

喷雾干燥法制备碳载铂钴镍合金催化剂及其 甲醇催化氧化性能研究

徐 浩¹, 李安金¹, 姚陈思琦¹, 赵盘巢², 李继刚¹, 逢芳钊³, 易 伟¹

(1. 昆明贵金属研究所, 云南 昆明 650000)

(2. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

(3. 东北大学, 辽宁 沈阳 110000)

摘 要: 以氯铂酸、氯化镍和硝酸钴为原料, XC-72 炭黑为载体, 通过雾化干燥法结合煅烧还原制备碳载铂基 (PtCoNi) 分散性好的多元合金纳米粒子催化剂。重点研究表面经过改性的炭黑对合金纳米粒子形成和分散的影响规律, 研究碳载 PtCoNi (原子比为 1:1:1) 合金纳米粒子的甲醇催化氧化活性、抗 CO 中毒能力和耐久性, 以及不同原子比对催化氧化甲醇活性和抗 CO 中毒能力的影响规律。结果表明, 采用表面改性后的炭黑作为载体, 制备的碳载铂基 (PtCoNi) 催化剂为合金纳米粒子, 且纳米粒子在炭黑表面分散均匀, 粒径分布在 1~4 nm, 平均粒径为 2.3 nm; 与商用的 Pt/C 催化剂相比, PtCoNi/C (原子比为 1:1:1) 催化剂具有更高的甲醇催化氧化活性、耐久性和抗 CO 中毒性; 不同原子比铂基多元催化剂在催化氧化甲醇活性上的顺序为: PtCoNi/C>Pt₃CoNi/C>Pt₅CoNi/C, 抗 CO 中毒性顺序为: PtCoNi/C>Pt₃CoNi/C>Pt₅CoNi/C。

关键词: 铂基多元合金; 甲醇催化氧化; 喷雾干燥; 纳米粒子

中图分类号: O643.36

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)11-3890-06

直接甲醇燃料电池 (DMFC) 具有能量密度高、环境友好、工作温度低、燃料便宜和便于携带等优点, 受到越来越多的关注, 同时被认为是最具有潜力的能量供应装置之一^[1-3]。目前, 含铂 (Pt) 纳米催化剂是最常用的 DMFC 阳极催化剂, 但由于贵金属 Pt 的储量有限, 价格昂贵, 另外在催化甲醇氧化反应 (MOR) 过程中会产生中间产物一氧化碳 (CO), CO 会吸附在催化活性位点 Pt 表面, 使 Pt 中毒失去催化活性, 从而导致催化剂性能下降, 稳定性变差, 这些原因严重的阻止了 DMFC 商业化的应用^[4-6]。因此, 开发一种低 Pt 含量、高催化效率和优异稳定性的阳极催化剂是促进 DMFC 商业化发展的关键一步。

研究表明, 将 Pt 和 VIII 族过渡金属元素合金化形成纳米粒子可以显著的提高阳极催化剂的稳定性和 MOR 催化性能, 同时由于其他金属的引入, 也降低了 Pt 用量^[7-11]。在 VIII 族过渡金属中, Pt 族过渡金属 (Rh、Ru、Pd、Os 和 Ir) 成本昂贵, 所以一般选择非 Pt 族过渡金属 (Fe、Co 和 Ni 等) 和 Pt 合金化, 来降低贵金属成本, 提高催化效率和稳定性。Qiu 等人^[12]利用无机熔

盐法成功的制备了石墨烯载 PtCu、PtPd 和 PtCuPd 合金纳米粒子, 与商用的碳载铂 (JM-Pt/C) 催化剂相比, 催化甲醇氧化反应活性提高了 1 倍, 稳定性也优于商用催化剂, 但该制备方法在无机熔盐中进行, 过程不易控制, 制备过程复杂。Lv 等人^[13]采用化学脱合金法成功的制备了 PtFe/C 合金纳米颗粒, 甲醇氧化催化性能与商用 Pt/C 催化剂相比提高了 1.8 倍, 但稳定性效果一般。Liu 等人^[14]在有机介质中合成 PtCo 合金纳米粒子, 然后负载在碳基上, 在电化学测量之前, 通过在醋酸中回流碳负载的 PtCo 颗粒来除去封盖剂, 虽然该方法制备的催化剂具有不错的性能, 但制备过程复杂, 不易控制。Nassr 等人^[15]通过微波辅助多元醇还原法制备了氧官能化碳纳米管载 PtNi 合金纳米颗粒, 电催化活性均高于商用 Pt/C 催化剂, 但抗毒性能没有说明。

针对以上不足, 本研究提出一种制备简单、没有废液废气产生、节约能源, 可用于工业放大生产的方法。本研究采用雾化干燥法^[16-18]结合煅烧还原制备碳载铂基三元合金 (PtCoNi) 纳米粒子催化剂, 主要研究了改进炭黑和未改进炭黑作为载体对合金纳米粒子分散情况的

收稿日期: 2019-11-15

基金项目: 国家自然科学基金(51864022); 陕西省重点研发项目(2019GY-193)

作者简介: 徐 浩, 男, 1992年生, 硕士, 昆明贵金属研究所, 云南 昆明 650000, E-mail: 576763828@qq.com

影响规律, 以及不同原子比合金催化剂对甲醇催化氧化性能、CO 抗毒性和稳定性的影响规律。通过研究, 成功的制备了一种 PtCoNi/C 三元合金纳米粒子, 其甲醇催化氧化性能、抗毒性和稳定性均优于商用的 Pt/C, 该方法还可以制备其他不同组元的碳载合金纳米粒子。

1 实 验

1.1 主要试剂

Vulcan XC-72 炭黑粉末(分析纯, Sigma 公司), 氯铂酸(分析纯, 贵研铂业股份有限公司), 氯化镍(分析纯, 上海达瑞精细化学品有限公司), 硝酸钴(分析纯, 天津市致远化学试剂有限公司), 硝酸(分析纯, 重庆川东化工有限公司), 丙酮(优级纯)、30%过氧化氢(优级纯)、硫酸(优级纯)、甲醇(优级纯)和异丙醇(优级纯)来自西陇科学股份有限公司。实验的主要设备: 雾化干燥机(无锡市能达干燥设备有限公司生产), 管式炉(OTF-1200, 合肥科晶材料科技有限公司), 真空干燥箱(DZF-6210, 上海一恒科学仪器有限公司)。

1.2 实验步骤

(1) XC-72 炭黑预处理。将 20 g XC-72 炭黑粉末加入 500 mL 的丙酮溶液中, 搅拌 3 h, 过滤, 用超纯水洗涤 3 次, 真空干燥。将干燥样品加入 HNO₃ (10%、200 mL) 和 H₂O₂ (30%、100 mL) 的混合溶液中, 在 65 °C 的超纯水中回流 4 h, 过滤, 洗涤至中性, 真空干燥, 研磨, 最后得到改性的炭黑粉末。(2) XC-72 载铂钴镍合金纳米粒子制备。将改性处理后的 XC-72 炭黑粉末、氯铂酸、硝酸钴和氯化镍加入到超纯水中, 超声搅拌分散, 其中各金属的原子比为 1:1:1, 且所有金属质量分数为总催化剂的 20%, 配置的溶液浓度为 0.1 mol/L(总金属摩尔数)。将配置好的溶液雾化干燥, 通过控制气流式雾化干燥过程的参数(进料量 0.2 L/h, 温度 180 °C, 高压气流量 250 L/h, 高压气压 0.5~0.7 MPa, 热风流量 30 m³/h), 制备出 XC-72 炭黑载 PtCoNi 前驱体粉末。最后, 将 XC-72 炭黑载 PtCoNi 前驱体粉末煅烧还原, 还原气氛 H₂, 温度为 500 °C, 保温 30 min, 得到了 PtCoNi/C 合金纳米粒子催化剂。本研究利用相同的制备方法, 分别制备了 Pt₃CoNi/C、Pt₅CoNi/C 和未改进的 XC-72 炭黑载 PtCoNi 合金纳米粒子。

1.3 甲醇氧化电催化性能测试

工作电极制备: 对玻碳电极($d=5$ mm)依次用 0.5 μ m, 50 nm 的 Al₂O₃ 粉末进行抛光, 用乙醇和超纯水混合溶液对玻碳电极表面进行清洗, 自然干燥。电极液配置, 取 4 mg 催化剂, 加入到超纯水(1 mL)和异丙醇(1 mL)混合溶液中, 再加入 20 μ L Nafion 溶液(5%,

质量分数), 超声 20 min, 备用。取 10 μ L 电极液均匀铺满玻碳电极表面, 自然干燥, 备用。电解液为 0.5 mol·L⁻¹ 的 H₂SO₄ 溶液和 0.5 mol·L⁻¹H₂SO₄+0.5 mol·L⁻¹CH₃OH 溶液, 测试所用的参比电极和对电极分别为 Ag/AgCl 电极和铂网, 工作电极为涂抹催化剂的玻碳电极。采用三电极测试系统, 所有电化学测试均在室温的条件下进行。测试过程, 向 0.5 mol·L⁻¹H₂SO₄ 电解液中持续通入 30 min N₂, 先对催化剂进行活化, 采用循环伏安(cyclic voltammetry, CV)扫描, 扫描速率 0.15 V/s, 扫描电压-0.2~1 V, 扫描至 CV 曲线稳定即可, 再采用扫描速率 0.05 V/s, 扫描 6 圈, 获得 CV 活化曲线; 电解液换为 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄+0.5 mol·L⁻¹CH₃OH, 持续通入 30 min N₂, 采用 CV 曲线扫描, 扫描速率 0.15 mV/s, 扫描电压-0.2~1 V, 扫描至曲线稳定即可, 再采用扫描速率 0.05 V/s, 扫描 6 圈, 获得甲醇氧化催化曲线(MOR)活化曲线。利用相同的测试方法对商用 Pt/C、Pt₃CoNi/C 和 Pt₅CoNi/C 进行测试, 玻碳电极铂的负载量和 PtCoNi/C 一致。

1.4 分析检测设备

日本理学 3014Z 型 X 射线衍射仪(XRD, 2θ 为 20°~80°, 以 5°/min 的扫描速率进行记录), 透射电子显微镜(JEOL JEM-2100), 电化学工作站(CHI760e, 上海辰华仪器有限公司)。

2 结果与讨论

2.1 PtCoNi/C 的 XRD 分析

图 1 为雾化干燥法结合煅烧还原制备碳载 PtCoNi 合金纳米粒子催化剂的 XRD 图谱。其中图 1a 为未处理的炭黑载 PtCoNi 催化剂 XRD 图谱, 图 1b 为表面经过改性后的炭黑载 PtCoNi 催化剂 XRD 图谱。从 XRD 图谱可知, 在 25°左右出现的峰为炭黑的(002)晶面, 说明催化剂中炭黑的存在。在图 1a 所示, 有 2 组不同的峰位, 经与单质 Pt(JCPDS No.04-0802)的标准衍射峰对比, 此物相中存在 Pt 相, 同时另一组峰通过计算发现和 Pt 具有相同的晶体结构, 都为面心立方结构。通过与标准衍射峰 Pt、Co(JCPDS No.15-0806)和 Ni(JCPDS No.04-0850)对比发现, 未知峰的(111)、(200)和(220)晶面峰位均在 Pt、Co 和 Ni 对应的晶面之间, 如图 1a 所示, 这说明 Pt、Co 和 Ni 3 种元素形成了固溶体, 晶面参数介于 3 种元素晶面参数之间, 符合 Vegard 定律^[19]。从图 1b 可知, 除了炭黑的衍射峰, 就只剩 1 组衍射峰, 经过计算发现该组衍射峰为面心立方结构, 衍射峰的(111)、(200)和(220)晶面峰位落在 Pt、Co 和 Ni 对应的晶面峰位之间, 且 XRD 图谱中没有出现 Pt、Co 和 Ni 的衍射峰, 这说明

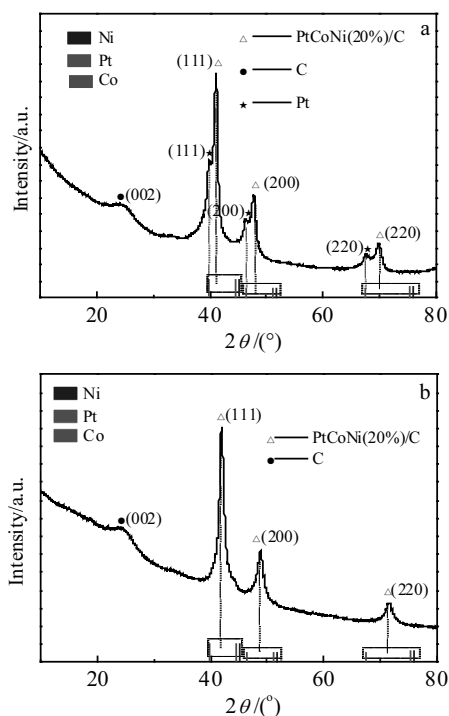


图 1 PtCoNi/C 的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of PtCoNi/C: (a) PtCoNi nanoparticles loaded on untreated carbon black and (b) PtCoNi nanoparticles loaded on surface modified carbon black

Pt、Co 和 Ni 完全固溶，形成了单一的 PtCoNi 固溶体合金。

通过对图 1 催化剂 XRD 的分析，发现使用未处理的炭黑作为载体，制备的催化剂有分相现象存在，3 种元素没有完全形成合金，而使用表面经过改性的炭黑作为载体时，制备的 PtCoNi 催化剂为单相固溶体合金。

2.2 PtCoNi/C 的微观形貌

采用 TEM 对制备的 PtCoNi/C 催化剂进行微观形貌分析。图 2a 和 2b 为未处理的炭黑载 PtCoNi 微观形貌，从图中可知 PtCoNi 粒子存在严重的团聚现象，且在炭黑表面分布不均匀，出现了催化剂和载体分离的现象。图 2c 和 2d 为表面经过改性的炭黑载 PtCoNi，与未处理的炭黑载 PtCoNi 相比，PtCoNi 纳米粒子均匀的分散在炭黑表面，无明显团聚存在。图 2d 中的插图为随意选取区域对有限数量的粒子进行粒径统计得到的粒径分布图，PtCoNi 纳米粒子分布在 1~4 nm，平均粒径为 2.3 nm。通过 TEM 分析可知，用未处理过的炭黑作为载体制备的 PtCoNi 存在严重的团聚现象，且出现催化剂和载体分离的现象，而表面经过改性的炭黑作为载体时，PtCoNi 合金粒子均匀的分散在载体表面，无团聚出现。导致该现象的原因为：未处理的炭黑表面缺少亲水的官能团(羟基、羧基等)，导致炭黑表面为疏水性，在雾化干燥过程中，含溶液和炭黑的雾滴在干燥时由于炭黑和溶液不能很好的润湿，

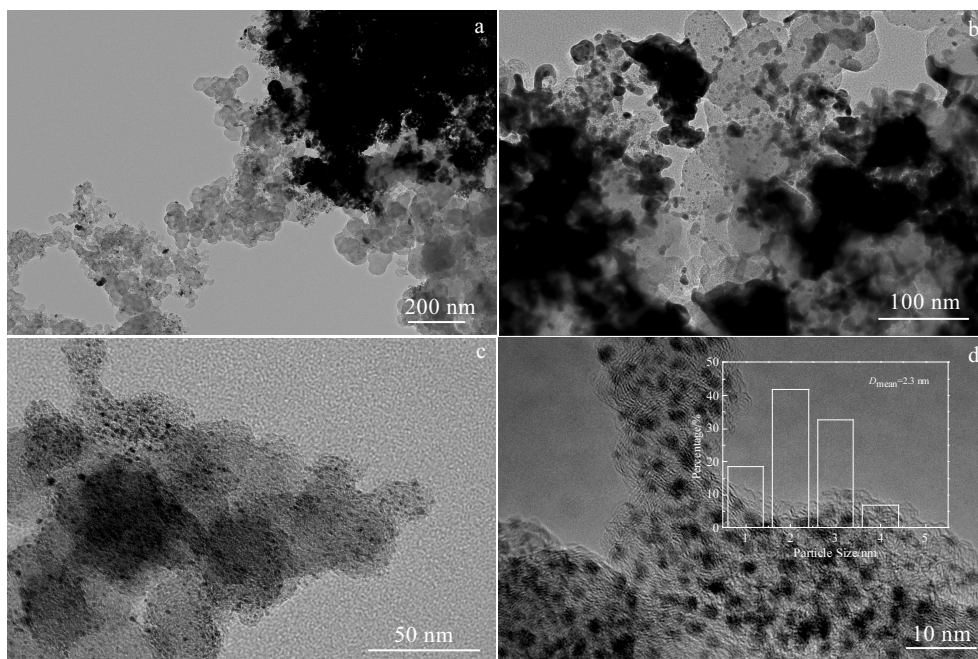


图 2 PtCoNi/C 的 TEM 照片

Fig.2 TEM images of PtCoNi/C: (a, b) PtCoNi nanoparticles loaded on untreated carbon black and (c, d) PtCoNi nanoparticles loaded on surface modified carbon black (the inset is the particle size distribution corresponding to Fig.2d)

使干燥后的溶质和炭黑脱离, 从而导致煅烧还原后催化剂团聚和分离; 而表面经过改性处理后的炭黑表面存在大量的含氧官能团, 使炭黑由疏水变为亲水, 在雾化时, 炭黑和溶液很好的润湿, 干燥后的溶质均匀的分散在炭黑表面, 保证了煅烧还原后纳米粒子均匀分散无团聚。

2.3 PtCoNi/C 催化剂甲醇催化氧化性能

电化学活性表面积 (ECSA) 是表征 Pt 基催化剂催化性能的一个重要指标^[20]。为了表征实验室制备的 PtCoNi/C 和商用 Pt/C 的电化学活性表面积, 在浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中测试了循环伏安曲线, 扫描速率为 50 mV/s , 如图 3a 和 3b 分别为 PtCoNi/C 和商用 Pt/C 催化剂的循环伏安活化曲线。根据下面公式计算 ECSA^[21]:

$$\text{ECSA} = \frac{Q_H}{mC} \quad (1)$$

式中, Q_H 表示扣除双电层后, 对 H 的吸附峰或脱附峰进行积分所得值, m 为 Pt 的负载量, $C=210 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。根据式(1)计算 PtCoNi/C 和商用 Pt/C 催化剂的 ECSA 分别为 44.65 和 $84.75 \text{ m}^2/\text{g}$ 。商用催化剂的 ECSA 几乎是 PtCoNi/C 催化剂的 2 倍, 这是因为商用催化剂为纯 Pt 催化剂, 纳米粒子表面全是 Pt 的活性位点, 使 H 吸附峰积分值交大, 而实验室制备的 PtCoNi/C 催化剂, 纳米粒子表面不完全是 Pt, 而有大部分被 Co 和 Ni 原子占据, 导致 H 吸附峰积分值变小。

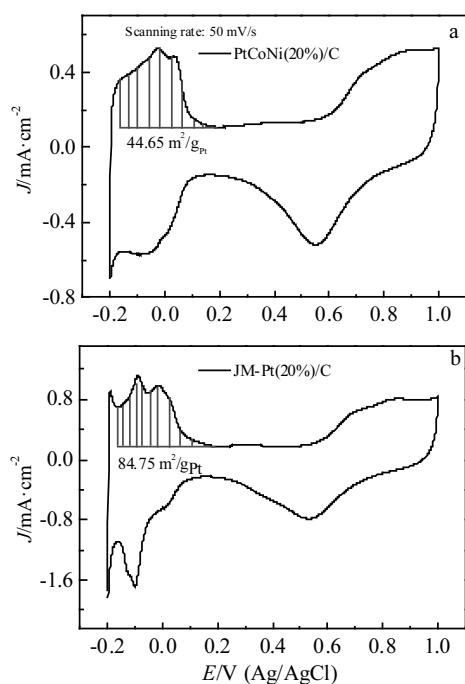


图 3 PtCoNi/C 和 JM-Pt/C 催化剂在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的循环伏安曲线

Fig.3 CV curves of PtCoNi/C (a) and JM-Pt/C (b) in solution of $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$

在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ 电解液中 (氮气饱和状态), 以 50 mV/s 的扫描速率, $-0.2 \sim 1.0 \text{ V}$ 的电势范围, 测得 PtCoNi/C 和商用 Pt/C 的甲醇催化氧化 CV 曲线。图 4a 为 2 种催化剂的甲醇催化氧化 CV 曲线。可以看出 PtCoNi/C 和商用 Pt/C 的 CV 曲线在正扫过程中, 电流密度逐渐增加直到在 0.65 V 左右产生了 1 个显著的氧化峰, 这是由甲醇分子氧化产生的。反向扫描过程中, 在 $0.4 \sim 0.5 \text{ V}$ 之间出现了氧化峰, 这是因为甲醇在被催化氧化过程中没有被完全氧化而有中间产物生产, 如 CO, 该峰正是中间产物再次被氧化产生的。从甲醇催化氧化 CV 曲线可知, PtCoNi/C 对应的甲醇氧化峰电位为 0.656 V , 商用 Pt/C 的甲醇氧化峰电位为 0.642 V , PtCoNi/C 的峰电位处对应 Pt 质量活性为 $494 \text{ mA} \cdot \text{mg}^{-1}$ 高于商用 Pt/C 的 Pt 质量活性 $268 \text{ mA} \cdot \text{mg}^{-1}$, 表明实验室制备的 PtCoNi/C 比商业 Pt/C 对甲醇催化氧化具有更高的效率。催化剂的正扫峰电流密度 (I_f) 与负扫峰电流密度 (I_b) 的比值 I_f/I_b 是衡量催化剂抗 CO 中毒强弱能力的指标之一, 比值越大则代表催化剂的抗 CO 中毒能力越强, 通过计算可得, PtCoNi/C 的 I_f/I_b 为 1.46 , 而商业 $20\% \text{Pt/C}$ 为 0.98 。由此可知, PtCoNi/C 抗 CO 中毒能力强于商用 Pt/C。图 4b 为 2 种催化剂的甲醇催化氧化质量比活性 (mass activity) 和面积比活性 (specific activity) 柱状图, 电压取 0.65 V 。从图中可以观测到, PtCoNi/C 的质量比活性是商用 Pt/C 的 2 倍, 而面积比活性是商用 Pt/C 的 3 倍, 说明 PtCoNi/C 在催化氧化甲醇上优于商用 Pt/C。图 4c 和 4d 分别为连续循环 1000 圈后商用 Pt/C 和 PtCoNi/C 的甲醇催化氧化 CV 曲线, 通过连续循环伏安法可研究催化剂的耐久性。经过循环 1000 圈后, 观察 CV 曲线发现, PtCoNi/C 和商用 Pt/C 分别损失了其初始的 Pt 质量活性的 35.83% 和 62.21% (如图 4c、4d 所示), 表明 PtCoNi/C 具有更优秀的耐久性。综上, 实验室制备的 PtCoNi/C 在甲醇催化氧化活性上优于商用 Pt/C, 这是因为 Co 和 Ni 元素的引入, 形成了 PtCoNi 固溶体, 在纳米粒子表面形成了 Pt、Co 和 Ni 原子间的协同作用, 提高了甲醇的氧化效率和抗 CO 中毒能力, 同时合金的形成提高了纳米粒子的稳定性。

2.4 不同原子比的催化剂对甲醇催化氧化性能的影响

图 5 是不同原子比催化剂在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ 电解液中甲醇催化氧化 CV 曲线。如图所示, 在循环伏安曲线正扫过程中, 在 0.65 V 处, PtCoNi/C、Pt₃CoNi/C 和 Pt₅CoNi/C 催化剂均出现了甲醇氧化峰, 且 3 种不同原子比催化剂的甲醇催化氧化 Pt 质量活性均大于商用 Pt/C, 且甲醇催化氧化 Pt 质量活性高低顺序为: PtCoNi/C > Pt₃CoNi/C > Pt₅CoNi/C。

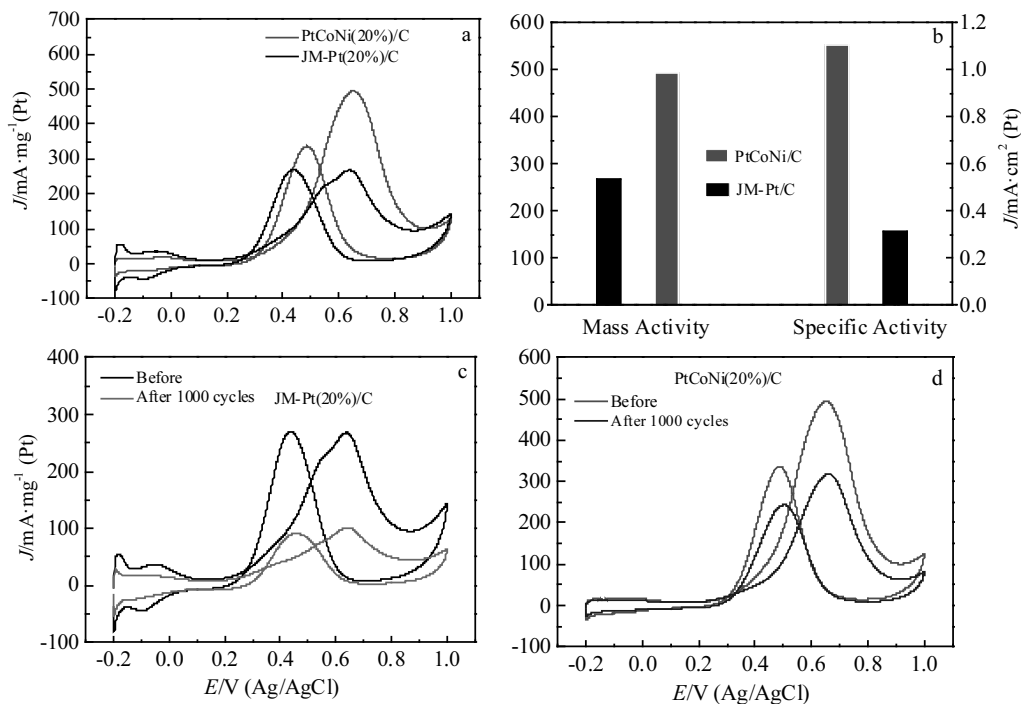


图 4 PtCoNi/C 和 JM-Pt/C 催化剂甲醇催化氧化性能曲线

Fig.4 Methanol oxidation reaction curves of PtCoNi/C and JM-Pt/C in solution of 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ + 0.5 mol·L⁻¹ CH₃OH with scanning rate of 50 mV/s: (a) the methanol oxidation reaction CV curves; (b) the mass activity and specific activity bar graph; (c, d) the methanol oxidation reaction CV curves before and after 1000 cycles of JM-Pt/C and PtCoNi/C

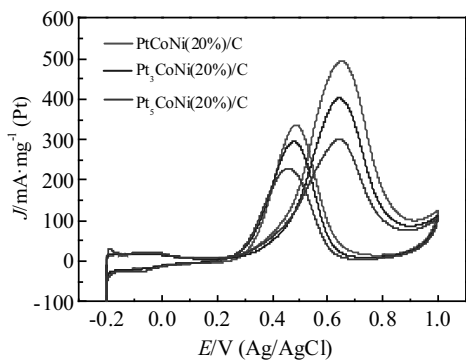


图 5 不同原子比催化剂的甲醇催化氧化循环伏安曲线

Fig.5 Methanol oxidation reaction CV curves of catalyst with different atomic ratios, in solution of 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ + 0.5 mol·L⁻¹ CH₃OH with scanning rate of 50 mV/s

通过计算不同原子比催化剂的 I_f/I_b 值, 得到 PtCoNi/C 为 1.46, Pt₃CoNi/C 为 1.36, Pt₅CoNi/C 为 1.31, 表明 3 种催化剂的抗 CO 中毒能力均优于商用 Pt/C, 且抗 CO 中毒能力强弱顺序为: PtCoNi/C > Pt₃CoNi/C > Pt₅CoNi/C。这是因为随着 Pt 原子占的比例越大, 表面 Co 和 Ni 原子就越多, 导致 Pt、Co 和 Ni 三元素之

间的协同效应变差, 导致甲醇催化氧化性能和抗 CO 中毒能力变弱。

3 结 论

1) 通过雾化干燥法结合煅烧还原可制备多元铂基 (PtCoNi) 纳米粒子, 且纳米粒子在表面经过改性的炭黑表面分散均匀, 粒径分布在 1~4 nm, 平均粒径为 2.3 nm。

2) 通过雾化干燥法结合煅烧还原制备的 PtCoNi/C (原子比为 1:1:1) 催化剂, 与商用 Pt/C 催化剂相比, 具有更高的甲醇催化氧化活性、耐久性和抗 CO 中毒性。

3) 不同原子比铂基多元催化剂在催化氧化甲醇活性上的顺序为: PtCoNi/C > Pt₃CoNi/C > Pt₅CoNi/C, 抗 CO 中毒性顺序为: PtCoNi/C > Pt₃CoNi/C > Pt₅CoNi/C。

参考文献 References

- [1] Brozek C K, Dincă M. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2013, 135(34): 12 886
- [2] Sun D R, Fu Y H, Liu W J et al. *Chemistry-A European Journal*[J], 2013, 19(42): 14 279
- [3] Liu J, Kim G H, Xue Y et al. *Advanced Materials*[J], 2014,

- 26(5): 786
- [4] Jiang B, Li C L, Tang J *et al. Angewandte Chemie International Edition*[J], 2016, 55(34): 10 037
- [5] Chhetri M, Rana M, Loukya B *et al. Advanced Materials*[J], 2015, 27(30): 4430
- [6] Park K W, Choi J H, Kwon B K *et al. The Journal of Physical Chemistry B*[J], 2002, 106(8): 1869
- [7] Antolini E, Salgado J R C, Gonzalez E R. *Applied Catalysis B Environmental*[J], 2006, 63(1-2): 137
- [8] Yang H Z, Zhang J, Sun K *et al. Angew Chem Int Ed Engl*[J], 2010, 49(38): 6848
- [9] Papadimitriou S, Armanov S, Valova E *et al. The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2010, 114(11): 5217
- [10] Wang S, Yang G, Yang S C. *J Phys Chem C*[J], 2015, 119(50): 27 938
- [11] Antolini E, Salgado J R C, Gonzalez E R. *Applied Catalysis B Environmental*[J], 2006, 63(1-2): 137
- [12] Qiu P T, Bi J L, Zhang X J *et al. ACS Sustainable Chemistry & Engineering*[J], 2017, 5(5): 4205
- [13] Lv Q, Xiao Y, Yin M *et al. Electrochimica Acta*[J], 2014, 139: 61
- [14] Liu H C, Li C Y, Chen D *et al. Scientific Reports*[J], 2017, 7(1): 11421
- [15] Nassr A B A A, Sinev I, Pohl M M *et al. ACS Catalysis*[J], 2014, 4(8): 2449
- [16] Zhao P C, Yi W, Cao Q G *et al. Journal of Nanomaterials*[J], 2019, 2019: 1
- [17] Zhao P C, Yi W, Cao Q G *et al. Nanoscale Research Letters*[J], 2019, 14(1): 68
- [18] Zhao Panchao, Yi Wei, Chen Jialin. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2017, 46(10): 375
- [19] Denton A R, Ashcroft N W. *Physical Review A*[J], 1991, 43(6): 3161
- [20] Wang Y S, Yang S Y, Li S M *et al. Electrochimica Acta*[J], 2013, 87: 261
- [21] Cai Z X, Liu C C, Wu G H *et al. Electrochimica Acta*[J], 2014, 127: 377

Preparation of PtCoNi Alloy Nanoparticles Loaded on Carbon Black by Spray Drying for Catalytic Oxidation of Methanol

Xu Hao¹, Li Anjin¹, Yaochen Siqi¹, Zhao Panchao², Li Jigang¹, Pang Fangzhao³, Yi Wei¹

(1. Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650000, China)

(2. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

(3. Northeastern University, Shenyang 110000, China)

Abstract: The chloroplatinic acid, nickel chloride and cobalt nitrate, as raw materials, were used to synthesize PtCoNi alloy nanoparticles with well dispersion loaded on XC-72 carbon black by spray drying method combined with calcination reduction. The influence of the surface of the carbon black on the formation and dispersion of alloy nanoparticles was studied, and the effects of PtCoNi with the same atomic ratio and PtCoNi with different atomic ratios on methanol catalytic oxidation activity and CO poisoning resistance and durability were investigated. The results show that PtCoNi catalyst loaded on surface modified carbon black is alloy nanoparticles, and the nanoparticles are dispersed evenly on the surface of carbon black with particle size distribution of 1~4 nm and average particle size of 2.3 nm. Compared with commercial Pt/C catalysts, PtCoNi/C with the same atomic ratio has higher catalytic methanol oxidation activity, durability and CO poisoning resistance. The order of activity of PtCoNi catalysts with different atomic ratios in catalytic methanol oxidation reaction is: PtCoNi/C>Pt₃CoNi/C>Pt₅CoNi/C, and the sequence of CO poisoning resistance is PtCoNi/C>Pt₃CoNi/C>Pt₅CoNi/C.

Key words: platinum base multielement alloy; catalytic methanol oxidation reaction; spray drying; nanoparticles

Corresponding author: Zhao Panchao, Professor, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, P. R. China, E-mail: 564070695@qq.com