



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112626546 A

(43) 申请公布日 2021.04.09

(21) 申请号 202011508885.8

(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.

G25B 1/27 (2021.01)

G25B 11/091 (2021.01)

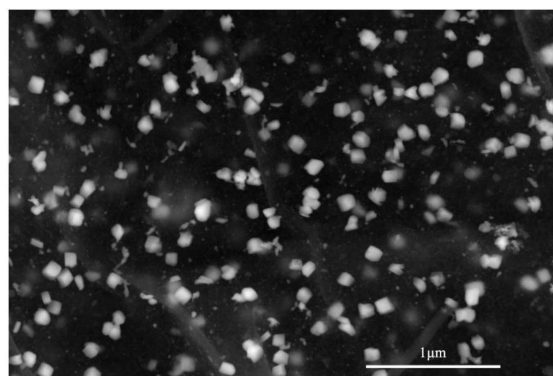
权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54) 发明名称

一种 $rGO@Pd_7Se_2$ 复合结构纳米材料及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明提供一种 $rGO@Pd_7Se_2$ 复合结构纳米材料及其制备方法和应用,属于纳米材料合成制备技术领域。该复合结构纳米材料为 $Pd_7Se_2$ 纳米颗粒均匀锚定在还原氧化石墨烯( $rGO$ )上, $Pd_7Se_2$ 纳米颗粒粒径 $\sim 100nm$ ,形状为近立方体形状。制备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 $rGO@Pd_7Se_2$ 复合结构的纳米材料。且负载 $rGO@Pd_7Se_2$ 纳米材料的电极在电催化固氮中表现出优秀的催化性能及连续电解稳定性,合成工艺简单、毒性较低、反应条件温和、成本低廉。



1. 一种 $rGO@Pd_7Se_2$ 复合结构纳米材料,其特征在于,所述 $rGO@Pd_7Se_2$ 复合结构纳米材料为 $Pd_7Se_2$ 纳米颗粒均匀锚定在还原氧化石墨烯上,其中, $Pd_7Se_2$ 纳米颗粒的粒径为80~150nm,形状为近立方体形状。

2. 一种 $rGO@Pd_7Se_2$ 复合结构纳米材料的制备方法,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所得溶液依次加入亚硒酸、钼源、弱还原剂、强还原剂和碱,混合搅拌均匀,至溶液颜色变为黑色时停止搅拌;

步骤3:将步骤2所得混合溶液转移到反应釜中进行水热反应;

步骤4:反应结束后,自然冷却至室温,然后过滤溶液得到其中灰黑色沉淀,洗涤、冷冻干燥,即可得到 $rGO@Pd_7Se_2$ 纳米颗粒复合结构。

3. 如权利要求2所述的 $rGO@Pd_7Se_2$ 复合结构纳米材料的制备方法,其特征在于,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,强还原剂为硼氢化钠,碱为氢氧化钠或氢氧化钾。

4. 如权利要求2所述的 $rGO@Pd_7Se_2$ 复合结构纳米材料的制备方法,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钼源摩尔量的1倍,碱的摩尔量至少钼源摩尔量的2倍。

5. 如权利要求2所述的 $rGO@Pd_7Se_2$ 复合结构纳米材料的制备方法,其特征在于,步骤2中钼元素与硒元素的摩尔比为(1~4):1。

6. 如权利要求5所述的 $rGO@Pd_7Se_2$ 复合结构纳米材料的制备方法,其特征在于,步骤2中钼元素与硒元素的摩尔比优选为2:1。

7. 如权利要求2所述的 $rGO@Pd_7Se_2$ 复合结构纳米材料的制备方法,其特征在于,所述步骤5中水热反应温度 $\geq 200^\circ\text{C}$ ,反应时间 $\geq 5\text{h}$ 。

8. 如权利要求1所述的 $rGO@Pd_7Se_2$ 复合结构纳米材料作为电催化固氮的阴极催化材料的应用。

## 一种 $rGO@Pd_7Se_2$ 复合结构纳米材料及其制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于纳米材料合成制备技术领域,具体涉及一种二硒化七钯-还原氧化石墨烯( $rGO@Pd_7Se_2$ )复合结构纳米材料的制备方法,以及在电化学固氮反应中的应用。

### 背景技术

[0002] 当前以化石燃料为主导的能源消耗模式因有限的矿石储量和日益严重的环境污染问题而不可持续,寻找储量丰富的清洁能源逐步替代化石燃料势在必行。氨作为一种基础工业原料,因其高能量密度、高产能、燃烧产物绿色环保、更契合当前工业体系的特点,同样具有作为清洁能源的巨大潜力。得益于大气中丰富的氮气含量以及太阳能、风能、地热能等清洁能源广泛用于发电,电催化固氮开始成为一种新兴的绿色制氨途径。为克服电解过程中解离氮氮三键所需的高势垒,急需展开对高活性、低成本固氮催化剂材料种类的广泛探索。

[0003] 钯的硒化物因其良好的导电性和类似贵金属的催化机理成为潜在的候选材料之一。目前关于 $Pd_7Se_2$ 化合物纳米材料作为催化剂在电催化固氮领域的应用尚为空白。S.Sampath等报道了关于部分钯的硒化物( $Pd_4Se$ , $Pd_7Se_4$ , $Pd_{17}Se_{15}$ )块材单体在电催化析氢反应(Chem. Commun., 2016, 52, 206)和氧还原反应(J. Mater. Chem. A, 2017, 5, 4660)的应用,均具有良好的催化活性与稳定性。然而,上述对块材的电催化性能测试严重限制了材料的本征活性,且由于未引入有效的复合结构,无助于促进材料内部和界面的电子转移,不利于固氮性能的进一步优化。

[0004]  $Pd_7Se_2$ 作为介于 $Pd_4Se$ 和 $Pd_7Se_4$ 间的中间亚稳态,与上述化合物具有相似的化学性质,其潜在的析氢性能使 $Pd_7Se_2$ 化合物具备了作为优秀固氮催化剂的可能性。

### 发明内容

[0005] 针对背景技术所存在的问题,本发明的目的在于提供一种二硒化七钯-还原氧化石墨烯( $rGO@Pd_7Se_2$ )复合结构纳米材料的制备方法。该方法以亚硒酸和四氯钯酸钠为反应物质,去离子水为反应溶剂,通过水热法一步合成 $rGO@Pd_7Se_2$ 复合结构的纳米颗粒。本发明提供的负载 $rGO@Pd_7Se_2$ 纳米颗粒的电极在电催化固氮中表现出优秀的催化性能及连续电解稳定性,且合成工艺简单、毒性较低、反应条件温和、成本低廉。

[0006] 为实现上述目的,本发明的技术方案如下:

[0007] 一种 $rGO@Pd_7Se_2$ 复合结构纳米材料,其特征在于,所述 $rGO@Pd_7Se_2$ 复合结构纳米材料为 $Pd_7Se_2$ 纳米颗粒均匀锚定在还原氧化石墨烯( $rGO$ )上, $Pd_7Se_2$ 纳米颗粒粒径在80~150nm,形状为近立方体形状。

[0008] 一种 $rGO@Pd_7Se_2$ 复合结构纳米材料的制备方法,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所得溶液依次加入亚硒酸、钯源、弱还原剂、强还原剂和碱,混合搅拌均匀,至溶液颜色变为黑色时停止搅拌;亚硒酸、钯源、弱还原剂、强还原剂和碱必须在同

一溶剂中溶解,不可分别溶解后再混合;

[0011] 步骤3:将步骤2所得混合溶液转移到反应釜中,水热反应;

[0012] 步骤4:反应结束后,自然冷却至室温,然后过滤溶液得到其中灰黑色沉淀,洗涤、冷冻干燥,即可得到 $rGO@Pd_7Se_2$ 纳米颗粒复合结构。

[0013] 进一步地,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(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。

[0014] 进一步地,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。

[0015] 进一步地,步骤2中钯元素与硒元素的摩尔比为(1~4):1,优选为2:1。

[0016] 进一步地,所述步骤5中水热反应温度 $\geq 200^\circ C$ ,反应时间 $\geq 5h$ 。

[0017] 本发明还提供了上述 $rGO@Pd_7Se_2$ 复合结构纳米材料作为电催化固氮的阴极催化材料的应用。

[0018] 综上所述,由于采用了上述技术方案,本发明的有益效果是:

[0019] 1.本发明提供了一种 $rGO@Pd_7Se_2$ 复合结构纳米材料,近立方状的 $Pd_7Se_2$ 纳米颗粒均匀、密集地锚定在还原氧化石墨烯上。一方面,较为规则的颗粒形状可暴露特定的活性晶面,且颗粒的均匀、密集分布增加了材料能够参与固氮反应的活性位点数量;另一方面,颗粒与还原氧化石墨烯的锚定能够促进 $Pd_7Se_2$ 纳米颗粒-还原氧化石墨烯界面间的电子转移,有利于固氮反应底物和中间体在材料间界面及固-液界面的吸附与脱附。

[0020] 2.本发明提供的负载 $Pd_7Se_2$ 纳米颗粒-还原氧化石墨烯复合结构纳米材料的电极在电催化固氮反应中表现出优秀的催化活性,从材料的水溶性氨产率/法拉第效率-过电位图中可以发现,水溶性氨产率在-0.4V vs RHE电位下达到最优的 $\sim 22.05\mu g\ mg_{cat}^{-1}h^{-1}$ ,反应法拉第效率达到11.72%,优于目前报道的大部分电催化固氮催化材料;同时具备一定的连续电解稳定性,经历8h电解仍保持催化活性几乎没有衰减(单次循环时长为2h)。

## 附图说明

[0021] 图1为本发明实施例1得到的 $rGO@Pd_7Se_2$ 复合结构纳米材料的X射线衍射(XRD)图。

[0022] 图2为本发明实施例1得到的 $rGO@Pd_7Se_2$ 复合结构纳米材料的扫描电子显微镜(SEM)图。

[0023] 图3为本发明实施例1得到的 $rGO@Pd_7Se_2$ 复合结构纳米材料的水溶性氨产率/法拉第效率-过电位图。

[0024] 图4为本发明实施例1得到的 $rGO@Pd_7Se_2$ 复合结构纳米材料在-0.4V vs RHE电位下的循环性能图。

## 具体实施方式

[0025] 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。

[0026] 一种 $rGO@Pd_7Se_2$ 复合结构纳米材料,其特征在于,所述 $rGO@Pd_7Se_2$ 复合结构纳米材料为 $Pd_7Se_2$ 纳米颗粒均匀锚定在还原氧化石墨烯上, $Pd_7Se_2$ 纳米颗粒粒径百纳米量级,形状

为近立方体形状。

[0027] 实施例1

[0028] 一种 $rGO@Pd_7Se_2$ 复合结构纳米材料的制备方法,包括以下步骤:

[0029] 步骤1:将10mg的氧化石墨烯(GO)分散在15ml去离子水中,并搅拌均匀;

[0030] 步骤2:向步骤1所得溶液依次加入0.05mmol亚硒酸、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,混合搅拌均匀,至溶液颜色变为黑色时停止搅拌;

[0031] 步骤3:将步骤2所得混合溶液转移到反应釜中,在200℃条件下水热反应5h;

[0032] 步骤4:反应结束后,自然冷却至室温,然后过滤溶液得到其中灰黑色沉淀,洗涤、冷冻干燥,即可得到 $rGO@Pd_7Se_2$ 纳米颗粒复合结构。

[0033] 实施例1得到的 $rGO@Pd_7Se_2$ 复合结构纳米材料的X射线衍射(XRD)图如图1所示,扫描电子显微镜(SEM)图如图2所示;实施例1得到的负载 $rGO@Pd_7Se_2$ 复合结构纳米材料的碳纸电极在氮饱和的0.1M  $Na_2SO_4$ 电解液中的电催化固氮反应不同电位下的性能图如图3所示,氮饱和的0.1M  $Na_2SO_4$ 电解液中的性能稳定性测试曲线如图4所示。

[0034] 由图1可知,实施例1所得钯硒化物以 $Pd_7Se_2$ 相占据主导,并含有少量 $Pd_4Se$ 相(对应 $40.141^\circ$ 衍射峰位),杂相可能源于 $Pd_7Se_2$ 相的少量分解;同时注意到主要强衍射峰强比例与标准PDF卡片出入较大,说明晶体可能存在部分定向生长,有利于暴露特定活性晶面,增加活性位点,促进提升性能。从图2可以发现,本实施例成功制备出了近立方状的 $\sim 100$ nm的 $Pd_7Se_2$ 纳米颗粒,且均匀、密集锚定在还原氧化石墨烯上形成复合结构。颗粒的近立方形态说明晶体的定向生长,与图1的X射线衍射(XRD)图显示晶体部分定向生长的结果相吻合。晶体的定向生长系柠檬酸钠作为阴离子表面活性剂在晶体生长过程的调控作用所致。由图3可知,在0.1M  $Na_2SO_4$ 作电解液(中性)时,本实施例所得制备的 $rGO@Pd_7Se_2$ 复合结构纳米材料在-0.4V vs RHE电位下得到最优的电催化固氮性能,水溶性氨产率(Yield)可达 $22.05 \mu g \text{ mg}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ,反应法拉第效率(Faradica Efficiency)达到11.72%,表明该材料具有良好的电催化固氮活性。图4为本实施例得到的 $Pd_7Se_2$ 纳米颗粒-还原氧化石墨烯复合结构纳米材料在-0.4V vs RHE电位下的循环性能图,显示所得材料在8h电解后仍保持较高的电催化固氮活性,表明该材料在电解条件下能够保持良好的性能稳定性。

[0035] 实施例2

[0036] 一种 $rGO@Pd_7Se_2$ 复合结构纳米材料的制备方法,包括以下步骤:

[0037] 步骤1:将10mg的氧化石墨烯(GO)分散在15ml去离子水中,并搅拌均匀,至溶液颜色变为黑色时停止搅拌;

[0038] 步骤2:向步骤1所得溶液依次加入0.05mmol亚硒酸、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,混合搅拌均匀;

[0039] 步骤3:将步骤2所得混合溶液转移到反应釜中,在300℃条件下水热反应6h;

[0040] 步骤4:反应结束后,自然冷却至室温,然后过滤溶液得到其中灰黑色沉淀,洗涤、冷冻干燥,即可得到 $rGO@Pd_7Se_2$ 纳米颗粒复合结构。

[0041] 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。

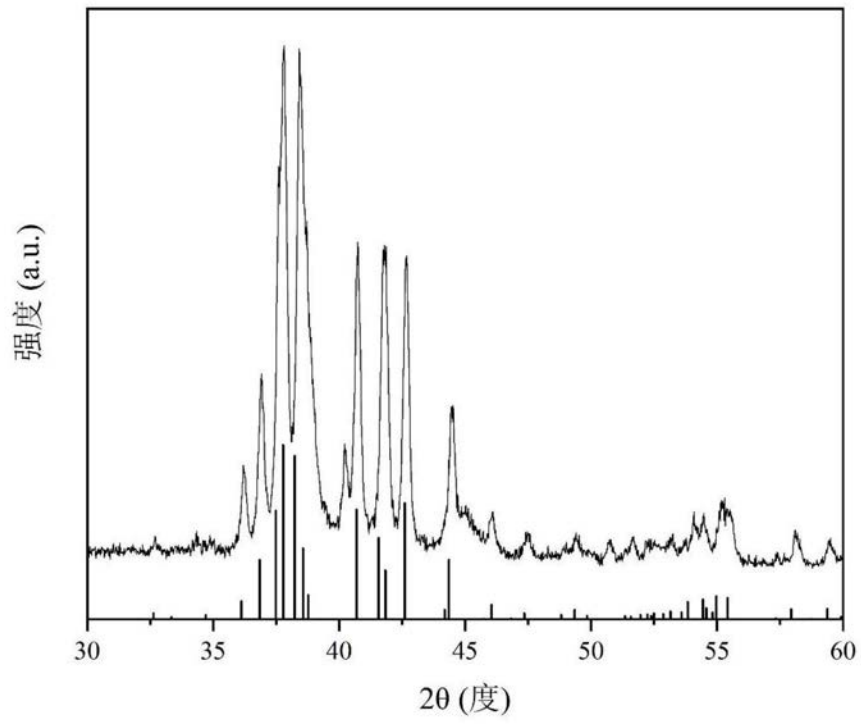


图1

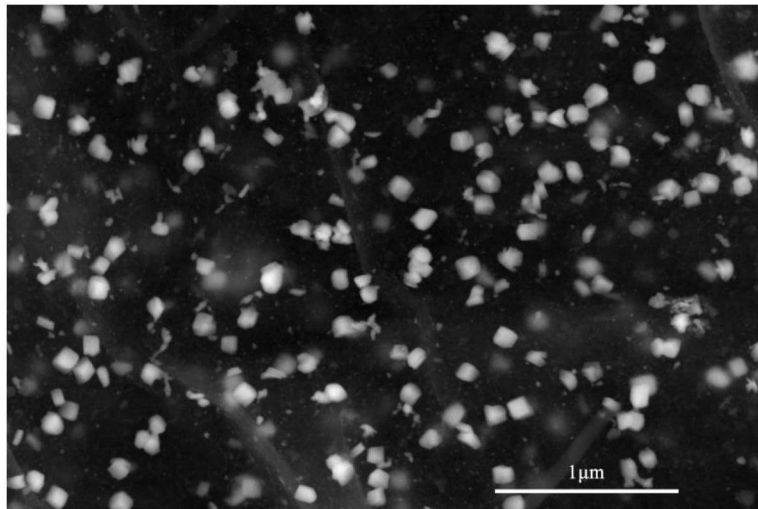


图2

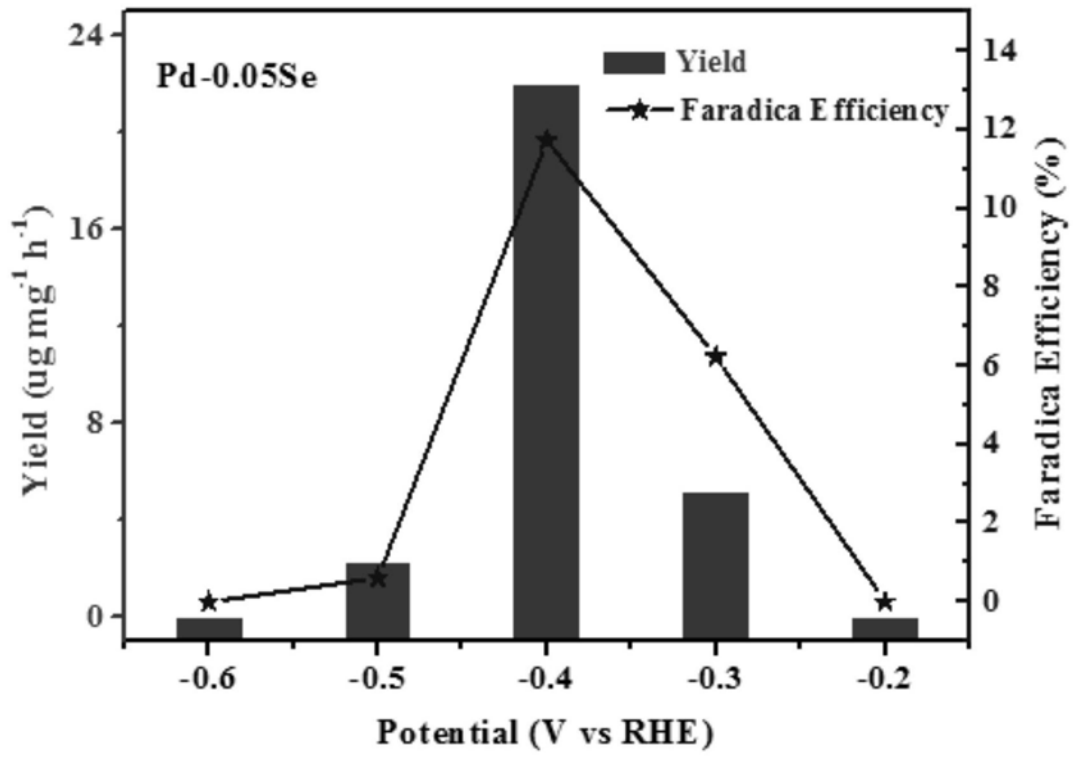


图3

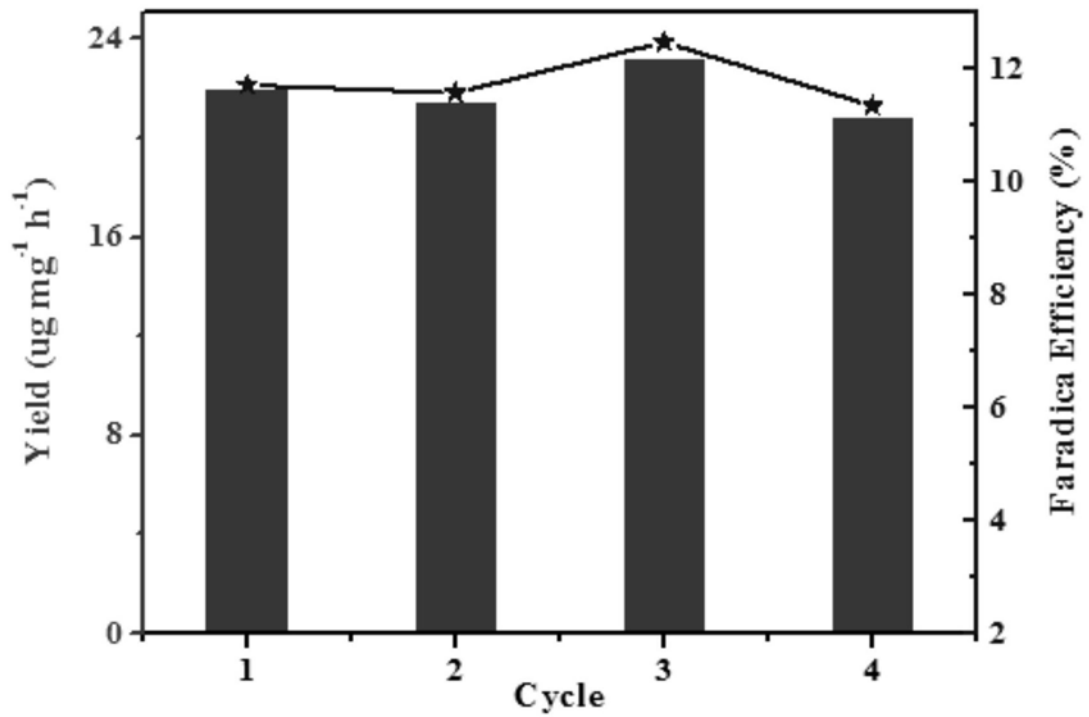


图4