



氢燃料电池高效抗毒化Pt基电催化剂研究进展

张诗琦^{1,2†}, 杨虎^{1†}, 姬峰³, 高少杰³, 甘雨朋³, 周罗增³, 丁津津¹, 李晗¹, 邓呈维^{3*}, 马骏^{4*}, 葛明¹, 袁小磊^{1*}

1. 南通大学化学化工学院, 南通 226019

2. 南通大学机械工程学院, 南通 226019

3. 上海空间电源研究所, 空间电源技术国家重点实验室, 上海 200245

4. 南通南京大学材料工程技术研究院, 南通市新型储能材料重点实验室, 南通 226000

† 同等贡献

* 联系人, E-mail: dengchengwei@spacechina.com; mjsdy@126.com; xlyuan@ntu.edu.cn

2024-02-23 收稿, 2024-04-12 修回, 2024-08-08 接受, 2024-08-16 网络版发表

国家自然科学基金(22073052)和国家重点实验室基金(YF07050123F2861)资助

摘要 随着全球化石能源逐渐枯竭和温室效应加剧, 人们赖以生存的自然环境遭到了严重破坏, 如何开发新能源或高效的能源转换装置已经成为当前的研究热点. 质子交换膜燃料电池(PEMFCs)作为高效的能源转换装置可以通过电化学反应将氢气(H_2)中储存的化学能直接转化为电能, 具有零排放、零污染、转化效率高等优点, 其商业化发展能够有效地缓解当前的能源与环境危机. 由于工作温度差异, PEMFCs分为低温质子交换膜燃料电池(LT-PEMFCs)和高温质子交换膜燃料电池(HT-PEMFCs). 贵金属铂(Pt)是PEMFCs中最常用的催化剂材料之一, 然而Pt的抗毒化能力相对较弱, 导致其催化剂稳定性较差. 此外, Pt的低利用率、高成本, 进一步限制了其大规模商业化应用. PEMFCs燃料中存在微量的杂质气体(尤其是一氧化碳(CO)), CO在反应过程中会吸附在催化剂表面而不容易去除, 导致Pt催化剂表面活性位点被毒化. 除了CO的毒化作用, HT-PEMFCs催化层界面由于磷酸(PA)的随机分布也会引起Pt催化剂的毒化问题, 进一步导致催化剂的活性降低. 因此, 开发高效抗毒化Pt基催化剂并探究其抗毒化机制是推动PEMFCs发展的关键. 本文系统地阐述了PEMFCs中Pt基催化剂的毒化问题, 重点讨论Pt基催化剂的设计、合成及其抗毒化机制; 最后, 对PEMFCs中Pt基催化剂的发展与挑战进行探讨和展望.

关键词 质子交换膜燃料电池, 催化层, Pt基催化剂, CO毒化, 磷酸毒化

在我国“双碳”目标的驱动下, “低碳化”乃至“无碳化”的绿色能源发展之路成为我国能源体系改革的重要目标^[1,2]. 实现绿色能源长久发展的重要路径之一是开发新型能源储存装置和转化装置. 其中, 质子交换膜燃料电池(PEMFCs)作为新型能源转化装置, 其能量转化效率突破了卡诺循环限制, 理论能量转化效率能够达到90%, 实际转化效率能够达到60%, 是内燃机转化效率的2~3倍^[3~5]. 由于具有零排放、零污染、转化效

率高等优点, PEMFCs被视为高效且清洁的能源转换装置, 满足绿色能源的发展要求. 由于工作温度差异, PEMFCs分为低温质子交换膜燃料电池(LT-PEMFCs)和高温质子交换膜燃料电池(HT-PEMFCs)(图1). 为了确保PEMFCs发挥最佳性能并减少温室气体排放, PEMFCs一般使用高纯氢气(H_2)作为燃料. 当下, 全球生产的大部分 H_2 来自于甲烷蒸汽重整, 其中只有不到5%的 H_2 来自电解水^[6~9]. 甲烷蒸汽重整制氢产生的 H_2

引用格式: 张诗琦, 杨虎, 姬峰, 等. 氢燃料电池高效抗毒化Pt基电催化剂研究进展. 科学通报, 2025, 70: 151–163

Zhang S Q, Yang H, Ji F, et al. Research progress of Pt-based electrocatalysts for hydrogen fuel cells with high toxicity resistance (in Chinese). Chin Sci Bull, 2025, 70: 151–163, doi: 10.1360/TB-2024-0199

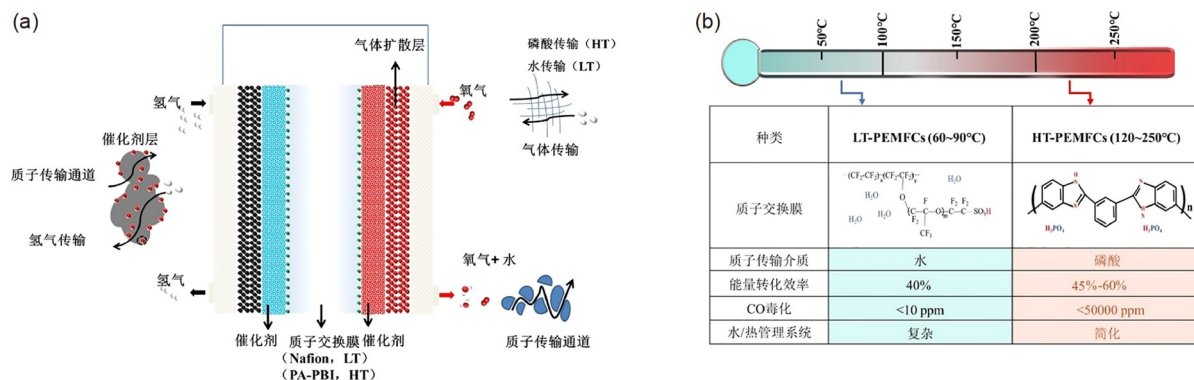


Figure 1 Structure and differences of PEMFCs. (a) Structure of PEMFCs. (b) Classification of fuel cells based on working temperature

含有一氧化碳(CO)、硫化氢(H₂S)和氨气(NH₃)等气体杂质. 这种H₂作为燃料电池阳极燃料时, 会引起电极催化剂的催化性能大幅下降^[10~12]. 特别是CO杂质气体, 即使在极低浓度下, 它也会牢牢地吸附在阳极催化剂表面活性位点上, 导致阳极催化剂毒化而失去活性. 在LT-PEMFCs中, CO容易与铂(Pt)催化位点吸附, 其较强的吸附作用会阻断阳极催化剂上活性位点对H₂吸附和氧化, 进而导致阳极氢氧化反应(HOR)性能大幅下降^[13,14]. 相比之下, 由于HT-PEMFCs的工作温度较高, 其催化剂抗CO毒化能力提高, 降低了对燃料纯度的要求. 然而, HT-PEMFCs采用磷酸掺杂聚苯并咪唑(PA-PBIs)及其衍生物作为质子交换膜, 由于磷酸(PA)与聚苯并咪唑之间结合力差, PA容易从质子交换膜脱落溢出到催化剂层, 转化为磷酸根(H₂PO₄⁻)吸附在阴极催化剂活性位点上, 引起催化剂的磷酸(PA)毒化问题, 进而引起阴极氧还原反应(ORR)半波电位衰退了38~93 mV^[15,16]. 因此, Pt催化剂的毒化问题是PEMFCs商业化应用亟待解决的关键瓶颈问题之一.

在催化过程中, Pt催化剂容易与CO和 H_2PO_4^- 结合成键, 形成较强的化学吸附作用. 调控Pt催化剂表面活性位点的CO和 H_2PO_4^- 吸附强度是提高PEMFCs性能的关键. 在PEMFCs系统中, HOR在Pt基纳米颗粒上的反应速率较快, 使得阳极催化剂的Pt负载可以低到 0.05 mg cm^{-2} 及以下^[17]. 相比之下, 阴极ORR的反应速率比阳极HOR低约5个数量级^[18,19]. 因此, 为了提高ORR的反应速率, 阴极需要使用更高负载的Pt催化剂($\sim 0.4 \text{ mg cm}^{-2}$)^[20]. 研究者为了降低Pt负载并提高Pt的抗毒化能力, 通常在Pt中加入另一种金属来改变Pt的电子结构, 即调节Pt的d带中心, 改变其对毒化物种的吸附

作用^[21]。虽然, 铂-钉(Pt-Ru)催化剂和铂-钴催化剂(Pt-Co)已经被确定为最可行的HOR催化剂和ORR催化剂, 但其较低的稳定性阻碍了它们大规模商业化。如何制备高效率、低成本的Pt基催化剂仍是PEMFCs商业化发展的巨大挑战。此外, 由于PEMFCs采用酸性介质, 对目前催化剂的耐酸性以及长期稳定性提出了较高的设计要求。虽然有一些非Pt催化剂表现出良好的活性, 但整体性能尚未达到商业应用的要求, 特别是在长期稳定性和循环寿命方面表现较差。在制备工艺上, 非Pt催化剂相较于Pt催化剂更为复杂, 并且其大规模生产工艺尚未建立。这使得非Pt催化剂的生产成本相对较高, 难以与Pt催化剂竞争。尽管Pt成本高昂, 但考虑到整体燃料电池系统的性能和成本效益, 目前Pt基催化剂的设计合成仍然是商业化和大规模应用的重要发展方向。

近年来, 纯Pt金属催化剂、Pt合金催化剂、Pt-碳化合物复合材料、Pt-氧化物复合材料等Pt基催化剂在抗CO或PA毒化上起到了较好的作用. 例如, 在Pt合金催化剂中, Pt与其他金属组分结合使得催化剂中Pt电子结构发生改变, 对毒化物种的吸附作用减弱, 抗毒化能力提高^[22,23]. 在Pt-氧化物复合材料中, 氧化物能够额外提供氧化物种来去除吸附在Pt位点上的CO, 即双功能机制^[24~26]. 提升Pt基催化剂的抗毒化能力对于推动PEMFCs的进一步发展至关重要. 因此, 有必要对Pt基催化剂的研究进展进行系统总结与分析. 本文首先阐述了Pt基催化剂面临的毒化问题, 接着重点介绍了新型Pt基催化剂在LT-PEMFCs和HT-PEMFCs中抗毒化能力的研究进展. 最后, 系统地讨论了Pt基催化剂进一步发展的前景和挑战.

1 PEMFCs面临的毒化问题

1.1 LT-PEMFCs的CO毒化问题

LT-PEMFCs的工作温度约为80°C, 主要依赖水作为质子传输的介质, 并使用Nafion膜作为质子交换膜. 由于阳极燃料H₂主要来源于碳氢化合物蒸汽的重整, 重整气体中含有CO等杂质气体, 这些杂质作为毒化物种会强烈吸附在Pt基催化剂表面, 导致催化剂失去活性, 从而降低整个LT-PEMFCs系统的性能. 具体来说, 当H₂含有微量的CO(>10 ppm)时, Pt表面吸附CO而被毒化, 导致阳极极化损失上升到极高的水平, LT-PEMFCs性能严重降低. 例如, 商业Pt/C催化剂在含有100 ppm CO/H₂下测试的最大功率密度相较于纯H₂下降幅度超过51%(图2(a))^[27]. 在LT-PEMFCs工作温度和标准反应电势下, CO与H₂在Pt活性位点上竞争吸附, Pt对CO的吸附吉布斯自由能负于其对H₂的吸附吉布斯自由能, CO的吸附更优先(图2(b), (c))^[28]. 因此, 即使是极低浓度的CO也可以抑制Pt对H₂的吸附反应, 导致CO毒化物种完全覆盖Pt催化剂表面的活性位点, HOR速率显著降低甚至消除. 在被CO严重毒化的情况下, Pt表面的活性位点与CO形成较强的吸附作用, 其在较低电位下无法吸附水分子和形成羟基, 导致CO的氧化去

除电位上升到0.6~0.9 V. 然而, LT-PEMFCs中的HOR在0.2 V的电位范围内发生, 大量本应该用于催化HOR的活性位点被CO阻断, H₂未能发生反应, 从而整体PEMFCs性能降低. Pt与过渡金属结合可以在保持高HOR性能的同时提高抗CO毒化能力. 这种方法能够将CO氧化电位降低到能够被氧化去除的范围内(图2(d)). 研究者可以通过削弱活性位点上CO的吸附或促进催化剂表面羟基物质的形成来减缓Pt基催化剂的CO毒化问题.

1.2 HT-PEMFCs的PA毒化问题

HT-PEMFCs的工作温度在120~250°C之间, 然而, 由于该工作温度较高, 导致Nafion膜的电导率急剧降低, 进而使得Nafion膜无法满足实际工作的要求. PBI是一类具有耐热性的杂环热塑性材质, 其分子结构特色体现在可掺杂多种酸分子. 研究者通过PA掺杂PBI得到PA-PBIs膜, 其质子电导率可以达到10⁻⁴~10⁻² S cm⁻¹. 这种膜不仅具有优异的热稳定性, 而且能够构建质子传输通道, 有效解决了高温下质子传输的困难^[29]. 此外, HT-PEMFCs由于其较高的工作温度, 也带来了明显的优势. 这些优势包括工作电极反应动力学的显著提升以及Pt基催化剂对CO毒化的抗性显著增强. 因此,

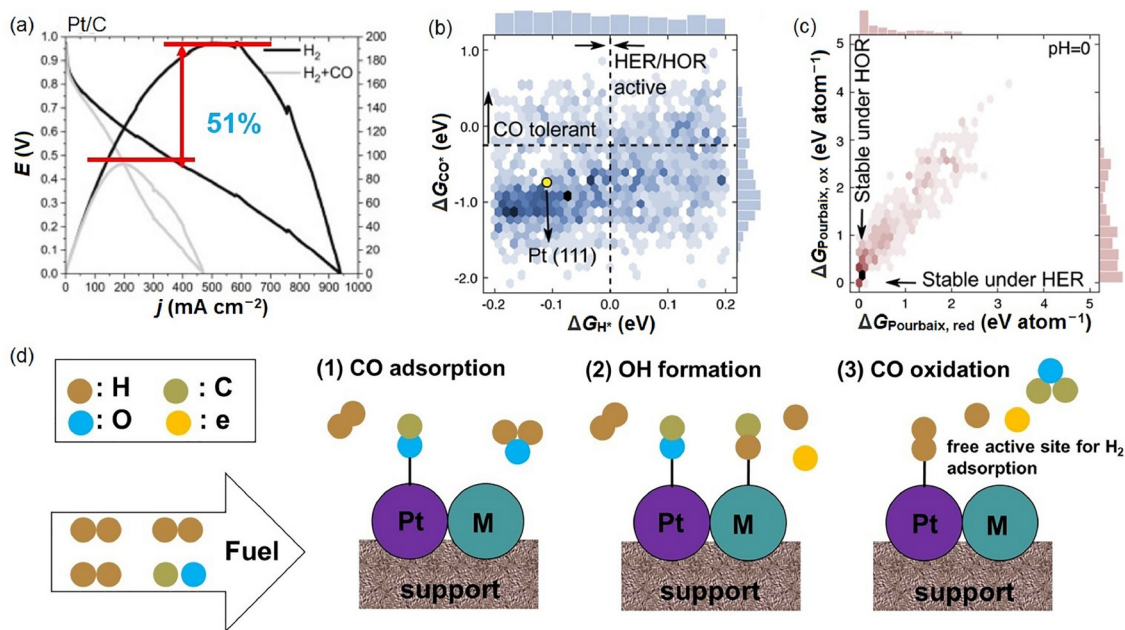


图2 Pt催化剂的毒化影响. (a) Pt/C燃料电池测试^[27]; (b, c) 材料表面CO耐受性、HOR活性和酸性环境稳定性方面的密度泛函理论(DFT)图谱^[28]; (d) Pt催化剂的耐CO毒化机制

Figure 2 Toxic effect of Pt catalyst. (a) Pt/C fuel cell experiment^[27]. (b, c) Summarized density functional theory (DFT) results of all examined material surfaces in terms of CO tolerance, HOR activity, and stability in acidic medium^[28]. (d) The mechanism in a CO-tolerant Pt-M electrocatalyst

HT-PEMFCs能够承受高达5%(即50000 ppm)的 H_2 燃料中的CO浓度等^[30]。尽管PA-PBIs膜具有这些特色和优点,但是其在使用过程中还存在一些关键的问题:一方面,由于PA对氧气溶解度较低,会造成阴极氧气扩散困难,使得阴极ORR动力学受到较大影响;另一方面,PA与PBIs之间的结合力较差,长时间运行过程中PA会从质子交换膜溢出到Pt催化层,导致Pt催化剂表面会吸附大量的 $H_2PO_4^-$ 离子,使得催化剂的活性位点被覆盖,造成 O_2 分子无法与Pt活性位点有效接触(图3(a))^[31]。具体来说,PA转移机制可以分为以下几个部分:在电池电位低于300 mV时,经过 H_2O 活化和强酸性环境, H在Pt表面被吸附;当工作电压在300~400 mV时,磷酸开始吸附在Pt位点上;随着电压的进一步升高,微量的磷酸能被检测吸附在Pt催化剂表面,进而阻碍吸附位点对反应物的吸附与脱附作用;当工作电压高于800 mV时,形成的O(H)会容易地吸附在Pt催化剂表面。由于H和O(H)同时吸附在Pt催化剂表面,从而导致吸附在催化剂表面磷酸的脱附与去除(图3(b))^[32]。这种迁移机制表明,由于磷酸吸附容易吸附在Pt催化剂表面进而阻碍了O(H)在较低电位下的吸附作用,从而需要提供较大的能量来促进ORR反应地进行。因此, Pt催化剂上PA毒化问题将取代CO毒化问题,成为HT-PEMFCs商业化发展新的挑战。

2 LT-PEMFCs中Pt基催化剂抗CO毒化

用非贵金属合金化Pt是提高催化剂CO耐受性的有效策略之一。通常,合金催化剂中各金属组分之间的协同作用可以有效地改善Pt电催化特性。一方面,新组分

的引入能够提升Pt的原子利用率,使得Pt催化剂获得更大的活性面积;另一方面, Pt金属原子与其他金属原子发生重新排列,使得其电子结构发生明显的变化,从而影响反应中间体的吸附能。由于Pt与其他金属原子半径的差异,会诱发应变效应,使得Pt对中间体的吸附能力发生变化。此外,合金化的元素会与Pt发生相互作用,有利于Pt催化剂形貌与结构的调控。例如, Kim及合作者^[33]采用高温热处理和聚多巴胺保护层技术制备了具有不同组分壳层的碳负载PtRuNi/C催化剂。高温热处理有利于壳层原子重排,导致催化剂表面Pt含量增加, Ru和Ni也依次增加。Pt和Ru层能有效防止Ni在酸性环境中浸出(图4(a))。CO脱除试验和PEMFCs测试结果表明, PtRuNi/C催化剂比Pt/C和PtRu/C催化剂具有更强的CO耐受性(图4(b))。此外, Kang等人^[34]通过溶剂热法在N-rGO载体电极上均匀分散和生长粒径小于5.0 nm的 Pt_3Ni_1 合金纳米颗粒,制备得到 Pt_3Ni_1 /N-rGO复合材料,其质量活性和比表面活性分别比商业Pt/C电极分别提高了178%和167%。经过5000次循环伏安试验后, Pt_3Ni_1 /N-rGO电极复合材料电化学比表面积和催化性能保持不变。这是由于在rGO载体上引入比C=C更富电子的C=N, 在复合催化剂中形成富电子的Pt-Ni-NC三相界面,使得 Pt_3Ni_1 /N-rGO电极具有显著提高的CO毒化能力。Hu及合作者^[35]开发了一种级联电子反馈缓解策略将合金化和强金属-衬底相互作用(SMSI)相结合,制备出了PtNiMo/Fe-N-C催化剂,这种催化剂在HOR反应中展现出优良的CO的耐受性(图4(c))。在1000 ppm CO/ H_2 测试条件下, PtNiMo/Fe-N-C催化剂保持约93.9%的HOR活性。为了进一步评估实际情况下的

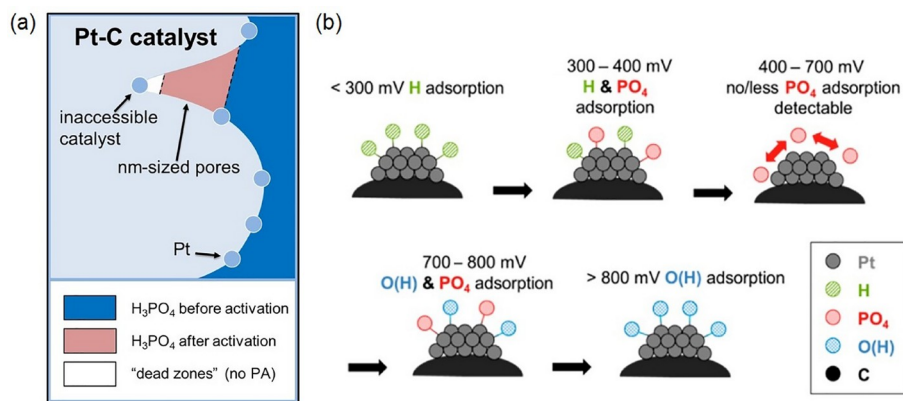


图3 Pt催化剂的PA毒化。(a)通过PA在催化层中的重分布,活化Pt-C催化剂;PA接近的Pt NPs产生“三相界面”,并且催化氧还原反应;(b)不同电压下Pt表面吸附情况的图解^[32]

Figure 3 PA poisoning of Pt catalyst. (a) Activation of Pt-C catalyst via PA redistribution in the catalyst layer. The PA-inaccessible Pt NPs do not create the “triple-phase boundary” and are inactive for ORR. (b) The adsorbed state on the Pt surface at different cell voltages^[32]

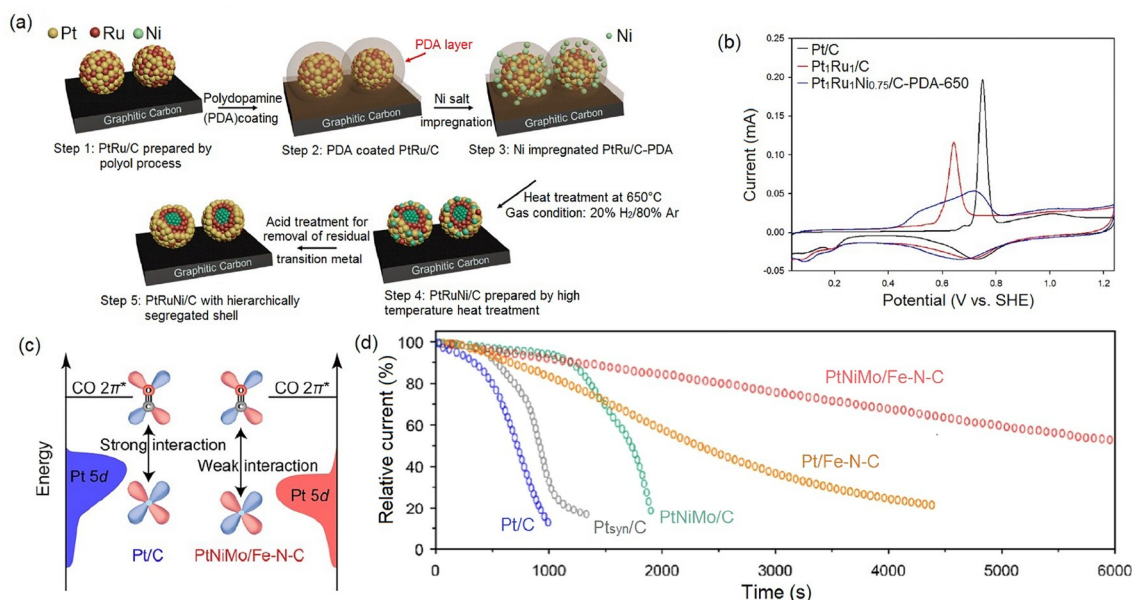


图4 Pt合金催化剂抗CO毒化。(a) PtRuNi/C的制备示意图; (b) 三种催化剂在0.5 mol/L H₂SO₄溶液中的CO溶出伏安曲线^[33]; (c) 减轻PtNiMo/Fe-N-C中电子反馈的示意图; (d) 在1000 ppm CO/H₂下相对电流与时间的计时电流响应^[35]

Figure 4 Pt alloy catalysts for anti-CO poisoning. (a) Schematic representation of the preparation of PtRuNi/C. (b) CO stripping voltammograms of the prepared catalyst in 0.5 mol/L H₂SO₄ solution^[33]. (c) Scheme for mitigating electron back donation in PtNiMo/Fe-N-C. (d) Chronoamperometry response of relative current (%) vs. time under 1000 ppm CO/H₂^[35]

CO耐受性能, PtNiMo/ Fe-N-C催化剂在相同CO/H₂条件下, 以0.10 V的恒定电位进行稳定性测试。在2000 s后, PtNiMo/ Fe-N-C仍可保持在80%以上的HOR电流密度保留率, 在6000 s之后, 仍可保留58%以上。商品Pt/C的电流密度保留率在1000 s内迅速下降到20%以下, 表明严重的CO中毒(图4(d))。这种通过整合合金和SMSI效应的级联调制策略可能为精细调整金属电子结构提供新的机会, 有利于先进催化剂的设计。

除了Pt合金化策略之外, 金属-载体的强相互作用是提高Pt纳米颗粒稳定性和CO耐受性的一种有效策略。通常, 金属氧化物在酸性环境中比其相应的金属形式表现出更好的热力学稳定性和更高的耐腐蚀性。在抗CO毒化方面, 除了引入电子效应外, 金属氧化物表面丰富的氧可以有效促进“双功能机制”。例如, Camargo及合作者^[36]将Pt纳米颗粒沉积到TiO₂纳米立方体与碳材料相结合的复合载体上, 得到Pt/TiO₂-C催化剂。在PEMFCs测试中, 以Pt/TiO₂-C为阳极催化剂的电极在H₂/CO(100 ppm CO)混合物燃料中的最大功率密度为130 mW cm⁻², 比Pt/C电催化剂高65%。此外, CO脱除实验表明, Pt/TiO₂-C起始过电位相较于Pt/C降低了0.08 V, 表现出更好的抗CO毒化能力(图5(a)~(c))。Zheng及其同事通过聚多巴胺辅助H₂还原方法, 在Pt纳

米颗粒上包覆薄的WO_x层, 得到Pt/WO_x@NC催化剂^[37]。WO_x载体具有丰富的表面氧空位, 有利于生成去除CO的羟基基团, 显著降低了Pt-CO结合强度, 同时防止Pt纳米颗粒在烧结过程中的团聚。因此, Pt/WO_x@NC具有优异的CO耐受性, 在0.24~0.40 V的较窄电位范围内87.1%的CO中间体被氧化去除(图5(d))。以Pt/WO_x@NC为阳极催化剂的燃料电池, 在添加100 ppm CO的H₂燃料的情况下, 电池最大功率密度可以达到205 mW cm⁻²(图5(e))。此外, 以Pt/WO_x@NC为阳极催化剂的燃料电池, 在1000 ppm CO/H₂条件下可以稳定工作6000 s而不出现性能衰减, 电流密度达到133 mW cm⁻²(图5(f))。这项工作表明了金属-载体强相互作用和双功能机制协同改善催化剂的抗CO毒化能力。Russell及其团队为了厘清CO耐受性的提升究竟是来自于合金中的组分还是相应单独存在的金属氧化物, 他们精心制备出无Pt-Sn合金相的碳负载Pt-SnO₂(Pt-SnO₂/C)^[38]。在Pt-SnO₂/C中, Pt-SnO₂/C的初始CO氧化电位(0.3 V)低于商业Pt/C(0.7 V), 表明复合材料的协同作用促进了低过电位下的CO氧化, 并且能够在不中毒的情况下进行催化。这同时也表明Pt与SnO₂的双功能效应在CO氧化去除中起到了主要作用。

在LT-PEMFCs中, 通过适当的合成途径能够实现

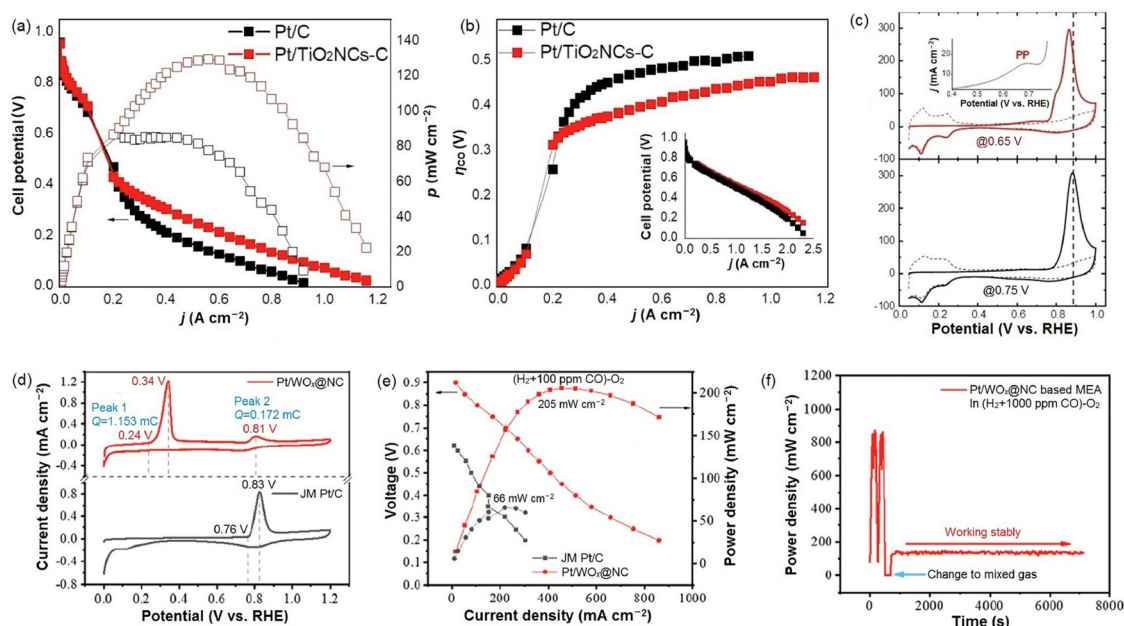


图 5 Pt-氧化物催化剂抗CO毒化. (a) Pt/C和Pt/TiO₂ NCs-C电极的单电池性能图; (b) 纯H₂为燃料的PEMFC阳极的极化曲线; (c) Pt/TiO₂ NCs-C (红色)和Pt/C(黑色)CO溶出实验^[36]; (d) Pt/WO_x@NC和JM Pt/C的CO溶出曲线; (e) Pt/WO_x@NC-和JM Pt/C燃料电池在(H₂ + 100 ppm CO)-O₂条件下的CO耐受性测试; (f) Pt/WO_x@NC MEA在(H₂ + 1000ppm CO)-O₂条件下的稳定性实验^[37]

Figure 5 Pt-oxide catalysts for anti-CO poisoning. (a) Single-cell performance for Pt/C and Pt/TiO₂ NCs-C electrodes. (b) Polarization curves of PEMFCs anode fueled with pure H₂. (c) CO-stripping curves of Pt/TiO₂ NCs-C (red) and Pt/C (black)^[36]. (d) The CO stripping curves of Pt/WO_x@NC and JM Pt/C. (e) CO tolerance test of the fuel cells with Pt/WO_x@NC- and JM Pt/C-based MEAs under the (H₂ + 100 ppm CO)-O₂ condition. (f) The stability test of Pt/WO_x@NC-based MEA under the (H₂ + 1000 ppm CO)-O₂ condition^[37]

对Pt催化剂的合金化程度优化与调控,可显著提高Pt催化剂的CO耐受性和稳定性(表1)。然而,由于添加的非贵金属在合金结构中暴露在其催化剂表面,导致非贵金属在实际应用过程中极易发生浸出,使得合金催化剂结构的稳定性下降。研究者通常采用比表面积大的碳材料作为支撑来保护非贵金属,抑制反应过程中非贵金属的浸出。但是,碳材料在长时间运行中会被腐蚀而削弱Pt纳米颗粒与碳材料之间的相互作用,进而加剧Pt纳米颗粒的溶解、迁移和团聚,导致催化活性下降^[39]。因此,需要针对催化剂的类型以及反应条件选择适当的载体进行复合,以调控各个组分的稳定性。

3 HT-PEMFCs中Pt催化剂抗PA毒化

HT-PEMFCs采用PA-PBIs作为质子交换膜,然而H₂PO₄⁻在Pt表面的强吸附显著降低了其电催化特性。为了提高Pt催化剂的抗PA毒化特性,合金化Pt方法依旧是一种有效的策略。例如, Tao及合作者^[40]制备了PtCe合金作为HT-PEMFCs的ORR电催化剂,其中铈(Ce)能够有效地增加Pt的电子密度,降低Pt和O之间的偶极子效应,减弱PA对其毒化作用,进而提高ORR性

能。因此, HT-PEMFCs的峰值功率可达605 mW cm⁻²,经过30000次加速稳定性试验,峰值功率密度仅下降31.6%,表现出较好的稳定性。此外,研究者提出“空间位阻效应”,即将少量有机分子预吸附在Pt表面以抑制H₂PO₄⁻的吸附。由于有机胺、丁胺(BA)、辛胺(OA)和十二胺(DA)等物质很容易与Pt表面结合, Sun及合作者^[41]将这些长度不同的有机分子接枝在Pt催化剂上,系统地探究预吸附分子长度与覆盖度对PA毒化作用以及ORR性能的影响。研究发现,在HClO₄水溶液中, Pt的ORR活性随着预吸附物覆盖率的增加而降低;在H₃PO₄水溶液中, Pt的ORR活性随着预吸附物覆盖率的增加先升高后降低。其中, BA吸附在Pt催化剂的部分活性位点上,减少了催化剂的电化学活性表面积,但是吸附的BA也可以改变Pt表面的电子结构抑制H₂PO₄⁻的吸附。Jung及合作者^[42]为了解决H₂PO₄⁻在Pt催化剂表面的强吸附作用会形成空间位阻进而减少Pt催化剂表面ORR活性位点的问题,他们在Pt基纳米颗粒外部包裹超薄碳壳作为分子筛层来调节H₂PO₄⁻的吸附作用(图6(a))。经过高温气体的处理,超薄碳壳分子筛表面的孔结构在原子层面上发生系统性的改变。经过处理后

表 1 Pt基催化剂在LT-PEMFCs中的应用汇总

Table 1 Application of Pt-based catalysts in LT-PEMFCs

催化剂	工作条件	功率密度(mW cm^{-2})	耐久性	保留率(%)	参考文献
PtRuNi/C	10 ppm CO/H ₂		0.5 V@100 h	~100	[33]
PtNiMo/Fe-N-C	1000 ppm CO/H ₂		80%@10 h	80	[35]
Pt/TiO ₂ -NCs-C	100 ppm CO/H ₂				[36]
Pt/WO _x @NC	100 ppm CO/H ₂	205	0.45 V@3 h		[37]

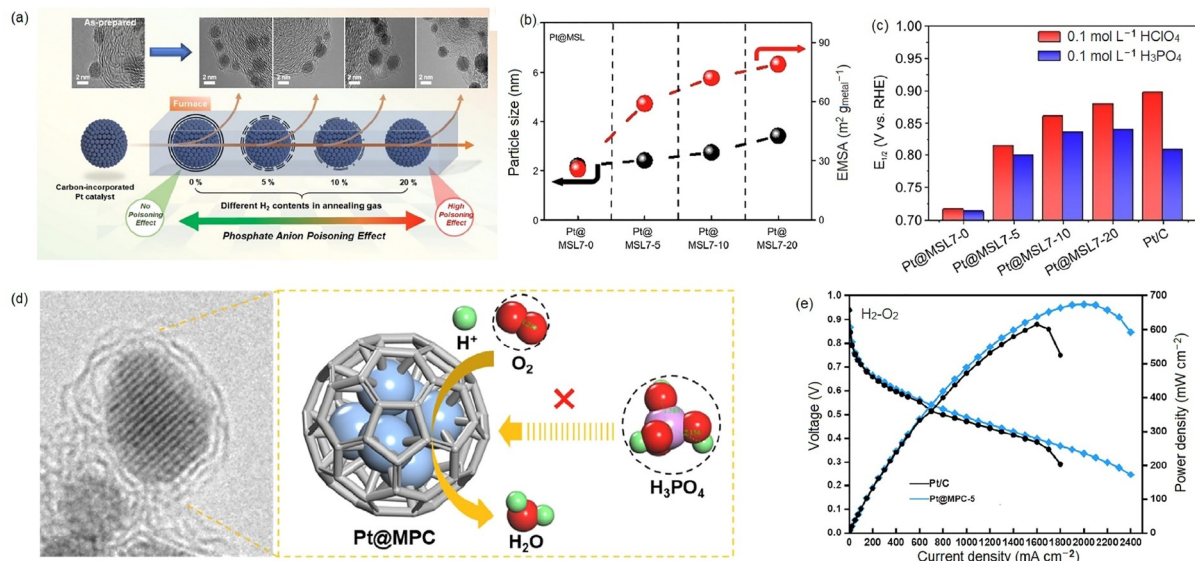


图 6 Pt合金催化剂抗PA毒化. (a) Pt纳米颗粒分子筛层效应示意图; (b) Pt@MSL7催化剂的粒径和金属暴露面积相关性; (c) 在含和不含H₃PO₄的HClO₄溶液中催化剂E_{1/2}的变化^[42]; (d) Pt@MPC对磷酸毒化的示意图; (e) Pt@MPC-5和Pt/C的极化和功率密度曲线^[43]

Figure 6 Pt alloy catalysts for anti-PA poisoning. (a) Schematic diagram showing the molecular sieve layer effect. (b) Correlation between the particle size and exposed metal surface area of the Pt@MSL7 catalysts. (c) E_{1/2} of the catalysts in HClO₄ solution with and without H₃PO₄^[42]. (d) Schematic diagram of PA poisoning by Pt@MPC. (e) Polarization and power density curves of Pt@MPC-5 and Pt/C^[43]

的超薄碳壳分子筛,一方面允许O₂选择性地通过;另一方面,可以有效地防止Pt催化剂在长期运行过程中金属的溶解,大幅提升其结构的长期稳定性(图6(b), (c)). 因此,超薄碳壳分子筛包裹的Pt₃Fe₁合金纳米颗粒在10000圈稳定性测试中,半波电位仅降低了14 mV,远低于商业Pt/C催化剂的52 mV,并且稳定性测试后的电镜图像表明分子筛包裹的Pt₃Fe₁合金纳米颗粒结构并未发生明显的改变. Sun及合作者^[43]尝试用富微孔的碳壳包覆Pt纳米颗粒,制备出Pt@MPC催化剂(图6(d)). Pt@MPC催化剂的Pt负载量为44.9wt%,经过10000次循环的加速稳定性测试后活性几乎保持不变,表现出较强的抗PA毒化能力. 更重要的是, Pt@MPC中富微孔的碳壳具有空间位阻效应,能够在抑制PA的同时选择性地传输O₂(图6(e)).

不同于Pt催化剂表面修饰碳材料来控制磷酸与活性位点的结合, Wang及合作者^[44]在碳纳米管上修饰二氧化硅(SiO₂)来锚定Pt纳米颗粒,制备出CNT@SiO₂-Pt催化剂(图7(a)). 在这项工作中,碳纳米管上的SiO₂可以诱导催化剂中Pt活性位点上PA的转移,避免Pt活性位点被PA毒化,为ORR提供高效的质子传输通道. CNT@SiO₂-Pt阴极催化剂由于能够实现快速的质子耦合电子过程,展现出高效的ORR催化活性和优异的稳定性. 在HT-PEMFCs测试中,以CNT@SiO₂-Pt阴极的燃料电池功率密度可能达到765 mW cm⁻²(160°C)和1061 mW cm⁻²(220°C)(图7(b)). 在100 h的循环稳定测试过后, Pt/C燃料电池的电池电压从0.672降至0.572 V,下降了100 mV, CNT@SiO₂-Pt几乎没有明显的衰减(图7(c)). 他们也尝试将更多的碳材料引入到Pt基催化

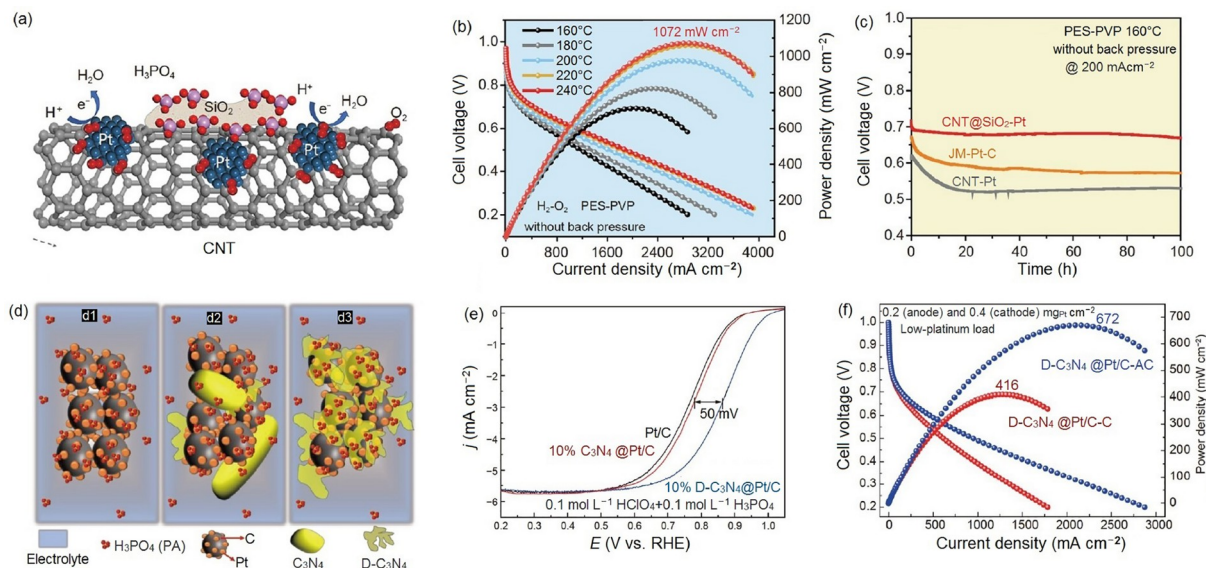


图 7 Pt@碳载体催化剂抗PA毒化. (a) HT-PEMFC催化层中的CNT@SiO₂-Pt复合催化剂示意图; (b) HT-PEMFC的极化和功率密度曲线随CNT@SiO₂-Pt温度的升高而变化; (c) 恒定电流密度下HT-PEMFC寿命测试的电位响应^[44]; (d) Pt/C (d1)催化层中分散的C₃N₄(d2)和D-C₃N₄(d3)电催化微环境的示意图; (e) Pt/C、10% C₃N₄@Pt/C和10% D-C₃N₄@Pt/C的ORR的线性扫描伏安曲线; (f) 稳定性试验期间的最高峰值功率密度和相应的线性扫描伏安曲线^[45]

Figure 7 Pt@carbon support catalysts for anti-PA poisoning. (a) CNT@SiO₂-Pt in the catalytic layer of HT-PEMFCs. (b) Polarization and power density curves change with increasing temperature of CNT@SiO₂-Pt for HT-PEMFCs. (c) Potential response of a HT-PEMFCs life test^[44]. (d) Illustration showing electrocatalytic microenvironments constructed by dispersing C₃N₄ (d2) and D-C₃N₄ (d3) in the catalyst layer of Pt/C (d1). (e) Linear sweep voltammetry (LSV) of ORR for Pt/C, 10% C₃N₄@Pt/C, and 10% D-C₃N₄@Pt/C. (f) Highest peak power density and the corresponding LSVs during the stability tests^[45]

剂抗PA毒化问题中, 通过酸蚀氧化剥落法对g-C₃N₄进行预处理得到富含表面缺陷的(D-C₃N₄). 当D-C₃N₄掺入到Pt/C中, D-C₃N₄能够有效地调控PA的分布, 从而增强Pt/C催化剂的本征活性(图7(d))^[45]. 线性扫描伏安图(LSV)显示D-C₃N₄@Pt/C的ORR活性最好(图7(e)). 在HT-PEMFCs单电池测试中, 阳极和阴极催化剂均具有低Pt负载的特点, 分别为0.20和0.40 mg_{Pt} cm⁻². D-C₃N₄的修饰对催化剂性能有明显提升, 燃料电池的最高功率密度能够达到672 mW cm⁻²(图7(f)). 此外, D-C₃N₄@Pt/C在4500次加速循环中表现出优异的稳定性, 其循环过后的功率密度依旧高于620 mW cm⁻². 这项工作揭示了D-C₃N₄与PA的酸碱相互作用能够有效调节PA在催化层中的分布, 对HT-PEMFCs性能有明显的提高.

将碳载体与Pt催化剂复合形成的催化剂是提高ORR性能的有效策略. 然而, Pt催化剂抗PA毒化能力的提升不局限于碳材料的包覆或者修饰, 对Pt纳米颗粒直接进行磷化或者氟化处理也能起到抗毒化的作用. 例如, Yu等人^[46]以三辛基磷为配位溶剂对Pt进行磷化处理而制备出PtP₂/C催化剂. PtP₂/C表面结合的氧会与磷发生反应形成一层保护性的氧化磷膜(图8(a)). 这种氧

化磷薄膜相较于Pt位点能够更好地结合PA, 使得Pt位点能够保持不变, 避免PA强吸附作用. 此外, 磷化过后的Pt催化剂还能够降低碳基底的氧化, 有助于维持催化剂活性. 因此, PtP₂/C催化剂在30000次的循环测试后依旧展现出较高的功率密度, 相较于初始状态功率密度仅仅下降了4.3%(商业Pt/C下降了12.7%)(图8(b)). 在氟化处理工艺探究方面, Wang及其同事^[47]尝试对PtNi合金进行氟化处理, 得到PtNi/WCB催化剂(图8(c)). F原子和Ni原子在Pt-Ni纳米枝晶上形成了一个强相互作用的Ni_xF_y界面, 其能够有效地抑制Pt-Ni纳米枝晶的脱合金过程, 进而提高了Pt催化剂的催化稳定性. 此外, 碳基底被氟化后会呈现一定的疏水性, 为O₂提供了一个有效的传输通道, 有利于反应物与活性位点的接触. 因此, PtNi/WCB在无PA的电解质溶液和有PA的电解质溶液中ORR过电位仅相差12 mV, 表现出优异的抗PA毒化能力. 当PtNi/WCB催化剂被用于HT-PEMFCs测试时, 燃料电池展现出906 mW cm⁻²的峰值功率密度(图8(d)). 综上所述, Pt催化剂的磷化、氟化处理可以有效提高抗PA毒化能力, 为提高HT-PEMFCs的放电性能提供了一种有效的制备方法.

在HT-PEMFCs中,通过对Pt基催化剂进行界面设计,能够有效提高Pt催化剂的抗PA毒化能力(表2)。具体来说,不同化学性质组分之间的相互作用为界面纳米材料的电荷重新分配提供了可能,从而赋予了Pt基催化剂在抗PA毒化能力上的巨大潜力^[48]。非均相界面为电子、吸附剂和中间体在催化剂上的传输提供了额外的平台,通过提高电催化反应物的接触来优化催化剂对毒化物种以及反应物的吸附,进一步影响Pt催化剂的活性和稳定性。此外,研究发现不同组分之间的强相互作用对提高结构稳定性起着至关重要的作用^[49]。由于其在电化学反应中的关键作用,电催化剂的界面工程成为研究领域中的热点之一。

4 总结与展望

综上所述,合金化策略、构建复合材料以及“空间位阻效应”都能够显著地改善Pt催化剂抗毒化能力:(1) Pt纳米颗粒引入非贵金属元素具有双重效益:一方面,可以降低Pt的使用量,另一方面,能够实现对Pt表面电荷与其d带中心的精确调控。这种调控有效地改善了Pt催化剂界面对毒化物种(如CO、PA)的强吸附作用,进而促进了催化层电极界面的HOR和ORR性能的显著提升。(2) 将Pt纳米颗粒与金属氧化物、碳材料等复合可以精确地构筑界面结构,一方面可以调控毒化中间体(CO、PA)的吸附作用和分布方式,实现高效质子传输

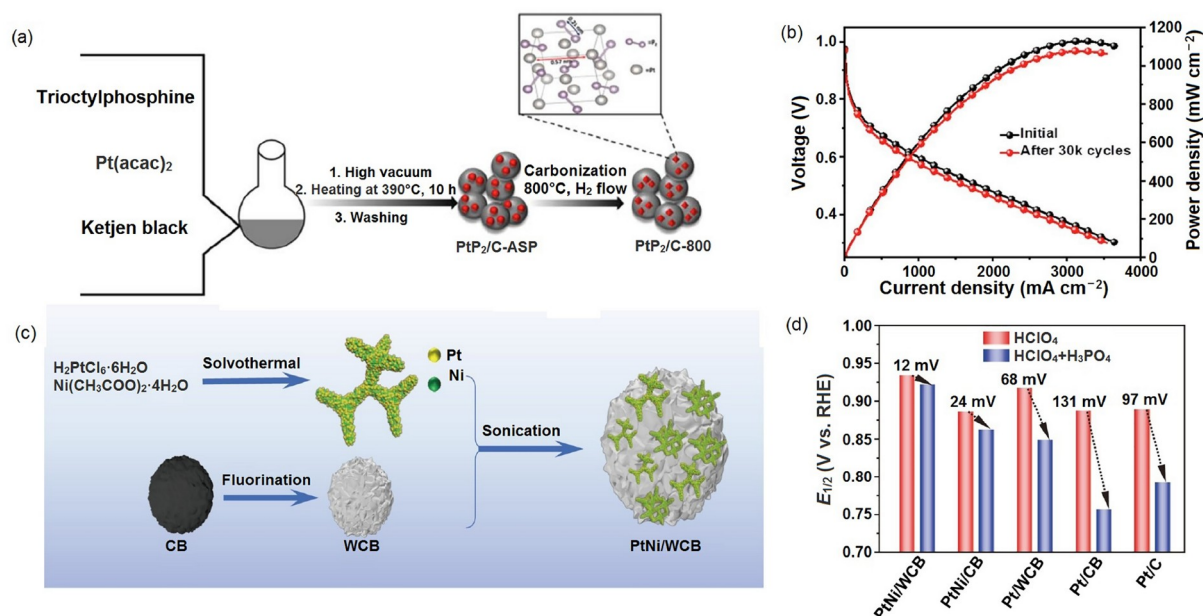


图8 Pt功能化处理抗PA毒化。(a) PtP₂/C-800的合成示意图;(b) PtP₂/C-800作为阴极催化剂的HT-PEMFCs的长期耐久性试验^[46];(c) PtNi/WCB示意图;(d) 不同催化剂在含H₃PO₄和不含H₃PO₄的HClO₄电解液中的半波电位^[47]

Figure 8 Pt functionalized treatment for anti-PA poisoning. (a) Schematic representation for the synthesis procedure of PtP₂/C-800 electrocatalysts. (b) Long-term durability tests of HT-PEMFCs with PtP₂/C-800^[46]. (c) Illustration of the PtNi/WCB fabrication process. (d) The half-wave potential of different catalysts with and without H₃PO₄ in HClO₄ solution^[47]

表2 Pt基催化剂在HT-PEMFCs中的应用汇总

Table 2 Application of Pt-based catalysts in HT-PEMFCs

催化剂	工作温度(°C)	峰值功率密度(mW cm ⁻²)	耐久性	参考文献
PtCe/NC	160	605	30000 cycles@ADT	[40]
Pt@MPC	160	674	200 mA cm ⁻² @110 h	[43]
CNT@SiO ₂ -Pt	160	765	0.7 V@100 h	[44]
D-C ₃ N ₄ @Pt/C	160	736	500 mA cm ⁻² @70 h	[45]
PtP ₂ /C-800	180	1180	30000 cycles@ADT	[47]
PtNi/WCB	160	906	200 mA cm ⁻² @200 h	[48]

通道的构造, 另一方面其强耦合的协同作用能够有效地减弱CO与PA的毒化作用; (3) 将少量有机分子预吸附在Pt催化剂表面, 通过形成的空间位阻或者电荷排斥作用也可以提高Pt催化剂的抗毒化能力. 然而, Pt基金属催化剂与Pt基复合材料在高温、高电压以及酸性条件下仍然面临着颗粒溶解、迁移、流失、再沉积、加快团聚、载体腐蚀等问题, 严重限制了PEMFCs商业化发展.

随着制备技术和研究方法的创新与发展, Pt基催化剂在抗CO、PA等毒化与催化性能方面都有极大的提升. (1) 为了解决催化剂结构的稳定性, 需要开发结构更稳定的纳米材料, 包括金属间化合物、高熵合金以及具有较强锚定作用的碳载体材料等, 一方面能够较好地降低Pt载量, 另一方面使得Pt催化剂表面能够稳定催化HOR与ORR等反应; (2) 界面结构的抗毒化机制不清楚. 缺乏深入的机理研究, 需要进一步结合原位表征

技术等手段揭示催化剂界面结构的抗毒特性及其催化机理, 从而指导Pt基复合材料界面结构的优化设计. 对于CO毒化, 需要大力发展绿氢技术, 从源头解决氢气的纯度不够的问题, 提升绿氢在氢气生产中的地位是解决CO毒化的根本措施. 同时, 储氢、运氢技术的开发也刻不容缓, 这有利于促进PEMFC的商业化普及. 对于PA毒化, 研究者应该注重高温即实际工况下, 催化剂“三相界面”的研究, 通过原位观测技术, 解析反应过程中的潜在问题, 优化反应器的设计, 提升O₂与催化剂的接触, 从而提高燃料的利用率.

总而言之, 针对Pt基催化剂的改性研究已经取得了较大进展. 然而, 在未来的抗毒化研究中, 需要集中关注先进的合成工艺、更精确的光谱原位表征和高端的仪器表征. 这些措施旨在实现在合成与催化机制以及实际应用方面的重大突破, 从而克服PEMFCs在商业化发展中所面临的瓶颈.

参考文献

- Wang M, Wang G, Sun Z, et al. Review of renewable energy-based hydrogen production processes for sustainable energy innovation. *Glob Energy Interconnection*, 2019, 2: 436–443
- Smítková M, Janíček F, Riccardi J. Life cycle analysis of processes for hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy*, 2011, 36: 7844–7851
- Liang X, Wu L, Yang Z, et al. Advances in proton exchange membranes in polyelectrolyte fuel cells. *Chin Sci Bull*, 2022, 67: 2226–2240
- Wu H W. A review of recent development: Transport and performance modeling of PEM fuel cells. *Appl Energy*, 2016, 165: 81–106
- Fan L, Deng H, Zhang Y, et al. Towards ultralow platinum loading proton exchange membrane fuel cells. *Energy Environ Sci*, 2023, 16: 1466–1479
- Yu Z, Duan Y, Feng X, et al. Clean and affordable hydrogen fuel from alkaline water splitting: Past, recent progress, and future prospects. *Adv Mater*, 2021, 33: 2007100
- Liu L, Zhang R, Guo L, et al. Numerical investigation on the nano/microscale transport processes in proton exchange membrane fuel cells: A review. *Chin Sci Bull*, 2022, 67: 2258–2276
- Xiao C, Leow W R, Chen L, et al. Electrocatalytic conversion of waste polyamide-66 hydrolysates into high-added-value adiponitrile and hydrogen fuel. *Electron*, 2023, 1: e14
- Zou X, Zhang Y. Noble metal-free hydrogen evolution catalysts for water splitting. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 5148–5180
- Midilli A, Dincer I. Hydrogen as a renewable and sustainable solution in reducing global fossil fuel consumption. *Int J Hydrogen Energy*, 2008, 33: 4209–4222
- Kaiwen L, Bin Y, Tao Z. Economic analysis of hydrogen production from steam reforming process: A literature review. *Energy Sources Part B*, 2018, 13: 109–115
- He Z X, Shi C X, Chen Z C, et al. Development status and prospects of proton exchange membrane water electrolysis (in Chinese). *Chem Ind Eng Prog*, 2021, 40: 4762–4773 [何泽兴, 史成香, 陈志超, 等. 质子交换膜电解水制氢技术的发展现状及展望. *化工进展*, 2021, 40: 4762–4773]
- Kong Z, Zhang D, Lu Y, et al. Advanced cathode electrocatalysts for fuel cells: Understanding, construction, and application of carbon-based and platinum-based nanomaterials. *ACS Mater Lett*, 2021, 3: 1610–1634
- Xiao F, Wang Y, Wu Z, et al. Recent advances in electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cells and alkaline membrane fuel cells. *Adv Mater*, 2021, 33: 2006292
- Zhao L, Cheng X, Luo L, et al. Progress and prospects of low platinum oxygen reduction catalysts for proton exchange membrane fuel cells. *Chin Sci Bull*, 2022, 67: 2212–2225
- Chen G, Ge L, Lee J H, et al. Porous coordination polymer-based composite membranes for high-temperature polymer exchange membrane fuel cells. *Matter*, 2022, 5: 2031–2053

- 17 Wang Y, Pang Y, Xu H, et al. PEM Fuel cell and electrolysis cell technologies and hydrogen infrastructure development—A review. *Energy Environ Sci*, 2022, 15: 2288–2328
- 18 Neyerlin K C, Gu W, Jorne J, et al. Cathode catalyst utilization for the ORR in a PEMFC. *J Electrochem Soc*, 2007, 154: B279
- 19 Qiu Y, Xie X, Li W, et al. Electrocatalysts development for hydrogen oxidation reaction in alkaline media: From mechanism understanding to materials design. *Chin J Catal*, 2021, 42: 2094–2104
- 20 Morozan A, Josselme B, Palacin S. Low-platinum and platinum-free catalysts for the oxygen reduction reaction at fuel cell cathodes. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 1238–1254
- 21 Li W, Wang D, Zhang Y, et al. Defect engineering for fuel-cell electrocatalysts. *Adv Mater*, 2020, 32: 1907879
- 22 Jia Q, Liang W, Bates M K, et al. Activity descriptor identification for oxygen reduction on platinum-based bimetallic nanoparticles: *In situ* observation of the linear composition–strain–activity relationship. *ACS Nano*, 2015, 9: 387–400
- 23 Ju Y, Zhang A, Xu Z, et al. Formicary-like PtBi_{1.5}Ni_{0.2}Co_{0.2}Cu_{0.2} high-entropy alloy aerogels as an efficient and stable electrocatalyst for methanol oxidation reaction. *Chem Eng J*, 2023, 473: 145347
- 24 Ehteshami S M M, Jia Q, Halder A, et al. The role of electronic properties of Pt and Pt alloys for enhanced reformate electro-oxidation in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Electrochim Acta*, 2013, 107: 155–163
- 25 Gasteiger H A, Markovic N M, Ross Jr. P N. H₂ and CO electrooxidation on well-characterized Pt, Ru, and Pt–Ru. 1. Rotating disk electrode studies of the pure gases including temperature effects. *J Phys Chem*, 1995, 99: 8290–8301
- 26 Yang H, Zhang A, Bai Y, et al. One stone two birds: Unlocking the synergy between amorphous Ni(OH)₂ and Pd nanocrystals toward ethanol and formic acid oxidation. *Inorg Chem*, 2022, 61: 14419–14427
- 27 Ramos A S, Santos M C L, Godoi C M, et al. High CO tolerance of Pt nanoparticles synthesized by sodium borohydride in a time-domain NMR spectrometer. *Int J Hydrogen Energy*, 2020, 45: 22973–22978
- 28 Back S, Na J, Tran K, et al. *In silico* discovery of active, stable, CO-tolerant and cost-effective electrocatalysts for hydrogen evolution and oxidation. *Phys Chem Chem Phys*, 2020, 22: 19454–19458
- 29 Zhang J, Xie Z, Zhang J, et al. High temperature PEM fuel cells. *J Power Sources*, 2006, 160: 872–891
- 30 Lei G, Zheng H, Zhang J, et al. Analyzing characteristic and modeling of high-temperature proton exchange membrane fuel cells with CO poisoning effect. *Energy*, 2023, 282: 128305
- 31 Seselj N, Alfaro S M, Bompolaki E, et al. Catalyst development for high-temperature polymer electrolyte membrane fuel cell (HT-PEMFC) applications. *Adv Mater*, 2023, 35: 2302207
- 32 Kaserer S, Caldwell K M, Ramaker D E, et al. Analyzing the influence of H₃PO₄ as catalyst poison in high temperature PEM fuel cells using *in-operando* X-ray absorption spectroscopy. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 6210–6217
- 33 Lee H, Park S, Kim H. Preparation of CO-tolerant PtRuNi/C ternary electrocatalyst having a composition gradient shell. *Chem Eng J*, 2021, 414: 128792
- 34 Lee J, Son N, Park B H, et al. Effective oxygen reduction reaction and suppression of CO poisoning on Pt₃Ni₁/N-rGO electrocatalyst. *Appl Surf Sci*, 2022, 600: 154048
- 35 Dong Z, Nan Y, Tang T, et al. Synergistically mitigating electron back-donation by single-atomic Fe–N–C and alloying to boost CO-tolerance of Pt in hydrogen oxidation. *ACS Catal*, 2023, 13: 7822–7830
- 36 Antoniasci R M, Quiroz J, Barbosa E C M, et al. Improving the electrocatalytic activities and CO tolerance of Pt NPs by incorporating TiO₂ nanocubes onto carbon supports. *ChemCatChem*, 2021, 13: 1931–1939
- 37 Long D, Ping X, Ni J, et al. Strengthening Pt/WO_x interfacial interactions to increase the CO tolerance of Pt for hydrogen oxidation reaction. *Chem Commun*, 2023, 59: 13583–13586
- 38 Huang H, Hayes E T C, Gianolio D, et al. Role of SnO₂ in the bifunctional mechanism of CO oxidation at Pt–SnO₂ electrocatalysts. *ChemElectroChem*, 2021, 8: 2572–2582
- 39 Fu L, Li M, Pan T, et al. Enhanced stability and activity of platinum-based catalyst using iron-nitrogen co-doped graphene as support for oxygen reduction reaction. *Int J Hydrogen Energy*, 2024, 58: 1204–1213
- 40 Lin J, Wang J, Wu Y, et al. Pt-based rare earth alloy as efficient and robust electrocatalyst for high-temperature proton exchange membrane fuel cells. *Chem An Asian J*, 2023, 18: e202300137
- 41 Li Y, Jiang L, Wang S, et al. Influence of phosphoric anions on oxygen reduction reaction activity of platinum, and strategies to inhibit phosphoric anion adsorption. *Chin J Catal*, 2016, 37: 1134–1141
- 42 Chougule S S, Jeffery A A, Roy Chowdhury S, et al. Antipoisoning catalysts for the selective oxygen reduction reaction at the interface between metal nanoparticles and the electrolyte. *Carbon Energy*, 2023, 5: e293
- 43 Wu M, Xu X, Zhang X, et al. Micropore-rich carbon-confined Pt as the phosphoric acid poisoning-resistant electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *Energy Tech*, 2023, 11: 2300042

- 44 Huang G, Li Y, Du S, et al. Silica-facilitated proton transfer for high-temperature proton-exchange membrane fuel cells. [Sci China Chem](#), 2021, 64: 2203–2211
- 45 Zhang D, Kong Z, Huang G, et al. Defective g-C₃N₄ optimizes phosphate distribution in the catalytic layer and boosts the performance of high-temperature proton exchange membrane fuel cells. [Sci China Mater](#), 2023, 66: 3468–3474
- 46 Yu J H, Singh K P, Kim S J, et al. Active and stable PtP₂-based electrocatalysts solve the phosphate poisoning issue of high temperature fuel cells. [J Mater Chem A](#), 2023, 11: 6413–6427
- 47 Long P, Du S, Liu Q, et al. Fluorination-enabled interface of PtNi electrocatalysts for high-performance high-temperature proton exchange membrane fuel cells. [Sci China Mater](#), 2022, 65: 904–912
- 48 Ge Z X, Ding Y, Wang T J, et al. Interfacial engineering of holey platinum nanotubes for formic acid electrooxidation boosted water splitting. [J Energy Chem](#), 2023, 77: 209–216
- 49 Zhao Y, Ding Y, Qiao B, et al. Interfacial proton enrichment enhances proton-coupled electrocatalytic reactions. [J Mater Chem A](#), 2018, 6: 17771–17777

Summary for “氢燃料电池高效抗毒化Pt基电催化剂研究进展”

Research progress of Pt-based electrocatalysts for hydrogen fuel cells with high toxicity resistance

Shiqi Zhang^{1,2†}, Hu Yang^{1†}, Feng Ji³, Shaojie Gao³, Yupeng Gan³, Luozeng Zhou³, Jinjin Ding¹, Han Li¹, Chengwei Deng^{3*}, Ju Ma^{4*}, Ming Ge¹ & Xiaolei Yuan^{1*}

¹ School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong 226019, China

² School of Mechanical Engineering, Nantong University, Nantong 226019, China

³ State Key Laboratory of Space Power-sources, Shanghai Institute of Space Power-Sources, Shanghai 200245, China

⁴ Nantong Key Laboratory of New Energy Storage Materials, Institute of Materials Engineering and Technology, Nanjing University, Nantong 226000, China

† Equally contributed to this work

* Corresponding authors, E-mail: dengchengwei@spacechina.com; mjsdy@126.com; xlyuan@ntu.edu.cn

The gradual depletion of fossil energy sources and the excessive emission of greenhouse gases have significantly contributed to global warming, profoundly impacting the natural environment. Proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs), specifically hydrogen (H₂) fuel cells, offer a promising solution by converting chemical energy directly into electrical energy through electrochemical reactions. PEMFCs boast numerous advantages, including zero emissions, high power density, rapid response times, and a simple structure, effectively mitigating the effects of the energy crisis and environmental degradation. Based on their operating temperatures, PEMFCs are categorized into low-temperature PEMFCs (LT-PEMFCs) and high-temperature PEMFCs (HT-PEMFCs). In LT-PEMFCs, operating at lower temperatures in the presence of water, water serves as the proton transport medium. Conversely, in HT-PEMFCs, proton conductivity relies on a different mechanism. Nafion, which is highly dependent on a hydrated condition, exhibits a dramatic drop in conductivity when the operating temperature exceeds 100°C. Polybenzimidazole (PBI) membranes, known for their excellent thermal and chemical stability, have garnered significant attention for high-temperature PEM applications, providing better proton conductivity under anhydrous conditions.

However, large-scale hydrogen production technologies often fail to meet purity requirements due to high associated costs, with less than 5% of the globally produced H₂ coming from electrolytic water. For instance, most available H₂ is derived from methane steam reforming, introducing gaseous impurities such as carbon monoxide (CO), sulfuretted hydrogen (H₂S), and ammonia (NH₃) when used as fuel. These impurities can significantly degrade the performance of the electrode catalyst. The presence of trace amounts of CO in H₂ fuel poisons the catalyst during the reaction process. When reformed H₂ is supplied in a PEMFC, these concentrations CO can cause CO-poisoning and activity degradation. For the commercial Pt anodes, it is noted that the acknowledged maximum CO poisoning limits are 10 and 100 ppm, respectively. A typical method for overcoming CO poisoning is the further purification of the hydrogen fuel after the reforming process, which can minimize the CO concentration. However, even for the CO concentration limits to 0.2 ppm, the efficiency of PEMFCs is considerably reduced. Furthermore, the purification cycles required to achieve such low CO concentrations prohibitively increase the costs. Additionally, the release of phosphoric acid (PA) during HT-PEMFC operation can lead to phosphoric acid poisoning, reducing catalyst activity.

The catalysts used in PEMFCs, primarily based on precious metals like platinum (Pt), exhibit superior electrocatalytic properties but are susceptible to toxicity and have limited stability. Pt, with its unique d-band structure of 5d electron orbitals, is the most efficient electrocatalysts for PEMFCs. The hydrogen oxidation reaction (HOR) rate on Pt-based nanoparticles is very fast, allowing the Pt load of the anode catalyst to be as low as 0.05 mg cm⁻². However, the oxygen reduction reaction (ORR) at the cathode is about five orders of magnitude slower than the HOR at the anode, requiring a higher Pt load (~0.4 mg cm⁻²) to maintain performance. While Pt-based catalysts are highly efficient for the HOR at the anode, their significantly slower kinetics during the ORR at the cathode require increased Pt loadings. This discrepancy contributes to reduced catalyst stability and higher costs, thereby hindering widespread commercial adoption.

Therefore, it is imperative to design and improve Pt-based catalysts to enhance the utilization rate and anti-poisoning ability of Pt. This paper reviews the current application status of Pt-based catalysts. It begins by describing the toxicity challenges faced by PEMFCs, focusing on the design of Pt-based catalysts to improve anti-toxicity. Finally, the development direction of Pt-based catalysts in PEMFCs is discussed and prospected.

PEMFCs, catalyst layer, Pt-based catalysts, CO-poisoning, PA-poisoning

doi: [10.1360/TB-2024-0199](https://doi.org/10.1360/TB-2024-0199)