



RRPB89070512 (9.P)

# 行政院國家科學委員會專題研究計劃成果報告

高表面積鋅電極製備方法與電化學特性的比較研究

Studies on the Porous Zinc Electrode for Zinc/Air Batteries:  
methods of preparation and electrochemical characteristic

計劃型別：個別型計劃 整合型計劃

計劃編號：NSC89-2214-E-032-005

執行期間：88年8月1日至89年7月31日

計劃主持人：張 裕 祺

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
- 國際合作研究計劃國外研究報告書一份

執行單位：淡江大學化學工程學系

中華民國 89 年 10 月 20 日

# 行政院國家科學委員會專題研究計劃成果報告

## 高表面積鋅電極製備方法與電化學特性的比較研究

### Studies on the Porous Zinc Electrode for Zinc/Air Batteries: methods of preparation and electrochemical characteristic

計劃編號: NSC89-2214-E-032-005

執行期間: 88年8月1日至89年7月31日

計劃主持人: 張裕祺 淡江大學化工系

#### 一、中文摘要

多孔電極具有高表面面積，是為實用發展的關鍵要項之一。本研究係以鋅顆粒直接壓製法以及 ZnO/PVA 複合電極在 KOH 溶液與無水酒精中行電解還原法製備多孔鋅極，並以孔隙度與 BET 面積為結構指標探討程序變數(壓製壓力、KOH 濃度)對各法製備的多孔鋅極之影響。另外，亦測求所製備電極材料之電雙層電容、析氫電流，並以循環伏安法研究所製多孔鋅極的電化學極化行為及其與孔隙度、BET 面積之間的關係。

關鍵詞: 多孔鋅極、BET 表面積、孔隙度

#### Abstract

Porous zinc electrodes which have extended surface areas play an important role in the development of zinc-air batteries. In this project, porous zinc electrodes were prepared using different methods: direct press of zinc powder, reduction of zinc oxide in KOH solution, and reduction of zinc oxide in alcohol. The correlation between porosity, press pressure, BET area, electrochemical characteristics has been examined. Electrochemical methods (potentiostatic and potentiodynamic) have been employed to investigate the polarization behaviors and the current of

hydrogen evolution reaction. Double layer capacitances have been measured.

**Keywords:** Porous zinc electrode, BET area, porosity

#### 二、緣由與目的

鋅金屬因價廉、無毒性、當量低、氧化-還原電位低、比能量高及體能量密度大，常用為電池之陽極材料。多孔鋅極就單位體積言具有較大的增廣表面積，因此在容許操作電流密度下可充分提高放電電流，採用此種高表面積的鋅電極可克服活性-鈍性轉變的低操作電流限制，是為具發展潛能的鋅-空氣電池之陽極可能選材之一。

#### 三、研究方法

##### (一) 電極製備

本研究以三種方法製備多孔鋅電極，即：

- (1) 鋅顆粒(20mesh, 30mesh)直接壓製成多孔鋅極，並量測加壓之壓力對孔隙度及 BET 面積的影響。
- (2) ZnO/PVA 複合電極(1g ZnO 與 0.5g PVA)在 KOH 溶液中電解還原製成多孔鋅極，並測求 KOH 濃度的影響，比較鈍化鋅與氧化鋅還原特徵的異同。
- (3) ZnO/PVA 複合電極(1g ZnO 與

0.5g PVA)在含  $\text{LiNO}_3$  之無水酒精溶液中電解還原製成多孔鋅極。

在(2)和(3)中  $\text{ZnO}$  因結合性不佳，無法如原計劃以直接壓製方式製備多孔鋅極，乃改以複合電極方式製備成複合多孔電極。

## (二) 電化學測試

I、為瞭解真實反應面積與 BET 量測面積的關係，本研究對多孔電極材料的基本電化學特性進行量測，測試之項目有：

- (1) 量測定電位之析氫電流值
- (2) 量測電雙層電容-利用脈衝電流法

II、為瞭解多孔電極的特性，我們分別以純鋅電極與多孔電極為對象，利用電極循環伏安測試法，將所製得各多孔電極及多孔複合電極，測求其在  $\text{KOH}$  溶液中的準穩態極化曲線，並和相等外觀幾何面積之實體電極進行比較極化行為的異同。

## 四、結果與討論

圖一和圖二分別示明壓力對所製得多孔電極之孔隙度的影響，和孔隙度與 BET 表面積的關聯，可看出壓力愈大，孔隙度愈小，及孔隙度愈大，表面積愈大的情形。這些結果也顯示孔隙度與壓力之變化關係，會因為所用鋅粒尺寸不同而異，這表明除壓力外，鋅顆粒尺寸也會影響多孔鋅極之孔隙度。

圖三是不同孔隙度多孔鋅極在  $1\text{M}$   $\text{KOH}$  電解質溶液中的陽極極化行為，可看出在相同電位下，孔隙度較小(或表面積較小)的電極具有較低的電流值，示明多孔電極可提昇操作電流。相似的情形亦發生在  $\text{KOH}$  濃度為  $7\text{M}$  的情況下。

表一是  $\text{KOH}$  濃度分別為  $1\text{M}$  和  $7\text{M}$  下，控制固定操作電位所測得的析氫(還原)電流，這些結果顯示在相同電位，孔

隙度較大(即 BET 表面積較大)的多孔電極可得較高電流，和前述極化量測的結果一致。又表一之數字顯示析氫電流的增加和 BET 面積的增加，並非為等比關係，意謂 BET 面積並不同實效反應面積。

表二是純鋅多孔電極( $20\text{mesh}$ )在  $\text{KOH}$  濃度為  $3\text{M}$  的電雙層電容，亦顯示具較大孔隙度(亦即 BET 面積較大)的多孔電極具有較大的數值，然而電雙層電容之增加並非和 BET 面積成等正比。

圖四是純鋅片的氧化及鈍化鋅還原之極化曲線圖，即在氧化後維持在鈍化區內電位( $1.3\text{V}_{\text{SCE}}$ )10 分鐘後再還原，此圖顯示純鋅於  $1\text{M}$   $\text{KOH}$  溶液中於  $-0.82\text{V}_{\text{SCE}}$  會鈍化，而鈍化鋅則於  $-1.104\text{V}_{\text{SCE}}$  會還原成鋅。

圖五給出  $\text{ZnO}$  在含飽和  $\text{ZnO}$  與不含  $\text{ZnO}$  之  $1\text{M}$   $\text{KOH}$  的極化曲線，在氧化領域(即電流為正)中，含  $\text{ZnO}$  的電流值比不含  $\text{ZnO}$  的略高，但在還原領域(即電流為負)中則高出許多。由圖和圖五對照，可推知  $\text{ZnO}$  還原應發生在  $-1.3\text{V}_{\text{SCE}}$ ，比鈍化鋅之還原電位為低。

又由圖五可知，在電位  $-1.43\text{V}_{\text{SCE}}$  以下所觀察到的還原電流主要是析氫和  $\text{Zn}^{2+}$  還原，其中含飽和  $\text{ZnO}$  的溶液中因具有較高的鋅離子濃度，所以具有較大的還原電流。

圖六是純鋅片先在含有  $\text{LiNO}_3$  的無水酒精中氧化，然後將電位維持在  $1.7\text{V}_{\text{SCE}}$  30 分鐘後再行還原的極化曲線圖，圖七則是  $\text{ZnO}$  在含  $\text{LiNO}_3$  的無水酒精溶液中之還原極化曲線圖。從理論上而言，因為  $\text{ZnO}$  不溶於無水酒精，比照圖四和圖六，鈍化鋅及氧化鋅皆依固態反應可直接還原。

另外，因為加入  $\text{LiNO}_3$  可提高電導度，因此在  $\text{LiNO}_3$  含量較多的溶液中，具有較高的還原電流值，應是電導度的提高以及溶液中除了的  $\text{ZnO}$  的還原外，也包含了  $\text{Li}^+$  的還原。

五、結論

多孔鋅極的電化學特性實驗結果顯示多孔電極可提升操作電流。另外，在定電位的析氫(還原)電流測試中，也發現表面積較大的多孔電極具有較高的電流，而電雙層的量測結果，也示明具有較大的電容值。

六、計劃成果自評

本研究之內容與原計劃大致相符，惟有關ZnO多孔電極之製作因ZnO無法以壓製法直接結合成電極，乃改用ZnO/PVA複合電極方式製備，基本上約達成原來預期目標之80%，另20%則是改變研製方法。本研究顯示初步結果有應用價值，但仍需進一步探究其機制，始可構成完整且有深度之學術研究成果，以發表於專業期刊。

七、參考文獻

[1] C. V. D'Alkaine and M. N. Boucherit  
J. Electrochem. Soc., Vol 144, No.10, October 1997, P.3331~3336

[2] A. I Oshe and V. S. Bagotskii  
RUSSIAN JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY  
Vol.35 No.7 1961 p.806~808

[3] G. COATES, N. A. HAMPSON, A. MARSHALL, D. F. PORTER  
JOURNAL OF APPLIED ELECTROCHEMISTRY 4 1974, P.75~80

表一 [KOH]為 1M 和 7M 下，控制固定操作電位所得的析氫(還原)電流

20mesh, [KOH]=1M

孔隙度	BET 面積(m <sup>2</sup> )	-1.5V	-1.75V	-2.0V
0.09	0.979	-1.2 mA	-4.4 mA	-13.2 mA
0.04	0.66	-0.6 mA	-2.3 mA	-12.4 mA
0.024	0.639	-0.5 mA	-2.0 mA	-6.9 mA

30mesh, [KOH]=1M

孔隙度	BET 面積(m <sup>2</sup> )	-1.5V	-1.75V	-2.0V
0.138	0.932	-1.0 mA	-4.6 mA	-13.0 mA
0.0703	0.687	-0.9 mA	-3.7 mA	-10.3 mA
0.0158	0.651	-0.8 mA	-3.1 mA	-8.7 mA

20mesh, [KOH]=7M

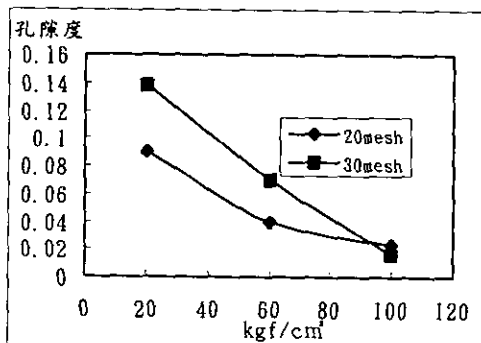
孔隙度	BET 面積(m <sup>2</sup> )	-1.5V	-1.75V	-2.0V
0.09	0.979	13.5mA	-1.4 mA	-14.2 mA
0.04	0.66	14.2 mA	-1.2 mA	-5.3 mA
0.024	0.639	14.9 mA	-1.1 mA	-5.2 mA

30mesh, [KOH]=7M

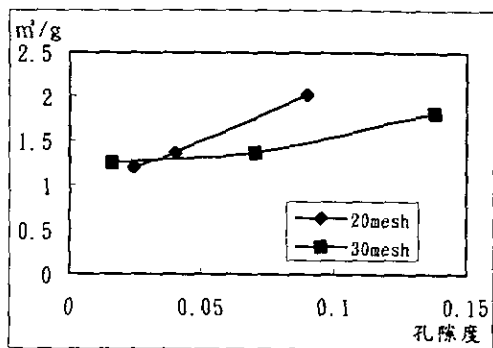
孔隙度	BET 面積(m <sup>2</sup> )	-1.5V	-1.75V	-2.0V
0.138	0.932	11.5mA	-5.87 mA	-19.3 mA
0.0703	0.687	13.8 mA	-3.6 mA	-14.7 mA
0.0158	0.651	13.7 mA	-2.4 mA	-7.8 mA

表二 純鋅多孔電極(20mesh)在[KOH]=3M的電雙層電容

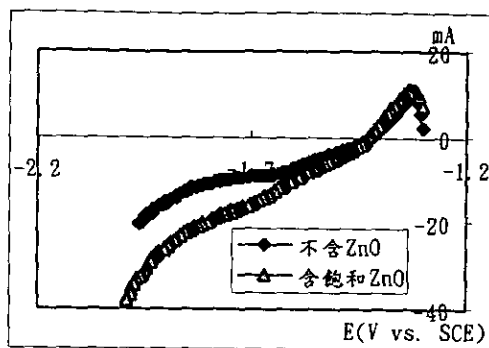
孔隙度	BET 面積(cm <sup>2</sup> /g)	C <sub>d</sub>
0.09	0.979	1.615×10 <sup>-5</sup> F
0.04	0.66	1.483×10 <sup>-5</sup> F
0.024	0.639	1.425×10 <sup>-5</sup> F



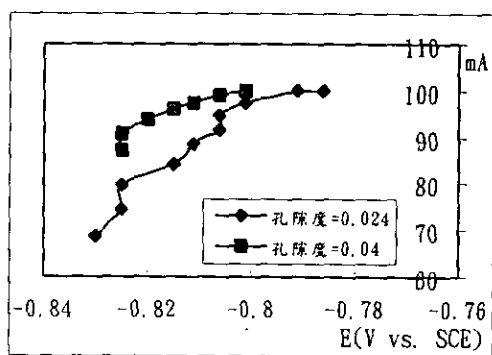
圖一 不同壓力下的孔隙度



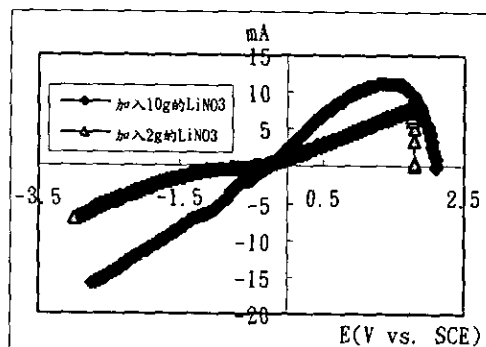
圖二 孔隙度與 BET 表面積之間的關係



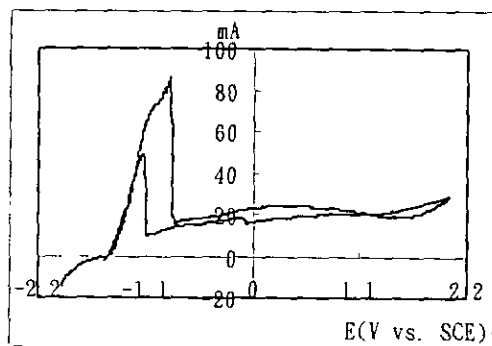
圖五 ZnO 在 KOH 溶液中含有飽和 ZnO 與不含 ZnO 的還原極化曲線圖,  $[KOH]=1M$ , scan rate =  $5mV/s$ ,  $1000rpm$ ,  $T=30^{\circ}C$



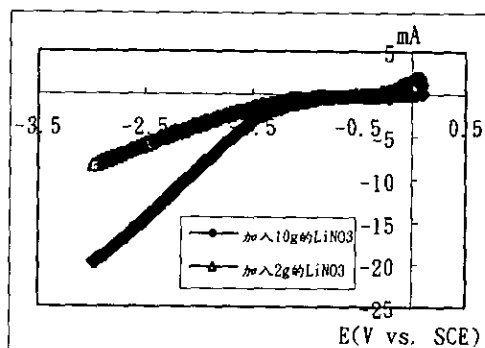
圖三 鋅顆粒為 20 mesh 在  $[KOH]=1M$  的陽極極化行為, scan rate =  $5mV/s$ ,  $1000rpm$ ,  $T=30^{\circ}C$



圖六 純鋅片先在無水  $C_2H_5OH+LiNO_3$  溶液中氧化後再還原的極化曲線圖, scan rate =  $10mV/s$ ,  $1000rpm$ ,  $T=30^{\circ}C$



圖四 純鋅片在  $[KOH]=1M$  下的氧化及鈍化鋅還原之極化圖, scan rate =  $5mV/s$ ,  $1000rpm$ ,  $T=30^{\circ}C$



圖七 ZnO 在無水  $C_2H_5OH+LiNO_3$  溶液中的還原極化曲線圖, scan rate =  $10mV/s$ ,  $1000rpm$ ,  $T=30^{\circ}C$