

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

鈣鈦礦結構氧化物觸媒應用於金屬 - 空氣燃料電池陰極之
研究

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC91-2212-E-009-054-

執行期間：91年12月01日至92年10月31日

執行單位：國立交通大學材料科學與工程學系

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 93 年 1 月 15 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

鈣鈦礦結構氧化物觸媒應用於金屬-空氣燃料電池陰極之研究

Perovskite-oxide catalyst for the cathode of metal-air fuel cell

計畫編號：NSC 91-2212-E-009-054

執行期限：91 年 12 月 1 日至 92 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 ABO₃ 氧化物觸媒，其主要應用於金屬-空氣燃料電池的陰極氧氣還原催化過程。初期以 La_{0.6}Ca_{0.4}CoO₃ 為研究重點。研究工作包含觸媒製備及材料分析，並進行空氣陰極、陽極(鋅)及電池組製備及放電性能分析。本研究就放電過程結果顯示，催化劑 La_{0.6}Ca_{0.4}CoO₃ 以 sol gel 之製程方式在 600C° 燒結 4 小時，並驟冷後可製備出粒徑較小，孔徑較大之觸媒，具有較高的放電效率及催化能力。在電流密度 350mA/cm² 下，放電電壓可維持 0.9~1.0V，而與傳統觸媒 MnO₂ 作比較，其在相同電流密度下，放電電壓僅約 0.75V。

關鍵詞：金屬-空氣燃料電池、空氣陰極、活性、觸媒、鈣鈦礦結構、氧化物

Abstract

Perovskite-structure oxides ABO₃, particularly La_{0.6}Ca_{0.4}CoO₃, mainly used as catalysts in the cathodes of metal-air fuel cells for oxygen reduction, were studied in this project. The research includes preparation and characterizations of the catalysts, as well as assembly of the cathodes, anodes and cell, and discharge test.

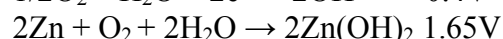
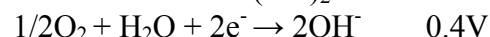
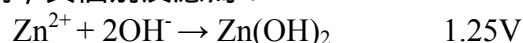
The results indicate that La_{0.6}Ca_{0.4}CoO₃, as prepared by sol gel method, sintered at 600C° for 4 hrs and then quenched to room temperature, showed a higher catalyst efficiency and discharge performance because of their smaller particle sizes and larger porosity. The output voltage maintained at 0.9~1.0V under a current density of 350mA/cm², which is much higher than that of ordinary catalyst MnO₂ with a

output voltage 0.75V under the same current density.

Keywords: Metal-air fuel cells, air cathode, activity, catalysts, perovskite structure, oxides

二、背景及目的

金屬-空氣燃料電池，由於結構簡單，高能量/體積比，原料便宜，性質安定以及其他諸多優點，此類電池最近已被商品化，應用在低功率的行動電子設備上。該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(一般為高濃度 KOH 水溶液)所構成。以鋅-空氣燃料電池為例，其個別反應為：

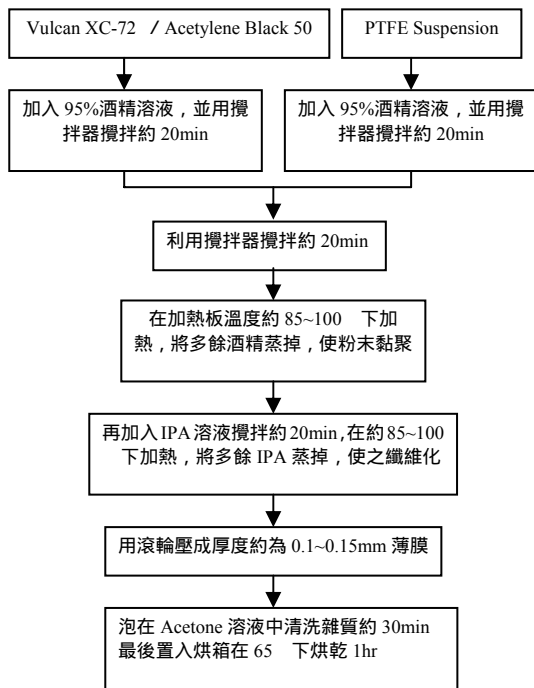


為了進一步應用在電動車輛的能源上，空氣陰極的活性必須提升以匹配金屬陽極的高活性，提升輸出功率以符合高功率/體積比的需求。其中觸媒對氧氣分子的還原催化性能是陰極活性及功率的主要決定因素。適用在電動車的鋅-空氣電池理想上要求陰極上每平方公分能輸出約 0.8 安培電流(電壓維持約 1 伏特)。以此考量，高效率、價格低廉的氧化物觸媒是很有研究開發的價值。La-Ca-Co-O 鈣鈦礦結構材料系統近幾年逐漸被引用做為金屬空氣電池之觸媒。其製程對微結構、催化效能及放電功率的影響則較少被探討研究。本計畫乃就此一課題作一初步之研究。

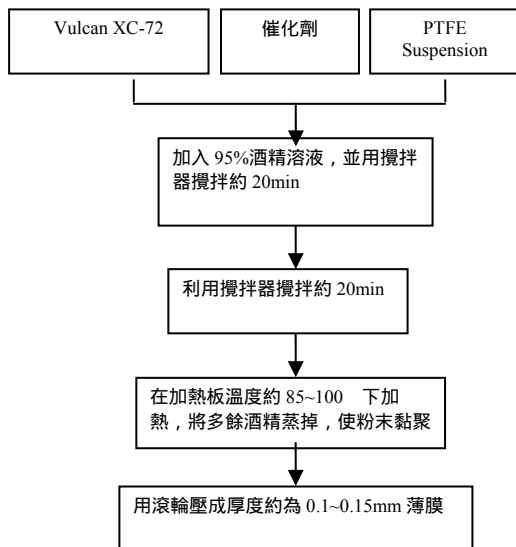
三、實驗方法與步驟

(一) 陰極製備

A. 氣體擴散層：



B.活化層：



C 空氣陰極組合：

氣體擴散層與活化層置於銅鍍銀金屬網兩側經滾壓合成，最後置入烘箱在 65 下烘乾 4hr。

(二) 陽極製備

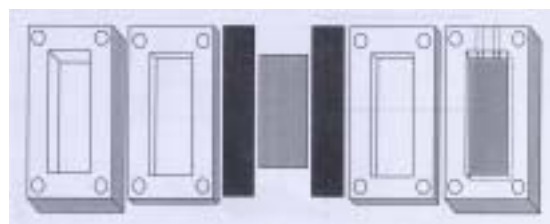
以厚 2mm 之鎳板作正極，通孔銅箔作負極，26wt%KOH+2wt%ZnO+H₂O 為鍍液，電鍍時用大電流 70A 以循環方式 2min 停 1min 做 5 次循環，可形成面積較大，效率較高之樹枝狀鋅極。最後滾壓去水，在 50 下烘乾 2hr，刮片、剪裁並焊極柄，即陽極製備完成。

(三) 觸媒製備

本研究主要利用 ACP 法合成觸媒 La_{0.6}Ca_{0.4}CoO₃，先將硝酸鎳、硝酸鈣、硝酸鈷粉末分別溶於水溶液中，利用攪拌讓粉末完全溶於水中，再加入適量檸檬酸水溶液當作螯合劑均勻混合，得到最初原始 sol。之後加熱除水直到有 gel 發生呈桃紅色，置入烘箱中乾燥。之後研碎。再置入管爐燒結，在空氣氣氛下由室溫以加熱速率 2 /min 升溫到 350，並持溫 0.5 小時，以分解樣品中的有機物。再爐冷到室溫。鍛燒後粉末用研鉢研磨均勻，並將研磨後粉末再次放入管爐燒結，在空氣氣氛下以加熱速率 2 /min 升溫到 600 及 700 兩組溫度，並持溫 4 小時，再以爐冷及驟冷兩種方式降到室溫，共以四種不同製程完成製備鈣鈦礦結構 La-Ca-Co-O 觸媒。另外以 MnO₂ 為參考觸媒，作性能比較用。

(四) 電池組裝及電化學測試：

將上述製備完成之五種觸媒個別加入活化層中，做成五種陰極。並與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，使用儀器之型號為 MACCOR-400。



壓克力板 矽膠片 活化層/集電網/擴散層 矽膠片 壓克力板

(五) 材料分析

A.觸媒晶相鑑定：以 SIEMES-D5000 XRD 分析觸媒晶體結構。

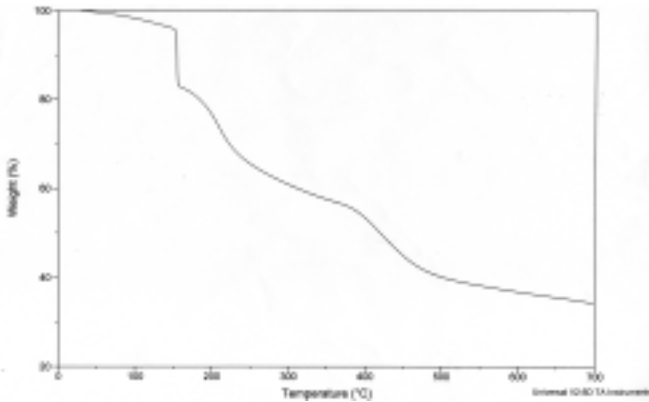
B.比表面積測量：以 NOVA1000e 檢測觸媒之比表面積與孔徑分佈。

C.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。

四、實驗結果與討論

(一) La-Ca-Co-O 晶格結構之分析

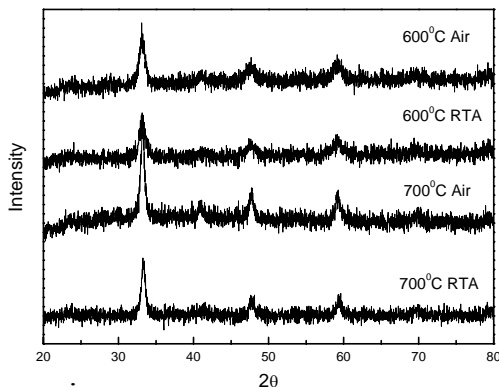
A. $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ sol gel 之 TGA 分析



上圖所示, sol gel 的加熱速率為 10 度/min, 在 30 ~ 700 範圍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 150 左右重量損失是水散失之反應; 在 200、300 左右是有關碳氫化合物的分解; 在 400 左右研判可能是有關鈣化合物之反應, 為了確保反應能更完全發生, 所以選擇 600、700 為所需之燒結溫度。

B. $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ 之 XRD 分析

分析不同燒結溫度與退火方式對觸媒晶體結構之影響。XRD 圖中約 41 度左右的峰形狀有明顯的改變, 以爐冷方式即有 (006) 峰值出現, 反之驟冷方式則消失。



C. $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ 之 BET 分析

不同燒結溫度/冷卻方式對觸媒之有效表面積及孔隙徑改變影響。

編號	Surface Area (m ² /g)	Pore Size Diameter (Å)
600, 爐冷	5.90	22.4
600, 驟冷	6.47	34.1
700, 爐冷	5.52	22.4
700, 驟冷		34.2

D. $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ 之晶粒徑分析

以掃描速率 0.01 度/5sec, 掃描區間(2θ)為 32 ~ 35 度, 取 (104) 繞射峰, 利用 Debye-Scherrer 方程式 $D=0.9\lambda / \beta_0 \cos\theta$ 計算得出平均粒徑大小。列表如下

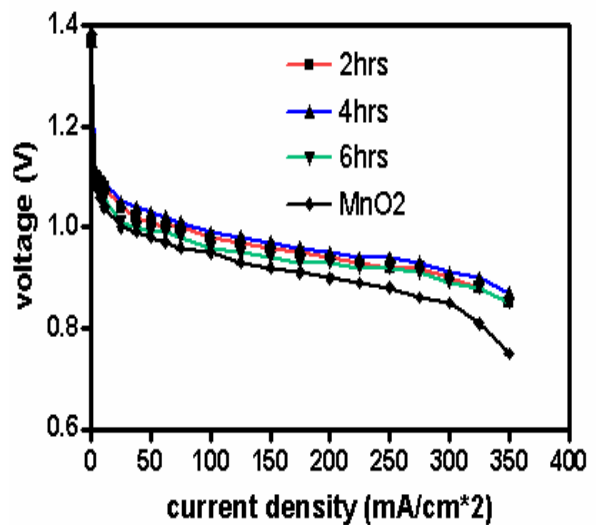
編號	2θ	FWMH	β_0	cos	D(Å)
600, 爐冷	33.18	0.77	0.0134	0.958	108.
600, 驟冷	33.11	0.76	0.0133	0.959	109
700, 爐冷	33.22	0.59	0.0103	0.958	140.
700, 驟冷	33.24	0.61	0.0107	0.958	135.

以驟冷之退火方式的粒徑較小; 燒結溫度提高促進晶粒成長。註: 此 FWMH 尚包含 XRD Slit Broadening 效應。

(二) 鋅空氣燃料電池組放電測試

第一批觸媒 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ 是在 600 燒結, 採用不同燒結時間, 並以爐冷方式冷卻。I-V 放電測試如下圖所示結果顯示以燒結 4hr 之效果最佳。

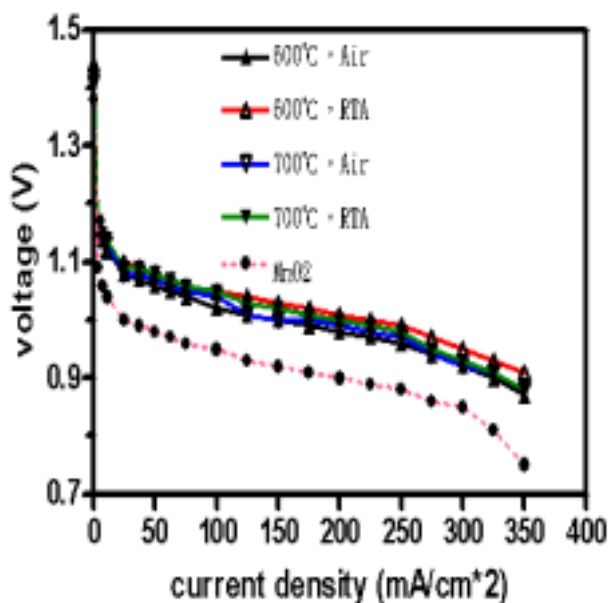
La0.6Ca0.4CoO3及MnO2catalyst比較



第二批觸媒改以用兩組燒結溫度(600、700)與兩組冷卻方式, 即爐冷(Air)、驟冷(RTA)來進行製備。燒結時間為 4hr, 下

面 I-V 圖顯示驟冷之處理方式的效果較佳。同時顯示 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ 觸媒比傳統之 MnO_2 在催化效率方面有甚多的優勢。在電流密度 $350\text{mA}/\text{cm}^2$ 下，放電電壓可維持 $0.9\sim 1.0\text{V}$ ，而與傳統觸媒 MnO_2 作比較，其在電流密度 $350\text{mA}/\text{cm}^2$ 下，放電電壓僅約 0.75V 。

$\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ 及 MnO_2 catalyst 比較



五、結論

本研究探討金屬-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 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ ，採用不同燒結溫度、時間與冷卻方式等條件製備，並做成陰極、陽極與電池組。經放電測試研究結果顯示，以 600°C 燒結溫度，燒結時間 4hr，快速驟冷方式所製備出的粉體較佳。可得結晶良好且粒徑小，表面積大，孔隙度大的粉體。具有較佳的放電效率。

未來研究將嘗試不同製程方法，如共沉法，或是不同結構的材料，並也可由多種過渡元素 / 烯土元素的摻雜與取代來增加觸媒的催化效能。

五、參考文獻

- [1] Ogden, Joan M.; Kreutz, Thomas G.; Steinbugler, Margaret M. *Fuel Cells Bulletin* 3 (16) (2000) 5
- [2] Ekdunge, Per; RÅberg, Monika *International Journal of Hydrogen Energy* Volume: 23 (5) (1998) 381
- [3] M. L. Perry and T. F. Fuller *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) S59
- [4] J. O'M. Bokriss and T. Otagawa *J. Phys. Chem.* 87 (1983) 2960
- [5] J. O'M. Bokriss and T. Otagawa *J. Electrochem. Soc.* 131 (1984) 290
- [6] N. Heller-Ling, M. Prestat, J. L. Gautier, J. F. Koenig, G. Poillerat, and P. Chartier *Electrochim. Acta* 42 (1997) 197
- [7] J. Prakash, D. A. Tryk, and E. B. Yeager *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 4145
- [8] S. Muller, K. Striebel, and O. Haas *Electrochim. Acta* 39 (1994) 1661
- [9] Y. Shimizu, K. Uemura, H. Matsuda, and N. Yamazoe *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 3430

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

鈣鈦礦結構氧化物觸媒應用於金屬-空氣燃料電池陰極之研究

計畫類別：X 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 91 - 2212 - E - 009 - 054 -

執行期間： 91 年 12 月 1 日 至 92 年 10 月 31 日

計畫主持人： 林 鵬

共同主持人：

計畫參與人員：倪榮華，黃雅君

本成果報告包括以下應繳交之附件：

- 赴國外出差或研習心得報告一份
- 赴大陸地區出差或研習心得報告一份
- 出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份
- 國際合作研究計畫國外研究報告書一份

執行單位： 國立交通大學 材料科學與工程系

中 華 民 國 92 年 9 月 15 日