

二氧化钛载 Ir 催化剂对氨氧化的电催化

黄璐^a 杨瑶^a 潘道东^{a,b*}

(^a南京师范大学金陵女子学院 南京 210097; ^b宁波大学海洋学院 宁波 315211)

摘要 用同一方法制备了 Ir 含量相同而载体 TiO₂-晶体结构不同的 TiO₂-载 Ir (Ir/TiO₂) 催化剂,研究了 TiO₂-晶体结构对 Ir/TiO₂ 催化剂对氨氧化的电催化性能的影响,发现具有金红石结构的 TiO₂-载 Ir (Ir/TiO₂-R) 催化剂对氨氧化的电催化性能远好于具有锐钛矿型结构的 TiO₂-载 Ir (Ir/TiO₂-A) 催化剂。物理化学和电化学的表征揭示了 Ir/TiO₂-R 催化剂对氨氧化的电催化性能好的可能原因归结于 Ir 纳米粒子在 TiO₂-R 上的均匀分布。

关键词 氨氧化,二氧化钛载铱催化剂,金红石型,锐钛矿型,电流型电化学传感器

中图分类号:O646

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2013)05-0584-06

DOI:10.3724/SP.J.1095.2013.20311

氨作为一种重要的化工原料,应用广泛,当前海洋食品加工厂大量使用其作为制冷剂。但由于氨的毒性较大,因而对工作和居住环境中氨的监测具有重要意义^[1]。另外,氨的检测在一些疾病,如肾虚、糖尿病的诊断上也可发挥重要的作用^[1-2]。因此,开发可以进行在线氨气监测、成本低廉和检测准确度高的氨传感器成为目前研究与开发的热点^[3-4]。

有很多因素影响传感器中催化剂的性能,除了催化剂的组分和结构外,催化剂的载体也有较大的影响。一般均用碳材料作催化剂载体,因为碳载体具有高的比表面积、多孔性、高导电性和低成本等^[5]特点。目前,最常用的碳载体是 Vulcan XC-72 carbon^[6],但它易被腐蚀。其它的碳载体有碳纳米管、石墨碳和碳纤维等^[7-13],但它们各有一些缺点^[14-15]。因此,发展新的载体也是一个热门课题。为了提高催化剂的电催化活性,现在已有研究通过使用半导体氧化物作为催化剂的载体,例如,WO₃和 TiO₂。而其中 TiO₂备受关注。TiO₂是一种应用广泛的半导体材料,它成本低、稳定性好及对人体无毒性,同时纳米 TiO₂作为一种无机功能材料还具有比表面积大、光吸收性能好、表面活性大、分散性好、稳定性好和抗氧化能力强等特性,因而在化学催化、光催化和气体传感器方面均有良好的应用性能。

催化剂的性能受载体结构和载体晶型的影响很大^[16-19]。例如,TiO₂载 Pd 催化剂对甲酸氧化的研究已被报道^[20]。但 Ir/TiO₂催化剂对氨氧化的电催化性能至今还未有人研究。因此,本文研究了 Ir/TiO₂催化剂对氨氧化的电催化性能。发现 Ir/TiO₂的晶型对 Ir 催化剂的性能有很大的影响,Ir/TiO₂-R 催化剂对氨氧化的电催化性能要大大优于 Ir/TiO₂-A 催化剂。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

质量分数为 5% 的 Nafion 溶液(美国 Aldrich 化学公司);XC(美国 Cabot 公司);TiO₂(江苏河海科技纳米有限公司),TiO₂-R 的相对密度为 4.3 g/cm³,而 TiO₂-A 为 3.9 g/cm³;IrCl₃(上海久岳化工公司,纯度≥99.9%,Ir 含量≥58%);其余试剂均为分析纯,实验用水为三次蒸馏水。

2012-07-13 收稿,2012-08-10 修回

国家科技支撑计划(2012BAK08B01)和江苏高校优势学科建设工程资助项目

通讯联系人:潘道东,教授;Tel:025-83598906;Fax:025-83598901;E-mail:daodongpan@163.com;研究方向:食品科学,食品安全与检测

CHI600B 型电化学分析仪(美国 CHI 仪器公司);Vantage IV 型 X 射线能谱仪(美国热电公司);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,CuK α 射线源为光源;JEM-1011 型透射电子显微镜(日本电子公司)。

1.2 催化剂和工作电极的制备

1.2.1 催化剂的制备

Ir/TiO₂ 催化剂用普通液相还原法制备。将 60 mg TiO₂、3.05 mL 0.02558 mol/L IrCl₃ 水溶液和 10 mL 水混合后,超声 0.5 h,然后搅拌 12 h,再在 80 °C 水浴中搅拌,并将配好的 Na₂CO₃ 溶液逐滴加入上述溶液,直至溶液 pH 值为 9 左右,立即逐滴加入 10 mL 25.0 g/L NaBH₄ 溶液,继续搅拌 3 h,冷却至室温,抽滤和洗涤后,40 °C 真空干燥一夜,即得到含 Ir 质量分数为 20% 的 Ir/TiO₂ 催化剂。

1.2.2 工作电极的制备 玻碳电极依次用 0.3 和 0.05 μ m 的 Al₂O₃ 粉末抛光至呈镜面,用蒸馏水淋洗、超声、烘干。将 2 mg Ir/TiO₂ 催化剂、0.9 mL 乙醇和 0.1 mL 5% Nafion 溶液混合均匀得悬浮液。取 6.2 μ L 上述悬浮液滴于玻碳电极表面,让其自然铺展,35 °C 烘干,即得到 Ir/TiO₂ 催化剂电极。

1.3 电化学测试

电化学测试在三电极体系中进行,Ir/TiO₂ 催化剂电极为工作电极,Pt 电极为对电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,文中的电位均相对于 SCE。电解液为含 0.145 mol/L NH₃·H₂O 的 0.4 mol/L NaClO₄ 溶液。测试前,往溶液 + 中通入高纯 N₂ 气(99.99%)15 min,除 O₂ 气,测试时,在溶液上方通 N₂ 气保护。循环伏安扫描时,电位扫速为 50 mV/s。所有实验均在(30 \pm 1) °C 下进行。

2 结果与讨论

图 1 显示了 2 种 Ir/TiO₂ 催化剂的 X 射线能量色散谱(EDS)谱。通过计算得出 Ir/TiO₂-R 催化剂含有大约质量分数为 15.90% Ir、51.70% Ti 和 28.25% O。而 Ir/TiO₂-A 催化剂含有大约 12.67% Ir、56.91% Ti 和 30.42% O。由于用 EDS 来计算 Ir 的质量分数是不精确的,因此,该结果可表明 IrCl₃ 在催化剂的制备中基本被还原。

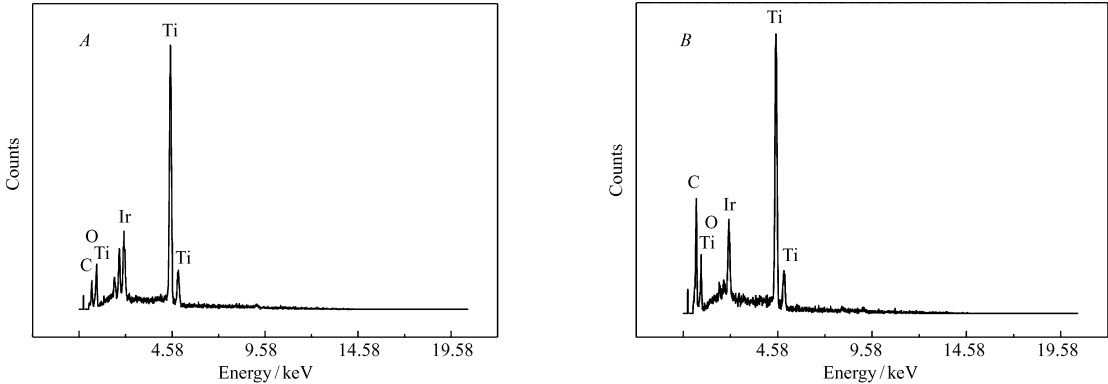


图 1 2 种 Ir/TiO₂ 催化剂的 EDS 谱
Fig. 1 EDS spectra of Ir/TiO₂-R(A) and Ir/TiO₂-A(B) catalysts

图 2 为不同晶型 TiO₂ 和 2 种 Ir/TiO₂ 催化剂的 X 射线衍射谱(XRD)。由图 2 可见,TiO₂-R 在 27.28°、35.92°、41.10°和 54.18°处的特征衍射峰分别对应于 TiO₂ 的(110)、(101)、(111)和(211)晶面。TiO₂-A 在 25.14°、37.58°、47.96°和 54.18°的衍射峰分别对应于 TiO₂ 的(101)、(004)、(200)和(105)晶面。在 Ir/TiO₂ 催化剂中,除了可观察到 TiO₂ 的衍射峰外,还可以观察到 Ir 纳米粒子在 41°、47°、69° 和 83°处的衍射峰,它们分别对应于 Ir 的(111)、(200)、(220)和(311)晶面,说明 Ir 纳米粒子具有面心立方结构。

图3显示了Ir/TiO₂-R和Ir/TiO₂-A催化剂的透射电子显微镜图。由图3可见,Ir/TiO₂-R中的Ir纳米粒子分散均一,平均粒径约为4 nm,而Ir/TiO₂-A中的Ir纳米粒子发生了比较严重的聚集。

图4为不含和含有0.145 mol/L NH₃·H₂O的0.4 mol/L NaClO₄溶液在2种TiO₂载体电极上的循环伏安曲线。由图4可见,在2种TiO₂载体电极上的循环伏安曲线中均没有氨的氧化峰,说明2种TiO₂载体对于氨的氧化均没有电催化活性。

图5显示了Ir/TiO₂-R和Ir/TiO₂-A催化剂电极在0.145 mol/L NH₃·H₂O + 0.4 mol/L NaClO₄溶液中扫描30圈的循环伏安曲线。由图5可以看出,在Ir/TiO₂-R催化剂电极上,氨的氧化峰峰电流随着扫描圈数的增加缓慢的降低,而在Ir/TiO₂-A电极表面,氨的氧化电流峰只在第一圈出现过。结果显示,Ir/TiO₂-R催化剂电极的稳定性明显强于Ir/TiO₂-A催化剂电极。

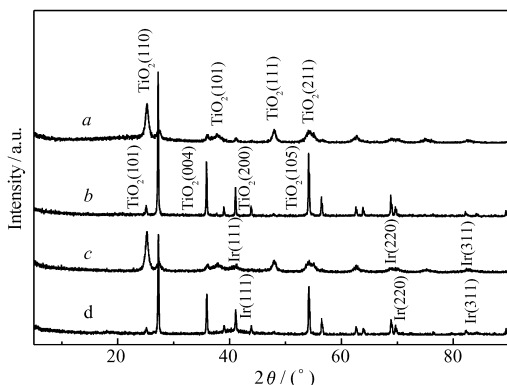


图2 2种TiO₂-载体和2种Ir/TiO₂催化剂的XRD谱

Fig. 2 XRD patterns of TiO₂-R (a), TiO₂-A (b), Ir/TiO₂-R (c) and Ir/TiO₂-A (d) catalysts

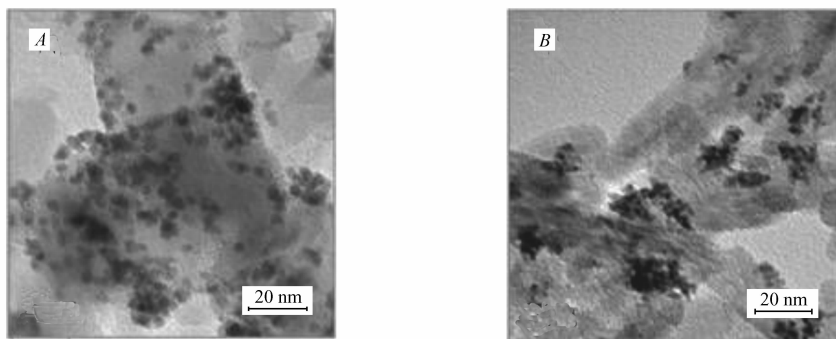


图3 2种Ir/TiO₂催化剂的TEM图

Fig. 3 TEM images of Ir/TiO₂-R(A) and Ir/TiO₂-A(B) catalysts

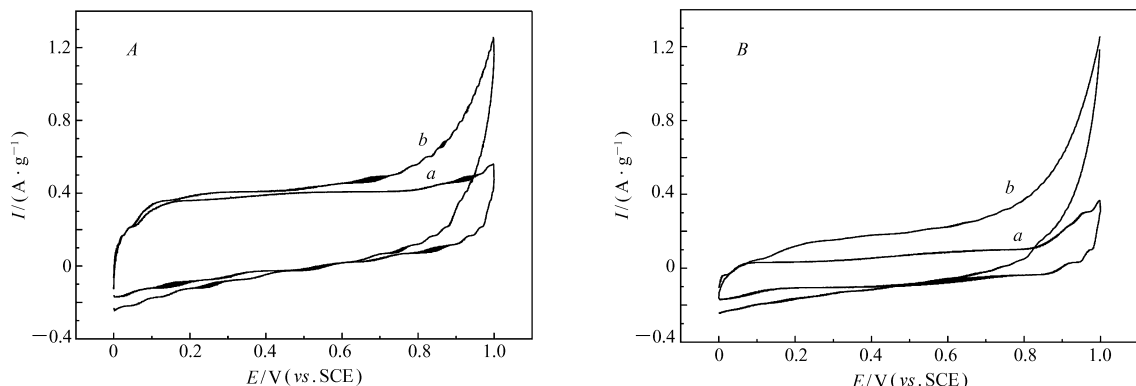


图4 不含(a)和含有(b)0.145 mol/L NH₃·H₂O的0.4 mol/L NaClO₄溶液在TiO₂-R(A)和TiO₂-A(B)电极上的循环伏安曲线

Fig. 4 Cyclic voltammograms of 0.4 mol/L NaClO₄ solution without (a) and with (b) 0.145 mol/L NH₃·H₂O at TiO₂-R(A) and TiO₂-A(B) electrodes

图6为Ir/TiO₂-R催化剂电极在0.145 mol/L NH₃·H₂O + 0.4 mol/L NaClO₄溶液中的多步电位阶跃曲线。由图6可见,氨的稳态电流随着电位从0.5~0.9 V的递增而递增。而当电位达到0.85 V后,氨的稳态电流不再增加。因此,选择0.85 V作为以后电化学测试的电压。

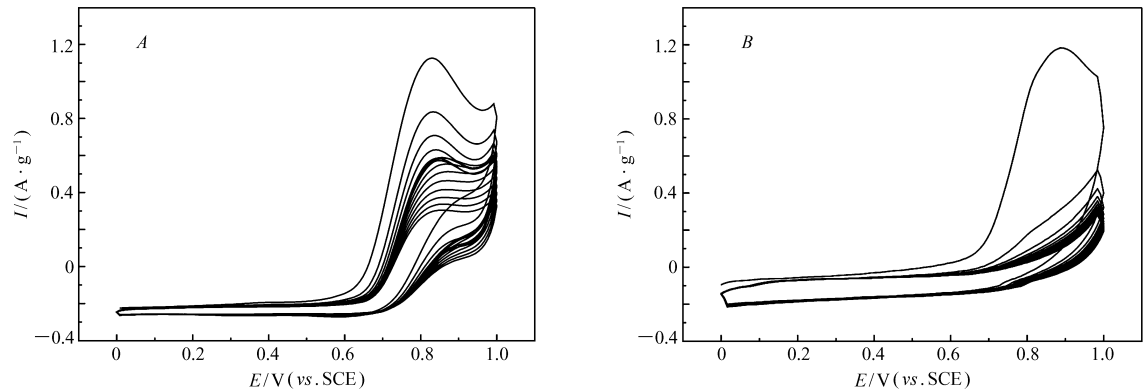


图5 Ir/TiO₂-R(A)和Ir/TiO₂-A(B)催化剂电极在0.145 mol/L NH₃·H₂O + 0.4 mol/L NaClO₄溶液中扫描30圈的循环伏安曲线

Fig.5 Cyclic voltammograms of 0.4 mol/L NaClO₄ solution with 0.145 mol/L NH₃·H₂O at Ir/TiO₂-R(A) and Ir/TiO₂-A(B) catalyst electrodes for continuous 30 cycles

图7A显示了在Ir/TiO₂-R催化剂电极表面不同浓度的NH₃·H₂O在0.4 mol/L NaClO₄中的循环伏安曲线。由图7A可见,不同浓度氨的起始氧化电位在0.55 V左右,峰电位在0.85 V左右。峰电流密度随着氨浓度的增加而增加。当NH₄OH浓度分别为0.096、0.108、0.145、0.174和0.232 mol/L,其对应的峰电流密度分别为0.72、0.758、0.887、0.973和1.186 A/g Ir。图7B显示了NH₃·H₂O浓度与峰电流密度的关系曲线。从图7B可以看出,NH₃·H₂O浓度与峰电流密度呈现良好的线性关系,相关系数R²为0.99943。

本文发现,Ir/TiO₂-R催化剂对氨氧化的电催化性能要远好于Ir/TiO₂-A催化剂,这是一个新的、很有意义的发现。从本文的数据来看,2种催化剂的物理性质差别只是Ir/TiO₂-A催化剂中Ir粒子聚集

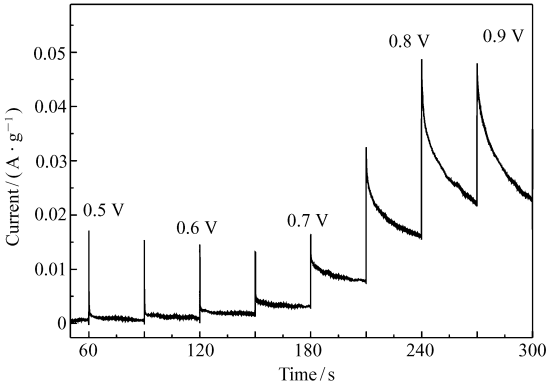


图6 Ir/TiO₂-R催化剂电极在0.145 mol/L NH₃·H₂O + 0.4 mol/L NaClO₄溶液中的多步电势阶跃曲线

Fig.6 Multi-potential step curve of the 0.4 mol/L NaClO₄ solution with 0.145 mol/L NH₃·H₂O solution at Ir/TiO₂-R catalyst electrode(Step increase:0.05 V)

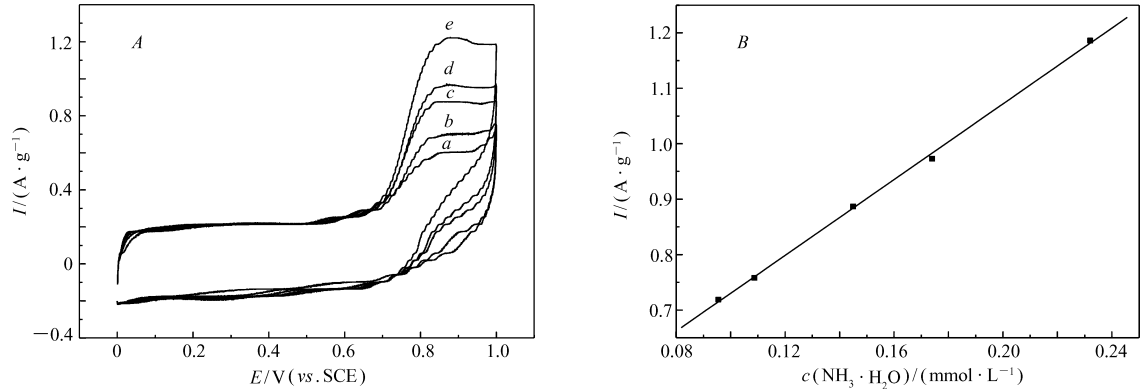


图7 含不同浓度NH₃·H₂O的0.4 mol/L NaClO₄溶液在Ir/TiO₂-R催化剂电极上的循环伏安曲线(A)和NH₃·H₂O浓度与峰电流密度的关系曲线(B)

Fig.7 (A) Cyclic voltammograms of 0.4 mol/L NaClO₄ solution with NH₃·H₂O concentration: (a) 0.096, (b)0.108, (c)0.145, (d)0.174 and (e)0.232 mol/L at the Ir/TiO₂-R catalyst electrode, and (B) relationship curve between NH₃·H₂O concentration and the peak current density

在一起,比较粗,但这不是 Ir/TiO₂-A 催化剂对氨氧化,基本上没有电催化性能的原因,因此,其原因还要进一步研究。

3 结 论

用同一方法制备了 Ir/TiO₂-R 和 Ir/TiO₂-A 催化剂,但是 Ir 纳米粒子在 TiO₂-R 上的分散性明显好于 TiO₂-A 上的。Ir/TiO₂-R 催化剂对于氨的氧化有很好的电催化活性,而 Ir/TiO₂-A 催化剂几乎没有,这可能归功于 Ir 纳米粒子均一稳定的分散性以及 TiO₂-R 较大的比表面积,但是真正的原因还不太清楚,还需要进一步探究证实。

参 考 文 献

- [1] Wakabayashi H, Kuwabara Y, Mutata H, *et al.* Measurement of the Expiratory Ammonia Concentration and Its Clinical Significance[J]. *Metab Brain Dis*, 1997, **12**(2):161-166.
- [2] Timmer B, Olthuis W, van den Berg A. Ammonia Sensors and Their Applications-A Review[J]. *Sens Actuat B*, 2005, **107**(2):666-677.
- [3] Ji X B, Banks C E, Compton R G. The Electrochemical Oxidation of Ammonia at Boron-doped Diamond Electrodes Exhibits Analytically Useful Signals in Aqueous Solutions[J]. *Analyst*, 2005, **130**:1345-1347.
- [4] Wallgren K, Sotiropoulos S. Oxygen Sensors Based on a New Design Concept for Amperometric Solid State Devices[J]. *Sens Actuat B*, 1999, **60**:174-183.
- [5] Du H D, Li B H, Kang F Y, *et al.* Carbon Aerogel Supported Pt-Ru Catalysts for Using as the Anode of Direct Methanol Fuel Cells[J]. *Carbon*, 2007, **45**(2):429-435.
- [6] Shao Y Y, Yin G P, Zhang J, *et al.* Comparative Investigation of the Resistance to Electrochemical Oxidation of Carbon Black and Carbon Nanotubes in Aqueous Sulfuric Acid Solution[J]. *Electrochim Acta*, 2006, **51**(26):5853-5857.
- [7] Auer E, Freund A, Pietsch J, *et al.* Carbon as Supports for Industrial Precious Metal Catalysts[J]. *Appl Catal A*, 1998, **173**(2):259-271.
- [8] Coq B, Planeix J M, Brotons V. Fullerene-based Materials as New Support Media in Heterogeneous Catalysis by Metals[J]. *Appl Catal A*, 1998, **173**(2):175-183.
- [9] Yang G W, Gao G Y, Zhao G Y, *et al.* Effective Adhesion of Pt Nanoparticles on Thiolated Multi-walled Carbon Nanotubes and Their Use for Fabricating Electrocatalysts[J]. *Carbon*, 2007, **45**(15):3036-3041.
- [10] Guo J S, Sun G Q, Wang Q, *et al.* Carbon Nanofibers Supported Pt-Ru Electrocatalysts for Direct Methanol Fuel Cells[J]. *Carbon*, 2006, **44**(1):152-157.
- [11] Hayashi A, Notsu H, Kimijima K, *et al.* Preparation of Pt/Mesoporous Carbon (MC) Electrode Catalyst and Its Reactivity toward Oxygen Reduction[J]. *Electrochim Acta*, 2008, **53**:6117-6125.
- [12] Liu Y C, Qiu X P, Huang Y Q, *et al.* Mesocarbon Microbeads Supported Pt-Ru Catalysts for Electrochemical Oxidation of Methanol[J]. *J Power Sources*, 2002, **111**(1):160-164.
- [13] Park I S, Park K W, Choi J H, *et al.* Electrocatalytic Enhancement of Methanol Oxidation by Graphite Nanofibers with a High Loading of PtRu Alloy Nanoparticles[J]. *Carbon*, 2007, **45**(1):28-33.
- [14] Huang S Y, Ganesan P, Park S, *et al.* Development of a Titanium Dioxide-Supported Platinum Catalyst with Ultrahigh Stability for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Applications[J]. *J Am Chem Soc*, 2009, **131**(39):13898-13899.
- [15] Chan K Y, Ding J, Ren J W, *et al.* Supported Mixed Metal Nanoparticles as Electrocatalysts in Low Temperature Fuel Cells [J]. *J Mater Chem*, 2004, **14**:505-516.
- [16] Guo X, Guo D J, Qiu X P, *et al.* Excellent Dispersion and Electrocatalytic Properties of Pt Nanoparticles Supported on Novel Porous Anatase TiO₂ Nanorods[J]. *J Power Sources*, 2009, **194**(1):281-285.
- [17] Wang X M, Xia Y Y. The Influence of the Crystal Structure of TiO₂ Support Material on Pd Catalysts for Formic Acid Electrooxidation[J]. *Electrochim Acta*, 2010, **55**(3):851-856.
- [18] Usseglio S, Damin A, Scarano D, *et al.* (I₂)_n Encapsulation Inside TiO₂: A Way to Tune Photoactivity in the Visible Region [J]. *J Am Chem Soc*, 2007, **129**(10):2822-2828.
- [19] Mohammadi M R, Ordikhani F, Fray D J, *et al.* Template-based Growth of Titanium Dioxide Nanorods by a Particulate Sol-electrophoretic Deposition Process[J]. *Particuology*, 2011, **9**(2):161-169.
- [20] Xu W F, Gao Y, Lu T H, *et al.* Kinetic Study of Formic Acid Oxidation on Highly Dispersed Carbon Supported Pd-TiO₂ Electrocatalyst[J]. *Catal Lett*, 2009, **130**(3/4):312-317.

Electrocatalytic Oxidation of Ammonia with Ir Catalysts Supported on TiO₂

HUANG Lu^a, YANG Yao^a, PAN Daodong^{a,b*}

(^a*Ginling College, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China;*

^b*School of Marine Science, Ningbo University, Ningbo 315211, China)*

Abstract The influence of the crystal structure of TiO₂ on the electrocatalytic performance of Ir catalyst supported on TiO₂ (Ir/TiO₂) for the ammonia oxidation was investigated. It shows that the electrocatalytic performance of the Ir/TiO₂ with rutile structure (Ir/TiO₂-R) is much better than that of the Ir/TiO₂ with the anatase structure (Ir/TiO₂-A). The physicochemical and electrochemical characterizations reveal that the enhancement in the electrocatalytic performance of the Ir/TiO₂-R catalyst may be attributed to the uniform dispersion of Ir nanoparticles and a large surface area of TiO₂-R.

Keywords ammonia oxidation, iridium catalyst supported on titanium dioxide, rutile structure, anatase structure, current type electrochemical sensor

关于举办《第十四届国际电分析化学会议》的通知

《第十四届国际电分析化学会议》经中国科学院批准,并受中国化学会委托,由中国科学院长春应用化学研究所电分析化学国家重点实验室举办。会议将于2013年8月17日至20日在长春应化所举办。会议将特邀国际著名电分析化学家参加,会议语言为英语,欢迎参加。如提出报告,请交英文摘要一份(截止日期:2013年5月15日)。联系人:张柏林研究员,吉林省长春市人民大街5625号,邮编:130022。电话/传真:0431-85262430,电子邮件:blzhang@ciac.jl.cn;许元红博士,yhxu@ciac.jl.cn),随后寄上录用通知(国内来宾注册费900元)。最新详细信息(电子文件格式等)请登录<http://iseac.ciac.jl.cn/>。

国际顾问和组织委员会

H. D. Abruna(美), M. Aizawa(日), C. Amatore(法), K. Aoki(日), R. Baldwin(美), J. Barek(捷), G. Bidan(法), A. J. Bard(美), A. M. Bond(澳), Ana Brett(葡), C. Brett(葡), H. T. Chang(中,台湾), H. Y. Chen(中), R. Compton(英), S. Cosnier(法), R. Crooks(美), A. Deronzier(法), S. J. Dong(中, IAB 主席), P. Dumy(法), N. El Murr(法), M. El-Sayed(美), M. Fujihira(日), T. X. Gian(越), H. Girault(瑞士), J. J. Gooding(澳), Lo Gorton(瑞典), R. Guilard(法), P. Hinterdorfer(奥), J. A. Ho(中,台湾), I-ming Hsing(中,香港), T. Imato(日), A. Ivaska(芬), N. Jaffrezic-Renault(法), G. B. Jiang(中), L. Jiang(中), T. Kakiuchi(日), K. Kalcher(奥), A. A. Karyakin(俄), J.-M. Kauffmann(比), H. Kim(韩), N. A. Kotov(美), A. Kuhn(法), F. Kusu(日), W. Y. Lee(韩), C. M. Li(新加坡), K. C. Lin(中,台湾), Z. Liu(中), C. Lunte(美), S. Lunte(美), J.-L. Marty(法), M. Mascini(意), R. L. McCreery(加), M. E. Meyerhoff(美), C. K. Mitra(印), O. Niwa(日), A. Offenhaeusser(德), M. Opallo(波), Y. Ozaki(日), S. M. Park(韩), J. M. Pingarron(西), R. Renneberg(中,香港), M. Richter(美), I. Rubinstein(以), Z. Samec(捷), R. Sandulescu(罗), F. W. Scheller(德), Z. Stojek(波), W. H. Tan(美), I. Taniguchi(日), N. J. Tao(美), N. Teramae(日), Z. Q. Tian(中), A. P. F. Turner(英), P. Ugo(意), P. R. Unwin(英), G. G. Wallace(澳), L. J. WAN(中), J. Wang(美), H. Wätzig(德), P. Weiss(美), I. Willner(以), G. S. Wilson(美), G. Wittstock(德), K. Y. Wong(中,香港), Z.-L. Xue(美), S. Z. Yao(中), R. Q. Yu(中), J.-M. Zen(中,台湾), X. E. Zhang(中), Y. K. Zhang(中), H. J. Zhao(澳), Q. K. Zhuang(中), Yu. A. Zolotov(俄)。

第十四届国际电分析化学会议组委会