

鋅空氣電池用電解質添加劑分析與測試 The Research of Additives in Electrolyte Applied to Zinc-air Battery

黃識軒¹、黃茂嘉²、王俊堯¹、林景崎^{*2}、吳錦貞³、張文昇³、侯佐柄¹
Shih-Hsuan Huang¹, Mao-Chia Huang², Chun-Yao Wang¹, Jing-Chi Lin^{*2}, Chin-Chen Wu³,
Wen-Sheng Chang³, Zuo-Bing Hou¹

摘要

近年來因電動車以及電網儲能發展的需求，二次電池之研究已成為能量儲存的熱門話題，二次可充式金屬空氣電池包含 Fe-air、Li-air 與 Zn-air 等類型，尤以鋅空氣電池具有低成本，高安全性，對環境友善等優點。但二次鋅空氣電池在鹼性電解質，鋅金屬有自腐蝕放電及充電時生成枝晶(Dendrite structure)造成電池過早失效。本研究選用五種添加劑：EDTA、Tween20、Tartaric acid、BiCl₃、SnCl₂ 加入電解質中，以塔弗極化、線性極化、循環伏安等電化學分析法探討其電化學特性，佐以 SEM 觀察充電後鋅極析鍍物之表面形貌，作為電池改進效能之依據。

關鍵詞：鋅空氣電池；電解質；添加劑。

Abstract

In recent years, the developing of electrical vehicle and smart grid inspired an emergent need of secondary batteries for energy storage. Among the secondary batteries, metal-air battery, including Fe-air, Li-air and especially Zn-air, takes the advantages of low cost, high safety and environmental friendliness. However, the intrinsic drawbacks of Zn-air batteries, such as self-discharge induced by Zn-dissolution in the alkaline electrolyte and dendrite-formation in the charging process causes premature failure, were still waiting for being solved. In

收到日期：2017 年 7 月 11 日 修訂日期：2017 年 10 月 19 日 接受日期：2018 年 3 月 11 日

¹ 國立中央大學機械工程研究所

¹ Department of Mechanical Engineering, National Central University

² 國立中央大學材料科學與工程所

² Institute of Material Science & Engineering

³ 工業技術研究院綠能所

³ Industrial Technology Research Institute

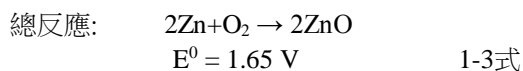
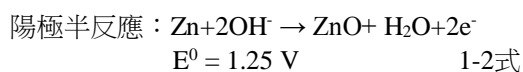
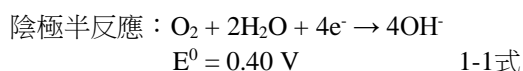
* 聯絡作者：jclincom@cc.ncu.edu.tw

this study, additives such as EDTA, Tween20, tartaric acid, BiCl₃ and SnCl₂ added in the electrolyte were investigated to prevent those drawbacks. Electrochemical results from the Tafel plot and cyclic voltammetry were compared to evaluate the electrode characteristic and SEM analysis was used to observe the surface morphology of the zinc electrode after charging.

Keywords: Zn-air battery; Electrolyte; Additives.

1. 前言

現今我們所使用的能量來源絕大多數來自於化石能能源，也就是火力發電的部分，但眾所皆知的是，火力發電所需的化石燃料並不是取之不竭的，且其排放的廢氣也會造成環境之污染，而在第二大能量來源的核能發電，因為其原料的環境污染及使用安全之疑慮，因此也並不是最佳的方法，所以人們積極的尋找可再生之能源，例如風力發電，水力發電，太陽能發電等等，其特點為環境友好，取之不盡，但這些可再生能通常因為其天氣，時間，地域性的關係，導致能量的供應具有間歇性並不是十分之穩定，因此就需要配合儲能系統來提高其供電之穩定性¹，於一次電池和燃料電池之間的金屬空氣電池，是目前比較能夠商業化的能源之一，其中最具代表性的就是鋅空氣電池，其反應式如下所示：



金屬空氣電池是以空氣中的氧氣作為電池的氧化物，並使用金屬物質作為負極，這樣的結構在各種電池中是屬於具有高能量密度、長期保存性及低成本特性的高性能電池²，不過二次鋅空氣電池仍然有一些問題存在，例如其循環壽命較差的性質，這是由於在二次充放電的過程中，鋅還原的速度過快而產生了枝晶結構(Dendrite structure)³，所以有可能刺破隔離膜使得電池短路

或影響電化學性質，且在強鹼電解質中鋅的自腐蝕效果⁴較強所以導致鋅空氣電池的循環壽命表現較為不佳，因此本研究目的為在電解質中微量添加不同種類添加劑去探討對二次鋅空氣電池之影響，選用的添加劑有乙二胺四乙酸(EDTA)⁵、聚山梨酯 20(Tween 20)⁶、酒石酸(Tartaric acid)⁷、氯化鉍(BiCl₃)⁸及氯化亞錫(SnCl₂)⁹，藉由添加劑以達到改善鋅金屬於強鹼電解質中的自腐蝕效果，或是抑制樹枝狀結構的產生。

2. 前言實驗方法

2.1 基礎電解質合成

本實驗採用基礎電解液為:6M KOH+4wt% ZnO。調配方式為將 396.04g KOH 加入 400ml 的去離子水中均勻攪拌至澄清透明，並用此餘熱將 40g ZnO 分批加入，加入前都得攪拌澄清透明後才可加入，否則易有 ZnO 沉澱出來，最後再將此溶液加 DI water 至 1L 便調配完成。再以此為基礎改變濃度微量添加五種不同的添加劑如下所示：

表 1 本研究使用之添加劑及其量。
Table 1 Additives and amounts used in this study.

添加劑	添加濃度(mM)
EDTA	1.7、3.4、6.8、10.2、13.6、17.0
Tween 20	0.4、0.8、1.6、2.4、3.4、4.0
Tartaric acid	3.3、6.6、13.2、19.8、26.4、33.0
BiCl ₃	1.6、3.2、6.4、9.6、12.8、16.0
SnCl ₂	2.6、5.2、10.4、15.6、20.8、26.0

2.2 Tafel 分析

恆電位法或動電位極化法紀錄實驗過程中，電位值或電流值之變化情形，可得一典型的極化曲線，曲線可分為陰極極化曲線(cathodic polarization)與陽極極化曲線(Anodic polarization)，腐蝕電流的可利用塔弗外插法(Tafel extrapolation)求得，從陽極極化曲線及陰極極化曲線取一條切線，其交接處即可得腐蝕電流。

本研究工作電極採用 1cm^2 之鋅片，輔助電極為白金鈦網，參考電極為飽和甘汞電極(SCE，內有飽和 KCl 溶液)，電解液則如上述實驗流程將測試各種不同添加劑對於鋅片腐蝕效果之影響，使用機台為 VMP3 搭配 EC-Lab 軟體去量測 Tafel 分析。

2.3 循環伏安法分析

循環伏安法(CV)為動電位掃描之電化學分析方法，可以藉由還原峰的位置和大小判斷還原反應速率以及反應發生的電位，若在氧化以及還原反應時有兩種以上的化學物質參與或是進行多段式反應，則可能會出現兩個以上的氧化以及還原峰，並可以藉由多次循環觀察氧化與還原峰訊號的變化，可以更清楚瞭解電化學反應的機制。本研究工作電極採用鎳片，因鎳片能抗強鹼，因此選用做為集電板使用，且可於高循環充放的 CV 法下具有高度穩定性，輔助電極為白金鈦網，參考電極為飽和甘汞電極(SCE，內有飽和 KCl 溶液)。CV 法後可配合 SEM 來觀察多次充放電後還原出來之鋅表面形貌。

2.4 SEM 表面形貌分析

場發式電子顯微鏡是利用加速電子轟擊材料表面，與表面交互作用後釋放二次電子(Second electrons)，蒐集表面產生的二次電子，可觀察材料表面型態粒徑大小，並搭配能量分散光譜儀，以定性和半定量分析材料某區域中所含的元素和含量。本研究試片為循環伏安法所使用之試片來做 SEM 分析。

3. 結果與結論

3.1 Tafel 分析

圖 1 至圖 5 為不同添加劑所得之 Tafel 分析結果，數據統整成表 2 至表 6，根據結果來看，有機添加劑相較於無機添加劑對於抑制自腐蝕有較好的效果，推測是因為有機添加劑中帶有氫氧根離子，而氫氧根離子可以和水分子形成氫鍵，進而阻止在鋅在強鹼電解液中自腐蝕的情況，而無機離子無法形成氫鍵，則無法要阻止自腐蝕之現象。而配合線性極化分析，如圖 6 所示，其結果也與 Tafel 分析趨勢相符合；而根據 Tafel 實驗結果後續實驗將會採用擁有較佳抑制自腐蝕之濃度來做實驗，由上述實驗初步判定，有機添加劑 Tween20 之添加具有較佳之效果。

3.2 循環伏安法分析

本實驗將依據 Tafel 分析所得出來各種添加劑最有效能抑制自腐蝕之濃度(a)EDTA 3.4mM，(b)Tween20 0.4mM，(c)Tartaric acid 19.8mM，(d)BiCl₃ 3.2mM，(e)SnCl₂ 5.2mM 來做 CV 循環伏安法，如圖 7 所示，透過循環伏安法可知一材料於選定電壓區間的氧化、還原電位，而從結果來看並無明顯新增氧化還原峰，代表沒有額外的副反應產生，也意味著不會消耗多餘的能量在於副反應上。而氧化還原電流大小則代表鋅反應快慢，當加入 EDTA、Tween 20、BiCl₃、SnCl₂ 其氧化還原電流比起無添加劑的較微弱，而當加入 Tartaric acid 時其氧化還原電流則較強，推測是配合後續表面形貌分析，其晶粒大小有減少之趨勢，進而導致反應面積較大，因此氧化還原電流較強；有機添加劑是因為帶有長鏈的烷基，此化合物會吸附在電極表面上形成一種抑制的效果，可減緩鋅的氧化還原，而無機添加劑則是以合金化或置換反應在鋅的表面形成保護膜。

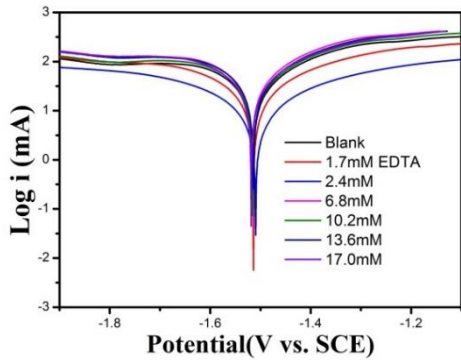


圖 1 添加 EDTA 之 Tafel 測試。
Figure 1 Tafel test with EDTA.

表 2 添加 EDTA 之 Tafel 測試統整。
Table 2 Tafel test integration with EDTA.

EDTA 濃度 (mM)	腐蝕電位(V)	腐蝕電流 (mA)
Blank	-1.494	53.857
1.7	-1.500	28.844
3.4	-1.501	12.200
6.8	-1.485	72.980
10.2	-1.484	59.085
13.6	-1.485	65.727
17.0	-1.492	58.731

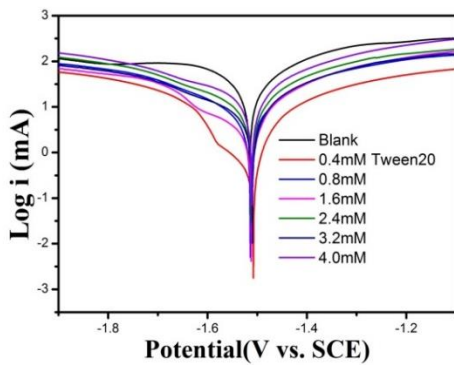


圖 2 添加 Tween20 之 Tafel 測試。
Figure 2 Add Tween 20 Tafel Test.

表 3 添加 Tween20 之 Tafel 測試統整。
Table 3 Tafel test integration with Tween20.

Tween20 濃度 (mM)	腐蝕電位(V)	腐蝕電流 (mA)
Blank	-1.494	53.857
0.4	-1.517	2.598
0.8	-1.513	9.135
1.6	-1.518	5.360
2.4	-1.510	12.925
3.2	-1.501	8.896
4.0	-1.504	19.041

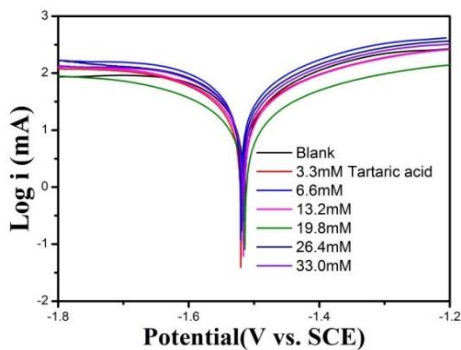


圖 3 添加 Tartaric acid 之 Tafel 測試。
Figure 3 Tatar test with Tartaric acid.

表 4 添加 Tartaric acid 之 Tafel 測試統整。
Table 4 Tafel test integration with Tartaric acid.

Tartaric acid 濃度 (mM)	腐蝕電位(V)	腐蝕電流 (mA)
Blank	-1.494	53.857
3.3	-1.501	39.421
6.6	-1.494	74.694
13.2	-1.500	39.796
19.8	-1.503	21.100
26.4	-1.495	61.905
33.0	-1.489	57.381

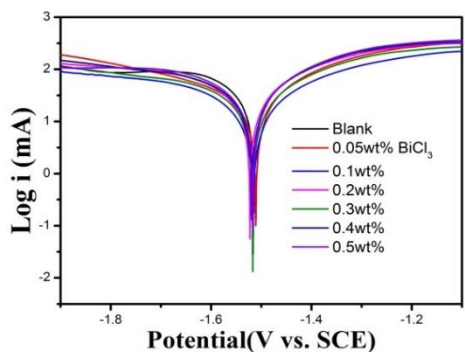


圖 4 添加 BiCl₃ 之 Tafel 測試。
Figure 4 Tafel test with BiCl₃ added.

表 5 添加 BiCl₃ 之 Tafel 測試統整。
Table 5 Tafel test integration with BiCl₃.

BiCl ₃ 濃度 (mM)	腐蝕電位(V)	腐蝕電流 (mA)
Blank	-1.494	53.857
1.6	-1.524	27.465
3.2	-1.514	21.509
6.4	-1.524	35.636
9.6	-1.515	27.499
12.8	-1.518	35.952
16.0	-1.514	38.260

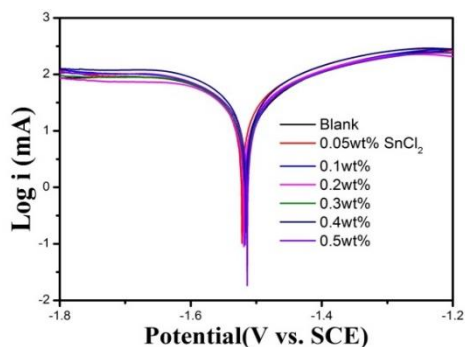


圖 5 添加 SnCl₂ 之 Tafel 測試。
Figure 5 Tafel test with SnCl₂.

表 6 添加 SnCl₂ 之 Tafel 測試統整。
Table 6 Tafel test integration with SnCl₂.

SnCl ₂ 濃度 (mM)	腐蝕電位(V)	腐蝕電流 (mA)
Blank	-1.494	53.857
2.6	-1.493	65.196
5.2	-1.485	58.249
10.4	-1.488	58.464
15.6	-1.477	58.594
20.8	-1.482	74.849
26.0	-1.485	58.625

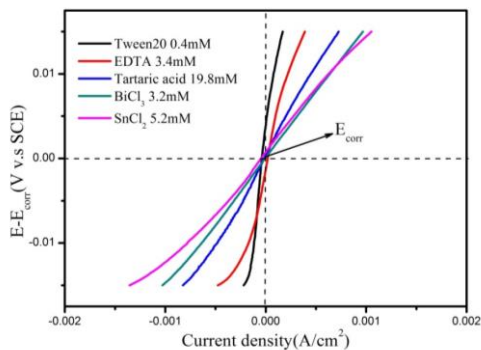


圖 6 線性極化分析。
Figure 6 Linear polarization analysis.

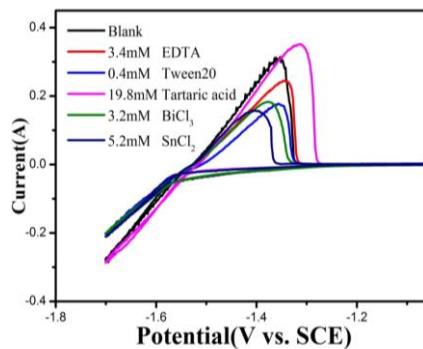


圖 7 CV 循環伏安法分析。
Figure 7 CV cyclic voltammetry analysis.

3.3 SEM 表面形貌分析

本實驗為 CV 循環伏安法測試 500 次後試片拿來做 SEM 表面形貌分析，其結果如圖 8 所示；EDTA 做為表面平整劑可明顯從圖上得知有效果，使枝晶形成不明顯；而做為抑制枝晶形成的 BiCl_3 、 SnCl_2 也從表面形貌觀察到能使表面形貌產生變化，使枝晶形成不明顯；而做為自腐蝕抑制劑的 Tween20 也有些許使表面形貌發生改變

的效果，使枝晶較不明顯且有些許使晶粒細化的效果，而同樣做為自腐蝕抑制劑的 Tartaric acid 則會使晶粒明顯的細化；由 SEM 結果比較得知，EDTA 具有較佳之枝晶抑制效果，推測是其烷鏈的組成不同使得效果有所差異，由於 EDTA 為一六齒配體，溶於水中可螯住鋅離子，使之平均成長於陽極上，不易產生枝晶。

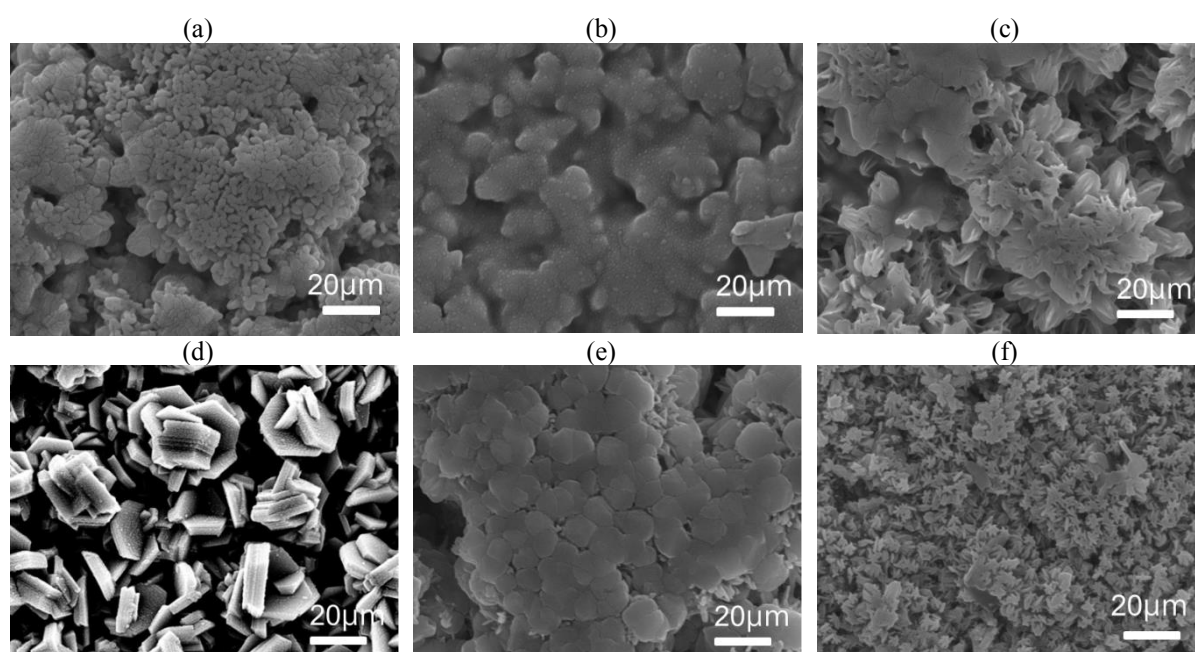


圖 8 鎳極片表面所生成鋅之 SEM 表面形貌分析(a)Blank, (b)EDTA, (c)Tween20, (d)Tartaric acid, (e) BiCl_3 , (f) SnCl_2 。

Figure 8 Analysis of SEM Surface Morphology of Zinc Generated on Nickel Surface, (a)Blank, (b)EDTA, (c)Tween20, (d)Tartaric acid, (e) BiCl_3 , (f) SnCl_2 .

4. 結論

本研究於基礎電解液 6M KOH+4wt% ZnO 加入不同種類不同濃度之添加劑去探討對於鋅電極之影響。根據 Tafel 實驗結果顯示，有機添加劑相較於無機添加劑對於抑制自腐蝕有較好的效果，而其中效果最好的為 Tween20。根據 CV 循環伏安法結果顯示，加入微量添加劑並不會有副反應

的產生，也意味著不會消耗多餘的能量。SEM 表面形貌分析結果顯示，加入 EDTA 後之形貌，相較於無添加劑可看出已無明顯枝晶形成，顯示 EDTA 具有較佳之枝晶抑制效果，推測是其烷鏈的組成不同使得效果有所差異，由於 EDTA 為一六齒配體，溶於水中可螯住鋅離子，使之平均成長於陽極上，不易產生枝晶。

參考文獻

1. “Alternative Energy Facilities Based on Site Matching and Generation Unit Sizing for Remote Area Power Supply”, Katti, P. K., and Khedkar, M. K., *Renewable Energy* 32 (2007) pp. 1346-1362.
2. “High Energy Density Metal-Air Batteries: A Review”, M.A. Rahman, X. Wang, and C. Wen, *Journal of The Electrochemical Society*, 160 (2013) A1759-A1771.
3. “Rechargeable Zn-air Batteries: Progress in Electrolyte Development and Cell Configuration Advancement”, Xu, M., Ivey, D., Xie, Z. and Qu, W., *Journal of Power Sources* 283 (2015) pp.358-371.
4. “Improved Slurry Zinc/air Systems as Batteries for Urban Vehicle Propulsion”, Foller, P. C., *Journal of Applied Electrochemistry*, 16 (1986) pp. 527-543.
5. “Electrodeposition of Copper–zinc from an Alkaline Bath Based on EDTA”, de Almeida, M. R. H., Barbano, E. P.; de Carvalho, M. F., Carlos, I. A., Siqueira, J. L. P., and Barbosa, L. L., *Surface and Coatings Technology* 206 (2011) pp. 95-102.
6. “Synergistic Effect of Polyethylene Glycol 600 and Polysorbate 20 on Corrosion Inhibition of Zinc Anode in Alkaline Batteries”, Liang, M., Zhou, H., Huang, Q., Hu, S. and Li, W., *Journal of Applied Electrochemistry*, 41 (2011) pp. 991-997.
7. “Novel Electrochemical Behavior of Zinc Anodes in Ainc/air Batteries in the Presence of Additives”, Lee, C. W., Sathiyarayanan, K., Eom, S. W., Kim, H. S. and Yun, M. S., *Journal of Power Sources*, 159 (2006) pp. 1474-1477.
8. “Effects of Bismuth Ion and Tetrabutylammonium Bromide on the Dendritic Growth of Zinc in Alkaline Zincate Solutions”, Wang, J. M., Zhang, L., Zhang, C. and Zhang, J. Q., *Journal of Power Sources*, 102 (2001) pp. 139-143.
9. “The Effect of Several Electrode and Electrolyte Additives on the Corrosion and Polarization Behavior of the Alkaline Zinc Electrode”, Mansfeld, F. and Gilman, S., *Journal of the Electrochemical Society*, 117 (1970) pp. 1328-1333.