



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112573491 A

(43) 申请公布日 2021.03.30

(21) 申请号 202011508881.X

(22) 申请日 2020.12.18

(71) 申请人 电子科技大学

地址 611731 四川省成都市高新区(西区)  
西源大道2006号

(72) 发明人 熊杰 郭倚天 杜新川 黄建文  
雷天宇 陈伟 晏超贻 邬春阳  
王显福

(74) 专利代理机构 电子科技大学专利中心  
51203

代理人 吴姗霖

(51) Int. Cl.

C01B 19/04 (2006.01)

G25B 11/077 (2021.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

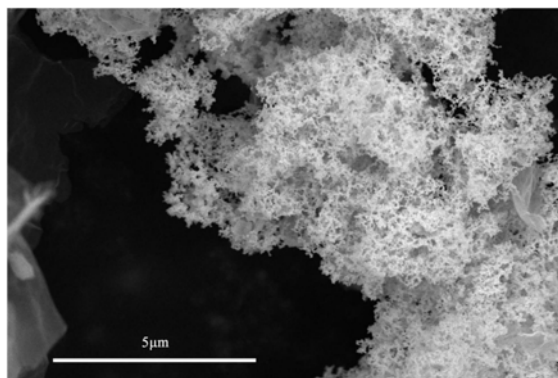
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种类珊瑚状Pd<sub>4</sub>Se化合物的制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种类珊瑚状Pd<sub>4</sub>Se化合物的制备方法,属于纳米材料合成制备技术领域。该方法以亚硒酸和四氯钼酸钠为反应物质,去离子水为反应溶剂,通过水热法一步合成类珊瑚状的Pd<sub>4</sub>Se化合物纳米材料,合成工艺简单、毒性较低、反应条件温和、成本低廉,且合成的Pd<sub>4</sub>Se纯度高,适合工业化生产。



1. 一种类珊瑚状Pd<sub>4</sub>Se化合物的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:  
步骤1:将氧化石墨烯分散在去离子水中,并搅拌均匀;  
步骤2:向步骤1所得的溶液依次加入钯源、弱还原剂、强还原剂和碱,混合搅拌;  
步骤3:将亚硒酸溶解于去离子水中,并搅拌均匀;  
步骤4:将步骤2和步骤3所得的溶液混合,并搅拌均匀;  
步骤5:将步骤4所得混合溶液转移到反应釜中进行水热反应;  
步骤6:反应结束后,自然冷却至室温,然后过滤溶液得到其中黑色沉淀,洗涤、冷冻干燥,即可得到Pd<sub>4</sub>Se化合物。
2. 如权利要求1所述的类珊瑚状Pd<sub>4</sub>Se化合物的制备方法,其特征在于,步骤2所述钯源为四氯钯酸钠或二氯四氨合钯,弱还原剂为柠檬酸钠或抗坏血酸,强还原剂为硼氢化钠,碱为氢氧化钠或氢氧化钾。
3. 如权利要求1所述的类珊瑚状Pd<sub>4</sub>Se化合物的制备方法,其特征在于,步骤2中弱还原剂和强还原剂的摩尔量至少是钯源摩尔量的1倍,碱的摩尔量至少钯源摩尔量的2倍。
4. 如权利要求1所述的类珊瑚状Pd<sub>4</sub>Se化合物的制备方法,其特征在于,步骤2中搅拌时间大于20分钟。
5. 如权利要求1所述的类珊瑚状Pd<sub>4</sub>Se化合物的制备方法,其特征在于,步骤4中钯元素与硒元素的摩尔比范围为(1~4):1。
6. 如权利要求1所述的类珊瑚状Pd<sub>4</sub>Se化合物的制备方法,其特征在于,所述步骤5中水热反应温度范围为200℃~250℃,反应时间≥5h。
7. 如权利要求1~6任一权利要求所述的类珊瑚状Pd<sub>4</sub>Se化合物的制备方法,其特征在于,所述制备方法得到的Pd<sub>4</sub>Se化合物的纯度达93.2%。
8. 如权利要求1~6任一权利要求所述的类珊瑚状Pd<sub>4</sub>Se化合物的制备方法,其特征在于,所述制备方法得到的Pd<sub>4</sub>Se化合物具有类珊瑚状结构。
9. 如权利要求1~6任一权利要求所述的类珊瑚状Pd<sub>4</sub>Se化合物的制备方法得到的Pd<sub>4</sub>Se化合物在催化领域的应用。

## 一种类珊瑚状Pd<sub>4</sub>Se化合物的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于纳米材料合成制备技术领域,具体涉及一种类珊瑚状一硒化四钯(Pd<sub>4</sub>Se)化合物的制备方法。

### 背景技术

[0002] 钯金属及其化合物作为一类重要的贵金属催化剂,在包括有机交叉偶联反应、析氢反应、氧还原反应、镁-空电池等方向具有优秀的催化性能和广泛的应用。然而,钯在地球上的含量稀少,低至0.0006PPM,且作为催化剂时同样存在于其它贵金属催化剂类似的易失活问题。因此,通过对应化合物的制备与纳米结构设计以提高钯催化剂的催化效率便成为了相关产业持续发展的重中之重。

[0003] 一硒化四钯(Pd<sub>4</sub>Se)是贵金属钯的硫属化合物中一种主要物相,具有良好的导电性和热稳定性。一硒化四钯属于富含钯的物相,其钯元素处于低氧化态,四方晶相结构也与钯单质的面心立方结构类似,因而其催化机制接近贵金属单质催化剂,具有良好的催化性能;一硒化四钯相当于对贵金属钯的轻度硒化,既增强了催化剂的催化稳定性,可有效避免贵金属被氧化失活;且相比钯单质与硫化物,硒化后的催化剂一定程度上削弱了对反应底物与中间体分子的吸附作用,在反应底物与中间体分子的吸附、解吸步骤中取得平衡,有利于催化反应进行。综上所述,以一硒化四钯为代表的钯的硒化物是一种可能用于提高钯催化剂催化效率的具有较高发展潜力的催化功能材料;而纯相的成功制备则有助于深入探究钯硒化物的催化机理。

[0004] 目前,一硒化四钯的制备方法以配合物热分解法为主。S. Sampath等(Chem. Commun., 2016, 52, 206)报道了一种一硒化四钯薄膜的制备方法,具体步骤为:将合成得到的有机硒化物癸二硒化物(DDSe)与有机钯源乙酸钯在常温下混合,持续搅拌后,将所得浆料均匀涂覆在基底表面,并在常温下将溶剂自然蒸发,随后在氮气气氛保护下在管式炉中以250℃烧结1小时,得到黑色的一硒化四钯薄膜。该方法所涉及有机硒化物的合成步骤繁琐,制备周期长且所需药品毒性较大,不利于绿色生产;且后续一硒化四钯的合成需要在氮气保护下在管式炉中进行,制备成本较高;Ajai K. Singh等(Dalton Trans, 2012, 41, 1142)报道了一种一硒化四钯纳米颗粒的制备方法,以预制备所得的钯硒共存有机化合物[PdCl<sub>2</sub>(PhSe-CH<sub>2</sub>C H<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>)]为钯硒共用前驱体,将其与三正辛基膦(TOC)混合,并在280-300℃的条件下热解,得到大部分一硒化四钯块材以及少部分直径约38-43nm的纳米颗粒。该方法热解步骤简洁,但有机前驱体的预制备同样涉及步骤繁琐、毒性大等问题,综合来看不利于快速生产。

[0005] 综上,目前Pd<sub>4</sub>Se化合物的制备均存在制备工艺步骤繁琐、制备周期长、过程毒性较大、制备成本较高,不利于批量制备;除此之外,现有技术制备得到的一硒化四钯化合物均多有由结构不可控的块材组成,目前尚无涉及一种明确的一硒化四钯纳米材料制备方法。

## 发明内容

[0006] 针对背景技术所存在的问题,本发明的目的在于提供一种类珊瑚状Pd<sub>4</sub>Se化合物的制备方法。该方法以亚硒酸作为硒源,四氯钼酸钠或二氯四氨合钼为钼源,去离子水为反应溶剂,通过水热法一步合成类珊瑚状的Pd<sub>4</sub>Se化合物纳米材料,合成工艺简单、毒性较低、反应条件温和、成本低廉,且合成的Pd<sub>4</sub>Se纯度高,适合工业化生产。

[0007] 为实现上述目的,本发明的技术方案如下:

[0008] 一种类珊瑚状Pd<sub>4</sub>Se化合物的制备方法,包括以下步骤:

[0009] 步骤1:将氧化石墨烯(GO)分散在去离子水中,并搅拌均匀;

[0010] 步骤2:向步骤1所得溶液依次加入钼源、弱还原剂、强还原剂和碱,混合搅拌;

[0011] 步骤3:将亚硒酸加入去离子水中,并搅拌均匀;

[0012] 步骤4:将步骤2和步骤3所得的溶液混合,并搅拌均匀,其中,钼源和硒源分开溶解再混合是为了最大限度确保两者接触第一时间反应比例接近投入药品中钼和硒元素的摩尔比,若直接将亚硒酸溶解于步骤2得到的混合溶液中,会导致一开始硒的比例局部过高/过低,而超过摩尔比Pd:Se=(1~4):1的范围,使杂相增多;

[0013] 步骤5:将步骤4所得混合溶液转移到反应釜中,水热反应;

[0014] 步骤6:反应结束后,自然冷却至室温,然后过滤溶液得到其中黑色沉淀,洗涤、冷冻干燥,即可得到Pd<sub>4</sub>Se化合物。

[0015] 进一步地,步骤2所述钼源为四氯钼酸钠或二氯四氨合钼,弱还原剂为柠檬酸钠或抗坏血酸(同时作表面活性剂参与),强还原剂为硼氢化钠,碱为氢氧化钠或氢氧化钾,用于调节溶液为碱性溶液。

[0016] 进一步地,步骤2中弱还原剂和强还原剂的摩尔量至少是钼源摩尔量的1倍,碱的摩尔量至少钼源摩尔量的2倍。

[0017] 进一步地,步骤2中搅拌时间大于20分钟;

[0018] 进一步地,步骤4中钼元素与硒元素的摩尔比范围为(1~4):1。

[0019] 进一步地,所述步骤5中水热反应温度范围为200℃~250℃,反应时间≥5h。

[0020] 进一步地,本发明公开保护的技术方案制备的Pd<sub>4</sub>Se化合物的纯度可达93.2%。

[0021] 本发明还请求保护利用上述方法制备的Pd<sub>4</sub>Se化合物,且所述Pd<sub>4</sub>Se化合物具有类珊瑚状结构。

[0022] 本发明还请求保护利用上述方法制备的Pd<sub>4</sub>Se化合物在催化领域的应用。

[0023] 本发明的机理为:本发明在反应物中添加氧化石墨烯,其作用是提供成核位点,并且作为弱氧化剂参与反应。在反应起始阶段,前驱体在氧化石墨烯提供的成核位点上形成Pd<sub>4</sub>Se核并随反应时间延长形成纳米颗粒,溶液中剩余的弱还原剂作为阴离子表面活性剂作用于形成的纳米颗粒,使颗粒间在相似晶面取向处自组装,随着反应进行不断交叉生长组装,最终形成类珊瑚状结构。

[0024] 综上所述,由于采用了上述技术方案,本发明的有益效果是:

[0025] 1. 本发明采用一步合成法,以去离子水为反应溶剂,通过水热法一步合成Pd<sub>4</sub>Se化合物,合成制备工艺简单、毒性较低、反应条件温和、成本低廉。

[0026] 2. 本发明制备的Pd<sub>4</sub>Se化合物纯度高,结晶性良好,有利于本征导电性的提升;所得高纯相可直接用于进一步探究钼硒化合物在各催化反应中的催化机理而避免杂相的干

扰,可展望其在催化领域有较好的应用前景。

[0027] 3.本发明制备的Pd<sub>4</sub>Se化合物具有类珊瑚状结构,交错纵横的结构组成进一步提升了材料导电性,相比块材显著增大了材料比表面积,使更多活性位点得以暴露,进一步提升了材料的催化活性。

#### 附图说明

[0028] 图1为本发明实施例1制备的Pd<sub>4</sub>Se化合物的X射线衍射(XRD)图。

[0029] 图2为本发明实施例1制备的Pd<sub>4</sub>Se化合物的扫描电子显微镜(SEM)图。

[0030] 图3为本发明实施例1得到的Pd<sub>4</sub>Se化合物的水溶性氨产率/法拉第效率-过电位图。

[0031] 图4为本发明实施例1得到的Pd<sub>4</sub>Se化合物在-0.4V vs RHE电位下的循环性能图。

#### 具体实施方式

[0032] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚,下面结合实施方式和附图,对本发明作进一步地详细描述。

[0033] 实施例1

[0034] 一种类珊瑚状Pd<sub>4</sub>Se化合物的制备方法,包括以下步骤:

[0035] 步骤1:将10mg的氧化石墨烯(GO)分散在7.5ml去离子水中,并搅拌均匀;

[0036] 步骤2:向步骤1所得溶液依次加入0.1mmol四氯钼酸钠、0.1mmol柠檬酸钠、0.2mmol氢氧化钠和0.1mmol硼氢化钠,然后混合搅拌20分钟;

[0037] 步骤3:另准备7.5ml去离子水,将0.1mmol亚硒酸加入去离子水中,并搅拌均匀;

[0038] 步骤4:将步骤2和步骤3所得的溶液混合,并搅拌均匀;

[0039] 步骤5:将步骤4所得混合溶液转移到反应釜中,在温度为200℃条件下水热反应5小时;

[0040] 步骤6:反应结束后,自然冷却至室温,然后过滤溶液得到其中黑色沉淀,并依次用去离子水,乙醇,去离子水反复洗涤,冷冻干燥,即可得到Pd<sub>4</sub>Se化合物。

[0041] 本实施例制备的Pd<sub>4</sub>Se化合物的X射线衍射(XRD)图如图1所示,从图1中可以看出,产物为结晶较好的Pd<sub>4</sub>Se化合物,经初步计算,Pd<sub>4</sub>Se约占全部组分的93.2%。剩余组分为未被硒化的钼单质,衍射峰对应约45度附近位置;多晶面均有较强的衍射峰信号,且强度比接近标准PDF卡片,侧面说明是由颗粒组装成类珊瑚结构而非是以定向生长的纳米线形式,各晶面倾向于均匀生长。

[0042] 本实施例制备的Pd<sub>4</sub>Se化合物的扫描电子显微镜(SEM)图如图2所示,从图2中可以看出,产物为类珊瑚状的一硒化四钼结构组成。其中,类珊瑚结构以氧化石墨烯(已在反应中转换为还原氧化石墨烯)为生长基底,由无数个Pd<sub>4</sub>Se纳米颗粒相互融合、交联,自组装而成。

[0043] 本实施例制备的Pd<sub>4</sub>Se化合物在电解液为0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>的中性环境下进行了电催化固氮方向的应用。类珊瑚状Pd<sub>4</sub>Se化合物的水溶性氨产率/法拉第效率-过电位图如图3所示,从图3中可以看出,在0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>作电解液(中性)时,本实施例所得制备的类珊瑚状Pd<sub>4</sub>Se化合物在-0.4V vs RHE电位下得到最优的水溶性氨产率(Yield),可达17.41μg mg<sub>cat</sub>

$^{-1}h^{-1}$ ,在-0.3V vs RHE电位下得到最优的反应法拉第效率(Faradica Efficiency),达到5.29%,表明该材料具有良好的电催化固氮活性。类珊瑚状 $Pd_4Se$ 化合物在-0.4V vs RHE电位下的循环性能图如图4所示,从图4中可以得出,所得材料在8h电解(单次循环为2h,进行4次循环)后仍保持较高的电催化固氮活性,法拉第效率在材料充分浸润活化有所提升,在6%附近稳定,表明该材料在电解条件下能够保持良好的性能稳定性。

[0044] 实施例2

[0045] 一种类珊瑚状 $Pd_4Se$ 化合物的制备方法,包括以下步骤:

[0046] 步骤1:将5mg的氧化石墨烯(GO)分散在15ml去离子水中,并搅拌均匀;

[0047] 步骤2:向步骤1所得溶液依次加入0.1mmol四氯钼酸钠、0.1mmol柠檬酸钠、0.2mmol氢氧化钠和0.1mmol硼氢化钠,然后混合搅拌20分钟;

[0048] 步骤3:另准备15ml去离子水,将0.025mmol亚硒酸加入去离子水中,并搅拌均匀;

[0049] 步骤4:将步骤2和步骤3所得的溶液混合,并搅拌均匀;

[0050] 步骤5:将步骤4所得混合溶液转移到反应釜中,在温度为250°C条件下水热反应10小时;

[0051] 步骤6:反应结束后,自然冷却至室温,然后过滤溶液得到其中黑色沉淀,并依次用去离子水,乙醇,去离子水反复洗涤,冷冻干燥,即可得到 $Pd_4Se$ 化合物。

[0052] 以上所述,仅为本发明的具体实施方式,本说明书中所公开的任一特征,除非特别叙述,均可被其他等效或具有类似目的的替代特征加以替换;所公开的所有特征、或所有方法或过程中的步骤,除了互相排斥的特征和/或步骤以外,均可以任何方式组合。

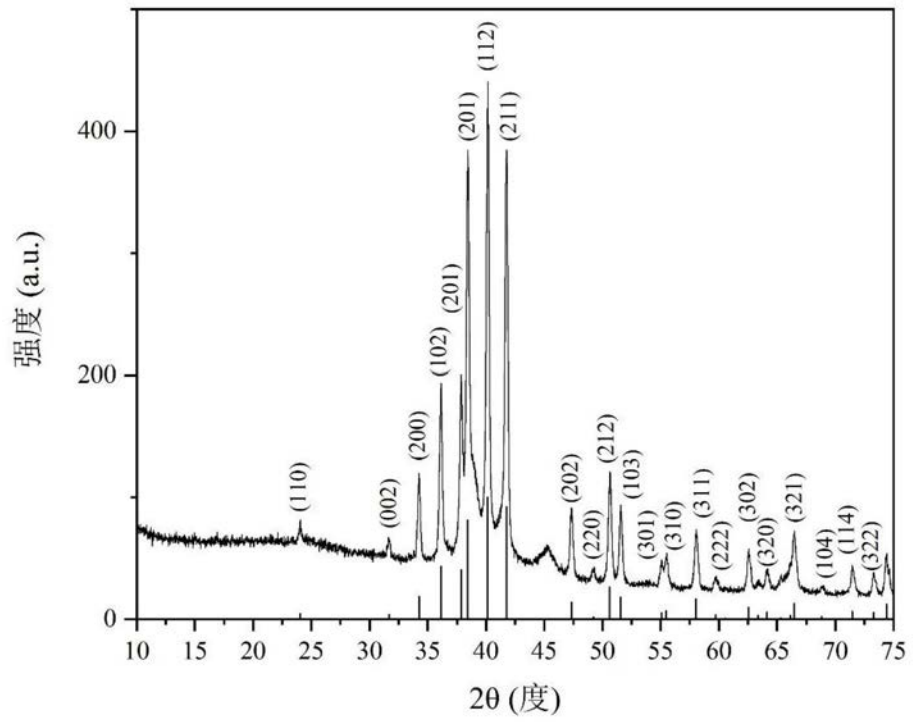


图1

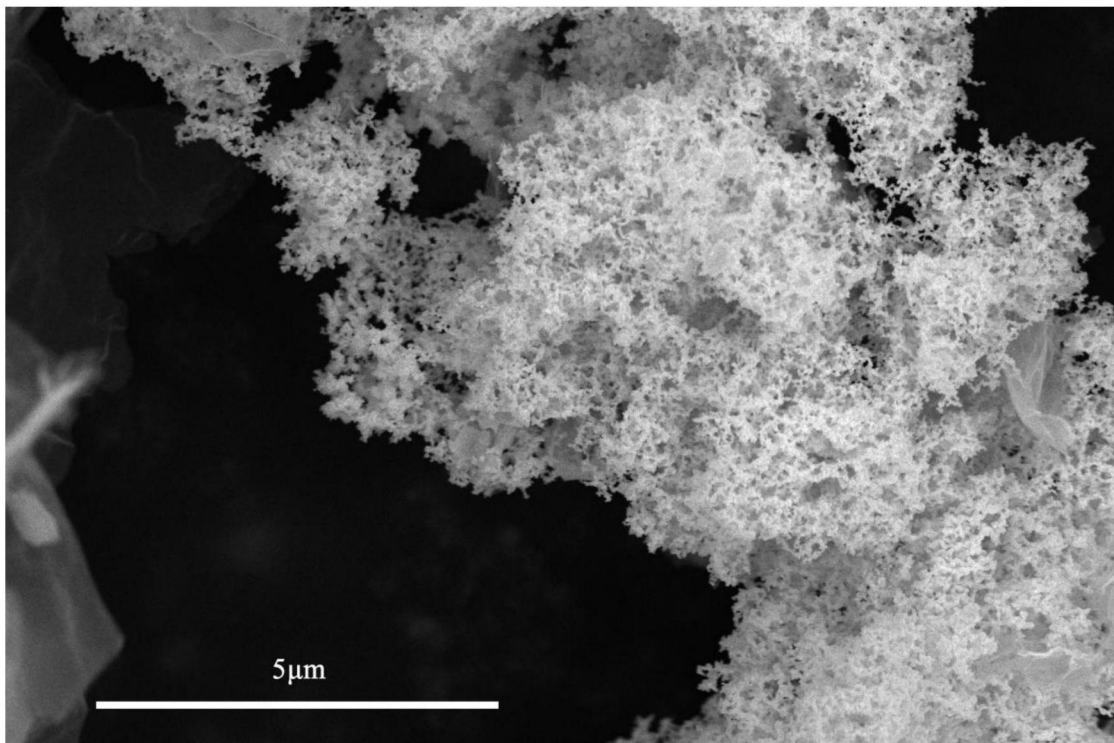


图2

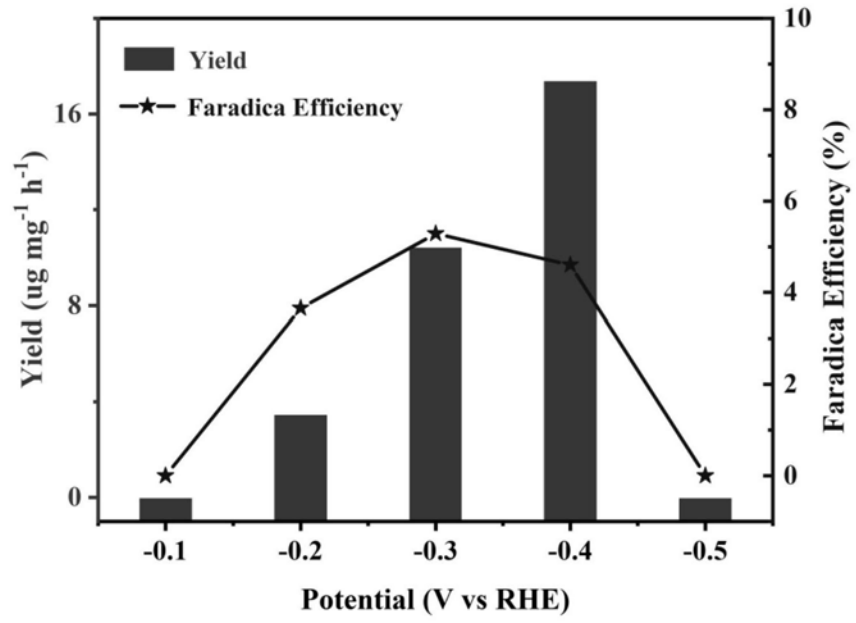


图3

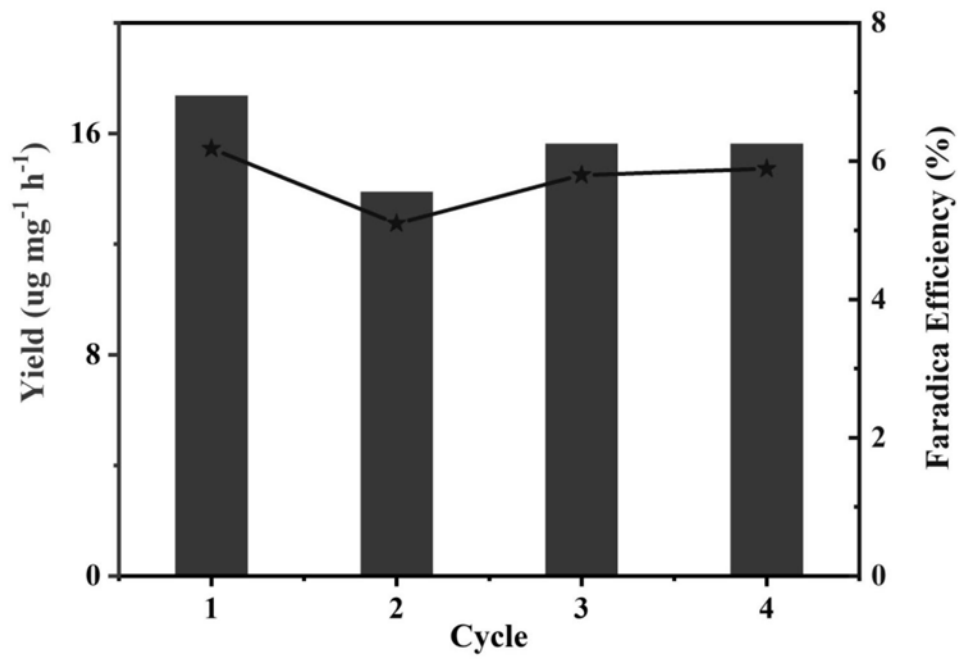


图4