



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101808734 A

(43) 申请公布日 2010.08.18

(21) 申请号	200880108470.2	<i>B01J 37/02</i> (2006.01)
(22) 申请日	2008.08.01	<i>B01J 37/03</i> (2006.01)
(30) 优先权数据		<i>B01J 37/08</i> (2006.01)
	07114978.5 2007.08.24 EP	<i>B01J 37/18</i> (2006.01)
		<i>G22F 1/14</i> (2006.01)
(85) PCT申请进入国家阶段日		<i>H01M 4/38</i> (2006.01)
	2010.03.24	<i>H01M 8/10</i> (2006.01)
(86) PCT申请的申请数据		<i>H01M 4/92</i> (2006.01)
	PCT/EP2008/060120 2008.08.01	
(87) PCT申请的公布数据		
	W02009/027171 DE 2009.03.05	
(71) 申请人	巴斯夫欧洲公司	
	地址 德国路德维希港	
(72) 发明人	S·科特尔 G·科克斯 E·施瓦布 A·潘琴科	
(74) 专利代理机构	北京市中咨律师事务所	
	11247	
	代理人 刘金辉 唐秀玲	
(51) Int. Cl.		
	<i>B01J 23/40</i> (2006.01)	
	<i>B01J 23/89</i> (2006.01)	
	<i>B01J 35/00</i> (2006.01)	

权利要求书 1 页 说明书 7 页

(54) 发明名称
催化剂、其生产方法及其用途

(57) 摘要

本发明涉及一种催化剂,包含由至少两种不同金属组成的合金,其中至少一种金属为第VIII副族金属。该合金以不同合金度的至少两相存在。本发明还涉及生产该催化剂的方法及该催化剂的用途。

1. 一种包含至少两种不同金属的合金的催化剂,其中至少一种金属为第 VIII 过渡族金属,其中所述合金以具有不同合金度的至少两相存在。

2. 根据权利要求 1 的催化剂,其中所述合金选自 PtCo、PtNi、PtFe、PtRu、PtPd、PtCu 和 PdFe。

3. 根据权利要求 1 或 2 的催化剂,其中所述催化剂另外包含载体,其中所述合金施加至所述载体或者与所述载体不均匀混合。

4. 根据权利要求 3 的催化剂,其中所述载体为碳载体。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项的催化剂,其中所述相为具有不同晶格常数的立方相。

6. 根据权利要求 1-5 中任一项的催化剂,其中所述合金为其中相的晶格常数为 0.388nm 和 0.369nm 的 PtCo 合金。

7. 一种生产包含其中至少一种金属为第 VIII 过渡族金属的至少两种不同金属的合金的催化剂的方法,其包括以下步骤:

a. 由第 VIII 过渡族金属和至少一种其它金属形成合金,

b. 在高于塔曼温度且低于合金熔点的温度下热处理所述合金。

8. 根据权利要求 7 的方法,其中合金在步骤 (a) 中通过在载体的存在下由溶液连续沉淀形成所述合金的金属盐及随后在低于熔点的温度下还原而形成。

9. 根据权利要求 8 的方法,其中在沉淀之后在保护气体的存在下进行干燥。

10. 根据权利要求 9 的方法,其中所述保护气体为 N_2 。

11. 根据权利要求 7-10 中任一项的方法,其中第一金属盐为 $Pt(NO_3)_2$,第二金属盐为 $Co(NO_3)_2$ 。

12. 权利要求 1-6 中任一项的催化剂作为燃料电池中电极材料的用途。

13. 根据权利要求 12 的用途,其中所述燃料电池为甲醇燃料电池。

14. 根据权利要求 12 或 13 的用途,其中使用所述催化剂的电极为阴极。

催化剂、其生产方法及其用途

[0001] 本发明涉及一种包含至少两种不同金属的合金的催化剂,其中至少一种金属为根据旧命名方式的元素周期表第 VIII 过渡族的金属。本发明进一步涉及该催化剂的生产方法及其用途。

[0002] 燃料电池为将化学能转化为电能的能量转化器。在燃料电池中,电解原理是相反的。现在已知通常在操作温度方面彼此不同的各种类型的燃料电池。然而,所有类型的电池结构原则上相同。它们通常由两层电极层(阳极和阴极,在此处进行反应)和两层电极之间的膜形式的电解质组成。该膜具有三个功能。它建立离子接触、防止电子接触以及使供至电极层的介质分隔。通常向电极层供应以氧化还原反应形式进行反应的气体或液体。例如,向阳极供应氢气或甲醇,向阴极供应氧气。为了实现这个,电极层通常借助导电气体扩散层接触。它们例如为具有由精细沟道系统组成的类似格栅表面结构的板。在所有燃料电池中,总反应可以分成阳极子步和阴极子步。在操作温度、所用电解质和可能的燃料方面,各种类型电池之间存在差异。

[0003] 根据现有技术状态,所有燃料电池具有可渗透气体的多孔三维电极。它们被归类为综合术语气体扩散电极(GDE)并包含气体扩散装置和电极层。各反应气体通过气体扩散层传导至接近该膜,即电解质。邻近该膜,具有其中通常存在催化还原或氧化反应的催化活性物质的电极层。在所有燃料电池中存在的电解质确保电荷在燃料电池中以离子形式迁移。它还另外具有在两电极之间形成气密阻挡层的功能。另外,电解质保证并帮助维持其中可以进行电解反应的稳定三相层。聚合物电解质燃料电池使用有机离子交换膜,特别是在实现工业化的情况下使用全氟化阳离子交换膜作为电解质。将通常由膜和各自与该膜的一面邻接的两层电极层组成的单元称为膜电极组件(MEA)。

[0004] 在燃料电池中,例如使用包含至少两种不同金属(其中至少一种金属为第 VIII 过渡族金属)的合金的催化剂作为电解质。这种催化剂特别适合在直接甲醇燃料电池(DMFC)中用作阴极催化剂。除了氧气还原的高电流密度,DMFC中的阴极催化剂需要满足其它要求。在DMFC的操作中,当燃料电池使用有机水溶性燃料操作时甲醇穿过膜向阴极扩散(交叉)存在问题。结果,有机分子在阴极催化剂的催化活性位借助氧气直接燃烧形成二氧化碳和水。被有机分子燃烧占据的活性位不再能够进行实际电化学反应,即氧气的电化学反应,以致于阴极层的总活性降低。另外,有机分子借助氧气的直接氧化降低了阴极层的电势并降低了可以从燃料电池输出的总电压。因为氧气还原和有机分子氧化在同一个电势活性位进行,这导致形成比氧气还原低的混合电势。驱动力(EMF)降低并且总电池电压降低以及由此导致功率降低。因此所用阴极催化剂必须对于甲醇氧化是非常惰性的。这意味着它对于氧气还原和甲醇氧化必须具有高选择性。

[0005] 由 J. Applied Electrochemistry(1998),第 673-682 页已知的经过热处理的卟啉-过渡金属配合物或者例如由 J. Electrochem. Soc., 145(10), 1998,第 3463-3471 页已知的过渡金属硫化物如 ReRuS 或 MoRuS 体系例如具有氧气还原的高电流密度并显示出对甲醇的良好耐受性。然而,这些催化剂没有实现 Pt 基催化剂的活性并且也不足够稳定以确保在燃料电池酸介质中延长期的满意电流密度。

[0006] 由 US-A 2004/0161641 已知,与过渡金属熔合成合金的 Pt 催化剂显示出良好的甲醇耐受性并确保氧气还原的足够高的电流密度。因此,US-A2004/0161641 公开了例如活性甲醇-耐受性阴极催化剂应该具有非常高的氧气结合能并同时具有低的氢气结合能。高氧气结合能确保氧气还原的高电流密度,同时低氢气结合能降低了甲醇电氧化脱氢为一氧化碳并因此增加了甲醇耐受性。根据 US-A 2004/0161641,这些性能由元素 Fe、Co、Ni、Rh、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn 和 Cd 的合金显示。然而,没有给出适合作为甲醇耐受性阴极催化剂的合金组合物的具体实例。

[0007] 作为使用甲醇耐受性催化剂的另一种选择,例如 Platinum Metal Rev. 2002, 46, (4) 提出了通过选择更合适的膜而降低甲醇交叉的可能性。为此,可以使用例如更厚的 Nafion 膜。然而,较低的甲醇交叉同时导致膜电阻增加,其最终导致燃料电池功率降低。

[0008] 本发明的目的是提供适合用于甲醇燃料电池中氧气阴极还原并在燃料电池的酸性介质中足够稳定并对甲醇污染非常不敏感的催化剂。本发明的另一个目的是提供生产该催化剂的方法。

[0009] 该目的通过包含至少两种不同金属(其中至少一种金属为第 VIII 过渡族金属)的合金的催化剂实现。该合金以具有不同合金度的至少两相存在。

[0010] 合金为由至少两种不同金属组成的均相固体溶液,其中一种元素为基础元素,其它元素为合金元素。基础元素为在合金中以最大质量比例存在的元素。在包含相同基础元素和相同合金元素的合金的情况下,由不同组成导致不同相。因此,在各相中合金元素在基础元素中的比例不同。在特定相中基础元素的比例小于至少一种合金元素的比例有时甚至是可以的。

[0011] 在优选实施方案中,该催化剂包含两种不同金属的合金,其中这两种金属中的至少一种为根据旧命名方式的元素周期表第 VIII 过渡族的金属。

[0012] 第 VIII 过渡族的金属优选形成合金的基础元素。合适的第 VIII 过渡族金属为铁、钴、镍、钨、铈、钼、钨和铂。合金的基础金属特别优选为铂或钨。

[0013] 在由两种不同金属组成的合金的情况下,优选两种金属均为元素周期表第 VIII 过渡族元素。存在于催化剂中的合金特别优选选自 PtCo、PtNi、PtFe、PtRu、PtPd、PdFe。

[0014] 根据本发明,合金由具有不同合金度的至少两相组成。每种情况下各相形成以无序排列并排存在的金属晶粒。结果为由合金各相的金属晶粒组成的非均相微观结构。

[0015] 具有本发明结构并包含至少两种不同金属的合金的催化剂(其由具有不同合金度的至少两相组成)对酸稳定且显示出氧气还原的高电流密度,是直接甲醇燃料电池中所需要的。另外,具有本发明结构的催化剂对于甲醇污染也非常耐受。

[0016] 为了获得足够好的催化活性,需要催化剂具有大比表面积。这优选通过催化剂另外包含载体(其中合金施加至该载体或与该载体不均匀混合)实现。为了获得大比表面积,优选载体是多孔的。

[0017] 当催化剂与载体不均匀混合时,各催化剂粒子分布在载体材料中。当将催化剂施加至载体时,各催化剂材料粒子通常存在于载体表面上。催化剂通常不以载体表面上的连续层存在。

[0018] 合适的载体例如为陶瓷或碳。特别优选载体材料为碳。碳作为载体材料的优点为它可具有导电性。当该催化剂在燃料电池中用作电催化剂时,如作为燃料电池的阴极,需要

其具有导电性以确保燃料电池的功能。

[0019] 其它合适的载体材料例如氧化锡（优选半导体氧化锡）、 γ -铝氧化物（其可以涂覆有碳）、二氧化钛、二氧化锆、二氧化硅，其中后者优选以其中初级粒子的直径为 50-200nm 的细碎形式存在。

[0020] 其它合适的载体材料为氧化钨和氧化钼，其也可以作为青铜存在，即作为亚化学计量氧化物。元素周期表第 IV-VII 过渡族金属的碳化物和氮化物，优选钨和钼的碳化物和氮化物也是合适的。

[0021] 当碳用作载体材料时，其优选以炭黑或石墨形式存在。作为选择，碳也可以以活性炭或纳米结构碳存在。纳米结构碳的代表例如为碳纳米管。

[0022] 为生产燃料电池的电极，特别是燃料电池的阴极，将催化剂层施加至膜或气体扩散层。催化剂层通过本领域技术人员已知的技术施加。合适技术例如为印刷、喷雾、刮涂、辊涂、刷涂和漆涂。另外，催化剂层可以通过物理气相沉积 (PVD)、化学气相沉积 (CVD) 或溅射施加。还可以使用“贴花法”，其中首先在“脱模”薄膜 (“release" film) 上制备催化剂层，随后脱层至膜上。在与直接施加催化剂层至聚合物电解质膜类似的方式中，该施加使用均化的油墨（其通常包含至少一种催化活性物质是合适的，如果合适施加至合适载体）、至少一种离子交联聚合物和至少一种溶剂进行。合适的溶剂为水、一元醇和多元醇、含氮极性溶剂、二元醇以及二元醇醚醇和二元醇醚。特别合适的溶剂例如丙二醇、二丙二醇、甘油、乙二醇、己二醇、二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮及其混合物。

[0023] 在优选实施方案中，形成合金的相为具有不同晶格常数的立方相。晶格常数为在形成立方相的立方晶格的角落处原子的平均间隔。因为不同金属原子可以具有不同直径，所以对于不同组成的合金，晶格常数不同。以此方式，也可以表征不同相。

[0024] 各相的晶粒尺寸优选为 1-10nm，特别优选为 2-5nm。

[0025] 在特别优选的实施方案中，存在于催化剂中的合金为 PtCo 合金。PtCo 合金相的晶格常数优选为 0.388nm 和 0.369nm。晶格常数为 0.388nm 时，Co 在合金中的比例为约 11 原子%。Co 在晶格常数为 0.369nm 的合金中的比例为约 41 ± 5 原子%。

[0026] 另一个目的通过生产包含至少两种不同金属（其中至少一种金属为第 VIII 过渡族金属）的合金的催化剂的方法实现，其包括以下步骤：

[0027] (a) 在第 VIII 过渡族金属上沉积至少一种其它金属，

[0028] (b) 在高于塔曼温度且低于合金熔点的温度下热处理以形成合金。

[0029] 在高于塔曼温度且低于合金熔点的温度下热处理合金的结果是该合金的金属晶格内的各原子具有能够进行重取向的足够迁移率。以此方式，各原子可以离开它们的晶格格位并与其它原子交换位置。

[0030] 塔曼温度为晶格内原子具有能够进行重取向的足够迁移率的温度。塔曼温度通常为合金熔点的约 30-50%。

[0031] 在高于塔曼温度且低于熔点的温度下热处理的结果是固体金属内的各原子可以进行重取向而形成新的金属相。

[0032] 优选为热处理合金所选择的温度低于借助本发明方法形成的具有不同合金度的至少两相的稳定限。为了可以形成两种不同相，在合金形成过程中，需要使合金元素的比例大于合金元素在具有较小比例合金元素的相中的比例而且小于合金元素在具有较大比例

合金元素的相中的比例。同样可以经由合金元素在所形成的合金中的比例而设置各相之间的比例。

[0033] 合金的形成通过本领域技术人员已知的任何方法进行。为此,首先将该至少一种其它金属沉积在第 VIII 过渡族金属上。该至少一种其它金属的沉积可以例如在溶液中进行。例如金属化合物为此可以溶解在溶剂中。该金属可以是共价键合、离子键合或配合的。该金属可以例如还原地沉积或在碱性介质中通过沉淀相应的氢氧化物而沉积。沉积该至少一种其它金属的其它可能方法为用包含该金属的溶液浸渍(初期润湿)、化学气相沉积(CVD)或物理气相沉积(PVD)法以及本领域技术人员已知的可以沉积金属的所有其它方法。

[0034] 当提供载体时,优选首先将基础元素(即第 VIII 过渡族金属)沉积在载体上。同样优选如上文对于至少一种其它金属所述的进行。优选首先沉淀基础元素盐,随后沉淀合金元素盐。沉淀之后进行干燥和热处理以形成合金。该热处理可以与步骤(b)中的热处理联合进行。

[0035] 在优选实施方案中,通过在载体的存在下从溶液沉淀相应的金属盐而进行步骤(a)中的在第 VIII 过渡族金属上沉积其它金属。在步骤(b)中在低于熔点的温度下进行热处理以形成合金。

[0036] 为去除溶液中的溶剂,优选将催化剂在沉淀之后从溶液中过滤掉并洗涤。在保护气体的存在下或在减压下干燥而进一步将溶剂中的残留水含量降低至通常小于 5 重量%。形成粉状的催化剂前体。

[0037] 作为其中进行沉淀的溶剂,可以使用任何合适溶剂。只需要确保形成合金的金属盐在该溶剂中溶解。优选水作为溶剂。醇,特别是乙醇,进行例如铂的还原。当使用钴时,同样在水溶液中进行沉淀,但是不像铂优选借助碱且不是还原地。

[0038] 在其存在下进行干燥的保护气体优选为氮气或氩气。也可以在减压下进行干燥。当需要在还原条件下进行干燥时,干燥通常在氢气气氛下进行。此时氢气可以以纯形式存在或者以与氮气或氩气的混合物形式存在。

[0039] 为还原已沉淀的金属盐以形成所需合金,优选在氢气的存在下进行热处理步骤。然而,还可以在氮气的存在下进行热处理步骤。

[0040] 为生产铂和钴合金,优选使用 $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ 作为第一金属盐, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 作为第二金属盐。为生产包含铂和钴合金的催化剂,优选在第一步骤中将炭黑作为碳载体引入水中。将 $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ 在水和乙醇中的溶液与炭黑悬浮液混合。然后搅拌所得反应混合物并随后加热。这导致铂沉淀在碳上。将沉淀在碳上的铂过滤掉并随后用水洗涤直到去除硝酸盐。最后在氮气气氛下干燥。

[0041] 随后将所得其上沉淀有铂的碳引入水中。将溶解于水中的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 混合物加入该悬浮液中。通过加入碳酸钠溶液保持 pH 不变。钴沉淀在负载有铂的碳上,将该固体过滤掉并随后在氮气气氛下干燥。为生产在碳载体上的合金,随后在升温下处理该固体。温度优选高于合金的塔曼温度。该热处理优选在氮气和氢气的存在下进行,该热处理之后优选在氮气和空气气氛的存在下在室温下进行钝化。

[0042] 为去除对酸不稳定的过量钴,优选将经过热处理的催化剂在硫酸中浆化并在氮气气氛下搅拌。优选使用 0-1M,更优选 0.4-0.6M 硫酸进行浆化。温度为 60-100°C,优选为

85-95℃。最后将催化剂通过抽吸从溶液中过滤掉并在减压下干燥。

[0043] 根据本发明生产的催化剂适合例如用作燃料电池中的电极材料。此时合适的施加领域为甲醇或氢气的电氧化和 / 或氧气的电还原。本发明催化剂还可以用于其它电化学方法如氯碱电解和水的电解。本发明催化剂还可以例如用在汽车尾气催化剂中,例如作为三效催化剂或柴油氧化催化剂,或者用在化学工业中的催化氢化或脱氢中。这种反应包括不饱和脂族、芳族和杂环化合物的氢化,羰基、腈、硝基的氢化和羧酸及其酯的氢化,胺化氢化,矿物油和一氧化碳的氢化。作为脱氢的实例,可以提及链烷烃、环烷烃、烷基芳族化合物和醇的脱氢。氢化和脱氢可以在气相或液相中进行。

[0044] 在特别优选的实施方案中,本发明催化剂用于直接甲醇燃料电池中的电极。使用该催化剂的电极特别是直接甲醇燃料电池的阴极。当用作直接甲醇燃料电池的阴极时,本发明催化剂显示出氧气还原的高电流密度。另外,本发明催化剂对于甲醇污染具有耐受性。这意味着本发明催化剂对于甲醇氧化基本上为惰性。因此,在 0.1M 甲醇存在下氧气还原的电流密度降低小于 5%,而在甲醇存在下,在其中合金仅作为单相存在的催化剂作用下氧气还原的电流密度有时降低超过 50%。

实施例

[0045] 生产催化剂的实施例

[0046] a) 在碳上沉淀铂 (Pt/C)

[0047] 将 75g EC300J 级炭黑引入 3.5L 水中,借助 Ultra Turrax T25 以 110000rpm 均化该混合物 2 分钟,随后借助具有双搅拌器的 IKA 搅拌器搅拌 13 分钟。随后将 130g $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ 溶解于 1.5L 水中并与 5L 乙醇混合。将该溶液与炭黑悬浮液混合以生产反应混合物。随后将该反应混合物在室温下搅拌 30 分钟,然后回流 5 小时。将形成的 Pt/C 过滤掉并用 242L 水洗涤 16 小时直到去除硝酸盐。最后在氮气通过量为 50L/h 的氮气气氛下在旋转管式炉中在 100℃ 下干燥 54 小时。

[0048] b) 生产铂和钴在碳上的混合物 (PtCo/C)

[0049] 将 16g 上文生产的 Pt/C 材料引入 1.5L 水中并搅拌 30 分钟。随后加入 20g 溶解于 50ml 水中的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。通过加入 5% 浓度碳酸钠溶液保持该混合物的 pH 恒定为 5.6。加入 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 之后,引入空气在 60℃ 下搅拌该混合物一小时,导致 pH 降至 4.3。一小时之后,借助 5% 浓度碳酸钠溶液将 pH 设置为 7.5。随后将 PtCo/C 过滤掉并用 12L 水洗涤以去除硝酸盐。然后在氮气体积流量为 50L/h 的氮气气氛下在旋转管式炉中在 100℃ 下干燥 16 小时。

[0050] 该材料在下文称为 ES 271。

[0051] 热处理

[0052] 在旋转管式炉中经过 3 小时使 4g PtCo/C 材料 ES 271 为 600℃ 并保持在 600℃ 温度 3 小时。在该热处理期间,用 5L/h 氮气和 10L/h 氢气冲洗样品,其中同时加入氮气和氢气。热处理之后,在室温下借助 15L/h 氮气和 3L/h 空气钝化该样品。为此,首先用纯氮气冲洗该旋转管式炉以从炉中完全去除氢气并随后将空气加入氮气中。

[0053] 为去除对酸不稳定的过量 Co,将经过热处理的催化剂随后用 0.5M H_2SO_4 浆化并在氮气下在 90℃ 下搅拌一小时。随后将催化剂通过抽吸过滤掉并在减压下干燥。

[0054] 通过 X-射线衍射分析以此方式生产的催化剂。衍射图谱在 40.3° 和 41.7° 、 46.3° 和 48.5° 、 68.2° 和 71.4° 及 82.3° 和 86.6° 处显示双重线。可以从该衍射图谱测定的这两相的晶粒尺寸和晶格常数具有以下结果：

[0055] 相 1：晶粒尺寸：3.0nm；晶格常数：0.388nm

[0056] 相 2：晶粒尺寸：8.4nm；晶格常数：0.369nm

[0057] 该材料在下文称为 ES 294。

[0058] 1、生产催化剂的对比例

[0059] 作为上述根据本发明生产催化剂的另一种选择，不是在 600°C 下而是在相同条件下在 400°C 下热处理 PtCo/C 材料 ES 271。此时发现没有出现双重相。所形成的单相的晶粒尺寸为 2.9nm，晶格常数为 0.389nm。

[0060] 将该催化剂在热处理之后也用 0.5M H_2SO_4 浆化并在氮气下在 90°C 下搅拌一小时。最后将该催化剂通过抽吸过滤掉并干燥。以此方式生产的材料在下文称为 ES 275。

[0061] 不像本发明催化剂 ES 294，ES 275 的衍射图谱仅显示单线且没有出现双重线。可以由此推断出在 400°C 下热处理的该材料仅由单相组成。

[0062] 2、生产催化剂的对比例

[0063] 将如在生产催化剂的实施例中描述的根据本发明生产的部分催化剂 ES 294 用硫酸反复浆化并在 90°C 下搅拌一小时。每次酸处理之后，将该催化剂通过抽吸过滤掉、干燥并借助 X-射线衍射分析 PtCo 金属的相组成。用酸处理三次之后，在 X-射线衍射图谱中该材料不再显示特征双重线。因此该材料仅具有生产催化剂的实施例中称为相 1 的相。相 2 已通过反复酸处理而从该材料中完全浸提。

[0064] 浸提出相 2 的该材料在下文称为 ES 297。

[0065] X-射线衍射图谱显示在材料 ES 297 中没有出现双重线而仅出现单线。甲醇耐受性

[0066] 分别加工根据生产催化剂的实施例和两个对比例生产的催化剂 ES275、ES 294、ES 297 以生产油墨。为此，每种情况下混合 6mg 催化剂、1g 5% 浓度的 Nafion 溶液和 7.07g 异丙醇。将 200 μL 该油墨以 20 μL /份施加至横截面积为 100mm^2 、在环盘形电极上具有甘汞参比电极的 3-电极配置的测量头并借助吹风机干燥。该甲醇耐受性实验在 1M H_2SO_4 中在 70°C 下进行。在测量开始前使电解质充满氧气一小时。为使催化剂层为限定初始状态，在实际测量前以 50mV/秒的增加速率和 600rpm 的旋转速率进行相对甘汞为 -150mV 至 850mV 且返回至 -150mV 的两次环伏安扫描。对于实际测量，工作电极相对甘汞电极的电势保持恒定 500mV 并记录阴极电流随时间的变化。将实验开始之后 1700-1710 秒之间的标准化至贵金属含量的平均电流密度用作在所分析催化剂作用下氧气还原电流密度的量度。

[0067] 为分析甲醇的影响，该实验首先在纯硫酸电解质中进行，随后在包含 3mM 甲醇的含甲醇电解质中进行。

[0068] 表 1 中示出了测量的在三种所生产催化剂作用下氧气还原的电流密度。

[0069] 表 1：在三种催化剂作用下氧气还原的电流密度

[0070]

催化剂	无 MeOH 时 O ₂ 还原电流 (500mV v NCE), mA/mg Pt	0.1M MeOH 时 O ₂ 还原电流 (500mV v NCE), mA/mg Pt
ES 275PtCo/C	-17.81	-10.69
ES 294PtCo/C	-43.30	-42.00
ES 297PtCo/C	-29.26	-11.12

[0071] 从该实验可以看出,在本发明所生产催化剂作用下氧气还原的电流密度比在没有经过热处理的催化剂的情况下高两倍,并且还比在第二相被浸提的催化剂的情况下高 30%。此外,在无甲醇溶液中和在包含 0.1M 甲醇溶液中所测量的 O₂ 还原电流在本发明催化剂的情况下没有显著差别,而在没有经过热处理的催化剂的情况下观察到该电流密度降低约 40%,在一相被浸提的催化剂的情况下观察到降低约 62%。