

鑰鈣銅氧相關系列催化劑 在鋅-空氣電池中還原反應之研究

學生：辛毓真

指導教授：林鵬 博士

吳樸偉 博士

國立交通大學 材料科學與工程研究所

中文摘要

以檸檬酸鹽法(Amorphous Citrate Precursor, ACP)法及固態燒結法(Solid State Reaction Method)製備出不同之催化劑改變燒結溫度與研磨方式來改善增加比表面積，利用 H_2O_2 分解反應測試其催化效能，同時考量比表面積的因素，求出單位比表面積之催化活性，藉以判斷催化劑的催化能力，試驗結果顯示以 ACP 法在 650°C 鍛燒 0.5 小時之 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CuO}_3$ (A-10-2) 催化效能最好。另外並將原有製備氣體擴散電極的製程加以改良，提高催化劑及 PTFE 在 XC-72 中的分散性，結果顯示改善後的製程能有效的使 PTFE 分散在催化劑中，並增加陰極催化層的韌性並能有效的使厚度達均一之效果。

電化學分析，包括定電流放電及極化曲線分析，針對不同之催化劑所製成的氣體擴散電極作測試，由定電流放電曲線中，以 ACP 法合成之 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ (A-2)、 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ (A-7)與 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CuO}_3$ (A-8)的效能最佳。以極化曲線分析各催化劑之氣體擴散電極，結果顯示 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ (A-2)、 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ (A-7)與 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CuO}_3$ (A-8)對於氧的還原能力較 MnO_2 高。

Study of the Reduction Process Enhanced by the La-Ca-Cu-O Related Catalysts in Zinc- Air Battery

Student : Yu-Zhen Hsing

Advisor : Dr. Pang Lin

Dr. Pu-wei Wu

Department of Material Science and Engineering
National Chiao Tung University

Abstract

In this study, ACP approach and Solid-State Reaction were employed to fabricate perovskite catalysts at various sintering temperatures. In addition, particle reduction methods were used to increase specific surface area (m^2/g) for enhanced catalytic performance. H_2O_2 reduction experiments were performed to evaluate decomposition rate of HO_2^- by synthesized powders. $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CuO}_3$ (A-10-2), produced by ACP method at 650°C for 0.5hr, exhibited the highest catalytic capability. Further, fabrication process for air electrode was improved to facilitate better dispersion of catalysts and PTFE in carbon substrate.

Electrochemical characterizations including galvanostatic and I-V polarization curve were measured. Results of galvanostatic discharge indicated that $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ (A-2), $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ (A-7) and $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CuO}_3$ (A-8) demonstrate the highest catalytic performance while $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ (A-2), $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ (A-7) and $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CuO}_3$ (A-8)

still present better ability over that of conventional MnO_2 .



誌謝

兩年的研究生生活，終於在這本集嘔心瀝血完成的論文出產下，畫下一個小小的句點。這些日子以來，我最最最要感謝的是親愛的~林鵬教授，謝謝老師您發揮極大的耐心指導學生，教導我學習的態度和方法，讓我接受許許多多的知識。雖然過程很艱辛但收穫卻很多。接下來要感謝的是吳樸偉老師的從旁指導，謝謝老師您不吝舍將您所學傳授學生，幫助學生能快速進入到電池的領域，雖然離老師您的目標仍有段距離，但我會努力加油，不會辜負您大弟子的名聲的。另外還有實驗室的俊安、仁豪、適存、榮華及嘉駿學長在實驗上對我的指導及建議，另外當然不能忘了一路與我並肩走過兩年學習生活的俞婷，還要感謝被我壓榨的學妹映眉及學弟小蔡、拉吉，辛苦啦！這些日子以來真的很感謝你們的全力相挺，麻煩你們囉~，未來要看你們囉！加油喔~

當然要感謝前來口試的李正中博士給予我的指導與建議，使論文內容更為完整。最後要感謝的是一路支持我的家人、家賢，我沒辜負你們喔！我畢業了。未來的日子我還是會好好加油的。

毓真 於交大 2006/6/13

目錄

中文摘要.....	I
ABSTRACT.....	II
目錄.....	V
圖目錄.....	IX
表目錄.....	XIII
第一章 前言.....	1
第二章 文獻回顧	5
2.1 鋅-空氣電池	5
2.1.1 鋅-空氣電池簡介.....	5
2.1.2 鋅-空氣電池之發展史.....	5
2.1.3 鋅-空氣電池的種類.....	5
2.1.4 鋅-空氣電池的特性與優缺點.....	7
2.1.5 鋅-空氣電池的基本原理.....	7
2.1.6 鋅-空氣電池之電化學反應.....	8
2.1.7 鋅-空氣電池之構造.....	10
2.2 氧化物性質的催化劑.....	13
2.2.1 氧化物性質的催化材料.....	13
2.2.2 鈣鈦礦氧化物的催化活性	15

2.2.3 催化劑物性.....	17
2.3 催化反應動力學—H ₂ O ₂ 分解反應.....	17
2.3.1 反應速率.....	17
2.3.2 比表面積之影響.....	22
2.3.3 Arrhenius 定律—反應活化能(E _a).....	22
2.4 空氣電極反應動力學.....	23
2.4.1 極化現象.....	23
2.4.2 電極反應動力學.....	24
第三章 實驗程序	40
3.1 實驗流程.....	40
3.2 實驗試藥.....	40
3.3 實驗設備.....	40
3.4 實驗方法.....	41
3.4.1 催化劑製程.....	41
3.4.2 催化劑催化效能測試.....	45
3.4.3 空氣極製程.....	46
3.4.4 鋅陽極製程 (中科院提供)	47
3.4.5 半電池裝置.....	48
3.4.6 全電池測試之鋅-空氣電池裝置.....	48



3.5 分析儀器	48
3.5.1 熱重分析儀(TGA , PerkinElmer TGA 7 , TGAQ500).....	48
3.5.2 X 光繞射分析儀(XRD , SIEMENS Diffraktometer D5000)....	49
3.5.3 BET 表面積測定儀(BET , Quantachrome NOVA 1000e).....	49
3.5.4 極化曲線(Polarization curve , Solatron SII287).....	50
3.5.5 I-V 定電流放電測試(BaSyTec , Solatron SII287).....	50
第四章 結果與討論	63
4.1 催化劑之特性材料分析	63
4.1.1 TGA 分析.....	63
4.1.2 XRD 分析.....	64
4.2 催化效能之分析—H ₂ O ₂ 分解反應.....	65
4.2.1 在 25 °C 下不同重量之催化劑的 H ₂ O ₂ 分解試驗.....	65
4.3 空氣陰極之電池性能分析	69
4.3.1 空氣陰極表面分析.....	69
4.3.2 鋅空氣電池之 I-V 放電測試.....	69
4.3.3 空氣陰極之極化曲線.....	72
第五章 結論及建議	109
5.1 結論	109
5.2 發展建議.....	111

參考文獻..... 112

附錄一 數據總整理 118



圖目錄

圖 1.1 GROVE 的燃料電池模型【1】	3
圖 1.2 電池的種類【2】	4
圖 2.1 鈕扣式鋅-空氣電池示意圖【44】	28
圖 2.2 為電解液循環式鋅-空氣一次電池示意圖【44】	28
圖 2.3 兩極式電解液循環之鋅-空氣二次電極示意圖【44】	29
圖 2.4 三極式電解液循環之鋅-空氣二次電池示意圖【44】	29
圖 2.5 電解液循環之鋅-空氣二次電池概略【44】	30
圖 2.6 空氣電極的基本構造.....	32
圖 2.7 氧還原反應（機制一）之細部分解圖	33
圖 2.8 氧原子還原反應（機制一）之細部分解圖【47】	33
圖 2.9 氧還原生成過氧化氫離子反應（機制二）之細部分解圖	34
圖 2.10 氧還原以 SIDE-ON 生成過氧化氫離子反應(機制二)之機制【47】	34
圖 2.11 空氣陰極結構圖【54】	35
圖 2.12：理想鈣鈦礦結構(PEROVSKITE)之單位晶胞示意圖。【17】	35
圖 2.13 為反應物濃度及生成物體積對時間的函數曲線	36
圖 2.14 所得之斜率 K' 即為速率常數.....	36
圖 2.15 雙氧水試驗校正圖.....	37
圖 2.16.....	37

圖 2.17 不同催化劑質量下對所得之速率常數 K 之圖形	38
圖 2.18 ARRHENIUS 作圖(LN K 對 1/T).....	38
圖 2.19 電池放電時極化現象之示意圖.....	39
圖 2.20 典型的 TAFEL 曲線圖【54】	39
圖 3.1 實驗流程圖.....	51
圖 3.2 ACP 實驗流程.....	52
圖 3.3 SOLID STATE REACTION METHOD 實驗流程圖	53
圖 3.4 雙氧水試驗設備裝置圖.....	54
圖 3.5 雙氧水試驗流程圖.....	55
圖 3.6 原製程-擴散層	56
圖 3.7 原製程-催化層	57
圖 3.8 空氣層.....	58
圖 3.9 改良製程-擴散層	59
圖 3.10 改良製程-催化層	60
圖 3.11 鋅陽極製程裝置圖.....	61
圖 3.12 空氣極極化試驗.....	62
圖 3.13 全電池測試之鋅-空氣電池裝置.....	62
圖 4.1 鋁鈣鈷氧前驅物之 TGA 圖形	74
圖 4.2 鋁鈣銅氧前驅物之 TGA 圖形.....	74

圖 4.3 鑷鈣鈷鈦氧前驅物之 TGA 圖形	74
圖 4.4 市售二氧化錳 XRD	75
圖 4.5 S-1 XRD 圖	76
圖 4.6 S-3 XRD 圖	76
圖 4.7A-10 XRD 圖	77
圖 4.8 A-8 XRD 圖	77
圖 4.9 A-11 XRD 圖	78
圖 4.10 A-12 XRD 圖譜	78
圖 4.11 為 M-1 在 H_2O_2 分解反應中	79
圖 4.12 為市售 M-2 在 H_2O_2 分解反應中	79
圖 4.13 為 S-1&S-2 在 H_2O_2 分解反應中	80
圖 4.14 為 A-5&A-6&A-7 在 H_2O_2 分解反應中	81
圖 4.15 為 S-2&S-3&S-4&S-5 在 H_2O_2 分解反應中	82
圖 4.16 為 A-5&A-8&A-11&A-12 在 H_2O_2 分解反應中	83
圖 4.17 為 A-15&A-10-1 在 H_2O_2 分解反應中	84
圖 4.18 為 A-10-1&A-10-2 在 H_2O_2 分解反應中	85
圖 4.19 為 M-1 在 H_2O_2 分解反應中 K 與 W_{CAT} 的函數圖形	86
圖 4.20 為 S-1&S-2 在 H_2O_2 分解反應中 K 與 W_{CAT} 的函數圖形	87
圖 4.21 為 A-5&A-6&A-7 在 H_2O_2 分解反應中 K 與 W_{CAT} 的函數圖形	

.....	88
圖 4.22 為 S-2&S-3&S-4&S-5	89
圖 4.23 為 A-5&A-8&A-11&A-12	90
圖 4.24 為 A-15&A-10-1	91
圖 4.25 為 A-10-1&A-10-2	92
圖 4.26M-1 定電流試驗.....	95
圖 4.27 為 S-1&S-2 定電流試驗	96
圖 4.28 為 A-5&A-6&A-7 定電流試驗.....	97
圖 4.29 為 S-2&S-3&S-4&S-5 定電流試驗	98
圖 4.30 為 A-5&A-8&A-11&A-12 定電流試驗	99
圖 4.31 為 A-15&A-10-1 定電流試驗.....	100
圖 4.32 為 S 為 A-10-1&A-10-2 定電流試驗.....	101
圖 4.33 空氣陰極的放電測試(I-V)	105
圖 4.34 空氣陰極的放電測試(I-V)比較	105
圖 4.35 空氣極極化曲線圖.....	107
圖 4.36 比較四種催化劑的極化曲線圖	108

表目錄

表 2.1 鋅-空氣電池發展史	26
表 2.2 市售電池比較表	30
表 2.3 為鋅-空氣電池的優缺點	31
表 2.4 為鋅-空氣電池的特性比較	31
表 2.5 氧還原反應之反應機制	32
表 3.1 樣品編號	53
表 3.2 電鍍之電鍍條件	61
表 4.1 催化劑 K 值對重量之圖形的斜率	93
表 4.2 催化劑比表面積數值	94
表 4.3 隨機測試原製成與改良製成厚度與韌性比較	95
表 4.4 定電流試驗數據整理	102
表 4.5 極化曲線比較	108

第一章 前言

近幾年來，人類科技的進步，不論是軍事武器還是生活上使用之電器，都是一日千里。尤其近年來更是與日俱增，因科技的快速發展加上全球人口的增長能源的使用也不斷的增加。

化石燃料—煤炭、石油與天然氣，合計占全球現在使用能源總量的百分之八十五以上。但根據經濟部能源委員會九十一年五月「臺灣能源統計年報（九十年）」資料顯示，在技術與成本的限制下，預估世界石油蘊藏量只能再開採四十年，天然氣可開採六十二年，煤炭可開採二百二十七年，而核能發電的燃料源自鈾礦，預估尚可開採七十七年，惟考慮用過之核燃料回收再處理後重複運用，則其使用年數可增加五十倍，約可達三千八百多年。可看出現在全世界依賴最深的主要能源—石油及天然氣，在二十一世紀的前半，就將日趨枯竭。目前全球因為石油、天然氣等能源需求設備過度開發，造成市場需求量增加，隨著諸多產地蘊藏量降低甚至枯竭，全球將面臨能源價格劇烈波動，勢必會衝擊全球經濟發展。

目前許多先進國家已建立在 20 年內減少排放 5% 二氧化碳的共識，並呼籲各國政府制定有關政策，以減少現有能源的浪費，以及致力於新能源的開發。未來能源之轉型主要策略包括：1. 低碳能源、2. 再生能源、3. 提升能源效率、4. 二氧化碳捕獲及儲存。

此外，新興能源產業之發展愈受國際間重視，其中燃料電池技術因具備低污染、高能源轉換效率之特性，成為近年來最受矚目的新穎能源供應技術。

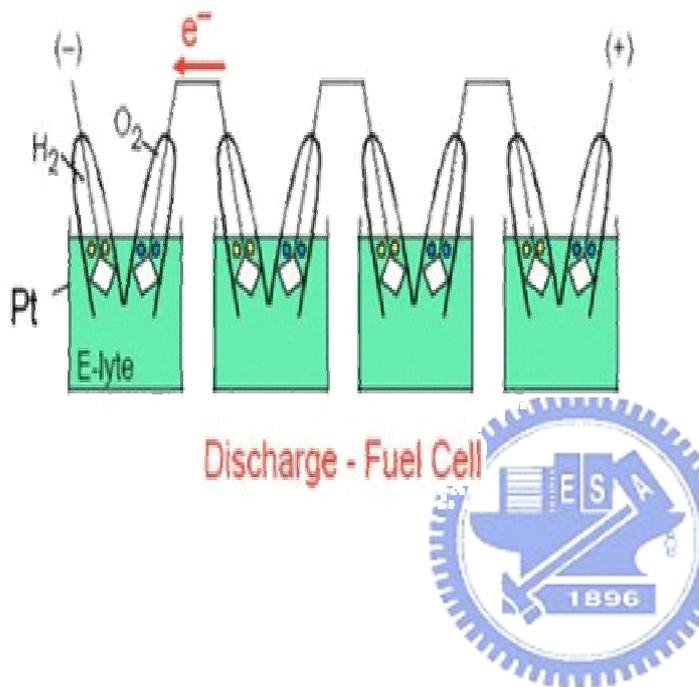
燃料電池的原理早在一世紀之前即被提出。西元 1839 年時，格羅夫(W. R. Grove) 提出了最原始的燃料電池模型，其基本概念是依據 H_2 與 O_2 氧化還原電位的不同，得到一個可供利用的電動勢。圖 1.1

所示為 Grove 的燃料電池模型【1】。為了使氧化還原反應能在室溫或略高於室溫下發生，一般在兩端的電極（ H_2 端與 O_2 端）置有觸媒（catalyst），促使催化反應，而觸媒的來源通常以穩定性佳的金屬如鉑(Pt)為首選。

電池的種類如圖 1.2 所示【2】，可以概分為化學電池與物理電池二種。而化學電池又可分為一次電池，如熱電池、固體電池、乾電池等，二次電池，如鉛酸蓄電池、鋰離子電池等，及燃料電池。物理電池則可分為太陽能電池、熱起電力電池及原子力電池等。其中，燃料電池又稱為連續電池，與一次電池及二次電池有相當大的不同。其特色在於正負兩極並無活性物質存在，而是透過外部系統提供，所以只要持續由外部提供活性物質，電池就能夠持續不斷地放電。在正極的部分，真正進行氧化反應的是空氣或氧氣，而在負極的部分，則是以氫氣或煤氣等為主，此類電池中具代表性的是氫氧燃料電池【3】。

氫氧燃料電池早在一八三九年就發明了，直到一九六〇年代在美國阿波羅登月計畫中才用來發電，惟其成本極為昂貴，且體積普遍較大，所以要達到商業化可能還需一段時間。介於一次電池和燃料電池之間的金屬空氣電池，不但兼具燃料電池的優勢，並且也克服了燃料電池在某些技術層面上的瓶頸，是目前比較能夠商業化的能源之一，其中最具有代表性的就是鋅-空氣燃料電池。

金屬燃料電池是以空氣中的氧氣作為電池中的氧化物，並且使用金屬物質作為負極，這樣的結構在各種電池中是屬於具有高能量密度、長期保存性及低成本特性的高性能電池。目前使用中的鋅空氣燃料電池、鎂空氣燃料電池、鋁空氣燃料電池等都是常見的例子，其中又以「鋅空氣燃料電池」最具代表性。



Grove 之後的一百多年，燃料電池的研究並未有大幅進展，一直到 1960 年代美蘇開始太空競賽，由於燃料電池能提供太空載具所需之能量，因此逐漸受到矚目。即使是在現今的太空載具中，燃料電池仍然持續扮演供應能源的重要角色。

圖 1.1 Grove 的燃料電池模型【1】

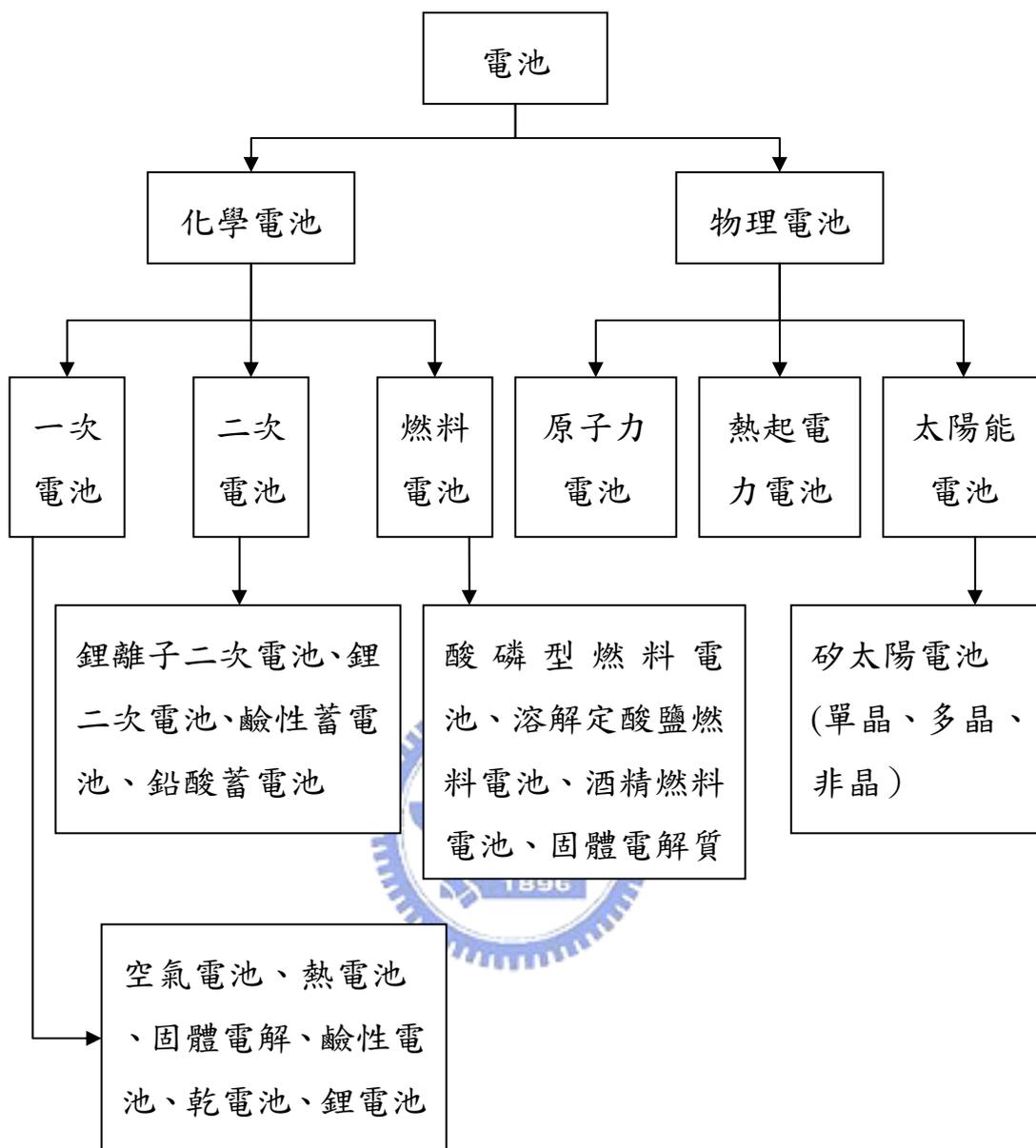


圖 1.2 電池的種類【2】

第二章 文獻回顧

2.1 鋅-空氣電池

2.1.1 鋅-空氣電池簡介

簡單的說，其實「鋅-空氣電池」即是會呼吸的電池。當空氣中的氧氣進入電池中，並在正極中參與電化學反應，在此過程中氧氣會被消耗掉，所以須不斷的從外部的空氣中取得氧氣。氧氣是自然界唾手可得的一種物質，所以在能源的成本上，是相當便宜的。另一部分反應的物質是金屬鋅，它參與電池中的負極化學反應。在反應過程中金屬鋅，會氧化成氧化鋅，並沉澱在電解液中。所以只需收集反應過後的氧化鋅，並將其氧化鋅電解還原成鋅，即可再生利用【43】。

2.1.2 鋅-空氣電池之發展史

鋅-空氣電池的發展歷史參閱表 2.1【3】。

2.1.3 鋅-空氣電池的種類

鋅-空氣電池根據不同的方式，可分類如下：

(1)以空氣供應的型式來分，可分成內氧式電池及外氧式電池兩種。

內氧式電池：電池陽極位在陰極氣體電極的兩側或周圍，電池具有完整的外殼。

外氧式電池：電池陽極板位在陰極氣體電極中間，氣體電極兼作電池外殼的作用。

(2)以陽極的充電型式來分：可分成一次電池及二次電池兩種。

鋅-空氣電池的種類舉例【44】：

(1) 鈕扣式鋅-空氣電池

圖 2.1 為鈕扣式鋅-空氣電池示意圖，鋅極佔絕大部分的空間，主要為增加其比能量之密度，陰極大致可分為空氣分佈層、擴散層、催化層、金屬網和隔離膜。並在陰極外殼上打孔，讓氣體能順利自由進出。氣體分佈層主要的目的為，讓空氣能均勻分佈進入催化層並進行電的催化反應，擴散層主要目的為，防止電解液外漏。而金屬網則用來當作集電網。

(2) 電解液循環式鋅-空氣一次電池

主要為日本電池公司為了改良燃料電池的缺點所設計出的產品。此電池為陽極置於電池的中間，陰極則包含整個電池的外皮，主要為增加其極限電流，不同的是電解液為循環式的，使其增加使用壽命。如圖 2.2 所示。但因為電池保養的問題，所以未能實用化。

(3) 兩極式電解液循環之鋅-空氣二次電極

美國的比尼巴爾·戴納米克公司所開發，如圖 2.3 所示。此電池包含了兩個空氣極和鋅極。當放電時，陽極鋅溶於電解液，而空氣則藉由壓縮機使其進入到陰極中，反應完後將含有氧化鋅之電解液和未反應的空氣藉由泵浦加壓循環，首先以空氣分離器將空氣去除，氧化鋅則存放在儲藏槽中，剩餘電解液則循環使用。充電時，將原本存放在儲存槽之氧化鋅及電解液藉由泵浦循環至電池之內部，施予相反電壓，金屬鋅則會重新附著於陽極上，進而再使用。

(4) 三極式電解液循環之鋅-空氣電池

如圖 2.4 所示，為三洋電機公司於 1971~1976 年所開發，主要用於電動車之車用電源。與兩極式的不同處為，電池在充電時利用惰性金屬當第三電極，而不使用空氣極，主要防止在過電壓充電時所產生

之結構破壞，進而縮短使用壽命。其它則和二極式相似。圖 2.5 為使用在電動車之電解液循環鋅-空氣二次電極的示意圖，為 18 個單電池所組成。

2.1.4 鋅-空氣電池的特性與優缺點

表 2-2 為目前常見市售電池比較表【43】。由表 2-2 知，鋅-空氣電池有相當高的比能量，也是其他電池所難以抗衡的。雖然其比功率相較於其他電池略顯不足，也就是加速性能較差，不過其製做成本低廉且循環壽命也高達 600 次以上【43】，相當適用於電動車作為可攜式電池。

電池之所以能將物質將化學反應釋放出的化學能轉成電能，主要是靠參加電流反應的兩個電極之活性物質及電解液所構成的電池體系，決定電池輸出的能量大小，主要條件為：(1) 電動勢應儘可能高，即陽極的電極電位要儘可能負，陰極的要儘可能正；(2) 電位當量要小，可保證電池在放出同樣電量時有較輕的質量；(3) 電化學活性要高，一般採用粉狀物質製成電極後有較高的反應比表面積，以保證有較大的電流放電；(4) 在電解質中有較高的穩定性，其腐蝕速率儘可能小；(5) 對環境無污染；(6) 活性物質製成的電極電阻要小；(7) 來源豐富，價格便宜，當然要完全滿足上述條件是很困難的，但必須綜合考慮【44】。表 2-3、2-4 為各類金屬空氣電池的特性與優缺點【3】。

2.1.5 鋅-空氣電池的基本原理

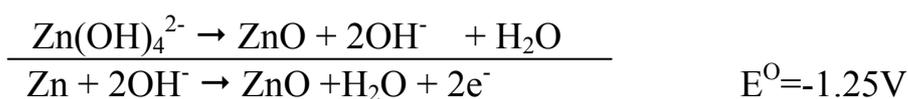
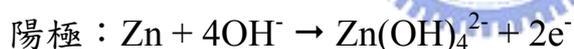
鋅-空氣電池是連接鹼性電池和燃料電池的一種過渡型式電池。鋅和氧氣反應生成氧化鋅而放出能量，但此反應物對生成物的能量變化並不以產生熱的方式釋放，是轉為電能的形式。其表現出來的主要性質為，正負極之間的電位差及經負載電流。電池以空氣中的氧為氫離子之去極劑，故亦稱為空氣去極化電池 (air depolarized cell)，去極劑

供給不虞是本電池的基本要求，否則氧氣供應不足則氫氣會生於電極表面，激動超電位隨之上升，電池輸出電壓自然下降。

如果要使鋅-空氣電池順利運轉，除了需要鋅極板外還另外需要有一個空氣電極，過去數十年來研究燃料電池與金屬-空氣電池的經驗，累積了相當多的技術可用於鋅-空氣電池，目前的研究集中在研究高效率的薄型空氣電極技術，其中包括了較好的催化劑、更長壽命的電極物理結構、低的製造成本等。圖 2-6 為空氣電極的基本構造。空氣電極是以活性碳為擴散層和集電網與催化層壓合而成，並以分隔板避開避免形成短路。

2.1.6 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。此研究的電解液為鹼性的氫氧化鉀溶液，發生在電極表面的反應相當複雜，以簡化的形式表示鋅-空氣電池陰極之全反應【45】：



一般鹼性鋅-空氣電池的開路電壓（Open Circuit Voltage, OCV）並不等於電動勢，其值約 1.45V，且隨放電條件變化，電池的工作電壓約在 0.9~1.3V，放電後的閉路電壓（Close Circuit Voltage, CCV）為 1.1~1.3V【46】。

2.1.6.1 空氣陰極之還原半反應

根據文獻【47-48】所提及的氧還原反應（Oxygen Reduction

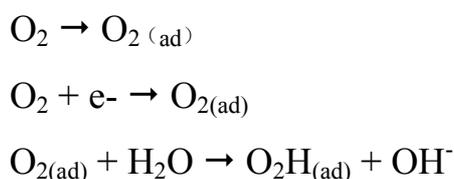
Reaction, ORR), 依生成中間產物 H_2O_2 可分成兩大類, 整理如表 2-5。

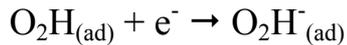
Goldstein 和 Tseung 【47】認為若是機制一反應, 表示兩個氧原子都化學吸附在催化劑表面上, 以 side-on 的形式出現。由於在鹼性電解液中, 催化劑表面會吸附很多 OH^- 離子, 氧分子通過擴散層吸附在電極表面且從外界電路進行部分電子轉移, 以單鍵鍵結成 $\text{O}-\text{O}$, 如圖 2-7 之 (1) 所示; 接下來 $\text{O}-\text{O}$ 會和鄰近的 OH^- 形成氫鍵, 若在電極表面上有晶格缺陷或不純物產生易形成 kink site, 而在 kink site 的 OH^- 則容易和鄰近的水分子形成氫鍵, 如圖 2-7 之 (2) 所示; 再來則會因為電子傳遞而將 $\text{O}-\text{O}$ 鍵和水分子打斷, 如圖 2-7 之 (3) 所示; 最後則會打斷 OH^- 鍵並在電極表面上重新排列, 如圖 2-7 之 (4) 所示。

此外 Evans、Tseung 和 Bevan 【49-50】認為氧分子有可能會吸收熱能而分解為氧原子, 如圖 2-8 之 (1) ~ (4) 所示, 氧分子會先分離(pseudo-splitting)形成氧原子, 並吸附在電極表面上; 皆下來在 kink site 的氧原子和水分子進行還原反應, 如圖 2-8 (5) 所示。



Goldstein 和 Tseung 【47】認為氧分子有可能在催化劑表面上以 end-on 的形式出現, 進行機制二反應, 如圖 2-9 所示。首先一個氧原子以化學吸附在電極表面, 另一氧原子裸露在外, 也是從外界電路進行部分電子轉移, 與相鄰的 OH^- 形成氫鍵, 再來則會因電子傳遞而將水分子打斷, 最後才會打斷 OH^- 鍵, 產生 HO_2^- 離子之中間產物。其中細部反應機制表示如下 【48、51】:





此外 Goldstein 和 Tseung 【47】認為氧分子也有可能 在催化劑表面上以 side-on 的形式出現而進行機制二反應，如圖 2-10 所示。

2.1.7 鋅-空氣電池之構造

在早期鋅空氣電池使用含微量水銀的鋅塊為陽極，現今新式鋅空氣電池為了有大功率輸出，多設計大面積的空氣電極，及多孔或顆粒的鋅為陽極，在電解液上也有所改變 【52】。

2.1.7.1 鋅電極

(一)鋅電極之特性要求 【53】：

一般要求的特性為(a)高比表面積和(b)低自放電

(a).高比表面積：光滑鋅電極放電極限為 100 mA/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。所以現今的鋅極板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。

(b).低自放電：電極需做適當的處理，使其降低在電解液中的腐蝕速率，減少自放電的損失和氫氣產生所造成電極內部壓力的蓄積。

(二)鋅電極的形式 【53】：

鋅板式的陽極除了由密實的鋅金屬板做成之外，還有多孔鋅金屬板。

(a).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是利用鋅顆粒的燒結、鋅顆粒塗佈、混合 PTFE、PS、epoxy 等高分子

的鋅顆粒或黏結劑以及電鍍鋅於網狀的惰性金屬基板上及鋅顆粒等方式。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。

電極材料一般除了鋅之外還有氧化鋅，此外還會添加一些添加物。典型的鋅電極組成主要是由超過 90 wt%的鋅粉加氧化鋅粉，小於 5%的高分子黏著劑，再加小於 5%的金屬添加劑。添加劑這些金屬添加物到鋅-氧化鋅電極，做為二次電池的電極材料，以改善性質。

(b).鋅金屬粒子式：

以鋅金屬粒子作為電極反應物時，鋅粒子直接與電解液混合，再加上電流收集器(current collector)後作為電極，鋅粒子會沉澱至底部，而造成電極的不均勻。為了避免這種情況發生，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的均勻分佈。

2.1.7.2 電解質

電池的電解質必須具備(1)穩定，即使在工作條件下不會發生氧化或還原反應；(2)具有高導電，以減少歐姆極化；(3)陰離子不在電催化劑上產生吸附，防止覆蓋催化劑的活性中心；(4)對反應試劑(H、O)有高溶解度；(5)對 PTFE 製備的多孔氣體擴散電極，電解液不能浸潤 PTFE，以防降低排水性。

選擇 KOH 擔任試驗電解質，主要是因 KOH 具有高電導，腐蝕性較酸低的多，其陰離子 OH⁻是氧陰極還原的反應物，在電催化劑上不產生特殊吸附。氧的電化學還原反應比在鹼性介質下比在酸性介質中更易進行，其在鹼性介質下陰極極化程度也遠低於酸性介質。

2.1.7.3 空氣陰極【54】

空氣陰極為具有高孔隙度及高的比表面積，並能維持穩定三相(氣-固-液)平衡之電極。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，其結構較為複雜，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 2-11 及圖 2-6，通常包含以下幾個步驟：氣體的溶解→擴散→吸附→電化學反應→反應物剝離進入溶液。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，負責防堵電解液的外漏。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。一般為了加強空氣極的性能，通常會將擴散層的厚度降低。使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【55】，提升氣體通過的機會。

(二)集電網：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【52】。

(三)催化層：又稱為反應層，負責氧的催化。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【56】。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【57】。

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 2-20 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【58】。

(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【59】。

2.2 氧化物性質的催化劑

催化劑的選定主要為提升電池的比功率和放電電流：催化劑主要之考量有，兼顧成本和供給是否容易、化學穩定性高、環境衝擊性小，重複使用率高、無毒...等。

對氧化物電極的研究一直是鋅-空氣電池研究的一個重點，氧化物電極實際上是一個氣體擴散電極，材料的吸附作用對其電極的性能影響很大。當吸附作用過弱時，電極表面吸附氧的濃度會大大的降低，會使其反應速率降低，甚至會改變反應的控制步驟；相反的吸附能力過強時，則表面覆蓋度就會過大，同樣會減低其反應速率。

2.2.1 氧化物性質的催化材料

用來加速氧氣還原反應的催化劑有很多種，其中還原效率最高的為白金(Pt)或 Pt 合金，但由於白金價格過於昂貴且對反應的選擇性低等缺點，使得研究趨向於尋找能替代白金且具有高催化活性的催化劑。這些替代的催化劑有

(1)鈣鈦礦 (perovskite)

目前最普遍之催化劑，對於氧化還原具有不錯的性能表現，結構為 ABO_3 ，並可能摻雜不等比例金屬於 A 或 B 中，增加整體導電度。

(a) 無 doping (ABO_3) 【4, 8, 12-16】

常見有 $ANiO_3$ ($A=La, Nd, Pr, Sm, Eu$)、 $LaBO_3$ ($B=Mn, Co, Sr, Ti, Fe$)、 $SrVO_3$ 、 $SrFeO_3$ 【17】 等。

(b) 有 doping

(α) $AA'BO_3$

常見有 $La_{1-x}Ca_xCoO_3$ 【21-23】、 $La_{1-x}Ln_xO_3$ ($Ln=Nd, Sm$) 【24】 ... 等。

(β) $ABB'O_3$

常見有 $LaNi_{1-x}MO_3$ 、 $LaNiO_3$ ($M=Fe, Co, V$) 【25】 ... 等。

(γ) $AA'BB'O_3$ 【26-30】

常見有 $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_3$ 【26】、 $La_{1-x}Ba_xMn_{1-y}Cr_yO_3$... 等。

(2) 尖晶石 (spinel)

為 AB_2O_4 結構，目前常見有 Co_3O_4 、 $NiCo_2O_4$ 【7-8】、 NiB_2O_4 ($B=La, Pr, Nd$) 【9】 ... 等。

(3) 綠燒石 (pyrochlores) 【10-11】

為 $A_2B_2O_7$ 結構，分有摻雜與無摻雜兩種。

(a) 無 doping ($A_2B_2O_7$)：常見 $A=Bi, Pd$ 而 $B=Ru, Ir$ 。

(b) 有 doping ($A_2B_{2-x}B_xO_7$)：例如 $Pb_2Ru_2Pb_{1-x}O_{1-y}$ 、 $Bi_2Ru_{2-x}Pb_xO_7$ 。

(4) 金屬螯合物催化劑 【4-5】

此催化劑的優點為可用於酸、鹼、中性溶液。將金屬原子如 Co 、 Fe 、 Mn 、 Ni 和酚菁等物，在 $400\sim 1000^\circ C$ 燒結，通入惰性氣體，燒結時間為 $1\sim 4$ 小時，合成如 Heme、Cocyclam、Tetra (p-methoxyphenyl) porphyrin (簡稱 CoTMPP)、CoPc、CoTPP... 等。

(5)混合金屬催化劑【4】

如 Co-Fe、Ag-Hg、Pt-Pd、Pt-Bi、Pt-Ni、La-Bi 等，另外也有在 Pt 中摻 Cr，Cu 和 CuO 合成 Pt-Cr-Cu 的催化劑。混合金屬催化劑通常會比單一催化劑效果好。

(6)金屬氧化物【4】

主要為過渡金屬氧化物，NiO+Li₂O、Co₂O₃、RhO₃、Ni-MnO₂、Co₃O₄【6】、RuO₂-TiO₂ 等。

在許多發表的催化劑中，其扮演的腳色為少數為速兩個電子的還原反應(2-2式)，少數為直接經由四個電子的過程之氧還原反應。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。

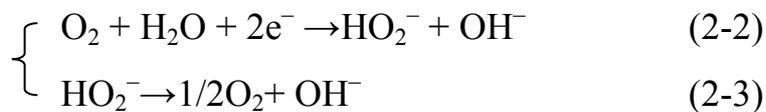
氧化錳 (MnOx)為廣受使用於氧還原電極之催化劑，其價格便宜且對於 HO₂⁻的催化分解反應相當有效。Lanqun Mao 等人利用旋轉電極法及循環伏安法提出氧化錳(包含 MnO₂、Mn₂O₃、Mn₃O₄、Mn₅O₈及 MnOOH) 對於氧還原反應的機制，發現氧化錳對於兩個電子的氧還原反應完全沒有加速能力，反而直接發生四個電子的氧還原反應，證明氧化錳與其他催化劑催化反應過程不同，而展現出異相催化的特性，雖然氧化錳並不會增加兩個電子的氧還原反應，但卻會加速 HO₂⁻的分解【31-32】。

2.2.2 鈣鈦礦氧化物的催化活性

理想鈣鈦礦結構 (Pervoskite)之單位晶胞示意請參閱圖 2-12，A 是離子半徑較大之陽離子，B 是離子半徑較小之陽離子，X 則是陰離子，a 是晶格長度，圖 2-12(a)是 A 離子在單位晶胞中心之表示法，八個在角落的 B 離子(與六個陰離子所形成的 -BX₆ 八面體陰離子團)

圍繞 A 離子，a 是晶格長度；圖 2-12(b)則是 B 離子在單位晶胞中心之表示法，八個在角落的 A 離子(與十二配位的陰離子團)圍繞 B 離子。

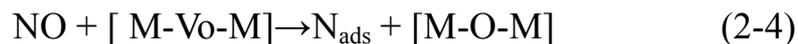
空氣中的氧通過擴散層進入到催化層上進行還原反應，其過程的反應速率決定步驟在空氣陰極對於氧氣的還原反應【33】，氧氣的還原過程可分為四個電子的還原反應(2-1 式)及兩個電子的還原反應(2-2 式)，反應式可表示為：



其中兩個電子的反應會生成 HO_2^- ，雖然 HO_2^- 可被分解，但這過程往往相當緩慢，因此需要藉助催化劑，加速 HO_2^- 的分解。

在鋅-空氣電池應用中，一般認為 HO_2^- 與電池極化現象的產生有絕對關聯性。為了避免極化現象產生，如何使反應 $\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^-$ 快速進行 4 個電子移轉反應就成為重要研究課題，而適當電化學催化劑材料的應用，可以降低反應活化能使反應較容易發生，因此在過去幾年內有相當多的研究【34-38】。

如 R.J.H. Voorhoeve 認為在 Co 基與 Mn 基的鈣鈦礦氧化物其表面會形成氧的空缺而產生缺陷，為了彌補此一缺陷，當氧化物經過此空缺附近時會被吸附並被奪去氧離子，如 NO 通過具 O 位空缺的氧化物時會較容易奪去氧原子【39】，如下所示：



研究中所產生的過氧化物 HO_2^- 會阻礙電化學反應的後續還原作用，藉由適當催化劑的選擇希望能促進 HO_2^- 通過催化材料時較容易被奪去氧原子而反應成為 OH^- 【40】。

2.2.3 催化劑物性

由文獻【66、67】Marshmoto 和 Bockris 等人則由催化劑本身和其與電解液間之鍵結去分析催化活性，而主要催化電解反應為 Bsite，其中最重要為 d 軌域中電子之數目。

在 d 軌域能階中可分為 t_{2g} 和 e_g 兩個能量帶， t_{2g} 又可成為 d_{xy} 、 d_{xz} ， d_{yz} 三能階，其中 d_{xy} 能階高於 d_{xz} 和 d_{yz} ； e_g 可分為 d_z^2 和 $d_{x^2-y^2}$ 兩能階，其中 $d_{x^2-y^2}$ 能階高於 d_z^2 。電子會從低能量填起，只有 Co 和 Ni 電子有填到 d_z^2 軌域。若在氧還原之反應中，文獻提及催化劑原子間主要有三種力存在，(1) 在 M-M 間 M 之 t_{2g} 軌域相互作用形成 π^* 帶，(2) 在 M-O-M 間 M 之 t_{2g} 軌域和 O 之 P_π 相互作用形成 π^* 帶，(3) 在 M-O-M 間 M 之 e_g 和 O 之 sp_σ 形成之 σ 帶，其中 M 為過渡金屬。而影響催化劑活性又和 e_g 較相關而和 t_{2g} 較無關係，換言之 σ^* 帶比 π^* 對於氧還原有決定性之影響，也就是說氧分子在 σ^* 比在 π^* 有更佳電子移動率。



2.3 催化反應動力學— H_2O_2 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)，當催化劑與反應物間存在界面，使兩者分隔。

在作動力學研究時，一般以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。

2.3.1 反應速率

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 2-13 為反應物濃度及生成物體積對時間的函數曲線。

$$\nu_{\text{H}_2\text{O}_2} \equiv -\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = 2\frac{d[\text{O}_2]}{dt} \equiv 2\nu_{\text{O}_2} \quad (2-6)$$

$$\theta_0 - \theta(t) = 2n_{\text{O}_2}$$

$$\theta(t) = \theta_0 - 2 \times \frac{1 \text{ atm} \times V(t)}{RT} \quad (2-7)$$

其中 θ_0 ：反應開始時(t=0)，H₂O₂ 的初始莫耳數(mmol)

$\theta(t)$ ：經 t 時間後，已反應 H₂O₂ 的莫耳數為 θ (mmol)

V(t)：經 t 時間後，生成 O₂ 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 H₂O₂ 分解反應中，假設它為擬均相一級反應(pseudo-homogeneous first-order reaction)，(2-8)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。

$$\text{當 } \theta = 1 \text{ 時 } \ln(n_{\text{H}_2\text{O}_2}) = -k't \Big|_{\epsilon=0} \quad (2-8)$$

$$\Rightarrow \ln \left[\frac{\frac{WK}{34} - 2n_{\text{O}_2}}{\frac{WK}{34}} \right] = -k't \quad (2-9)$$

$$\Rightarrow \ln \left[1 - 2 \times 34 \frac{Po}{RT} \times \frac{Vo_2}{WK} \right] = -k't \quad (2-10)$$

$$\Rightarrow Vo_2 = fXv(Vo - 2 + Xv) - 2 + Xv \quad (2-11)$$

將(2-9)式積分後可得 θ 對 t 的函數方程式(2-10)式，將實驗數據利用此一方程式作圖如圖 2-14，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_{O_2} ，再利用(2-7)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，



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

U 型管校正

(1) A、A'理論值推導：(參考圖 2-15 (b))

a 管長 30 cm (直尺量測) $\times A = B \text{ cm}^3$ (scale)

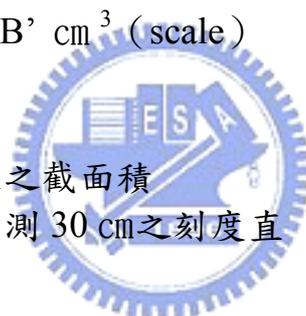
$$A = B/30 \text{ cm}^2$$

b 管長 30 cm $\times A' = B' \text{ cm}^3$ (scale)

$$A' = B'/30 \text{ cm}^2$$

A, A' : a, b 管徑之截面積

B, B' : a, b 管量測 30 cm 之刻度直



(2) 已知 $A+A'=C$ (參考圖 2-15 (a))

$$V_w = X' \times A' + X \times A \tag{2-12}$$

$$= X'(1.778 - A) + X \times A$$

$$= 1.778X' + (X - X') \times A$$

$$(X' - X)A = 1.778X' - V_w \tag{2-13}$$

$$\underline{X} \times m = y \text{ (參閱 2-16(a))}$$

V_w : a, b 管的總上升體積

X, X' : 液面位移長度

(3) $X = X_v / A$, $X' = X'_v / A'$ $X_v = X'_v$

$$X' = (A X) / 1.04 = (A/A') X$$

$$h = X + X' = C \quad X = C (X_v / A) = (1 + A/A') X$$

$$= (1 + A/A') (X_v / A) = (1/A + 1/A') X_v \tag{2-14}$$

h : 加入水後上升之高度 (cm)

X_v, X'_v : 管面 scale 液面前進或後退之體積

(4) $W(g)$: 針筒量取 2c.c. , 置杯中重量

K (Wt%) : 起始濃度成分

H_2O_2 重 : $W \& K$

H_2O_2 mole : $W K/34(g)$

$$\theta_0 = W K / (2 + V_0) \text{ (mole/sec)} \quad (2-15)$$

釋放 O_2 , 杯內體積保持 $2 + V_0$ $H_2O_2 \rightarrow H_2O + 1/2 O_2$

O_2 釋放率 (mole/sec) = $- H_2O_2$ 減少率 / 2

$$PV = nRT, P = P_0 \left(1 + \frac{h}{1034}\right), h = X' - X$$

$$V = \left(1 + \frac{h}{1034}\right) V_0 \quad (2-16)$$

$$V = V_0 - XA$$

$$(V_0 - XA) \left(1 + \frac{h}{1034}\right) = V_0 \quad (2-17)$$

$$V_0 \left(\frac{h}{1034}\right) = XA \left(1 + \frac{h}{1034}\right) \text{ (參考圖 2-16(b))} \quad (2-18)$$

$$\underline{X} \times m = y$$

(5)

$$\frac{dn_{O_2}}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{dn_{H_2O_2}}{dt} \quad (2-19)$$

$$\Rightarrow \frac{dn_{H_2O_2}}{dt} = -k \left(\frac{n_{H_2O_2}}{2 + V_0} \right)^\theta \times S.A. \times W_{catalyst} e^{-E/kt} \quad (2-20)$$

$$= -k' n_{H_2O_2}^\theta \quad (2-21)$$

$$P_0 V_0 RT, n_{O_2} = \frac{1}{2} [n_{H_2O_2}^0 - n_{H_2O_2}], n_{H_2O_2}^0 = \frac{WK}{34}, \frac{WK}{34} - 2n_{O_2} = n_{H_2O_2}$$

V_0 : 1 atm 空氣的體積 , 加入水 V_w , 得 X_v' , $h = X + X$

$$P = P_0 \left(1 + \frac{h}{1034}\right), P_0 V_0 = nRT, PV = nRT$$

$$V: \text{空氣體積 } V = V_0 \frac{P_0}{P} = V_0 \left(1 + \frac{h}{1034}\right)^{-1}$$

$$V_0 - V_w + X_v = V = V_0(1+f) - 1 = V_0(1+f)$$

(6) 加 2 cm² 2 H₂O₂ 後: X_v=1.6c.c., X=1.6/0.73=2.2

$$V = V_0 + \Delta V = V_0 + 1.6 \quad \Delta V = 1.6 = X'v, \quad X' = 1.6/1.04 = 1.5, \quad P_0 = 1 \text{ atm}$$

$$P = P_0 + \Delta P, \quad \Delta P = \rho gh$$

$$P_0 = 1 \text{ atm} = \rho \times g \times 1034 \text{ cm}$$

$$f = 1/1034(1/A + 1/A')$$

$$P = P_0(1 + h/1034) = P_0(1 + fX_v)$$

H₂O₂ 釋放 O₂ 體積 V_{O₂} (1 atm)

1 atm 下, 氣體(air+O₂)體積 = V₀ + V_{O₂}

P atm 下, 氣體(air+O₂)體積 = (V₀ + V_{O₂})

$$\text{容積} = (V_0 - 2\text{cc}) + X_v$$

$$V_0 + V_{O_2} = (1 + fX_v)(V_0 - 2 + X_v) \quad (2-22)$$

$$V_{O_2} = fX_v(V_0 - 2 + X_v) - 2 + X_v \quad (2-23)$$

(7) 當 $\theta=1$ 時

$$\ln(n_{h_2O_2}) = -k't \Big|_{\varepsilon=0}$$

$$\ln \left[\frac{\frac{WK}{34} - 2n_{O_2}}{\frac{WK}{34}} \right] = -k't \quad (2-9)$$

$$\Rightarrow \ln \left[1 - 2 \times 34 \frac{P_0}{RT} \times \frac{V_{O_2}}{WK} \right] = -k't \quad (2-10)$$

$$\Rightarrow V_{O_2} = fX_v(V_0 - 2 + X_v) - 2 + X_v \quad (2-11)$$

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(2-10)式之 k 對 W_{cat} 作圖以求得 k_{hom} 與 k_{het}, 如圖 2-17, 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。

$$k \text{ value} = k_{\text{hom}o} [C] + k_{\text{het}} W_{\text{cat}} \quad (2-24)$$

其中 $k_{\text{hom}o}$: 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)

2.3.2 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，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(2-7)式加以修正。由(2-25)式可得知 O_2 反應速率與反應物濃度的關係

$$v_{o_2} = A [H_2O_2] k' e^{-\frac{Q}{KT}} = k [H_2O_2] \quad (2-25)$$

其中 $A = \alpha W_{\text{cat}}$: 催化劑的總表面積

$e^{-\frac{Q}{KT}}$: 反應時的活化能

k' : 一常數

由(2-26)式可知速率常數 k 與催化劑表面積的關係，因此可利用(2-27)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。

$$k = \alpha W_{\text{cat}} k' e^{-\frac{Q}{KT}} \quad (2-26)$$

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

2.3.3 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： $k = Ae^{-\Delta E_a/RT}$ ，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【42】。活化能可由實驗求得，如圖 2-18，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 $-\Delta E_a/R$ 。

$$k = Ae^{-\Delta E_a/RT}$$
$$\ln k = \ln A - \frac{\Delta E_a}{RT} \quad (2-28)$$

2.4 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【60】。

2.4.1 極化現象

當電流通過電極時，其電極電勢偏離平衡值的現象稱極化現象。在理想狀態下，燃料電池應具備很高的發電效率，但實際上卻只有 30~60% 之間，造成效率降低的主要原因是因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，但過電位存在時，會產生不可逆的電位，導致能量損失【54】。一般極化現象可歸類為幾種如圖 2-19：

- (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 (2-29)式，因此實際所產生的能量必須減去所損失的能量。

$$E_{loss} = \eta_{activation} + \eta_{ohmic} + \eta_{concentration} \quad (2-29)$$

$$E_{actual} = E_{ideal} - E_{loss} \quad (2-30)$$

2.4.2 電極反應動力學

電極動力學(Electrode Kinetics)，可進一步認識電池的輸出電能(Power)為電流乘上電壓($P=I \times V$)。如何降低電壓下降的極化現象而獲得輸出電流的較大值，為現今的研究重點。

電池工作，輸出電能，對外作功時，電池燃料(H)和氧化劑(O)的消耗與輸出電量之間的定量關係為法拉第第一、第二定律。

法拉第第一定律:燃料和氧化劑在電池內的消耗量與電池輸出量成正比，即:

$$\Delta m = k_e \times Q = k_e \times I \times t$$

Δm : 化學反應物質消耗量

Q: 電量(等於電流強度 I 和時間 t 的乘積)

k_e : 比例因子(表示產生單位電量所需的化學物質質量，稱電化當量)

法拉第第二定律反映燃料和氧化劑消耗量與其本性之間的關係。

電極反應是一個異相過程，發生在電極和溶液的界面，所以會有反應物向界面擴散及生成物由界面向溶液本體的擴散過程。大部分的電化學反應皆涉及一個以上電子的轉移，同時這些電子的轉移過程並非是一次完成的，可能是各單電子步驟的轉移過程組合【60】。

在陰極的電極反應過程中，過電位與電流的關係可由(2-31)式表示，此式即為 Tafel 方程式。

$$\eta = a + b \ln i \quad (2-31)$$

$$\begin{aligned} \text{其中} \quad a &= \left(\frac{RT}{\alpha n F}\right) \ln i_0 \\ b &= -\frac{RT}{\alpha n F} \end{aligned} \quad (2-32)$$

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 2-20，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 鋅-空氣電池發展史

時間	事由
1800	Bayeyer 提出以空氣中的氧氣作為去極劑之想法
1801	Van Marum 驗證將電池放置於純氧大氣環境中，能有效增加電池能
1868	G Leclanché 發明乾電池，陰極為石墨碳棒，陽極為
1878 1879	Maiche 發展出第一個中性鋅-空氣電池。電解質，NH ₄ Cl、陽極，鋅片、陰極，含少量 Pt 的活性碳。第一次世界大戰時曾使用過，但因碳電極負載小(只達到 0.3mA/cm ²)，發展上受到限制。 $\text{Zn} \mid \text{NH}_4\text{Cl} \mid \text{O}_2$ $\text{Zn} + 2\text{NH}_4\text{Cl} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{Zn}(\text{NH}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$
1902	提出鹼性燃料電池(AFC)概念(專利)
1920	科學界與業界逐漸注意到鋅-空氣電池的價值
1923	提出多孔性結構之氣體擴散電極(GDE)概念
1932	發展出鹼性的鋅-空氣電池。電解質，20%NaOH 水溶液、陽極，汞齊化鋅、陰極，經過石蠟防水處理的多孔碳。放電時，電流密度可達到 0.5~3.5mA/cm ² ，之後提高至 7~10 mA/cm ²
1940 -1950	因鋅銀電池的研發成功，人們發現在鹼性溶液中粉狀鋅電極能在大電流條件下放電，使的鋅-空氣電池的發展更進一步
1950	M.W. Kellogg 公司克服高功率、高電壓系統的技術
1959	Bacon 發明培根電池，開發出雙孔電極。第一個鹼性燃料電池
1960	因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-空氣電池有新契機
1965	美國發展出用聚四氟乙烯(PTFE)作為黏結劑的薄型氣體擴散電極新法後，取代其他的氣體電極，電極厚度在 0.12~0.5mm 之間，最高放電電流密度可達 1000 mA/cm ² (在氧氣中)
1967	將電極加上一層 PTFE 製成的防水透氣膜，構成固定反應層的氣體擴

	散空氣電極，使電極能在常壓下工作。
1969	美國通用汽車公司，應用機械式可再充電式的鋅-空氣電池觀念，製造一輛車子
1972	開發 Activar 鈕扣式電池
1977	量化市場化
1980	開發 124V、560Ah 的車用電池應用在大型車輛上，此系統中單體電池容量為 1V、560Ah，定額電流密度為 80mA/cm ² ，最大可達 130mA/cm ²
1990	電動車用之鋅-空氣電池之研發上已達到美國先進電池協會所訂的中期目標，使得電動車實行的可能性提高
1995	以色列电燃料 (Electric Fuel) 有限公司首次將鋅-空氣電池應用於 EV 上，使得鋅-空氣電池進入了實用化階段
1995	開發鋅-空氣電池裝在總重 3500 公斤的電動郵政車上，比能量達 207W/kg，350kg 的電池可行駛 300km，美國 Dreivavk Electromotive 公司、德國、瑞典也都積極將鋅-空氣電池應用在 EV 上
2002	研製成功世界首創液體循環式鋅-空氣電池
2003	由博信電池和浙江大學共同研發鋅-空氣電池轎車，考慮電池單位重量的話是目前國內電動汽車行駛距離之最
2003	首批鋅空氣電池電動車在上海上市續行里程長達 200 公里以上。以每天用戶行駛 10 公里計算，半個月左右調換一次電池，一個月兩次，較之公共交通大大節約出行成本。用戶可以到就近的電動車經銷店享受方便快捷的換電服務，只需要 3 分鐘。
2005	POWERZINC 宣布，該公司已成功開發了一次性鋅-空氣電池系列產品。該產品具有高比能量、大比功率、體積小、重量輕、低成本、安全、環保等特點，可廣泛應用於軍用和民用領域。該產品的問世，將大大提高設備的待機時間及輸出電流。

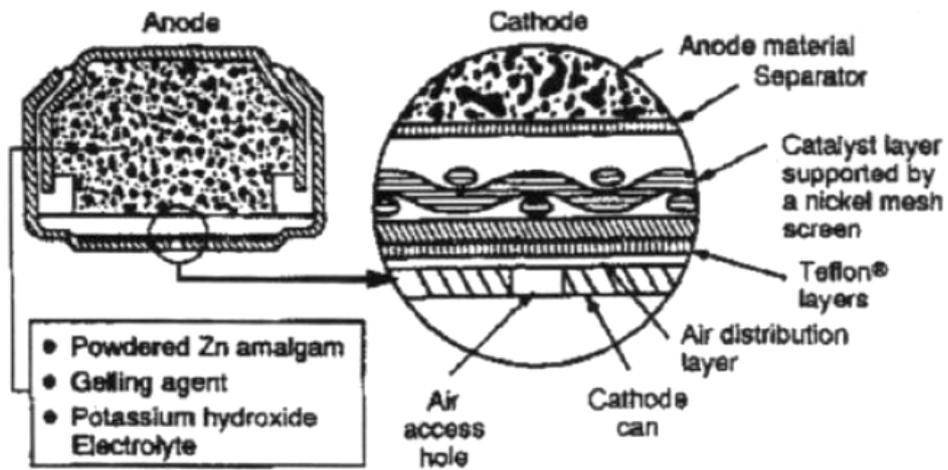


圖 2.1 鈕扣式鋅-空氣電池示意圖【44】

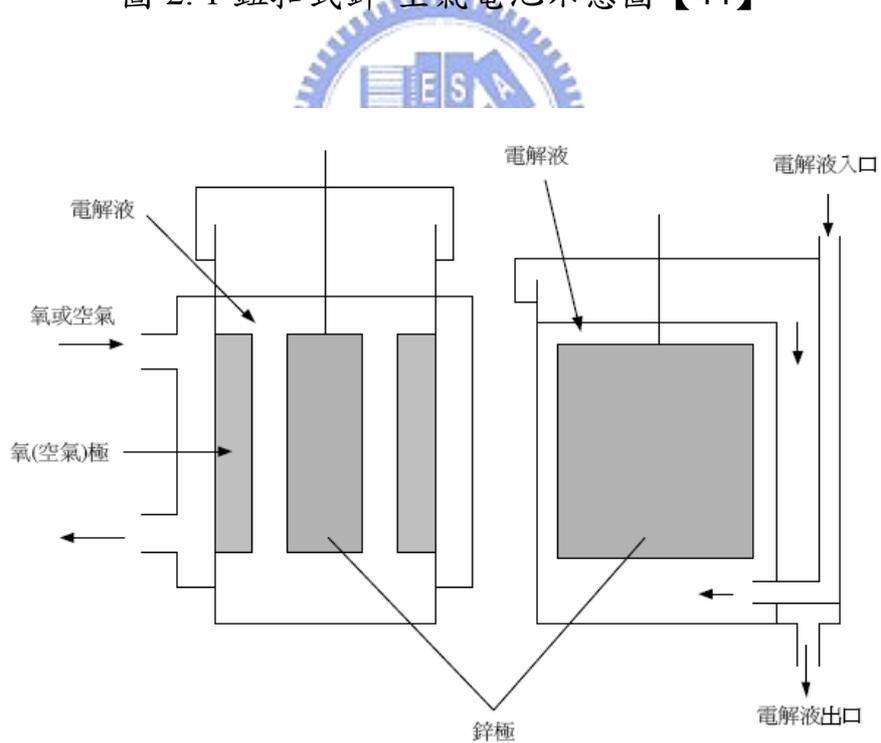


圖 2.2 為電解液循環式鋅-空氣一次電池示意圖【44】

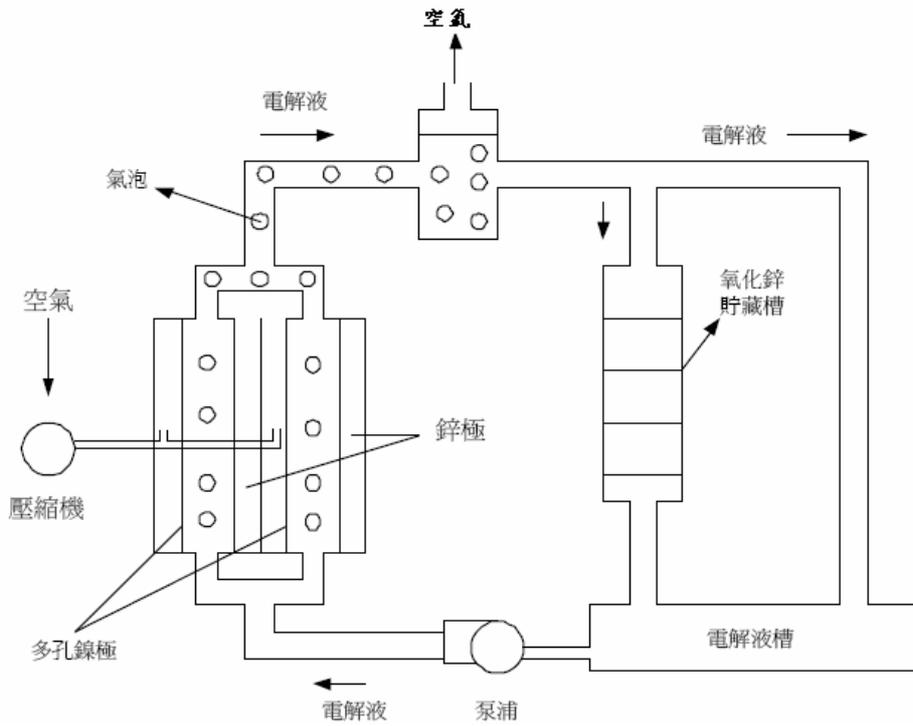


圖 2.3 兩極式電解液循環之鋅-空氣二次電極示意圖【44】

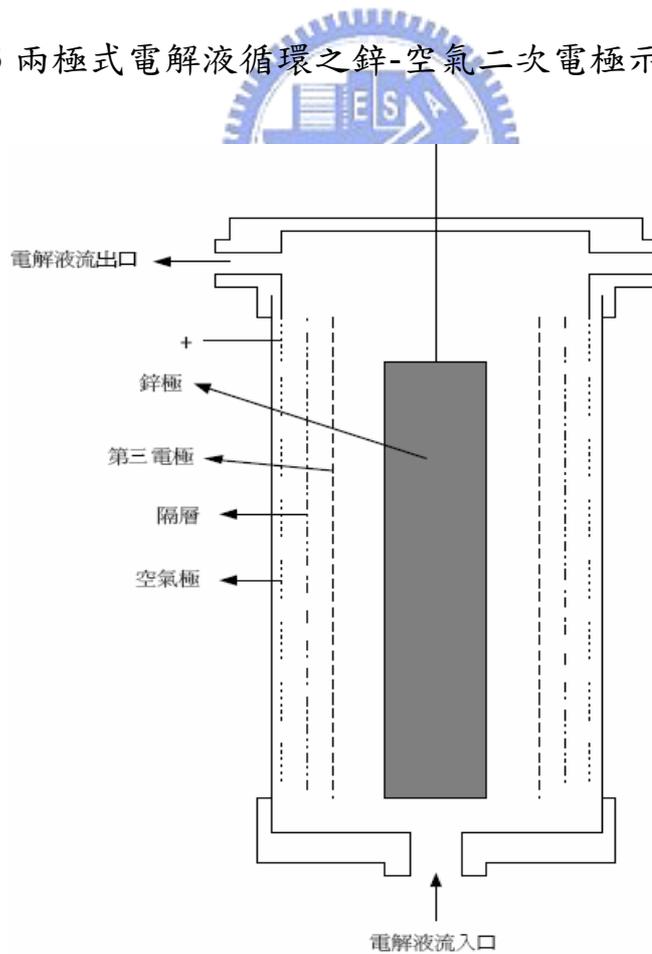


圖 2.4 三極式電解液循環之鋅-空氣二次電池示意圖【44】

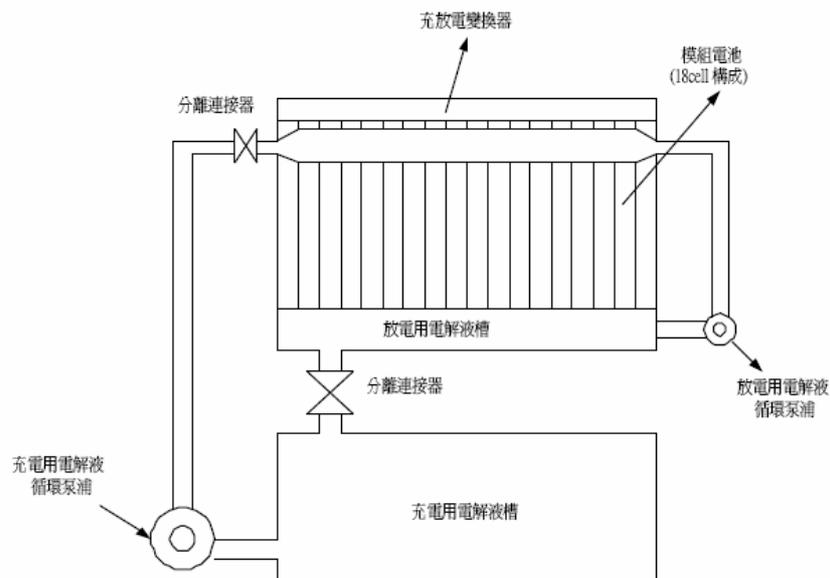


圖 2.5 電解液循環之鋅-空氣二次電池概略【44】

表 2.2 市售電池比較表

電池種類	Specific Energy (Wh/Kg)	Specific Power (Wh/Kg)	Specific Efficiency (%)	Cycle Life	Cost (\$US/KWh)
鉛酸	35-50	150-400	>80	100-500	60-120
鋅空氣	225-400	30-80	60	600	90-120
鎳鋅	55-75	170-260	70	300	100-300
鋰硫化鐵	100-130	150-250	80	1000	110
鋰離子	80-130	200-300	>95	1000	200
鎳溴	70-85	90-110	65-75	500-2000	200-250
鎳氫	70-95	200-300	70	750-1200	200-350
鎳鐵	50-60	80-150	65	1500-2000	200-400
鎳鎘	40-60	80-150	75	800	250-350
鈉硫	150-240	230	85	800	250-450
鋰高分子	110	250	>75	800	>500

表 2.3 為鋅-空氣電池的優缺點

優點	缺點
高能量密度(理論~1350Wh/Kg， 目前可達:225~400Wh/Kg)	受外在條件影響 (溼度的影響)
平坦之放電電壓	
儲存壽命長(密封下)	需要在一定溫度範圍內
無生態環保問題	陽極經由自由放電或 充電時產生氫氣
廉價(以單位重量所提供之電能)	電解液碳酸化
電容量不易受負載及操作溫度影響	



表 2.4 為鋅-空氣電池的特性比較

陽極金屬	電化當量 (g/Ah)	價數 變化	標準電動勢 (V)	工作電壓 (V)	理論比能量 (Wh/kg)	實際比能量 (Wh/kg)
鋰	0.26	1	3.44	2.4	13,231	300
鈣	0.75	2	3.41	2.0	4,547	---
鎂	0.45	2	3.09	1.4	6,867	110~130
鋁	0.34	3	2.70	1.6	7,941	200
鋅	1.22	2	1.65	1.2	1,352	225~400
鐵	1.04	2	1.28	1.0	1,231	130~155

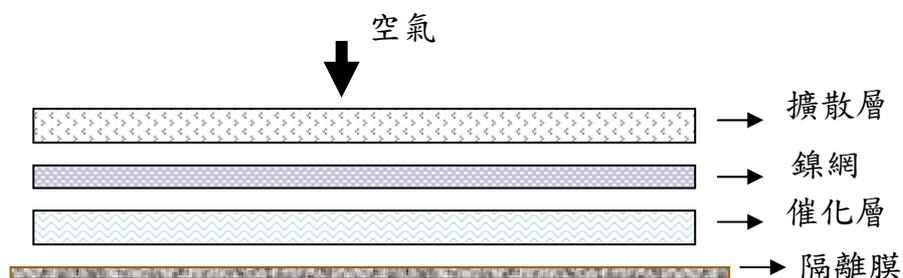


圖 2.6 空氣電極的基本構造

表 2.5 氧還原反應之反應機制

反應機制	化學反應
機制一：不生成中間產物 H_2O_2	$\text{O}_2 + 2\text{M} \rightarrow 2\text{MO}_{(吸)}$ $2\text{MO}_{(吸)} + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^- + 2\text{M}$
機制二：有中間產物 H_2O_2 生成	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$ $\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 3\text{OH}^-$
	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$ $\text{HO}_2^- \rightarrow 1/2\text{O}_2 \uparrow + \text{OH}^-$

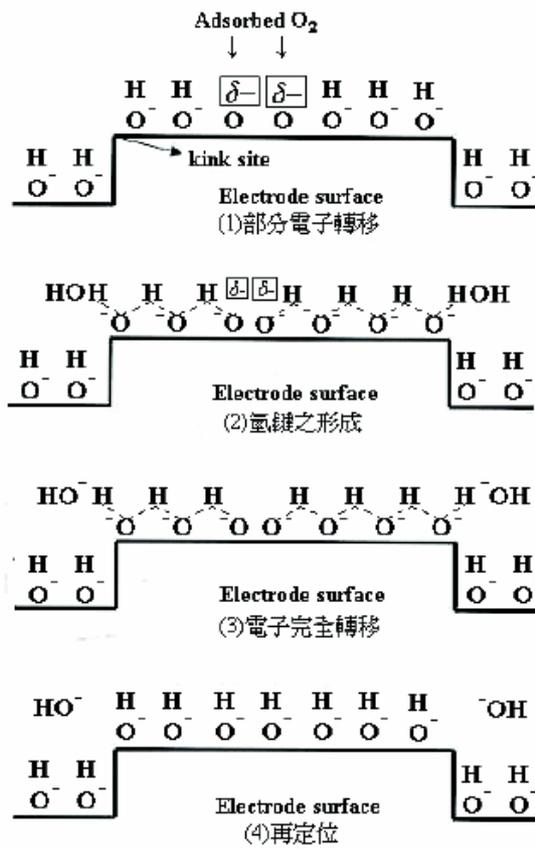


圖 2.7 氧還原反應（機制一）之細部分解圖

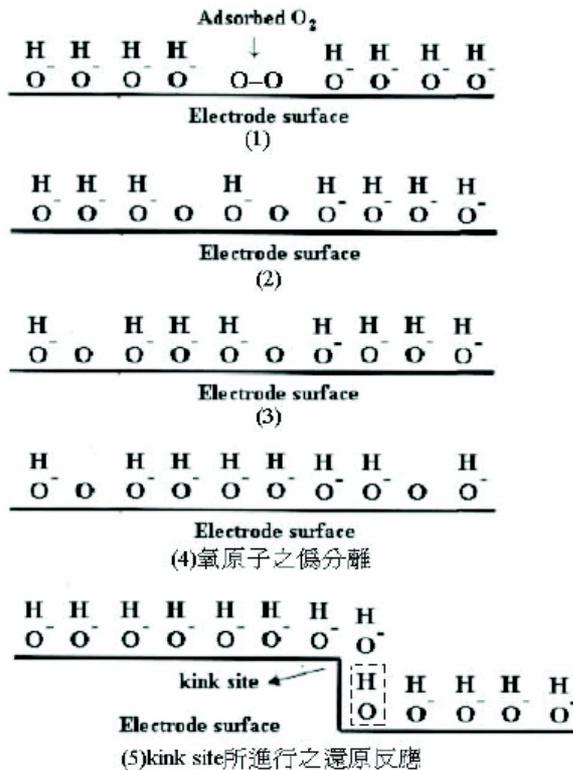


圖 2.8 氧原子還原反應（機制一）之細部分解圖【47】

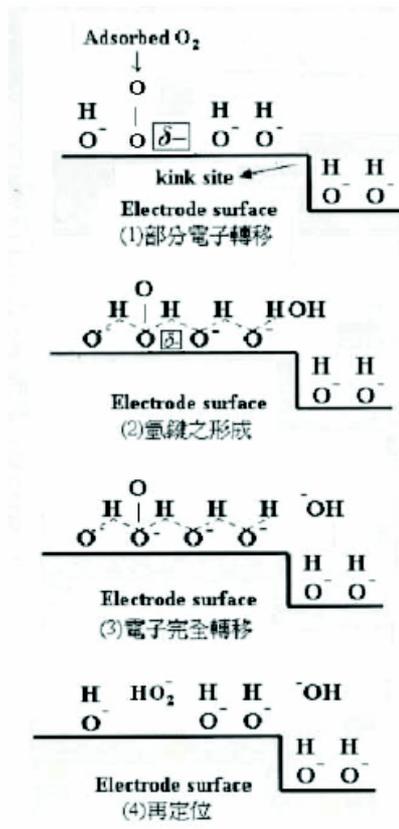


圖 2.9 氧還原生成過氧化氫離子反應（機制二）之細部分解圖【47】

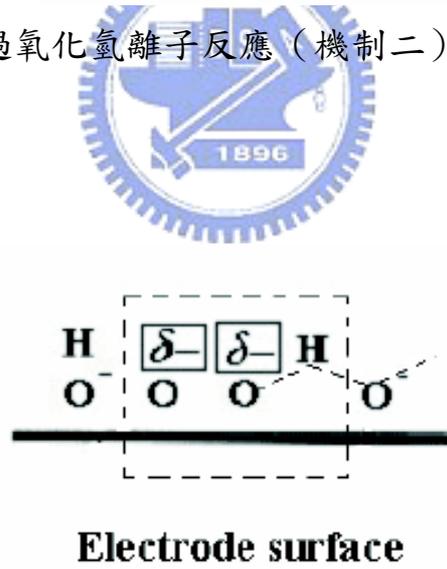


圖 2.10 氧還原以 side-on 生成過氧化氫離子反應(機制二)之機制【47】

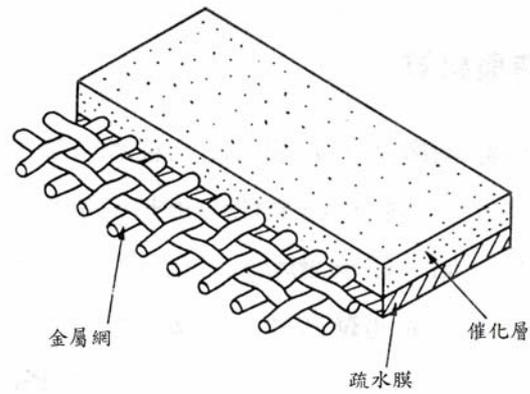


圖 2.11 空氣陰極結構圖【54】

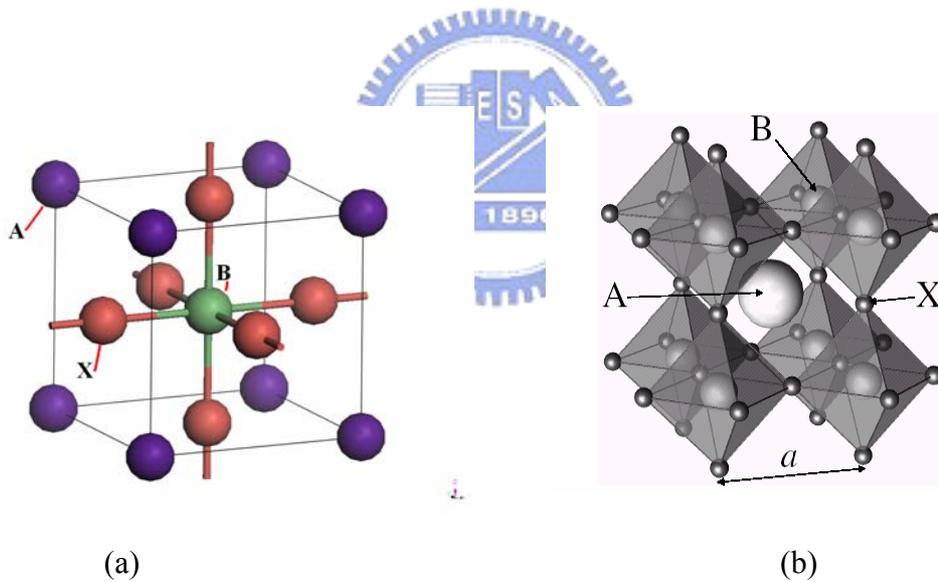


圖 2.12：理想鈣鈦礦結構(Perovskite)之單位晶胞示意圖，A 是離子半徑較大之陽離子，B 是離子半徑較小之陽離子，X 則是陰離子，(a)是 A 離子在單位晶胞中心之表示法，a 是晶格長度；(b)是 B 離子在單位晶胞中心之表示法。【17】

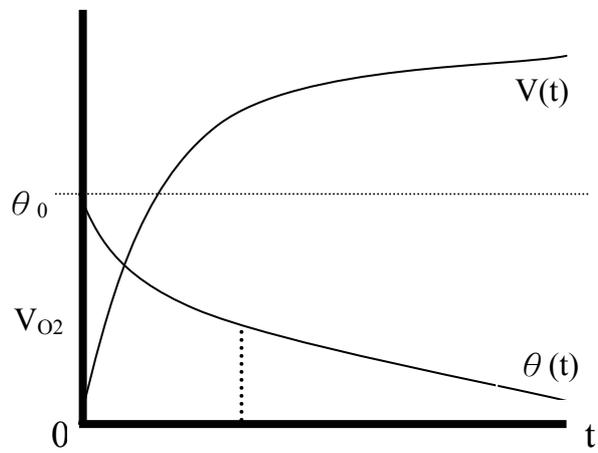


圖 2.13 為反應物濃度及生成物體積對時間的函數曲線

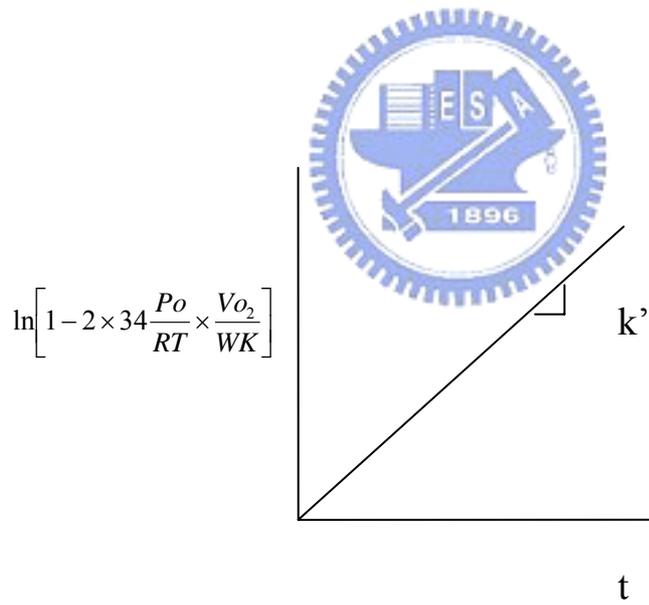


圖 2.14 所得之斜率 k' 即為速率常數

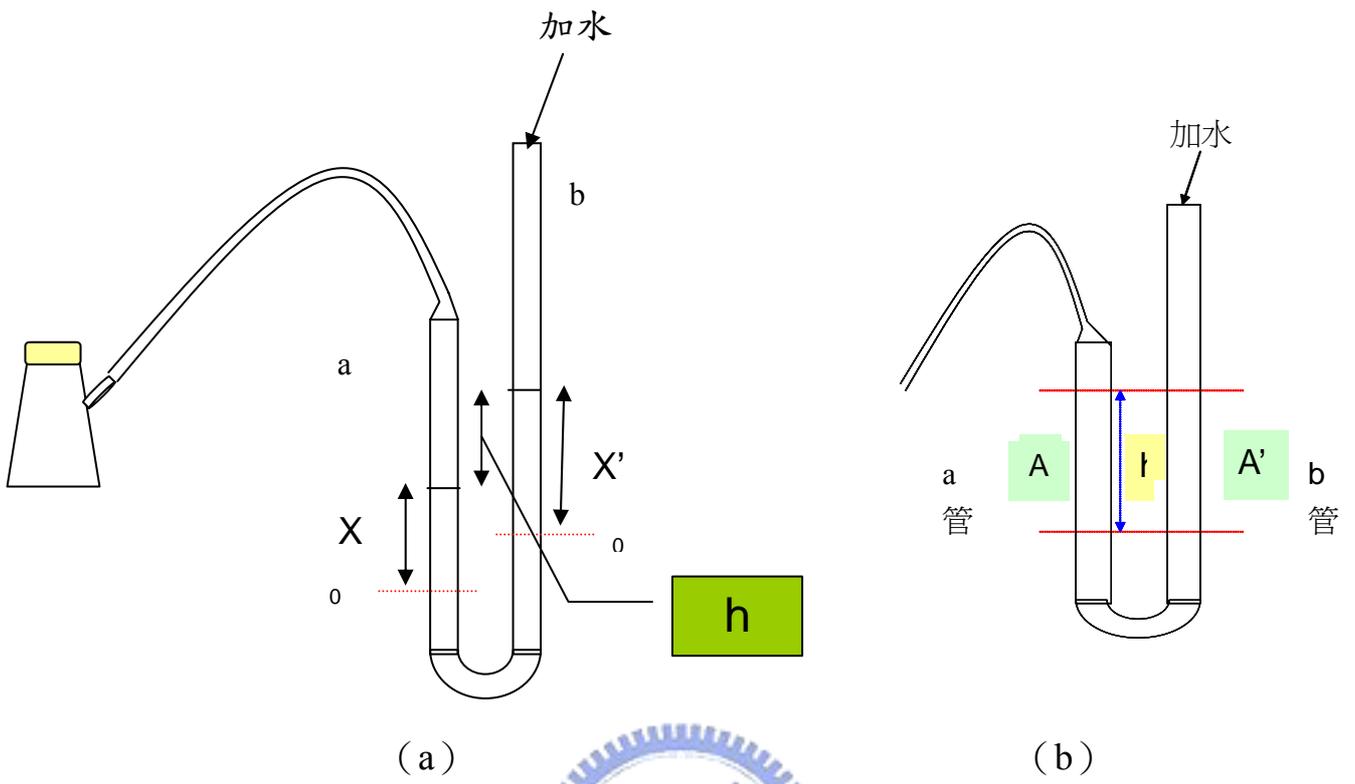


圖 2.15 雙氧水試驗校正圖

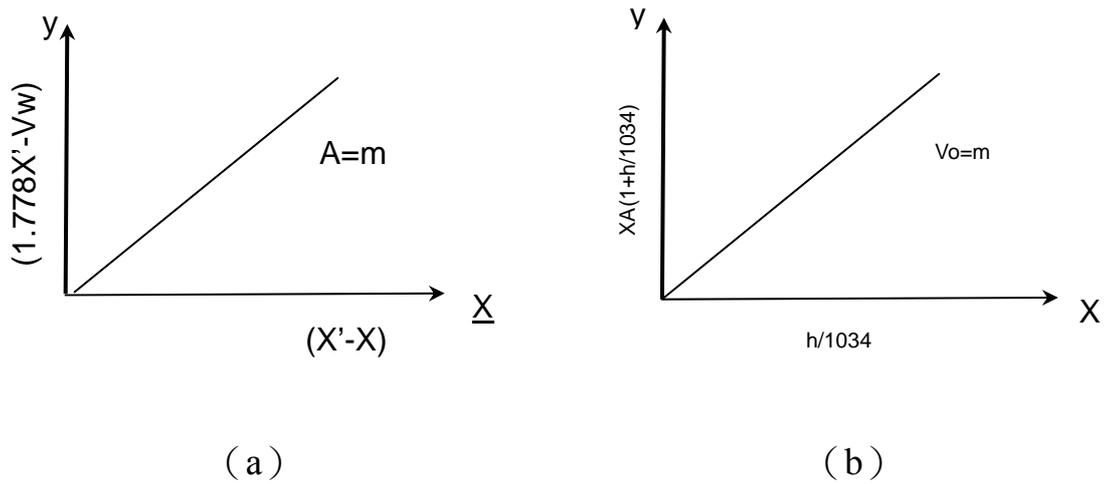


圖 2.16

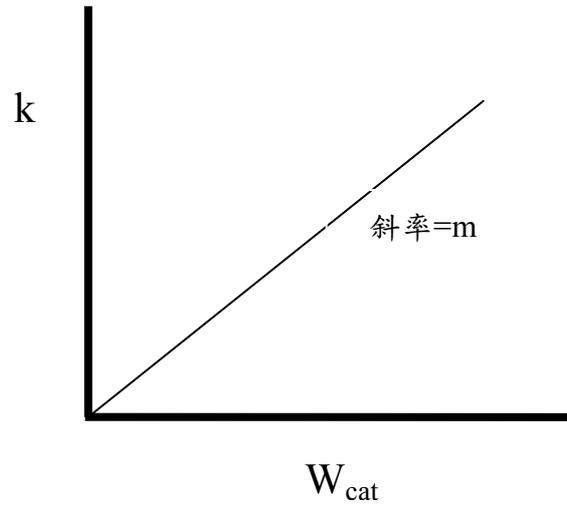


圖 2.17 不同催化劑質量下對所得之速率常數 k 之圖形

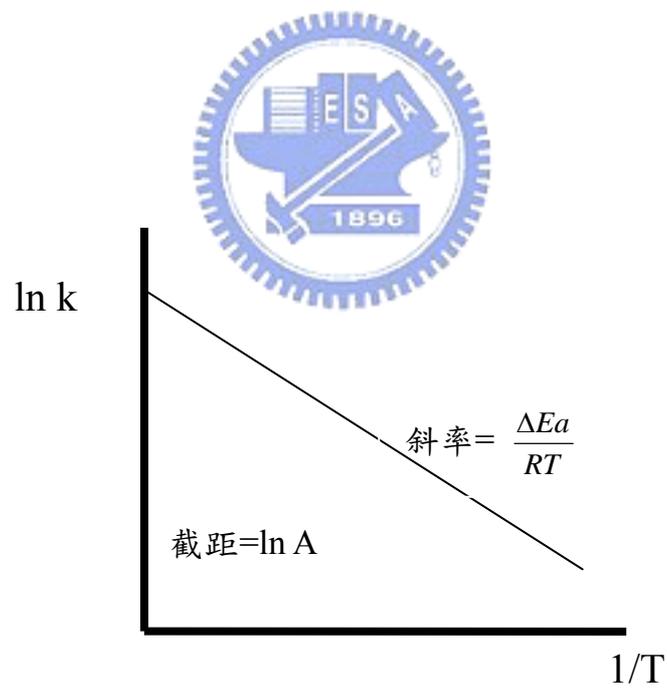


圖 2.18 Arrhenius 作圖 ($\ln k$ 對 $1/T$)

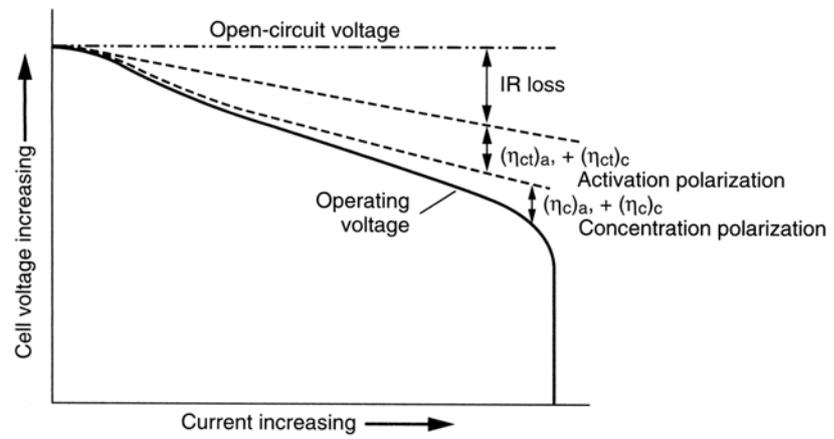


圖 2.19 電池放電時極化現象之示意圖

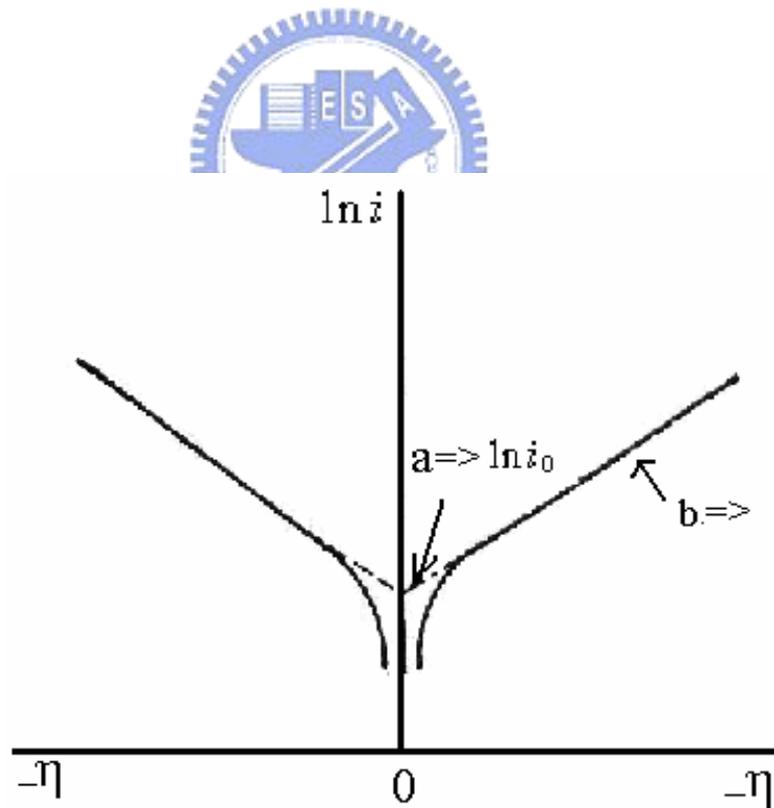


圖 2.20 典型的 Tafel 曲線圖【54】

第三章 實驗程序

3.1 實驗流程

圖 3-1 為實驗流程圖

3.2 實驗試藥

1. 硝酸鏷($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) : Alfa Aesar , 99.9%
2. 硝酸鈣($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) : R-d-H , 99-103%
3. 硝酸鈷($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) : Mallinckrodt , 95%
4. 硝酸銅($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$) : R-d-H , 98%
5. 氧化鈮(RuO_2) : Showa , 99%
6. 檸檬酸($\text{HOC}(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COOH})_2$) : J.T.Baker , anhydrous
7. 氫氧化鉀(KOH) : R-d-H , 85%
8. 二氧化錳(MnO_2) : Aldrich , 90.0+%
9. 二氧化錳(MnO_2) : Aldrich , 99.9%
10. 二氧化錳(MnO_2) : Aldrich , 99.99%
11. 雙氧水(H_2O_2) : R-d-H , 試藥特級 , 35%
12. 碳黑(Carbon black) : Cabot , Vulcan XC-72
13. 聚四氟乙烯(PTFE) : DUTAI , 60wt%
14. 酒精(Alcohol) : 景明化工 , 95%
15. 丙酮(Acetone) : 景明化工
16. 異丙醇($\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$) : J.T.Baker , 99.9%

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 VO30L LaCaCoO(A-15)、
LaCaCoRuO(A-11)、
5. 高溫烘箱：CHANNEL DV-452
6. 超高溫電器管狀爐：YOKOGAWA，model UP350E
7. 超音波振盪器：TOHAMA D200H
8. 電化學系統：Solartron，SIC 1287
9. 超強混合機：THNKY，AR-250 (7200 rpm)
10. 球磨機：新光機械工業股份有限公司
11. 篩網：BUNSEKIFURUI，Mesh No.200，0.074mm
12. H₂O₂ 分解反應裝置：慶發玻璃儀器商行承製
13. 壓膜裝置：晟貿科技股份有限公司承製
14. 油壓機：CARVER
15. 小型滾壓機：MTW，FR-E520-0.4K
16. Hg/Hg₂Cl₂ 參考電極(S.C.E)：Broadley James，R1907A-006
17. 電池裝置：台灣電力公司 綜合研究所提供
18. 隔離膜：Bulkey Dunton & Co.，Viskon Code 3748
19. 白金電極：99.9%，10×50×0.1mm³，麗山股份有限公司
20. 鎳網：1.5×3×0.14 m³，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法(Amorphous Citrate Precursor)及固態燒結法(Solid State Reaction Method)製備 La_{0.6}Ca_{0.4}CoO₃、La_{0.6}Ca_{0.4}CuO₃、La_{0.6}Ca_{0.4}Co_{0.5}Ru_{0.5}O₃、La_{0.6}Ca_{0.4}Cu_{0.5}Ru_{0.5}O₃ 粉末，作為鋅-空氣燃料電池之陰極催化劑【61】。參閱圖 3-2 ACP 流程圖、圖 3-3 固態燒結法流程圖及表 3-1 樣品編號。

3.4.1.1 La-Ca-Co-O 系列催化劑製備

(一)固態燒結法製程

- 1.依比例秤取所需之硝酸鏷、硝酸鈣、硝酸鈷粉末，均勻混合。
- 2.置爐管中燒結，(升溫 90 分鐘，在空氣氣氛下加熱到 600°C 持溫 4 小時，降溫 90 分鐘後爐冷)。
- 3.得到黑色之 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3\text{-600-4}$ (編號 S-1)。
- 4.研磨後，置球磨機球磨。
- 5.烘乾，置爐管中燒結，(升溫 90 分鐘，在空氣氣氛下加熱到 800 °C 持溫 4 小時，爐冷至室溫)。
- 6.置球磨機球磨，烘乾，研磨過篩。得黑色之 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3\text{-600-4}$ (編號 S-2)。
7. 置保存盒中儲存。

(二)ACP 法製程

- 1.依比例秤取所需之硝酸鏷、硝酸鈣、硝酸鈷粉末，分別溶於水中。
- 2.將試藥混合攪拌，此為 a 溶液。
- 3.配製計量比之檸檬酸飽和水溶液，緩慢地加入 a 溶液中(citric acid : metal ion=1 : 1)，並攪拌之。
- 4.將所得之溶液加熱至 200°C (A-1、A-2)及 100°C (A-3~A-7、A-15)，直到形成金屬溶膠。
- 5.乾燥，研磨得到先驅粉末。
- 6.將先驅物以每分鐘 21.6°C 之升溫速率，在空氣氣氛下，加熱到 600°C (A-1~A-4)、650°C (A-5~A-7、A-15)、800°C (A-2、A-4)並持溫 4 小時(A-1~A-4)、30 分鐘(A-5~A-7、A-15)，之後爐冷。
- 7.研磨過篩，得到黑色之

$\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3\text{-200solgel-600-4}$ (編號 A-1)

$\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3\text{-200solgel-600-4-800-4}$ (編號 A-2)

La_{0.6}Ca_{0.4}CoO₃-100solgel-600-4 (編號 A-3)

La_{0.6}Ca_{0.4}CoO₃-100solgel-600-4-800-4 (編號 A-4)

La_{0.6}Ca_{0.4}CoO₃-650-0.5 (編號 A-5)

La_{0.6}Ca_{0.4}CoO₃-650-1.0 (編號 A-6)

La_{0.6}Ca_{0.4}CoO₃-650-1.5 (編號 A-7)

8.將研磨後之樣品，置球磨機球磨。球磨後，烘乾，研磨過篩得黑色之 La_{0.6}Ca_{0.4}CoO₃-650-0.5 (編號 A-15)

9.置保存盒中儲存。

3.4.1.2 La-Ca-Cu-O 系列催化劑製備

(一)固態燒結法製程

- 1.依比例秤取所需之硝酸鏷、硝酸鈣、硝酸銅粉末。至於燒杯中攪拌使均勻混合。
- 2.置坩堝中燒結，(升溫 90 分鐘，在空氣氣氛下加熱到 600°C 持溫 4 小時，降溫 90 分鐘後爐冷)。
- 3.研磨過篩後之樣品置於球磨機球磨。
- 4.球磨後，烘乾。置坩堝中燒結，(升溫 90 分鐘，在空氣氣氛下加熱到 800°C 持溫 4 小時，降溫 90 分鐘後爐冷)。
- 5.將研磨後之樣品，置於球磨機球磨，烘乾，研磨，得黑色之 La_{0.6}Ca_{0.4}CuO₃-600-4-800-4 (編號 S-3)
6. 置於保存盒中儲存。

(二)ACP 法製程

- 1.依比例秤取所需之硝酸鏷、硝酸鈣、硝酸銅粉末，分別溶於水中。
- 2.將分別配置完成之試藥混合攪拌，此為 a 溶液。
- 3.配製計量比之檸檬酸飽和水溶液，緩慢地加入 a 溶液中(citric

acid : metal ion=1 : 1)，並攪拌之。

4. 加熱至 100°C (A-8~A-10)，移除多餘水分，直到形成金屬溶膠。
5. 置烘箱中乾燥，得先驅粉末。
6. 將先驅物以每分鐘 21.6°C 之升溫速率，在空氣氣氛下，加熱到 650°C 持溫 30 分鐘 (A-8~A-10)，之後爐冷。
7. 得到黑色之 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CuO}_3$ -650-0.5 (編號 A-8)
8. 將樣品，研磨(方法一:球磨機球磨(A-10)；方法二:超強混合機研磨 (A-9))。
9. 烘乾後，得到黑色之
 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CuO}_3$ -650-0.5-超強混合機研磨 (編號 A-9)、
 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CuO}_3$ -650-0.5-球磨機 (編號 A-10)、
10. 置於保存盒中儲存。

3.4.1.3 La-Ca-Co-Ru-O 系列催化劑製備

(一)固態燒結法製程

1. 依比例秤取所需之硝酸鏷、硝酸鈣、硝酸鈷、氧化鈉粉末。均勻混合。
2. 方法步驟同 La-Ca-Cu-O 固態燒結法製程。
3. 得到黑色之 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}\text{O}_3$ -600-4-800-4 (編號 S-4)。
4. 置於保存盒中儲存。

(二)ACP 法製程

1. 依照比例秤取所需之硝酸鏷、硝酸鈣、硝酸鈷、氧化鈉粉末，分別溶於水中。
2. 方法步驟同 La-Ca-Cu-O ACP 法製程。
3. 得到黑色之 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}\text{O}_3$ -650-0.5 (編號 A-11)。
4. 置於保存盒中儲存。

3.4.1.4 La-Ca-Cu-Ru-O 系列催化劑製備

(一)固態燒結法製程

- 1.依照比例秤取所需之硝酸鑷、硝酸鈣、硝酸銅、氧化鈣粉末。均勻混合。
- 2.方法步驟同 La-Ca-Cu-O (A-10) 固態燒結法製程。
- 3.得到黑色之 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Cu}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}\text{O}_3$ -600-4-800-4 (編號 S-5)。
4. 置於保存盒中儲存。

(二)ACP 法製程

- 1.依照比例秤取所需之硝酸鑷、硝酸鈣、硝酸銅、氧化鈣粉末，分別溶於水中。
- 2.方法步驟同 La-Ca-Cu-O (A-10) ACP 法製程。
- 3.得到黑色之 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Cu}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}\text{O}_3$ -650-0.5 (編號 A-12)。
- 4.置於保存盒中儲存。

3.4.2 催化劑催化效能測試

3.4.2.1 反應裝置

本實驗裝置是參考 A.C.C.Tseung【62】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催化劑及市售之二氧化錳(MnO_2)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。參閱圖 3-5 雙氧水試驗流程

圖。

以不同重量之催化劑在 25°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. 將 U 型管注入水至刻度 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，溫度固定在 25±1°C。
4. 固定攪拌速度，塞上血清塞並插上針頭維持內外壓力平衡，維持攪拌 10 分鐘，並觀察溫度是否上升。
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。



3.4.3 空氣極製程

(一)原製程

1. 依重量百分比比例(60:40)秤取活性碳粉末(XC-72)及 PTFE 乳液於攪拌之容器中。
2. 加入 4 g 酒精當溶劑。
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 3-6、圖 3-7、圖 3-8。

(一)改良製程

1. 秤取 60wt% 之活性碳粉末(XC-72)加入 15ml 酒精，於攪拌之容器中。
2. 將容器密封再置於高速混合攪拌機中，混合 1 分鐘。
3. 秤取 40wt% PTFE 加入 12ml 酒精於玻璃燒杯中，以玻棒攪拌時均勻混合之。
4. 將步驟 3 之樣品，倒入步驟 2，置於高速混合攪拌機中，混合 3 分鐘脫泡 30 秒。
5. 混合結束後再混合 1 分鐘，可得一團狀物。
6. 置於加熱器加熱，將去除剩餘之酒精。
7. 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。
8. 以木棍桿壓成薄膜，再以小型滾壓機壓桿成適當厚度的薄膜，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。
9. 催化層則是依重量百分比比例(60:20:20)秤取活性碳粉末(XC-72)、催化劑粉末及 PTFE 乳液所組成，其餘步驟與擴散層相同。
10. 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 3-9、圖 3-10、圖 3-8。

3.4.4 鋅陽極製程 (中科院提供)

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 3-12。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 3-2。
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 半電池裝置

將空氣極置於裝置的圓孔內，固定後，加入 30wt%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 3-12、圖 3-13。



3.4.6 全電池測試之鋅-空氣電池裝置

電池裝置如圖 3-14 放置鋅陽極的面積為 3cm²，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，以量筒量取 30wt%氫氧化鉀水溶液，即完成全電池的裝置。

3.5 分析儀器

3.5.1 熱重分析儀(TGA，PerkinElmer TGA 7，TGAQ500) 【63】

熱重分析儀(Thermogravimetry)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。換言之，熱重分析即是以程式控制調節物質的溫度，使其連續變化。在將其物質質量以溫度函數加以測定的方法。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 800°C。

3.5.2 X 光繞射分析儀(XRD, SIEMENS Diffraktometer D5000) 【63】

試樣在受到單色 X 光(波長為 λ)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 θ 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。

3.5.3 BET 表面積測定儀(BET, Quantachrome NOVA 1000e) 【54】

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

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

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(6.023×10^{23} molecules/mole)

M: 吸附氣體的分子量

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

3.5.4 極化曲線(Polarization curve, Solatron SI1287)

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 1 mV/s 之掃描速率，掃描範圍分別為 $0 \text{ V} \sim -1.5 \text{ V}$ ，作出 $\ln(i)$ 對 E 之圖形，進而求得交換電流 i_0 。其裝置如圖 3-14。



3.5.5 I-V 定電流放電測試(BaSyTec, Solatron SI1287)

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 3-15。量測時將電解液(30wt%KOH)加入電池裝置中，靜置 10 分鐘量取開路電壓值(Open Circuit Voltage, OCV)，再進行 30mA 放電 10 分鐘(電流密度即為 10 mA/cm^2)。實驗進行時量取(+)(-)極間的電壓。重複分別進行負載為 150/300/450/600 mA 之放電實驗。

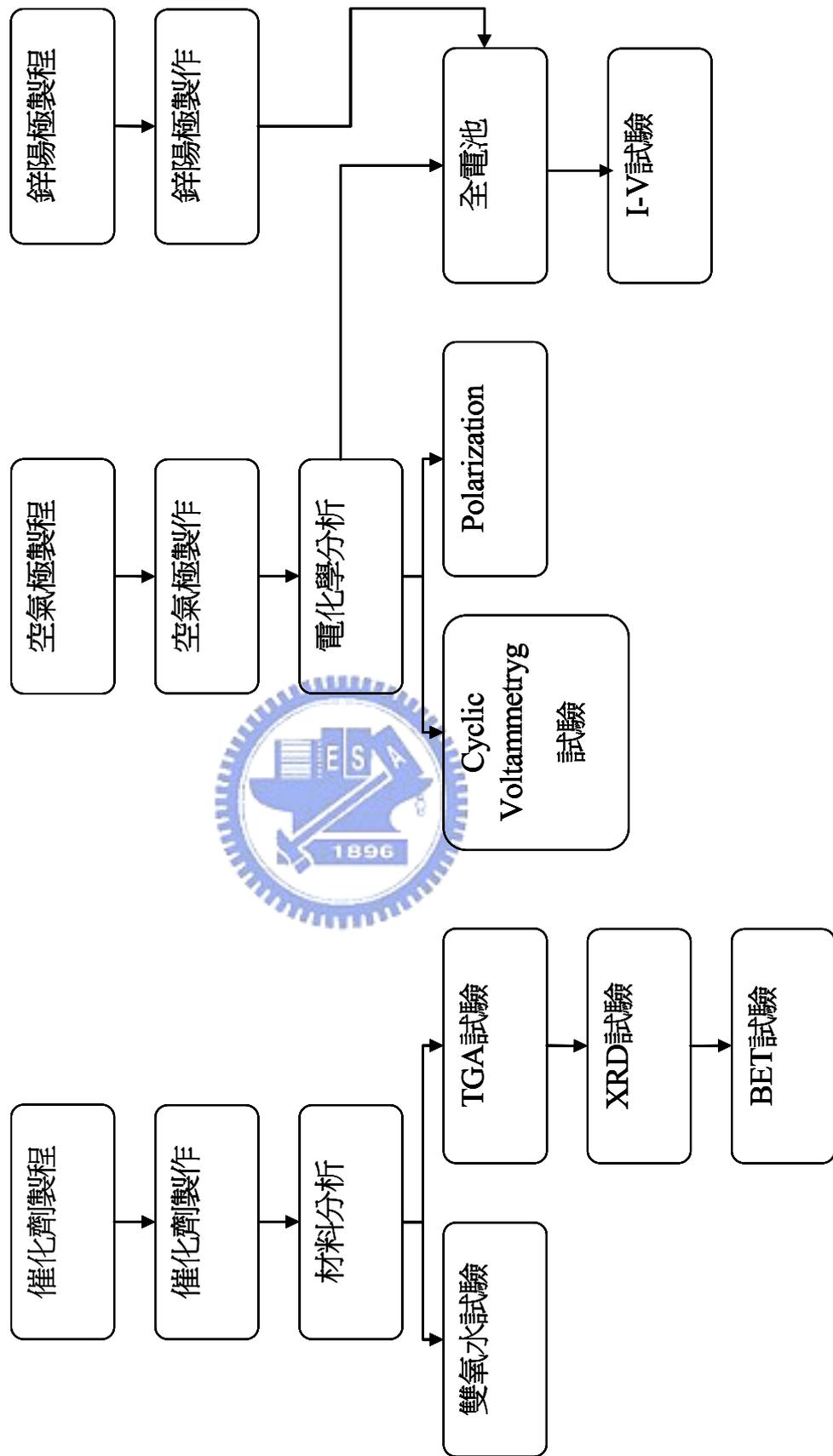


圖 3.1 實驗流程圖

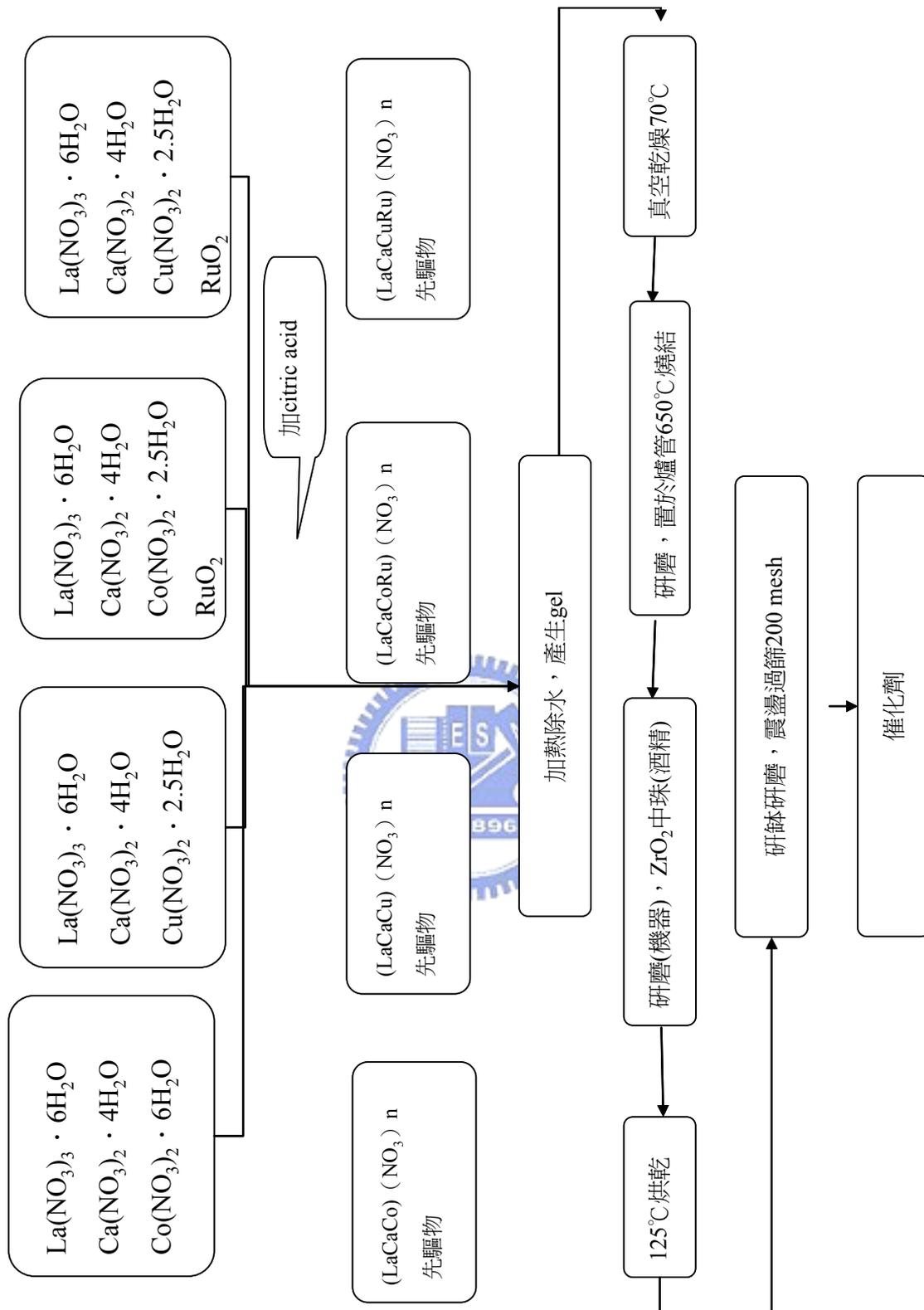


圖 3. 2ACP 實驗流程

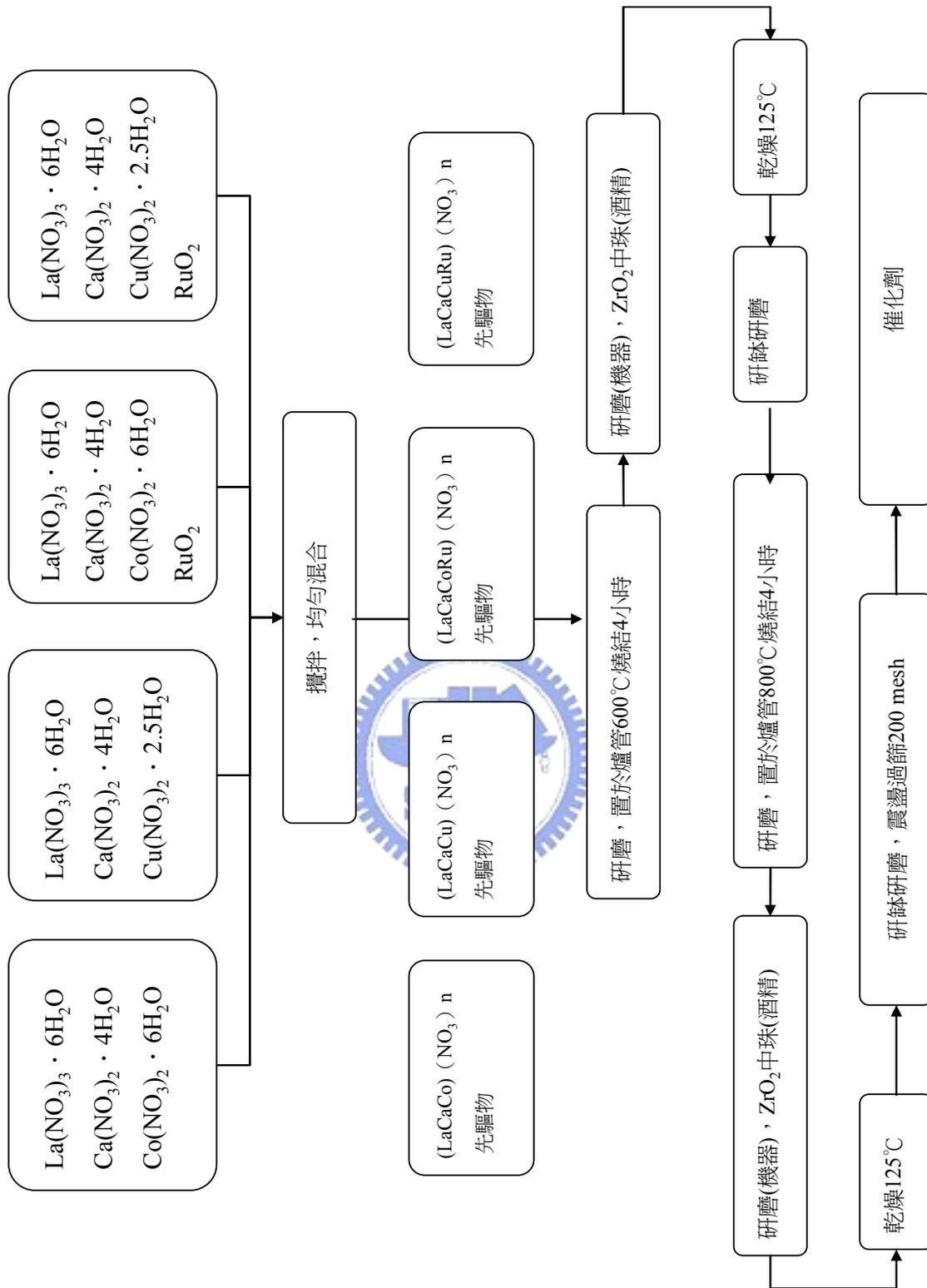


圖 3. 3 Solid State Reaction method 實驗流程圖

表 3.1 樣品編號

	方法	製程	編號
MnO ₂	市售	99.0%	M-1
	市售	99.9%	M-2
La _{0.6} Ca _{0.4} CoO ₃	(固)	600°C-4hrs 球磨機	S-1
	(固)	600°C-4hr→800°C-4hr 球磨機	S-2
	(ACP)	200°C-solgel→600°C-4hr 未球磨	A-1
	(ACP)	200°C-solgel→600°C-4hr→800°C-4hr 未球磨	A-2
	(ACP)	100°C-solgel→600°C-4hr 未球磨	A-3
	(ACP)	100°C-solgel→600°C-4hr→800°C-4hr 未球磨	A-4
	(ACP)	650°C-0.5hrs 未球磨	A-5
	(ACP)	650°C-1.0hrs 未球磨	A-6
	(ACP)	650°C-1.5hrs 未球磨	A-7
	(ACP)	650°C-0.5hrs 球磨	A-15
La _{0.6} Ca _{0.4} CuO ₃	(ACP)	650°C-0.5hrs 未球磨	A-8
	(ACP)	650°C-0.5hrs 高速混合機	A-9
	(ACP)	650°C-0.5hrs 球磨機(小型锆球)	A-10-1
	(ACP)	650°C-0.5hrs 球磨機(中型锆球)	A-10-2
	(固)	600-4hrs-800-4 hrs 球磨機	S-3
La _{0.6} Ca _{0.4} Co _{0.5} Ru _{0.5} O ₃	(ACP)	650°C-0.5hrs 未球磨	A-11
	(固)	600-4hrs-800-4 hrs 球磨機	S-4
La _{0.6} Ca _{0.4} Cu _{0.5} Ru _{0.5} O ₃	(固)	600-4hrs-800-4 hrs 球磨機	S-5
	(ACP)	650°C-0.5hrs 球磨機(小型锆球)	A-12

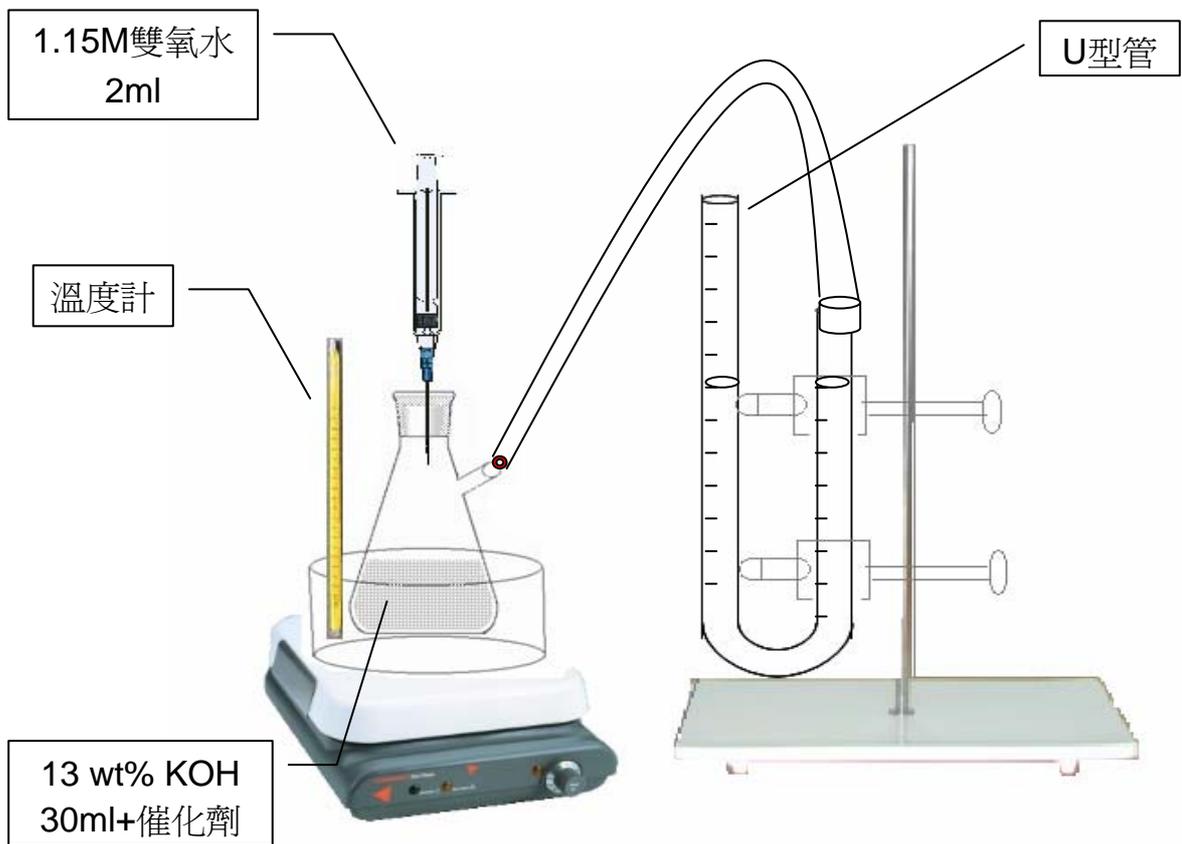


圖 3.4 雙氧水試驗設備裝置圖

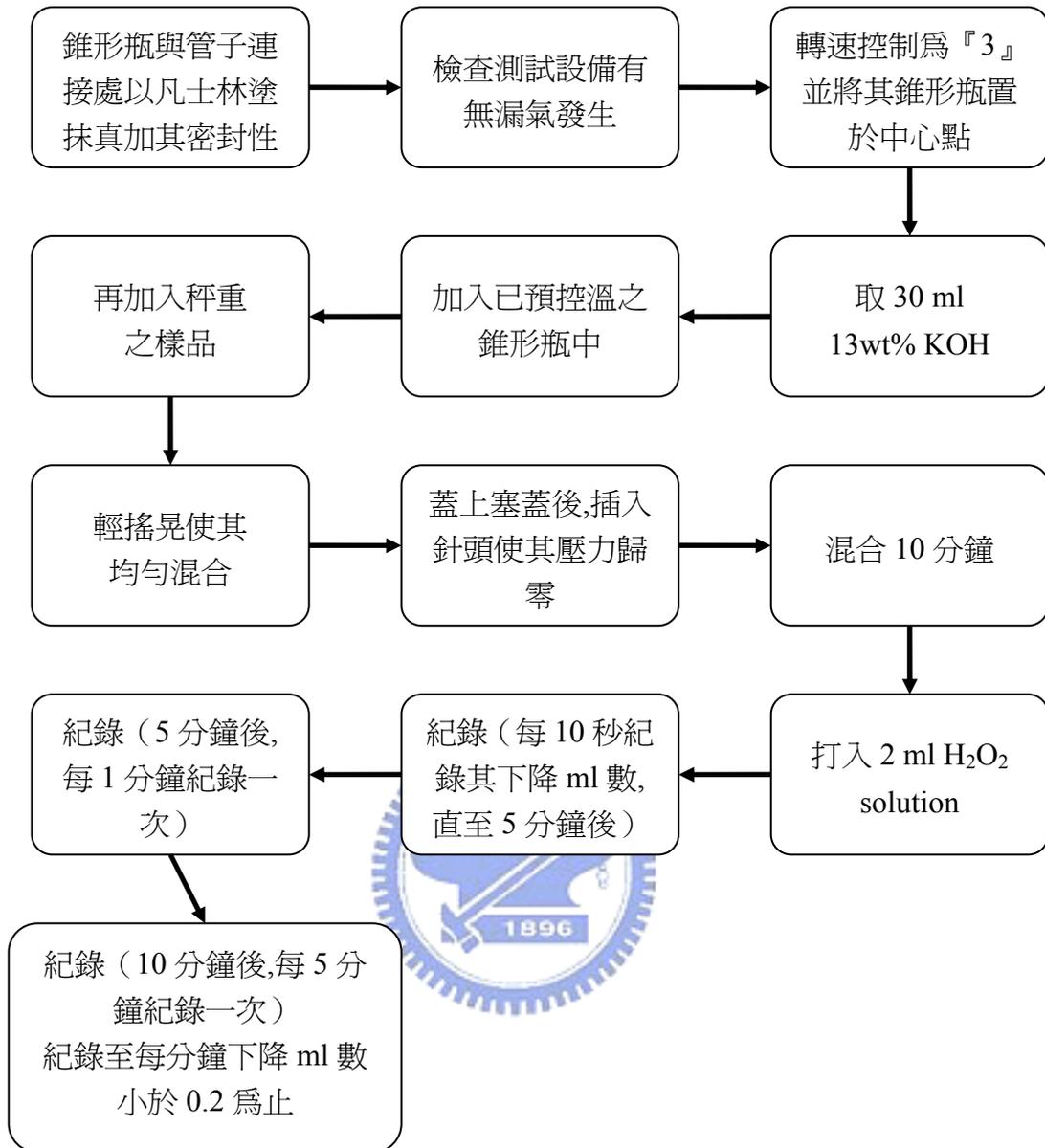


圖 3.5 雙氧水試驗流程圖

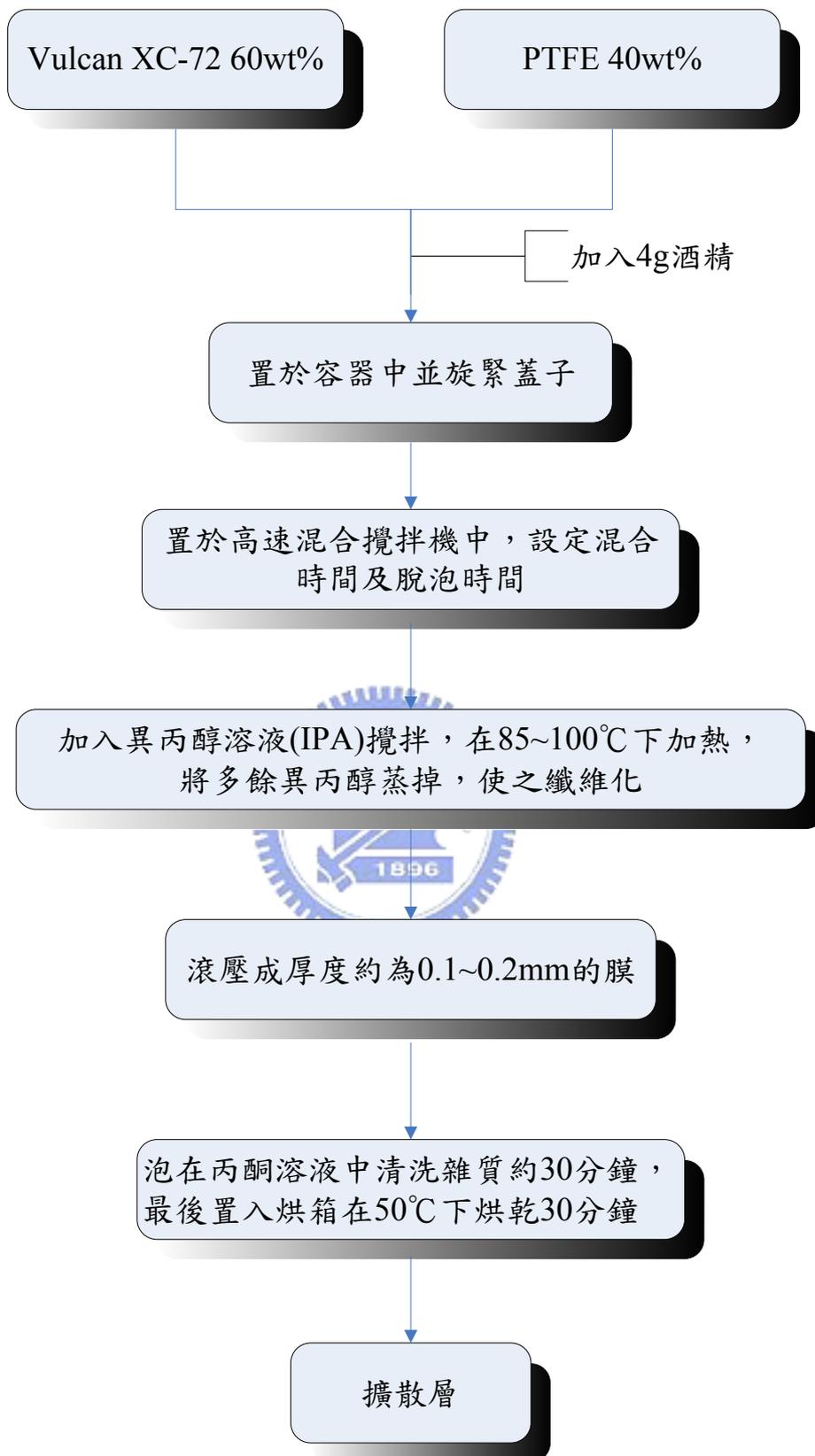


圖 3.6 原製程-擴散層

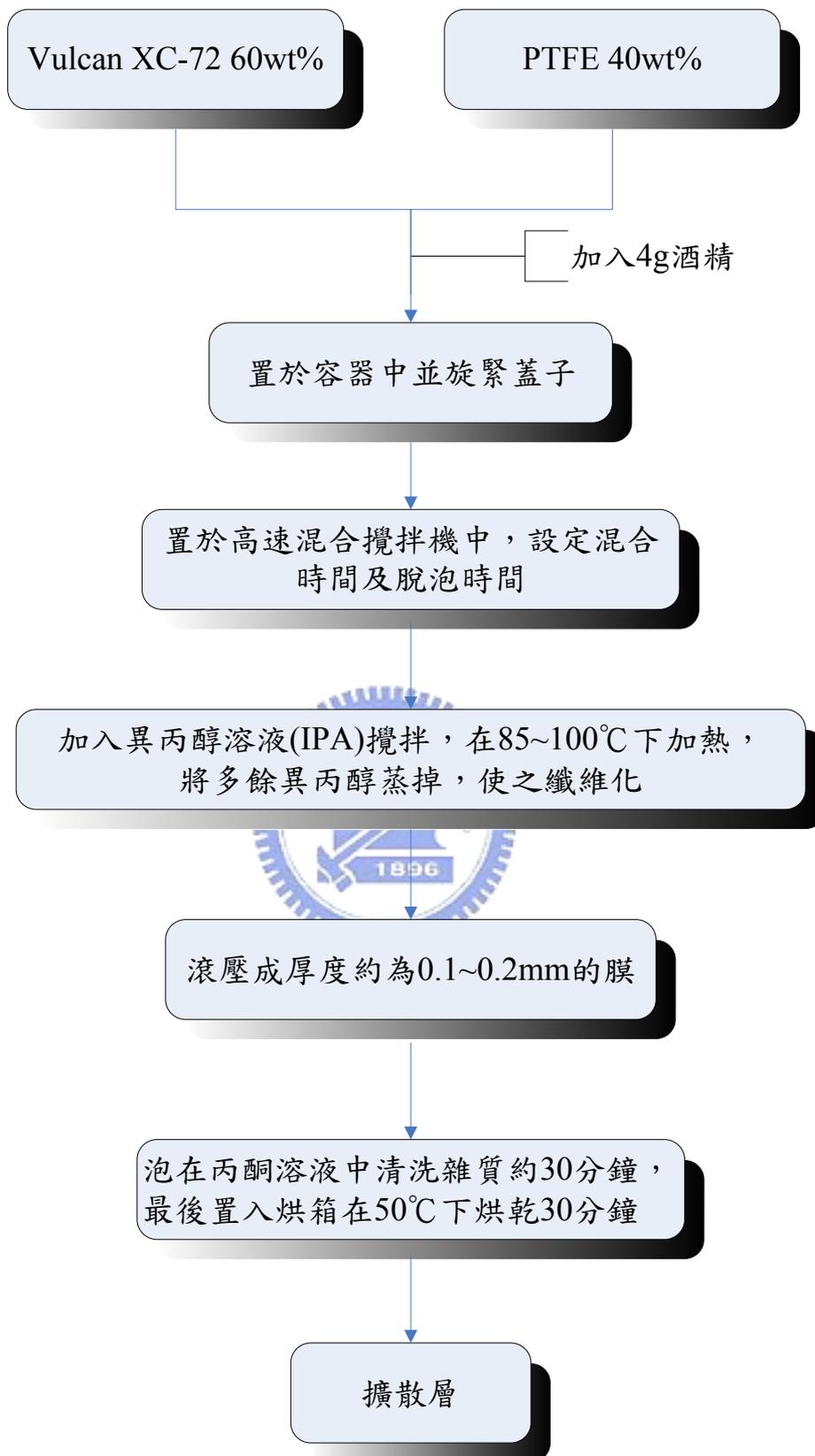
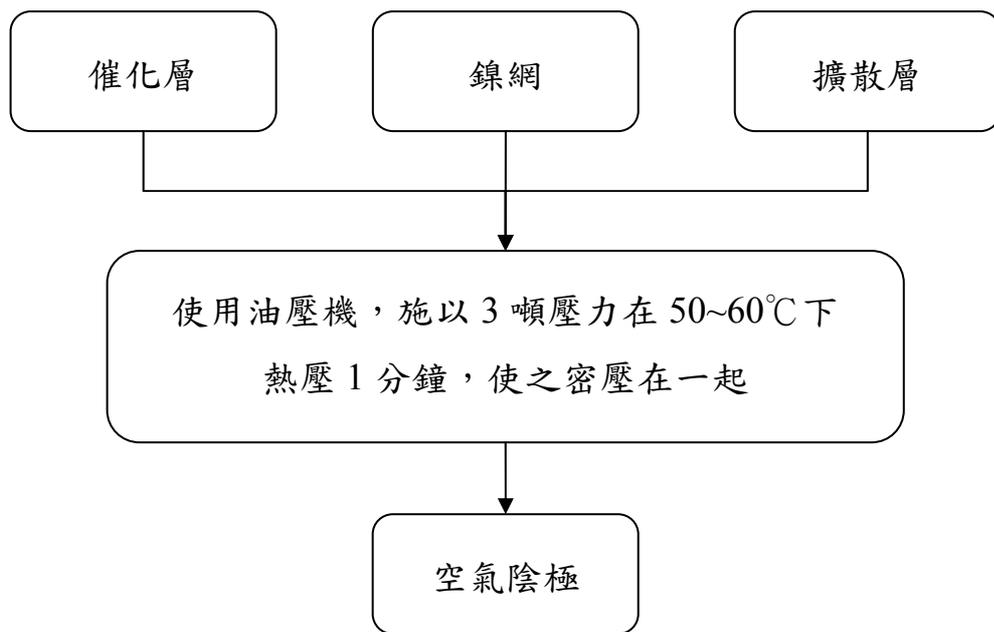


圖 3.7 原製程-催化層



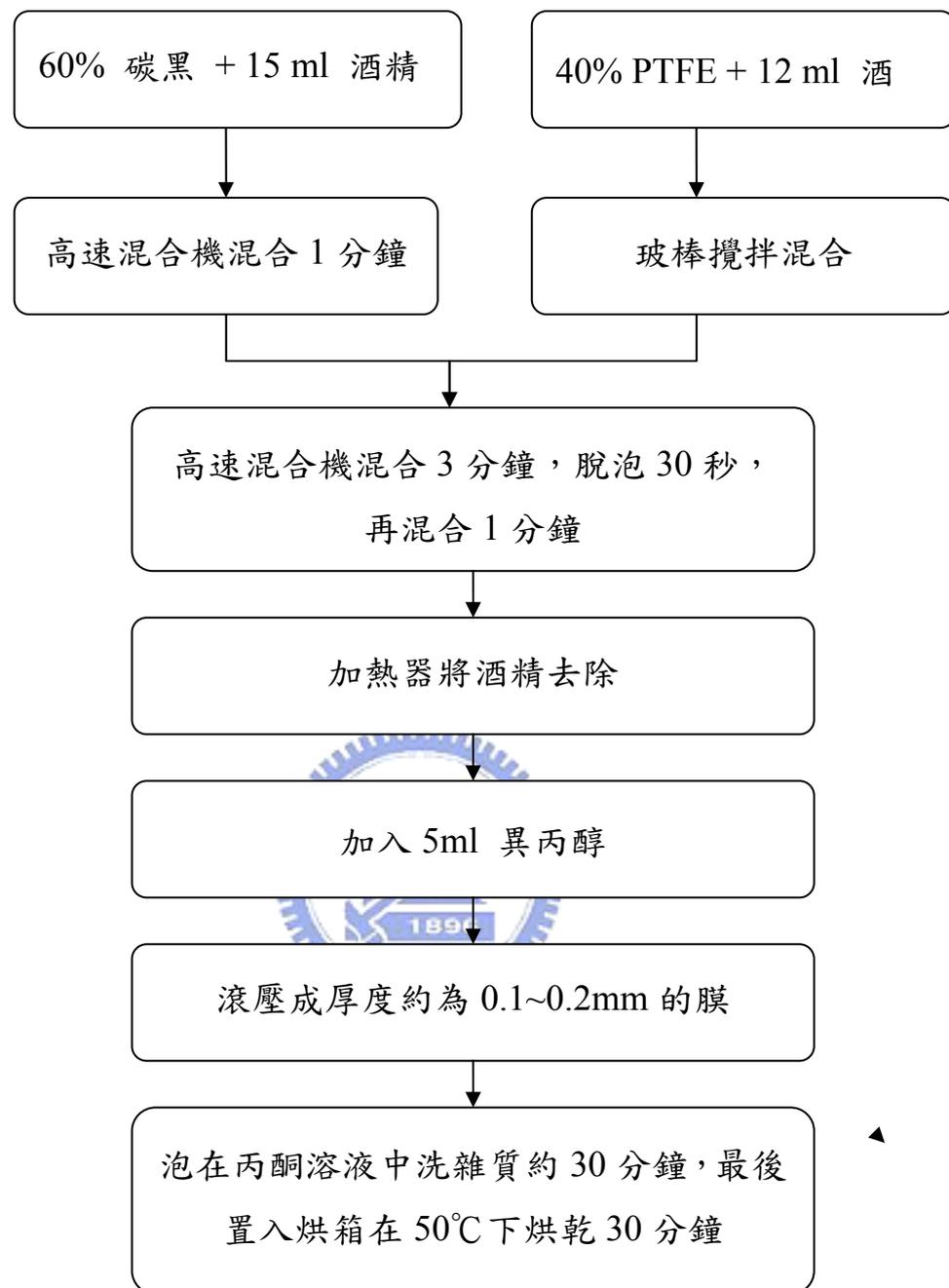


圖 3.9 改良製程-擴散層

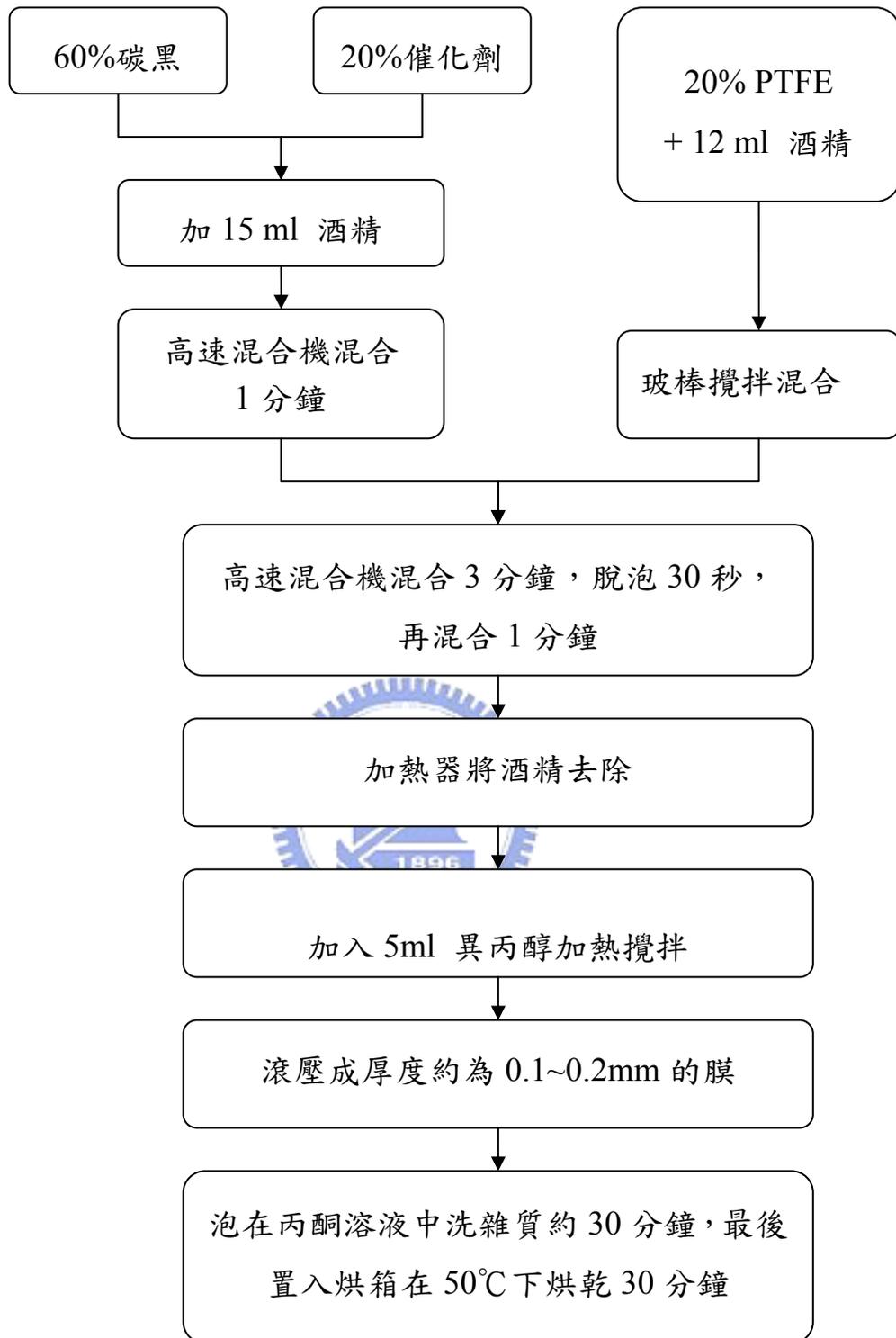


圖 3.10 改良製程-催化層

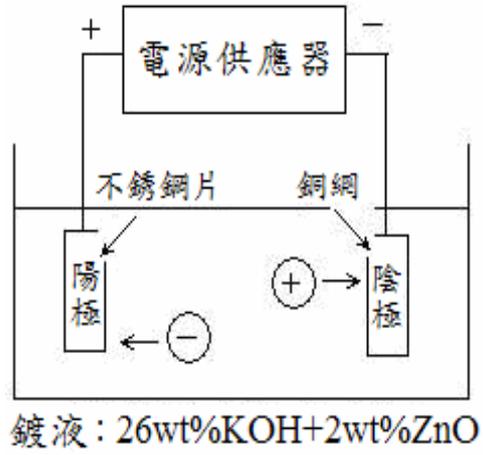


圖 3.11 鋅陽極製程裝置圖



表 3.2 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

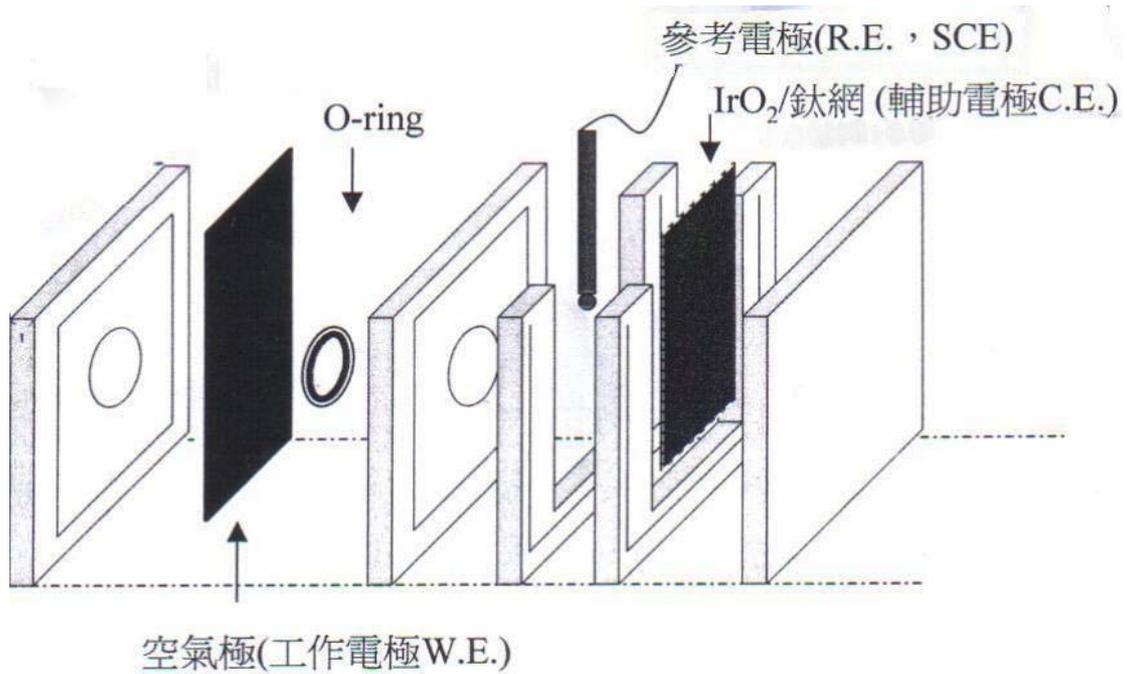


圖 3.12 空氣極極化試驗

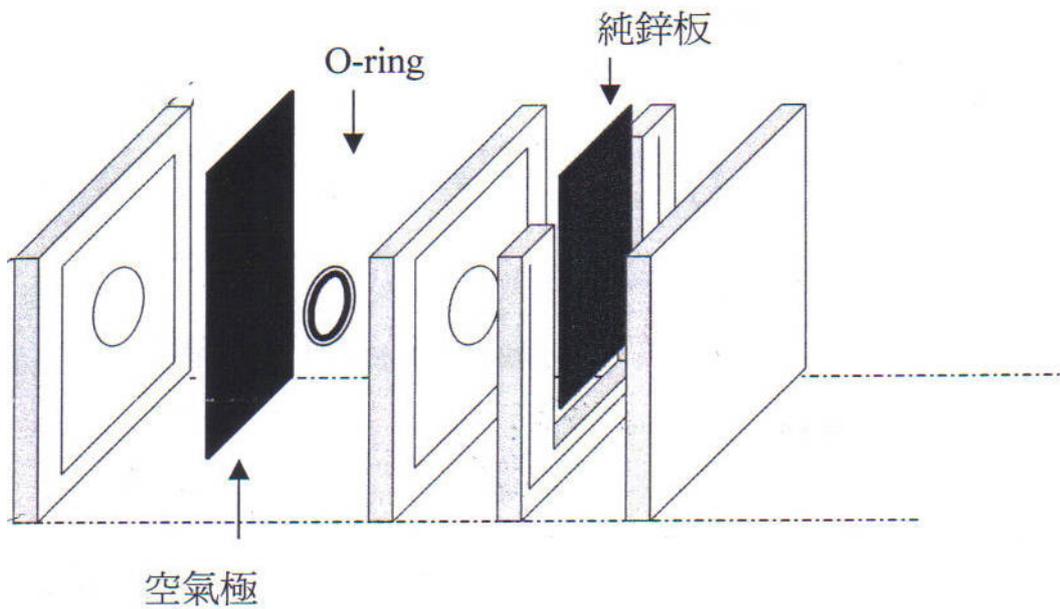


圖 3.13 全電池測試之鋅-空氣電池裝置

第四章 結果與討論

4.1 催化劑之特性材料分析

4.1.1 TGA 分析

4.1.1.1 La-Ca-Co-O 系列催化劑

以 ACP 方法製備完成之 La-Ca-Co-O 膠體前驅物以 TGA 分析，如圖 4-1。可從中得知溫度對吸附物重的重量損失率，由此可知反應可能會發生的溫度點。在圖中可以看出五段斜率的變化，第一階段為 0~215°C，第二階段為 215~250°C，第三階段為 250~370°C，第四階段為 370~500°C，第五階段為 500~650°C。溫度達 200°C 前的重量損失應該屬於脫水狀態；在 200~400°C 有一嚴重的失重，研判可能是吸附在膠體表面上的積碳、較高分子量的有機分子或氮氧化物的釋出；在 400°C 左右則開始有合成催化劑之反應。

4.1.1.2 La-Ca-Cu-O 系列催化劑

以 TGA 分析 ACP 方法製備完成之 La-Ca-Cu-O 膠體前驅物，如圖 4-2。從中得知溫度對吸附物重的重量損失率，由此可知反應可能會發生的溫度點。在圖中可以看出五段斜率的變化，第一階段為 0~160°C，第二階段為 160~240°C，第三階段為 240~400°C，第四階段為 400~550°C，第五階段為 550~650°C。溫度達 200°C 前的重量損失應該屬於脫水狀態；在 200~350°C 有一嚴重的失重，研判可能是吸附在膠體表面上的積碳、較高分子量的有機分子或氮氧化物的釋出；在 500°C 左右則開始有合成催化劑之反應。

4.1.1.2 La-Ca-Co-Ru-O 系列催化劑

以 TGA 分析 ACP 方法製備完成之 La-Ca-Co-Ru-O 膠體前驅物，如圖 4-3，可知反應可能會發生的溫度點。在圖中可以看出五段斜率的變化，第一階段為 0~150°C，第二階段為 150~250°C，第三階段為 250~350°C，第四階段為 350~500°C，第五階段為 500~650°C。溫度達 250°C 前的重量損失應該屬於脫水狀態；在 250~350°C 有一嚴重的失重，研判可能是吸附在膠體表面上的積碳、較高分子量的有機分子或氮氧化物的釋出；在 350°C 左右則開始有合成催化劑之反應。

4.1.2 XRD 分析

比較圖 4.5 與圖 4.6，發現由 4.5 圖中發現，比較 $\text{La}_2\text{O}_3(100)$ 與 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3(104)$ 相的結晶性比值為 0.9604。由 4.6 圖中發現，比較 $\text{La}_2\text{O}_3(100)$ 與 $\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CuO}_3(113)$ 相的結晶相對量為 0.4416。

比較 S-2 與 S-3 的結晶相對量為：

$$S-3 < S-2$$

比照雙水水試驗與 BET 數據，發現 La_2O_3 的結晶相對量越大，其催化性越差。

催化劑	BET(g/m^2)	k ($1/\text{g} \cdot \text{sec}$)	k/BET($1/\text{sec} \cdot \text{m}^2$)
S-2	8.91	0.1046	0.012
S-3	10.23	0.2686	0.026

比較圖 4.7、圖 4.8、圖 4.9 與圖 4.10，發現由 4.7 圖中發現，比較 $\text{La}_2\text{O}_3(100)$ 與 $\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CoO}_3(113)$ 相的結晶相對量為 0.238。由 4.8 圖中發現，比較 $\text{La}_2\text{O}_3(100)$ 與 $\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CoO}_3(113)$ 相的結晶相對量為 0.283。由 4.9 圖中發現，比較 $\text{La}_2\text{O}_3(100)$ 與 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3(104)$ 相的結晶相對量為 0.125。由 4.10 圖中發現，比較 $\text{La}_2\text{O}_3(100)$ 與 $\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CoO}_3(113)$ 相的結晶相對量為 5.56。

比較結晶相對量為：

$$A-11 < A-10-2 < A-8 < A-12$$

比照雙水水試驗與 BET 數據，發現 La_2O_3 的結晶相對量越大，其催化性越差。唯獨 A-11 的結果有出入，推測原因可能是因為 A-11 的雜訊值過大以致於影響判斷而導致誤差，亦有可能是因為判斷催化效果的好壞是根據 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ 鈣鈦礦結構化合物和 La、Ca、Co 氧化物的相對量（藉由 x-ray 的圖表判斷），大部分的 x-ray 圖表中可以比較明顯判讀 La_2O_3 和 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ 鈣鈦礦結構化合物的相對量，其他的氧化物則沒有明顯的峰值出現，因此僅以 La_2O_3 的相對量來比較；唯讀。唯獨 A-11 的結果有出入，推測是因 Ca、Co 的氧化物較多，而不僅只有 La_2O_3 的出現，因此如果僅用 La_2O_3 作為判讀會有錯誤的排序出現，但是加入其他氧化物的因素考慮之後，即可排除錯誤的排序。

催化劑	BET(g/m^2)	k ($1/\text{g} \cdot \text{sec}$)	k/BET($1/\text{sec} \cdot \text{m}^2$)
A-8	4.69	0.4517	0.096
A-10-2	7.21	1.0195	0.141
A-11	12.94	0.3343	0.026
A-12	13.32	0.0889	0.007

4.2 催化效能之分析— H_2O_2 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_2O_2 或 HO_2^- 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_2O_2 分解反應為利用催化劑加速 H_2O_2 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 25°C 下不同重量之催化劑的 H_2O_2 分解試驗

將合成之催化劑在 25°C 下取 5 個不同重量進行 H₂O₂ 分解試驗，利用(2-10) 式、(2-11) 式及(2-18)式求得 $\ln(\theta_0/\theta)$ 與時間的關係，並繪製成 $\ln(\theta_0/\theta)$ 對時間之圖形，並求出速率常數 k。

其中 θ_0 為 H₂O₂ 的初始濃度， θ_0 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 4-10~4-17 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。表 4-1 為斜率之總整，其中以 A-10-1 所得之斜率值最高。

圖 4-10、4-11 為市售 MnO₂ 在 H₂O₂ 分解反應中 $\ln(\theta_0/\theta)$ 與時間的函數圖。圖 4-18 為市售 MnO₂ 在 H₂O₂ 分解反應中 k 與 W_{cat} 的函數圖形。

4.2.1.1 同催化劑，同方法，不同溫度比較

S-1 與 S-2 皆為 La-Ca-Co-O 系統之催化劑，皆以固態燒結法合成，不同處在於燒結的溫度點不同，S-1 燒結的溫度為 600°C 4 小時，S-2 燒結的溫度為 600°C 4 小時後再燒結 800°C 4 小時。各取 5 個不同的重量(0.010g、0.015g、0.020g、0.025g、0.030g)，在 25°C 下進行 H₂O₂ 分解反應，可以得到圖 4-12 的 $\ln(n_{\text{H}_2\text{O}_2})$ 與時間的函數圖形，k 隨催化劑反應質量的增加而增加，可進而由 k 與 W_{cat} 的函數圖形(圖 4-19) 觀察得知 600°C 鍛燒之化合物的催化活性較 600°C 鍛燒之化合物的催化活性高。從圖 4-12 與圖 4-19 可知 S-1 與 S- 的催化活性：

$$S-1 > S-2$$

4.2.1.2 同催化劑，同方法，不同時間比較

A-5、A-6 與 A-7 皆為 La-Ca-Co-O 系統之催化劑，以 ACP 合成法合成，固定溫度改變其燒結時間，A-5 為在 650°C 下燒結 0.5 小時未

球磨，A-6 為在 650°C 下燒結 1.0 小時未球磨，A-7 為在 650°C 下燒結 1.5 小時未球磨。各取 5 個不同的重量(0.010g、0.015g、0.020g、0.025g、0.030g)，在 25°C 下進行 H₂O₂ 分解反應，可以得到圖 4-13 的 ln(n_{H₂O₂) 與時間的函數圖形，k 隨催化劑反應質量的增加而增加，可進而由 k 與 W_{cat} 的函數圖形(圖 4-20)觀察得知燒結時間越長其催化活性越高，從圖 4-13 與圖 4-20 可知催化活性：}

$$A-7 > A-6 > A-5$$

4.2.1.3 同方法，不同催化劑比較

S-2 為 La-Ca-Co-O 系統之催化劑；S-3 為 La-Ca-Cu-O 系統之催化劑；S-4 為 La-Ca-Co-Ru-O 系統之催化劑與 S-5 為 La-Ca-Cu-Ru-O 系統之催化劑。但皆為以固態燒結法合成，燒結溫度及燒結時間為固定條件，在 600°C 下燒結 4 小時球磨後再於 800°C 燒結 4 小時球磨。各取 5 個不同的重量(0.010g、0.015g、0.020g、0.025g、0.030g)，在 25°C 下進行 H₂O₂ 分解反應，可以得到圖 4-14 的 ln(n_{H₂O₂) 與時間的函數圖形，k 隨催化劑反應質量的增加而增加，可進而由 k 與 W_{cat} 的函數圖形(圖 4-21)觀察得知 La-Ca-Co-Ru-O 系統之催化劑可擷到較高之值，從圖 4-14 與圖 4-21 可知催化活性：}

$$S-4 > S-3 > S-2 > S-5$$

4.2.1.4 同方法，不同催化劑比較

A-5 為 La-Ca-Co-O 系統之催化劑；A-8 為 La-Ca-Cu-O 系統之催化劑；A-11 為 La-Ca-Co-Ru-O 系統之催化劑與 A-12 為 La-Ca-Cu-Ru-O 系統之催化劑。皆以 ACP 合成法合成，燒結溫度及燒結時間為固定條件，在 100°C 下合成成凝膠後再於 650°C 下燒結 0.5 小時。各取 5 個不同的重量(0.010g、0.015g、0.020g、0.025g、0.030g)，在 25°C 下進行 H₂O₂ 分解反應，可以得到圖 4-15 的 ln(n_{H₂O₂) 與時間的}

函數圖形， k 隨催化劑反應質量的增加而增加，可進而由 k 與 W_{cat} 的函數圖形(圖 4-22)觀察得知：

$$A-8 > A-12 > A-5 > A-11$$

4.2.1.5 同方法，不同催化劑比較(球磨)

A-15 為 La-Ca-Co-O 系統之催化劑；A-10 為 La-Ca-Cu-O 系統之催化劑。皆以 ACP 合成法合成，燒結溫度及燒結時間為固定條件，在 100°C 下合成成凝膠後再於 650°C 下燒結 0.5 小時。各取 5 個不同的重量(0.010g、0.015g、0.020g、0.025g、0.030g)，在 25°C 下進行 H_2O_2 分解反應，可以得到圖 4-16 的 $\ln(n_{\text{H}_2\text{O}_2})$ 與時間的函數圖形， k 隨催化劑反應質量的增加而增加，可進而由 k 與 W_{cat} 的函數圖形(圖 4-23)觀察得知：



4.2.1.6 同方法，同催化劑，不同球磨鋁球比較 (球磨)

A-10-1 與 A-10-2 為 La-Ca-Cu-O 系統之催化劑，皆以 ACP 合成法合成，燒結溫度及燒結時間為固定條件，在 100°C 下合成成凝膠後再於 650°C 下燒結 0.5 小時，之後以不同鋁球進行研磨。各取 5 個不同的重量(依催化劑活性差異更動)，在 25°C 下進行 H_2O_2 分解反應，可以得到圖 4-17 的 $\ln(n_{\text{H}_2\text{O}_2})$ 與時間的函數圖形， k 隨催化劑反應質量的增加而增加，可進而由 k 與 W_{cat} 的函數圖形(圖 4-24)觀察得知：

$$A-10-1 > A-10-2$$

4.2.2 比表面積的影響

利用氮氣吸附過程所測得之比表面積數值如表 4-2 所示，以 ACP 法製備之催化劑較固態燒結法之比表面積高，係因以 ACP 法製備出

的催化劑較為細緻，而以固態燒結製備之催化劑則有 $8\sim 11\text{m}^2/\text{g}$ 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。

4.3 空氣陰極之電池性能分析

4.3.1 空氣陰極表面分析

鋅空氣電池要可以成功運作需要一個好的空氣極，目前研究目標集中在高效率薄型空氣極的研究，包括發展催化效果佳之催化劑，壽命延長之電極物理結構，並具備價錢便宜等條件。空氣極是以催化劑、碳粉及 PTFE 所製成，再以集電網維持電極極板的幾何外型。因空氣極需具備吸附大量氣體，作為轉換電化學進行所需氧離子，進而得到反應電流，因此電極需具備一定之孔隙度。在空氣電極製成的最後步驟為以熱壓方式將擴散層、集電網和催化層緊密壓合在一起，但因為擴散層與催化層在製作過程中有一壓碾之動作，此製程攸關於壓合成空氣電極時是否會因為韌性不足而導致龜裂致使空氣極無法使用。製作擴散層和催化層時，所加入的 PTFE 為提升這兩層膜機械強度的關鍵，若能在壓碾的過程中，使此兩層中的 PTFE 產生拉絲的效果，則會使的韌性增加。本實驗則針對壓碾的製成步驟作了些許改良，將實驗步驟中人力進行的步驟以機械代替，避免人為因素的變因，進而增加其韌性和控制厚度。

表 4-3 為改良前與改良後韌性與厚度的比較。由此結果可知改良後的製成較原製成有效控管厚度與品質之均一性。

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，在文獻【63、64】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。本實驗將不同合成方式、研磨方式組合之催化劑與市售之 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。

4.3.2.1 同催化劑，同方法，不同溫度比較

S-1 與 S-2 皆為 La-Ca-Co-O 系統之催化劑，皆以固態燒結法合成，不同處在於燒結的溫度點不同，S-1 燒結的溫度為 600°C 4 小時，S-2 燒結的溫度為 600°C 4 小時後再燒結 800°C 4 小時。由圖 4-26 發現 S-1 隨著放電功率提高，單電池工作電壓由 1.054V 降至 0.323V。放電期間工作電壓平穩，呈微幅上升之狀態。S-2，則由 1.056V 降至 0.396V。兩者數值差異不大。

4.3.2.2 同催化劑，同方法，不同時間比較

由圖 4-27 發現 A-5 隨著放電功率提高，單電池工作電壓由 1.054V 降至 0.384V，放電期間工作電壓平穩，呈微幅上升之狀態。A-6 隨著放電功率提高，單電池工作電壓由 1.072V 降至 0.315V。A-7 隨著放電功率提高，單電池工作電壓由 1.101 降至 0.422V。以 A-7 的放電效果最好。

4.3.2.3 同方法，不同催化劑比較

由圖 4-28 發現 S-2 隨著放電功率提高，單電池工作電壓由 1.056V 降至 0.396V，放電期間工作電壓平穩，呈微幅上升之狀態。S-3 隨著放電功率提高，單電池工作電壓由 1.012V 降至 0.164V。S-4 隨著放電功率提高，單電池工作電壓由 1.062 降至 0.362V。S-5 隨著放電功率提高，單電池工作電壓由 1.034 降至 0.245V。以 S-4 的放電效果最好。

4.3.2.4 同方法，不同催化劑比較

由圖 4-29 發現 A-5 隨著放電功率提高，單電池工作電壓由 1.054V 降至 0.384V，放電期間工作電壓平穩，呈微幅上升之狀態。A-8 隨著放電功率提高，單電池工作電壓由 1.074V 降至 0.310V。A-11 隨著放電功率提高，單電池工作電壓由 1.072 降至 0.408V。A-12 隨著放電功率提高，單電池工作電壓由 1.059 降至 0.274V。以 A-8 的放電效果最好。

4.3.2.5 同方法，不同催化劑比較(球磨)

由圖 4-30 發現 A-15 隨著放電功率提高，單電池工作電壓由 1.040V 降至 0.314V，放電期間工作電壓平穩，呈微幅上升之狀態。A-10-1 隨著放電功率提高，單電池工作電壓由 1.036V 降至 0.301V。兩者數值差異不大。

4.3.2.6 同方法，同催化劑，不同球磨鋸球比較 (球磨)

由圖 4-31 發現 A-10-1 隨著放電功率提高，單電池工作電壓由 1.036V 降至 0.301V，放電期間工作電壓平穩，呈微幅上升之狀態。A-10-2 隨著放電功率提高，單電池工作電壓由 1.049V 降至 0.333V。以 A-10-2 的放電效果最好。

圖 4-32 為將 La-Ca-Co-O、La-Ca-Cu-O、La-Ca-Co-Ru-O、La-Ca-Cu-Ru-O、市售 MnO₂-99.0%之數據，畫成 I-V 曲線圖。圖 4-33 為將 A-10-2、A-11、A-12、A-15、市售 MnO₂-99.0%之 I-V 曲線圖統整。由圖 4-32 發現，在 La-Ca-Co-O 系列催化劑中，A-2 催化劑為其放電效果最好，依序為：

$$A-2 > A-7 > S-2 > A-5 > A-3 > A-6 > A-4 > S-1 > A-1 > A-15$$

在 La-Ca-Cu-O 系列催化劑中，A-8 催化劑為最好，依序為：

$$A-8 > A-10-2 > A-9 > A10-1 > S-3$$

在 La-Ca-Co-Ru-O 系列催化劑中，A-11 催化劑為最好，依序為：

$$A-11 > S-4$$

在 La-Ca-Cu-Ru-O 系列催化劑中，A-12 催化劑為最好，依序為：

$$A-12 > S-5$$

雖然純碳材也能進行氧還原反應，但是添加催化劑之空氣陰極在放電性能上明顯優於純碳材的表現。同樣添加 20wt% 催化劑之空氣電極在 1.0V 時的電流密度以 ACP 法製備之 A-7 及 A-8 最高，分別為 $110\text{mA}/\text{cm}^2$ 及 $107\text{mA}/\text{cm}^2$ 比市售之 MnO_2 的 $103\text{mA}/\text{cm}^2$ 高，與 H_2O_2 分解反應結果不同，研判是製作成空氣電極後催化層與擴散層的空氣極孔徑過小 $0.06\sim 0.1\ \mu\text{m}$ ，雖然催化劑能很快速的將氧氣還原，但受限於空氣孔徑過小的影響，使電極整體效能無法完全提升。

4.3.3 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 $1\text{mV}/\text{s}$ 由 0.0V ــــــــــــــــ→ -1.5V 進行氧還原反應。圖 4-34 (a) ~ (d) 為使用不同的陰極結構時之陰極極化掃描於電壓 $-0.5\text{V}_{\text{SCE}}$ 時各自對應的電流密度。可以從圖中觀察出在電位低時，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 4-35 中，比

較 A-2、A-7、A-8 與市售 MnO_2 -99.0% 在 -0.5V 時的電流，列表於 4-5 中，從中可以發現 MnO_2 -99.0% 的極化最為明顯，A-2 之催化劑的極化最小。結果發現與催化活性試驗不符合，發現好的催化活性製備成空氣陰極後，效果並不如預期的好，原因可能是電池製作的方式太過複雜，無法控制的參數太多，以致於雙氧水試驗無法 prove 電極結果，電極的製程需要在更進一步作改良。



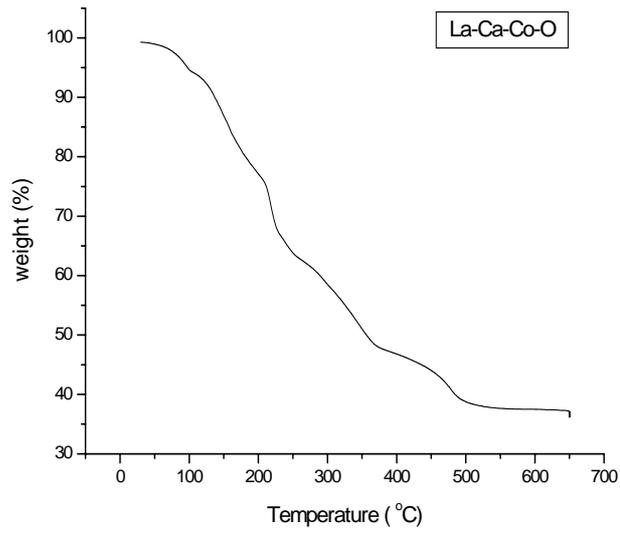


圖 4.1 鑷鈣鈷氧前驅物之 TGA 圖形

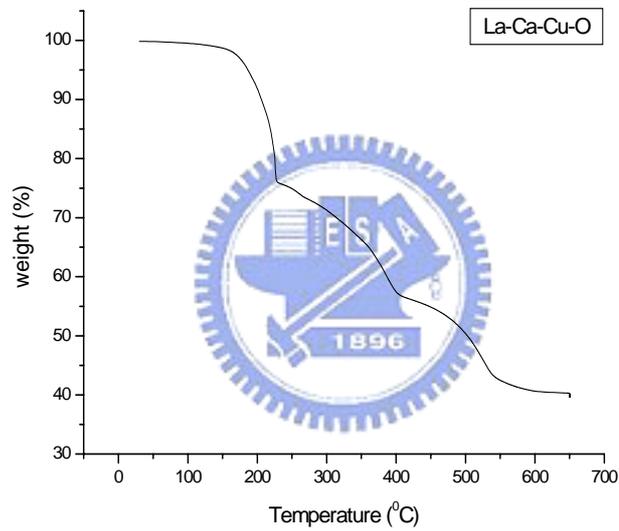


圖 4.2 鑷鈣銅氧前驅物之 TGA 圖形

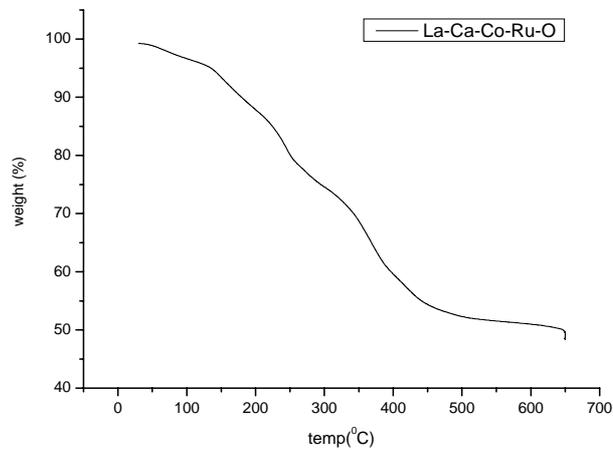


圖 4.3 鑷鈣鈷鈦氧前驅物之 TGA 圖形

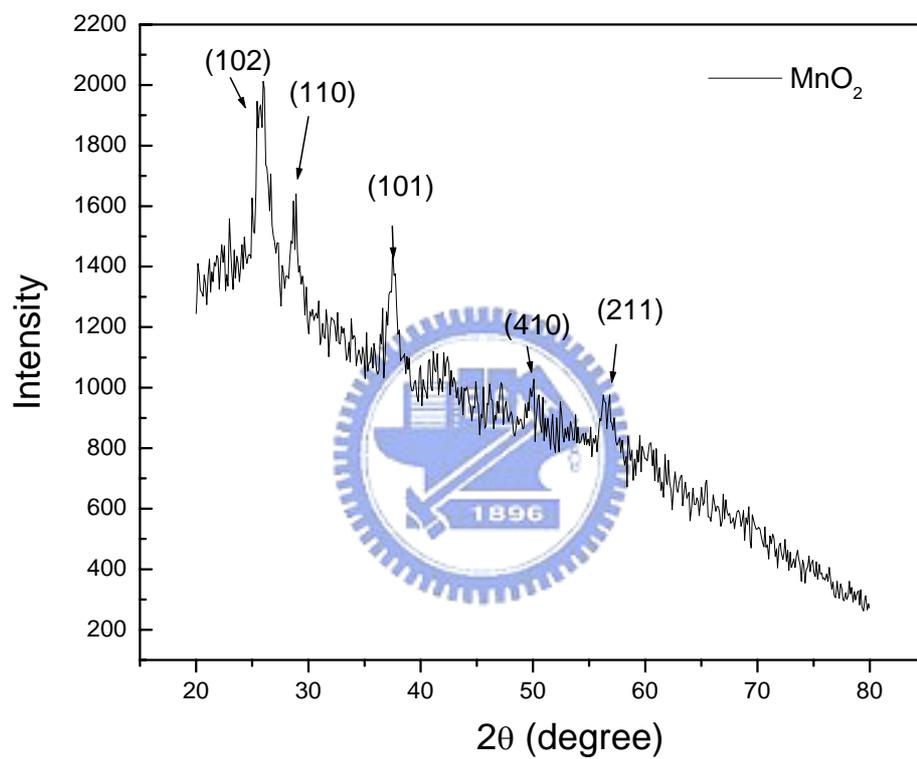


圖 4.4 市售二氧化錳 XRD

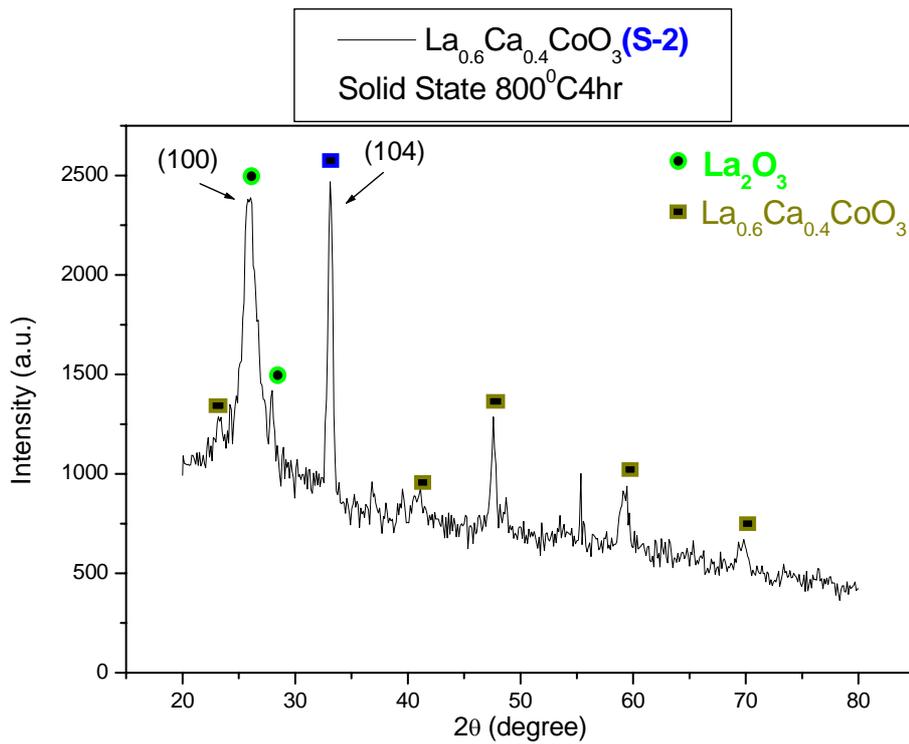


圖 4.5 S-1 XRD 圖

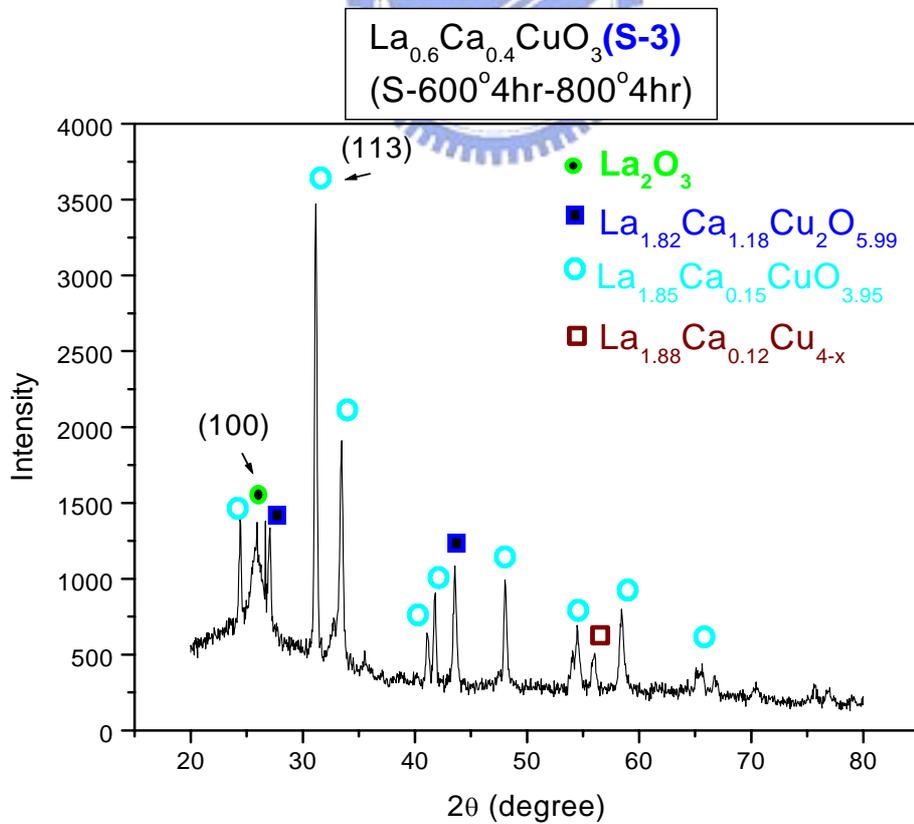


圖 4.6 S-3 XRD 圖

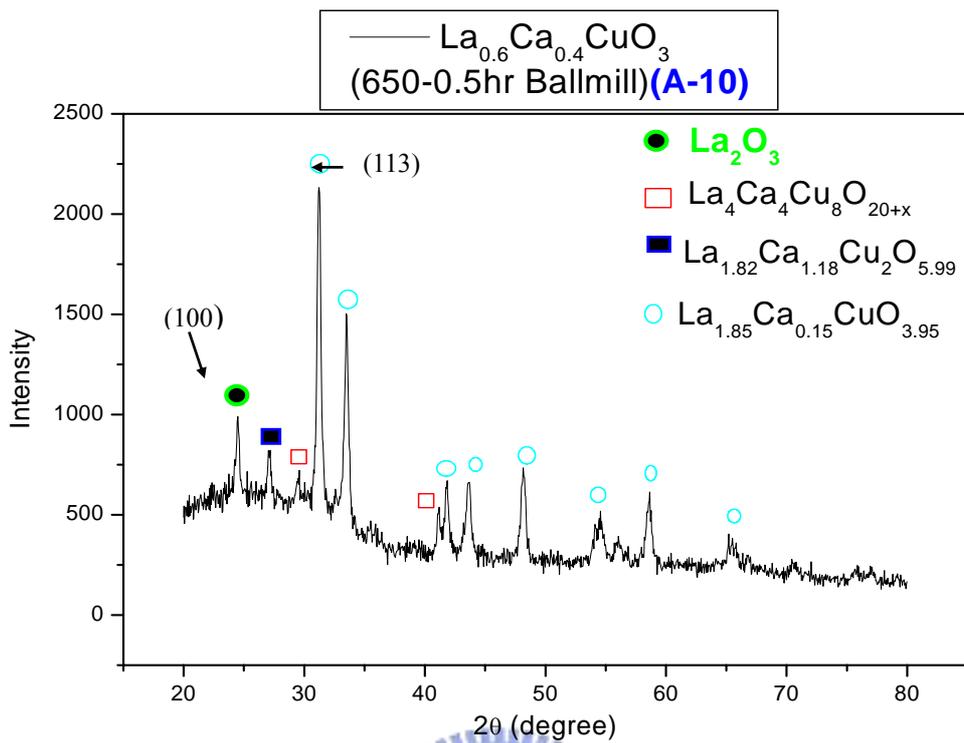


圖 4.7A-10 XRD 圖

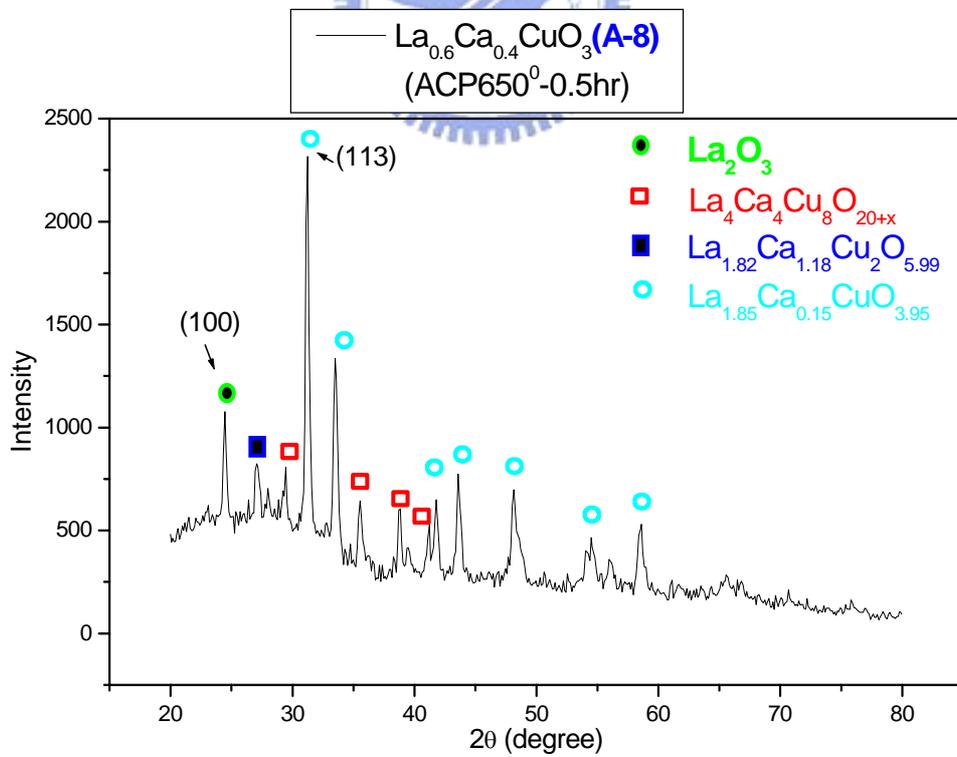


圖 4.8 A-8 XRD 圖

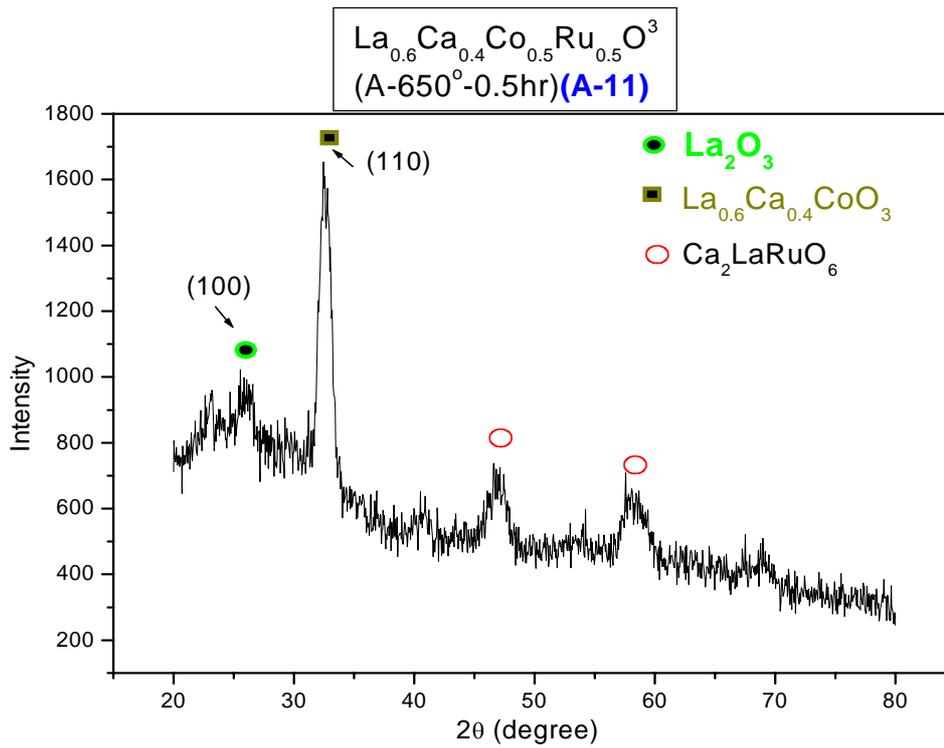


圖 4.9 A-11 XRD 圖

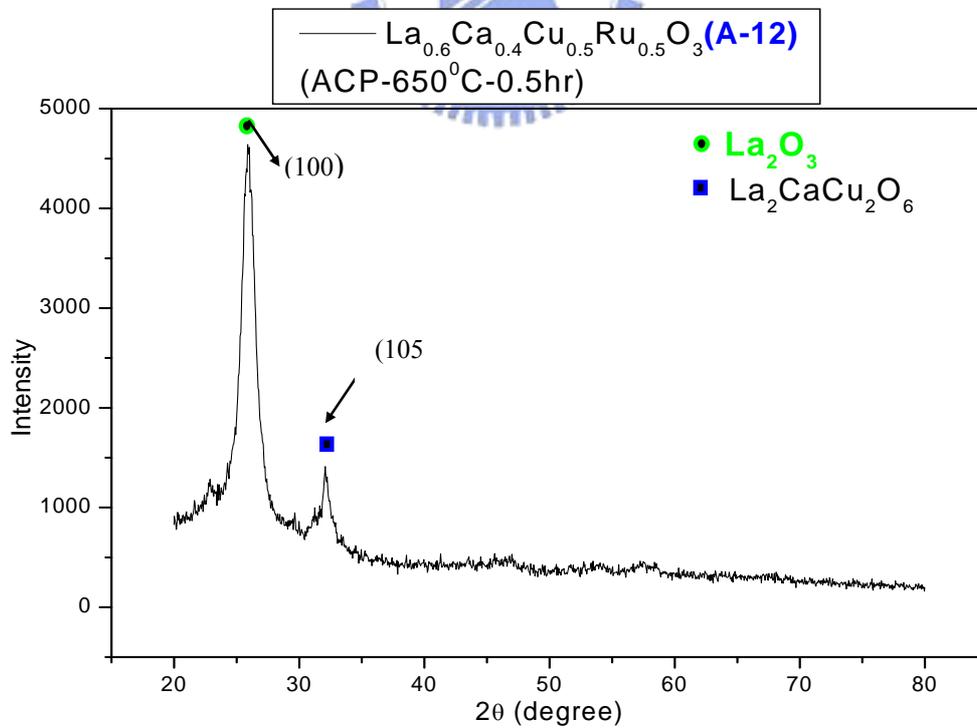


圖 4.10 A-12 XRD 圖譜

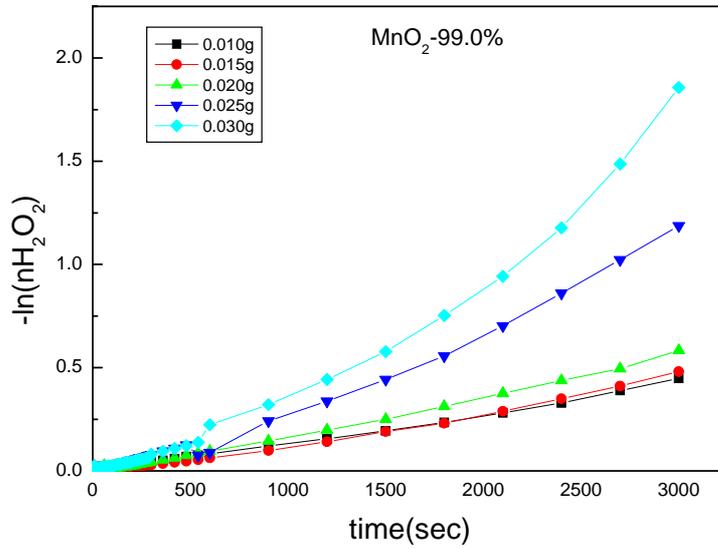


圖 4.11 為 M-1 在 H₂O₂ 分解反應中

$\ln(\theta_0/\theta)$ 與時間的函數圖

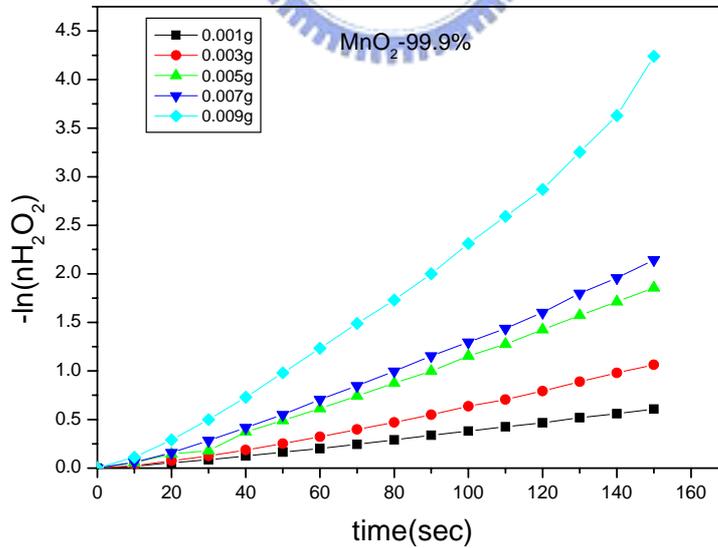


圖 4.12 為市售 M-2 在 H₂O₂ 分解反應中

$\ln(\theta_0/\theta)$ 與時間的函數圖

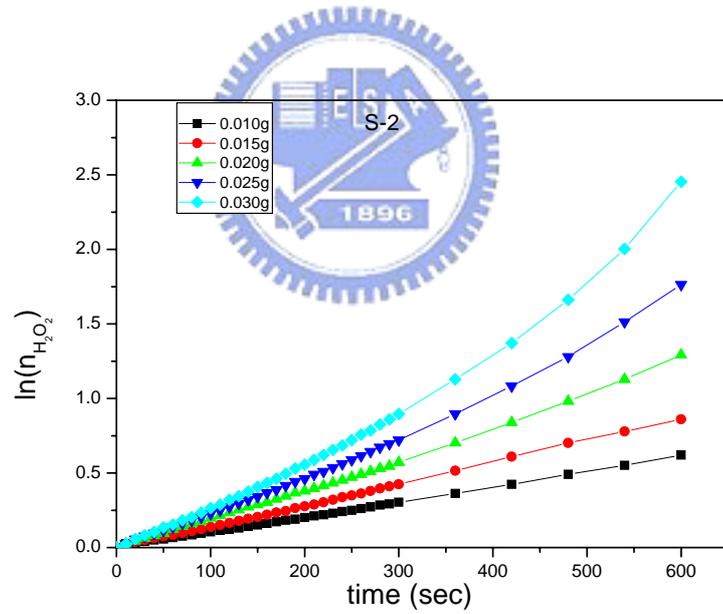
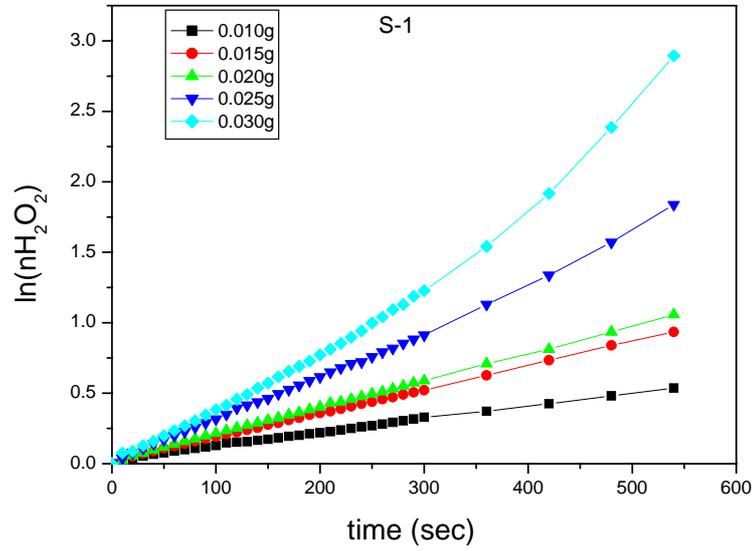


圖 4.13 為 S-1&S-2 在 H_2O_2 分解反應中 $\ln(\theta_0/\theta)$ 與時間的函數圖

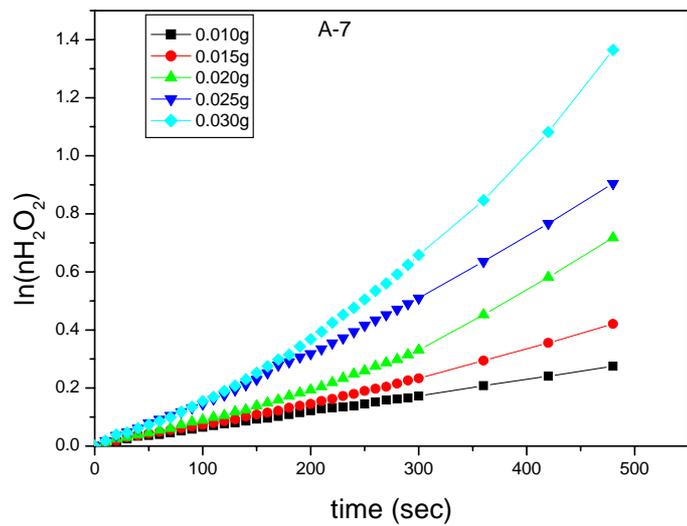
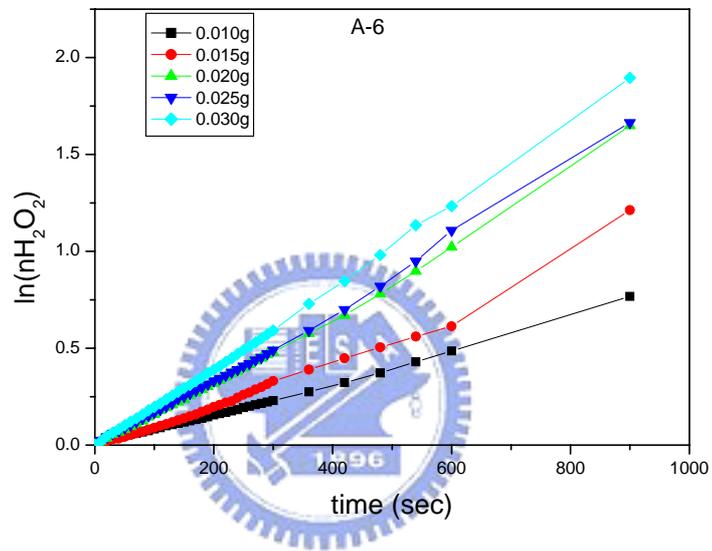
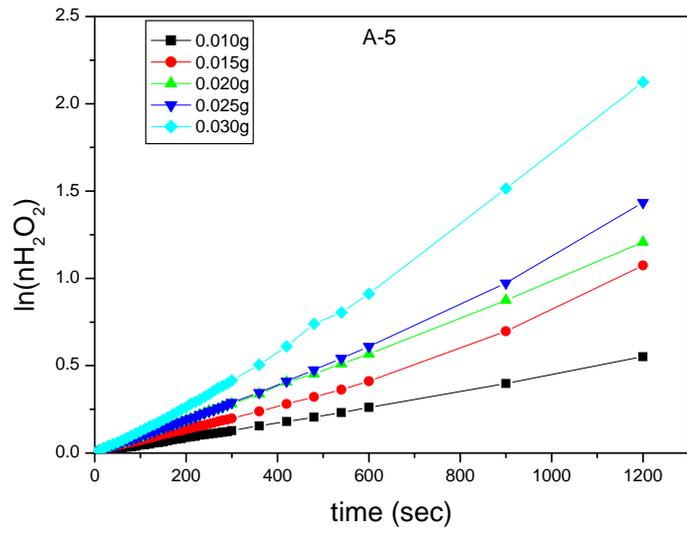


圖 4.14 為 A-5&A-6&A-7 在 H_2O_2 分解反應中 $\ln(\theta_0/\theta)$ 與時間的函數圖

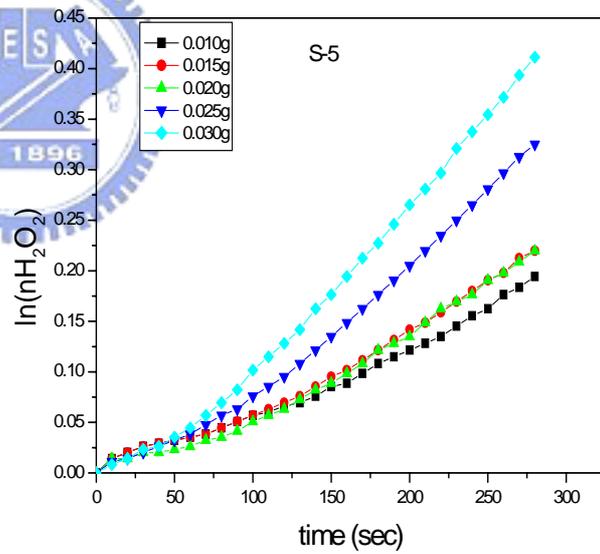
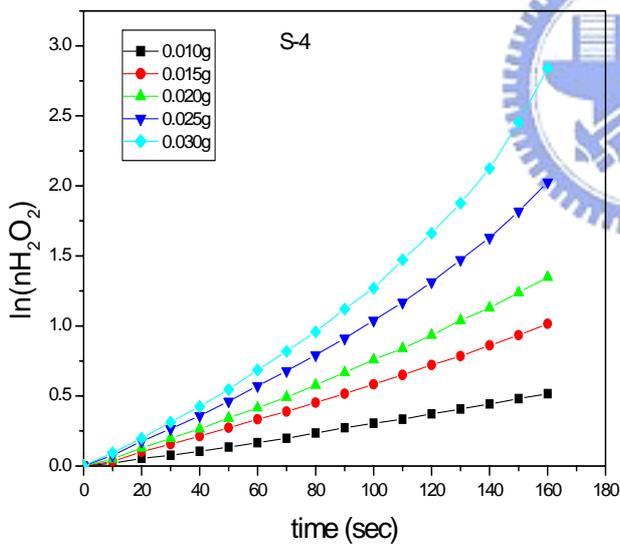
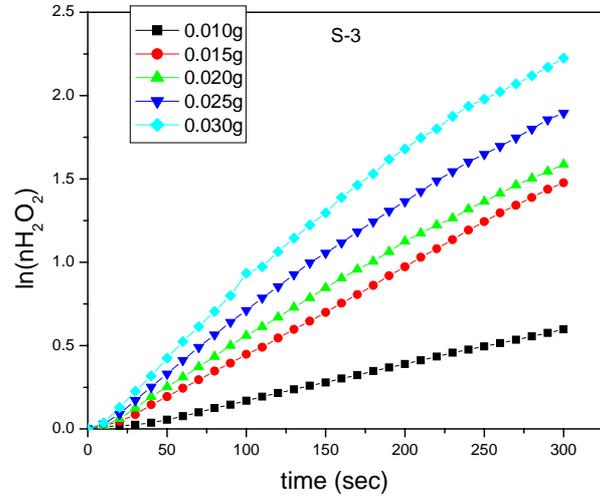
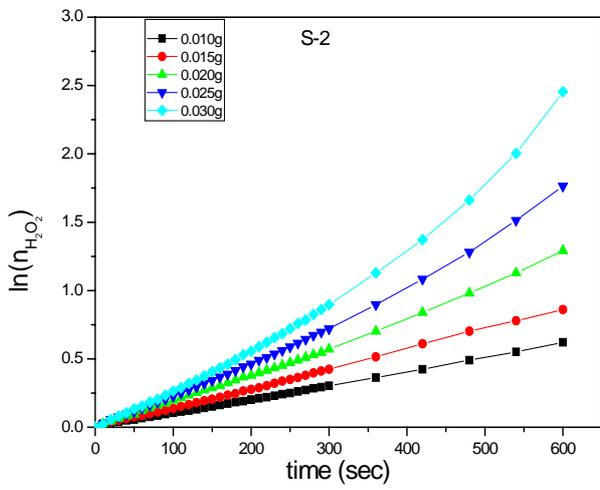


圖 4. 15 為 S-2&S-3&S-4&S-5 在 H_2O_2 分解反應中

$\ln(\theta_0/\theta)$ 與時間的函數圖

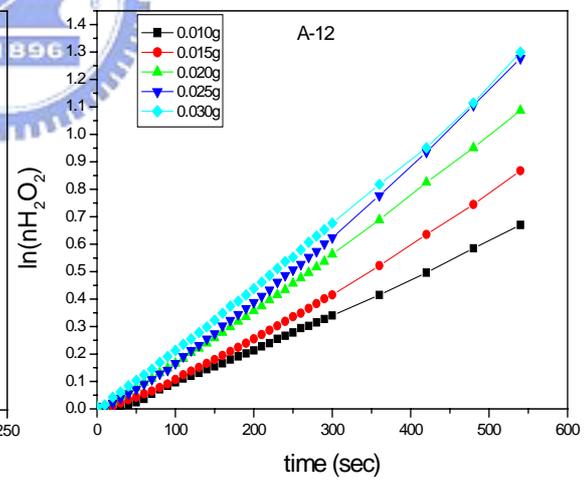
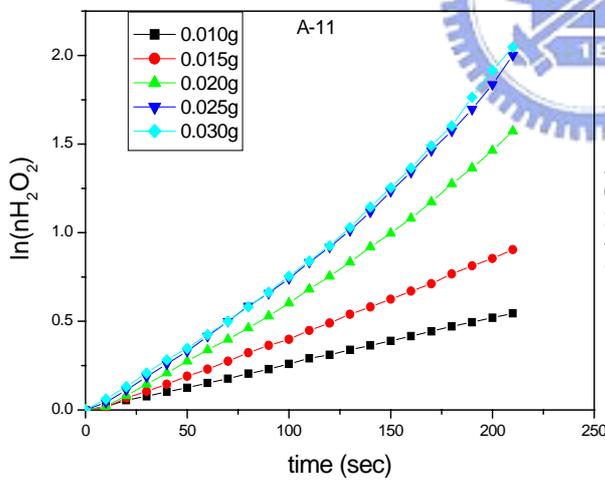
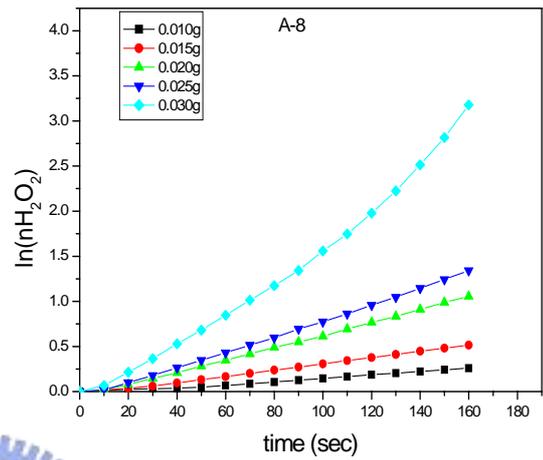
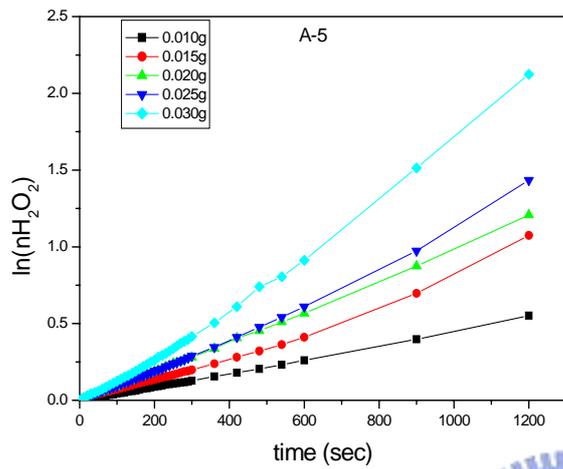


圖 4. 16 為 A-5&A-8&A-11&A-12 在 H_2O_2 分解反應中

$\ln(\theta_0/\theta)$ 與時間的函數圖

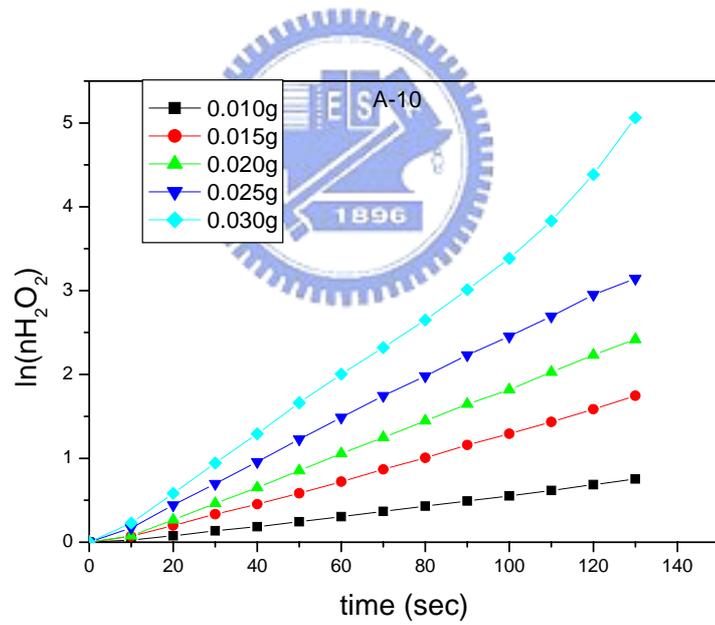
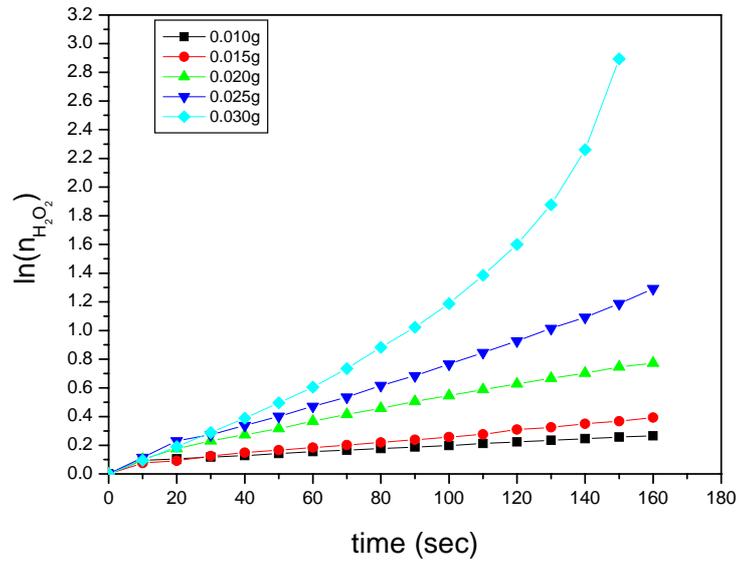


圖 4.17 為 A-15&A-10-1 在 H_2O_2 分解反應中

$\ln(\theta_0/\theta)$ 與時間的函數圖

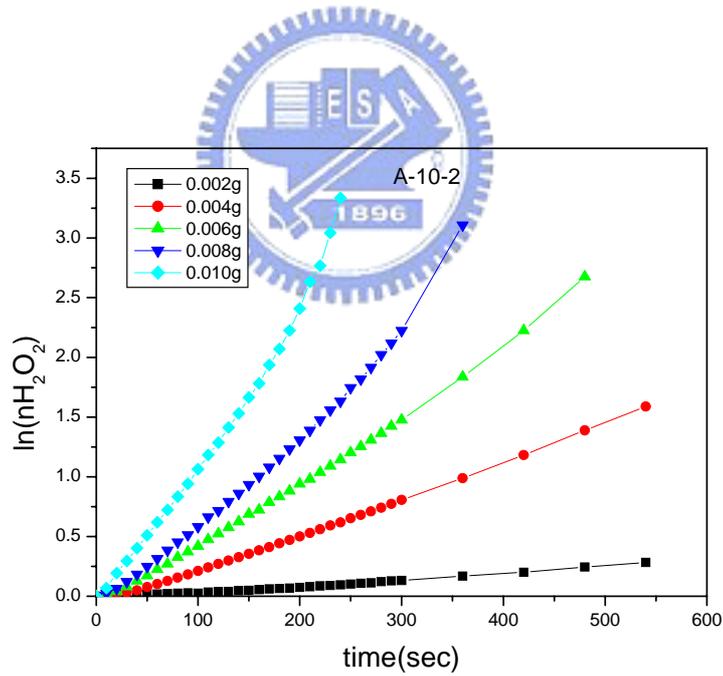
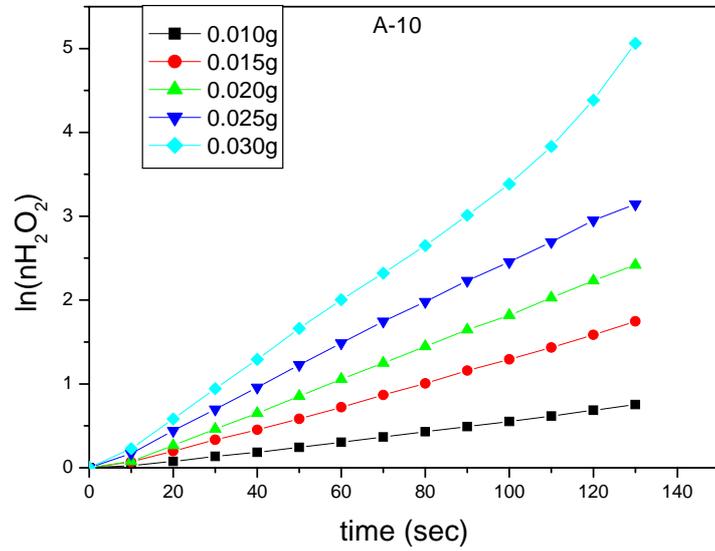


圖 4.18 為 A-10-1&A-10-2 在 H_2O_2 分解反應中

$\ln(\theta_0/\theta)$ 與時間的函數圖

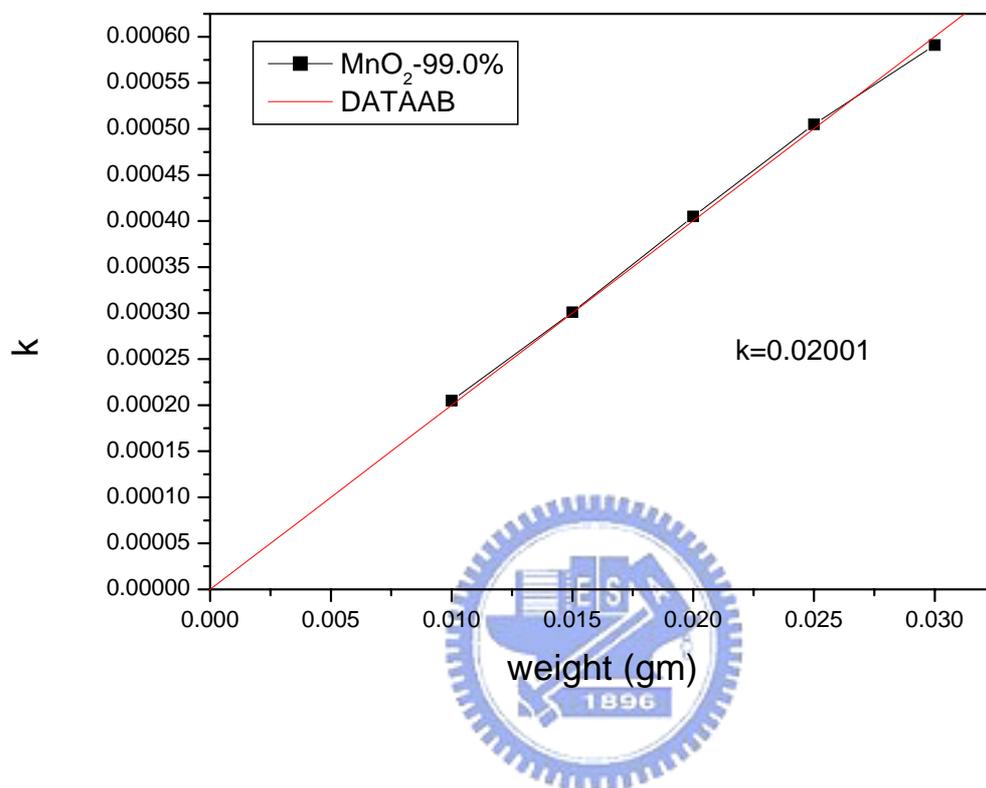


圖 4.19 為 M-1 在 H_2O_2 分解反應中 k 與 W_{cat} 的函數圖形

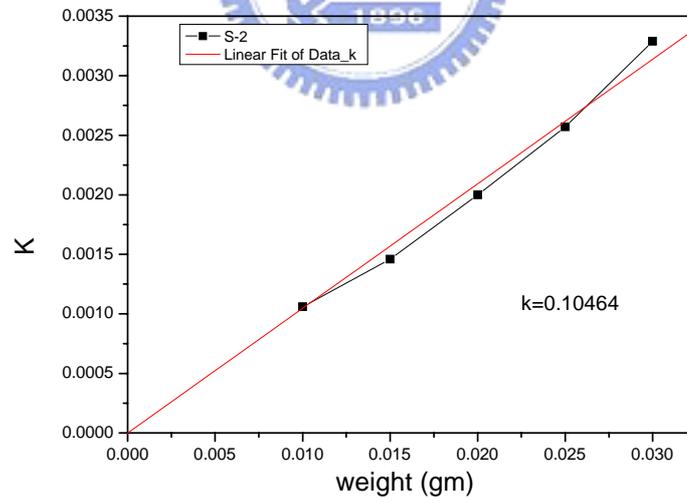
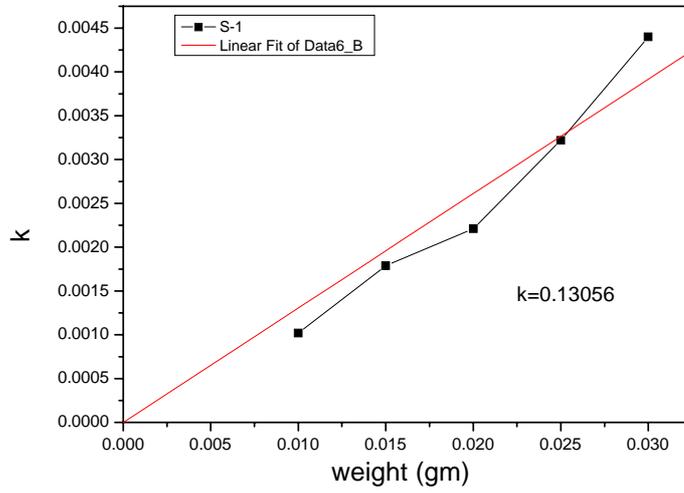


圖 4. 20 為 S-1&S-2 在 H_2O_2 分解反應中 k 與 W_{cat} 的函數圖形

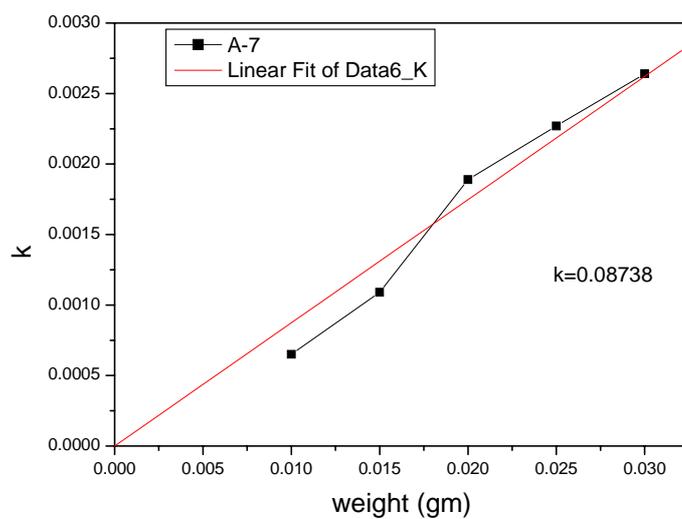
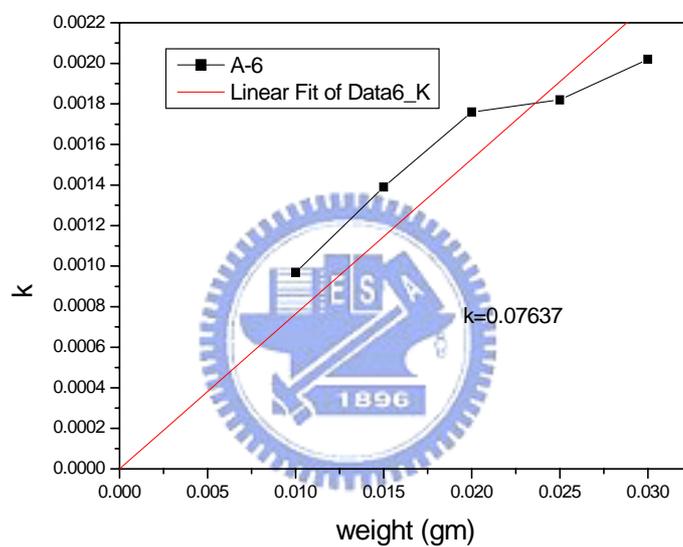
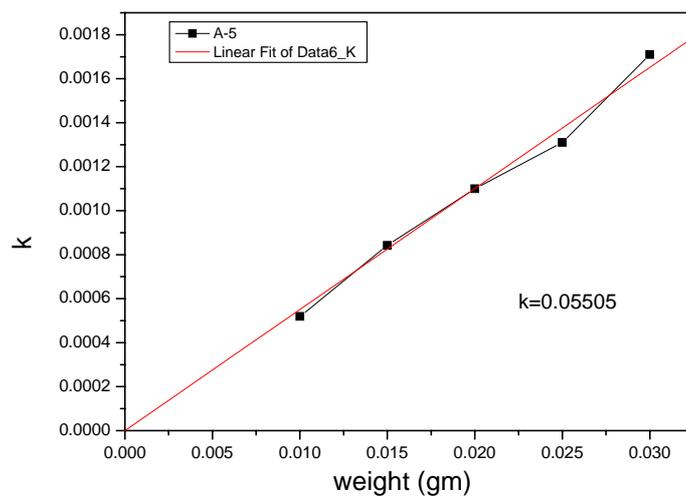


圖 4.21 為 A-5&A-6&A-7 在 H_2O_2 分解反應中 k 與 W_{cat} 的函數圖形

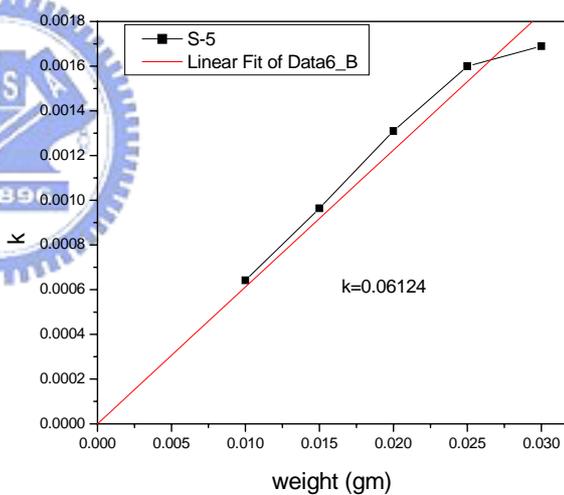
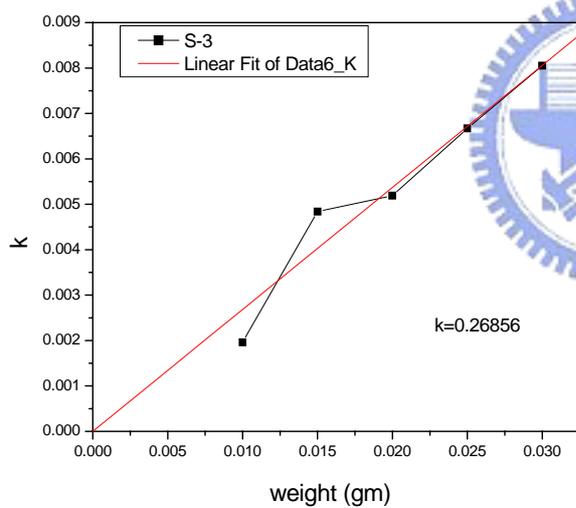
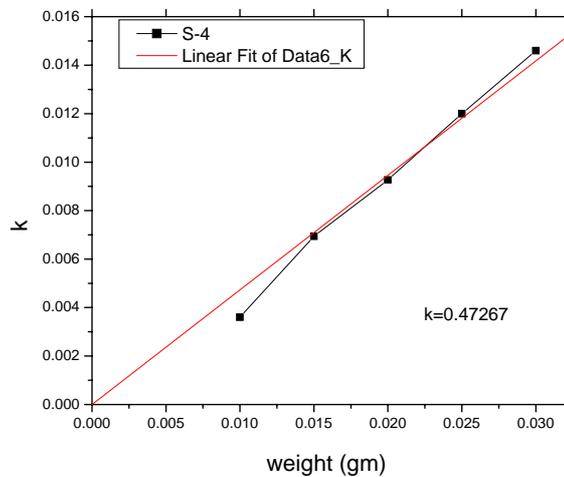
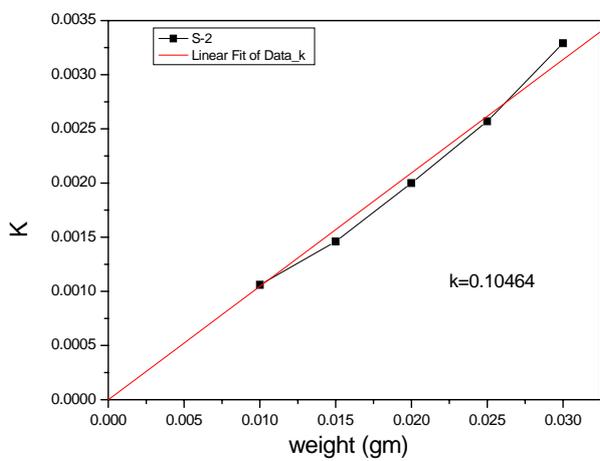


圖 4.22 為 S-2&S-3&S-4&S-5

在 H_2O_2 分解反應中 k 與 W_{cat} 的函數圖形

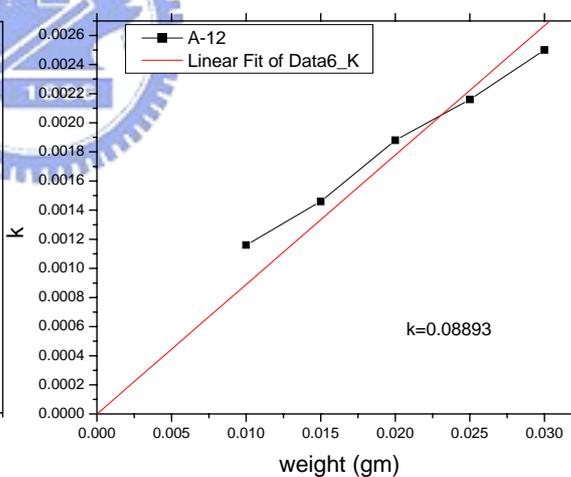
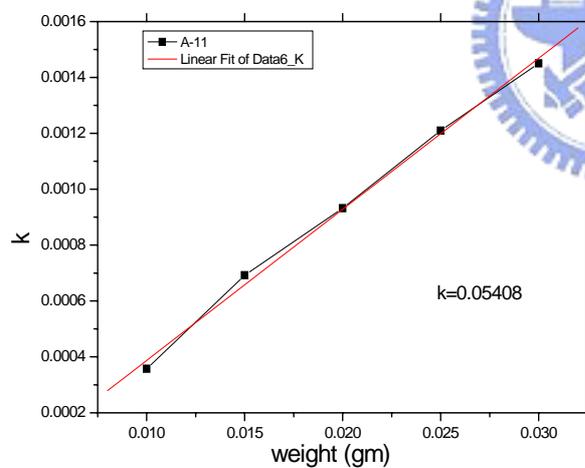
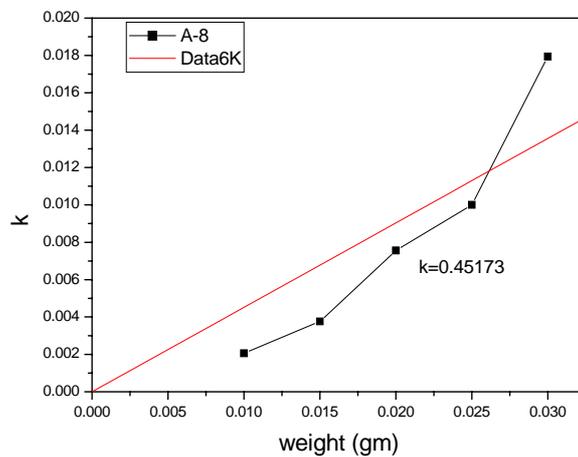
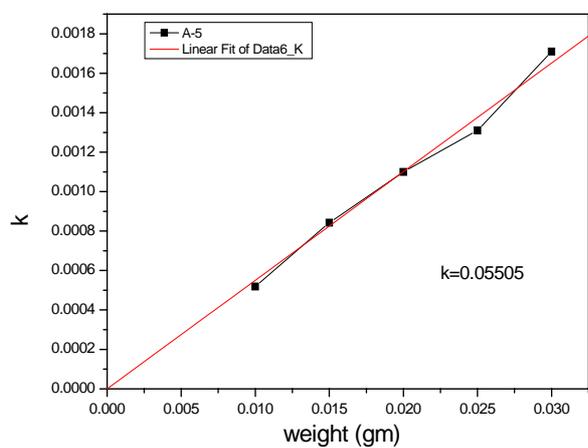


圖 4.23 為 A-5&A-8&A-11&A-12

在 H_2O_2 分解反應中 k 與 W_{cat} 的函數圖形

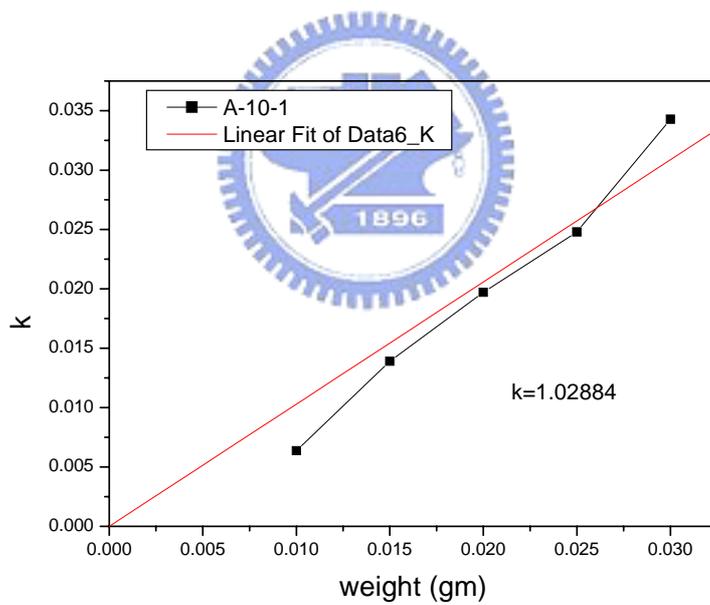
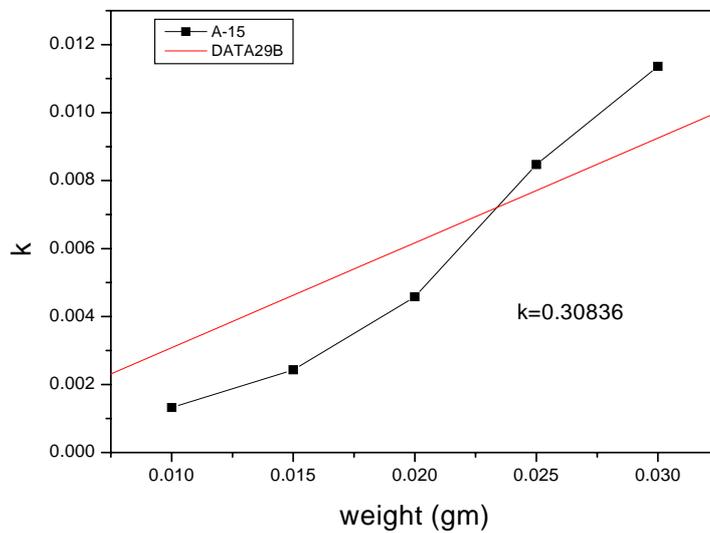


圖 4.24 為 A-15&A-10-1

在 H_2O_2 分解反應中 k 與 W_{cat} 的函數圖形

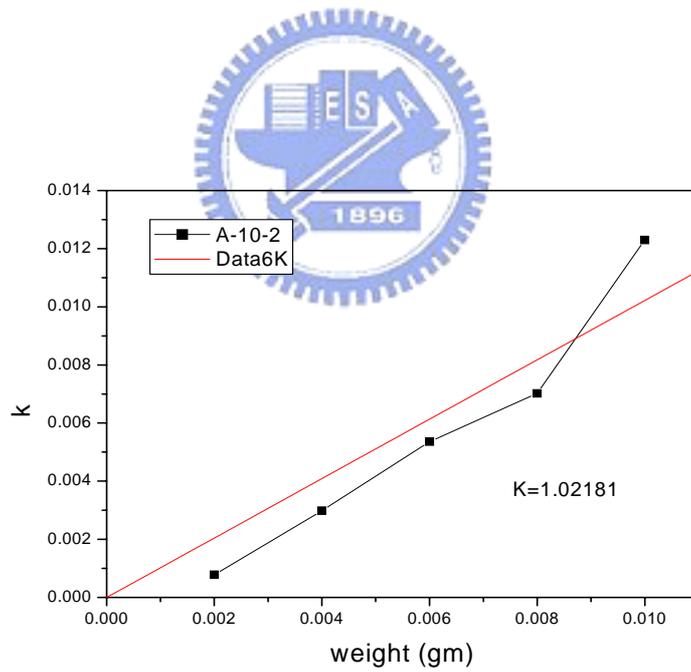
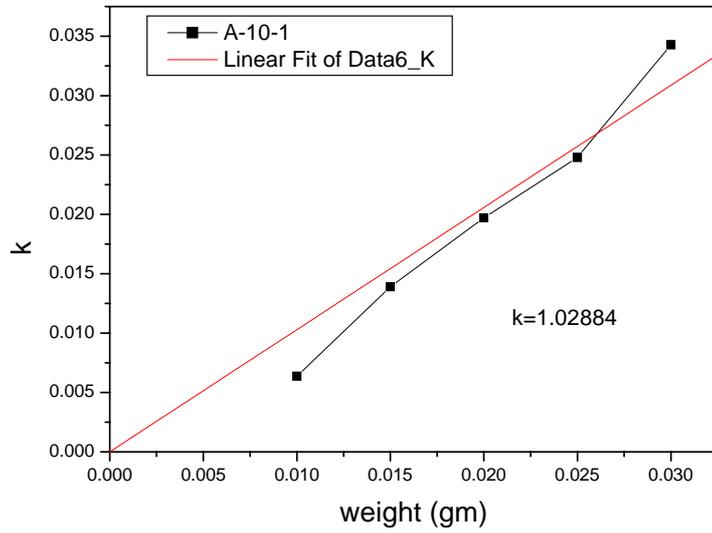


圖 4.25 為 A-10-1&A-10-2

在 H_2O_2 分解反應中 k 與 W_{cat} 的函數圖形

表 4.1 催化劑 k 值對重量之圖形的斜率

催化劑代號	斜率	催化劑代號	斜率
M-1	0.0200	A-10-1	1.0288
M-2	0.7422	A-10-2	1.02181
A-1	0.0476	A-11	0.0541
A-2	0.0486	A-12	0.0889
A-3	0.0374	A-15	0.30836
A-4	0.0761	S-1	0.1306
A-5	0.0551	S-2	0.1046
A-6	0.0764	S-3	0.2686
A-7	0.0874	S-4	0.4727
A-8	0.4517	S-5	0.0612
A-9	0.2357		

表 4.2 催化劑比表面積數值

催化劑	方法	代號	比表面積(m ² /g)
MnO ₂ -99.0%	市售	M-1	0.62
MnO ₂ -99.9%	市售	M-2	74.46
MnO ₂ -99.99%	市售	M-3	1.09
La _{0.6} Ca _{0.4} CoO ₃	(固)	S-1	9.51
	(固)	S-2	8.91
	(ACP)	A-1	2.73
	(ACP)	A-2	5.16
	(ACP)	A-3	4.53
	(ACP)	A-4	3.24
	(ACP)	A-5	3.78
	(ACP)	A-6	5.74
	(ACP)	A-7	1.95
	(ACP)	A-15	11.28
La _{0.6} Ca _{0.4} CuO ₃	(ACP)	A-8	4.69
	(ACP)	A-9	22.91
	(ACP)	A-10	11.98
	(ACP)	A-10-2	7.21
	(固)	S-3	10.23
La _{0.6} Ca _{0.4} Co _{0.5} Ru _{0.5} O ₃	(ACP)	A-11	12.94
	(固)	S-4	8.05
La _{0.6} Ca _{0.4} Cu _{0.5} Ru _{0.5} O ₃	(固)	S-5	8.15
	(ACP)	A-12	13.32

表 4.3 隨機測試原製成與改良製成厚度與韌性比較

		催化層	催化層	催化層	擴散層	擴散層	擴散層
原製程	厚度 (mm)	0.27	0.25	0.25	0.20	0.15	0.22
	拉伸 (cm)	1.0	0.8	1.5	3.0	1.5	1.0
改良製程	厚度 (mm)	0.2	0.19	0.20	0.18	0.17	0.17
	拉伸 (cm)	2.0	2.5	1.8	3.5	3.0	3.4

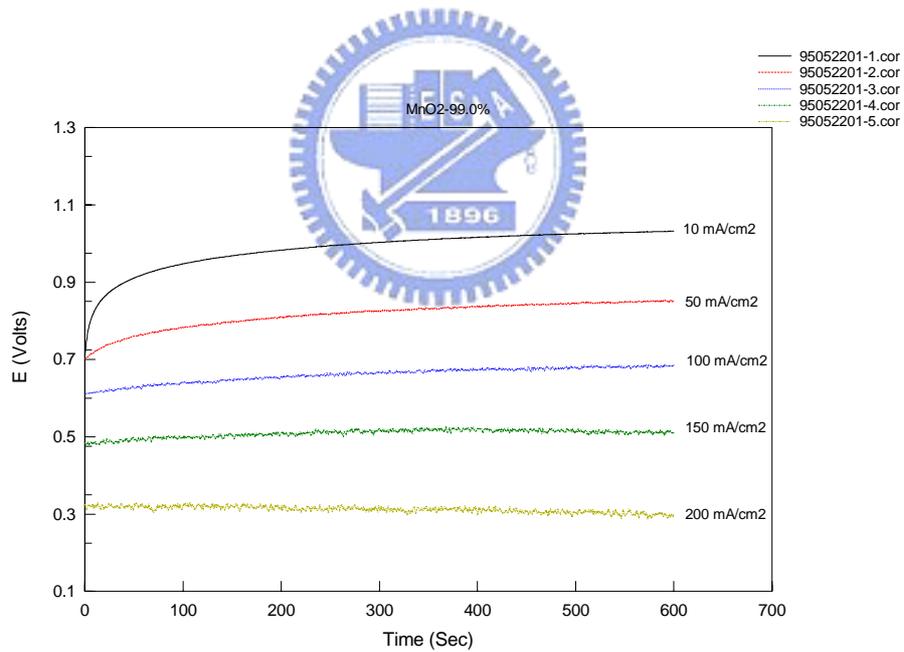


圖 4.26M-1 定電流試驗

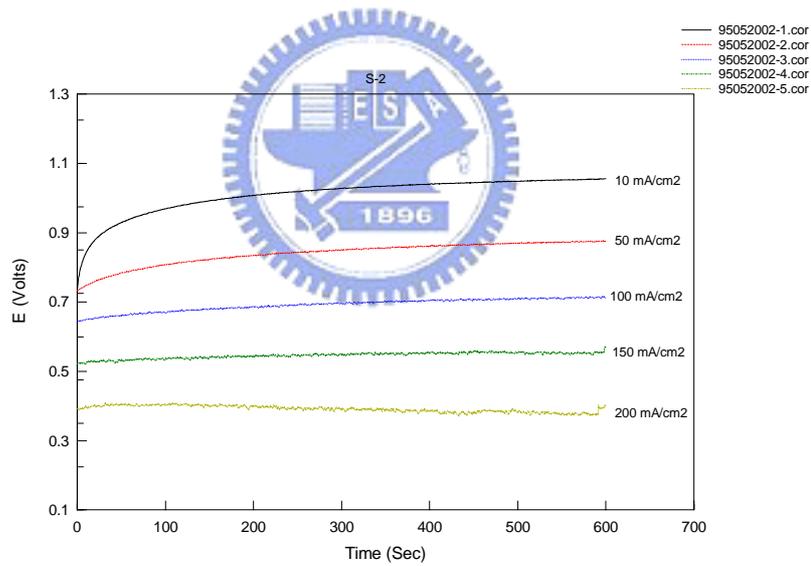
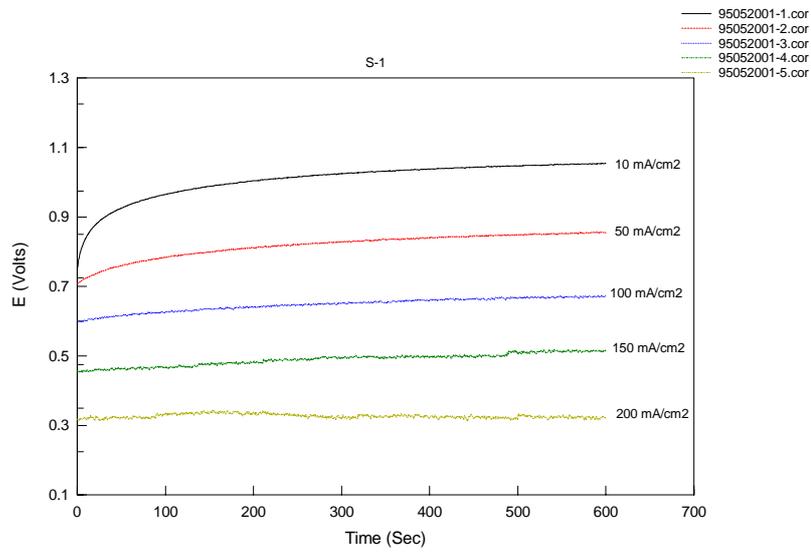


圖 4.27 為 S-1&S-2 定電流試驗

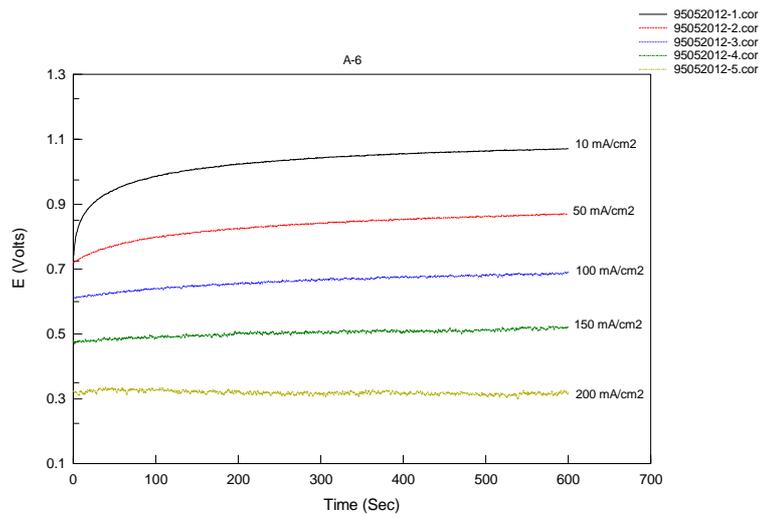
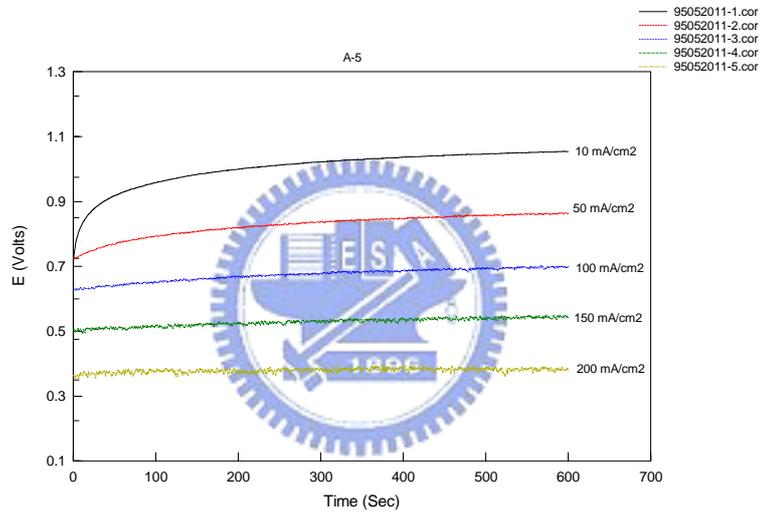
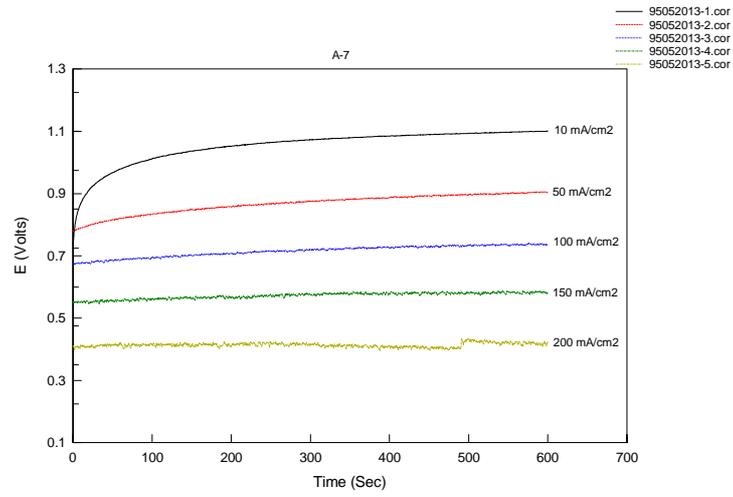


圖 4.28 為 A-5&A-6&A-7 定電流試驗

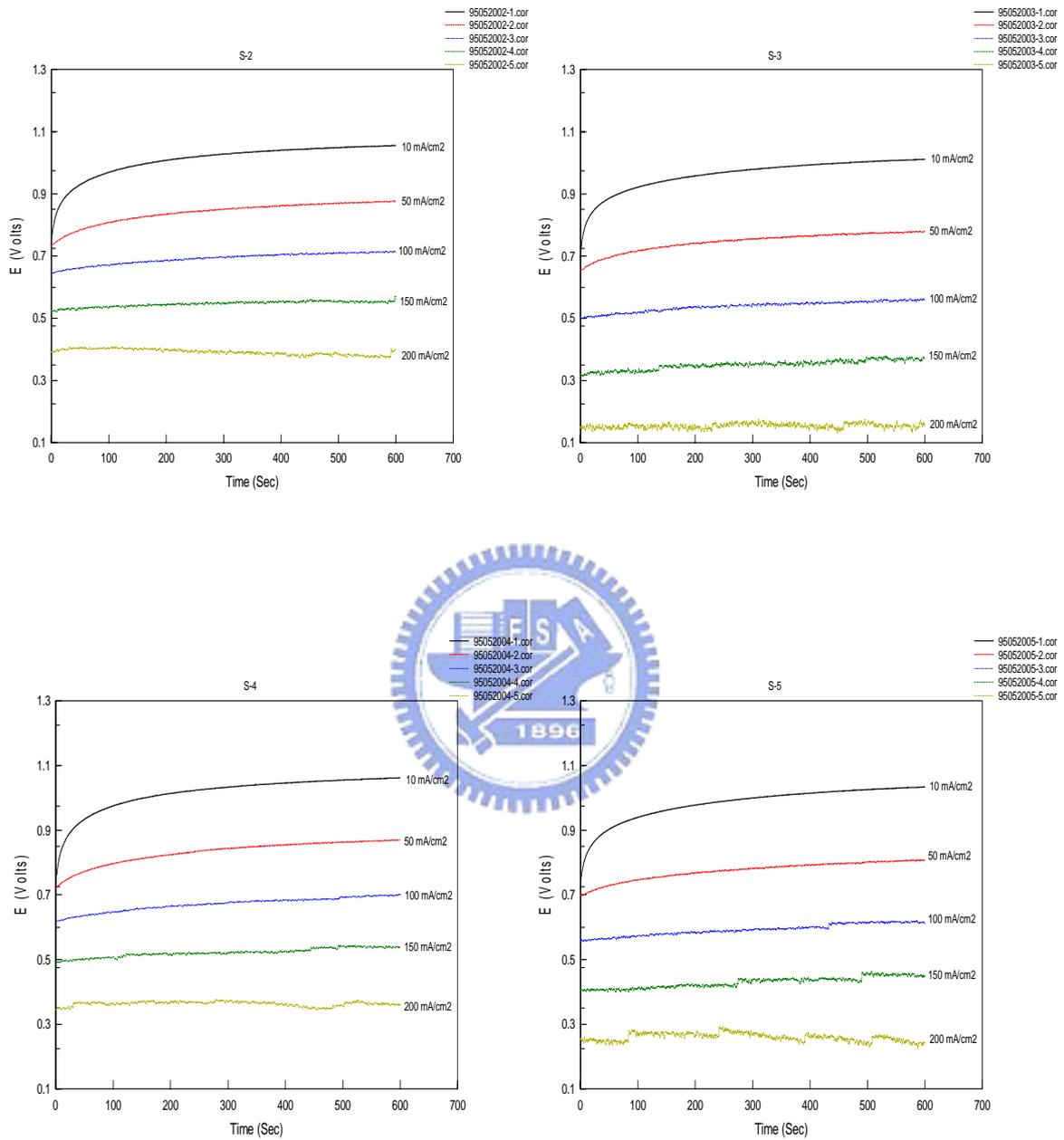


圖 4.29 為為 S-2&S-3&S-4&S-5 定電流試驗

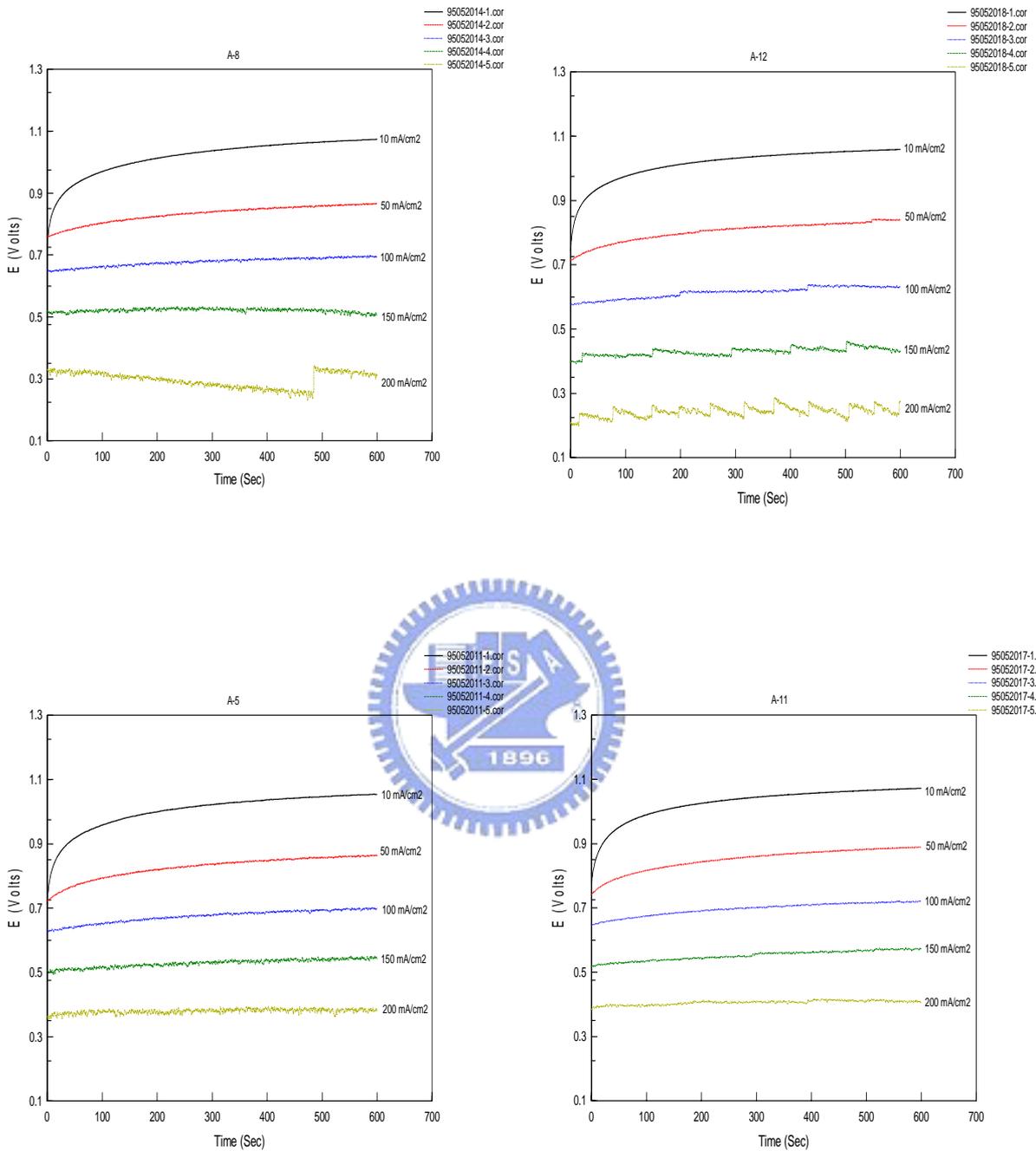


圖 4. 30 為為 A-5&A-8&A-11&A-12 定電流試驗

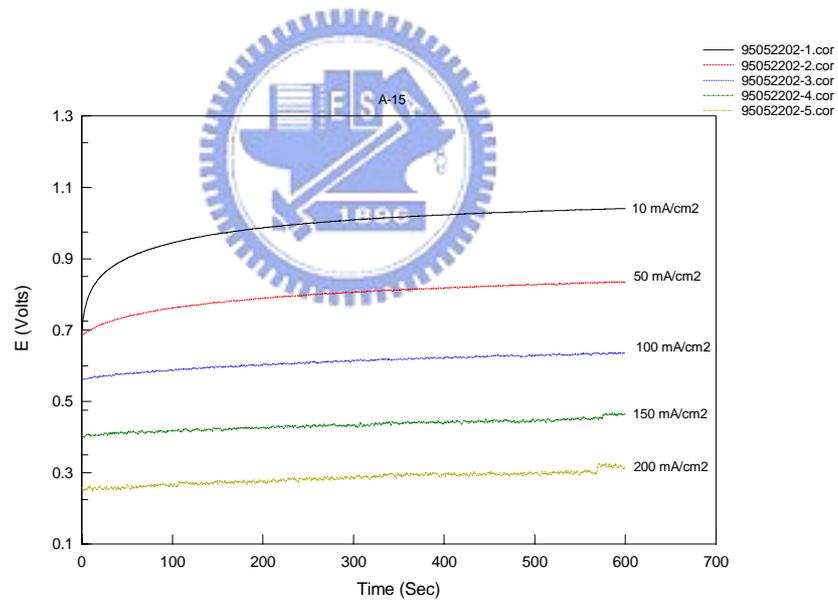
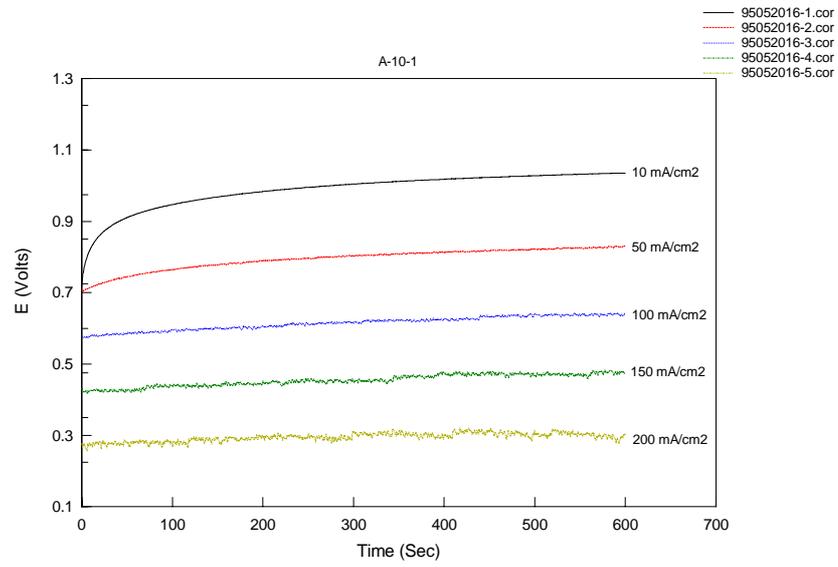


圖 4.31 為為 A-15&A-10-1 定電流試驗

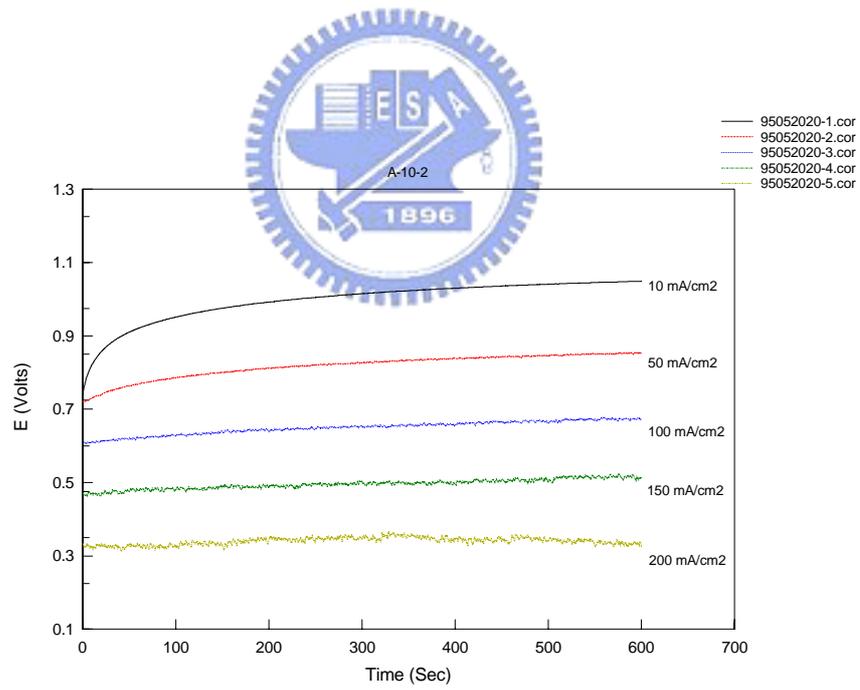
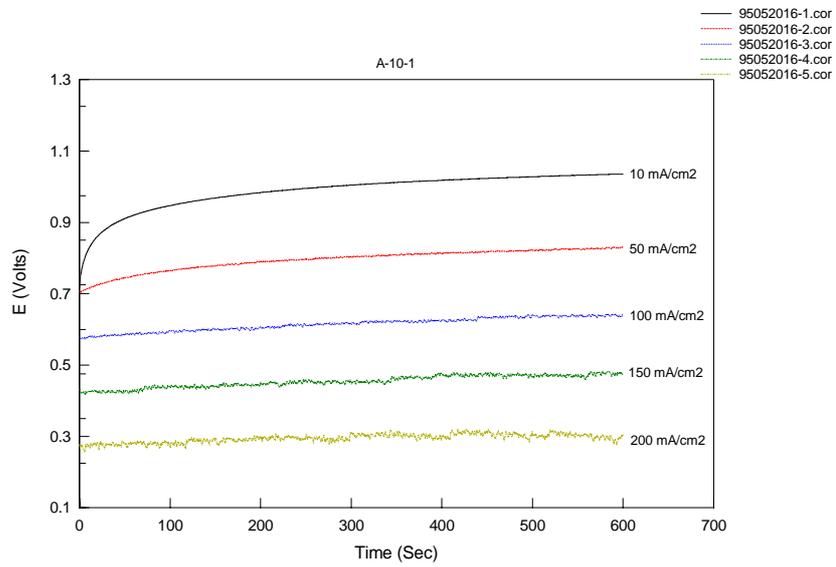
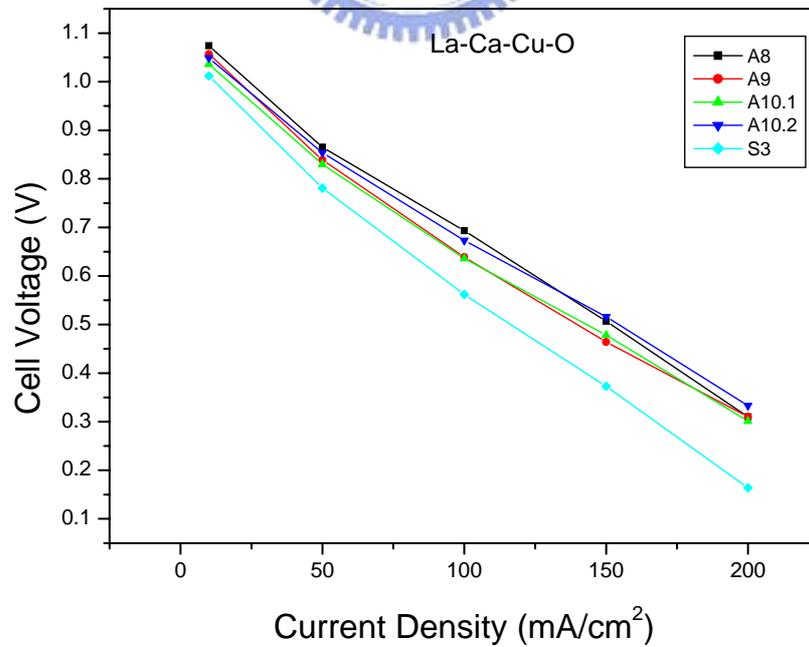
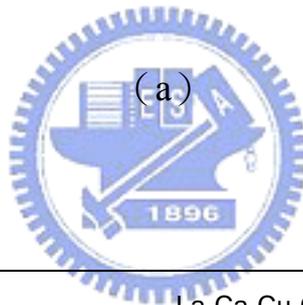
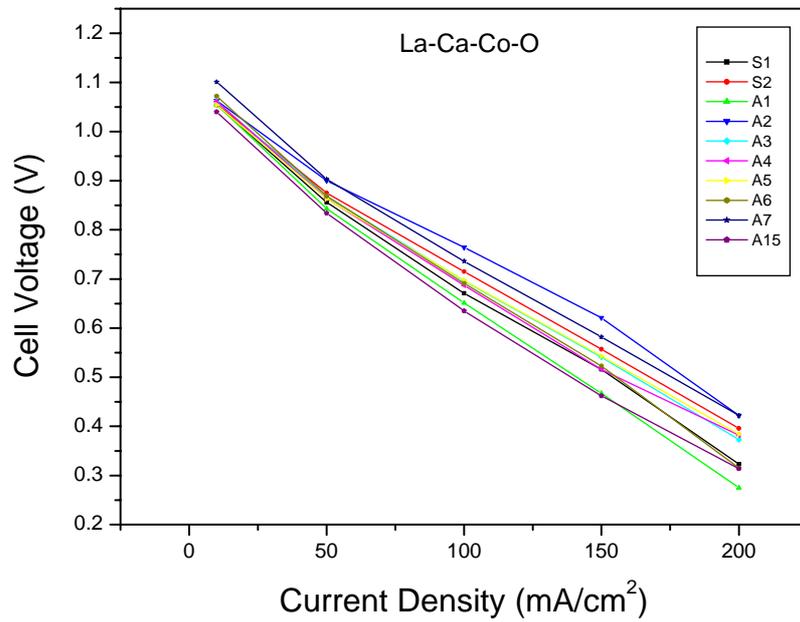


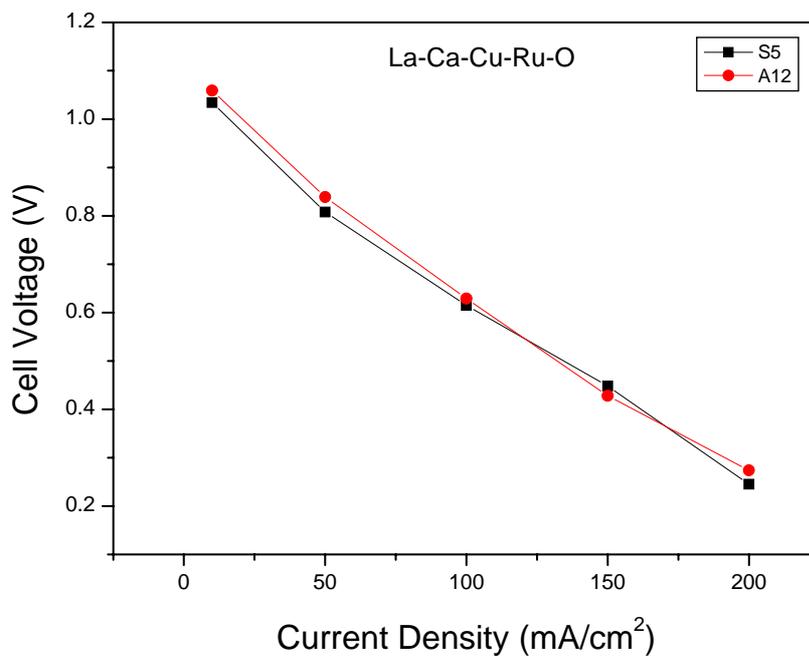
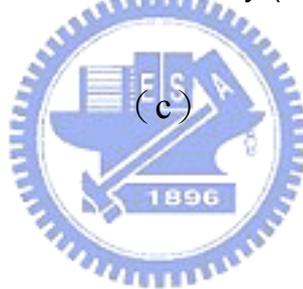
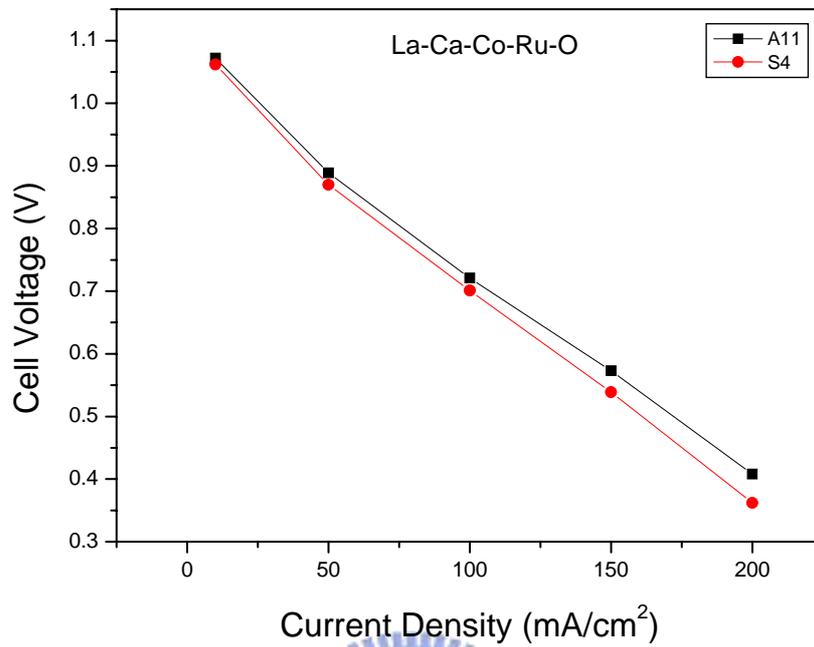
圖 4.32 為 S 為 A-10-1&A-10-2 定電流試驗

表 4.4 定電流試驗數據整理

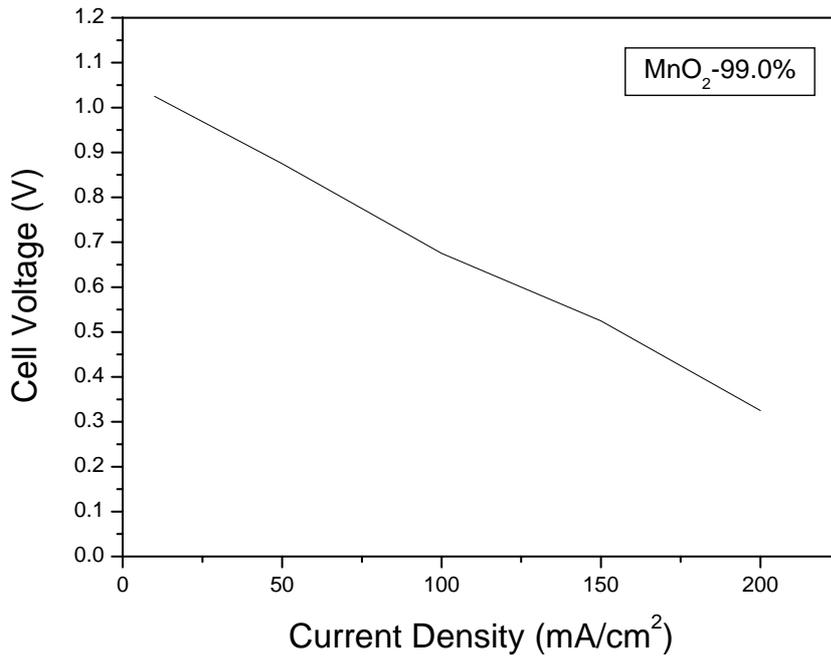
	10 mA/cm ²	50 mA/cm ²	100 mA/cm ²	150 mA/cm ²	200 mA/cm ²
MnO₂-99.0%	1.032	0.85073	0.68385	0.51072	0.29765
S-1	1.0543	0.85576	0.67054	0.51563	0.32256
S-2	1.0559	0.87521	0.71508	0.55673	0.39593
S-3	1.0116	0.78109	0.56232	0.37262	0.16445
S-4	1.0617	0.86993	0.70122	0.53949	0.36237
S-5	1.0339	0.80754	0.61428	0.44777	0.2447
A-1	1.0551	0.84226	0.65054	0.46685	0.27519
A-2	1.0626	0.90036	0.76392	0.62109	0.42207
A-3	1.0608	0.86797	0.69612	0.54133	0.37293
A-4	1.0607	0.86429	0.68661	0.51624	0.3815
A-5	1.0542	0.8633	0.69686	0.54311	0.38415
A-6	1.0717	0.86919	0.69085	0.5225	0.31513
A-7	1.1007	0.90281	0.73569	0.58195	0.42219
A-8	1.0737	0.86545	0.69318	0.50692	0.31016
A-9	1.0569	0.83901	0.63894	0.46403	0.31016
A-10-1	1.0358	0.82981	0.63582	0.47827	0.30108
A-10-2	1.0492	0.85367	0.67318	0.51551	0.33323
A-11	1.0721	0.88944	0.72122	0.57293	0.40814
A-12	1.0586	0.83926	0.62901	0.42777	0.2744
A-15	1.0403	0.83398	0.63545	0.46164	0.31366



(b)



(d)



(e)

圖 4.33 空氣陰極的放電測試(I-V)

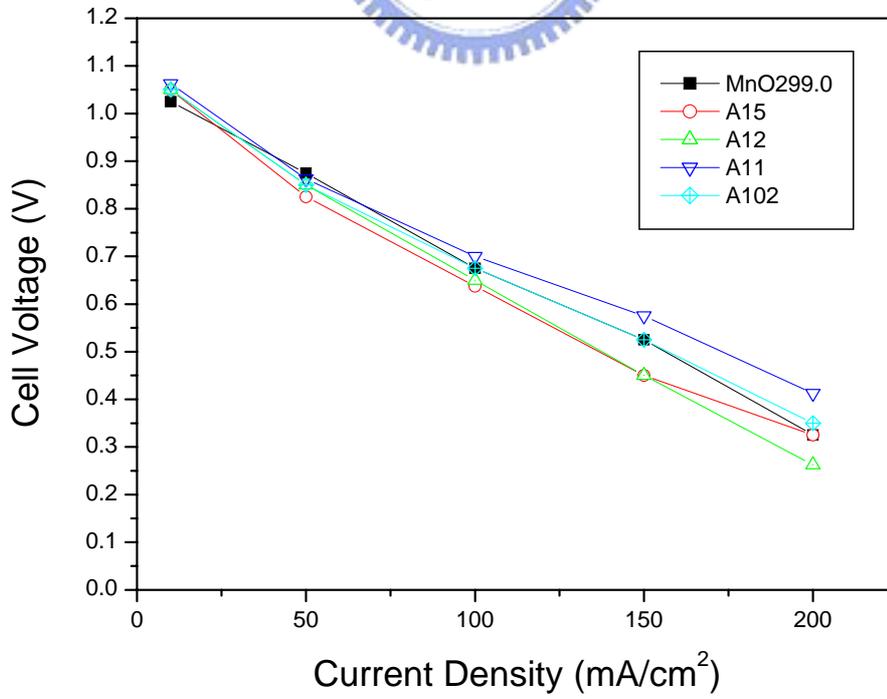
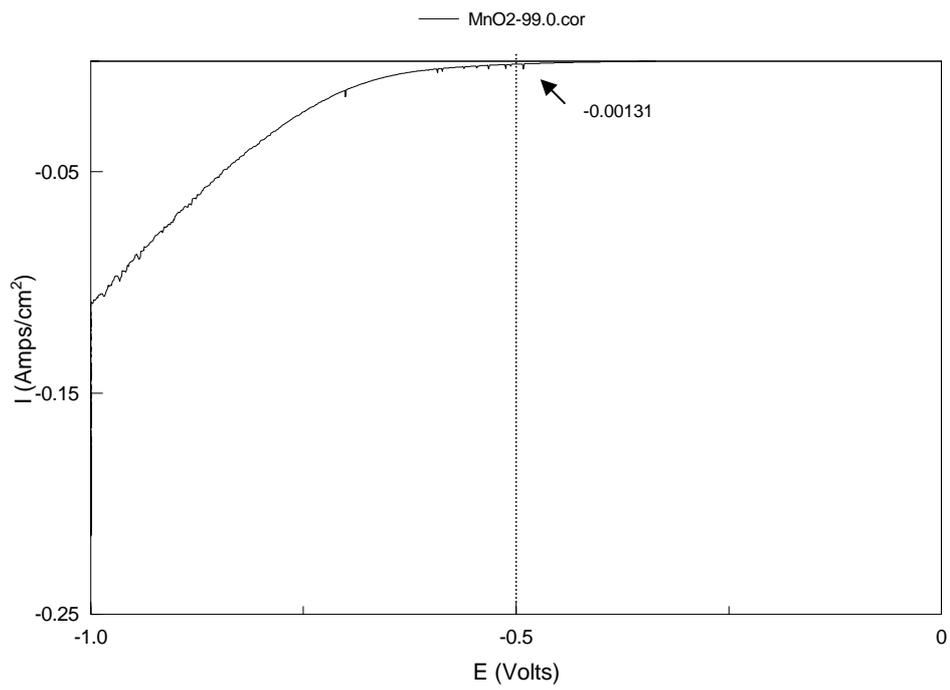
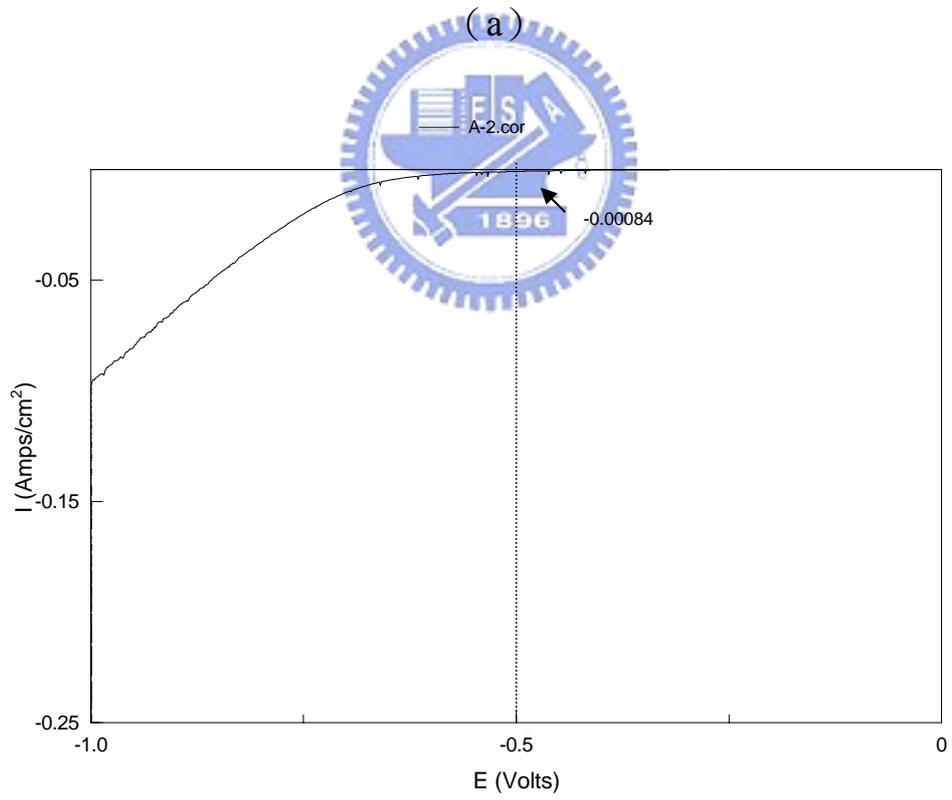


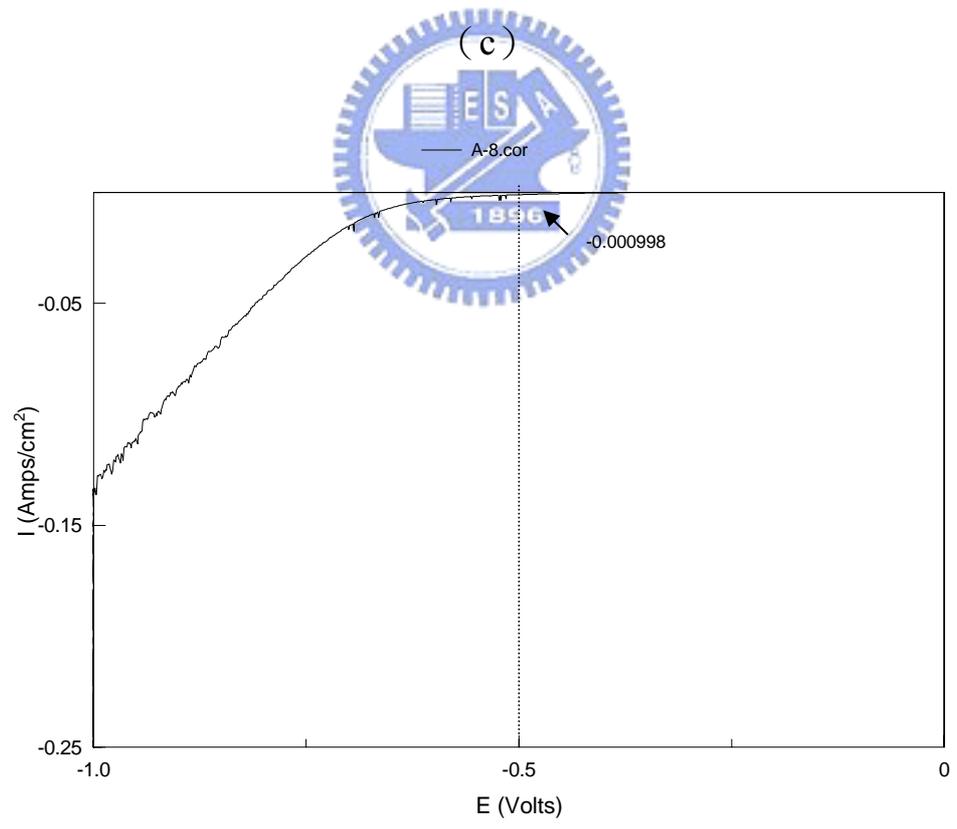
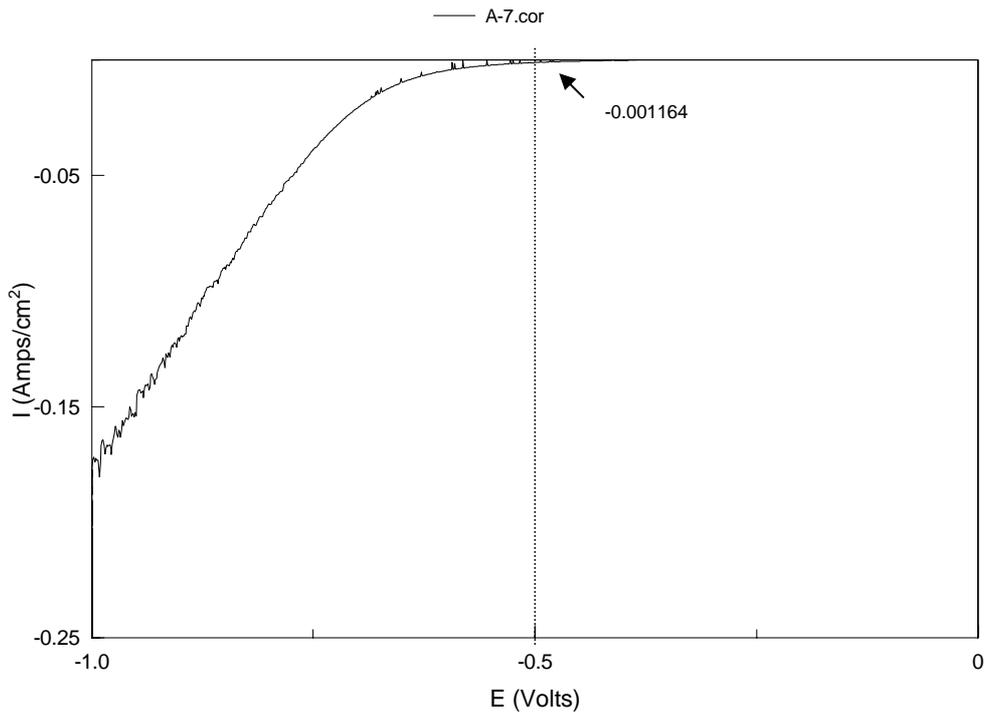
圖 4.34 空氣陰極的放電測試(I-V)比較



(a)



(b)



(d)

圖 4.35 空氣極極化曲線圖

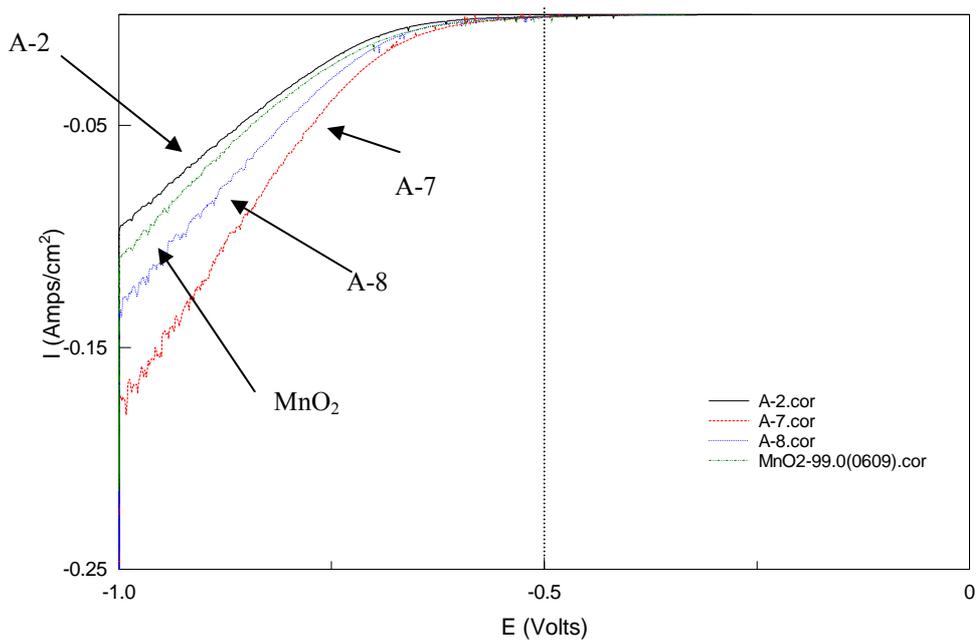


圖 4.36 比較四種催化劑的極化曲線圖

表 4.5 極化曲線比較

Sample	製程	-0.5V 時的電流 A
MnO ₂ -99.0%	市售	-0.00131
A-2	La _{0.6} -Ca _{0.4} -Cu-O ₃ ACP-800°C -4hr	-0.00084
A-7	La-Ca-Co-O ACP-650°C -1.5hr	-0.00116
A-8	La _{0.6} -Ca _{0.4} -Cu-O ₃ ACP-650°C -0.5hr	-0.000998

第五章 結論及建議

5.1 結論

1. 本研究初期是以鈣鈦礦結構氧化物為主，以 ACP 與 Solid State 的方法製備，比較兩方法何種能得到高比表面積及催化活性好之催化劑，經實驗證明發現比表面積的差異並不明顯，且在低溫製程中仍有中間產物的存在，進而改良研磨方式，發現以高速混合機研磨的方式可以得到較高之比表面積(見附錄一)，因此將其製備成空氣陰極，進行電化學分析。
2. 由 H_2O_2 分解反應測試試驗可得知，在 La-Ca-Co-O、La-Ca-Cu-O 系列中發現固態燒結法比 ACP 法未經球磨的催化劑可得到較高之催化效果。但卻低於 ACP 經研磨後之催化劑。考量催化劑比表面積的影響後，以每單位表面積之催化活性效果比較後，發現 A-10-2 為最高，A-8 次高。
3. 由試驗結果得知
 - a. 每單位重量下催化效果前三強為：
 $A-10-1 > A-10-2 > S-4$
 - b. 比表面積前三強為：
 $A-10-2 > A-12 > A-11$
 - b. 每單位比表面積下催化效果前三強依序為：
 $A-10-2 > A-8 > A-10-1$
 - d. 放電試驗優於市售 MnO_2 :
Solid State : S-1、S-2、S-4、S-5
ACP：全數優於市售 MnO_2
4. 由 H_2O_2 分解反應測試試驗和 BET 試驗及 XRD 試驗得知， La_2O_3 結晶相對量越大，其催化效果越差。

5. 結果發現好的催化活性製備成空氣陰極後，效果並不如預期的好，原因可能是電池製作的方式太過複雜，無法控制的參數太多，以致於雙氧水試驗無法 prove 電極結果，電極的製程需要在更進一步作改良。
6. 提升催化劑結晶度後，所製備之催化劑的催化效果雖比市售 MnO_2 的催化效能高，但卻比未提升結晶度前的催化劑的催化活性低，研判原因可能為，當溫度提升使結晶度變佳後，催化劑在高溫下產生燒結，經由比表面積分析可看出提升結晶度後比表面積明顯下降，使得可供給催化反應進行的活性位置減少，造成反應速率下降；另一原因可能為提升結晶度使催化劑的表面形態改變，由退火前後催化劑活化能的比較可發現，提升結晶度後的催化劑活化能較高，因此退火處理會使催化劑的催化效率下降。
7. 空氣陰極的放電測試(I-V)中，雖然純碳材也能進行氧還原反應，但是添加催化劑之空氣陰極在放電性能上明顯優於純碳材的表現。同樣添加 20wt%催化劑之空氣電極在 1.0V 時的電流密度以 ACP 法製備之 A-7 及 A-8 最高，分別為 $110\text{mA}/\text{cm}^2$ 及 $107\text{mA}/\text{cm}^2$ 比市售之 MnO_2 的 $103\text{mA}/\text{cm}^2$ 高，與 H_2O_2 分解反應結果不同，研判是製作成空氣電極後催化層與擴散層的空氣極孔徑過小 $0.06\sim 0.1\ \mu\text{m}$ ，雖然催化劑能很快速的將氧氣還原，但受限於空氣孔徑過小的影響，使電極整體效能無法完全提升。
8. 由空氣陰極的極化曲線可知，同樣 20wt%的催化劑 A-2、A-7、A-8 與市售 MnO_2 -99.0%比較以 A-2 及 A-8 對於氧氣的還原反應催化能力最為優秀，與 MnO_2 比較後發現，以 La-Ca-Cu-O 製成之空氣電極進行氧還原反應的速率受限於導電度，因而無法發揮真正的性能。提升結晶度的催化劑對於氧還原反應的催化速率有下降的趨勢，研判與催化劑表面形態改變，使反應活化能增加或與比表面積

下降有關。

5.2 發展建議

1. 由結果發現好的催化活性製備成空氣陰極後，發現其效果並不如預期的好，推測其原因為：因為本試驗之空氣陰極之製作方式強調其拉伸與韌性，但因為孔徑過小有功率較低之虞，所以在製程上可改良製膜方式或添加造孔劑或發泡劑使其空氣極孔徑增大。
 - a. 增加其空氣極孔徑大小，一般使用之造孔劑為碳酸鈉、碳酸鈣，或是可經由水洗或經高溫加熱去除之物質。
 - b. 可在催化劑燒結過程時，添加碳材，因碳材本身具有導電性，不僅能增加其製備後空氣極之代電性，亦能於增加其空氣極孔徑。
 - c. 將製備完成之空氣極，至於爐管中低溫燒結，可將空氣極表面上較為小之碳材燒掉，使其增加其空氣極表面孔徑。
 - d. 改變製程，將催化層塗佈於發泡式鎳網上，再與擴散層與鎳網壓輾在一起，可以增加其表面孔徑，並可大面積使用，兼具良好的支撐及催化性。
2. 改良電極製作過程，使其簡單固定化，將變因縮小至最小，使有高催化性的催化劑製作成電極後能有優越的性質。
3. 空氣極是由碳材所組成，主要提供氧氣與電解液作用進行電化學反應的環境，碳材本身不參與反應，但其比表面積就顯示出其重要性，因此可以改變碳材的材質進而增加導電性與接觸面積。

參考文獻

- 【1】 E. M. Stuve ; *Fuel Cell Engineering Course Notes*, **1998**.
- 【2】 張明雲，*燃料電池*，科學發展， **2003**.
- 【3】 黃雅君，*過渡金屬氧化物觸媒應用於鋅-空氣燃料電池陰極之研究*，國立交通大學碩士論文，**2004**.
- 【4】 金屬-空氣電池技術國際研討會，**2000**.
- 【5】 元智大學第一次燃料電池研討會，**2000**.
- 【6】 R. Boggio. A. Carugati. and S. Trasatti ; Electrochemical Surface Properties of Co_3O_4 Electrodes ; *J.Appl.Electrochem.* , **1987**, 828.17
- 【7】 A. C. C. Tesung, and K. L. K. Yeung ; Reduction of Oxygen on Teflon-Bonded NiCO_2O_4 /Graphite Electrode ; *J. Electrochem. Soc.* **1978**, 1003, 125.
- 【8】 M. El. Baydi, S. K. Tiwari, R. N. Singh, J-L Rehspringer, P. Chartier, J. F. Koenig, and G. Poillerat ; High Specific Surface Area Nickel Mixed Oxide Powders LaNiO_3 (Perovskite) and NiCO_2O_4 (Spinel) Via Sol-Gel Type Routes for Oxygen Electrode ; *J. Solid State Chem.* **1995**, 157.116.
- 【9】 G. Fiori. C. Mandelli. C. Mari. and P. V. Scolari ; Hydrogen Energy System ; *Pergamon Press.* **1978**, 193. 1.
- 【10】 A. M. Kannan. A. K. Shukla. and Sathyanarayana ; A Lead-Iridium Pyrochlore Based Bifunctional Oxygen Electrode ; *J. Electrochem. Soc.* **1990**, 339. 281.
- 【11】 H. S. Horowita, J.M.Longo, and H. Horowita ; Oxygen Electrocatalysis on Some Oxide Pyrochlores ; *J. Electrochem. Soc.* **1983**, 1851. 130.
- 【12】 S. K. Tiwari, P. Chartier, and R. N. Singh ; Preparation of

Perovskite-Type Oxides of Cobalt by the Malic Acid Aided Process and Their Electrocatalytic Surface Properties in Relation to Oxygen Evolution ; *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *148*. 421.

- 【13】 J. A. Alonso. M. J. Martinez-Lope. And M. A. Hidalgo ; Hole and Electron Doping of $RNiO_3$ ($R=La,Nd$) ; *J.Solid State Chem.* **1995**, *146*. 116.
- 【14】 R. N. Singh. A. N. Jain. S. K. Tiwari, G.Poillerat, and P. Chartier ; Physicochemical and Electrocatalytic Properties of $LaNiO_3$ Prepared by a Low-Temperature Route for Anode Application in Alkaline Water Electrolysis ; *J. Appl. Electrochem.* **1995**,*1133*,25.
- 【15】 Y. Marshomoto, H. Yoneyama, and H. Tamura ; Electrochemical Properties of Lanthanum Nickel Oxide ; *J. Electroanal. Chem.* **1977**, *115*,80.
- 【16】 H.Uchida.S.Arisaka, and M.Watanabe ; High Performance Electrode for Medium-Temperature Solide Oxide Fuel Cell $La(Sr)CoO_3$ Cathode with Ceria Interlayer on Zirconia Electrolyte ; *Electrochem. Solid-State Lett.* **1999**, *428*, 2.
- 【17】 Y. Matsumoto, J.Kurimoto, and E. Sato ; Oxygen Evolution on $SrFeO_3$ Electrode ; *J. Electroanal. Chem.* 1979, *77*.102.
- 【18】 Y. Matsumoto, H. Manabe. And E. Sato ; Oxygen Evolution on $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ Electrodes in Alkaline Solution ; *J. Electrochem. Soc.* **1980**, *811*,4.
- 【19】 S. K.Tiwari, P. Singh, and R. N. Singh ; Effects of Ni, Fe, Cu, and Cr Substitutions for Co in $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ on Electrocatalytic Properties for Oxygen Evolution ; *Electrochem.Soc.* **1996**, *1505*,143.
- 【20】 T. Nakamura, M. Misono, and Y. Yoneda ; Catalytic Properties of Perovskite-Type Mixed Oxide, $La_{1-x}Sr_xCoO_3$; *Bull.Chem.Soc.Jpn.*

1982, 394, 55.

- 【21】 H. Kamata, A. Hosaka, J. Mizusaki, and H. Tagawa ; High Temperature Electrocatalytic Properties of the SOFC Air Electrode $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3/\text{YSZ}$; *Solid State Ionics*. **1998**, 237,106.
- 【22】 S. Muller, K. Striebel, and O. Haas ; $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$: A Stable and Powerful Catalyst for Bifunctional Air Electrodes ; *Electrochimica Acta* . **1994**. 1661,39.
- 【23】 C. K. Lee, K. A. Striebal, F. R. Mclamon, and E. J. Cairns ; Thermal Treatment of $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ Perovskites for Bifunctional Air Electrodes ; *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 3801, 144.
- 【24】 Y. Marshmoto, H. Yoneyama, and H. Tamura ; Influence of Preparation Condition on Catalytic Activity for Oxygen Reduction of Lanthanum Nickel Oxide and Related Oxides ; *J. Electroanal. Chem.* **1977**, 167,83.
- 【25】 Y.Marshmoto, H.Yoneyama, and H. Tamura, “Catalytic Activity for Electrochemical Reduction of Oxygen of Lanthamum Nickel Oxide and Related Oxide”, *J. Electroanal. Chem.* **319**,79(1977)
- 【26】 H. M. Zhang, Y. Shimizu, Y. Teraoka, N. miura, and N. Yamazoe ; Oxygen Sorption and Catalytic Properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ Perovskite-Type Oxides : *J.Catal.* **1990**, 432, 121.
- 【27】 G. H. Jonker ; Semiconducting Properties of Mixed Crystals with Perovskite Structure ; *Physica*. **1954**, 1118, 11.
- 【28】 M. Aizawa, H. Nichiyama, K. Eguchi, and H. Arai ; Air Electrode Property of La-Based Perovskite-Type Oxides ; *Journal of the Ceramic Society of Japan*. **1996**, 656,104.
- 【29】 P. K. Sharma, G. J. Moore, F. Zhang, P. Zavalij, and M. S. Whittingham ; Electrical Properties of the Layered Manganese

Dioxides $M_xMn_{1-y}Co_yO_2$, $M=Na, K$; *Electrochem. Solid-State Lett.* **1999**, 494.2.

- 【30】 F. Zhang, and M.S. Whittingham; Electrochemistry of the Layered Manganese Dioxides: $A, Mn_{1-y}(Co,Ni,Fe)_yO_2(A=Li, K)$ Rate Effects; *Electrochem. Solid-State Lett.* **2000**, 309.3.
- 【31】 Yannick Cudennec, André Lecerf, *Solid State Sciences.* **2003**,v5, 1471.
- 【32】 王奕凱，邱宏明，李秉傑，非均勻系催化原理與應用，渤海堂 **1988**.
- 【33】 Lanqun Mao, Dun Zhang, Tadashi Sotomura, Kenichi Nakatsu, Nobaharu Koshiba, Takeo Ohsaka, *Electrochim Acta*, v48, 1015 (2003)
- 【34】 N. M. Markavic, P. N. Ross, Jr. *Journal of the Electrochemical Society.* **1994**, 141(10), P2590-2598.
- 【35】 C. K. Lee, K. A. Striebel, F. R. Clarnon, E. J. Cairns, *Journal of the Electrochemical Society.* **1997**, 144(11), P3801-3806.
- 【36】 S. Muller, K. Striebel, O. Haas, *Electrochimica Acta.* **1994**, 39(11/12), P1661-1668.
- 【37】 Y. Shimizu, K. Uemuro, H. Matsudo, N. Miuro, N. Yamazoe, *Journal of the Electrochemical Society.* **1990**, 137(11), 3430-3433.
- 【38】 S. Muller, F. Holzer, O. Haas, *Journal of Applied Electrochemistry.* **1997**, 28, P895-898.
- 【39】 R. J. H. Voorhoeve, D. W. Johnson, Jr., J. P. Remeika, P. K. Gallagher, *Science.* **1977**, 195(4), P827-832.
- 【40】 胡興中編譯，觸媒原理與應用，高立圖書，民國 80 年 1 月 30 日
- 【41】 S. P. Jiang, Z. G. Lin, and A. C. C. Tseung, *J. Electrochem. Soc.* **1990**,

v13, 759.

- 【42】 汪建民主編，材料分析，中國材料科學學會. **2004**.
- 【43】 蘇聖傑，「鋅 - 空氣電池陰極材料製備與特性分析」，國立台灣大學碩士論文. **2001**.
- 【44】 宋文順主編，化學電源工藝學，中國輕工業出版社，北京. **2000**.
- 【45】 W. G. Sunu, and D. N. Bennion, *J. Electrochem. Soc.* **2007**, 127, 1980.
- 【46】 David Linden, *Handbook of Batteries and Fuel Cells*, McGraw-Hill, New York . **1983**.
- 【47】 J. R. Goldstein, and A. C. C. Tseung, *Nature*. **1969**, 222, 869.
- 【48】 Y. Matsumoto, H. Yoneyama, and H. Tamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 51 (1978) 1927
- 【49】 U. R. Evans, *Nature*, 218(1968)602
- 【50】 A. C. C. Tseung, and H. L. Bevan, *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 45(1973)429.
- 【51】 Y. Matsumoto, and E. Sato, *Electrochimica Acta*, 25(1980)585
- 【52】 劉霖錡，「鋅空氣電池空氣極的製備與性能」，私立逢甲大學碩士論文. **2003**.
- 【53】 林炳亨，「鋅空氣電池陽極材料研究」，國立清華大學碩士論文. **2001**.
- 【54】 劉奎府，「氧化銅催化劑應用於鋅-空氣燃料電池陰極之研究」，國立交通大學碩士論文. **2005**.
- 【55】 周震濤，王剛，”電池”， **2003**, v33 ,n6
- 【56】 Massoud Pirjamali, Yohannes Kiros , *J. Power Sources*. **2002**, v109, 446.
- 【57】 Mario Maja, Claudio Orecchia, Morela Strano, Paolo Tosco, Marco Vanni, *Electrochim. Acta*. **2000**, v46, 423.

- 【58】 呂秉錚，「可機械充電式鋅空氣電池之電鍍鋅電極製程與其電化學行為之研究」，國立清華大學碩士論文. **2001**.
- 【59】 Eniya Listiani Dewi, Kenichi Oyaizu, Hiroyuki Nishide, Eishun Tsuchida, *J. Power Sources*. **2003**, v115, 149.
- 【60】 楊輝，盧文慶，應用電化學，科學出版社. **2001**.
- 【61】 Y. Shimizu, K. Uemura, H. Matsuda, N. Miura and N. Yamazoe, *J. Electrochem. Soc.* **1990**, 137, 3430.
- 【62】 S. P. Jiang, Z. G. Lin, and A. C. C. Tseung, *J. Electrochem. Soc.* **1990**, v13, 759.
- 【63】 汪建民主編，材料分析，中國材料科學學會. 2004.
- 【64】 F. Haber and J. Weiss, Proc, R. Soc.(Lond.), **1934**, A147, 332.
- 【65】 Y. Shimizu, H. Matsuda, N. Miura, and N. Yamazoe, *Chem, Lett.* **1992**, 1033.
- 【66】 J. O. M. Bockris, and T. Otagawa, “Mechanism of Oxygen Evolution on Perovskites”, *J. Phys. Chem.* **1983**, 2960, 87.
- 【67】 Y. Marshmoto, H. Yoneyama, and H. Tamura, “Influence of the Nature of Conduction Band of Transition Metal Oxides on Catalytic Activity for Oxygen Reduction”, *J. Electroanal. Chem.* **1977**, 237. 83.

附錄一 數據總整理

	編號	製程	BET	H ₂ O ₂	k/BET	定電流試驗 (mA/cm ²)				
						10	50	100	150	200
MnO ₂	M-1	99.0%	0.62	0.0201	0.032	1.032	0.851	0.684	0.511	0.298
	M-2	99.9%	74.46	0.7422	0.010	1.239	0.925	0.726	0.556	0.371
La _{0.6} Ca _{0.4} CoO ₃	S-1	600°C-4hrs 球磨機	9.51	0.1306	0.014	1.054	0.856	0.671	0.516	0.323
	S-2	600°C-4hr→800°C-4hr 球磨機	8.91	0.1046	0.012	1.056	0.875	0.715	0.557	0.396
	A-1	200°C-solgel→600°C-4hr 未球磨	2.73	0.0476	0.017	1.055	0.843	0.651	0.467	0.275
	A-2	200°C-solgel→600°C-4hr →800°C-4hr 未球磨	5.16	0.0486	0.009	1.063	0.900	0.764	0.621	0.422
	A-3	100°C-solgel→600°C-4hr 未球磨	4.53	0.0541	0.012	1.061	0.868	0.696	0.541	0.373
	A-4	100°C-solgel→600°C-4hr →800°C-4hr 未球磨	3.24	0.0761	0.023	1.061	0.864	0.687	0.516	0.382
	A-5	650°C-0.5hrs 未球磨	3.78	0.0551	0.015	1.054	0.863	0.697	0.543	0.384
	A-6	650°C-1.0hrs 未球磨	5.74	0.0764	0.013	1.072	0.869	0.691	0.523	0.315
	A-7	650°C-1.5hrs 未球磨	1.95	0.0874	0.045	1.101	0.903	0.736	0.582	0.422
	A-15	650°C-0.5hrs 球磨	11.28	0.30836	0.027	1.040	0.834	0.635	0.462	0.314
La _{0.6} Ca _{0.4} CuO ₃	A-8	650°C-0.5hrs 未球磨	4.69	0.4517	0.096	1.074	0.865	0.693	0.507	0.310
	A-9	650°C-0.5hrs 高速混合機	22.91	0.2357	0.010	1.057	0.839	0.639	0.464	0.310
	A-10-1	650°C-0.5hrs 球磨機(小珠)	11.98	1.0288	0.086	1.036	0.830	0.636	0.478	0.301
	A-10-2	650°C-0.5hrs 球磨機(中珠)	7.21	1.0195	0.141	1.049	0.854	0.673	0.516	0.333
	S-3	600-4hrs-800-4 hrs 球磨機	10.23	0.2686	0.026	1.012	0.781	0.562	0.373	0.164
La _{0.6} Ca _{0.4} Co _{0.5} Ru _{0.5} O ₃	A-11	650°C-0.5hrs 未球磨	12.94	0.05408	0.004	1.072	0.889	0.721	0.573	0.408
	S-4	600-4hrs-800-4 hrs 球磨機	8.05	0.4727	0.059	1.062	0.870	0.701	0.539	0.362
La _{0.6} Ca _{0.4} Cu _{0.5} Ru _{0.5} O ₃	S-5	600-4hrs-800-4 hrs 球磨機	8.15	0.0612	0.008	1.034	0.808	0.615	0.448	0.245
	A-12	650°C-0.5hrs 未球磨	13.32	0.0889	0.007	1.059	0.839	0.629	0.428	0.274