

PtIr/CF 双功能电极在氨水制氢中的电催化性能研究

王中华, 郑淞生, 周安游, 崔伟, 吴梦洁, 姚育栋, 王兆林*

(厦门大学能源学院, 福建 厦门 361102)

摘要:以碳纤维纸(Carbon Fiber, CF)为基底,通过可控电沉积制备了 PtIr/CF 双功能催化电极,并对其在氨水制氢中的电催化性能进行研究。结果表明,Pt、Ir 均匀沉积在基底纤维骨架上,呈花簇状分布,表面形成的针形纳米枝晶为催化反应提供丰富的活性位点。当其用作氨氧化反应(Ammonia Oxidation Reaction, AOR)的阳极时,在 1.5 mol/L KOH+1.5 mol/L NH₃ 的混合电解液中,PtIr/CF 催化电极显示出 0.39 V (vs.RHE)的 AOR 起始电位和 134.4 mA/cm² 的电流密度;而当其作为阴极用于析氢反应(Hydrogen Evolution Reaction, HER)时,PtIr/CF 催化电极在 0.121 V (vs.RHE)的电压下实现了 100 mA/cm² 的析氢性能,并显示出优于 Pt/CF 电极的电催化性能和稳定性。

关键词:氨氧化反应;析氢反应;电催化;双功能电极;氨制氢

中图分类号:TQ035;TK91

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)01-0106-08

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.01.021

Study on electrocatalytic performance of PtIr/CF bifunctional electrode in hydrogen production from ammonia

WANG Zhong-hua, ZHENG Song-sheng, ZHOU An-you, CUI Wei, WU Meng-jie,

YAO Yu-dong, WANG Zhao-lin*

(College of Energy, Xiamen University, Xiamen 361102, China)

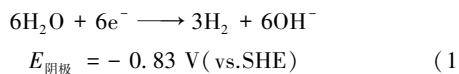
Abstract: PtIr/CF bifunctional catalytic electrodes are prepared through the controlled electrodeposition method by using carbon fiber paper (CF) as the substrate, and their electrocatalytic performance for ammonia to hydrogen is investigated. It is shown that Pt and Ir uniformly deposit on the substrate fiber skeleton with a flower cluster-like distribution, and the needle-shaped nanodendrites formed on the surface provide abundant active sites for the catalytic reaction. When it is used as an anode for Ammonia Oxidation Reaction (AOR), the PtIr/CF catalytic electrode shows an AOR onset potential of 0.39 V (vs. RHE) and a current density of 134.4 mA·cm⁻² in a mixed electrolyte of 1.5 mol·L⁻¹ KOH+1.5 mol·L⁻¹ NH₃. As it is used as a cathode for Hydrogen Evolution Reaction (HER), the PtIr/CF catalytic electrode achieves a hydrogen evolution performance of 100 mA·cm⁻² at 0.121 V (vs. RHE) and shows better electrocatalytic performance and stability than the Pt/CF electrode.

Key words: ammonia oxidation reaction; hydrogen evolution reaction; electrocatalytic; bifunctional electrode; ammonia to hydrogen

氢能是一种来源丰富、绿色低碳的二次能源载体,具有资源存量高、燃烧热值高、清洁无污染等优点^[1-2]。氢气(H₂)可通过电解水的阴极析氢反应(Hydrogen Evolution Reaction, HER)获得,符合绿色可持续发展理念。但是,阳极析氧反应(Oxygen Evolution Reaction, OER)需要较高过电位,导致电解槽产氢的电耗成本高、能量转化效率低,严重制约氢能的商业化发展^[3-4]。氨(NH₃)作为无碳氢载体,具有储氢密度高、输运经济性好和安全性高等优势^[5]。近年来,得益于电化学催化技术的发展,在

中低温条件下可实现氨电解制氢,其与常温燃料电池耦合的技术路线受到更多学者的青睐。

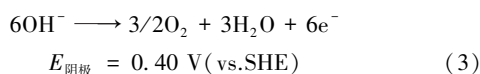
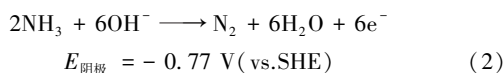
从热力学角度来看,电解氨的理论电压为 0.06 V,仅为电解水理论能耗的 5%^[6]。在碱性氨水电解池中,阴、阳两极分别发生析氢反应[见式(1)]和氨氧化反应(Ammonia Oxidation Reaction, AOR)[见式(2)],而 AOR 的电极电势要远低于 OER[见式(3)]^[7-8]。



收稿日期:2023-03-04;修回日期:2023-11-13

基金项目:国家自然科学基金面上项目(21875199);厦门大学能源学院-淄博高新技术产业开发区氢能研发中心项目(XDHT2020023C);天然气管道掺氢降碳工程化示范项目(20213160A0336)

作者简介:王中华(1997-),男,硕士生,研究方向为电催化分解氨,2319895610@qq.com;王兆林(1970-),男,博士,教授,主要研究方向为氢燃料、零排放动力、新能源汽车、微重力流体与传热,通讯联系人,ForestWang@xmu.edu.cn。



20 世纪初,研究发现铂电极在碱性溶液中能够将 NH_3 氧化为 N_2 以来,Pt 基催化剂被认为是研究 AOR 的首选^[9]:一方面,贵金属 Pt 具有良好的脱氢能力和适中的产物脱附能力,在非均相催化过程中展现出较高的催化活性;另一方面,贵金属性能相对稳定、可重复性高,适合开展反应机理的研究^[10]。de Vooy 等^[11]通过 DEMS 和 DFT 计算研究了 Pt、Pd、Ir、Rh、Ru 等金属的 AOR 性能。结果表明,只有含 5d 电子轨道的金属 Pt 和 Ir 对 N_2 的选择性表现出稳态活性,其具有较好的脱氢能力的同时,对毒性中间产物 *N 吸附能力相对较弱。然而,*N、*NO_x 等“毒物”一旦吸附于 Pt 表面,就会导致催化剂中毒停用、稳定性欠佳等问题。研究者尝试从纳米化^[12]、合金化^[13]、形貌调控^[14]和电子调控^[15]等方面优化催化剂的设计。Gerardine G. Botte 等^[16-18]经过系列研究认为,在 Pt 中添加 Ir 能够提高 AOR 的催化性能,达到降低过电位和提高电流密度的优化效果。Kazuki Endo 等^[19]、Thegy L. Lomocso 等^[20]也考察了 PtM (M = Ir、Rh、Pd、Ru、Ni) 等众多金属组合,发现 Pt-Ir 对 AOR 的活性优于 Pt,这归功于双金属的电子效应和协同催化效应。

近年来,双功能催化电极的研究也正受到研究人员的关注。Chen 等^[21]通过水热法合成了 Pt_xRu 纳米立方体,将优化后的 Pt₆Ru-NCs 作为阴、阳极电催化剂并首次构建对称氨电解槽 (Symmetric Ammonia Electrolyzer, SAE),在 0.72 V 的电解电压下,实现了电流密度为 10 mA/cm² 的制氢技术。因此,笔者以碳纤维纸 (Carbon Fiber, CF) 为基底材料,通过可控电沉积制备了 PtIr/CF 双功能催化电极,并将其应用于氨水制氢的阳极和阴极反应,探究了电解液的 OH⁻ 浓度、氨浓度以及温度对 AOR 的影响,在优选的电解液体系中对 AOR 性能和 HER 性能进行了测试。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

裁剪尺寸为 10 mm×20 mm 的碳纤维纸 (日本东丽 TCP-H-060 型) 作为工作电极,在丙酮和超纯水的混合溶液中超声清洗 30 min 后烘干备用。电沉积在电化学工作站 (上海辰华 CHI670E 型) 中采

用三电极体系完成,其中饱和甘汞 (SCE) 为参比电极,Pt 片 (15 mm×15 mm) 为对电极,工作电极的有效面积为 10 mm×13 mm,分别在 5 mmol/L H₂PtCl₆ 溶液、5 mmol/L H₂PtCl₆+5 mmol/L IrCl₃ 溶液中沉积得到 Pt/CF 和 PtIr/CF 催化电极。根据此前的研究,电沉积在恒电位 (-0.3 ~ -0.05 V, vs.SCE) 下进行,水浴恒温为 (70±2) °C,时间为 7 200 s。

1.2 催化剂的表征

利用场发射扫描电镜 (FE-SEM, Zeiss Gemini SEM 500) 在加速电压为 10 kV 条件下对催化电极的表面形貌进行表征,并结合 X 射线能谱仪 (EDS) 对元素分布进行分析;利用 X 射线衍射仪 (XRD, Rigaku Ultima IV) 内对催化剂组分的晶体结构进行测定,Cu-Kα 辐射源 (λ = 0.154 051 nm),工作电压为 40 kV,工作电流为 30 mA,扫速设定为 10°/min,扫描角度在 10~90° 范围;利用 X 射线光电子能谱仪 (XPS, Thermo Scientific K-Alpha) 对催化剂进行测试,以 Al-Kα (hν = 1 486.6 eV) 为单色光源,在 12 kV 和 6 mA 的工作条件下以 C 1s 峰 (284.80 eV) 为标准进行电荷校准。

1.3 电化学性能测试

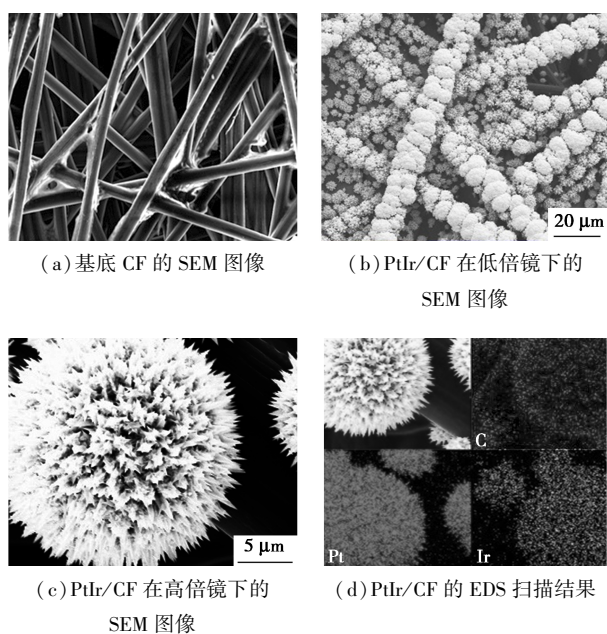
电化学测试在上海辰华 CHI670E 电化学工作站上完成。制备的催化电极为工作电极,石墨电极或商业 Pt 片电极 (15 mm×15 mm) 为对电极,Hg/HgO 电极 ($E_{\text{RHE}} = E_{\text{Hg/HgO}} + 0.098 + 0.059 \times \text{pH}$) 作为碱性介质中的参比电极,饱和甘汞电极 (SCE, $E_{\text{RHE}} = E_{\text{SCE}} + 0.241 + 0.059 \times \text{pH}$) 作为酸性介质中的参比电极,所有电位均转换为可逆氢电极 (RHE)。

2 结果与分析

2.1 催化剂的表征与分析

2.1.1 SEM 和 EDS 表征

通过场发射扫描电子显微镜 (SEM) 和能谱仪 (EDS) 对催化剂的形貌和组分进行表征,结果如图 1 所示。从图 1(a) 中可以看出,碳纤维骨架为纵横编制的三维结构。从图 1(b)、图 1(c) 中可以看出,金属催化剂均匀沉积在基底纤维骨架上,呈花簇状分布,平均直径在 10 μm 左右,在高倍电镜图中可以看到球状催化剂表面长满针形纳米枝晶,该结构为催化反应提供了丰富的活性位点。从图 1(d) 中可以看出,金属 Pt 和 Ir 的分布高度重合,与 C 元素的分布呈现出相反特征,表明通过电沉积方法在碳纤维纸基底上成功制备了 PtIr 双金属催化电极。



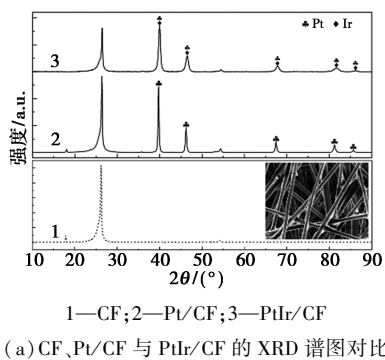
(a) 基底 CF 的 SEM 图像 (b) PtIr/CF 在低倍镜下的 SEM 图像

(c) PtIr/CF 在高倍镜下的 SEM 图像 (d) PtIr/CF 的 EDS 扫描结果

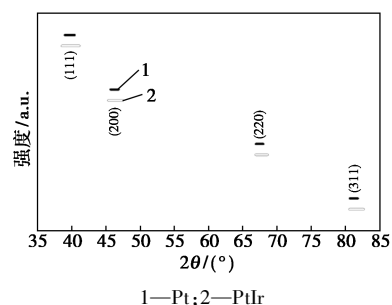
图 1 基底 CF 和 PtIr/CF 的 SEM 图及 EDS 扫描结果

2.1.2 XRD 和 XPS 分析

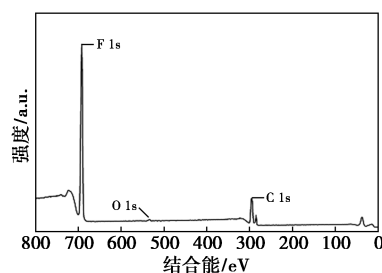
通过 X 射线衍射(XRD)和 X 射线光电子能谱(XPS)对催化剂组分的晶体结构和键合状态进行了探究,结果如图 2 所示。从图 2(a)中可以看出,CF、Pt/CF 和 PtIr/CF 的 XRD 测试结果表明,基底材料的 C 衍射峰大约在 26° ,其他位于 39.89° 、 46.40° 、 67.71° 、 81.57° 和 86.04° 的 5 个衍射峰分别对应 Pt 的(111)、(200)、(220)、(311)和(222)晶面^[22]。Pt/CF 和 PtIr/CF 的 C 峰强度明显变弱,这是因为沉积金属催化剂导致碳纤维骨架被覆盖。为了比较沉积单金属 Pt 与双金属 PtIr 的差异,选取衍射峰的起点和终点来计算峰宽,从图 2(b)中可以看出,与沉积单一金属 Pt 相比,沉积 Pt、Ir 双金属的衍射峰显示出更宽的衍射峰宽。这是因为 Pt 和 Ir 的衍射峰十分接近^[13],双金属沉积在一定程度上削弱了单金属 Pt 的有利沉积,从而达到 PtIr 共沉积的目的。



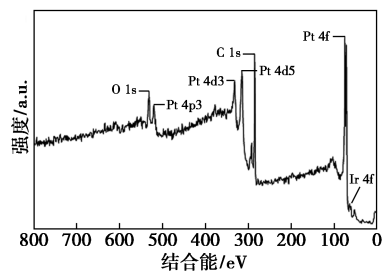
1—CF;2—Pt/CF;3—PtIr/CF
(a) CF、Pt/CF 与 PtIr/CF 的 XRD 谱图对比



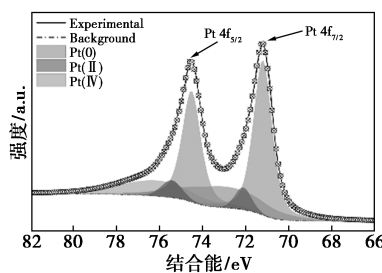
1—Pt;2—PtIr
(b) Pt 与 PtIr 的衍射峰宽



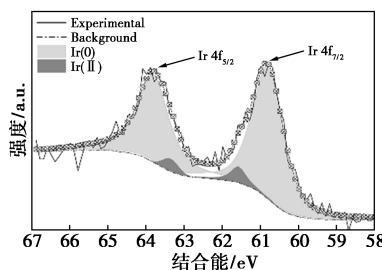
(c) CF 的 XPS 全谱图



(d) PtIr/CF 的 XPS 全谱图



(e) Pt 4f 谱图



(f) Ir 4f 谱图

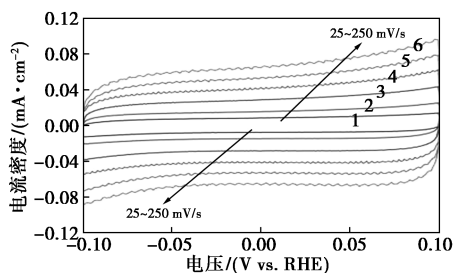
图 2 催化剂的 XRD 和 XPS 分析

催化剂表面的 XPS 结果如图 2(c)~图 2(f)所示。从图 2(c)中可以看出,CF 全谱中观察到了 O1s、C1s 和 F1s 的典型峰;从图 2(d)中可以看出,

PtIr/CF 的全谱中新增了 Pt4p、Pt4d、Pt4f、Ir4f 的典型峰,这与 XRD 和 EDS 的分析结果相符。从图 2(e)、图 2(f)中可以看出,Pt4f 在 71.21 eV 和 74.47 eV 处产生 1 组双峰,分别对应的是 Pt4f_{7/2} 和 Pt4f_{5/2},这归因于样品中金属态 Pt(0) 和氧化态 Pt(II)、Pt(IV) 的存在^[23]。金属态 Pt(0) 的峰面积大于氧化态,说明 Pt 的主要存在形式还是金属态,分析氧化态的存在原因是与电解液体系中的强碱有关:Pt(0) 在强碱作用下反应生成 Pt(OH)₂ 等高价态氢氧化物。反观 Ir4f 谱区,在 60.8 eV 和 63.8 eV 处分别对应 Ir4f_{7/2} 和 Ir4f_{5/2},拟合结果表明,Ir 主要以金属态 Ir(0) 形式存在,氧化态则占比很少,这有助于金属催化剂的高效利用^[24],也符合开发低载量、高效能催化剂的研究思路。

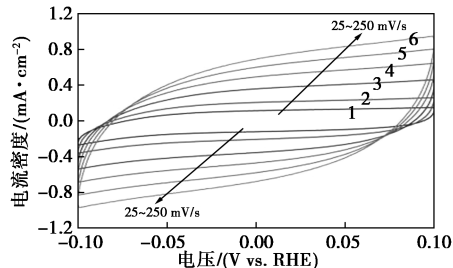
2.1.3 催化剂的电化学活性测试

电化学活性面积(Electrochemical Active Surface area, ECSA)能够反映催化剂的真实活性。不同电极在非法拉第电位区间(-0.10~0.10 V vs. Hg/HgO)内以不同扫描速度(25、50、100、150、200、250 mV/s)进行的循环伏安(Cyclic Voltammetry, CV)测试的结果如图 3(a)~图 3(d)所示。从图 3(a)~图 3(d)中可以看出,在非法拉第电位区间, CV 曲线均表现出良好的循环对称性。 C_{dl} 的拟合结果如图 3(e)所示。从图 3(e)中可以看出,表面光滑的铂片电极具有最小的 C_{dl} 值(0.26 mF/cm²),未



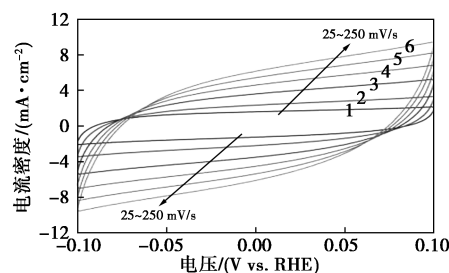
1—25 mV/s; 2—50 mV/s; 3—100 mV/s; 4—150 mV/s;
5—200 mV/s; 6—250 mV/s

(a) 铂片电极在不同扫描速度的 CV 曲线



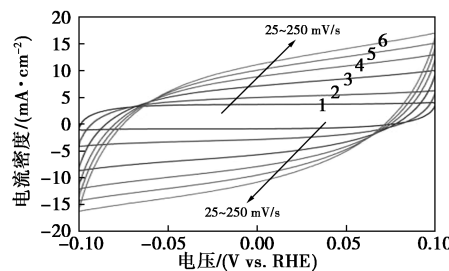
1—25 mV/s; 2—50 mV/s; 3—100 mV/s; 4—150 mV/s;
5—200 mV/s; 6—250 mV/s

(b) CF 电极在不同扫描速度下的 CV 曲线



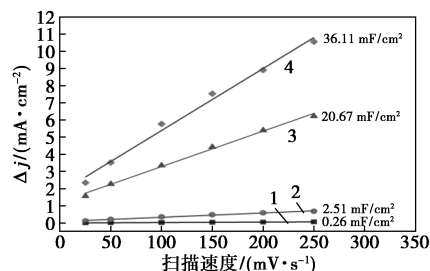
1—25 mV/s; 2—50 mV/s; 3—100 mV/s; 4—150 mV/s;
5—200 mV/s; 6—250 mV/s

(c) Pt/CF 电极在不同扫描速度下的 CV 曲线



1—25 mV/s; 2—50 mV/s; 3—100 mV/s; 4—150 mV/s;
5—200 mV/s; 6—250 mV/s

(d) PtIr/CF 电极在不同扫描速度下的 CV 曲线



1—铂片电极; 2—CF; 3—Pt/CF; 4—PtIr/CF

(e) 不同电极的 C_{dl} 拟合结果

图 3 不同电极材料在 1 mol/L KOH+1 mol/L NH₃ 混合电解液中的 CV 扫描结果及 C_{dl} 的拟合结果

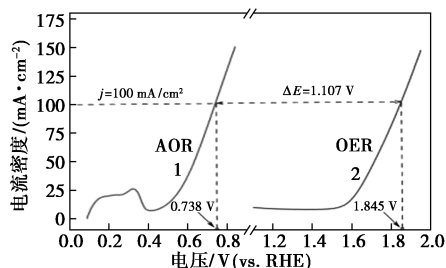
沉积任何金属催化剂的 CF 基底作为对照实验,测得 C_{dl} 为 2.51 mF/cm², Pt/CF 和 PtIr/CF 的 C_{dl} 值分别为 20.67 mF/cm² 和 36.11 mF/cm²。由于 PtIr 双金属沉积的花簇状结构和纳米枝晶的存在,为催化反应提供了更多的活性位点,因此 PtIr/CF 催化电极表现出更高的 ECSA。

2.2 电催化氨氧化反应性能研究

PtIr/CF 催化 AOR 与 OER 作为阳极反应的线性扫描伏安(Linear Sweep Voltammetry, LSV)曲线如图 4(a)所示。从图 4(a)中可以看出,在 1 mol/L KOH+1 mol/L NH₃ 的含 NH₃ 电解液中, AOR 氧化峰从 0.40 V 开始不断增加,电流密度达到 100 mA/cm² 时所需的电解电压为 0.738 V(vs. RHE);在不含 NH₃ 的 1 mol/L KOH 电解液中, OER 达到相

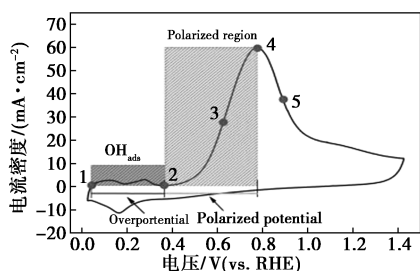
同的电流密度需要 1.845 V。与 OER 相比,AOR 降低了 1.107 V 的电解电压,表明 AOR 具有更高的能量转化效率^[25]。

NH₃ 在 PtIr/CF 催化剂表面发生氧化反应的循环伏安曲线如图 4(b) 所示。根据 Gerischer 和 Mauerer^[26] 提出的“G-M 机理”,AOR 是由结合在同一活性位点的 *NH_x 和 OH⁻ 共同反应,实现逐步脱氢并失去电子的过程,其反应过程如图 4(c) 所示。当电极电位低于反应电位时,在 0.0~0.35 V(vs. RHE) 电位区间内产生了 1 对氧化峰和 1 个还原峰,这主要归因于电解液溶液中的 OH_{ads} 在 Pt(111) 晶面发生的吸/脱附^[9]。当电极电位超过氨氧化反应的临界电位时,在 0.4~1.0 V(vs. RHE) 电位区间内产生的氧化峰为氨氧化过程。随着氨氧化反应的进行,电极表面吸附氨浓度降低、扩散层逐渐增大,电极电位的持续正移使 OH_{ads} 逐渐占据催化剂的活性位点,导致氨氧化反应减弱,氧化电流逐步减小。负向扫描时,未产生与氧化峰相对应的还原峰,说明 AOR 是一个不可逆过程^[9]。

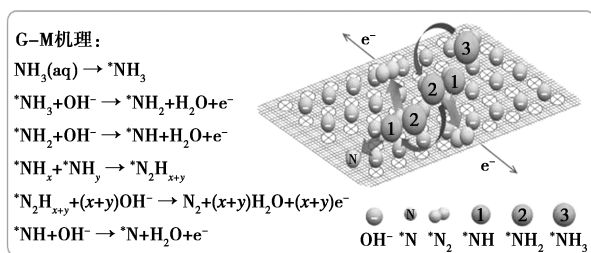


1—LSV in 1 mol/L KOH+NH₃(aq); 2—LSV in 1 mol/L KOH(aq)

(a) AOR 和 OER 的 LSV 曲线



(b) AOR 的 CV 曲线



(c) G-M 机理的反应途径及示意图

图 4 AOR 与 OER 的比较及其反应机理

PtIr/CF 催化电极在不同 KOH 浓度的含氨 (1 mol/L NH₃) 电解液体系中的 LSV 曲线如图 5(a) 所示。从图 5(a) 中可以看出,在不含 KOH 的氨水电解液中,未产生氨氧化的电流峰,这与“G-M 机理”描述一致,OH⁻ 是 AOR 过程中必要的氧化剂。当 KOH 增加到 0.1 mol/L 时,在 0.6 V(vs. RHE) 左右产生了氧化电流的上升趋势,但仍未形成典型的氧化峰,这与 OH⁻ 浓度太低有关,电极表面消耗的 OH⁻ 得不到快速补充,此时 OH⁻ 传质过程起决定性作用。随着 KOH 浓度从 0.5 mol/L 增加至 2.0 mol/L, AOR 氧化峰的峰值电流进一步增加。同时,起始电位和峰值电流对应的电位也产生负移,这与 OH⁻ 浓度升高降低电解液体系的传质影响有关^[27],从而更有利于 PtIr/CF 催化 AOR 的发生。对比 1.5 mol/L 和 2.0 mol/L KOH 浓度下的曲线,两者在峰值电流密度上稍有差异外,其余部分几乎重合。根据 Peng 等^[28] 和 Silva 等^[29] 的报道,OH⁻ 浓度过高时不利于发生 AOR,原因是 OH⁻、H₂O 和 NH₃ 之间存在吸附竞争,占据催化电极上的活性位点,在一定程度上,OH⁻ 和中间产物 *NH_x 可能会抑制 AOR。

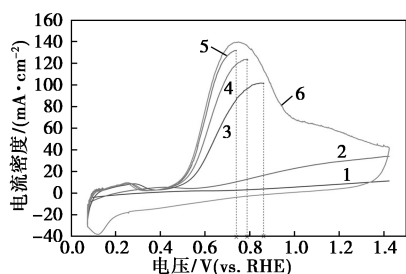
PtIr/CF 催化电极在不同 NH₃ 浓度的碱性 (1.5 mol/L KOH) 电解液体系中的 CV 曲线如图 5(b) 所示。从图 5(b) 中可以看出,随着电解液中 NH₃ 浓度的升高,氧化峰电流密度呈增长趋势。此时,AOR 起始电位发生轻微负移,峰值电流对应电位产生了较为明显的正移,这与电极表面吸附了大量的 NH₃ 分子及其中间吸附物种 *NH_x 有关,使得 OH⁻ 吸附更加困难,从而在较正的电位下达到氧化电流的峰值。

进一步在优选的电解液体系 (1.5 mol/L KOH+1.5 mol/L NH₃) 中测试了催化剂的 AOR 性能。不同电极材料的 LSV 曲线如图 5(c) 所示。从图 5(c) 中可以看出,基底材料 CF 并无明显的 AOR 活性,PtIr/CF 催化电极显示出最低的起始电位 (0.39 V vs. RHE) 和最高的电流密度 (134.4 mA/cm²)。在较高的电流密度下,PtIr/CF 峰值电流对应的电位较正,这与电极表面产生大量气泡导致传质阻抗增加有关。根据稳态 LSV 曲线绘制的 Tafel 曲线如图 5(d) 所示。从图 5(d) 中可以看到,PtIr/CF、Pt/CF 和铂片电极的 Tafel 斜率分别为 110、134、241 mV/dec,表明 PtIr/CF 催化电极具有更优异的氨水氧化性能。

PtIr/CF 催化电极在不同温度下的 CV 曲线如

图 5(e) 所示。从图 5(e) 中可以看出,随着电解液温度的升高,AOR 峰值电流显著增加,从 25°C 的 62.5 mA 增加到 75°C 的 339.3 mA,电极表面发生的气体析出现象更加明显。升温进一步地降低了 AOR 起始电位,从而更有利于提升电催化反应体系的能源转化效率。此外,通过阿伦尼乌斯方程 [Arrhenius equation, 见式 (4)],对不同温度下 $\ln K$ 与 T^{-1} 的线性关系进行拟合,结果如图 5(f) 所示,计算得到了 AOR 表观活化能 $E_a = 26.52$ kJ/mol。该结果低于已有文献报道的 31.60 kJ/mol,与 Yang 等^[14]报道的 23.46 kJ/mol 较为接近,远低于氨热分解反应的活化能(约为 70~170 kJ/mol)^[30-31]。

$$K = A \times e^{-E_a/RT} \quad (4)$$

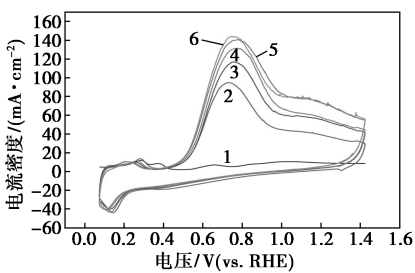


1—1 mol NH₃ 不含 KOH; 2—0.1 mol KOH; 3—0.5 mol KOH;

4—1.0 mol KOH; 5—1.5 mol KOH; 6—2.0 mol KOH

(a) PtIr/CF 在不同 KOH 浓度下含氨(1 mol NH₃)

电解液中的 LSV 曲线

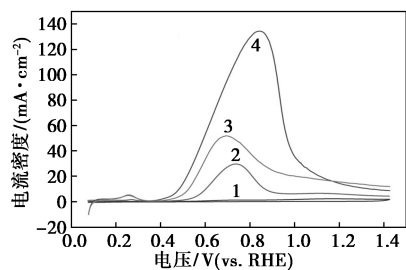


1—1 mol KOH 不含 NH₃; 2—0.1 mol NH₃; 3—0.5 mol NH₃;

4—1.0 mol NH₃; 5—1.5 mol NH₃; 6—2.0 mol NH₃

(b) PtIr/CF 在不同 NH₃ 浓度下碱性(1.5 mol KOH)

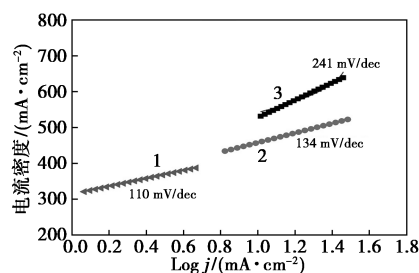
电解液中的 CV 曲线



1—CF; 2—铂片电极; 3—Pt/CF; 4—PtIr/CF

(c) 不同电极在混合电解液(1.5 mol KOH+1.5 mol NH₃)

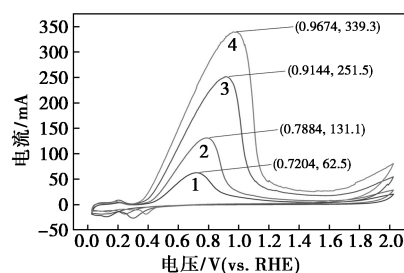
中的 LSV 曲线



1—PtIr/CF; 2—Pt/CF; 3—铂片电极

(d) 不同电极在混合电解液(1.5 mol KOH+1.5 mol NH₃)

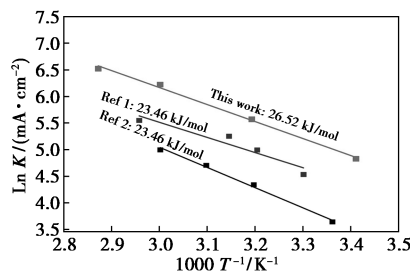
中的 Tafel 曲线



1—25°C; 2—40°C; 3—60°C; 4—75°C

(e) 不同温度下 PtIr/CF 在混合电解液(1.5 mol KOH)

中的 CV 曲线



(f) $\ln K$ 与 T^{-1} 的线性拟合图

图 5 不同因素对 PtIr/CF 催化 AOR 性能的影响

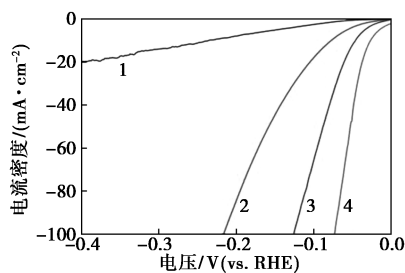
2.3 电催化析氢反应性能测试

在 1.5 mol/L NH₃+1.5 mol/L KOH 电解液中测试了催化电极的析氢性能。通过线性伏安扫描得到析氢极化曲线,如图 6(a) 所示,基底材料 CF 作为空白对照参与测试,以排除其催化性能对实验结果产生的影响。从图 6(a) 中可以看出,CF 基底本身几乎无 HER 活性,当过电位达到 400 mV 时才显示出 20 mA/cm² 的电流密度。其他 3 组催化电极的对比测试中,PtIr/CF 表现出最陡的斜率和最小的截距,说明其催化反应更快且过电位更小。

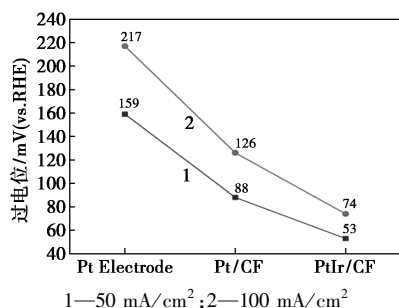
在极化曲线中,常用同一电流密度下的过电位 (η) 或同一电位下的电流密度 (j) 来评价其催化性能。在此,对 50 mA/cm² 和 100 mA/cm² 条件下的过电位进行了比较,结果如图 6(b) 所示。从图 6(b) 中可以看出,在电流密度一定的情况下,PtIr/CF 过电位最小,分别为 53 mV 和 74 mV, Pt/CF 次之,

均优于商业铂片电极。析氢反应的 Tafel 拟合曲线如图 6(c) 所示。从图 6(c) 中可以看出, PtIr/CF、Pt/CF 和铂片电极的 Tafel 斜率分别为 37、75、116 mV/dec, 与上述 HER 过电位大小排序一致, 说明 PtIr/CF 在阴极端不仅实现了低过电位析氢, 还表现出更优异的动力学响应。

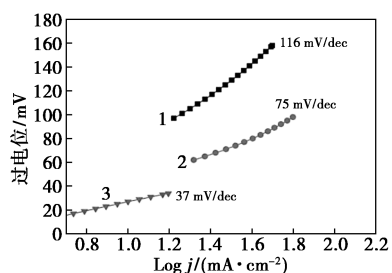
催化剂的稳定性是保证电解槽长期稳定运行的关键。采用计时电位法测试了恒电流密度为 100 mA/cm² 和 150 mA/cm² 条件下的 E-t 曲线, 如图 6(d) 所示。从图 6(d) 中可以看出, 在电解开始时, 由于反应产生的气体附着于电极表面, 电解电位迅速被抬高, 随着体系和反应逐渐稳定, PtIr/CF 在电流密度为 100 mA/cm² 和 150 mA/cm² 时的电解电压分别为 1.21 V 和 2.07 V, 在 50 min 的测试周期内未产生明显的变化趋势, 说明 PtIr/CF 催化电极具有较强的稳定性。与之对比的 Pt/CF 电极, 在相同电流密度条件下, Pt/CF 电极需要更高的电解



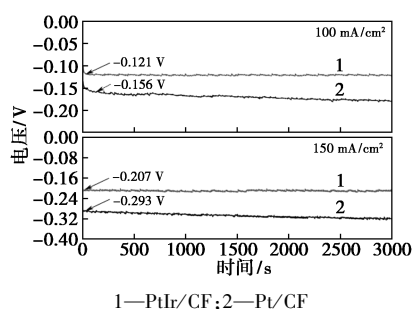
1—CF; 2—铂片电极; 3—Pt/CF; 4—PtIr/CF
(a) 不同电极的 LSV 曲线



1—50 mA/cm²; 2—100 mA/cm²
(b) 不同电极在 50 mA/cm² 和 100 mA/cm² 电流密度下的过电位对比



1—铂片电极; 2—Pt/CF; 3—PtIr/CF
(c) 不同电极的 Tafel 拟合曲线



1—PtIr/CF; 2—Pt/CF
(d) Pt/CF 和 PtIr/CF 电极的计时电位 Cp 测试曲线

图 6 不同电极在 1.5 mol/L KOH+1.5 mol/L NH₃ 混合电解液中的 HER 性能测试

电压, 在测试周期内也表现出电解电压缓慢增大的趋势, 说明该电极在测试后期的催化性能有所下降。

3 结论

通过可控电沉积法在碳纤维基底材料上制备了 PtIr/CF 双功能催化电极, 并对其在氨水制氢中的电催化性能进行了探究。研究表明, Pt、Ir 均匀沉积在基底纤维骨架上, 呈花簇状分布, 表面形成针形纳米枝晶为催化反应提供了丰富的活性位点。结合 AOR 反应机理, 通过实验探究了电解液的 OH⁻ 浓度、氨浓度以及温度对 AOR 的影响, 并在优选的电解液体系中对 AOR 性能和 HER 性能进行了电化学测试。结果表明, 在 1.5 mol/L KOH + 1.5 mol/L NH₃ 的混合电解液中, PtIr/CF 催化电极显示出 0.39 V (vs. RHE) 的 AOR 起始电位和 134.4 mA/cm² 的电流密度, 升温进一步降低了起始电位并大幅提高电流密度。根据阿伦尼乌斯方程 (Arrhenius equation), 计算得到 AOR 表观活化能为 E_a = 26.52 kJ/mol。在催化阴极 HER 中, PtIr/CF 催化电极在 0.121 V (vs. RHE) 的电压下实现了 100 mA/cm² 的析氢性能, 并显示出优于 Pt/CF 电极的电催化性能和稳定性。

参考文献

- [1] Kovac A, Paranos M, Marcus D. Hydrogen in energy transition; A review[J]. Int J Hydrogen Energy, 2021, 46(16): 10016-10035.
- [2] Staffell I, Scamman D, Abad A V, et al. The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system[J]. Energy Environ Sci, 2019, 12(2): 463-491.
- [3] Gong Y X, Yao J S, Wang P, et al. Perspective of hydrogen energy and recent progress in electrocatalytic water splitting[J]. Chinese J Chem Eng, 2022, 43: 282-296.
- [4] Chatenet M, Pollet B G, Dekel D R, et al. Water electrolysis: From textbook knowledge to the latest scientific strategies and industrial

- developments[J]. Chem Soc Rev, 2022, 51(11): 4583–4762.
- [5] Jiang L L, Fu X Z. An ammonia-hydrogen energy roadmap for carbon neutrality: Opportunity and challenges in China[J]. Engineering-Proc, 2021, 7(12): 1688–1691.
- [6] Zhou B, Zhang N, Wu Y, *et al.* An option for green and sustainable future: Electrochemical conversion of ammonia into nitrogen[J]. Journal of Energy Chemistry, 2021, 60: 384–402.
- [7] Chang F, Gao W, Guo J, *et al.* Emerging materials and methods toward ammonia-based energy storage and conversion[J]. Adv Mater, 2021, 33(50): e2005721.
- [8] Li Y, Wang H H, Priest C, *et al.* Advanced electrocatalysis for energy and environmental sustainability via water and nitrogen Reactions[J]. Adv Mater, 2021, 33(6): 2000381.
- [9] Katsounaros I, Chen T, Gewirth A A, *et al.* Evidence for decoupled electron and proton transfer in the electrochemical oxidation of ammonia on Pt(100)[J]. Journal of Physical Chemistry Letters, 2016, 7(3): 387–392.
- [10] Lamb K E, Dolan M D, Kennedy D F. Ammonia for hydrogen storage; A review of catalytic ammonia decomposition and hydrogen separation and purification[J]. Int J Hydrogen Energ, 2019, 44(7): 3580–3593.
- [11] De Vooyas A C A, Koper M T M, van Santen R A, *et al.* The role of adsorbates in the electrochemical oxidation of ammonia on noble and transition metal electrodes[J]. J Electroanal Chem, 2001, 506(2): 127–137.
- [12] Zhou Y F, Zhang G Q, Yu M C, *et al.* Free-standing 3D porous N-doped graphene aerogel supported platinum nanocluster for efficient hydrogen production from ammonia electrolysis[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(7): 8437–8446.
- [13] Sacre N, Duca M, Garbarino S, *et al.* Tuning Pt-Ir interactions for NH₃ electrocatalysis[J]. ACS Catal, 2018, 8(3): 2508–2518.
- [14] Yang Y, Kim J, Jo H, *et al.* A rigorous electrochemical ammonia electrolysis protocol with in operando quantitative analysis[J]. J Mater Chem A, 2021, 9(19): 11571–11579.
- [15] Zhang J, Lu S F, Xiang Y, *et al.* Intrinsic Effect of cCarbon supports on the activity and stability of precious metal based catalysts for electrocatalytic alcohol oxidation in fuel cells; A Review[J]. ChemSuschem, 2020, 13(10): 2484–2502.
- [16] Vitse F, Cooper M, Botte G G. On the use of ammonia electrolysis for hydrogen production[J]. J Power Sources, 2005, 142(1–2): 18–26.
- [17] Bonnin E P, Biddinger E J, Botte G G. Effect of catalyst on electrolysis of ammonia effluents[J]. J Power Sources, 2008, 182(1): 284–290.
- [18] Boggs B K, Botte G G. Optimization of Pt-Ir on carbon fiber paper for the electro-oxidation of ammonia in alkaline media[J]. Electrochim Acta, 2010, 55(19): 5287–5293.
- [19] 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(15): 2503–2509.
- [20] Lomoco T L, Baranova E A. Electrochemical oxidation of ammonia on carbon-supported bi-metallic PtM (M = Ir, Pd, SnO_x) nanoparticles[J]. Electrochim Acta, 2011, 56(24): 8551–8558.
- [21] Xue Q, Zhao Y, Zhu J Y, *et al.* PtRu nanocubes as bifunctional electrocatalysts for ammonia electrolysis[J]. J Mater Chem A, 2021, 9(13): 8444–8451.
- [22] Cheng N, Stambula S, Wang D, *et al.* Platinum single-atom and cluster catalysis of the hydrogen evolution reaction[J]. Nat Commun, 2016, 7: 13638.
- [23] Yin K, Chao Y G, Lv F, *et al.* One nanometer PtIr nanowires as high-efficiency bifunctional catalysts for electrosynthesis of ethanol into high value-added multicarbon compound coupled with hydrogen production[J]. J Am Chem Soc, 2021, 143(29): 10822–10827.
- [24] Chang Q W, Kattel S, Li X, *et al.* Enhancing C—C bond scission for efficient ethanol oxidation using PtIr nanocube electrocatalysts[J]. ACS Catal, 2019, 9(9): 7618–7625.
- [25] Adli N M, Zhang H, Mukherjee S, *et al.* Review—ammonia oxidation electrocatalysis for hydrogen generation and fuel cells[J]. J Electrochem Soc, 2018, 165(15): J3130–J3147.
- [26] Ren X S, Dong L C, Xu D, *et al.* Challenges towards hydrogen economy in China[J]. Int J Hydrogen Energ, 2020, 45(59): 34326–34345.
- [27] Li Y, Pillai H S, Wang T, *et al.* High-performance ammonia oxidation catalysts for anion-exchange membrane direct ammonia fuel cells[J]. Energ Environ Sci, 2021, 14(3): 1449–1460.
- [28] Peng W, Xiao L, Huang B, *et al.* Inhibition effect of surface oxygenated species on ammonia oxidation reaction[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(46): 23050–23056.
- [29] Silva J C M, Piasentin R M, Spinace E V, *et al.* The effect of antimony-tin and indium-tin oxide supports on the catalytic activity of Pt nanoparticles for ammonia electro-oxidation[J]. Mater Chem Phys, 2016, 180: 97–103.
- [30] Gwak J, Choun M, Lee J. Alkaline ammonia electrolysis on electrodeposited platinum for controllable hydrogen production[J]. ChemSuschem, 2016, 9(4): 403–408.
- [31] Kim Y, Kim J R, Kim T W, *et al.* Facile one-pot synthesis of Ni-based catalysts by cation-anion double hydrolysis method as highly active Ru-free catalysts for green H₂ production via NH₃ decomposition[J]. Appl Catal B-Environ, 2022, 307: 121167. ■

欢迎订阅《现代化工》杂志, 邮发代号 82—67。