

SrRuO₃ 阳极催化剂的制备及对乙醇电催化氧化性能研究

崔莉莉¹ 周德璧^{*,1} 曲军林² 胡剑文¹

(¹ 中南大学化学化工学院, 长沙 410083)

(² 上海南都能源科技有限公司, 上海 201206)

摘要: 用溶胶凝胶法制备了钙钛矿型氧化物 SrRuO₃, 热重分析和 X 射线衍射分别对制备过程和产物进行了分析和表征。采用循环伏安、计时电流和交流阻抗方法测试了所得产物对常温下碱性介质中乙醇电化学氧化的催化性能。循环伏安曲线、计时电流和交流阻抗结果表明: 在乙醇溶液中, 阳极电流密度明显大于氢氧化钾溶液中的阳极电流密度, 并且随着电极中 SrRuO₃ 含量的增加, 电流密度也大幅度增加, 在乙醇溶液中, SrRuO₃ 电极的电荷迁移阻抗明显降低。SrRuO₃ 对乙醇电化学氧化具有良好的催化作用。

关键词: SrRuO₃; 乙醇电化学氧化; 计时电流; 交流阻抗

中图分类号: O614.23²; O614.81¹; O614.82¹

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)11-1970-05

Preparation and Electrocatalytic Properties of SrRuO₃ Anodic Catalyst for Ethanol Electro-oxidation

CUI Li-Li¹ ZHOU De-Bi^{*,1} QU Jun-Lin² HU Jian-Wen¹

(¹ Institute of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083)

(² Narada Licom Power Tech. Co., Ltd., Shanghai 201206)

Abstract: The sol-gel method was employed to prepare perovskite SrRuO₃. The phase transition was determined by DTA-TG and the formation of perovskite structure was characterized by X-ray diffraction (XRD). Cyclic voltammetry, chronoamperometric and EIS were used to test the performance of SrRuO₃ as catalyst for electrochemical oxidation of ethanol in alkaline medium at room temperature. The Cyclic voltammetry, chronoamperometric and EIS results indicate that the anode current density of SrRuO₃ electrode in ethanol solution is significantly higher than that in KOH solution. With the increase in SrRuO₃ content, the anode current density increases greatly. The charge transfer resistance in ethanol solution is lower than that in KOH solution. SrRuO₃ exhibits a remarkable catalytic activity for ethanol electro-oxidation.

Key words: SrRuO₃; ethanol electro-oxidation; chronoamperometry; EIS

直接乙醇燃料电池(DFEC)具有结构简单、燃料便于携带和储存、环境友好等优点, 特别适宜作便携式电源, 具有广阔的应用前景^[1]。乙醇来源广泛, 可以通过含糖原料发酵大量生产^[2], 是一种很有吸引力的汽车代用燃料。在巴西等国, 已经在加油站供应乙醇, 作为传统内燃机汽车的代用燃料。近年来对乙

醇阳极氧化过程的研究集中在提高催化剂对乙醇氧化的电催化活性方面^[3]。许多研究者研究了乙醇在多种 Pt 合金和贵金属-氧化物的催化剂上的电催化氧化, 其中 Pt 合金包括 Pt-Ru^[4]、Pt-Sn^[5]、Pt-Mo^[6]、Pt-Ru-Mo^[7]、Pt-Ru-Ni^[8,9]等二元和三元合金催化剂。贵金属-氧化物催化剂包括 Pd-NiO^[10]、Pt-MgO/C^[11]、Pt-

收稿日期: 2007-07-23。收修改稿日期: 2007-09-11。

*通讯联系人。E-mail: zhoudb@mail.csu.edu.cn

第一作者: 崔莉莉, 女, 25 岁, 硕士研究生; 研究方向: 化学电源、金属腐蚀与防护。

TiO_2 [12]等。乙醇在 Pt 上氧化生成的 CO 会吸附在 Pt 表面,造成催化剂的中毒;Pt 价格昂贵并且贮藏量有限 [13]。钌在地球上属于藏量不丰的金属,但是人们在陨石中却找到了大量的钌。钌是极好的催化剂,用于氢化、异构化、氧化和重整反应中,Ru 对 CO 的脱附也有很好的作用 [14],目前有报道 SrRuO_3 在直接甲醇燃料电池中有很好的催化效果 [14]。 SrRuO_3 等钙钛矿在直接乙醇燃料电池中的研究也越来越受到重视 [15]。本文采用溶胶凝胶法 [16]制备了以钌、锶为基础的钙钛矿,研究了其对乙醇电化学氧化的催化效果。

1 实验部分

1.1 钙钛矿的制备 [16]与表征

用移液管量取 5.0 mL 的 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氯化钌(郴州高鑫铂业有限公司,A.R.)溶液,然后加入 0.630 g 柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$,湘中地质实验研究所,A.R.)和 0.20 mL 乙二醇(湖南师大化学试剂厂,A.R.)(氯化钌、柠檬酸和乙二醇的物质的量比为 1:3:3.6)构成溶液 A。称取 0.211 g 硝酸锶(汕头市光华化学厂,A.R.),然后加入 0.841 g 柠檬酸和 0.27 mL 乙二醇(硝酸锶、柠檬酸和乙二醇的物质的量比为 1:4:4.8)溶解构成溶液 B。然后将 A 和 B 两种溶液混合,超声分散 40 min,得到溶胶,70 $^{\circ}\text{C}$ 水浴干燥,得到凝胶,150 $^{\circ}\text{C}$ 干燥得到干胶,马弗炉 800 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧 2 h,得到钙钛矿 SrRuO_3 。

采用热重-差热分析对制备过程进行分析,X 射线衍射(XRD)对样品进行表征。DTA 差热分析天平(中南大学自动化仪器公司生产),加热速率为 $5 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,空气气氛下加热,温度为 30~1000 $^{\circ}\text{C}$ 。X 射线衍射仪(日本理学 18 kW 转靶 X 射线衍射仪,型号 D/Max2500PC)工作条件为:靶电压 50 kV,靶电流 150 mA,Cu $K\alpha$ 线, $\lambda=0.154056 \text{ nm}$,扫描范围 $10^{\circ} \sim 80^{\circ}$ 。

1.2 电化学性能测试

1.2.1 电极的制备

在制备电极的过程中要严格控制 SrRuO_3 电极中 Ru 元素的含量。制备的单个电极的总重量一般为 $0.020 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2}$,包含 Vulcan XC-72 碳黑、 SrRuO_3 钙钛矿和聚四氟乙烯(PTFE)。聚四氟乙烯(PTFE)作为粘结剂为质量分数 60%的悬浮液,占整个电极质量的 20%(不包括 PTFE 中含的水)。通过控制 SrRuO_3 电极中 Ru 元素的含量分别为 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $2.0 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 来确定 SrRuO_3 钙钛矿、Vulcan XC-72 碳黑

和聚四氟乙烯(PTFE)的混合比例。制备的电极在烘箱中 70 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 4h,去除多余水分。以制备含 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ Ru 元素的 SrRuO_3 电极为例。称取 0.040 g SrRuO_3 钙钛矿,加入 0.260 g Vulcan XC-72 碳黑,用玛瑙研钵研细,然后加入 0.125 g 浓度为 60%的聚四氟乙烯(PTFE),研磨好后,用滚压机压片,电极表观面积为 1.0 cm^2 。制备含 $2.0 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ Ru 元素的 SrRuO_3 电极的方法与上述方法一致。

1.2.2 电极的测试

电解池采用三电极体系,以上述过程制备的电极作为工作电极,面积 1.0 cm^2 ,制备的含 SrRuO_3 的电极中贵金属 Ru 元素的含量分别为 1.0 和 $2.0 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$,参比电极为 Hg/HgO 电极,辅助电极为铂片。在电化学工作站上进行测试。室温下测试了电极 SrRuO_3 分别在氢氧化钾溶液和乙醇溶液中的循环伏安曲线(扫速 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$),并在 0.4 V 电位下测试其计时电流和交流阻抗。交流阻抗的偏置电压为 0.4 V,频率范围为 $0.01 \sim 10^5 \text{ Hz}$,振幅 5 mV。

实验中电解液采用两种溶液,一种是 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KOH 溶液;另一种是乙醇溶液含 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的乙醇和 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氢氧化钾。由于乙醇容易挥发,每次实验前乙醇溶液都要重新配制。取 2.91 mL 无水乙醇(天津市大茂化学试剂厂,99.7%)和 3.42 g 氢氧化钾固体(焦作新安试剂厂,A.R.),用 50 mL 容量瓶配制成 50 mL 乙醇溶液。

2 结果与讨论

2.1 差热分析

图 1 为凝胶在 150 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 2 h 后的热重-差热曲线。由热重曲线可以看出,试样在 30~200 $^{\circ}\text{C}$ 之间失重约 8%,这是由于水分蒸发。200~340 $^{\circ}\text{C}$ 之间,质

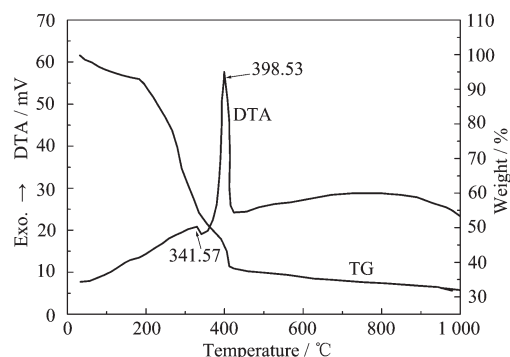


图 1 在 150 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 2h 的干胶的热重-差热图

Fig.1 TG-DTA curves of the gel sample dried at 150 $^{\circ}\text{C}$ for 2 h in static air

量急剧下降,失重约 27%左右,硝酸盐及柠檬酸等有机物发生分解。340~420 °C之间失重约为 25%,表明为中间产物的分解。420~800 °C失重缓慢 TG 曲线趋于平缓,失重约 5%,说明钙钛矿逐渐形成。由差热曲线可以看出在 341.57 °C和 398.53 °C出现两个放热峰,分别属于有机物的分解以及金属熬合物的分解。由 TG-DTA 的结果可以确定,在 800 °C煅烧 2 h 可以得到单一的钙钛矿相。

2.2 XRD 分析

图 2 为 SrRuO_3 的 XRD 图。由图 2 可以看出,所得催化剂 SrRuO_3 的 XRD 图与 SrRuO_3 (PDF80-1529) 标准图一致,在晶面上的衍射峰均与理论衍射峰所在的 θ 位置吻合,其结构为立方相。这就表明在测试仪器允许的误差范围内,制备的催化剂为钙钛矿型单相结构,所确定的制备工艺是合理的,制备的 SrRuO_3 是完全的纯钙钛矿晶相。

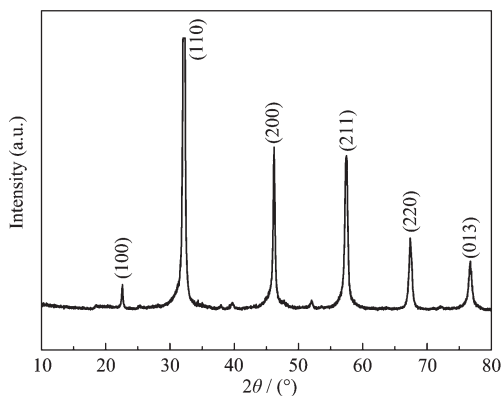


图 2 SrRuO_3 的 XRD 图

Fig.2 XRD pattern of SrRuO_3

2.3 电化学测试

2.3.1 循环伏安

图 3 为含 Ru 元素的质量为 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的 SrRuO_3 电极分别在乙醇溶液和氢氧化钾溶液中的循环伏安曲线。在氢氧化钾溶液中, SrRuO_3 电极在 -0.6~0.3 V 电位范围内,循环伏安曲线呈矩形,表现出电容性质。由图 3 可知,在乙醇溶液中,在正向扫描的过程中,电流密度在 0 V 左右明显开始增大,表明乙醇分子发生了氧化,当电位为 0.4 V 时,氧化电流为 $78 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,说明 SrRuO_3 对乙醇电化学氧化具有良好的催化作用。在乙醇溶液中的循环伏安曲线没有出现明显的氧化峰,表明乙醇扩散到 SrRuO_3 电极表面的速度大于乙醇在 SrRuO_3 电极表面反应的速度,电化学反应是乙醇氧化反应的控制步骤。

图 4 为含 Ru 元素的质量为 $2.0 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的

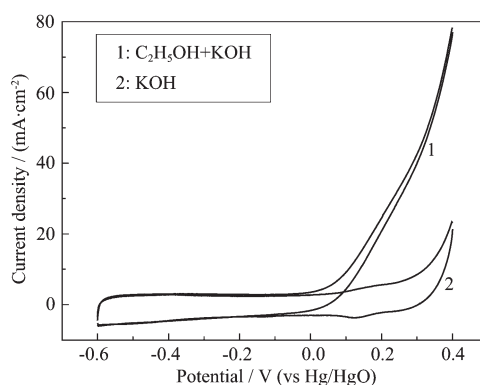


图 3 含 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ Ru 元素的 SrRuO_3 电极分别在乙醇溶液和氢氧化钾溶液中循环伏安图

Fig.3 Cyclic voltammograms of SrRuO_3 electrode with $1.0 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ Ru in ethanol solution and KOH solution

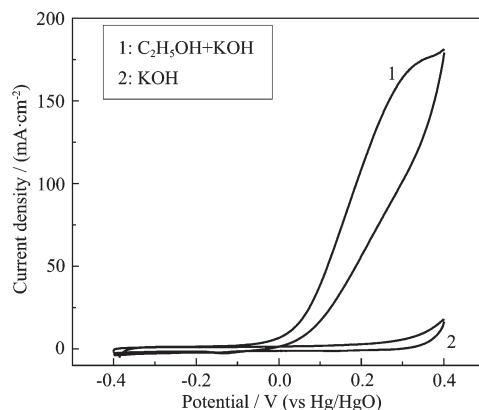


图 4 含 $2.0 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ Ru 元素的 SrRuO_3 电极分别在乙醇溶液和氢氧化钾溶液中循环伏安图

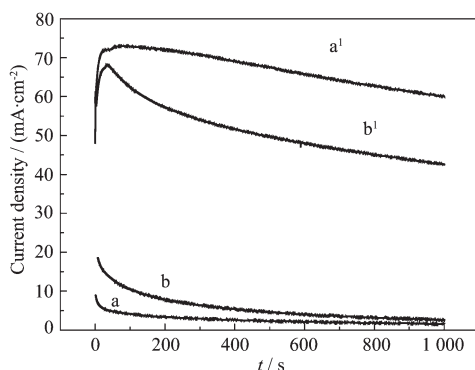
Fig.4 Cyclic voltammograms of SrRuO_3 electrode with $2.0 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ Ru in ethanol solution and KOH solution

SrRuO_3 电极分别在乙醇和氢氧化钾溶液中的循环伏安曲线。比较图 3 和图 4 可以看出,当电极中 Ru 元素的含量增大时,即 SrRuO_3 的含量增加, SrRuO_3 电极在氢氧化钾溶液中的循环伏安曲线的电流密度没有太大变化。在乙醇溶液中,随着 SrRuO_3 含量的增大,在正向扫描的过程中,电流密度在 0 V 左右明显增大,当电位为 0.4 V 时,氧化电流达到 $181 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。在乙醇溶液中,不同 SrRuO_3 含量的电极循环伏安曲线形状略有不同。当电极中 Ru 元素的含量为 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,在正向扫描过程中,在 0.35~0.40 V 之间电流密度增加较快,增加了 $21.6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$;当电极中 Ru 元素的含量为 $2.0 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,在正向扫描过程中,在 0.35~0.40 V 之间电流密度增加缓慢,增加了 $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,并且在 0.35~0.40 V 范

围内有出现氧化峰的趋势。原因是当活性物质 SrRuO_3 含量的增大后,每平方厘米电极面积上的活性位点增多,电极表面乙醇氧化消耗的量增大,此时乙醇分子扩散到电极表面的速度可能低于乙醇在电极表面电化学氧化的速度,浓差极化越来越大,造成电流密度增加的趋势渐弱,同时有出现氧化峰的趋势。

2.3.2 计时电流

图 5 为分别含 Ru 元素的质量为 1.0 和 $2.0 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的 SrRuO_3 电极在乙醇溶液和氢氧化钾溶液中 0.4 V 电位下的计时电流曲线。由图可知,在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中计时电流密度很小,随着时间的增加,计时电流密度没有显著变化。在乙醇溶液中计时电流密度显著增大,并且随着 SrRuO_3 含量的增加,计时电流密度也增大,证实了 SrRuO_3 对乙醇电化学氧化的催化效果。在乙醇溶液中,随着时间的延长计时电流密度不断下降。原因是乙醇分子比较复杂、在 SrRuO_3 电极上发生电化学氧化,很难发生完全氧化,部分氧化生成的中间产物会吸附在电极表面,造成催化剂的中毒,计时电流密度下降^[17]。



a, a¹: SrRuO_3 including $2.0 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ Ru in KOH solution and in ethanol solution; b, b¹: SrRuO_3 with $1.0 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ Ru in KOH solution and in ethanol solution

图 5 SrRuO_3 电极在 0.4 V 电位下的计时电流曲线

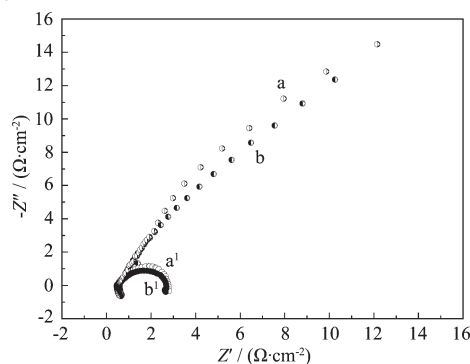
Fig.5 Time vs current plots of SrRuO_3 electrodes recorded at 0.4 V

目前,普遍接受的乙醇电化学氧化的第一个步骤是:吸附在电极表面上的乙醇分子在电极表面的活性位置发生氧化生成吸附态的 CHOHCH_3 ^[18]。从图 4 中可以看出,在乙醇溶液中,实验初期出现了明显的氧化电流峰;随着 SrRuO_3 含量的增加,氧化电流峰增大,而在氢氧化钾溶液中则未出现氧化电流峰,因此推测该氧化电流峰与电极表面吸附的乙醇分子氧化生成吸附态的 CHOHCH_3 等物质有关^[19]。随着

SrRuO_3 含量的增加,每平方厘米的电极上活性位置增多,吸附的乙醇分子氧化成吸附态物质的数量增加,因此氧化峰电流密度也增加。

2.3.3 电化学阻抗

图 6 为分别含 Ru 元素的质量为 1.0 和 $2.0 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的 SrRuO_3 电极在乙醇溶液和氢氧化钾溶液中 0.4 V 电位下的交流阻抗曲线。从图中可以看出,在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中,电化学阻抗非常大,随着乙醇的加入,电荷迁移阻抗减小,证实了 SrRuO_3 对乙醇的电化学氧化有催化效果。比较不同含量的 SrRuO_3 电极发现,在氢氧化钾溶液和乙醇溶液中含 Ru 元素质量不同的 SrRuO_3 电极的交流阻抗值的大小比较接近,说明乙醇在含 Ru 元素质量不同的 SrRuO_3 电极的上动力学过程接近。



a, a¹: SrRuO_3 including $2.0 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ Ru in KOH solution and in ethanol solution; b, b¹: SrRuO_3 with $1.0 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ Ru in KOH solution and in ethanol solution

图 6 SrRuO_3 电极在 0.4 V 电位下的交流阻抗图谱

Fig.6 Electrochemical impedance spectra of SrRuO_3 electrodes recorded at 0.4 V

2.3.4 交流阻抗数据的拟合

采用 Boukamp 电化学拟合软件对含 Ru 元素的质量为 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的 SrRuO_3 电极在 0.4 V 电位下的交流阻抗测试结果用等效电路进行处理。对于有中间产物生成的交流阻抗谱的拟合,有文献进行过详细的说明^[20]。本文采用 $(LR_\Omega)(C_{dl}(R_{ct}(C_\theta R_\theta L_\theta)O))$ 电路时,拟合结果与 SrRuO_3 电极的交流阻抗谱吻合,等效电路和拟合结果与试验所得谱图的比较如图 7 所示。电路中 L 是感抗元件, R_Ω 是工作电极和参比电极之间的欧姆电阻; C_{dl} 是电极界面的双电层电容, R_{ct} 是电子转移过程的电阻。 C_{dl} 和 R_{ct} 与乙醇在电极界面的吸附和氧化有关, O 表示一个有限厚度的扩散过程的阻抗。 L_θ 为与脱附有关的感抗元件, L_θ 、 C_θ 、 R_θ 表示乙醇电化学氧化过程产生的中间产物在电

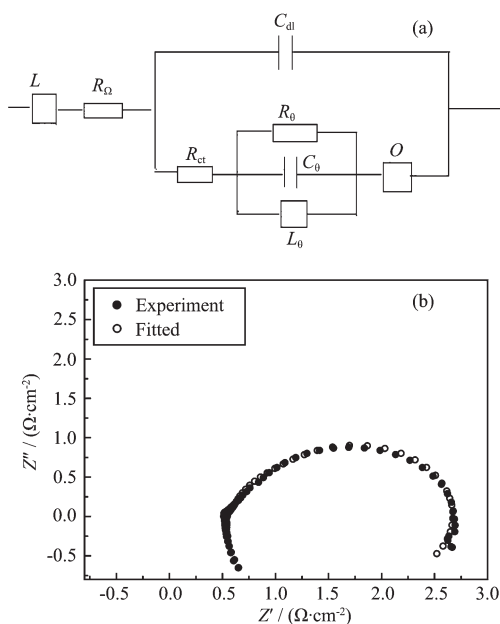


图 7 等效电路(a)及 SrRuO₃ 电极在 0.4 V 下交流阻抗图谱和拟合图(b)

Fig.7 Equivalent circuit (a) and simulated Nyquist plots (b) of SrRuO₃ electrode at 0.4 V

极表面的氧化及脱附过程。乙醇在电化学氧化过程中产生的中间产物，脱附扩散到溶液中发生化学反应，这个反应的速率与电位有关。

3 结 论

用溶胶凝胶法制备了氧化物 SrRuO₃。XRD 结果显示生成的 SrRuO₃ 为纯钙钛矿晶相。采用循环伏安、计时电流和交流阻抗方法测试了所得产物在常温下氢氧化钾溶液中和乙醇溶液中的电化学性能。循环伏安结果表明：在氢氧化钾溶液中测试得到的循环伏安图显示 SrRuO₃ 有显著的电容特性；在乙醇溶液中，阳极电流密度在 0 V 左右开始明显增大，表明乙醇分子发生了氧化，并且阳极电流密度随着 SrRuO₃ 含量的增加而增大。计时电流和交流阻抗结果进一步证实了 SrRuO₃ 电极对乙醇电化学氧化的催化效果。在乙醇溶液中 0.4 V 电位下，SrRuO₃ 电极的计时电流密度较氢氧化钾溶液中的计时电流密度显著增大，电荷迁移电阻也显著减小。SrRuO₃ 对乙醇电化学氧化有良好的催化作用。

参考文献:

- [1] ZHAO Xin-Sheng(赵新生), JIANG Lu-Hua(姜鲁华), SUN Gong-Quan(孙公权), et al. *Cuihua Xuebao(Chinese Journal of Catalysis)*, **2004**,**25**(12):983~988
- [2] Wang Z B, Yin G P, Zhang J, et al. *J. Power Sources*, **2006**, **160**:37~43
- [3] Zhou W, Zhou Z, Song S, et al. *Appl. Catal. B*, **2003**,**46**(2): 273~279
- [4] Ianniello R, Schmidt V M, Rodríguez J L, et al. *J. Electroanal. Chem.*, **1999**,**471**:167~179
- [5] Jiang L H, Sun G Q, Sun S G, et al. *Electrochim. Acta*, **2005**,**50**:5384~5389
- [6] Neto A O, Giz M J, Perez J, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2002**, **149**(3):272~279
- [7] Neto A O, Franco E G, Arico E, et al. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2003**,**23**:2987~2992
- [8] Bagchi J, Bhattacharya S K. *J. Power Sources*, **2007**,**163**: 661~670
- [9] Wang Z B, Yin G P, Zhang J, et al. *J. Power Sources*, **2006**, **160**:37~43
- [10] Hu F P, Chen C L, Wang Z Y, et al. *Electrochim. Acta*, **2006**,**52**:1087~1091
- [11] Xu C W, Shen P K, Ji X H, et al. *Electrochem. Commun.*, **2005**,**7**:1305~1308
- [12] LIU Chang-Peng(刘长鹏), YANG Hui(杨 辉), XING Wei(邢 巍), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chinese Univ.)*, **2002**,**7**:1367~1370
- [13] Shen P K, Xu C W. *Electrochem. Commun.*, **2006**,**8**:184~188
- [14] Deshpande K, Mukasyan A, Varma A. *J. Power Sources*, **2006**,**158**:60~68
- [15] Lan A D, Mukasyan A S. *209th ECS Meeting-Denver, Colorado May 07-May 12*, **2006**.
- [16] Pagnaer J, Nelis D, Mondelaers D, et al. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2004**,**24**:919~923
- [17] MA Guo-Xian(马国仙), TANG Ya-Wen(唐亚文), YANG Hui(杨 辉), et al. *Nanjing Shifan Daxue Xuebao(Journal of Nanjing Normal University)*, **2002**,**25**(3):118~119
- [18] Gupta S S, Datta J. *J. Electroanal. Chem.*, **2006**,**594**:65~72
- [19] XIANG Juan(向 娟), WU Bing-Ling(吴秉亮), CHEN Sheng-Li(陈胜利). *Wuli Huaxue Xuebao(Acta. Phys-Chim. Sin.)*, **2000**,**16**(10):906~911
- [20] Zhou D B, Vander P H. *J. Electrochem. Soc.*, **1998**,**145**(3): 936~945