

#### 4.3.4 空氣陰極之極化曲線

電極的絕對電位直接而真實地反映電極過程的熱力學和動力學特性，但到目前為止還無法用實驗直接測定單個電極電位的絕對值，而必須選用一參考電極組成電池，用測量電動勢的方法測量兩極間的比較電位，故稱作相對電極電位。理論上鋅陽極的平衡電位為 1.25V，而空氣陰極為 0.40V，從純碳材的I-V曲線圖中(圖 4-23)由於未添加任何催化劑，因此氧還原反應進行相當緩慢，可視為鋅陽極本身的放電曲線，結果顯示鋅極的電位很接近理論值，隨著負載變大，極化現象增強；但空氣陰極受活性極化的影響，OCV與理論值就差了 0.3~0.65V，此差距主要因為氧電極的還原反應不是一個四電子過程，反應中有中間產物 $\text{HO}_2^-$ 出現， $\text{HO}_2^-$ 分解反應的動力學受催化劑種類影響，所以可改變催化劑來縮短這個差距。

圖 4-31 為空氣陰極的Tafel曲線圖，實驗裝置亦如圖 3-9，電位掃瞄從  $0.5\text{V} \xrightarrow{-3\text{mV/s}} -0.5\text{V}$  進行氧化還原反應，可從圖中觀察出不同空氣極的平衡電位，實驗數據分別列於表 4-7 中。平衡電位越高表示越接近理論值 0.40V，則OCV差距便會變小，將表 4-3~表 4-6 與表 4-7 對照，發現有些數值是吻合的，但有些有很大的偏差，實驗數據的再現性也有很大的影響；從圖中得知還原過程較複雜，不只一個反應發生，研判可能是有中間產物 $\text{HO}_2^-$ 的出現，但詳細機制仍不清楚，因

此不能單純從Tafel曲線去解釋，可能包含其他極化現象的生成。

圖 4-32~圖 4-35 為空氣陰極的極化曲線圖，可觀察出氧還原(OR)及氧生成(Oxygen evolution, OE)反應的性能。圖 4-32 顯示LCC<sub>3</sub>O-350在OR上有較佳的催化效能，其餘皆不相上下，但MnO<sub>2</sub>的極化較嚴重，在OE上XC-72 的催化效能最佳，接下來是YBCO > LCC<sub>3</sub>O > LCC<sub>2</sub>O~LCCO > BRO > MnO<sub>2</sub>；圖 4-33 顯示LCCO-600、LCC<sub>3</sub>O-600、YBCO-600 在OR上皆有良好之催化效能，但BRO的極化較為嚴重，在OE上XC-72 與YBCO-600 的催化效能佳，其餘為LCC<sub>3</sub>O > LCC<sub>2</sub>O > LCCO > BRO；圖 4-34 顯示CuO-350 在OR上催化效能較佳，其餘則不相上下，在OE上還是XC-72 表現最佳，再來是Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> > RuO<sub>2</sub> > CuO；圖 4-35 顯示在OR上的催化效能皆不相上下，但RuO<sub>2</sub>的極化較嚴重，在OE上仍是XC-72 表現最佳，再來是CuO > Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> > RuO<sub>2</sub>；綜合上述發現在OR上較無規則性可言，但在OE上，由於純碳材的氧還原反應進行相當緩慢，造成氧還原之逆反應較易進行，導致XC-72 的催化效能最佳，且觀察到若進行OR時發生了嚴重的極化現象，相反地在進行OE時，效果就會不彰。

表 4-7 空氣極中以不同催化劑之 Tafel 曲線值

空氣極編號	平衡電位(mV)
XC-72	-132.0
MnO <sub>2</sub>	222.5
LCCO-350	325.5
LCC <sub>2</sub> O-350	347.5
LCC <sub>3</sub> O-350	333.0
YBCO-350	-95.5
BRO-350	153.0
LCCO-600	-17.0
LCC <sub>2</sub> O-600	-23.5
LCC <sub>3</sub> O-600	-69.5
YBCO-600	-120.0
BRO-600	187.0
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -350	-92.0
CuO-350	347.0
RuO <sub>2</sub> -350	-54.0
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -600	-92.0
CuO-600	-88.5
RuO <sub>2</sub> -600	-8.0

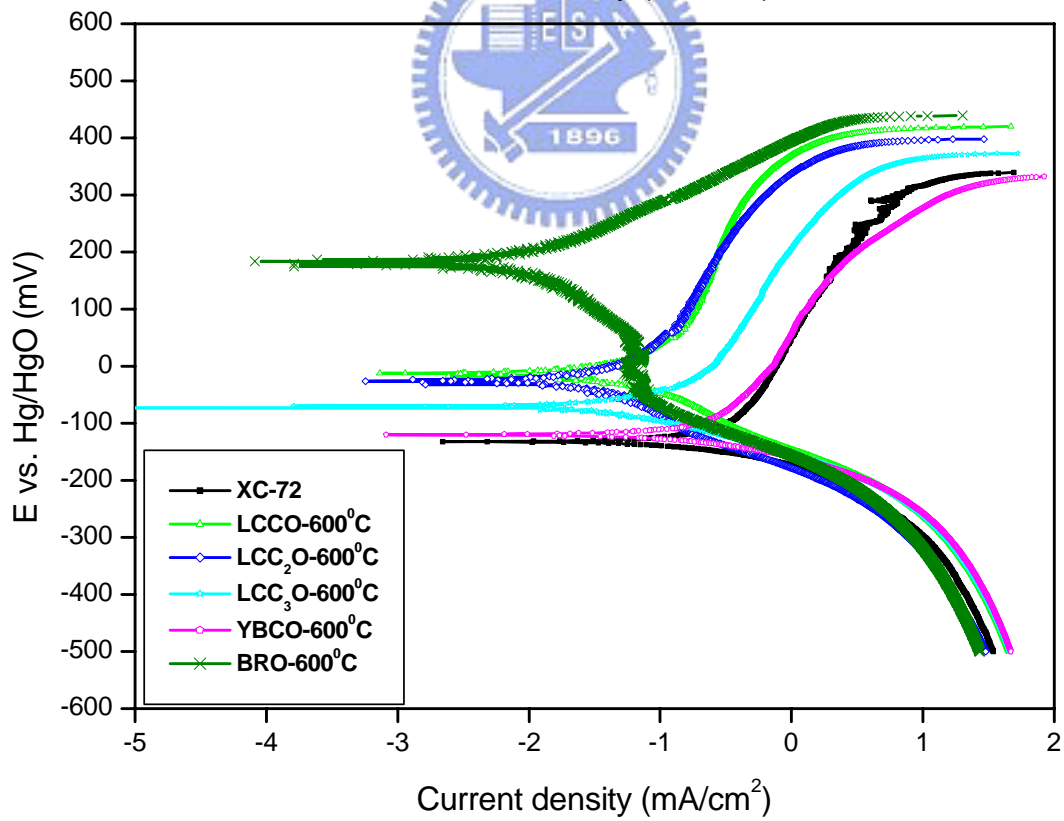
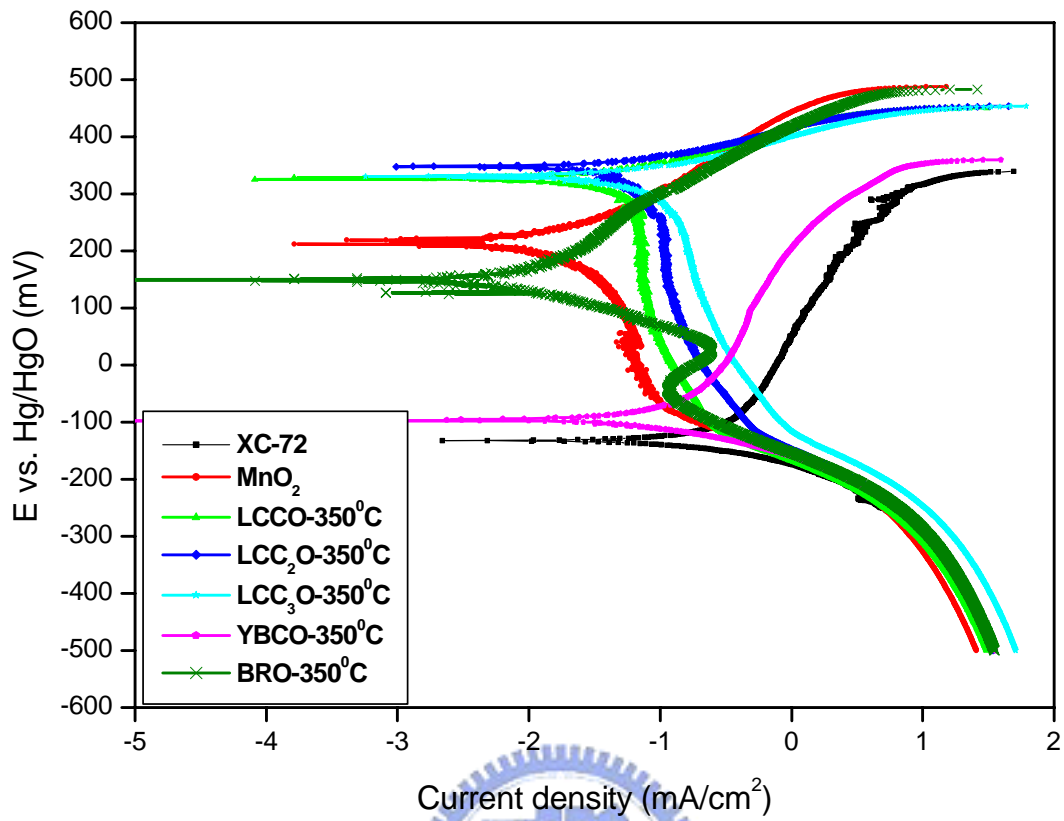


圖 4-31 空氣極中以不同催化劑之 Tafel 曲線圖

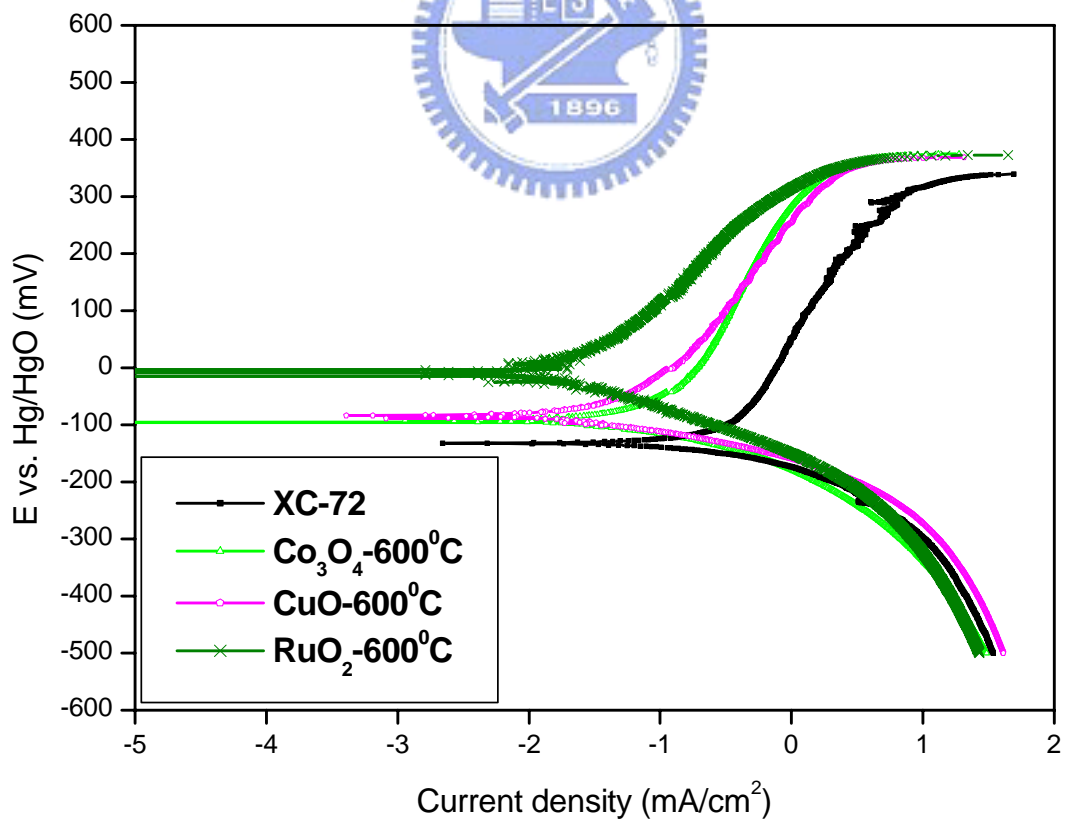
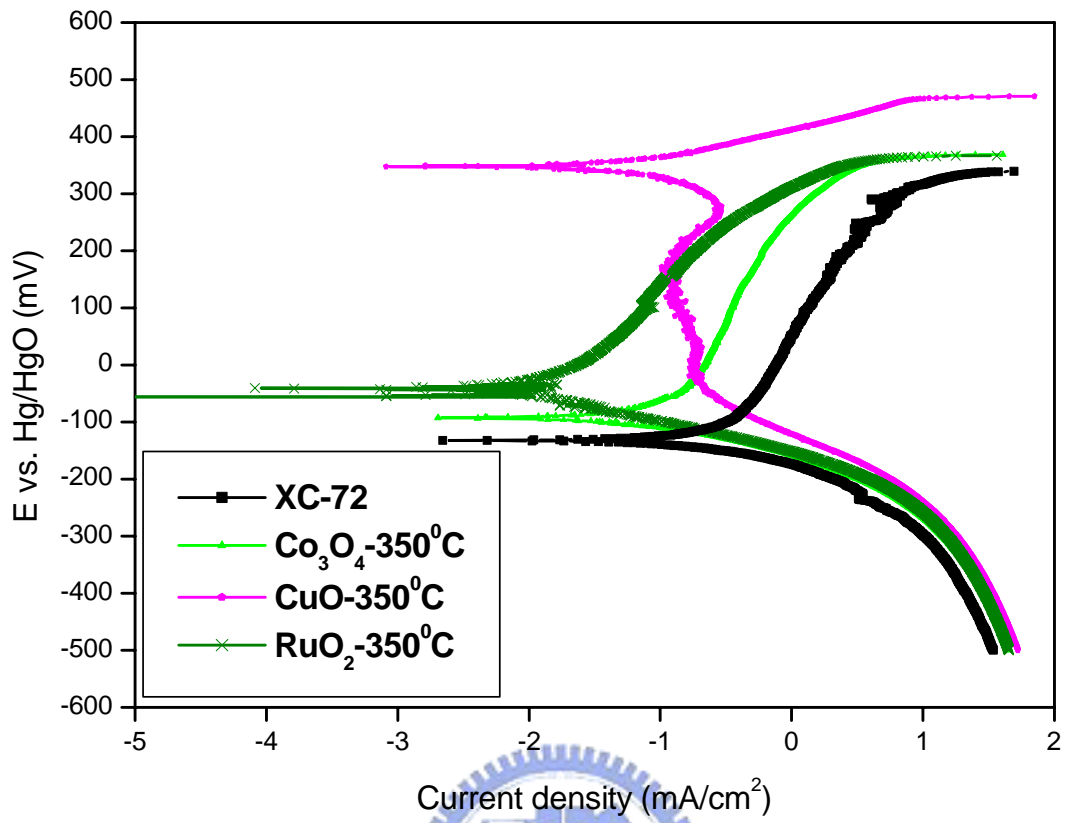


圖 4-31 空氣極中以不同催化劑之 Tafel 曲線圖(續)

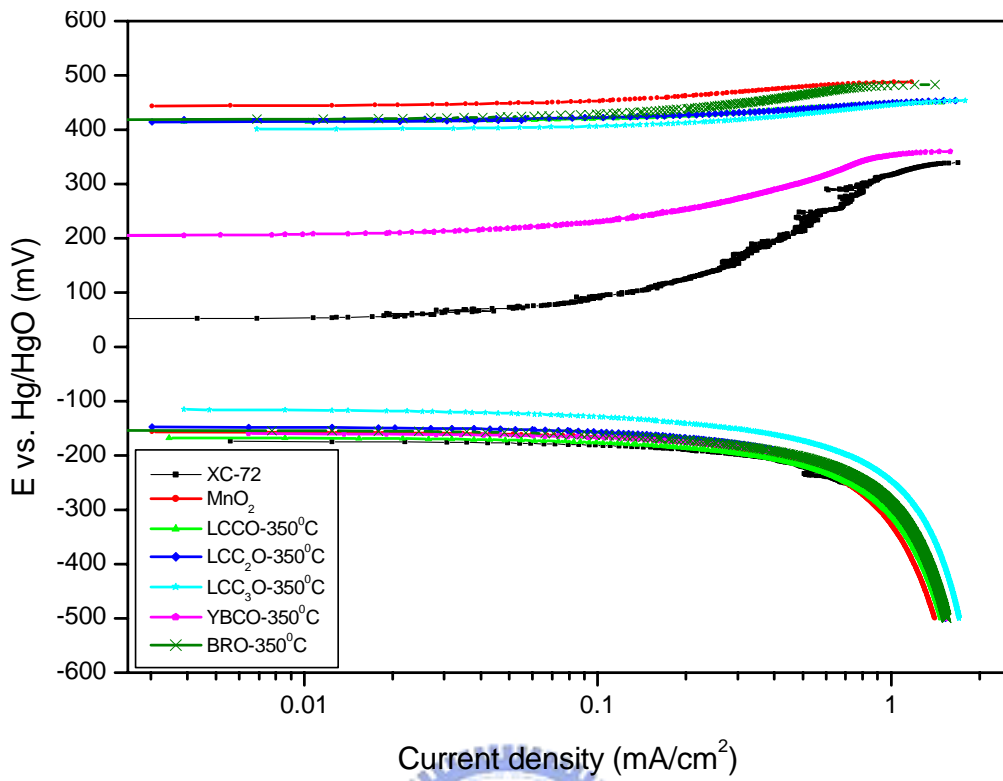


圖 4-32 空氣極中以不同催化劑- $350^{\circ}\text{C}$ 之極化曲線圖(1)

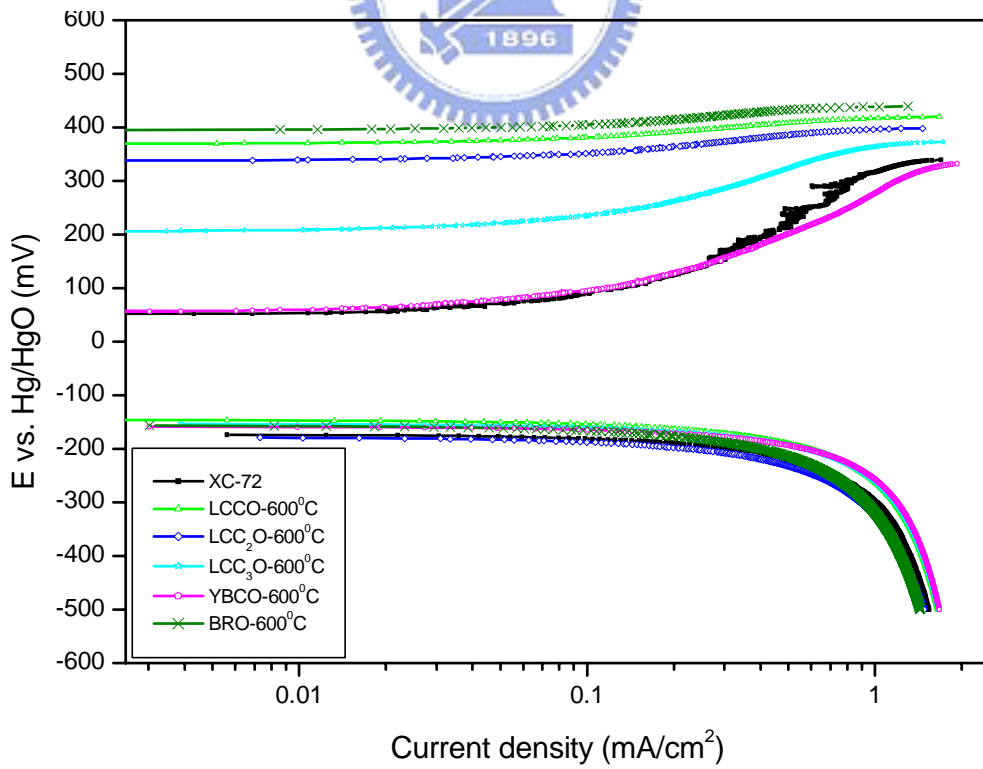


圖 4-33 空氣極中以不同催化劑- $600^{\circ}\text{C}$ 之極化曲線圖(2)

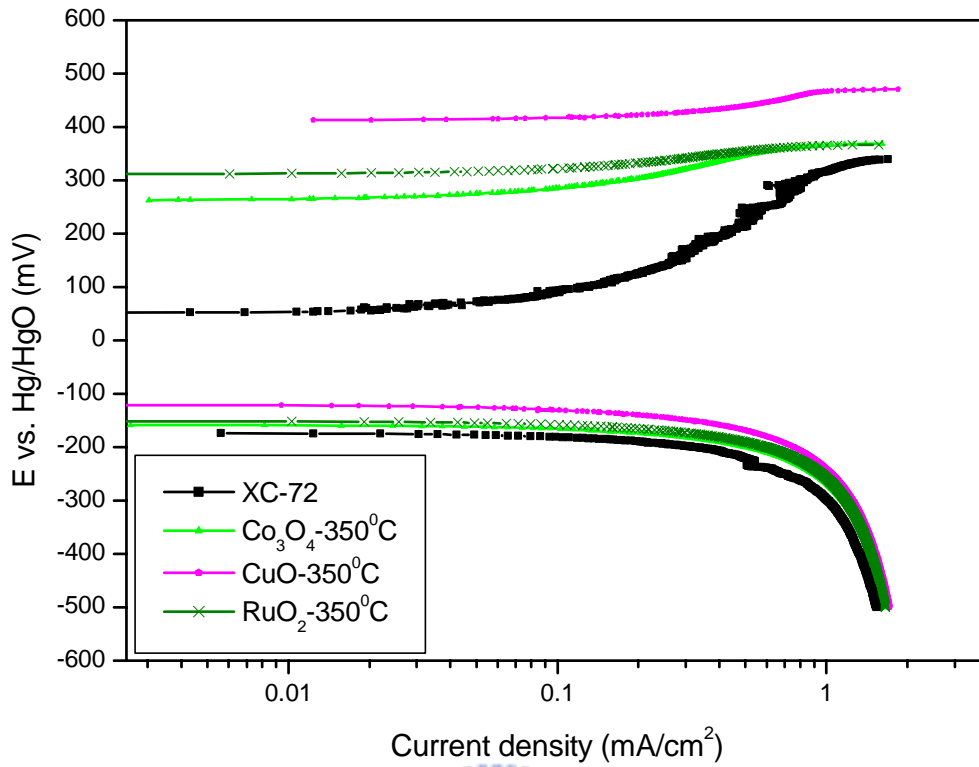


圖 4-34 空氣極中以不同催化劑-350°C之極化曲線圖(3)

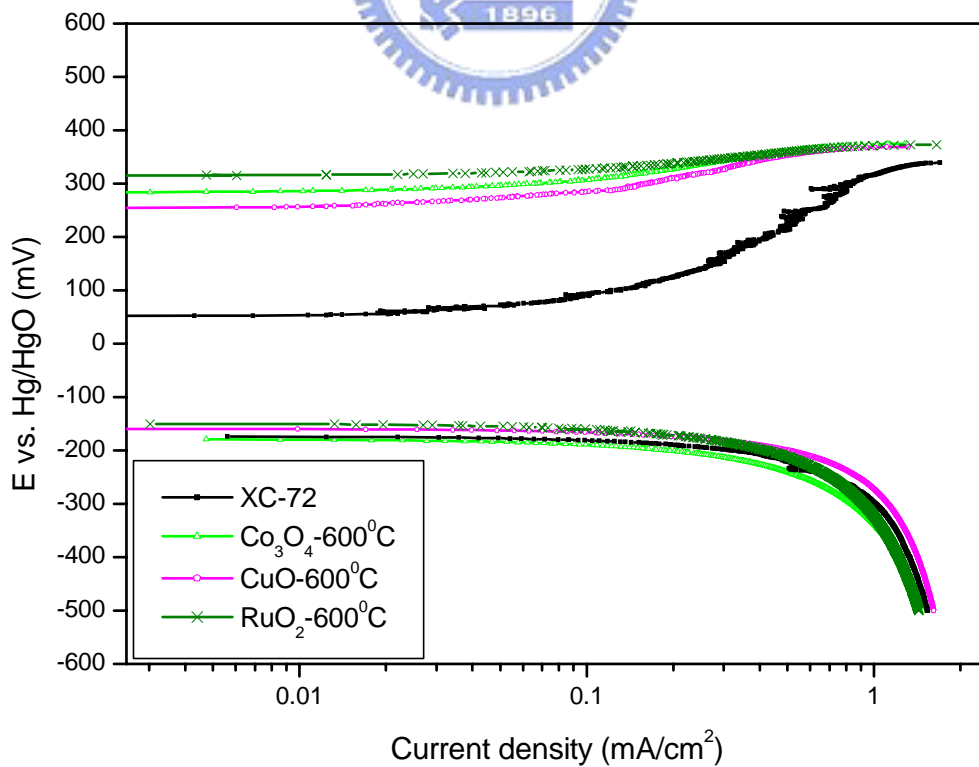


圖 4-35 空氣極中以不同催化劑-600°C之極化曲線圖(4)