

# 高效空气电极的制备

杨勇彪, 马全宝, 张正富, 郭富强, 陈红宇

(昆明理工大学 材料与冶金工程学院, 云南 昆明 650093)

**摘要:** 空气极是整个空气电池中的关键所在, 空气极的性能受着防水层的性能、催化层的性能、制备工艺等多种因素的影响. 本实验对比了不同含量的聚四氟乙烯、活性炭颗粒等做成的防水层的特性及不同的催化剂(银粉、La - Ca - Co - O 等催化剂)做成的催化层的特性. 用电化学工作站研究了空气电极的析氧和氧还原特性, 认为用碳酸氢铵为造孔剂、用银粉做催化剂的空气电极效果最好.

**关键词:** 防水透气层; 催化层; 空气电极; 锌 - 空气电池

**中图分类号:** TM912.2   **文献标识码:** A   **文章编号:** 1007 - 855X(2004)03 - 0029 - 04

## Preparation of High Efficiency Air - Electrode

YANG Yong-biao, MA Quan-bao, ZHANG Zheng-fu, GUO Fu-qiang, CHEN Hong-yu  
(Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

**Abstract:** Air - electrode is the crucial part of air - zinc battery while the properties of air electrode are affected by the properties of water - proof layer, catalyst layer, the process of the fabrication as well as many other factors. Comparisons have been made between different waterproof layers with diverse PETF and active carbon particle contents and different catalyst layers with silver, La - Ca - Co - O etc as catalyst. Using electrochemical working station to measure the reduction and oxidization properties of oxygen, the conclusion can be drawn that the optimized air electrode consists of  $\text{NH}_4\text{HCO}_4$  as hole making agent and Ag as catalyst.

**Key words:** water - proof and gas - permeable layer; catalyst layer; air electrode; Zinc - air batteries

## 0 引言

锌 - 空气电池是以电极电位较负的金属锌作负极, 以空气中的氧或纯氧作正极的活性物质, 电解液一般采用碱性或中性的电解质水溶液. 目前锌空气电池在欧美发达国家和日本已经被较广泛地应用于生活的各个方面; 在我国从 20 世纪 60 年就开始了这方面的研究. 锌 - 空气电池的主要特点是比能量高、价格便宜、性能稳定. 空气极是整个空气电池中的关键所在, 而空气极的性能受着制备工艺、防水层的性能、催化剂的种类等多种因素的影响. 空气电极的一面与电解质接触, 另一面与氧气接触. 在电池放电过程中空气电极作阴极, 氧气沿电极表面扩散进入电极内部, 在催化剂的作用下发生还原反应. 目前研究的目标集中在研究高效率的薄型空气电极技术, 包括发展更好的催化剂、更长寿命的电极物理结构、低的制造成本等. 故本实验着重研究以上几种因素对空气电极性的影响, 以期制备出电阻小、疏水性佳、透气性佳、机械强度高的空气电极.<sup>[1~4]</sup>

## 1 实验

首先, 本实验用自制压力机将以聚四氟乙烯水乳液为黏结剂、碳酸氢铵为造孔剂、活性炭颗粒等为载体做成的糊状物轧制成防水层. 然后将石墨粉、 $\text{MnO}_2$ 、Ag 粉、La - Ca - Co - O 等催化剂轧制成催化层. 最后将防水层、催化层和集流网(100 目铜网)轧制成空气电极, 并用 CHI660A 型电化学工作站测试其析氧

收稿日期: 2003 - 07 - 08.

作者简介: 杨勇彪(1971.6~), 男, 在读硕士研究生. 主要研究方向: 电池. E-mail: YYb@Etang.com

和氧还原特性.

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同配比的催化层对空气电极成型性的影响

催化层是空气电极的一个组成部分,根据文献报道将碳纤维加入催化层中既能提高催化层的强度又能起导电作用省去导电网<sup>[5]</sup>.这种催化层又可称之为导电催化层在本实验中,压制含有碳纤维的催化层时,很难压成片,就是勉强成片后,催化层上有明显的孔洞,没有实用性.由表1可知只有A,B,C宏观表征比较好.所以,之后制备的催化层就不再加入碳纤维,空气电极由防水层、催化层和导电网三层压制压而得.

表1 催化层配方

	单位/g					
	A号样	B号样	C号样	D号样	E号样	F号样
活性碳含量/ %	40~60	40~60	40~60	40~60	40~60	40~60
NH <sub>4</sub> HCO <sub>4</sub> 含量/ %	20~40	20~40	20~40	20~40	20~40	20~40
PTFE含量/ %	5~25	5~25	5~25	5~25	5~25	5~25
Ag粉含量/ %	5~20			5~20		
MnO <sub>2</sub> 含量/ %		5~20			5~20	
La-Ca-Co-O含量/ %			5~20			5~20
碳纤维含量/ %				0~10	0~10	0~10
宏观表征含量	好	好	好	难以成片	难以成片	难以成片

### 2.2 不同配比的防水层对空气电极成型的影响<sup>[6]</sup>

表2 以硫酸钠为造孔剂的防水透气层之配方

	单位/g								
	1号样	2号样	3号样	4号样	5号样	6号样	7号样	8号样	9号样
PTFE	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.2	1.4	1.6	1.8	2.0	2.2	2.4	2.6	2.8
强度	好	好	较好	较好	较好	较差	较差	差	差
透气性	差	差	较差	较差	较好	较好	好	好	好

由上表可以看出,强度和透气性具有不相容性.也就是说,强度较好的防水层,透气性一般较差;而透气性较好的防水层,强度又不太好.所以,找到恰当的配方,使之同时满足强度和透气性两种性能的要求至关重要.在这一条件下,上表中的5号样具有可取性,即PTFE和Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>的重量比为1:1时防水层的综合性能最佳.

表3 以碳酸氢氨为造孔剂的防水透气层之配方

	单位/g								
	a号样	b号样	c号样	d号样	e号样	f号样	g号样	h号样	i号样
PTFE	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
NH <sub>4</sub> HCO <sub>4</sub>	1.2	1.4	1.6	1.8	2.0	2.2	2.4	2.6	2.8
强度	很好	很好	好	好	好	较好	较好	较好	较差
透气性	差	差	较差	较差	较好	较好	好	好	好

依上述解释,表3中的e,f,g,h 4个样品都能达到强度和透气性的两种性能要求,且较之表2选择范围较宽,故选择NH<sub>4</sub>HCO<sub>4</sub>为造孔剂制备防水透气层.

### 2.3 防水层对空气极析氧性能的影响<sup>[7,8]</sup>

如图1所示,空气极1,2,3,4的防水层的造孔剂(NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>)和聚四氟乙烯之间的比例分别为1.0:1.0,1.1:1.0,1.2:1.0,1.3:1.0,在电位为0.50V时它们的电流(绝对值)分别为 $3.68 \times 10^{-1}$  A, $4.95 \times 10^{-1}$  A, $5.40 \times 10^{-1}$  A, $6.32 \times 10^{-1}$  A.防水层中随着造孔剂的增多,其对应的空气电极的电流密度也随着增大.(说明:CHI660A系统设定阴极电流为负)

其原因是造孔剂愈多防水层的孔隙率也就愈高,单位时间之内也就有越多的空气(氧气)透过防水层

与电解液反应放出更大的电流.

### 2.4 不同催化剂对空气极析氧性能的影响<sup>[9,10]</sup>

本实验所选用的催化剂具有双向性,即既能催化氧还原过程、也能催化析氧过程.其催化析氧的能力越强,催化还原氧的能力也越强.

以上 4 条曲线,从 a 至 d 都由活性炭做催化剂载体,分别由 MnO<sub>2</sub>, La - Ca - Co - O, Ag 做催化剂所压制的空气极的催化性能曲线,其中样品 b 在活性炭上没添加其他催化剂. MnO<sub>2</sub> 没起到催化效果,原因可能是由于 MnO<sub>2</sub> 在添加过程中分散的不均匀,并且 MnO<sub>2</sub> 粒度过大影响其催化性能. La - Ca - Co - O 有一定的催化效果, Ag 的催化效果最好.

### 2.5 空气电极氧还原效能测试<sup>[11,12]</sup>

有空气参与反应的情况下工作电极上产生了阴极电流,主要原因是由于氧气在催化剂的作用下生成的氢氧根与吸附在工作电极表面的氢离子发生反应,起到了去极化的作用.当堵上空气极的进气口时,发现工作电极上出现阳极电流,说明此时工作电极的阴极极化非常严重.其机理还有待进一步研究.图 3 中,Ag 和 A - 3 分别是以用胼还原出 AgNO<sub>3</sub>

中的 Ag 和以 9 min 微波处理的 La - Ca - Co - O 为催化剂(实验室自制)制成的空气电极的线性伏安曲线,Ag - g 和 A - 3 - g 是上述空气电极在隔绝空气的条件下测试出的线性伏安曲线.

从测试结果可看出,此种条件制出的

La - Ca - Co - O 可有效的提高阴极电流,其催化性能接近于银.

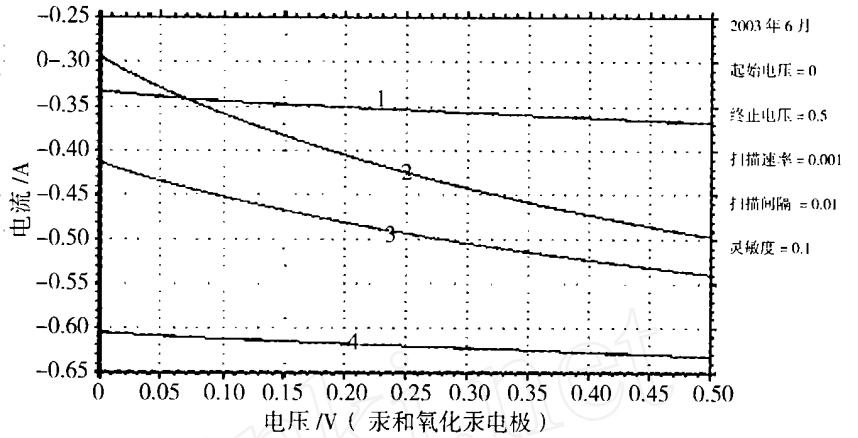


图 1 不同孔隙率的防水层所对应空气电极的线性伏安曲线(扫描速率 0.01v/s)

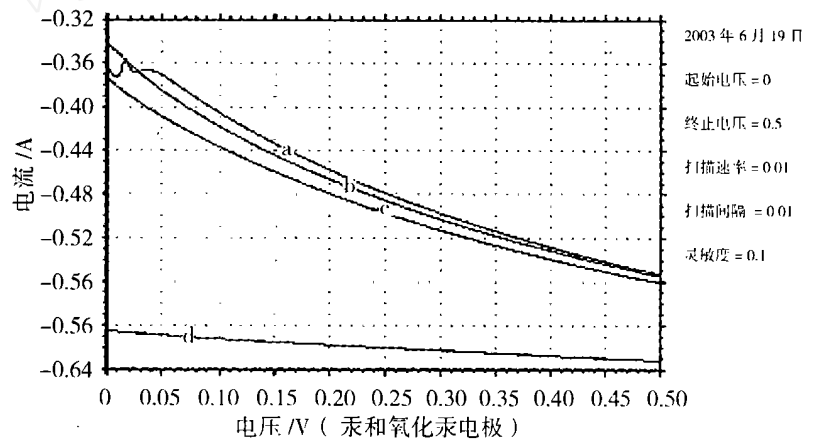


图 2 不同催化剂所对应的空气电极的线性伏安曲线(扫描速率 0.01 v/s)

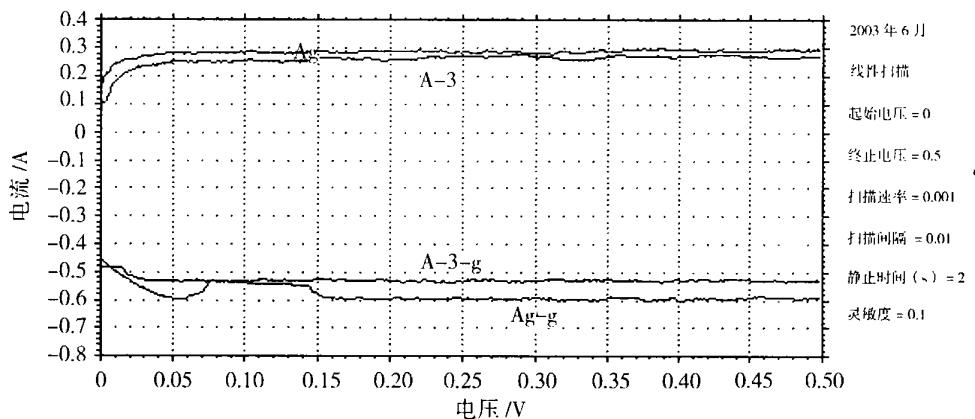


图 3 La - Ca - Co - O 和 Ag 的线性伏安曲线对比(扫描速率 0.001v/s)

### 3 结论

1) 空气极各层的配比对空气极的性能影响很大,防水层中 PTFE 的含量以 43.5% (即 PTFE 和  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  的比例为 1.0 : 1.3) 最佳,最大电流可达到  $8.20 \times 10^{-1} \text{ A}$ ,电流密度可达到  $72.31 \text{ mA/cm}^2$  (电极有效面积是  $11.34 \text{ cm}^2$ ).

2) 防水层的气孔率越高,空气电极的电流密度越大.

3) 催化剂以 Ag 的催化效果最好, $\text{MnO}_2$  几乎没有什么催化效果,和纯粹的活性炭没太大的区别.

4) 用微波处理 9 min 后的 La - Ca - Co - O 达到了预期的催化效果,可以与 Ag 相媲美.

#### 参考文献:

- [1] 宋文顺. 化学电源工艺学[M]. 北京:工业出版社,1998. 25 ~ 30.
- [2] 高振裕. 锌空气电池系统之阳极与电解液基本性质研究[D]. [硕士学位论文]. 台湾:清华大学(台湾),2000. 23 ~ 29.
- [3] Kuznetsov I. Method For making Metal - air Electrode With Water Soluble Catalyst Precursors[P]. United States Patent ,Patent Number : US 6 ,261 ,090 B1. 2001 - 9 - 18.
- [4] Read J A. Recharge Catalyst With Film Low Corrosion Coating[P]. United States Patent ,Patent Number : US 6 ,137 ,060. 2000 - 10 - 3.
- [5] Shepard R V J. Bifunctional Metal - Air Electrode[P]. United States Patent ,Patent Number : US 5 ,309 ,579. 1994 - 4 - 26.
- [6] Kuznetsov I. Metal - Air Electrode[P]. United States Patent ,Patent Number : US 6 ,099 ,107. 2000 - 5 - 30. 0
- [7] Southampton Electrochemistry Group. 电化学中的仪器方法[M]. 柳厚田,徐品弟译. 上海:复旦大学出版社,1992. 113 ~ 119.
- [8] 杨文治. 电化学基础[M]. 北京:北京大学出版社,1982. 67 ~ 69.
- [9] 蒋太祥,史鹏飞,李君. 铝 - 空气电池氧电极催化剂的工艺研究[J]. 电源技术,1994,18(2) :23 ~ 39.
- [10] 孙法炯,王昉. 高比特性实用化锌 - 空气电池[J]. 电源技术,2000,24(2) :63 ~ 66.
- [11] 叶红齐,杨鹰. 氧电极催化剂研究[J]. 电源技术,2002,26(2) :110 ~ 113.
- [12] 侯雨风. 锌空气电池研究[J]. 电源技术,1984,8(3) :9 ~ 12.
- [13] 刘荣佩,吴新光,田鹏. 直接冷压法制备多孔电极极板材料研究[J]. 昆明理工大学学报(理工版),2002,27(6) :22 ~ 24.