

MnCo催化石墨化提升载体耐高电位腐蚀性研究

吴爱明*, 朱凤鹃

上海唐锋能源科技有限公司, 上海

收稿日期: 2026年7月15日; 录用日期: 2026年8月13日; 发布日期: 2026年8月24日

摘要

碳载体的石墨化程度是决定质子交换膜燃料电池(PEMFC)催化剂耐久性的核心因素之一。本研究以高比表面碳黑EC300J为基底, 探究Mn、Co金属及其组合对其低温催化石墨化效果、结构稳定性及载体抗高电位氧化腐蚀能力的影响。结果表明, Mn-Co双金属共催化石墨化效果最佳, 所得碳载体(MnCo-EC300J-G)的拉曼光谱ID/IG比值低至0.9085, 显著优于单一金属催化样品。三电极体系中的高电位循环伏安加速老化测试(10,000圈)显示, MnCo-EC300J-G在0.6 V附近的氧化峰电流密度仅增加35.4%, 远低于Co-EC300J-G (47.7%)、Mn-EC300J-G (50.3%)及未处理EC300J (66.1%)。进一步将上述载体负载Pt纳米颗粒并组装膜电极进行耐久测试, 经10,000圈高电位加速老化后, Pt/MnCo-EC300J-G在0.6 V附近的氧化峰电流密度仅增加21.2%, 低于Pt/EC300J的32.1%。综上, Mn-Co双金属催化石墨化策略能显著提升碳载体的抗高电位氧化腐蚀能力, 为高耐久燃料电池催化材料的设计提供了可行路径。

关键词

质子交换膜燃料电池, 碳载体, 催化石墨化, 催化剂, 耐久性

Research on MnCo Co-Catalyzed Graphitized Carbon to Enhance the High-Potential Corrosion Resistance

Aiming Wu*, Fengjuan Zhu

Shanghai Tangfeng Energy Technology Co., Ltd., Shanghai

Received: July 15, 2026; accepted: August 13, 2026; published: August 24, 2026

*通讯作者。

文章引用: 吴爱明, 朱凤鹃. MnCo 催化石墨化提升载体耐高电位腐蚀性研究[J]. 材料科学, 2026, 16(8): 73-85.
DOI: 10.12677/ms.2026.168176

Abstract

The graphitization degree of carbon support critically governs the durability of proton exchange membrane fuel cell (PEMFC). In this work, high-surface-area carbon black (EC300J) was applied as the substrate to systematically evaluate the effects of Mn, Co, and their bimetallic combination on low-temperature catalytic graphitization, structural stability, and corrosion resistance under high-potential oxidative conditions. The results demonstrate that Mn-Co bimetallic catalysis yields the highest graphitization efficiency, affording a carbon support (MnCo-EC300J-G) with a remarkably low Raman ID/IG ratio of 0.9085, substantially outperforming the single-metal counterparts. Accelerated aging tests via high-potential cyclic voltammetry (10,000 cycles) in a three-electrode setup show that the oxidation peak current density of MnCo-EC300J-G near 0.6 V increases by merely 35.4%, in contrast to 47.7%, 50.3%, and 66.1% for Co-EC300J-G, Mn-EC300J-G, and pristine EC300J, respectively. When these supports were loaded with Pt nanoparticles and assembled into membrane electrode assemblies for extended durability evaluation, the Pt/MnCo-EC300J-G electrode exhibited only a 21.2% increase in oxidation peak current density after 10,000 high-potential cycles, significantly lower than Pt/EC300J (32.1%). Collectively, the Mn-Co bimetallic catalytic graphitization strategy markedly boosts the oxidative corrosion resistance of carbon supports, offering a promising route toward durable catalytic layer materials for PEMFC applications.

Keywords

Proton Exchange Membrane Fuel Cell, Carbon Support, Catalytic Graphitization, Catalyst, Durability

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

质子交换膜燃料电池(Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC)因其具有能量转换效率高、功率密度高、启动快和绿色可持续等诸多优点得到广泛关注。作为 PEMFC 的关键材料催化剂,其耐久性制约 PEMFC 大规模商业化应用的“卡脖子”问题之一。PEMFC 的阴极和阳极都需要碳载 Pt 基催化剂,由于阴极的氧还原反应(Oxygen reduction reaction, ORR)速率远低于阳极的氢氧化反应(Hydrogen oxidation reaction, HOR)速率,使得燃料电池中 80%以上的 Pt 都用于阴极,且阴极的高电位、高湿度以及一定的氧化性环境对阴极催化剂提出了更高的要求,其最终决定了燃料电池的性能和耐久性。因此如何提高阴极催化剂的稳定性,特别是耐高温、高电位和高湿度环境下的耐久性成为了当前急需解决的问题之一[1]。

催化剂的稳定性与两个因素相关,一个是铂纳米颗粒本身的稳定性,另一个是碳载体的稳定性。为了获得更高的效率,通常需要阴极催化剂具有更高的催化活性,故当前商业化的阴极催化剂使用的碳材料绝大多数都选用高比表面积碳载体,期望获得更高的铂纳米颗粒分散度,优化铂颗粒尺寸,提高铂利用率,从而提高催化剂的活性。然而,高比表面碳以无定形碳为主,具有丰富的孔结构,面临着一个重要问题是耐高电位腐蚀性较差。碳载体的腐蚀会带来以下不利影响:① 载体腐蚀引起铂纳米颗粒团聚长大,有效电化学反应的活性面积减少[2]-[4];② 载体腐蚀导致铂纳米颗粒脱落,这部分铂完全无法利用,进一步降低反应活性位点数量[5] [6];③ 碳腐蚀引起的孔结构坍塌,导致质子、电子和水气传输能力降

低,引起不可逆的性能损失[7]-[9]。因此,如何提高碳载体的抗高电位腐蚀能力,是提高燃料电池长时间、高效、稳定运行的关键因素之一。近年来关于碳载体的研究,主要可以总结为以下3个方面:① 碳载体的表面改性,通过在碳载体表面引入官能团或掺杂,提高铂颗粒的分散性和均一性,优化离聚物分布,提高催化剂的活性和稳定性[10]-[13];② 碳载体的石墨化,通过高温石墨化,碳原子的高度有序排列,极大程度增强催化剂抗高电位腐蚀能力,但是由于温度较高($\geq 2000^{\circ}\text{C}$),需要牺牲载体的孔结构和比表面积,导致催化剂的活性较低,难以满足高性能的需求[14]-[16];③ 介孔碳载体,介孔结构在空间上有效阻隔铂纳米颗粒团聚以及离聚物对铂纳米颗粒的毒化,显著提高催化剂的活性和耐久性[17]-[19]。

目前对于碳载体腐蚀过程机理主流观点认为碳载体表面先氧化为含氧官能团,然后含氧官能团气化为 CO/CO_2 ,在此过程中碳载体表面性质和催化层结构都会改变[20][21]。为了增强碳载体表面抗腐蚀性,对碳载体表面进行石墨化处理,提高碳载体表面的有序化程度是可行方案之一,然而,报道中传统的石墨化处理需要 2000°C 以上的高温提供能量,其原理是利用热活化将碳载体表面热力学不稳定的乱层结构向有序石墨结构进行转化,这种方法不能保留多孔碳的表面孔隙结构。催化石墨化能够有效的催化碳载体表面碳原子的有序结构转变,降低石墨化的温度(1200°C 以下),同时能最大程度地保留碳载体的孔隙结构[22]。

本文以传统商业高比表面碳 EC300J 作为初始的碳载体,通过在热处理碳载体前驱体的过程中引入 Mn/Co 金属离子,在相对较低的温度下对碳载体进行催化石墨化处理,研究单组分和双组分催化石墨化对碳载体石墨化程度、比表面积及其抗高电位氧化腐蚀能力的影响规律。

2. 实验部分

2.1. 实验试剂与仪器

六水氯化钴($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 分析纯,纯度 $\geq 99\%$);四水氯化锰($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 分析纯,纯度 $\geq 99\%$),六水合氯铂酸($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 分析纯, $\text{Pt} \geq 37.5\%$),高比表面碳黑 EC300J (比表面积 $800 \text{ m}^2/\text{g}$),无水乙醇(分析纯 AR, 99.7%);异丙醇(分析纯 AR, 98%),国药集团化学试剂有限公司;20% Nafion 溶液,美国杜邦公司;高纯 Ar (99.999%),高纯 N_2 (99.999%),高纯 O_2 (99.995%),5%的氢氩混合气 5% H_2/Ar 上海科举化工。

日本 JOEL 公司 JEM-2100F 透射电子显微镜(TEM);日立 S-4800 扫描电子显微镜(SEM);Bruker D8 ADVANCE DA VINCI 多功能 X 射线衍射仪;美国 VARIAN 的电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP);精微高博比表面积及孔径分析仪(BET&BJH);上海辰华仪器有限公司 CHI760E 电化学工作站和美国 PINE 公司的旋转圆盘电极,美国 Scribner Associates Inc.燃料电池测试台 850e。

2.2. 催化石墨化碳载体的制备

称取 0.0396 g 的 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 0.1904 g 的 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 20 mL 去离子水中(原子比 $\text{Mn}:\text{Co} = 2:8$),将 1.0 g 的 EC300J 多孔碳载体分散在氯化锰和氯化钴水溶液中,室温搅拌 12 h,然后冷冻干燥 24 h 得到蓬松的粉末样品。将样品在氩气气氛中,按照升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 1100°C 恒温处理 3 h,降至室温后将样品取出,用 0.1 M 的稀硫酸室温条件下刻蚀 12 h,过滤清洗后,于真空干燥箱中 80°C 真空干燥 12 h,研磨成粉待用,得到 MnCo 共催化的石墨化碳材料,标记为 MnCo-EC300J-G 。采用同样的制备方法制备 Co 催化的石墨化碳材料 Co-EC300J-G 和 Mn 催化的石墨化碳材料 Co-EC300J-G 。

2.3. 铂碳催化剂的制备

称取 0.79 g 的 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和溶解在 50 mL 的去离子水中形成澄清透明溶液。称取 0.7 g 的催化石墨

化碳 MnCo-EC300J-G 加入到上述溶液中, 室温条件下持续搅拌分散 24 h, 然后冷冻干燥 24 h 得到蓬松的粉末样品。将冷冻干燥后的粉末样品在 5 vol% H₂/Ar 混合气条件下 400℃处理 3 h, 升温速率为 2℃/min, 然后降至室温。用去离子水清洗直至用硝酸银无法检测到白色沉淀为止, 于真空干燥箱中 80℃真空干燥 12 h, 研磨成粉, 得到所需的石墨化碳负载铂碳催化剂, 其中 Pt 含量为 30%, 标注为 30%Pt/MnCo-EC300J-G。按照同样的制备方法制备基于 EC300J 的铂碳催化剂作为对照样, 标注为 30%Pt/EC300J。

2.4. 工作电极的制备

碳载体电极的制备: 称取 2.5 mg 的催化石墨化碳样品置于 5 mL 洁净玻璃瓶中, 加入 12.5 mL 的乙醇, 超声分散 30 min, 再用移液枪加入 10 μ L 的 20 wt.% Nafion 溶液, 继续超声 10 min, 形成均匀的碳载体浆料, 待用。用无水乙醇对玻碳电极(直径为 5 mm, 面积为 0.19625 cm²)表面进行清洁, 移液枪量取 10 μ L 的碳载体浆料均匀滴于玻碳电极表面, 室温条件下自然干燥 2 h, 电极表面的碳载体的载量为 10 μ g/cm²。

催化剂电极的制备: 称取 6.6 mg 的催化剂样品于 5 mL 洁净玻璃瓶中, 先用 40 μ L 的去离子水对催化剂样品进行润湿处理, 然后加入 2 mL 的无水乙醇, 超声分散 30 min, 再用移液枪加入 10 μ L 的 20 wt.% Nafion 溶液, 继续超声 10 min, 形成均匀的催化剂浆料。用移液枪量取 10 μ L 的催化剂浆料均匀滴于洁净玻碳电极表面(直径为 5 mm, 面积为 0.19625 cm²), 室温条件下自然干燥, 电极表面的 Pt 载量为 20 μ g/cm²。

2.5. 电化学性能测试

采用电化学工作站和旋转圆盘电极分析碳载体及催化剂耐久性, CHI760E 型号, 中国上海辰华仪器有限公司; Wavevortex 型号, 美国 PINE 公司。

循环伏安(CV)测试: 在 N₂ 饱和的 0.1 M HClO₄ 溶液中, 扫描电位为 0.05~1.15 V vs. RHE, 扫描速度为 20 mV/s, 进行 CV 测试。

采用线性扫描法(Linear Sweep Voltammetry, LSV)测试催化剂氧还原活性: 在 O₂ 饱和的 0.1 M HClO₄ 的溶液中, 扫速为 10 mV/s, RDE 转速为 1600 rpm, 电压范围为 0.05 V~1.15 V vs. RHE。

碳载体的稳定性测试: 在 N₂ 饱和的 0.1 M HClO₄ 溶液中, 进行电位为 1.0~1.5 V vs. RHE 的加速耐久测试, 扫速为 50 mV/s, 加速衰减循环圈数为 10,000 圈, 每 2500 圈标定一次碳载体的 CV。

催化剂的载体稳定性测试: 在 N₂ 饱和的 0.1 M HClO₄ 溶液中, 进行电位为 1.0~1.5 V vs. RHE 的加速耐久测试, 扫速为 50 mV/s, 加速衰减循环圈数为 100,00 圈, 每 2500 圈标定一次碳载体的 CV。

2.6. 膜电极制备及单电池测试

膜电极制备主要包括: 配制催化剂浆料、浆料分散以及催化层制备。将催化剂分散在异丙醇和水的混合溶剂中, 然后加入离聚物, 离聚物与催化剂中碳的比例为 1 (I/C = 1), 浆料经过 24 h 球磨并超声 30 min, 采用喷涂法将阴极催化层浆料和阳极催化层浆料直接喷涂在质子交换膜的两面, 然后与气体扩散层在温度为 150℃, 压力为 0.6 MPa 条件下热压 5 min 得到相应的 MEA, 活性区面积为 25 cm²。阴阳极催化层铂载量分别为 0.3 和 0.05 mg/cm²。将制备好的膜电极组装成单电池并装配在 Scribner 850e 测试台上进行相关电化学性能测试。

极化曲线测试: 电池测试前进行充分活化直至各电压下的性能稳定, 然后进行极化曲线测试。测试条件: 阴极空气, 阳极氢气, 相对湿度为 100% RH, 背压为 50 kPa, 阴极/阳极化学计量为 1.5/1.8。

氧还原活性测试: 阴极纯氧, 阳极氢气, 相对湿度 100% RH, 背压 50 kPa, 阴极/阳极化学计量为 9.5 和 2.0, 测试各电流下的输出电压, 每个采样点测试至少稳定 10 min。

膜电极催化剂耐久性测试：参考美国能源部(DOE)的测试标准，对于催化剂纳米颗粒进行耐久性测试。电池温度 80℃，阳极/阴极 H₂/N₂ (H₂: 0.2 L/min; N₂: 0.05 L/min)，相对湿度 100% RH/100%RH，环境压力，采用三角波电位循环加速耐久，电压范围 1.0~1.5 V，扫描速率为 0.5 V/s，共进行 5000 次循环加速测试。

3. 结果与讨论

3.1. 材料表征分析

为了增强碳载体表面抗高电位抗腐蚀能力，通过低温条件下 Mn 和 Co 对碳载体表面进行催化石墨化处理，提升其石墨化程度。图 1 为催化石墨化前后碳载体的微观形貌结构变化。对于初始的高比表面碳 EC300J，其由 30~50 nm 较规则的球型碳颗粒聚集而成，表面无明显的褶皱棱状结构出现，呈现出无序化的特征(图 1(a)、图 1(b))；与初始 EC300J 碳载体相比，Mn 催化的 EC300J (Mn-EC300J-G)碳载体，其碳球结构出现较明显的载体中心空化，边界增厚的情况，且尺寸减小，碳球边缘破碎且出现了棱状结构条纹(图 1(c)、图 1(d))。Co 催化的 EC300J (Co-EC300J-G)碳载体，碳球结构表面未出现明显载破碎情况，同时碳载体颗粒边缘出现更加明显的棱状边缘，说明 Co 低温催化石墨化的能力更强(图 1(e)、图 1(f))。同时采用 Mn 和 Co 催化 EC300J 得到 MnCo-EC300J-G，碳球结构破碎更加明显，同时碳载体中出现明显的石墨化有序化排列形成的结构(图 1(g)、图 1(h))，说明 Mn 和 Co 具有较好的共催化作用。

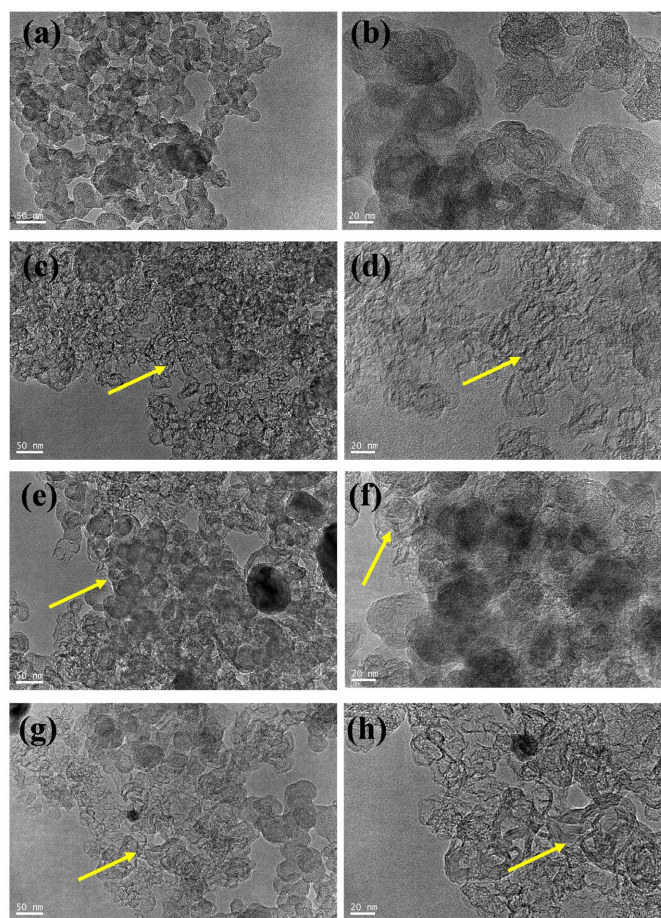


Figure 1. TEM morphologies of carbon supports: (a) (b) EC300J, (c) (d) Mn-EC300J-G, (e) (f) Co-EC300J-G, (g) (h) MnCo-EC300J-G

图 1. 各种碳载体的 TEM 形貌：(a) (b) EC300J，(c) (d) Mn-EC300J-G，(e) (f) Co-EC300J-G，(g) (h) MnCo-EC300J-G

图 2 为 EC300J 和 MnCo-EC300J-G 两种碳载体的 HRTEM 高分辨表征图谱。从图 2(a)可以看出 EC300J 碳载体表面的高分辨结构呈现出不规则的无定形排列, 经过 MnCo 双催化石墨化的 MnCo-EC300J-G 碳载体的高分辨结构呈现碳层的规则有序排列, 晶格结构明显(图 2(b)), 说明其具有较高的石墨化程度。

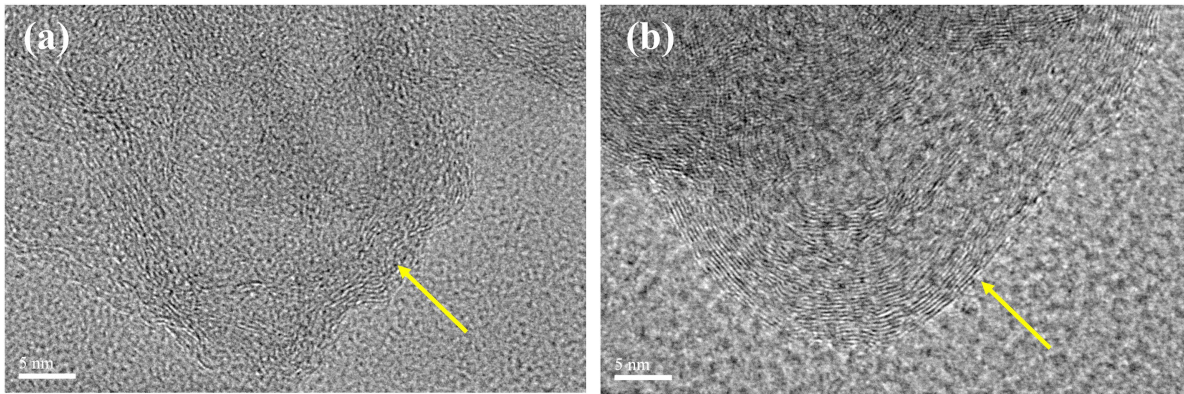


Figure 2. HRTEM morphologies of carbon supports: (a) EC300J, (b) MnCo-EC300J-G

图 2. 碳载体的 HRTEM 形貌: (a) EC300J 和(b) MnCo-EC300J-G

通过 ICP 对初始 EC300J 和酸处理后的催化石墨化碳载体样品进行元素含量, 结果如表 1 所示。初始 EC300J 碳载体中检测出痕量的 Co 和 Mn 杂质元素, 分别为 2.15 ppm 和 0.63 ppm; 经过 Co 和 Mn 的单独催化和共催化石墨化并酸洗后, Mn-EC300J-G、Co-EC300J-G 和 MnCo-EC300J-G 样品中的 Co 含量分别为 1.97 ppm、2.86 ppm 和 2.43 ppm; Mn 含量分别为 0.82 ppm、0.52 ppm 和 1.15 ppm。可以发现三种催化石墨化碳的 Co 和 Mn 的杂质元素含量与初始的 EC300J 处于同一水平, 并且远低于合成过程的 Co 或 Mn 加入量, 说明 3 种催化石墨化碳中 Co 和 Mn 已被除去。

Table 1. Comparison of Co and Mn elemental contents of 4 carbon supports

表 1. 四种碳载体样品中 Co 和 Mn 元素含量对比

碳载体	Co	Mn
EC300J	2.15 ppm	0.63 ppm
Mn-EC300J-G	1.97 ppm	0.82 ppm
Co-EC300J-G	2.86 ppm	0.52 ppm
MnCo-EC300J-G	2.86 ppm	1.15 ppm

为进一步探究碳载体表面结构和性质, 通过 XRD 和 Raman 光谱测试证实 Mn 和 Co 对碳载体的低温催化石墨化效果。图 3(a)为不同催化石墨化碳的 XRD 图谱, 2θ 角的 26° 和 43° 分别代表石墨的(002)和(100)晶面衍射峰, 峰的强度越高, 石墨化程度越高。EC300J 的(002)和(100)晶面衍射峰呈现明显的包峰特征, 半峰宽较宽, 呈现明显的无定形特征。Mn 和 Co 单独催化的 EC300J, 其(002)和(100)晶面衍射峰的强度更高, 半峰宽宽度变窄, 说明其石墨化程度增强。Mn 和 Co 共催化的 EC300J, 其(002)和(100)晶面衍射峰的强度最高, 说明其石墨化程度最高。不同石墨化碳的 Raman 图谱如图 3(b)所示, 在约 1340 cm^{-1} (D 峰)和 1575 cm^{-1} (G 峰)处可以看到两个明显的峰, D 和 G 峰强度之比(I_D/I_G)是评价石墨化程度的可靠指标, I_D/I_G 比值越低, 石墨化程度越高[23]。初始 EC300J、Mn-EC300G-G、Co-EC300G-G 和 MnCo-EC300G-G 碳载体的 I_D/I_G 比值分别为 0.9967、1.0253、0.9866 和 0.9085, 说明催化石墨化后的 EC300J 呈

现出逐渐有序的石墨结构, 且 Mn 和 Co 共催化石墨化改性的效果最佳, Mn 催化石墨化后 D 带升高可能与产生缺陷有关。此外, 2D 峰(二阶拉曼峰)表征石墨样品中碳原子的层间堆垛方式, 2D 峰的出现进一步表明碳载体表面的无定型结构成功转化为有序石墨化结构。2D 峰的强弱顺序为 MnCo-EC300G-G > Co-EC300G-G > Mn-EC300G-G > EC300G (并无 2D 峰出现)。

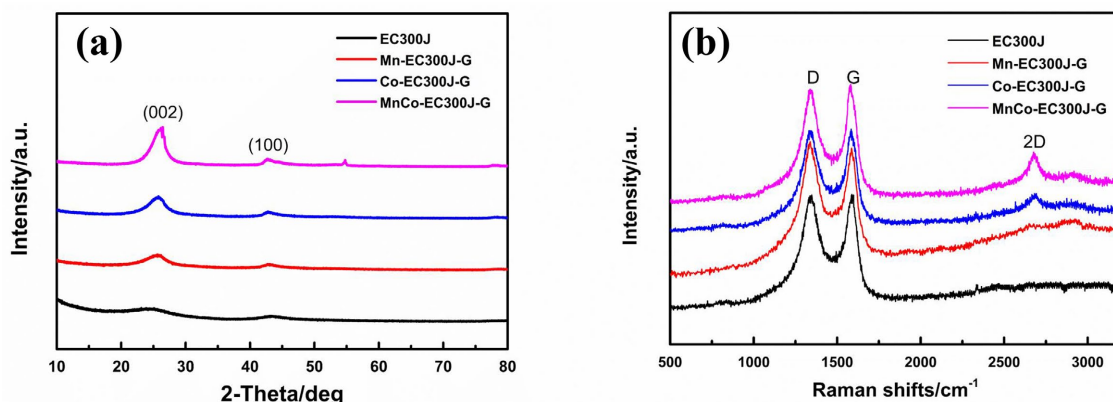


Figure 3. XRD and Raman spectroscopy characterization of carbon supports: (a) XRD patterns, (b) Raman patterns

图 3. 各碳载体的 XRD 和 Raman 光谱测试: (a) XRD 图谱, (b) Raman 图谱

图 4 为上述 4 种碳载体的氮气吸脱附曲线及孔径分布。从图 4(a)中可以看出, 在较高的相对压力下, 所有样品的脱附曲线相对于吸附曲线具有明显的滞后效应, 属于典型的 IV 型吸附等温线, 说明 4 种碳具备一定的介孔结构, 碳载体的比表面积呈现催化石墨化程度越高, 比表面积越小的趋势, 表现为 MnCo-EC300G-G ($605.59 \text{ m}^2/\text{g}$) < Co-EC300G-G ($625.07 \text{ m}^2/\text{g}$) < Mn-EC300G-G ($674.65 \text{ m}^2/\text{g}$) < EC300G ($753.66 \text{ m}^2/\text{g}$), 这可能是由于在催化石墨化过程中, 活性较高的缺陷处或者微孔处的碳更容易石墨化, 石墨化越高微孔占比越小, 总的孔体积减小, 导致催化剂的总的比表面积降低。从图 3(b)中可以发现 BJH 孔径分布显示介孔孔径主要分布在 2~10 nm, 随着催化石墨化程度越高, 3 nm 以下的孔占比逐渐降低。且催化石墨化碳的 3~5 nm 区间的峰值都低于原始 EC300J, 表明该区域占比也有所降低。

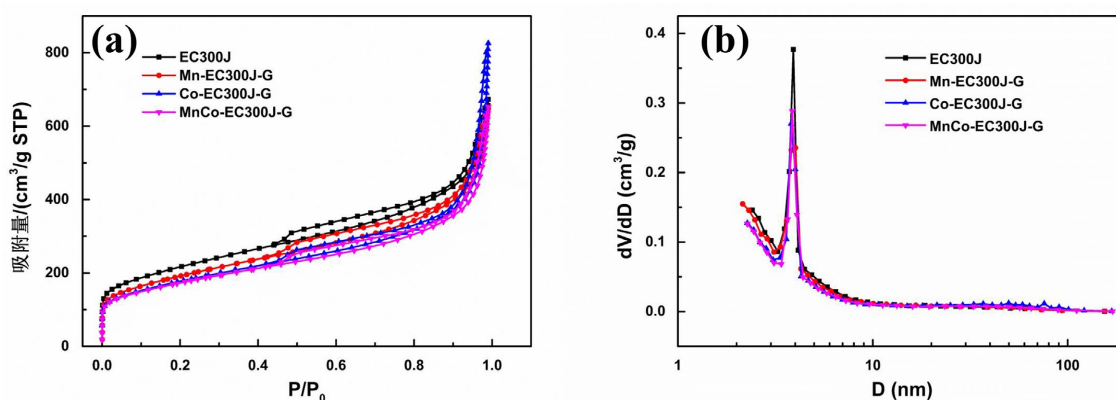


Figure 4. (a) N₂ adsorption-desorption isotherms and (b) pore size distribution curves of the carbon supports

图 4. (a) 碳载体的氮气吸脱附曲线和(b) 碳载体的孔径分布曲线

3.2. 电化学性能分析

进一步通过循环伏安加速耐久测试探究碳载体抗高电位腐蚀能力。对上述 4 种碳载体制备的工作电

极, 在 N_2 饱和的 0.1 M HClO_4 中进行高电位加速循环伏安扫描, 扫描电压范围为 $1.0\sim 1.5\text{ V vs. RHE}$, 扫描速度为 0.5 V/s , 分别测试初始、2500 圈、5000 圈和 10,000 圈的 CV 曲线, 测试 CV 时候的扫速为 0.05 V/s , 电压扫描范围为 $0.05\sim 1.5\text{ V vs. RHE}$, 测试结果如图 5 所示。从图 5(a) 中可以看出, 对于原始的 EC300J 碳载体, 经历 10,000 圈高电位循环后, 位于 0.6 V 附近的氧化峰电流密度明显变大, 从 0.174 mA/cm^2 增加到 0.289 mA/cm^2 , 增长率达到 66.1% (图 5(e)), 说明高比表面的 EC300J 在高电位条件下的氧化剧烈; Mn-EC300J-G 初始的氧化峰电流密度为 0.159 mA/cm^2 要低于 EC300J; 并且, 经历 10,000 次高电位循环后, 氧化峰电流密度从 0.159 mA/cm^2 增加到 0.239 mA/cm^2 , 增长率为 50.3% , 说明碳载体的氧化腐蚀减弱(图 5(b)); Co-EC300J-G 初始的氧化峰电流密度为 0.157 mA/cm^2 要低于 EC300J; 并且, 经历 10,000 次高电位循环后, 氧化峰电流密度从 0.157 mA/cm^2 增加到 0.232 mA/cm^2 , 增长率为 47.7% , 说明碳载体的氧化腐蚀进一步减弱(图 5(c)); MnCo-EC300J-G 初始的氧化峰电流密度为 0.155 mA/cm^2 要低于 EC300J; 并且, 经历 10,000 次高电位循环后, 氧化峰电流密度从 0.155 mA/cm^2 增加到 0.210 mA/cm^2 , 增长率为 35.4% , 说明碳载体的氧化腐蚀进一步减弱, 抗氧化腐蚀能力最好(图 5(d))。经历 10,000 次高电位的耐久性测试 MnCo-EC300J-G 衰减最小, 不同碳载体的耐久性顺序为 $\text{MnCo-EC300J-G} > \text{Co-EC300J-G} \sim \text{Mn-EC300J-G} > \text{EC300J}$ 。进一步说明 MnCo 双金属催化能显著提高碳载体的石墨化度, 从而提高其耐高电位氧化腐蚀能力。

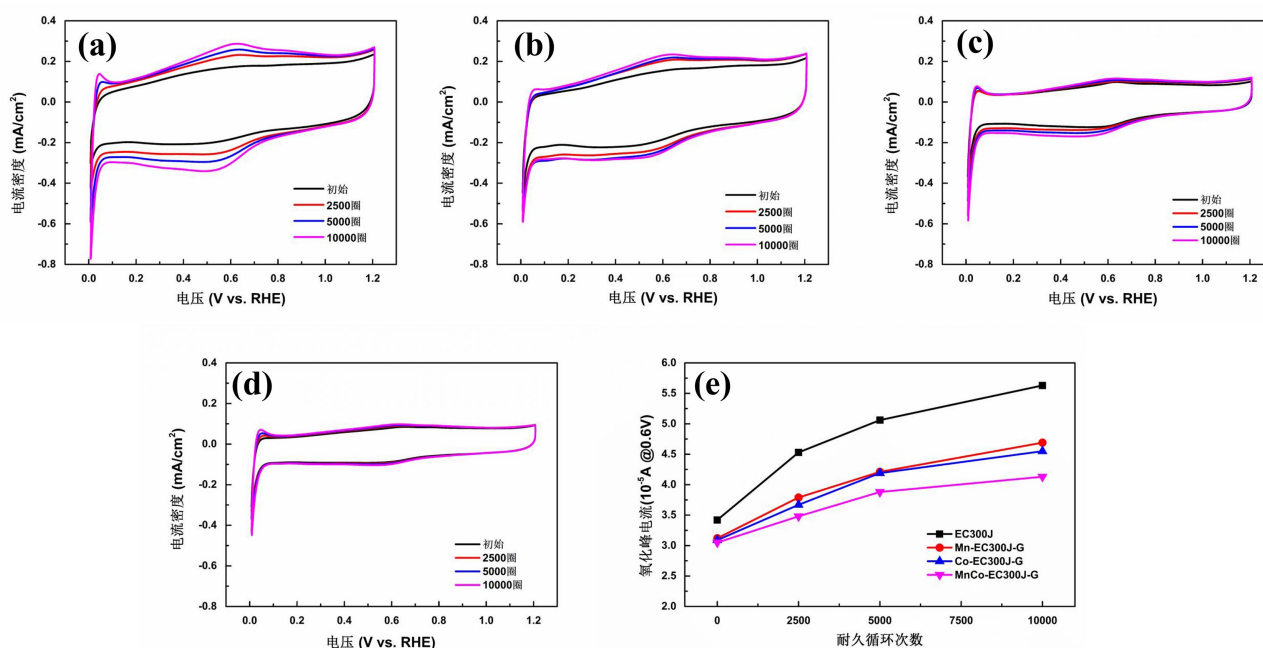


Figure 5. Durability tests of carbon supports. (a) EC300J, (b) Mn-EC300J-G, (c) Co-EC300J-G, (d) MnCo-EC300J-G, (e) oxidation peak current density as a function of durability cycling number

图 5. 各碳载体的载体耐久性测试: (a) EC300J, (b) Mn-EC300J-G, (c) Co-EC300J-G, (d) MnCo-EC300J-G, (e) 氧化峰电流密度随耐久循环次数的变化

为进一步表征催化石墨化载体在存在铂纳米颗粒催化剂的情况下的耐久性, 分别制备了 MnCo-EC300J-G 和 EC300J 负载 $30\%\text{Pt}$ 纳米颗粒催化剂(Pt/MnCo-EC300J-G 和 Pt/EC300J), 并三电极体系下对其进行高电位 $1.0\sim 1.5\text{ V}$ 载体加速循环耐久性测试。如图 6(a) 所示, Pt/MnCo-EC300J-G 催化剂经历 10,000 圈高电位加速耐久测试后, 位于 0.6 V 附近的氧化峰电流密度从 0.118 mA/cm^2 增加到 0.143 mA/cm^2 , 增长率为 21.2% ; 而参照样 Pt/EC300J 催化剂经历 10,000 圈高电位加速耐久测试后, 位于 0.6 V 附近的氧化

峰电流密度从 0.131 mA/cm^2 增加到 0.173 mA/cm^2 , 增长率为 32.1% (图 6(b)); 可见催化石墨化后, 催化剂初始的氧化电流更小, 并且氧化电流的增长率也更低, 说明催化石墨化能有效地提高催化剂载体的抗高电位氧化腐蚀能力。

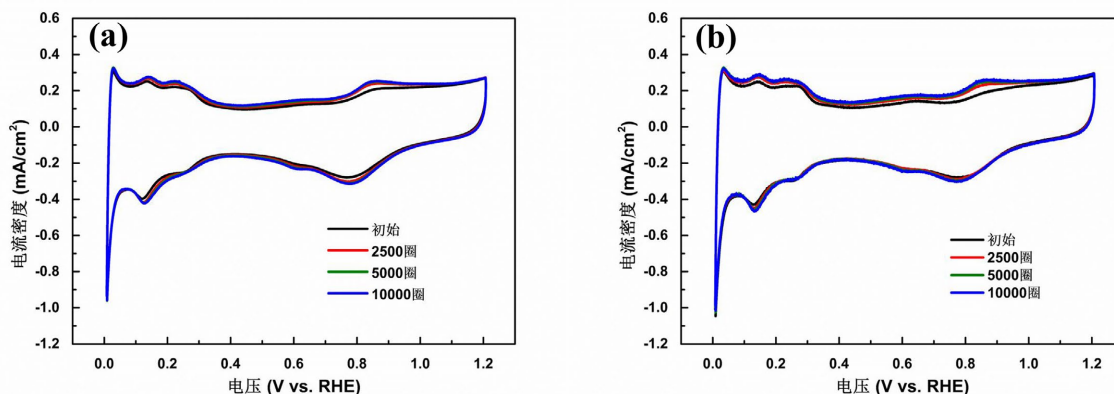


Figure 6. Durability tests of catalysts: (a) Pt/MnCo-EC300J-G and (b) Pt/EC300J

图 6. 催化剂载体耐久性: (a) Pt/MnCo-EC300J-G 和 (b) Pt/EC300J

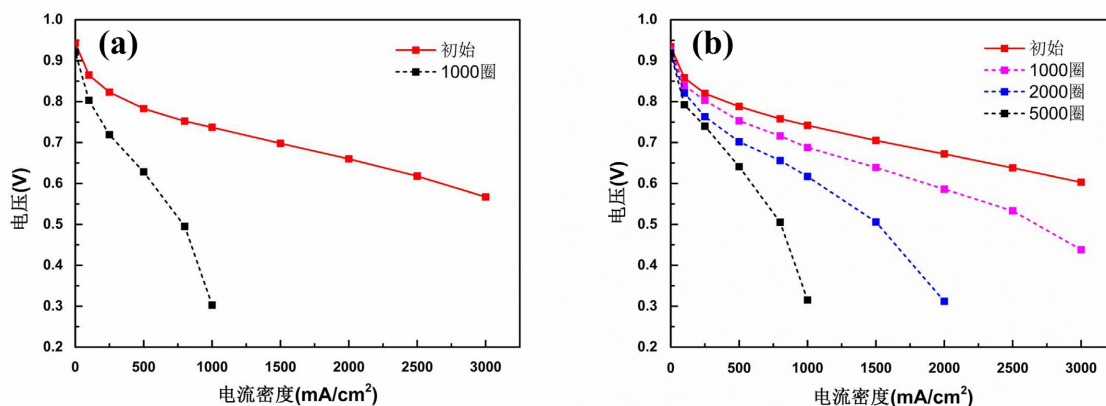


Figure 7. MEA performance before and after accelerated durability testing for Pt/EC300J and Pt/MnCo-EC300J-G catalysts

图 7. 基于 Pt/EC300J 和 Pt/MnCo-EC300J-G 的膜电极耐久前后性能变化

为进一步探究基于上述载体制备的催化剂在燃料电池膜电极中的性能及耐高电位的载体耐久性, 在 $1.0 \text{ V} \sim 1.5 \text{ V}$ 电压范围内, 对基于 Pt 含量 30% 的 Pt/MnCo-EC300J-G 和 Pt/EC300J 催化剂的膜电极进行载体耐久性评估, 测试结果如图 6 所示。如图 7(a) 所示, 基于 30%Pt/EC300J 催化剂的膜电极其在 100 mA/cm^2 和 2000 mA/cm^2 电流密度条件下的初始性能分别为 0.865 V 和 0.660 V , 经历 1000 次的高电位加速耐久测试后, 膜电极的极化性能出现了显著的下降, 其在 100 mA/cm^2 电流密度条件下的性能为 0.803 V , 并且 2000 mA/cm^2 电流密度下已经无法测试出性能, 说明出现了严重的传质极化。如图 7(b) 所示, 基于 30%Pt/MnCo-EC300J-G 催化剂的膜电极其在 100 mA/cm^2 和 2000 mA/cm^2 电流密度条件下的初始性能分别为 0.858 V 和 0.672 V , 可以发现低电流密度下的初始性能略低于 30%Pt/EC300J 催化剂, 但是 2000 mA/cm^2 电流密度条件下性能要高于 30%Pt/EC300J 催化剂, 这可能是由于一方面催化石墨化导致碳载体孔减少催化剂附着位点减少, 导致活性有所降低引起低电流密度性能降低; 另一方面催化石墨化使得载体石墨化程度提高, 有利于促进高电流密度下的排水, 故高电流密度下的初始性能更好[24]。经历 1000 次的高电位加速耐久测试后, 膜电极的极化性能出现了一定程度的下降, 其在 100 mA/cm^2 和 2000 mA/cm^2

电流密度条件下的性能分别为 0.839 V 和 0.586 V, 显著优于 30%Pt/EC300J。并且即使经历 5000 次的高电位载体耐久性, 其耐久后的性能也与 30%Pt/EC300J 相当, 说明催化石墨化极大提升了催化剂的耐高电位氧化腐蚀能力。

进一步分析了膜电极载体耐久前后催化剂催化活性的变化。如图 8(a)所示, 对于 30%Pt/EC300J 催化剂的膜电极其初始的质量比活性为 226.7 mA/mg@0.9V, 经历 1000 圈、2000 圈和 5000 圈后其质量比活性分别 117.5 mA/mg@0.9V, 70.3 mA/mg@0.9V 和 62.5 mA/mg@0.9V, 分别下降了 48.2%, 69.0%和 72.4%, 催化剂的催化活性显著降低。如图 8(b)所示, 而基于 30%Pt/MnCo-EC300J-G 催化剂的膜电极 mA/mg@0.9V, 经历 1000 圈、2000 圈和 5000 圈后其质量比活性由初始的 198.3 mA/mg@0.9V 分别降低到 157.5 mA/mg@0.9V, 120.3 mA/mg@0.9V 和 112.6 mA/mg@0.9V, 分别下降了 20.6%, 39.3%和 43.2%, 说明催化石墨化载体相对于传统的高比表面多孔碳对于提升催化剂的抗高电位氧化腐蚀能力具有重要作用。催化石墨化提高了载体的石墨化程度, 从而使得催化石墨化碳的催化剂可以获得高的载体稳定性, 使得膜电极可以在较高的电位下长时间运行。

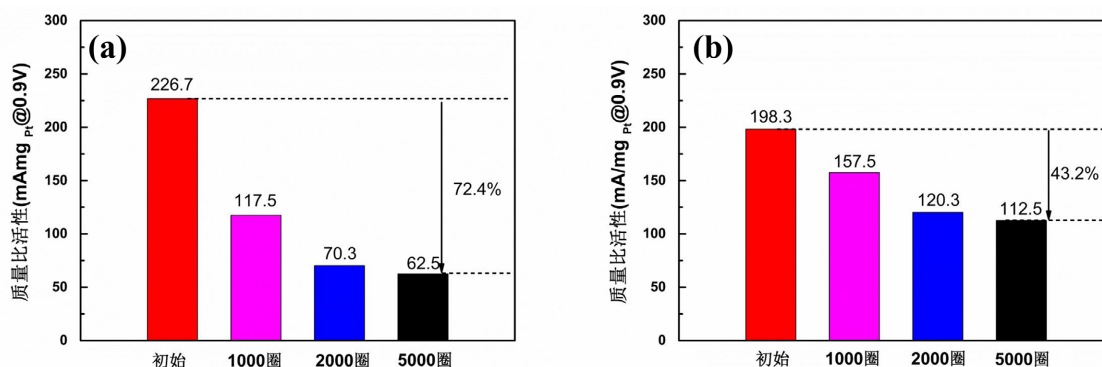


Figure 8. ORR activity degradation of catalysts on different supports in MEA (a) Pt/EC300J and (b) Pt/MnCo-EC300J-G
图 8. 不同载体催化剂在 MEA 中的 ORR 活性衰减(a) Pt/EC300J 和(b) Pt/MnCo-EC300J-G

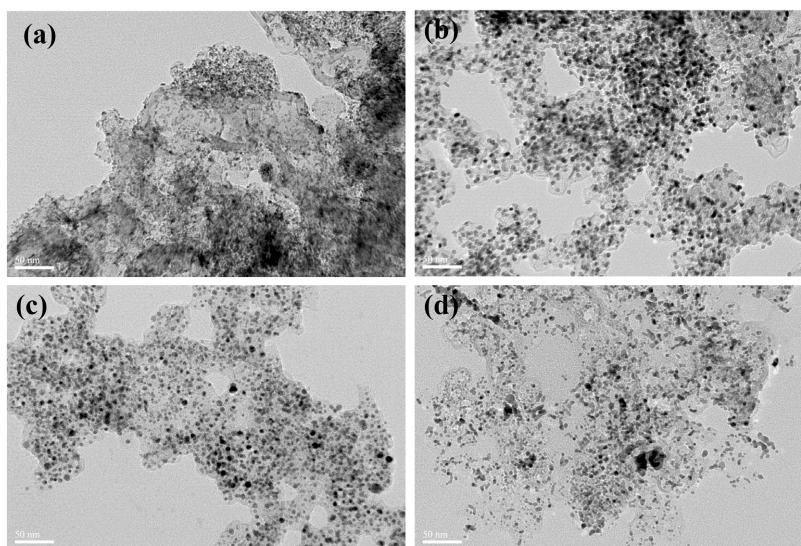


Figure 9. TEM micrographs of the catalysts before and after durability testing: (a) Pt/MnCo-EC300J-G-fresh, (b) Pt/EC300J-fresh, (c) Pt/MnCo-EC300J-G-aged, (d) Pt/EC300J-aged

图 9. 耐久前后催化剂的 TEM 形貌: (a) Pt/MnCo-EC300J-G 耐久前, (b) Pt/EC300J 耐久前, (c) Pt/MnCo-EC300J-G 耐久后, (d) Pt/EC300J 耐久后

图 9 为 Pt/MnCo-EC300J-G 和 Pt/EC300J 催化剂经历 5000 次 1.0~1.5 V 高电位循环加速耐久测试前后的 TEM 微观结构。图 9(a)和图 9(b)分别为 Pt/MnCo-EC300J-G 和 Pt/EC300J 耐久前的 TEM, 可以发现 Pt 纳米颗粒均匀分布在两种碳载体上, 平均尺寸分别为 3.1 nm 和 3.3 nm。同时, 对于 Pt/MnCo-EC300J-G 催化剂能清晰地发现石墨化结构的存在, 其颗粒分散均匀性较 EC300J 载体略差, 可能是由于催化石墨化后表面孔隙和缺陷减少对 Pt 的限域作用减弱导致的。图 9(c)为 Pt/MnCo-EC300J-G 耐久后的 TEM, 可以发现耐久后颗粒相对较为均匀, 但尺寸明显变大, 平均尺寸达到 5.1 nm, 其碳载体保持相对完整的支撑结构; 图 9(d)为 Pt/EC300J 耐久后的 TEM, 可以发现耐久后颗粒不仅明显团聚, 尺寸显著变大, 平均尺寸达到 5.3 nm, 并且发现碳载体氧化严重, 碳载体轮廓变得不清晰且存在铂颗粒掉落的情况。可见碳载体的石墨化对于提高其抗高电位腐蚀能力, 维持其活性和耐久性具有重要作用。

将本实验制备的 Pt/MnCo-EC300J-G 与其他文献中碳载体负载 Pt 催化剂在膜电极中的高电位(1.0~1.5 V)下的耐久性对比, 具体数据如表 2 所示。从表中可以看出, 本实验制备的 MnCo-EC300J-G 在膜电极中具有优异的输出功率达到 1.8 W/cm², 显著优于文献中耐久碳载体, 且其在高电位下具有中等的耐久性, 使其展现出良好的实际应用潜力。

Table 2. Comparison of this study with other literature methods
表 2. 本研究与其他文献对比

碳载体类型	峰值功率	ORR 活性衰减率	ECSA 衰减率	电压衰减率 1000 次循环	文献
G-5	1.02 W/cm ²	/	39.5%	10.0%@1A/cm ²	[25]
EC-G-1600	0.6 W/cm ²	/	19.0%	5.6%@1A/cm ²	[14]
Mn-PANI-PPy-PGC	0.72 W/cm ²	/	29.4%	2.0%@1A/cm ²	[22]
MnCo-EC300J-G	1.81 W/cm ²	43.2%	36.6%	7.3%@1A/cm ²	本文

4. 总结

通过 Mn 和 Co 催化石墨化能有效地提高碳载体的石墨化程度, 同时能够最大程度地维持碳载体的比表面积和孔结构。并且发现 MnCo 双金属催化的效果要优于 Mn 和 Co 单独催化石墨化效果。对于碳载体, 10,000 次 1.0~1.5 V 高电位加速耐久后, 纯 EC300J 在 0.6 V 的氧化峰电流密度从 0.174 mA/cm² 增加到 0.289 mA/cm², 增长率达到 66.1%; 而 MnCo-EC300J-G 在 0.6 V 的氧化峰电流密度从 0.155 mA/cm² 增加到 0.210 mA/cm², 增长率仅为 35.4%, 其耐高电位氧化腐蚀能力显著优于 EC300J。负载 Pt 催化剂的条件下, 其高电位载体在 0.6 V 的氧化峰电流密度增长率为 21.2%同样显著低于 Pt/EC300J 的 32.1%。这得益于催化石墨化有效提高了碳载体的石墨化程度, 使得催化剂在经历高电位载体耐久后仍然能保持较高的催化活性。5000 圈的载体加速耐久后催化石墨化碳 Pt/MnCo-EC300J-G 催化剂质量比活性衰减 43.2% 明显优于 Pt/EC300J 的 72.4%, 这得益于催化石墨化碳的较高的石墨化结构具有良好的抵抗高电位氧化腐蚀的能力, 从而抑制载体腐蚀导致的颗粒脱落和合并粗化, 使得催化石墨化碳载 Pt 催化剂在经历高电位耐久后仍然能保持较高的催化活性和较高的功率输出。

基金项目

上海市经信委燃料电池高性能低铂膜电极研制及产业化项目(GYQJ-2023-1-02)。

参考文献

[1] Lu, M., Liang, J., Zhan, W., Li, Y., Chen, H., Li, M., *et al.* (2025) Corrosion Mechanism and Mitigation Strategies for

- Carbon Supports in PEMFCs. *Advanced Sustainable Systems*, **9**, Article ID: 2400742. <https://doi.org/10.1002/adsu.202400742>
- [2] Yu, P.T., Liu, Z. and Makharia, R. (2013) Investigation of Carbon Corrosion Behavior and Kinetics in Proton Exchange Membrane Fuel Cell Cathode Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, **160**, F645-F650. <https://doi.org/10.1149/2.120306jes>
- [3] Zhao, J., Tu, Z. and Chan, S.H. (2021) Carbon Corrosion Mechanism and Mitigation Strategies in a Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC): A Review. *Journal of Power Sources*, **488**, Article ID: 229434. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.229434>
- [4] Randrianarizafy, B., Schott, P., Gerard, M. and Bultel, Y. (2020) Modelling Carbon Corrosion during a PEMFC Startup: Simulation of Mitigation Strategies. *Energies*, **13**, Article No. 2338. <https://doi.org/10.3390/en13092338>
- [5] Lee, S.W., Choi, S.R., Jang, J., Park, G., Yu, S.H. and Park, J. (2019) Tolerance to Carbon Corrosion of Various Carbon Structures as Catalyst Supports for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. *Journal of Materials Chemistry A*, **7**, 25056-25065. <https://doi.org/10.1039/c9ta07941f>
- [6] Li, Y., Zheng, Z., Chen, X., Liu, Y., Liu, M., Li, J., *et al.* (2020) Carbon Corrosion Behaviors and the Mechanical Properties of Proton Exchange Membrane Fuel Cell Cathode Catalyst Layer. *International Journal of Hydrogen Energy*, **45**, 23519-23525. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.06.170>
- [7] Zhang, X., Yang, Y., Guo, L. and Liu, H. (2017) Effects of Carbon Corrosion on Mass Transfer Losses in Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, **42**, 4699-4705. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.08.223>
- [8] Liu, F., Jiang, J., Ji, X., Guo, L. and Su, J. (2026) Carbon Corrosion in PEMFCs: Mechanistic Insight into the Cause of Mass Transport Degradation and Its Nonlinear Behavior. *Electrochimica Acta*, **548**, Article ID: 147850. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2025.147850>
- [9] Raab, S., Karmakar, A., Chuang, P.A. and Weber, A. (2025) Effect of Ionomer-to-Carbon Ratio on PEMFC Carbon Corrosion: An Electrochemical Study. *Journal of the Electrochemical Society*, **172**, Article ID: 114508. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ae1b3d>
- [10] Ott, S., Orfanidi, A., Schmies, H., Anke, B., Nong, H.N., Hübner, J., *et al.* (2020) Ionomer Distribution Control in Porous Carbon-Supported Catalyst Layers for High-Power and Low Pt-Loaded Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Nature Materials*, **19**, 77-85. <https://doi.org/10.1038/s41563-019-0487-0>
- [11] Wang, F., Guo, C., Di, S., Chen, Q. and Zhu, H. (2023) Effect of Nitrogen-Containing Carbon Shell-Coated Carbon Support on the Catalytic Performance of Platinum-Cobalt Alloy Catalyst for Oxygen Reduction. *Energy & Fuels*, **37**, 3980-3990. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c03447>
- [12] Shao, Y., Sui, J., Yin, G. and Gao, Y. (2008) Nitrogen-Doped Carbon Nanostructures and Their Composites as Catalytic Materials for Proton Exchange Membrane Fuel Cell. *Applied Catalysis B: Environmental*, **79**, 89-99. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.09.047>
- [13] Qiao, Z., Wang, C., Zeng, Y., Spendelow, J.S. and Wu, G. (2021) Advanced Nanocarbons for Enhanced Performance and Durability of Platinum Catalysts in Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Small*, **17**, Article ID: 2006805. <https://doi.org/10.1002/sml.202006805>
- [14] Xue, Q., Huang, J., Yang, D., Li, B. and Zhang, C. (2021) Enhanced PEMFC Durability with Graphitized Carbon Black Cathode Catalyst Supports under Accelerated Stress Testing. *RSC Advances*, **11**, 19417-19425. <https://doi.org/10.1039/d1ra01468d>
- [15] Liu, J., Lai, Z., Shang, Z., Zhang, Y., Xu, B., Shen, L., *et al.* (2025) Graphitized Carbon Support for Enhanced Durability and Mitigation of Reversal Degradation in Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Carbon*, **243**, Article ID: 120599. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2025.120599>
- [16] Roiron, C., Cosenza, A., Ferro, G., Chen, J.L., Wang, H. and Atanasov, P. (2025) Carbon Catalyst Supports for Pt-Based Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells: Porosity, Graphitization, and Chemical Modifications. *Advanced Science*, **12**, e08841. <https://doi.org/10.1002/advs.202508841>
- [17] Banham, D., Feng, F., Fürstenthaupt, T., Pei, K., Ye, S. and Birss, V. (2015) Novel Mesoporous Carbon Supports for PEMFC Catalysts. *Catalysts*, **5**, 1046-1067. <https://doi.org/10.3390/catal5031046>
- [18] Ahn, C.Y., Cheon, J.Y., Joo, S.H. and Kim, J. (2013) Effects of Ionomer Content on Pt Catalyst/Ordered Mesoporous Carbon Support in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. *Journal of Power Sources*, **222**, 477-482. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.09.012>
- [19] Huang, Y., Huang, R., Li, Y., Shi, Y., Lei, Y., Yu, T., *et al.* (2026) Impedance Analysis and Mass Transport Research of Mesoporous Carbon Support in PEMFC Membrane Electrode Assembly. *Carbon*, **246**, Article ID: 120921. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2025.120921>
- [20] Strandberg, L., Shokhen, V., Skoglundh, M. and Wickman, B. (2024) Carbon Support Corrosion in PEMFCs Followed

- by Identical Location Electron Microscopy. *ACS Catalysis*, **14**, 8494-8504. <https://doi.org/10.1021/acscatal.4c00417>
- [21] Castanheira, L., Silva, W.O., Lima, F.H.B., Crisci, A., Dubau, L. and Maillard, F. (2015) Carbon Corrosion in Proton-Exchange Membrane Fuel Cells: Effect of the Carbon Structure, the Degradation Protocol, and the Gas Atmosphere. *ACS Catalysis*, **5**, 2184-2194. <https://doi.org/10.1021/cs501973j>
- [22] Qiao, Z., Hwang, S., Li, X., Wang, C., Samarakoon, W., Karakalos, S., *et al.* (2019) 3D Porous Graphitic Nanocarbon for Enhancing the Performance and Durability of Pt Catalysts: A Balance between Graphitization and Hierarchical Porosity. *Energy & Environmental Science*, **12**, 2830-2841. <https://doi.org/10.1039/c9ee01899a>
- [23] Jung, W.S. and Popov, B.N. (2017) Improved Durability of Pt Catalyst Supported on N-Doped Mesoporous Graphitized Carbon for Oxygen Reduction Reaction in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. *Carbon*, **122**, 746-755. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.07.028>
- [24] Ramaswamy, N., Zulevi, B., McCool, G., Shi, Z., Chavez, A., Muller, D.A., *et al.* (2023) Graphitized Mesoporous Engineered Carbon Support for Fuel Cell Applications. *ACS Applied Engineering Materials*, **1**, 2543-2554. <https://doi.org/10.1021/acsaelm.3c00354>
- [25] Wang, C., Ricketts, M., Soleymani, A.P., Jankovic, J., Waldecker, J. and Chen, J. (2021) Effect of Carbon Support Characteristics on Fuel Cell Durability in Accelerated Stress Testing. *Journal of The Electrochemical Society*, **168**, Article ID: 044507. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/abf265>