

2018 年臺灣國際科學展覽會 優勝作品專輯

作品編號 030020

參展科別 化學

作品名稱 使用低成本生物可分解離子液體電解質之
鋁空氣二次電池

得獎獎項 大會獎：三等獎

就讀學校 國立科學工業園區實驗高級中學

指導教師 衛子健、張秀麗

作者姓名 劉彥睿

關鍵詞 可充電式、鋁空氣二次電池、離子液體

作者簡介



我是劉彥睿，目前就讀竹科實驗中學三年級。課業閒暇之餘我喜歡出國旅遊，探訪不同國家與城市的風土民情，也品嚐各地的特色食物。在科技電子 3C 產品普及的今日，隨時隨地將拍攝的景點照片上傳社群網路與好友分享已是生活的常態。然而，電池的使用時間與壽命往往是電子裝置最關鍵的參數，它總是在重要時刻因電量不足而自動關機。因此，這也促使我投入可攜式輕量化的電池研究。

對於剛接觸化學不久的我，相較於電化學電池的原理還是懵懵懂懂。直到參加科展時經由學校的老師引薦大學的教授，有了他們的建議與指導，才使我從一次又一次的失敗與挫折中累積自信，也培養出對化學的興趣與做實驗的能力。回想過程中所面臨的困難與挑戰，而在無數嘗試與錯誤中露出曙光，終於解決問題的興奮與鼓舞下，一切的疲憊與沮喪也隨之煙消雲散。

這些日子以來，不管遭受被質疑或輕蔑的眼神，或是遇到貴人而欣喜若狂，這終究是我成長的一部份，更因此而豐富了我的經歷，使我變得更勇敢去追尋夢想。如果未來有機會把我的理想堅持下去，相信將來它終有實現的一天，即便距離目前的可行性還很遙遠，但只要我們不放棄，成功永遠屬於我們的。

摘要

本研究創新使用一種生物可分解之離子液體作為鋁空氣二次電池之電解質。與文獻上使用的高價且含毒性的咪唑類離子液體相比，本研究合成的離子液體原料為甘油與氯化膽鹼，均為成本低廉且對人體無害的環保材料。延續過去參加新竹市中小學科展題目「可撓性輕量化鋁空氣電池」的成果，此次國際科展的內容更進一步延伸為可充電式的鋁空氣二次電池，除了電解質的創新外，亦包含電極方面的革新，如陽極除了採用純鋁外，另探討使用鈦鋁合金來減緩腐蝕。在空氣電極方面，除了添加活性碳來增加吸附氧氣的表面積外，另添加二氧化錳來增加氧氣還原的活性。

Abstract

In this study, a bio-degradable ionic liquid is innovatively utilized as the electrolyte for secondary aluminum-air battery. Compared with those expensive and toxic imidazole-type ionic liquids, which are reportedly used in literatures, our ionic liquid is made from glycerol and choline chlorides, both are cheap and harmless raw materials. Moreover, this study is a continuing work based on our previous study regarding to a flexible and light-weight aluminum-air battery, which was the topic submitted to high school scientific fairs held by Hsinchu city in this summer. In addition to the revolution on the ionic liquid electrolyte, the content of this international scientific fairs also include improvements on the electrode materials. In particular, the effect of using titanium-aluminum alloy to alleviate the corrosion on the anode is investigated. As to the air cathode, in order to increase oxygen adsorption area and improve the catalytic performance, activated carbon and manganese oxide are incorporated, respectively.

壹、前言

一、研究動機

隨著石化燃料日亦的枯竭，與全球氣候日趨的暖化下，發展替代性能源的需求刻不容緩。在節能、創能與儲能的前提下，鋁-空氣電池技術被視為最具潛力的項目之一。其原因包括陽極鋁是地球上蘊藏量第三豐富的元素(僅次於氧跟矽)，陰極則是取之不盡的氧氣，而電解質僅須用食鹽水或海水即可發電，且理論電壓可達 2.71 伏特，單位能量密度為 8.1kWh/kg 等諸多優點。因此，不僅可做為行動裝置的電源外，還具有作為電動車的電池來取代目前鋰離子電池的可能性。然而，鋁空氣電池的發展至今已超過 30 年，過去遲遲無法大量做為商業使用，其中的關鍵技術挑戰之一即為可重複充電的二次電池技術一直無法有效突破。所以本次科展的動機，希望能將目前鋁空氣二次電池的成本與性能兩大難題，做一深入的探討與實作。

二、研究目的

本次科展的研究目的是藉由導入離子液體電解質來取代之前的氫氧化鉀，除了避免放電過程中因生成氫氧化鋁沉積在陽極鋁板與腐蝕造成鈍化效應外，非水溶液態的離子液體也可以在充電過程確保不會發生水解反應。而離子液體的選擇方面，摒棄了文獻中大量使用但昂貴的氯化 1-乙基-3-甲基咪唑，[EMIM]Cl (1-ethyl-3-methylimidazolium chloride)類材料，大膽地採用養殖業中雞飼料的添加劑-氯化膽鹼(choline chloride)以及甘油來自行合成一種生物可分解的離子液體，大幅地降低成本以及毒性。在陽極方面亦使用合金取代純金屬降低腐蝕反應，而陰極除了添加活性碳來增加吸附氧氣的表面積外，也摻入二氧化錳來做為氧氣還原反應的催化劑。最後，利用壓克力扣具製作展示用電池組，並測試實際應用於電子裝置的可能性。

貳、研究過程或方法

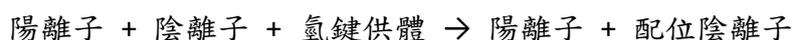
一、研究原理

(一) 離子液體的化學結構

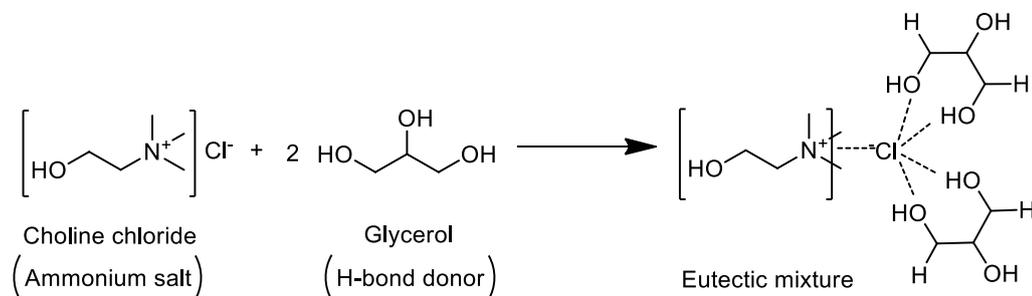
1. 離子液體是一類熔點低於 100°C、常溫下呈液態的鹽類，典型的離子液體由體積較大且非對稱的有機陽離子與有機或無機陰離子組成。離子液體以其幾乎無蒸氣壓、低熔點、不可燃、良好的熱穩定性、電化學穩定性、廣泛的電化學視窗、良好的電導性質以及可調的物性等獨特的性質被認為是合成、分析和分離等過程中很有潛力的“綠色溶劑”。關於離子

液體性質及應用的文獻報導已有很多，然而，咪唑類和吡啶類離子液體一般價格高(目前市價約為 273~2132 US\$/kg)、毒性大(LC₅₀: 1~580 mg/L)且難以分解，從而限制了很多離子液體在綠色化學領域中的應用。氯化膽鹼/甘油是種典型的低共融溶劑(deep eutectic solvent, DES)，其合成過程簡便，可由氯化膽鹼與甘油在 80°C 下混合製備而成。氯化膽鹼是一種重要的雞飼料添加劑，甘油被認為是石油工業中的廢棄物，而氯化膽鹼/甘油的使用將提供一條環境友善的回收利用甘油的途徑。此外，氯化膽鹼/甘油的價格低廉，市價分別為 0.09~0.55 US\$/kg (氯化膽鹼含量: 50%~100%)和 0.26 US\$/kg (甘油含量: 80%)，故可大規模工業化應用。

2. 傳統離子液體由體積較大且不對稱的有機陽離子和陰離子組成。陽離子為咪唑陽離子、吡啶陽離子、季銨鹽陽離子和季磷鹽陽離子；陰離子從簡單的鹵素陰離子(F⁻、Cl⁻、Br⁻和 I⁻)到有機陰離子(BF₄⁻和 PF₆⁻)。傳統離子液體中庫侖力、氫鍵和分散力之間微妙的平衡對離子液體的特性至為重要。包括：(1) 庫侖作用力佔主導；(2) 局部和取向性作用力如氫鍵等對離子液體的結構和性質有顯著影響；(3) 氫鍵網路導致結構具有取向性(熵效應)。因此，低共融溶劑的形成可描述為：



因而氯化膽鹼/甘油的形成可表示為：



(二) 離子液體的配方與合成

原則上，膽鹼類低共融溶劑的分子結構可通過改變氫鍵供體以及氯化膽鹼與氫鍵供體的莫爾比進行調節。此外，雜質也會影響膽鹼類低共融溶劑的化學結構。當氯化膽鹼與甘油的比例為1:2時，其物理化學性質適合於多方面的應用。水含量也是氯化膽鹼/甘油研究和應用的關鍵因素，水的存在不僅影響氯化膽鹼/甘油的氫鍵網路，還影響其微觀結構和性質。在常壓和溫度60°C下，氯化膽鹼/甘油(1:2)的水含量2.9 wt%。因此，離子液體在化學結構方面的研究仍有限，相關工作還有待進一步開展，如水含量對氯化膽鹼/甘油的化學結構及介面微觀性質的影響以及介面結構的研究等。

二、研究方法

(一) 離子液體的調配

1. 在 80°C 的油浴下，將氯化膽鹼(C₅H₁₄ClNO)粉末加熱溶解於甘油(C₃H₈O₃)中(密度 1.26g/cm³)，待完全溶解後，冷卻降至室溫。
2. 配製氯化膽鹼與甘油以不同的莫爾比例(1:1, 1:2, 1:3)依照步驟 1 的方法混合，完成後分別量測其凝固點、黏度與離子電導率。

(二) 陽極金屬的製備

1. 將回收鋁罐、電解鋁及鋁鈦合金裁剪成 3x3.3cm² 大小，面積約 10 cm² 的鋁片作為電池的陽極。
2. 其中，回收鋁罐因含有較多低熔點的雜質，例如錫(Sn)等，所以純度較低，氧化電位較低，而電容量也較小。而電解鋁則純度最高，氧化電位接近理論值，電容量居中。鋁鈦合金則視鈦的原子比例而定，當鈦原子比例為 25%時，則形成鋁-鈦超晶格結構，此時熔點可達 1350°C，且抗腐蝕性最佳。但因鈦的氧化電位比鋁低，所以整體電池電位比純鋁低，且電容量為三者中最高。如圖 1 所示：

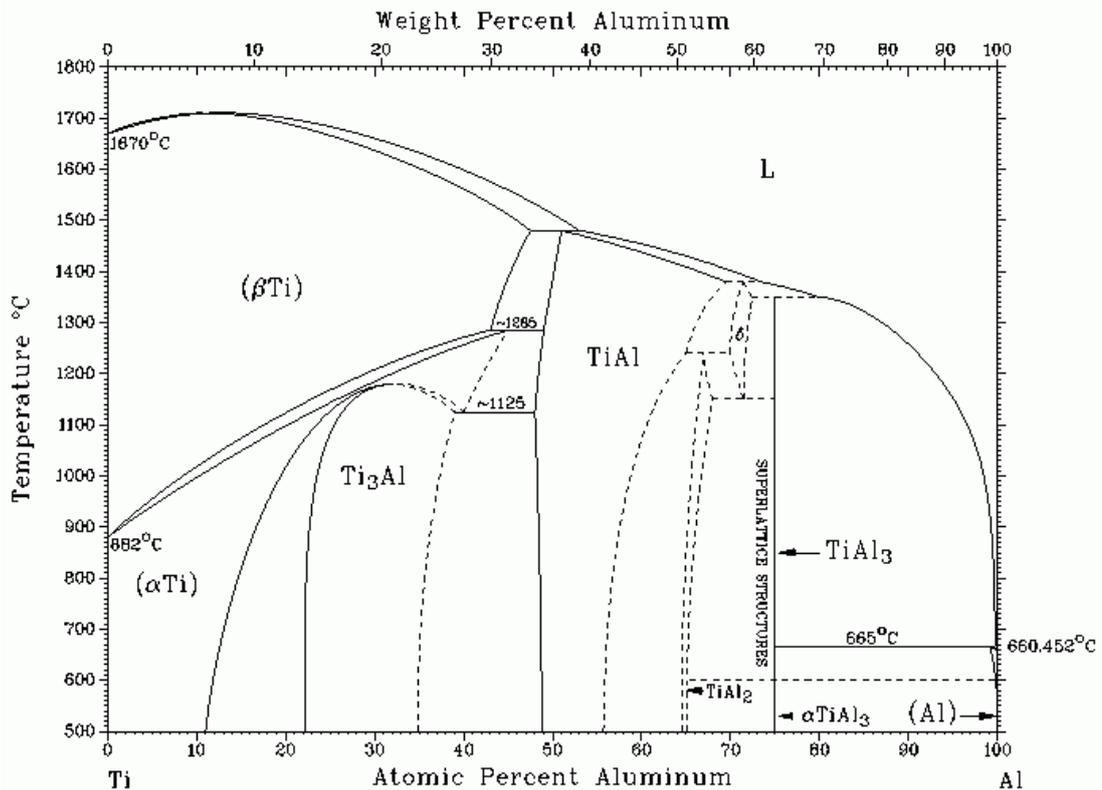


圖 1. 鋁-鈦的合金相圖

(三) 空氣電極的製備

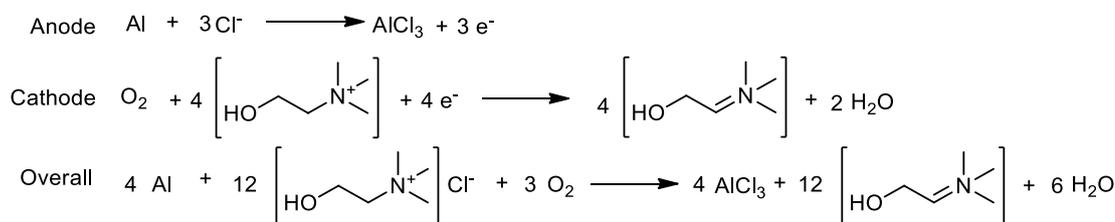
1. 空氣電極(陰極)主要是吸附空氣中的氧進行還原反應，因此電極的比表

面積的大小決定氧吸附量的多寡。另一方面，由於可充電式的鋁-空氣電池需要反覆的充放電，所以氧氣的吸附效率與脫附速率也會影響還原電位的高低。

- 將二氧化錳(MnO₂)與活性碳(activated carbon)分別用不同的重量比例混合後，再添加乙二醇(ethylene glycol)作為黏著劑，用玻棒將混合物均勻地塗佈在鎳網上，最後放置於加熱台上以 150°C 烘烤以確保二氧化錳與活性碳混合物完全乾燥後，此時空氣電極即製備完成。

(四) 鋁-空氣二次電池的工作原理

- 鋁-空氣二次電池採用非水溶液離子液體作為電解質，因此陽極乃是鋁與氯離子(由氯化膽鹼提供)反應形成三氯化鋁，並釋放出電子；而陰極則是三級銨鹽(由氯化膽鹼提供)與氧氣反應形成還原態具有雙鍵的銨鹽，並產生水。其陽極、陰極半反應與全反應方程式表示如下：



充電時逆反應方程式則相反，此時陽極會吸附電子把三氯化鋁還原成鋁；而陰極則會釋放出氧氣。

- 鋁-空氣二次電池之結構如圖 2 所示，其中設置分隔板的用途是防止水進入陽極半電池造成鋁電極形成氫氧化鋁造成鈍化而影響充電。

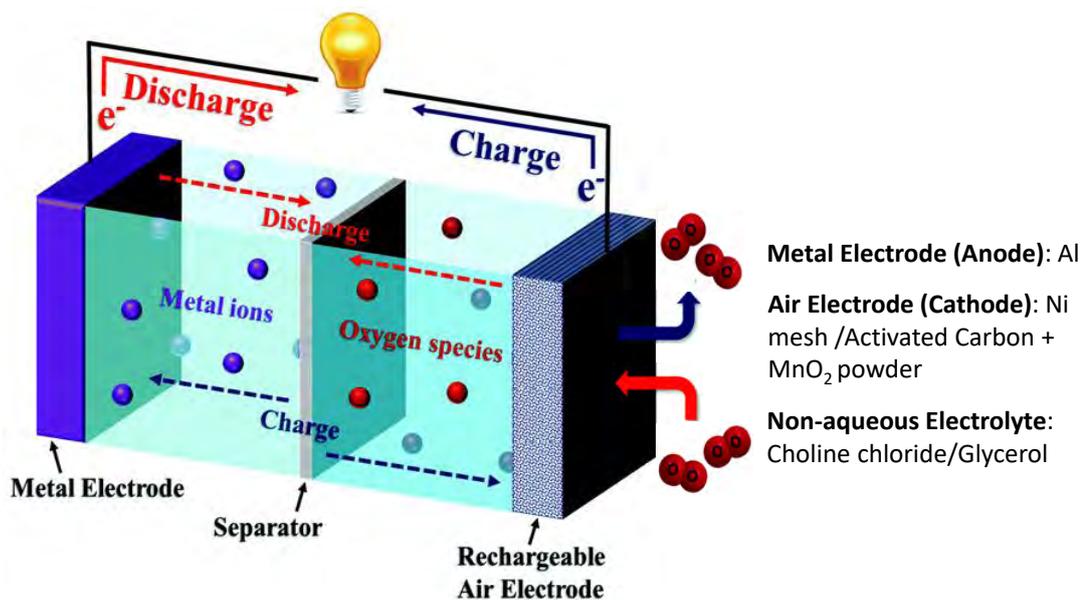


圖 2. 鋁-空氣二次電池之充放電結構示意圖

(五) 循環伏安法(Cyclic Voltammetry)測試

1. 利用控制電極電動勢以不同的速率，隨時間以三角波形一次或多次反覆掃描，電動勢範圍是使電極上能交替發生不同的還原和氧化反應，並記錄電流-電壓曲線。根據曲線形狀可以判斷電極反應的可逆程度，可稱之為「電化學的圖譜」。本法除了使用汞電極外，還可以用鉑、金、玻璃碳、碳纖維微電極以及化學修飾電極等。
2. 將製備完成樣品置於 Au 工作電極（旋轉電極），Pt 為輔助電極，參考極為 Ag/AgCl，掃流速度 50mV/s，電位視窗為 -1.0~0.2V。圖 3 為三極式伏安法測試系統示意圖。

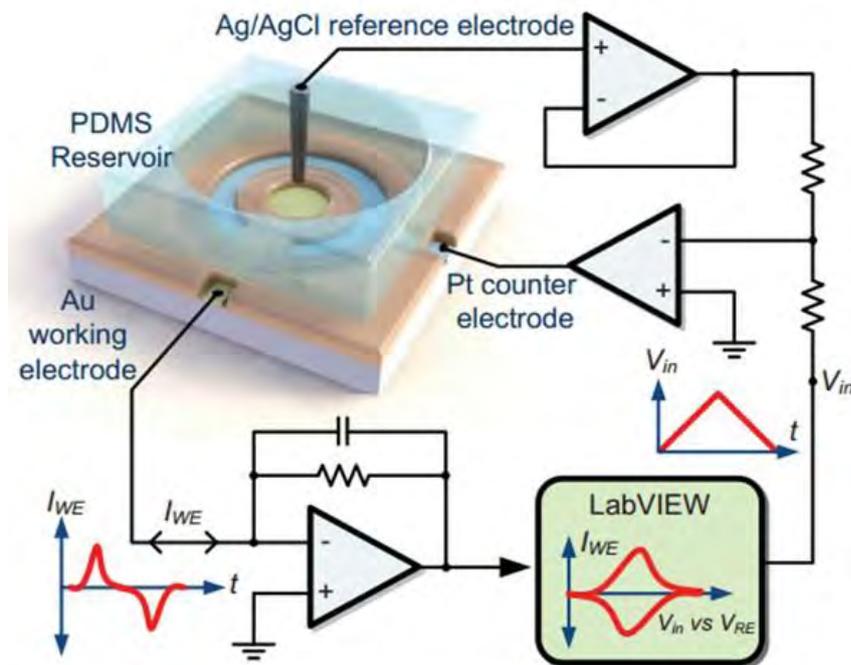


圖 3. 三極式伏安法測試系統示意圖

(六) 掃描式電子顯微鏡(SEM)原理與設備

掃描式電子顯微鏡外觀如圖 4(A)所示，其主要構造示意圖如圖 4(B)所示，主要分為電子鎗系統、電磁透鏡組與掃描線圈等。SEM 的主要工作原理為電子鎗透過熱游離或是場發射原理產生高能電子束，經過電磁透鏡組後，可以將電子束聚焦至試片上，利用掃描線圈偏折電子束，在試片表面上做二度空間的掃描。當電子束與試片作用時，會產生各種不同的訊號，如二次電子、背向散射電子、吸收電子、歐傑電子、特徵 X 光等。在一般掃描式電子顯微鏡偵測系統上，主要為偵測二次電子及背向散射電子成像，這些訊號經過放大處理後即可成像觀察，如圖一(A)中 LCD 螢幕所示為二次電子顯微影像。

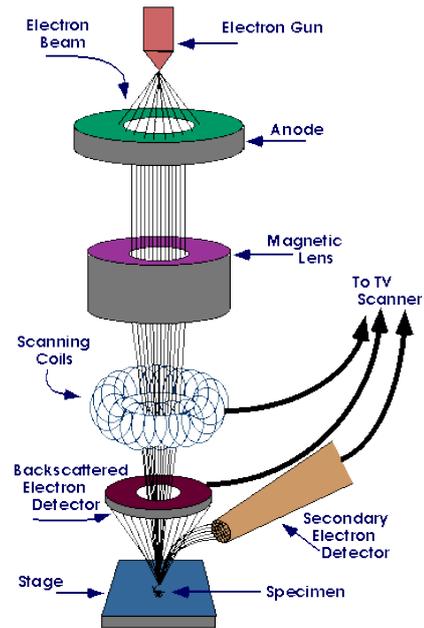


圖 4(A). 掃描式電子顯微鏡外觀; 圖 4(B). 內部構造示意圖

(七) X-射線繞射儀(XRD)原理與設備

X-射線繞射分析儀外觀如圖 5(A)所示，其主要構造示意圖如圖 5(B)所示。X-射線繞射分析是一種功能強大的非破壞性分析技術，用於偵測晶體材料的特性。它提供結構、相位、優選的晶體取向（紋理）和其他結構參數分析，例如平均粒度、結晶度、張力和晶體缺陷等等。X-射線繞射峰是由從每組樣品的晶格面在特定角度繞射的單色光建設性干涉產生的，峰值的強度由晶格內原子的分布來決定。因此，XRD 圖樣就成為材料中週期性原子排列的指紋。當入射 X 光滿足布拉格定律(Bragg's Law)，便會產生繞射。其方程式為：

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$$

其中 d_{hkl} 為晶格平面與平面間之距離， θ 為入射光與晶格平面的夾角(布拉格角)， n 為整數， λ 為入射光波長。利用繞射峰的位置對照繞射資料表(JPCDS Card)，便可得知晶體結構。其操作條件如下：

X-ray source : CuK α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$)

輸出功率：操作電壓 30 kV，操作電流 20 mA

掃描間距：0.02°

入射角度：3°

掃描速度：4° / min

掃描範圍：20° ~ 40°



Typical scheme of a Bragg-Brentano type diffractometer

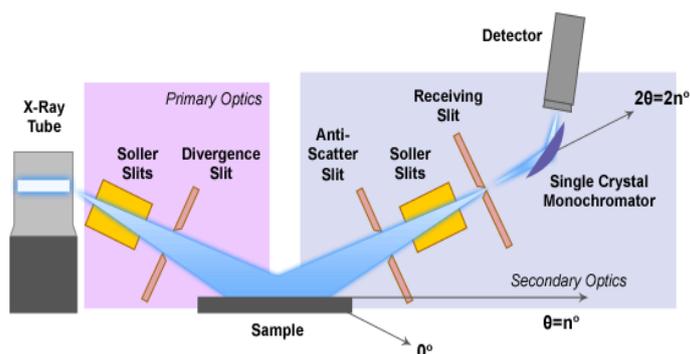


圖 5(A). X-射線繞射分析儀外觀; 圖 4(B). 內部構造示意圖

(八) 傅立葉轉換紅外線光譜儀(FT-IR)原理與設備

傅立葉轉換紅外線光譜儀外觀如圖 6(A)所示，其主要構造示意圖如圖 6(B)所示。紅外線光譜(IR)的原理是分子中的各種不同鍵結結構產生分子間振動與轉動模式時，吸收了適當的紅外光能量而得到的光譜。由於紅外線光譜能提供分子結構特性的資料，除了光學異構物外，有機化合物的光譜幾乎沒有完全一樣的。因此藉助紅外線光譜的研究，我們可以了解分子的結構，振動鍵或轉動鍵的性質，同時也可以鑑定或分析某一化合物的存在與含量。而 FTIR 就是利用紅外線干涉光譜作傅立葉轉換，得到化合物振動光譜。

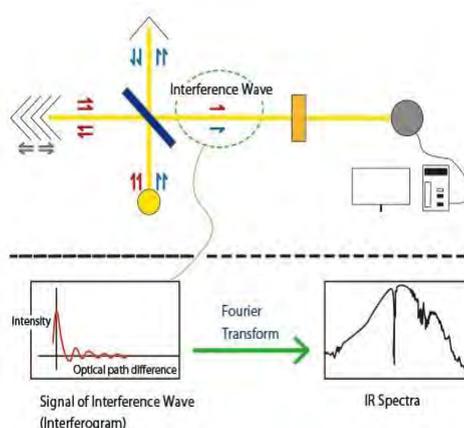


圖 6(A). 傅立葉轉換紅外線光譜儀外觀; 圖 6(B). 內部構造示意圖

(九) 測試電池(test cell)扣具的設計與製作

最後，我們自行設計與製作用來驗證電池效能的測試電池(test cell)，尺寸為 $4 \times 4 \text{ cm}^2$ 大小上方開孔並以工程塑膠螺絲及 O-ring 加以固定及密封的扣具，以利後續電池的組裝、串並聯及特性分析之用途。其示意圖如圖 7 所示：

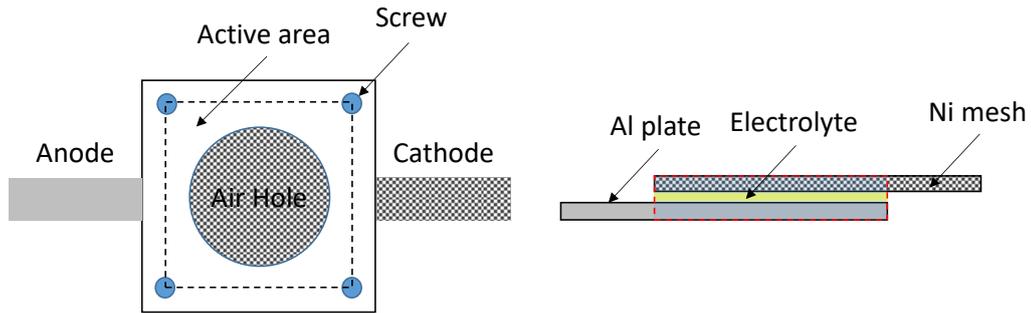


圖 7. 測試電池扣具示意圖

參、研究結果與討論

一、改變不同莫爾比例以尋求最佳氯化膽鹼/甘油離子液體

(一) 量測結果整理如表 1

表 1. 氯化膽鹼/甘油離子液體混合物特性參數

氯化膽鹼/甘油	凝固點(°C)	黏度(cp)	電導率(mS/cm)
1 : 1	10	95	3.56
1 : 2	-35	258	1.88
1 : 3	-40	376	1.05

討論：氯化膽鹼/甘油在莫爾比為 1:2 時黏度最低，此乃氯化膽鹼與甘油形成氫鍵供體所致，但氫鍵並不是決定離子液體熔點的主要因素，晶格能、離子的排列方式和離子之間的相互作用同樣影響離子液體的熔點。從應用角度看，低共融溶劑的熔點和凝固點較低。因此，本實驗以固定氯化膽鹼/甘油的莫爾比為 1:2 為最佳離子液體。另一方面，隨著甘油比例的改變，黏度也隨之改變；而離子電導率的變化則與黏度呈現相反的趨勢，亦即甘油比例愈高黏度上升電導率下降，反之亦然。

(二) 傅立葉轉換紅外線光譜分析

氯化膽鹼/甘油在以 1:2 混合前後的 FT-IR 光譜如圖 8 所示。其中，甘油具有三個 OH 鍵結，所以在 3200-3500 cm^{-1} 有明顯的吸收峰，而氯化膽鹼則同時具有 OH 鍵結與 NH 鍵結，所以在 3250 cm^{-1} 有吸收峰外，在 2869 cm^{-1} 亦有一微小的吸收峰。因為兩者皆有 C-H 鍵結，所以在 2800-3000 cm^{-1} 之間也呈現與 N-H 重疊之吸收峰。而在 408-600 cm^{-1} 則呈現 Cl(氯化膽鹼)特有之吸收峰，最後氯化膽鹼與甘油混合物另有一新的吸收峰出現在 955 cm^{-1} ，證明彼此有配位共價鍵的形成。

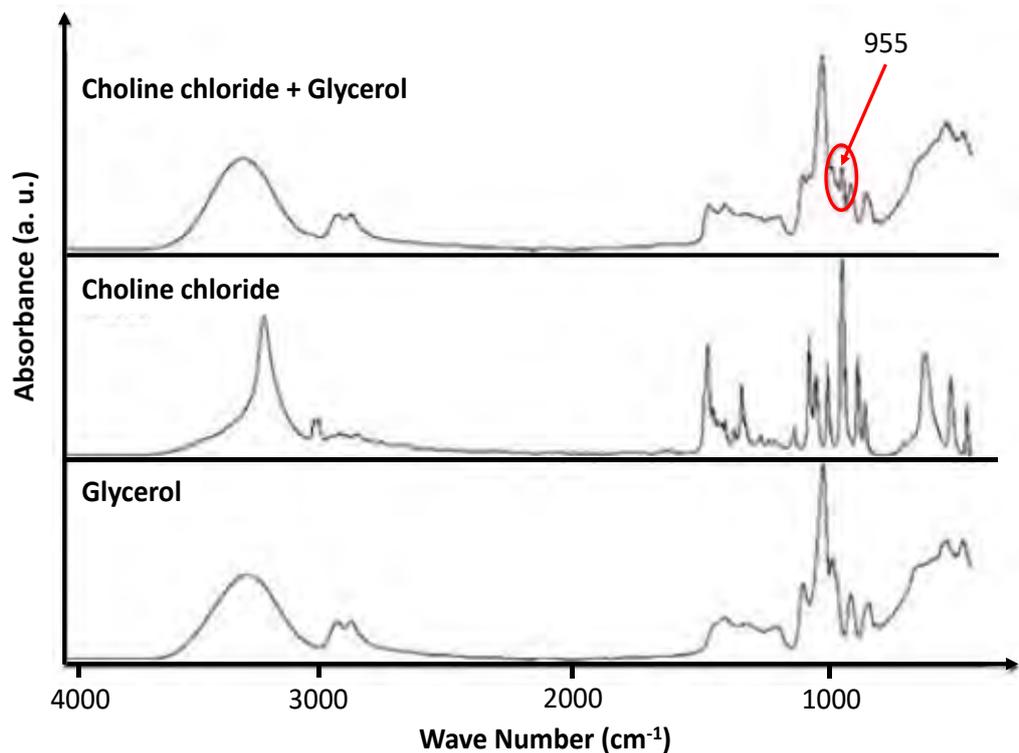


圖 8. 氯化膽鹼/甘油離子液體傅立葉轉換紅外線光譜

二、改變不同純度與型態以尋求最佳抗腐蝕性的鋁金屬電極

(一) 放電前後金屬電極的 SEM 影像如下：

圖 9(a)-(c)為放電前；圖 9(d)-(f)為放電後，其中(a)為純電解鋁，(b)為鋁鈦合金($TiAl_3$)，(c)為回收鋁。我們很明顯的可以觀察到，電解鋁的表面最為平滑，回收鋁次之，鋁鈦合金較粗超；然而，經過一小時的放電後，純鋁表面呈現不規則的腐蝕，且有部分孔洞形成，如圖(d)。而鋁鈦合金仍維持放電前的型態，沒有顯著的變化，如圖(e)。至於回收鋁的部分，則呈現破碎的型態，顯示嚴重受到腐蝕，如圖(f)。

討論：從上述的結果可知，鋁的抗腐蝕性除了與純度有關之外，鋁合金的種類與原子比例也扮演很重要的角色。另一方面，傳統使用水溶液態或強鹼作為電解質，則會加速腐蝕反應的進行。本實驗所採用的非水溶液離子液體，也可抑制鋁電極的腐蝕，避免表面生成鈍化物影響導電。接著我們也發現電池的放電電壓大小依次為：電解鋁(1.8V) > 回收鋁(1.65V) > 鋁鈦合金(1.5V)，可見鋁的純度高低及成份多寡皆會影響輸出電壓；而放電電容量大小依序為：鋁鈦合金 > 電解鋁 > 回收鋁，因此金屬的氧化價數大小及純度也會影響電容量的高低，與上一次科展的結果一致。

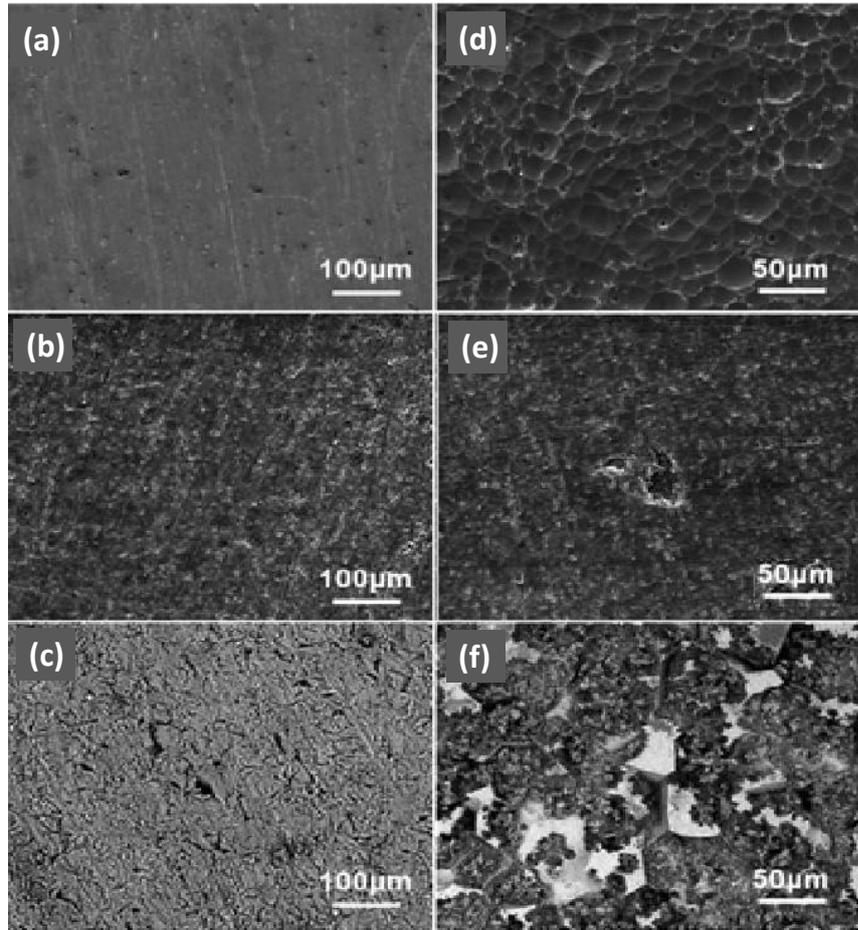


圖 9 (a)-(c)為放電前；圖 9 (d)-(f)為放電後 SEM 影像，其中(a)為電解鋁，(b)為鋁合金(TiAl₃)，(c)為回收鋁。

(二) 電解鋁電極充放電前後的 X 光繞射如圖 10 所示：

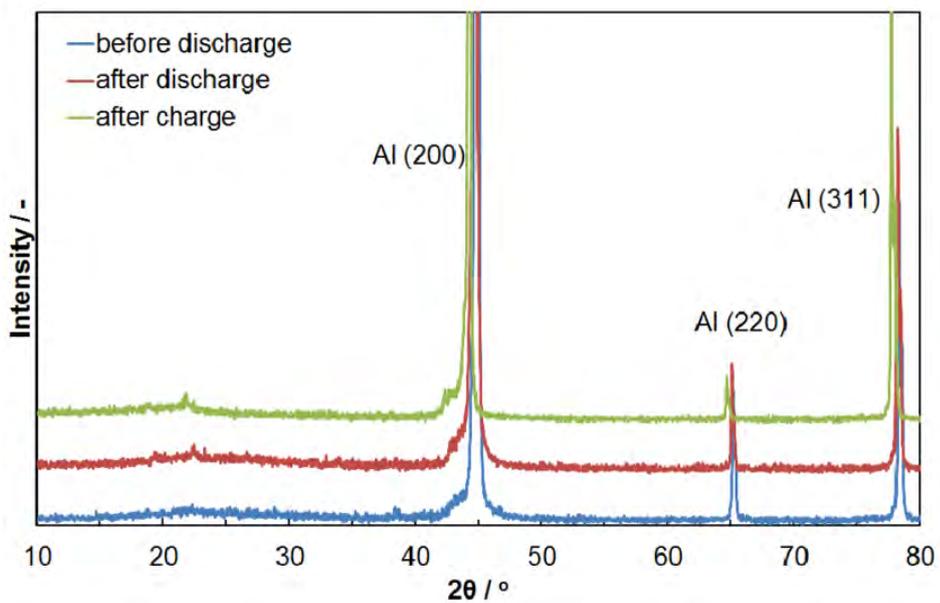


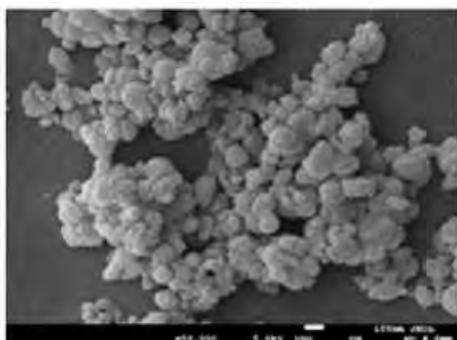
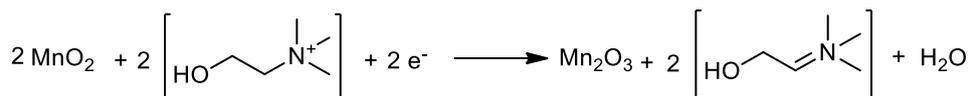
圖 10. 電解鋁電極充放電前後的 X 光繞射圖譜

從上圖中我們可以觀察到無論在放電前後，或是充電後的 X 光繞射峰(200)，(220)與(311)皆在同一個位置(2θ)，且峰型的寬度並沒有顯著的變化。代表金屬電極表面沒有 Al₂O₃ 氧化物的生成，也沒有產生 Al(OH)₃ 沉積造成表面鈍化。因此，可以表示離子液體是作為可充電式的鋁空氣電池的最佳電解質材料。

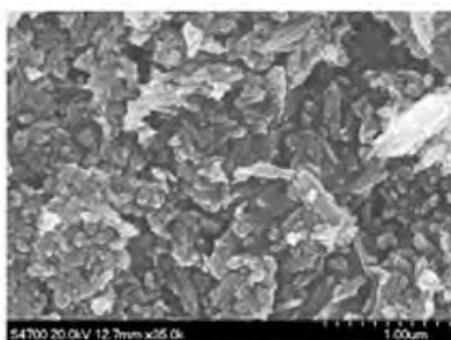
三、混合不同氧化態的催化劑以尋求最佳氧氣吸附特性的空氣電極

(一) 單一金屬氧化物催化劑與載體：

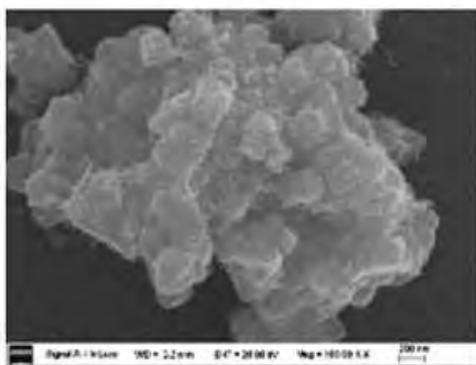
圖 11(a)-(d)的 SEM 照片分別為(a) 氧化錳: II 價; (b) 二氧化錳: IV 價; (c) 二氧化三錳: III 價; (d) 三氧化四錳: II-III 價。其中，圖 11(b)跟(c)的表面型態為不規則片狀，而圖 11(a)跟(d)的表面型態則為顆粒聚集狀，很明顯地這兩組錳系氧化物的比表面積不同，顆粒狀的比表面積理論上會比片狀還大。然而，錳系氧化物在空氣電極所扮演的是催化還原劑的角色，並非擔任吸附氧氣的功能，所以比表面積的多寡不會影響其催化的作用，而是金屬的氧化狀態來決定。因此，我們提出陰極催化還原反應如下：



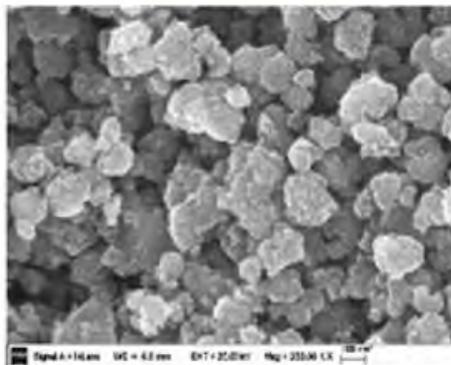
(a) MnO (II)



(b) MnO₂ (IV)



(c) Mn₂O₃ (III)



(d) Mn₃O₄ (II-III)

圖 11. (a)MnO: II 價; (b)MnO₂: IV 價; (c)Mn₂O₃: III 價; (d)Mn₃O₄: II-III SEM 影像

而混合(b) 二氧化錳:IV 價與(c) 二氧化錳:III 價兩種不同氧化態的錳系氧化物，將有助於充放電過程中催化反應的進行。另一方面，圖 12 (a)跟(b)分別為純二氧化錳及二氧化錳混合活性碳的比表面積在氧氣吸附/脫附過程的行為。

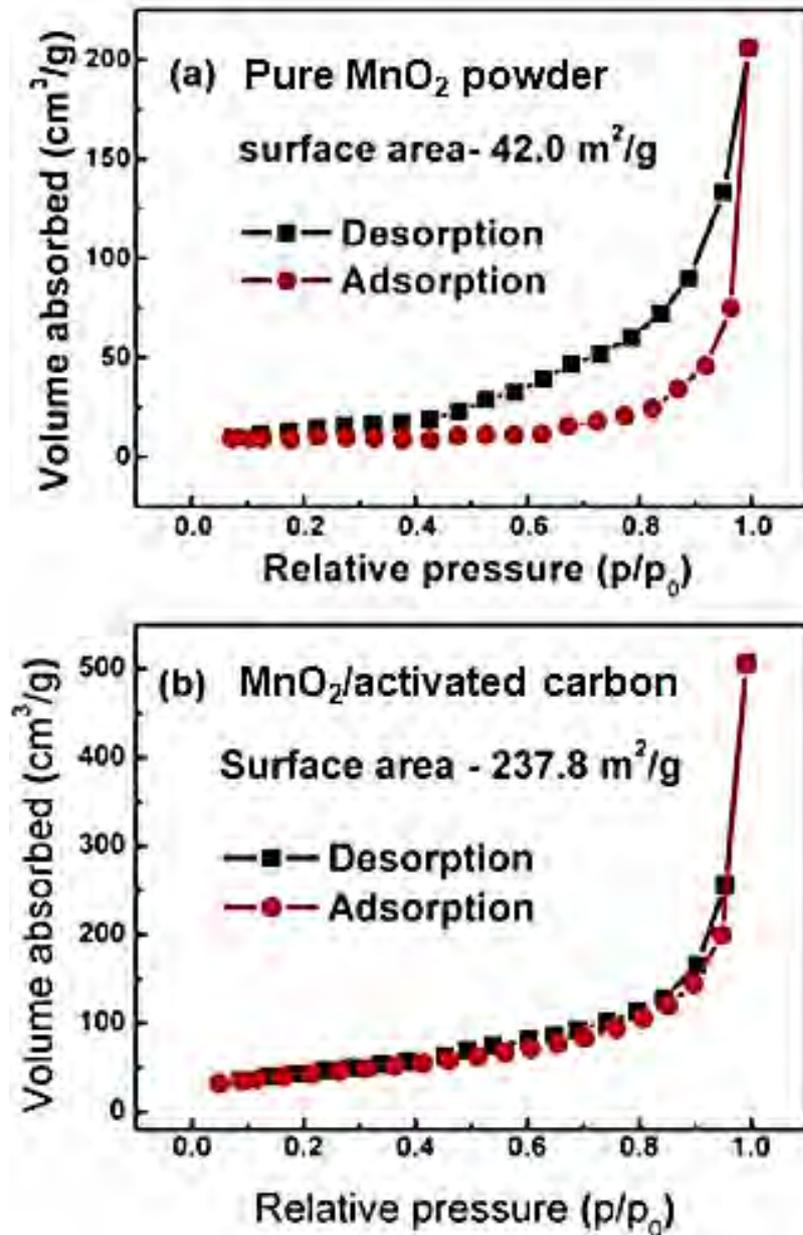


圖 12. (a)MnO₂; (b)MnO₂/activated carbon 的氧氣吸附/脫附曲線

從上圖(a)跟(b)比較可以發現添加活性碳以後，比表面積可以增加六倍，而分吸附/脫附曲線也可以觀察到二氧化錳與活性碳的組合沒有遲滯現象的產生，代表在充放電過程所呈現的是可逆的現象，且經過反覆充放電的循環後所產生的遲滯現象是可以忽略的。因此，我們選定二氧化錳與活性碳的組合作為空氣電極的催化層。

(二) 陰極的峰值電位與電流的分析：

圖 13 為循環安伏法量測空氣電極(陰極)的還原電位與電流。比較在通入氮氣與氧氣的結果可以發現，彼此的氧化還原電位很接近，但峰值電流卻不同，代表二氧化錳與活性碳的組合對氧氣的吸附/脫附量比氮氣高。然而，本實驗所使用的活性碳並非奈米尺寸的粒徑，所以比表面積並不是很大。因此，量測的結果為：還原電位-0.162V，還原電流(密度)2.94 mA/cm²。

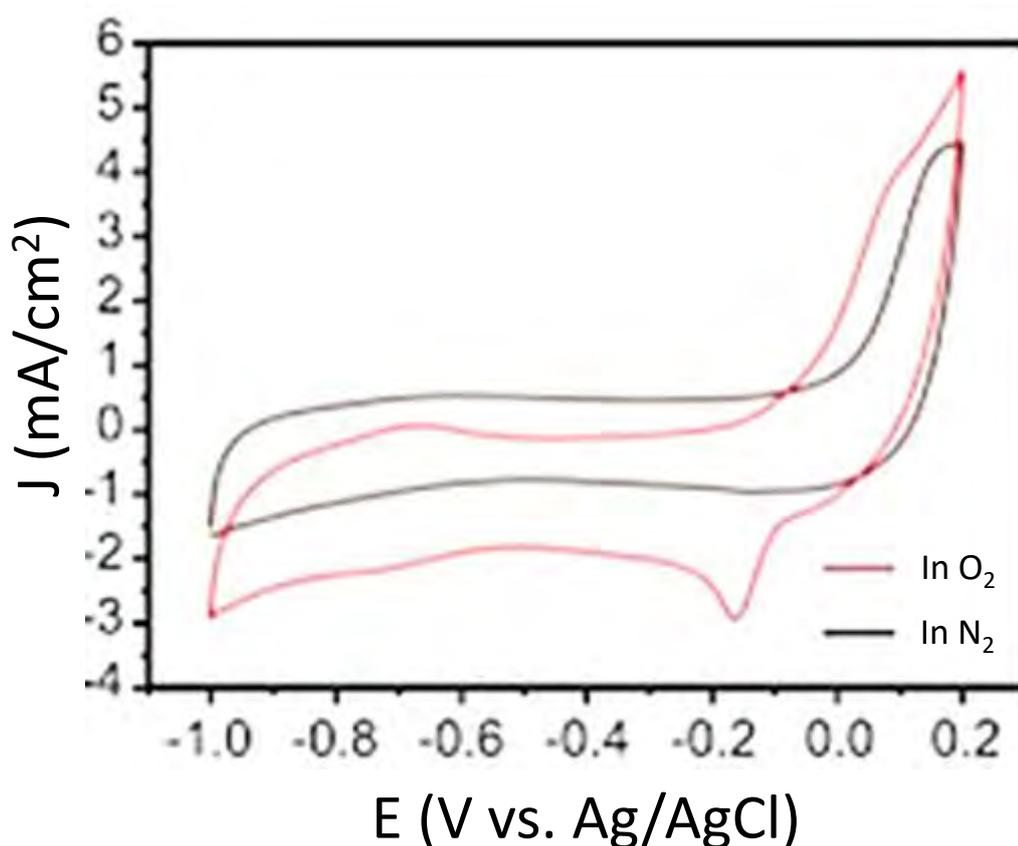


圖 13. 空氣電極(陰極)的循環安伏法還原電位與電流

四、鋁空氣電池的特性探討

(一) 放電行為分析：

圖 14 為鋁空氣電池分別以不同的電流密度放電所得到的電壓與時間變化的關係曲線，實線代表量測值而虛線代表平滑化處理。從圖中可以看出，隨著放電電流密度的增加，放電的時間也隨之縮短；初始放電電壓也會隨著放電電流密度的增加而降低。由於此電池採用鋁鈦合金作為陽極，所以初始電壓為 $1.6 \pm 0.1V$ ，比起純鋁 $1.8V$ 較低。另一方面，電解質使用離子液體所以陽極金屬的腐蝕及鈍化情況較不顯著，導致放電過程中電壓衰退的速率較慢，意味可以長時間待機使用不需充電。最後，我們也嘗試估計此電池的電容量密度

為 $1.5V \times 10mA \times 30h / 1.4g \approx 320mWh/g = 320Wh/kg$ ，與文獻所報導的實際電容量密度 $200-300Wh/kg$ 略高，代表本實驗所選用的電極材料、電解質與催化劑組合有助於電容量密度的提升。

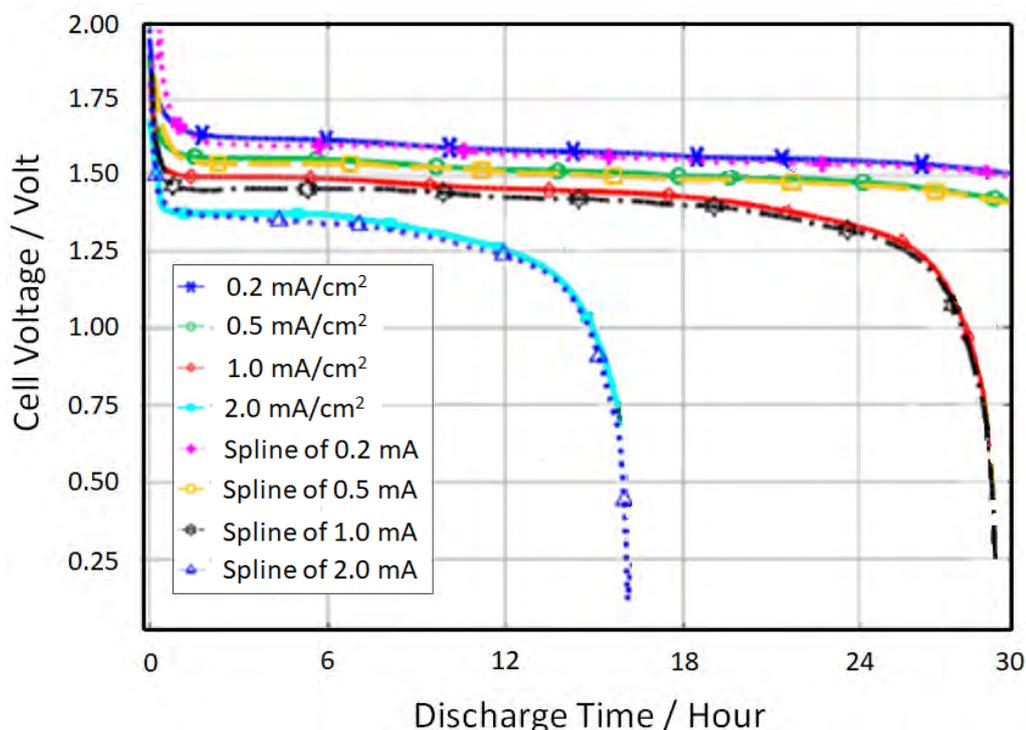


圖 14. 鋁空氣電池在不同的電流密度下的放電曲線

(二) 充電行為分析：

圖 15(a)跟(b)分別為鋁空氣電池分別以不同的電解質所量測的放電曲線(電流密度固定為 $1.0 mA/cm^2$)，其中(a)為氫氧化鉀；(b)為氯化膽鹼/甘油之離子液體。從圖 15(a)中可以看出，由於該鋁空氣電池無法充電，僅能放電一次。所以第二次放電時因電容量已耗盡，故呈現瞬間放電電壓降至為零的現象。從圖 15(b)中則可以看出隨著充放電循環次數的增加，初始放電的電壓也隨之微幅下降；而放電時間也會隨著循環次數的增加而降低。由於此電池採用氯化膽鹼/甘油之離子液體作為電解質，所以放電時間比起氫氧化鉀電解質較短。另一方面，在經過五次的充放電循環後，電容量密度就幾乎維持不變，代表記憶效應不顯著，也意味電池的使用壽命不會因為多次充放電而導致衰退。最後，我們也嘗試將充放電循環次數延長到 100 次，但受限於時間及資源等客觀因素，因而未能完成數據的收集，但我們相信該電池的組合可以達成至少 100 次以上的充放電壽命。

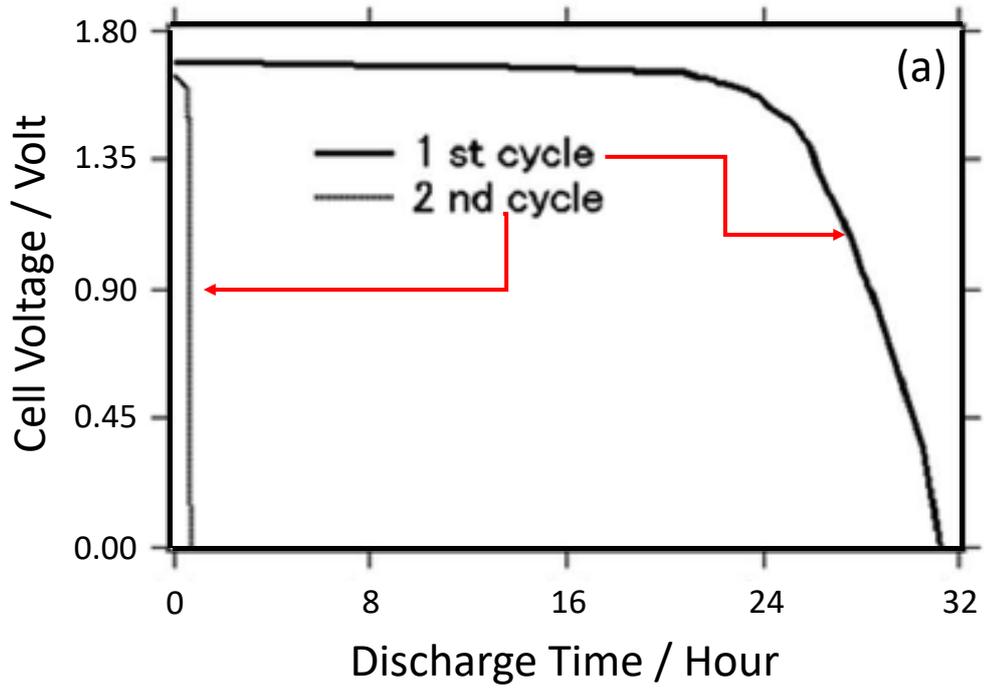


圖 15(a). 氫氧化鉀電解質之鋁空氣電池的放電曲線

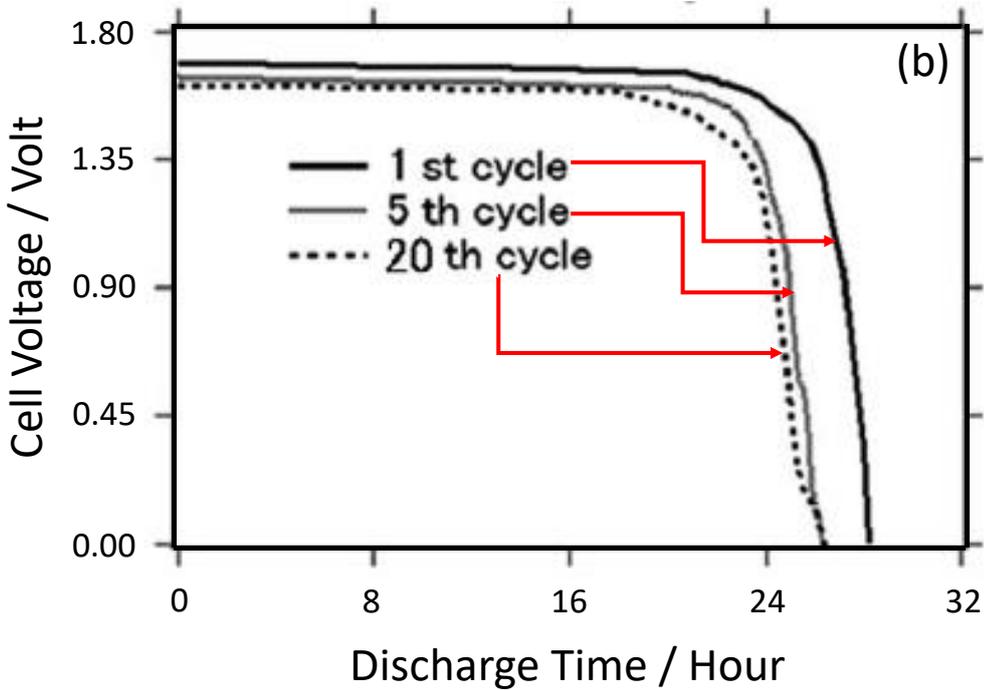


圖 15(b). 氯化膽鹼/甘油離子液體電解質之鋁空氣電池的放電曲線

(三) 實際使用分析：

圖 16 為鋁空氣電池經過若干次充放電循環，並再次將之充飽電後，使用串聯的方式連接 USB 直流馬達風扇，用來展示是否能夠驅動電子裝置。很明顯地，由於直流馬達風扇為類比裝置沒有自動偵測電壓的功能，所以能夠持續不斷的運轉直到電池容量耗盡為止。最後，我們進一步挑戰作為驅動遙控空拍機的電源，卻因放電電流較低導致螺旋槳轉速較慢，所以無法成功起飛，這同時也代表著電容量密度還有提升的空間。

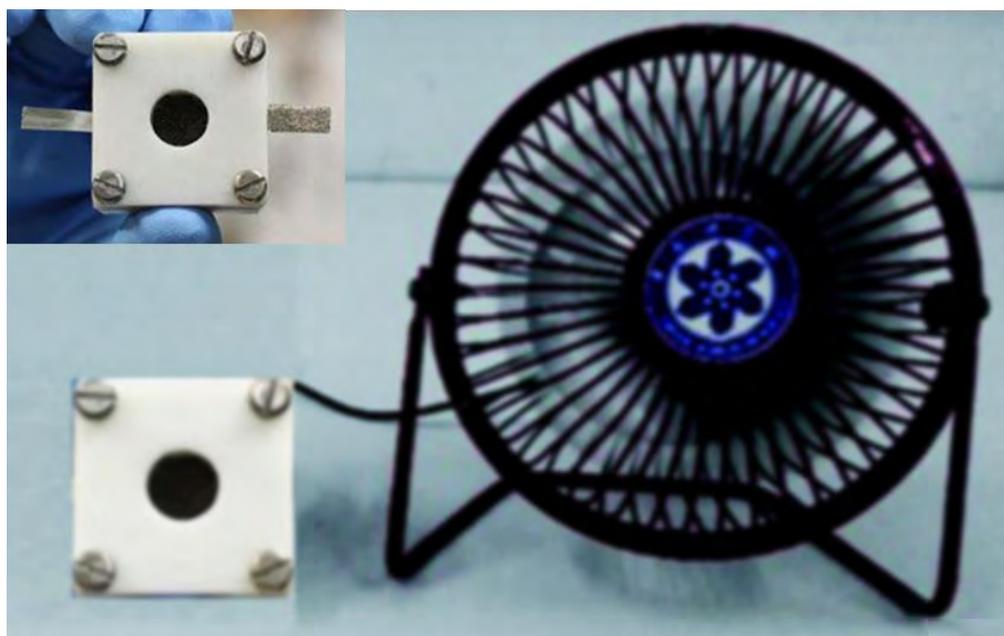


圖 16：本實驗的鋁空氣電池經串連後可以驅動 USB 直流電馬達風扇

肆、結論與應用

從實驗結果發現電池的放電電壓大小依次為：電解鋁 > 回收鋁 > 鋁鈦合金，可見鋁的純度高低及成份多寡皆會影響輸出電壓；而放電電容量大小依序為：鋁鈦合金 > 電解鋁 > 回收鋁，因此金屬的氧化價數大小及純度也會影響電容量的高低，與上一次科展的結果一致。另一方面，活性碳與二氧化錳混合物漿料的型態與粒徑大小也會影響比表面積的多寡，進而影響氧氣的吸附能力與陰極還原電位，乃至於整體的充放電效能。而氯化膽鹼離子液體與甘油的莫爾比例則會影響離子液體的電導率，並影響放電電壓與電容量。在充電特性方面，充電時間與電極種類影響並不顯著，卻會影響最大飽和容量與二次放電電壓的大小，而離子液體電解質的濃度高低則會影響充電的時間，但並不會影響最大飽和容量與二次放電電壓的大小。空氣電極的比表面積多寡則會影響充電的時間與最大的飽和容量，對二次放電電壓的影響並不明顯。最後，我們挑選其中最佳的組合，鈦鋁合金(TiAl₃)-1:2 氯化膽鹼/甘油離子液體-活性碳與二氧化錳的空氣電極。此電池結構具有放電電壓大於 1.6 伏特，放電時間可持續 30 小時 @1.0mA/cm²，電容量密度大於 320 mWh/g，並在經過 20 次充放電循環測試後，仍可維持放電電壓在 1.5 伏特，且 C-V 特性曲線並沒有顯著的記憶效應產生。

伍、未來展望

本科展的研究實現可充電式鋁空氣電池的可行性，其充放電性能已具備作為直流馬達風扇的行動電源，較之現行鋰離子電池更為安全且具有環保、無毒等優勢，未來電池結構最佳化與尺寸放大後，搭配其充足與低廉的原料來源，更將有機會成為電動車的主要動力來源或作為備載電源使用。

陸、參考文獻

1. Y. Liu et. al., Green Energy and Environment, 2, pp. 246-277 (2017)
2. R. Mori, RSC Adv., 7, pp. 6389-6395 (2017)
3. D. Gelman, B. Shvartsev, Y. Ein-Eli, J. Mat. Chem. A, 2, pp. 20237-20242 (2014)
4. S. V. Chasteen, N. D. Chasteen, P. Doherty, The Physics Teacher, 46, pp. 544-547 (2008)
5. 趙輝, 閔慧忠, 孔繁清, 李金, " 空氣電池氧電極催化劑的發展及研究現況", 中國催化劑網 (2015)

【評語】 030020

1. 本作品主要是以氯化膽鹼及甘油所合成之離子液體作為鋁空氣可充放電池之電解質。並以鋁金屬陽極、空氣電極成功製作出具充放電性能的測試電池。此研究深具研究開發之應用價值。
2. 作者對於錳金屬氧化物在空氣電極中的催化及還原功能的原理掌握不夠深入，不同價數之錳氧化物在系統中的角色應清楚說明。
3. 實驗手冊記錄詳實完整。