

台灣二〇〇二年國際科學展覽會

科 別：化學科

作品名稱：鋅電極低污染性金屬浸鍍處理對銀鋅電池的影響

得獎獎項：化學科第三名

學 校：台北市立第一女子高級中學

作 者：張玉潔

作者簡介



我是張玉潔，就讀於北一女中，今年高三。A 型，巨蟹座，個性算外向。喜歡化學和做實驗，其中比較喜歡的部分是電化學和材料部份。除此之外，我的興趣是唱歌、游泳、旅行、也喜歡照顧哺乳類小動物，有輕微的戀物癖。今年是第三年參加國際科展，希望也能和以前一樣交到很多不同性向的朋友。

The Effect on Zinc-Silver Batteries of Using Low-Polluting Metallic Compounds During the Immersion Electroless Plating Process of Zinc Electrodes

Abstract

Because the electrolyte solution used in an alkaline battery is a concentrated KOH solution, the zinc electrode in such a battery undergoes both a charging reaction and a corrosive reaction with the alkaline solution. The corrosive reaction not only reduces the lifetime of the battery but also produces hydrogen, which can cause the battery to explode and burn. Most of the zinc alkaline batteries currently on the market use mercury plating on the zinc electrode to increase its resistance to corrosion. To reduce corrosion of the zinc electrode in an alkaline battery and to avoid the use of toxic mercury, this study aimed to design a device to measure the quantity of hydrogen gas produced during the charging of a zinc-silver battery. We plated the zinc electrode with the immersion electroless plating method, using several different kinds of low-polluting anticorrosive additives (metallic compounds such as lead, tin, and indium) instead of mercury. We also used the vacuum immersion electroless plating method and added zincate ion into electrolyte solution to reduce further the quantity of hydrogen produced. The results of the experiment revealed that either a 10:1 or 100:1 ratio of lead to tin under optimal conditions will yield much better results than mercury.

鋅電極低污染性金屬浸鍍處理對銀鋅電池的影響

摘要

鹼性電池中使用的電解質溶液為濃氫氧化鉀溶液，因此電池中的鋅極除了放電反應之外，也會與濃鹼溶液中發生腐蝕反應。鋅極的腐蝕作用不僅會降低電池放電壽命，而且所產生的氫氣更可能使電池發生爆裂燃燒的危險。目前市面上所售之含鋅鹼性電池，大多是用鋅極鍍「汞」作為鋅極抗腐蝕的方法。為了改善銀鋅鹼性電池中鋅極在放電時的腐蝕效應，以及減少其所產生的氫氣量，本實驗設計了一動態放電裝置，可用於檢測銀鋅電池的放電電壓、放電時間與鋅極腐蝕反應的氫氣生成量。本研究藉由浸鍍其他低污染性金屬溶液（鉛、錫、銻的化合物）來取代不環保的鍍汞製程，並進一步設計抽真空的浸鍍裝置，以及電解質溶液採用含有 ZnO_2 的 KOH 溶液，有效的降低電池中氫氣生成量。最後綜合所有優良條件，以鋅極採用真空浸鍍(Pb：Sn)為(10：1)及(100：1)的條件，此舉非常有效地提高電池中鋅極抗腐蝕性。此項製程所使用的 Pb、Sn 污染性質遠遠低於目前工業上所使用的汞製程污染，而且製程成本也遠遠低於 Hg 製程成本。

鋅電極低污染性金屬浸鍍處理對銀鋅電池的影響

壹、研究動機

在高一基礎理化中所介紹的鹼性電池中，提到銀鋅電池具有許多優點，包括其放電電壓穩定性最佳及放電壽命很長等，所以銀鋅電池大量使用於許多重要的電器中[1]。在高二化學中提及鋅元素的兩性性質，所以鋅在強鹼中也會腐蝕並生成氫氣。鹼性電池中使用的電解質溶液為濃氫氧化鉀溶液，因此電池中的鋅極除了參與放電反應之外，其本身也在濃鹼溶液中發生腐蝕反應。鋅極的腐蝕作用不僅會降低電池放電壽命，而且當電池進行大電流快速放電使用時，鋅極腐蝕作用所產生的氫氣更可能使電池發生爆裂燃燒的危險。所以在開發各種含鋅鹼性電池商品時，如何降低鋅極腐蝕作用是研究的重點之一。由相關文獻[2]，我們發現目前市面上所售之含鋅鹼性電池，大多是用鋅極鍍「汞」的方式作為鋅極抗腐蝕的方法。汞是污染性很高的元素，所以本實驗進行其他低污染性金屬的鋅極鍍膜處理，以避免毒汞的使用，進一步提高鋅極的抗腐蝕性，增加銀鋅電池的安全性，並維持鋅銀電池的放電優點。

貳、研究目的

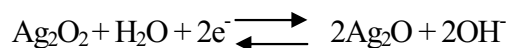
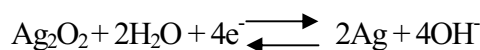
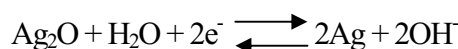
- 一、設計測量鋅極腐蝕現象的裝置與方法。
- 二、開發低污染性金屬的鋅極浸鍍處理製程。
- 三、以自製新電極組成銀鋅電池，探討電池放電時的鋅極抗腐蝕性、電池放電電壓及放電壽命。

參、文獻探討

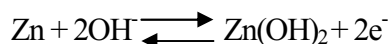
一、銀鋅電池之化學原理

銀鋅電池具有優異的放電穩定性，故本實驗以銀鋅電池作為實驗材料。銀鋅電池主要由三部分組成：以氧化銀（ Ag_2O ）或過氧化銀（ Ag_2O_2 ）為正極，以鋅（ Zn ）為負極，以及鹼性溶液——氫氧化鉀或氫氧化鈉為電解液所組成。其基本化學反應如下：

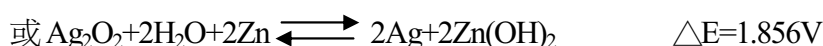
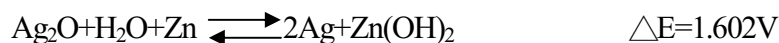
1. 正極：



2. 負極：



3. 全反應：

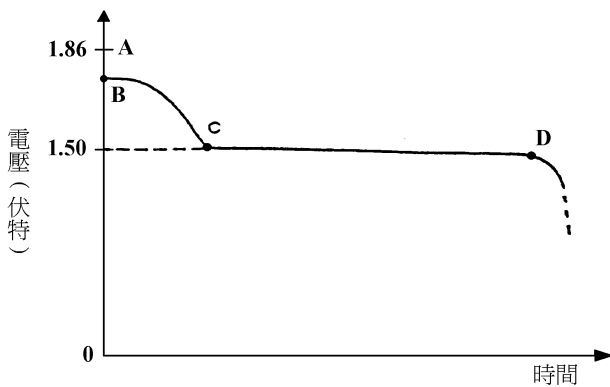


二、銀鋅電池的特性

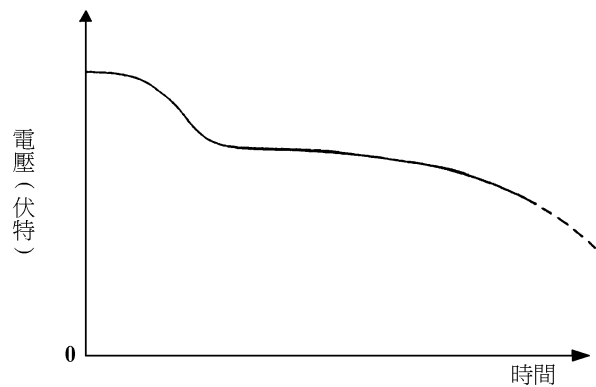
1. 放電特性

當銀鋅電池充電完畢後或已經放電過數分鐘後，在室溫下，其開路電壓（open-circuit voltage，OCV）約為 1.86V，其放電情形大致可分為兩個階段，如圖 A 所示。從開路電壓到 B 點是一突降，代表銀及兩種反應的混合電壓；從 B 點開始， Ag_2O_2 轉化成 Ag_2O ，電壓呈緩和下降的曲線，直到 C 點完全轉變為 Ag_2O ，並開始還原為 Ag，直到 D 點， Ag_2O 幾乎都轉變為 Ag，放電也近乎結束，其電壓（CD 段）約維持在 1.5V 上下，是一極為平坦的放電曲線。接著，電壓急遽下降至放電終止電壓。通常截止電壓都設定在較高值，略低於 1.5V，以避免電池發生突然的極性逆轉。

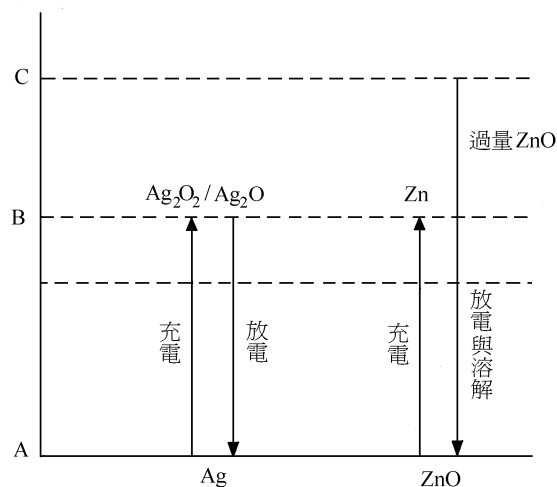
通常銀鋅電池多以銀極的電容量代表電池的電容量（silver-limiting Cell），鋅極之電容量約為銀極的 1.5 至 3 倍多，這是因為 ZnO 極易溶於 KOH 溶液，致使鋅極流失電容量之故，圖 B 可看出銀極和鋅極間電容量變化情形，BC 段代表多出的 ZnO，開始充電時，銀變成氧化銀或過氧化銀，氧化鋅則還原為鋅，隨著充/放電迴圈次數增加，BC 段之氧化鋅不斷地補充鋅極流失的反應物而漸減，終至消失；此時，若繼續使用或充電，則因沒有多餘之氧化鋅補充，鋅極的電容量小於銀極（zinc-limiting Cell），其放電曲線會逐漸傾斜下降，如圖 C 所示。



圖A. 銀鋅電池(含過量氧化鋅)之典型放電曲線



圖C. 銀鋅電池氧化鋅含量不足時之典型放電曲線



圖B. 銀鋅電池充電與放電時銀與鋅的相對含量表示圖

2. 充/放電迴圈壽命

銀鋅電池的充/放電迴圈壽命表現很差，主要是鋅極在充/放電過程中會發生變形（zinc shape change），因為充電時，溶於溶液中的鋅離子會還原為鋅，附著在鋅極表面，但是由於分佈不均，還原鋅多附著在電極底部，頂部的活性物質變少，致使電極表面積改變，電容量下降，又在充/放電過程中，由於還原鋅發生形態之變化，形成密度較高之結構，亦導致電容量受損，稱之為「鋅鈍化效應」（zinc passivation）。此外，放電後之產物氧化鋅，極易溶於氫氧化鉀溶液中，形成鋅酸根離子 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 或 ZnO_2^{2-} （zincate ion）此即使充電亦不能完全回復為鋅，也造成電容量的流失。因此，為防止因電容量受損而影響迴圈壽命，常視所需的迴圈次數而增加鋅極之電容量。

另一影響充/放電迴圈次數的原因是「鋅滲透效應」（zinc penetration），由於電極的邊緣及頂端的電流密度較大，造成充電時氧化鋅還原為鋅，在這些部分生成樹枝狀的鋅晶體（zinc dendrite），進而刺破隔離層，和銀極直接接觸，導致短路，使電池壽命提早結束；許多嘗試正設法改善此問題，以提高銀鋅電池之迴圈壽命。目前，銀鋅電池之迴圈次數約可達百次左右。

3. 銀鋅電池的主要元件

銀鋅電池的主要元件可分為：銀極（正極）、鋅極（負極）、隔離層（separator）和電解液（electrolyte）等四部份。

銀極（正極）的製法，各廠商間都大致相同，產品之性能也差不多，但鋅極（負極）的製造技術與過程，則視各廠商而有所不同，大致有三種製法：直接加壓法、塗膏法和電鍍法，前兩種方法和銀極的製法相同。在直接加壓法時，是以氧化鋅為反應物，成品可直接用於組裝幹式未化成之電池，若用於組裝幹式已充電之電池，則須再經過「化成」，使之還原為鋅，與銀極之製法完全相同。但要完全去水，否則還原鋅極易再被氧化。塗膏法也是以氧化鋅為反應物，其餘亦完全與鋅極製法相同。「電鍍法」只用於製造鋅極，此法是在飽和鋅酸根 ZnO_2^{2-} 溶液中，直接將海綿體之鋅電鍍於銀網或銅網上。電鍍鋅之鋅量可由電流和時間控制，電鍍後之鋅板再利用滾壓法壓至所需厚度，除去氫氧化鉀溶液、乾燥、切割至所需大小，然後去除角落之鋅海綿體，將銀線或銅線焊上即成鋅極。通常，鋅極中常加入水銀少許，以提高銀鋅電池之過電壓，降低因雜質或鋅極腐蝕引起的自行放電，而產生氫氣。

4. 尚待解決的問題

造成銀鋅電池壽命結束的原因有二：一是電容量的流失，一是電池發生短路的現象。

電容量流失的情形，當深度放電時尤為明顯。部分原因是鋅的流失——為氧化鋅極易溶於氫氧化鉀溶液，另一原因是充/放電過程中，電流密度各處不同，使還原鋅分佈不均，導致鋅極外形改變，表面積、孔隙度等等均為之變化，而使電容量流失。如果把充電電流儘量降低，則可大為改善此現象，但極不切實際（充電時間至少需要 90 天）。可行之道是藉添加物來改善鋅極，譬如加入少量的汞，或 Pb、Cd、Tl、及 In 等金屬代替汞。但這些添加物的適量比例，尚待深入研究。

銀鋅電池發生短路的主因是鋅和銀的滲透效應，生成樹枝狀結晶，進而刺穿隔離膜，導致短路。目前，預防鋅滲透效應最安全而簡單的方法就是發展新的主隔離膜或改良式鋅電極。放電時生成的氧化鋅 ZnO 或氫氧化鋅 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 固體極易溶解於電解液中，待充電時，再回復為鋅，如果能使鋅均勻地回復到電極或使氧化鋅僅微溶於電解液，就可以避免長成鋅之樹枝狀結晶，最有效的方法就是找出新型之主隔離膜，其孔隙小於鋅酸根離子 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ ，那麼放

電時溶解的鋅錯離子就可以均勻分佈在鋅極四周，不會滲透到主隔離膜外，則充電時，鋅就可以均勻地回復到電極上，亦可避免樹枝狀鋅晶體之生成。另一個方法是藉添加物來改良鋅極，當充電電流升高時，鋅極表面之電流密度並不一致，致使鋅回到電極表面的速度也不相同，通常在邊緣或頂端電流密度較高，因而加速鋅樹枝狀晶體在這些區域之生成，此時可藉添加物，例如：鐵 Fe、鎳 Ni 或其氧化物等的加入，以降低這些特定部份氫之過電壓，從而減緩鋅滲透效應，這兩種方法都須再深入研究。

三、金屬在濃鹼條件下的腐蝕產物

溶液 pH 值對金屬腐蝕之氧化反應產物影響很大。鹼性電池中的一般使用的電解質為濃度 37% 氫氧化鉀溶液，其 pH 值約為 15。茲將本實驗所使用之金屬在 pH15 濃鹼溶液中的氧化反應、產物水溶性及其還原電位理論值整理如下[3]：

金屬	PH15 濃鹼溶液中 的氧化反應	產物 水溶性	還原電位 理論值 (伏特)
Zn	$Zn + 4OH^- \rightarrow Zn(OH)_4^{2-} + 2e^-$	可溶	$-1.332 + 0.0295 \log[Zn(OH)_4^{2-}]$
Pb	(1) $Pb + 3OH^- \rightarrow HPbO_2^- + H_2O + 2e^-$	可溶	$-0.627 + 0.0295 \log[HPbO_2^-]$
	(2-1) $Pb + 2OH^- \rightarrow PbO + H_2O + 2e^-$	難溶	-0.610
	(2-2) $3PbO + 2OH^- \rightarrow Pb_3O_4 + H_2O + 2e^-$	難溶	-0.002
	(2-3) $PbO + 4OH^- \rightarrow PbO_3^{2-} + 2H_2O + 2e^-$	可溶	$+0.199 + 0.0295 \log[PbO_3^{2-}]$
	(2-4) $Pb_3O_4 + 10OH^- \rightarrow 3PbO_3^{2-} + 5H_2O + 4e^-$	可溶	$+0.300 + 0.0473 \log[PbO_3^{2-}]$
Cr	(1) $Cr + 6OH^- \rightarrow CrO_3^{3-} + 3H_2O + 3e^-$	可溶	$-1.399 + 0.0197 \log[CrO_3^{3-}]$
	(2) $Cr + 8OH^- \rightarrow CrO_4^{2-} + 4H_2O + 6e^-$	可溶	$-0.816 + 0.0098 \log[CrO_4^{2-}]$
Sn	(1) $Sn + 3OH^- \rightarrow HSnO_2^- + H_2O + 2e^-$	可溶	$-0.996 + 0.0295 \log[HSnO_2^-]$
	(2-1) $Sn + 2OH^- \rightarrow SnO + H_2O + 2e^-$	難溶	-0.978
	(2-2) $SnO + 4OH^- \rightarrow SnO_3^{2-} + 2H_2O + 2e^-$	可溶	$-0.984 + 0.0295 \log[SnO_3^{2-}]$
In	$In + 4OH^- \rightarrow InO_2^- + 2H_2O + 3e^-$	可溶	$-1.036 + 0.0197 \log[InO_2^-]$

肆、研究藥品與器材

燒杯及攪拌棒

量筒及定量瓶

錐形瓶 250mL

橡皮塞及矽膠塞

矽膠黏土

電極焊棒

鱷魚夾

焊錫及焊棒

毛細管 0.4、0.6 及 0.8 μm 口徑

數位式放電器

烘箱及油壓式真空幫浦(10^{-3} torr)

KOH (s)

Pb(CH₃COO)₂ (s)

CrCl₃ (s)

SnCl₂ (s)

InCl₃ (s)

去離子水

酒精

鋅粉

鋁箔

電鍍鋅極片

塗布鋅極片

銅箔和鋅網

氧化銀極片

伍、研究方法

一、放電裝置設計

1. 極片製作 (圖 1-1)

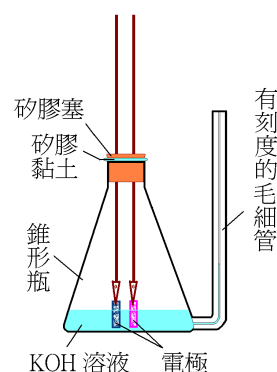
除了自製的極片之外，爲了使開發出抗腐蝕的方法也能實際應用在市售的電池中，尋求相關研究室協助提供了一些極片：

- (1) 電鍍鋅極片--研究室提供
- (2) 塗布鋅極片--研究室提供
- (3) 銅箔包鋅網--自製

將鋅網包在銅箔上，使銅箔外覆兩層鋅網，並在鋅網接縫處以少許焊錫接合

2. 靜置反應槽 (圖 1-2)

- (1) 取一 250mL 之錐形瓶
- (2) 在瓶底周圍接上一直徑爲 $0.4 \mu\text{m}$ 並附刻度之毛細管)
- (3) 瓶口封口處用矽膠塞塞緊
- (4) 再用矽膠黏土小心封口



3. 動態放電裝置 (圖 1-3)

- (1) 同靜態放電槽,但在矽膠塞上鑽兩個孔
- (2) 插入兩支電極焊棒
- (3) 在兩焊棒底部分別用焊錫焊上兩個金屬夾
- (4) 用矽膠黏土小心封住孔洞

4. 靜置反應槽之校正實驗

- (1) 剪下 0.5×0.5 、 0.5×1 、 1×1 、 $1 \times 1.5 \text{ cm}^2$ 之鋁箔
- (2) 分別在裝有 37% KOH 75mL 之槽中放入各鋁箔片，並塞好塞子，記錄此時的毛細管刻度
- (3) 放置 15min 左右，直到反應不再發生爲止並記錄反應完全後毛細管之刻度，計算上升之刻度

5. 氧化銀極前處理

- (1) 將氧化銀極片 $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 置入 37% KOH 75mL 中，使其反應。約 15 分鐘後，觀察氣泡不再生成爲止，取出極片
- (2) 用去離子水沖洗、酒精淋洗後用烘箱烘乾

6. 動態反應之放電電流效應

- (1) 將 $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 之電鍍鋅片及氧化銀夾在兩極柄上後，置入 37% KOH 75mL 的槽中，並確實用黏土密封
- (2) 連接到放電器至固定電流後，接上電源，設定電流分別爲 0.1 及 0.5A
- (3) 待電流穩定後，每 20 秒記錄當時的電壓
- (4) 電壓爲 0 時記錄當時毛細管之刻度

二、電鍍鋅浸鍍 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 的時間對電壓與氫氣生成量的影響

1. 將 blank 電鍍鋅極片置入 $0.5\text{M Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ，分別於 10、20、30、60s 後取出
2. 先用去離子水輕輕沖洗，再用酒精淋洗並用烘箱烘乾
3. 將浸鍍後的鋅片及氧化銀片置入 37% KOH 75mL 中
4. 確實密封後接上 0.5A 的定電流放電
5. 記錄其時間與電壓的關係及所產生之氫氣量

三、各種浸鍍條件（以下步驟皆以電鍍鋅進行實驗）

1. 單一金屬

- (1) 將電鍍鋅分別置入 0.5M 的 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 CrCl_3 、 SnCl_2 、 InCl_3 中，30 秒後取出
- (2) 偵測條件：正極 (Ag_2O)、電解液 (37% KOH 75mL)、電流 (0.5A)

2. 先鍍 Pb 後鍍 In

- (1) 將四片電鍍鋅極片先分別置入 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 1M 30 s，1M 30s，1M 30s，0.1M 150s 後取出，清洗後再分別置入 InCl_3 1M 30s，1M 15s，1M 3s，0.1M 1.5s，使其理論浸鍍量 Pb : In 為 1 : 1，2 : 1，10 : 1，以及 100 : 1
- (2) 偵測條件同三、1. (2)

3. 先鍍 In 後鍍 Pb

- (1) 將四片電鍍鋅極片先分別置入 InCl_3 1M 30s，1M 15s，1M 3s，0.1M 1.5s 後取出，清洗後再分別置入 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 1M 30 s，1M 30s，1M 30s，0.1M 150s，使其理論浸鍍量 Pb : In 為 1 : 1，2 : 1，10 : 1，以及 100 : 1
- (2) 偵測條件同三、1. (2)

4. 同時浸鍍 Pb、In 的混合液

- (1) 將四片電鍍鋅極片分別置入 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 與 InCl_3 濃度比分別為 1 : 1，2 : 1，10 : 1，以及 100 : 1 的混合液中，使其理論浸鍍量 Pb : In 為 1 : 1，2 : 1，10 : 1，以及 100 : 1
- (2) 偵測條件同三、1. (2)

5. 先鍍 Pb 後鍍 Sn

- (1) 將四片 blank 電鍍鋅極片先分別置入 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 1M 30 s，1M 30s，1M 30s，0.1M 150s 後取出，清洗後再分別置入 $\text{SnCl}_{2(\text{aq})}$ 1M 30s，1M 15s，1M 3s，0.1M 1.5s，使其理論浸鍍量 Pb : Sn 為 1 : 1，2 : 1，10 : 1，以及 100 : 1
- (2) 偵測條件同三、1. (2)

6. 先鍍 Sn 後鍍 Pb

- (1) 將電鍍鋅極片先分別置入 $\text{SnCl}_{2(\text{aq})}$ 1M 30s，1M 15s，1M 3s，0.1M 1.5s 後取出，清洗後再分別置入 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 1M 30 s，1M 30s，1M 30s，0.1M 150s，使其理論浸鍍量 Pb : Sn 為 1 : 1，2 : 1，10 : 1，以及 100 : 1
- (2) 偵測條件同三、1. (2)

四、添加不同比例之含飽和鋅酸根的 $\text{KOH}_{(\text{aq})}$ 對電壓與氫氣生成量的影響

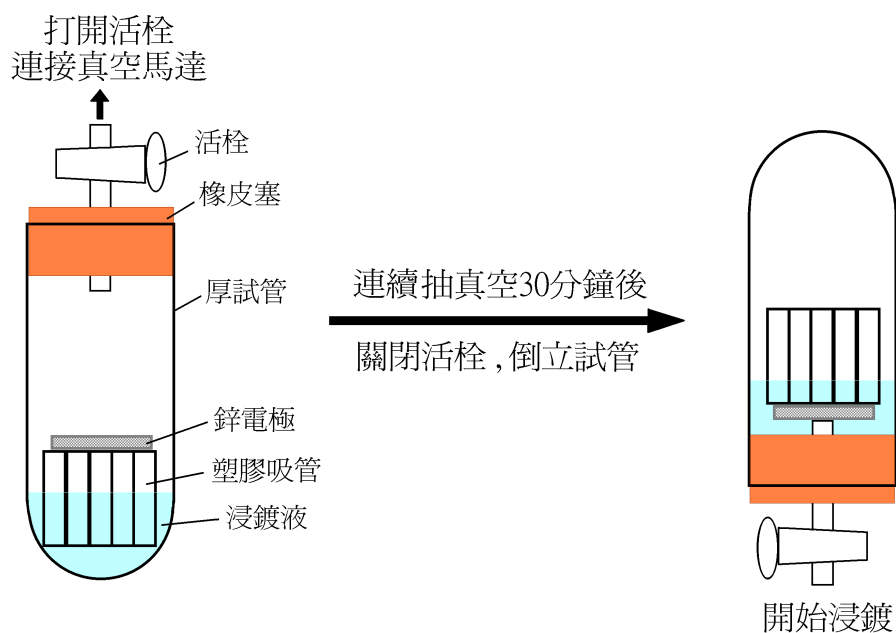
(以下步驟皆以銅箔包鋅網進行實驗)

1. 在 37% $\text{KOH}_{(\text{aq})}$ 中加入過量的鋅粉，加熱煮沸 15min 至 KOH 不再與鋅粉反應生成氫氣為止，經冷卻，過濾後的濾液為含飽和 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 的 KOH 溶液
2. 配製【37% $\text{KOH}_{(\text{aq})}$ ：含飽和 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 的 KOH 】分別為 0：1，1：2，1：1，2：1，1：0 的五種電解液
3. 偵測條件：正極 (Ag_2O)、電解液 (經前一步驟處理的五種電解液)、電流 (0.5A)

五、抽真空浸鍍對電壓與氫氣生成量的影響

1. 抽真空浸鍍裝置設計 (圖 5-1)

- (1) 在一厚壁試管內裝入鍍液與塑膠吸管所製成的小平台，並使平台高於液面
- (2) 在橡皮塞上打孔，穿入一有活栓的玻璃管，再把玻璃管用橡皮管連接至真空馬達
- (3) 將欲抽真空浸鍍之極片至於平台上，塞上橡皮塞，打開活栓
- (4) 打開真空馬達電源，約 30 分鐘後關閉活栓，再關馬達電源
- (5) 迅速翻轉試管，使其上下顛倒，此時極片便浸鍍在鍍液中，達到真空浸鍍條件



2. 真空浸鍍

- (1) 在厚壁試管中裝入適量 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_{2(\text{aq})}$ 0.5M，並在平台上依次置放電鍍鋅極片、塗佈鋅及銅箔包鋅網
- (2) 利用上述方法真空浸鍍，浸鍍時間為 30s，取出電極片
- (3) 偵測條件同三、1. (2)

六、集結優良條件之製作

綜合 (三)、(四)、(五) 結果之設定標準如下：

- ※放電時間長達 1000s 以上，氫氣生成量介於 1~2.5 刻度者為「良好」
- ※放電時間長達 1000s 以上，氫氣生成量低於 1 刻度者為「優良」

1. 綜合各項「良好」條件之鋅極製程

(1) 從(三)、(四)、(五)中挑選出綜合條件符合「良好」的極片有三種，編號如下：

甲：浸鍍 (Pb : Sn) 為 (10 : 1)

乙：浸鍍 (Pb : Sn) 為 (100 : 1)

丙：浸鍍 (Sn : Pb) 為 (1 : 10) 三種極片

(2) 利用(五)方法完成真空浸鍍

(3) 偵測條件：正極 (Ag₂O)

電解液 (【37% KOH_(aq) : 含飽和 Zn(OH)₄²⁻的 KOH】為 1 : 2)

電流 (0.5A)

2. 綜合各項「優良」條件之鋅極製程

(1) 從(三)、(四)、(五)中挑選出綜合條件符合「優良」的極片有兩種，編號如下：

丁：浸鍍 (Pb : In) 為 (100 : 1)

戊：浸鍍 (In : Pb) 為 (1 : 10) 二種極片

(2) 利用(五)方法完成真空浸鍍

(3) 偵測條件同六、1. (3)

七、浸鍍不同濃度及時間的鍍液對電壓與氫氣生成量的影響

(以下步驟皆以銅箔包鋅網進行實驗)

1. 浸鍍 In Cl_{3(aq)}

(1) 將銅箔包鋅網極片分別置入 InCl_{3(aq)} 1M 30s, 0.5M 60s 及 0.1M 300s 後取出

(2) 偵測條件同三、1. (2)

2. 浸鍍 Cr Cl_{3(aq)}

(1) 將銅箔包鋅網極片分別置入 CrCl_{3(aq)} 1M 30s, 0.5M 60s 及 0.1M 300s 後取出

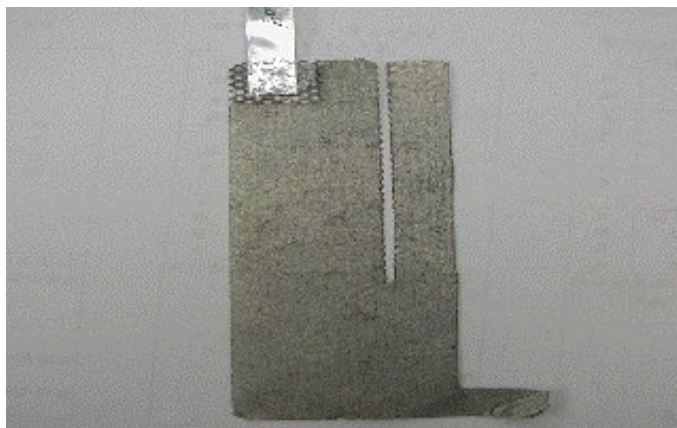
(2) 偵測條件同三、1. (2)

陸、研究結果

一、放電裝置設計

1. 極片製作

(1) 電鍍鋅極片——研究室提供 (圖 1-1A)



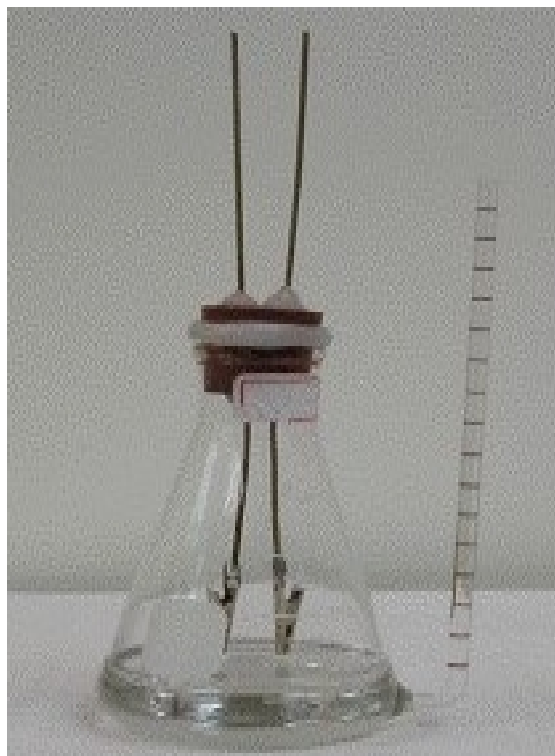
(2) 塗布鋅極片——研究室提供 (圖 1-1B)



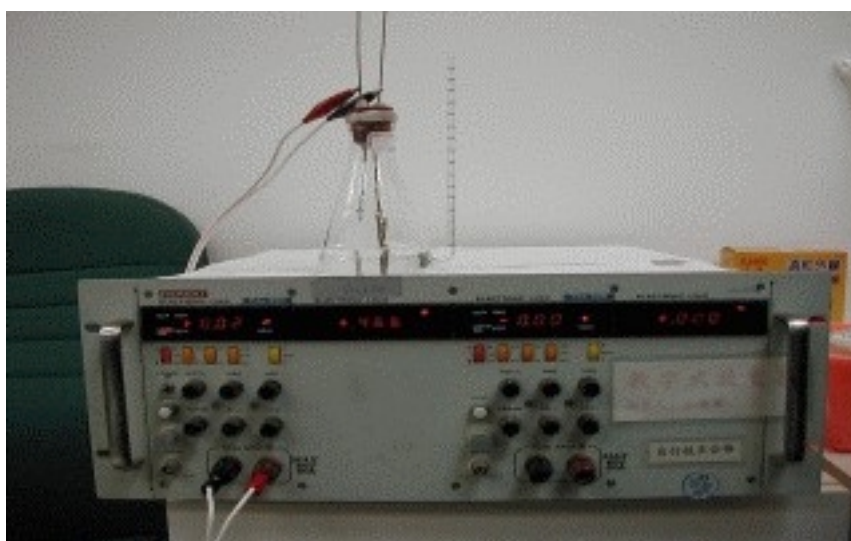
(3) 銅箔包鋅網——自製 (圖 1-1C)



2. 靜置反應槽 (圖 1-2)

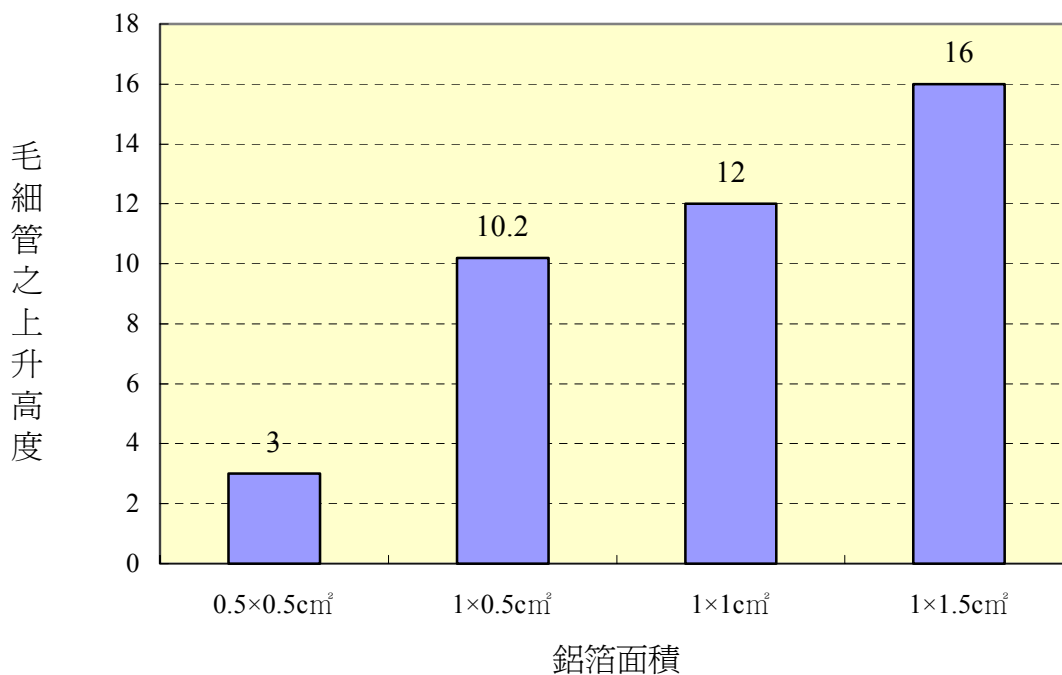


3. 動態放電裝置 (圖 1-3)



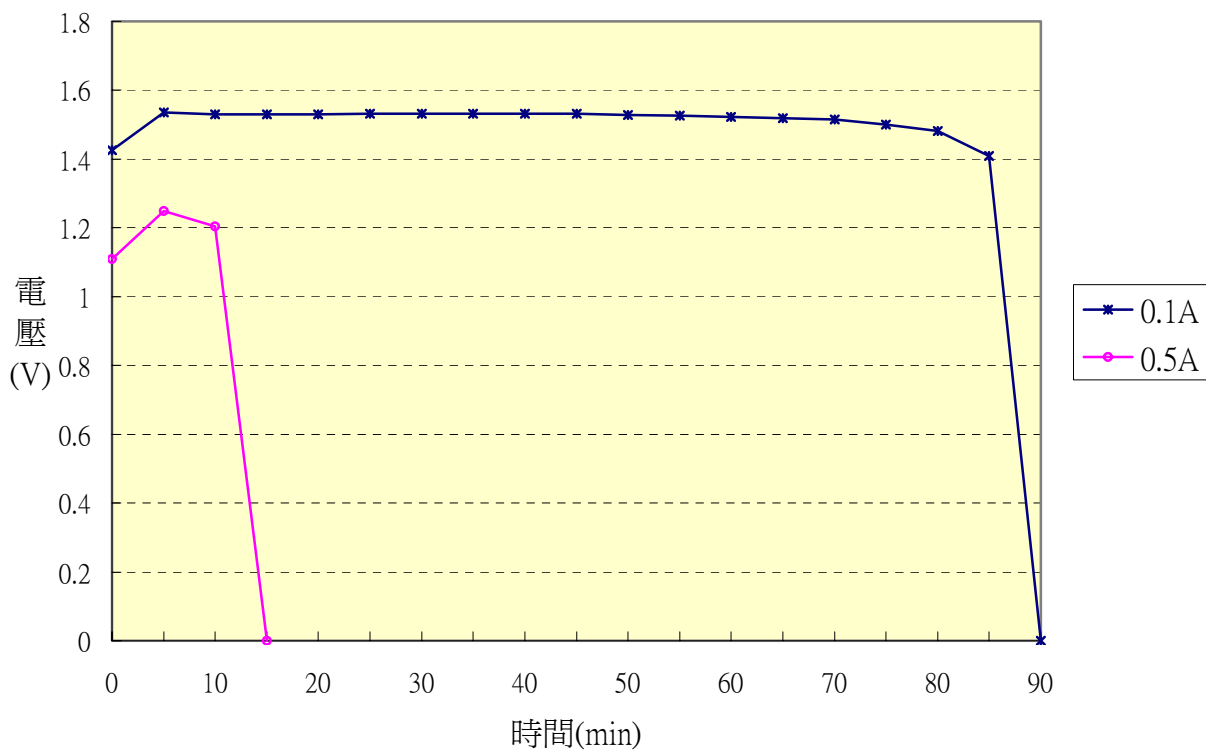
4. 靜態反應之校正實驗 (圖 1-4)

圖1-4 鋁箔靜置反應之生成氫氣量



5. 動態反應之放電電流效應 (圖 1-5)

圖1-5 動態放電之放電電流效應



二、電鍍鋅浸鍍 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 的時間對電壓與氫氣生成量的影響

1. 電壓與時間的關係 (圖 2-1)
2. 氫氣生成量 (圖 2-2)

圖2-1 浸鍍時間與電壓的關係--0.5M之 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

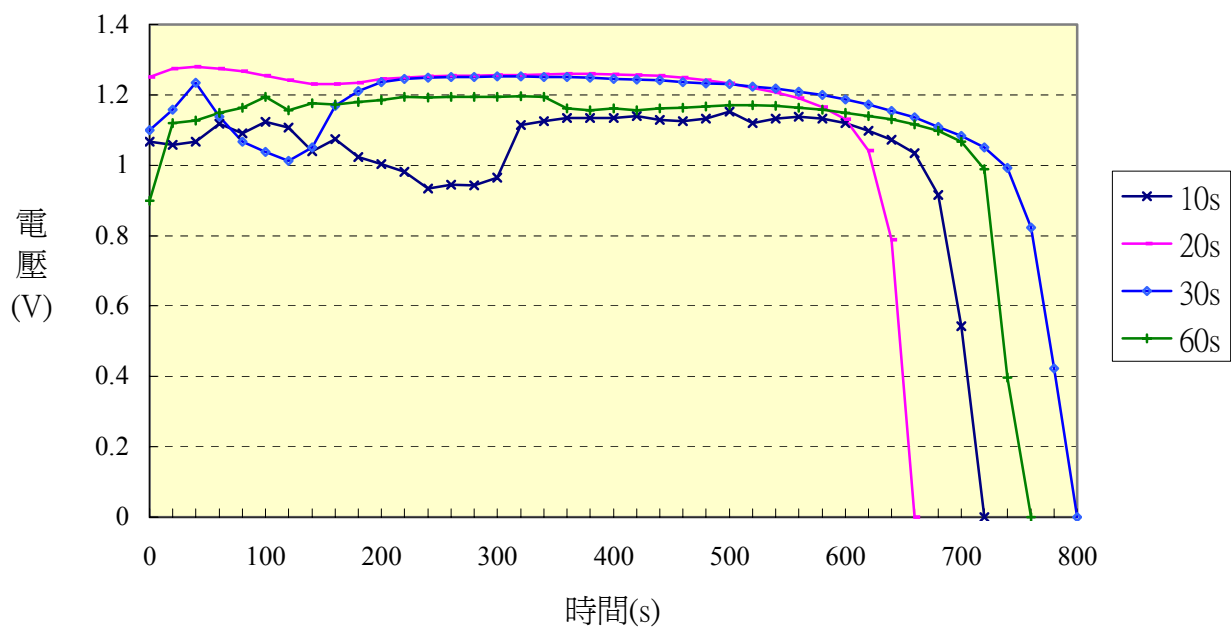
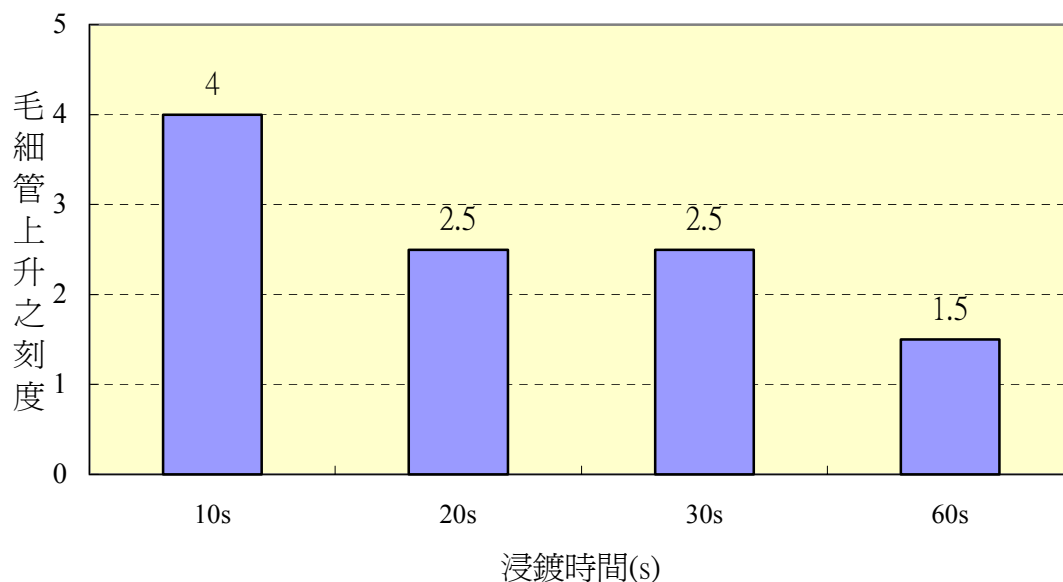


圖2-2 浸鍍時間與氫氣生成量的關係-- $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$



三、各種浸鍍條件(電鍍鋅)

1. 放電時間 (圖 3-1)
2. 120~600s 的平均放電電壓 (圖 3-2)
3. 氫氣生成量 (圖 3-3)

圖3-1 鋅極浸鍍不同金屬對放電時間的影響

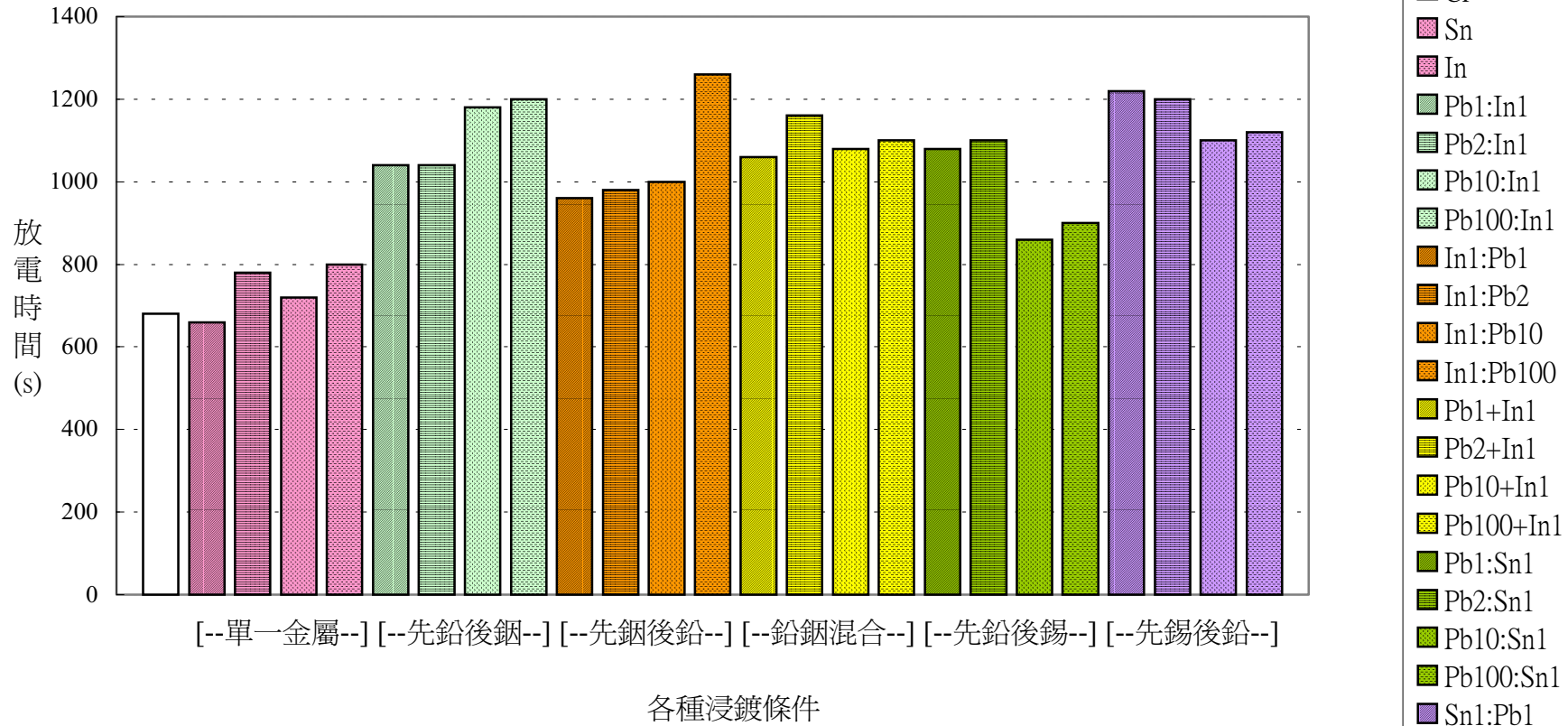


圖3-2 鋅極浸鍍不同金屬對平均放電電壓的影響

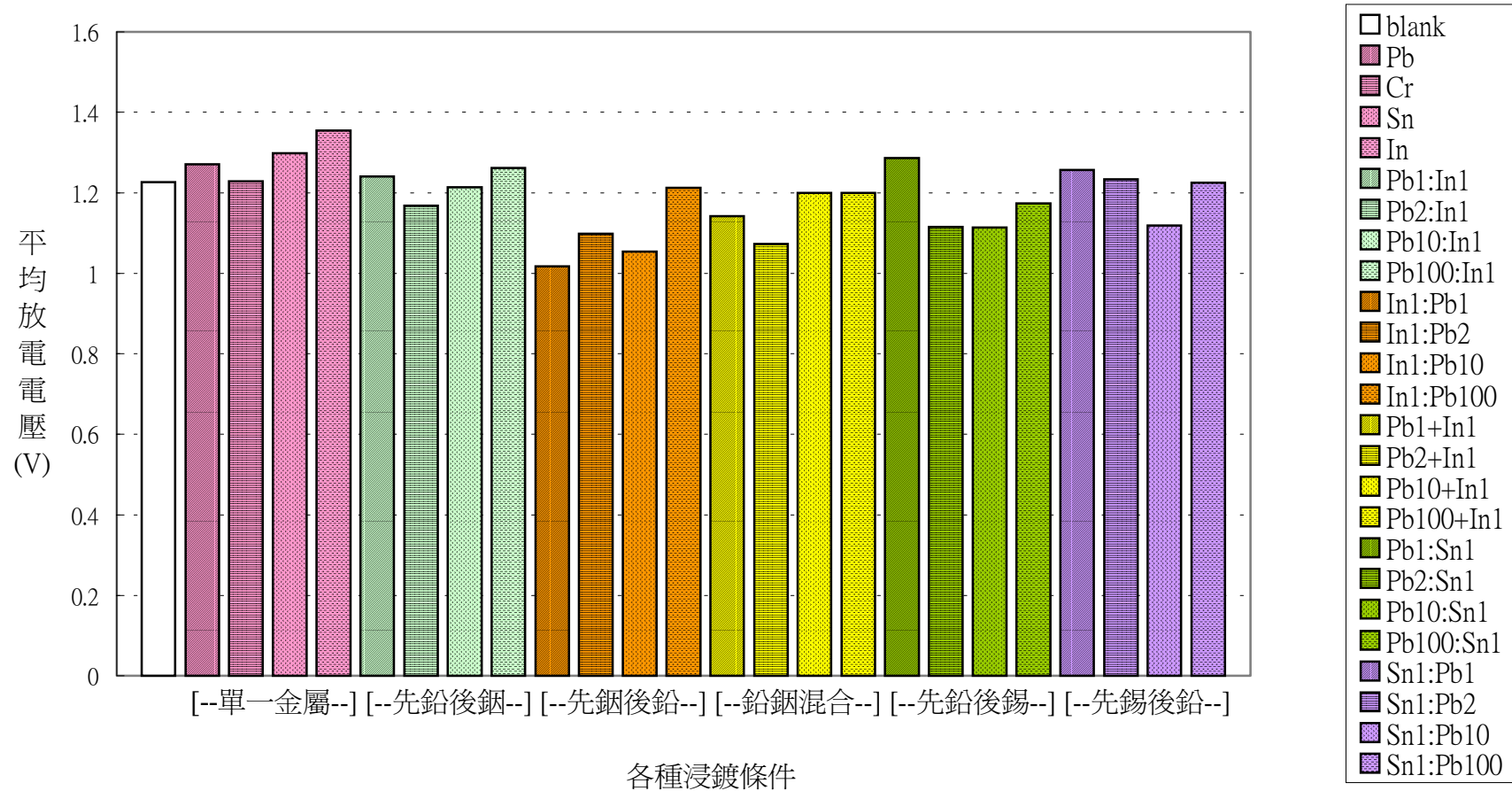
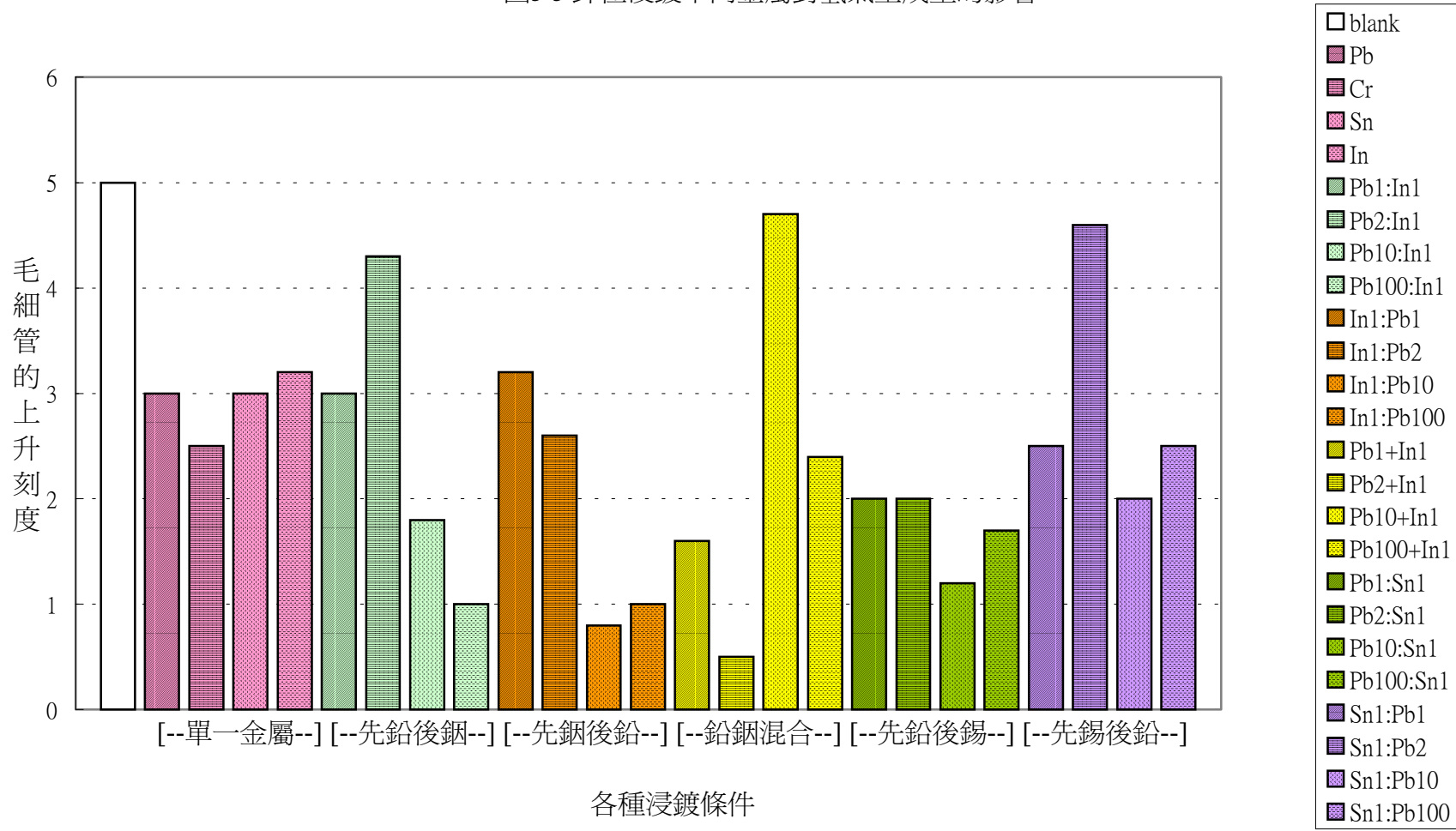


圖3-3 鋅極浸鍍不同金屬對氫氣生成量的影響



四、添加不同比例之含飽和鋅酸根的 $\text{KOH}_{(\text{aq})}$ 對電壓與氫氣生成量的影響

1. 電壓與時間的關係 (圖 4-1)
2. 氫氣生成量 (圖 4-2)

圖4-1 添加KOH:鋅酸根不同比例對電壓的影響(銅箔包鋅網)

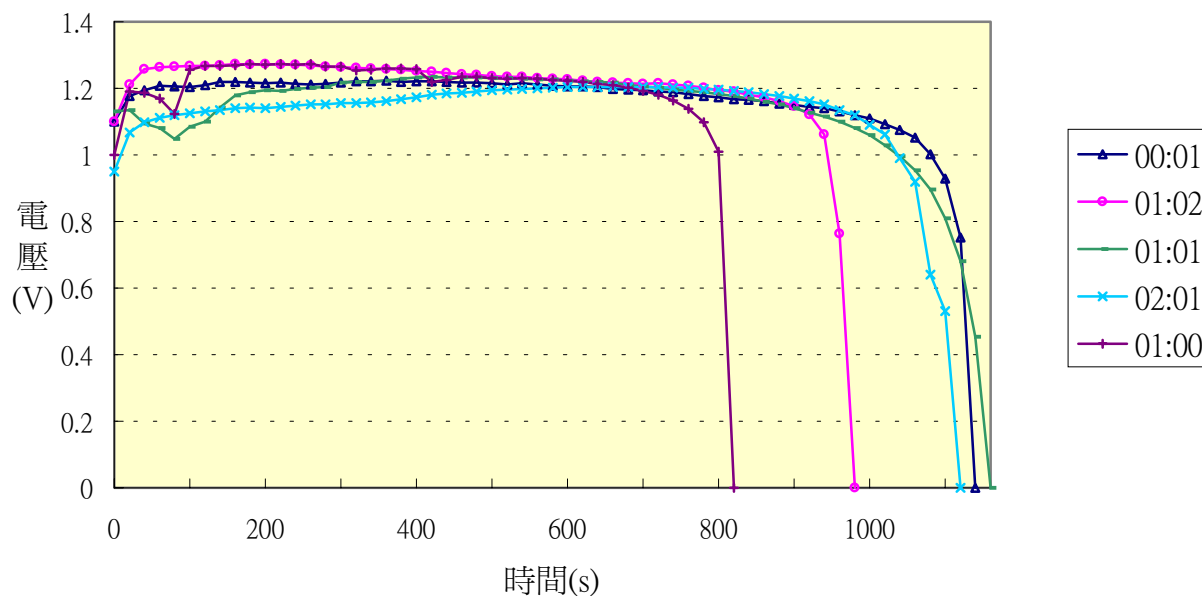
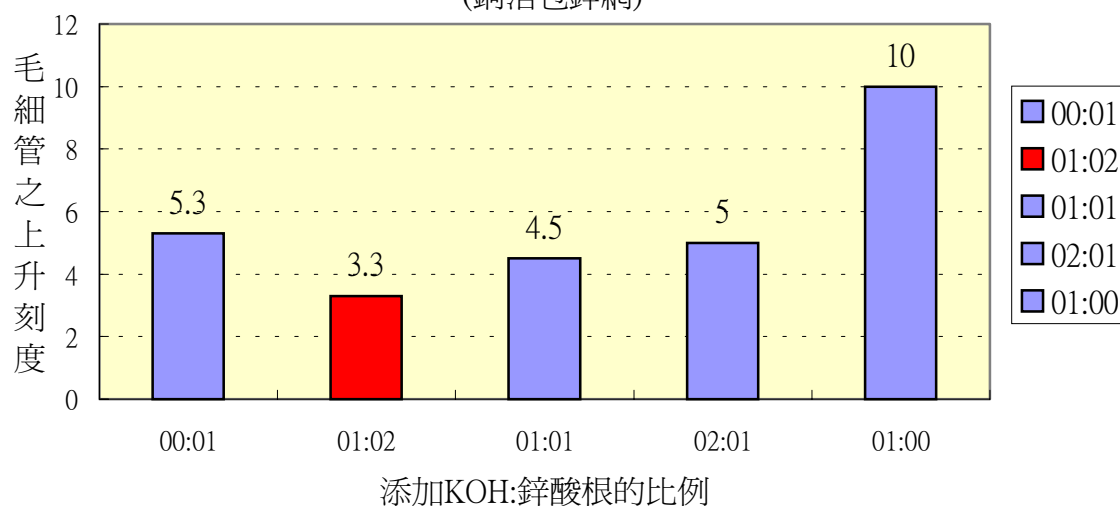


圖4-2 添加KOH:鋅酸根不同比例對氫氣生成量的影響 (銅箔包鋅網)



五、抽真空浸鍍 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 對電壓與氫氣生成量的影響

1. 抽真空浸鍍裝置設計 (圖 5-1)
2. 放電時間 (圖 5-2)
3. 120~600s 的平均放電電壓 (圖 5-3)
4. 氫氣生成量 (圖 5-4)

圖 5-1 抽真空浸鍍裝置照片



圖5-2 抽真空浸鍍鉛對放電時間的影響

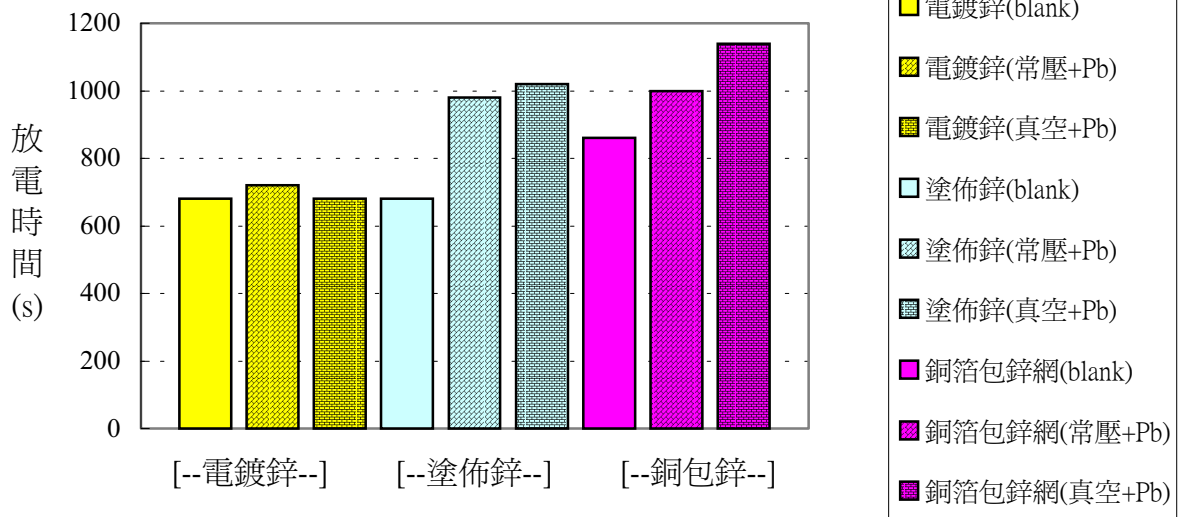
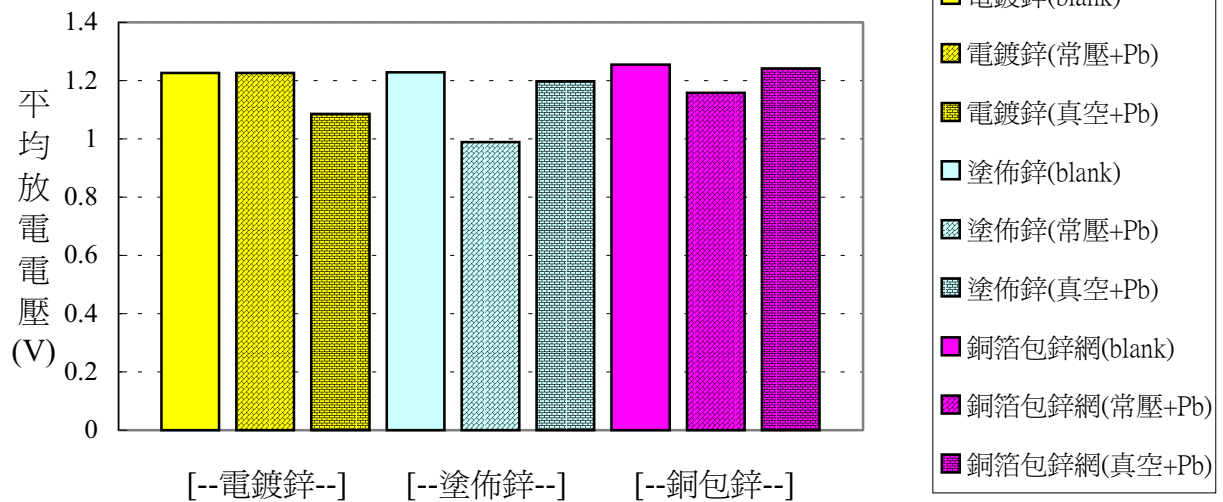
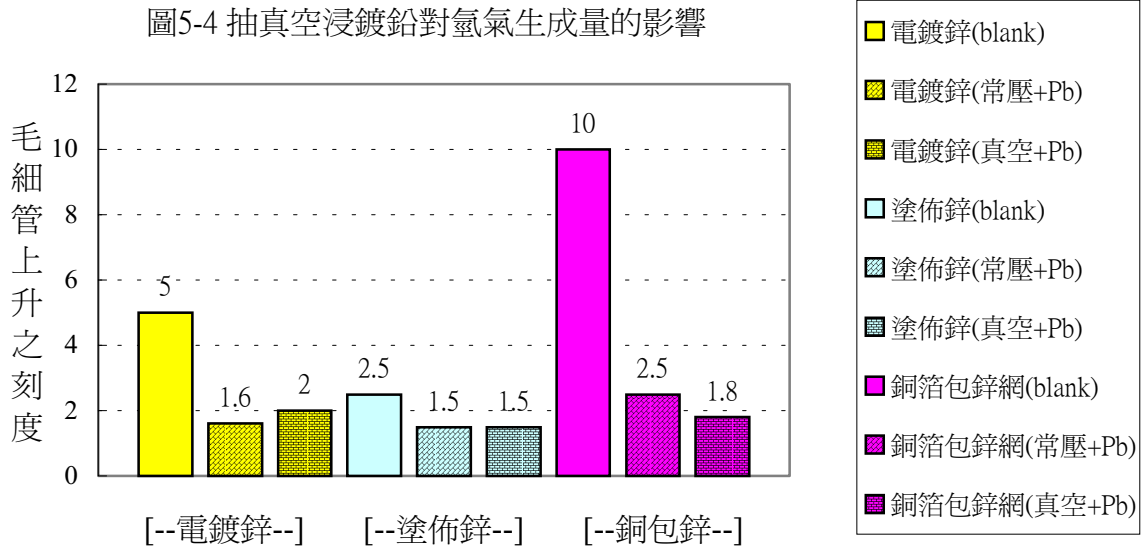


圖5-3 抽真空浸鍍鉛對平均放電電壓的影響





六、集結優良條件之製作

以下五種電鍍鋅均抽真空浸鍍，

電池電解液【37% $\text{KOH}_{(\text{aq})}$ ：含飽和鋅酸根 KOH 】比例為 1：2。

符合「良好」 → 甲：浸鍍 (Pb：Sn) 為 (10：1)

乙：浸鍍 (Pb：Sn) 為 (100：1)

丙：浸鍍 (Sn：Pb) 為 (1：10)

符合「優良」 → 丁：浸鍍 (Pb：In) 為 (100：1)

戊：浸鍍 (In：Pb) 為 (1：10)

1. 放電時間 (圖 6-1)
2. 120~600s 的平均放電電壓 (圖 6-2)
3. 氫氣生成量 (圖 6-3)

圖6-1 集結浸鍍優良條件鋅極的放電時間

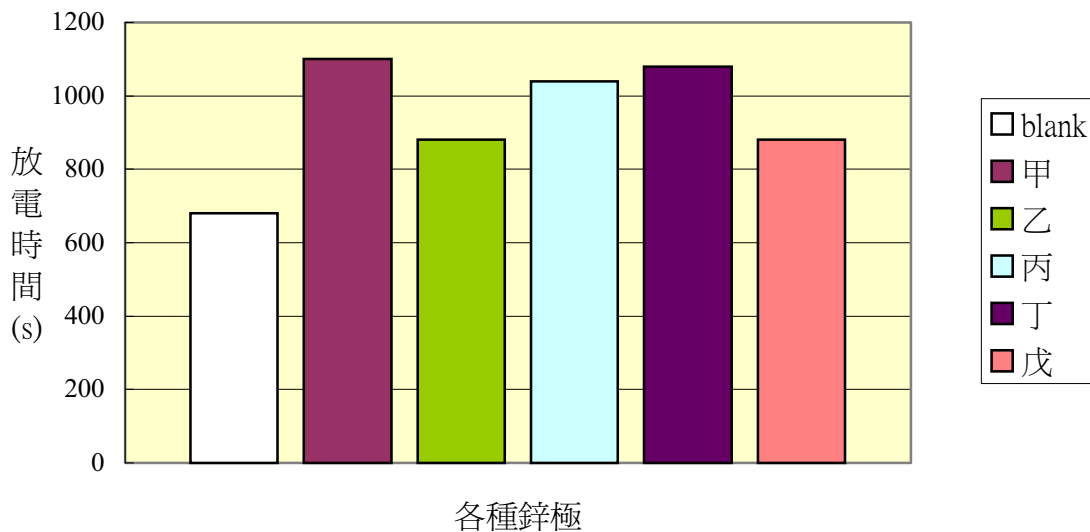


圖6-2 集結浸鍍優良條件鋅極的平均放電電壓

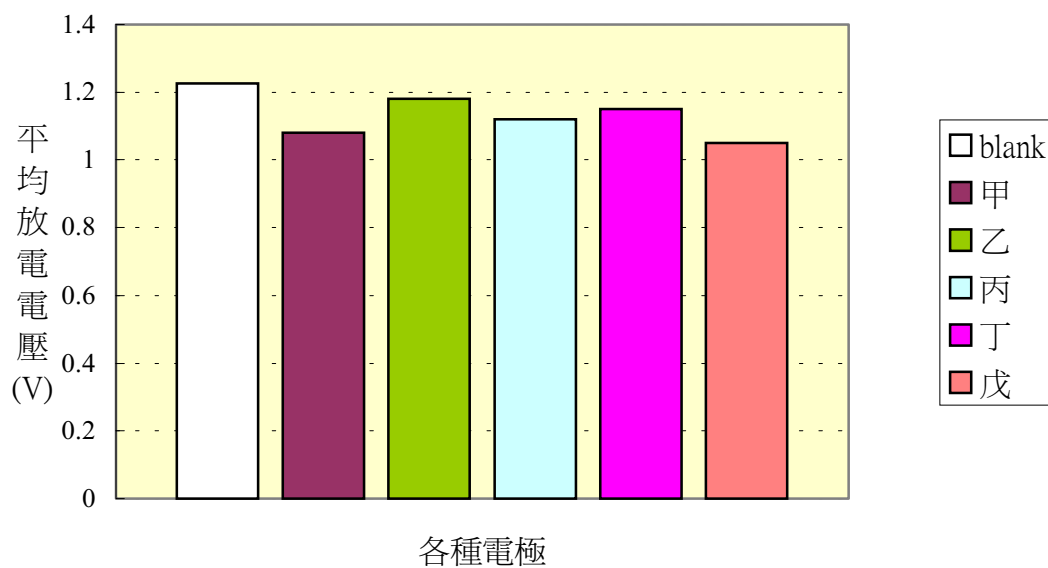
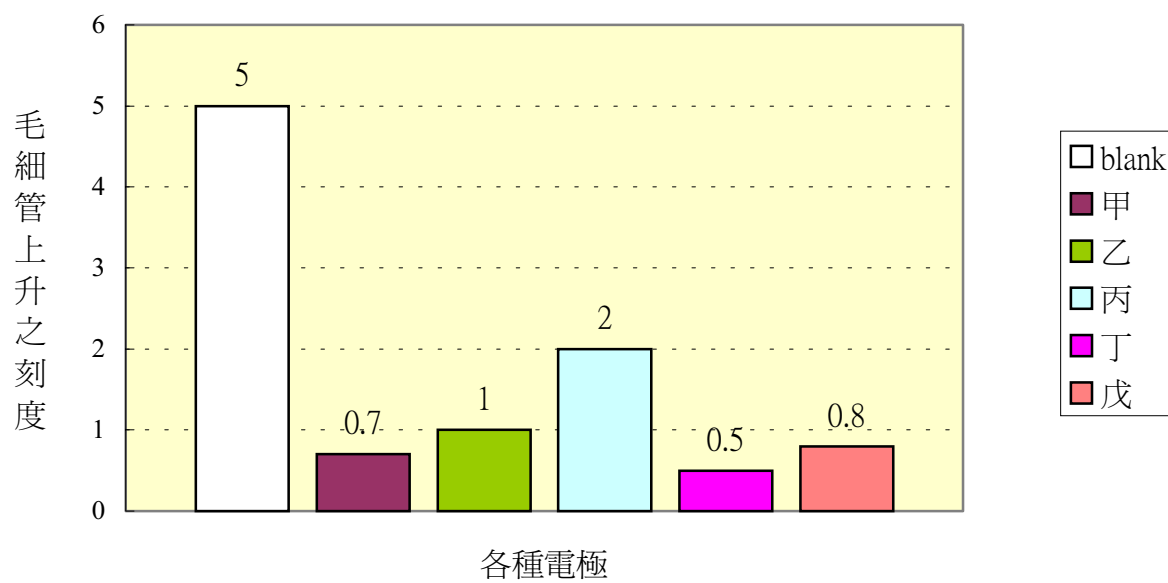


圖6-3 集結浸鍍優良條件鋅極的氫氣生成量



七、銅箔包鋅網浸鍍不同濃度及時間的鍍液對電壓與氫氣生成量的影響

1. 浸鍍 $\text{InCl}_3(\text{aq})$

(1) 電壓與時間的關係 (圖 7-1A)

(2) 氫氣生成量 (圖 7-1B)

圖7-1A 銅箔包鋅網不同濃度及時間鍍銻對電壓的影響

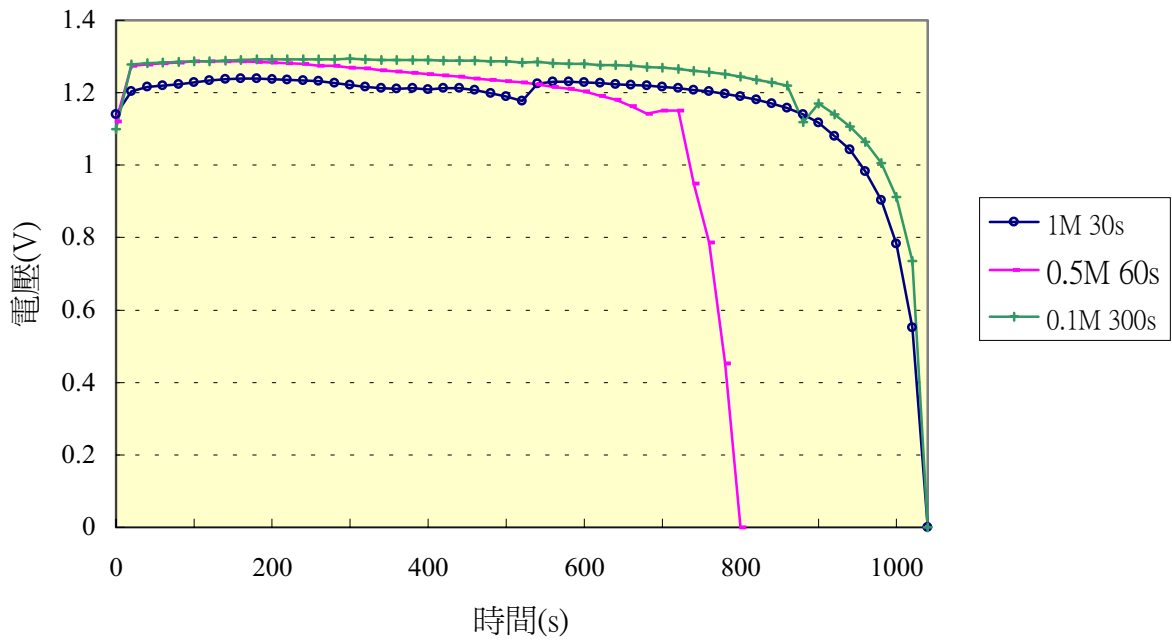
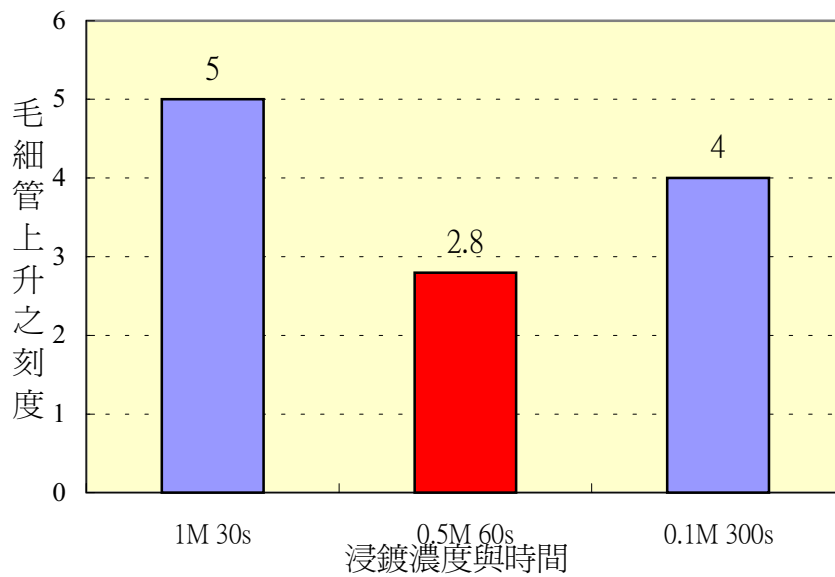


圖7-1B 銅箔包鋅網不同濃度及時間鍍銻對氫氣生成量的影響



2. 浸鍍 $\text{Cr Cl}_{3(\text{aq})}$

(1) 電壓與時間的關係 (圖 7-2A)

(2) 氫氣生成量 (圖 7-2B)

圖7-2A 銅箔包鋅網不同濃度及時間鍍鉻對電壓的影響

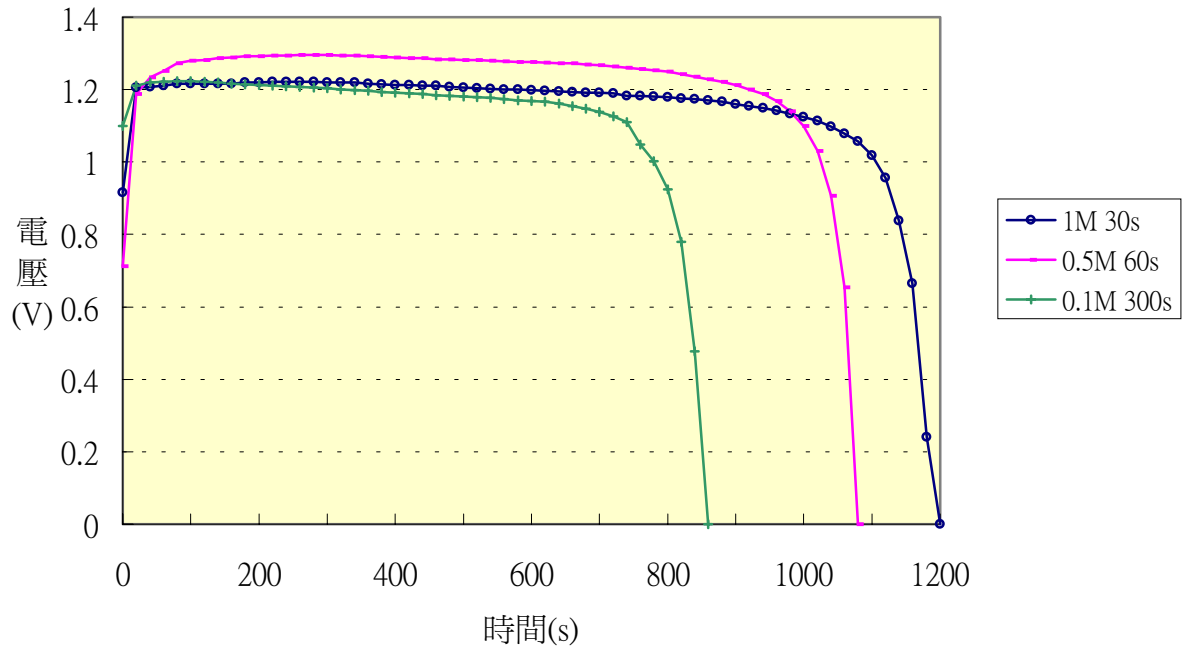
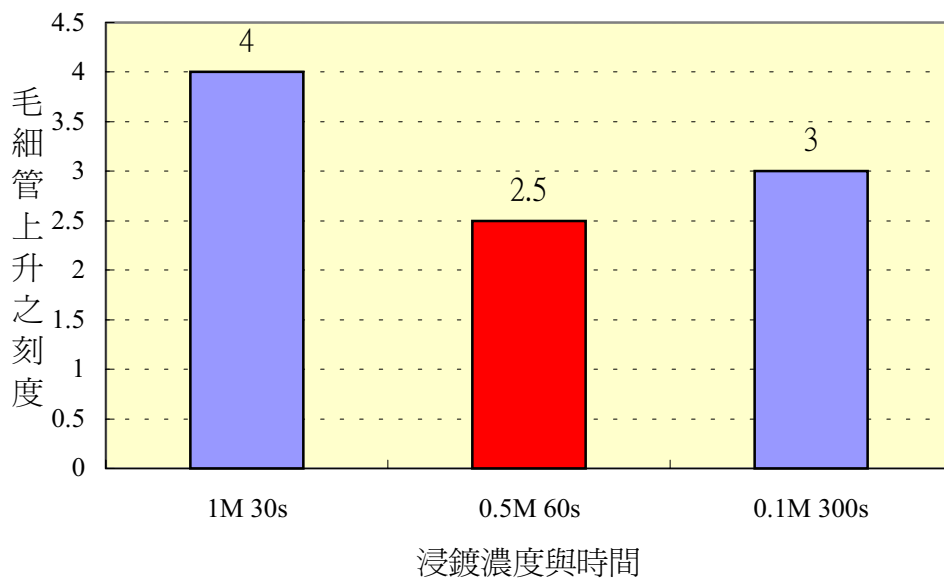


圖7-2B 銅箔包鋅網不同濃度及時間鍍鉻對氫氣生成量的影響



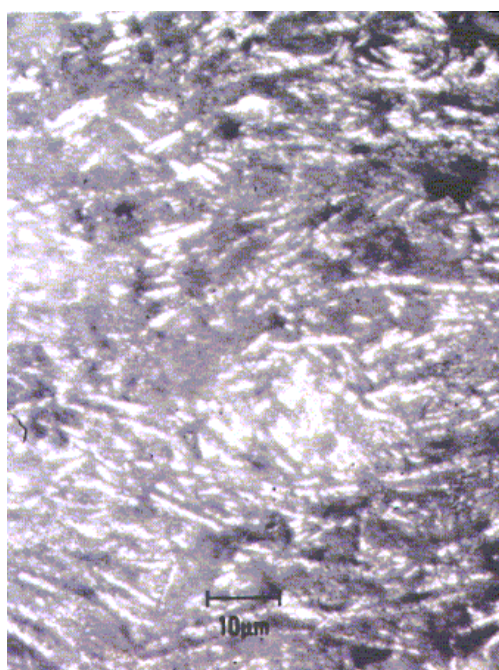
八、比較電鍍鋅常壓浸鍍與真空浸鍍的照片

圖 8-1A 電鍍鋅常壓浸鍍 In
放大 500 倍照片



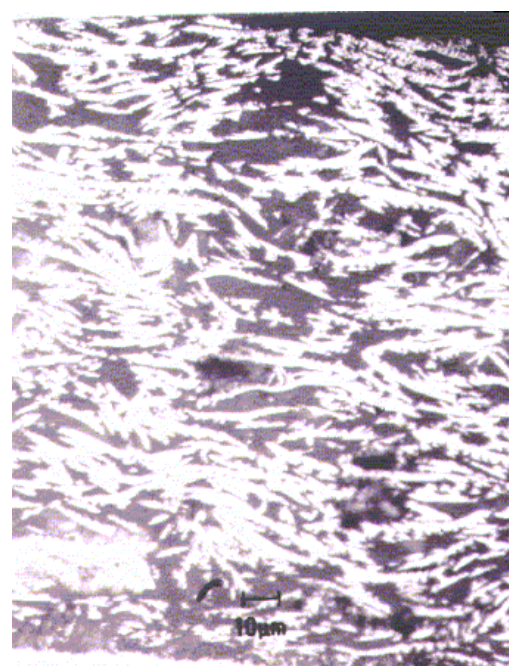
10 μm

圖 8-1B 電鍍鋅常壓浸鍍 In
放大 1000 倍照片



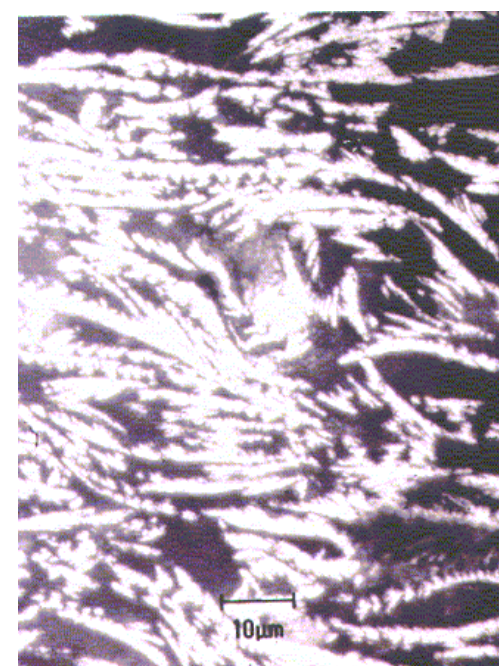
10 μm

圖 8-2C 電鍍鋅真空浸鍍 In
放大 500 倍照片



10 μm

圖 8-2D 電鍍鋅真空浸鍍 In
放大 1000 倍照片



10 μm

柒、討論

文獻研究中提及鋅極浸鍍液中可以提高鋅極抗腐蝕的金屬包括 Pb、Cd、Tl、及 In 等，但是這些金屬的功能尚無法代替目前所使用的鍍汞製程。本實驗以污染性遠低於 Hg 的其他金屬的進行鋅極鍍膜處理，並進行添加物適量比例的研究，以避免毒汞的使用。

一、放電裝置設計

1. 靜置反應槽（圖 1-2）

- （1）此套自製反應槽系統是爲了組裝成銀鋅電池系統，在反應時並同時追蹤測量鋅極在鹼液中腐蝕反應所產生的氫氣生成量。此反應槽的設計原理是利用瓶內氣體壓力變化會改變毛細管內液面高度，當瓶內氣體壓力愈大，毛細管內液面上升刻度愈多。銀鋅電池中的鋅極與鹼液反應所生成的氫氣，使瓶內壓力變大，而讓毛細管內液柱升高。依此可將毛細管內液面上升的刻度，做爲鋅極腐蝕程度的指標。
- （2）因爲本實驗中氫氣生成量極微，故經試驗數種直徑的毛細管後，最後採用直徑爲 $0.4\ \mu\text{m}$ 的毛細管，毛細管上的刻度每一單位爲 1.5 cm。但此種毛細管與錐形瓶銲接處易斷，操作時需很小心
- （3）氫氣爲密度小且擴散速率很高之氣體，故要防止瓶內氫氣從密封的瓶口外漏是十分不容易的。一般的橡皮塞可能無法完全防止漏氣，所以實驗採用封口效果較爲緊致之矽膠塞，並用矽膠黏土完全密封。

2. 動態放電裝置（圖 1-3）

- （1）將自製銀鋅電池進行動態放電主要目的是仿真市售電池的使用方式，除了追蹤鋅極腐蝕之氫氣生成量，並比較各種鋅極對銀鋅電池放電時間與電壓的影響。
- （2）電解槽中的兩電極棒材質爲鎳，在電極棒下方焊上金屬夾，可用來夾上待測極片。操作時必須注意金屬夾高度，勿使其浸入電解質溶液的液面，以免其參與放電反應。
- （3）實驗過程中勿使放電槽搖晃或移動，以免影響所測量的電壓值。

3. 靜態反應之校正實驗（圖 1-4）

- （1）鋁金屬也屬於兩性元素，市售鋁箔很容易剪裁成各種大小，所以適合用來評估靜置反應槽的使用情形，以驗證氫氣生成量與毛細管內液面之上升刻度確實有對應關係，並評估氫氣外漏的可能性。
- （2）由鋁箔靜置反應結果得知，此反應槽確實可以測出氫氣生成量隨著鋁箔反應質量而有正相關性質。

4. 動態反應之放電電流效應（圖 1-5）

- （1）在動態反應時，將自製銀鋅電池以定電流進行放電，測量放電時間與放電電壓。相同電容量的電池若放電電流愈小，放電時間應該愈長。結果發現，定電流 0.1A 放電電壓曲線平穩，放電時間長達 90 分鐘。將放電電流提高

為 0.5A，電壓曲線較不穩，放電時間約為 10 分鐘。

(2) 依據電量 = 電流 × 時間 ($Q = I \times t$) 的理論計算本實驗銀鋅電池的電容量，結果如下：

定電流 0.1A 放電條件的電容量為 $0.1A \times 90 \times 60s = 540C$

定電流 0.5A 放電條件的電容量為 $0.5A \times 10 \times 60s = 300C$

由此發現較大電流的放電條件會使電池的電容量減少。已知鋅極在鹼液中的腐蝕反應會造成電池的電容量下降，而且反應速率隨溫度上升而增加。所以當電池以較大電流放電時，因電流熱效應的放熱速率增加，造成電池內部溫度上升較快，導致鋅極腐蝕反應加速，而使電池電容量減少。

二、電鍍鋅浸鍍時間對銀鋅電池的影響 (圖 2-1)、(圖 2-2)

1. 評估銀鋅電池的放電性質

將鋅極表面鍍上微量的某些金屬，可以提高鋅極在鹼液中抗腐蝕性，但是也會改變了電池的放電時間與放電電壓。為了評估本實驗處理鋅極的適當浸鍍時間，本實驗以電鍍鋅浸鍍 0.5M 的 $Pb(CH_3COO)_2$ 溶液進行評估，結果如下：

(1) 浸鍍 10s 電壓較低且極不穩定，產生的氫氣也較多

(2) 浸鍍 20s 有最高的電壓，但是減少了放電時間

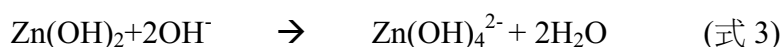
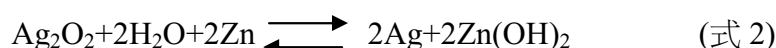
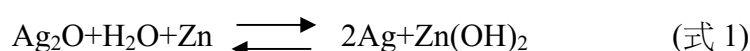
(3) 浸鍍 30s 電壓高、曲線穩定、放電時間最長

(4) 浸鍍 60s 電壓穩定，放電時間次長

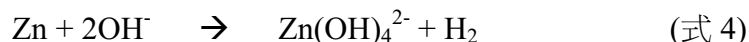
評估上述浸鍍時間條件，以浸鍍 30s 的結果可兼顧放電時間最長、放電電壓穩定及鋅極抗腐蝕性優良，所以選用此浸鍍時間做為浸鍍不同金屬的條件。

2. 討論鋅極浸鍍鉛金屬的作用

鹼性電池中鋅極的放電反應如(式 1)及(式 2)，其中鋅極的氧化產物 $Zn(OH)_2$ 在濃鹼溶液中會進一步溶解形成 $Zn(OH)_4^{2-}$ 離子，此反應不會有氫氣生成，如式[3]。



但是若鋅極與鹼液直接發生腐蝕反應，在電池內部就會有氫氣生成，如(式 4)。



比較鉛與鋅在濃鹼溶液中的氧化反應及其氧化電位理論值[3]：

PH15 濃鹼溶液中 的氧化反應	氧化電位 理論值 (伏特)
$Zn + 4OH^- \rightarrow Zn(OH)_4^{2-} + 2e^-$ (式 5)	$+1.332 - 0.0295 \log[Zn(OH)_4^{2-}]$
$Pb + 3OH^- \rightarrow HPbO_2^- + H_2O + 2e^-$ (式 6)	$+0.627 - 0.0295 \log[HPbO_2^-]$
$Pb + 2OH^- \rightarrow PbO + H_2O + 2e^-$ (式 7)	+0.610
$3PbO + OH^- \rightarrow Pb_3O_4 + H_2O + 2e^-$ (式 8)	+0.002

$\text{PbO} + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{PbO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ (式 9)	$-0.199 - 0.0295 \log[\text{PbO}_3^{2-}]$
$\text{Pb}_3\text{O}_4 + 10\text{OH}^- \rightarrow 3\text{PbO}_3^{2-} + 5\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$ (式 10)	$-0.300 - 0.0443 \log[\text{PbO}_3^{2-}]$

鉛金屬的活性很小，其在鹼液中氧化電位遠低於鋅，如(式 5)及(式 6)，所以鍍在鋅極表面的鉛要鹼液中發生氧化反應較為不容易。當鉛在濃鹼中進行氧化反應時，主要先形成難溶性的 PbO 或難溶性的 Pb₃O₄，這些固體會附著在鋅極表面上，如(式 7)及(式 8)。其中 PbO 與 Pb₃O₄ 固體若要進一步氧化為可溶性 PbO₃²⁻與 PbO₃²⁻就更不容易了，如(式 9)及(式 10)。因此若鋅極表面有愈多的區域被鉛金屬覆蓋，則因鉛與其氧化物的保護，則鋅極與鹼液直接發生腐蝕反應機會愈小，圖 2-2 的實驗結果的確如此，當浸鍍時間愈長，鋅極表面覆蓋的鉛愈多，鋅極腐蝕程度愈小。

當鋅極鍍鉛之後，電極表面將產生 Zn/Pb 界面電位差，此界面電位差對銀鋅電池的放電電壓會有影響，所以鋅極表面鉛含量也不可以太多。但是另一方面，操作浸鍍的時間太短，可能會導致鋅極表面的鉛分布較不均勻，這將會成銀鋅電池的放電電壓不穩定，圖 2-1 的實驗結果的確如此，使用浸鍍時間只有 10s 與 20s 之鋅極的電池放電電壓都很不穩定。

三、鋅極浸鍍不同金屬對銀鋅電池的影響 (圖 3-1)、(圖 3-2)、(圖 3-3)

1. 評估浸鍍的金屬種類與濃度配比

本實驗以電鍍鋅為鋅極，浸鍍不同金屬的操作可分為單一金屬及複合金屬兩種系統。浸鍍的金屬以兩性元素為對象，浸鍍單一金屬時，選用了 Pb、Cr、Sn、In 四種元素的浸鍍液，其中鍍 Sn 研究未曾有其他文獻提及。在浸鍍複合金屬方面，雖然文獻提及鍍 In 具有提高鋅極抗腐蝕性的較佳功能，但是本實驗考慮到 In 化合物非常昂貴，而鋅極表面鍍 Cr 又可能在電池反應中產生高污染性的六價鉻，所以決定以四種金屬中活性最小的 Pb 為主要浸鍍金屬，進行添加活性較大的 In 與 Sn 兩種系統。除了浸鍍複合金屬的種類做為實驗變因之外，本實驗也將操作方式做為變因。操作方式包括列五項：

先浸鍍 Pb 再浸鍍 In，前後濃度比為 x : y，記為(Pbx : Iny)
 先浸鍍 In 再浸鍍 Pb，前後濃度比為 x : y，記為(Inx : Pby)
 浸鍍 Pb 與 In 混合液，兩者濃度比為 x : y，記為(Pbx + Iny)
 先浸鍍 Pb 再浸鍍 Sn，前後濃度比為 x : y，記為(Pbx : Sny)
 先浸鍍 Sn 再浸鍍 Pb，前後濃度比為 x : y，記為(Snx : Pby)

2. 評估銀鋅電池的放電性質

(1) 對放電時間的影響 (圖 3-1)

以未浸鍍其他金屬的鋅極所製作銀鋅電池的放電時間約為 700s，經分別浸鍍 Pb、Cr、Sn、In 單一金屬後，其電池放電時間沒有很大的改變。但是鋅極浸鍍複合金屬後，其電池放電時間很明顯的增長許多，其中甚至有六項條件使電池放電時間提升了約 1.7 倍 (約 1200s)。這六項結果的浸鍍條件為(Pb10 : In1)、(Pb100 : In1)、(In1 : Pb100)、(Pb2 + In1)、(Sn1 : Pb1)、(Sn1 : Pb2)。

(2) 對平均放電電壓的影響 (圖 3-2)

由多次的實驗發現，自製的銀鋅電池定電流放電時，自放電後約 2 分鐘後就會維持穩定的電壓值，因此將電池放電時間第 120s 至 600s 的電壓值計算平均值，當作電池的平均放電電壓。以未浸鍍其他金屬的鋅極所製作銀鋅電池的平均放電電壓為 1.23V，經分別浸鍍 Pb、Cr、Sn、In 單一金屬後，其電池平均放電電壓均略微上升，其中以鍍 In 者上升最多，達到 1.37V。但是鋅極浸鍍複合金屬後，除了(Sn1 : Pb1)條件的電池平均放電電壓有稍微上升到 1.29V 之外，其他條件的平均放電電壓大多下降了。

(3) 對鋅極在鹼液中腐蝕程度的影響 (圖 3-3)

本實驗以反應瓶毛細管內液面上升的刻度做為鋅極腐蝕程度的指標。未浸鍍其他金屬的鋅極所得到的刻度讀數為 5，經分別浸鍍 Pb、Cr、Sn、In 單一金屬後，其刻度讀數均下降到約為 3。但是鋅極浸鍍複合金屬後，(Pb100 : In1)、(In1 : Pb10)、(In1 : Pb100)及(Pb10 : Sn1)四項條件使刻度讀數下降到約為 1，也就是提高了鋅極抗腐蝕程度約 5 倍。而(Pb2 + In1)條件甚至使刻度讀數下降到 0.5，大大提高了鋅極抗腐蝕程度約 10 倍。

(4) 綜合評估 (圖 3-1)、(圖 3-2)、(圖 3-3)，設定標準如下：

※放電時間長達 1000s (1.5 倍) 以上，氫氣生成量介於 1~2.5 刻度 (鋅極抗腐蝕能力提高 2~5 倍) 者為「良好」

※放電時間長達 1000s (1.5 倍) 以上，氫氣生成量低於 1 刻度 (鋅極抗腐蝕能力提高 5 倍以上) 者為「優良」

挑選出綜合條件符合「良好」的浸鍍複合金屬條件編號為甲：(Pb10 : Sn1)、乙：(Pb100 : Sn1)、丙：(Sn1 : Pb10)。

挑選出綜合條件符合「優良」的浸鍍複合金屬條件編號為丁：(Pb100 : In1)、戊：(In1 : Pb10)。

四、電池電解液中添加鋅酸根對銀鋅電池的影響 (圖 4-1)、(圖 4-2)

1. 評估電池電解液中添加不同比例之鋅酸根的效應

本實驗以自製的銅箔包鋅網為鋅極，並且以鋅粉與濃 KOH 溶液自製鋅酸根 $Zn(OH)_4^{2-}$ 溶液，再將之添加到在電池電解液中。進行此中操作的目的是希望利用化學平衡變動的原理來抑制鋅極的腐蝕反應，如(式 4)。

2. 評估銀鋅電池的放電性質

電池電解液的組成比例為【37% $KOH_{(aq)}$: 含飽和 $Zn(OH)_4^{2-}$ 的 KOH】，實驗結果如下：

- (1) 由圖 4-1 看出銀鋅電池內電解液使用添加 $Zn(OH)_4^{2-}$ 之 KOH 溶液後，反而使放電電壓變得更加平穩，而且放電時間也都延長許多。由圖 4-2 更明顯看出銀鋅電池內電解液使用添加 $Zn(OH)_4^{2-}$ 之 KOH 溶液後，都大大抑制了鋅極的腐蝕反應，這些有添加者的毛細管內液面上升刻度都降低到未添加者 (比例為 1 : 0 者) 的一半，其中又以比例為 1 : 2 者抗腐蝕效果最好。
- (2) 綜合 (圖 4-1)、(圖 4-2) 實驗結果，使用添加 $Zn(OH)_4^{2-}$ 之 KOH 溶液為電

解液可以改善銀鋅電池的放電性質。這是因為 KOH 溶液含有 Zn(OH)_4^{2-} 之後，不僅抑制了鋅極與鹼液發生腐蝕反應，同時也抑制了鋅極放電反應的產物 Zn(OH)_2 溶解到溶液中（式 3），而使放電反應變得較為單純，只以鋅極與氧化銀極的氧化還原反應為主（式 1、式 2）。評估這些結果也發現添加 Zn(OH)_4^{2-} 的量並不是愈多愈好，而是以比例為 1：2 者是最佳的電池電解液條件。

五、抽真空浸鍍對銀鋅電池的影響的影響

1. 評估抽真空浸鍍的效應

本實驗以各種電極浸鍍 $\text{Pb(CH}_3\text{COO)}_2$ 為參考，比較常壓浸鍍與抽真空浸鍍對鋅極性質的影響。推測鋅極固體結構中存在許多微小縫隙，這些縫隙中的空氣可能會影響浸鍍金屬的均勻性質、結晶形狀及成長程度。當進行真空條件的浸鍍時，浸鍍的金屬應可由鋅極表面滲入到較深的地方，使鋅極得到較好的保護。

2. 抽真空浸鍍裝置設計的優點（圖 5-1）

- （1）以厚壁試管取代一般的錐形瓶不但可以縮小浸鍍槽的體積，同時也減低了鍍液的用量。
- （2）利用玻璃管上的活栓可以使試管內保持在真空的狀態，以利於操作。
- （3）以塑膠吸管做成活動的小平台，不僅製作方便，而且利用這種很輕的塑膠材質也不會刮傷極片。而置於平台上的極片，利用上下顛倒的反轉方式使之浸於鍍液中，就能精確的控制浸鍍時間。
- （4）抽真空的時間長達 30 分鐘後才進行浸鍍操作，這是為了確保鋅極固體結構縫隙中的空氣都完全被除去。

3. 評估銀鋅電池的放電性質

因為三種電極的固體結構都不同，因此以浸鍍 Pb 為條件，三種電極均進行常壓與真空浸鍍的比較，實驗結果如下：

- （1）由圖 5-2 看出使用塗佈鋅與銅箔包鋅網兩種電極的電池放電時間會因為真空浸鍍操作而延長許多，但是使用電鍍鋅的電池卻沒有這種現象。同樣的，由圖 5-3 看出使用塗佈鋅與銅箔包鋅網兩種電極的電池放電電壓也會因為真空浸鍍操作而獲得很好的提高與改善。但是在圖 5-4 中，卻只有銅箔包鋅網電極的抗腐蝕作用會因真空浸鍍操作而比常壓浸鍍提高許多。
- （2）綜合（圖 5-2）、（圖 5-3）、（圖 5-4）的實驗結果，這些不同製程的鋅極固體結構中的縫隙的確會影響浸鍍 Pb 的程度。由於塗佈鋅電極是由鋅粉製成，所以粉末顆粒之間應存有許多縫隙。而自製銅箔包鋅網電極的鋅網來源是經過一般冶煉的製程，所以結構中的縫隙應也不少。但是電鍍鋅電極的製程是電解反應中的還原長晶現象，所以鋅固體結構中的縫隙應是較少。所以電鍍鋅在常壓或真空條件下浸鍍 Pb，兩者對電池的性質沒有很大影響。

六、集結優良條件之銀鋅電池

就一般而言

5. 真空

整理討論(三)、(四)、(五)結果，將符合「良好」與「優良」的甲、乙、丙、丁、戊共五種浸鍍極片的溶液條件搭配抽真空的浸鍍過程，再使用【37% $\text{KOH}_{(\text{aq})}$ ：含飽和 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 的 KOH 】為 1：2 的電解液做成銀鋅電池。實驗結果由圖 6-1 看出五種極片都延長了電池放電時間，其中甲、丙、丁三者的放電時間均為未浸鍍處理鋅極的 1.5 倍以上。由圖 6-2 看出五種極片的電壓卻都略為下降了，其中又以戊電極的下降最多。由圖 6-3 看出這五種電極對提高鋅極在鹼液中抗腐蝕能力都表現出非常突出的結果，尤其是甲、乙、丁、戊的毛細管內液面刻度讀數都低於 1，甚至也出現讀數 0.5，改善鋅極的抗腐蝕能力達到 10 倍。

綜合(圖 6-1)、(圖 6-2)、(圖 6-3)實驗結果，由甲(Pb10：Sn1)、乙(Pb100：Sn1)、丙(Sn1：Pb10)三種極片的表現，發現以成本非常低廉的 Pb 與 Sn 做為浸鍍鋅極的條件，配合真空浸鍍條件與使用含 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 的 KOH 電池電解液之後，電池的放電性質與鋅極的抗腐蝕能力，不輸於使用添加昂貴 In 的結果，而且 Pb 與 Sn 的對環境的污染性遠遠低於 Hg。

七、浸鍍不同濃度及時間的鍍液對銀鋅電池的影響

就一般而言

1. 評估浸鍍不同濃度的效應

整理討論(五)結果，既然鋅極固體結構中的縫隙會影響浸鍍結果及電池放電性質，則推測浸鍍金屬的結晶完整程度也會對電池性質有所影響，因此以銅箔包鋅網電極進行不同濃度及時間的浸鍍。理論上濃度愈低的浸鍍液中，金屬析出的速率愈慢，則金屬的結晶完整程度應愈佳。

2. 浸鍍不同濃度 $\text{InCl}_{3(\text{aq})}$ 的結果(圖 7-1A)、(圖 7-1B)

由圖 7-1A、B 中得知，雖然理論上的浸鍍量相同(濃度 × 時間)，但是卻得到不同的電壓曲線，由此確定浸鍍於鋅極表面的 In，其晶形完整程度與排列形狀會影響電池性質及鋅極抗腐蝕能力。其中以濃度最小的 0.1M 300s 及濃度最大的 1.0M 30s 的浸鍍條件，都得到了最長的放電時間、最高且平穩的電壓。但以 0.5M 60s 的浸鍍條件得到最好的鋅極抗腐蝕能力。

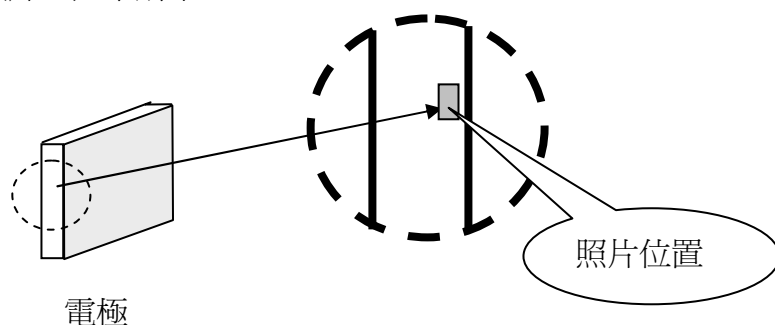
3. 浸鍍不同濃度 $\text{Cr Cl}_{3(\text{aq})}$ 的結果(圖 7-2A)、(圖 7-2B)

由圖 7-2A、B 中發現類似上述結果，但是卻是只有濃度最大的 1.0M 30s 的浸鍍條件，得到了最長的放電時間、最高且平穩的電壓。不過同樣的，以 0.5M 60s 的浸鍍條件得到最好的鋅極抗腐蝕能力。

八、比較電鍍鋅常壓浸鍍與真空浸鍍的照片

由於後來有機會得到研究單位的幫助，為我們拍攝電極的放大照片，我們得以進一步確認鋅極浸鍍的變化。由於能取得的攝影時間有限，所以我們就拍攝了電鍍鋅常壓浸鍍

與真空浸鍍的結果做為比較。拍攝的角度是將鋅極橫向剖開，取得靠近鋅極表面的區域放大照片，如下所示：



比較圖 8-1 與圖 8-2，發現如前面討論（五）所述，常壓浸鍍與真空浸鍍的對晶體成長有很大的影響，其中真空浸鍍的金屬晶體長得比較大型，也比較長，而且結晶也較完整。

捌、結論

- 一、為了組裝成銀鋅電池系統，並檢測銀鋅電池中鋅極與鹼液的腐蝕反應，本實驗設計了一個由錐形瓶及毛細管接合的反應槽，由毛細管中液面的變化，可以有效的偵測出鋅極腐蝕反應的氫氣生成量。此套自製銀鋅電池系統，在定電流放電時，可測量放電電壓與放電時間，並同時追蹤測量鋅極腐蝕反應的氫氣生成量。
- 二、將鋅極表面鍍上微量的 Pb 及其他添加物，如 Sn、In 等，可以提高鋅極在鹼液中抗腐蝕性，但是也會改變了電池的放電時間與放電電壓。
- 三、鋅極浸鍍不同金屬的操作，除了浸鍍複合金屬的種類做為實驗變因之外，本實驗也將操作方式做為變因。設定放電時間長達 1.5 倍且鋅極抗腐蝕能力提高 2~5 倍者為「良好」，符合條件者為編號甲(先鉛後錫 Pb10 : Sn1)、乙(先鉛後錫 Pb100 : Sn1)、丙(先錫後鉛 Sn1 : Pb10)。設定放電時間長達 1.5 倍且鋅極抗腐蝕能力提高 5 倍以上者為「優良」符合條件者為編號丁(先鉛後銻 Pb100 : In1)、戊(先銻後鉛 In1 : Pb10)。
- 四、使用添加 Zn(OH)_4^{2-} 之 KOH 溶液為電解液可以改善銀鋅電池的放電性質。評估這些結果也發現添加 Zn(OH)_4^{2-} 的量並不是愈多愈好，而是以【37% $\text{KOH}_{(\text{aq})}$: 含飽和 Zn(OH)_4^{2-} 的 KOH】比例為 1 : 2 者是最佳的電池電解液條件。
- 五、為了要以抽真空的方式浸鍍，本實驗設計了一操作簡單、並且可以減少鍍液使用量的裝置。鋅極固體結構中存在許多微小縫隙，這些縫隙中的空氣可能會影響浸鍍金屬的均勻性質、結晶形狀及成長程度。不同製程的鋅極固體結構中的縫隙的確會影響浸鍍的程度。使用塗佈鋅與銅箔包鋅網兩種電極的電池放電時間會因為真空浸鍍操作而延長許多，電池放電電壓也會因為真空浸鍍操作而獲得很好的提高與改善。但是電鍍鋅電極在常壓或真空條件下浸鍍，兩者對電池的性質沒有很大影響。

- 六、 浸鍍不同濃度及時間的鍍液的變因中，雖然理論上的浸鍍量相同（濃度×時間），但是卻得到不同的電池放電電壓曲線與鋅極抗腐蝕能力，由此可知浸鍍上去的晶形及排列形狀會因為有所不同，而影響電池放電性質。
- 七、 集結優良條件之銀鋅電池，由編號甲(先鉛後錫 Pb10：Sn1)、乙(先鉛後錫 Pb100：Sn1)、丙（先錫後鉛 Sn1：Pb10）三種極片的表現，發現以成本非常低廉的 Pb 與 Sn 做為浸鍍鋅極的條件，配合真空浸鍍條件與使用含 Zn(OH)_4^{2-} 的 KOH 電池電解液之後，電池的放電性質與鋅極的抗腐蝕能力，不輸於使用添加昂貴 In 的結果，而且 Pb 與 Sn 的對環境的污染性遠遠低於 Hg。

玖、參考資料

- 一、 田福助，電化學—理論與應用，高立圖書有限公司
- 二、 銀鋅電池的概況與特質分析，科儀新知，第十四卷第五期，民 82 年
- 三、 Marcel Pourbaix, Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, National association of corrosion engineers, Texas, USA

拾、誌謝

- 一、 感謝周芳妃老師不辭勞苦地將知識學問傳授於我，給予本研究主題最大的支持與協助。
- 二、 感謝張文禮教授提供了鋅極極片與毛細管，協助拍攝電極的放大照片，並協助克服實驗瓶頸以及給予許多啟發。
- 三、 感謝爸媽給我完全的支持、同學好友們給我的精神鼓勵，使我能夠全力以赴，完成此一研究主題

評 語

- (1) 本作品探討銀鋅電池中鋅電極的腐蝕現象，利用浸鍍鉛錫鋼處理改進放電時腐蝕的情況，目前使用汞污染性高。
- (2) 本研究成果具有發展的潛力，研究中設計氣體測量裝置探討因鋅電極腐蝕放出之氫氣創意思像力均佳，整個作品的內容相當完整敘述有條理。
- (3) 對於未來電池的發展鋅電極有重要的發展，尤其鋅氧電池作者也有涉獵，作品不錯值得獎勵。