



同济大学 1907-2017  
Tongji University



同济博士论丛  
TONGJI Dissertation Series

总主编 伍江 副总主编 雷星晖

李冰 马建新 乔锦丽 著

# 基于非铂催化剂的 质子交换膜燃料电池研究

Investigation of PEM Fuel Cell Based on  
Non-Platinum Catalysts



同济大学出版社  
TONGJI UNIVERSITY PRESS

 同济博士论丛  
TONGJI Dissertation Series

总主编 伍江 副总主编 雷星晖

李冰 马建新 乔锦丽 著

# 基于非铂催化剂的 质子交换膜燃料电池研究

Investigation of PEM Fuel Cell Based on  
Non-Platinum Catalysts

常州大学图书馆  
藏书章

 同济大学出版社  
TONGJI UNIVERSITY PRESS

## 内 容 提 要

本书研究了质子交换膜燃料电池所用的非铂阴阳极催化剂,主要包括:乙二醇法合成非铂 Ir-V/C 催化剂的制备条件的优化,二元非铂 Ir-M/C、三元非铂 Ir-V-N/C 阴阳极以及抗 CO 阳极催化剂的开发,二元非铂 Ir-V/C 催化剂作为阳极催化剂在千瓦级电堆上的应用及耐久性研究,并对非铂阴阳极催化剂性能提高的机理以及催化剂机理进行系统的研究。最后提出了关于非铂催化剂的思考及进一步研究的方向:定量分析不经 HCl 处理合成的 Ir-V/C 中 V 的含量, Ir-V-Mo/C 催化剂的抗毒性,探索新型的、高性能、高耐久性的催化剂。

## 图书在版编目(CIP)数据

基于非铂催化剂的质子交换膜燃料电池研究 / 李冰,  
马建新,乔锦丽著. —上海:同济大学出版社,2017.8

(同济博士论丛 / 伍江总主编)

ISBN 978-7-5608-6946-9

I. ①基… II. ①李… ②马… ③乔… III. ①质子交  
换膜燃料电池—研究 IV. ①TM911.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 093373 号

---

# 基于非铂催化剂的质子交换膜燃料电池研究

李 冰 马建新 乔锦丽 著

出 品 人 华春荣 责任编辑 李 杰 卢元姗

责任校对 徐春莲 封面设计 陈益平

---

出版发行 同济大学出版社 [www.tongjipress.com.cn](http://www.tongjipress.com.cn)

(地址:上海市四平路 1239 号 邮编:200092 电话:021-65985622)

经 销 全国各地新华书店

排版制作 南京展望文化发展有限公司

印 刷 浙江广育爱多印务有限公司

开 本 787 mm×1092 mm 1/16

印 张 15

字 数 300 000

版 次 2017 年 8 月第 1 版 2017 年 8 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5608-6946-9

---

定 价 71.00 元

---

本书若有印装质量问题,请向本社发行部调换 版权所有 侵权必究

## “同济博士论丛”编写领导小组

组 长：杨贤金 钟志华

副 组 长：伍 江 江 波

成 员：方守恩 蔡达峰 马锦明 姜富明 吴志强  
徐建平 吕培明 顾祥林 雷星晖

办公室成员：李 兰 华春荣 段存广 姚建中

# “同济博士论丛”编辑委员会

总 主 编：伍 江

副 总 主 编：雷星晖

编委会委员：（按姓氏笔画顺序排列）

丁晓强	万 钢	马卫民	马在田	马秋武	马建新
王 磊	王占山	王华忠	王国建	王洪伟	王雪峰
尤建新	甘礼华	左曙光	石来德	卢永毅	田 阳
白云霞	冯 俊	吕西林	朱合华	朱经浩	任 杰
任 浩	刘 春	刘玉擎	刘滨谊	闫 冰	关侗红
江景波	孙立军	孙继涛	严国泰	严海东	苏 强
李 杰	李 斌	李风亭	李光耀	李宏强	李国正
李国强	李前裕	李振宇	李爱平	李理光	李新贵
李德华	杨 敏	杨东援	杨守业	杨晓光	肖汝诚
吴广明	吴长福	吴庆生	吴志强	吴承照	何品晶
何敏娟	何清华	汪世龙	汪光焘	沈明荣	宋小冬
张 旭	张亚雷	张庆贺	陈 鸿	陈小鸿	陈义汉
陈飞翔	陈以一	陈世鸣	陈艾荣	陈伟忠	陈志华
邵嘉裕	苗夺谦	林建平	周 苏	周 琪	郑军华
郑时龄	赵 民	赵由才	荆志成	钟再敏	施 骞
施卫星	施建刚	施惠生	祝 建	姚 熹	姚连璧

袁万城 莫天伟 夏四清 顾 明 顾祥林 钱梦騷  
徐 政 徐 鉴 徐立鸿 徐亚伟 凌建明 高乃云  
郭忠印 唐子来 闾耀保 黄一如 黄宏伟 黄茂松  
戚正武 彭正龙 葛耀君 董德存 蒋昌俊 韩传峰  
童小华 曾国荪 楼梦麟 路秉杰 蔡永洁 蔡克峰  
薛 雷 霍佳震

秘书组成员：谢永生 赵泽毓 熊磊丽 胡晗欣 卢元姗 蒋卓文

# 总序

在同济大学 110 周年华诞之际，喜闻“同济博士论丛”将正式出版发行，倍感欣慰。记得在 100 周年校庆时，我曾以《百年同济，大学对社会的承诺》为题作了演讲，如今看到付梓的“同济博士论丛”，我想这就是大学对社会承诺的一种体现。这 110 部学术著作不仅包含了同济大学近 10 年 100 多位优秀博士研究生的学术科研成果，也展现了同济大学围绕国家战略开展学科建设、发展自我特色，向建设世界一流大学的目标迈出的坚实步伐。

坐落于东海之滨的同济大学，历经 110 年历史风云，承古续今、汇聚东西，秉持“与祖国同行、以科教济世”的理念，发扬自强不息、追求卓越的精神，在复兴中华的征程中同舟共济、砥砺前行，谱写了一幅幅辉煌壮美的篇章。创校至今，同济大学培养了数十万工作在祖国各条战线上的人才，包括人们常提到的贝时璋、李国豪、裘法祖、吴孟超等一批著名教授。正是这些专家学者培养了一代又一代的博士研究生，薪火相传，将同济大学的科学研究和学科建设一步步推向高峰。

大学有其社会责任，她的社会责任就是融入国家的创新体系之中，成为国家创新战略的实践者。党的十八大以来，以习近平同志为核心的党中央高度重视科技创新，对实施创新驱动发展战略作出一系列重大决策部署。党的十八届五中全会把创新发展作为五大发展理念之首，强调创新是引领发展的第一动力，要求充分发挥科技创新在全面创新中的引领作用。要把创新驱动发展作为国家的优先战略，以科技创新为核心带动全面创新，以体制机制改

革激发创新活力,以高效率的创新体系支撑高水平的创新型国家建设。作为人才培养和科技创新的重要平台,大学是国家创新体系的重要组成部分。同济大学理当围绕国家战略目标的实现,作出更大的贡献。

大学的根本任务是培养人才,同济大学走出了一条特色鲜明的道路。无论是本科教育、研究生教育,还是这些年摸索总结出的导师制、人才培养特区,“卓越人才培养”的做法取得了很好的成绩。聚焦创新驱动转型发展战略,同济大学推进科研管理体系改革和重大科研基地平台建设。以贯穿人才培养全过程的一流创新创业教育助力创新驱动发展战略,实现创新创业教育的全覆盖,培养具有一流创新力、组织力和行动力的卓越人才。“同济博士论丛”的出版不仅是对同济大学人才培养成果的集中展示,更将进一步推动同济大学围绕国家战略开展学科建设、发展自我特色、明确大学定位、培养创新人才。

面对新形势、新任务、新挑战,我们必须增强忧患意识,扎根中国大地,朝着建设世界一流大学的目标,深化改革,勠力前行!

万 钢

2017年5月



# 论丛前言

承古续今，汇聚东西，百年同济秉持“与祖国同行、以科教济世”的理念，注重人才培养、科学研究、社会服务、文化传承创新和国际合作交流，自强不息，追求卓越。特别是近20年来，同济大学坚持把论文写在祖国的大地上，各学科都培养了一大批博士优秀人才，发表了数以千计的学术研究论文。这些论文不但反映了同济大学培养人才能力和学术研究的水平，而且也促进了学科的发展和国家的建设。多年来，我一直希望能有机会将我们同济大学的优秀博士论文集中整理，分类出版，让更多的读者获得分享。值此同济大学110周年校庆之际，在学校的支持下，“同济博士论丛”得以顺利出版。

“同济博士论丛”的出版组织工作启动于2016年9月，计划在同济大学110周年校庆之际出版110部同济大学的优秀博士论文。我们在数千篇博士论文中，聚焦于2005—2016年十多年间的优秀博士学位论文430余篇，经各院系征询，导师和博士积极响应并同意，遴选出近170篇，涵盖了同济的大部分学科：土木工程、城乡规划学（含建筑、风景园林）、海洋科学、交通运输工程、车辆工程、环境科学与工程、数学、材料工程、测绘科学与工程、机械工程、计算机科学与技术、医学、工程管理、哲学等。作为“同济博士论丛”出版工程的开端，在校庆之际首批集中出版110余部，其余也将陆续出版。

博士学位论文是反映博士研究生培养质量的重要方面。同济大学一直将立德树人作为根本任务，把培养高素质人才摆在首位，认真探索全面提高博士研究生质量的有效途径和机制。因此，“同济博士论丛”的出版集中展示同济大

学博士研究生培养与科研成果,体现对同济大学学术文化的传承。

“同济博士论丛”作为重要的科研文献资源,系统、全面、具体地反映了同济大学各学科专业前沿领域的科研成果和发展状况。它的出版是扩大传播同济科研成果和学术影响力的重要途径。博士论文的研究对象中不少是“国家自然科学基金”等科研基金资助的项目,具有明确的创新性和学术性,具有极高的学术价值,对我国的经济、文化、社会发展具有一定的理论和实践指导意义。

“同济博士论丛”的出版,将会调动同济广大科研人员的积极性,促进多学科学术交流、加速人才的发掘和人才的成长,有助于提高同济在国内外的竞争力,为实现同济大学扎根中国大地,建设世界一流大学的目标愿景做好基础性工作。

虽然同济已经发展成为一所特色鲜明、具有国际影响力的综合性、研究型大学,但与世界一流大学之间仍然存在一定差距。“同济博士论丛”所反映的学术水平需要不断提高,同时在很短的时间内编辑出版 110 余部著作,必然存在一些不足之处,恳请广大学者,特别是有关专家提出批评,为提高同济人才培养质量和同济的学科建设提供宝贵意见。

最后感谢研究生院、出版社以及各院系的协作与支持。希望“同济博士论丛”能持续出版,并借助新媒体以电子书、知识库等多种方式呈现,以期成为展现同济学术成果、服务社会的一个可持续的出版品牌。为继续扎根中国大地,培育卓越英才,建设世界一流大学服务。

伍 江

2017 年 5 月

# 前 言

近年来,为了应对日益严峻的能源危机和环境污染问题,世界各国高度重视新能源的开发,以氢为燃料的燃料电池汽车得到迅速发展。然而,燃料电池汽车的发展,目前还受到关键材料费用高昂、燃料电池耐久性和燃料供给的基础设施不足等条件的制约。对于质子交换膜燃料电池(PEMFC)来说,主要的研究课题均是围绕着被誉为万能催化剂 Pt 的成本和耐久性而开展的,因而降低 Pt 用量或开发可以完全替代 Pt(即非 Pt)的且具有长寿命的阴极和阳极催化剂,它成为当前世界各国科研工作者亟需解决的课题。

本书开展了 PEMFC 非铂阴阳极催化剂的研究。首先,对非铂催化剂的合成条件进行优化,从而确定非铂催化剂的最佳制备条件。然后,在此最佳制备条件下考察了向 Ir 中添加其他过渡金属合成二元 Ir-M/C (M=Co、Ni、Fe、Ti、Mn、Cr 或 Cu)催化剂,并对二元 Ir-M/C 催化剂进行筛选;考察了最优的二元 Ir-V/C 催化剂在千瓦级电堆上的应用及其动态工况下的耐久性;并对二元 Ir-V/C 催化剂相对于 Ir/C 催化剂活性提高的机理进行了系统研究。最后,以最优的二元 Ir-V/C 催化剂为基础合成三元催化剂 Ir-V-N/C(N=Co、W 或 Mo),并对部分三元催

化剂进行抗 CO 毒性测试。综合上述研究,主要取得了以下结果:

(1) 乙二醇法合成催化剂的主要合成条件 pH 和热处理温度对非铂 Ir-V/C 催化剂的结构和性能具有较大影响。当合成 Ir-V/C 催化剂的 pH 值为 12,热处理温度为 200℃时,催化剂金属颗粒分散均匀且具有较高的催化活性。当作 PEMFC 阳极催化剂,在 H<sub>2</sub>/空气的测试条件下,其最大功率密度为 563.7 mW/cm<sup>2</sup>,相对于商业 Pt/C 最大功率密度(473.4 mW/cm<sup>2</sup>)提高了 19%。当作为阴极催化剂,在 H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 的测试条件下,最大功率密度达到 517.2 mW/cm<sup>2</sup>,这个性能为商业 Pt/C 催化剂性能的 77%,但优于迄今为止国际上最好的非铂催化剂性能(400 mW/cm<sup>2</sup>)。

(2) 催化层中 Ir 载量、Nafion<sup>®</sup>含量和电池的操作温度对电池性能影响显著。当催化层中 Ir 载量为 0.4 mg/cm<sup>2</sup>、Ir-V/C 与 Nafion<sup>®</sup>质量比为 3:1 以及电池温度为 70℃时,同时作为 PEMFC 阴极和阳极催化剂的非铂 Ir-V/C 表现出最佳性能。在此基础上,将两种催化剂制成单电池,并对其进行 100 h 稳定性测试,实验结果表明,在 100 h 内,该电池具有较好的稳定性。研究结果还表明,当阳极催化层中 Ir 的载量降低到 0.1 mg/cm<sup>2</sup> 时,其性能仍然高于使用 0.4 mg Pt 的商业 Pt/C 催化剂,该结果对于降低燃料电池成本具有重要意义。

(3) 在 Ir 中添加第二过渡金属(Co、Ni、Fe、Ti、Mn、Cr 或 Cu)合成的二元非铂 Ir-M/C 催化剂在氢的氧化反应(HOR)和氧的还原反应(ORR)中的活性顺序为: Ir-V/C=Ir-Co/C>Ir-Ni/C>Ir-Cr/C>Ir-Ti/C=Ir-Fe/C>Ir-Mn/C>Ir-Cu/C。因此,在 Ir 中添加 V 或 Co 的二元非催化剂 HOR 和 ORR 催化活性最佳。但研究结果表明,由 Ir、V、Co 三金属合成的三元非铂 Ir-VCo/C 催化剂的 HOR 活性低于二元 Ir-V/C 或 Ir-Co/C 催化剂。

(4) 以最优的二元非铂 Ir-V/C 催化剂为基础,合成了三元 Ir-V-W/C 和 Ir-V-Mo/C 催化剂。结果显示,三元 40%Ir-10%V-3%W/C,40%Ir-10%V-10%W/C 和 40%Ir-10%V-10%Mo/C 的 HOR 活性都高于二元 Ir-V/C 催化剂。在对 40%Ir-10%V-10%Mo/C 进行的 10 ppm 和 50 ppm CO 耐受性实验测试表明:40%Ir-10%V-10%Mo/C 对 CO 的耐受性明显高于商业 Pt/C 催化剂。

(5) 以 Ir-V/C 为 PEMFC 阳极催化剂的 1.5 kW 电堆,在经过 1 010 h 动态工况测试后,其平均单片电池的功率密度由 490.7 mW/cm<sup>2</sup> 降低到 484.9 mW/cm<sup>2</sup>,平均衰退率仅为 1.2%,低于美国能源部 (DOE) 2010 年规定的指标(5%)。

(6) 由 XRD、EDX、XPS 和 ICP-MS 分析结果可知,合成的非铂 Ir-V/C 中仅含有微量或基本不存在 V。通过对 Ir-V/C 合成过程中的滤液进行 ICP-MS 测试发现,大部分的 V 流失到滤液中,这主要是由于在催化剂合成过程中 HCl 的加入而引起的。经过 HCl 处理合成的二元 Ir-V/C 催化剂的 ORR 活性明显高于不经过 HCl 处理合成的催化剂。同时,笔者还研究了其他过渡金属 (Co、Ni 和 Ti) 在二元 Ir-M/C 中存在的状态。EDX 测试结果表明,在 Ir-Co/C 催化剂中仅有 Ir 元素,而在 Ir-Ni/C 和 Ir-Ti/C 催化剂中两种金属均存在。由此可知,过渡金属 M 对二元催化剂的活性有很大影响,并表现出两种不同的效应,一是,当第二过渡金属为 V 和 Co,在酸洗过程中流失掉,二元 Ir-M/C 催化剂的 HOR 和 ORR 活性很高;二是,当过渡金属为 Ni 和 Ti,其存在于 Ir-M/C 催化剂中,最终得到的催化剂的 HOR 和 ORR 活性相对较差。

(7) XRD、EDX、ICP-MS、XPS、In-situ CV 和 RED 研究结果表明,Ir-V/C 催化剂活性提高的机理:① 过渡金属 V 的加入,防止 Ir 颗

粒团聚,提高了 Ir-V/C 催化剂的稳定性;② 是由于尺寸效应,V 的加入使得 Ir-V/C 催化剂中 Ir-Ir 间距缩短,使  $H_2$  或  $O_2$  在 Ir 上呈桥式吸附的概率大大增加,同时 d 电子从 Ir 向 V 转移,空的 d 态成为氢或氧孤对电子的受体,增强了 Ir 对氢或氧物种的吸附力,金属-氢或金属-氧相互作用更强,加速了 H-H 或 O-O 键的断裂,使 HOR 或 ORR 加快,催化剂表现出更好的催化性能;最后是流失效应,金属 V 的流失提高了 Ir-V/C 催化剂的电化学表面积以及 Ir 表面的粗糙度,有利于  $H_2$  或  $O_2$  在 Ir 表面进行吸附而被氧化或还原,从而提高了 Ir-V/C 催化剂的 HOR 或 ORR 催化性能。另外,研究结果还表明,非铂 Ir-V/C 催化剂直接通过  $4e^-$  机理进行 ORR。

总之,本书的研究表明,在 Ir 中添加过渡金属能提高合成的非铂催化剂的 HOR 和 ORR 活性,并系统地讨论了 Ir-V/C 催化剂活性提高的机理。这为其他金属基作为燃料电池电催化剂的开发、探索和设计等方面开辟了新的途径,具有重大的理论指导意义。

# 目 录

总序

论丛前言

前言

第 1 章 绪论 .....	1
1.1 质子交换膜燃料电池(PEMFC)的工作原理 .....	4
1.2 氧气还原反应(ORR 反应)及其电极动力学 .....	7
1.3 氢气氧化反应(HOR 反应) .....	10
1.4 非铂催化剂及其研究进展 .....	11
1.4.1 非铂阴极催化剂 .....	11
1.4.2 非铂阳极催化剂 .....	21
1.5 质子交换膜燃料电池电催化剂的制备方法 .....	22
1.5.1 浸渍—液相还原法 .....	22
1.5.2 乙二醇还原法 .....	23
1.5.3 模板法 .....	24
1.5.4 微乳法 .....	25
1.5.5 微波法 .....	26
1.6 主要研究内容及研究思路 .....	27

第 2 章 实验概述 .....	29
2.1 实验所用材料和化学试剂 .....	29
2.2 实验所用设备、仪器与仪表 .....	30
2.3 催化剂的制备 .....	32
2.3.1 载体的预处理 .....	32
2.3.2 制备 Ir/C、Ir-M/C 和 Ir-V-N/C 催化剂 .....	32
2.3.3 旋转圆盘电极(RDE)的制备 .....	33
2.3.4 气体扩散层与膜电极制备 .....	33
2.4 催化剂的表征 .....	34
2.4.1 X 射线衍射(XRD) .....	34
2.4.2 透射电子显微镜(TEM) .....	35
2.4.3 X 射线能量散布谱(EDX) .....	35
2.4.4 X 射线光电子能谱(XPS) .....	36
2.4.5 电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS) .....	36
2.5 催化剂的性能评价 .....	36
2.5.1 半电池评价(旋转圆盘电极) .....	36
2.5.2 PEMFC 单电池性能评价 .....	40
第 3 章 Ir-V/C 催化剂制备条件的影响及性能表征 .....	47
3.1 pH 对合成 Ir-V/C 的影响 .....	48
3.1.1 不同 pH 下合成的 Ir-V/C 催化剂表征 .....	48
3.1.2 不同 pH 合成的 Ir-V/C 催化剂 HOR 活性及 电池能测试 .....	51
3.1.3 不同 pH 合成的 Ir-V/C 催化剂的 ORR 活性 评价及电池性能测试 .....	57
3.2 热处理温度对合成 Ir-V/C 的影响 .....	60
3.2.1 热处理温度合成的 Ir-V/C 催化剂表征 .....	60



3.2.2	热处理温度合成的 Ir-V/C 催化剂的 HOR 活性 评价及电池性能测试 .....	63
3.2.3	不同热处理温度下制备的 Ir-V/C 催化剂的 ORR 活性及电池性能测试 .....	69
3.3	自制 Ir/C、Ir-V/C 催化剂与商业 Pt/C 催化剂比较 .....	71
3.3.1	TEM 比较 .....	71
3.3.2	自制 Ir/C、Ir-V/C 作为阳极催化剂与商业 Pt/C 催化剂比较 .....	73
3.3.3	自制 Ir/C、Ir-V/C 作为阴极催化剂与商业 Pt/C 催化剂比较 .....	77
3.4	Ir-V/C 催化剂膜电极组件(MEA)的优化 .....	79
3.4.1	阴阳极催化层中 Ir-V/C 载量对 MEA 性能的影响 .....	80
3.4.2	阴阳极催化层中 Nafion <sup>®</sup> 含量对 MEA 性能的影响 .....	82
3.4.3	电池的操作温度对 MEA 性能的影响 .....	84
3.5	Ir-V/C 催化剂的稳定性实验 .....	86
3.5.1	Ir-V/C 催化剂作为阳极催化剂的稳定性实验 .....	86
3.5.2	Ir-V/C 催化剂作为阴极催化剂的稳定性实验 .....	88
3.6	小结 .....	91
<b>第 4 章</b>	<b>二元、三元 Ir 基催化剂的物性及其性能表征 .....</b>	<b>92</b>
4.1	二元 Ir-M/C 催化剂的筛选 .....	93
4.1.1	二元 Ir-M/C 作为阳极催化剂的单电池测试 .....	93
4.1.2	二元 Ir-M/C 作为阴极催化剂的单电池测试 .....	93
4.2	三元 Ir-V-N/C(N=Co, W, Mo)作为燃料电池阳极 催化剂 .....	95