

第四章 結果與討論

4.1 催化劑之材料分析

4.1.1 TGA/DTA 分析

4.1.1.1 以檸檬酸鹽(ACP)法製備之 CuO 催化劑分析

利用檸檬酸鹽法合成出 CuO 前驅物粉末後，必須以 TGA/DTA 分析，決定鍛燒溫度以除去有機物及氮氧化物之成分。圖 4-1 為 CuO 前驅物之 TGA/DTA 圖形，在 TGA 分析中可以看出有四段斜率的變化，第一段為 30~200°C，第二段為 200~300°C，第三段為 300~450°C，溫度到達約 450°C 以後，重量損失幾乎沒有改變。溫度到達 200°C 之前的重量損失，應屬於 CuO 前驅物的脫水過程；溫度到達 200°C 到 450°C 之間，根據 DTA 所得之分析圖形可知為吸熱反應，屬於前驅物之有機分子或氮氧化物的分解反應【42】；溫度到達 450°C 以後，沒有任何重量損失或吸放熱反應的發生，因此將鍛燒溫度決定於 500°C，以確定完全除去有機物分子，並在之後進一步鍛燒到 600°C 以提高其結晶度。

4.1.1.2 以共沉澱(coprecipitation)法製備之 CuO 催化劑分析

圖 4-2(a)~(c)為以共沉澱法製備之 CuO 催化劑之 TGA 圖形，可以看出僅有在約 250°C 有重量損失，推斷為表面吸附水或結晶水的脫除過程，250°C 之後幾乎沒有重量損失變化，表示以共沉澱法製備之 CuO 催化劑已經沒有任何分子可以除去，並在之後加熱到 500°C 以提升結晶度。

4.1.2 XRD 分析

4.1.2.1 以 ACP 法製備之 CuO 催化劑 XRD 分析




圖 4-3 為以 ACP 法製備之 CuO 催化劑在 500°C 及 600°C 鍛燒之 XRD 圖，與 JCPDS-98 軟體對照，在 500°C 鍛燒 30 分鐘即有單斜晶 (monoclinic, JCPD 48-1548) 結構之 CuO 相生成，並且沒有其他雜相的出現。接著再將 CuO 粉末經過 600°C 鍛燒 1 小時以提升其結晶度，在 XRD 發現繞射峰強度提高且更為狹窄，這是因為經過 600°C 鍛燒後晶粒成長，使得粒徑變大。

4.1.2.2 以共沉澱法製備之 CuO 催化劑 XRD 分析

圖 4-4(A)~(D)為以共沉澱法製備之 CuO 催化劑在 140°C 乾燥後及 500°C 熱處理之 XRD 圖，以共沉澱法合成並經過 140°C 乾燥 24 小時

即有單斜晶之CuO相生成。在圖 4-4(B)中，以CuCl_{2(aq)}和NaOH_(aq)在 10°C 下反應，會有部分之雜相生成，對於之後的催化效能分析較為難以分辨，因此本實驗不採取此方式製得CuO催化劑。

最後將 140°C 乾燥後之 CuO 粉末在空氣氣氛下，500°C 熱處理 1 小時，在 XRD 圖中發現催化劑結晶性提升使其繞射峰強度皆增大且更為狹窄。

4.1.3 SEM 分析

圖 4-5 為 ACP 法及共沉澱法製備之 CuO 催化劑的 SEM 圖，發現經由 ACP 法所製備之 CuO 為近似圓形的晶體形狀，且粒徑大小約 70nm；以共沉澱法經由不同起始反應物所製備之 CuO 的晶體形狀分別為片狀及棒狀，且片狀結晶的粒徑大小約為 0.1~0.2μm 之間，棒狀晶體則為長度 6~9μm。經過更高溫的鍛燒後，可以看出 CuO 的粒徑明顯變大(如圖 4-6)。

圖 4-7~圖 4-8 為催化劑經過H₂O₂分解測試之後的晶體表面情形，其晶體形狀及大小皆沒有改變，推測反應過程中沒有溶解析出的過程。

4.1.4 EDX 分析

圖 4-9 分別為以 ACP 法及共沉澱法製備之 CuO 催化劑 EDX 分析，

各催化劑的成分皆只有Cu和O而已，表示所合成出的催化劑為純相之CuO。圖 4-10 為H₂O₂分解反應測試完後，催化劑的EDX分析，發現少部分的催化劑有H₂O₂分解反應時KOH的殘留。

4.1.5 BET 比表面積分析

利用氮氣吸附過程所測得之比表面積數值如表 4-1 所示，以ACP法製備之CuO粉末有較高的比表面積，係因以ACP法製備出的CuO粉末較為細緻，而以共沉澱法製備之CuO粉末則有 11~20m²/g的比表面積。而經過較高溫的鍛燒後，催化劑因燒結現象而趨於緻密，因此比表面積會有下降的趨勢。



4.2 催化效能之分析—H₂O₂分解反應

空氣陰極的氧還原反應為總反應之速率決定步驟，其可分為兩個電子的還原過程和四個電子的還原過程，而針對兩個電子的還原過程，氧進行還原反應時，會有H₂O₂或HO₂⁻中間物的生成，為了能使中間物快速的分解及加速氧還原反應的進行，需加入能加速分解過氧化物之催化劑。H₂O₂分解反應為利用催化劑加速H₂O₂分解成氧氣和水，並根據氧氣生成量來估算催化劑的反應速率常數。

4.2.1 在 15°C 下不同重量之催化劑的H₂O₂分解試驗

將市售之MnO₂在 15°C 下不同重量之催化劑的H₂O₂分解試驗

MnO₂與所製備之CuO催化劑在 15°C 下，各取 5 個不同重量進行H₂O₂分解反應，利用(2-22) 式、(2-23) 式及(2-24)式求得ln(θ₀/θ)與時間的關係，並繪製成ln(θ₀/θ)對時間之圖形，如圖 4-11，並求出速率常數k。

$$\left(1 + \frac{(\gamma + \gamma')S(t)}{1033}\right)(V_i + V(t)) = \frac{1}{2}\Delta\theta RT + P_0V_{air} \quad (2-22)$$

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

$$2.33V(t)^2 + 1658V(t) + 757 = 12200\Delta\theta \quad (2-24)$$

其中θ₀為H₂O₂的初始濃度，θ₀值每次實驗會有所變動，這是因為進行實驗時溶液配製上的誤差和注射量的些微誤差所致。根據圖 4-11 中發現，反應物濃度與反應時間呈線性關係，屬於一級反應，並且速率常數k隨著催化劑重量的增加而增加，將各催化劑所求得之速率常數k值對重量作圖如圖 4-12，可得斜率及截距，表 4-2 為圖 4-12 之斜率及截距發現截距幾乎為零，表示溶出的金屬離子影響甚小，主要是進行異相催化作用，而其中以ACP法及以CuCl₂為起始反應物合成之CuO的斜率最高。

在相同重量(0.030g)之下，各催化劑的速率常數比較如圖 4-13，各催化劑的速率常數(表 4-3)大小順序為：

$$\text{CuO-citric-500} > \text{CuO-A1} > \text{CuO-B1} > \text{CuO-B2} > \text{MnO}_2$$

由此表示以ACP法及以CuCl₂為起始反應物合成之CuO催化劑能將H₂O₂或HO₂⁻快速的分解成氧氣和水，進行反應時的催化速率比市售之MnO₂高。

提升催化劑結晶度後，在相同重量(0.030g)下進行H₂O₂分解反應，發現經過更高溫鍛燒後的催化劑，其催化性能會減少(如表 4-4)，推測原因有二，一為高溫產生燒結現象，使催化劑粒徑增大，比表面積下降；另一原因為經過退火處理後，催化劑表面型態改變，可供反應進行的活性位置減少，導致催化速率下降。

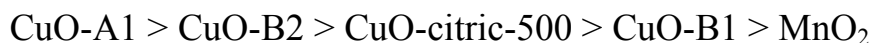
4.2.2 比表面積的影響

前述對於催化劑的分解效率是以固定重量下的反應速率常數來判斷，但實際上各個催化劑的比表面積皆不同，因此如果要判斷某種催化劑的催化活性，必須加以考量比表面積的因素所造成的影響。利用(2-27)式及(2-28)式，求出單位表面積之催化活性值，其整理如表 4-5。

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

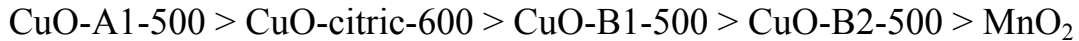
$$\frac{dk}{dW_{cat}} = \alpha k' e^{-\frac{Q}{KT}} \quad (2-28)$$

可以看出各催化劑間催化活性大小順序為：



而催化劑經過較高溫鍛燒後，由於粒徑增大使比表面積減少，在未考慮比表面積的影響前，單位重量下的反應速率常數皆遠小於未經高溫鍛燒的催化劑，因此將反應速率常數換算為單位比表面積的催化活性後，可以明顯看出高溫鍛燒後的 CuO 之催化反應速率改變，且各催

化劑間的催化活性大小順序為：



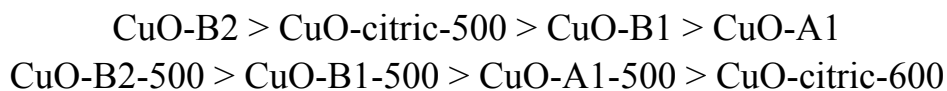
其中CuO-B2-500 的催化反應速率變動最大，推測應為高溫使得催化劑表面型態改變，使能夠參與反應的活性位置減少所致。以CuCl₂為起始反應物合成出之CuO在高溫鍛燒前後皆展現出高的催化活性，推測應該是以此方式製備出的CuO表面活性較高，因此能有較高的催化反應速率。因此若能提高催化劑的比表面積，則可提供更多的反應位置，能有效的提高催化反應速率。

4.2.3 固定催化劑重量下不同溫度之H₂O₂分解試驗

由於催化反應進行時，活化能會影響催化的難易，因此必須求出各催化劑的活化能。進行實驗時，取相同重量的催化劑，改變4個不同的溫度(10°C、15°C、20°C、25°C)，利用(2-29)式繪製反應速率常數與溫度的關係圖形(如圖 4-14)，

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

從圖中求得的活化能 E_a 及 lnA 列於表 4-6，得知其活化能的順序高低為：



可以發現進一步退火處理後的催化劑之活化能有增加的趨勢，研判為高溫鍛燒後使催化劑表面型態改變，導致能降低活化能的反應位置減

少。

4.3 空氣陰極電池性能分析

4.3.1 空氣陰極表面分析

空氣陰極是由擴散層、催化層及集電網所組成，由於最後製成空氣電極時，須以熱壓的方式將上述三層結構緊密的壓合，因此對於擴散層及催化層需有一定強度的要求。製作擴散層及催化層時，所加入的疏水性黏結劑(PTFE)之分散為提升這兩層膜機械強度的關鍵，若能在滾壓的過程中，使擴散層或催化層中的 PTFE 產生拉絲的效果，則會使擴散層或催化層的韌性增加，使其在壓合成空氣電極時不致於龜裂。雖然擴散層及催化層中的 PTFE 含量會影響到電池性能的表現，但在本實驗僅對固定 PTFE 的比例(擴散層 40wt%，催化層 20wt%)，探討催化劑含量變化對於空氣陰極的影響。

相對於擴散層，催化層中包含了催化劑的加入，因此如何能有效的將催化劑分散也是一個問題所在，若能分散均勻，則催化劑不至於過度集中，而展現出空氣陰極的真正電池性能。

圖 4-15 為擴散層及催化層的 SEM 照片，可以明顯的觀察出 PTFE 拉絲的情形及催化層中催化劑的分散情況，因此擴散層及催化層皆能展現出不錯的拉伸性。雖然相較於傳統製作空氣陰極的方式，以高速

混合攪拌機製作空氣陰極的方式能使催化劑及 PTFE 的分散效果提升，但是最終的滾壓過程仍是以人工方式達成，對於擴散層及催化層的厚度上仍無法達到完全一致，因此對於後面空氣陰極的測試上會產生些許的誤差。

4.3.2 鋅-空氣電池之 I-V 放電測試

鋅-空氣電池中加入催化劑的目的是要加速氧還原反應的進行，而在文獻【17、43】上指出純碳材也能進行氧氣還原反應，原因是碳的表面能提供氧氣進行還原反應的活性位置，因此碳材的比表面積大小會影響電池性能的表現。雖然碳材的比表面積為影響電池性能因素之一，但本實驗僅改變催化劑種類及含量，並與市售之 MnO_2 做比較，其他諸如鋅陽極、集電網、電解液濃度等皆為固定參數。

對於前述傳統製程方式所製成的空氣陰極，與改善後的製程放電測試比較如圖 4-16，可以看出傳統製作方式的空氣陰極之極化情形較為嚴重，在同樣含有 20wt%的 MnO_2 催化劑，1.0V的電流密度表現也不如改善後的製程，推測為傳統製作方式無法將催化劑及PTFE分散均勻，而使在同樣電極反應面積下的催化劑含量較少，無法有預期的表現。

催化層中有無添加催化劑對於空氣極的性能比較，其放電曲線為圖 4-17，可以看出在相同載體時，含有 20wt% MnO_2 在 1.0V時有

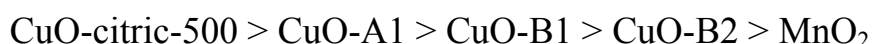
105mA/cm²，而純碳材只有 56mA/cm²，含有催化劑的空氣電極性能明顯高於未添加催化劑之空氣極的表現，並且可看出只有純碳材之空氣極產生相當嚴重的極化情形，表示氧氣進行還原反應的速率過慢。

空氣陰極的性能表現除了會受到催化劑的催化活性影響外，空氣陰極整體的導電度也會影響其表現。氧氣發生還原反應必須接受電子，若將空氣陰極的導電度提升則能有助於電子的快速轉移，提升導電度的方式有很多種，如加入銀(Ag)或其他高導電的物質，但由於考量整體成本，必須加入價格較低的導電物質，VGCF 為一種以氣相方式合成的碳纖維(如圖 4-15(C))，其電阻為 0.012Ωcm，將其摻入催化層中取代部份載體，並製作成空氣陰極，其 I-V 放電曲線如圖 4-18，表 4-7 為其 1.0V 及 0.8V 的電流密度，可以發現加入 5wt%VGCF 在 1.0V 時電流密度並沒有顯著的提昇，研判是由於所使用的 VGCF 的比重太小，使得僅加入 5wt%時的 VGCF 量已超過容許值，從改變 VGCF 的添加量的放電曲線圖(圖 4-19)中可發現，VGCF 的加入量在 5wt%時已經達到飽和，因此對於空氣陰極的幫助甚少。

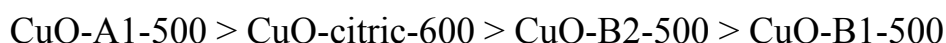
由H₂O₂分解反應中可知，催化劑的重量與反應速率成正比，因此空氣電極中催化劑的含量越多，則所表現出的電池性能越好，如圖 4-20，其開路電位(OCV)值也會提升，但從本實驗中不同含量的催化劑中的放電性能較無規則性，研判是製備催化層的過程中，催化層的

厚度不一致。由本實驗中從I-V曲線中可知各催化劑的含量最適當為：25wt%CuO-citric-500、25wt%CuO-A1、25wt%CuO-B1、20wt%CuO-B2、15wt%CuO-citric-600、15wt%CuO-A1-500、25wt%CuO-B1-500、15wt%CuO-B2-500，表 4-8 列出各催化劑不同含量所得之OCV值及 1.0V和 0.8V時的電流密度。

從圖 4-21(A)中可發現同樣在 20wt%催化劑含量下，各催化劑的電池性能在 1.0V 時的電流密度之大小順序為：



與H₂O₂分解測試反應所得的結果一致，故有助於加速H₂O₂或HO₂⁻分解的催化劑，在全電池測試上也有好的表現，且其電壓平台在 0.8V~1.0V 之間。催化劑經高溫鍛燒後，製作成空氣陰極進行全電池放電測試如圖 4-21(B)，在 1.0V時電流密度大小為：



各空氣陰極放電測試所得之結果大致上與H₂O₂分解反應結果相符合。而經高溫鍛燒前後的放電曲線比較如圖 4-22，發現經過高溫鍛燒後催化劑表現比鍛燒前差，原因可能為高溫使催化劑燒結，粒徑增大，在相同重量比例下，所能提供給氧氣還原反應的活性位置較少，故在相同電壓下有較低的電流密度，若能使粒徑降低提高其比表面積，相信能有更高的電流密度展現。

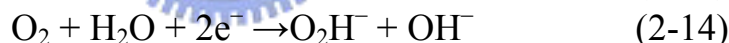
另外由催化劑的 SEM 照片(圖 4-5~4-6)可發現，各催化劑的晶體

形態不同，而從 I-V 放電曲線中並無法觀察出晶體形態與電池性能的關連性，研判催化劑表面的活性位置對電池性能的影響較大。

4.3.3 空氣陰極之循環伏安法(Cyclic Voltammetry, CV)分析

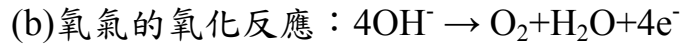
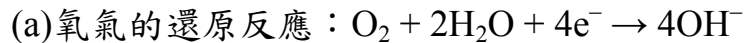
經由循環伏安法的分析，可以知道空氣電極上所發生之電化學反應，作為定性分析之用，本實驗採用三極式架構如圖 3-10，電位掃描是以 10mV/s 由 0.9V \longrightarrow -0.9 進行還原反應，再由 -0.9V \longrightarrow 0.9V 進行氧化反應，每次掃描 10 圈，由於前幾圈的結果尚未達穩定，因此取第 10 圈為結果。

由 2.5.2 節可知氧還原反應可經由 4 個電子的還原反應或 2 個電子的還原反應，其反應式為：

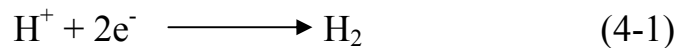


因此藉由 CV 的分析可以判斷出催化劑對於氧還原反應的機制，由文獻【26】可知氧化錳(MnO_x)可加速氧氣進行 4 個電子的還原反應，將市售之 MnO_2 與所製備之催化劑的 CV 曲線圖(圖 4-23)比較，發現 CuO 之 CV 曲線圖與 MnO_2 近似，因此 CuO 能加速氧氣的還原反應的進行，但由於 HO_2^- 的濃度甚少且在還原過程中(2-14)式反應可能被(2-13)式反應的訊號重疊，因此並無法看出 CuO 對於 2 個電子還原反應的影響。從正電位掃描到負電位時會進行氧氣的還原反應；反之則

進行氧氣的氧化反應，各反應式為：



在氧化還原過程中，除了有一還原峰的出現外，並沒有其他氧化或還原峰的出現，而此還原峰位於 0V 附近，研判此還原峰為氫的還原，其反應式為：



4.3.4 空氣陰極之極化曲線

空氣陰極上的氧還原反應進行之情形可經由極化曲線來判斷，由於氧還原過程可能包含幾個階段的反應，而加入催化劑後對於氧還原反應的加速能力可在極化曲線上表現出來。本實驗是以 3mV/s 由 0.0V 進行氧還原反應，將所得之電流與過電位的關係繪製成圖 4-24~圖 4-26 之圖形，可以從圖中觀察出在電位很低時，所呈現的電流接近零，而此區域為 2 個電子的還原反應，研判此時的 HO_2^- 濃度很低，且掃描速度較快，因此對於 2 個電子的氧還原反應所產生的電流被 4 個電子的氧還原反應蓋過，因此只能從極化曲線上判斷總氧還原反應。圖 4-24~圖 4-26 中，各個催化劑的極化曲線在 -0.6V~-0.8V 間取斜率，列於表 4-9，可以看出固定 20wt% 催化劑下，CuO-citric-500 和 CuO-A1 比市售之 MnO_2 的斜率高，表示這兩種方式所製得的 CuO 對

氧還原能力較高。同時對於經過高溫鍛燒後催化劑氧氣還原性能比較，發現鍛燒後的催化劑氧還原能力較差。而各催化劑表現較好的為：20wt%MnO₂、20wt%CuO-citric-500、20wt%CuO-A1、25wt%CuO-B1、15wt%CuO-B2、20wt%CuO-citric-600、25wt%CuO-A1-500、25wt%CuO-B1-500、20wt%CuO-B2-500。

將圖 4-24 表示成 Tafel 之圖形如圖 4-25~圖 4-27，可得斜率及截距，並利用(2-32)式及(2-33)式求出交換電流*i*₀，列於表 4-10。

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

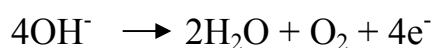
$$a = \left(\frac{RT}{\alpha n F} \right) \ln i_0$$

$$b = - \frac{RT}{\alpha n F}$$
(2-33)

由表 4-10 可看出各催化劑間的交換電流值差距不大，而CuO理論上應有更好的表現，但實際上卻與市售之MnO₂相差不多，研判是因為CuO的導電度不夠好，雖然CuO的氧還原催化能力極佳，但是製作成空氣電極後仍須考量到電極的導電度，因此無法完全展現出CuO的性能。

4.3.5 空氣陰極之陽極極化曲線—氧氣的生成反應

由循環伏安之圖形發現，CuO 對於氧氣的氧化反應也有加速反應進行的能力，因此經由陽極極化曲線可判斷出氧氣氧化反應的過程及反應速率，氧氣的氧化反應在鹼性環境下的反應式為：



本實驗是由 0V 以 3mV/s 之掃描速率掃到 1.0V，因為 1.0V 以上已經開始進行電解水的反應，會影響實驗分析。添加 20wt% 催化劑之空氣電極的陽極極化曲線如圖 4-28，其斜率列於表 4-11，從表中可以發現 CuO 不僅在氧氣還原反應的催化上非常有效，並且對於氧氣的氧化反應也比市售之 MnO₂ 高，推測原因為催化劑的表面活性較高，使其能加速反應的進行。各催化劑氧氣生成反應的催化速率高低順序為：



經過高溫鍛燒後的催化劑，在氧氣氧化反應上表現出的斜率較高，研判是因為高溫燒結後催化劑的表面形態改變，而對於氧氣生成反應的活化能下降所致。由此可知，CuO 不僅對於氧氣的還原反應有顯著的效果，在氧氣的氧化反應上也能有效的催化反應的進行。

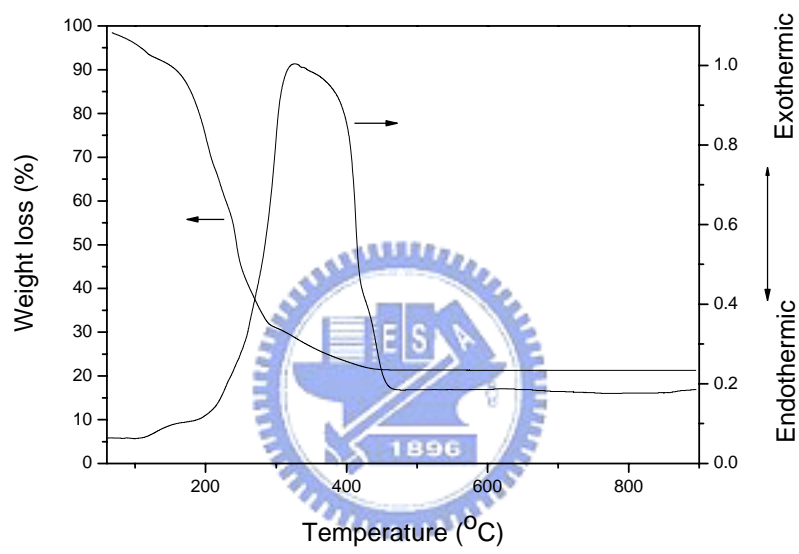
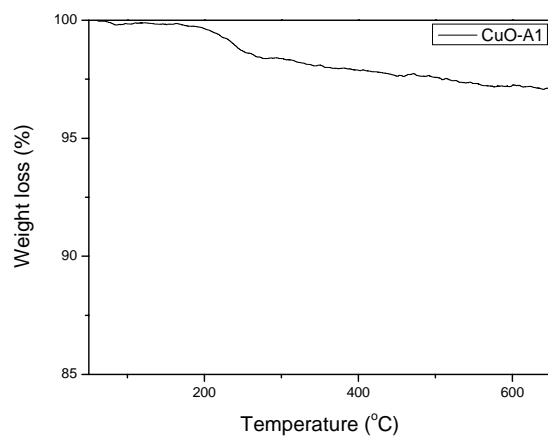
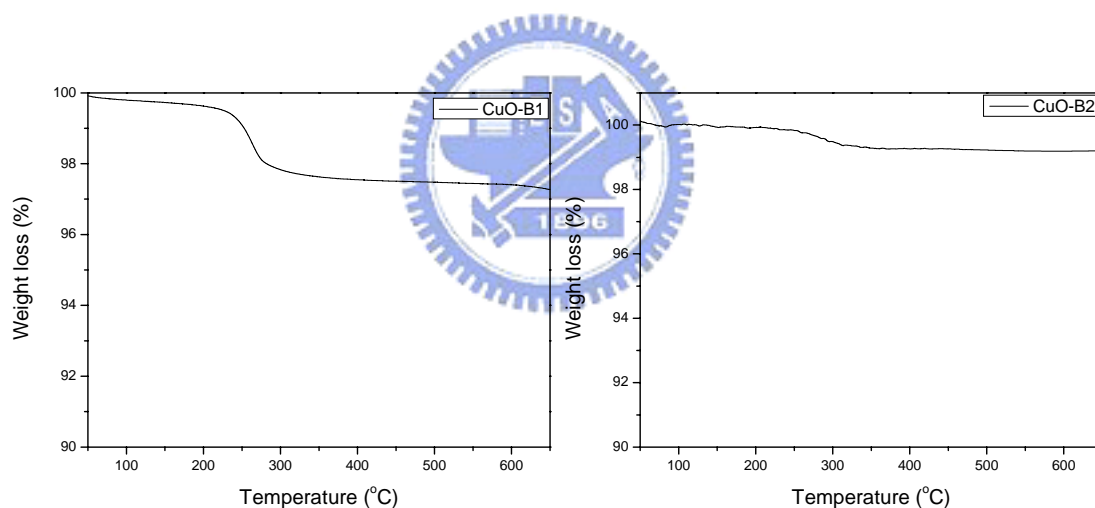


圖 4-1 ACP 法製備之 CuO 前驅物 TGA/DTA 圖形



(A)



(B)

(C)

圖 4-2 以共沉澱法製備之 CuO 催化劑之 TGA 圖形，
 (A)以 CuCl_2 為起始反應物，在 80°C 下反應
 (B)以 CuSO_4 為起始反應物，在 80°C 下反應
 (C)以 CuSO_4 為起始反應物，在 10°C 下反應

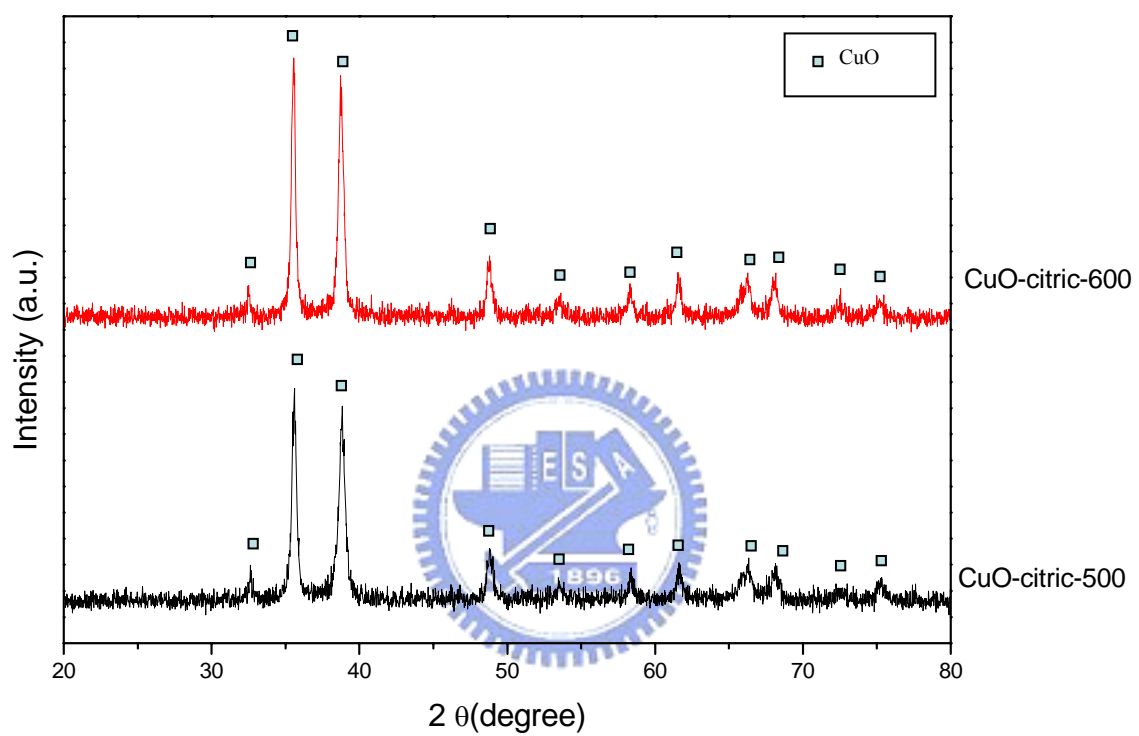
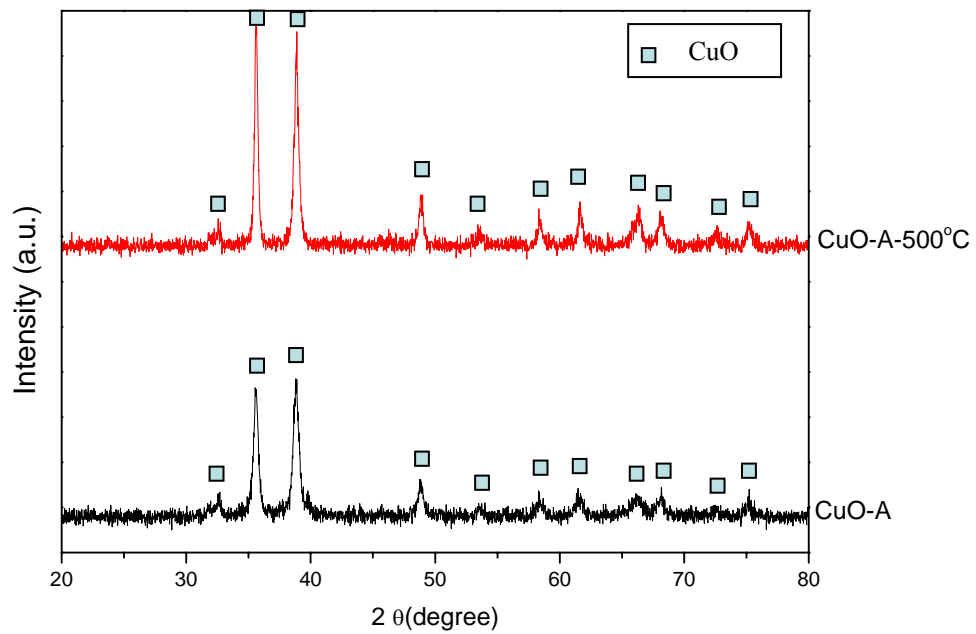
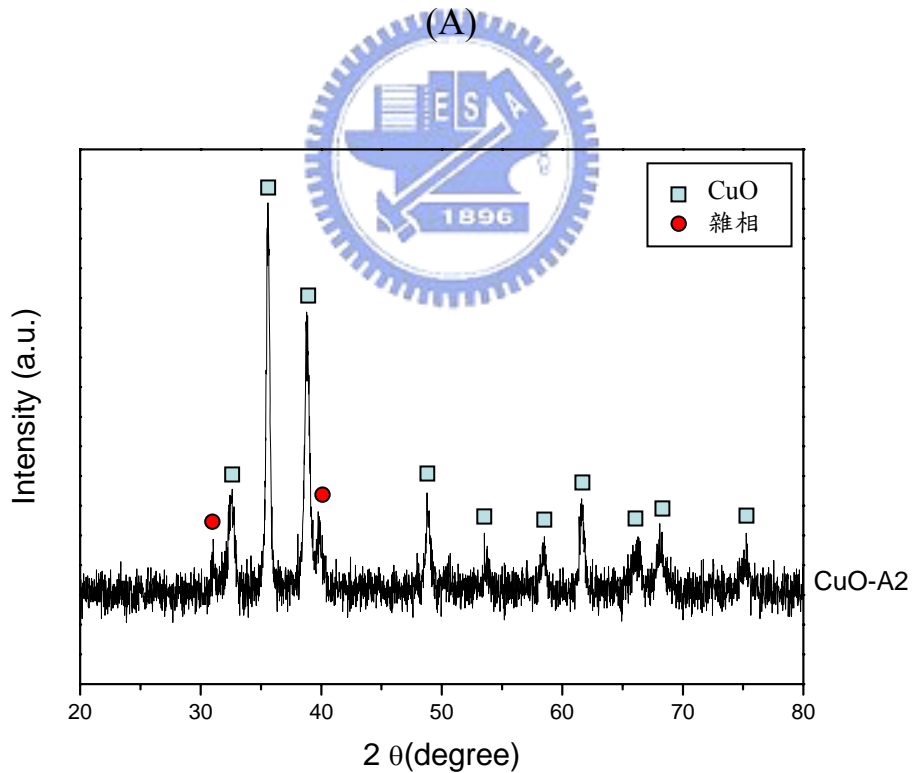


圖 4-3 以 ACP 法製備之 CuO 催化劑 XRD 圖形

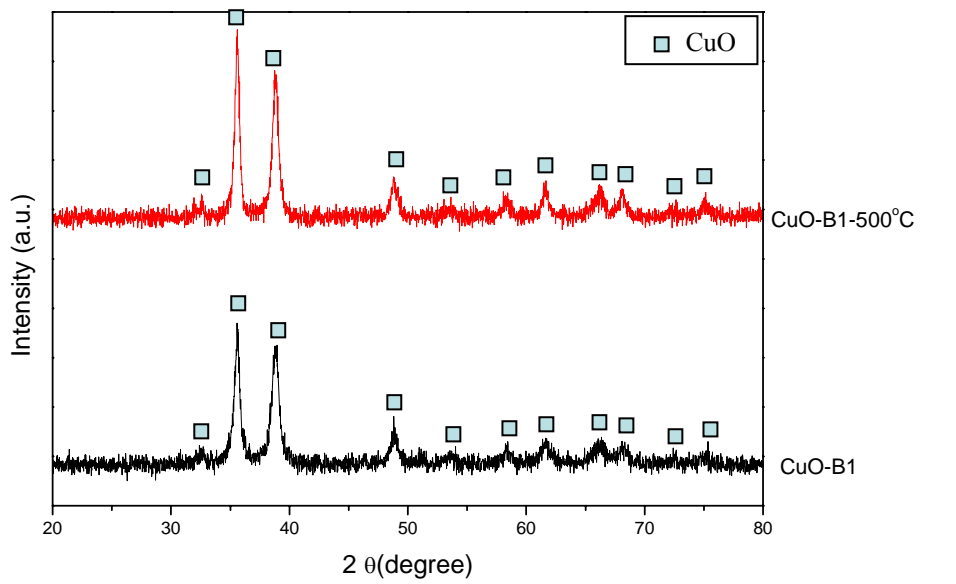


(A)

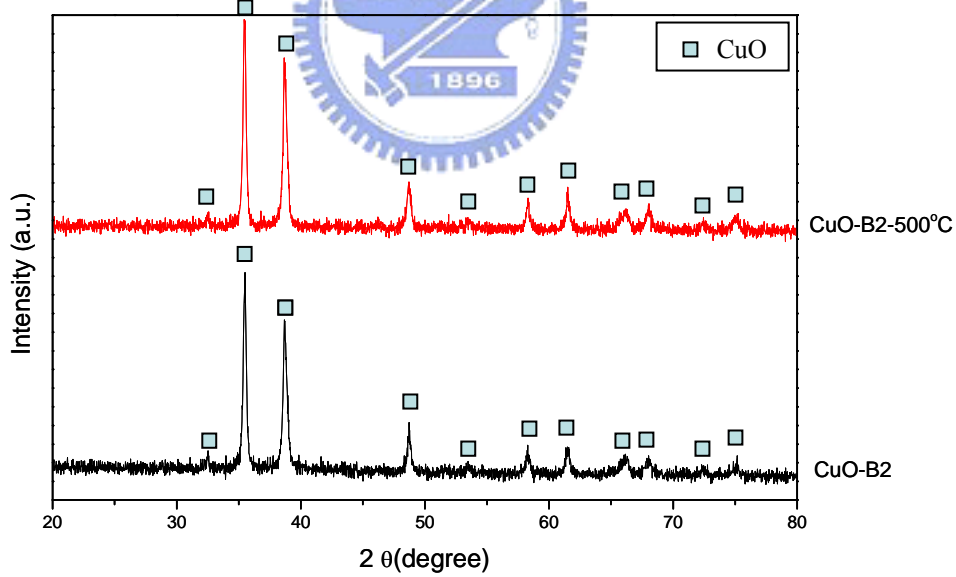


(B)

圖 4-4 以共沉澱法製備之 CuO 催化劑 XRD 圖形
 (A)以CuCl₂為起始反應物在 80°C下反應
 (B)以CuCl₂為起始反應物在 10°C下反應

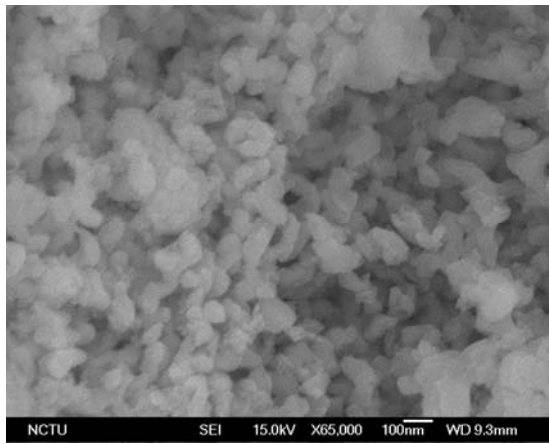


(C)

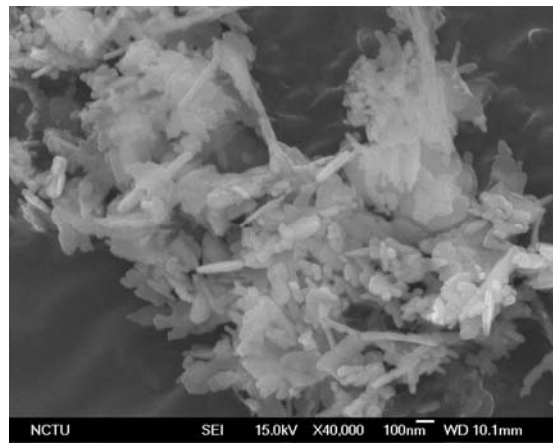


(D)

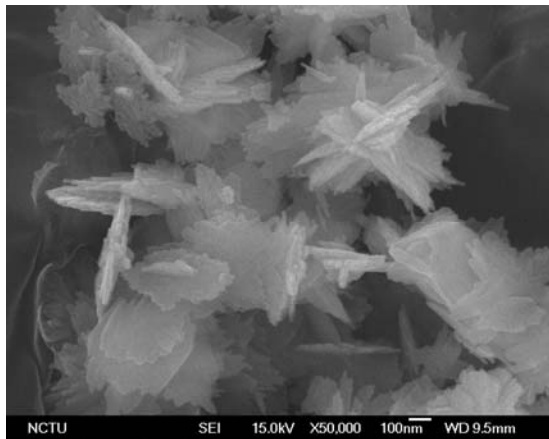
圖 4-4 以共沉澱法製備之 CuO 催化劑 XRD 圖形(續)
 (C)以CuSO₄為起始反應物在 80°C 下反應
 (D)以CuSO₄為起始反應物在 10°C 下反應



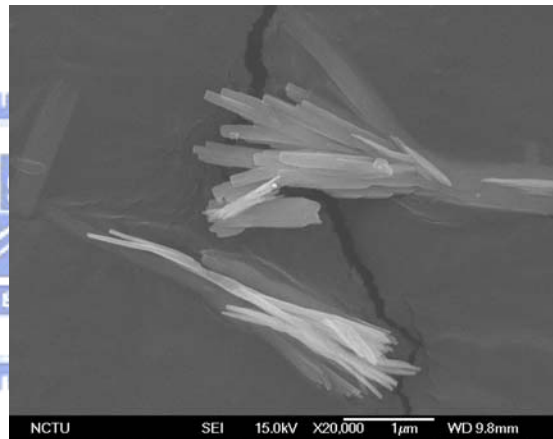
(A) CuO-citric-500



(B) CuO-A1

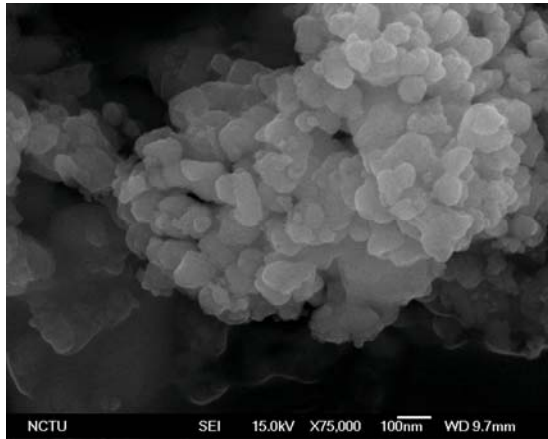


(C) CuO-B1

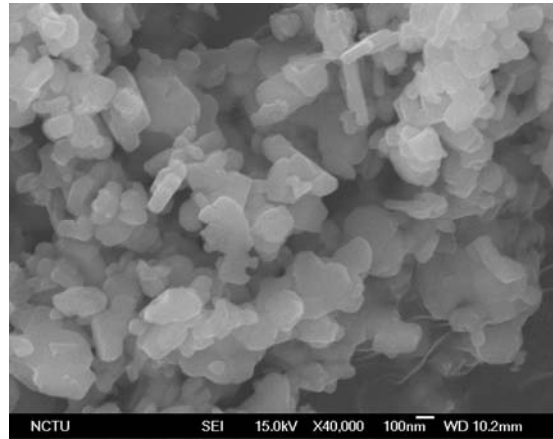


(D) CuO-B2

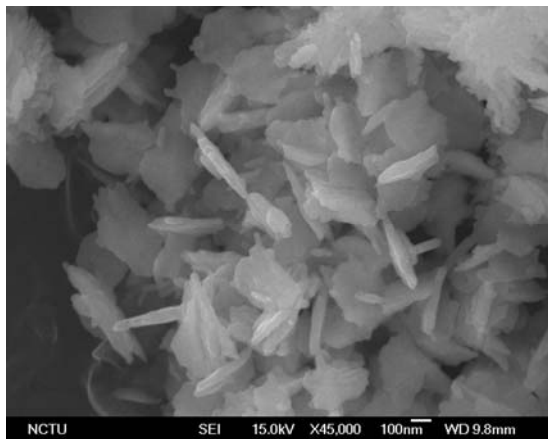
圖 4-5 以(A)ACP 法；(B)~(D)共沉澱法製備之 CuO 催化劑 SEM 照片



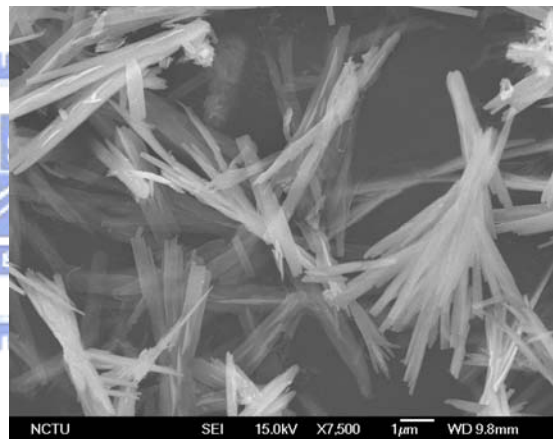
(A) CuO-citric-600



(B) CuO-A1-500

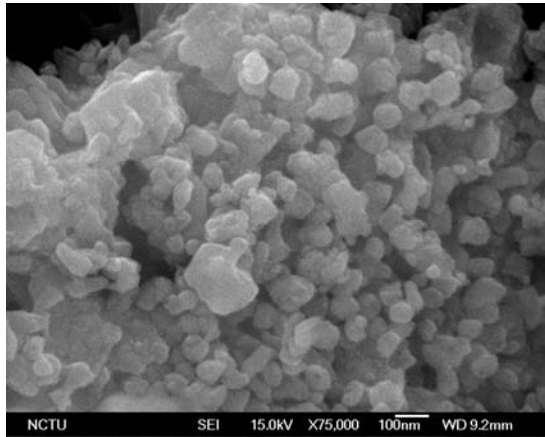


(C) CuO-B1-500

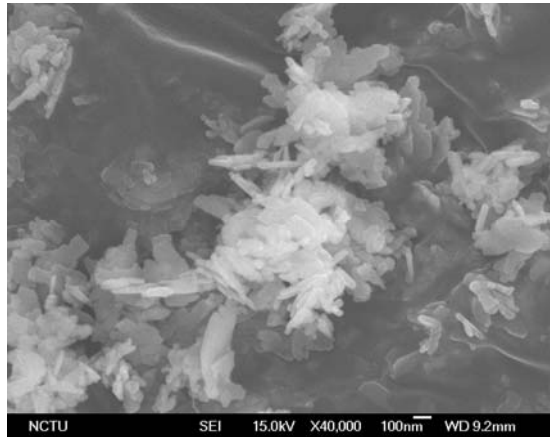


(D) CuO-B2-500

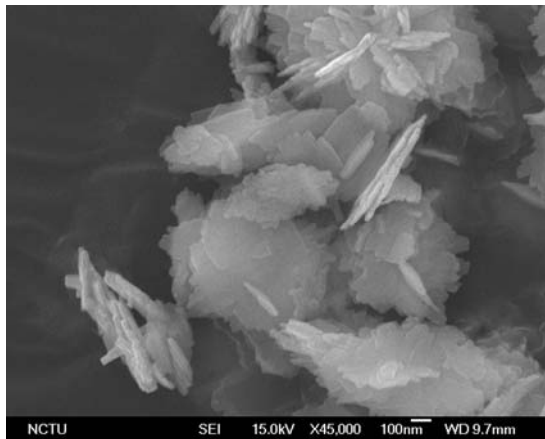
圖 4-6 以(A)ACP 法；(B)~(D)共沉澱法製備之 CuO 催化劑經過高溫鍛燒後的 SEM 照片



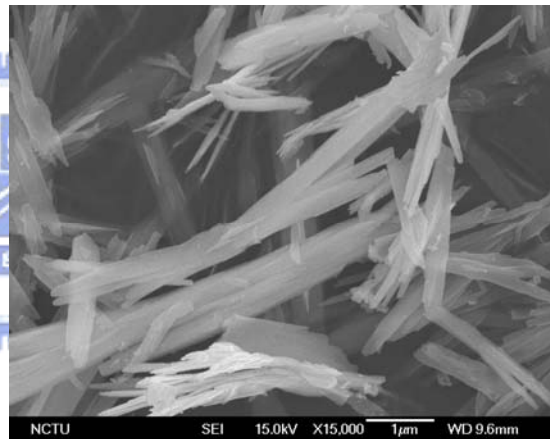
(A) CuO-citric-500-r



(B) CuO-A1-r

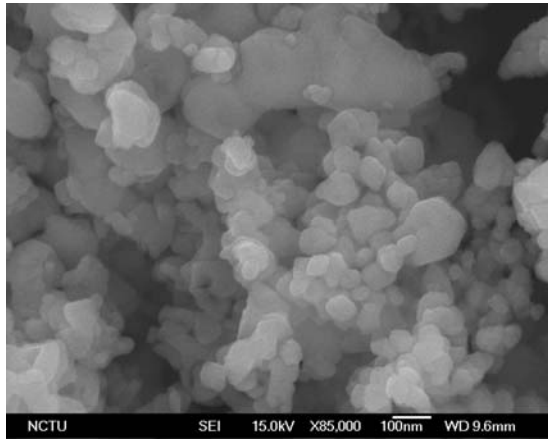


(C) CuO-B1-r

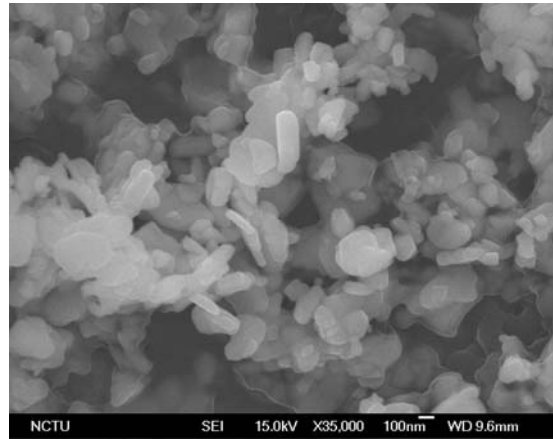


(D) CuO-B2-r

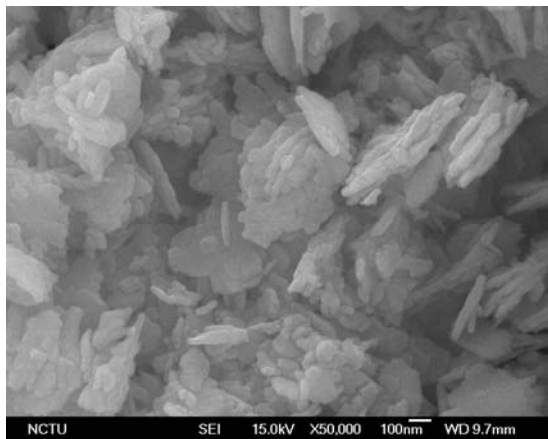
圖 4-7 以(A)ACP法；(B)~(D)共沉澱法製備之CuO催化劑經 H_2O_2 分解反應後的 SEM 照片



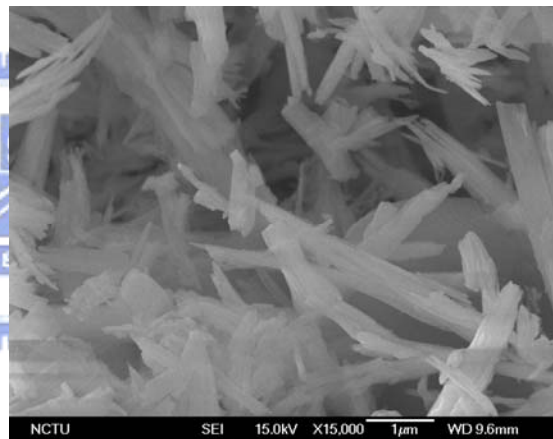
(A) CuO-citric-600-r



(B) CuO-A1-500-r



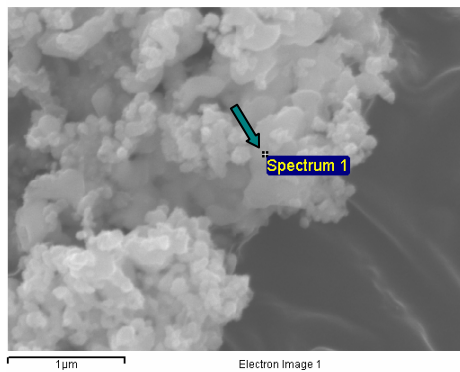
(C) CuO-B1-500-r



(D) CuO-B2-500-r

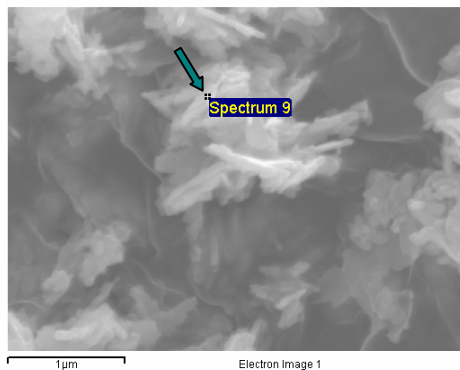
圖 4-8 以(A)ACP 法；(B)~(D)共沉澱法製備之 CuO 催化劑經過高溫鍛燒後，再經過 H_2O_2 分解反應後的SEM照片

(A)



Spectrum \ Sample	CuO-citric-500
	Atomic percent (%)
Cu	43.49
O	56.51
Totals	100.00

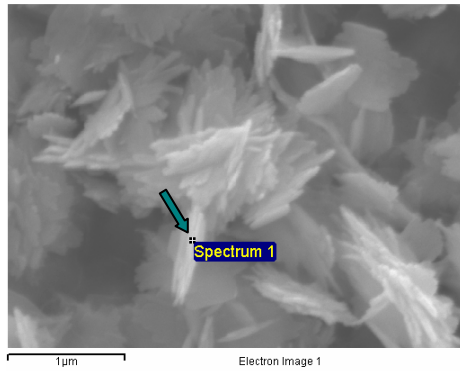
(B)



Spectrum \ Sample	CuO-A1
	Atomic percent (%)
Cu	40.12
O	59.88
Totals	100.00

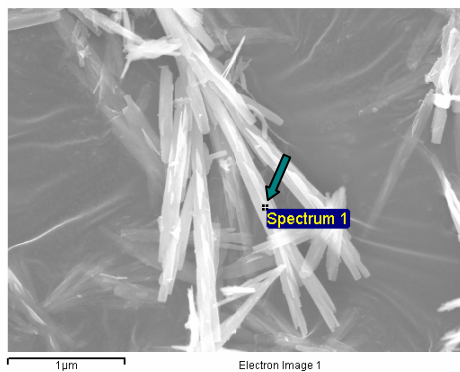
圖 4-9 以(A)ACP 法;(B)~(D)共沉澱法製備之 CuO 催化劑 EDX 分析

(C)



Sample	CuO-B1
	Atomic percent (%)
Cu	41.52
O	58.48
Totals	100.00

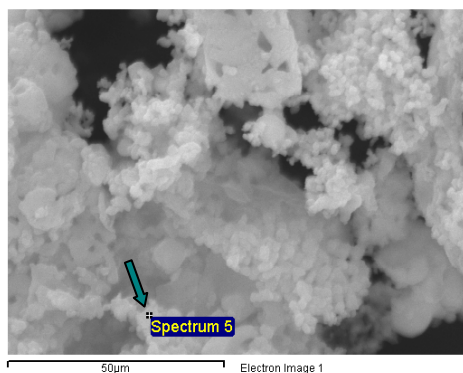
(D)



Sample	CuO-B2
	Atomic percent (%)
Cu	40.67
O	59.33
Totals	100.00

圖 4-9 以(A)ACP 法；(B)~(D)共沉澱法製備之 CuO 催化劑 EDX 分析 (續)

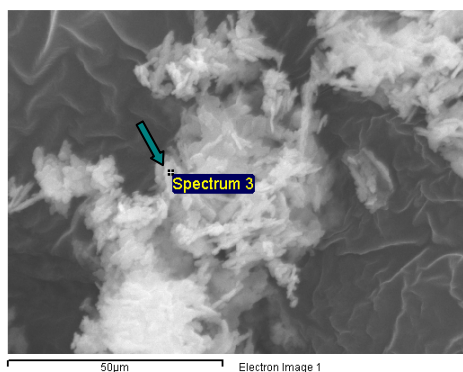
(A)



Sample Spectrum	CuO-citric-500-r
	Atomic percent (%)
Cu	33.00
O	67.00
Totals	100.00



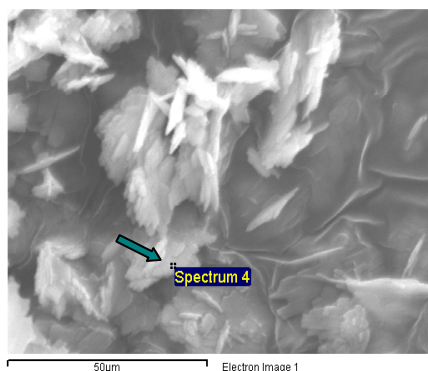
(B)



Sample Spectrum	CuO-A1-r
	Atomic percent (%)
Cu	68.98
O	31.02
Totals	100.00

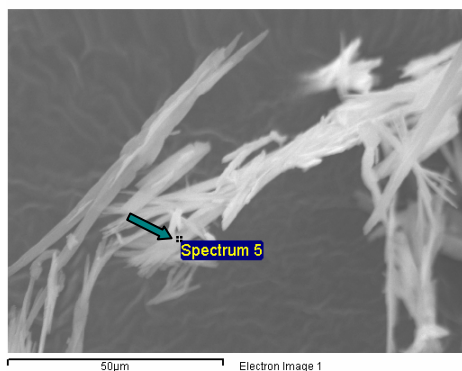
圖 4-10 CuO催化劑經過 H_2O_2 分解反應後之EDX分析

(C)



Sample	CuO-B1-r
	Atomic percent (%)
Cu	23.71
O	76.29
Totals	100.00

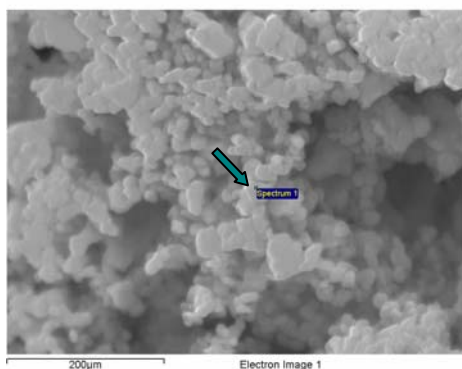
(D)



Sample	CuO-B2-r
	Atomic percent (%)
Cu	19.70
O	80.30
Totals	100.00

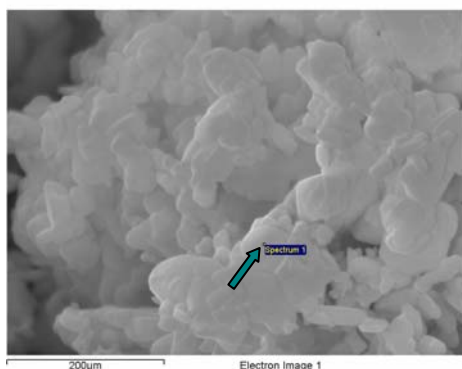
圖 4-10 CuO催化劑經過H₂O₂分解反應後之EDX分析(續)

(E)



Sample Spectrum	CuO-citric-600-r
	Atomic percent (%)
Cu	43.77
O	55.77
K	0.47
Totals	100.00

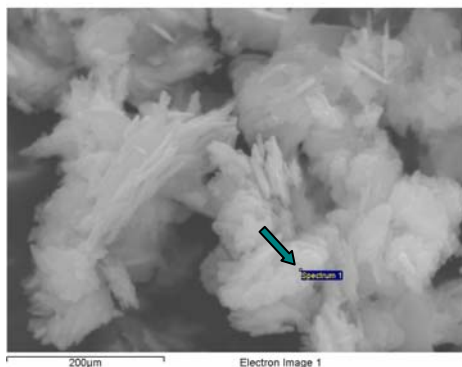
(F)



Sample Spectrum	CuO-A1-500-r
	Atomic percent (%)
Cu	43.91
O	56.09
Totals	100.00

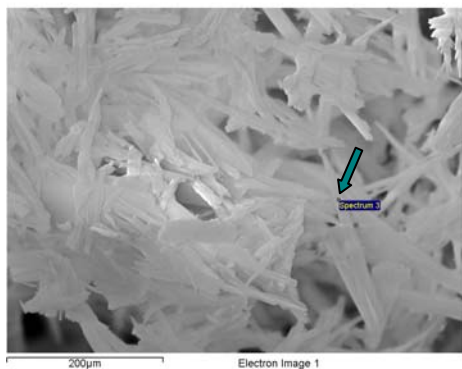
圖 4-10 CuO催化劑經過H₂O₂分解反應後之EDX分析(續)

(G)



Sample Spectrum	CuO-B1-500-r
	Atomic percent (%)
Cu	43.56
O	56.44
Totals	100.00

(H)



Sample Spectrum	CuO-B2-500-r
	Atomic percent (%)
Cu	43.98
O	56.02
Totals	100.00



圖 4-10 CuO催化劑經過H₂O₂分解反應後之EDX分析(續)

表 4-1 各催化劑之比表面積

Sample	比表面積(m ² /g)
MnO ₂	40.74
CuO-citric-500	29.25
CuO-A1	11.88
CuO-B1	19.79
CuO-B2	15.18
CuO-citric-600	7.17
CuO-A1-500	3.95
CuO-B1-500	11.55
CuO-B2-500	6.74

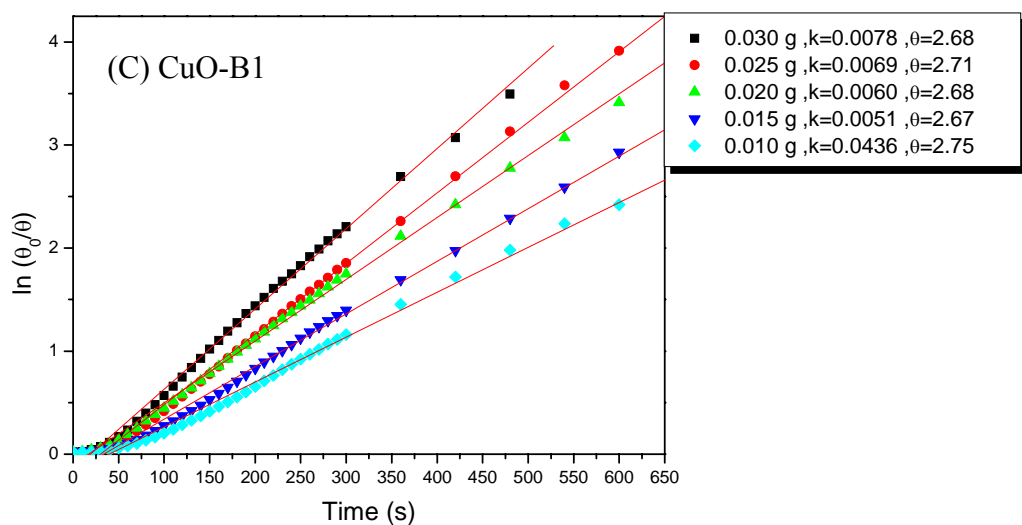
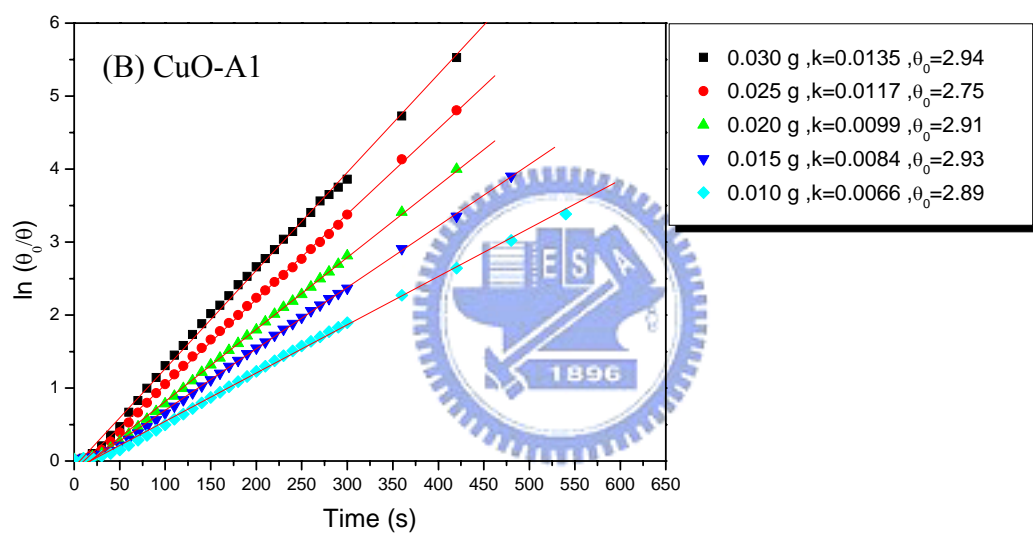
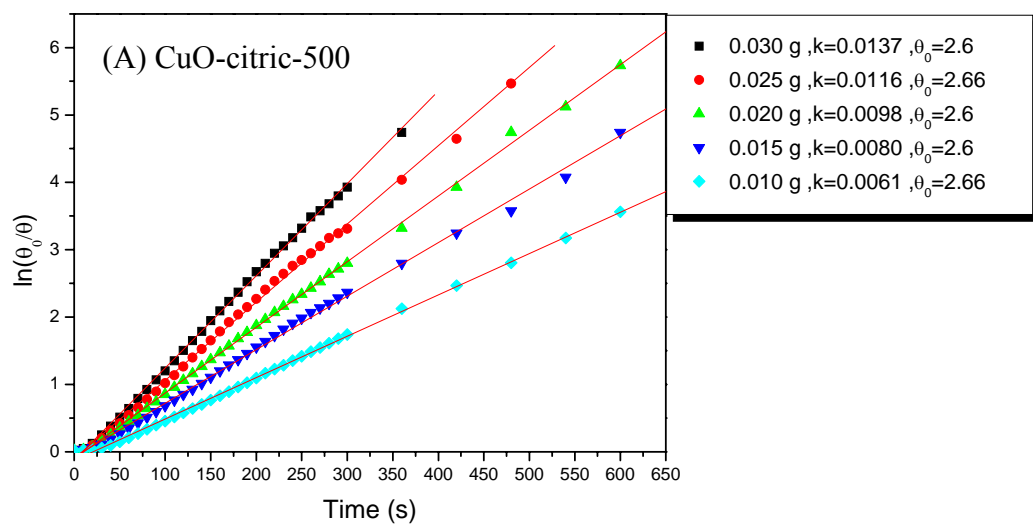


圖 4-11 催化劑在 H_2O_2 分解反應中 $\ln(\theta_0/\theta)$ 與時間的函數圖

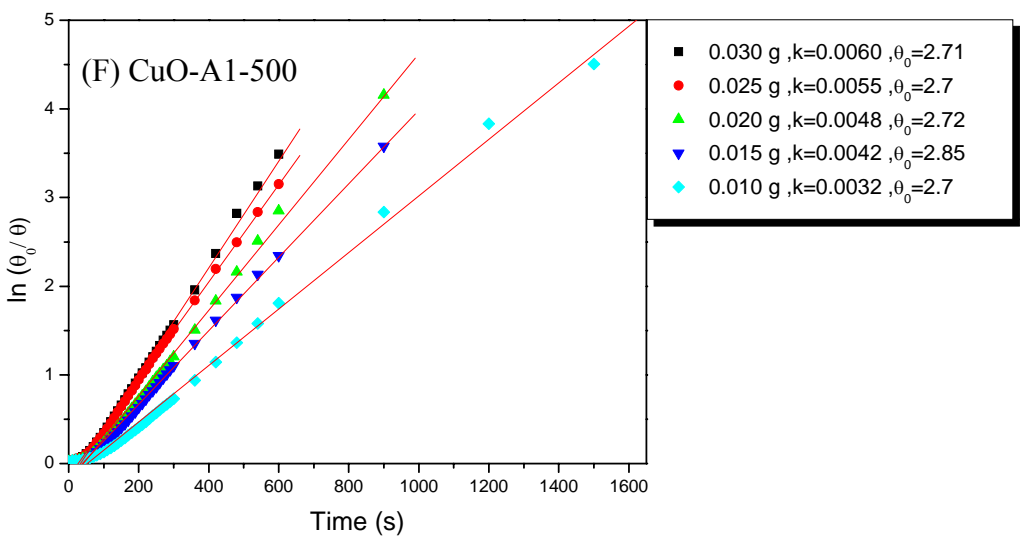
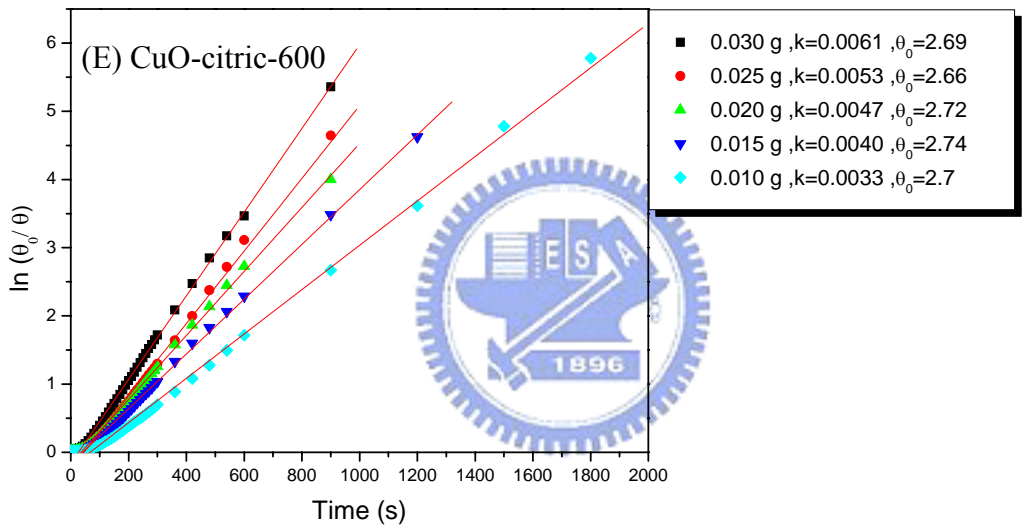
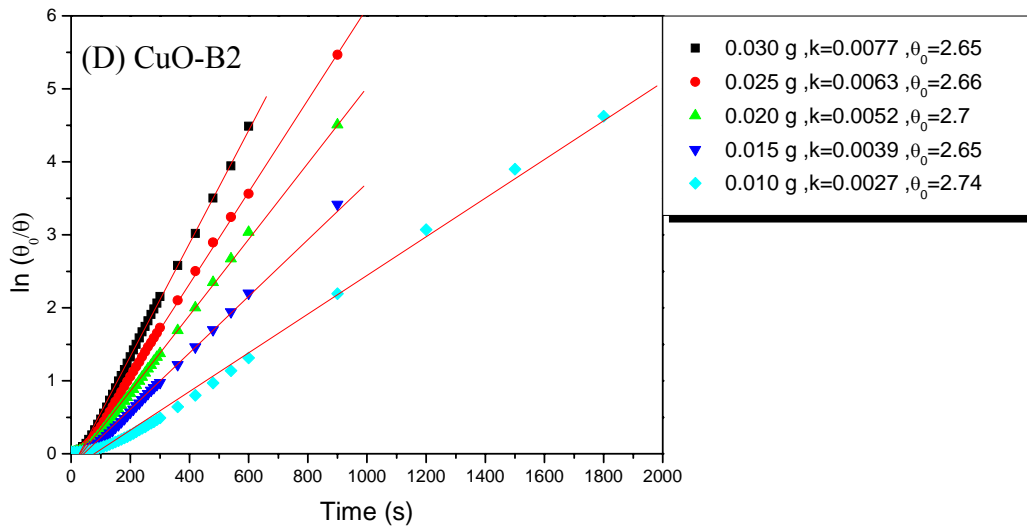


圖 4-11 催化劑在 H_2O_2 分解反應中 $\ln(\theta_0/\theta)$ 與時間的函數圖(續)

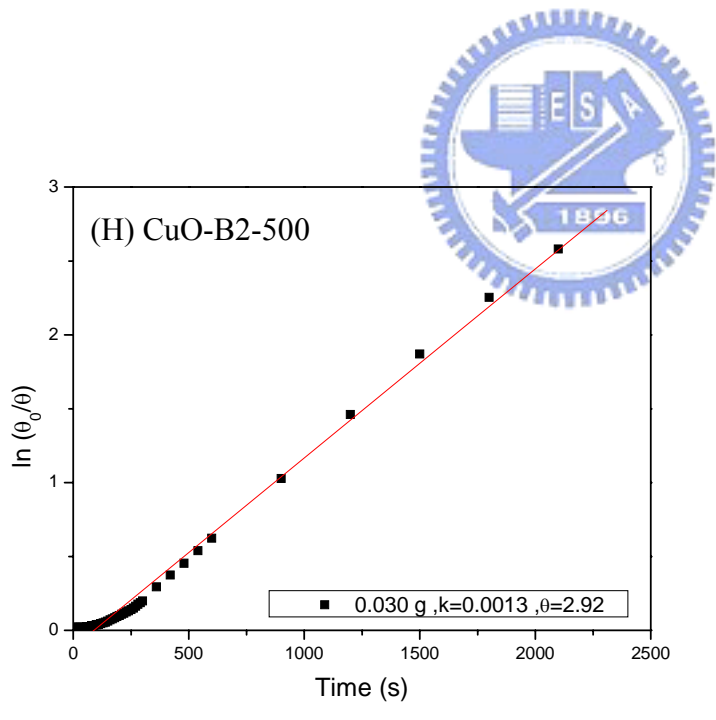
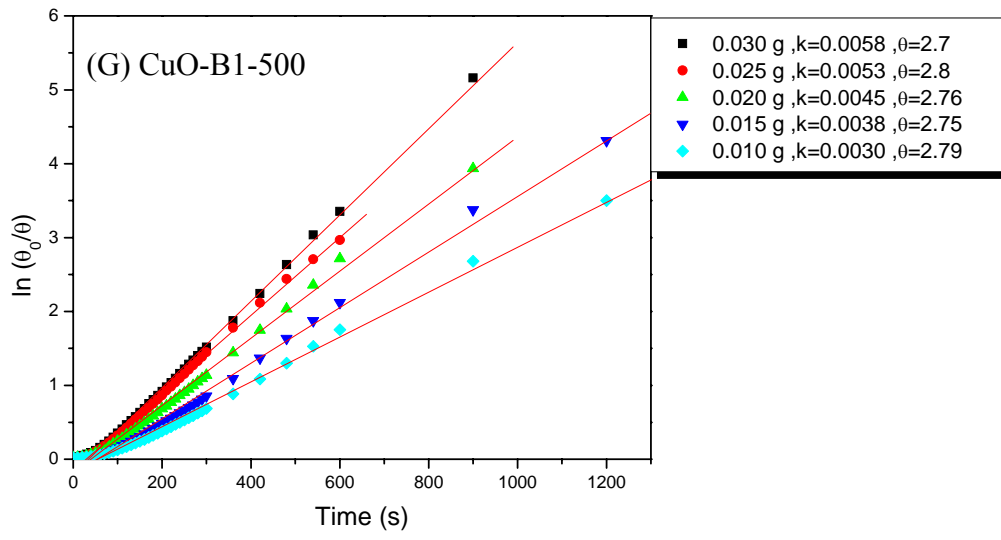
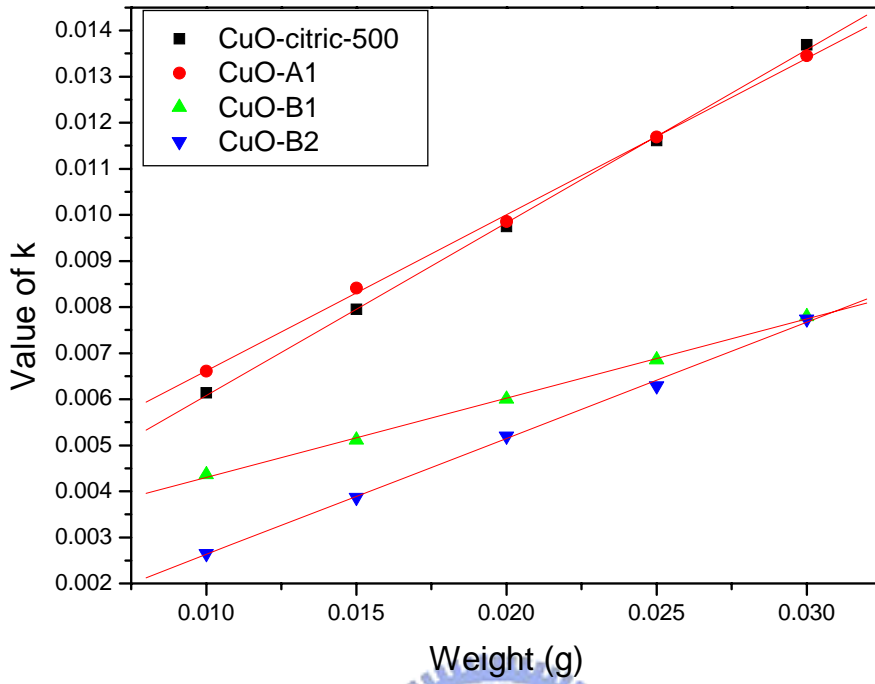
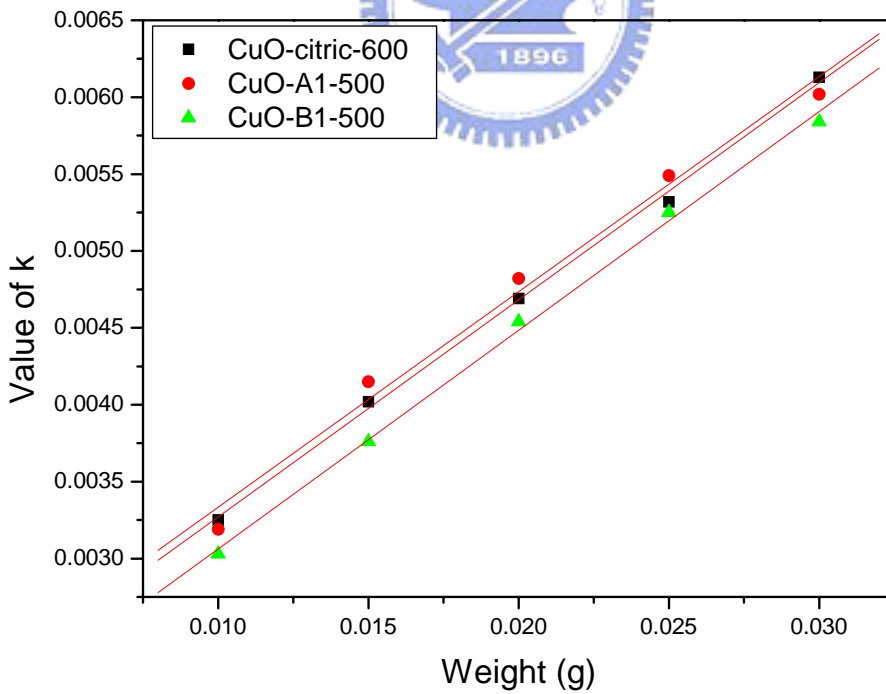


圖 4-11 催化劑在 H_2O_2 分解反應中 $\ln(\theta_0/\theta)$ 與時間的函數圖(續)



(A)



(B)

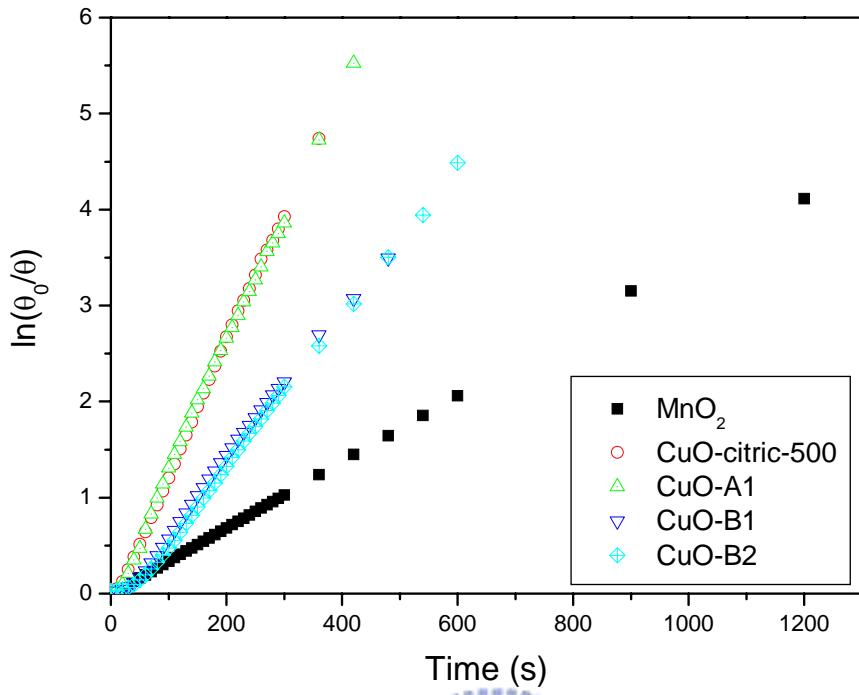
圖 4-12 催化劑在 H_2O_2 分解反應中 k 對 W_{cat} 的函數圖

表 4-2 各催化劑 k 值對重量之圖形的斜率及截距

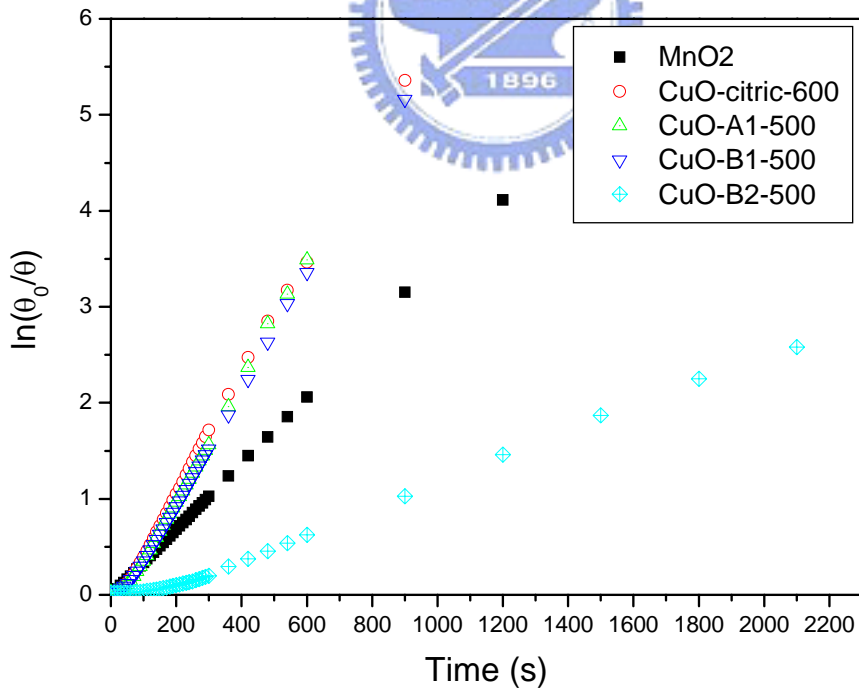
Sample	斜率	截距
CuO-citric-500	0.3752	0.0023
CuO-A1	0.3392	0.0032
CuO-B1	0.1720	0.0026
CuO-B2	0.2520	0.0001
CuO-citric-600	0.1412	0.0019
CuO-A1-500	0.14	0.0019
CuO-B1-500	0.1422	0.0016

表 4-3 各催化劑在 0.030g 之反應速率常數 k 值

Sample	k 值
MnO ₂	0.0035
CuO-citric-500	0.0137
CuO-A1	0.0135
CuO-B1	0.0079
CuO-B2	0.0077
CuO-citric-600	0.0061
CuO-A1-500	0.0060
CuO-B1-500	0.0058
CuO-B2-500	0.0013



(A)



(B)

圖 4-13 催化劑在 0.030g 時 H_2O_2 分解反應中 $\ln(\theta_0/\theta)$ 與時間的函數圖

表 4-4 退火前後比表面積變化與H₂O₂分解反應速率常數變化比較

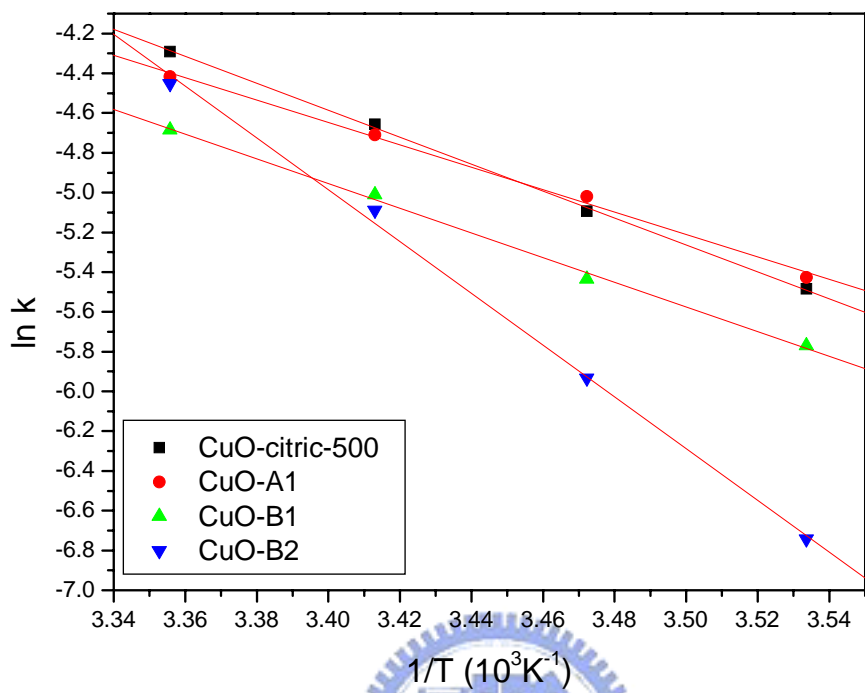
Sample	Annealing 前後 比表面積(m ² /g)	比表面積 減少率 (%)	Annealing 前後 0.030g, 15°C時 的速率常數 k	速率常數 減少率 (%)
CuO-citric-500	29.25	-76	0.0137	-55
CuO-citric-600	7.17		0.0061	
CuO-A1	11.88	-67	0.0135	-55
CuO-A1-500	3.95		0.0060	
CuO-B1	19.79	-42	0.0079	-26
CuO-B1-500	11.55		0.0058	
CuO-B2	15.18	-56	0.0077	-83
CuO-B2-500	6.74		0.0013	

表 4-5 各催化劑之單位表面積的催化活性

Sample	單位表面積之催化活性
MnO ₂	0.0028
CuO-citric-500	0.0128
CuO-A1	0.0286
CuO-B1	0.0087
CuO-B2	0.0166
CuO-citric-600	0.0197
CuO-A1-500	0.0354
CuO-B1-500	0.0123
CuO-B2-500	0.0068

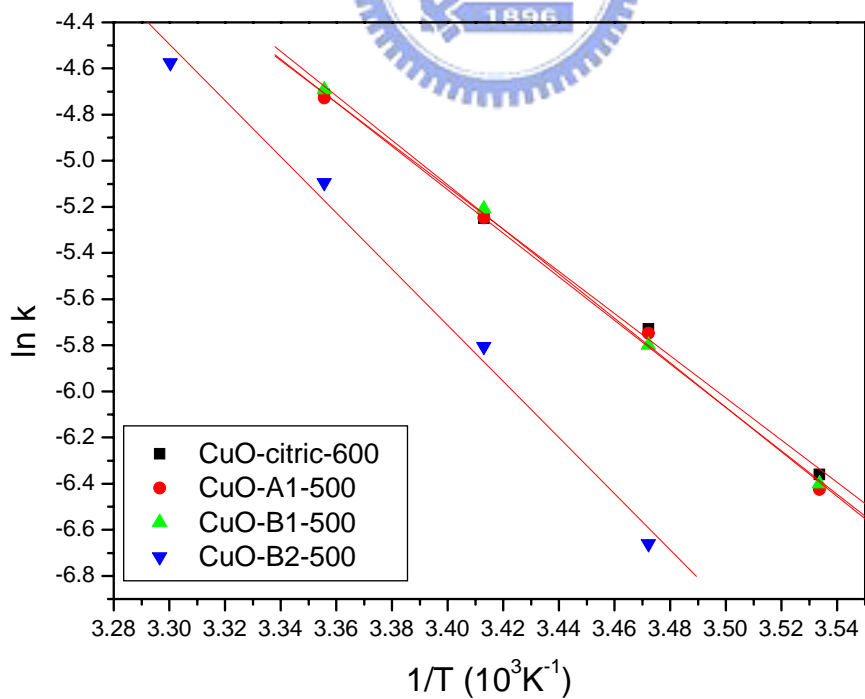
表 4-6 各催化劑之活化能 Ea 及 lnA 值

Sample	Ea(KJ/mole)	lnA
CuO-citric-500	53.6	18.4
CuO-A1	46.9	14.5
CuO-B1	51.6	16.2
CuO-B2	108.3	39.3
CuO-citric-600	76.1	26.0
CuO-A1-500	78.5	27.0
CuO-B1-500	80.2	27.7
CuO-B2-500	101.3	35.7



$1/T$ (10^3K^{-1})

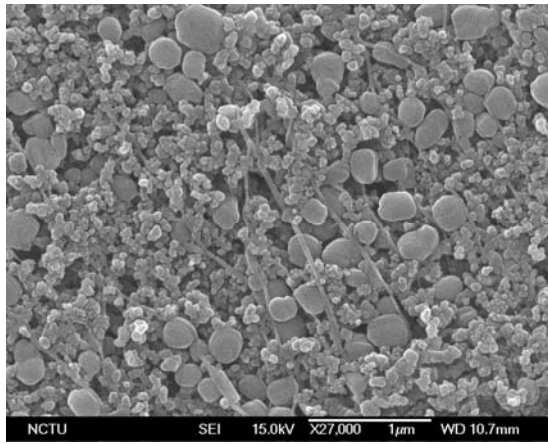
(A)



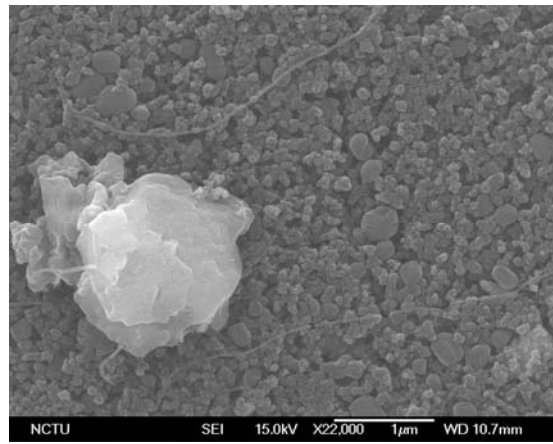
$1/T$ (10^3K^{-1})

(B)

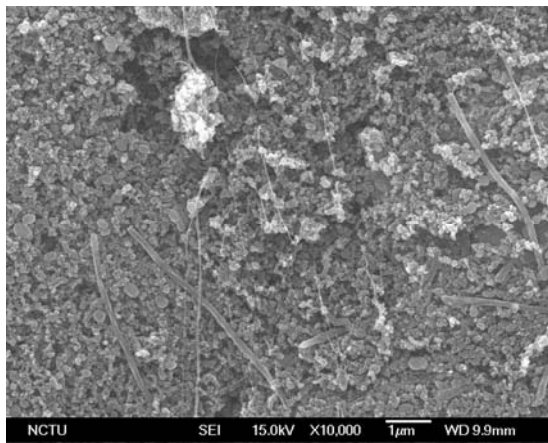
圖 4-14 各催化劑之 Arrhenius 圖形



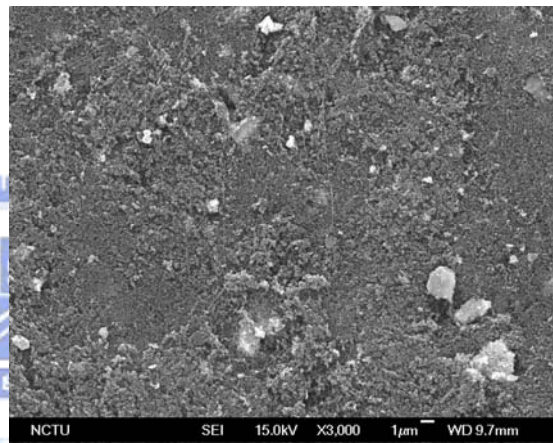
(A) 擴散層



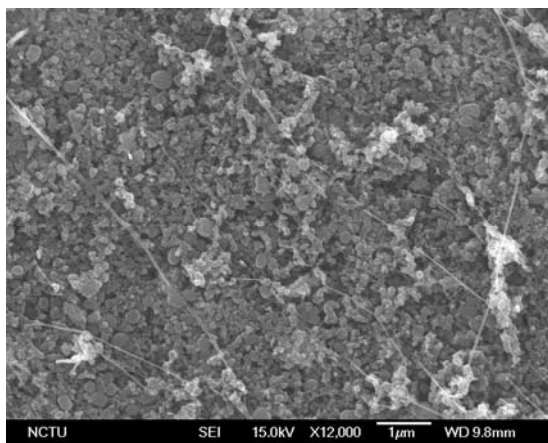
(B) 催化層-- MnO_2



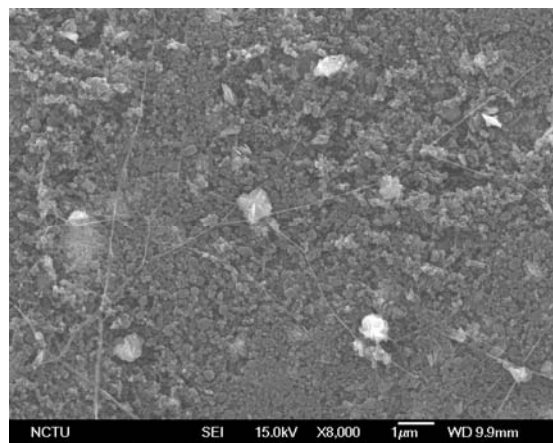
(C) 催化層-- MnO_2 +5%VGCF



(D) 催化層--CuO-citric-500



(E) 催化層--CuO-A1

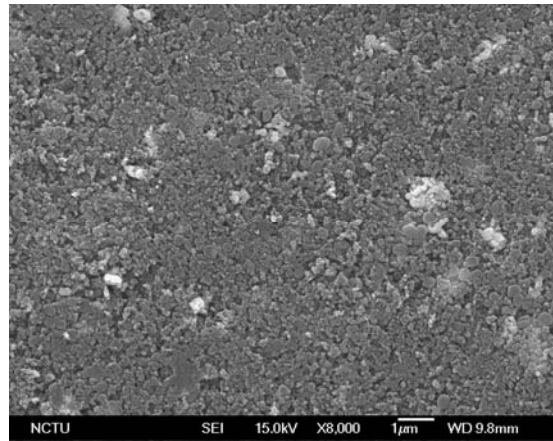


(F) 催化層--CuO-B1

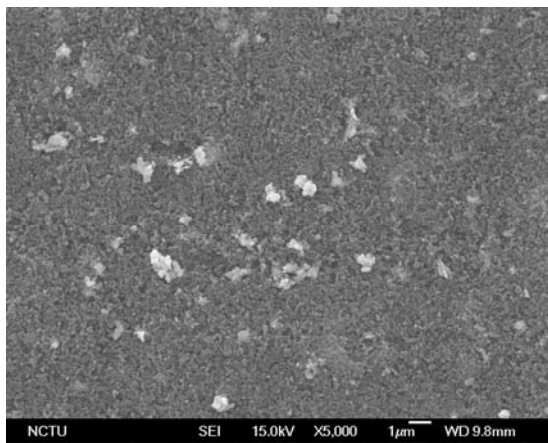
圖 4-15 擴散層和各催化層之 SEM 照片



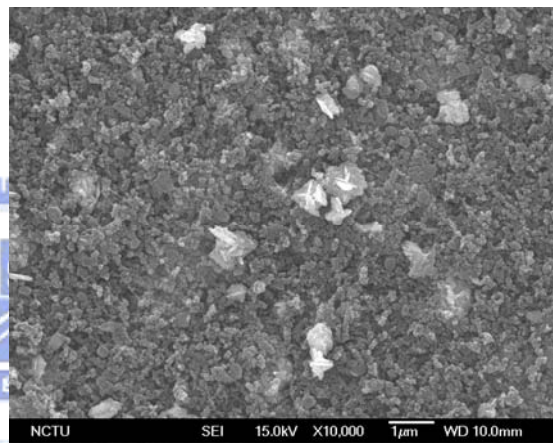
(G)催化層--CuO-B2



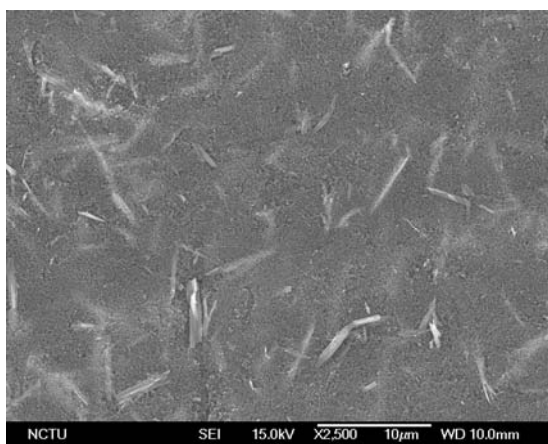
(H)催化層--CuO-citric-600



(I)催化層--CuO-A1-500



(J)催化層--CuO-B1-500



(K)催化層--CuO-B2-500

圖 4-15 擴散層和各催化層之 SEM 照片(續)

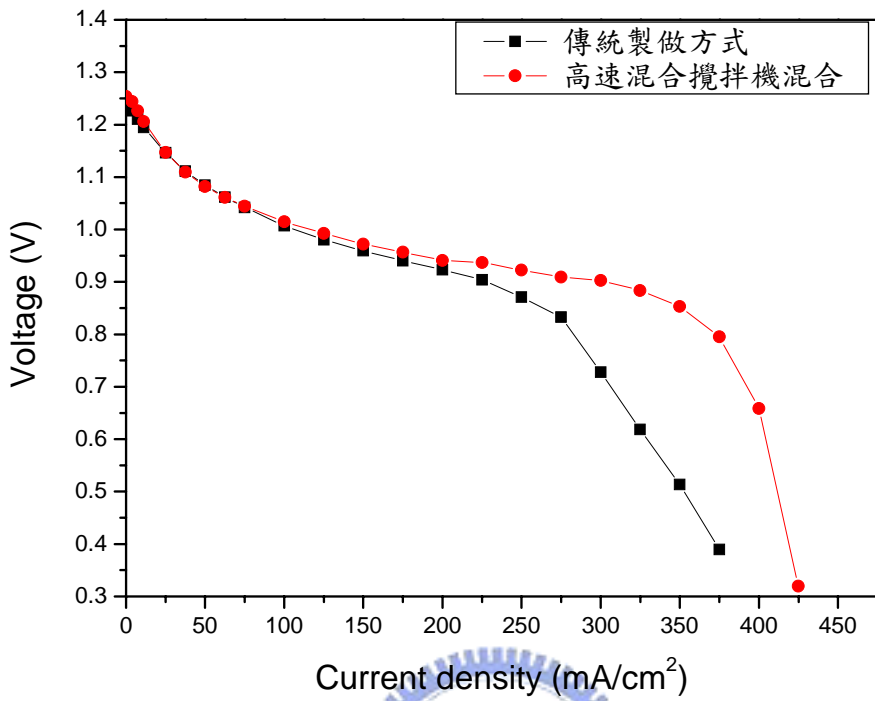


圖 4-16 不同製作空氣陰極方式之放電曲線比較圖

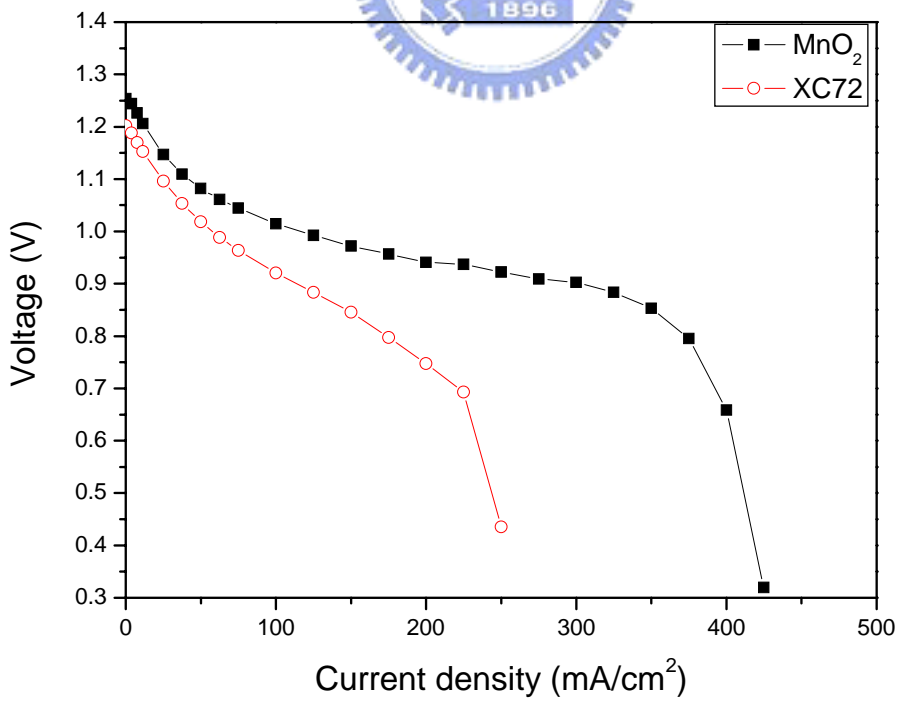


圖 4-17 催化層中有無添加催化劑之放電曲線圖

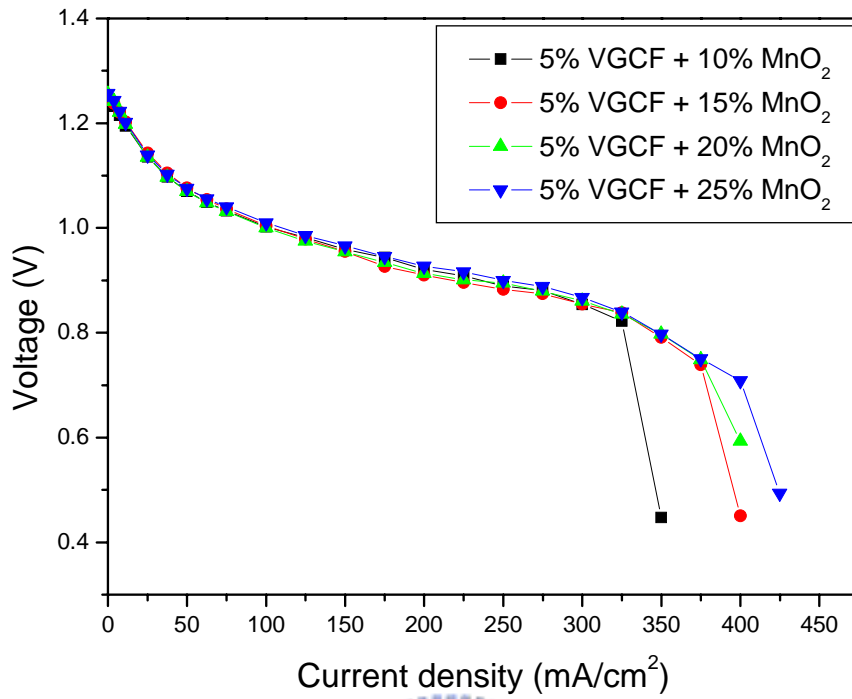


圖 4-18 催化層中添加 5wt%VGCF 及不同含量之 MnO₂ 的放電曲線圖

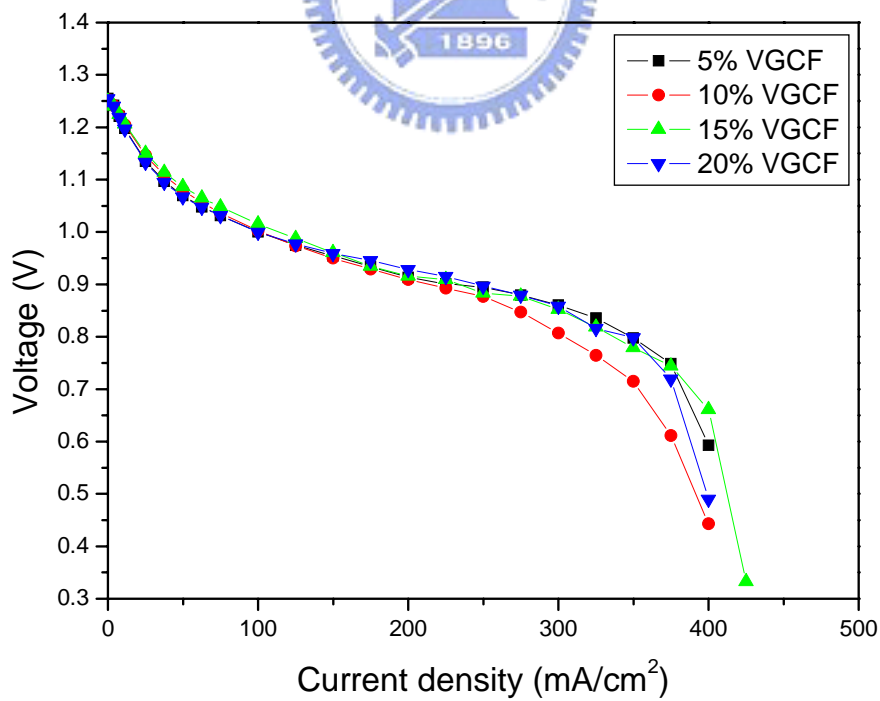
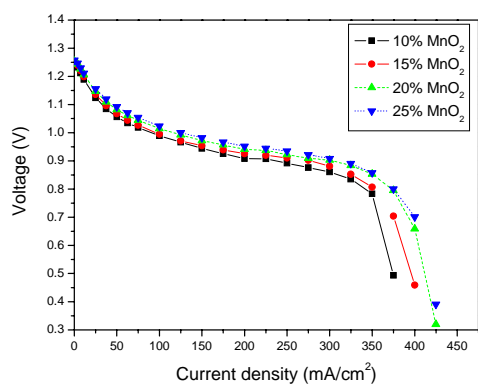


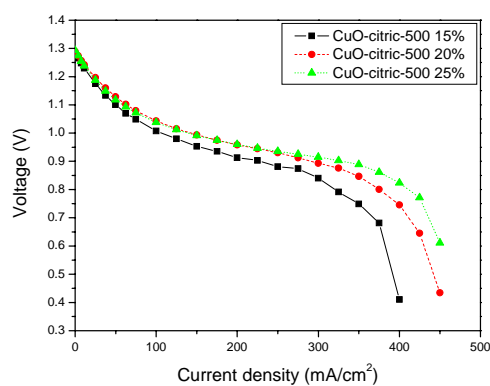
圖 4-19 添加不同比例 VGCF 之催化層放電曲線圖

表 4-7 添加 VGCF 後鋅-空氣電池在 1.0V 及 0.8V 之電流密度

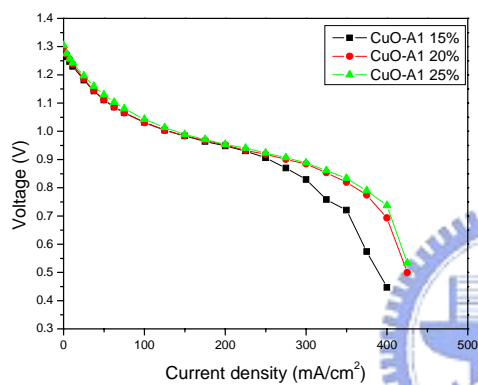
Sample		開路電壓 (OCV) (V)	1.0V 時 電流密度 (mA/cm ²)	0.8V 時 電流密度 (mA/cm ²)
5wt%VGCF	10wt%MnO ₂	1.24	100	326
	15wt%MnO ₂	1.25	100	345
	20wt%MnO ₂	1.25	100	348
	25wt%MnO ₂	1.26	110	350
5wt%VGCF	20wt%MnO ₂	1.25	100	348
10wt%VGCF		1.25	100	305
15wt%VGCF		1.25	115	336
20wt%VGCF		1.25	100	345



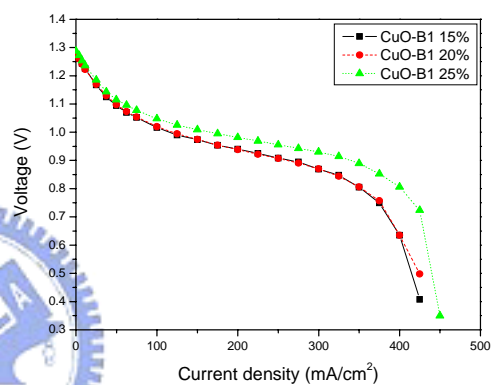
(A) MnO₂



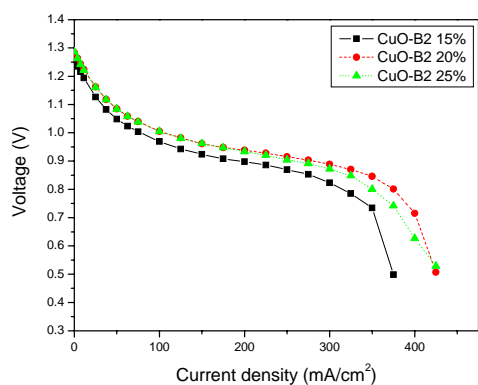
(B) CuO-citric-500



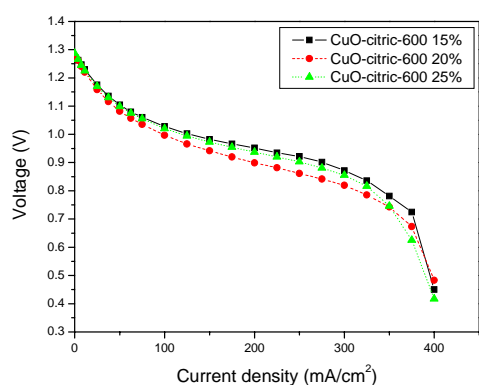
(C) CuO-A1



(D) CuO-B1

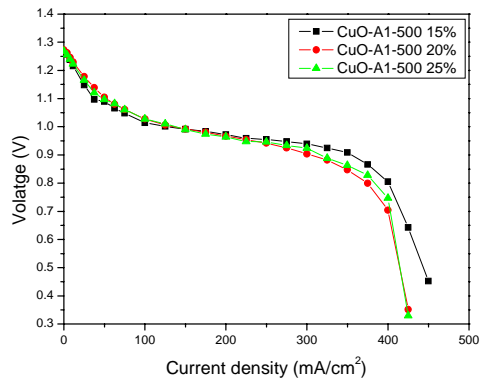


(E) CuO-B2

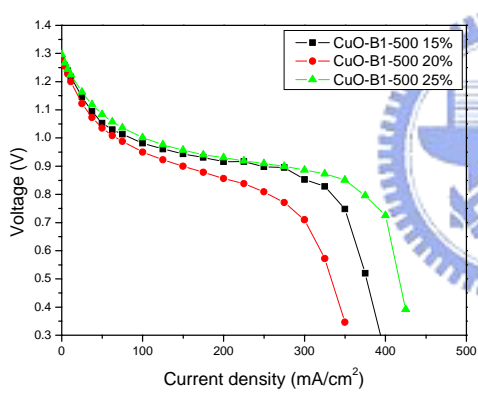


(F) CuO-citric-600

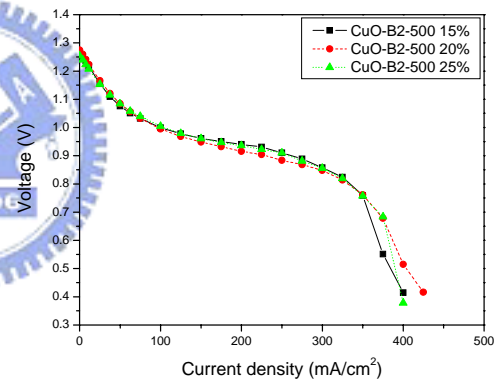
圖 4-20 各種不同含量催化劑的空氣陰極之放電曲線圖



(G) CuO-A1-500



(H) CuO-B1-500

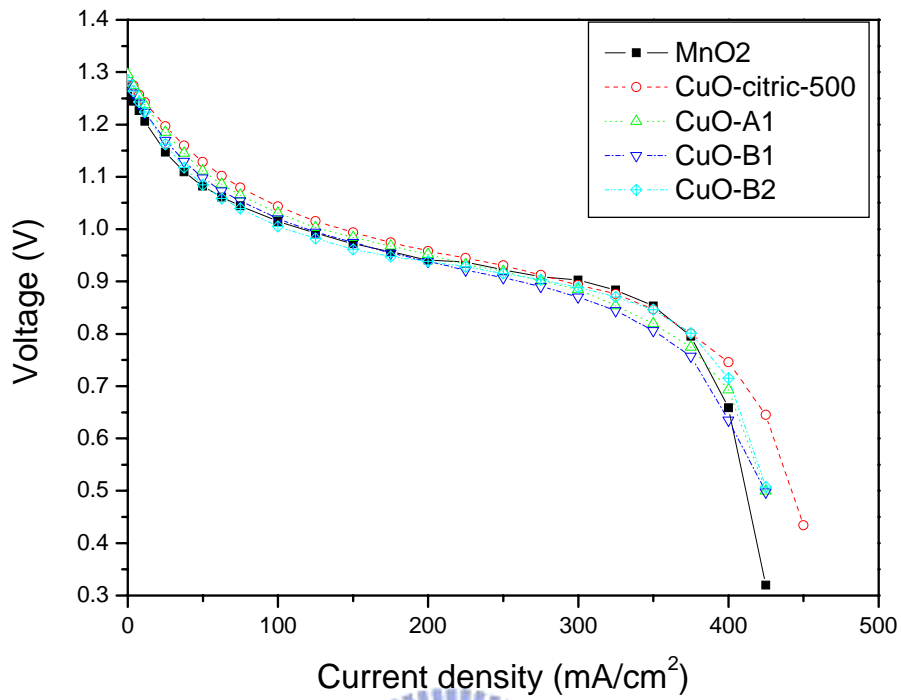


(I) CuO-B2-500

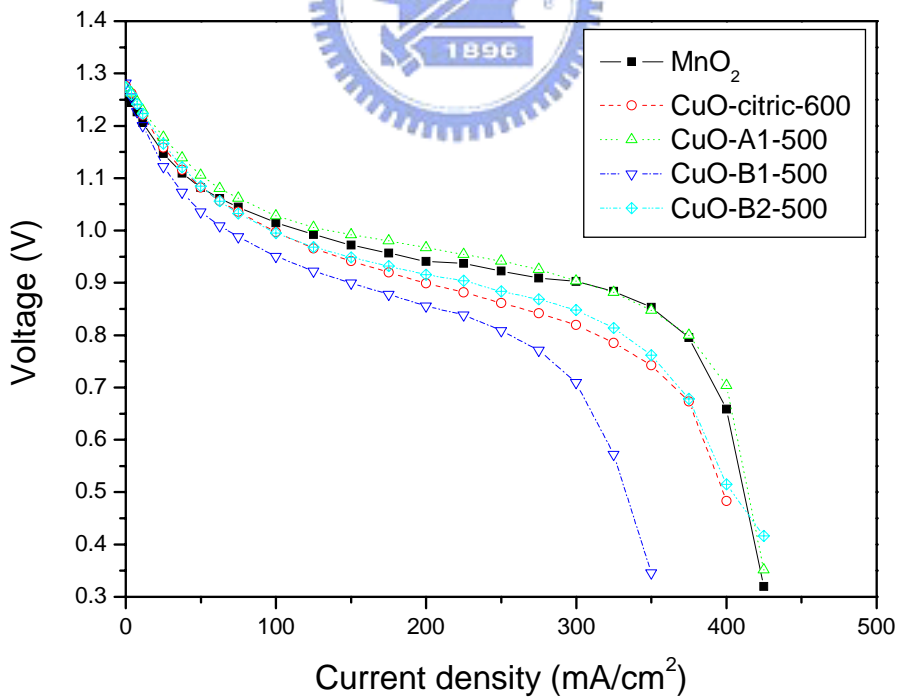
圖 4-20 各種不同含量催化劑的空氣陰極之放電曲線圖(續)

表 4-8 不同含量催化劑之電池性能比較

Sample	添加比例	OCV (V)	1.0V 時 電流密度 (mA/cm ²)	0.8V 時 電流密度 (mA/cm ²)
XC72		1.20	56	170
MnO ₂	15wt%	1.25	94	352
	20wt%	1.25	105	374
	25wt%	1.26	118	375
CuO-citric-500	15wt%	1.28	109	321
	20wt%	1.29	144	376
	25wt%	1.29	135	412
CuO-A1	15wt%	1.28	134	313
	20wt%	1.30	129	359
	25wt%	1.30	139	369
CuO-B1	15wt%	1.27	118	354
	20wt%	1.28	116	353
	25wt%	1.29	166	403
CuO-B2	15wt%	1.25	80	313
	20wt%	1.28	110	376
	25wt%	1.29	104	350
CuO-citric-600	15wt%	1.27	130	343
	20wt%	1.28	102	317
	25wt%	1.29	121	331
CuO-A1-500	15wt%	1.27	139	400
	20wt%	1.27	144	372
	25wt%	1.27	139	382
CuO-B1-500	15wt%	1.27	87	335
	20wt%	1.28	68	257
	25wt%	1.30	106	374
CuO-B2-500	15wt%	1.26	101	336
	20wt%	1.27	99	330
	25wt%	1.25	105	335



(A)



(B)

圖 4-21 添加 20wt% 催化劑之空氣陰極放電曲線圖

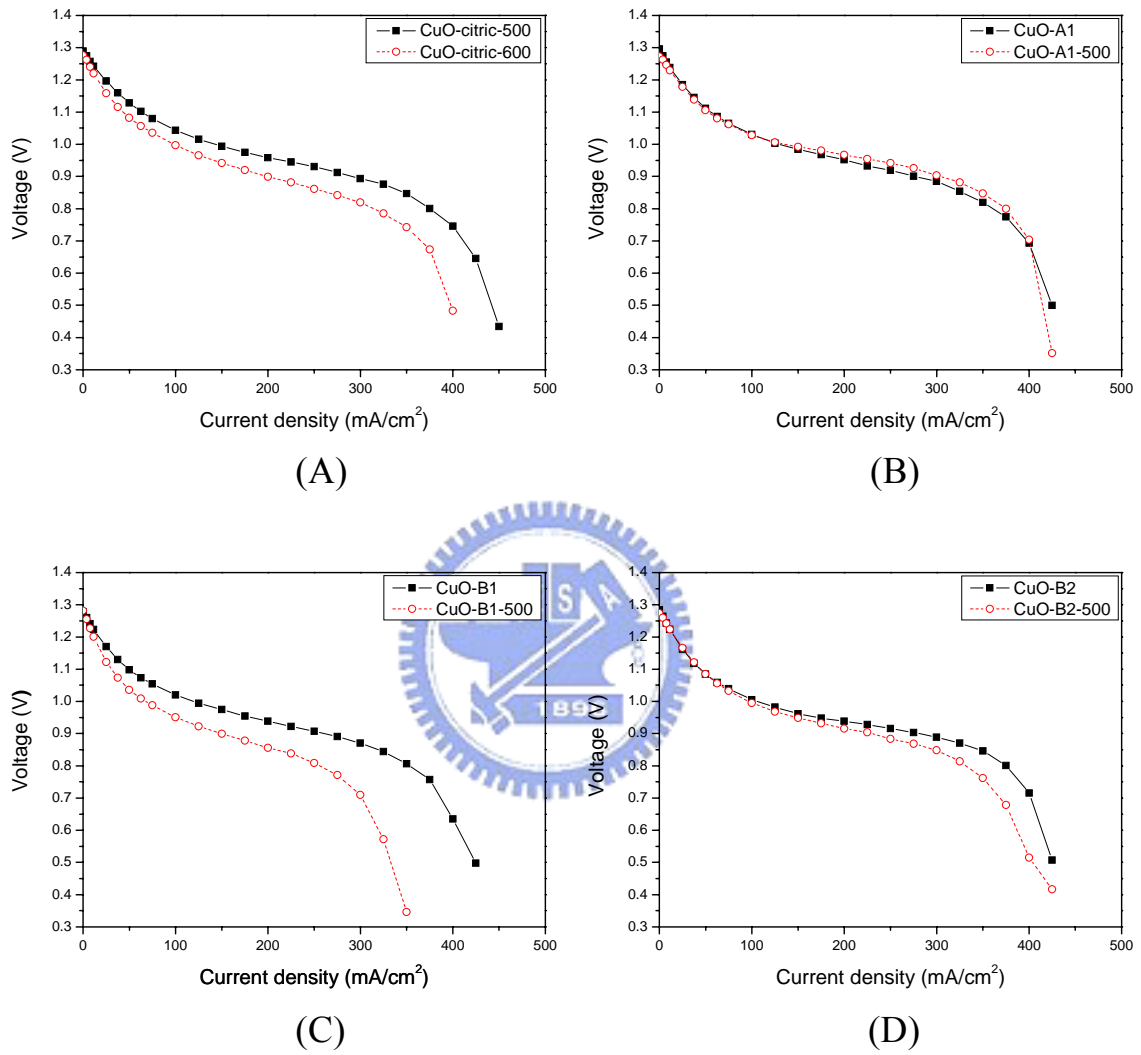
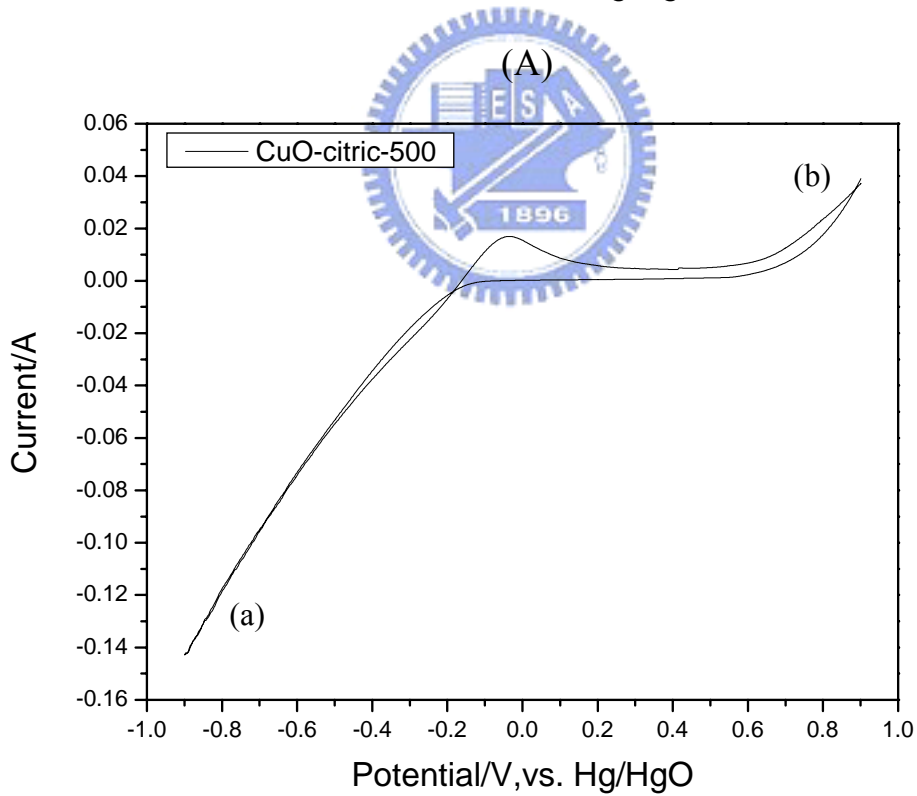
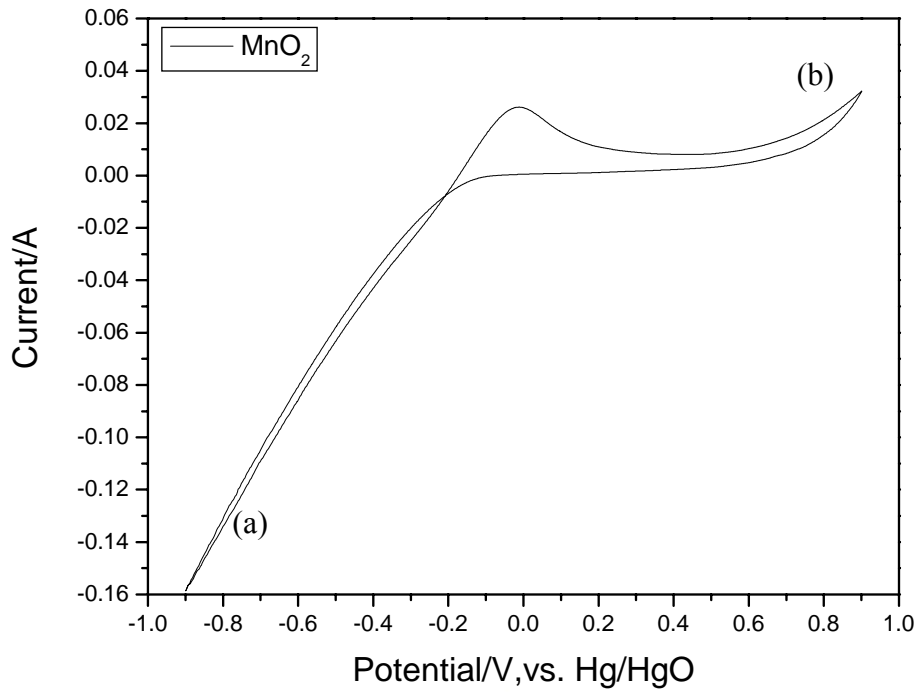
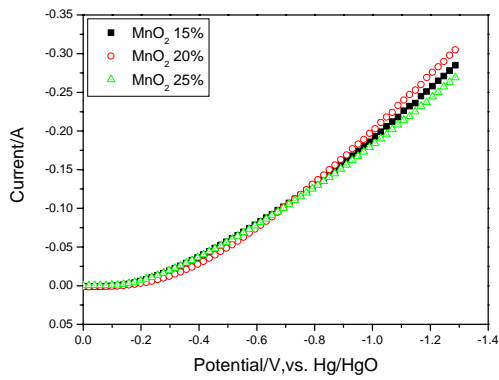


圖 4-22 各催化劑高溫鍛燒前後製備成空氣電極之放電曲線圖

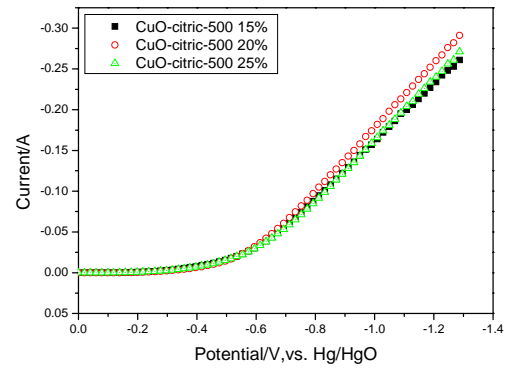


(B)

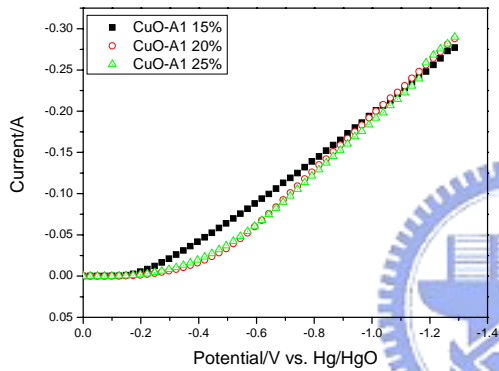
圖 4-23 空氣電極以(A) MnO_2 ；(B) CuO 為催化劑之CV曲線圖



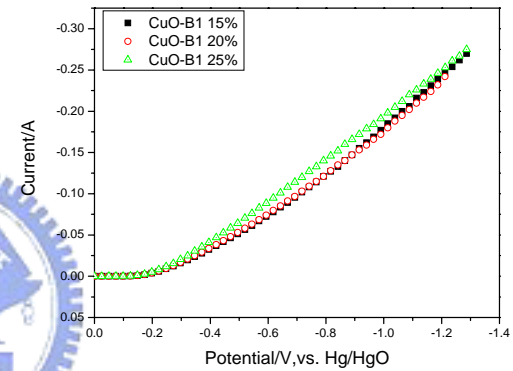
(A) MnO₂



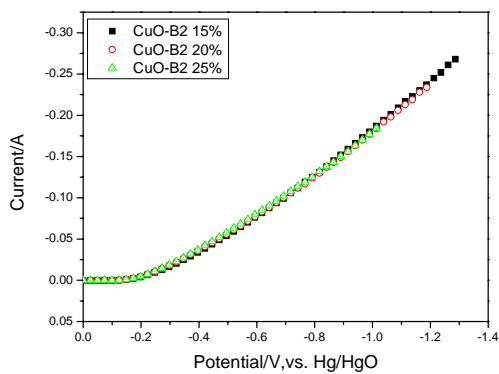
(B) CuO-citric-500



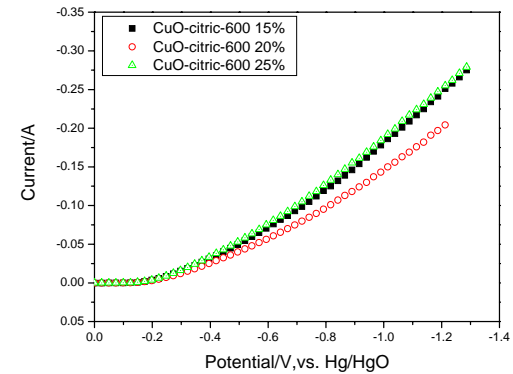
(C) CuO-A1



(D) CuO-B1

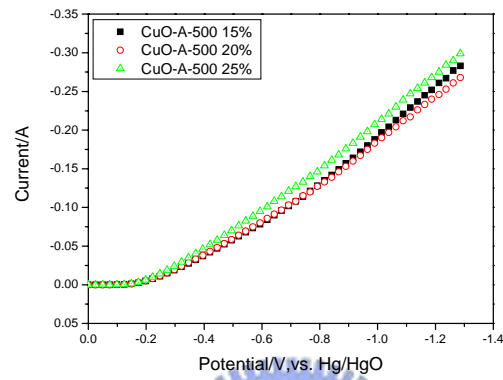


(E) CuO-B2

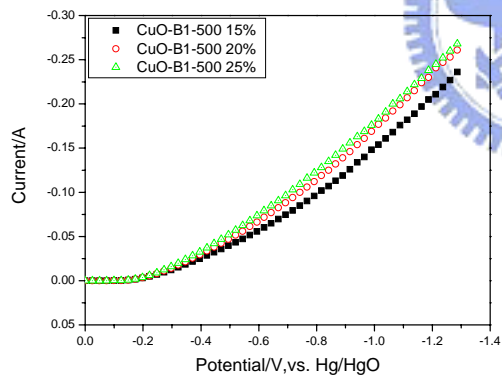


(F) CuO-citric-600

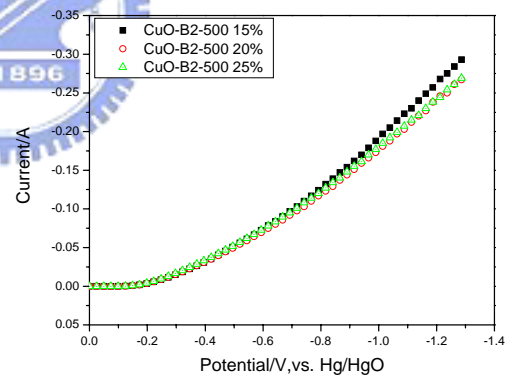
圖 4-24 不同含量之各種催化劑的空氣陰極極化曲線圖



(G)CuO-A1-500



(H)CuO-B1-500



(I)CuO-B2-500

圖 4-24 不同含量之各種催化劑的空氣陰極極化曲線圖(續)

表 4-9 不同含量之各種催化劑的極化曲線比較

Sample	催化劑含量	-0.6V 時的 電流(A)	-0.8V 時的 電流(A)	斜率
MnO ₂	15wt%	-0.0801	-0.1306	0.25
	20wt%	-0.0747	-0.134	0.30
	25wt%	-0.0789	-0.1265	0.24
CuO-citric-500	15wt%	-0.0313	-0.0904	0.30
	20wt%	-0.0335	-0.1	0.33
	25wt%	-0.0309	-0.0873	0.29
CuO-A1	15wt%	-0.0893	-0.1411	0.26
	20wt%	-0.0617	-0.13	0.34
	25wt%	-0.0626	-0.1240	0.31
CuO-B1	15wt%	-0.0738	-0.1234	0.25
	20wt%	-0.0754	-0.123	0.24
	25wt%	-0.0900	-0.1421	0.26
CuO-B2	15wt%	-0.0775	-0.1269	0.25
	20wt%	-0.0786	-0.126	0.24
	25wt%	-0.0807	-0.1276	0.23
CuO-citric-600	15wt%	-0.0719	-0.1205	0.24
	20wt%	-0.0573	-0.0973	0.20
	25wt%	-0.0764	-0.1274	0.26
CuO-A1-500	15wt%	-0.0797	-0.1304	0.25
	20wt%	-0.0815	-0.129	0.24
	25wt%	-0.0967	-0.1487	0.26
CuO-B1-500	15wt%	-0.0568	-0.0980	0.20
	20wt%	-0.0678	-0.114	0.23
	25wt%	-0.0749	-0.1236	0.25
CuO-B2-500	15wt%	-0.0568	-0.0980	0.20
	20wt%	-0.0712	-0.12	0.24
	25wt%	-0.0739	-0.1218	0.24

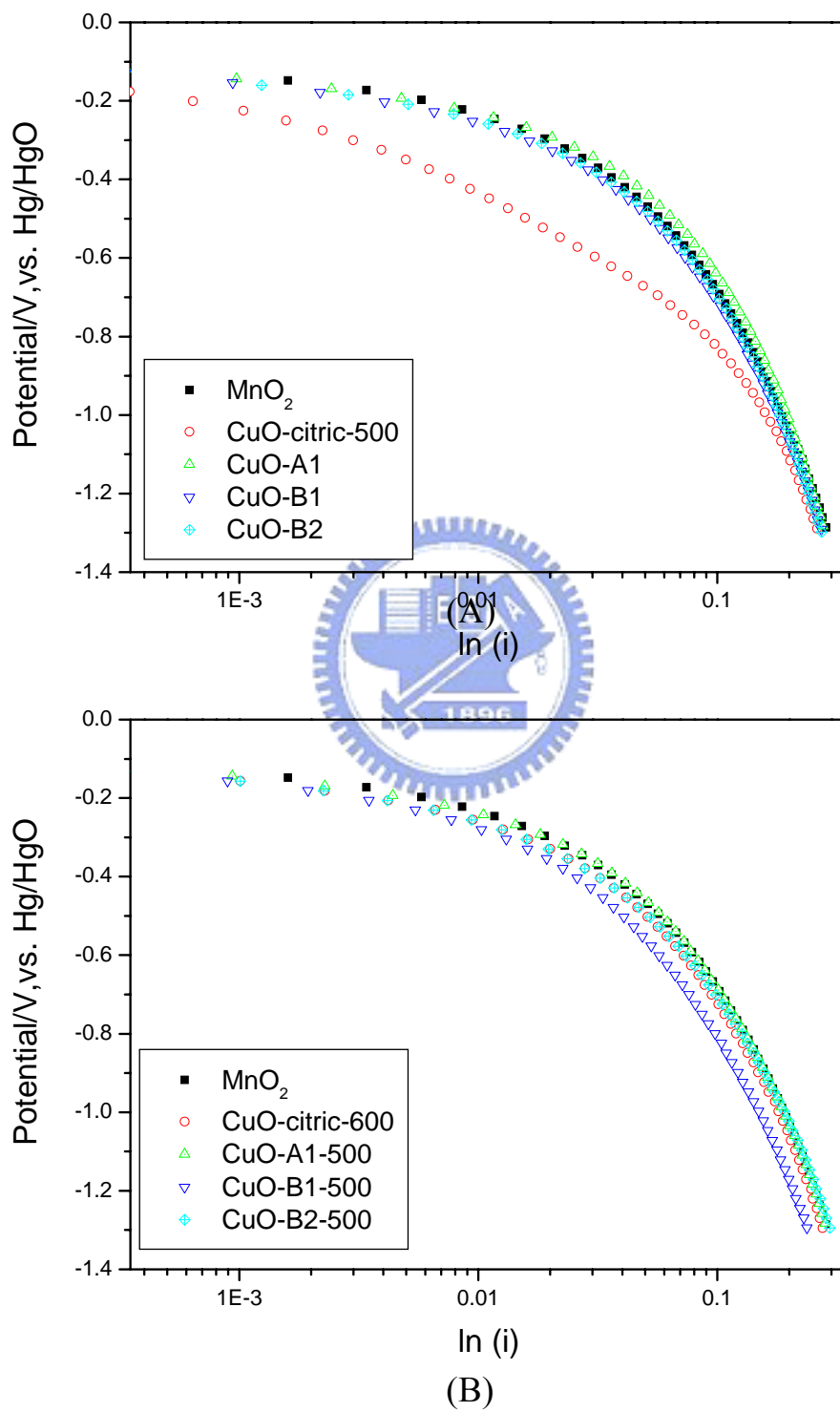
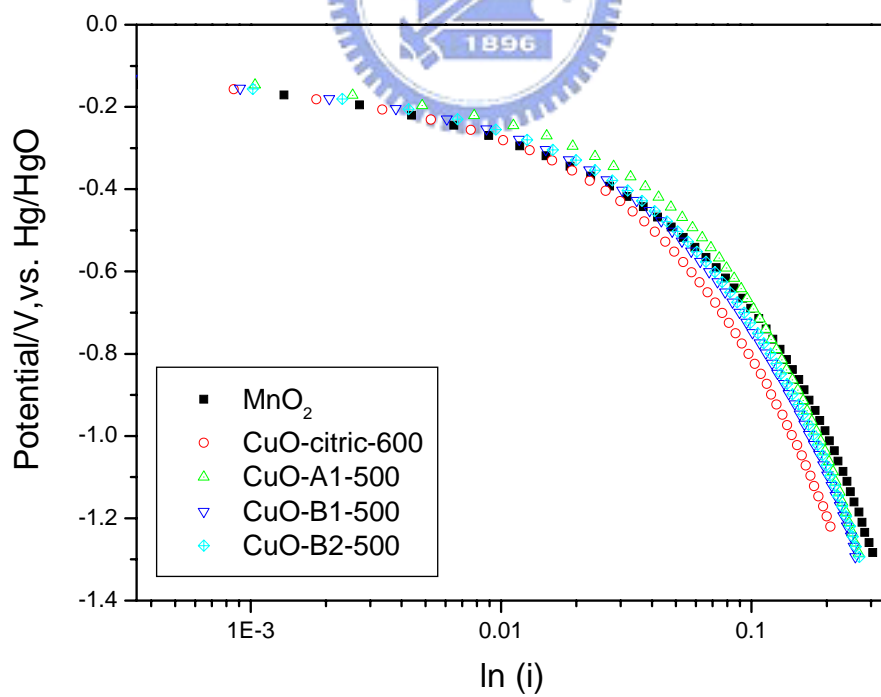
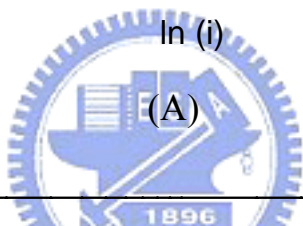
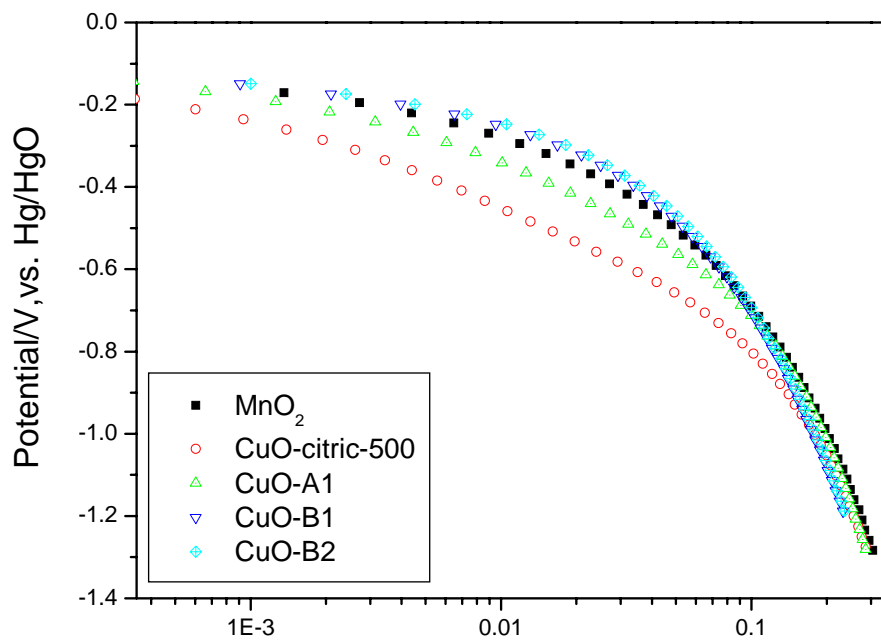


圖 4-25 添加 15wt% 催化劑之空氣陰極之 Tafel 曲線圖



(B)

圖 4-26 添加 20wt% 催化劑之空氣陰極之 Tafel 曲線圖

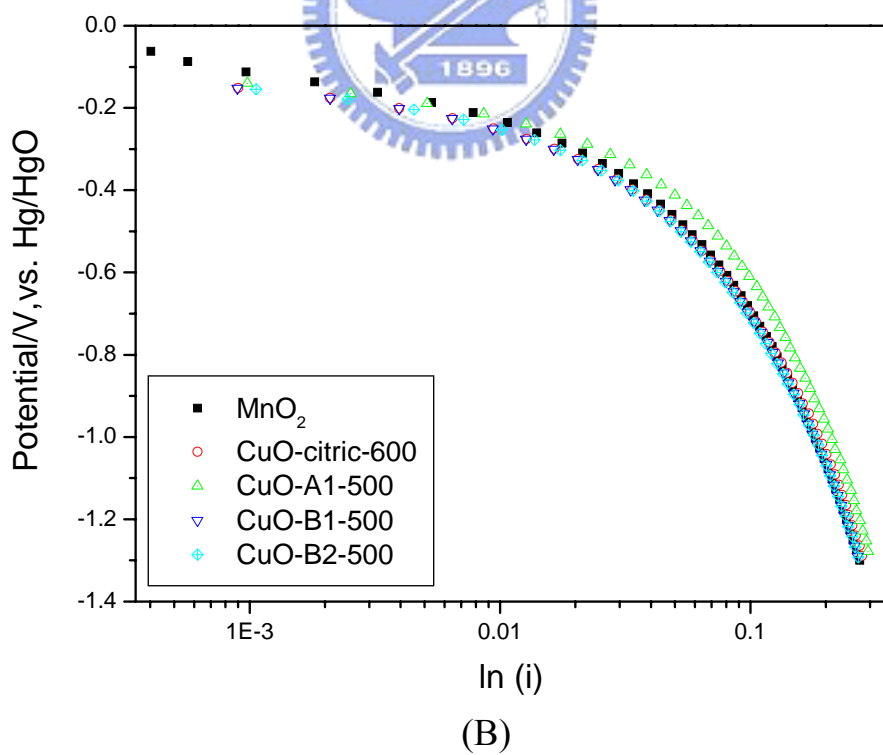
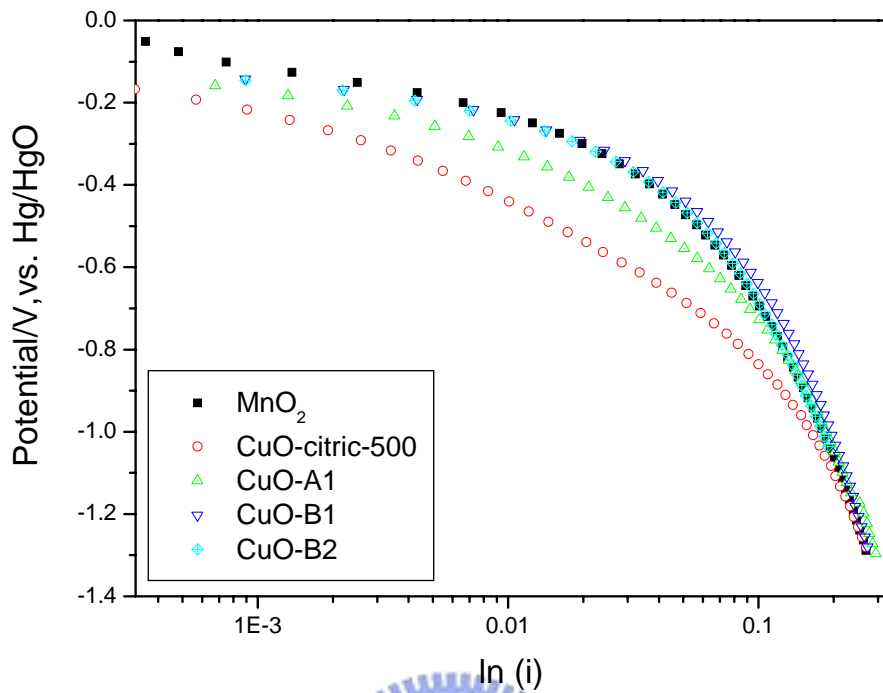
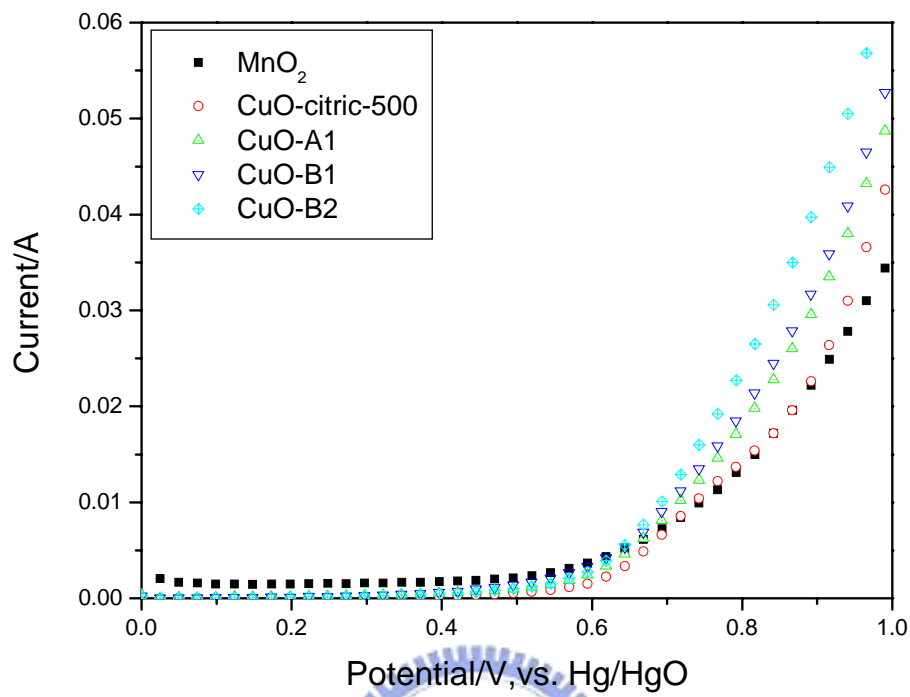


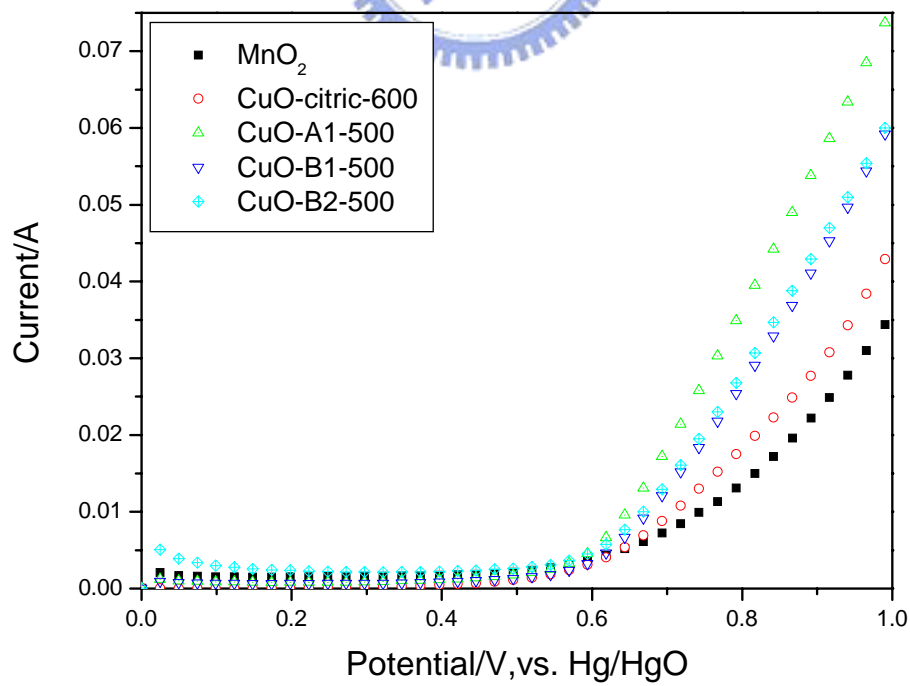
圖 4-27 添加 25wt% 催化劑之空氣陰極的 Tafel 曲線圖

表 4-10 各催化劑之 Tafel 斜率及交換電流比較

Sample	催化劑含量	斜率	截距	交換電流 i_0
MnO ₂	15wt%	-3.9604	-0.28277	0.93
	20wt%	-3.3727	-0.3481	0.90
	25wt%	-4.20168	-0.26849	0.94
CuO-citric-500	15wt%	-3.38409	-0.49408	0.86
	20wt%	-3.0075	-0.4992	0.85
	25wt%	-3.5461	-0.49043	0.87
CuO-A1	15wt%	-3.861	-0.25521	0.94
	20wt%	-5	-0.3135	0.94
	25wt%	-3.25733	-0.39609	0.89
CuO-B1	15wt%	-4.03226	-0.30242	0.93
	20wt%	-2.9283	-0.4193	0.87
	25wt%	-3.83877	-0.25451	0.94
CuO-B2	15wt%	-4.04858	-0.28623	0.93
	20wt%	-4.2105	-0.2568	0.94
	25wt%	-4.26439	-0.25586	0.94
CuO-citric-600	15wt%	-4.11523	-0.30412	0.93
	20wt%	-4.2017	-0.2832	0.93
	25wt%	-3.92157	-0.30039	0.93
CuO-A1-500	15wt%	-3.94477	-0.2856	0.93
	20wt%	-4.329	-0.3065	0.93
	25wt%	-3.84615	-0.22808	0.94
CuO-B1-500	15wt%	-4.85437	-0.32427	0.94
	20wt%	-4.2194	-0.2684	0.94
	25wt%	-4.10678	-0.2924	0.93
CuO-B2-500	15wt%	-3.75235	-0.32383	0.92
	20wt%	-4.0984	-0.3082	0.93
	25wt%	-4.17537	-0.29144	0.93



(A)



(B)

圖 4-28 添加 20wt% 催化劑之空氣電極之陽極極化曲線圖

表 4-11 添加 20wt% 催化劑之空氣電極的陽極極化曲線

Sample	0.6V 時的電流 (A)	0.8V 時的電流 (A)	斜率
MnO ₂	0.00381	0.0137	0.05
CuO-citric-500	0.00167	0.0143	0.06
CuO-A1	0.00264	0.018	0.08
CuO-B1	0.00354	0.0195	0.08
CuO-B2	0.00301	0.0239	0.10
CuO-citric-600	0.00332	0.0183	0.08
CuO-A1-500	0.00498	0.0364	0.16
CuO-B1-500	0.00351	0.0266	0.12
CuO-B2-500	0.00475	0.0281	0.12