

## 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<sub>2(aq)</sub>和NaOH<sub>(aq)</sub>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H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>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H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>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H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>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 11~20m<sup>2</sup>/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—H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>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H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>或HO<sub>2</sub><sup>-</sup>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。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>分解反應為利用催化劑加速H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>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H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>分解試驗

將市售之MnO<sub>2</sub>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

MnO<sub>2</sub>與所製備之CuO催化劑在 15°C 下，各取 5 個不同重量進行H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>分解反應，利用(2-22) 式、(2-23) 式及(2-24)式求得ln(θ<sub>0</sub>/θ)與時間的關係，並繪製成ln(θ<sub>0</sub>/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θ<sub>0</sub>為H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的初始濃度，θ<sub>0</sub>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CuCl<sub>2</sub>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CuCl<sub>2</sub>為起始反應物合成之CuO催化劑能將H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>或HO<sub>2</sub><sup>-</sup>快速的分解成氧氣和水，進行反應時的催化速率比市售之MnO<sub>2</sub>高。

提升催化劑結晶度後，在相同重量(0.030g)下進行H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>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。

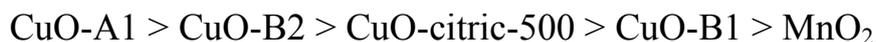
#### 4.2.2 比表面積的影響

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：



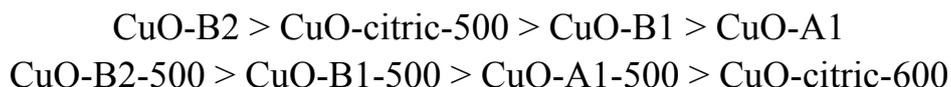
其中CuO-B2-500 的催化反應速率變動最大，推測應為高溫使得催化劑表面型態改變，使能夠參與反應的活性位置減少所致。以CuCl<sub>2</sub>為起始反應物合成出之CuO在高溫鍛燒前後皆展現出高的催化活性，推測應該是以此方式製備出的CuO表面活性較高，因此能有較高的催化反應速率。因此若能提高催化劑的比表面積，則可提供更多的反應位置，能有效的提高催化反應速率。

#### 4.2.3 固定催化劑重量下不同溫度之H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>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<sub>a</sub> 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 $\text{MnO}_2$ 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 $\text{MnO}_2$ 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% $\text{MnO}_2$ 在 1.0V時有

105mA/cm<sup>2</sup>，而純碳材只有 56mA/cm<sup>2</sup>，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H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>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H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>分解測試反應所得的結果一致，故有助於加速H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>或HO<sub>2</sub><sup>-</sup>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H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>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。

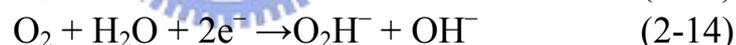
另外由催化劑的 SEM 照片(圖 4-5~4-6)可發現，各催化劑的晶體

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( $\text{MnO}_x$ )可加速氧氣進行 4 個電子的還原反應，將市售之  $\text{MnO}_2$  與所製備之催化劑的 CV 曲線圖(圖 4-23)比較，發現  $\text{CuO}$  之 CV 曲線圖與  $\text{MnO}_2$  近似，因此  $\text{CuO}$  能加速氧氣的還原反應的進行，但由於  $\text{HO}_2^-$  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  $\text{CuO}$  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



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%MnO<sub>2</sub>、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*<sub>0</sub>，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MnO<sub>2</sub>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 MnO<sub>2</sub> 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。

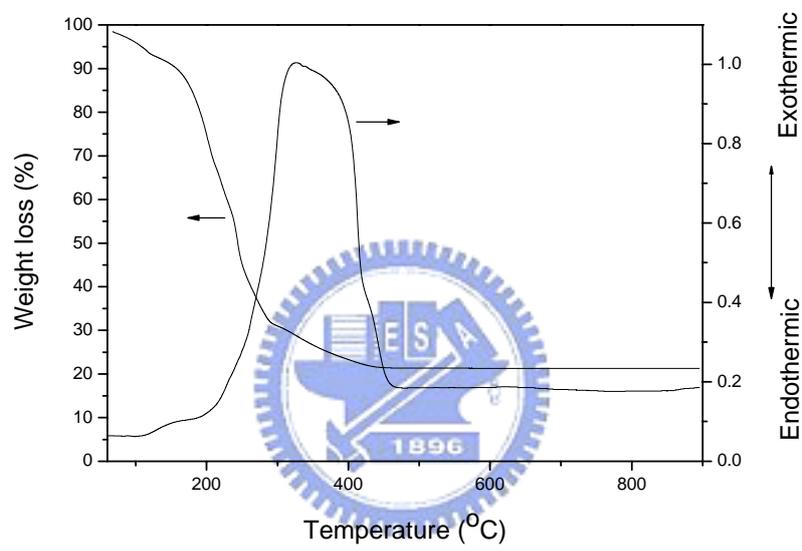
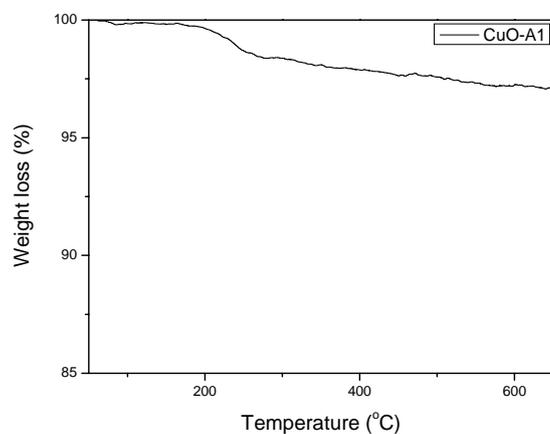
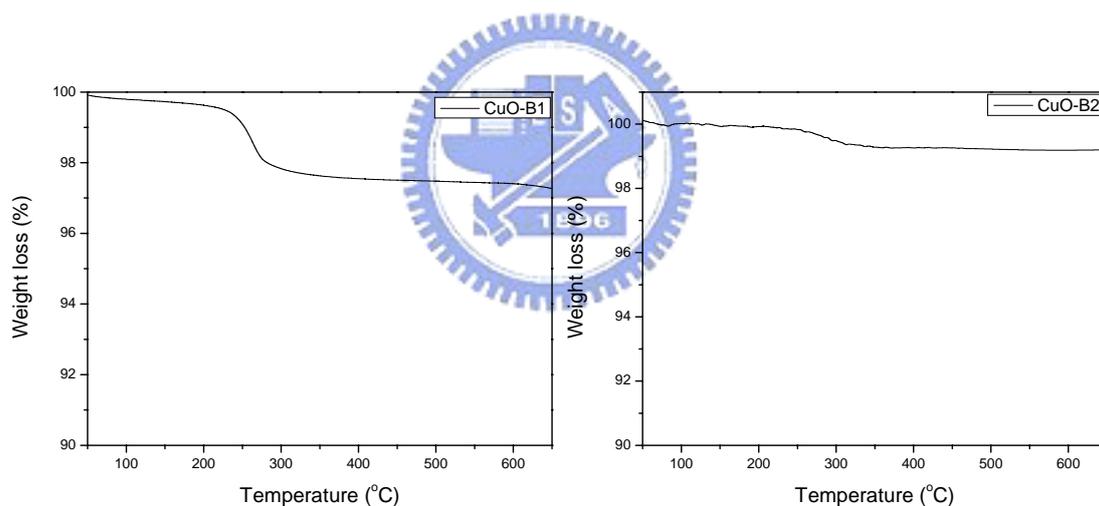


圖 4-1 ACP 法製備之 CuO 前驅物 TGA/DTA 圖形



(A)



(B)

(C)

圖 4-2 以共沉澱法製備之 CuO 催化劑之 TGA 圖形，  
 (A)以 $\text{CuCl}_2$ 為起始反應物，在  $80^\circ\text{C}$ 下反應  
 (B)以 $\text{CuSO}_4$ 為起始反應物，在  $80^\circ\text{C}$ 下反應  
 (C)以 $\text{CuSO}_4$ 為起始反應物，在  $10^\circ\text{C}$ 下反應

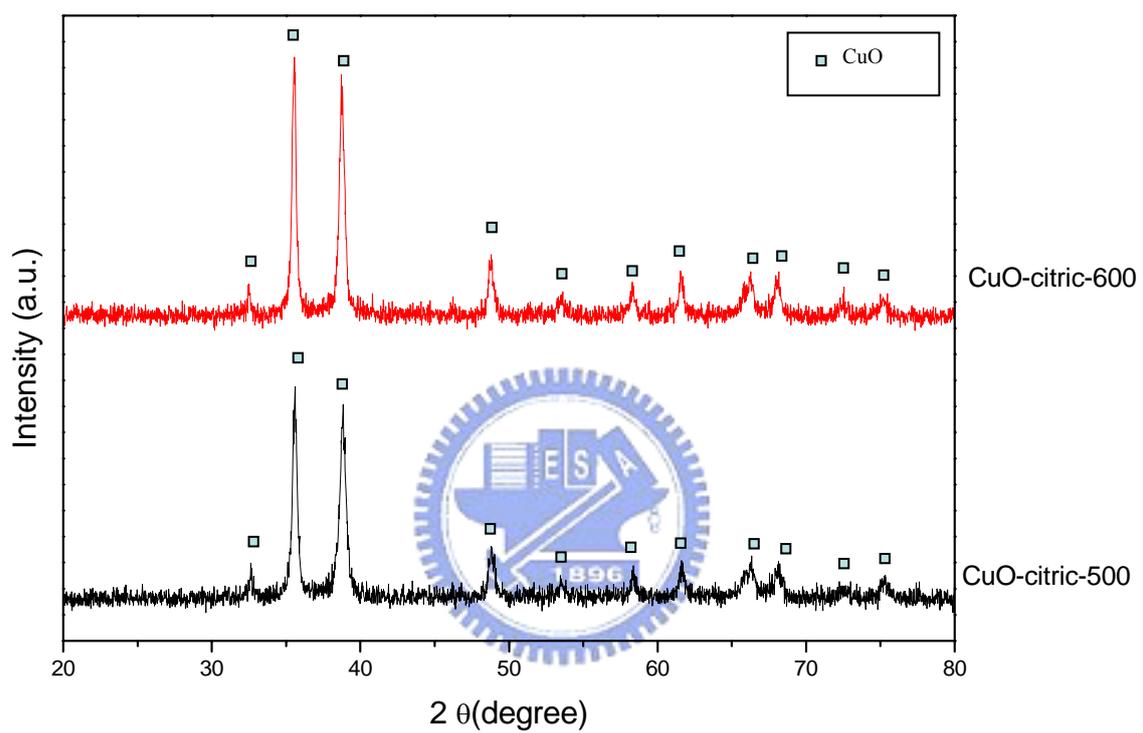
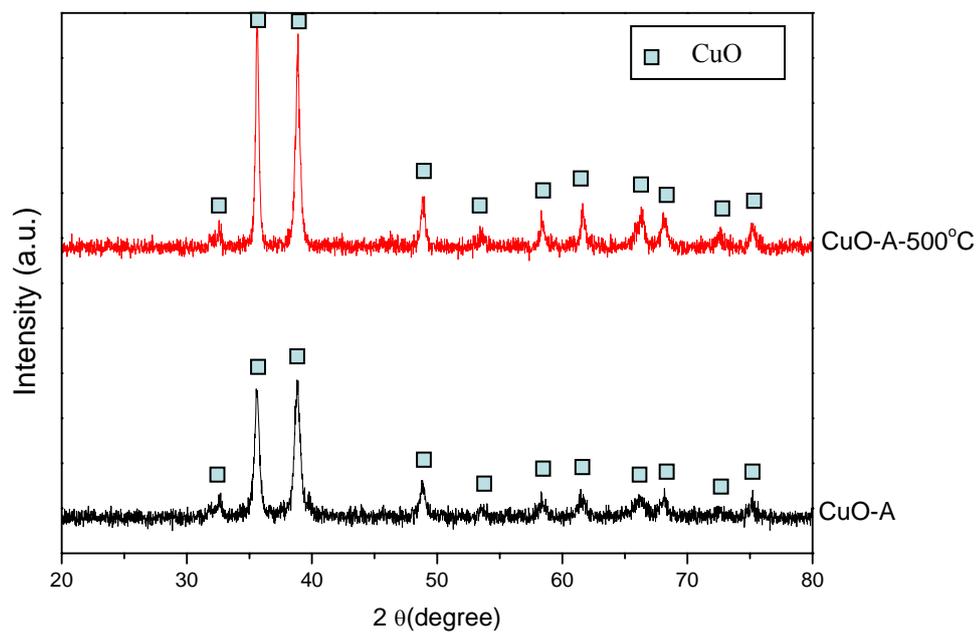
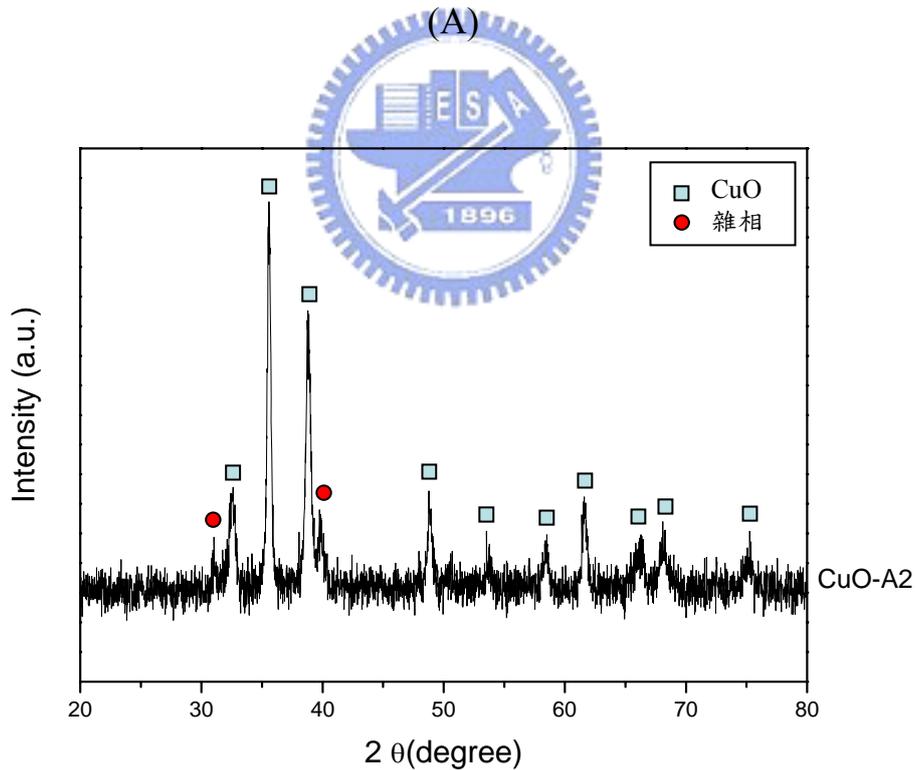


圖 4-3 以 ACP 法製備之 CuO 催化劑 XRD 圖形

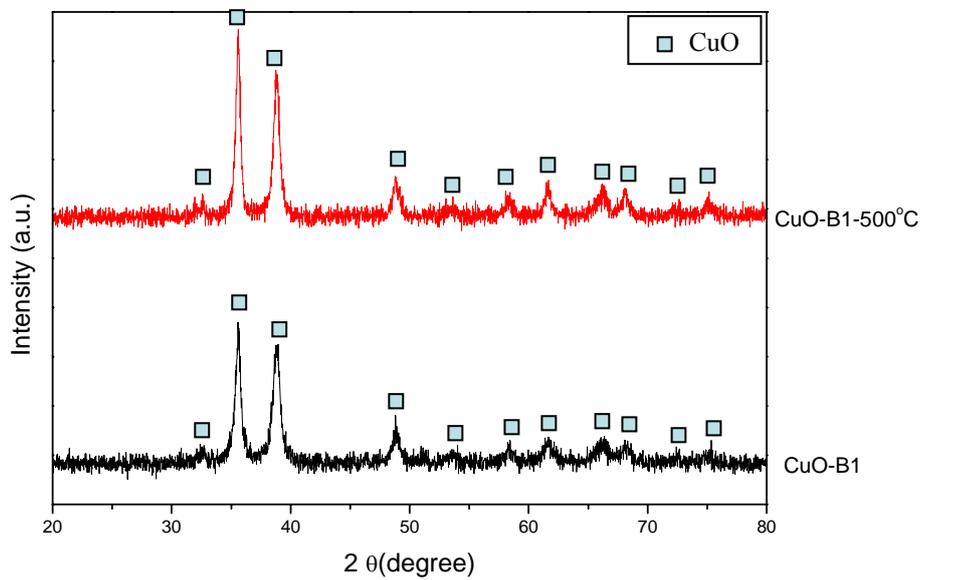


(A)

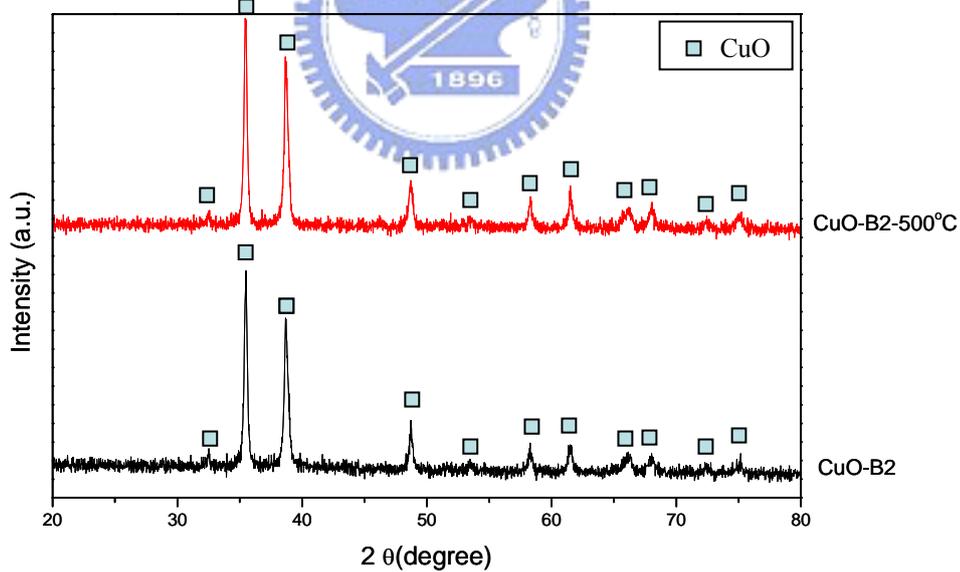


(B)

圖 4-4 以共沉澱法製備之 CuO 催化劑 XRD 圖形  
 (A)以CuCl<sub>2</sub>為起始反應物在 80°C 下反應  
 (B)以CuCl<sub>2</sub>為起始反應物在 10°C 下反應

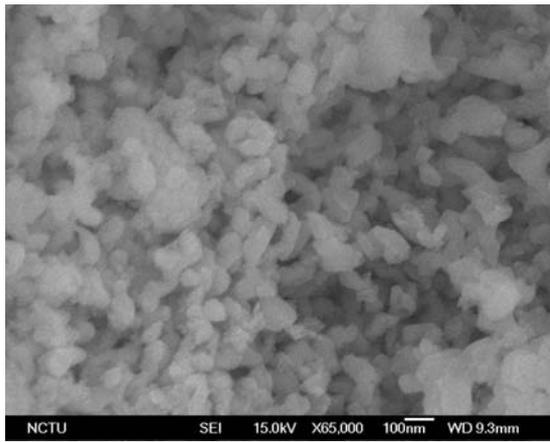


(C)

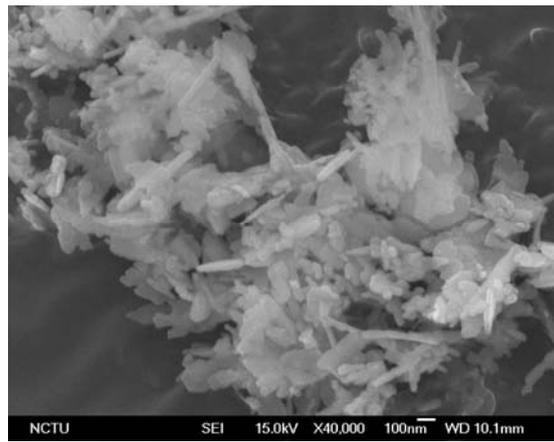


(D)

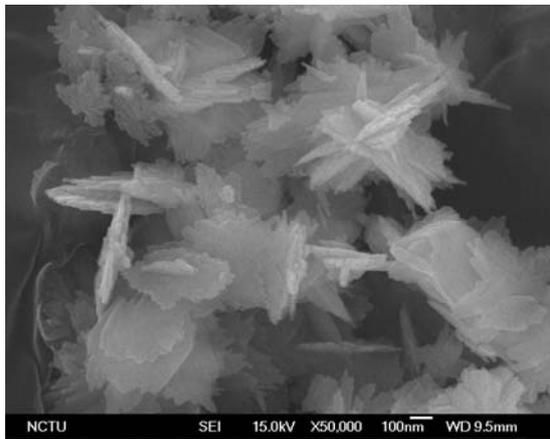
圖 4-4 以共沉澱法製備之 CuO 催化劑 XRD 圖形(續)  
 (C)以CuSO<sub>4</sub>為起始反應物在 80°C 下反應  
 (D)以CuSO<sub>4</sub>為起始反應物在 10°C 下反應



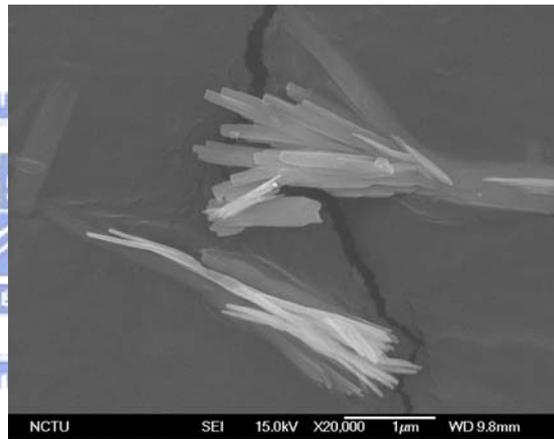
(A) CuO-citric-500



(B) CuO-A1

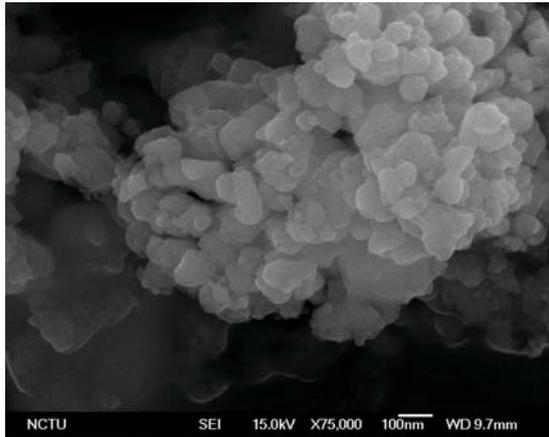


(C) CuO-B1

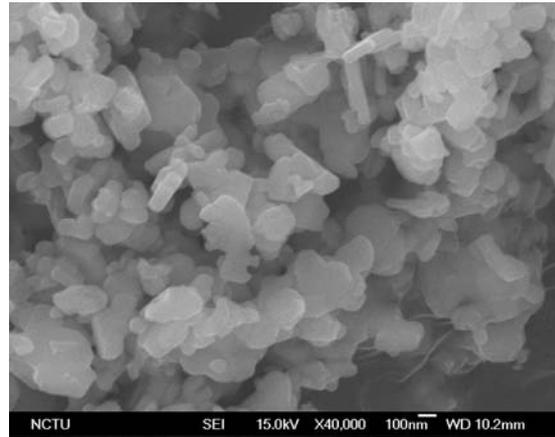


(D) CuO-B2

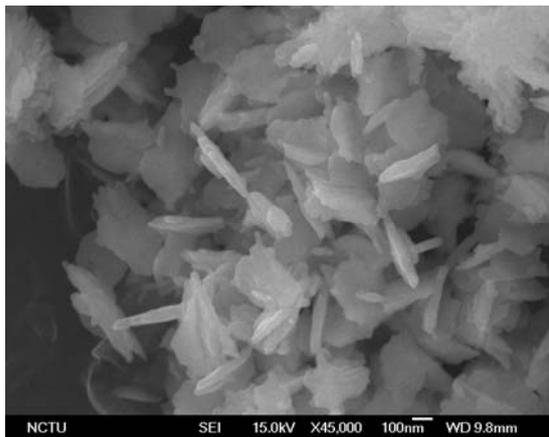
圖 4-5 以(A)ACP 法；(B)~(D)共沉澱法製備之 CuO 催化劑 SEM 照片



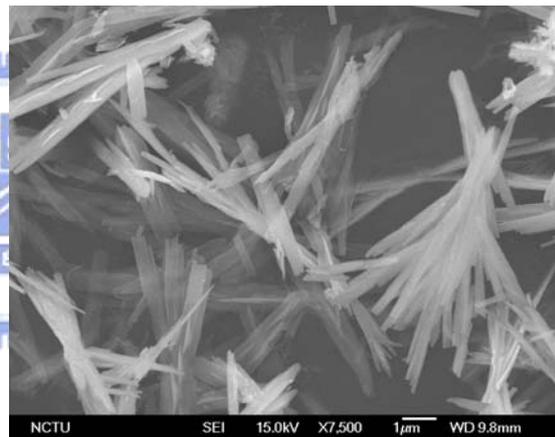
(A) CuO-citric-600



(B) CuO-A1-500

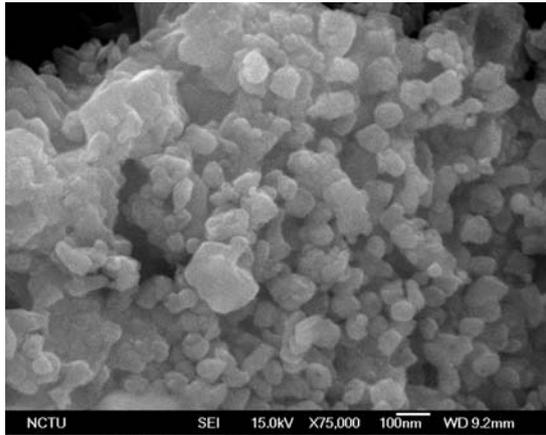


(C) CuO-B1-500

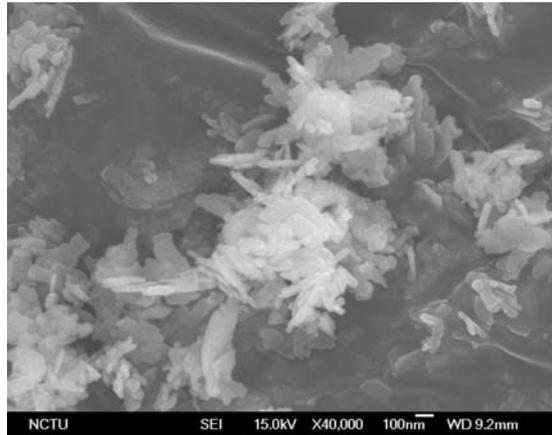


(D) CuO-B2-500

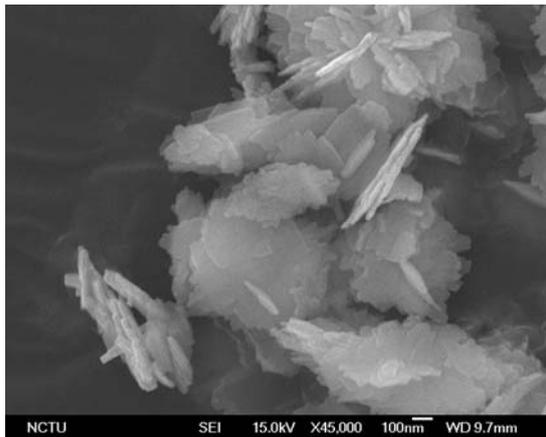
圖 4-6 以(A)ACP 法；(B)~(D)共沉澱法製備之 CuO 催化劑經過高溫鍛燒後的 SEM 照片



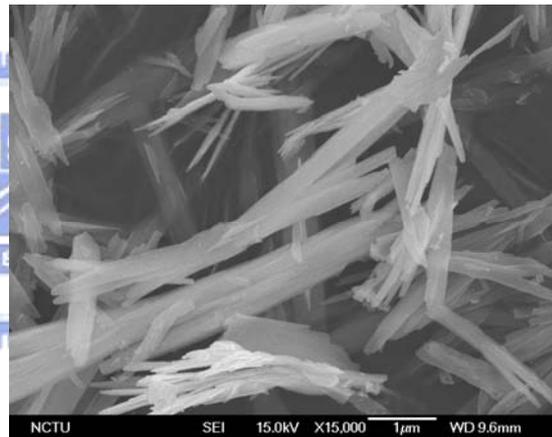
(A) CuO-citric-500-r



(B) CuO-A1-r

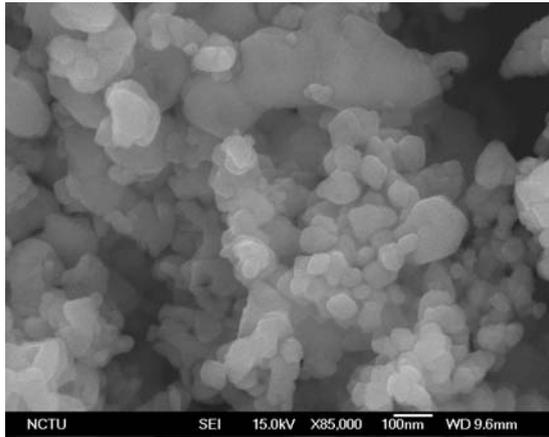


(C) CuO-B1-r

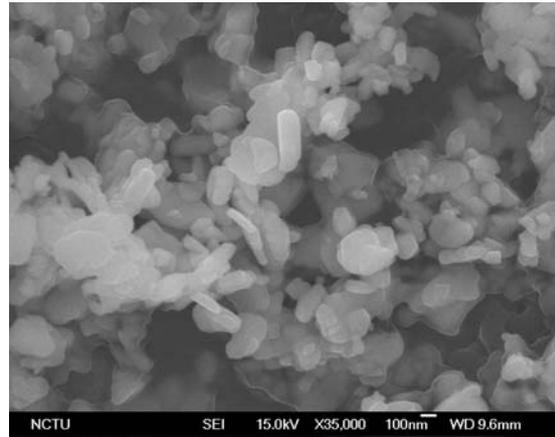


(D) CuO-B2-r

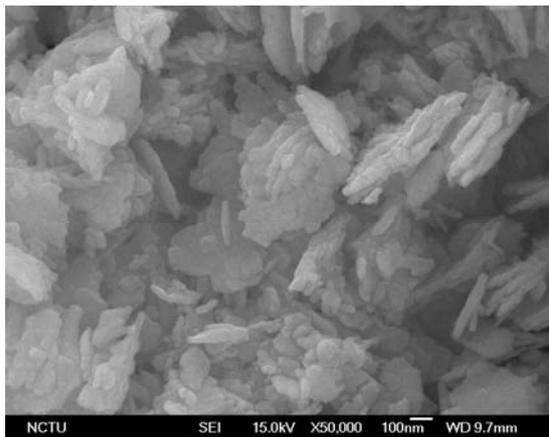
圖 4-7 以(A)ACP法；(B)~(D)共沉澱法製備之CuO催化劑經 $H_2O_2$ 分解反應後的 SEM 照片



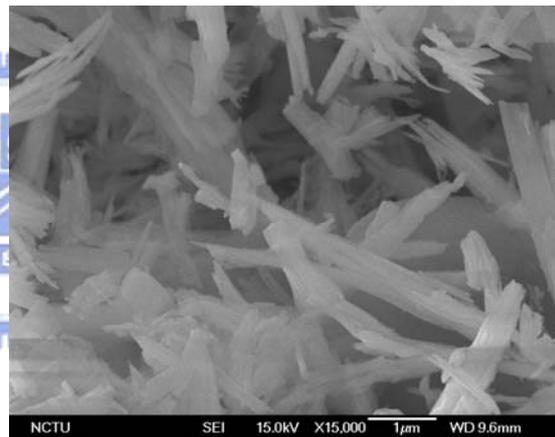
(A) CuO-citric-600-r



(B) CuO-A1-500-r



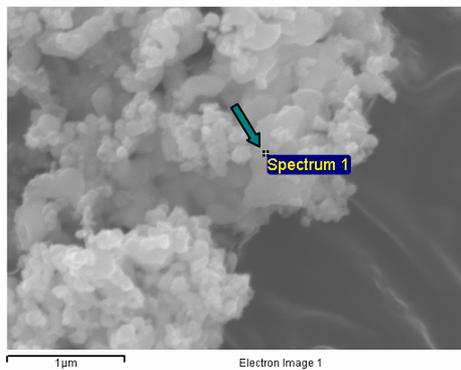
(C) CuO-B1-500-r



(D) CuO-B2-500-r

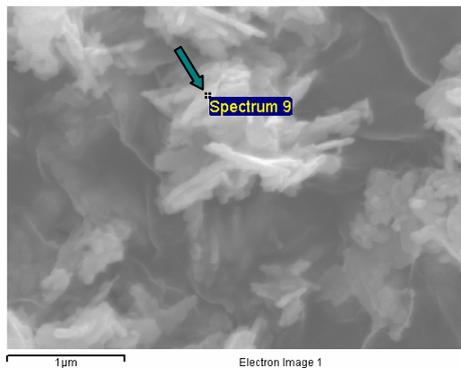
圖 4-8 以(A)ACP 法；(B)~(D)共沉澱法製備之 CuO 催化劑經過高溫鍛燒後，再經過 $H_2O_2$ 分解反應後的SEM照片

(A)



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

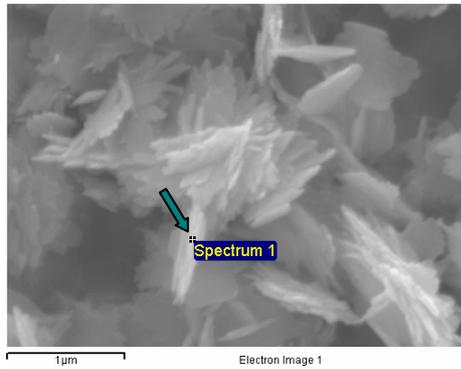
(B)



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

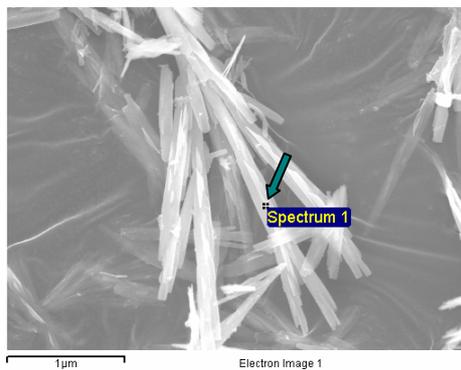
圖 4-9 以(A)ACP 法;(B)~(D)共沉澱法製備之 CuO 催化劑 EDX 分析

(C)



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

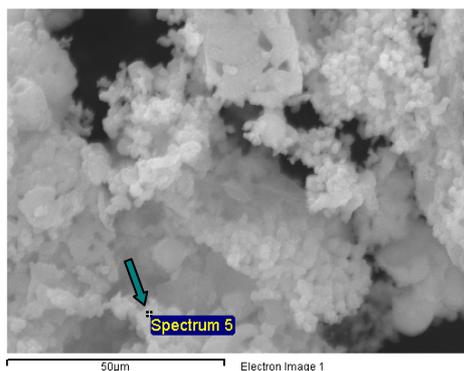
(D)



Sample Spectrum	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)

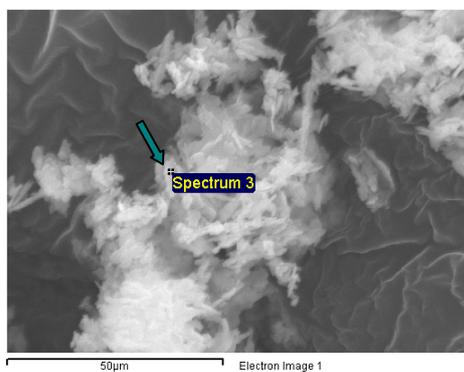
(A)



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



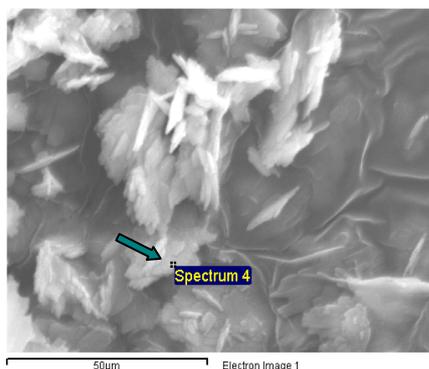
(B)



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

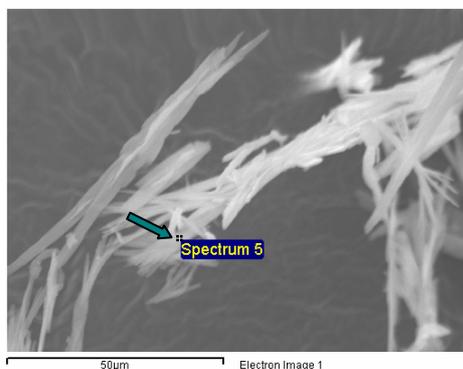
圖 4-10 CuO催化劑經過 $H_2O_2$ 分解反應後之EDX分析

(C)



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

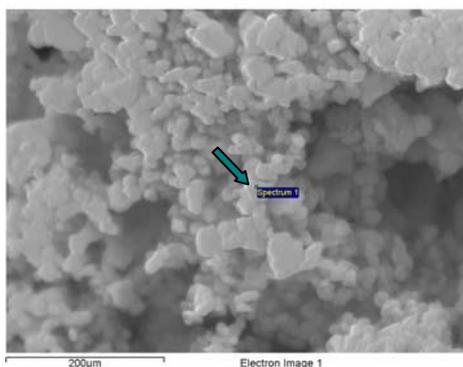
(D)



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

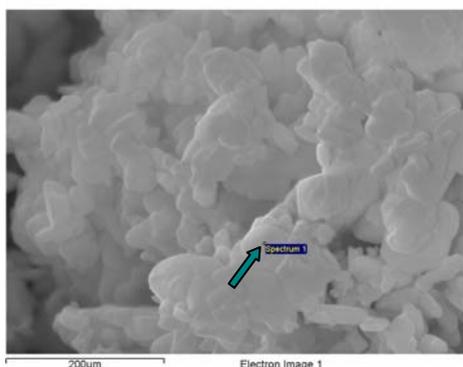
圖 4-10 CuO催化劑經過H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>分解反應後之EDX分析(續)

(E)



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

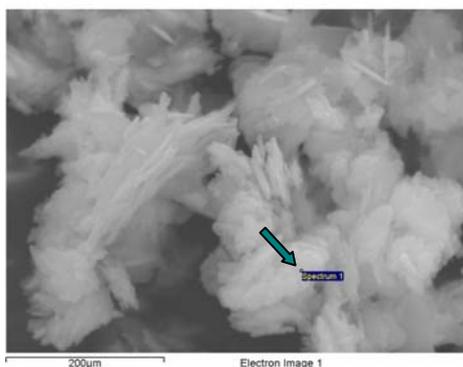
(F)



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

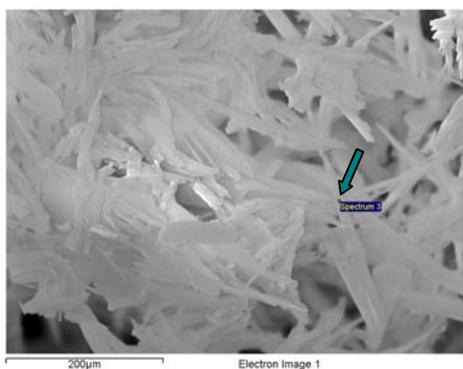
圖 4-10 CuO催化劑經過H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>分解反應後之EDX分析(續)

(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

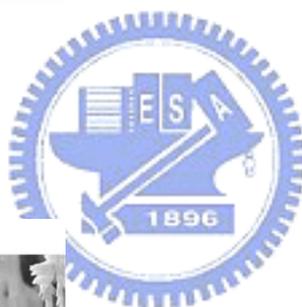


圖 4-10 CuO催化劑經過H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>分解反應後之EDX分析(續)

表 4-1 各催化劑之比表面積

Sample	比表面積(m <sup>2</sup> /g)
MnO <sub>2</sub>	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

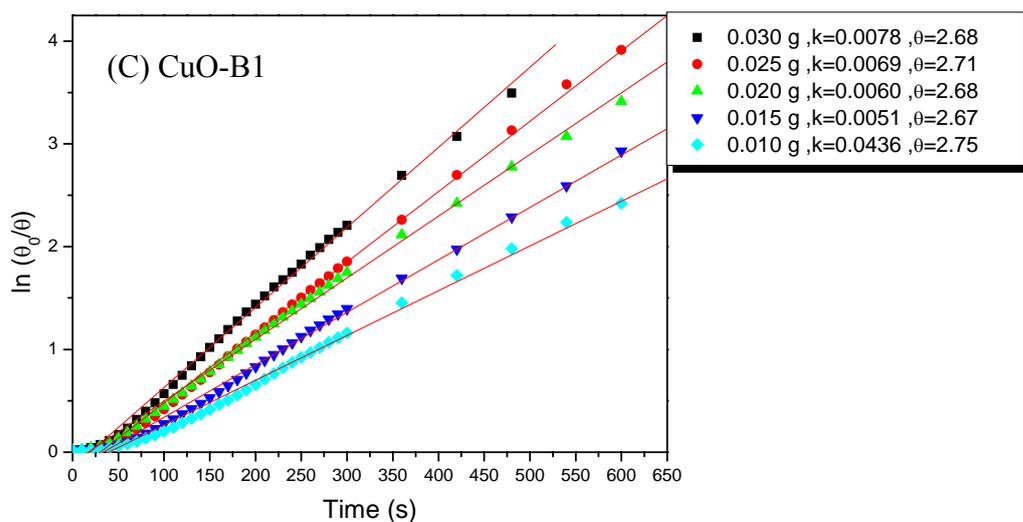
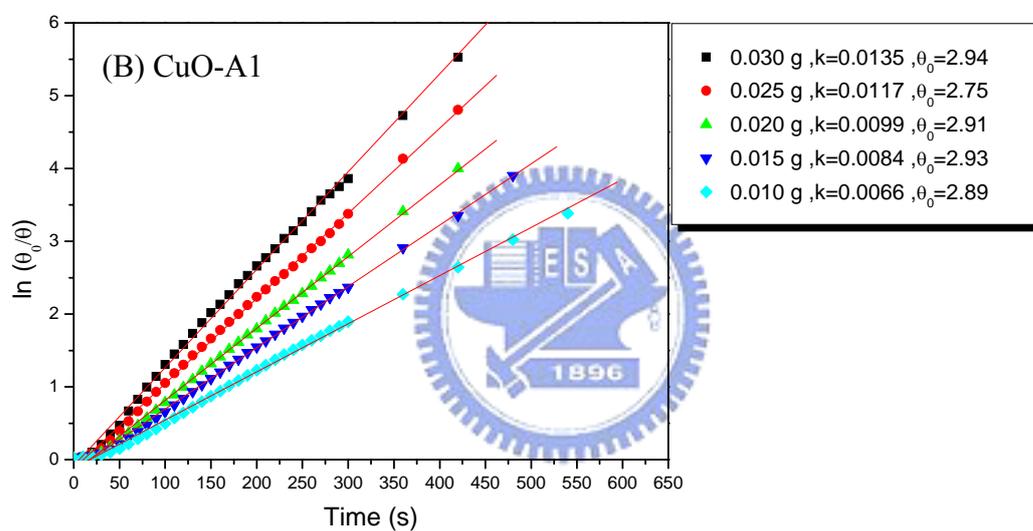
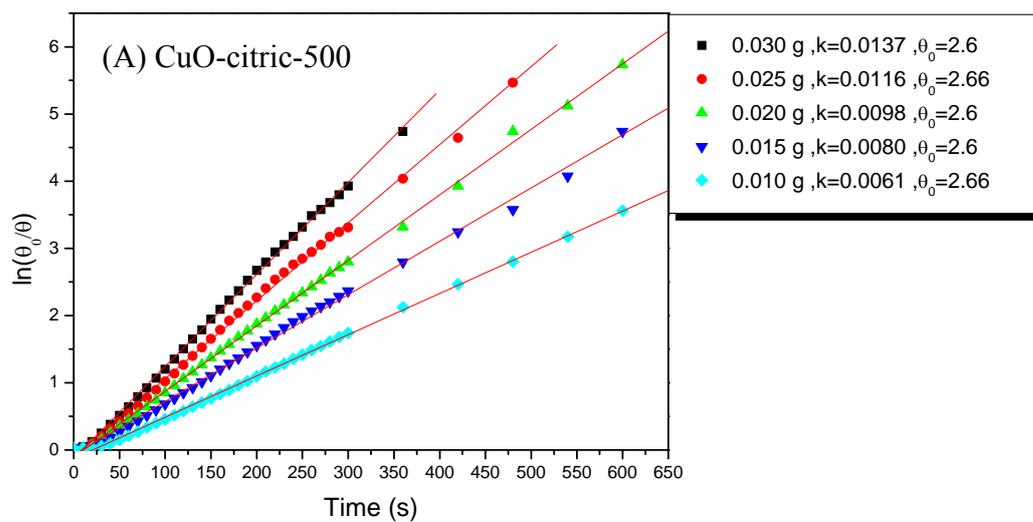


圖 4-11 催化劑在 $H_2O_2$ 分解反應中 $\ln(\theta_0/\theta)$ 與時間的函數圖

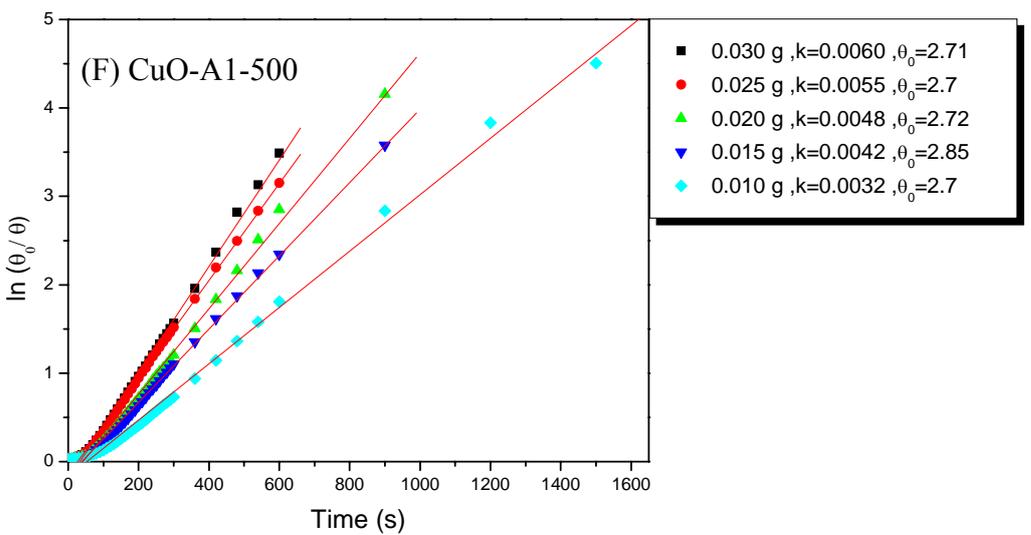
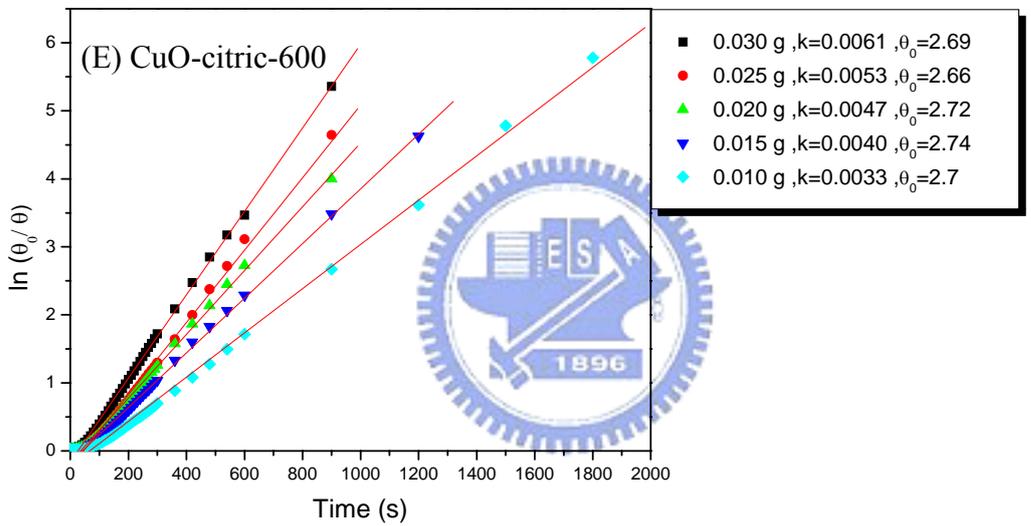
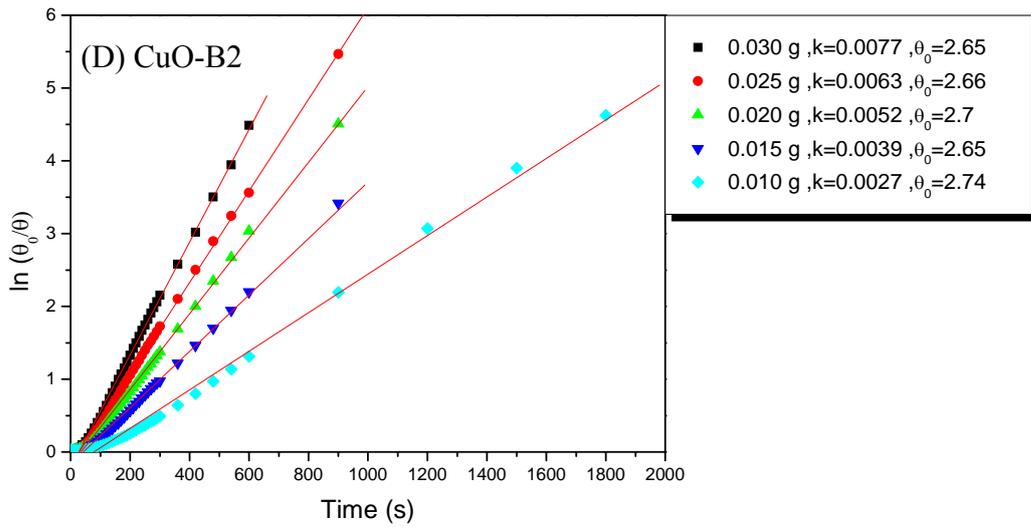


圖 4-11 催化劑在 $H_2O_2$ 分解反應中 $\ln(\theta_0/\theta)$ 與時間的函數圖(續)

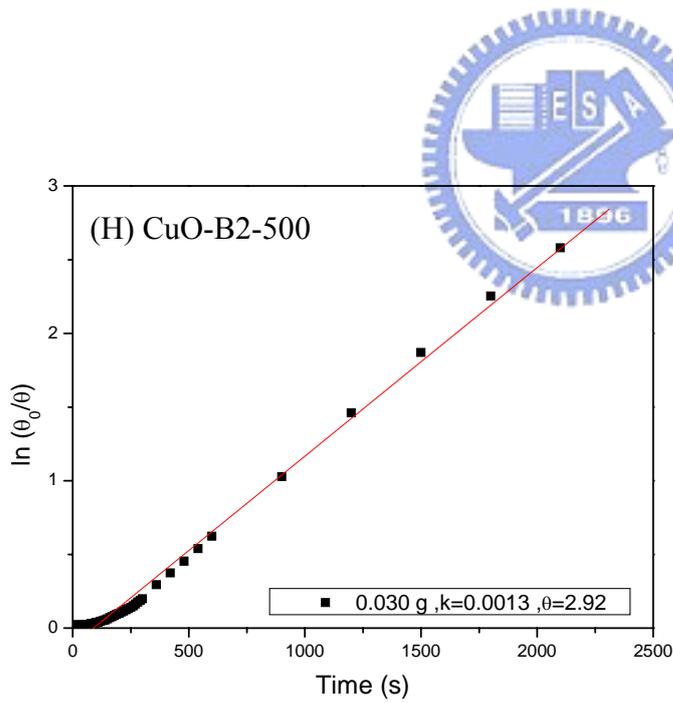
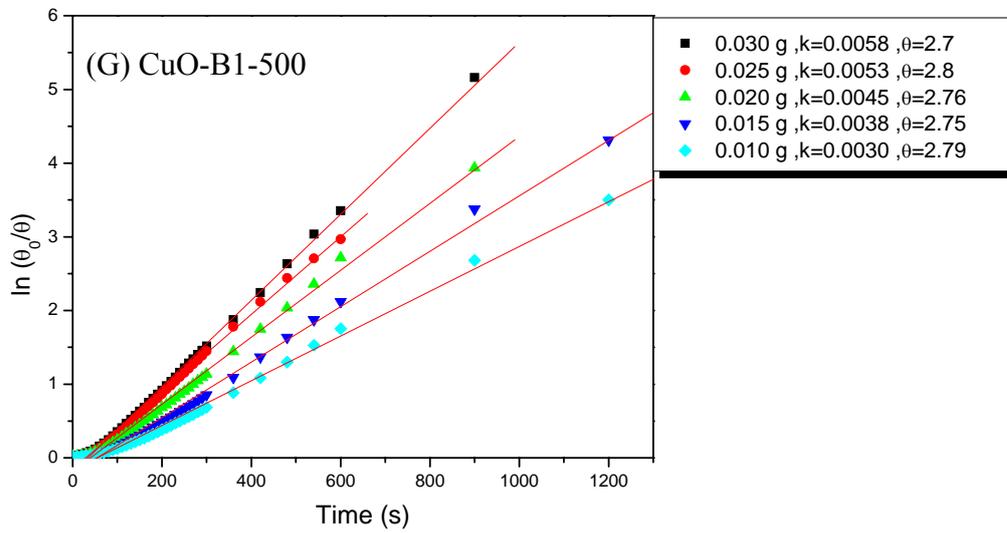
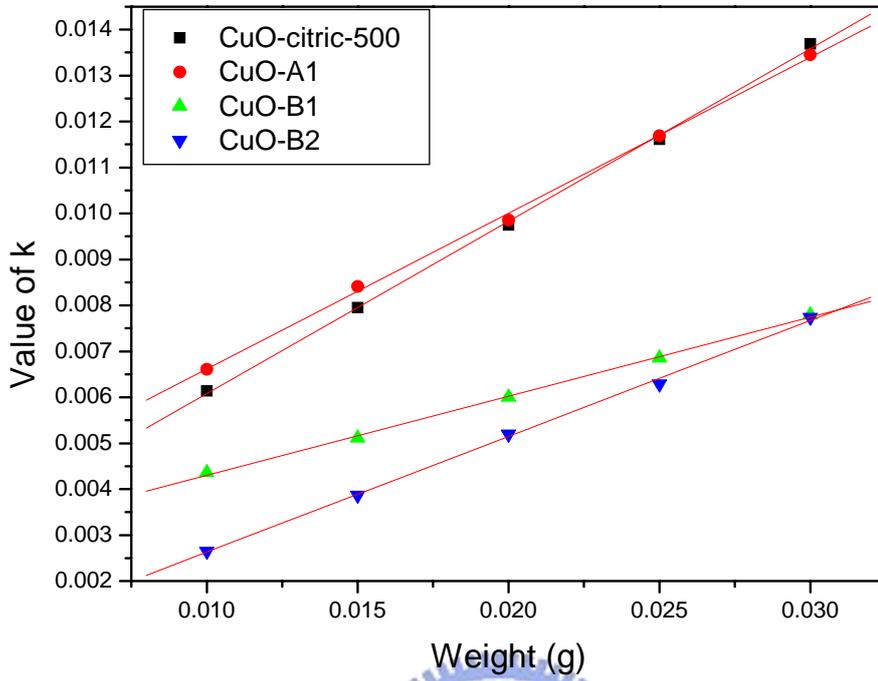
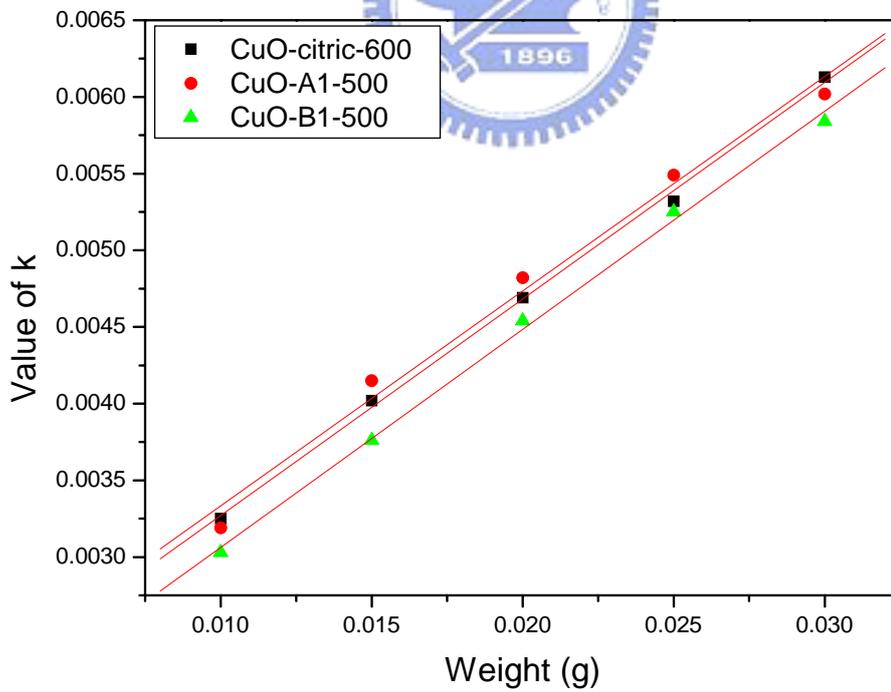


圖 4-11 催化劑在 $H_2O_2$ 分解反應中 $\ln(\theta_0/\theta)$ 與時間的函數圖(續)



Weight (g)

(A)



Weight (g)

(B)

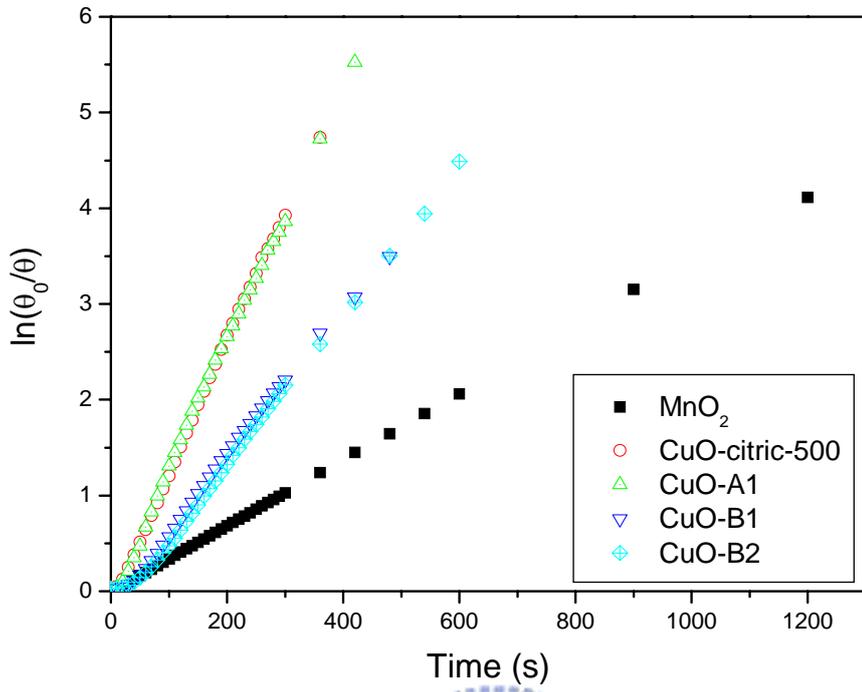
圖 4-12 催化劑在 $H_2O_2$ 分解反應中 $k$ 對 $W_{cat}$ 的函數圖

表 4-2 各催化劑 k 值對重量之圖形的斜率及截距

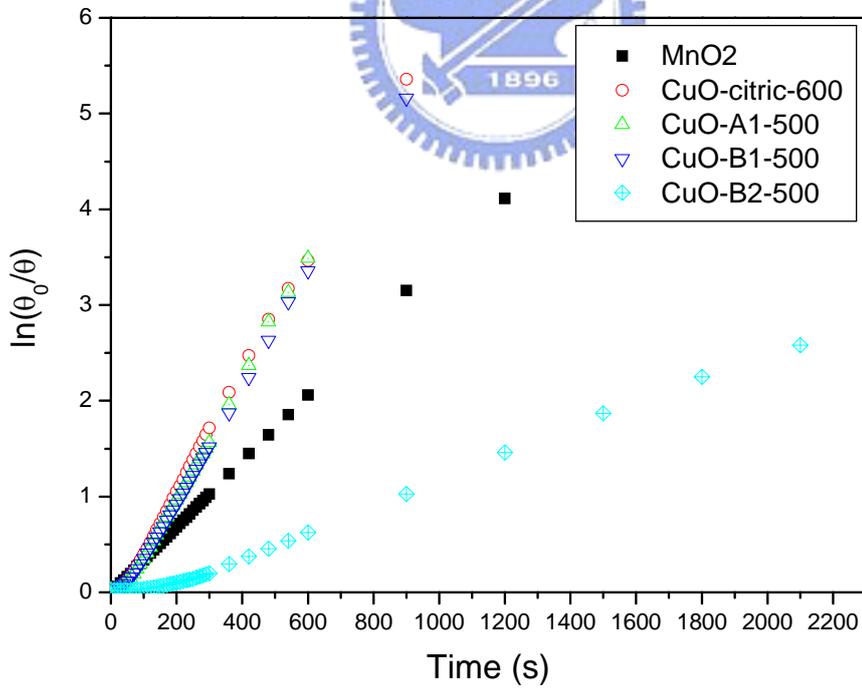
Sample	斜率	截距
CuO-citric-500	0.3752	0.0023
CuO-A1	0.3392	0.0032
CuO-B1	0.1720	0.0026
CuO-B2	0.2520	0.0001
CuO-citric-600	0.1412	0.0019
CuO-A1-500	0.14	0.0019
CuO-B1-500	0.1422	0.0016

表 4-3 各催化劑在 0.030g 之反應速率常數 k 值

Sample	k 值
MnO <sub>2</sub>	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  $\text{H}_2\text{O}_2$  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H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>分解反應速率常數變化比較

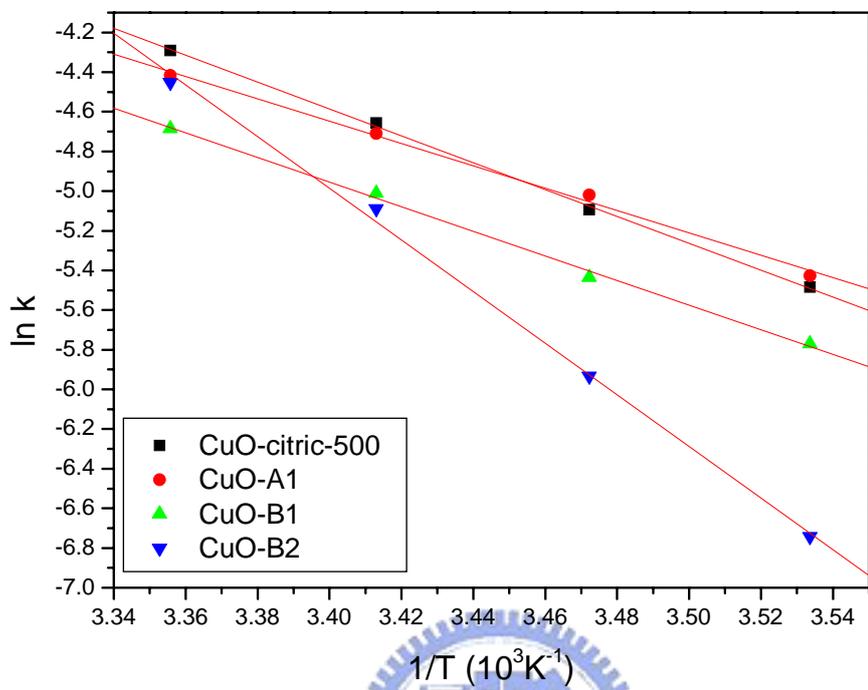
Sample	Annealing 前後 比表面積(m <sup>2</sup> /g)	比表面積 減少率 (%)	Annealing 前後 0.030g, 15°C時 的速率常數 k	速率常數 減少率 (%)
CuO-citric-500	29.25	-76	0.0137	-55
CuO-citric-600	7.17		0.0061	
CuO-A1	11.88	-67	0.0135	-55
CuO-A1-500	3.95		0.0060	
CuO-B1	19.79	-42	0.0079	-26
CuO-B1-500	11.55		0.0058	
CuO-B2	15.18	-56	0.0077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

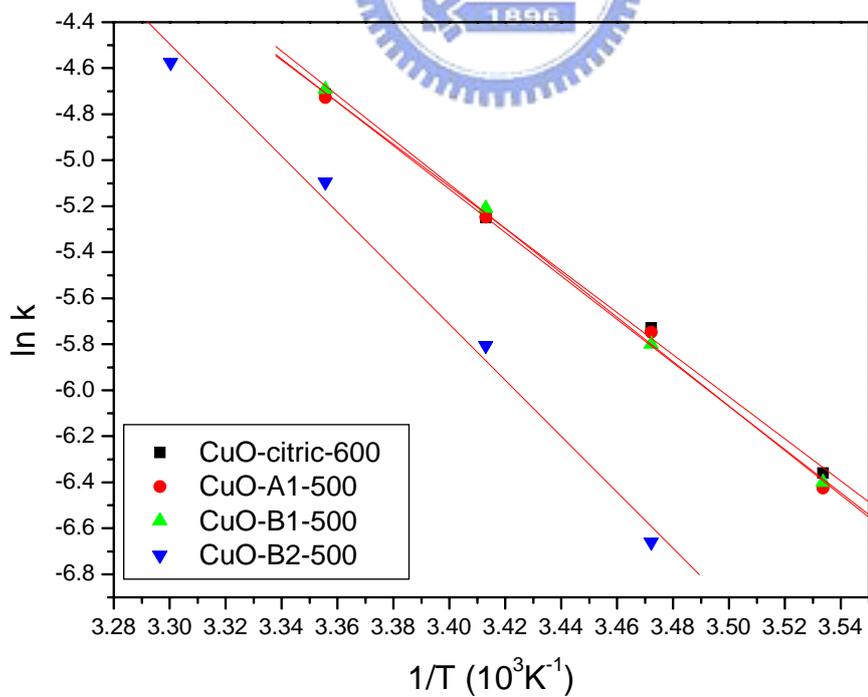
表 4-6 各催化劑之活化能 Ea 及 lnA 值

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



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

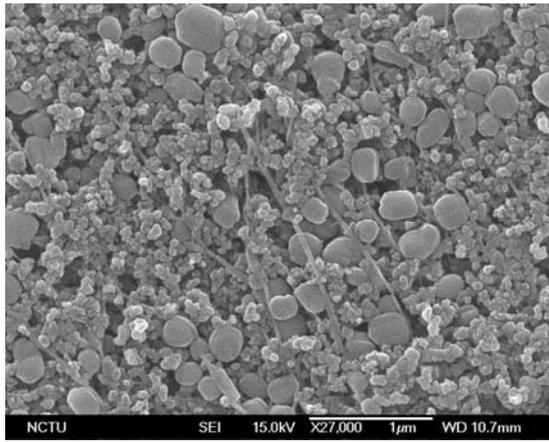
(A)



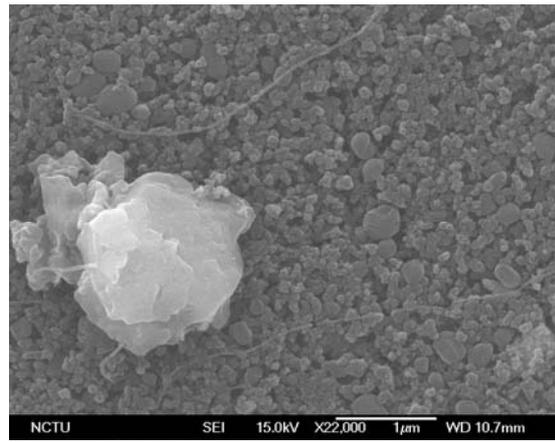
$1/T$  ( $10^3 \text{K}^{-1}$ )

(B)

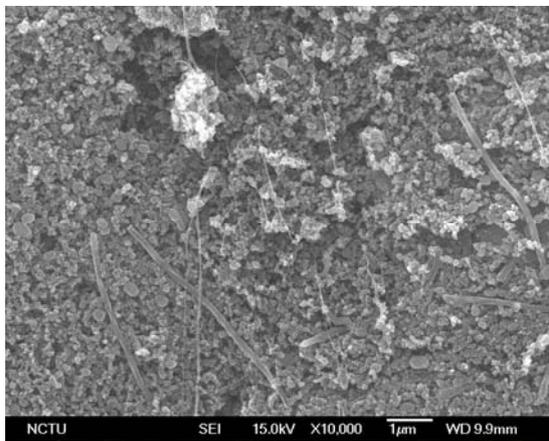
圖 4-14 各催化劑之 Arrhenius 圖形



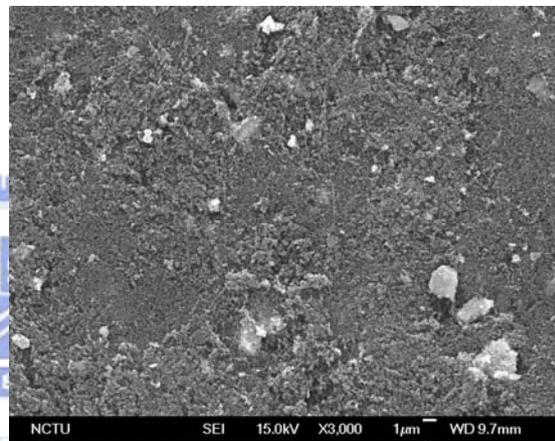
(A) 擴散層



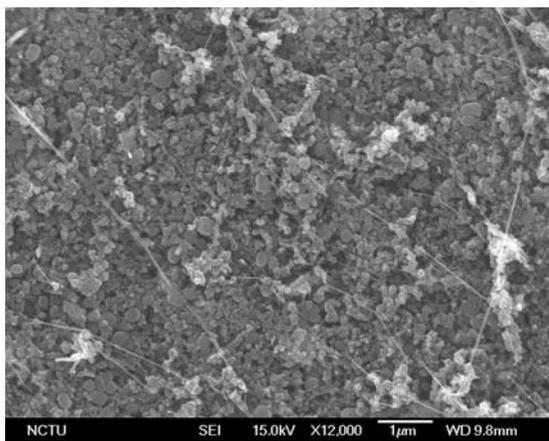
(B) 催化層-- $\text{MnO}_2$



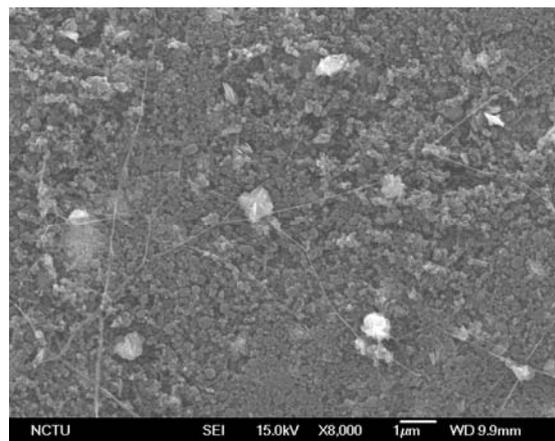
(C) 催化層-- $\text{MnO}_2$ +5%VGCF



(D) 催化層--CuO-citric-500

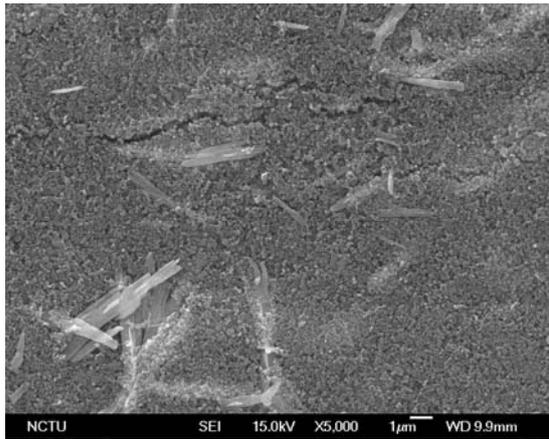


(E) 催化層--CuO-A1

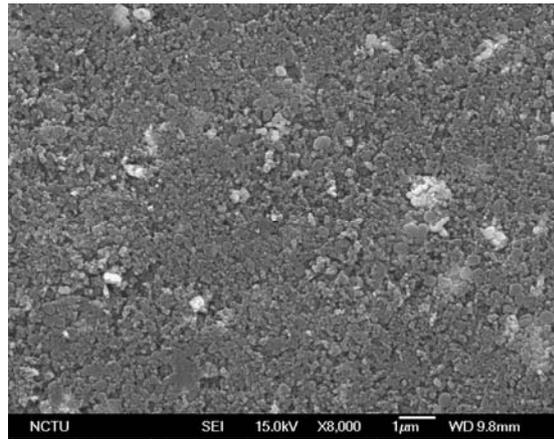


(F) 催化層--CuO-B1

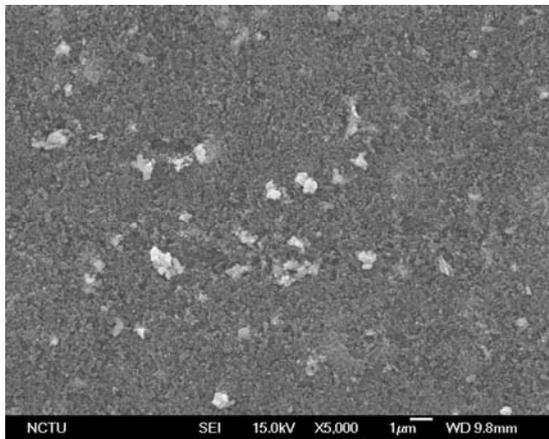
圖 4-15 擴散層和各催化層之 SEM 照片



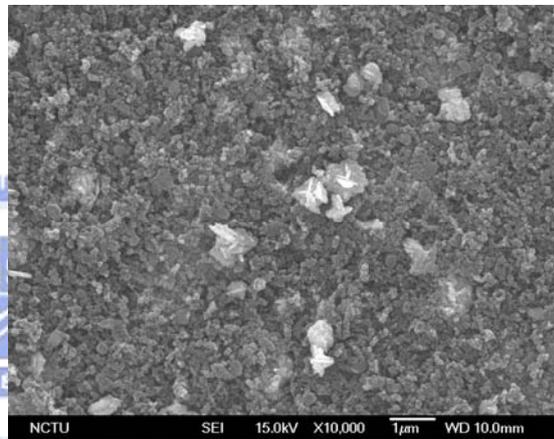
(G)催化層--CuO-B2



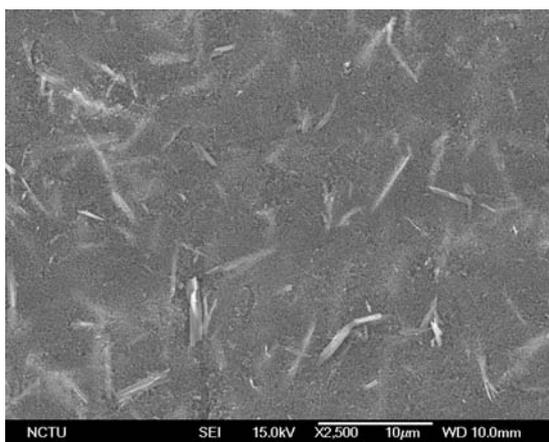
(H)催化層--CuO-citric-600



(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)

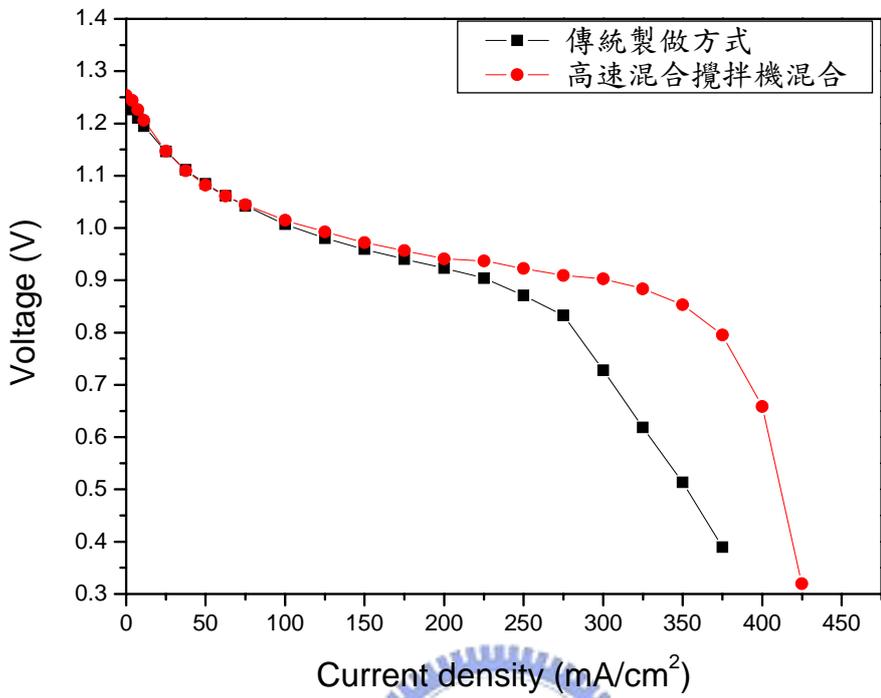


圖 4-16 不同製作空氣陰極方式之放電曲線比較圖

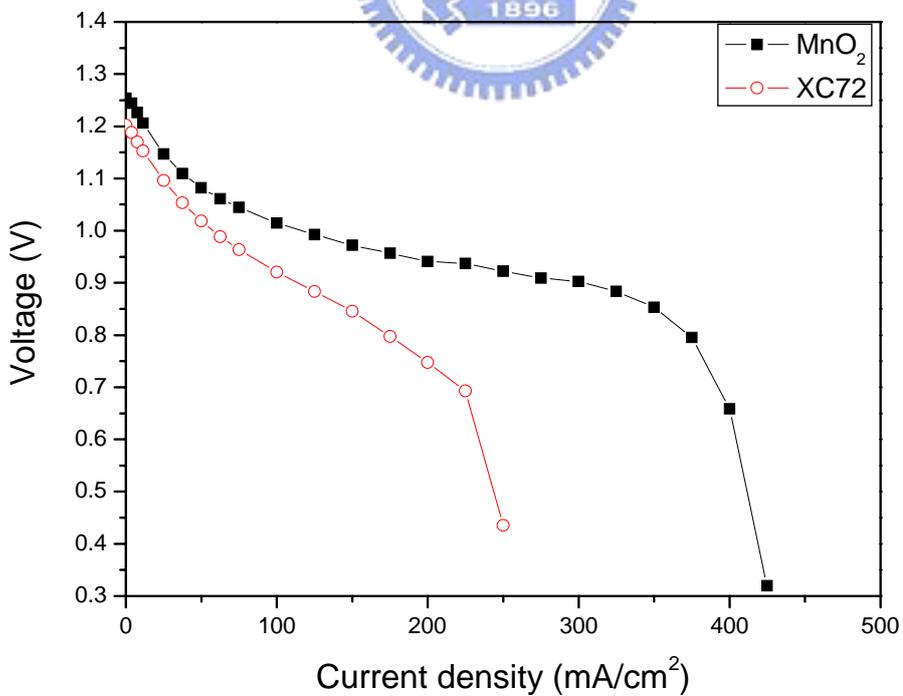


圖 4-17 催化層中有無添加催化劑之放電曲線圖

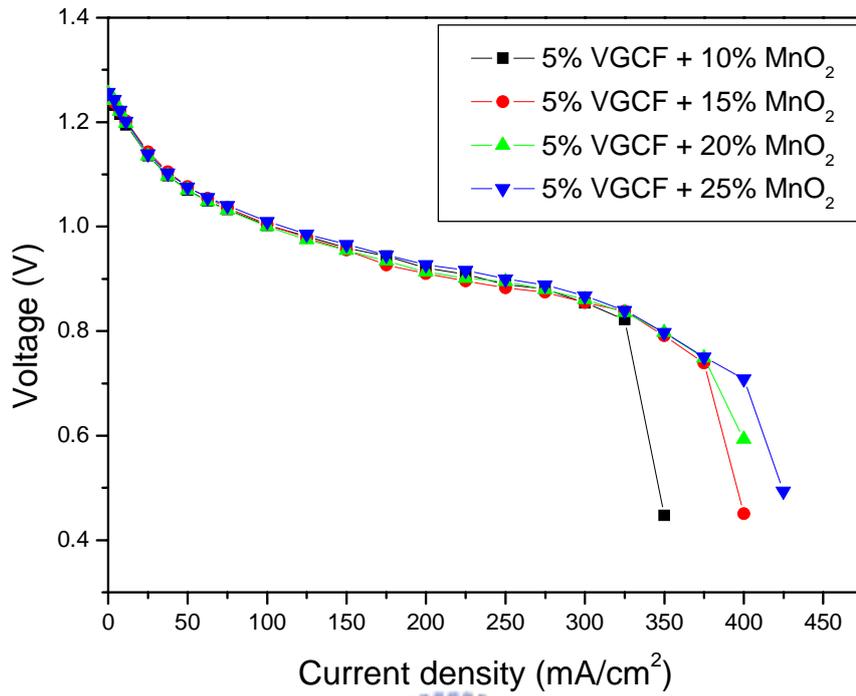


圖 4-18 催化層中添加 5wt%VGCF 及不同含量之 MnO<sub>2</sub> 的放電曲線圖

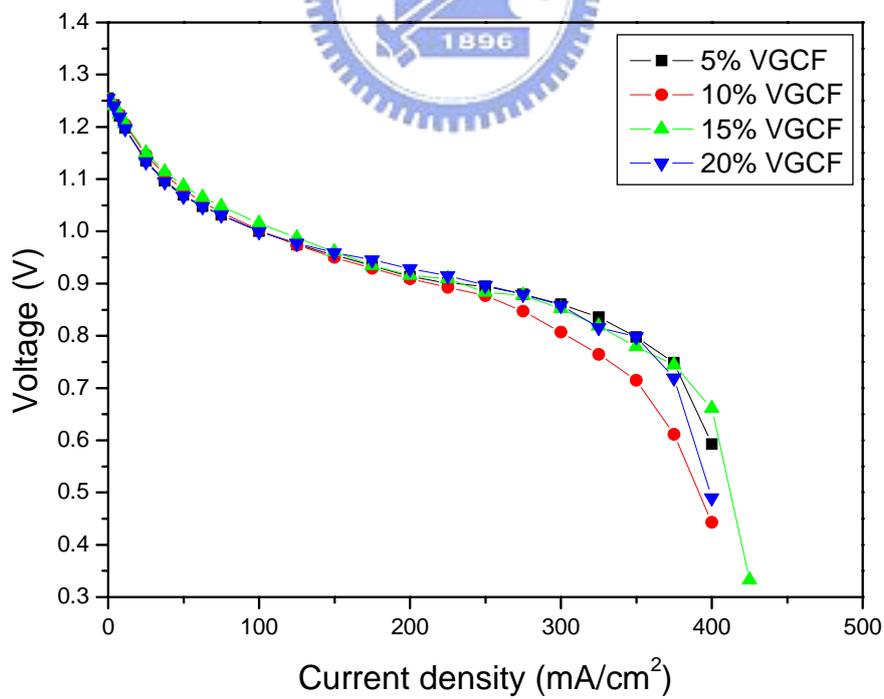
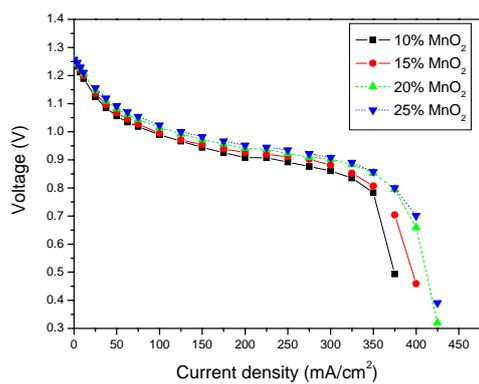


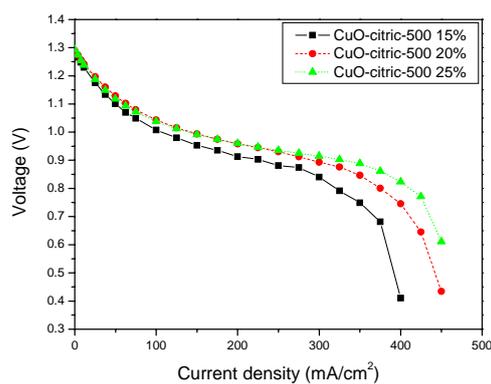
圖 4-19 添加不同比例 VGCF 之催化層放電曲線圖

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

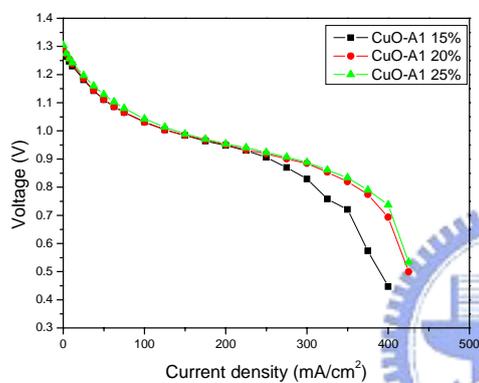
Sample		開路電壓 (OCV) (V)	1.0V 時 電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	0.8V 時 電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )
5wt%VGCF	10wt%MnO <sub>2</sub>	1.24	100	326
	15wt%MnO <sub>2</sub>	1.25	100	345
	20wt%MnO <sub>2</sub>	1.25	100	348
	25wt%MnO <sub>2</sub>	1.26	110	350
5wt%VGCF	20wt%MnO <sub>2</sub>	1.25	100	348
10wt%VGCF		1.25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



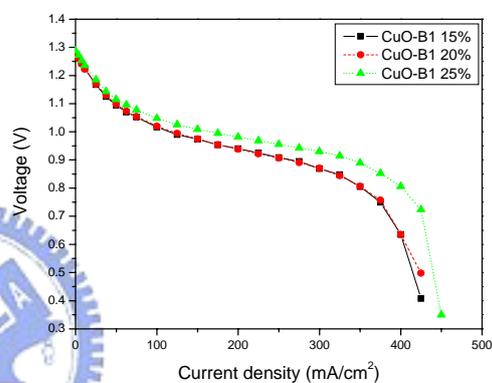
(A) MnO<sub>2</sub>



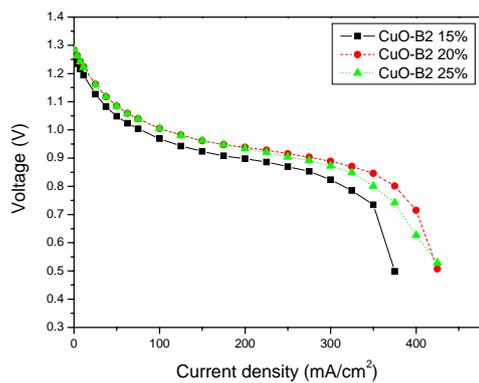
(B) CuO-citric-500



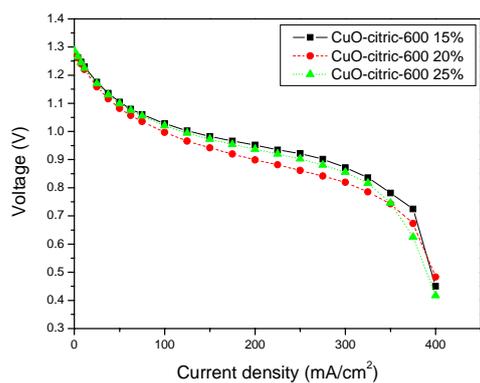
(C) CuO-A1



(D) CuO-B1

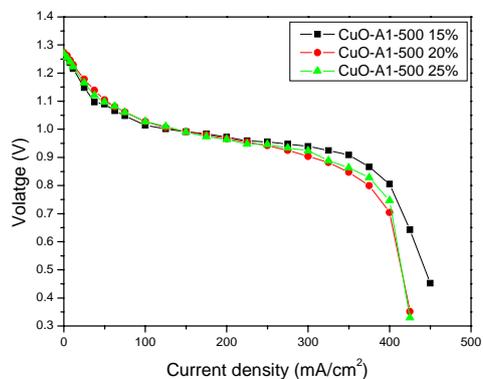


(E) CuO-B2

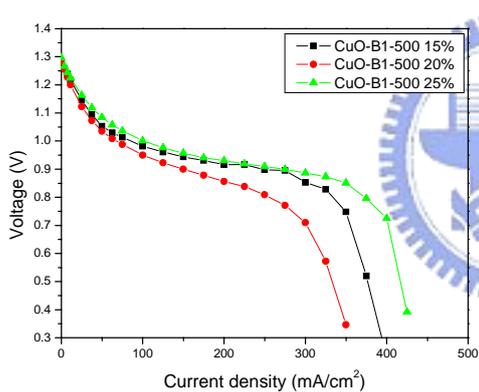


(F) CuO-citric-600

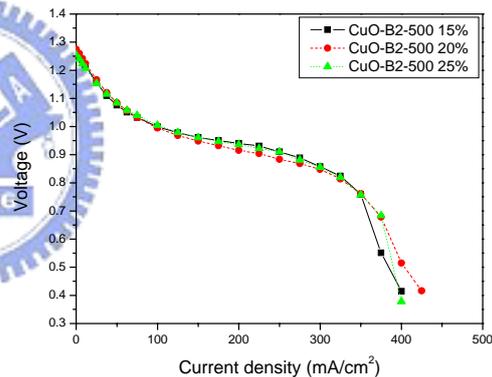
圖 4-20 各種不同含量催化劑的空氣陰極之放電曲線圖



(G) CuO-A1-500



(H) CuO-B1-500

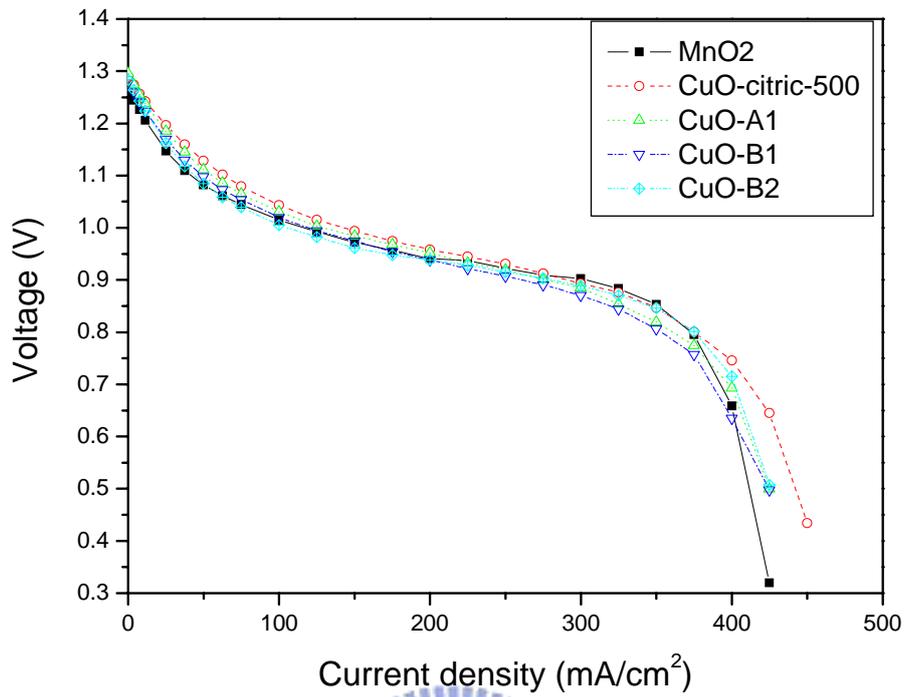


(I) CuO-B2-500

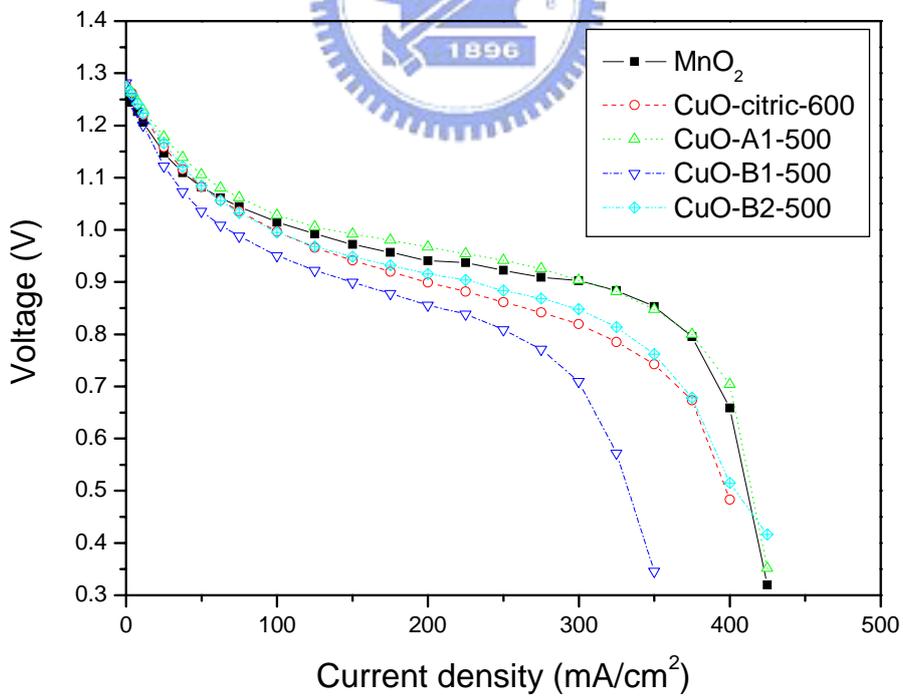
圖 4-20 各種不同含量催化劑的空氣陰極之放電曲線圖(續)

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 <sup>2</sup> )	0.8V 時 電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )
XC72		1.20	56	170
MnO <sub>2</sub>	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

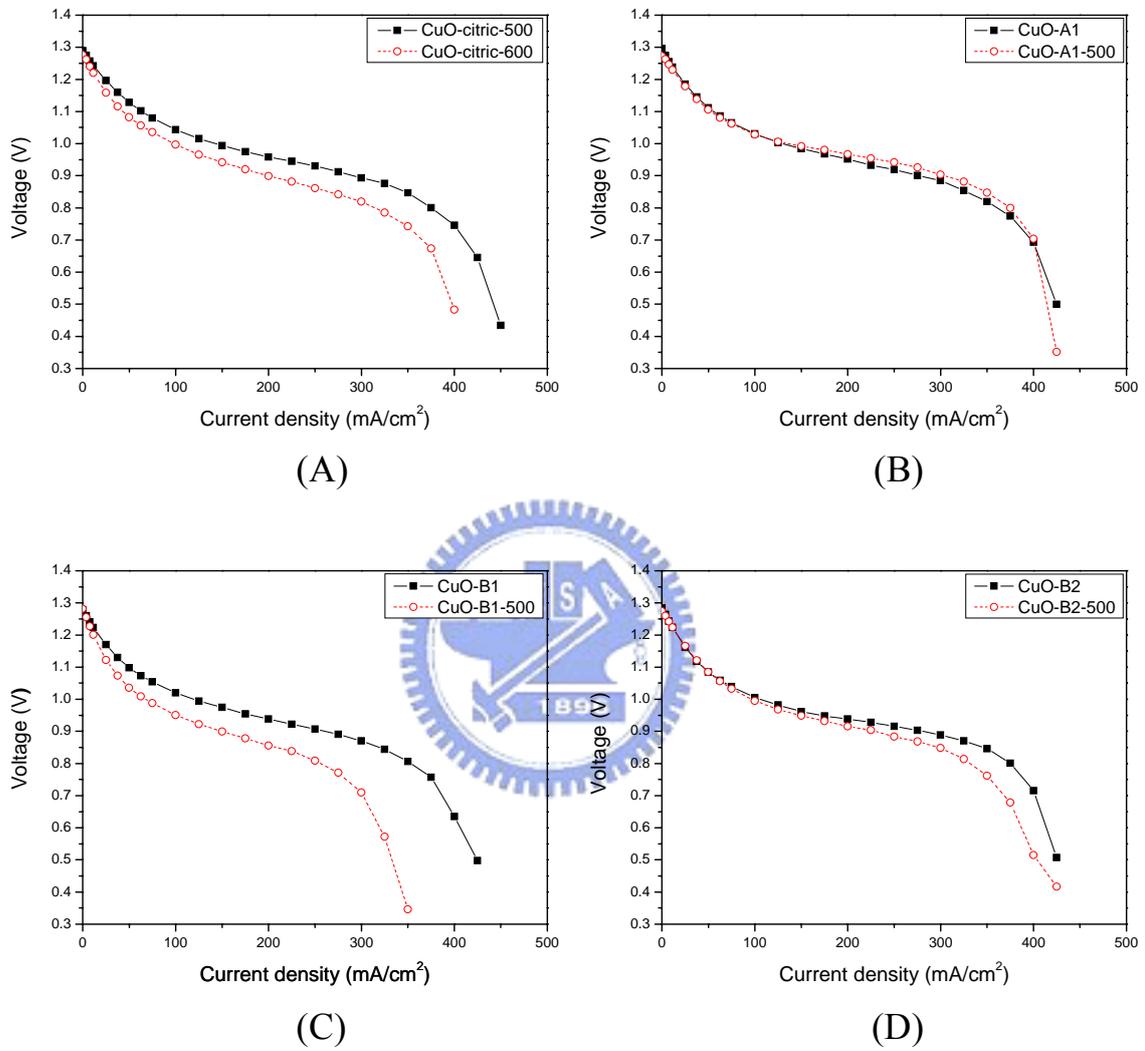
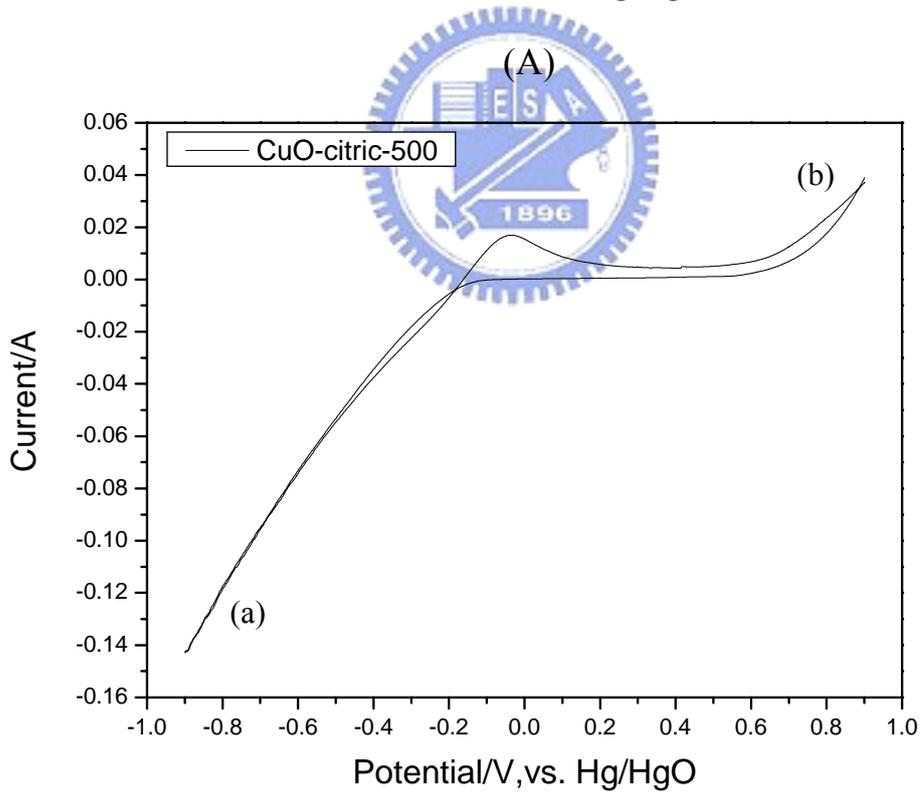
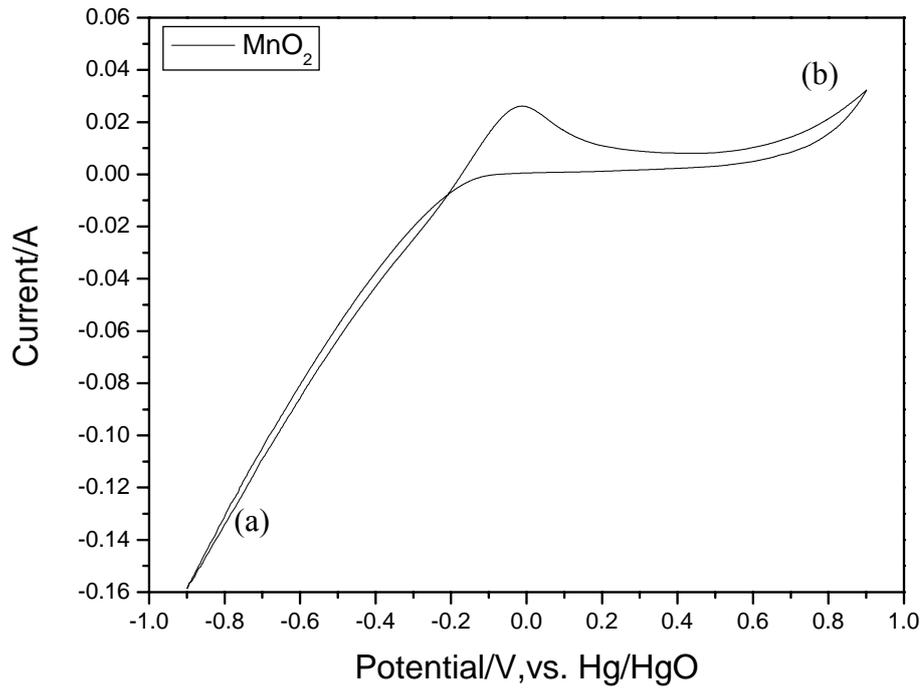
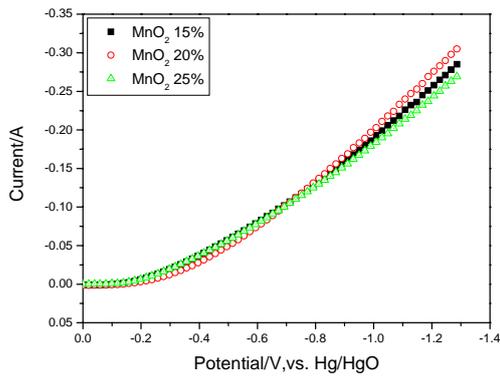


圖 4-22 各催化劑高溫鍛燒前後製備成空氣電極之放電曲線圖

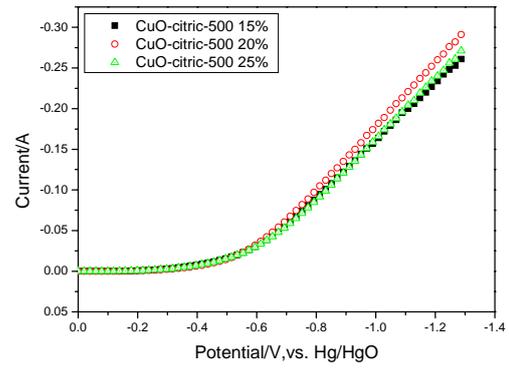


(B)

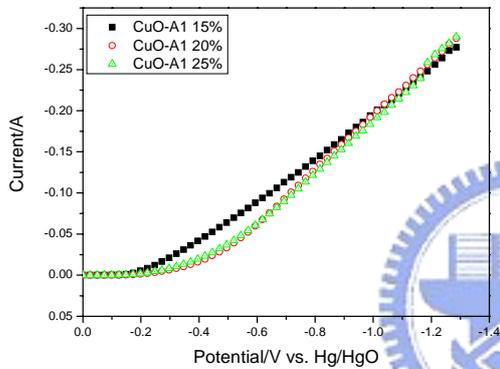
圖 4-23 空氣電極以(A) $MnO_2$ ；(B) $CuO$ 為催化劑之CV曲線圖



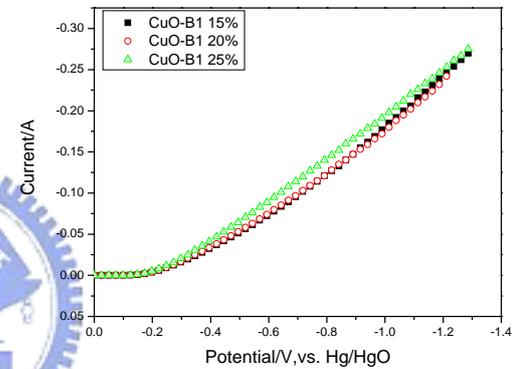
(A) MnO<sub>2</sub>



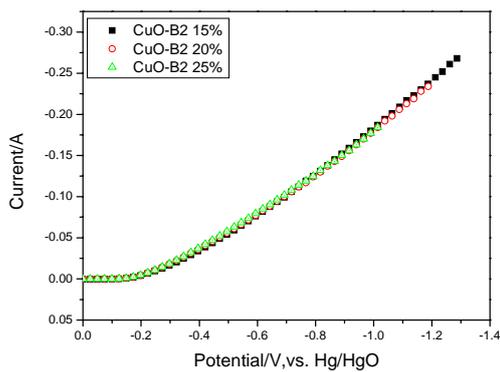
(B) CuO-citric-500



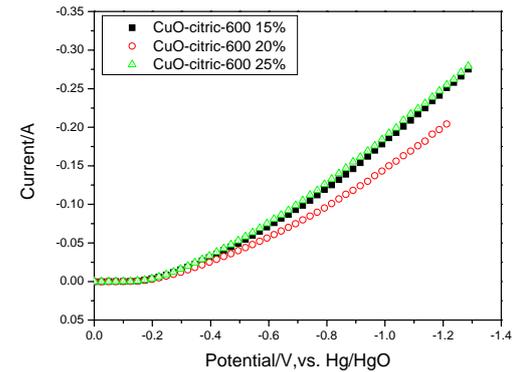
(C) CuO-A1



(D) CuO-B1

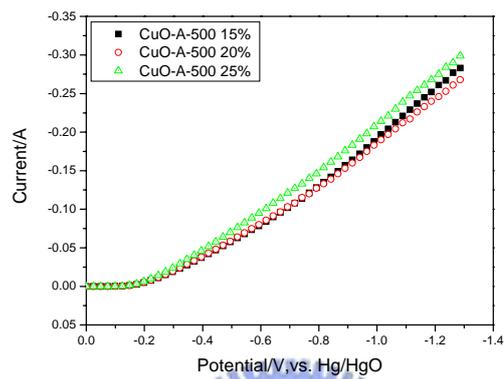


(E) CuO-B2

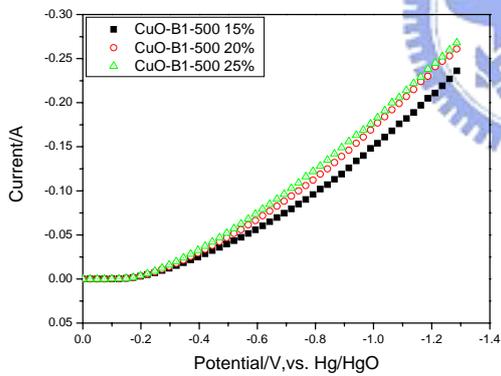


(F) CuO-citric-600

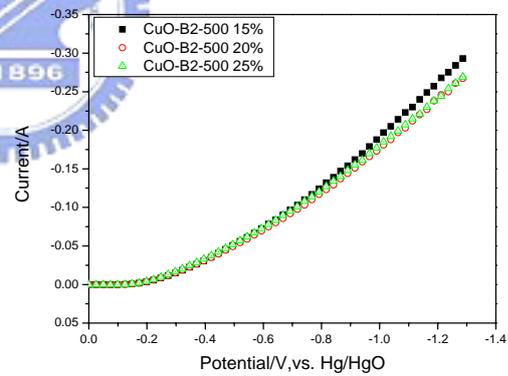
圖 4-24 不同含量之各種催化劑的空氣陰極極化曲線圖



(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 <sub>2</sub>	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

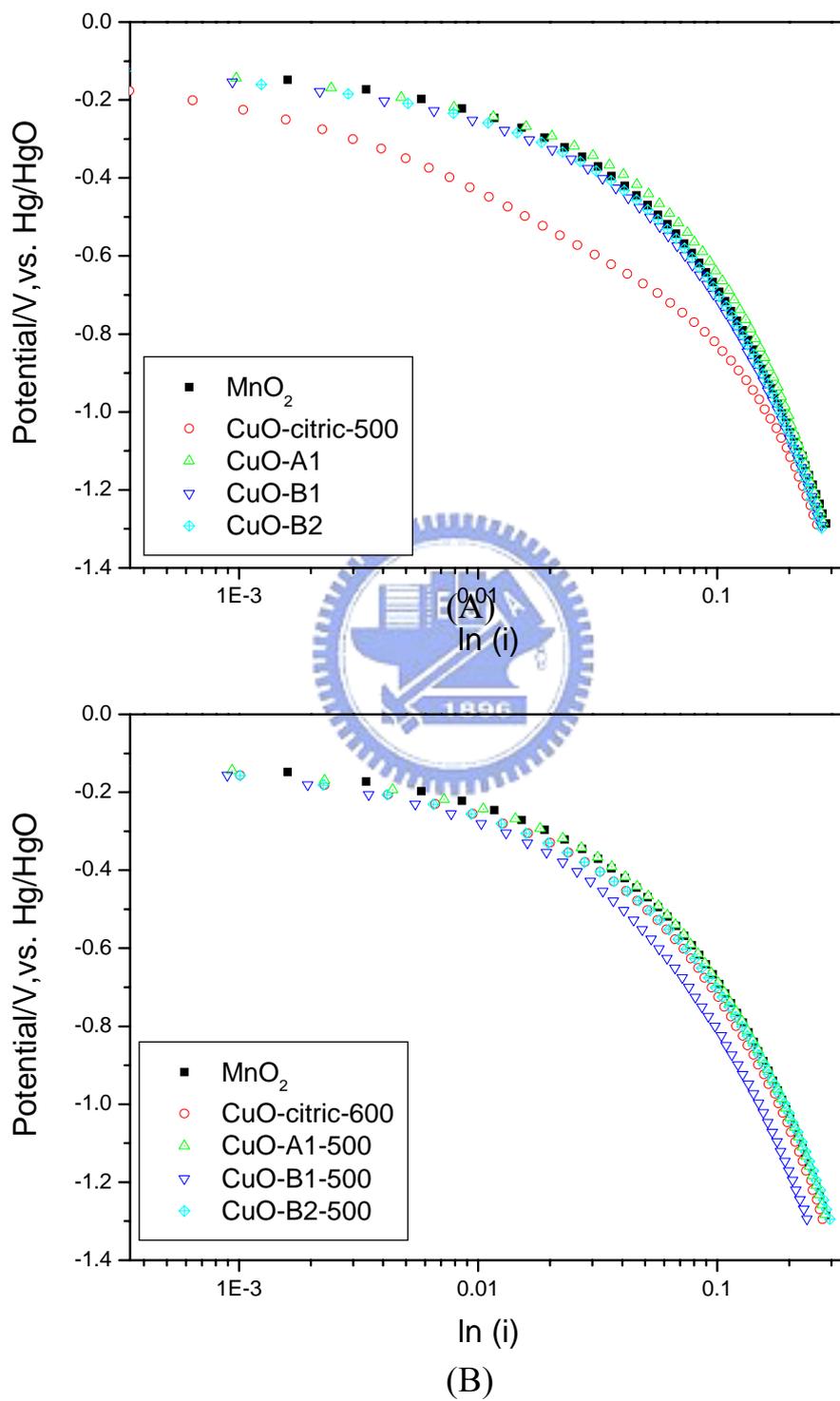
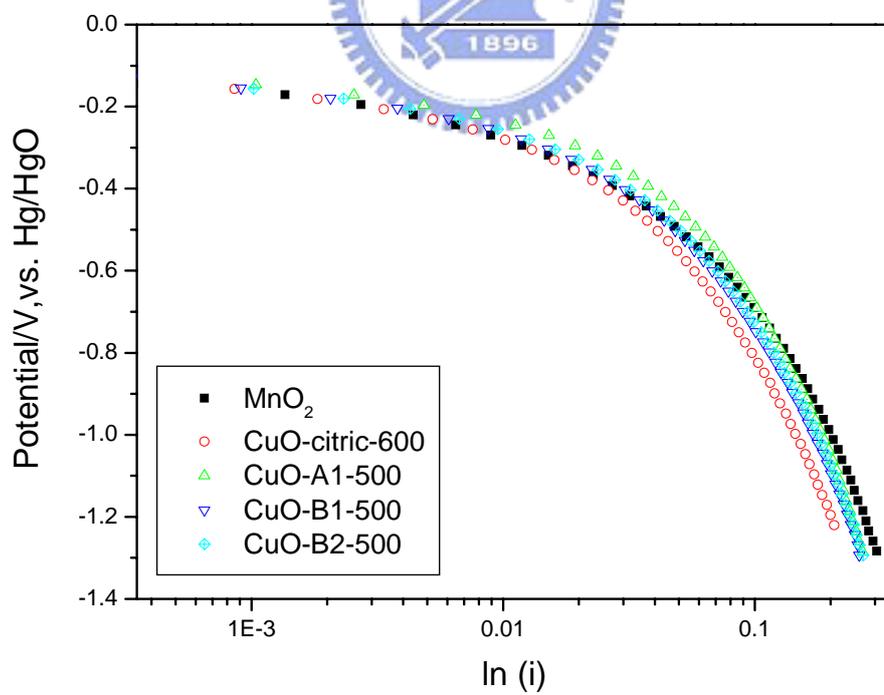
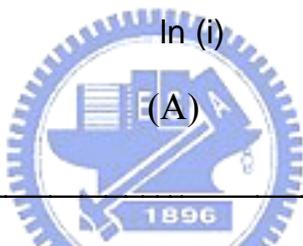
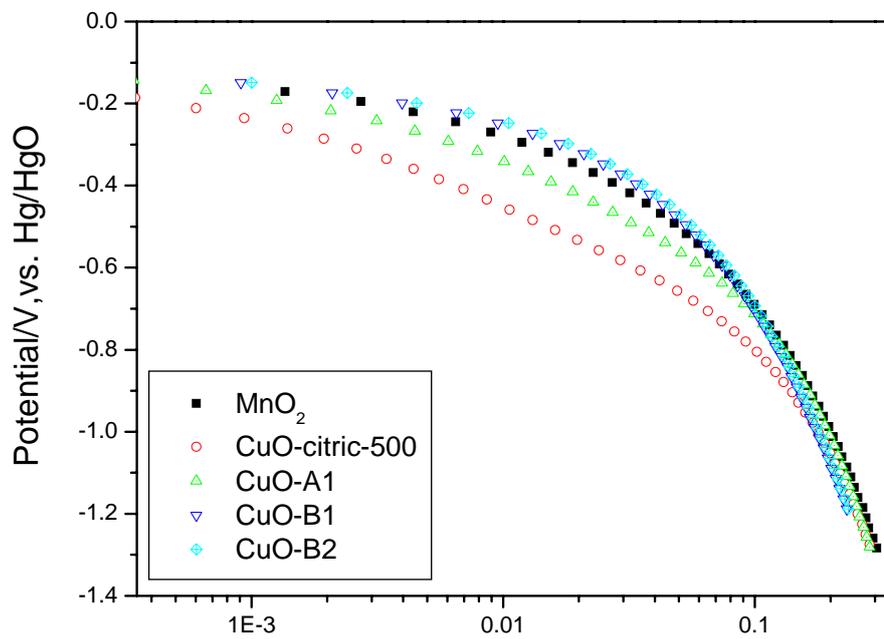


圖 4-25 添加 15wt% 催化劑之空氣陰極之 Tafel 曲線圖



(B)

圖 4-26 添加 20wt% 催化劑之空氣陰極之 Tafel 曲線圖

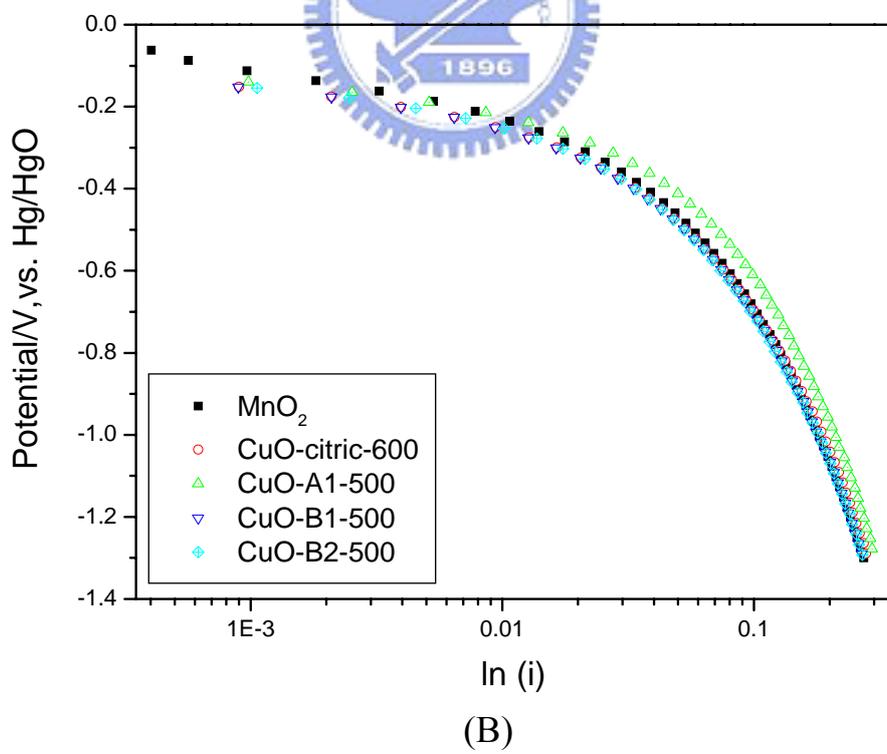
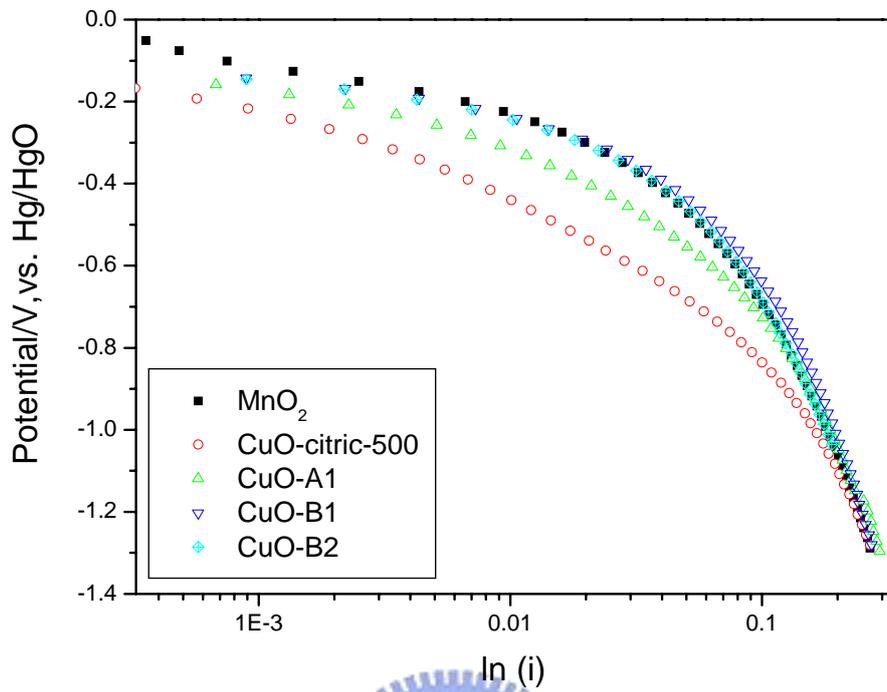
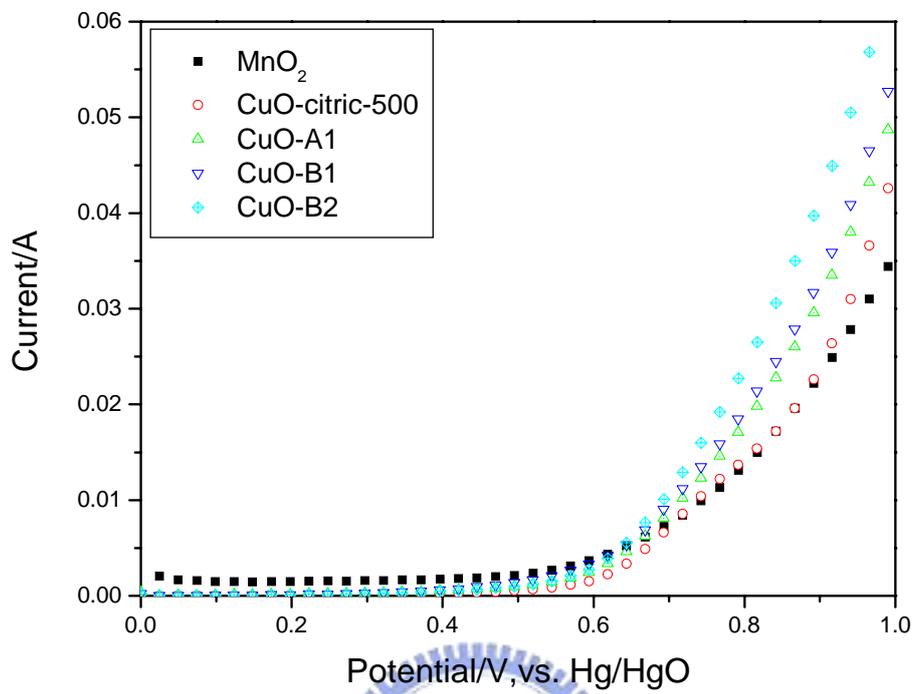


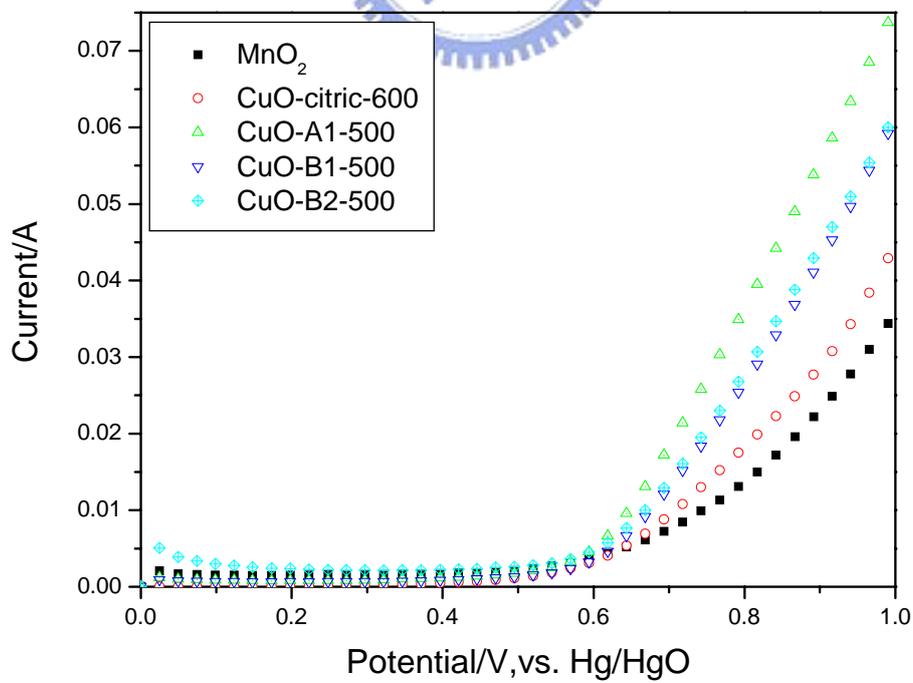
圖 4-27 添加 25wt% 催化劑之空氣陰極的 Tafel 曲線圖

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 <sub>2</sub>	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% 催化劑之空氣電極的陽極極化曲線圖

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 <sub>2</sub>	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