

铂族金属及合金纳米材料的制备及应用

陈相平, 赵盘巢, 皮和木, 雷 驰, 王 娇, 周 娜, 张卜升, 操齐高

(西北有色金属研究院 电子材料研究所, 陕西 西安 710016)

摘 要: 以贵金属盐为原料, 氯化铵为造孔剂, 采用喷雾干燥法结合煅烧还原, 成功制备了三维纳米骨架结构的Pd、Pt、Ir、Ru单金属粉末以及IrRu、PtNi和PtNiCo合金粉末。以铂族钯纳米材料为例, 研究了 NH_4Cl 浓度对雾化粉体微观形貌的影响规律, 发现随 NH_4Cl 浓度的增大, 雾化 $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$ 粉末的平均粒径呈现增大趋势, 球形度逐渐降低, 分散性变差; 研究了不同煅烧温度对钯粉微观形貌的影响规律, 发现在300℃煅烧还原的钯粉对前驱体形貌具有继承作用, 由于煅烧过程气体溢出留下纳米孔洞, 促使钯粉具有类球形三维纳米骨架结构, 且具有较大的比表面积(28~40 m^2/g); 当煅烧温度升至400℃时, 三维纳米骨架逐渐破碎, 形成致密的Pd粉。因此, 当 NH_4Cl 浓度在5~10 g/L, 煅烧温度控制在300℃时, 有利于制备高比表面积类球形三维纳米骨架铂族金属粉体。此外, 采用最优制备参数成功制备了三维纳米骨架结构的Pt、Ir、Ru、IrRu、PtNi和PtNiCo铂族金属及合金粉体, 证明了该方法在制备其他铂族金属及合金上具有通用性。最后, 为了证明合成材料的实用性, 对本研究制备的PtNiCo三维纳米骨架材料进行了燃料电池阳极甲醇催化氧化反应测试, 结果表明PtNiCo纳米材料(1117 $\text{mA}/\text{mg}(\text{Pt})$)甲醇催化氧化性能是商用Pt黑(170 $\text{mA}/\text{mg}(\text{Pt})$)的6.5倍, 并表现了优异的抗毒性和稳定性, 证明采用本研究制备方法可制备出性能优异的铂族金属合金纳米催化剂。

关键词: 铂族金属; 纳米骨架结构; 喷雾干燥; 微纳米粉体

中图分类号: TG146.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2025)11-2816-09

1 引言

铂族金属包括钯(Pd)、铂(Pt)、铱(Ir)、钌(Ru)等, 因具有优异的化学稳定性和特殊催化活性, 使铂族金属及合金纳米材料被广泛用于各种催化领域, 如燃料电池催化、电解水制氢催化和工业催化等^[1-12]。一般来说, 各种催化应用场景对铂族金属催化材料有着类似或相同的要求, 都需要粒子越小越好, 或具有非常高的比表面积, 以及更多的可利用表面活性原子^[13-15]。因此制备出具有纳米结构或超大比表面积的铂族金属纳米材料对提高催化剂活性具有重要意义。此外, 由于铂族金属资源有限, 价格昂贵, 导致催化剂的使用成本居高不下, 而铂族金属又是不可或缺的必需元素, 因此将非贵金属元素, 如镍、钴等, 添加至铂族金属中形成铂族合金催化剂是降低催化剂成本的重要途径^[16-17]。所以目前铂族金属催化剂的设计思路主要有2种, 一种是形成纳米结构, 提高催化剂的比表面积以增加原子的利用率; 另一种是将便宜的金属与铂族金属合金化, 以降低催化剂中铂族金属的含量, 同时保证催化性能^[18-19]。那么将两者相结合, 有望开发出催化性能更好、成本更低的铂族金属催化剂。因此, 设计

开发一种高比表面积纳米结构的铂族金属及合金纳米材料对铂族金属催化剂的发展和应用具有重要意义。

目前针对铂族金属及合金纳米材料的制备方法主要有液相化学还原法、火法、水热法、脱合金法、电化学沉积法、化学气相沉积和超声辅助还原等^[20-26]。其中液相化学还原法应用最为广泛, 一般将铂族盐及其他金属盐溶于溶剂中, 加入分散剂(PVP、明胶等)和还原剂, 控制制备参数, 最终得到铂族金属及合金粉体, 该方法可制备大部分粒径的粉体, 从几个纳米到几十微米, 且工艺简单, 但该方法放大后影响因素较多, 不易控制, 产品批次稳定性也受到挑战, 制备过程会产生大量废液, 因此实际应用中也面临很多挑战。此外, 火法也是一种常见的制备手段, 一般将贵金属盐及贱金属盐置于管式炉内, 在一定温度下煅烧还原, 煅烧还原的粉体经过球磨破碎, 最终制备出铂族金属及合金粉体, 该方法对粉体形貌和粒径的控制有限, 很难直接用于催化剂领域制备。综上, 虽然在铂族纳米材料制备技术研究很多, 但想要产业化的制备纳米结构、大比表面铂族金属及合金纳米材料依旧充满挑战。因此, 设计开发一种简单、高效、易产业化和通用制

收稿日期: 2024-11-18

基金项目: 国家自然科学基金(52103287); 陕西省自然科学基金基础研究计划(2023-JC-QN-0570); 陕西省留学人员科技活动择优资助项目(2022-026); 陕西省重点研发计划(2023-YBGY-458); 西安市科学技术协会青年人才托举计划项目(959202313040)

作者简介: 陈相平, 男, 1998年生, 硕士, 西北有色金属研究院电子材料研究所, 陕西 西安 710016, E-mail: 1197720798@qq.com

备铂族金属及合金纳米粉体的新方法可为当前铂族金属产业提供一种新选择,同时对铂族金属的发展具有重要意义。

针对上述挑战,本研究采用了一种简单、高效、易产业化和通用的制备方法,即喷雾干燥法结合煅烧还原,系统地制备了铂族金属及合金纳米材料。本课题组长期致力于微纳米多元材料的研发,以及喷雾干燥法的研究,成功制备了各种稀贵金属纳米材料,进一步证明了本研究方法的可靠性^[27-30]。以钯纳米材料的制备为例,研究了雾化阶段不同氯化铵加入量和不同煅烧还原参数对最终钯粉形貌、粒径和比表面的影响规律,最终揭示了最优的制备参数。此外,利用最优制备参数,成功制备了其他铂族金属及合金纳米材料,包括铂、铱、钌、铱钌、铂镍和铂镍钴纳米材料,证明了合成材料具有三维纳米骨架结构,合金材料形成了单相固溶体,元素均匀分布在纳米结构中。最后,为了证明合成铂族催化剂的实用性,对制备的铂镍钴纳米催化剂进行了燃料电池阳极甲醇氧化催化反应测试,其甲醇氧化性能是商用催化剂的6.5倍,抗毒性和稳定性也远高于商用催化剂,证明通过本方法制备的催化剂具有优异的性能。因此,本研究开发的不同铂族金属及合金纳米材料有望用于不同的催化领域。

2 实验

实验原料:氯化钯(PdCl_2 ,西安凯立新材料股份有限公司),氯铂酸铵($(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$)、三氯化铱(IrCl_3)和三氯化钌(RuCl_3 ,贵研铂业股份有限公司),氯化镍(NiCl_2)、氯化钴(CoCl_2)和氯化铵(NH_4Cl ,国药集团化学试剂有限公司),超纯水(实验室自制),氢氩混合气(陕西兴化集团有限责任公司)。实验主要设备:气流式喷雾干燥机(型号:QFN-8000S,上海乔枫实业有限公司),管式炉(型号:OTF-1200X-100,合肥科晶材料技术有限公司),真空干燥箱(DZF-6210,上海一恒科学仪器有限公司)。

分析检测设备:扫描电子显微镜(SEM,型号:JSM-6300,日本JEOL公司),双球差扫描透射电子显微镜(STEM,型号:JEM-2100Plus,日本JEOL公司),X射线衍射仪(XRD,型号:3014Z,日本理学公司),激光粒度分析仪(型号:BT-9300ST,丹东百特仪器有限公司),比表面测试仪(型号:JW-BK200C,北京精微高博仪器有限公司),电化学工作站(CHI760e,上海辰华仪器有限公司)。

Pd粉的制备:称取1 g PdCl_2 溶解于100 mL超纯水中,再加入一定浓度(5~20 g/L)的 NH_4Cl ,超声搅拌,待完全溶解后,得到前驱体溶液。通过气流式喷雾干燥机对溶液进行喷雾干燥。雾化参数设置为:溶液进料速率5 mL/min、干燥室温度180 °C、高压气进气压力0.3~0.4 MPa,溶液通过雾化、干燥、旋风分离处理后,收集得到含钯前驱体

粉末。将喷雾干燥得到的前驱体粉末置于管式炉中煅烧还原,煅烧温度为300 °C^[29],氢氩混合气(H_2 含量8%)还原,设置升温速率为10 °C/min,加热至一定温度后保温1 h,得到Pd粉。

其他铂族金属及合金粉体的制备:称取1 g M ($M=(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ 、 IrCl_3 、 RuCl_3),按金属原子比1:1称取金属当量为1 g的 IrCl_3 和 RuCl_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ 和 NiCl_2 、 $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ 、 NiCl_2 和 CoCl_2 分别溶解于100 mL超纯水中,再加入一定浓度(5~20 g/L)的 NH_4Cl ,超声搅拌,待完全溶解后,将得到的溶液进行喷雾干燥以及煅烧还原,可得到Pt、Ir、Ru、IrRu、PtNi和PtNiCo合金纳米材料。雾化和煅烧还原参数按照钯粉最优制备参数设置。

3 结果与讨论

3.1 三维纳米骨架Pd粉的制备

3.1.1 NH_4Cl 浓度对雾化前驱体粉末微观组织的影响

图1a显示了雾化干燥过程的示意图。首先,前驱体溶液通过蠕动泵缓缓送入喷枪,与相对速度较高的高压气体在喷嘴处相互作用,溶液受到高压气体冲击破碎成许多小雾滴。随后,雾化的雾滴在高温干燥室中被瞬间干燥,干燥时间 $t < 0.6$ s^[29],干燥的粉末由热空气带动经旋风分离收集后得到前驱体粉末^[30-31]。干燥过程中,雾滴随水分蒸发体积逐渐缩小,溶质粒子在液滴内部和表面不断成核与长大,待水分全部蒸发后即形成微米级的类球形固体颗粒。

图1b为未经处理的 PdCl_2 微观形貌。可知未雾化的 PdCl_2 粉体由形貌不规则的块体堆积而成,大小不一,团聚严重。由未经处理的 PdCl_2 粉体直接煅烧还原得到的金属Pd粒径不均匀,性能差,对后续纳米结构钯粉的制备有影响。图1c为雾化处理得到的雾化前驱体粉末XRD图谱,与标准XRD卡片对比可知,雾化干燥前驱体粉末被识别为 $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$,成分单纯,无杂相,表明钯盐能够在极短的干燥时间内结晶,形成结构规整的 $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$ 晶体。图1d为雾化干燥前驱体粉末的微观形貌,可以观察到粉末形貌均为规整的类球形,粒径为1~5 μm ,分散性好。

图2为不同 NH_4Cl 浓度下制备的 $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$ 前驱体粉末的微观形貌和粒径分布。图2a为 NH_4Cl 浓度5 g/L时制备的雾化 $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$ 前驱体粉末SEM形貌,可以观察到粉末具有良好分散性,整体呈现微米级的类球状形貌,球形度高。从图2a的插图中可以观察到该粉末表面粗糙,存在褶皱,这是因为在喷雾干燥过程中,表面结晶的 $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$ 被雾滴中的水蒸气破碎,然后破碎的 $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$ 晶体再次生长造成的。图2a₁为 NH_4Cl 浓度5 g/L时制备的雾化 $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$ 前驱体粉末的粒径分布。可见,粒径分布在0.5~4.5 μm ,平均粒径为1.73 μm ,表明

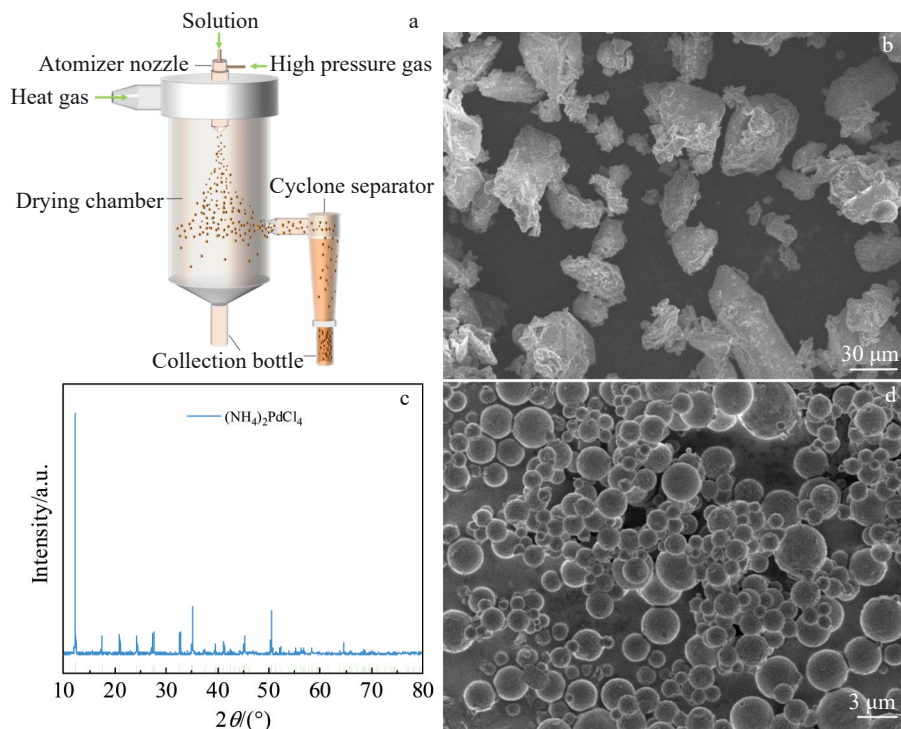


图1 喷雾干燥示意图,未处理 PdCl_2 粉末的SEM形貌,喷雾干燥制得 $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$ 前驱体的XRD图谱及SEM形貌

Fig.1 Schematic diagram of spray drying (a); SEM morphology of untreated PdCl_2 powders (b); XRD pattern (c) and SEM morphology (d) of the $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$ powders prepared by spray drying

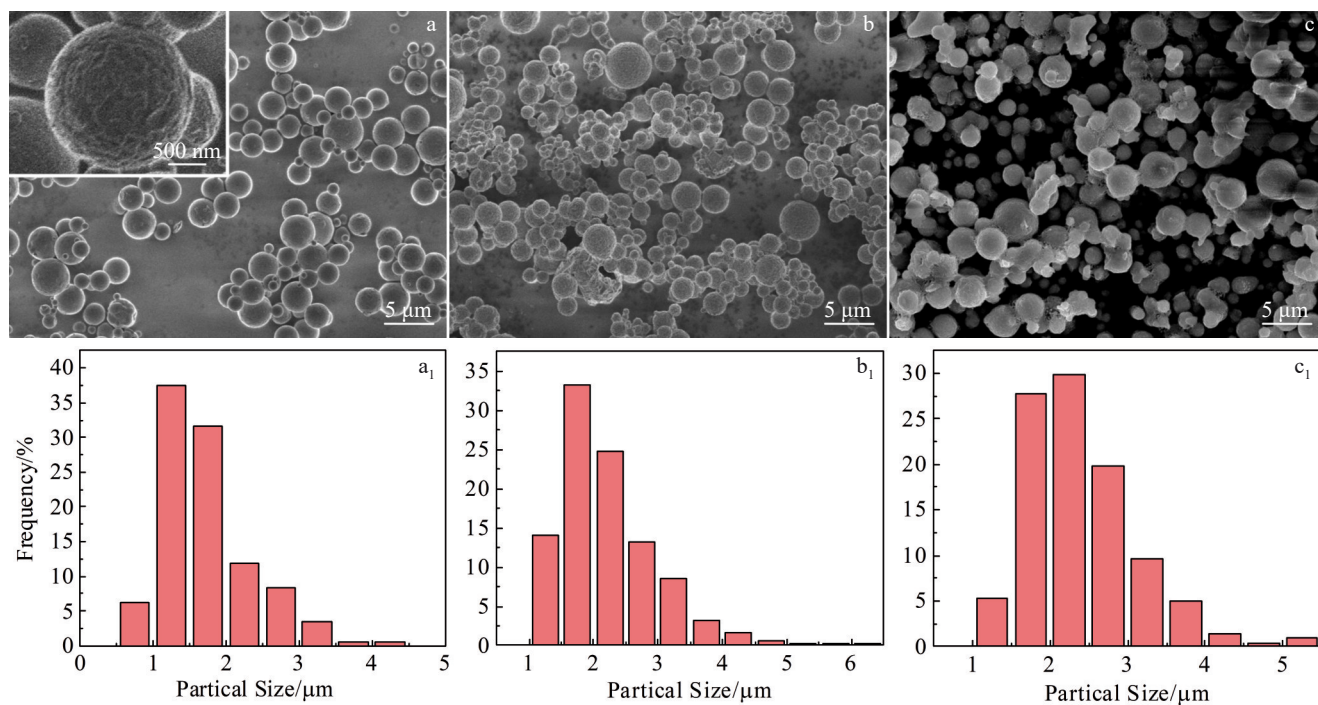


图2 不同 NH_4Cl 浓度喷雾干燥制备 $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$ 前驱体的SEM形貌及粒径分布

Fig.2 SEM morphologies (a–c) and particle size distributions (a_1 – c_1) of $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$ precursors prepared by spray drying with different NH_4Cl concentrations: (a, a_1) 5 g/L, (b, b_1) 10 g/L, and (c, c_1) 20 g/L

制备的粉末粒径为微米级。图2b为 NH_4Cl 浓度10 g/L时制备的雾化前驱体粉末SEM形貌,观察到该粉末形貌依旧为类球形,球形度较高,但出现少量粉体团聚现象;

此时的粉末尺寸分布比较均匀,粒径分布在1.0~6.5 μm ,平均粒径为2.22 μm (图2 b_1)。图2c为 NH_4Cl 浓度20 g/L时制备的雾化前驱体粉末SEM形貌,观察到该粉末的球形

度较低,分散性能较差,相邻颗粒间存在粘连,团聚明显;此时的粉末粒径多集中在1~3 μm,平均粒径为2.37 μm(图2c₁)。结果表明,随溶液中NH₄Cl浓度的增大,喷雾干燥制备的(NH₄)₂PdCl₄粉末的平均粒径呈现增大趋势,球形度逐渐降低,分散性变差,这是由于随NH₄Cl浓度增大,溶液浓度相应增大,单位液滴中含有更多的溶质粒子团聚长大,促使更大粒径的颗粒结晶析出,同时较高的NH₄Cl浓度影响(NH₄)₂PdCl₄结晶,导致粉末团聚。

3.1.2 煅烧还原温度对Pd粉微观组织的影响

图3为NH₄Cl浓度5 g/L 300 °C时煅烧还原得到Pd粉的XRD图谱,通过与标准XRD卡片对比,识别为单质Pd,面心立方结构,无杂相,表明(NH₄)₂PdCl₄在300 °C下煅烧可完全被还原为单质Pd金属。

图4为不同NH₄Cl浓度前驱体粉末在300 °C煅烧还原得到Pd粉的SEM形貌和粒径分布图。从图4a~4c中可以观察到Pd颗粒基本继承了前驱体粉末的形貌,均为类球形,说明煅烧还原过程较好的保持粉末的微观结构。同时,由于煅烧时(NH₄)₂PdCl₄分解时会产生大量的氨气和氯化氢气体,当气体溢出时在粉体内部及表面产生大量的孔洞^[32],使得最终Pd形貌由微米级三维纳米骨架组成。本研究对Pd粉体进行了比表面积测试,都展现出较大的比表面积,各样品的比表面积如表1所示。此外,不同的前驱体粉末煅烧还原得到的Pd颗粒的形貌受NH₄Cl浓度的显著影响。图4a为NH₄Cl浓度5 g/L前驱

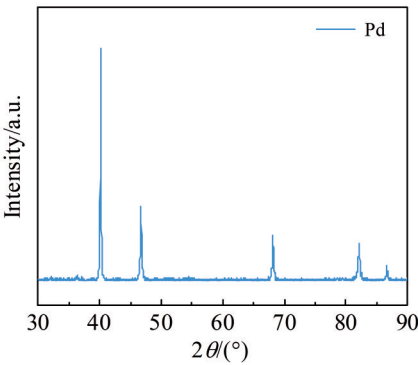


图3 300 °C煅烧还原Pd粉的XRD图谱
Fig.3 XRD pattern of Pd powders obtained by calcination and reduction at 300 °C

体粉末煅烧还原后Pd粉的微观形貌,煅烧还原的Pd颗粒继承了前驱体粉末的形貌,分散性好,球形度高,从插图可以清晰观察到三维纳米骨架结构,粉体的比表面积为36.4 m²/g;从图4a₁可以看出Pd颗粒的尺寸分布在0.5~2.5 μm,平均粒径为1.27 μm。图4b为NH₄Cl浓度10 g/L时Pd粉的微观形貌,煅烧还原的Pd颗粒为类球形,球形度较高,分散性好。由于NH₄Cl浓度增大,更多的热分解气体溢出导致体积膨胀,三维纳米骨架的孔洞明显增多,粒径分布在0.5~3.5 μm,平均粒径为1.57 μm(图4b₁),比表面积为39.1 m²/g。图4c为NH₄Cl浓度20 g/L时Pd粉的微观形貌,由于造孔剂氯化铵加入量过

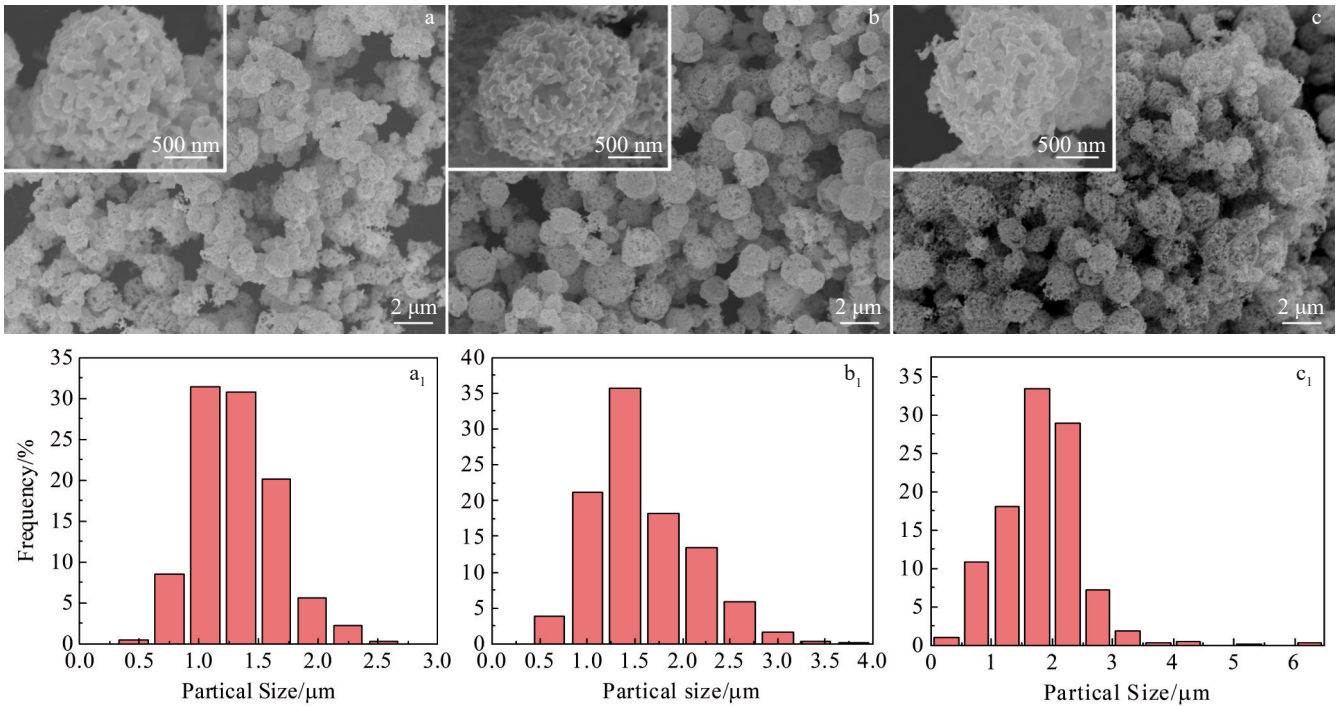


图4 300 °C煅烧还原不同NH₄Cl浓度前驱体得到Pd粉的SEM形貌及粒径分布
Fig.4 SEM morphologies (a–c) and particle size distributions (a₁–c₁) of Pd powders obtained by calcining and reducing precursors with different NH₄Cl concentrations at 300 °C: (a, a₁) 5 g/L, (b, b₁) 10 g/L, and (c, c₁) 20 g/L

表1 300 °C煅烧还原不同 NH_4Cl 浓度前驱体制得 Pd 粉的比表面积

Table 1 Specific surface area of Pd powder obtained by precursor system of calcination and reduction with different NH_4Cl concentrations at 300 °C

NH_4Cl concentration/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	Specific surface area/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$
5	36.4
10	39.1
20	28.7

大,煅烧时会产生过多的气体挥发,导致体积膨胀,同时纳米孔洞过多,不足以支撑纳米骨架的维持,部分骨架出现坍塌趋势,并且存在团聚,导致比表面积降低,为 $28.7\text{ m}^2/\text{g}$ 。此时, Pd 颗粒的粒径分布较宽,在 $0.5\sim 6.0\text{ }\mu\text{m}$,平均粒径为 $1.84\text{ }\mu\text{m}$ (图 4c₁)。结果表明, $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$ 前驱体粉末在氢氩混合气氛下,经 300 °C 煅烧还原可以得到三维纳米骨架结构的类球形 Pd 粉。

本研究对不同 NH_4Cl 浓度的雾化前驱体粉末进行了更高温度处理,研究了煅烧还原温度对 Pd 粉微观形貌的影响规律。图 5 为不同 NH_4Cl 浓度雾化前驱体粉末在 400 °C 煅烧还原得到 Pd 粉的 SEM 形貌。图 5a 为 NH_4Cl 浓度 5 g/L 得到 Pd 粉的微观形貌,与 300 °C 还原获得的 Pd 粉相比,三维纳米骨架在继续升温后出现破碎,形成不规则的小颗粒,但仍存在一部分粉末保持着前驱体的形貌,同时出现了粉体的团聚现象。图 5b 为 NH_4Cl 浓度 10 g/L 得到 Pd 粉的微观形貌,三维纳米骨架在 400 °C 还原温度下消失,一次粒子长大,微孔封闭,获得致密的类球形 Pd 颗粒,粒径约 $1\text{ }\mu\text{m}$ 。当 NH_4Cl 浓度为 20 g/L 时, 400 °C 制备的 Pd 粉由于 NH_4Cl 浓度过高,大量分解气体的释放使得三维纳米骨架在高温下彻底破碎,再慢慢长大成更多的致密细小颗粒,如图 5c 所示。结果表明,当煅烧温度升高到 400 °C 时,三维纳米骨架逐渐破碎,活泼的 Pd 原子在煅烧过程中重新生长,不断聚集长大,颗粒

体积收缩,会形成致密的 Pd 粉。

因此,采用喷雾干燥结合煅烧还原可制得分散良好的类球形 Pd 纳米材料。前驱体溶液中 NH_4Cl 浓度显著影响喷雾干燥制得 $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$ 前驱体粉末以及煅烧还原得到 Pd 粉的分散性和微观形貌。经过研究可以确定最优制备参数,当 NH_4Cl 浓度在 $5\sim 10\text{ g/L}$,煅烧温度控制在 300 °C 时,有利于制备高比表面积类球形三维纳米骨架 Pd 粉。

3.2 其他铂族金属及合金三维纳米骨架材料的制备

为探究喷雾干燥结合煅烧还原法在制备其他铂族金属及合金纳米材料的通用性,本研究采用最优制备参数,即 NH_4Cl 浓度 5 g/L 和煅烧温度 300 °C,分别制备了 Pt、Ir、Ru、IrRu、PtNi 和 PtNiCo 样品。图 6a~6c 为使用该方法制备的 Pt、Ir、Ru 粉体的微观形貌,从图中可以清晰地观察到,经喷雾干燥和 300 °C 煅烧还原得到的 Pt、Ir、Ru 粉体均为类球形的三维纳米骨架结构,球形度较高,并且表面具有大量的纳米孔洞,可以观察到三维纳米骨架的形成,粒径分布在 $1\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 。图 6a₁~6c₁ 分别为 Pt、Ir、Ru 三维纳米骨架材料的 XRD 图谱,所有衍射峰都可以与 Pt、Ir、Ru 标准 XRD 卡片对应,成分单纯,无杂相,可以证明 Pt、Ir、Ru 纳米材料的成功制备。

图 7a 为 IrRu 样品的微观形貌。从图中可以观察到 IrRu 为类球形粉体,分散性好,具有三维纳米骨架结构,其表面具有大量的纳米孔洞。本研究对图 7a 中插图 IrRu 粒子进行了 EDS 元素面分析,其结果如图 7b 所示。由图可知, Ir 元素和 Ru 元素均匀地分布在纳米骨架结构上,没有发现元素偏析。图 7c 为 IrRu 合金粉体的 XRD 图谱。从图 7c 中可知铱和钌形成了单项固溶体面心立方结构。没有其他杂峰,证明铱和钌已完全固溶。图 7d 为制备 PtNi 样品的微观形貌。从图 7d 中可知 PtNi 分散性好,为类球形粉体,且表面具有大量的纳米孔洞。图 7e 为 PtNi 样品的 TEM 形貌。从图中可直接观测到三维纳米骨架结构的形成。图 7f 为 PtNi 粉体的 XRD 图谱。从图 7f 中可知铂和镍形成了单项固溶体面心立方结构,没

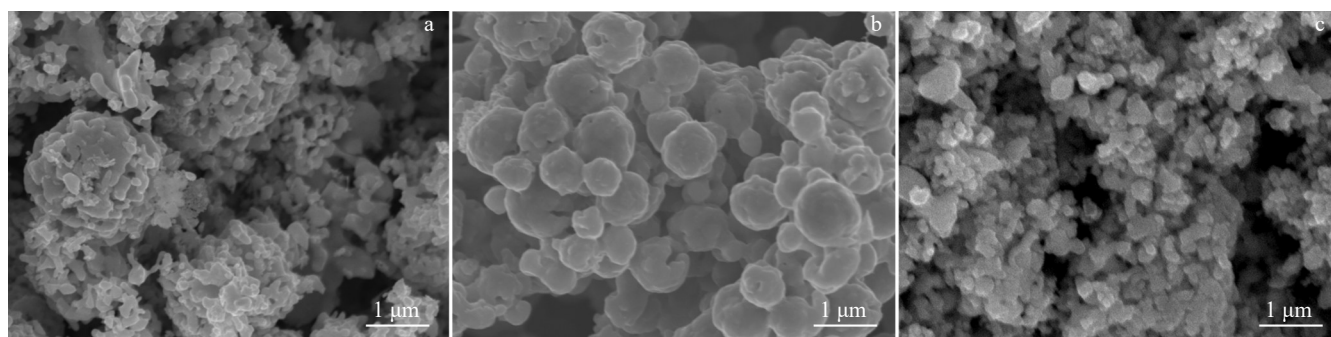


图5 400 °C煅烧还原 Pd 粉的 SEM 形貌

Fig.5 SEM morphologies of Pd powders obtained by calcination and reduction with different NH_4Cl concentrations at 400 °C: (a) 5 g/L, (b) 10 g/L, and (c) 20 g/L

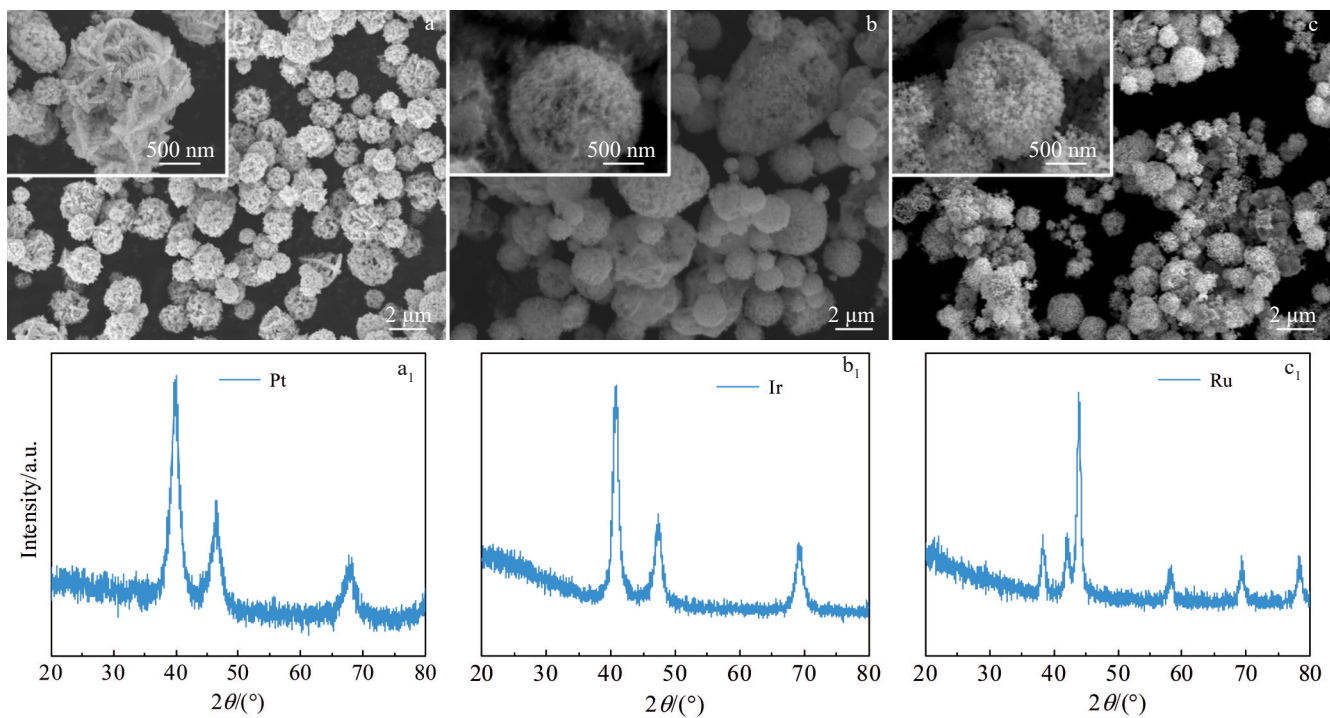


图6 三维纳米骨架材料的SEM形貌及XRD图谱
Fig.6 SEM morphologies (a–c) and XRD patterns (a₁–c₁) of 3D-nano-framework materials: (a, a₁) Pt, (b, b₁) Ir, and (c, c₁) Ru

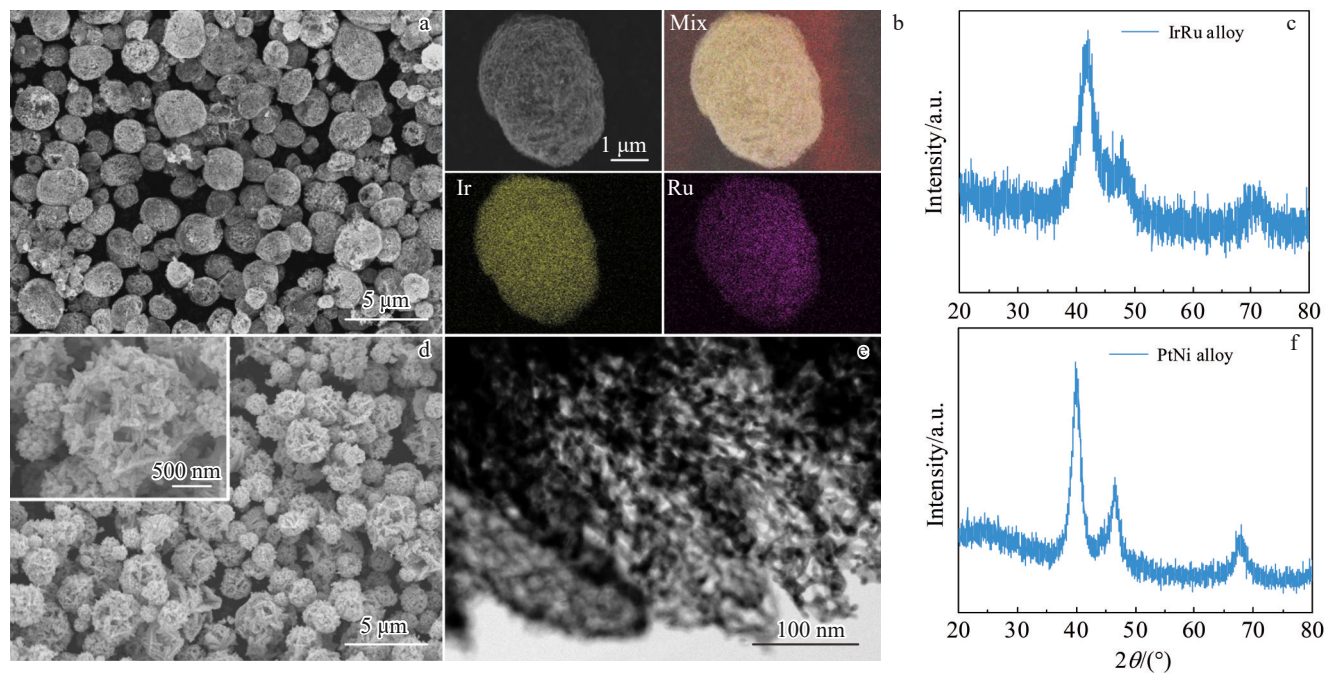


图7 IrRu合金及PtNi合金三维纳米骨架材料的SEM形貌、EDS元素面分布及XRD图谱
Fig.7 SEM morphologies (a, d), EDS element mappings (b), XRD patterns (c, f), and TEM morphology (e) of IrRu alloy (a–c) and PtNi alloy (d–f) 3D-nano-framework materials

有其他杂峰,证明铂和镍已完全固溶。此外,图8a~8d分别为PtNiCo样品的微观形貌、TEM照片和XRD图谱。从图中可知,PtNiCo粒子具有良好的分散性,形成了三维纳米骨架结构,且铂和其他2个非贵金属形成了非常完美的单相固溶体面心立方结构。图8e、8f分别为

PtNiCo合金粉体的高分辨原子像和原子像的傅里叶变换图。从图中可知,在原子尺度上证明了该合金粉体的原子排列结构为面心立方结构,和XRD图谱一致。对PtNiCo合金粉体进行了EDS元素面分析,其结果如图8g所示。由图可知,Pt、Ni和Co元素均匀的分布在纳米骨

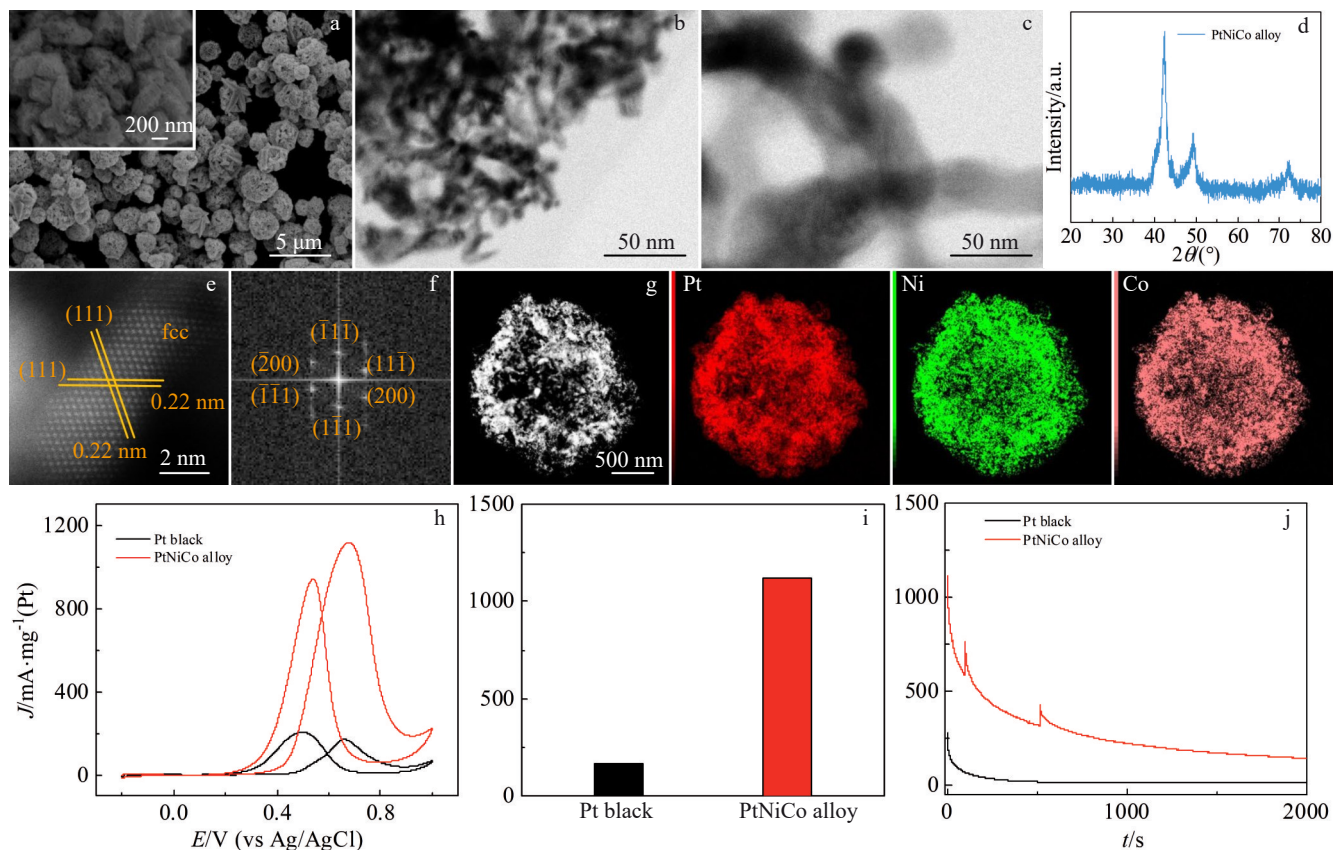


图8 PtNiCo 三维纳米骨架材料的SEM形貌、STEM高角度环形明场照片、XRD图谱、傅里叶变换、EDS元素面分布、电化学催化甲醇氧化及计时电流曲线

Fig.8 SEM morphology (a), STEM-HAADF images (b-c), XRD pattern (d), Fourier transform patterns (e-f), and SEM morphology and corresponding EDS element mappings (g) of PtNiCo alloy with 3D-nano-framework structure; CV curves (h) and CA curves (j) of commercial Pt black and PtNiCo alloy with 3D-nano-framework structure; peak oxidation activity of Pt black and PtNiCo alloy at 0.65 V (i)

架结构上,没有发现元素偏析。综上,采用本研究的方法,在制备铂族金属及合金纳米材料上具有通用性,通过采用最优制备参数可成功制备系列铂族金属及合金三维纳米骨架材料。

3.3 铂族合金三维纳米骨架材料性能表征

为了证明合成材料的实用性,考虑到催化剂的成本问题,选用Pt与贱金属Ni和Co合金化的样品。通过加入Ni和Co可有效地降低催化剂中Pt的用量,达到降低成本的目的。此外,加入Ni和Co形成三维纳米骨架结构,提高了催化剂有效原子的利用率,其次PtNiCo形成单相固溶体,具有结构稳定性,以及在三维纳米骨架结构表面形成了Pt、Ni和Co原子间的协同作用,有望进一步提高催化性能。因此,本研究选择PtNiCo三维纳米骨架材料,进行了燃料电池阳极甲醇氧化催化反应测试。

为了做实验对比,对商用Pt黑也进行甲醇催化氧化活性测试,和本研究制备的PtNiCo三维纳米骨架材料做性能对比。在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中进行催化剂活化,扫描速率 150 mV/s ,测试电压 $-0.2 \sim 1.0 \text{ V}$ 。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,分别测得PtNiCo三维纳米骨架材料和商用Pt黑的甲醇催化氧化CV曲线,如图8h所示。从图8h、8i可知,在 0.65 V 左右出现了甲醇氧化峰,本研究制备的PtNiCo纳米材料甲醇催化氧化性能是商用Pt黑的6.5倍,其中PtNiCo合金和商用Pt黑氧化甲醇电流密度分别为 1117 和 170 mA/mg(Pt) 。此外,在 $0.4 \sim 0.5 \text{ V}$ 之间出现了另外的氧化峰,这是甲醇催化氧化过程中间产物CO的氧化峰,一般中间产物的氧化峰越小,说明催化剂的抗毒性越好,因此用中间产物氧化峰比甲醇氧化峰的比值(I_f/I_b)可以说明抗毒性的好坏, I_f/I_b 越小说明抗毒性越好,也可间接认为催化剂稳定性越强。研究发现本研究制备PtNiCo的 I_f/I_b 为 0.84 ,商用Pt黑的 I_f/I_b 为 1.2 ,证明了PtNiCo纳米材料具有更好的抗毒性。最后,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)对2种催化剂的稳定性进行了测试,电压选取 0.65 V ,采用计时电流法(CA),测试 2000 s ,如图8j所示。可知,在整个测试过程中,PtNiCo三维纳米骨架材料的电流密度一直远远强于商用Pt黑催化剂,表明PtNiCo合金三维纳米骨架材料

具有优异的稳定性。综上,采用本研究制备的PtNiCo三维纳米骨架材料在甲醇催化氧化活性上远优于商用Pt黑,并表现了优异的抗毒性和稳定性,证明采用本研究制备方法可制备出性能优异的铂族金属合金纳米催化剂。

4 结 论

1)随 NH_4Cl 浓度的增大,雾化 $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$ 粉末的平均粒径呈现增大趋势,球形度逐渐降低,分散性变差。当 NH_4Cl 浓度为5~10 g/L时,制备的雾化 $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$ 粉末具有最好的球形度和良好的分散性。

2)在300 °C煅烧还原的钯粉对前驱体形貌具有继承作用,形貌呈类球形,具有三维纳米骨架结构,比表面积介于28~40 m^2/g 。此外,当煅烧温度升至400 °C时,三维纳米骨架逐渐破碎,活泼的Pd原子在煅烧过程中重新生长,不断聚集长大,颗粒体积收缩,形成致密的Pd粉。因此,煅烧温度控制在300 °C时,有利于制备高比表面积类球形三维纳米骨架Pd粉。

3)成功制备了三维纳米骨架结构的Pt、Ir、Ru、IrRu、PtNi和PtNiCo铂族金属及合金粉体,证明该方法在制备其他铂族金属及合金上具有通用性。

4)PtNiCo纳米材料(1117 mA/mg(Pt))甲醇催化氧化性能是商用Pt黑(170 mA/mg(Pt))的6.5倍,并表现了优异的抗毒性和稳定性,证明采用本研究制备方法可制备出性能优异的铂族金属合金纳米催化剂。

参考文献 References

- [1] Han M S, Kani K, Na J *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2023, 33(44): 1
- [2] Pei Zhongye(裴忠冶), Wang Zhenghua(王政华), Feng Yaping(冯亚平) *et al.* *China Nonferrous Metallurgy*(中国有色冶金)[J], 2023, 52(6): 16
- [3] Zhang M, Wang L, Yan H J *et al.* *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2021, 13: 2055
- [4] Alaqrbeh M, Adil S F, Ghrear T *et al.* *Catalysts*[J], 2023, 13(10): 1343
- [5] Fang Y, Yang F K, Qu W L *et al.* *New Carbon Materials*[J], 2024, 39(2): 321
- [6] Tryk D A, Kuzume A. *Current Opinion in Electrochemistry*[J], 2023, 41: 101372
- [7] Xing Zhengjie(邢正杰), Chang Yule(常雨乐), Wu Wangping(吴王平). *Precious Metals*(贵金属)[J], 2023, 44(S1): 40
- [8] Tan Sheng(谭生), Sun Ling(孙玲), Wan Weijian(万伟建) *et al.* *Hydrometallurgy of China*(湿法冶金)[J], 2024, 43(1): 1
- [9] Zhao P C, Chen J L, Xin Z *et al.* *Powder Technology*[J], 2017, 317: 275
- [10] Moghaddam A O, Trofimov E A. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 851: 156838
- [11] Zhang B Q, He L H, Gong C L *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2019, 44(3): 1525
- [12] Li Hongpeng(李鸿鹏), Jiang Yunbo(蒋云波), He Jianyun(何建云). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(4): 1345
- [13] Han Fenglin(韩凤麟). *Powder Metallurgy Industry*(粉末冶金工业)[J], 2010, 20(5): 1
- [14] Favier I, Pla D, Gómez M. *Chemical Reviews*[J], 2019, 120(2): 1146
- [15] Thirumalraj B, Rajkumar C, Chen S M *et al.* *Sensors and Actuators B: Chemical*[J], 2018, 257: 48
- [16] Ji Changzheng(姬长征), Tian Xiaoguang(田孝光). *China Nonferrous Metals*(中国有色金属)[J], 2022(9): 48
- [17] Li Hongpeng(李鸿鹏), Pi Xiaolin(皮晓琳), Ni Wenruo(倪文若) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2024, 53(10): 2987
- [18] Zhao Panchao(赵盘巢), Zhang Bosheng(张卜升), Pi Hemu(皮和木). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(9): 3198
- [19] Ipadeola A K, Eid K, Lebechi A K *et al.* *Electrochemistry Communications*[J], 2022, 140: 107330
- [20] Yang G J, Park S J. *Materials*[J], 2019, 12(7): 1177
- [21] Jeyaraj M, Gurunathan S, Qasim M *et al.* *Nanomaterials*[J], 2019, 9(12): 1719
- [22] Zhu X Y, Hu P, Xing H R *et al.* *Materials Characterization*[J], 2022, 187: 111879
- [23] Guo Yifei(郭一飞), Hu Jin(胡劲), Wang Kaijun(王开军) *et al.* *Materials Science and Technology*(材料科学与工程)[J], 2022, 30(3): 58
- [24] Dong Haigang(董海刚), Wu Yuedong(吴跃东), Yang Haiqiong(杨海琼) *et al.* *Precious Metals*(贵金属)[J], 2020, 41(2): 25
- [25] Rana M, Chhetri M, Loukya B *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2015, 7(8): 4998
- [26] Wu Z G, Li L L, Ren Z M *et al.* *Inorganic Chemistry Communications*[J], 2019, 107: 107498
- [27] Cao Qigao(操齐高), Zhao Panchao(赵盘巢), Rong Wan(戎万) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(10): 3627
- [28] Zhao P C, Yi W, Cao Q G *et al.* *Nanoscale Research Letters*[J], 2019, 14(1): 68
- [29] Zhao P C, Cao Q G, Yi W *et al.* *ACS Nano*[J], 2022, 16(9): 14017
- [30] Zhao P C, Yi W, Cao Q G *et al.* *Journal of Nanomaterials*[J], 2019, 2019: 1
- [31] Rong Wan(戎万), Cao Qigao(操齐高), Dang Rui(党蕊) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(11): 3962
- [32] Li Hongmei(李红梅), He Xiaotang(贺小塘), Wu Xilong(吴喜龙) *et al.* *Precious Metals*(贵金属)[J], 2016, 37(1): 6

Preparation and Application of Platinum Group Metals and Alloy Nanomaterials

Chen Xiangping, Zhao Panchao, Pi Hemu, Lei Chi, Wang Jiao, Zhou Na, Zhang Bosheng, Cao Qigao

(Institute of Electronic Materials, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: Pd, Pt, Ir and Ru powders and IrRu, PtNi and PtNiCo alloy powders with 3D-nano-framework structure were successfully prepared by spray drying method combined with calcination and reduction using noble metal salt as raw material and ammonium chloride (NH_4Cl) as pore making agent. The effect of NH_4Cl concentration on the morphology of atomized powder was studied. It is found that with the increase in NH_4Cl concentration, the average particle size of atomized $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$ powder shows an increasing trend, the sphericity gradually decreases, and the dispersion becomes worse. The effects of calcination temperatures on the morphology of palladium powder were studied. It is found that palladium powder reduced by calcination at 300 °C has an inherited effect on the precursor shape. Due to the nano-pores left by the gas spilling during calcination, palladium powder has a spheroidal 3D-nano-framework structure and a large specific surface area (28–40 m^2/g). When the calcination temperature rises to 400 °C, the 3D-nano-framework is gradually broken to form dense Pd powders. Therefore, when the concentration of NH_4Cl is 5–10 g/L and the calcination temperature is controlled at 300 °C, it is conducive to the preparation of spherical 3D-nano-framework platinum group metal powders with high specific surface area. In addition, Pt, Ir, Ru, IrRu, PtNi and PtNiCo platinum group metals and alloy powders with 3D-nano-framework have been successfully prepared using the optimal preparation parameters, which proves that the method is universal in the preparation of other platinum group metals and alloys. Finally, in order to prove the feasibility of the synthetic materials, the catalytic methanol oxidation reaction of the PtNiCo 3D-nano-framework materials prepared in this study was tested in fuel cell anode. The results show that the catalytic methanol oxidation performance of PtNiCo nanomaterials (1117 $\text{mA}/\text{mg}(\text{Pt})$) is 6.5 times higher than that of commercial Pt black (170 $\text{mA}/\text{mg}(\text{Pt})$), and it also has excellent anti-toxicity and stability. It is proved that excellent performance of platinum group metal alloy nano-catalyst could be achieved by the preparation method in this study.

Key words: platinum group metal; nano-framework; spray drying; micro-nano powders

Corresponding author: Zhao Panchao, Master, Senior Engineer, Institute of Electronic Materials, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, P. R. China, Tel: 0086-29-86224473, E-mail: 564070695@qq.com