

银纳米线的制备及电催化还原氧性能研究

倪 昆, 吕功煊

(中国科学院兰州化学物理研究所, 羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000)

摘 要: 分别以聚乙烯基吡咯烷酮(PVP), 乙二醇作为软模板和还原剂, 采用不同晶种(AgCl、Ag)快速合成了银纳米线. 通过 SEM 和 TEM 表征, 证明合成银纳米线材料形貌均一, 颗粒含量很少. 并且发现以 AgCl 为晶种合成的银纳米线长径比为 200 左右(SNWH), 而以 Ag 为晶种合成的长径比为 30 左右(SNWL). 以银纳米线作为电催化氧气还原反应(ORR)的催化剂. 通过循环伏安法测定, 发现银纳米线对氧还原具有显著的活性, 反应起始还原电压为 -0.17 V 左右, 还原峰电压为 -0.45 V 左右, 并且反应受 O_2 扩散的控制. 研究表明两种长径比的银纳米线均对醇类有一定的抵抗力. 如对于 SNWH, 当甲醇含量为 2.0 mol/L 或乙醇含量为 0.5 mol/L 时, 电催化 ORR 仍具有较高的活性. 比较不同的醇类对于银纳米线电催化 ORR, 发现醇类对反应的影响的顺序如下: 甲醇 < 乙醇 < 异丙醇.

关 键 词: 银纳米线; 长径比; 氧气还原; 抗醇

中图分类号: O6433

文献标识码: A

无论是氢氧燃料电池还是醇类燃料电池的阴极反应均为氧气还原反应(ORR). ORR 是一个多电子的复杂反应. 目前 Pt 基催化剂(如 Pt-V, Pt-Co, Pt-Fe, Pt-Ni 等)被认为是电催化 ORR 反应最好的催化剂^[1]. 但是由于 Pt 的价格昂贵, 如何降低催化剂中 Pt 的含量, 提高 Pt 的利用率^[2-3], 和以其他较为廉价的材料代替 Pt 开发非 Pt 基的催化剂成为研究的热点^[4-9]. 在酸性介质中, 一些非 Pt 材料没有活性或者活性很小, 但其在碱性电解质中却可以催化氧气还原反应^[10].

另外由于在甲醇或乙醇等醇类燃料电池中, 甲醇或乙醇会不可避免的渗入到阴极区域, 而 Pt 在催化氧气还原和催化醇类反应时, 没有选择性. 这样就会影响 Pt 基催化剂电催化氧气还原的活性. 因此, 醇类燃料电池中的具有抗醇性能的阴极催化剂的研究极为重要. 目前研究的具有抗醇能力的阴极催化剂有 $RuSe_x$, Co_3S_4 , $PtBi_2$, 金属卟啉配合物等等^[11-16]. Ag 作为一种廉价以及对氧气还原反应的较高活性, 有很好的应用潜力, 所以 Ag 基催化剂的研究在近年来受到了一定的重视^[17-18]. 2004 年, L. Demarconnay 等人将 Ag/C 用于氧气还原反应, 发现 Ag/C 具有电催化氧气还原的活性, 同时

相比 Pt/C 催化剂具有很强的抗醇性能^[17].

目前, 关于纳米粒子的形貌对氧气还原反应的影响的研究还比较少^[19, 20], 对银纳米粒子形貌方面的则更少. 本文研究了银纳米线在燃料电池的阴极和阳极上的催化性能. 发现银纳米线在碱性条件下没有电催化氧化甲醇的能力, 但是具有电催化还原氧气的的能力, 说明银纳米线对于氧气还原与甲醇氧化反应具有选择性, 具有抗醇性能. 并且比较了不同长径比的银纳米线的催化活性以及对于甲醇、乙醇、异丙醇等醇类的抵抗能力.

1 实验部分

高长径比的银纳米线(SNWH)利用下述方法制备. 配制 10 mL 浓度为 0.36 mol/L PVP 的乙二醇(EG)溶液, 于圆底烧瓶中加热至 170 °C, 回流 1 h, 溶液由无色渐渐变为棕色. 然后加入 10 μ L, 0.1 mol/L NaCl 的 EG 溶液, 回流 5min. 接着加入浓度为 0.06 mol/L 的 $AgNO_3$ 的 EG 溶液 10 μ L, 回流 5 min, 得到 AgCl 的晶种. 而后匀速滴加 10 mL 浓度为 0.06 mol/L $AgNO_3$ 的 EG 溶液, 5 ~ 7 min 内滴加完. 在 170 °C 下, 继续回流 15 min, 溶液颜色先是加深, 逐渐变成深棕色, 然后变为灰白色. 整个反应过程剧

收稿日期: 2010-12-01; 修回日期: 2011-01-08.

基金项目: 国家重点基础研究(973)计划项目(2007CB613305, 2009CB220003).

作者简介: 倪 昆, 男, 1970 年出生, 硕士.

烈搅拌，而后静置过夜，将上层 EG 悬浊液到出，得到瓶底的灰白色沉淀，加入无水乙醇洗涤，将沉淀分散到无水乙醇当中。在 2000 rpm 离心分离 15 min，沉淀再用无水乙醇洗涤，如此反复洗涤离心 3 次，将包裹在银纳米线表面的残留 PVP 洗去，最后将得到的银纳米线分散到无水乙醇中。低长径比的银纳米线(SNWL)的制备与 SNWH 的制备方法相似，只是省略添加 NaCl 的 EG 溶液和回流步骤。

银纳米线的表征扫描电子显微镜表征(SEM)采用 JSM-6701F 冷场发射型扫描电镜(日本电子株式会社)，加速电压分别为 5 kV。透射电子显微镜表征(TEM)和电子衍射表征采用 JEOL-1200EX 显微镜(日本电子光学公司)，加速电压为 80 kV。在 D/max-RB 型 X 射线衍射仪(Philips)上测定催化剂 XRD 谱图，采用 Cu K α 射线(0.15418 nm)，管压为 50 kV，电流为 60 mA，扫描速度 0.5°/min，2 θ 为 30°~80°。UV-vis 光谱测试采用 HP8453 型 UV-vis 分光光度计(HP)。

将直径为 3 mm 的玻碳电极(GC)，按先后顺序

在直径是 0.3, 0.05 μm 的氧化铝颗粒浆中打磨，使电极表面清洁、光滑。然后将上述制得的两种银纳米线烘干。准确称取两种银纳米线 SNMH 和 SNWL 各 4 mg，用超声波使其分别分散在 10 mL，质量浓度为 0.2% 的 Nafion 水溶液中，配制成浓度是 0.4 mg/mL 的银纳米线的 Nafion 悬浊液。超声 10 min 使悬浊液分散均匀后，取 6 μL 滴在玻碳电极表面，然后室温下自然干燥。银的担载量为 34 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。电化学性能测试采用三电极系统，CHI660A 电化学工作站。以饱和甘汞电极(SCE)为参比电极，以 Pt 电极作为对电极。用二次蒸馏水将 NaOH 固体配制成的 1 mol/L 的溶液作为电解质。实验前通高纯 N_2 除去溶液中的氧，整个实验过程均在室温，氮气保护下进行测定。

2 结果与讨论

2.1 银纳米线的 SEM 和 TEM 表征

银纳米线的冷场发射型扫描电镜结果如下图所示：

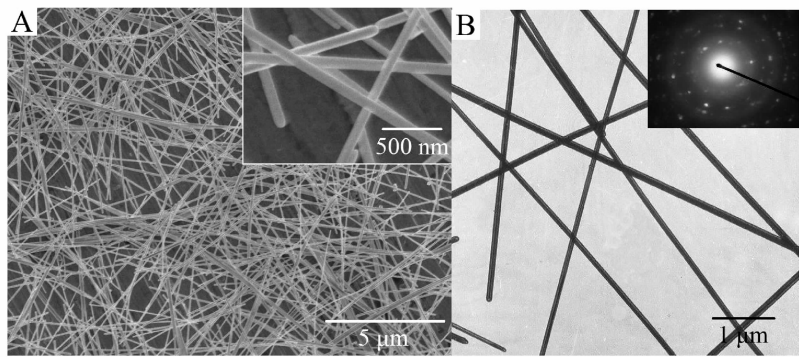


图 1 高长径比的银纳米线(SNWH)的 SEM(A)和 TEM(B)照片，及相应的电子衍射照片

Fig. 1 SEM image (A), TEM image (B) and corresponding SAED patterns of high aspect ratios of silver nanowires (SNWH)

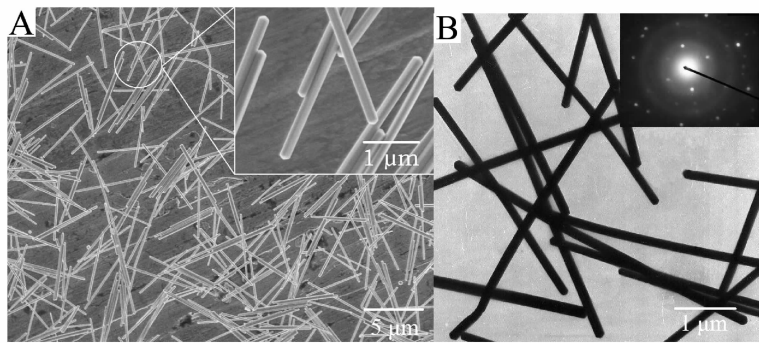


图 2 低长径比的银纳米线(SNWL)的 SEM(A)和 TEM(B)照片，及相应的电子衍射照片

Fig. 2 SEM image (A), TEM image (B) and corresponding SAED patterns of high aspect ratios of silver nanowires (SNWL)

从 3 000 倍的 SEM 图像中可以看到合成的银纳米线材料形貌均一, 只有很少的银纳米颗粒, 同时可以看到最短的银纳米线长度也有十几微米, 长径比达到 200 左右. 从 TEM 图像中看到, 银纳米线的直径大约为 80 nm, 相应的电子衍射图像则说明了银纳米线的晶型是面心立方晶型(fcc)^[21]. 以 Ag 为晶种制得的低长径比的银纳米线, 亦采用冷场发射型扫描电镜和透射电子显微镜进行表征. 从 3 000 倍的 SEM 图像中可以看到合成的银纳米线材料形貌也非常均一, 只有很少的银纳米颗粒, 银纳米线长度有几个微米, 长径比达到 30 左右. 对 3 000 倍的 SEM 图像局部放大到 15 000 倍, 可以看到合成的银纳米线的粗细均一, 头部有明显的棱角. 从 TEM 图像中看到, 银纳米线的直径大约为 120 nm, 相应的电子衍射图像说明了银纳米线的晶型也是面心立方晶型(fcc).

2.2 银纳米线的 XRD 和 UV-vis 表征

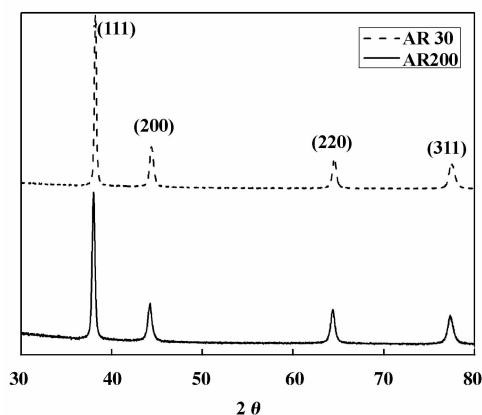


图 3 银纳米线的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of the silver nanowires

对此两种银纳米线进行 XRD 表征, 两种样品均在 2θ 为 38.1° , 44.3° , 64.5° 和 77.4° , 得到四个衍射峰. 这也说明了两种银纳米线是面心立方的晶型(fcc). 根据 XRD 谱图数据计算, 得到晶胞参数 $a = 0.4090 \text{ \AA}$, 其值与标准值($a = 0.40862 \text{ \AA}$, JCPDS File 04 - 0783)非常的接近. 另外, 对于 SNWH, (111)面的峰高是 7753, (200)面的峰高是 1935; 对于 SNWL, (111)面的峰高为 12 986, (200)面为 3048, (111)面和(200)面相对高度均大约为 4. 而理论值应为 2.5, 这说明银纳米线中富含大量的(111)面^[22].

由于纳米粒子的形貌和尺寸与其光学性质有着

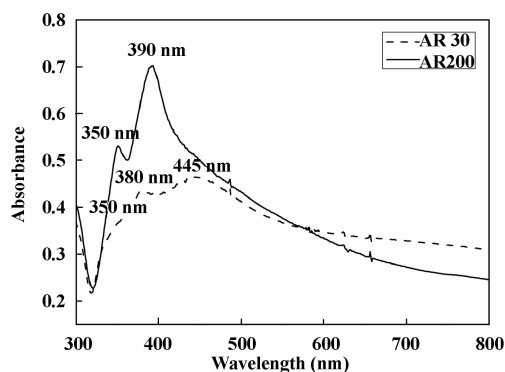


图 4 银纳米线的紫外可见吸收光谱

Fig. 4 UV-vis absorption spectra of the silver nanowires

密切关系. 通过紫外可见吸收光谱对银纳米线的形貌表征结果可见, SNWH 有两个明显的吸收峰, 分别位于 350 nm 和 390 nm 处; SNWL 则有三个明显的吸收峰, 分别位于 350 nm, 380 nm, 445 nm. 其中 350 nm 处的吸收峰与块体的银紫外可见吸收峰相似; 380 ~ 390 nm 处的紫外可见吸收峰可能是银纳米线横向的吸收峰; 同时粒径为 20 ~ 30 nm 的银纳米颗粒(在 410 nm 处)的紫外可见吸收峰并不显著, 也说明产物中含有的银纳米颗粒非常地少^[22]. 另外对比可见, SNWL 相对于 SNWH 有更为明显的棱角, 这可能是引起 SNWL 在 445 nm 处所独有的紫外可见光吸收峰的原因.

2.3 晶种对银纳米线生长的影响

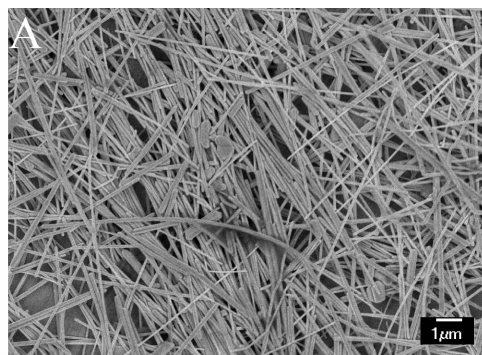


图 5 合成时 NaCl 的加入量加倍后, 产物的 SEM 照片

Fig. 5 SEM image of production at dripping double NaCl

一般来说, 银纳米线的生长机理如下: 首先, 晶种生长成银的五角形孪晶纳米颗粒, 然后, 在 PVP 选择吸附在五个侧面的作用下, 银的纳米颗粒在单轴方向生长成五棱柱形的纳米线. 银纳米线的长径比于生成的五边形纳米颗粒的大小有关, 颗粒越大, 形成的纳米线越粗、越短, 反之亦然. 由

AgCl 晶种长成的五边形纳米颗粒可能更小。另外， Cl^- 是可以影响五边形孪晶纳米颗粒的生长和溶解平衡，这可能也是造成以 AgCl 为晶种合成的银纳米线相比以 Ag 为晶种合成的银纳米线的长径比更高的原因。

本文还发现晶种的加入量会影响产物中银纳米线的含量。例如在合成 SNWH 时，将加入的 NaCl 的量加大一倍，改为 $20\mu\text{l}$ 。发现反应制得的银纳米线当中，颗粒的含量明显增加，纳米线直径也变得不均一。说明当晶种的量过多时，一部分晶种无法长成纳米线。

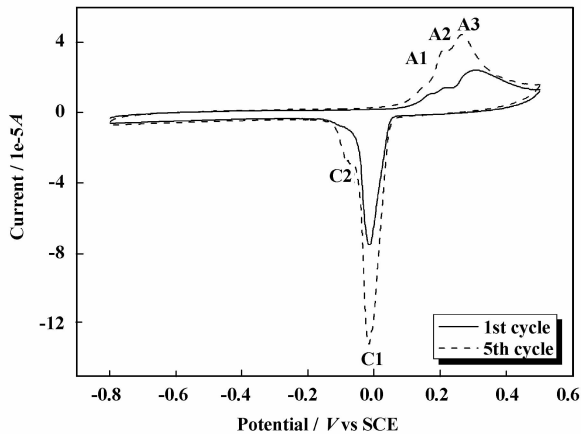


图6 SNWH 修饰电极在 N_2 饱和的 1 mol/L NaOH 中的循环伏安曲线，扫描范围 -0.8 到 0.5 V ，扫描速率 0.1 V/s 。

Fig.6 Cyclic voltammetry curves for SNWH modified GC electrode in N_2 saturated 1 mol/L NaOH solution between -0.8 and 0.5 V at 0.1 V/s

2.4 银纳米线的循环伏安特性

以 SNWH 修饰的电极放入已通 N_2 除氧 20 min 的 1 mol/L NaOH 溶液中，在 -0.8 到 0.5 V 范围内扫描其循环伏安变化，得到图 6。SNWH 第一圈的循环伏安曲线以及多圈扫描的后循环伏安曲线氧化峰的变化都与多晶银电极在碱性条件下的，循环伏安实验相似，阳极氧化峰分为三个 A1，A2，A3，阴极还原峰只有一个 C1，扫描五圈后，A1，A2，A3 均有不同程度的增大。氧化峰分为三个，说明电化学氧化 Ag 成为 Ag(I) 氧化物分为三个阶段^[23]，但是这三个阶段的实际反应过程目前还没有定论，可能与银溶解，表面 AgOH 或 Ag_2O 单层膜的生成， Ag_2O 的生长等有关。不同于多晶银电极的是接下来几圈的循环伏安曲线，在阴极扫描中会多出一个

肩峰 C2，推测还原过程可能分裂成两个过程。经过五圈的扫描，可以看到无论是氧化电流还是还原电流都有很大增强，这可能是电极表面活化了的结果。在 -0.5 到 0.9 V 范围内扫描其循环伏安变化。在阳极扫描过程中，出现了四个氧化峰。其中前三个即生成 Ag_2O 的氧化峰，而第四个峰则是 AgO 的氧化峰，起始氧化电位 0.55 v 。在阴极扫描过程中，出现了三个还原峰以及一个阴极氧化峰。C1，C2 即 Ag_2O 的还原峰，都分裂成多峰，这可能是因为表面变得比较复杂所致。而另一个还原峰 C3 是 AgO 的还原峰。在 C3 出现之前的阴极氧化峰 C_A ，这个氧化峰可能是阳极氧化反应的继续，与 AgO 相的自催化作用有关。 C_A 非常的小，只有在图 7 的插入放大图中才能看出来，这也可能与表面粗糙度有关。

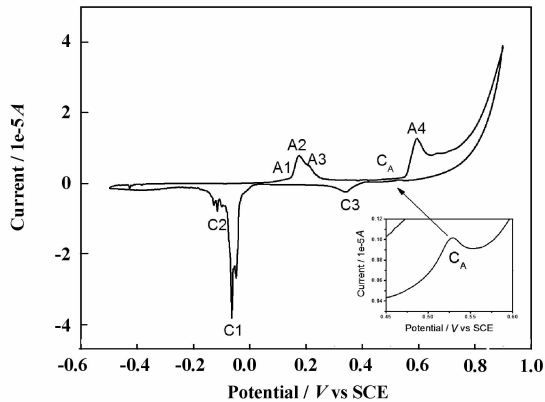


图7 SNWH 修饰电极在 N_2 饱和的 1 mol/L NaOH 中的循环伏安曲线，扫描范围 -0.5 v 到 0.9 V ，扫描速率 0.005 V/s 。插入图是 $0.45\sim0.60\text{ V}$ 之间， C_A 峰的放大。

Fig.7 Cyclic voltammetry curve for SNWH modified GC electrode in N_2 saturated 1M NaOH solution between -0.5 and 0.9 V at 0.005 V/s . Zooming in C_A peak is the inset, between 0.45 and 0.6 V .

2.5 银纳米线电催化甲醇氧化

在电解质中加入甲醇，并使其浓度到 1 mol/L，在 -0.5 到 0.9 V 的范围内测定以 SNWH 制成的工作电极的循环伏安曲线，与未加入甲醇时的循环伏安曲线对比，得到图 8。从图中发现，在银纳米线修饰电极上，甲醇的氧化电位非常高，甲醇氧化时，银纳米线已经氧化，甲醇氧化峰大约位于 0.37 到 0.74 V 之间。在阳极扫描时，甲醇在 0.37 V 到 0.55 V 之间未被氧化，在 Ag 被氧化为 AgO 后，在 0.68 V 出现了甲醇的一个氧化峰。在接下来的阴极

扫描中, 甲醇发生阴极氧化, 在 0.45 V 又出现一个明显的甲醇氧化峰.

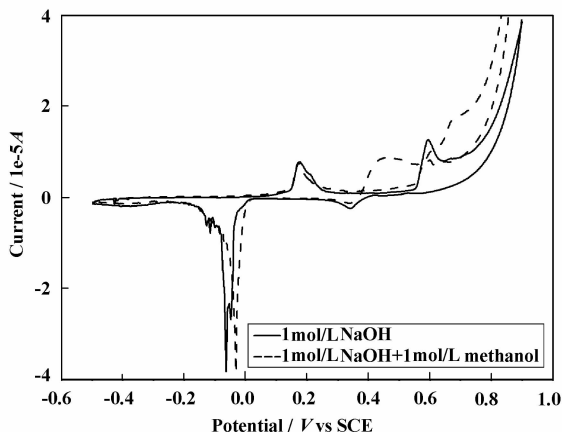


图 8 SNWH 修饰电极在 N_2 饱和的 1 mol/L NaOH 和 1 mol/L NaOH + 1 mol/L methanol 中的循环伏安曲线, 扫描范围 $-0.5 \sim 0.9$ V, 扫描速率 0.005 v/s.

Fig. 8 Cyclic voltammograms for SNWH modified GC electrode in N_2 saturated 1 mol/L NaOH and 1 mol/L NaOH + 1 mol/L methanol solution between -0.5 and 0.9 V at 0.005 v/s.

在 1 mol/L NaOH 和 1 mol/L 甲醇的电解质溶液中, 改变循环伏安的扫描范围为 -0.5 到 0.45 V, 测得的循环伏安曲线为图 9 中的实线. 对比 -0.5 到 0.9 V 的循环伏安曲线以及氧化生成 AgO 的起始电位以及甲醇氧化的起始电位, 可以看出在电位达到 0.45 V 时, 银纳米线并未氧化成 AgO; 而已经达到了甲醇的起始氧化电位. 但是在图 9 的实线上, 阴极扫描中并未出现明显的甲醇氧化电流峰. 因此, 推测在电催化氧化甲醇时, AgO 起到了催化剂的作用或者是甲醇的自催化作用, 银纳米线没有电催化氧化甲醇的活性.

2.6 银纳米线电催化氧气还原

ORR 是一个多电子的反应, 其包括一系列基本的反应步骤, 涉及不同的反应中间体. 尽管目前关于 ORR 的反应细节, 机理还不是很清楚, 但是 ORR 总的反应历程, 还是得到公认的^[24]:

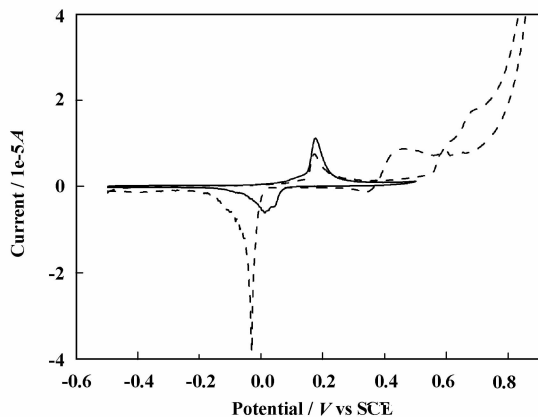
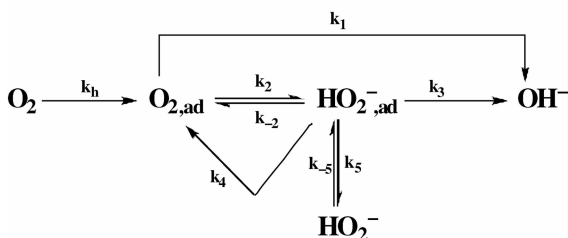


图 9 SNWH 修饰电极在 N_2 饱和的 1 mol/L NaOH + 1 mol/L methanol 溶液中的循环伏安曲线, 扫描范围 $-0.5 \sim 0.5$ V 和 $-0.5 \sim 0.9$ V, 扫描速率 0.005 v/s.

Fig. 9 Cyclic voltammograms for SNWH modified GC electrode in N_2 saturated 1 mol/L NaOH + 1 mol/L methanol solution between -0.5 V and 0.5 V, and between -0.5 and 0.9 V at 0.005 v/s

由上面的反应历程可以看出, ORR 分为三种途径: 一是直接的四电子过程, O_2 还原成 H_2O ; 二是两电子过程, O_2 还原成 H_2O_2 ; 三是间接的 O_2 还原成 H_2O^- 后, 继续反应得到两个电子, 生成 H_2O . 在碱性电解质中, Previous 的工作已经证实了在 Ag 表面发生的 ORR 通过的是四电子过程. 但是直接和间接的四电子过程的最终产物都是 H_2O , 无法利用旋转圆盘电极区分这两种过程. 考虑到 Ag-O 键相对较弱, 以及产物中含有非常少量的 H_2O_2 , 所以 N. M. Markovic 等人认为银电催化氧气还原的过程是间接的四电子过程^[25-26].

测试两种银纳米线 SNWH (AR200) 和 SNWL (AR30) 的电催化氧气还原的活性时, 我们采用了循环伏安和 Tafel 实验. 在 1 mol/L NaOH 溶液中通入 N_2 , 20 min, 除去溶液中溶解的 O_2 . 首先在 -0.8 V 到 0.2 V 的范围内, 以 0.1 v/s 的扫描速率, 进行五圈循环伏安曲线的扫描, 以确保电极的稳定和实验的重现性. 然后在 0.05 V/s 的速率下扫描其循环伏安曲线. 整个过程一直在 N_2 的保护下进行. 接下来在电解质溶液中通入 O_2 , 20 min, 使溶液中溶解的 O_2 浓度达到饱和. 在 -0.8 V 到 0.2 V 的范围内以 0.05 V/s 的速率, 扫描其循环伏安曲线. 然后再通入 O_2 , 使电解质溶液中的 O_2 重新饱和, 以 0.01 V/s 的速率测定其 Tafel 极化曲线.

整个过程一直在 O_2 的保护下进行.

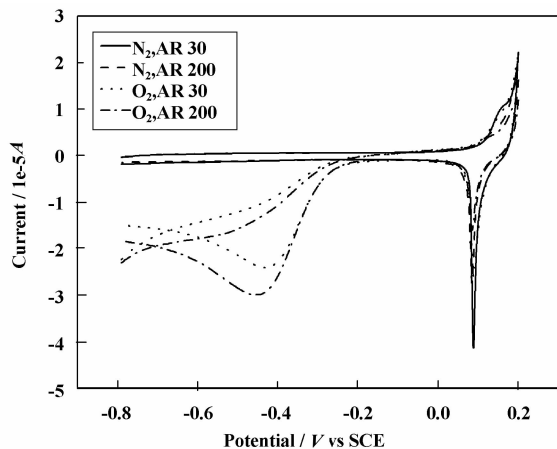


图 10 SNWH (AR200) 和 SNWL (AR30) 修饰电极在 N_2 饱和的和 O_2 饱和的 1 mol/L NaOH 中的循环伏安曲线, 扫描范围 $-0.8 \sim 0.2$ V, 扫描速率 0.05 v/s.

Fig. 10 Cyclic voltammetry curve for SNWH (AR200) and SNWL (AR30) modified GC electrode in N_2 saturated and O_2 saturated 1 mol/L NaOH solution, between -0.8 and 0.2 V at 0.05 v/s.

上图即是两种银纳米线的循环伏安曲线. 从图中可以看出两种银纳米线均在 $0 \sim 0.2$ V 的范围内, 出现了一对氧化还原峰 ($E_{pa} = 0.2$ V, and $E_{pc} = 0.085$ V). 这对氧化还原峰属于 Ag_2O/Ag 氧化还原电对. 在通入 O_2 之后, 在 -0.45 V 左右出现明显的还原电流峰在两种银纳米线修饰的电极上. O_2 在两种银纳米线上的还原, 起始还原电位均为 -0.17 V. 但是 SNWH 和 SNWL 的还原峰电位分别是 -0.45 和 -0.43 V, 还原峰电流是 3.01×10^{-5} 和 2.42×10^{-5} A.

两种银纳米线修饰电极的 Tafel 极化曲线的线性区域见图 11. 由图中可以看出 SNWH 和 SNWL 的 Tafel 曲线的线性区域只有一段, 即在 -0.19 到 -0.28 V. 这明显不同于 Pt/C 催化剂的两段线性区域而与 Ag/C 催化剂的 Tafel 曲线类似. 这可以用催化剂表面吸附的氧气来解释, 对于 Pt/C 催化剂, 在低的过电位时主要是 Temkin 等温吸附, 到了高过电位时变为了 Langmuir 等温吸附; 而对于 Ag/C 催化剂只有一种等温吸附^[26]. SNWH 和 SNWL 的 Tafel 曲线的线性区域的斜率分别为 94 和 96 mV/dec.

图 12A、B 是分别是 SNWL 和 SNWH 修饰的玻碳电极在不同扫描速率下的循环伏安曲线. 在插入

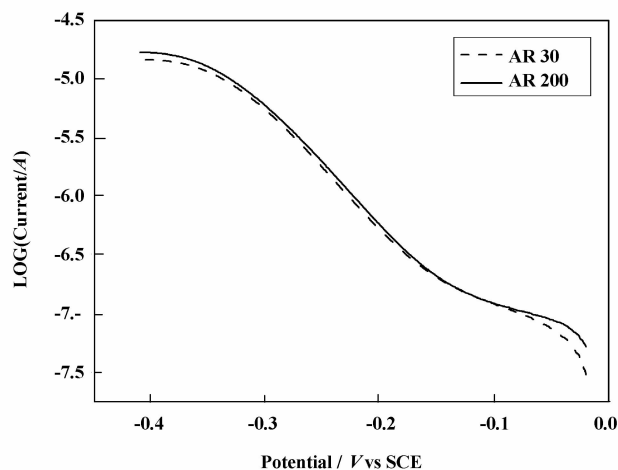


图 11 SNWH (AR200) 和 SNWL (AR30) 修饰电极在 O_2 饱和的 1 mol/L NaOH 中的 Tafel 极化曲线, 扫描速率 0.01 v/s

Fig. 11 Tafel polarization curve for SNWH (AR200) and SNWL (AR30) modified GC electrode in O_2 saturated 1 mol/L NaOH solution at 0.01 v/s

图中可以看到, O_2 还原峰电流与扫描速率的平方根成线性关系. 这说明了在 SNWH 和 SNWL 修饰电极上的 ORR 过程都是受 O_2 向电极表面的扩散传递过程控制的. 这与 O_2 还原在 Pt 基的修饰电极的情况相似, SNWH 电催化 ORR 的活性要明显强于 SNWL. 这种活性方面的差异, 我们推测可能源自于比表面积的不同, 比表面积越大活性越高, 反之亦然. 比较图 10 和 12, SNWH 明显比 SNWL 更细更长, 比表面积更大.

2.7 银纳米线电催化氧气还原的抗醇性能

测试两种银纳米线 SNWH (AR200) 和 SNWL (AR30) 的电催化氧气还原的抗醇性能时, 我们采用了循环伏安实验. 在 1 mol/L NaOH 溶液中通入 N_2 , 20 min, 除去溶液中溶解的 O_2 . 首先在 -0.8 v 到 0.2 v 的范围内, 以 0.1 v/s 的扫描速率, 进行五圈循环伏安曲线的扫描, 以确保电极的稳定和实验的重现性. 然后在 0.05 v/s 的速率下扫描其循环伏安曲线一圈, 整个过程一直在 N_2 的保护下进行. 接下来在电解质溶液中通入 O_2 , 20 min, 使溶液中溶解的 O_2 浓度达到饱和. 在 -0.8 v 到 0.2 v 的范围内以 0.02 v/s 的速率, 扫描其循环伏安曲线. 然后加入甲醇或者是乙醇、异丙醇, 再通入 O_2 , 20 min, 使电解质溶液中的重新饱和, 以 0.02 v/s 的速率测定在加入了醇之后的循环伏安曲线. 整个过程一直在 O_2 的保护下进行.

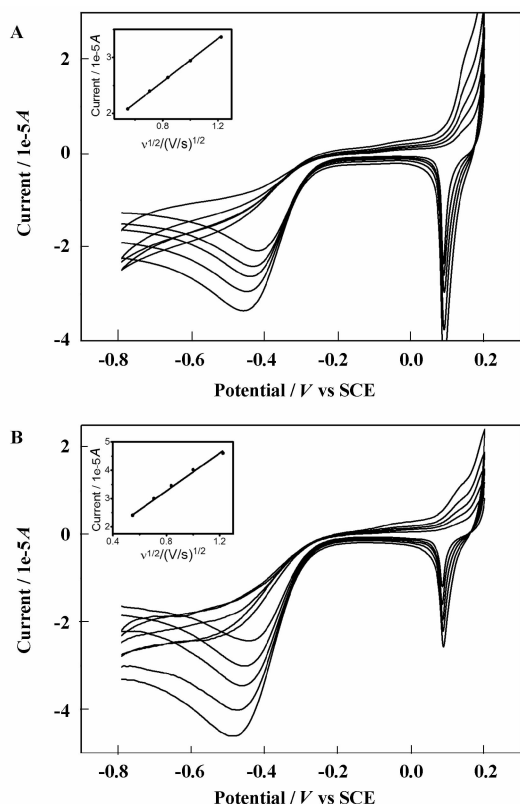


图12 银纳米线修饰电极在 O₂ 饱和的 1 mol/L NaOH 中对于 ORR 在不同扫描速率的循环伏安曲线. 由内向外扫描速率分别是 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.1, 和 0.15 V/s; (A) AR 30; (B) AR 200. 插入图为还原峰电流和扫描速率的平方根的关系

Fig. 12 Cyclic voltammetry curves for Ag nanowires modified GCE in O₂ saturated 1 mol/L NaOH solutions at various scan rates (0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.1, and 0.15 V/s); (A) AR 30; (B) AR 200. The inset indicates the dependence of oxygen reduction peak current on square root of scan rate.

醇类可以阻碍氧气还原的活性位点. 图 13 是甲醇、乙醇、异丙醇等醇类的加入对两种银纳米线电催化 ORR 的影响. 如图所示, 对于两种银纳米线, 尽管甲醇、乙醇、异丙醇的加入使银纳米线的氧化还原峰电流降低. 但是对于甲醇的加入而言起始还原电位以及 O₂ 还原峰电流、电位几乎没有发生变化. 银纳米线表现出很好的抗甲醇能力. 但是对于其它两种醇类的加入, 无论是起始还原电位还是还原峰电位均向更负的电位移动, 还原峰电流也有所降低. 乙醇或异丙醇的加入导致了两种银纳米线电催化 ORR 的能力降低. 由图 13 可以看出对于两种银纳米线而言, 醇类对其电催化 ORR 能力的影响如

下: 甲醇 < 乙醇 < 异丙醇. 这可能与醇类分子的体积有关.

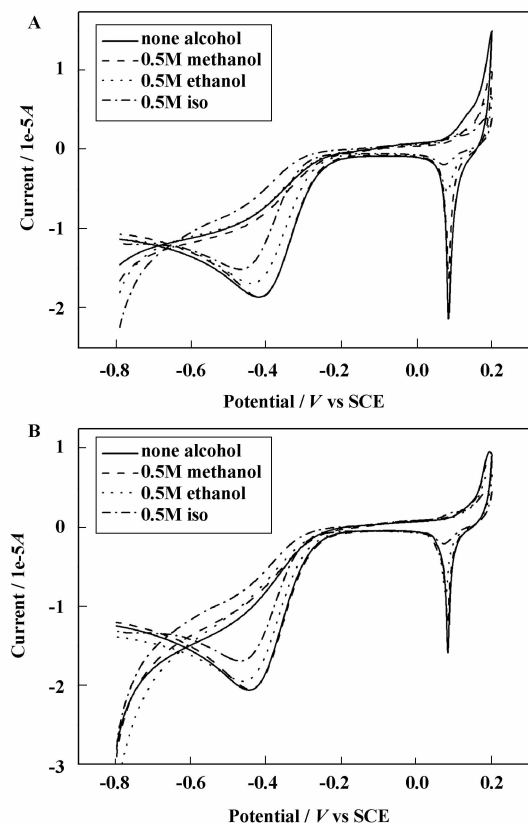


图13 不同的醇对银纳米线上的 ORR 在 O₂ 饱和的 1 mol/L NaOH 中的活性的影响: (A) AR 30; (B) AR 200, 扫描速率 0.02 V/s

Fig. 13 Influence of alcohols on the activity of silver nanowires towards ORR in O₂ saturated 1 mol/L NaOH solution; (A) AR 30; (B) AR 200, scan rate: 0.02 V/s

由于银纳米线对于 0.5 mol/L 的甲醇抵抗能力较强, 并且 SNWH 的活性相对于 SNWL 较高, 故考察了甲醇的浓度对 SNWH 的影响, 见图 13. 随着甲醇加入量的加大, 银纳米线的氧化峰和还原峰的峰电流逐渐变小. 电解质中甲醇的浓度是 1.0 mol/L, 2.0 mol/L 时, 尽管银纳米线的氧化峰和还原峰的峰电流变小了, 但是循环伏安曲线中 O₂ 的还原峰的峰电流和峰电位几乎不变, 电极电催化 ORR 的能力没有下降, 只有当甲醇浓度达到 3.0 mol/L 时, 循环伏安曲线中 O₂ 的还原峰的峰电流才明显变弱, 起始还原电位以及还原峰电位向低电位偏移, 还原能力下降.

从图 12、13 和 14 看出, 甲醇、乙醇、异丙醇等醇类的加入并未引起循环伏安曲线峰形显著的变

化, 这与 Pt 基催化剂有很大的不同^[15, 26]. 这是因为 Pt 在这个电位附近对醇类具有电催化氧化能力, 但 Ag 在该条件下没有电催化氧化甲醇的能力. 银纳米线对于氧气还原与甲醇氧化反应具有选择性.

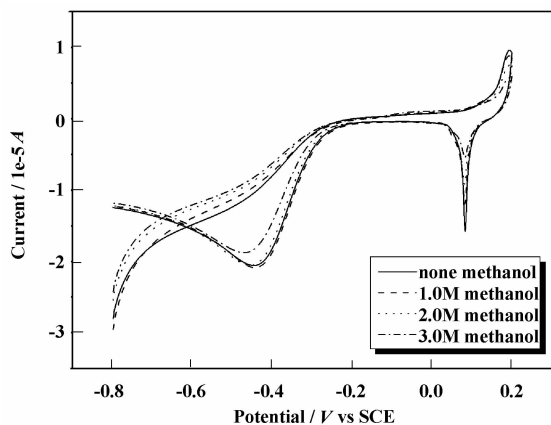


图 14 甲醇的浓度对 SNWH 修饰电极在 O_2 饱和的 1 mol/L NaOH 中的活性的影响, 扫描速率 0.02 V/s
Fig. 14 Influence of concentration of methanol on activity for SNWH modified GC electrode in O_2 saturated 1 mol/L NaOH solution at 0.02 V/s

3 结 论

发现银纳米线在碱性条件下没有电催化氧化甲醇的能力, 但是具有电催化还原氧气的能力, 说明银纳米线对于氧气还原与甲醇氧化反应具有选择性. 甲醇的氧化可能是由于 AgO 的催化或者甲醇的自催化. 不同长径比的银纳米线都可以催化氧气还原反应, 反应受到氧气在电极表面的扩散传递控制. 高长径比的银纳米线的活性相比低长径比的纳米线而言更高.

同时银纳米线在电催化氧气还原反应时有很好的抗醇性能, 尤其是抗甲醇的能力. 醇类对银纳米线电催化氧气还原反应的影响如下: 甲醇 < 乙醇 < 异丙醇. 高长径比银纳米线在甲醇浓度达到 2.0 mol/L 时, 催化活性仍然没有明显的降低.

参考文献:

- [1] Peuckert M, oneda T. Y, Dalla Betta RA, Boudart M. *J. Electrochem. Soc.* [J], 1986, **133**: 944 – 947
- [2] Shao MH, Sasaki K, Adzic RR, *J. Am. Chem. Soc.* [J], 2006, **128**: 3 526 – 3 527
- [3] Tao Guo-zhong (陶国忠), Xie Bao-geng (谢宝赓), Shi Ming-liang (石铭亮). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2009, **23**(6): 523 – 528
- [3] Wang Hong-jun (王洪军), Wang Xing-quan (汪星全), Zhang Li (张 丽), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2010, **24**(4): 315 – 321
- [4] Mu Xin-yuan (慕新元), Hu Bin (胡 斌), Piao Dong-he (朴东鹤), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2009, **23**(6): 493 – 498
- [5] Bao Jian-guo (包建国), Yang Yun-quan (杨运泉), Wang Wei-yan (王威燕), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2009, **23**(6): 558 – 563.
- [6] Zheng Chun-zhi (郑纯智), Zhang Guo-hua (张国华), Zhao De-jian (赵得建), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2009, **23**(4): 323 – 328
- [7] Liu Zi-li (刘自力), Qin Zu-zeng (秦祖赠), Li Wan-wei (李万伟). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2009, **23**(3): 203 – 208
- [8] Xiao Xiu-jie (肖秀杰), Wang Dan-hong (王丹红), Zhang Ming-hui (张明慧), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2009, **23**(2): 112 – 117
- [9] Meng Qi (孟 琦), Li He-xing (李和兴). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2009, **23**(1): 57 – 61
- [10] Kongkanand A, Kuwabata S. *Electrochem. Commun.* [J], 2003, **5**: 133 – 137
- [11] Colmenares L, Jusys Z, Behm RJ. *J. Phys. Chem. C* [J], 2007, **111**: 1 273 – 1 283
- [12] Feng YJ, He T, Alonso-Vante N. *Chem. Mater.* [J], 2008, **20**: 26 – 28
- [13] Liu G, Zhang H M, Hu J W. *Electrochem. Commun.* [J], 2007, **9**: 2 643 – 2 648
- [14] Cheng H, Yuan W, Scott K. *Electrochim. Acta* [J], 2006, **52**: 466 – 473
- [15] Xia D, Chen G, Wang Z, *et al. Chem. Mater.* [J], 2006, **18**: 5 746 – 5 748
- [16] Lefevre M, Dodelet JP. *Electrochim. Acta* [J], 2003, **48**: 2 749 – 2 760
- [17] Demarconnay L, Coutanceau C, Leger JM. *Electrochim. Acta* [J], 2004, **49**: 4 513 – 4 521
- [18] Beer S Z, Sandier Y L, J. *Electrochem. Soc.* [J], 1965, **112**: 1 133 – 1 136
- [19] Chen Z W, Waje M, Li W Z, Yan Y S. *Angew. Chem. Int. Ed.* [J], 2007, **46**: 4 060 – 4 063
- [20] Wang C, Daimon H, Lee Y, *et al. J. Am. Chem. Soc.* [J], 2007, **129**: 6 974 – 6 975
- [21] Sun Y G, Gates B, Mayers B, Xia Y N. *Nano Lett.* [J], 2002, **2**: 165 – 168
- [22] Sun Y G, Yin Y, Mayers B T, Herricks H, Xia YN. *Chem. Mater.* [J], 2002, **14**: 4 736 – 4 745

- [23] Becerra J G, Salvarezza R C, Arvia A J. *Electrochim. Acta*[J], 1988, **33**: 1 431 – 1 437
- [24] Anastasijevic N A, Vesovic V, Adzic R R. *J. Electroanal. Chem.* [J], 1987, **229**: 305 – 316
- [25] Perez J, Gonzalez E R, Ticianelli E A. *Electrochim. Acta*[J], 1998, **44**: 1 329 – 1 339
- [26] Meng H, Shen P K, J. *Phys. Chem. B*[J], 2005, **109**: 22 705 – 22 709

Synthesis of Silver Nanowires and Studies on its Electrocatalytic Activity of Oxygen Electoreduction

NI Kun, LU Gong-xuan

(Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences,
Tianshui Zhong Road 18, Lanzhou 730000, China)

Abstract: The paper focuses on the easy and fast synthesis of silver nanowires, and the catalysis activity of for oxygen electroreduction reaction. AgCl, PVP, and ethylene glycol (EG) were used as soft – template, and reducing agent, respectively. And different aspect ratios of silver nanowires were synthesized with different seeds (AgCl and Ag). By the characterization of SEM, TEM and others, a large quantity of nanowire with a little of nanoparticles was achieved. It was found the aspect ratios of silver nanowires were about 200 (SNWH) with AgCl, and the others were 30 (SNWL) with Ag. It was found the catalysis activity of silver nanowires was obviously and the onset reduction potentials at about -0.17 V and the reduction peaks at about -0.45 V were observed from cyclic voltammetry curves. The current values of reduction peaks on SNWH and SNWL were $3.01 \times 10^{-5}\text{ A}$ and $2.42 \times 10^{-5}\text{ A}$, and the slope data of Tafel curves were 94 and 96 mV/dec respectively. Those above results implied that the activity of SNWH was better than that of SNWL for ORR. The difference of the activity might be due to the different specific surface area of both silver nanowires. The result indicated that both silver nanowires were alcohol-tolerant for ORR. The effects of alcohol on the loss of ORR activity for silver nanowires follow the order: iso-propanol > ethanol > methanol.

Key words: silver nanowires; aspect ratio; oxygen reduction reaction; alcohol-tolerant