



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114426257 B

(45) 授权公告日 2023.03.21

(21) 申请号 202111346267.2

审查员 姜海宾

(22) 申请日 2021.11.15

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 114426257 A

(43) 申请公布日 2022.05.03

(73) 专利权人 南京师范大学

地址 210024 江苏省南京市鼓楼区宁海路
122号

(72) 发明人 付更涛 刘启成 周心怡 江娴

唐亚文

(74) 专利代理机构 南京苏高专利商标事务所

(普通合伙) 32204

专利代理师 柏尚春

(51) Int. Cl.

H01M 4/92 (2006.01)

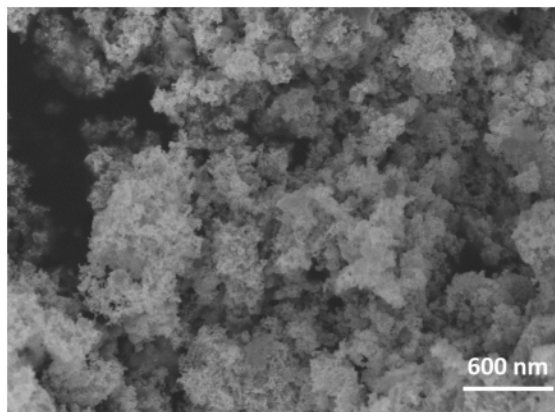
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

一种三维多孔PdH_{0.649}纳米珊瑚的制备方法
及其应用

(57) 摘要

本发明公开了一种三维多孔PdH_{0.649}纳米珊瑚的制备方法及其作为阴阳极催化剂在碱性甲醇燃料电池中的应用。该方法以氯亚钯酸盐和四氰钯酸盐为原料合成氰胶前驱体,以硼氢化钠为还原剂,常温静置还原即可得到三维多孔的PdH_{0.649}纳米珊瑚。与传统制备方法相比,本发明方法首次提出在常温常压下,通过一步水相还原法制备得到氢含量较高的钯氢化物(PdH_{0.649})。本发明方法制备的三维多孔PdH_{0.649}纳米珊瑚形貌单一,纯度较高,工艺简单,易于大规模制备,同时具有比表面积大,活性位点多,结构稳定等优点,对碱性甲醇燃料电池的阴极氧还原和阳极甲醇氧化反应均展现出优异的电催化活性。



1. 一种三维多孔PdH_{0.649}纳米珊瑚的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 氰胶前驱体的制备

在超声条件下向四氰钯酸盐溶液中迅速加入氯亚钯酸盐溶液,充分混合均匀后,置于5~90°C下静置0.1~36小时,得到氰胶前驱体;所述四氰钯酸盐和氯亚钯酸盐的摩尔比为1:1~4;

(2) 三维多孔PdH_{0.649}纳米珊瑚的制备

向所得到的氰胶前驱体中加入过量新制的硼氢化钠溶液,静置0.1~36小时,水洗数次后,真空干燥即可得到三维多孔的PdH_{0.649}纳米珊瑚。

2. 根据权利要求1所述的三维多孔PdH_{0.649}纳米珊瑚的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,所述四氰钯酸盐为氰基钯盐,包括四氰钯酸钾或四氰钯酸钠。

3. 根据权利要求1所述的三维多孔PdH_{0.649}纳米珊瑚的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,所述氯亚钯酸盐包括氯亚钯酸钾、氯亚钯酸钠、氯亚钯酸胺或氯钯酸。

4. 根据权利要求1所述的三维多孔PdH_{0.649}纳米珊瑚的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,所述四氰钯酸盐的浓度为0.03~0.20molL⁻¹。

5. 根据权利要求1所述的三维多孔PdH_{0.649}纳米珊瑚的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,所述氯亚钯酸盐的浓度为0.03~0.20 molL⁻¹。

6. 根据权利要求1所述的三维多孔PdH_{0.649}纳米珊瑚的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,所述硼氢化钠水溶液的浓度为0.1~1.0mol·L⁻¹。

7. 权利要求1-6中任一项所述制备方法制备的三维多孔PdH_{0.649}纳米珊瑚材料。

8. 权利要求1-6中任一项所述制备方法制备的三维多孔PdH_{0.649}纳米珊瑚作为碱性甲醇燃料电池阴阳极催化剂的应用。

一种三维多孔PdH_{0.649}纳米珊瑚的制备方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明属于钯氢化物的制备工艺技术领域,尤其涉及一种三维多孔PdH_{0.649}纳米珊瑚的制备方法及其应用。

背景技术

[0002] 环境污染和能源危机日益严重,燃料电池技术的高能效,低排放的显著优点受到了广泛关注。直接甲醇类燃料电池以甲醇作为燃料,阳极发生甲醇氧化反应,产物为CO₂和H₂O,有效避免了污染物的排放,其阴极反应为氧气还原反应,是甲醇燃料电池的决速步骤。实现这一设想的关键是开发改进的电催化剂,使其对所涉及的化学转化具有适当的效率和选择性。

[0003] 目前阳极甲醇氧化和阴极氧气还原的最常用催化剂为商业化Pt黑,但贵金属Pt自然丰度低,成本高昂的缺点制约了其大规模商业化应用。因而高性能非Pt催化剂的研究发展对于直接甲醇燃料电池的商业化应用具有重要价值。钯氢化物作为一种具有优秀电催化性能的材料受到了广泛的关注,H原子的掺杂可以有效调节Pd的电子结构。然而,传统钯氢化物的制备方法往往需要提高温度和施加压强,且制备步骤较为复杂。因而H含量较高的高性能钯氢化物的简易大规模制备极具挑战且具有重要意义。

发明内容

[0004] 发明目的:本发明的目的在于提供一种三维多孔PdH_{0.649}纳米珊瑚的制备方法,常温常压下,通过简易的一步水相还原法制备得到氢含量较高的钯氢化物(PdH_{0.649}),对碱性甲醇燃料电池的阴阳极电催化均表现出了优异的电催化活性,以满足有关领域应用和发展的要求。

[0005] 技术方案:本发明的三维多孔PdH_{0.649}纳米珊瑚的制备方法,包括以下步骤:

[0006] (1) 氰胶前驱体的制备

[0007] 在超声条件下向四氰钯酸盐溶液中迅速加入一定摩尔比的氯亚钯酸盐溶液,充分混合均匀后,置于5~90℃下静置0.1~36小时,得到氰胶前驱体;

[0008] (2) 三维多孔PdH_{0.649}纳米珊瑚的制备

[0009] 向所得到的氰胶前驱体中加入过量新制的硼氢化钠溶液,静置0.1~36小时,水洗数次后,真空干燥即可得到三维多孔的PdH_{0.649}纳米珊瑚。

[0010] 进一步地,步骤(1)中,所述四氰钯酸盐为氰基钯盐,包括四氰钯酸钾或四氰钯酸钠。

[0011] 进一步地,步骤(1)中,所述氯亚钯酸盐包括氯亚钯酸钾、氯亚钯酸钠、氯亚钯酸胺或氯钯酸。

[0012] 进一步地,步骤(1)中,所述四氰钯酸盐和氯亚钯酸盐的摩尔比为1:1~4。

[0013] 进一步地,步骤(1)中,所述四氰钯酸盐的浓度为0.03~0.20mol·L⁻¹。

[0014] 进一步地,步骤(1)中,所述氯亚钯酸盐的浓度为0.03~0.20mol·L⁻¹。

- [0015] 进一步地,步骤(2)中,所述硼氢化钠水溶液的浓度为 $0.1\sim 1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。
- [0016] 本发明的制备方法制备的三维多孔 $\text{PdH}_{0.649}$ 纳米珊瑚材料纯度较高,具有比表面积大,活性位点多,结构稳定等优点,可以应用于碱性甲醇燃料电池阴阳极催化剂。
- [0017] 有益效果:与现有技术相比,本发明具有如下显著优点:
- [0018] 1、本发明方法工艺操作简单易合成,首次提出了在常温常压下,通过一步水相还原学法制备氢含量较高的钯氢化物($\text{PdH}_{0.649}$),节省制备能耗,且降低有毒有机试剂的使用,绿色环保,易于大规模制备。
- [0019] 2、本发明方法制备得到的三维多孔 $\text{PdH}_{0.649}$ 纳米珊瑚纯度较高,具有比表面积大,活性位点多,结构稳定等优点,对碱性条件下的甲醇氧化和氧气还原反应均展现出较为优异的电催化活性,具有十分广阔的能源应用前景。

附图说明

- [0020] 图1是根据本发明制备的三维多孔 $\text{PdH}_{0.649}$ 纳米珊瑚的扫描电子显微镜(SEM)图谱;
- [0021] 图2是根据本发明制备的三维多孔 $\text{PdH}_{0.649}$ 纳米珊瑚的X射线衍射(XRD)图谱;
- [0022] 图3是根据本发明制备的三维多孔 $\text{PdH}_{0.649}$ 纳米珊瑚在KOH中的循环伏安(CV)曲线;
- [0023] 图4是根据本发明制备的三维多孔 $\text{PdH}_{0.649}$ 纳米珊瑚的甲醇电催化氧化性能;
- [0024] 图5是根据本发明制备的三维多孔 $\text{PdH}_{0.649}$ 纳米珊瑚在KOH中的氧气电催化还原性能。

具体实施方式

- [0025] 下面结合附图对本发明的技术方案作进一步说明。
- [0026] 实施例1
- [0027] 一种三维多孔 $\text{PdH}_{0.649}$ 纳米珊瑚的制备方法,包括以下步骤:
- [0028] (1) 氰胶前驱体的制备
- [0029] 超声条件下向 $0.3\text{mL } 0.03\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{K}_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ 溶液中快速加入 $0.6\text{mL } 0.03\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 K_2PdCl_4 溶液,室温静置10min,得到氰胶前驱体;
- [0030] (2) 三维多孔 $\text{PdH}_{0.649}$ 纳米珊瑚的制备
- [0031] 向所得到的氰胶前驱体中加入 $0.3\text{mL } 0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 新制的硼氢化钠溶液,静置12小时,水洗数次后,真空干燥即可得到三维多孔 $\text{PdH}_{0.649}$ 纳米珊瑚。
- [0032] 实施例2
- [0033] 一种三维多孔 $\text{PdH}_{0.649}$ 纳米珊瑚的制备方法,包括以下步骤:
- [0034] (1) 氰胶前驱体的制备
- [0035] 超声条件下向 $0.3\text{mL } 0.03\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{K}_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ 溶液中快速加入 $0.6\text{mL } 0.03\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 K_2PdCl_4 溶液, 5°C 下静置36h,得到氰胶前驱体;
- [0036] (2) 三维多孔 $\text{PdH}_{0.649}$ 纳米珊瑚的制备
- [0037] 向所得到的氰胶前驱体中加入 $0.3\text{mL } 0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 新制的硼氢化钠溶液,静置12小时,水洗数次后,真空干燥即可得到三维多孔 $\text{PdH}_{0.649}$ 纳米珊瑚。
- [0038] 实施例3
- [0039] 一种三维多孔 $\text{PdH}_{0.649}$ 纳米珊瑚的制备方法,包括以下步骤:

[0040] (1) 氰胶前驱体的制备

[0041] 超声条件下向0.3mL $0.03\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{K}_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ 溶液中快速加入0.6mL $0.03\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 K_2PdCl_4 溶液,90°C下静置0.1h,得到氰胶前驱体;

[0042] (2) 三维多孔 $\text{PdH}_{0.649}$ 纳米珊瑚的制备

[0043] 向所得到的氰胶前驱体中加入0.3mL $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 新制的硼氢化钠溶液,静置12小时,水洗数次后,真空干燥即可得到三维多孔 $\text{PdH}_{0.649}$ 纳米珊瑚。

[0044] 实施例4

[0045] 一种三维多孔 $\text{PdH}_{0.649}$ 纳米珊瑚的制备方法,包括以下步骤:

[0046] (1) 氰胶前驱体的制备

[0047] 超声条件下向0.3mL $0.03\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{K}_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ 溶液中快速加入0.6mL $0.03\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 K_2PdCl_4 溶液,室温静置10min,得到氰胶前驱体;

[0048] (2) 三维多孔 $\text{PdH}_{0.649}$ 纳米珊瑚的制备

[0049] 向所得到的氰胶前驱体中加入0.3mL $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 新制的硼氢化钠溶液,静置0.1小时,水洗数次后,真空干燥即可得到三维多孔 $\text{PdH}_{0.649}$ 纳米珊瑚。

[0050] 实施例5

[0051] 一种三维多孔 $\text{PdH}_{0.649}$ 纳米珊瑚的制备方法,包括以下步骤:

[0052] (1) 氰胶前驱体的制备

[0053] 超声条件下向0.3mL $0.03\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{K}_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ 溶液中快速加入0.6mL $0.03\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 K_2PdCl_4 溶液,室温静置10min,得到氰胶前驱体;

[0054] (2) 三维多孔 $\text{PdH}_{0.649}$ 纳米珊瑚的制备

[0055] 向所得到的氰胶前驱体中加入0.3mL $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 新制的硼氢化钠溶液,静置36小时,水洗数次后,真空干燥即可得到三维多孔 $\text{PdH}_{0.649}$ 纳米珊瑚。

[0056] 实施例6

[0057] 一种三维多孔 $\text{PdH}_{0.649}$ 纳米珊瑚的制备方法,包括以下步骤:

[0058] (1) 氰胶前驱体的制备

[0059] 超声条件下向0.3mL $0.03\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{K}_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ 溶液中快速加入0.3mL $0.03\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 K_2PdCl_4 溶液,室温静置10min,得到氰胶前驱体;

[0060] (2) 三维多孔 $\text{PdH}_{0.649}$ 纳米珊瑚的制备

[0061] 向所得到的氰胶前驱体中加入0.3mL $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 新制的硼氢化钠溶液,静置12小时,水洗数次后,真空干燥即可得到三维多孔 $\text{PdH}_{0.649}$ 纳米珊瑚。

[0062] 实施例7

[0063] 一种三维多孔 $\text{PdH}_{0.649}$ 纳米珊瑚的制备方法,包括以下步骤:

[0064] (1) 氰胶前驱体的制备

[0065] 超声条件下向0.3mL $0.03\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{K}_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ 溶液中快速加入1.2mL $0.03\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 K_2PdCl_4 溶液,室温静置10min,得到氰胶前驱体;

[0066] (2) 三维多孔 $\text{PdH}_{0.649}$ 纳米珊瑚的制备

[0067] 向所得到的氰胶前驱体中加入0.3mL $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 新制的硼氢化钠溶液,静置12小时,水洗数次后,真空干燥即可得到三维多孔 $\text{PdH}_{0.649}$ 纳米珊瑚。

[0068] 实施例8

[0069] 一种三维多孔PdH_{0.649}纳米珊瑚的制备方法,包括以下步骤:

[0070] (1) 氰胶前驱体的制备

[0071] 超声条件下向0.3mL 0.20mol · L⁻¹的K₂Pd(CN)₄溶液中快速加入0.6mL 0.20mol · L⁻¹的K₂PdCl₄溶液,室温静置10min,得到氰胶前驱体;

[0072] (2) 三维多孔PdH_{0.649}纳米珊瑚的制备

[0073] 向所得到的氰胶前驱体中加入0.3mL 0.1mol · L⁻¹新制的硼氢化钠溶液,静置12小时,水洗数次后,真空干燥即可得到三维多孔PdH_{0.649}纳米珊瑚。

[0074] 实施例9

[0075] 一种三维多孔PdH_{0.649}纳米珊瑚的制备方法,包括以下步骤:

[0076] (1) 氰胶前驱体的制备

[0077] 超声条件下向0.3mL 0.03mol · L⁻¹的K₂Pd(CN)₄溶液中快速加入0.6mL 0.03mol · L⁻¹的K₂PdCl₄溶液,室温静置10min,得到氰胶前驱体;

[0078] (2) 三维多孔PdH_{0.649}纳米珊瑚的制备

[0079] 向所得到的氰胶前驱体中加入0.3mL 1.0mol · L⁻¹新制的硼氢化钠溶液,静置12小时,水洗数次后,真空干燥即可得到三维多孔PdH_{0.649}纳米珊瑚。

[0080] 实施例10

[0081] 与实施例1基本相同,不同之处在于金属前驱体选用Na₂Pd(CN)₄。

[0082] 实施例11

[0083] 与实施例1基本相同,不同之处在于金属前驱体选用Na₂PdCl₄。

[0084] 实施例12

[0085] 与实施例1基本相同,不同之处在于金属前驱体选用H₂PdCl₄。

[0086] 实施例13

[0087] 与实施例1基本相同,不同之处在于金属前驱体选用(NH₄)₂PdCl₄。

[0088] 性能测试

[0089] 采用SEM和XRD对以上实施例1制备的三维多孔PdH_{0.649}纳米珊瑚进行物理表征。从SEM(图1)可以看出,根据本发明方法制备的催化剂是三维多孔的纳米珊瑚结构,拥有极好的结构稳定性,同时可以提供更大的比表面积和更多的活性位点。从XRD(图2)可以看出,样品的衍射峰位与PdH_{0.649}标准卡片完全重合,证明H含量较高的PdH_{0.649}纳米珊瑚的成功合成。碱性溶液中的CV曲线表明三维多孔PdH_{0.649}纳米珊瑚展现出比商业化Pt黑更大的电化学活性面积,这主要得益于其三维多孔的纳米珊瑚结构。甲醇电催化氧化性能曲线(图4)显示三维多孔PdH_{0.649}纳米珊瑚的质量比活性是商业化Pt黑(美国Johnson Matthey公司产品)的6.74倍。从图4可以看出,本发明所制备催化剂的电流密度优势非常明显。图5是三维多孔PdH_{0.649}纳米珊瑚在0.1M KOH电解液中的氧气电催化还原曲线,其半波电位高达0.89V,明显优于商业化Pt黑(美国Johnson Matthey公司)半波电位0.85V。综上所述,本发明方法工艺操作简单易合成,所制备得到的三维多孔PdH_{0.649}纳米珊瑚形貌单一,纯度极高,易于大规模制备,同时还具有比表面积大,活性位点多,结构稳定等优点,具有十分广阔的商业化生产应用潜力。

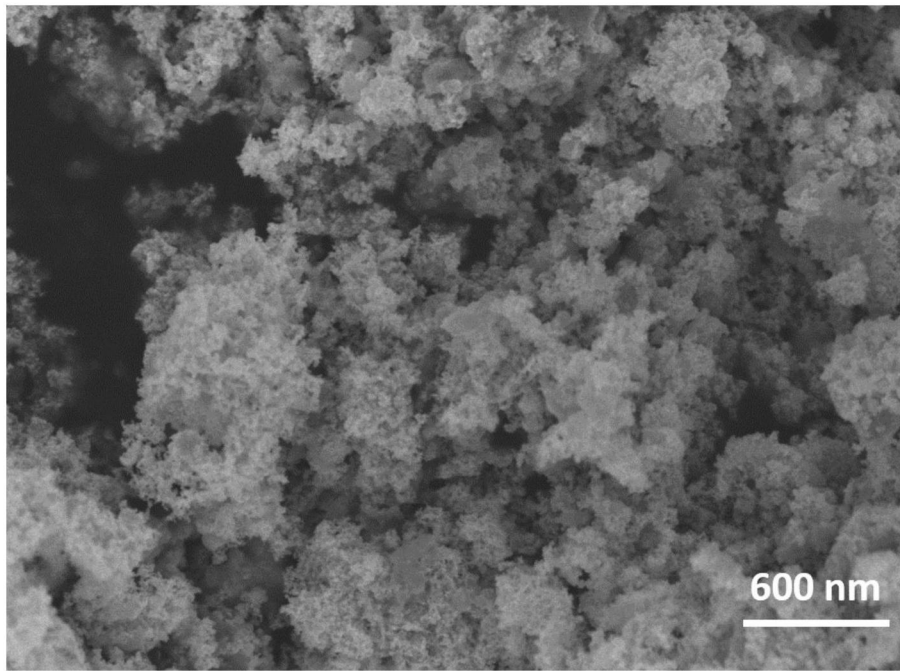


图1

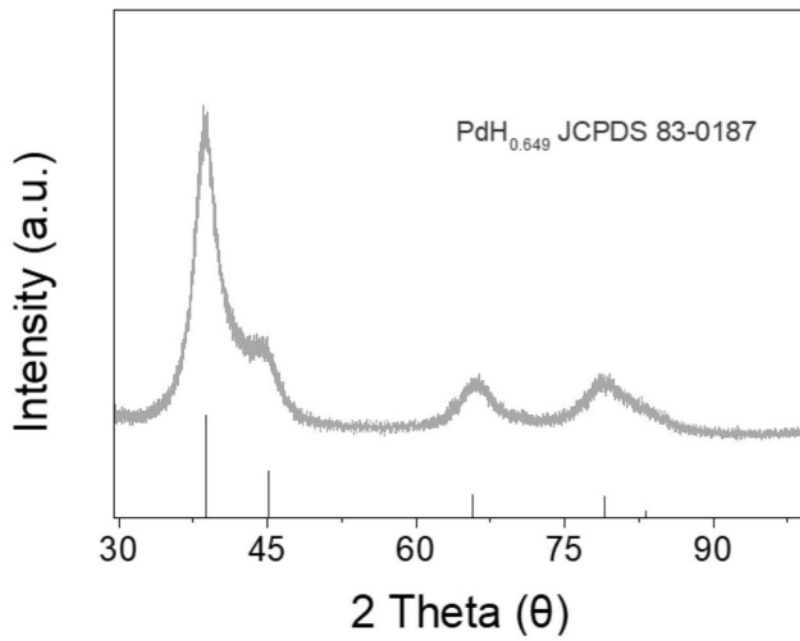


图2

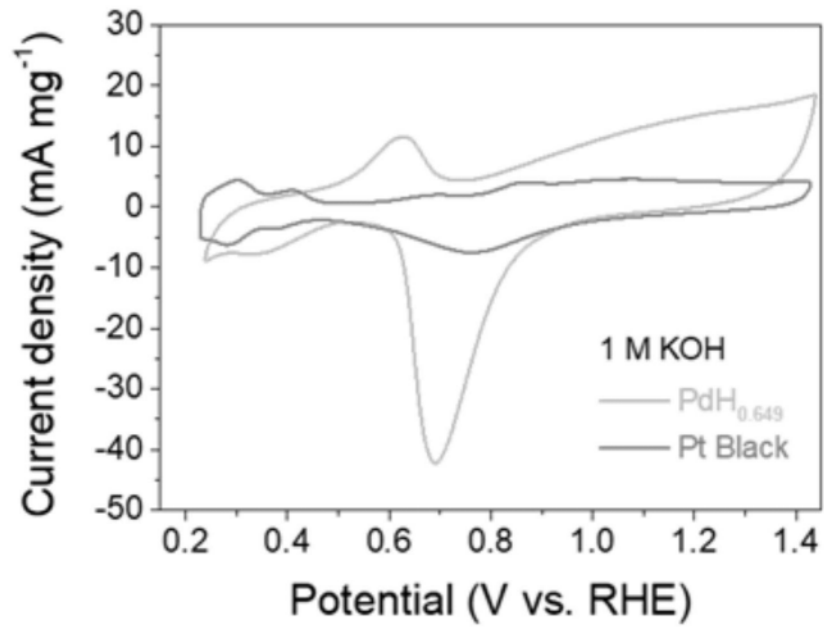


图3

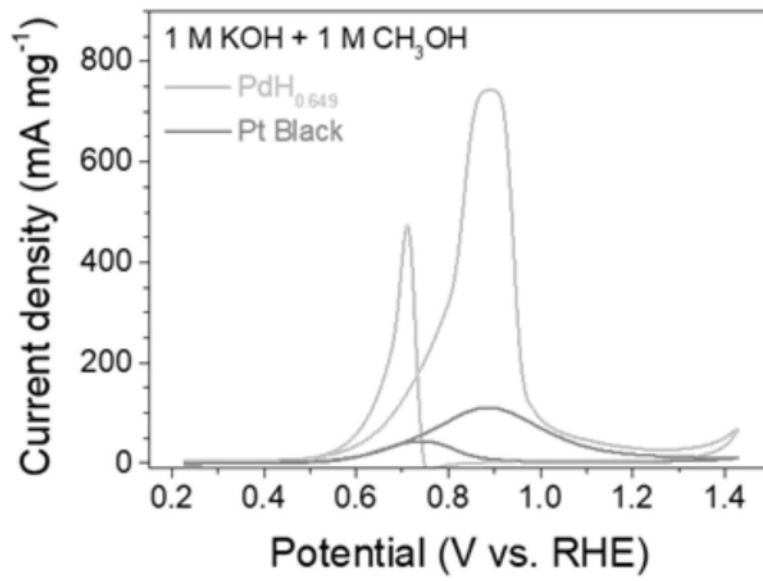


图4

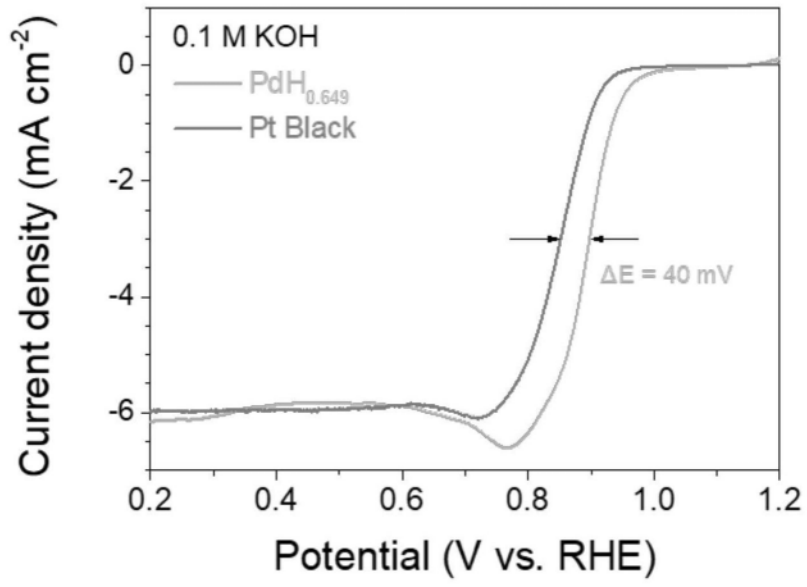


图5