

鋅空氣燃料電池空氣電極製備與特性研究

林維新¹ 黃順義²

¹國立虎尾科技大學機械與電腦輔助工程系 副教授

²國立虎尾科技大學機械與機電工程研究所碩士班 研究生

摘 要

在鋅－空氣燃料電池的反應過程中，空氣電極觸媒材料之有效催化能力、電極的腐蝕速率、電解液的特性是決定電池性能的重要關鍵。本篇論文主要是透過化學混成法於不同黏著劑添加量參數與熱處理條件下製備 MnO_2/C 觸媒空氣電極材料，並配合鋅片設計成鋅－空氣燃料電池。在材料微觀結構與特性方面，使用場發射掃描式電子顯微鏡(Field Emission Scanning Electron Microscope, FESEM)與X光粉末繞射儀(X-Ray Powder Diffractometer, XRD)觀察 MnO_2/C 表面形貌與分析晶體結構，在電池性能測試方面，以電化學分析儀於1 atm 27 °C條件下進行定電壓放電測試與最佳化之壽命測試。希望經由本研究建構製程參數與電池性能之相互關係，尋求提升電池放電電流的方法。

研究結果中顯示，在增加空氣電極中黏結劑添加量會使放電電流相對下降，造成下降的主要原因為空氣電極中內電阻的增加，而適當的黏結劑添加量比例(SWN-F:C=1:2)才有助於提升電池放電電流減少電池液外漏；在溫度條件控制方面，隨熱處理條件的上升，空氣電極結晶性與放電電流也相對上升。而在壽命測試方面本論文研究所開發之空氣電極之放電電流值約略大於市售之空氣電極。且在放電經過36小時後，鋅空氣燃料電池放電電流值約在30 mA。

關鍵詞：鋅－空氣燃料電池、電化學分析、掃描式電子顯微鏡

壹、前言

鋅-空氣燃料電池有高能量密度、低成本、在常溫常壓下即可操作、安全性佳、環境衝擊性低等特性，相當適合作為可攜帶式能源產品。且產物只有水氣和氧化鋅，這些物質經處理後皆可再使用，所以具有良好的環保性[1-9]。圖1為典型鋅-空氣燃料電池結構示意圖，包含有三部份，第一部份使用空氣、氧氣當作燃料，碳黑、少量黏著劑聚四氟乙烯(PTFE)、催化劑當作活性層的陰極，又稱為空氣去極化電池 (air-depolarized cell)；第二部份使用鋅片或鋅粉材料為陽極[4]；第三部份為使用鹼性 (NaOH、KOH)物質當作電解液[2]。在整個鋅-空氣燃料電池反應中，1. 鋅電極的腐蝕與鈍化 2. 電解液的濃度與特性 3. 空氣電極所使用的觸媒材料都影響著反應的動力和電池的實用性。在過去文獻中曾發現，在電極觸媒製備上黏著劑或疏水層PTFE含量的多寡會間接影響到電流密度大小，且過多的PTFE含量也會造成成本相對提升。此外，電解液的酸鹼特性或電極材料的耐蝕特性亦是一項影響電池壽命的關鍵因素，尤其鋅金屬電極在酸性溶液中易受到腐蝕，會使電極的壽命減少、性能降低。本論文研究將針對以上問題擬定了新的研究方向如下所述：

- 一、在電極觸媒製備上黏著劑部份，改採用含氟之高分子材料，目的是用來取代PTFE材料同時降低製程成本。
- 二、在電解液方面則改使用中性鹽類溶液(NaCl)，目的在改善酸鹼電解液對於金屬之腐蝕特性，增加電池壽命。

貳、實驗與研究方法

本論文之空氣電極製作上，主要使用的材料包含有觸媒粉粒(MnO_2)、碳粉(Carbon black)、含氟之高分子(SWN-F) 溶液所製成。而在研究參數上區分為兩大部分，茲將說明陳述如下。

- 一、因為空氣極需具有吸附大量氣體，作為轉換電化學進行所需氧離子進而得到反應電流，因此電極需具有一定的孔隙度。但基於考量燃料電池空氣極需具備防止電解液體漏出的問題，故其製作的關鍵為碳黑粒與含氟之高分子黏結劑的添加量。

此外，粉粒體的分散問題是必要的，因為粉末顆粒間的作用力在微細粉末的處理過程中，凡得瓦爾力及粉末表面吸附水蒸氣而凝結的微量水份形成液體毛細凝聚力，使黏結劑無法均散在粉粒間。故添加適度的分散劑混合於粉粒間提供塑性，暫做為製造胚體或造粒的結合力來源。而後續添加適度的黏結劑混合於粉粒間提供塑性，並在真空高溫爐加熱除去分散劑，使黏結劑做為製造胚體或造粒的結合力來源。

- 二、由於過去文獻中曾指出熱處理溫度將會決定整個陰極材料的結晶特性[1]，且適當的熱處理溫度可以改善空氣電極中電子的傳導特性提升燃料電池性能，因此本篇論文中將透過不同熱處理溫度條件，對於第一部份所製備的粉體進行熱處理，並討論製作後的電池性能測試。

本實驗所建立為兩極式單電池系統如圖1所示，實驗流程圖如圖2所示。

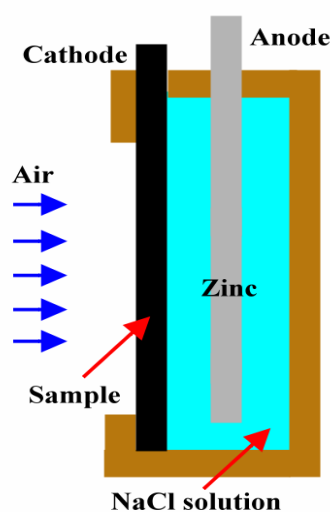


圖 1 鋅空氣燃料電池兩極式單電池系統

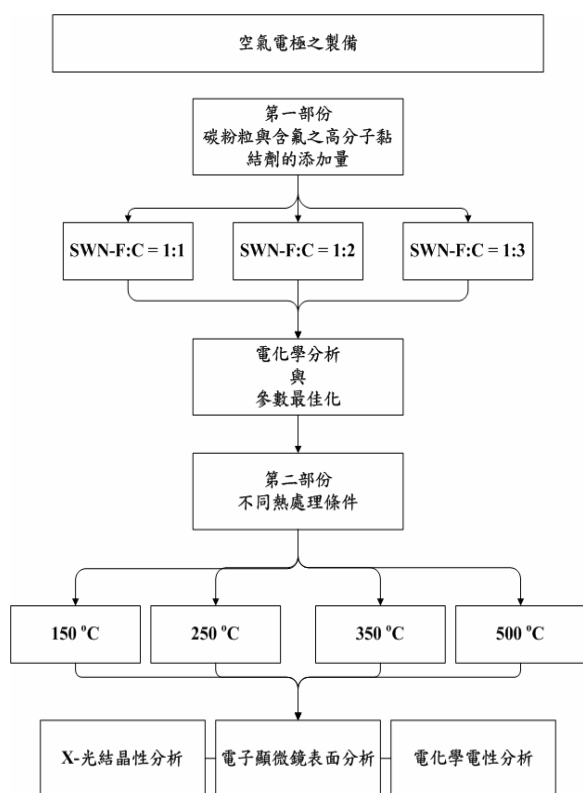


圖 2 為空氣電極實驗流程圖

參、結果與討論

一、碳與黏結劑添加量對燃料電池性能之影響

圖3為碳與黏結劑添加量對燃料電池性能之影響圖，由圖中可以清楚看見在未熱處理的條件下SWN-F:C=1:3的製備條件於定電壓0.7V條件下所進行的測試結果明顯比SWN-F:C=1:2與SWN-F:C=1:1條件來的好。在剛開始放電經過10分鐘後至70分鐘止，SWN-F:C=1:3鋅空氣燃料電池放電電流維持在24 mA~28 mA，SWN-F:C=1:2鋅空氣燃料電池放電電流則維持在15 mA~20 mA，而SWN-F:C=1:1鋅空氣燃料電池放電電流則維持在5 mA~3 mA，皆隨含氟比例增加而放電電流相對下降，經過初步的推斷造成放電電流下降的主要原因為當添加過多含氟之高分子物質時，導致鋅空氣燃料電池空氣極之內電阻值過大，而造成電子傳遞損失。但是SWN-F:C=1:3

的比例雖然可以達到一較高的放電電流，但是由於添加含氟之高分子物質過少，在測試過程中有發現電池液外漏之現象。因此只有適當的SWN-F:C比例才有助於提升電池放電電流減少電池液外漏。

二、熱處理條件對燃料電池性能之影響

由圖3可以發現最佳的比例參數為SWN-F:C=1:2，因此於以下的研究論文將以此比例作為後續之研究。圖4為熱處理條件對燃料電池性能之影響圖，由圖中同樣的可以清楚發現在熱處理條件為350 °C，於定電壓0.7V條件下所進行的測試結果明顯比150 °C、250 °C與500°C條件要好。在剛開始放電經過10分鐘後至70分鐘止，熱處理條件為500 °C之鋅空氣燃料電池放電電流維持在33 mA~23 mA，熱處理條件為350 °C之鋅空氣燃料電池放電電流維持在30 mA~45 mA，熱處理條件為250 °C之鋅空氣燃料電池放電電流則維持在41 mA~24 mA，而熱處理條件為150 °C之鋅空氣燃料電池放電電流則維持在38 mA~20 mA，所以隨熱處理條件的上升放電電流也相對上升，但是當熱處理溫度為500 °C時燃料電池放電電流反而下降。

圖5為熱處理條件之X光繞射圖，由圖中可以看出見當熱處理溫度上升結晶性有明顯上升的趨勢，當熱處理溫度為500 °C時會有新的結晶相產生，初步推測此一新的結晶相(γ -MnO₂)是造成圖4-2熱處理條件500 °C時放電電流下降的主要原因。

三、最佳化參數之特性研究

(一) 最佳化參數之燃料電池性能研究

圖6最佳化參數之燃料電池性能研究圖，圖中實現曲線之空氣電極最佳化參數為(1) SWN-F:C=1:2、(2) 熱處理條件為350 °C；而虛線曲線為市售之空氣電極。在定電壓0.7V條件下經過36小時的測試結果中顯示，本論文研究所開發之空氣電極之放電電流值約略大於市售之空氣電極。在剛開始放電經過36小時止，自制之鋅空氣燃料電池放電電流介於在35 mA~30 mA，而市售之鋅空氣燃料電池放電電流則介於在27mA~26 mA。

(二) 最佳化參數之表面形貌分析

圖7 為透過場發射式電子顯微鏡於最佳化之空氣電極表面所拍攝的表面形貌圖，圖7 (a)拍攝倍率為5000倍，圖7 (b)為10000倍，圖中除了可以清楚看見顆粒狀之碳黑與觸媒混和物外，於較高之倍率下也可以清楚發現有絲狀之高分子纖維物，初步推測可能為含氟之高分子黏著劑。

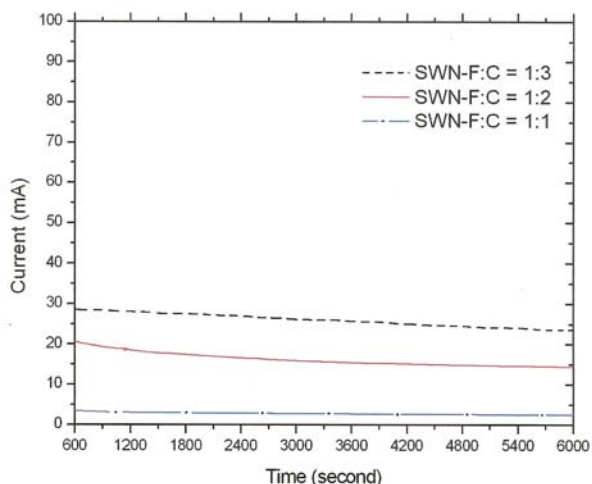


圖 3 為碳與黏結劑添加量對燃料電池性能之影響圖

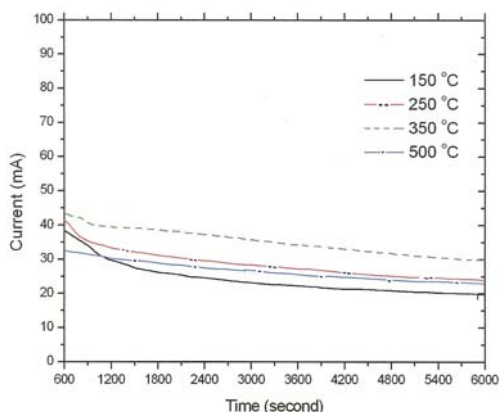


圖 4 為熱處理條件對燃料電池性能之影響圖

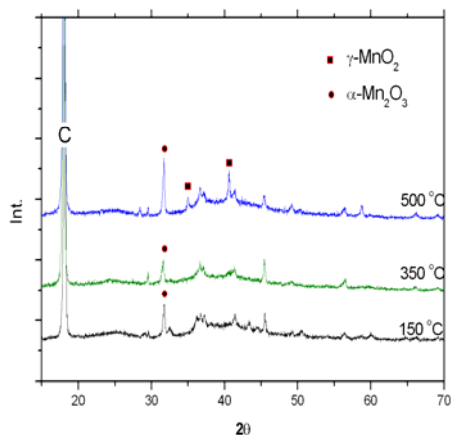


圖 5 為不同熱處理條件之 X 光繞射圖

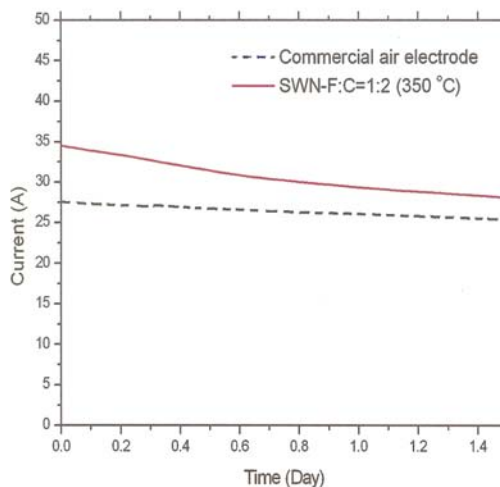


圖 6 最佳化參數之燃料電池性能研究圖

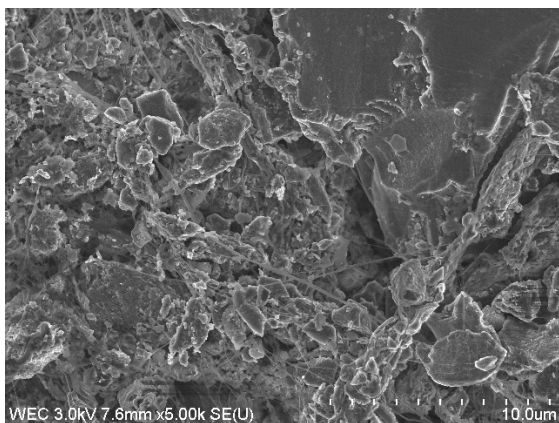


圖7 (b)透過場發射式電子顯微鏡於最佳化之空氣電極表面所拍攝的表面形貌圖 (拍攝倍率為5000倍)

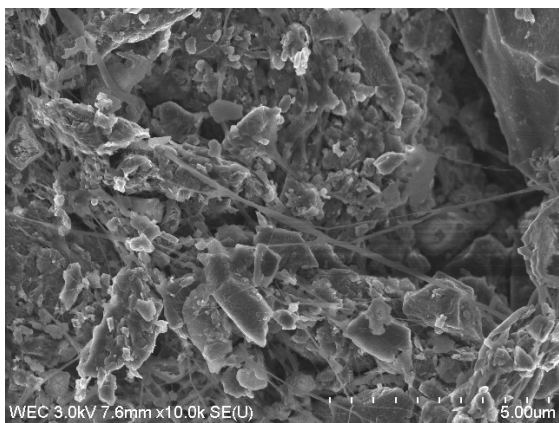


圖7 (a)透過場發射式電子顯微鏡於最佳化之空氣電極表面所拍攝的表面形貌圖 (拍攝倍率為5000倍)

的上升燃料電池放電電流也相對上升，但是當熱處理溫度為500 °C時燃料電池放電電流反而下降，造成下降的主要原因為溫度500 °C 時會有新的結晶相產生，此一新的結晶相(γ - MnO_2)可能是造成放電電流下降的主要原因。

三、本論文研究所開發之空氣電極之放電電流值約略大於市售之空氣電極。且在放電經過36小時後，鋅空氣燃料電池放電電流值約在35 mA~30 mA之間。

參考文獻

1. Z. Wei, W. Huang, S. Zhang, J. Tan, J. Power Sources **91** (2000) 83.
2. 蘇勝傑，吳乃立，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)。
3. 張雲朋，科學發展，367期 (2003) 14。
4. 方柏超，鋅陽極及相關電池特性研究，國立清華大學碩士論文，(2002)。
5. J. Lamminen, J. Kivisaari, M.J. Lampinen, M. Viitanen, J. Vuorisalo, J. Electrochem. Soc. **138** (1991) 905.
6. J. R. Goldstein, A. C. C. Tseing, Nature, **869** (1969) 222.
7. Y. Yang, Y. Zhou, J. Electroanal. Chem., **271** (1995) 397.
8. Y. Shimizu, K. Uemura, N. Miura, N. Yamaoze, Chem. Lett., 1979 (1988).
9. 劉霖錡，許健興，” Preparation and Performance of Carbon Based Cathode for Zinc-Air Batteries”，逢甲大學碩士論文，(1993)。

肆、結論

一、改變空氣電極中碳與黏結劑添加量研究中顯示，電池電流隨黏結劑添加量增加相對下降，造成下降的主要原因為空氣電極中內電阻的增加；但是添加過少的黏著劑反而易造成電池液外漏；因此適當的黏結劑添加量比例 (SWN-F:C=1:2)才有助於提升電池放電電流減少電池液外漏。

二、以最佳的碳與黏結劑添加量參數進行不同的熱處理溫度條件研究中可以發現，隨熱處理條件

