

## 第三章 實驗程序

### 3.1 實驗流程

圖 3-1 為實驗流程圖

### 3.2 實驗藥品

1. 硝酸銅( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ ) : R-d-H , 98%
2. 氯化銅( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) : SHOWA , 99%
3. 硫酸銅( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) : SHOWA , 99%
4. 檸檬酸( $\text{HOC}(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ ) : J.T.Baker , anhydrous
5. 氫氧化鈉( $\text{NaOH}$ ) : R-d-H , 99%
6. 氫氧化鉀( $\text{KOH}$ ) : R-d-H , 85%
7. 二氧化錳( $\text{MnO}_2$ ) : Aldrich , 90+%
8. 雙氧水( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) : SHOWA , 試藥特級 , 30%
9. 碳黑(Carbon black) : Cabot , Vulcan XC-72
10. 聚四氟乙烯(PTFE) : DUTAI , 60wt%
11. 酒精(Alcohol) : 景明化工 , 95%
12. 丙酮(Acetone) : 景明化工
13. 異丙醇( $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$ ) : J.T.Baker

### 3.3 實驗設備

1. 電子天平：Precisa，model XS 225A
2. 加熱攪拌器：COFNING
3. 溫控器：TOHO，TM-104，model BP-60
4. 真空烘箱：CHANNEL
5. 高溫爐：YOKOGAWA，model UP350E
6. 振盪器：Lapidary
7. 離心機：MSE Micro Centaur
8. 高速混合攪拌機：Keyence，HM-500
9. 篩網：BUNSEKIFURUI，Mesh No.200，0.074mm
10. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>分解反應裝置：慶發玻璃儀器商行承製
11. 壓膜裝置：晟貿科技股份有限公司承製
12. 油壓機：CARVER
13. Hg/HgO 參考電極：Alkaline/Mercurous oxide，佳佑企業有限公司
14. 電池裝置：翌峰企業有限公司承製
15. 隔離膜：Bulkey Dunton & Co.，Viskon Code 3748
16. 白金電極：99.9%，10×50×0.1mm<sup>3</sup>，麗山股份有限公司
17. 鎳網：1.5×3×0.14 m<sup>3</sup>，上鎧鋼鐵股份有限公司

## 3.4 實驗方法

### 3.4.1 催化劑製程

本研究係利用檸檬酸鹽(Amorphous Citrate Precursor)法及共沉澱(co-precipitation)法製備氧化銅(CuO)粉末，作為鋅-空氣燃料電池之催化劑。

#### 3.4.1.1 以檸檬酸鹽法製備氧化銅催化劑

1. 秤取硝酸銅粉末溶於去離子水中並攪拌之，直到完全溶解。
2. 配製計量比之檸檬酸飽和水溶液，緩慢地加入硝酸銅水溶液中 (citric acid : metal ion=3 : 1)，並攪拌之。
3. 將所得之溶膠加熱至 200°C，移除多餘水分，直到形成金屬溶膠。
4. 接著置於 125°C 烘箱中乾燥，將其研磨並秤重，得到先驅粉末。
5. 將先驅物以每分鐘 2°C 之升溫速率，在空氣氣氛下，加熱到 500°C 並持溫 30 分鐘，之後再爐冷到室溫。
6. 最後得到黑色之 CuO 粉末，為 CuO-citric-500 並研磨過篩。
7. 接著再將 CuO-citric-500 以每分鐘 2°C 之升溫速率，加熱到 600°C 並持溫 1 小時，之後再爐冷到室溫，得到 CuO-citric-600，流程圖如圖 3-2。

### 3.4.1.2 以共沉澱法製備氧化銅催化劑【36】

1. 分別配製 1M 之氯化銅水溶液、硫酸銅水溶液及 2M 之氫氧化鈉水溶液。
2. 將氯化銅水溶液及硫酸銅水溶液控制在 80°C，在固定攪拌轉速之下，緩慢地加入氫氧化鈉水溶液，此時會出現藍色氫氧化銅沉澱物，再使其反應 20 分鐘，沉澱物轉變為黑色的氧化銅。
3. 以離心的方式將沉澱物與溶液分離，並以去離子水清洗數次，再置入烘箱中以 140°C 乾燥 24 小時。
4. 將所得之乾燥物研磨並過篩，即分別為 CuO-A1、CuO-B1。
5. 將氯化銅水溶液及硫酸銅水溶液溫度控制在 10°C，並重複步驟，即可得 CuO-A2、CuO-B2。
6. 再將 CuO-A1、CuO-B1、CuO-B2 以每分鐘 2°C 之升溫速率，在空氣氣氛下，加熱到 500°C 並持溫 1 小時，之後再爐冷到室溫。
7. 最後再研磨過篩，即分別為 CuO-A1-500、CuO-B1-500、CuO-B2-500，流程圖如圖 3-3。

### 3.4.2 催化效能測試

#### 3.4.2.1 反應裝置

本實驗裝置是參考 A.C.C.Tseung【37】所提出雙氧水分解氣體計

量器方法，裝置如圖 3-4 所示，包括反應器、攪拌器、恆溫杯、U 型管、溫度計。

### 3.4.2.2 催化劑活性測試

以雙氧水為反應物，使用不同方法所製備之CuO催化劑及市售之二氧化錳(MnO<sub>2</sub>)為催化劑，在不同操作條件下進行雙氧水分解反應，並量測生成氧氣之體積對時間的關係，求出反應速率常數來判斷各催化劑之催化活性大小及反應之活化能。

#### (一) 以不同重量之催化劑在 15°C 下之反應

1. 配製 13wt%之氫氧化鉀溶液及 1.15M 之雙氧水溶液。
2. 先將 U 型管內注入水至刻度 0 ml 的位置，再將磁石放入反應瓶中，將 U 型管與反應器相連接，塞上血清塞，測試是否氣密。
3. 加入 30ml 13wt%氫氧化鉀水溶液及 0.01g 之催化劑於反應瓶中，以冰水浴的方使使其溫度固定在 15±1°C。
4. 攪拌速度維持在攪拌器刻度 3 的位置，再塞上血清塞並插上針頭維持內外壓力平衡，並維持 10 分鐘，此時需不斷觀察溫度是否上升。
5. 將針頭移除，以針筒注射 2ml 1.15M 雙氧水溶液於反應瓶中，開始量測固定時間下氧氣所產生的體積。

6. 改變催化劑的重量(0.015g、0.02g、0.025g、0.03g)並重複上述步驟。

(二) 以固定重量之催化劑在不同反應溫度下之試驗

1. 配製 13wt%之氫氧化鉀溶液及 1.15M 之雙氧水溶液。
2. 先將 U 型管內注入水至刻度 0 ml 的位置，再將磁石放入反應瓶中，將 U 型管與反應器相連接，塞上血清塞，測試是否氣密。
3. 加入 30ml 13wt%氫氧化鉀水溶液及 0.01g 之催化劑於反應瓶中，以冰水浴的方使使其溫度固定在  $15\pm 1^{\circ}\text{C}$ 。
4. 攪拌速度維持在攪拌器刻度 3 的位置，再塞上血清塞並插上針頭維持內外壓力平衡，並維持 10 分鐘，此時需不斷觀察溫度是否上升。
5. 將針頭移除，以針筒注射 2ml 1.15M 雙氧水溶液於反應瓶中，開始量測固定時間下氧氣所產生的體積。
6. 改變反應溫度( $10^{\circ}\text{C}$ 、 $20^{\circ}\text{C}$ 、 $25^{\circ}\text{C}$ 、 $30^{\circ}\text{C}$ )並重複上述步驟。


### 3.4.3 空氣極製程

(一)傳統製程

- 1.將 60wt%XC-72 與 40wt%PTFE 乳液分別以適量酒精分散 20 分鐘。
- 2.將兩者混合 20 分鐘後開始加熱除去多餘酒精。

- 3.酒精快乾時，加入 8ml 異丙醇溶液使之纖維化並持續加熱及攪拌，以除去多餘異丙醇溶液。
- 4.最後用鋼製滾筒滾壓成適當厚度的薄膜，將其泡在丙酮溶液中清洗 30 分鐘，再置入 50°C 烘箱中烘乾 30 分鐘，即為擴散層。
- 5.催化層則加入 20wt% 催化劑，而 PTFE 為 20wt%，並重複上述步驟。

## (二)改良後製程

1. 秤取 60wt% 之活性碳粉末(XC-72)及 40wt% PTFE 乳液於攪拌之容器中。
2. 加入 4 g 酒精當作溶劑。
3. 將容器密封再置於高速混合攪拌機中，設定好混合及脫泡時間並開始混合。
4. 混合結束後再混合 1 分鐘，可得一團狀物。
5. 將其加入異丙醇溶液(IPA)中浸泡使之纖維化，置於加熱板上攪拌並在 85°C~100°C 下加熱，將多餘的異丙醇溶液蒸發。
6. 最後用鋼製滾筒滾壓成適當厚度的薄膜，將其泡在丙酮溶液中清洗 30 分鐘，再置入 50°C 烘箱中烘乾 30 分鐘，即為擴散層。
7. 催化層是以 55wt%~65 wt% 之活性碳粉末(XC-72)、15wt%~25 wt% 之催化劑粉末、20wt% PTFE 乳液所組成，其餘步驟與擴散層相同。
8. 將所得之擴散層和催化層分別置於鎳網兩側，再以 3 噸壓力在

50~60°C下熱壓 1 分鐘，空氣陰極即製備完成。擴散層、催化層及空氣陰極之流程圖分別如圖 3-5、圖 3-6、圖 3-7。

#### 3.4.4 鋅陽極製程

1. 鍍液：配製 26wt%之氫氧化鉀溶液，並加入 2wt%氧化鋅。
2. 銅網(鍍件)：將欲鍍之銅網浸入脫脂液內，作脫脂處理，再浸入稀硝酸中酸洗。
3. 電鍍：將已完成處理之銅網夾緊於鍍框上，去鍍液注入 PE 槽並用管型攪拌機攪勻，將不鏽鋼片接電源供應器之“+”端，裝置如圖 3-8。在排煙櫃內進行電鍍，以排除電鍍時所產生之氣體，開啟電源供應器，設定電鍍電流及電鍍時間，如表 3-1。
4. 鋅極：先將上述鍍件(銅網表面鍍有海綿狀鋅)水洗以沖掉沾附之鹼液，再用輾壓機輾壓已去除大部分的水分，最後在 50°C下乾燥 4 小時，即為鋅陽極。

#### 3.4.5 全電池測試之鋅空氣電池裝置

電池裝置如圖 3-9 放置鋅陽極的面積為 8cm<sup>2</sup>，其外層有一 O-ring 防止電解液漏出。空氣極的一端與大氣接觸，另一端與電解液浸在電解液中。使用時先將鋅陽極包上一層隔離膜，放置在裝置的凹槽，放上 O-ring，再將空氣極放上，最後以螺絲鎖緊以確保緊密，以針筒注



射加入 37wt% 氫氧化鉀水溶液，即完成全電池的裝置。

### 3.4.6 半電池裝置

將空氣極置於裝置的圓孔，放上墊片並以不鏽鋼夾固定，加入 37wt% 氫氧化鉀水溶液，插入參考電極及輔助電極，即完成半電池裝置，裝置如圖 3-10。

## 3.5 分析儀器【38】

### 3.5.1 熱重分析儀(TGA，PerkinElmer TGA 7，TGAQ500)

熱重分析是利用加熱時反應導致試料質量變化而加以連續測定的方法。由重量開始變化的溫度和大小，得知化學反應發生的溫度。在空氣氣氛下，由 30°C 以每分鐘 10°C 之升溫速率加熱至 900°C。

### 3.5.2 熱差分析儀(DTA，PerkinElmer DTA 7)

熱差分析是以試料及基準物質在同一熱條件下加熱或冷卻，並將兩者產生的溫度差  $\Delta T$  對溫度  $T$  做紀錄。從 DTA 曲線可以觀察到比熱容量急速變化的溫度，藉以判斷反應過程熱量之改變及相生成溫度。在空氣氣氛下，由 30°C 以每分鐘 10°C 之升溫速率加熱至 900°C。

### 3.5.3 X 光繞射分析儀(XRD, SIEMENS Diffraktometer D5000)

試樣在受到單色 X 光(波長為  $\lambda$ )照射時，當試樣中某些粒子之面間距  $d$  中之格子面(hkl)，對入射之 X 光剛好傾斜  $\theta$  角而符合布拉格(Bragg's)公式： $n\lambda=2d\sin\theta$ ，此時入射之 X 光會被格子面所繞射。將所得結果與 JCPDS-98 軟體對照，找出觸媒之晶體結構資料。操作條件為每 1 秒掃 0.02 度，掃描區間為 20~80 度。

### 3.5.4 場發射式電子顯微鏡(FESEM, JOEL-6500F)

觀察雙氧水分解反應前後催化劑表面型態及微觀結構，以及觀察擴散層及催化層之表面型態及分布情形。

### 3.5.5 X 射線能量散佈光譜儀(EDS, OXFORD CRYSTAL AND EDS INCA400)

分析雙氧水分解反應前後，催化劑所含元素之定性分析。

### 3.5.6 BET 表面積測定儀(BET, Quantachrome NOVA 1000e) 【39-40】

在氮氣正常沸點(-195.8°C or 77K),低於 1atm 下的數個壓力而達到平衡時，量取氮氣在物質表面上的吸附量，並根據 Brunauer-Emmett-Teller(BET)公式來求取比表面積，其吸附原理如下：

$$\frac{1}{W\left(\frac{P_0}{P}-1\right)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0}\right)$$

其中  $W$ ：在相對壓力  $P/P_0$  時，吸附氣體的重

$W_m$ ：固體分子的表面覆蓋的吸附劑重

$P_0$ ：在吸附溫度下，液化氣體的飽和蒸氣壓

$C$ ：在某特定溫度下，氣-固系統中與吸附熱相關

之常數

根據式將  $\frac{1}{W\left(\frac{P_0}{P}-1\right)}$  對  $\frac{P}{P_0}$  作圖可得到一直線，斜率  $S$  和截距  $i$  分別為

$$S = \frac{C-1}{W_m C} \text{ 和 } i = \frac{1}{W_m C} \quad .$$

由斜率和截距可解出單層吸附的吸附氣體重量  $W_m$ ，  $W_m = \frac{1}{S+i}$

利用吸附氣體重量  $W_m$  與分子吸附係數和每個分子的投影面積  $A_{cs}$  可

得到總表面積  $S_t$ ，  $S_t = \frac{W_m N A_{cs}}{M}$

其中  $N$ : Avogadro's number ( $6.023 \times 10^{23}$  molecules/mole)

$M$ : 吸附氣體的分子量

$A_{cs}$ : 吸附氣體為氮氣時  $A_{cs} = 16.2 \text{ \AA}^2/\text{molecules}$

### 3.5.7 循環伏安法(Cyclic Voltammetry, Solatron 1480A)

施加一電位於工作電極(working electrode)，從起始電位  $E_0$ ，以一定速度  $v$  掃描至一定的電位  $E_1$  後，再返回掃描至  $E_0$  並來回數圈，可藉由工作電極表面的電位與電流的關係，判斷出電極所發生之氧化還原反應。本實驗是採用三極式架構，以  $\text{Hg}/\text{HgO}$  為參考電極，其電位為

0.098V，輔助電極為白金(Pt)，工作電極為所製備之空氣陰極，其裝置如圖 3-10。量測時掃描速率為 10mV/s並來回 10 圈，掃瞄範圍 0.9V~-0.9V，取第 10 圈的數據為結果。

### 3.5.8 極化曲線(Polarization curve，Solatron 1480A)

根據正逆向電位可分為陽極極化曲線(anodic polarization curve)及陰極極化曲線(cathodic polarization curve)，施加一電位於工作電極，以一定的掃描速率變化所施加的電位，同時量測不同電位時所產生之電流變化，利用電位與電流的關係判斷空氣陰極對於氧氣的氧化還原能力。本實驗是以 3mV/s之掃描速率，掃瞄範圍分別為 0V~1.0V 和 0V~-1.3V，作出 $\ln(i)$ 對E之圖形，進而求得交換電流 $i_0$ 。

### 3.5.9 I-V 定電流放電測試(BaSyTec，Battery Test System)

將組裝完成之鋅空氣電池利用充放電儀進行定電流放電，其裝置如圖 3-9。量測時將電解液(37wt%KOH)加入電池裝置中，觀察無放電電流時的開路電壓值(Open Circuit Voltage，OCV)，量測時充放電儀改變放電電流，紀錄不同電流時的電壓，直到電壓低於 0.5V 為止。

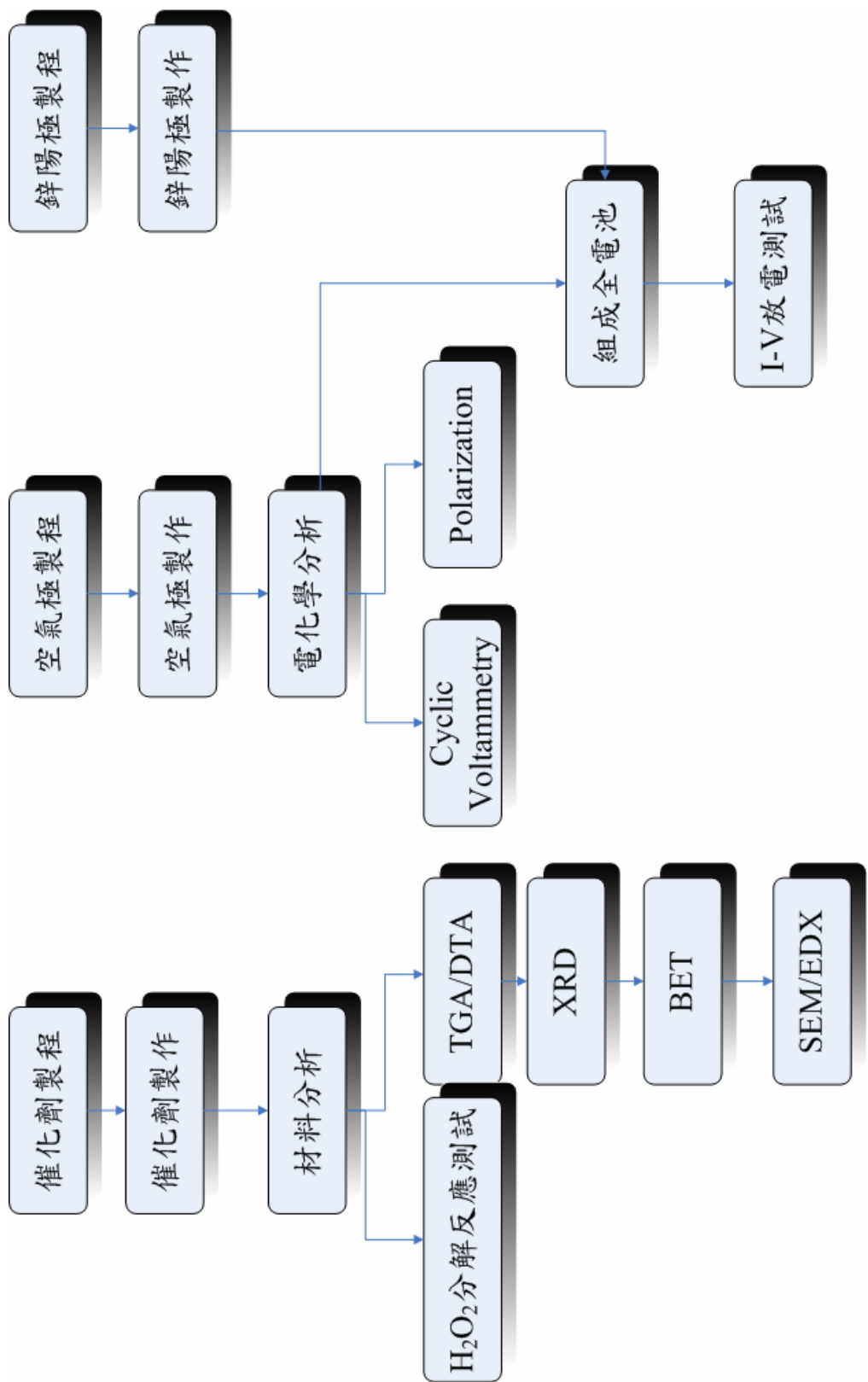


圖 3-1 實驗流程圖

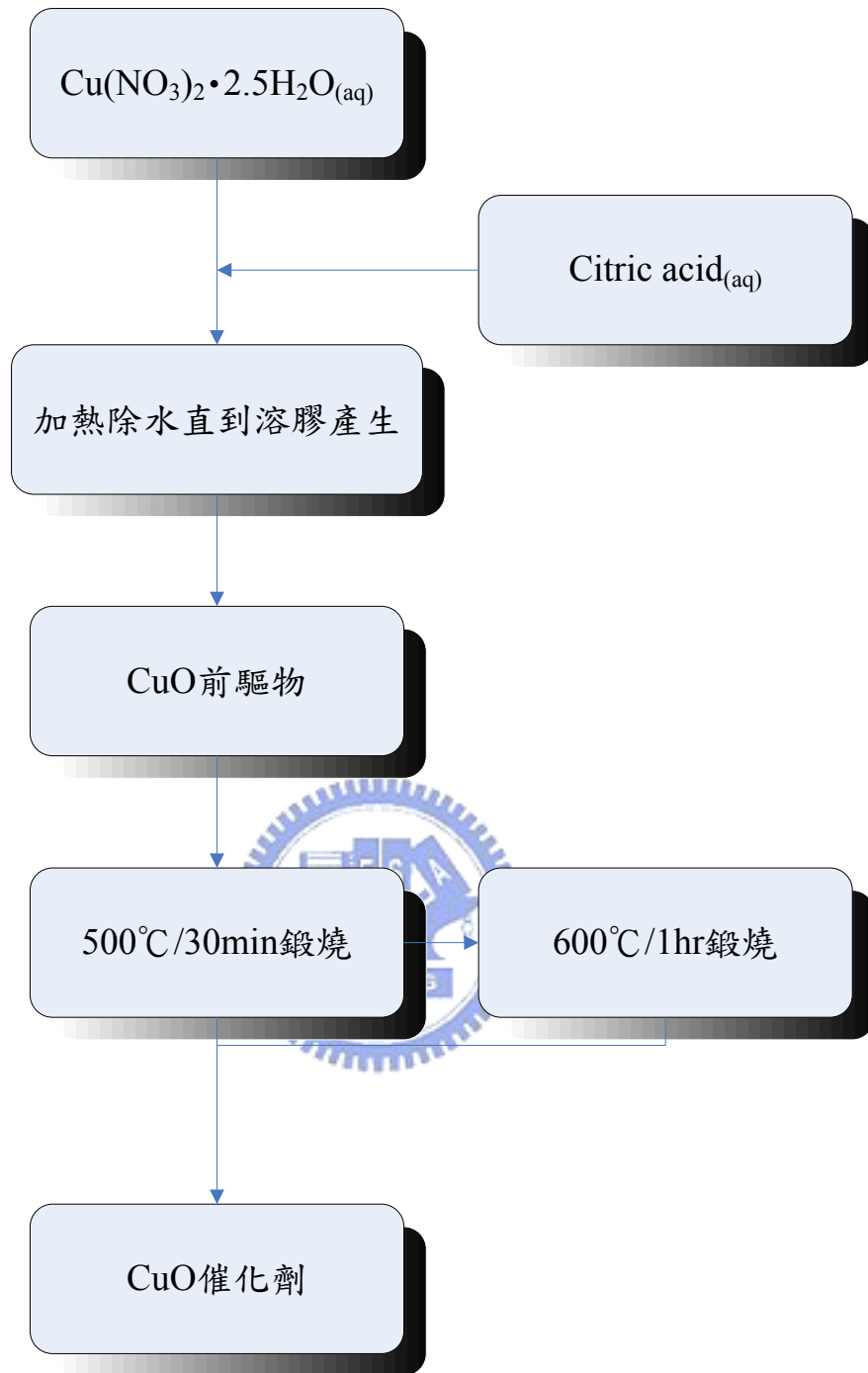


圖 3-2 ACP 法流程圖

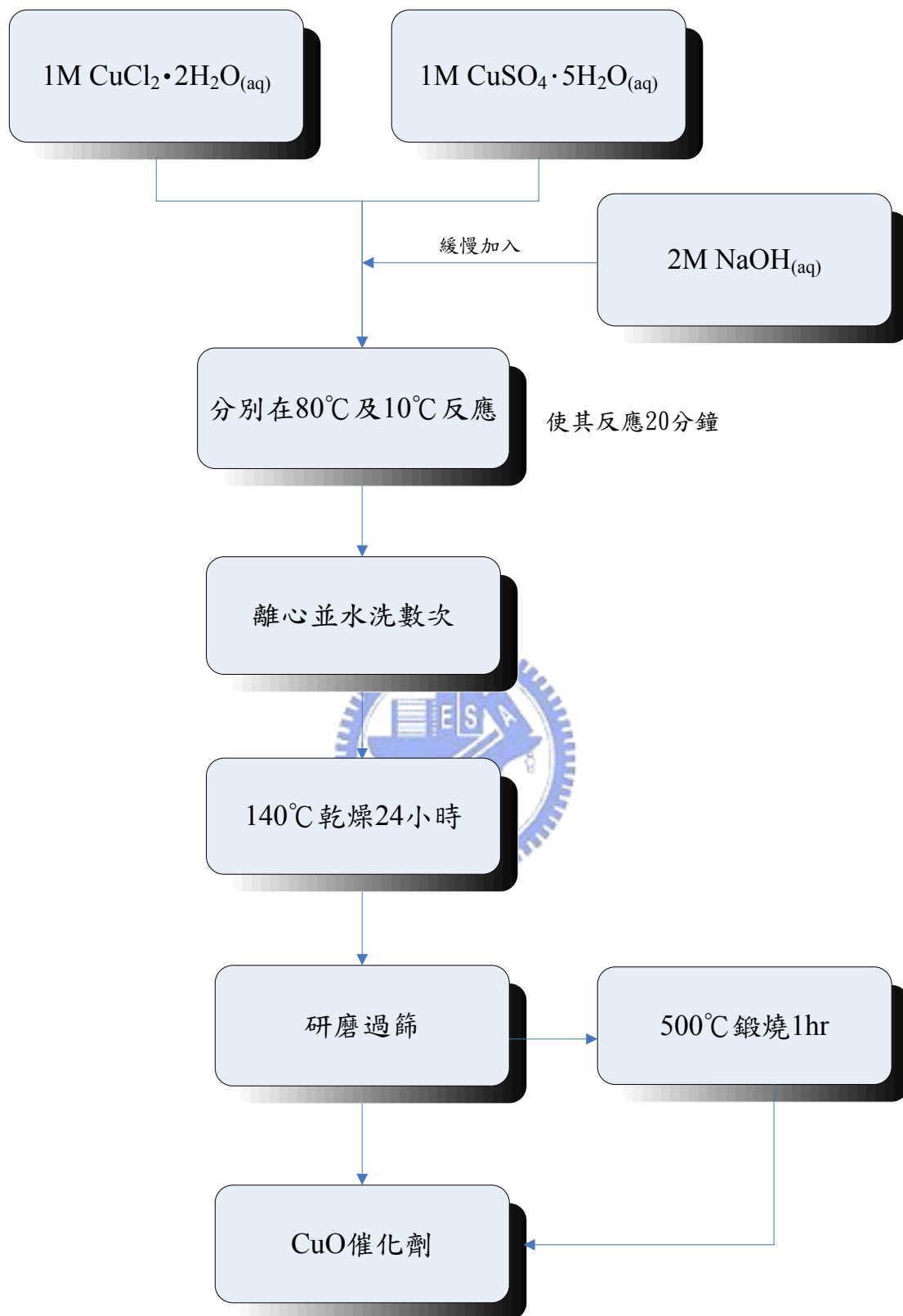


圖 3-3 共沉澱法流程圖

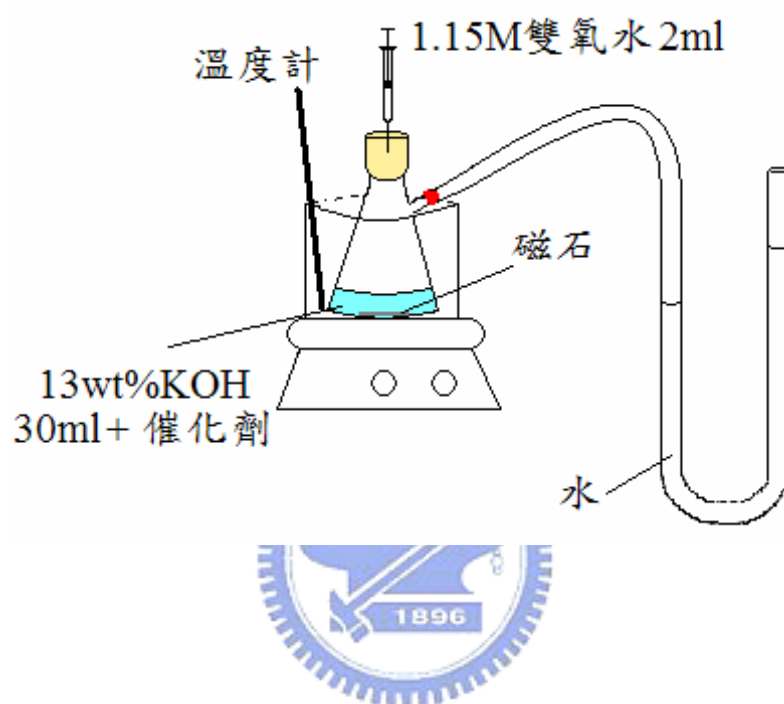


圖 3-4  $\text{H}_2\text{O}_2$ 分解反應測試裝置圖



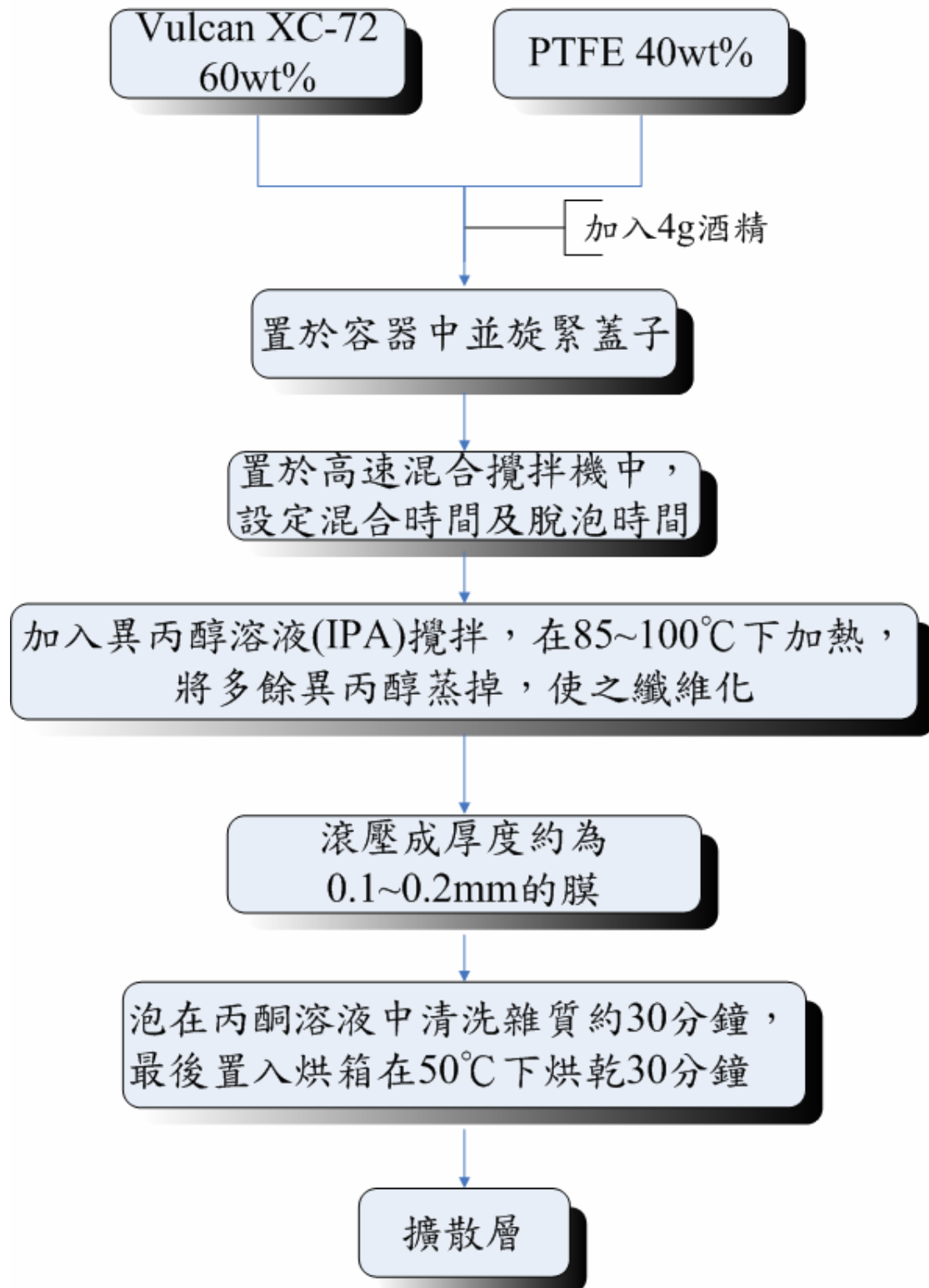


圖 3-5 擴散層製作流程圖

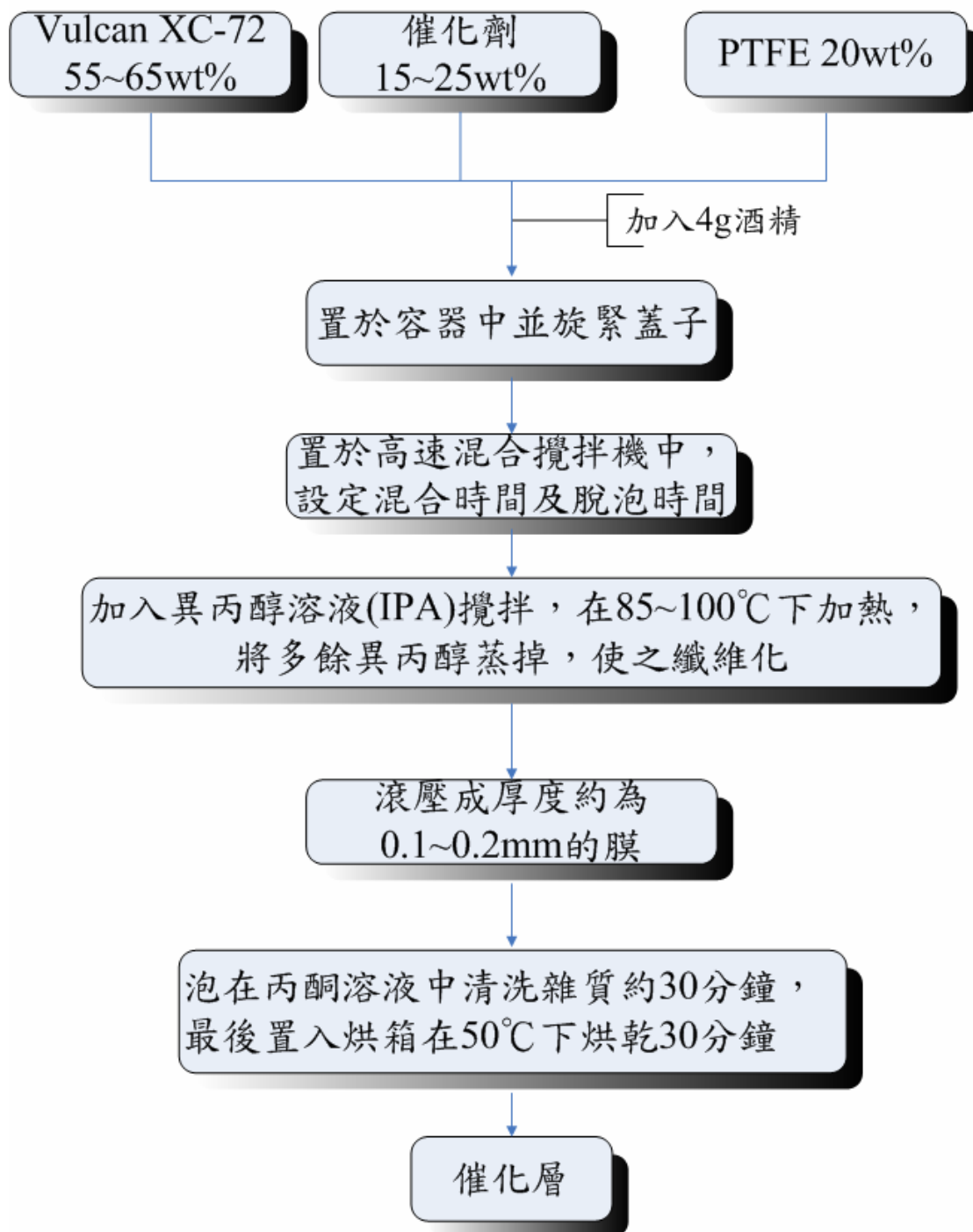


圖 3-6 催化層製作流程圖

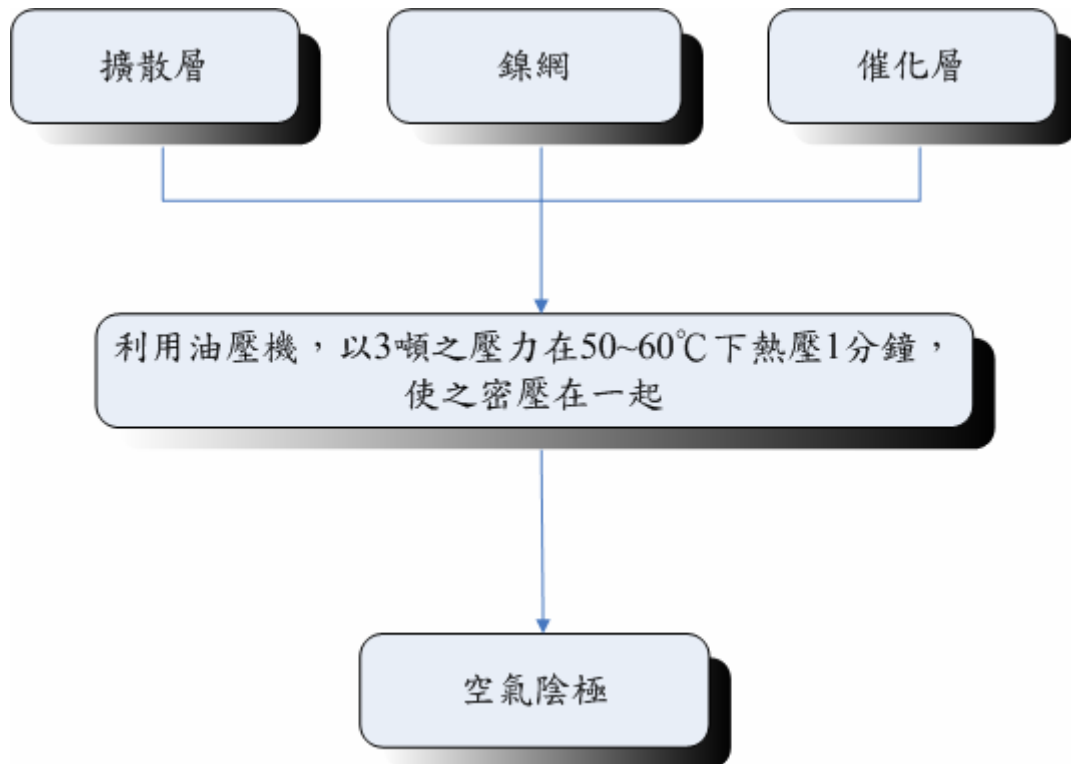


圖 3-7 空氣陰極製作流程圖

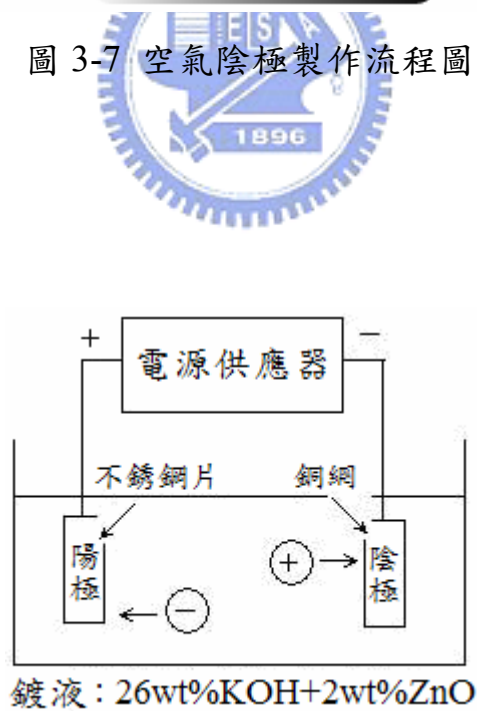


圖 3-8 鋅陽極製程裝置圖

表 3-1 電鍍之電鍍條件

次別	電鍍條件(定電流)
第 1 次	12 安培×36 分
第 2 次	12 安培×36 分
第 3 次	12 安培×36 分 30 秒
第 4 次	12 安培×37 分

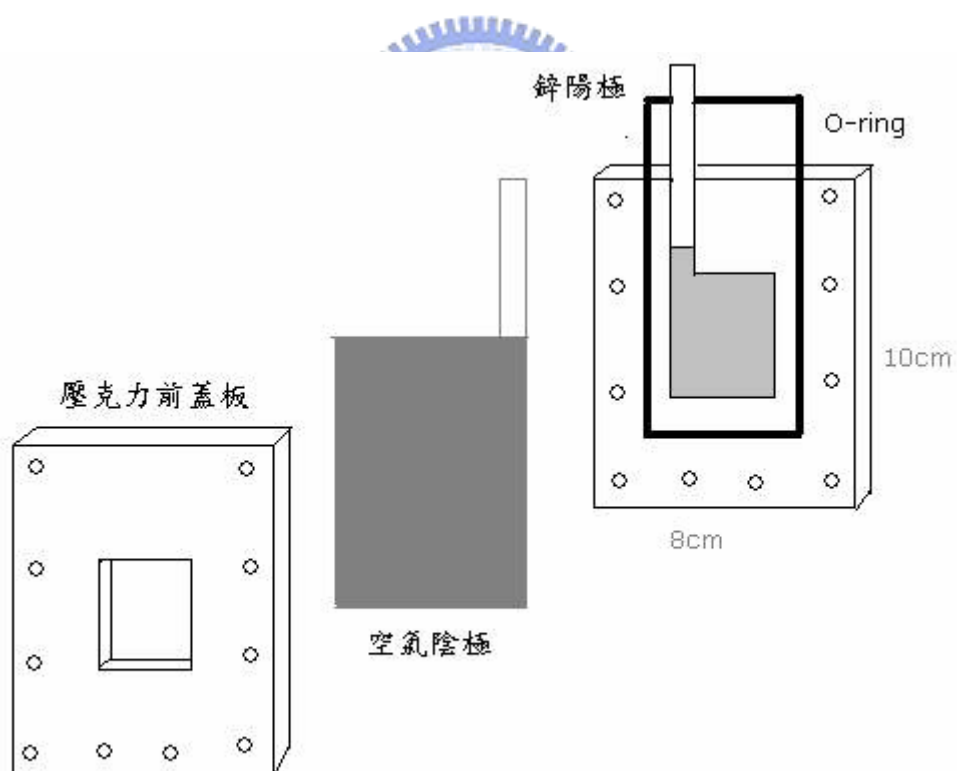


圖 3-9 鋅-空氣電池裝置構造分解圖

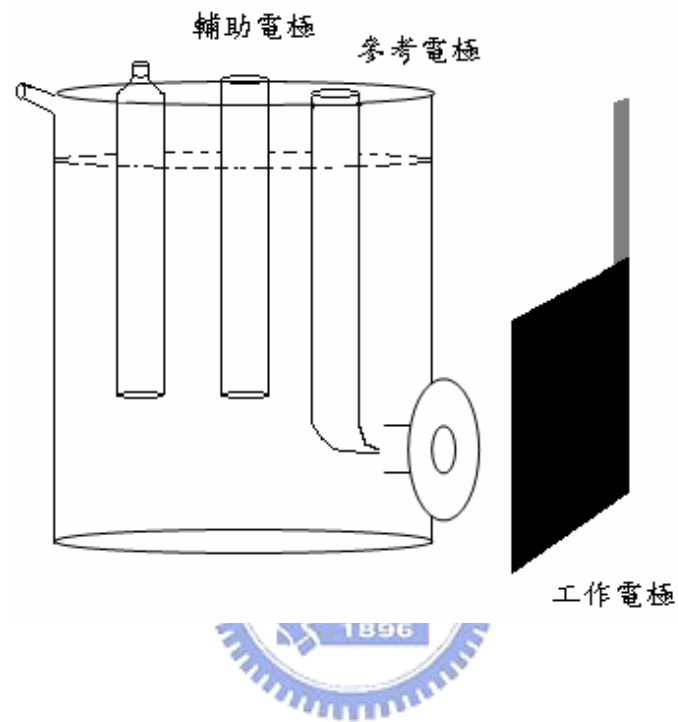


圖 3-10 半電池測試之三極式架構反應器