

合成不同形貌之銀奈米催化劑於氧氣還原反應之應用

研究生：陳致源

指導教授：林鵬 博士

吳樸偉 博士

國立交通大學 材料科學與工程研究所碩士班

中文摘要

發展非鉑系觸媒催化氧氣還原反應之研究對於燃料電池普及化與便利化具有極重大的影響，其中銀系催化劑在成本上可以有效地降低，且在催化活性上也有優異的表現，另外，銀系催化劑的活性與其形貌有明顯的關係，因此，有效控制不同形貌的奈米銀可以有效提升其氧氣還原的反應。本研究分為三個主軸進行，首先，接續實驗室之前的研究，在立方體結構上進行形貌的改變，合成出具有較優異的氧氣還原反應的反應面；另一方面，合成不同深寬比的棒狀奈米銀結構探討形狀上對於催化氧氣還原反應之影響；最後一部分合成不同碳厚度的截角立方體奈米銀(Ag@C)結構，分別探討碳包覆銀對於催化氧氣還原反應之影響。

首先截角立方體奈米銀觸媒部分，利用水熱法合成。由 TEM 結果確認藉由控制界面活性劑與還原劑的濃度可以有效改變不同成長面的成長速度。由 XRD 分析探討截角立方體奈米銀的繞射峰值有明顯的改變。經由電化學分析，截角立方體之奈米銀結構對於催化氧氣還原反應具有優於立方體之效果，且進一步進行截角立方銀奈米顆粒尺寸對於氧氣還原反應的探討，。

在不同深寬比的奈米銀觸媒部分則利用添加鐵離子來控制晶種，藉由改變鐵離子濃度合成不同深寬比的奈米銀結構。經由 TEM 圖譜確認合成不同深寬比的奈米銀。由 XRD 分析探討不同深寬比的奈米銀皆為 fcc 結構。最後藉由電化學分析得知，不同深寬比的奈米銀有不同的電化學活性，以最大的深寬比其電化學活性最佳。

最後，Ag@C 的部分，利用第二階段的升溫的方法合成。由 TEM 結果確認不同碳化時間可以控制碳膜的厚度，且在碳化時間過長時會導致結構的團聚現象。由 XRD 分析證實，在高溫處理過後所合成的銀依舊為 fcc 結構。最後進行電化學的分析，可以得知在不同碳膜下電化學有不同的活性，當碳膜太厚時，導致電子傳導上不易降低了電化學活性，找到最佳的碳膜厚度可以有效穩定進行電化學反應下的銀奈米結構。

Controlled Synthesis of Silver Nanoparticles

Electrocatalyst for Oxygen Reduction

Reaction in Alkaline Electrolyte

Student : Chih-Yuan Chen

Advisor: Dr. Pang Lin

Dr. Pu-Wei Wu

Department of Materials Science and Engineering
National Chiao Tung University

Abstract

Non-platinum based electrochemical active materials were developed to catalyze the oxygen reduction reaction (ORR) in an alkaline electrolyte. Many research indicated that the silver has demonstrate excellent ability for ORR. In addition, the morphology of silver affected its ability greatly. For this reason, it is our objective to control the morphology of silver particles to promote ORR ability. First, we followed the self-established synthesis condition to fabricate silver cubes and truncated cubes to increase the specific facets with better catalysis for ORR. Second, silver nanorods in various aspect ratios were synthesized and the ORR analysis was carried out. Finally, to increase the stability of silver for ORR, Ag@C was synthesized to stabilize the structure of silver.

In the synthesis for truncated cubes, we employed a hydrothermal method to form the desirable morphology. From the

TEM images, we confirmed that an effective control for the concentration of surfactant and reducing agent could change the growth rate of at different faces. From the XRD, it revealed that the ratio of (111) to (200) has changed notably. Finally, we determine that the morphology with better performance is truncated cube instead of regular cube for ORR. As expected, the silver nanoparticles with different sizes have different electro-catalytic activities for ORR.

In the second part, silver nanorods were synthesized by adding different concentrations of iron ions to control silver seed. From TEM images, they confirmed that different aspect ratios of silver nanorods were synthesized successfully. We determined that the structure of silver nanorod was fcc from XRD. The potentiodynamic test demonstrated that the ORR was improved by increasing the aspect ratio of silver nanorods.

Carbon-decorated silver truncated cubes with a core-shell structure were formed by a two-stage hydrothermal synthesis. From TEM images, they confirmed that the thickness of carbon shell was effectively controlled depending on processing time. From XRD, the structure was still fcc. Finally, the Ag@C structure was prepared in optimized parameter, revealing outstanding performances for ORR.

致謝

兩年的研究生生活就在轉眼間過去了，回顧這 700 多天的日子，受到了許多人的幫助與指導，使自己可以平安順遂的碩士班畢業，首先要感謝兩位指導教授：林鵬教授、吳樸偉教授，在這兩年的研究生活中給予無私的指導與幫助，讓我體會到正確的學習態度與培養邏輯思考能力，讓我受益良多，因為您們對我的耐心教導，才可以讓平時鮮少訓練機會的我一天天地茁壯，在此真心地感謝您們。感謝我的父母、家人給予我經濟與心靈上的支持，讓我無後顧之憂的進行研究，在研究的路上有你們給予我的精神支持，真的很感謝您們。感謝張雲閔學長在實驗上給予的建議與討論，以及不厭其煩的 TEM 儀器觀測；謝育淇學長在電化學問題上耐心的討論；陳境妤學姐 XRD 儀器的全力幫忙；張玉塵學長在電化學基材的碳布提供；以及黃昆平學長、高嘉駿學長、林勝結學長、謝逸凡學長、葉耕余學長、張滌方學姊、梁茹夢學姊以及李佳勳學長，謝謝你們這兩年的幫助與陪伴，讓這兩年的碩士班研究可以平安順利的完成。也要感謝陪伴我度過這兩年研究生涯的同伴：張詠策、張立忠、邱于凡、王儷曄、陳儷尹同學們，在這兩年與你們一同努力、一同生活，要跟你們說一聲：「認識你們真好」。另外還有各位學弟妹，謝謝你們忍受我壓力大下無

理取鬧的要求，也謝謝你們的努力與幫忙。此外，還要特別感謝前來口試的口試委員，李積琛教授願意前來指導學生，讓論文內容更為周全完整。

受到太多人的幫助，要感謝的人也太多了，誠摯的向大家說聲謝謝，因為有大家的存在與幫助讓我可以順利度過碩士班生涯，讓我有足夠的勇氣面臨人生下一個階段的考驗，只能再次說聲謝謝，有你們真好。



目錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	III
致謝.....	V
主目錄.....	VII
圖目錄.....	XI
表目錄.....	XV
第一章 前言	1
1-1 研究背景.....	1
1-2 研究動機.....	2
第二章 文獻回顧	4
2-1.燃料電池.....	4
2-1.1 燃料電池簡介.....	4
2-1.2 燃料電池分類.....	5
2-1.3 鹼性燃料電池簡介.....	8
2-1.4 鹼性燃料電池工作原理.....	9
2-2.電極動力學.....	12
2-2.1 電池極化反應現象介紹.....	12

2-2.2 氧氣還原反應.....	13
2-2.3 氫氣氧化反應.....	18
2-3 奈米結構銀合成.....	19
2-3.1 光還原法 (photoreduction).....	20
2-3.2 Polyol process 合成.....	22
2-3.3 晶種還原法 (seed-mediated growth).....	24
2-3.4 水熱法 (hydrothermal).....	26
第三章 實驗方法與流程.....	29
3-1 實驗藥品與設備.....	29
3-1.1 實驗藥品與氣體.....	29
3-1.2 實驗設備.....	29
3-2 實驗流程.....	31
3-2.1 總實驗流程.....	31
3-2.2 截角立方體奈米銀合成.....	32
3-2.3 棒狀奈米銀合成.....	33
3-2.4 六角狀奈米銀合成.....	34
3-2.核殼結構碳-奈米銀合成.....	35
3-3 催化劑合成.....	35
3-3.1 截角立方體奈米銀顆粒的合成.....	35

3-3.2 棒狀奈米銀顆粒的合成.....	37
3-3.3 六角狀奈米銀顆粒的合成.....	38
3-3.4 核殼結構(奈米銀-碳)的合成.....	39
3-4 分析儀器	40
3-4.1 定性分析.....	40
3-4.2 電化學分析.....	42
第四章 結果與討論	45
4-1 不同大小之截角立方體銀奈米顆粒對氧氣還 原反應之電催化活性探討	45
4-1.1 截角立方體奈米銀結構之物理性質分析.....	46
4-1.1.1 TEM 觀測.....	46
4-1.1.2 SEM 觀察.....	54
4-1.1.3 紫外光-可見光吸收光譜 (UV-VIS)分析.....	56
4-1.1.4 XRD 分析.....	58
4-1.1.5 HRTEM 分析與 SEM 成分分析.....	59
4-1.2 電化學分析.....	61
4-2 棒狀及六角狀銀奈米顆粒對氧氣還原反應 之電催化活性探討	67

4-2.1 線狀及六角狀奈米銀結構之物理性質分析.....	68
4-2.1.1 TEM 觀測.....	68
4-2.1.2 紫外光-可見光吸收光譜.....	73
4-2.1.3 棒狀及六角狀 XRD 分析.....	74
4-2.2 棒狀奈米銀對於氧氣還原的電化學	75
4-3 核殼結構(奈米銀-碳)對於氧氣還原電催化活性探討...	76
4-3.1 核殼結構之物理性質分析.....	76
4-3.1.1 TEM 觀測.....	76
4-3.1.2 紫外光-可見光吸收光譜.....	80
4-3.1.3 XRD 分析.....	81
4-3.2 電化學分析.....	82
第五章 結論.....	84
第六章 參考文獻.....	86

圖目錄

圖 2.1 各種燃料電池簡易示意圖.....	6
圖 2.2 鹼性燃料電池之示意圖.....	9
圖 2.3 模電極組 (MEA)示意圖.....	10
圖 2.4 電池放電極化曲線之示意圖.....	13
圖 2.5 氧氣還原反應機制示意圖.....	15
圖 2.6 模擬氧氣吸附在催化劑表面產生還原反應可能進行的反應路徑.....	16
圖 2.7 Pauling model 氧氣還原反應機制.....	17
圖 2.8 Bridge model 氧氣還原反應機制.....	18
圖 2.9 光還原金屬機制示意圖.....	21
圖 2.10 40W 螢光下照射不同時間之 TEM 圖.....	21
圖 2.11 不同硝酸銀濃度於 30W 汞燈還原之 TEM 圖譜....	22
圖 2.12 polyol process 方法合成不同形狀的奈米銀結構....	24
圖 2.13 晶種成長法之示意圖.....	25
圖 2.14 晶種成長法棒狀結構成長示意圖.....	25
圖 2.15 不同合成條件下利用晶種成長法合成銀奈米棒之 TEM 圖譜.....	26

圖 2.16 不同合成條件下利用水熱法合成不同形狀結構奈米銀.....	28
圖 3.1 全部實驗流程圖.....	31
圖 3.2 截角立方體奈米銀合成.....	32
圖 3.3 棒狀奈米銀合成.....	33
圖 3.4 六角狀奈米銀合成.....	34
圖 3.5 核殼結構(奈米銀-碳)合成.....	35
圖 3.6 電化學裝置.....	43
圖 3.7 電化學裝置.....	44
圖 4.1 CTAB 2 mM TEM 圖.....	48
圖 4.2 CTAB 3 mM TEM 圖.....	48
圖 4.3 CTAB 8.3 mM TEM 圖.....	49
圖 4.4 CTAB 10 mM TEM 圖.....	49
圖 4.5 CTAB 12 mM TEM 圖.....	50
圖 4.6 0.28 mM glucose TEM 圖.....	52
圖 4.7 0.98 mM glucose TEM 圖.....	52
圖 4.8 4.2 mM glucose TEM 圖.....	53
圖 4.9 立方體 之 SEM 圖.....	54
圖 4.10 截角立方體之 SEM 圖.....	55

圖 4.11 立方體與截角立方體之紫外光-可見光吸收光譜(UV-VIS).....	58
圖 4.12 截角立方體與立方體的 XRD.....	59
圖 4.13 截角立方體奈米銀之 HRTEM 圖譜、SAED 分析與 EDX 成分分析.....	61
圖 4.14 截角立方體與立方體陰極極化曲線比較圖.....	64
圖 4.15 電化學測試後之 TEM 圖.....	64
圖 4.16 不同大小銀顆粒陰極極化曲線比較圖.....	65
圖 4.17 定電壓放電測試.....	66
圖 4.18 125 nm 棒狀奈米銀之 TEM.....	69
圖 4.19 250 nm 棒狀奈米銀之 TEM.....	70
圖 4.20 600 nm 棒狀奈米銀之 TEM.....	70
圖 4.21 0.03 mM 銅離子 TEM.....	72
圖 4.22 0.3 mM 銅離子 TEM.....	72
圖 4.23 0.5 mM 銅離子 TEM.....	73
圖 4.24 棒狀及六角狀奈米銀之紫外光-可見光吸收光譜(UV-VIS).....	74
圖 4.25 棒狀及六角狀之 XRD.....	75
圖 4.26 不同深寬比奈米銀陰極極化曲線圖.....	76

圖 4.27 碳化反應時間兩小時 TEM 圖.....	78
圖 4.28 碳化反應時間四小時 TEM 圖.....	78
圖 4.29 碳化反應時間六小時 TEM 圖.....	79
圖 4.30 碳化反應時間八小時 TEM 圖.....	79
圖 4.31 Ag@C 紫外光-可見光吸收光譜(UV-VIS).....	81
圖 4.32 不同碳化時間之 XRD	82
圖 4.33 不同碳化時間之陰極極化曲線比較圖	83



表目錄

表 4.1 界面活性劑對奈米銀結構的影響.....	50
表 4.2 還原劑對奈米銀顆粒結構的影響.....	53
表 4.3 定電壓與極化曲線下的電流值比較.....	67
表 4.4 不同碳化時間得結果.....	80



第一章 前言

1-1 研究背景

人們享受著生活上的便利性，不管是每天帶給我們方便的電器商品，或是交通運輸，甚至到食衣住行上都可以說是來自不同形式的能源消耗。而石油可說是最為人類廣泛使用的能源，於二十世紀初開始，急速晉升成為主要的能源供給，目前已成為現今支配全球能源使用中最重要來源。近年來全球研究顯示出地球所蘊藏的石油有朝一日終究會消耗殆盡，且國際原油價格持續的攀升，使得石油短缺的議題已逐漸浮上檯面，因此尋找替代能源已成為目前科學家研究之主流。

此外，人類大量使用石油的情況下，大量的二氧化碳也伴隨而來，其產生的一連串效應對地球的自然環境產生極大的影響，如溫室效應、地球氣候異常改變，最後造成全球暖化、兩極冰川融化，導致海平面上升，導致許多物種瀕臨滅絕。

因此，替代能源與再生能源的發展，以及二氧化碳的減量，已成為各國政府與科學家研究之主軸。

替代能源的主要考量點為低二氧化碳排放、低成本、低汙染以及能源轉換效率高。目前替代能源的研究中又以燃料電池、太陽能電池、風力發電等研究最受科學家們高度重視。然而燃料

電池的來源為氫氣，其是為零污染環境的燃料，藉由陽極產生氫氣的氧化反應和陰極產生氧氣的還原化學反應提供電能，而且燃料電池不受卡諾循環的限制，使其成為目前替代能源中極具發展潛力的新世代替代能源。

燃料電池發展至今已一個世紀的歷史，但是由於價格昂貴、能源轉換率低等因素限制其發展。直到美國太空總署阿波羅登月計畫中使用鹼性燃料電池發電才又引起世人的目光。但是其價格居高不下，降低價格是目前最為注意的地方，因此，利用鹼性燃料電池系統中，其催化劑受腐蝕的程度較低，可使用非鉑系觸媒來替代，使得成本可以有效的降低。

本篇研究藉探討非鉑系觸媒應用於鹼性燃料電池系統中陰極氧氣還原反應。

1-2 研究動機

燃料電池之電解液主要分為鹼性環境與酸性環境兩種，由於氧氣還原反應速率於鹼性環境中較酸性環境迅速，且電解液鹼性時，金屬的腐蝕速度相較於酸性溶液下大幅降低，使得鹼性電池為目前燃料電池系統中能源轉換效率最高的 (55—60%)。因此，可以使用非鉑系催化劑來取代高價的貴重金屬催化劑，例如以銀、鎳、鈣鈦礦氧化物、氧化鈷錳等催化劑取代白金觸媒，不但有效

地達到反應速率，並可以達到降低成本的目的。

本篇研究為發展非鉑系觸媒應用於鹼性燃料電池系統中氧氣還原反應之研究，然而文獻中已有大量報導銀系觸媒在鹼性燃料系統中對氧氣還原反應之影響，當中指出銀系觸媒在氧氣還原反應中有不錯的催化活性，且相較於高價的貴重金屬(例：鉑)其成本較低。而此研究的目的是在於合成不同形狀的奈米銀顆粒其在鹼性電解液中對於氧氣還原反應的影響。文獻中指出不同的奈米結構對於不同的應用上有其獨特的特性，例如在電學、光學、生物標記、催化特性方面等，其中較少提到不同奈米結構的銀對於氧氣還原反應上的影響，因此本篇研究發展合成出不同的奈米形狀的銀顆粒催化劑，應用於鹼性燃料電池中的氧氣還原反應的應用，進一步探討銀奈米結構的催化活性的影響，並進一步與文獻中大量提到過氧氣還原反應有相當優異效果的鈷金屬做比較。

第二章 文獻回顧

2-1 燃料電池

2-1.1 燃料電池簡介

近年來由於人類大量的消耗石化燃料，將造成石油不足所帶來的能源危機，且其生產及消耗時所排放的污染物，使得自然環境失去平衡，危及人類的永續發展，因此，減低石化燃料的使用及積極開發再生能源已變成人類目前最為關心的研究目標，當中，燃料電池的研發特為重視，其原理簡單且不受到環境的影響。燃料電池具有以下的優點：

1. 能源供應裝置安定：燃料電池只要保持穩定的燃料供給並可以提供電力，且其轉動構件少，另系統更加安全可靠。
2. 能源使用效率高：燃料電池為單純的單一能量轉換，化學能直接轉換成電能，由氫與氧產生化學反應產生電流，可以擁有35%的轉換效率。
3. 低排放污染：燃料電池的反應物為氫與氧，產物為水，在環境中為低排放污染的裝置。
4. 低噪音發電系統：燃料電池反應時並無太大的聲音，可提供安靜的工作環境。

燃料電池為一種電化學裝置，直接將燃料做化學性的轉換產

生電能，化學反應中藉由電荷的轉移，電子與離子可藉由不同的途徑完成電荷的轉移產生電力，其存在極高的能源轉換效率。現今主要的燃料為氫氣、甲醇、乙醇、天然氣或是其他碳氫化合物，氧化劑為空氣中的氧氣，主要副產物為熱、純水、極少量的二氧化碳，見低污染的特性，對於各國重視環保與替代能源開發的研究來看，燃料電池的開發有其發展的價值。就目前燃料電池所面臨的瓶頸是在於電池性能的提升、替代貴金屬催化劑的研究開發、低成本量產的技術及周邊系統的建立。

早期燃料電池可應用於昂貴的研究計畫，例如：太空總署的燃料電池系統執行太空計畫，現今要將燃料電池普及化及便利化，主要改善為降低成本及其供電效率足以提供生活上的用電

2-1.2 燃料電池分類

燃料電池的應用依據其操作溫度範圍來決定，區分為高溫型燃料電池、中溫型燃料電池及低溫型燃料電池。若結合電解液的選用、操作溫度的範圍及反應物的選用，可進一步分類為鹼性燃料電池(AFC)，固態氧化物燃料電池(SOFC)，熔融碳酸鹽燃料電池(MCFC)，磷酸燃料電池(PAFC)，質子交換薄膜燃料電池(PEMFC)等五種如圖 2.1 [1]。

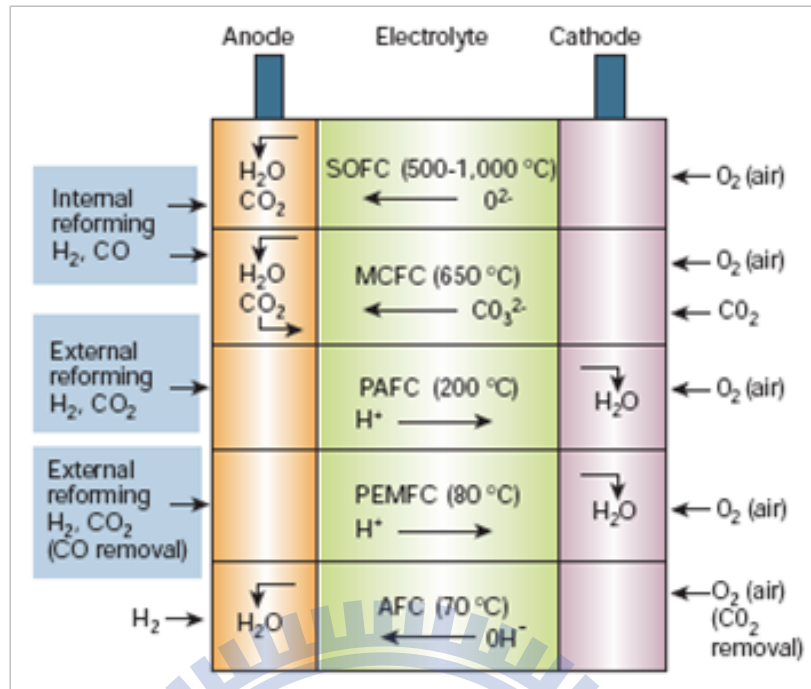
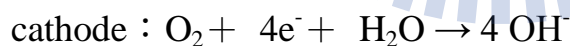


圖 2.1 各種燃料電池簡易示意圖 [1]。

A. 鹼性燃料電池(AFC):

鹼性燃料電池陰、陽極分別為氫氣、氧氣氣體擴散電極，其電解質為氫氧化鉀鹼性溶液。其電極反應式：

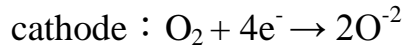
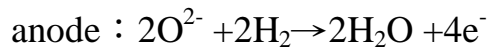


操作溫度約為 70°C，屬於低溫型燃料電池。

B. 固態氧化物燃料電池(SOFC):

為高溫型燃料電池，以氧化鈮、氧化鋯固體氧化物為電解質，因氧化物須於高溫下才有足夠的氧離子傳導性，所以操作溫度約為 500°C~1200°C。陽極部分為鎳與陶瓷的混和材料(Ni-YSZ: nickel- Ytria-stabilized zirconia); 陰極部分目前最廣為使用之觸媒

為 LaMnO_4 。



C. 熔融碳酸鹽碳酸鹽燃料電池 (MCFC) :

利用碳酸鉀、碳酸鋰等兩種以上碳酸鹽類混合物作為電解質，當溫度約為 650°C 時，會熔融成液體狀態，產生碳酸根離子，從陰極流向陽極，與氫結合生成水、二氧化碳和電子。



D. 磷酸燃料電池(PAFC)

利用多孔碳化矽和聚四氟乙烯製備微孔結構隔膜，以液態 H_3PO_4 電解液，故長期運轉下會有腐蝕與電解液漏液的問題，其操作溫度為 $150^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ ，屬於中溫型燃料電池。其電極是使用白金作為電催化反應觸媒，不但價格昂貴，而且容易與出現在燃料中的一氧化碳反應而發生中毒現象，導致發電性能衰退

E. 質子交換薄膜燃料電池(PEMFC)

又稱為固態聚合物電解質燃料電池，其電解質為質子交換膜。以質子交換膜研究來說，目前主要突破為杜邦(Dupont)公司發展出的 Nafion 薄膜，主要是以四氟乙烯為基礎構造。此燃料電池為

低溫型燃料電池，其操作溫度約 85~105°C。此燃料電池兩電極皆為多孔性的氣體擴散電極，確保氣體可以充分的供應到觸媒層已產生反應 [2]。

2-1.3 鹼性燃料電池簡介

鹼性燃料電池相對於其他燃料電池，鹼性燃料電池的能量轉化效率較高，高達 55%~60%，主要是因為在鹼性電解質中氧氣還原反應速度較酸性電解質高，因此，在酸性條件下會被腐蝕的非鉑系觸媒，在鹼性燃料電池中，即可以使用，並進一步可以取代成本極高的鉑金屬，例如：雷尼鎳、銀、環狀非貴金屬錯合物等。燃料電池是以電解質性質而定，以氫氧化鉀為電解質的即為鹼性燃料電池，電解質若以傳導氫氣離子的高分子膜，稱為鹼性燃料電池(AMFC)。圖 2.2 為鹼性燃料電池之示意圖。

鹼性燃料電池相較其他電池優於其操作溫度並不高，為低溫型的燃料電池，且轉換效率好，觸媒的使用選擇上多價格便宜，但是若是使用空氣當作氧化劑，空氣中的二氧化碳會導致電解質酸化，導致發電的效果降低，因此移除空氣中的二氧化碳為重要的研究方向，也因此產生了操作的複雜度與成本的上升、操作中必須將電化學反應所生成的水及時排掉以防止電解質的酸化的兩個問題，成為各國燃料電池的研究無法成為主要開發的原因，

因此改善以上缺點才可以令燃料電池的研究發展下去，盡可能由昂貴的太空計劃中移至商業上的使用。

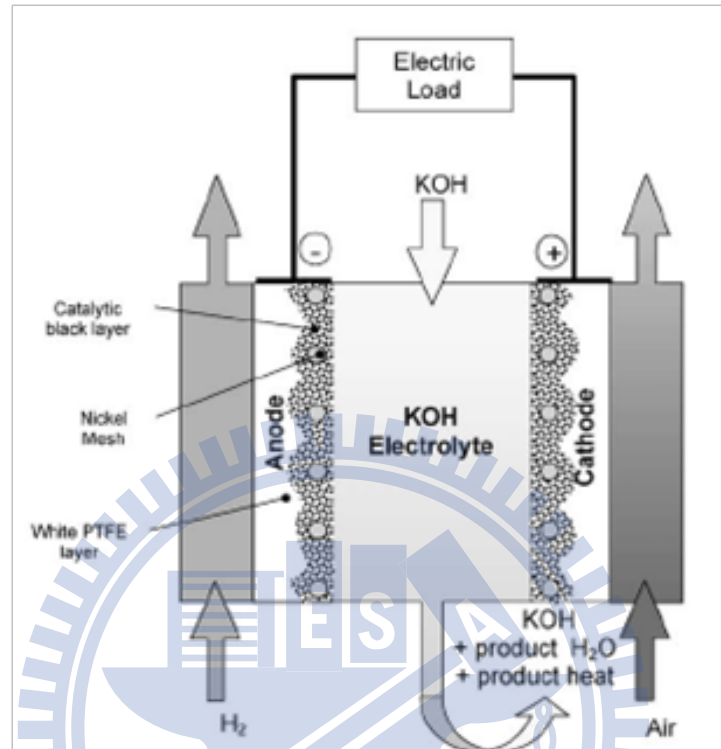


圖 2.2 鹼性燃料電池之示意圖 [3]。

2-1.4 鹼性燃料電池工作原理

燃料電池基本上是由三個基本組建構而成：陽極 (anode)、陰極 (cathode)、以及兩電極之間電解質 (electrolyte)，通常由氫氣為燃料、氧氣為氧化劑。燃料與氧化劑不可混合，而是分開進入燃料電池系統中，個別在電池的陽極及陰極產生反應。燃料(氫氣)經電化學反應後產生電子，電子經由電極(陽極)及電池外線路流向另一電極(陰極)與氧化劑(氧氣)反應，氧化劑接受電子後產生反應，生成水，產生的離子經由電解質傳導，形成電池運轉的迴

路。而燃料電池是由這樣的基本組件串連組成較大功率的電極組，
燃料電池基本構造模電極組 (Membrane Electrode Assembly ;
MEA)如圖 2.3 所示。

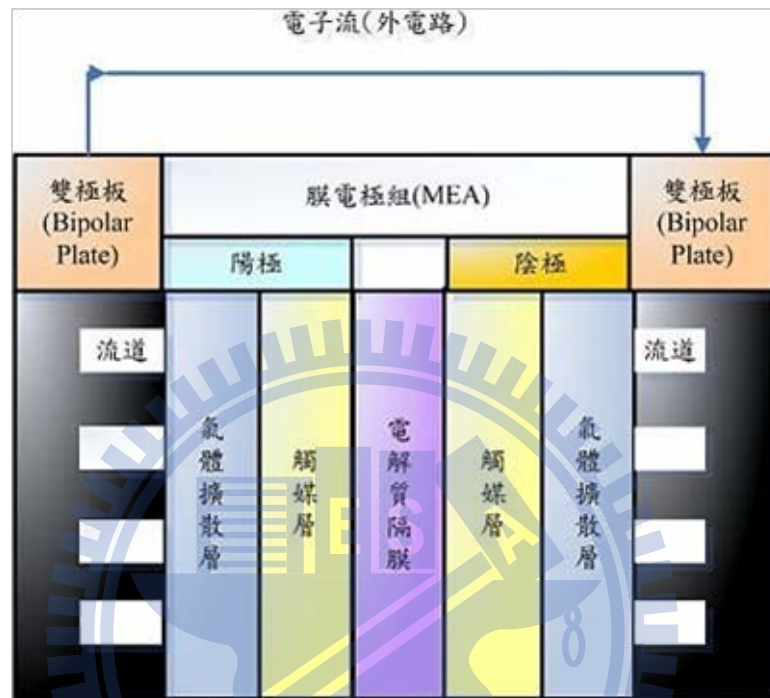


圖 2.3 模電極組 (MEA)示意圖 [4]。

膜電極組主要分為五層結構，最外兩層為陽、陰極的擴散層，
擴散層旁為陰、陽極觸媒層，中間則為電解質的隔膜，分隔不同
電解質互相接觸。

A. 氣體擴散層：使氣體均勻分布擴散進入催化層，避免氣體濃
度不一導致電化學反應性不一致，並添加疏水性材料以防止電解
液漏液。氣體擴散層的疏水化處理，通常添加不親水的物質：四氟
乙烯 (PTFE)，由於四氟乙烯不親水性質，所以電極模組的水氣
不會凝聚於此，避免水氣阻礙氣體擴散，此外，四氟乙烯的化學

性質穩定，不會因電位操作改變其結構與性質，可以利用其具有黏著的特性，來當作接合劑。由於電化學反應所需的電子需由氣體擴散層傳遞，故其必須能傳導電子且導電性好，但是四氟乙烯導電性不佳，所以其所添加比例須謹慎控制，一般氣體擴散層材料為碳布或碳紙，兩者須經高溫石墨化，使其具有導電性並增加抗蝕性，因此，多添加此高導電度的碳粉來增加導電度，改善四氟乙烯導電性不佳的缺點，來提高電池效能。

B. 觸媒層：電化學反應皆在觸媒的表面上產生，而觸媒表面必須與電解質接觸，因此電化學反應是在界面中發生，故不能添加太多的疏水層材料導致觸媒無法與電解質接觸。而反應所需的氫離子皆由電解質傳遞，所以如果觸媒與電解質接觸不良，將不利反應的進行。觸媒層夾在聚合物膜與氣體擴散層之間，其製造方法是先將適量的觸媒與聚合物膜的溶液均勻混合，將其塗在氣體擴散層上。

C. 隔離膜：其作用為避免陰陽極直接接觸而短路，並同時傳導離子，所以厚度必須越小越好，才可以達到最大效率的傳導效果。

在燃料電池電化學反應發生時，陰極相對於陽極有較大的電流及電壓損失，因此，陰極電極的優劣扮演極重要的角色，所以

一般選擇具有高的比表面積、高孔隙度且能提供穩定的氣液固三相反應介面作為陰極電極。電極反應步驟為：氣體的溶解→擴散→吸附→電化學反應→反應物脫離進入溶液。

2-2 電極動力學

2-2.1 電池極化反應現象介紹

當有電流通過電極時，其電極電動勢偏離平衡值的現象稱極化現象。在理想狀態下，燃料電池應具備很高的發電效率，但實際上卻只有 30~60% 之間，造成效率降低的主要原因是來自於電極反應所產生的過電位 (overpotential) 或極化 (polarization) 現象。理想電極反應為一平衡狀態，但過電位存在時，會產生不可逆的電位，導致能量損失 [5]。

燃料電池發電過程中常伴隨著下列幾種極化現象如圖：

- A. 活性極化 (Activation polarization; $\eta_{\text{activation}}$)：電極反應過程中所產生的阻力。由於牽涉到反應物電荷轉移過程的限制，造成電荷轉移困難，又稱電化學極化。
- B. 歐姆極化 (Ohmic polarization; η_{ohmic})：電解質或是電極的內電阻使得電解液與電極界面所產生的電位降 (Potential drop)。
- C. 濃度極化 (Concentration polarization; $\eta_{\text{concentration}}$)：電解液所產

生的濃度梯度導致的電位降，或稱擴散極化。

由上述可知，總電極反應所產生的損失，因此實際所產生的能量必須減去所損失的能量 [6]。

$$E_{loss} = \eta_{activation} + \eta_{ohmic} + \eta_{concentration}$$

$$E_{actual} = E_{ideal} - E_{loss}$$

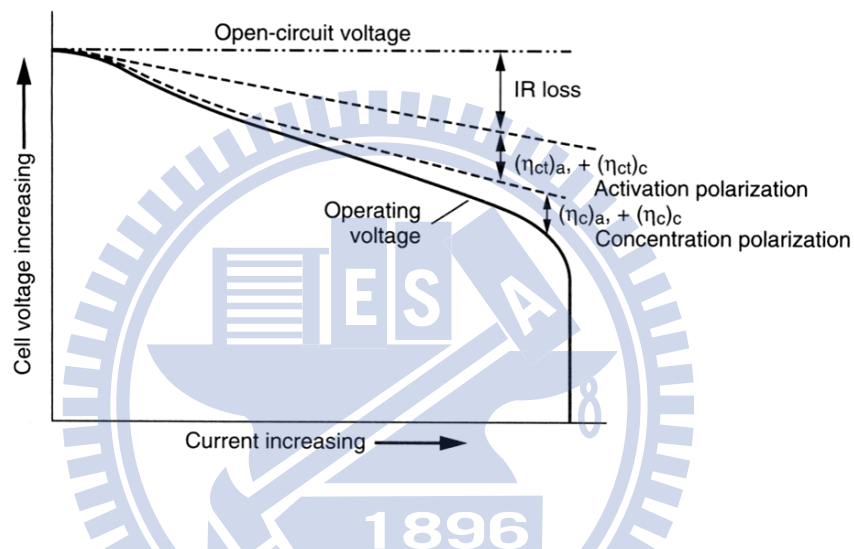


圖 2.4 電池放電極化曲線之示意圖 [7]。

2-2.2 氧氣還原反應 (Oxygen Reduction Reaction ; ORR)

燃料電池的陰極部分為氧氣還原反應 (ORR)，該過程的反應可以分為兩種反應途徑：四電子直接還原途徑 (direct 4-electron pathway) 及氧氣先還原得兩個電子成為雙氧水之後再進一步還原成水的過氧化物二電子還原途徑 (peroxide pathway) [8]。

四電子直接還原途徑 (direct 4-electron pathway)：

A. 酸性條件下：



B. 鹼性條件下：

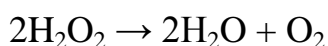


二電子還原途徑 (peroxide pathway)：

A. 酸性條件下：



過氧化氫再發生還原或是分解



B. 鹼性條件下：



過氧化氫再發生還原或是分解



氧氣還原反應中直接 4-電子路徑 (direct 4-electron pathway)

通常伴隨著許多步驟，其還原步驟中可能伴隨著吸附在催化劑上的過氧化氫中間產物 (peroxide intermediate)，但是這些中間產物並不會在水溶液中發現；而相反的二電子 (peroxide pathway) 路徑則會脫附過氧化氫分子在水溶液中，因此可利用旋轉電極法來判別反應中是否有雙氧水等中間產物生成[9]，環電極 (ring electrode) 用來監測過氧化氫離子是否於圓盤電極 (disk electrode) 上產生，此方法常用來判定氧氣還原反應的路徑 [10-12]。而實際上電極表面的氧氣還原所進行的反應機構十分複雜，隨著電池材料與催化

劑材料的不同，反應特性也可能不同，也隨著電解質 pH 環境相異而有不同的機制，氧氣在電極表面所牽涉的反應機制如圖 2.5

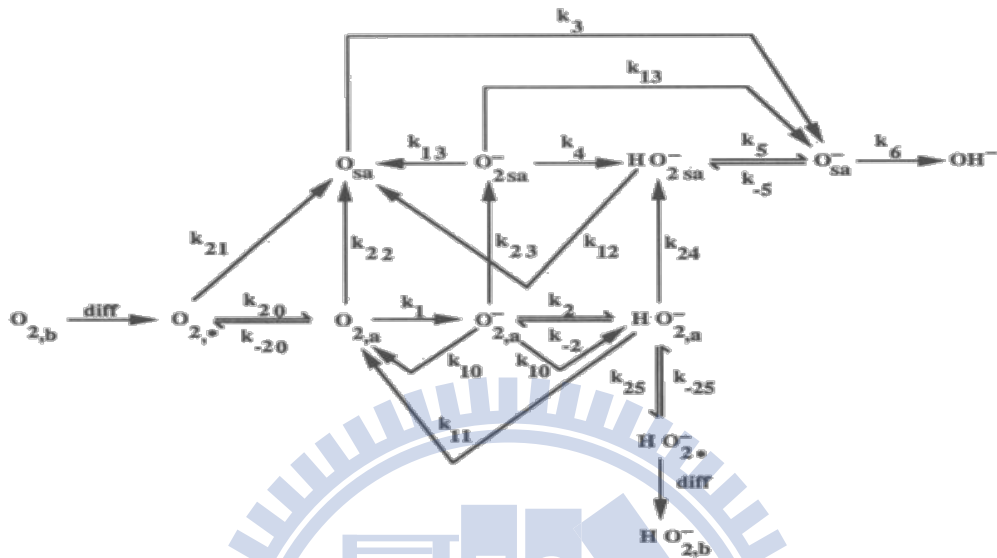


圖 2.5 氧氣還原反應機制示意圖 [13]。

大致上可以分為五個步驟：

1. 氧氣從空氣中氣體擴散層(gas diffusion layer，以下簡稱 GDE)外部擴散至 GDE 的表面。
2. 氧氣由 GDE 的外部進入到 GDE 的內部氣體擴散孔洞間擴散吸附至與電解質交會的三相反應區。
3. 或者氧氣擴散吸附至 GDE 中的活性觸媒物質表面與電解質交會的界面上。
4. 吸附的反應物氧氣進行電荷轉移步驟(charge transfer)，接受電子進行還原反應生成 OH^- 或是 OH_2^- 。
5. 生成物(OH^- 或是 OH_2^-)進行更進一步的還原或分解的反應後

擴散通過電雙層進入電解質中。

Yeager 總結文獻提出三種模式，模擬氧氣吸附在催化劑表面

產生還原反應可能進行的反應路徑，如圖 2.6 所示：

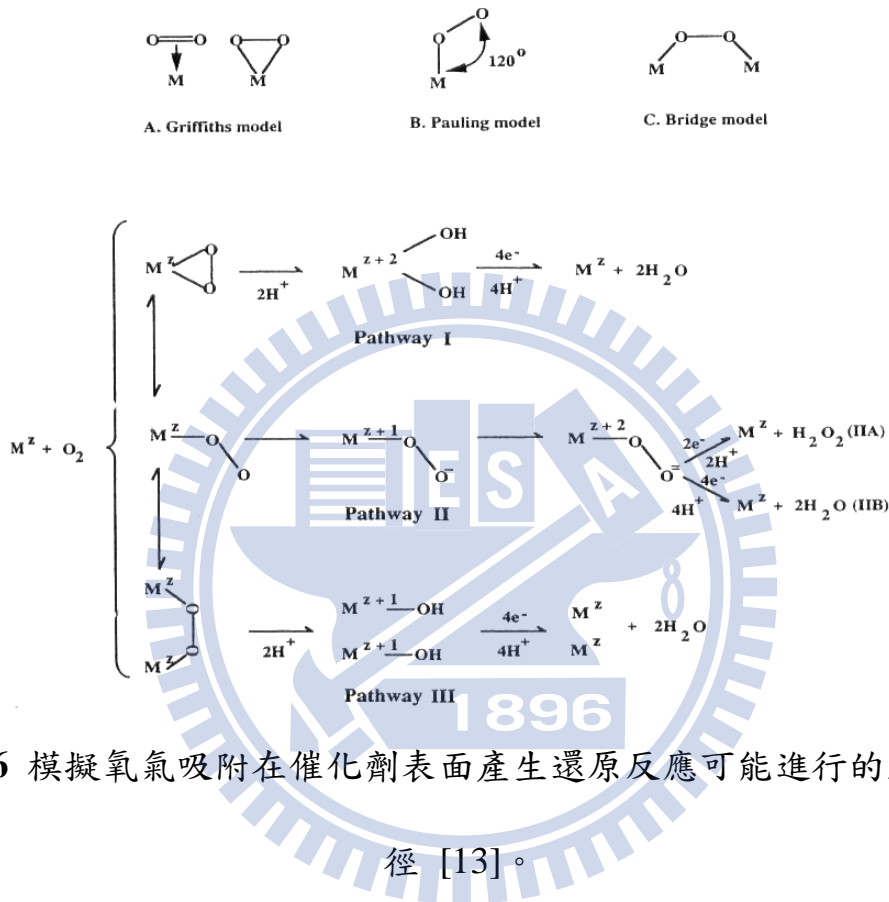


圖2.6 模擬氧氣吸附在催化劑表面產生還原反應可能進行的反應路徑 [13]。

- Griffiths model: 氧氣分子的 π 軌域和催化劑的空 d_{z^2} 軌域互相產生影響。若催化劑和氧氣分子間吸附鍵結越強，則造成 O-O 鍵長變長，O-O 鍵結變弱，可能導致 O-O 斷鍵。為圖 2.6 中 pathway I。
- Pauling model: 氧氣分子吸附在催化劑表面上，以 end-on 的形式出現，部分的電子轉移產生過氧化物的中間產物。在此

模式下產物為水的為 4-電子反應；產物為過氧化氫的為 2-電子反應。為圖 2.6 中 pathway II。Evans、Tseung 和 Bevan 提出氧分子有可能會吸收熱能而分解為氧原子，氧分子會先偽分離 (pseudo-splitting) 形成氧原子，並吸附在電極表面上；而後在 kink site 的氧原子和水分子進行還原反應。如圖 2.7 所示

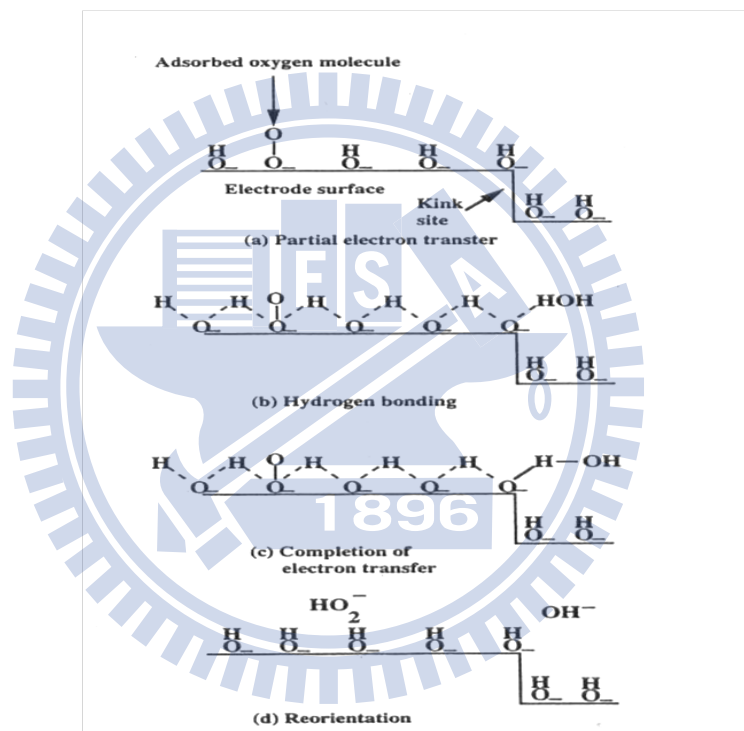


圖 2.7 Pauling model 氧氣還原反應機制 [13]。

- c) Bridge model：為圖 2.6 中 pathway III。Goldstein 和 Tseung 表示兩個氧原子都化學吸附在催化劑表面上，以 side-on 的形式出現。由於在鹼性電解液中，催化劑表面會吸附很多 OH^- 離子，氧分子通過擴散層吸附在電極表面上且從外界電路進行部分電子轉移，以單鍵鍵結成 $O-O$ (Bridge model)， $O-O$ 會和

鄰近的 OH 交換氫離子形成氫鍵，若在電極表面上有晶格缺陷或不純物產生易形成 kink site (高催化位)，而在 kink site 的 OH 則容易和鄰近的水分子形成氫鍵，電子傳遞而將 O-O 鍵和水分子打斷，最後則會打斷 OH 鍵並在電極表面上重新排列。如圖 2.8 所示。

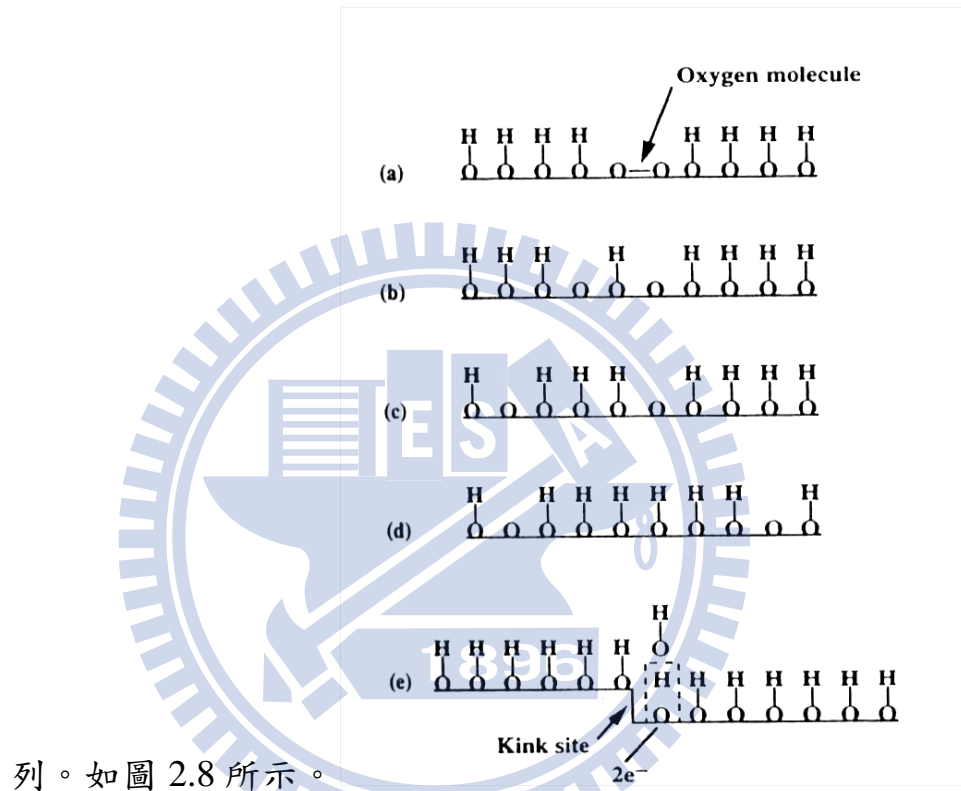
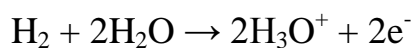


圖 2.8 Bridge model 氧氣還原反應機制 [13]。

2-2.3 氫氣氧化反應 (Hydrogen Oxidation Reaction ; HOR)

在燃料電池的陽極部分為氫氣氧化反應 (HOR)，氫氣為燃料，由氣體擴散層擴散到觸媒與電解質交會的表面，產生氧化反應，生成電子與質子 (proton)。其反應式為：



電子由電極引導到外電路，產生電流；質子則藉由電解液傳

導到陰極。

在電化學反應發生時，陰極部分的氧氣還原反應相對於陽極有較大的電流與電壓的損失，因此陰極電極的優劣扮演極重要的角色，而氧氣還原反應中電子轉移步驟為速率決定步驟，如何找出加速其反應的催化劑一直是目前大家致力研究的目標，目前氧氣還原反應的催化劑大致可分為金屬（例如：Pt [14]，Ag [15-19] 等）、混和金屬合金（例如：Pt-Ni，Pt-Pd 等）、金屬氧化物 (metal oxides)，例如 RuO_2 [20-21]、 MnO_2 、 CoO , 等等)，鈣鈦礦化合物 perovskites (LaCoO_3 、 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ [22-25])，尖晶石化合物 spinels ($\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Ni}_2\text{Co}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Mn}_{3x}\text{Co}_{3-3x}\text{O}_4$)，以及金屬螯合物型催化劑 pyrolyzed N-4 chelate compound (CoTMPP)。而其中貴重金屬催化劑多半屬於四個電子轉移的直接還原反應，如 Pt、Pd、Ag 等等。而過渡金屬氧化物與一般的碳材多屬於二電子的雙氧水間接反應，如石墨、碳黑、二氧化錳、氧化鈷，另外包括金屬螯合物催化劑。由於氧氣還原反應相較於陽極有較大的電流電壓、損失，目前許多科學家投入大量時間、新血研究，尋找高效能的催化劑已達改善燃料電池效能，更進一步將燃料電池實用化。

2-3 奈米結構銀合成

燃料電池分為陽極氧化及陰極還原的反應，陰極還原反應中，

面臨催化劑的使用問題。目前有許多文獻報導，加速氧氣還原反應的催化劑有許多種，其中以鉑或鉑的合金的還原效率最為顯著，但由於白金的價格過於昂貴且對反應的選擇性低等缺點，使得研究主軸趨向於具有足夠催化活性且能有效降低成本的催化劑。文獻中提到，銀系觸媒具有不錯的催化效果，且相較於白金成本較為低廉。其中，雖然奈米銀顆粒對於催化氧氣還原反應已有許多文獻報導指出有不錯的催化效果 [26]，但目前文獻鮮少研究關於特殊銀奈米結構應用於催化氧氣還原反應的影響，由於不同的奈米結構有其獨特的特性，因此本篇研究為合成不同形狀奈米銀顆粒當做催化劑，應用於鹼性燃料電池氧氣還原反應中，進一步探討其結構對於催化活性之影響。而常見的合成奈米銀顆粒方法有 Polyol process 合成、光還原法、晶種成長法、水熱法等，而每一種合成方式都有其基本原理，主要為成核、成長，成核與成長互相影響，因此，調控不同的條件以達到控制形狀的目的，包含：溫度、反應時間、濃度、界面活性劑、還原劑、添加金屬離子等，皆對於銀合成上的有所影響。

2-3.1 光還原法 (photoreduction)

利用特定波長能量的光源，照射金屬離子或奈米金屬顆粒使其還原成長的一種方法，稱為光還原 [27-29]，其還原方法如示

意圖2.9 [27]。

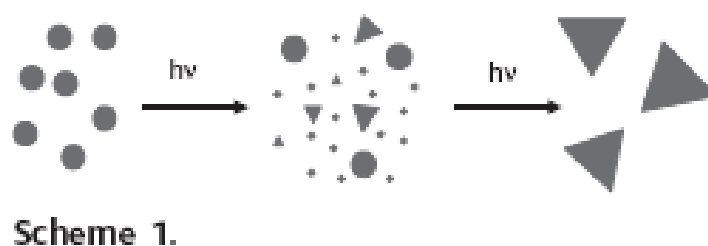


圖 2.9 光還原金屬機制示意圖。

利用使用不同介面活性劑、硝酸銀濃度、反應時間、不同光源能量等因素，還原銀成奈米顆粒。利用化學還原法製造出球型奈米顆粒，再利用 40 W 螢光照射，隨著時間增長，銀顆粒都由球型轉變為三角形。

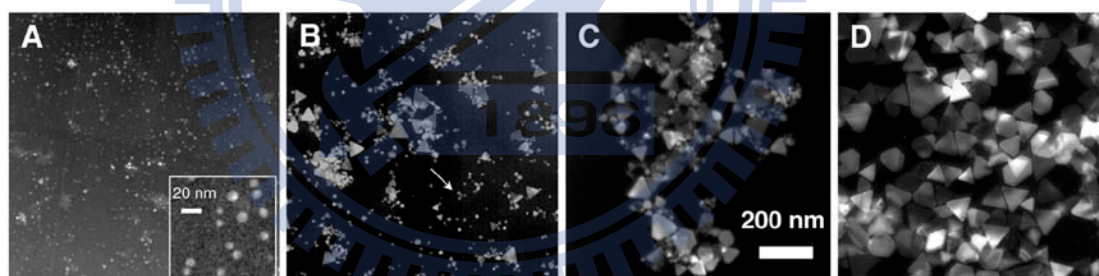


圖 2.10 40 W 螢光下照射不同時間之TEM圖，A)照射前，B)照射40，C)照射55，D)照射70 hr銀奈米粒子 [27]。

而改變保護劑，改由 PVA 當作保護劑，以及改變硝酸銀濃度，利用 30 W 汞燈還原銀奈米顆粒，成長出不同寬度的樹狀奈米銀結構。如圖 2.11 所示 [28]。

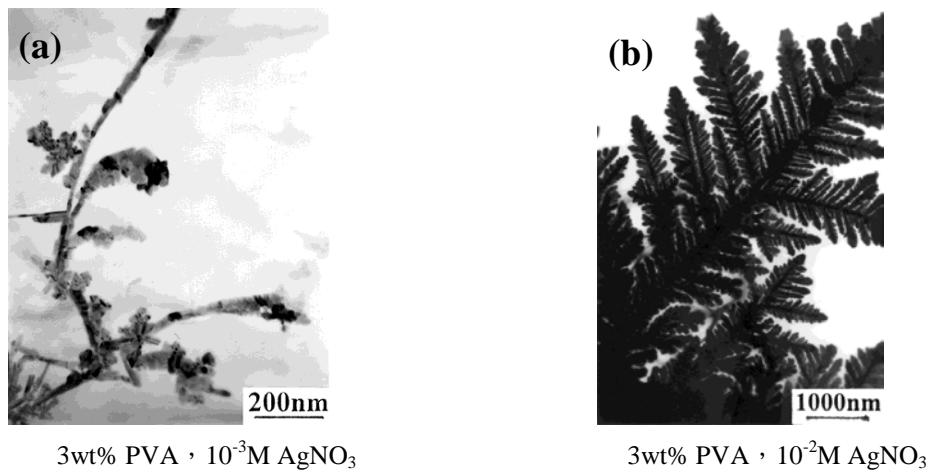
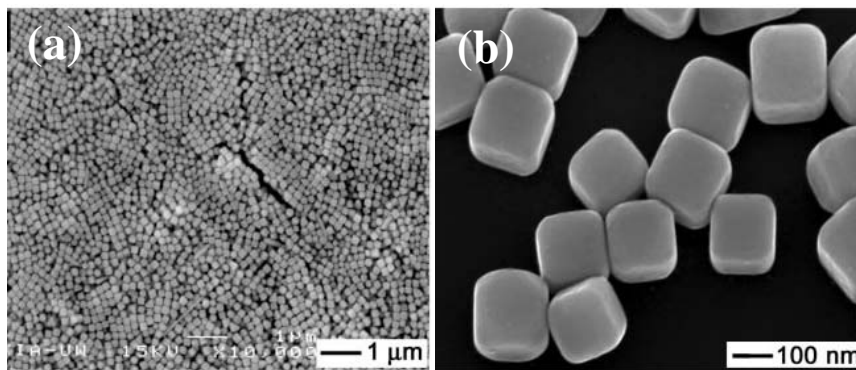


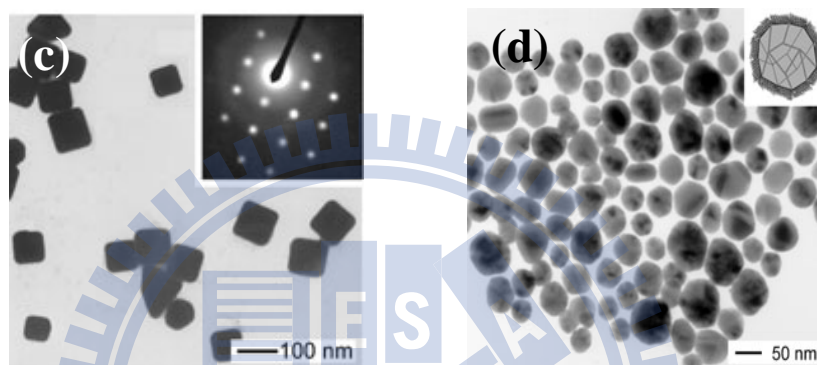
圖 2.11 不同硝酸銀濃度於30W汞燈還原之TEM圖譜 (a) 稀疏的樹枝狀奈米銀。(b)濃密的樹枝狀奈米銀。

2-3.2 Polyol process 合成

為一種有機相的合成方法，利用 PVP (poly vinyl pyrrolidone) 為界面活性劑，乙二醇 (ethylene glycol) 為溶劑，且為一種隨著溫度上升而還原力增強的還原劑，進一步利用加熱還原金屬離子的一種化學還原方法，可以藉由控制反應時間、硝酸銀及 PVP 濃度、及兩者比例改變、反應溫度不同，還原成不同形狀的奈米銀顆粒。實驗架構主要將 AgNO₃ 和 PVP 之 ethylene glycol 溶液分別以固定緩慢的速率加入至溫度為 140-160°C 純 ethylene glycol 溶液中，加熱令其還原力增強而得到銀顆粒。由文獻指出利用此方法可以獲得高產率的不同形狀奈米銀結構 [30-33]。圖 2.12 為利用此方法合成不同形狀的奈米銀結構。

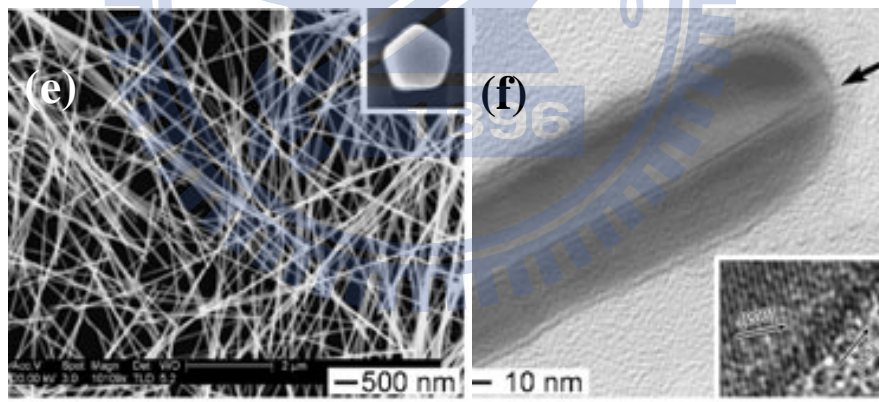


[PVP]/[Ag]=1.5 , [AgNO₃]=0.25 M , time=45 min

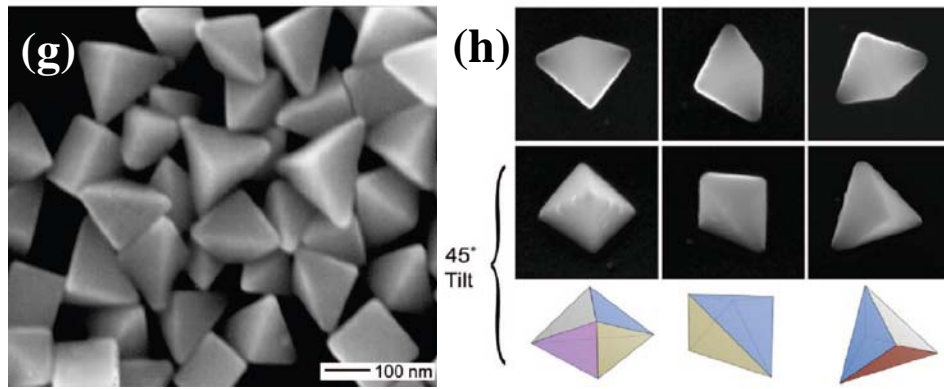


[PVP]/[Ag]=1.5 , [AgNO₃]=0.25 M

[PVP]/[Ag]=15 , [AgNO₃]=0.25 M



[PVP]/[Ag]=1.5 , [AgNO₃]=0.085 M



[Ag]/[Br]= 8.4×10^5 , Time=2.5 hr

圖 2.12 polyol process方法合成不同形狀的奈米銀結構 (a) (b) 立方體 (c) (d) PVP濃度對立方體合成的影響 (e) (f) 線狀 (g) (h)

三角錐[30-33]。

2-3.3 晶種還原法 (seed-mediated growth)

晶種還原法主要有兩個步驟：

- a) 合成晶種：通常利用 citrate 水溶液為包覆劑，加入低濃度金屬鹽類(例如：金、銀)，接著加入強還原劑(NaBH_4)，使其還原成 3-5 nm 小晶種奈米顆粒。
- b) 成長步驟：將晶種加入成長溶液中，成長溶液通常包含界面活性劑(CTAB)、弱還原劑(ascorbic acid)、金屬鹽類、NaOH 來調節 pH 值。界面活性劑通常可形成較大微胞 (micelle)或柱狀結構[34-35]。圖 2.13 為晶種成長法之示意圖 [36]。

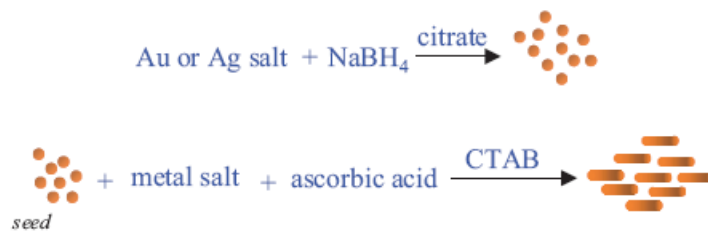


圖 2.13 晶種成長法之示意圖 [36]。

其成長機制為界面活性劑於適當濃度下形成柱狀結構，稱為軟性的模板 (soft template)，小顆粒的晶種銀顆粒於模板內成長成棒狀結構，其成長機制示意圖如圖2.14所示 [37]。

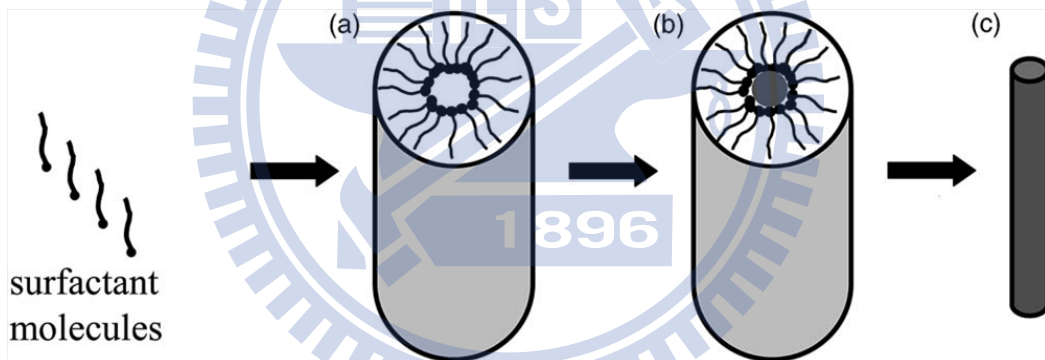
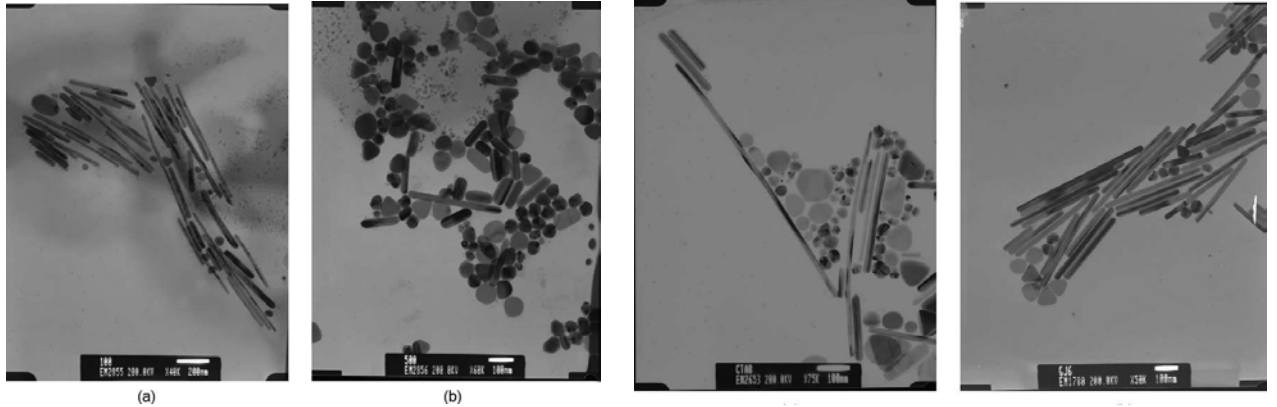
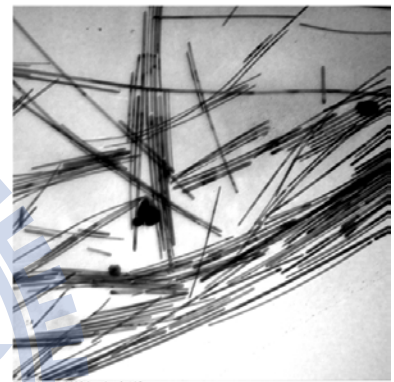
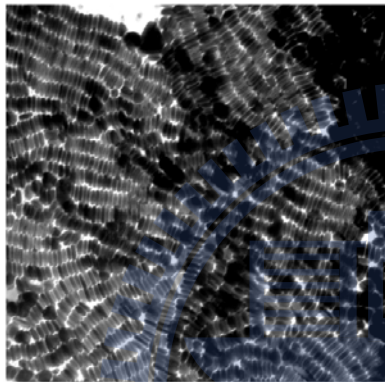


圖 2.14 晶種成長法棒狀結構成長示意圖 [37]。

晶種成長法的優點為製作方式快速簡單、可在室溫下進行反應與適合在實驗室進行等。圖 2.15 為不同條件下合成銀奈米棒之 TEM 圖譜。



不同酸鹼值下合成銀奈米棒之TEM圖 a) pH=6.95 b) pH=12.24
 不同溫度下合成銀奈米棒之TEM圖 a)20°C b) 30°C



不同晶種體積、酸鹼值合成銀奈米線

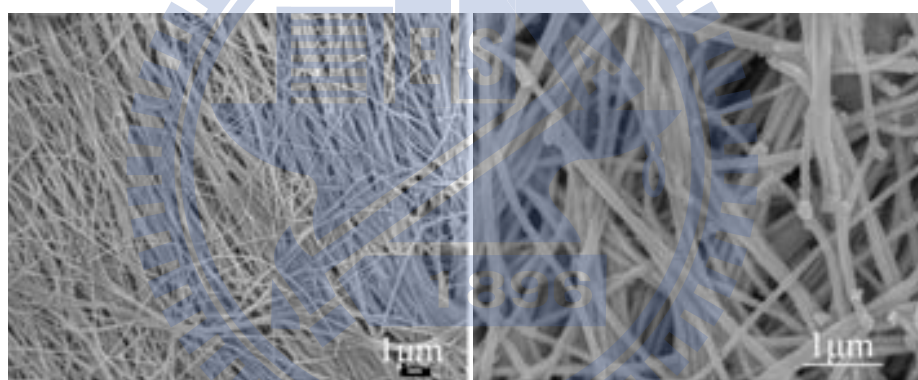
圖 2.15 不同合成條件下利用晶種成長法合成銀奈米棒之TEM圖
 譜 [34-35]。

2-3.4 水熱法 (hydrothermal)

利用水或不同的溶劑(例:乙二醇)為介質，外加適當的溫度，在密封的壓力容器中內產生高壓而進行反應。目前利用水熱法製備奈米等級產物的方法已經引起研究者高度的興趣，其特點為純度高、粒徑易控制、分佈均勻、顆粒團聚輕且合成設備簡單及成本低等優點。其合成步驟，是先把反應物與溶劑放入反應器內，再把反應器旋緊、密閉後，放入加熱反應爐中進行實驗反應。反

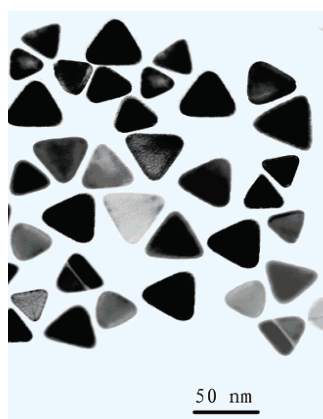
應後取出產物過濾之，反應器再清洗烘乾即可。依反應溫度可分為中溫高壓型：溫度範圍由 100°C-275°C 間，以鐵氟龍為內容器材質；高溫高壓型：大於 275°C。當處於高溫高壓狀態下，溶劑(例：水)的性質會產生變化，所以處於臨界狀態下晶體生長速度增加。

可以藉由控制界面活性劑(surfactant)、 AgNO_3 、還原劑等濃度與反應的時間、溫度，還原成不同形狀的奈米銀顆粒。如下圖 2.16 所示，利用不同合成條件下利用水熱法合成不同形狀結構奈米銀 [38-41]。



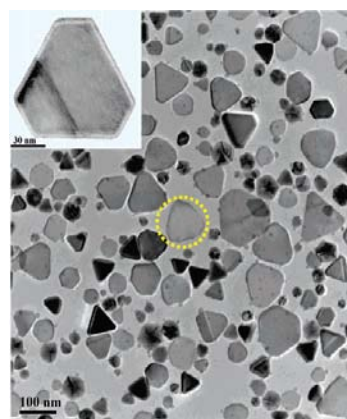
線狀

$\text{AgNO}_3=0.003 \text{ M}$, $\text{NaCl}=0.003 \text{ M}$, $\text{glucose}=0.006 \text{ M}$; $\text{Temp}=180^\circ\text{C}$, 18 hr [38]。



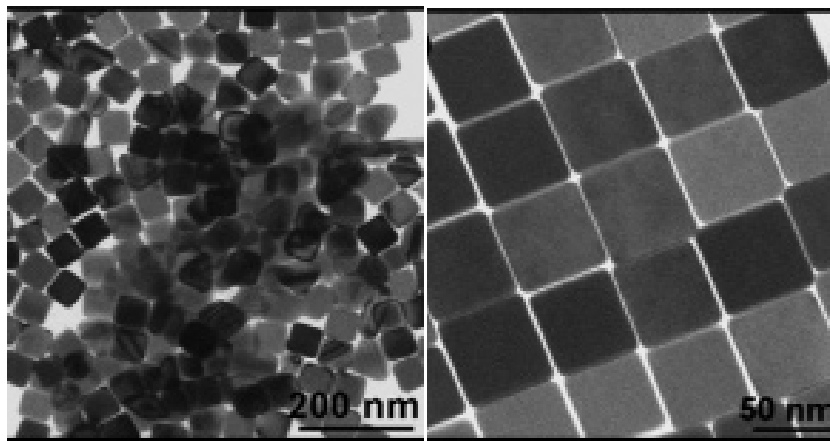
三角形

$\text{AgNO}_3=43 \text{ mM}$, $\text{PVP}=210 \text{ mM}$, $\text{Temp}=160^\circ\text{C}$,
time=4 hr [39]。



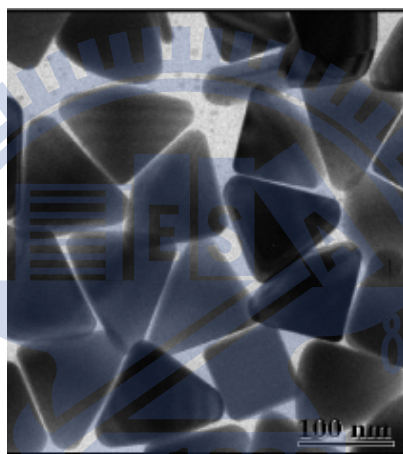
截角三角形

$\text{AgNO}_3=17.3 \text{ mM}$, $\text{PVP}=210 \text{ mM}$
 $\text{Temp}=140^\circ\text{C}$, time=6 hr [39]。



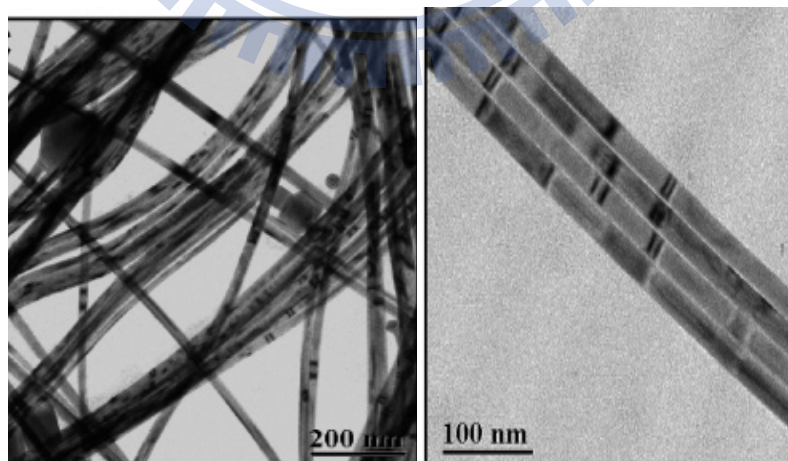
立方體

$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ = 2.8 \text{ mM}$, $\text{CTAB} = 8.3 \text{ mM}$ $\text{glucose} = 4.16 \text{ mM}$ $\text{Temp} = 120^\circ\text{C}$; $\text{time} = 8 \text{ hr}$ [40] .



三角形：

$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ = 5.8 \text{ mM}$, $\text{CTAB} = 8.3 \text{ mM}$ $\text{glucose} = 4.16 \text{ mM}$ $\text{Temp} = 120^\circ\text{C}$; $\text{time} = 8 \text{ hr}$ [41] .



線狀

$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ = 6.5 \text{ mM}$, $\text{CTAB} = 8.3 \text{ mM}$ $\text{glucose} = 4.16 \text{ mM}$ $\text{Temp} = 120^\circ\text{C}$; $\text{time} = 8 \text{ hr}$ [41] .

圖 2.16 不同合成條件下利用水熱法合成不同形狀奈米銀。

第三章 實驗方法與流程

3-1 實驗藥品與設備

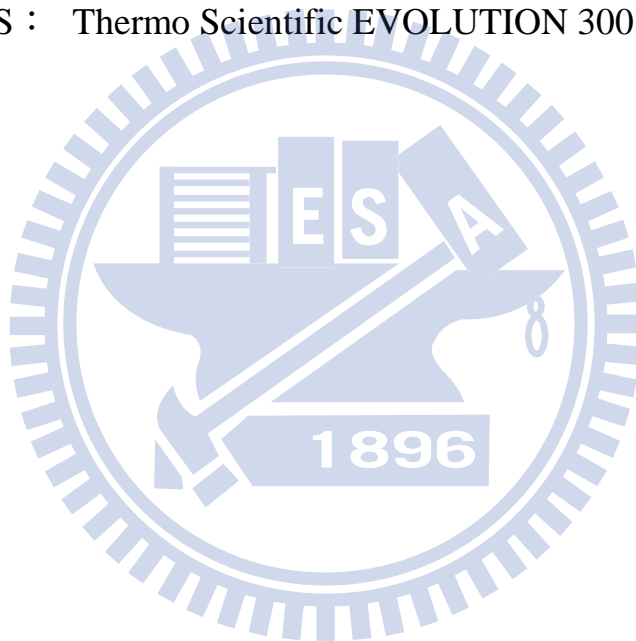
3-1.1 實驗藥品與氣體

- 1.硝酸銀(silver nitrate)：SHOWA，純度 99.8 wt%
- 2.溴化十六烷三甲基銨(hexadecyltrimethylammonium bromide CTAB)：ACROS，純度 > 99 wt%
- 3.葡萄糖(glucose)：Merck，純度 99 wt%
- 4.硝酸鐵 (iron nitrate nonahydrate): Acros，純度 98+ wt%
- 5.硝酸銅 (copper nitrate dihydrate): SHOWA，純度 99wt%
- 6.氫氧化鈉(sodium hydroxide)：SHOWA，純度 96 wt%
- 7.氫氧化鉀(potassium hydroxide)：SHOWA，純度 85 wt%
- 8.氨水(ammonia solution)：SHOWA，純度 28 wt%
- 9.碳布(E-TEK)：中科院提供，疏水處理過的碳布。
- 10.氧氣(oxygen)：建仁股份有限公司，99.95 vol%

3-1.2 實驗設備

- 1.電子天平：Precisa，model XS 225A
- 2.加熱攪拌器：COFNING
- 3.超音波震盪器：TOHAMA D200H
- 4.去離子水機：SUNTEX RM-220

- 5.高壓釜：宸昶企業-內容量 100 mL
- 6.離心機：HSIANGTAI
- 7.電化學系統：Solartron，SIC 1287
- 8.掃描式電子顯微鏡：Hitachi JSM 6500
- 9.穿透式電子顯微鏡：Philip TECNAI20、JEOL-2000FX
- 10.x-ray 繞射儀：Bruker AXS D8 Discover
- 11.UV-VIS： Thermo Scientific EVOLUTION 300



3-2 實驗流程：

3-2.1 全部實驗流程：

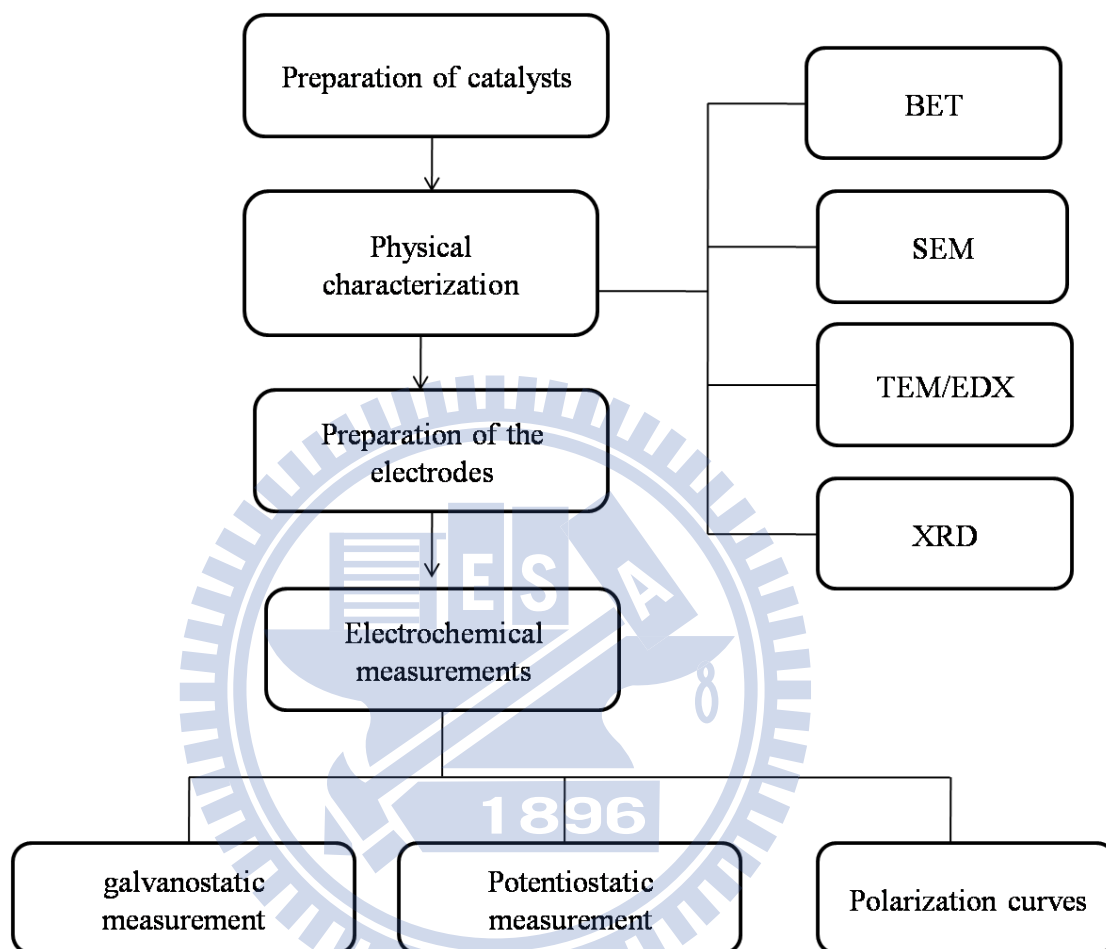


圖 3.1 全部實驗流程圖。

3-2.2 截角立方體奈米銀合成

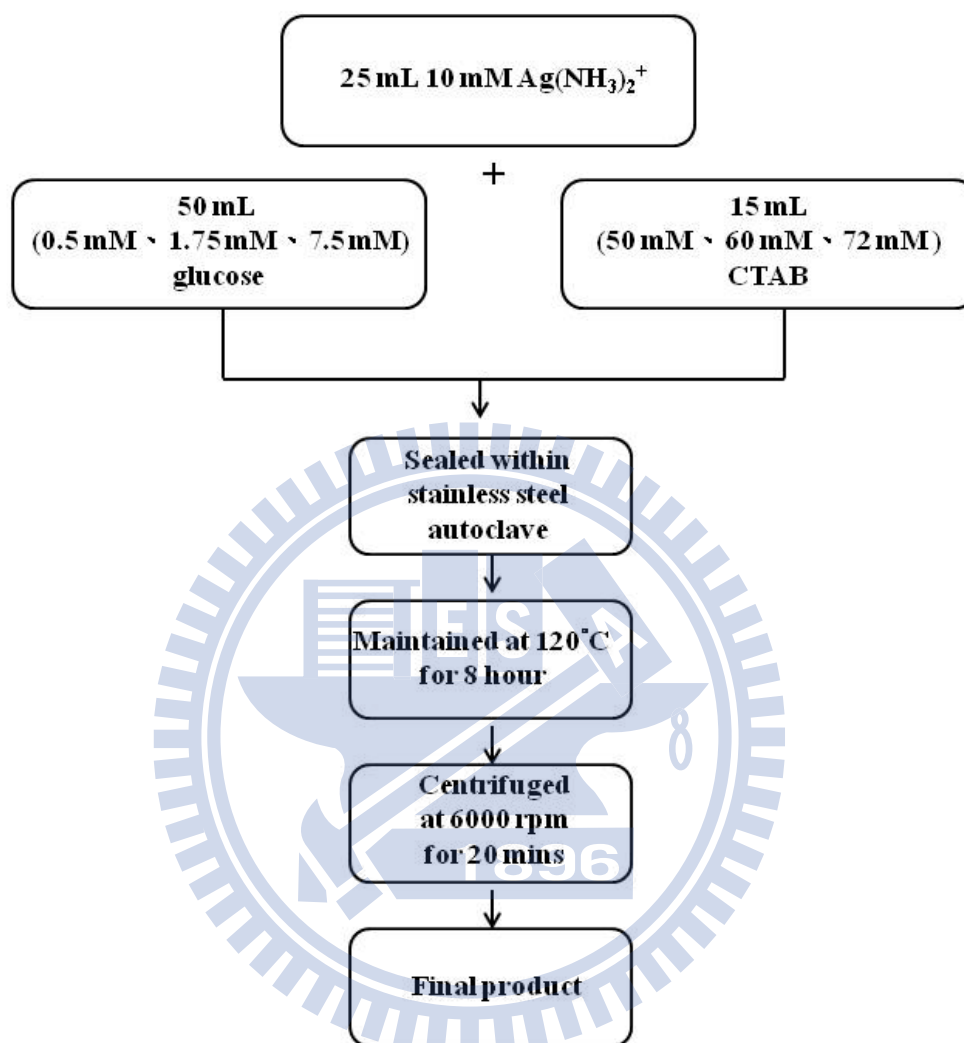


圖 3.2 立方體奈米銀合成流程圖。

3-2.2 棒狀奈米銀合成

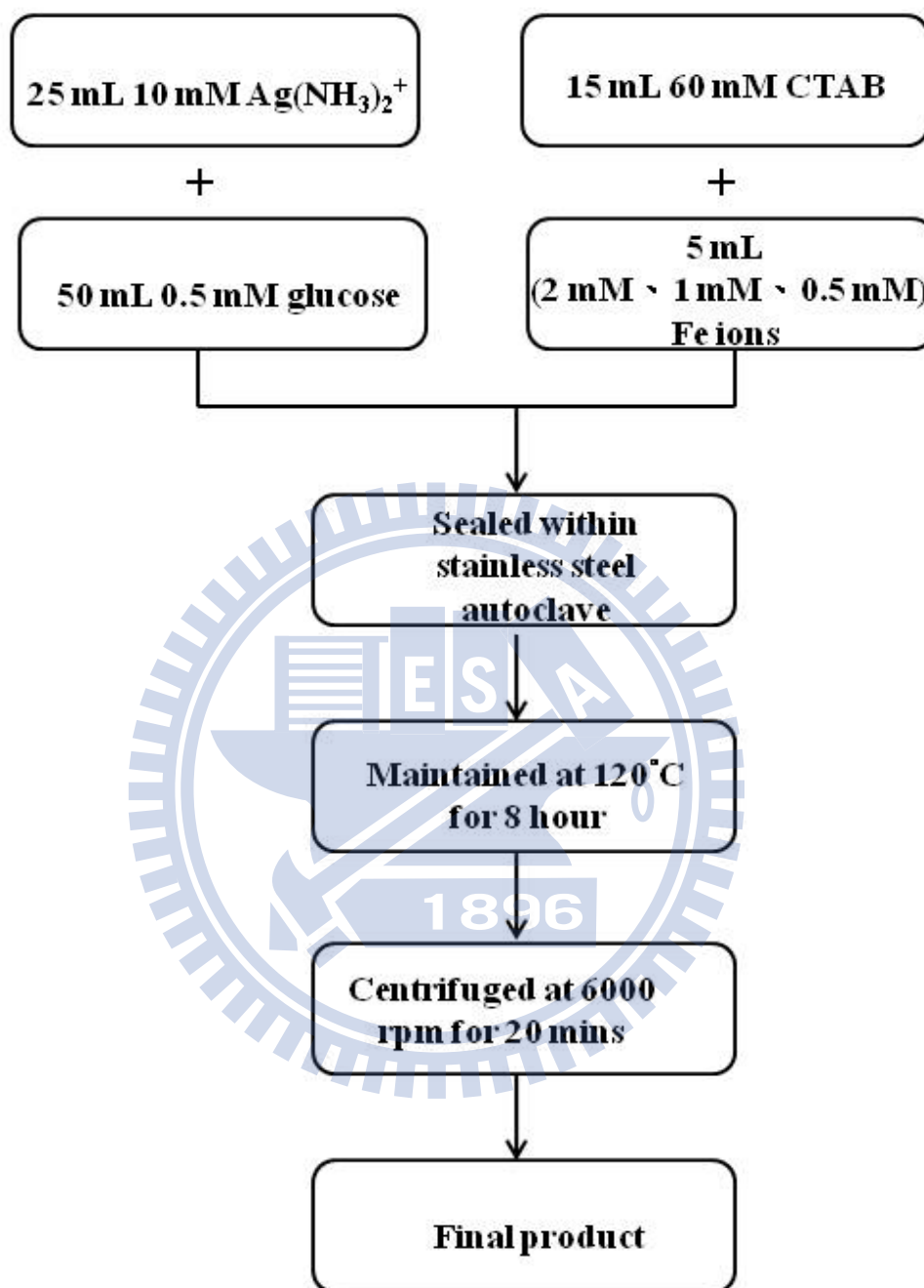


圖 3.3 棒狀奈米銀合成流程圖。

3-2.3 六角狀奈米銀合成

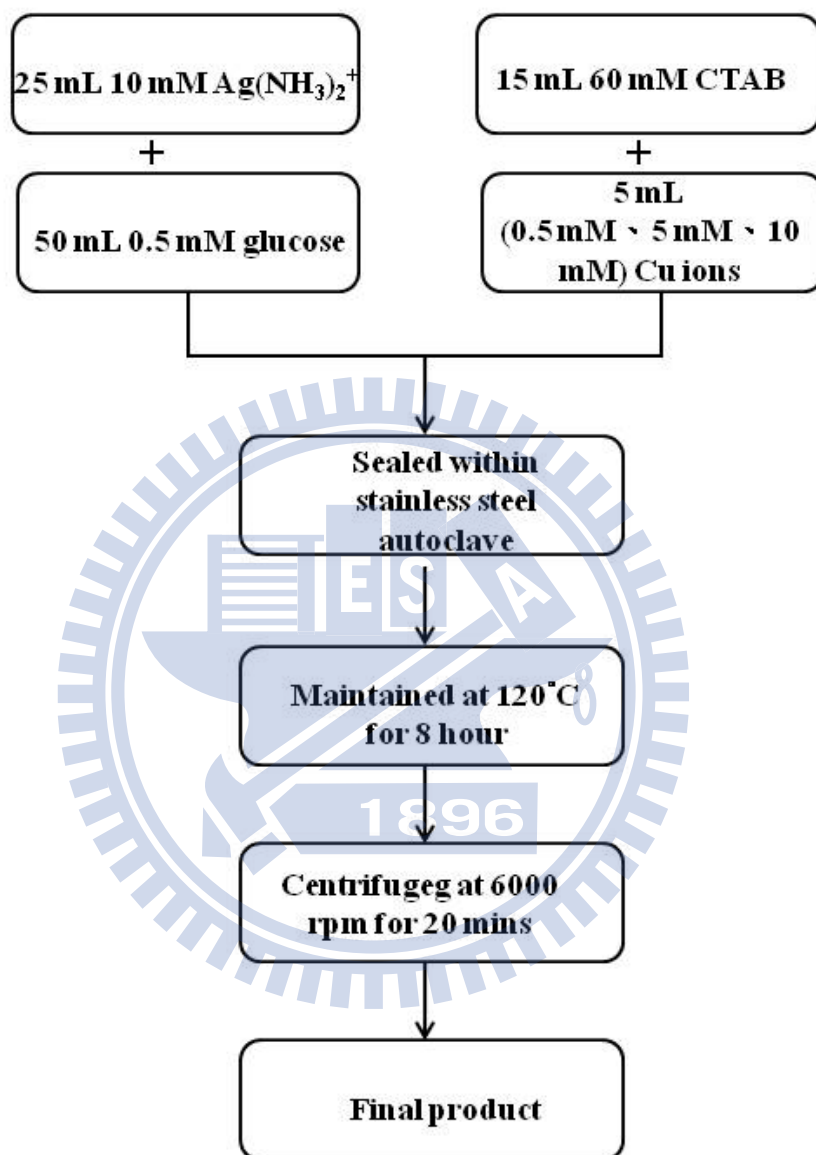


圖 3.4 六角狀合成流程圖。

3-2.4 核殼結構(奈米銀-碳)合成

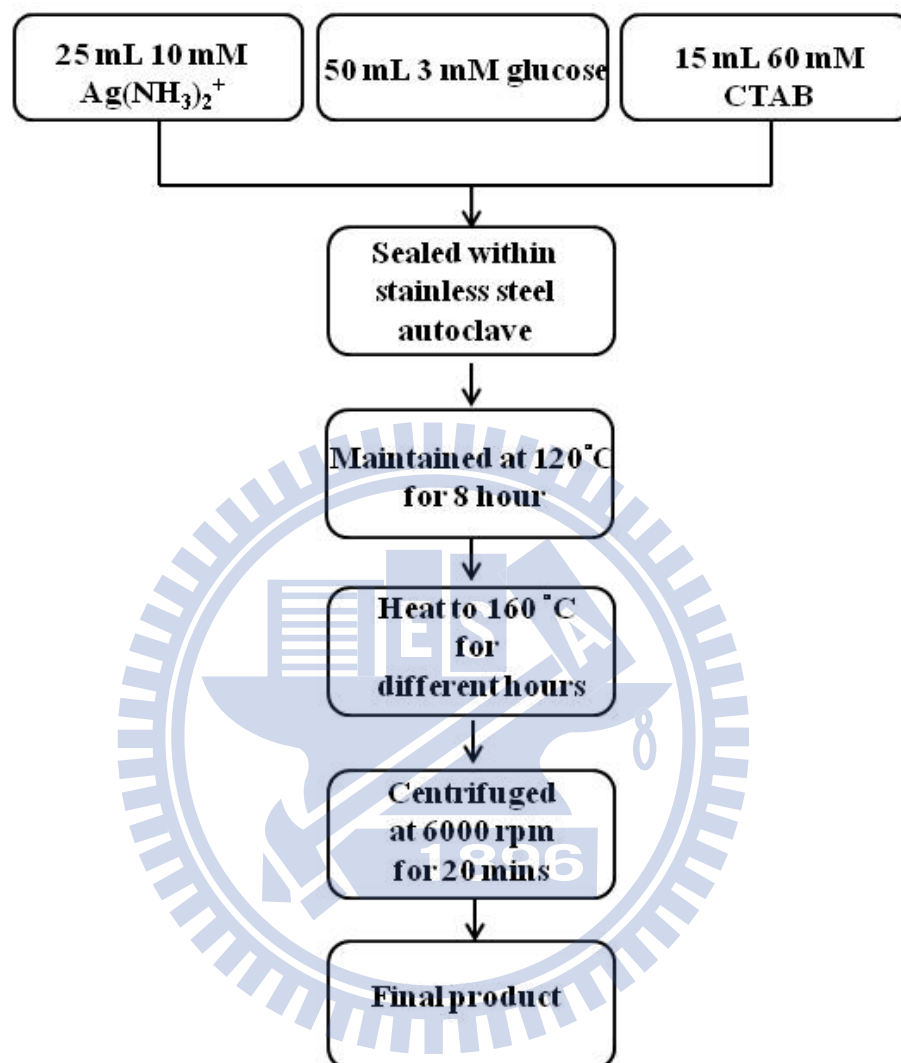


圖 3.5 核殼結構碳-奈米銀合成流程圖。

3-3 催化劑合成

3-3.1 截角立方體奈米銀顆粒的合成

a) 配製 10 mM 銀氨錯離子水溶液：

1. 秤取 0.1699 g AgNO_3 溶於 20 mL 水溶液中。
2. 緩慢滴入 1 M NH_3 水溶液，溶液由澄清變為土黃色，繼續滴入 NH_3 水溶液直到再次澄清為止。
3. 將上述溶液稀釋至 100 ml 為止，即配製完成 10 mM $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 水溶液。
- b) 配製不同濃度 (50 mM、60 mM、72 mM) CTAB (hexadecyltrimethylammonium bromide) 水溶液。
- c) 配製不同濃度 (0.5 mM、1.75 mM、7.5 mM) glucose 水溶液。
- d) 取 10 mM 25 mL $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 水溶液、不同濃度 (0.5 mM、1.75 mM、7.5 mM) 50 mL glucose 水溶液、不同濃度 (50 mM、60 mM、72 mM) 15 ml CTAB 水溶液來製備不同尺寸的銀，將其放置於容量為 100 mL 鐵氟龍瓶中，均勻混合。
- e) 將鐵氟龍瓶放入高壓釜中密封，放置於烘箱中，加熱至 120 $^{\circ}\text{C}$ ，8 小時。
- f) 待其自然冷卻室溫，取出以 6000 rpm 轉速離心 20 分鐘。蒐集沉澱物即合成截角立方體結構奈米銀。

電極製作：將截角立方體奈米銀直接塗佈於 $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 經疏水處理過之碳布上，烘乾製成。

3-3.2 棒狀奈米銀的合成

- a) 配製 10 mM 銀氨錯離子水溶液：
1. 秤取 0.1699 g AgNO_3 溶於 20 mL 水溶液中。
 2. 緩慢滴入 1 M NH_3 水溶液，溶液由澄清變為土黃色，繼續滴入 NH_3 水溶液直到再次澄清為止。
 3. 將上述溶液稀釋至 100 mL 為止，即配製完成 10 mM $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 水溶液。
- b) 配製 60 mM CTAB (hexadecyltrimethylammonium bromide) 水溶液。
- c) 配製濃度 0.5 mM glucose 水溶液。
- d) 配置濃度為 2 mM、1 mM、0.5 mM 的 Fe 離子 100 mL
- e) 取 10 mM 25 mL $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 水溶液、0.5 mM 50 mL glucose 水溶液、60 mM 15 mL CTAB 水溶液及不同濃度(2 mM、1 mM、0.5 mM) 5 mL 鐵離子來製備棒狀的銀，將其放置於容量為 100 mL 鐵氟龍瓶中，均勻混合。
- f) 將鐵氟龍瓶放入高壓釜中密封，放置於烘箱中，加熱至 120 °C，8 小時。
- g) 待其自然冷卻至室溫，取出以 6000 rpm 轉速離心 20 分鐘。蒐集沉澱物即合成棒狀結構奈米銀。

電極製作：將棒狀奈米銀直接塗佈於 $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 疏水處理過之碳布上，烘乾製成。

3-3.3 六角狀奈米銀的合成

a) 配製 10 mM 銀氨錯離子水溶液：

1. 秤取 0.1699 g AgNO_3 溶於 20 mL 水溶液中。
2. 緩慢滴入 1 M NH_3 水溶液，溶液由澄清變為土黃色，繼續滴入 NH_3 水溶液直到再次澄清為止。
3. 將上述溶液稀釋至 100 ml 為止，即配製完成 10 mM $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 水溶液。

b) 配製 60 mM CTAB (hexadecyltrimethylammonium bromide) 水溶液。

c) 配製濃度 0.5 mM glucose 水溶液。

d) 配置濃度為 0.5 mM、5 mM、10 mM 的 Cu 離子 100 mL

e) 取 10 mM 25 mL $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 水溶液、0.5 mM 50 mL glucose 水溶液、60 mM 15 mL CTAB 水溶液及不同濃度(0.5 mM、5 mM、10 mM) 5 mL 銅離子來製備六角狀的銀，將其放置於容量為 100 mL 鐵氟龍瓶中，均勻混合。

f) 將鐵氟龍瓶放入高壓釜中密封，放置於烘箱中，加熱至 120 $^{\circ}\text{C}$ ，8 小時。

g) 待其自然冷卻至室溫，取出以 6000 rpm 轉速離心 20 分鐘。

蒐集沉澱物即合成之產物。

3-3.4 核殼結構(奈米銀-碳)的合成

a) 配製 10 mM 銀氨錯離子水溶液：

1. 秤取 0.1699 g AgNO_3 溶於 20 mL 水溶液中。
2. 緩慢滴入 1 M NH_3 水溶液，溶液由澄清變為土黃色，繼續滴入 NH_3 水溶液直到再次澄清為止。
3. 將上述溶液稀釋至 100 ml 為止，即配製完成 10 mM $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 水溶液。

b) 配製 60 mM CTAB (hexadecyltrimethylammonium bromide) 水溶液。

c) 配製濃度 3 mM glucose 水溶液。

d) 取 10 mM 25 mL $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 水溶液、3 mM 50mL glucose 水溶液、60mM 15ml CTAB 水溶液來製備截角立方體銀，將其放置於容量為 100 mL 鐵氟龍瓶中，均勻混合。

e) 將鐵氟龍瓶放入高壓釜中密封，放置於烘箱中，加熱至 120 °C，8 小時。

f) 再升溫至 160°C 進行第二段升溫進行包碳處理。

g) 待其自然冷卻至室溫，取出以 6000 rpm 轉速離心 20 分鐘。

蒐集沉澱物即合成核殼結構(奈米銀-碳)。

電極製作：將立方體奈米銀直接塗佈於 $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 疏水處理過之碳布上，烘乾製成。

3-4 分析儀器

3-4.1 定性分析

A. 穿透式電子顯微鏡 (TEM)：

穿透式電子顯微鏡具有極高的穿透能力及高解析度，已成為材料科學研究上極有效的工具之一。藉由穿透式電子顯微鏡進行材料分析主要可得到以下三種訊息：(1) 擷取穿透物質的電子 (transmitted electron) 或彈性散射電子 (elastic scattering electron) 而成像；(2) 由電子繞射圖樣 (diffraction pattern)，做為微細組織和晶體結構之研究；(3) 搭配 X-光能譜分析儀 (EDX) 或電子能量散失分析儀 (electron energy loss spectroscopy, EELS) 做化學成份分析。本實驗採用之 TEM 為 Philip TECNAI20 及 JEOL-2000FX 利用 TEM 觀察探討催化劑的結構與形貌，有助於與電化學量測結果做更進一步的探討 [42]。

B. X 光繞射分析儀(XRD) [42]：

試樣在受到單色 X 光 (波長為 λ) 照射時，當試樣中某些粒子

之面間距 d 中之格子面 (hkl) 測物之，對入射 X 光剛好傾斜 θ 角 (Bragg'angle)，符合布拉格 (Bragg's) 公式： $n\lambda=2d\sin\theta$ 時，此時入射之 X 光會產生繞射。將所得結果與 JCPDS 軟體對照，找出觸媒之晶體結構資料。本實驗所使用之 X 光繞射分析儀為 Bruker AXS: D8 Discover，使用 $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) 作為激發源，使用低掠角模式，掃描角度為 $30\sim 80$ 度，掃描速率為 $\theta=0.05^\circ/\text{s}$ 。

C. 掃描式電子顯微鏡 (SEM)：

SEM 主要利用電子槍產生電子束，經過三個電磁透鏡所組成的電子光學系統，聚集成一微小電子束照射至試片的表面。試片表面原子受到入射電子的撞擊，會產生二次電子、反射電子、歐傑電子等等。而試片產生出的二次電子，其能量小於 50 eV 的低能量電子，只有在試片深度 $50\text{-}500 \text{ \AA}$ 才可能逃離試片表面而受到偵測，且其數量也會受到試片表面起伏所影響。故藉由觀察二次電子的影像可以瞭解試片表面之形貌特徵。實驗中使用之掃描式電子顯微鏡型號為 JEOL JSM-6500，操作加速電壓為 15 kV 。成份之定性及定量分析則使用其所附加之 EDX 進行。

D. 可見光-紫外光吸收光譜儀 (UV-VIS)：

利用金屬奈米粒子在不同型態下會對不同波長產生表面電漿共

振，因此可藉由觀察金屬奈米粒子吸收波段不同來判別其所產生之變化。利用可見光-紫外光吸收光譜，可以測量並分析溶液的吸光度，樣品的吸光度會與濃度呈現性關係，可由 Beer's law 表示

$$A = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc$$

A：樣品吸光度； P_0 ：入射光強度； P：穿透光強度

ϵ ：樣品吸收係數； b：cell 的長度； c：樣品濃度

3-4.2 電化學分析

A. 定電壓放電(氧氣還原)測試 (potentiostatic experiment):

催化劑在氧氣還原反應測試，使用三電極的半電池反應；其中以氣體擴散陰極為工作電極，電極反應面積為 3 cm^2 ；輔助電極為鍍上氧化鈦與氧化銻的鈦網；以 Ag/AgCl 標準電極為參考電極，電解質為 1M 氫氧化鉀 (KOH)，提供參予反應的氧氣為空氣中的氧。整體的電化學裝置可見於圖 3.6。定電壓放電實驗中，量測陰極在固定電壓時長時間放電能力，測試條件範圍為 0.2~0.4 V，觀測其電流輸出值之穩定性。

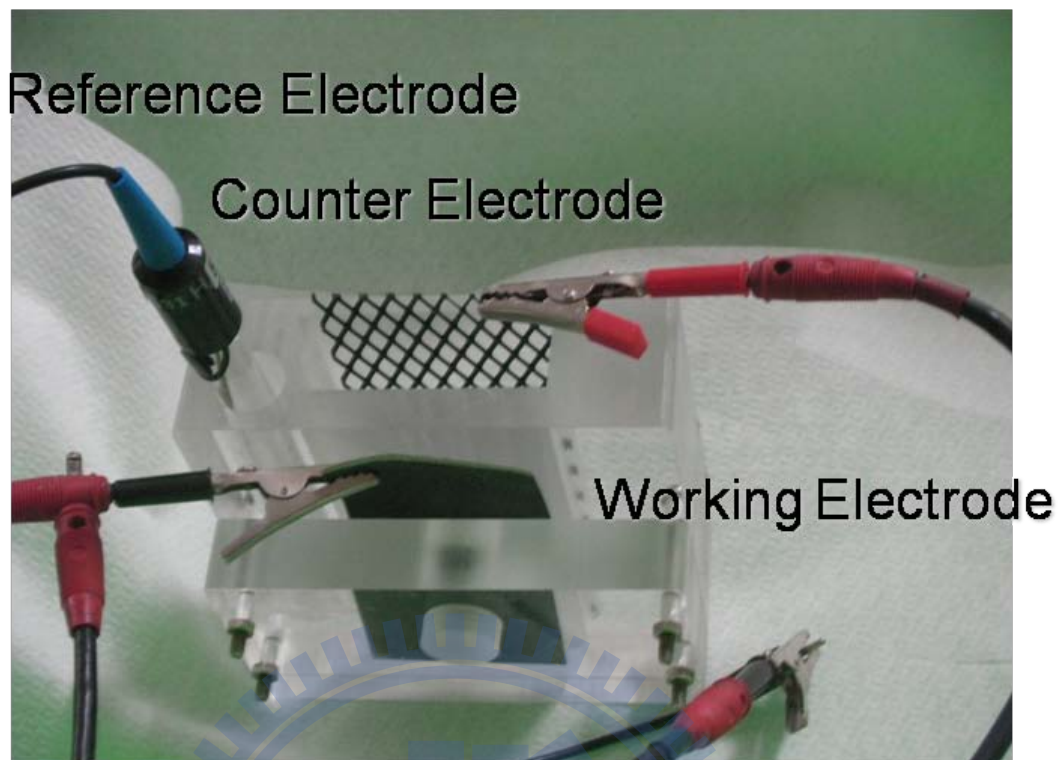


圖 3.6 電化學裝置。

a) 電流對電壓極化曲線 (potentiodynamic experiment):

電流對電壓極化曲線使用三電極的半電池反應，其中以 $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 塗佈奈米銀觸媒於經過疏水處理之碳布上做為工作電極；輔助電極為鉑片；參考電極為 Ag/AgCl 標準電極，電極反應面積為 1 cm^2 ；電解質為 1 M 氫氧化鉀 (KOH)，通以純氧。實驗裝置圖如圖 3.7

在測試中逐漸增加電壓輸出量(1 mV/sec)，測量相對輸出電流的改變，以此電流與電壓之變化量做圖。在曲線中，極化現象為偏離理想電極特性行為的表現，且可藉此判斷觸媒電極特性優

劣。

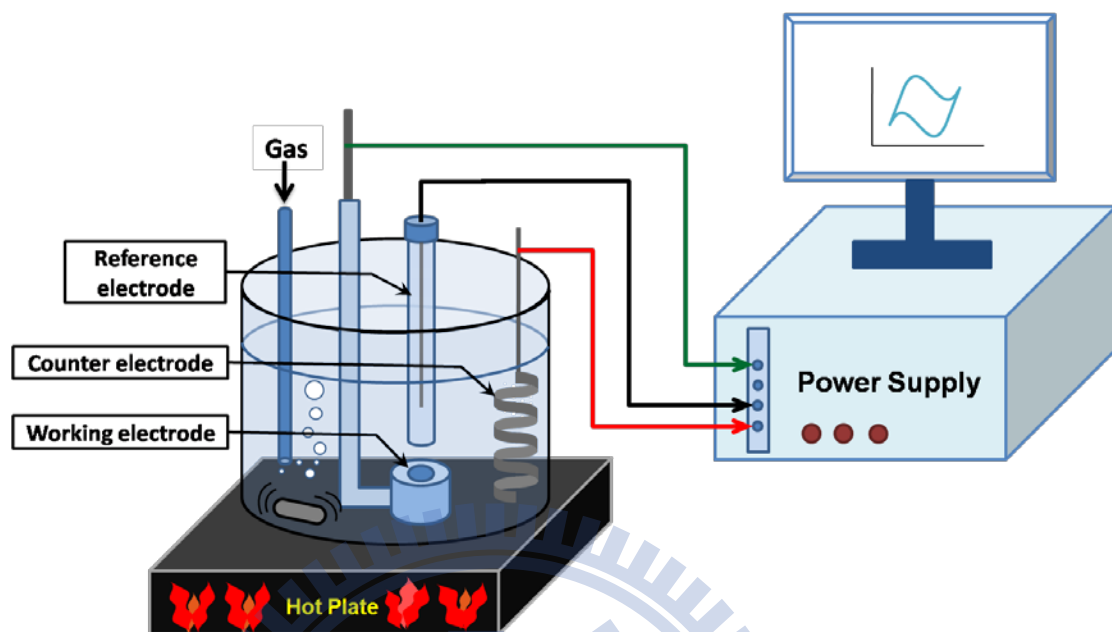


圖 3.7 電化學裝置 [43]。

第四章 實驗結果與討論

4-1 不同大小之截角立方體銀奈米顆粒對氧氣

還原反應之電催化活性探討

文獻中常見合成不同形狀奈米銀粒子的方法有許多種，例如：利用 UV 光來進行光還原反應；polyol process 合成 [30-33]，其利用多醇基作為還原劑還原金屬；水相晶種成長法、晶種成長法 [34-37] 等方法，本篇研究選用水熱法來合成截角立方體的奈米銀結構，相對於其他方法優點為 a) 具有高能量的反應環境、b) 反應步驟簡易、c) 溶劑為水適合現有鹼性燃料電池的應用 d) 合成產物高產率、粒徑均一與分佈均勻 e) 實驗重複性高。而在水熱合成法中，可藉由調控反應溫度、反應時間、pH 值、與反應壓力等方法來控制奈米銀的成長，而本實驗藉由還原劑與介面活性劑的控制來合成截角立方體的奈米銀結構。

介面活性劑對於合成奈米顆粒有明顯的作用，藉由介面活性劑對成長面反應性差異，有效地控制不同成長面的相對成長速度，適當地調整介面活性劑的濃度可以調整成長面的相對反應性，且 CTAB 中的溴離子 [44]，可以藉由蝕刻能量較高的雙晶面(twin plane)來控制晶種的種類，因此更可以達到控制形狀的效果。

本研究中主要改變介面活性劑(CTAB)的濃度來控制成長面

的成長速度，以及改變還原劑的濃度來控制還原銀的量以及控制還原劑氧化所產生的酸性物質對於合成奈米銀的影響。

4-1.1 截角立方體奈米銀結構之物理性質分析

4-1.1.1 TEM 觀測

- a) 介面活性劑濃度對合成奈米銀的影響：改變介面活性劑濃度將 $\text{Ag}(\text{NH}_3)^{2+}$ 25 mL、Glucose 50 mL、CTAB 15 mL 均勻混合，放入高壓釜中加熱至 120°C ，反應八小時，改變介面活性劑的濃度為參數來探討濃度對於奈米銀形狀合成之影響，反應濃度為0.2 mM、3 mM、10 mM、20 mM。由TEM圖可以得到，當濃度過低時，奈米銀顆粒主要成長為球狀的形貌，以及有一些棒狀以及立方體的不規則形狀，主要原因為介面活性劑的反應不足以影響成長面的成長速度差異，因此，呈現均向成長的現象；介面活性劑隨著濃度到達3 mM，介面活性劑與成長面反應漸為顯著，達到抑制成長的效果，由圖中可以明顯看到有立方體的銀顆粒生成，而介面活性劑的濃度依舊為低，CTAB中的溴離子蝕刻反應不足以產生單晶體 (single-crystal) 的晶種，且濃度不足，對於成長面的成長速率

控制無法均一，無法與所有的晶種反應，產率僅有25%；當濃度為10 mM時，TEM圖譜顯示可以合成出產率接近95%的立方體銀顆粒，由於晶種合成的條件控制，利用CTAB中溴離子的蝕刻作用，合成晶種為單晶體(single-crystal)，成長步驟中，介面活性劑有效降低(200)面的成長速率，銀在成長上有反應上的快慢，由成長機制來看 [45]，成長速率較快的成長面最後會成長完全而消失，最後的擇優取向(preferred orientation)為成長速率較慢的成長面，因此最後主要的形狀為立方體為主；當濃度到達20 mM時，由於介面活性劑與(200)及其他成長面的反應已無太大差異，使得控制成長面的條件失去效果，因此開始產生不規則的形狀，大大降低了立方體的產率；也由於介面活性劑濃度對於奈米銀的反應有所差異，銀濃度與介面活性劑的濃度比例不同，相對地介面活性劑對於銀的影響也有所不同，濃度影響主要是改變銀成長的整體速率，隨著濃度增加，銀的尺寸也有明顯的變小。

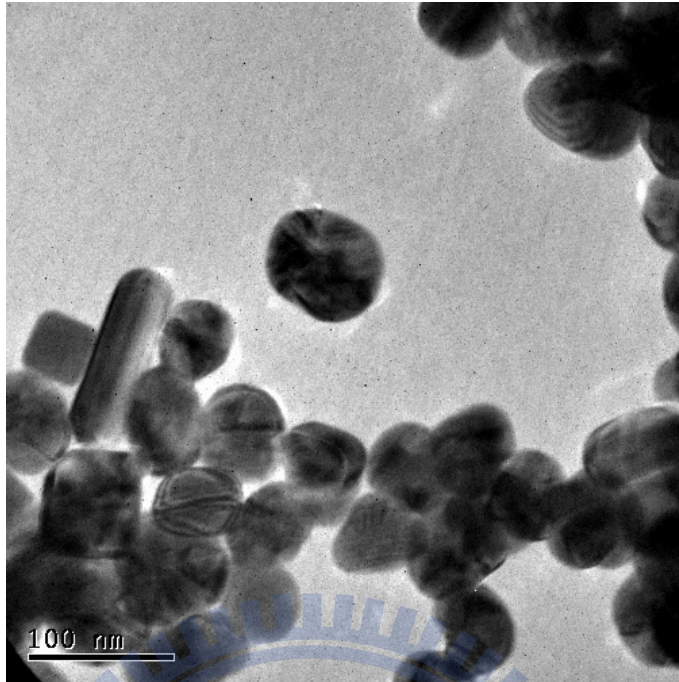


圖 4.1 CTAB 2 mM 之 TEM 圖。

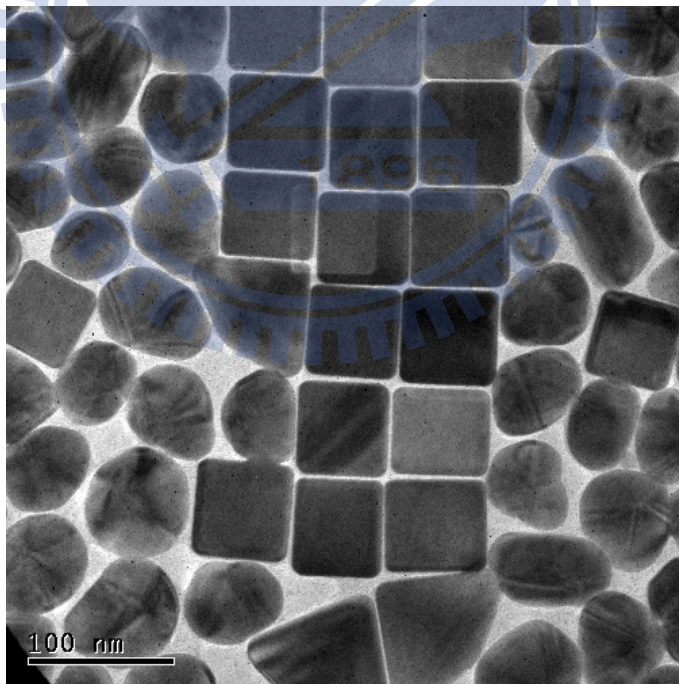


圖 4.2 CTAB 3 mM 之 TEM 圖。

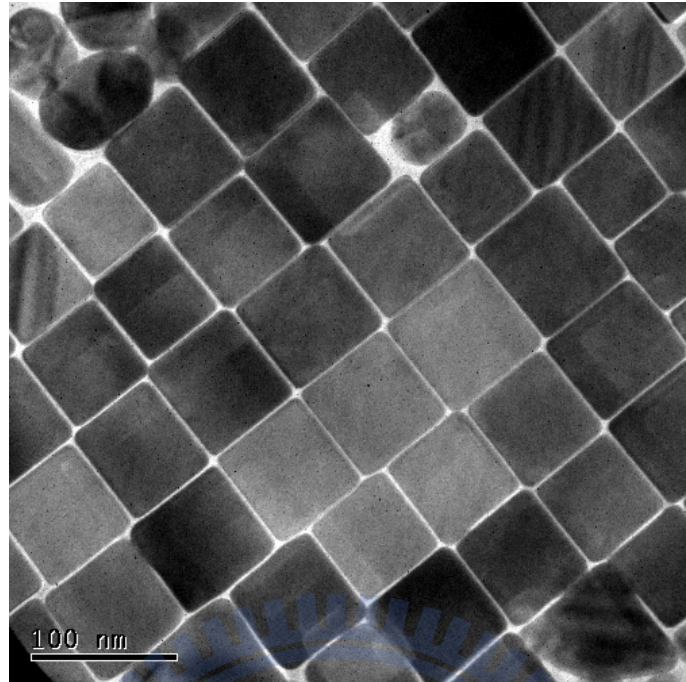


圖 4.3 CTAB 8.3 mM 之 TEM 圖。

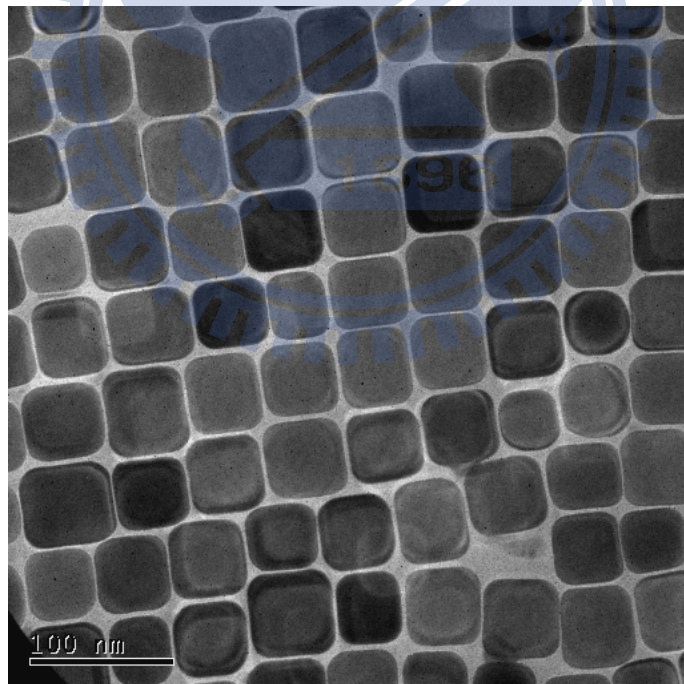


圖 4.4 CTAB 10 mM 之 TEM 圖。

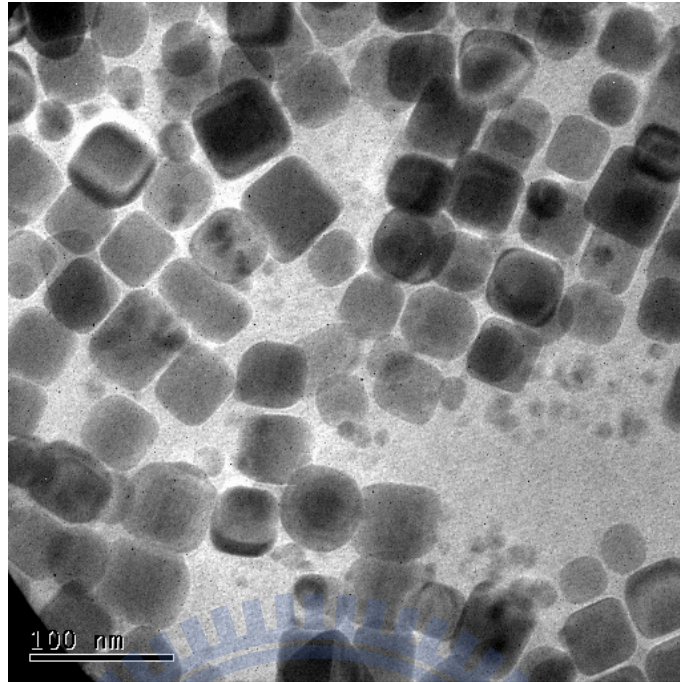


圖 4.5 CTAB 12 mM 之 TEM 圖。

表4.2 界面活性劑對銀奈米顆粒結構之影響。

界面活性劑濃度	結果
2.0 Mm	形狀不規則
3.0 mM	約 40% 、 65 ± 5 nm nanocube
8.3 mM	90%以上 約 70 ± 5 nm nanocube
10 mM	90%以上 約 50 ± 5 nm truncated nanocube
12 mM	約 80% 約 40 ± 5 nm nanocube

b) 還原劑對合成奈米銀的影響: 改變還原劑的濃度

將 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 25 mL、Glucose 50 mL、CTAB 15 mL 均勻混合，此時使用最佳介面活性劑濃度 10 mM，放入高壓釜中加熱至 120°C，反應八小時，改變還原劑的濃度為參數來探討濃度對於奈米銀形狀合成之影響，反應濃度為 0.28 mM、0.98 mM、4.2 mM，與 Ag 的莫耳比為 1:0.1，1:0.35，1:1.5。由 TEM 圖譜 4.6 得到，當濃度為 0.28 mM 時，可以合成出 truncated cube，size 為 50 ± 5 nm，由於還原劑濃度可以控制還原銀的量，再加上介面活性劑有效控制成長面的速率，成長面在成長過程中有競爭關係，當還原的銀有限，在成長速度較快的成長面上無法完全反應成長，因此產生了截角的形狀，在此截角立方體中，主要的八個面為 (200)，而產生的截角面為 (111)，十二個邊上的面為 (110)，產率約 90%；從 TEM 圖 4.7 及 4.8 看到，當還原劑的量提高時，截角立方體的形狀開始有所變化，不規則形狀開始出現，也由截角立方體變成立方體，主要原因為當還原的量足夠時，較快的成長面有足夠的銀成長，導致成長面的消失，因此銀奈米顆粒主要由 (200) 面為主，不規則的形狀主要因為還原劑 (glucose) 氧化會產生酸，溶液中存在 (H^+)，也是一種 etchant， H^+ 與銀晶格中的氧作用，導致晶種的氧蝕刻效應變低，因此，晶種無法達到控制，最終的形

狀呈現不規則的形狀。

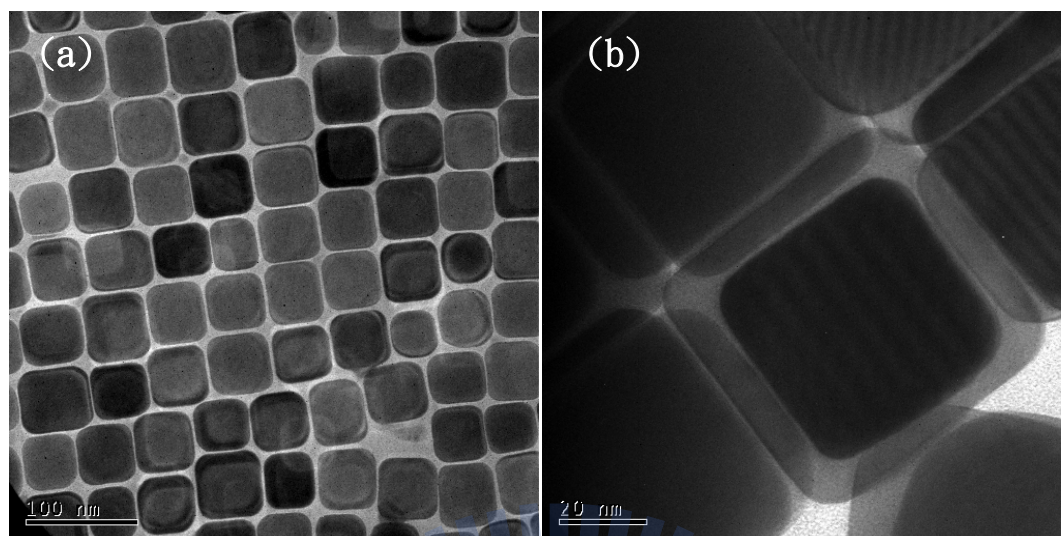


圖 4.6 0.28 mM Glucose 之 TEM 圖。

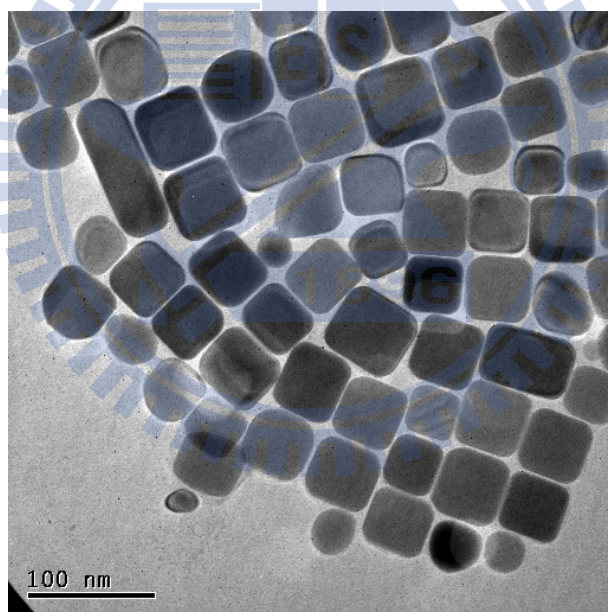


圖 4.7 0.98 mM Glucose 之 TEM 圖。

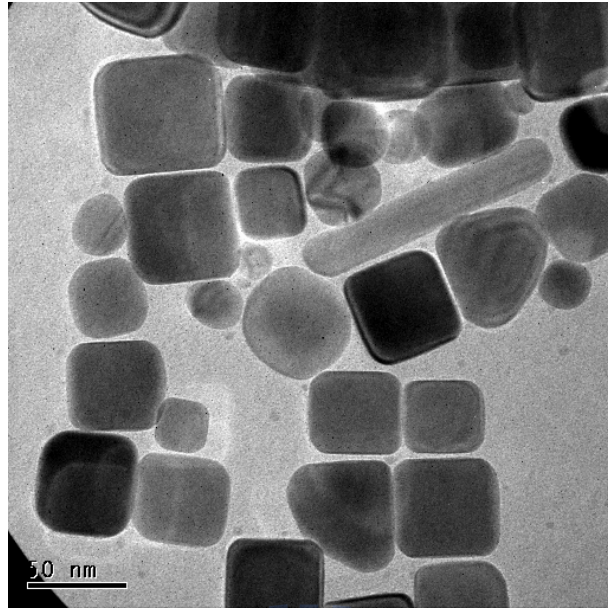


圖 4.8 4.2 mM Glucose 之 TEM 圖。



表4.3 還原劑對銀奈米顆粒結構之影響。

還原劑濃度	結果
0.2 Mm	約 95% 約 50 ± 5 nm truncated nanocubes
0.95 mM	約 80% 65 ± 5 nm nanocubes
4.2 mM	約 60% 75 ± 5 nm nanocubes

4-1.1.2 SEM 觀察

從 SEM 圖可以觀察合成產物的產率。從圖 4.9 可以看出，立方體的產率高達 95% 以上，界面活性劑可以有效地控制每個銀的形狀，純的立方體銀再進一步進行以下的分析，可以確保我們所分析的產物為純的立方體結構；而在圖 4.10 中，(a) 圖中可以看到立方體的角有明顯的圓弧，並非菱角出現，代表截角的產生，且在 (b) 圖中可以發現，合成產物為大面積的產物，產率為 95% 以上。從 SEM 得知，所得到的立方體或是截角立方體都為可高產率的合成方法。

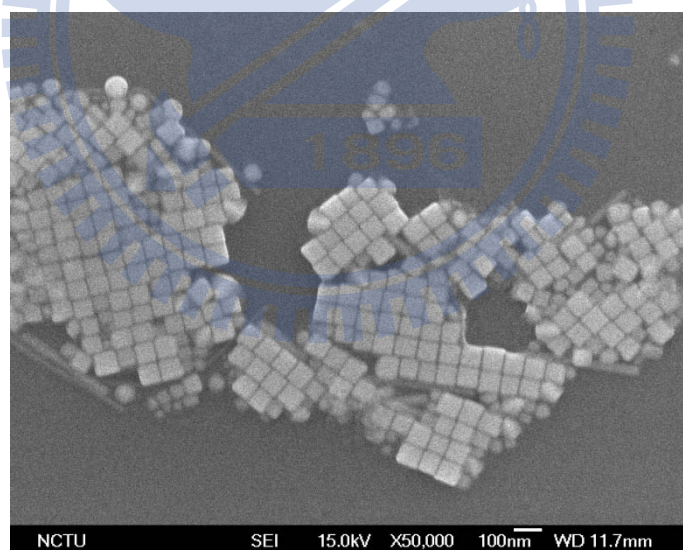


圖 4.9 CTAB 8.3 mM 之 SEM 圖。

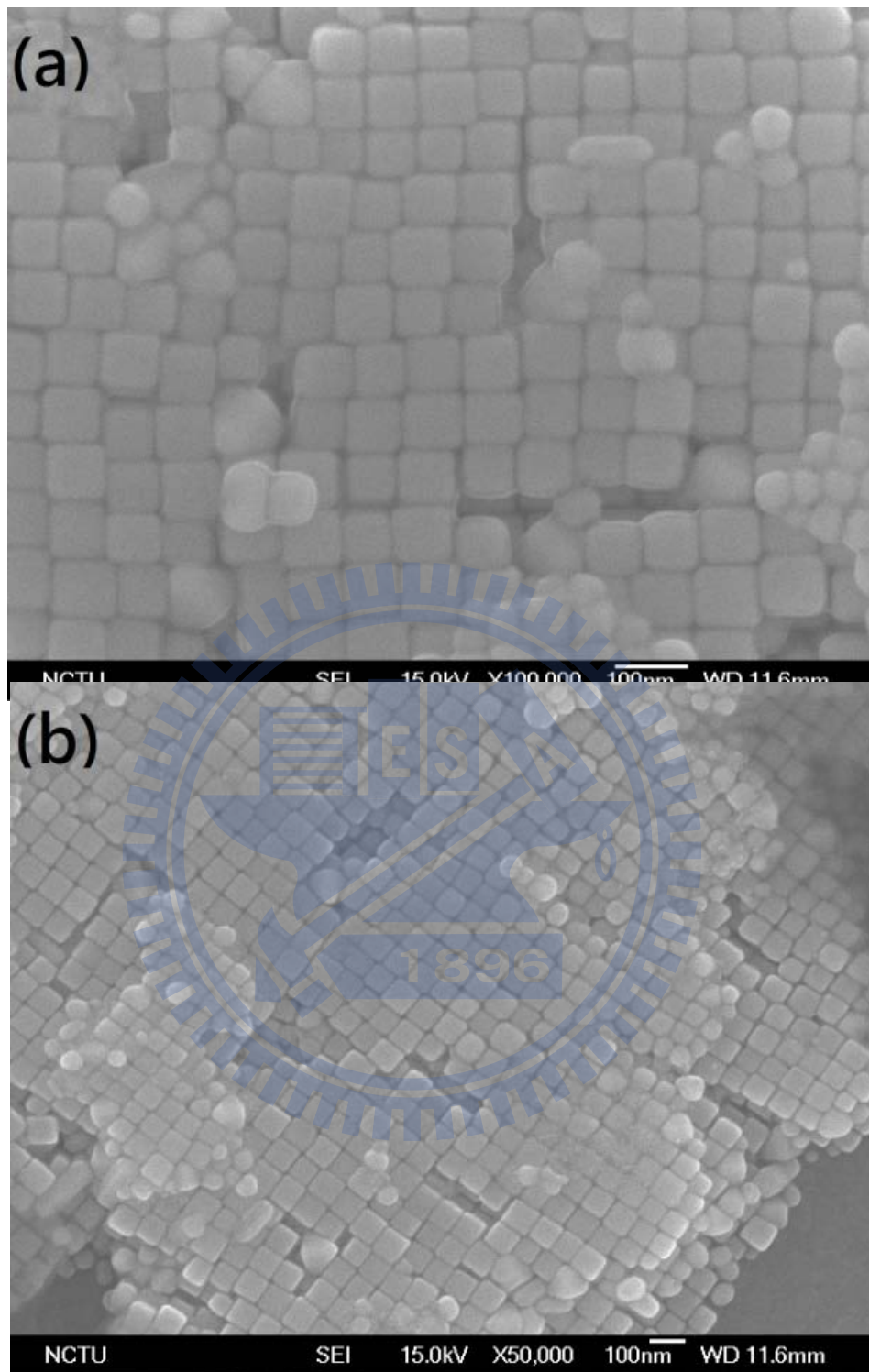


圖 4.10 0.28 mM Glucose 之 SEM 圖(a) 高倍率下 SEM 與(b) 低倍率下 SEM 之圖譜。

4-1.1.3 紫外光-可見光吸收光譜 (UV-VIS)分析

Surface Plasma Absorption Spectroscopy 通常被應用為觀察奈米粒子形狀或大小，主因為不同形狀或大小相對會反應出不同光學特性，利用 UV-VIS 吸收光譜證實合成的截角立方體的結構。

圖 4.11 為截角立方體與立方體的 UV 吸收光譜圖。此外，以晶種當作背景值 UV-VIS 吸收光譜圖，圖中可觀察到晶種只有單一較寬廣的吸收峰位於 384 nm，應該為小顆均勻的球形結構。根據過去的文獻提到 [46]，金屬被入射光照射時，入射光的電場會引起金屬奈米粒子表面電子產生極化現象，使得電子雲和原子核產生分離。由於庫倫吸引力會產生一回復力造成震盪的產生，當震盪頻率與入射光頻率相同時就會產生電子集體震盪的行為，此現象稱為表面電漿共振(Surface Plasma Resonance；SPR)，然而，對金屬奈米粒子而言，這個頻率的震盪通常發生在可見光區，因此可在 UV-VIS 吸收光譜發現明顯的特徵性吸收。然而，立方體與截角立方體的銀之 UV-VIS 吸收光譜與晶種相比皆有不一樣的吸收圖譜；過去文獻指出表面電漿共振(SPR)之特性吸收受奈米粒子其顆粒大小、幾何形狀、組成與環境之介電常數等因素影響 [47]。可利用理論計算方式計算出表面電漿共振 (SPR)之吸收訊號，立方體奈米銀結構利用理論計算方式計算出應有 6 個 SPR 模

式，但實際上只會打出 4 個較明顯的吸收，其為立方體之邊與角的電荷極化現象 (charge polarizability) 造成，將合成的立方體奈米銀之 UV-VIS 光譜圖與文獻 [47-48] 之圖形比較，有相同的圖形出現，但吸收峰位置有些微差距，推測吸收峰位置與文獻不同之原因是由於立方體奈米銀分散於不同溶液中，其介電常數不同造成訊號位移，但可以利用 UV-VIS 吸收光譜之特定形狀圖譜簡單的確認是否成功合成立方體奈米銀結構。由圖 4.11 UV-VIS 吸收光譜可以再次印證此實驗成功的合成立方體奈米銀。而當尺寸為 50 nm 左右的截角立方體於文獻中也有印證 [32、44]，其吸收值在 350、400、450 nm 處有吸收峰產生，與此研究中所合成的截角立方體有相同的吸收位置，可以左右印證所合成的產物為截角立方體。

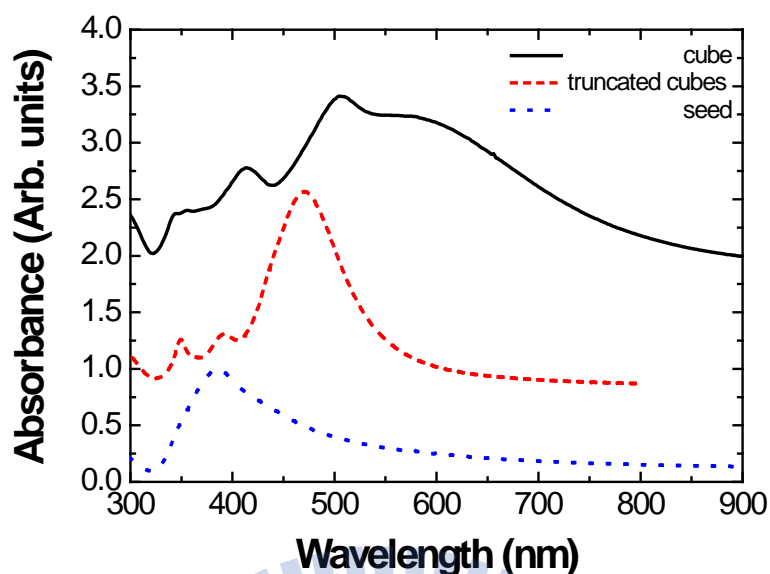


圖 4.11 紫外光-可見光吸收光譜(UV-VIS) 分析，分別為立方體、截角立方體、晶種。

4-1.1.4 XRD 分析

圖 4.12 為截角立方體奈米銀結構之 XRD 分析結果，在 38.20° 、 44.40° 、 64.40° 與 77.3° 分別有(111)、(200)、(220)與(311)面繞射峰訊號出現，由這些吸收峰可以判定其為 FCC 結構，利用此圖計算出晶格常數為 4.081 \AA ，將此 XRD 結果與標準資料庫的 Ag 比對，其晶相與資料庫中的(JCPDS-04-0783)完全符合。在此 XRD 圖中發現(111)與(200)特徵峰的相對比例與原本的比例有明顯的降低，可以與文獻中比對此繞射峰的比例 [30]，代表(200)的面明顯的提高，此為(200)面的長成所導致，代表截角立方體其相對(200)與球狀的銀有明顯的不同面的成長。

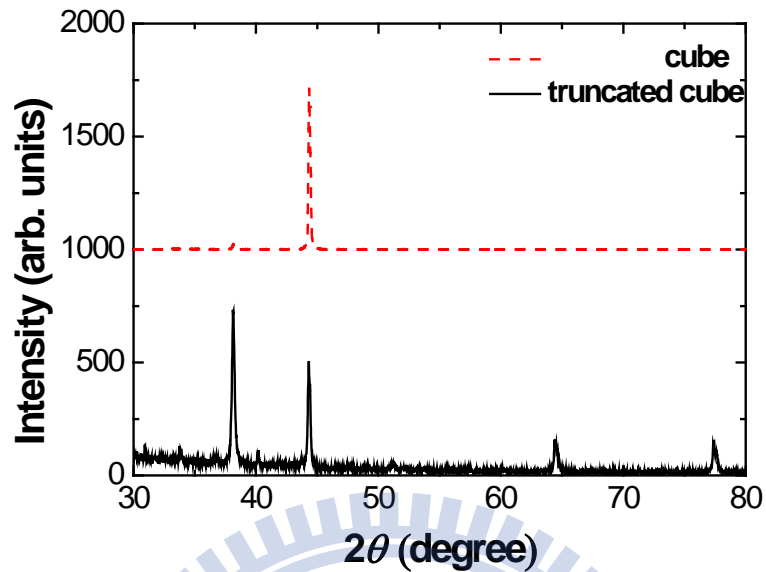
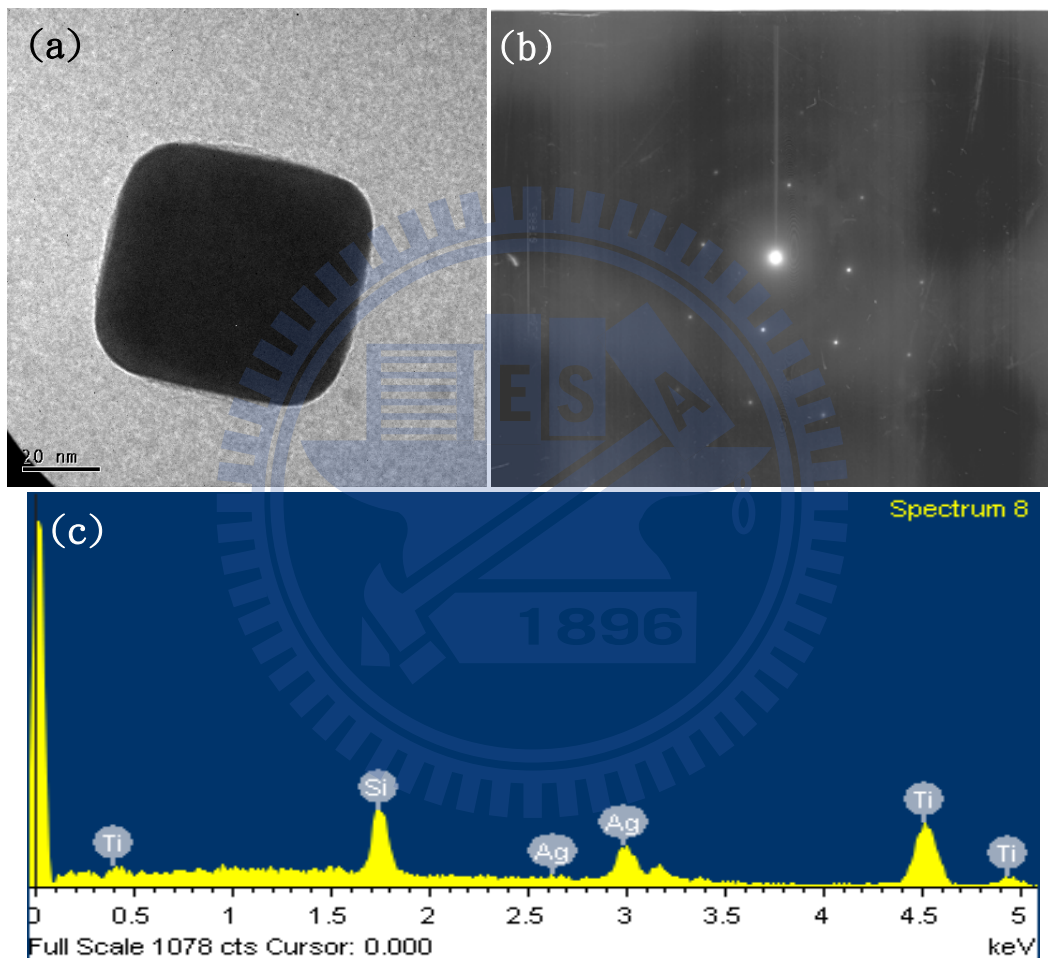


圖 4.12 截角立方體與立方體的 XRD。

4-1.1.5 HRTEM 分析與 SEM 成分分析

圖 4.13 為截角立方體奈米銀之 HRTEM、SAED 與 EDX 分析結果。圖 4.13 a) 為隨機選區之截角立方體奈米銀，大小約 50 nm，更進一步利用 SAED pattern 得到圖 4.13 b) 分析，將圖 4.13 b) SAED 圖與 FCC 結構之 pattern 圖對應，確認繞射圖形對應出的為(200)面。此外，利用 EDX 分析成分，其結果為圖 4.13 c)。經由 EDX 分析結果發現有銀、矽與鈦等訊號產生，而圖中出現的矽與鈦等訊號為基版本身所產生的訊號。再著，利用高解析度電子顯微鏡做更進一步的分析，其結果如圖 4.14 d) 所示。由圖 4.14 d) 中，可明顯觀察到截角立方體奈米銀之晶格條紋 (lattice

fringes), 去計算平均層與層之間的距離, 算出其相對於層間距為 1.98 Å, 與標準資料庫(JCPDF 040783)比對其對應出應為銀的 (200)面, 則可以確定晶格常數即為 1.98 Å; 由以上分析可以確認此實驗方法合成出的樣品是由銀組成的截角立方體結構。



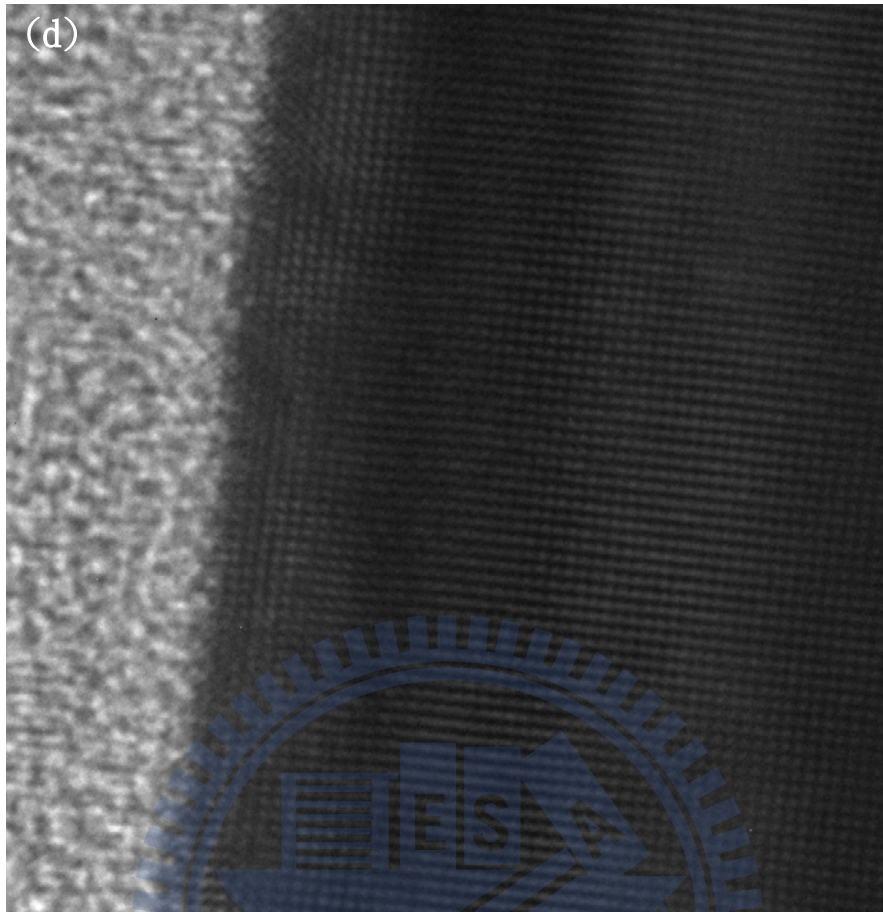


圖 4.13 截角立方體奈米銀之 a) 隨機選取截角立方體分析、
b) SAED 分析、c) EDX 成分分析與 d) HRTEM 圖譜。

4-1.2 電化學分析

選用 10 mM $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 25 mL、0.75 mM Glucose 50 mL、60 mM CTAB 15 mL 水溶液均勻混合，放入高壓釜中加熱至 120 °C，加熱至 18 小時之樣品，其截角立方體產率可高達 95 % 以上，測試截角立方體奈米銀之催化活性，與立方體做比較，探討截角對於電化學活性的關係，更進一步與介面活性劑濃度較高所合成出來尺寸較小的截角立方體的銀做比較，探討其尺寸與電化學活性的關係。

極化曲線測試 (Potentiodynamic test) :

a) 截角立方體氧氣還原測試:

圖 4.14 為催化劑含量相同的截角立方體奈米銀與立方體奈米銀測試其氧氣還原反應催化活性之極化曲線圖。由圖可以明顯得知，當沒有添加銀奈米顆粒的電極其沒有反應電流的產生，而添加了銀奈米顆粒之後即有電流值的產生，表示銀在氧氣還原上確有催化活性；而不同形狀對於氧氣還原的效果也有其不同的反應效果；立方體的最大電流密度為 11 mA/cm^2 ，發生在 -0.7 V 處，之後往負電壓繼續量測，可以明顯發現輸出電流值皆明顯變小，推測原因為在高電壓的條件下，氧氣還原反應速率急劇上升，大量消耗觸媒界面上的氧氣，溶液中的氧氣來不及補充完全，無法提供氧氣來產生電化學反應，造成輸出電流下降；在相同觸媒含量下，含有截角立方體的電極，其電化學的表現較立方體更為優異，在電流密度上達到 16 mA/cm^2 ，相較於立方體的電流密度有大大的提升，其結果可推斷為截角所產生的(111)面所造成，在電化學氧氣還原方面，文獻中有提到 [49]，在氧氣還原反應下， $(110) > (111) > (200)$ ，因此，所合成的截角立方體中，擁有更多反應性優於擇優取向為(200)立方體的(111)，在電化學的電流上表現才會有其優異性，此外，之後也可以明顯發現電流值開始大幅度

的下降，推測原因與立方體的結果一樣；此測量主要是比較催化劑的活性差異性，擁有較大電流即推斷其為較好的催化劑，並無法明確指出催化劑的實際催化活性。

在圖 4.15 中進一步進行電化學後的 TEM 觀測，可以明顯發現，經過電化學測試後立方體奈米銀結構產生改變，奈米顆粒大小並沒有太大的變化，但顆粒產生聚集與變形現象，形狀變為不規則，可能導致其活性受到影響。



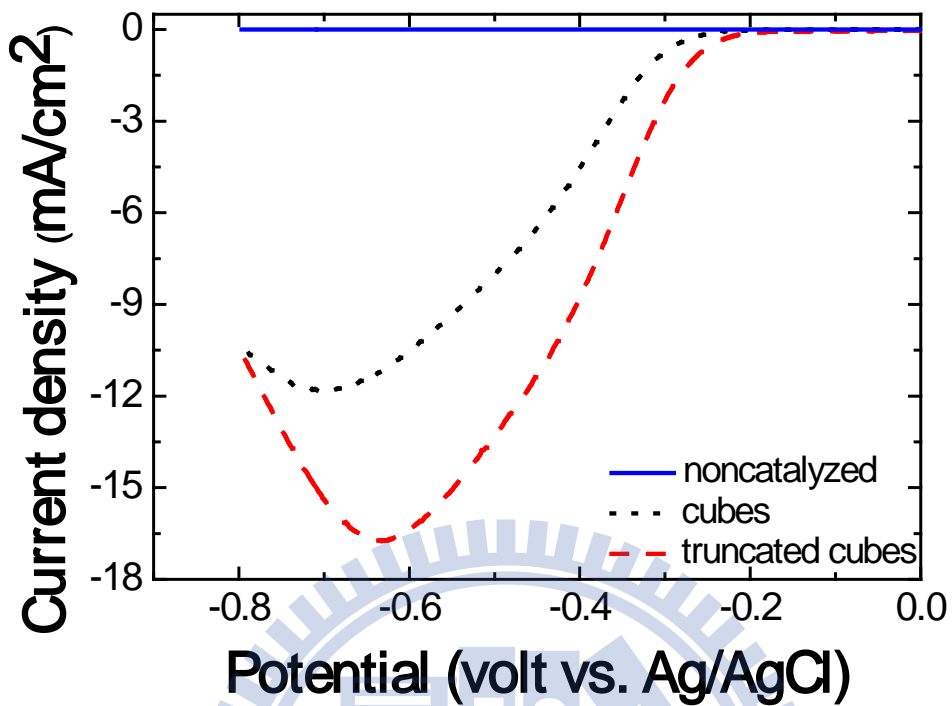


圖 4.14 截角立方體與立方體的陰極極化曲線比較圖。

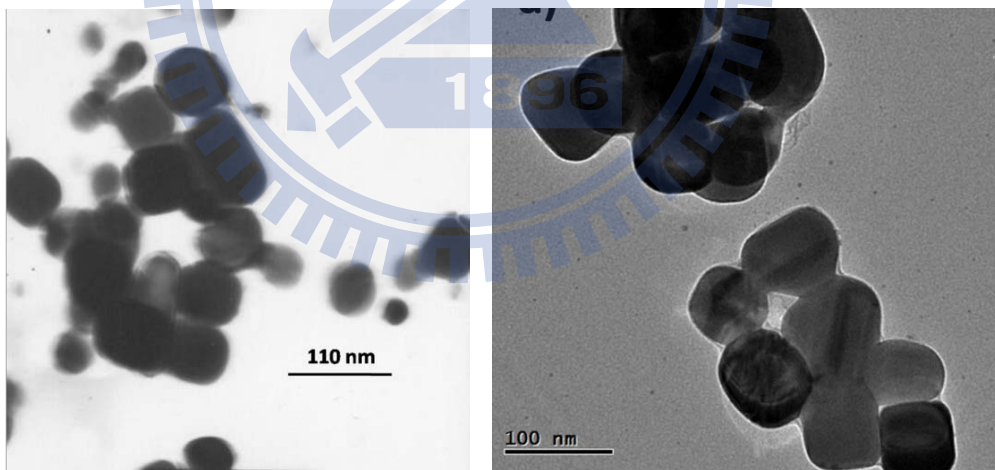


圖 4.15 電化學測試後之 TEM 圖。

b) 不同大小截角立方體對於氧氣還原測試

圖 4.16 為催化劑量相同之不同大小的截角立方體的極化曲線，測試其大小對於氧氣還原反應性的差異性。當形狀不變時，

控制其大小來當做催化劑進行氧氣還原反應時，當尺寸為 50 nm 時，-0.6 V 時的電流密度為 -16.4 mA/cm^2 ，高電壓下依舊有氧氣不足的現象，導致電流大幅度的降低;當尺寸較小時，其在-0.6 V 時的電流密度為 -18.073 mA/cm^2 ，與 50 nm 的電流值比較有些微的提升，代表氧氣還原反應受到尺寸大小的影響;相同奈米銀的還原量，當尺寸較大時，表面積相對尺寸較小的奈米銀顆粒來的少，因此可以進行氧氣還原反應的面積相對提升，催化效果隨尺寸變小而提升。

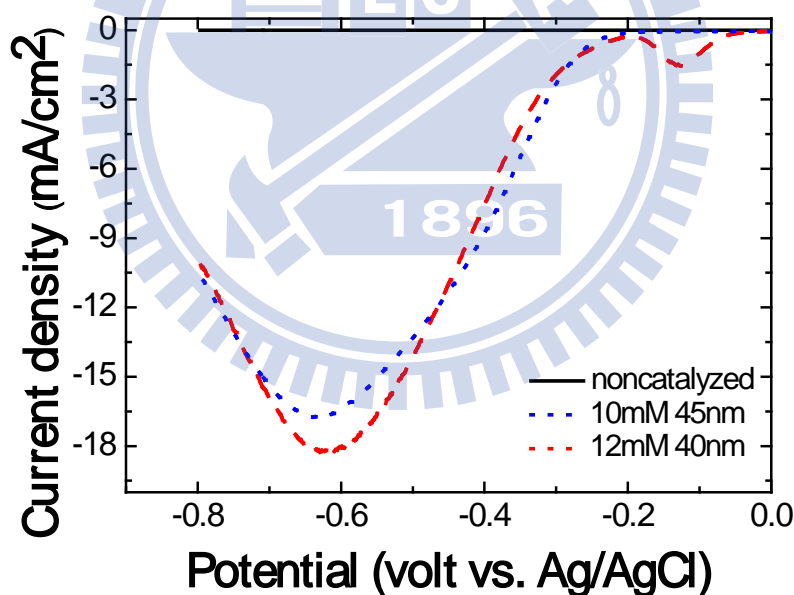


圖 4.16 不同大小銀顆粒的陰極極化曲線比較圖。

c) 定電壓放電測試(potentiostatic experiment)

為了可以確定所合成的截角立方體銀觸媒之穩定性，接著利用電壓放電來測試催化劑的穩定度，且在儀器裝置上改為空氣擴

散電極，可以模擬催化劑所反應的實際含氧狀況下，真實表現銀的催化能力，此測試使用不同電壓(-0.2 V、-0.3 V、-0.4 V)進行測量，測試時間為 12 小時來探討截角立方體的穩定性，由圖 4.17 得知，不同的電壓下在反應十二小後曲線保持水平，並沒有太大的波動，代表反應沒有削減，依舊保持穩定而持續催化反應，催化劑仍然保有它催化的效果；可由此實驗中確定所合成的銀催化劑在長時間的反應下依舊具有其催化活性。

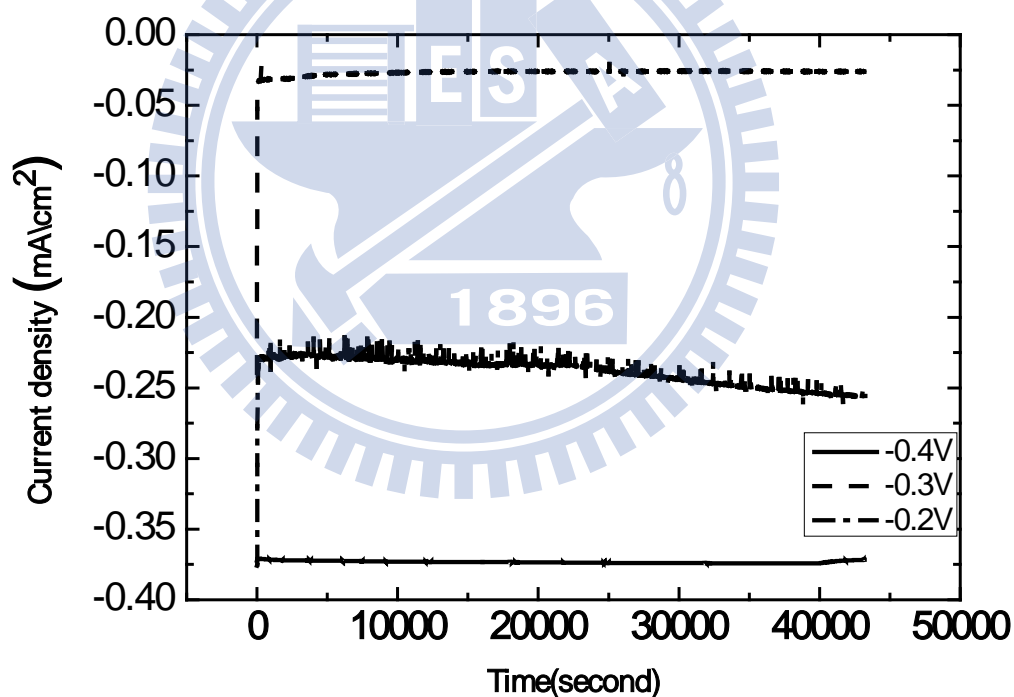


圖 4.17 定電壓放電測試。

表4.3 定電壓與極化曲線下電流值比較

Volt	Current density (mA/cm ²)	
	Potentiodynamic	Potentiostatic
-0.2 V	-1.5	-0.03
-0.3 V	-2.8	-0.22
-0.4 V	-4.2	-0.37

4-2 棒狀及六角狀銀奈米顆粒對氧氣還原反應之

電催化活性探討

目前文獻中常見於合成不同形狀奈米銀粒子的方法有許多種，例如：利用 UV 光來進行的光還原反應；polyol process 合成，其利用多醇基作為還原劑還原金屬；水相晶種成長法、晶種成長法；水熱法等方法，對於形狀的合成，其中可以概括全部的方法的控制要素皆以晶種的控制為主，可以有效控制晶種的種類，可進一步推測最後產物；晶種分為四種：single-crystal、singly-twinned、multiply-twinned、plate with stacking faults，不同晶種因其能量因素有其對應的最終產物，同一種晶種也可以再利用不同的界面活性劑加以控制其不同成長面的生長速度，進而得到不同的形狀；因此，上一節當中，主要探討介面活性劑對於 singlecrystal 合成

的影響，這一節主要探討晶種的控制來達到形狀的控制，主要利用不同的添加劑其自身的氧化還原，來控制銀晶種在環境中受到氧的蝕刻速率，而可以進一步控制晶種，有效減少蝕刻，可以改變晶種的種類，再進一步還原反應為最終產物。

本研究中，主要利用添加兩種不同擁有不同自身氧化還原能力的金屬離子來進行銀的晶種控制，進一步合成不同形貌的奈米銀顆粒，再加以探討不同形貌的銀顆粒對於氧氣還原的影響。

4-2.1 線狀及六角狀奈米銀結構之物理性質分

析

4-2.1.1 TEM 觀測

a) 鐵離子濃度對於合成奈米銀的影響:

將 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 25 mL、Glucose 50 mL、CTAB 15 mL 均勻混合，此時使用最佳介面活性劑濃度 10 mM，再加入不同濃度的鐵離子(由於銀的前驅物使用硝酸銀，因此，此處使用硝酸鐵 $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3)$ 以避免不同的離子影響)，放入高壓釜中加熱至 120°C ，反應八小時，改變鐵離子的濃度為參數來探討鐵離子對於奈米銀形狀合成之影響，反應濃度為 0.1mM、0.054 mM、0.027 mM，與 Ag 的莫耳比為 0.04:1、0.02:1、0.01:1。由 TEM 圖可以得到，當加入 Fe 離子後，銀的形狀由以 single-crystal 晶種為主的截角立

方體轉變為以 multiply-twinned 晶種為主的棒狀或是線狀奈米結構，主要原因為加入鐵離子之後，由於三價的鐵與還原劑進行還原反應，產生二價的鐵離子，而產生的二價鐵離子也在含有氧的環境下再進行氧化的動作，導致原本存在的氧蝕刻效果降低 [50]，導致晶種的蝕刻效應降低，晶種由 single-crystal 轉為 multiply-twinned 的晶種，最終產物也轉為棒狀的結構，且加上鐵離子在銀表面進行氧化還原的反應，消耗掉銀表面的氧，導致銀的還原位置增加，因此，當鐵離子的濃度增加時，自身氧化還原的效應更加明顯，增加的銀還原位置增多，以致於最終合成的產物深寬比較大。

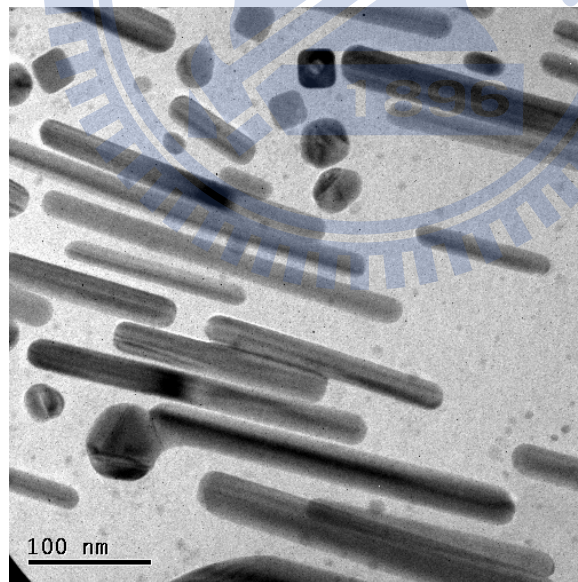


圖 4.18 125 nm 棒狀銀之 TEM。

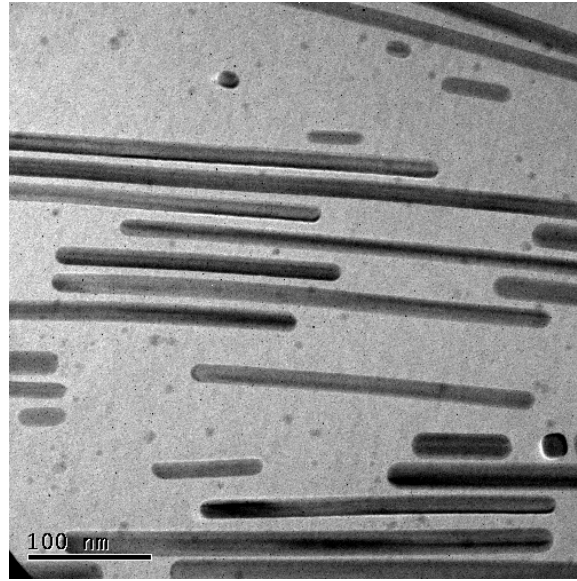


圖 4.19 250 nm 棒狀銀之 TEM。



圖 4.20 600 nm 棒狀銀之 TEM。

b) 銅離子濃度對於合成奈米銀的影響

將 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 25 mL、Glucose 50 mL、CTAB 15 mL 均勻混合，此時使用最佳介面活性劑濃度 10 mM，再加入不同濃度的銅離子(由於銀的前驅物使用硝酸銀，因此，此處使用硝酸鐵 $(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)$ 以避免不同的離子影響)，放入高壓釜中加熱至 120°C ，反應八小時，改變銅離子的濃度為參數來探討銅離子對於奈米銀形狀合成之影響，反應濃度為 0.03 mM、0.3 mM、0.5 mM，與 Ag 的莫耳比為 0.01:1、0.1:1、0.2:1。由 TEM 圖 4.21、4.22、4.23 可以得到，當銅離子的濃度增加，可以看到形狀中慢慢產生棒狀的結構，但是其產率依舊很低，主要原因為加入銅離子之後，由於銅的氧化力弱，當二價的銅還原成銅之後，較不易與銀表面的氧進行氧化反應，因此在氧的蝕刻控制上沒有顯著的表現，導致晶種的合成無法達到有效的控制，導致最終產物為不規則的形狀。

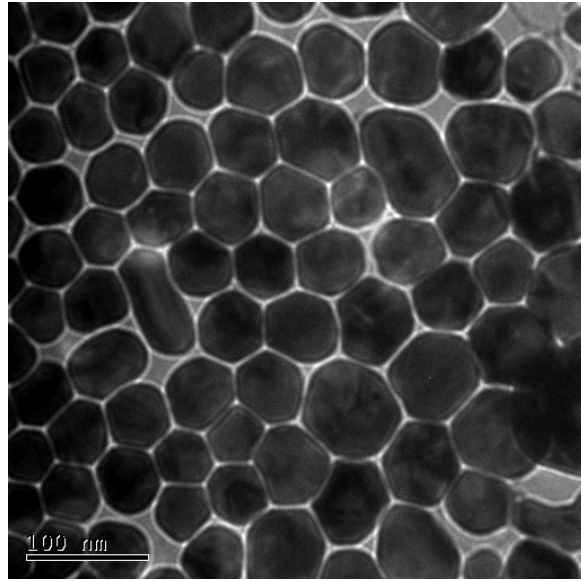


圖 4. 21 0.03 mM 銅離子之 TEM。

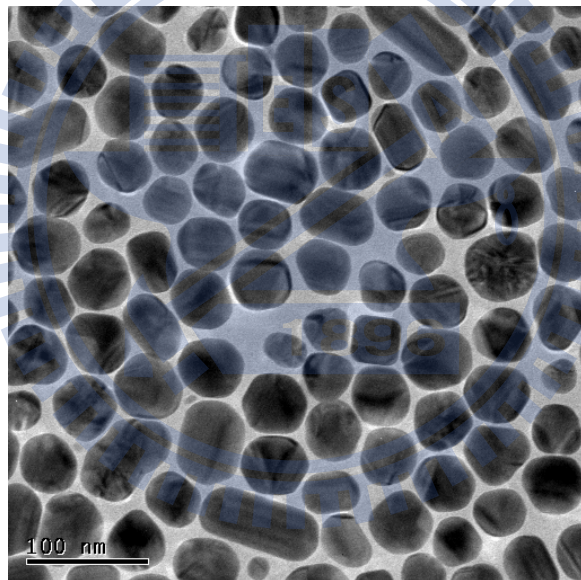


圖 4. 22 0.3 mM 銅離子之 TEM。

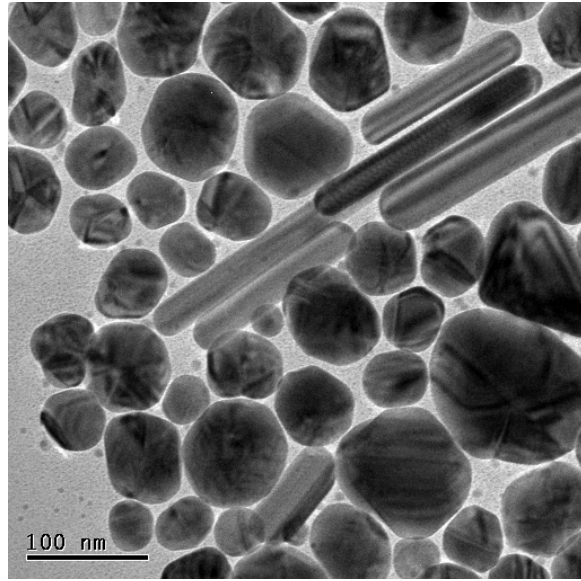


圖 4.23 0.5 mM 銅離子之 TEM。

4-2.1.2 棒狀及六角形奈米銀之紫外光-可見光吸收光譜 (UV-VIS) 分析

由過去的文獻提到，銀奈米棒中，因有長軸與短軸之分，所以導致表面電漿共振帶會分裂成兩個部分，高能量的表面電漿共振帶來自於奈米棒上電子在主軸的垂直位向上震盪造成，稱 transverse SPR；另一個吸收帶是電子沿奈米棒主軸的振盪產生，稱 longitudinal SPR，且不同深寬比棒狀銀的 UV-VIS 吸收光譜隨著 AR 不同，吸收峰位置產生明顯位移 [51-52]；而圖中顯示，不僅有兩根棒狀的吸收峰，還在 430 nm 處有吸收峰產生，主要原因為產物並非高產率的棒狀奈米銀，同時存在著球狀的結構，因此在吸收光譜中仍然存在著其吸收峰；而在六角狀奈米銀合成上可以看到，其只有一根吸收峰，主要原因為其產率過低，導致吸

收峰僅在球狀吸收處有明顯的峰值。

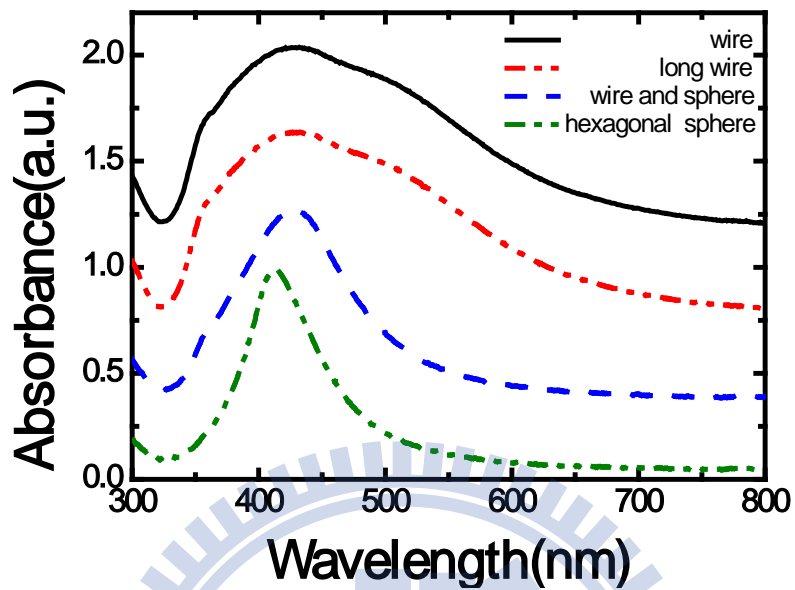


圖 4.24 棒狀及六角狀紫外光-可見光(UV-VIS)分析。

4-2.1.3 棒狀及六角狀奈米銀之 XRD 分析

圖 4.25 為棒狀奈米銀結構之 XRD 分析結果，在 38.20° 、 44.40° 、 64.40° 與 77.3° 分別有 (111)、(200)、(220) 與 (311) 面繞射峰訊號出現，由這些吸收峰可以判定其為 FCC 結構。

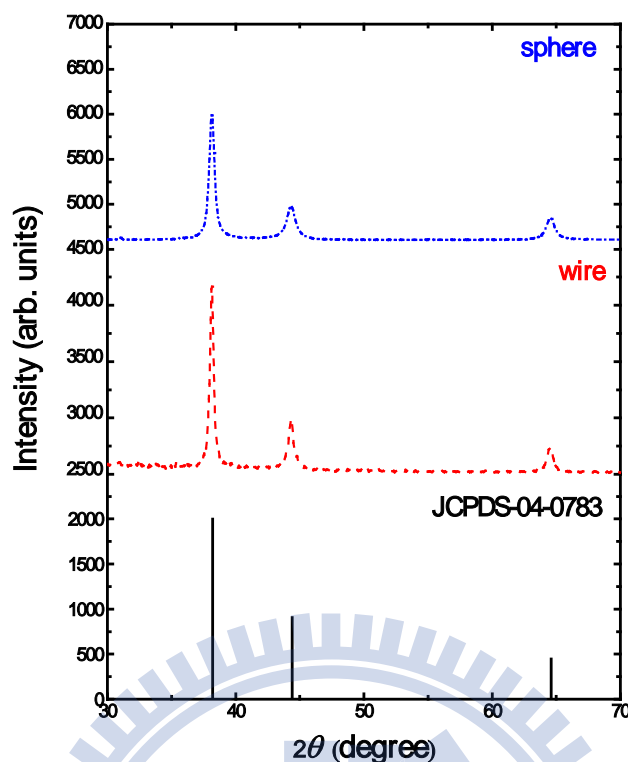


圖 4.25 棒狀及六角狀的 XRD。

4-2.2 棒狀奈米銀對於氧氣還原的電化學分析

圖 4.26 為不同深寬比的奈米銀顆粒極化曲線，測試其不同深寬比的棒狀對於氧氣還原反應性的差異性。由圖可以得知，棒狀的電化學活性明顯大於截角立方體的活性，主要因為，棒狀的奈米銀顆粒擁有較多的(111)，在氧氣還原反應中，(111)與(200)的反應性又有著(111)大於(200)的趨勢 [49]；而在不同深寬比的比較中，在文獻中有提到，銀的不同面的電化學活性不同：(110)優於(111)優於(200)，在圖 4.26 中，可以發現當深寬比較大時的電化學活性較佳，推測原因為所合成的棒狀銀結構中，其側面為(110)導致在較大深寬比的棒狀擁有較多的(110)，導致

在氧氣還原反應中有較佳的催化活性。

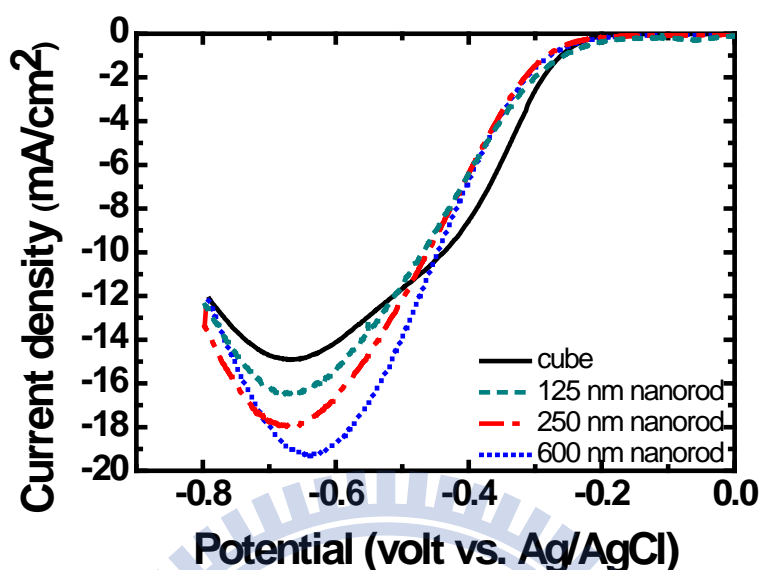


圖 4.26 不同深寬比棒狀陰極極化曲線分析。

4-3 奈米銀顆粒包碳處理對於氧氣還原反應之電催化活性探討

前面部分研究中，將電化學測試前後的表面形貌做比較發現，經過電化學測試後立方體奈米銀結構產生改變，奈米顆粒大小並沒有太大的變化，但顆粒產生聚集與變形現象，形狀變為不規則，可能導致其活性受到影響，因此，利用控制反應溫度來進行碳包覆於奈米銀顆粒表面，穩定其結構在電化學測試後的穩定性。

4-3.1 碳包奈米銀顆粒之物理性質分析

4-3.1.1 TEM 觀測

固定合成截角立方體的製程，利用後段加溫步驟來進行碳化的階段，控制後段的高溫反應及反應時間來探討碳化反應。將截

角立方體的製程不變，利用後面再升溫的方式，將溫度控制在 160°C；比例為 0.6:1 時，溫度控制在 160°C，由 TEM 圖 4.27 得到，反應兩個小時之後可以發現銀的表面並沒有碳化的現象發生，推論可能為 glucose 濃度過低，兩小時的能量不足夠使其碳化，TEM 圖 4.28 得到，反應時間到達四小時後，才看到明顯的碳化，碳膜厚度為 10 nm；TEM 圖 4.29，反應六個小時之後，可以發現碳膜的厚度增加到 25 nm；由 TEM 圖 4.30 得到，當反應八小時之後，可以發現團聚的現象。當 glucose 為還原劑時，其進行還原反應僅產生兩個電子，所以當 Ag: glucose 為 1:0.6 時，且反應時間夠長時，就會產生相對剩餘的碳可以做為加熱時所需要的碳材包覆在碳的表面，隨著時間增長，碳化的程度越高，碳膜越厚。

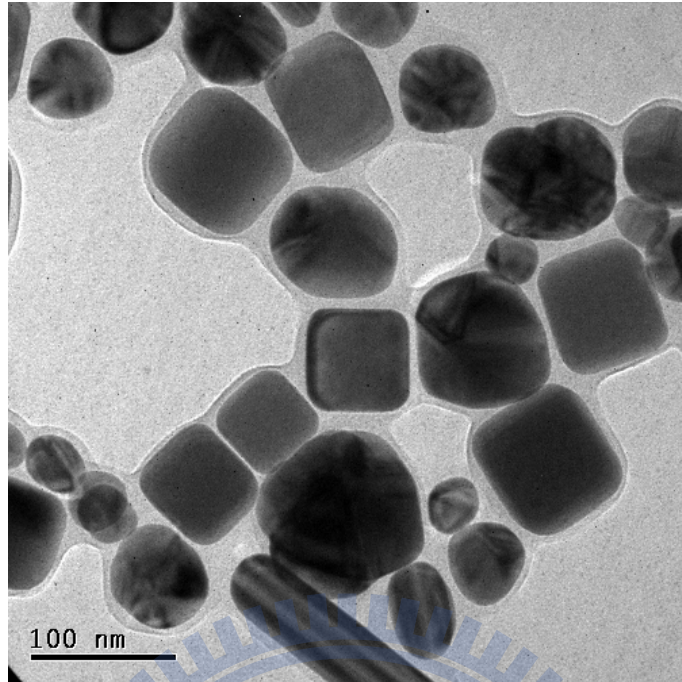


圖 4.27 反應兩小時之 TEM。

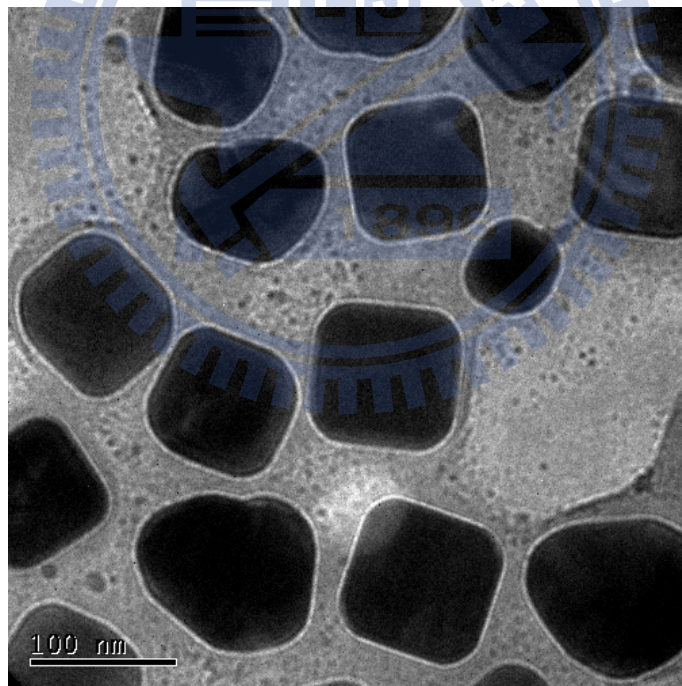


圖 4.28 反應四小時之 TEM。

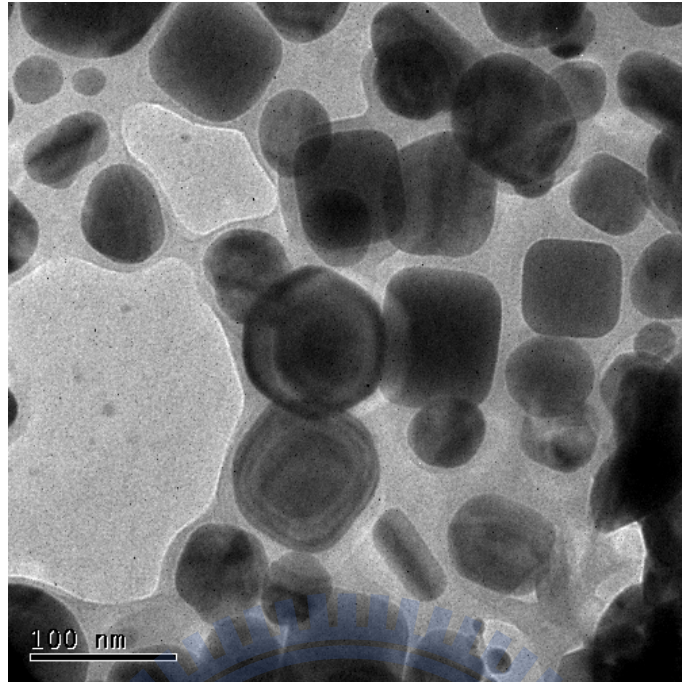


圖 4.29 反應六小時之 TEM。

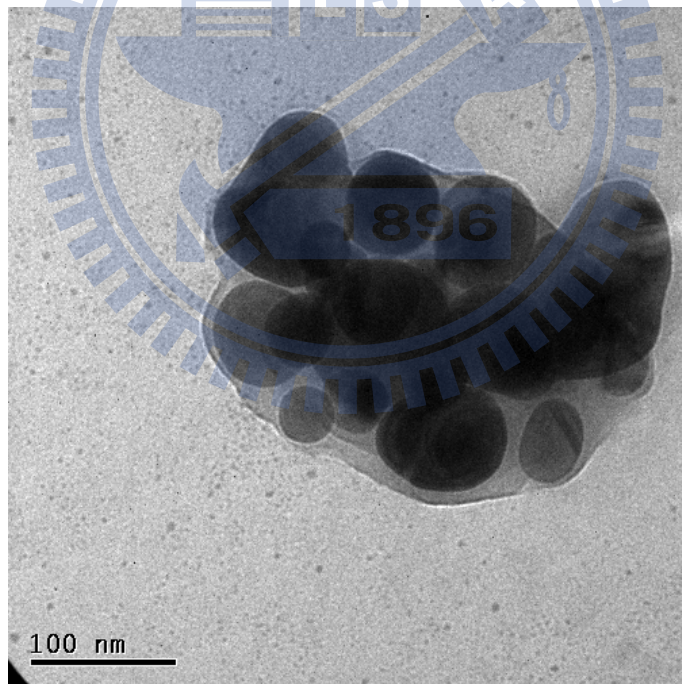


圖 4.30 反應八小時之 TEM。

表4.4 不同碳化時間的結果

Temperature : 160°C				
Glucose concentration:	Time			
	2 hr	4 hr	6 hr	8 hr
18.8 mM	Ag :45~50 nm	Ag :45~50 nm	Ag :45~50 nm	團聚
	C:5~10 nm	C:10~15 nm	C:25~30 nm	

4-3.1.2 紫外線-可見光吸收光譜(UV-VIS)分析

圖 4.31 是碳包奈米銀的紫外光-可見光的吸收光譜，圖 4.31 中，可以看到銀顆粒在被碳包覆後的吸收光譜其對應於截角立方體的吸收有明顯的紅位移，推測原因為碳包覆在外面的原因導致表面的電子共振強度變弱，以致於共振頻率降低，波長紅位移；由圖中也可以看到，隨著包碳時間越長紅位移的現象越明顯，推測原因為碳膜厚度的增加導致電子的共振現象受到侷限，因此它的共振頻率降低，能量下降，紅位移的現象更加明顯。

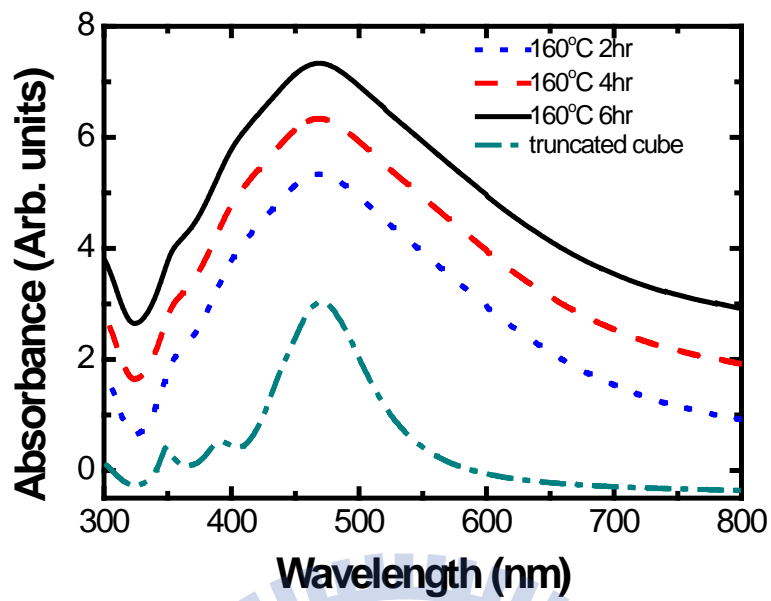


圖 4.31 碳包奈米銀顆粒之紫外光-可見光吸收光譜。

4-3.1.3 XRD 分析

圖 4.32 為不同包碳時間的 XRD 分析，可以由圖中看到不同時間的包碳產物所產生的 XRD 繞射峰都符合銀的 fcc 結構繞射。

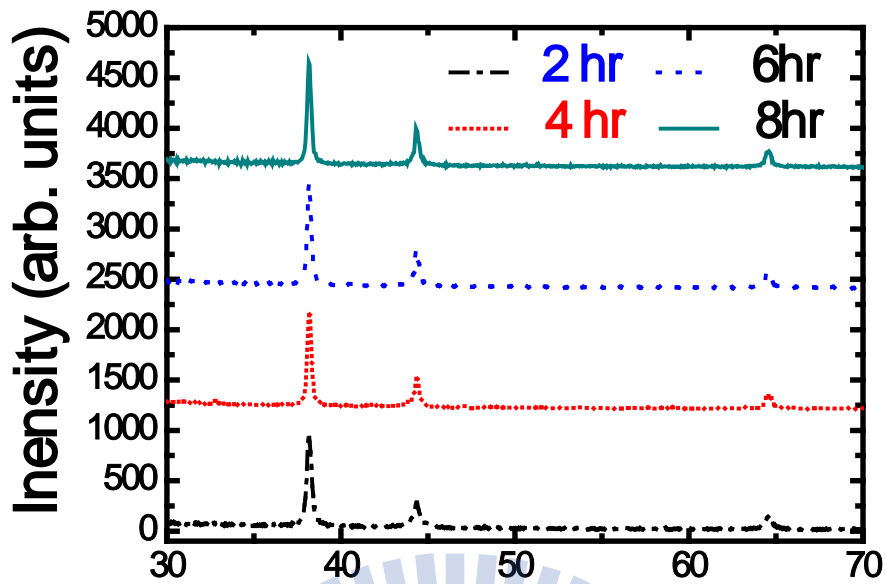


圖 4.32 不同包碳時間的 XRD 分析。

4-3.2 電化學分析

圖 4.32 為奈米銀包覆碳所做的陰極級化曲線圖。由圖可以發現，當反應時間增加導致碳膜的增厚，會導致電催化活性下降，主要原因推論為包覆的碳導電性較銀本身較弱，因此導致反應所產生的電子傳導上受到影響，降低了電催化活性，因此在電化學測試前後的形貌控制時，也要注意包碳的厚度會改變催化活性，因此研究中發現，當反應時間為兩小時時，其碳化程度對於電化學後的形貌控制與電催化活性有最佳的參數。

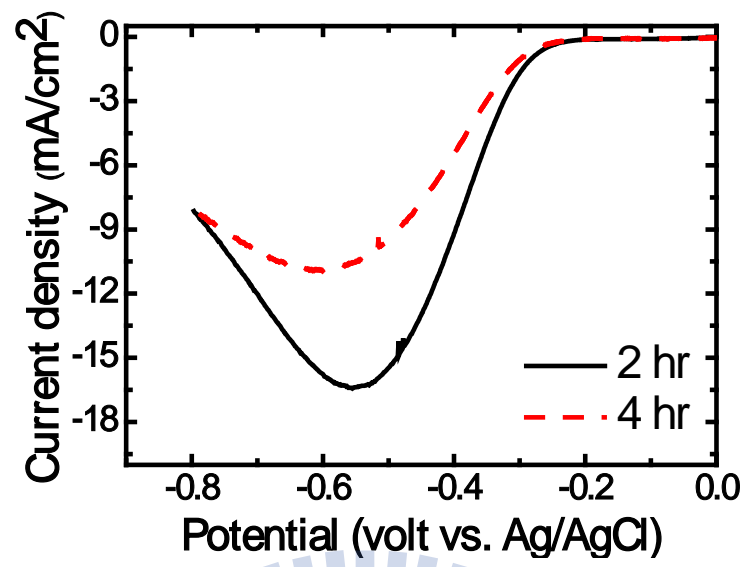


圖 4.33 不同碳化時間之陰極極化曲線分析



第五章 結論

本研究分為三個主軸進行，分別探討銀系觸媒對於氧氣還原反應之催化效果。首先以合成含有較佳催化活性面形貌的銀來當做氧氣還原反應的催化劑。另外使用添加金屬離子的方式來合成棒狀的奈米銀結構。最後為了增加銀催化劑於電化學反應中的穩定性，合成 Ag@C 的結構，增強銀觸媒的穩定性

首先，本實驗使用水熱法成功合成出具有較多活性面的奈米銀形貌，有效地控制界面活性劑與還原劑的濃度可以控制成長速度以及晶種，合成高產率不同尺寸大小的截角立方體結構。此外，更進一步使用截角立方體做為氧氣還原的催化劑，發現其活性相對立方體提高許多；且在其定電壓的長時間測量下，具有穩定的電流輸出。另外，進行尺寸大小的截角立方體銀觸媒對於氧氣還原反應的差異性比較，發現相對大尺寸的銀具有較多反應面積的小尺寸觸媒具有較佳的催化活性。在本階段實驗中，可以成功合成出高產率且具有較佳活性的小尺寸截角立方體奈米銀催化劑。

接下來，棒狀奈米銀觸媒部分，利用添加鐵離子進一步控制晶種的方法。在鐵離子於銀的合成過程中，於銀表面進行一連串的自身氧化還原的反應，來控制晶種在溶液中受到氧所導致的蝕

刻效應，所形成的晶種進一步反應得到不同深寬比的棒狀奈米銀結構。進一步進行電化學的分析，以不同深寬比的奈米銀結構做為氧氣還原反應之觸媒，發現深寬比越大之奈米銀結構對於催化氧氣還原反應具有較佳之效果。

最後，藉由提高反應溫度合成碳包覆奈米銀的結構。研究發現藉由提高溫度以及改變反應時間，可以有效控制碳化的程度，隨著時間越來越高，包覆奈米銀的碳膜也隨時間增加，當碳化時間到達八小時，可以發現奈米銀有團聚的現象，且在電化學分析中可以發現當碳膜厚度增加也會降低氧氣還原的催化活性，因此，藉由碳化時間來改變碳膜厚度的參數加上電化學的結果，可以發現其中最佳的參數為兩小時的碳化時間所形成的碳膜厚度，其對於氧氣還原反應有最佳的催化活性。

第六章 參考文獻

- [1] Steele CH, Heinzl A. Materials for fuel-cell technologies. *Nature*. 2001;414(6861):345-52.
- [2] 林昇佃等合著, 「燃料電池-新世紀能源」, 滄海書局, 2006.
- [3] McLean GF, Niet T, Prince-Richard S, Djilali N. An assessment of alkaline fuel cell technology. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2002;27(5):507-26.
- [4] www.nsc.gov.com.
- [5] 劉奎府, 「氧化銅催化劑應用於鋅-空氣燃料電池陰極之研究」, 國立交通大學碩士論文, 2005.
- [6] O'Hayre R. *Fuel Cell Fundamentals*. John Wiley & Sons. 2006.
- [7] Linden D. *Handbook of Batteries*. McGraw-Hill. 1995.
- [8] Yeager E. Dioxygen electrocatalysis: mechanisms in relation to catalyst structure. *Journal of Molecular Catalysis*. 1986;38(1-2):5-25.
- [9] J. Maruyama, M. Inaba, and Z. Ogumi, 'Rotating ring-disk electrode study on the cathodic oxygen reduction at Nafion®-coated gold electrodes', *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v 458, p.175–182, 1998.
- [10] Nenad M, Hubert G, Philip NR. Kinetics of oxygen reduction on $Pt_{(hkl)}$ electrodes: implications for the crystallite size effect with supported Pt electrocatalysts. *Journal of The Electrochemical Society*. 1997;144(5):1591-7.
- [11] Blizanac BB, Ross PN, Markovic NM. Oxygen reduction on silver low-index single-crystal surfaces in alkaline solution: rotating ring disk $_{Ag(hkl)}$ studies. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2006;110(10):4735-41.

- [12] Kinoshita K. Electrochemical oxygen technology. John Wiley & Sons. 1992.
- [13] Paulus UA, Schmidt TJ, Gasteiger HA, Behm RJ. Oxygen reduction on a high-surface area Pt/vulcan carbon catalyst: a thin-film rotating ring-disk electrode study. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2001;495(2):134-45.
- [14] Li X, Hsing IM. The effect of the Pt deposition method and the support on Pt dispersion on carbon nanotubes. *Electrochimica Acta*. 2006;51(25):5250-8.
- [15] Furuya N, Aikawa H. Comparative study of oxygen cathodes loaded with Ag and Pt catalysts in chlor-alkali membrane cells. *Electrochimica Acta*. 2000;45(25-26):4251-6.
- [16] Gzow E, Schulze M. Long-term operation of AFC electrodes with CO₂ containing gases. *Journal of Power Sources*. 2004;127(1-2):243-51
- [17] Demarconnay L, Coutanceau C, Leger JM. Electroreduction of dioxygen (ORR) in alkaline medium on Ag/C and Pt/C nanostructured catalysts-effect of the presence of methanol. *Electrochimica Acta*. 2004 ;49(25):4513-21.
- [18] Gamburgzev S, Petrov K, Appleby AJ. Silver-carbon electrocatalyst for air cathodes in alkaline fuel cells. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2002;32(7):805-9.
- [19] Tang Z, Liu S, Dong S, Wang E. Electrochemical synthesis of Ag nanoparticles on functional carbon surfaces. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2001;502(1-2):146-51.
- [20] Ardizzone S, Falciola M, Trasatti S. Effect of the nature of the precursor on the electrocatalytic properties of thermally prepared ruthenium oxide. *Journal of The Electrochemical Society*. 1989;136(5):1545-50.
- [21] Bagotzky VS, Shumilova NA, Khrushcheva EI. Electrochemical oxygen reduction on oxide catalysts. *Electrochimica Acta*. 1976;21(11):919-24.
- [22] Tiwari SK, Chartier P, Singh RN. Preparation of perovskite-type oxides of cobalt by the malic acid aided process and their electrocatalytic surface

properties in relation to oxygen evolution. *Journal of The Electrochemical Society*. 1995;142(1):148-53.

[23] Müller S, Striebel K, Haas O. $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$: a stable and powerful catalyst for bifunctional air electrodes. *Electrochimica Acta*. 1994;39(11-12):1661-8.

[24] Wu NL, Liu WR, Su SJ. Effect of oxygenation on electrocatalysis of $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_{3-x}$ in bifunctional air electrode. *Electrochimica Acta*. 2003;48(11):1567-71.

[25] Lee CK, Striebel KA, McLarnon FR, Cairns EJ. Thermal treatment of $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ perovskites for bifunctional air electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*. 1997;144(11):3801-6.

[26] C. Y. Wu, P. W. Wu, P. Lin, Y. Y. Li, Y. M. Lin, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, B1059 (2007).

[27] Jin R, Cao Y, Mirkin CA, Kelly KL, Schatz GC, Zheng JG. Photoinduced conversion of silver nanospheres to nanoprisms. *Science*. 2001;294(5548):1901-3.

[28] Zhou Y, Yu SH, Wang CY, Li XG, Zhu YR, Chen ZY. A novel ultraviolet irradiation photoreduction technique for the preparation of single-crystal Ag nanorods and Ag dendrites. *Advanced Materials*. 1999;11(10):850-2.

[29] Callegari A, Tonti D, Chergui M. Photochemically grown silver nanoparticles with wavelength-controlled size and shape. *Nano Letters*. 2003;3(11):1565-8.

[30] Sun Y, Xia Y. Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles. *Science*. 2002;298(5601):2176-9.

[31] Lofton C, Sigmund W. Mechanisms controlling crystal habits of gold and silver colloids. *Advanced Functional Materials*. 2005;15(7):1197-208.

[32] Wiley B, Herricks T, Sun Y, Xia Y. Polyol synthesis of silver nanoparticles: use of chloride and oxygen to promote the formation of single-crystal, truncated cubes and tetrahedrons. *Nano Letters*. 2004;4(9):1733-9.

- [33] Kan CC, Zhu JJ, Zhu XG. Silver nanostructures with well-controlled shapes: synthesis, characterization and growth mechanisms. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2008;41(15):155304.
- [34] Jana NR, Gearheart L, Murphy CJ. Wet chemical synthesis of silver nanorods and nanowires of controllable aspect ratio. *Chemical Communications*. 2001(7):617-8.
- [35] Lee GJ, Shin SI, Kim YC, Oh SG. Preparation of silver nanorods through the control of temperature and pH of reaction medium. *Materials Chemistry and Physics*. 2004;84(2-3):197-204.
- [36] Murphy CJ, Jana NR. Controlling the aspect ratio of inorganic nanorods and nanowires. *Advanced Materials*. 2002;14(1):80-2.
- [37] Rao CNR, Deepak FL, Gundiah G, Govindaraj A. Inorganic nanowires. *Progress in Solid State Chemistry*. 2003;31(1-2):5-147.
- [38] Wang ZG, Liu JW, Chen XY, Wan J, Qian YT. A Simple Hydrothermal route to large-scale synthesis of uniform silver nanowires. *Chemistry-A European Journal*. 2005;11(1):160-3.
- [39] Yang Y, Matsubara S, Xiong L, Hayakawa T, Nogami M. Solvothermal synthesis of multiple shapes of silver nanoparticles and their SERS properties. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2007;111(26):9095-104.
- [40] Yu D, Yam WW. Controlled synthesis of monodisperse silver nanocubes in water. *Journal of the American Chemical Society*. 2004;126(41):13200-1.
- [41] Yu D, Yam WW. Hydrothermal-induced assembly of colloidal silver spheres into various nanoparticles on the basis of HTAB-modified silver mirror reaction. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2005;109(12):5497-503.
- [42] 汪建民主編, 「材料分析」, 中國材料科學學會, 2004.
- [43] 葉耕余, 「鉑系多元觸媒應用於直接甲醇與直接乙醇燃料電池電極活性碳討」, 國立交通大學碩士論文, 2008.

[44] Wiley BJ, Im SH, Li ZY, McLellan J, Siekkinen A, Xia Y. Maneuvering the surface plasmon resonance of silver nanostructures through shape-controlled synthesis. *The Journal of Physical Chemistry B*:2006: 110(32): 15666-15675

[45] Xia Y, Xiong Y, Lim B, Skrabalak SE. Shape-controlled synthesis of metal nanocrystals: simple chemistry meets complex physics? *Angewandte chemie International Edition*: 2009:48(1):60 – 103

[46] Link S, Mohamed MB, El-Sayed MA. Simulation of the optical absorption spectra of gold nanorods as a function of their aspect ratio and the effect of the medium dielectric constant. *The Journal of Physical Chemistry B*. 1999;103(16):3073-7.

[47] Sherry LJ, Chang SH, Schatz GC, Van Duyne RP, Wiley BJ, Xia Y. Localized surface plasmon resonance spectroscopy of single silver nanocubes. *Nano Letters*. 2005;5(10):2034-8.

[48] Tao AR, Sinsermsuksakul P, Yang PD. Polyhedral silver nanocrystals with distinct scattering signatures. *Angewandte Chemie International Edition*. 2006;45(28):4597-601.

[49] Blizanac B.B., Ross P. N., Marković N. M. Oxygen reduction on silver low-index single-crystal surfaces in alkaline solution: rotating ring diskAg(hkl) studies. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2006:110(10):4735-4741.

[50] Wiley B, Sun Y, Xia Y. Polyol synthesis of silver nanostructures: control of product morphology with Fe(II) or Fe(III) species. *Langmuir*. 2005;21(18):8077–8080

[51] Ah CS, Hong SD, Jang DJ. Preparation of Au_{core}Ag_{shell} nanorods and characterization of their surface plasmon resonances. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2001;105(33):7871-3.

[52] van der Zande BMI, Bohmer MR, Fokkink LGJ, Schonenberger C. Colloidal dispersions of gold rods: synthesis and optical properties. *Langmuir*. 2000;16(2):451-8.