

# 中華民國第 60 屆中小學科學展覽會 作品說明書

---

高級中等學校組 工程學(二)科

第一名

052410

金屬鎂 / 二氧化碳電池之開發研究

學校名稱：國立科學工業園區實驗高級中學

作者： 高二 沈育德 高二 梁力洵	指導老師： 周鈺禎
-------------------------	--------------

關鍵詞：鎂金屬 / CO<sub>2</sub> 燃料電池、氧化石墨烯、  
離子液體

## 得獎感言

直到現在，都難以相信我們能夠站上舞台，面對台下如此多的前輩們接受頒獎。

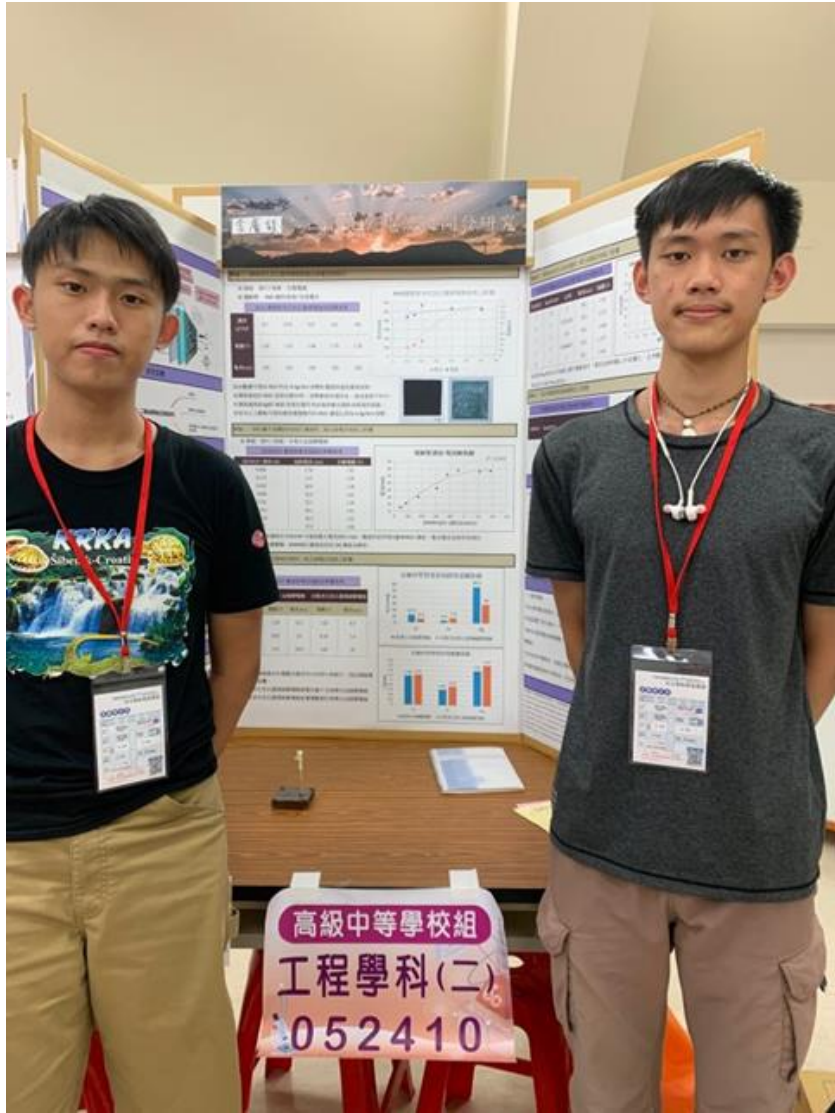
回到一年前，當時的我們在科學班的撮合之下，有這個機會以及榮幸前往清華大學進行專題研究。然而一開始並不順利，我們花了將近一個月的時間在尋找研究題目，並在前置工作中盡了最大的努力，以期能夠進展順利，當時的我們只是希望能夠平穩地完成我們的專題。過了一個學期之後，雖然整體架構及成果還不夠完整，但已完成了一些進度，有一些數據及內容可供使用。在師長同學的鼓勵之下，毅然決定先將當時的進度統整並投稿科展，也是為了能夠整理思緒，方便之後研究的推進。

在通過北二區科展選拔之後，我們便開始補強詳細的數據與確保報告邏輯的通順。於此期間得承蒙助教、指導老師、學長……等等諸多幫助，容我們以誠摯的致上萬分感謝。

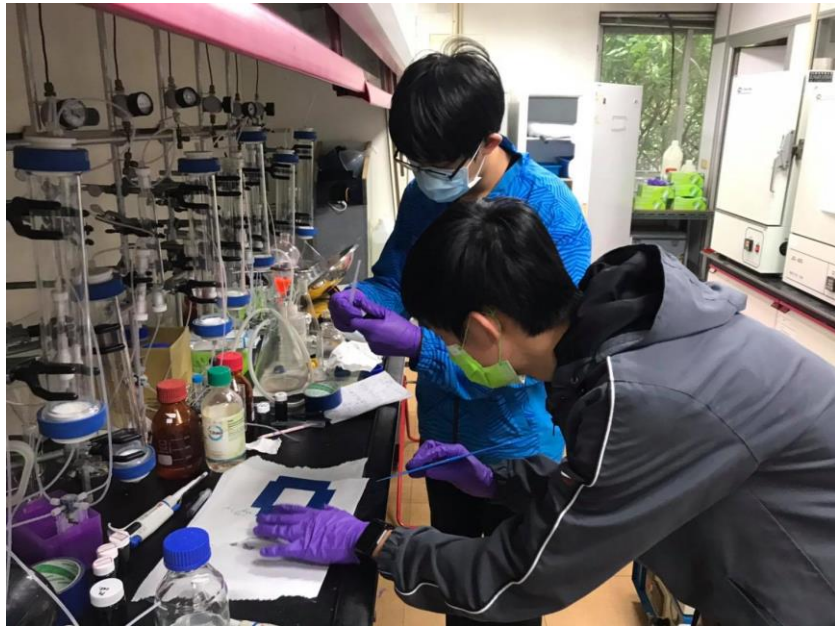
當然，在研究過程中，有衝突、有疲憊、有付出……但是也獲得了許多，特別是有機會到全國科展的現場與來自各地、各主題的專題進行交流與討論，評審當天，我們幾組參賽者也互相交流知識及研究方向。對於如此亦敵亦友的氛圍我們感到非常開心，收穫甚鉅。

我們也一直相信，得獎並不是結束，反而是開始。為了不辜負各位評審老師與指導老師的建議與好意，我們更應該繼續對我們的專題進行加強與完善，希望在未來能夠於現實中實現商業化應用。

最後，我們要向所有在這一路上幫助過我們的人致上謝意，其中尤其感謝凌永健教授實驗室、周鈺禎老師、國立清華大學以及國立科學工業園區實驗高級中學，最後我們也要感謝支持我們的家人朋友，謝謝你們的配合與容忍，讓我們在與科展奮鬥的過程中感受到你們的溫暖，使我們有動力堅持到底，展現最好的成果。



比賽前做完準備的合照



實驗中的照片

## 摘要

全球暖化與氣候劇烈變遷是個迫在眉睫的問題，大氣中溫室氣體增加，主要是由於燃燒化石燃料排放二氧化碳所造成，若能把二氧化碳氣體加以利用，就能有效減緩地球溫度的上升。在本研究工作中，我們首先利用哈默法將石墨與強氧化劑生成氧化石墨烯(Graphene Oxide, GO)，然後以適當比例混合 GO、聚二甲基矽氧烷(Polydimethylsiloxane, PDMS)與正己烷，成功地製備出多孔性石墨烯電極，並採用離子液體([EMIm]Cl)/碳酸丙烯酯(Propylene Carbonate, PC)作為電解質，搭配鎂金屬作為陽極，開發出低成本且實用性高的「鎂金屬 / CO<sub>2</sub> 燃料電池」，此電池會將二氧化碳穩定的形成草酸鎂(Magnesium Oxalate Hydrate)封存起來，並產生 1.6 伏特的直流電壓，此一氣呵成的二氧化碳吸附、封存與產能發電，符合綠色環保與能量再生的永續循環理念，非常值得推廣及利用。

## 壹、 研究動機

自工業革命後，人類對能源的需求就不斷增加，尤其是對燃燒化石燃料的依賴越深，排放到大氣中的二氧化碳也越多。2007 年聯合國氣候變遷委員會資料顯示，大氣中 CO<sub>2</sub> 的濃度已急遽上升至 358 ppm，累積的溫室效應導致全球地表平均溫度上升攝氏 0.6 度，這些暖化現象若不予以控制減緩，會形成全球氣候變遷的重大危機。多數科學研究也指出，若只是消極的減少二氧化碳排放量是不夠的，更需要積極捕集大氣中既有的 CO<sub>2</sub>，因此就現行燃燒化石燃料廢氣而言，在尚未排放到大氣中之前，先把其中的二氧化碳捕獲分離，然後壓縮、封存與再利用，是目前國際公認可行且有效的減碳手段。森林、土壤和海洋雖可作為 CO<sub>2</sub> 的天然碳吸儲庫 (Carbon Sink)，但近年已逐漸飽合，平衡不斷增長的能源需求與減少二氧化碳的排放，是近代最具挑戰的項目之一。目前工業上二氧化碳的捕獲技術主要包括有膜分離、化學吸收和物理吸附等<sup>(1)</sup>；其中的薄膜分離方法，是利用薄膜的孔隙大小或是對混合氣體各氣體間的親和力不同，而將二氧化碳分離捕獲。至於 CO<sub>2</sub> 化學吸收是目前常用於捕獲燃燒氣體中二氧化碳的方法，主要是使用鹼性液體吸收劑與二氧化碳反應，吸收效率可達 90 % 以上。此兩種方法雖然可行，但會耗用較多能源，由於成本高，無法達到符合經濟效益的商轉規模，改進的空間仍大。物理吸附則是利用固體吸附劑對二氧化碳進行吸附，藉由吸附劑多孔及高

比表面積的特性，並配合適度的孔道或表面改質，可將二氧化碳捕捉吸附，再由變壓脫附或變溫脫附程序將濃縮後的二氧化碳由吸附劑脫附，可達成二氧化碳捕獲及再利用的目的，價格低廉、經濟效率較高。

2002年由G. A. Olah等學者<sup>(2,4)</sup>提出一項新技術，直接利用內燃機的廢熱能，將CO<sub>2</sub>轉化為有用的化學品，他們認為在氯化鋁(AlCl<sub>3</sub>)有效的催化下，CO<sub>2</sub>與氧氣和金屬鋁反應生成草酸鹽，這是一種有用的化學品，可以支持各種工業市場原料的轉化。而更嶄新的應用也因此陸續被提出，其中最耀眼的是金屬/CO<sub>2</sub>燃料電池<sup>(5,6)</sup>，除了可以作為捕獲大氣中二氧化碳的新方法，也能同時產生電能。這個電池在運作過程中，主要是藉由CO<sub>2</sub>與氧化金屬離子發生反應，放出電流和形成金屬氧化物，以達成CO<sub>2</sub>的捕獲、封存與再利用。金屬/CO<sub>2</sub>燃料電池是一種發電裝置，它不像一般非充電電池一樣用完就丟棄，也不像充電電池一樣，用完須繼續充電，燃料電池正如其名，可以繼續添加CO<sub>2</sub>燃料以維持產生電力。但是由於陰陽極不勻相，導致目前所研究的電池陽極多選用鹼金族的高活性金屬。但由於鹼金族金屬比較危險，一接觸到水容易劇烈氧化，因此我們希望以便宜、安全的鎂來自製一顆高效率、低成本的電池。

## 貳、 研究目的

在文獻探討中，我們發現石墨烯是一種絕佳的電極材料。石墨烯是一塊以蜂巢晶格結合在一起的六角型碳原子平面薄膜，由於它擁有無數令人驚訝的屬性，因此被公認為“奇蹟材料”。它是電能和熱能的有效導體，並且具有大的表面積，適用於大容量儲能。因為CO<sub>2</sub>燃料電池需具有吸附二氧化碳的能力，因此碳膜電極需具有一定的孔隙度，但基於考量電池需具備防止電解液體漏出問題，電極製作的關鍵在於黏結劑添加量，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放電的關鍵因素，所以本研究目的如下：

- 一、開發製備多孔性石墨烯碳膜電極：創新採用氧化石墨烯材料取代傳統的碳黑，藉由氧化石墨烯的多孔性、大表面積與高電導率，增加空氣燃料電池的放電效率與降低成本。
- 二、尋找適當的電解質：電解質需具有很強的二氧化碳吸收能力，並且性質穩定、低揮發性，可讓CO<sub>2</sub>氣體流過潤濕的電極而不會損失電解質的蒸發或蒸發。

三、選用適合金屬做為燃料電池的陽極：選用價格低廉、安全、無毒的金屬，並比較測試其放電電壓、瞬間電流、長期保存性等性質，同時探討藉由金屬/二氧化碳電池的能量密度及低成本的特性，有效擴展其應用層面。

## 參、 研究設備及器材

### 一、藥品與材料

		
<p>1、 Propylene Carbonate (PC) 碳酸丙烯酯 (Alfa Aesar)</p>	<p>2、 Ethyl-3- methylimidazolium Chloride (EMIM<sup>+</sup>Cl) 氯化 1-乙基-3-甲基咪唑 (Acros Organics)</p>	<p>3、 Tetrabutylammonium Perchlorate (Bu<sub>4</sub>N ClO<sub>4</sub>) 四丁基過氯酸胺 (Acros Organics)</p>
		
<p>4、 市售白金碳電極</p>	<p>5、 自製多孔性 GA 電極</p>	<p>6、 鎂金屬片</p>
		
<p>7、 化妝棉片</p>	<p>8、 集電用銅網</p>	



## 二、設備與器材

	
1、二氧化碳鋼瓶	2、微量吸管
	
3、實驗室烘箱(詠欣儀器)	4、試管振盪器
	
5、三用電表	

## 肆、研究過程或方法

### 一、電極與電解質之性質探討

(一)、在本研究工作中，我們首先利用哈默法(Hummer's method)將石墨與強氧化劑生成氧化石墨烯(Graphene Oxide, GO)，然後加入還原劑氫碘酸(HI)，得到還原氧化石墨烯(Reduced Graphene Oxide, RGO)。RGO 的結構蓬鬆，可使氣體通過，同時電導率又明顯優於 GO。

- (二)、以適當比例混合 RGO、聚二甲基矽氧烷 (Polydimethylsiloxane, PDMS) 與正己烷溶劑，成功地製備出陰極—多孔性石墨烯碳膜電極，並與市售白金碳膜電極進行比較。
- (三)、選用氯化 1-乙基-3-甲基咪唑([EMIm]Cl) 離子液體作為電解質，[EMIm]Cl 具有良好電導性，此外它具有許多獨特的優勢，例如寬闊的電化學窗口、無毒和高沸點低揮發性，以及室溫下狀態為液態的鹽對於電池應用非常重要。另外選用碳酸丙烯酯(PC)作為有機溶劑，PC 是無色，無味的液體，它具有很強的二氧化碳吸收能力，並且性質穩定，同時其低揮發性能夠耐高溫、不易蒸發，可讓 CO<sub>2</sub> 氣體流過潤濕的電極而不會損失電解質的蒸發或蒸發。
- (四)、電池陽極選用的是鎂金屬，金屬鎂毒性小、對環境友好，除此之外，鎂離子是海水中的重要成分，也是在地球的地殼中第八豐富的元素，做為能量的供應不虞匱乏。

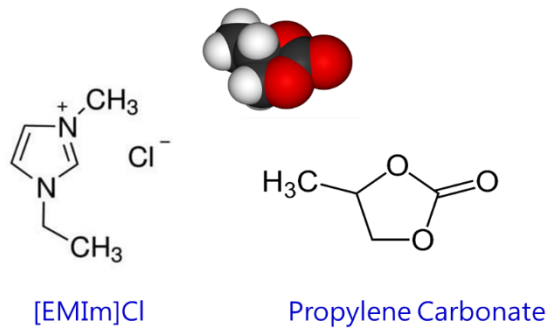
## 二、電池設計與性質探討

「鎂金屬/CO<sub>2</sub>燃料電池」是會呼吸的電池，陰極電極設計為多孔性石墨烯碳膜結構，以利吸附氧氣與二氧化碳成為氧化劑，當空氣中的氧氣與二氧化碳進入電池中，在陰極上參與電化學反應，在此過程中二氧化碳會被消耗，所以必須不斷地從外部空氣中取得。整個電池在使用完後唯一產物是形成草酸鎂金屬氧化物，而草酸可作為還原劑和漂白劑，用於生產抗菌素等藥物以及提煉稀有金屬的溶劑、染料還原劑、鞣革劑等，這是一種有用的化學品，可以支持各種工業市場原料的轉化。

「鎂金屬/CO<sub>2</sub>燃料電池」的結構組成如下所示，圖二是鎂/CO<sub>2</sub>燃料電池正面圖，圖三是側面圖，尺寸大小約為 70\*70\*5 mm (長、寬、厚度)，圖四則是鎂/CO<sub>2</sub>燃料電池的組裝結構圖，其各部組成分述如下：

- (一)、陰極：多孔性石墨烯碳膜電極從空氣中吸收氧氣和二氧化碳
- (二)、陽極：鎂金屬片
- (三)、電解液： 1.0 M 的 1-乙基-3-甲基咪唑氯化物[EMIm]Cl/PC，其化學式見下圖一

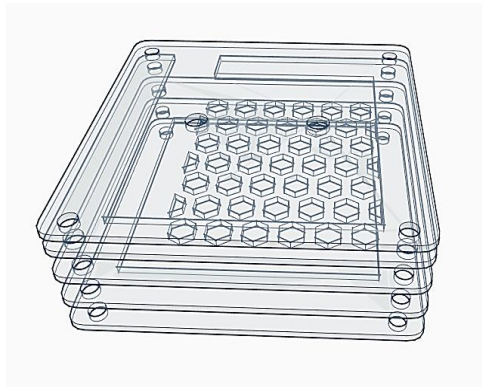




圖一、[EMIm]Cl 與 PC 化學結構圖

(四)、 隔離層：用於隔離兩電極間的化妝棉

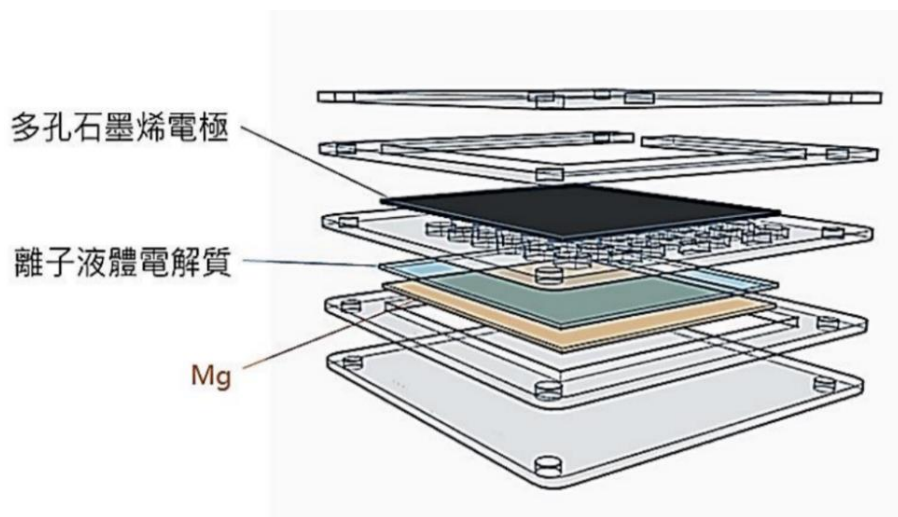
(五)、 電池外殼：以透明壓克力板製成（如下圖二、三）



圖二、鎂/CO<sub>2</sub>燃料電池正面圖

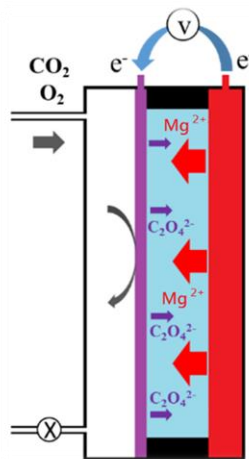
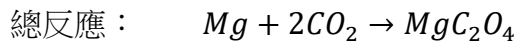
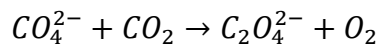
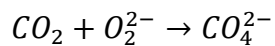
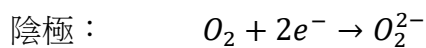
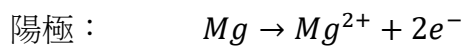


圖三、鎂/CO<sub>2</sub>燃料電池側面圖



圖四、鎂/CO<sub>2</sub>燃料電池結構圖

(六)、工作原理：以下是鎂/CO<sub>2</sub>燃料電池的反應化學方程式：



圖五、鎂/CO<sub>2</sub>燃料電池的反應化學方程式示意圖

這個電池淨反應產生的電壓是 1.6 伏特，但放電電流和放電深度可引起電壓變化，因此二氧化碳氣體必須能不間斷地進入到陰極，在陰極殼體上開有小孔以便二氧化碳源源不斷地進入才能使電池產生化學反應。鎂/CO<sub>2</sub>燃料電池能量密度高可達重量相等的乾電池的 10 倍、清潔安全，尤其鎂金屬儲量豐富，具有成本優勢。

### 三、電池安裝

#### (一)、電解液配置。

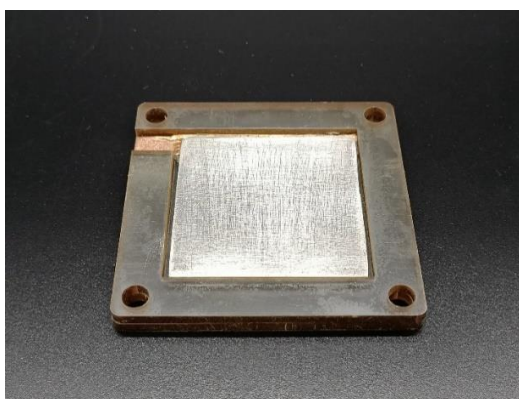
1. 精秤電解質並置於樣本瓶中。
2. 以微量滴管加入 10 mL PC，並記錄濃度。
3. 置於約 120 °C 之烘箱中加熱至溶解。
4. 以超音波震盪器使其搖晃混和至完全溶解且澄清。

#### (二)、電極處理

1. 陽極金屬：以蒸餾水清洗後烘乾，並以砂紙磨去表面氧化層。
2. 陰極碳膜：以蒸餾水清洗後烘乾。
3. 陰極集電網：以蒸餾水清洗後烘乾。

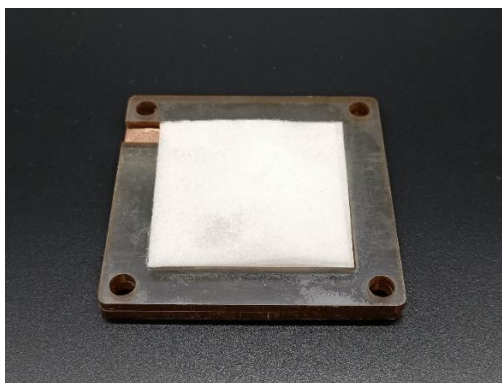
#### (三)、電池結構組裝

1. 將陽極金屬片置於電池下外殼中。



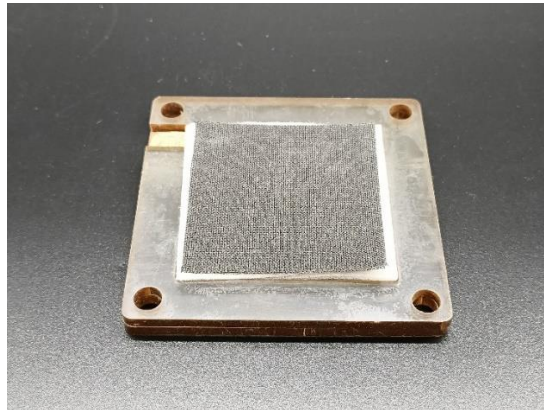
圖六、金屬陽極於電池下外殼中

2. 放上裁剪後、尺寸相符的化妝棉片。



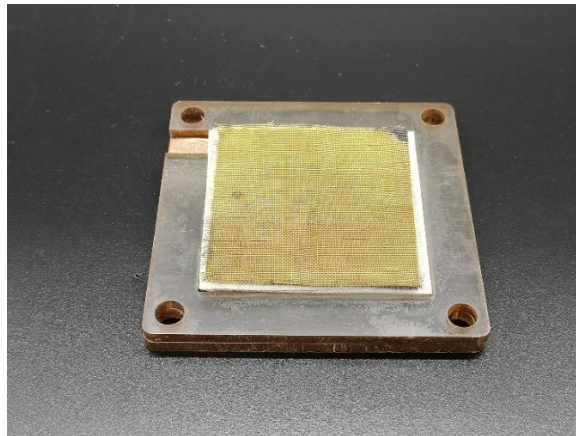
圖七、化妝棉片於金屬陽極上

3. 將電解液以滴管均勻滴於化妝棉片上使其均勻濕潤作為電解液層。
4. 將陰極碳膜電極以反應層朝下放於化妝棉片上。



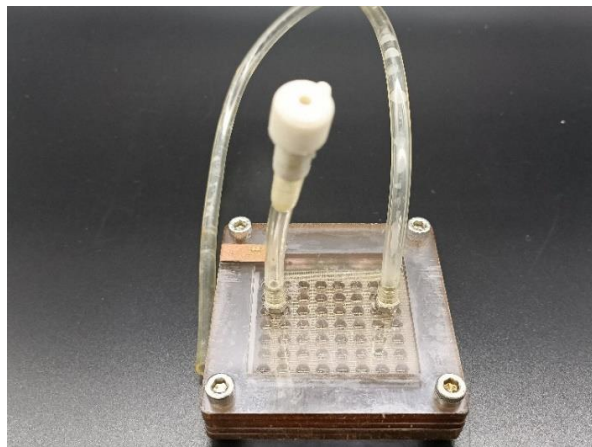
圖八、陰極碳膜電極於化妝棉片上

5. 將集電網放於陰極碳膜電極上。



圖九、集電網於化妝棉片上

6. 將電池上外殼蓋上，並固定電池。



圖十、電池外殼組裝完成

#### (四)、數據測量

1. 將通氣管接上二氧化碳鋼瓶 (組裝完成圖如圖十一所示)。
2. 將三用電表接上電池電極，並將檔位轉至電流。
3. 開啟鋼瓶下閥並關閉使其暫存區二氧化碳量固定。
4. 開啟鋼瓶上閥使二氧化碳緩慢釋放，記錄第 20 秒之測量值。
5. 將檔位轉至電壓，並重複步驟 2 ~ 4。



圖十一、鎂/CO<sub>2</sub> 燃料電池實驗操作圖

#### 四、實驗設計

- (一)、多孔性石墨烯電極的製備
- (二)、簡易多孔性石墨烯電極製備及發電效率探討
- (三)、比較不同還原氧化石墨烯添加量對多孔性石墨烯電極效能的影響
- (四)、比較不同電解質(EMIM<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>)濃度對二氧化碳電池的影響
- (五)、比較不同金屬電極(陽極)對二氧化碳電池的影響
- (六)、比較不同碳膜(陰極)對二氧化碳電池的影響
- (七)、比較集電網對二氧化碳電池的影響
- (八)、比較電解質/催化劑(Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>)添加對二氧化碳電池的影響





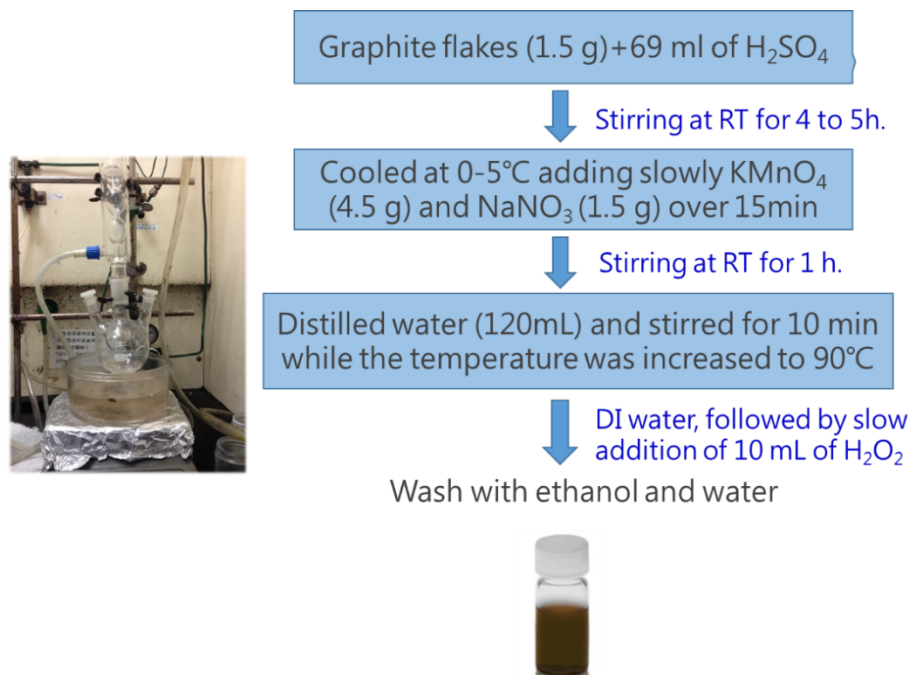
圖十二、鎂/CO<sub>2</sub> 燃料電池與二氧化碳鋼瓶組裝完成圖

## 伍、 研究結果

### 一、 實驗一：多孔性石墨烯電極的製備

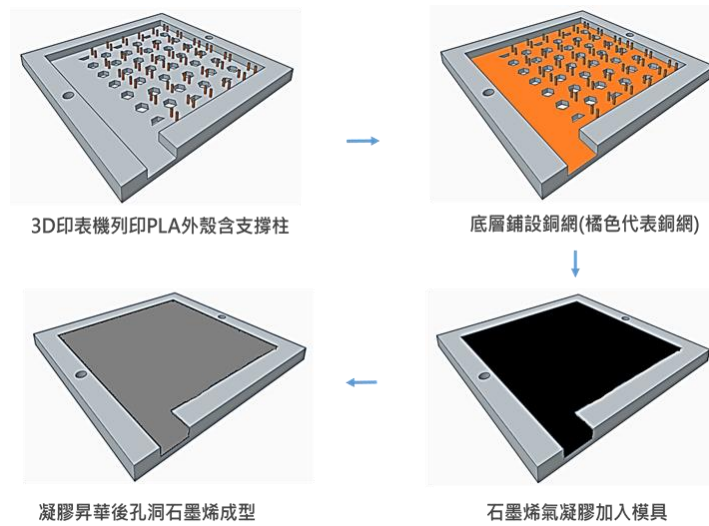
在電池領域中，使用石墨烯取代常規的電池電極材料將有顯著的改善，藉由石墨烯極佳的導電性，來實現電池形態和性能的優化，本研究採用的是氧化石墨還原法中的-哈默法(Hummer's method)來製備石墨烯材料(製備流程圖如圖十三)。首先將天然石墨粉與硫酸和過氧化氫強氧化劑反應生成 GO，再經由熱處理及加入氫碘酸還原劑去除氧化石墨表面的含氧官能基，即可得到還原氧化石墨烯(Reduced Graphene Oxide, RGO)。RGO 的電導率明顯優於 GO，而且經由還原處理去除薄膜層間含氧官能團的同時，反應產物產生的毛細作用力使薄膜厚度明顯減小、結構更加致密，因此還原後得到的石墨烯，在力學強度和柔韌性等方面有了顯著提高。



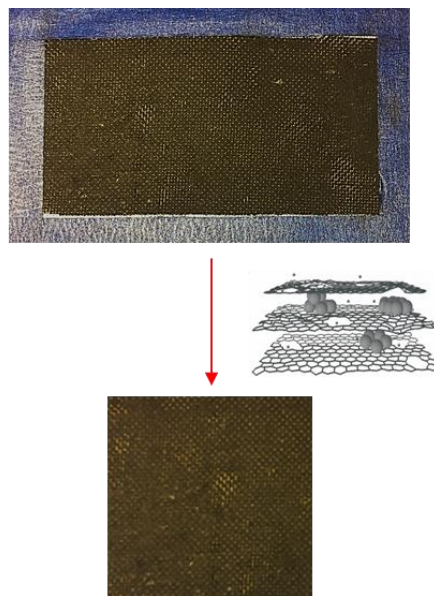


圖十三、氧化石墨烯製備流程圖

接著以適當比例混合石墨烯、聚二甲基矽氧烷(PDMS)黏著劑與正己烷(Hexane) 溶劑，通過不同的比例組成來調節空氣電極中孔洞的尺寸和形狀，因為微孔與顆粒內結構相關，而孔洞大小由顆粒間結構產生。製作完成的 PDMS -石墨烯混合凝膠雖具有可塑性的 3D 結構，但若要作為空氣電極的薄膜，則因為平面的連結力不足，常會發生破碎的現象。因此在設計電極結構時，我們原先利用 3D 列印將聚乳酸(PLA)塑膠列印成內含直徑 0.5 mm 支撐柱的外殼，底層再鋪設 40 網目的銅網作為集電層，當石墨烯凝膠注入模具後，藉由與銅網與支撐層的交互連結，增加 PDMS-石墨烯混合凝膠的平面柔韌性，一旦混合凝膠溶劑揮發後，PDMS-石墨空氣電極即製備完成(製備過程流程圖如圖十四)。但在隨後的實驗發現只需將石墨烯凝膠塗布在銅網裏(如圖十五)，銅網中的空隙即可牢牢附著石墨烯凝膠，而製作出來的空氣電極具有相同的牢固性與發電能力。此外我們更進一步的突破，將石墨烯凝膠直接塗布在高張力的擦拭紙巾上，採取一步合成方式即能製備完成「可撓式多孔性石墨烯電極」，此種方法製備的薄膜電極在長寬 5\*5 公分的面積下(如圖十六)，經電化學測量結果，具有 500 mA / g 的恒定電流密度，此種創新結構的空氣電極不僅可以提高放電效率，更將陰極的支撐層與擴散層合而為一。



圖十四、多孔性石墨烯電極製備流程圖—PLA 模具成形方法



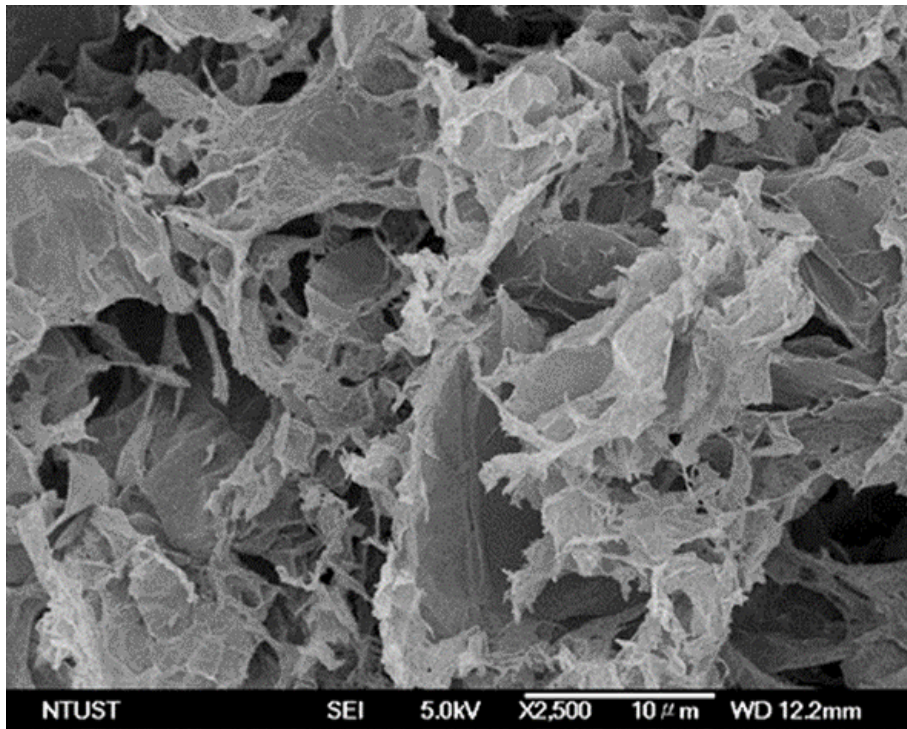
圖十五、多孔性石墨烯電極製備流程圖—將製作方法改良為塗佈在銅網



長 5 cm、寬 5 cm  
厚 0.2 mm

圖十六、「可撻式多孔性石墨烯電極」成品圖

我們得到的多孔性石墨烯電極顯示出大的表面積，通過掃描電子顯微鏡（Scanning Electron Microscope, SEM）顯示出寬的孔徑分佈和孔徑大小（約 50-100 nm），如圖十七。多孔性石墨烯電極的電導率約為 120-180 S/m，比聚四氟乙烯黏著碳黑製成的薄膜電極的電導率大 2 個數量級以上。

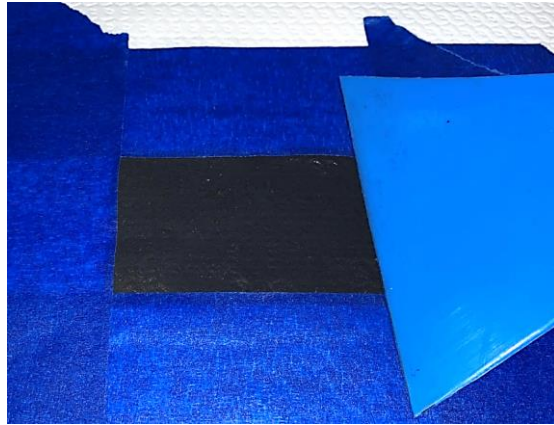


圖十七、多孔性石墨烯電極的孔洞 SEM 電子顯微鏡放大圖

## 二、實驗二：簡易多孔性石墨烯電極製備及發電效率探討

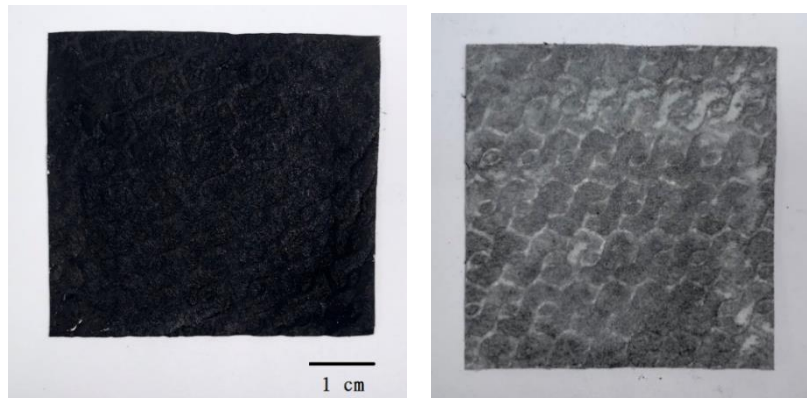
- (一)、藉由改變 RGO 與聚乳酸凝膠濃度之變化，觀察電池發電效率，以探討多孔性石墨烯電極最佳化之比例組成。
- (二)、電極製作：
  1. 以電子秤精秤定量還原氧化石墨烯粉末(0.1 /0.15 /0.2 /0.4 /0.6 g)於 20 mL 藥品瓶中。
  2. 以 PP 塑膠滴管吸取 2 ml PLA 凝膠分別加入玻璃瓶中。
  3. 蓋緊瓶蓋使用震盪器劇烈震盪 3 min 使其混和均勻。
  4. 取實驗室捲筒擦拭紙作為支撐層，並以布膠帶貼出 6\*6 平方公分之方格。
  5. 以滴管吸取少量 RGO 溶液滴於方格中，並以塑膠刮刀同方向小角度施壓塗抹

使其平鋪於表面 (如圖十八)。

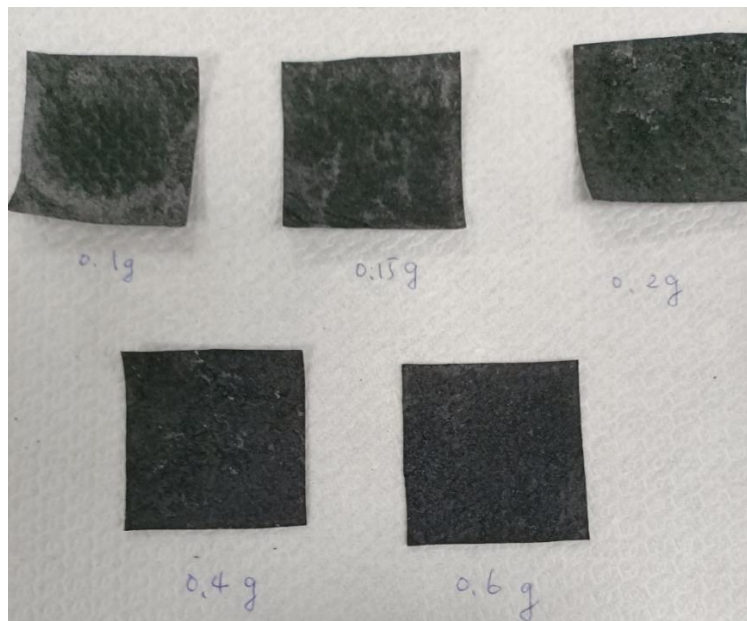


圖十八、塑膠刮刀塗抹壓製多孔性石墨烯電極製作過程圖

6. 完成後將其平放置於烘箱 (80°C)、30 分鐘使其乾燥。
7. 將乾燥後多孔性石墨烯電極裁剪為 5\*5 cm<sup>2</sup> 之大小 (成品圖如圖十九所示)。



圖十九、多孔性石墨烯電極成品圖 (a)正面(空氣反應層) (b)背面(電解液吸收層)



圖廿、製作完成之多孔性石墨烯電極成品



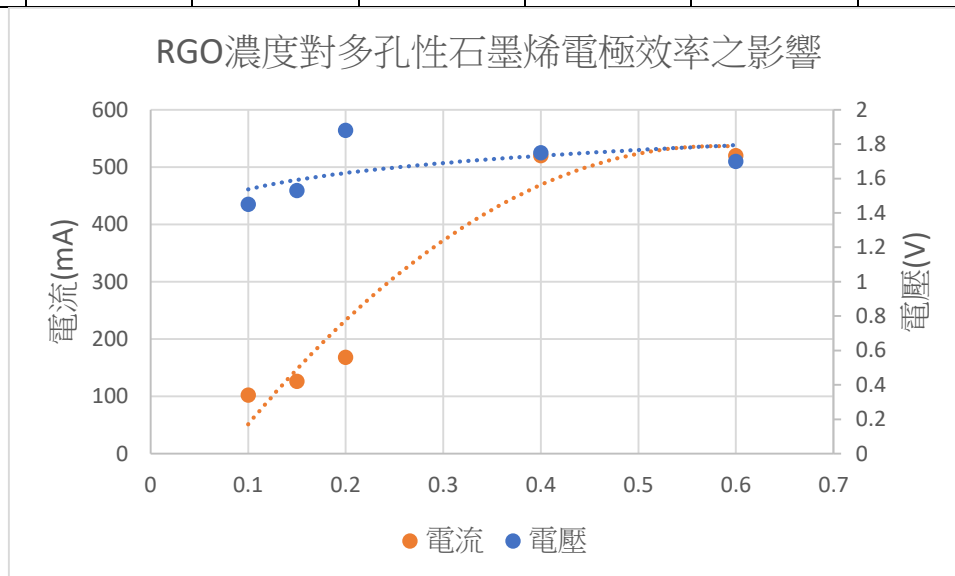
(三)、數據紀錄：

陽極：鎂片 / 陰極：自製多孔性石墨烯電極

電解液：1gNaCl / 10mLH<sub>2</sub>O 溶液

表一、RGO 添加量對多孔性石墨烯電極效率關係

濃度(g/3ml)	0.1	0.15	0.2	0.4	0.6	市售碳膜電極
電壓(V)	1.45	1.53	1.88	1.75	1.70	1.63
電流(mA)	102	126	168	520	520	540



圖廿一、RGO 濃度對多孔性石墨烯電極影響關係圖

(四)、實驗結果：

由數據可得知 RGO 約在 0.4g/2ml 溶劑的濃度時達到最高效率。與商業白金碳膜比較，發現 RGO 電極的電壓較高，電流較低。濃度過低的 RGO 溶液在製作時，溶劑會快速被紙巾吸收，造成塗抹不均勻；而濃度過高(0.6g)的 RGO 溶液在製作完成後則會出現粉末剝落的現象(如圖十四所示)。綜合以上數點可得知最佳電極製作的 RGO 濃度比例為 0.4g/3ml 溶劑。



圖廿二、高 RGO 濃度多孔性石墨烯電極表面放大圖

### 三、實驗三：探討離子液體[EMIM]Cl 濃度對二氧化碳電池效能之影響

(一)、根據 Audichon 等的研究<sup>(7)</sup>，離子液體[EMIM]Cl 可作為空氣燃料電池的電解質，因此我們同樣使用此離子液體進行電池效率測試

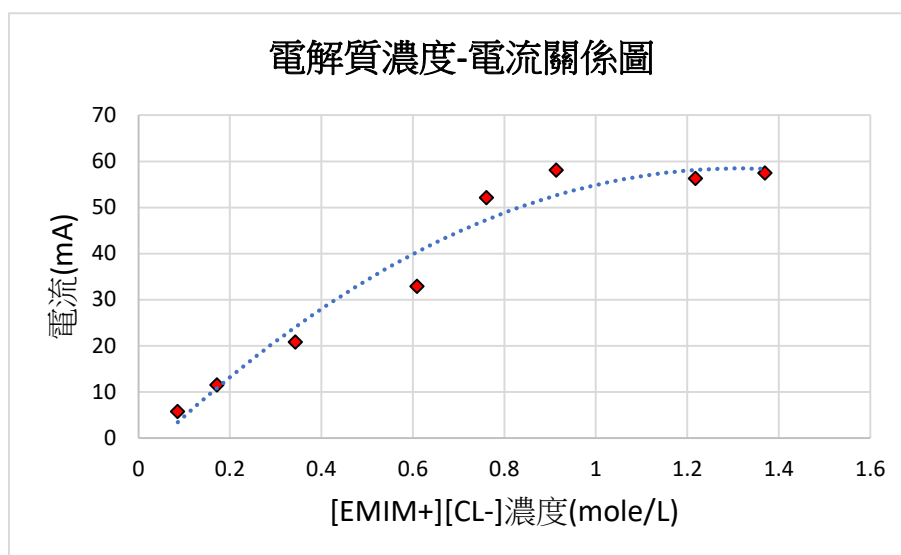
(二)、數據紀錄：

陽極：鎂片 / 陰極：市售白金碳膜電極

表二、[EMIM]Cl 濃度對電池短路功率關係

[EMIM]Cl 濃度 (M)	短路電流 (mA)	空載電壓 (V)
0.086	5.76	1.82
0.172	11.5	1.29
0.343	20.8	1.38
0.609	32.9	1.62
0.761	52.1	1.28
0.914	58.1	1.91
1.218	56.3	1.92
1.37	57.5	1.86





圖廿三、[EMIM]Cl 濃度對電池短路電流影響關係圖

(三)、實驗結果：由實驗數據可得知離子液體[EMIM]Cl 濃度在 0.914 M 時，二氧化碳電池可達到最大電流(58.1 mA)，隨後即使再增加[EMIM]Cl 濃度，電池電流並無有效增加，為了方便配製，因此本研究之後續實驗，[EMIM]Cl 濃度皆採用 1M 濃度為標準。

#### 四、實驗四：探討不同電極材質對二氧化碳電池效能之影響

(一)、在一些學術研究發現二氧化碳電池可使用如 Na、Al、Li 等金屬作為電極，但鋰與鈉金屬活性太大有其危險性，因此我們不予以考慮，實驗中以相對安全的 Zn、Al、Mg 金屬進行測試。

(二)、同時以商業白金碳膜電極與我們多孔性石墨烯電極進行測試比較並記錄數據

表三、商業白金碳膜與多孔性石墨烯電極對電池短路功率影響比較表

陽極金屬	商業白金碳膜電極		自製多孔性石墨烯電極	
	電壓(V)	電流(mA)	電壓(V)	電流(mA)
Zn	1.18	12.3	1.22	6.3
Al	0.63	3.5	0.76	7.4
Mg	1.41	56.9	1.63	29

(三)、實驗結果：

不管是使用商業白金碳膜電極或是自製多孔性石墨烯電極，實驗結果均發現：

鎂金屬陽極氧化產生的電壓及電流均大於鋅片與鋁片，因此陽極最後選擇採用鎂金屬。此外我們亦發現自製的多孔性石墨烯電極雖然發電流量雖不及商業白金碳膜電極，但放電電壓卻高過商業白金碳膜電極，探討其原因可能是由於石墨烯的電導率優於一般碳材，造成電池的內電阻較小，所以放電電壓較高，可是自製的多孔性石墨烯電極卻缺少催化劑(商業碳膜電極是添加鉑金屬作為催化劑)，因此放電電流不及商業白金碳膜電極。

## 五、實驗五：探討 $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ 於電解液添加量對二氧化碳電池效能之影響

(一)、文獻中提到以  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  作為電解液可以降低成本，並催化反應提高電池效

率，因此以添加  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  進行電池效率的測試。 $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  之 PC 溶液飽和濃度約為 0.8M，故本實驗以 0.8M 作為實驗標準濃度，並以不同比例混和 EMIM<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> 及  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ ，配置為 10ml 電解液

表四、EMIM<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>與  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  比例對電池效率關係表

EMIMCl	Bu <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	電流(mA)	電壓(V)
1	0	58.1	1.91
0	1	28.1	1.244
1	1	56.2	1.469
2	1	25.2	1.271
1	2	32.4	1.377

(二)、實驗結果：

在添加  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  作為催化劑於電解液中後可以看到電流並無明顯上升或優化，且多數對照組之電流大小下降。推測是因為原文獻中僅使用  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  作為電解質，在我們的電解液中添加  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  可能造成干擾或失去其原本催化效果，因此我們決定不添加  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ 。

## 六、實驗六：探討集電網對陰極導電性之影響

(一)、碳膜本身表面導電性不如金屬，因此以導電性極佳的集電銅網來測試電子傳遞效率的提升

表五、集電銅網對電池短路電流影響表

EMIMCl	Bu <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	電流(mA)	
		無銅網	有銅網
1	1	56.2	(無數據)
2	1	25.2	41.6
1	2	32.4	45.7

(二)、實驗結果：

由數據中可觀察到使用銅網可大幅增加電流大小，且銅網的集電效果可使碳膜表面電子傳遞阻礙降低，使碳膜上反應更均勻，可同時增加電池效率和穩定度。因此在往後的實驗中都將使用銅網，以提升電池效能及便於觀察紀錄數據。

## 陸、 討論

- 一、由實驗二可得知，自製多孔性石墨烯電極的效率隨 RGO 濃度增加而上升，約在 0.4g/2ml 溶劑達到最高效率，且添加量過多(0.6g)的電極在製作完成後則會出現粉末剝落的現象，使電極易於實驗中耗損，因此綜合以上數點可得知最佳電極製作的 RGO 濃度比例為 0.4g/3ml 溶劑。
- 二、由實驗四可發現以鎂作為二氧化碳燃料電池之陽極可具備極高效率，雖與文獻中的電池效率仍有差距，但已具備作為供電來源的穩定功率，可於未來持續進行優化。
- 三、由實驗四也可發現，使用市售白金碳膜電極可使電池具備較高電流，自製多孔性石墨烯電極則有較高電壓。推測為市售白金碳膜電極添加白金作為催化劑可使電池效率提升，而自製多孔性石墨烯電極則可使電池內電阻降低，達到較高電壓。未來可嘗試結合兩者優點。
- 四、電池發電的過程中，在陽極上會逐漸形成草酸鎂，草酸鎂氧化層會使鎂金屬片的反應面積漸漸縮小，進而使電池發電功率漸漸降低。因此我們希望能夠將草酸鎂取下作為化工原料，同時維持鎂片的反應面積以達到穩定的電池功率。
- 五、根據文獻，添加 Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> 應使電池效率提升，實驗結果並沒有觀察到提升效果，應

再找尋替代品。

六、從化學反應式中可以看到，除了二氧化碳以外，電池還需要氧氣催化才能夠運作，所以接下來我們將會研究改變二氧化碳與氧氣的比例以得到發電效率的最大化。

七、易產生高碳排的地方，如火力發電廠或是垃圾焚化廠等，除了二氧化碳以外還會產生許多的雜質以及高溫。之後的研究也會朝向模擬煙囪廢氣測試其效能，以求能夠在現實生活中使用

## 柒、 結論

由於科技的發達，人類不斷追求便利、富裕的生活，能源的使用經常無節制，甚至濫用的地步，遂造成能源短缺的危機。「金屬鎂/CO<sub>2</sub>燃料電池」由於多方面的應用發展優勢，使其成為目前最受矚目的明星能源，本研究創作特點如下所述：

- 一、通過金屬鎂 / CO<sub>2</sub> 燃料電池高效的二氧化碳捕獲與封存，提供了一個減少二氧化碳排放量的重要策略。
- 二、常溫常壓下即可操作，不需外在的壓力平衡設計。
- 三、鎂 / CO<sub>2</sub> 燃料電池發電電壓 1.6 V，重量小、體積小、系統結構簡單。
- 四、具有良好的環保性，其產生電能後，產物主要為草酸鎂，這些物質經處理後皆可再使用，符合綠色環保循環經濟理念。

「鎂 / CO<sub>2</sub>燃料電池」所需的反應物主要有金屬鎂和空氣中的二氧化碳，皆屬低成本物質，而其擁有的零污染、高續電力及充足燃料來源等特性，更勝於傳統的一次電池，未來「鎂 / CO<sub>2</sub>燃料電池」應用層面很廣，有潛力取代現有的廣大電池市場。本作品創作技術另具有下列六項優點：

- 一、電池造價低、機構簡單
- 二、電池完全封閉、堅固耐用
- 三、二氧化碳電池產值高
- 四、使用安全
- 五、不需要經常維修
- 六、符合環保的綠色循環經濟理念

我們所研究的鎂/二氧化碳電池傾向一次性使用，以目前研發的電池結構而言，陰極、陽極與電解質都是可更換並重複使用，電池發電後在陽極上形成的草酸鎂可以做為工業原料，未來希望可以使用在火力發電廠或是垃圾焚化廠等等高碳排量的地方，生產二次綠能電力，為地球資源盡一份心力。

## 捌、 參考資料及其他

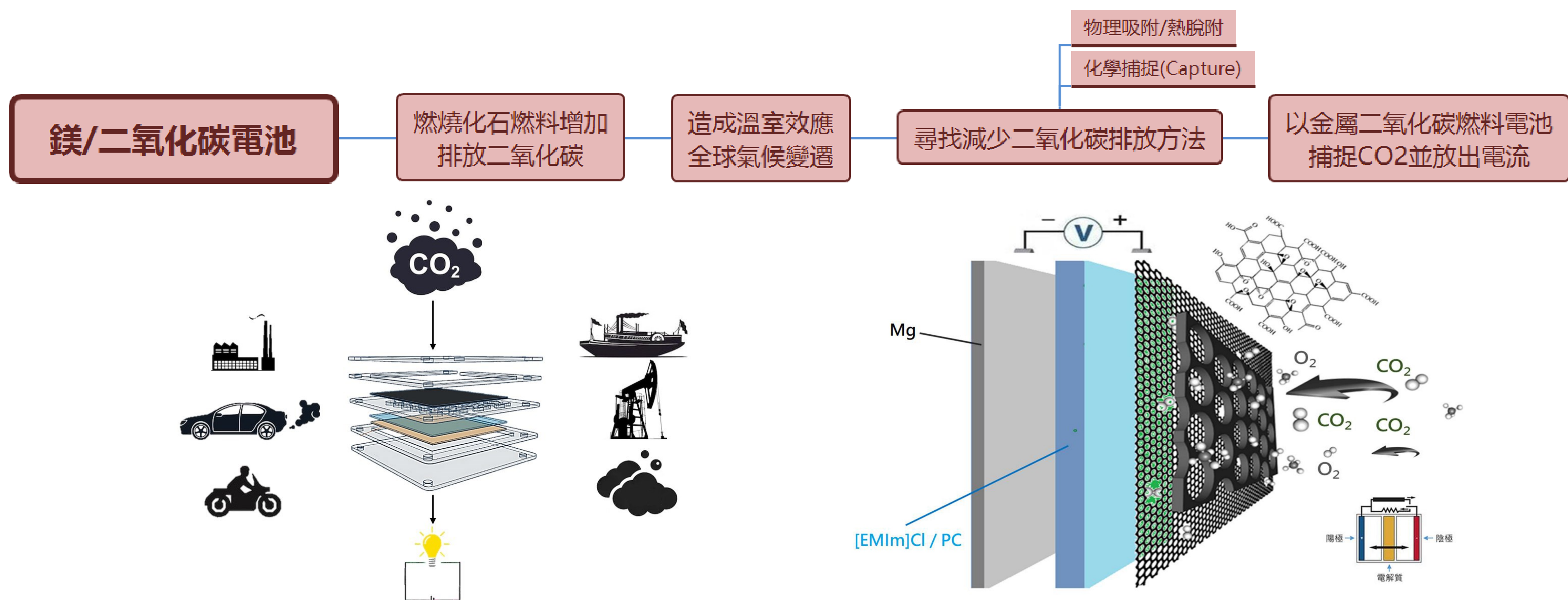
- 一、林佳璋,劉文宗,工業技術研究院化學工業研究所, “二氧化碳回收技術”
- 二、G. A. Olah, B. Török, J. P. Joschek, I. Bucsí, P. M. Esteves, G. Rasul, G. K. Surya Prakash, Efficient chemoselective carboxylation of aromatics to arylcarboxylic acids with a superelectrophilically activated carbon dioxide-Al<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>/Al system. *J. Am. Chem. Soc.* 124,11379-11391 (2002).
- 三、A. N. Sarve, P. A. Ganeshpure, P. Munshi, Carboxylation of toluene by CO<sub>2</sub> generating p-toluic acid: A kinetic look. *Ind. Eng. Chem. Res.* 51, 5174-5180 (2012).
- 四、R. Angamuthu, P. Byers, M. Lutz, A. L. Spek, E. Bouwman, Electrocatalytic CO<sub>2</sub> conversion to oxalate by a copper complex. *Science* 327, 313-315 (2010).
- 五、K. Takechi, T. Shiga, T. Asaoka, A Li - O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> battery. *Chem. Commun.* 47, 3463 - 3465 (2011).
- 六、Y. Liu, R. Wang, Y. Lyu, H. Li, L. Chen, Rechargeable Li/CO<sub>2</sub> - O<sub>2</sub> (2:1) battery and Li/CO<sub>2</sub> battery. *Energy Environ. Sci.* 7, 677 - 681 (2014).
- 七、Revel, R.; Audichon, T.; Gonzalez, S. Non-Aqueous aluminium-air battery based on ionic liquid electrolyte. *J. Power Sources* 272, 415-421 (2014).
- 八、Das, S. K.; Xu, S.; Archer, L. A. Carbon dioxide assist for non-aqueous sodium - oxygen batteries. *Electrochem. Commun.* 27, 59-62 (2013).

## 【評語】 052410

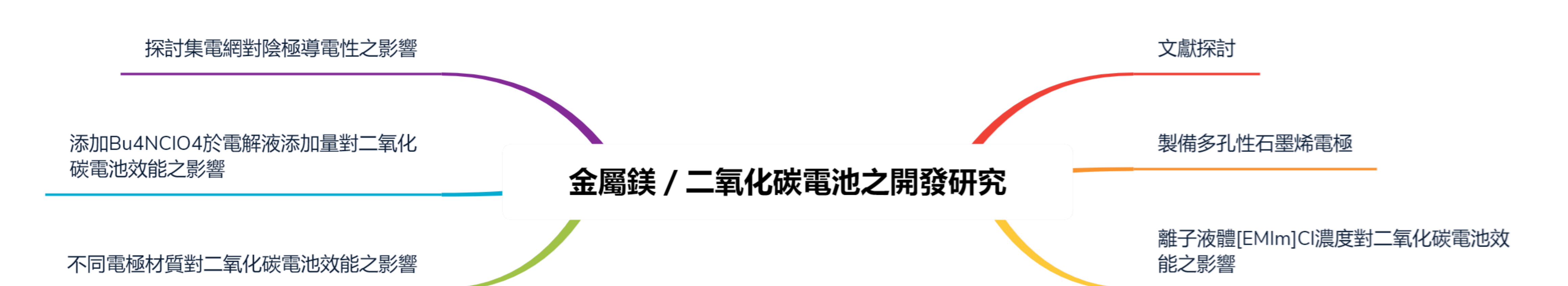
本作品自製多孔性石墨烯電極，以離子液體([EMIm]Cl)/碳酸丙烯酯(PC)為電解質，鎂金屬為陽極，製作出鎂金屬/二氧化碳電池。本電池結合二氧化碳吸附與產能發電是一石兩鳥的策略，正是最近幾年熱烈發展中的研究課題。本件作品以鎂金屬取代鋰或鈉鹼金屬作為陽極，在構想上雖非全然創新，但仍屬初期開發階段，研究價值高。惟作品仍有精進空間，例如自製多孔石墨烯之特性調變與優化，及充放電壽命等等。作者宣稱本作品的優點是電池造價低及二氧化碳電池產值高，但離子液體昂貴，二氧化碳濃度及溫度對電池效能的影響仍有待研究，未來有發表學術論文價值及應用發展潛力，在現有廣大電池市場佔有一席之地。



# 壹、研究動機

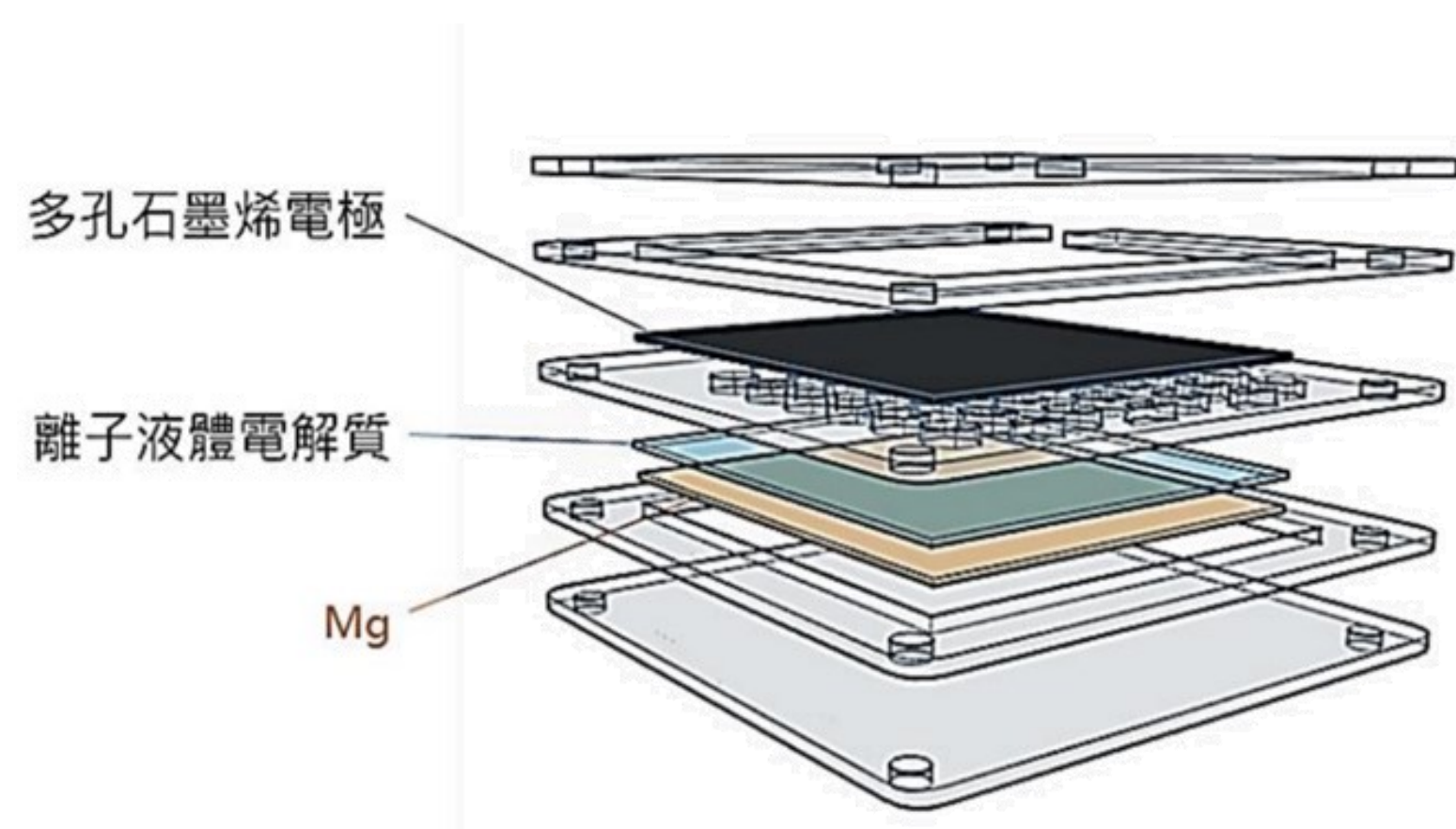


# 貳、研究架構



# 參、實驗原理

## 一、電池結構



1. 陰極：多孔性石墨烯電極從空氣中吸收氧氣和二氧化碳
2. 電解液：1.0 M 的 1-乙基-3-甲基咪唑氯化物[EMIm]Cl/PC
3. 隔離層：用於隔離兩電極間的化妝棉
4. 陽極：鎂金屬片
5. 電池外殼：以透明壓克力板製成

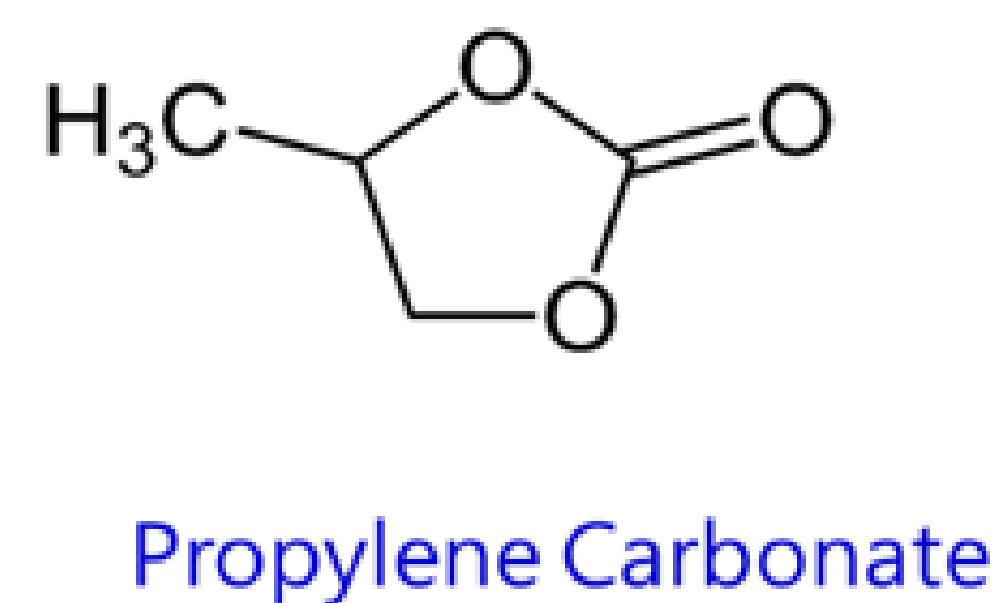
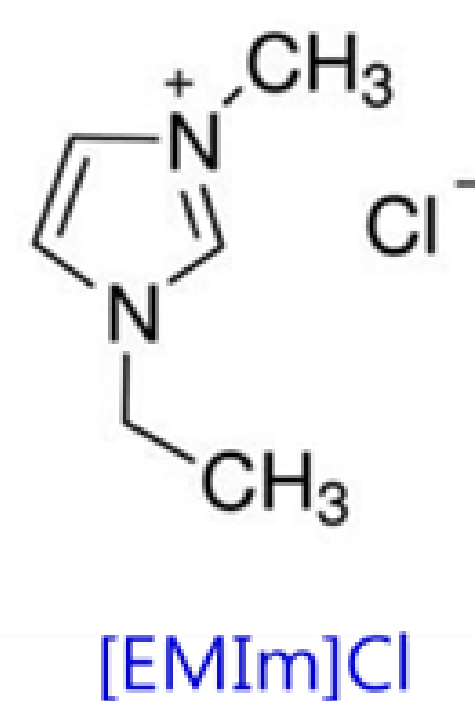
## 二、電解質

電解質：氯化 1-乙基-3-甲基咪唑

溶劑：碳酸丙烯酯(PC)

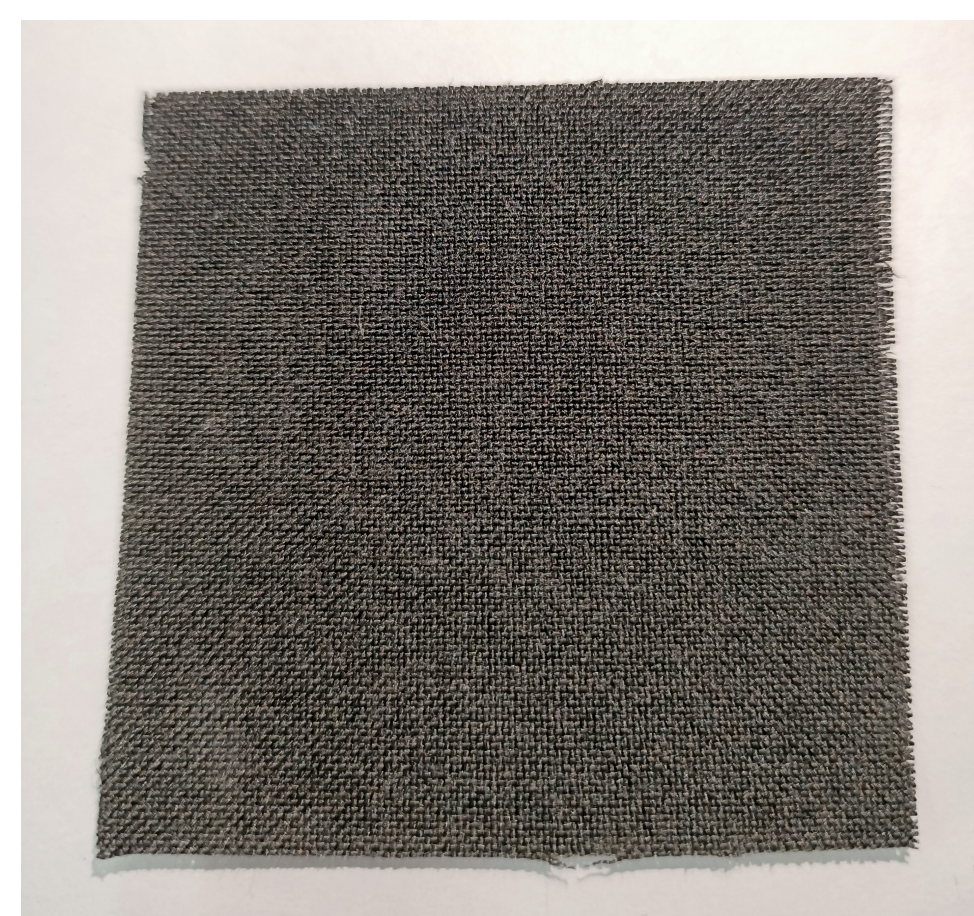
1. [EMIm]Cl 具有良好電導性，
2. 寬闊的電化學窗口
3. 無毒
4. 高沸點、低揮發性
5. 室溫下呈液態

1. 無色、無味的液體
2. 良好的二氧化碳吸收能力
3. 性質穩定
4. 低揮發性、耐高溫、不易蒸發
5. 可讓 CO<sub>2</sub> 流過而不會損失電解質

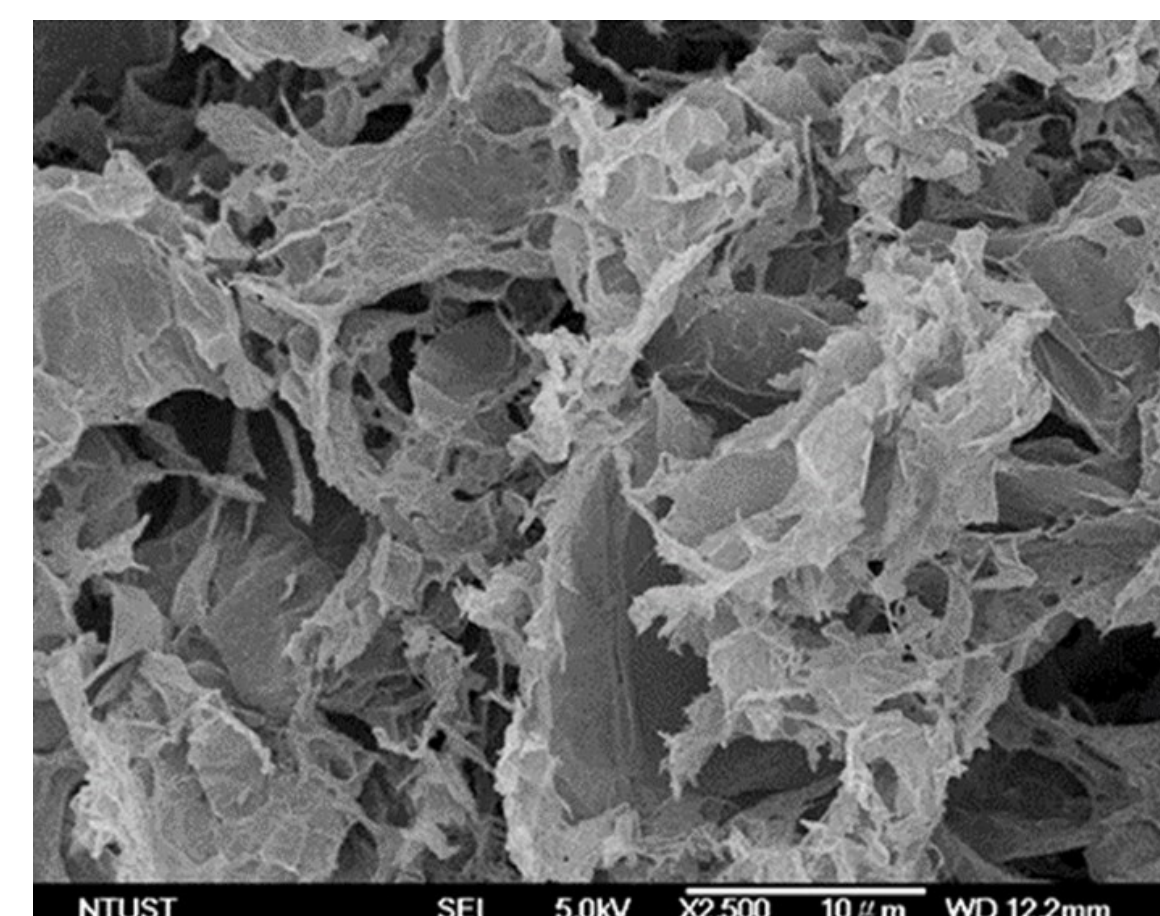


## 三、電極

在本研究工作中，我們首先利用哈默法(Hummer's method)將石墨與強氧化劑生成氧化石墨烯(Graphene Oxide, GO)，然後加入還原劑氫碘酸(HI)，得到還原氧化石墨烯(Reduced Graphene Oxide, RGO)。RGO 的結構蓬鬆，可使氣體通過，同時電導率又明顯優於 GO。以適當比例混合 RGO、聚二甲基矽氧烷 (Polydimethylsiloxane, PDMS) 與正己烷溶劑，成功地製備出陰極 - 多孔性石墨烯碳膜電極，並與市售白金碳膜電極進行比較。



市售白金碳膜

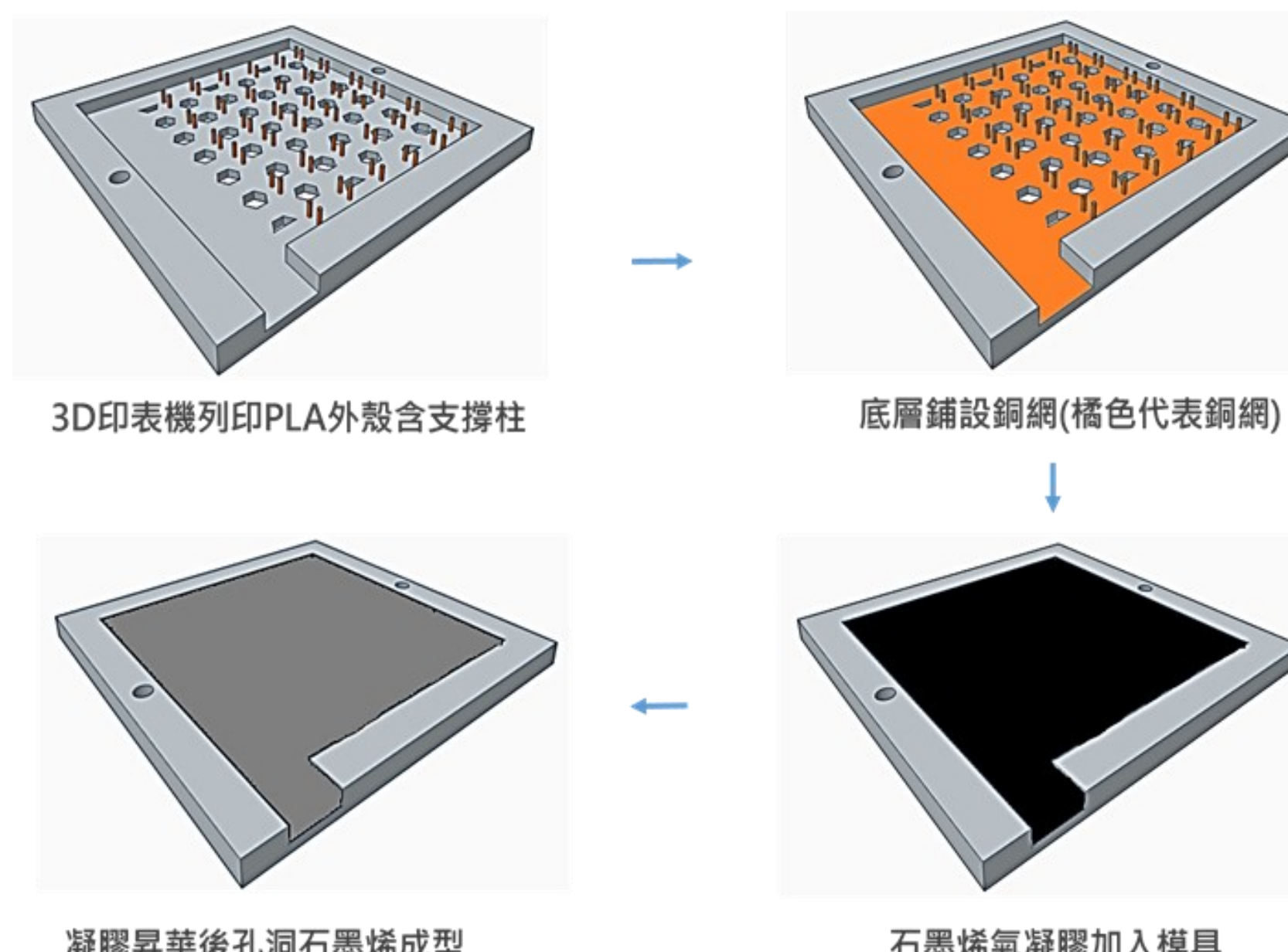
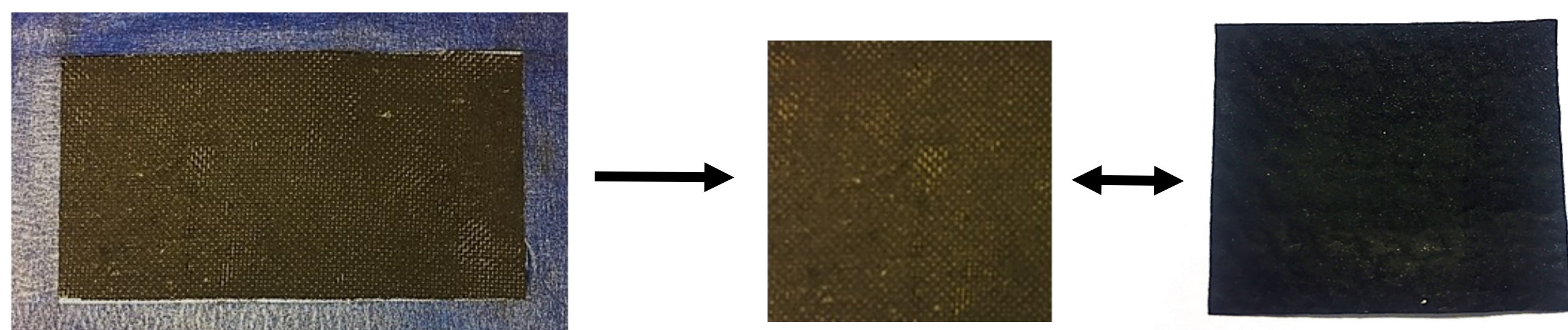
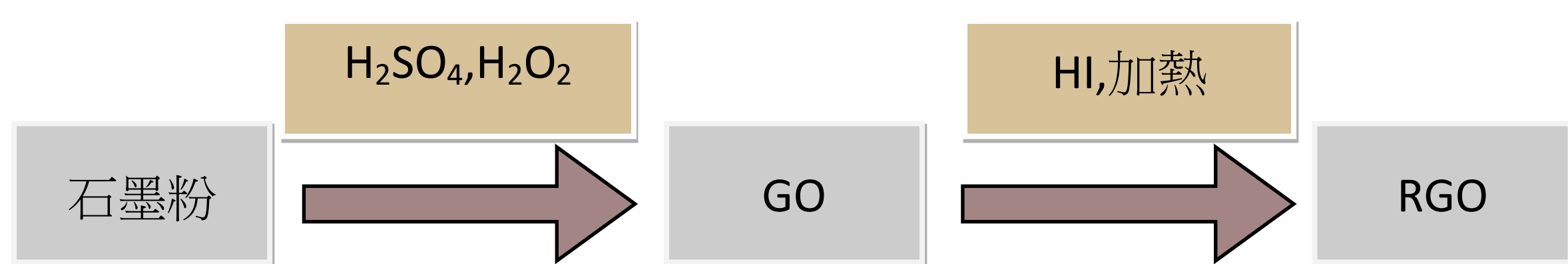


多孔性石墨烯電極的孔洞放大圖

# 肆、研究過程與方法

## 實驗一：多孔性石墨烯電極的製備

哈默法：氧化還原石墨法，用以製備石墨烯





實驗二：簡易多孔性石墨烯電極製備及發電效率探討

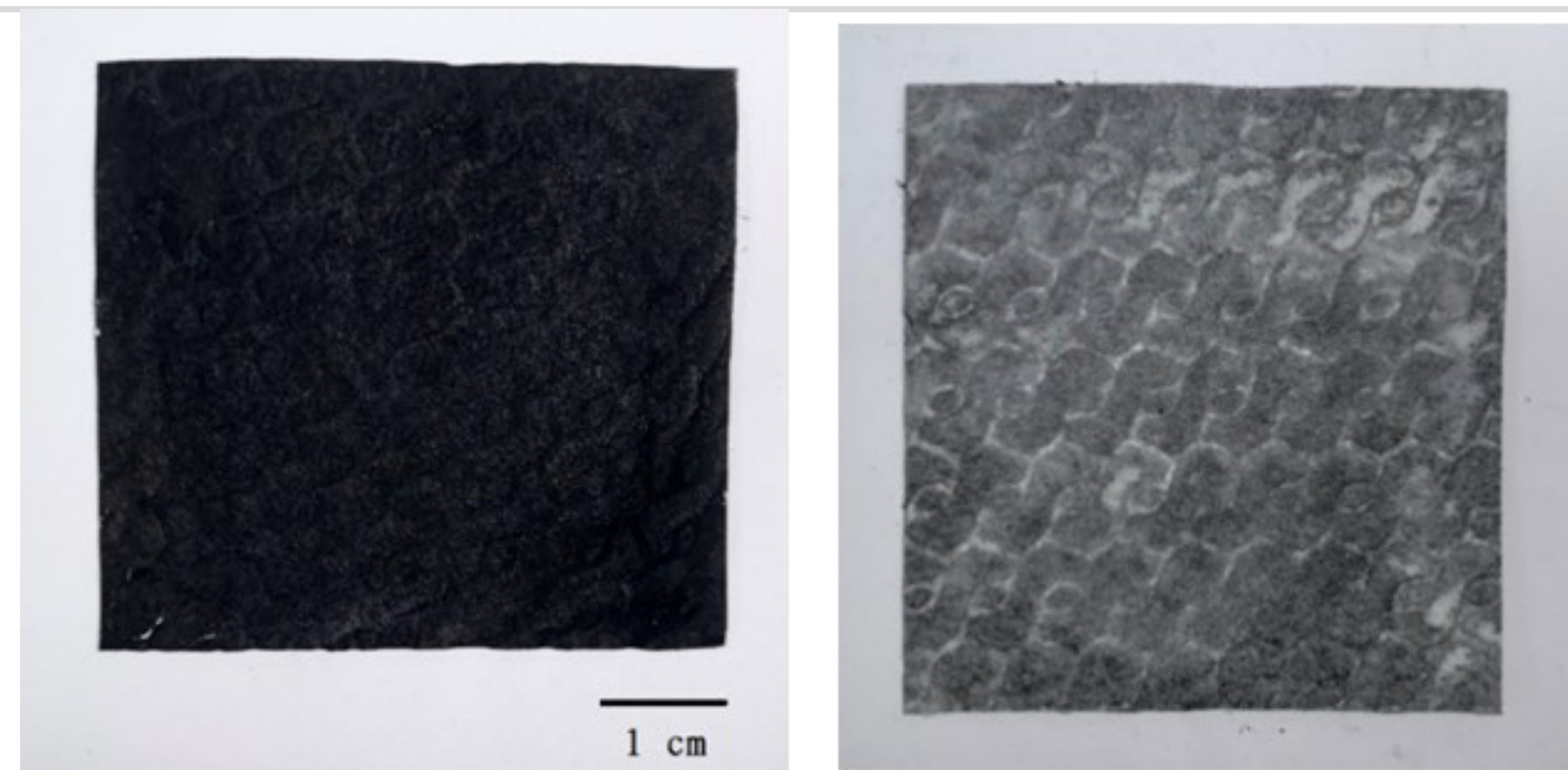
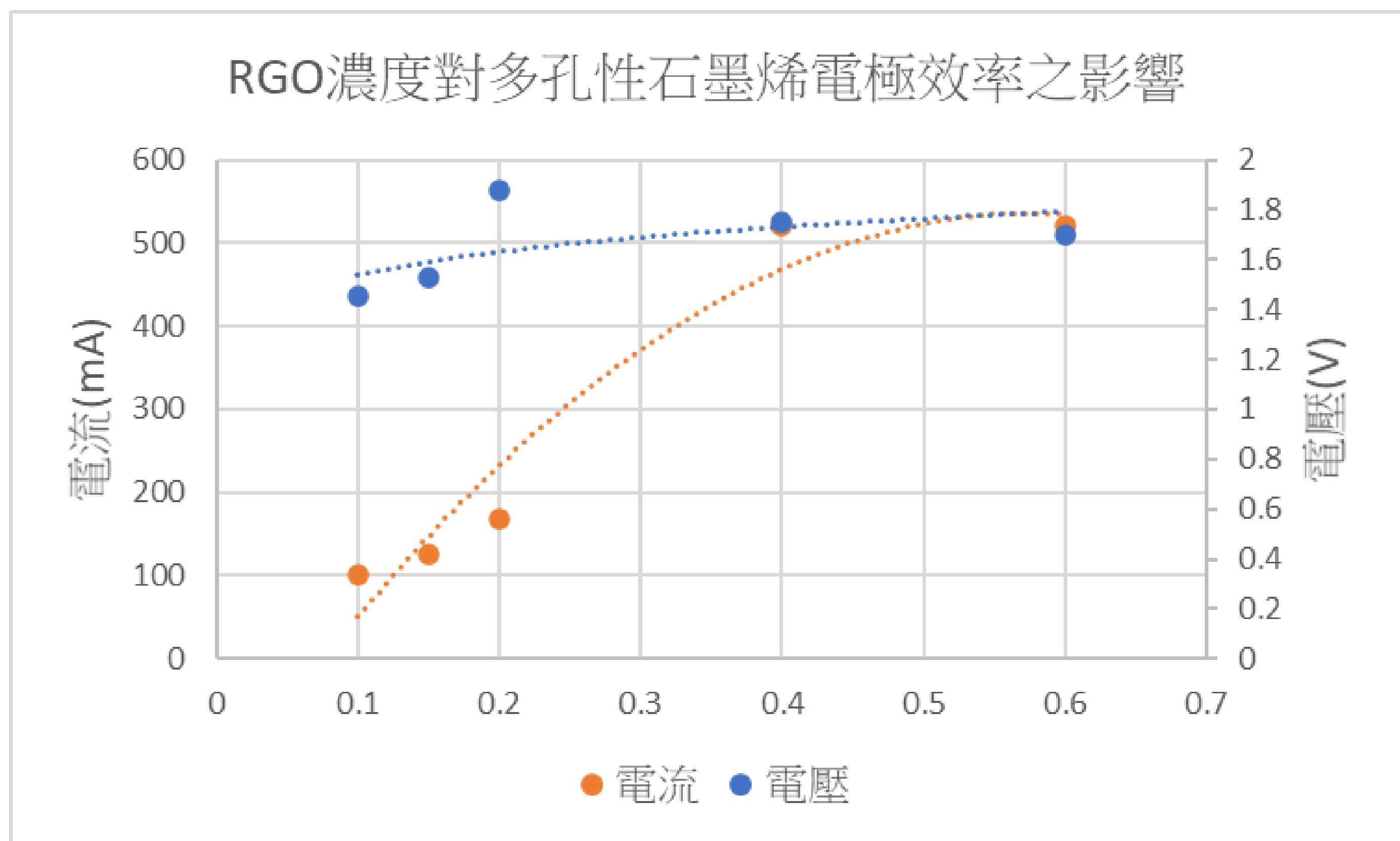
※ 陽極：鎂片 / 陰極：自製電極

※ 電解質：NaCl 飽和溶液 / 空氣電池

RGO 濃度對多孔性石墨烯電極效率關係表

濃度 (g/3ml)	0.1	0.15	0.2	0.4	0.6
電壓(V)	1.45	1.53	1.88	1.75	1.70
電流(mA)	102	126	168	520	520

- ※由數據可得知 RGO 約在 0.4g/3ml 溶劑的濃度時達到最高效率。
- ※濃度過低的 RGO 溶液在製作時，溶劑會被快速吸收，造成塗抹不均勻。
- ※濃度過高(0.6g)的 RGO 溶液在製作完成後則會出現粉末剝落的現象。
- ※綜合以上數點可得知最佳電極製作的 RGO 濃度比例為 0.4g/3ml 溶劑。

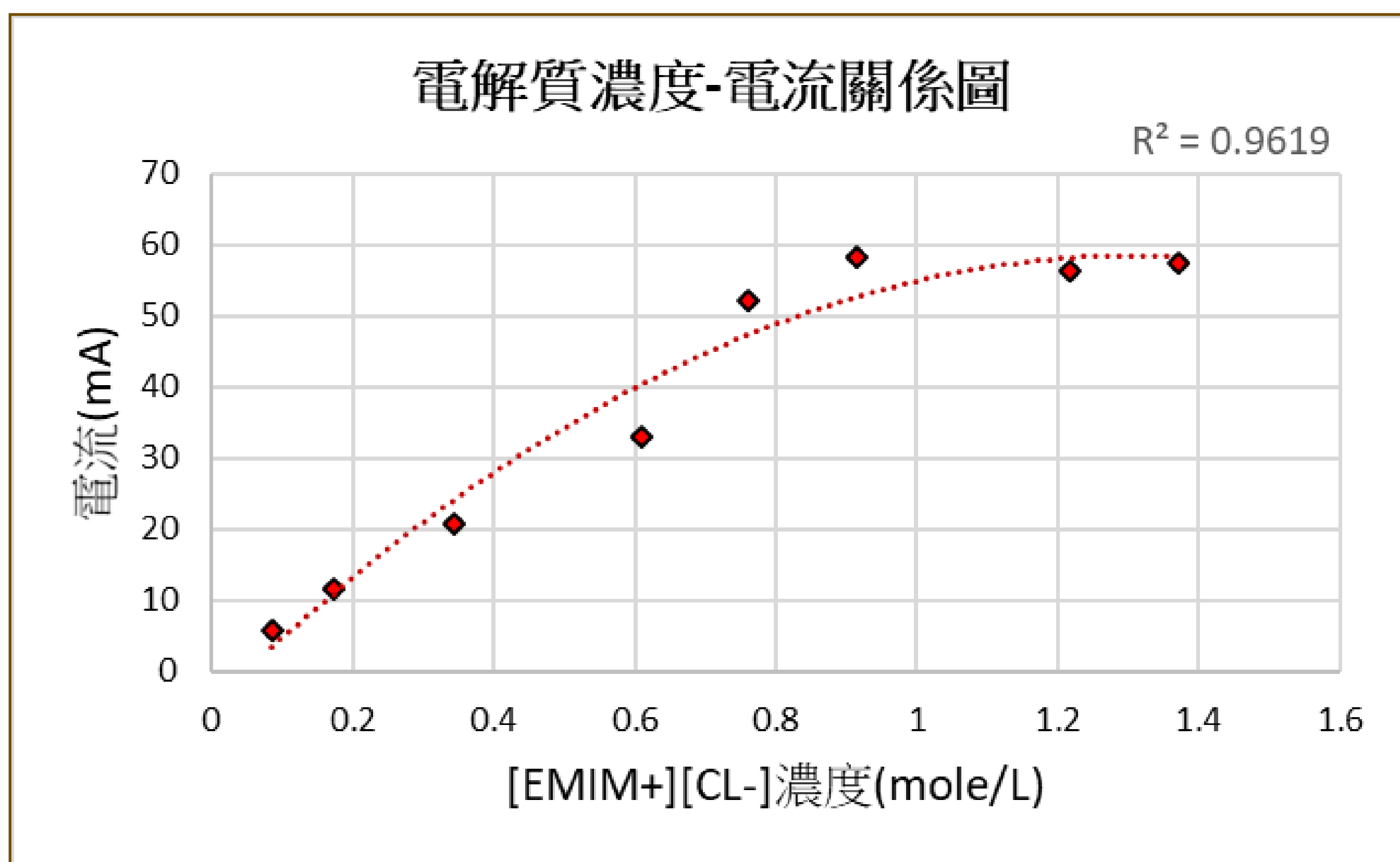


實驗三：探討離子液體[EMIM]Cl 濃度對二氧化碳電池效能之影響

※ 陽極：鎂片 / 陰極：市售白金碳膜電極

[EMIM]Cl 濃度對電池短路功率關係表

[EMIM]Cl 濃度 (M)	短路電流 (mA)	空載電壓 (V)
0.086	5.76	1.82
0.172	11.5	1.29
0.343	20.8	1.38
0.609	32.9	1.62
0.761	52.1	1.28
0.914	58.1	1.91
1.218	56.3	1.92
1.37	57.5	1.86

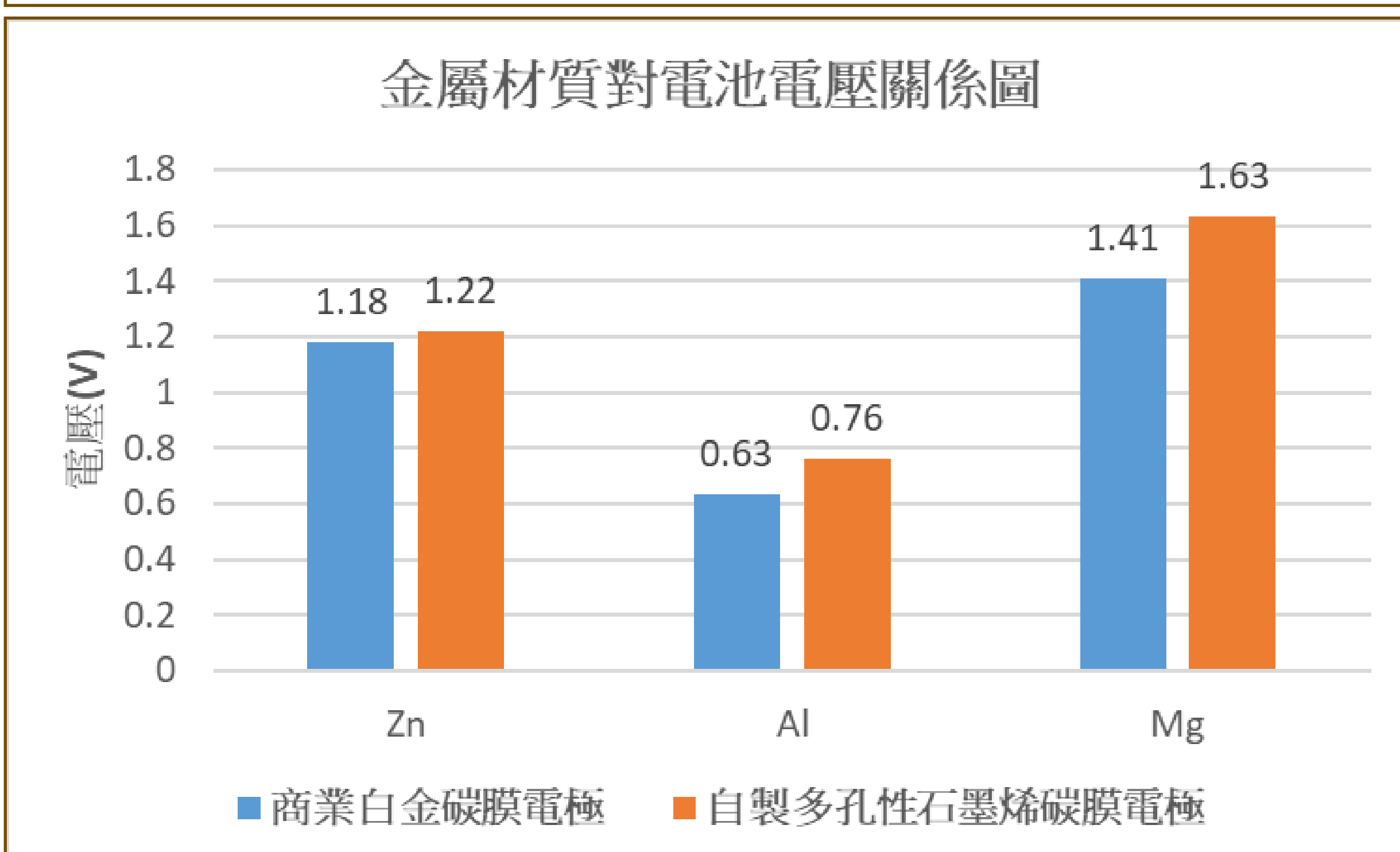
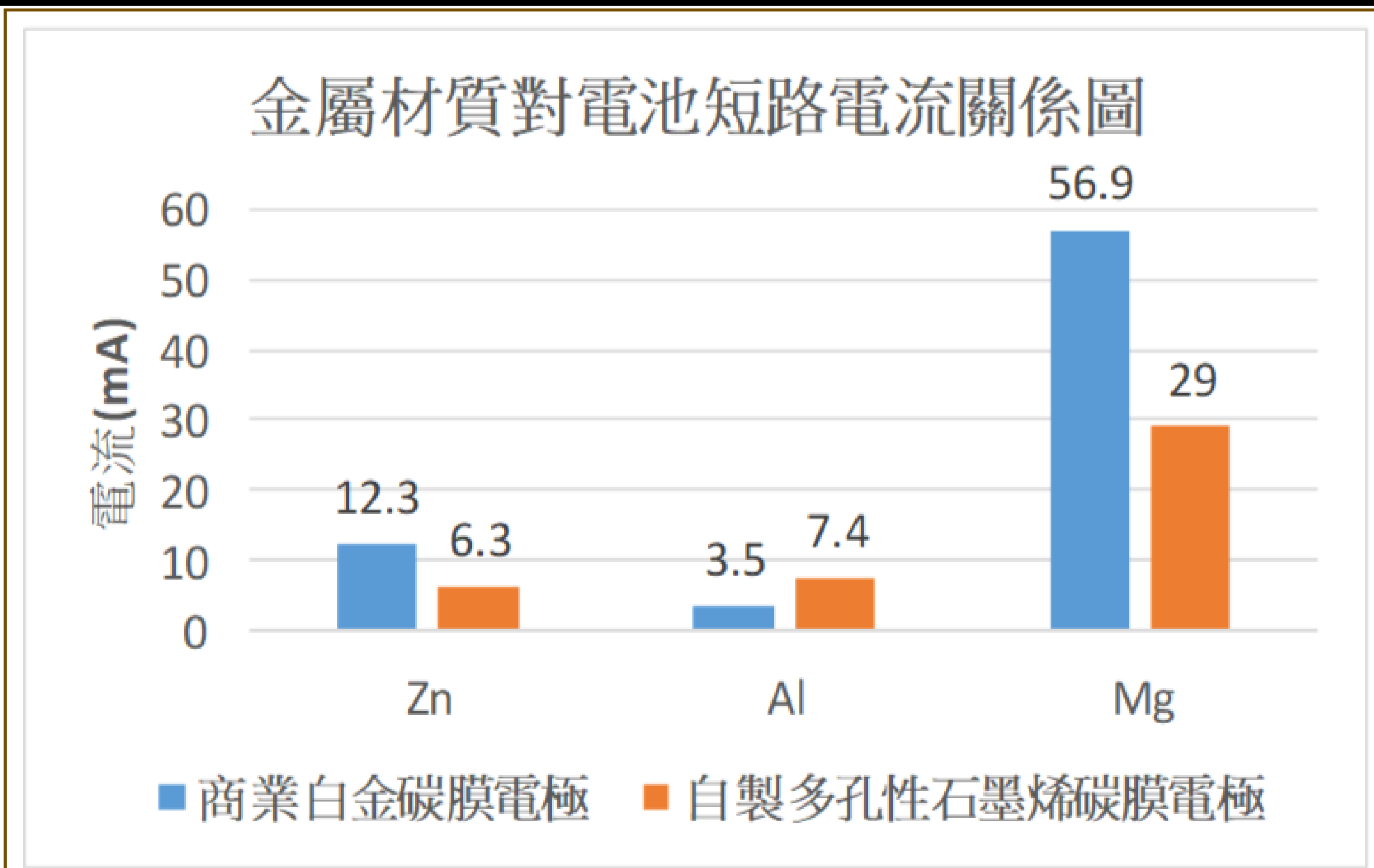


- ※[EMIM]Cl 溶液濃度在 0.914 M 可達到最大電流(58.1 mA)，隨後即使再增加[EMIM]Cl 濃度，電池電流並無有效增加
- 因此本研究之後續實驗，[EMIM]Cl 濃度皆採用 1M 濃度為標準。

實驗四：探討不同電極材質對二氧化碳電池效能之影響

[EMIM]Cl 濃度對電池短路功率關係表

陽極金屬	商業白金碳膜電極		自製多孔性石墨烯碳膜電極	
	電壓(V)	電流(mA)	電壓(V)	電流(mA)
Zn	1.18	12.3	1.22	6.3
Al	0.63	3.5	0.76	7.4
Mg	1.41	56.9	1.63	29



- ※鎂金屬陽極產生的電壓及電流均大於鋅片與鋁片，因此陽極選擇採用鎂金屬。

- ※自製多孔性石墨烯碳膜電極發電流量不及商業白金碳膜電極
- ※自製多孔性石墨烯碳膜電極放電電壓高於商業白金碳膜電極

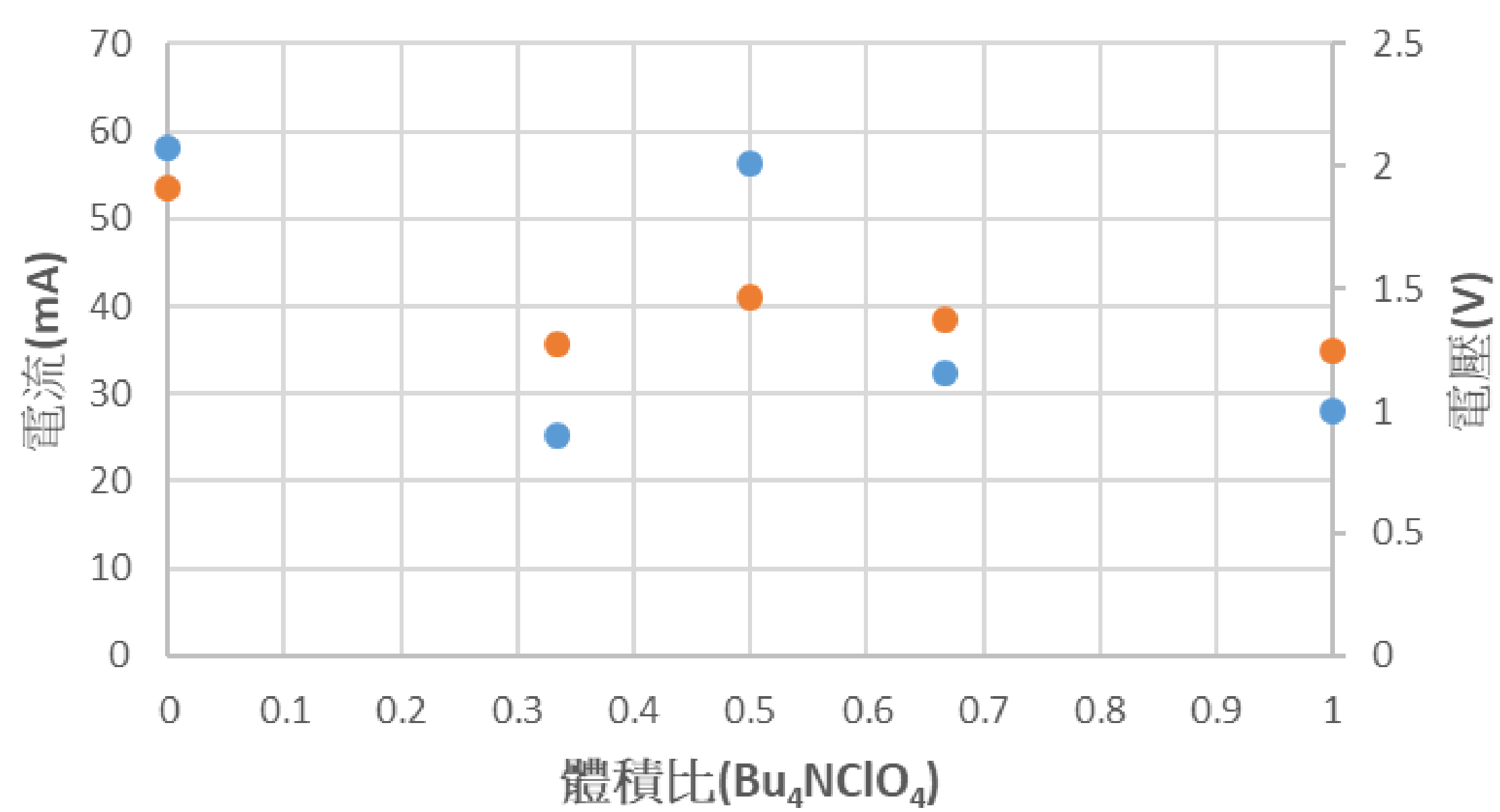


## 實驗五：探討Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>添加量對二氧化碳電池效能之影響

EMIM<sup>+</sup>Cl與Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>比例對電池效率關係表

EMIMCl	Bu <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	比例	電流(mA)	電壓(V)
1	0	0	58.1	1.91
2	1	0.333333	25.2	1.271
1	1	0.5	56.2	1.469
1	2	0.666667	32.4	1.377
0	1	1	28.1	1.244

EMIM<sup>+</sup>Cl與Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>比例對電池效率關係圖



※添加 Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> 作為催化劑於電解液中，電流並無明顯上升或優化，且多數對照組之電流大小下降。因此我們決定不添加 Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>。

## 實驗六：探討集電網對陰極導電性之影響

集電網裝設對電池短路電流關係表

EMIMCl	Bu <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	比例	電流(mA)	
			無銅網	有銅網
2	1	0.33	25.2	41.6
1	1	0.5	56.2	82.8
1	2	0.67	32.4	45.7

※由數據中可觀察到使用銅網可大幅增加電流大小，同時增加電池效率和穩定度。

因此在往後的實驗中都使用銅網，以提升電池效能及便於觀察紀錄數據。

## 伍、討論

1. 使用市售白金碳膜電極具備較高電流，自製多孔性石墨烯電極有較高電壓。  
推測為市售碳膜電極具有催化劑，而自製 GA 電極則可使電池內電阻降低
2. 電池發電的過程中，在陽極上會逐漸形成草酸鎂氧化層，使電池發電功率漸漸降低。  
可以尋找將草酸鎂溶下的溶劑加入電解質中，使續航力提高。
3. 根據文獻，添加 Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> 應使電池效率提升，實驗結果並沒有觀察到提升效果。
4. 從化學反應式中可以發現，除了二氧化碳以外，電池還需要氧氣催化才能夠運作，所以接下來將研究改變二氧化碳與氧氣的比例，以求得發電的最高效率。
5. 如火力發電廠或是垃圾焚化廠等高碳排的設施，會同時產生許多的雜質以及高溫。之後的研究也會研究模擬煙囪廢氣測試其效能，以求應用於現實生活中。

## 陸、結論

### 一、創作特點：

1. CO<sub>2</sub> 燃料電池高效的二氧化碳捕獲與封存，減少 CO<sub>2</sub> 排放量
2. 常溫常壓下即可操作，不需外在的壓力平衡設計。
3. 鎂/CO<sub>2</sub> 燃料電池發電電壓 1.6 V，重量小、體積小、系統結構簡單。
4. 具有良好的環保性，其產生電能後，產物主要為草酸鎂，這些物質經處理後皆可再使用，符合綠色環保循環經濟理念。

### 二、電池優勢

1. 電池造價低、機構簡單
2. 電池完全封閉、堅固耐用
3. 二氧化碳電池產值高
4. 符合環保的綠色循環經濟理念
5. 不需要經常維修

## 柒、參考資料

1. 林佳璋, 劉文宗, 工業技術研究院化學工業研究所, “二氧化碳回收技術”
2. G. A. Olah, B. Török, J. P. Joscsek, I. Bucsi, P. M. Esteves, G. Rasul, G. K. Surya Prakash, Efficient chemoselective carboxylation of aromatics to arylcarboxylic acids with a superelectrophilically activated carbon dioxide-AlCl<sub>3</sub>/Al system. J. Am. Chem. Soc. 124, 11379-11391 (2002).
3. A. N. Sarve, P. A. Ganeshpure, P. Munshi, Carboxylation of toluene by CO<sub>2</sub> generating p-toluic acid: A kinetic look. Ind. Eng. Chem. Res. 51, 5174-5180 (2012).
4. R. Angamuthu, P. Byers, M. Lutz, A. L. Spek, E. Bouwman, Electrocatalytic CO<sub>2</sub> conversion to oxalate by a copper complex. Science 327, 313-315 (2010).
5. K. Takechi, T. Shiga, T. Asaoka, A Li - O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> battery. Chem. Commun. 47, 3463 - 3465 (2011).
6. Y. Liu, R. Wang, Y. Lyu, H. Li, L. Chen, Rechargeable Li/CO<sub>2</sub> - O<sub>2</sub> (2:1) battery and Li/CO<sub>2</sub> battery. Energy Environ. Sci. 7, 677 - 681 (2014).
7. Revel, R.; Audichon, T.; Gonzalez, S. Non-Aqueous aluminium-air battery based on ionic liquid electrolyte. J. Power Sources 272, 415-421 (2014).
8. Das, S. K.; Xu, S.; Archer, L. A. Carbon dioxide assist for non-aqueous sodium - oxygen batteries. Electrochem. Commun. 27, 59-62 (2013).