

行政院國家科學委員會專題研究計劃結案報告

添加劑對鋅電極在氫氧化鉀溶液中電化學溶解及鈍化影響之研究

Effects of Additives on the Electrochemical Dissolution and Passivation of Zinc in KOH Electrolyte Solutions

計劃編號: NSC 89 - 2214 - E032 - 015

執行期間: 89 年 8 月 1 日至 90 年 7 月 31 日

(延期至 91 年 1 月 31 日)

計劃主持人: 張裕祺 淡江大學化工系

一、中文摘要

本研究探討無機添加劑(如 K_2HPO_4 、 $KBrO_3$ 及 $Ca(OH)_2$)於 KOH 溶液中對鋅之陽極溶解及鈍化的影響。研究示明 K_2HPO_4 及 $Ca(OH)_2$ 的加入可稍微提昇鈍化電位; 而 $KBrO_3$ 的加入則沒有助益, 反而會降低鈍化電位。就陽極溶解速率而言, K_2HPO_4 的加入會降低反應電流; 而添加 $KBrO_3$ 及 $Ca(OH)_2$ 在低濃度時則會小幅提高鈍化電流值。

溫度效應方面, 研究的結果顯示添加劑的加入會使活化能產生改變。濃度效應方面: (1) K_2HPO_4 的濃度愈高, 鈍化電流愈低; 另外, Tafel 斜率在前半段是隨濃度的增加而增大, 後半段則由於膜已生長, Tafel 斜率幾乎不受濃度的影響; (2) $KBrO_3$ 則是在低濃度時, 鈍化電流隨濃度的增加而上升, 不過, 濃度超過臨界值後, 鈍化電流反而下降; (3) $Ca(OH)_2$ 則隨濃度的提高, 鈍化電流增大, Tafel 斜率亦增大。KOH 濃度效應方面是 KOH 濃度的提高可降低前半段的 Tafel 斜率。在流力效應部份, 轉速增加, 質傳上升, 電流值相應提高。本研究亦估算各系統的反應階數值及探討鋅電極表面形態和操作條件的關係(依

SEM)。

關鍵詞: 鋅-空氣電池、鋅陽極溶解、鈍化、無機添加劑

Abstract

The present experimental study investigated the effects of additives K_2HPO_4 , $KBrO_3$ and $Ca(OH)_2$ on the anodic dissolution and passivation of zinc in KOH solutions. Introduction of K_2HPO_4 increased passivation potentials slightly, but decreased anodic dissolution rates. Adding $KBrO_3$ decreased the passivation potential, but increased the peak current. The addition of $Ca(OH)_2$ raised both passivation potential and peak current slightly.

Experimentally, it was found that the activation energy changed with the addition of additives. The effects of the concentration of K_2HPO_4 were as follows: the higher the concentration, the lower the peak current. Tafel slopes at lower potentials increased as the concentration of K_2HPO_4 increased. However, Tafel slopes at higher potentials were essentially independent of concentration of additives used. The effects of $KBrO_3$ were more complicated. When $KBrO_3$ concentration was lower than a critical value, the peak current increased with the concentration of $KBrO_3$. The peak current measured in

Ca(OH)₂-containing solutions increased with increasing Ca(OH)₂ concentration. The effect of rotation rate was also examined. Generally, mass transfer was enhanced as rotation rate was increased. The peak current density increased with the rotation rate, but the Tafel slope decreased with increasing rotation rates. Reaction orders of the above-mentioned systems have also been estimated. The morphology of the reacted zinc electrodes was also examined.

Keywords: Zinc-air battery, Zinc anodic dissolution, Passivation, Additive

二、緣由與目的

鋅電極在氫氧化鉀溶液中的電化學溶解程序是個兼具基本研究與應用價值的課題。現階段有一些初步的實驗顯示若干添加劑對鋅的陽極溶解有所影響，例如曾有若干研究探討 HPO₄²⁻ 對鋅之腐蝕電位的影響，但尚未及於較高電位下的電化學溶解程序及鈍化的問題。這些問題的較深入了解可以增進鋅電極基本研究的知識，也將促進鋅-空氣電池的開發工作，很值得再深入探討。本研究主要是針對添加劑 KBrO₃，K₂HPO₄ 及 Ca(OH)₂ 探討其等於氫氧化鉀溶液中的效應。

三、研究方法

1. 電極表面處理

- (1) 先以絨布將電極表面磨光。
- (2) 用丙酮去除電極表面之油脂。
- (3) 用 1M 的 KOH 清理電極表面。
- (4) 以去離子水洗淨電極表面。

2. 電化學反應量測

實驗所用工作電極或為平板電極或為旋轉圓盤電極，其實驗步驟分述如下：

I. 平板電極：電極的反應面積為

0.25cm²，每次實驗所使用的溶液體積為 150mL。電化學量測分兩段進行。

(i) 循環伏安法

KOH 濃度為 1M 和 3M，添加劑有 KBrO₃，K₂HPO₄ 及 Ca(OH)₂ 三種。依下述順序進行比較研究：

(1) 在溶液為靜止的狀態下，以不同掃描電位測取含及不含添加物之極化曲線。

(2) 在溶液有磁石攪拌(500rpm) 的狀態下，以不同掃描電位測取含及不含添加物之極化曲線。

(ii) 準穩態動電位掃描

(1) KOH 為 1M，溫度為室溫(25°C)。依序以掃描電位 10mV/s→5 mV/s→2 mV/s 測取下列系統之極化曲線：

- a. 靜止+有及無添加物之溶液。
- b. 磁石攪拌(500rpm)+有及無添加物之溶液。

(根據實測結果顯示 5mV/s 為適用值。)

(2) 在磁石攪拌(500rpm)，掃描電位為 5mV/s 的條件下量測各程序變數的效應：

- 溫度
- 添加劑的濃度
- KOH 的濃度

II. 旋轉圓盤電極：電極反應面積為 0.0314cm²。實驗步驟同平板電極，除溫度、濃度 (KOH 及添加劑) 效應外，亦比較流力效應。

四、結果與討論

1. 純 KOH 溶液

不論是平板電極或旋轉圓盤電極，其峰電流在低電位掃描速度下，隨掃描速率之增快而增大，但在大約超過 50mV/s 之後，反而隨電位掃描速率的增快而下降。這應是通過膜擴散

限制介入的緣故。在鈍化電位方面，則皆隨著電位掃描速率的增快而往正的方向移動，如圖一所示。

2. KOH 溶液+K₂HPO₄ 添加劑

添加 K₂HPO₄，可使鈍化電位稍微地往正的方向移動；在峰電流方面，平板電極的結果是隨著添加劑的加入呈下降，但在旋轉圓盤電極部分則是沒有太大的變化。又操作條件的影響分述如下。

(a) 溫度效應

峰電流在溶液中隨著溫度的上升而增大。所求得的活化能在平板電極及旋轉圓盤電極皆具相同趨勢(但數值不同)：含 K₂HPO₄ 的溶液較純 KOH 溶液低。這顯示電極過程若干程度受制於電化學動力程序。

(b) K₂HPO₄ 濃度效應

峰電流隨著 K₂HPO₄ 濃度的增加而下降。在平板電極，鈍化電位幾乎不隨 K₂HPO₄ 濃度的提高而有所改變；但在旋轉圓盤電極，隨 K₂HPO₄ 濃度提高鈍化電位些微往更負的方向移動，如圖二所示。

此系統的 Tafel 斜率在前半部因生成的膜少且薄，所以斜率值較小，表示阻力較小；又 K₂HPO₄ 濃度愈低，斜率愈小，顯示阻力應與鋅和 K₂HPO₄ 之反應產物膜有關。在後半部則因膜生成量較多，Tafel 值相應升高，但與 K₂HPO₄ 濃度關係複雜，如表一所示。

(c) KOH 濃度效應

提高 KOH 濃度可提升反應電流及鈍化電位，方由 Tafel 斜率中可明顯看出，在前半段，Tafel 斜率是隨著 KOH 濃度的提高而下降，顯示提高 KOH 濃度有利反應進行，如表二所示。

(d) 流力效應

加快 RDE 轉速可提升質傳速率，使反應電流變大，而鈍化電位也隨轉速的增加而上升。Tafel 斜率的特徵，是轉速愈快，前半段的 Tafel 斜率愈小。

3. KOH 溶液+KBrO₃ 添加劑

加入 KBrO₃ 的效應不似 K₂HPO₄ 那麼有規律性。鈍化電位並未因 KBrO₃ 的加入而上升，反而呈現下降的情形；峰電流在 KBrO₃ 濃度低時(小於 0.05M)是隨著濃度的升高而上升，但在高濃度時由於競爭吸附的關係，電流值卻下降。各操作條件的影響如下述。

(a) 溫度效應

平板電極的實測結果是溫度在 288K~308K 之間，電流隨溫度的提高而上升，不過當溫度高於 318K，以後，電流反而下降。詳細如圖三所示。旋轉圓盤電極的結果亦相似，在 288K~318K 之間，隨溫度上升，電流亦上升，而溫度高於 318K 之後，電流反而下降。這些顯示 KBrO₃ 不宜於高溫下操作。推求低溫下的相應活化能，發現其和 K₂HPO₄ 一樣，主要受制於電化學動力程序。

(b) KBrO₃ 濃度效應

KBrO₃ 濃度低於 0.05M 時，Tafel 斜率隨 KBrO₃ 濃度的上升而下降；KBrO₃ 濃度大於 0.1M 時，Tafel 斜率值反而增大。如圖四所示。

(c) 流力效應

流力現象的特性和含 K₂HPO₄ 的系統相同。

4. KOH 溶液+Ca(OH)₂ 添加劑

峰電流及鈍化電位皆隨 Ca(OH)₂ 之濃度提高而上升。Tafel 斜率值則隨濃度提高而些許增大。至於活化能則較純 KOH 系統為低。

五、結論

添加 K_2HPO_4 可些許提升鈍化電位，但卻會明顯降低峰電流。 $KBrO_3$ 的影響則頗複雜，其溫度效應與添加劑濃度效應皆顯示存在有臨界值。 $Ca(OH)_2$ 可若干程度提昇鈍化電位及峰電流。流力(質傳)對三系統皆會影響極化特性。鋅電極的表面形態亦因添加劑及操作條件而異。

六、計劃成果自評

本研究之內容與原計劃相符，雖未 100% 達成原來預期目標。本研究顯示 $KBrO_3$ 及 $Ca(OH)_2$ 的初步結果有應用價值，若能進一步探究其機制，當可構成完整且有深度之學術研究成果，以發表於專業期刊。

七、參考文獻

- [1] Chang, Y.C., *Electrochim. Acta*, Vol.41, 2425-2432 (1996)
- [2] Lobnig, R. E. *et al. J Electrochem. Soc.*, Vol. 143, No. 5, 1539-1546 (1996)
- [3] Cai, M. *et al. J Electrochem. Soc.*, Vol. 143, No. 7, 2125-2131 (1996)
- [4] Zhang, X. G "Corrosion and Electrochemistry of Zinc", (1996)

圖一

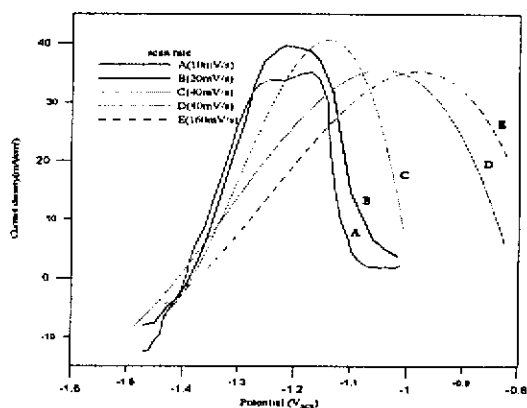


Fig. 4-1(a) The i-V curves at various scan rates. Plate electrode, [KOH]=1M, no additive, without stirring, 298K.

圖二

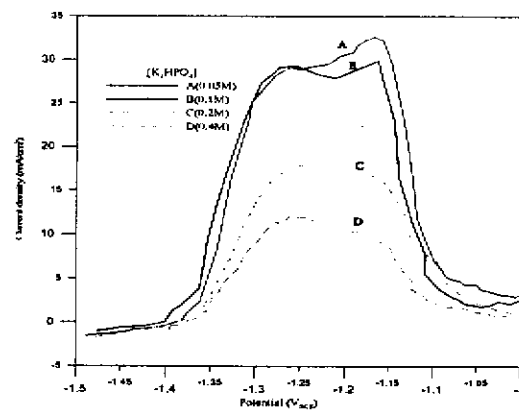


Fig. 4-2(a) The polarization curves with various concentrations of K_2HPO_4 in 1M KOH solutions. Scan rate 10mV/s, plate electrode, without stirring, 298K.

表一. Tafel slopes in KOH solutions with various concentrations of K_2HPO_4 . Plate electrode, [KOH]=1M, scan rate 5mV/s, with stirring(500rpm), 298K.

[K_2HPO_4]	0M	0.05M	0.1M	0.2M	0.4M
前半部 (V/decade)	0.025	0.033	0.05	0.05	0.08
後半部 (V/decade)	0.15	0.145	0.12	0.17	0.17

表二 Tafel slopes in solutions with various concentrations of KOH. [K_2HPO_4]=0.1M, scan rate 5mV/s, plate electrode, with stirring(500rpm), 298K.

[KOH]	0.5M	1M	2M	4M
前半部 (V/decade)	0.04	0.05	0.02	0.01
後半部 (V/decade)	0.16	0.12	0.10	0.112

圖三

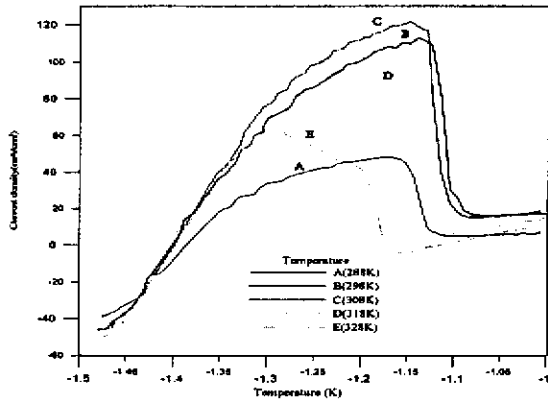


Fig. 4-13 The temperature effect in 0.1M KBrO_3 +1M KOH systems. Plate electrode, scan rate 5mV/s, with stirring(500rpm).

圖四

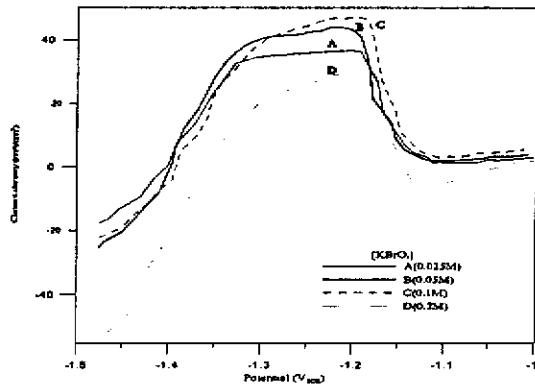


Fig. 4-12(a) The i-V curve in solutions with different concentrations of KBrO_3 , Plate electrode, [KOH]=1M, scan rate 10mV/s, without stirring, 298K.