

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200580023956.2

[51] Int. Cl.

B01J 23/46 (2006.01)

H01M 4/92 (2006.01)

B01J 21/18 (2006.01)

B01J 37/16 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 8 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 100525904C

[22] 申请日 2005.7.8

[21] 申请号 200580023956.2

[30] 优先权

[32] 2004.7.16 [33] US [31] 60/588,544

[86] 国际申请 PCT/EP2005/007435 2005.7.8

[87] 国际公布 WO2006/008001 英 2006.1.26

[85] 进入国家阶段日期 2007.1.16

[73] 专利权人 巴斯夫燃料电池有限责任公司

地址 德国法兰克福

[72] 发明人 曹立新 邹玉民

艾莫里·德卡斯特罗

[56] 参考文献

WO98/46805A 1998.10.22

EP0952241A 1999.10.27

WO99/66574A1 1999.12.23

CN1424150A 2003.6.18

US20040101718A1 2004.5.27

审查员 董斌琦

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司

代理人 梁晓广 陆锦华

权利要求书 2 页 说明书 13 页 附图 5 页

[54] 发明名称

用于电化学氧化反应的金属合金及其生产方法

[57] 摘要

本发明涉及通过同时沉淀相应的水合氧化物或氢氧化物以及随后还原来生产高度合金化载体或无载体铂-钌催化剂的方法。通过混合两种金属的两种不同的前体溶液，一种为酸性，另一种为碱性环境，直到达到两种水合氧化物物质都不可溶的近乎中性 pH，使得能够同时沉淀铂和钌的水合氧化物。

1. 一种用于生产合金化铂-钌催化剂的方法，其包括：制备含有铂前体的第一溶液和含有钌前体的第二溶液，所述两种溶液中的一种是碱性的，另一种是酸性的；以及混合所述第一溶液和所述第二溶液，直到获得 pH 在 4 到 10 之间的最终溶液，并同时沉淀铂和钌的水合氧化物和/或氢氧化物。

2. 如权利要求 1 的方法，其中，所述含有铂前体的第一溶液是碱性的，并包含 K_2CO_3 , Na_2CO_3 , KOH 或 NaOH 中的至少一种。

3. 如权利要求 2 的方法，其中，所述铂前体是铂酸。

4. 如前面权利要求中任一项的方法，其中，所述第二溶液是酸性的，并且所述钌前体是 $RuCl_3$ 。

5. 如权利要求 4 的方法，其中，所述第二溶液还包含酸。

6. 如权利要求 5 的方法，其中，所述酸为乙酸。

7. 如权利要求 1 的方法，其中，所述含有钌前体的第二溶液是含有 RuO_4^{2-} 离子的碱性溶液，并且所述第一溶液是铂酸的酸性溶液。

8. 如权利要求 7 的方法，其中，所述含有 RuO_4^{2-} 离子的碱性溶液是通过使 $RuCl_3$ 和次氯酸根离子在氢氧化钠溶液中反应得到的。

9. 如权利要求 1 的方法，其中，所述两种溶液中的至少一种包含悬浮的碳粉末。

10. 如权利要求 9 的方法，其中，所述碳粉末是导电碳黑。

11. 如权利要求 1 的方法，其中，通过在所述最终溶液中添加还原剂，所述沉淀的铂和钌的水合氧化物和/或氢氧化物随后被还原。

12. 如权利要求 11 的方法，其中，所述还原剂选自甲醛、甲酸、氢硼化物和亚磷酸盐的组。

13. 如权利要求 1 的方法，其中，所述沉淀的铂和钌的水合氧化物和/或氢氧化物在过滤和干燥后在含有氢气的气流中在升高的温度下被还原。

用于电氧化反应的金属合金及其生产方法

技术领域

本发明涉及电氧化反应的催化剂，并且尤其涉及适于作为直接甲醇燃料电池阳极的活性组分的二元铂-钌合金。

背景技术

直接甲醇燃料电池（DMFC）是众所周知的薄膜电化学发生器，其中纯的甲醇或甲醇水溶液在阳极发生氧化。作为替换，其他类型的轻醇（light alcohol），如乙醇，或能够容易地氧化的其他物质，如草酸，可用作直接型燃料电池的阳极供料，并且本发明的催化剂也可用于这些不常用的情形。

与通常在阳极室使纯的或混合物中的氢氧化化的其他类型的低温燃料电池相比，DMFC 非常具有吸引力，因为它们使用液体燃料，其在能量密度方面具有极大优点，并且装载更容易和更快速。另一方面，甲醇燃料的电氧化具有慢动力学的特点，并且当实际关心电流密度和电压时需要具有精细特供的催化剂。DMFC 具有强的热限，因为它们使用离子交换膜作为电解质，这种组分不能耐受高于 100℃ 的温度：这负面地并极大程度地影响了甲醇或其他醇燃料的氧化动力学，并且在至少过去的二十年中持续要求改进阳极催化剂。本领域技术人员熟知的是，用于轻醇氧化的最好的催化剂材料是基于铂和其他贵金属的二元或三元组合物；特别是铂-钌二元合金就催化剂活性和稳定性而言是主要优选的，并且它们既用作催化剂黑（catalyst black），又用作例如活性碳上的载体催化剂，而且在多数情形中结合到电极结构中，优选地适于耦合到离子交换膜的气体扩散电极结构。然而，铂和钌非常难以结合成真的合金：现有技术中公开的典型的 Pt:Ru 为 1:1 的组合物几乎总是得到部分合金化的混合物。现有技术中用于生产铂和钌二元组

合物的方法通常开始于共同淀积这两种金属的适当化合物的混合氧化物或氢氧化物颗粒，或在碳载体上共同淀积胶态金属颗粒。

例如，一种可能的催化剂制备方法始于 US3,992,512 的公开，其中公开了亚硫酸铂化合物 $\text{H}_3\text{Pt}(\text{SO}_3)_2\text{OH}$ (PSA) 的制备；相应的 RuSA 可以通过相同的途径制备，并且这些前体可以和过氧化氢反应并吸附在碳载体上然后还原。该过程往往导致合金催化剂含有硫和/或无定形氧化物相。

Bonnemann 等公开了一种基于在有机溶剂中用表面活性剂壳稳定 (shell stabilize) 混合的 Pt 和 Ru 胶体颗粒的方法 (Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1991, 30, 804)。然而，在胶体颗粒吸附到载体上后，需要“反应退火处理”来去除表面活性剂。该处理非常复杂并具有在退火中引燃的危险；因此，它看起来不适于商用。

在 Lee 等、J. Electrochem. Soc., 2002, 149 (10), A1299 中，公开了一种新方法，其基于在 THF 中用 LiBH_4 对金属氯化物进行还原以形成合金胶体颗粒，随后收集在碳上。该方法除了是一个复杂的过程和使用有毒的有机溶剂外，还会导致催化剂具有大量无定形相。

除了上述缺点，这些现有的方法并不一定会得到具有期望特性的催化剂，并且有时还具有其他限制。本领域中已知，为了得到用于甲醇氧化的好的 Pt:Ru 合金，这两种元素需要具有原子级的良好混合。例如，PSA 和 RuSA 的氧化是一个慢速并且不完全的过程，会形成含有一定量硫的混合水合氧化物。此外，混合水合氧化物的还原需要高温，这往往会导致相位分离。还发现利用 LiBH_4 在 THF 中还原是不完全的过程。基于在有机溶剂中壳稳定胶体的方法仅能使催化剂具有小于 30% 的总金属含量。甲醇氧化应用通常需要其含量高于 60%。

本发明的一个目的是提供一种用于获得高合金化铂-钌组合物的

方法,该组合物对于甲醇和其他有机燃料的氧化表现出高的催化活性。本发明的另一目的是提供一种催化剂,其对于存在CO的氢气的氧化具有高活性,例如在用于PEM燃料电池的重整产品中遇到的。本发明的再一个目的是提供一种用于轻有机分子的高效氧化的电化学工艺。

发明内容

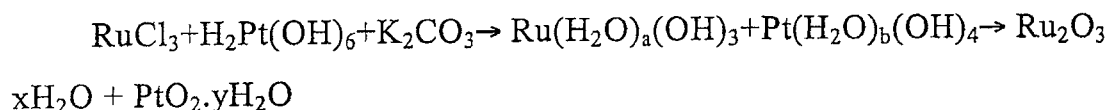
在一个方面,本发明包括一种用于从铂和钌的前体络合物开始生产合金化铂-钌催化剂的方法,其包括中和步骤,其中将一种在酸性($\text{pH}<7$)溶液中的络合物缓慢添加到另一种在碱性($\text{pH}>7$)溶液中的络合物,或者相反。该混合过程导致混合物的 pH 逐渐向这两种络合物都不可溶的 pH 偏移。换言之,在4—10的 pH 范围中形成不可溶的水合氧化物或氢氧化物。这使得能够利用非常彻底的混合来同时形成金属氢氧化物/氧化物沉淀。在另一方面,随后的还原得到在原子级的两种金属元素的混合。

在第三方面,本发明包括一种在燃料电池的阳极室氧化甲醇或其他燃料的电化学工艺,所述燃料电池装备有铂-钌合金化催化剂,所述铂-钌合金化催化剂通过同时沉淀水合氢氧化物/氧化物然后还原水合氢氧化物/氧化物得到。

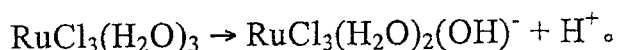
具体实施方式

铂和钌的化学性质是这样的:如果氢氧离子被引入到混合金属络合物的酸性溶液中,水合氧化钌将立即形成,而水合氧化铂以慢得多的速度形成。这不可避免地会导致混合水合氧化物前体中的相位分离,并在还原后得到相位分离的Pt和Ru。为了解决该问题,本发明采用一种新化学工艺。该方法利用铂的独特化学性质:铂酸、 $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ 可溶于高 pH (碱性)溶液,如 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 、KOH或NaOH溶液,形成 $\text{K}_x\text{H}_{2-x}\text{Pt}(\text{OH})_6$ 或 $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Pt}(\text{OH})_6$,但不溶于中性溶液。当溶液的 pH 值下降时,能够导致水合氧化铂沉淀。根据本发明,使混合水合氧化物同时形成的关键点在于,使用Ru化合物作为酸性剂来降低 pH 。在

该方法中，使两种金属络合物从它们可溶于其中的不同 pH 的溶液（对 Ru 为酸性，对 Pt 为碱性）合到一起，得到最终的 pH 在 4 到 10 之间，更优选在 4 到 8.5 之间，这时它们都是不可溶的，从而发生同时沉淀。在一个优选实施方案中，通过添加酸性 RuCl_3 溶液到含有 $\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_5$ 或 $\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{OH})_6$ 和 K_2CO_3 的溶液中进行中和反应，但即使其他碱性物质，如 Na_2CO_3 、 KOH 或 NaOH ，也同样可以使用。



由于以下分解作用， $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的溶液具有约 1.5 的 pH：



沉淀的水合 RuO_2 和水合 PtO_2 可以被吸附到碳基板上，优选为高表面积 of 导电碳黑，如 Vulcan XC-72 或 Ketjenblack。吸附的混合氧化物颗粒可以通过例如甲醛、甲酸、氢硼化物、亚磷酸盐等还原剂就地还原为吸附合金。也可以在过滤和在氢气或氢气/惰性气体混合物的气流中在升高的温度干燥之后进行还原。

上述过程对于 Pt:Ru 原子比等于或小于 1 的 Pt:Ru 合金催化剂效果良好。对于 Pt:Ru 原子比高于 1 的催化剂，最终溶液的 pH 对于正确沉淀混合水合氧化物而言可能会太高；在这种情况下，在向铂酸+ K_2CO_3 溶液中添加 RuCl_3 的过程中，优选地应当向 RuCl_3 溶液中添加酸，例如乙酸，以中和过量的 K_2CO_3 。

向铂酸+ K_2CO_3 溶液添加 RuCl_3 仅是本发明的方法的一个优选实施方案；替代的方法也是本发明的一部分，该方法是以相反的方式，通过将 Ru 化合物溶解在碱性溶液中，例如通过在氢氧化钠溶液中使 RuCl_3 和次氯酸根离子反应制备 RuO_4^{2-} 溶液，然后慢慢添加铂酸用于中和反应，形成相同的混合水合氧化物。

附图说明

图 1 示出对于根据本发明的方法制备的五种催化剂的 XRD 谱。

图 2 示出本发明的三种 30% Pt.Ru 载体催化剂与商业样品相比的甲醇氧化速率。

图 3 示出本发明的两种 60% Pt.Ru 载体催化剂与商业样品相比的甲醇氧化速率。

图 4 示出本发明的 1:1 Pt.Ru 黑催化剂与现有技术的两种类似催化剂相比的甲醇氧化速率。

图 5 示出几种具有不同原子比的 Pt.Ru 黑的甲醇氧化速率。

实施例 1

在 Ketjen black EC 碳（日本 Lion's Corporation）上 80% Pt.Ru

如下制备在 Ketjenblack EC 碳上的 80% Pt.Ru：用超声波 Corn 利用 5 分钟将 8g Ketjen black EC 碳分散在 280ml 去离子水中。将 27.40g K_2CO_3 溶解在 2720ml 去离子水中。将 32.94g 羟铂酸 $H_2Pt(OH)_6$ （也叫铂酸或 PTA）、~64% 铂在加热和搅拌下添加到 K_2CO_3 溶液，直到完全溶解。随后将 Ketjen black 浆液转移到 PTA+ K_2CO_3 溶液中。在使混合物沸腾 30 分钟后，将在 500ml 去离子水中含有 26.76g $RuCl_3 \cdot xH_2O$ （~40.82 wt% Ru）的 $RuCl_3$ 溶液以~15ml/min 的速率添加到该浆液中。在沸点搅拌该浆液 30 分钟。将 19.2ml 37wt% 甲醛稀释到 100ml 后以 5ml/min 的速率添加到该浆液中。使温度维持在沸点 30 分钟。过滤浆液，然后用 1 升去离子水冲洗五次。在真空中在 80℃干燥催化剂饼。将最终样品球磨 1 小时。

实施例 2

在 Ketjen black EC 碳（日本 Lion's Corporation）上 60% Pt.Ru

如下制备在 Ketjen black EC 碳上的 60% Pt.Ru：用 Silverson 利用 15 分钟将 20g Ketjen black EC 碳分散在 750ml 去离子水中。将 25.69g K_2CO_3 溶解在 2250ml 去离子水中。将 30.88g PTA 在加热和搅拌下溶解

在 K_2CO_3 溶液中。随后将 Ketjen black 浆液转移到 $PTA+K_2CO_3$ 溶液中。在使混合物沸腾 30 分钟后，将在 500ml 去离子水中含有 25.08g $RuCl_3 \cdot xH_2O$ 的 $RuCl_3$ 溶液以 $\sim 15ml/min$ 的速率添加到该浆液中。在沸点搅拌该浆液 30 分钟。将 18.0ml 37wt% 甲醛稀释到 100ml 后以 $5ml/min$ 的速率添加到该浆液中。使温度维持在沸点 30 分钟。过滤浆液，并用 1 升去离子水冲洗五次。在真空中在 $80^\circ C$ 干燥催化剂饼。将最终样品球磨 1 小时。

实施例 3

原子比为 1:1 的 Pt.Ru 黑

如下制备 PtRu 黑：将 25.69g K_2CO_3 溶解在 3000ml 去离子水中。将 30.88g PTA 在加热和搅拌下溶解在 K_2CO_3 溶液中。在使混合物沸腾 30 分钟后，将在 500ml 去离子水中含有 25.08g $RuCl_3 \cdot xH_2O$ 的 $RuCl_3$ 溶液以 $\sim 15ml/min$ 的速率添加到 K_2CO_3+PTA 溶液中。在沸点搅拌沉淀物 (precipitate) 30 分钟。将 18.0ml 37wt% 甲醛稀释到 100ml 后以 $5ml/min$ 的速率添加到该沉淀物中。使温度维持在沸点 30 分钟。过滤沉淀物，并用 1 升去离子水冲洗五次。在真空中在 $80^\circ C$ 干燥催化剂饼。将最终样品球磨 1 小时。

实施例 4

原子比为 1:3 的 Pt.Ru 黑

如下制备 PtRu₃ 黑：将 14.97g K_2CO_3 溶解在 1000ml 去离子水中。将 6.12g PTA 在加热和搅拌下溶解在 K_2CO_3 溶液中。在使混合物沸腾 30 分钟后，将在 400ml 去离子水中含有 14.91g $RuCl_3 \cdot xH_2O$ 的 $RuCl_3$ 溶液以 $\sim 15ml/min$ 的速率添加到 K_2CO_3+PTA 溶液中。在沸点搅拌沉淀物 30 分钟。将 6.35g 37wt% 甲醛稀释到 100ml 后以 $5ml/min$ 的速率添加到该沉淀物中。使温度维持在沸点 30 分钟。过滤沉淀物，并用 1 升去离子水冲洗五次。在真空中在 $80^\circ C$ 干燥催化剂饼。将最终样品球磨 1 小时。

实施例 5

原子比为 1:2 的 Pt.Ru 黑

如下制备 PtRu₂ 黑：将 12.54g K₂CO₃ 溶解在 1000ml 去离子水中。将 7.67g PTA 在加热和搅拌下溶解在 K₂CO₃ 溶液中。在使混合物沸腾 30 分钟后，将在 400ml 去离子水中含有 12.47g RuCl₃ · xH₂O 的 RuCl₃ 溶液以~15ml/min 的速率添加到 K₂CO₃+PTA 溶液中。在沸点搅拌沉淀物 30 分钟。将 6.13g 37wt% 甲醛稀释到 100ml 后以 5ml/min 的速率添加到该沉淀物中。使温度维持在沸点 30 分钟。过滤沉淀物，并用 1 升去离子水冲洗五次。在真空中在 80℃ 干燥催化剂饼。将最终样品球磨 1 小时。

实施例 6

原子比为 2:1 的 Pt.Ru 黑

如下制备 Pt₂Ru 黑：将 10.32g K₂CO₃ 溶解在 1250ml 去离子水中。将 12.41g PTA 在加热和搅拌下溶解在 K₂CO₃ 溶液中。在使混合物沸腾 30 分钟后，将在 250ml 去离子水中含有 5.04g RuCl₃ · xH₂O 和 5.00g 乙酸（99.9%）的 RuCl₃ 溶液以~10ml/min 的速率添加到 K₂CO₃+PTA 溶液中。在沸点搅拌沉淀物 30 分钟。将 6.8g 37wt% 甲醛稀释到 100ml 后以 5ml/min 的速率添加到该沉淀物中。使温度维持在沸点 30 分钟。过滤沉淀物，并用 1 升去离子水冲洗五次。在真空中在 80℃ 干燥催化剂饼。将最终样品球磨 1 小时。

实施例 7

原子比为 3:1 的 Pt.Ru 黑

如下制备 Pt₃Ru 黑：将 11.08g K₂CO₃ 溶解在 1250ml 去离子水中。将 13.32g PTA 在加热和搅拌下溶解在 K₂CO₃ 溶液中。在使混合物沸腾 30 分钟后，将在 250ml 去离子水中含有 3.61g RuCl₃ · xH₂O 和 6.60g 乙酸（99.9%）的 RuCl₃ 溶液以~10ml/min 的速率添加到 K₂CO₃+PTA 溶液中。在沸点搅拌沉淀物 30 分钟。将 5.76g 37wt% 甲醛稀释到 100ml 后以 5ml/min 的速率添加到该沉淀物中。使温度维持在沸点 30 分钟。过

滤沉淀物，并用 1 升去离子水冲洗五次。在真空中在 80℃干燥催化剂饼。将最终样品球磨 1 小时。

实施例 8

在 Vulcan XC-72 上的 30% Pt.Ru

如下制备在 Vulcan XC-72 上的 30% Pt.Ru：用 Silverson 利用 15 分钟将 70g Vulcan XC-72 分散在 2.5 升去离子水中。将 25.69g K_2CO_3 溶解在 500ml 去离子水中。将 30.88g PTA 在加热和搅拌下溶解在 K_2CO_3 溶液中。随后将 K_2CO_3 +PTA 溶液转移到碳黑浆液中。在使混合物沸腾 30 分钟后，将在 500ml 去离子水中含有 25.08g $RuCl_3 \cdot xH_2O$ 的 $RuCl_3$ 溶液以~15ml/min 的速率添加到该浆液中。在沸点搅拌浆液 30 分钟。将 18.0ml 37wt%甲醛稀释到 100ml 后以 5ml/min 的速率添加到该浆液中。使温度维持在沸点 30 分钟。过滤浆液，并用 1 升去离子水冲洗五次。在真空中在 80℃干燥催化剂饼。将最终样品球磨 1 小时。

实施例 9

在 Vulcan XC-72 上的 40% Pt.Ru

如下制备在 Vulcan XC-72 上的 40% Pt.Ru：用 Silverson 利用 15 分钟将 48g Vulcan XC-72 分散在 1.48 升去离子水中。将 27.40g K_2CO_3 溶解在 500ml 去离子水中。将 32.94g PTA 在加热和搅拌下溶解在 K_2CO_3 溶液中。随后将 K_2CO_3 +PTA 溶液转移到碳黑浆液中。在使混合物沸腾 30 分钟后，将在 500ml 去离子水中含有 26.76g $RuCl_3 \cdot xH_2O$ 的 $RuCl_3$ 溶液以~15ml/min 的速率添加到该浆液中。在沸点搅拌浆液 30 分钟。将 19.2ml 37wt%甲醛稀释到 100ml 后以 5ml/min 的速率添加到该浆液中。使温度维持在沸点 30 分钟。过滤浆液，并用 1 升去离子水冲洗五次。在真空中在 80℃干燥催化剂饼。将最终样品球磨 1 小时。

对比实施例 10

现有技术 I 的在 Vulcan XC-72 上的 30% Pt:Ru

如下制备在 Vulcan XC-72 上的控制样品 30% Pt:Ru：将 10 升去离

子水与 512ml 的 40g/l 亚硫酸钌 ($\text{H}_2\text{Ru}(\text{SO}_3)_2\text{OH}$) 和 197.6ml 的 200 g/l 亚硫酸铂 ($\text{H}_3\text{Pt}(\text{SO}_3)_2\text{OH}$) 在特氟隆衬桶中通过搅拌混合。利用稀释的氨水溶液将溶液 pH 调整为 4.0。在搅拌下将 140g Vulcan XC-72 碳载体添加到溶液中。将 1000ml 30% H_2O_2 以 2~4 ml/min 的速率缓慢添加到浆液中。在完成添加后, 在环境温度下搅拌浆液 1 小时, 将 pH 调整为 4.0。然后加入另 600ml 30% H_2O_2 。再搅拌浆液 1 小时, 同时 pH 维持 4.0。使浆液温度为 70℃ 并在 70℃ 保持 1 小时, 同时 pH 维持 4.0。过滤热的催化剂浆液, 并用 1.0 升热去离子水冲洗。在 125℃ 干燥催化剂 15 小时, 并用 H_2 在 230℃ 还原。

对比实施例 11

现有技术 I 的在 Vulcan XC-72 上的 60% Pt:Ru

如下制备在 Vulcan XC-72 上的 60% Pt:Ru: 将 10 升去离子水与 512ml 的 40g/l 亚硫酸钌和 197.6ml 的 200 g/l 亚硫酸铂在特氟隆衬桶中通过搅拌混合。利用稀释的氨水溶液将溶液 pH 调整为 4.0。在搅拌下将 40g Vulcan XC-72 碳载体添加到溶液中。将 1000ml 30% H_2O_2 以 2~4 ml/min 的速率缓慢添加到浆液中。在完成添加后, 在环境温度下搅拌浆液 1 小时, 将 pH 调整为 4.0。然后加入另 600ml 30% H_2O_2 。再搅拌浆液 1 小时, 同时 pH 维持 4.0。使浆液温度为 70℃ 并在 70℃ 保持 1 小时, 同时 pH 维持 4.0。过滤热的催化剂浆液, 并用 1.0 升热去离子水冲洗。在 125℃ 干燥催化剂 15 小时, 并用 H_2 在 230℃ 还原。

对比实施例 12

现有技术 II 的在 Vulcan XC-72 上的 30% Pt:Ru

如下制备在 Vulcan XC-72 上的 30% Pt:Ru: 通过强烈搅拌 10 分钟使 35g Vulcan XC-72 悬浮在 1.0 升丙酮中。在另一 5 升平底烧瓶中, 将 21.9g $\text{Pt}(\text{acac})_2$ 和 22.2g $\text{Ru}(\text{acac})_3$ (acac=乙酰丙酮化物) 溶解在 1.5 升丙酮中。然后使碳悬浮液在该烧瓶中与 Pt/Ru 溶液混合。将得到的混合物搅拌 30 分钟, 同时利用水浴使烧瓶维持在 25℃。将这样得到的浆液声波处理 30 分钟, 然后将烧瓶置于 60℃ 水浴中蒸发。用冷凝器收集丙

酮。将干催化剂饼研磨成细粉，将其转移到管状反应器，并在氩气流中加热到 300°C 以确保 Pt 和 Ru 前体完全分解。最后在 15% H₂/Ar 气流中使催化剂还原 3 小时。

附图和样品特性的详细说明

对在前面实施例中得到的十二种催化剂进行 X 射线衍射 (XRD) 分析，表 1 报告了这种特性的概况。使用 Scherrer 方程来基于 X 射线展宽分析计算微晶大小。通常具有较高 Pt 含量的 Pt:Ru 合金将具有类似于纯铂的面心结晶；钌原子仅取代铂原子导致晶格参数减小。如果合金具有等效 XRD 图案，而仅伴随峰位偏移和轻微的形状改变，则可以从 220 峰的位置计算合金相组成。如果计算的“原子标度 (atomic scale) XRD Pt:Ru 比”非常接近 Pt:Ru 体积比 (bulk ratio)，则判断催化剂为良好的合金。否则，必定存在显著的单一金属相，其或者为晶体或者为非晶体。对应于实施例 4 和 5 的样品具有与其他样品不同的 XRD 图案，因为它们具有比铂含量更高的钌含量。这在图 1 中清楚示出，其中报告了与根据本发明的五种催化剂对应的 XRD 谱。这些曲线分别是关于以下样品的：实施例 4 的 PtRu₃ (101)、实施例 5 的 PtRu₂ (102)、实施例 3 的 PtRu (103)、实施例 6 的 Pt₂Ru (104) 和实施例 7 的 Pt₃Ru (105)。在实施例 1-3 和 6-8 中形成了几乎全部 Pt:Ru 合金，其中 PTA 和 RuCl₃ 用作前体。另一方面，实施例 9 的两个比值（原子标度比和体积比）的相当大的差异表明存在显著的单一金属相。看上去在实施例 9 的 XRD 图的 220 峰中存在肩部。数据也显示了微晶大小几乎与金属含量无关。实施例 10 彻底表现了较差的合金性质，由于计算的 Pt:Ru 比显著偏离了体积比 50:50。实施例 10 和 11 的 XRD 谱都表明有大量的单一钌金属相（如由 46 2-θ 峰展宽为肩部所示）和无定形 RuO₂ 相。EDAX 分析也指出，硫含量为从前体亚硫酸盐络合物推测的背景水平的约 3-4 倍。这些因素导致样品 10 和 11 较差的 RDE 性能，如下所述。尽管在原子标度 XRD Pt:Ru 比和体积 Pt:Ru 比之间非常接近的匹配，对比实施例 12 利用 Pt(acac)₂ 和 Ru(acac)₃ 制备的催化剂具有大量的无定形相，并可能有单一金属相，如 XRD 谱所示。

这些因素能够导致与本发明的催化剂相比较差的性能（见下面的 RDE 测试）。通常金属黑催化剂在被控制在小尺寸时相当不同。对于利用本发明制备的 Pt:Ru 黑催化剂，它们的所有结晶尺寸都在 2.4—3.2nm 的范围内。这显示了本发明在控制结晶尺寸方面较好的一致性。对于本发明的所有催化剂，原子标度 Pt:Ru 比也非常接近于体积比，这表明形成了非常均匀的合金，而只有极少量的单一金属相。

表：通过（220）峰测定的微晶大小与合金度

样品编号	Pt:Ru 含量 (%)	微晶大小 (nm)	原子标度 XRD Pt:Ru 比	体积 Pt:Ru 摩尔比	备注
1	80	2.8	49:51	50:50	
2	60	2.7	50:50	50:50	
3	100	2.8	49:51	50:50	
4	100	2.4	26:74	25:75	不同的 XRD 图案
5	100	2.6	30:70	33:67	不同的 XRD 图案
6	100	2.6	62:38	67:33	
7	100	3.2	66:33	75:25	220 峰中有肩部
8	30	2.6	47:53	50:50	
9	40	2.7	48:52	50:50	
10	30	2.2	41:59	50:50	Ru 单相&非晶相 &硫残余
11	60	2.4	45:55	50:50	Ru 单相&非晶相 &硫残余
12	30	2.2	47:53	50:50	Ru 单相&非晶相

通过旋转圆盘电极（RDE）进行催化剂性能的测试。通过混合 16.7mg 每种载体或无载体催化剂与 50ml 丙酮制备稀释催化剂墨水。将总共 20 μ l 的这种墨水以四个涂层涂到直径为 6mm 的玻璃碳旋转电极

的顶端。将电极置于 50°C 的含有 1M 甲醇的 0.5M H_2SO_4 的溶液中。将铂对电极 (counter electrode) 和 $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ 参考电极连接到 Gamry Potentiostat 以及旋转器 (Pine Instrument) 和旋转圆盘电极 (Perkin Elmer)。在 1600RPM 下, 施加电位扫描 (10mV/s), 由此记录表示溶解的甲醇氧化的平稳状态 (plateau)。曲线的上升部分用作对于甲醇氧化的活性的测量。该上升部分出现的越负, 催化剂就越活跃。

图 2 显示, 利用 $\text{PTA}+\text{RuCl}_3$ 方法制备的 30% Pt:Ru (1:1) 催化剂在所有的 30% 催化剂中具有对甲醇氧化最好的电化学活性: (201) 表示关于实施例 8 中制备的本发明的催化剂的扫描, 曲线 (202) 和 (203) 分别是关于实施例 12 和 10 的现有技术样品。

图 3 显示, 在 60% Pt:Ru (1:1) 的含量下, 根据本发明的方法制备的催化剂比通过亚硫酸方法制备的催化剂具有更好的性能, 通过亚硫酸方法制备的催化剂导致非常差的性能: (210) 是关于实施例 2 的样品的扫描, (211) 是实施例 11 的样品的扫描。

对于 Pt:Ru 黑 (1:1 原子比) 观察到了相同的趋势, 如图 4 所示, 其中 (220) 是关于实施例 3 的样品的扫描, (221) 是关于经由亚硫酸途径获得的无载体 Pt:Ru 黑的归档扫描 (archive scan)。

图 5 显示, Pt:Ru 比显著影响甲醇氧化速率。催化活性随 Pt:Ru 比显著增加。按照峰值电流, 根据实施例 6 的 Pt:Ru 比为 2:1 的催化剂的催化活性 (230) 约为实施例 3 的 Pt:Ru 比为 1:1 的催化剂 (232) 的三倍。然而, 实施例 7 的 Pt:Ru 比为 3:1 的催化剂 (231) 表现出类似于 Pt:Ru 比为 2:1 的活性 (230)。Pt:Ru 比小于 1:1 的催化剂比 Pt:Ru 比等于或大于 1:1 的催化剂具有更小的活性, 例如, (233) 是对实施例 5 的 PtRu_2 的扫描, (234) 是对实施例 4 的 PtRu_3 的扫描。这些数据显示出, 当 Pt:Ru 比约为 2:1 时, Pt:Ru 催化剂达到最大的质量活性 (每克的电流)。

上述说明不应理解为是限制本发明，本发明可根据不同的实施方案来实施，而不脱离其范围，并且其范围仅由所附的权利要求限定。在本申请的说明书和权利要求书中，词语“包括”及其变化，如“包含”和“含有”，不是意图排除其他元素或附加组分的存在。

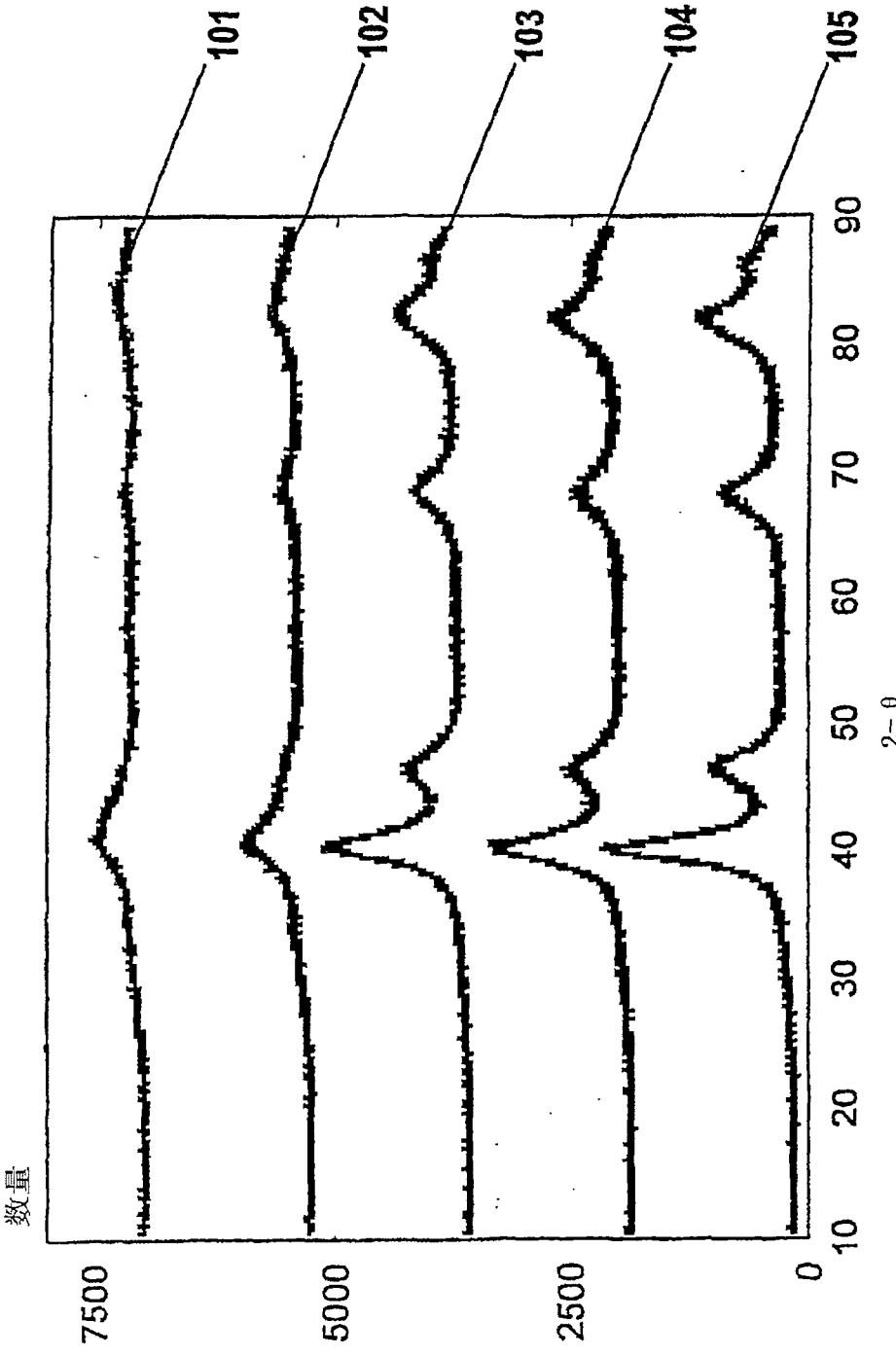


图1

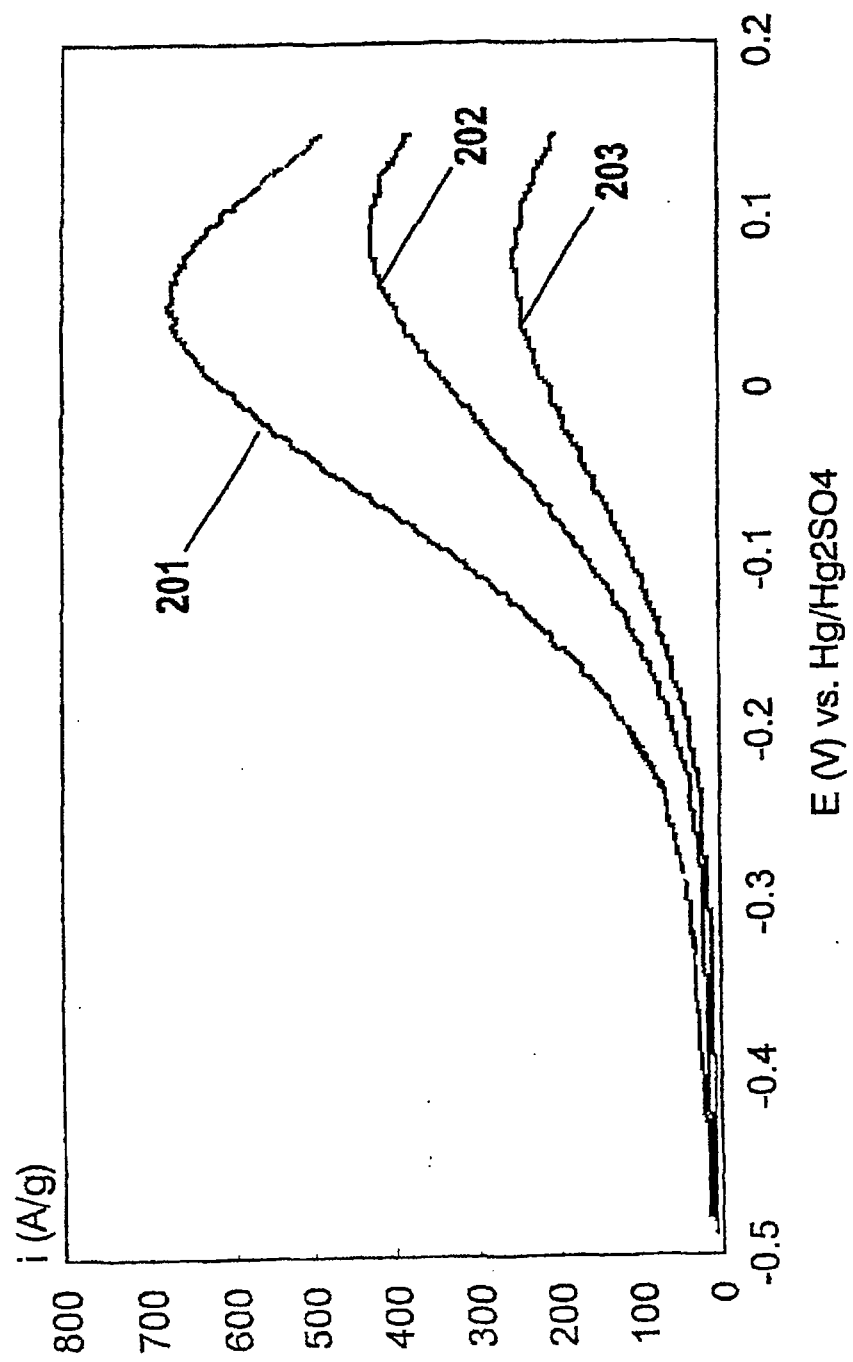


图2

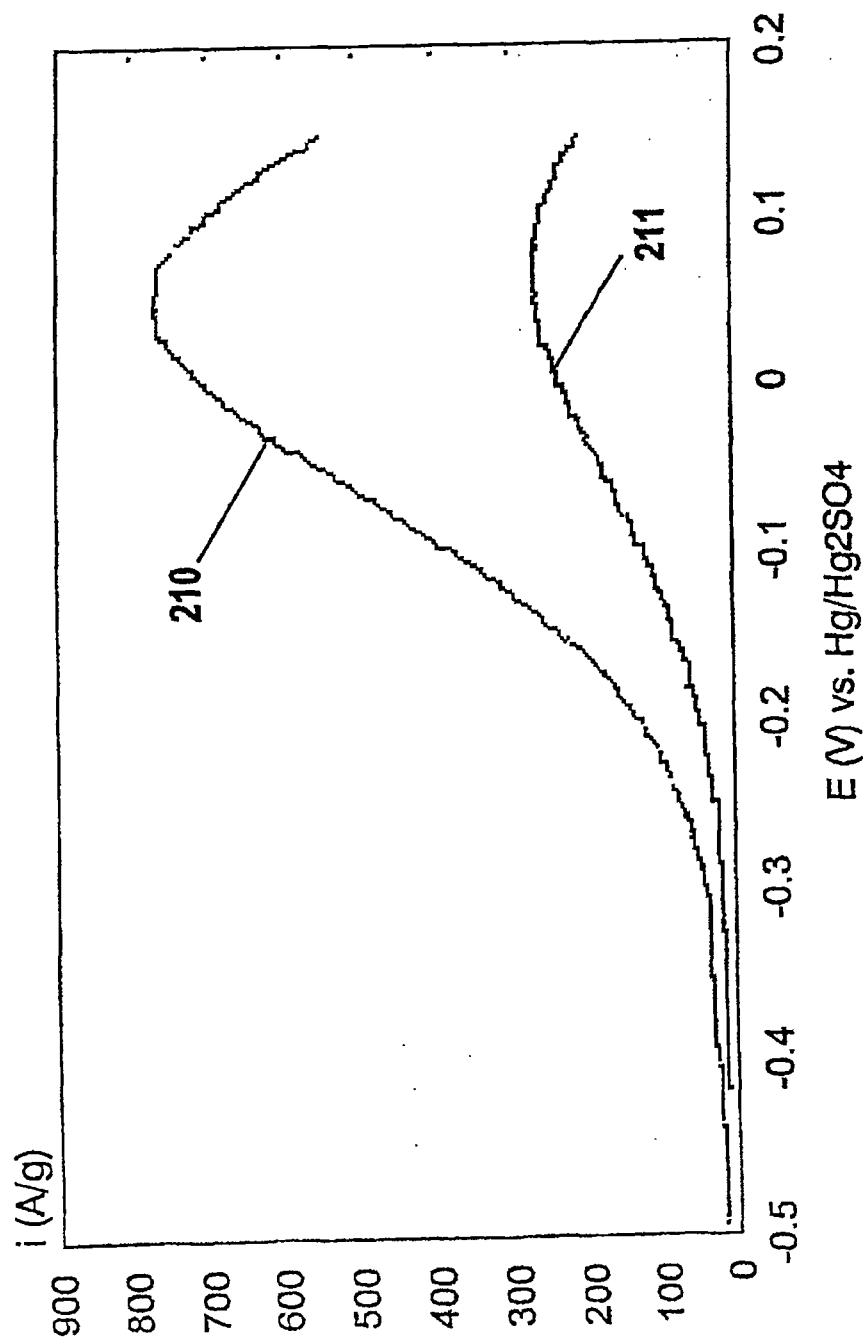


图3

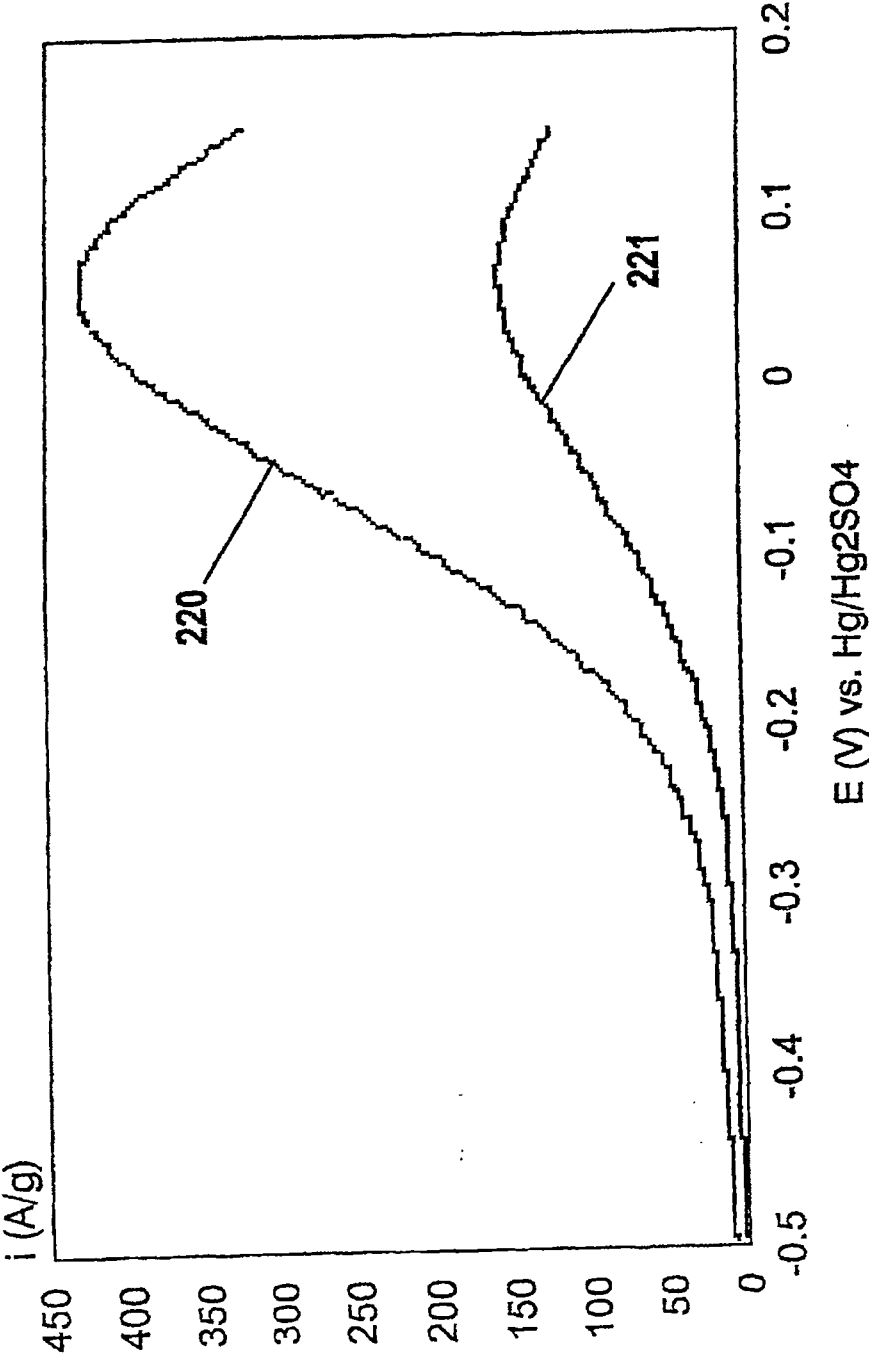


图4

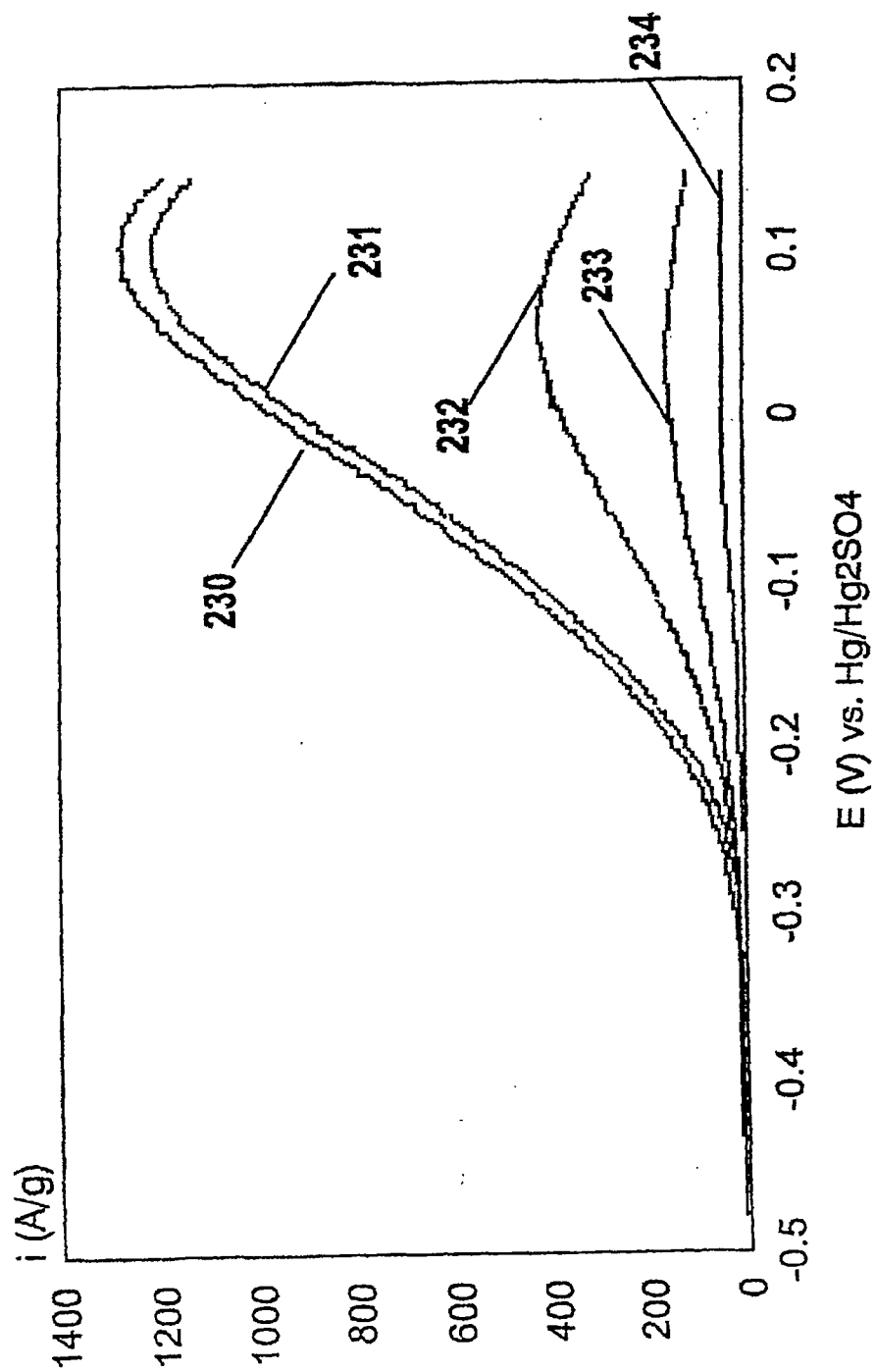


图5