质子交换膜燃料电池关键材料的研究现状与进展

贾双珠[1] 李会勇[2] 李长安[1*] 解 田[2] 周 静[1]

(1.黔南民族师范学院化学化工学院,都匀 558000;
2.中低品位磷矿及其共伴生资源高效利用国家重点实验室,贵阳 550016)

摘 要 质子交换膜燃料电池(PEMFC)由于具有轻便高效、启动温度低,以及环境友好等优点而广泛应用于现代工业建设的多个领域。本文综述了近年来 PEMFC 的关键材料催化剂、双极板以及质子交换膜等的制备及性能,提出了其在实际应用中存在的问题和相应的改进措施,并展望了其发展方向。

关键词 催化剂,双极板,质子交换膜,燃料电池

Research status and development of key material for proton exchange membrane fuel cells

Jia Shuangzhu[1] Li Huiyong[2] Li Changan[1] Xie Tian[2] Zhou Jing[2]

(1.College of Chemistry and Chemical engineering, Qiannan Normal College, Duyun 558000;
2.State Key Laboratory of Efficient Utilization for Low Grade Phosphate Rock and Its Associated Resources, Guiyang 550016)

Abstract Having low starting temperature, efficient, portable and environment-friendly advantages, the proton exchange membrane fuel cells are used in the modernization of industry. The key materials are including catalysts, bipolar plates and proton exchange membrane and etc. The preparation and performance of key materials were reviewed, and proposed the problems in the application and the improvement measures. It was prospected that the development of key materials.

Key words catalysts, bipolar plates, proton exchange membrane, fuel cells

基于全氟磺酸膜的质子交换膜燃料电池(PEMFC)具有轻便高效、高比功率、高能量转换率、启动温度低和环境友好等优点,可作为各种车辆的动力源及固定电站、便携式电子产品的理想电源,在交通、航空和分布式电站等领域展现了广阔的应用前景,成为世界各国的研究热点[1-5]。笔者从 PEMFC 的 3 种关键材料——双极板、质子交换膜(PEM)和低 Pt 或无 Pt 催化剂的制备及性能出发,综述了 PEMFC 近年来的研究现状。

1 PEMFC 用双极板的材料与制备

双极板可以为膜电极组装(MEA)提供燃料和氧化剂、除水、收集产生的电流,并为单个电池提供化学支持。双极板可通过优化流场和流道结构的设计改善 PEMFC 的性能,Ruan 等[6]基于 Murray 定律设计了能使反应气体均匀分布在 MEA 上,同时阻止水流动的仿生流道。通过动态流动模拟计算 3 种不同设计流道(平行、蛇形和仿生型)的电流密度、功率密度、压力、温度及氢气的质量分布情况,发现仿生流道能够改善输出电压、移除化学反应生成的过量产物,赋予 PEMFC 更好的性能。

PEMFC 电极是一种多孔气体扩散电极,一般由扩散层和催化层组成。扩散层的作用在于支撑催化层、收集电流,是电化学反应的电子、气体和排水通道;催化层则是发生电化学反应的场所,是电极的核心部分[7]。

以中间相碳微球为原料,采用凝胶注模成型工艺制备优质素坯后,于真空条件下 1600℃高温烧结

基金项目:贵州省教育厅青年科技人才成长资助项目(黔教合 KY 字[2016]324);《化学工程与技术重点学科》(705007-711010020);黔南民族师范学院 2014 年度院级科研项目(qnsy2014022);黔南民族师范学院 2018 年度校级科研项目(qnsy2018013)

作者简介:贾双珠(1982-),女,讲师,硕士,主要从事磷、碘化工和电池材料的研究。

联 系 人:李长安。

(严控温度),制得符合要求的双极板。研究发现,素坯悬浮体、烧结体的密度均与固相含量正相关,两者的强度与固相含量关系则呈现相反的趋势[8]。

1.1　催化层

目前,我国科研人员研发的电极电池的性能已接近国外同类产品。在电极催化层(催化剂为 Pt/C)中加入造孔剂草酸铵,将扩散层与经过质子化处理的膜电极催化层三合一组件组装成单电池,该法过程简单、成本低、易放大;与 Nafion 膜组成的电池活性面积大,欧姆阻抗和电荷传递阻抗小;电流恒定时,扩散层内的微孔层中碳粉与聚四氟乙烯(PTFE)的质量比为 7∶3、碳粉含量为 2mg/cm^2 时电池的放电性能最佳[9]。

Pt/CNTs(碳纳米管)[10]由于催化层存在着较多中孔结构的 CNTs,用 40%的硝酸预处理后,Pt 的分散更均匀,且其电流密度和氧还原反应(ORR)活性较高,是一种很有前景的电催化剂[11]。

1.2　气体扩散层

气体扩散层(GDL)的孔结构、水与碳纤维的相互作用是研究传输现象尤其是水的传输、分布和管理的先决条件。网状孔的润湿性及结构是决定水或空气饱和度及微孔网状结构毛细压力之间相互关系的主要因素。用标准孔隙率测定法测饱和水的孔容和总孔容,计算两者的比值,考察 GDL 在不同温度下的渗透情况,得知水在 GDL 中的传输与温度和冷凝状态有关,且其在亲水性孔中的接触角为 35～53°;若水蒸汽被凝结,其饱和孔容也随之增加[12]。

经分散石墨烯、喷雾沉积和高温烧结制备的微孔层[13](仅占气体扩散层约 10%的厚度),具有独特的化学结构,与传统材料科琴黑相比其在高湿度下的化学特性和热力学传导率有所提高,在中低湿度下更能表现出极佳的电化学特性,同时具有高效的水处理能力。

含疏水官能团的重氮盐经电化学还原后可制备超疏水 GDL,疏水分子以共价键的形式均一键合在 GDL 纤维表面[14],极大地降低了孔的堵塞。经测试重氮盐/GDL 的自动性、湿度和干燥条件,发现其性能较传统 PTFE/GDL 优良。

经机械处理,加热至 120℃的氢氧化钠溶液除木质素后,分离纤维可得竹纤维;将竹纤维塑性碳化后测其电传导率,结果表明竹纤维片较化石燃料基 GDL 对 CO_2 的还原更为持久、经济[15]。

Didem 等[16]实验发现,减少 Pt/C 催化剂中 Pt 的用量有利于降低 CO_2 的腐蚀,提高 GDL 水的管理能力和氧气的传输效率。用碳硬模板法制备的有序大粒径 Pt 中孔球,由于其催化剂层中存在着约 7nm 厚的薄 Pt 壳层和微孔、大孔,催化活性位点增多、Pt 的用量减少,相较于 Pt/C 具有更高的比表面积和电流密度,2000 次循环后其寿命更长。

2　PEM 的制备及性能

PEM 按类型可分为咪唑膜和磺化膜两种,其制备方法则以原位聚合法、溶液浇铸法、水热合成法等为主。

2.1　咪唑膜

咪唑膜因在低湿度下具有较高的操作温度(大于 150℃)而备受研究者关注,应用前景广阔。

郝金凯等[17]通过调整改性交联剂乙烯苄基氯与聚苯并咪唑(PBI)的配比制备了 3 种不同的复合膜,分别置于 80℃的 Fenton 试剂中浸泡 250h 后,质量损失均小于 10%,表明复合膜的抗氧化性能优于纯 PBI 膜。利用乙烯基磷酸(EPA)的亲水性,引入交联剂环氧树脂将其键合到 PBI 上或直接掺杂氧化铪纳米片可制备咪唑复合膜,EPA 及氧化铪的加入能改善膜的热力学和机械性能[18-19]。将聚氧苯基侧链上的甲基溴化后生成溴化聚氧苯,与磷酸和甲基咪唑聚合可制备聚氧苯基甲基咪唑膜。实验发现,膜材料的磷酸吸收量、表面积和体积的溶胀率、质子传导率以及机械强度随着甲基咪唑的增加,呈现先增加后降低的趋势[20]。采用溶液灌注法将 Fe_2TiO_5 纳米颗粒分散到 PBI 膜上制备的咪唑复合膜,由于 Fe_2TiO_5 的引入改善了膜的水和酸的耐受性[21]。

2.2　磺化膜

不同于咪唑膜,目前 PEMFC 所用的磺化膜多为低温型。

以磺化聚醚醚酮(SPEEK)和壳聚糖(CS)为原料可制备具有较好的热稳定性的新型酸碱共混膜[22]。加入少量的 CS 促使复合膜内形成了酸碱离子从而增强其吸水性、质子传导性和溶胀性。用溶液浇铸法将 SPEEK 灌入超声辅助刻蚀所得磺化中空氧化石墨烯或磺化氧化石墨烯(SGO)孔道中制备的复合膜,由于 SGO 的加入增加了复合膜中磺酸基团的局部密度并扩展了质子传输通道,凭借强烈的界面相互作用,使复合膜的热力学性能、机械性能和质子传导率均有所提高[23-25]。通过原位聚合法、亲核缩聚方法可分别制备吡咯基和氨基磺化聚芳醚酮砜复合膜,因吡咯以及氨基的引入,降低了甲

醇的渗透系数，提高了膜的溶胀性、热稳定性和膜的保水能力[26-27]，有望在中高温和直接甲醇燃料电池中得到应用。

刘晓秋等[28]以联萘二酐、磺化二胺和含咪唑基团的非磺化二胺单体为原料，制备了一系列高相对分子质量，具有优异的水解、溶胀和热稳定性的磺化聚酰亚胺膜。膜的质子导电率为 0.121S/cm，高于在相同测试条件下 Nafion117 膜的质子导电率(0.09S/cm)。为了提高膜的交联度，减少磺酸基的消耗，保持较高的质子传导率，陈康成等[29]制备了羰基、砜基共交联的高磺化聚酰亚胺膜，改善了膜的质子传导率、耐水解稳定性、机械性能及电池性能。

含硅、锆和钛的前驱体在 Nafion 溶液中溶胶-凝胶原位水解过程中通过静电作用结合，并在 100℃下蒸发溶剂，用 150℃水热法制备全氟磺酸/陶瓷纳米复合膜。该膜适用于相对低湿度的环境，可以强化水的保留能力，改善质子传导率[30]。采用高温溶液浇铸法制备的交联型磺酸基苯并噁嗪复合膜[31]，甲醇透过率和生产成本均较低。

此外，为避开碳纳米管(CNTs)在改性聚合物电解液膜能源转换过程中存在的分散性差和离子传导惰性的两大弊端，经离子交换法制备的无溶剂 CS/CNT 流体磺化复合膜，由于 CNT 中的磺酸基团与 CS 中的氨基存在着静电作用，使得膜的强度和硬度得到明显提高[32]。

2.3 其他膜

以有序介孔 SiO_2 和嵌段聚合物经原位水热聚合、热处理、碳化后，与磷钨酸聚合制备磷钨酸负载介孔 SiO_2 膜。实验发现，该膜在 90℃、相对湿度 100%时，质子传导率为 0.11S/cm。引入密度函数理论广义梯度近似法计算膜内质子迁移能量及移动机理，计算结果表明膜内存在着分子内和分子间两种质子传输通道；当磷钨酸分子距离较近时(小于 17.0×10^{-10} m)，质子以分子间传输为主，且分子内质子传输是决定质子在膜内运动的唯一制约因素，该过程为速度控制步骤[33]。

3 催化剂

PEMFC 电催化剂可分为含 Pt 和无 Pt 两种类型。大部分氧还原反应(ORR)电极材料中均掺杂有高比表面积的纳米 Pt 颗粒，然而其催化活性和耐用性均较低，且因价格昂贵使得商业化受限[34-35]。所以，低 Pt 或无 Pt 催化剂成为当前研究的热点。

催化剂的制备方法主要有多元醇有机溶胶法和硼氢化钠[34,36-37]还原法。前者制得的催化剂颗粒尺寸小且分散性好，而后者能使反应快速完成。碳结构、老化机制及气体环境是 Pt 基电催化剂的影响因素，具有规则结构的碳载体相比无序结构可更有效地防止电化学腐蚀；氧气的存在是影响负载碳的表面化学特性的主要因素[38]。因此，可增加石墨烯的含量或进行化学改性如掺杂卤素原子、金属氧化物规避催化剂的结构缺陷进而阻止其水解。

3.1 Pt/合金催化剂

向 Pt 催化剂中加入其他金属，既可减少 Pt 的用量又能提高催化性能。

Yu 等[39]采用透射电子显微镜(TEM)技术分析在阴极内 5 种不同尺寸的纳米 Pt 颗粒电位循环前后的电化学表现。实验发现，小颗粒由于易聚集而影响阴极膜电极组装材料的电化学活性，增大颗粒尺寸后组装材料的相应性能在 10000 次循环后仍保持稳定，即增加 Pt 颗粒尺寸有利于催化剂电化学活性的长久保持。

在 PtMo/C 阳极催化剂中分别掺杂 Fe、Ru，催化剂均可表现出较优的表面特性、稳定性和 CO 耐受性[40]。向 PtCo/C 催化剂层加入 0.06mg/cm^2 的 TiO_2[41]，催化剂合金的特性、晶体大小及分布、ORR 的 4 个电子传输通道未发生改变，但降低了其质量传输限制，提高了电化学表面积和催化层的传导率。在 0.6V 环境压力下，催化剂的最高电流密度可达 438mA/cm^2，酸性溶液中动力学电流密度为 438mA/cm^2。

Pt 负载 Cu 纳米线具有表面积高、催化活性高、耐受性好等优点，其后处理淬火过程既能够调控双合金的几何结构，又能强化催化剂的活性，30000 次循环后仍有 64.1%的催化剂保留其活性表面[42]。

双合金纳米催化剂 PtCo/HSC(高比表面积碳)和 $PtCo_3$/HSC 均为核壳结构，相较单一有序的 Pt/Co 内核，因为 Co 含量高而为无序核，两者较 Pt/C 的 ORR 活性和耐受性具有同等程度的优越性[43]。利用不同的热处理过程和冷冻干燥技术制备的 Pt-CoFe/GO 催化剂[44]，在低 Pt 含量(0.1mg/cm^2)下，75℃时催化剂的功率密度最大可达 450mW/cm^2。用改性多羟基化合物乙二醇制备的 PtCo/多层壁 CNTs[45]电催化剂，组装后的电极性能较好，最大电流密度可达 2238W/cm^2。此外，用电化学条件下具有较高抗腐蚀能力的 TiN 取代 C[46]，可制备催化活性好、稳定性高的 Pt/TiN 电催化剂。

3.2 Pt/金属氧化物催化剂

采用乙二醇还原法[47]一步制备了纳米级 Pt-CeO_2/C 电催化剂,以其为阳极、Pt/C 催化剂为阴极、Nafion112 膜为电解质膜制成膜电极,当 Ce 含量为 20%时,Pt-CeO_2/C 电催化剂性能与 Pt/C 催化剂相当,但具备更高的抗 CO 中毒能力,有利于降低燃料电池的运行和燃料成本,推动 PEMFC 汽车的商业化[48]。

调整用于 PEMFC 阴极的复合催化剂 Pt/WO_3/C 中 WO_3 与 C 的质量比为 3∶1时,复合催化剂的催化性能最好,最大电流密度为 50mA/cm^2,最大功率密度为 90mW/cm^2,可见 WO_3 的添加一定程度上增强了 Pt/C 催化剂的催化性能[49]。通过紫外辅助光降解法将 Pt 还原为单质后,经苯并无硅酸盐光敏有机分子共价改性合成 Pt/掺锑氧化锡(ATO)纳米聚合物,Pt 颗粒尺寸小于 2.8nm。虽然 Pt/ATO 的活性表面积比 Pt/C 的低,但其 ORR 电化学活性却高出几倍,老化现象得以极大改善[50]。

4 结语

双极板是制约电池性能和成本的重要因素,已成为燃料电池产业化的瓶颈。石墨板和金属板是两种主要板材,但石墨板费用高且强度差,金属板则耐腐蚀性差、质量重。因此,改进石墨板铸压技术,研究薄涂层金属双极板以及制备复合板(石墨板和金属板)或选择新型纳米材料制备高性能双极板将是研究的主要方向。Nafion 膜虽然是目前应用最广泛的膜材料,然而其高昂的价格限制了部分应用,因此开发新型的高质子电导率、高化学稳定性和高机械强度的聚合物膜材料,或者制备部分氟化和非氟质子交换膜是目前燃料电池研究与开发中亟待解决的关键问题。此外,提高电池的工作温度可以有效改善电池阴阳两极反应的动力学,提高电池的工作效率,改善电池水热管理系统,提高 Pt 催化剂的 CO 耐受性等。因此,高温下工作的燃料电池膜也是将来研究的重点。对于电池所用催化剂,研究者广泛采用的是 Pt 或 Pt/Ru 合金,然而受 Pt 产量的限制同时考虑其会带来气体污染和残留,研究低 Pt 或无 Pt 电催化剂是燃料电池能否大规模推广使用的关键。

参考文献

[1] Zhang J L, Xie Z, Zhang J J, et al. High temperature PEM fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2006, 160(2): 872-891.

[2] Li Q, He R, Jensen J O, et al. PBI-based polymer membranes for high temperature fuel cells-preparation, characterization and fuel cell demonstration[J]. Fuel Cells, 2004, 4(3): 147-159.

[3] Doyle M, Choi S K, Proulx G. High-temperature proton conducting membranes based on perfluorinated ionomer membrane-ionic liquid composites[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2000, 147(1): 34-37.

[4] Authayanun S, Im-Orb K, Arpornwichanop A. A review of the development of high temperature proton exchange membrane fuel cells[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2015, 36(4): 473-483.

[5] Hou M, Yi B L. Progress and perspective of fuel cell technology[J]. Journal of Electrochemistry, 2012, 18(1): 1-13.

[6] Ruan H X, Wu C Q, Liu S L, et al. Design and simulation of novel flow field plate geometry for proton exchange membrane fuel cells[J]. Heat Mass Transfer, 2016, 52: 2167-2176.

[7] 邵志刚,衣宝廉,韩明,等.质子交换膜燃料电池电极的一种新的制备方法[J].电化学,2007,35(8):56-57.

[8] 廖萍,黄明宇,倪红军,等.质子交换膜燃料电池(PEMFC)双极板制备过程的研究[J].化工新型材料,2007,35(8):56-57.

[9] 徐洪峰,田颖,燕喜强.质子交换膜燃料电池电极制备及评价[J].大连铁道学院学报,2000,21(1):85-88.

[10] 和庆钢,马紫峰,原鲜霞,等.质子交换膜燃料电池中碳纳米管负载的氧电极材料制备与表征[J].材料科学与工程学报,2004,22(5):653-656.

[11] Ksenia N, Alexandra K, Igor L, et al. Influence of carbon support on catalytic layer performance of proton exchange membrane fuel cells[J]. Electrocatalysis, 2018, 9: 22-30.

[12] Yongtaek Lee. Wettability characterization of pore networks of gas diffusion layers in proton exchange membrane fuel cells [J]. Journal of Mechanical Science and Technology, 2017, 31 (4): 1959-1968.

[13] Adnan O, Samaneh S, Jian Z, et al. Assessment of graphene as an alternative microporous layer material forproton exchange membrane fuel cells[J]. Fuel, 2018, 215(1): 726-734.

[14] Yohann R J Thomas, Anass Benayad, Maxime Schroder, et al. New method for super hydrophobic treatment of gas diffusion layers for proton exchange membrane fuel cells using electrochemical reduction of diazonium salts[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2015, 7(27): 15068-15077.

[15] Taro Kinumoto, Takuya Matsumura, Koki Yamaguchi, et al. Material processing of bamboo for use as a gas diffusion layer in proton exchange membrane fuel cells[J]. ACS Sustainable Chem Eng, 2015, 3(7): 1374-1380.

[16] Didem C Dogan, Seonghun Cho, Hwang S Mi, et al. Highly durable supportless Pt hollow spheres designed for enhanced oxygen transport in cathode catalyst layers of proton exchange membrane fuel cells[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2016, 8(41): 27730-27739.

[17] 郝金凯,姜永燚,王禛,等.高温质子交换膜燃料电池用聚苯并

咪唑/聚乙烯基苄基交联膜的制备与性能研究[J].电化学，2015,21(5):441-448.

[18] Phimraphas N,Lin H L,T Leon Yu.Crosslinked ethyl phosphoric acid grafted polybenzimidazole and polybenzimidazole blend membranes for high-temperature proton exchange membrane fuel cells[J].J Polym Res,2016,23:22.

[19] Graeme N, Giuseppe P, Sandra L, et al. Interplay between composition,structure,and properties of new H_3PO_4-Doped PBI_4N-HfO_2 nanocomposite membranes for highTemperature proton exchange membrane fuel cells[J]. Macromolecules, 2015,48(1):15-27.

[20] Wu W,Zou G W,Fang X Y,et al.Effect of methylimidazole groups on the performance of poly(phenylene oxide) based membrane for high-temperature proton exchange membrane fuel cells[J].Ind Eng Chem Res,2017,56(37):10227-10234.

[21] Akbar S,Mehran J,Hossein Salar Amoli,et al.Novel nanocomposite membranes based on polybenzimidazoleand Fe_2TiO_5 nanoparticles for proton exchange membrane fuel cells[J].Ionics,2015,21:2227-2236.

[22] 薛艳红，傅荣强，徐铜文，等.磺化聚醚醚酮与壳聚糖共混制备直接甲醇燃料电池用质子交换膜[J].高分子学报，2010,(3):285-291.

[23] Mohanraj V,Ramanujam K,Ae Rhan Kim,et al.Facile enhancement in proton conductivity of sulfonated poly (ether ether ketone) using functionalized grapheme oxide-synthesis, characterization, and application towards proton exchange membrane fuel cells[J]. Colloid Polym Sci, 2016, 294(7): 1197-1207.

[24] Jiang Z J,Jiang Z Q,Tian X N,et al.Sulfonated holey graphene oxide (shgo) filled sulfonated poly(ether ether ketone) membrane:the role of holes in the shgo in improving its performance as proton exchange membrane for direct methanol fuel cells[J].ACS Appl Mater Interfaces,2017,9(23):20046-20056.

[25] Hossein B,Mehran J,Elaheh K.Synthesis and characterization of poly(vinyl alcohol)/sulfonated graphene oxide nanocomposite membranes for use in proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs)[J].Ind Eng Chem Res,2014,53(43):16621-16632.

[26] 王哲，吴清海，倪宏哲，等.磺化聚芳醚酮砜/聚吡咯复合型直接甲醇燃料电池用质子交换膜的制备与性能研究[J].高分子学报，2010,(7):835-841.

[27] 徐晶美，赵莹，程海龙，等.质子交换膜燃料电池用含氨基磺化聚芳醚酮砜交联膜的制备与性能研究[J].高分子学报，2013,(11):1438-1444.

[28] 刘晓秋，吕雪艳，李胜海.燃料电池用磺化聚酰亚胺质子交换膜材料的制备与性质[J].分子科学学报，2009,25(3):179-182.

[29] 陈康成，白文馨，赵之平，等.羰基和砜基共交联磺化聚酰亚胺质子交换膜的制备及燃料电池性能[J].高等学校化学学报，2015,36(4):781-787.

[30] Li Q,Wang G J,Ye H,et al.Nanocomposite membranes based on perfluorosulfonic acid/ceramic for proton exchange membrane fuel cells[J].Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci Ed,2015,30(6):1125-1129.

[31] Yao B J,Yan X L,Ding Y,et al.Synthesis of sulfonic acid-containing polybenzoxazine for proton exchange membrane in direct methanol fuel cells[J]. Macromolecules, 2014, 47(3): 1039-1045.

[32] Wang J,Gong Ch L,Wen S,et al.Proton exchange membrane based on chitosan and solvent-free carbon nanotubefluids for fuel cells applications[J].Carbohydrate Polymers,2018,186: 200-207.

[33] Zhou Y H,Yang J,Su H B,et al.Insight into proton transfer in phosphotungstic acid functionalized mesoporous silica-based proton exchange membrane fuel cells[J].J Am Chem Soc,2014,136(13):4954-4964.

[34] Jia Q Y,Li J K,Keegan C,et al.Circumventing metal dissolution induced degradation of Pt-alloy catalysts in proton exchange membrane fuel cells:revealing the asymmetric volcano nature of redox catalysis[J].ACS Catal,2016,6(2):928-938.

[35] Jarrid A,Wittkopf,Zheng J,et al.High-performance dealloyed PtCu/CuNW oxygen reduction reaction catalyst for proton exchange membrane fuel cells[J]. ACS Catal, 2014, 4(9): 3145-3151.

[36] Fernanda T da Silva,Vicent i A.Dalmazzo,et al.Effect of Ni proportion on the performance of proton exchange membrane fuel cells using PtNi/C electrocatalysts[J]. Ionics, 2014, 20(3):381-388.

[37] Elaheh L,Mehran Ja,Sayed A M.Synthesis of graphene-supported ptcofe alloy with different thermal treatment procedures as highly active oxygen reduction reaction electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cells[J]. Ind Eng Chem Res,2016,55(34):9154-9163.

[38] Luis C, Wanderson O Silva, Fabio H B Lima, et al. Carbon corrosion in proton-exchange membrane fuel cells: effect of the carbon structure,the degradation protocol,and the gas atmosphere[J].ACS Catal,2015,5(4):2184-2194.

[39] Yu K,Daniel J Groom,Wang X P,et al.Degradation mechanisms of platinum nanoparticle catalysts in proton exchange membrane fuel cells:the role of particle size[J].Chem Mater, 2014,26(19):5540-5549.

[40] Ayaz H, Valdecir A P, Edson A T. Effect of addition of ru and/or fe in the stability of ptmo/c electrocatalysts in proton exchange membrane fuel cells[J]. Electrocatalysis, 2015, 6(6):512-520.

[41] Napapat C,Kejvalee P,Hugues,et al.Effect of the TiO_2 phase and loading on oxygen reduction reaction activity of PtCo/C catalysts in proton exchange membrane fuel cells[J].Korean J Chem Eng,2015,32(7):1305-1313.

（下转第 14 页）