

2.5. 空氣電極反應動力學

電極反應是伴有電極與溶液界面上電荷傳遞步驟的多相化學過程，其反應速率受限於電極反應的速率決定步驟，而電極反應動力學的主要任務是確定電極過程的各步驟、闡明反應機制，從而掌握電化學反應的規律[13]。

2.5.1 影響電極反應速率之因素

鋅-空氣電池的空氣陰極主要是利用外在空氣為其反應物，所以空氣供應量的多寡直接反應電池整體的性能，而其中的過程包含了許多不同的個別步驟[47]：(1)空氣擴散至擴散層中；(2)空氣擴散至催化層中；(3)空氣在催化層中氣相-液相之介面達到相平衡；(4)空氣擴散進入電解液中；(5)溶解在電解液中的氧氣會吸附在催化劑表面進行電化學反應；(6)離子會脫附催化劑表面進入電解液中，對於一個總電極反應，其反應速率具體受何步驟控制，要由實驗來確定，文獻[48]報導認為(4)為其速率決定步驟。

2.5.2 極化現象

在理想狀態下，鋅-空氣電池應具有很高的發電效率，但是在實際工作效率上卻只有 60%，造成其效率降低的因素主要來自於電極電化學反應所產生的過電位(overpotential)或稱之為極化(polarization)現

象，從電位的觀點來看，就是電極偏離平衡電位，造成不可逆的能量損失。

由於總電極反應是由一系列步驟所組成，因而極化的類型也不只一種，包括：控制電荷傳遞步驟的活性極化(Activation Polarization, η_a)；由電解液的電阻所產生之電位降，稱為歐姆極化(Ohmic Polarization, η_o)；因濃度梯度存在而導致的濃度極化(Concentration Polarization, η_c)，如圖 2-25 所示的電池 I-V 極化曲線圖[49]。

由上述可知，極化現象為相對理想電位時所減少的量，因此整個電極反應受極化現象所造成的的損失可表示如下：



$$\begin{aligned}
 E_{loss} &= \eta_a + \eta_o + \eta_c \\
 E_{actual} &= E_{ideal} - E_{loss}
 \end{aligned}
 \tag{2-13}$$

2.5.3 電極反應動力學

大部分電化學反應涉及一個以上電子的轉移，且可能不是一次完成的，本部分僅討論簡單電子遷移的情形，以陰極為例(如圖 2-26)，其電極反應表示如下[13]：



其中 Ox、Rd：氧化態、還原態物種

n：反應中電子轉移數目

k_f 、 k_b ：正向、逆向反應的速率常數

電極反應的反應速率可用電流(i)或電流密度(j)來表示，根據化學動力學得知以下關係：

$$\begin{aligned}v_f &= k_f C_{Ox} = \frac{i_f}{nF} \\v_b &= k_b C_{Rd} = \frac{i_b}{nF} \\i_{net} &= i_f - i_b\end{aligned}\quad (2-15)$$

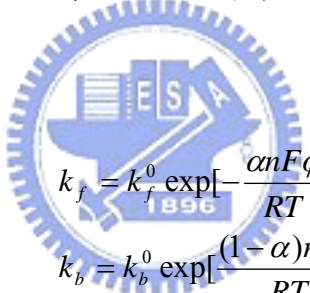
其中 v_f 、 v_b ：正向、逆向的反應速率

C_{Ox} 、 C_{Rd} ：電極表面附近氧化態、還原態物種的濃度

i_{net} ：反應的淨電流

與一般化學反應不同，電化學反應的速率是和電極電位(φ)有關的，

其關係式可表示為：



$$\begin{aligned}k_f &= k_f^0 \exp\left[-\frac{\alpha n F \varphi}{RT}\right] \\k_b &= k_b^0 \exp\left[\frac{(1-\alpha) n F \varphi}{RT}\right]\end{aligned}\quad (2-16)$$

其中， k_f^0 、 k_b^0 ：在平衡狀態下($v_f=v_b$)的反應速率常數

α ：電子傳遞係數($0 < \alpha < 1$)，是描述電極電位對反應活化能

(或反應速率)影響程度的物理量

綜合上述各式(2-15)、(2-16)可推導出：

$$i = nF \left\{ k_f^0 C_{Ox} \exp\left[-\frac{\alpha n F \varphi}{RT}\right] - k_b^0 C_{Rd} \exp\left[\frac{(1-\alpha) n F \varphi}{RT}\right] \right\} \quad (2-17)$$

當施加電位等於平衡電極電位時($\varphi = \varphi^0$)，電極反應達到動態平衡，通過的淨電流為零，即 $i_0 = i_f = i_b$ ，此時 i_0 稱為交換電流(exchange current)，是描述平衡電位下電極反應能力(可逆性)大小的物理量，同

時 $C_{Ox} = C_{Ox}^0$, $C_{Rd} = C_{Rd}^0$ 。

$$\begin{aligned} i_0 &= nFk_f^0 C_{Ox}^0 \exp\left[-\frac{\alpha nF\varphi^0}{RT}\right] = nFk_b^0 C_{Rd}^0 \exp\left[\frac{(1-\alpha)nF\varphi^0}{RT}\right] \\ &= nF(k_f C_{Ox}^0)^{1-\alpha} (k_b C_{Rd}^0)^\alpha \\ &= nFk_0 C_{Ox}^{0\ 1-\alpha} C_{Rd}^{0\ \alpha} \end{aligned} \quad (2-18)$$

因此，平衡時交換電流與 k_0 成正比，動力學方程式中 k_0 常可用交換電流來代替，交換電流有時也化為交換電流密度來表示($j_0=i_0/A$)。

由(2-13)式知： $\varphi = \eta + \varphi^0$ ，利用(2-15)、(2-16)代入(2-17)式，可簡化推導出電流-過電位方程式：

$$i = i_0 \left\{ \exp\left[-\frac{\alpha nF\eta}{RT}\right] - \exp\left[\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right] \right\} \quad (2-19)$$

上式也可稱為 Butler-Volmer 方程式。當電極上發生陰極還原反應且 η 很大時，此時 $\exp\left[-\frac{\alpha nF\eta}{RT}\right] \gg \exp\left[\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right]$ ，(2-19)式可簡化成：

$$i = i_0 \exp\left[-\frac{\alpha nF\eta}{RT}\right] \quad (2-20)$$

或
$$\eta = \left(\frac{RT}{\alpha nF}\right) \ln i_0 - \left(\frac{RT}{\alpha nF}\right) \ln i \quad (2-21)$$

這與 1905 年 Tafel 提出的電流-過電位的經驗方程式具有相同形式：

$$\eta = a + b \log i \quad (2-22)$$

Tafel 方程式中的 a、b 可確定為：

$$\begin{aligned} a &= \left(\frac{2.303RT}{\alpha nF}\right) \log i_0 \\ b &= -\frac{2.303RT}{\alpha nF} \end{aligned} \quad (2-23)$$

根據a值大小可以比較不同電極進行電荷轉移步驟的難易程度，以及從 i_0 判斷電極反應的可逆性；b值主要是與溫度相關的常數。

在低電流密度下分析電化學參數時，可以 $\ln i$ 對 η 作圖稱為 Tafel 曲線圖，如圖 2-27，根據圖上直線的截距可以求出 i_0 值，並由斜率可以求出 α 值，故 Tafel 曲線是求解電極反應動力學參數的有利工具。



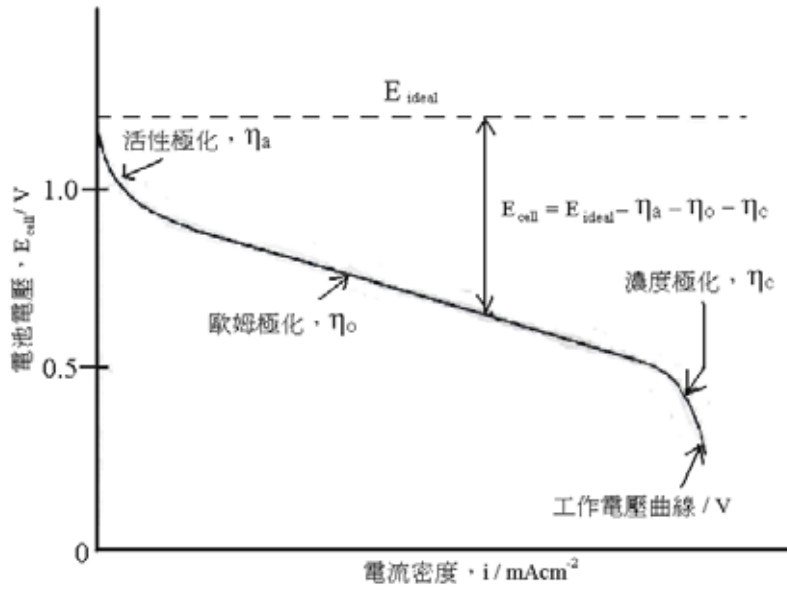


圖 2-25 燃料電池典型的 I-V 極化曲線圖[49]

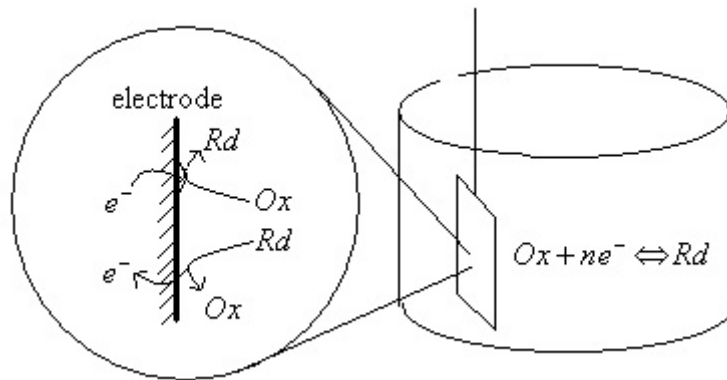


圖 2-26 陰極電極反應示意圖

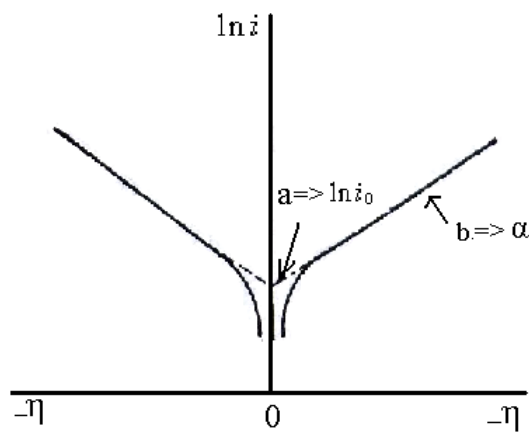


圖 2-27 典型的 Tafel 曲線圖[13]

2.6. 鋅 - 空氣電池之電性能

2.6.1 放電性能

鋅 - 空氣電池的開路電壓為 1.45V，工作電壓為 0.9~1.3V，每月自放電 0.2~1%，放電溫度範圍在 -20~40℃，理論比能量為 1352Wh/kg，實際比能量是理論的 1/6~1/3，是目前適用電池中比能量最高的，如圖 2-28 所示，雖然其比功率相較於其他電池略顯不足，也就是加速性能較差，不過其製作成本低且循環壽命也達 600 次以上[3、50]。

由於活性物質空氣是在電池之外又取之不盡，所以空氣陰極的容量是無限，而鋅 - 空氣電池的容量主要取決於鋅陽極，採用良好之催化劑和改進結構後之空氣陰極在放電時極化性能比較穩定，故鋅 - 空氣電池的放電曲線比較平穩，圖 2-29 分別為不同放電電流和溫度對放電曲線的影響[3]。

2.6.2 貯存性能

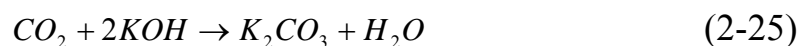
鋅 - 空氣電池在未使用前是密封狀態的，它與空氣和水氣隔絕，一旦電池開始使用後，電池的濕貯存性能將明顯下降，造成這種現象的原因除了正常自放電外，如(2-3)、(2-4)式，還有下列因素[3]。

(1)濕度的影響：主要決定水氣在電池內部與外在環境間的轉移，如

圖 2-30 所示。當外在環境空氣的相對濕度低於 60%時，而電池內部水氣較高，將引起電池水分損失，若過量減少會增大電解液的

濃度，造成維持正常放電的電解液不足，最後導致電池失效；反之若得到過量的水分會使電解液濃度降低，造成導電能力減小，同時可能使空氣陰極的催化層被淹沒，降低電化學活性，也使電池失效。對於特殊工作條件的電池，在設計上應考慮水分轉移的補償問題。

(2)碳酸鹽化的影響：由於空氣中含有 0.04%的二氧化碳，它們與電池中的鹼性電解液接觸時，將依(2-24)、(2-25)式生成 KHCO_3 和 K_2CO_3 ，使其碳酸鹽化。被碳酸鹽化的鹼性電解液液面，水蒸氣的分壓增大，水氣蒸發速率加快，當環境濕度較低時，碳酸鹽可能在多孔氣體擴散電極中結晶出來，破壞電極結構，使電極壽命提前結束，如圖 2-31 所示。



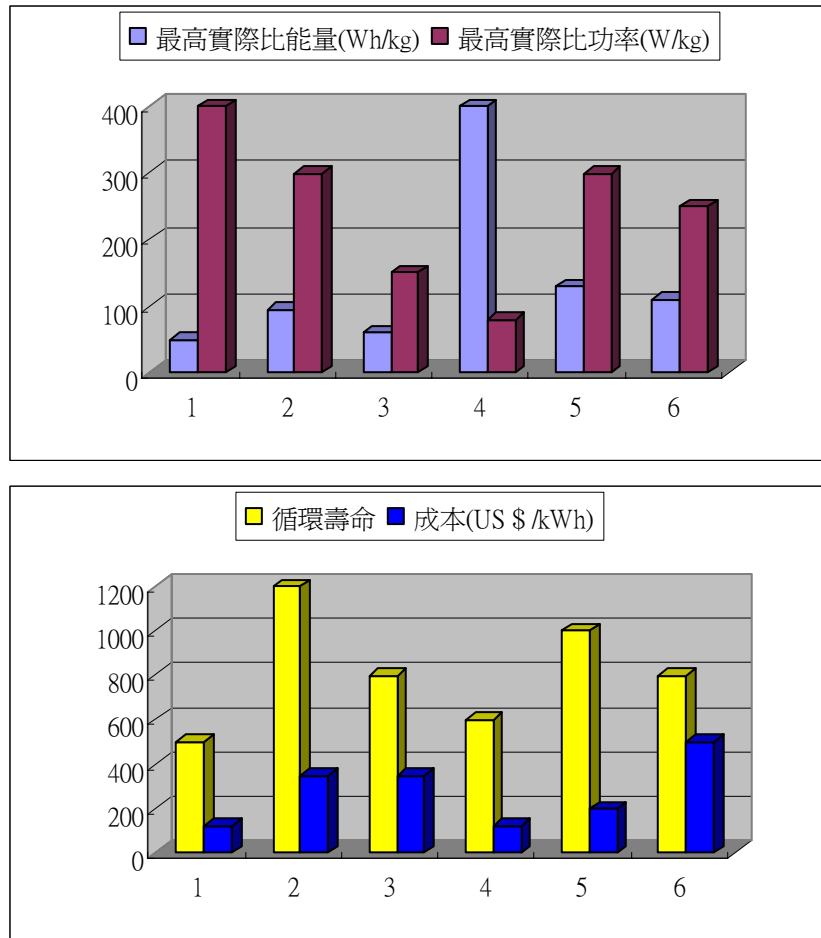
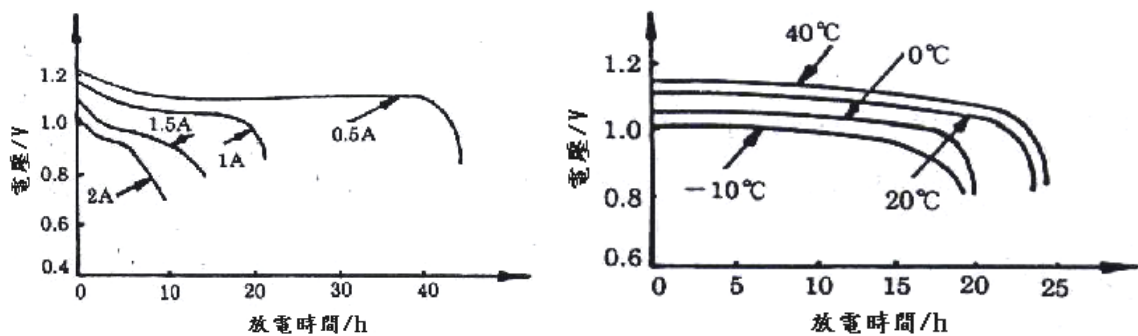


圖 2-28 各種電池之性能比較[50]

1-鉛酸電池、2-鎳氫電池、3-鎳鎘電池、
4-鋅空氣電池、5-鋰離子電池、6-鋰高分子電池



(a)不同放電電流下，平板形雙電池式鋅-空氣電池的放電曲線

(b)不同溫度下，20Ah 鋅-空氣電池的放電曲線(放電電流為 1A)

圖 2-29 不同放電電流和溫度對放電曲線的影響[3]

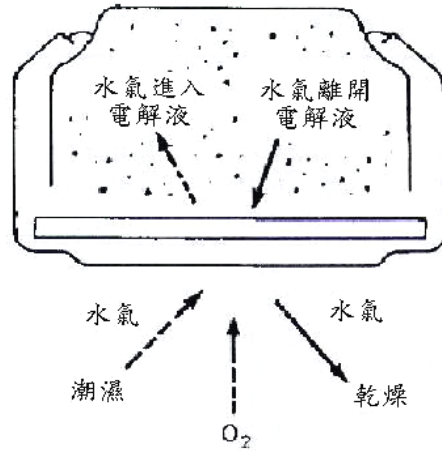
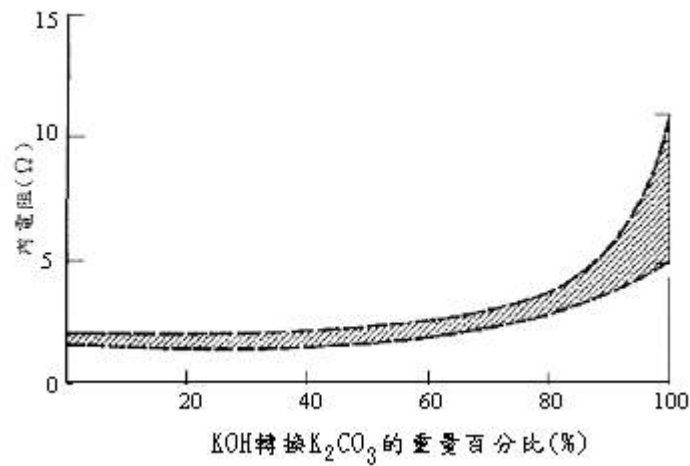
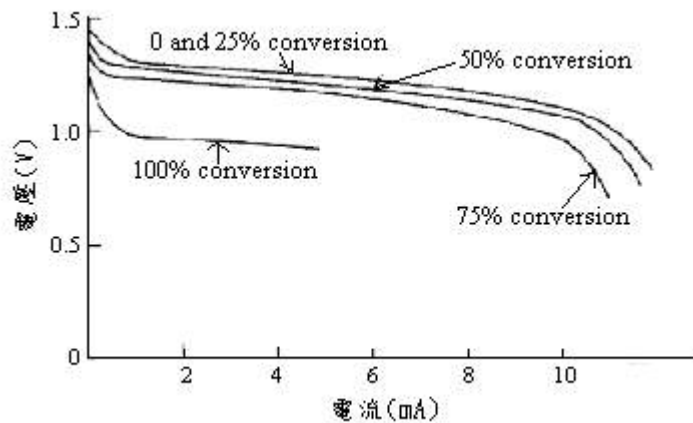


圖 2-30 在鈕扣式鋅空氣電池中，水氣在電池內外轉移的主要形式[4]



(a)內部阻抗(4000Hz)



(b)在 20 下電壓與電流的關係圖

圖 2-31 電解液碳酸化對電池的影響[4]

2.7. 鋅 - 空氣電池的種類

鋅 - 空氣電池以陽極充電形式來分，可分為一次電池和二次電池。若要靠常規的充電方法實現活性物質的恢復，困難度很大，因為既要使活性物質再生，又不能讓電極的結構發生破壞，不少研究者提出很多方法，如：電化學再充式(包含雙功能電極、第三電極)、機械充電式、外部再充式、循環活性物質等，下面為此做簡要介紹。

2.7.1 鈕扣式鋅 - 空氣一次電池

圖 2-32 為 Duracell's Activair 鈕扣式鋅 - 空氣一次電池示意圖。

鋅陽極佔有大部分空間，目的是增加其比能量，空氣陰極包含了空氣分佈層、擴散層、催化層、鎳網和隔離膜，並在陰極外殼上打孔，讓氣體可以自由進出。

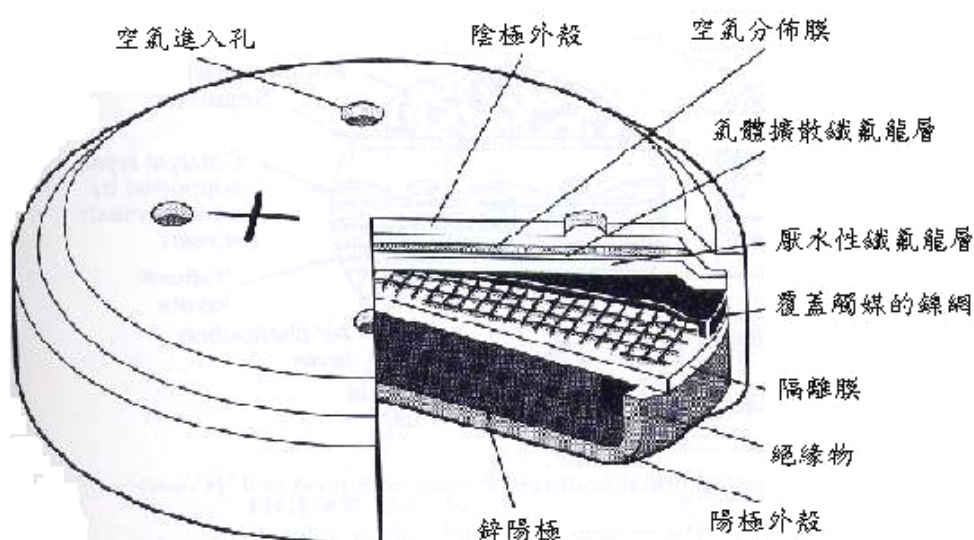


圖 2-32 Duracell's Activair 鈕扣式鋅 - 空氣一次電池示意圖[5]

2.7.2 雙功能電極電化學再充式之鋅 - 空氣二次電池

圖 2-33 為 AER Energy Resources' 鋅 - 空氣二次電池的基本操作示意圖。使用雙功能電極，充電和放電都在電池結構內發生，將放電完畢的電池直接施以外加電源使陽極還原，但鋅陽極經氧化還原反應後會造成結構變形，且空氣電極在充電時扮演陽極反應的角色，需克服表面所產生的過電位以降低空氣電極的腐蝕，所以必須加入適當之催化劑來加速電極上的氧化反應發生。

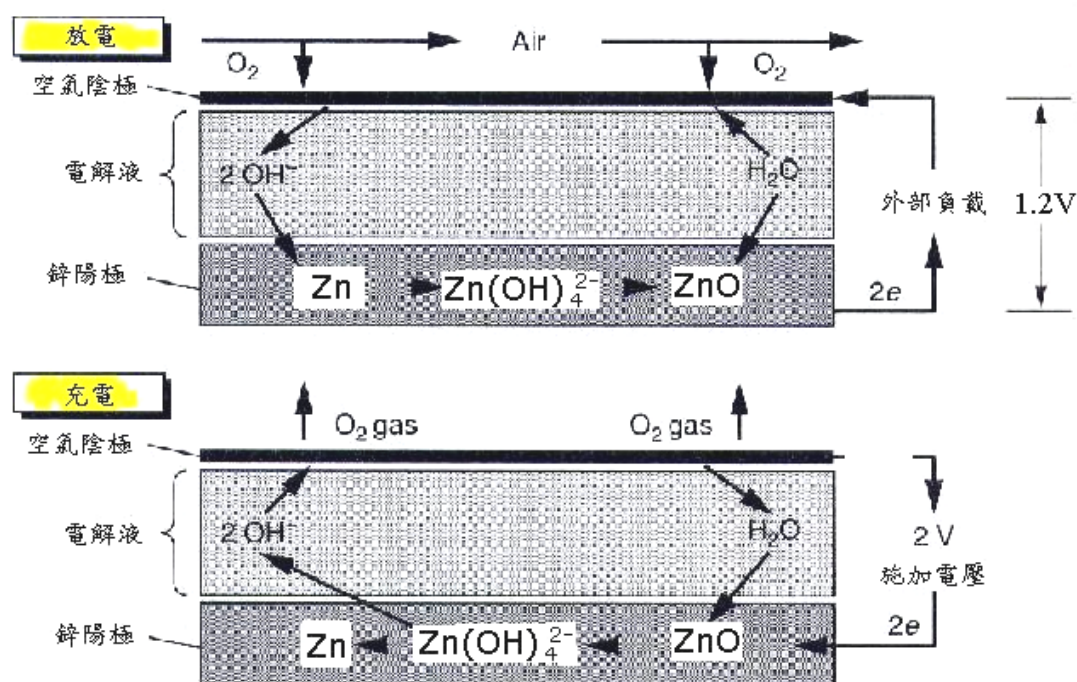


圖 2-33 AER Energy Resources' 鋅 - 空氣二次電池的

基本操作示意圖[5]

2.7.3 第三電極電化學再充式之鋅 - 空氣二次電池

圖 2-34 為三極式電解液固定之鋅 - 空氣二次電池的示意圖。與兩極式不同處是電池在充電時利用惰性金屬當第三電極，而不使用空氣極，以防止在過電位充電時所造成的結構破壞進而縮短壽命。

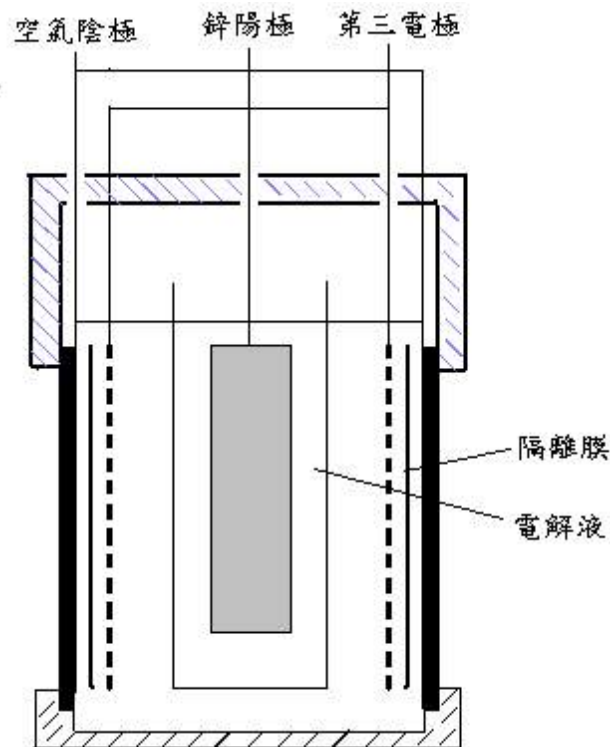


圖 2-34 三極式電解液固定之鋅 - 空氣二次電池的示意圖[47]

2.7.4 兩極式電解液固定之鋅-空氣二次電池

將電池中放電完畢的鋅陽極取出，更換新的鋅陽極，回收後的鋅陽極則運用電化學冶煉法還原後再使用，通常機械充電式或外部再充式鋅-空氣電池的比能量會比電化學再充式為高，因為鋅陽極不必考慮結構破壞之問題，如圖 2-35 為此電池的各種運作方法。

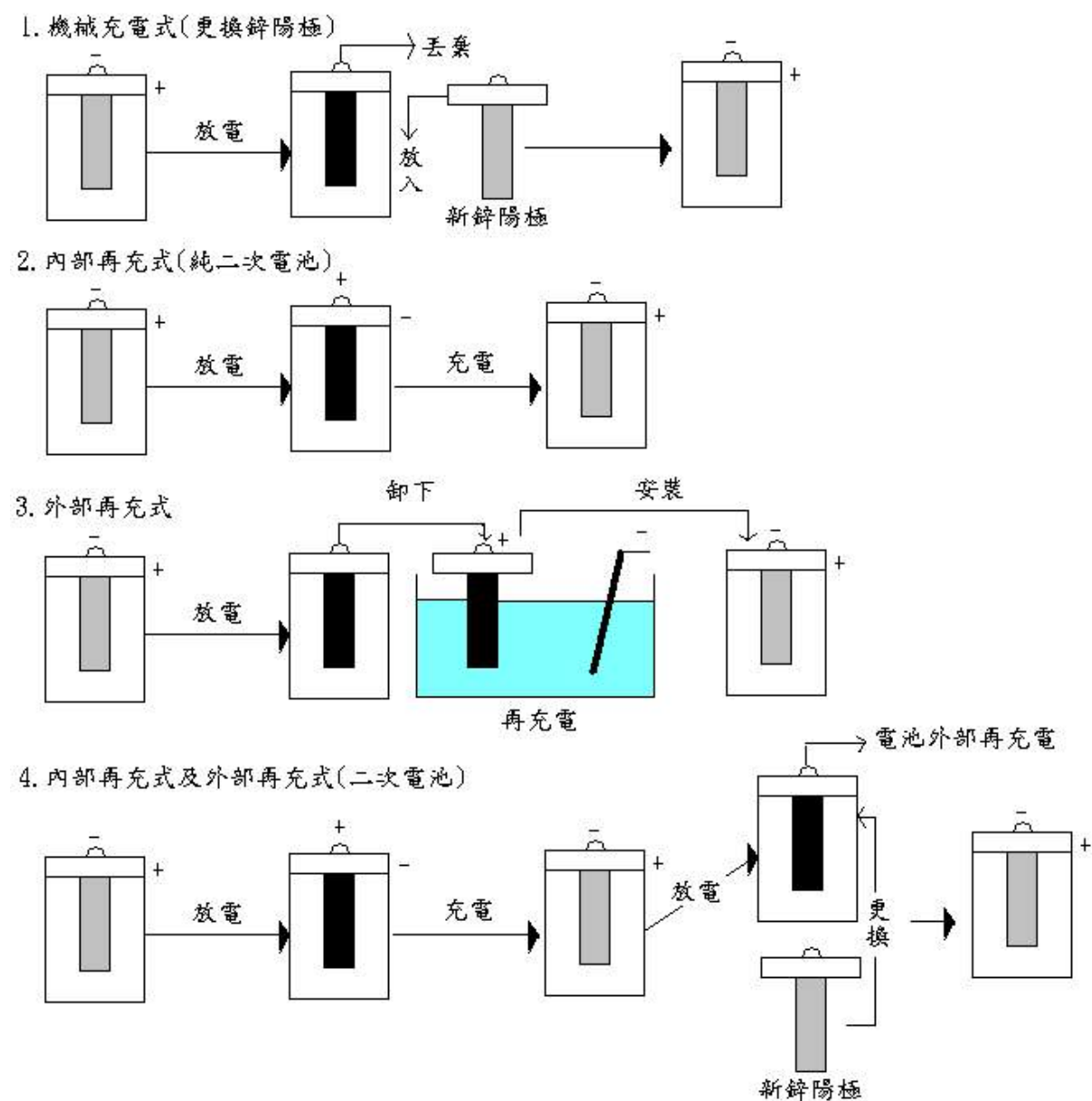


圖 2-35 兩極式電解液固定之鋅-空氣二次電池的運作示意圖[51]

2.7.5 管狀式電解液循環之鋅-空氣二次電池

先將鋅粉與電解液混合攪拌成漿液，用泵浦使之進入電池內部，反應所生成的氧化鋅隨漿液流動到電池外部再還原，經處理後再進入電池，如圖 2-36 為循環法鋅-空氣電池流程圖。優點可避免空氣電極在充電時的氧化反應和鋅的結構被破壞等問題。

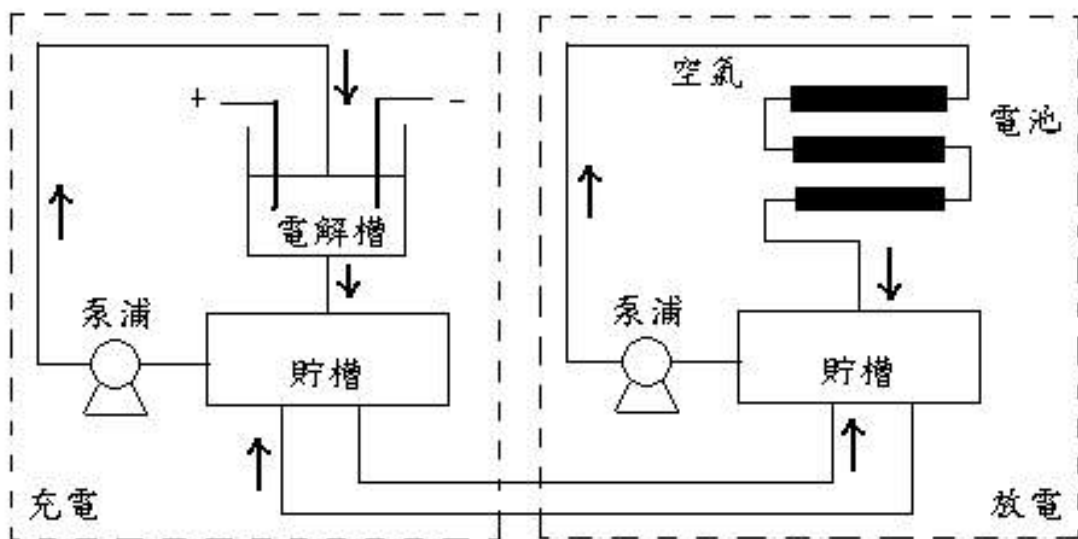


圖 2-36 循環法鋅-空氣電池流程圖[3]