

圖 4-13 觸媒-350°C 在  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解反應中  $\ln(\theta_0/\theta)$  與時間的函數圖

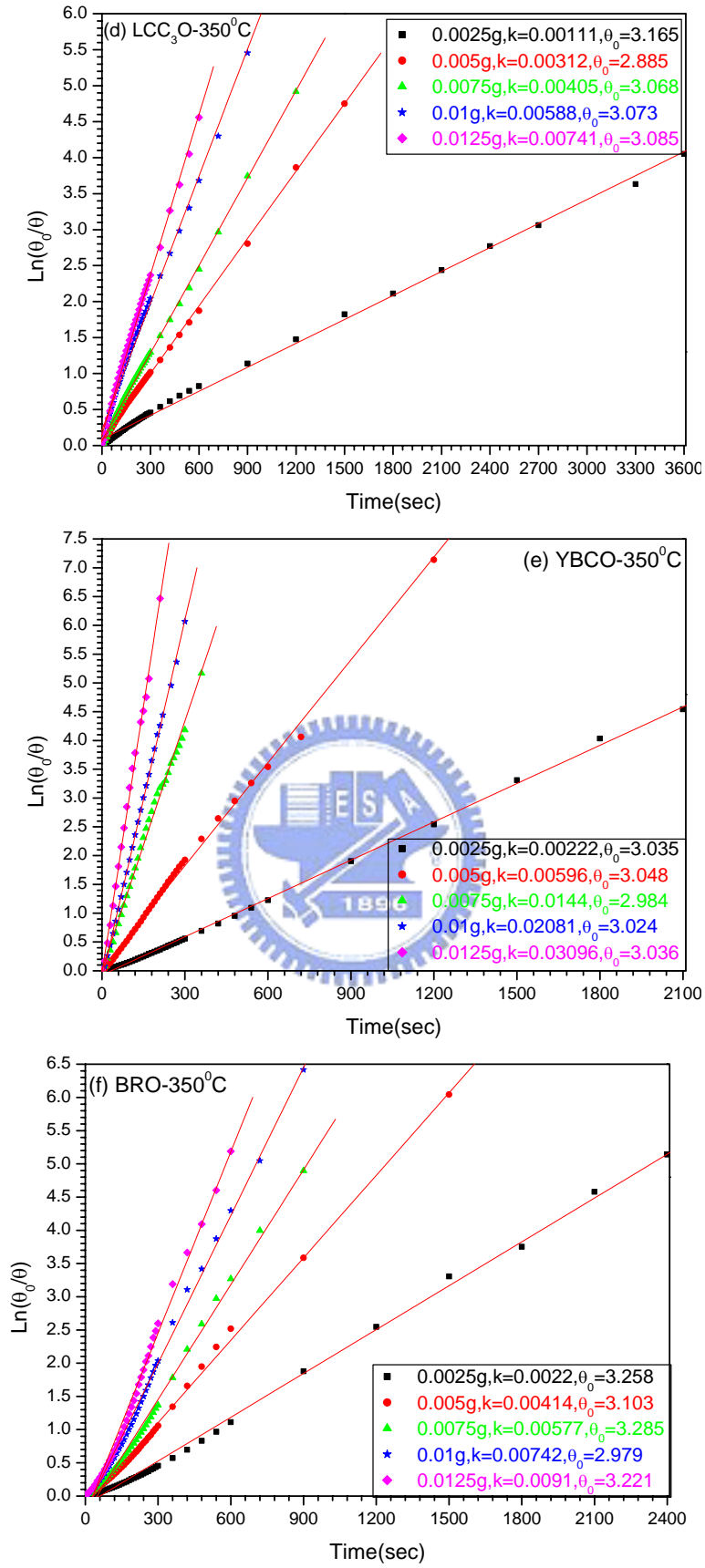


圖 4-13 觸媒-350°C 在H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>分解反應中ln( $\theta_0/\theta$ )與時間的函數圖(續)

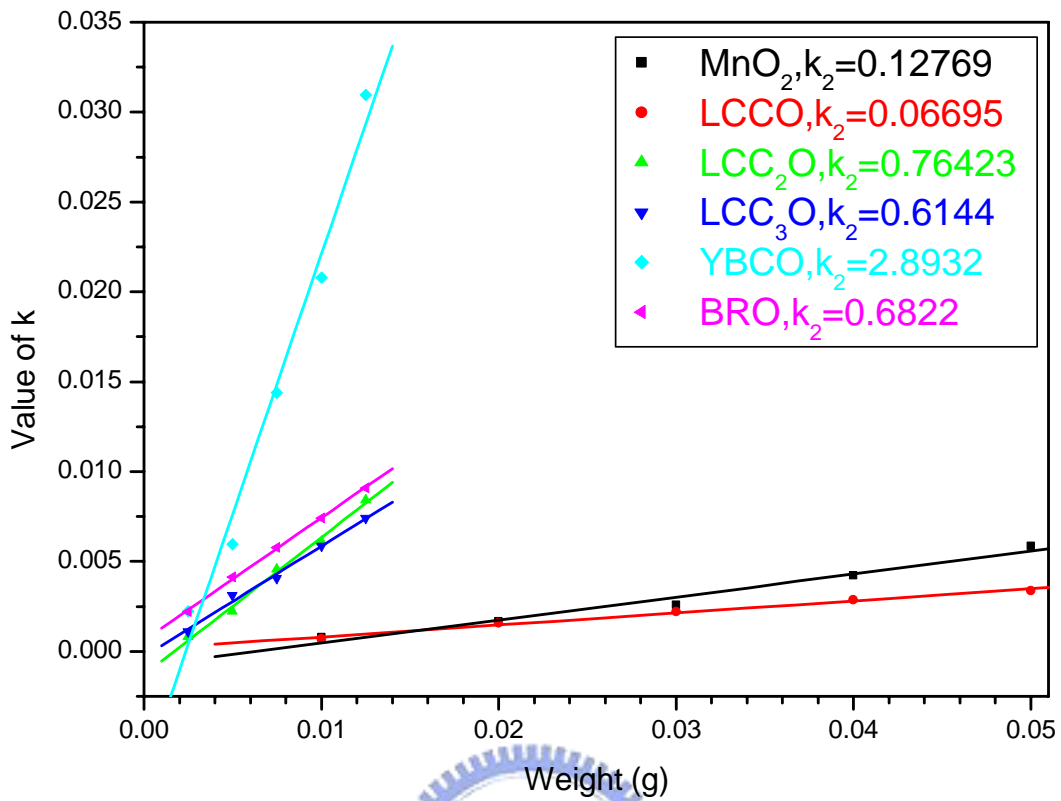


圖 4-14 觸媒-350°C 在 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 分解反應中 k 與 W<sub>cat</sub> 的函數圖形

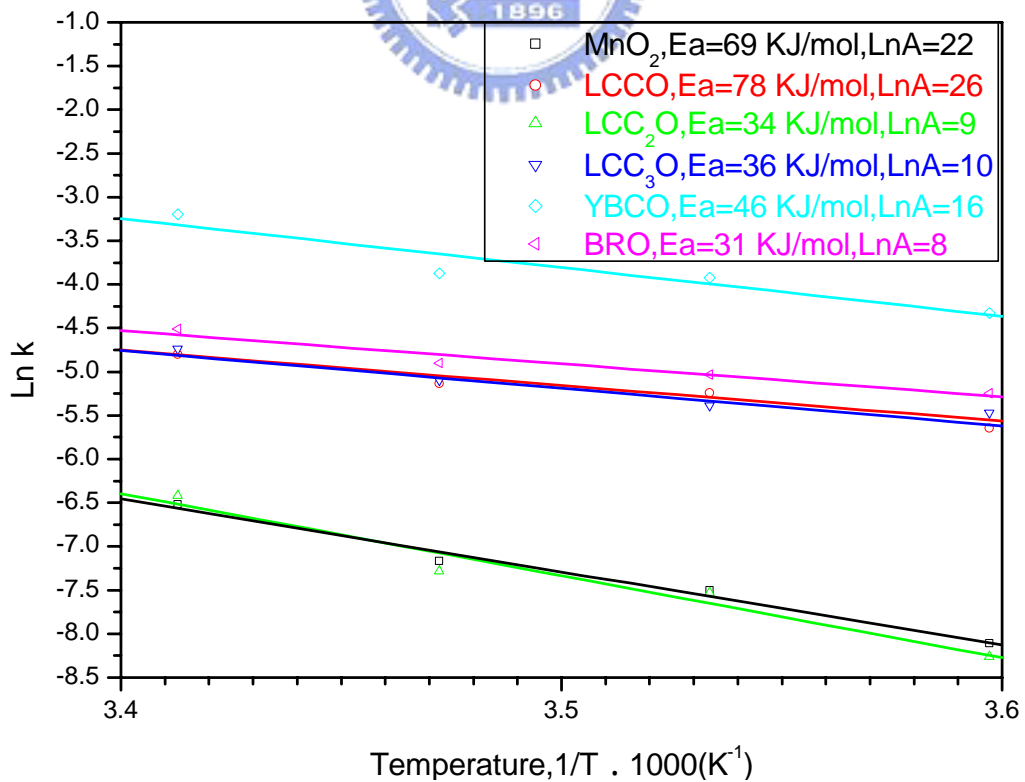


圖 4-15 觸媒-350°C 之 Arrhenius 作圖

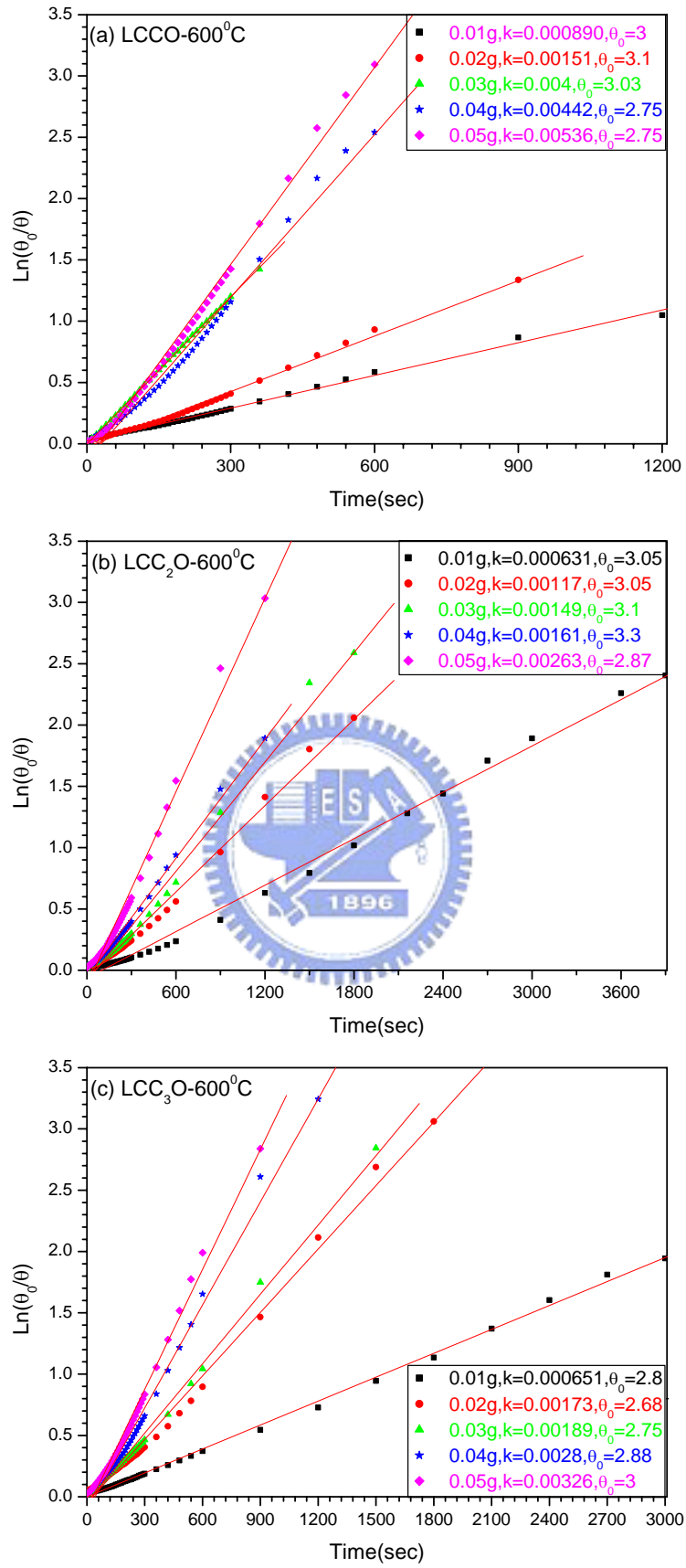


圖 4-16 觸媒-600°C 在  $H_2O_2$  分解反應中  $\ln(\theta_0/\theta)$  與時間的函數圖

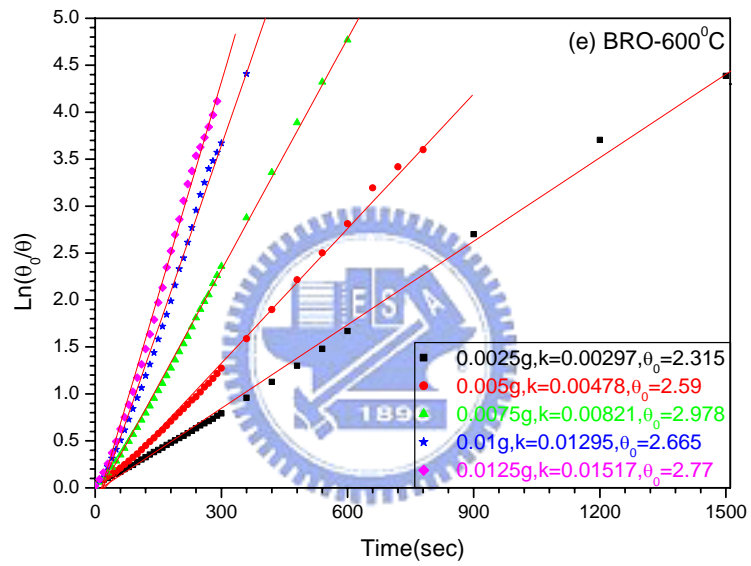
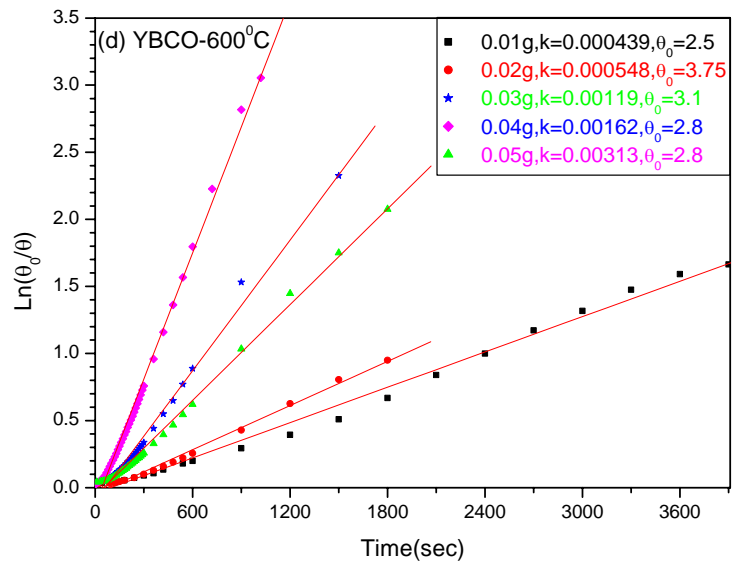


圖 4-16 觸媒-600°C 在  $H_2O_2$  分解反應中  $\ln(\theta_0/\theta)$  與時間的函數圖(續)

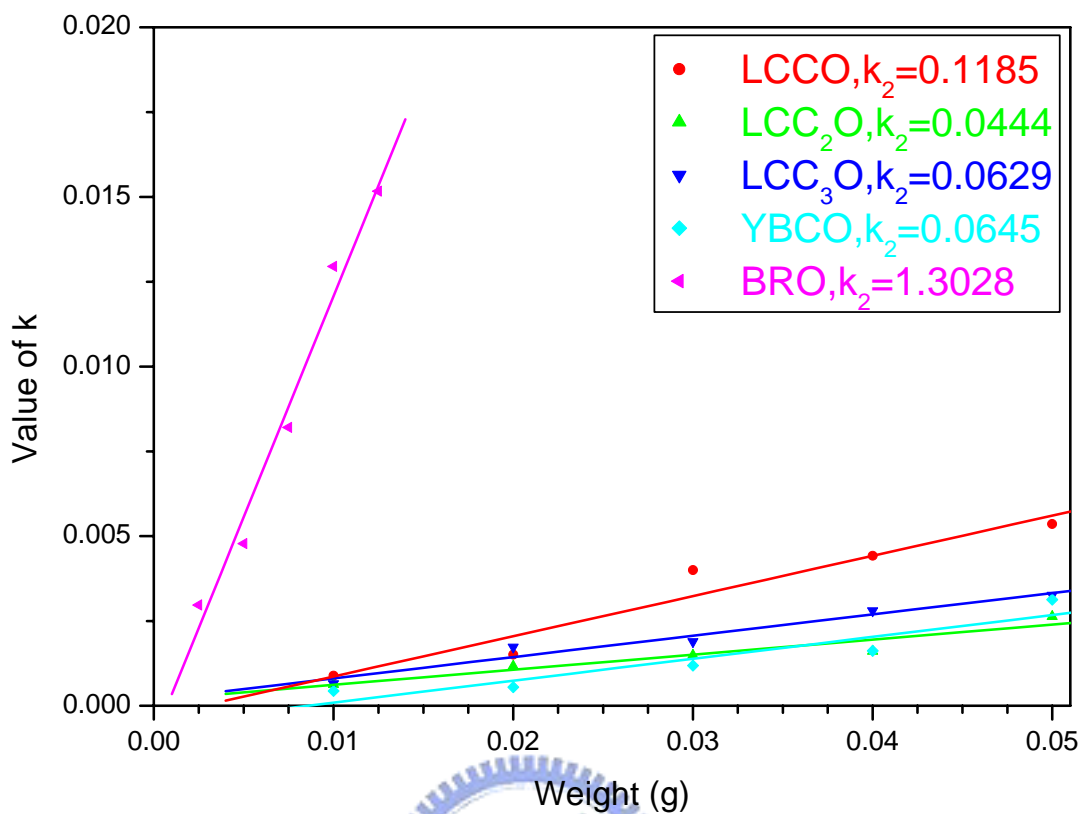


圖 4-17 觸媒-600°C 在  $H_2O_2$  分解反應中  $k$  與  $W_{cat}$  的函數圖形

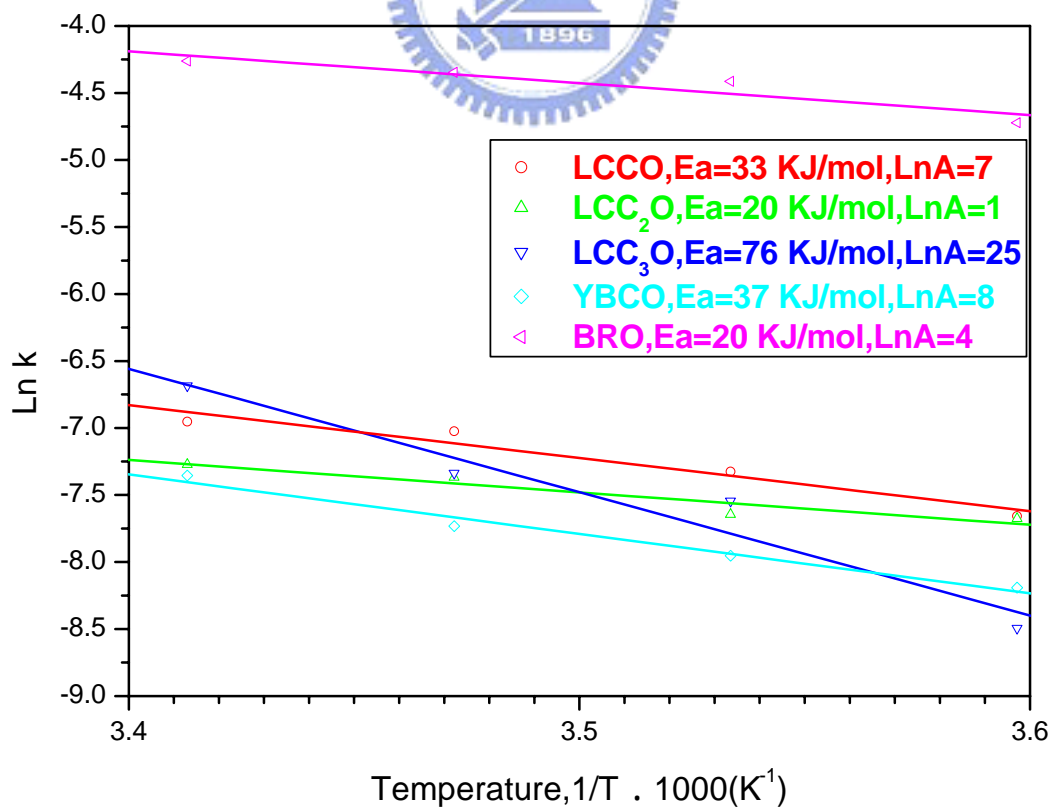


圖 4-18 觸媒-600°C 之 Arrhenius 作圖

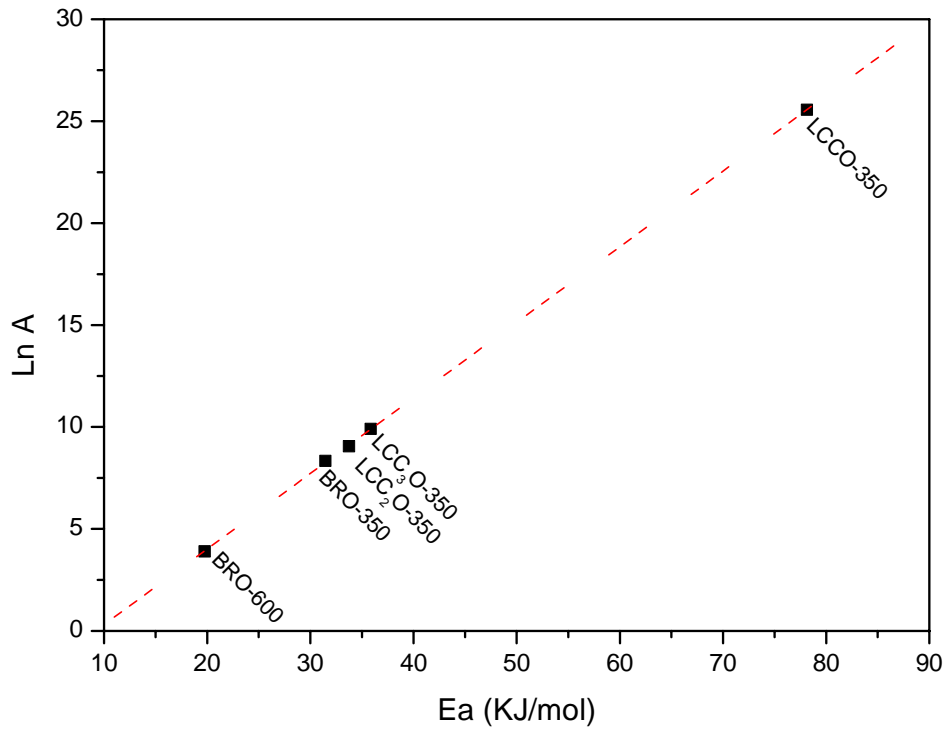


圖 4-19 不同觸媒在H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>分解反應中之補償作用

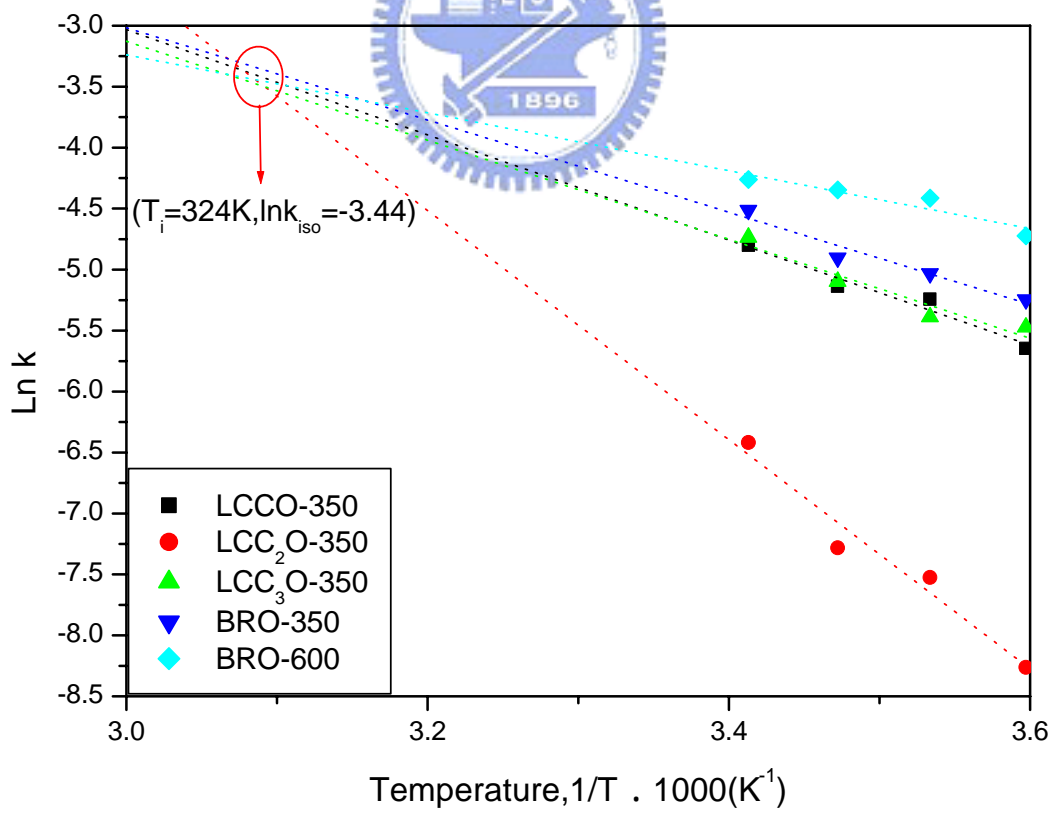


圖 4-20 不同觸媒在H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>分解反應中之Arrhenius作圖

### 4.3. 空氣陰極之電池性能分析

#### 4.3.1 空氣陰極之表面分析

由於鋅 - 空氣電池的電解液為強鹼性的 KOH 溶液(pH 值 > 14)，會造成鋅陽極、碳材、催化劑及集電網的腐蝕，而影響電池性能。本實驗是以研究不同催化劑對空氣陰極之性能影響，至於鋅陽極、碳材及集電網則維持固定，非本研究所涉及範圍。鋅陽極部分由中科院提供，未加任何化學抑制劑，故未使用前需密封置入防潮箱中；碳材採用 XC-72，最大的關鍵在於其高比表面積、抗腐性佳且對液相之高吸附度；集電網需兼顧其機械強度、導電率、抗腐性，故採用鎳網。

選用黏結劑 PTFE 與碳材 XC-72 製作成空氣極，這是一般的製作方式，在過程中 PTFE 會產生拉絲的現象(如圖 4-21)，其作用是在架構觸媒粉體與碳粉的介面幾何，但在製作空氣極上，集電網是以機械式加壓咬合全部的電極粉體，過大的壓力易破壞 PTFE 與各粉體間的架構關係，不但影響對電解液的防漏效果，更降低了反應的活性面積，因此有許多文獻提出不同的方式解決[2]，但此非本研究所涉及範圍。故在製備擴散層與催化層時，PTFE 的用量更顯其重要性，從圖 2-14 中發現 PTFE20wt% 用量之電化學性能最佳，因此，本實驗在製備催化層上採取文獻上的配比；在擴散層方面需提高 PTFE 用量以防止漏液現象，先選擇 35、40wt% 來做比較，如圖 4-22，實驗結果



發現 PTFE40wt% 的用量較佳。

圖 4-21 為製備之擴散層與催化層的 SEM 照片，可明顯的觀察出 PTFE 的拉絲情形，由於此膜皆為人工滾壓製作而成，會造成厚薄不均、大小不一、拉絲情形不佳等實驗上的誤差，因此需由經驗累積使製膜技巧更為純熟後，最後選擇較佳之擴散層與催化層來作為研究之依據，但實際上此部分仍有再現性不佳的問題，這是難以避免之實驗誤差現象。

#### 4.3.2 鋅 - 空氣一次電池放電測試

鋅 - 空氣電池添加催化劑是希望加速氧之還原反應，避免因氧還原過慢造成極化現象，因此推論即使不添加催化劑也能有電化學反應只是在大電流放電下時極化可能會很嚴重，因此本實驗製作純碳材空氣極與有添加催化劑之空氣極作性能上的比較，就可得知所製備之催化劑是否為一有效的催化材料。在討論電池性能前，需先架立一電池系統(如圖 3-8)，以自製鋅極為陽極，放入待測試的空氣陰極進行放電測試，將空氣陰極規劃分為四組，其細部各條件及所得的實驗數據分別列於表 4-3~表 4-6 中。

電池以定電流模式放電，直至電壓降到 0.5V 為止(真正電池的可用電壓在 0.8V 以上)，在測試過程中，由於組裝之鋅 - 空氣電池單面接觸空氣的面積為  $8\text{cm}^2$ ，一般而言，真正鋅 - 空氣電池在操作時是

以雙面接觸空氣為主，故在電流密度上須將所設定之電流數值除以  $4\text{ cm}^2$  為其真正之電流密度值，將所得之 I-V 曲線圖結果以圖 4-23~圖 4-26 表示。

圖 4-23 顯示在  $350^\circ\text{C}$  下鍛燒之 La-Ca-Co-O、Y-Ba-Cu-O、Ba-Ru-O 化合物及市售之  $\text{MnO}_2$  的放電性能都未能比純碳材 XC-72 佳，表示它們都為非有效催化材料，推測可能造成的原因是  $350^\circ\text{C}$  下鍛燒之化合物其觸媒表面反應活性中心(active site)較活潑，易與空氣接觸而起反應，所以在放電曲線測試前的活化時間相對應的需要更長，故與先前的  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解反應測試結果大相逕庭，另一推測為前者是以微量觸媒直接分散於鹼性較弱的電解液中，而後者是以雙層膜的形式與強鹼性的電解液接觸，需衡量的因素更為複雜，包括 2.5.1 節所敘述之因素及催化材料本身的抗腐性。

圖 4-24 顯示在  $600^\circ\text{C}$  下鍛燒之 La-Ca-Co-O、Y-Ba-Cu-O、Ba-Ru-O 化合物其放電性能與 XC-72 相比結果如下：



BRO 初始的 OCV 都不高，然而放電曲線卻表現平穩，直至大電流放電下 ( $I=1.1\text{A}$ ) 極化才更為嚴重， $\text{LCC}_2\text{O}$  一開始的放電曲線與 XC-72 相近，直至電流密度在  $225\text{mA}/\text{cm}^2$  時，XC-72 極化較為嚴重，表示它們除了 YBCO- $600^\circ\text{C}$  之外都為有效的催化材料，主要原因可能是

La-Ca-Co-O化合物皆已形成鈣鈦礦晶相。

由於在 350°C 下鍛燒之La-Ca-Co-O、Y-Ba-Cu-O、Ba-Ru-O化合物皆有中間產物或不純物的存在，而可能導致其催化效果不彰，因此本實驗又以ACP法製備三種相關之過渡金屬化合物：Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、CuO、RuO<sub>2</sub>，圖 4-25 顯示其在 350°C 下鍛燒的放電性能都比XC-72 佳，三種化合物的初始OCV都很高且放電曲線平穩，但大電流放電下(I > 1.6A)電位會急遽下降，可能原因推論應不是空氣極極化現象所導致，而是鋅陽極在大電流放電下，加快自放電速率，造成電極崩解，實驗過程中可發現鋅陽極放電後的溫度相當高，且鋅粉有脫落露出銅網的情形，並有部分氧化鋅溶入KOH中外漏出來，這也是二次鋅-空氣電池中較難以克服解決的問題。

圖 4-26 顯示在 600°C 下鍛燒之Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、CuO、RuO<sub>2</sub>化合物的放電性能也都比XC-72 佳，但沒有優於 350°C 下鍛燒之化合物，原因推論可能是低溫製程有較高的比表面積所致：

Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-350°C > RuO<sub>2</sub>-350°C > RuO<sub>2</sub>-600°C >

Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-600°C > CuO-350°C > CuO-600°C > XC-72

綜合上述，表示它們都為有效的催化材料，甚至比鈣鈦礦晶相之化合物更為有效，推究其原因從實驗中可發現利用ACP法製備之La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、BaO化合物在H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>分解反應測試中，結果都是

無反應，甚至會導致U型管液面回升，因此 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{RuO}_2$ 化合物比起 $\text{La-Ca-Co-O}$ 、 $\text{Y-Ba-Cu-O}$ 、 $\text{Ba-Ru-O}$ 化合物更有催化效能。



表 4-3 空氣極中以不同催化劑-350°C之電池性能(1)

空氣極編號		XC-72 (%)	PTFE (%)	Catalyst (%)	OCV (V)	在 0.5V之電流 密度(mA/cm <sup>2</sup> )
XC-72	擴散層	60	40	-	1.24	244
	催化層	80	20	-		
MnO <sub>2</sub>	擴散層	60	40	-	1.32	228
	催化層	60	20	20		
LCCO-350	擴散層	60	40	-	1.00	150
	催化層	60	20	20		
LCC <sub>2</sub> O-350	擴散層	60	40	-	1.21	170
	催化層	60	20	20		
LCC <sub>3</sub> O-350	擴散層	60	40	-	1.35	197
	催化層	60	20	20		
YBCO-350	擴散層	60	40	-	1.24	161
	催化層	60	20	20		
BRO-350	擴散層	60	40	-	1.03	238
	催化層	60	20	20		

表 4-4 空氣極中以不同催化劑-600°C之電池性能(2)

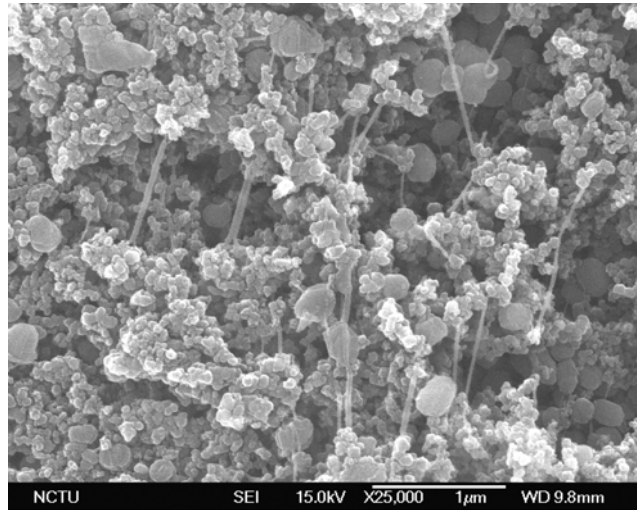
空氣極編號		XC-72 (%)	PTFE (%)	Catalyst (%)	OCV (V)	在 0.5V之電流 密度(mA/cm <sup>2</sup> )
XC-72	擴散層	60	40	-	1.24	244
	催化層	80	20	-		
LCCO-600	擴散層	60	40	-	1.31	323
	催化層	60	20	20		
LCC <sub>2</sub> O-600	擴散層	60	40	-	1.30	270
	催化層	60	20	20		
LCC <sub>3</sub> O-600	擴散層	60	40	-	1.14	293
	催化層	60	20	20		
YBCO-600	擴散層	60	40	-	1.25	233
	催化層	60	20	20		
BRO-600	擴散層	60	40	-	1.16	310
	催化層	60	20	20		

表 4-5 空氣極中以不同催化劑-350°C之電池性能(3)

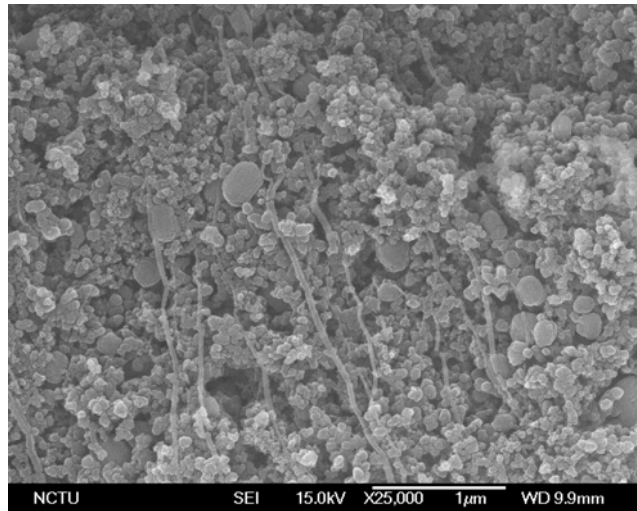
空氣極編號		XC-72 (%)	PTFE (%)	Catalyst (%)	OCV (V)	在 0.5V之電流密度(mA/cm <sup>2</sup> )
XC-72	擴散層	60	40	-	1.24	244
	催化層	80	20	-		
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -350	擴散層	60	40	-	1.29	450
	催化層	60	20	20		
CuO-350	擴散層	60	40	-	1.30	438
	催化層	60	20	20		
RuO <sub>2</sub> -350	擴散層	60	40	-	1.35	380
	催化層	60	20	20		

表 4-6 空氣極中以不同催化劑-600°C之電池性能(4)

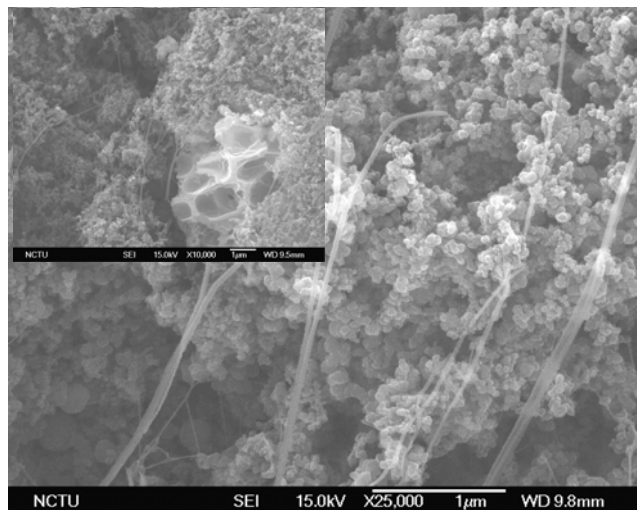
空氣極編號		XC-72 (%)	PTFE (%)	Catalyst (%)	OCV (V)	在 0.5V之電流密度(mA/cm <sup>2</sup> )
XC-72	擴散層	60	40	-	1.24	244
	催化層	80	20	-		
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -600	擴散層	60	40	-	1.27	400
	催化層	60	20	20		
CuO-600	擴散層	60	40	-	1.13	331
	催化層	60	20	20		
RuO <sub>2</sub> -600	擴散層	60	40	-	1.26	413
	催化層	60	20	20		



(a) 擴散層(40wt% PTFE)-25K



(b) 催化層(LCCO-350°C)-25K



(c) 催化層(LCCO-600°C)-25K

圖 4-21 製備之擴散層與催化層的 SEM 照片

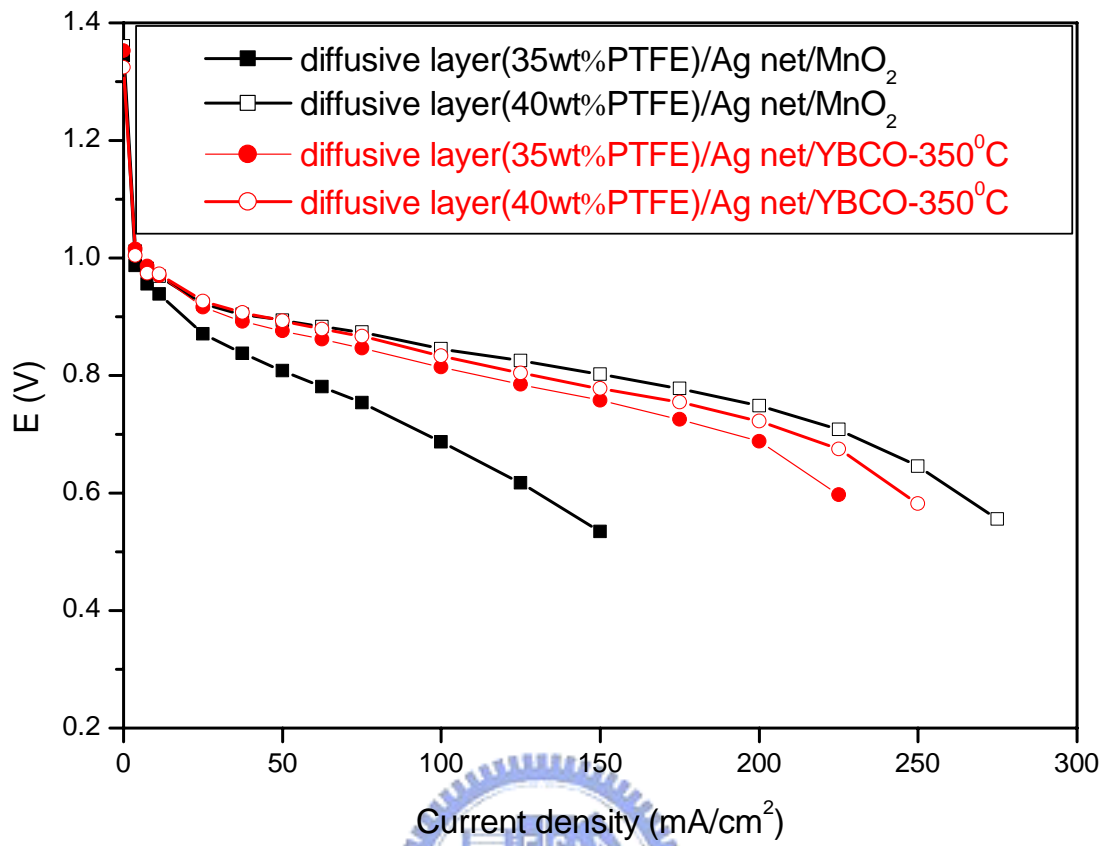


圖 4-22 以不同 PTFE 用量(35、40wt%)製備擴散層之 I-V 曲線圖



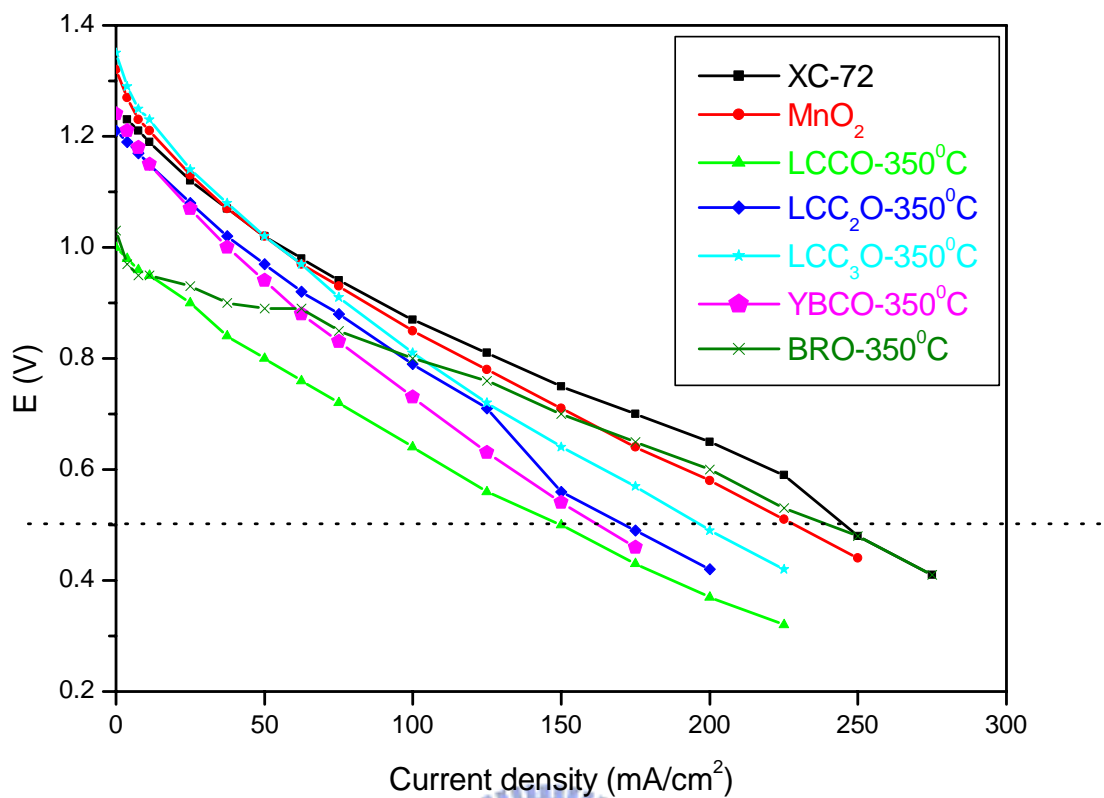


圖 4-23 空氣極中以不同催化劑-350°C 之 I-V 曲線圖(1)

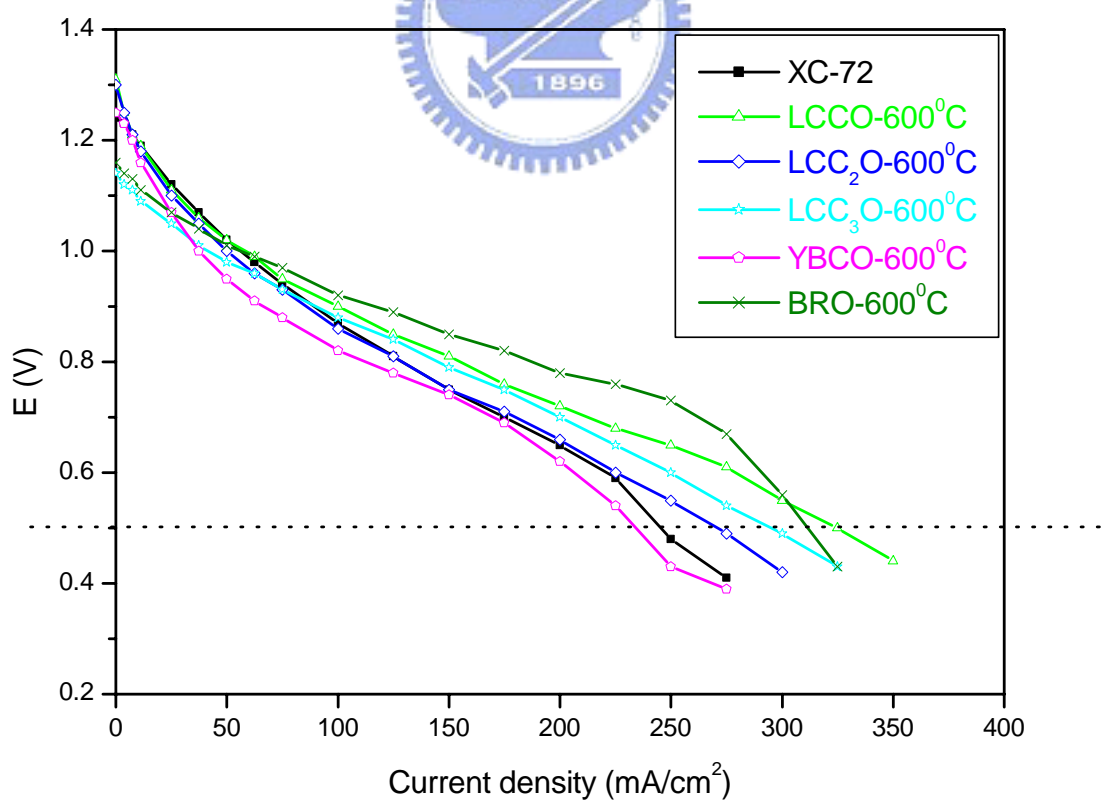


圖 4-24 空氣極中以不同催化劑-600°C 之 I-V 曲線圖(2)

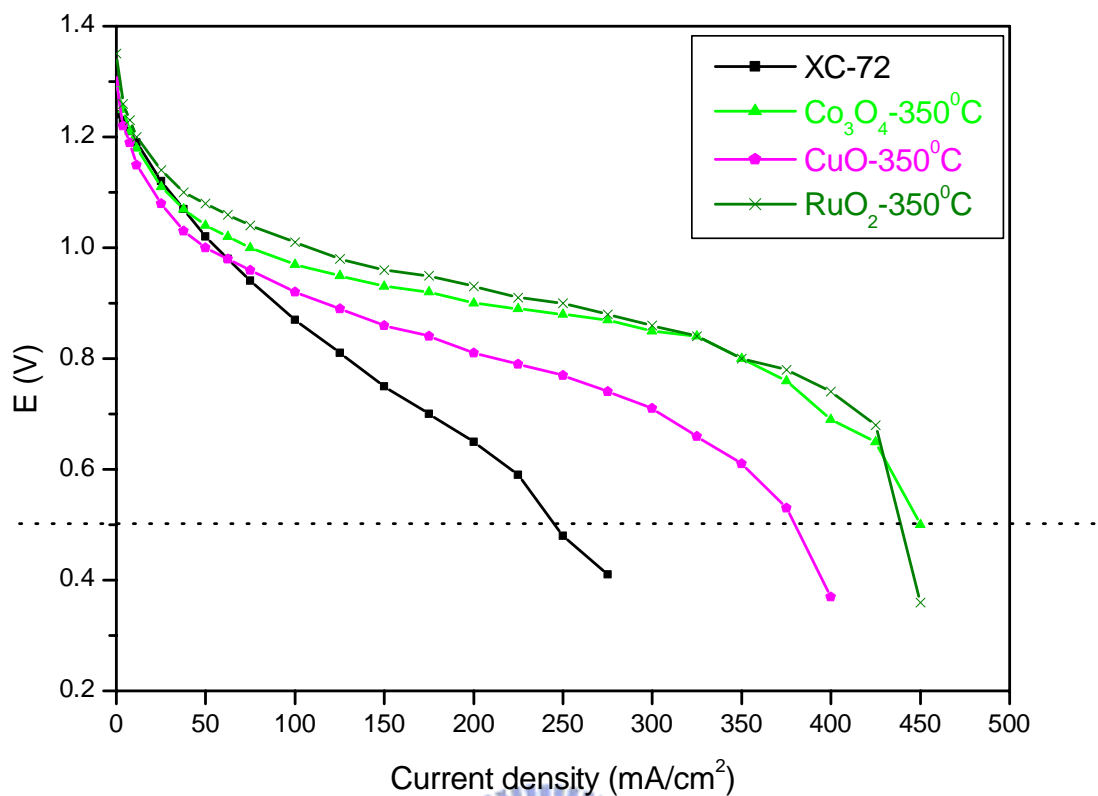


圖 4-25 空氣極中以不同催化劑-350°C 之 I-V 曲線圖(3)

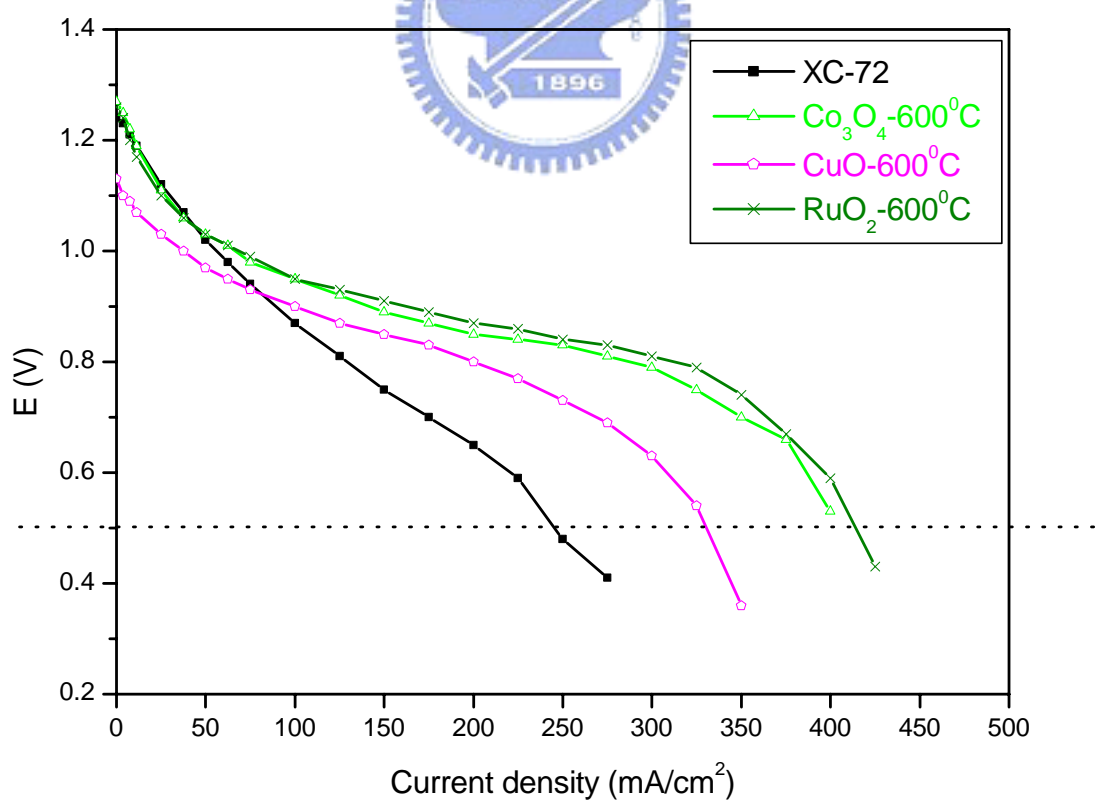


圖 4-26 空氣極中以不同催化劑-600°C 之 I-V 曲線圖(4)

### 4.3.3 空氣陰極之 CV 曲線

圖 4-27~圖 4-30 為空氣陰極的 CV 曲線圖，實驗裝置如圖 3-9，輔助電極為 Pt，參考電極為 Hg/HgO，其標準還原電位在 25°C 下相對於標準氫電極(SHE)為 0.098V，表示成(4-18)式。電位掃描先從 0.5V  $\xrightarrow{-10\text{mV/s}}$  -0.1V 進行還原反應，再從 -0.1V  $\xrightarrow{10\text{mV/s}}$  0.5V 進行氧化反應(0.5V 以上電解液即發生水解有氧氣生成，如(4-19)；-0.1V 以下電解液即發生水解有氫氣生成，如(4-20))，每個空氣極均掃描 10 次循環，因為前幾次的結果尚未達穩定狀態，所以取第 10 次的掃描結果來比較。



圖 4-27 顯示在 350°C 下鍛燒之 La-Ca-Co-O、Y-Ba-Cu-O、Ba-Ru-O 化合物及市售之 MnO<sub>2</sub> 的 CV 曲線圖與純碳材 XC-72 做比較，發現在純碳材空氣極上反應曲線接近，幾乎無電流變化；La-Ca-Co-O 系列放電時在 0.35V 有一還原峰，研判是鈷之還原反應，表示成(4-21)式，但在充電時並無明顯氧化峰的出現，推測鈷還原之逆反應可能在 0.41V 時出現，但卻被電解液的水解氧化反應覆蓋而不明顯，隨著摻雜鈷量之增加，還原峰越明顯；Ba-Ru-O 化合物放電時在 0.00V 有一還原峰，

表示成(4-22)式，但在充電時並無明顯氧化峰的出現。

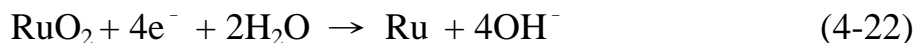
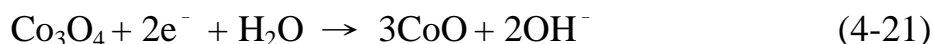
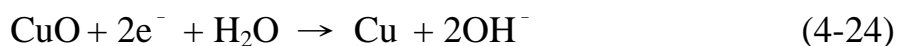
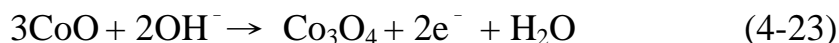


圖 4-28 顯示在 600°C 下鍛燒之 La-Ca-Co-O、Y-Ba-Cu-O、Ba-Ru-O 化合物的 CV 曲線圖，發現由於 LCC<sub>3</sub>O-600 摻雜過量的鈷離子，故放電時在 0.37V 有一還原峰(如(4-21)式)，其餘也無明顯之氧化還原峰。

圖 4-29 顯示在 350°C 下鍛燒之 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、CuO、RuO<sub>2</sub> 化合物的 CV 曲線圖與 XC-72 相比，發現 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 化合物放電時在 0.37V 有一還原峰(如(4-21)式)，在充電時 0.41V 有鈷反應之氧化峰，表示成(4-23)式，為鈷還原之逆反應；CuO 化合物放電時在 0.27V 有一還原峰，研判是銅之還原反應，表示成(4-24)式，但在充電時並無明顯氧化峰的出現，推測可能被電解液的水解氧化反應覆蓋而不明顯。圖 4-30 顯示在 600°C 下鍛燒之 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、CuO、RuO<sub>2</sub> 化合物的 CV 曲線圖與在 350°C 下鍛燒的相似。



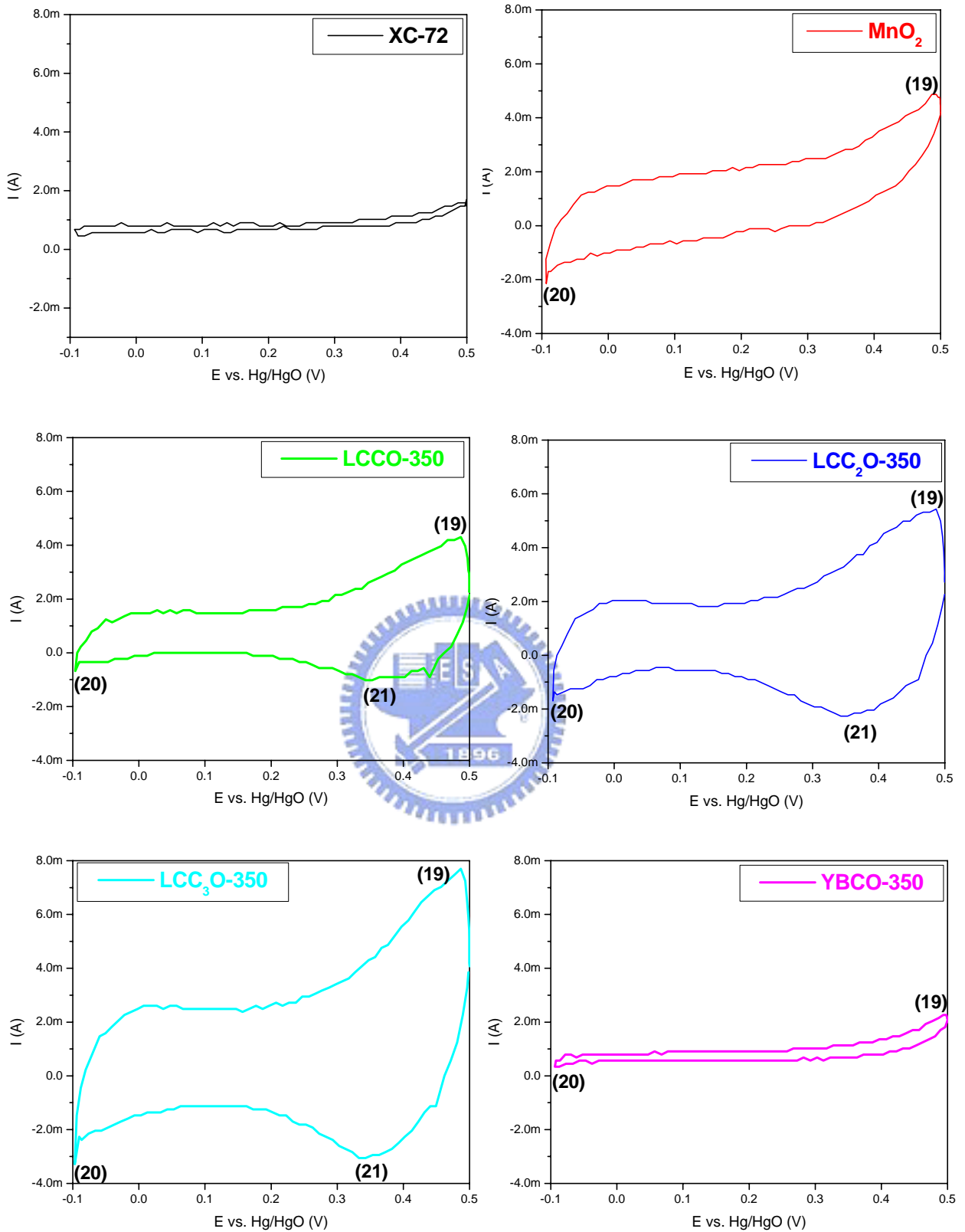


圖 4-27 空氣極中以不同催化劑-350°C 之 CV 曲線圖(1)

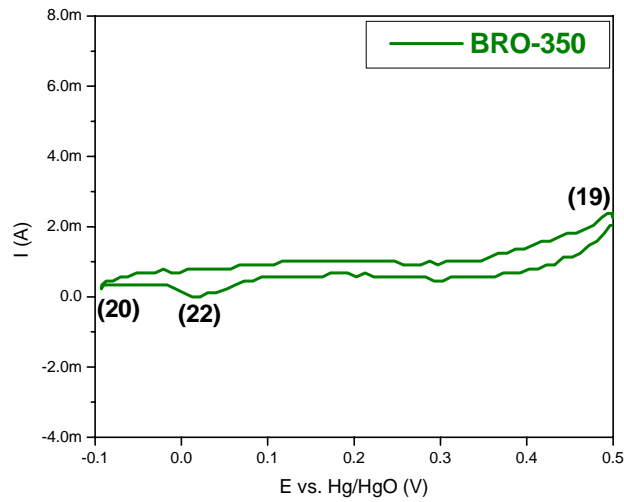


圖 4-27 空氣極中以不同催化劑-350°C 之 CV 曲線圖(1)(續)

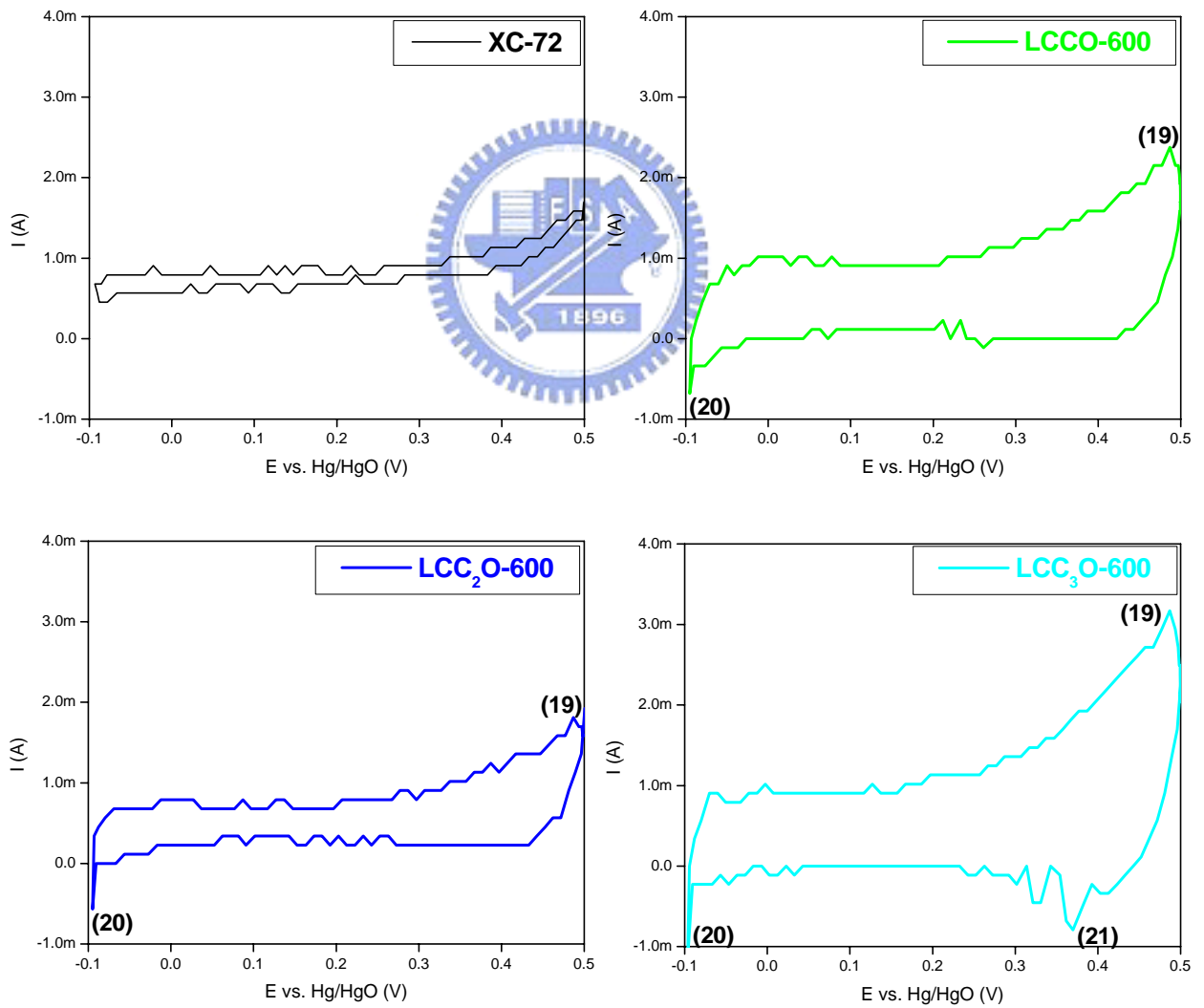


圖 4-28 空氣極中以不同催化劑-600°C 之 CV 曲線圖(2)

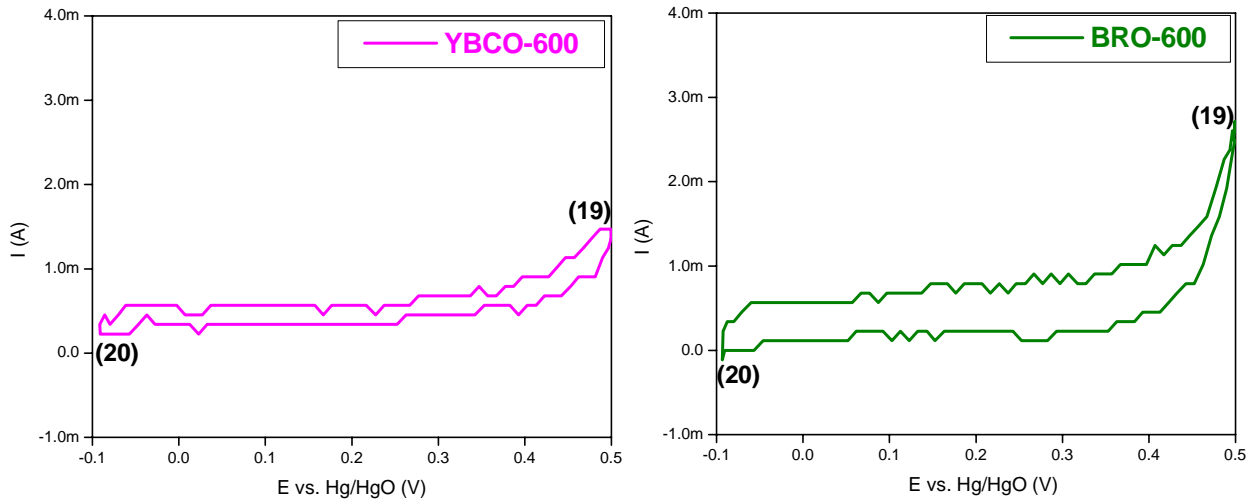


圖 4-28 空氣極中以不同催化劑-600°C之 CV 曲線圖(2)(續)

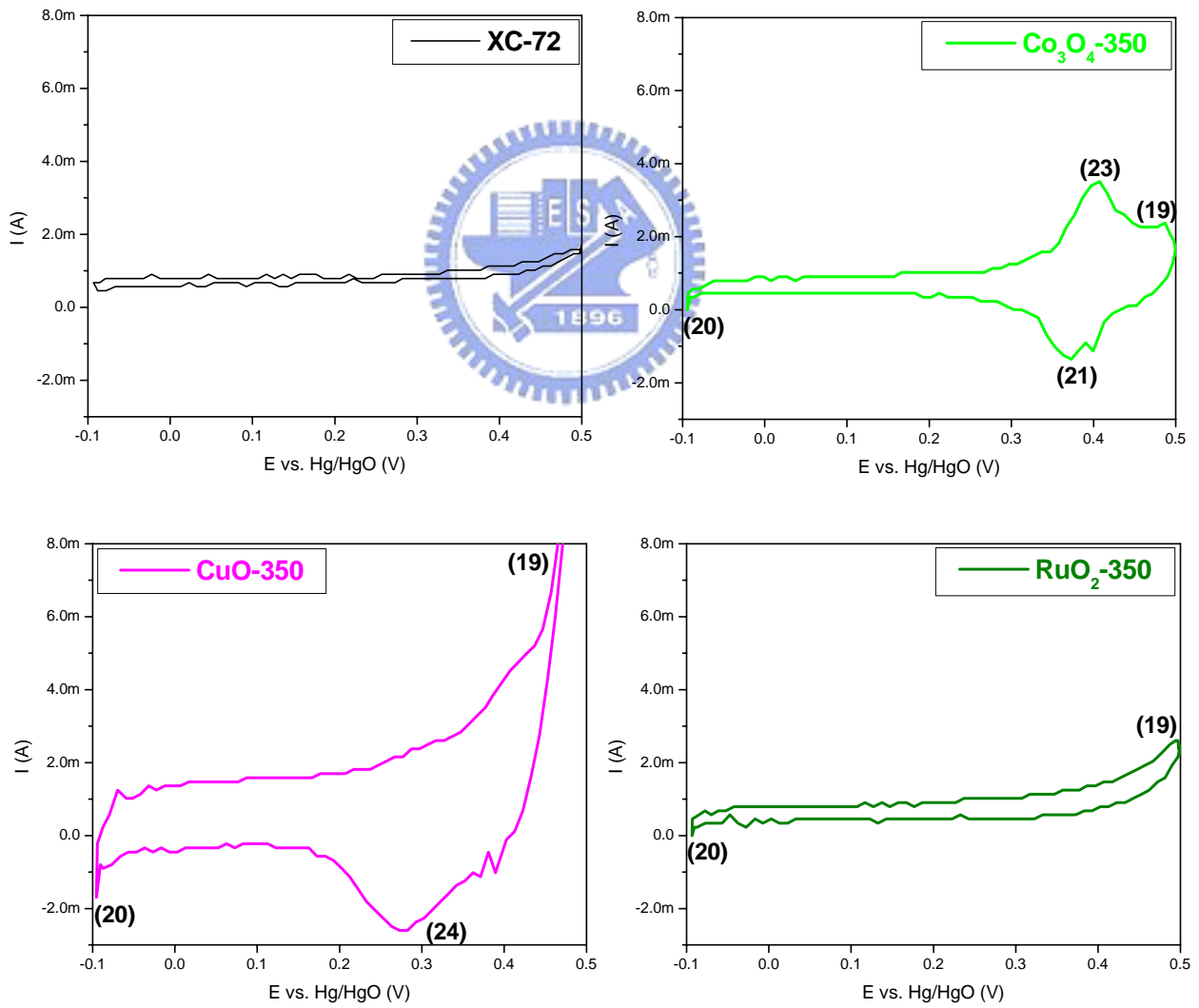


圖 4-29 空氣極中以不同催化劑-350°C之 CV 曲線圖(3)

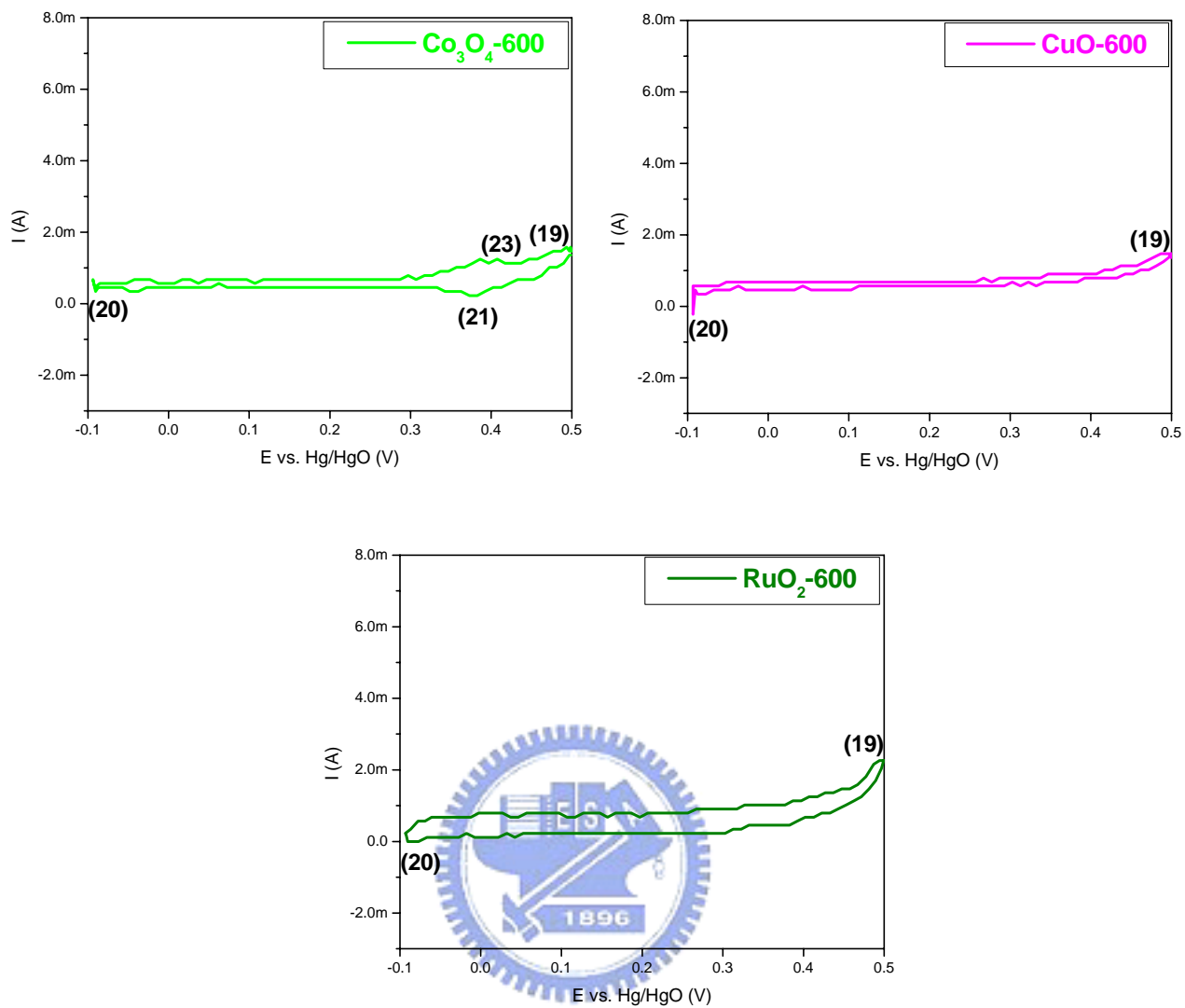


圖 4-30 空氣極中以不同催化劑-600°C 之 CV 曲線圖(4)