

# 中国可再生能源学会标准

T/CRES0039-2025

## 质子交换膜燃料电池催化剂碳载体测试方法

Test methods for catalyst carbon supports of proton exchange  
membrane fuel cell

2025-07-17 发布

2025-08-16 实施

中国可再生能源学会 发布



# 目 次

前 言 .....	II
引 言 .....	III
1 范围 .....	1
2 规范性引用文件 .....	1
3 术语和定义 .....	2
4 通用安全要求 .....	2
5 测试说明 .....	2
6 形貌及粒径分布测试 .....	3
7 比表面积、孔容、孔径分布测试 .....	4
8 表面含氧官能团测试 .....	4
9 表面非金属元素测试 .....	4
10 析出杂质含量测试 .....	8
11 电阻率测试 .....	9
12 热分解温度及灰分含量测试 .....	9
13 石墨化程度测试 .....	11
14 吸油值测试 .....	12
15 振实密度测试 .....	12
16 半电池催化剂碳载体耐久性测试 .....	12
17 单电池催化剂碳载体耐久性测试 .....	17
附录 A（资料性）测试准备 .....	23

## 前 言

本文件按照GB/T 1.1《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件的某些内容有可能涉及专利，本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由清氢（北京）科技有限公司等提出。

本文件由中国可再生能源学会归口及发布。

本文件起草单位：清氢（北京）科技有限公司、清华大学、广州墨羲科技有限公司、中国有研科技集团有限公司、贝特瑞新材料集团股份有限公司、南京大学、中国科学院宁波材料技术与工程研究所、天津大学、北京怀柔实验室、广东喜玛拉雅氢能科技有限公司、中汽创智科技有限公司。

本文件主要起草人：王诚、张泽坪、郝奕舟、雷一杰、白易明、曾蓉、颜聿聪、顾军、王宇楠、张俊锋、张新群、黄应贺、司德春、葛荣军、刘冬安、周剑光。

本文件在执行过程中的意见建议请反馈至中国可再生能源学会标准化工作办公室。

## 引 言

碳载体对质子交换膜燃料电池催化剂的性能、耐久性以及电极制作工艺具有重要影响。本文件《质子交换膜燃料电池催化剂碳载体测试方法》重点关注质子交换膜燃料电池催化剂碳载体在组分、结构与形貌特性、物化特性和耐久性方面的测试方法。

本文件《质子交换膜燃料电池催化剂碳载体测试方法》旨在确定质子交换膜燃料电池催化剂碳载体相关测试方法，为燃料电池催化剂研发机构、生产企业等在碳载体的评价与选型方面提供测试方法指导。

# 质子交换膜燃料电池催化剂碳载体测试方法

## 1 范围

本文件规定了质子交换膜燃料电池催化剂碳载体组分、结构与形貌特性测试、物化特性测试和耐久特性测试。其中，组分、结构与形貌特性测试包括：形貌及粒径分布测试、孔容、孔径分布测试、表面含氧官能团测试、表面非金属元素测试、析出杂质含量测试；物化特性测试包括：比表面积测试、电阻率测试、热分解温度及灰分含量测试、石墨化程度测试、吸油值测试、振实密度测试；耐久特性测试包括：半电池催化剂碳载体耐久性测试、单电池催化剂碳载体耐久性测试。

本文件适用于质子交换膜燃料电池催化剂碳载体。

## 2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 3780.2 炭黑 第2部分：吸油值的测定

GB 15577 粉尘防爆安全规程

GB/T 20042.1 质子交换膜燃料电池 第1部分：术语

GB/T 20042.4 质子交换膜燃料电池 第4部分：电催化剂测试方法

GB/T 20042.5 质子交换膜燃料电池 第5部分：膜电极测试方法

GB/T 28816 燃料电池 术语

GB/T 29189 碳纳米管氧化温度及灰分的热重分析法

GB/T 40007 纳米技术 纳米材料电阻率的接触式测量方法通则

GB/T 38114 纳米技术 石墨烯材料表面含氧官能团的定量分析 化学滴定法

GB/T 43598 纳米技术 石墨烯粉体氧含量和碳氧比的测定 X射线光电子能谱法

### 3 术语和定义

GB/T 7767、GB/T 20042.1和GB/T 28816界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

#### 3.1

**热分解温度** thermal decomposition temperature

碳载体热重曲线中起始段作切线和热重曲线上斜率最大点处作切线，二切线交点所对应的温度为热分解温度。

#### 3.2

**析出杂质含量** content of released impurities

碳载体在酸溶液中浸泡一段时间后，在溶液中析出的杂质含量。

### 4 通用安全要求

- a) 通常情况下，催化剂碳载体测试过程中使用氧化性和还原性气体，这些气体应储存在高压气瓶中，且对于易燃易爆气体，高压气瓶应放置于气体柜中。
- b) 测试过程中使用的危险化学试剂应放置在专用的试剂柜中，并且使用过程中要佩戴好相应的防护装备。
- c) 碳载体测试场所应符合GB 15577《粉尘防爆安全规程》要求。
- d) 进行测试试验的人员应进行操作培训，具有操作相应测试试验的经验，并应熟知相关安全操作规程（包括电气设备操作、化学反应、压缩气体等）。

### 5 测试说明

#### 5.1 质子交换膜燃料电池催化剂碳载体适用的测试项及测试方法

质子交换膜燃料电池催化剂碳载体适用的测试项及测试方法说明见表1。

表1 质子交换膜燃料电池催化剂碳载体适用的测试项及测试方法说明

测试项	测试方法
形貌及粒径分布测试	透射电子显微镜（TEM）或扫描电子显微镜（SEM）测试
比表面积、孔容、孔径分布测试	静态氮吸附容量法+BET二参数方程拟合+BJH法
电阻率测试	动态四探针法
热分解温度及灰分含量测试	热重分析法（TGA）

石墨化程度测试	拉曼光谱法
表面含氧官能团测试	Boehm 滴定法
表面非金属元素测试	X 射线光电子能谱法 (XPS)
吸油值测试	(邻苯二甲酸二丁酯 DBP) 溶剂浸渍法
振实密度测试	振动漏斗法
杂质含量	电感耦合等离子体光谱分析法 (ICP-OES)
半电池催化剂碳载体耐久性测试	循环伏安曲线测试、线性扫描伏安曲线测试、电位循环扫描测试
单电池催化剂碳载体耐久性测试	单电池极化曲线测试、单电池质量比活性 (MA) 测试、单电池电化学活性面积 (ECSA) 测试、单电池催化剂碳载体耐久性测试

## 5.2 催化剂碳载体测试过程中用到的其他相关材料

催化剂碳载体测试过程中用到的其他相关材料说明见表2。

表 2 催化剂碳载体测试过程中用到的其他相关材料说明

材料名称或种类	建议参数或主要指标
氮气	高纯氮
液氮	蒸气压力不高于当天大气压 5.3kPa
氦气	高纯氦
氢气	高纯氢
氧气	高纯氧
高氯酸	优级纯
浓硫酸	优级纯
氯铂酸	优级纯
浓盐酸	优级纯
异丙醇	优级纯
乙二醇	优级纯
无水乙醇	优级纯
碳酸氢钠	优级纯
碳酸钠	优级纯
氢氧化钠	优级纯
乙醇钠	优级纯
溴甲酚绿	优级纯
甲基红	优级纯
邻苯二甲酸二丁酯	优级纯
增湿用去离子水	电导率<0.25 uS/cm
超纯水	电阻率≥18.2 MΩ·cm
Nafion(D520)	5 wt%
阴极气体扩散层	厚度<0.3 mm
阳极气体扩散层	厚度<0.3 mm

## 6 形貌及粒径分布测试

## 6.1 测试仪器

满足不同碳载体粒径测试要求的透射电镜仪或扫描电镜仪。

## 6.2 样品准备

单颗样品粉末尺寸应小于100  $\mu\text{m}$ 。

在试验前，将样品置于真空烘箱中于80°C干燥12 h。

## 6.3 测试方法

参照GB/T 20042.4中形貌与粒径分布测试的方法进行测试。

## 6.4 数据处理

参照GB/T 20042.4中形貌与粒径分布测试的方法进行数据处理。

对于准球形碳载体，粒径选取无特别要求；对于棒状、珊瑚状等细长型碳载体，同时量取碳载体短径和长径作为碳载体粒径；对于其他异形碳载体，推荐采用等效圆直径作为碳载体粒径（与颗粒投影面积相等的圆的直径为等效圆直径）；碳载体粒径均需对其选取方法进行说明。另外，为体现碳载体形貌与粒径的统计性与代表性，推荐对不少于2个批次的碳载体样品进行统计测试。

## 7 比表面积、孔容、孔径分布测试

参照GB/T 20042.4中比表面积、孔容、孔径分布测试的方法进行测试与数据处理。

## 8 表面含氧官能团测试

参照GB/T 38114中的方法进行测试。

## 9 表面非金属元素测试

### 9.1 仪器和材料

参照GB/T 43598 中的试剂与仪器设备部分。

### 9.2 测试过程

#### 9.2.1 碳载体样品干燥

称取混匀后不少于 0.5 g 的待测样品，精确至 0.1 mg，放入干燥箱，去除可视为杂质的吸附水和其他吸附物质，以不破坏样品为前提，在  $100^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$  下干燥至恒重（两次称量值的质量差  $\leq 0.3$  mg），然后迅速将干燥后的样品放入干燥器中备用。

若碳载体样品有特殊要求，真空干燥处理条件（温度、时间）可由供需双方协商确定。

### 9.2.2 测试样品制备

参照 GB/T 43598 中的测试样品制备部分进行制样。

### 9.2.3 样品测试

#### a) 仪器校准

参照 GB/T 43598 中的仪器校准部分进行校准。

#### b) 进样

将制备的测试样品快速转移至 X 射线光电子能谱仪的样品准备室，抽真空，待真空度满足仪器测试要求后，转入分析室进行测试（不高于  $1 \times 10^{-8}$  mbar）。

#### c) 宽扫描

首先对测试样品进行宽扫描采集全谱，宽扫描的最强峰（通常是 C 1s 峰）应不小于  $2 \times 10^5$  cps（每秒计数率）。某碳载体测试样品的宽扫描谱线如图 1 所示。

注：对 Al K $\alpha$ ，宽扫描的结合能范围通常为 10 eV~1480 eV，在此能量范围内能获得绝大多数元素的最强峰。

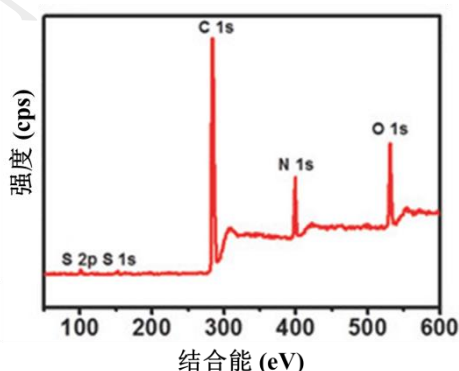


图1 某碳载体测试样品的XPS宽扫描谱线

#### d) 窄扫描

在宽扫描谱线上标识出主要元素的特征峰（如图1），对各特征峰进行窄扫描，得到被测元素的窄扫描特征谱峰（如图3）。窄扫描宽度应涵盖一定的结合能范围，通常为 10 eV~30 eV，以使所得特征谱峰的峰形完整。

e) 碳、氧、氮、硫、磷、硼元素

对C 1s、O 1s、N 1s、S 2p、P 2p、B 1s 进行窄扫描时，宜选用如下测试条件：

扫描步长：0.05 eV；

积分时间：100 ms；

采集信号能量范围：C 1s为279 eV~298 eV，O 1s为525 eV~545 eV，N 1s为392 eV~410 eV，S 2p为157 eV ~ 175 eV，P 2p为124 eV ~ 144 eV，B 1s为180 eV ~ 196 eV；

扫描次数：使信噪比 $\geq 10$ （C 1s的扫描次数通常 $\geq 3$ 次，O 1s的扫描次数通常 $\geq 5$ 次）。

f) 其他元素

受生产原料、生产工艺、生产设备等因素的影响，碳载体中通常会含硅（Si）、钠（Na）、铜（Cu）、铁（Fe）等元素，若在宽扫描谱线上可明确识别C、O、N、S、P、B元素外的其它元素特征峰，则可视测试需求对被识别元素进行窄扫描测试，并适当增加扫描次数以使信噪比足够高，提高测试结果的可靠性。

### 9.3 数据处理

#### 9.3.1 数据校准

对于碳元素主要以饱和碳（C-C）形式存在且C-C峰占主导的样品，XPS数据校正时，直接以284.8 eV为基准进行校正即可。

对于碳元素主要以不饱和碳（C=C）形式存在且C=C峰占主导的样品，校正时以碳元素谱峰最右边sp<sup>2</sup>杂化碳峰为基准对整体测试数据进行校正。

对于更为复杂的碳元素测试谱图，校正时需对碳元素能谱进行化学态成分分析，以C=C、C-C化学态中占主导的成分的峰来进行校正。

#### 9.3.2 扣除本底

对C 1s、O 1s、N 1s、S 2p、P 2p、B 1s 特征谱峰扣除Shirley本底。模型特征谱峰扣除本底前、后的对比示意图及某碳载体样品C 1s特征谱峰扣除本底前、后对比见图2。

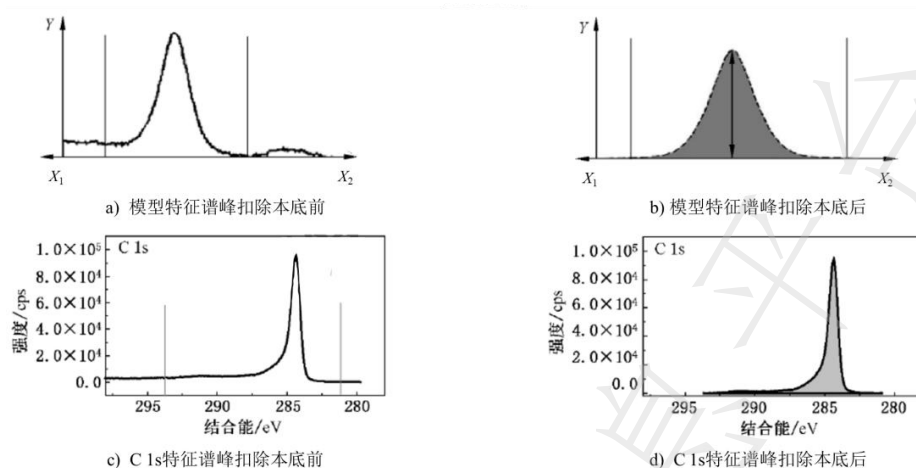


图2 模型特征谱峰与某碳载体样品C 1s特征谱峰扣除本底前、后对比图

注：谱图上两条垂线间的区域为扣除本底区域。

### 9.3.3 峰强度积分

选定C 1s、O 1s、N 1s、S 2p、P 2p、B 1s特征谱峰的积分范围后，用XPS数据分析软件进行峰强度积分。图3给出了某些碳载体测试样品的C 1s、O 1s、N 1s、S 2p、P 2p、B 1s特征谱峰积分范围选取示例。

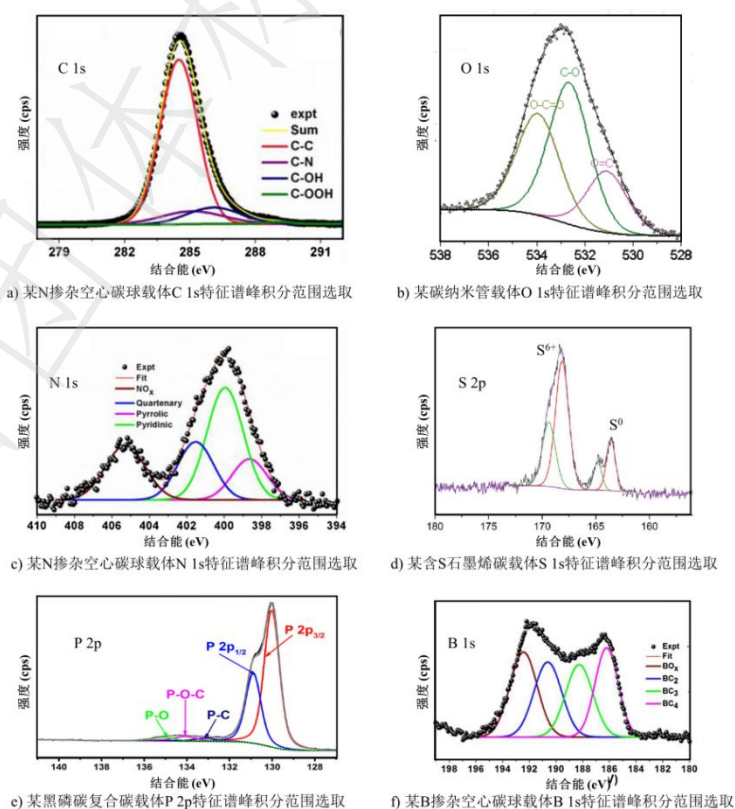


图3 碳载体测试样品特征谱峰积分范围选取示例

### 9.3.4 元素含量

采用相对元素灵敏度因子法，用公式（1）计算C、O、N、S、P、B元素含量。

$$X_i = \frac{I_i}{S_i} \div \sum_{j=1}^n \left( \frac{I_j}{S_j} \right) \dots\dots\dots (1)$$

式中：

$X_i$ ——元素*i*在测试样品中所占的原子分数；

$I_i$ ——元素*i*在测试样品中的谱峰强度（常用峰积）；

$I_j$ ——元素*j*在测试样品中的谱峰强度（常用峰积）；

$S_i$ ——元素*i*的相对灵敏度因子；

$S_j$ ——元素*j*的相对灵敏度因子。

## 10 析出杂质含量测试

### 10.1 仪器和材料

电感耦合等离子体光谱分析仪（ICP-OES）：最低检测限 $\leq 1 \mu\text{g/L}$ ；

分析天平：精度优于 0.1 mg；

带盖刚玉坩锅；

浓硫酸（98%），优级纯；

超纯水，符合 GB/T 6682 中一级水的要求。

### 10.2 样品制备

a) 称取质量不少于2 g的碳载体样品，并将其置于真空烘箱中于80℃干燥12 h。

b) 酸洗

将0.2 g 碳载体置于25 wt%的硫酸中，80℃搅拌72h。

c) 测试样配制

将上述上清液全部转移至适量容积的容量瓶中，用超纯水定容作为测试样的初始体积，测试时取适量该溶液按一定比例稀释到测试需要的浓度。

### 10.3 测试方法

使用ICP-OES对测试样品进行光谱分析，绘制析出杂质质量曲线，分析待测样品中析出杂质浓度。

#### 10.4 数据处理

碳载体样品析出杂质含量按照公式（2）计算：

$$\eta = n \times C \times \frac{V}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中：

$\eta$ ——碳载体样品析出杂质M的含量，单位为wt%；

$n$ ——将测试样品配制为ICP分析用溶液的稀释倍数；

$C$ ——ICP测试溶液中的杂质浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

$V$ ——配制的测试样品初始体积，单位为升（L）；

$m$ ——测试样品的总质量，单位为毫克（mg）。

#### 11 电阻率测试

参照GB/T 40007 中的动态四探针法（B法）进行测试。

#### 12 热分解温度及灰分含量测试

##### 12.1 仪器和材料

热重分析仪：使用卧式热重分析仪以避免竖式分析仪中的烟囱效应。要求天平灵敏度优于1  $\mu\text{g}$ ，测温范围高于1000 $^{\circ}\text{C}$ ，DTA灵敏度优于0.01 $^{\circ}\text{C}$ ，量热精度 $\pm 2\%$ ，可实现气氛控制；

精密分析天平：精度优于0.01 mg；

恒温干燥箱：可实现 105 $^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 程控恒温；

马弗炉：可实现室温到1000 $^{\circ}\text{C}$ 程控升温；

干燥器。

##### 12.2 样品制备

###### a) 坩埚选择

坩埚大小与类型取决于所使用的仪器。除了仪器的局限性，只要可以满足盛放催化剂碳载体样品的要求，对坩埚大小没有限制。较大的坩埚可以盛放未压实的催化剂碳载体样品。使用

三氧化二铝坩埚以防止催化氧化碳载体而产生数据错误。为防止在样品分析过程中因坩埚材料氧化产生数据错误，坩埚应在空气气氛下预先加热到至少1000℃。

c) 样品处理

取碳载体样品，样品量满足6次独立热分析 (>30 mg)，放入三氧化二铝坩埚，与热分析仪专用三氧化二铝坩埚共同放入恒温干燥箱，于105℃恒温干燥处理 60 min，之后置于干燥器内冷却到室温。

d) 称取

利用精密分析天平称量干燥处理后热分析仪样品坩埚的质量 $m_c$ 。

e) 样品压制

使用压舌板压实样品。

### 12.3 测试过程

参照GB/T 29189 测量步骤部分进行测试。

### 12.4 数据处理

#### 12.4.1 热分解温度

程序温度控制下，样品质量与温度的关系曲线（简称TG曲线），如图4所示。在TG曲线中起始段上作切线和TG曲线上斜率最大点处作切线，两切线的交点（见图4中A点），A点所对应的温度 $T_A$ 为热分解温度，结果保留至小数点后一位。

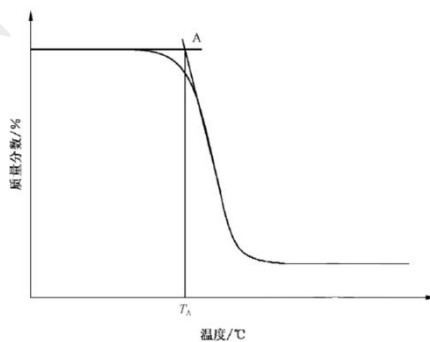


图4 TG曲线示例

#### 12.4.2 灰分含量

灰分含量计算参照GB/T 29189 数据处理部分进行处理。

## 13 石墨化程度测试

### 13.1 仪器和材料

拉曼光谱分析仪：光谱分辨率 $\leq 1 \text{ cm}^{-1}$ ，位移准确度 $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ ，位移重复性 $\leq 0.5 \text{ cm}^{-1}$ ，强度重复性 $\leq 1\%$ ，信噪比 $\geq (10:1)$ （单晶硅三阶峰）；

精密分析天平：精度优于 $0.01 \text{ mg}$ 。

### 13.2 测试过程

- 称取20等份 $20 \text{ mg}$ 碳载体样品，标记为 $n$ ， $n=1、2、3\dots 20$ ，并将其分散至 $30 \text{ mL}$ 无水乙醇中得到碳载体乙醇混合物。
- 将碳载体乙醇混合物放置冷水浴中，超声处理 $15$ 分钟，均匀分散碳载体。
- 吸取 $5 \text{ mL}$ 碳载体乙醇混合物，将其均匀滴涂至载玻片上，确保涂覆面积大于 $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ ，待乙醇溶剂完全挥发，获得光滑平整薄膜。
- 将碳载体载玻片放置于样品支架上，保持平整以保证光谱数据的准确性。
- 选择白光模式，采集样品测试区域的白光图片，以消除仪器背景信号对样品信号的干扰。
- 在碳载体涂覆区域中心区域，选择测试区域并设置测试面积大小及每个测试点间隔，见图5，图中每个十字相交的点记为测试区域。

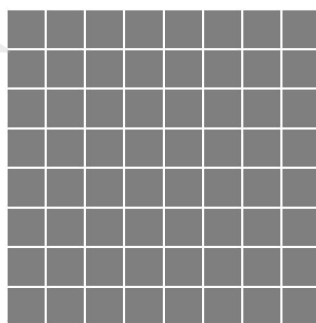


图5 测试区域设置

- 切换激光模式对样品测试区域进行面扫描测试，其中激光器波长选为 $532 \text{ nm}$ ，共测试 $49$ 个点，测试区域大小为 $800 \mu\text{m} \times 800 \mu\text{m}$ ，测试步长为 $100 \mu\text{m}$ （每个测试点的间隔），目镜 $\times 50\text{L}$ 。
- 完成所有测试点测试并记录测试数据。
- 重复测试剩余碳载体样品并记录测试数据。

### 13.3 数据处理

- a) 将第n个样品所有测试点拉曼图谱中相同拉曼位移对应的计数进行平均化处理，得到平均化后的拉曼图谱数据，如图6所示。

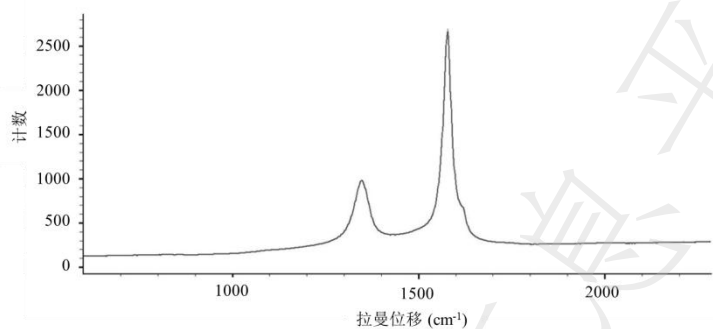


图6 平均化后的拉曼图谱

- b) 在第n个样品平均化的图谱中获取碳特征峰的峰强 $I_D$ ，与石墨特征峰的峰强 $I_G$ ，两者峰强比值 $I_D/I_G$ 的值记为 $R_n$ ：

$$R_n = \frac{I_D}{I_G} \dots\dots\dots (3)$$

- c) 将20份碳载体样品峰强比值 $R_n$ 平均值化处理，即：

$$R = \frac{\sum_{n=1}^{20} R_n}{20} \dots\dots\dots (4)$$

#### 14 吸油值测试

参照GB/T 3780.2 中的方法进行测量。

#### 15 振实密度测试

参照GB/T 20042.4 中的方法进行测量。

#### 16 半电池催化剂碳载体耐久性测试

##### 16.1 测试仪器

恒电位仪或电化学工作站；

三电极测试系统；

恒温循环水浴锅。

## 16.2 样品准备

测试样品应置于真空烘箱中于80°C干燥12 h。

样品质量应满足3次有效试验的要求。

### 16.2.1 催化剂制备

乙二醇还原法制备Pt/C催化剂：0.3 g碳载体、80 mL氯铂酸溶液（10 g<sub>氯铂酸</sub>/L，乙二醇溶剂）、95 mL乙二醇、45 mL NaOH（1mol/L）混合超声30 min，置于油浴锅135°C，搅拌4 h，等待冷却至约100°C，加入6 mL分析纯硝酸。继续搅拌至常温，多次过滤洗涤，真空干燥，得到催化剂。

注：当存在异议时可协商由厂家提供Pt/C催化剂样品。当由厂家提供催化剂样品时，应在测试报告中说明催化剂制备基本方法。

## 16.3 测试方法

### 16.3.1 催化剂浆料配制

准确称取5 mg±0.05 mg催化剂。

向称取的催化剂中依次加入5%Nafion（D520）溶液5 μL、超纯水2 mL及异丙醇2 mL。

用功率不低于200 W的超声波超声30 min，使浆液混合均匀，超声过程中需保持水浴温度不超过25°C。

注：上述浆料配制方案可由厂家提供。当由厂家提供浆料配制方案时，应在测试报告中说明基本配制方案。

### 16.3.2 工作电极制备

选用玻碳电极作为工作电极，用0.5 μm、0.3 μm、0.1 μm抛光粉依次以画“8”字的方式打磨玻碳电极6 min，然后再用0.05 μm抛光粉以画“8”字的方式打磨3 min，将打磨好的玻碳电极用超纯水清洗干净，再用乙醇清洗，干燥后待用。抛光的过程能有效去除污染物并提高后续薄膜干燥后成型质量。

打开红外灯并将玻碳电极置于灯下预热10 s。按照电极表面Pt载量为10 μg/cm<sup>2</sup>~100 μg/cm<sup>2</sup>，取10 μL分散好的浆料分两次均匀地滴加到光滑干净的玻碳电极表面。进样器先取5 μL浆料，使用悬针法将浆料滴于玻碳电极中心，待浆料在玻碳电极表面铺展均匀后，再在红外灯（250W）下烘烤5 s左右，再重复上述操作一遍。最终使得玻碳电极表面被催化剂薄层均匀全覆盖，无明显裂纹。

将玻碳电极置于电解池中，组成三电极体系。其中，参比电极为标准氢电极或饱和甘汞电极（ $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{饱和KCl}$ 溶液）或氯化银电极（ $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{饱和KCl}$ 溶液），对电极为Pt片或Pt丝，电解质溶液为 $\text{N}_2$ 饱和的 $0.1 \text{ mol/L}$ 的 $\text{HClO}_4$ 溶液，电解质溶液通过循环水浴控制恒温 $25^\circ\text{C}$ 。

注：在对催化剂进行电化学性能测试时，参比电极推荐采用标准氢电极；在对催化剂进行循环测试时，参比电极推荐采用饱和甘汞电极（ $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{饱和KCl}$ 溶液）或氯化银电极（ $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{饱和KCl}$ 溶液）与盐桥搭配使用，工作电极可使用金电极替换玻碳电极。

### 16.3.3 电化学测试

- a) 循环伏安曲线测试：在 $\text{N}_2$ 饱和的 $0.1 \text{ mol/L}$ 的 $\text{HClO}_4$ 水溶液中测试，先以  $100 \text{ mV/s}$ 的扫描速度对催化剂进行活化，直至氢脱附峰面积不再增加时，以  $50 \text{ mV/s}$ 的速度扫描5圈，电位扫描范围为 $0.05 \text{ V} \sim 1.2 \text{ V}$  (vs. RHE)，正向扫描。
- b) 线性扫描伏安曲线测试：在 $\text{N}_2$ 饱和的 $0.1 \text{ mol/L}$ 的 $\text{HClO}_4$ 水溶液中测试，工作电极转速为1600转每分钟（1600 rpm），电位扫描范围为 $0.2 \text{ V} \sim 1.2 \text{ V}$  (vs. RHE)，线性正向扫描测试，扫描速度为 $10 \text{ mV/s}$ ，测得的数据作为背景数据。然后在 $\text{O}_2$ 饱和的 $0.1 \text{ mol/L}$ 的 $\text{HClO}_4$ 水溶液中测试，工作电极转速为1600 rpm，电位扫描范围为 $0.2 \text{ V} \sim 1.2 \text{ V}$  (vs. RHE)，线性正向扫描测试，扫描速度为 $10 \text{ mV/s}$ ，电解质溶液通过循环水浴控制恒温 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 。测得的数据扣除背景数据即为催化剂的ORR稳态极化曲线。
- c) 电位循环扫描测试：将工作电极置于电解池中，组成三电极体系，参比电极为饱和甘汞电极（ $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{饱和KCl}$ 溶液）或氯化银电极（ $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{饱和KCl}$ 溶液），对电极为Pt片或Pt丝，电解质溶液为 $\text{N}_2$ 饱和的 $0.1 \text{ mol/L}$ 的 $\text{HClO}_4$ 溶液，电解质溶液通过循环水浴控制恒温 $25^\circ\text{C}$ 。电位扫描范围为 $1.0 \text{ V} \sim 1.5 \text{ V}$  (vs. RHE)，扫描速度为 $100 \text{ mV/s}$ ，循环次数通常为5000圈。在试验过程中，可在0、10、100、200、500、1000、2000和5000圈电位扫描循环后，先更换一次电解液进行循环伏安扫描清理，消除污染离子的干扰，然后按照16.3.3 a) 和16.3.3 b) 的方法在新鲜电解质溶液中进行循环伏安曲线测试和线性扫描伏安曲线测试。

注：通常5000圈的衰减量为常用于比较的数据；耐久测试过程中，建议每间隔8小时更换新鲜溶液；耐久性测试后建议确认参比电极电位的准确性，然后再进行相关测试。

## 16.4 数据处理

### 16.4.1 电化学活性面积

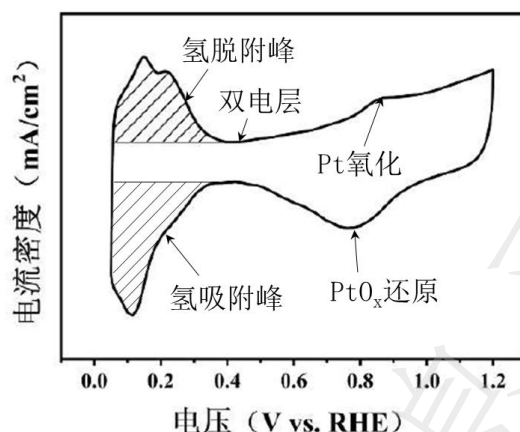


图7 Pt/C 催化剂电化学活性面积典型循环伏安曲线

对Pt/C催化剂，电化学测试ECSA获得的典型循环伏安曲线如图7所示。

选取稳定后的循环伏安曲线，对其氢脱附峰或吸附峰进行积分，得到面积 $S$  ( $A \cdot V$ )，按公式 (5) 计算电化学活性面积ECSA：

$$ECSA = \frac{S}{(C \times v \times M)} \times 100 \quad \dots \dots \dots (5)$$

式中：

$ECSA$ ——电化学活性比表面积，单位为平方米每克 ( $m^2/g$ )；

$S$ ——氢脱/吸附峰的积分面积，单位为安伏 ( $A \cdot V$ )；

$C$ ——光滑Pt表面吸附氢氧化吸附电量常数，0.21毫库仑每平方厘米 ( $0.21 \text{ mC/cm}^2$ )；

$v$ ——扫描速度，单位为毫伏每秒 ( $\text{mV/s}$ )；

$M$ ——工作电极上Pt的质量，单位为克 ( $g$ )。

注：氢脱附峰积分面积获取方法：在正向电压扫描范围内（氢脱附过程），在双电层正向电流最小值处构建一条平行于实轴的直线（正向电流最小值对应电压记 $V_p$ ），在 $0.05-V_p$  V (vs. RHE) 范围内取直线与电流密度曲线间的封闭区域作为氢脱附峰面积；或在反向电压扫描范围内（氢吸附过程），在双电层负向电流最小值处构建一条平行于实轴的直线（反向电流最大值对应电压记 $V_n$ ），在 $0.05-V_n$  V (vs. RHE) 范围内取直线与电流密度曲线间的封闭区域作为氢吸附峰面积；如果使用脱附电荷或吸附电荷，或两者的平均值，则应在报告中指出。

#### 16.4.2 质量活性

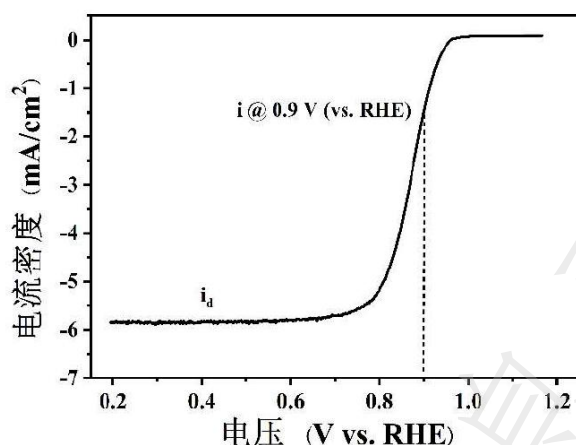


图 8 Pt/C 催化剂典型半电池 ORR 极化曲线

对于Pt/C催化剂，通过电化学测试获得的典型半电池ORR极化曲线如图8所示。

注：ORR极限扩散电流密度一般为 $5.5 \text{ mA/cm}^2 \sim 6 \text{ mA/cm}^2$ ，测试时如有明显偏离，建议重新进行制样测试。

根据测试获得的极化曲线，读取极限扩散电流密度和 $0.9 \text{ V (vs. RHE)}$ 对应的电流密度，按公式

(6) 计算动力学电流密度，进一步按照公式 (7) 计算催化剂的ORR质量活性：

$$\frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_d} = \frac{1}{i} \dots\dots\dots (6)$$

$$MA = \frac{i_k}{m} \dots\dots\dots (7)$$

式中：

$i_k$ ——动力学电流密度，单位为毫安每平方厘米 ( $\text{mA/cm}^2$ )；

$i_d$ ——极限扩散电流密度，单位为毫安每平方厘米 ( $\text{mA/cm}^2$ )；

$i$ —— $0.9 \text{ V (vs. RHE)}$ 对应的电流密度，单位为毫安每平方厘米 ( $\text{mA/cm}^2$ )；

$m$ ——工作电极上Pt的载量，单位为微克每平方厘米 ( $\mu\text{g/cm}^2$ )；

$MA$ ——催化剂的质量活性，单位为安每毫克 ( $\text{A/mg}$ )。

注：推荐选取 $0.4 \text{ V (vs. RHE)}$ 对应的电流密度值作为极限扩散电流密度。

#### 16.4.3 电化学活性面积衰减

电位循环扫描测试前，分别按照16.3.3 a) 方法测试催化剂初始时的循环伏安曲线，并根据16.4.1的数据处理方法计算得到催化剂初始时的ECSA (BOL)。

电位循环扫描测试后，更换新电解液并通过CV（电位扫描范围为0.05 V~1.2V（vs. RHE）；扫速50 mV/s；5圈）清洁工作电极表面，再按照16.3.3 a）方法测试催化剂的循环伏安曲线，并根据16.4.1的数据处理方法计算得到电位循环扫描测试后催化剂的ECSA（EOL），按照公式（8）计算催化剂载体ECSA的衰减率：

$$\epsilon = \frac{ECSA(BOL) - ECSA(EOL)}{ECSA(BOL)} \times 100\% \dots\dots\dots (8)$$

式中：

$\epsilon$ ——催化剂碳载体耐久性测试后，ECSA的衰减率（%）；

ECSA(BOL)——耐久性测试初始时，电催化剂的ECSA（m<sup>2</sup>/g）；

ECSA(EOL)——耐久性测试之后，电催化剂的ECSA（m<sup>2</sup>/g）。

#### 16.4.4 质量活性衰减

电位循环扫描测试前，分别按照16.3.3 b）的方法测试催化剂初始时的极化曲线，并根据16.4.2的数据处理方法计算得到催化剂初始时的MA（BOL）。

电位循环扫描测试后，更换新电解液，再按照16.3.3 b）的方法测试催化剂的极化曲线，并根据16.4.2的数据处理方法计算得到电位循环扫描测试后催化剂的MA，按照公式（9）计算催化剂载体MA的衰减率：

$$\epsilon = \frac{MA(BOL) - MA(EOL)}{MA(BOL)} \times 100\% \dots\dots\dots (9)$$

式中：

$\epsilon$ ——催化剂碳载体耐久性测试后，MA的衰减率（%）；

MA(BOL)——耐久性测试初始时，电催化剂的MA（A/mg）；

MA(EOL)——耐久性测试之后，电催化剂的MA（A/mg）。

## 17 单电池催化剂碳载体耐久性测试

### 17.1 样品准备

- a) 催化剂制备同16.2。
- b) 催化剂样品先置于真空干燥箱中于80°C干燥12 h，样品质量应满足3次有效试验的要求。

### 17.2 仪器和材料

参照GB/T 20042.4 中的测试仪器设备和材料。

### 17.3 测试方法

#### 17.3.1 催化剂涂层膜与膜电极制备

根据GB/T 20042.4催化层制备方法进行膜电极制备。

注：当存在异议时可协商由厂家提供。当由厂家提供催化剂样品时，应在测试报告中说明。

#### 17.3.2 单电池组装

根据GB/T 20042.4电池组装方法进行单电池组装。

#### 17.3.3 单电池试漏

根据GB/T 20042.4电池试漏方法进行试漏，根据气泡冒出的情况来判断电池密封性检测是否良好。

#### 17.3.4 单电池活化

根据GB/T 20042.4中单电池活化方法进行活化。

#### 17.3.5 单电池极化曲线测试

活化结束后，按照下列操作条件对单电池进行极化曲线测试（在耐久性测试中，分别在500、1000、2000、3000、5000圈老化循环后进行一次极化曲线测试）：

电池反应温度：80℃；

反应气体相对湿度：RH 100%；

反应气体化学计量比：St H<sub>2</sub> 为 1.5，St Air 为 2.0；

出口背压：表压 50 kPa（或 100 kPa）。

注：气体流量最低设置为 200 mL/min；电池的测试条件也可由样品提供方根据样品的具体性质与测试方协商确定；或按照 GB/T 20042.5 的规定进行。

待供气模式切换并稳定后，以电池在0.5 V电压下所达到的电流值的大小为基准，在其附近取一个为2.5倍数的值，作为极化曲线中的最大电流（最大电流应高于37.5 A，即电流密度应高于1.5 A/cm<sup>2</sup>）。随后，采用恒电流加载模式，电池在每个测试点下恒电流运行10 min并记录输出电流与电压，测试点从最小电流点开始，先以0.5 A为间隔依次增加进行取点，直至电流升至5 A时，以2.5 A为间隔依次增

加，直至达到电流，如表3所示。前一次极化曲线测试结束时间超过0.5 h后，重复测试第二次，每个单电池至少测试三次极化曲线。

表3 试验记录表

序号	电流 A	电流密度 mA/cm <sup>2</sup>	电压 V
0	0	0	
1	0.5	20	
2	1	40	
3	1.5	60	
4	2	80	
5	2.5	100	
6	3	120	
7	3.5	140	
8	4	160	
9	4.5	180	
10	5	200	
11	7.5	220	
12	10	240	
	.....	.....	
20	30	1200	
21	32.5	1300	
22	35	1400	
23	37.5	1500	
24	40	1600	
	.....	.....	

### 17.3.6 单电池质量比活性测试

在耐久性测试开始前、结束后，按照下列操作条件对单电池进行质量比活性测试：

电池反应温度：80℃；

反应气体相对湿度：RH 100%；

反应气体流量：H<sub>2</sub>为 1000 mL/min，纯氧为 2000 mL/min；

出口背压：表压 50 kPa。

待供气模式切换并稳定后，使用恒电流加载模式，从1 A至0 A（对于性能极佳的电池应适当增大起始电流），以0.1 A为间隔取测试点，令电池在每个测试点下稳定60 s后记录对应的电压值，再利用测试台原位测得的 HFR 数据，根据公式（10）补偿欧姆阻抗所导致的过电位（补偿后的电池电压记为  $V_{iR_{free}}$ ），可绘制出  $iR_{free}$  后的  $I-V$  曲线。采用插值法在  $iR_{free}$  后的  $I-V$  曲线中寻得电池在0.9 V电压时所对应的电流密度（记为  $i_{0.9}$ ），将其除以阴极催化层铂载量（ $m_{Pt}$ ,  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ），便可计算得到单电池（阴极催化层）的质量比活性（MA），如公式（11）所示。

$$V_{iR_{free}} = V + I \cdot HFR \dots\dots\dots (10)$$

$$MA = i_{0.9} / m_{Pt} \dots\dots\dots (11)$$

式中：

$V$ ——测试台记录的电池电压（V）；

$I$ ——测试台记录的电池电流（A）；

$HFR$ ——测试台记录的电池高频阻抗（ $\Omega$ ）；

$MA$ ——催化剂的质量比活性（A/mg）；

$i_{0.9}$ —— $V_{iR_{free}}$ 曲线对应于0.9V电压下的电流密度（ $\text{mA}/\text{cm}^2$ ）；

$m_{Pt}$ ——电池阴极催化层的铂载量（ $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ）。

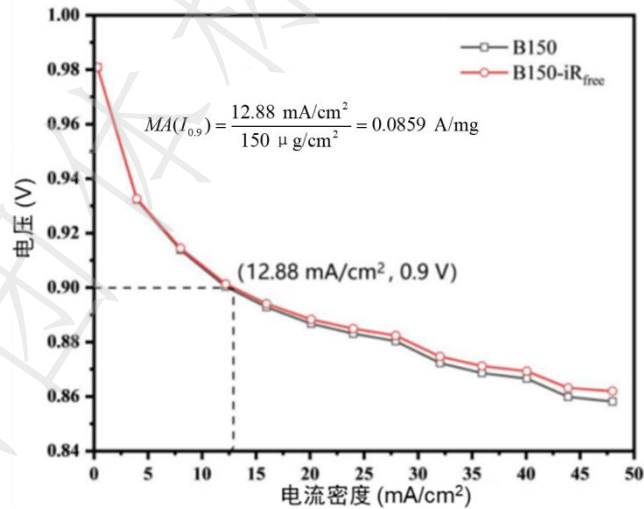


图9 单电池质量比活性测试结果示例

### 17.3.7 单电池电化学活性面积测试

完成质量比活性测试后，按照下列操作条件对单电池进行电化学活性面积测试（在耐久性测试中，分别在500、1000、2000、3000、5000圈老化循环后进行一次ECSA测试）：

电池反应温度：25°C；

反应气体相对湿度：RH 100%；

反应气体流量：H<sub>2</sub>为 100mL/min，N<sub>2</sub>为 50mL/min；

出口背压：表压 0 kPa；

电压扫描范围：0.07 V~1.0 V；

扫描速度：50mV/s。

待测试台降温、电池降温、供气模式切换并稳定后，对单电池进行CV扫描并记录数据。在上述测试条件下，典型循环伏安曲线如图7所示。通过氢吸附区所对应的电荷来计算电化学活性面积，具体如公式（5）所示。

注：由于随着膜老化的加剧，测试过程中渗氢加剧，测试得到的CV数据需进行渗氢电流校正，具体方法参见 Gasteiger et al., *Applied Catalysis B: Environmental*, 56 (2005): 9–35.

#### 17.3.8 单电池催化剂载体耐久性测试

测试完初始的单电池极化曲线、质量比活性、电化学活性面积后，按照下列操作条件对单电池进行耐久性加速测试：

电池反应温度：80°C；

反应气体相对湿度：RH 100%；

反应气体流量：H<sub>2</sub>：500mL/min，N<sub>2</sub>：500mL/min；

出口背压：表压 0 kPa；

三角波循环电位区间：1.0 V ~ 1.5 V；

扫描速度：500 mV/s；

每个循环时长：2s；

循环次数：5000次。

#### 17.4 数据处理

耐久性测试过程中，测试和记录不同循环次数（0、500、1000、2000、3000、5000圈）后的单电池极化曲线与电化学活性面积（质量比活性只需在耐久性循环测试开始前、结束后分别测试一次）。数据处理方式详见17.3.4~17.3.6小节。参照公式（8）和公式（9）获取单电池耐久性循环测试后的ECSA衰减率和MA衰减率。

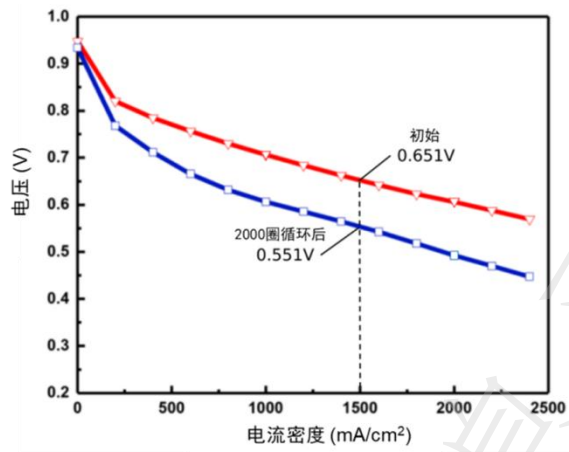


图 10 不同循环圈数 I-V 曲线

## 附录 A（资料性）

### 测试准备

#### A.1 概述

本部分描述在进行测试之前应该考虑的典型项目。对于每项试验来说，应选择高精度的检测仪器及设备，以便将不确定因素减到最少。应准备一个书面的测试计划，下列各项应该列入测试计划：

- 1) 目的；
- 2) 测试规范；
- 3) 测试人员资格；
- 4) 质量保证标准（符合ISO 9000和相关标准）；
- 5) 结果不确定度（符合IEC/ISO 检测值不确定度的表述指南）；
- 6) 对测量仪器及设备的要求；
- 7) 测试参数范围的估计；
- 8) 数据采集计划；
- 9) 必要时，列出以氢气作为燃料的最低安全要求事项（由最终产品制造商提供说明文件）。

#### A.2 数据采集和记录

为满足目标误差要求，数据采集系统和数据记录设备应满足采集频次与采集速度的需要，其性能应优于性能试验设备。

---