

鉑/氯化銀-銀奈米片陣列作為氧氣還原反應觸媒

楊佳臻 (Chia-Chen Yang)

高雄應用科技大學
化學工程與材料科學系

李建良* (Chien-Liang Lee)

高雄應用科技大學
化學工程與材料科學系

國科會計畫編號：NSC 101-2628-E-151-001-MY2

摘要

本研究利用伽凡尼置換反應，成功的製備出以鉑/氯化銀包覆在直立式的銀奈米片上之鉑/氯化銀-銀奈米片陣列。研究結果證實鉑與氯化銀會共沈積組成多晶層結構，且直接沉積於直立型銀奈米陣列的(111)平面上；當改變沉積的時間與置換鹽類的濃度，會影響奈米片的厚度和鉑的含量。進一步，將所製備鉑/氯化銀-銀奈米片陣列作為觸媒，應用於電催化氧氣還原反應上；實驗結果顯示在富含氧氣的1M氫氧化鈉溶液中，可以測量到兩個塔弗斜率，分別為 -60mVdec^{-1} 和 -120mVdec^{-1} ，且質量活性值為 13.4Ag^{-1} ，較商業級觸媒Pt/C之活性（ 11.8Ag^{-1} ）高，並由Koutecky-Levich方程式計算可得，在 -0.15V (vs. Ag/AgCl(3M))下電子轉移數為3.90，說明此直立式的奈米片陣列具有較快的氧氣反應動力與較佳活性，證實為極具潛力的氧氣還原反應觸媒。
關鍵字：伽凡尼置換反應、直立式銀奈米陣列、氧氣還原反應

Pt/AgCl-coated Ag Nanosheet Array as an Oxygen Reduction Catalyst in Alkaline Solution

Abstract

A standing Pt/AgCl-coated Ag nanosheet array was prepared using galvanic displacement, during which a Ag array was used as a sacrificial substrate. The results demonstrate that a polycrystalline layer composed of Pt and AgCl was directly deposited onto a standing Ag nanosheet composed essentially of (111) planes. When displacement time was lengthened, the nanosheet thickness and the amount of Pt deposited were found to be time-dependent properties. Tafel slopes -60 and -120mVdec^{-1} were measured for the base oxygen reduction reaction (ORR) of this nanosheet array when it was applied as an ORR catalyst in a 1 M NaOH electrolyte. The mass activity for the Pt/AgCl-coated standing nanosheet array was 13.4Ag^{-1} , which is greater than that for a commercial Pt/C catalyst (11.8Ag^{-1}). This result was supported by Koutecky-Levich calculations indicating that the number of electrons involved in the ORR at -0.15V was 3.90. The improved mass activity and faster kinetics suggest that the standing nanosheets are feasible as an ORR catalyst.

Keywords : Galvanic displacement reaction, Standing Ag nanosheet, Oxygen reduction reaction

一、前言

鹼性燃料電池反應過程中最重要的是在氧氣還原反應的部分。由於動力學反應極限會抑制電池的反應，導致 1.低能量效率 2.低動力學密度；由 d-band center 理論得知，普遍用來改善氧化還原反應動力學反應的方法為，改變觸媒的電子結構，即可改變反應物對觸媒表面的行為[1]；文獻指出以合金的方式，有助於提升陰極觸媒的催化，由於銀的價格便宜，且鉑-銀合金觸媒較鉑觸媒穩定，使銀與鉑形成的合金觸媒為格外受到矚目[2]。

置換沉積是屬於一種電化學反應，藉由基材與添加金屬鹽類的標準氧化還原電位不同，自發性的發生反應；基材氧化離成離子，同時金屬鹽類類還原成原子於基材上，選擇還原電位較低的基材，會有利於反應的進行。本實驗即以電化學沉積的方式，形成以鉑/氯化銀包覆在直立式銀陣列上，並且以商業及觸媒 Pt/C 做為對照，實驗結果顯示，大表面積的鉑/氯化銀-包覆於銀奈米陣列上有較優的反應動力學與活性，為極具新穎性的氧氣還原反應觸媒。

二、實驗步驟

(1)電鍍

首先配製電解液，其組成為 1.818 mM 的聚乙烯吡咯烷酮水溶液，並加入 0.1698 g 的硝酸銀，攪拌至硝酸銀完全溶解。取一鈦金屬片與銀金屬片，分別做為陰極與陽極，其反應面積皆為 1cm^2 。將陽極與陰極浸入電解液中，以飽和甘汞 ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$) 電極做為參考電極，並以轉速 340 rpm 攪拌電解液，再將電極連接至供電器，通入一固定電流 3 mA，持續時間 20 分鐘。

(2)置換

將電鍍後的鈦片，浸入 1.25mM 的 H_2PtCl_6 溶液 10 分鐘，以轉速 140 rpm 攪拌溶液，反應結束後基材即製備完成。

三、結果與討論

圖 1A 為銀奈米陣列基材(圖 1B)浸入濃度為 1.25mM H_2PtCl_6 溶液，形成以鉑/氯化銀包覆於銀奈米陣列上的 FE-SEM 影像圖；從圖中可以看到，置換反應後鉑金屬的沉積並不會對銀奈米陣列形貌有明顯的改變，測量其厚度可以得到其平均厚度，在鉑鹽類溶液濃度為 1.25mM 下為 51.3nm，相較於銀奈米陣列基材厚度為 37.5nm 厚，且由 EDX 得知鉑含量為 8.8%，表示 PtCl_6^{2-} 成功的還原在銀奈米陣列基材上。

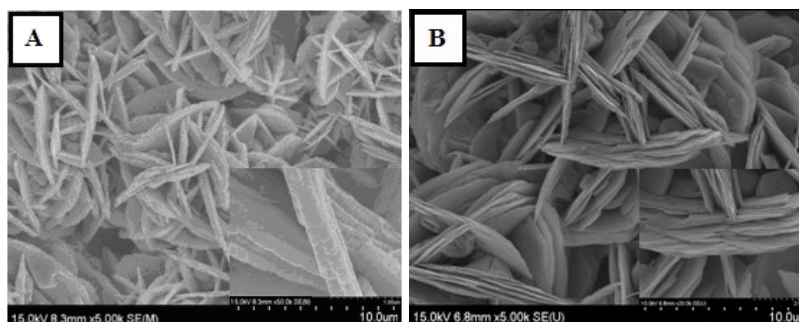


圖 1 (A)鉑/氯化銀-銀奈米片陣列(B)銀奈米片陣列

由於標準還原的不同， $\text{PtCl}_6^{2-}/\text{Pt}$ (1.43 V)的電位大於 AgCl/Ag (0.22 V)，所以銀會氧化解離成銀離子，而鉑離子會在基材上還原成原子，為自發性的反應。

分析其表面微結構，圖 2 是單層奈米陣列的穿透式電子顯微鏡影像圖，圖 2B、C 分別為對圖 2A 的中心和邊緣做特定區域電子選區繞射圖：圖 2B 中顯示微弱的點分別為 $\text{Pt}(111)$ 、 $\text{AgCl}(220)$ ，而六角形明顯的訊號為 $\text{Ag}(220)$ 訊號，為 fcc 的單晶結構。圖 2C 中再次證實結構外層有 $\text{AgCl}(222)$ 、 $\text{AgCl}(200)$ 晶面的存在，且晶面為多晶複雜的形態。圖 2D 中的箭頭也指出，鉑與氯化銀的多晶混合結構，直接沉積在銀奈米陣列基材上。

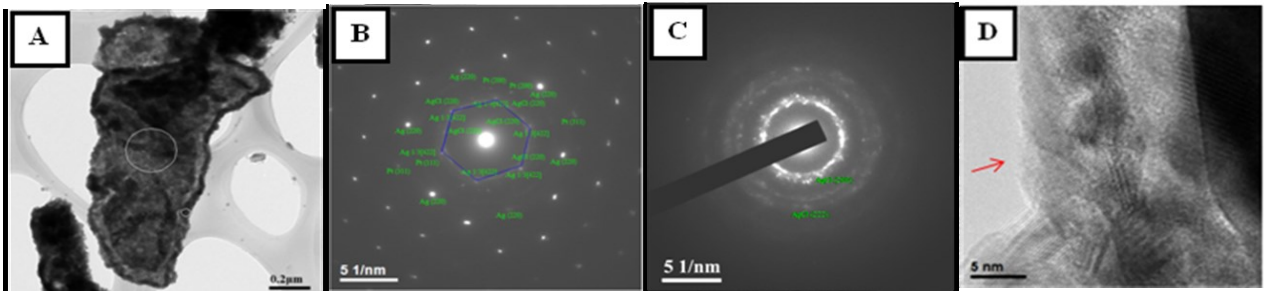


圖 2 鉑/氯化銀-銀奈米片之(A)穿透式電子顯微鏡分析圖(B)、(C)電子選區繞射圖(D)高解析電子顯微鏡分析圖

進一步改變置換沉積的時間，圖 3A、B、C 分別為置換時間 10 分鐘、30 分鐘、50 分鐘，測量其厚度，其平均值依序為 195.2nm、510.6nm、638.6nm，並由 EDX 測量其鉑含量，其值依序為 8.8%、21%、23.47%結果顯示厚度會隨著置換時間而增加，表示奈米陣列可由電化學沉積，來穩定的增加鉑的含量。

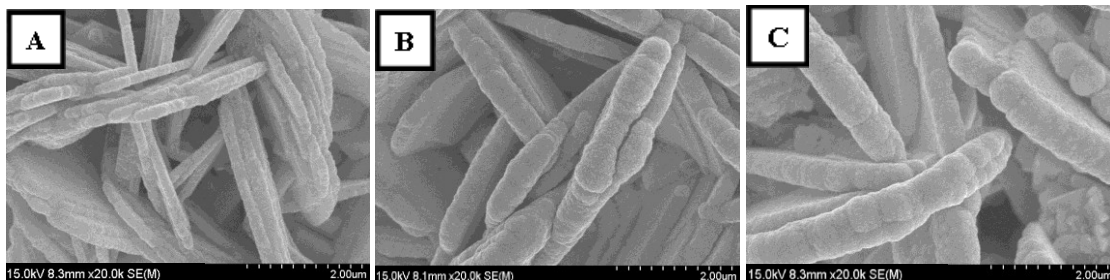


圖 3 鉑/氯化銀-銀奈米陣列的場發射掃描式電子顯微鏡分析圖在沉積時間為(A)10 分鐘(B)30 分鐘(C)50 分鐘

將鉑/氯化銀包覆在銀奈米陣列上應用於氧氣還原本應上之觸媒，圖 4 是分別將鉑/氯化銀/銀奈米陣列、商業級觸媒、氯化銀平均分散在玻璃碳電極上，並且在飽和氮氣下的 1M NaOH 電解液，藉由循環伏安法測量其電化學反應；從內插圖可以看到，商業級觸媒在 -0.6 到 -0.9V(vs.Ag/AgCl)為氫氣吸脫附區，當正掃接近 -0.3V 時，氫氧根在鉑表面開始進行氧化反應，在 -0.15V 時 Pt-OH 進一步氧化成 Pt-O ；當負掃時在 -0.28V Pt-OH 進行還原反應。圖 4 的內插圖中，氯化銀的循環伏安曲線圖與銀奈米陣列圖相似[3]；奈米陣列的循環伏安曲線圖中，-0.037V 的陽極峰表示 Ag_2O 形成，在 0.11V 時表示 Ag_2O 的還原。文獻指出，以鉑和銀合成的觸媒，由於鉑、銀合金在 900K 下會不完全混合，所以其表面積會較大[4]，循環伏安曲線圖的結果表示銀不會沉積在鉑上，由於鉑/氯化銀不連續的沉積，導致對銀奈米陣列會有所貢獻；在應用於氧氣還原反應的觸媒時，結構同時具有鉑與銀，所以能使其活性面積增大。

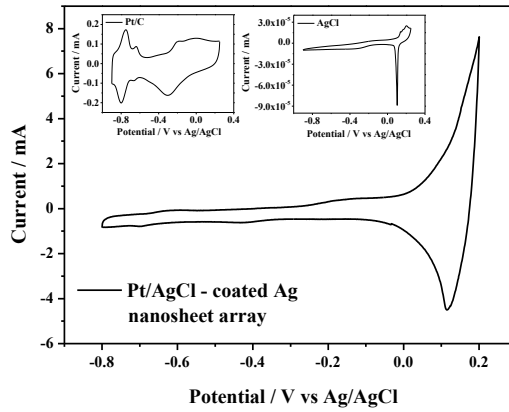


圖 4 鉑/氯化銀-銀奈米片陣列的循環伏安曲線圖(內插圖：商業級觸媒與氯化銀之循環伏安曲線)

將其應用於氧氣還原反應，並以商業級觸媒做為活性的對照，其質量活性測量是藉由旋轉玻璃碳電極在轉速 1600rpm 下，掃描速率 10mV/s，以線性掃描伏安法進行活性的測試；氧氣還原動力學反應可分為三個階段：電子轉移控制區、混合控制區、擴散控制區。

圖 5 中可以看到，鉑/氯化銀奈米陣列在-0.07V(vs.Ag/AgCl)時進入電子轉移控制區；屬於低的過電位，表示反應不需要很多能量即可發生，在-0.07V 到-0.3V 則是進入混合控制區，達到-0.3V 時反應則趨於穩定，而鉑/氯化銀奈米陣列在-0.02V 時開始發生反應，相較於銀奈米陣列的起始電位為-0.1V 有較快的反應性[4]。反應過程中產生的副產物氯化銀，其起始電位為-0.23V，過電位較高、反應較慢，表示反應所需能量較高，所以在本實驗中，活性主要來源為鉑/氯化銀奈米陣列觸媒。

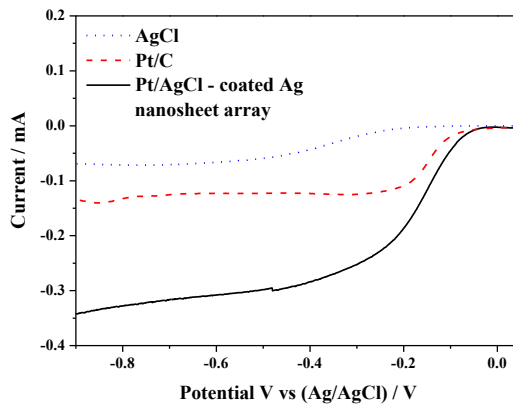


圖 5 鉑/氯化銀-銀奈米片陣列與商業級觸媒、氯化銀在 1600rpm 的線性掃描伏安曲線圖

與商業級觸媒比較，在相同鉑負載量下，鉑/氯化銀-銀奈米片陣列在混合控制區與擴散控制區時，電流值較大，表示反應相對較快。進一步計算其動力學質量活性，計算公式如式 2

$$j_m = \frac{i_d \times i}{L_{Pt} \times i} = \frac{i_d - i}{L_{Pt}} = \frac{i_k}{L_{Pt}} \quad (2)$$

i_d 為-0.6V 下的擴散極限電流， L_{Pt} 為鉑的負載量(147 μ g)， i_k 為動力學電流，計算結果如

圖 6，圖 6 為奈米陣列的塔伏曲線，兩個斜率代表不同過電位下，兩種不同的反應機構，可以用氧氣在觸媒表面的覆蓋率來解釋：Temkin isotherm(高覆蓋率)在低的過電位(低塔弗斜率)，Langmuir isotherm(低覆蓋率)在高的過電位(高塔弗斜率)，斜率在-60 mV 代表開始反應，表示第一個電子的轉移，在大於-0.1V 時為速率決定步驟，此時反應系統為兩個電子轉移；接著在斜率-120 mV，反應系統則是進入一個電子的轉移。在-0.15V 時鉑/氯化銀-銀奈米陣列，與商業級觸媒的動力學電流值分別為， $1.88 \times 10^{-4} \text{A}$ 、 $1.52 \times 10^{-4} \text{A}$ 經由計算得到奈米陣列 j_m 值為 13.4Ag^{-1} 較商業級觸媒值(11.8Ag^{-1})高，再次證實鉑/氯化銀-銀奈米陣列在應用於氧氣還原反應上為具有可行性的觸媒。

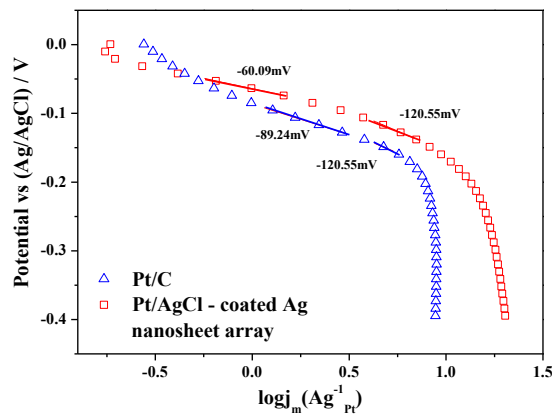


圖 6 鉑/氯化銀-銀奈米片陣列與商業級觸媒的塔弗曲線圖

利用旋轉電極與 Koutecky-Levich 方程式，來測量氧氣還原反應的動力學，圖 7 是將直立式的奈米陣列，附著在玻璃碳電極上，置於飽和氧氣下 1M NaOH 的電解液，以不同轉速下測量的 LSV 曲線圖；式 3、式 4 為 Koutecky-Levich 方程式，其中 J 為測量到的電極電流密度， J_K 為動力學電流密度， ω 為電極旋轉速率， D_0 為氧氣的擴散係數 ($1.65 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$)， η 為電解液的動黏度 ($1.1 \times 10^{-2} \text{cm}^2/\text{s}$)， C_0 為溶解度 ($8.4 \times 10^{-4} \text{mol/L}$)， F 為法拉第常數，而 n 則為電子轉移數；計算結果得到，鉑/氯化銀-銀奈米陣列的電子轉移數為 3.9，在氧氣還原反應上，屬於高活性的觸媒，電子數越高表示有快的反應動力學，其兩種不同的反應機構如式 5、式 6。

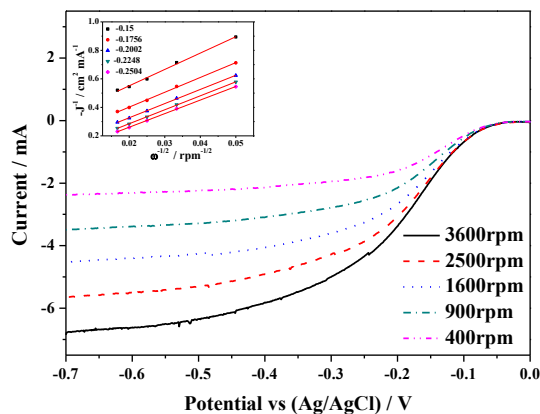
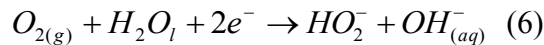
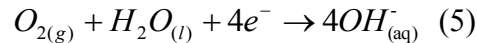


圖 7 鉑/氯化銀-銀奈米片陣列在不同轉速下的 LSV 曲線圖

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{J_k} + \frac{1}{B\omega^{1/2}} \quad (3)$$

$$B = 0.2nFC_oD_o^{2/3}\eta^{-1/6} \quad (4)$$

式 5 表示氧氣是經由一步驟的四電子的途徑進行還原反應；而式 6 是連續型的氧氣還原步驟，屬於兩電子轉移的還原反應，而由計算結果，表示鉑/氯化銀-銀奈米陣列是屬於近四電子的氧化還原反應，如式 5



四、結論

利用伽凡尼置換反應所形成的鉑/氯化銀-銀奈米陣列，其外層結構為多晶的鉑、氯化銀沉積於銀奈米陣列的(111)平面上；由電化學分析顯示，鉑/氯化銀-銀奈米陣列的質量活性值高於商業級觸媒，實驗結果達到降低成本並改善其反應活性的目的。

五、參考文獻

- [1]Lima, F.H.B., et al., Catalytic Activity–d-Band Center Correlation for the O₂ Reduction Reaction on Platinum in Alkaline Solutions. *J Phys Chem C*, 2006. 111(1): p. 404-410.
- [2]Lima, F.H.B., C.D. Sanches, and E.A. Ticianelli, Physical characterization and electrochemical activity of bimetallic platinum-silver particles for oxygen reduction in alkaline electrolyte. *J Electrochem Soc*, 2005. 152(7): p. A1466-A1473.
- [3]Lee, C.L. and C.C. Syu, Electrochemical growth and oxygen reduction property of Ag nanosheet arrays on a Ti/TiO₂ electrode. *Int J Hydrogen Energy*, 2011. 36(23): p. 15068-15074.
- [4]He, W.W., et al., Formation of AgPt Alloy Nanoislands via Chemical Etching with Tunable Optical and Catalytic Properties. *Langmuir*, 2010. 26(6): p. 4443-4448.