

目錄

中文摘要.....	
英文摘要.....	
誌謝.....	
目錄.....	
表目錄.....	XI
圖目錄.....	XIII
第一章 緒論.....	1
1.1. 前言.....	1
1.2. 研究動機與目的.....	2
第二章 文獻回顧.....	6
2.1. 金屬 - 空氣電池.....	6
2.1.1 金屬 - 空氣電池的發展簡史.....	6
2.1.2 金屬 - 空氣電池的特性與優缺點.....	6
2.2. 鋅 - 空氣電池之電化學反應.....	11
2.2.1 空氣電極 - 陰極運作原理.....	11
2.2.1.1 空氣陰極 - 還原之半反應.....	12
2.2.1.2 空氣陰極 - 氧化之半反應.....	15
2.2.2 金屬電極 - 陽極運作原理.....	16

2.3. 空氣陰極 - 多孔氣體擴散電極.....	26
2.3.1 空氣陰極成分.....	26
2.3.1.1 碳材.....	26
2.3.1.2 黏結劑.....	27
2.3.1.3 催化劑.....	28
2.3.2 空氣陰極構造.....	30
2.4. 催化反應動力學 - H ₂ O ₂ 分解反應.....	40
2.4.1 反應速率.....	40
2.4.2 Arrhenius 定律.....	44
2.4.3 補償作用.....	44
2.5. 空氣電極反應動力學.....	49
2.5.1 影響電極反應速率之因素.....	49
2.5.2 極化現象.....	49
2.5.3 電極反應動力學.....	50
2.6. 鋅 - 空氣電池之電性能.....	55
2.6.1 放電性能.....	55
2.6.2 貯存性能.....	55
2.7. 鋅 - 空氣電池的種類.....	59
2.7.1 鈕扣式鋅 - 空氣一次電池.....	59

2.7.2	雙功能電極電化學再充式之鋅 - 空氣二次電池.....	60
2.7.3	第三電極電化學再充式之鋅 - 空氣二次電池.....	61
2.7.4	兩極式電解液固定之鋅 - 空氣二次電池.....	62
2.7.5	管狀式電解液循環之鋅 - 空氣二次電池.....	63
第三章 實驗程序.....		65
3.1.	實驗流程.....	65
3.2.	實驗試藥.....	65
3.3.	實驗設備.....	65
3.4.	實驗方法.....	65
3.4.1	催化劑製程.....	65
3.4.1.1	La-Ca-Co-O 系列催化劑粉末製備.....	65
3.4.1.2	Y-Ba-Cu-O 催化劑粉末製備.....	66
3.4.1.3	Ba-Ru-O 催化劑粉末製備.....	67
3.4.1.4	Co-O 催化劑粉末製備.....	67
3.4.1.5	Cu-O 催化劑粉末製備.....	68
3.4.1.6	Ru-O 催化劑粉末製備.....	68
3.4.2	雙氧水分解反應測試.....	69
3.4.2.1	反應裝置.....	69
3.4.2.2	觸媒活性測試.....	69

3.4.3 空氣陰極製程.....	70
3.4.4 鋅陽極製程.....	71
3.4.5 實驗用鋅空氣電池組裝.....	72
3.5. 實驗儀器.....	72
第四章 結果與討論.....	85
4.1. 觸媒之特性分析.....	85
4.1.1 La-Ca-Co-O 系列催化劑之分析.....	85
4.1.2 Y-Ba-Cu-O 催化劑之分析.....	87
4.1.3 Ba-Ru-O 催化劑之分析.....	89
4.1.4 Co-O、Cu-O 和 Ru-O 催化劑之分析.....	90
4.2. H ₂ O ₂ 分解反應之探討.....	103
4.2.1 在 350°C 下鍛燒之催化劑以不同重量在 15°C 下之試驗	103
4.2.2 在 350 下鍛燒之催化劑以 0.01g 在不同溫度下之試驗	104
4.2.3 在 600 下鍛燒之催化劑以不同重量在 15 下之試驗	105
4.2.4 在 600 下鍛燒之催化劑以 0.01g 在不同溫度下之試驗	105
4.2.5 補償作用.....	106

4.3. 空氣陰極之電池性能分析.....	115
4.3.1 空氣陰極之表面分析.....	115
4.3.2 鋅 - 空氣一次電池放電測試.....	116
4.3.3 空氣陰極之CV曲線.....	126
4.3.4 空氣陰極之極化曲線.....	132
第五章 結論與建議.....	139
5.1. 結論.....	139
5.2. 發展建議.....	141
參考文獻.....	142
附錄一：觸媒之特性分析.....	146
附錄二：H ₂ O ₂ 分解反應前後之ICP-AES分析.....	161

表目錄

表 1-1 USABC 電動車用發展目標.....	4
表 2-1 各類金屬 - 空氣電池的特性比較.....	8
表 2-2 金屬 - 空氣電池的主要優缺點.....	8
表 2-3 氧還原反應之反應機制.....	19
表 2-4 氧生成反應之反應機制.....	19
表 2-5 空氣陰極通道種類、組成與功能.....	32
表 2-6 碳有利於電化學領域的性質與特徵.....	32
表 2-7 常用於空氣陰極之催化劑.....	33
表 3-1 藥品資料表.....	77
表 3-2 設備資料表.....	78
表 3-3 電鍍之電鍍條件.....	83
表 4-1 350°C 下鍛燒之觸媒，Arrhenius 方程式之 E_a 值與 $\ln A$ 值...	107
表 4-2 600°C 下鍛燒之觸媒，Arrhenius 方程式之 E_a 值與 $\ln A$ 值...	107
表 4-3 空氣極中以不同催化劑-350°C 之電池性能(1)	120
表 4-4 空氣極中以不同催化劑-600°C 之電池性能(2)	120
表 4-5 空氣極中以不同催化劑-350°C 之電池性能(3)	121
表 4-6 空氣極中以不同催化劑-600°C 之電池性能(4)	121
表 4-7 空氣極中以不同催化劑之 Tafel 曲線值.....	134

圖目錄

圖 1-1 燃料電池基本原理.....	5
圖 2-1 金屬 - 空氣電池發展史.....	10
圖 2-2 氧還原反應(機制一)之細部分解圖.....	20
圖 2-3 氧原子還原反應(機制一)之細部分解圖.....	21
圖 2-4 氧還原生成過氧化氫離子反應(機制二)之細部分解圖.....	22
圖 2-5 氧還原以 side-on 形式生成過氧化氫離子反應(機制二)之可能 機制.....	23
圖 2-6 氧分子與催化劑活性中心作用方式.....	23
圖 2-7 氧分子與催化劑活性中心的吸附模型.....	24
圖 2-8 氧生成反應(機制二)之細部分解圖.....	24
圖 2-9 各式鋅陽極的鋅-空氣電池結構圖.....	25
圖 2-10 pH 值及電位對電極狀態的影響.....	25
圖 2-11 多層黏結型氣體擴散電極之示意圖.....	34
圖 2-12 Cabot 公司生產的 Vulcan® XC72 碳的 SEM 照片.....	34
圖 2-13 Shawinigan Black® Acetylene Black AB50% 的 SEM 照片.....	35
圖 2-14 催化層中不同 PTFE 用量的電極極化曲線.....	35
圖 2-15 鈣鈦礦結構的氧化物.....	36
圖 2-16 酯化及聚酯反應.....	37

圖 2-17 利用熱分解檸檬酸凝膠合成金屬氧化物粉體之示意圖.....	38
圖 2-18 空氣陰極的結構示意圖.....	39
圖 2-19 雙型態孔洞模型.....	39
圖 2-20 反應物濃度及生成物體積對時間的函數曲線.....	46
圖 2-21 一次反應中 $\ln \frac{\theta_0}{\theta}$ 對時間作圖.....	46
圖 2-22 U 型管內壓力之變化.....	47
圖 2-23 在不同催化劑質量下對所得之速率常數作圖.....	48
圖 2-24 Arrhenius 作圖($\ln k$ 對 $1/T$).....	48
圖 2-25 燃料電池典型的 I-V 極化曲線圖.....	54
圖 2-26 陰極電極反應示意圖.....	54
圖 2-27 典型的 Tafel 曲線圖.....	54
圖 2-28 各種電池之性能比較.....	57
圖 2-29 不同放電電流和溫度對放電曲線的影響.....	57
圖 2-30 在鈕扣式鋅空氣電池中，水氣在電池內外轉移的主要形式..	58
圖 2-31 電解液碳酸化對電池的影響.....	58
圖 2-32 Duracell's Activair 鈕扣式鋅 - 空氣一次電池示意圖.....	59
圖 2-33 AER Energy Resources' 鋅 - 空氣二次電池的基本操作示意圖	60
圖 2-34 三極式電解液固定之鋅 - 空氣二次電池的示意圖.....	61

圖 2-35 兩極式電解液固定之鋅-空氣二次電池的運作示意圖.....	62
圖 2-36 循環法鋅-空氣電池流程圖.....	63
圖 3-1 實驗流程圖.....	64
圖 3-2 催化劑製程.....	79
圖 3-3 H ₂ O ₂ 分解反應測試裝置圖.....	80
圖 3-4 擴散層之製作.....	81
圖 3-5 催化層之製作.....	82
圖 3-6 空氣陰極製程.....	83
圖 3-7 鋅陽極製程裝置圖.....	83
圖 3-8 電池構造分解圖.....	84
圖 3-9 CV 量測的三極架構圖.....	84
圖 4-1 La-Ca-Co-O 系列前驅物之 TGA 圖形.....	91
圖 4-2 La-Ca-Co-O 系列前驅物之 DTA 圖形.....	91
圖 4-3 不同系列觸媒(600°C)進行程溫還原(TPR)反應之圖譜.....	92
圖 4-4 La-Ca-Co-O 系列催化劑不同鍛燒時間之 XRD 比較圖.....	93
圖 4-5 La-Ca-Co-O 系列(350°C)經H ₂ O ₂ 分解反應前後之EDS圖形..	94
圖 4-6 La-Ca-Co-O 系列(600°C)經H ₂ O ₂ 分解反應前後之EDS圖形..	96
圖 4-7 Y-Ba-Cu-O 前驅物之 TGA/DTA 圖形.....	98
圖 4-8 Y-Ba-Cu-O 化合物催化劑不同鍛燒時間之 XRD 圖.....	98

圖 4-9 Ba-Ru-O 前驅物之 TGA/DTA 圖形.....	99
圖 4-10 Ba-Ru-O 化合物催化劑不同鍛燒時間之 XRD 圖.....	99
圖 4-11 Ba-Ru-O 化合物(350°C)經H ₂ O ₂ 分解反應前後之EDS圖形	100
圖 4-12 Co-O、Cu-O 和 Ru-O 催化劑不同鍛燒時間之 XRD 比較圖	101
圖 4-13 觸媒-350°C 在H ₂ O ₂ 分解反應中ln(θ_0/θ)與時間的函數圖	108
圖 4-14 觸媒-350°C 在H ₂ O ₂ 分解反應中k與W _{cat} 的函數圖形.....	110
圖 4-15 觸媒-350°C 之 Arrhenius 作圖.....	110
圖 4-16 觸媒-600°C 在H ₂ O ₂ 分解反應中ln(θ_0/θ)與時間的函數圖	111
圖 4-17 觸媒-600°C 在H ₂ O ₂ 分解反應中k與W _{cat} 的函數圖形.....	113
圖 4-18 觸媒-600°C 之 Arrhenius 作圖.....	113
圖 4-19 不同觸媒在H ₂ O ₂ 分解反應中之補償作用.....	114
圖 4-20 不同觸媒在H ₂ O ₂ 分解反應中之Arrhenius作圖.....	114
圖 4-21 製備之擴散層與催化層的SEM照片.....	122
圖 4-22 以不同 PTFE 用量(35、40wt%)製備擴散層之 I-V 曲線圖....	123
圖 4-23 空氣極中以不同催化劑-350°C 之 I-V 曲線圖(1).....	124
圖 4-24 空氣極中以不同催化劑-600°C 之 I-V 曲線圖(2).....	124
圖 4-25 空氣極中以不同催化劑-350°C 之 I-V 曲線圖(3).....	125

圖 4-26	空氣極中以不同催化劑-600°C 之 I-V 曲線圖(4)125
圖 4-27	空氣極中以不同催化劑-350°C 之 CV 曲線圖(1)128
圖 4-28	空氣極中以不同催化劑-600°C 之 CV 曲線圖(2)129
圖 4-29	空氣極中以不同催化劑-350°C 之 CV 曲線圖(3)130
圖 4-30	空氣極中以不同催化劑-600°C 之 CV 曲線圖(4)131
圖 4-31	空氣極中以不同催化劑之 Tafel 曲線圖135
圖 4-32	空氣極中以不同催化劑-350°C 之極化曲線圖(1)137
圖 4-33	空氣極中以不同催化劑-600°C 之極化曲線圖(2)137
圖 4-34	空氣極中以不同催化劑-350°C 之極化曲線圖(3)138
圖 4-35	空氣極中以不同催化劑-600°C 之極化曲線圖(4)138

