

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200710058625.3

[51] Int. Cl.

C23C 16/26 (2006.01)

C23C 16/52 (2006.01)

B01J 21/02 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009年6月10日

[11] 授权公告号 CN 100497729C

[22] 申请日 2007.8.8

[21] 申请号 200710058625.3

[73] 专利权人 天津大学

地址 300072 天津市南开区卫津路92号

[72] 发明人 师春生 赵乃勤 李海鹏 杜希文
李家俊

[56] 参考文献

CN1594211A 2005.3.16

CN1730688A 2006.2.8

CVD法制备的碳包覆(Fe, Co)纳米粒子的结构及电磁特性. 雷中兴等. 磁性材料及器件, 第34卷第4期. 2003

Large-scale preparation of carbon-encapsulated cobalt nanoparticles by the catalytic method. B. H. Liu et al. Chemical Physics Letters. 2002

审查员 杨珂

[74] 专利代理机构 天津市杰盈专利代理有限公司
代理人 赵敬

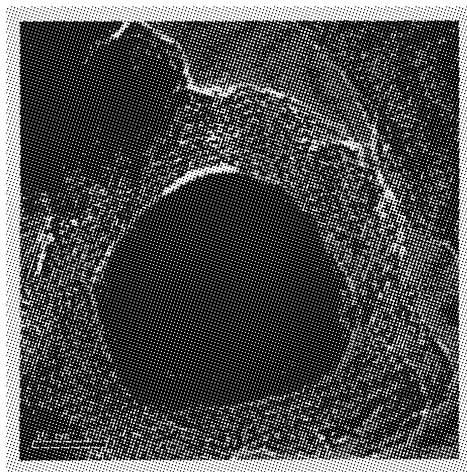
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

[54] 发明名称

以钴/铝催化化学气相沉积制备碳包覆钴纳米颗粒/铝复合粉末的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种以钴/铝催化化学气相沉积制备碳包覆钴纳米颗粒/铝复合粉末的方法。属于碳包覆钴纳米颗粒/铝复合粉末制备技术。该方法过程包括：以六水硝酸钴和铝粉为原料按一定质量比采用沉积-沉淀法制备成Co/Al催化剂前驱体CoO/Al，利用该CoO/Al催化剂前驱体在反应器中以氮气或氢气和甲烷为反应气采用化学气相沉积法在一定温度下制备碳包覆钴纳米颗粒/铝复合粉末。本发明的优点在于：所采用的Co/Al催化剂在制备过程中可对钴含量进行精确确定，从而能对碳包覆钴纳米颗粒的产率加以控制；在化学气相沉积过程中通过对反应参数进行调节，实现对碳包覆钴纳米颗粒形态和尺寸的控制，因此，所制得的碳包覆钴纳米颗粒/铝复合粉末具有产物纯度高、分散性好、尺寸均匀等特点。



1、一种以钴/铝催化化学气相沉积碳包覆钴纳米颗粒/铝复合粉末的制备方法，其特征在于包括以下过程，

1) 沉积-沉淀法制备 Co/Al 催化剂前驱体

将六水硝酸钴和铝粉按质量比为 (0.05-1.23) : 1 的比例加入到去离子水中，配制成浓度为 0.01-1mol/L 含有铝粉的六水硝酸钴溶液，向溶液中滴加氢氧化钠或氨水使溶液呈中性并加以沉淀，制得 Co/Al 质量比为 (0.01-0.25) : 1 的 $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{Al}$ 二元胶体；将该 $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{Al}$ 二元胶体在 150°C-300°C、氮气氛围下脱水，并在 350°C-500°C 温度下煅烧，得到 Co/Al 催化剂前驱体 CoO/Al ；

2) 化学气相沉积法制备碳包覆钴纳米颗粒/铝复合粉末

将步骤 1) 制得的 Co/Al 催化剂前驱体粉末铺在石英舟中，再将石英舟置于反应器恒温区；通入氮气置换空气，然后反应器升温至 400°C-650°C，并以 25-400ml/min 向反应器通入氢气，并保持 0.5-6 小时，之后关闭氢气，以体积比为 (1-12) : 1 的氮气与甲烷的混合气，或是以体积比为 (1-12) : 1 的氢气与甲烷的混合气，或是以体积比为 (1-12) : 1 的氮气和氢气与甲烷的混合气，以 120-780ml/min 混合气通入反应器，在 400°C-650°C 下进行催化裂解反应 0.1h-6h，之后反应器在氮气氛围下冷至室温，制得粒径为 25-70nm 的碳包覆钴纳米颗粒/铝复合粉末。

以钴/铝催化化学气相沉积制备碳包覆钴纳米颗粒/铝复合粉末的方法

技术领域

本发明涉及一种以钴/铝催化化学气相沉积制备碳包覆钴纳米颗粒/铝复合粉末的方法。属于碳包覆钴纳米颗粒/铝复合粉末制备技术。

背景技术

碳包覆钴纳米颗粒是一种新型纳米碳/钴复合材料，其中多层石墨片层紧密环绕钴纳米颗粒有序排列形成类洋葱结构，钴纳米粒子处于碳包覆层的核心。碳包覆钴纳米颗粒避免了环境对钴纳米颗粒的影响，保持了钴纳米颗粒的稳定性，提高了钴纳米颗粒的生物相容性，可用作电波屏蔽材料、磁记录材料、电池负极材料、核废料处理材料、精细陶瓷材料和抗菌材料等。目前，制备碳包覆钴纳米颗粒的方法主要有电弧放电法、热解法、液相浸渍法和爆炸法等，但上述方法在制备碳包覆钴纳米颗粒的过程中存在所需温度高、能量大、工艺复杂、可控性差等问题。

发明内容

本发明旨在提供一种以钴/铝催化化学气相沉积制备碳包覆钴纳米颗粒/铝复合粉末的方法，该方法过程简单，所制得的碳包覆钴纳米颗粒纯度高、分散性好、颗粒尺寸均匀。

本发明是通过以下技术方案加以实现的：一种以钴/铝催化剂化学气相沉积碳包覆钴纳米颗粒/铝复合粉末的制备方法，其特征在于包括以下过程，

1) 沉积-沉淀法制备 Co/Al 催化剂前驱体

将六水硝酸钴和铝粉按质量比为 (0.05-1.23):1 的比例加入到去离子水中，配制成浓度为 0.01-1mol/L 含有铝粉的六水硝酸钴溶液，向溶液中滴加氢氧化钠或氨水使溶液呈中性并加以沉淀，制得 Co/Al 质量比为 (0.01-0.25):1 的 $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{Al}$ 二元胶体；将该 $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{Al}$ 二元胶体在 150°C-300°C、氮气氛围下脱水，并在 350°C-500°C 温度下煅烧，得到 Co/Al 催化剂前驱体 CoO/Al 。

2) 化学气相沉积法制备碳包覆钴纳米颗粒/铝复合粉末

将步骤 1) 制得的 Co/Al 催化剂前驱体粉末铺在石英舟中，再将石英舟置于反应器恒温区；通入氮气置换空气，然后反应器升温至 400°C-650°C，并以 25-400ml/min 向反应器通入氢气，并保持 0.5-6 小时，之后关闭氢气，以体积比为 (1-12):1 的氮气与甲烷的混合气，或是以体积比为 (1-12):1 的氢气与甲烷的混合气，或是以体积比为 (1-12):1 的氮气和

氢气与甲烷的混合气，以 120-780ml/min 混合气通入反应器，在 400℃-650℃ 下进行催化裂解反应 0.1h-6h，之后反应器在氮气氛围下冷至室温，制得粒径为 25-70nm 的碳包覆钴纳米颗粒/铝复合粉末。

本发明具有以下优点：所采用的 Co/Al 催化剂在制备过程中可对钴含量进行精确确定，从而能对碳包覆钴纳米颗粒/铝复合粉末的产率加以控制；在化学气相沉积过程中通过对反应参数进行调节，从而可以实现对碳包覆钴纳米颗粒形态和尺寸的控制，因此，采用本发明制备碳包覆钴纳米颗粒/铝复合粉末具有产物纯度高、分散性好、尺寸均匀等特点。另外，本发明工艺过程简单。

附图说明

图 1 为本发明实例 2 所制得的碳包覆钴纳米颗粒/铝复合粉末的 TEM 图。

图 2 为本发明实例 2 所制得的碳包覆钴纳米颗粒的 HRTEM 图。

图中所显示的中心黑色区域为钴纳米颗粒，其外侧包覆的层状区域为碳层。

具体实施方式

下面结合实施例详细说明本发明，这些实施例只用于说明本发明，并不限制本发明。

使用原料：六水硝酸钴，市售，纯度>96%；铝粉，市售，400 目。

实施例 1

将六水硝酸钴和铝粉按质量比为 0.05:1 的比例加入到去离子水中，配制成浓度为 0.01mol/L 含有铝粉的六水硝酸钴溶液，向溶液中滴加氢氧化钠使溶液呈中性并加以沉淀，制得 Co/Al 质量比为 0.01:1 的 $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{Al}$ 二元胶体；将该二元胶体在 240℃、氮气氛围下脱水，并在 400℃ 温度下煅烧，得到 Co/Al 催化剂前驱体 CoO/Al ；将所得的 Co/Al 催化剂前驱体粉末铺在石英舟中，再将石英舟置于反应器恒温区；通入氮气置换管内的空气，然后反应器升温至 600℃，并以 200ml/min 向反应器通入氢气，并保持 2 小时，之后关闭氢气，以 480ml/min 将体积比为 7:1 的氮气与甲烷的混合气通入反应器，在 600℃ 下进行催化裂解反应 0.5h，之后反应器在氮气氛围下冷至室温，制得产率为 0.08%、平均粒径为 30nm 的碳包覆钴颗粒/铝复合粉末。

实施例 2

本实施例的实验条件和过程同实施例 1，不同之处在于催化裂解反应时间为 1h，制得产率为 0.2%、平均粒径为 36nm 的碳包覆钴颗粒/铝复合粉末。

实施例 3

本实施例的实验条件和过程同实施例 1，不同之处在于催化裂解反应时间为 2h，制得产率为 0.35%、平均粒径为 45nm 的碳包覆钴颗粒/铝复合粉末。

实施例 4

将六水硝酸钴和铝粉按质量比为 0.55:1 的比例加入到去离子水中，配制成浓度为 0.1mol/L 含有铝粉的六水硝酸钴溶液，向溶液中滴加氢氧化钠使溶液呈中性并加以沉淀，制得 Co/Al 质量比为 0.11:1 的 $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{Al}$ 二元胶体；以下步骤和条件与实施例 1 相同，制得产率为 0.9%、平均粒径为 35nm 的碳包覆钴颗粒/铝复合粉末。

实施例 5

本实施例的实验条件和过程同实施例 4，不同之处在于催化裂解反应时间为 1h，制得产率为 1.6%、平均粒径为 42nm 的碳包覆钴颗粒/铝复合粉末。

实施例 6

本实施例的实验条件和过程同实施例 4，不同之处在于催化裂解反应时间为 2h，制得产率为 3%、平均粒径为 50nm 的碳包覆钴颗粒/铝复合粉末。

实施例 7

将六水硝酸钴和铝粉按质量比为 1.23:1 的比例加入到去离子水中，配制成浓度为 1mol/L 含有铝粉的六水硝酸钴溶液，向溶液中滴加氢氧化钠使溶液呈中性并加以沉淀，制得 Co/Al 质量比为 0.25:1 的 $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{Al}$ 二元胶体；以下步骤和条件与实施例 1 相同，不同之处在于催化裂解反应时间为 1h，制得产率为 2.8%、平均粒径为 52nm 的碳包覆钴颗粒/铝复合粉末。

实施例 8

本实施例的实验条件和过程同实施例 7，不同之处在于催化裂解反应时间为 2h，制得产率为 5.4%、平均粒径为 61nm 的碳包覆钴颗粒/铝复合粉末。

实施例 9

本实施例的实验条件和过程同实施例 1，不同之处在于采用体积比为 7:1 的氢气与甲烷的混合气，制得产率为 0.07%、平均粒径为 27nm 的碳包覆钴颗粒/铝复合粉末。

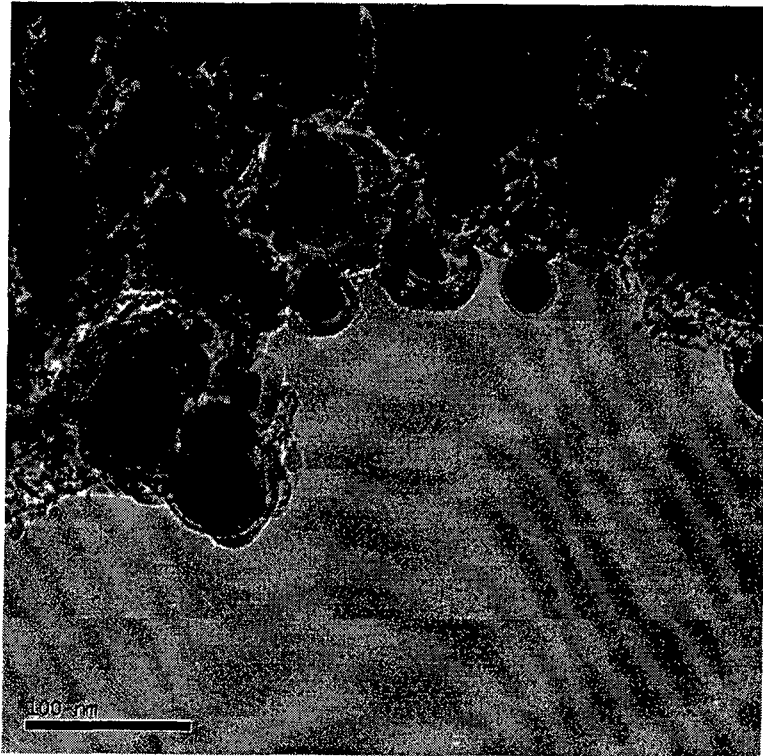


图 1

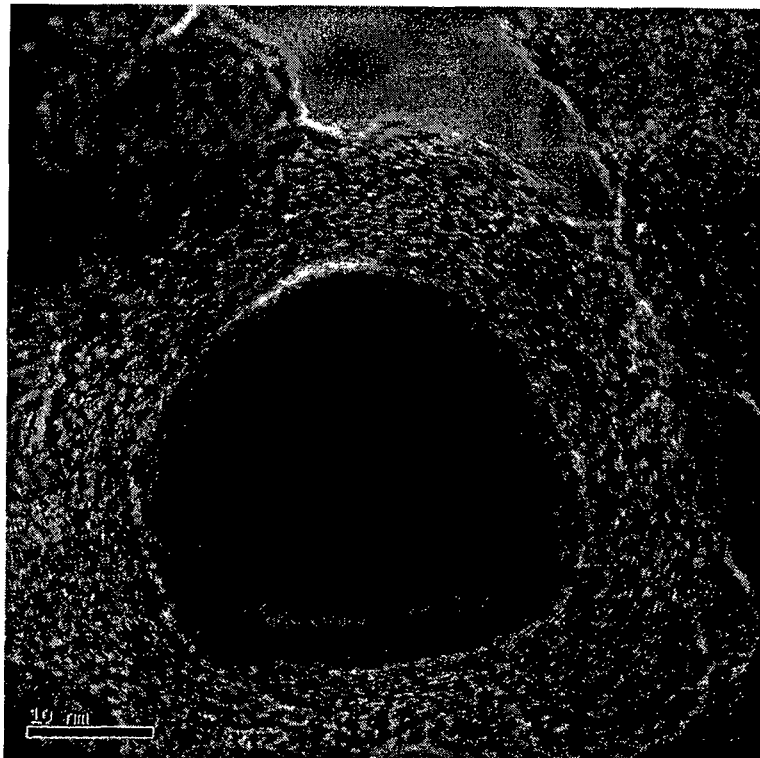


图 2