



氢燃料电池阳极抗一氧化碳毒化催化剂的研究进展与展望

吴钊颖¹, 罗夏爽¹, 罗柳轩¹, 郭杨格^{1*}, 沈水云^{1,2*}, 章俊良^{1,2}

1. 上海交通大学机械与动力工程学院燃料电池研究所, 上海 200240;

2. 上海交通大学动力机械与工程教育部重点实验室, 上海 200240

* E-mail: danielguoyg@sjtu.edu.cn; shuiyun_shen@sjtu.edu.cn

收稿日期: 2022-12-14; 接受日期: 2023-02-08; 网络版发表日期: 2023-09-25

国家重点研发计划(编号: 2021YFB4001301)、国家自然科学基金(批准号: 21975157)和上海交通大学深蓝计划基金(编号: SL2021ZD105)资助项目

摘要 氢燃料电池阳极侧通常使用铂(Pt)催化氢氧化反应(HOR), 然而当前供应氢燃料电池的工业产氢气中通常含有少量的一氧化碳(CO)杂质, 因此将导致Pt催化剂活性因CO中毒而降低. 如何提升阳极催化剂的抗CO毒化能力是HOR研究领域的重要课题. 本文介绍了抗CO毒化的Pt基催化剂的研究现状, 总结了过渡金属及氧化物掺杂、催化剂表面修饰和载体调控及选择等合成策略, 汇总了其他铂族金属催化剂与非贵金属催化剂的抗CO毒化研究进展, 并对未来的抗CO毒化阳极HOR催化剂发展方向作出了展望.

关键词 氢燃料电池, 阳极反应, 氢氧化反应, 抗CO毒化, 电催化剂

1 引言

氢能燃料电池(hydrogen fuel cells)作为当今代表性的绿色能源装置, 能将氢气中化学能直接转变为电能, 具有环境友好、能量转化高效等突出特点, 应用前景广阔^[1]. 该技术以氢气与氧气为燃料供给, 产物仅有水, 总反应如式(1)所示.



其中, 阴极发生氧还原反应(oxygen reduction reaction, ORR), 而阳极发生氢氧化反应(hydrogen oxidation reaction, HOR). 如何开发高活性、高稳定性的ORR/

HOR电催化剂是氢能燃料电池的研究核心. 与动力学过程缓慢的阴极ORR相区别, 阳极HOR过程迅速, 铂(Pt)催化剂在纯氢应用条件下已兼具良好的活性及耐久性^[2], 是公认的高效HOR电催化剂候选. 且无论酸碱性, Pt基催化剂表面HOR均能够迅速反应, 尤其在酸性介质中具备极快的动力学过程^[3], 具有约为 $10^2 \text{ mA/cm}^2_{\text{Pt}}$ 的交换电流密度^[4]. 对应不同电解质pH下的反应方程如式(2)和(3)所示^[5].

酸性:



碱性:

引用格式: 吴钊颖, 罗夏爽, 罗柳轩, 等. 氢燃料电池阳极抗一氧化碳毒化催化剂的研究进展与展望. 中国科学: 技术科学, 2024, 54: 567–583
Wu Z Y, Luo X S, Luo L X, et al. Progress and perspectives on the development of anti-CO poisoning electrocatalysts in hydrogen fuel cells (in Chinese). Sci Sin Tech, 2024, 54: 567–583, doi: 10.1360/SST-2022-0448



然而, 即便Pt/C催化剂在纯氢气氛下具有高效催化HOR的特性, 受制于制氢手段的局限, 当前阳极侧用氢仍主要源自于矿物燃料转化的制氢手段(如水煤气法和天然气催化重整等^[6]), 会不可避免含有微量CO杂质^[7]. Pt催化剂在氢燃料电池工作温度下(80℃~90℃)对CO存在极度敏感^[8], CO在催化剂表面竞争吸附占据HOR活性位点, 引起阳极催化剂中毒, 造成活性降低甚至导致催化剂失活^[9]. H₂中μmol/mol级的CO含量即会产生严重的催化剂毒化问题, 当CO含量仅达10 μmol/mol时, Pt催化剂的HOR催化活性都会严重降低^[10]. 使用高纯氢可直接避免CO毒化的影响, 但需要增加氢气提纯, 从而增加了产气成本, 对规模应用产生阻碍. 因此, 开发高CO耐受性的阳极催化剂迫在眉睫.

CO与H₂在Pt催化剂表面的竞争吸附主要存在两种模式: CO将本已吸附的H替换; 或CO占据暂未吸附基团的Pt活性位点^[11]. CO在表面Pt原子上的吸附方式可主要分为线式吸附(linear-bonded)与桥式吸附(bridge-bonded)^[12], 其中以线式吸附为主导, 即一个CO分子与一个表面Pt原子相结合. 桥式吸附则是一个CO分子同时与表层两个相邻Pt原子结合, 具体过程分别如下所示, 其中上标*代表表面活性位点, 下标ad代表吸附状态.

线式吸附:



桥式吸附:



参照式(2)和(3)的反应过程, 通常认为氢结合能(hydrogen binding energy, HBE)和氢氧化物结合能(hydroxide binding energy, OHBE)是决定HOR活性的关键因素^[13]. 因此, 通过成分、形貌调控影响表面H_{ad}. OH_{ad}及CO吸附的相对强弱, 弱化CO的吸附能力, 或提高CO吸附后被氧化的可能, 将有助于进一步提升HOR电催化剂的抗CO毒化性能. 上述两种策略的选择分别引申出不同的抗CO毒化机理: 一是电子效应(electronic effect), 即在Pt基催化剂中加入过渡金属元素影响合金电子结构, 使d能带中心位移, 从而减弱CO竞争吸附; 二是双功能效应(bifunctional effect), 即在Pt基催化剂中加入新元素以更好地结合含氧物种, 从而促进CO

氧化, 也称作亲氧效应^[14].

实际规模应用下的H₂中微量CO对当前氢燃料电池阳极HOR电催化剂带来了严峻挑战, 如何在保证HOR活性的前提下克服CO毒化影响, 设计制备高活性、高CO耐受性、高稳定性的HOR电催化剂是当前氢能燃料电池的研究重点. 科学选择合成策略, 合理利用电子效应及双功能效应的影响, 是实现催化剂抗CO毒化的关键. 本文总结了过往研究对酸性电解质体系中典型的抗CO毒化阳极催化剂的合成方案, 以Pt基催化剂为主, 涉及过渡金属及氧化物掺杂、催化剂表面结构调控及载体调控与选择等主要策略. 此外, 基于上述主要策略对其他铂族金属催化剂与非贵金属催化剂进行了总结, 并对未来抗CO毒化的阳极HOR催化剂开发方向提出了展望.

2 抗CO毒化的阳极HOR催化剂研究进展

Pt基催化剂由于其优异的HOR活性, 是当前氢能燃料电池阳极材料的首选, 在CO耐受性方面得到了最广泛的研究. 其合成策略主要基于掺杂、形貌调控、表面修饰和载体选择等, 利用电子效应及双功能效应, 减弱CO表面吸附, 提升CO氧化可能以降低CO的毒化影响. 同时, 基于Pt领域研究基础, 研究者亦在探索非Pt领域的高CO耐受性催化剂可能. 本节基于催化剂种类, 主要对Pt基催化剂及其策略展开介绍, 并汇总了当前前沿的非Pt基催化剂研究进展, 包括其他代表性铂族金属及非贵金属催化剂.

2.1 铂基催化剂

对Pt基催化剂进行金属元素或氧化物掺杂被认为是保持HOR活性、提升抗CO毒化能力的有效策略. 同时, 催化剂表面结构调控或载体调控与选择是实验中常用改进策略. 本小节将基于策略分类, 对Pt基催化剂研究现状展开介绍.

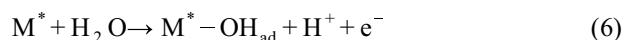
2.1.1 过渡金属及氧化物掺杂

掺杂手段是指在催化剂中加入少量其他元素与化合物以寻求催化性能的改变. 该策略普遍应用于Pt基催化剂的改性合成, 利用新的组分引入电子效应或双功能效应, 进而优化掺杂元素或组分的比例、数量和种类等因素, 实现抗CO毒化性能最大化的提升. 其中

掺杂的元素以过渡金属元素为主, 组分以相应的过渡金属氧化物为代表。

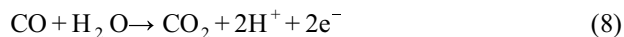
Pt基催化剂中引入其他金属元素, 通常是利用其掺杂后表面电子结构改变导致的电子效应: 即掺杂后催化剂表面电荷分布发生变化, 铂d能带下移后与CO的p轨道间相互作用减弱, CO在Pt表面吸附减少, Pt表面原HOR活性位点得以继续催化反应, CO耐受性因此增强。如Tang等人^[15]在H₂/CO(50 μmol/mol)条件下对商业Pd-Pt/C和Pt/C催化剂进行了EIS测试, 发现在500 mA/cm²下, Pd-Pt/C催化剂单电池电荷转移电阻低于Pt/C的1/2, 即Pd-Pt/C催化剂上CO_{ad}覆盖率远低于Pt/C。Liu等人^[16]制备了Pt的单原子合金(single-atom alloy, SAA)催化剂PtCu合金纳米颗粒, 发现SAA催化剂与CO的结合强度减弱。Pt单原子与CO结合相比Pt颗粒更弱, 因而SAA的Pt活性位点相较常规Pt基催化剂更难被CO占据, HOR的活性升高, 抗CO毒化能力增强。

Pt基催化剂引入部分亲氧金属元素, 如钌(Ru)、铁(Fe)、钴(Co)和镍(Ni)等, 可利用其掺杂后引入的双功能效应, 增强表面羟基(OH)的吸附作用^[17], 促进CO氧化为CO₂脱附^[14], 提高Pt基催化剂的CO耐受性与HOR催化活性。具体反应方程式如下。



当前, PtRu催化剂在抗CO毒化的研究与应用最为广泛。Pt与Ru间的协同作用可以降低CO氧化电位, 使其更容易在低电位被氧化^[18], 因此PtRu催化剂通常有更好的CO耐受性。Modestov等人^[19]研究指出, PtRu/C催化剂较高的抗CO毒化能力源自其表面吸附的CO被氧化脱除, 包含直接电化学氧化(electrochemical CO oxidation)和水煤气变换反应(water-gas shift reaction)两种氧化形式, 其反应方程式分别如下所示。

CO电化学氧化反应:



水煤气变换反应:



水煤气变换反应通常在180℃~350℃下发生, 因而燃料电池运行中, 催化剂表面CO的氧化通常以电化学氧化方式主导。而对于其他元素掺杂, 如Santiago等

人^[20]制备的PtMo/C催化剂, CO的高耐受性不仅归功于表面CO的电化学氧化过程, 同时Mo催化CO与H₂O进行水煤气变换反应的过程进一步提升了其抗CO毒化性能, 因此该催化剂在H₂/CO(100 μmol/mol)中也有理想的HOR催化活性, 在电流密度为1 A/cm²时电池电压仅下降100 mV, 约是Pt/C催化剂的0.4倍。

此外, 协同利用电子效应和双功能效应开发高HOR性能的抗CO毒化催化剂, 也是诸多工作的研究重点。例如, Zhang等人^[21]合成的多孔碳(porous carbon, PC)PtRu纳米催化剂, 通过优化近表面Pt和Ru含量, 同步提升催化剂HOR活性与CO耐受性, 其抗毒化能力的提升可归因于电子效应与双功能效应的协同作用。Pt与Ru合金化后, 电子效应使Pt的d能带中心下移, Pt-Ru间电荷转移增强, 从而对H_{ad}和CO_{ad}的吸附减弱, 对碱性环境中HOR的催化活性增强, 对CO的耐受性提升, 其中近表面Ru比例高的PtRu催化剂HBE最低。同时由于双功能效应, 近表面Ru比例高的PtRu催化剂最为亲氧, CO氧化峰电位最低, 从而使CO易被氧化。相比于Pt/PC在H₂/CO(1000 μmol/mol)气氛中, 0.4 V vs. RHE电位下反应1 h后电流密度降低了53.1%, 近表面Ru比例高的PtRu催化剂电流密度只下降了31.4%。

通过掺杂手段充分利用电子与双功能效应, 提升Pt基催化剂抗CO毒化性能, 依赖于掺杂元素的比例、数目及类别等几大关键因素的合理调控。调节Pt与其他金属元素的比例是最大化催化剂CO耐受性的主要途径之一, 例如Wang等人^[22]合成了一系列Pt原子比在6.7%~99.7%的多种Pt-Ru双金属催化剂, 发现当Ru原子占比为55%时HOR活性最强。Brouzgou等人^[23]合成的双金属铂基催化剂Pt_xPd_y/C和Pt_xIr_y/C(x:y=3:1, 1:1)催化活性、抗毒化能力及耐久性均显著提升。其中Pt₃Pd/C催化剂兼具CO耐受性和催化剂耐久性, 在H₂/CO(400 μmol/mol)气氛下测试9 h后CO只覆盖了27%的电化学活性表面, 而Pt/C催化剂在相同环境下测试6 h后就完全失活。Min等人^[24]制备了Pt₁Ru₁/C合金催化剂, 通过测试在纯CO气氛下暴露一定时间后的HOR的活性体现掺杂Ru后的抗毒化性能改变。当CO吸附15 s后, Pt₁Ru₁/C的HOR活性下降约50%, 而Pt/C催化剂已完全失活; 但当CO吸附30 s后, Pt₁Ru₁/C催化剂绝大多数活性位点被CO占据, 几乎完全失去了催化HOR的能力(图1(a))。Pt₁Ru₁/C催化剂相比Pt/C具有更低的CO结合能, 其表面吸附CO的氧化活性更高, 因而有更高的CO

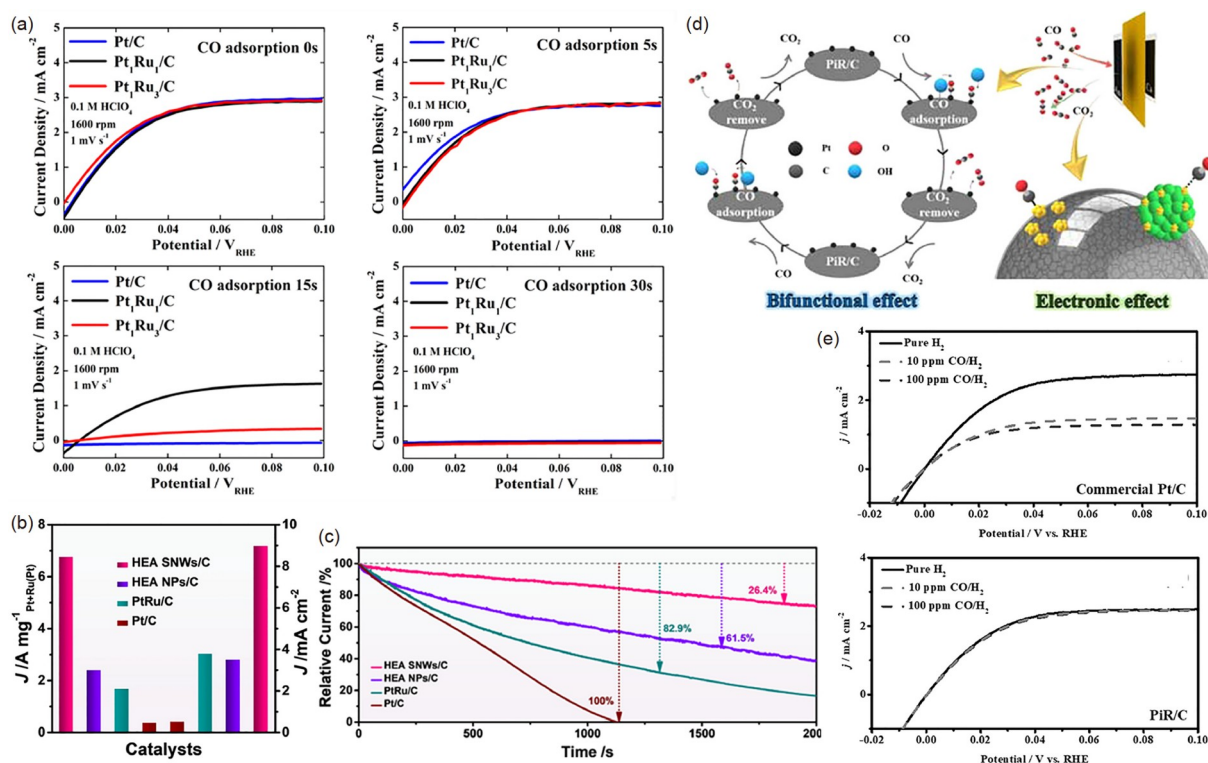


图 1 (网络版彩图) (a) 商业Pt/C, Pt₁Ru₁/C和Pt₁Ru₃/C催化剂在H₂饱和的0.1 mol/L HClO₄中分别吸附CO 0, 5, 15和30 s后的HOR极化曲线^[24]. Copyright©2019, The Authors. (b) HEA SNWs/C, HEA NPs/C, PtRu/C和Pt/C催化剂在50 mV vs. RHE过电位下的标准化质量比活性和面积比活性^[25]. Copyright©2021, The Authors. (c) HEA SNWs/C, HEA NPs/C, PtRu/C和Pt/C催化剂在H₂/CO(1000 μmol/mol)饱和的0.1 mol/L KOH溶液中在0.1 V vs. RHE电位下的相对电流-时间曲线^[25]. Copyright©2021, The Authors. (d) 描述Pt-RuO₂/C催化剂抗CO中毒机理的简图^[29]. Copyright©2021, American Chemical Society. (e) 商业Pt/C和Pt-RuO₂/C催化剂在纯H₂, H₂/CO(10 μmol/mol)和H₂/CO(100 μmol/mol)饱和的0.1 mol/L HClO₄中转速为1600 r/min的HOR极化曲线^[29]. Copyright©2021, American Chemical Society

Figure 1 (Color online) (a) HOR polarization curves of commercial Pt/C, Pt₁Ru₁/C, and Pt₁Ru₃/C electrocatalysts adsorbed by CO after 0, 5, 15, and 30 s in H₂-saturated 0.1 mol/L HClO₄ solution ^[24]. Copyright©2019, The Authors. (b) Normalized mass activity and specific activity of HEA SNWs/C, HEA NPs/C, PtRu/C, and Pt/C electrocatalysts at an overpotential of 50 mV vs. RHE ^[25]. Copyright©2021, The Authors. (c) Relative current-time curves of HEA SNWs/C, HEA NPs/C, PtRu/C, and Pt/C electrocatalysts in H₂/CO (1000 μmol/mol)-saturated 0.1 mol/L KOH solution at 0.1 V vs. RHE potential ^[25]. Copyright©2021, The Authors. (d) Brief schematic diagram describing the anti-CO poisoning mechanism on PtRu electrocatalysts ^[29]. Copyright©2021, American Chemical Society. (e) HOR polarization curves of 1600 r/min for commercial Pt/C and PtRu/C electrocatalysts in pure H₂, H₂/CO (10 μmol/mol) and H₂/CO (100 μmol/mol) saturated 0.1 mol/L HClO₄ solution ^[29]. Copyright©2021, American Chemical Society.

耐受性。

催化剂的合成并不限于Pt基双金属催化剂, 调节引入金属元素的种数同样能提高抗CO毒化性能。传统合金通常局限于二或三种的元素组合, 而近年涌现的高熵合金(high-entropy alloys, HEA)则是包括不少于5种金属所形成的新型合金种类。与传统合金相比, 高熵合金具有高熵效应、迟滞扩散效应、晶格畸变效应和鸡尾酒效应, 从而可以调节金属组分获得更好的稳定性与催化活性等。Zhan等人^[25]合成了PtRuNiCoFeMo高熵合金亚纳米线(subnanometer nanowires, SNWs)催

化剂, 用于在碱性条件下催化HOR。结果表明制备的HEA SNWs/C催化剂中不同金属d轨道明显重叠, 从而不同金属之间具有很强的化学键, 促进电子转移, H_{ad}在催化剂上结合强度降低, OH_{ad}适度吸附, HBE和OHBE改变, 碱性环境中HEA SNWs/C表面生成H₂O的势垒降低, HOR催化活性提升, 面积比活性分别相较Pt/C和PtRu/C催化剂提高18.7和2.4倍, 而质量比活性分别提高19.8和4.1倍(图1(b))。上述HEA催化剂在H₂/CO(1000 μmol/mol)中以0.1 V vs. RHE电位运行2000 s电流密度仅下降了26.4%, 不仅抗CO毒化性能

优异, 同时其耐久性亦远高于Pt/C和PtRu/C催化剂(图1(c)).

此外, 合理选择掺杂金属元素的类别, 如钼(Mo)、铈(Ce)、钨(W)、钌(Ru)和锡(Sn)等特定金属的氧化物, 也能起到提升抗毒化性能的作用, 且氧化物本身较金属而言具备更高稳定性. Elezović等人^[26]在Pt/C催化剂上通过沉积MoO_x制备的MoO_x-Pt/C催化剂在H₂/CO (100 μmol/mol)环境下, 由于掺杂的MoO_x的活性表面氧与CO_{ad}反应促进了CO的氧化, 因此HOR活性下降较少. Zhang等人^[27]引入Ce的氧化物制备了Pt-CeO₂/C催化剂, CeO₂通过双功能机理和提供活性表面氧共同促进CO的脱附. 在CO溶出实验中, Pt-CeO₂/C催化剂的CO起始氧化电位仅为0.65 V, 低于Pt/C的0.75 V, 且具有更低的峰值与更宽的氧化峰, 表明CeO₂在减弱CO吸附的同时会促进CO的氧化. Brković等人^[28]在Pt/C催化剂掺杂WO_x, 合成了Pt/C-WO_x催化剂. 其中掺杂的WO_x在无CO时不会影响HOR性能, 通过双功能效应, 在CO存在时其表面吸附的OH能促进CO的氧化, Pt与WO_x间的电子效应使Pt|WO_x交界面附近Pt位点反应性降低, CO的吸附减少, 从而进一步提升了其抗毒化性能. 除金属Ru外, 其氧化物RuO₂被证明能有效改善CO对表面的毒化作用, 例如Lee等人^[29]将Pt纳米颗粒呈岛状分布在RuO₂表面, 所制备的Pt_{island}-RuO₂/C催化剂(PiR/C)中Pt含量远低于商业Pt/C催化剂, 但HOR活性相近. Ru与Pt之间发生电子转移, Pt 5d轨道空位增加, 向CO 2p轨道转移的电子减少, 削弱了Pt-CO键; 同时RuO₂的双功能效应使含氧物种Pt-O增加, 促进了CO氧化(图1(d)), 在CO含量为10或100 μmol/mol时HOR活性几乎不受影响(图1(e)). 在Ru金属与其氧化物外, Sn及其氧化物也是在抗CO毒化催化剂研究中广泛使用的一种金属元素. Frolova等人^[30]合成的Pt/SnO₂-SbO_x催化剂, 在CO存在时HOR催化活性很稳定, 相比商业PtRu/C催化剂具有相近的CO耐受性. 而Takeguchi等人^[31]在PtRu催化剂中进一步引入SnO₂, 发现SnO₂通过电子效应降低了Pt-CO化学键强度, 使Pt-Ru/SnO₂/C催化剂在CO存在时也能保持较高的HOR活性, 在CO(500, 1000, 1500或2000 μmol/mol)环境下电池电压均高于Pt-Ru/C. 此后, Takeguchi等人^[32]继续研究Sn的价态对催化剂HOR性能和CO耐受性的影响, 分别在Pt-Ru/C催化剂中引入Sn和SnO₂制备了Pt-Ru-Sn/C和Pt-Ru/SnO₂/C催化剂. 结果表明Pt-Ru/SnO₂/C的HOR催化活性高于

Pt-Ru-Sn/C催化剂, Sn与SnO₂都有助于提高催化剂对CO的耐受性, 但SnO₂效果更好, Pt-Ru/SnO₂/C, Pt-Ru-Sn/C和Pt-Ru/C催化剂的CO氧化起始电位分别为0.31, 0.33和0.39 V. SnO₂通过双功能效应将H₂O解离出OH, 与Pt表面吸附的CO反应将其氧化为CO₂; 同时SnO₂通过电子效应使Pt-CO键结合减弱, 使吸附在Pt上的CO更容易被氧化脱附, 从而提升催化剂CO耐受性.

2.1.2 催化剂表面结构调控

掺杂策略是具备局限性的, 在元素比例、数量、种类优化的基础上, 调控Pt基催化剂表面结构则提供了进一步优化催化剂抗毒化性能的途径. 在微观层面上, 晶体的不同表面结构可以影响CO在催化剂表面的吸附. 任云鹏等人^[33]研究CO在Pt不同晶面上的吸附, 研究表明CO最容易吸附在Pt(100)面的桥位、Pt(110)面的短桥位和Pt(111)面的三重位. 在宏观层面上, 核壳结构催化剂的设计是表面结构调控中最广泛使用的手段之一^[34]. 核壳结构催化剂, 由起催化作用的单或多层Pt壳层和起支撑作用的内核结构构成, 通过改变内核种类、表面Pt原子覆盖度或Pt壳层的层数, 可以改变表层金属d带中心位置, 从而影响核壳结构催化剂的HOR活性与抗毒化能力^[35]. 例如, Zhang等人^[36]研究了内核对核壳结构催化剂的抗CO毒化影响, 合成了一种Ru@Pt/C核壳结构催化剂, 在H₂/CO(10, 50, 100, 300或500 μmol/mol)中的HOR测试表明, Ru@Pt/C在1.0 A/cm²电流密度下测试1 h后过电位均低于商业Pt/C和PtRu/C催化剂, 其HOR活性更高, 并具有更好的CO耐受性. Li等人^[37]合成了加入金(Au)的铂单层(platinum monolayer, Pt_{ML})催化剂Pt_{ML}/Au/C, 结果表明Au使Pt_{ML}产生拉伸应变, 促进了Pt-OH_{ad}的生成, 即增强了H₂O的解离, 提供更多OH_{ad}用于氧化CO. Liang等人^[38]结合实验与密度泛函理论(density functional theory, DFT)计算, 研究了Pt和Pt_{ML}/Au催化剂表面吸附CO和OH的过程, 发现Pt_{ML}/Au催化剂相比纯Pt催化剂表面活性更高, 更容易将H₂O活化为羟基, 从而促进CO氧化脱附.

当Pt单层在催化剂内核表面的覆盖率不足1时作为亚单层核壳催化剂. Diemant等人^[39]对表面Pt原子覆盖度的影响进行了深入探究, 用同位素标记法研究制备的以PtRu为核心的0.15~0.95 ML覆盖度Pt亚单层催化剂表面D₂与CO的共吸附过程. 结果显示Pt覆盖率低

时CO的黏着系数会变低, 表面结构会影响金属表面的气体吸附, 从而影响催化反应. 马淳安等人^[40]用DFT计算研究了Pt_{ML}/WC催化剂上CO和H原子的吸附行为随Pt_{ML}覆盖度的改变. 结果显示在0.25 ML时, Pt-C间距明显延长, CO吸附能降低, Pt_{ML}/WC催化剂抗毒化能力提升.

调控Pt壳层的层数也将进一步影响HOR活性及CO耐受性. 例如, Shi等人^[41]通过在PtCo/C上合成两层Pt AL的方式, 获得了Pt_{2AL}-PtCo/C催化剂, 并采用重整氢气作为实验气体测试其使用寿命. 结果表明, Pt双层的出现抑制了内核中Co原子去合金化的倾向, 稳定性明显提升; 且该Pt_{2AL}-PtCo/C催化剂上CO吸附减弱, 面积比活性与CO环境下的催化剂耐久性得到进一步提升, Pt_{2AL}-PtCo/C催化剂面积比活性约为Pt/C的2倍, 在0.02~0.95 V vs. RHE电位区间循环2500次后Pt_{2AL}-PtCo/C催化剂的质量比活性仍能保留81%, 比Pt/C高2.2倍. 在后续研究中, Shi等人^[42]在Pt_{100-x}Co_x/C催化剂上增加了多层Pt制备了Pt_{xAL}-Pt_{100-x}Co_x/C合金催化剂, 其表征结果显示内核中Co原子的含量会影响H的吸附, 随Co原子含量的增加呈现H吸附先增后减的趋势, 在30%~50%时达到峰值, 此时Pt_{xAL}-Pt_{100-x}Co_x/C催化剂具有最高的HOR活性和最好的抗CO毒化能力.

除了核壳结构外, 材料的特殊表面形貌调控也是一种可行的表面结构调控手段, 通过改善块体材料电子结构特性, 暴露更多表面活性位点, 提升抗毒化催化剂性能. 以Lu等人^[43]的工作为代表, 其合成的三维网状结构PtBi纳米棒催化剂, 提高了Pt的利用率. 其相互连通的气孔结构使得催化剂整体具有较高的电化学活性面积(electrochemical active surface area, ECSA), 而双金属构成引入的亲氧效应亦使该PtBi纳米棒催化剂具有更好的CO耐受性, 其CO氧化电位为0.52 V, 低于Pt/C (0.60 V). 进一步降低材料维度, Chen等人^[44]合成了具有相邻分散Pt原子的FePt纳米片催化剂(图2(a)和(b)), 由于具备特殊的超薄二维纳米结构, 所合成的FePt NSs催化剂的ECSA约为Pt/C的2.57倍. 超薄纳米片表面的Pt原子以更小的间距分散, 可在邻近Pt原子表面活性位点发生反应, 加速催化HOR反应进程. 同时二维超薄结构使得Pt原子d能带中心下移(图2(c)), CO在Pt上结合减弱(图2(d)), OH吸附增强促进去除CO_{ad}(图2(e)), 使得催化剂抗CO能力提高.

此外, 利用有机分子构筑催化剂表面保护层, 保护

反应位点, 调节反应选择性, 能够提高HOR抗CO毒化的能力. Narischat等人^[45]合成了间苯二酚与催化剂(R/C)摩尔比例分别为200, 800和1000的间苯二酚-甲醛碳凝胶用于负载Pt₂Ru₃纳米颗粒. Pt₂Ru₃/RC催化剂与商业催化剂相比具有更大的中孔, 气体扩散速度更快, CO的高扩散率促进了水煤气变换反应, 使催化剂表面暴露更多HOR活性位点. 其中R/C为800和1000的Pt₂Ru₃/RC催化剂在含CO (100, 500, 1000或2000 μmol/mol)的情况下HOR活性受影响较小, 在含高达2000 μmol/mol CO的情况下仍表现良好, R/C为800的Pt₂Ru₃/RC催化剂电池电压仅降低21%, 而商业催化剂电池电压降低47.3%. Wang等人^[46]在铂表面固定有机分子2,6-二乙酰基吡啶(DAcPy)构建出一种冠状分子结构, DAcPy通过两个Pt-C键和一个Pt-N键三齿配位在Pt表面, DAcPy能强烈吸附在Pt表面, 在与CO的吸附竞争中占据优势, 从而减少CO的吸附; 同时该有机分子的吡啶环成倾斜角度, 构建了冠层, 使其中的Pt原子可以接触尺度较小的H₂分子, 隔绝开了尺度较大的CO分子, 两方面因素共同减少了CO对催化剂催化HOR的影响. 被DAcPy修饰过的商业Pt/C和PtRu/C催化剂较未处理时CO耐受性大大提升, 在H₂/CO (100 μmol/mol)气氛中0.1 V vs. RHE电位下测试5 h后其电流密度仍能保持87%, 而未被DAcPy修饰的商业Pt/C催化剂的电流密度只能保持24%.

2.1.3 载体的调控与选择

上述掺杂及表面结构调控策略均是针对催化剂颗粒本身, 而在颗粒优化的基础上, 载体的调控与选择同样能影响到HOR催化活性与抗CO毒化性能. 性能稳定且成本低的炭黑(carbon black, CB)是Pt基催化剂最常用载体, 而针对炭黑载体的改性, 通常采用预处理的方式. de la Fuente等人^[47]对炭黑XC-72R采用60%的HNO₃进行处理, 使该炭黑载体表面出现新的乳糖型物种, 增加表面含氧基团数量, 从而提升CO的氧化可能. 此外, 由炭黑所衍生出的载体类型, 当前亦有许多工作采用炭黑的复合载体或含碳化合物来负载催化剂金属颗粒. Freitas等人^[48]以RhO₂/C作为载体负载Pt, 发现RhO₂载体导致的电子效应改变了Pt原子5d能带结构, 导致Pt转移到CO的电子减少, 减弱了Pt-CO键结合强度, 从而增加了催化HOR的活性位点数目. Mo的碳化物因具有良好的稳定性和抗腐蚀性在研究中常被用

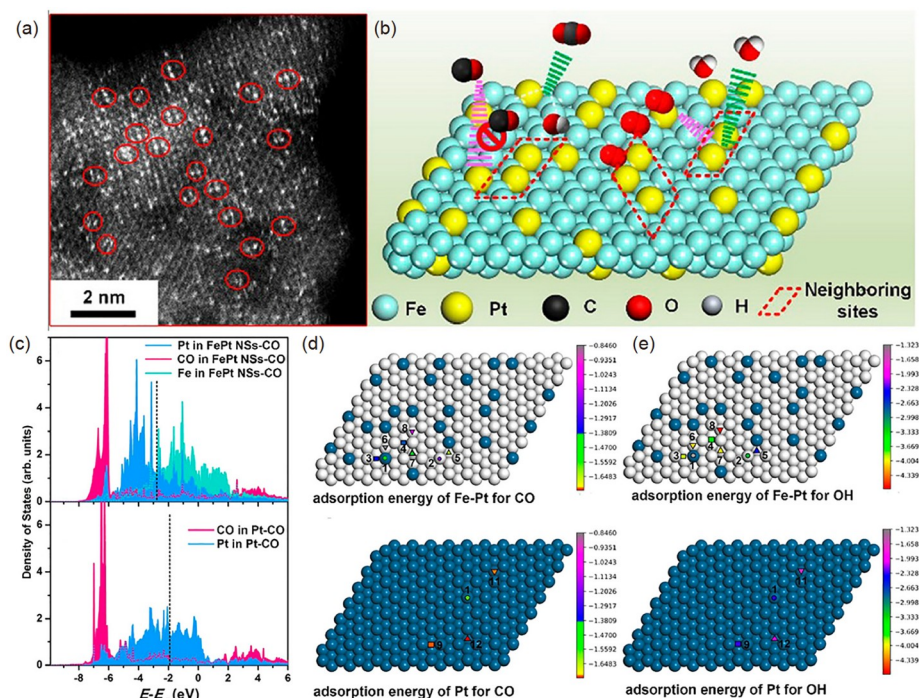


图 2 (a) FePt NSs的HAADF-STEM图^[44]. Copyright©2018, American Chemical Society. (b) FePt NSs的结构示意图^[44]. Copyright©2018, American Chemical Society. (c) DFT计算得出在FePt NSs表面和Pt表面上最稳定的吸附位点处, CO和Pt或Fe原子直接键合到吸附物的状态密度, 垂直虚线标记Pt原子的d能带中心^[44]. Copyright©2018, American Chemical Society. (d) 计算得到CO相对于最低结合能在不同吸附位置的FePt(111)和Pt(111)上的结合能^[44]. Copyright©2018, American Chemical Society. (e) 计算得到OH相对于最低结合能在FePt(111)和Pt(111)上不同吸附位置的结合能. 蓝球代表铂原子, 白球代表铁原子. 不同形状的数字代表不同的吸附位置^[44]. Copyright©2018, American Chemical Society

Figure 2 (a) HAADF-STEM image of FePt NSs ^[44]. Copyright©2018, American Chemical Society. (b) Structural diagram of FePt NSs ^[44]. Copyright©2018, American Chemical Society. (c) Density of states of adsorbates and Fe or Pt atoms directly bonded to adsorbates at the most stable adsorption site on the FePt NSs surface and Pt surface, and the d band center of Pt atoms (vertical dashed line) ^[44]. Copyright©2018, American Chemical Society. (d) Calculated binding energies for CO on FePt(111) and Pt(111) on various adsorption sites, relative to the lowest binding energy ^[44]. Copyright©2018, American Chemical Society. (e) Calculated binding energies for OH on FePt(111) and Pt(111) on various adsorption sites, relative to the lowest binding energy. The blue ball represents a Pt atom, and the white ball represents a Fe atom. The different shapes with numbers represent different adsorption sites ^[44]. Copyright©2018, American Chemical Society.

作载体, Zhang等人^[49]在Mo₂C纳米管上沉积Pt纳米颗粒, 在减少Pt载量的同时提高了Pt对CO的耐受性; Lin等人^[50]用MoC取代炭黑载体, 将Pt原子分散在 α -MoC上制备出Pt/ α -MoC催化剂, 获得了具有良好的热稳定性和耐腐蚀性Pt基催化剂. Pt原子与 α -MoC相互作用, 部分电荷从Pt转移到 α -MoC, 从而削弱Pt与CO的结合, 让CO在Pt表面的吸附减弱.

其他新型碳载体材料, 如碳纳米管、碳纳米线、介孔碳和活性碳纤维等, 它们往往有更大的比表面积、更高的催化活性和稳定性, 在抗CO毒化的HOR研究中得到一定关注. Yoo等人^[51]将Pt-Ru颗粒分别负载在炭黑、无缺陷碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs)、有缺陷碳纳米管和鱼骨型碳纳米管上, 研究

不同碳载体对催化剂耐CO性能的影响. 在CO含量小于100 $\mu\text{mol/mol}$ 时, HOR活性随CO浓度的增加而下降, 但总体表现较稳定; 而当CO含量为100 $\mu\text{mol/mol}$ 时, 除了载体为无缺陷CNTs的Pt-Ru催化剂, 其他几种电催化剂的HOR电流明显降低. 无缺陷CNTs的Pt-Ru催化剂中, CNTs与Pt-Ru颗粒间平整的交界面使得电子在该界面上易发生转移, Pt-Ru在CNTs的平整表面和边缘的组成可能发生改变, 从而引起化学效应使催化剂对CO的耐受性提升. 此后, Yoo等人^[52]继续研究不同粒径(15~100 nm)和不同比表面积CNTs上负载Pt-Ru颗粒的抗CO毒化性能情况. 其结果表明CNTs的尺寸对催化剂性能有较大影响, 当CNTs直径为15 nm时PtRu/CNTs催化剂的抗CO毒化能力最强. 另外,

Sebayangi等人^[53]使用石墨烯纳米片(graphene nano-sheets catalyst, GNS)负载Pt制备了Pt/GNS催化剂,发现Pt/GNS的CO耐受性高于Pt/C催化剂,在H₂/CO(500 μmol/mol)中HOR极限扩散电流密度比在纯H₂中下降30.6%,低于Pt/C(53.7%)。其表征结果显示Pt/GNS催化剂间具有强相互作用,从而减弱了Pt-CO键结合;同时GNS具有更大比表面积,Pt颗粒分散性更好,GNS上存在颗粒更小的Pt亚纳米团簇(图3(a)),结合在载体上时更加稳定。以上两种原因共同使Pt/GNS催化剂具有更高的CO耐受性。

在碳载体之外,金属氧化物载体的应用也在实验中被证明具有提升负载纳米颗粒抗CO毒化的性能,这是由于在金属氧化物载体上负载金属颗粒时,金属颗粒-载体间产生强相互作用(strong metal-support interaction, SMSI),使得载体与负载颗粒间发生电荷转移^[54],从而减弱金属与CO间化学键的强度。通过SMSI作用,在几何结构和电子结构上调控负载金属和金属氧化物载体的活性位点,研究不同金属氧化物载体对负载颗粒的调节作用,能够进而改变反应表面对CO的吸附能力,降低CO吸附的可能以提升抗毒化特性。Avgouropoulos和Ioannides^[55]将Pt分别负载在活性氧化

铝(γ -Al₂O₃), TiO₂, SiO₂, WO₃, MoO₃和C等几种不同载体上,探究在CO存在下的不同载体对HOR反应速率的影响。通常,含CO的H₂气氛相比纯净H₂时HOR反应速率下降10~10⁵倍,用CO存在和不存在时的HOR反应速率比值 $R_{H_2}/R_{H_2}^0$ 来比较不同载体下的催化剂对CO的耐受性。结果显示,在这些载体中Pt/C催化剂的 $R_{H_2}/R_{H_2}^0$ 最低,即CO耐受性最差,而负载在MoO₃和TiO₂上的Pt催化剂HOR性能和抗CO毒化能力最高。Ogihara等人^[56]制备了Pt₂Ru₃纳米粒子,并分别负载于炭黑和掺杂了Sb的SnO₂上,得到Pt₂Ru₃/CB和Pt₂Ru₃/Sb-SnO₂催化剂,并测量其在酸性条件下的HOR性能和抗CO毒化能力。结果显示,在含有1000 μmol/mol CO的H₂饱和的HClO₄中,0.02 V vs. RHE下Pt₂Ru₃/Sb-SnO₂催化剂HOR质量比活性高于Pt₂Ru₃/CB,且在1 h后质量比活性表现为Pt₂Ru₃/CB催化剂的2倍(图3(b)),且CO起始氧化电位整体负移(图3(c))。Liu和Jiang^[57]用被聚乙烯亚胺(PEI)功能化改造的六方最密氧化钨(Hex-WO₃)作为载体负载Pt纳米颗粒,制备了Pt/PEI-Hex-WO₃催化剂,结果显示催化剂的CO_{ad}氧化峰负移。Pt与WO₃之间存在SMSI作用,电子从PEI-Hex-WO₃向Pt原子转

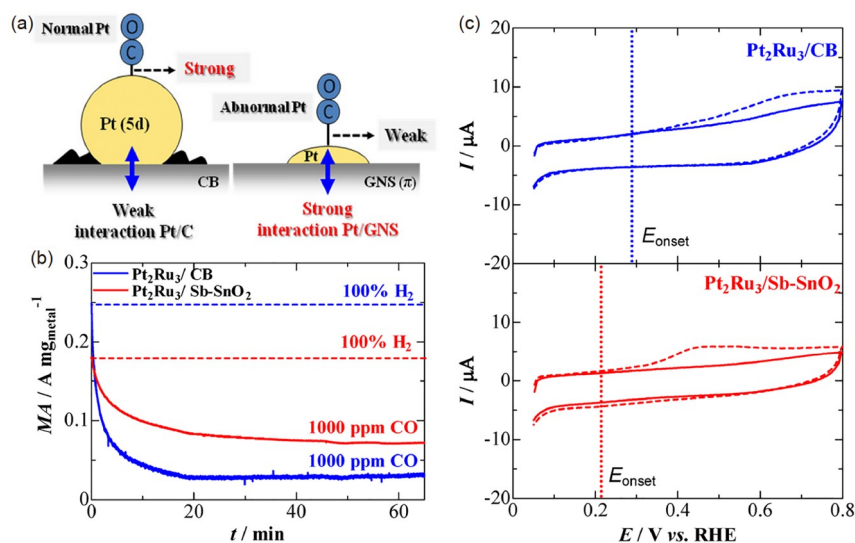


图3 (网络版彩图) (a) Pt/C和Pt/GNS催化剂上的交界面示意图^[53]. Copyright©2018, The Authors. (b) Pt₂Ru₃/CB和Pt₂Ru₃/Sb-SnO₂催化剂分别在纯H₂和H₂/CO(1000 μmol/mol)饱和的0.1 mol/L HClO₄中在0.02 V vs. RHE的质量比活性随时间变化曲线^[56]. Copyright©2016, The Authors. (c) Pt₂Ru₃/CB和Pt₂Ru₃/Sb-SnO₂催化剂在N₂饱和的0.1 mol/L HClO₄中扫速为20 mV/s的CO溶出曲线^[56]. Copyright©2016, The Authors

Figure 3 (Color online) (a) Interface diagram of Pt/C and Pt/GNS electrocatalysts ^[53]. Copyright©2018, The Authors. (b) Mass specific activity curve at 0.02 V vs. RHE of Pt₂Ru₃/CB and Pt₂Ru₃/Sb-SnO₂ electrocatalysts in pure H₂ and H₂/CO (1000 μmol/mol) saturated 0.1 mol/L HClO₄ solution ^[56]. Copyright©2016, The Authors. (c) CO-stripping curves of 20 mV/s in N₂-saturated 0.1 mol/L HClO₄ solution of Pt₂Ru₃/CB and Pt₂Ru₃/Sb-SnO₂ electrocatalysts ^[56]. Copyright©2016, The Authors.

移, Pt原子d轨道电子密度增加, CO分子d轨道向Pt原子转移的电子减少, CO与Pt活性位点结合减弱. 同时, 当电位较低时, WO_3 引发的双功能效应使Pt/PEI-HEX- WO_3 催化剂Pt表面吸附的CO更容易被氧化脱附, 进一步强化了催化剂CO的耐受性. Wang等人^[58]使用 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 纳米颗粒(nanocable, NC)和还原氧化石墨烯(reduced graphene oxide, rGO)组成的混合物作为载体负载Pt, 制备了Pt/ $\text{CW}_{18}\text{O}_{49}$ NCs-rGO催化剂. 由于SMSI作用, Pt/ $\text{CW}_{18}\text{O}_{49}$ NCs-rGO中零价态 Pt^0 相对于Pt/C中 Pt^0 的结合能峰位左移0.2 eV, Pt表面含氧物种增多, 有利于氧化CO, 其CO氧化峰值电位相对于Pt/C负移0.079 V. Kurdin等人^[59]用氢钼青铜取代碳载体制备了Pt- H_xMoO_3 催化剂, 改变Pt的载量研究Pt载量对催化剂CO耐受性的影响. 结果表明Pt-Mo界面促进CO氧化为 CO_2 从而提高抗CO能力, 其整体Pt的载量无需过高, 但Pt和钼氧化物间需要具备更广泛的交界面.

2.2 其他铂族金属催化剂

除最广泛应用的Pt基催化剂外, 其他铂族金属(platinum group metals, PGM)虽在HOR活性上与Pt有差距, 但化学性质稳定的Ru, Pd, Rh, Ir几种金属均被用于实验, 其合成策略也类似于Pt基催化剂, 采用掺杂、表面调控与载体改变等手段, 利用电子或双功能效应以减弱CO吸附倾向或增强CO氧化可能.

Ru是当前合成抗CO毒化Pt基合金催化剂中最有效的掺杂元素, 其本身具有极强的抗CO毒化能力. 如Zhao等人^[60]制备了一种非传统面心立方(face-centered cubic, fcc)钌碳催化剂用于催化碱性条件下的HOR. 通过引入晶体缺陷制备的fcc-Ru/C的HOR面积比活性和质量比活性均高于六方最密结构(hexagonal closest packed, hcp)Ru/C, 带缺陷的fcc-Ru/C由于具备更多的活性位点和表面吸附羟基, 因此能促进CO的氧化脱附, 具有更好的抗CO毒化效果. Zhou等人^[61]制备了在海胆状 TiO_2 晶格中的Ru团簇($\text{Ru}@ \text{TiO}_2$)催化剂, 其在酸性和碱性条件下都有较高HOR活性, 在含1000 $\mu\text{mol/mol}$ CO的 H_2 中仍然选择性催化HOR, 在碱性条件 H_2/CO (1000 $\mu\text{mol/mol}$)环境下0.1 V vs. RHE电位下测试约30 min后 $\text{Ru}@ \text{TiO}_2$ 催化剂的相对电流仅下降12.4%, 而在25 min内Pt/C就已完全失去HOR活性. 其高CO耐受性原因在于沿 TiO_2 晶格生长的Ru团簇, 其中形成了Ru-Ti化学键, 阻止了CO的吸附.

Pd基催化剂相比铂基催化剂有更高的CO耐受性^[62], 且Pd在地壳中分布相比Pt更广泛, 储量较为充足^[63]. 研究Pd基合金催化剂的制备可以拓宽抗CO毒化的HOR电催化剂选择范围, 在保证HOR性能与抗毒化性能的前提下, 探索Pt用量进一步降低的可能. Tarasevich等人^[64]合成了30 wt%的PdAu/C催化剂(Pd:Au=1:1, 3:1), 结果表明PdAu/C催化剂在250 $\mu\text{mol/mol}$ 的CO中仍有很好的CO耐受性, 且当Pd:Au=3:1即Pd含量更高时更能承受CO毒化影响. 在 H_2/CO (220 $\mu\text{mol/mol}$)中测试1 h后 $\text{Pd}_3\text{Au}/\text{C}$ 电流密度下降到71%, 而Pt/C的电流密度下降到44%. 其高耐受性原因归因于PdAu相较Pt表面更低的CO氧化过电位, 因此所合成的PdAu/C催化剂对CO的存在并不敏感, 但其HOR活性表现较Pt仍有差距, 需要进一步研究改进策略. Zhang等人^[65]合成的Ir@Pd核壳结构催化剂, 利用Pd上电子转移至Ir的特性, 适当削弱表面Pd-H键强度, 实现了催化剂稳定且优异的HOR活性. 而利用外侧Ir的氧化物形成特点, 增加表面 OH_{ad} 基团吸附, 促进CO氧化. 其中, Ir40%@Pd催化剂的CO氧化峰电位低于单金属Ir和Pd催化剂, 具备最好的抗CO毒化性能. Liu等人^[66]将Pd单原子负载在有序N和S掺杂的多孔碳上, 合成的 $\text{Pd}_{\text{SA}}/\text{N,S-OPC}$ 催化剂具有优秀的HOR活性与稳定性, 其交换电流密度比Pt/C高10倍以上, 在0.1 V vs. RHE下测试45 h后仍能保持82.7%的电流密度, 而Pt/C在30 h后电流密度就下降近50%. 且电位在0.2 V vs. RHE时引入 H_2/CO (200 $\mu\text{mol/mol}$)气氛后, $\text{Pd}_{\text{SA}}/\text{N,S-OPC}$ 催化剂反应的电流密度下降极少, 远低于商业Pt/C催化剂.

Rh是被认为兼具较好的HOR活性与一定CO耐受性的金属种类. Avgouropoulos等人^[55]研究发现负载在不同载体上的Pt和Rh金属催化剂在CO杂质存在与否的情况下具有接近的HOR性能. Suchorski等人^[67]研究不同的Rh表面对CO氧化的催化活性, 发现颗粒大小、阶梯和晶体缺陷的密度都会影响催化剂对CO的耐受性. 结果表明颗粒更小且含有晶体缺陷的阶梯状Rh催化剂对CO毒化的耐受性更好(图4). Zhang等人^[68]使用Rh和Sb合成了 Rh_2Sb 多纳米支链(nanobranches, NBs)催化剂用于催化碱性条件下的HOR. Rh_2Sb NBs/C催化剂表面的不饱和Rh位点使HOR活性增强, 面积比活性和质量比活性分别是Pt/C的4.2和3.7倍, 是Rh NBs/C的9.9和10.1倍. 同时 Rh_2Sb NBs/C在 H_2/CO (100 $\mu\text{mol/mol}$)中也能保持较好的HOR活性和抗CO毒

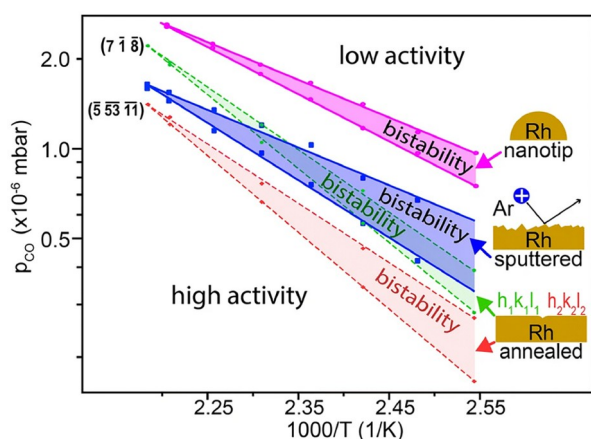


图4 (网络版彩图)不同的Rh表面上的CO氧化动力学相图^[67]. Copyright©2019, The Authors

Figure 4 (Color online) Comparison of the kinetic phase diagrams for CO oxidation on different Rh surfaces ^[67]. Copyright©2019, The Authors.

化性能, 且在CO存在气氛下具有理想的催化剂耐久性.

此外, Ir在抗CO毒化HOR催化剂的研究中受到一定关注. 例如, Li等人^[69]所制备的高CO耐受性的Ir-V-Mo/C催化剂, 获得了良好的抗CO毒化效果. 其在H₂/CO(10 μmol/mol)中的电化学测试结果显示, 在500 mA/cm²测试30 min后Ir-V-Mo/C电池电压仅下降13 mV, 低于商业Pt/C催化剂(30 mV). Ir-V-Mo/C催化剂CO耐受性相较于Pt/C的提高是得益于双功能效应的作用: 即H₂O在Mo上解离生成Mo-OH_{ad}, 与吸附在Ir-V上的CO_{ad}进行反应, 将其氧化为CO₂; 同时在较低电位下, Mo表面溢出的OH_{ad}移动促进吸附在Ir-V活性位点的CO氧化, Mo与Ir-V间的协同作用增强了Ir-V-Mo/C催化剂的CO耐受性. Wang等人^[70]制备了由Ru和Ir单原子组成的IrRu-N-C催化剂. Ru和Ir单原子之间的配位促进水解离为OH, 并催化CO与OH反应被氧化, 缓解了表面CO中毒现象.

上述铂族金属催化剂的相关研究体现了Pt基催化剂之外的抗CO毒化HOR催化剂探索, 虽其抗毒化性能优异, 但总体HOR活性与Pt仍存在差距, 加之贵金属的成本高, 距其独立应用仍有较大距离. 然而上述元素在Pt基催化剂中的微量掺杂不失为一种有效的改性策略, 其掺杂比例、方式等因素仍值得进一步展开探索, 在保证HOR活性的前提下, 寻求更低的贵金属载量与更高的抗CO毒化性能.

2.3 非贵金属催化剂

以进一步降低贵金属用量为目的, 在近年阳极HOR抗毒化催化剂相关研究中, 涌现出一批以其他过渡金属为主的非贵金属催化剂合成方案, 相关研究亦取得了一定成就. Song等人^[71]制备了用钴泡沫(cobalt foam, CF)作载体的Co₂N/Co/CF催化剂, 在H₂/CO(2%)气氛中, 0.09 V vs. RHE的测试电位条件下, Pt/CF催化剂电流密度下降了57%, 而Co₂N/Co/CF催化剂电流密度仅下降4.3%(图5(a)), 且在保持该电位6 h后Co₂N/Co/CF催化剂的电流密度是Pt/CF催化剂的5倍(图5(b)), 显示出Co₂N/Co/CF催化剂的强CO耐受性. 物化表征结果显示, Co₂N/Co的界面位点可以增强水的吸附和解离, 对于HOR的催化和CO的氧化都有积极促进作用.

除了Co金属, Ni是另外一种常被用于制备HOR催化剂的非贵金属类别^[72], 但Ni与H₂间的强结合作用通常会对HOR活性产生负面影响, 因此Ni-H键的强度需要重点关注. Wang等人^[73]在Ni中掺杂N制备了Ni₃N纳米颗粒, N的引入削弱了Ni-H键, 增强了HOR活性, 且与Pt/C相比在通入CO后电流密度几乎没变化, 具有很好的CO耐受性. Duan等人^[74]合成了MoNi₄和W₂Ni₄双金属催化剂(图5(c)), Ni与Mo, W协同使得催化剂有很高的HOR活性. 其中MoNi₄表面容易吸附OH_{ad}而有利于CO氧化, 在CO浓度高达20000 μmol/mol时仍具有较高的HOR活性, 而Pt/C直接失活(图5(d)). Qin等人^[75]制备了三元Ni_{5.2}WCu_{2.2}合金催化剂, 可以在H₂中含有20000 μmol/mol CO的情况下仍能保持较高的HOR活性(图5(e)), 具有突出的抗CO毒化能力, 同时也可在CO气氛条件下维持较长时间的HOR活性, 表现出了优异的稳定性. 对该催化剂进一步掺杂Cu金属形成合金, 其电子结构进而发生改变, 所制备的Ni_{5.2}WCu_{2.2}合金催化剂相比Pt/C减弱了对CO的吸附, 同时负移的CO的起始氧化电位亦显示出更好的CO氧化特性(图5(f)), 体现出优秀的抗CO毒化性能.

文中介绍的几种抗CO毒化的非贵金属催化剂均适用于碱性环境, 仍需研究开发适用于酸性环境的质子交换膜燃料电池中抗CO毒化的非贵金属催化剂. 当前抗CO毒化的HOR阳极非贵金属催化剂以Co与Ni基催化剂为代表, 但催化剂的催化活性和稳定性仍与Pt基催化剂有一定差距, 因此仍需重点关注开发不同非

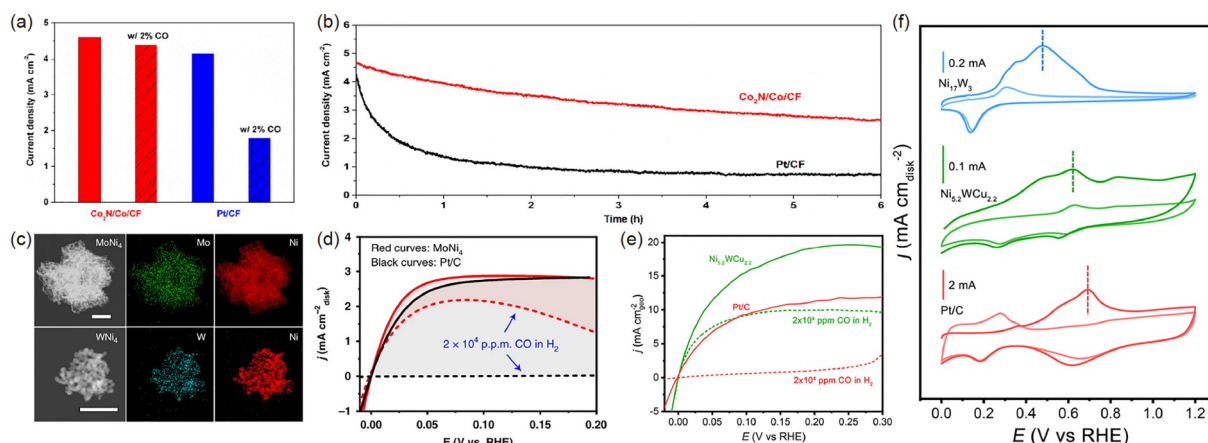


图 5 (网络版彩图) (a) $\text{Co}_2\text{N}/\text{Co}/\text{CF}$ 和 Pt/CF 催化剂分别在 H_2 与 $\text{H}_2/\text{CO}(2\%)$ 饱和的 0.1 mol/L KOH 溶液中在 0.09 V vs. RHE电位下的HOR性能比较^[71]. Copyright©2019, American Chemical Society. (b) $\text{Co}_2\text{N}/\text{Co}/\text{CF}$ 和 Pt/CF 催化剂在 $\text{H}_2/\text{CO}(2\%)$ 饱和的 0.1 mol/L KOH 溶液中在 0.09 V vs. RHE电位下的计时电流曲线^[71]. Copyright©2019, American Chemical Society. (c) MoNi_4 和 WNi_4 合金的STEM-EDX元素映射, 比例尺: 500 nm (上方)和 100 nm (下方)^[74]. Copyright©2020, The Authors. (d) MoNi_4 和 Pt/C 催化剂分别在 H_2 与 $\text{H}_2/\text{CO}(20000 \mu\text{mol/mol})$ 饱和的 0.1 mol/L KOH 溶液中的HOR极化曲线^[74]. Copyright©2020, The Authors. (e) $\text{Ni}_{5.2}\text{WCu}_{2.2}$ 和 Pt/C 催化剂在 H_2 (实线)与 $\text{H}_2/\text{CO}(20000 \mu\text{mol/mol})$ (虚线)饱和的 0.1 mol/L KOH 溶液中的HOR极化曲线^[75]. Copyright©2021, The Authors. (f) $\text{Ni}_{5.2}\text{W}$, $\text{Ni}_{5.2}\text{WCu}_{2.2}$ 和 Pt/C 催化剂在Ar饱和的 0.1 mol/L KOH 溶液中以扫速 20 mV/s 转速 1600 r/min 的CO溶出曲线^[75]. Copyright©2021, The Authors

Figure 5 (Color online) (a) Comparison of HOR performance of $\text{Co}_2\text{N}/\text{Co}/\text{CF}$ and Pt/CF electrocatalysts in H_2 and $\text{H}_2/\text{CO}(2\%)$ saturated 0.1 mol/L KOH solution at 0.09 V vs. RHE ^[71]. Copyright©2019, American Chemical Society. (b) Chronoamperometry curves of $\text{Co}_2\text{N}/\text{Co}/\text{CF}$ and Pt/CF in $\text{H}_2/\text{CO}(2\%)$ -saturated 0.1 mol/L KOH at 0.09 V vs. RHE ^[71]. Copyright©2019, American Chemical Society. (c) STEM-EDX elemental mappings of MoNi_4 and WNi_4 alloys, scale bars: 500 nm (up) and 100 nm (down) ^[74]. Copyright©2020, The Authors. (d) HOR polarization curves of MoNi_4 and Pt/C electrocatalysts in H_2 and $\text{H}_2/\text{CO}(20000 \mu\text{mol/mol})$ saturated 0.1 mol/L KOH solution ^[74]. Copyright©2020, The Authors. (e) HOR polarization curves of $\text{Ni}_{5.2}\text{WCu}_{2.2}$ and Pt/C electrocatalysts in 0.1 mol/L KOH solution saturated with H_2 (solid line) and $\text{H}_2/\text{CO}(20000 \mu\text{mol/mol})$ (dotted line) ^[75]. Copyright©2021, The Authors. (f) CO-stripping curves of $\text{Ni}_{5.2}\text{W}$, $\text{Ni}_{5.2}\text{WCu}_{2.2}$, and Pt/C electrocatalysts in Ar-saturated 0.1 mol/L KOH solution at 1600 r/min with speed of 20 mV/s ^[75]. Copyright©2021, The Authors.

贵金属催化剂, 提高催化HOR活性, 同时提高催化剂在CO环境下的稳定性。

3 总结与展望

为更直观地对比不同氢燃料电池阳极电催化剂的HOR活性和抗CO毒化能力, 对上述不同抗CO毒化策略提及的HOR催化剂做了一个汇总。目前研究中对电催化剂HOR的性能量化标准较为统一, 但对于抗CO毒化方面所设计的实验方案和测量方式比较多样, 故只列出实验中选用的CO浓度作为参考。抗CO毒化电催化剂的HOR性能如下表1所示。

在保持高HOR活性的同时, 开发具有优秀抗CO毒化能力的氢燃料电池阳极电催化剂仍具有较大挑战。当前Pt基催化剂仍是阳极材料的首选, 但对于其他类别的催化剂研究, 如其他铂族金属催化剂与其他非贵金属催化剂, 表面抗CO毒化机理的揭示仍将有助于我

们拓宽材料与合成策略的选择, 对于抗CO毒化HOR催化剂整体性能的提高具有重要意义。本文首先总结了当前Pt基催化剂的研究进展与主要改进策略, 包括以下方面。

(1) 在铂基催化剂中加入过渡金属及其氧化物, 通过电子效应减少CO的吸附, 通过双功能效应促进CO的氧化, 或者二者协同作用提升CO耐受性。其中掺杂金属元素的比例、数目和类型是重要的影响因素。

(2) 调控催化剂表面结构, 通过形成核-壳结构、构建特殊表面形貌或引入表面有机分子修饰等途径, 抑制表面CO毒化进程, 促进HOR反应选择性。需要说明的是, 表面结构调控的手段相较掺杂关注较少, 仍需进一步深入研究。

(3) 调控与选择载体, 包括但不限于对炭黑载体进行修饰, 采用新型碳载体材料或金属氧化物载体等, 利用载体与金属颗粒间的相互作用, 在大幅提高HOR活性的同时减轻CO毒化。

表 1 抗CO毒化电催化剂的HOR性能

Table 1 HOR performances of anti-CO poisoning electrocatalysts

电催化剂	电解液	电位 (mV vs. RHE)	面积比活性 (H ₂)	质量比活性 (H ₂)	CO浓度 (μmol/mol)	质量比活性 (H ₂ /CO)	参考 文献
Pt/C	0.1 mol/L KOH	50	0.48 mA/cm ²	0.34 A/mg _{Pt}	1000	—	[25]
Pt/C	0.1 mol/L KOH	50	1.42 mA/cm ²	0.665 A/mg _{Pt}	200	—	[66]
Pt/C	0.1 mol/L KOH	50	0.84 mA/cm ² _{Pt}	0.887 A/mg _{Pt}	100	—	[68]
Pt/C	0.1 mol/L KOH	50	0.0043 mA/cm ² _{cat}	22.4 mA/mg _{Pt}	20000	—	[75]
Pt/XC72	0.5 mol/L H ₂ SO ₄	100	—	4.5 A/mg _{metal}	150	0.633 A/mg _{Pt}	[64]
Pt/defect-free CNTs	1 mol/L HClO ₄	50	—	1.1 A/mg _{Pt}	100	0.03 A/mg _{Pt}	[51]
Pt/defective CNTs	1 mol/L HClO ₄	50	—	1.0 A/mg _{Pt}	100	0.004 A/mg _{Pt}	[51]
PtRu/C	0.1 mol/L KOH	50	3.77 mA/cm ²	1.65 A/mg _{Pt+Ru}	1000	—	[25]
PtRu/C _{com}	0.1 mol/L HClO ₄	20	—	0.3 A/mg _{metal}	1000	—	[61]
PtRu/C _{com}	0.1 mol/L KOH	20	—	0.244 A/mg _{metal}	1000	—	[61]
Pt-Ru/defect-free CNTs	1 mol/L HClO ₄	50	—	1.8 A/mg _{Pt}	100	1.0 A/mg _{Pt}	[51]
Pt-Ru/defective CNTs	1 mol/L HClO ₄	50	—	1.5 A/mg _{Pt}	100	0.54 A/mg _{Pt}	[51]
Pt-Ru/fish bone-type CNTs	1 mol/L HClO ₄	50	—	0.92 A/mg _{Pt}	100	0.32 A/mg _{Pt}	[51]
Pt-Ru/XC72	1 mol/L HClO ₄	50	—	2.1 A/mg _{Pt}	100	0.57 A/mg _{Pt}	[51]
PtMo(3:1)/XC72	0.5 mol/L H ₂ SO ₄	100	—	2.024 A/mg _{metal}	150	1.016 A/mg _{metal}	[64]
MoO _x -Pt/C	0.5 mol/L HClO ₄	30	10.41 mA/cm ² _{Pt}	7.7 A/mg _{Pt}	100	—	[26]
HEA NPs/C	0.1 mol/L KOH	50	3.47 mA/cm ²	2.37 A/mg _{Pt+Ru}	1000	—	[25]
HEA SNWs/C	0.1 mol/L KOH	50	8.96 mA/cm ²	6.75 A/mg _{Pt+Ru}	1000	—	[25]
Rh NBs	0.1 mol/L KOH	50	0.361 mA/cm ² _{PGM}	0.321 A/mg _{PGM}	100	—	[68]
Rh ₂ Sb NBs	0.1 mol/L KOH	50	3.568 mA/cm ² _{PGM}	3.254 A/mg _{PGM}	100	—	[68]
Ru@TiO ₂	0.1 mol/L HClO ₄	20	—	0.38 A/mg _{Ru}	1000	—	[61]
Ru@TiO ₂	0.1 mol/L KOH	20	—	0.282 A/mg _{Ru}	1000	—	[61]
Pd _{SA} /N,S-OPC	0.1 mol/L KOH	50	2.01 mA/cm ²	27.719 A/mg _{Pd}	200	—	[66]
Pd _{NP} /N,S-OPC	0.1 mol/L KOH	50	1.09 mA/cm ²	0.27 A/mg _{Pd}	200	—	[66]
Ni	0.1 mol/L KOH	50	0.32 mA/cm ² _{geo}	—	20000	—	[74]
Ni	0.1 mol/L KOH	50	0.0023 mA/cm ² _{cat}	0.25 mA/mg _{Ni}	20000	—	[75]
WNi ₄	0.1 mol/L KOH	50	8.31 mA/cm ² _{geo}	—	20000	—	[74]
MoNi ₄	0.1 mol/L KOH	50	33.8 mA/cm ² _{geo}	—	20000	—	[74]
Ni ₁₇ W ₃	0.1 mol/L KOH	50	0.0103 mA/cm ² _{cat}	0.93 mA/mg _{Ni}	20000	—	[75]
Ni _{5.2} WCu _{2.2}	0.1 mol/L KOH	50	0.014 mA/cm ² _{cat}	2.55 mA/mg _{Ni}	20000	—	[75]

上述针对Pt基催化剂的改进策略,亦在近年研究中进一步拓展至其他铂族金属催化剂与其他非贵金属催化剂的相关研究内容,并取得一定成果。

(1) 其他铂族金属催化剂化学性质稳定,兼具一定抗CO毒化能力与较好的HOR活性,具有替换Pt基催化剂的可能,作为少量Pt基催化剂的掺杂元素候选亦能取得一定效果,但成本问题是其应用的最大阻碍。

(2) 非贵金属催化剂具备更切实的Pt元素替代可能,从而极大降低阳极催化剂成本。当前研究以Co与Ni基为代表,但HOR活性与稳定性相较Pt仍具有一定差距。

综上所述,在保证HOR活性的前提下克服CO毒化影响,设计制备低成本、高活性、高CO耐受性和高稳定性的HOR电催化剂是当前氢能燃料电池阳极催化

剂的研究重点. 单一策略对HOR与抗CO毒化性能的提升显著但已达到瓶颈期, 未来研究将更多侧重多种手段同时施行, 最大化同时利用电子与双功能效应的影响,

改进Pt基催化剂应用, 探索非贵金属催化剂的选择. 从而取得成本-抗CO毒化-HOR活性间的平衡, 并进一步寻求更低成本的阳极催化剂.

参考文献

- Mekhilef S, Saidur R, Safari A. Comparative study of different fuel cell technologies. *Renew Sustain Energy Rev*, 2012, 16: 981–989
- Pei P, Chen H. Main factors affecting the lifetime of Proton Exchange Membrane fuel cells in vehicle applications: A review. *Appl Energy*, 2014, 125: 60–75
- Wei C, Rao R R, Peng J, et al. Recommended practices and benchmark activity for hydrogen and oxygen electrocatalysis in water splitting and fuel cells. *Adv Mater*, 2019, 31: 1806296
- Durst J, Siebel A, Simon C, et al. New insights into the electrochemical hydrogen oxidation and evolution reaction mechanism. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 2255–2260
- Cong Y, Yi B, Song Y. Hydrogen oxidation reaction in alkaline media: From mechanism to recent electrocatalysts. *Nano Energy*, 2018, 44: 288–303
- Ma H, Liu C. A mini-review of ferrites-based photocatalyst on application of hydrogen production. *Front Energy*, 2021, 15: 621–630
- Sharaf O Z, Orhan M F. An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications. *Renew Sustain Energy Rev*, 2014, 32: 810–853
- Wang Y, Ruiz Diaz D F, Chen K S, et al. Materials, technological status, and fundamentals of PEM fuel cells—A review. *Mater Today*, 2020, 32: 178–203
- Molochas C, Tsiakaras P. Carbon monoxide tolerant Pt-based electrocatalysts for H₂-PEMFC applications: Current progress and challenges. *Catalysts*, 2021, 11: 1127
- Pedersen C M, Escudero-Escribano M, Velázquez-Palenzuela A, et al. Benchmarking Pt-based electrocatalysts for low temperature fuel cell reactions with the rotating disk electrode: Oxygen reduction and hydrogen oxidation in the presence of CO (review article). *Electrochim Acta*, 2015, 179: 647–657
- Lee S J, Mukerjee S, Ticianelli E A, et al. Electrocatalysis of CO tolerance in hydrogen oxidation reaction in PEM fuel cells. *Electrochim Acta*, 1999, 44: 3283–3293
- Lopes P P, Freitas K S, Ticianelli E A. CO tolerance of PEMFC anodes: Mechanisms and electrode designs. *Electrocatalysis*, 2010, 1: 200–212
- An L, Zhao X, Zhao T, et al. Atomic-level insight into reasonable design of metal-based catalysts for hydrogen oxidation in alkaline electrolytes. *Energy Environ Sci*, 2021, 14: 2620–2638
- Ehteshami S M M, Chan S H. A review of electrocatalysts with enhanced CO tolerance and stability for polymer electrolyte membrane fuel cells. *Electrochim Acta*, 2013, 93: 334–345
- Tang Y, Zhang H, Zhong H, et al. *In-situ* investigation on the CO tolerance of carbon supported Pd-Pt electrocatalysts with low Pt content by electrochemical impedance spectroscopy. *Int J Hydrogen Energy*, 2012, 37: 2129–2136
- Liu J, Lucci F R, Yang M, et al. Tackling CO poisoning with single-atom alloy catalysts. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 6396–6399
- Nwoga T T, Van Zee J W. Estimated rate constants for CO poisoning of high-performance Pt/Ru-C anodes. *Electrochem Solid-State Lett*, 2008, 11: B122
- Shi W Y, Yi B L, Hou M, et al. Novel proton exchange membrane fuel cell anode configuration with enhanced CO tolerance (in Chinese). *Chin J Power Sources*, 2007, 31: 113–119 [石伟玉, 衣宝廉, 侯明, 等. 质子交换膜燃料电池新型抗CO阳极结构. 电源技术, 2007, 31: 113–119]
- Modestov A D, Tarasevich M R, Filimonov V Y, et al. CO tolerance and CO oxidation at Pt and Pt-Ru anode catalysts in fuel cell with polybenzimidazole-H₃PO₄ membrane. *Electrochim Acta*, 2010, 55: 6073–6080
- Santiago E I, Camara G A, Ticianelli E A. CO tolerance on PtMo/C electrocatalysts prepared by the formic acid method. *Electrochim Acta*, 2003, 48: 3527–3534
- Zhang J, Qu X, Shen L, et al. Engineering the near-surface of PtRu₃ nanoparticles to improve hydrogen oxidation activity in alkaline electrolyte. *Small*, 2021, 17: 2006698
- Wang G, Li W, Wu N, et al. Unraveling the composition-activity relationship of Pt-Ru binary alloy for hydrogen oxidation reaction in alkaline

- media. *J Power Sources*, 2019, 412: 282–286
- 23 Brouzgou A, Seretis A, Song S, et al. CO tolerance and durability study of PtMe(Me=Ir or Pd) electrocatalysts for H₂-PEMFC application. *Int J Hydrogen Energy*, 2021, 46: 13865–13877
- 24 Min J, Jeffery A A, Kim Y, et al. Electrochemical analysis for demonstrating CO tolerance of catalysts in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Nanomaterials*, 2019, 9: 1425
- 25 Zhan C, Xu Y, Bu L, et al. Publisher correction: Subnanometer high-entropy alloy nanowires enable remarkable hydrogen oxidation catalysis. *Nat Commun*, 2021, 12: 7099
- 26 Elezović N R, Gajić-Krstajić L M, Vračar L M, et al. Effect of chemisorbed CO on MoO_x-Pt/C electrode on the kinetics of hydrogen oxidation reaction. *Int J Hydrogen Energy*, 2010, 35: 12878–12887
- 27 Zhang H Y, Lin R, Cao C H, et al. Preparation and characterization of CO tolerance Pt-CeO₂/C catalyst for proton exchange membrane fuel cells (in Chinese). *Chin J Catal*, 2011, 32: 606–611 [张海艳, 林瑞, 曹春晖, 等. 用于质子交换膜燃料电池抗CO的Pt-CeO₂/C催化剂的制备和表征. 催化学报, 2011, 32: 606–611]
- 28 Brković S M, Nikolić V M, Marčeta Kaninski M P, et al. Pt/C catalyst impregnated with tungsten-oxide—Hydrogen oxidation reaction vs. CO tolerance. *Int J Hydrogen Energy*, 2019, 44: 13364–13372
- 29 Lee D W, Choi D, Lee M J, et al. Tailoring of Pt island RuO₂/C catalysts by galvanic replacement to achieve superior hydrogen oxidation reaction and CO poisoning resistance. *ACS Appl Energy Mater*, 2021, 4: 8098–8107
- 30 Frolova L A, Dobrovolsky Y A, Bukun N G. Oxide supported platinum electrocatalysts for hydrogen and alcohol fuel cells. *Russ J Electrochem*, 2011, 47: 697–708
- 31 Takeguchi T, Kunifuji A, Narischat N, et al. Ligand effect of SnO₂ on a Pt-Ru catalyst and the relationship between bond strength and CO tolerance. *Catal Sci Technol*, 2016, 6: 3214–3219
- 32 Takeguchi T, Sirinutsomboon B, Wongsawa T, et al. Effect of valency of Sn in Sn-modified Pt-Ru catalyst on CO tolerance and HOR activity for PEFC. *ECS Trans*, 2017, 77: 1375–1382
- 33 Ren Y P, Lu Y X, Lou Q. Theoretical study on the behavior of CO chemisorption on low-index platinum surfaces (in Chinese). *Acta Physico-Chim Sin*, 2007, 23: 1728–1732 [任云鹏, 鲁玉祥, 娄琦. CO在Pt低指数面上吸附行为的理论研究. 物理化学学报, 2007, 23: 1728–1732]
- 34 Wang C, Wang S, Peng L, et al. Recent progress on the key materials and components for proton exchange membrane fuel cells in vehicle applications. *Energies*, 2016, 9: 603
- 35 Adzic R R, Zhang J, Sasaki K, et al. Platinum monolayer fuel cell electrocatalysts. *Top Catal*, 2007, 46: 249–262
- 36 Zhang L, Kim J, Chen H M, et al. A novel CO-tolerant PtRu core-shell structured electrocatalyst with Ru rich in core and Pt rich in shell for hydrogen oxidation reaction and its implication in proton exchange membrane fuel cell. *J Power Sources*, 2011, 196: 9117–9123
- 37 Li M, Kuttiyil K, Lu F, et al. Platinum monolayer electrocatalysts for methanol oxidation. *J Electrochem Soc*, 2019, 166: F3300–F3304
- 38 Liang Z, Song L, Elnabawy A O, et al. Platinum and palladium monolayer electrocatalysts for formic acid oxidation. *Top Catal*, 2020, 63: 742–749
- 39 Diemant T, Hartmann H, Bansmann J, et al. The role of surface Pt on the coadsorption of hydrogen and CO on Pt monolayer film modified Ru (0001) surfaces. *Surf Sci*, 2016, 652: 123–133
- 40 Ma C A, Liu T, Chen L T. CO and H adsorption on Pt/WC(0001) surface (in Chinese). *Acta Physico-Chim Sin*, 2010, 26: 155–162 [马淳安, 刘婷, 陈丽涛. CO和H在Pt/WC(0001)表面的吸附. 物理化学学报, 2010, 26: 155–162]
- 41 Shi G Y, Yano H, Tryk D A, et al. A novel Pt-Co alloy hydrogen anode catalyst with superlative activity, CO-tolerance and robustness. *Nanoscale*, 2016, 8: 13893–13897
- 42 Shi G, Yano H, Tryk D A, et al. Effect of core-alloy composition and particle size of stabilized Pt Skin/PtCo alloy nanocatalysts on the CO-tolerant hydrogen oxidation electrocatalysis. *Electrochim Acta*, 2019, 328: 135056
- 43 Lu Q, Li J, Eid K, et al. Facile one-step aqueous-phase synthesis of porous PtBi nanosponges for efficient electrochemical methanol oxidation with a high CO tolerance. *J Electroanal Chem*, 2022, 916: 116361
- 44 Chen W, Gao W, Tu P, et al. Neighboring Pt atom sites in an ultrathin FePt nanosheet for the efficient and highly CO-tolerant oxygen reduction reaction. *Nano Lett*, 2018, 18: 5905–5912
- 45 Narischat N, Takeguchi T, Mori T, et al. Effect of the mesopores of carbon supports on the CO tolerance of Pt₂Ru₃ polymer electrolyte fuel cell anode catalyst. *Int J Hydrogen Energy*, 2016, 41: 13697–13704

- 46 Wang T, Chen Z X, Yu S, et al. Constructing canopy-shaped molecular architectures to create local Pt surface sites with high tolerance to H₂S and CO for hydrogen electrooxidation. *Energy Environ Sci*, 2018, 11: 166–171
- 47 de la Fuente J L G, Rojas S, Martínez-Huerta M V, et al. Functionalization of carbon support and its influence on the electrocatalytic behaviour of Pt/C in H₂ and CO electrooxidation. *Carbon*, 2006, 44: 1919–1929
- 48 Freitas K S, Lopes P P, Ticianelli E A. Electrocatalysis of the hydrogen oxidation in the presence of CO on RhO₂/C-supported Pt nanoparticles. *Electrochim Acta*, 2010, 56: 418–426
- 49 Zhang K, Yang W, Ma C, et al. A highly active, stable and synergistic Pt nanoparticles/Mo₂C nanotube catalyst for methanol electro-oxidation. *NPG Asia Mater*, 2015, 7: e153
- 50 Lin L, Yao S, Gao R, et al. A highly CO-tolerant atomically dispersed Pt catalyst for chemoselective hydrogenation. *Nat Nanotechnol*, 2019, 14: 354–361
- 51 Yoo E, Okada T, Kizuka T, et al. Effect of various carbon substrate materials on the CO tolerance of anode catalysts in polymer electrolyte fuel cells. *Electrochemistry*, 2007, 75: 146–148
- 52 Yoo E J, Takano Y, Nakamura J. Effect of nanocarbon substrate materials on the CO tolerance of PtRu electrocatalysts for fuel cell. *ECS Trans*, 2009, 25: 899–905
- 53 Sebayang K, Siburian R, Supeno M. Graphene nanosheets effect to improve CO-tolerance of Pt/graphene nanosheets catalyst. *Orient J Chem*, 2018, 34: 2814–2818
- 54 Liu X, Liu M H, Luo Y C, et al. Strong metal-support interactions between gold nanoparticles and ZnO nanorods in CO oxidation. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 10251–10258
- 55 Avgouropoulos G, Ioannides T. CO tolerance of Pt and Rh catalysts: Effect of CO in the gas-phase oxidation of H₂ over Pt and Rh supported catalysts. *Appl Catal B-Environ*, 2005, 56: 77–86
- 56 Ogiyama Y, Yano H, Watanabe M, et al. Effect of an Sb-doped SnO₂ support on the CO-tolerance of Pt₂Ru₃ nanocatalysts for residential fuel cells. *Catalysts*, 2016, 6: 139
- 57 Liu J, Jiang L. Electrostatic self-assembly of Pt nanoparticles on hexagonal tungsten oxide as an active CO-tolerant hydrogen oxidation electrocatalyst. *Int J Hydrogen Energy*, 2018, 43: 8944–8952
- 58 Wang Y, Wang S, Li F, et al. Pt nanoparticles loaded on W₁₈O₄₉ nanocables-rGO nanocomposite as a highly active and durable catalyst for methanol electro-oxidation. *ACS Omega*, 2018, 3: 16850–16857
- 59 Kurdin K A, Kuznetsov V V, Sinitsyn V V, et al. Synthesis and characterization of Pt-H MoO₃ catalysts for CO-tolerant PEMFCs. *Catal Today*, 2022, 388–389: 147–157
- 60 Zhao T, Xiao D, Chen Y, et al. Boosting alkaline hydrogen electrooxidation on an unconventional fcc-Ru polycrystal. *J Energy Chem*, 2021, 61: 15–22
- 61 Zhou Y, Xie Z, Jiang J, et al. Lattice-confined Ru clusters with high CO tolerance and activity for the hydrogen oxidation reaction. *Nat Catal*, 2020, 3: 454–462
- 62 Shao M. Palladium-based electrocatalysts for hydrogen oxidation and oxygen reduction reactions. *J Power Sources*, 2011, 196: 2433–2444
- 63 Alcaide F, Álvarez G, Cabot P L, et al. Performance of carbon-supported PtPd as catalyst for hydrogen oxidation in the anodes of proton exchange membrane fuel cells. *Int J Hydrogen Energy*, 2010, 35: 11634–11641
- 64 Tarasevich M R, Bogdanovskaya V A, Grafov B M, et al. Electrocatalytic properties of binary systems based on platinum and palladium in the reaction of oxidation of hydrogen poisoned by carbon monoxide. *Russ J Electrochem*, 2005, 41: 746–757
- 65 Zhang B, Zhao G, Zhang B, et al. Lattice-confined Ir clusters on Pd nanosheets with charge redistribution for the hydrogen oxidation reaction under alkaline conditions. *Adv Mater*, 2021, 33: 2105400
- 66 Liu H, Fu J, Li H, et al. Single palladium site in ordered porous heteroatom-doped carbon for high-performance alkaline hydrogen oxidation. *Appl Catal B-Environ*, 2022, 306: 121029
- 67 Suchorski Y, Bespalov I, Zeininger J, et al. CO oxidation on stepped Rh surfaces: μm -scale versus nanoscale. *Catal Lett*, 2020, 150: 605–612
- 68 Zhang Y, Li G, Zhao Z, et al. Atomically isolated Rh sites within highly branched Rh₂Sb nanostructures enhance bifunctional hydrogen electrocatalysis. *Adv Mater*, 2021, 33: 2105049
- 69 Li B, Higgins D C, Yang D, et al. New non-platinum Ir-V-Mo electro-catalyst, catalytic activity and CO tolerance in hydrogen oxidation reaction. *Int J Hydrogen Energy*, 2012, 37: 18843–18850

- 70 Wang X, Li Y, Wang Y, et al. Proton exchange membrane fuel cells powered with both CO and H₂. [Proc Natl Acad Sci USA](#), 2021, 118: e2107332118
- 71 Song F, Li W, Yang J, et al. Interfacial sites between cobalt nitride and cobalt act as bifunctional catalysts for hydrogen electrochemistry. [ACS Energy Lett](#), 2019, 4: 1594–1601
- 72 Zhou Z, Liu Y, Zhang J, et al. Non-precious nickel-based catalysts for hydrogen oxidation reaction in alkaline electrolyte. [Electrochem Commun](#), 2020, 121: 106871
- 73 Wang T, Wang M, Yang H, et al. Weakening hydrogen adsorption on nickel *via* interstitial nitrogen doping promotes bifunctional hydrogen electrocatalysis in alkaline solution. [Energy Environ Sci](#), 2019, 12: 3522–3529
- 74 Duan Y, Yu Z Y, Yang L, et al. Bimetallic nickel-molybdenum/tungsten nanoalloys for high-efficiency hydrogen oxidation catalysis in alkaline electrolytes. [Nat Commun](#), 2020, 11: 4789
- 75 Qin S, Duan Y, Zhang X L, et al. Ternary nickel-tungsten-copper alloy rivals platinum for catalyzing alkaline hydrogen oxidation. [Nat Commun](#), 2021, 12: 2686

Progress and perspectives on the development of anti-CO poisoning electrocatalysts in hydrogen fuel cells

WU ZhaoYing¹, LUO XiaShuang¹, LUO LiuXuan¹, GUO YangGe¹, SHEN ShuiYun^{1,2} & ZHANG JunLiang^{1,2}

¹ Institute of Fuel Cells, School of Mechanical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China;

² MOE Key Laboratory of Power & Machinery Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China

Platinum (Pt) is usually used to catalyze the hydrogen oxidation reaction (HOR) on the anode side of hydrogen fuel cells. However, current industrially-produced hydrogen (H₂) as the main source of anode feed gas inevitably contains a small amount of carbon monoxide (CO) as the main impurity, leading to the reduced activity of Pt electrocatalysts due to CO poisoning. Therefore, improving the anti-CO poisoning ability of anode electrocatalysts is now a major challenge in the field of HOR studies. This review first focuses on the current status of the most prevalent Pt-based HOR electrocatalysts with regard to the three main synthetic strategies for improving the anti-CO poisoning ability. Via metal doping or promoted CO oxidation via oxide doping, doping Pt-based electrocatalysts with transition metals or metal oxides usually leads to reduced CO adsorption. Surface modification of catalysts, including the construction of core-shell structures, the design of special surface morphologies, and the addition of surface-regulated organic molecules, can usually enhance the activity and selectivity toward HOR while inhibiting the poisoning process on the surface. Support modification or selection, including carbon black modification and support replacement with other types of carbon or metal oxides, normally makes use of the interaction between supports and metal particles to reduce the influence of CO poisoning with similar or even improved HOR activities. All these applied strategies aim to introduce an electronic or bifunctional effect to either weaken the CO adsorption or facilitate the CO oxidation and are also adopted to guide the development of other types of HOR electrocatalysts. Then, progress related to other types of non-Pt HOR electrocatalysts, including other platinum group metal (PGM) electrocatalysts and non-noble metal electrocatalysts, has been introduced successively. Other PGM electrocatalysts have stable chemical properties, and some of them even have better anti-CO poisoning abilities. The investigation of the origin of their intrinsic anti-CO poisoning abilities will definitely help improve the Pt-based electrocatalysts, as other PGM metals may have lower HOR activities and higher costs than Pt. The main motivation for non-noble metal electrocatalysts is to drastically reduce the anode cost. Some progress has been made, but there is still a long way to go before non-noble metal electrocatalysts can replace Pt-based electrocatalysts. In the end, perspectives for the future development of anti-CO poisoning electrocatalysts for HOR have been proposed. The ultimate goal for developing HOR electrocatalysts is to achieve high HOR activity with good CO tolerance, high stability, and low cost on the premise of ensuring HOR activity and overcoming the influence of CO poisoning. Nowadays, it is not enough to use just a single strategy to improve both the HOR performance and the anti-CO poisoning ability. Future studies will focus on multiple synthetic strategies to maximize the influence of the electronic effect and the bifunctional effect at the same time to explore better Pt-based electrocatalysts and also seek the possibilities of the real application of non-Pt electrocatalysts.

hydrogen fuel cells, anode reaction, hydrogen oxidation reaction, anti-CO poisoning, electrocatalysts

doi: [10.1360/SST-2022-0448](https://doi.org/10.1360/SST-2022-0448)