



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111313037 A

(43)申请公布日 2020.06.19

(21)申请号 202010122475.3

(22)申请日 2020.02.27

(71)申请人 贵研铂业股份有限公司

地址 650000 云南省昆明市五华区高新技术开发区科技路988号(昆明贵金属研究所)

(72)发明人 易伟 徐浩 李继刚 姚陈思琦 陈家林

(74)专利代理机构 昆明今威专利商标代理有限公司 53115

代理人 赛晓刚

(51)Int.Cl.

H01M 4/88(2006.01)

H01M 4/92(2006.01)

H01M 8/1011(2016.01)

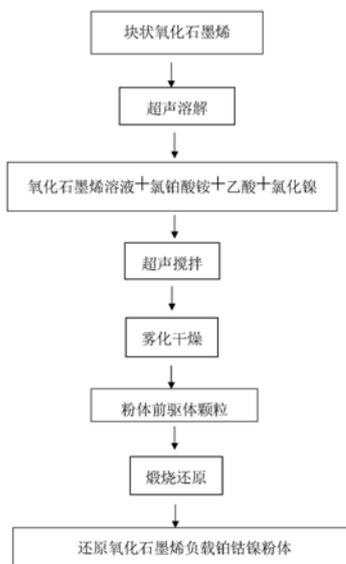
权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54)发明名称

一种还原氧化石墨烯负载铂钴镍粉体及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种还原氧化石墨烯负载铂钴镍粉体及其制备方法。本发明的粉体铂钴摩尔比为1~4:1,钴镍摩尔比为1~3:1,粉体为类球形、粒径为1~4nm,平均粒径为3nm,甲醇氧化峰电流密度达到400~500mA·mg⁻¹Pt。本发明的制备方法包括(1)超声溶解;(2)配制溶液:将氧化石墨烯溶液与氯铂酸铵、乙酸钴、氯化镍按照比例混合,水浴加热搅拌制成均匀混合溶液的;(3)雾化造粒:将步骤(2)所述混合溶液通过喷雾干燥处理,得到粉体前驱体颗粒;(4)煅烧还原:将步骤(3)所得粉体前驱体颗粒置于管式炉内,通过煅烧还原制得粉体产品。本发明制备出的还原氧化石墨烯负载铂钴镍粉体可用于直接甲醇燃料电池阳极催化剂,市场需求巨大,应用前景广阔。



1. 一种还原氧化石墨烯负载铂钴镍粉体,其特征在于:
所述铂钴镍粉体的铂钴摩尔比为1~4:1,钴镍摩尔比为1~3:1;
所述铂钴镍粉体为类球形,所述铂钴镍粉体粒径1~4nm;
所述铂钴镍粉体的甲醇氧化峰电流密度400~500mA·mg⁻¹Pt。
2. 根据权利要求1所述的还原氧化石墨烯负载铂钴镍粉体,其特征在于:
所述铂钴镍粉体平均粒径为3nm。
3. 一种制备权利要求1或2所述的还原氧化石墨烯负载铂钴镍粉体的方法,其特征在于包含以下工艺步骤:
 - (1) 超声溶解:将块状氧化石墨烯溶解于去离子水中,超声溶解为均匀氧化石墨烯溶液,内无明显块状存在;
 - (2) 配制溶液:将步骤(1)所制溶液与氯铂酸铵、乙酸钴、氯化镍按照比例混合,水浴加热搅拌制成均匀混合溶液;
 - (3) 雾化造粒:将步骤(2)所制均匀混合溶液通过喷雾干燥处理,得到粉体前驱体颗粒;
 - (4) 煅烧还原:将粉体前驱体颗粒放置于管式炉内煅烧,得到粉体产品。
4. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于:
所述步骤(1)所述的超声时间为5~8h。
5. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于:
所述步骤(2)所述的铂钴摩尔比为1~4:1,钴镍摩尔比为1~3:1,金属总载量40~60%。
6. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于:
所述步骤(3)所述喷雾干燥的参数为:控制液流量为3.0~8.0ml/min,雾化气压为0.4~0.8MPa,进口温度为80~110℃,热空气气流量为10~20L/min。
7. 根据权利要求3至6任一项所述的制备方法,其特征在于:
所述步骤(4)所述的煅烧条件为:煅烧气氛为氢气,煅烧温度为400~700℃,煅烧时间2~4h。

一种还原氧化石墨烯负载铂钴镍粉体及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于粉末制备技术领域,具体涉及一种还原氧化石墨烯负载铂钴镍粉体及其制备方法。

背景技术

[0002] 在直接甲醇燃料电池中,铂族催化剂被认为是最好的阳极催化剂。一方面是它在强酸性电解质中的稳定性,另一方面是它所具有很高的甲醇氧化电催化活性。

[0003] 氧化石墨烯(Graphene Oxide)具有优异的电子传导性和巨大的比表面积,其表面含有大量的羧基、羟基、环氧基等官能团,催化剂的负载提供了大量的活性点位,具备作为燃料电池催化剂载体的先决条件,几年引起了研究人员的广泛关注。

[0004] 贵金属中铂的氧还原活性最高,Pt/C催化剂具有很高的电催化活性与极佳的抗酸腐蚀性,因此是目前最为广泛使用的直接甲醇燃料电池阳极催化剂,然而开发具有更高活性,更长使用寿命,以及更低成本的阳极催化剂仍是直接甲醇燃料电池的主要目标。

[0005] 在贵金属催化剂领域,通过制备Pt-M合金,提高Pt基催化剂氧还原的活性是一个重要的研究方向。Pt-M/GO催化剂具有明显高于Pt/GO的甲醇氧化电催化性能,其活性机理也得到了广泛的研究。因此,制备还原氧化石墨烯负载铂基催化剂和对该催化剂的性能进行研究具有重大的意义。

[0006] 专利文件CN1630122A发明了一种用液相沉积还原法制备Pt-Co-W/C催化剂的方法。具体是将去离子水和异丙醇以一定的摩尔比混合,加入碳黑,分散;在混合体系中加入是当量的氯铂酸、氯化钴和钨酸钠溶液,并用碳酸氢钠溶液调节体系的PH;洗涤、抽滤及干燥制得Pt-Co-W/C催化剂。该发明具有电催化活性高及抗CO毒化性能优异等优点。但该专利未表明催化剂颗粒的形貌及大小。

[0007] 专利文件CN1423355A发明了一种通过液相均相沉淀-气固高温还原两端反应方法制得PtFe/C催化剂。具体是用王水溶解的金属铂溶液为前驱体,用铁作掺杂元素,在液相中均匀沉积在碳粉载体上之后,用氢气作还原剂,在高温还原炉中进行还原反应,使Pt和Fe均匀分布在碳载体上的PtFe/C催化剂。但该专利未表明催化剂颗粒的形貌及大小。

[0008] 专利文件CN105070925A发明了一种用化学法制备Pt-CrN/石墨烯复合体的方法。具体是将氧化石墨和铬盐加入到溶剂中,超声、搅拌至完全溶解,再进行加热保温,将产物水洗、烘干后进行氮化处理制得CrN/石墨烯复合体;再将铂盐溶解在溶剂中加入一定质量的CrN/石墨烯复合体,超声、搅拌分散均匀,再加热保温,将产物洗涤、烘干得到Pt-CrN/石墨烯复合体。该方法工艺简单,可大规模生产。但该专利未表明复合体颗粒的形貌及大小。

发明内容

[0009] 本发明的目的在于提供一种还原氧化石墨烯负载铂钴镍(PtCoNi/RGO)粉体的制备方法,在尽可能保证粉体颗粒尺寸均匀性的同时,尽量提高粉体的甲醇氧化峰电流密度。

[0010] 该还原氧化石墨烯负载铂钴镍粉体为类球形、粒径为1~4nm,平均粒径为3nm,甲

醇氧化峰电流密度达到 $400\sim 500\text{mA}\cdot\text{mg}^{-1}\text{Pt}$, 优于商业化的Pt/C催化剂($200\sim 250\text{mA}\cdot\text{mg}^{-1}\text{Pt}$)。该铂钴镍粉体的铂钴摩尔比为 $1\sim 4:1$, 钴镍摩尔比为 $1\sim 3:1$ 。

[0011] 为实现上述发明目的, 本发明的技术方案:

[0012] 一种还原氧化石墨烯负载铂钴镍粉体及其制备方法, 包含以下工艺步骤:

[0013] (1) 超声溶解: 将块状氧化石墨烯溶解于去离子水中, 超声溶解为均匀氧化石墨烯溶液, 内无明显块状存在。

[0014] (2) 配制溶液: 将步骤(1)所制溶液与氯铂酸铵、乙酸钴、氯化镍按照比例混合, 水浴加热搅拌制成均匀混合溶液。

[0015] (3) 雾化造粒: 将步骤(2)所制均匀混合溶液通过喷雾干燥处理, 得到粉体前驱体颗粒。

[0016] (4) 煅烧还原: 将粉体前驱体颗粒放置于管式炉内煅烧, 得到粉体产品。

[0017] 所述步骤(1)所述的超声时间为 $5\sim 8\text{h}$ 。

[0018] 所述步骤(2)所述的铂钴摩尔比为 $1\sim 4:1$, 钴镍摩尔比为 $1\sim 3:1$, 金属总载量 $40\sim 60\%$ 。

[0019] 所述步骤(3)所述喷雾干燥的参数为: 控制液流量为 $3.0\sim 8.0\text{ml}/\text{min}$, 雾化气压为 $0.4\sim 0.8\text{MPa}$, 进口温度为 $80\sim 110^\circ\text{C}$, 热空气气流量为 $10\sim 20\text{L}/\text{min}$ 。

[0020] 所述步骤(4)所述的煅烧条件为: 煅烧气氛为氢气, 煅烧温度为 $400\sim 700^\circ\text{C}$, 煅烧时间 $2\sim 4\text{h}$ 。

[0021] 本发明通过结合雾化干燥和煅烧工艺, 制备了还原氧化石墨烯负载铂钴镍(PtCoNi/RGO)粉体, 工艺流程简单, 便于实施, 所得粉体为类球形、粒径为 $1\sim 4\text{nm}$, 平均粒径为 3nm , 甲醇氧化峰电流密度达到 $400\sim 500\text{mA}\cdot\text{mg}^{-1}\text{Pt}$, 优于商业化的Pt/C催化剂($200\sim 250\text{mA}\cdot\text{mg}^{-1}\text{Pt}$)。

附图说明

[0022] 图1为本发明的制备方法的工艺流程示意图。

[0023] 图2为本发明的还原氧化石墨烯负载铂钴镍粉体的TEM图。

[0024] 图3为本发明的还原氧化石墨烯负载铂钴镍粉体在甲醇硫酸体系溶液中的循环伏安曲线图。

具体实施方式

[0025] 本发明先后反复进行过多次试验, 现在列举部分试验结果作为参考实例, 对本发明进行详细描述并验证其效果。

[0026] 实施例1

[0027] 本发明所述球形还原氧化石墨烯负载铂钴镍粉体通过如下工艺制得:

[0028] (1) 超声溶解工艺: 选用块状氧化石墨烯为原料, 将该原料放入到去离子水中, 进行超声 6h 溶解为溶液。

[0029] (2) 配制溶液工艺: 将上述氧化石墨烯溶液与氯铂酸铵、乙酸钴、氯化镍按照铂钴摩尔比 $3:1$, 钴镍摩尔比 $2:1$, 金属总载量 40% , 进行配比为溶液, 进行水浴加热搅拌。

[0030] (3) 雾化干燥工艺: 以上述溶液为原料, 控制液流量为 $6.0\text{mL}/\text{min}$, 雾化气压

0.6MPa,进口温度100℃,热空气气流量15L/min,制得粉体前驱体颗粒;

[0031] (4) 煅烧还原工艺:粉体前驱体球形颗粒置于管式炉内,控制煅烧气氛 H_2 ,煅烧温度600℃,煅烧时间3h,制得粉体产品。

[0032] 实施例2

[0033] 与实施例1不同之处在于,超声溶解5h。所述配制溶液时,按照铂钴摩尔比3:1,钴镍摩尔比2:1,金属总载量60%进行配比。所述雾化干燥工艺为:控制液流量为8.0mL/min,雾化气压0.6MPa,进口温度100℃,热空气气流量20L/min。

[0034] 实施例3

[0035] 与实施例1不同之处在于,超声溶解8h。所述配制溶液时,按照铂钴摩尔比1:1,钴镍摩尔比2:1,金属总载量60%进行配比。

[0036] 实施例4

[0037] 与实施例1不同之处在于,超声溶解6h。所述雾化造粒工艺为:控制液流量为6.0mL/min,雾化气压0.6MPa,进口温度90℃,热空气气流量15L/min。所述煅烧工艺为:煅烧温度400℃,煅烧时间2h。

[0038] 比较实施例1

[0039] 与实施例2不同之处在于雾化造粒过程中,液流量/气压压力过大,粉体粒径变小,但由于金属总负载量提升,导致粉体颗粒团聚严重,间接降低粉体产品的甲醇氧化峰电流密度。

[0040] 比较实施例2

[0041] 与实施例3不同之处在于配制溶液时,原子间配比发生变化,致使最后煅烧还原后的粉体产品合金化程度下降,未能得到理想中的合金粒子。

[0042] 比较实施例3

[0043] 与实施例4不同之处在于煅烧温度和煅烧时间降低,使得前驱体颗粒分解不完全,间接降低粉体产品的甲醇氧化峰电流密度。

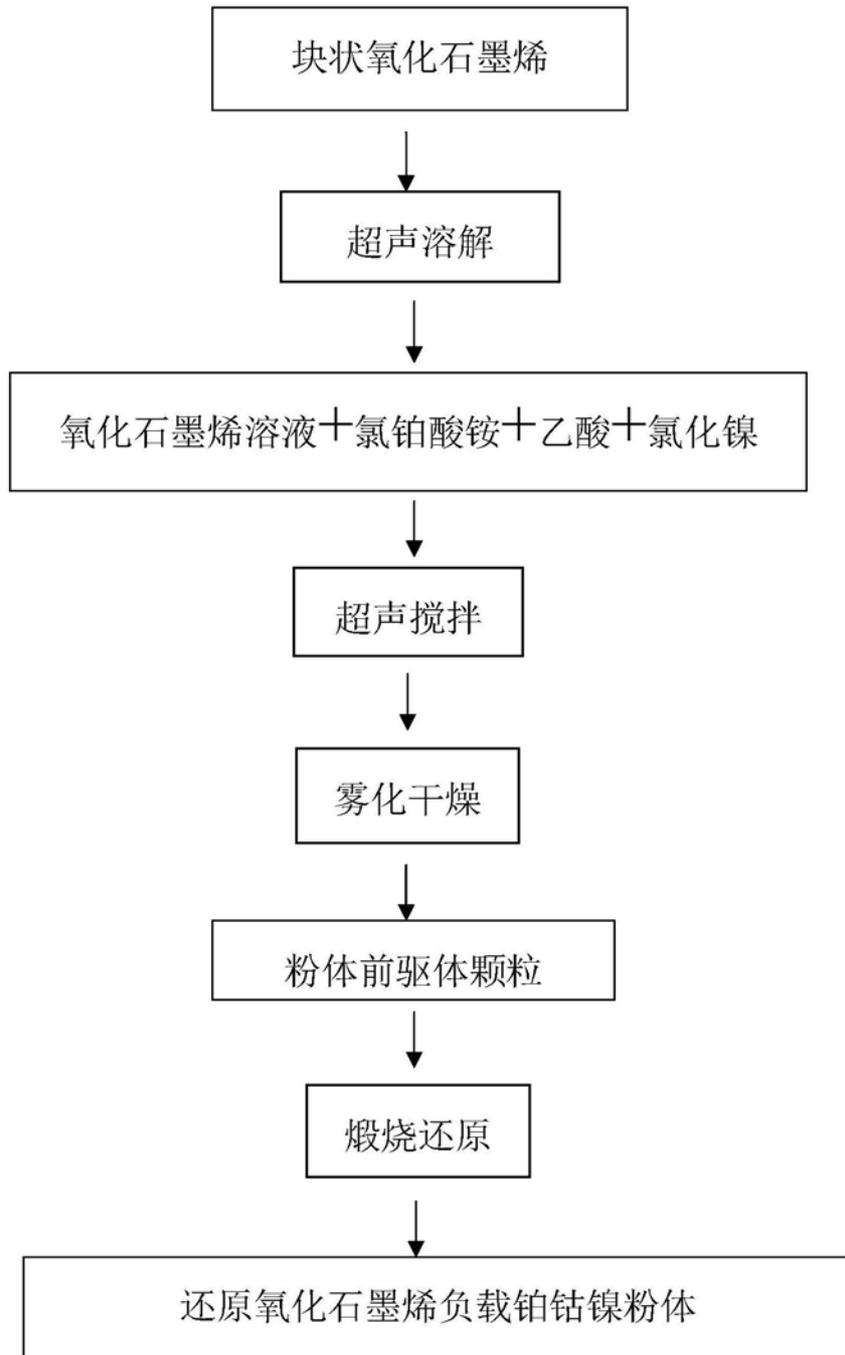


图1

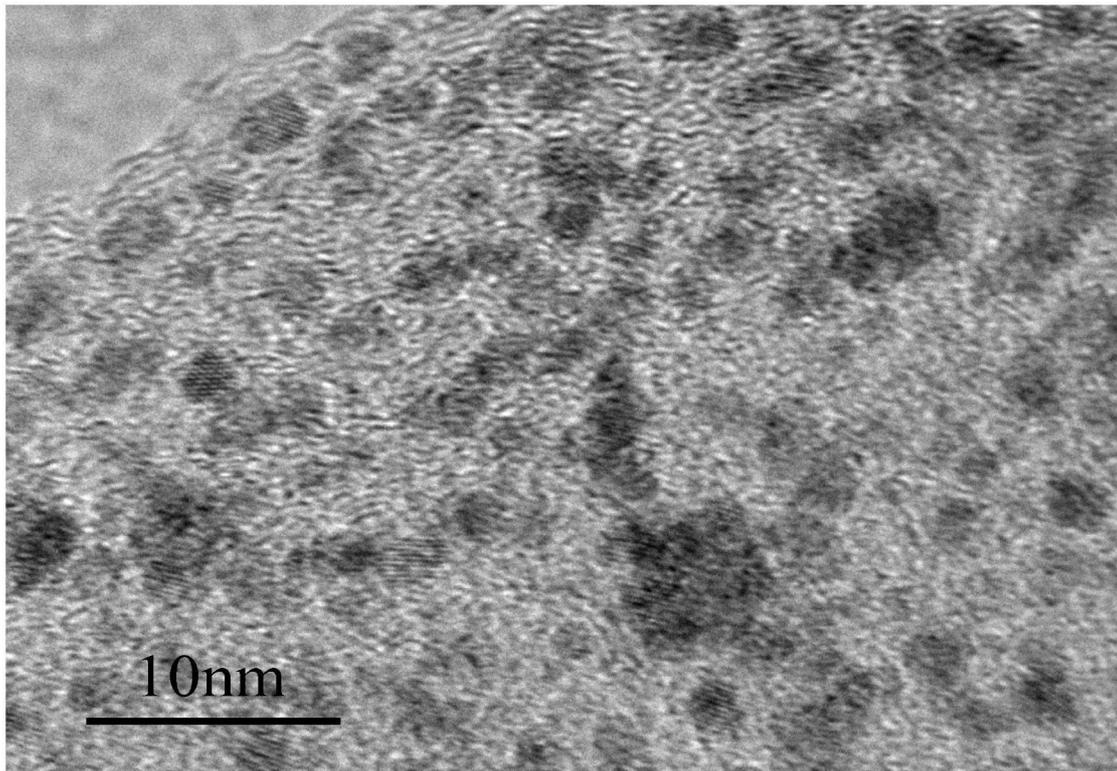


图2

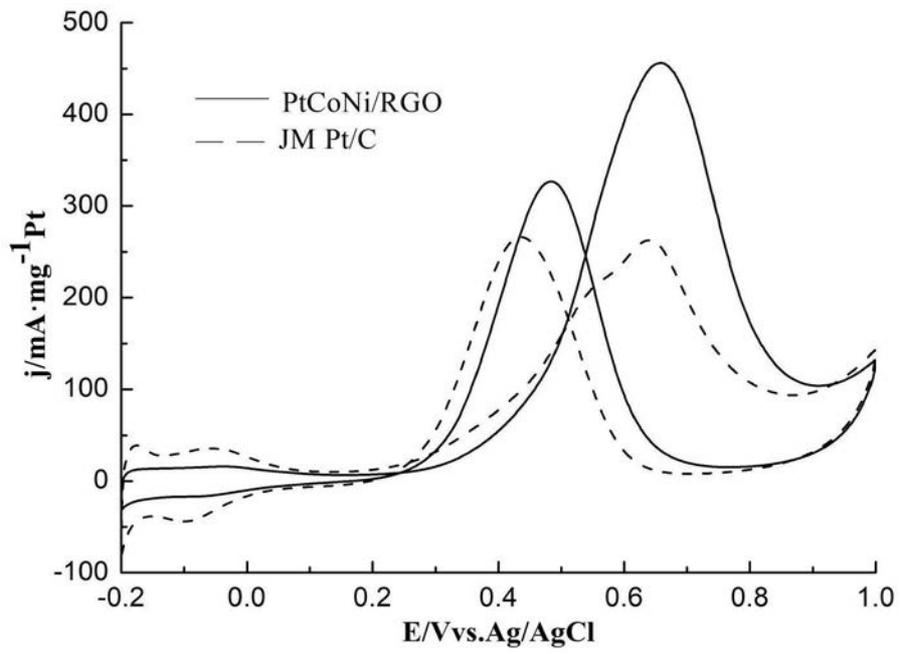


图3