

政院國家科學委員會補助專題研究計畫 ■ 成果報告
□期中進度報告

微小化燃料電池及鋅空電池在微機電元件和 3C 產品之應用研究

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 96-2221-E-009-110

執行期間：九十六年八月一日至九十七年七月三十一日

計畫主持人：吳樸偉

計畫參與人員：林勝結

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)： 精簡報告 完整報告

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

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

涉及專利或其他智慧財產權， 一年 二年後可公開查詢

執行單位：國立交通大學材料科學與工程研究所

中 華 民 國 96 年 07 月 31 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

微小化燃料電池及鋅空電池在微機電元件和 3C 產品之應用研究

計畫編號：NSC 96-2221-E-009-110
執行期限：96 年 8 月 1 日至 97 年 7 月 31 日

摘要：

隨著微機電（MEMS）系統的蓬勃發展，其單位工作元件體積也隨之縮小，開發合適尺寸的微機電能源系統成為一個重要的課題。以現有的燃料電池或將其他各種商用電池的尺寸直接縮小並無法達到這個新世代的要求。換句話說，為了配合這些正在發展中的微小系統以及元件，我們需要的是擁有適當尺寸且能提供足夠能量密度的能源提供系統。本研究中針對鹼性燃料電池中氣體擴散電極微小化，利用多孔陽極氧化鋁(AAO)為基材，應用其垂直且通孔的結構，結合無電鍍方式均勻披覆金屬鎳在其表面得到一多孔且導電的薄膜。此導電薄膜具有集電層及氣體擴散層的功能，用以取代傳統氣體擴散電極可以將尺寸由數百 μm 縮小到數 μm ，將可大幅減輕氣體擴散層的體積。

前言：

近年來，微型元件的技術發展一日千里，但關鍵在於仍無適當大小的能源系統能提供足夠的能量及功率來驅動微型元件。故如何將能源系統的尺寸縮小到與微型元件相當是個很重要的課題。微型能源系統除了製造能量與儲存能量之外，還必須考量其尺

寸、能量大小和壽命，就目前的技術上而言還有許多瓶頸需要克服。若能成功發展出微型能源系統，將能廣泛應用在感測器、啟動器、通訊元件與生物植入晶片等微型元件上。目前微型能源系統主要以電化學電池為主，其中包含燃料電池、一次電池及二次電池等。

金屬-空氣電池屬於燃料電池的一種，以空氣中的氧氣作為電池中的氧化劑，使用金屬作為陽極。金屬-空氣燃料電池具有高能量密度、長期保存性、放電電壓穩定及低成本等特性。另外，金屬-空氣燃料電池的氧化劑來自於大氣中的氧，所以材料成本相當低。目前較被廣泛利用的類型包括鋅-空氣燃料電池、鎂-空氣燃料電池、鋁-空氣燃料電池。以鋅-空氣燃料電池為例，空氣中的氧透過陰極進入電池，在陰極上參與電化學反應，在此過程中氧氣會被消耗。而氧氣卻是自然界垂手可得的一種物質，另一部分所需的燃料鋅金屬成本低且取得容易，所以大量節省了燃料上的成本。這種能源系統深具環保特性，正好符合現今發展能源低污染的需求，因此深入研究金屬-空氣燃料電池，並將其尺寸微小化，是目前各燃料電池研究單位的的方向課題之一。

陽極氧化鋁膜(anodic aluminum oxide, AAO)本身具多孔性的通孔結構

相當適合當作空氣極，但是由於陽極氧化鋁膜本身並不導電，因此本計劃欲利用無電鍍的方式披覆導電的金屬鎳膜在其表面，使不導電的陽極氧化鋁膜成為導電的多孔鎳薄膜應用為空氣擴散電極。目前已經有很多研究用模板組裝法以 AAO 為模板製備出各種材料的奈米線、奈米管及奈米點等或其陣列。例如應用濺鍍方式濺鍍一層金屬導電層在 AAO 其中一面，再以電鍍的方式製作出奈米線、奈米管及奈米點等[1-5]，或者應用無電鍍的方式可以製作出奈米柱及奈米管陣列[6]。可惜的是，在這些研究中依然無法得到均勻覆層及雙面開孔的奈米結構。若以 AAO 為模板製作出導電的通孔薄膜結構，將可以增加 AAO 的應用性。為了達到此目的，在我們之前的研究中已經成功的將 Ni-P 以無電鍍的方式均勻覆層在 AAO 的表面得到厚度為 10um 孔洞約為 200nm 的通孔的奈米孔洞陣列導電結構[7]。雖然如此，但以 10um 的薄膜厚度結構在應用上會有強度不佳的問題，增加厚度來增強結構強度是必須的。增加厚度相對增加深寬比，卻會導致無電鍍過程時金屬離子無法達到孔洞的深處，因而難以形成連續的金屬膜達到導電的特性。因此本研究主要以無電鍍的方式改變添加劑等參數以達到電鍍更高深寬比的能力，進而得到強度更高的導電多孔金屬薄膜更可以增進其應用性。

氧還原反應 (Oxygen reduction reaction, ORR) 在應用上扮演很重要的角色，其中包括在腐蝕工程、金屬空氣電池和燃料電池陰極等等。但氧還原反應本身的反應速率慢以及高的過電壓，使用催化劑可以加速其反應速

率。有許多的研究強調鉑在氧還原反應中的電催化能力[8-9]，但由於鉑應用於催化劑使成本提高以及其產量限制，造成非鉑催化劑的發展。有文獻指出利用氧化錳、氧化鈷等非貴金屬氧化物作為催化劑的選擇[10-12]，但其本身的穩定性和生命時間(Lifetime)與鉑相較之下仍需改進。在合金催化劑的設計一般採用貴重金屬和過度金屬作為合金考量，由於貴重金屬(例如：鉑和金[13-14])本身容易吸附含氧基團，如氧原子或氫氧根離子，;而過度金屬(例如鐵、鈷和鎳[15-17])本身可以做斷氧雙鍵之用、以及可做雙功能效應的作用元素，此皆為目前合金催化劑的研發趨勢。由於 Pd 具有 50 倍於 Pt 的地球存量，價格遠低於 Pt，且其具有優良的催化性質，因此廣受矚目。本實驗選擇 Pd 為陰極觸媒，在製備完成的鎳金屬多孔導電膜以電鍍法的方式將 Pd 置入後，再以電化學檢測其 ORR 的性能。

實驗方法：

為了成功應用無電鍍法製作均勻覆層的金屬薄膜在 AAO 上，AAO 製備的必須經由良好的製程控制以維持孔徑及孔深度的一致性。本研究以純度為 99.5% 的鋁箔為初始材料，在 570°C 的惰性氣體環境中退火處理後，表面再經過電解拋光處理得到接近鏡面的光滑平面減低表面缺陷。經電解拋光後的試片經由去離子水及乙醇的清洗後再進行陽極處理。利用不同電解液系統可以得到不同的孔徑尺寸的 AAO，本實驗使用 0.3M 的磷酸電解液。採用二階段陽極氧化法可以得到有序排列的

孔洞結構，控制陽極處理時間可以控制 AAO 的膜厚。在未接觸陽極處理電解液的一面仍然為鋁材(鋁側)，使用氯化銅及鹽酸的腐蝕液可以將鋁去除而得到獨立的 AAO 膜。在鋁側的 AAO 表面因為陽極處理機制存在著將封閉孔洞的阻障層，必須將阻障層移除以得到兩側接通孔的 AAO。最後在利用無電鍍的方式將鎳均勻覆蓋在 AAO 表面而得到鎳的奈米多孔結構。

由於 AAO 表面不具有活化的特性，必須先經由敏化活化處理之後才可經由無電鍍的方式沈積鎳在表面。敏化使用氯化錫溶液，活化使用氯化鈀溶液。經由敏化活化過程後 AAO 表面會吸附許多鈀的顆粒，其在無電鍍過程中將會扮演鎳離子成核還原的活化中心。無電鍍過程使用硫酸鎳來提供金屬鎳來源、次磷酸鈉為還原劑、硝酸鉛為穩定劑，利用氫氧化鈉及硫酸為緩衝劑來調整 pH 值。由於 AAO 結構為氧化鋁材料耐酸但不耐鹼，因此本研究使用酸性系統鍍液，在不同的 pH 值環境下電鍍對鍍率、鍍層結構及化學組成都會有所不同，因此無電鍍液的 pH 將維持在 5.5 ± 0.5 ，溫度固定在 70°C 。

經電鍍鎳後的 AAO 的表面及斷面形貌將利用場射掃描式電子顯微鏡 (JEOL-JSM-6500F) 觀察以確認鍍層的連續性，並用 EDX 分析可以得到鍍層的元素組成及比例。X 光繞射成分分析 (Mac Science MXP18) 可以得知鍍層的成份結構。在確認得到一連續鍍層且導電的鎳多孔薄膜後，利用電鍍的方式將金屬觸媒鍍在鎳多孔薄膜的表面，以 Pd 作為觸媒。實驗中以 SEM、EDX 及 XRD 確認 Pd 的含量及組成，

隨後以電化學循環伏安法可以得知電極的氧化還原行為。電化學檢測採用三極法，以此鎳多孔電極結構為工作電極，白金為輔助電極，Ag/AgCl 為參考電極，電解液為 1M KOH 鹼性水溶液。

結果與討論：

本實驗在磷酸系統製作的 AAO 經由 SEM 觀察(圖一)厚度為 $40\ \mu\text{m}$ ，孔徑約為 350nm ，孔密度 $6.3 \times 10^8\ \text{pore/cm}^2$ 。在半導體製程中金屬化為相當重要的製程之一，而電鍍或無極電鍍由於可達到高深寬比的填孔能力為金屬化的主要方式，在現今研究中填孔能力大約只能達到 3-5 深寬比[18-21]。而本研究製作出來的 AAO 孔洞深寬比為 114。由於 AAO 為兩面通孔結構，兩側皆可提供電鍍液的進入，因此將其深寬比視為 57，仍然遠大於半導體金屬化製程技術可達到的深寬比，要在如此高深寬比的結構的孔洞內部得到一均勻連續的覆層有其困難度。在之前的研究我們成功的在孔徑 250nm ，厚度 $10\ \mu\text{m}$ 深寬比為 20 的 AAO 中以無電鍍在孔洞內均勻鍍上一層連續的鎳金屬。在無電鍍過程之中，鎳離子會以經敏化活化處理後吸附在表面的鈀為活化中心逐漸還原沈積，而沒有鈀顆粒存在的位置因為不具有活化及導電的特性無法進行電子的轉移而沒有鎳離子還原反應發生，因此無電鍍初使狀態最初會以顆粒狀態出現。隨著時間增加這些鎳顆粒繼續以 3D 方向成長並互相連結在一起而形成薄膜的結構。在高深寬比電鍍過程中離子濃度梯度差異是主要影響填孔能力的因素。

素，而濃度梯度差異程度主要取決於深寬比及鍍液流率。如圖二所示，孔洞靠鍍液側離子移動路徑短補充速度快因此濃度高鍍率快，隨著孔洞越深離子濃度逐漸遞減速率也相對降低，由於鍍率的差異所以容易發生孔洞外側已經先被鎳鍍層封閉而孔深處卻還沒沉積成連續鍍層的情況。而鍍液整體的鍍率則影響濃度差的程度，鍍率快孔洞外側金屬離子因為快速被還原導致進到孔洞的金屬離子相對來的更少，可達深寬比性能就會越差。因此使用較低鍍率的鍍液為達到更高深寬比的首要條件，鍍率的快慢主要取決於溫度，酸鹼值及錯合劑。其中錯合劑主要的功能為穩定鍍液品質延長鍍液的壽命，一般無電鍍鎳最常用的錯合劑有檸檬酸、琥珀酸等。檸檬酸是鍍率最慢的錯合劑，而在之前的研究中所使用的琥珀酸則兼具有加速劑的功能，因此改善鍍率之後將可以達到比之前更高深寬比的結構。

利用電化學陰極極化測試可以得到不同錯合劑及添加量的影響。圖一為陰極極化測試的結果，結果顯示出在添加檸檬酸及琥珀酸皆會提高陰極電流，添加量的增加陰極電流也隨之增加，陰極電流增加意味鍍率提高。琥珀酸因為具有加速劑的效果，因此陰極電流亦比檸檬酸來的大。而在未添加任何錯合劑的參數中可以明顯看出電流值最小，因此鍍率也是最慢，這意味著在沒有添加任何錯合劑的鍍液會具有最佳的高深寬比電鍍性能。在實際的無電鍍的過程也是顯示相同的結果，隨著鍍率越慢高深寬比的能力越佳。圖二為無添加錯合劑的鍍液無電鍍結果，(a)為AAO的表面可以明

顯觀察到表面有明顯鎳鍍層存在且恐洞均未被封閉。(b)為AAO斷面觀察，幾乎每個孔洞內皆存在連續的鎳鍍層的結構，(C)為高解析放大圖可以觀察到鎳層依附著AAO的孔洞形成鎳管的結構，配合(a)可以證明經無電鍍後仍然為通孔的結構。雖然在沒有添加錯合劑的鍍液在電鍍過程中由於氫的生成沒有錯合劑的緩衝導致pH急速下降，必須在過程中持續監控並不斷以添加NaOH水溶液來穩定pH在一定值，但可以達到更高深寬比電鍍的性能也是無庸置疑的。

金屬空氣電池陰極的催化劑有許多種，包含金屬、金屬氧化物及鈣鈦礦等。而AAO在經無電鍍的製程之後得到一導電的多孔鎳電極，因此可以使用電鍍的方式將金屬催化劑置放在此多孔鎳電極內，隨後就以電鍍的方式將Pd催化劑鍍在此多孔鎳電極表面。圖五為經過Pd電鍍後XRD的結果，在40及44.5度的分別為Pd與Ni的繞射峰，證明成功的電鍍Pd催化劑在鎳電極上。運用電化學循環伏安法由工作電極電流與電壓的關係判斷電極上的氧化還原反應，電解液為1M KOH，掃描範圍由-1V到1V。圖七為循環伏安法的結果，在正向掃描0.3V後為Ni(OH)₂氧化為NiOOH的行為，而在負向掃描約0.5V之後的還原峰為NiOOH還原成Ni(OH)₂的行為。以鎳平板為對照組，相較於本研究已AAO製作出的鎳多孔電極，由於多孔結構具有高的比表面積在各氧化還原峰均有遠高於鎳平板的能力。而Pd具有優異的氫吸脫付能力，因此有助於NiOOH/Ni(OH)₂的氧化還原，在循環掃描的結果中也證明具有Pd的電極在NiOOH/Ni(OH)₂

化還原峰都大幅增強。隨後在負向掃描-0.4V 為氧的還原峰，在金屬燃料電池中陰極 ORR 的能力越強可以提升電池的整體性能。ORR 屬於多電子反應，在不同的 pH 值下會有不同樣的還原機制，在鹼性環境中主要為兩種反應路徑[22]，四電子路徑為： $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ ，二電子路徑為： $O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2HO_2^- + OH^-$, $HO_2^- + 2H_2O + 2e^- \rightarrow 3OH^-$ 。一般貴金屬如 Pt, Pd 或 Ag 皆屬於直接四電子反應，過渡金屬化合物則為二電子的雙氧水間接反應。而本實驗製作的電極在有 Pd 負載後也因為加速四電子的反應而呈現出較優異的 ORR 性能。本計劃原本欲製作微小空氣電池以應用在微機電或 3C 產品之上，但由於計畫由兩年刪減為一年且全電池製作費時，因此只達到半電池的製作與量測，未來將持續以全電池方向發展並製作出微小尺寸的鋅空氣電池。

結論：

本研究運用改變無電鎳鍍液的參數可以成功製作出孔徑約為 350nm 厚度為 40 μm 深寬比為 57 的導電多孔鎳電極，並經由電鍍的方式將 Pd 觸媒置入此多孔電極中，經由電化學測試結果顯示出各氧化還原峰電流都有明顯增進，特別是在氧還原峰電流也有明顯增加，這也表示本實驗製作出的電極適合作為金屬空氣電池的陰極，且因為其微小的尺寸可以應用在微型的金屬空氣電池之上。

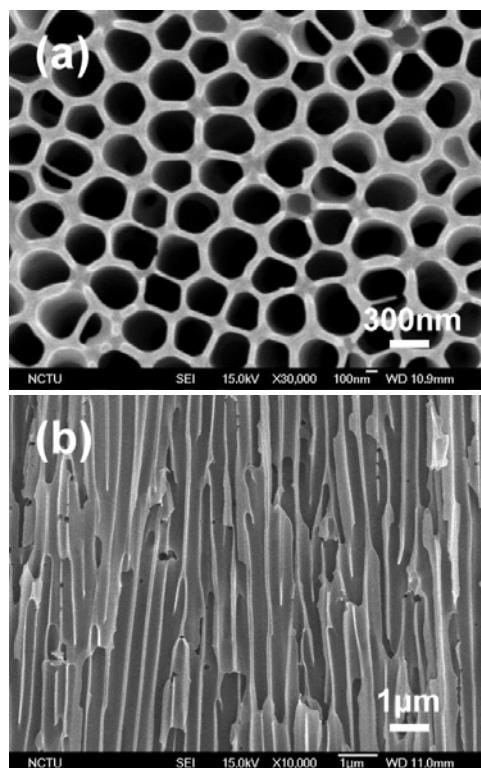
參考資料：

1. W. C. Yoo, and J. K. Lee, *Adv. Mater.*, 2004, 16, 1097.
2. W. Lee, R. Scholz, K. Nielsch, and U. Gösele, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, 44, 6050.
3. S. A. Sapp, B. B. Lakshmi, and C. R. Martin, *Adv. Mater.*, 1999, 11, 402.
4. Y. Zhao, Y. G. Guo, Y. L. Zhang, and K. Jiao, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, 6, 1766.
5. N. Li, X. Li, X. Yin, W. Wang, S. Qiu, *Solid State Commun.*, 2004, 132, 841.
6. Y. L. Tai and Hsisheng Teng, *Chem. Mater.*, 2004, 16, p338-342
7. S. C. Lin, C.H. Lai, and P. W. Wu, *Electrochem. and Solid-State Letters*, 2008, Vol. 11, No. 1, p. D1-D4.
8. Shukla, A.K.; Neergat, M.; Parthasarathi Bera, V.; Jayaram, M.; Hegde, S., *J. Electroanal. Chemistry* 2001, 504, 111.
9. Min,M.; Cho, J.; Cho,K.; Kim, H., *Electrochimica Acta* 2000, 45, 4211.
10. Markovic', N.M.; Lucas, C.A.; Climent, V.; Stamenkovic', V.; Ross, P.N., *Surface Science* 2000, 465,103.
11. Lucas, C.A.; Markovic', N.M.; Grgur, B.N.; Ross, P.N., *Surface Science* 2000, 448, 65.
12. Lucas, C.A.; Markovic', N.M.; Grgur, B.N.; Ross, P.N., *Surface*

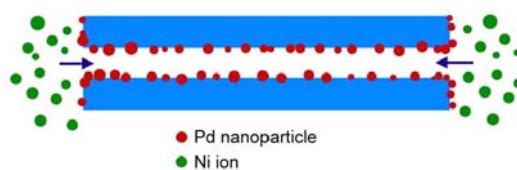
Scienc 1999, 425, L381.

13. Batista, E.A.; Malpass, G.R.P.; Motheo, A.J.; Iwasita, T., *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2004, 571, 273.
14. Lima, F. H.-B.; Ticianelli, E. A., *Electrochimica Acta* 2004, 49, 4091.
15. Santos, L.G.R.A.; Oliveira, C.H.F.; Moraes, I.R.; Ticianelli, E.A., *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2006, 596, 141.
16. Antolini, E.; Salgado, J.R.C.; Gonzalez, E.R., *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2005, 580, 145.
17. Namsin, P.; Shiraishi, T.; Kamisugi, K.; Hara, Y.; Iizuka, K.; Kado, T.; Hayase, *J. App. Electrochem.* 2008, 38, 371.
18. P. C. Andricacos, C. Uzoh, J. O. Dukovic, J. Horkans, and H. Deligianni, *IBM J. Res. Dev.*, 1998, 42, p567.
19. S. H. Liu, J. M. Shieh, C. Chen, B. T. Dai, K. Hensen, and S. S. Cheng, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2005, 8, C47.
20. S. Y. Chang, C. J. Hsu, R. H. Fang, and S. J. Lin, *J. Electrochem. Soc.*, 2003, 150, C603.
21. S. Y. Chang, C. W. Lin, H. H. Hsu, J. H. Fang, and S. J. Lin, *J. Electrochem. Soc.*, 2004, 151, C81.
22. Lanqun Mao, Dun Zhang, Tadashi Sotomura, Kenichi Nakatsu, Nobaharu Koshiba, Takeo Ohsaka, *Electrochim. Acta*, 2003, v48,

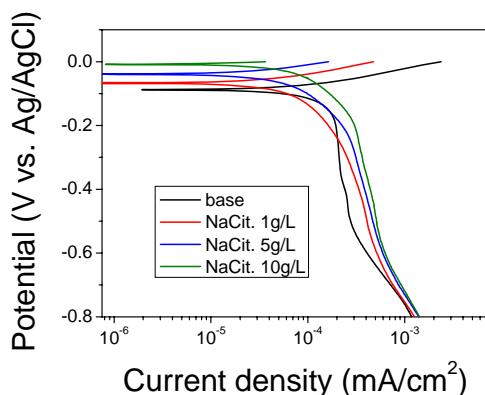
p1015.



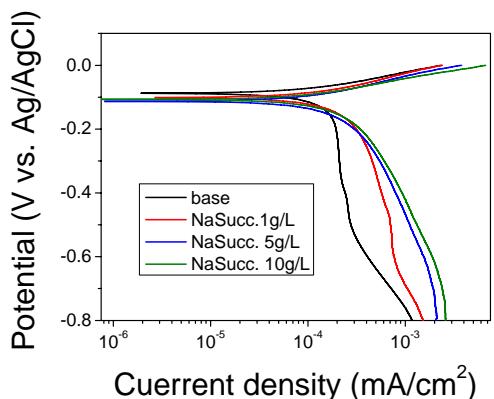
圖一、磷酸系 AAO 無電鍍前的表面及斷面 SEM 觀察



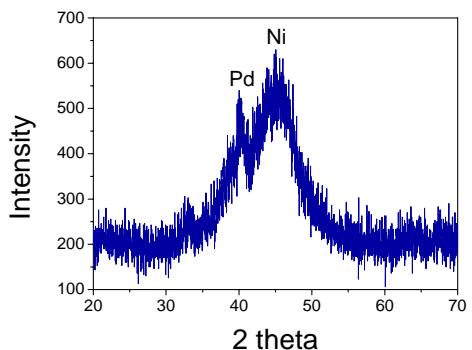
圖二、濃度梯度差異成因示意圖



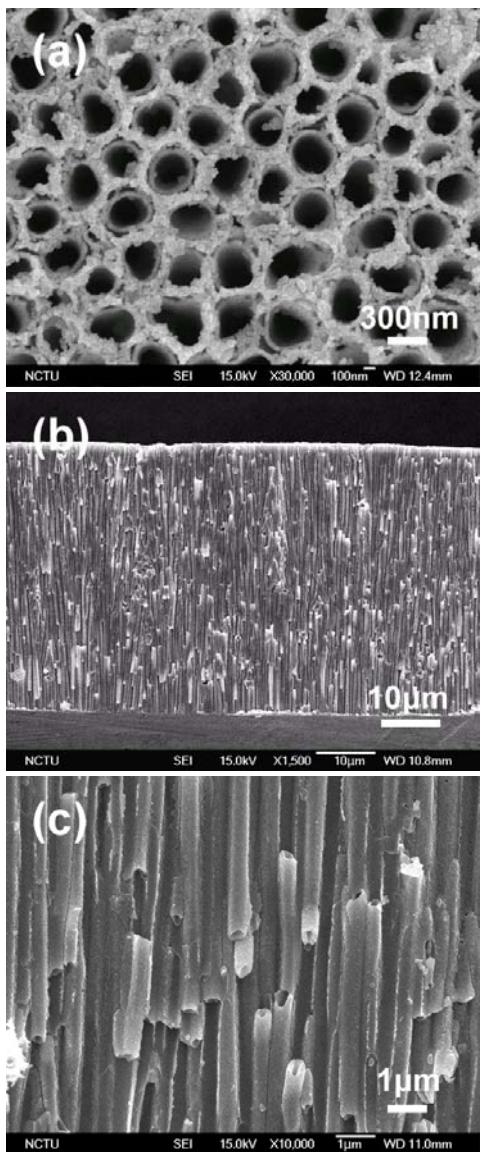
圖三、不同檸檬酸添加量之陰極極化曲線



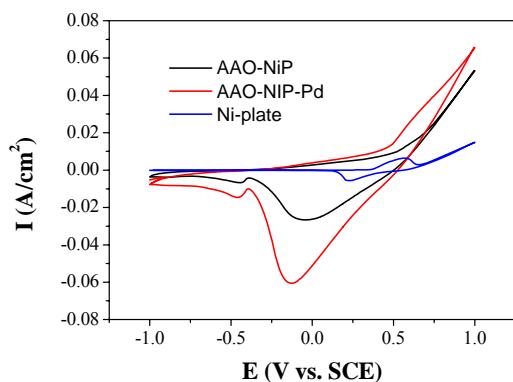
圖四、不同琥珀酸添加量之陰極極化曲線



圖六、多孔鎳電極經電鍍 Pd 之 XRD 觀察



圖五、AAO 經無電鍍鎳後(a)表面, (b)斷面及(c)高倍率斷面 SEM 觀察



圖七、各電極的循環環伏安掃描檢測