

利用 pH-电位-稳定性图分析含水聚合物 电解质膜电化学反应器中贵金属和 贱金属元素的稳定性

查全性, 黄红良, 王 强, 陆君涛, 庄 林

(武汉大学化学与分子科学学院, 武汉 430072)

摘要 根据对含水聚合物电解质膜(PEM)电化学反应器中各种界面电位变化范围的分析,可以推知各种此类电化学反应器中的固/水界面电位的变化范围. 据此可根据各种材料的 pH-电位图构筑 pH-电位-稳定性图,用于分析这类反应器中各类材料的稳定性. 介绍了构筑 pH-电位-稳定性图的方法,并根据各种贵金属元素和贱金属元素的 pH-电位-稳定性图,分析了它们在各种含水 PEM 电化学反应器中用作催化材料或结构材料时的稳定性.

关键词 聚合物电解质膜(PEM); Nafion[®]膜; 含水 PEM 电化学反应器; pH-电位图; pH-电位-稳定性图; 固/水界面

中图分类号 O646

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2008)12-2479-05

聚合物电解质膜(PEM, 如 Nafion[®]的全氟聚合物质子交换膜)由于其突出的离子导电能力及化学稳定性,在电化学反应器中得到广泛的应用. 这些 PEM 电化学反应器可分为两类: (1) 除 PEM 外还含有其它电解质溶液, 如 PEM 食盐电解槽、PEM 直接甲醇燃料电池等; (2) 除 PEM 外只含有纯水, 如 PEM 氢氧燃料电池^[1,2]、PEM 水电解装置^[3,4]、PEM 臭氧发生器^[5]及 PEM 氢和氧的电解浓缩(纯化)装置^[6,7]等. 在第二类电化学反应器(以下简称含水 PEM 反应器)中, 纯水作为反应物(如在水电解装置)或反应产物(如在氢氧燃料电池中). 此外, 聚合物电解质膜需在高湿气氛中才能高效工作, 为此应在引入电池前先对反应气体预增湿.

在含水 PEM 反应器中的半电池通常由 PEM、多孔催化层、气体扩散层和集流板(或双极板)压制而成(图 1). 由图 1 可见, 半电池中包括固/固、固/膜、固/水、水/膜和水/气等多种类型的界面. 由于质子型 PEM 属于强酸电解质, 催化剂/PEM 界面应为发生电化学反应的主要位置, 然而, 对各种具有电子导电性的固体与水形成的界面的特性以及参与电化学过程, 一直未得到深入研究. 而在固/固、固/水、水/膜和水/气等界面上, 则不可能发生电化学反应.

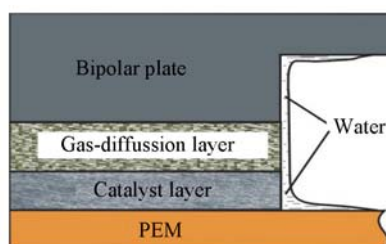


Fig. 1 Model of half-cell in PEM-H₂O electrochemical reactors

我们分析了含水 PEM 电化学反应器半电池内各种固/水界面的基本性质, 以及界面电位的数值和变化范围, 并采用微电极技术证实了分析所得的结论^[8]:

(1) 在含水 PEM 反应器中由各种优良电子导体与纯水形成的固/水界面, 包括未与 PEM 直接接触的催化剂/水界面、气体扩散层(GDL)/水界面和集流器(或双极板)/水界面等, 均为可以极化的电化

收稿日期: 2008-10-08.

基金项目: 国家“八六三”计划(批准号: 2007AA05Z142)、国家自然科学基金(批准号: 50632050, 20773096, 20433060)和教育部分新世纪优秀人才支持计划(批准号: NCET-04-0688)资助.

联系人简介: 查全性, 男, 教授, 博士生导师, 中国科学院院士, 主要从事电化学基础研究. E-mail: qxzha@whu.edu.cn

庄 林, 男, 教授, 博士生导师, 主要从事电化学研究. E-mail: zhuanglin@gmail.com

学界面,其界面电位均可以在一定范围内通过外电路控制;当界面电位改变时,界面上出现的双电层的结构也会随之变化.

(2) 若在半电池中的催化剂/PEM 界面上建立平衡氢电极(RHE)电位,则在同一半电池中各种不与 PEM 接触而只与纯水接触的固/水界面上,会出现与纯水中 RHE 相同的电位. 如果将催化剂/PEM 界面上的电位(即可用外参比电极直接测量的电位)极化到相对于(催化剂/PEM 界面上的) RHE 为 η 的数值,则各种固/水界面上的电位(相对于纯水中的 RHE)的极化值亦为 η (设在水相中不出现 IR 降).

(3) 在各类固/水界面上均可能发生电化学反应,其中包括直接在固/水界面上发生的电化学反应(包括固相本身的电化学腐蚀反应),以及固/水界面上的反应中间粒子扩散转移到催化剂/PEM 界面上再发生电化学反应等.

上述结论提供了利用电化学热力学和动力学数据系统地分析含水 PEM 反应器中各类催化剂与结构材料电化学稳定性的可能性. 本文中,首先在 pH-电位图的基本模板上标出各类含水 PEM 电化学反应器中各种界面电位的变化范围,然后套印在各种元素的 pH-电位图上,得到 pH-电位-稳定性图. 利用各种贵金属元素和贱金属元素的 pH-电位-稳定性图,分析了它们在各类含水 PEM 反应器中用作催化剂或结构材料时的电化学稳定性.

1 pH-电位-稳定性图方法

图 2 为只包含平衡氧电极线(曲线 *a*)和平衡氢电极线(曲线 *b*)的 pH-电位图,其中 3 条垂直线($\text{pH} \approx -0.5, 7, 14.5$)分别表示由酸性 PEM、水和碱性 PEM 所形成的电解质环境,并用圆形或椭圆形标出各种含水 PEM 电化学反应器内各种界面的阴极和阳极工作电位的变化范围. 发生臭氧的阳极电位区由于电位过高,只标出电位较低的一部分. 氢和氧的 PEM 电解浓缩(纯化)反应器的工作电位区分别由析氢及氢氧化工作电位区以及析氧和氧还原工作电位区组成.

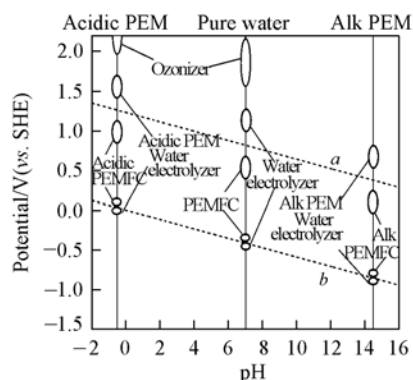


Fig. 2 Positions of various electrochemical interfaces on pH-potential diagram

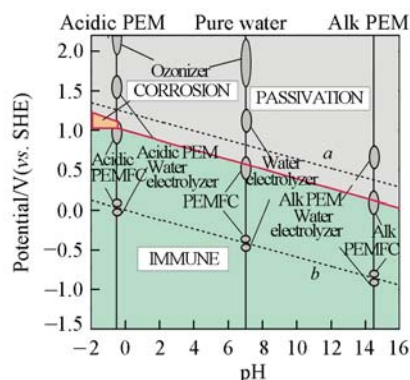


Fig. 3 pH-potential-stability diagram for Pt

图 3 为将 Pt 的 pH-电位图^[9]套印在图 2 上得到的 Pt 的 pH-电位-稳定性图. 当 Pt 作为含水 PEM 反应器的催化剂或结构材料时,即可以用图 3 表征其电化学热力学稳定性. 各种材料的 pH-电位-稳定性图一般包括稳定区、钝化区和腐蚀区 3 个区(或称板块),可根据工作电位所处的区域推断其电化学热力学稳定性. 例如,由图 3 可以推断, Pt 作为氢电极(析氢或氢氧化)催化剂在催化剂/PEM(包括酸性和碱性 PEM)界面上是稳定的,所构成的各种 Pt/水界面也是稳定的. 由于 Pt 的价格昂贵,不可能用作结构材料来制造各种导电、导气的多孔体和隔板;但更严重的问题则是在强酸性介质中 Pt 在 1.0~1.2 V 附近是不稳定的. 氢氧燃料电池中,在开路下以小电流密度工作的氧还原电极可能正好处于不稳定区. 水电解器中的氧电极在开路时也可能处于此不稳定区内;因此, Pt 并不是完全符合理想要求的氧电极催化剂. 这些推测在燃料电池研发工作中均已得到多方面证实. 因此,提高用作氧电极的 Pt 催化剂在小电流密度条件下的长期使用寿命,是燃料电池能否用作机动车辆能源的关键问题.

2 贵金属和贱金属在含水 PEM 反应器中的电化学稳定性分析

在铂族贵金属元素中, Pt, Pd, Rh 和 Os 的 pH-电位-稳定性图基本相似(见图 3 和图 4), 它们在强酸性环境中高电位区的腐蚀区面积依次增大, 表明当这些金属与酸性 PEM 接触时, 在氧区(包括析氧区与氧还原区)的稳定性顺序为 $Pt > Pd > Rh > Os$, 与实际测量结果一致^[10]. Pd 电极在阴极极化时还可能生成大量体相中的原子氢吸附. 这几种金属对氧电极反应的电催化能力相差不大^[11,12], 因此, 不太可能用 Pd 和 Rh 解决 Pt 在氧区的不稳定问题. 除了在酸性环境中的高电位处的腐蚀区外, Pt, Pd 和 Rh 在 pH-电位图上其它区域内的电化学热力学稳定性均比较好, 可以用作含水酸性和碱性 PEM 反应器中的结构材料和氢电极催化剂或是含水碱性 PEM 反应器中的氧电极催化剂. 但这些金属资源有限且价格高昂, 限制了其在各类 PEM 反应器中的应用.

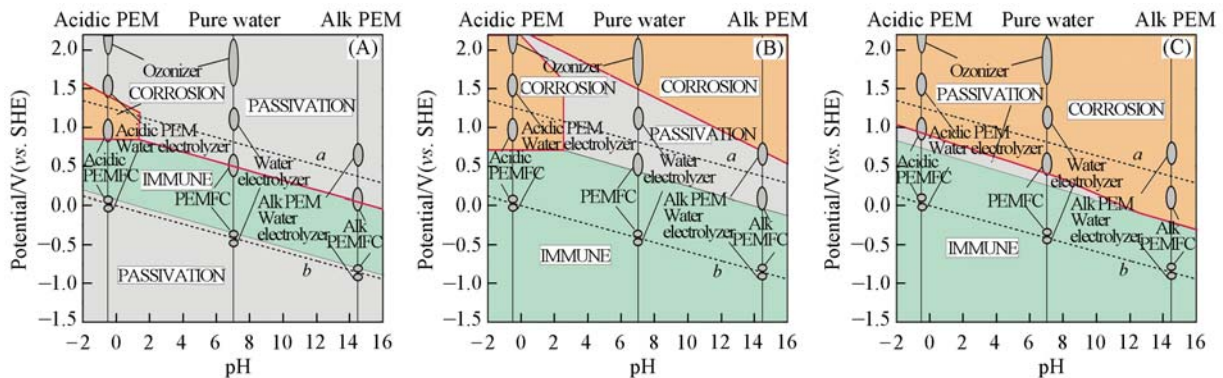


Fig. 4 pH-potential-stability diagram for Pd (A), Rh (B) and Os (C)

图 5 为 Ru 和 Ir 的 pH-电位-稳定性图. 由图 5 可见, 在强酸性环境中这两种贵金属在 1.2 V 附近不存在腐蚀区. 从强酸性区到弱碱性区, 在平衡氧电极电位(曲线 *a*)的两侧, 这些金属的表面均处在钝化状态. 因此, 从电化学稳定性角度看, 这两种金属(尤其是 IrO_2) 可以用作含水酸性 PEM 反应器中的氧电极材料(包括析氧电极及氧还原电极). IrO_2 阳极在 PEM 电解水设备中已得到实际应用, 长期使用寿命良好^[13]. 在 Ti 网上用 $RuCl_3$ 热解法生成的 RuO_2 电极已在卤碱工业中大规模应用, 且使用寿命可达 10 年以上. 实际上, Ir 和 Ru 电极在酸性介质中的腐蚀比 Pt 电极严重, 然而长时间循环极化后可在表面生成多原子层(可高达百层以上)表面氧化物. 这类氧化物即使深度还原后也不脱落, 但在高阳极电位下可氧化溶解. 循环极化后在电极表面生成的 RuO_2 和 IrO_2 均具有良好的电子和质子导电性; 但形成的 RuO_2 不如 IrO_2 稳定, 因此 RuO_2 电极多用热解法制备. 然而对于酸性环境中的氧还原反应 IrO_2 电极由于催化性能不高并不具备实用价值. 对于碱性膜氢氧燃料电池和电解水器中的 RuO_2 和 IrO_2 电极也由于处于腐蚀区而不具有实用价值.

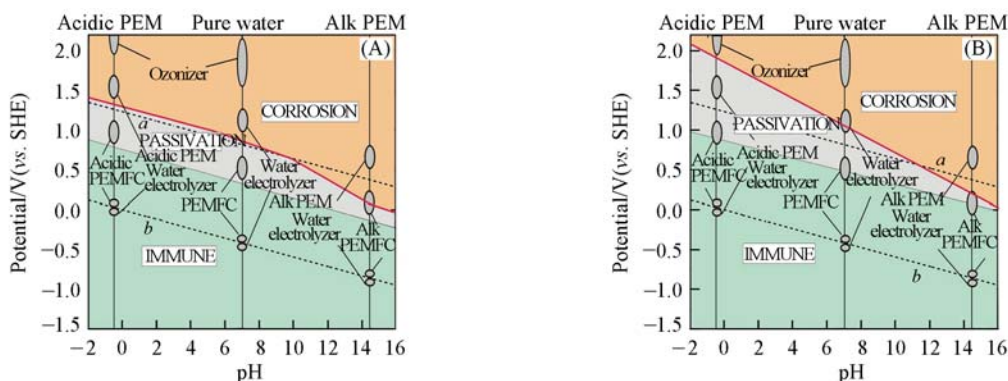


Fig. 5 pH-potential-stability diagram for Ru (A) and Ir (B)

Au 和 Ag 在 PEM 电化学反应器中的稳定性与铂族元素的存在明显差距. Ag 和 Au 的 pH-电位-稳定性图比较相似(图 6). Ag 的腐蚀区开始于比平衡氧电极电位(曲线 *a*)更负的电位区, 而 Au 的腐蚀区开始于比曲线 *a* 更正的电位, 因此在广泛的 pH 范围内, Au 比 Ag 更稳定. 若仅从稳定性角度考虑, 则

不论是采用酸性膜或碱性膜的 PEM 氢氧燃料电池, Au 作为氧电极材料均应具有足够的电化学和热力学稳定性. 然而, 由于 Au 催化氧还原反应的能力比铂族元素的低, 且只有在 Au(100) 晶面上才能实现四电子反应, 因此不宜用 Au 替代 Pt. 研究发现, 存在于表面上的少量 Au 原子可以显著降低 Pt 催化剂的衰退速度^[14], 这可能是稳定性较高的 Au 原子掩蔽了 Pt 表面上的易腐蚀位点所致. Ag 也曾在碱性燃料电池中被用作氧还原催化剂^[15]. 但是, 从图 6 可以看出, 在强碱性(包括碱性 PEM)环境中 Ag 在氧电极的开路电位下及用小电流密度极化时不够稳定. 实际应用也证明了这一点. 由此可见, 即使在碱性介质中, 用比较廉价的金属替代 Pt 作为氧还原催化剂, 也存在问题. 此外, 从图 6 还可以看出, Ag 也不宜于用作各种含水 PEM 反应器的氧电极(包括氧电极和氧还原电极)的结构材料或其表面涂层(均只与纯水接触); Au 则不宜用作水电解器和臭氧发生器中的正极结构材料或其表面涂层.

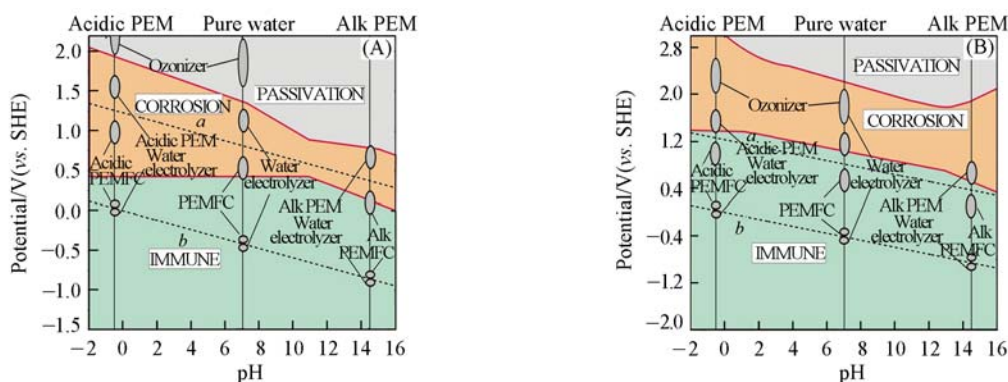


Fig. 6 pH-potential-stability diagram for Ag(A) and Au(B)

通常使用碳制造含水 PEM 反应器的结构材料和部件, 包括用作催化剂载体以及用于制造导流(水、气)和导电的多孔结构材料和隔板. 在碳的 pH-电位图上不存在稳定区. 然而, 碳的稳定性主要是由动力学因素而不是由热力学因素引起的, 而 pH-电位-稳定性图属热力学范畴. 因此, 碳材料的稳定性无法根据 pH-电位-稳定性图进行分析. 另一方面, 碳材料本身价格不高, 但用碳制造的零件的精细加工(如制造流场板)和气密性要求(如制造双极板)往往显著增加了制造成本. 因此, 利用易于冲压

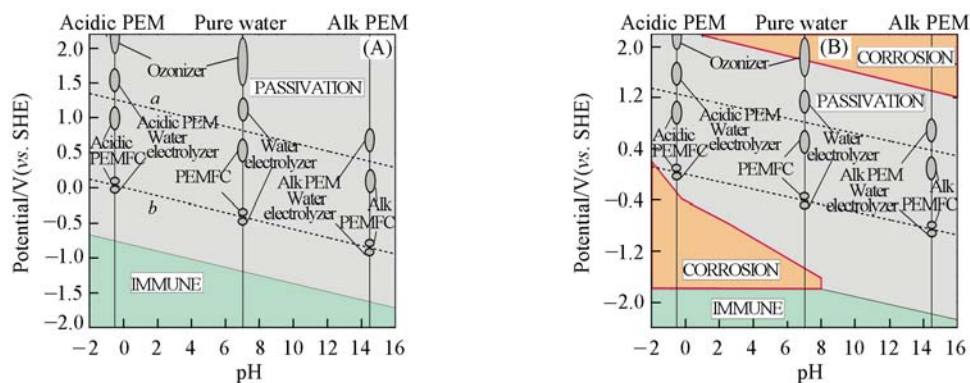


Fig. 7 pH-potential-stability diagram for Ta(A) and Ti(B)

(或易铸造)而且在含水 PEM 反应器环境中又比较稳定的金属代替碳, 是一个值得探索的问题.

也许可以试用 pH-电位-稳定性图方法估计 Ta 和 Ti 在含水 PEM 反应器环境中形成的各种固/水界面的稳定性(图 7). 由图 7 可见, 两种金属在各种含水 PEM 反应器环境中, 形成的各种电化学界面电位的变化范围均对应于 pH-电位图中面积宽广的表面钝化区. 因此, 这些金属存在用作含水 PEM 反应器中的结构材料或催化剂载体的可能性. 若仅考虑固/水界面的稳定性, 则 Al(见图 8)也是

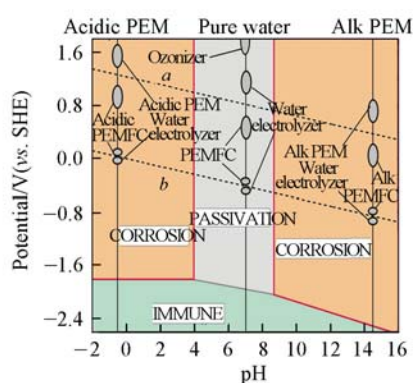


Fig. 8 pH-potential-stability diagram for Al

值得考虑的替代材料. 关键在于保持金属表面上良好的钝化状态, 以及防止出现较大的接触电阻. 也可以考虑用合金化或表面覆盖层来改善表面的物理化学和电化学性质.

3 结 论

利用 pH-电位-稳定性图方法分析了部分元素(主要是贵金属元素和贱金属元素)在各类含水 PEM 反应器中的稳定性, 得到的一些结论与实验基本符合. 因此, 此方法可以用于分析及探索其它可能用作含水 PEM 反应器催化剂或结构材料的元素、合金和化合物等的稳定性.

参 考 文 献

- [1] Vielstich W. , Lamm A. , Gasteiger H. A. . Handbook of Fuel Cells: Technology and Applications[M], New York: John Wiley, 2003
- [2] Wu J. , Yuan X. Z. , Martin J. J. , *et al.* . J. Power Sources[J], 2008, **184**: 104—119
- [3] Millet P. , Alleau T. , Durand R. . J. Appl. Electrochem. [J], 1993, **23**: 322—331
- [4] Rasten E. , Hagen G. , Tunold R. . Electrochim. Acta[J], 2003, **48**: 3945—3952
- [5] Rohland B. , Eberla K. , Strobel R. , *et al.* . Electrochim. Acta[J], 1998, **43**: 3841—3846
- [6] Barbir F. , Gorgun H. . J. Appl. Electrochem. [J], 2007, **37**: 359—365
- [7] Stucki S. , Baumann H. , Christen H. J. , *et al.* . J. Appl. Electrochem. [J], 1987, **17**: 773—778
- [8] Wang Q. , Cha C. S. , Lu J. T. , *et al.* . Phys. Chem. Chem. Phys. [J], 2008, DOI: 10.1039/B810429H
- [9] Pourbaix M. . Atlas d'Equilibres Electrochimiques a 25 °C [M], Paris: Gauthier-Villars, 1963
- [10] Wood R. ; Bard A. J. Ed. , Electroanalytical Chemistry, Vol. 9[M], New York: Marcel Dekker, 1976, Chap. 1.
- [11] Tarasevich M. R. , Sedkowsky A. , Yeager E. ; Conway B. C. , Bockris J. O'M. , Yeager E. , *et al.* Ed. . Comprehensive Treatise of Electrochemistry[M], New York and London: Plenum Press, 1983, Chap. 6
- [12] Adzic R. ; Lipkowski J. , Ross P. N. , Ed. , Electrocatalysis[M], New York: Wiley-VCH, 1998, Chap. 5
- [13] Marshall A. , Borresen B. , Hagan G. , *et al.* . Electrochim. Acta[J], 2006, **51**: 3161—3152
- [14] Zhang J. , Sasaki K. , Sutter E. , *et al.* . Science[J], 2007, **315**: 220—222
- [15] Cha C. S. , Wang Z. D. , Chu Y. C. , *et al.* ; Thompson J. Ed. . Power Sources 7[M], London: Academic Press, 1979: 769—774

Analysis on the Thermodynamic Stability of Noble Metal and Valve Metal Elements in PEM-water Electrochemical Reactors by Applying the pH-potential-stability Diagrams Method

CHA Chua-Sin* , HUANG Hong-Liang, WANG Qiang, LU Jun-Tao, ZHUANG Lin*
(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract Based on the analysis of distribution of interfacial potentials at various solid/PEM and solid/water interfaces within the PEM-water electrochemical reactors and well-known pH-potential diagrams, the construction of pH-potential-stability diagrams is suggested as a combination of these two methods to provide a clear-cut view of the stability problems of various materials in environments within various PEM-water electrochemical reactors. The pH-potential-stability diagrams of the noble metal and valve metal elements were constructed and employed in the analysis of the stability of these elements as electrocatalysts or construction materials in various PEM-water electrochemical reactors.

Keywords Polymer electrolyte membrane (PEM); Nafion® film; PEM-water electrochemical reactor; pH-potential diagram; pH-potential-stability diagram; Solid/water interface

(Ed. : S, I)