

# 電化學與電極材料 之應用

黃炳照 · 羅一玲

## 前言

電化學於工業上的應用由來已久，例如以電解氯化鈉溶液來產生氯氣與氫氧化鈉；利用電化學原理製造的電池則帶給人類生活無比的便利；利用電透析法淡化海水更解決沙漠地區國家人民的用水問題。甚至在重視環保的今日，利用電化學方法處理廢水，不僅可處理的廢水種類多，處理後的結果也大多可達排放標準。未來無污染能源——燃料電池——更是電化學對人類的一大貢獻。由此可知，電化學對人類生活品質提升與環境改善愈顯重要。

電化學乃屬化學工程中的一門學科，其基本理論與化工所學的三大基礎學科：化工熱力學、化工動力學與輸送現象是相通的。由於國內化工科系課程中，電化學是屬於選修課程，甚至未開這門課，使得許多化工從業人員均是因工作必須接觸才自己進修，更有不少人在聽到「電化學」這三字時直接聯想到「電鍍」這門行業，而提及電鍍便想到「污染」。事實上，電鍍只是電化學眾多應用中的一小支脈，而電鍍業也並非是絕對污染的行業。爲了讓大家對電化學有一清晰的概念，本文擬從電化學與化工基本理論之關係開始介紹，繼而說明電化學於產業上的應用，由於電極在電化學應用上扮演靈魂角色，故文中將對電極做一簡介，最後將介紹敝研究室所進行的研究方向及內容。

## 電化學工程與化學工程的關係

電化學乃研究與電有關之化學現象的學問，主

要探討反應物質在化學反應中與電荷之關係，並討論各種電極在電化學反應中所扮演之角色。其理論與化工之基礎科目：化工熱力學、化工動力學及輸送現象的原理具有密切關係，一個電化學程序同時包括此三門學科之理論，例如：電化學反應中的平衡電位相當於熱力學中的吉布士自由能；而電極之反應機構及其動力模式之建立、反應器及電解槽的設計都必須具備化工動力學基礎知識；至於電極表面與溶液之間物種質量傳送問題、熱量傳送問題及流場的影響則須利用輸送現象理論加以探討。相對的，利用電化學分析技術可彌補化學技術的不足，例如：自由能的決定可藉由量測反應系統所做的電功達成（ $\Delta G_{T,P} = -W_{elec}$ ），此量測過程迅速且結果準確，若直接利用化學技術則必須藉由系統的焓或熵的變化，較爲耗時。施加電壓或電流於化學反應系統如同添加觸媒般，可增快反應速率，而選擇適當的電極，可使主產物的產率大大提高。此外，離子在溶液中的擴散係數亦可利用電化學量測得到。

由上可知，電化學與化工基本理論淵源深遠，但在實際應用時則由於應用領域的不同，必須兼具該領域的基礎常識，例如，當電化學方法用於製備材料時，除了應具備電化學背景外亦應兼具材料學之基本常識；當應用於有機合成時，則須對有機合成反應特性有所瞭解，再根據反應系統的特性選擇適當的電極材料及操作條件，以增加合成產率。電化學應用於生物感測器之製備或分析時，所應瞭解的是被感測物的性質及其與感測器間作動的原理，因此有關生物化學的基本知識是不可或缺的。同理

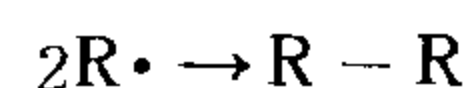
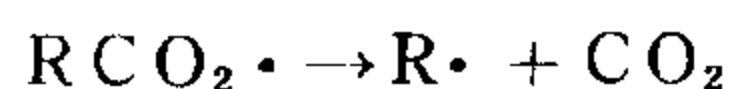
，在分子材料聚合、半導體材料及光電半導體材料製備上之應用時，所須具備的分別是高分子反應特性、材料特性和半導體及光電半導體材料、製程特性等之基礎知識。

## 電化學與產業的關係

電化學在各行業上的應用與日俱增，從工業生產（如：鹼氣工業、表面處理業等）到工業檢測（如：溶液 pH 值的量測、以陽極剝除法分析重金屬含量及線上分析膜厚等）、廢水處理（如：電解氧化有機廢水、電解還原回收廢液中重金屬等）等，足見其重要性。由於電化學工程所用的驅動力是不會污染的電力，其污染程度較必須藉由化學反應為驅動力的化學程序低，並且有些化學還原力或氧化力不足無法發生的程序可藉由電力達成，故在產業上應用電化學有增加的趨勢。以下將就有機電化學合成、分析檢測、材料表面處理、廢水處理及能源五方面，說明其原理及電化學在這幾種產業上的應用。

### (一)有機電化學合成

所謂有機電化學合成是利用有機物與電極之間發生電子轉移而轉變成離子等活性體，繼而進行有機合成之反應程序。有機合成工業中的氧化還原劑（如  $\text{KMnO}_4$ 、 $\text{NaK}$  等）大部分由電解法製造，因此利用電化學合成不僅可節省合成步驟亦可免除氧化還原劑貯存、運送的危險及使用後丟棄所造成的污染問題。1843 年 Kolbe 首先提出有機電合成反應，反應系統為氧化鹽基在 DMF 或甲醇溶液中、白金電極上的氧化，主要反應過程為：



產率達 50~90%(11)。電子轉移之選擇性及產物產率之控制條件為電極材料、電位、溶劑與電解值、pH 值、電解槽設計、溫度與壓力等，其中電極材料之選擇為最大因素。一般有機電化學合成在低溫或室溫即可進行，然而許多有機合成反應必須在高溫才能進行，此乃由於電化學合成藉由施加電壓提供反應系統能量，與有機化學合成中提高溫度的原理是相同的，都是提供系統反應所需能量。

表 1 已商業化有機電化學合成之有機物及其使用的電極

| 有機物                                                                    | 陰極      | 陽極                                 |
|------------------------------------------------------------------------|---------|------------------------------------|
| $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})_2$                                  | 鉛       | $\text{PbO}_2/\text{Ag}(\text{O})$ |
| $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ 及 $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$       | 碳鋼      | 鉛                                  |
| $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{HO}$                    | 鉑網      | 鉑                                  |
| $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}_2$                                     | 鎳網      | 鉑板                                 |
| $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$                                           | 水銀和鉑線接觸 | 鉛                                  |
| $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$                                  | 鉛       |                                    |
| $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{COF}$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{COF}$ |         | 鎳                                  |

表 1 列出常見之已商業化有機電化學合成之有機物及其所使用的電極，尚有許多商業化及半商業化程序在此則未一一列出。

由於有機電化學合成時不必添加氧化還原劑，在產物純化時可節省許多分離步驟，適於製造量少而附加價值高的特用化學品，若能以  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、甲醇或乙醇等為材料，則此技術將更具發展潛力。

### (二)分析檢測

電化學量測廣泛應用於分析化學上，量測迅速且結果準確，在工業上的應用舉目可見，從最簡單的量測溶液之 pH 值到微量物質的定性及定量，都是利用電化學分析控制溶液條件的應用。近來極為受重視的感測器（sensor）中，電化學感測器也佔有相當重要的地位，因其一直是化學感測器和生物感測器的主體。以下簡介電化學在分析量測及感測器上的應用及原理，所介紹的分析方法都是工廠中常見的分析方法。

#### 1. 電化學分析量測

常見的方法有電位滴定法、電導滴定法及陽極剝除法等，介紹如下：

- (1) 電位滴定法—溶液的電池電位會隨物種濃度的變化而改變，當達滴定終點時電位會有一明顯的改變，因此滴定迅速且準確，適用於工廠分析溶液組成，可進行的滴定有：  
沈澱滴定、中和滴定、氧化還原滴定及錯合物滴定。
- (2) 電導滴定法—電解質溶液的電導度會隨溶液組成而改變，藉由滴定曲線斜率的變化可求得滴定終點，對於藉由指示劑仍無法輕易判斷滴定終點者此法特別適用。

(3)陽極剝除法—先將溶液進行陰極沈積以濃縮，再施加電流或電壓進行陽極剝除以溶除其上的金屬分析成分。

(4)其他方法—如：電鍍業中量測鍍膜成長過程中電流的變化，可以得知鍍膜厚度與操作時間的關係，計時電量滴定法可用於決定鍍浴的效率等<sup>(16)</sup>，都是電化學分析的應用。

## 2.電化學感測器

電化學感測器最為人熟知的有：偵測Cd、Pb、Cu等重金屬離子的離子感測器、偵測水中溶氧的DO感測器、水質污濁程度的BOD感測器以及測定大氣污染物質的氣體感測器等，在重視環保的今日，這些感測器的發展尤其受到重視。以下簡要說明各感測器之原理：

(1)離子感測器：因感應元件的不同而有不同類型，舉玻璃膜型感測器為例，其基本構造如圖1所示，當待測液與電極接觸時，玻璃膜選擇可通過的離子種類，進入的金屬離子與內部電極發生電化學反應而有電流訊號產生。

(2)DO感測器：基本構造如圖2，感測器與水接觸時，水中溶氧透過隔膜進入感測器中與內部電極發生電化學反應而有電流產生，由電流大小得溶氧濃度。

(3)BOD感測器：標準BOD量測需時5日，但用BOD感測器則只需20分鐘即可得到相當的結果。量測原理與DO感測器相同，惟其電極乃將微生物菌體固定於溶存氧氣電極中而構成。

(4)氣體感測器：當氣體通過感測器上的選擇性薄膜進入感測器內，與內部溶液於電極表面上進行電化學反應而有電流產生。表2為已發展偵測大氣污染物質的感測器及其所使用的電極、內部溶液等。

由上可知，電化學分析檢測在工業上的應用愈來愈重要。現今感測器發展方向朝向體積小及多功能化，而電極乃感測器之主體，故電極材料的製備及選擇相當重要。

## (三)材料表面處理

電化學在材料表面處理上的應用包括有：電鍍、陽極處理、電解塗裝、陰極防蝕、電解研磨…等，目的在改善或賦予材料表面特性或外觀，使材料表面具有特殊功用而應用範圍更廣。其原理主要可

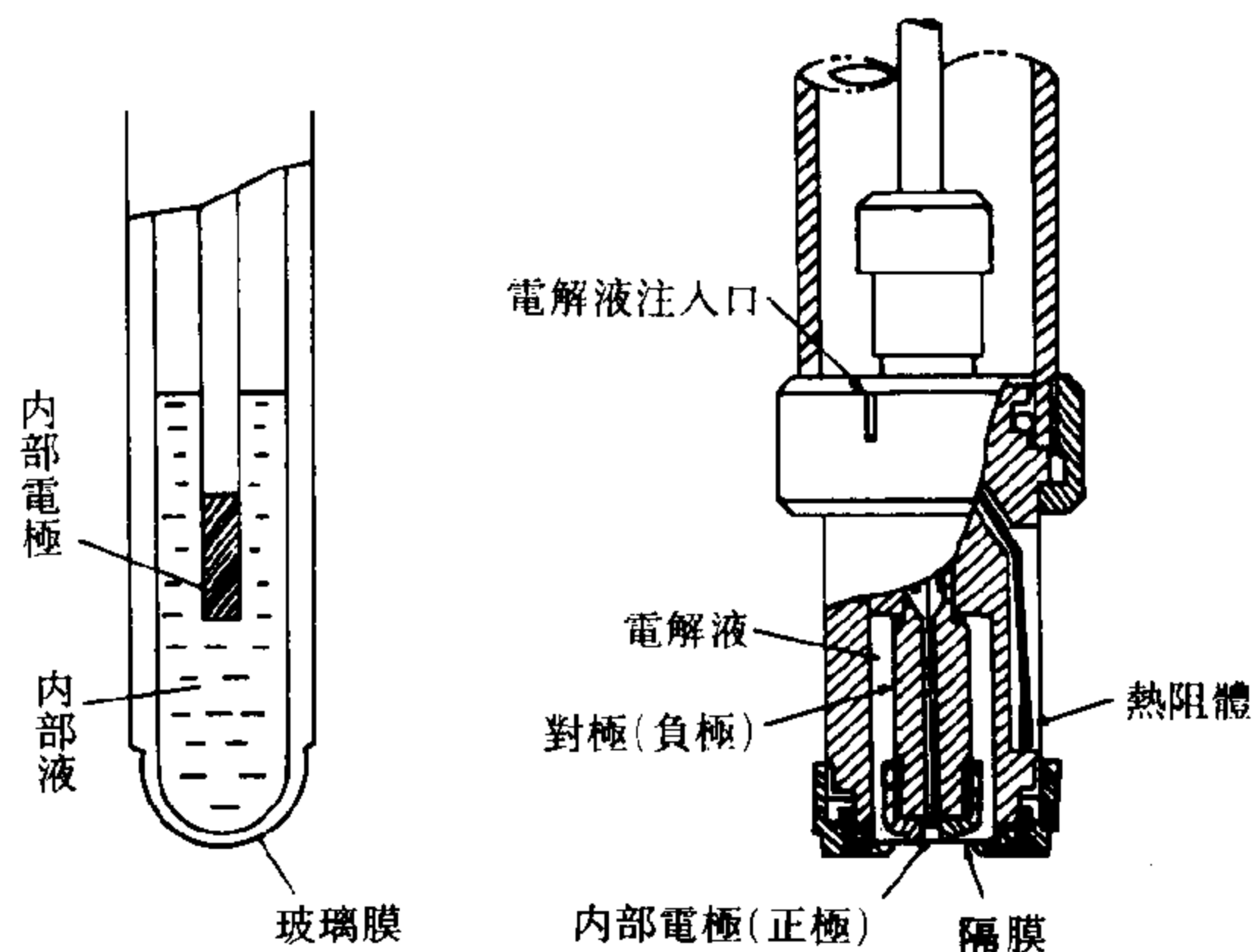


圖1 玻璃膜型感測器簡圖 圖2 DO感測器構造圖

表2 污染氣體感測器所用工作電極及內部溶液

| 工作電極              | 工作電極  | 內部溶液  |
|-------------------|-------|-------|
| NH <sub>3</sub>   | pH電極  | 氯化銨   |
| H <sub>2</sub> CN | 銀離子電極 | 銀氰鎳鹽  |
| IO <sub>2</sub>   | pH電極  | 亞硫磷氧鈉 |
| H <sub>2</sub> S  | 碘離子電極 | 鹼性溶液  |
| CO <sub>2</sub>   | pH電極  | 碳酸氫鈉  |
| Cl <sub>2</sub>   | 白金電極  | 溴化物   |

分為陰極反應和陽極反應，事實上，所有電化學反應皆可視為陰、陽極反應，即使是不施加電流的無電鍍也可以陰、陽極反應解釋其反應過程。陰極反應包括金屬離子還原成原子形成鍍膜或H<sub>2</sub>釋出反應，應用的實例有電鍍、電解塗裝、陰極防蝕以及藉由氫氣泡沖刷物件表面的電解清洗。陽極反應乃是被處理物件置於陽極，施加電流後陽極金屬溶出或於金屬表面形成氧化膜之反應，應用實例有：形成氧化層保護膜的鋁陽極處理、電子工業中的矽基形成二氧化矽以及藉以去除表面污染物的電解拋光 (Electropolishing) 等。無電鍍雖是利用還原劑氧化提供電子給金屬離子還原成金屬膜而未施加電流，但被鍍件可視為陰極，金屬析出於被鍍件上形成金屬膜；還原劑的氧化則與陽極作用是相同的，可視為陽極。

表面處理技術在民生工業、電子工業或航太工業上的應用極為重要，但常被視為污染嚴重的工業而為一般民衆所厭惡。事實上，任何工業都會有污染之虞，表面處理業的污染特別受人注意乃是業者程度參差不齊且小廠家（或地下廠家）遍地林立，

工廠規模小無制度，不僅製程管理不佳亦無足夠能力設置廢氣、廢水處理系統，導致表面處理業給人「髒亂」的感覺。欲改善污染問題可由管理及改進流程兩大方向著手，「管理」包括整個工廠的程序管理、員工的再教育以及政府輔導升級；流程改進則包括以無毒物流程取代原有含毒物之流程和進行「減廢」計劃<sup>(14)</sup>。近來有關無毒物流程之開發所得結果相當不錯<sup>(8)</sup>，在政府有計劃輔導廠家升級下，表面處理業欲擺脫「髒亂」的印象應是指日可待。

#### (四)廢水處理

利用電化學方法處理廢水具有操作簡單、易於控制、可連續操作以及佔地面積小等優點。以下簡介幾種常見方法：

##### 1. 電解浮除法

原理為選擇適當的電極電解水產生氫氣和氧氣，藉由氣泡帶走廢液中的懸浮物以達分離效果。與空氣浮除技術比較，此法的優點為：(1)裝置體積小、維修成本低；(2)所產生的氣泡小且均勻（約在 $20\mu\text{m}$ ）；(3)氣泡濃度可由電流控制；(4)可有效去除廢液中的油脂。<sup>(5)</sup>

電解浮除法的操作條件有：電流、進料濃度、浮除時間。電極材料的選擇相當重要，所用的電極可分為兩大類：可溶性電極與不可溶性電極。可溶性電極如：鋁與鐵，是為犧牲陽極，可於使用過程中溶出生成氫氧化物固體促進凝聚效果，但電極壽命不長。不溶性電極如：鈦基鍍白金、不銹鋼及鈦基鍍過氧化鉛等，於電解浮除時只電解水產生氫氣或氧氣，本身不溶解，故電極壽命長。使用不溶性電極時可添加絮凝劑以增加去除率。此法可使用於去除水中油滴、有機物等，實際應用可處理紙漿廢水、醫院中有機廢水及製油工廠廢水等。裝置簡圖如圖3所示，油滴被氣泡帶至槽上方而刮除，乾淨水則由下方排出<sup>(15)</sup>。

##### 2. 電解氧化法

藉施加電流使廢水中有毒物質於陽極氧化成毒性較低的氧化物，甚至分解，所使用的電極材料決定處理效率，常用的電極有石墨、鈦基鍍過氧化鉛電極及不溶性陽極等。電解氧化法較藉氧化劑氧化的化學氧化程序易於控制且無氧化劑二次污染之虞，故有關此方面的研究愈來愈多<sup>(3, 6, 10, 12)</sup>。一些難以破除的有機物，如：酚類用此法破除可得

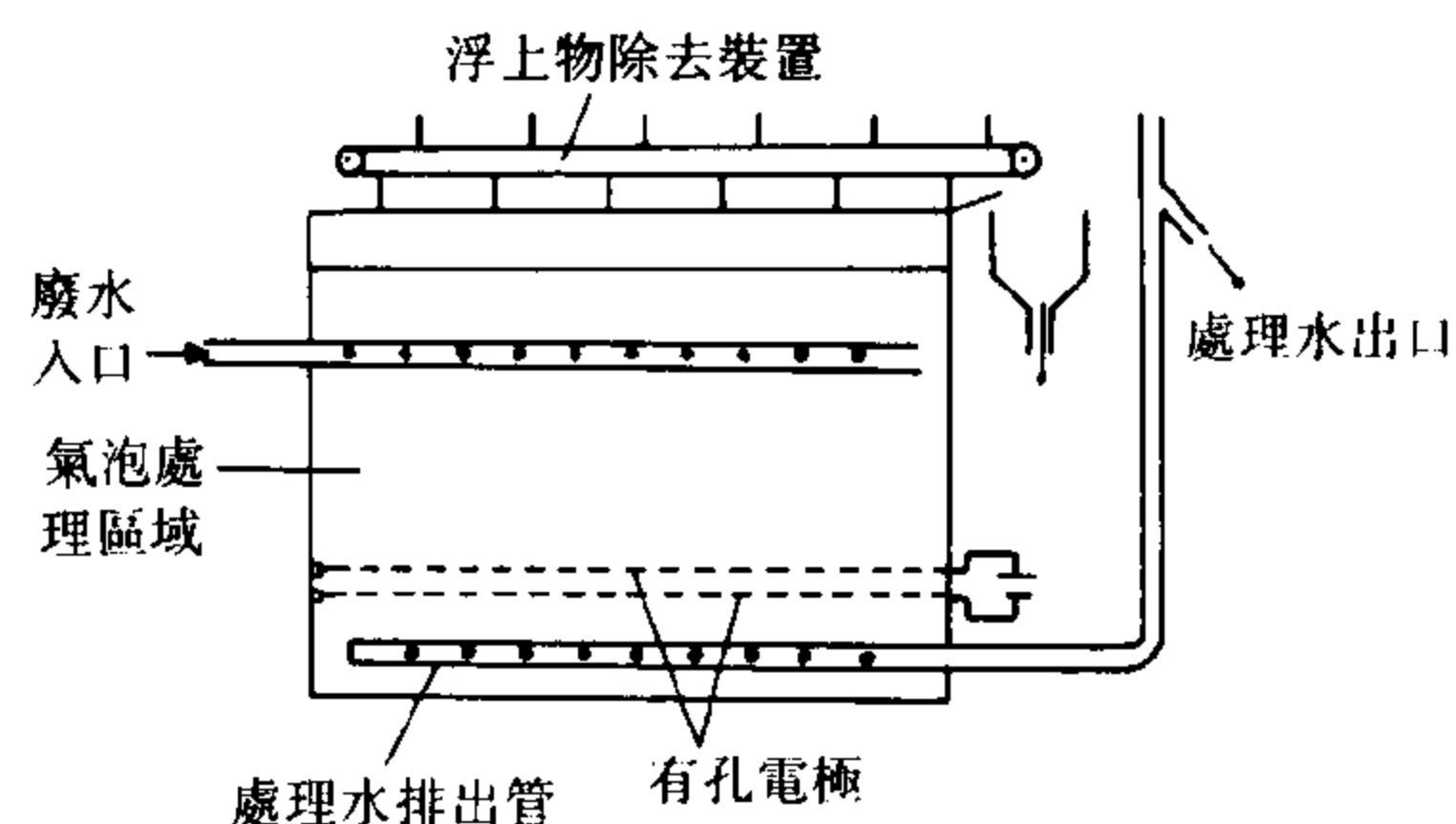


圖3 電解浮除法裝置簡圖

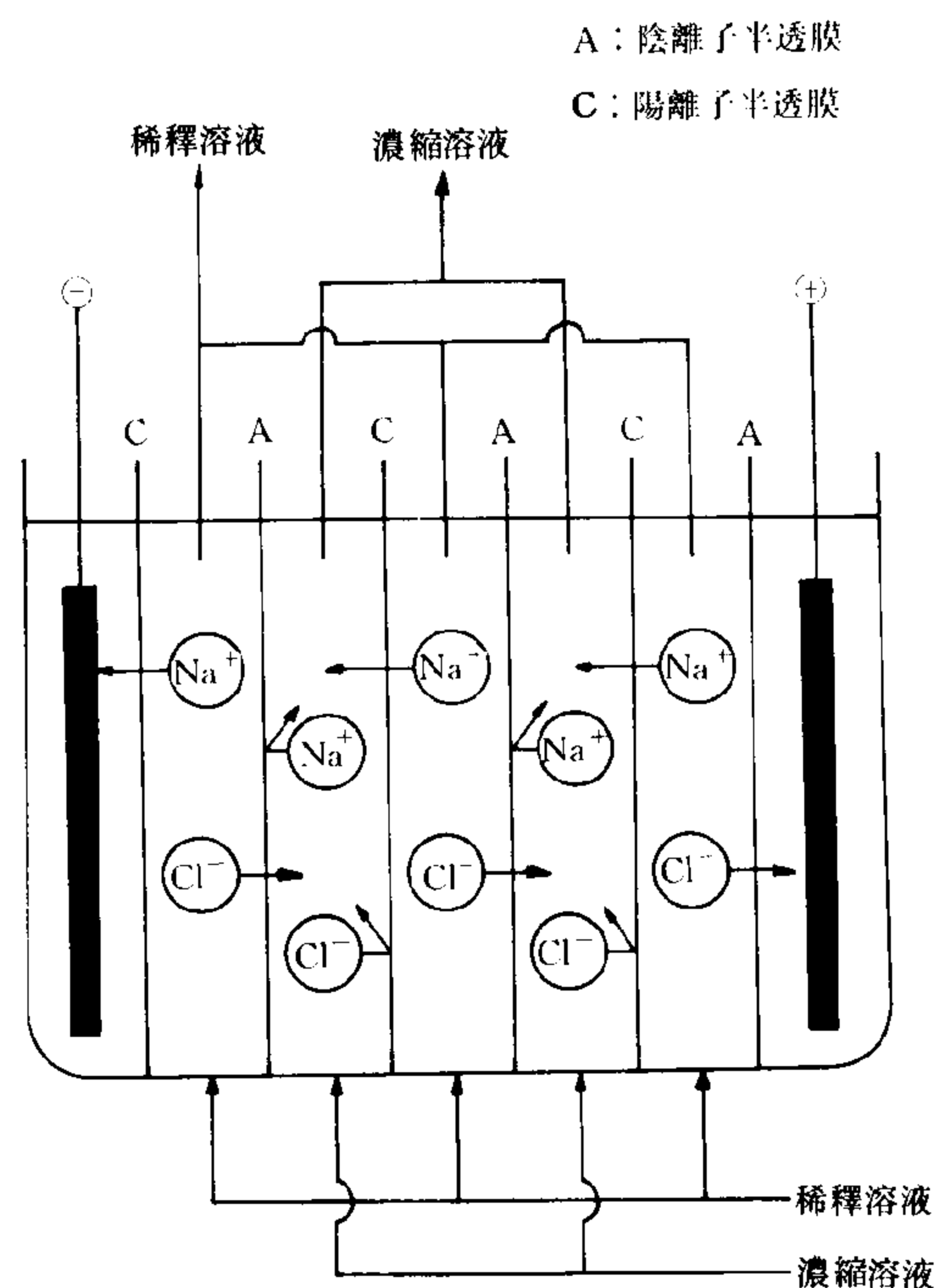


圖4 電透析法原理

相當不錯的結果。含氰的電鍍廢水用此法分解可得無害的最終產物： $\text{CO}_2$ 及 $\text{N}_2$ ，除此之外，電解氧化法處理電鍍廢水時只需利用原有的電鍍板及設備即可於陰極回收金屬、陽極破除氰化物，且不會有污泥產生，可說是相當經濟有效的方法。

##### 3. 電透析法

裝置簡圖如圖4，電解槽由半透膜分隔，由槽的兩端通入電流後，陽離子通過陽離子半透膜移向陰極（負極），陰離子則通過陰離子半透膜移向陽極達到分離的目的。利用此法處理廢水不用加混凝

劑或吸附劑，故無污泥產生亦無二次污染之虞。電透析法也常使用於海水淡化或鹽類濃縮。

## 4. 電化學磁分法

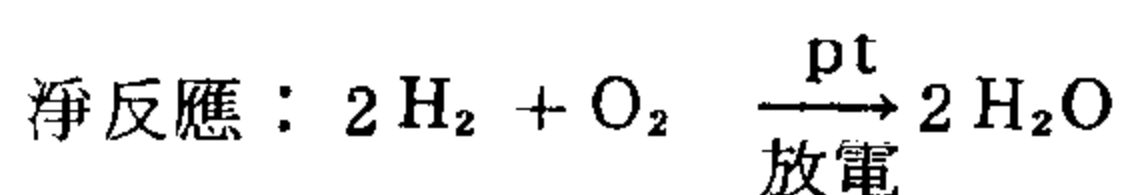
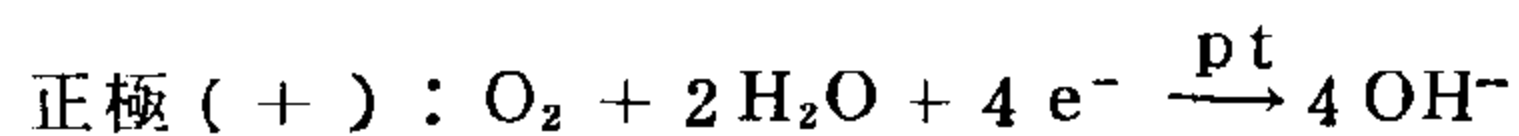
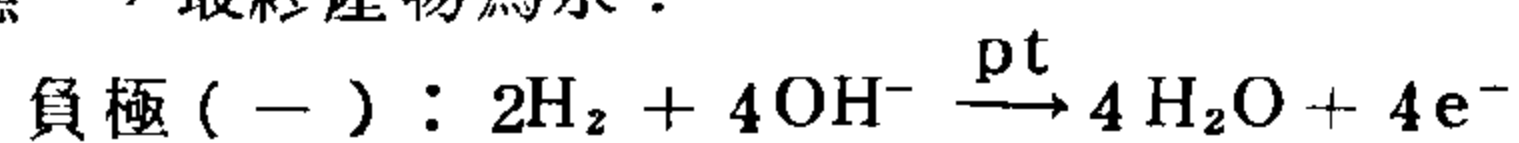
廢水處理的基本要求為快速且達要求之排放標準，但處理成本亦必須較純水購得成本低，電化學磁分法即能符合此基本要求。電化學磁分法乃設法使廢水中欲去除的物種帶磁性（如：添加混凝劑和磁性粒子互相混合而成帶磁性粒子），再外加一磁場加速磁性粒子的沈降而快速達去除效果。因此電化學磁分法較沈澱法處理速率快且可連續操作（2、17、21），是一極具發展潛力的廢水處理技術。一般而言，電鍍廢水含有高濃度之酸、鹼、有毒之重金屬（如Cr、Cd、Cu、Ni等），經調整pH值後，可以鐵為陽極進行電解使鐵離子析出和重金屬氫氧化物反應，結合成具磁性的黑色粉粒狀複合氧化物，達到去除金屬離子的目的。惟各種離子形成的氫氧化物粘稠程度不同，磁性也就不同，如何適量添加混凝劑和磁性粒子以達最佳分離效果是有待研究之處。

## 5. 能源

電化學反應即有電子傳送的反應，藉由電化學反應產生能源的應用到處可見，小至日常生活必須的乾電池，大到太空梭起動所用的燃料電池，都是電化學在能源上的應用。目前有關電池的研究相當多，著重於延長電池使用壽命、增加放電量及穩定性之研究，然而在重視環保而能源逐漸短缺的今日，燃料電池及太陽電池是研發的重點。以下將就燃料電池中的氫氧燃料電池及太陽電池的原理簡介於下：

### 1. 氫氧燃料電池

負極（或氫極）是多孔性石墨電極，其中含鉑以催化反應的進行；正極（或空氣極）為石墨附於鍍鎳的多孔銅板上，電解液為KOH，氫氣和氧氣分別通入陰、陽兩極中而與電解液發生電子傳送反應<sup>(15)</sup>，最終產物為水：



因為此型電池進料與產物均是大自然的產物，故不會有任何污染問題，惟進料的氫氣和氧氣必須高純

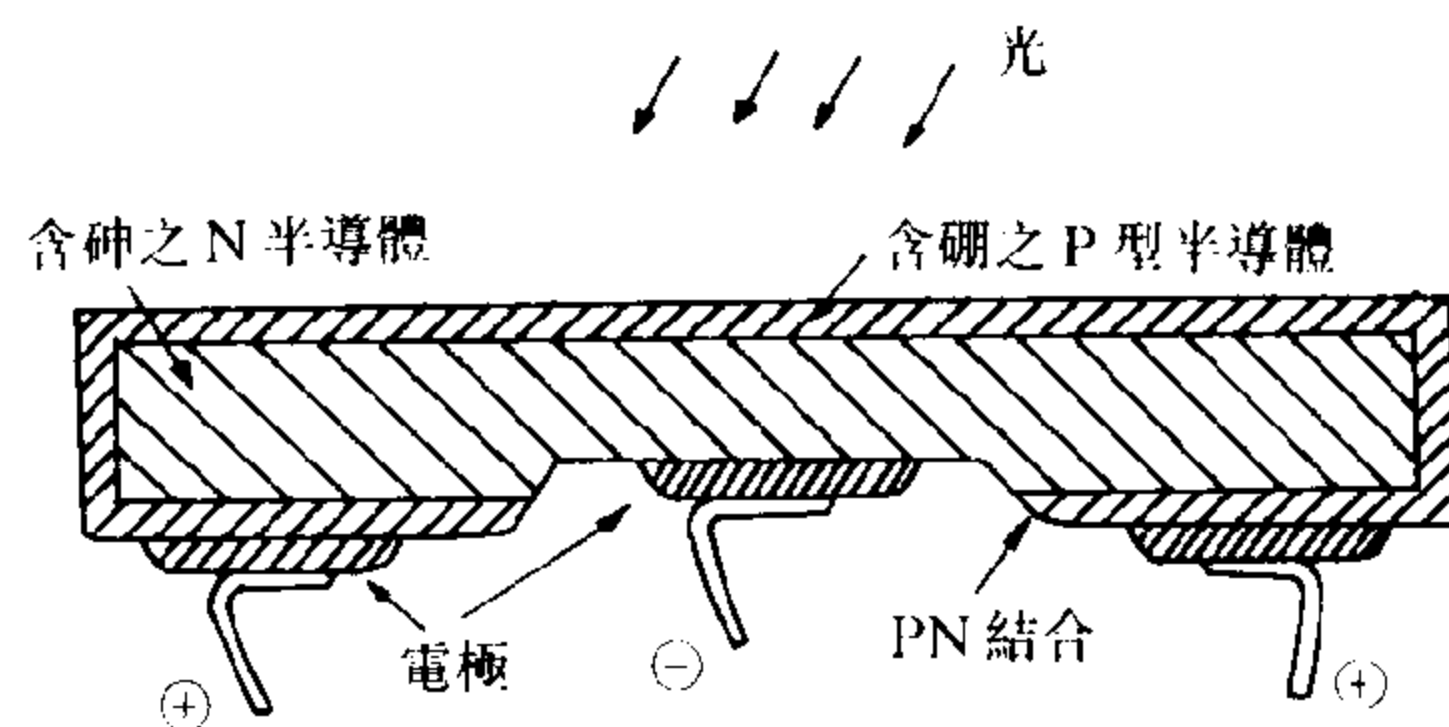


圖5 太陽電池

度才能維持電池高效率操作。

### 2. 太陽電池

其構造簡圖如圖5，在矽單晶中摻雜硼使成P型半導體，摻雜砷使成N型半導體，當兩型半導體接觸時，在接合處將產生電位，由於太陽光的照射提供熱能將持續產生電能。太陽電池不能貯存電能，必須串聯蓄電池才能貯存電能。

## 電極材料之簡介

電化學應用領域廣闊，而所有電化學反應可以說就是陰、陽兩極的反應，故電極在電化學的應用上扮演極為重要的角色。電極的基礎研究乃電極應用效率的關鍵，研究目的在使電極使用壽命增長、使用效率高（如廢水中有機物破除率高、感測器靈敏度高等）。為使大家對電極材料有一整體概念，以下將依序介紹「什麼是電極」、「電極的功用」、「電極材料的種類」、「電極之製備」、「電極的特性鑑定」及「電極之應用」。

### (一) 什麼是電極

電極依其功用不同可分為工作電極、相對電極及參考電極。工作電極即提供物種反應位置的電極，而與工作電極相對應的電極即相對電極，例如在電鍍程序中，被鍍件是陰極而相對的陽極即相對電極；又加以電解氧化法破除廢水中的有機物，具破除功用的電極為工作電極。參考電極用於電極研究時，為控制其反應電位或量測反應時電位的變化。

### (二) 電極的功用

電極的功用有：(1)具電催化性，可促進電化學反應的進行，因此必須具備的條件為對所欲發生的反應具有低過電壓而對不欲發生的反應（如：副反

應)則具有高過電壓,高導電性,穩定性高(可耐高溫及酸鹼),價格低及易於製備;(2)做為材料的來源;(3)當基材,如:電鍍時陰極為被鍍件,即基材。

### (三)電極材料的種類

做為電催化的電極材料可分為四大類:

- 1.金屬,如:Pb、Pt、Pd、Hg、Au、Ir、Ni 等。
- 2.金屬氧化物,此類電極依其結構不同可分為四小類:
  - (1)貴金屬氧化物,如:PtO、PdO、IrO<sub>2</sub>、RuO<sub>2</sub>及AuO 等。
  - (2)Peroskite 型氧化物(ABO<sub>3</sub>),如:LaNiO<sub>3</sub>、SrTiO<sub>3</sub>及LaFeO<sub>3</sub>等。
  - (3)Spinel型氧化物(AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>),如:Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、MnCO<sub>2</sub>O<sub>4</sub>及NiCO<sub>2</sub>O<sub>4</sub>等。
  - (4)Rutile 型氧化物,如:RuO<sub>2</sub>、MnO<sub>2</sub>、PbO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、IrO<sub>2</sub>及TaO<sub>2</sub>等。
- 3.半導體,可大致分為三小類:
  - (1)本質半導體,如:Si、Ge 等。
  - (2)Ⅲ - V 或Ⅱ - IV 摻雜型半導體,Ⅲ - V 族半導體有:GaP、GaAs 及 InP 等;Ⅱ - IV 族半導體有:CdS、CdSe 及 CdTe 等。
  - (3)金屬氧化物,如TiO<sub>2</sub> 等。
- 4.高分子,分為兩大類:
  - (1)聚苯環類高分子,如:Polypyrrole, Poly-aniline 及 Polythiophene 等。
  - (2)線性高分子,如:Polyacetylene 及 Polythiazyls 等。

### (四)電極之製備

常見的方法有:

- 1.浸漬法(Dipping method)一將基材浸於塗膜液中,再將試片拉起,經過乾燥即得一薄膜,通常重覆多次以得厚膜。
- 2.旋轉塗抹法(Spin-coating method)一程序同浸漬法,不同的是基材置於旋轉盤上旋轉的同時滴下塗膜液,散開成膜。
- 3.熱分解法(Thermal decomposition)一已覆有塗層的試片送入高溫爐中熱處理,塗層受熱分解留下所要的成分。
- 4.物理氣相沈積法(Physical vapor deposi-

表3 電極材料之特性鑑定

| 材料性質                                  | 量測項目                     |
|---------------------------------------|--------------------------|
| Thermal properties                    | TGA, DTA                 |
| Lattice structure                     |                          |
| Crystalline                           | XRD, TEM                 |
| Crystallite size                      |                          |
| Surface area                          | BET                      |
| Electric structure                    | Electrical conduction    |
| Chemical compositions (Bulk, Surface) | AES, XPS, SIMS, TDS      |
| Acid-base properties                  | potentiometric titration |
| Point of zero charge                  |                          |
| Surface charge                        | Electrophoretic mobility |
| Electrical structure charge           | CV, AC impedance         |
| Electrochemical surface spectrum      | chronocoulometry         |
|                                       | DC polarization          |

tion method)

- 5.化學氣相沈積法(Chemical vapor deposition method)
- 6.濺鍍法(Sputtering deposition)
- 7.陽極電鍍法(Anodic electrodeposition)
- 8.陰極電鍍法(Cathodic electrodeposition)
- 9.壓製法(Press)
- 10.塗抹法(Paste)

方法的選擇主要依據電極材料特性、製備後所得性質以及操作條件控制難易和成本等。

### (五)電極材料之特性鑑定

電極之特性包括熱性質(Thermal properties)、晶格結構/結晶性/結晶大小、表面積、電性、化學組成等,其鑑定方法整理如表3所示。鑑定的目的在於找得最佳操作條件、改良電極、得知製備的關鍵因素等。

### (六)電極之應用

電極材料因特性不同也就有不同的應用,表4列出電極材料之應用,選擇適當的電極不僅可發揮電極的功能,更可使電極的工作效率提高。

## 台灣工技學院目前研究室方向之簡介

敝研究室鑑於電極材料之重要性,除了研究發展材料表面改質技術外,更致力於電極材料的研究發展,目前研究的電極種類有金屬電極、金屬氧化

表4 電極材料之應用

| 應用項目    | 電極材料                                                                                 |
|---------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| 電池      |                                                                                      |
| 鋅乾電池    | Zn/MnO <sub>2</sub>                                                                  |
| 銀鋅電池    | Zn/Ag <sub>2</sub> O                                                                 |
| 鎳乾電池    | Mg/MnO <sub>2</sub>                                                                  |
| 鉛酸電池    | Pb/PbO <sub>2</sub>                                                                  |
| 鎳——鎘蓄電池 | Cd/Ni(OH) <sub>3</sub>                                                               |
| 磷酸型燃料電池 | Pt/Pt                                                                                |
| 氯氣釋出    | DSA (RuD <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> )                                            |
| 氧氣釋出    | DSA, IrO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>                                              |
| 氫氣釋出    | Pt, Ni                                                                               |
| 產生臭氧    | PbO <sub>2</sub>                                                                     |
| 電合成     | MnO <sub>2</sub> , PbO <sub>2</sub> , PTFE/Ni,<br>Pb, Pt/Ti, Pt, Pd, DSA<br>Graphite |
| 廢水處理    | PbO <sub>2</sub> , DSA, MnO <sub>2</sub> , Fe,<br>Al                                 |
| 感測器     | SnO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> , Pt, Au                      |

物電極及高分子電極，研究內容包括：(1)電極材料—研究電極材料之製備及特性鑑定，藉由電極材料之改質，發展高催化活性及高穩定性之電極材料。(2)電極反應—主要研究電極與溶液之液—固界面反應現象，建立電極材料特性與界面反應之關係。(3)電極之應用—將發展之電極材料應用於廢水處理、感測元件及合成特用化學品等方面。以下簡介敝研究室所研究電極的製備方法、特性及應用。

## 1. 金屬電極

金屬電極種類多，有Pt、Pd、Au、Ir、Hg、Pb、Ni等，Pt、Pd、Au、Ir屬於貴金屬，價格昂貴，而Pb、Hg污染嚴重限制發展，故Ni就經濟性、污染性的考量是極佳的電極。有關鎳電極的研究相當多，大部分著眼於鎳在電池使用效率的研究，如：自行放電 (Self-discharge)<sup>(9)</sup>等。若是鎳與活性高的金屬如：鋅、鋁等形成多孔性合金鍍層（稱為Raney nickel）則可應用於H<sub>2</sub>或O<sub>2</sub>釋出，在有機合成上H<sub>2</sub>可進行氫化反應，此時鎳合金電極即作為氫化觸媒；當電極對O<sub>2</sub>釋出過電壓高時，可利用此特性在氧氣未釋出前氧化有機物。Ni-Zn合金電極的製備乃先以合金電鍍方式得到Ni-Zn鍍層後，再以濃鹼活化使其具多孔性，增加活性<sup>(1)</sup>。另有在電鍍鎳時加入PTFE（聚四氟乙烯）使鍍層中因包覆PTFE而增加電極的疏水性，利用電極的疏水性可使產生的氣體易於釋出<sup>(13)</sup>，更可增加電有機反應之效率<sup>(7)</sup>。實際應用時，可增加

特用化學品產率及廢水破除效率。

## 2. 金屬氧化物電極

敝研究室研究的金屬氧化物電極有二種：RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/Ti及PbO<sub>2</sub>/Ti，此二種電極是工業上最常用的電極。PbO<sub>2</sub>/Ti常被應用於廢水處理，因其具有優良的導電性，並且價格比白金族氧化物低廉，為一極具應用潛力的不溶性陽極材料。而RuO<sub>2</sub>具有優異的催化活性及類似金屬的導電性，TiO<sub>2</sub>則提供良好的化學安定性，Ti基材可與氧化物形成良好的結合力，RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/Ti常應用於鹼氯工業中取代傳統的石墨陽極。在本研究室中PbO<sub>2</sub>/Ti以陽極氧化法製備，RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/Ti以熱分解法製備，探討電極的界面特性、電催化活性及穩定性。（18、19、20）

## 3. 高分子電極

高分子材料應用於電極必須具備電活性/導電性 (electro-active / conductive properties) 的性質，具有此特性的高分子材料可分為兩大類：(1)聚苯環高分子膜，如：Polypyrrole、Polyaniline及Polythiophene等；(2)線性聚烯類高分子膜，如：Polyacetylene、Polythiazyls等<sup>(4)</sup>。其製備方法有電聚合及化學聚合，若於已長成的高分子膜上導入導電性物質則有兩種方法：(1)化學方法，在分子鏈（主鏈或支鏈）上直接導入可導電的化學結構，如： $\pi$ 鍵；(2)物理方法，把可導電的物質（如：鋁粉或碳黑）分散於高分子材料中。導電性高分子電極的應用有：破除廢水中的有機物及感測器（如：葡萄糖感測器、濕度感測器）。

## 結 論

電化學工程應用廣泛，除了為人熟知的表面處理，更是感測器中沿用已久的感測元件主體。利用有機電合或可製造高附加價值的特用化學品，製程中的有機廢水可藉由電解氧化法破除成較低污染性或無污染性的物質，可說是同時兼顧工業經濟與環保，符合現代低污染製程的要求。在電化學應用中，電極的使用效率是主要關鍵，因此電極的研究日益受到重視，在電極製備技術逐漸成熟之際，相信地球的能源短缺、工業污染問題將藉助於電化學工程而獲得解決。

## 參考資料

1. Balej, J., J. Divisek, H. Schmitz, and J. Mergel, "Preparation and Properties of Raney Nickel Electrodes on Ni-Zn Base for  $H_2$  and  $O_2$  Evolution from Alkaline Solutions Part II: Leaching (Activation) of the Ni-Zn Electrodeposits in Concentrated KOH Solutions and  $H_2$  and  $O_2$  Overvoltage on Activated Ni-Zn Raney Electrodes," *Journal of Applied Electrochemistry*, 22, 711 ~ 716 (1992)
2. Bolto, B.A., "Magnetic Particle Technology for Wastewater Treatment," *Waste Management*, 10, 11 ~ 21 (1990)
3. Comninellis, CH. and C. Pulgarin, "Anodic Oxidation of Phenol for Waste Water Treatment," *Journal of Applied Electrochemistry*, 21, 703 ~ 708 (1991)
4. Diaz, A.F., J.F. Robinson, and H.B. Mark, Jr., "Electrochemistry and Electrode Applications of Electroactive / Conductive Polymers," *Advances in Polymer Science*, 84, 113 ~ 139 (1988)
5. Horney, A.Y., "Separation of Oil from Oil / Water Emulsions Using an Electroflotation Cell with Insoluble Electrodes," *Filtration and Separation*, Sep. 10ct., 419 ~ 423 (1992)
6. Ko, Tz, R., S. Stucki, and B. Carcer, "Electrochemical waste water Treatment using High Overvoltage Anodes. Part I: Physical and Electrochemical Properties of  $SnO_2$  Anodes," *Journal of Applied Electrochemistry*, 21, 14 ~ 20 (1991)
7. Kunugi Y., T. Fuchigami, T. Nonaka, and S. Matsumura, "Electrolysts Using Composite-plated Electrodes. Part II: Electrooxidation of Alcohols at a Hydrophobic Nickel / Poly (tetrafluoroethylene) Composite—Plated Anode," *J. Electroanal. Chem.*, 287, 385 ~ 388 (1990)
8. Mandich, N.V. and G.A. Krulik, "Substitution of Nonhazardous for Hazardous Process Chemicals in the Printed Circuit Industry," *Metal Finishing*, 90, 49 ~ 51 (1992)
9. Mao, Z., A. Visintin, S. Srinivasan, A.T. Appleby, and H.S. Lim, "Microcalorimetric study of the Self-discharge of the  $NiOOH / Ni(OH)_2$  Electrode in a Hydrogen Environment," *Journal of Applied Electrochemistry*, 22, 409 ~ 414 (1992)
10. Marincic, L. and F.B. Leitz, "Electro-oxidation of Ammonia in Waste Water," *Journal of Applied Electrochemistry*, 8, 333 ~ 345 (1978)
11. Rieger, P.H., "Electrochemistry," Prentice-Hall, New Jersey (1988)
12. Stucki, S., R. KOTz, B. carcer, and W. Suter, "Electrochemical Waste Water Treatment Using High Overvoltage Anodes. Part II: Anode Performance and Applications," *Journal of Applied Electrochemistry*, 21, 97 ~ 104 (1991)
13. Tsechke, O. and F. Galembeck, "Effect of PTFE Coverage on the Performance of Gas Evolving Electrodes," *J. Electrochem. soc.*, 131(5), 1095 ~ 1097 (1984)
14. Walton, C.W., CEF. and K.J. Loos, "Options for Minimization Metal Finishing Waste," *Plating and Surface Finishing*, 79, 8 ~ 14 (1992)
15. 田福助編著, 吳溪煌校閱, 「電化學—理論與應用—」, 高立圖書, 台北 (1989)
16. 蔡加勒、譚登兵、周紹民, 「計時電位法測定電鍍的電流效率」, 表面工業雜誌, 第34期, 56

~ 59 頁 ( 1992 )

17.黃炳照、王耀昇，「電化學磁分法在電鍍廢水之應用」，第十六屆廢水處理研討會論文集，725

~ 737 頁 ( 1991 )

18.Ho, C.N. and B.J. Hwang, " Effects of Copper Cation and Acetate Anion on the Growth of  $PbO_2$  on a  $SnO_2 / Ti$  Substrate," *Electrochim Acta*, in revise.

19. Shieh, D.T. and B.J. Hwang, "Morphology and Electrochemical Activity of Ru-

Ti-Sn Ternary-Oxide Electrodes in 1M NaCl Solution," *Electrochim Acta*, accepted.

20.黃炳照、張亞偉，「界面特性對二氧化鉛電極之製備與電催化活性之影響」，中國材料科學學會民國81年度年會論文集，628 ~ 629 ( 1992 )

21.李金龍、黃炳照，「電化學磁分法在電鍍銅廢水之應用」，第十七屆廢水處理技術論文集，621 ~ 633 ( 1992 )

(黃先生現任國立台灣工業技術學院化工系副教授)

(羅小姐現就讀於國立台灣工業技術學院博士班)

# Autodesk公司發表Hyper Chem R3 視窗版化學應用軟體

## 化學分子模擬軟體首度問世

Autodesk 公司在近日發表 HyperChem 化學應用軟體。HyperChem 軟體是應用在個人電腦視窗下的整合性分子模型軟體，可用來建構、透視、操縱分子模型，將生化分子帶入彩色視覺，屬於電腦輔助設計軟體的一種。對生化研究人員、科學家、及教育工作者而言，是一項功能強大的研究與教學工具。

Autodesk 公司是將 CAD 的應用擴及到化學藥品、塑膠、生化工程的領域；使用對象則擴及到生化研究人員及學術單位。由於 HyperChem 和 Auto CAD 都是採開放性架構，所以允許軟體開發者 (3rd Party) 發展客戶化的附加軟體。

HyperChem 軟體允許用戶快速建構分子模型，不僅幫助用戶透視三度空間的分子結構，也能分析各種實驗、計算結果，提供分子力學與量子物理的運算能力。HyperChem 軟體對學術研究與產業界有絕對性的影響力。例如：使用在藥品研究上：

藉由分子模型的模擬與分析，可以發展出新藥物或膠囊；在醫學生化工程的研究上：經由分子的結構透視，有助於發明新的醫療方法；以人造有機化學研究來說：透視分子結構與分子間交互關係，可以創造全新的人造纖維、膠卷等等其他的物品；甚或，使用在更廣的研究領域。

HyperChem 是一項專供生化研究人員，使用在個人電腦上的生產力工具。無論是作簡報、文件、報告、或論文，HyperChem R3 視窗版，提供最親和、最簡易的使用環境。在視窗下，可與文書處理軟體、試算表、及資料庫作聯結；開放性架構的設計，則可獲得附加軟體的支持。

有關詳細情形，敬請聯絡台灣歐特克股份有限公司 (地址：台北市敦化北路 205 號金融大樓 4 樓之 3，電話：02-5462223)。