

電池用鋁陽極材料與其應用於一次性鋁空氣電池之研究 The study of aluminum anodes in an alkaline aqueous electrolyte and applications in primary Al-air batteries

林孟昌^{1,*}、吳俊星¹、薛康琳^{1,2}、鍾佳君¹、陳祈彰¹、張峻齊³
Meng-Chang Lin¹, Chun-Hsing Wu¹, Kan-Lin Hsueh^{1,2},
Chia-Chun Chung¹, Chi-Chang Chen¹ and Chun-Chi Chang³

¹ 工業技術研究院綠能與環境研究所

¹ Green Energy & Environment Research Laboratories,
Industrial Technology Research Institute

*E-mail: MengChangLin@itri.org.tw

² 國立聯合大學能源工程學系

² Department of Energy and Resources,
National United University

³ 國立清華大學材料工程學系

³ Department of Materials Science and Engineering,
National Tsing Hua University

經濟部能源局計畫編號: 102-D0109

摘要

本研究之目的為開發具高能量密度且可長期存放之一次性鋁空氣電池，選用數種具不同成分組成之商用鋁合金與高純度純鋁(99.999 wt.%(5N Al))作為研究對象。實驗結果指出 AA(Aluminum Association)1050 與 5N Al 具有相對穩定之電化學特性，搭配 KOH 水溶液電解液與披覆 Pt/C 觸媒空氣電極之條件下進行放電，AA1050 之能量密度為 672 Wh/kg；5N Al 之能量密度則可達近 3,000 Wh/kg。本研究利用 AA1050 與 5N Al 作為陽極材料製備數種一次性鋁空氣電池原型，放電電壓介於 2.5-5.5V，放電時間可從數小時至數天，具潛力可應用作為緊急照明裝置電源與充電器用途。

關鍵字詞：鋁、空氣電池、陽極、緊急照明

Abstract

This work explores primary aluminum air batteries with high energy density and long-term storage. Several commercial aluminums and a high-purity aluminum (99.999 wt.%(5N Al)) were selected for investigation. Experimentally, AA1050 and 5N Al exhibited relatively stable electrochemical behaviors. Using KOH aqueous solution as electrolyte and Pt/C-loaded carbon paper as air cathode, AA1050 and 5N Al showed energy densities of 672 Wh/kg and ~3,000 Wh/kg, respectively. AA1050 and 5N Al were assembled into prototype Al-air batteries. The discharge voltages of those prototype batteries were 2.5-5.5V. The discharge times of those prototype batteries could be varied from several hours to days, which are promising power sources for emergency lighting systems and charger applications.

Keywords: Aluminum, Air battery, Anode, Emergency lighting

1. 前言

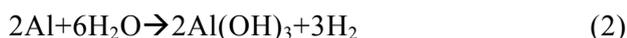
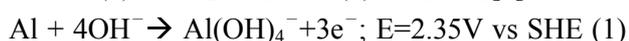
在 2011 年 3 月 11 日東日本大地震巨大海嘯不但造成當地電力系統損壞，又同時導致福島核災，在海嘯與核災發生後的數週內，由於當地電網遭到破壞加上日本當地開始實行地區計畫性停電，讓手電筒與收音機等電器用品的需求量大增。這樣的情境讓方便取得之一次性乾電池(包括：鋅錳電池、鎳氫電池等)的重要性受到大家重視。目前，一次性乾電池不論是在緊急照明與可

攜式電子產品緊急供電皆具有高度應用價值，且已經建立龐大的市場規模。但傳統一次性乾電池於某些特定存放環境(40-70 °C)與長期儲存(數年)等條件下，會發生電池漏液與自放電現象，導致使用時無法保證可以順利工作，存放不當之一次性乾電池外觀如圖 1 所示。目前仍有部分電力使用情境是傳統一次乾電池無法涵蓋。因此開發在某些特定存放環境(40-70 °C)與長期儲存(數年)後仍能工作之高信賴性一次電池系統為本研究之重點。



圖 1. 存放不當之一次性乾電池外觀

鋁空氣電池(Aluminum air battery)是透過金屬鋁作為燃料和空氣作用發電的電池。它的陽極是鋁金屬，陰極是多孔的碳粉和碳纖維的複合材料。鋁和碳材都很輕，陰極所需的反應物(氧氣)直接由空氣取得，電池組理論能量密度可達 8,100 Wh/kg [1]。鋁電極於鹼性溶液中之化學反應方程式如式(1)之放電反應與式(2)產氫反應[2]所示。



鋁空氣電池實際能量密度已超出 300 Wh/kg，是商用鉛酸電池(30~45 Wh/kg)的 9 倍，鎳氫電池(50~90 Wh/kg)的 4 倍以上。此外，鋁金屬材料成本僅為鎳金屬的 1/7 價格(Al: 0.58€/kg, Ni: 4.44€/kg) [3]，未來在量產上的材料成本較為低廉。鋁金屬的耗用(地殼含量 8.13% [2])與回收再生並不是商業化的障礙，電池發電後的剩餘產物主成分為氫氧化鋁或氧化鋁，可以透過回收再利用，由於氫氧化鋁或氧化鋁為自然界存在之礦物，就算直接拋棄對環境生態也沒有影響，是高環境親合性之電池系統。

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[2,4]，利用機械式更換鋁電極與電解液來達到充電重覆使用的目的(Mechanical Recharge)，但因氫氧化鋁回收再生製程過於耗能等等問題，並未能大量

商業化。且鋁空氣電池一旦開始放電後就只能透過將陽極移除才能中斷反應，但這樣的特性適用於不常使用，但一旦啟動後就必須持續供電之緊急照明或充電裝置。另外，鋁於水解時伴隨著氫氣生成反應也造成裝置設計上的困難。

目前世界上鋁空氣電池仍處於研發階段，實用上仍以一次性鋅空氣電池為主。國內開發鋅金屬空氣電池的廠商中：異能科技(eVionyx)開發作為可攜式充電器緊急備用電源使用[5]；先勁科技(APET)則是從事電動車用電源的開發[6]，且目前已於新加坡 Ubin 島上的微電網內裝置一次性鋅空氣電池做為備用電力用途。國外的發展主要處於電動車電源的研發階段[1,7]。因此，如果能採用能量密度更高的鋁空氣電池取代鋅空氣電池，金屬空氣電池在於上述電力應用環境下將會有更高的競爭力。

本研究的構想是將鋁空氣電池應用在緊急照明系統或 3C 電子產品充電，目標為一次使用。採用商業化鋁合金與高純度鋁金屬作為陽極材料，用以瞭解不同合金之鋁材之放電特性。後續搭配商用空氣觸媒電極與鹼性電解液組成全電池研究其放電行為。本研究也針對手電筒、充電器與緊急照明裝置等載具設計對應之電池原型，並測試其實際使用狀況。

2. 實驗步驟

本實驗所使用之鋁材料包括商用 AA (Aluminum Association) 1050、1100、5052、6061 與 7075 等鋁合金，另外還有純度為 99.999 wt.% 之純鋁(5N Al)等六種材料，其化學成分組成如表 1 所示。電解液則為 4 M 的 KOH 水溶液，視情況會添加 ZnCl_2 作為氫氣抑制劑。陰極為商用空氣電極(Johnson Matthey)，表面塗佈的觸媒為 Pt/C，觸媒使用量為 0-1 mg/cm^2 (代號: JM 0-JM 1.0)。放電裝置之配置圖如圖 2 所示，鋁材與空氣電極的反應面積為 5 cm × 5 cm，此裝置使用的電解液(4 M KOH)量為 4-8 mL，放電電流密度為 2 mA/cm^2 。

表 1. 數種鋁合金之化學成分組成(wt.%)

Material	Zn	Mg	Cu	Cr	Fe	Si	Ti	Ni	other	Al	
5N	—	0.55*	<0.4*	0.01*	0.38*	1.59*	0.03*	—	0.01*	<0.01*	>99.999
AA1050	<0.05	<0.05	<0.05	—	<0.40	<0.25	<0.03	—	—	—	>99.50
AA1100	<0.10	—	0.05-0.20	—	<1.00	—	—	—	—	<0.15	>99.00
AA5052	0.10	2.20-2.80	0.10	0.15-0.35	0.40	0.25	—	0.10	—	<0.15	Bal.
AA6061	<0.25	0.80-1.20	0.15-0.40	0.04-0.35	<0.50	0.40-0.80	<0.15	0.2-0.7	—	<0.15	Bal.
AA7075	5.10-6.10	2.10-2.90	1.20-2.00	0.18-0.28	<0.50	<0.40	<0.20	—	0.13	<0.15	Bal.

* in ppm

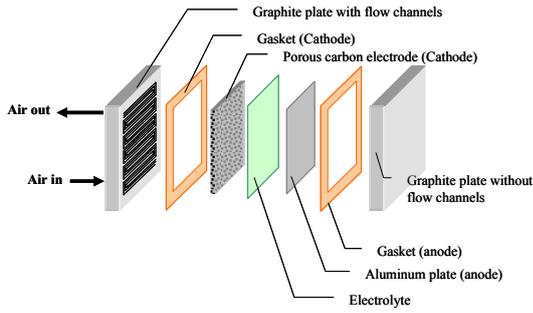


圖 2. 鋁空氣電池放電裝置示意圖。

3. 結果與討論

圖 3(a)為數種鋁材經 0 至 1.6 V 動電位循環五次後之 I-V 曲線圖。5N Al 經過循環後之 I-V 曲線幾乎都重疊在一起。相較之下，AA5052 與 1050 的 I-V 曲線則是略為分散。AA 1100、6061 與 7075 經過動電位循環後，I-V 曲線分佈更為分散。5N Al 經五次動電位掃描後，OCV(open-circuit voltage)降幅約 2.6%，其他鋁材的 OCV 降幅約 9%–16%，如圖 3(b)所示。

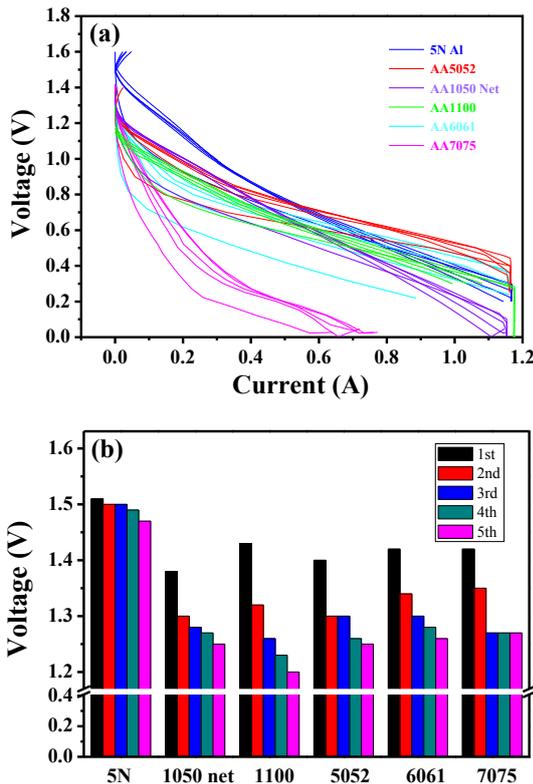


圖 3. 數種鋁材之(a)I-V 循環測試結果; (b)I-V 循環測試後電位降低情況。

由動電位循環掃描結果得知，5N Al、AA1050 與 5052 鋁材有較穩定的電化學特性，因此後續組裝成全電池進行定電流密度放電，放電結果如

圖 4 所示。圖 4 顯示使用 5N Al、AA1050 與 5052 鋁材之全電池開路電位分別為：5N Al: 1.56 V、AA1050: 1.40 V、AA5052: 1.38 V，開路電位的差異可能是由於合金元素添加量不同所造成，合金元素之氧化還原電位皆較鋁低。以 5N Al 作為陽極全電池的放電時間可長達約 15,000 秒，AA1050 作為陽極的全電池之放電時間約 8,000 秒，AA5052 陽極的放電時間約達 4,000 秒。5N Al 在放電平坦區的放電電壓約 1.3 V，較 AA1050 與 AA5052(約 1.1 V)高約 0.2V。能量密度之計算單位為 Wh/Kg，僅考慮鋁陽極，5N Al 的能量密度約為 1,222 Wh/kg，AA1050 的能量密度為~400 Wh/kg。

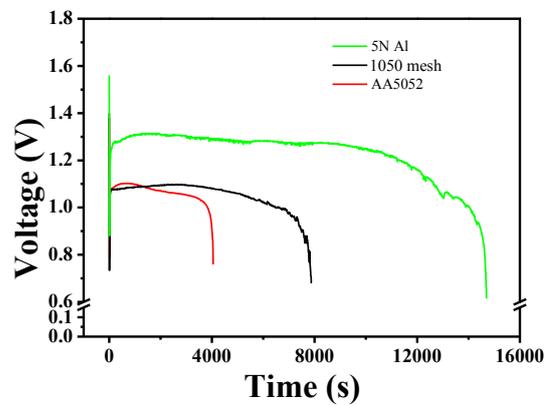


圖 4. 5N Al、AA1050 與 AA5052 分別作為陽極於 2 mA/cm² 電流密度下之電壓對於時間之圖形。陰極為無塗佈觸媒之碳紙，電解液為 3 mL KOH 水溶液。

放電實驗後發現 5N Al 試片表面生成一層白色膜層，如圖 5 所示。透過電阻值量測得知，未生成白色膜層之區域之間導電，白色膜層區域與未生成白色膜層部分之間則不導電，此白色膜層可能是由不導電的的氫氧化物或氧化物所構成。推測試片表面生成此白色絕緣層導致全電池之內阻過大，為全電池無法持續進行放電之主要原因。

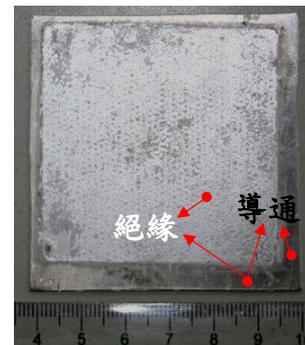


圖 5. 放電測試後之 5N Al 表面觀察結果，反應區域為 5 cm × 5 cm。

圖 6(a)為 AA1050 作為陽極的全電池之放電結果。相較於未披覆 Pt/C 之空氣電極，採用披覆 Pt/C 觸媒之碳紙(JM0.1–JM1.0)作為空氣電極的全電池之放電電壓提升了約 0.2 V 左右。Pt/C 披覆量 0.1 mg/cm² 的情況下對於全電池之開路與放電電壓即有顯著提升，全電池之開路電壓由 1.09 V (JM0)上升至 1.30 V (JM0.1)，如圖 6(a)所示。採用 JM 1.0 作為陰極之全電池的放電電壓為 1.33V 與 JM0.1 僅差異 0.03V，增加 Pt/C 的披覆量對於電壓提升影響有限，且對於放電時間的延長也無明顯助益，未來實務操作上使用 JM0.1 作為陰極即可。使用披覆 Pt/C 之空氣電極，可使 AA1050 之陽極能量密度由 440 Wh/kg (JM0)提升至 557 Wh/kg (JM0.3)–672 Wh/kg (JM0.1)，如圖 6(b)所示。

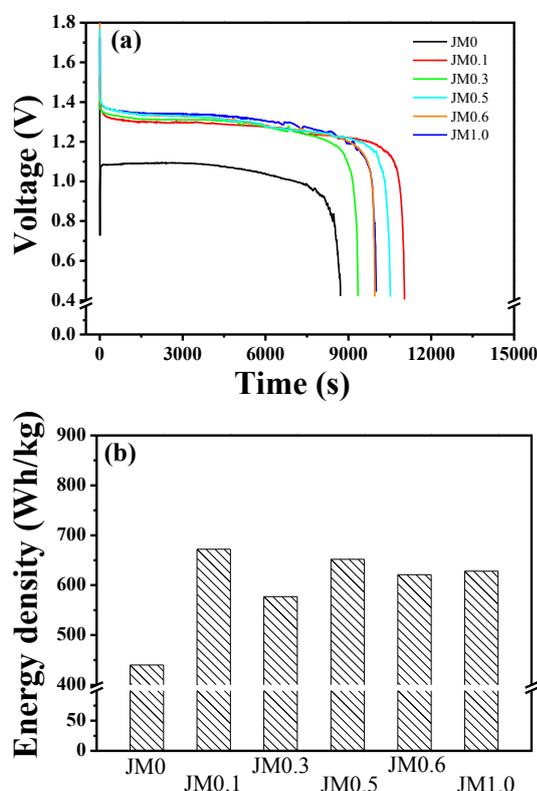


圖 6. AA105 作為陽極之全電池採用不同 Pt/C 披覆量之空氣電極，於 2 mA/cm² 電流密度下之(a)放電電壓對應放電時間之曲線圖形；(b)陽極放電能量密度計算結果(僅考慮鋁材消耗重量)。空氣電極之 Pt/C 觸媒塗佈量為 0–1.0 mg/cm² (JM0–JM1.0)，電解液為 3 mL KOH 水溶液。

圖 7(a)為 5N Al 作為陽極的全電池之放電結果。相較於無披覆 Pt/C 之碳紙，使用披覆 Pt/C 的碳紙(JM0.1–JM1.0)作為陰極的全電池之放電電壓提升了約 0.3–0.4V，提升效果較 AA1050 作

為陽極的結果要來的好。另外，與 AA1050 作為陽極的全電池一樣，0.1 mg/cm² 的 Pt/C (JM0.1) 披覆量即可顯著提升全電池的放電電壓(由 1.34 V (JM0)上升至 1.65 V (JM0.1))。同樣的，Pt/C 的披覆量多寡對於全電池的放電電壓提升效果有限，因此 5N Al 於未來實務操作，如只是要提升 Cell 電位，使用 JM0.1 作為陰極即可。與 AA1050 作為陽極的全電池之放電結果(圖 6(a))不同的是，在於 25,000 秒放電後有披覆 Pt/C 的全電池的放電電位會有上升的現象(圖 7(a))，目前仍無法解釋導致此現象的原因。5N Al 陽極 (1,267 Wh/kg)的能量密度較 AA1050(440 Wh/kg) 高約 2.9 倍左右(詳見圖 6(b)與圖 7(b)做比較)。採用披覆 Pt/C 的碳紙做為陰極，可顯著提升鋁陽極的能量密度，以 5N Al 為例，由原本 1,267 Wh/kg (JM0)最高可提高至 2,934 Wh/kg (JM0.3)，如圖 7(b)所示。

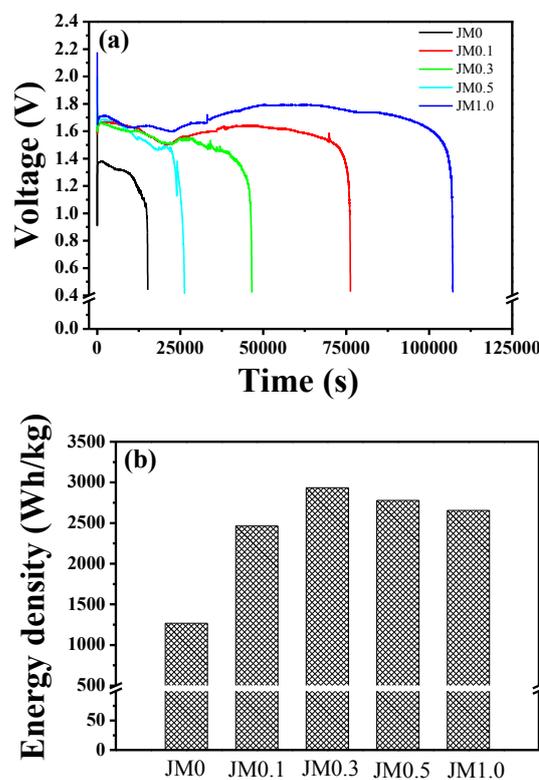


圖 7. 5N Al 作為陽極之全電池採用不同 Pt/C 披覆量之空氣電極，於 2 mA/cm² 電流密度下之(a)放電電壓對應放電時間之曲線圖形；(b)陽極放電能量密度計算結果(僅考慮鋁材消耗重量)。空氣電極之 Pt/C 觸媒塗佈量為 0–1.0 mg/cm²，電解液為 5–6 mL 之 KOH 水溶液。

基於前述之實驗結果，本研究嘗試製作可應用於各種載具之鋁空氣電池原型。圖 8(a)為名片型鋁空氣電組之外觀，使用 AA1050 作為陽極，

電池功率為 0.1 W，在工作電壓 3.5–1.8 V 的範圍內可驅動 LED 手電筒發光約 42 小時，放電電壓對應時間曲線如圖 8(b)所示。

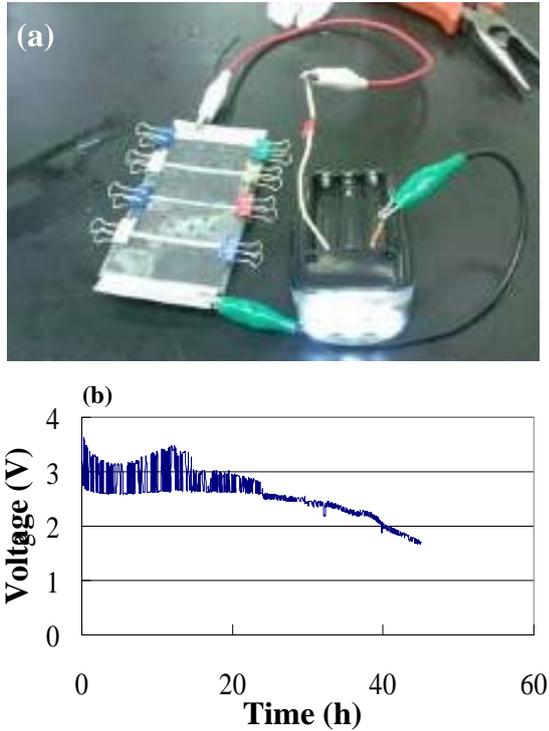


圖 8. (a)工研院綠能所自製之鋁空氣原型電池，外型尺寸為名片大小，功率為 0.1W，可用於驅動 LED 手電筒；(b)鋁空氣電池驅動 LED 手電筒時電壓對應放電時間之曲線圖。

圖 9(a)為可應用於作為緊急手機充電器之鋁空氣電池原型，電池尺寸約為 12 cm × 6 cm × 2 cm，使用 5N Al 作為陽極，Pt/C 塗佈量 0.1 g/cm² 之空氣電極作為陰極，4M KOH 作為電解液。圖 9(b)為電池放電電壓與功率對應不同放電電流之曲線圖，其工作功率最高可達 1.6 W，此鋁空氣電池可用於手機充電(3.7 V, 800 mAh)，電池之電容量超過 400 mAh。

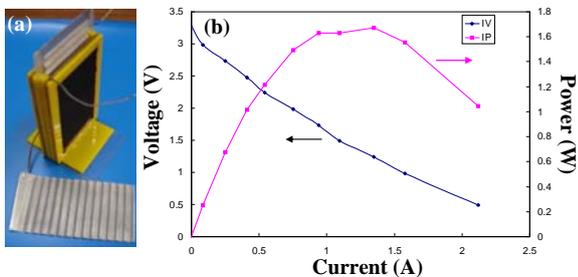


圖 9. (a) 工研院綠能所自製之鋁空氣原型電池外觀，功率為 1.6 W；(b)電池放電電壓與功率對應不同放電電流之曲線圖。

圖 10(a)為鋁空氣電池原型在 100 mA 放電電流下，放電電壓相對於放電時間之曲線圖。由圖 10(a)可知此鋁空氣電池原型之放電電壓約介於 4.5–5.5V 之間，總放電時間可長達 770,000 秒(約 9 天)。此鋁空氣電池(圖 10(b)右下方)驅動 LED 故障警示三角架之情況如圖 10(b)所示，此三角架之耗電電流約介於 100–200 mA 之間，鋁空氣原型電池可提供三角架連續放電約 15 小時。由實驗結果可知，在定電流放電下，鋁空氣電池可提供較長的放電時間。

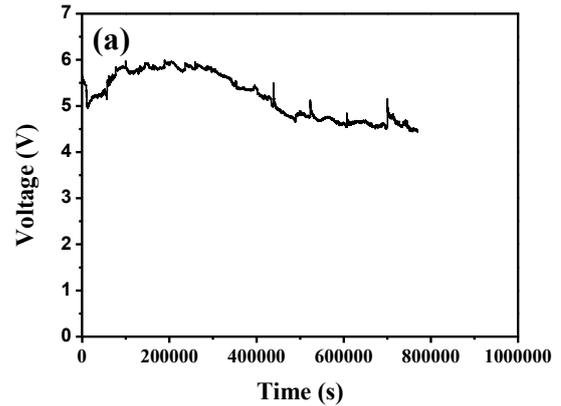


圖 10. (a)鋁空氣電池原型於 100 mA 放電電流下放電電壓對應放電時間之曲線圖；(b)鋁空氣電池原型(圖右下方)驅動 LED 故障警示三角架。

4. 結論

由動電位掃描實驗結果得知，5N Al 與 AA1050 具有相對穩定之電化學特性。放電過程中於鋁基材表面逐漸生成之絕緣氫氧化物或氧化物層為導致鋁空氣電池放電終止之主要原因。導入高純度鋁金屬(99.999 wt.% (5N Al))或披覆 Pt/C 觸媒(0.1 mg/cm²)之空氣電極皆可提高鋁空氣全電池之開路(或放電)電位。高純度 5N Al 陽極搭配塗佈量 0.3 mg/cm² Pt/C 空氣電極之全電池能量密度可達~3,000 Wh/kg。鋁金屬空氣電池

具備高能量密度與可長期存放等特點，鋁電極與空氣電極於大氣環境中極穩定，因此放電反應前如將電解液妥善存放，待需要反應時再將其與陽極與陰極混合即可達成長期存放目的，具潛力取代部分傳統一次性乾電池作為緊急照明裝置與充電器之電力來源。

5. 誌謝

本研究為經濟部能源局資助之計畫(編號：102-D0109)，特此致上感謝之意。

6. 參考文獻

- [1] S. Yang and H. Knickle, Design and analysis of aluminum/air battery system for electric vehicles, *J. Power Sources* 112 (2002) 162-173.
- [2] Qingfeng Li, Niels J. Bjerrum, Aluminum as anode for energy storage and conversion: a review, *Journal of Power Sources* 110 (2002) 1-10.
- [3] <http://www.metalprices.com/>
- [4] K.F. Blurton and A.F. Sammells, Metal/air batteries: their status and potential – a review, *Journal of Power Sources*, 4 (1979) 263 – 279
- [5] http://www.evionyx-taiwan.com/product_view.asp?TPID=0#
- [6] <http://salamanderian.blogspot.com/>
- [7] X. Zhang, S.H. Yang, and H. Knickle, Novel operation and control of an electric vehicle aluminum/air battery system, *J. Power Sources* 128 (2004) 331-342.