

中華民國第 61 屆中小學科學展覽會 作品說明書

高級中等學校組 化學科

第三名

050212

鉛萬別放棄-硫酸鎂對失效鉛蓄電池的影響

學校名稱：臺中市立臺中第二高級中等學校

作者： 高二 陳威全 高二 李雲暘 高二 李晉豪	指導老師： 李雅婷
---	------------------

關鍵詞：鉛蓄電池、硫酸鎂、氧化還原反應

摘要

車用電瓶的蓄電力下降主因為極板產生了不可逆的硫酸鉛結晶，俗稱硫化。使電池恢復效能的方法之一：加入含硫酸鎂的化學試劑。本實驗利用鉛片自製蓄電池，模擬生活中電瓶在重覆使用下，其正、負極產生硫酸鉛的情形，並測定放電續航力。在電解液中加入不同濃度的硫酸鎂，其對極板結晶與放電續航力的恢復率呈正相關；實驗中發現，硫酸鎂會降低充電時陰極產生氫氣的速率。接著探討在不同的時機點加入硫酸鎂，結果顯示在充電前加入硫酸鎂的效果最佳。進一步研究不同鹽類(鎂鹽或硫酸鹽等)，其中只有硫酸鋁可提升續航力，而硫酸鋁、硫酸鎂和硫酸鉛三者皆為單斜晶系。最後，我們將此結果運用到車用電瓶上，發現硫酸鎂對其續航力確實有明顯提升。

壹、研究動機

有次與父母去更換汽車電瓶，聽到汽車電瓶使用年限約兩年。想說電瓶價格不低，是否有延長使用壽命的方式，於是找化學老師進行探討後，決定做實驗驗證。

鉛蓄電池在我們的生活中十分常見，在經過長時間使用後，電池的蓄電能力會下降，甚至無法充放電；其原因為鉛片上會產生較大顆粒的硫酸鉛結晶。市面上有販售電池恢復液，利用添加活性劑來消除硫酸鉛結晶，而每種恢復液的配方及成分不盡相同。我們想找出是否有消除硫酸鉛結晶，與延長電瓶使用壽命的方式；如此不僅可節省金錢，更可以降低廢棄電瓶對環境的衝擊。

貳、研究目的

- 一、充放電循環次數對極板硫化程度與放電續航力之影響。
- 二、失效電池在充電前，加入不同濃度的硫酸鎂，對續航力的恢復效果。
- 三、由氫氣、氧氣數據分析不同濃度硫酸鎂之影響。
- 四、硫酸鎂在不同時機點加入電解液，對續航力的影響。
- 五、失效電池在充電前，加入不同鹽類，對續航力的影響。
- 六、探討硫酸鎂對已硫化的車用鉛蓄電極片與失效電瓶的恢復效果。

參、研究設備及器材

一、實驗器材及儀器

				
燒杯及玻棒	鉛片	燈泡	三用電表	吸量管及安全吸球
				
直流電源供應器	pH 檢測儀	電子秤	手機	汽車電瓶
				
電瓶容量檢測儀	電池放電檢測儀	熱熔槍及針筒	解剖顯微鏡	吹風機

二、實驗藥品

						
硫酸 H_2SO_4	硫酸鎂 $MgSO_4$	硫酸鉀 K_2SO_4	硫酸鋅 $ZnSO_4$	硝酸鎂 $Mg(NO_3)_2$	硫酸鋁 $Al_2(SO_4)_3$	五水硫酸銅 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$

三、實驗軟體

電池放電檢測軟體 (BCD)：軟體設定說明如下圖。

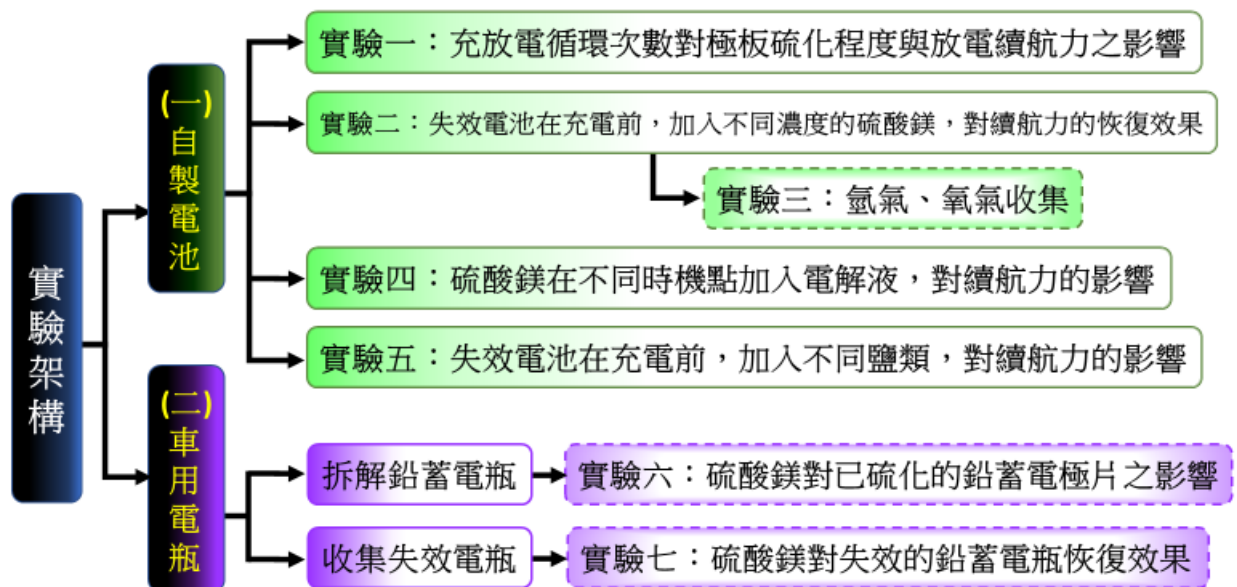


圖甲、電池放電檢測軟體(BCD)

肆、研究過程或方法

一、實驗架構

分成兩部分：

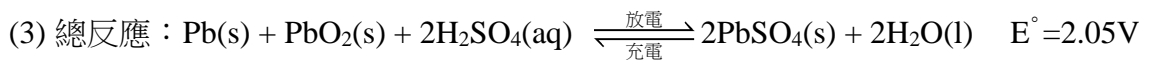


圖乙、實驗架構流程圖

二、研究原理

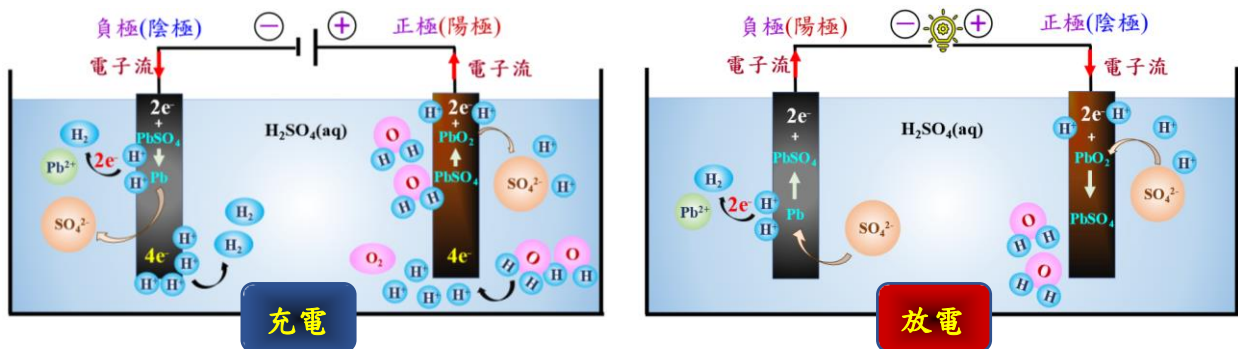
(一) 鉛蓄電池中的氧化還原反應（參考資料[1、9、10]）：

- 鉛蓄電池充、放電：當電池開始放電時，電子從鉛極流向二氧化鉛，並產生硫酸鉛附著在電極表面；流向陰極的電子就把二氧化鉛還原成硫酸鉛。充電時硫酸鉛和水轉化為二氧化鉛、海綿鉛與稀硫酸。

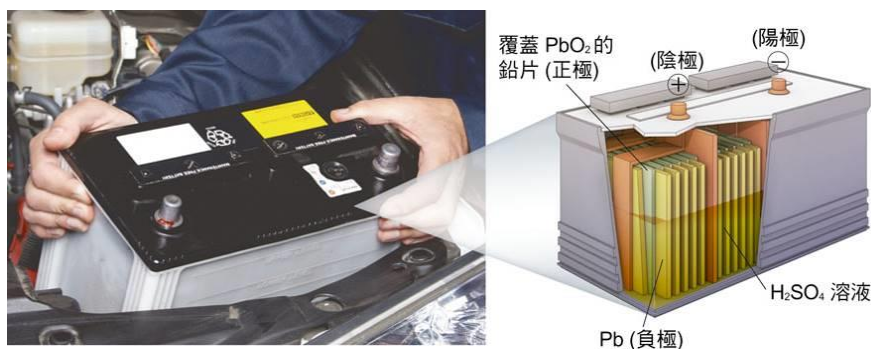


- 充電時水的電解： $2\text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \quad E^\circ = -1.23\text{V}$

- 鉛片與硫酸： $\text{Pb(s)} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \rightarrow \text{PbSO}_4(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) \quad E^\circ = 0.13\text{V}$



圖丙、鉛蓄電池中的氧化還原



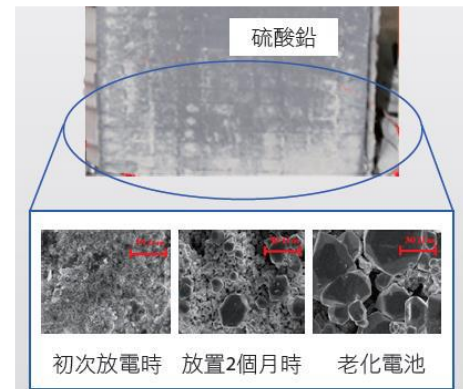
圖丁、鉛蓄電池內部構造圖。來源：南一版選修化學上第 5 章 p241（參考資料[9]）

(二) 利用鉛片自製鉛蓄電池（參考資料[2]）：

本實驗自製朗泰式鉛蓄電池，先利用兩鉛極片（長 10cm、寬 1cm、厚 0.1cm）加上硫酸電解液組成電池（Pb 的 $E_{\text{red}}^0 = -0.13\text{V}$ ），因為極片電位差為零，故無法進行氧化還原反應而放電；必須先進行充電，使陽極 Pb 片產生 PbO_2 ，本研究即利用負極 Pb 與正極 PbO_2 加上 50% 硫酸液組成 Pb- PbO_2 電池組進行一系列探討。

(三) 電池老化原因（參考資料[3、4、5、8]）：

1. 硫化：充電過程會產生電解水的副反應，當電解液水分減少時，造成電解液中的硫酸鉛濃度過高，就會逐漸形成大的惰性結晶，這就破壞了原本可逆的循環，結晶後的硫酸鉛充電時不但不能再還原成氧化鉛，還會吸附在柵板上，造成了柵板工作面積下降。 圖戊、鉛蓄電池極板硫化現象。來源：參考資料[5]



2. 正極板劣化：充放電時，會反覆進行二氧化鉛溶解以及硫酸鉛形成，進而凝聚成膠質狀組織。而膠質狀組織會與正極板的活性物質結合，進而轉變成非活性物質，降低電容量。
3. 電池放電深度：電池使用過程中，電池放出的容量占其額定容量的百分比稱為放電深度。二次電池的放電深度越深，則鉛蓄電池能使用的循環次數就越少。
4. 環境溫度：當電池的充電溫度過高，會加速電池極板劣化；也會發生水蒸氣滲透電解槽壁面，增加電池內電阻，縮短使用壽命。但若低溫充電狀態下會有氫氣產生，使內部壓力增大，亦會導致壽命縮短。

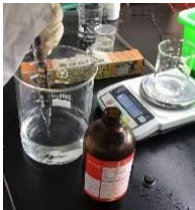



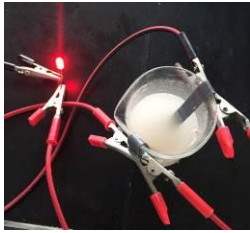


(四) 電池恢復方法（參考資料[5、8、11、12]）：

市面上有許多方法，但大多為物理方法，我們主要是藉由加入化學藥劑消除硫酸鉛在極板的結晶，進而提升放電續航力。



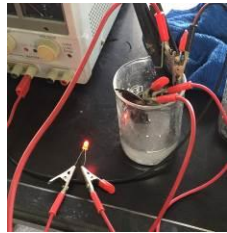

三、實驗步驟流程

(一) 自製電池

1. 實驗一：探討自製電池的充放電循環次數，對極板硫化程度與放電續航力之影響

			
(1) 配製 50% 硫酸。	(2) 秤取 100 克 50% 的硫酸溶液。	(3) 將兩鉛片放入硫酸液中。鉛片：長 10cm、寬 1cm、厚：0.1cm。	(4) 使用直流電源供應器 4V、0.5A 充電 1 小時。
	(6) 重複步驟 (2)~(5) 分別充、放電 5 次、10 次、15 次、20 次、25 次。		
(5) 利用功率 5W 的 LED 燈泡進行放電。		(7) 接電池放電檢測儀，紀錄電壓與放電時間。(截止電壓：1000mV 放電電流 0.1A)	(8) 拍攝正、負極片外觀與晶形。

2. 實驗二：失效電池在充電前，加入不同濃度的硫酸鎂，對續航力的恢復效果

			(4) 重複步驟 (2)~(3) 持續充放電至 14 次。		(6) 接上放電檢測儀，紀錄電壓與放電時間。
(1) 分別秤取四杯 100 克的 50% 硫酸，編號甲、乙、丙、丁。	(2) 接上直流電源供應器充電 1 小時。	(3) 利用功率 5W 的 LED 燈泡進行放電。		(5) 乙、丙、丁分別加入 0.025、0.050、0.075 莫耳的硫酸鎂後，進行第 15 次充電。	(7) 拍攝正、負極片外觀與晶形。

3. 實驗三：不同濃度硫酸鎂，對充電時兩極氣體的生成速率之影響

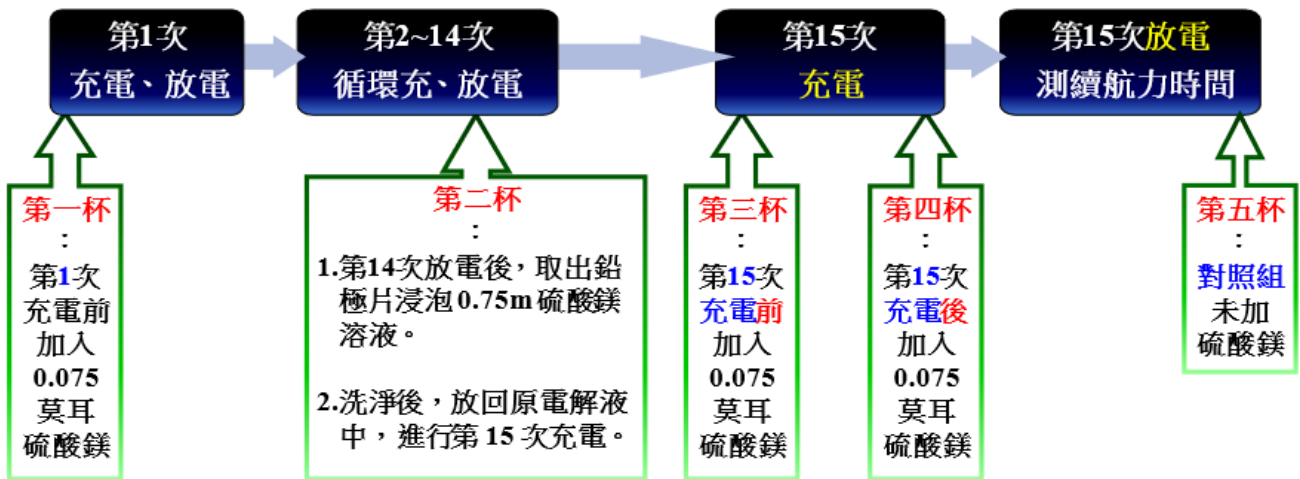
(1) 利用針筒製作四組排水集氣裝置：

				
(A) 先將針筒底部切開。	(B) 再將側面割一個開口。	(C) 將實驗二中，已充、放電 15 次的極板，由側邊的開口放入，並以熱熔膠固定，製作四組。	(D) 先將針筒底部用橡皮塞堵住。	(E) 分別將實驗二中，四組甲、乙、丙、丁的硫酸鎂電解液，以滴管分別填滿針筒。

(2) 分別收集第 16 次充電時，四組裝置中兩極因副反應而生成的氫氣與氧氣：

			
(A) 先將活塞放入已填滿電解液的針筒上方。	(B) 再把底部活塞取出。	(C) 接上直流電源供應器，並以 4V、0.5A 充電 2 分鐘。	(D) 紀錄各組氫氣及氧氣的體積變化。

4. 實驗四：探討硫酸鎂在不同時機點加入電解液，對續航力的影響



(1) 第一次充電前：

	<p>(A)第一杯：取 100 克 50% 硫酸電解液，加入 0.075 莫耳硫酸鎂後，充分攪拌 5 分鐘，進行連續 15 次的循環充、放電。</p>
--	---

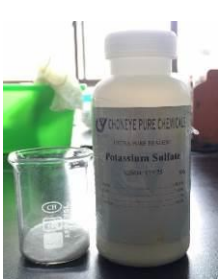

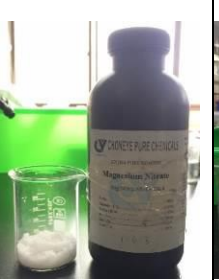


(2) 另取四杯已完成 14 次循環充放電的硫酸液，分別做以下處理：

<p>(A)第二杯：取出鉛極片浸泡於 0.75m 硫酸鎂溶液後，洗淨後放回原電解液中，進行第 15 次充電。</p>	<p>(B)第三杯：先加入 0.075 莫耳硫酸鎂後，充分攪拌 5 分鐘，進行第 15 次充電。</p>	<p>(C)第四杯：先進行第 15 次充電，於測放電前五分鐘，加入 0.075 莫耳硫酸鎂並充分攪拌。</p>	<p>(D)第五杯：對照組，未加任何硫酸鎂，進行第 15 次充電。</p>

(3) 五杯分別接上電池放電檢測儀，紀錄電壓與放電時間。

5. 實驗五：探討失效電池在充電前，加入不同鹽類，對續航力的影響


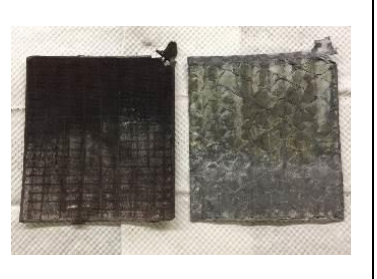
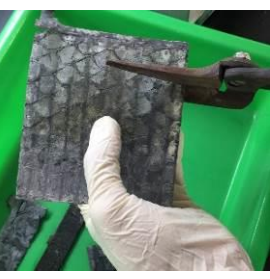

- (1) 取 4 杯已完成 14 次循環充、放電的硫酸液，分別加入下表四種鹽各 0.075 莫耳。
- (2) 充分攪拌 5 分鐘後，進行第 15 次充電。
- (3) 接上放電檢測儀，紀錄第 15 次放電的電壓與時間。

				
(A) 硫酸鉀 K_2SO_4	(B) 硫酸鋅 $ZnSO_4$	(C) 硝酸鎂 $Mg(NO_3)_2$	(D) 硫酸鋁 $Al_2(SO_4)_3$	(E) 五水硫酸銅 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$

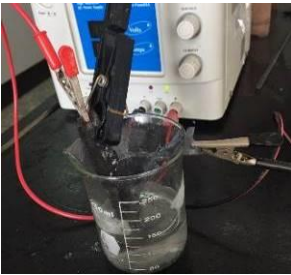



(二) 車用電瓶

1. 實驗六：探討硫酸鎂對已硫化的鉛蓄電極片之影響






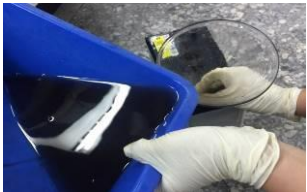

- (1) 電瓶拆解過程：

			
(A) 拆解已失效的車用鉛蓄電瓶。	(B) 取出電極片，左為二氧化鉛片，右為海綿狀鉛片。	(C) 將鉛片與二氧化鉛片裁剪成：長 10cm、寬 2cm 的大小。	(D) 取 10 組車用電極備用。(每組有 50% 硫酸液 100 克，鉛片及二氧化鉛片各一)

(2) 比較電解液中硫酸鎂加入與否的電壓和續航力變化：

			
<p>(A) 取 5 組車用電池，使用直流電源供應器以 4V、0.5A 充電 10 分鐘。</p>	<p>(B) 測量放電的起始電壓與時間，並求出數據平均值。</p>	<p>(C) 另取 5 組車用電池，每組加入 0.075 莫耳的硫酸鎂，使用直流電源供應器以 4V、0.5A 充電 10 分鐘。</p>	<p>(D) 測量含 0.075 莫耳硫酸鎂的電池，其放電的起始電壓與時間，並求出數據平均值。</p>

2. 實驗七：探討硫酸鎂對已失效的車用鉛蓄電瓶之恢復效果

	<p>(1) 收集失效的鉛蓄電瓶。</p>	
		
<p>(2) 檢測失效電瓶在充電 1 小時前、後的電壓與 CCA。 (充電條件：14V、2A)</p>	<p>(3) 打開電瓶加水孔。</p>	<p>(4) 將電瓶的電解液全部倒出。</p>
		
<p>(5) 將硫酸鎂加入電解液中。 (濃度比例：0.075 莫耳硫酸鎂/每 100 克電解液)</p>	<p>(6) 將電解液倒回原電瓶中。</p>	<p>(7) 檢測加過硫酸鎂的電瓶在充電 1 小時前、後的電壓與 CCA。</p>

伍、研究結果

一、**實驗一**：探討自製電池的充放電循環次數，對極板硫化程度與放電續航力之影響

(一) 自製鉛蓄電池充放電前、後條件變化：










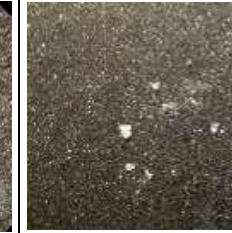
1. 表一、電解液 pH 值與比重變化：

自製鉛蓄電池	電解液 pH 值				電解液比重			
充電前	-0.70				1.302			
充電後	-1.05				1.325			
放電後 (不同充放電 循環次數)	5 次	10 次	15 次	25 次	5 次	10 次	15 次	25 次
	-0.80	-0.82	-0.85	-0.87	1.311	1.331	1.342	1.320

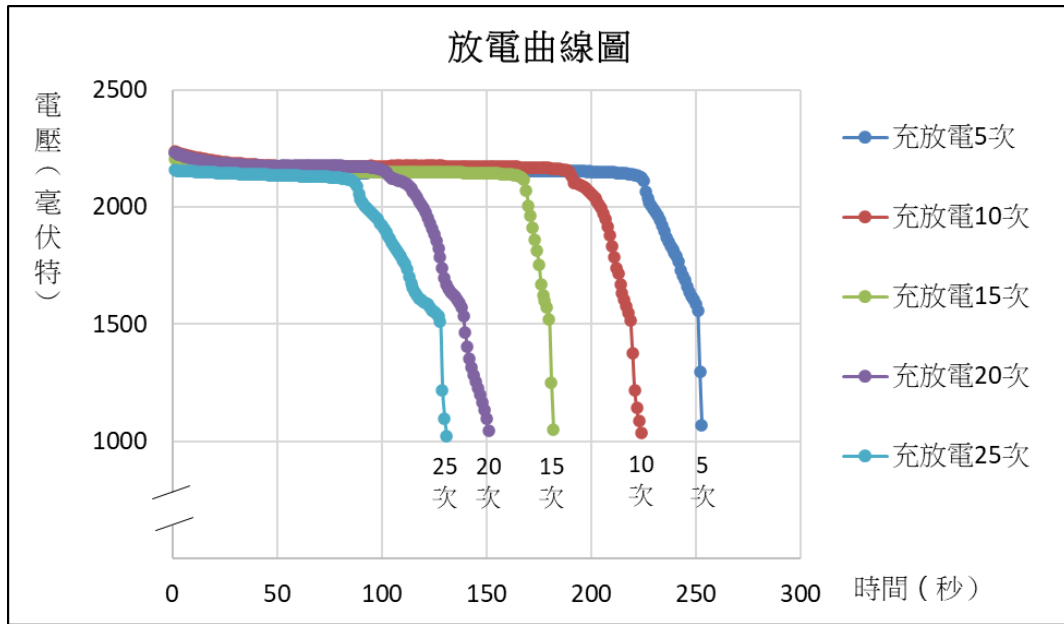
2. 表二、極板質量變化：

充放電	5 次	10 次	15 次	25 次
負極變化	+0.01g	+0.01g	+0.13g	+0.16g
正極變化	-0.27 g	-0.39g	-0.49g	-1.13g

3. 表三、極板硫化現象：

充放電	0 次	5 次	10 次	15 次	25 次
負極					
正極					

(二) 放電續航力：



圖一、充放電循環次數與放電曲線之關係

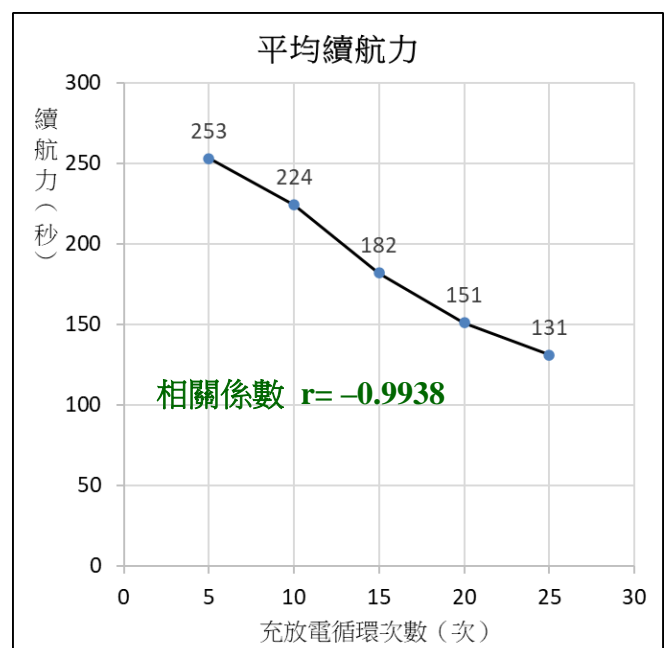
1. 續航力殘餘計算：

(1) 計算公式：
$$\frac{\text{第}n\text{次循環充放電續航力}}{\text{第}5\text{次循環充放電續航力}} \times 100\%$$

(2) 以循環充放電 5 次的續航力(253 秒)，作為最佳續航力的比較。(因為前 4 次的自製電池正極片，生成的二氧化鉛附著力不佳，造成起始電壓較低，即電池的蓄電量未飽和)

2. 表四、充放電循環次數與續航力殘餘之關係：

充放電循環次數	5 次	10 次	15 次	20 次	25 次
起始電壓 (mV)	2228	2235	2206	2231	2156
平均續航力 (s)	253	224	182	151	131
續航力殘餘 (%)	100 %	88.5 %	71.9 %	59.7 %	51.8 %















圖二、充放電循環次數與平均續航力

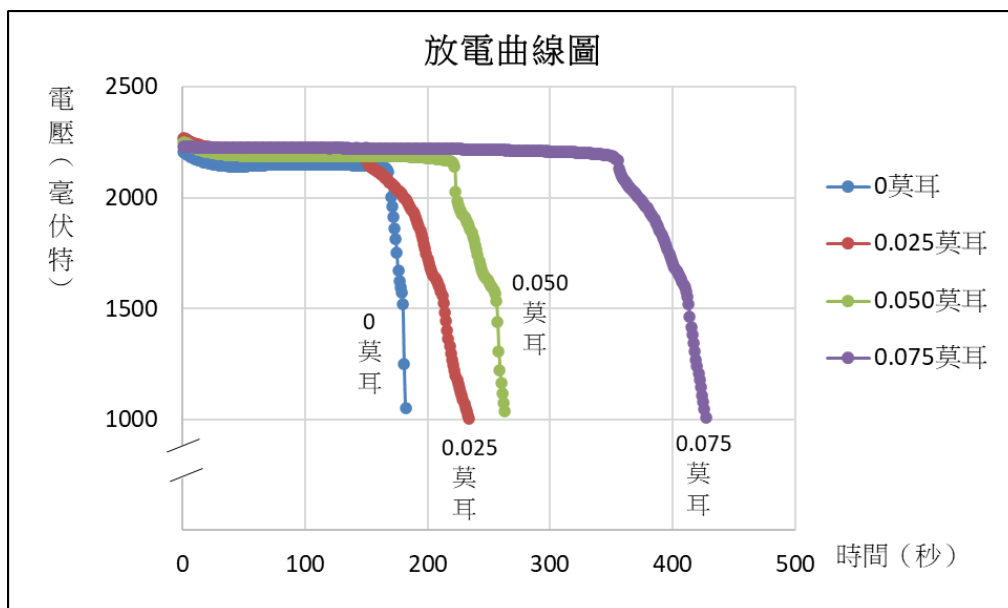
二、實驗二：失效電池在充電前，加入不同濃度的硫酸鎂，對續航力的恢復效果

(一) 不同濃度的硫酸鎂，對極板表面結構的影響：

表五、加入不同濃度的硫酸鎂，充電後極板表面結構變化：

硫酸鎂 莫耳數	0 (對照組)	0.025	0.050	0.075
電池組				
負極				
正極				

(二) 放電續航力：



圖三、加入硫酸鎂莫耳數與放電曲線之關係

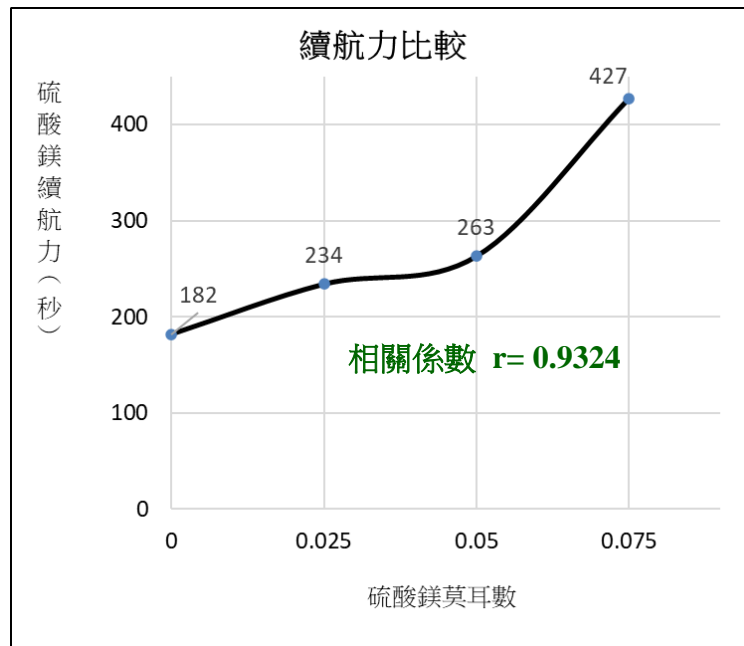
1. 續航力恢復率計算：

$$(1) \text{ 計算公式： } \frac{\text{第15次循環充放電續航力 (加入不同莫耳數硫酸鎂)}}{\text{第5次循環充放電續航力}} \times 100\%$$

(2) 以循環充放電 5 次的續航力(253 秒)，作為最佳續航力的比較。(因為前 4 次的自製電池正極片，生成的二氧化鉛附著力不佳，造成起始電壓較低，即電池的蓄電量未飽和)

2. 表六、硫酸鎂莫耳數與續航力恢復之關係：





硫酸鎂莫耳數	0 對照組	0.025	0.050	0.075
起始電壓	2206	2247	2268	2230
續航力 (s)	182	234	263	427
續航力恢復 (%)	71.9 %	92.5 %	103.9%	168.7%

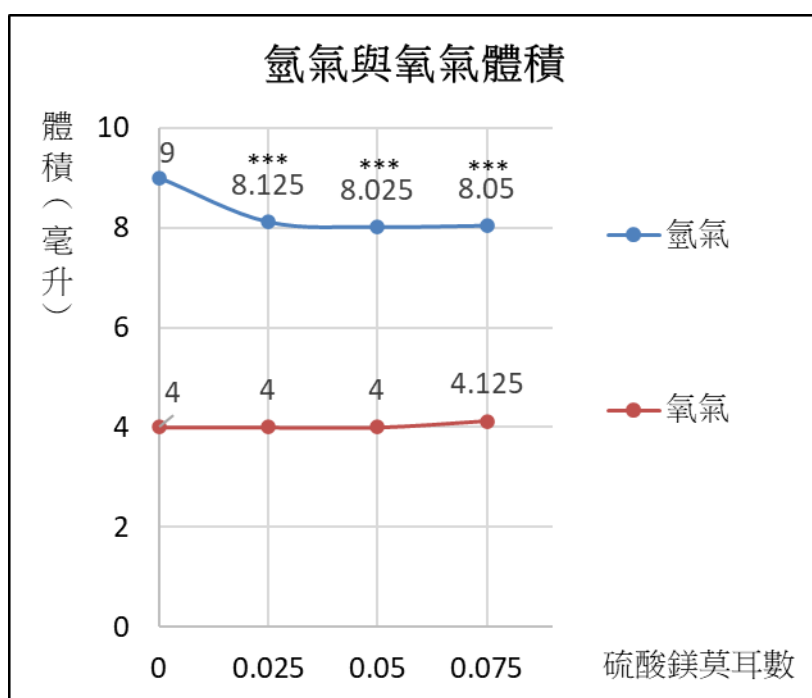


圖四、加入硫酸鎂莫耳數與平均續航力

三、實驗三：不同濃度硫酸鎂，對充電時兩極氣體的生成速率之影響

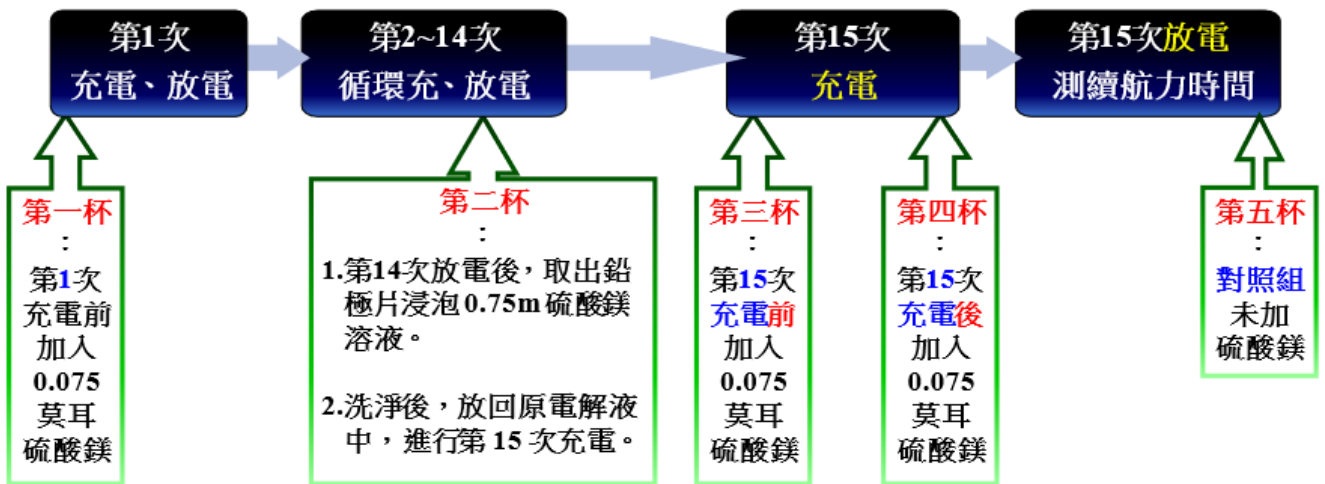
表七、氣體收集數據：

硫酸鎂莫耳數	0 (對照組)	0.025	0.050	0.075
負極氫氣 平均體積 (mL)	9 mL	8.13 mL	8.025 mL	8.05 mL
	P-value	P=0.000423	P=0.000151	P=0.000151
正極氧氣 平均體積 (mL)	4 mL	4 mL	4 mL	4.12 mL
代表照片				



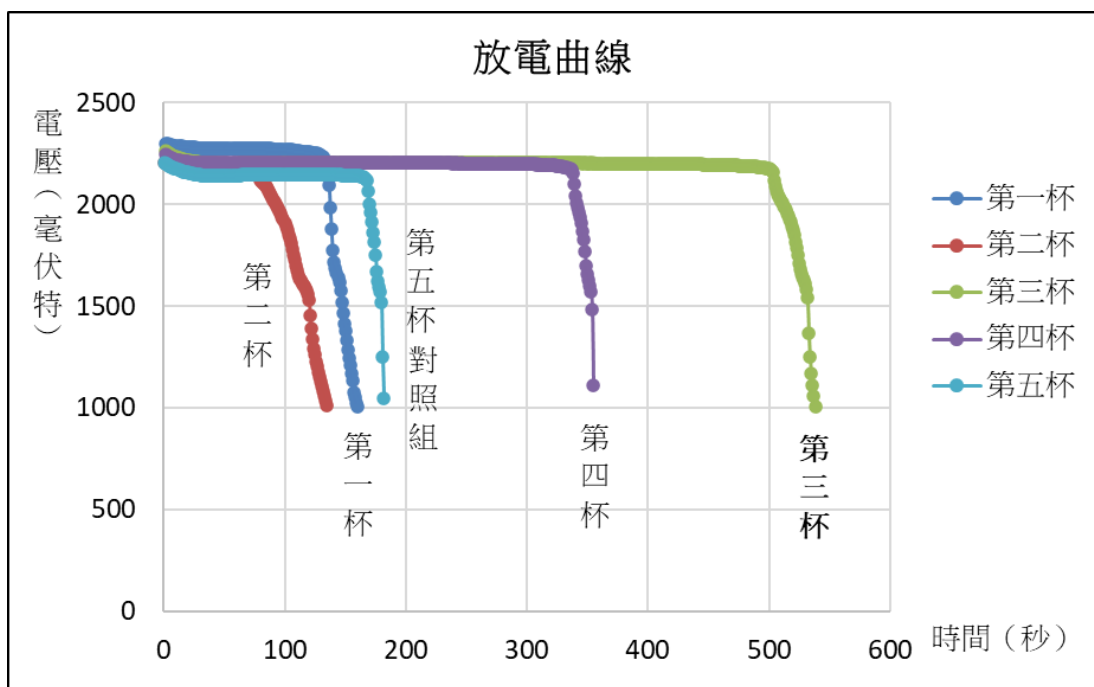
圖五、硫酸莫耳數與充電時氫氣(負極)、氧氣(正極)生成的體積關係

四、實驗四：探討硫酸鎂在不同時機點加入電解液，對續航力的影響



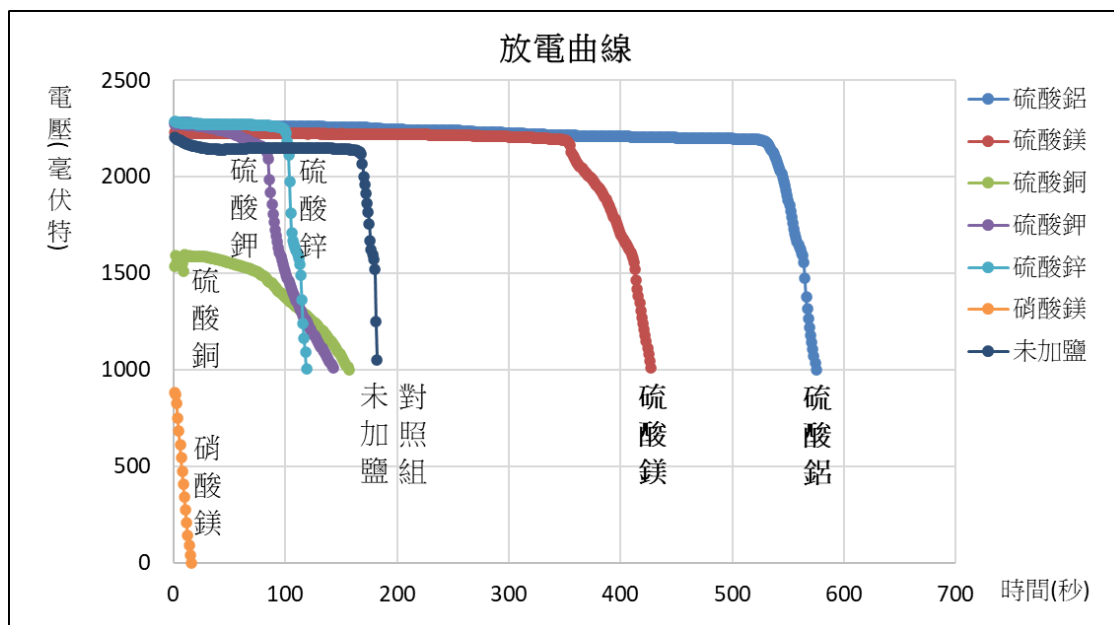
表八、硫酸鎂在不同時機點加入電解液對續航力的影響：

硫酸鎂加入時機點	第一杯	第二杯	第三杯	第四杯	第五杯 (對照組)
續航力 (s)	160	136	538	355	172
續航力 (%) 與實驗一的 5 次 (253 秒) 比較	63.2%	53.7%	212.6%	140.3%	67.9%



圖六、硫酸鎂在不同時機點加入電解液，其放電曲線圖

五、實驗五：探討失效電池在充電前，加入不同鹽類，對續航力的影響



圖七、不同鹽類加入電解液，其放電曲線圖

(一) 表九、不同鹽類加入電解液對續航力的影響：

鹽類	對照組	硝酸鎂	硫酸銅	硫酸鉀	硫酸鋅	硫酸鎂	硫酸鋁
起始電壓	2206	883	1536	2272	2286	2230	2280
續航力 (s)	182	16▲	157	142	118	427	575
續航力 (%) 與實驗一的 5 次 (253 秒) 比較	71.9%	6.3%	62%	56.1%	46.6%	168.7%	227.3%







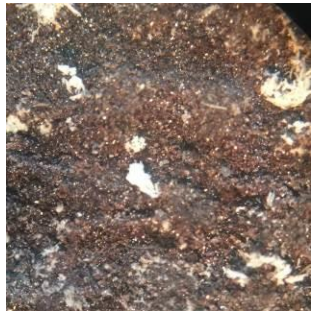

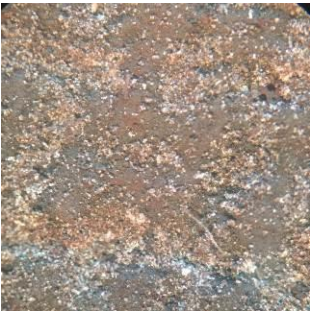
▲硝酸鎂放電截止電壓為 0mV，其他實驗放電截止電壓皆為 1000mV。

(二) 表十、不同鹽類加入電解液，進行充放電後極板外觀變化：

鹽類	硫酸鉀	硫酸鋅	硫酸鋁	硝酸鎂	硫酸銅
電池組					
極片外觀	左負、右正 	左負、右正 	左負、右正 	左負、右正 	左負、右正

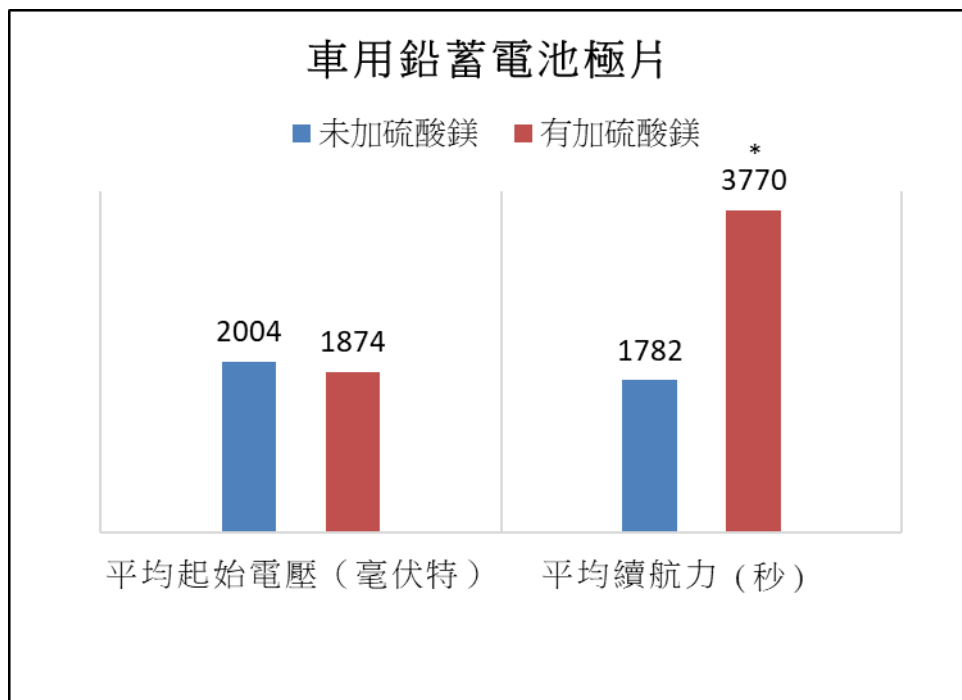
六、實驗六：探討硫酸鎂對已硫化的鉛蓄電極片之影響

(一) 表十一、車用鉛蓄電池，極片表面構造：

車用電瓶	充電前	未加硫酸鎂 充電後	加入 0.075 莫耳硫酸鎂 充電後
極片外觀			
負極			
正極			

(二) 表十二、車用鉛蓄電池極片，平均電壓與平均續航力：

車用鉛蓄電池極片	未加硫酸鎂	加入 0.075 莫耳硫酸鎂	P-value
平均起始電壓 (mV)	2004	1874	P=0.153835
平均續航力 (s)	1782	3770	P=0.023536



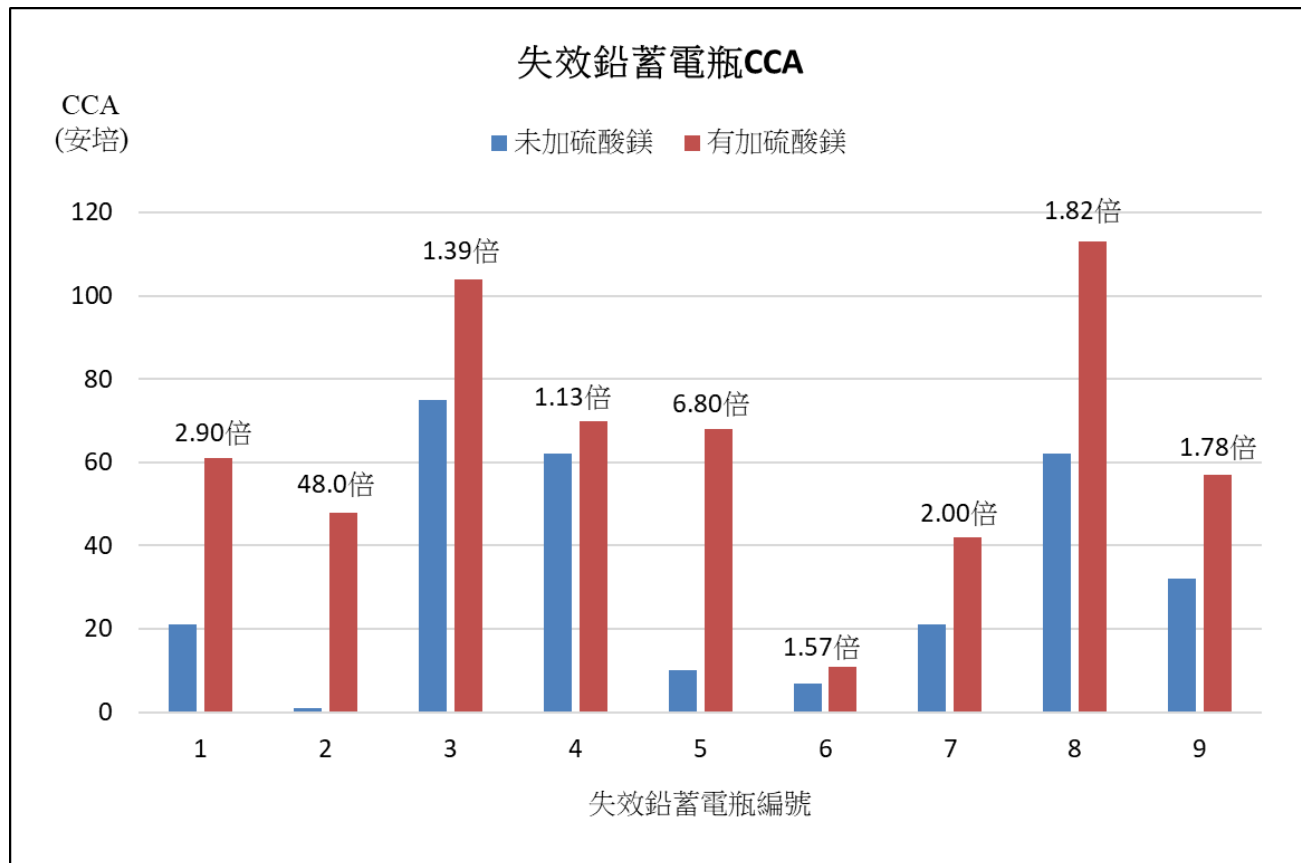
圖八、車用鉛蓄電池極片，電壓與續航力關係圖

七、實驗七：探討硫酸鎂對已失效的車用鉛蓄電池之恢復效果

表十三、失效鉛蓄電池加入硫酸鎂後，其電壓與 CCA▲變化：

失效鉛蓄電池編號		1	2	3	4	5	6	7	8	9
電壓 (V)	原廠標準	12V								
	充電前	9.30	11.83	11.46	12.51	9.88	9.92	11.54	12.19	12.25
	充電後	12.99	12.63	13.43	13.84	13.09	12.83	12.49	12.94	12.60
	加硫酸鎂充電前	11.87	12.05	11.26	12.43	11.02	10.27	12.54	12.73	11.55
	加硫酸鎂充電後	13.31	12.78	13.5	13.71	13.18	13.25	13.14	13.20	12.34
容量 CCA (A)	原廠標準	95	356	356	356	370	370	370	380	590
	充電前 a	6	188	5	6	4	183	54	4	125
	充電後 b	27	189	80	68	14	190	75	66	157
	加硫酸鎂充電前 c	29	189	11	32	14	180	63	24	109
	加硫酸鎂充電後 d	90	237	115	102	82	191	105	137	166
硫酸鎂作用 CCA 增加倍率 (d-c)/(b-a)		2.90	48.0	1.39	1.13	6.80	1.57	2.00	1.82	1.78

▲CCA (Cold Cranking Amperes)冷啟動電流安培數 (單位為安培 A)與續航力成正比。



圖九、失效鉛蓄電池加入硫酸鎂前後，CCA 變化

陸、討論

一、充放電循環次數對極板硫化程度與放電續航力之影響

(一) 自製鉛蓄電池充放電前、後條件變化：

1. 充電前 50% 硫酸電解液 pH 值為 -0.7，而充電後 pH 值下降至 -1.05（參見表一），因為在充電過程中會發生電解水的副反應：負極（陰極）生成氫氣（ $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ ），而正極（陽極）除了生成氧氣（ $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{e}^- + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ ）以外，極板也氧化成棕黑色的二氧化鉛，水分逐漸減少，因此造成硫酸濃度增加，所以 pH 值下降；比重也因為硫酸濃度增加而由 1.302 上升至 1.325（參見表一）。放電時會消耗硫酸，並在兩極板生成 PbSO_4 和水，因此 pH 值上升至 -0.87（參見表一）。
2. 理論上鉛蓄電池在放電時，正、負兩電極皆形成 PbSO_4 沉積而使質量增加，但是根據本實驗結果，充放電後負極的鉛片質量增加，而且隨著充放電循環次數愈多，其質量增加量愈多，然而正極板 PbO_2 質量卻有減少的趨勢（參見表二）。我們推測隨著充放電次數越多，會生成不可逆的硫酸鉛結晶附著在負極板上，而造成質量不斷增加；而正極板的 PbO_2 附著力不佳，因此實驗觀察到電解液底部常有棕黑色沉積物，使得質量減少。
3. 從表三可以看出隨著充放電次數越多，負極板上沉積的 PbSO_4 越多，其晶體也越大顆；而正極板呈現棕黑色，但是沒有明顯的晶體沉積。

(二) 循環充放電次數與放電續航力：

1. 電池的充放電循環次數愈多，其續航力愈差，兩者呈現負相關，相關係數為 -0.9938（參見圖一、圖二）。
2. 以第五次充放電的續航力作為標準值，則循環至第 15 次時續航力剩下 71.9%，而第 20 次與第 25 次其殘餘率分別為 59.7% 和 51.8%（參見表四）。

二、失效電池在充電前，加入不同濃度的硫酸鎂，對續航力的恢復效果

(一) 不同濃度的硫酸鎂，對極板表面結構的影響：

在電解液中加入硫酸鎂後進行第 15 次充電，可使負極板的 PbSO_4 沉積物結構變得較鬆散容易剝落，隨著硫酸鎂加入的莫耳數愈多，此現象愈明顯。而正極板有加入硫酸鎂的組別，其沉積物也比對照組少（參見表五）。

(二) 不同濃度的硫酸鎂，對放電續航力的影響：

1. 由圖三可以看出硫酸鎂加入愈多，會使放電續航力增加，兩者呈現正相關，相關係數為 0.9324（參見圖三、圖四）。
2. 未加硫酸鎂時，第 15 次充放電的續航力為 182 秒，其殘餘率為 71.9%，而加入硫酸鎂後，可使放電續航力最高增加至 427 秒，其恢復率為 168.7%，比標準值（第五次充放電）的續航力 253 秒還高（參見表六）。

三、由氫氣、氧氣數據分析不同濃度硫酸鎂之影響

(一) 由實驗二觀察發現，加入硫酸鎂後進行充電，其負極生成氫氣的速率比對照組慢，因此我們利用排水集氣法，收集單位時間內正、負兩極生成的氣體體積。

(二) 未加硫酸鎂時，兩分鐘平均可以收集到 9mL 的氫氣，而加入硫酸鎂 0.025 莫耳、0.050 莫耳和 0.075 莫耳的組別其氫氣平均體積分別為 8.13mL、8.025mL 和 8.05mL，其 P-value 皆小於 0.01，因此硫酸鎂的加入，確實會降低充電時負極的氫氣生成速率（參見表七）。正極氧氣的生成速率與硫酸鎂加入與否，則無明顯差異（參見圖五）。

四、硫酸鎂在不同時機點加入電解液，對續航力的影響

(一) 失效電池要先加入硫酸鎂再進行充電，其續航力恢復效果最佳（第三杯，212.6%），充電後才加入硫酸鎂的恢復率效果其次（第四杯，140.3%）（參見表八）。

(二) 第一次充放電時加入硫酸鎂（第一杯，63.2%），和取出鉛板浸泡硫酸鎂溶液（第三杯，53.7%），其續航力與對照組（第五杯，67.9%）差異不大，此兩種處理方式對放電續航力皆沒有顯著影響（參見圖六）。

五、失效電池在充電前，加入不同鹽類，對續航力的影響

(一) 除了硫酸鎂以外，探討是否有其他鹽類，同樣具有恢復續航力之效果。

1. 硫酸鹽：

(1) 加入硫酸鉀和硫酸鋅的組別其續航力分別為 142 秒和 118 秒，比對照組未加鹽類時的 182 秒更低，無提升效果（參見表九）。

(2) 加入硫酸銅的組別其續航力為 157 秒，因為銅離子的還原電位比鉛離子高，因此在負極板形成銅金屬沉積，對續航力無提升以外，起始電壓較低，無法形成蓄電池（參見表十）。我們推測負極板沉積的銅，會影響鉛極板充電時的反應，因而導致起始電壓為 1.536V，低於 2 伏特。

(3) 加入硫酸鋁的組別其續航力為 575 秒，比硫酸鎂的 427 秒更佳，硫酸鋁和硫酸鎂兩者對續航力的恢復率分別為 227.3% 和 168.7%。

2. 鎂鹽：

加入硝酸鎂無法形成蓄電池，其中硝酸根具有氧化力，會影響充放電時的氧化還原反應，起始電壓只有 0.883V，放電至 0V 的平均續航力更只有 16 秒。

(二) 硫酸鉀、硫酸鋅、硫酸銅和硝酸鎂，對鉛蓄電池的續航力皆無提升，而硫酸鎂和硫酸鋁對續航力則有不錯的恢復率。我們推測和鹽類的晶形有關，硫酸鎂、硫酸鋁和硫酸鉛皆為單斜晶系（參見表十四），因此在充電過程中，電解液中高濃度的硫酸根與鎂離子或鋁離子形成的沉澱可以取代不可逆的硫酸鉛結晶，而造成負極板的 PbSO_4 沉積物結構變得較鬆散容易剝落（實驗二）。

表十四、鹽類的晶形：

鹽類	硫酸鉛	硫酸鎂	硫酸鋁	硫酸鉀	硫酸鋅	硫酸銅
晶形	單斜	單斜	單斜	斜方	斜方	三斜

六、探討硫酸鎂對已硫化的車用鉛蓄電極片與失效電瓶的恢復效果

(一) 探討硫酸鎂對已硫化的鉛蓄電極片之影響：

實驗六中，車用電極板每一組電池的起始電壓和蓄電量皆不同，我們推測其原因為汽車電瓶內部的每一塊極板硫化程度皆不同，進而影響電池的內電阻，所以電池的起始電壓以及續行力才會有所不同；因此，我們選用各五組的車用電極片，分別作為對照組與實驗組。

1. 車用電池極片加入硫酸鎂充電後，極片表面構造變化：

實驗六結果顯示，硫酸鎂加入電解液中可使極板表面的硫酸鉛沉積物減少，與對照組比較，負極鉛板與正極二氧化鉛板上的白色結晶物皆有減少趨勢（參見表十一）。

2. 車用電池極片加入硫酸鎂充電後，其電壓與續航力變化（參見圖八）：

(1) 硫酸鎂的加入，對放電的起始電壓無顯著差異，其 P-value 約為 0.154。

(2) 硫酸鎂的加入，能顯著提升車用電池極片的續航力，其 P-value 約為 0.0235。

(二) 探討硫酸鎂對已失效的車用鉛蓄電瓶之恢復效果：

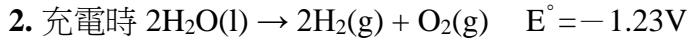
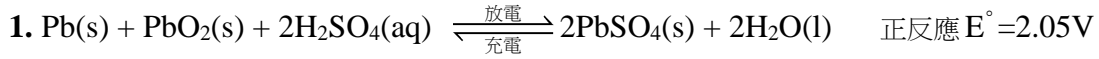
實驗七收集到的報廢鉛蓄電池，其硫化程度、電解液濃度和失效時間等條件皆不相同，因此我們以同一顆電池為單位，探討硫酸鎂加入前、後的電壓與 CCA 變化。

1. 由實驗結果顯示，充電後的電壓皆比充電前增加，硫酸鎂加入電解液中對電壓無太大的影響（參見表十二）。

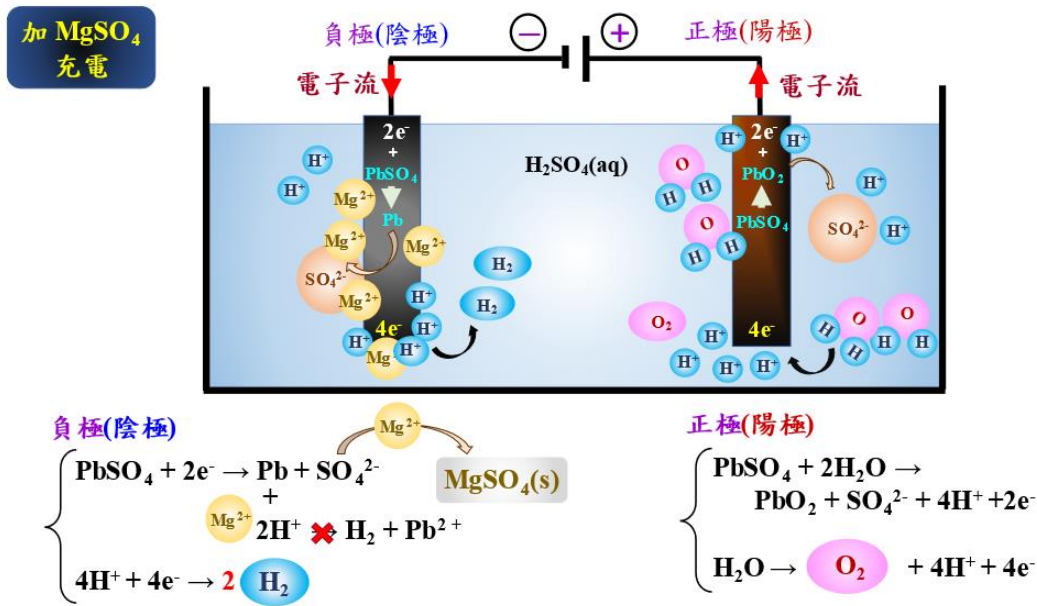
2. 充電一小時後多數電瓶的 CCA 有增加趨勢，而電解液中加入硫酸鎂後，其 CCA 增加量皆高於未加入硫酸鎂時（參見表十二、圖九）。

七、探討硫酸鎂可能的作用機制

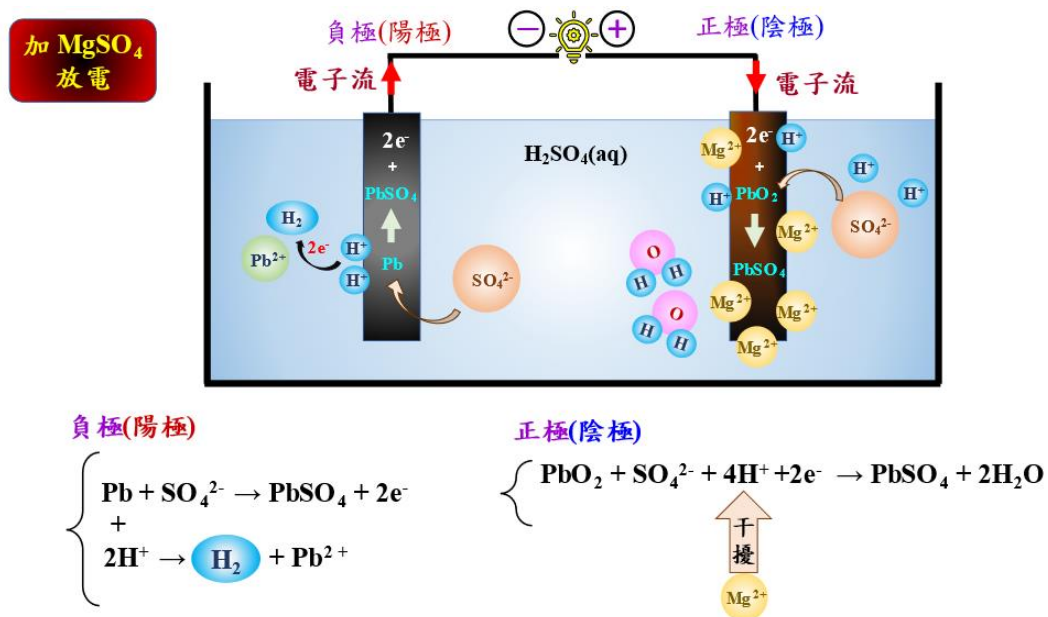
(一) 電池中的氧化還原反應：



(二) 加入硫酸鎂後充電：



(三) 加入硫酸鎂後放電：



柒、結論

- 一、由實驗一結果，自製電池的充放電循環次數增加，電池的續航力降低，兩者呈現負相關，因為極板上會因持續的充放電而產生硫酸鉛沉積，使得內電阻上升造成放電量下降。
- 二、從實驗二中，我們發現硫酸鎂加入鉛蓄電池之後就能提升電池的蓄電量，推測因為硫酸鎂與硫酸鉛為相同的單斜晶系，可能改變其結構而有助於極板上不可逆的硫酸鉛結晶的軟化，使結構呈現鬆散易剝落，可讓充電效率重新回復到原來的水準，甚至更佳。
- 三、硫酸鎂的加入，會降低充電時負極的氫氣生成速率。我們推測鎂離子會干擾充電時，負極附近的鉛片與硫酸作用生成氫氣的副反應發生。
- 四、硫酸鎂加入的時機點，會有不同的效果，硫酸鎂需要在有充電的情況下才能發揮作用去除極板上的硫酸鉛，所以不論是浸泡硫酸鎂溶液抑或是在非充電狀態下加入都沒有顯著的效果。
- 五、從實驗五中可得知硫酸鎂和硫酸鋁對鉛蓄電池的續航力皆有不錯的恢復率，而硫酸鉀、硫酸鋅、硫酸銅和硝酸鎂皆無法提升續航力。
- 六、由實驗六和實驗七可知硫酸鎂加入電解液，能有效提升車用電瓶的續航力與 CCA。

捌、參考文獻資料

- 一、內田隆裕（2009）。圖解電池入門。世茂出版有限公司。
- 二、左卷健男（2005）。愛上化學實驗課。世茂出版有限公司。
- 三、段人豪（2013）。鉛酸電池量測技術之研究。高雄應用科技大學。碩士論文。
- 四、徐嘉章（2007）。鉛酸電池充電及殘餘電量估測之研究。勤益科技大學。碩士論文。
- 五、陳敏睿、賴彥廷（2016）。不斷電系統鉛酸電池活化再生應用分析。科學工業園區廠務技術研討會。
- 六、黃郁旂、黃昭瑜。有“容”乃大，鉛蓄電池研究。科學小論文。
- 七、楊詠蓁、薛宜珊、陳育堂（2020）。只(紙)是(式)電池。臺中市中小學科學展覽。
- 八、張永昌（2013）。鉛酸電池殘量偵測及壽命分析之研究。彰化師範大學。碩士論文。
- 九、葉名倉（2018）。選修化學上第五章氧化還原。南一出版社。
- 十、藤瀧和宏、左騰佑一（2013）。世界第一簡單電池。世茂出版有限公司。
- 十一、離子鉛酸電池保護修復液配方。檢自 <https://kknews.cc/zh-tw/news/ner83e5.html>
- 十二、M. Venkateswarlu, T. Balusamy, K. S. N. Murthy, M. Jagadish and S. Vijayanand（2018）。
Effect of magnesium sulfate on the electrochemical behavior of lead electrodes for lead acid batteries. De Gruyter Open, Published online.

【評語】 050212

本實驗利用鉛片自製蓄電池，模擬生活中電瓶在重覆使用下，其正、負極產生硫酸鉛的情形，並測定放電續航力。在電解液中加入不同濃度的硫酸鎂。其對極板結晶與放電續航力的恢復率呈正相關，實驗完整具有實際應用價值。

後續可探討：硫酸鎂的實際反應機制。鉛蓄電池電解液中鎂離子或硫酸根的電位關係。對照組似乎就有電流反應。需要排除後再換算實際效率較佳。

作品簡報

鉛萬別放棄

—硫酸鎂對失效鉛蓄電池的影響

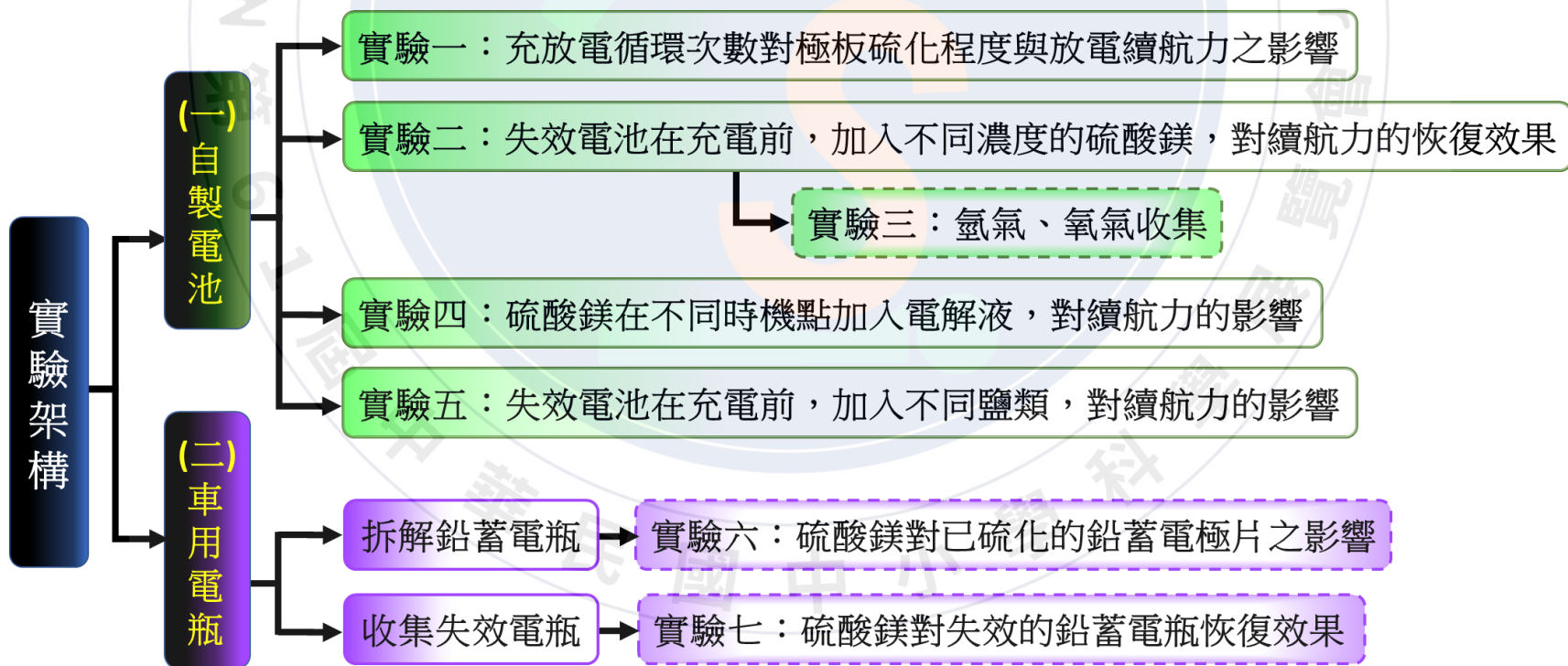
科別：化學科

組別：高級中等學校組

摘要

車用電瓶的蓄電力下降主因為極板產生了不可逆的硫酸鉛結晶，俗稱硫化。使電池恢復效能的方法之一：加入含硫酸鎂的化學試劑。本實驗利用鉛片自製蓄電池，模擬生活中電瓶在重覆使用下，其正、負極產生硫酸鉛的情形，並測定放電續航力。此外，在電解液中加入不同濃度的硫酸鎂，其對極板結晶與放電續航力的恢復率呈正相關；在此實驗中發現，**硫酸鎂會降低充電時陰極產生氫氣的速率**。接著探討在不同的時機點加入硫酸鎂，結果顯示**在充電前加入硫酸鎂的效果最佳**。進一步研究不同鹽類(鎂鹽或硫酸鹽等)，其中只有硫酸鋁可提升續航力，而**硫酸鋁、硫酸鎂和硫酸鉛三者皆為單斜晶系**。最後，我們將此結果運用到車用電瓶上，發現硫酸鎂對其續航力確實有明顯提升。

研究架構



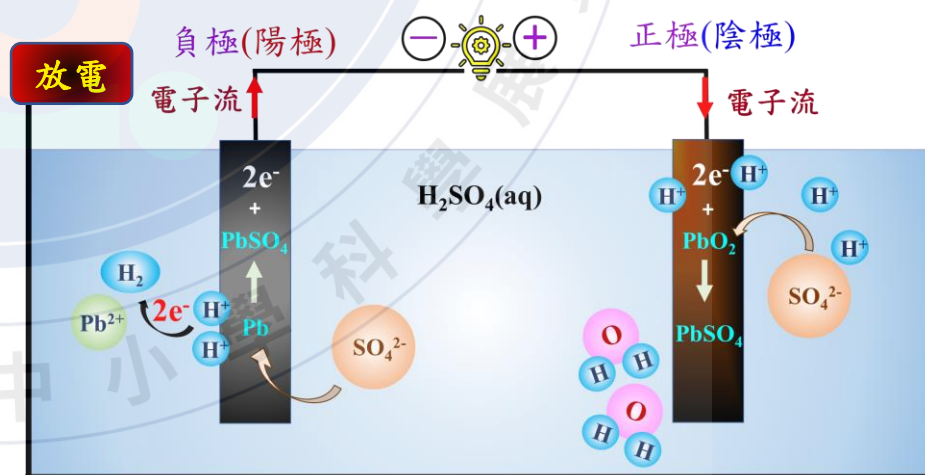
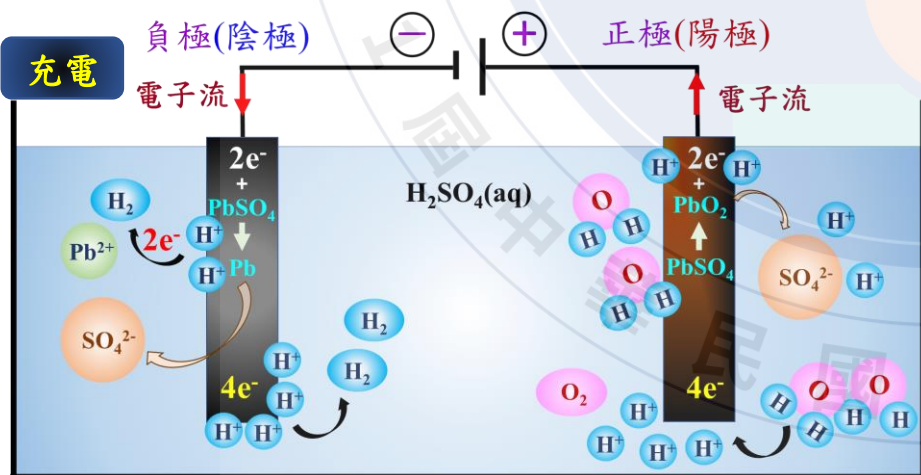
研究過程及方法

圖甲、電池放電檢測軟體(BCD)
軟體設定說明如圖：



一、鉛蓄電池中的氧化還原反應

- 鉛蓄電池充、放電：
$$\text{Pb(s)} + \text{PbO}_2\text{(s)} + 2\text{H}_2\text{SO}_4\text{(aq)} \xrightleftharpoons[\text{充電}]{\text{放電}} 2\text{PbSO}_4\text{(s)} + 2\text{H}_2\text{O(l)} \quad \text{正反應 } E^\circ = 2.05\text{V}$$
- 充電時水的電解：
$$2\text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow 2\text{H}_2\text{(g)} + \text{O}_2\text{(g)} \quad E^\circ = -1.23\text{V}$$
- 鉛片與硫酸：
$$\text{Pb(s)} + \text{H}_2\text{SO}_4\text{(aq)} \rightarrow \text{PbSO}_4\text{(s)} + \text{H}_2\text{(g)} \quad E^\circ = 0.13\text{V}$$



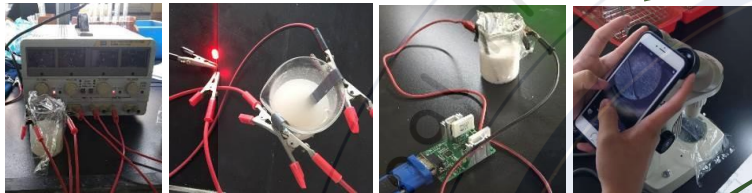
研究過程及方法

二、利用鉛片自製鉛蓄電池

1. 自製朗泰式鉛蓄電池：

圖乙、50%硫酸液組成Pb- PbO₂電池組進行一系列探討

(1) 循環充放電次數



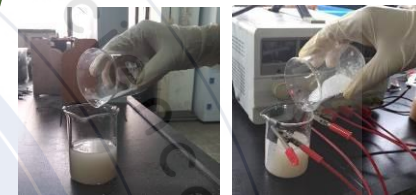
(2) 不同莫耳數的硫酸鎂



(3) 氫氣、氧氣收集



(4) 不同時機點加入硫酸鎂



(5) 不同鹽類加入電解液



三、失效的車用鉛蓄電瓶實驗

1. 探討硫酸鎂對已硫化的鉛蓄電極片之影響

圖丙、拆解車用鉛蓄電池取電極片進行實驗



2. 硫酸鎂對失效的鉛蓄電瓶之恢復效果

圖丁、失效鉛蓄電瓶加入硫酸鎂測定電壓及CCA



研究結果與討論

實驗一：探討自製電池的充放電循環次數，對極板硫化程度與放電續航力之影響





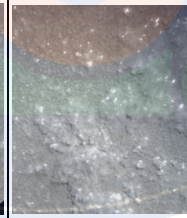





表一、電解液pH值與比重變化：

自製鉛蓄電池	電解液 pH 值				電解液比重			
	充電前	-0.70				1.302		
充電後	-1.05				1.325			
放電後 (循環次數)	5 次	10 次	15 次	25 次	5 次	10 次	15 次	25 次
	-0.80	-0.82	-0.85	-0.87	1.311	1.331	1.342	1.320

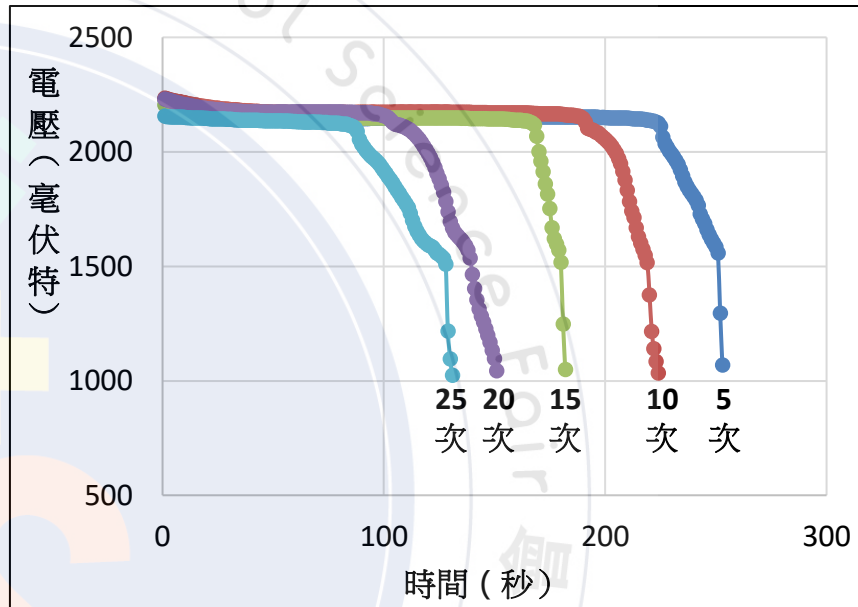
表二、極板質量變化：

充放電	5 次	10 次	15 次	25 次
負極變化	+0.01g	+0.01g	+0.13g	+0.16g
正極變化	-0.27 g	-0.39g	-0.49g	-1.13g

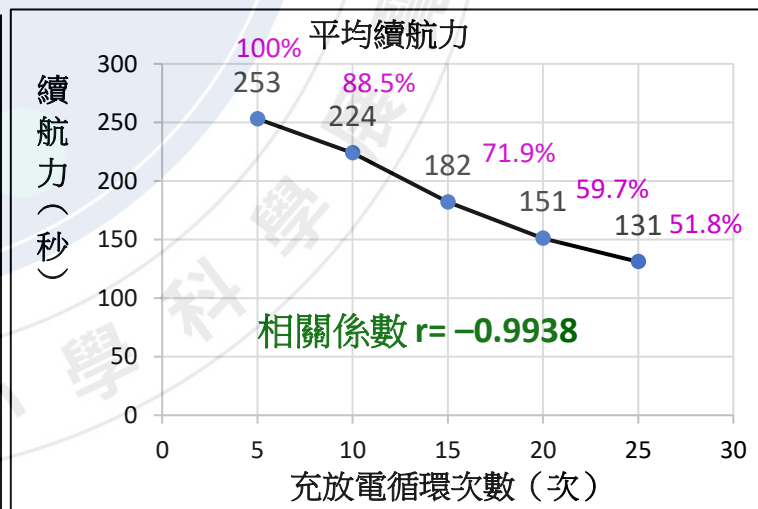
表三、極板硫化現象：

充放電	0 次	5 次	10 次	15 次	25 次
負極					
正極					

圖一、充放電循環次數與放電曲線之關係







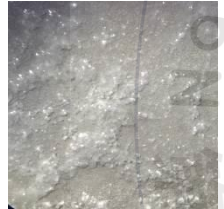







圖二、充放電循環次數與平均續航力



研究結果與討論

實驗二：失效電池在充電前加入不同濃度的硫酸鎂，對極板構造與續航力的恢復效果

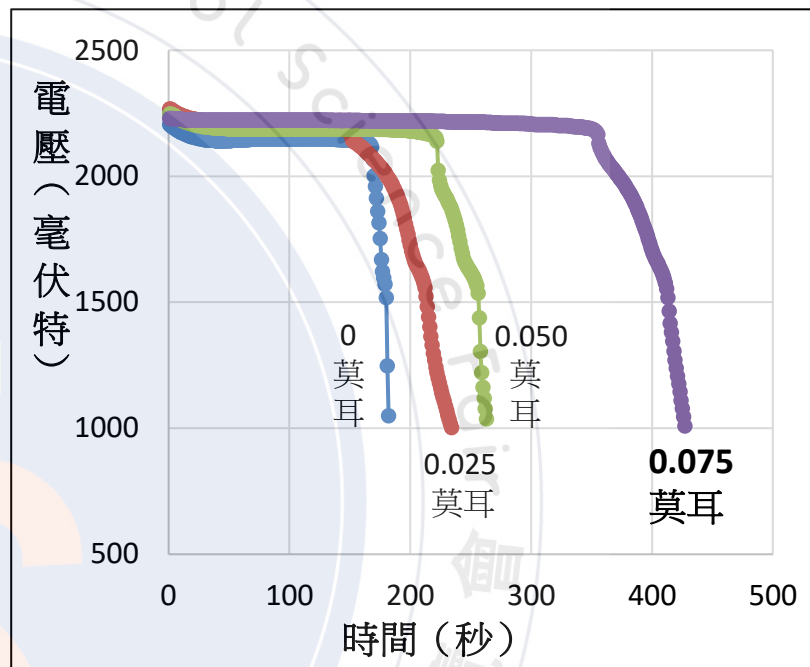
表五、極板表面結構變化：

硫酸鎂莫耳數	0 (對照組)	0.025	0.050	0.075
電池組				
負極				
正極				

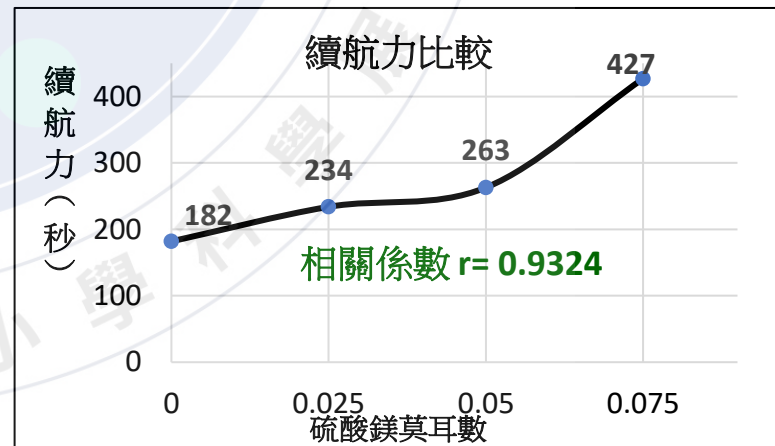
表六、硫酸鎂莫耳數與續航力恢復之關係：

硫酸鎂莫耳數	0 對照組	0.025	0.050	0.075
起始電壓	2206	2247	2268	2230
續航力 (s)	182	234	263	427
續航力恢復 (%)	71.9%	92.5%	103.9%	168.7%

圖三、硫酸鎂莫耳數與續航力之關係：



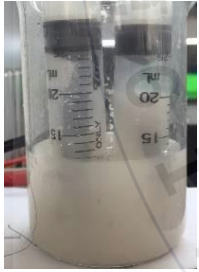


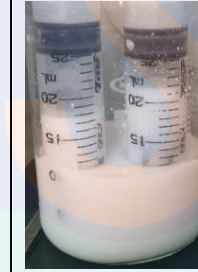
圖四、加入硫酸鎂莫耳數與平均續航力：



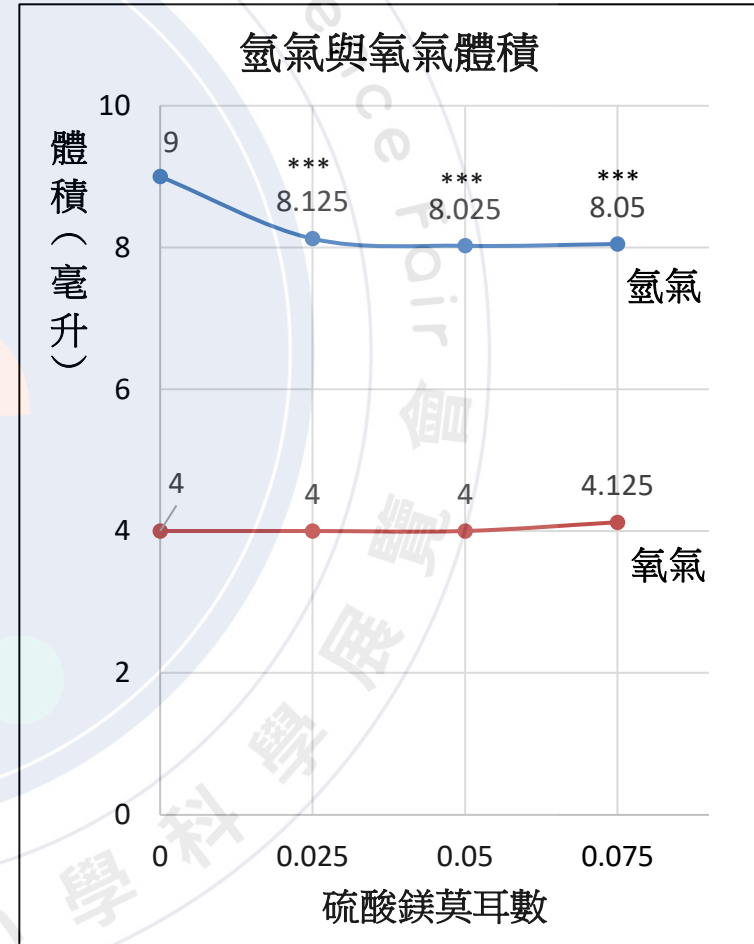
研究結果與討論

實驗三：不同濃度硫酸鎂，對充電時兩極氣體的生​​成速率之影響

表七、氣體收集數據：

硫酸鎂莫耳數	0 (對照組)	0.025	0.050	0.075
負極氫氣平均體積 (mL)	9 mL	8.13 mL	8.025 mL	8.05 mL
P-value		P=0.000423	P=0.000151	P=0.000151
正極氧氣平均體積 (mL)	4 mL	4 mL	4 mL	4.12 mL
代表照片				

圖五、硫酸莫耳數與充電時氫氣(負極)、氧氣(正極)生成的體積關係：



研究結果與討論

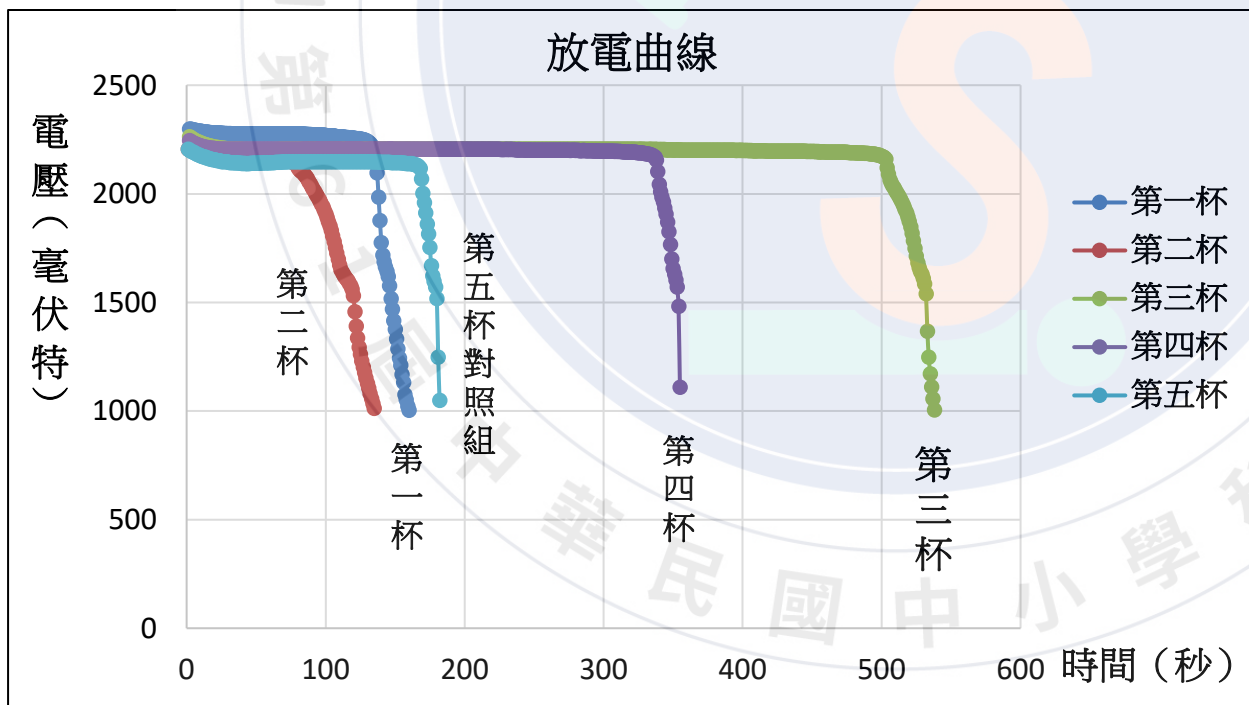
實驗四：探討硫酸鎂在不同時機點加入電解液，對續航力的影響



表八、硫酸鎂在不同時機點加入電解液對續航力的影響：

硫酸鎂加入時機點	續航力 (s)	續航力(%) 與實驗一的5次 (253秒) 比較
第一杯	160	63.2%
第二杯	136	53.7%
第三杯	538	212.6%
第四杯	355	140.3%
第五杯 (對照組)	172	67.9%

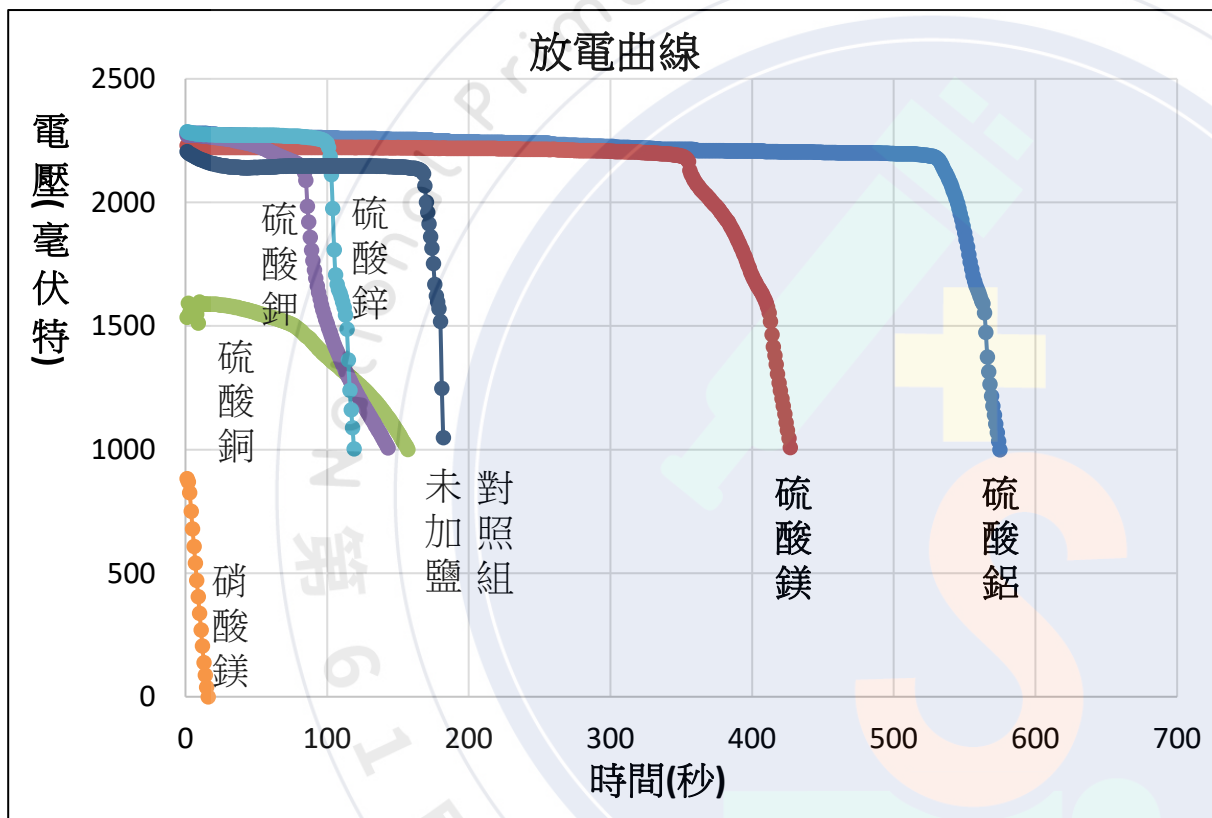
圖六、硫酸鎂在不同時機點加入電解液，其放電曲線圖：



研究結果與討論

實驗五：探討失效電池在充電前，加入不同鹽類，對續航力的影響

圖七、不同鹽類加入電解液，其放電曲線圖：



表十、充放電後極板外觀變化：

鹽類	電池組	極片外觀 左負、右正
硫酸鉀		
硫酸鋁		
硫酸鎂		
硫酸銅		










表九、不同鹽類加入電解液對續航力的影響：

鹽類	對照組	硝酸鎂	硫酸銅	硫酸鉀	硫酸鋅	硫酸鎂	硫酸鋁
起始電壓	2206	883	1536	2272	2286	2230	2280
續航力 (s)	182	16▲	157	142	118	427	575
續航力 (%) 與實驗一的 5 次 (253 秒) 比較	71.9%	6.3%	62%	56.1%	46.6%	168.7%	227.3%

研究結果與討論

實驗六：探討硫酸鎂對已硫化的鉛蓄電極片之影響

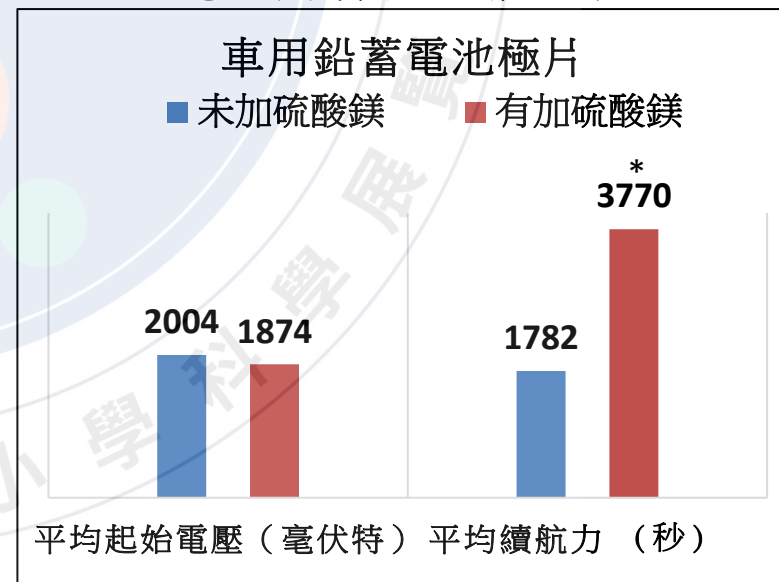
表十一、車用鉛蓄電池，極片表面構造：

車用電瓶	充電前	未加硫酸鎂 充電後	加入 0.075 莫耳 硫酸鎂充電後
極片外觀			
負極			
正極			

表十二、車用鉛蓄電池極片，
平均電壓與平均續航力：

車用鉛蓄電池極片	未加硫酸鎂	加入 0.075 莫耳硫酸鎂	P-value
平均起始電壓 (mV)	2004	1874	P=0.1538
平均續航力 (s)	1782	3770	P=0.0235

圖八、車用鉛蓄電池極片，
電壓與續航力關係圖：

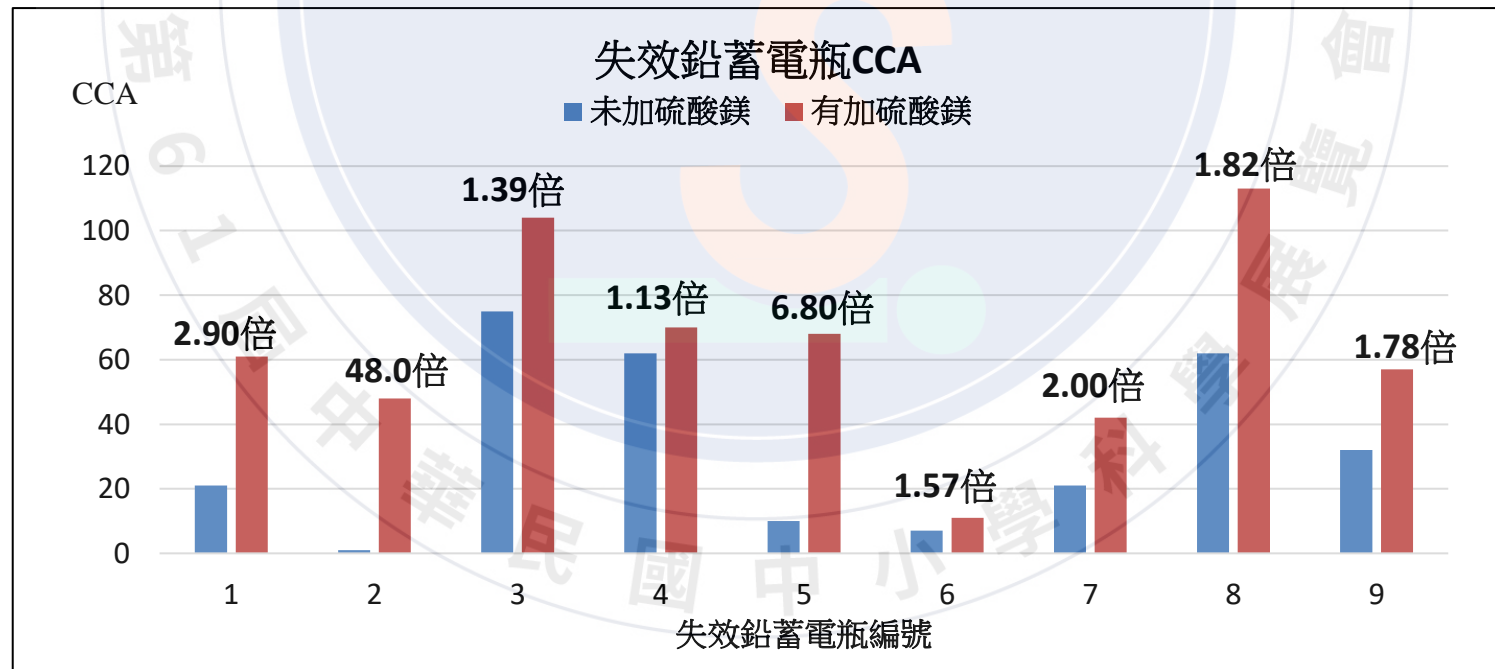


研究結果與討論

實驗七：探討硫酸鎂對已失效的車用鉛蓄電瓶之恢復效果

表十三&圖九、失效鉛蓄電瓶加入硫酸鎂前後，其CCA變化：

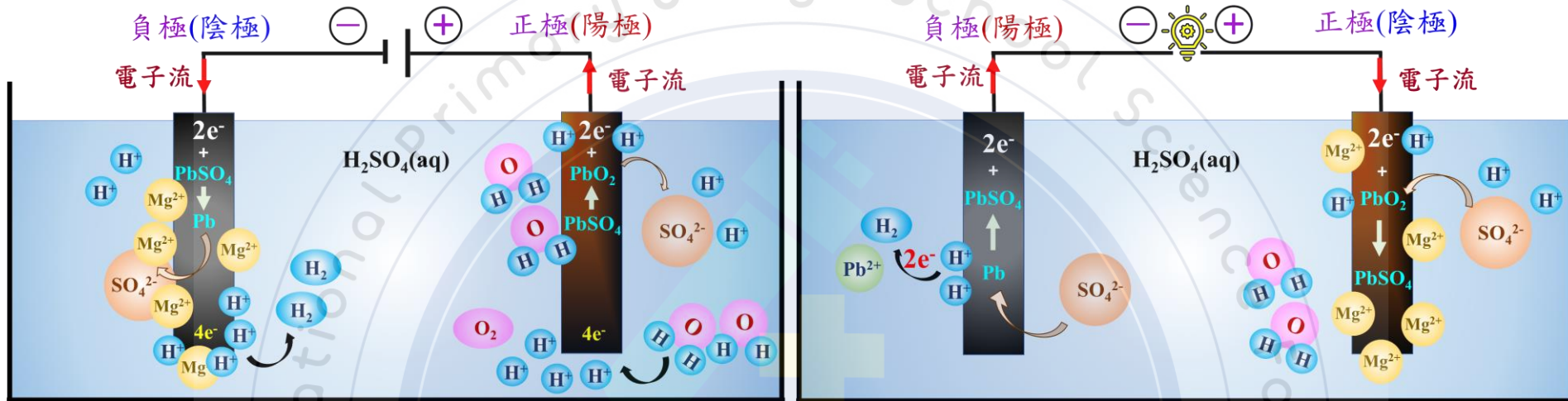
失效鉛蓄電池編號		1	2	3	4	5	6	7	8	9
容量 CCA (A)	原廠標準	95	356	356	356	370	370	370	380	590
	充電前 a	6	188	5	6	4	183	54	4	125
	充電後 b	27	189	80	68	14	190	75	66	157
	加硫酸鎂充電前 c	29	189	11	32	14	180	63	24	109
	加硫酸鎂充電後 d	90	237	115	102	82	191	105	137	166
硫酸鎂作用 CCA 增加倍率 (d-c)/(b-a)		2.90	48.0	1.39	1.13	6.80	1.57	2.00	1.82	1.78



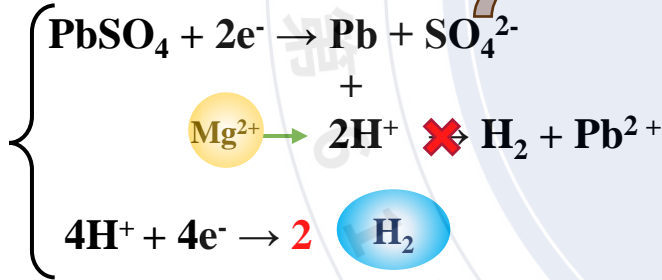
硫酸鎂在鉛蓄電池中的可能作用機制

加 MgSO₄ 充電

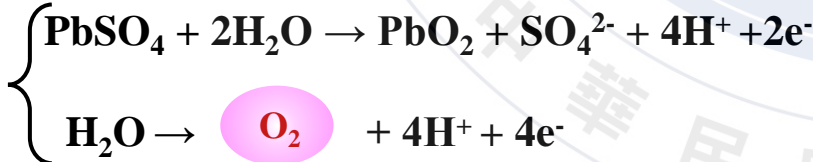
加 MgSO₄ 放電



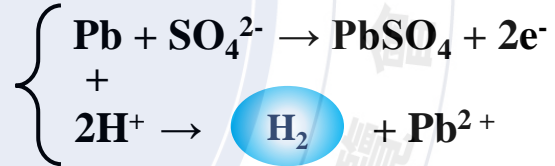
負極(陰極)



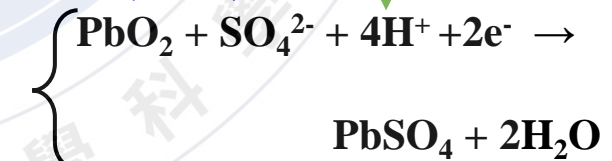
正極(陽極)



負極(陽極)



正極(陰極)



MgSO₄(s)
單斜晶系

參考資料

1. 陳敏睿、賴彥廷 (2016)。不斷電系統鉛酸電池活化再生應用分析。科學工業園區廠務技術研討會。
2. M. Venkateswarlu, T. Balusamy, K. S. N. Murthy, M. Jagadish and S. Vijayanand (2018). Effect of magnesium sulfate on the electrochemical behavior of lead electrodes for lead acid batteries. De Gruyter Open, Published online.