

# 氧化銅催化劑應用於鋅-空氣燃料電池 陰極之研究

學生：劉奎府

指導教授：林鵬 博士

國立交通大學 材料科學與工程研究所

## 摘要

金屬-空氣燃料電池由於結構簡單、高能量密度、性能穩定、高發電效率及對環境影響較低等優點，被應用於低消耗功率的電子產品，特別是鋅-空氣燃料電池因為擁有高的實際比能量因此最受重視。為了能夠使鋅-空氣燃料電池在大電流下放電，必須使空氣陰極中氧還原反應速率增加。

本研究是以結構簡單、容易合成之氧化銅為催化劑，以ACP法及共沉澱法製備出不同表面活性的CuO，並提高其結晶性，且利用H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>分解反應測試其催化效能，同時考量比表面積的因素，求出單位表面積之催化活性，藉以判斷催化劑的催化能力，結果顯示以ACP法在500°C鍛燒及以CuCl<sub>2</sub>為起始反應物共沉澱產生之CuO催化效能最好。在本研究中，將原有製備空氣陰極的製程加以改良，提高催化劑及PTFE在XC-72 中的分散性，結果顯示改善後的製程能提高原有空

氣陰極的性能。

本研究利用常用之電化學分析方法，包括I-V放電測試、循環伏安法及極化曲線分析，針對各不同活性之CuO所製成的空氣電極作測試，結果顯示I-V放電測試中，以ACP法在 500°C 鍛燒及以CuCl<sub>2</sub>為起始反應物共沉澱合成之CuO的效能最佳。根據循環伏安法可得知，CuO能有效的將氧還原反應加速，但其反應機制仍不明確。以極化曲線分析各催化劑之空氣電極，結果顯示CuO對於氧的還原能力較MnO<sub>2</sub>高，但受限於空氣陰極的導電度較低，無法完全發揮應有之性能。以陽極極化曲線分析各空氣電極，發現以CuO對氧氣的生成反應有明顯的加速能力。



# A Study on Copper Oxide Catalyst for the Cathode of Zinc- Air Fuel Cell

Student : Kuei-Fu Liu

Adviser : Dr. Pang Lin

Department of Material Science and Engineering  
National Chiao Tung University



## Abstract

Metal-air fuel cell has been used in low power consumed electric device, because of their simple structure, high power density, stable performance, high efficiency, low environmental influences and other advantages. Especially zinc-air fuel cell has been paid most attention because they have high specific energy. To make the zinc-air fuel cell reached high discharge current, it has boosted the reaction rate of oxygen reduction of the air electrode.

This study is use CuO which has simple structure and easily synthesis as the catalyst. The different surface activity catalysts was prepared by using amorphous citrate precursor method and co-precipitation method, and further increase the degree of crystallization. Catalytic activity for catalyst uses the  $H_2O_2$  decomposition reaction, and considers the influence of the surface area. Further figures out the catalytic activation per unit surface area. The results of the catalytic activity were found that CuO by using ACP method and co-precipitation

method via  $\text{CuCl}_2$  has better activity. In this study we modify the procedure of air electrode, the battery test results higher discharging performance because of high dispersion of catalysts and PTFE in the supporter.

The investigation is via the utilization of familiar electrochemical methods including the I-V discharging measurement, the cyclic voltammetry and the polarization curve analysis. The various catalysts for air cathode were carried out the electrochemical testing. In the I-V discharging measurement, the results show that the CuO by using ACP method and co-precipitation method via  $\text{CuCl}_2$  has best battery performance. By using cyclic voltammetry analysis, we observe the similar figure with  $\text{MnO}_2$ . It is show that CuO has the ability to improve the oxygen reduction, but the mechanism is uncertain. The resulting polarization curves show that CuO has better oxygen reduction ability than  $\text{MnO}_2$ . The conductivity of air electrode is not good enough leads the CuO air electrode have slightly better performance. The anodic polarization curves show that CuO has the ability to precede the oxygen evolution, and the reaction rate was higher than  $\text{MnO}_2$ .

## 誌謝

一轉眼兩年的研究生生活就要結束了，終於將這兩年來用汗水得來的實驗結果寫成了一本論文，心中充滿了喜悅與成就感。在這些日子以來，首先我要感謝林鵬教授，引領我了解一個前瞻性的領域，讓我接受許多挑戰及磨練，學習到研究的態度及方法，雖然過程很艱辛但收穫卻很多。接下來要感謝實驗室的俊安、思毅、仁豪、適存、榮華及嘉駿學長在實驗上對我的指導及建議，還要感謝林勝結學長在電化學量測的幫忙，以及台科大化工系黃炳照教授實驗室提供儀器上的協助。接下來就交由學妹毓真、映眉及學弟致芳，希望你們能繼續加油。



最後感謝前來口試的李正中學長、俞昌峰學長給予我的指導與建議，使論文內容更為完整。還要感謝我的家人、朋友在背後給我的支持。

# 目錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	III
誌謝.....	V
目錄.....	VI
表目錄.....	XI
圖目錄.....	XII
第一章 續論.....	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-空氣燃料電池之簡介--鋅-空氣燃料電池.....	6
2.2 鋅-空氣燃料電池之歷史.....	6
2.3 鋅-空氣燃料電池之特性及優缺點.....	8
2.4 鋅-空氣燃料電池之基本原理.....	9
2.4.1 鋅-空氣電池之電化學反應.....	9
2.4.2 鋅-空氣燃料電池之構造.....	9
2.4.2.1 鋅電極.....	10
2.4.2.2 電解質.....	11

2.4.2.3 空氣陰極.....	11
2.4.3 鋅-空氣電池的特性與影響性能的因素.....	13
2.4.3.1 鋅-空氣電池之種類.....	13
2.4.3.2 鋅-空氣電池放電特性.....	15
2.4.3.3 影響鋅-空氣電池性能及儲存壽命的因素.....	15
2.5 電極之電化學反應.....	16
2.5.1 陽極之氧化半反應.....	17
2.5.2 空氣陰極之還原半反應.....	17
2.6 催化反應動力學— $H_2O_2$ 分解反應.....	20
2.6.1 反應速率.....	20
2.6.2 比表面積之影響.....	23
2.6.3 Arrhenius 定律—反應活化能( $E_a$ ).....	24
2.7 空氣電極反應動力學.....	25
2.7.1 極化現象.....	25
2.7.2 電極反應動力學.....	25
第三章實驗程序.....	42
3.1 實驗流程.....	42
3.2 實驗藥品.....	42
3.3 實驗設備.....	43

3.4 實驗方法.....	44
3.4.1 催化劑製程.....	44
3.4.1.1 以檸檬酸鹽法製備氧化銅催化劑.....	44
3.4.1.2 以共沉澱法製備氧化銅催化劑.....	45
3.4.2 催化效能測試.....	45
3.4.2.1 反應裝置.....	45
3.4.2.2 催化劑活性測試.....	46
3.4.3 空氣極製程.....	47
3.4.4 鋅陽極製程.....	49
3.4.5 全電池測試之鋅-空氣電池裝置.....	49
3.4.6 半電池裝置.....	50
3.5 分析儀器.....	50
3.5.1 熱重分析儀.....	50
3.5.2 熱差分析儀.....	50
3.5.3 X 光繞射分析儀.....	50
3.5.4 場發射式電子顯微鏡.....	51
3.5.5 X 射線能量散佈光譜儀.....	51
3.5.6 BET 表面積測定儀.....	51
3.5.7 循環伏安法.....	52



3.5.8 極化曲線.....	52
3.5.9 I-V 定電流放電測試.....	53
第四章 結果與討論.....	63
4.1 催化劑之材料分析.....	63
4.1.1 TGA/DTA 分析.....	63
4.1.1.1 以檸檬酸鹽(ACP)法製備之 CuO 催化劑分析.....	63
4.1.1.2 以共沉澱(coprecipitation)法製備之 CuO 催化劑 分析.....	64
4.1.2 XRD 分析.....	64
4.1.2.1 以 ACP 法製備之 CuO 催化劑 XRD 分析.....	64
4.1.2.2 以共沉澱法製備之 CuO 催化劑 XRD 分析.....	64
4.1.3 SEM 分析.....	65
4.1.4 EDX 分析.....	65
4.1.5 BET 比表面積分析.....	66
4.2 催化效能之分析—H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 分解反應.....	66
4.2.1 在 15°C 下不同重量之催化劑的 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 分解試驗.....	66
4.2.2 比表面積的影響.....	68
4.2.3 固定催化劑重量下不同溫度之 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 分解試驗.....	69
4.3 空氣陰極電池性能分析.....	70

4.3.1 空氣陰極表面分析.....	70
4.3.2 鋅-空氣電池之 I-V 放電測試.....	71
4.3.3 空氣陰極之循環伏安法分析.....	74
4.3.4 空氣陰極之極化曲線.....	75
4.3.5 空氣陰極之陽極極化曲線—氧氣的生成反應.....	76
第五章 結論及建議.....	123
5.1 結論.....	123
5.2 發展建議.....	126
參考文獻.....	127



## 表目錄

表 1-1 燃料電池種類.....	4
表 2-1 各類金屬-空氣電池之特性.....	22
表 2-2 鋅-空氣電池的主要優點和缺點.....	22
表 3-1 電鍍之電鍍條件.....	61
表 4-1 各催化劑之比表面積.....	93
表 4-2 各催化劑 k 值對重量之圖形的斜率及截距.....	98
表 4-3 各催化劑在 0.030g 之反應速率常數 k 值.....	98
表 4-4 退火前後比表面積變化與 $H_2O_2$ 分解反應速率常數 變化比較.....	100
表 4-5 各催化劑之單位表面積的催化活性.....	101
表 4-6 各催化劑之活化能 $E_a$ 及 $\ln A$ 值.....	101
表 4-7 添加 VGCF 後鋅-空氣電池在 1.0V 及 0.8V 之電流密度.....	107
表 4-8 不同含量催化劑之電池性能比較.....	110
表 4-9 不同含量之各種催化劑的極化曲線比較.....	116
表 4-10 各催化劑之 Tafel 斜率及交換電流比較.....	120
表 4-11 添加 20wt% 催化劑之空氣電極的陽極極化曲線.....	122

## 圖目錄

圖 1-1 燃料電池基本原理示意圖.....	4
圖 1-2 Electric Fuel Ltd.(EFL)開發之鋅-空氣燃料電池組.....	5
圖 1-3 Motorola MicroTac 之鋅-空氣燃料電池行動電話.....	5
圖 2-1 以 hydroponics gel 為電解質之定電壓放電曲線圖.....	23
圖 2-2 空氣陰極結構圖.....	23
圖 2-3 空氣陰極的結構示意圖.....	23
圖 2-4 催化層中不同 PTFE 用量的電極極化曲線.....	24
圖 2-5 Duracell Activair 鈕扣式鋅-空氣電池之示意圖.....	24
圖 2-6 連續式鋅-空氣電池結構示意圖.....	25
圖 2-7 (a)電化學再充式基本運作原理示意圖；(b)其橫截面表示圖..	26
圖 2-8 三極式電解液固定式之鋅-空氣二次電池示意圖.....	27
圖 2-9 機械外部再充式鋅-空氣電池—二次電池示意圖.....	27
圖 2-10 DA675 鈕扣型鋅-空氣電池在 20°C 之放電曲線圖.....	28
圖 2-11 不同操作溫度下之放電曲線圖.....	28
圖 2-12 電解質碳酸化對於鋅-空氣電池之影響.....	29
圖 2-13 鋅-空氣電池中水氣傳遞之示意圖.....	30
圖 2-14 不同程度的溼度對鋅-空氣電池放電曲線之影響.....	30
圖 2-15 pH 值及電位對鋅電極狀態的影響.....	31

圖 2-16 25°C 銅-水系統之 Pourbaix 相圖.....	31
圖 2-17 (a) Cu(OH) <sub>2</sub> ; (b)CuO 晶體結構圖.....	32
圖 2-18 反應物濃度及生成物體積對時間的函數曲線.....	32
圖 2-19 一級反應 $\ln \frac{\theta_0}{\theta}$ 對時間 t 之圖形.....	33
圖 2-20 U 型管內壓力之變化示意圖.....	34
圖 2-21 不同催化劑質量下對所得之速率常數 k 之圖形.....	35
圖 2-22 Arrhenius 作圖(ln k 對 1/T).....	35
圖 2-23 電池放電時極化現象之示意圖.....	36
圖 2-24 典型的 Tafel 曲線圖.....	36
圖 3-1 實驗流程圖.....	54
圖 3-2 ACP 法流程圖.....	55
圖 3-3 共沉澱法流程圖.....	56
圖 3-4 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 分解反應測試裝置圖.....	57
圖 3-5 擴散層製作流程圖.....	58
圖 3-6 催化層製作流程圖.....	59
圖 3-7 空氣陰極製作流程圖.....	60
圖 3-8 鋅陽極製程裝置圖.....	60
圖 3-9 鋅-空氣電池裝置構造分解圖.....	61
圖 3-10 半電池測試之三極式架構反應器.....	62

圖 4-1 ACP 法製備之 CuO 前驅物 TGA/DTA 圖形.....	78
圖 4-2 以共沉澱法製備之 CuO 催化劑之 TGA 圖形.....	79
圖 4-3 以 ACP 法製備之 CuO 催化劑 XRD 圖形.....	80
圖 4-4 以共沉澱法製備之 CuO 催化劑 XRD 圖形.....	81
圖 4-5 以(A)ACP 法；(B)~(D)共沉澱法製備之 CuO 催化劑 SEM 照片.....	83
圖 4-6 以(A)ACP 法；(B)~(D)共沉澱法製備之 CuO 催化劑經 過高溫鍛燒後的 SEM 照片.....	84
圖 4-7 以(A)ACP 法；(B)~(D)共沉澱法製備之 CuO 催化劑經 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 分解反應後的SEM照片.....	85
圖 4-8 以(A)ACP 法；(B)~(D)共沉澱法製備之 CuO 催化劑經過 高溫鍛燒後，再經過H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 分解反應後的SEM照片.....	86
圖 4-9 以(A)ACP 法；(B)~(D)共沉澱法製備之 CuO 催化劑 EDX 分析.....	87
圖 4-10 CuO催化劑經過H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 分解反應後之EDX分析.....	89
圖 4-11 催化劑在H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 分解反應中ln( $\theta_0/\theta$ )與時間的函數圖.....	94
圖 4-12 催化劑在H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 分解反應中k對W <sub>cat</sub> 的函數圖.....	97
圖 4-13 催化劑在 0.030g時H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 分解反應中ln( $\theta_0/\theta$ )與時間 的函數圖.....	99
圖 4-14 各催化劑之 Arrhenius 圖形.....	102
圖 4-15 擴散層和各催化層之 SEM 照片.....	103
圖 4-16 不同製作空氣陰極方式之放電曲線比較圖.....	105
圖 4-17 催化層中有無添加催化劑之放電曲線圖.....	105
圖 4-18 催化層中添加 5wt%VGCF及不同含量之MnO <sub>2</sub> 的 放電曲線圖.....	106
圖 4-19 添加不同比例 VGCF 之催化層放電曲線圖.....	106
圖 4-20 各種不同含量催化劑的空氣陰極之放電曲線圖.....	108

圖 4-21 添加 20wt%催化劑之空氣陰極放電曲線圖.....	111
圖 4-22 各催化劑高溫鍛燒前後製備成空氣電極之放電曲線圖.....	112
圖 4-23 空氣電極以(A)MnO <sub>2</sub> ；(B)CuO為催化劑之CV曲線圖....	113
圖 4-24 不同含量之各種催化劑的空氣陰極極化曲線圖.....	114
圖 4-25 添加 15wt%催化劑之空氣陰極的 Tafel 曲線圖.....	117
圖 4-26 添加 20wt%催化劑之空氣陰極的 Tafel 曲線圖.....	118
圖 4-27 添加 25wt%催化劑之空氣陰極的 Tafel 曲線圖.....	119
圖 4-28 添加 20wt%催化劑之空氣電極的陽極極化曲線圖.....	121

