

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

金屬-空氣燃料電池之陰極製程研究

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC92-2212-E-009-038-

執行期間：92年11月01日至93年10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

報告類型：精簡報告

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

金屬-空氣燃料電池之陰極製程研究

Fabrication of cathode for metal-air fuel cells

計畫編號：NSC 92-2212-E-009-038

執行期限：92年11月1日至93年10月31日

主持人：林鵬 國立交通大學材料科學工程研究所

一、中英文摘要

本計畫研究鈣鈦礦結構之過渡金屬氧化物觸媒對鋅-空氣燃料電池陰極氧氣還原之催化性能影響，主要以 La-Ca-Co-O、Y-Ba-Cu-O 及 Ba-Ru-O 化合物為研究重點。研究工作包含觸媒製備、材料分析及雙氧水分解反應測試，並進行空氣陰極之特性測試及電池組之放電性能分析。本研究就雙氧水分解反應測試結果顯示，催化劑 Y-Ba-Cu-O 化合物以 sol-gel 之製程方式在 350 燒結 0.5 小時，可製備出孔徑大小約 0.2~0.3 μm 之觸媒，其反應速率常數為 $2.89\text{sec}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ ，具有較高的催化能力。本研究就放電過程結果顯示催化劑 Ba-Ru-O 化合物在 600 燒結 4 小時，在電流密度 $250\text{mA}/\text{cm}^2$ 下，放電電壓可維持在 0.73V，與傳統觸媒 MnO_2 在相同電流密度作比較，其放電電壓僅約 0.48V。

關鍵詞：鋅-空氣燃料電池、空氣陰極、雙氧水分解反應測試、鈣鈦礦結構

Abstract

Perovskite-structure transition metal oxides, like La-Ca-Co-O, Y-Ba-Cu-O, and Ba-Ru-O compounds, mainly used as catalysts in the cathodes of zinc-air fuel cell for oxygen reduction, were studied in this project. The research includes preparation, characterizations of the catalysts, and H_2O_2 decomposition reaction, as well as the electrochemical testing of the cathode and cell.

The results indicated that Y-Ba-Cu-O compound, as prepared by sol-gel method, sintered at 350 for 0.5hr, showed a higher catalyst efficiency with a porosity 0.2~0.3 μm

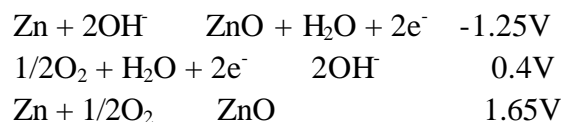
and a reaction rate constant $2.89\text{sec}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$.

Also, Ba-Ru-O compound, sintered at 600 for 4hrs, showed a good discharge performance. The output voltage could maintain at 0.73V under a current density of $250\text{mA}/\text{cm}^2$, which is much higher than that of ordinary catalyst MnO_2 with a output voltage 0.48V under the same current density.

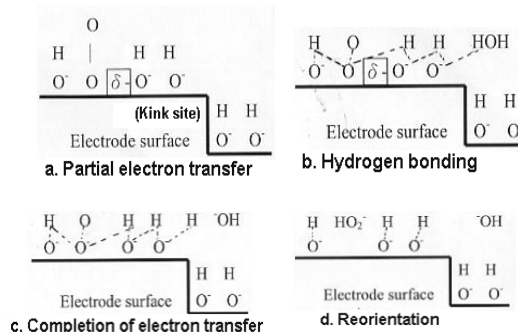
Keywords: Zinc-air fuel cells, air cathode, H_2O_2 decomposition reaction, perovskite structure

二、背景及目的

金屬-空氣燃料電池結構基本上由金屬陽極(氧化反應)、空氣陰極(還原反應)及電解質(一般為 KOH 水溶液)所構成。以鋅-空氣燃料電池為例，其個別反應為：



氧電極反應在電化學過程中，其反應機制是比較複雜的，它不是一個複雜的四電子過程，經實驗結果發現，仍有中間產物出現，如 HO_2^- 或中間價態的金屬離子等。反應機制模型如下：



氧分子 O_2 是以“端面方式”(end-on)吸附，水分子經由晶體表面缺陷位置(kink site)與電極表面作用而生成 OH 以及 HO_2^- 。

中間產物 HO_2^- (hydrogen peroxide) 濃度增加累積於表面將妨礙後續氧分子快速還原，因此需要催化劑將此類離子分解，所以觸媒對氧分子的還原催化性能成為陰極活性及功率的主要決定因素。La-Ca-Co-O 鈣鈦礦結構材料系統近年來被廣泛引用做為金屬-空氣電池之觸媒，本計畫乃就其他鈣鈦礦結構系列 Y-Ba-Cu-O 及 Ba-Ru-O 化合物對微結構、催化效能及放電功率作一初步之研究。

三、實驗方法與步驟

(一) 空氣陰極製程

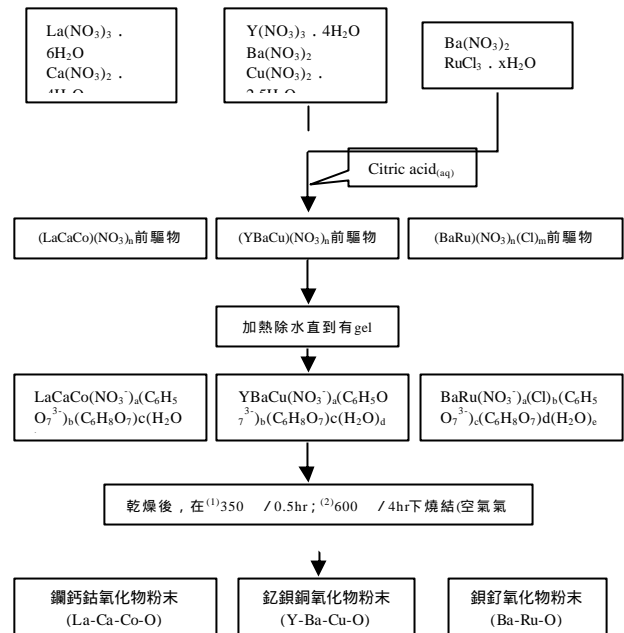
- 將 60wt% 碳黑粉末(Vulcan XC-72)與 40wt% PTFE-suspension 各別加入 95% 酒精溶液並攪拌 20min，使之能均勻分散其中。
- 再將 PTFE 加入碳黑中並持續攪拌 20min 後，在 85 °C 下加熱，將多餘酒精蒸掉，使粉末黏聚。
- 再加入醇類溶液攪拌，持續在 85 °C 下加熱，使之纖維化。
- 利用鋼圓筒滾壓成厚度 0.1~0.2mm 薄膜後，浸泡在丙酮溶液中清洗雜質 30min，最後在 55 °C 下烘乾 30min，即為擴散層。
- 催化層是以 60wt% 碳黑粉末、20wt% 催化劑粉末及 20wt% PTFE-suspension 之組成，其餘步驟與擴散層相同。
- 將所得之擴散層和催化層分別置於鎳網兩側，利用油壓機壓合至 1min，使之密壓結合，空氣陰極即製備完成。

(二) 鋅陽極製程

以不銹鋼片作正極，銅網作負極， $KOH+ZnO+H_2O$ 為鍍液，電鍍時用定電流 12A 以循環方式進行，可形成表面積較大，效率較高之樹枝狀鋅極。最後滾壓去水，在 50 °C 下烘乾 4hrs，刮片、剪裁並焊鎳極柄，即製備完成。

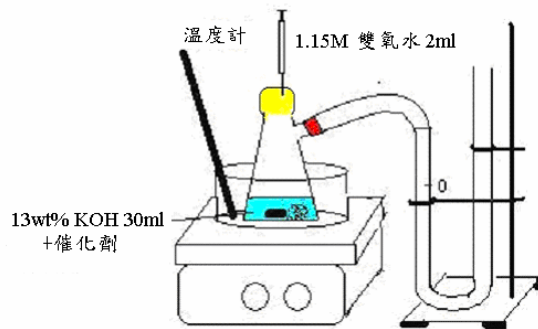
(三) 催化劑製程

本研究主要利用檸檬酸先驅(ACP)法合成 La-Ca-Co-O、Y-Ba-Cu-O 及 Ba-Ru-O 一系列催化劑，細部流程如圖所示。



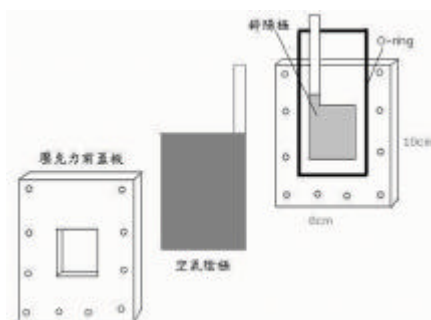
(四) 雙氧水分解反應測試

本實驗裝置參考 A.C.C. Tseung 所提及量測雙氧水分解反應的氣體計量器方法，裝置如圖。以雙氧水為反應起始物，加入上述製備完成之六種觸媒，另外以 MnO_2 為參考觸媒，在不同操作條件：(1)以不同重量在 15 °C 下；(2)以 0.01g 在不同溫度下之試驗，並量測生成氧氣的體積對時間的關係，求出反應速率常數來判斷各觸媒的活性大小。



(五) 電池組裝及電化學測試

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



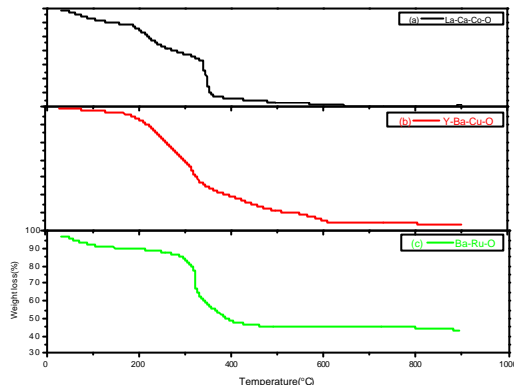
(六) 材料分析

- 熱重分析：以 TGA-2950 量測催化劑製備過程中在不同溫度下之重量損失。
- 觸媒晶相鑑定：以 SIEMES-D5000 XRD 分析觸媒晶體結構。
- 觸媒微觀結構分析：以 JSM-6500F SEM 觀察觸媒表面孔洞結構。

四、實驗結果與討論

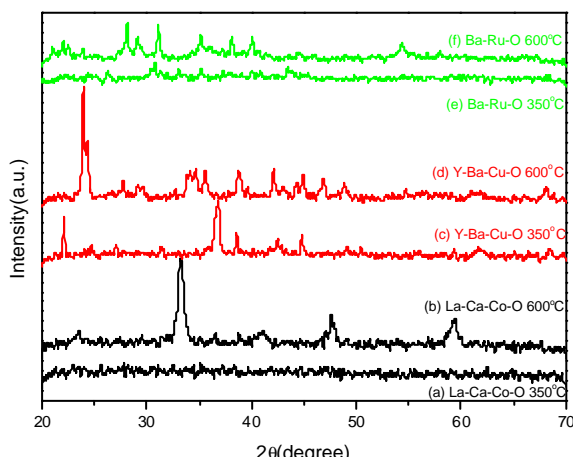
(一) 材料分析

A. 觸媒 sol-gel 之 TGA 分析



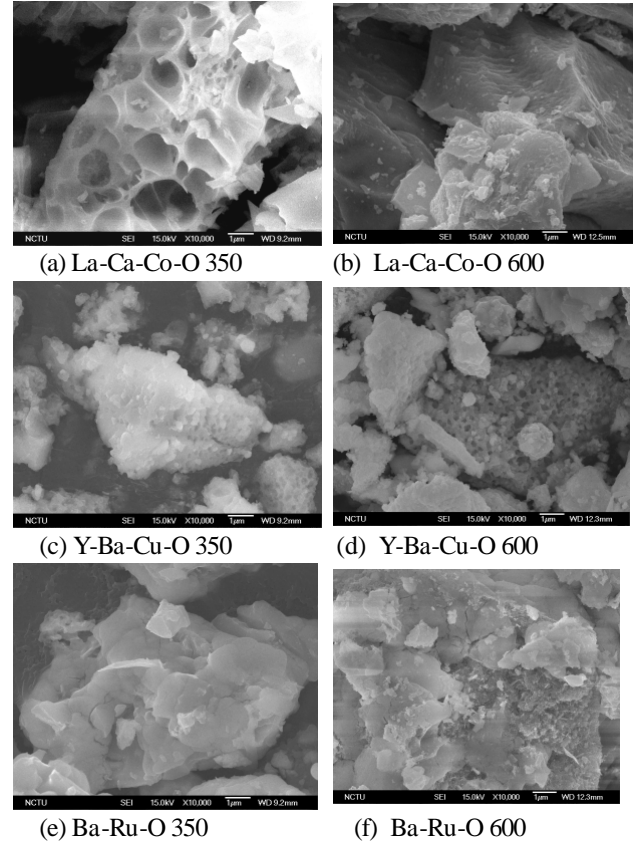
上圖所示，sol-gel 的加熱速率為 10 /min。在 30~900 量測不同溫度下之重量損失，進而得知化學反應所在溫度。在一開始就有失重應是脫水反應；在 200~400 是積碳、碳氫或氮氧化物的分解；在 500 以後開始有合成催化劑之反應，為了採取低溫製程之觸媒，所以選擇 350、600 為所需之鍛燒溫度。

B. 觸媒之 XRD 分析



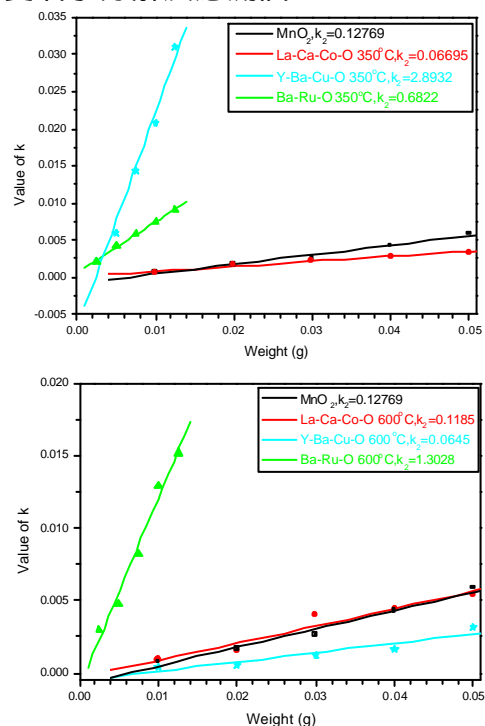
分析不同鍛燒溫度對觸媒晶體結構之影響。XRD 圖中發現 La-Ca-Co-O 鍛燒溫度 600 時即有 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ 鈣鈦礦晶相生成，其餘皆只有中間產物的生成。

C. 觸媒之 SEM 分析



觀察不同鍛燒溫度對觸媒微觀結構之影響。SEM 圖中($\times 10K$ 倍率)發現 Y-Ba-Cu-O 為多孔性觸媒，均勻分佈在表面，呈似蜂窩狀結構，隨著溫度升高，孔徑愈大；La-Ca-Co-O 鍛燒溫度 350 亦為多孔性質，之後高溫燒結導致孔洞消失。

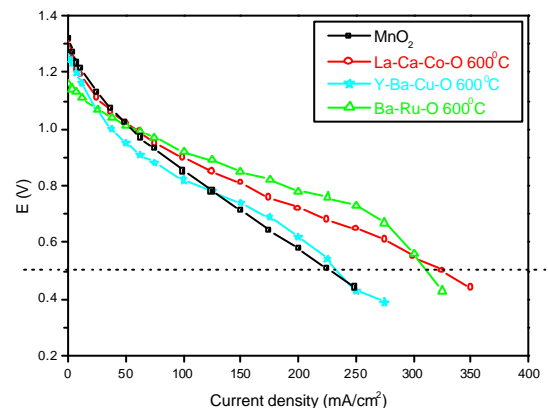
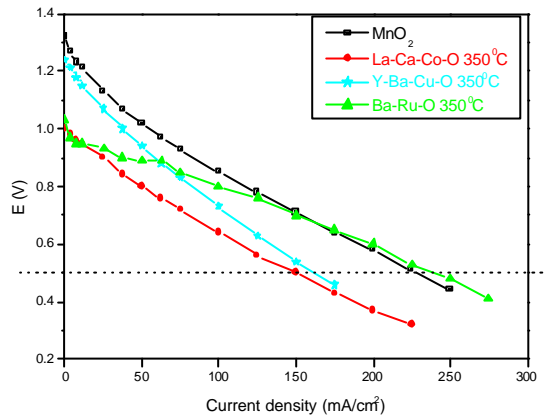
(二) 雙氧水分解反應測試



由 k 與 W_{cat} 的函數圖得知反應速率常數愈大者，則表示觸媒對雙氧水分解的活性愈高。因此 Y-Ba-Cu-O 鍛燒溫度 350 及 Ba-Ru-O 在 600 的催化效能較佳。

(三) 鋅空氣燃料電池組放電測試

電池以定電流模式放電，直至電壓降到 0.5V 為止。I-V 放電測試如下圖所示結果顯示以在 600 鍛燒的 Ba-Ru-O 之效果最佳。



同時顯示在 350 下鍛燒之觸媒皆未能比傳統觸媒 MnO_2 放電性能佳；但在 600 下鍛燒之觸媒則有甚多的優勢。在電流密度 $250\text{mA}/\text{cm}^2$ 下，600 鍛燒的 Ba-Ru-O 放電電壓可維持在約 0.73V，而與 MnO_2

作比較，其在相同電流密度下，放電電壓僅約 0.48V。

五、結論

本研究探討鋅-空氣燃料電池陰極催化劑之製備與性能比較。利用 ACP 法合成氧化物觸媒 La-Ca-Co-O、Y-Ba-Cu-O 及 Ba-Ru-O，採用不同鍛燒溫度、時間等條件製備，並做出陰極、陽極與電池組。經雙氧水分解測試結果顯示在低溫鍛燒之觸媒由於仍為中間產物以致於粉體表面較不穩定生成了反應活性中心(active site)，尤以 Y-Ba-Cu-O 化合物為佳。經放電測試結果顯示 Ba-Ru-O 化合物雖仍有中間產物存在，但以 RuO_2 為主相，放電性能較平坦亦最佳。因此研判過渡金屬氧化物是使 HO_2^- 解離的主要因素。

未來研究將嘗試用不同製程方式，如共沉法，或是製備不同之單一過渡金屬氧化物，並也可由多種過渡元素 / 烯土元素的摻雜與取代，藉由改變不同製備條件來增加觸媒的催化效能。

六、參考文獻

- [1] W. G. Sunu and D. N. Bennion *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 2007
- [2] J. R. Goldstein and A. C. C. Tseung *Nature* 222 (1969) 869
- [3] S. Muller, K. Striebel, and O. Haas *Electrochimica Acta* 39 (1994) 1661
- [4] Y. Shimizu, K. Uemura, H. Matsuda, N. Miura, and N. Yamazoe *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 3430
- [5] S. P. Jiang, Z. G. Lin, and A. C. C. Tseung *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 759

