

中華民國第 65 屆中小學科學展覽會

作品說明書

高級中等學校組 化學科

探究精神獎

050216

一「鹽」「鉛」金-鉛蓄電池加入各式鹽類的探討

學校名稱： 國立鳳山高級中學

作者：	指導老師：
高二 劉家丞	陳冠仁
高二 何定潔	
高二 邱子宸	

關鍵詞： 鉛蓄電池、硫酸鹽類

摘要

鉛蓄電池電極板會產生不可逆的硫酸鉛使電池效率下降，因此我們利用在鉛蓄電池中加入不同鹽類與不同濃度的硫酸鹽類來解決不可逆的硫酸鉛，並模擬若降低電池充電電壓或是在車中工作溫度進行實驗。經實驗得出硫酸鉀在加入高濃度時較有效果，硫酸鎂與硫酸鋅則以低濃度時較有效果；而三者在低電壓充電時放電的效率都會比較低，且加入硫酸鎂與硫酸鋅影響較小；三者在高溫環境時充放電的效率會比原本高，當中以硫酸鋅最為明顯。

壹、前言

一、研究動機：

鉛蓄電池在燃油車啟動電池和備用電源系統中被廣泛使用，但鉛蓄電池在長時間使用後，會因為電極板的硫酸鹽化，造成容量減少和充放電效率降低，使其需定期更換，然而廢棄的鉛蓄電池中含有鉛等重金屬，容易造成環境和人體健康問題。因此，我們心想若能在維持或提升鉛蓄電池效能的同時，延長鉛蓄電池的使用壽命，便能有效降低其更換次數。

我們在閱覽相關文獻後得知，在鉛蓄電池中加入不同的鹽類與不同濃度可能對其充放電效率產生不同程度的影響，然而文獻未比較各式鹽類對鉛蓄電池的影響差異，因此我們想綜合比較第一、二、十三族與過渡金屬鹽類在各種濃度下對鉛蓄電池放電效率的實質影響，期許能找出提升鉛蓄電池充放電效率的最佳配方。

二、目的：

(一) 利用自製鉛蓄電池探討：

1. 探討自製鉛蓄電池放電效率。
2. 探討不同鹽類加入鉛蓄電池之放電效率。
3. 探討鹽類不同濃度加入鉛蓄電池之放電效率。
4. 探討充電電壓不同之鉛蓄電池放電效率。
5. 探討工作溫度不同之鉛蓄電池放電效率。

三、文獻回顧：

- (一) 在 61 屆中小學科學展覽會的高中組化學科作品：鉛萬別放棄-硫酸鎂對失效鉛蓄電池的影響，提到加入硫酸鎂可以使鉛蓄電池的壽命延長，推測原因為硫酸鎂與硫酸鉛為相同的單斜晶系，可以使不可逆的硫酸鉛軟化讓鉛蓄電池恢復舊有的效率。^[1]
- (二) 在文章：鉛酸蓄電池硫酸鹽化後有什麼處理措施？當中提到鉛蓄電池當中的電極板透過硫酸鋁、硫酸鎂、硫酸鋅、酒石酸等配成水溶液的充電清洗過後再將電解液倒回會使鉛蓄電池起死回生，這代表當中加入的硫酸鋁、硫酸鎂、硫酸鋅等在加入鉛蓄電池後會對電極板有影響。^[2]
- (三) 在鄭大師玩科學的鉛蓄電池復活術之科普文章裡，提到硫酸鎂可能是扮演配位摻雜劑的角色，鎂離子與硫酸鉛能形成配合物，在極板的硫酸鉛上所形成的這種配位化合物在酸性介質中可能是不穩定的，於是這些不導電的硫酸鉛將因此而溶解於電解液中，進而改善鉛蓄電池極板的硫酸鹽化現象。^[3]

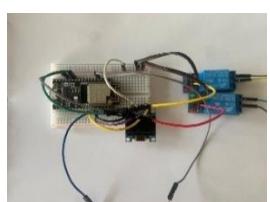
貳、研究設備與器材

一、配置藥品類

			
燒杯	量筒	容量瓶	刮勺
			
玻璃棒	電子秤	加熱板	

表(一)：配置藥品器材表 表(一)圖片來源：作者自行拍照並製作

二、鉛蓄電池與測量類

			
鉛片與泡棉片	筆記型電腦	三用電表	溫度計
			
ESP32 晶片組	發光二極體	電線與鱷魚夾	電源供應器

表(二)：鉛蓄電池與測量類器材表 表(二)圖片來源：作者自行拍照並製作

三、藥品類：

濃硫酸	硫酸鉀	硫酸鎂	十八水硫酸鋁
五水硫酸銅		七水硫酸鋅	

表(三)：藥品器材表 表(三)圖片來源：作者自行拍照並製作

四、軟體

Arduino IDE	PuTTY

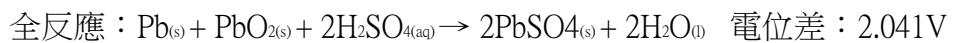
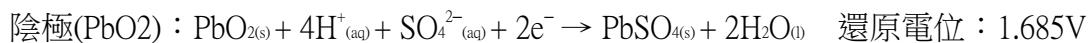
表(四)：軟體器材表 表(四)圖片來源：作者自行拍照並製作

參、研究過程與方法

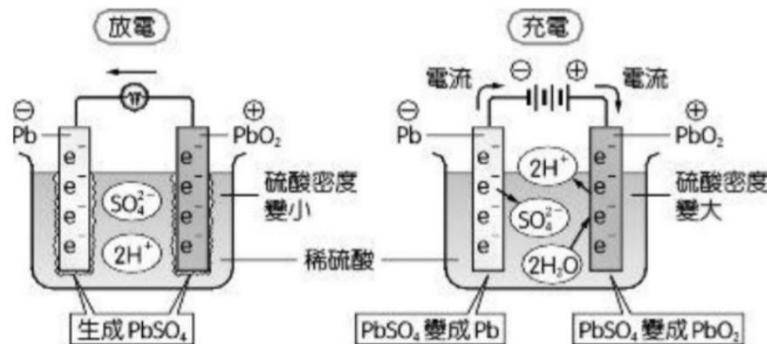
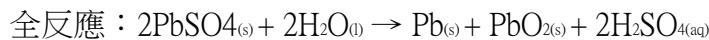
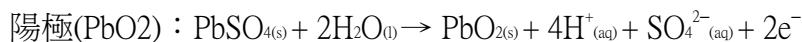
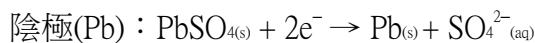
一、實驗原理

(一) 鉛蓄電池

1. 鉛蓄電池放電



2. 鉛蓄電池充電



圖(一)：鉛蓄電池充電放電解釋圖 (圖(一)出處詳參考資料[7])

(二) 自製鉛蓄電池

本實驗使用市售鉛片作為兩電極板，並加入重量百分濃度 50% 的硫酸，經過 30 分鐘充電後，讓電極板正極轉變為二氧化鉛。製成正極為二氧化鉛、負極為鉛片的鉛蓄電池，再進行放電與充電實驗，如圖(二)所示。

(三) 電池放電效率變低原因

在電極板上面經多次充放電會產生許多不可逆的硫酸鉛結晶，這些結晶會影響鉛蓄電池可逆反應，使鉛蓄電池的效率變差。



圖(二)：自製鉛蓄電池圖



圖(三)：鉛蓄電池電極板附著不可逆硫酸鉛

圖(二)、圖(三)來源：作者自行拍攝

(四) 鉛蓄電池電解液加入鹽類之功效

1. 提升離子濃度與導電性：

硫酸鹽類溶解後會產生金屬離子（如 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Zn^{2+} ）與 SO_4^{2-} 。增加的總離子濃度能夠提高電解液的導電性，促進 H^+ 、 SO_4^{2-} 等活性離子的運動，進而降低內阻與極化現象，使得電池在放電時能夠更有效率地傳遞電流。

2. 形成錯合物影響沉積行為：

以硫酸鎂為例， Mg^{2+} 離子在酸性環境中通常以水合離子 $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ 存在，但當 SO_4^{2-} 濃度增加時，部分水分子會被 SO_4^{2-} 取代，形成內球型錯合物 $[Mg(H_2O)_4(SO_4)]$ 。錯合物能調節電解液中自由 SO_4^{2-} 的濃度，進而干擾放電過程中 $PbSO_4$ 的晶核生成和晶粒成長。結果生成的 $PbSO_4$ 沉積物晶粒較細小且多孔，充電時更易於還原回 Pb 和 PbO_2 ，提高反應可逆性和電池循環效率。

二、電壓測量以及紀錄方法

(一) 使用 Arduino IDE 寫程式並執行

在 Arduino IDE 裡面填寫程式，內容包括：

1. 測量電壓模組

使用內建 `analogRead` 測量經過 34 腳位之電壓。

```
int potValue = analogRead(34);
```

再由三用電表與電源供應器進行校正得到 0~4095 整數轉換成電壓之函數。

```
float voltage = ((potValue - 433) / 1269.5) + 0.56;
```

註：上述轉換為一次線性轉換，我們針對鉛蓄電池放電區間(2V 至 2.5V)進行調整，使利用 ESP32 板所測出的電壓在此段區間與市售三用電表相同，其餘區間會有微小誤差。

2. 充電放電定義與模式時間計算

使用 tts 來計時充電時間(秒)，下方定義 chargeTime 為 30(分鐘)。

```
if (tts < chargeTime * 60)    tts++; //充電階段總時間隨秒數增加  
else { // 放電階段  
/*放電相關程式*/  
}
```

使用 ts 來紀錄放電時間(秒)，定義 stop 為 1.9(V)，delaySec 為 5(秒/次)。

使用 lowVoltageCount 紀錄電壓是否低於 1.9V 10 分鐘。

使用 exptime 紀錄此次測量為第幾次測量。

```
else { // 放電階段直到電壓連續 10 分鐘低於 1.9V  
/*繼電器設定*/  
ts++; //對於輸出時間的時間每秒增加 1  
if (voltage<=stop)  lowVoltageCount++; //如果電壓小於最低電壓 計數一次  
else lowVoltageCount=0  
if (lowVoltageCount >= 600 && exptime<11) { // 連續 10 分鐘電壓低於 1.8V  
tts = 0; // 重置時間並重新進入充電階段  
ts = 0; //沒有要繼續測量時 把輸出時間的時間歸零  
Serial.printf("This is the %d time exp\n",exptime); //輸出這是第幾次充電放電  
lowVoltageCount = 0; // 重置電壓小於計數器  
exptime++;  
}
```

```

else if (ts % delaySec == 0 && exptime<11) { //時間是上述設定的秒數倍速 就輸出時間與電壓
    printTimeVoltage(voltage); // 顯示時間和電壓
}

```

3. 小螢幕顯示設計

使用自定義函數設計充電時的秒數顯示(函數使螢幕顯示秒數)

```
displaytime(tts); // 充電期間顯示 "+XX:XX"
```

註：此函數為自定義螢幕顯示版面配置設定

4. 充電放電繼電器控制功能

當充電時，控制充電線繼電器給電使充電線成通路，控制燈泡繼電器斷電使燈泡斷路。

下方 dacPin0 設定為 13 腳位，dacPin1 設定為 12 腳位。

```

if (tts < chargeTime * 60) { // 充電階段
    digitalWrite(dacPin0, HIGH); // 開始充電
    digitalWrite(dacPin1, LOW); // LED 不要亮
}

```

當放電時，控制充電線繼電器斷電使充電線成斷路，控制燈泡繼電器通電使燈泡通路

```

else { // 放電階段直到電壓連續 10 分鐘低於 1.9V
    digitalWrite(dacPin0, LOW); // 開始放電
    digitalWrite(dacPin1, HIGH); // LED 要亮
}

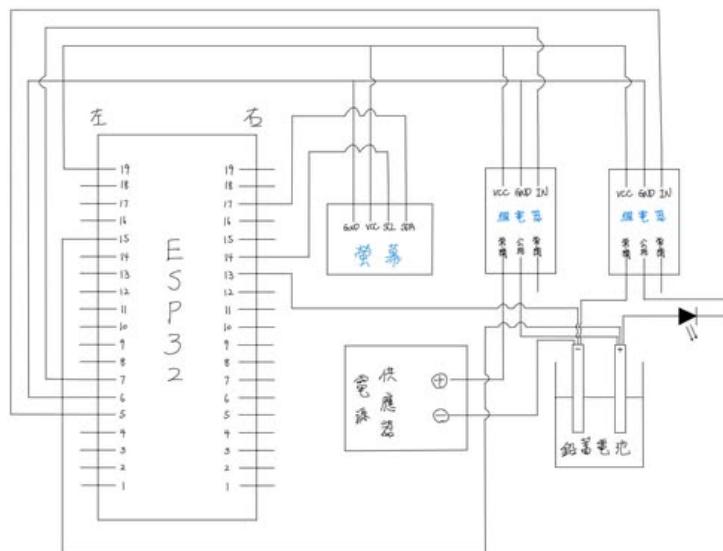
```

(二) 設計電路系統

左 5 與 左 7 控制繼電器、左 6 控制所有負極、左 19 控制所有正極

左 15 控制測量電壓正極、右 13 接收測量電壓負極

右 14 與 右 17 提供小螢幕訊息



圖(四)：電路配置圖與電路板圖

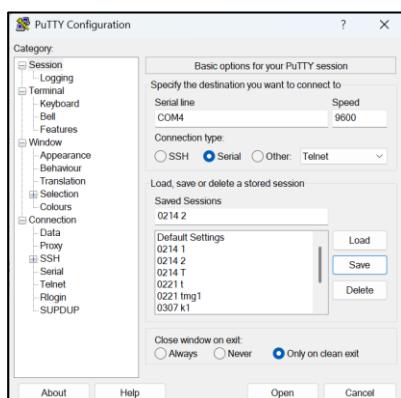
圖(四)來源：作者自行繪畫

(三) 使用 PuTTY 紀錄數據

設定 PuTTY 之讀取連接埠、資料放置處等。

(四) 使用 Google Sheet 整理並製圖

將記事本文字貼至試算表並整理成下方右圖。



圖(五)：PuTTY 使用設定

567891011121314151617181920212223242526272829		C	D
□捲??	1		
234567891011121314151617181920212223242526	2		
27282930	3		
00:05 2.26	4	2.32	2.38
00:10 2.07	5	2.29	2.32
00:15 2.18	6	2.23	2.28
00:20 2.21	7	2.2	2.25
00:25 2.19	8	2.19	2.23
00:30 1.98	9	2.19	2.22
00:35 2.21	12	2.18	2.21
00:40 2.20		2.09	2.2
00:45 2.21		2.18	2.2
00:50 2.21		2.17	2.2
00:55 2.18		2.17	2.2
01:00 2.19		2.17	2.2
01:05 2.17		2.17	2.2
01:10 2.30		2.17	2.2
01:15 2.21		2.17	2.2
01:20 2.23		2.2	2.19
01:25 2.21		2.18	2.2
01:30 2.23		2.18	2.2
01:35 2.26		2.18	2.26
01:40 2.21		2.19	2.2
01:45 2.23			

圖(六)：TXT 轉試算表解釋

三、實驗步驟與流程

圖(五)、圖(六)來源：作者自行截圖與製作

(一) 自製鉛蓄電池與裝置：

- 1.配置重量百分濃度 50%的硫酸溶液 50ml 並倒至 50ml 燒杯中。
 - 2.將兩片鉛片垂直放入硫酸溶液中並用海綿片固定。

- 3.一片鉛片接上充電正極，另一片接上充電負極，使用電壓 3.4V 充電 30 分鐘。
- 4.對已生成之二氧化鉛端再夾上放電正極端與測量電壓正極端。
- 5.對另一片鉛片端再夾上放電負極端與測量電壓負極端。

(二) 加入不同鹽類相同濃度至電解液之實驗：

- 1.準備五組自製鉛蓄電池。
- 2.分別加入同莫耳數硫酸鉀、硫酸鎂、硫酸鋁、硫酸鋅、硫酸銅進入電解液中。
- 3.使用玻璃棒輕輕攪拌使鉛蓄電池當中之鹽類添加物全數溶解。
- 4.開始使自製鉛蓄電池進行放電與測量直到放電電壓小於 1.9V 的 10 分鐘後。
- 5.使用 ESP32 板使放電端斷路並使充電端通路開始使用電源供應器 3.4V 充電。
- 6.上述充電放電重複 10 次並利用 ESP32 板紀錄放電情況

(三) 加入不同濃度相同鹽類至電解液之實驗：

- 1.準備三組自製鉛蓄電池。
- 2.分別加入 0.005、0.01、0.03 莫耳之鹽類進入電解液中。
- 3.使用玻璃棒輕輕攪拌使鉛蓄電池當中之鹽類全數溶解。
- 4.開始使自製鉛蓄電池進行放電與測量直到放電電壓小於 1.9V 的 10 分鐘後。
- 5.使用 ESP32 板使放電端斷路並使充電端通路開始使用電源供應器 3.4V 充電。
- 6.上述充電放電重複 10 次並利用 ESP32 板紀錄放電情況。

(四) 不同充電電壓環境下之實驗：

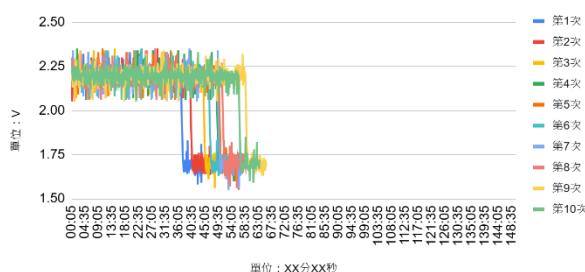
- 1.準備上述添加三種鹽類與三種不同莫耳數之鉛蓄電池進行實驗。
- 2.開始使自製鉛蓄電池進行放電與測量直到放電電壓小於 1.9V 的 10 分鐘後。
- 3.使用 ESP32 板使放電端斷路並使充電端通路開始使用電源供應器 3.2V 充電。
- 4.上述充電放電重複 10 次並利用 ESP32 板紀錄放電情況。

(五) 不同工作溫度環境下之實驗：

- 1.準備上述添加三種鹽類與三種不同莫耳數之鉛蓄電池進行實驗。
- 2.在鉛蓄電池上的泡綿片再多插入一支溫度計測量溫度。
- 3.使鉛蓄電池內的電解液達到攝氏溫度 75 度。
- 4.開始使自製鉛蓄電池進行放電與測量直到放電電壓小於 1.9V 的 10 分鐘後。
- 5.使用 ESP32 板使放電端斷路並使充電端通路開始使用電源供應器 3.4V 充電。
- 6.上述充電放電重複 10 次並利用 ESP32 板紀錄放電情況。

肆、研究結果與討論

一、探討自製鉛蓄電池效率



圖(七)：自製鉛蓄電池放電電壓時間圖

(圖(七)為實驗結果整理自行繪製)

	自製鉛蓄電池
平均放電時間 單位：分鐘	50
平均電池電量 單位：mWh	3.62

表(五)：自製鉛蓄電池平均時間與電池電量

- 平均放電時間計算：單次放電電壓第一次小於 2V 的時刻加總 / 10 次

例如：圖(七)平均 10 次時間 $(39+42+47+51+51+49+52+51+59+57) / 10 = 50$ (分鐘)，

以下實驗放電平均時間皆用此方法。

- 平均電池電量公式：平均放電時間 * 平均電流(2mA) * 平均電壓(2.17V)

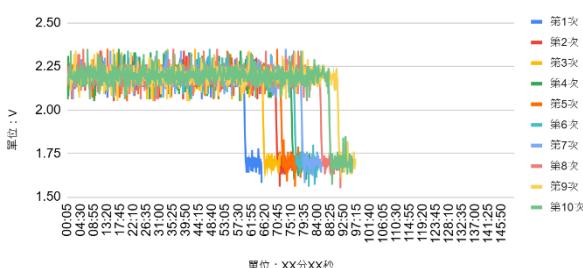
例如：自製鉛蓄電池平均電量 $= 50 / 60 * 2 * 2.17 = 3.62$ (mWh) ，

當中平均電流為電池放電給燈泡的電流，

平均電壓為鉛蓄電池放電電壓平均值，以下實驗皆用此方法計算。

二、探討不同鹽類加入鉛蓄電池之放電效率

(一)加入不同鹽類 0.03 莫耳的鉛蓄電池比較



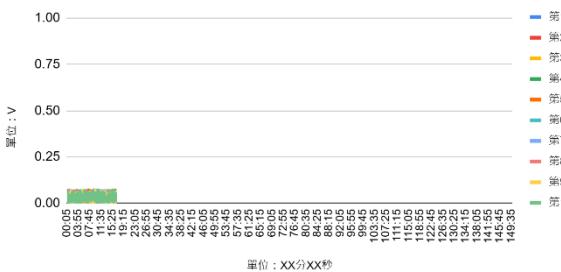
圖(八)：加入硫酸鉀的電壓時間圖

(圖(八)為實驗結果整理自行繪製)

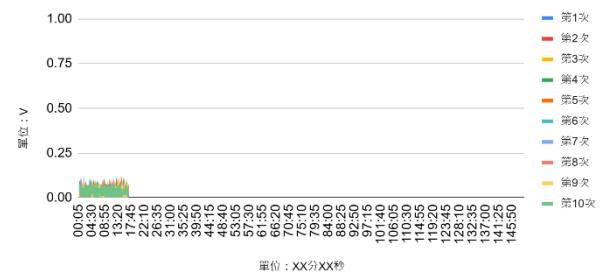


圖(九)：加入硫酸鎂的電壓時間圖

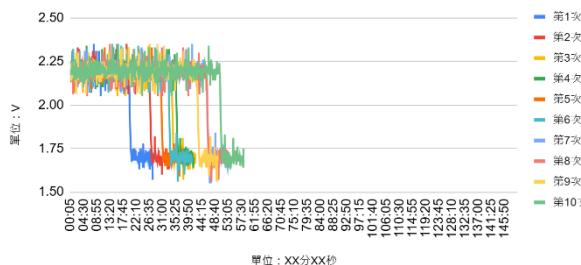
(圖(九)為實驗結果整理自行繪製)



圖(十)：加入硫酸鋁的電壓時間圖
(圖(十)為實驗結果整理自行繪製)



圖(十一)：加入硫酸銅的電壓時間圖
(圖(十一)為實驗結果整理自行繪製)



圖(十二)：加入硫酸鋅的電壓時間圖 (圖(十二)為實驗結果整理自行繪製)

	無添加	硫酸鉀	硫酸鎂	硫酸鋁	硫酸銅	硫酸鋅
平均放電時間 單位：分鐘	50	78	59	0	0	37
與無添加的 放電時間比較	100%	156%	118%	0%	0%	74%
平均電池電量 單位：mWh	3.62	5.64	4.27	0.00	0.00	2.68

表(六)：添加 0.03 莫耳鹽類平均放電時間與平均電池電量表

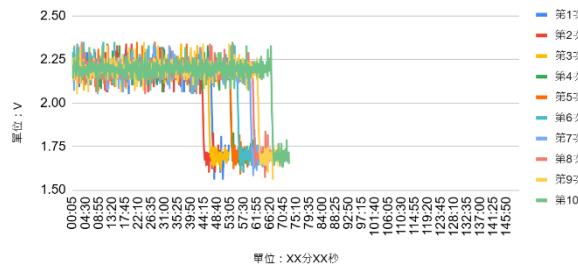
- 與無添加比較公式：自身平均放電時間 / 無添加平均放電時間

例如：添加硫酸鉀與無添加比較 = $78 / 50 = 156\%$ ，以下實驗皆用此式計算。

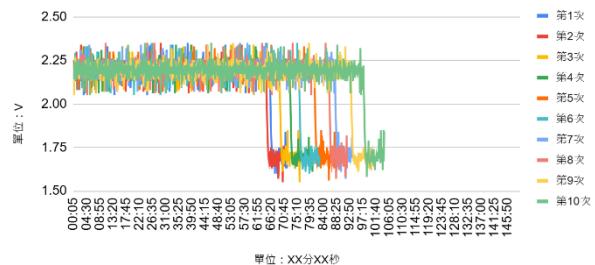
由表(六)可得知，在加入 0.03 莫耳的鹽類中，添加硫酸鉀的鉛蓄電池可以使用最久，放電時間為未添加的 1.56 倍。推測原因是鉀離子會使電解液的導電度變高，使充電效率提高進而使放電時間拉長。添加硫酸銅的鉛蓄電池沒有電壓，原因是硫酸銅加入鉛蓄電池的電解液時，因為銅離子還原電位 (0.34V) 比硫酸鉛還原電位 (-0.36V) 大，因此充電時銅離子會生成銅金屬在陰極板上面，使鉛蓄電池無法正常運作。添加硫酸鋁的鉛蓄電池一樣沒電壓，原因是添加硫酸鋁的鉛蓄電池內部會變成類似牙膏狀

的硫酸鋁物質，推測是硫酸鋁本就有凝結劑之功能，濃度太高會導致液體變稠，因電解液已變稠狀，無法繼續進行有效充放電實驗。

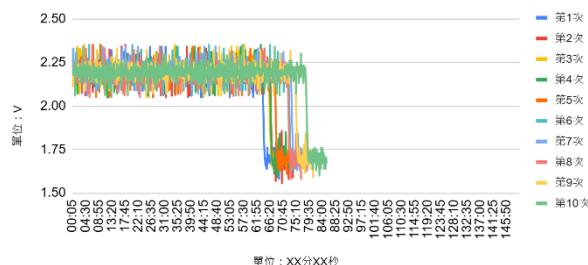
(二)加入不同鹽類 0.01 莫耳的鉛蓄電池比較



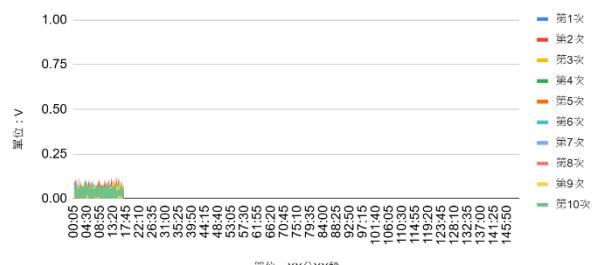
圖(十三)：加入硫酸鉀的電壓時間圖
(圖(十三)為實驗結果整理自行繪製)



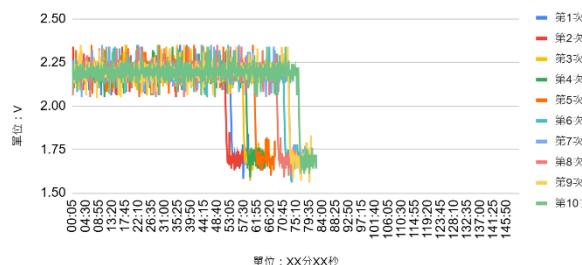
圖(十四)：加入硫酸鎂的電壓時間圖
(圖(十四)為實驗結果整理自行繪製)



圖(十五)：加入硫酸鋁的電壓時間圖
(圖(十五)為實驗結果整理自行繪製)



圖(十六)：加入硫酸銅的電壓時間圖
(圖(十六)為實驗結果整理自行繪製)



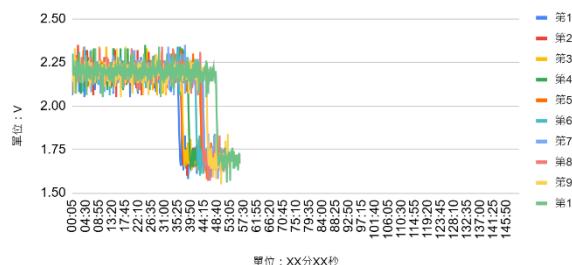
圖(十七)：加入硫酸鋅的電壓時間圖 (圖(十七)為實驗結果整理自行繪製)

	無添加	硫酸鉀	硫酸鎂	硫酸鋁	硫酸銅	硫酸鋅
平均放電時間 單位：分鐘	50	58	82	73	0	64
與無添加的 放電時間比較	100%	116%	164%	146%	0%	128%
平均電池電量 單位：mWh	3.62	4.20	5.93	5.28	0.00	4.63

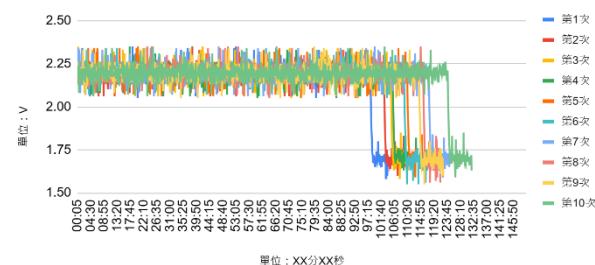
表(七)：添加 0.01 莫耳鹽類平均放電時間與平均電池電量表

由表(七)可得知，加入 0.01 莫耳的鹽類中，添加硫酸鎂的鉛蓄電池可以使用最久，放電時間為未添加的 1.64 倍，而添加硫酸鎂會造成放電時間變久的推測原因是鎂離子可以與硫酸根與水形成錯合物 $[Mg(H_2O)_4(SO_4)]$ ，使放電時鉛蓄電池中的硫酸鉛產生得較鬆散與碎小，讓鉛蓄電池再次充電時能夠更好變成鉛或二氧化鉛。添加硫酸銅的鉛蓄電池沒有電壓，原因與加入 0.03 莫耳入電解液一樣。

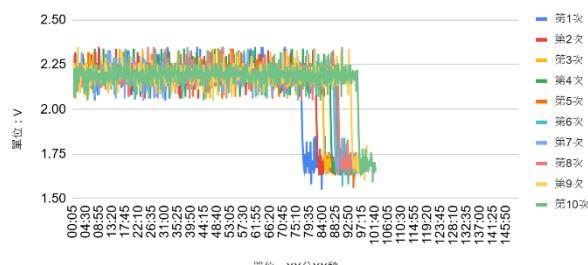
(三)加入不同鹽類 0.005 莫耳的鉛蓄電池比較



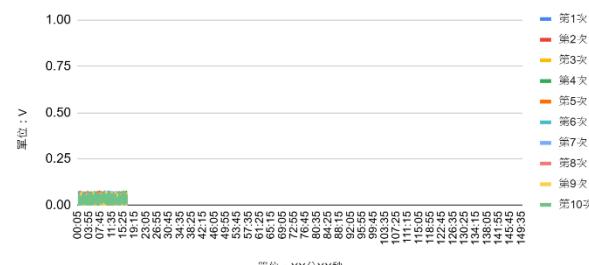
圖(十八)：加入硫酸鉀的電壓時間圖
(圖(十八)為實驗結果整理自行繪製)



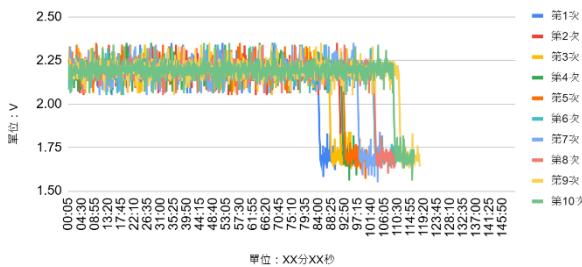
圖(十九)：加入硫酸鎂的電壓時間圖
(圖(十九)為實驗結果整理自行繪製)



圖(二十)：加入硫酸鋁的電壓時間圖
(圖(二十)為實驗結果整理自行繪製)



圖(二十一)：加入硫酸銅的電壓時間圖
(圖(二十一)為實驗結果整理自行繪製)



圖(二十二)：加入硫酸鋅的電壓時間圖
(圖(二十二)為實驗結果整理自行繪製)

	無添加	硫酸鉀	硫酸鎂	硫酸鋁	硫酸銅	硫酸鋅
平均放電時間 單位：分鐘	50	44	113	89	0	98
與無添加的 放電時間比較	100%	88%	226%	178%	0%	196%
平均電池電量 單位：mWh	3.62	3.18	8.17	6.44	0.00	7.09

表(八)：添加 0.005 莫耳鹽類平均放電時間與平均電池電量表

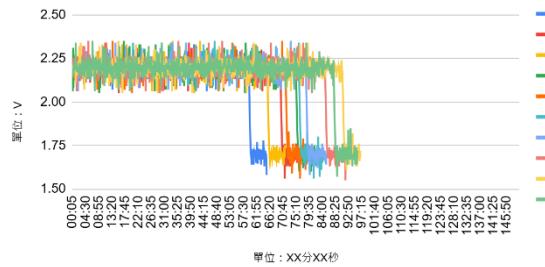
由表(八)可知，在加入 0.01 莫耳的鹽類中，添加硫酸鎂的鉛蓄電池可以使用最久，放電時間為未添加的 1.64 倍，而添加硫酸鎂會造成放電時間變久的推測原因與加入 0.01 莫耳的鉛蓄電池一樣。由圖(二十一)可以知道，添加硫酸銅的鉛蓄電池與添加 0.03 或 0.01 莫耳一樣沒有電壓產生，原因也與上述一樣。

(四) 綜合比較

加入硫酸銅的鉛蓄電池會因銅離子還原電位較高而生成銅而無法正常充電放電。而加入高濃度的硫酸鋁加入鉛蓄電池會使電解液成膏狀而無法進行充放電。對於最好的加入方式，在加入 0.03 莫耳鹽類，加入硫酸鉀的放電效果最好；而在加入 0.01 與 0.005 莫耳的鹽類，則是以硫酸鎂的放電效果最好。

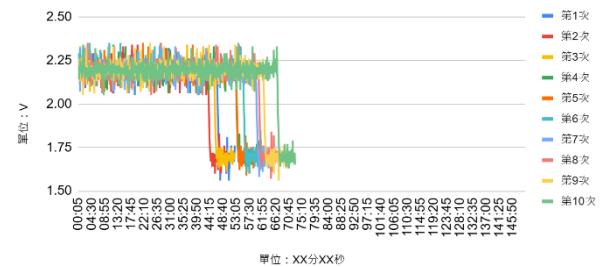
三、探討鹽類不同濃度加入鉛蓄電池之放電效率。

(一) 加入硫酸鉀的鉛蓄電池



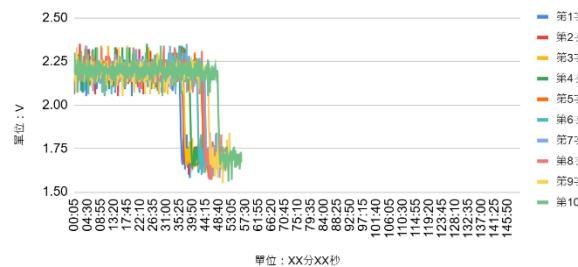
圖(二十三)：加入 0.03 莫耳的電壓時間圖

(圖(二十三)為實驗結果整理自行繪製)



圖(二十四)：加入 0.01 莫耳的電壓時間圖

(圖(二十四)為實驗結果整理自行繪製)



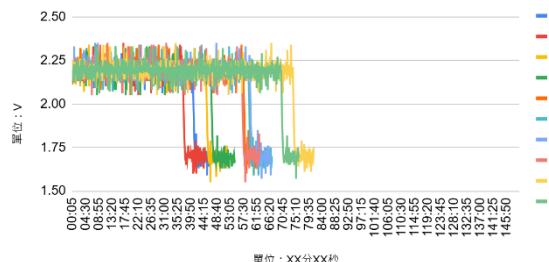
圖(二十五)：加入 0.005 莫耳的電壓時間圖 (圖(二十五)為實驗結果整理自行繪製)

加入 K_2SO_4	無添加	0.03 莫耳	0.01 莫耳	0.005 莫耳
平均放電時間 單位：分鐘	50	78	58	44
與無添加的 放電時間比較	100%	156%	116%	88%
平均電池電量 單位： mWh	3.62	5.64	4.20	3.18

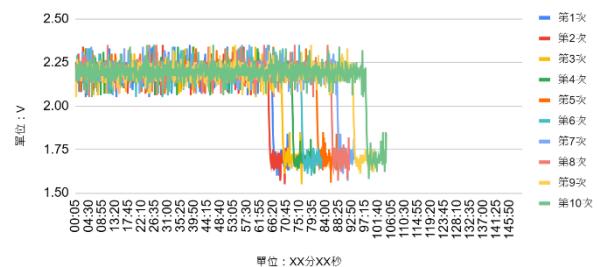
表(九)：添加硫酸鉀平均放電時間與平均電池電量表

由表(九)可知，在整體表現上，濃度高的放電效率高於濃度低的，推測為鉀離子的半徑大配位能力較弱，加入硫酸鉀主要是用鉀離子提高電解液導電度，讓鉛蓄電池有更好的電流傳導，使鉛蓄電池在充放電都有更好的效率，而加入的濃度越大，相對來講鉀離子就越多，越使鉛蓄電池的電解液導電度增大。

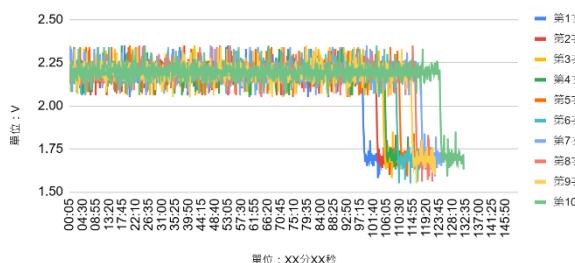
(二) 加入硫酸鎂的鉛蓄電池



圖(二十六)：加入 0.03 莫耳的電壓時間圖
(圖(二十六)為實驗結果整理自行繪製)



圖(二十七)：加入 0.01 莫耳的電壓時間圖
(圖(二十七)為實驗結果整理自行繪製)



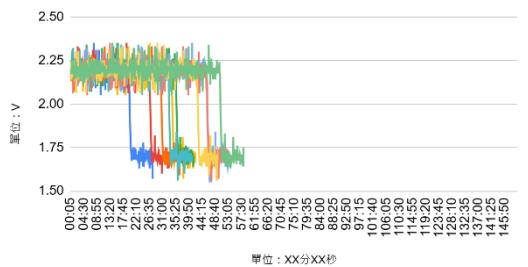
圖(二十八)：加入 0.005 莫耳的電壓時間圖 (圖(二十八)為實驗結果整理自行繪製)

加入 $MgSO_4$	無添加	0.03 莫耳	0.01 莫耳	0.005 莫耳
平均放電時間 單位：分鐘	50	59	82	113
與無添加的 放電時間比較	100%	118%	164%	226%
平均電池電量 單位：mWh	3.62	4.27	5.93	8.17

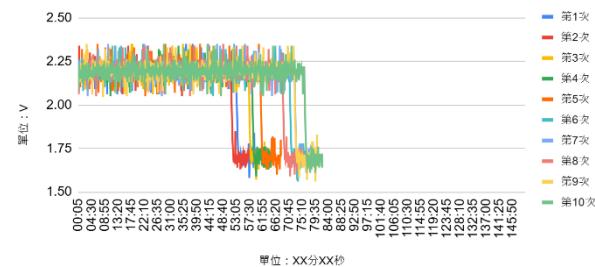
表(十)：添加硫酸鎂平均放電時間與平均電池電量表

由表(十)可知，整體表現上，濃度低的放電效率高於濃度高的，推測是因為鎂離子在酸性環境下與硫酸形成錯合物 $[Mg(H_2O)_4(SO_4)]$ ，這能改變與調節硫酸根的濃度，在放電過程中干擾硫酸鉛晶體成長，使生成的硫酸鉛細小與結構鬆散，讓硫酸鉛可以更好恢復成鉛與二氧化鉛，但加入越多的硫酸鎂反而會使硫酸根濃度變低，讓鉛蓄電池沒有足夠的硫酸根反應，使充電放電的效率變低。

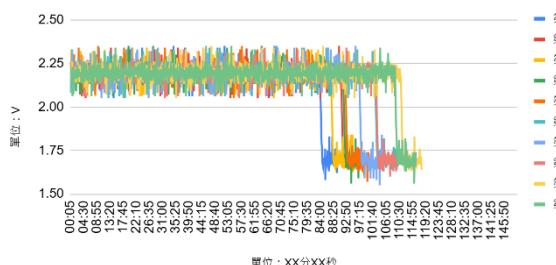
(三) 加入硫酸鋅的鉛蓄電池



圖(二十九)：加入 0.03 莫耳的電壓時間圖
(圖(二十九)為實驗結果整理自行繪製)



圖(三十)：加入 0.01 莫耳的電壓時間圖
(圖(三十)為實驗結果整理自行繪製)



圖(三十一)：加入 0.005 莫耳的電壓時間圖 (圖(三十一)為實驗結果整理自行繪製)

加入 $ZnSO_4$	無添加	0.03	0.01	0.005
平均放電時間 單位：分鐘	50	37	64	98
與無添加的 放電時間比較	100%	74%	128%	196%
平均電池電量 單位：mWh	3.62	2.68	4.63	7.09

表(十一)：添加硫酸鋅平均放電時間與平均電池電量表

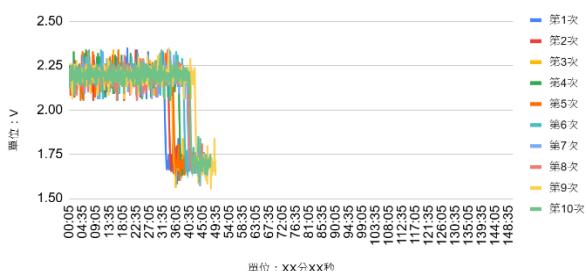
由表(十一)可得知，在整體表現上，濃度低的放電效率高於濃度高的放電效率，推測這是因為鋅離子與鎂離子一樣會在酸性環境下與硫酸產生錯合物 $[Zn(H_2O)_4](SO_4)$ ，這一樣能調控硫酸根的濃度，使形成硫酸鉛的時候會形成較小與鬆散的硫酸鉛結晶，功能與上述相同。另從由表(十)與表(十一)進行比較，推測因為鋅離子的水合能(-439 kJ/mol)大於鎂離子的水合能(-1922 kJ/mol)，所以鋅離子在高濃度的情況下配位能力大於鎂離子，造成加入0.03莫耳的硫酸鋅會使鉛蓄電池的放電效率只有未添加的74%，這代表許多硫酸根因為與鋅離子形成錯合物進而造成硫酸根不足使鉛蓄電池的充放電效率較低。

(四) 綜合比較

加入硫酸鉀的鉛蓄電池中，因為鉀離子是利用離子提高導電性，加入越多會使鉛蓄電池放電效率越高。而加入硫酸鎂與鋅離子的鉛蓄電池中，因為鎂、鋅離子是利用錯離子調控硫酸根而影響硫酸鉛生成，加越多反而會使硫酸根濃度低，所以加入少量的硫酸鎂或硫酸鋅會使鉛蓄電池放電效率提高。

四、探討充電電壓不同之鉛蓄電池放電效率。

(一) 未添加鹽類且使用 3.2V 充電的鉛蓄電池



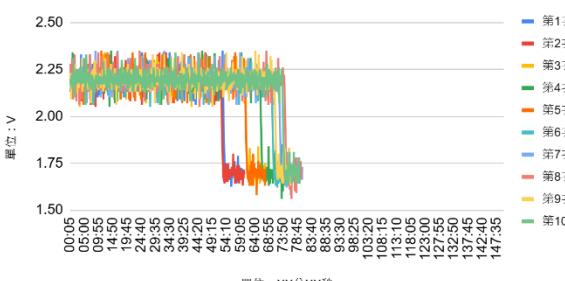
圖(三十二)：未加入鹽類的電壓時間圖
(圖(三十二)為實驗結果整理自行繪製)

	未添加
3.2V 充電平均放電時間 單位：分鐘	41
3.4V 充電平均放電時間 單位：分鐘	50
與 3.4V 充電的電池 放電時間比較	82%

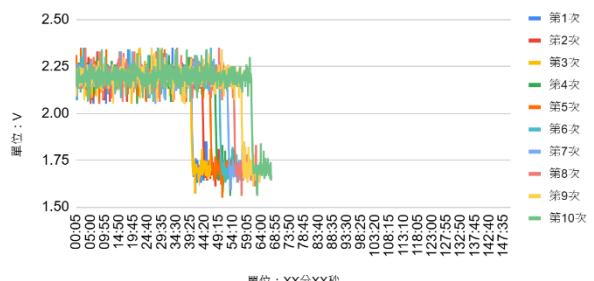
表(十二)：電壓不同下自製鉛蓄電池
平均放電時間與電池電量表

由表(十二)可得知，在未添加的鉛蓄電池在 3.2V 的充電下之後的放電效率平均是 3.4V 充電的 82%，因為利用較小電壓充電只能提供較小的過電位，讓有些的硫酸鉛無法有效的轉換成鉛與二氧化鉛，也進而讓鉛蓄電池的放電效率變低。

(二) 加入硫酸鉀且使用 3.2V 充電的鉛蓄電池



圖(三十三)：加入 0.03 莫耳的電壓時間圖
(圖(三十三)為實驗結果整理自行繪製)



圖(三十四)：加入 0.01 莫耳的電壓時間圖
(圖(三十四)為實驗結果整理自行繪製)



圖(三十五)：加入 0.005 莫耳的電壓時間圖 (圖(三十五)為實驗結果整理自行繪製)

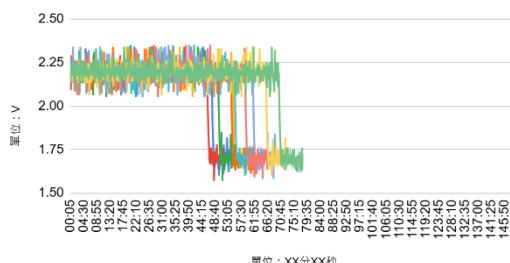
加入 K_2SO_4 用 3.2V 充電	0.03 莫耳	0.01 莫耳	0.005 莫耳
3.2V 充電平均放電時間 單位：分鐘	71	51	40
3.4V 充電平均放電時間 單位：分鐘	78	58	44
與 3.4V 充電的電池 放電時間比較	91%	88%	91%

表(十三)：電壓不同下添加硫酸鉀平均放電時間與平均電池電量表

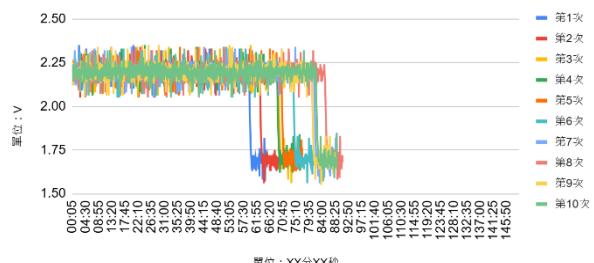
- 表(十三)之 3.4V 充電平均放電時間的數據來自於第三點實驗，以下皆用此方式。

利用 3.2V 充電且添加硫酸鉀的鉛蓄電池放電效率平均是 3.4V 的 90%。

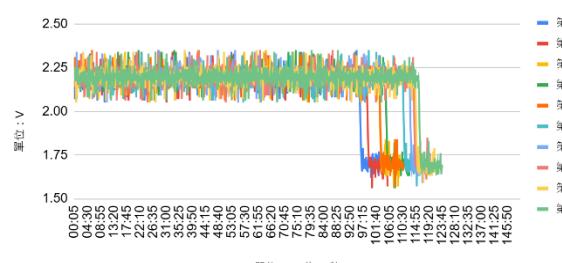
(三) 加入硫酸鎂且使用 3.2V 充電的鉛蓄電池



圖(三十六)：加入 0.03 莫耳的電壓時間圖
(圖(三十六)為實驗結果整理自行繪製)



圖(三十七)：加入 0.01 莫耳的電壓時間圖
(圖(三十七)為實驗結果整理自行繪製)



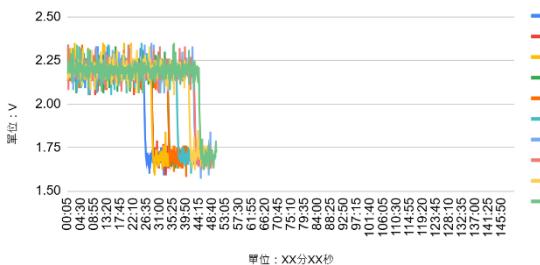
圖(三十八)：加入 0.005 莫耳的電壓時間圖 (圖(三十八)為實驗結果整理自行繪製)

加入 MgSO ₄ 用 3.2V 充電	0.03 莫耳	0.01 莫耳	0.005 莫耳
3.2V 充電平均放電時間 單位：分鐘	57	75	109
3.4V 充電平均放電時間 單位：分鐘	59	82	113
與 3.4V 充電的電池 放電時間比較	97%	91%	96%

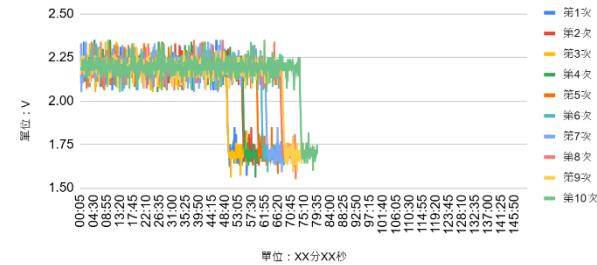
表(十四)：電壓不同下添加硫酸鎂平均放電時間與平均電池電量表

利用 3.2V 充電且添加硫酸鎂的鉛蓄電池放電效率平均是 3.4V 的 94%。

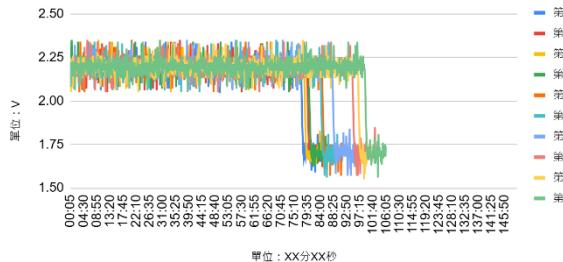
(四) 加入硫酸鋅且使用 3.2V 充電的鉛蓄電池



圖(三十九)：加入 0.03 莫耳的電壓時間圖
(圖(三十九)為實驗結果整理自行繪製)



圖(四十)：加入 0.01 莫耳的電壓時間圖
(圖(四十)為實驗結果整理自行繪製)



圖(四十一)：加入 0.005 莫耳的電壓時間圖 (圖(四十一)為實驗結果整理自行繪製)

加入 ZnSO ₄ 用 3.2V 充電	0.03 莫耳	0.01 莫耳	0.005 莫耳
3.2V 充電平均放電時間 單位：分鐘	35	60	90
3.4V 充電平均放電時間 單位：分鐘	37	64	98
與 3.4V 充電的電池 放電時間比較	95%	94%	92%

表(十五)：電壓不同下添加硫酸鋅平均放電時間與平均電池電量表

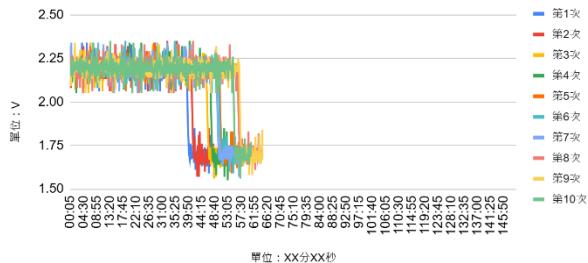
利用 3.2V 充電且添加硫酸鋅的鉛蓄電池放電效率平均是 3.4V 的 94%。

(五) 綜合討論

由表(十三)、表(十四)與表(十五)可知，在添加鹽類且利用 3.2V 充電的鉛蓄電池放電效率約是 3.4V 的 90%，原因與上述一樣。不過硫酸鎂與硫酸鋅受到充電電壓影響沒硫酸鉀大，因為硫酸鎂與硫酸鋅主要影響鉛蓄電池是利用錯離子使硫酸鉛形成較小晶體，這樣可以讓硫酸鉛即使遇到較小的電壓還是可以比添加硫酸鉀或是未添加的硫酸鉛晶體更容易恢復，所以對於充電電壓較低的影響較小。

五、探討工作溫度不同之鉛蓄電池放電效率。

(一) 未添加鹽類且在 75 °C 環境充放電的鉛蓄電池



圖(四十二)：未加入鹽類的電壓時間圖

(圖(四十二)為實驗結果整理自行繪製)

	未添加
75 °C 充放電平均放電時間 單位：分鐘	55
25 °C 充放電平均放電時間 單位：分鐘	50
與 25 °C 下充放電比較 單位：百分比	110%

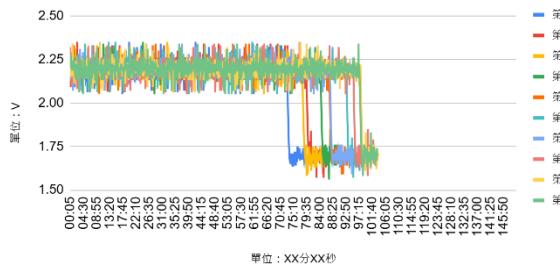
表(十六)：溫度不同下自製鉛蓄電池
平均放電時間與電池電量表

選用 75 °C 原因為汽車電池工作溫度大約為 70 至 80 °C。

- 表(十六)中的 25 °C 充放電平均放電時間由第三點實驗得知，以下皆利用此方法。

由表(十六)可得知在未添加且在 75 °C 下環境的鉛蓄電池放電效率平均是原本的 110%，這是因為根據阿瑞尼斯方程式 $k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$ ，較高的溫度會使反應常數變大進而使反應速率提高，讓硫酸鉛與鉛或二氧化鉛互相轉換的效率更高，進而提高鉛蓄電池的充放電效率。

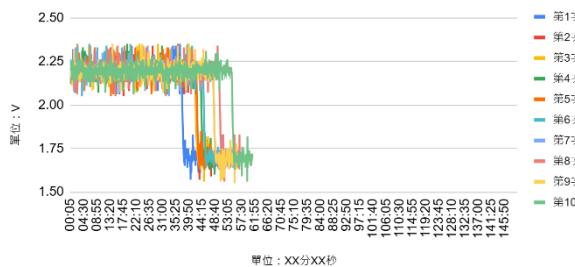
(二) 加入硫酸鉀且在 75°C 環境充放電的鉛蓄電池



圖(四十三)：加入 0.03 莫耳的電壓時間圖
(圖(四十三)為實驗結果整理自行繪製)



圖(四十四)：加入 0.01 莫耳的電壓時間圖
(圖(四十四)為實驗結果整理自行繪製)



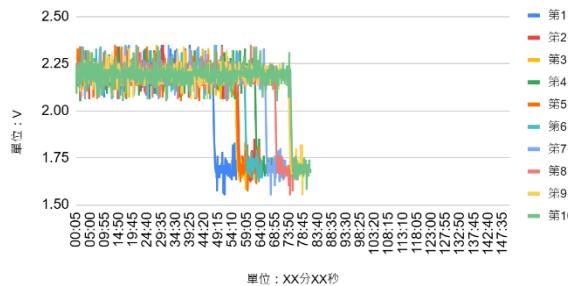
圖(四十五)：加入 0.005 莫耳的電壓時間圖 (圖(四十五)為實驗結果整理自行繪製)

加入 K ₂ SO ₄ 在 75 °C 環境	0.03 莫耳	0.01 莫耳	0.005 莫耳
75 °C 充放電平均放電時間 單位：分鐘	87	64	48
25 °C 充放電平均放電時間 單位：分鐘	78	58	44
與 25 °C 下充放電比較 單位：百分比	112%	110%	109%

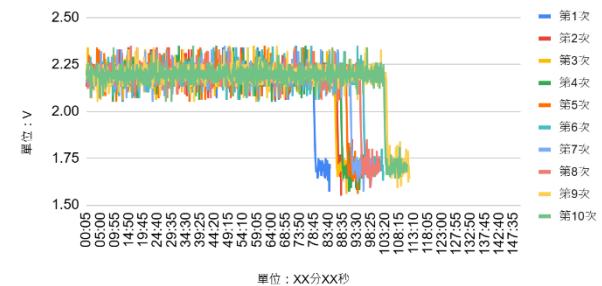
表(十七)：溫度不同下添加硫酸鉀平均放電時間與平均電池電量表

加入硫酸鉀的鉛蓄電池在 75°C 下的放電效率平均是在 25°C 的 110%。

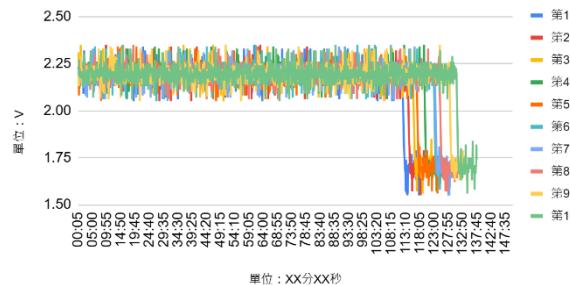
(三) 加入硫酸鎂且在 75°C 環境充放電的鉛蓄電池



圖(四十六)：加入 0.03 莫耳的電壓時間圖
(圖(四十六)為實驗結果整理自行繪製)



圖(四十七)：加入 0.01 莫耳的電壓時間圖
(圖(四十七)為實驗結果整理自行繪製)



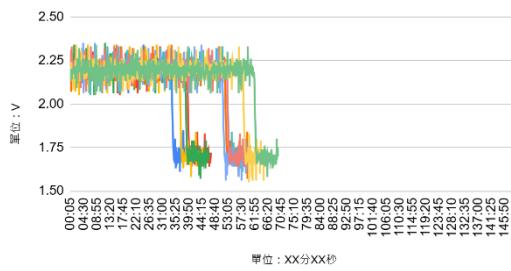
圖(四十八)：加入 0.005 莫耳的電壓時間圖 (圖(四十八)為實驗結果整理自行繪製)

加入 MgSO_4 在 75°C 環境	0.03 莫耳	0.01 莫耳	0.005 莫耳
75°C 充放電平均放電時間 單位：分鐘	64	93	125
25°C 充放電平均放電時間 單位：分鐘	59	82	113
與 25°C 下充放電比較 單位：百分比	108%	113%	111%

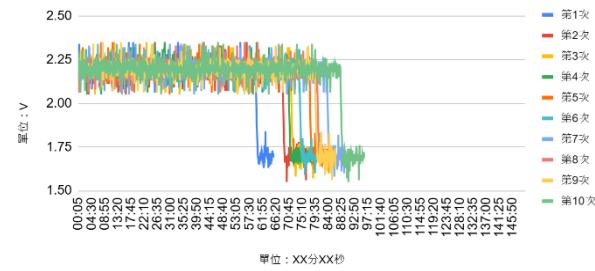
表(十八)：溫度不同下添加硫酸鎂平均放電時間與平均電池電量表

加入硫酸鎂的鉛蓄電池在 75°C 下的放電效率平均是在 25°C 的 111%。

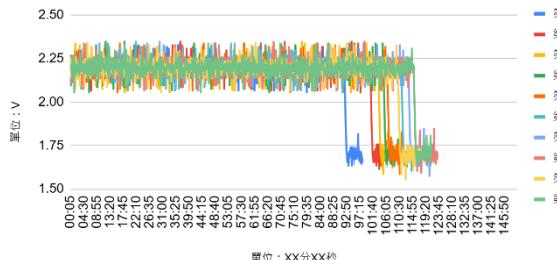
(四) 加入硫酸鋅且在 75 °C 環境充放電的鉛蓄電池



圖(四十九)：加入 0.03 莫耳的電壓時間圖
(圖(四十九)為實驗結果整理自行繪製)



圖(五十)：加入 0.01 莫耳的電壓時間圖
(圖(五十)為實驗結果整理自行繪製)



圖(五十一)：加入 0.005 莫耳的電壓時間圖 (圖(五十一)為實驗結果整理自行繪製)

加入 ZnSO ₄ 在 75 °C 環境	0.03 莫耳	0.01 莫耳	0.005 莫耳
75 °C 充放電平均放電時間 單位：分鐘	51	82	109
25 °C 充放電平均放電時間 單位：分鐘	37	64	98
與 25 °C 下充放電比較 單位：百分比	138%	128%	111%

表(十九)：溫度不同下添加硫酸鋅平均放電時間與平均電池電量表

加入硫酸鋅的鉛蓄電池在 75 °C 下的放電效率平均是在 25 °C 的 125%。

(五) 綜合討論

由表(十七)、表(十八)或表(十九)可得知在添加硫酸鉀、鎂或鋅且在 75 °C 環境下的鉛蓄電池放電效率平均是原本的 110%，這也是因為根據阿瑞尼斯方程得到較高的溫度會使反應速率變快，進而造成放電效率變高。然而，加入硫酸鋅的效率遠遠比硫酸鎂與硫酸鉀多，這是因為硫酸鋅在高溫下相對於硫酸鎂更容易脫離水與硫酸根形成錯合物，讓鋅離子在鉛蓄電池當中可以更有效率的調控硫酸根濃度，使硫酸鉛的形成可以較鬆散而使硫酸鉛的轉換效率提高。

伍、結論

一、不同硫酸鹽類添加劑對放電效率之影響：

加入硫酸銅的鉛蓄電池，由於銅離子還原電位較高，容易生成金屬銅沉積，從而使充放電反應受阻，導致電池無法正常運作。而高濃度硫酸鋁會使電解液變為膏狀，嚴重妨礙離子傳輸，進而影響充放電效率。整體來說，在添加 0.03 莫耳鹽類時，硫酸鉀能藉由鉀離子改善電解液導電性，達到最佳放電效率；而在較低濃度（0.005 及 0.01 莫耳）下，硫酸鎂與硫酸鋅藉由錯合物機制調控硫酸根濃度，使得 PbSO_4 沉積更為細小、分散，讓充放電效率明顯提升。

二、鹽類濃度效應：

實驗結果表明，硫酸鉀的放電效率與其添加量呈正相關；相反，硫酸鎂與硫酸鋅則在低濃度時（0.005 至 0.01 莫耳）表現最佳，過量添加會因降低自由 SO_4^{2-} 濃度而影響 PbSO_4 沉積的逆轉效率。

三、充電電壓影響：

使用較高充電電壓（3.4V）能提供足夠的過電位，使 PbSO_4 更徹底還原為活性物質（ Pb 與 PbO_2 ），從而使放電效率顯著高於使用 3.2V 充電的情況。此外，硫酸鎂與硫酸鋅透過錯合物機制對充電電壓較低的敏感性較小，表現出較穩定的效能。

四、工作溫度效應：

根據阿瑞尼斯方程式，隨著溫度升高，電解液黏度降低及離子運動速率提高，使反應速率明顯增快；此外，高溫條件下，鋅離子更易於形成錯合物以調控硫酸根，從而在高溫環境中使鉛蓄電池的放電效率顯著提升。

五、總體：

由以上可知，加入低濃度硫酸鋅且使用 3.4V 充電並在 75°C 下環境的鉛蓄電池放電效率表現會最好。

陸、參考資料

[1]陳威全. (2021). 鉛萬別放棄-硫酸鎂對失效鉛蓄電池的影響. 全國中小學科展作品.
<https://twsf.ntsec.gov.tw/activity/race-1/61/pdf/NPHSF2021-050212.pdf?0.04202284084651508>

[2] (2023, August 13). 鉛酸電池極板硫酸鹽化問題怎麼解決？. 鉅大鋰電.
<https://m.juda.cn/news/205437.html>

[3]鄭永銘. (2015, December 15). 鉛蓄電池復活術？鄭大師玩科學.
<https://masters.tw/79321/%E9%89%9B%E8%93%84%E9%9B%BB%E6%B1%A0%E5%BE%A9%E6%B4%BB%E8%A1%93>

[4]大冰兄弟. (2023, February 15). 铅酸蓄电池硫酸盐化的原因及处理措施. Bilibili.
<https://www.bilibili.com/opus/759099838723784788>

[5]顧宇衛. (2023, August 21). 一種離子鉛酸電池修復保護液. Google Patents.
<https://patents.google.com/patent/CN102082305B/zh?inventor=%E9%A1%BE%E5%AE%87%E5%8D%AB>

[6]任燕軍. (2016). 一種費舊鉛酸電池修復活化方法. Google Patents.
<https://patents.google.com/patent/CN105870530A/zh>

[7]圖片來源：翰林雲端學院. 鉛蓄電池充放電裝置圖

<https://www.ehanlin.com.tw/app/keyword/%E5%9C%8B%E4%B8%AD/%E7%90%86%E5%8C%96/%E9%89%9B%E8%93%84%E9%9B%BB%E6%B1%A0%E6%94%BE%E9%9B%BB.html>

【評語】050216

鉛蓄電池加入不同的鹽類可以提高效能，並提出合理的解釋。而實驗中生成的錯合物應更進一步論證其存在，另外也可以加入其他不同的鹽類，作為對照。

作品海報

一「鹽」「鉛」金鉛蓄電池加入各式鹽類的探討

摘要

鉛蓄電池電極板會產生不可逆的硫酸鉛使電池效率下降，因此我們在鉛蓄電池中加入不同鹽類與不同濃度的硫酸鹽類來解決不可逆的硫酸鉛堆積，並使用不同電壓充電與在車內正常工作溫度下進行測試。經實驗得出硫酸鉀在加入高濃度時較有效果，硫酸鎂與硫酸鋅則以低濃度時較有效果；而三者在低電壓充電時放電的效率都會比較低，且加入硫酸鎂與硫酸鋅影響較小；三者在高溫環境時充放電的效率會比原本高，當中以硫酸鋅最為明顯。

壹、前言

一、研究動機：

儘管電動車在近年崛起，燃油車依舊為市場主力，鉛蓄電池的使用不可或缺，然而鉛蓄電池在長時間使用後，會因為電極板的硫酸鹽化，造成容量減少和充放電效率降低，使其需定期更換。然而廢棄的鉛蓄電池中含有鉛等重金屬，容易造成環境和人體健康問題。因此，我們若能在維持或提升鉛蓄電池效能的同時，延長鉛蓄電池的使用壽命，便能有效降低其更換次數。

我們在閱覽相關文獻後得知，在鉛蓄電池中加入不同的鹽類及其濃度可能對其充放電效率產生不同程度的影響，然而文獻未比較各式鹽類對鉛蓄電池的影響差異，因此我們想綜合比較第一、二、十三族與過渡金屬鹽類在各種濃度下對鉛蓄電池放電效率的實質影響，期許能找出提升鉛蓄電池充放電效率的最佳配方。

二、目的：

1. 探討自製鉛蓄電池之放電效率。
2. 探討不同鹽類加入鉛蓄電池之放電效率。
3. 探討鹽類不同濃度加入鉛蓄電池之放電效率。
4. 探討充電電壓不同之鉛蓄電池放電效率。
5. 探討工作溫度不同之鉛蓄電池放電效率。

貳、研究設備與器材

- 一、配置藥品類：燒杯、量筒、容量瓶、滴管、玻璃棒、刮勺、秤量紙、電子秤、加熱版
- 二、鉛蓄電池與測量類：鉛片與泡棉片、筆記型電腦、三用電表、溫度計、ESP32 晶片組、發光二極體、電線與鱷魚夾、電源供應器
- 三、藥品類：濃硫酸、硫酸鉀、硫酸鎂、十八水硫酸鋁、五水硫酸銅、七水硫酸鋅
- 四、軟體：Arduino IDE、PuTTY

參、研究過程與方法

一、自製鉛蓄電池

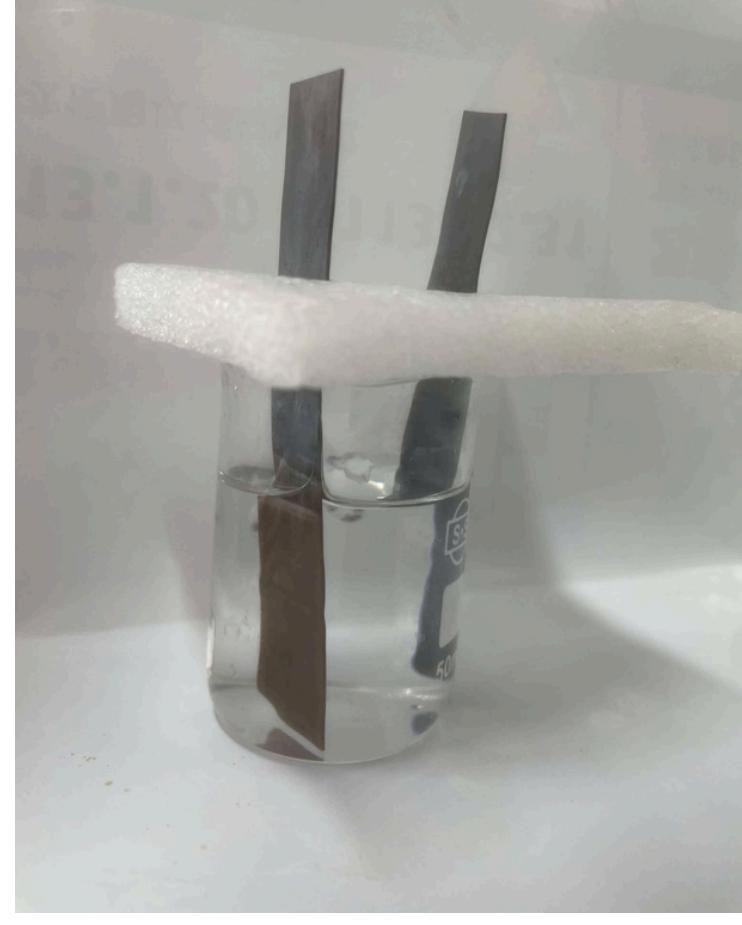
使用市售鉛片作為兩電極板，並加入重量百分濃度50%的硫酸，經過30分鐘充電後，讓電極板正極轉變為二氧化鉛。製成正極為二氧化鉛、負極為鉛片的鉛蓄電池，再進行放電與充電實驗。

二、電池放電效率變低原因

經多次充放電會在陰陽電極板上面產生許多不可逆的硫酸鉛結晶，這些結晶會影響鉛蓄電池可逆反應，使鉛蓄電池的效率變差。

三、自製Arduino電壓測量及記錄器

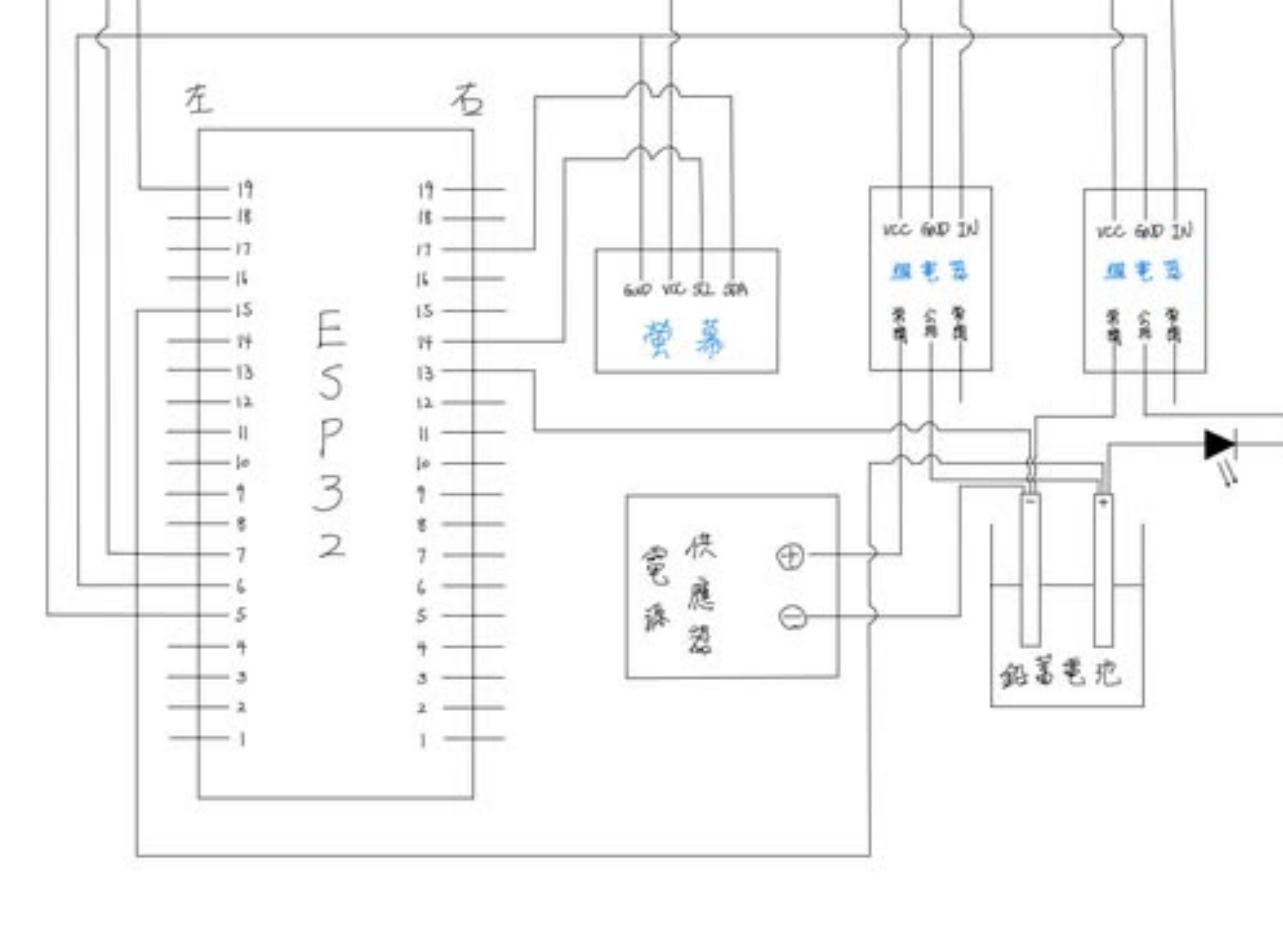
在Arduino寫相關程式並傳送至ESP32開發板，再藉由三用電表輔助校準開發版，利用一次線性轉換得到準確的電壓，並利用Putty去紀錄所產生電壓與時間的資料。



鉛蓄電池裝置圖



電極板產生不可逆
硫酸鉛示意圖



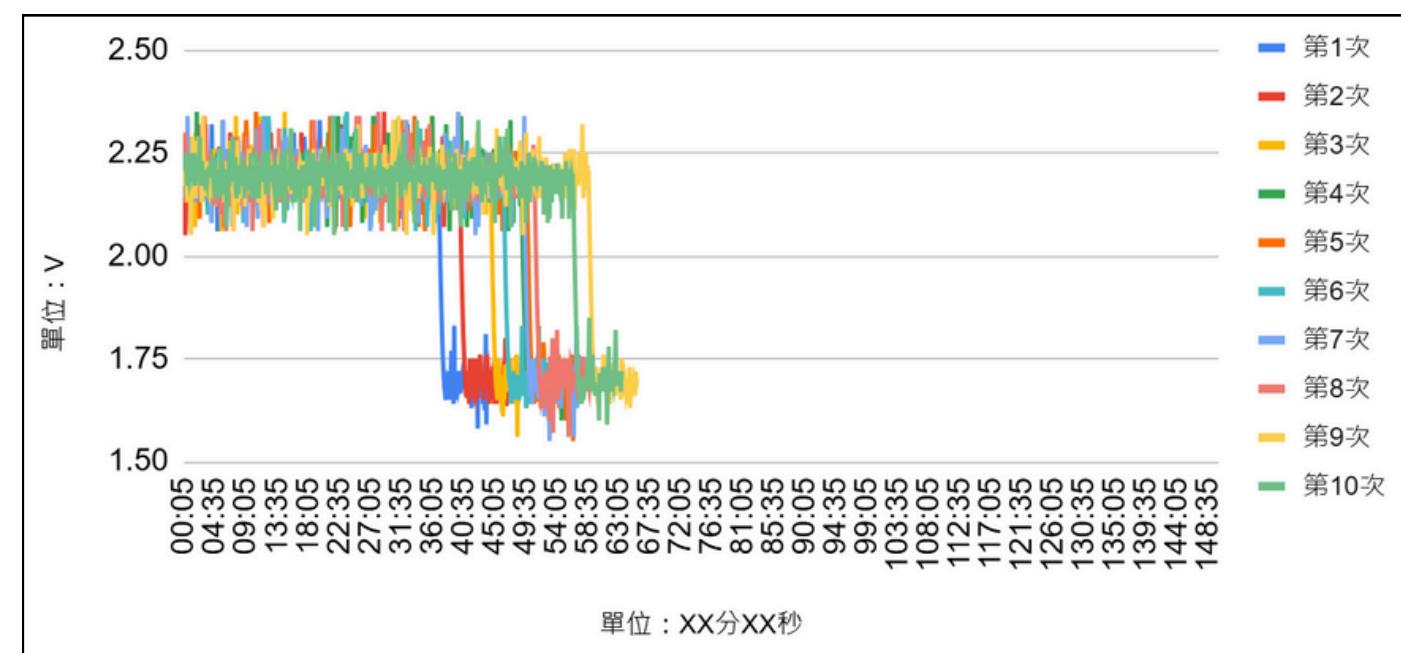
電路配置圖

四、實驗步驟與流程

- (一) 探討自製鉛蓄電池效率：以上述方法製作鉛蓄電池並測量該電池放電情形
- (二) 加入不同鹽類相同濃度至電解液之實驗：加入硫酸鉀、硫酸鎂、硫酸鋁、硫酸鋅、硫酸銅進入鉛蓄電池並測量其放電情形
- (三) 加入不同濃度相同鹽類至電解液之實驗：加入鹽類分別為0.005、0.01與0.03莫耳進入鉛蓄電池並測量其放電情形
- (四) 不同充電電壓環境下之實驗：準備上述添加三種鹽類(硫酸鉀、硫酸鎂、硫酸鋅)與三種不同莫耳數之鉛蓄電池用3.2V充電並測量其放電情形
- (五) 不同工作溫度環境下之實驗：準備上述添加三種鹽類(硫酸鉀、硫酸鎂、硫酸鋅)與三種不同莫耳數之鉛蓄電池並在75度下進行充放電並測量其放電情形

肆、研究結果與討論

一、探討自製鉛蓄電池效率



左圖：自製鉛蓄電池放電電壓時間圖

右表：自製鉛蓄電池平均時間與電池電量

	自製鉛蓄電池
平均放電時間 單位：分鐘	50
平均電池電量 單位：mWh	3.62

平均放電時間計算：單次放電電壓第一次小於2V的時刻加總 / 10次

例如：平均10次時間 $(39+42+47+51+51+49+52+51+59+57) / 10 = 50$ (分鐘)，以下實驗放電平均時間皆用此方法。

平均電池電量公式：平均放電時間 * 平均電流(2mA) * 平均電壓(2.17V)

例如：自製鉛蓄電池平均電量 = $50/60 * 2 * 2.17 = 3.62$ (mWh)，平均電流為電池放電給燈泡的電流，平均電壓為放電電壓平均值，以下實驗皆用此方法計算。

二、探討不同鹽類加入鉛蓄電池之放電效率

加入0.03莫耳	無添加	硫酸鉀	硫酸鎂	硫酸鋁	硫酸銅	硫酸鋅
平均放電時間 單位：分鐘	50	78	59	0	0	37
與無添加的放電時間比較	100%	156%	118%	0%	0%	74%
平均電池電量 單位：mWh	3.62	5.64	4.27	0.00	0.00	2.68

加入0.01莫耳	無添加	硫酸鉀	硫酸鎂	硫酸鋁	硫酸銅	硫酸鋅
平均放電時間 單位：分鐘	50	58	82	73	0	64
與無添加的放電時間比較	100%	116%	164%	146%	0%	128%
平均電池電量 單位：mWh	3.62	4.20	5.93	5.28	0.00	4.63

加入0.005莫耳	無添加	硫酸鉀	硫酸鎂	硫酸鋁	硫酸銅	硫酸鋅
平均放電時間 單位：分鐘	50	44	113	89	0	98
與無添加的放電時間比較	100%	88%	236%	178%	0%	196%
平均電池電量 單位：mWh	3.62	3.18	8.17	6.44	0.00	7.09

與無添加比較公式：自身平均放電時間 / 無添加平均放電時間

例如：硫酸鉀與無添加比較 = $78 / 50 = 156\%$ ，以下實驗皆用此式計算。

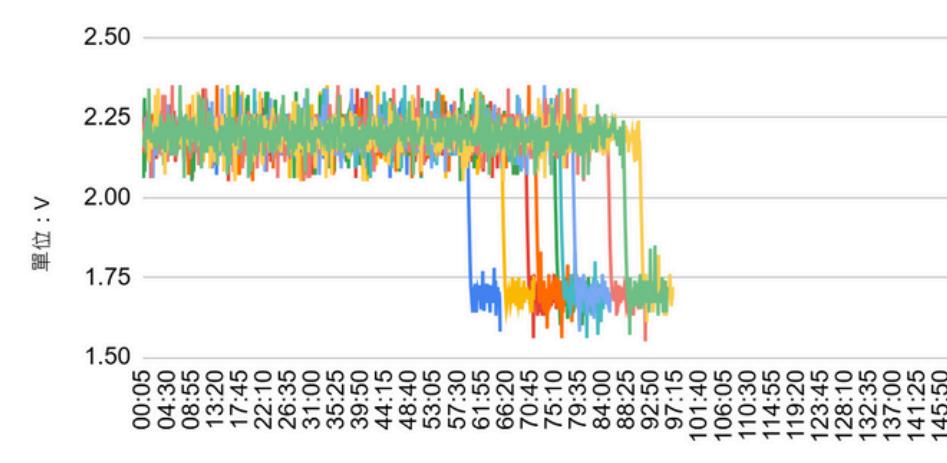
在添加0.03莫耳的鹽類中，以添加硫酸鉀的效果最好，推測原因是鉀離子會使電解液的導電度變高，使充電效率提高，進而使放電時間拉長。

在添加0.01莫耳與0.005莫耳的鹽類中，以添加硫酸鎂的效果最好，推測原因是鎂離子可以與硫酸根與水形成錯合物 $[Mg(H_2O)_4(SO_4)]$ ，使放電時鉛蓄電池中的硫酸鉛產生得較鬆散與碎小，讓鉛蓄電池再次充電時能夠更好變成鉛或二氧化鉛。

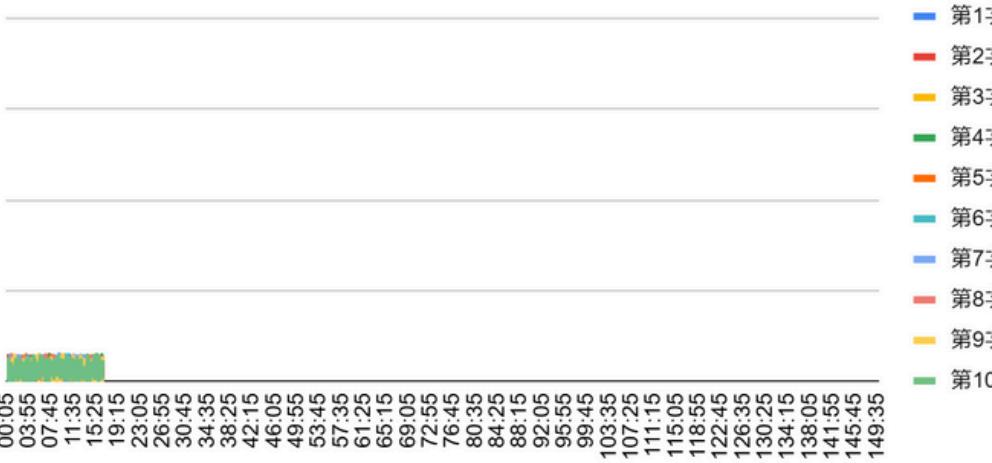
在添加各濃度硫酸銅的鉛蓄電池中，放電電壓幾乎全為零，這是因為硫酸銅加入鉛蓄電池的電解液時，銅離子還原電位 (0.34V) 比硫酸鉛還原電位 (-0.36V) 大，因此充電時銅離子會生成銅金屬在陰極板上面，使鉛蓄電池無法正常放電或充電。

在添加0.03莫耳硫酸鋁的鉛蓄電池中，放電電壓幾乎為零，因為添加硫酸鋁的鉛蓄電池內部會變成類似牙膏狀的硫酸鋁物質，推測是硫酸鋁本就有凝結劑之功能，濃度太高會導致液體變稠。因電解液已變膏狀，無法繼續進行有效充放電實驗。

添加0.03莫耳硫酸鉀放電時間圖



添加硫酸銅放電時間圖



三、探討鹽類不同濃度加入鉛蓄電池之放電效率

加入硫酸鉀	無添加	0.03 莫耳	0.01 莫耳	0.005 莫耳
平均放電時間 單位：分鐘	50	78	58	44
與無添加的放電時間比較	100%	156%	116%	88%
平均電池電量 單位：mWh	3.62	5.64	4.20	3.18

加入硫酸鉀

無添加

0.03 莫耳

0.01 莫耳

0.005 莫耳

平均放電時間
單位：分鐘

100% 88% 116% 236%

與無添加的放電時間比較

3.62 5.64 4.20 3.18

加入硫酸鋅

無添加

0.03 莫耳

0.01 莫耳

0.005 莫耳

平均放電時間
單位：分鐘

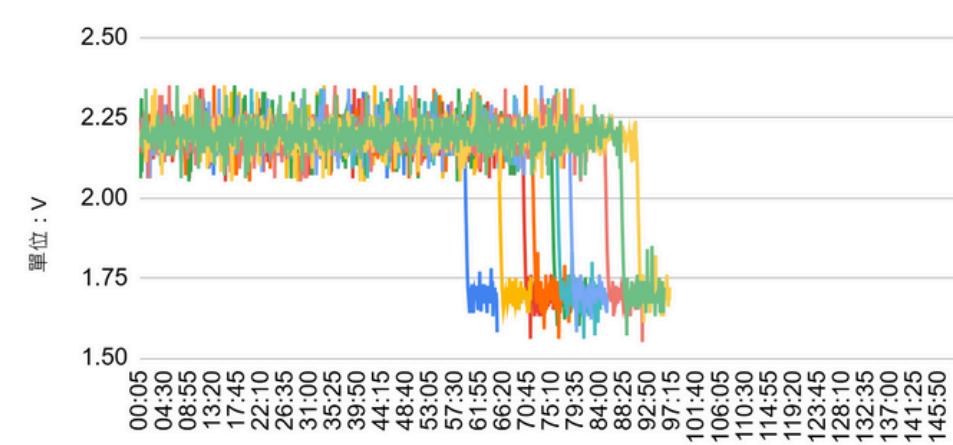
50 37 64 98

與無添加的放電時間比較

3.62 2.68 4.63 7.09

平均電池電量
單位：mWh

3.62 2.68 4.63 7.09



在加入硫酸鉀的鉛蓄電池中，濃度高的放電效率高於濃度低的，推測為鉀離子的半徑大配位能力較弱，加入硫酸鉀主要是用鉀離子提高電解液導電度，讓鉛蓄電池有更好的電流傳導，使鉛蓄電池在充放電都有更好的效率，而加入的濃度越大，相對來講鉀離子就越多，越使鉛蓄電池的電解液導電度增大。

在加入硫酸鎂的鉛蓄電池中，濃度低的放電效率高於濃度高的，推測是因為鎂離子在酸性環境下與硫酸形成錯合物 $[Mg(H_2O)_4(SO_4)]$ ，這能改變與調節硫酸根的濃度，干擾硫酸鉛晶體成長，使生成的硫酸鉛細小與結構鬆散，讓硫酸鉛可以更好恢復成鉛與二氧化鉛，但加入越多的硫酸鎂反而會使硫酸根濃度變低，讓鉛蓄電池沒有足夠硫酸根反應，使充電放電的效率變低。

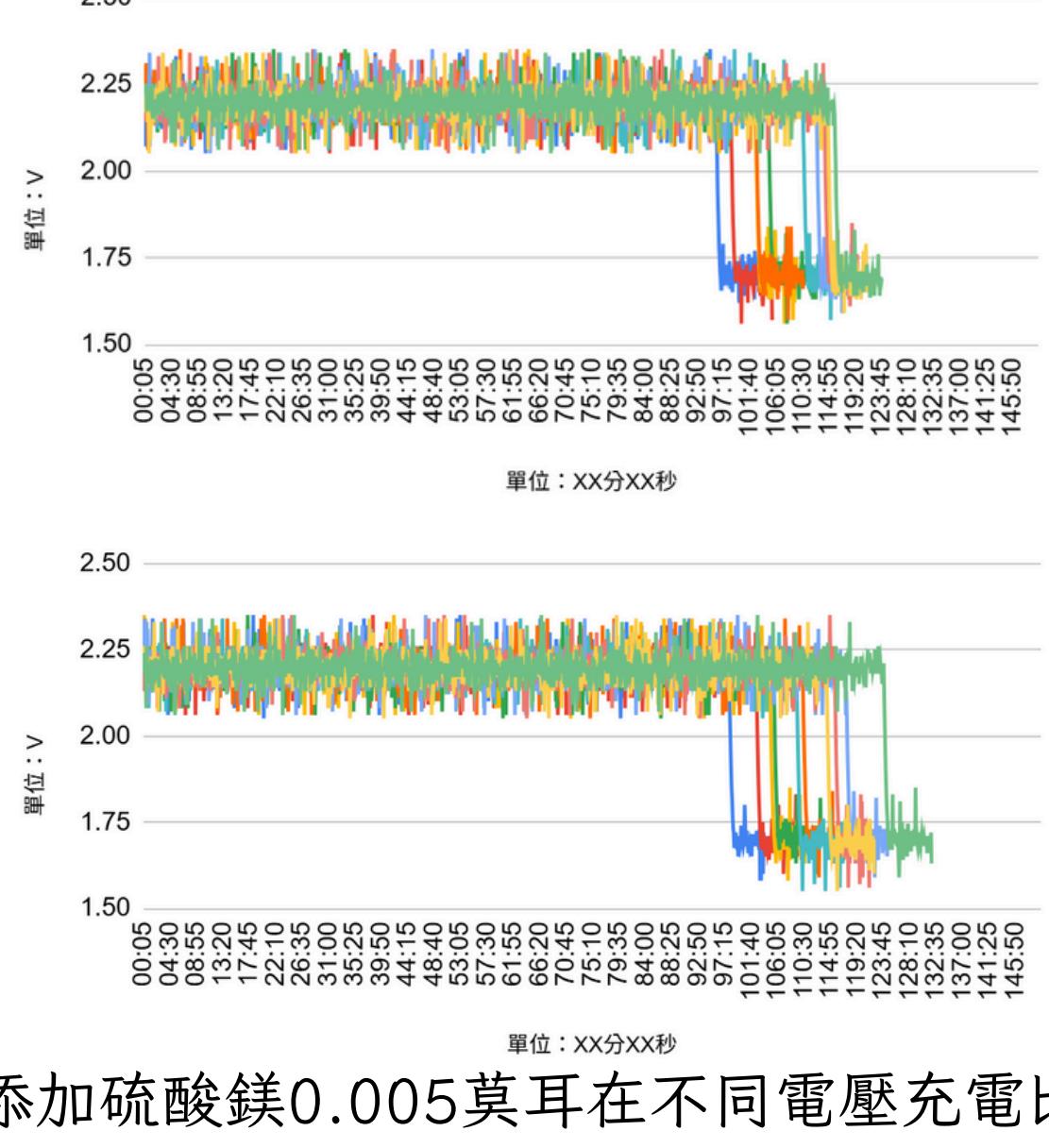
在加入硫酸鋅的鉛蓄電池中，濃度低的放電效率高於濃度高的，推測這是因為鋅離子與鎂離子一樣會在酸性環境下與硫酸產生錯合物 $[Zn(H_2O)_4(SO_4)]$ ，這一樣能調控硫酸根的濃度，使形成硫酸鉛的時候會形成鬆散的硫酸鉛結晶，功能與上述相同。

添加不同濃度硫酸鎂之放電時間趨勢

由上而下分別為0.03、0.01、0.005莫耳

四、探討充電電壓不同之鉛蓄電池放電效率

未添加 用3.2V充電	無添加	加入硫酸鉀 用3.2V充電	0.03 莫耳	0.01 莫耳	0.005 莫耳	加入硫酸鎂 用3.2V充電	0.03 莫耳	0.01 莫耳	0.005 莫耳	加入硫酸鋅 用3.2V充電	0.03 莫耳	0.01 莫耳	0.005 莫耳
3.2V充電 平均放電時間 單位：分鐘	41	3.2V充電 平均放電時間 單位：分鐘	71	51	40	3.2V充電 平均放電時間 單位：分鐘	57	75	109	3.2V充電 平均放電時間 單位：分鐘	35	60	90
3.4V充電 平均放電時間 單位：分鐘	50	3.4V充電 平均放電時間 單位：分鐘	78	58	44	3.4V充電 平均放電時間 單位：分鐘	59	82	113	3.4V充電 平均放電時間 單位：分鐘	37	64	98
與3.4V充電的電池 放電時間比較	82%	與3.4V充電的電池 放電時間比較	91%	88%	91%	與3.4V充電的電池 放電時間比較	97%	91%	96%	與3.4V充電的電池 放電時間比較	95%	94%	92%

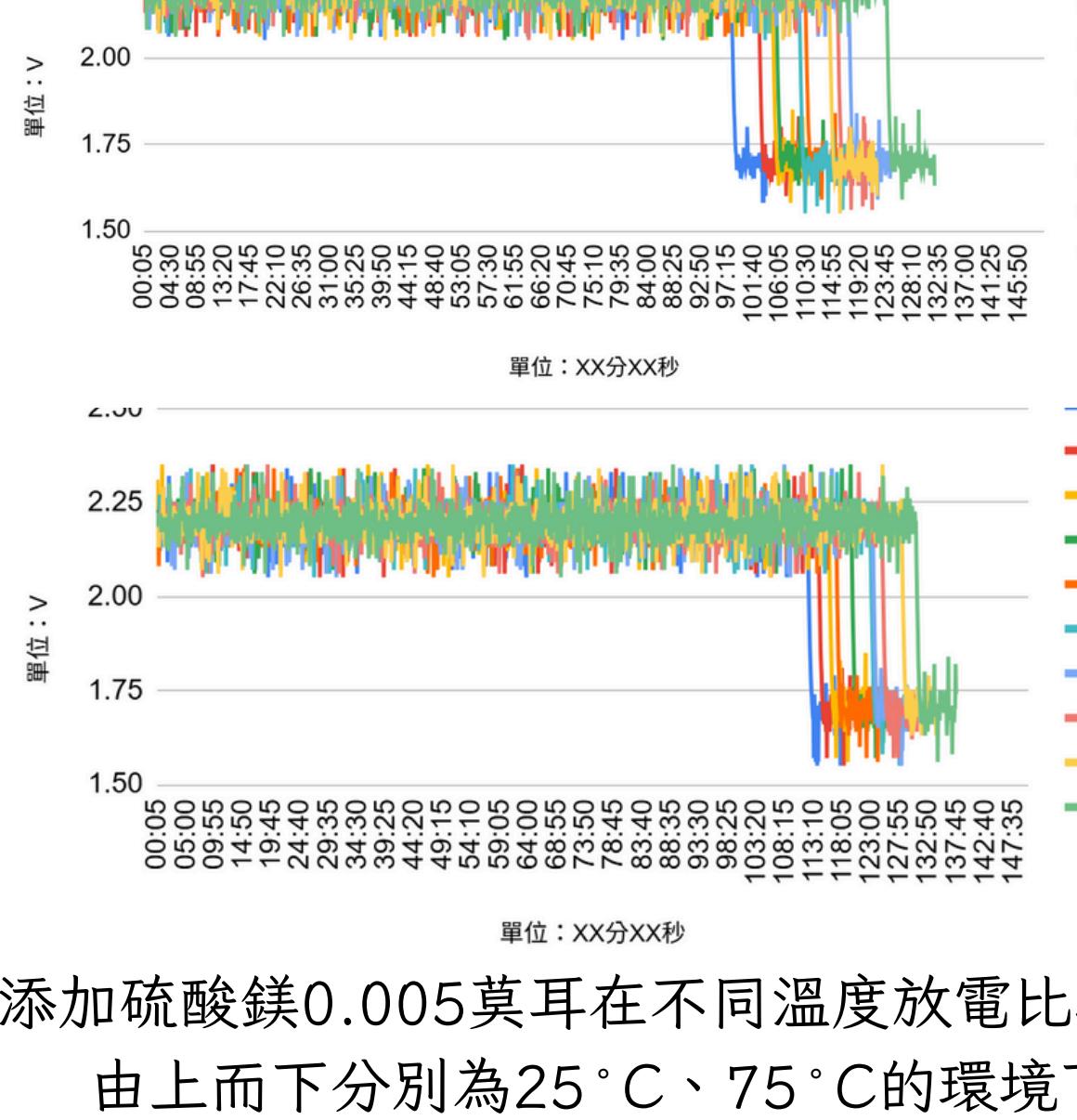


添加硫酸鎂0.005莫耳在不同電壓充電比較圖

由上而下分別為利用3.2V、3.4V充電

五、探討工作溫度不同之鉛蓄電池放電效率

無添加 在75°C環境	無添加	加入硫酸鉀 在75°C環境	0.03 莫耳	0.01 莫耳	0.005 莫耳	加入硫酸鎂 在75°C環境	0.03 莫耳	0.01 莫耳	0.005 莫耳	加入硫酸鋅 在75°C環境	0.03 莫耳	0.01 莫耳	0.005 莫耳
75°C下平均放電 時間 單位：分鐘	55	75°C下平均放電 時間 單位：分鐘	87	64	48	75°C下平均放電 時間 單位：分鐘	64	93	125	75°C下平均放電 時間 單位：分鐘	51	82	109
25°C下平均放電 時間 單位：分鐘	50	25°C下平均放電 時間 單位：分鐘	78	58	44	25°C下平均放電 時間 單位：分鐘	59	82	113	25°C下平均放電 時間 單位：分鐘	37	64	98
與25°C下 充放電比較	110%	與25°C下 充放電比較	112%	110%	109%	與25°C下 充放電比較	108%	113%	111%	與25°C下 充放電比較	138%	128%	111%



添加硫酸鎂0.005莫耳在不同溫度放電比較圖

由上而下分別為25°C、75°C的環境下

在未添加鹽類且在75°C下環境下反應的鉛蓄電池放電效率平均是原本的115%，這是因為根據阿瑞尼斯方程式 $k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$ ，較高的溫度會使反應常數增加進而使反應速率提高，讓硫酸鉛與鉛或二氧化鉛互相轉換的效率更高，進而提高鉛蓄電池的充放電效率。

在添加硫酸鉀、鎂或鋅且在75°C環境下的鉛蓄電池放電效率平均是原本的110%，原因同樣是因為根據阿瑞尼斯方程得知較高的溫度會使反應速率變快，進而造成放電效率變高。然而，加入硫酸鋅的效率遠遠比硫酸鎂與硫酸鉀好，這是因為硫酸鋅在高溫下相對於硫酸鎂更容易脫離水與硫酸根形成錯合物，讓鋅離子在鉛蓄電池當中可以更有效率的調控硫酸根濃度，使硫酸鉛的形成可以較鬆散，而使硫酸鉛的轉換效率提高。

伍、結論

一、不同硫酸鹽類添加劑對放電效率之影響：

加入硫酸銅的鉛蓄電池，由於銅離子還原電位較高，容易生成金屬銅沉積，從而使充放電反應受阻，導致電池無法正常運作。而高濃度硫酸鋁會使電解液變為膏狀，嚴重妨礙離子傳輸，進而影響充放電效率。整體來說，在添加0.03莫耳鹽類時，硫酸鉀能藉由鉀離子改善電解液導電性，達到最佳放電效率；而在較低濃度(0.005及0.01莫耳)下，硫酸鎂與硫酸鋅藉由錯合物機制調控硫酸根濃度，使得PbSO₄沉積更為細小，讓充放電效率明顯提升。

二、鹽類濃度效應：

實驗結果表明，硫酸鉀的放電效率與其添加量呈正相關；相反，硫酸鎂與硫酸鋅則在低濃度時(0.005至0.01莫耳)表現最佳，過量添加會因降低自由SO₄²⁻濃度而影響PbSO₄沉積的逆轉效率。

三、充電電壓影響：

使用較高充電電壓(3.4V)能提供足夠的過電位，使PbSO₄更徹底還原為活性物質(Pb與PbO₂)，從而使放電效率顯著高於使用3.2V充電的情況。此外，硫酸鎂與硫酸鋅透過錯合物機制對充電電壓較低的敏感性較小，表現出較穩定的效能。

四、工作溫度效應：

根據阿瑞尼斯方程式，隨著溫度升高，電解液黏度降低及離子運動速率提高，使反應速率明顯增快；此外，高溫條件下，鋅離子更易於形成錯合物以調控硫酸根，從而在高溫環境中使鉛蓄電池的放電效率顯著提升。

五、總體：

綜合本研究結果，加入低濃度硫酸鋅且使用3.4V充電並在75°C下環境的鉛蓄電池放電效率表現會最好。

陸、參考資料

[1]陳威全。(2021)。鉛萬別放棄-硫酸鎂對失效鉛蓄電池的影響。全國中小學科展作品。
<https://twsf.ntsec.gov.tw/activity/race-1/61/pdf/NPHSF2021-050212.pdf?0.042022840846515086>

[2] (2023, August 13)。鉛酸電池極板硫酸鹽化問題怎麼解決？鉅大鋰電。
<https://m.juda.cn/news/205437.html>

[3]鄭永銘。(2015, December 15)。鉛蓄電池復活術？鄭大師玩科學。
<https://masters.tw/79321/%E9%89%9B%E8%93%84%E9%9B%BB%E6%B1%A1%93>

E6%B1%A0%E5%BE%A9%E6%B4%BB%E8%A1%93

[4]大冰兄弟。(2023, February 15)。鉛蓄電池硫酸鹽化的原因及處理措施. Bilibili.
<https://www.bilibili.com/opus/759099838723784788>

[5]顧宇衛。(2023, August 21)。一種離子鉛酸電池修復保護液. Google Patents.
<https://patents.google.com/patent/CN102082305B/zh?inventor=%E9%A1%BE%E5%AE%87%E5%8D%AB>

[6]任燕軍。(2016)。一種貴重鉛酸電池修復活化方法. Google Patents.
<https://patents.google.com/patent/CN105870530A/zh>

[7]圖片來源 翰林雲端學院 鉛蓄電池充放電裝置圖
<https://www.ehanlin.com.tw/app/keyword/%E5%9C%8B%E4%8B%AD/%E7%90%86%E5%8C%96/%E9%89%9B%E8%93%84%E9%9B%BB%E6%B1%A0%6%94%BE%E9%9B%BB.html>