

喷雾干燥法制备铂镍合金三维纳米骨架材料及增强甲醇氧化性能研究

赵盘巢, 张卜升, 皮和木

(西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

摘要: 以氯铂酸氨和氯化镍为原料, 氯化铵作为造孔剂, 通过雾化干燥法结合煅烧还原制备铂镍合金三维纳米骨架材料, 该新型材料可增强催化甲醇氧化性能。重点研究了前驱体中加入氯化铵和不加入对铂镍合金三维纳米骨架形成的影响规律, 研究不同结构的铂镍合金三维纳米骨架材料对催化氧化甲醇活性和稳定性的影响规律。结果表明, 通过加入适量的氯化铵作为造孔剂, 制备的铂镍合金为单固溶体结构(面心立方结构), 由弯曲纳米线交织组成三维纳米骨架结构, 纳米线直径小于 10 nm, 纳米孔约 10 nm; 与商用 Pt 黑和不加入氯化铵制备的铂镍合金纳米材料相比, PtNi 合金三维纳米骨架材料具有更高的甲醇催化氧化活性 ($611.4 \text{ mA}\cdot\text{mg}^{-1} \text{ Pt}$), 分别是商用 Pt 黑的 3.58 倍 ($170.8 \text{ mA}\cdot\text{mg}^{-1} \text{ Pt}$) 和 PtNi 合金纳米材料(不加氯化铵)的 1.36 倍 ($448.8 \text{ mA}\cdot\text{mg}^{-1} \text{ Pt}$); 在催化甲醇氧化性能稳定性上, PtNi 合金三维纳米骨架材料表现出最好的稳定性, 稳定性顺序为: PtNi 合金三维纳米骨架材料>PtNi 合金纳米材料(不加氯化铵)>商用 Pt 黑。此外, 对该方法进行扩展, 成功地制备了铂镍钴铜钌钨钽(PtNiCoCuRuIrPd)高熵合金三维纳米骨架材料。

关键词: 铂镍合金; 甲醇催化氧化; 喷雾干燥; 纳米骨架结构; 高熵合金纳米材料

中图分类号: TG146.3; TB383

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)09-3198-08

贵金属铂(Pt)纳米材料因为具有优异的催化性能被广泛的应用在各种催化领域, 比如, 燃料电池、电解水制氢和氨氧化分解等, 被认为在一些领域是不可替代的最有效的催化剂^[1-6]。同时, Pt 作为贵金属元素储量有限, 价格昂贵, 所以降低铂用量也是研究目标之一。因此, 提高 Pt 基纳米材料性能和降低 Pt 含量的研究具有重要意义。一般提高铂基纳米材料催化性能的策略有 2 种: (1) 通过提高铂基纳米材料与反应物的接触面积, 即增大铂基纳米材料的比表面, 以提高 Pt 的有效利用率来增强催化活性, 最终保证活性的前提下, 可同时降低铂用量^[7-13]。

(2) 将 Pt 与其他金属(如镍、铁和铜等)合金化, 形成铂基二元合金纳米材料, 由于双原子金属的协同作用, 从而提高铂基纳米材料的催化性能, 由于其他金属的加入, 也可以减少合金中 Pt 的含量, 从而降低催化剂的成本^[14-17]。所以, 如果可以将 2 种策略的优点相结合, 那将会进一步提升铂基纳米材料的催化性能和降低催化剂成本。因此, 设计开发一种大比表面积的铂基双金属纳米材料制备技术对

铂基催化剂的发展和应用具有重要意义。

目前对铂基纳米材料制备技术研究的报道很多, 包括液相化学还原法、脱合金法、电化学沉积法、化学气相沉积和超声辅助还原等^[18-26]。虽然在铂基纳米材料制备技术研究很多, 但想要制备出大比表面、无载体的铂基双金属纳米材料依旧充满挑战。

针对上述在制备大比表面铂基纳米材料存在的挑战, 本研究提供一种全新的思路, 即利用喷雾干燥法再结合煅烧还原, 制备铂镍(PtNi)合金三维纳米骨架材料, 该技术是一种简单高效可控的合成技术^[1,27-29]。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^[1,27-29]。本研究采用雾化干燥法结合煅烧还原制备 PtNi 合金三维纳米骨架材料, 主要研究前驱体中加入氯化铵和不加入氯化铵对 PtNi 合金三维纳米骨架形成的影响规律, 为了证明合成 PtNi 合金三维纳米骨架材料的有用性, 对其进行燃料电池阳极催化氧化甲醇性能测试, 研究不同结构的铂镍合金

收稿日期: 2022-09-05

基金项目: 国家自然科学基金(52103287); 西北有色金属研究院重点科技项目(YK2020-04)

作者简介: 赵盘巢, 男, 1990 年生, 硕士, 高级工程师, 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016, E-mail: 564070695@qq.com

三维纳米骨架材料对催化氧化甲醇活性和稳定性的影响规律。通过试验研究,成功地制备了一种 PtNi 合金三维纳米骨架材料,其甲醇催化氧化性能和稳定性均优于商用的 Pt 黑。此外,对该方法进行扩展,成功地制备了铂镍钴铜钌铱钯 (PtNiCoCuRuIrPd) 高熵合金三维纳米骨架材料。

1 实验

主要试剂: 氯铂酸铵、氯化铱、氯化钯和氯化钌(分析纯,贵研铂业股份有限公司),氯化铵、氯化镍、氯化钴和氯化铜(分析纯,上海达瑞精细化学品有限公司),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。试验的主要设备: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)。

PtNi 合金三维纳米骨架材料制备: 按照金属原子比 1:1 称取金属当量 2 g 的氯铂酸铵和氯化镍,将 Pt 和 Ni 的前驱体混合溶解于 500 mL 去离子水中,超声搅拌 30 min,再加入 1 g 氯化铵,加入混合溶液中继续搅拌,直至完全溶解备用。将喷雾干燥设备参数设置为: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,待设备稳定,将混合溶液雾化干燥。最后将雾化干燥混合前驱体粉煅烧还原,还原气氛 H₂,升温速率 5 °C/min,温度为 400 °C,保温 30 min,得到 PtNi 合金三维纳米骨架材料。

PtNi 合金纳米材料制备: 按照金属原子比 1:1 称取金属当量 2 g 的氯铂酸铵和氯化镍,将 Pt 和 Ni 的前驱体混合溶解于 500 mL 去离子水中,超声搅拌 30 min,直至完全溶解备用。将喷雾干燥设备参数设置为: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,待设备稳定,将混合溶液雾化干燥。最后将雾化干燥混合前驱体粉煅烧还原,还原气氛 H₂,升温速率 5 °C/min,温度为 400 °C,保温 30 min,得到 PtNi 合金纳米材料。

PtNiCoCuRuIrPd 高熵合金三维纳米骨架材料制备: 按照金属原子比 1:1 称取金属当量 2 g 的氯铂酸铵、氯化镍、氯化钴、氯化铜、氯化钌、氯化铱和氯化钯,将 Pt、Ni、Co、Cu、Ru、Ir 和 Pd 的前驱体混合溶解于 500 mL 去离子水中,超声搅拌 30 min,再加入 1 g 氯化铵,加入混合溶液中继续搅拌,直至完全溶解备用。将喷雾干燥设备参数设

置为: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,待设备稳定,将混合溶液雾化干燥。最后将雾化干燥混合前驱体粉煅烧还原,还原气氛 H₂,升温速率 5 °C/min,温度为 400 °C,保温 30 min,得到 PtNiCoCuRuIrPd 高熵合金三维纳米骨架材料。

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)依次用粒度 0.5 μm、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 1 mg 催化剂,加入到超纯水(0.5 mL)和异丙醇(0.5 mL)混合溶液中,再加入 20 μL Nafion 溶液(5%,质量分数),超声 20 min,1 mg/mL 电极液备用。取 10 μL 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⁻¹ H₂SO₄+0.5 mol·L⁻¹ CH₃OH 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⁻¹ H₂SO₄ 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 次,获得 CV 活化曲线;电解液换为 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄+0.5 mol·L⁻¹ CH₃OH,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 次,获得甲醇氧化催化曲线(MOR)活化曲线,在 0.65 V 电压下,采用计时电流法(chronoamperometric, CA),测试时间 2000 s,获得 CA 曲线。利用测试方法对 PtNi 合金三维纳米骨架材料、PtNi 合金纳米材料和商用 Pt 黑进行测试。

分析检测设备: 日本理学 3014Z 型 X 射线衍射仪(XRD, 2θ 为 20°~80°之间以 5°/min 的扫描速率进行记录),用 JSM-6300 扫描电子显微镜(日本 JEOL 公司),透射电子显微镜(JEOL JEM-2100),用 3H-2000A 型全自动氮吸附比表面仪(贝士德仪器科技北京有限公司)测试比表面积,双球差校正投射扫描电镜(日本 JEOL 公司),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 雾化干燥 PtNi 前驱体微观结构分析

图 1 为雾化干燥后 2 种不同成分的 PtNi 前驱

体粉体, 图 1a 和 1b 为不加入氯化铵制备的 PtNi 雾化前驱体粉体, 图 1c 和 1d 为加入氯化铵制备的 PtNi 雾化前驱体粉体。从图 1a 和 1b 可知雾化干燥后的不加入氯化铵制备的 PtNi 雾化前驱体粉体为类球形, 由类似三角触角状结构组装而成, 触角和触角之间出现了间隙和孔洞。这种类似三角触角状的形成是由于液滴在干燥过程中溶质析出时, 由于自身晶体结构属性的影响造成的。从图 1c 和 1d 可知雾化干燥后的加入氯化铵制备的 PtNi 雾化前驱体粉体为类球形, 也由类似三角触角状组装而成。说明加入氯化铵和不加入对最终雾化后的粉体形貌影响不大。

2.2 煅烧还原 PtNi 纳米材料微观结构分析

图 2a 和 2b 分别为不加入和加入氯化铵 PtNi 前驱体进行煅烧还原后纳米材料的 SEM 形貌。从图 2a 可知不加入氯化铵 PtNi 纳米材料继承了 PtNi 前驱体的形貌, 为类球形, 由类似三角触角状结构组装而成, 而各个触角由较大的纳米粒子组成, 各个纳米粒子之间出现了团聚现象, 所以不加入氯化铵合成的 PtNi 纳米材料不具备明显的三维纳米骨架结构。造成这种现象的原因是由于在 PtNi 前驱体(无氯化铵)热分解还原过程中, 有 HCl 和 NH₃ 气体从前驱体内部释放出来, 气体的释放使得在材料内部和表面形成纳米孔洞, 但由于气体释放的量

有限, 还原出来的金属合金数量众多, 导致大部分新生成的合金纳米粒子团聚并长大, 将纳米孔洞填补。图 2b 为加入氯化铵的 PtNi 纳米材料微观形貌, 由类似三角触角状结构组装而成, 而各个触角由非常细小的纳米结构组成, 形成了明显的三维纳米骨架结构。这是因为加入大量氯化铵的 PtNi 前驱体在热分解还原过程中, 释放了大量的 HCl 和 NH₃ 气体, 大量气体的释放使材料内部和表面形成较多的纳米孔洞, 由于金属成分在加入氯化铵前驱体中占的比率相对较小, 导致还原出来的合金数量不足以相互之间团聚生长, 最终形成了 PtNi 合金三维纳米骨架结构。图 2c 和 2d 分别为 PtNi 合金纳米材料(无氯化铵)和 PtNi 合金三维纳米骨架结构材料的 XRD 图谱。从图谱中可知 2 种材料均形成了 PtNi 固溶体合金面心立方结构。从 (111) 晶面对应的半峰宽显示, 2 种材料有明显的差异, PtNi 合金纳米材料(无氯化铵)具有相对较小的半峰宽, 而 PtNi 合金三维纳米骨架结构材料具有非常大的半峰宽。根据晶体学谢乐公式可知, 半峰宽和晶粒尺寸成反比, 因此从 2 种结构的 PtNi 合金半峰宽可知, PtNi 合金纳米材料(无氯化铵)具有相对较小的半峰宽, 其晶粒尺寸相对较大, 这与其微观结构纳米粒子团聚并长大一致, 而 PtNi 合金三维纳米骨架结构材料具有非常大的半峰宽, 其晶粒尺寸较小, 这与观察到的非常细小的纳米结构

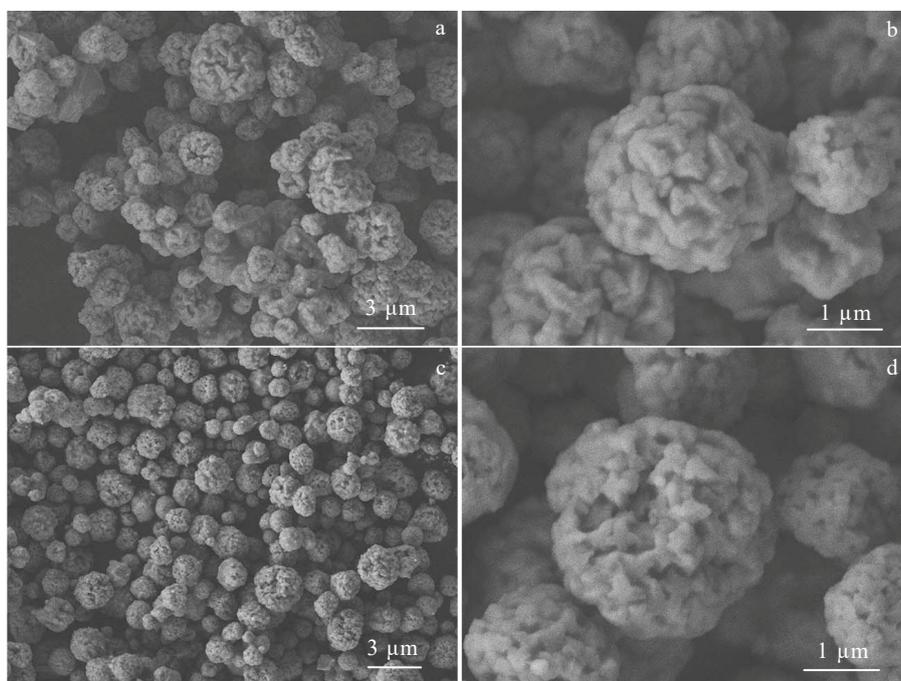


图 1 雾化干燥法制备的 PtNi 混合前驱体粉体的微观形貌

Fig.1 Morphologies of PtNi mixed precursors prepared by spray drying without (a-b) and with (c-d) addition of NH₄Cl

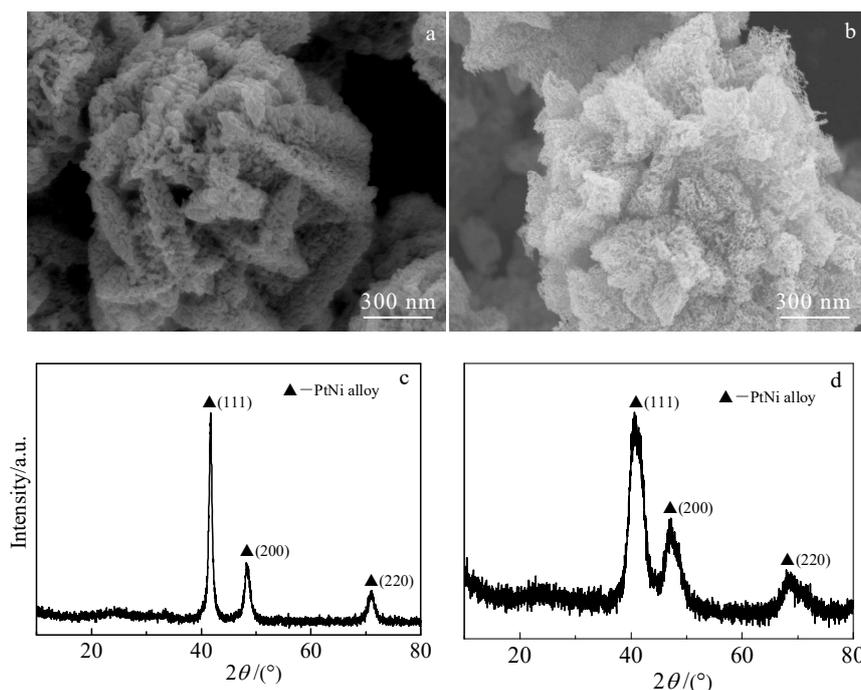


图 2 PtNi 合金纳米材料 SEM 微观形貌及 XRD 图谱

Fig.2 SEM morphology (a-b) and XRD patterns (c-d) of PtNi alloy nanomaterials without (a, c) and with (b, d) addition of NH_4Cl

相符合。经计算 2 种结构的 PtNi 合金的比表面积分别为 PtNi 合金纳米材料（无氯化铵）是 $21.3 \text{ m}^2/\text{g}$ ，PtNi 合金三维纳米骨架结构为 $56.7 \text{ m}^2/\text{g}$ ，表明合成的 PtNi 合金三维纳米骨架结构具有超高的比表面积。

因此，通过对 PtNi 合金纳米材料的研究分析可知，通过加入氯化铵后可制备出 PtNi 合金三维纳米骨架材料，Pt 和 Ni 形成了面心立方结构的单相固溶体合金，且纳米骨架结构的 PtNi 合金具有超高的比表面积。

2.3 PtNi 合金三维纳米骨架材料微观分析

对 PtNi 合金三维纳米骨架材料的微观结构进行了深入的研究。如图 3 所示。图 3a 为高倍下的 SEM 微观结构。从图中可观察到 PtNi 纳米材料具有清晰的三维纳米骨架结构。图 3b 和 3c 分别为 PtNi 合金三维纳米骨架材料 STEM 高角度环形明场照片。从图中可知三维纳米骨架结构是由小于 10 nm 的纳米臂弯曲组成的，且形成的纳米孔基本在 10 nm 左右。图 3d 为 PtNi 合金三维纳米骨架材料 STEM 高倍高角度环形暗场照片。从图中可清晰的观测到原子排列情况，对图中绿色区域进行傅里叶变换，如图 3e 所示，其原子排列晶体结构为面心立方结构的 [100] 晶带轴，为面心立方结构的 (002) 和 (022) 晶面。通过对原子排列的晶体结构分析可知，这与

XRD 数据一致，进一步说明合成的 PtNi 合金三维纳米骨架为面心立方结构。最后，对图 3f 的 PtNi 合金三维纳米骨架材料进行了 EDS 元素面分析，如图 3g~3i。从图 3f~3i 可知 Pt 和 Ni 均匀的分布在纳米骨架架构上，没有出现 Pt 和 Ni 元素的偏析，说明了 PtNi 合金三维纳米骨架材料各个元素在纳米骨架上分布均匀，进一步证明了材料的均匀性。

通过对 PtNi 合金三维纳米骨架材料微观结构的分析，PtNi 合金三维纳米骨架材料具有清晰的三维纳米骨架结构，由小于 10 nm 的纳米臂弯曲组成的，形成的纳米孔基本在 10 nm 左右，在原子尺度结构为面心立方结构，且 Pt 和 Ni 均匀的分布在纳米骨架架构上。

2.4 PtNi 合金三维纳米骨架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^[30]。为了表征实验室制备的 PtNi 合金三维纳米骨架材料、PtNi 合金纳米材料(不加氯化铵)和商用 Pt 黑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 CV 曲线，扫描速率为 50 mV/s ，根据公式(1)计算催化剂的 ECSA^[31]：

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

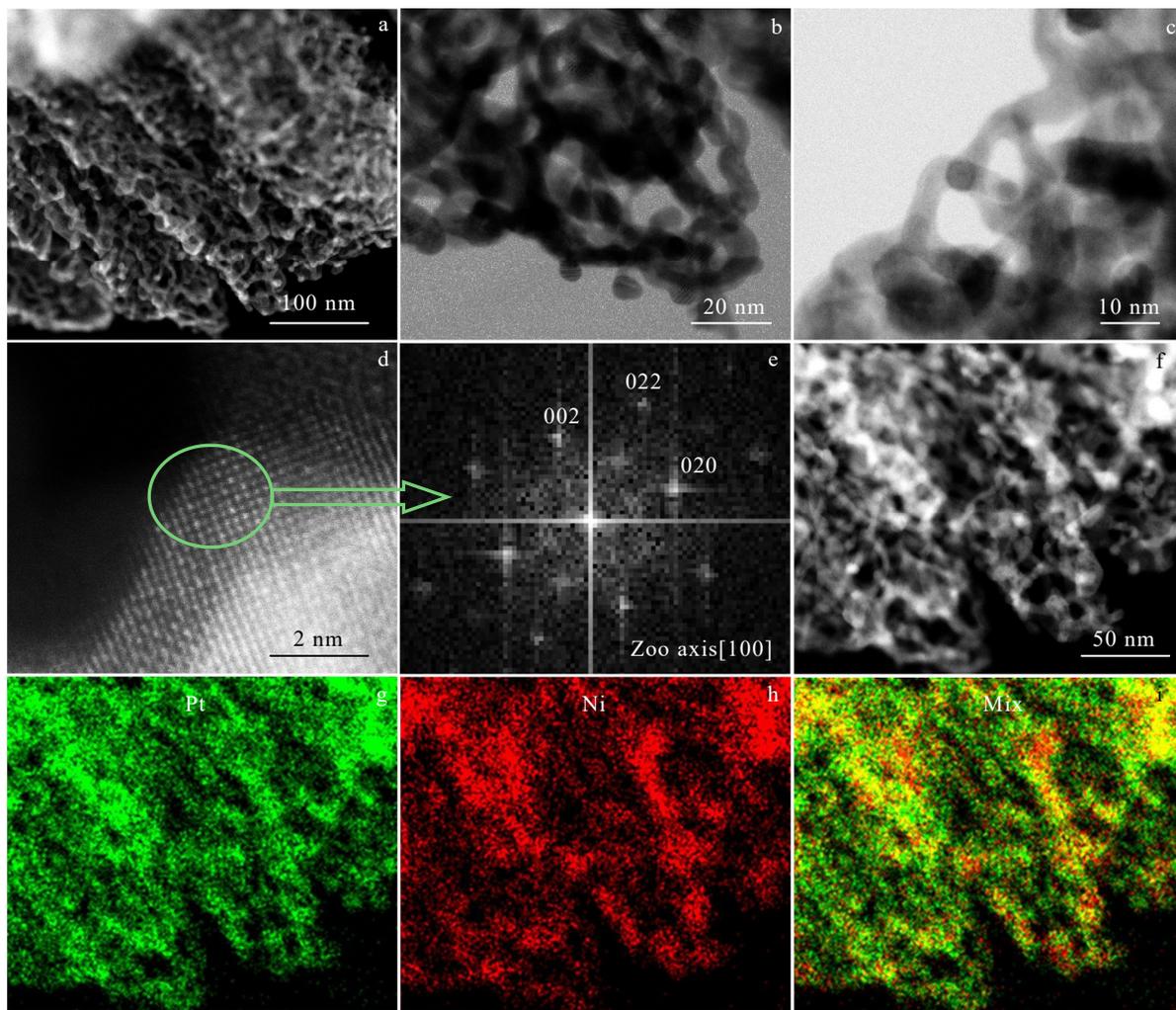


图 3 PtNi 合金三维纳米骨架材料高倍 SEM 形貌、STEM 高角度环形明场照片、傅里叶变换及 EDS 元素面分布
 Fig.3 SEM morphology (a), STEM-HAADF images (b-d), Fourier transform (e-f), and EDS element mappings (g-i) of PtNi alloy 3D-nanoframework materials

式中， Q_H 为扣除双电层后，对 H 的吸附峰或脱附峰进行积分所得值， m 为 Pt 的负载量， $C=210 \mu C/cm^2$ 。

图 4 为商用 Pt 黑 CV 曲线，根据 ECSA 计算公式可知，商用 Pt 黑的 ECSA 为 $17.59 m^2/g$ 。图 5a 和 5b 分别为 PtNi 合金三维纳米骨架材料和 PtNi 合金纳米材料（不加氯化铵）的 CV 曲线。根据 ECSA 计算公式可知，PtNi 合金三维纳米骨架材料和 PtNi 合金纳米材料（不加氯化铵）的 ECSA 分别为 48.26 和 $39.97 m^2/g$ 。从 ECSA 结果可知，PtNi 合金三维纳米骨架材料具有最大的电化学活性表面积，且是商用的 2 倍多，这是因为制备的 PtNi 合金三维纳米骨架材料具有超高的比表面积，暴露在外面的活性 Pt 原子较多。

对 PtNi 合金三维纳米骨架材料、PtNi 合金纳米材料（不加氯化铵）和商用 Pt 黑进行甲醇催化氧化活性测试。在 $0.5 mol \cdot L^{-1} H_2SO_4 + 0.5 mol \cdot L^{-1} CH_3OH$ 电解液中（氮气饱和状态），以 $50 mV/s$ 的扫描速率， $-0.2 \sim 1.0 V$ 的电势范围，分别测得 PtNi 合金三维纳米骨架材料、PtNi 合金纳米材料（不加氯化铵）和商用 Pt 黑的甲醇催化氧化 CV 曲线，如图 6 所示。图 6a 为 3 种催化剂的甲醇催化氧化 CV 曲线，可以看出在 CV 曲线在正扫过程中， $0.65 V$ 左右出现了甲醇分子的氧化峰，而在反扫过程中，在 $0.4 \sim 0.5 V$ 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。从图 6a 中可观察到，甲醇的氧化峰大小顺序为 PtNi

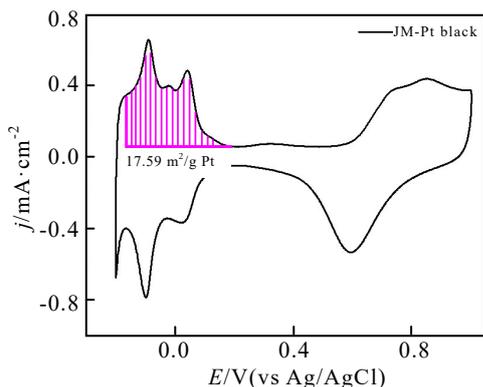


图 4 商用 Pt 黑的电化学 CV 曲线
Fig.4 CV curve of commercial Pt black

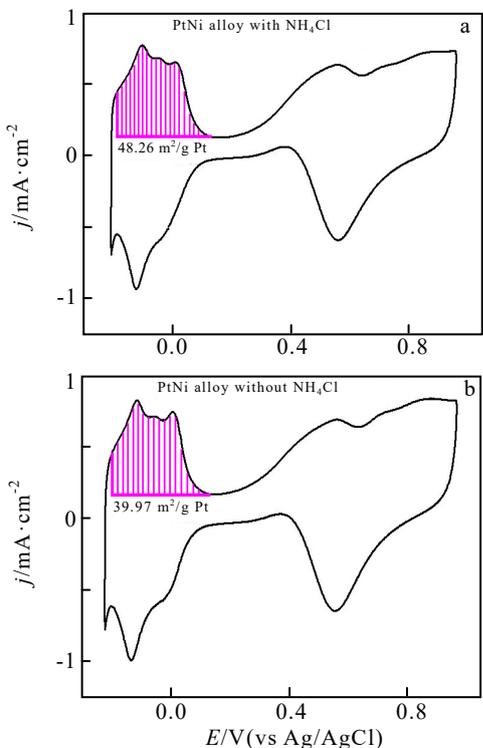


图 5 PtNi 合金三维纳米骨架材料和 PtNi 合金纳米材料（不加氯化铵）的电化学 CV 曲线
Fig.5 CV curves of PtNi alloy 3D-nanoframework materials (a) and PtNi alloy nanomaterials without NH_4Cl (b)

合金三维纳米骨架材料 > PtNi 合金纳米材料（不加氯化铵）> 商用 Pt 黑。图 6b 为在 0.65 V 取氧化活性峰值做柱状图。从图中可知 PtNi 合金三维纳米骨架材料具有更高的甲醇催化氧化活性（611.4 $\text{mA}\cdot\text{mg}^{-1}\text{Pt}$ ），分别是 PtNi 合金纳米材料（不加氯化铵）的 1.36 倍（448.8 $\text{mA}\cdot\text{mg}^{-1}\text{Pt}$ ）和商用 Pt 黑

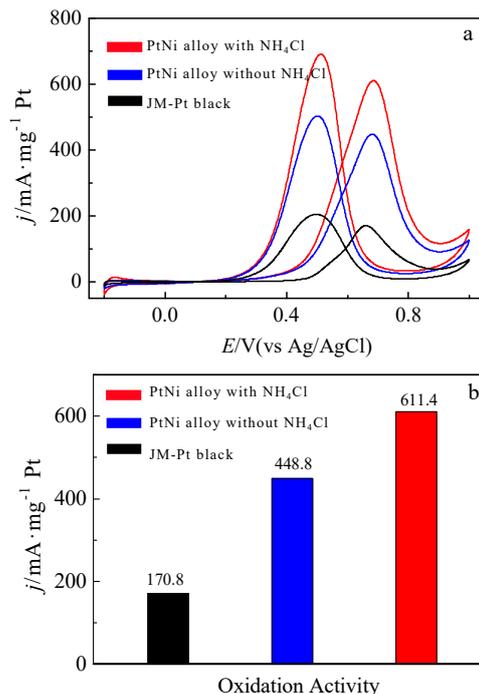


图 6 商用 Pt 黑、PtNi 合金三维纳米骨架材料、PtNi 合金纳米材料（不加氯化铵）的电化学催化甲醇氧化曲线
Fig.6 MOR curves of commercial Pt black, PtNi alloy 3D-nanoframework materials and PtNi alloy nanomaterials without NH_4Cl (a) and corresponding peak value of oxidation activity at 0.65 V (b)

的 3.58 倍（170.8 $\text{mA}\cdot\text{mg}^{-1}\text{Pt}$ ），表明制备的 PtNi 合金三维纳米骨架材料具有更高的效率。

此外，又对 3 种催化剂的稳定性进行了测试，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），电压选取 0.65 V，采用计时电流法（CA），测试 2000 s，如图 7 所示。从图 7 中可知，在 2000 s 结束时 PtNi 合金三维纳米骨架材料具有最大的质量电流强度，表明 PtNi 合金三维纳米骨架材料具有最好的稳定性。综上，制备的 PtNi 合金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，并且具有不错的稳定性，这是因为 Ni 元素的引入，形成了 PtNi 固溶体，在纳米粒子表面形成了 Pt 和 Ni 原子间的协同作用，提高了甲醇的氧化效率，同时提高了纳米粒子的稳定性。

2.5 高熵合金三维纳米骨架材料制备

对雾化干燥法结合煅烧还原法进行扩展，成功的合成了铂镍钴铜钌铱钯（PtNiCoCuRuIrPd）七元高熵合金三维纳米骨架材料，如图 8 所示。图 8a 为铂镍钴铜钌铱钯粉体的微观形貌。从图中可知铂镍钴铜钌铱钯具有三维纳米骨架结构，为类球形，

表面具有非常多的孔洞。图 8b 为铂镍钴铜钌铱钯粉末的 XRD 图谱。可知，铂镍钴铜钌铱钯形成了单相面心立方固溶体结构，说明铂镍钴铜钌铱钯形成了高熵合金。通过分析可知，成功地制备了具有单相固溶体结构的 PtNiCoCuRuIrPd 七元高熵合金三维纳米骨架材料。

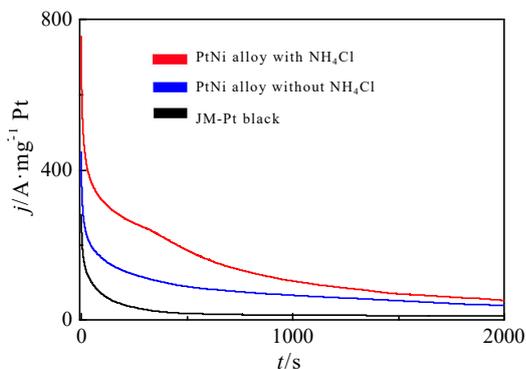


图 7 商用 Pt 黑、PtNi 合金三维纳米骨架材料、PtNi 合金纳米材料（不加氯化铵）的计时电流曲线

Fig.7 CA curves of commercial Pt black, PtNi alloy 3D-nanoframework materials, and PtNi alloy nanomaterials without NH₄Cl

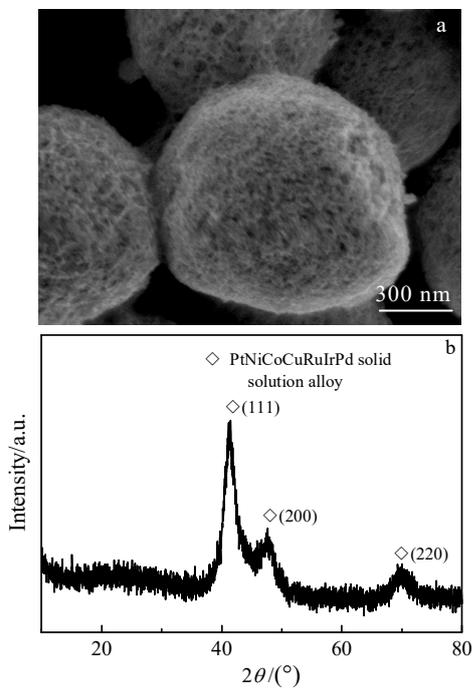


图 8 铂镍钴铜钌铱钯高熵合金三维纳米骨架材料的 SEM 形貌和 XRD 图谱

Fig.8 SEM morphology (a) and XRD pattern (b) of PtNiCoCuRuIrPd high-entropy-alloy 3D-nanoframework materials

3 结 论

1) 通过雾化干燥法结合煅烧还原可成功制备 PtNi 合金三维纳米骨架材料，具有清晰的三维纳米骨架结构，由小于 10 nm 的纳米臂弯曲组成，纳米孔基本在 10 nm 左右，在原子尺度结构为面心立方结构，且 Pt 和 Ni 均匀的分布在纳米骨架结构上。

2) 通过雾化干燥法结合煅烧还原制备的 PtNi 合金三维纳米骨架材料具有更高的甲醇催化氧化活性 (611.4 mA·mg⁻¹ Pt)，分别是商用 Pt 黑的 3.58 倍 (170.8 mA·mg⁻¹ Pt) 和 PtNi 合金纳米材料（不加氯化铵）的 1.36 倍 (448.8 mA·mg⁻¹ Pt)；。

3) 在催化甲醇氧化性能稳定性上，PtNi 合金三维纳米骨架材料表现出最好的稳定性，稳定性顺序为：PtNi 合金三维纳米骨架材料 > PtNi 合金纳米材料（不加氯化铵）> 商用 Pt。

4) 通过雾化干燥法结合煅烧还原可成功制备单相面心立方固溶体结构的七元高熵合金三维纳米骨架材料。

参考文献 References

[1] Zhao P C, Zhang B S, Hao X D *et al.* *ACS Appl Energy Mater*[J], 2022, 5: 942

[2] Li M F, Zhao Z P, Cheng T *et al.* *Science*[J], 2016, 354: 1414

[3] Shan A X, Huang S Y, Zhao H F *et al.* *Nano Res*[J], 2020, 13: 3088

[4] Jiang B, Li C L, Tang J *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2016, 55(34): 10 037

[5] Wang Q, Tang H, Wang M *et al.* *Chemical Communications*[J], 2021, 57(33): 4047

[6] Imada T, Iida Y, Ueda Y *et al.* *Catalysts*[J], 2021, 11(3): 318

[7] Yun K, Cho Y H, Cha P R *et al.* *Acta Mater*[J], 2012, 60: 4908

[8] Mahata A, Nair A S, Pathak B *et al.* *Catal Sci Technol*[J], 2019, 9: 4835

[9] Wu W, Zhang Z Y, Lei Z *et al.* *ACS Appl Mater Interfaces*[J], 2020, 12: 10 359

[10] Zhao J, Huang H, Liu M *et al.* *RSC Adv*[J], 2019, 9: 26 450

[11] Yin S L, Wang Z Q, Li C J *et al.* *Nanoscale Adv*[J], 2020, 2: 1084

[12] Yuan X L, Jiang X J, Cao M H *et al.* *Nano Res*[J], 2019, 12: 429

- [13] Luo Y, Chiang S W, Tang L *et al. Small Sci*[J], 2021(1): 2 000 059
- [14] Wang Y J, Zhao N, Fang B *et al. Chem Rev*[J], 2015, 115: 3433
- [15] Zhao J, Li H Q, Liu Z S *et al. Carbon*[J], 2015, 87: 116
- [16] Di N V, Negro E. *Fuel Cells*[J], 2010, 10: 234
- [17] Li M G, Xia Z H, Luo M C *et al. Small Sci*[J], 2021(1): 2 100 061
- [18] Wang Y H, Zhang L, Hu C L *et al. Nano Res*[J], 2019, 12: 2268
- [19] Serrà A, Vallés E. *Mater Today*[J], 2018, 12: 207
- [20] Gilroy K D, Ruditskiy A, Peng H C *et al. Chem Rev*[J], 2016, 116: 10 414
- [21] El-Nagar G A, Delikaya Ö, Lauer mann I, Roth C. *ACS Appl Mater Interfaces*[J], 2019, 11: 22 398
- [22] Atienza D O, Allison T C, Tong Y J. *J Phys Chem C*[J], 2012, 116: 26 480
- [23] Jia Q Y, Caldwell K, Strickland K *et al. ACS Catal*[J], 2015, 5: 176
- [24] Kuttiyiel K A, Choi Y, Hwang S M *et al. Nano Energy*[J], 2015, 13: 442
- [25] Weber M J, Mackus A J M, Verheijen M A *et al. Chem Mater* [J], 2012, 24: 2973
- [26] Jang J H, Lee E, Park J *et al. Scientific Reports*[J], 2013, 3: 2872
- [27] Zhao P C, Chen J L, Xin Z N *et al. Powder Technology*[J], 2017, 317: 275
- [28] Zhao P C, Yi W, Cao Y G *et al. Journal of Nanomaterials* [J], 2019, 2019: 1
- [29] Zhao P C, Yi W, Cao Y G *et al. Nanoscale Research Letters*[J], 2019, 14 : 1
- [30] Wang Y S, Yang S Y, Li S M *et al. Electrochimica Acta*[J], 2013, 87: 261
- [31] Cai Z X, Liu C C, Wu G H *et al. Electrochimica Acta*[J], 2014, 127: 377

PtNi Alloy 3D-nanoframeworks Prepared by Spray Drying and Enhancing Catalytic Oxidation Performance of Methanol

Zhao Panchao, Zhang Busheng, Pi Hemu

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

Abstract: With chloroplatinic acid and nickel chloride as raw materials, ammonium chloride as pore-forming agent PtNi alloy 3D-nanoframework materials were prepared by spray drying method combined with calcination reduction. The PtNi alloy 3D-nanoframework materials can enhance catalytic oxidation performance of methanol. The influence of adding ammonium chloride or not on the formation of PtNi alloy 3D-nanoframework materials was studied, and the effects of PtNi alloy 3D-nanoframeworks with different structures on the activity and stability of catalytic methanol oxidation were investigated. The results show that the PtNi alloy prepared added with appropriate amount of ammonium chloride has a single solid solution structure (fcc), which is composed of curved nanowires interwoven to form 3D-nanoframeworks. And the diameter of the nanowires is less than 10 nm, and the nanopore is about 10 nm. Compared with commercial Pt black catalysts and PtNi alloy nanomaterials without ammonium chloride, PtNi alloy 3D-nanoframework materials has higher catalytic methanol oxidation activity ($611.4 \text{ mA} \cdot \text{mg}^{-1} \text{ Pt}$), which is 3.58 times ($170.8 \text{ mA} \cdot \text{mg}^{-1} \text{ Pt}$) higher than that of commercial Pt black and 1.36 times ($448.8 \text{ mA} \cdot \text{mg}^{-1} \text{ Pt}$) higher than that of PtNi alloy nanomaterials without ammonium chloride. The order of stability in catalytic methanol oxidation reaction is: PtNi alloy 3D-nanoframework materials > PtNi alloy nanomaterials without ammonium chloride > commercial Pt black catalyst. In addition, the method is developed to achieve PtNiCoCuRuIrPd high-entropy-alloy 3D-nanoframework materials.

Key words: PtNi alloy; catalytic methanol oxidation reaction; spray drying; nanoframeworks; high-entropy-alloy nanomaterials

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