

自组装制备 PtIr 合金气凝胶及其高效电催化氨氧化性能

张祥松, 刘业通, 王永瑛, 武子瑞, 刘振中, 李毅, 杨娟

(江苏大学 材料科学与工程学院, 镇江 212013)

摘要: 氨具有低成本、易液化和高体积能量密度等特点, 是一种有吸引力的无碳燃料, 用其制成的直接氨燃料电池也备受科研人员青睐, 却受限于阳极氨氧化缓慢的动力学过程。本工作采用无表面活性剂的简单方法通过纳米颗粒(NPs)自组装制备了三维多孔网络结构的 PtIr 合金气凝胶高效氨氧化催化剂。该结构提供了丰富开放的互联质子传输通道和额外的催化活性位点, 有助于氨电催化氧化中 NH_3 分子的去质子化过程。当 Pt 和 Ir 物质的量比为 80/20 时, PtIr 合金气凝胶展现出最优的氨氧化(AOR)催化活性。实验通过研究 NH_3 浓度和工作温度对催化剂氨氧化性能的影响发现, $\text{Pt}_{80}\text{Ir}_{20}$ 合金气凝胶催化剂的 AOR 性能随着氨水浓度或温度的上升而增强, 如当氨水浓度为 0.5 mol/L 时, 合金催化剂在 0.5 V 电位下的质量比活性为 $44.03 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$, 约是 0.05 mol/L 氨水中的 4 倍。当温度上升至 80 °C 时, 合金催化剂在 0.5 V 电位下的质量比活性为 $148.73 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$, 约为 25 °C 下的 12 倍。在此温度变化区间, 其 AOR 起始电位下降了 40 mV。利用 Arrhenius 方程计算发现, $\text{Pt}_{80}\text{Ir}_{20}$ 合金气凝胶催化剂的 AOR 反应活化能比商业 Pt/C 催化剂降低了 $\sim 9.43 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。此外, 催化材料的稳定性测试结果表明, $\text{Pt}_{80}\text{Ir}_{20}$ 合金气凝胶催化剂经 2000 次循环伏安测试后的峰值质量比活性损失为 $\sim 50.6\%$, 优于商业 Pt/C 催化剂($\sim 74.9\%$)。

关键词: 自组装; PtIr 合金; 气凝胶; 电催化氨氧化反应

中图分类号: O646 文献标志码: A

Self-assembled Platinum-iridium Alloy Aerogels and Their Efficient Electro-catalytic Ammonia Oxidation Performance

ZHANG Xiangsong, LIU Yetong, WANG Yongying,
WU Zirui, LIU Zhenzhong, LI Yi, YANG Juan

(School of Materials and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: Ammonia with low cost, easily liquefied and high volumetric energy density is an attractive carbon-free fuel. Utilizing ammonia as anodic fuel, direct ammonia fuel cells are showing great interests to researchers. However, such amazing fuel cell device is limited by the sluggish anodic ammonia oxidation reaction. In this work, PtIr alloy aerogels with a three-dimensional porous network structure were prepared by nanoparticles (NPs) self-assembled under a simple and surfactant-free conditions. This structure provided a rich open interconnected proton transport channel and additional catalytically active sites which contributed to the dehydrogenation process

收稿日期: 2022-11-16; 收到修改稿日期: 2023-01-04; 网络出版日期: 2023-01-11

基金项目: 国家自然科学基金(51972150); 江苏省自然科学基金(SBK20210769); 中国博士后科学基金(2022M711543); 江苏大学 2022 年大创项目(202210299366X)

National Natural Science Foundation of China (51972150); Natural Science Foundation of Jiangsu Province (SBK20210769); China Postdoctoral Science Foundation (2022M711543); 2022 Creative Project of Undergraduate Student at Jiangsu University (202210299366X)

作者简介: 张祥松(1996-), 男, 硕士研究生. E-mail: jsdaujszxs1996@163.com

ZHANG Xiangsong (1996-), male, Master candidate. E-mail: jsdaujszxs1996@163.com

通信作者: 李毅, 讲师. E-mail: liyi5482@ujs.edu.cn; 杨娟, 教授. E-mail: yangjuan6347@ujs.edu.cn

LI Yi, lecturer. E-mail: liyi5482@ujs.edu.cn; YANG Juan, professor. E-mail: yangjuan6347@ujs.edu.cn

of NH_3 molecules in ammonia electrocatalytic oxidation. An optimal AOR activity was achieved at the 80/20 molar ratio of Pt/Ir. Effects of NH_3 concentration and operating temperature on catalyst's ammonia oxidation performance were studied, which revealed that the AOR performance of $\text{Pt}_{80}\text{Ir}_{20}$ alloy aerogel was improved with the increase of ammonia concentration or operating temperature. For example, the mass specific activity, at 0.50 V of the $\text{Pt}_{80}\text{Ir}_{20}$ alloy aerogel, was estimated to be $44.03 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$, which was about 4 times as that of the ammonia concentration at 0.05 mol/L. In the case of operating temperature effect, the mass activity was estimated to be $148.73 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$, which was almost 12 times as that of the temperature rising (from 25 °C) to 80 °C. Encouragingly, the onset potential of the optimal $\text{Pt}_{80}\text{Ir}_{20}$ alloy aerogel catalyst displayed about 40 mV reduction during such a temperature change. Further calculations using the Arrhenius equation showed that its activation energy was reduced by about $9.43 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ as compared with commercial Pt/C. Moreover, its AOR stability was improved as evidenced by a loss of ~50.6% mass activity after 2000 potential cycles when compared with commercial Pt/C (~74.9%).

Key words: self-assembly; PtIr alloy; aerogel; electrocatalytic ammonia oxidation reaction

氨(NH_3)作为一种无碳燃料,可用作低温直接氨燃料电池(DAFC)的阳极进行发电。氨的储存和分配比氢便宜,并且零碳排放,因此 DAFC 技术近年来受到广泛关注^[1-2]。然而,这种非常具有吸引力的直接氨燃料电池技术在阳极处是一个六电子反应过程,动力学过程缓慢,制约着氨燃料电池的发展进程,因此,开发高性能的阳极氨氧化(AOR)电催化剂至关重要^[3]。

人们对 AOR 反应机理的认识不足,阻碍了高性能催化剂的进一步发展。为了解决这个问题,科学家们在催化剂设计和制备方面付出了极大努力,尤其是一些理论计算和实验研究相结合的工作为 AOR 催化剂的开发提供了新的思路^[3-4]。就目前而言,Pt 催化剂的相关研究最为广泛,它也是催化性能高和最有效的氨氧化催化材料。然而,在催化 AOR 反应的过程中,单金属 Pt 具有相对较高的起始电位(~0.52 V(vs. RHE)),且其表面会吸附* N 和* NO 等反应中间产物并难以脱附,造成催化活性位点损失和催化活性降低^[4-6]。此外,Pt 的贵金属属性进一步限制了其商业化进程。

为了降低 Pt 催化剂的 AOR 起始电位并提高催化反应速率,Pt 与过渡金属的合金化是提高其 AOR 性能最有效的途径之一。例如,KANG 等^[7]利用多元醇还原法制备了 PtEu 二元合金,当 Pt/Eu 的摩尔比为 1/1 时展现出最优的 AOR 催化活性,起始电位为 ~0.53 V(vs. RHE),其峰值电流密度比商业 Pt/C 高 $102.9 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。XUE 等^[8]使用聚烯丙胺作为结构导向剂,采用甲醛还原水热法制备了 PtRu 二元合金,起始电位约为 0.50 V(vs. RHE),其峰值电流密度比 Pt/C 高 $117.0 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。此外,据文献报道 PtIr/C 作为阳极催化剂的 DAFC 实现了 0.50 V 的最高开路电

压(OCV),最大峰值功率密度(PPD)为 $1.68 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ^[9]。并且,研究发现提高 NH_3 浓度以及工作温度也是提升 DAFC 性能的重要途径之一^[10]。尽管 Pt 与其它金属的合金化可以提高催化剂的 AOR 活性,但多数合金催化剂在低电位处的电流密度仍较低,必须开发更高效的 AOR 催化材料。Ir 具有更低的 AOR 起始电位,同时 NH_3 分子在金属 Ir 表面更容易去质子化,因此 Ir 被证明是与 Pt 合金化最高效的过渡金属^[11-13]。但 Ir 的价格昂贵,如何降低 Ir 用量同时提高 PtIr 合金材料催化 AOR 反应的原子利用率显得尤为关键。

金属气凝胶(MAs)是一种低密度的空间立体网络结构,这种结构可使金属活性位点充分暴露而备受关注。近年来,纳米颗粒的自组装工艺逐渐成为纳米科学领域制备金属气凝胶的一种简单且高效的方法^[14-16]。同一维和二维结构相比,气凝胶的多孔网络结构富含开放的互连通道,可更好地传递质子和电子,进而加速反应物分子的催化氧化或还原反应的发生^[17-23]。

基于此,本工作采用一种简单、可重复性高,且无表面活性剂的方法制备了 PtIr 合金气凝胶,并研究了 Pt/Ir 合金的摩尔比对所制备的 PtIr 催化剂电催化氨氧化活性的影响。此外,文中还探讨了不同氨水浓度和运行温度对优选催化剂 AOR 催化活性的影响规律。

1 实验方法

1.1 试剂与仪器

氯亚铂酸钾(K_2PtCl_4 , Pt \geq 45%, Aladdin)、水合六氯铱酸($\text{H}_2\text{IrCl}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 38%~42%, Alfa Aesar)、硼

氢化钠(NaBH_4 , 85%, Aladdin)、乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, A. R.)、氢氧化钾(KOH, A. R.)、异丙醇($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, A. R.)、全氟磺酸溶液(Nafion, 5%(质量分数), Sigma-Aldrich)、氨水($\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, 25%~28%, Rhawn)、商业 Pt/C 催化剂(20%(质量分数)Pt, Alfa Aesar)。

美国 FEI NovaNano450 型扫描电镜(SEM, 5 kV); 美国 FEI 公司的 Tecnai G2 F30 S-Twin 型透射电子显微镜(TEM, 300 kV); 德国 Bruker 公司的 D8 advance 型粉末 X 射线衍射仪(XRD), $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0.154105$ nm); 美国 Thermo Fisher Scientific 公司的 Escalab 250Xi 型 X 射线光电子能谱(XPS), $\text{Al K}\alpha$ 靶; 美国 PerkinElmer 公司的 NexION 300X 型电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS); 中国上海辰华仪器有限公司的 CHI 760E 型电化学工作站; 美国 PINE 公司的 AFMSRCE 型旋转圆盘电极装置。

1.2 PtIr 合金气凝胶的制备

首先, 将总体积为 2 mL, 浓度均为 20 mmol/L 的 K_2PtCl_4 和 H_2IrCl_6 金属前驱体溶液按一定比例进行体积分配, 加入到 35 mL 超纯水中室温下搅拌均匀, 随后将混合溶液转移至油浴锅中加热至 60°C 。然后, 将 2 mL 0.4 mol/L NaBH_4 水溶液加入上述金属前驱体混合溶液中, 搅拌 1 min 后静置 6 h, 待反应结束后, 可观察到烧杯底部产生黑色絮状水凝胶沉淀。最后, 用乙醇和超纯水对沉淀进行离心洗涤, 并在 -50°C 下冷冻干燥 24 h 得到最终样品。

在催化剂样品的制备过程中, Pt/Ir 的摩尔投料比调控为 9 : 1, 8 : 2, 7 : 3 和 6 : 4, 标记为 $\text{Pt}_{100-x}\text{Ir}_x$, 其中 x 为用 ICP-MS 测试的合金样品中 Ir 的实际摩尔分数, 以上投料比对应的样品分别为 $\text{Pt}_{87}\text{Ir}_{13}$, $\text{Pt}_{80}\text{Ir}_{20}$, $\text{Pt}_{70}\text{Ir}_{30}$ 和 $\text{Pt}_{55}\text{Ir}_{45}$ 。此外, 采用相同方法制备纯 Pt 和 Ir 气凝胶; 其他条件保持一致, 利用 NaBH_4 在室温条件下还原制备 $\text{Pt}_{80}\text{Ir}_{20}$ 合金纳米颗粒, 作为对照组。

1.3 电化学测试

电化学测试采用上海辰华公司的 CHI 760E 电化学工作站和美国 PINE 公司的旋转圆盘电极装置, 测试配有标准的三电极体系, 以负载催化剂的玻璃碳旋转圆盘电极(RDE)为工作电极, Ag/AgCl 为参比电极, 碳棒为对电极。催化剂样品的工作电极制备过程如下: 首先, 将 2 mg 的催化剂粉末分散于 1 mL 的异丙醇和 Nafion 混合溶剂中(体积比 994 : 6), 超声 1 h 后得到均匀分散的 $2\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 催化剂墨汁。然后, 使用移液枪将 $20\ \mu\text{L}$ 的催化剂墨汁滴于 $\phi 5.0$ mm 的 RDE 电极表面, 电极表面贵金属的负载量控制约为 $204\ \mu\text{g}_{\text{PGM}}\cdot\text{cm}^{-2}$ (PGM, 铂族贵金属, Pt 或 PtIr),

待自然干燥获得一层均匀的催化剂薄膜, 备用。

采用循环伏安法(CV)测试催化剂样品的 AOR 性能, 具体的测试步骤如下: (1) 将上述制备好的工作电极在 Ar 饱和的 1.0 mol/L KOH 电解液中进行活化, 电压窗口设置为 0.05~1.1 V(vs. RHE), 活化扫描速度为 $100\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 活化 30 圈, 待测试稳定后调整扫描速度为 $20\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 并记录所得 CV 曲线; (2) 更换电解液为 1.0 mol/L KOH + 0.1 mol/L NH_3 , 其中 0.1 mol/L NH_3 使用 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 进行配置, 在扫描速度为 $5\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的稳态测试条件下进行氨氧化反应, 电极的旋转速度控制为 900 r/min, 其它条件如电压窗口、饱和气体等保持不变; (3) 采用负电位还原法进行电极表面的清洁, 如在 $-0.043\ \text{V}$ (vs. RHE) 电位下还原处理 2 min, 还原电位处理的电极可用于后续测试。恒电位(CA)测试的电位设置为 0.65 V(vs. RHE), 测试时间为 500 s, 其它测试条件与氨氧化反应相同。催化材料的稳定性是通过对比其在 1.0 mol/L KOH 电解液中 CV 循环($500\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$)扫描 2000 圈前后的 CV($20\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$)和氨氧化 CV ($5\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$)曲线来评价, 电压窗口均为 0.05~1.1 V(vs. RHE)。

采用电化学阻抗谱(EIS)测试催化剂的电阻大小。测试条件: 电解液为 1.0 mol/L KOH, 电位设置为开路电压, 频率范围为 $10^{-1}\sim 10^{-6}$ Hz, 正弦扰动为 10 mV。

2 结果与讨论

2.1 合金气凝胶的制备与表征

图 1 为 $\text{Pt}_{100-x}\text{Ir}_x$ 合金气凝胶的制备流程图。其中, NaBH_4 作为一种强还原剂可将水溶液中的金属前驱体(PtCl_4^{2-} 和 IrCl_6^{2-})还原, 从而产生 PtIr 胶体悬浮液; 同时, 60°C 的恒温可充当一种有效的失稳剂

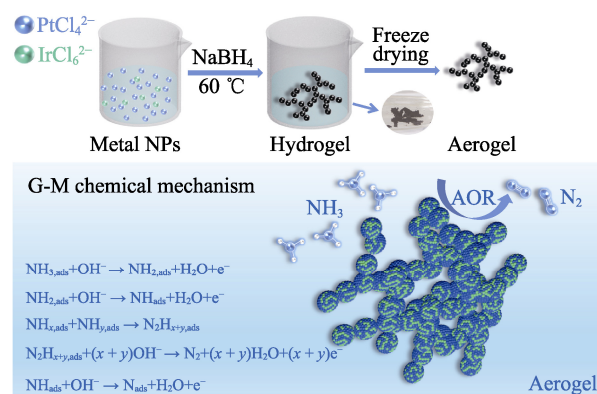


图 1 $\text{Pt}_{100-x}\text{Ir}_x$ 合金气凝胶的合成流程图和机理图
Fig. 1 Diagram of preparation process and chemical mechanisms of $\text{Pt}_{100-x}\text{Ir}_x$ alloy aerogels

将 PtIr NPs 之间的各向同性静电斥力转变成各向异性, 进而使作为构建空间立体网络结构基本单元的 PtIr NPs 之间发生自组装, 形成 PtIr 水凝胶。随后, 离心洗涤水凝胶、冷冻干燥保留纳米颗粒间的三维结构, 得到 PtIr 合金气凝胶。

G-M 机制详细阐述了 AOR 的反应过程^[6]。AOR 反应是 NH_3 分子逐步脱质子的过程, 疏松多孔气凝胶结构有助于增加催化剂的表面粗糙度, 加上其三维空间网状结构可增大 NH_3 分子与催化剂表面的接触和碰撞几率、增强含 N 中间产物的吸附以及改善反应离子传输, 从而加快催化材料的氨氧化反应速率。

采用扫描电子显微镜(SEM)以及透射电子显微镜(TEM)对 PtIr 合金气凝胶的形貌结构及组成进行表征。图 S1 为合金气凝胶结构的 SEM 照片, 从图中可以观察到表面疏松多孔的网状结构。从图 2(a)中可以观察到线状交联网状结构, 证明反应生成的气凝胶具有开放的孔隙以及扩展的纳米链结构。图 2(b, c)为 PtIr 合金气凝胶不同放大倍数的 TEM 照片, 从图中可以清晰地看到纳米颗粒形成的线状结构, 并连接成立体网络结构, 这是由于 Pt 和 Ir 原子之间晶格匹配较好, 相邻新生成的 Pt 和 Ir 原子在 PtIr 核的表面上共用一个晶面, 从而进一步长大形成 PtIr 合金纳米颗粒。在 60 °C 恒温条件下, 自组装作用使 NPs 进一步与相邻的 NPs 连接融合^[24], 这种结构可以加速催化反应过程中的质子传输。而与纯 Pt 气凝胶的 TEM 照片(图 S2)相比发现, 纯 Pt 气凝胶的线状结构并不明显, 且 Pt 纳米颗粒团聚严重。

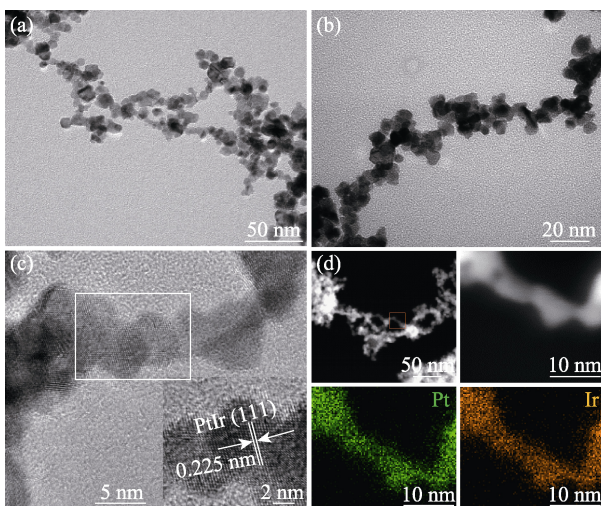


图 2 Pt₈₀Ir₂₀ 合金气凝胶的结构和形貌表征
Fig. 2 Structure and composition of Pt₈₀Ir₂₀ alloy aerogel (a, b) TEM images; (c) HR-TEM image; (d) HAADF-STEM image and corresponding mapping images

这可能是由于方形平面铂盐 PtCl_4^{2-} 的热力学稳定, 导致其不易形成气凝胶结构^[25], 而加入 IrCl_6^{2-} 后所制备 PtIr 合金气凝胶的纳米线结构更明显, 表明引入 Ir 可调控铂铱合金气凝胶的纳米线结构, 从而提高了金属原子的利用率。图 S3 为在常温下利用 NaBH_4 还原的 Pt₈₀Ir₂₀ 合金, 可以看到合金颗粒堆叠在一起, 团聚严重, 这也进一步说明温度对于气凝胶形貌的形成至关重要。

此外, 从图 2(c)中的 HR-TEM 照片可清晰地观察到 PtIr 合金的晶格条纹, 插图中对应的晶面间距为 0.225 nm, 与 Pt (111)晶面间距 0.228 nm 相比, PtIr 合金(111)晶面间距发生了收缩, 证明形成了 PtIr 合金。图 S4 为通过 EDS 分析的 Pt₈₀Ir₂₀ 合金气凝胶催化剂的能谱, 显示出明显 Pt, Ir 元素的特征峰。测定产物中 Pt 元素的质量分数为 78.71%, Ir 元素的质量分数为 21.29%, Pt/Ir 的原子比为 78.46 : 21.54, 接近化学计量值。采用 HAADF-STEM 和元素映射对合金气凝胶的元素分布进行表征, 从图 2(d)中可以看出 Pt 和 Ir 两种元素均匀分布在线性结构中, 表明在纳米尺度上 Pt 和 Ir 原子的强耦合, 进一步证明形成了 PtIr 合金。

图 3(a, b)分别为不同样品的 XRD 谱图及其局部 ($2\theta=35^\circ\sim 50^\circ$) XRD 放大图谱。如图 3(a)所示, $2\theta=39.8^\circ$ 、 46.2° 、 67.5° 、 81.3° 和 85.7° 处出现特征峰, 依次对应于面心立方结构(fcc) Pt 的(111)、(200)、(220)、(311)和(222)晶面^[26-28]。从图 3(b)可以看出, 同标准的 Pt (JCPDS 04-0802)相比, 加入 Ir 元素后, PtIr 合金纳米颗粒的特征峰均向大角度偏移, 如 Pt₅₅Ir₄₅ 发生的偏移较为明显, 这种偏移是由于原子半径相对较小的 Ir 取代 Pt 而引起晶格收缩, 这进一步证明形成了 PtIr 合金^[29]。

为了进一步确定样品的表面元素分布和化学态, 采用 XPS 对不同的 PtIr 合金和商业 Pt/C 进行分析。图 4(a)为 Pt₈₀Ir₂₀ 合金气凝胶的 XPS 全谱图, 从图中可以看到 Pt 和 Ir 元素的特征峰, 证明合金表面存在 Pt 和 Ir。表 S1 汇总了不同比例的 PtIr 合金气凝胶的元素组成, 从表中可以看出, 优选 Pt₈₀Ir₂₀ 合金气凝胶催化剂的 Pt/Ir 的原子比与所使用的金属前驱体的摩尔比相似, 且与 ICP-MS 测试的数据也基本一致, 表明在样品的制备过程中几乎所有的金属前驱体都被还原, 而部分氧化态金属与水相合成体系中丰富的含氧基团对金属表面的氧化作用有关。

图 4(b)为不同样品中 Pt4f XPS 谱图, 结合能为 71.7 和 75.1 eV 的两个主峰分别对应 Pt4f_{7/2} 和 Pt4f_{5/2}, 对 Pt4f 峰进行分峰拟合后发现, 与商业 Pt/C 相比,

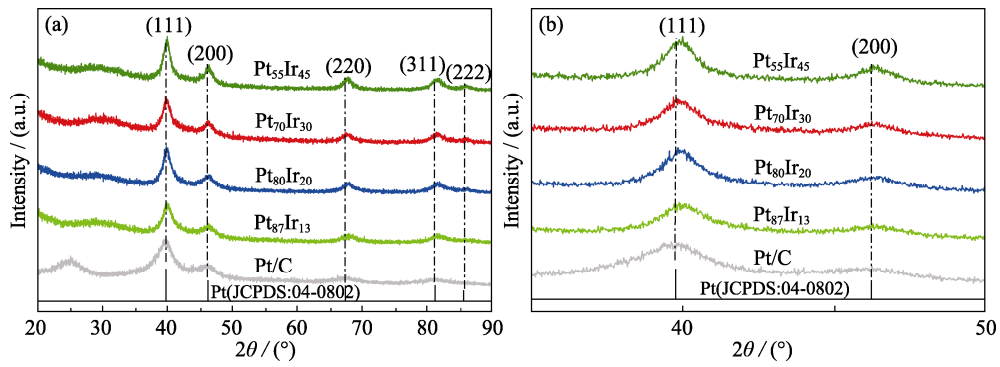


图 3 不同催化剂的 XRD 谱图(a)及其局部($2\theta=35^\circ\sim 50^\circ$)XRD 放大图谱(b)
Fig. 3 (a) XRD patterns of different catalysts, commercial Pt/C, and (b) corresponding enlarged XRD patterns in the range of $2\theta=35^\circ\sim 50^\circ$

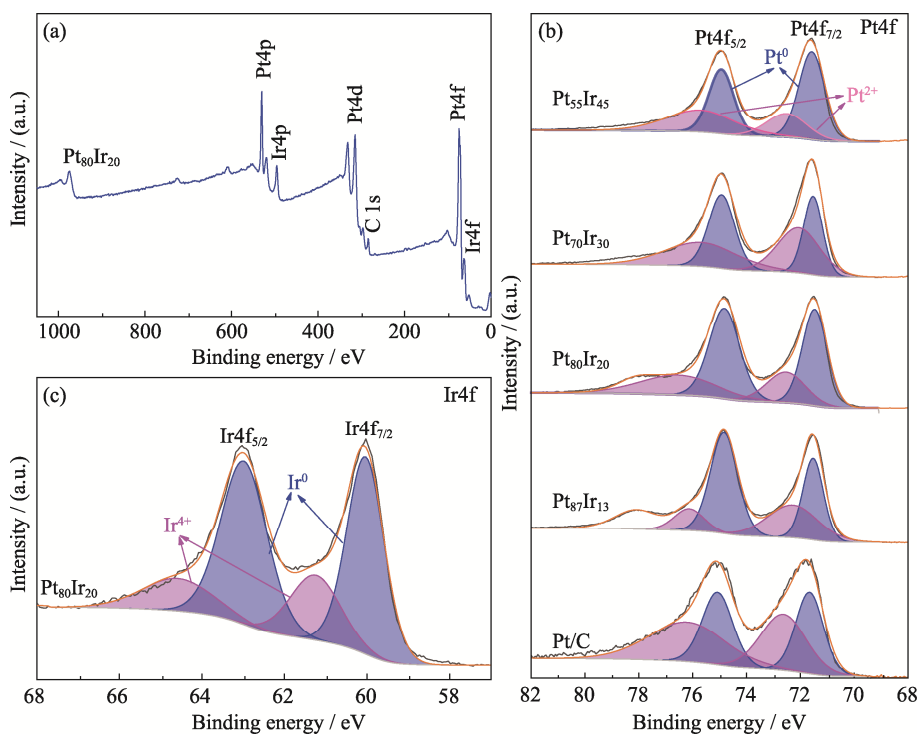


图 4 (a)Pt₈₀Ir₂₀ 合金气凝胶的 XPS 全谱图, (b)不同样品的 Pt4f XPS 谱图, (c)Pt₈₀Ir₂₀ 合金气凝胶的 Ir4f XPS 谱图
Fig. 4 (a) XPS survey spectrum of Pt₈₀Ir₂₀ aerogel, (b) Pt4f XPS spectra of various Pt-based catalysts, and (c) Ir4f XPS spectrum of Pt₈₀Ir₂₀ aerogel

不同配比的 PtIr 合金气凝胶中金属态 Pt⁰ 的占比更高, 说明制备的催化剂中 Pt 的存在形式主要为金属态。另外, 不同配比的 PtIr 合金样品中 Pt 的结合能均发生了不同程度的负移。表 S2 对比了不同样品与商业 Pt/C 样品的 Pt4f 结合能。同商业 Pt/C 相比, Pt₈₀Ir₂₀ 合金气凝胶催化剂的 Pt4f_{5/2} 和 Pt4f_{7/2} 的结合能分别负移了 0.22 和 0.20 eV, 这是因为相比于 Pt(2.28)的电负性, 引入电负性较小的金属 Ir(2.20), 改变了金属 Pt 的电荷密度, 从而使 Pt4f 的结合能发生变化, 进一步证明形成了 PtIr 二元合金^[30]。图 4(c)

为 Pt₈₀Ir₂₀ 合金气凝胶的 Ir4f XPS 谱图, 可以观察到 Ir⁰ 为 Ir 元素存在的主要价态, 说明该样品中 Ir 元素的存在形式主要为金属态, Ir 的利用率高。综上所述, Pt4f 结合能的变化证明形成了 PtIr 合金, Pt, Ir 元素的主要价态为(0), 表明 PtIr 的合金化程度较高。

2.2 电化学性能表征

在 Ar 饱和的 1.0 mol/L KOH + 0.1 mol/L NH₃ 电解液中, 用旋转圆盘电极对所制备的催化剂进行 AOR 表征。图 5(a)为不同催化剂室温条件的 CV 曲线。通过调控不同物质的量比的 PtIr 合金气凝胶催

剂, 其 AOR 的催化活性顺序为 $\text{Pt}_{80}\text{Ir}_{20} > \text{Pt}_{87}\text{Ir}_{13} > \text{Pt}_{70}\text{Ir}_{30} > \text{Pt}_{55}\text{Ir}_{45}$, 相对应起始电位分别为 0.368、0.411、0.361 和 0.358 V(vs. RHE)。通过对比发现, 最优的 $\text{Pt}_{80}\text{Ir}_{20}$ 合金气凝胶催化剂峰值质量比活性 ($86.3 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$) 优于商业 Pt/C ($62.9 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$), 在目前文献报道的 Pt 二元催化剂中也具有较为优越的 AOR 活性, 并且其起始电位也优于大部分 Pt 基催化剂 (表 S3), 如 Li 等^[3]报道的商业 PtIr/C 的起始电位为 0.428 V(vs. RHE), Siddharth 等^[31]制备的 Ir 修饰 Pt-NC 的起始电位约为 0.43 V(vs. RHE)。从图 5(a) 中可以看出, 随着 Ir 元素的引入, 催化剂的起始电位发生了明显的负移, 这是由金属 Ir 在 NH_3 转化成 NH_2 的第一个脱质子的过程中所需的活化能低于 Pt, 以及 Ir 对于 NH_3 分子的吸附能较小, 有助于 NH_3 分子的吸附和进一步氧化导致^[25]。对比 $\text{Pt}_{80}\text{Ir}_{20}$ 合金气凝胶 ($86.3 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$) 与 $\text{Pt}_{80}\text{Ir}_{20}$ 合金纳米粒子 ($28.4 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$) 性能可以发现, 气凝胶结构的 $\text{Pt}_{80}\text{Ir}_{20}$ 合金性能明显提升, 表明合金纳米线对提高电催化氨氧化性能比传统合金纳米颗粒更有优势。电化学活性面积测试结果 (图 S5) 表明, 铂铱合金气凝胶的电化学活性面积为 $9.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 是纯铂催化剂的近两倍, 证明合金催化剂暴露了更多的电化学活性位。图 S6 为 Pt、 $\text{Pt}_{80}\text{Ir}_{20}$ 气凝胶和商业 Pt/C 催化剂在 1.0 mol/L KOH 条件下测试的阻抗曲线, 通过对比发现, 气凝胶结构的催化剂具有更小的电荷转移电阻, 进一步证明气凝胶结构具有良好的导电性。图 5(b) 比较了室温条件不同催化剂在 0.5 V(vs. RHE) 电极电势下的质量比活性, 从图中可以看出, 与商业 Pt/C 以及具有不同物质的量比的 PtIr 合金气凝胶催化剂相比, $\text{Pt}_{80}\text{Ir}_{20}$ 合金气凝胶催化剂的质量比活性最高。这是因为金属 Ir (111) 在 NH_3 分子第一个脱质子化步骤的反应自由能为 -0.1 eV , 远低于 Pt (111) 的 0.28 eV , 这使 AOR 反应更容易在低电位下发生。而在联氨反应中, Pt (111) 对反应所需的能量为 1.07 eV , 低于 Ir (111) 的 1.21 eV , 因此 Pt 在催化 AOR 反应时具有较高的峰值质量比活性^[31]。根据文献^[32]中的理论计算结果可知, $\text{Pt}_{80}\text{Ir}_{20}$ 纳米颗粒最高占据分子轨道 (HOMO) 和最低未占据分子轨道 (LUMO) 的能量差位于 Pt 和 Ir 之间 (图 5(c))。随着 Ir 元素的引入, 能量差减小, 这意味着催化剂促进化学键的形成, 更容易吸附 NH_3 分子进行 AOR 反应。但是过强的吸附能力又会导致反应后的含 N 中间产物不容易脱附, 从而占据活性位点。反之, 较弱的吸附能力由于对 NH_3 分子的吸附能力较弱而不容易发生 AOR 反应。因此, 适量 Ir 的合金化可以更好地发挥 PtIr 合金的电子结构效应, 从而有效提高催化氨氧化活性。此

外, 金属气凝胶结构作为一种疏松多孔的低密度结构, 有效降低了催化剂用量并暴露出额外的活性位点 (图 5(d)), 加上金属气凝胶优异的导电性能也有利于提升氨氧化活性。

图 5(e) 为优选催化剂 $\text{Pt}_{80}\text{Ir}_{20}$ 合金气凝胶在有/无 NH_3 条件下 CV 曲线。从图中可以明显看出, 在电解液中加入 0.1 mol/L NH_3 之后, 其 CV 曲线在 0.3~0.9 V(vs. RHE) 的电压范围内出现了一个明显的 NH_3 氧化峰, 但在较高的电压范围内 (0.7~0.9 V(vs. RHE)) 逐渐失活, 这主要是因为 AOR 催化过程中产生具有强烈吸附作用的反应中间体 (如 *N 和 *NO 等), 这些中间体会占据催化剂的活性位点, 阻碍 NH_3 的进一步氧化^[33]。

通过测试不同催化剂的计时电流 (CA) 曲线 (图 5(f)), 可以看出 $\text{Pt}_{80}\text{Ir}_{20}$ 合金气凝胶催化剂在 0.65 V(vs. RHE) 电极电势下运行 500 s 后保留了最高的质量比活性 ($7.92 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$), 优于商业 Pt/C ($2.55 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$) 和其他不同物质的量比的 PtIr 合金。对于 CA 曲线, 初始电流密度迅速下降是由于去除了非法拉第双层电流, 而随后逐渐衰减是由于 Pt 合金的钝化作用, 这可能是因为形成了中毒物质 *NO_x 或者 *N^[34]。

为了进一步测试优选催化剂 $\text{Pt}_{80}\text{Ir}_{20}$ 气凝胶催化剂的稳定性, 分别对比了 $\text{Pt}_{80}\text{Ir}_{20}$ 合金气凝胶、 $\text{Pt}_{80}\text{Ir}_{20}$ 合金纳米颗粒和商业 Pt/C 在 2000 次 CV 循环前后的催化剂活性面积 (图 6(a-c))。从图中可以看出 2000 次 CV 循环后, 三种催化剂的电化学活性面积均有不同程度的减小, 与图 6 (d, e) 相应的 2000 次 CV 循环前后 AOR 活性损失一致。 $\text{Pt}_{80}\text{Ir}_{20}$ 合金气凝胶催化剂展现出较高的 AOR 催化稳定性, 2000 次 CV 循环后其峰值质量比活性损失为 ~50.6%, 均优于 $\text{Pt}_{80}\text{Ir}_{20}$ 合金纳米颗粒 (~60.1%) 和商业 Pt/C (~74.9%)。此外, 从 2000 次 CV 测试后的 $\text{Pt}_{80}\text{Ir}_{20}$ 合金气凝胶的 XRD 谱图 (图 S7) 看出, $\text{Pt}_{80}\text{Ir}_{20}$ 合金气凝胶的特征峰并没有发生明显的偏移。图 S8 为 2000 次 CV 测试前后的 TEM 照片, 对比发现气凝胶仍保持较好的线状网络结构, 证明制备的催化剂具有良好的结构稳定性。因此, 适量 Ir 和 Pt 合金化形成的气凝胶结构有助于提高催化剂的抗中毒能力, 从而提高催化剂的稳定性。

在氧化还原反应中, 催化反应速率受到反应物浓度和温度的影响, 实验还考察了 NH_3 浓度、工作温度对 AOR 反应速率的影响, 以优选 $\text{Pt}_{80}\text{Ir}_{20}$ 合金气凝胶催化剂为例来探讨 AOR 反应动力学。图 7(a) 为 0.05、0.1、0.3 和 0.5 mol/L NH_3 浓度下的 $\text{Pt}_{80}\text{Ir}_{20}$ 合金气凝胶催化剂的 CV 曲线。图 S9 为商业 Pt/C 在不同 NH_3 浓度下的 AOR 性能。图 7(b) 为在 0.5 V (vs. RHE)

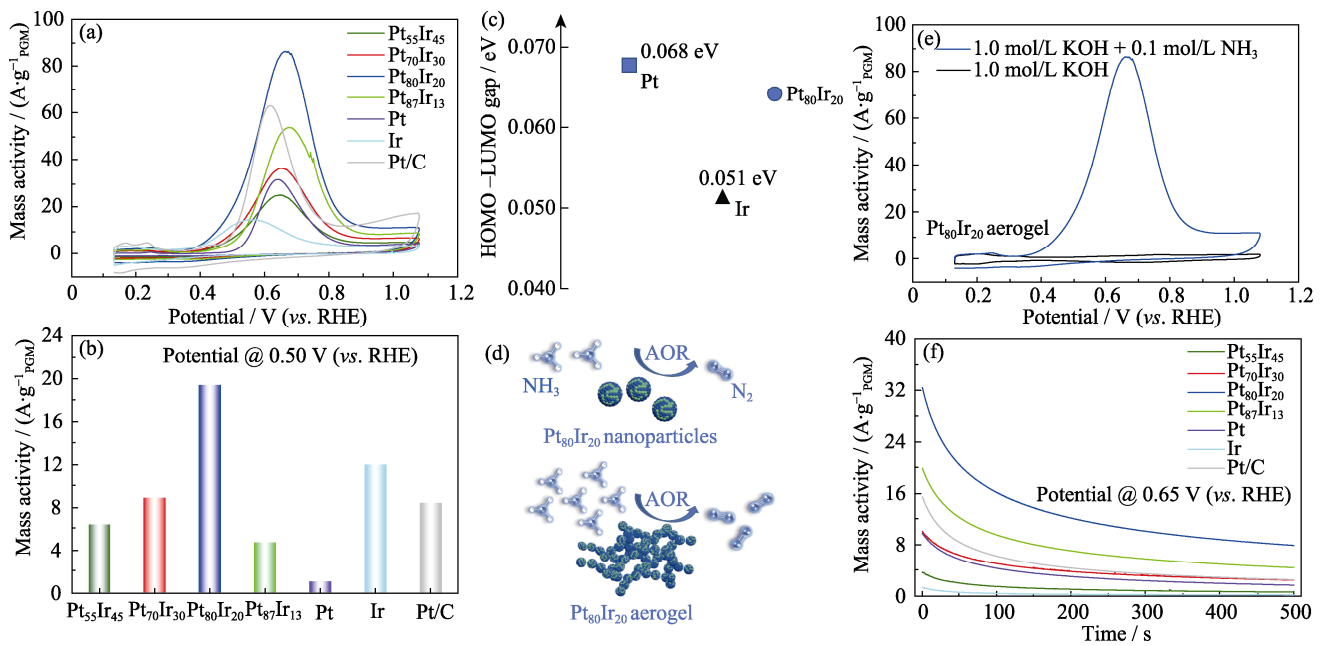


图 5 (a)不同催化剂室温下的 AOR 催化 CV 曲线, (b)不同催化剂在 0.5 V 电极电势下的 AOR 活性对比, (c)Pt, Ir 和 Pt₈₀Ir₂₀ 纳米颗粒的最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占据分子轨道(LUMO)的能量差, (d)Pt₈₀Ir₂₀ 合金纳米颗粒与 Pt₈₀Ir₂₀ 合金气凝胶的电催化氨氧化示意图, (e)优选 Pt₈₀Ir₂₀ 合金气凝胶催化剂在有/无 NH₃ 条件下的 CV 曲线, (f)不同催化剂的恒电位曲线

Fig. 5 (a) CV curves of Pt_{100-x}Ir_x aerogels and commercial Pt/C catalysts under room temperature, (b) AOR activity comparison for Pt_{100-x}Ir_x aerogels and commercial Pt/C catalysts at 0.5 V(vs. RHE), (c) energy difference between the highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) of Pt, Ir and Pt₈₀Ir₂₀ nanoparticles, (d) schematic diagram of electrocatalytic ammonia oxidation of Pt₈₀Ir₂₀ alloy nanoparticles and Pt₈₀Ir₂₀ alloy aerogel, (e) CV curves of the Pt₈₀Ir₂₀ catalyst in the presence and absence of NH₃; (f) CA curves of Pt_{100-x}Ir_x aerogels and commercial Pt/C catalysts
Colorful figures are available on website

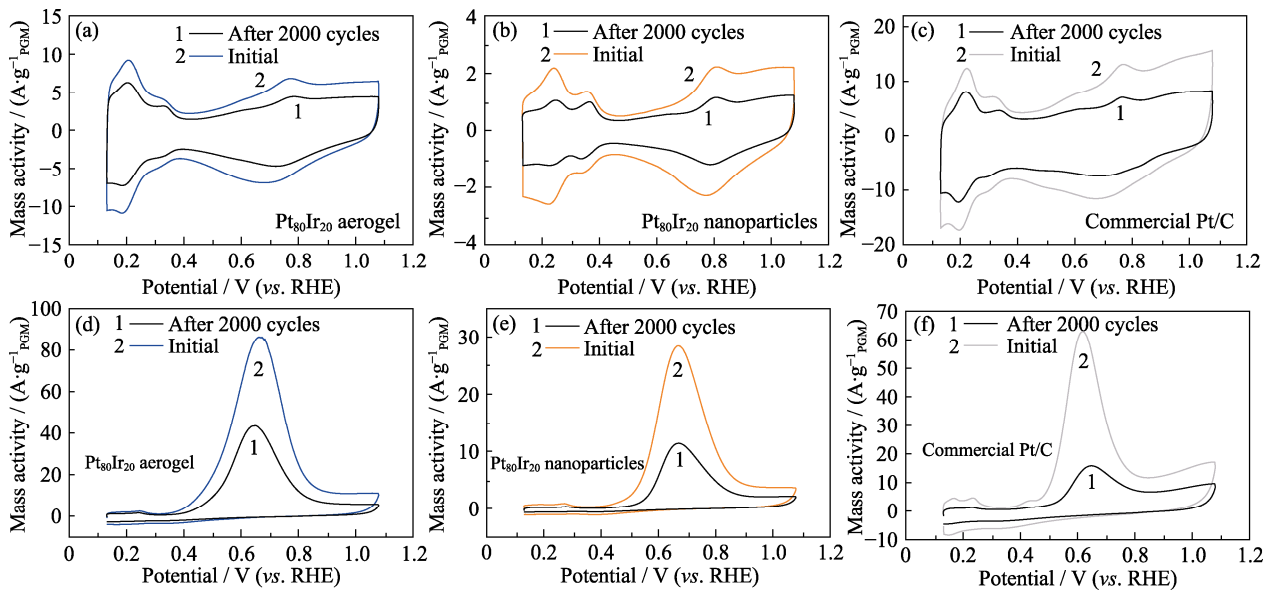


图 6 2000 次 CV 循环后的电化学活性面积以及室温 AOR 性能对比

Fig. 6 Electrochemical active areas of catalysts and AOR performance before and after 2000 CV cycles

(a, d) Pt₈₀Ir₂₀ aerogel; (b, e) Pt₈₀Ir₂₀ nanoparticles; (c, f) Commercial Pt/C

电位下, 两种催化剂在不同氨水浓度中质量活性比较, 从图中可以看出 AOR 催化活性随着 NH₃ 浓度增加而上升。例如, 当 NH₃ 浓度从 0.05 mol/L 增加到 0.5 mol/L 时, 优选 Pt₈₀Ir₂₀ 合金气凝胶催化剂在

0.5 V(vs. RHE)下的质量比活性从 11.27 A·g⁻¹ 增加到 44.03 A·g⁻¹。值得注意的是, 在 0.5 mol/L NH₃ 浓度下, Pt₈₀Ir₂₀ 合金气凝胶催化剂的质量比活性是商业 Pt/C 的 4.58 倍。图 7(c, d)为不同氨水浓度中 Pt₈₀Ir₂₀

合金气凝胶以及商业 Pt/C 催化剂在 0.65 V(vs. RHE) 恒电位下的 CA 曲线。从图中可以看出, 500 s 恒压反应后优选 Pt₈₀Ir₂₀ 合金气凝胶催化剂在 0.5 mol/L NH₃ 电解液中保留的质量比活性为 10.96 A·g⁻¹, 高于其在 0.3 mol/L NH₃ 电解液中保留的质量比活性 (9.39 A·g⁻¹), 与不同氨水浓度条件下 AOR 催化活性一致。而商业 Pt/C 催化剂在 0.5 mol/L NH₃ 电解液中保留的质量比活性 (2.91 A·g⁻¹) 相较于 0.3 mol/L NH₃ (2.92 A·g⁻¹) 电解液中几乎没有提升, 说明优选 Pt₈₀Ir₂₀ 合金气凝胶催化剂的 AOR 催化活性与 NH₃ 浓度成正相关, 并且在较高的 NH₃ 浓度下仍具有较好的活性。

在 NH₃ 浓度 (0.1 mol/L) 恒定条件下, 工作温度对其 AOR 起始电位和反应速率有很大影响。从图 8 (a~c) 中可以看出, 随着温度上升到 80 °C, 催化剂质量比活性迅速上升, 这是由 NH₃ 氧化反应动力学增强导致。例如, 优选催化剂 Pt₈₀Ir₂₀ 合金气凝胶的峰值质量比活性随温度上升而提高, 如从 25 °C 升高到 80 °C, 在 0.5 V(vs. RHE) 下的质量比活性从 12.53 A·g⁻¹ 上升至 148.73 A·g⁻¹, 提高近 11 倍。特别地, 该温度变化范围内, AOR 起始电位降低约 40 mV,

由此可见温度升高可以使氨气分子的脱质子化过程更容易发生, 商业 Pt/C 以及文献报道的 PtIr/C 和 PtIrZn 合金材料也有相同的实验现象^[3,5]。图 8(d) 对比了 0.5 V(vs. RHE) 恒电位下, 三种催化剂在不同温度条件下的质量比活性, 从图中可以看出, 优选 Pt₈₀Ir₂₀ 合金气凝胶催化剂在所研究的温度下 AOR 活性均优于纯 Pt 气凝胶和商业 Pt/C。图 8(e) 为优选 Pt₈₀Ir₂₀ 合金气凝胶催化剂在 0.65 V(vs. RHE) 下的恒电压曲线, 从图中可以看出, 高温可以提高电催化 AOR 反应速率, 表明燃料电池在工况下可以通过适当提高温度来增强阳极反应速率, 从而改善 DAFC 性能。

根据上述实验数据 (图 8), 利用 Arrhenius 方程 (1) 计算出优选 Pt₈₀Ir₂₀ 合金气凝胶、Pt₈₀Ir₂₀ 合金催化剂和商业 Pt/C 标准电活化焓 (ΔH_{el}), 通过对 $\lg J$ 和 $1/T$ 作图, 可得到很好的线性关系^[5]。

$$(\Delta H_{el})_E = -2.303R \left(\frac{\delta \lg J}{\delta (1/T)} \right)_E \quad (1)$$

式中, 2.303 为比例常数, R 为气体常数, J 为对应温度下的质量比活性。

图 8(f) 的曲线变化趋势相同, 说明 AOR 反应机

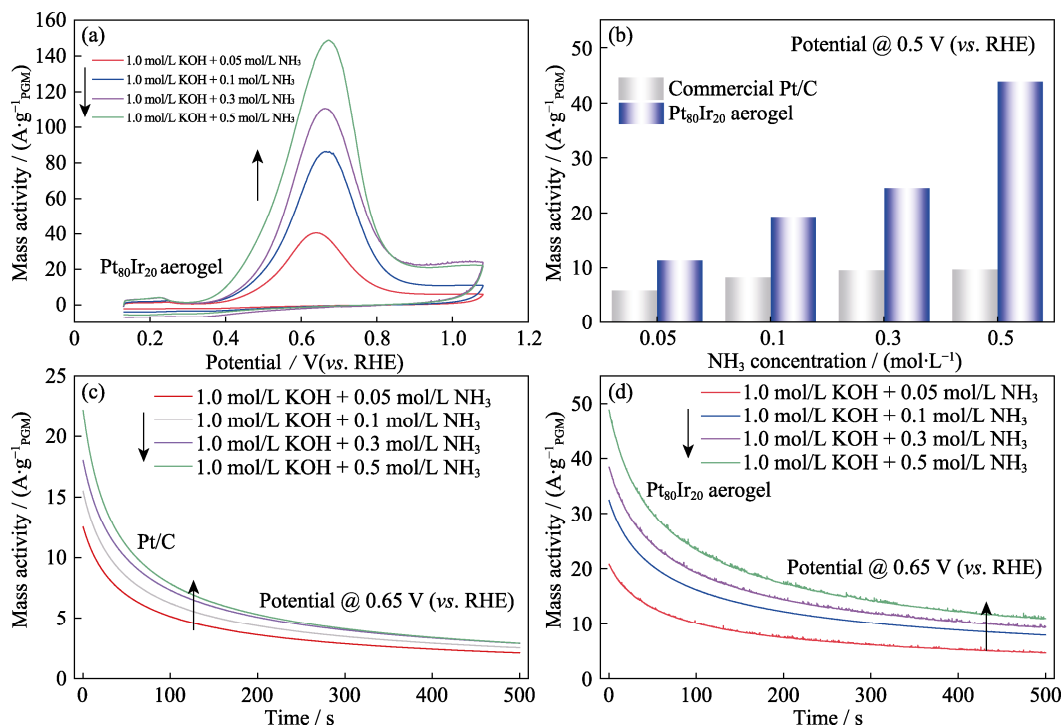


图 7 (a) 不同 NH₃ 浓度下的 Pt₈₀Ir₂₀ 合金气凝胶催化剂的 AOR 性能, (b) 不同 NH₃ 浓度 (mol/L) 下, Pt₈₀Ir₂₀ 合金气凝胶与商业 Pt/C 在 0.5 V(vs. RHE) 电位下 AOR 活性对比, 不同 NH₃ 浓度下的 Pt₈₀Ir₂₀ 合金气凝胶 (c) 与商业 Pt/C (d) 在 0.65 V(vs. RHE) 电位下的 CA 曲线

Fig. 7 (a) CV curves of the Pt₈₀Ir₂₀ aerogel tested in different NH₃ concentrations, (b) AOR activity comparison for Pt₈₀Ir₂₀ aerogel and commercial Pt/C in different NH₃ concentrations at 0.5 V(vs. RHE), and (c, d) CA curves of the Pt₈₀Ir₂₀ aerogel (c) and commercial Pt/C (d) at 0.65 V(vs. RHE)

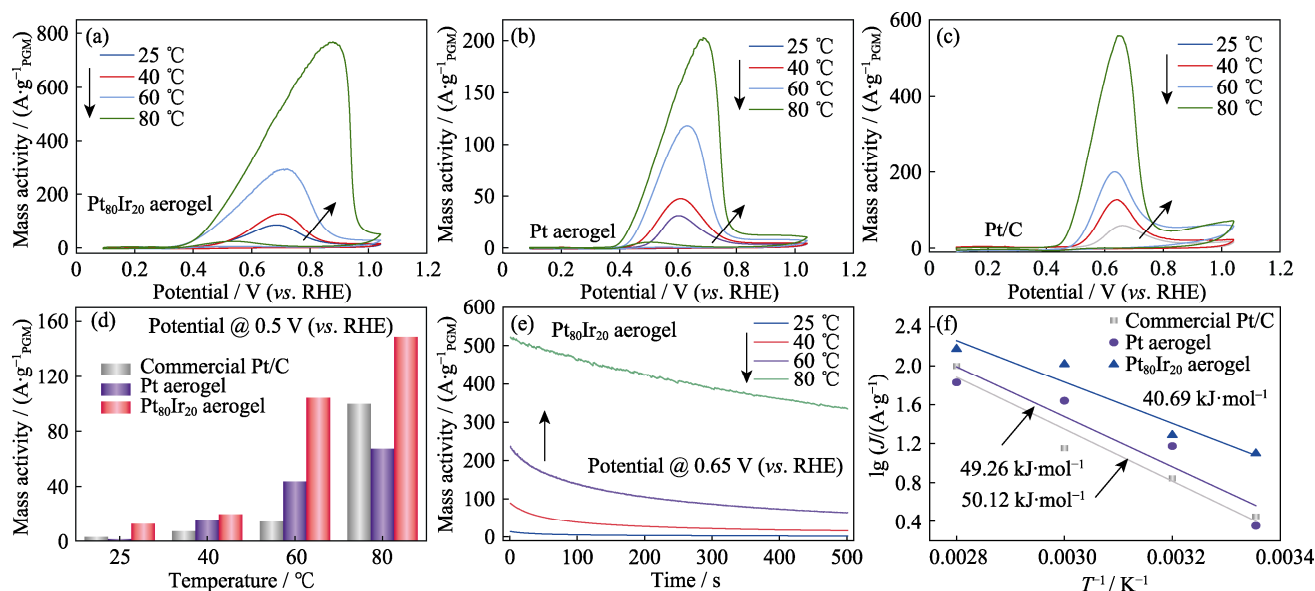


图 8 (a~c)不同温度下的催化剂的 AOR 性能, (d)商业 Pt/C、Pt 气凝胶与 Pt₈₀Ir₂₀ 合金气凝胶在 0.5 V(vs. RHE)电极电势下的 AOR 活性对比, (e)不同工作温度下的 Pt₈₀Ir₂₀ 合金气凝胶的恒电位曲线, (f)商业 Pt/C 催化剂、Pt 气凝胶和 Pt₈₀Ir₂₀ 合金气凝胶在 0.5 V(vs. RHE)电极电势下的阿仑尼乌斯图

Fig. 8 (a-c) CV curves of catalysts at different temperatures, (d) AOR activity comparison for commercial Pt/C, Pt aerogel and Pt₈₀Ir₂₀ aerogel catalysts at different temperatures at 0.5 V(vs. RHE), (e) CA curves of the Pt₈₀Ir₂₀ aerogel at different temperatures at 0.65 V(vs. RHE), (f) Arrhenius plots for NH₃ oxidation on commercial Pt/C, Pt aerogel and Pt₈₀Ir₂₀ aerogel catalysts at 0.5 V(vs. RHE)

理不随温度升高而改变, Pt 气凝胶在 0.5 V(vs. RHE) 下的反应活化能为 49.26 kJ·mol⁻¹, 略低于商业 Pt/C 催化剂(50.12 kJ·mol⁻¹), 表明气凝胶结构具有一定催化 AOR 反应的优势。而 Pt₈₀Ir₂₀ 合金气凝胶的反应活化能降低了~9.43 kJ·mol⁻¹, 这一方面由于引入 Ir 元素有利于形成气凝胶结构, 另一方面由于 Ir 在 NH₃ 转化成 NH₂ 的第一个脱质子的过程中所需能量较小, 有利于进行初步反应。因此优选 Pt₈₀Ir₂₀ 合金气凝胶催化剂表现出较高的本征活性、更快的电荷转移过程和较低的反应能耗, 这对提高 DAFC 性能具有重要意义。

3 结论

采用纳米颗粒(NPs)自组装制备了三维多孔网络结构的 PtIr 合金气凝胶催化剂。具有 Pt 和 Ir 不同物质的量比的合金气凝胶催化剂的 AOR 催化活性顺序为 Pt₈₀Ir₂₀> Pt₈₇Ir₁₃> Pt₇₀Ir₃₀> Pt₅₅Ir₄₅, 相对应起始电位分别为 0.368、0.411、0.361 和 0.358 V(vs. RHE)。适量 Ir 和 Pt 合金化能够有效促进 NH₃ 分子的解离吸附, 提高 AOR 催化活性。研究发现, NH₃ 浓度和工作温度会影响催化剂的 AOR 催化活性, 提高 NH₃ 浓度和反应温度有利于 AOR 催化反应的进行, 降低催化剂的起始电位并提高催化反应速率。当氨水

浓度为 0.5 mol/L 时, 优选 Pt₈₀Ir₂₀ 合金气凝胶催化剂在 0.5 V(vs. RHE)电位下的质量比活性为 44.03 A·g⁻¹, 约是 0.05 mol/L 氨水中的 4 倍。当温度上升到 80 °C, 优选 Pt₈₀Ir₂₀ 合金气凝胶催化剂在 0.5 V(vs. RHE)电位下的质量比活性为 148.73 A·g⁻¹, 约是 25 °C 下的 12 倍。稳定性实验结果表明, Pt₈₀Ir₂₀ 合金气凝胶催化剂具有良好稳定性, 2000 次循环后质量活性损失为 50.6%, 优于商业 Pt/C。采用 Arrhenius 方程计算表明, 与商业 Pt/C 相比, 优选 Pt₈₀Ir₂₀ 合金气凝胶催化剂的活化能降低约 9.43 kJ·mol⁻¹, 进一步证实其较高的本征 AOR 活性, 更快的电荷转移过程和较低的反应能耗, 这对提高 DAFC 性能具有重要意义。

补充材料

与本文相关的补充材料请登录 <https://doi.org/10.15541/jim20220684> 查阅。

参考文献:

- [1] LI Y, WANG H H, PRIEST C, *et al.* Advanced electrocatalysis for energy and environmental sustainability via water and nitrogen reactions. *Adv. Mater.*, 2020, **33**(6): 2000381.
- [2] JIN H, LEE S, SOHN Y. Capping agent-free synthesis of surface engineered Pt nanocube for direct ammonia fuel cell. *Int. J. Energy Res.*, 2021, **45**(12): 18281.
- [3] LI Y, PILLAI H S, WANG T, *et al.* High-performance ammonia

- oxidation catalysts for anion-exchange membrane direct ammonia fuel cells. *Energy Environ. Sci.*, 2021, **14**(3): 1449.
- [4] LI Y, LI X, PILLAI H S, *et al.* Ternary PtIrNi catalysts for efficient electrochemical ammonia oxidation. *ACS Catal.*, 2020, **10**(7): 3945.
- [5] ZHAO Y, SETZLER B P, WANG J H, *et al.* An efficient direct ammonia fuel cell for affordable carbon-neutral transportation. *Joule*, 2019, **3**(10): 2472.
- [6] PILLAI H S, XIN H. New insights into electrochemical ammonia oxidation on Pt(100) from first principles. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2019, **58**(25): 10819.
- [7] KANG Y M, WANG W, LI J M, *et al.* High performance Pt₂Eu alloys as effective electrocatalysts for ammonia electro-oxidation. *Int. J. Hydrogen. Energy*, 2017, **42**(30): 18959.
- [8] XUE Q, ZHAO Y, ZHU J Y, *et al.* PtRu nanocubes as bifunctional electrocatalysts for ammonia electrolysis. *J. Mater. Chem. A*, 2021, **9**(13): 8444.
- [9] CHEN R Y, ZHENG S S, YAO Y D, *et al.* Performance of direct ammonia fuel cell with PtIr/C, PtRu/C, and Pt/C as anode electrocatalysts under mild conditions. *Int. J. Hydrogen. Energy*, 2021 **(46)**: 27749.
- [10] GOTTESFELD S. The direct ammonia fuel cell and a common pattern of electrocatalytic processes. *J. Electrochem. Soc.*, 2018, **165**(15): J3405.
- [11] SONG L, LIANG Z X, MA Z, *et al.* Temperature-dependent kinetics and reaction mechanism of ammonia oxidation on Pt, Ir, and PtIr alloy catalysts. *J. Electrochem. Soc.*, 2018, **165**: 3095.
- [12] SACRE N, DUCA M, GARBARION S, *et al.* Tuning Pt-Ir interactions for NH₃ electrocatalysis. *ACS Catal.*, 2018, **8**(3): 2508.
- [13] ESTEJAB A, BOTTE G. Ammonia oxidation kinetics on bimetallic clusters of platinum and iridium: a theoretical approach. *Mol. Catal.*, 2018, **445**: 279.
- [14] DOUK A S, SARAVANI H. Porous 3D inorganic superstructure of Pd-Ir aerogel as advanced support-less anode electrocatalyst toward ethanol oxidation. *ACS Omega*, 2020, **5**: 22031.
- [15] ZHU C, DU D, EYCHMULLER A. Engineering ordered and nonordered porous noble metal nanostructures: synthesis, assembly, and their applications in electrochemistry. *Chem. Rev.*, 2015, **115**: 8896.
- [16] ZHU C Z, GUO S J, DONG S J. PdM (M= Pt, Au) bimetallic alloy nanowires with enhanced electrocatalytic activity for electro-oxidation of small molecules. *Adv. Mater.*, 2012, **24**: 2326.
- [17] CAI B, DIANAT A, HUBNER R, *et al.* Multimetallic hierarchical aerogels: shape engineering of the building blocks for efficient electrocatalysis. *Adv. Mater.*, 2017, **29**: 1605254.
- [18] HE FEI, LI YA, LUO JIN, *et al.* Development of SiO₂/C and SiC/C composites featuring aerogel structures. *J. Inorg. Mater.*, 2017, **32**(5): 449.
- [19] LIU W, HERRMAANN A K, BIGALL N C, *et al.* Noble metal aerogels-synthesis, characterization, and application as electrocatalysts. *Acc. Chem. Res.*, 2015, **48**: 154.
- [20] RAJIB S, AHMED A F, INDIKA U A. Oxidative self-assembly of Au/Ag/Pt alloy nanoparticles into high-surface area, mesoporous, and conductive aerogels for methanol electro-oxidation. *Chem. Mater.*, 2022, **34**(13): 5874.
- [21] LIU W, HAUBOLD D, RUTKOWSKI B, *et al.* Self-supporting hierarchical porous PtAg alloy nanotubular aerogels as highly active and durable electrocatalysts. *Chem. Mater.*, 2016, **28**: 6477.
- [22] DOUK A S, SARAVANI H, NOROOZIFAR M. Three-dimensional assembly of building blocks for the fabrication of Pd aerogel as a high performance electrocatalyst toward ethanol oxidation. *Electrochim. Acta*, 2018, **275**: 182.
- [23] LYU ZI YE, TANG YI PING, CAO HUA ZHEN, *et al.* Effect of V doping on electrocatalytic performance of Ni-Co-S on bacterial cellulose-derived carbon aerogel. *J. Inorg. Mater.*, 2020, **35**(10): 1142.
- [24] CAI B, SAYEVICH V, GAPONIK N, *et al.* Emerging hierarchical aerogels: self-assembly of metal and semiconductor nanocrystals. *Adv. Mater.*, 2018, **30**(33): 1707518.
- [25] BURPO F J, NAGELLI E A, MORRIS L A, *et al.* Direct solution-based reduction synthesis of Au, Pd, and Pt aerogels. *J. Mater. Res.*, 2017, **32**(22): 4153.
- [26] MIAO B Q, LIU Y C, DING Y, *et al.* Rhodium nanodendrites catalyzed alkaline methanol oxidation reaction in direct methanol fuel cells. *SM&T*, 2022, **(31)**: e00379.
- [27] MIAO J, ZHAO X J, HU H Y, *et al.* Porous palladium phosphide nanotubes for formic acid electrooxidation. *Carbon Energy*, 2022, **4**: 283.
- [28] QIAO Z, WANG S, LI X, *et al.* 3D porous graphitic nanocarbon for enhancing the performance and durability of Pt catalysts: a balance between graphitization and hierarchical porosity. *Energy Environ. Sci.*, 2019, **12**: 2830.
- [29] LIU Q T, LI Y C, ZHENG L R, *et al.* Sequential synthesis and active-site coordination principle of precious metal single-atom catalysts for oxygen reduction reaction and PEM fuel cells. *Adv. Energy Mater.*, 2020, **10**(20): 2000689.
- [30] ALMANA N, PHIVILAY S P, LAVEILLE P, *et al.* Design of a core-shell Pt-SiO₂ catalyst in a reverse microemulsion system: distinctive kinetics on CO oxidation at low temperature. *J. Catal.*, 2016, **340**: 368.
- [31] SIDDHARTH K, HONG Y M, QIN X P, *et al.* Surface engineering in improving activity of Pt nanocubes for ammonia electro-oxidation reaction. *Appl. Catal. B*, 2020, **269**: 118821.
- [32] ESTEJAB A, G. BOTTE G. DFT calculations of ammonia oxidation reactions on bimetallic clusters of platinum and iridium. *Comput. Theor. Chem.*, 2016, **1091**: 31.
- [33] CHAN Y T, SIDDHARTH K, SHAO M H. Investigation of cubic Pt alloys for ammonia oxidation reaction. *Nano Res.*, 2020, **13**(7): 1920.
- [34] LIU Z Z, LI Y, ZHANG X S, *et al.* Surface structure engineering of PtPd nanoparticles for boosting ammonia oxidation electrocatalysis. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, **14**: 28816.

补充材料:

自组装制备 PtIr 合金气凝胶及其高效电催化氨氧化性能

张祥松, 刘业通, 王永瑛, 武子瑞, 刘振中, 李毅, 杨娟

(江苏大学 材料科学与工程学院, 镇江 212013)

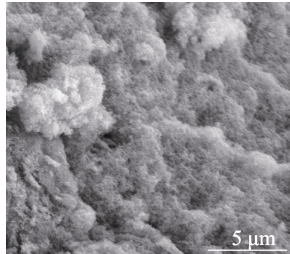


图 S1 Pt₈₀Ir₂₀ 气凝胶的 SEM 照片
Fig. S1 SEM image of Pt₈₀Ir₂₀ aerogel

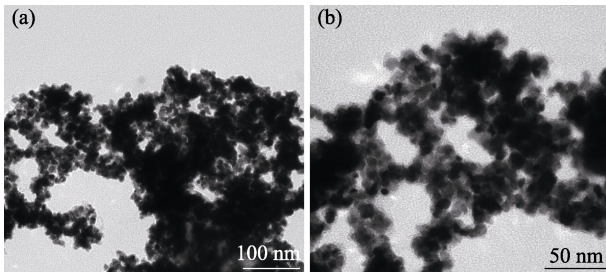


图 S2 Pt 气凝胶的 TEM 照片
Fig. S2 TEM images of Pt aerogel

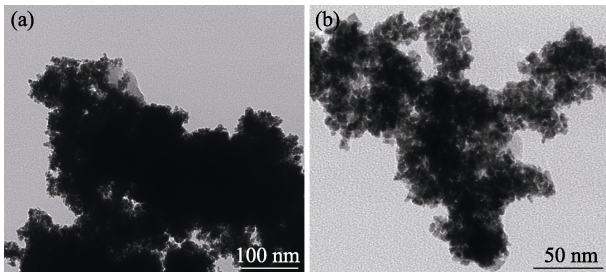


图 S3 Pt₈₀Ir₂₀ 合金的 TEM 照片
Fig. S3 TEM images of Pt₈₀Ir₂₀ alloy

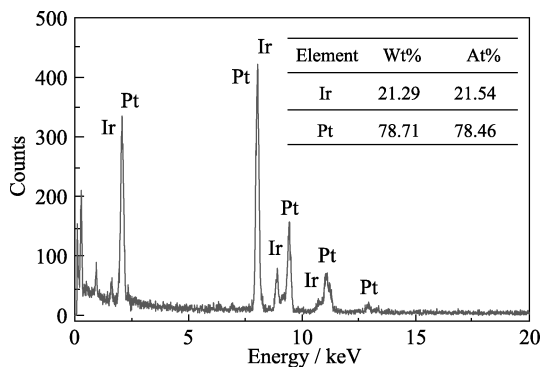


图 S4 Pt₈₀Ir₂₀ 合金气凝胶的 EDS 能谱及其质量比和原子比
Fig. S4 EDS spectrum of Pt₈₀Ir₂₀ aerogel catalyst with inset showing its mass and atom ratios

表 S1 不同样品的 XPS 测试元素含量(% , 原子分数)

Table S1 Elemental quantification (% , in atom) determined by XPS for different Pt_{100-x}Ir_x aerogel catalysts

| Sample | Pt/% | Ir/% | Pt/Ir |
|-----------------------------------|-------|-------|-------|
| Pt ₅₅ Ir ₄₅ | 54.33 | 45.67 | 1.19 |
| Pt ₇₀ Ir ₃₀ | 67.24 | 32.76 | 2.05 |
| Pt ₈₀ Ir ₂₀ | 79.34 | 20.66 | 3.84 |
| Pt ₈₇ Ir ₁₃ | 88.36 | 11.64 | 7.59 |

表 S2 不同样品与商业 Pt/C 样品 Pt4f 结合能的对比

Table S2 Comparison of binding energy between Pt4f with different Pt-based catalysts

| Sample | Pt4f _{5/2} /eV | Δ ₁ /eV | Pt4f _{7/2} /eV | Δ ₂ /eV |
|---|-------------------------|--------------------|-------------------------|--------------------|
| Commercial Pt/C | 75.10 | – | 71.70 | – |
| Pt ₈₇ Ir ₁₃ aerogel | 74.85 | –0.25 | 71.53 | –0.17 |
| Pt ₈₀ Ir ₂₀ aerogel | 74.88 | –0.22 | 71.50 | –0.20 |
| Pt ₇₀ Ir ₃₀ aerogel | 74.92 | –0.18 | 71.53 | –0.17 |
| Pt ₅₅ Ir ₄₅ aerogel | 74.93 | –0.17 | 71.57 | –0.13 |

Δ₁ and Δ₂ represent binding energy differences between commercial Pt/C and Pt_{100-x}Ir_x aerogel catalysts for Pt4f_{5/2} and Pt4f_{7/2}, respectively

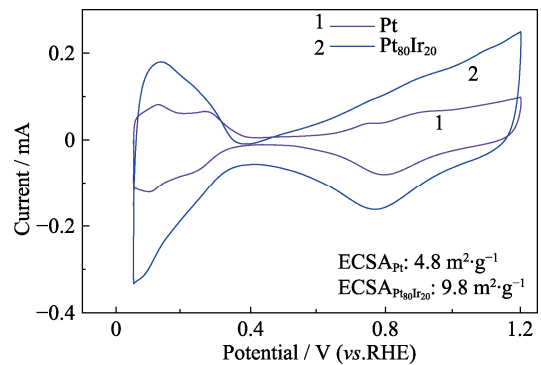
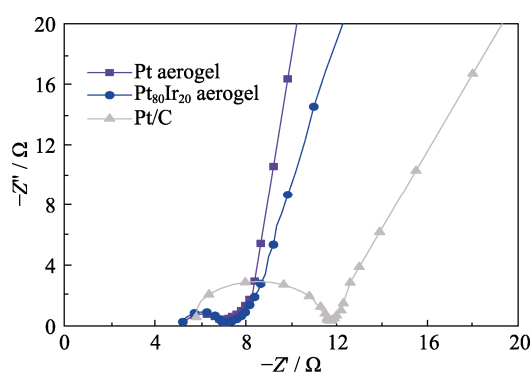
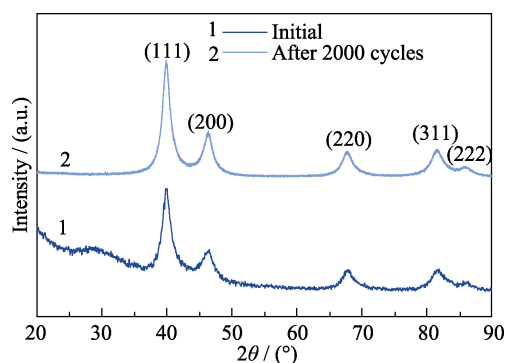
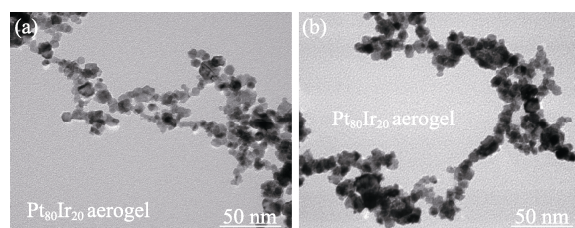
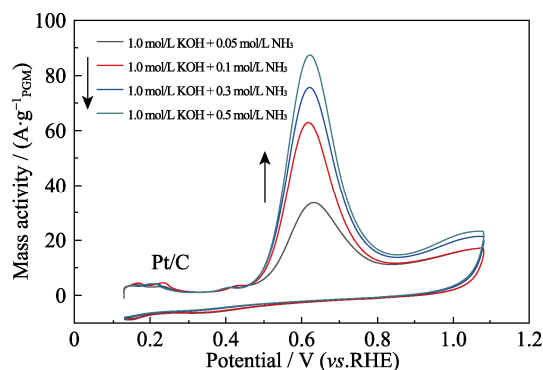


图 S5 Pt, Pt₈₀Ir₂₀ 气凝胶的电化学活性面积
Fig. S5 Electrochemical active surface area of Pt, Pt₈₀Ir₂₀ aerogels

表 S3 不同样品的 AOR 性能对比

Table S3 Comparison of AOR activity between different catalysts

| Sample | Onset potential/V | Mass activity at 0.5 V (vs. RHE)/(mA·mg _{PtGM} ⁻¹) | Peak mass activity/ (mA·mg _{PtGM} ⁻¹) | Ref. |
|---|-------------------|--|---|-----------|
| Pt ₈₇ Ir ₁₃ aerogel | 0.411 | 4.7 | 53.7 | This work |
| Pt ₈₀ Ir ₂₀ aerogel | 0.368 | 19.4 | 86.3 | This work |
| Pt ₇₀ Ir ₃₀ aerogel | 0.361 | 8.9 | 31.5 | This work |
| Pt ₅₅ Ir ₄₅ aerogel | 0.358 | 6.4 | 24.8 | This work |
| Pt | 0.511 | 1.1 | 31.5 | This work |
| Ir | 0.354 | 12.0 | 14.6 | This work |
| Commercial Pt/C | 0.495 | 8.4 | 62.9 | This work |
| Commercial PtIr/C | 0.428 | 10.4 | 25.1 | [S1] |
| Ir-decorate Pt NCs/C | ~ 0.43 | — | 100 | [S2] |
| Polycrystalline PtIr | ~ 0.41 | — | — | [S3] |
| PtRh/C(Pt:Rh = 9:1) | 0.44 | 9.0 | 93.8 | [S4] |
| Pt-decorated Ni particles | ~0.50 | — | 75.3 | [S5] |

图 S6 Pt(紫罗兰色), Pt₈₀Ir₂₀(蓝色)气凝胶以及商业 Pt/C 催化剂(灰色)的 EIS 阻抗曲线Fig. S6 Nyquist plots of EIS spectra measured for Pt (violet), Pt₈₀Ir₂₀ aerogel (blue) and commercial Pt/C (gray) in 1.0 mol/L KOH electrolyte at the open circuit potential图 S7 2000 次循环稳定性测试前后的 Pt₈₀Ir₂₀ 气凝胶 XRD 谱图Fig. S7 XRD patterns of Pt₈₀Ir₂₀ aerogel before and after 2000 cycle stability tests图 S8 2000 次循环稳定性测试(a)前(b)后的 Pt₈₀Ir₂₀ 气凝胶 TEM 照片Fig. S8 TEM images of Pt₈₀Ir₂₀ aerogel (a) before and (b) after 2000 cycle stability tests图 S9 不同 NH₃ 浓度下商业 Pt/C 的 AOR 性能Fig. S9 CV curves of the commercial Pt/C in different NH₃ concentrations

References:

- [S1] LI Y, PILLAI H S, WANG T, *et al.* High-performance ammonia oxidation catalysts for anion-exchange membrane direct ammonia fuel cells. *Energy Environ. Sci.*, 2021, **14**(3):1449.
- [S2] SIDDHARTH K, HONG Y M, QIN X P, *et al.* Surface engineering in improving activity of Pt nanocubes for ammonia electrooxidation reaction. *Appl. Catal. B*, 2020, **269**: 118821.
- [S3] JIANG J H. Promotion of PtIr and Pt catalytic activity towards ammonia electrooxidation through the modification of Zn. *Electrochem. Commun.*, 2017, **75**: 52.
- [S4] ASSUMPCA OA M H M T, PIASENTINA R M, HAMMER P, *et al.* Oxidation of ammonia using PtRh/C electrocatalysts: fuel cell and electrochemical evaluation. *Appl. Catal. B*, 2015, **174–175**: 136.
- [S5] LIU J, CHEN B, KOU Y, *et al.* Pt-decorated highly porous flower-like Ni particles with high mass activity for ammonia electro-oxidation. *J. Mater. Chem. A*, 2016, **4**(28): 11060.