

中華民國第 63 屆中小學科學展覽會
作品說明書

高中組 工程學(二)科
(鄉土)教材獎

052410

鋁程有快有慢－鋁空氣電池的特性探討

學校名稱：臺中市立大甲高級中等學校

| | |
|---|------------------|
| 作者： 高二 鄭園儒 高二 葉珮姍 高二 郭芷安 | 指導老師： 陳孟男 |
|---|------------------|

關鍵詞：氧化還原、鋁空氣電池、緩蝕劑

摘要

本研究將回收鋁罐的鋁片組裝成鋁空氣電池，改變碳層、電解液濃度、緩蝕劑種類等面向探討鋁空氣電池電流、電壓及電池效能。研究結果顯示以石墨棒粉末及塗佈量 $0.1\text{g}/\text{cm}^2$ 的碳層， 1.0M 氫氧化鉀作為電解質時有最高的電壓表現。以此作為單電池串聯 3 個電池可提供約 3.80V 電壓，並持續供電運作 9.7 小時以上。以三種緩蝕劑添加在 8.0M 氫氧化鉀電解液中，錫酸鈉與氧化鋅對於鋁金屬的減緩腐蝕效果較檸檬酸為佳，將 0.1M 錫酸鈉與 0.1M 氧化鋅加入 8.0M KOH 電解液組裝 3 電池組，其電池效能低於以 1.0M KOH 為電解質效能表現，添加 0.1M 錫酸鈉在 1.0M KOH 在安全放電過程中延長電池壽命約 14.3%。

壹、前言

一、研究動機

高一時擔任學校負責回收廠的環保志工，常整理許多鋁罐的回收物，國中自然課提到鋁是地殼含量第三高的元素，是存量最高的金屬，回收的鋁罐是否有其他用途呢？近年來，由於電動車的蓬勃發展，電池議題逐漸被重視，尤其是近幾年才被發明出來的空氣電池，更是很多科學家致力於改良發明的重點。而我們注意到了鋁空氣電池，鋁是活性大的金屬，具有較高的氧化電位，可以產生較高的電壓，但因鋁是兩性元素，常用的強鹼電解液會腐蝕鋁金屬影響電池的壽命，在查詢文獻過程中認識緩蝕劑這類化學物質可減緩金屬的腐蝕速率，進一步探討緩蝕劑添加對鋁空氣電池特性及效能影響。

二、研究目的

(一)探討利用回收鋁罐的鋁金屬組裝成鋁空氣電池可行性。

(二)鋁空氣電池的結構設計、組裝及模組化研究。

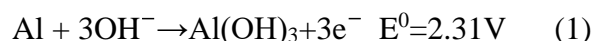
(三)鋁空氣電池串聯的效能研究。

(四)緩蝕劑添加對於鋁空氣電池的效能影響研究。

三、文獻回顧

鋁空氣電池(Aluminum air battery)是透過金屬鋁和空氣中的氧氣進行氧化還原反應將化學能轉為電能的裝置作用發電的電池。陽極是鋁金屬，陰極通常是多孔的碳粉或其他含碳的材料。鋁金屬是質輕的材料，陰極所需的反應物(氧氣)直接由空氣取得，是一種材料成本相對低廉的電池。

鋁金屬電極於鹼性溶液中的化學反應方程式如式(1)，同時會發生產生氫氣的反應如式(2)所示，反應過程中會消耗鋁金屬，因此需藉由更換鋁電極來延長使用壽命及重複使用。




鋁空氣電池曾於1970~1980 年代發展使用於電動車、軍事、緊急電源等較大型的應用，例如美鋁公司(Alcoa)在2014年完成由以色列飛能(Phinergy)研發成功的鋁空氣電池(Al-

air batteries)，並且達成航距超過1千英哩（1.6千公里）的測試，但仍有鋁電極的腐蝕問題，鋁空氣電池在放電過程會導致陽極腐蝕而產生氫氣，導致陽極材料的損失消耗，並增加電池內部損耗及電池結構損壞的問題，距離大量商業化仍有許多問題需要克服。

由於鋁空氣電池最需要克服的問題是陽極材料的損耗及更換，許多研究提到在強鹼電解質中加入化學物質來減緩鋁電極的腐蝕，這類物質稱為緩蝕劑。林琮祐(2015)在 6M KOH 添加 0.05M 錫酸鈉之電解液配方有效提升電池能量密度。王志華等(2009)在鋅空氣電池中將有機物聚乙二醇加入到 8M 氫氧化鉀溶液中可有效減緩電極腐蝕。緩蝕劑一般可分為無機緩蝕劑與有機緩蝕劑，無機緩蝕劑主要包括金屬單質、金屬氧化物、金屬氫氧化物及其鹽類等，例如錫酸鈉、氧化鋅，通過合金化或者置換反應在鋁的表面形成一層保護膜達到緩蝕的目的。有機緩蝕劑是通過物理或化學吸附在電極表面形成屏障作用的吸附層，從而達到緩蝕的作用，例如聚乙二醇(PEG)、胺類、胺基酸類及有機酸等，有機緩蝕劑吸附在電極表面，占據了電極表面腐蝕反應的活性部位，提高電化學反應的活化能，進而達到緩蝕的效果。


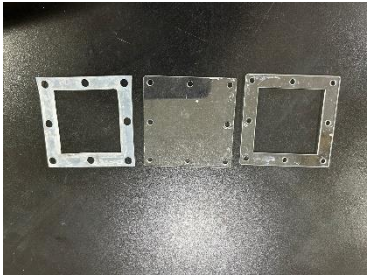

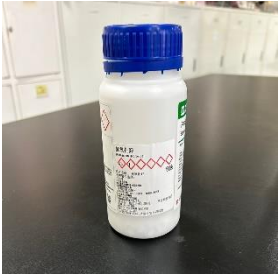

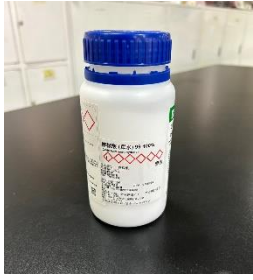
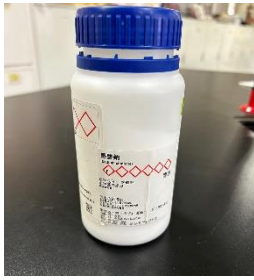


貳、研究設備及器材

一、研究設備

| 名稱 | Vernier 數位資料收集器 | 電壓、電流感應器 | Rigaku XRD(東海大學協助) |
|----|---|---|---|
| 圖片 |  |  |  |
| 備註 | 紀錄電壓、電流 | 偵測電壓、電流 | 測量電壓、電流 |
| 名稱 | 電磁加熱攪拌器 | 烘箱 | 分析天平 |
| 圖片 |  |  |  |
| 備註 | 攪拌配置溶液 | 烘乾反應過後的鋁片 | 測量鋁片重量 |

二、研究器材及藥品

| | | | |
|----|---|--|---|
| 名稱 | 燒杯 | 鑷子 | 針筒及針頭 |
| 圖片 |  |  |  |
| 備註 | | | 注射電解液用 |
| 名稱 | 海綿紗布塊 | 鱷魚夾 | 刮勺 |
| 圖片 |  |  |  |
| 備註 | 磨鋁片與銅片 | | |
| 名稱 | 滴管 | 打洞器 | 擦拭紙 |
| 圖片 |  |  |  |
| 備註 | | | 吸附電解液 |
| 名稱 | 透氣膠帶(3M 公司) | 三用電表 | 裁紙刀 |
| 圖片 |  |  |  |
| 備註 | 塗佈碳粉用 | 塗佈碳粉用 | |
| 名稱 | 各式剪刀 | LED 小燈泡 | 量筒 |
| 圖片 |  |  |  |
| 備註 | 裁切鋁片 | | |

| | | | |
|----|---|---|---|
| 名稱 | 螺絲與螺帽 | 壓克力板與矽膠墊片 | 碳粉 |
| 圖片 |  |  |  |
| 備註 | 固定電池組 | 電池組 | 碳層 |
| 名稱 | 氫氧化鉀(試藥級) | 氧化鋅(試藥級) | 檸檬酸(試藥級) |
| 圖片 |  |  |  |
| 備註 | 電解液 | 緩蝕劑 | 緩蝕劑 |
| 名稱 | 錫酸鈉(試藥級) | 鋁罐及鋁片 | 銅片 |
| 圖片 |  |  |  |
| 備註 | 緩蝕劑 | 負極 | 正極導電金屬 |

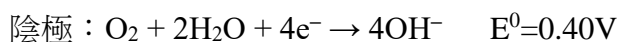
參、研究過程與方法

一、鋁空氣電池原理及初階單電池設計：

(一)鋁空氣電池的原理

金屬空氣電池是化學電池的一種，以金屬為負極(陽極)材料，空氣中的氧氣或是純氧氣為正極(陰極)材料，電解液多為強鹼。鋁金屬是地殼含量第二多的金屬，是質輕、高導電率且氧化電位高的金屬，它在地表的儲量豐富，以鋁金屬作為金屬空氣電池的陽極材料則為鋁空氣電池的理想材料。

鋁空氣電池的陰陽極反應如下，鋁做為陽極，它會氧化成氫氧化鋁。



上述總反應的電位差在標準狀態下為+2.71V，為自發性化學反應，其運作示意圖如圖1。

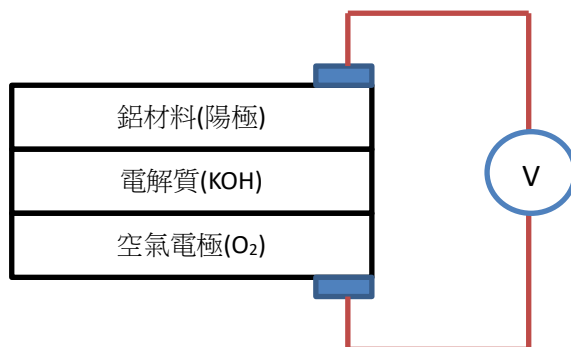


圖 1：鋁空氣電池簡易結構圖

(二)鋁空氣電池單電池設計

電池組成為陽極材料、電解質及陰極材料，陽極以回收的鋁罐裁切成鋁片為材料，達到廢棄物再利用的目的，而陰極組成及電解質部分則分別作以下探討：

1. 空氣電極碳層塗佈方式的比較

因要確保空氣電極維持透氣的狀態，使用化妝棉及透氣膠帶作為石墨棒碳粉塗佈的載體，並控制塗佈的碳粉量，發現碳粉在化妝棉上的吸附效果並不理想，使用透氣膠帶較能吸附碳粉且均勻分散，估算將透氣膠帶均勻塗佈的最大碳粉量約 0.1g/cm^2 ，但是否可用更少的碳粉，因此比較 0.1g/cm^2 、 0.05g/cm^2 、 0.01g/cm^2 三種塗佈量的電池效果。

2. 空氣電極不同碳來源對電池電壓的影響

在生活中我們取得的碳粉有影印機碳粉、化學實驗室石墨棒碳粉及乾電池中碳棒磨粉，將三種碳粉以 0.1g/cm^2 塗佈量塗在 $5\text{X}5\text{cm}^2$ 的透氣膠帶上作為空氣電極，比較電池電壓大小。

3. 電解質濃度對電池電壓的影響

金屬空氣電池以強鹼溶液為電解質，研究以氫氧化鉀溶液為電解質，分別以 1M、2M、4M、8M 的濃度探討對電池電壓的影響。

二、電池結構的優化及電池組設計：

(一)電池結構的優化

因鋁空氣電池以氫氧化鉀溶液為電解質，為使電池方便攜帶、組裝且防止漏液，須將氫氧化鉀溶液滴加於易吸水的載體，同時組裝電池時能使電池牢固，參考王智民等(2011)提出的鋁空氣電池結構稍做修正，將電解液的空間以擦拭紙堆疊，總厚度約 4mm，再依序將壓克力底板(厚度 2mm)、鋁片、矽膠墊片(厚度 1mm)、壓克力框板(厚度 2mm)、矽膠墊片(厚度 1mm)、塗佈碳粉透氣膠帶及壓克力框板(厚度 2mm)堆疊固定，組裝成單電池，並以螺絲鎖緊電池各部位，強化電池結構的穩定性。

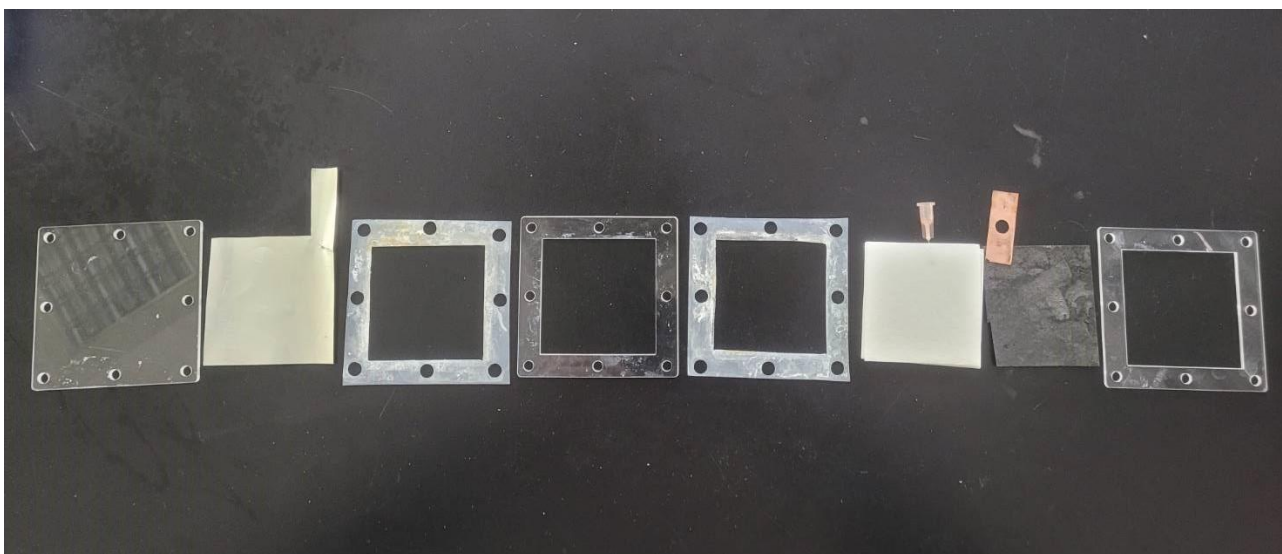


圖 2：鋁空氣電池結構圖



圖 3：組裝完成單電池



圖 4：以注射針筒注入電解液

原本電解質的滴加是將擦拭紙浸泡在固定量的氫氧化鉀溶液中，因擦拭紙實際吸收量與滴加量有落差，改以注射針筒注入所需的電解質溶液，使用注射針筒注入電解液如圖 4。

(二)電池組串聯效能測試

1. 雙電池串聯

將 2 組電池串聯後，連接數位感測器的電壓及電流感應器，並接上紅色、藍色 LED 燈泡，測量電壓及電流變化，以及燈泡發光情形。

2. 三電池串聯

將 3 組電池串聯後，連接數位感測器的電壓及電流感應器，並接上紅色、藍色 LED 燈泡，測量電壓及電流變化，以及燈泡發光情形。

三、緩蝕劑添加對電池效能的影響：

(一)緩蝕劑減緩鋁電極腐蝕速率的可行性探討：

在探討鋁空氣電池單電池設計時使用不同濃度的氫氧化鉀溶液作為電解質，雖然高濃度電解質具有高離子濃度，理論上有助於提升電子傳遞速率，但對於鋁電極有較強的腐蝕性，因此在使用高濃度氫氧化鉀時加入緩蝕劑預期能降低鋁電極的腐蝕速率，延長鋁空氣電池的使用壽命。為了解緩蝕劑對鋁電極腐蝕的影響，以電池劇烈反應產生大量氫氣的時間點作為電池的壽命，探討三種緩蝕劑加入高濃度氫氧化鉀溶液中是否能減緩鋁電極腐蝕速率，延長電池壽命。

(二)緩蝕劑添加對電池效能的影響及陽極表面特性

1. 緩蝕劑濃度對電池效能的影響：

將鋁空氣電池的電解質改用 8.0M KOH，添加不同濃度的錫酸鈉與氧化鋅作為緩蝕劑，串聯 2 個電池組，探討不同濃度緩蝕劑添加應用在高濃度電解質電池的可行性及對電池效能的影響。

2. 三電池組串聯的電池效能探討

為了使白色 LED 運作發光，以上述串聯 3 個電池組的最佳緩蝕劑濃度串聯 3 個高濃度電解質電池組，連接電壓及電流感測器觀察長時間的電壓及電流變化，並與 1.0M KOH 原串聯模組比較。

(三)緩蝕劑添加對陽極表面產物的特性探討

鋁空氣電池放電後陽極(鋁金屬)會形成氧化鋁或氫氧化鋁的產物，當加入緩蝕劑錫酸鈉或氧化鋅時，在放電過程中理論上會形成錫、鋅的化合物，因此藉由 XRD 繞射分析儀器觀察鋁金屬表面結構分析產物種類。

肆、研究結果

一、鋁空氣電池單電池設計

(一)空氣電極碳層塗佈方式的比較

實驗結果顯示 $0.1\text{g}/\text{cm}^2$ 、 $0.05\text{g}/\text{cm}^2$ 、 $0.01\text{g}/\text{cm}^2$ 三種石墨棒碳粉塗佈量的電池效果，反應初期以 $0.1\text{g}/\text{cm}^2$ 有較高的電壓，隨著時間拉長三種塗佈量的電壓趨於接近，約相差 $0.1\sim 0.15\text{V}$ ，但仍以 $0.1\text{g}/\text{cm}^2$ 稍高，考量電壓表現及碳粉塗佈的均勻程度以 $0.1\text{g}/\text{cm}^2$ 為最佳塗佈方式。

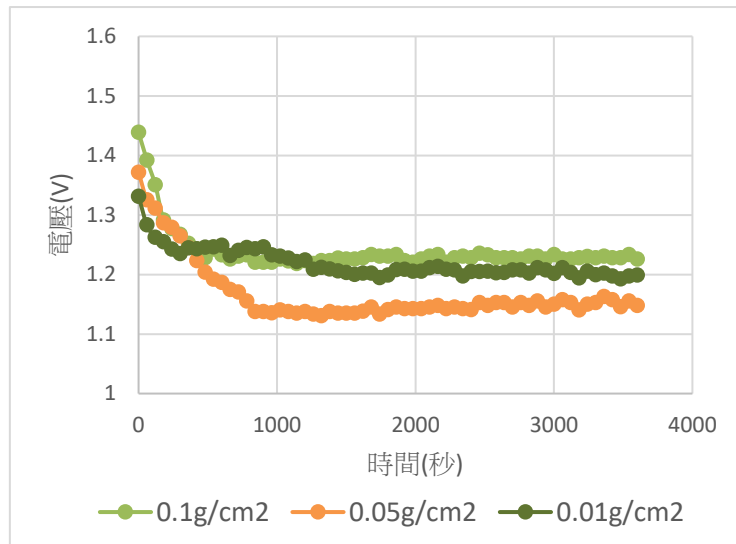


圖 5：不同石墨碳粉塗佈量的電池電壓比較

(二)空氣電極不同碳來源對電池電壓的影響

將影印機碳粉、化學實驗室石墨棒碳粉及乾電池中碳棒磨粉，分別以 $0.1\text{g}/\text{cm}^2$ 塗佈量塗在 $5\text{X}5\text{cm}^2$ 的透氣膠帶上作為空氣電極，測得的電池電壓如圖 6，實驗結果顯示放電初期的 600 秒石墨棒碳粉較其他 2 種碳粉的電池電壓高，而影印機碳粉初期電壓明顯較低，後續實驗的碳粉皆用石墨棒碳粉。

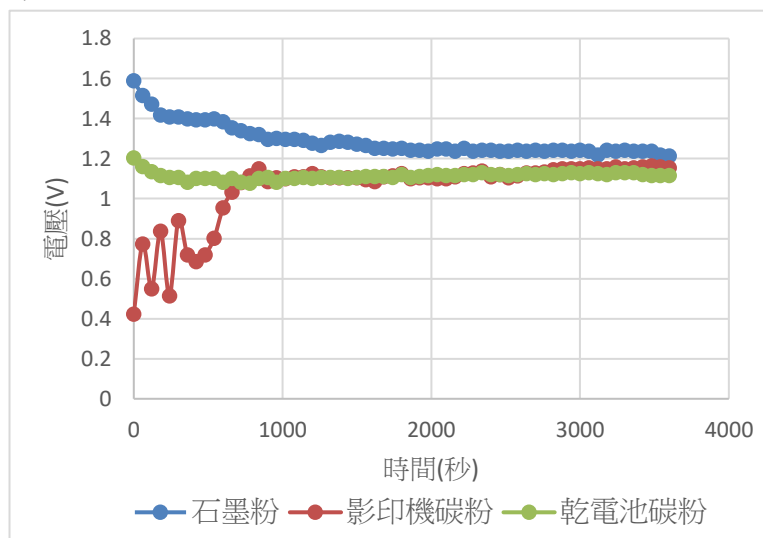


圖 6：不同碳粉來源的鋁空氣電池電壓比較

(三)電解質濃度對電池電位的影響

金屬空氣電池以強鹼溶液為電解質，研究以氫氧化鉀溶液為電解質，分別以 1.0M、2.0M、4.0M、8.0M 的濃度探討對電池電壓的影響，由實驗結果如圖 7 可知在電池放電前 20 分鐘 (1200 秒) 以 1.0M KOH 為電解質的電池電壓較高，20 分鐘後三種濃度的電壓大致相同，而以 8.0M KOH 為電解質的電池在反應約 10 分鐘發生劇烈反應釋放出大量氣體，鋁片呈現大面積腐蝕現象而停止紀錄，因此 8.0M 數據未呈現，各濃度反應後的鋁片如圖 9。

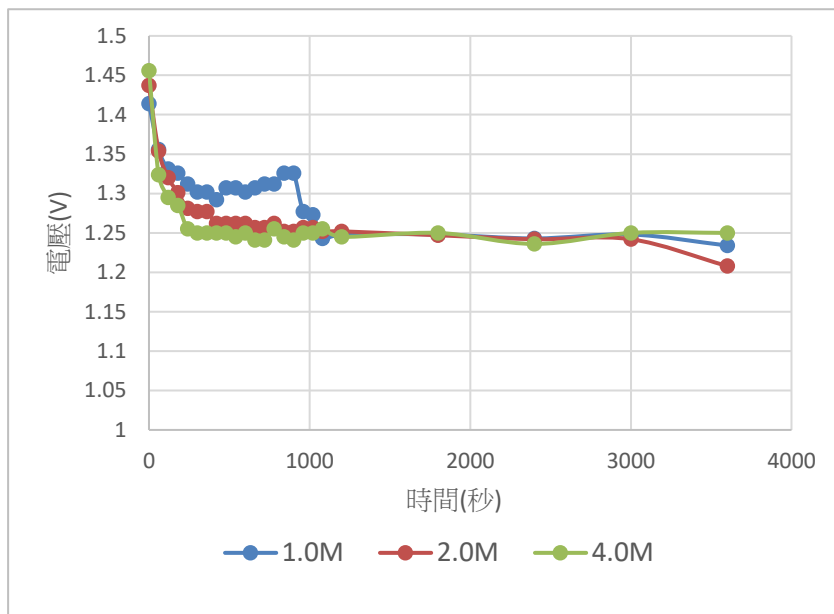


圖 7：不同氫氧化鉀濃度之鋁空氣電池電壓比較



圖 8：8.0M KOH 劇烈反應產生氣體

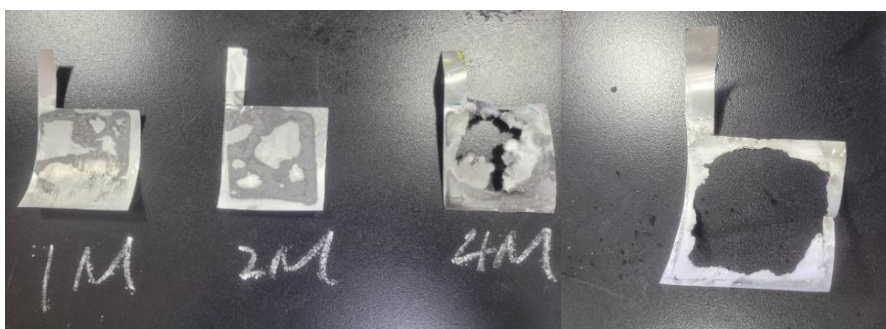


圖 9：不同氫氧化鉀濃度反應後的鋁片觀察(左至右為 1.0M、2.0M、4.0M、8.0M)

二、電池結構的優化及電池組設計：

(一)電池結構的優化：

擦拭紙厚度約 1mm，裁切成 5x5cm，堆疊 4 片後置入電池中央空隙，將塗佈碳粉的透氣膠帶在注射處對角線減去一小角，將電解液以針筒注入時觀察擦拭紙的浸濕情況，當電解液使用量為 8.0mL 可使擦拭紙完全浸濕。

(二)電池組串聯效能測試

1. 雙電池串聯

將 2 組電池串聯後，測量電壓約為 2.5V，且可使紅色 LED 燈泡發光，藍色 LED 燈泡出現非常微弱的光點，紅色 LED 燈泡發光後觀察到電池電壓下降 0.8V，測量結果如圖 10、圖 11。

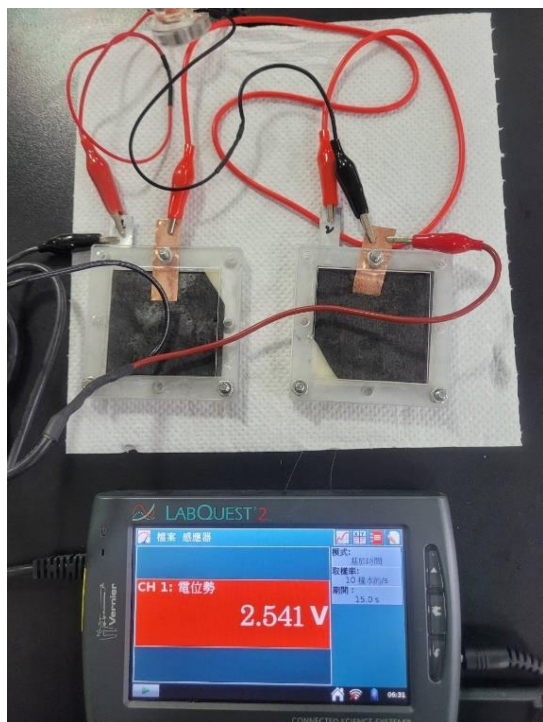


圖 10：2 組電池串聯後電池電壓(未接燈泡)

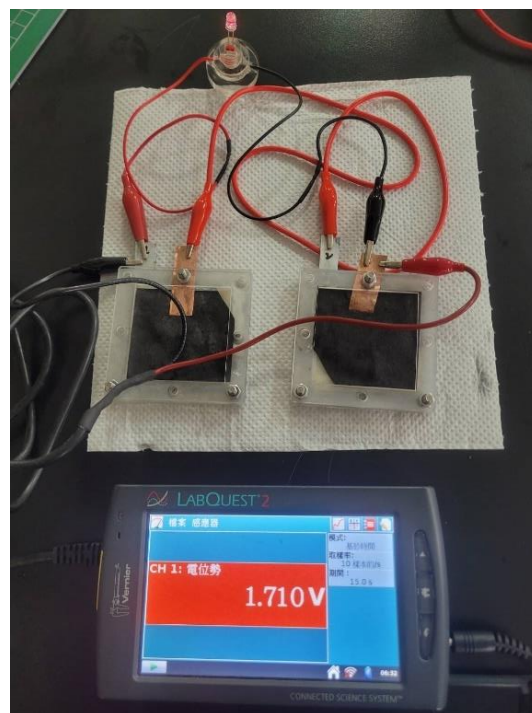


圖 11：2 組電池串聯後電池電壓(連接燈泡)

連接電壓及電流感應器，並接上紅色 LED，測量電壓及電流變化如圖 12、13。由實驗結果可觀察到電池放電初期電壓約 1.67~1.65V，電流約 0.0009A~0.0003A，隨著放電時間拉長，約 30000 秒(8.3 小時)電流接近 0，此時燈泡幾乎熄滅。由圖 14 可觀察到電池放電期間，在電壓約 1.64~1.67V，有 0.0003~0.009A 的電流，而電壓高於 1.67V 時，電流集中在約 0.009A，此時電池電功率最高，電池有最佳的效能。

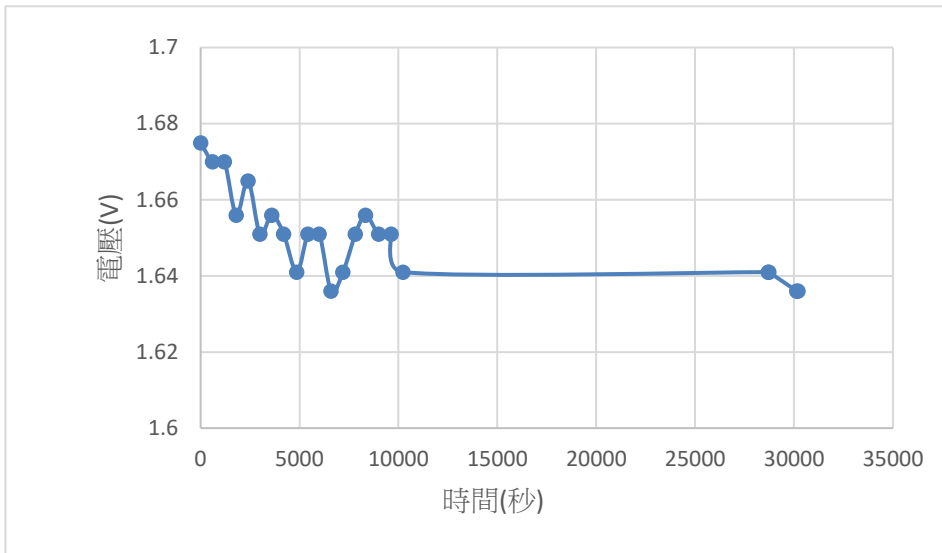


圖 12：2 電池串聯連接紅色 LED 電壓變化

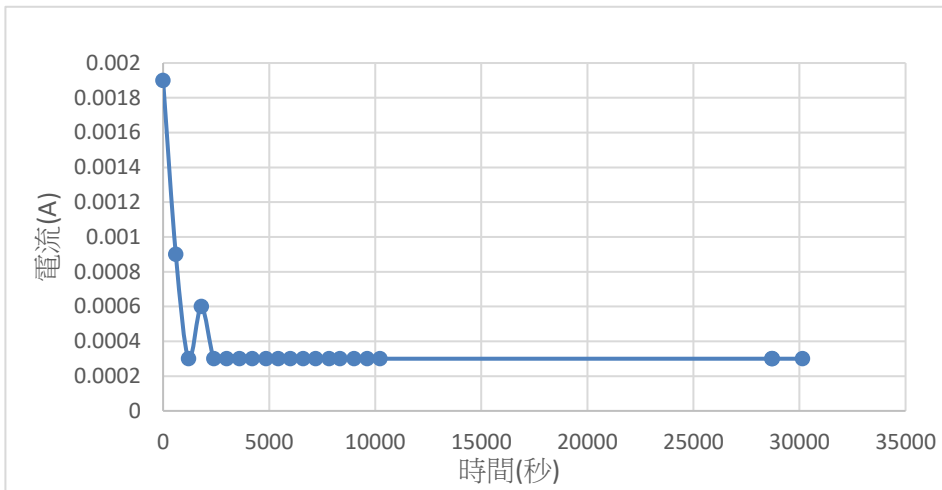


圖 13：2 電池串聯連接紅色 LED 電流變化

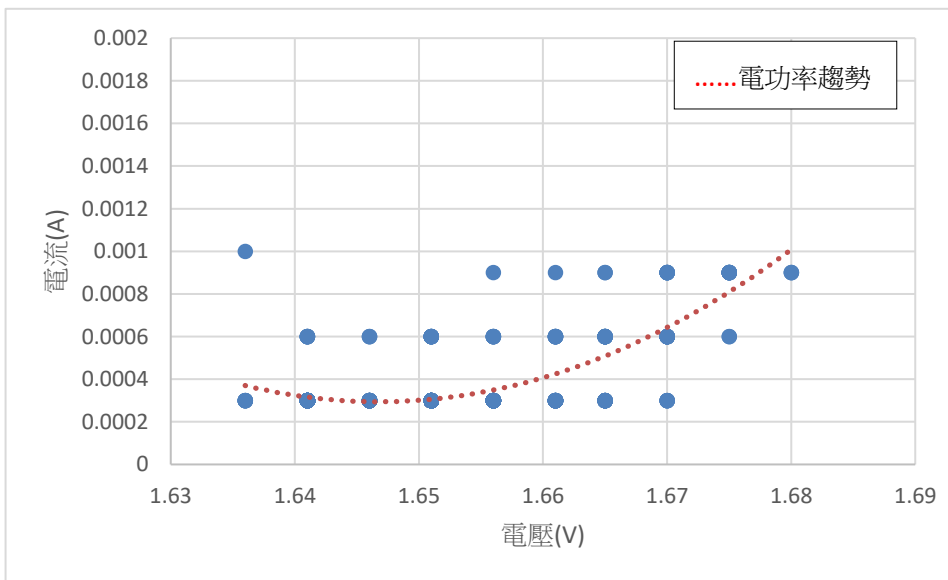


圖 14：2 電池串聯連接紅色 LED 的 I-V 圖

2. 三電池串聯

將 3 組電池串聯後，測量電壓約為 3.80~3.90V，且可使紅色及藍色 LED 燈泡發光，如圖 15、16，紅色 LED 燈泡發光後觀察到電池電壓下降如圖 17。

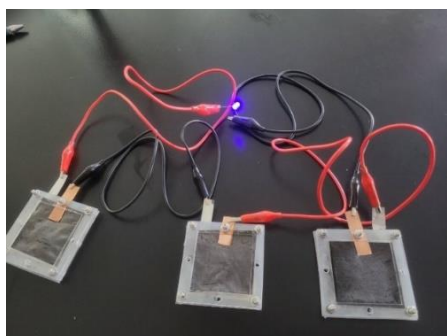


圖 15：串聯 3 組電池連接藍光 LED

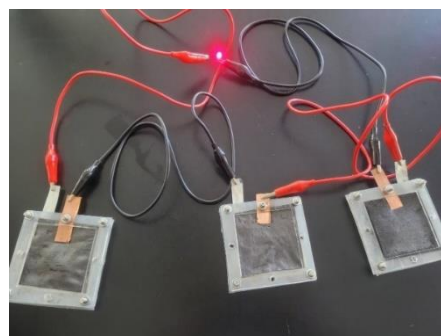


圖 16：串聯 3 組電池連接紅光 LED

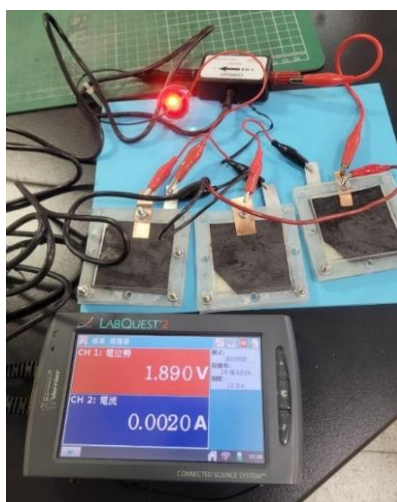


圖 17：3 電池串聯後電池電壓(連接燈泡)

連接電壓及電流感應器，並接上紅色 LED，測量電壓及電流變化如圖 18、19。由實驗結果可觀察到電池放電 5000 秒前電壓約 1.91~1.73V，電流約 0.002A~0.0003A，隨著放電時間拉長，約 25000 秒電壓降至約 1.70V 的最小電壓，電流降至 0.0004A，35000 秒時(9.7 小時)電流接近 0，此時燈泡幾乎熄滅。由圖 20 可觀察到電池放電期間，在電壓約 1.80~1.85V，有較高的電流約 0.0007~0.0020A，可提供較高的電功率，而在電壓低於 1.80V 時電流相對較低，約 0.0001~0.0007A。

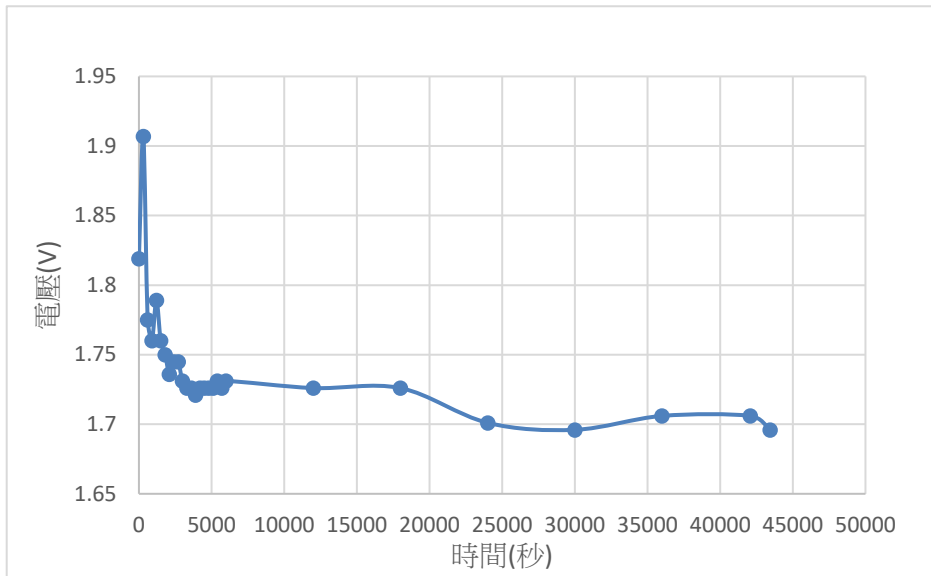


圖 18：3 電池串聯連接紅色 LED 電壓變化

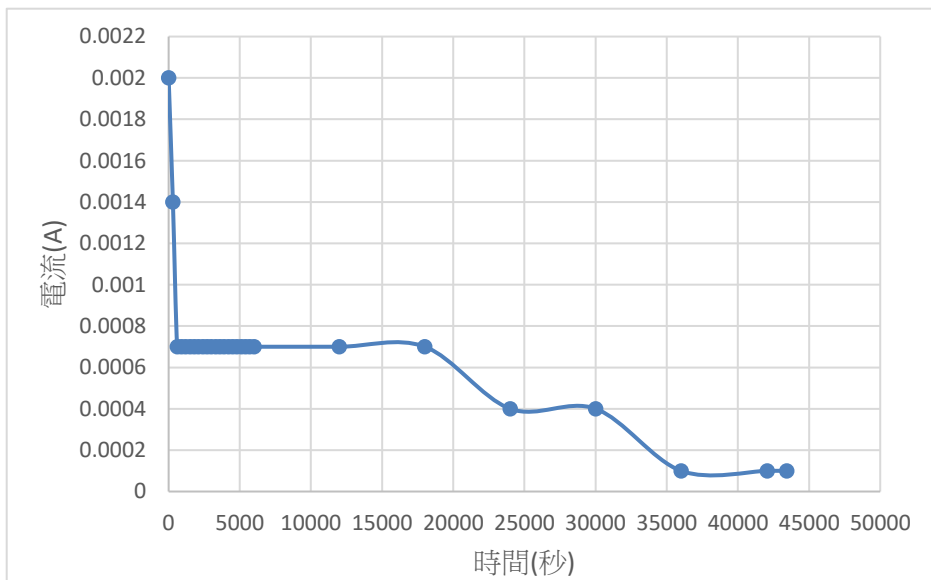


圖 19：3 電池串聯連接紅色 LED 電流變化

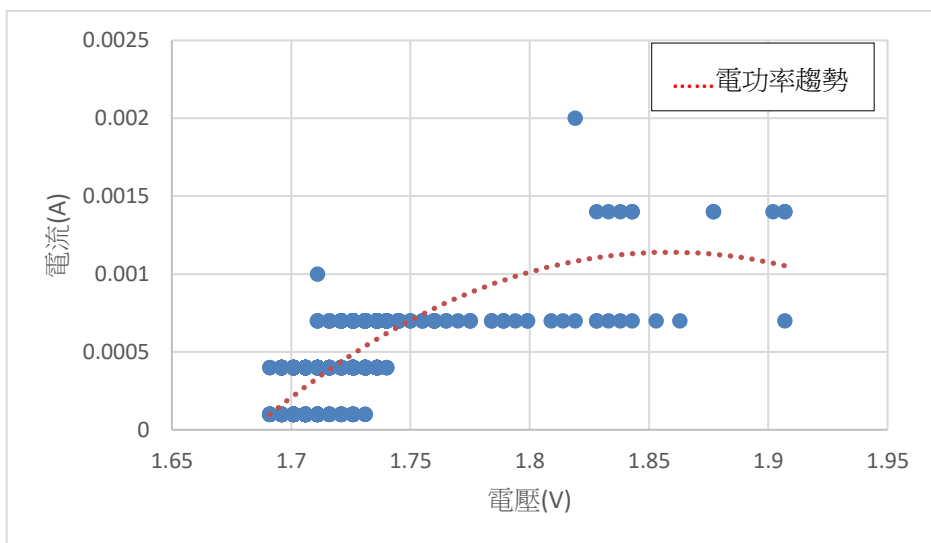


圖 20：3 電池串聯連接紅色 LED 的 I-V 圖

三、緩蝕劑添加電池效能的影響：

(一)緩蝕劑減緩鋁電極腐蝕速率的可行性探討：

表 1：三種緩蝕劑延長電極壽命的比較

| 電解液組成 | 8.0M KOH (未加緩蝕劑) | 8.0M KOH+ 0.1M 檸檬酸 | 8.0M KOH+ 0.1M 錫酸鈉 | 8.0M KOH+ 0.1M 氧化鋅 |
|------------|---------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 電池腐蝕時間 | 10 分 30 秒 | 13 分 36 秒 | 15 分 17 秒 | 14 分 50 秒 |
| 延長鋁電極壽命百分比 | | 29.5% | 45.5% | 41.3% |

延長鋁電極壽命百分比計算方式：

$$\text{延長鋁電極壽命百分比} = \frac{\text{加緩蝕劑電池腐蝕時間} - \text{未加緩蝕劑電池腐蝕時間}}{\text{未加緩蝕劑電池腐蝕時間}} \times 100\%$$

實驗結果顯示以錫酸鈉及氧化鋅作為緩蝕劑可明顯延長鋁電極的壽命達 40.0%以上。

(二)緩蝕劑添加對電池效能的影響

1. 緩蝕劑濃度對電池效能的影響：

將鋁空氣電池的電解質改用 8.0M KOH，添加 0.1M、0.2M、0.3M、0.4M 的錫酸鈉與氧化鋅作為緩蝕劑，串聯 2 個電池組，探討不同濃度緩蝕劑添加應用在高濃度電解質電池的可行性及對電池效能的影響，以電壓(V)及電流(A)的實驗結果繪製 I-V 圖，以錫酸鈉為緩蝕劑的實驗結果如圖 21，由圖可知在 8.0M KOH 中添加 0.1M 錫酸鈉有較佳的電池效能。

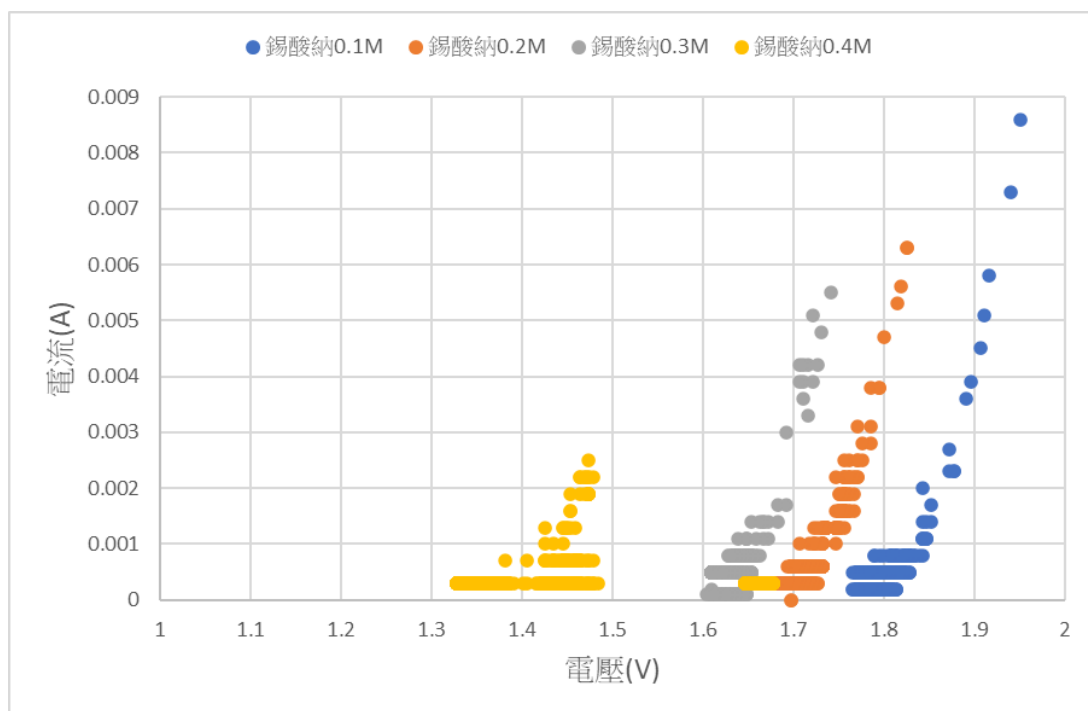


圖 21：錫酸鈉濃度對電池效能影響(I-V 圖)

以氧化鋅為緩蝕劑的實驗結果如圖 22，由圖可知在 8.0M KOH 中添加 0.1M 氧化鋅有較佳的電池效能，此結果與錫酸鈉的結果類似，並且電池效能在低濃度緩蝕劑優於高濃度緩蝕劑。

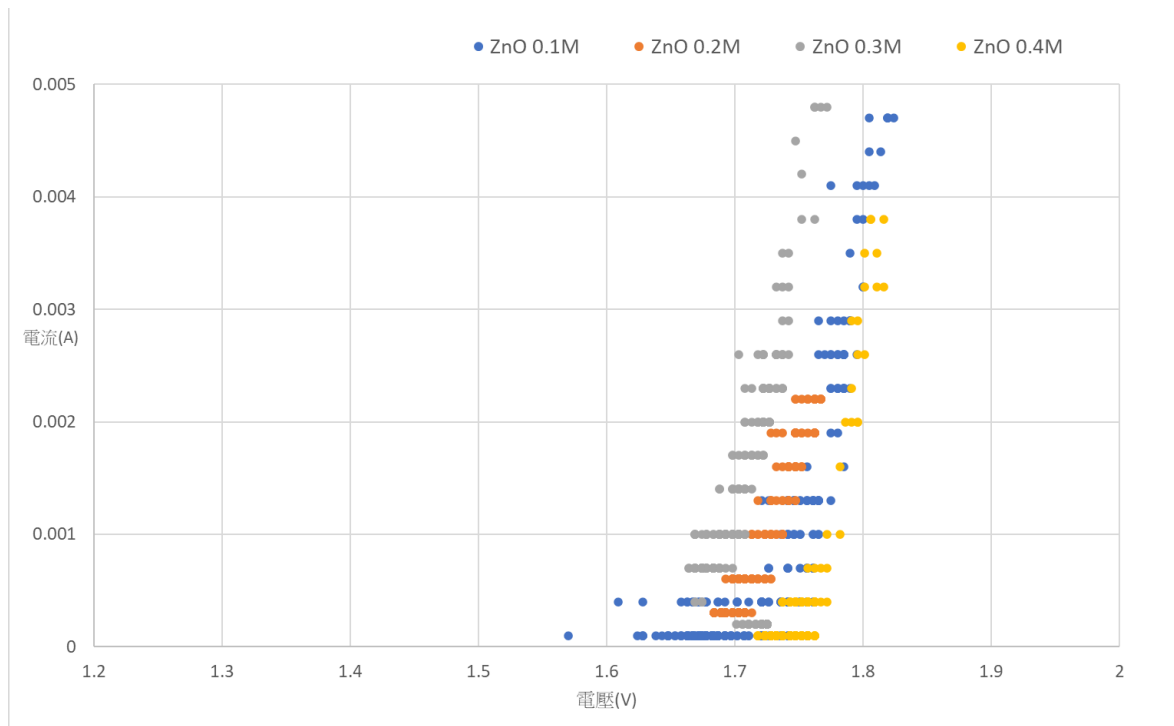


圖 22：氧化鋅濃度對電池效能影響(I-V 圖)

2. 三電池組串聯的電池效能探討

為了使白色或藍色 LED 運作發光，以 0.1M 緩蝕劑濃度串聯 3 個 8.0MKOH 電解質電池組，連接電壓及電流感測器觀察長時間的電壓及電流變化，並與 1.0M KOH 原串聯模組比較，連接白色 LED 測試結果如圖 23，均可使燈泡發光。



圖 23-1：錫酸鈉 0.1M+8.0MKOH 三電池組



圖 23-2 氧化鋅 0.1M+8.0MKOH 三電池組

連接電壓及電流感測器觀察長時間的電壓及電流變化，並以 I-V 圖表示電池電功率趨勢，藉此判斷電池效能，由圖 24 可看出當電解質 KOH 濃度為 1.0M 及 8.0M 時，添加緩蝕劑的電池效能均較未加緩蝕劑為佳，且 1.0M KOH 添加錫酸鈉緩蝕劑時較 8.0MKOH 的電池效能表現更好，有最佳的電池效能表現。

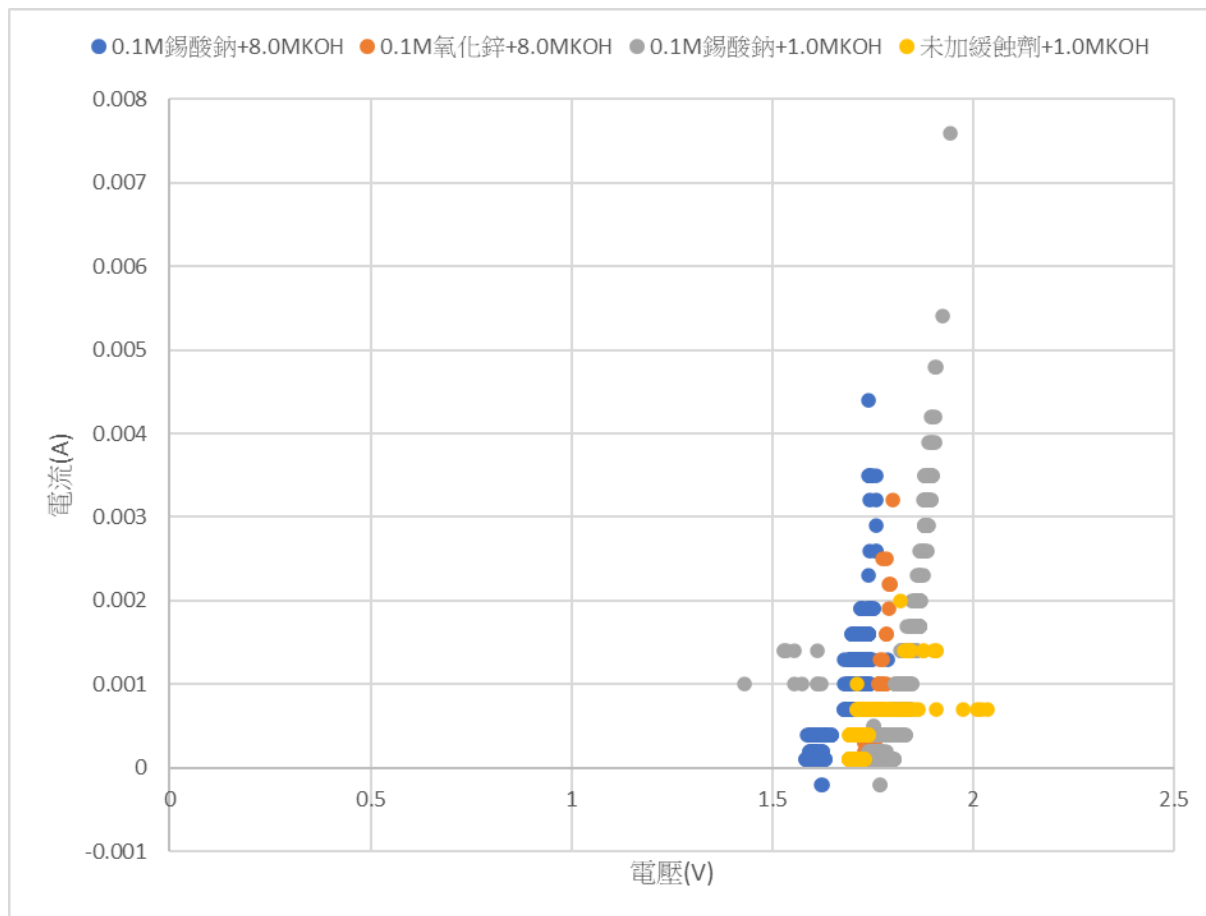


圖 24：緩蝕劑添加於不同濃度氫氧化鉀對電池效能的影響

比較 0.1M 錫酸鈉+1.0M KOH 與未加緩蝕劑+1.0M KOH(原電池)的電壓及電流變化，由實驗結果可觀察到添加緩蝕劑電池組電壓在放電時間 20000 秒前約為 1.95~1.83V，放電時間達 60000 秒時電壓降至 1.65~1.70V 左右的最低電壓(圖 25)，而未加緩蝕劑的電池組於放電時間 25000 秒即達最小電壓(圖 18)。電流則於 40000 秒時降至 0~0.0001A 最小電流(圖 26)，未加緩蝕劑的電池組則於 35000 秒達到最小電流(圖 19)。

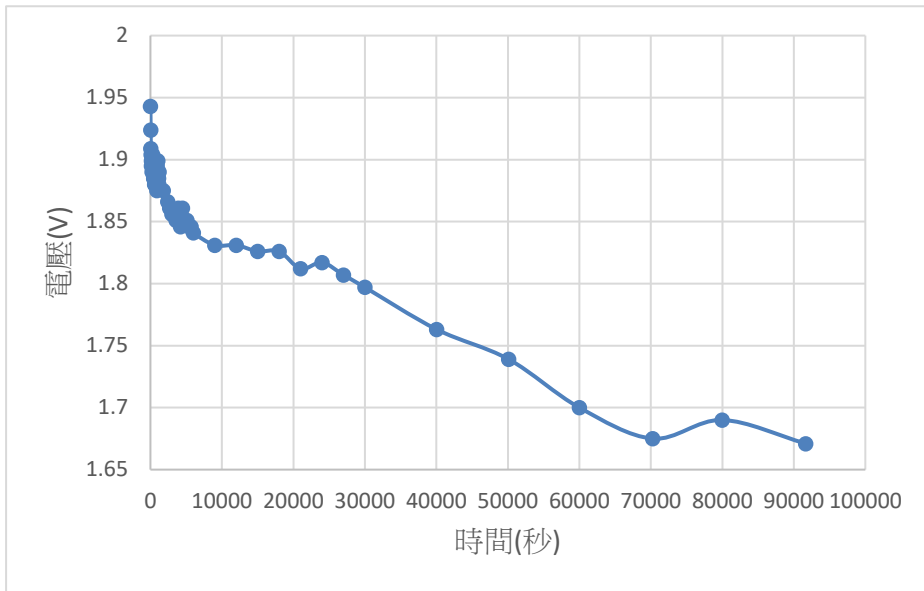


圖 25：添加 0.1M 錫酸鈉(KOH=1.0M)電池組電壓變化

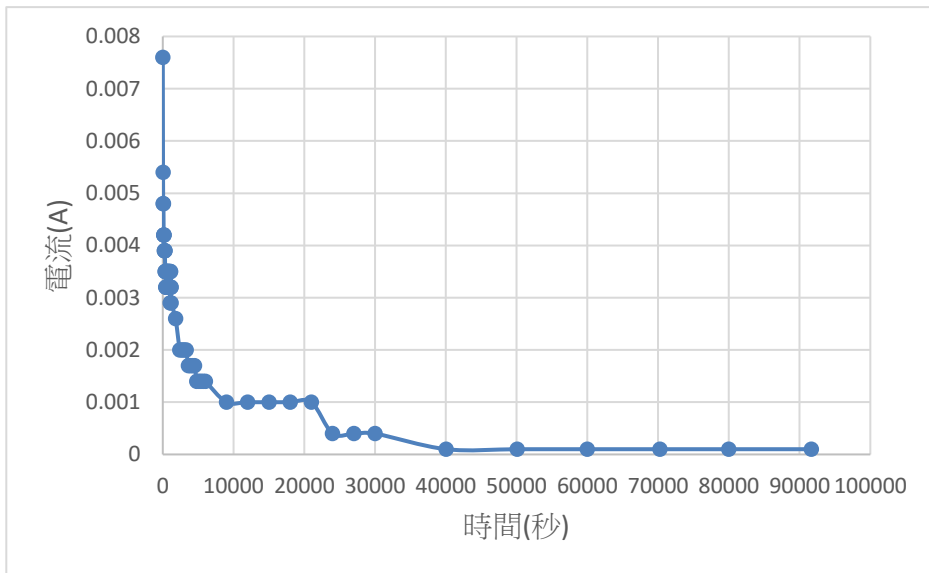


圖 26：添加 0.1M 錫酸鈉(KOH=1.0M)電池組電流變化

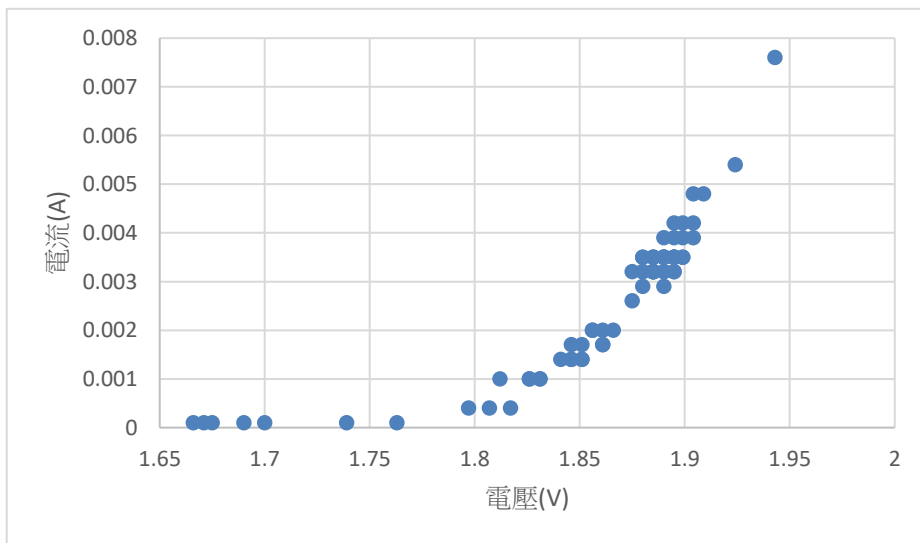


圖 27：添加 0.1M 錫酸鈉(KOH=1.0M)電池組 I-V 圖

(三) 緩蝕劑添加對陽極表面產物的特性探討

鋁空氣電池放電後陽極(鋁金屬)會形成氧化鋁或氫氧化鋁的產物，當加入緩蝕劑錫酸鈉或氧化鋅時，在放電過程中理論上會形成錫、鋅的化合物，因此藉由 XRD 繞射分析儀器觀察鋁金屬表面分析產物種類，確認緩蝕劑添加是否發揮作用，觀察添加 0.1M 錫酸鈉及 0.1M 氧化鋅的鋁電極表面放電一天後的 XRD 繞射分析結果，並與標準值對照，分析結果如下，

1. 添加 0.1M 錫酸鈉反應後鋁電極：

反應後的鋁電極表面產物經對照後初步判斷有鋁金屬(Al)、氫氧化鋁〔Al(OH)₃〕及氫氧化錫(IV)〔Sn(OH)₄〕等，

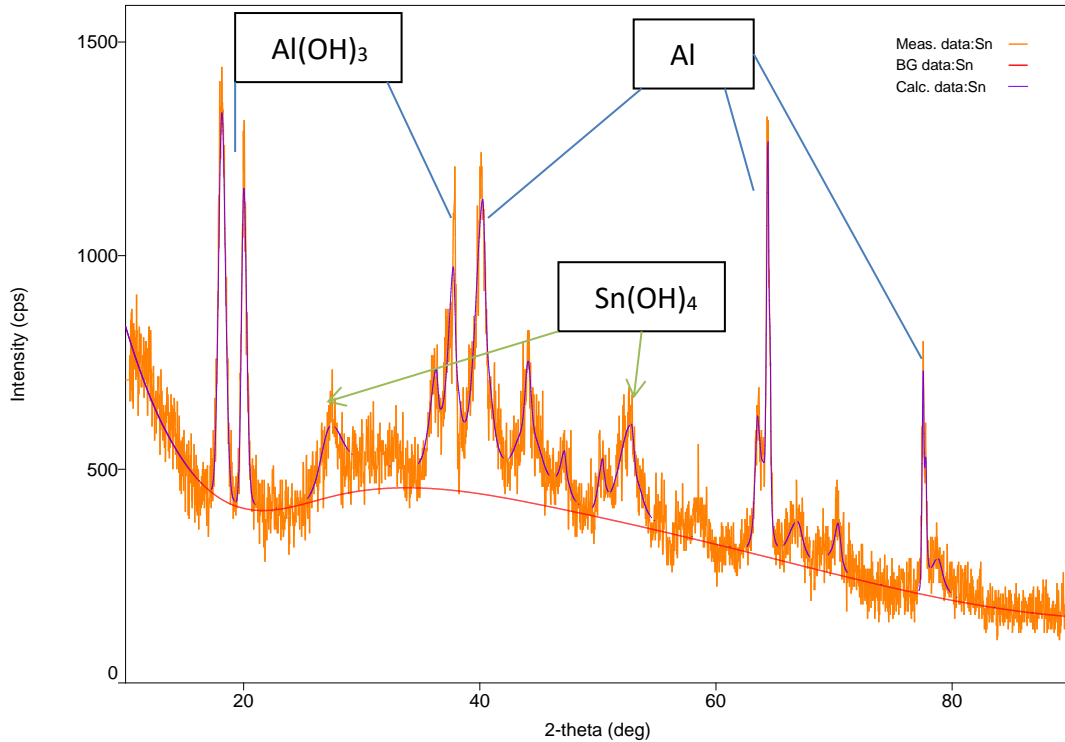


圖 28：添加 0.1M 錫酸鈉反應後鋁電極表面 XRD 繞射分析

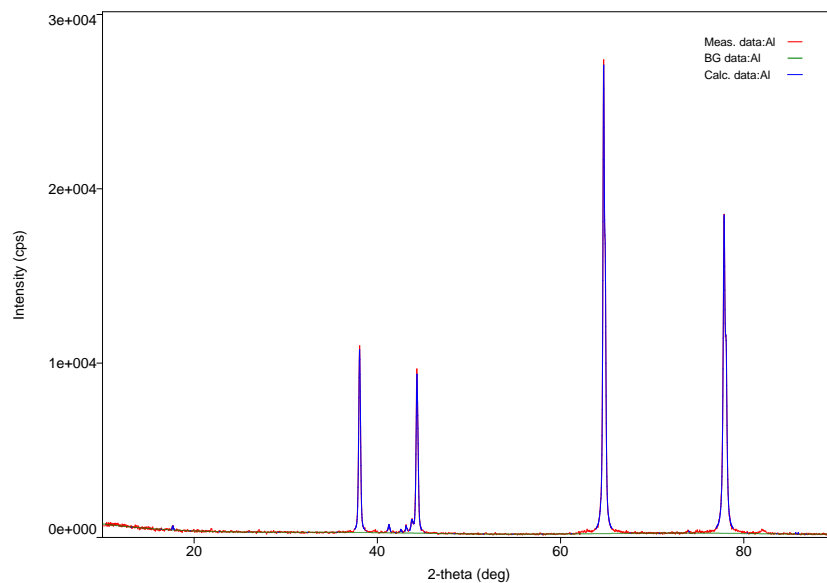


圖 29：鋁金屬 XRD 繞射分析

2. 添加 0.1M 氧化鋅反應後鋁電極：

反應後的鋁電極表面產物經對照後初步判斷有鋁金屬(Al)、氫氧化鋁〔Al(OH)₃〕及氫氧化鋅〔Zn(OH)₂〕等，

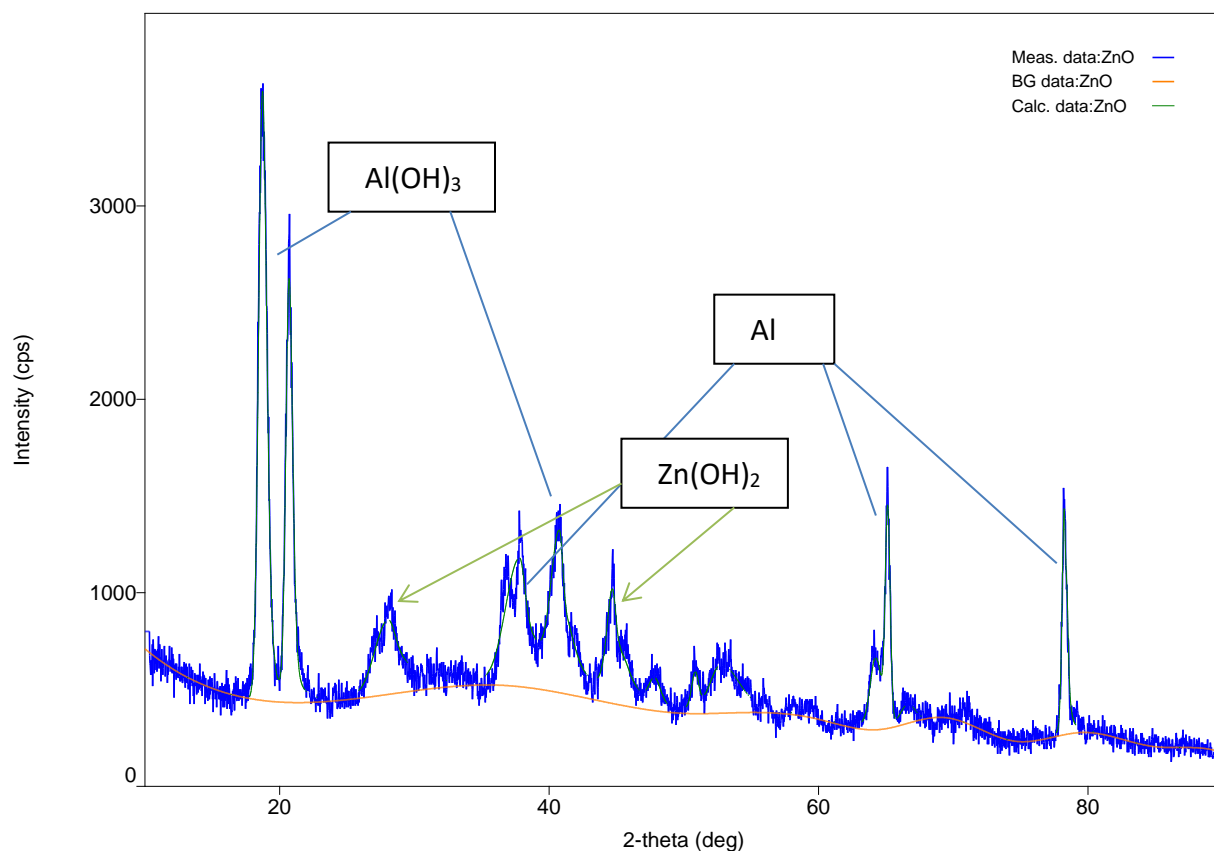


圖 30：添加 0.1M 氧化鋅反應後鋁電極表面 XRD 繞射分析

伍、討論

一、鋁空氣電池單電池設計

(一)空氣電極碳層塗佈方式的比較

實驗結果顯示 0.1g/cm²、0.05g/cm²、0.01g/cm² 三種塗佈量的電池效果，反應初期以 0.1g/cm² 有較高的電壓，隨著時間拉長三種塗佈量的電壓趨於接近，推測其原因較高的碳粉密度在反應初期因填充較多的氧氣有較高的電壓，隨著透氣膠帶接觸電解質完全浸濕時氧氣由環境空氣供應，致使三種碳粉塗佈方式的電池電壓沒有顯著的差異，但 0.1g/cm² 塗佈量可將透氣膠帶均勻塗滿，考量電壓表現及碳粉塗佈的均勻程度以 0.1g/cm² 為最佳塗佈方式。

(二)空氣電極不同碳來源對電池電壓的影響

實驗結果顯示放電初期的 600 秒石墨棒碳粉較其他 2 種碳粉的電池電壓高，而影印機碳粉初期電壓明顯較低，原因可能是影印機碳粉非常緻密，造成氧氣進入電解質層的阻力，但隨著時間增加，氧氣流通速率穩定後電壓則提升至與另外 2 種碳粉來源相當。

(三)電解質濃度對電池電壓的影響

鋁空氣電池一般以氫氧化鉀、氫氧化鈉等強鹼為電解質，當電解質濃度愈高則離子濃度愈高，有助於提升電子傳遞速率提升電池效能，但因鋁金屬為兩性金屬，可溶於強鹼或強酸，在電池反應過程中除了發生電池反應，高濃度強鹼電解質同時腐蝕鋁電極，降低電池壽命。

以 1.0M、2.0M、4.0M、8.0M 的氫氧化鉀濃度探討對電池電壓的影響。實驗結果顯示電池放電一開始時 1.0M、2.0M、4.0M 的電壓非常接近，500 秒後 2.0M、4.0M 電池電壓降低，原因可能是鋁電極的腐蝕較氫氧化鉀濃度為 1.0M 時明顯，放電 20 分鐘後三種濃度的電壓大致相同，推測原因可能是電池反應與鋁電極腐蝕反應達到平衡，但高濃度氫氧化鉀的腐蝕現象更明顯，可以由反應後的鋁片觀察發現 4.0M 與 8.0M KOH 的鋁片腐蝕面積較大證實。比較各濃度氫氧化鉀的電池電壓表現，1.0M 有較佳的電池效能。

二、電池結構的優化及電池組設計：

(一)電池結構的優化

因鋁空氣電池以氫氧化鉀溶液為電解質，為使電池方便攜帶、組裝且防止漏液，須將氫氧化鉀注入易吸水載體或作成膠狀物質達到保有溶液流動性及不漏液的效果，因實驗室擦拭紙厚度約 1mm，裁切成 5x5cm，堆疊 4 片後置入電池中央空隙(厚度約 4mm)可讓電池平整，將塗佈碳粉的透氣膠帶在注射處對角線減去一小角，作為以針筒注入電解液時擦拭紙浸濕情況的觀察依據，經實驗測試電解液使用量為 8.0mL 可使擦拭紙完全浸濕。

(二)電池組串聯效能測試

1. 雙電池串聯

將 2 組電池串聯後，測量電壓約為 2.50V，連接電壓及電流感應器，並接上紅色 LED，

測量電壓及電流變化，由實驗結果可觀察到電池放電初期電壓約 1.67~1.65V，電流約 0.0009A~0.0003A，供電約 2000 秒後電流穩定輸出 0.0003A(3mA)，當電池電壓愈高時提供的電流也愈大，隨著放電時間拉長，約 30000 秒後(8.3 小時)電流接近 0，此時燈泡幾乎熄滅，2 組電池串聯電池組可供電單一 LED 燈泡約 30000 秒。由圖 14 I-V 圖可觀察到電池放電期間當電壓高於 1.67V 時，電流集中在約 0.009A，此時電池有最佳的效能由此可知電池放電時，電壓愈高，電流也愈高，其電功率也愈高。

2. 三電池串聯

將 3 組電池串聯後，測量電壓約為 3.9V，且可使紅色及藍色 LED 燈泡發光，連接電壓及電流感應器，並接上紅色 LED，實驗觀察電池放電 5000 秒前電壓約 1.91~1.73V，電流約 0.002A~0.0003A，當電池電壓愈高時提供的電流也愈大，隨著放電時間拉長，約 25000 秒電壓降至約 1.7V 的最小電壓，電流降至 0.0004A，35000 秒(9.7 小時)電流接近 0，此時燈泡幾乎熄滅，經測量 3 組電池串聯電池組可供電單一 LED 燈泡約 35000 秒。而由圖 20 可觀察到電池放電期間，在電壓約 1.80~1.85V，有較高的電流約 0.0007~0.0020A，可提供較高的電功率，此時電池效能最高，雖然電池組在放電初期電壓可達 1.91V，但產生的電流並非最大值，推測是反應初期鋁電極局部反應，尚未達到穩定狀態所致。

三、緩蝕劑添加電池效能的影響：

(一)緩蝕劑減緩鋁電極腐蝕速率的可行性探討：

| | | | | |
|------------|---------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 電解液組成 | 8.0M KOH (未加緩蝕劑) | 8.0M KOH+ 0.1M 檸檬酸 | 8.0M KOH+ 0.1M 錫酸鈉 | 8.0M KOH+ 0.1M 氧化鋅 |
| 電池腐蝕時間 | 10 分 30 秒 | 13 分 36 秒 | 15 分 17 秒 | 14 分 50 秒 |
| 延長鋁電極壽命百分比 | | 29.5% | 45.5% | 41.3% |

實驗結果顯示以錫酸鈉及氧化鋅作為緩蝕劑延長鋁電極的壽命較明顯，可達 40%以上。原因可能是錫酸鈉(Na_2SnO_3)與氧化鋅(ZnO)在水溶液中會分別水解生成氫氧化錫(IV)與氫氧化鋅，是白色無定形粉末，並使溶液呈鹼性，易在金屬表面形成保護膜，而錫酸鈉在電池反應中還原後的金屬錫亦會沉積於鋁陽極表面形成薄膜達到抑制腐蝕效果，其緩蝕效果略優於氧化鋅。

(二)緩蝕劑添加對電池效能的影響

電解質 KOH 濃度為 1.0M 及 8.0M 時，添加緩蝕劑的電池效能均較未加緩蝕劑為佳，且 1.0M KOH 添加緩蝕劑時較 8.0MKOH 的電池效能表現更好，有最佳的電池效能表現。理論上高濃度電解質可提供的離子濃度愈高，有利於電子的傳遞，預期有更好的電池效能，但實驗結果顯示低濃度電解質的電池效能最好，探究其原因，以 8.0M KOH 為電解質時，在中後期有觀察到電池偶有較劇烈的反應而產生鋁電極快速焦化的現象，雖然電池仍可運作，但容易從突出的鋁電極端產生斷裂情形因而縮短電池壽命，整體電池效能較 1.0M KOH 的電池組低。

以添加 0.1M 錫酸鈉緩蝕劑的電池組連接 LED 產生的電流於 40000 秒時降至 0~0.0001A 最小電流，未加緩蝕劑的電池組則於 35000 秒達到最小電流，延長約 14.3%的電池壽命。使用錫酸鈉作為緩蝕劑是因聯想到鐵鍍上錫後的馬口鐵具有防鏽、耐腐蝕的特性，添加錫酸鈉到電解液中主要提高鋁陽極的利用率及減少鋁的自腐蝕速率提升電池效能並延長電池壽命。

(三)緩蝕劑添加對陽極表面產物的特性探討

觀察添加 0.1M 錫酸鈉及 0.1M 氧化鋅的鋁電極表面放電一天後的 XRD 繞射分析結果，並與標準值對照，可確定在鋁電極上產生鋁空氣電池放電產物氫氧化鋁 [$\text{Al}(\text{OH})_3$]，以及緩蝕劑相關產物氫氧化錫(IV)與氫氧化鋅等，並對照其電池效能的表現優於未加緩蝕劑的電池，可以初步判斷緩蝕劑發揮其效果，但表面觀察無法精確定量各成份的比例，後續可採集放電反應後的粉末進一步定量分析氫氧化鋁相關產物、氫氧化錫(IV)與氫氧化鋅相關產物的比例及質量，結合供電時間、電壓、電流等測量數據，探討鋁電極及緩蝕劑的反應程度。

陸、結論

- 一、鋁空氣電池以回收鋁罐為陽極材料，空氣電極以透氣膠帶為基底，塗佈的碳粉以石墨棒粉末，塗佈量為 $0.1\text{g}/\text{cm}^2$ ，電解質氫氧化鉀濃度為 1.0M 時產生的最佳電壓為 1.30V。
- 二、鋁空氣電池的結構以壓克力板、矽膠墊片及吸水載體擦拭紙優化，設計成方便串聯的模組，以注射針筒注入電解液，2 個電池組產生的電壓為 2.5V，3 個電池組產生的電壓為 3.9V，皆可使紅光 LED 持續運作 30000 秒以上。

- 三、在高濃度氫氧化鉀溶液中添加檸檬酸、錫酸鈉及氧化鋅三種緩蝕劑，以錫酸鈉、氧化鋅減緩鋁電極的腐蝕效果最佳，從第 10 分鐘延長至第 15 分鐘，延長鋁電極壽命達 40% 以上。緩蝕劑添加在高濃度電解質電池根據實驗結果其效能並未顯著提升，放電過程存在電池劇烈反應的風險，需從電解液的添加方式及避免漏液改善，但在低濃度 1.0MKOH 中添加 0.1M 錫酸鈉作為緩蝕劑電池可在安全放電過程中延長電池壽命約 14.3%。
- 四、觀察添加 0.1M 錫酸鈉及 0.1M 氧化鋅的鋁電極表面 XRD 繞射分析結果，可確定在鋁電極上產生鋁空氣電池放電產物氫氧化鋁〔 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 〕，以及緩蝕劑相關產物氫氧化錫(IV)與氫氧化鋅等，證明緩蝕劑在電池放電過程中發生作用。

柒、參考文獻資料

- 一、 王志華、洪耀宗(2009)。聚乙二醇的添加對鹼液中鋅腐蝕行為的影響研究，防蝕工程第二十三卷第一期，p13 ~22。
- 二、 林孟昌、吳俊星、薛康琳、鍾佳君、陳祈彰、張峻齊(2013.5)，電池用鋁陽極材料與其應用於一次性鋁空氣電池之研究。綠色科技工程與應用研討會(GTEA)，臺中市，台灣
- 三、 黃識軒、黃茂嘉、王俊堯、林景崎、吳錦貞、張文昇、侯佐柄(2016.3)，鋅空氣電池用電解質添加劑分析與測試。防蝕工程第三十卷第一期 p17~23。
- 四、 王智民，林明源、吳博平(2011)，電解質組成對於鋁空氣電池放電特性與能量密度的影響。國立聯合大學化工系專題論文。
- 五、 陳則昊(2013)，鋁金屬空氣電池研製及其反應速率探討。國立勤益科技大學冷凍工程系碩士論文。
- 六、 林琮祐(2015)。高效能鋁空氣電池之放電特性研究，國立臺北科技大學能源與冷凍空調工程系碩士論文。
- 七、 趙芝穎等(等)。電從哪裡來？鋁－空氣電池的製作與探討，中華民國第 49 屆中小學科學展覽會，臺北市立民權國民中學。
- 八、 <https://iknow.stpi.narl.org.tw/post/Read.aspx?PostID=11594>。陳姿穎(2015)。未來的電池特輯：(二) 鋁-空氣電池 財團法人國家實驗研究院科技政策研究與資訊中心，2023.1.4 檢索。
- 九、 化學(全)第三章氧化還原反應，龍騰文化出版社，2019。
- 十、 選修化學IV第一章氧化還原反應，第二章電池反應、電池電壓，龍騰文化，2019。
- 十一、 薛康琳(無日期)。金屬空氣電池在儲電上的應用。教育資源總中心。
<https://learnenergy.tw/index.php?inter=knowledge&caid=4&id=303>

- 十二、 李奕成、鍾孝平、張文昇、楊昌中(2015年11月05日)。金屬空氣電池之技術與應用現況。材料世界網。 <https://www.materialsnet.com.tw/DocView.aspx?id=23910>
- 十三、 Ryohei Mori(2014年12月12日)。Addition of Ceramic Barriers to Aluminum–Air Batteries to Suppress By-product Formation on Electrodes。Journal of The Electrochemical Society，162，3。
<https://iopscience.iop.org/article/10.1149/2.0241503jes>
- 十四、 Yisi Liu, Qian Sun, Wenzhang Li, Keegan R. Adair, Jie Li, Xueliang Sun(2017年7月)。A comprehensive review on recent progress in aluminum–air batteries。ScienceDirect。
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S246802571730081X>

【評語】 052410

此作品以回收鋁罐鋁片作為陽極材料，藉由探討不同濃度 KOH 電解質溶液，碳粉材料來源及塗佈量作為陰極材料應用於鋁空氣電池製備與結構優化。以不同碳來源來看對電池電壓之改變僅提出其研究數據，未能深入探討稍嫌可惜，若加以探討可結合前述回收鋁之議題，將生活中之廢棄材料轉化成能源電極材料，可落實提出循環經濟之概念體現。而緩蝕劑添加對電池效能的影響研究，建議亦可深度討論分析，以了解電池效能退化之改善，更能使空氣電池裝置在未來能源技術上更有機會運用於生活中。由於能源議題屬於全球極度面對之研究工作，基礎學理之建立是必要的，持續性研究與搜集文獻將更有利研究往高效能發電裝置邁進。

作品海報



鋁程有快有慢—

鋁空氣電池的特性探討

壹、研究動機

近年來，由於電動車的蓬勃發展，電池議題逐漸被重視，尤其是近幾年才被發明出來的空氣電池，更是很多科學家致力於改良發明的重點。而我們注意到了鋁空氣電池，鋁是活性大的金屬，具有較高的氧化電位，可以產生較高的電壓，但因鋁是兩性元素，常用的強鹼電解液會腐蝕鋁金屬影響電池的壽命，在查詢文獻過程中認識緩蝕劑這類化學物質可減緩金屬的腐蝕速率，進一步探討緩蝕劑對鋁空氣電池特性的影響。

貳、研究目的

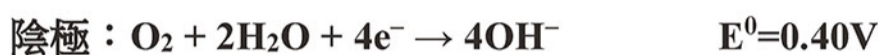


參、研究過程與方法

一、鋁空氣電池原理及初階單電池設計：

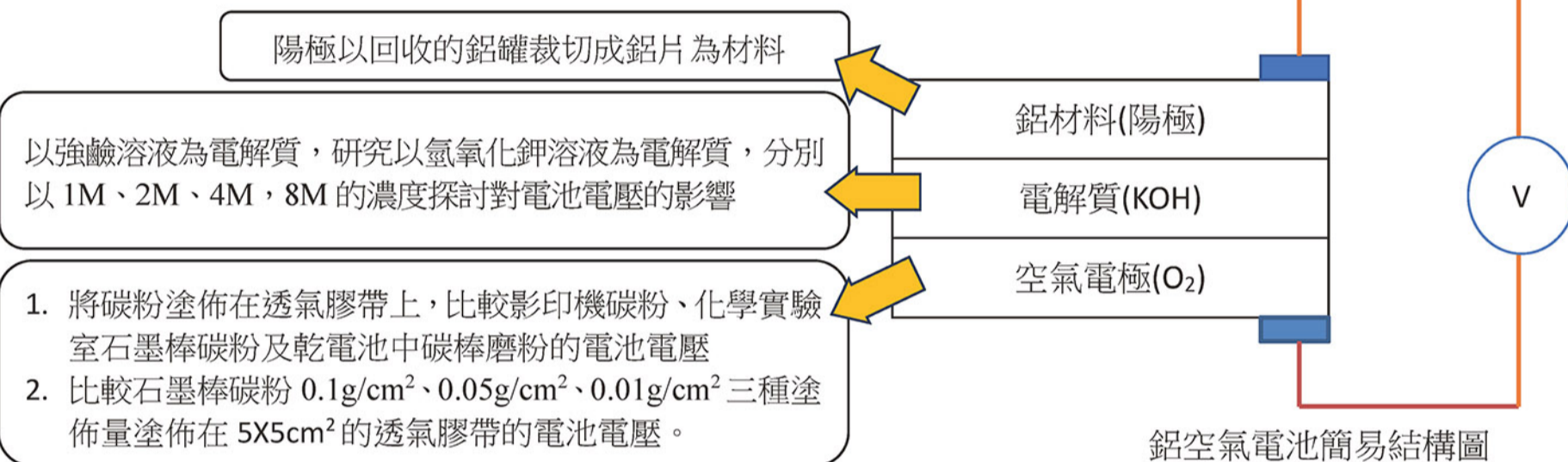
(一)鋁空氣電池的原理：

鋁空氣電池的陰陽極反應如下，鋁做為陽極，它會氧化成氫氧化鋁。



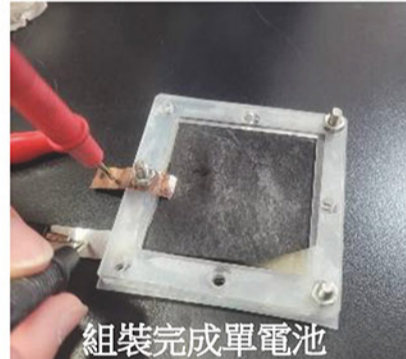
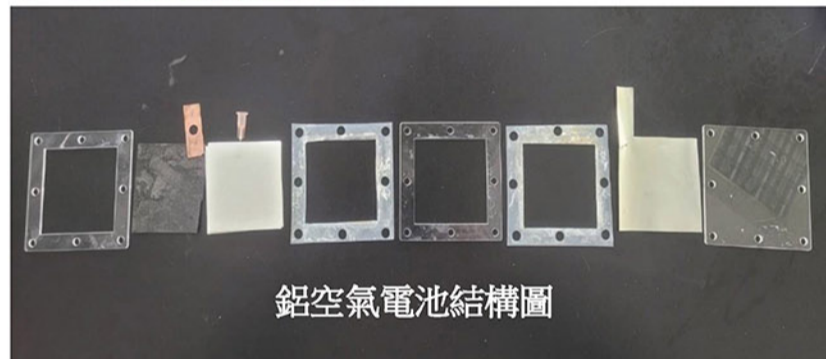
上述總反應的電位差在標準狀態下為 +2.71V，為自發性化學反應，其運作示意圖如右上圖。

(二)鋁空氣電池單電池設計：



二、電池結構的優化及電池組設計：

(一)電池結構的優化：



(二)電池組串聯效能測試：

將 2 組及 3 組電池串聯後，連接數位感測器的電壓及電流感應器，並接上紅色、藍色 LED 燈泡，測量電壓及電流變化，以及燈泡發光情形。

三、緩蝕劑添加對電池效能的影響：

(一)緩蝕劑減緩鋁電極腐蝕速率的可行性探討：

在探討鋁空氣電池單電池設計時使用不同濃度的氫氧化鉀溶液作為電解質，雖然高濃度電解質具有高離子濃度，有助於提升電子傳遞速率，但對於鋁電極有較強的腐蝕性，因此在使用高濃度氫氧化鉀時加入緩蝕劑預期能降低鋁電極的腐蝕速率，延長鋁空氣電池的使用壽命。以電池劇烈反應產生大量氫氣的時間點作為電池的壽命，探討三種緩蝕劑加入高濃度氫氧化鉀溶液中是否能減緩鋁電極腐蝕速率，延長電池壽命。

(二)緩蝕劑添加對電池效能及陽極表面產物的影響

1. 緩蝕劑濃度對電池效能的影響：

將鋁空氣電池的電解質改用 8.0M KOH，添加不同濃度的錫酸鈉與氧化鋅作為緩蝕劑，串聯 2 個電池組，探討不同濃度緩蝕劑添加應用在高濃度電解質電池的可行性及對電池效能的影響。

2. 三電池組串聯的電池效能探討：

為了使白色 LED 運作發光，以上述串聯 3 個電池組的最佳緩蝕劑濃度串聯 3 個高濃度電解質電池組，連接電壓及電流感測器觀察長時間的電壓及電流變化，並與 1.0M KOH 原串聯模組比較。將鋁空氣電池的電解質改用 1.0M KOH+0.1M 錫酸鈉，串聯 3 個電池形成電池組，連接電壓及電流感應器觀察長時間的電壓及電流變化，並與 1.0M KOH 原串聯模組比較。

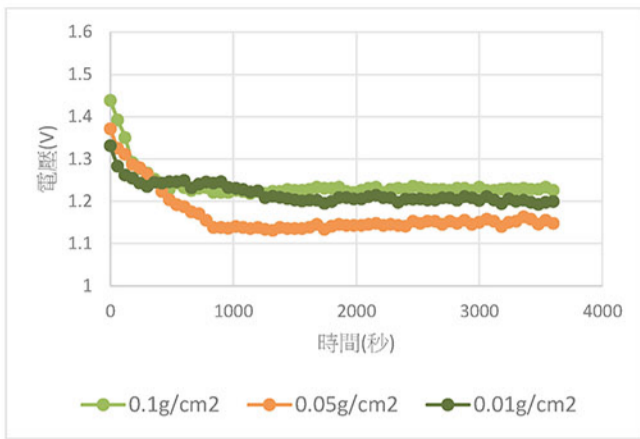
3. 對陽極表面產物的探討：

鋁空氣電池放電後陽極(鋁金屬)會形成氧化鋁或氫氧化鋁的產物，當加入緩蝕劑錫酸鈉或氧化鋅時，在放電過程中理論上會形成錫、鋅的化合物，因此藉由 XRD 繞射分析儀器觀察鋁金屬表面結構分析產物種類。

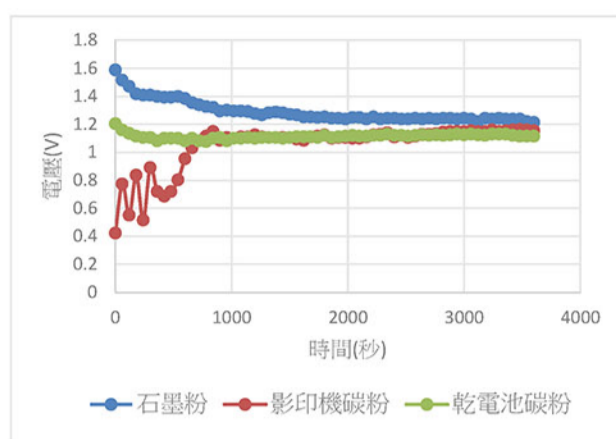
肆、研究結果與討論

一、鋁空氣電池單電池設計：

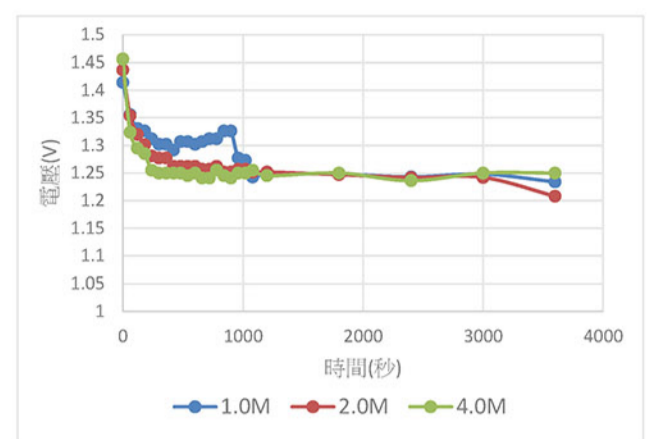
(一)空氣電極碳層塗佈方式的比較



(二)空氣電極不同碳來源對電池電位

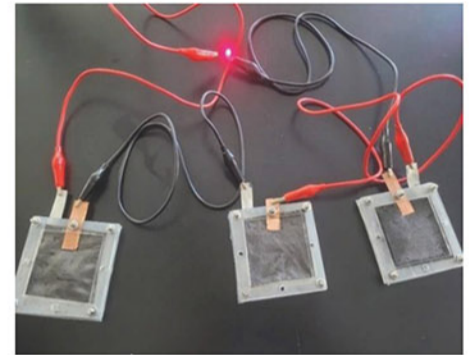
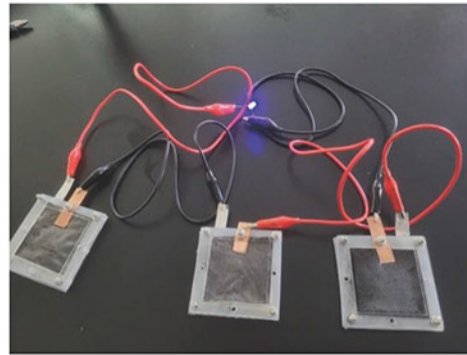
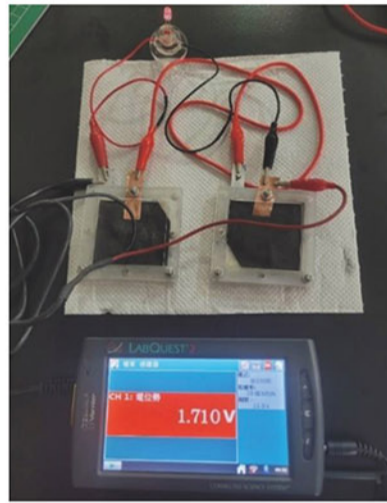
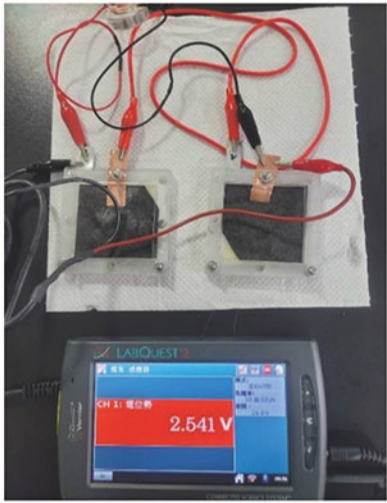


(三)電解質濃度對電池電位的影響



二、電池組設計及電池特性探討

(一)電池組串聯 LED 測試：



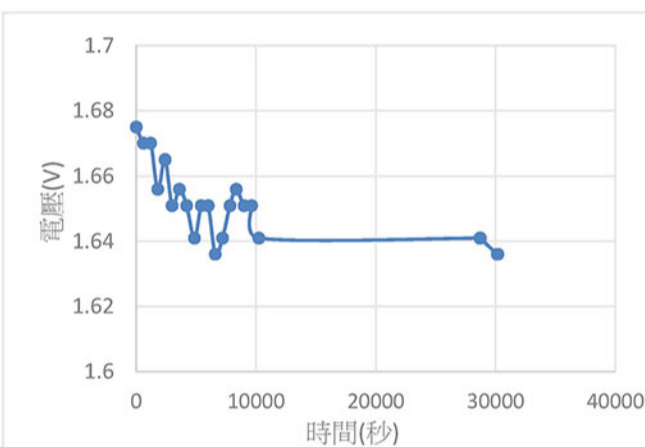
串聯 3 組電池連接藍光 LED

串聯 3 組電池連接紅光 LED

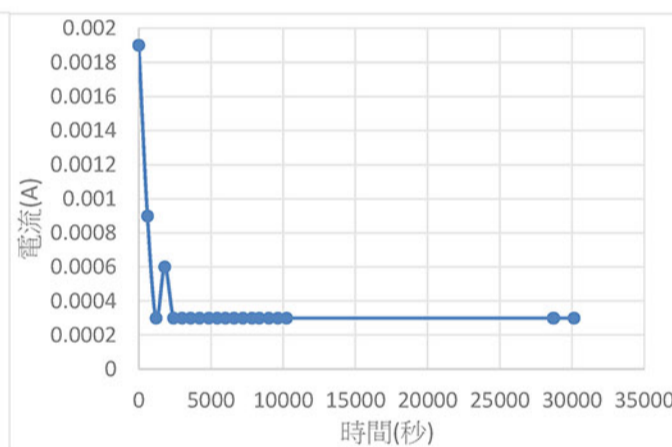
雙電池串聯後電池電壓(未接燈泡)

雙電池串聯後電池電壓(連接燈泡)

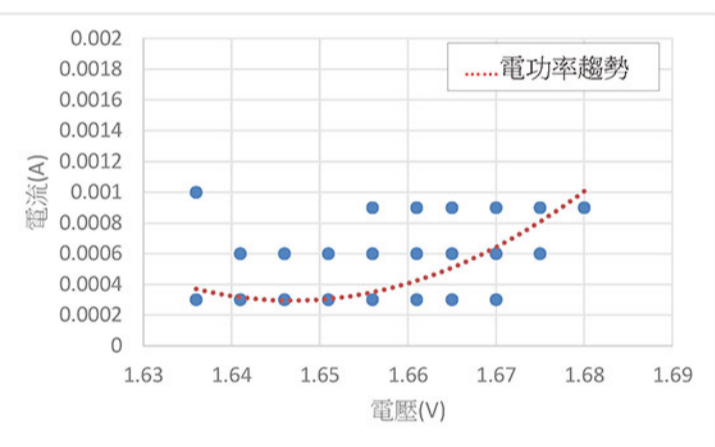
(二)電池組串聯效能測試：



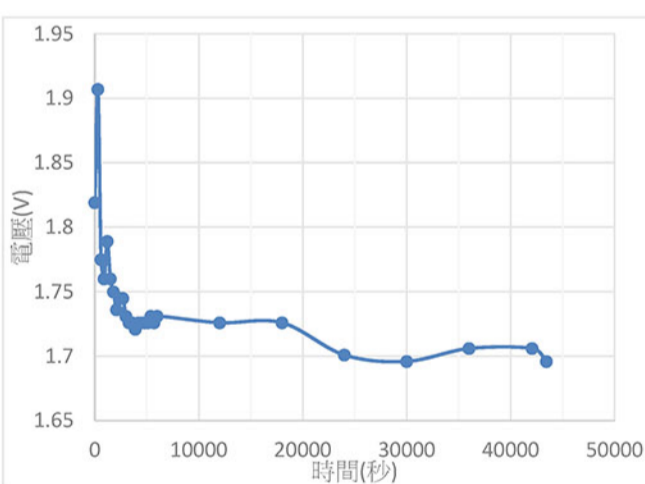
2 電池串聯連接紅色 LED 電壓變化



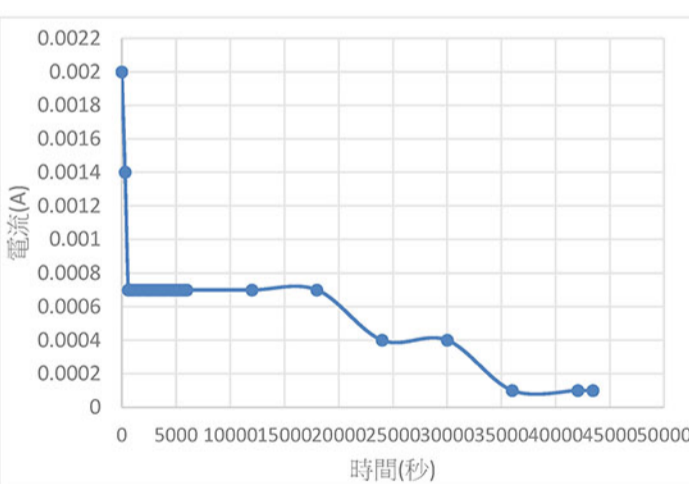
2 電池串聯連接紅色 LED 電流變化



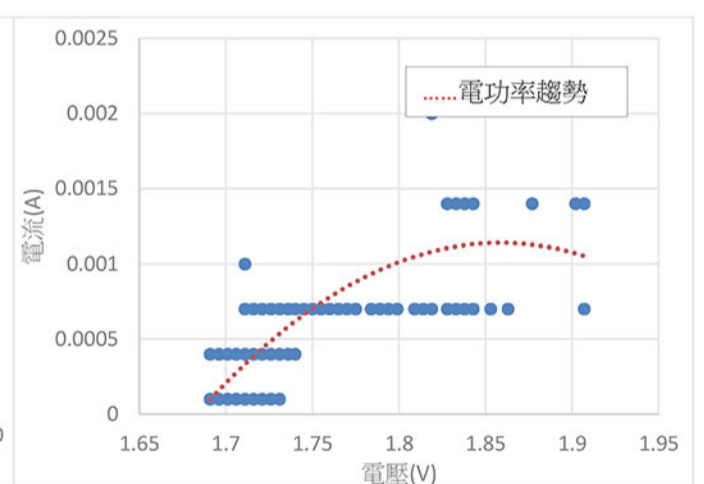
2 電池串聯連接紅色 LED 的 I-V 圖



3 電池串聯連接紅色 LED 電壓變化



3 電池串聯連接紅色 LED 電流變化



3 電池串聯連接紅色 LED 的 I-V 圖

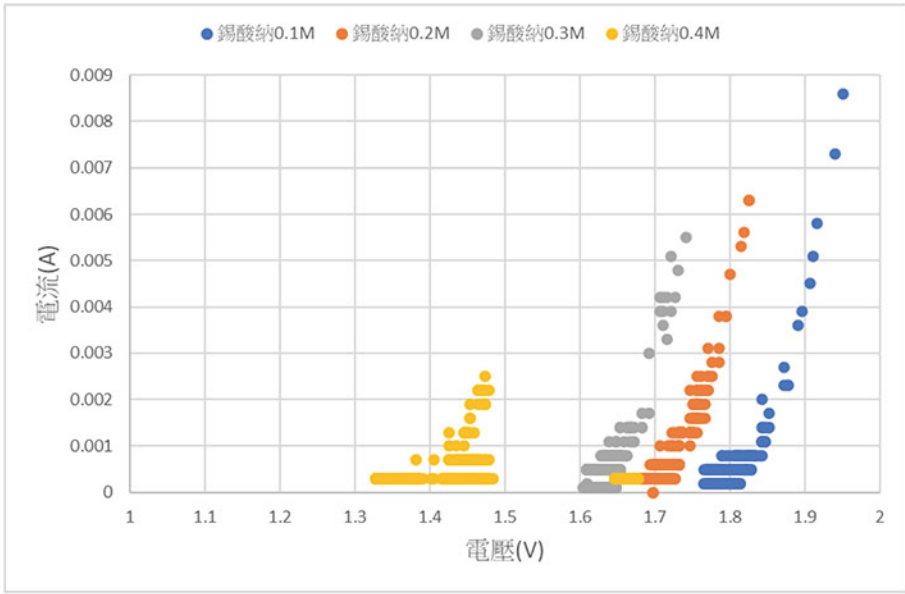
三、緩蝕劑添加電池效能的影響：

(一)緩蝕劑減緩鋁電極腐蝕速率的可行性探討：

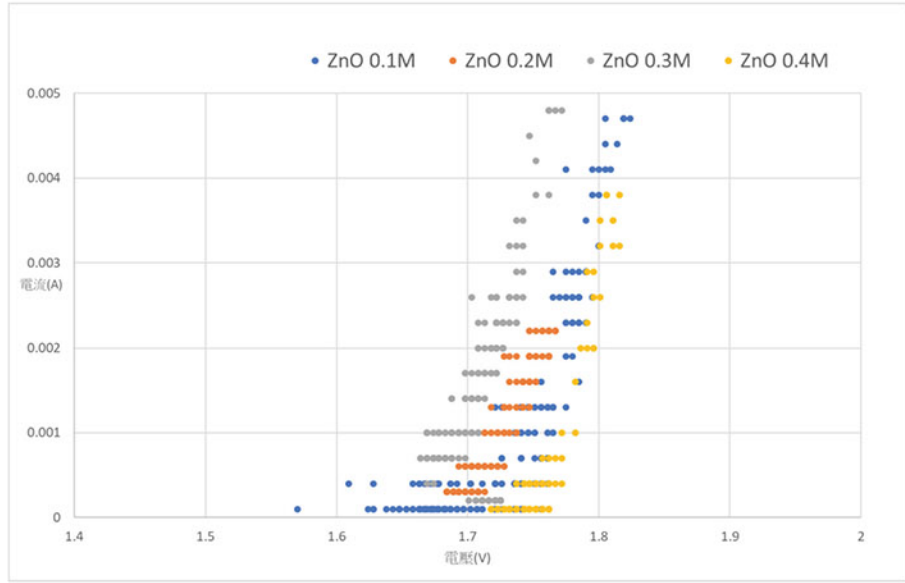
| 電解液組成 | 8.0M KOH (未加緩蝕劑) | 8.0M KOH + 0.1M 檸檬酸 | 8.0M KOH + 0.1M 錫酸鈉 | 8.0M KOH + 0.1M 氧化鋅 |
|------------|---------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| 電池腐蝕時間 | 10 分 30 秒 | 13 分 36 秒 | 15 分 17 秒 | 14 分 50 秒 |
| 延長鋁電極壽命百分比 | | 29.5% | 45.5% | 41.3% |

實驗結果顯示以錫酸鈉及氧化鋅作為緩蝕劑延長鋁電極的壽命較明顯，可達 40%以上。原因可能是錫酸鈉(Na_2SnO_3)與氧化鋅(ZnO)在水溶液中會分別水解生成氫氧化錫(IV)或二氧化錫與氫氧化鋅，是白色無定形粉末，並使溶液呈鹼性，易在金屬表面形成保護膜。

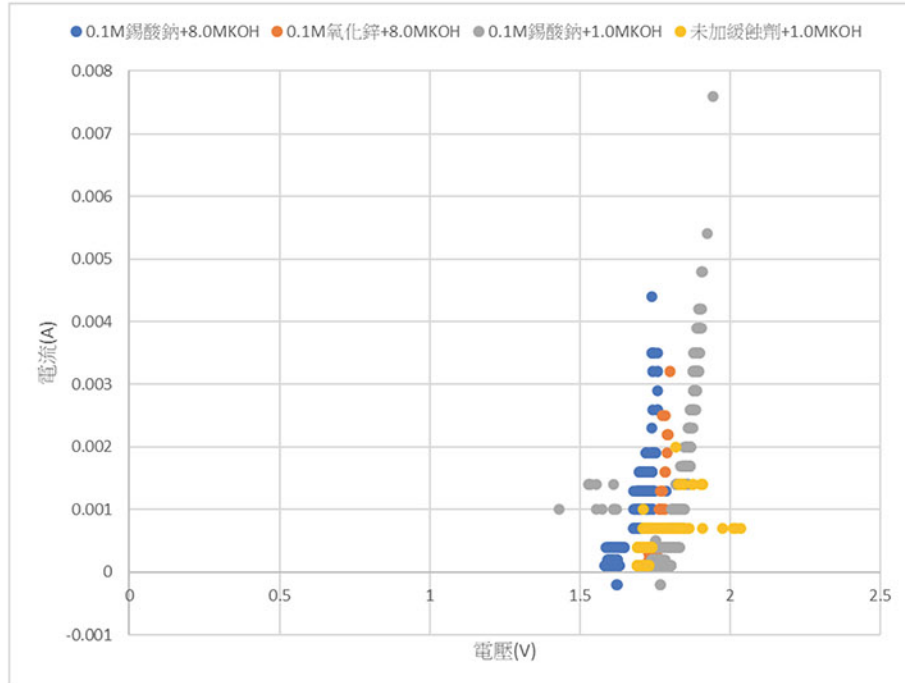
(二) 緩蝕劑添加對電池效能的影響：



錫酸鈉濃度對電池效能影響(I-V 圖)

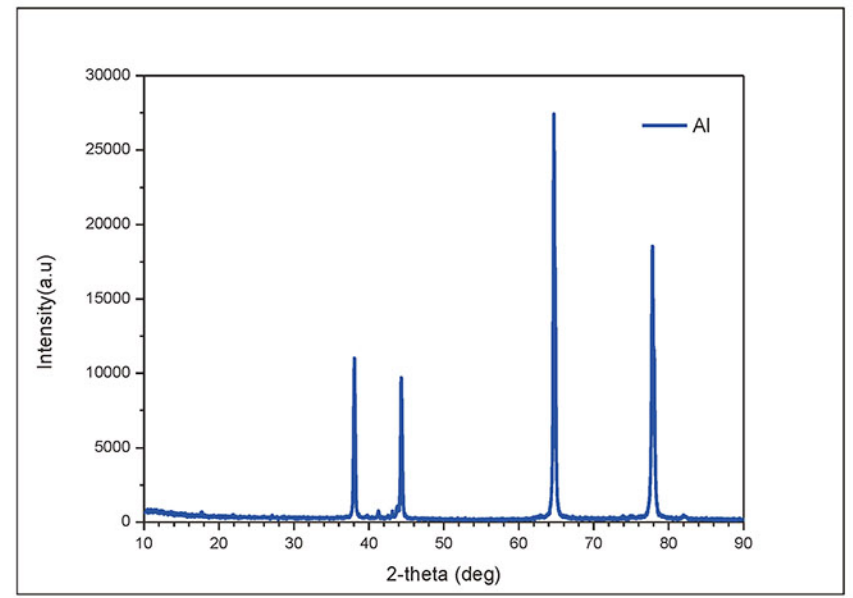


氧化鋅濃度對電池效能影響(I-V 圖)

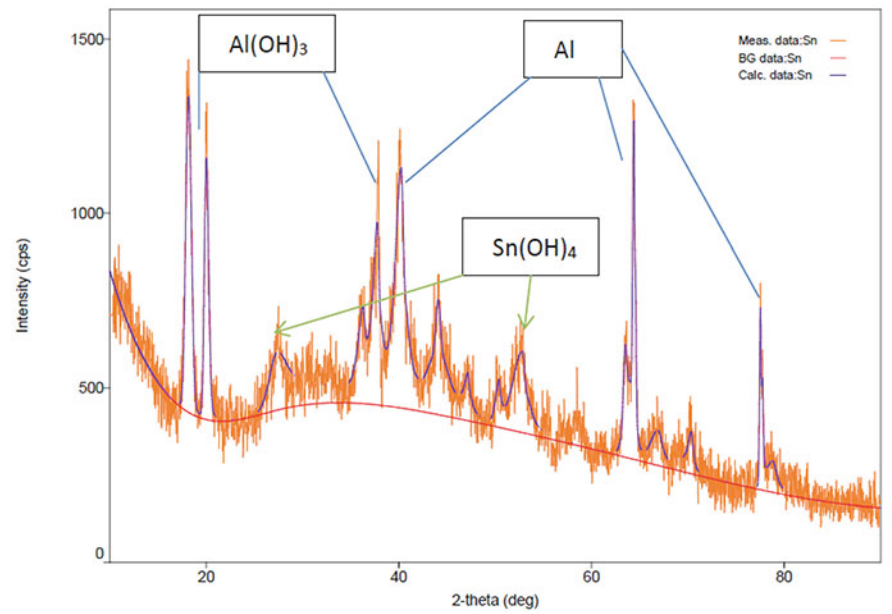


緩蝕劑添加於不同濃度氫氧化鉀對電池效能的影響

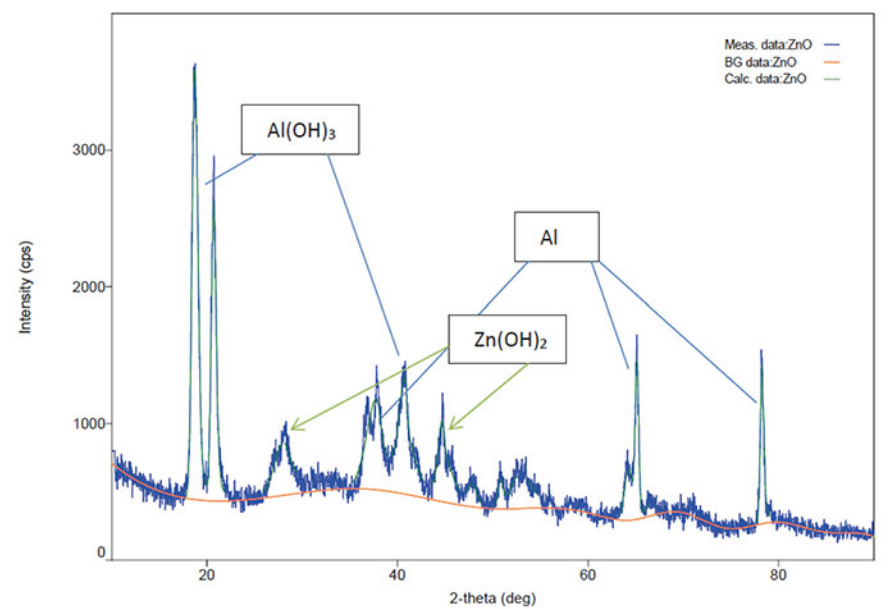
(三) 緩蝕劑添加對陽極表面產物的特性探討(XRD 分析)：



鋁金屬 XRD 繞射分析



添加 0.1M 錫酸鈉反應後鋁電極表面 XRD 繞射分析



添加 0.1M 氧化鋅反應後鋁電極表面 XRD 繞射分析

伍、結論

一、鋁空氣電池設計及串聯模組效能探討：

鋁空氣電池以回收鋁罐為陽極材料，空氣電極以透氣膠帶為基底，塗佈的碳粉以石墨棒粉末，塗佈量為 $0.1\text{g}/\text{cm}^2$ ，電解質氫氧化鉀濃度為 1.0M 時產生的最佳電壓為 1.30V 。鋁空氣電池的結構以壓克力板、矽膠墊片及吸水載體擦拭紙優化，設計成方便串聯的模組，以注射針筒注入電解液，2 個電池組產生的電壓為 2.5V ，3 個電池組產生的電壓約為 3.8V ，皆可使紅光 LED 持續運作 30000 秒以上。

二、緩蝕劑添加對電池效能影響探討

緩蝕劑添加在高濃度電解質電池根據實驗結果其效能並未顯著提升，放電過程存在電池劇烈反應的風險，需從電解液的添加方式及避免漏液改善，但在低濃度 1.0M KOH 中添加 0.1M 錫酸鈉作為緩蝕劑電池可在安全放電過程中延長電池壽命約 14.3% 。緩蝕劑的添加可作為高濃度電解質電池發展的延伸探究。

三、緩蝕劑添加對陽極表面產物的特性探討：

添加 0.1M 錫酸鈉及 0.1M 氧化鋅的鋁電極表面 XRD 繞射分析結果，確定在鋁電極上產生鋁空氣電池放電產物氫氧化鋁 $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ ，以及緩蝕劑相關產物氫氧化錫(IV)與氫氧化鋅等，證明緩蝕劑在電池放電過程中發生作用。

陸、參考文獻資料

- 林孟昌、吳俊星、薛康琳、鍾佳君、陳祈彰、張峻齊(2013.5)，電池用鋁陽極材料與其應用於一次性鋁空氣電池之研究。綠色科技工程與應用 研討會(GTEA)，臺中市，台灣
- 王智民，林明源，吳博平(2011)，電解質組成對於鋁空氣電池放電特性與能量密度的影響。國立聯合大學化工系專題論文。
- 陳則昊(2013)，鋁金屬空氣電池研製及其反應速率探討。國立勤益科技大學冷凍工程系碩士論文。
- 林琮祐(2015)。高效能鋁空氣電池之放電特性研究，國立臺北科技大學能源與冷凍空調工程系碩士論文。
- 趙芝穎等(等)。電從哪裡來？鋁-空氣電池的製作與探討，中華民國第 49 屆中小學科學展覽會，臺北市立民權國民中學。
- 化學(全)第三章氧化還原反應，龍騰文化出版社，2019。
- 李奕成、鍾孝平、張文昇、楊昌中(2015 年 11 月 05 日)。金屬空氣電池之技術與應用現況。材料世界網。
<https://www.materialsnet.com.tw/DocView.aspx?id=23910>
- Yisi Liu, Qian Sun, Wenzhang Li, Keegan R. Adair, Jie Li, Xueliang Sun(2017 年 7 月)。A comprehensive review on recent progress in aluminum - air batteries。ScienceDirect。
- Mingsong Wang ,Lingxia Jiang, Eui Jung Kim and Sung Hong Hahnc ，Electronic structure and optical properties of $\text{Zn}(\text{OH})_2$: LDA+U calculations and intense yellow luminescence ，RSC Advances ，2016