

第二章 文獻回顧

2.1. 金屬 - 空氣電池

金屬 - 空氣電池是以電極電位較負的金屬，如：鎂、鋁、鋅、鎘、鐵等作陽極，以空氣中的氧或純氧作陰極的活性物質，電解液一般採用鹼性或中性的水溶液，如果陽極採用電極電位更負的鋰、鈉、鈣時，此時電解液只能採用非水的有機或無機電解質溶液。由於空氣電極使用的活性物質是空氣，無需成本處處皆是，故深受重視，利用這種空氣電極與眾多電極電位較負的金屬搭配，構成了一系列的金屬-空氣電池[3]。

2.1.1 金屬 - 空氣電池的發展簡史

圖 2-1 為金屬-空氣電池發展史[2、4]。



2.1.2 金屬 - 空氣電池的特性與優缺點

電池之所以能將物質經化學反應時釋放出的化學能轉變成電能，主要是靠參加電流反應的兩個電極之活性物質及其電解液所構成的電池體系，它決定著電池所輸出的能量大小，主要有以下基本條件：

(1) **電動勢應儘可能高**，即陽極的電極電位要儘可能負，陰極的要儘可能正；(2) **電化當量要小**，可保證電池在放出同樣電量時有較輕的質量；(3) **電化學活性要高**，一般採用粉狀物質製成電極後有較高的

反應比表面積，以保證有較大的電流放電；(4)在電解質中要有較高的穩定性，其腐蝕速率儘可能小；(5)對環境無污染；(6)活性物質製成的電極電阻要小；(7)來源豐富，價格便宜，當然要完全滿足上述條件是很困難的，但必須綜合考慮[3]。表 2-1、2-2 為各類金屬-空氣電池的特性與優缺點[5]。

金屬 - 空氣電池的主要特性：(1)比能量高，由於空氣中的氧是取之不盡的，理論上陰極的容量是無限的，加上活性物質在電池之外，使它的理論比能量比一般金屬氧化物電極大得多，都在 1000Wh/kg 以上，實際比能量也都在 100Wh/kg 以上，屬高能化學電源；(2)性能穩定，特別是鋅-空氣電池採用粉狀多孔鋅電極和鹼性電解液後，可在很高的電流密度下工作，如果用純氧代替空氣，還可以大幅提高放電性能[3]。

在金屬 - 空氣電池系列中，以鋅 - 空氣電池的研究最多且已廣泛應用在不同場合，主要是由於鋅的貯量大、易獲得且性能穩定、比能量高，其電化學行為的研究也比較充分，故鋅-空氣電池發展很快，本研究就是以此為重點。

表 2-1 各類金屬 - 空氣電池的特性比較[5]

陽極金屬	電化當量 (g/Ah)	價數變化	標準電動勢 (V)	工作電壓 (V)	理論比能量 (Wh/kg)	實際比能量 (Wh/kg)
鋰	0.26	1	3.44	2.4	13,231	300
鈣	0.75	2	3.41	2.0	4,547	-
鎂	0.45	2	3.09	1.4	6,867	110~130
鋁	0.34	3	2.70	1.6	7,941	200
鋅	1.22	2	1.65	1.2	1,352	225~400
鐵	1.04	2	1.28	1.0	1,231	130~155



表 2-2 金屬 - 空氣電池的主要優缺點[5]

優點	缺點
<ul style="list-style-type: none"> ◆比能量高 ◆放電電壓平坦 ◆儲存壽命長(密封狀態) ◆無生態環保問題 ◆價格便宜(以單位重量所提供之電能) ◆電容量不易受負載及操作溫度影響 	<ul style="list-style-type: none"> ◆電池不能密封，易造成電解液乾涸，影響電池的電容和壽命 ◆鹼性電解液的碳酸鹽化，增加電阻 ◆濕貯存性能差，會加速陽極的自放電，產生氫氣；若電解液淹沒空氣極，會限制輸出功率 ◆在一定的操作溫度範圍內

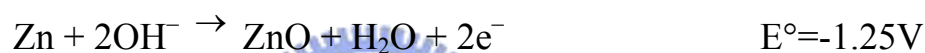
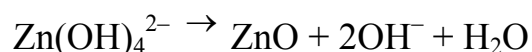
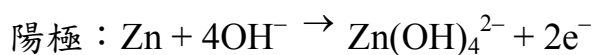
Galvani(1786)		· 兩種不同金屬接觸青蛙肌肉時能夠產生電流，這是世界上第一個能夠實際應用的電池
Volta(1800)	1800	· 發明電池堆(pile)和杯冕(crown of cups)，歷史上第一個提供穩定連續電流的電源裝置
Schoenbein(1838) Grove(1839)		· 發現燃料電池原理 · 在「氣體電池」實驗中，以氫氣、氧氣為有效之去極劑(depolarizer)，被公認為全世界第一個「燃料電池」
	1850	
Leclanché(1868)		· 發明鋅乾電池(Zinc dry cell)： $Zn-NH_4Cl-C(MnO_2)$
Maiche(1878)		· 設計出空氣去極化電池(Air depolarized cell)： $Zn-NH_4Cl-C(Pt)$ ，歷史上最早的中性鋅-空氣電池；在第一世界大戰時，曾應用在鐵路、通訊系統，但受限於碳負載小，只能達 $0.3mA/cm^2$
Mond and Langer (1889)		· 「氣體電池」正名為「燃料電池」，操作電壓為 0.73V 時電流密度為 $3.5mA/cm^2$ ，結構上已接近現代的燃料電池了
	1900	
Reid(1902)		· 提出鹼性燃料電池(AFC)概念(專利)
Schmid(1923)		· 提出多孔結構之氣體擴散電極(GDE)概念
Heise and Schumacher (1932)		· 製造出鹼性鋅-空氣電池，開發以石蠟(wax)為疏水劑之電極，20%NaOH當電解液，放電電流提高到 $7\sim 10mA/cm^2$ ，鋅電極為可換式，具有高能量密度但低功率輸出，已用於助聽器上
André(1941)		· 由於鋅-銀電池研發成功，為了防止鋅電極在鹼液中的鈍化，將片狀鋅改為粉狀鋅，發現在大電流條件下放電有重大突破
	1950	
M.W.Kellogg(1955)		· 克服高功率、高電壓系統，使商業界注意到鋅-空氣電池的市場潛在能力
Bacon(1959)		· 發明培根電池：開發出雙孔電極，採用較廉價的鎳網及不易腐蝕電極的氫氧化鉀電解液，是第一個鹼性燃料電池；也製造出可工作之 5Kw 焊接機

GE, Grubb and Niedrach (1960)	1960	<ul style="list-style-type: none"> · 開發出「Grubb-Niedrach 燃料電池」：使用磺化的聚苯乙烯離子交換膜作電解質及將 Pt 分佈在膜上
GE(1962)		<ul style="list-style-type: none"> · 應用高分子電解質燃料電池(PEFC)於雙子星太空任務(Gemini Space Mission)
GE and Union Carbide (1965)		<ul style="list-style-type: none"> · 應用聚四氟乙烯(Teflon®, PTFE)當作黏結劑於疏水氣體擴散電極，厚度在 0.12~0.5mm，而最高放電電流可 1000mA/cm²
P&W(1965)		<ul style="list-style-type: none"> · 應用鹼性燃料電池於阿波羅太空任務(Apollo Space Mission)
GM(1969)		<ul style="list-style-type: none"> · 應用機械式可再充電的鋅-空氣電池觀念，製造一輛具有 20 千瓦功率的實驗車
(1970)	1970	<ul style="list-style-type: none"> · 製造出高效能且輕薄之氣體擴散電極，使電極能在常壓使用，以 50mA/cm²放電時，工作壽命可達 5000 小時
Dupont(1972)		<ul style="list-style-type: none"> · 杜邦開發出了燃料電池專用的 Nafion® 質子交換膜
Activar(1977)		<ul style="list-style-type: none"> · 研發出高效率商業化之鈕扣式(button cell)一次鋅-空氣電池，應用在助聽器、傳呼機和醫療器材上；組合型鋅-空氣電池則用在太空的無線通訊器材上
Sanyo (1980s)	1980	<ul style="list-style-type: none"> · 開發 124V、560Ah 的車用電池應用在大型車輛上，此系統中單體電池容量為 1V、560Ah，額定電流密度為 80mA/cm²，最大可達 130mA/cm²
(1990s)	1990	<ul style="list-style-type: none"> · 電動車用之鋅空氣電池之研發上已達到美國先進電池協會(USABC)所訂的中期目標，使得電動車實行的可能性提高
Electric Fuel (1995)		<ul style="list-style-type: none"> · 開發的鋅-空氣電池裝在總重 3500kg 的電動郵政車上，比能量達 207Wh/kg，350kg 的電池可行駛 300km，美國 Dreiback Electro-motive 公司、德國、瑞典也都積極將鋅-空氣電池應用在 EV 上
	2000	
西安總銳(2002)		<ul style="list-style-type: none"> · 研製成功了世界首創的液體循環式鋅-空氣電池
EETC(2003)		<ul style="list-style-type: none"> · 由博信電池和浙江大學共同研發鋅-空氣燃料電池轎車，考慮電池單位重量的話是目前國內電動汽車行駛距離之最

圖 2-1 金屬 - 空氣電池發展史[2、4]

2.2. 鋅 - 空氣電池之電化學反應

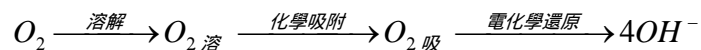
鋅 - 空氣電池是連接鹼性電池與燃料電池的一種過渡形式電池，由於陰極是使用氧氣當作去極劑，故又稱為空氣去極化電池(air depolarized cell)。本研究所使用的電解液主要為鹼性的氫氧化鉀溶液，發生在電極表面的反應是相當複雜的，但以簡化的形式表示鋅 - 空氣電池陰陽極之全反應[6]：



一般鹼性鋅 - 空氣電池的開路電壓(Open Circuit Voltage, OCV)並不等於電動勢，其值約為 1.45V，且隨放電條件變化，電池的工作電壓約在 0.9~1.3V 間，放電後的閉路電壓(CCV)為 1.1~1.3V[7]。

2.2.1 空氣電極 - 陰極運作原理

由於空氣中的氧氣本身不能做成電極接受電子進行陰極還原，因此需通過碳電極進行反應，載體碳材不參與電極反應而是提供了氧進行陰極還原的場所。首先氧氣要通過擴散溶入溶液，然後在液相中擴散並在電極表面進行化學吸附，最後再進行電化學的還原，這個過程可簡要表示如下[3]：



氧電極反應在實際電化學過程中是一類重要的反應，關於這個反應的機制是比較複雜的，它包括了許多串聯過程及同時進行的並聯過程，目前仍有很大的爭論，其主要原因與氧電極的特性有關。氧電極的還原反應不只是一個複雜的四電子過程，隨著電極材料和反應條件而不同，因而提出許多反應機制，其中很多實驗結果發現，反應過程中有中間產物出現，如： H_2O_2 或中間價態的金屬離子等。

2.2.1.1 空氣陰極 - 還原之半反應

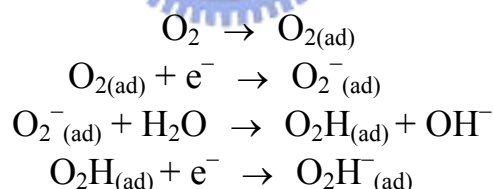
文獻[8、9]所提及的氧還原反應(Oxygen Reduction Reaction, ORR)，根據是否生成中間產物 H_2O_2 可分為兩大類，整理如表 2-3。

Goldstein和Tseung[8]認為若是機制一反應，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且從外界電路進行部分電子轉移，以單鍵鍵結成 $O-O$ ，如圖 2-2 之(1)所示；接下來 $O-O$ 會和鄰近的 OH^- 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，而在kink site的 OH^- 則容易和鄰近的水分子形成氫鍵，如圖 2-2 之(2)所示；再來則會因為電子傳遞而將 $O-O$ 鍵和水分子打斷，如圖 2-2 之(3)所示；最後則會打斷 OH^- 鍵並在電極表面上重新排列，如圖 2-2 之(4)所示。

此外 Evans、Tseung 和 Bevan[10、11]認為氧分子有可能會吸收熱能而分解為氧原子，如圖 2-3 之(1)~(4)所示，氧分子會先偽分離(pseudo-splitting)形成氧原子，並吸附在電極表面上；接下來在 kink site 的氧原子會和水分子進行還原反應，如圖 2-3(5)所示。



Goldstein和 Tseung[8]認為氧分子也有可能在催化劑表面上以 end-on 的形式出現，進行機制二反應，如圖 2-4 所示。首先一個氧原子以化學吸附在電極表面，另一氧原子裸露在外，也是從外界電路進行部分電子轉移，與相鄰的 OH 形成氫鍵，再來則會因為電子傳遞而將水分子打斷，最後則會打斷 OH 鍵，產生 HO₂⁻ 離子之中間產物。其中細部反應機制表示如下[9、12]：



此外 Goldstein 和 Tseung[8]認為氧分子也有可能在催化劑表面上以 side-on 的形式出現而進行機制二反應，如圖 2-5 所示。

另外，從分子軌域理論來看[13]，氧分子的 π 電子占有軌域與催化劑活性中心的空軌域重疊，進而削弱了 O-O 鍵，導致 O-O 鍵鍵長增大，達到活化的目的。同時催化劑活性中心的占有軌域可以反饋到 O₂ 的 π* 軌域，使 O₂ 吸附在活性中心表面，O₂ 在電極表面的吸附方式

主要有以下三種：側基式(griffiths)、端基式(pauling)、橋式(bridge)，如圖 2-6 所示。有效吸附於電極表面的氧分子得到活化，可以進一步發生電化學還原，此反應機制與 O_2 和催化劑活性中心的作用方式有關。

在側基式吸附模型中(如圖 2-7(a))， O_2 的 π 電子軌域與活性中心金屬的 d_{z^2} 軌域側向配位，而金屬活性中心充滿的 d_{xz} 或 d_{yz} 電子反饋到 O_2 的 π^* 軌域，導致 O_2 吸附到催化劑表面。催化劑和 O_2 之間有較強的相互作用能減弱O-O鍵，甚至引起 O_2 在催化劑表面的解離，有利於四電子過程，吸附於表面的 O_2 發生還原並使活性中心再生。

在端基式吸附模型中(如圖 2-7(b))， O_2 的 π^* 軌域與金屬活性中心的 d_{z^2} 軌域端向配位，只有一個氧原子受到活化因此有利於二電子過程，大部分的氧電極還原反應是按這種模型進行的。這種作用伴有部分電荷遷移而生成過氧化物，可以在溶液中形成O-OH自由基，也可以通過化學脫附得到還原產物 H_2O_2 。

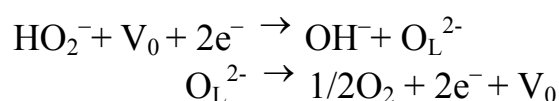
橋式吸附(如圖 2-7(c))要求催化劑活性中心之間位置合適，且能與 O_2 分子 π 軌域成鍵的部分充滿軌域。 O_2 分子通過O-O橋與兩個活性中心作用，促使兩個氧原子均被活化有利於實現四電子過程。

當氧發生陰極還原時，大多數情況下溶液中都發現有 H_2O_2 或 HO_2^- 離子的存在，有人用同位素技術證明氧分子在接受二電子還原為

HO₂⁻時，它的雙鍵並不斷裂，這一步是完全可逆的。HO₂⁻的存在其主要的危害有：(1)若未分解時會在空氣極周圍累積，使空氣極的還原電位向負移動，造成電動勢下降；(2)由於氧只斷裂一個O-O鍵，只有二個電子參加反應所以只能產生一半的電流，因此氧的利用率比總反應少了一半；(3)HO₂⁻在電解液中向陽極移動使鋅陽極直接氧化，導致比容量損失和熱量增加。所以當H₂O₂或HO₂⁻離子要進一步還原時受到很大的阻力，需要很高的能量使氧分子的雙鍵斷裂，因此認為氧還原反應的速率決定步驟是中間產物的進一步還原[3]。

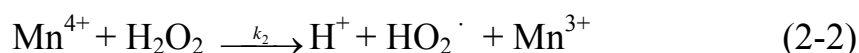
2.2.1.2 空氣陰極 - 氧化之半反應

氧化之半反應為過氧化氫離子之分解反應，文獻[14、15]所提及的氧生成反應(Oxygen Evolution Reaction)之反應機制眾說紛紜，整理如表 2-4。以機制二為例，其中M^z代表催化劑中為z價之過渡金屬離子，目的是為了加速氧之還原反應及過氧化氫離子之分解反應，首先反應生成H₂O₂或HO₂⁻離子之中間產物，如圖 2-8 所示，再來由於晶格中可能會因為摻雜不同金屬而造成氧空缺(vacancy)，以V₀來表示，且和HO₂⁻離子生成OH⁻和晶格中的氧離子，以O_L²⁻來表示，而O_L²⁻又會進一步反應產生氧氣和V₀，反應如下[16]：



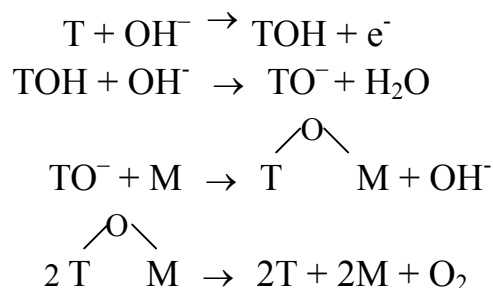
Haber和Weiss[17]首先探討H₂O₂分解反應在金屬氧化物催化劑

中含多種穩定混合價數的金屬離子之氧化還原機制，之後 Gerischer [18]根據電化學實驗推出以下機制：



相對的反應速率與 E-pH 圖有關，一般而言反應(2-1)、(2-2)會同時進行，除了當還原電位大於 $0.68\text{V}(\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2)$ 時，(2-2)將會先發生。也有文獻[19]報導 $\text{LaFe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_3$ 在 H_2O_2 分解反應中的活性中心是高氧化態的 Fe(IV)和 Ni(III)，根據這些實驗證據可以合理的假設增加混合價數的金屬離子生成將有助於 H_2O_2 分解反應的進行。

另外，對於不通過過氧化物中間產物的機制，近年來隨著過渡金屬氧化物催化劑的研究得到很大的發展，文獻[20~22]有探討不同結構之催化劑生成氧之反應機制，以 Co_3O_4 為例，T代表 Co^{3+} 而M表示 Co^{2+} 或 Co^{3+} ，生成中間價態的金屬離子，反應機制如下[21]：



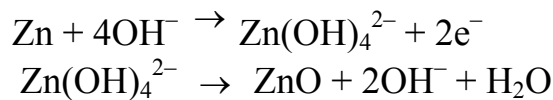
2.2.2 金屬電極 - 陽極運作原理

在早期鋅 - 空氣電池是以汞齊化的鋅塊為主，汞可避免腐蝕產生氫氣，如(2-5)式，但不僅危害健康且污染環境已被禁用。由於金屬鋅

本身就是電子導體，氧化反應很快不需再提供催化劑或導體，因此可通過的電量是由存在的金屬量決定。目前為了因應市場，開發高比能量電池已是必然的趨勢和研究軸心，所以採用鋅板式、鋅粒式或鋅粉式等取而代之。

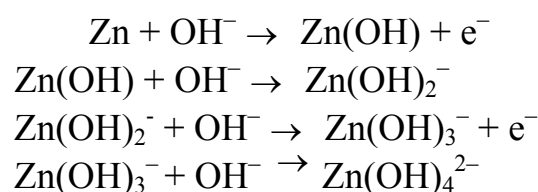
鋅板式是指多孔鋅電極板，以鋅粒和氧化鋅混合 PS、Epoxy 等高分子黏結劑，並以電鍍析出在惰性電極上；鋅粒式是直接將鋅粒與電解液混合，為了防止鋅粒沉積底層，所以會加入添加劑(如：CMC)使電解液呈膠狀而增加分散性；鋅粉式常採用電解鋅粉以不同方法成型，如：壓成式、塗膏式、黏結式和電沉積式等，其中若需短時間、大電流放電則以電沉積式的鋅陽極活性較佳，圖 2-9 分別為其結構圖。為了加快反應速率，金屬必須增加反應之比表面積，且可使用金屬氧化物當作化學抑制劑來避免金屬腐蝕、改善鋅陽極結構之潤濕性和導電性。

鋅在鹼性溶液中，其主要的反應可表示如下[6]：



另外Bockris等人認為在鹼性溶液中可能會產生 $\text{Zn}(\text{OH})$ 、 $\text{Zn}(\text{OH})_2^-$ 、

$\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ 、 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 等中間產物，以下為細部反應[6]：



大部分金屬在電解液中並不穩定，易發生反應造成腐蝕而生成氫氣，導致電池儲存壽命縮短，圖 2-10 為鋅 - 水系之簡化 Pourbaix 圖，反應如下[23]：



當擴散層中的氧氣溶入電解液後擴散到鋅陽極，將直接發生氧化，此反應下電池並不會產生電流，只是單純的氧化反應消耗鋅放出熱量 [3]。



表 2-3 氧還原反應之反應機制

反應機制	化學反應
機制一[8]: 不生成中間產物H ₂ O ₂	$O_2 + 2M \rightarrow 2MO_{吸}$ $2MO_{吸} + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^- + 2M$
機制二[8、9]: 有中間產物H ₂ O ₂ 生成	$O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow HO_2^- + OH^-$ $HO_2^- + H_2O + 2e^- \rightarrow 3OH^-$
	$O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow HO_2^- + OH^-$ $HO_2^- \rightarrow 1/2O_2\uparrow + OH^-$

表 2-4 氧生成反應之反應機制

反應機制	化學反應
機制一[14]: Kobussen's Path	$M + OH^- \rightarrow MOH + e^-$ $MOH + OH^- \rightarrow MO + H_2O + e^-$ $MO + OH^- \rightarrow MO_2H^-$ $MO_2H^- + OH^- \rightarrow MO_2^- + H_2O + e^-$ $MO_2^- \rightarrow M + O_2 + e^-$
機制二[14]: Heyrovsky's Path	$M^Z + OH^- \rightarrow M^Z-OH + e^-$ $M^Z-OH + OH^- \xrightarrow{rds} M^Z \dots H_2O_2 + e^-$ $M^Z \dots H_2O_2 \rightarrow M^Z + H_2O_2$ $(H_2O_2)_{phys} + OH^- \rightarrow (HO_2^-)_{phys} + H_2O$ $(H_2O_2)_{phys} + (HO_2^-)_{phys} \rightarrow H_2O + OH^- + O_2\uparrow$
機制三[15]: Alkaline Path of Hoar	$M + OH^- \rightarrow MOH + e^-$ $MOH + OH^- \rightarrow MH_2O_2^-$ $2MH_2O_2^- \rightarrow M + MO_2^{2-} + 2H_2O$ $MO_2^{2-} \rightarrow M + O_2 + 2e^-$
機制四[15]: Damjanovic and Dey Path	$M + OH^- \rightarrow MOH + e^-$ $MOH + OH^- \rightarrow MH_2O_2^-$ $MH_2O_2^- \rightarrow MH_2O_2 + e^-$ $MH_2O_2 + OH^- \rightarrow MHO_2^- + H_2O$ $MHO_2^- \rightarrow MHO_2 + e^-$ $MHO_2 + OH^- \rightarrow M + O_2 + H_2O + e^-$

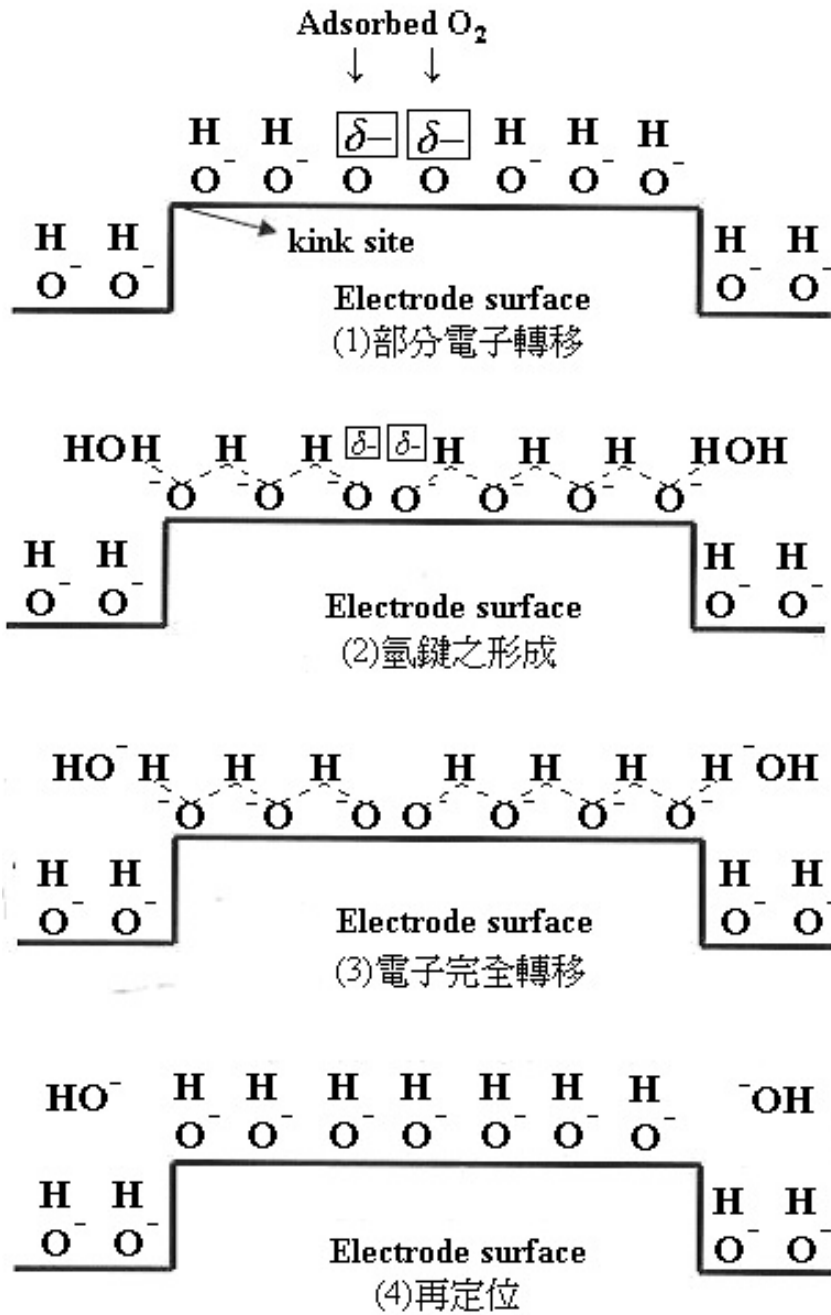


圖 2-2 氧還原反應(機制一)之細部分解圖[8]

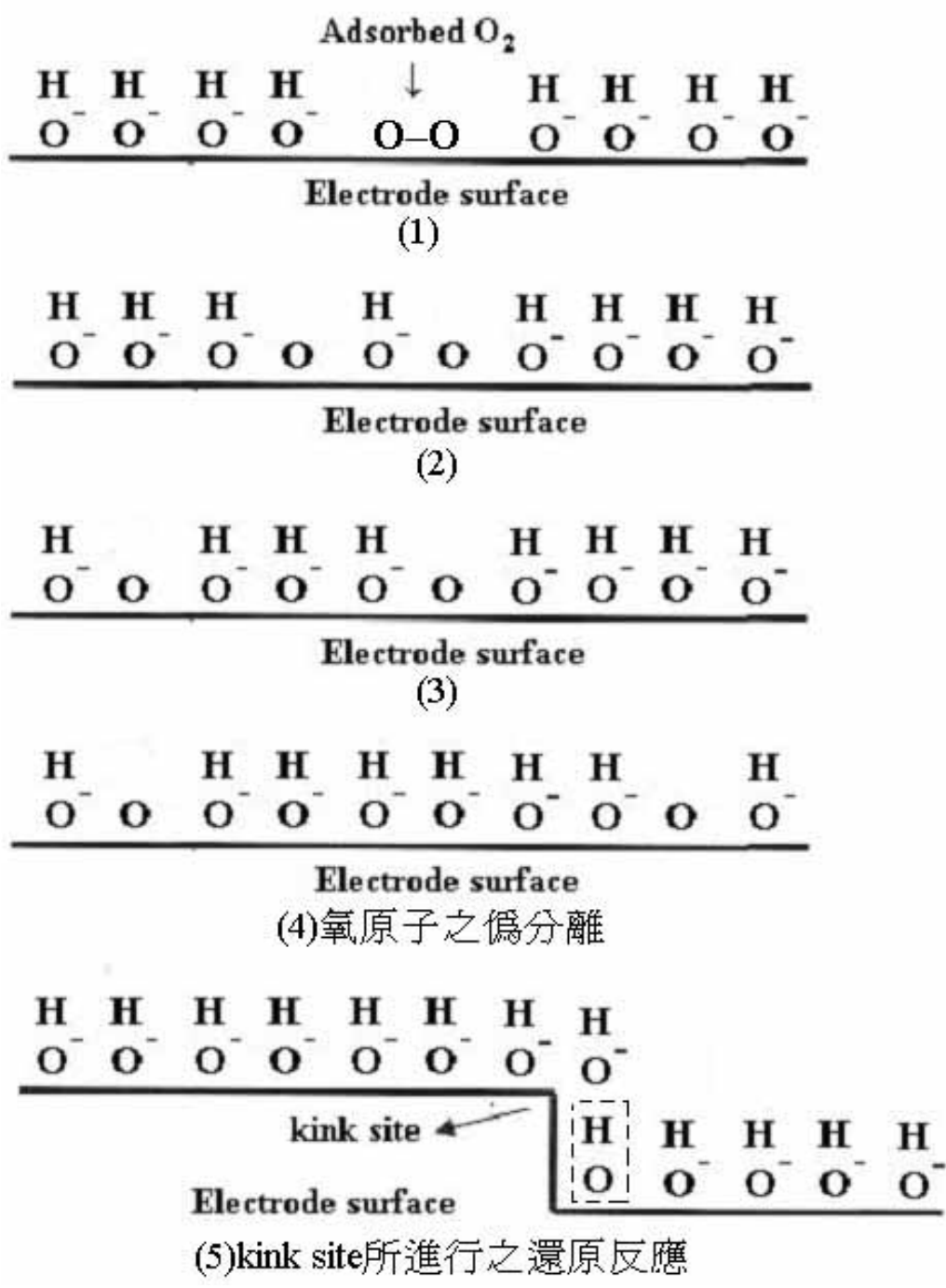


圖 2-3 氧原子還原反應(機制一)之細部分解圖[10]

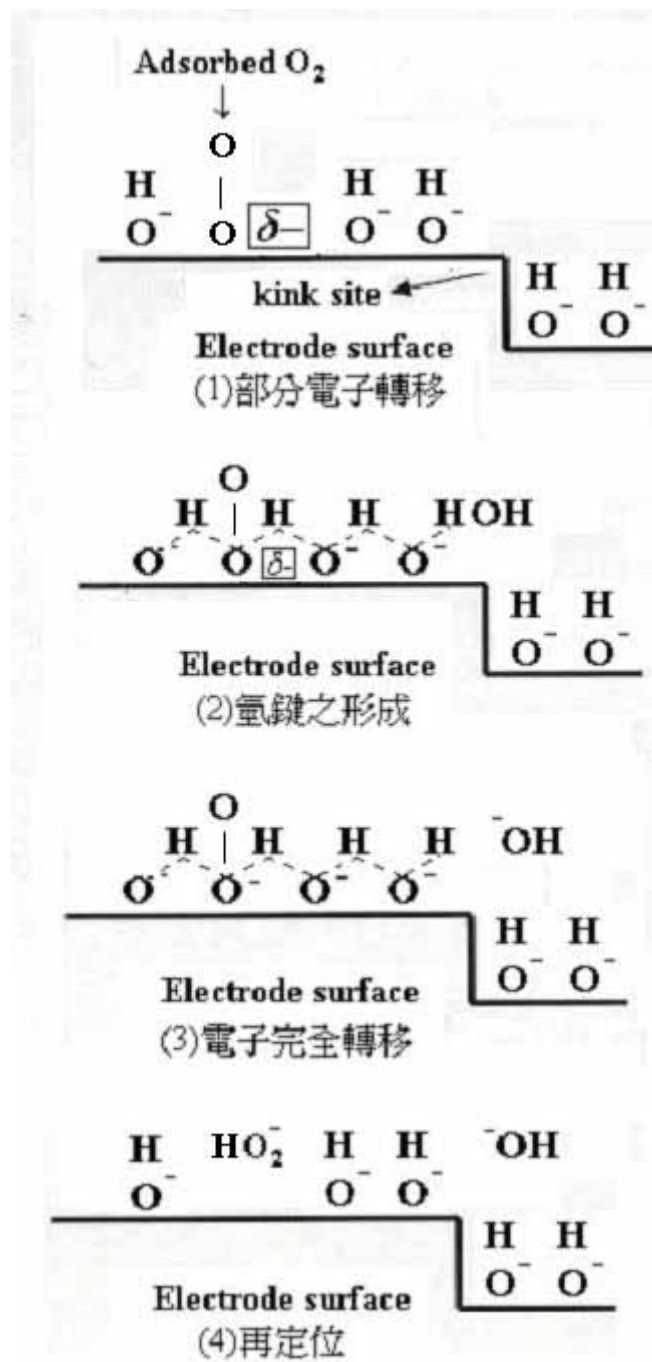


圖 2-4 氧還原生成過氧化氫離子反應(機制二)之細部分解圖[8]

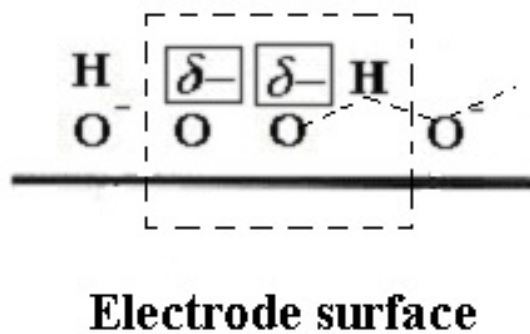


圖 2-5 氧還原以 side-on 形式生成過氧化氫離子反應(機制二)
之可能機制[8]

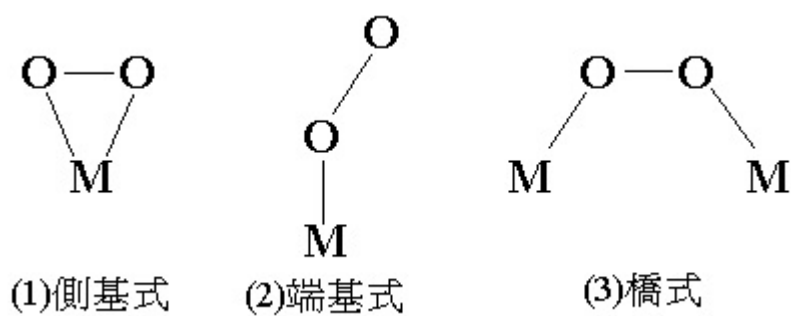
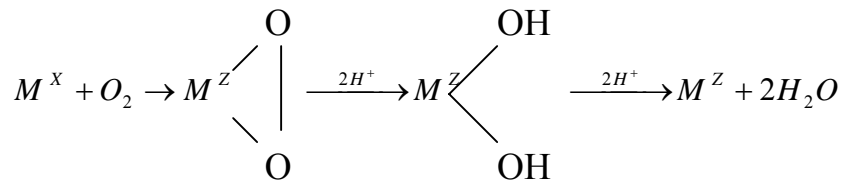
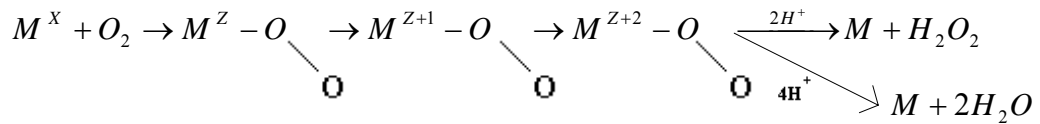


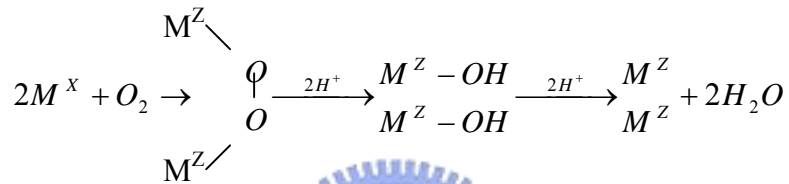
圖 2-6 氧分子與催化劑活性中心作用方式(M 為催化劑金屬
活性中心)[13]



(a)側基式吸附模型



(b)端基式吸附模型



(c)橋式吸附模型

圖 2-7 氧分子與催化劑活性中心的吸附模型[13]

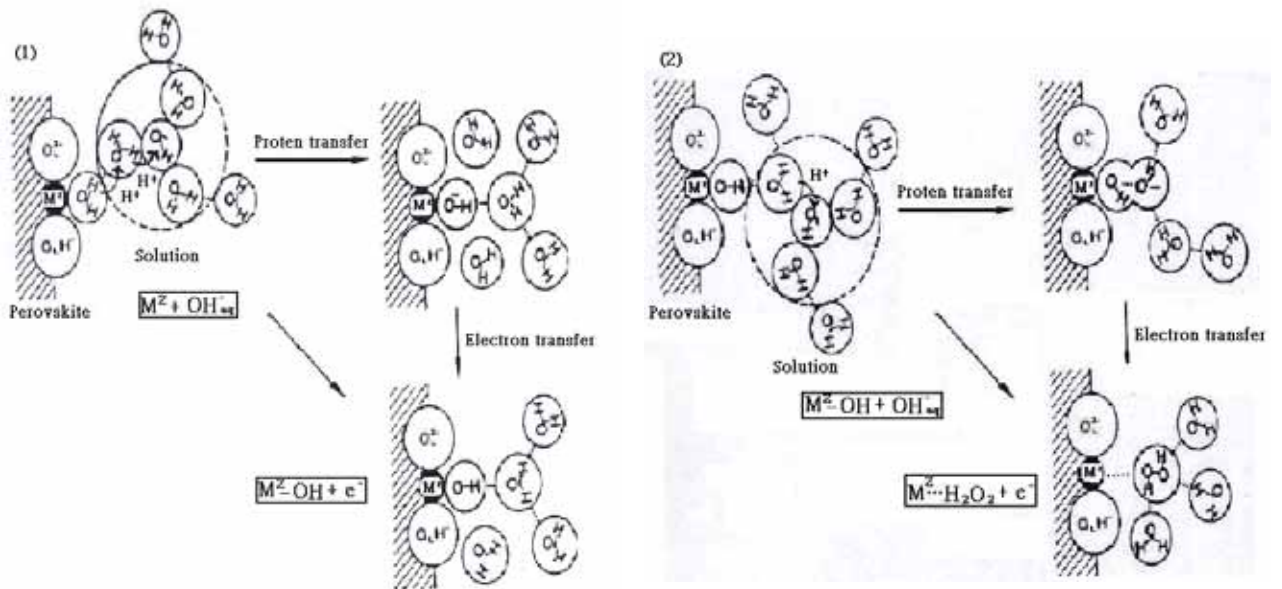
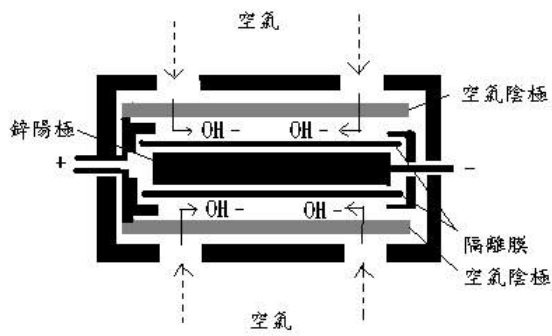
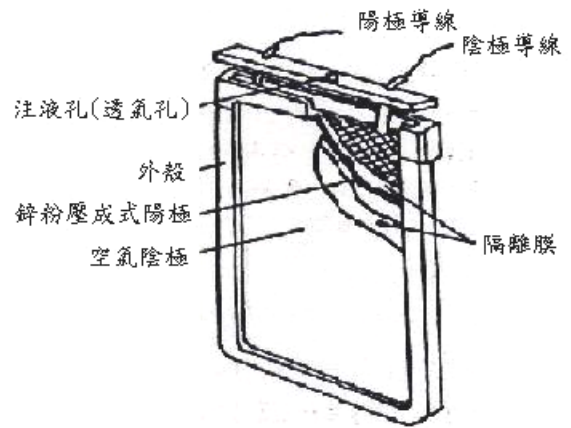


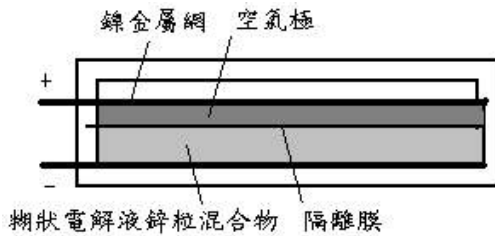
圖 2-8 氧生成反應(機制二)之細部分解圖[14]



(a) 鋅板式鋅 - 空氣電池



(c) 鋅粉式鋅 - 空氣電池



(b) 鋅粒式鋅 - 空氣電池

圖 2-9 各式鋅陽極的鋅-空氣電池結構圖[3、24]

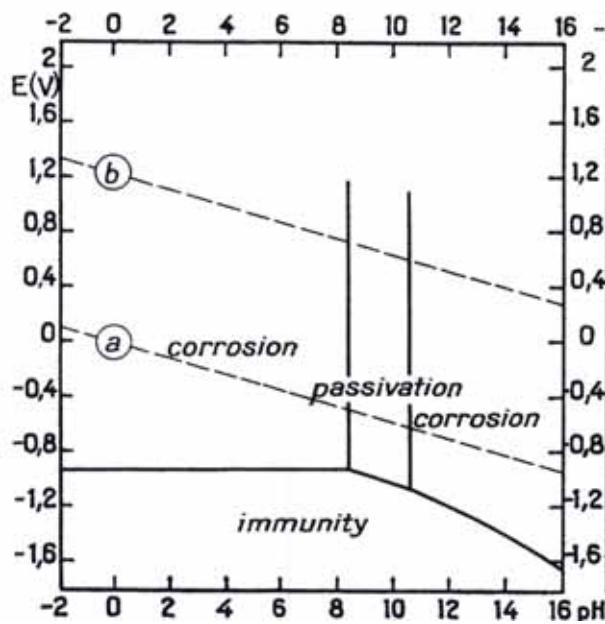


圖 2-10 pH 值及電位對電極狀態的影響[25]