

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

鋅空氣電池陰極反應微載體優化研究

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC93-ET-7-009-001-ET

執行期間：93年01月01日至93年12月31日

執行單位：國立交通大學材料科學與工程學系(所)

計畫主持人：林鵬

計畫參與人員：倪榮華，黃雅君

報告類型：完整報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 94年5月11日

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

## 鋅空氣電池陰極反應微載體優化研究

### A study on the carbon supports for the cathode of zinc-air battery

計畫編號：NSC 93-ET -7-009-001-ET

執行期限：93年1月1日至93年12月31日

主持人：林鵬 國立交通大學材料科學工程系

#### 一、中英文摘要

本計畫主要針對鋅空氣電池之空氣極，在使用各種不同之碳材載體下，研究其電化學之反應性質。應用循環伏特安培法及定電流放電法對不同配方載體製成的空氣極進行測試。由研究結果可以得知碳黑加奈米碳管(CNT)之載體性能最佳，主要原因為可以藉由CNT提高空氣極之電子傳導效率，加速電化學反應速率進而提升放電之電流密度，CNT之含量以6.0%(wt.%)最好。

**關鍵詞：**鋅-空氣燃料電池、空氣陰極、載體性能、奈米碳管

#### Abstract

The electrochemical reaction behaviors of the zinc-air-battery cathode loaded with various carbon-based carriers were studied in this research. The cathodes prepared with several carrier recipes were tested with the CV(cyclic voltammetry) and I-V(current density-voltage) techniques. The tested results showed that the carriers made of carbon black mixed with carbon nano tubes (CNT) were very effective in enhancing the electrochemical reaction and current density. The improvement could be ascribed to the higher electronic conductivity of the cathode benefited by the CNT component, which will give the best performance at 6 wt%.

**Keywords:** Zinc-air battery, cathode, carbon-based carriers

#### 二、背景及目的

以鋅為燃料之金屬-空氣燃料電池(Metal-Air Fuel Cell, MAFC)基本上結合了鹼性電池的陽極技術和燃料電池的空氣陰極技術，是現今所有以電解液為基礎的電池系統中比能量最高的<sup>[1]</sup>，且目前處理電解液的技術多有突破，例如：防水透氣薄膜或固態膠狀電解質的應用，使得可能提早進入實用階段。目前已有商品化產品，如：美國 Electric Fuel 公司推出的小型鋅空氣電池(INSTANT POWER)應用於可攜式的3C產品等，國內也有公司開始研發試產照明、3C與機車用鋅空氣電池，而在電動車的應用上更是極具潛力<sup>[2,3]</sup>。

鋅-空氣電池在應用上最大問題在於無法承載大電流(大電流密度)，最主要是在反應動力問題<sup>[4]</sup>，也就是氧氣還原反應的速率太慢，導致空氣陰極的活性不足以匹配金屬陽極的高活性<sup>[5,6]</sup>，因此空氣陰極活性的提升是動力用鋅-空氣電池首要的研發重點。

本研究重點在於探討使用不同載體，以及加入不同纖維配方對鋅-空氣電池空氣陰極的催化性能影響。執行上以全電池I-V(current density-voltage)測試及半電池CV(cyclic voltammetry)測試作為研究的方法。

#### 三、實驗方法與步驟

##### (一) 空氣陰極製程

##### 1. 透氣膜製作<sup>[7]</sup>

(1) 先將60wt%碳黑粉末(XC-72)倒入50ml燒杯中，然後加入酒精當作分散劑，確定要蓋過粉末，使酒精完全潤濕之，並放入磁石用攪拌器攪拌約20min，使碳黑能完全分散在酒精中。

- (2) 同時將 40wt% PTFE Suspension 倒入 50ml 燒杯中，然後加入酒精當作分散劑，使 PTFE 能均勻分散在酒精中，並攪拌約 20min。
- (3) 再將 PTFE 加入碳黑中並持續攪拌約 20min 後，在 85 °C 下加熱會發現粉末會漸漸黏聚在一起，再持續加熱，將多餘酒精蒸掉。
- (4) 所得之黏團物用異丙醇溶液(IPA)浸泡約 20min 使之纖維化，持續在 85 °C 下加熱，將多餘異丙醇溶液蒸掉。
- (5) 最後用鋼圓筒滾壓成 0.1~0.2mm 厚度的薄膜，泡在丙酮溶液中清洗雜質約 30min，再置入 55 °C 烘箱下烘乾 30min，即為透氣膜。

## 2. 催化膜製作

催化膜是以 60wt% 各種載體粉末，20wt% 催化劑粉末(本研究使用二氧化錳)，20wt% PTFE Suspension，以及外加不同比例的纖維配方所組成，其餘步驟和透氣膜相同<sup>[7]</sup>。

## 3. 空氣極組合

將所得之透氣膜和催化膜分別置於鎳網兩側，再用油壓機以 3 噸壓力壓合 1min，空氣陰極即製備完成。

## (二) 鋅陽極製程

1. 鍍液：配製 26wt% 之氫氧化鉀溶液，並加入 2wt% 氧化鋅備用。
2. 銅網(鍍件)：將欲鍍之銅網浸入脫脂液內，做脫脂處理；再浸入稀硝酸中進行酸洗。
3. 電鍍：將已完成處理之銅網夾緊於鍍框上，取鍍液注入 PE 槽並用管型攪拌機攪勻，將不銹鋼片接電源供應器之“+”端而銅網(鍍件)接電源供應器之“-”端；在排煙櫃內進行電鍍，以排除電鍍時產生之氣體，開啟電源供應器，設定電鍍之電流及時間條件如表 1。
4. 鋅極：先將上述鍍件(銅網表面鍍有海棉狀鋅)水洗以沖掉沾附之鹼液，再用碾壓機碾壓以去除大部分水分，最後在 50 °C 下乾燥 4 小時，即為鋅陽極。

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

表 1. 鋅陽極之電鍍條件

## (三) 電池組裝及放電測試

將製備完成之空氣陰極與鋅陽極依照圖 1. 方式組合，進行放電分析測試，以 I-V 分析陰極電流輸出。

放電特性是利用 BaSyTec 充放電機，進行定電流放電。將裝配好的電池，和 BaSyTec 充放電機接好後，再加入電解液(37wt% 之氫氧化鉀溶液)，電路上沒有電流通過時可量測到開路電壓值(Open Circuit Voltage, OCV)，之後電池開始以定電流模式放電，直到電壓降到 0.3V 為止。

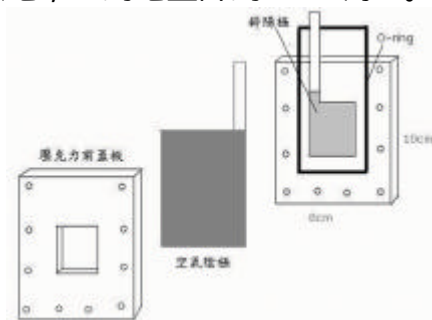


圖 1. 全電池測試構造圖

## (四) 空氣陰極 CV 量測

CV 實驗中，所使用的參考電極為 Hg/HgO 電極，輔助電極為鉑片，工作電極則為自製之空氣陰極。欲研究電極表面所發生的反應，最常進行的便是循環伏安法，其原理是對電極施以外加電位，使電極電位在一定時間內在某一特定範圍來回變化，每次的掃描速度(即單位時間內電位的變化量，mV/s)保持固定，因此藉由觀察電極表面在不同時間內電位之改變而量測相對電流之變化，可對電極表面所發生的氧化還原反應進行預測。本實驗以掃描速度 10mV/s 進行 10 次掃描，電位掃描範圍設定由 0.5V~-0.1V，取第 10 次數據作為結果。

## 四、實驗結果與討論

### (一) 透氣膜及催化膜 SEM 分析

選用黏結劑 PTFE 與碳材載體製作成空氣極，這是一般的製作方式，在過程中 PTFE 會產生拉絲的現象，其作用是在架構觸媒粉體與載體的介面幾何，但在製作空氣極上，集電網是以機械式加壓咬合全部的電極粉體，過大的壓力易破壞 PTFE 與各粉體間的架構關係，不但影響對電解液的防漏效果，更降低了反應的活性面積，故在製備透氣膜與催化膜時，PTFE 的用量更顯其重要性，從文獻報告中發現 PTFE20wt% 用量之電化學性能最佳，因此，本實驗在製備催化膜上採取文獻上的配比；在透氣膜方面需提高 PTFE 用量以防止漏液現象，先選擇 35、40wt% 來做比較，實驗結果發現 PTFE40wt% 的用量較佳。

圖 2.~圖 4. 為製備之透氣膜與催化膜的 SEM 照片，可明顯的觀察出 PTFE 的拉絲情形。

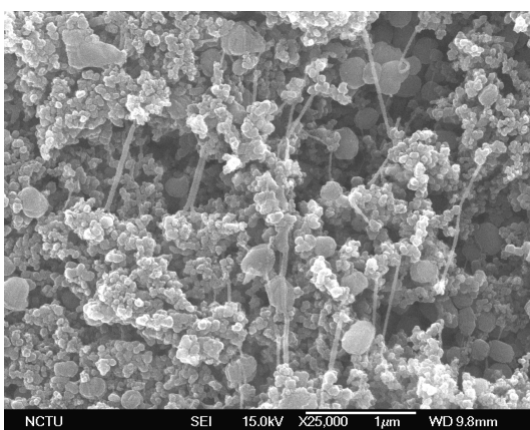


圖 2. 製備透氣膜的 SEM 照片

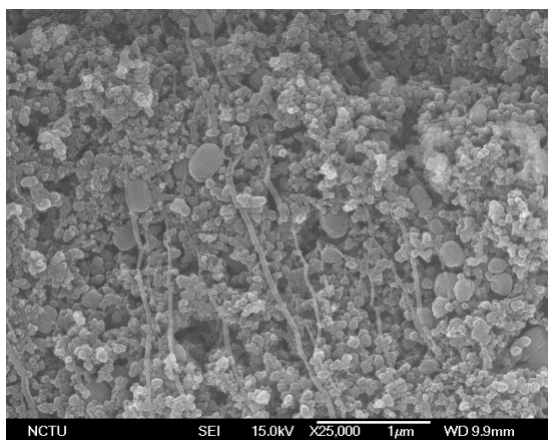


圖 3. 製備催化膜的 SEM 照片(1)

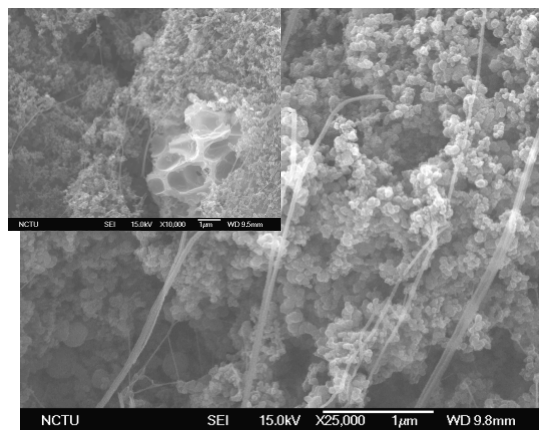


圖 4. 製備催化膜的 SEM 照片(2)

## (二) 全電池 I-V 測試結果

電池以定電流模式放電，直至電壓降到 0.3V 為止，在測試過程中，由於組裝之鋅 - 空氣電池單面接觸空氣的面積為  $8\text{cm}^2$ ，一般而言，真正鋅 - 空氣電池在操作時是以雙面接觸空氣為主，故在電流密度上須將所設定之電流數值除以  $4\text{cm}^2$  為其真正之電流密度值，將所得之 I-V 曲線圖結果如圖 5. 表示。比較不同比例之 VGCF 及不同載體下之 I-V 測試結果，得知 6% VGCF 優於 3% VGCF；在 6% VGCF 碳黑性能與活性碳幾近相同。

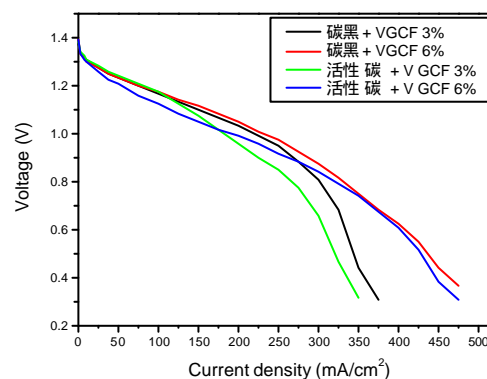
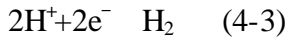
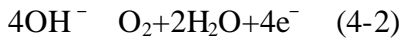
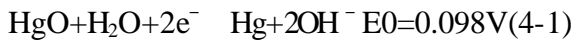


圖 5. 不同載體加入不同比例 VGCF

## (三) 空氣陰極半電池之 CV 測試結果

圖 6.~圖 8. 為空氣陰極的 CV 曲線圖。Hg/HgO 參考電極其標準還原電位在 25 下相對於標準氫電極(SHE)為 0.098V，可表示成 (4-1) 式。電位掃描先從  $0.5\text{V} \xrightarrow{-10\text{mV}/\text{s}} -0.1\text{V}$  進行還原反應，再從  $-0.1\text{V} \xrightarrow{10\text{mV}/\text{s}} 0.5\text{V}$  進行氧化反應(0.5V 以

上電解液即發生水解有氧氣生成，如(4-2)式；-0.1V 以下電解液即發生水解有氫氣生成，如(4-3)式，每個空氣極均掃描 10 次循環，因為前幾次的結果尚未達穩定狀態，所以取第 10 次的掃描結果來比較。



如圖 6.所示，其中碳黑+graphite fiber 之載體及活性碳半導材載體在 CV 測試結果不佳，而碳黑+奈米碳管(CNT)最好。

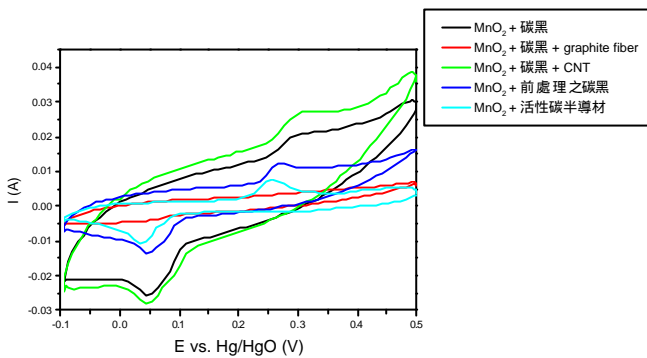


圖 6. 不同載體組成測試結果

以相同碳黑作為載體分別加入不同纖維及其比例，作 CV 測試，由圖 7.得到 graphite fiber 效果較差，6% VGCF 最好，證明加入 6% VGCF 優於 3% VGCF。

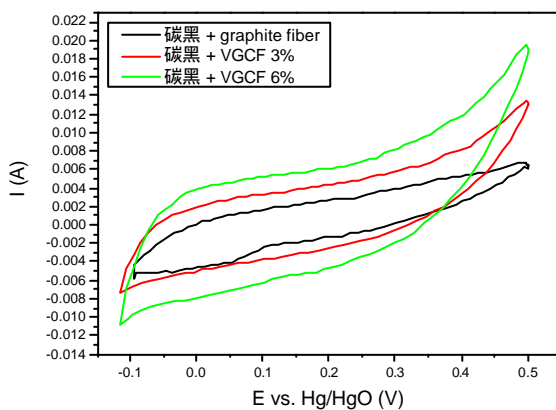


圖 7. 碳黑載體加入不同纖維或不同比例

以不同纖維，取相同之比例分別加入各式之載體中，作 CV 測試。由圖 8.得到以碳黑+6% CNT 效果最好，其次為活性碳+6% VGCF 次之，也證明以 graphite 當作載體並不理想；另外在同樣加入 6% VGCF

時，活性碳載體比碳黑好。

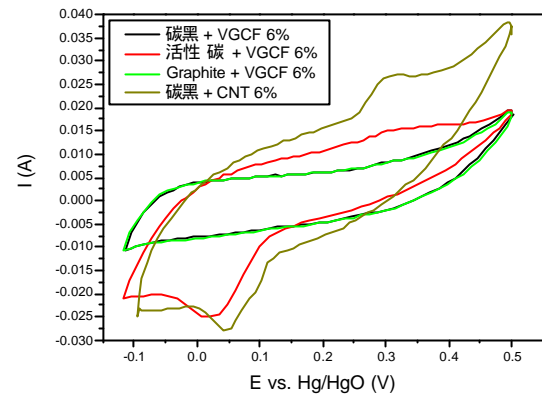


圖 8. 不同載體加入相同比例之纖維

## 五、結論

1. 本研究之目的，旨在了解不同載體以及加入不同纖維組成，對鋅-空氣電池空氣陰極的影響；應用全電池 I-V 測試及半電池 CV 測試，作為測試之方法。
2. 在本研究中，鋅陽極、催化劑、集電網是控制變因，碳材載體是操作變因，鋅-空氣電池之空氣陰極的最佳製程配方為：(a) 透氣膜 - 60wt%XC-72 與 40wt%PTFE；(b) 催化膜 - 60wt%碳材載體、20wt%催化劑與 20wt%PTFE。
3. 催化膜之成分除載體及氧化物、粘著劑 (binder)外，加入適當 CNT，能提高空氣極電子傳導效率，而提升放電電流密度，CNT 含量以 6.0%(wt%)最好。
4. 研究結果就性能效率而言，以碳黑加 6.0% CNT 之載體最佳，其次為活性碳加 6.0% VGCF 次之，而 graphite 當作載體並不理想。

## 六、參考文獻

- [1] David Linden, Handbook of Batteries, McGraw-Hill, New York (1995)
- [2] 黃鎮江，燃料電池，全華科技，台北(2003)
- [3] C.L.Mantell, Batteries and Energy Systems, McGraw-Hill, New York (1983)
- [4] 楊輝，盧文慶，應用電化學，科學出版社，北京 (2001)
- [5] 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)
- [6] S.Motoo, M.Watanabe, and N.Furuta, J.Electrochem.Soc., 160 (1984) 351
- [7] S.Muller, K.Striebel, and O.Haas, Electrochimica



