

2008-11-28

Preparation and Electrocatalytic Performance of Ir/C Catalyst for Ammonia Oxidation

Qing-mei KONG

Yi-ping HAN

Ling-Juan DENG

Tian-hong LU

Ya-wen TANG

Recommended Citation

Qing-mei KONG, Yi-ping HAN, Ling-Juan DENG, Tian-hong LU, Ya-wen TANG. Preparation and Electrocatalytic Performance of Ir/C Catalyst for Ammonia Oxidation[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2008, 14(4): 378-382.

DOI: 10.61558/2993-074X.1925

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol14/iss4/6>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号: 1006-3471(2008)04-0378-05

炭载 Ir 金属催化剂的制备 及其对氨氧化的电催化性能

孔庆梅¹, 韩益苹¹, 邓玲娟², 陆天虹^{1,3}, 唐亚文^{1*}

(1. 南京师范大学化学与环境科学学院, 江苏 南京 210097;

2. 咸阳市咸阳师范学院化学系, 陕西 咸阳 712000;

3. 中国科学院长春应用化学研究所, 吉林 长春 130022)

摘要: 利用乙醇-水二元体系制备含质量分数为 30% Ir 的炭载 Ir (Ir/C) 催化剂. X 射线衍射 (XRD) 谱和电化学测试分别表明, 该催化剂 Ir 粒子的平均粒径约为 2.2 nm. 在 NaClO₄ 电解液中, Ir/C 催化剂对氨氧化的电催化活性与纯 Ir 催化剂的相似, 但稳定性有明显增加. 同时, NH₃ 氧化的电流密度与 NH₃ 浓度呈现良好的线性关系, 有望在定电位电解型 NH₃ 传感器中得到应用.

关键词: 炭载 Ir 催化剂; 氨气氧化; 电催化稳定性

中图分类号: O646

文献标识码: A

NH₃ 是一种常见的化工产品与原料. 空气中 NH₃ 易溶于水且是一种碱性物质, 易吸附在人体皮肤、眼结膜及呼吸道咽喉黏膜. 当空气中 NH₃ 浓度达到一定含量时, 对人体的健康会造成明显伤害, 因此开发能够在线氨气监测、成本低廉、检测准确度高的 NH₃ 传感器具有重要意义^[1].

在众多的 NH₃ 传感器中, 定电位电解型 NH₃ 传感器由于其测量浓度范围宽、体积小、测量精度高、可用于现场直接监测、价格低廉、使用方便等优点而备受重视^[1-2]. Vooyoys 等曾研究了纯 Pt, Pd, Ir, Cu, Ag 等催化剂在碱性溶液中对 NH₃ 的电催化氧化行为, 发现只有 Pt 和 Ir 催化剂对 NH₃ 有稳定的电催化氧化作用^[3]. Endo 等比较了纯 Pt 催化剂与其他金属, 如 Ir, Ru, Ni, Cu 等形成的二元合金催化剂在碱性溶液中对 NH₃ 的电催化氧化性能, 发现 Pt 与 Ir 存在协同效应, Ir 的加入能使 Pt 的电催化活性得到提高^[4-5].

然而, 以往的研究存在着两方面问题: 一方面, 尽管碱性溶液有利于 NH₃ 的电催化氧化反

应^[6-10], 但空气中的 CO₂ 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, 碳酸盐易在电极的催化层中结晶而破坏催化层的结构最终使传感器失效^[10]. 另一方面, 先前的研究大多集中在无担载型贵金属催化剂, 长期使用会因金属粒子之间的相互聚集而导致催化剂性能急剧衰减. 鉴于此, 本文利用水、乙醇二元体系制备了 Ir/C 催化剂, 并在中性电解液中研究了它对 NH₃ 氧化的电催化性能.

1 实 验

1.1 试剂与仪器

IrCl₃ (上海久岳化工公司 纯度 ≥ 99.9%, Ir 含量 ≥ 58%); NaClO₄ (SCRC 国药集团化学试剂公司, 化学纯); 其他试剂均为分析纯. 所有的溶液均用三次蒸馏水配置.

能量色散谱 (EDS) 用 Vantage IV 型 X 射线能谱仪 (美国热电公司) 测量; XRD 分析使用 D/max-rC 型转靶 X 射线衍射仪 (日本理学公司), 管压 40

kV, 管流 100 mA, $\text{CuK}\alpha$ 射线为光源; 电化学测量使用 CHI600 电化学分析仪 (美国 CHI 仪器公司) 进行。

1.2 催化剂制备

将 30 mg XC-72R 活性炭溶于 10 mL 水中, 加入 6 mL $0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 IrCl_3 的乙醇溶液, 超声振荡 30 min, 搅拌 4 h 后得到混合物悬浊液, 用 NaOH 调节溶液的 pH 值至 8~9, 搅拌下将含 10 mg NaBH_4 的水溶液缓慢滴加到上述 IrCl_3 乙醇溶液中, 继续超声振荡 3 h, 搅拌 3 h, 使 IrCl_3 被完全还原后, 水洗, 过滤, 55°C 真空干燥 12 h, 制得含 Ir 30% (by mass 下同) 的 Ir/C 催化剂。其它相同实验条件下, 无活性炭作载体制得纯 Ir 催化剂。

1.3 电化学性能测试

电极制备按文献 [11] 的方法进行。分别将玻碳电极依次用 5# 金相砂纸、0.3 和 0.05 μm 的 Al_2O_3 粉上磨至镜面。取上述的 Ir/C 或 Ir 催化剂配成含催化剂 $2.25 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的水、乙醇、Nafion 悬浮液, 超声下分散 10 min, 移取一定量悬浮液至玻碳电极表面, 于 60°C 干燥。电化学测量用常规的三电极体系, 对电极为铂片, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE) (以下所述电位均相对于 SCE 的), 电解液为含不同浓度 NH_3 的 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaClO_4 溶液。每次实验前, 向电解液中通 N_2 (99.99%) 10 min 除氧。循环伏安电位扫描速率 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 实验温度 $30 \pm 1^\circ\text{C}$ 。

2 结果和讨论

图 1 为 Ir/C 催化剂的 EDS 谱。谱中 C 和 Ir 的特征峰分别出现在 0.30 和 2.0 keV 处。根据谱线

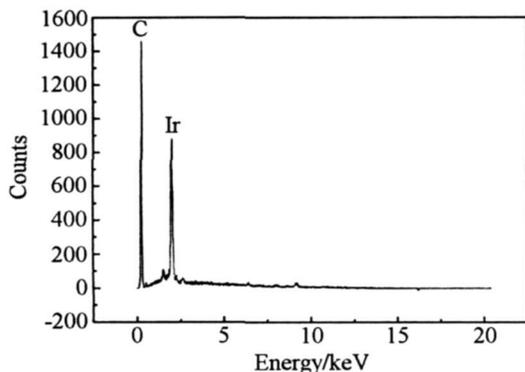


图 1 Ir/C 催化剂的 EDS 谱

Fig. 1 The EDS spectrum of the Ir/C catalyst

算得 Ir 与 C 的质量比为 30%, 与化学计量值相同, 表明在制备过程中, Ir(III) 已经被完全还原。

图 2 为 Ir/C 和 Ir 催化剂的 XRD 谱。Ir/C 催化剂在 2θ 26° 左右出现了碳的 (002) 晶面衍射峰^[12]。另外, 两种催化剂在 2θ 分别为 40.8° 、 69.3° 、 83.4° 处都出现了 Ir 的 (111)、(220)、(311) 晶面衍射峰, 与标准图谱一致, 表明所得 Ir 粒子为面心立方结构。依据最强的 Ir(111) 晶面衍射峰的半峰宽, 由 Scherrer 公式^[13], 可以计算出两种催化剂中 Ir 粒子的平均粒径分别为 2.3 和 2.2 nm, 粒子大小几乎相同。

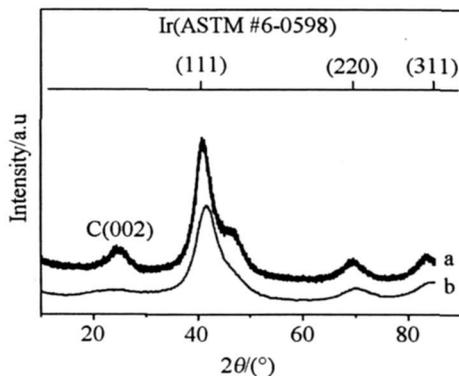


图 2 Ir/C 和 Ir 催化剂的 XRD 谱

Fig. 2 The XRD patterns of the Ir/C (a) and Ir (b) catalysts

图 3 为 Ir 载量相同的两种催化剂电极在含有 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NH_3 的 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaClO_4 溶液中的循环伏安曲线。虽然在 Ir/C 和 Ir 两种催化剂电极上 NH_3 氧化的峰电流密度分别为 2.06 和 $2.12 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 没有明显区别, 但峰电位分别为 0.785 和 0.813 V , 前者比后者负移了 28 mV 。其原因可能是: 1) 炭载体中的石墨晶体中存在着离域电子, 金属微晶在与炭紧密接触的过程中可能受到电子相互作用, 从而增加金属纳米粒子的稳定性; 2) 活性炭表面含有微量的含氧基团而呈现弱酸性, 这可能有碍于 NH_3 在催化剂上的解离吸附, 从而导致 NH_3 在 Ir/C 催化剂上氧化的峰电位出现小的负移。

图 4 为 Ir 和 Ir/C 催化剂电极在含有 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NH_3 的 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaClO_4 溶液中, 于恒电位 0.8 V 下的计时电流曲线。由图可见, 在初始阶段的 10 s 前, Ir 催化剂对 NH_3 的电催化活性略优于 Ir/C 催化剂, 在 10 s 时的电流密度分别为 0.88 和 $0.82 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。但随着时间的延长, 前者

的电催化活性迅速降低,至 3000 s时, NH₃氧化的电流密度分别衰减为 0.17和 0.43 mA·cm⁻², 仅各为 10 s时的 19.3%和 52.4%. 显然, Ir催化剂的电催化稳定性明显低于 Ir/C催化剂. 这可能是由于无负载型的 Ir催化剂在使用过程中更加容易聚集所致.

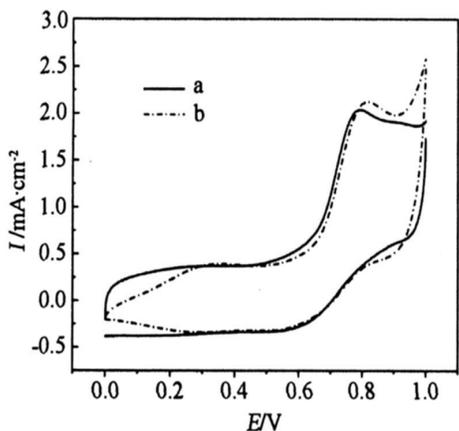


图3 Ir/C(a)和Ir(b)催化剂电极在 0.02 mol·L⁻¹ NH₃ + 0.4 mol·L⁻¹ NaClO₄ 溶液中的循环伏安曲线

Fig. 3 Cyclic voltammograms of the Ir/C (a) and Ir (b) catalyst electrodes in 0.02 mol·L⁻¹ NH₃ + 0.4 mol·L⁻¹ NaClO₄ solution Ir loading: 60mg·cm⁻²

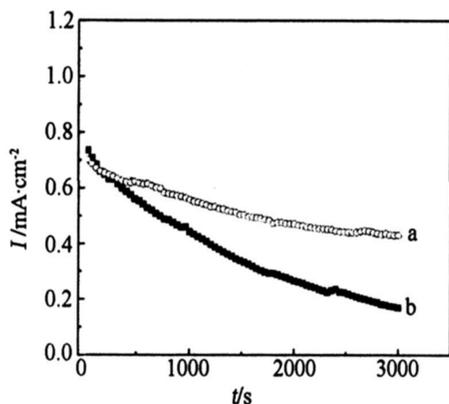


图4 Ir/C(a)和Ir(b)催化剂电极在 0.02 mol·L⁻¹ NH₃ + 0.4 mol·L⁻¹ NaClO₄ 溶液中的计时电流曲线

Fig. 4 Chronoamperometric curves of the Ir/C (a) and Ir (b) catalyst electrodes in 0.02 mol·L⁻¹ NH₃ + 0.4 mol·L⁻¹ NaClO₄ solution at 0.8 V Ir loading: 60mg·cm⁻²

图 5为 Ir/C催化剂电极在含有不同浓度 NH₃的 0.4 mol·L⁻¹ NaClO₄ 溶液中的循环伏安曲线.

由图可见, 每条曲线正扫方向的起始氧化电位都在 0.55 V左右, 氧化峰电位都在 0.783 V左右, 峰电流密度随 NH₃浓度的增加而增加.

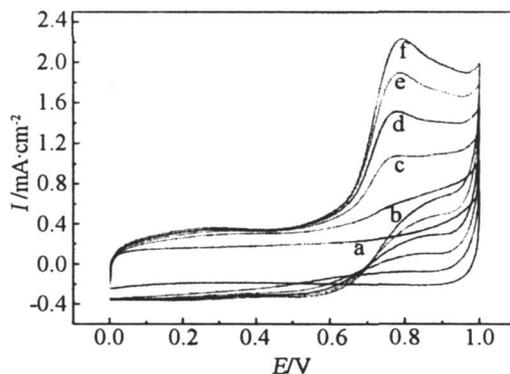


图 5 Ir/C催化剂电极在含不同浓度 NH₃的 0.4 mol·L⁻¹ NaClO₄ 溶液中的循环伏安曲线

Fig 5 Cyclic voltammograms of 0 (a), 4.7 (b), 9.4 (c), 14.1 (d), 18.9 (e), 23.6 (f) mmol·L⁻¹ NH₃ in 0.4 mol/L NaClO₄ solution at the Ir/C catalyst electrode Ir loading 30mg·cm⁻²

图 6为根据图 5描绘的 I_p~C_{NH₃}的关系曲线. 由图可见, NH₃在 Ir/C催化剂电极上的氧化峰电流密度与其浓度呈很好的线性关系, 相关系数 R为 0.99848. 据此, 如果使用 Ir/C催化剂作定电位电解型 NH₃传感器的电极时, 只要经过一个 NH₃标准气体对传感器作标定后, 就可进行 NH₃浓度的定量测量.

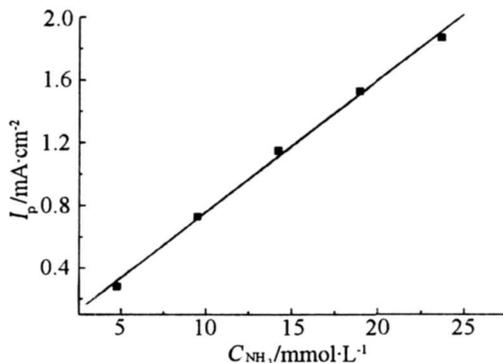


图 6 峰电流密度与 NH₃浓度的关系

Fig 6 The plot of the current density at 0.8V vs the NH₃ concentration

3 结 论

应用水-乙醇二元体系制备了 Ir为 30%、Ir粒

子的平均粒径约 2.2 nm 的 Ir/C 催化剂. 在 Na-CD₄ 中性电解液中, Ir/C 催化剂对 NH₃ 的电催化氧化活性与 Ir 催化剂的相似, 但稳定性明显增加. 而且, 在一定电位下, NH₃ 氧化的电流密度与其浓度呈良好的线性关系, 表明 Ir/C 催化剂在定电位电解型 NH₃ 传感器中有良好的应用前景.

参考文献 (References):

- [1] Wallgren K, Sotiropoulos S. Oxygen sensors based on a new design concept for amperometric solid state devices [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical* 1999, 60 (2~3): 174-183.
- [2] CHEN Chang-lun (陈长伦), HE Jian-bo (何建波), LIU Wei (刘伟), et al The research advance of electrochemical gas sensors [J]. *Sensor World (in Chinese)*, 2004, 4, 11-15.
- [3] De Voors 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(2): 127-137.
- [4] Endo K, Nakamura K, Katayama Y, et al PtMe (Me = Ir, Ru, Ni) binary alloys as an ammonia oxidation anode [J]. *Electrochimica Acta* 2004, 49(15): 2503-2509.
- [5] Endo K, Katayama Y, Miura T. Pt-Ir and Pt-Cu binary alloys as the electrocatalyst for ammonia oxidation [J]. *Electrochimica Acta* 2004, 49(9~10): 1635-1638.
- [6] Gootzen J F E, Wonders A H, Visscher W, et al A DEMS and cyclic voltammetry study of NH₃ oxidation on platinumized platinum [J]. *Electrochim Acta* 1998, 43, 1851-1861.
- [7] López de Mishina B A, Lescano D, Holgado T M, et al Electrochemical oxidation of ammonia in alkaline solutions: its application to an amperometric sensor [J]. *Electrochimica Acta* 1998, 43, 395-404.
- [8] 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 Comm*, 2004, 6(10): 1080-1084.
- [9] Vidal-Iglesias F J, Solla-Gullón J, Feliu J M, et al DEMS study of ammonia oxidation on platinum basal planes [J]. *J Electroanal Chem*, 2006, 588, 331-338.
- [10] XU Jian-Bo (徐建波), HUA Kai-Feng (华凯峰), WANG Yu-Jiang (王玉江), et al Study of amperometric ammonia sensor [J]. *J Zhengzhou Institute Light Industry (Natural Science)*, 2004, 19, 39-42.
- [11] Tang Y W, Zhang L L, Wang Y A, et al Preparation of a carbon supported Pt catalyst using an improved organic sol method and its electrocatalytic activity for methanol oxidation [J]. *J Power Sources* 2006, 162, 124-131.
- [12] Zhang L L, Lu T H, Bao J C, et al Preparation method of an ultrafine carbon supported Pd catalyst as an anodic catalyst in a direct formic acid fuel cell [J]. *Electrochem. Comm*, 2006, 8, 1625-1627.
- [13] Zhang L L, Tang Y W, Bao J C, et al A carbon-supported Pd-P catalyst as the anodic catalyst in a direct formic acid fuel cell [J]. *J Power Sources* 2006, 162, 177-179.

Preparation and Electrocatalytic Performance of Ir/C Catalyst for Ammonia Oxidation

KONG Qingmei¹, HAN Yiping¹, DENG Ling-Juan², LU Tian-hong^{1,3}, TANG Ya-wen^{1,2*}

(1. College of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

2. Department of Chemistry, Xianyang Normal University, Xianyang 712000, Shanxi, China

3. Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

Abstract: The Ir/C catalyst with 30% (by mass) Ir was prepared in the CH₃CH₂OH and H₂O binary system. The X-ray diffraction (XRD) data showed that the average sizes of the Ir particles in the Ir/C catalyst was about 2.2 nm. The results of the electrochemical measurements indicated that the electrocatalytic activity of the Ir/C catalyst for the ammonia oxidation in the neutral NaClO₄ solution was similar to the Ir catalyst while electrocatalytic stability was much better than that of the Ir catalyst. Furthermore, the peak current density of the ammonia oxidation at the Ir/C catalyst electrode showed a good linear relationship with the ammonia concentration, illustrating that the Ir/C catalyst would have a good application prospect in the potential fixed electrolytic type ammonia sensor.

Key words: Ir/C catalyst; ammonia oxidation; electrocatalytic stability