

neutre o quasi neutre [9-11]. Elettroliti neutri a base di NaCl sono stati originariamente impiegati per batterie primarie zinco-aria [12] e successivamente per batterie secondarie [10, 13] e per batterie zinco-aria [9, 13-16]. È stato anche valutato il comportamento elettrochimico di elettrodi di zinco in soluzione di NaCl con l'aggiunta di additivi [10] e l'impatto degli ioni cloruro sulla reattività elettrocatalitica del catodo e sulle prestazioni della batteria Zn-aria [17]. Rimane ancora la grande sfida di ottimizzare le condizioni per migliorare le prestazioni di ciclaggio delle batterie Zn-aria ricaricabili [16]. In questo lavoro è stata studiata l'efficacia di un rivestimento protettivo ibrido organico/inorganico sul comportamento corrosivistico dello zinco come anodo in una batteria Zn-aria con NaCl come elettrolita, valutandone i potenziali vantaggi per l'utilizzo in una batteria ricaricabile.

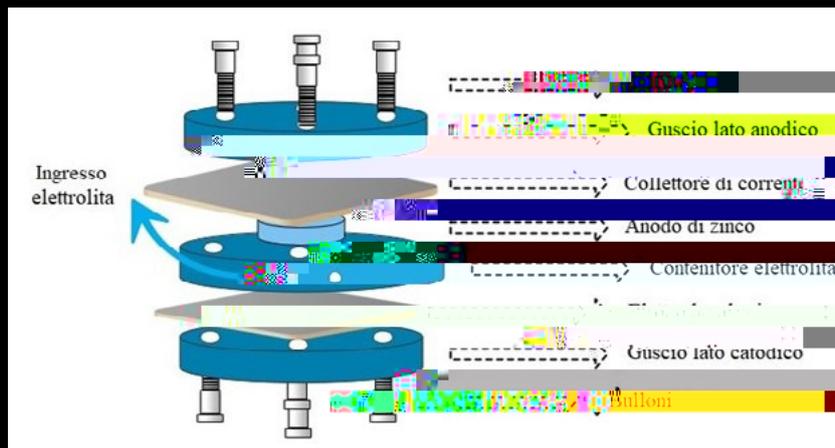
METODOLOGIA SPERIMENTALE

Nei test elettrochimici e morfologici, come elettrodi sono state impiegate lastre di Zn aventi un'area esposta all'elettrolita pari a 1,44 cm² per tutti i test, ad eccezione dei test di scarica galvanostatica, dove gli elettrodi erano dei dischetti con area esposta pari a 3,30 cm². La soluzione neutra 1 M NaCl è stata ottenuta utilizzando acqua iperpura e NaCl di grado analitico. Come rivestimento dei campioni di zinco è stato utilizzato un prodotto fotopolimerizzabile ibrido organico/inorganico, costituito dal 95% di componente organica (propano trimetacrilato e trimetossipropil silano metacrilato) e dal 5% di componente inorganica (polidimentisilossano funzionalizzato) prodotta a seguito di reazioni sol-gel. Il rivestimento è stato ottenuto immergendo le lastre e i dischetti di zinco per 6 minuti nel prodotto miscelato e, successivamente, esponendoli alla luce di una lampada solare per 7 ore. Infine, è stato effettuato un trattamento termico a 140°C per 1h al fine di favorire la completa reticolazione del rivestimento sul substrato metallico [18]. I rivestimenti realizzati con la procedura indicata, misurati con un micrometro digitale, sono risultati pari a 30 ± 3 micron.

CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA, MORFOLOGICA E SPETTROSCOPICA

Per valutare l'efficacia del rivestimento ibrido sulla resistenza a corrosione del campione di zinco, sono stati eseguiti

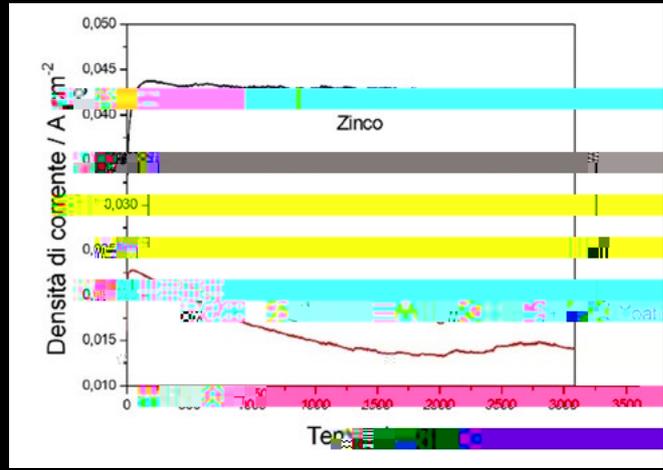
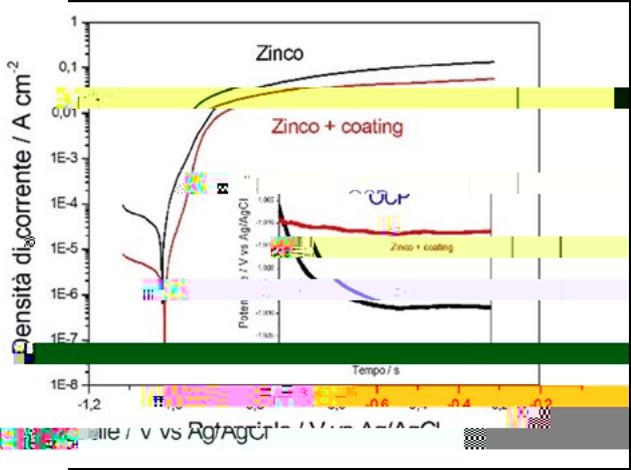
diversi test elettrochimici, a temperatura ambiente, utilizzando un potenziostato/galvanostato Parstat 2273 dotato di un analizzatore di impedenza direttamente collegato alla cella. Si è impiegata una cella elettrochimica a tre elettrodi, in cui l'elettrodo di lavoro era costituito da lastre di zinco nudo o rivestito, il contro-elettrodo era una rete in titanio



F .1

RISULTATI

Le prestazioni del zinco sono state sperimentate. Il potenziale è stato registrato fino a raggiungere la tensione di saturazione. L'immersione a diminuire il tempo necessario a raggiungere il rivestimento. La misura del rivestimento è

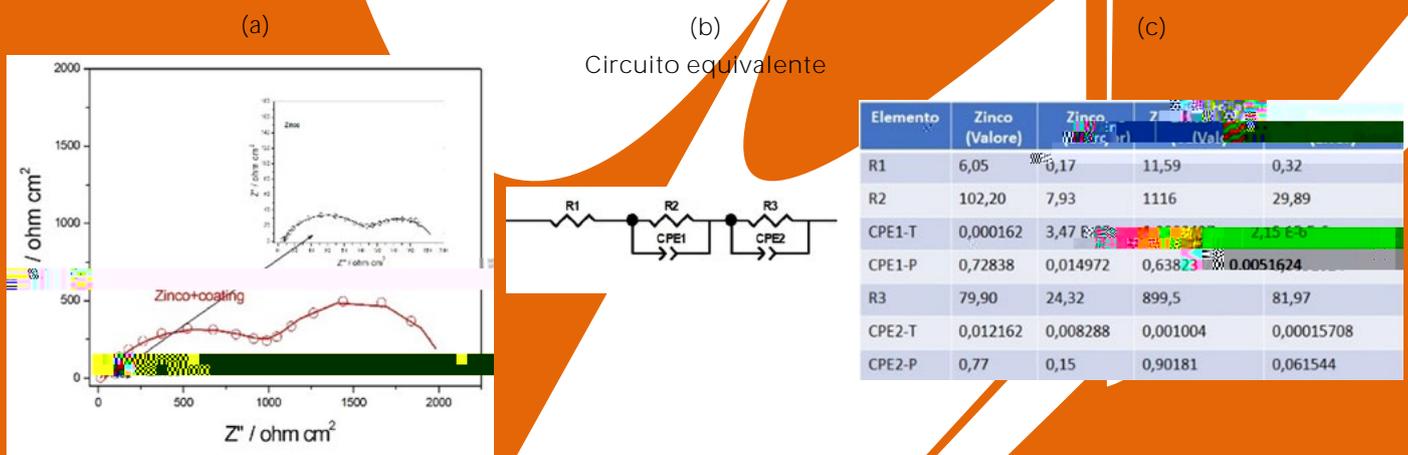


F .2 -

L'effetto del rivestimento applicato è stato valutato anche mediante prove potenziostatiche effettuate per 60 minuti al potenziale selezionato di -0,8 V, ad un valore in corrispondenza del quale si aveva una pressoché costante densità di corrente nelle LSV. Questo test è stato effettuato con lo scopo di illustrare in modo più evidente le differenze tra le densità di corrente per i campioni con e senza rivestimento. I grafici della densità di corrente rilevata nel tempo sono riportati in Figura 2(b). I campioni esaminati hanno mostrato un iniziale aumento della densità di corrente, seguito da una stabilizzazione. Dopo 1 ora, sono state osservate densità di corrente pressoché

costanti, pari a 0,042 e 0,014 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, rispettivamente per zinco senza e con rivestimento ibrido.

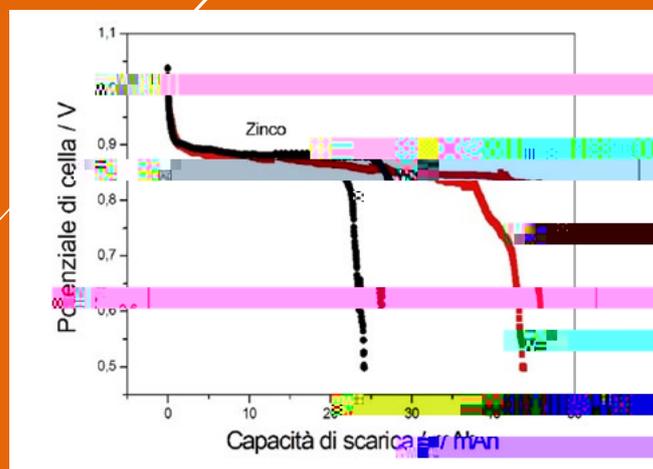
La resistenza alla corrosione del rivestimento ibrido è stata ulteriormente studiata mediante spettroscopia di impedenza elettrochimica. Dia diagrammi di Nyquist per i campioni di zinco nudo e con rivestimento ibrido, riportati in Figura 3(a), l'effetto del coating risulta evidente. Per entrambi i campioni si sono osservate due costanti di tempo capacitive con la costante di tempo ad alta frequenza correlata al rivestimento protettivo [19,20] e valori di resistenza molto più elevati in presenza del rivestimento ibrido.



F .3 - (a) Diagramma di Nyquist per campioni di zinco nudo e rivestito a OCP in soluzione di NaCl 1 M; (b) circuito equivalente; (c) parametri dei fit. / (a) Nyquist diagram of uncoated and coated zinc samples at OCP in 1 M NaCl solution; (b) equivalent circuit; (c) fit parameters.

L'efficacia del rivestimento è stata inoltre valutata mediante test di scarica a lungo termine eseguiti in modalità galvanostatica. La Figura 4 presenta le caratteristiche di scarica ottenute con un elettrodo di zinco senza e con rivestimento ibrido, ad una densità di corrente di scarica pari a 1 mA cm^{-2} , fino ad una tensione di soglia di 0,5 V. Le

capacità di scarica per lo zinco nudo e per lo zinco con rivestimento sono risultate pari a 24,1 mAh e di 43,7 mAh, rispettivamente. Il valore quasi raddoppiato ottenuto in presenza del rivestimento ne dimostra l'efficacia dovuta ad una aumentata resistenza alla corrosione dell'elettrodo, ritardando la passivazione dello zinco.



F .4 - Capacità di scarica per i campioni di zinco senza rivestimento e rivestito ad una densità di corrente pari a 1 mA cm^{-2} . / Discharge capacity of uncoated and coated zinc samples at a current density of 1 mA cm^{-2} .

Le immagini
rimento e riv
mostrate in
prese in co
test potenz
NaCl 1 M. D
corrosione

I campioni di zinco senza e con rivestimento sono stati studiati anche mediante spettroscopia Raman, prima e dopo corrosione controllata ottenuta mediante prove potenziostatiche effettuate per 60 minuti a $-0,8$ V in soluzione di NaCl. Gli spettri ottenuti sono riportati in Figura 6. La presenza di picchi Raman con il campione di zinco è dovuta alla formazione di un ossido in seguito all'esposizione atmosferica. La principale banda osservata è a 575 cm^{-1} , e si hanno una serie di picchi nella zona tra 2850 cm^{-1} e 3000 cm^{-1} . Il picco più evidente a 575 cm^{-1} può essere attribuito al modo $A_1(\text{LO})$, caratteristico dell'ossido di zinco [21,22]. Le bande nella zona tra 2850 cm^{-1} e 3000 cm^{-1} corrispondono a vibrazioni (CH_2) di stretching simmetriche e asimmetriche. Lo spettro del campione di zinco rivestito presenta, in aggiunta alle bande descritte sopra, i picchi nella regione tra 700 cm^{-1} e 1700 cm^{-1} attribuibili al polimero organico del rivestimento [18]. In seguito all'attacco corrosivo, gli spettri dei campioni di zinco sia con rivestimento che senza rivestimento presentano picchi evidenti a 265 cm^{-1} e a 400 cm^{-1} ed altri

a circa 730 cm^{-1} e a 900 cm^{-1} , presumibilmente corrispondenti alla formazione di $\text{Zn}(\text{Cl})_2 \cdot (\text{Zn}[\text{OH}]_2)_4$ (simonkolite) [23, 24]. La formazione di simonkolite può essere confermata anche dai picchi a 3460 cm^{-1} e 3495 cm^{-1} , assegnati a modi di vibrazioni OH. Il picco a 1078 cm^{-1} visibile nello spettro dello zinco corrosivo può essere attribuito a carbonato di zinco [23]. Inoltre nello spettro dello zinco rivestito dopo corrosione permangono visibili le bande caratteristiche dell'ossido che invece non sono più presenti nel campione di zinco non rivestito dopo corrosione. Inoltre i picchi del coating, anche se meno evidenti, continuano ad essere presenti. Lo scenario osservato lascia presupporre che, in seguito all'attacco, il polimero resista, rallentando la passivazione, ma senza bloccare la corrosione. Infatti, oltre alla formazione di un idrossido, rimane l'ossido confinato all'interfaccia e questo rappresenta un aspetto positivo in vista della ricarica dell'elettrodo di zinco della batteria zinco-aria.

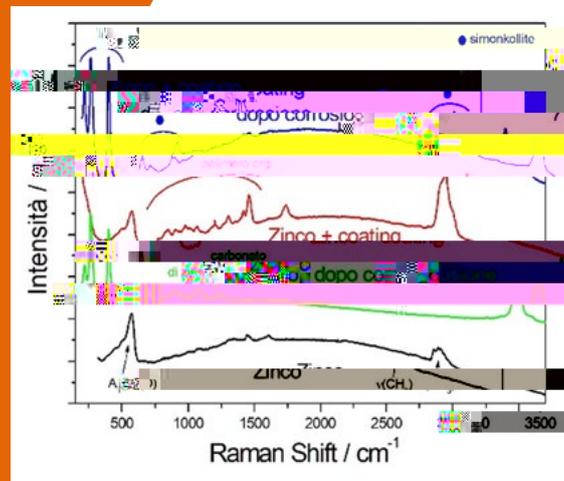


Fig. 6 - Spettri Raman dei campioni di zinco senza rivestimento e rivestito, prima e dopo attacco corrosivo a $-0,8$ V per 60 minuti in soluzione di NaCl 1 M. / Raman spectra of uncoated and coated zinc samples before and after corrosion at -0.8 V for 60 minutes in 1 M NaCl solution.

CONCLUSIONI

Un rivestimento ibrido organico/inorganico è stato applicato su un elettrodo di zinco per migliorarne la resistenza a corrosione in un elettrolita neutro. La sua efficacia è stata valutata in termini di riduzione della densità di corrente di corrosione con test elettrochimici. Lo studio morfologico mediante AFM e le relative misure di rugosità hanno dimostrato la minore suscettibilità alla corrosione del campione di zinco rivestito. Le informazioni

ottenute mediante spettroscopia Raman, abbinato a test di scarica di una batteria zinco-aria basata su elettrodo di zinco con il rivestimento ibrido organico/inorganico applicato, hanno consentito di provare che il rivestimento, rallentando la passivazione, senza bloccare la corrosione, consente di ottenere una maggiore capacità di scarica e rappresenta un vantaggio per la ricarica dell'elettrodo di zinco della batteria.

BIBLIOGRAFIA

- [1] C. W.
- A M
- [2] K.W.
Rene
- [3] C. Me
Electr
- [4] F. Ro
conta
- [5] W. Lu
- [6] Y. Wa
for th
- [7] A. R.
dw Al

Hybrid organic/inorganic coating for protecting zinc electrode in a zinc-air battery

The effectiveness of a hybrid organic/inorganic protective coating on the corrosion behavior of zinc as anode in a Zn-air battery with NaCl as electrolyte was investigated. The use of a neutral electrolyte is useful for limiting carbonation and the formation of dendrites, typical of alkaline solutions. The behavior of the coated and uncoated zinc electrode has been studied with various electrochemical techniques (linear sweep voltammetry, EIS and potentiostatic measurements and galvanostatic discharge tests). Chemical and morphological investigations were carried out by Raman spectroscopy and AFM. The electrochemical results highlighted the beneficial effects of the coating which also led to a higher discharge capacity. The spectroscopic information together with the AFM images and the related roughness measurements demonstrated the lower susceptibility to corrosion of the coated zinc sample. The presence of the coating, which slows down passivation without blocking corrosion, is advantageous for recharging the zinc electrode of the zinc-air battery.

KEYWORDS: ZN-AIR BATTERY, NEUTRAL ELECTROLYTE, ORGANIC/INORGANIC COATING, RAMAN, AFM

[TORNA ALL INDICE >](#)