



## Au-Pt-Ni体系相图的实验研究

胡洁琼<sup>1,2</sup>, 谢明<sup>1,2</sup>, 陈永泰<sup>2</sup>, 方继恒<sup>2</sup>, 杨有才<sup>2</sup>, 刘满门<sup>2</sup>, 王塞北<sup>2</sup>

(1. 云南省贵金属新材料控股集团有限公司, 昆明 650106;

2. 昆明贵金属研究所 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106)

**摘要:** Au-Pt-Ni体系在燃料电池催化剂领域具有较强的应用背景, 然而关于体系合金相图的研究较少, 制约了该体系催化剂的设计、开发及应用。通过研究Au-Pt-Ni合金体系的相图, 明确多元合金催化剂在催化反应过程中的相平衡关系, 以及合金相的形成对催化剂性能的改善作用等, 有利于寻找改善催化剂性能以及设计新型催化材料的新方法。本文分别采用合金法和扩散偶法对Au-Pt-Ni体系进行实验研究; 采用合金法研究了体系的450 °C等温截面, 采用扩散偶法研究了体系的900 °C等温截面。结果表明: 450 °C时 $Au_{20}Pt_{10}Ni_{70}$ 、 $Au_{20}Pt_{30}Ni_{50}$ 和 $Au_{20}Pt_{50}Ni_{30}$ 合金存在三种物相,  $Au_{20}Pt_{20}Ni_{60}$ 合金存在两种物相; 900 °C时体系存在(Au)和(Pt,Ni)两种固溶体。对比实验结果与计算相图发现, 实验结果与计算相图吻合较好。

**关键词:** Au-Pt-Ni体系; 相图; 合金法; 扩散偶; 铂基催化剂; 贵金属合金

文章编号: 1004-0609(2022)-06-1782-14

中图分类号: TB31

文献标志码: A

**引文格式:** 胡洁琼, 谢明, 陈永泰, 等. Au-Pt-Ni体系相图的实验研究[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(6): 1782-1795. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36789

HU Jie-qiong, XIE Ming, CHEN Yong-tai, et al. Experimental study on phase diagram of Au-Pt-Ni system[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(6): 1782-1795. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36789

直接醇类燃料电池具有洁净环保、能量转化率高、体积小、原料便携、储存简易等优点, 在各个领域得到了广泛应用<sup>[1]</sup>。铂合金作为直接醇类燃料电池最重要的阳极电催化剂之一, 具有活性高、选择性好、电化学稳定性佳等优点<sup>[2-5]</sup>。并且在铂基二元催化剂的研究基础上, 越来越多的研究者希望通过添加第三种金属元素形成铂基三元催化剂以达到进一步改善其催化性能的目的<sup>[6-8]</sup>。因为直接醇类燃料电池在实际应用中, 需要长时间运作, 二元催化剂的催化活性和稳定性虽然比单质Pt好很多, 但仍然不能满足实际应用的要求。研究表明<sup>[9]</sup>, 在铂基二元催化剂的基础上加入第三

种元素可以进一步提高催化剂的抗中毒能力和稳定性。近年来, 国内外均有关于铂基三元催化剂的研究报道<sup>[10-12]</sup>。TEGOU等<sup>[13]</sup>将Ni电沉积到玻碳电极上, 然后将其浸渍在 $K_2PtC_6$ 和 $AuCl_3$ 溶液中, 随后Pt和Au原子自发取代了表层的Ni原子, 形成Pt、Au混合壳层, 即内核为Pt、Au、Ni三者共存; PtAu(Ni)/GC具备Pt和Au的表面电化学性质, 且Au-Pt-Ni合金的电化学氧化性能远优于单一组元。CAI等<sup>[14]</sup>采用电化学沉积方法在Ni纳米颗粒表面沉积少量的Au和Pt, 并以还原氧化石墨烯作为载体制备了AuPt功能修饰Ni/还原氧化石墨烯催化剂, 这种三元催化剂的催化活性高于同一载体

**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目(51961016); 云南省重大科技专项资助项目(2019ZE001-1, 202002AB080001-1); 云南省科技人才与平台计划资助项目(202105AC160002, 202105AE160027)

**收稿日期:** 2021-06-30; **修订日期:** 2021-11-03

**通信作者:** 胡洁琼, 高级工程师, 博士; 电话: 0871-68314454; E-mail: joanr8210@163.com

的各二元体系组合催化剂。

以上研究表明, 对于 Au-Pt-Ni 三元体系, 二元及三元合金催化剂的催化性能要优于单一组元催化剂, 但很少有研究者对多合金催化剂中各组元在催化反应过程中的相互作用、以及二元和三元合金催化剂在催化反应中生成的物相、新相的生成对催化反应的进行以及催化性能的影响等进行深入研究, 而以上这些问题都是与催化剂性能的改善以及新型催化材料的设计息息相关的。通过构建和研究相关体系的合金相图, 明确多元合金催化剂在催化反应过程中的相平衡关系, 以及合金相的形成对催化剂性能的提升作用等, 就能从催化剂性能的提升以及新型催化材料的设计方面有所突破, 从而实现新型催化材料的理论设计并指导高性能催化剂的合成。

《贵金属合金相图及化合物结构参数》<sup>[15]</sup>一书

中收录了 1973 年 CARMIO 等<sup>[16]</sup>研究的 Au-Pt-Ni 三元系在 812、950、1000、1150、1260 °C 的实验等温截面图, 同时也收录了 1990 年 PRINCE 等<sup>[17]</sup>在 955~969 °C 计算的 Au-Pt-Ni 三元体系等温截面图。Au-Pt-Ni 体系实验等温截面图如图 1 所示。由图 1 可知, 目前 Au-Pt-Ni 体系只有高温部分相图的研究报道, 且高温等温截面相图中, 还有较多不确定的等温线, 如图 1 中的虚线所示。虽然已有研究通过计算相图的方法构建了 Au-Pt-Ni 合金体系的相图<sup>[18]</sup>, 但目前还没有关于体系低温有序/无序转变区域的相关实验研究。本研究对 Au-Pt-Ni 合金体系有序/无序转变区域选取部分实验点进行平衡物相及组织形貌的分析, 并与已有计算相图的结果进行对比。

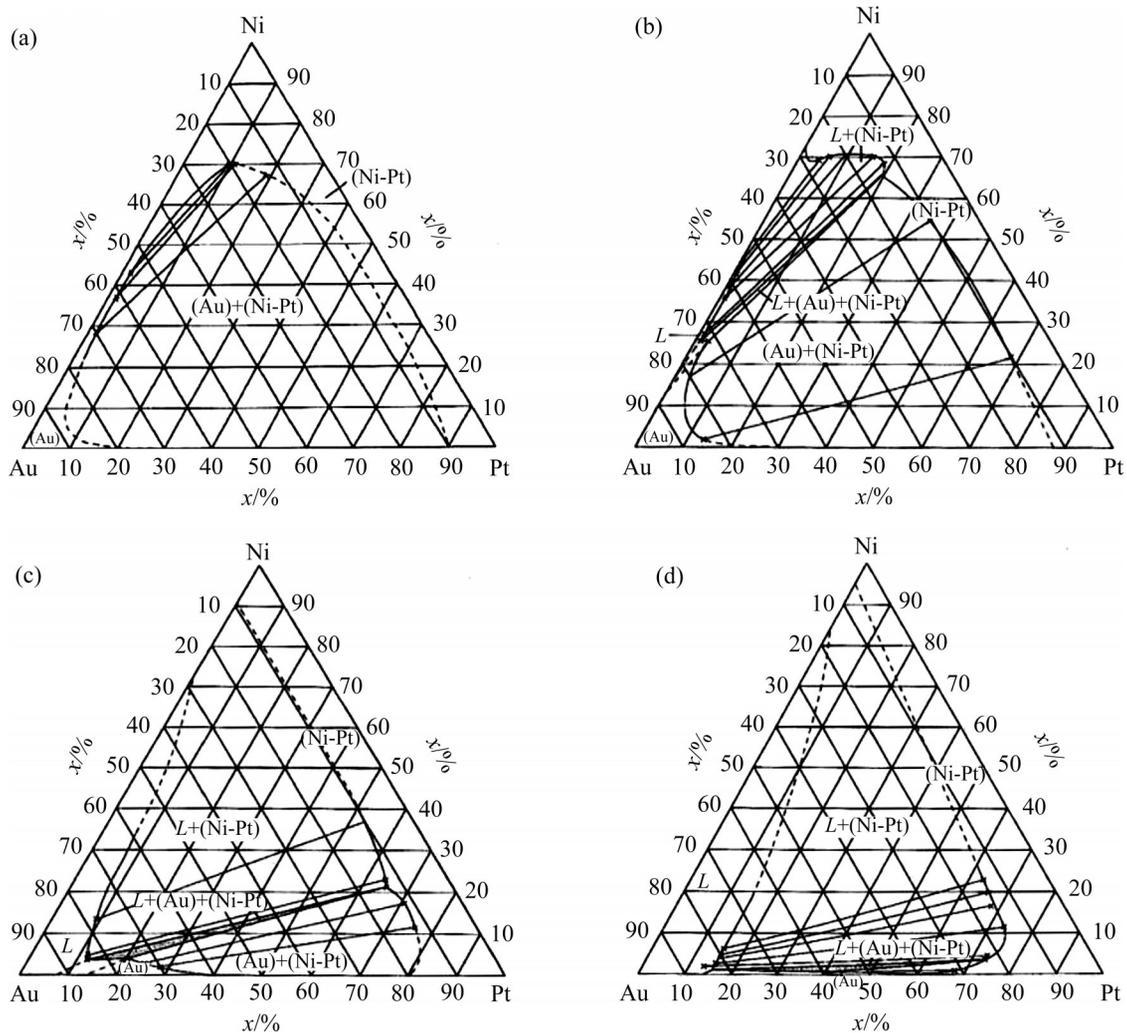


图 1 Au-Pt-Ni 体系部分实验等温截面相图<sup>[16]</sup>

Fig. 1 Experiment isothermal section of Au-Pt-Ni system<sup>[16]</sup>: (a) 950 °C; (b) 1000 °C; (c) 1150 °C; (d) 1260 °C

## 1 实验

### 1.1 实验原料

实验用原料是纯度分别为99.99%的金、99.95%铂和99.99%镍。实验设计的合金成分如表1所示,各合金样品的质量均为5 g。

表1 实验设计合金的名义成分

Table 1 Nominal compositions of designed Au-Pt-Ni alloys

Alloy No.	Composition	Mole fraction/%		
		Au	Pt	Ni
1	Au <sub>20</sub> Pt <sub>10</sub> Ni <sub>70</sub>	20	10	70
2	Au <sub>20</sub> Pt <sub>20</sub> Ni <sub>60</sub>	20	20	60
3	Au <sub>20</sub> Pt <sub>30</sub> Ni <sub>50</sub>	20	30	50
4	Au <sub>20</sub> Pt <sub>50</sub> Ni <sub>30</sub>	20	50	30

### 1.2 实验方法

本研究采用两种实验方法对Au-Pt-Ni三元体系进行研究,分别是合金法和扩散偶法。制备合金样品时,首先将合金在氩气保护下进行真空电弧熔炼,采用的是MSM20-7(非自耗式)小型金属熔炼炉,为保证成分均匀,每个合金样品至少熔炼5次;熔炼后,将所熔铸锭从熔炼炉中取出,剪成小块,再次熔炼,确保样品成分均匀。完成合金熔炼后,将样品封入真空石英管中置于电阻炉(SK-2-10)内,在450 °C均匀化退火50 d,然后将试样置于冷水中快速淬火。对经过均匀化热处理后的块状合金试样,用粗砂纸磨去表面的氧化层,并经磨样和抛光得到一完整平面,进行显微组织分析。形貌观察和元素面扫描采用飞纳台式扫描电镜进行,显微组织成分分析采用电子探针进行定量分析,仪器型号分别是Phenom XL和JXA8230。

制备扩散偶样品时,首先把金片与铂片接触面磨平并抛光,抛成镜面后贴合,在氩气保护下加热到1100 °C,并保温30 min,使金片熔化并均匀扩散在铂片上。然后把纯镍片正反两面都抛磨成镜面,磨好后用夹具将Pt-Au与Ni片固定,组成Pt-Au/Ni扩散偶。扩散偶制备完成后,将样品封入真空石英管中置于电阻炉内900 °C均匀化退火198 h,然后取出置于冷水中快速淬火。对经过均匀化热处

理后的扩散偶试样,用粗砂纸磨去表面的氧化层,并经磨样和抛光得到一完整平面,采用电子探针进行显微组织与成分分析。加热保温设备使用的是高温真空管式炉,型号是SGL-1700C。

## 2 结果与讨论

### 2.1 合金法实验结果

图2和表2所示分别为合金1<sup>#</sup>(Au<sub>20</sub>Pt<sub>10</sub>Ni<sub>70</sub>)经450 °C均匀化退火前、后的背散射电子像和电子探针定量点分析。其中,图2(c)所示为合金1<sup>#</sup>退火前的铸态组织。对比图2(a)、(b)和(c)可以看出,合金1<sup>#</sup>经过长时间的均匀化退火处理后,分别有三种明显的合金相形成,且分布均匀。由表2可知白色基体为Au-Ni固溶体,其成分范围如表2的点5所示。黑色合金相为Ni含量较高的Ni基固溶体,其成分如表2的点3和点4所示;部分黑色合金相区域还有灰色合金相析出,这一灰色合金相的Ni含量较黑色合金相低,且Au和Pt的摩尔分数比接近1:1,因此标记为(Au, Pt)Ni,其成分如表2的点1和点2所示。由此可以推测,Au<sub>20</sub>Pt<sub>10</sub>Ni<sub>70</sub>合金在450 °C时存在三种合金相,即Au基固溶体、Ni基固溶体和(Au, Pt)Ni。

表2 图2(d)中各点的定量分析和可能物相

Table 2 Quantitative analysis and possible phase of each spot marked in Fig. 2(d)

Spot No.	Mole fraction/%			Phase
	Au	Pt	Ni	
1	9.88	12.36	77.76	(Au, Pt)Ni
2	9.17	12.01	78.82	(Au, Pt)Ni
3	4.27	13.01	82.72	Ni based solid solution
4	4.12	13.11	82.78	Ni based solid solution
5	74.11	0.27	25.62	Au based solid solution

图3所示为图2(b)中组织的BSE像及相应的元素面扫描分布,由图3可以更加明显地看出,黑色和灰色合金相都是Pt和Ni组成的固溶体,其中黑色合金相中Ni的含量较灰色合金相高,白色基体主要是Au基固溶体,再次证明Au<sub>20</sub>Pt<sub>10</sub>Ni<sub>70</sub>合金在450 °C时存在三种相。

图4和表3所示为合金2<sup>#</sup>(Au<sub>20</sub>Pt<sub>20</sub>Ni<sub>60</sub>)经450 °C

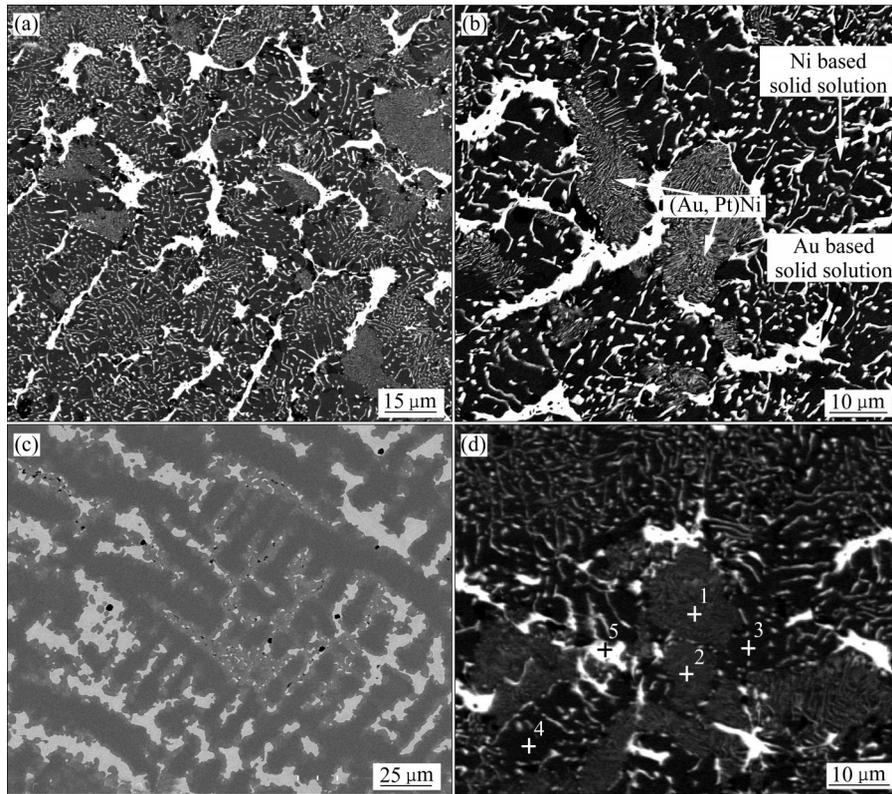


图 2  $Au_{20}Pt_{10}Ni_{70}$  合金的背散射电子像

Fig. 2 BSE images of  $Au_{20}Pt_{10}Ni_{70}$  alloy at different magnifications: (a) Microstructure after annealing; (b) Possible phase marked image; (c) As cast structure before annealing; (d) Energy spectrum analysis image

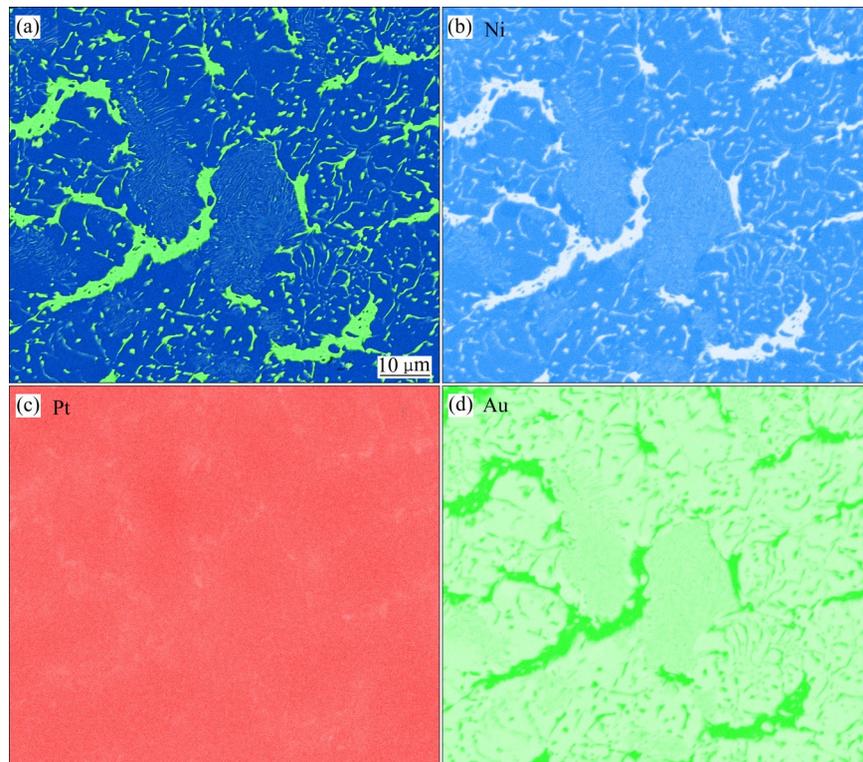


图 3  $Au_{20}Pt_{10}Ni_{70}$  合金 BSE 像及相应的元素面扫描分析(颜色越深元素含量越多)

Fig. 3 BSE image and element map scanning analysis of  $Au_{20}Pt_{10}Ni_{70}$  alloy (Content of elements increases gradually with color from light to dark): (a) BSE image; (b) Ni; (c) Pt; (d) Au

均匀化退火前、后的BSE像和各点定量的分析。其中,图4(c)所示为合金2<sup>#</sup>退火前的铸态组织,对比图4(a)、(b)和(c)可以看出,合金2<sup>#</sup>经过长时间的均匀化退火处理后,分别有两种明显的合金相形成,且分布均匀。根据表3成分分析可知:白色基体为Au基固溶体,其成分范围如表3的点2所示。黑色合金相中Pt和Ni的摩尔分数比接近1:3,初步判断为PtNi<sub>3</sub>,其成分如表3的点1、3、4所示,因黑色合金相固溶了部分Au,标记为(PtNi<sub>3</sub>)Au。由此可以推测,Au<sub>20</sub>Pt<sub>20</sub>Ni<sub>60</sub>合金在450℃时存在两种合金相,即Au基固溶体和(PtNi<sub>3</sub>)Au。图5所示为图4(b)中组织的BSE像及相应的元素面扫描分布。由图5可以更加明显地看出黑色合金相是Pt和Ni组成的固溶体,白色基体主要是Au基固溶体,黑色合金相中间的细小白色合金相是Au基固溶体,成分与基体相似,再次证明Au<sub>20</sub>Pt<sub>20</sub>Ni<sub>60</sub>合金在450℃时存在两种合金相。

图6和表4所示为合金3<sup>#</sup>(Au<sub>20</sub>Pt<sub>30</sub>Ni<sub>50</sub>)经450℃均匀化退火前、后的背散射电子像和定量点分析。其中图6(c)所示为合金3<sup>#</sup>退火前的铸态组织。对比

图6(a)、(b)和(c)可以看出,合金3<sup>#</sup>经过长时间的均匀化退火处理后,分别形成三种明显的合金相,且分布均匀。根据表4成分分析可知:白色基体为Au基固溶体,其成分范围如表4的点2所示;黑色合金相的Pt和Ni含量较高,是Ni基固溶体,其成分如表4的点1、4所示;较多的是灰黑色合金相,其Pt和Ni含量较黑色合金相低,Au含量较黑色合金相高,且Pt和Ni的摩尔分数比接近1:2,因此标记为Au(PtNi<sub>2</sub>),其成分如表4的点3和5所示。图7所示为图6(b)中组织的BSE像及相应的元素面扫描分布。由图7可以更加明显地看出,黑色和灰黑色

表3 图4(d)中各点的定量分析和可能物相

Table 3 Quantitative analysis and possible phase of each spot marked in Fig. 4(d)

Spot No.	Mole fraction/%			Phase
	Au	Pt	Ni	
1	5.00	24.26	70.74	(PtNi <sub>3</sub> )Au
2	76.77	2.68	20.55	Au based solid solution
3	4.57	24.57	70.86	(PtNi <sub>3</sub> )Au
4	5.62	24.02	70.36	(PtNi <sub>3</sub> )Au

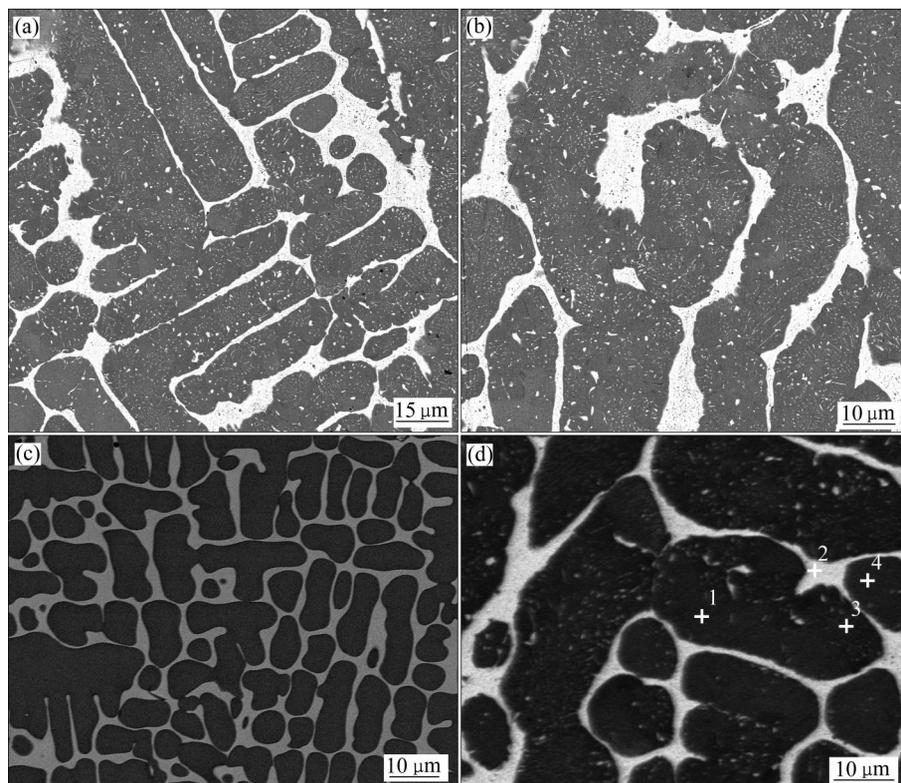


图4 Au<sub>20</sub>Pt<sub>20</sub>Ni<sub>60</sub>合金的BSE像

Fig. 4 BSE images of Au<sub>20</sub>Pt<sub>20</sub>Ni<sub>60</sub> alloy at different magnifications: (a) Microstructure after annealing; (b) Microstructure after annealing with different magnification; (c) As cast structure before annealing; (d) Energy spectrum analysis image

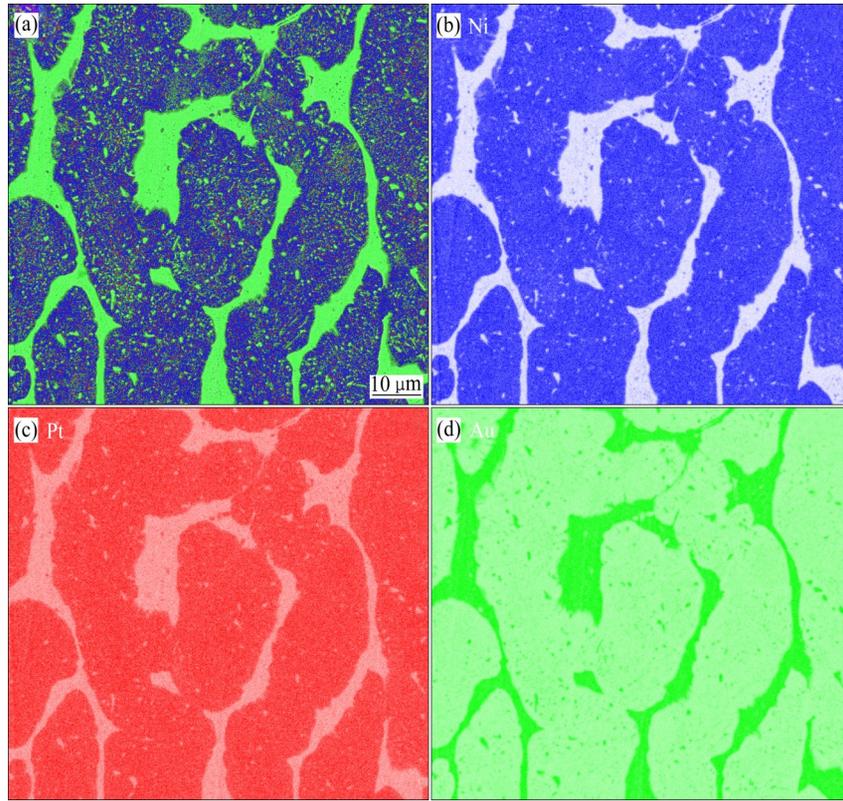


图 5  $Au_{20}Pt_{20}Ni_{60}$  合金 BSE 像及相应的元素面扫描分析(颜色越深元素含量越多)

Fig.5 BSE image and element map scanning analysis of  $Au_{20}Pt_{20}Ni_{60}$  alloy (Content of elements increases gradually with color from light to dark): (a) BSE image; (b) Ni; (c) Pt; (d) Au

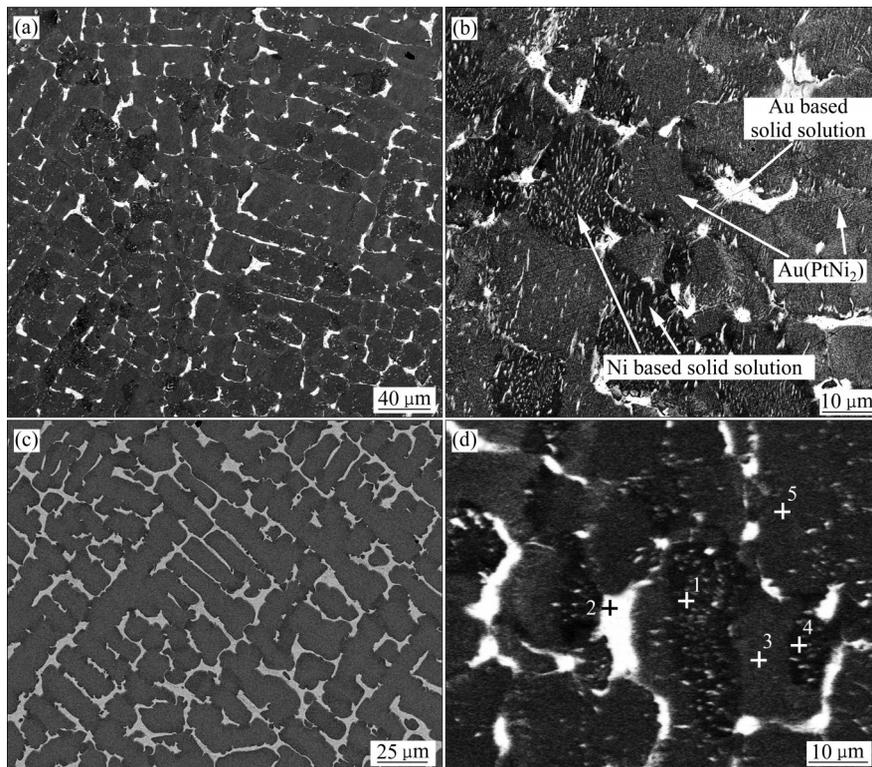


图 6  $Au_{20}Pt_{30}Ni_{50}$  合金的 BSE 像

Fig. 6 BSE images of  $Au_{20}Pt_{30}Ni_{50}$  alloy at different magnifications: (a) Microstructure after annealing; (b) Possible phase marked image; (c) As cast structure before annealing; (d) Energy spectrum analysis image

表4 图6(d)中各点的定量分析和可能物相

Table 4 Quantitative analysis and possible phase of each spot marked in Fig. 6(d)

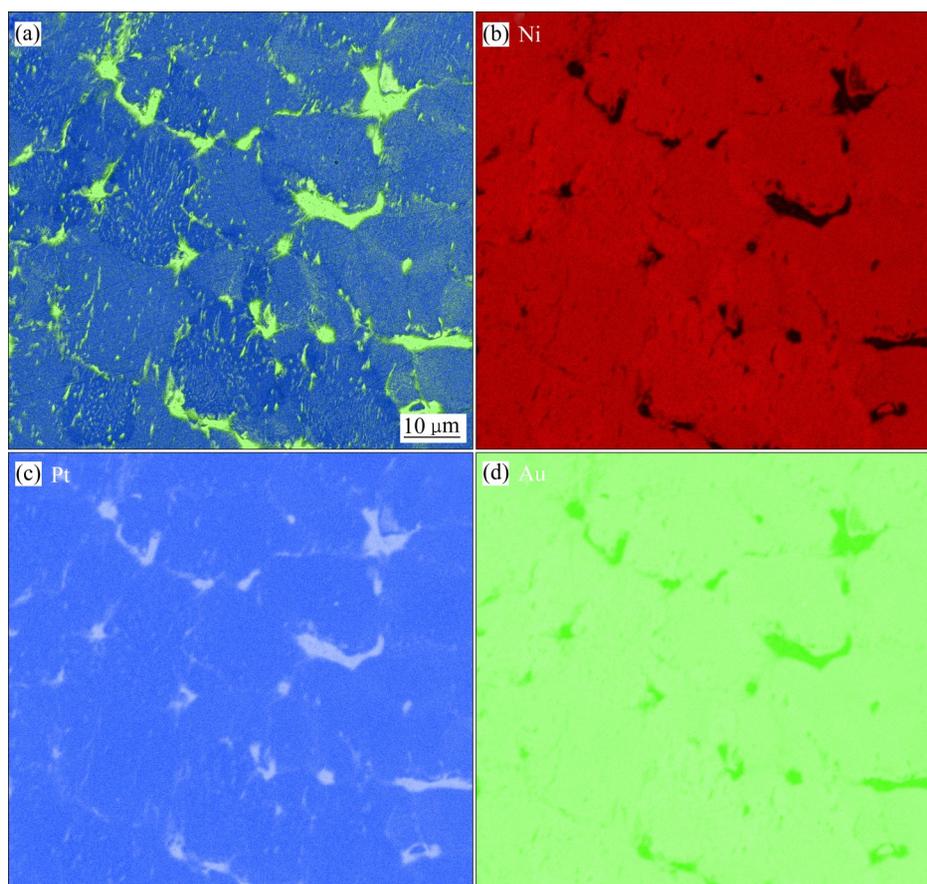
Spot No.	Mole fraction/%			Phase
	Au	Pt	Ni	
1	0.62	31.17	68.21	Ni based solid solution
2	89.06	0.99	9.95	Au based solid solution
3	4.52	31.87	63.61	Au(PtNi <sub>2</sub> )
4	0.55	32.36	67.09	Ni based solid solution
5	5.87	30.79	63.34	Au(PtNi <sub>2</sub> )

合金相都是Pt和Ni组成的固溶体,黑色合金相中Pt和Ni元素的含量较高,白色基体主要是Au基固溶体。 $Au_{20}Pt_{30}Ni_{50}$ 合金在450℃时存在三种合金相,即Au基固溶体、Ni基固溶体和Au(PtNi<sub>2</sub>)。

图8和表5所示为合金4<sup>#</sup>( $Au_{20}Pt_{50}Ni_{30}$ )经450℃均匀化退火前、后的背散射电子像和定量点分析。其中图8(c)所示为合金4<sup>#</sup>退火前的铸态组织。对比图8(a)、(b)和(c)可以看出,合金4<sup>#</sup>经过长时间的均

匀化退火处理后,有三种明显的合金相形成,且分布均匀。根据表5成分分析可知:白色基体为Au基固溶体,其成分范围如表5的点5所示;黑色合金相为Pt基固溶体,其成分如表5的点1、3所示;剩下大部分是灰黑色合金相,该合金相的Pt和Ni元素含量较黑色合金相低,为Pt-Ni固溶体,其成分如表5的点2、4所示。由此可以推测, $Au_{20}Pt_{50}Ni_{30}$ 合金在450℃时存在三种合金相,即Au基固溶体、Pt基固溶体和Pt-Ni固溶体。图9所示为图8(b)中组织的BSE像及相应的元素面扫描分布。由图9可以更加明显地看出,黑色和灰黑色合金相都是Pt和Ni组成的固溶体相,黑色合金相中Pt和Ni元素的含量较高,白色基体主要是Au基固溶体,再次证明 $Au_{20}Pt_{50}Ni_{30}$ 合金在450℃时存在三种合金相。

图10所示为四种合金样品的XRD谱。由图10可知,四种合金都呈面心立方相,且FCC\_L1<sub>0</sub>与FCC\_L1<sub>2</sub>相除标记外,还与FCC\_A1的衍射峰重合。四种合金样品因固溶度和成分的差异,XRD谱的衍

图7  $Au_{20}Pt_{30}Ni_{50}$ 合金BSE像及相应的元素面扫描分析(颜色越深元素含量越多)Fig. 7 BSE image and element map scanning analysis of  $Au_{20}Pt_{30}Ni_{50}$  alloy (Content of elements increases gradually with color from light to dark): (a) BSE image; (b) Ni; (c) Pt; (d) Au

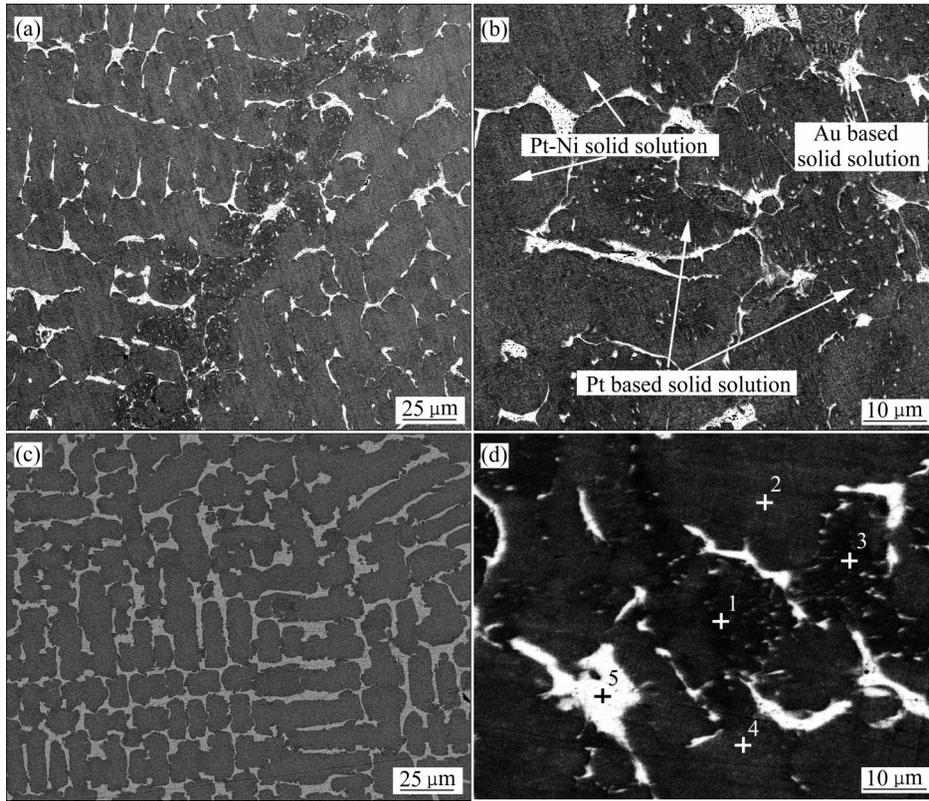


图 8 Au<sub>20</sub>Pt<sub>50</sub>Ni<sub>30</sub> 合金的 BSE 像

Fig. 8 BSE images of Au<sub>20</sub>Pt<sub>50</sub>Ni<sub>30</sub> alloy at different magnifications: (a) Microstructure after annealing; (b) Possible phase marked image; (c) As cast structure before annealing; (d) Energy spectrum analysis image

表 5 图 8(d) 中各点的定量分析和可能物相

Table 5 Quantitative analysis and possible phase of each spot marked in Fig. 8(d)

Spot No.	Mole fraction/%			Phase
	Au	Pt	Ni	
1	2.87	59.39	37.74	Pt based solid solution
2	9.02	56.04	34.94	Pt-Ni solid solution
3	4.03	58.39	37.58	Pt based solid solution
4	9.52	55.79	34.70	Pt-Ni solid solution
5	86.31	8.15	5.54	Au based solid solution

射峰位置有一定的偏移,因此,由 XRD 谱可以初步判断合金样品可能存在 FCC\_A1 相,也可能存在 FCC\_L1<sub>0</sub>与 FCC\_L1<sub>2</sub>相。进一步对比分析四种合金样品的 XRD 衍射峰,可以看出合金 4<sup>#</sup>除标记的 FCC\_A1 相和 FCC\_L1<sub>2</sub>相外,在 50°和 70°附近还比其他合金多了两个 FCC\_L1<sub>0</sub>的峰,因此可以判断合金 4<sup>#</sup>中存在有序的 FCC\_L1<sub>0</sub>相。从图 10 还可以看出,合金 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>和 3<sup>#</sup>也存在有序相,但具体是 FCC\_L1<sub>0</sub>还是 FCC\_L1<sub>2</sub>相,需要进一步的实验研究

和分析。

## 2.2 扩散偶法实验结果

扩散界面的背散射电子像如图 11 所示,由 EDS 分析得到的扩散界面成分如表 6 所示。

由图 11 和表 6 分析可知,黑色区域为纯 Ni,中间层主要是 Au,最右边是 Pt;各纯金属之间就是扩散层,Ni 中有少量 Au,Au 中有少量 Ni,Pt 中也

表 6 图 11(c) 中各点的 EDS 元素分析结果

Table 6 Results of EDS elemental analysis of each spot marked in Fig. 11(c)

Spot No.	Mole fraction/%			Mass fraction/%		
	Au	Pt	Ni	Au	Pt	Ni
1	-	-	100.00	-	-	100.00
2	1.70	-	98.30	5.48	-	94.52
3	94.52	-	5.48	98.30	-	1.70
4	94.31	-	5.69	98.23	-	1.77
5	-	96.71	3.29	-	98.99	1.01
6	-	96.76	3.24	-	99.00	1.00

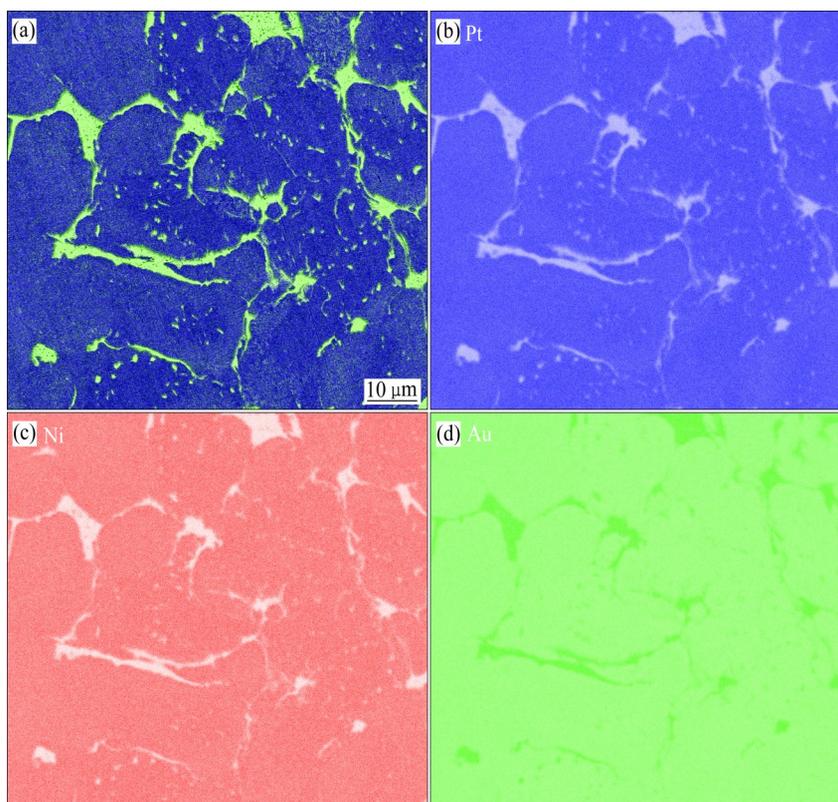


图9  $\text{Au}_{20}\text{Pt}_{50}\text{Ni}_{30}$ 合金BSE像及相应的元素面扫描分析(颜色越深元素含量越多)

Fig. 9 BSE image and element map scanning analysis of  $\text{Au}_{20}\text{Pt}_{50}\text{Ni}_{30}$  alloy (Content of elements increases gradually with color from light to dark): (a) BSE image; (b) Ni; (c) Pt; (d) Au

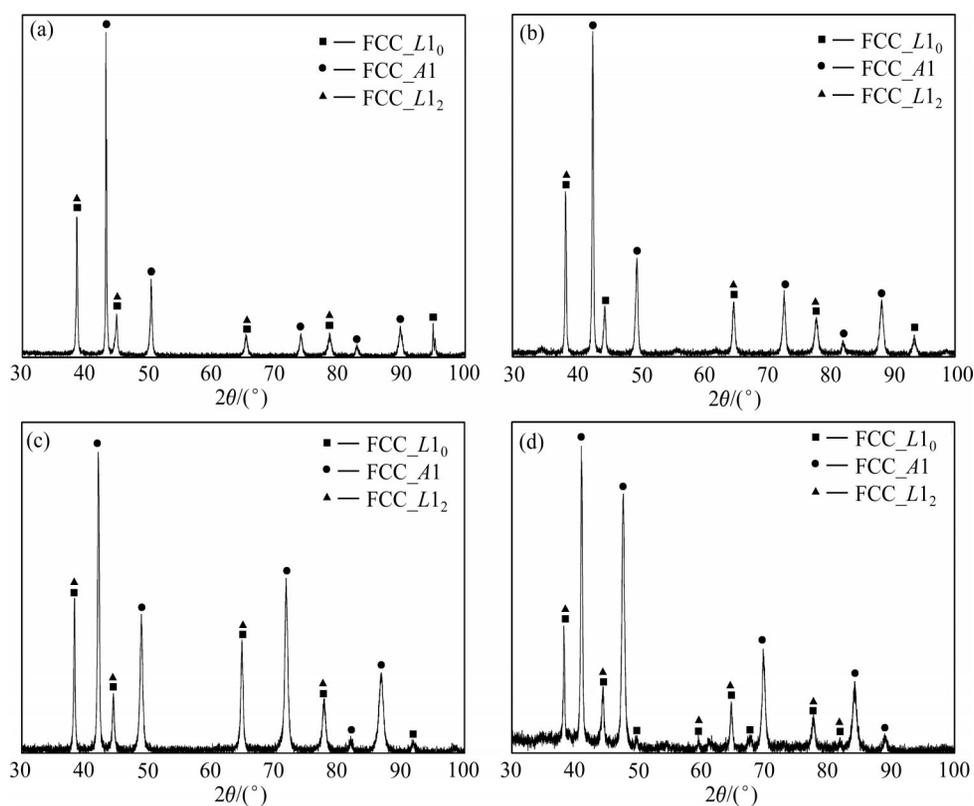


图10 合金1<sup>#</sup>~4<sup>#</sup>样品的XRD谱

Fig. 10 XRD pattern of alloy 1<sup>#</sup>~4<sup>#</sup>: (a) 1<sup>#</sup>; (b) 2<sup>#</sup>; (c) 3<sup>#</sup>; (d) 4<sup>#</sup>

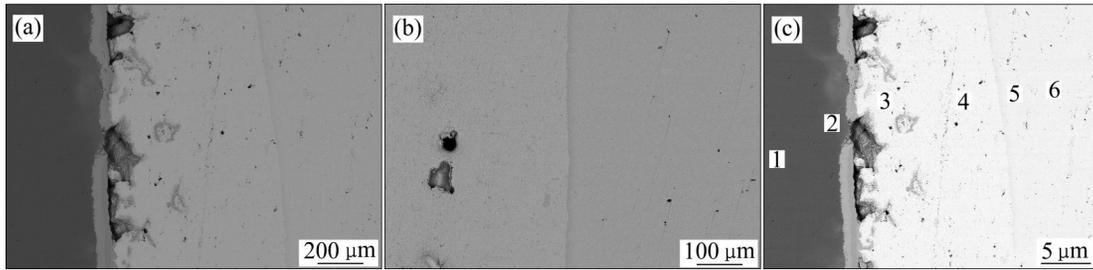


图 11 Au-Pt-Ni 扩散偶的 BSE 像

Fig. 11 BSE images of Au-Pt-Ni diffusion couple at different magnifications: (a) Overall image of diffusion couple; (b) Local image of diffusion couple; (c) Energy spectrum analysis image

有少量 Ni 扩散进入; 扩散层中主要是 Au 基固溶体和 Pt 基固溶体, 未发现有三个组元的区域。因此, 另外选取了一个区域进行能谱分析, 如图 12 和表 7 所示。

由图 12 和表 7 分析可知, Ni 和 Pt 都扩散进了 Au 中。由表 7 的 EDS 结果分析可知, 900 °C 时 Au-

Pt-Ni 体系形成了两种固溶体, 点 1~8 所在的白色合金相区域 Au 含量较高, 是 Au 基固溶体, 标记为 (Au); 点 9 所在的灰色合金相区域是 Pt 和 Ni 形成的固溶体, 标记为 (Pt,Ni)。下面继续选择 Au-Pt 交界处的扩散界面进行分析, 并增加放大倍数, 如图 13 和表 8 所示。

由图 13 和表 8 分析可知, Au-Pt-Ni 体系确实形成了两种固溶体, 一种是 Au 基固溶体, 成分范围

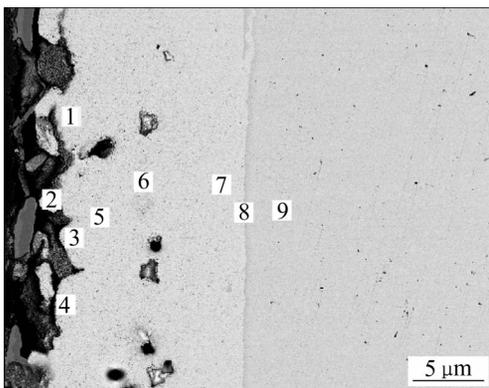


图 12 Au-Pt-Ni 扩散偶的 BSE 像

Fig. 12 BSE image of Au-Pt-Ni diffusion couple

表 7 图 12 中各点的 EDS 元素分析结果

Table 7 Results of EDS elemental analysis of each spot marked in Fig. 12

Spot No.	Mole fraction/%			Mass fraction/%		
	Au	Pt	Ni	Au	Pt	Ni
1	90.84	3.97	5.19	94.32	4.08	1.61
2	92.97	2.34	4.68	96.16	2.40	1.44
3	90.39	4.49	5.11	93.80	4.62	1.58
4	90.80	3.79	5.41	94.42	3.91	1.68
5	90.31	4.06	5.62	94.06	4.19	1.75
6	89.86	4.64	5.50	93.52	4.78	1.71
7	75.67	16.72	7.60	80.07	17.53	2.40
8	81.71	12.93	5.37	85.01	13.32	1.66
9	-	96.04	3.96	-	98.77	1.23

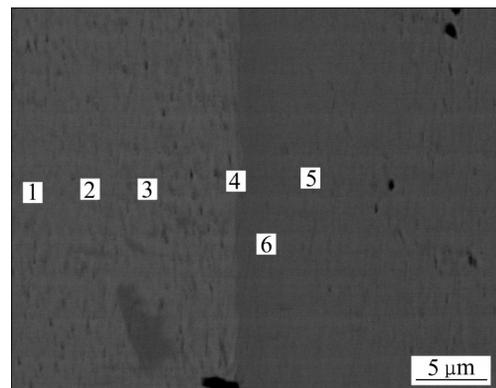


图 13 Au-Pt-Ni 扩散偶在 Au-Pt 界面处的 BSE 像

Fig. 13 BSE image of Au-Pt-Ni diffusion couple at Au-Pt interface

表 8 图 13 中各点的 EDS 元素分析结果

Table 8 Results of EDS elemental analysis of each spot marked in Fig. 13

Spot No.	Mole fraction/%			Mass fraction/%		
	Au	Pt	Ni	Au	Pt	Ni
1	75.24	19.46	5.31	78.30	20.06	1.65
2	75.94	19.09	4.98	78.84	19.62	1.54
3	80.27	15.72	4.01	82.72	16.05	1.23
4	77.34	18.07	4.59	80.05	18.53	1.42
5	-	95.68	4.32	-	98.66	1.34
6	-	89.61	10.39	-	96.63	3.37

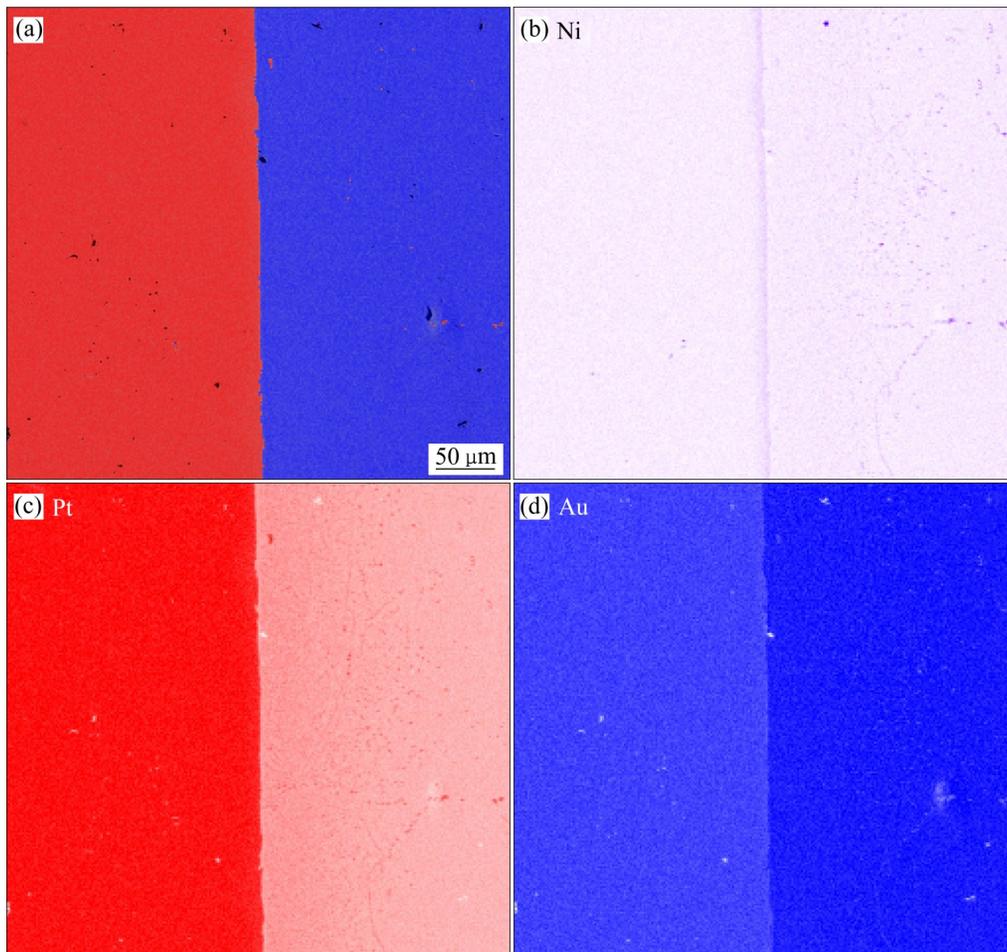


图14 Au-Pt-Ni扩散偶Au-Pt界面处SEM像及元素面扫描分析(颜色越深元素含量越多)

Fig.14 SEM image and element map scanning analysis of Au-Pt-Ni diffusion couple at Au-Pt interface (Content of elements increases gradually with color from light to dark): (a) SEM image ; (b) Ni; (c) Pt; (d) Au

如表8中点1~4所示；另一种是Pt和Ni形成的(Pt, Ni)固溶体，成分范围如表8的点5和点6所示。取另一扩散较好的界面进行面扫描分析，如图14所示。由图14可以看出，Ni主要在界面处富集，左边为(Pt,Ni)固溶体，右边为Au基固溶体。

### 3 分析与讨论

通过文献优化得到的Au-Pt-Ni三元体系垂直截面如图15所示<sup>[18]</sup>。由图15可以看出，1000 K以下的有序/无序转变区域有四个两相区，其中，有三个两相区的物相由一个有序相和一个无序相组成，一个两相区的物相由两个FCC\_A1无序相组成；有五个三相区，其中，三个三相区的物相由两个FCC有序相和一个无序的FCC\_A1相组成，两个三相区

的物相由两个无序的FCC\_A1相和一个FCC有序相组成。

由垂直截面图15还可以看出，合金1<sup>#</sup>在450℃时的平衡物相为FCC+FCC\_A1+FCC\_A1，实验测定的结果也存在三种物相，即Au基固溶体、Ni基固溶体和(Au,Pt)Ni。合金2<sup>#</sup>在450℃时的平衡物相为FCC+FCC\_A1，实验测定的结果也存在两种物相，即Au基固溶体和(PtNi<sub>3</sub>)Au。合金3<sup>#</sup>在450℃时的平衡物相为FCC+FCC+FCC\_A1，实验测定的结果也存在三种物相，Au基固溶体、Ni基固溶体和Au(PtNi<sub>2</sub>)。合金4<sup>#</sup>在450℃时的平衡物相为FCC+FCC+FCC\_A1，实验测定的结果也存在三种物相，即Au基固溶体、Pt基固溶体和Pt-Ni固溶体。以上四种合金样品的平衡物相与优化得到的相图平衡物相吻合较好。



- et al. One step NaBH<sub>4</sub> reduction of Pt-Ru-Ni catalysts on different types of carbon supports for direct ethanol fuel cells: Synthesis and characterization[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2017, 45(5): 596–607.
- [7] ARIKAN T, KANNAN A M, KADIRGAN F. Binary Pt-Pd and ternary Pt-Pd-Ru nanoelectrocatalysts for direct methanol fuel cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(6): 2900–2907.
- [8] SARNO M, PONTICORVO E. Continuous flow HER and MOR evaluation of a new Pt/Pd/Co nano electrocatalyst[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 459: 105–113.
- [9] XIE Y X, DIMITROV N. Ultralow Pt loading nanoporous Au-Cu-Pt thin film as highly active and durable catalyst for formic acid oxidation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 263: 118366.
- [10] HAN Y Q, XU H T, SU Y Q, et al. Noble metal (Pt, Au@Pd) nanoparticles supported on metal organic framework (MOF-74) nanoshuttles as high-selectivity CO<sub>2</sub> conversion catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 2019, 370: 70–78.
- [11] ZHU Y F, WANG S H, LUO Q Y, et al. Facile synthesis of structurally ordered low-Pt-loading Pd-Pt-Fe nanoalloys with enhanced electrocatalytic performance for oxygen reduction reaction[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 855: 157322.
- [12] REN G H, ZHANG Z C, LIU Y J, et al. One-pot solvothermal preparation of ternary PdPtNi nanostructures with spiny surface and enhanced electrocatalytic performance during ethanol oxidation[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 830: 154671.
- [13] TEGOU A, ARMYANOV S, VALOVA E, et al. Mixed platinum-gold electrocatalysts for borohydride oxidation prepared by the galvanic replacement of nickel deposits[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2009, 634: 104–110.
- [14] CAI N, WU J L, DONG R L, et al. High performance of AuPt deposited on Ni nanoparticles in ethylene glycol oxidation[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 412: 37–43.
- [15] 何纯孝. 贵金属合金相图及化合物结构参数[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007.
- HE Xiao-chun. Phase diagram of precious metal alloys and structural parameters of compounds[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007.
- [16] CARMIO S M, MEIJERING J L. The gold-nickel-platinum system[J]. *Z Metallkd*, 1973, 64(3): 170–175.
- [17] PRINCE A, RAYNOR G V, EVANS D S. Au-Ni-Pt in phase diagrams of ternary gold alloys[M]. London: Institute of Metals Press, 1990: 65.
- [18] HU J Q, XIE M, CHEN Y T, et al. Thermodynamic assessment of Au-Pt-Ni system[J]. *Materials Today Communications*, 2021, 26: 102061.

## Experimental study on phase diagram of Au-Pt-Ni system

HU Jie-qiong<sup>1,2</sup>, XIE Ming<sup>1,2</sup>, CHEN Yong-tai<sup>2</sup>, FANG Ji-heng<sup>2</sup>, YANG You-cai<sup>2</sup>, LIU Man-men<sup>2</sup>, WANG Sai-bei<sup>2</sup>

(1. Sino-Precious Metals Holding Co., Ltd., Kunming 650106, China;

2. State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

**Abstract:** Au-Pt-Ni system has a strong application background in the field of fuel cell catalyst. However, the research on the phase diagram of this system is quite rare, which restricts the design, development and application of this catalyst system. By studying the phase diagram of Au-Pt-Ni system, we can make clear the phase equilibrium of multi alloy catalyst in the process of catalytic reaction, and which phases can improve the performance of catalyst. So as to find new ways to improve the catalyst performance and design the new catalytic materials. The Au-Pt-Ni system was studied by alloying method and diffusion couple method respectively. The isothermal section of Au-Pt-Ni system at 450 °C was studied by alloying method. The result shows that there are three phases in  $Au_{20}Pt_{10}Ni_{70}$ ,  $Au_{20}Pt_{30}Ni_{50}$  and  $Au_{20}Pt_{50}Ni_{30}$  alloys, and two phases in  $Au_{20}Pt_{20}Ni_{60}$  alloy at 450 °C; The isothermal section of the system at 900 °C was studied by diffusion couple method. The result shows that there are (Au) and (Pt, Ni) solid solution phases at 900 °C. The experimental results are compared with the calculated phase diagram, and it is found that the experimental results are in good agreement with the calculated phase diagram.

**Key words:** Au-Pt-Ni system; phase diagram; alloying method; diffusion couple; platinum-based catalysts; precious metal alloy

**Foundation item:** Project(51961016) supported by the National Natural Science Foundation of China; Projects (2019ZE001-1, 202002AB080001-1) supported by the Applied Basic Research Key Project of Yunnan Province, China; Projects(202105AC160002, 202105AE160027) supported by the Science and technology talents and platform plan of Yunnan Province, China

**Received date:** 2021-06-30; **Accepted date:** 2021-11-03

**Corresponding author:** HU Jie-qiong; Tel: +86-871-68314454; E-mail: joanr8210@163.com

(编辑 龙怀中)