

## 2.3. 空氣陰極 - 多孔氣體擴散電極

空氣陰極是一種具有孔隙率和高比表面積，並能形成高度穩定的氣-液-固三相反應界面系統的電極。目前所採用的多孔氣體擴散電極結構是屬疏水劑黏結型電極(bind electrode)，在高度分散型觸媒內添加黏結劑(如PTFE)後壓合至擴散層上，製作出具有一定厚度的電極，圖 2-11 為其結構示意圖，在微觀上，可視為氣體微孔、觸媒以及電解液等三相的交錯結構，由疏水劑構成之疏水網絡形成反應氣體進入電極內部的擴散通道；由觸媒構成的能被電解液完全浸潤之親水網絡則成為水和離子 $\text{OH}^-$ 的通道，表 2-5 為多孔氣體擴散電極內反應物與產物的輸送途徑[2]。



### 2.3.1 空氣陰極成分

#### 2.3.1.1 碳材

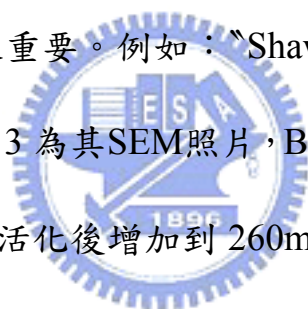
碳本身擁有獨特的化學、電學、熱學和機械性質，因此在電化學領域中是受矚目的材料，其性質與特徵如表 2-6 所示。

碳用在電極中主要是作為電催化材料或者是電催化材料(通常是高度分散的金屬粒子或金屬氧化物粉體)的載體，由於碳具有的物理化學性質很廣泛，所以碳電極的電催化性質也有很大的分佈。以下將介紹本實驗室常用的二種碳材[26]：

(1)碳黑：是由石墨狀微晶構造之基本粒子相互聚集而成，顆粒大小

從 600~3000Å 都有，含碳量在 97% 以上，經過高溫(2000~3000 ) 石墨化後將形成規則石墨結構之奈米碳球，表面活性很高，導電率隨石墨化程度而異在 0.004~0.006Ω·cm。本研究採用 Cabot 公司生產的“Vulcan® XC72”碳，圖 2-12 為其 SEM 照片，BET 之比表面積為 240m<sup>2</sup>/g。

(2) 乙炔黑：將乙炔在缺氧氣氛下進行連續熱分解所獲得，顆粒大小為 50~2000Å，顆粒黏成鍊狀，含碳量在 99% 以上，經過蒸氣活化後，能移走氧化的表面團而留下較穩定的碳材，對長壽命的電極和穩定的開路電壓很重要。例如：“Shawinigan Black® Acetylene Black AB50%” 圖 2-13 為其 SEM 照片，BET 之比表面積為 75m<sup>2</sup>/g，在空氣氣氛下 600 活化後增加到 260m<sup>2</sup>/g。



### 2.3.1.2 黏結劑

聚四氟乙烯(Polytetrafluoro ethylene, PTFE)由於它的化學性質穩定，只允許氣體通過但不讓電解液排出的疏水性，可作為多種碳粉的新型黏結劑以產生多孔性的電極結構。

由圖 2-14 可以看出在多孔催化層中，電極性能會隨 PTFE 的用量不同而不同，一方面是影響歐姆電阻，由於 PTFE 為非金屬材料，其用量增加使電極電阻增大，又使多孔催化層的液孔減少而導致電解液的電阻變大，影響電池放電；另一方面催化層中的 PTFE 用量增加，

使氣孔數增多有利於氣體的擴散，可減少氣體間的濃度極化現象，又有利於電池放電，這兩方面的影響是相反的，故存在一個最佳用量，在此用量下電池有最佳的性能[3]。

### 2.3.1.3 催化劑

#### 1. 催化劑之選定

鋅-空氣電池必須藉由催化劑的輔助才能達到提升放電電流和比功率的目的，其主要之考量有：(1)具有高 $O_2$ 和 $HO_2^-$ 還原催化能力；(2)在鹼性電解液中化學穩定佳；(3)大電流放電下，工作壽命長；(4)製程簡單，成本便宜；(5)重複使用性高，無污染[24]。表 2-7 為目前文獻常用之催化劑。

早期以金屬或貴金屬為催化劑的研究已相當多，但由於成本上的考量，在實際應用上有困難處，近十年來金屬氧化物的研究相當受到重視，單一金屬氧化物、尖晶石或鈣鈦礦結構的氧化物已逐漸被了解具有良好的催化性質。本實驗就以鈣鈦礦結構的氧化物( $ABO_3$ )為研究方向，其結構如圖 2-15 所示，為離子鍵結的晶體結構，其中A與O原子依FCC方式排列，所形成O位空隙的四分之一為B原子所填入，造成 $BO_6$ 的正八面體且形成 $AO_{12}$ 的多面體[27]。

#### 2. 催化劑之製作方法-檸檬酸凝膠法

在 1967 年，Pechini學者[28]以專利的形式發表提出，利用具有

多官能基的醇類，如乙二醇(Ethylene glycol,  $C_2H_4(OH)_2$ )，以原先水溶液中檸檬酸(Citric acid,  $C_6H_8O_7$ )分子的官能基(Functional group)來螯合(Chelate)鍵結金屬離子，藉由加熱進行聚酯化反應(Poly-esterification)，如圖 2-16，使其形成各成份陽離子皆均勻且為“原子級”的類似樹脂狀凝膠(Resin)，然後再經過熱分解、鍛燒去除有機成份後，形成單相且均勻之金屬氧化物。於是此種方法便被稱為“Pechini法”，也有學者稱之為“聚合前驅物法”(Polymeric precursor method)[24]。圖 2-17 為利用熱分解檸檬酸凝膠來合成金屬氧化物粉體之示意圖。事實上，在Pechini學者所發表的專利中並不限定只能使用檸檬酸，他提出只要具有多官能基的有機酸，如：乳酸(Lactic acid,  $CH_3CH(OH)COOH$ )、乙醇酸(Glycolic acid,  $HOCH_2COOH$ )等[29]。

另有文獻[25]指出，單單藉由檸檬酸而不加入乙二醇，仍然可以獲得透明澄清的檸檬酸凝膠，許多金屬離子可與檸檬酸生成配位，其先配製含金屬離子的檸檬酸鹽前驅化合物，再經乾燥、鍛燒可製得金屬氧化物粉體。此種製程粉末的顆粒大小較均一、純度高且製程簡單，可大量生產具開發潛力。本實驗便是以檸檬酸鹽法合成不同之鈣鈦礦結構氧化物。

此檸檬酸鹽法的優點如下：(1)易有效控制產物的化學計量比；(2)能在小於 800 °C 低溫下合成；(3)易加入添加劑。Choy 等[31]學者

研究發現，熱分解時不含有乙二醇的檸檬酸凝膠，將可以有效地減少在熱分解過程中所釋放出的熱量，進而避免造成金屬氧化物粉體形成堅硬的結團。

### 2.3.2 空氣陰極構造

鋅-空氣電池發展至今已有一百多年的歷史，在電極的基本製程方面累積了相當多的技術，目前研究集中在高效率的薄型空氣電極技術上，其中包含了尋求更好的催化劑、更長壽命的電極結構、低的製程成本等，圖 2-18 為本實驗製備之空氣陰極的結構示意圖。一般而言，對空氣陰極主要的考量有：(1)電阻率須小於  $0.2\Omega \cdot \text{cm}$ ；(2)疏水性佳；(3)透氣性佳，具有高比表面積及高孔隙率；(4)催化性能佳；(5)機械強度強，在鹼性電解液中不能鬆散變形[24]。

空氣陰極的結構在最靠空氣一側的是擴散層，又稱作氣體供應層，此層只允許氣體進入電極內部，而防止電解液有滲漏的可能，所以它需含有 40% 的 PTFE；再來是集電網，也稱作雙極板(bipolar plate)，它具有收集電流、輸送氣體之功用，且必須重量輕、強度夠及能抗腐蝕性的材料，本實驗採用的是鎳網，是因為由導電率、抗腐蝕性、價格上來作比較而選擇之[32]；接下來是催化層又稱為反應層，此層疏水性不能太大，否則不能與電解液間達到好的界面接觸，所以它需含有 20% 的 PTFE 即可；最後是置於電池兩極之間的隔離膜，其作用是

防止陰陽極活性物質直接接觸造成短路，並同時傳導離子，所以厚度愈薄愈好以減少歐姆電阻，並具有吸附度、耐鹼性和絕緣性等性質。

Watanabe[33]等人證明，在以 PTFE 為疏水劑的黏結型電極中，有一雙型態的孔洞尺寸分佈，此兩種孔洞尺寸界限為  $0.1\mu\text{m}$ ，如圖所示，粗孔層內充滿反應氣體，細孔層內佈滿電解液，在毛細力的作用下(如圖 2-19)，細孔層內的電解液會浸潤粗孔層並形成彎月面，越靠擴散層越薄，如此便能使氣體、電解液與電極在界面上保持穩定的三相結構。



表 2-5 空氣陰極通道種類、組成與功能[2]

通道種類	通道組成	功能
氣體擴散通道	空孔	由未被電解液填充的孔道或由疏水劑所構成的氣孔，以供氧氣擴散到反應點上。
離子傳遞通道	電解液	由電解液浸潤的孔道所構成。
電子傳遞通道	觸媒與觸媒載體	由導電的觸媒與觸媒載體來完成。
水傳遞通道	親水電解質	由催化層中被親水電解液充滿的孔道形成液態水的遷移通道，使之迅速離開電極以免阻塞通道影響反應進行。

表 2-6 碳有利於電化學領域的性質與特徵[34]

性質	特徵
化學	抗腐蝕性佳、可獲得高純度、形成夾插化合物
電學	導電度佳
熱學	熱膨脹係數低、導熱率高、抗熱性和抗震性佳
機械	尺寸和機械穩定、彈性模數低、重量輕且易處理 足夠的強度、可有多種的物理結構、容易製作成複合結構

表 2-7 常用於空氣陰極之催化劑

催化劑	例子	說明
金屬或 混合金屬	Ag[35]、Ni、Pt、Ni-Fe、Ni-Pt[36]...	混合金屬催化劑通常會 比單一催化劑效果佳
金屬螯合物	CoTMPP[37]、CoTAA...	可用於酸、鹼、中性溶 液中
金屬氧化物	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、NiO、Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> [38]、 Mn <sub>x</sub> O <sub>y</sub> [39]...	過渡金屬氧化物
尖晶石 (spinel)	NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> [20]、Cu <sub>x</sub> Co <sub>3-x</sub> O <sub>4</sub> [22]、 M <sub>x</sub> Fe <sub>3-x</sub> O <sub>4</sub> (M=Cu or Ni, 0 < x < 3) [40]	為AB <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 結構
綠燒石 (pyrochroite)	Pb <sub>2</sub> (Ir <sub>2-x</sub> Pb <sub>x</sub> )O <sub>7-y</sub> 、Pb <sub>2</sub> (Ru <sub>2-x</sub> Pb <sub>x</sub> )O <sub>7-y</sub> [41]	為A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 結構
鈣鈦礦 (perovskite)	LaBO <sub>3</sub> (B=Ni、Co、Mn、V)[9]、 La <sub>0.6</sub> Ca <sub>0.4</sub> CoO <sub>3</sub> [30]、LaFe <sub>x</sub> Ni <sub>1-x</sub> O <sub>3</sub> [42]、 La <sub>0.6</sub> Ca <sub>0.4</sub> Co <sub>0.8</sub> B' <sub>0.2</sub> O <sub>3</sub> (B'=Mn、Fe、Co、 Ni、Cu)[43]...	為ABO <sub>3</sub> 結構，是目前最 普遍用的催化劑，因其 氧化還原性能佳，摻雜 不等比率金屬於A或B 中，可增加導電度



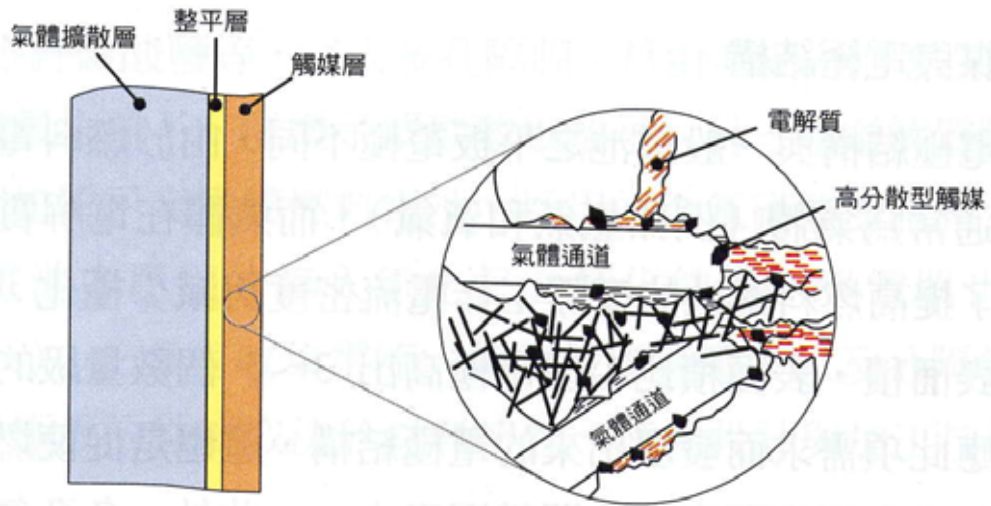


圖 2-11 多層黏結型氣體擴散電極之示意圖[2]

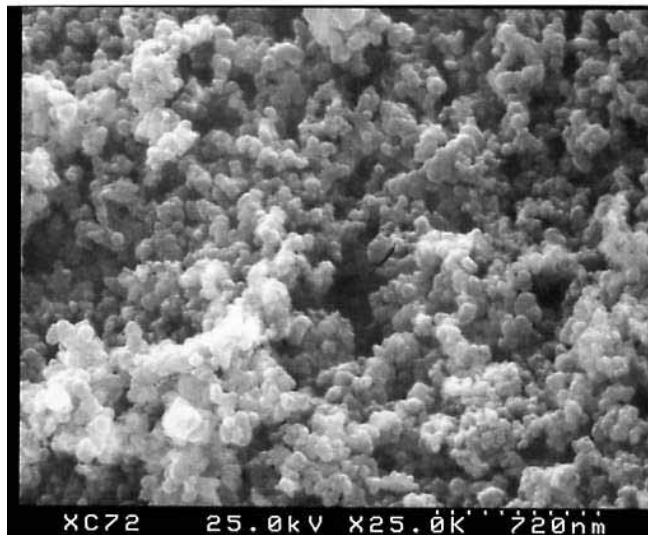
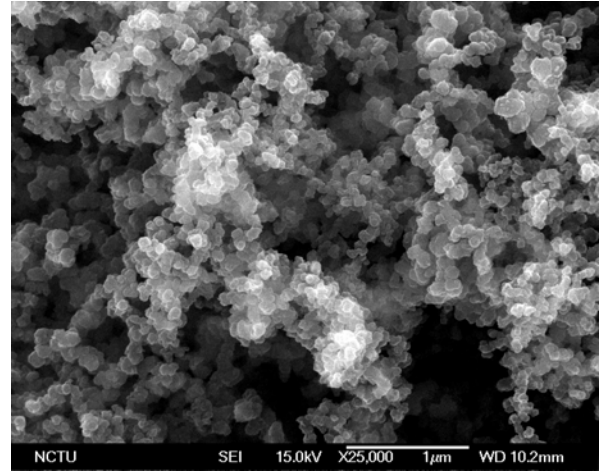
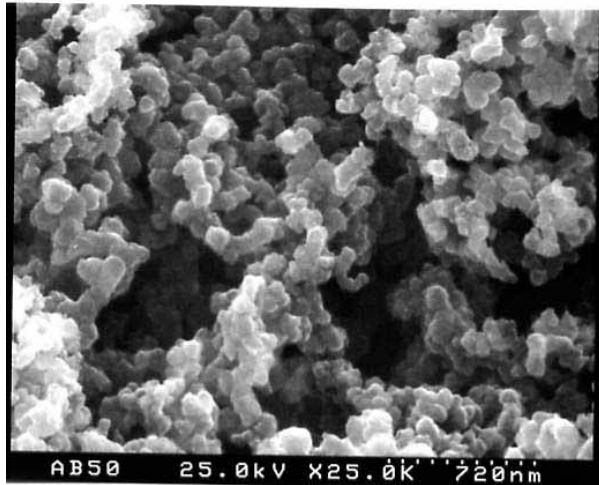


圖 2-12 Cabot 公司生產的 Vulcan® XC72 碳的 SEM 照片



(a)活化前

(b)在空氣氣氛下 600 活化後

圖 2-13 Shawinigan Black® Acetylene Black AB50%的 SEM 照片

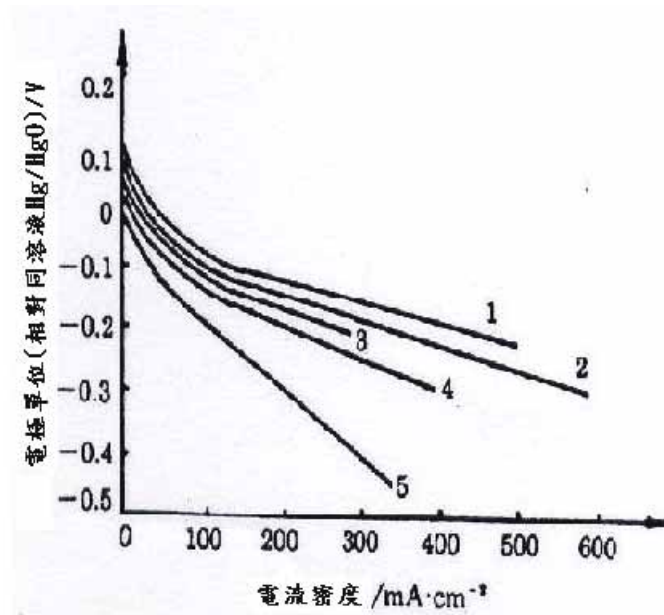
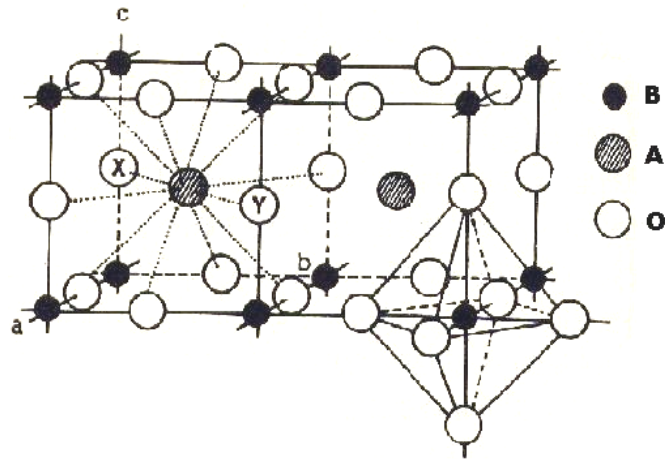
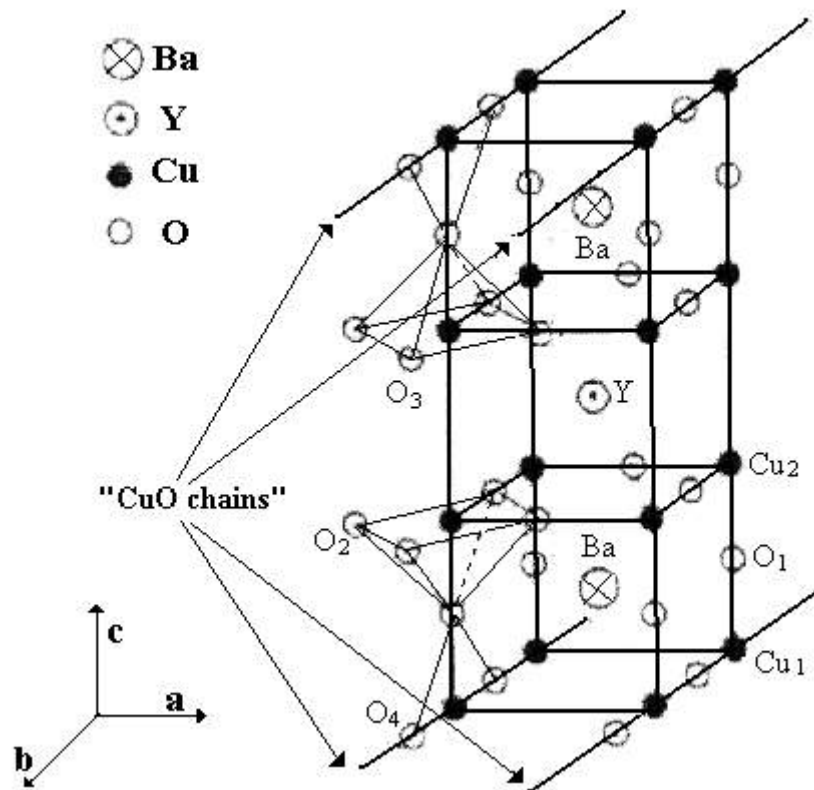


圖 2-14 催化層中不同 PTFE 用量的電極極化曲線

1-20%PTFE、2-30%PTFE、3-15%PTFE、4-40%PTFE、5-5%PTFE[3]



(a)鈣鈦礦之理想結構為等軸晶系構造



(b)鈮鈹銅氧化物為高度異向性的鈣鈦礦晶格結構

圖 2-15 鈣鈦礦結構的氧化物[27、44]

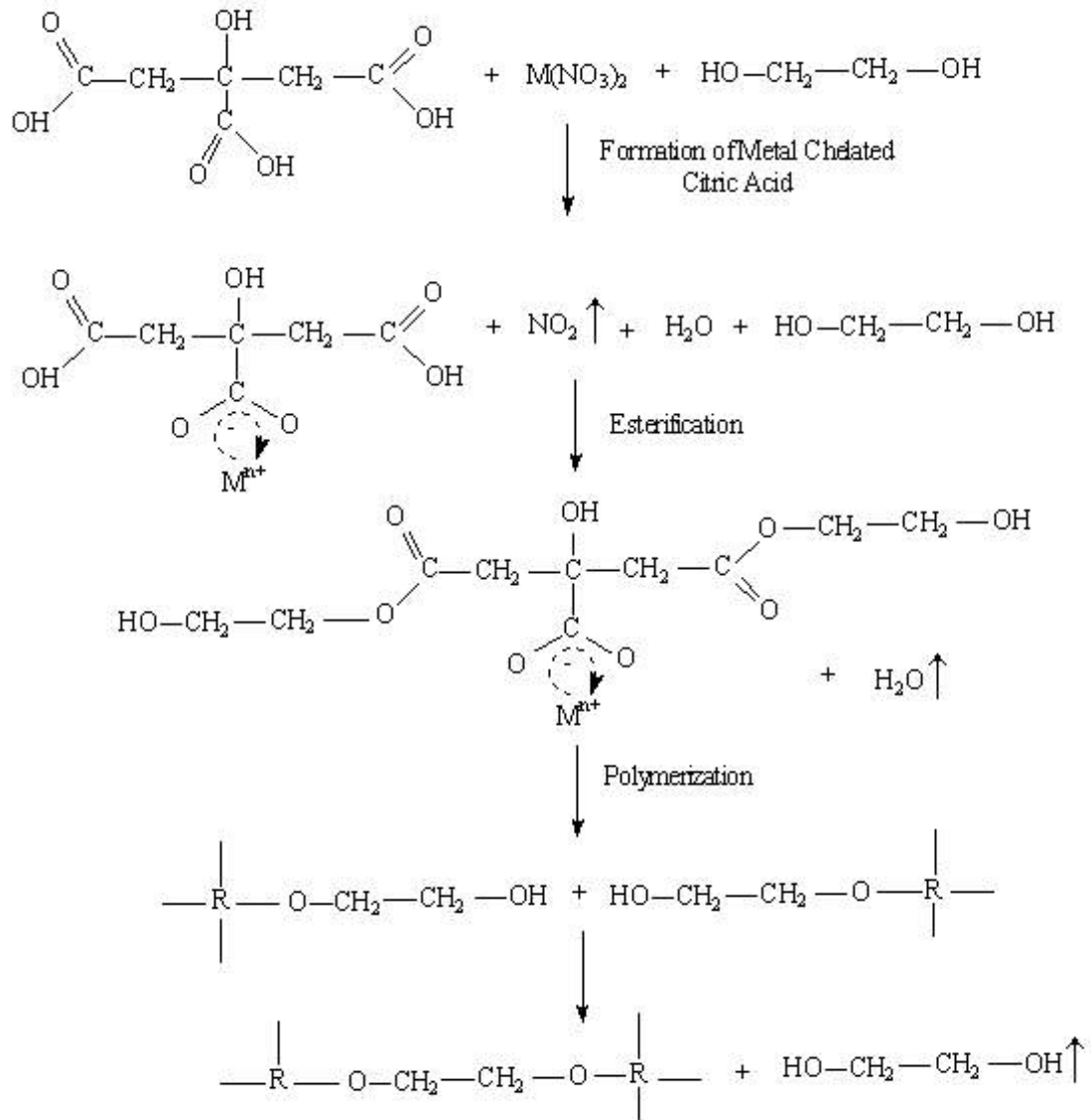


圖 2-16 酯化及聚酯反應[29]

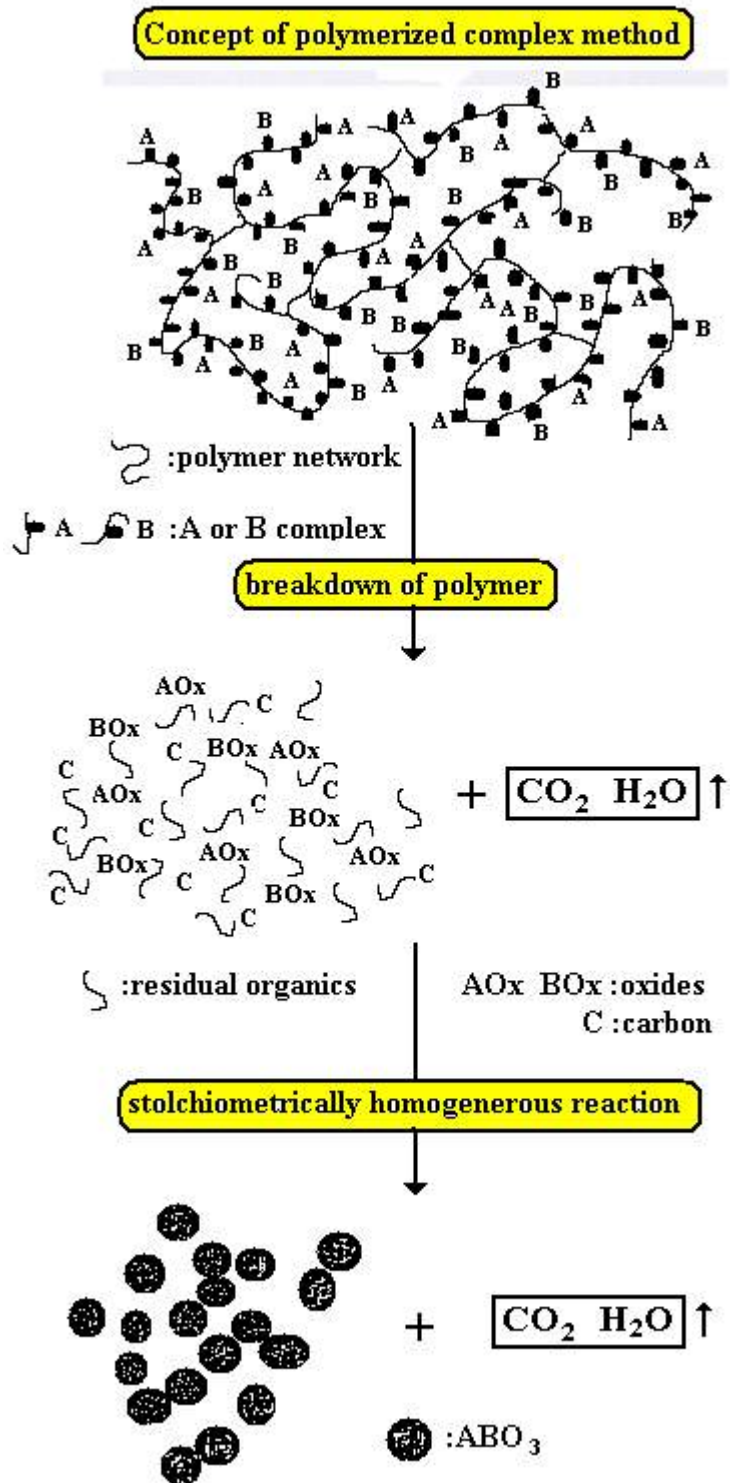


圖 2-17 利用熱分解檸檬酸凝膠合成金屬氧化物粉體之示意圖[29]

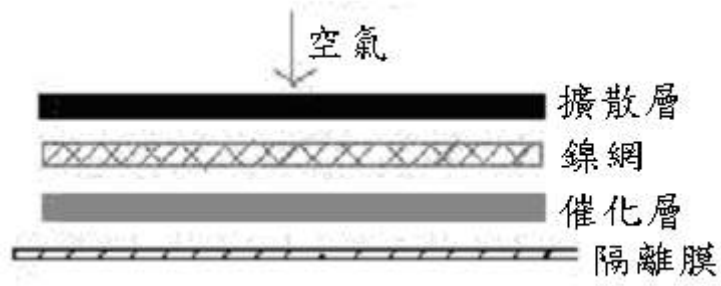


圖 2-18 空氣陰極的結構示意圖

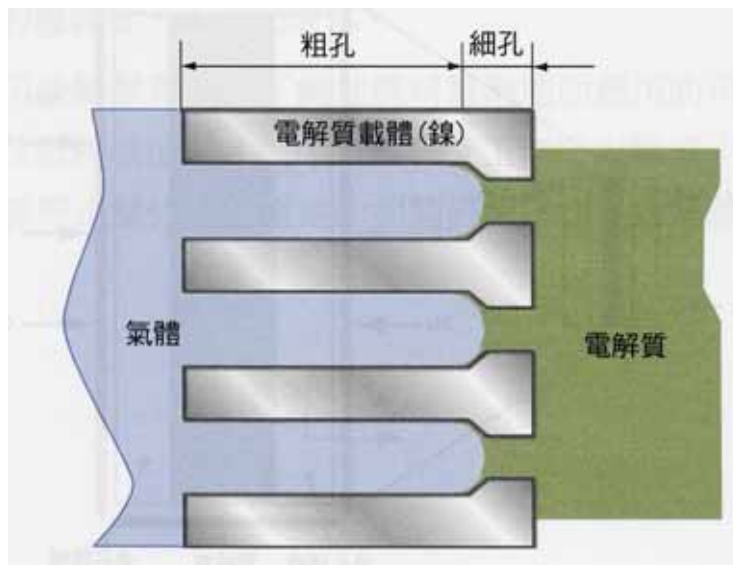


圖 2-19 雙型態孔洞模型[2]