

不同载量 Ir / C 催化剂对氨氧化的电催化性能

蒋玉芝, 孔庆梅, 陆天虹, 周益明, 唐亚文*

(南京师范大学 江苏省生物功能材料重点实验室, 化学与环境科学学院, 江苏 南京 210097)

摘要: 研究电流型电化学氨气传感器阳极碳载 Ir (Ir/C) 催化剂电催化 NH_3 氧化性能. 实验表明, 在 NaClO_4 中性电解液中, Ir/C 催化剂对 NH_3 氧化的电催化性能与 Ir 载量有关. 其中以 Ir 载量为 10% (by mass) 的 Ir/C 催化剂的电催化性能最好, 稳定性和灵敏度也最高. 此外, NH_3 在不同载量的 Ir/C 催化剂上电催化氧化的电流密度与 NH_3 浓度均呈现出良好的线性关系, 此类 Ir/C 催化剂在电流型电化学氨气传感器中可望有良好的应用前景.

关键词: Ir/C 催化剂; 氨气氧化; 催化活性; Ir 载量

中图分类号: O646

文献标识码: A

氨气在工业上应用广泛, 但毒性较大, 即使是微小浓度也会对人体造成危害. 因此, 环境保护中氨气的监测具有重要意义, 开发可在线监测、成本低廉、检测准确度高的电流型氨气传感器成为目前研究的热点^[1].

至今, 已经有许多关于过渡金属催化氨氧化的活性及稳定性研究. 例如, Papapolymerou 等^[2]比较了 Pd, Ir, Pt 和 Rh 催化剂对氨氧化反应的活性, 发现与其他金属相比, 氨在 Ir 上氧化为 N_2 的速率最快. Mishima 等^[3]也发现在碱性溶液中, Ir 金属对氨氧化电催化活性最高. de Vooys 等^[4-5]系统研究了 Pt, Pd, Ir, Cu, Ag 等催化剂在碱性溶液中对氨的电催化氧化行为, 发现只有 Pt 和 Ir 对氨氧化才有稳定的和最好的电催化性能. 这是由于在碱性电解液中, 反应中间产物在 Pt 和 Ir 上的吸附能较低, 因此, 二者具有较强的抗毒化作用. 但这些研究主要集中在碱性电解液方面^[3-12], 而碱性电解液并不适用于电化学氨气传感器, 因为空气中的 CO_2 会通过传感器的气体电极进入传感器, 被碱性电解液吸收生成碳酸盐, 导致传感器的性能逐步降低. 而且, 碳酸盐的溶解度较小, 很容易在电极催化层中结晶沉淀而破坏催化层的结构, 最终

使传感器失效^[13]. 总之, 有关电流型氨气传感器的研究最好应该使用中性电解液.

以前的研究大多集中在非担载型贵金属催化剂, 本研究组此前也已经研究了在中性电解液中, 非担载型的 Ir 催化剂对氨氧化的电催化性能^[14]. 但此类催化剂在长期使用过程中, 由于金属粒子之间易聚集, 导致催化剂性能衰减较快. 本文进一步研究在中性电解液中, Ir/C 催化剂 Ir 载量对氨氧化的电催化性能的影响, 并优化催化剂制备条件, 为该催化剂在电流型氨气传感器中的开发应用及降低催化剂的成本提供参考依据.

1 实验

1.1 试剂与仪器

IrCl_3 (上海久岳); NaClO_4 (SCRC 国药集团, 分析纯); 5% Nafion 溶液 (Aldrich Co.); 其他试剂均为分析纯. 实验溶液均用三次蒸馏水配置.

电化学测量用 CHI-600b 电化学分析仪 (上海辰华), 常规三电极体系. X 射线衍射 (XRD) 测量用 D/max-rC 型转靶 X 射线衍射仪 (日本理学), 管压 45 kV, 管流 100 mA, CuK 射线为光源. X 射线能量色散谱 (EDS) 测量用 Vantage IV 型 X 射线能谱仪 (美国热电公司). 透射电镜 (TEM) 测量

用 JEM-2010 型仪 (日本电子公司), 点分辨率 0.14 nm, 工作电压 200 kV.

1.2 催化剂的制备

分别将 328、153、68 和 40 mg XC-72 活性炭放在 10 mL 水中, 加入体积不同的 0.03 mol/L IrCl_3 的乙醇溶液, 超声分散 30 min, 搅拌 4 h 后得到混合物悬浮液, 用 NaOH 调节溶液的 pH 值至 8~9, 搅拌下将含一定量的 NaBH_4 水溶液缓慢滴加到悬浮液中, 继续超声 3 h, 搅拌 3 h, 使 IrCl_3 与 NaBH_4 完全反应后, 水洗, 过滤, 55℃ 真空干燥 12 h, 制得含 Ir 质量分数分别为 5%、10%、20% 和 30% 的 Ir/C 催化剂. EDS 测量表明, 制得的 Ir/C 催化剂 Ir 的含量与加入量相近, 表明加入的 IrCl_3 基本上被还原为 Ir.

1.3 电化学性能测试

电极制备参照文献 [15]. 将玻碳电极分别用 5# 金相砂纸、0.3 和 0.05 μm 的 Al_2O_3 粉磨至镜面, 洗涤、干燥后备用. 将以上制备的 Ir/C 催化剂配成 Nafion 溶液, 然后与乙醇和三次蒸馏水混合后, 超声震荡均匀, 得到含 1.9 mg/mL Ir/C 催化剂的悬浮液. 移取一定量悬浮液至玻碳电极表面, 60℃

干燥, 电极表面 Ir 金属载量为 $9.4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. 电化学测试时, 以 Pt 片为对电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极 (以下文所述电位均相对于 SCE), 电解液为含不同浓度 NH_4OH 的 0.4 mol/L NaClO_4 溶液. 每次实验前, 通 N_2 (99.99%) 10 min 以除去电解液中溶解氧. 循环伏安测量的电位扫描速率为 50 mV/s. 实验温度: $30 \pm 1^\circ\text{C}$.

2 结果和讨论

图 1 是不同 Ir 载量的 Ir/C 催化剂的 XRD 图谱. 参照标准 ASTM 卡 6-0598 (Ir), 发现 4 种 Ir 载量不同的 Ir/C 催化剂其 Ir 粒子都具有的立方晶体结构, 各衍射峰分别对应于晶体 (111)、(220) 和 (311) 晶面特征峰. 由 Debye-Scherrer 公式^[16]: $B(2\theta) = 0.94 / D \cos \theta$, 可计算出, 这些催化剂中 Ir 粒子的平均粒径均在 1.1~1.6 nm 范围内, 粒子大小没有明显差别.

图 2 为 Ir 载量为 10% 的 Ir/C 催化剂的 TEM 照片. 由图可见, Ir 粒子具有较好的分散度和均匀性, 其平均粒径约 1.3 nm, 与 XRD 的测量结果基

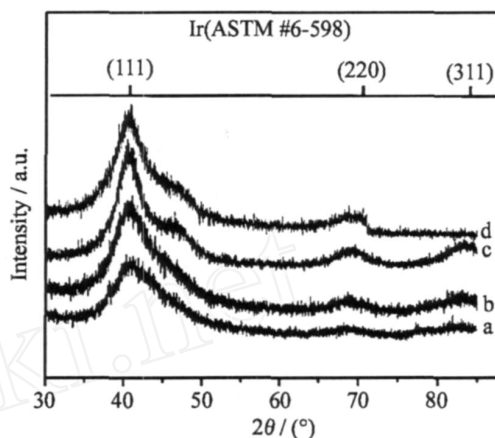


图 1 不同 Ir 载量的 Ir/C 催化剂的 XRD 图谱

Fig 1 XRD patterns of the Ir/C catalysts containing different Ir loadings Ir/% (a~d): 5; 10; 20; 30

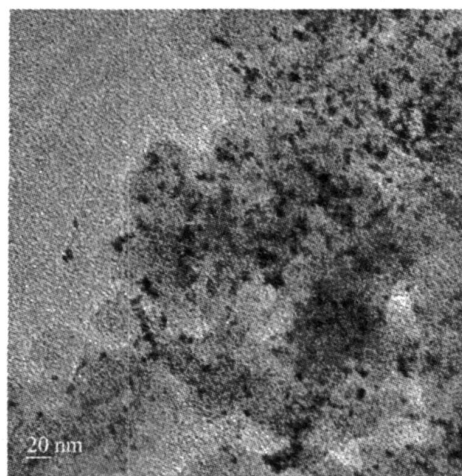


图 2 Ir 载量为 10% Ir/C 催化剂的 TEM 照片

Fig 2 TEM image of the Ir/C catalyst containing 10% Ir loading

本一致.

图 3 为不同 Ir 载量的 Ir/C 催化剂电极在 0.02 mol/L NH_4OH + 0.4 mol/L NaClO_4 溶液中的循环伏安曲线. 由图可见, 在 10% Ir 载量的 Ir/C 电极上 NH_4OH 氧化峰电流 ($342.5 \text{ mA} \cdot \text{mg}^{-1}$) 明显高于其他载量的 Ir/C 电极, 说明该催化剂对 NH_4OH 氧化的电催化性能最好. 实验同时也表明, 其稳定性和灵敏度也最高. 此外, NH_3 在不同载量的 Ir/C 催化剂上电催化氧化的电流密度与 NH_3 浓度均呈现出良好的线性关系. 因此, 此类 Ir/C 催化剂在电流型电化学氨气传感器中有良好的应用前景.

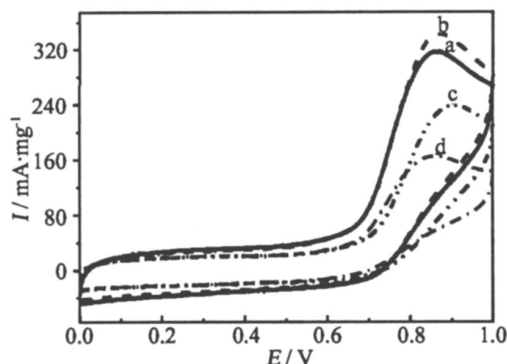


图 3 Ir 载量不同的 Ir/C 催化剂电极在含 0.02 mol/L NH_4OH + 0.4 mol/L NaClO_4 溶液中的循环伏安曲线
Fig. 3 Cyclic voltammograms of the Ir/C catalyst electrodes containing 5% (a), 10% (b), 20% (c) and 30% (d) Ir loadings in 0.02 mol/L NH_4OH + 0.4 mol/L NaClO_4 solutions

图 4 为不同 Ir 载量的 Ir/C 催化剂电极在 0.02 mol/L NH_4OH + 0.4 mol/L NaClO_4 溶液中, 于 0.80 V 恒定电位下的计时电流曲线。由图可知, 在实验的 1000 s 内, 10% Ir 载量的 Ir/C 电极上 NH_4OH 氧化的质量比电流最高, 而且其电催化稳定性也最好。

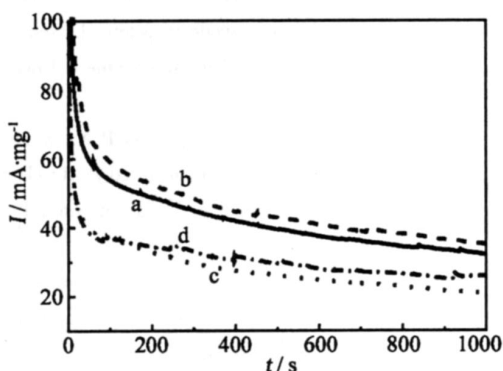


图 4 Ir 载量不同的 Ir/C 催化剂电极在 0.02 mol/L NH_4OH + 0.4 mol/L NaClO_4 溶液中的计时电流曲线
Fig. 4 Chronoamperometric curves of the Ir/C catalyst electrodes containing 5% (a), 10% (b), 20% (c) and 30% (d) Ir loadings in 0.02 mol/L NH_4OH + 0.4 mol/L NaClO_4 solutions

图 5 为不同 Ir 载量的 Ir/C 电极在 20 mL 0.4 mol·L⁻¹ NaClO_4 溶液中, 于 0.80 V 恒定电位、不断搅拌情况下, 从第 50 s 开始每隔 5 s 向溶液滴加

20 μL 0.148 mol/L NH_4OH 溶液后测得的响应电流曲线。由图可见, 加入 NH_4OH 溶液后, 响应时间很快。即如图 6 所示, NH_4OH 的氧化电流与其浓度呈现良好的线性关系。线性相关系数 (R) 依 Ir 载量 5%、10%、20%、30% 顺序分别为 0.9914、0.9965、0.9980 和 0.9905。灵敏度分别为 8.97、12.23、11.4 和 7.34 mA/(mg·mmol), 其中以 10% 的 Ir/C 催化剂的灵敏度最高。因此, 该 Ir/C 催化剂可用作电流型氨气传感器的工作电极。

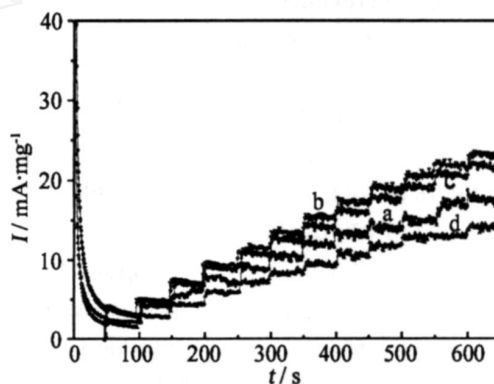


图 5 Ir 载量不同的 Ir/C 催化剂电极于 0.4 mol/L NaClO_4 溶液中, 恒定电位 0.8 V 下, 每隔 5 s 加入 20 μL 0.148 mol/L NH_4OH 的电流响应曲线

Fig. 5 Amperometric response curves obtained after addition of 20 μL 0.148 mol/L NH_4OH into 0.4 mol/L NaClO_4 solution at 0.8 V for every 5 s at the Ir/C catalyst electrodes containing 5% (a), 10% (b), 20% (c) and 30% (d) Ir loadings

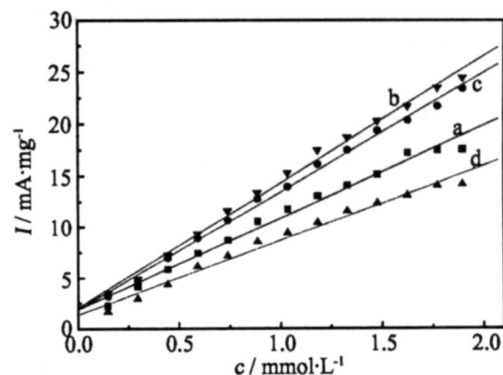


图 6 Ir 载量不同的 Ir/C 催化剂电极电催化 NH_4OH 氧化的相应电流随浓度变化曲线

Fig. 6 Variation of the response current with NH_4OH concentration for the NH_4OH oxidation at the Ir/C catalyst electrodes containing 5% (a), 10% (b), 20% (c) and 30% (d) Ir loading

3 结 论

由水-乙醇二元体系制备的超细、高分散 Ir/C 催化剂中, Ir 粒子平均粒径约 1.3 nm, 其中以 10% Ir 载量的 Ir/C 催化剂对氨氧化的电催化活性、稳定性和灵敏度最佳. 其它含不同 Ir 载量的 Ir/C 催化剂电极, 其电催化 NH_4OH 氧化的响应电流与氨浓度也均呈现良好的线性关系. 可以预言, 此类 Ir/C 催化剂对电流型氨气传感器有良好的应用前景.

参考文献 (References):

- [1] Timmer B, Olthuis W, van den Berg A. Ammonia sensors and their applications—a review [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2005, 107: 666-677.
- [2] Papadimitriou G, Bontozoglou V. Decomposition of NH_3 on Pd and Ir: comparison with Pt and Rh [J]. *J Mol Catal A*, 1997, 120: 165-171.
- [3] de Mishima B A L, Lescano D, Holgado T M, et al. Electrochemical oxidation of ammonia in alkaline solutions: its application to an amperometric sensor [J]. *Electrochim Acta*, 1998, 43: 395-404.
- [4] de Voys A C A, Koper M T M, van Santen R A, et al. The role of adsorbents in the electrochemical oxidation of ammonia on noble and transition metal electrodes [J]. *J Electroanal Chem*, 2001, 506: 127-137.
- [5] de Voys A C A, Mrozek M F, Koper M T M, et al. The nature of chemisorbates formed from ammonia on gold and palladium electrodes as discerned from surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. *Electrochem Commun*, 2001, 3: 293-298.
- [6] Yao K, Cheng Y F. Electrodeposited Ni-Pt binary alloys as electrocatalysts for oxidation of ammonia [J]. *J Power Sources*, 2007, 173: 96-101.
- [7] Endo K, Nakamura K, Katayama Y, et al. Pt-Me (Me = Ir, Ru, Ni) binary alloys as an ammonia oxidation anode [J]. *Electrochim Acta*, 2004, 49: 2503-2509.
- [8] Endo K, Katayama Y, Miura T. Pt-Ir and Pt-Cu binary alloys as the electrocatalyst for ammonia oxidation [J]. *Electrochim Acta*, 2004, 49: 1635-1638.
- [9] Gootzen J F E, Wonders A H, Visscher W, et al. DEMS and cyclic voltammetry study of NH_3 oxidation on platinumized platinum [J]. *Electrochim Acta*, 1998, 43: 1851-1856.
- [10] Vidal-Iglesias F J, Solla-Gullón J, Rodríguez P, et al. Shape-dependent electrocatalysis: ammonia oxidation on platinum nanoparticles with preferential (100) surfaces [J]. *Electrochem Commun*, 2004, 6: 1080-1084.
- [11] Vidal-Iglesias F J, Solla-Gullón J, Pérez J M, et al. Evidence by SERS of azide anion participation in ammonia electrooxidation in alkaline medium on nanostructured Pt electrodes [J]. *Electrochem Commun*, 2006, 8: 102-106.
- [12] Vidal-Iglesias F J, Solla-Gullón J, Montiel V, et al. Screening of electrocatalysts for direct ammonia fuel cell: Ammonia oxidation on PMe (Me: Ir, Rh, Pd, Ru) and preferentially oriented Pt(100) nanoparticles [J]. *J Power Sources*, 2007, 171: 448-456.
- [13] Xu J B, Hua K F, Wang Y J, et al. Study on amperometric NH_3 sensor [J]. *J Zhengzhou College of Light Industry (Natural Science)*, 2004, 19: 39-42.
- [14] Han Y P, Luo P, Lu T H, et al. Electrochemical oxidation of ammonia on Ir anode in potential fixed electrochemical sensor [J]. *Chem Res Chinese Universities*, 2008, 24: 1-4.
- [15] Radmilovic V, Gasteiger H A, Ross P N. Structure and chemical composition of a supported Pt-Ru electrocatalyst for methanol oxidation [J]. *J Catalysis*, 1995, 154: 98-106.
- [16] Anolini E, Cardellini E. Formation of carbon supported PtRu alloys: an XRD analysis [J]. *J Alloys Compounds*, 2001, 315: 118-122.

Electrocatalytic Performance of Carbon Supported Ir Catalysts with Different Ir Loadings for Ammonia Oxidation

JIANG Yu-zhi, KONG Qing-mei, LU Tian-hong, ZHOU Yi-ming, TANG Ya-wen*

(Jiangsu Key Laboratory of Bifunctional Materials, School of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

Abstract: The electrocatalytic performance of the Ir/C catalyst as the anodic catalyst in the amperometric and electrochemical NH_3 sensor was investigated. The experimental results illustrated that in the NaClO_4 neutral electrolyte, the electrocatalytic performance of the Ir/C catalyst for the NH_3 oxidation is related to the Ir loading in the Ir/C catalyst. Among the Ir/C catalysts with different Ir loading, the best electrocatalytic activity, stability and sensitivity were achieved by the Ir/C catalyst with 10% Ir loadings. In addition, the current densities of the NH_3 oxidation at the Ir/C catalysts with the different Ir loadings were linearly proportional to the NH_3 concentration. The Ir/C catalyst has a potential application in the amperometric and electrochemical NH_3 sensor.

Key words: Ir/C catalyst; ammonia oxidation; Ir loading; activity