

## 鋅空氣電池中抑制劑對鋅陽極緩蝕之統整研究

### Study on effect of inhibitors to the corrosion of zinc anode in zinc-air battery

杜景順\*、孫乃文、蔡明瞭、劉文龍

Jing-Shuen Du\*, Nai-Wen Sun, Ming-Liau Tsai and Wen-Lung Liu

國立勤益科技大學化工與材料工程系

Department of Chemical and Materials Engineering,  
National Chin-Yi University of Technology

E-mail: jsdo@ncut.edu.tw

#### 摘要

鋅已被用作幾種鹼性電池的陽極材料，如鋅-二氧化錳，鋅-氫氧化鎳，鋅-氧化銀，鋅-空氣電池。在含鋅的鹼性電池中，添加汞可以提高析氫過電位，進而抑制鋅的腐蝕，而被作為一種有效的抑制劑。然而由於其毒性，限制了它在電池中的應用。因而需要大力開發替代汞的抑制劑。

在文獻中曾探討，在鹼性溶液中聚乙二醇 600、聚山梨醇酯 20、咪唑、十二烷基苯磺酸鈉、十六烷基三甲基溴化銨，被用來作為抑制腐蝕劑。本文針對此五種抑制劑在鋅空氣電池中對鋅陽極緩蝕做出統整比較。

**關鍵字詞：**鋅、腐蝕抑制、抑制劑、鹼性電池

#### Abstract

Zinc has been used as anode materials for several alkaline batteries, such as zinc-manganese dioxide, zinc-nickel hydroxide, zinc-silver oxide, and zinc-air. The most effective way to solve this problem is to introduce corrosion inhibitors to the electrolyte solution. In the past, mercury was used as a successful inhibitor because it can enhance the over-potential of hydrogen evolution and thus inhibit the corrosion of zinc. Since mercury is now forbidden to be used in batteries due to its toxicity, environment-friendly substitutes for mercury need to be developed.

In previous reports, polyethylene glycol 600 (PEG 600), polysorbate 20 (Tween 20), imidazole(IMZ), sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS) and cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) were used as composite corrosion inhibitor of zinc in alkaline solution respectively. In this paper, we compared the inhibition performance of the five inhibitors to the corrosion of zinc anode in zinc-air battery.

**Keywords:** Zinc、Corrosion inhibitor、Inhibitor、Alkaline battery

#### 1. 前言

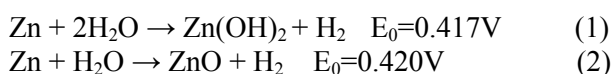
近二十年來，科技快速發展，許多電子工具漸漸改為可攜式的產品，如行動電話、及筆記型電腦等許多設備對電源的要求愈加嚴格，要精緻、要能容納到設備中、要能在一寬廣溫度範圍內運作且要高度可靠。加上人們越來越重視環境的污染問題，希望以電能代替石化燃料作為車輛用能源，便於將污染源集中管理，以減少空氣污染。這種種的需求，使得人們對高能量密度電池的需求更加殷切，但目前商業上使用的電池效能表現仍然有待改善，使很多高科技產品的使用受到限制，於是電池的研究又再度變成熱門的領域。

電池的種類繁多，包括鉛酸電池、鋅錳乾電池、鎳鎘電池、鎳氫化物電池、離子電池、鋅空氣電池等等。其中鋅空氣電池是現今所有以電解液為基礎的電池系統中比能量最高者，它基本上結合了鹼性電池的陽極技術，及燃料電池的薄膜空氣電極技術，其陰極反應，是使用空氣為反應物，而不是包含在電池中的原料，使得電池能夠空出更多空間來容納陽極材料，因此相對於其他電池能有很高的比能量。表1.列出多種電池的性能特性，鋅空氣電池在比能量上有優異的性能。[1]

表 1. 電池技術規格比較[2]

電池種類	比能量 (Wh/Kg)	比功率 (W/Kg)	能量效率 (%)	循環壽命	成本 (US\$/kWh)
鉛酸	35-50	150-400	>80	100-500	60-120
鎳鎘	40-60	80-150	75	800	250-350
鎳鐵	50-60	80-150	65	1500-2000	200-400
鎳氫	70-95	200-300	70	750-1200	200-350
鎳鋅	55-75	170-260	70	300	100-300
鎳溴	70-85	90-100	65-75	500-2000	200-250
鈉硫	150-240	230	85	800+	250-450
鋅空氣	120-220	30-80	60	600+	90-1200
鋰硫化鐵	100-130	150-250	80	1000+	110
鋰離子	80-130	200-300	>95	1000+	200
鋰高分子	110	250	>75	800+	>500

鋅在電解液中並不穩定，容易和電解液反應，造成腐蝕及生成氫氣，而減短電池儲存壽命。反應式如下：



在室溫時 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 穩定，但當溫度超過 $35\sim 45^\circ\text{C}$ 時，則沒有 $\text{ZnO}$ 來的穩定。在鹼性溶液中反應產物隨濃度不同而不同，在低濃度時( $4\sim 6.5\text{M}$ )沉澱物為 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 結晶，在高濃度時(大於 $7.5\text{M}$ )沉澱物為 $\text{ZnO}$ 。[3]

由以往實驗結果顯示，固體 $\text{ZnO}$ 粒子沉澱在鋅電極表面亦有催化鋅腐蝕反應的作用。解決方法是在鋅極中加入 $10\text{ wt}\%$ 以下的保護劑減緩腐蝕的發生。此一過程也可稱為氫氣抑制，在過去是以加入約 $10\%$ 汞使鋅形成鋅汞齊，因環境保護意識高漲，汞將被禁止使用，而目前抑制鋅極腐蝕方法，大致上分為兩類

添加無機添加劑，這是為了提高氫氣過電位，如  $\text{Pb}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{In}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{Hg}$ 。腐蝕電流( $\log i_0$ )小者，或者添加無機重鉻酸鹽，形成鉻鹽保護膜使氫氣無法產生，添加方式如下兩種：

(1) 添加於電極中：於鋅極中添加 $\text{TiO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ni}(12\%)$ 及 $\text{K}_2\text{CrO}_7$ 等等皆可抑制鋅的腐蝕。但若加入 $\text{Mn}$ 、 $\text{Fe}$ 可降低氫氣過電位。[4]

(2) 添加於電解液中：加入 $\text{ZnO}$ ,  $\text{CaCO}_3$ 以及 $\text{CaO}$ [5]的效果為佳。

添加有機添加劑，這類化合物大部分具有下列幾種情形特徵：

(1) 帶有長鏈的烷基:此化合物將吸附在鋅極上形成一種抑制的效應，此吸附層可以防止 $\text{Zincate ion}$ 的電化學還原。

(2) 帶有 $-\text{OH}$ :因為 $-\text{OH}$ 可以與水分子形成氫鍵，而阻擾他們到達電極表面，以防止 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2$ 的反應。在電解液中加入 $\text{EDTA}$ 時，會形成 $\text{Zn}(\text{EDTA})$ 錯合物，此時會增加腐蝕[6]，但若加入 $\alpha\text{-DPG}$ ,  $2,4\text{-Dinitrophenol}$ ,  $\text{PEG}$ ,

$\text{Tripropylene glycol}$ 及 $\text{diaminepyridine}$ 等等，皆可抑制腐蝕。

本研究主要是針對 $\text{PEG 600}$ ,  $\text{Tween 20}$ [7],  $\text{IMZ}$ [8],  $\text{SDBS}$ [9-10],  $\text{CTAB}$ [10-11]，此五種抑制劑在鋅空氣電池中對鋅陽極緩蝕做出統整比較。

## 2. 實驗

### 2.1 實驗藥品

1. 氫氧化鉀 (Potassium hydroxide, KOH)，試藥特級，SHOWA
2. 聚乙二醇 600 (Polyethylene glycol, PEG 600)，昭和一級，SHOWA
3. 聚山梨醇酯 20 (Polysorbate, Tween 20)，昭和一級，SHOWA
4. 咪唑 (Imidazole, IMZ)，99+%，ACROS
5. 十二烷基苯磺酸鈉 (Sodium dodecyl benzene sulfonate, SDBS)，95+%，TCI
6. 十六烷基三甲基溴化銨 (Cetyl trimethyl ammonium bromide, CTAB)，99+%，ACROS
7. 鋅片 (Zinc foil)，99.98%，ALFA
8. 石墨 (Graphite)，Vulcan XC72，CABOT
9. 二氧化錳 (Manganese IV oxide,  $\text{MnO}_2$ )，98%，ALFA
10. 聚四氟乙烯 (Polytetrafluoroethene, PTFE)，60%，ALDRICH

### 2.2 實驗裝置

#### 2.2.1 空氣電極之製備

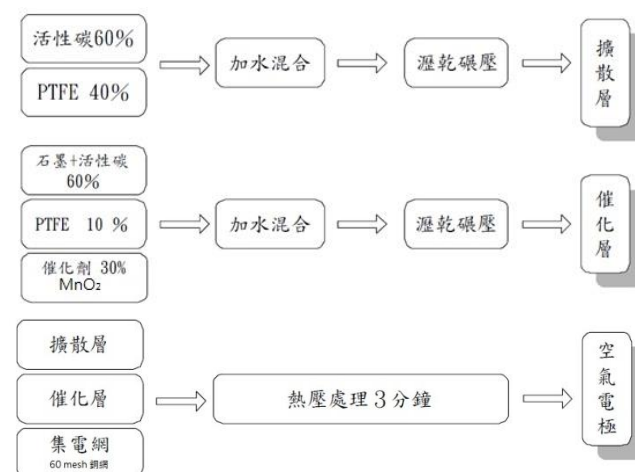


圖 1. 空氣電極之製備過程示意圖

### 2.2.2 組裝鋅空氣電極

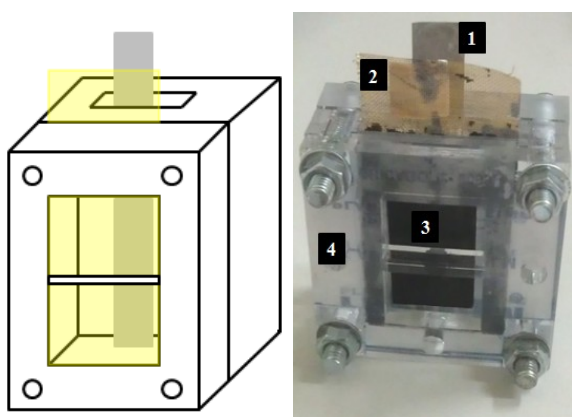


圖 2. 鋅空氣電極之示意圖

- 1.陽極(鋅片)
- 2.陰極(空氣電極)
- 3.空氣電極擴散層
- 4.腔體

### 2.2.3 參考電極之製備

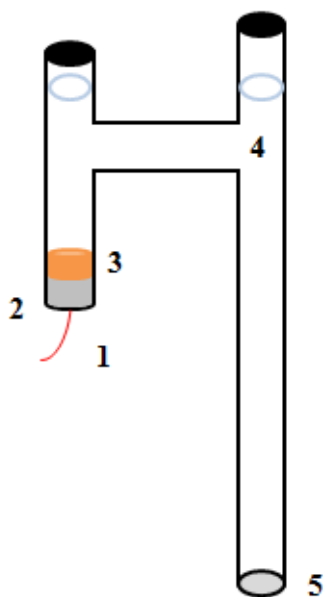


圖 3. H 型參考電極結構示意圖

- 1.白金絲
- 2.水銀
- 3.氧化汞
- 4.電解質溶液(3M KOH)
- 5.多孔性燒結玻璃片

### 2.2.4 電化學分析方法(三電極系統)

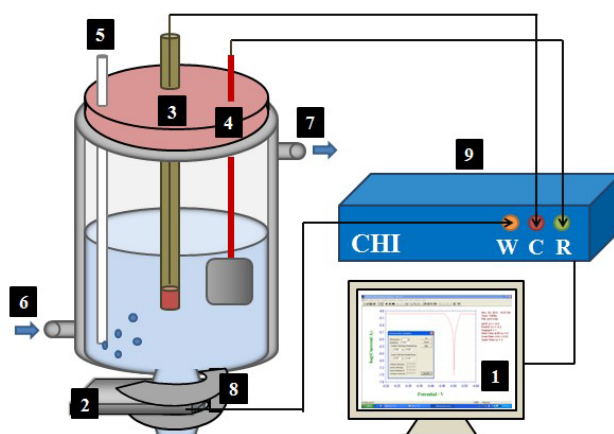


圖 4. 製備三電極系統裝置

- 1.數據分析(電腦)
- 2.工作電極(鋅片)
- 3.參考電極(Hg/HgO/3M KOH)
- 4.相對電極(白金)
- 5.進氣口
- 6.恆溫水槽(進水口)
- 7.恆溫水槽(出水口)
- 8.不鏽鋼圓球磨砂接頭夾
- 9.電化學分析儀(CHI-618A)

### 2.3 實驗步驟

- 1.配製 3M 氫氧化鉀溶液，當作基礎電解液。
- 2.在基礎電解液中配製各種不同濃度的抑制劑，如表 2。

表 2.配製各種不同濃的度抑制劑

PEG 600	Tween 20	IMZ	SDBS	CTAB
0.3 wt%	0.3 wt%	0.3 wt%	0.2 g/L	0.2 g/L
0.2 wt%	0.2 wt%	0.2 wt%	0.1 g/L	0.1 g/L
0.1 wt%	0.1 wt%	0.1 wt%	0.05 g/L	0.05 g/L
0.05 wt%	0.05 wt%	0.05 wt%	0.025 g/L	0.025 g/L
0.01 wt%	0.01 wt%	0.01 wt%	0.01 g/L	0.01 g/L

- 3.腐蝕電化學分析。
- 4.連續放電測試。
- 5.析氫測試。

### 3. 結果與討論

#### 3.1 腐蝕電化學分析

PEG 測試結果如圖 5 與表 3 所示，由表 3 中可知 PEG 濃度在 0.1 wt% 時，擁有最小的腐蝕電流密度  $67.5 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

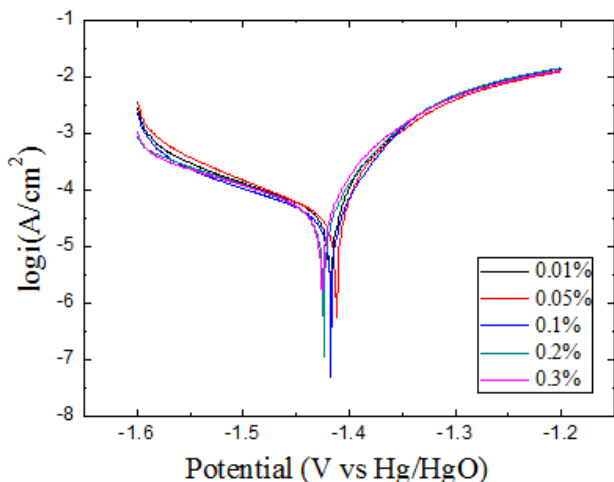


圖 5. 不同濃度的 PEG 之腐蝕性質測試

表 3. 不同濃度的 PEG 之腐蝕性質測試

濃度 (wt%)	腐蝕電位 (V)	腐蝕電流密度 ( $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )
0.01	-1.417	94.1
0.05	-1.412	88.8
0.1	-1.417	67.5
0.2	-1.424	78.4
0.3	-1.425	96.9

Tween 測試結果如圖 6 與表 4 所示，由表 4 中可知 Tween 濃度在 0.1 wt% 時，擁有最小的腐蝕電流密度  $51.7 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

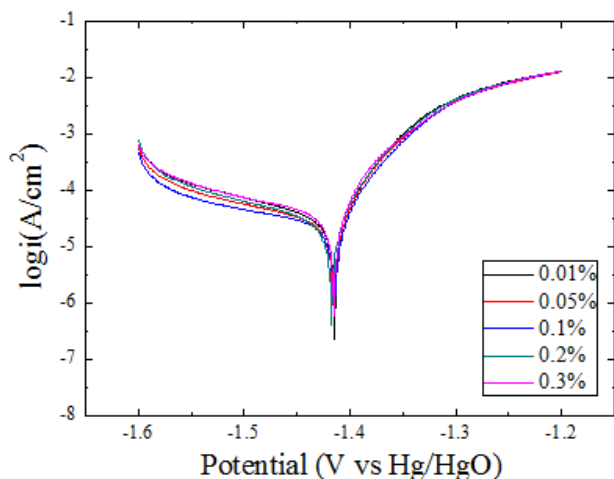


圖 6. 不同濃度的 Tween 之腐蝕性質測試

表 4. 不同濃度的 Tween 之腐蝕性質測試

濃度 (wt%)	腐蝕電位 (V)	腐蝕電流密度 ( $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )
0.01	-1.414	65.9
0.05	-1.415	55.1
0.1	-1.414	51.7
0.2	-1.417	53.0
0.3	-1.415	73.5

IMZ 測試結果如圖 7 與表 5 所示，由表 5 中可知 IMZ 濃度在 0.1 wt% 時，擁有最小的腐蝕電流密度  $91.0 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。IMZ 是兩性物質與在氫氧化鉀電解液形成的咪唑鉀鹽。咪唑鹽具有氮原子，而氮具有對鋅約束能力，這可證實有抑制陽極腐蝕。[8]

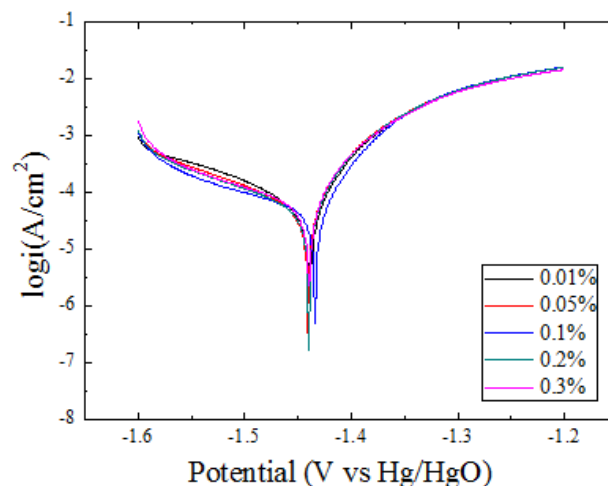


圖 7. 不同濃度的 IMZ 之腐蝕性質測試

表 5. 不同濃度的 IMZ 之腐蝕性質測試

濃度 (wt%)	腐蝕電位 (V)	腐蝕電流密度 ( $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )
0.01	-1.439	106.2
0.05	-1.441	98.5
0.1	-1.434	91.0
0.2	-1.440	95.9
0.3	-1.440	104.7

SDBS 測試結果如圖 8 與表 6 所示，由表 6 中可知 SDBS 濃度在  $0.025 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  時，擁有最小的腐蝕電流密度  $76.1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。ZnO 薄膜存在於 SDBS 表面活性劑下，晶體形狀會有巨大的變化，這表明帶負電荷的基團 ( $\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{SO}_3^-$ ) 與鋅表面形成新的薄膜來抑制腐蝕。[9-10]

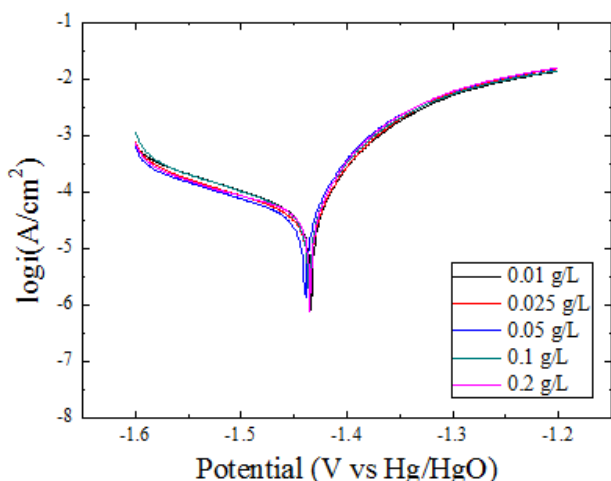


圖 8. 不同濃度的 SDBS 之腐蝕性質測試

表 6. 不同濃度的 SDBS 之腐蝕性質測試

濃度 (g·L <sup>-1</sup> )	腐蝕電位 (V)	腐蝕電流密度 (μA·cm <sup>-2</sup> )
0.01	-1.434	85.6
0.025	-1.435	76.1
0.05	-1.439	78.4
0.1	-1.436	87.3
0.2	-1.435	96.7

CTAB 測試結果如圖 9 與表 7 所示，由表 7 中可知 CTAB 濃度在 0.025 g·L<sup>-1</sup> 時，擁有最小的腐蝕電流密度 66.8 μA·cm<sup>-2</sup>。CTAB 帶正電荷的基團(C<sub>19</sub>H<sub>42</sub>N<sup>+</sup>)會促使 Zn<sup>2+</sup> 形成較緻密的 ZnO，是由於 CTAB 會影響晶體生長模式和鋅鈍化方式，而達到抑制鋅腐蝕。[10-11]

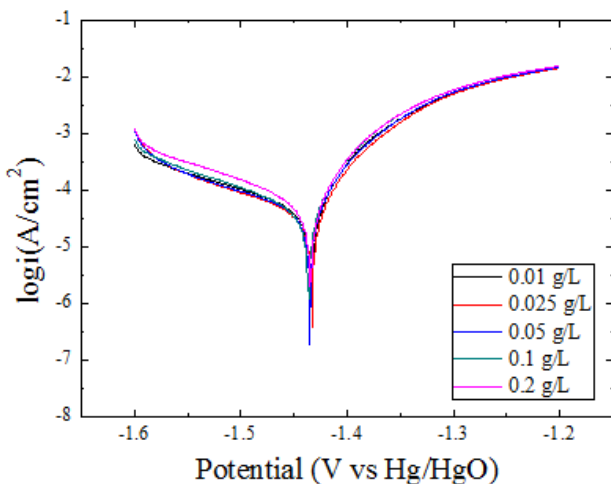


圖 9. 不同濃度的 CTAB 之腐蝕性質測試

表 7. 不同濃度的 CTAB 之腐蝕性質測試

濃度 (g·L <sup>-1</sup> )	腐蝕電位 (V)	腐蝕電流密度 (μA·cm <sup>-2</sup> )
0.01	-1.434	91.9
0.025	-1.433	66.8
0.05	-1.435	78.5
0.1	-1.436	93.0
0.2	-1.435	109.8

統整五種抑制劑結果如圖 10 與表 8 所示，由表 8 可知五種抑制劑中，以 Tween 擁有最佳的抑制腐蝕能力。PEG 與 Tween 為非離子界面活性劑，而 Tween 的極性比 PEG 強，所以優先吸附在鋅表面，而抑制效果也會比 PEG 來的顯著。[7]

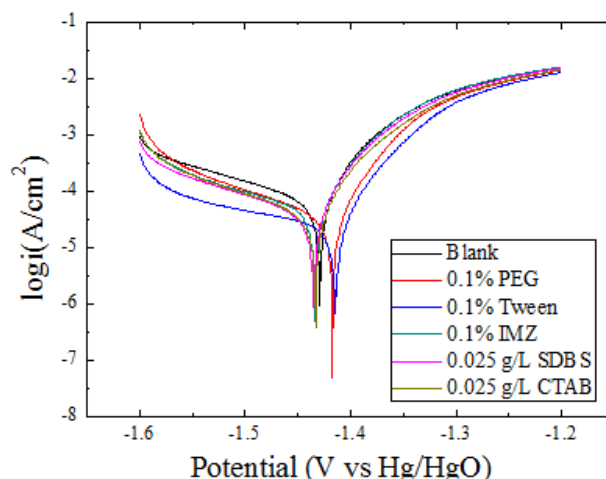


圖 10. 各種最佳濃度抑制劑之腐蝕性質測試

表 8. 各種最佳濃度抑制劑之腐蝕性質測試

抑制劑	Blank	PEG	Tween	IMZ	SDBS	CTAB
腐蝕電位 (V)	-1.429	-1.417	-1.414	-1.434	-1.435	-1.433
腐蝕電流密度 (μA·cm <sup>-2</sup> )	152.8	67.5	51.7	91.0	76.1	66.8
抑制效率 (%)	-	55.8%	66.2%	40.4%	50.2%	56.3%

$$\text{抑制效率} = \frac{\text{無添加劑腐蝕電流密度} - \text{有添加劑腐蝕電流密度}}{\text{無添加劑腐蝕電流密度}}$$

### 3.2 連續放電測試

各種抑制劑的連續放電測試結果如圖 11 與表 9 所示，由表 9 可知放電容量 PEG 與 Tween 比 Blank 提升 4.7%，而 IMZ、SDBS 與 CTAB 可提升 14.7%、15.1% 與 16.0%，而以 CTAB 擁有最大的放電容量。

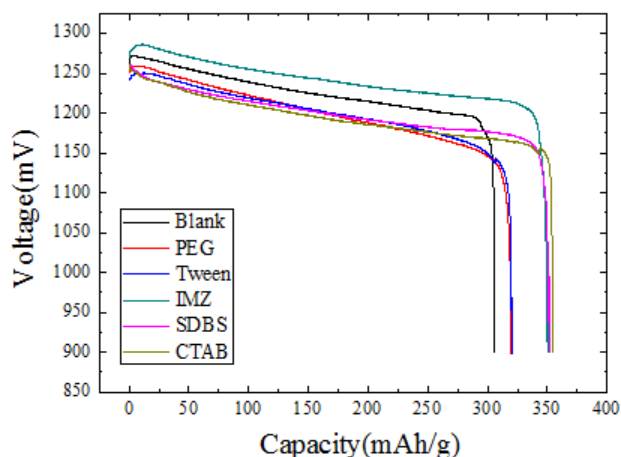


圖 11. 各種最佳濃度抑制劑之連續放電測試

表 9. 各種最佳濃度抑制劑之連續放電測試

抑制劑	Blank	PEG	Tween	IMZ	SDBS	CTAB
電容量 (mAh·g <sup>-1</sup> )	305.73	319.98	320.21	350.76	351.96	354.65
提升效率 (%)	-	4.7%	4.7%	14.7%	15.1%	16.0%

### 3.3 析氫測試

各種抑制劑的陰極極化測試結果如圖 12 所示，由圖 12 電壓從 -1.4 V 到 -1.6 V，可知抑制氫氣產生順序，Tween > IMZ > PEG > CTAB > SDBS > Blank，而以 Tween 擁有最佳的抑制氫氣生成能力。

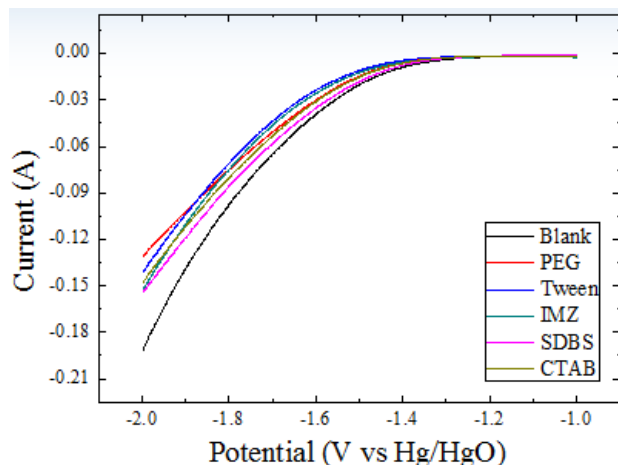


圖 12. 各種最佳濃度抑制劑之析氫測試

## 4. 結論

本研究將過去文獻中曾提到的抑制劑，做出一系列比較。首先找尋五種抑制劑的最佳抑制濃度，因濃度太低會造成抑制劑在鋅陽極披覆不

均，而濃度太高會影響基礎電解液，本文成功尋找到各種抑制劑最佳濃度 PEG(0.01 wt%)、Tween(0.01 wt%)、IMZ(0.01 wt%)、SDBS(0.025 g/L)、CTAB(0.025 g/L)。腐蝕電化學測試中，Tween 擁有最佳抑制腐蝕能力。連續放電測試中，CTAB 擁有最大的放電容量。析氫測試中，Tween 擁有最佳的抑制氫氣生成能力。

## 5. 參考文獻

- 高振裕，鋅空氣電池系統之陽極與電解液基本性質研究，碩士論文，國立清華大學 (1999)。
- 洪傳獻，鋅空氣電池技術及其在電動車的應用研討 (1999)。
- David Linden, Handbook of Batteries, McGraw-Hill Publishing Company, New York (1994).
- Sang-Min Lee, Yeon-Joo Kim, Seung-Wook Eoma, Nam-Soon Choi, Ki-Won Kim, Sung-Baek Cho. Improvement in self-discharge of Zn anode by applying surface modification for Zn-air batteries with high energy density. Journal of Power Sources 227 (2013) 177–184.
- T. Katan, J. Electrochem. Soc., 126(1979)1835.
- Kevin G. Boto, J. Electrochem. Soc., 77(1997)1
- Man Liang, Hebing Zhou, Qiming Huang, Shejun Hu, Weishan Li. Synergistic effect of polyethylene glycol 600 and polysorbate 20 on corrosion inhibition of zinc anode in alkaline batteries. J Appl Electrochem 41:991–997 (2011).
- Hebing Zhou, Qiming Huang, Man Liang, Dongsheng Lv, Mengqing Xu, Hong Li, Weishan Li. Investigation on synergism of composite additives for zinc corrosion inhibition in alkaline solution. Materials Chemistry and Physics 128 (2011) 214–219.
- JiLing Zhu, YunHong Zhou, CuiQin Gao. Influence of surfactants on electrochemical behavior of zinc electrodes in alkaline solution. Journal of Power Sources 72 (1998) 231–235.
- Robab Khayat Ghavami, Zahra Rafiei, S. Mojtaba Tabatabaei. Effects of cationic CTAB and anionic SDBS surfactants on the performance of Zn-MnO<sub>2</sub> alkaline batteries. Journal of Power Sources 164 (2007) 934–946.
- Hanxi Yang, Yuliang Cao, Xiping Ai, Lifan Xiao. Improved discharge capacity and suppressed surface passivation of zinc anode in dilute alkaline solution using surfactant additives. Journal of Power Sources 128 (2004) 97–101.

- polyethylene glycol 600 and polysorbate 20 on corrosion inhibition of zinc anode in alkaline batteries. *J Appl Electrochem* 41:991–997 (2011).
8. Hebing Zhou, Qiming Huang, Man Liang, Dongsheng Lv, Mengqing Xu, Hong Li, Weishan Li. Investigation on synergism of composite additives for zinc corrosion inhibition in alkaline solution. *Materials Chemistry and Physics* 128 (2011) 214–219.
9. JiLing Zhu, YunHong Zhou, CuiQin Gao. Influence of surfactants on electrochemical behavior of zinc electrodes in alkaline solution. *Journal of Power Sources* 72 (1998) 231–235.
10. Robab Khayat Ghavami, Zahra Rafiei, S. Mojtaba Tabatabaei. Effects of cationic CTAB and anionic SDBS surfactants on the performance of Zn-MnO<sub>2</sub> alkaline batteries. *Journal of Power Sources* 164 (2007) 934–946.
11. Hanxi Yang, Yuliang Cao, Xinping Ai, Lifan Xiao. Improved discharge capacity and suppressed surface passivation of zinc anode in dilute alkaline solution using surfactant additives. *Journal of Power Sources* 128 (2004) 97–101.