

## 有機抑制劑對金屬空氣電池之陽極材料的腐蝕影響研究

王志華\*、洪耀宗、徐希白、林益全、林榮賜

### Effects of Organic Inhibitors on the Corrosion of Anode in Metal-air Battery

J. H. Wang\*, Y. T. Horng, H. P. Hsu, Y. C. Lin, R. S. Lin

#### 摘要

如何適度的抑制陽極金屬材料的自腐蝕速率，是金屬空氣電池研發的重要議題。本研究的前期結果已證實聚乙二醇(PEG)有機腐蝕抑制劑在極短時間內，可迅速影響鋅陽極在 8 M KOH 電解質中的陰極反應並且大幅降低其腐蝕速率。目前的研究目標則是利用電化學交流阻抗的長期監測與動態極化曲線測試，探討上述兩種有機抑制劑對於鋅陽極的保護效率之經時變化情形。實驗結果顯示，PEG600 的保護效率優於 PEG400。然而，PEG 有機抑制劑的保護效率在 10 天至 30 天之間會遽減約 16%，其原因明顯地與有機抑制劑的薄膜阻抗衰退有關。此外，PEG 有機抑制劑長期浸漬的保護效率劣化與電化學交流阻抗變化行為可適切地使用三種不同的模擬等效電路加以解釋。

關鍵詞：金屬空氣電池；鋅陽極；有機抑制劑；聚乙二醇；保護效率。

#### ABSTRACT

How to properly suppress the self corrosion rate of metal anode is an important topic in the research of metal-air battery. Our previous study has verified that the polyethylene glycol(PEG) can quickly affect the cathodic behaviors of Zn anode in 8 M KOH electrolyte and dramatically decrease the corrosion current within extremely short time. The goal of this present research is to utilize the variation of protection efficiency of PEG with immersion time by the methods of long-term monitoring of the electrochemical impedance as well as the potentiodynamic polarization curves measurements. The results indicated that the protection efficiency of the PEG600 is superior to the PEG400. However, the protection efficiency of PEG organic corrosion inhibitors can make a reduction of about 16% hurriedly during the period from 10 days to 30days. This decline of protection efficiency of organic inhibitors is obviously related to the degradation in their impedances. Moreover, according to changes in impedance characteristics during the long term immersion, three different equivalent circuits were proposed to explain the degradation in protection efficiency of PEG organic inhibitors.

Keywords: Metal-air battery; Zn anode; Organic inhibitor; Polyethylene glycol; Protection efficiency.

## 1. 前言

由於全球性的能源危機與環保政策日益嚴峻，再生能源與低污染訴求乃成為本世紀能源議題的研發主軸。繼太陽能源之後，氫能源儼然已是目前最炙手可熱的獎勵研發焦點。然而，氫能燃料電池迄今仍然有安全顧慮、基礎設施建立及法規訂定等重大問題亟待克服。金屬空氣電池是目前之電解質電池系統中之單位重量可供電能最高者，由於結合了氫能燃料電池的空氣電極製作技術，利用外界空氣的擴散進入電池作為電池反應所需燃料，因而也可泛稱為燃料電池中的一種。金屬空氣電池除了安全可靠之外，還具備了低材料成本與易回收低污染等優點。鋅、鋁與鎂皆可用作金屬空氣電池的陽極材料；其中，尤以鋅空氣電池的發展應用較為成熟。為了提高氧化鋅在 KOH 中的溶解度以防止電池極化現象，一般鋅空氣電池使用的 KOH 濃度可高達 8 M。然而，鋅在強鹼性電解質中易於腐蝕的特性也造成了電池的自放電現象與保存壽命(Shelf life)減短問題。已有許多研究<sup>[1-7]</sup>探討鋅在鹼性溶液中的溶解與鈍化反應並證實其腐蝕反應屬於陰極控制；亦即，陰極的氫氣釋放速率決定了鋅的腐蝕速率。因此，在鋅中添加合金元素以提高氫氣的過電壓並阻礙氫氣的產生，乃是抑制鋅在鹼性溶液中腐蝕的有效途徑。以往被研究的抑制氫氣添加劑主要包括 Hg、Cd、PbO、Sn、In、Ti 與 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等。其中，尤以 Hg 早期廣被業界用於鹼性一次電池之中，作為抑制鋅陽極腐蝕的合金添加元素。然而，上述添加劑多半會引起重金屬污染環境的問題。

大體而言，鋅在鹼液中腐蝕抑制的研發主軸分為合金元素調整以及有機腐蝕抑制劑兩個方向。適當的合金元素除了可以抑制鋅的腐蝕速率之外，還可提供鋅陽極更緻密的結構或更好的導電度以提高電池性能。例如，根據最近的研究文獻<sup>[8]</sup>，La 元素的添加使得 Zn-La 合金電池陽極具有較低的腐蝕速率與最佳的循環壽命(Cycle life)。然而，添加合金元素的材料改質研究成本及困難度畢竟相對較高；另一方面，添加腐蝕抑制劑則是一般防蝕工程中常用之方便手段。有機抑制劑是藉由 $\pi$ 軌域、靜電或化學吸附於金屬表面以達到減少氫氣產生的效果。迄今已有許多研究專注於尋找理想的有機抑制劑，冀能使鋅陽極在鹼性電池靜置時既不腐蝕，而當電池運

作時卻又不妨礙電池的放電性能或循環壽命。1994 年 Kordesh 等人<sup>[9]</sup>發現聚乙二醇(Polyethylene glycol, PEG)等某些有機抑制劑在鹼性電池運作狀態中具良好效果。近來相關之研究亦顯示，PEG600<sup>[10-12]</sup> 與 PEG400<sup>[13]</sup>在高濃度 KOH 溶液中比其他的有機抑制劑具更佳的減緩鋅腐蝕效果。

本研究的先期實驗結果不但證實 0.2% PEG600 或 0.2% PEG400 在極短時間內可迅速影響鋅陽極在 8 M KOH 電解質中的陰極反應同時大幅降低其腐蝕速率<sup>[14]</sup>，而且也顯示 PEG 有機抑制劑不但不會影響金屬空氣電池之空氣電極的正常功能，甚至還可提供空氣電極些許的防蝕效益<sup>[15]</sup>。然則，上述先期研究重點皆為證實 PEG 有機抑制劑的短期效益，故而本研究現階段的目標乃在進一步探討 PEG 抑制劑的運作機制與保護效率的長期變化。

## 2. 實驗方法

本實驗使用純鋅(> 99.9%)片材作為鋅陽極材料。鋅試片在清洗之前先以#600 砂紙研磨。電化學實驗用之輔助電極(Counter electrode)為碳棒，參考電極為飽和甘汞電極(Standard calomel electrode, SCE)，測試面積為 1 cm<sup>2</sup>。電化學測試項目主要包括電化學交流阻抗監測與動態極化曲線測試兩項。電化學交流阻抗的測試是在開路電位(Open circuit potential)下進行，外加電壓為± 5 mV，掃描頻率由 10<sup>5</sup> Hz 至 5×10<sup>-3</sup> Hz。動態極化曲線測試則由開路電位之下-0.4 V 的陰極區開始，以 1 mV/sec 的掃描速率往陽極方向掃描至-1.2 V 為止。本實驗使用之電化學儀器為 Potentiostat/Galvanostat PAR 273A 與 EG&E Model 5210 Lock-in Amplifier。鋅陽極的腐蝕電流密度則由極化曲線求得，並藉以計算腐蝕抑制劑的保護效率( $\eta$ )：

$$\eta = [(I_{co} - I_{in}) / I_{co}] \times 100\% \quad (1)$$

其中的  $I_{co}$  與  $I_{in}$  分別代表無抑制劑與含抑制劑的腐蝕電流密度。實驗用溶液為 8 M KOH，有機抑制劑為聚乙二醇 PEG400(平均分子量為 400)與 PEG600(平均分子量為 600)兩種。抑制劑在 8 M KOH 溶液中之重量百分比為 0.2%。實驗溶液不另作除氧或通氧氣處理。

### 3. 實驗結果與討論

圖 1 為鋅陽極在 8 M KOH 溶液中的極化曲線隨浸漬時間(分別為 1 天、3 天、10 天與 30 天)之變化情形。實驗結果顯示，鋅的陰極電流密度隨時間而大幅增加，陽極曲線的變化則相對的不明顯。由於鋅在鹼性溶液中的腐蝕行為屬於陰極氫氣釋放反應控制，其腐蝕速率依陰極電流大小而決定。因此由圖 1 中的陰極電流增加情況可推論鋅的腐蝕速率將隨著浸漬時間增長而加速。此現象與本研究前期實驗<sup>[14]</sup>使用連續極化掃描以加速腐蝕物生成的結果相當一致。該現象產生的原因可能是鋅氧化物的生成量會隨著浸漬時間或連續極化曲線的掃描次數而增加，進而提供愈來愈大的陰極反應面積，結果改變了極化曲線並產生逐漸增大的陰極電流與腐蝕速率。比較不同文獻的實驗結果可以佐證鋅氧化物是造成鋅陽極腐蝕速率增大的主要原因。根據圖 1 極化曲線所測得的浸漬 1 天之鋅陽極腐蝕電流密度值僅為  $120.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，而 Eli 與 Auinat 等人<sup>[10]</sup>或 Dobryszycski 與 Bialozor 等人<sup>[13]</sup>在近似的強鹼溶液中之實驗數據皆在  $1800$  至  $2200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  之間。上述他人的研究與本研究的主要實驗差異是他人的實驗溶液另外還添加了大量的 ZnO 粉末以模擬鋅陽極的腐蝕生成物狀態。根據圖 1，在 8 M KOH 溶液中浸漬 30 天後之鋅陽極腐蝕電流密度值已大幅提升至

$2862.6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，近似他人添加了大量的 ZnO 粉末的研究結果。故可推論，長期浸漬逐漸生成的鋅氧化物或直接添加 ZnO 粉末皆可使鋅陽極的腐蝕速率增大。

圖 2 與圖 3 分別為鋅陽極在 8 M KOH + 0.2% PEG600 與 8 M KOH + 0.2% PEG400 溶液中的極化曲線變化情形。大體而言，圖 2 與圖 3 也顯示出陰極電流密度隨時間而增加的現象；但是值得特別注

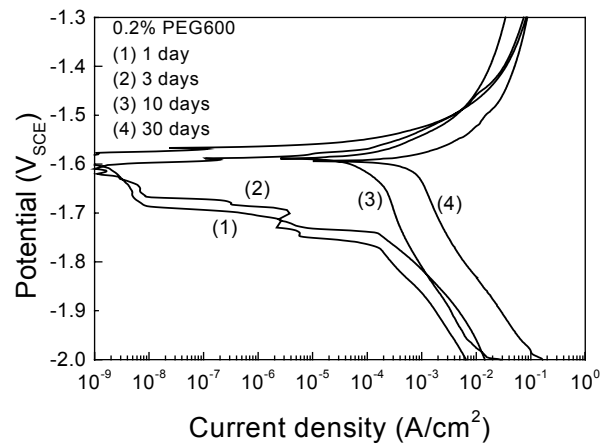


圖 2 陽極鋅在含 0.2% PEG600 的 8 M KOH 中之極化曲線。

Figure 2 Potentiodynamic polarization curves of Anode Zn in 8 M KOH + 0.2% PEG600.

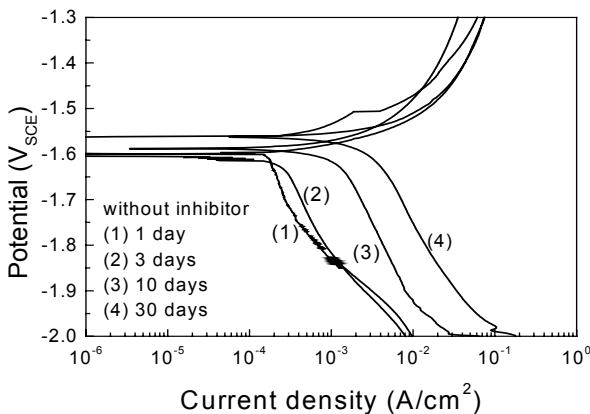


圖 1 陽極鋅在不含抑制劑的 8 M KOH 中之極化曲線。

Figure 1 Potentiodynamic polarization curves of Anode Zn in 8 M KOH without addition of inhibitor.

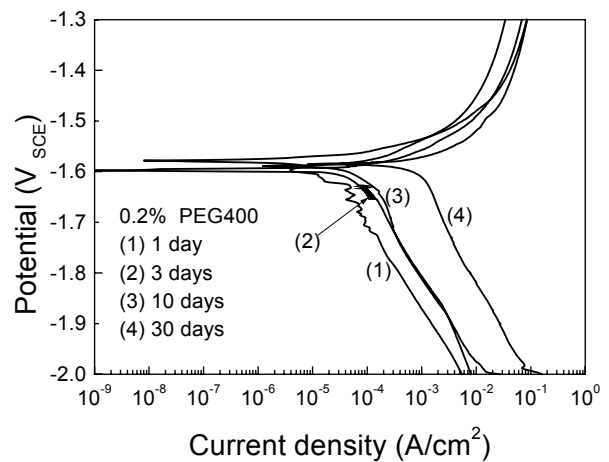


圖 3 陽極鋅在含 0.2% PEG600 的 8 M KOH 中之極化曲線。

Figure 3 Potentiodynamic polarization curves of Anode Zn in 8 M KOH + 0.2% PEG400.

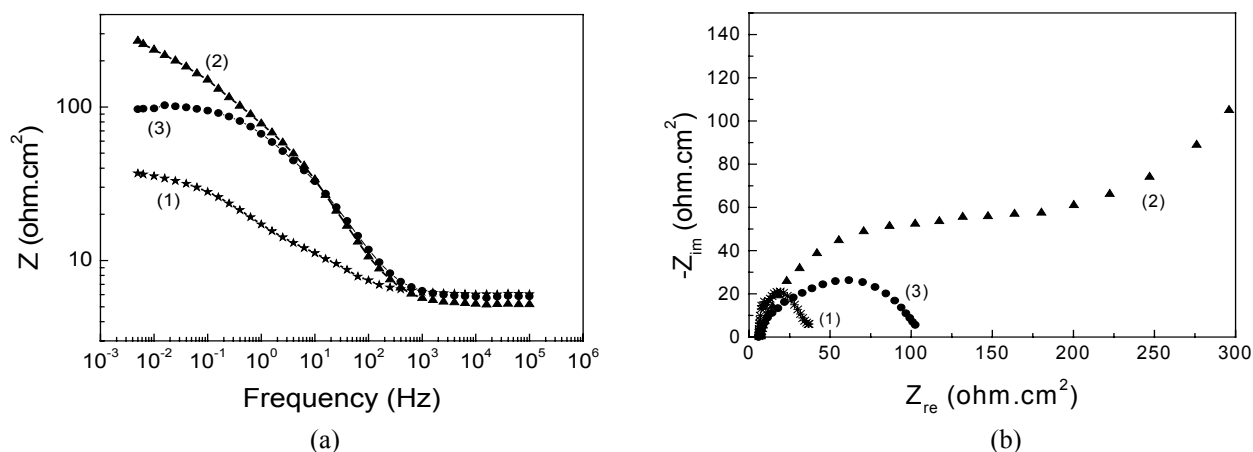


圖 4 鋅陽極浸漬 1 天後的(a) Bode plot 與(b) Nyquist plot: (1) 不含抑制劑, (2) 含 0.2% PEG600, (3) 含 0.2% PEG400。

Figure 4 (a) Bode plot and (b) Nyquist plot of Zn anode after 1 day' immersion in: (1) without inhibitor, (2) with 0.2% PEG600, (3) with 0.2% PEG400.

意的是，圖 2 中的 1 天與 3 天之陰極極化曲線在開路電位附近(-1.7 V 至-1.6 V 之間)的陰極反應電流密度呈現大幅減少的現象。由於圖 2 中的 1 天或 3 天之陰極極化曲線與 10 天者差異甚大，強烈的對比突顯出 0.2% PEG600 的腐蝕抑制效果與 0.2% PEG400 有所不同。比較圖 2 與圖 3 的陰極曲線經時變化差異，可得知，0.2% PEG600 在短天期內的腐蝕抑制效果特別優異，然而其抑制效果會隨時間而產生較大的變化。表 1 為根據圖 1 至圖 3 之動態極化曲線測試結果，依式(1)所求得的腐蝕電流密度值與抑制劑對於鋅陽極的保護效率(η)。不含抑制劑的鋅陽極經過 1 天、3 天、10 天與 30 天後的腐蝕電流密度分別為 120.1 μA/cm<sup>2</sup>、247.5 μA/cm<sup>2</sup>、1020.1 μA/cm<sup>2</sup> 與 2862.6 μA/cm<sup>2</sup>；約略可視腐蝕電流密度與浸漬時間成等比例增大。然而，含 0.2% PEG600 的鋅陽極

經過 1 天、3 天、10 天與 30 天後的腐蝕電流密度分別為 7.5 μA/cm<sup>2</sup>、17.3 μA/cm<sup>2</sup>、90.1 μA/cm<sup>2</sup> 與 716.7 μA/cm<sup>2</sup>；該數據顯示，30 天浸漬的腐蝕電流密度呈現不成比例的遽增。0.2% PEG600 經過 1 天、3 天與 10 天的保護效率分別高達 93.8%、93.0% 與 91.2%，但是 30 天後卻遽降至 75.0%，減少了 16% 以上。相對而言，0.2% PEG400 的保護效率則為 90.4%、89.30%、89.5% 與 73.4.0%；其短天期的保護效率略遜於 0.2% PEG600，但同樣出現 30 天後的保護效率銳減 16% 現象。

上述的極化曲線測試結果已然顯示出 PEG 有機抑制劑的保護效率會隨著時間而發生重大變化。但是欲進一步探討影響保護效率變化的機制，還需藉助電化學交流阻抗技術。圖 4 至圖 7 分別為 1 天、3 天、10 天與 30 天的電化學交流阻抗測試結果。(a)

表 1. 根據圖 1 至圖 3 之動態極化曲線測試結果所求得的鋅陽極腐蝕電流密度值(μ A/cm<sup>2</sup>)與 PEG 抑制劑的保護效率(η)。

Table 1 Values of corrosion current density (μA/cm<sup>2</sup>) of Zn anode as well as protection efficiency (η) of PEG inhibitors obtained from the continuous polarization curves in Fig. 1 to Fig. 3.

時間	無抑制劑	0.2% PEG600		0.2% PEG400	
	I <sub>co</sub>	I <sub>in</sub>	η	I <sub>in</sub>	η
1 day	120.1	7.5	93.8%	11.5	90.4%
3 days	247.5	17.3	93.0%	26.5	89.3%
10 days	1020.1	90.1	91.2%	106.7	89.5%
30 days	2862.6	716.7	75.0%	762.0	73.4%

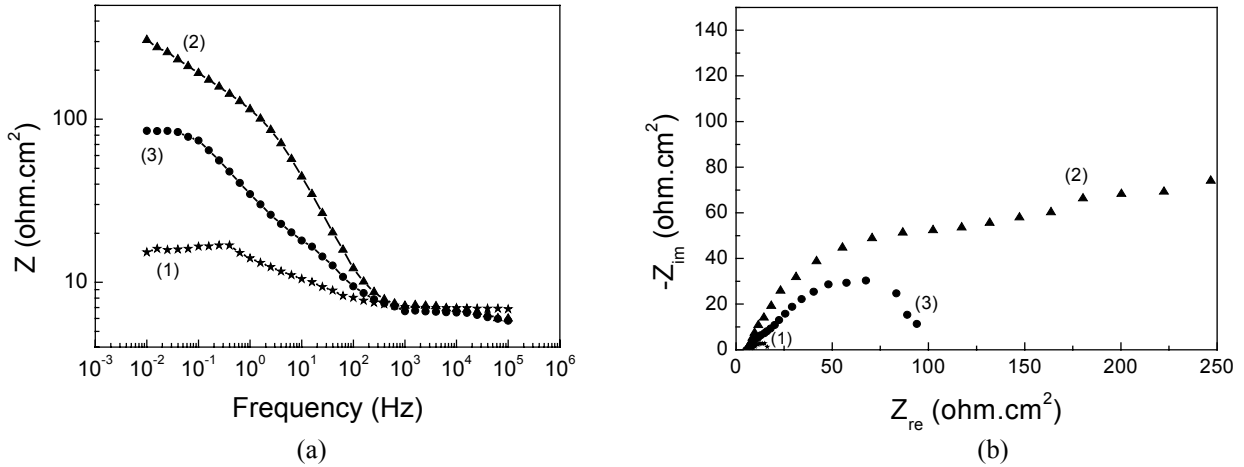


圖 5 鋅陽極浸漬 3 天後的(a) Bode plot 與(b) Nyquist plot：(1) 不含抑制劑，(2) 含 0.2% PEG600，(3) 含 0.2% PEG400。

Figure 5 (a) Bode plot and (b) Nyquist plot of Zn anode after 3 days' immersion in: (1) without inhibitor, (2) with 0.2% PEG600, (3) with 0.2% PEG400.

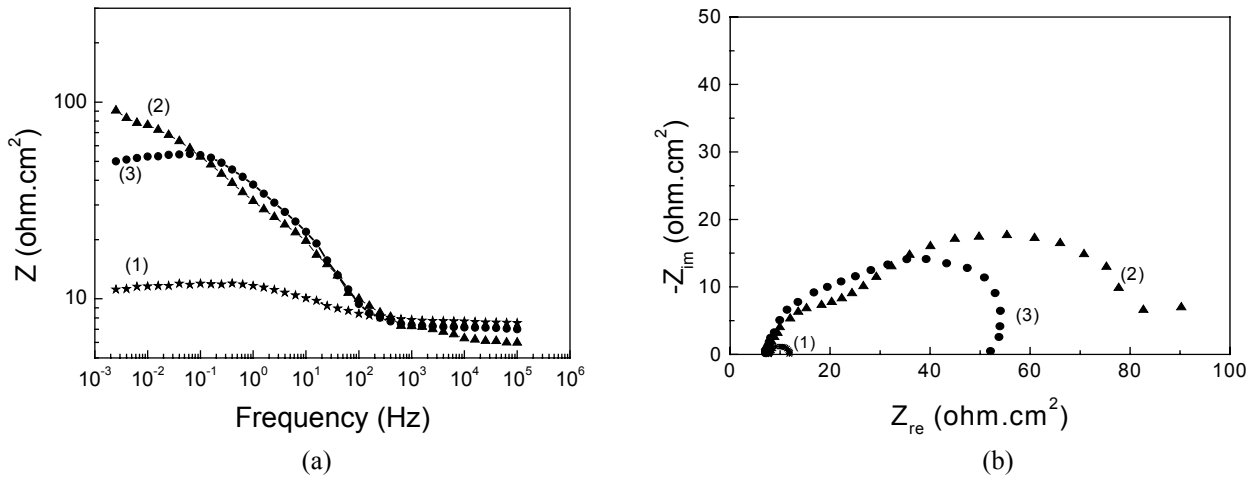


圖 6 鋅陽極浸漬 10 天後的(a) Bode plot 與(b) Nyquist plot：(1) 不含抑制劑，(2) 含 0.2% PEG600，(3) 含 0.2% PEG400。

Figure 6 (a) Bode plot and (b) Nyquist plot of Zn anode after 10 days' immersion in: (1) without inhibitor, (2) with 0.2% PEG600, (3) with 0.2% PEG400.

圖為頻率-阻抗的 Bode plot，由之顯示添加 PEG 有機抑制劑在不同的頻率範圍所造成的阻抗差異；低頻區( $< 10^{-1}$  Hz)的阻抗值為高頻區( $> 10^3$  Hz)顯示的溶液阻抗( $R_s$ )、中頻區顯示的因抑制劑被覆而產生的薄膜阻抗( $R_f$ )、擴散機制所產生的 Warburg 阻抗( $W_z$ )<sup>[16]</sup>、腐蝕反應的電荷移轉阻抗( $R_c$ )之總合。(b)圖為實部阻抗-虛部阻抗的 Nyquist plot，由之顯示反應

機制的變化情形。圖 4(a)中的低頻區阻抗值大小依序為 0.2% PEG600  $>$  0.2% PEG400  $>$  無抑制劑。0.2% PEG400 在  $10^{-1}$  Hz 至  $5 \times 10^{-3}$  Hz 範圍內的阻抗值已呈平緩，其與不含抑制劑的鋅陽極阻抗值之間的差值可視為因抑制劑而產生的薄膜阻抗( $R_f$ )。相對而言，0.2% PEG600 的阻抗值在  $10^{-1}$  Hz 至  $5 \times 10^{-3}$  Hz 範圍內仍呈現等斜率持續上揚的趨勢。由此可判斷

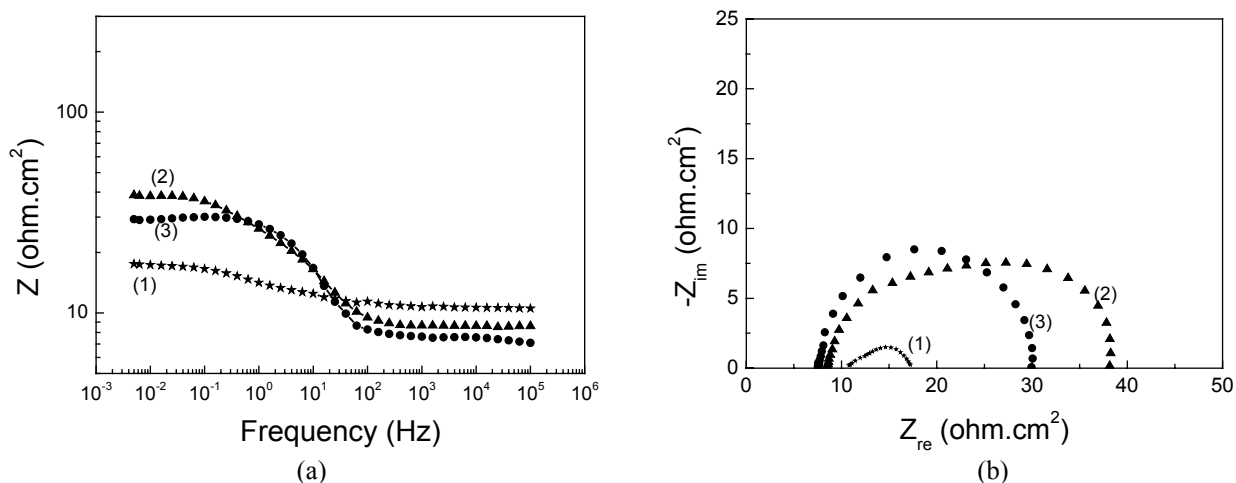


圖 7 鋅陽極浸漬 30 天後的(a) Bode plot 與(b) Nyquist plot : (1) 不含抑制劑, (2) 含 0.2% PEG600, (3) 含 0.2% PEG400。

Figure 7 (a) Bode plot and (b) Nyquist plot of Zn anode after 30 days' immersion in: (1) without inhibitor, (2) with 0.2% PEG600, (3) with 0.2% PEG400.

0.2% PEG600 的阻抗值高於 0.2% PEG400 的原由是因為再增加了額外的擴散 Warburg 阻抗值( $W_z$ )。理論上, 當擴散反應存在時, 會在 Nyquist plot 的最右部(低頻區)出現向上突起傾斜的擴散尾(diffusion tail)。圖 4(b)中之 0.2% PEG600 的 Nyquist plot 的確呈現一個半圓與擴散尾, 0.2% PEG400 則僅有半圓而無擴散尾。圖 5 與圖 4 相似, 顯示 PEG 有機抑制劑在 1 天與 3 天內的交流阻抗值或反應機制皆無明顯變化。然而, 當浸漬時間增長至 10 天, 0.2% PEG600 與 0.2% PEG400 的低頻區阻抗值皆明顯下降, 而且前者的降幅更大, 如圖 6(a)所示。此外, 由圖 6(b)可看出, 0.2% PEG600 的 Nyquist plot 呈現疊合的兩個半圓, 而且擴散尾幾近消失; 0.2% PEG400 的 Nyquist plot 則呈現疊合的兩個半圓。當浸漬時間再增長至 30 天(如圖 7 所示), 不但 0.2% PEG600 與 0.2% PEG400 的低頻區阻抗值仍持續降低, 而且前者的擴散尾已完全消失。

由於 0.2% PEG600 的阻抗變化較 0.2% PEG400 更明顯, 因此下文僅以 0.2% PEG600 作為 PEG 有機抑制劑的代表, 以進行機制變化的模擬與探討。圖 8、圖 9 與圖 10 分別為鋅陽極在含 0.2% PEG600 溶液中浸漬 1 天、10 天與 30 天後的 Nyquist plot。圖中包含了模擬實驗結果所用的等效電路以及 fitting 結果。本實驗所用之分析模擬工具為 ZView 2 軟體。

模擬等效電路的主要組成包括了溶液阻抗( $R_s$ )、薄膜阻抗( $R_f$ )、電荷移轉阻抗( $R_{ct}$ )、Warburg 阻抗( $W_z$ )與 constant phase element(CPE)<sup>[17-19]</sup>。圖 8 的等效電路中僅有一個 CPE, 而圖 9 與圖 10 的等效電路中有二個 CPE。CPE<sub>f</sub> 屬於抑制劑薄膜, CPE<sub>dl</sub> 則屬於電雙層(double layer)。圖 8 ~ 10 顯示, 實驗結果所求得的 Nyquist plot 與模擬等效電路所 fitting 的 Nyquist plot 相當吻合。根據圖 8 的實驗結果可推知, PEG600 吸附於鋅陽極表面在 1 天內具良好的保護性, 因此透過抑制劑薄膜之微孔洞進行的擴散行為便成了惟一顯著的反應控制機制。此時, 鋅陽極腐蝕反應的電荷移轉被抑制而無法彰顯, 因此在 Model I 等效電路中僅有溶液阻抗( $R_s$ )、薄膜阻抗( $R_f$ )、薄膜 CPE<sub>f</sub> 與 Warburg 阻抗( $W_z$ )。其中, 抑制劑薄膜產生的  $R_f$  與 CPE<sub>f</sub> 對應於 Nyquist plot 中之半圓, 而擴散行為產生的  $W_z$  對應於 Nyquist plot 右側的擴散尾。當浸漬時間增長至 10 天, 由於抑制劑薄膜不再緻密完整, 穿透薄膜的擴散反應已不再是唯一的控制機制; 此時, 不但  $R_f$  與  $W_z$  大幅降低, 而且電荷移轉開始參與反應, 因此其等效電路(如圖 9 中的 Model II 所示)出現了鋅陽極腐蝕反應的電荷移轉阻抗( $R_{ct}$ )與電雙層 CPE<sub>dl</sub>。Nyquist plot 所顯現的對應情況則是在圖形右側出現第二個半圓而且擴散尾幾近消失。當浸漬時間再延長至 30 天, 孔隙度擴大或不完整的抑制劑薄

膜已不能造成擴散阻礙，因此其等效電路(如圖 10 的 Model III 所示)不復見到  $W_z$ ，此時其擴散尾也完全自 Nyquist plot 中消失。

根據上述實驗結果與三種模擬等效電路的推論，PEG 有機抑制劑保護效率變化的關鍵因素即在於抑制劑薄膜阻抗( $R_f$ )的降低與 Warburg 阻抗( $W_z$ )的

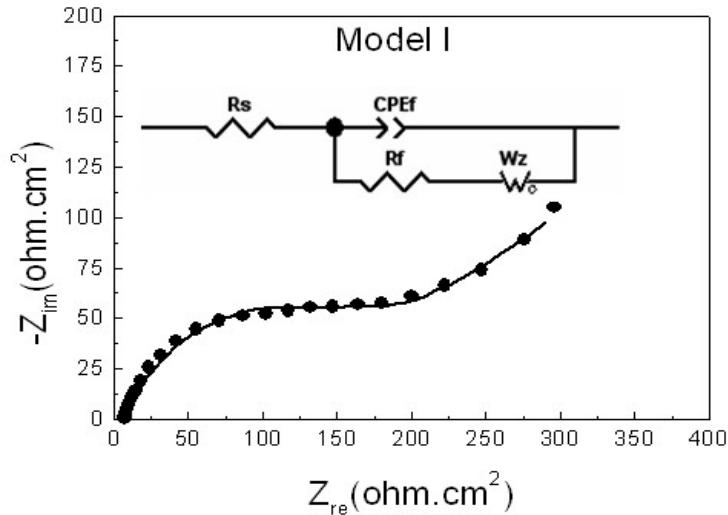


圖 8 鋅陽極在含 0.2% PEG600 溶液中浸漬 1 天後的 Nyquist plot。(●)實驗數據，(—)使用 Model I 模擬等效電路的 fitting 結果。

Figure 8 Nyquist plot of Zn anode after 1 day' immersion in solution containing with 0.2% PEG600. (●) experimental data, (—) fitted data by using the Model I equivalent circuit.

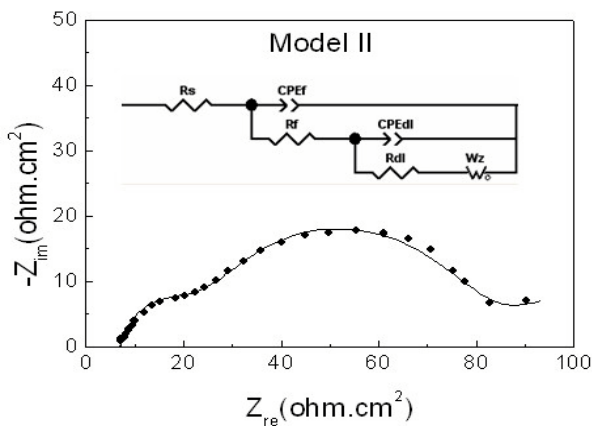


圖 9 鋅陽極在含 0.2% PEG600 溶液中浸漬 10 天後的 Nyquist plot。(●)實驗數據，(—)使用 Model II 模擬等效電路的 fitting 結果。

Figure 9 Nyquist plot of Zn anode after 10 day' immersion in solution containing with 0.2% PEG600. (●) experimental data, (—) fitted data by using the Model II equivalent circuit.

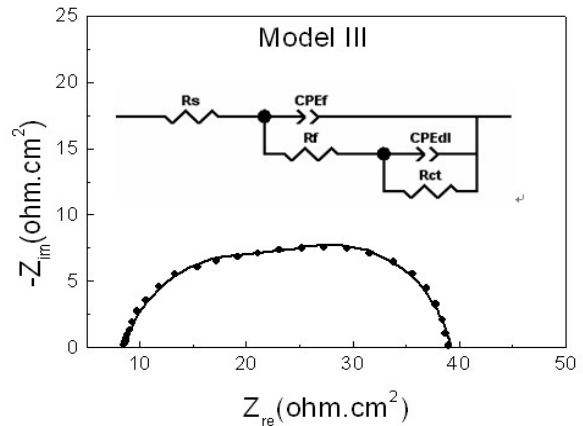


圖 10 鋅陽極在含 0.2% PEG600 溶液中浸漬 30 天後的 Nyquist plot。(●)實驗數據，(—)使用 Model III 模擬等效電路的 fitting 結果。

Figure 10 Nyquist plot of Zn anode after 30 day' immersion in solution containing with 0.2% PEG600. (●) experimental data, (—) fitted data by using the Model III equivalent circuit.

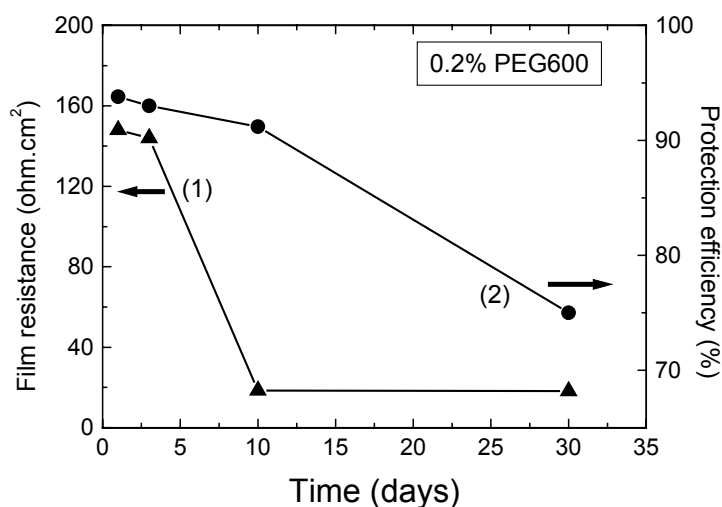


圖 11 0.2% PEG600 溶液之薄膜阻抗與保護效率的經時變化。

Figure 11 Variation of (1) film resistance, and (2) protection efficiency with immersion time in solution containing with 0.2% PEG600.

消失。圖 11 為根據上述三種模擬等效電路而得到的 0.2% PEG600 薄膜阻抗( $R_f$ )，以及抑制劑保護效率(如表 1)與浸漬時間的關係。抑制劑薄膜阻抗於 1 天至 3 天之間無明顯衰減，此時的保護效率亦持穩於 93% 以上。在 3 天至 10 天之間，薄膜阻抗已由 144  $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$  遽減至 18.5  $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$ ，但仍具有 Warburg 阻抗( $W_2$ )；此時的保護效率開始稍微降低至 91.2%。當浸漬期由 10 天延伸至 30 天，薄膜阻抗值幾乎不再降低，但擴散 Warburg 阻抗( $W_2$ )卻已完全消失；此時的保護效率則銳減至 75%。上述研究結果顯示，PEG 抑制劑的薄膜阻抗( $R_f$ )遽減現象是保護效率劣化的領先指標，而其擴散 Warburg 阻抗( $W_2$ )的消失則可視為保護效率劣化的同步指標。

#### 4. 結論

本研究使用電化學交流阻抗的長期監測與動態極化曲線測試，探討 0.2% PEG600 與 0.2% PEG400 有機抑制劑對於鋅陽極在 8 M KOH 電解質中的保護效率之經時變化情形，可得到下列結論：

1. 在短天期內，0.2% PEG600 或 0.2% PEG400 皆可提供鋅陽極極佳的防蝕保護，但是前者的保護效率更優於後者。極化曲線測試結果顯示，0.2% PEG600 對陰極曲線的影響程度較 0.2% PEG400 為大。

2. PEG 有機抑制劑的保護效率在 10 天至 30 天之間會遽減約 16%，主要是與有機抑制劑的薄膜阻抗衰退以及 Warburg 阻抗的消失有關。其保護效率的劣化過程與交流阻抗之變化皆可適切地使用三種不同的模擬等效電路加以解釋。該模擬等效電路的 fitting 結果與實驗的交流阻抗測試結果相當吻合。
3. PEG 有機抑制劑的薄膜阻抗衰退是保護效率劣化的領先指標，而擴散 Warburg 阻抗的顯現與否可視為保護效率劣化與否的同步指標。

#### 參考文獻

1. T. P. Dirkse, D. D. Wit, and R. Shoemaker, J. Electrochem. Soc., 115 (1968) 442.
2. T. P. Dirkse and N. A. Hampson, Electrochim. Acta, 16 (1971) 2049.
3. P. L. Cabot, M. Cortes, F. A. Centellas, and E. Perez, J. Appl. Electrochem., 23 (1993) 371.
4. Y. C. Chang and G. A. Prentice, Electrochim. Acta, 136 (1989) 3398.
5. L. M. Baugh and A. Higginson, Electrochim. Acta, 30 (1985) 1173.
6. C. Cachet, B. Saidani, and R. Wiart, J. Electrochem.



- Soc., 139 (1992) 644.
7. P. Scholl, X. Shan, D. Bonham, and G. A. Prentice, *Electrochim. Acta*, 138 (1991) 895.
  8. Huabin Yang, Zianling Meng, Endong Yang, Ziaodan Wang, and Zuoxing Zhou, *J. Electrochem. Soc.*, 151 (2004) A389.
  9. V. K. Nartey, L. Binder, and K. Kordesch, *J. Power Sources*, 52 (1994) 217.
  10. Y. Ein-Eli, M. Auinat, and D. Starosvetsky, *J. Power Sources*, 114 (2003) 330.
  11. Y. Ein-Eli and M. Auinat, *J. Electrochem. Soc.*, 150 (2003) A1606.
  12. Y. Ein-Eli and M. Auinat, *J. Electrochem. Soc.*, 150 (2003) A1614.
  13. J. Dobryszyccki and S. Biallozor, *Corr. Sci.*, 43 (2001) 1309.
  14. 王志華、洪耀宗、徐希白、林益全、劉日煬，*防蝕工程*，第 19 卷第 1 期，2005 年，第 63-70 頁。
  15. 王志華、洪耀宗、徐希白、林益全、劉日煬，*防蝕工程*，第 19 卷第 1 期，2005 年，第 53-62 頁。
  16. R. C. Bacon, J. J. Smith and F. M. Rugg, *Ind. Eng. Chem.*, 40 (1948) 161.
  17. K. Takahashi, *Electrochem. Acta*. 13(1968)1609.
  18. B. A. Boukamp, *Solid State Ionics*, 20 (1986) 31.
  19. R. Karimi. Shervedani and A. Lasia, *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1997) 8.

收到日期：2005 年 10 月 25 日

修訂日期：2006 年 4 月 30 日

接受日期：2006 年 5 月 15 日

