

第二章 文獻回顧

2.1 金屬-空氣燃料電池之簡介--鋅-空氣燃料電池

金屬-空氣電池是以電位較負的金屬(如鋅、鋁、鎂、鋇、鐵等)作為陽極，一般電解質為鹼性或中性的水溶液，利用空氣中的氧或純氧作為陰極的活性物質，藉由氧化還原反應使陰陽極間具有一電位差而產生電能。由於空氣電極所使用的活性物質是氧氣，無需成本取之不盡，故深受重視。而在金屬-空氣電池系列中，其中尤以鋅作為陽極之鋅-空氣電池的實際比能量為最高，工作電壓平穩，安全性好等優點【4】，因此最受重視。



2.2 鋅-空氣燃料電池之歷史

在 19 世紀初期，伏特(Volta)在電化學系統中以碳極吸附空氣中的氧，開始將氧作為電化學系統中電極之去極劑(depolarizer)。1868 年，勒克朗舍(G. Leclanché)發明乾電池(dry cell)，陰極為石墨碳棒，陽極為汞齊化之鋅，電解質為 60%二氧化錳、20%碳粉、10%氯化銨、10%氯化鋅及澱粉混合而成的糊狀物，在常溫下可產生 1.5V 的電壓，又稱之為鋅乾電池(Zinc dry cell)【5】。

1878 年，Meiche 將勒克朗舍電池之陰極改成含有白金之多孔性

碳粉，陽極為汞齊化之鋅，電解質為氯化銨水溶液。



反應式為：



其結構外形與鋅錳乾電池類似，但比能量高出一倍以上。這種電池在一次世界大戰時已開始生產，但受到碳電極負載小之限制，只能達到 0.3 mA/cm^2 ，未能顯示出其優越性【6】。1932年，發展出以汞齊化鋅作為陽極，石蠟防水處理過之多孔碳作為陰極，20%氫氧化鈉水溶液為電解液，其放電電流可達 $0.5\sim 3.5\text{mA/cm}^2$ ，爾後又提高至 $7\sim 10\text{mA/cm}^2$ ，鋅電極亦作成可更換的形式。到了1960年代，由於常溫型燃料電池的發展，開發出高性能的氣體電極，使得高性能鋅-空氣電池有了新的契機。1965年美國發展出用聚四氟乙烯(PTFE)作為黏結劑的氣體擴散電極後，就取代其他的氣體電極。此電極厚度在 $0.12\sim 0.5\text{mm}$ 之間，而加上一層最高的放電電流在純氧中可達到 1000mA/cm^2 。1967年有人則將此電極加上一層PTFE製成的防水透氣膜，構成固定反應層的氣體擴散電極，使其能在常壓下操作。爾後至今，鋅-空氣電池從低放電電流之鈕扣型鋅-空氣電池，慢慢發展至用於交通運輸工具上之大型鋅-空氣電池。

2.3 鋅-空氣燃料電池之特性及優缺點

金屬-空氣電池係利用電位較負的金屬陽極與空氣中的氧氣產生氧化還原反應，將產生之化學能轉換為電能的形式放出。其特性如下：

(一)比能量高，由於空氣中的氧是取之不盡的，所以理論上陰極的電容量是無限的，故其理論比能量都在 1000Wh/kg，實際比能量也都有 100Wh/g 以上。

(二)價格便宜。

(三)性能穩定，特別是鋅空氣電池採用粉狀多孔鋅電極和鹼性溶液後，可以在很高的電流密度下工作，如果採用純氧代替空氣，放電性能可大幅提高，根據理論推算可提高電流密度約 20 倍【7】。

表 2-1 比較多種金屬-空氣電池之比能量，鋅-空氣電池擁有高比能量，放電電壓及工作電流平穩，大電流放電時性能佳，可長期儲存等優點。但其缺點為電解液容易碳酸化，導致電池整體性能下降【9】。

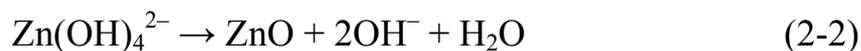
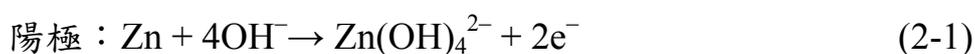
鋅-空氣電池的優缺點整理如表 2-2。

2.4 鋅-空氣燃料電池之基本原理

2.4.1 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。

鋅和氧反應生成氧化鋅，並將所產生之化學能轉換成電能的形式放出。



一般採用鹼性溶液的鋅-空氣電池的開路電壓(Open Circuit Voltage, OCV)大約只有 1.45V，略小於標準電動勢，而實際的工作電壓約在 0.9~1.3V 之間。

2.4.2 鋅-空氣燃料電池之構造

鋅-空氣電池結構包含鋅陽極、電解質和空氣陰極。在早期鋅-空氣電池之鋅電極含有少量的水銀，現在新型的鋅-空氣電池為了有較大的功率輸出，大多設計大面積的空氣電極，以提供更多的氧進入，其次在鋅極板的設計上，不再以一整塊的鋅塊為電極，而以多孔或顆

粒的鋅為陽極，並且在電解液的配方也有所改變。

2.4.2.1 鋅電極

(一)鋅電極之特性要求：

1. 高比表面積：光滑鋅電極放電極限為 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 。以單位重量的比功率而言，相較於鋰離子電池或鎳氫電池，鋅-空氣電池的比功率約只有其四分之一，為了得到較好的功率表現，提高電極板的比表面積來提高反應速率是必要的。因此現今鋅極板的研究多傾向多孔電極的研究，或是鋅粉混合電解液的高比表面積電極【11】。
2. 低自放電：電極需做適當的處理，降低其在電解液中的腐蝕速率，減少自放電的損失及氫氣生成造成電極內部壓力的蓄積。

(二)鋅電極的形式：

鋅電極主要有兩種形式，一為鋅金屬板式，另一為鋅金屬粒子。

1. 鋅金屬板式：可分為密實的鋅金屬板和多孔鋅金屬板。多孔鋅金屬板的製造可利用鋅的顆粒燒結、鋅顆粒塗佈、黏結鋅粒或電鍍鋅於網狀的惰性金屬基板上及鋅顆粒混合 PTFE、PS、epoxy 等高分子燒結劑等方式。電極孔洞大小及分佈影響電極性能和電容量的流失率，目前有文獻指出最佳化的電極孔隙度為 64%，以高分子黏結劑製造之鋅電極其孔隙度在 60~75%之

間。

2. 鋅金屬粒子式：以鋅金屬粒子作為電極反應物，鋅粒子直接與電解液混合，加上電流收集器(current collector)後作為電極，大多會加入使電解液成膠狀的添加劑，例如 carboxymethyl cellulose(CMC)等避免鋅粒子沉澱在底部，使鋅粒子能在電解液中長時間均勻分散。

2.4.2.2 電解質

鋅-空氣電池使用氫氧化鉀水溶液作為其電解質，而氫氧化鉀水溶液的濃度也會影響到電池的性能。採用鹼性溶液為電解質的鋅-空氣電池，不僅電解液容易碳酸化，且有電池漏液等問題，因此 R.Othman 等人提出以 hydroponics gel 取代傳統鹼性電解液來解決電池漏液的問題，所表現出的電池性能表現不錯【12】，如圖 2-1。

2.4.2.3 空氣陰極

空氣陰極為具有高孔隙度及高比表面積，並能維持三相(氣-固-液)平衡之電極【13】。為了提高鋅-空氣電池性能，目前大多採用多孔氣體擴散電極，其結構為在含有高度分散催化劑之載體中，添加疏水性之黏結劑(如 PTFE)後與具有氣體擴散功能之擴散層壓合，成為一薄型的空氣電極，如圖 2-2 及圖 2-3，其結構包含擴散層、集電網、

催化層和隔離膜。

(一)擴散層：又稱為氣體供應層，只允許氣體通過此層進入電極內部，並添加有疏水性的 PTFE 以防止電解液漏出。一般為了使空氣極的性能，通常會將擴散層的厚度降低。讓能通過擴散層而在電極上反應的氣體增加，另外亦可加入無機鹽或金屬粉末為造孔劑【15】，提升氣體通過的機會。

(二)集電網：也可稱為雙極板(bipolar plate)，它具有收集電流、輸送氣體的作用，必須重量輕、強度夠及能抗腐蝕的材料，本實驗採用鎳網，其導電率、抗腐蝕性佳【16】。

(三)催化層：又稱為反應層，此層需與電解液達到好的界面接觸，故不能添加太多的疏水性材料。此層包含高比表面積之載體、黏結劑 PTFE 和催化劑。

1. 載體：一般選用碳材當作空氣極的載體，本研究採用 Vulcan XC-72 為載體，其比表面積為 $240\text{m}^2/\text{g}$ 。Massoud Pirjamali 等人將不同的碳材做前處理，發現經由處理過的碳材能有較高的電池性能【17】。此外，載體的比表面積增加，可使電極的催化活性增加，因而使電池性能提升【18】。
2. 黏結劑：採用聚四氟乙烯(Polytetrafluoro ethylene, PTFE)作為黏結劑，其特性為化學穩定性和只能讓氣體通過但不讓電

解液排出的疏水性。由圖 2-4 可知 PTFE 的含量會影響電極的性能。

3. 催化劑：催化劑的選擇必需考量到(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；(5)成本便宜、重複使用性高、無污染【19】。

(四)隔離膜：其作用為避免陰陽極直接接觸而短路，並同時傳導離子，所以厚度必須越小越好，Eniya Listiani Dewi等人發表出一種僅能使 OH^- 離子通過的高分子膜，使用在鋅空氣電池上有很好的表現【20】。



2.4.3 鋅-空氣電池的特性與影響性能的因素

2.4.3.1 鋅-空氣電池之種類

鋅-空氣電池依照陽極充電的形式可分成一次電池和二次電池。陽極充電的過程中，會導致樹枝狀結晶的析出，使電池結構破壞，因此無法以常規的方法來使陽極活性物質再生，不少研究提出改進方式，如電化學再充式、機械外部再充式等方式。

(一)鈕扣式鋅-空氣電池——一次電池

早期發展的小型電池，圖 2-5 為 Duracell Activair 鈕扣式

鋅-空氣電池之示意圖。其中鋅陽極佔有絕大部分的空間，目的是增加其比能量，外殼上有使空氣通過的小孔，使空氣中的氧在空氣電極上反應。

(二)連續式鋅-空氣電池——一次電池【19】

利用可流動的電解質和鋅顆粒混合物擠入鋅-空氣電池中，並在空氣電極附近連續通過，則鋅顆粒會持續氧化而放出電子，在接近出口處鋅粒子剛好反應完，其結構如圖 2-6。

(三)電化學再充式鋅-空氣電池——二次電池

使用雙功能的空氣電極，充電和放電過程都在電池結構內發生。圖 2-7 為 AER 電化學再充式電池運作示意圖，放電時空氣電極得到電子將氧氣還原，充電時則產生氧化反應釋放出氧氣。

(四)三電極式鋅-空氣電池——二次電池【21】

如圖 2-8 所示，陽極為多孔性鋅，以隔離膜與第三電極及空氣陰極分開。在充電過程中使用惰性金屬當做第三電極，而不使用空氣電極，以防止在過電壓充電時所產生結構之破壞進而雖短壽命。

(五)機械外部再充式鋅-空氣電池——二次電池

放電完畢後將電池中的鋅陽極取出，並更換新的鋅陽

極，回收後的鋅陽極則使用電化學冶煉法還原後即可再使用。這種方式不需考慮到鋅極充電時所產生的樹枝狀結晶，因此較為可行，其過程如圖 2-9。

2.4.3.2 鋅-空氣電池放電特性

鋅-空氣電池的理論電壓為 1.65V，一般操作開路電壓為 1.4V。在 20°C 下初期開路電壓範圍由 1.15~1.35V 之間，視負載情況而定，工作電壓為 0.9~1.3V。當鋅-空氣電池達到穩定電壓後，表現出相當平緩的電壓變化，如圖 2-10。

2.4.3.3 影響鋅-空氣電池性能及儲存壽命的因素【8】

鋅-空氣電池有很好的放電特性，但會受到外在環境的影響，而無法表現出其應有的性能。

(一)溫度的影響

外在環境的溫度變化會影響到鋅-空氣電池的電池性能表現，如圖 2-11 所示。這是因為在溫度較低時，離子在電解液的擴散係數降低所致。操作電壓也會受到溫度的影響，固定電流放電的情況下，低溫的電壓會比室溫或高溫下小。雖然最適合的操作溫度為 10°C~40°C，但在 10°C 以下仍可操作，只是所表現出的電壓及能量密度較小。

(二) 電解質的碳酸化

由於所使用之電解質為高濃度的強鹼，與大氣接觸時容易與到大氣中的二氧化碳反應，形成碳酸鹽，當這些碳酸鹽在空氣陰極上形成時，會妨礙氧氣的通過，因而使電池性能下降，如圖 2-12。

(三) 鋅陽極的氧化

鋅陽極易與空氣中的氧或溶在電解液中的氧反應形成氧化鋅，使得陽極活性降低。

(四) 溼度的影響

大氣中的溼度會影響到電解液的濃度，典型的電解液含有 30wt%KOH，在相對濕度低於 60%時，電池會得到過多的水分，使電解液稀釋，導致導電度下降；反之溼度太高，電池會失去水分，使電解液濃度上升，最後會在不適合的電解液濃度下放電而使電池失效，其擴散方式如圖 2-13。因此溼度會影響電池性能的表現如圖 2-14。

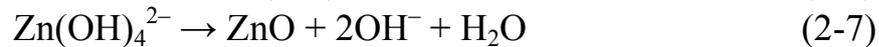
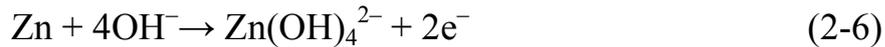
2.5 電極之電化學反應

前述完鋅-空氣電池的結構，但要形成一個化學電池，其必然有發生氧化還原反應，在鋅-空氣電池中，鋅陽極發生氧化反應釋放出

電子，而空氣陰極則得到電子產生氧還原反應，如此構成一循環過程，以下針對各電極的反應做介紹：

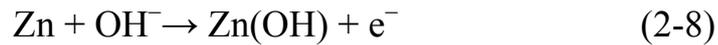
2.5.1 陽極之氧化半反應

鋅在鹼性溶液中，其主要的反應可表示如下：



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，反應式如下【23】：



大部分的金屬在鹼性環境下會產生腐蝕反應並產生氫氣，可藉由

Pourbaix 相圖如圖 2-15 得知其反應式：

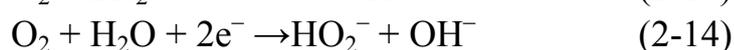


2.5.2 空氣陰極之還原半反應

由於空氣中的氧無法成為電極接受電子進行還原反應，因此必須透過載體提供一還原位置，載體碳材不參與電極反應而是提供了氧進行還原反應的場所。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【25】：



空氣中的氧通過擴散層到催化層上進行還原反應，其過程為整個反應的速率決定步驟在空氣陰極對於氧氣的還原反應【26】，氧氣的還原過程可分為四個電子的還原反應(2-13式)及兩個電子的還原反應(2-14式)，反應式可表示為：



其中兩個電子的反應會生成 HO_2^- ，雖然 HO_2^- 可以被分解成，但是這個過程往往相當緩慢，因此需要催化劑的存在，以加速 HO_2^- 的分解。

許多文獻報導可以用來加速氧氣還原反應的催化劑有很多種，其中還原效率最高為白金(Pt)或Pt合金，但白金的價格過於昂貴及對反應的選擇性低等缺點，使得研究趨向於尋找替代白金而能有高催化活性的催化劑。這些替代白金的催化劑有(1)鈣鈦礦(perovskite)結構之 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ 、 $\text{La}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{MnO}_3$ 、 LaNiO_3 等；(2)尖晶石(spinel)結構之 Co_3O_4 、 NiCo_2O_4 等；(3)綠燒石(pyrochlores)結構之 $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{Pb}_{1-x}\text{O}_{1-y}$ 、 $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6.5}$ ；(5)其他氧化物如 $\text{Na}_{0.8}\text{Pt}_3\text{O}_4$ 等；(6)混合金屬如Co/Fe等；及(7)過渡金屬團狀複合物(Transition metal macrocyclic complexes)【27-29】。

在許多已經發表的催化劑中，僅能加速兩個電子的還原反應(2-14式)，僅少數為直接達到四個電子的反應，其中過渡金屬團狀複合物受到相當多的注目，因為其催化反應為直接經由四個電子的過程

之氧還原反應，但由於其合成不易及低安定性，使得使用倍受限制。

氧化錳(MnO_x)為一廣受使用於氧還原電極之催化劑，其價格便宜且對於 HO_2^- 的催化分解反應相當有效。Lanqun Mao等人利用旋轉電極法及循環伏安法提出氧化錳(包含 MnO_2 、 Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 、 Mn_5O_8 及 $MnOOH$)對於氧還原反應的機制，發現氧化錳對於兩個電子的氧還原反應完全沒有加速能力，反而直接發生四個電子的氧還原反應，證明氧化錳與其他催化劑催化反應過程不同，而展現出異相催化的特性，雖然氧化錳並不會增加兩個電子的氧還原反應，但卻會加速 HO_2^- 的分解【30-31】。



根據研究發現，氧化銅(CuO)對於氧還原反應有相當不錯的表現【22】，但其機制仍不明確。氧化銅結構簡單，屬於一種n-type半導體，其導電帶中的自由電子會隨著溫度的上昇而增加，應用在固態氧化物燃料電池中表現出相當不錯的性質【32】。 CuO 可以用很多種方式製得，本研究採用檸檬酸鹽(ACP)法及共沉澱(co-precipitation)法來製作 CuO 催化劑。利用檸檬酸(Citric acid)當作金屬螯合劑，可製作出細微之粉體；而在共沉澱法中，根據銅-水系統之Pourbaix相圖(圖2-16)可知在鹼性環境之下銅離子易與氫氧根離子(OH^-)反應形成 $Cu(OH)_2$ ，由於 $Cu(OH)_2$ 為不穩定相，極易轉變為 CuO 結構【33】，圖2-17分別為 $Cu(OH)_2$ 及 CuO 之晶體結構示意圖。本研究將對氧化銅的

催化能力及製作成空氣陰極後的性能表現作一系列之探討。

2.6 催化反應動力學—H₂O₂分解反應

催化作用分為兩種，一是均相催化(homogeneous catalysis)，為當催化劑與反應物同相(phase)且彼此間無界面存在；另一是非均相催化(heterogeneous catalysis)，為當催化劑與反應物間存在界面，使兩者分隔【34】。

在作動力學研究時，一般用直接或間接的方法去測定不同時間下反應物或生成物的濃度，並藉由數值計算方式求得其反應速率常數。

2.6.1 反應速率【22】

靜態催化反應的研究方式是將反應物置入特定容積內，當反應進行時，反應物的濃度隨時間增加而減少，而生成物的濃度隨時間增加而增加，反應速率是反應物或生成物在單位時間內的濃度變化。在H₂O₂分解反應中，反應式可寫成：



一個H₂O₂分子反應後會有 1/2 個O₂分子生成，故H₂O₂的消耗速率為O₂的生成速率的二倍，如圖 2-18 為反應物濃度及生成物體積對時間的函數曲線。

$$v_{\text{H}_2\text{O}_2} \equiv -\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = 2\frac{d[\text{O}_2]}{dt} \equiv 2v_{\text{O}_2} \quad (2-17)$$

$$\begin{aligned}\theta_0 - \theta(t) &= 2n_{O_2} \\ \theta(t) &= \theta_0 - 2 \times \frac{1 \text{ atm} \times V(t)}{RT}\end{aligned}\quad (2-18)$$

其中 θ_0 ：反應開始時($t=0$)， H_2O_2 的初始莫耳數(mmol)

$\theta(t)$ ：經 t 時間後，已反應 H_2O_2 的莫耳數為 θ (mmol)

$V(t)$ ：經 t 時間後，生成 O_2 的體積為 V (ml)

有些反應速率與反應物濃度的 n 次方成比例，反應級數(n)是由實驗求得的，在 H_2O_2 分解反應中，假設它為擬均相一級反應(pseudo-homogeneous first-order reaction)，(2-19)式為所表示的反應速率方程式，其中所含的常數 k 稱為化學反應的速率常數，單位為 sec^{-1} 。

$$v_{H_2O_2} = k [H_2O_2] \quad (2-19)$$

$$-\frac{d\theta}{dt} = k \theta \quad (2-20)$$

$$\ln \frac{\theta_0}{\theta} = k t \quad (2-21)$$

將(2-20)式積分後可得 θ 對 t 的函數方程式(2-21)式，將實驗數據利用此一方程式作圖如圖 2-19，所得之斜率 k 即為速率常數，所有各點均會在通過原點的直線上。

求取速率常數的實驗方式有很多，本實驗採用最簡便的方法，在每隔適當的時間內記錄生成物 O_2 的體積 $V(t)$ ，再利用(2-18)式去求得 $\theta(t)$ ，但由於此化學反應牽涉到氣體且在反應前後分子數目不同，可能會有壓力的改變，所以必須導出一簡單計算公式來修正它。實驗裝置如圖 3-4，



$$\theta_0 \qquad \frac{1}{2}(\theta_0 - \theta(t))$$

(1)反應前： $P_0V_{\text{air}} = n_{\text{air}}RT$

$$V_{\text{air}} = V_{\text{空瓶}} - V_{\text{磁石}} - V_{\text{KOH}}$$

$\gamma = \text{U 型管中較細側的長度/體積比例}$

$\gamma' = \text{U 型管中較粗側的長度/體積比例}$

(2)空白試驗：當 13wt% 的氫氧化鉀溶液 30ml 加入 2ml 的 1.15M 雙氧

水溶液時，液面會降至 a ml，此時兩側液面差 $a(\gamma + \gamma')$ 公分，如圖

2-20 所示，表示加入 2ml 雙氧水溶液後 ($t=0$ ，在未釋出氧氣之前)

受壓之空氣體積 $V_i = V_{\text{air}} - (2 - a)$

(3)反應時：量測生成物 O_2 的體積 $V(t) = S(t) - a$ ，其中 $S(t)$ 為 U 型管

之刻度讀數，且由 $V(t)$ 代入下列公式而求得 $\theta(t)$

$$PV = (n_{\text{O}_2} + n_{\text{air}})RT = \left[\frac{1}{2}(\theta_0 - \theta(t)) + n_{\text{air}} \right] RT = \frac{1}{2}(\theta_0 - \theta(t))RT + P_0V_{\text{air}} \quad (2-22)$$

$$\Rightarrow \left(1 + \frac{(\gamma + \gamma')S(t)}{1033} \right) (V_i + V(t)) = \frac{1}{2} \Delta \theta RT + P_0V_{\text{air}}$$

(4)反應終止：當 $t \rightarrow \infty$ 時， $V(t)^\infty$ 代入 (2-22) 式，可求得 θ_0

$$\left(1 + \frac{(\gamma + \gamma')S(t)^\infty}{1033} \right) (V_i + V(t)^\infty) = \frac{1}{2} \theta_0 RT + P_0V_{\text{air}} \quad (2-23)$$

[範例]：以 H_2O_2 分解反應在 15°C 下，

$$V_{\text{air}} = V_{\text{空瓶}} - V_{\text{磁石}} - V_{\text{KOH}} = (\text{ml})$$

$$P_0V_{\text{air}} = n_{\text{air}}RT = 1 \times 270 = 270 (\text{atm} \cdot \text{ml})$$

$$\gamma = \frac{30\text{cm}}{21.9\text{ml}} = 1.37\text{cm/ml} \quad , \quad \gamma' = \frac{30\text{cm}}{31.25\text{ml}} = 0.96\text{cm/ml}$$

當 30ml KOH+2ml H₂O₂時，液面會降至 1.7 ml，此時兩

側液面差 = 4cm，表示受壓之空氣體積 V_i = 269.7(ml)

$$\left(1 + \frac{2.33V(t) + 4}{1033}\right)(269.7 + V(t)) = \frac{1}{2} \Delta\theta(0.082 \times 288) + 270 \quad (2-24)$$

$$2.33V(t)^2 + 1658V(t) + 757 = 12200\Delta\theta$$

由於催化劑與反應物屬非均相催化作用，但考慮溶液中溶出金屬離子濃度的同相效應，故需由(2-21)式之 k 對 W_{cat} 作圖以求得 k_{hom} 與 k_{het}，如圖 2-21，在只有非均相催化作用中，所有各點均應在接近通過原點的直線上。

$$k \text{ value} = k_{\text{homo}}[C] + k_{\text{het}}W_{\text{cat}} \quad (2-25)$$

其中 k_{homo}：均相催化作用之速率常數，其值大約為零

[C]：催化劑溶解在溶液中的濃度

k_{het}：非均相催化作用之速率常數

W_{cat}：催化劑的重量(g)

2.6.2 比表面積之影響

在相同重量之下，每種催化劑所產生之催化作用並不相同，反應速率及比表面積也都不同，而評估這些催化劑的性能時，直接以單位重量下之反應速率並不能完全比較出催化性能，必須對比表面積的影響加以考量，因此必須對(2-19)式加以修正。由(2-26)式可得知 O₂ 反應速率與反應物濃度的關係

$$v_{o_2} = A[H_2O_2]k'e^{-\frac{Q}{KT}} = k[H_2O_2] \quad (2-26)$$

其中 $A = \alpha W_{cat}$: 催化劑的總表面積

$e^{-\frac{Q}{KT}}$: 反應時的活化能

k' : 一常數

由(2-27)式可知速率常數 k 與催化劑表面積的關係，因此可利用(2-28)式求得單位表面積下之催化活性，藉由此數值大小可判斷催化劑的催化效能。

$$k = \alpha W_{cat} k' e^{-\frac{Q}{KT}} \quad (2-27)$$

$$\frac{dk}{dW_{cat}} = \alpha k' e^{-\frac{Q}{KT}} \quad (2-28)$$

2.6.3 Arrhenius 定律—反應活化能(Ea)

動力學上研究反應可分為幾方面，包含反應速率和物質濃度的關係及反應速率常數與溫度的關係。反應速率常數與溫度的關係，一般稱之為 Arrhenius 方程式： $k = Ae^{-\frac{\Delta E_a}{RT}}$ ，其中 A 通常稱為頻率因子 (frequency factor)，單位與速率常數一樣， E_a 為活化能，通常用 KJ/mol 來表示【35】。活化能可由實驗求得，如圖 2-22，取速率常數的對數與絕對溫度的倒數作圖應得一直線，其斜率等於 $-\Delta E_a/R$ 。

$$k = Ae^{-\frac{\Delta E_a}{RT}}$$

$$\ln k = \ln A - \frac{\Delta E_a}{RT} \quad (2-29)$$

2.7 空氣電極反應動力學

電極反應是電極和溶液界面上電荷傳遞步驟的多相化學過程。發生在電極上的反應可能包含很多過程，其反應速率會受限於電極上的速率決定步驟。因此電極反應動力學可用來確定電極過程的各步驟，說明反應機制和反應速率【25】。

2.7.1 極化現象

在理想狀態下，燃料電池應具有很高的發電效率，但實際上卻只有 30~60% 之間，造成效率降低的原因最主要是來自於電極反應所產生的過電位(overpotential)或極化(polarization)現象。理想電極反應為一平衡狀態，但存在有過電位時，會產生不可逆的電位，導致能量損失。

一般極化現象可歸類為幾種如圖 2-23：

(一)活性極化(Activation polarization, $\eta_{\text{activation}}$)：電極反應過程中所產生的阻力。

(二)歐姆極化(Ohmic polarization, η_{ohmic})：電解液與電極界面所產生的電位降(Potential drop)。

(三)濃度極化(Concentration polarization, $\eta_{\text{concentration}}$)：電解液所產生的濃度梯度導致的電位降。

由上述可知，總電極反應所產生的損失為 (2-30)式，因此實際所產生的能量必須減去所損失的能量。

$$E_{loss} = \eta_{activation} + \eta_{ohmic} + \eta_{concentration} \quad (2-30)$$

$$E_{actual} = E_{ideal} - E_{loss} \quad (2-31)$$

2.7.2 電極反應動力學

電極反應是一個異相過程，發生於電極和溶液的界面，所以會有反應物向界面的擴散和生成物由界面向溶液本體的擴散過程。而大部分的電化學反應涉及一個以上電子的轉移，同時這些電子的轉移過程也不可能是一次完成的，可能是各單電子步驟的轉移過程組合【25】。

在陰極的電極反應過程中，過電位與電流的關係可由(2-32)式表示，此式即為 Tafel 方程式。

$$\eta = a + b \ln i \quad (2-32)$$

$$\text{其中} \quad \begin{aligned} a &= \left(\frac{RT}{\alpha n F} \right) \ln i_0 \\ b &= - \frac{RT}{\alpha n F} \end{aligned} \quad (2-33)$$

在分析電化學參數時，可利用 $\ln(i)$ 對 η 關係作圖，可得Tafel曲線圖，如圖 2-24，根據截距 a 值大小可以求得交換電流 i_0 ，以判斷電極反應的速度，斜率 b 值可以求得電子遷移係數 α ，因此可利用Tafel方程式求得電極反應動力學參數。

表 2-1 各類金屬-空氣電池之特性【8】

陽極金屬	電化當量 (Ah/g)	價數變化	理論電壓 (V)	工作電壓 (V)	理論比能量 (Wh/kg)	實際比能量 (Wh/kg)
鋰	3.86	1	3.44	2.4	13,231	300
鈣	1.34	2	3.41	2.0	4,547	-
鎂	2.20	2	3.09	1.2~1.4	6,867	110~130
鋁	2.98	3	2.70	1.1~1.4	7,941	200
鋅	0.82	2	1.65	1.0~1.2	1,352	225~400
鐵	0.96	2	1.28	1.0	1,231	130~155

表 2-2 鋅-空氣電池的主要優點和缺點【10】

優點	缺點
<ul style="list-style-type: none"> • 高能量密度 • 平坦之放電電壓 • 儲存壽命長(密封下) • 無生態問題 • 價格低廉(以單位重量所提供之電能計算) • 電容量不易受負載及操作溫度影響 	<ul style="list-style-type: none"> • 受外在環境影響(開放在空氣中電解液會乾掉，影響電池壽命；或吸收過多水分造成電解液溢出，限制電力輸出) • 陽極氧化時生成氫 • 活化期短 • 鹼性電解液和二氧化碳形成碳酸鹽

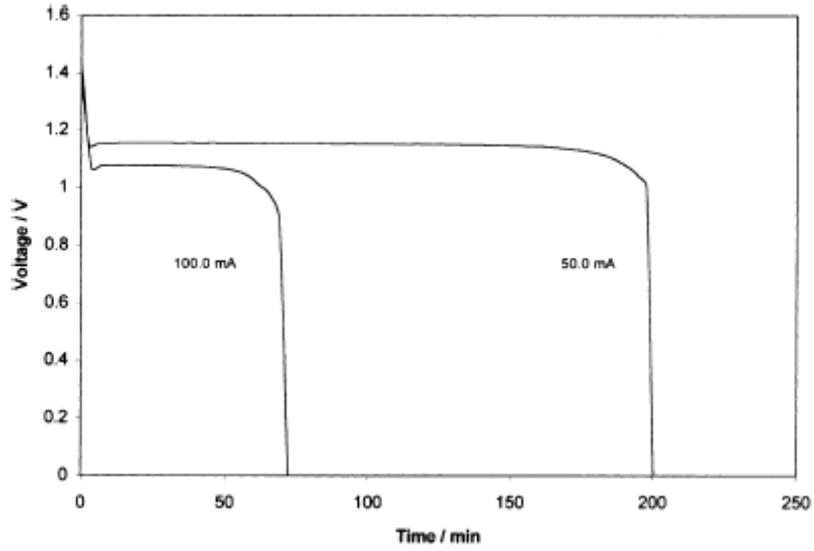


圖 2-1 以 hydroponics gel 為電解質之定電壓放電曲線圖【12】

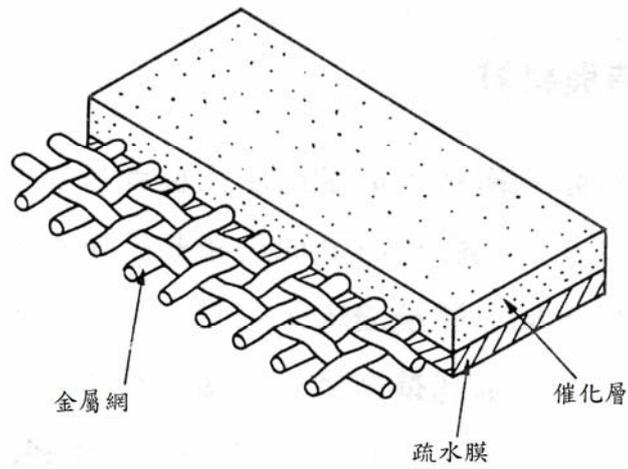


圖 2-2 空氣陰極結構圖【13】

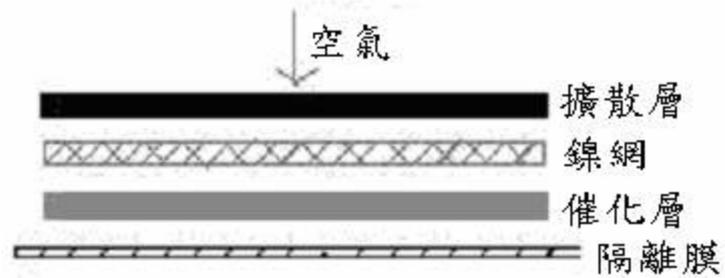


圖 2-3 空氣陰極的結構示意圖【14】

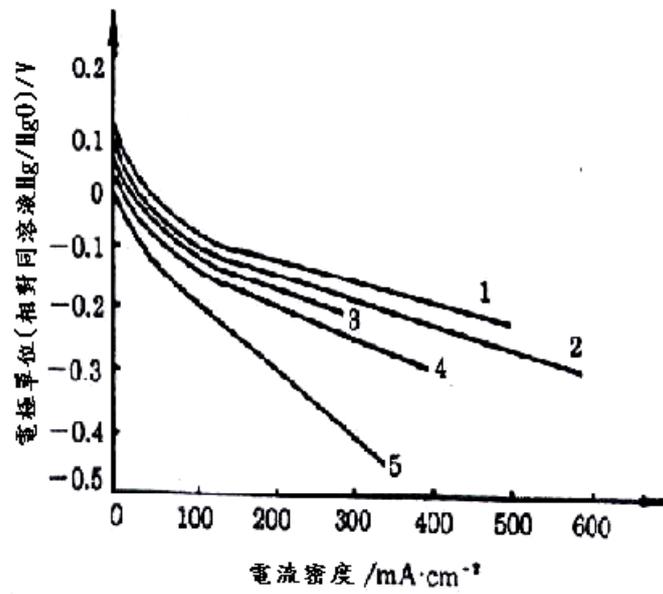


圖 2-4 催化層中不同 PTFE 用量的電極極化曲線【7】

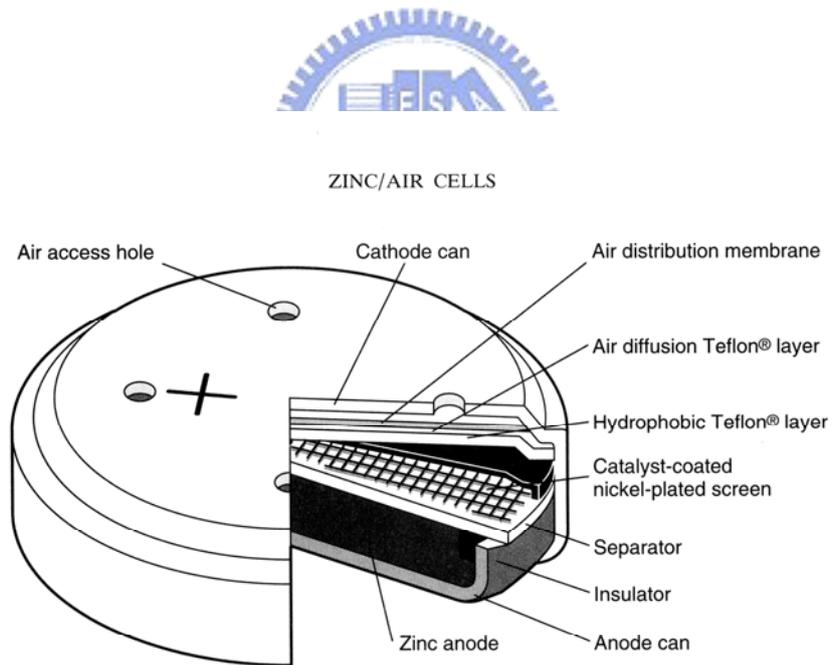


圖 2-5 Duracell Activair 鈕扣式鋅-空氣電池之示意圖【8】

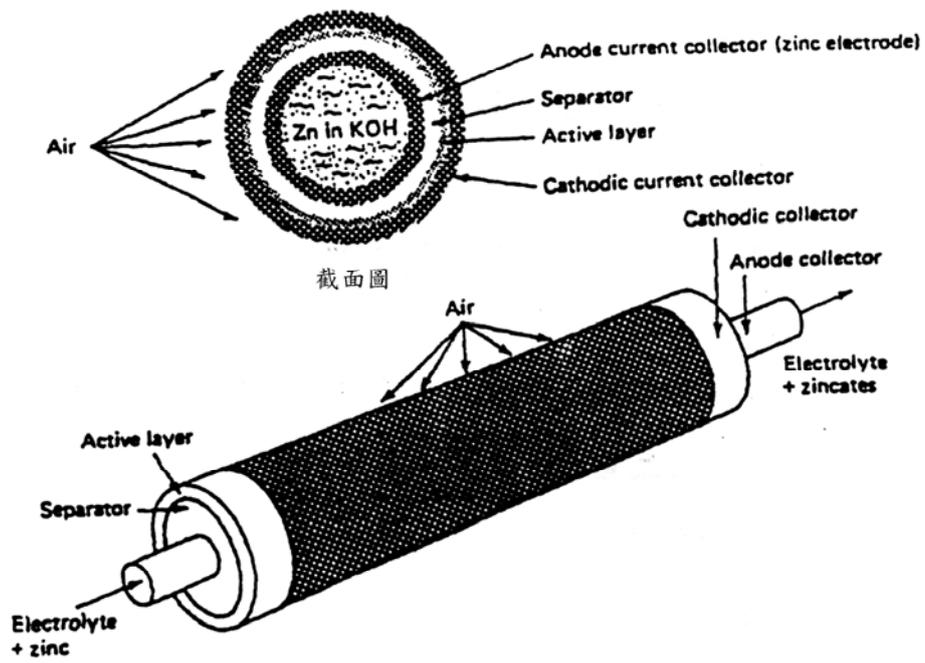
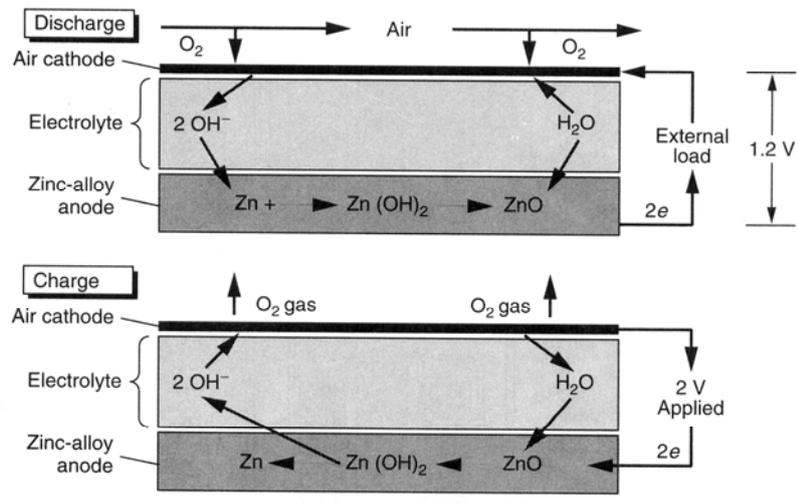


圖 2-6 連續式鋅-空氣電池結構示意圖【19】



(a)

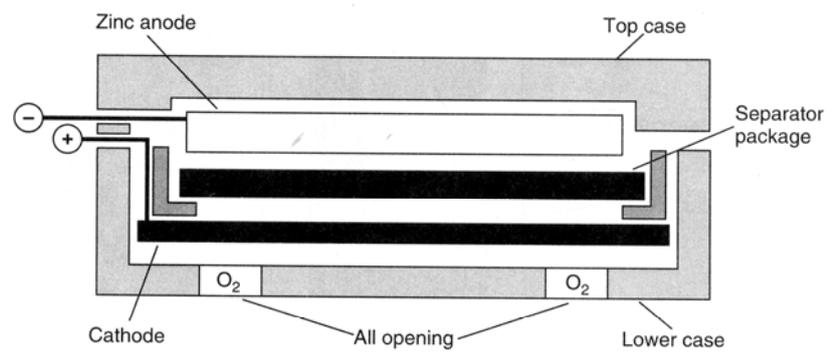


圖 2-7 (a)電化學再充式基本運作原理示意圖；(b)其橫截面表示圖【8】

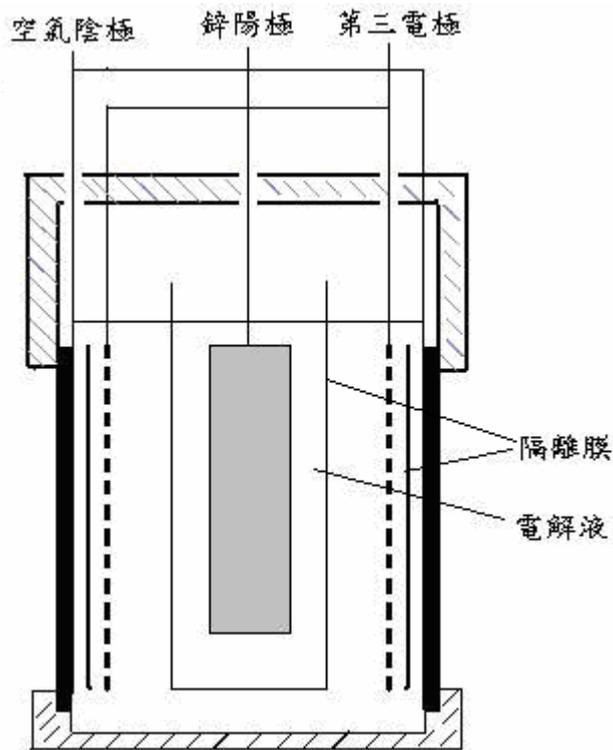


圖 2-8 三極式電解液固定式之鋅-空氣二次電池示意圖【21】

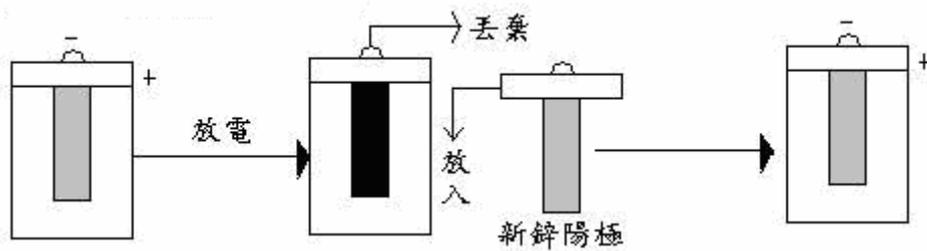


圖 2-9 機械外部再充式鋅-空氣電池—二次電池示意圖【22】

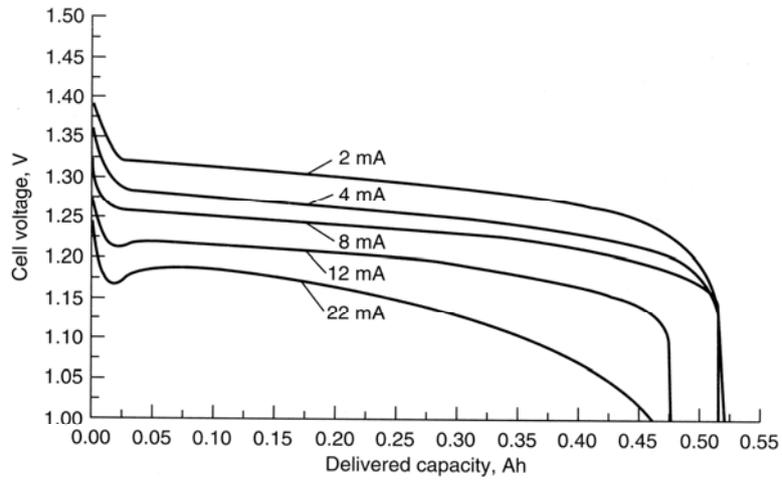


圖 2-10 DA675 鈕扣型鋅-空氣電池在 20°C 之放電曲線圖【8】

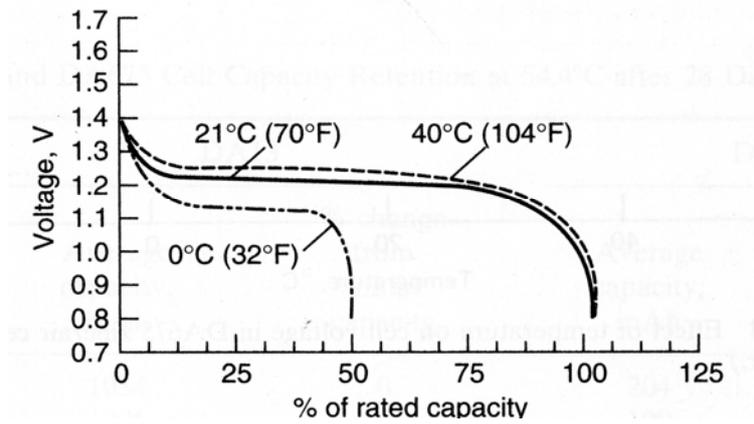
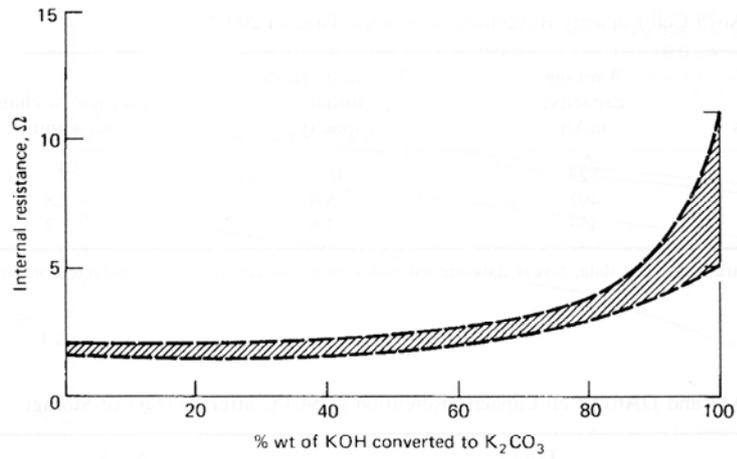
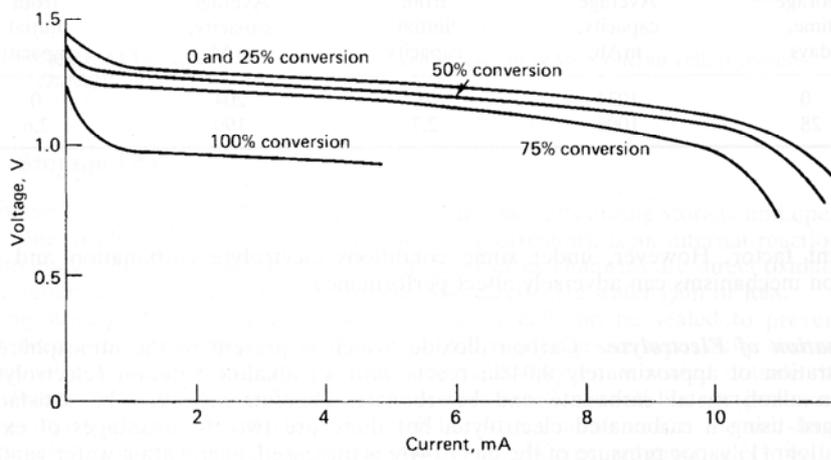


圖 2-11 不同操作溫度下之放電曲線圖【8】



(a)



(b)

圖 2-12 電解質碳酸化對於鋅-空氣電池之影響【8】

(a) 20°C 時的內電阻；

(b) 20°C 下的放電曲線圖

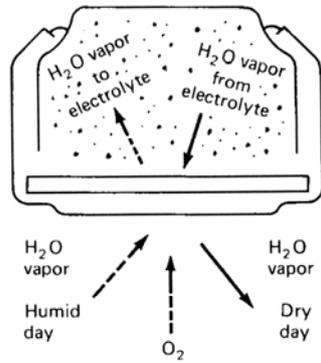


圖 2-13 鋅-空氣電池中水氣傳遞之示意圖【8】

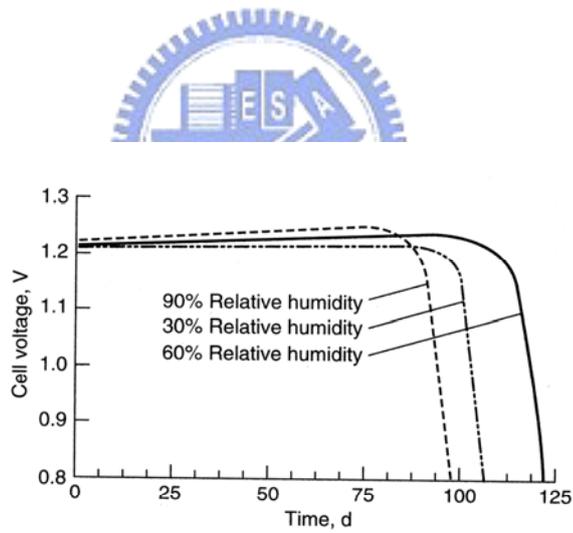


圖 2-14 不同程度的溼度對鋅-空氣電池放電曲線之影響【8】

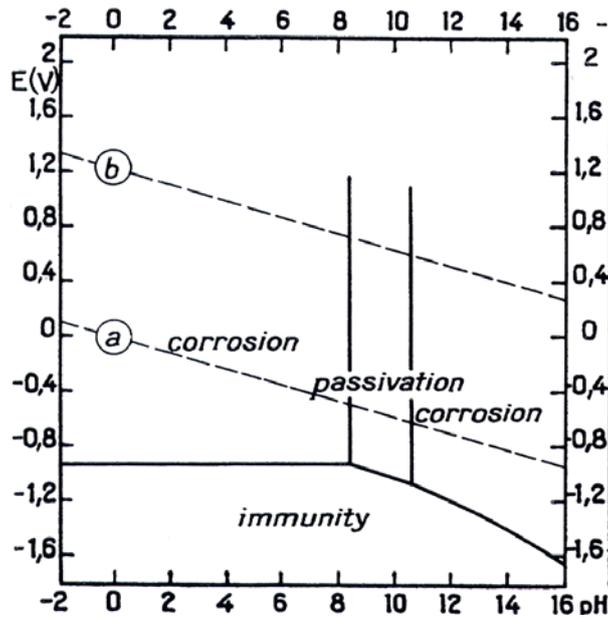


圖 2-15 pH 值及電位對鋅電極狀態的影響【24】

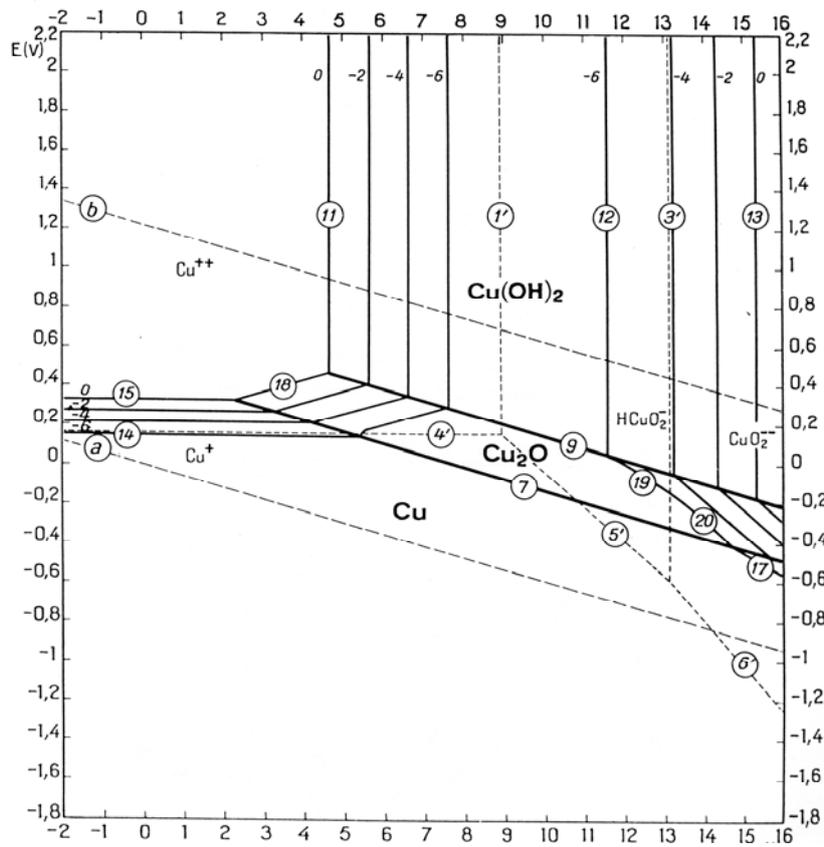


圖 2-16 25°C 銅-水系統之 Pourbaix 相圖【24】

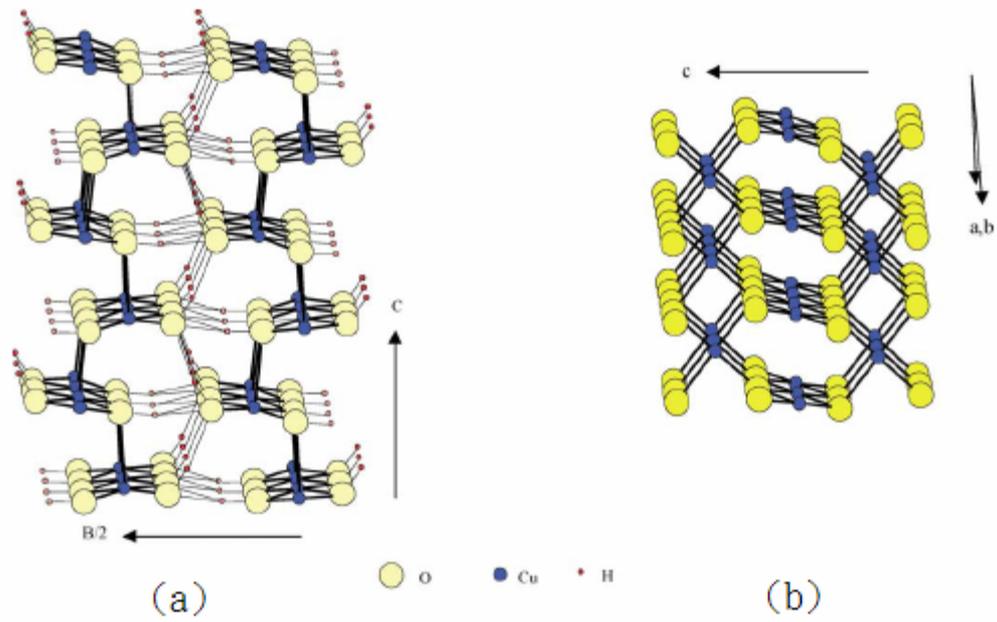


圖 2-17 (a) $\text{Cu}(\text{OH})_2$; (b) CuO 晶體結構圖 【33】

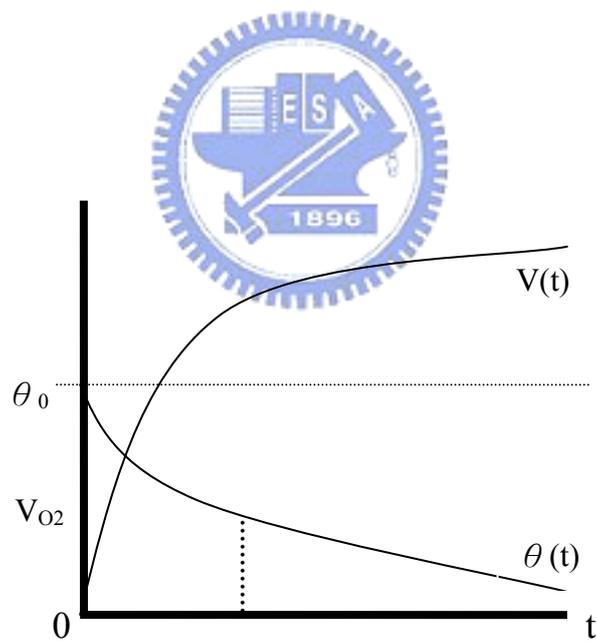


圖 2-18 反應物濃度及生成物體積對時間的函數曲線 【35】

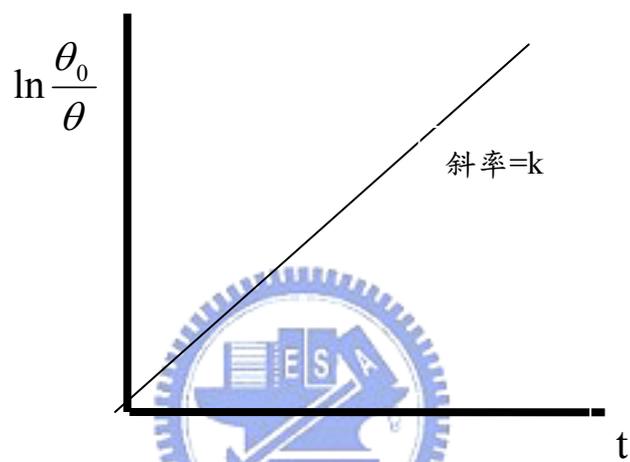
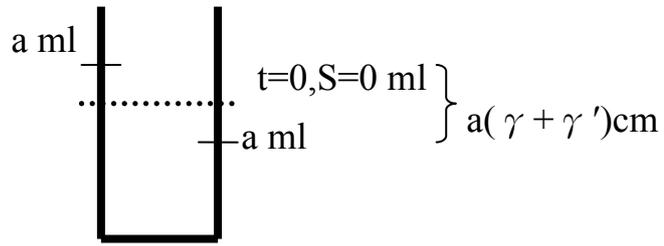
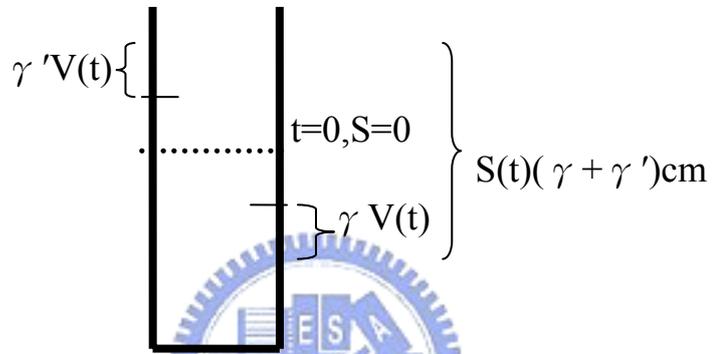


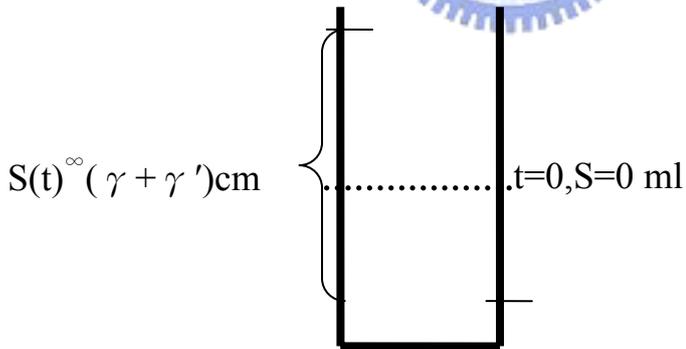
圖 2-19 一級反應 $\ln \frac{\theta_0}{\theta}$ 對時間 t 之圖形【35】



(a) 空白試驗



(b) 反應後



(c) 反應終止

圖 2-20 U 型管內壓力之變化示意圖【22】

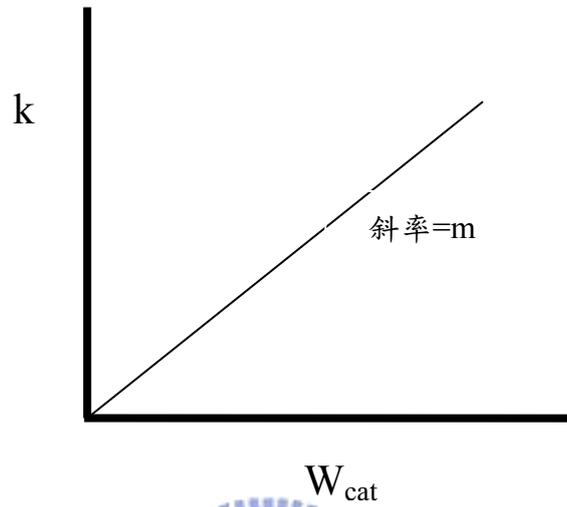


圖 2-21 不同催化劑質量下對所得之速率常數 k 之圖形

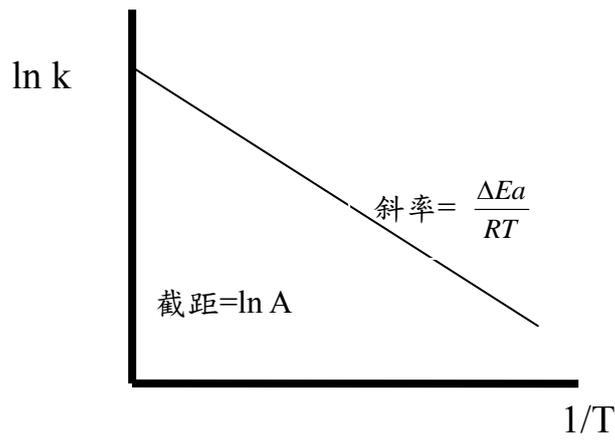


圖 2-22 Arrhenius 作圖($\ln k$ 對 $1/T$) 【35】

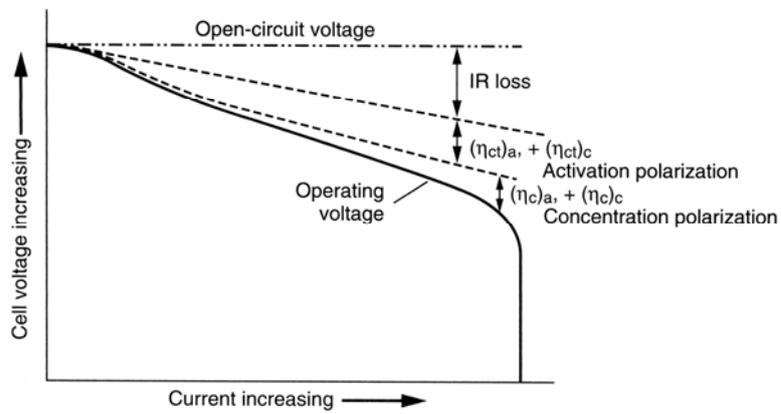


圖 2-23 電池放電時極化現象之示意圖【8】

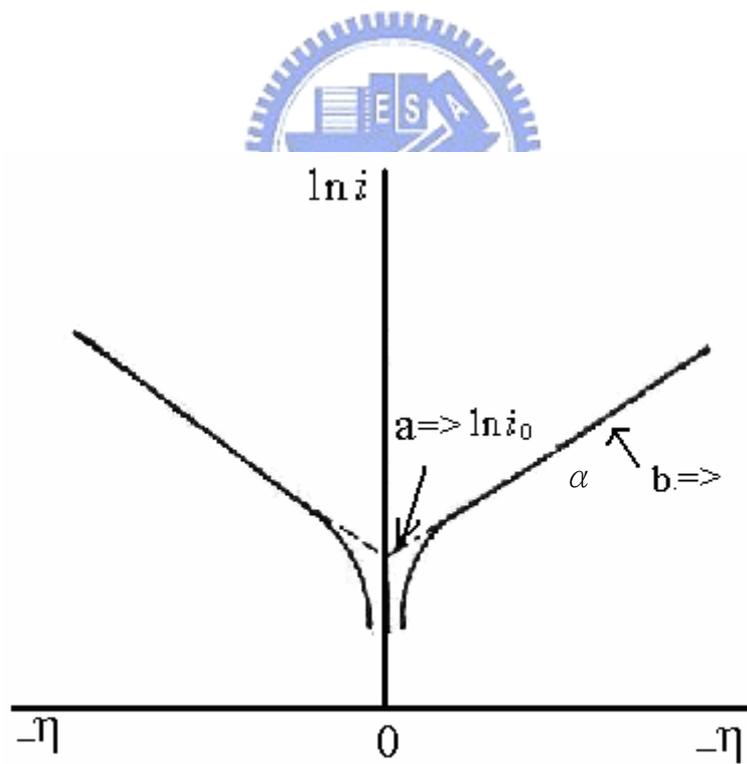


圖 2-24 典型的 Tafel 曲線圖【25】