

锌铋合金电极在溶胶电解液中的电化学行为

李思振¹ 孙 岚^{1,*} 胡融刚¹ 王志林¹ 章小鸽^{1,2,*} 林昌健¹

¹ 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门大学化学化工学院化学系, 福建 厦门 361005;

² Teck Cominco Metals Ltd., Product Technology Center, 2380 Speakman Drive, Mississauga, Ontario, Canada L5K 1B4)

摘要: 锌电极的自腐蚀速率, 持续放电下的阳极溶解速率和电极钝化的难易程度是碱性电池性能的重要电学参数. 本文应用线性极化、恒流放电等电化学实验方法研究了电解液中添加 Carbopol 树脂以及电极中添加 Bi 对锌电极电化学反应的影响. 并应用金相显微镜和环境扫描电子显微镜(ESEM)对锌电极和锌铋合金电极浸蚀及放电后的形貌进行了表征. 结果表明: 电解液中添加适量的 Carbopol 树脂可明显提高电极的极化电阻, 显著降低电极的自腐蚀速率; 阳极的溶解电位出现不同程度的正移, 阳极过电位显著增大且大电流密度放电时较明显促进电极钝化. 锌电极中添加一定量的 Bi 对改善电极表面氧化物膜的沉积形貌和电极表面固液界面的传质条件, 减小电极的自腐蚀速率, 抑制电极自腐蚀等方面具有显著作用.

关键词: 钝化; 锌铋合金电极; 自腐蚀; Carbopol 树脂

中图分类号: O646

Electrochemical Behavior of Zinc-Bismuth Alloy Electrodes in Gelled Electrolytes

LI Si-Zhen¹ SUN Lan^{1,*} HU Rong-Gang¹ WANG Zhi-Lin¹
ZHANG Gregory^{1,2,*} LIN Chang-Jian¹

(¹State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China; ²Teck Cominco Metals Ltd., Product Technology Center, 2380 Speakman Drive, Mississauga, Ontario, Canada L5K 1B4)

Abstract: The self-corrosion rate, anodic dissolution rate, and passivating tendency of a zinc anode are important parameters that affect the performance of alkaline batteries. Effects of the addition of Carbopol resin to the electrolyte and the addition of passivation Bi passivation to the electrodes on the electrochemical behavior of Zn electrodes were investigated by linear polarization and chronopotentiometry. Surface morphologies of Zn electrodes and Zn-Bi alloy electrodes after etched and constant current dissolution were examined using a metallographic microscope and environmental scanning electron microscope (ESEM). Results showed that the addition of Carbopol resin significantly enhanced the polarization resistance, decreased the self-corrosion current, led to a positive shift in anodic dissolution potential, remarkably increased the anodic overpotential and promoted the passivation of alloy electrodes. The addition of Bi markedly improved the oxide film morphology and mass transfer between solid-liquid interfaces, decreased the self-corrosion rate of Zn electrodes and inhibited the self-corrosion process in Zn electrodes.

Key Words: Passivation; Zinc-bismuth alloy electrode; Self-corrosion; Carbopol resin

金属锌具有资源丰富, 平衡电位低, 比能量和比功率高等优异性能, 而被广泛用作化学电源材料, 尤

Received: April 9, 2009; Revised: May 19, 2009; Published on Web: June 9, 2009.

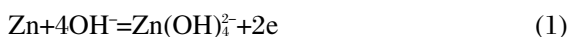
*Corresponding authors. Email: sunlan@xmu.edu.cn, Gregory.Zhang@teck.com; Tel: +86-592-2184655.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (50731004) and National Sci-Tech Supporting Program of China (2007BAB27B04-N43CTT).

国家自然科学基金(50731004)及国家科技支撑计划(2007BAB27B04-N43CTT)资助项目

其在碱性条件下, 锌电极的电化学性能十分优异, 长期以来为化学电源工作者所重视. 为了提高锌电极的放电性能, 抑制锌电极在浓碱电解液中的自腐蚀, 保持锌电极在放电过程中的形状稳定, 已开展了许多研究工作^[1].

碱性溶液中锌电极的反应如下:



当电极表面附近的溶液随着锌的溶解而饱和时, 会出现氧化物的沉积:



在开路电位下, 由于氢反应的高过电位, 锌电极相当稳定, 自腐蚀速率非常低. 但腐蚀产生的氢气会对锌电极产生很大的危害, 包括造成电池漏液甚至炸裂. 在很小的阳极极化情况下锌电极就会出现明显的电流, 锌溶解反应产生的电流随着极化的增加而呈指数增加, 在一定电位下, 电流达到峰值, 然后急剧下降, 发生钝化. 峰值以后, 电流不再降低, 达到一个相对稳定的平台区. 在连续的阳极溶解中, 随着电极表面溶解产物浓度增大, 疏松絮凝状的氧化锌逐渐在电极表面沉积, 随着氧化锌膜的增厚, 疏松并成絮凝状的氧化物膜可能会向致密型氧化物膜转变, 当整个电极表面被致密型氧化物膜覆盖后, 电极钝化随即发生. 对电池中的锌电极而言, 开路电位下的锌腐蚀速率, 持续放电下的阳极溶解速率和出现钝化的电流密度都是电池性能的重要电化学参数, 它们会受到电极和电池系统中各种因素的影响.

减少锌电极的自腐蚀一般有两种途径: 一是对电极进行掺杂改性, 提高电极析氢过电位, 抑制金属阳极的自腐蚀^[2-6]; 二是在电解液中添加抑制剂, 抑制剂吸附在电极表面阻止腐蚀的发生^[7-13]. 近年来对锌电极的研究走向多面化. Zhang^[14]将锌纤维材料应用于大功率碱性电池和大尺寸的锌-空气电池系统, 这种固体锌纤维阳极具有导电率高、机械稳定性强、孔隙率和有效表面积大等优点, 明显地提高了大功率锌基电池的电化学性能. Zhang等^[15]分别研究了铜、镉、铅作为基底对液流锌/镍电池中锌沉积的影响作用, 研究表明液流电池中镉基底对锌的沉积过程中的枝晶抑制作用最为明显. Yuan等^[16]采用沉积法在棱柱状纳米氧化锌表面包覆Ca(OH)₂形成Ca(OH)₂·Zn(OH)₂·H₂O, 此阳极材料可明显提高锌镍电池的放电容量. Lee等^[17]在锌电极中添加纤维素和PbO, 明显地提高了析氢过电位, 有效地抑制了锌枝晶过程.

Bi 是用来改进锌电极的腐蚀和放电性能最常用的元素, 加入万分之几的 Bi 就可以使锌的腐蚀速率大大降低, 同时加入少量的 Bi 也能使锌的持续放电性能得到提高^[1]. 尽管电极中添加 Bi 对电极析氢及放电性能的影响已做过大量研究, 但添加 Bi 对锌合金电极阳极溶解过电位, 阳极溶解电流和致钝时间等作为电极重要参数的具体影响还没有进行过系统地研究.

Carbopol 树脂是丙烯酸与烯丙基蔗糖交联的高分子聚合物. 添加适量的 Carbopol 树脂能对电解液产生明显的增稠作用, 是一种理想的水溶性增稠剂^[18,19]. 其优点在于增稠效率高, 低浓度就有很高的粘度, 均质性能好, 稳定性好以及贮存寿命长等. Carbopol 树脂的增稠机理有二: (1) 中和增稠, 通常将 Carbopol 树脂中和成盐, 使卷曲的分子因电斥力张开而增稠, 氢氧化钠和三乙醇胺是常用的中和剂; (2) 氢键增稠, Carbopol 分子作为羧基给予体可与一个或两个以上羟基结合形成氢键而增稠.

在商品化锌粉中添加 Carbopol 树脂作为胶凝剂制作多孔电极已相当普遍, 其作用是提高多孔电极的孔隙率, 从而改进电极的持续放电性能. 但是锌电极在 Carbopol 树脂作为胶凝剂的电解液中的电化学行为还未系统地研究, Carbopol 树脂对锌腐蚀速率, 持续放电下的阳极溶解速率和出现钝化的电流密度的影响需要深入研究. 本文通过线性电位扫描和恒流放电等实验, 考察 Carbopol 树脂对锌电极电化学性能的影响, 同时对电极中添加 Bi 对电极电化学性能的影响进行较深入的讨论.

1 实验部分

1.1 材料与试剂

锌电极和锌镉合金电极由加拿大 Teck Cominco 金属公司提供. 工作电极的面积为 1 cm², 背面点焊引出铜导线, 除了工作表面外, 其他表面均用环氧树脂进行包封, 制作成直径为 31.5 mm 的圆柱状电极. 实验时, 电极用水磨砂纸逐级打磨至 1500#, 然后依次用丙酮和纯水清洗待用.

主要试剂: KOH、ZnO、Carbopol 树脂、MnO₂、异丙醇、丙酮、KCl 均为分析纯, 乙炔黑(工业级), 聚四氟乙烯(PTFE)(60%), 泡沫镍.

溶胶电解液的制备: 称取 0.500、1.000 和 1.500 g Carbopol 树脂分别置于 250 mL 磨口锥形瓶中, 添加 35% KOH 溶液至总重均达到 200 g, 在搅拌器上

恒温搅拌 24 h, 即得 Carbopol 树脂质量分数分别为 0.25%、0.5% 和 0.75% 的无色透明溶胶电解液。

1.2 电化学性能测试

电化学性能测试在 Autolab PGSTAT30 电化学工作站(Eco Chemie, The Netherlands)上进行. 测试体系为三电极体系, 工作电极为锌铋合金电极(1 cm^2), 参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 由盐桥连接, 盐桥紧贴工作电极, 对电极为大面积($2\text{ cm}\times 2\text{ cm}$)自制 MnO_2 电极. 工作电极与对电极之间的距离精确控制为 5 mm.

线性电位扫描实验测试条件为, 扫描电位区间: 开路电位 $\pm 15\text{ mV}$, 扫描速率: $0.167\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 测试体系与电解液同上.

恒电流放电实验分别在 $20\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (小电流密度)和 $180\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (大电流密度)的电流密度下进行.

1.3 电极表面微观结构的表征

采用 Nikon eclipse ME600 光学金相显微镜(日本尼康公司)观察电极浸蚀后表面的金相结构. 采用 PHILIPS XL-30-ESEM 环境扫描电子显微镜(荷兰飞利浦公司)观察电极恒流放电后表面的微观结构, 并用其进行能谱分析(EDS).

2 结果与讨论

图1为由 Zn 电极和 Zn+0.1% (质量分数, w) Bi 电极在不同 Carbopol 树脂添加量电解液中的线性极化曲线拟合得到的电极在腐蚀电位处的极化电阻 R_p 值. 由图可见, Zn 电极和 Zn+0.1% Bi 电极的极化电阻均随电解液中 Carbopol 树脂添加量增大.

腐蚀电流与极化电阻之间存在如下关系^[20]: $i_{\text{cor}}=$

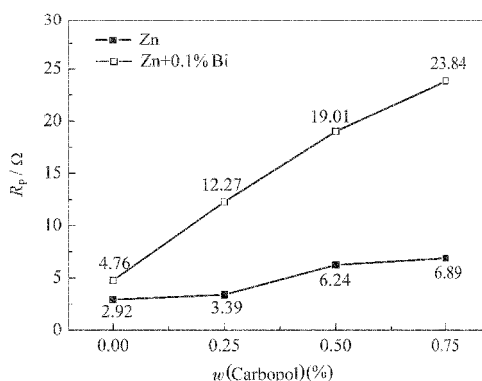


图1 35% KOH 中不同 Carbopol 树脂添加量时 Zn 和 Zn+0.1% Bi 电极的极化电阻

Fig.1 Polarization resistance for Zn and Zn+0.1% Bi electrodes in 35% KOH solution containing different amount of Carbopol resin

B/R_p , 式中 R_p 为极化电阻, B 为 Stern-Geary 常数, 即腐蚀电流与极化电阻成反比. 线性极化测量结果表明, 在 KOH 电解液中添加 Carbopol 树脂可明显降低电极的自腐蚀速率, 有效地抑制电极的自放电. Carbopol 树脂添加到电解液中, 被 KOH 中和使羧基离子化后, 由于负电荷的相互排斥作用, 使分子链弥散伸展, 呈极大的膨胀状态. 因此适量的 Carbopol 树脂能使电解液增稠, 粘度增大, 进而使电极表面的扩散层厚度增大, 电极表面腐蚀产物向电解液内部的扩散速率减小, 溶解产物在电极表面富集, 固/液界面 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 浓度增大, 浓差极化增大, 合金电极腐蚀速率降低.

对比两种电极 R_p 数值随 Carbopol 树脂添加量的变化可以看出, Zn+0.1% Bi 电极的 R_p 值的增大程度大于 Zn 电极的 R_p 值的增大程度. 在相同的 Carbopol 树脂添加量, Zn+0.1% Bi 电极比 Zn 电极的 R_p 值大 2~4 倍, 表明 Bi 更有效地抑制了电极的自腐蚀, 这在实际的电池中是很有意义的.

图2为 Zn 电极和 Zn+0.1% Bi 电极在 37% HCl 中浸蚀 10 s 后的金相显微照片. Zn+0.1% Bi 电极的平均晶粒尺寸明显小于纯锌电极的平均晶粒尺寸, 表明电极中加入 Bi 明显降低了晶粒尺寸, 增大了晶界长度. 锌在碱性电池中的腐蚀速率对 Fe、Sb、As 等杂质元素非常敏感, 杂质含量不到万分之一时就引起腐蚀效率的显著变化. 由于杂质一般在晶界富集, 晶界长度的增大意味着晶界处的杂质浓度降低, 从而使腐蚀速率下降, 极化电阻增大.

图3为 Zn 电极和 Zn+0.1% Bi 电极在不同 Carbopol 树脂添加量时较小溶解电流条件下的 $E-t$ 曲线. 由图可见, 0~50 s 左右区间电位随时间呈线性变化, 此过程为电极表面扩散层的构筑过程, 电位随时间变化, 为暂态过程. 50 s 后电极阳极溶解电位基

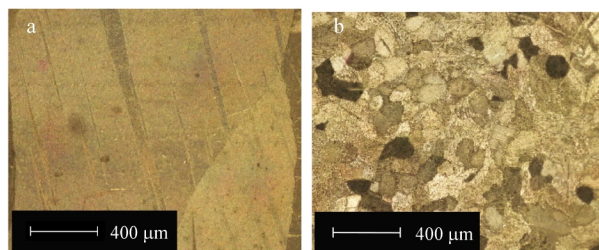


图2 37% HCl 中浸蚀 10 s 后 Zn 和 Zn+0.1% Bi 电极的金相结构

Fig.2 Metallographic structure of Zn and Zn+0.1% Bi electrodes after etched with 37% HCl for 10 s

(a) Zn, (b) Zn+0.1% Bi

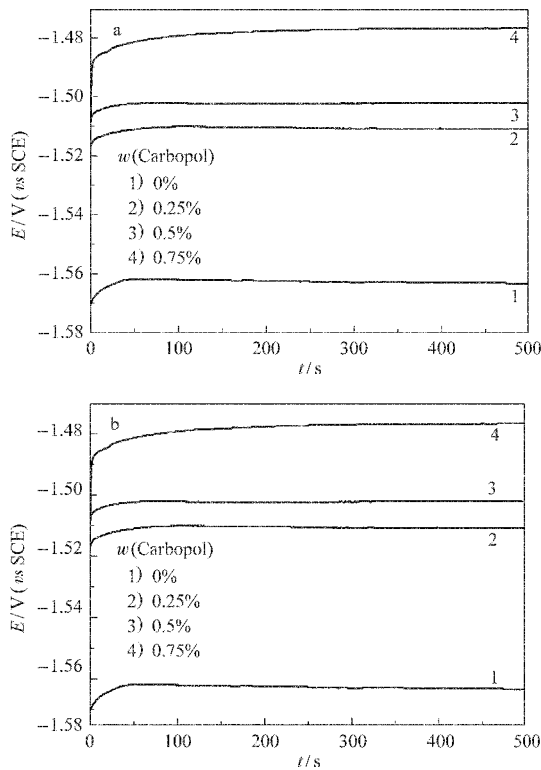


图3 35% KOH 中不同 Carbopol 树脂添加量时 Zn (a)和 Zn+0.1% Bi (b)电极在 $20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 溶解电流密度下的恒流放电曲线

Fig.3 $E-t$ curves under the current density of $20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ for Zn (a) and Zn+0.1% Bi (b) electrodes in 35% KOH containing different amount of Carbopol resin

本不随时间发生明显的变化,为稳态过程.取300–400 s区间的平均电位值作为电极在此条件下的阳极溶解电位,可以看出,两种电极的阳极溶解电位均随电解液中Carbopol树脂添加量的增大而出现正移.

溶解电位出现正移可归于如下原因:电解液中加入 Carbopol 树脂使电解液增稠,粘度增大,电极表面的扩散层厚度增大,电极表面腐蚀产物向电解液内部的扩散速率减小,使得溶解产物在电极表面富集,固液界面 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 等离子浓度增大,根据Nernst方程 $E = E^\ominus + \frac{RT}{nF} \ln \alpha_{\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}}$, 阳极溶解电位正移.

图4为Zn电极和Zn+0.1% Bi电极在 $20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 连续溶解条件下阳极过电位 η 随电解液中Carbopol树脂添加量的变化曲线.对比图中两条曲线并结合图3可以看出,电解液中Carbopol树脂添加量越大,溶解电位正移量越大,电极的阳极过电位 η 越大.但Zn电极和Zn+0.1% Bi电极随电解液中Carbopol树脂添加量的增加阳极过电位的变化趋势大致相同,在相同的Carbopol树脂添加量条件下,

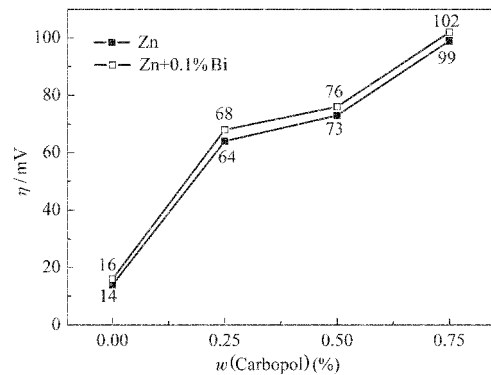


图4 35% KOH 中不同 Carbopol 树脂添加量时 Zn 和 Zn+0.1% Bi电极在 $20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 溶解电流密度下的过电位 Fig.4 Overpotential under the current density of $20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ for Zn and Zn+0.1% Bi electrodes in 35% KOH containing different amount of Carbopol resin

两电极的溶解电位和阳极过电位仅相差2–4 mV,表明小电流密度条件下阳极溶解过程中Bi的加入对溶解电位及阳极过电位 η 值影响较小.

图5为Zn电极和Zn+0.1% Bi电极在不同Carbopol树脂添加量时较大溶解电流密度($180 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)下

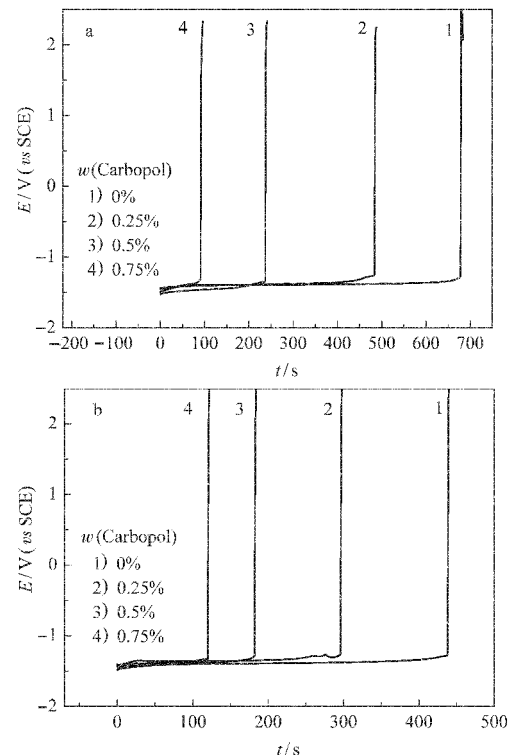
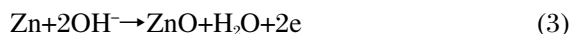


图5 35% KOH 中不同 Carbopol 树脂添加量时 Zn (a)和 Zn+0.1% Bi (b)电极在 $180 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 溶解电流密度下的钝化曲线

Fig.5 Passivation curves under the current density of $180 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ for Zn (a) and Zn+0.1% Bi (b) electrodes in 35% KOH containing different amount of Carbopol resin

的钝化曲线. 由图可见, 曲线的变化趋势一致, Zn 电极和 Zn+0.1% Bi 电极的致钝时间 t_p 均随 Carbopol 树脂添加量的增大而减小. 对比图 5a 和 5b, 在 Carbopol 树脂添加量较小时 (0% 和 0.25%), Zn+0.1% Bi 电极的致钝时间 t_p 明显小于纯锌电极的致钝时间, 此电解液中锌铋合金电极较纯锌电极更易达到钝化; 而 Carbopol 树脂添加量较大时 (0.5% 和 0.75%), 纯锌电极与锌铋合金电极的致钝时间大致相当, Bi 的添加对合金电极致钝时间的影响较小. 但相同 Carbopol 树脂添加量时 Zn+0.1% Bi 电极的致钝时间基本上均比 Zn 电极的小.

关于锌在碱性溶液中的钝化机理, 国内外相关专家进行了大量的研究^[21-24], 并且取得了一定的进展. 但是对于钝化机理观点不一, 到目前为止仍然没有一个统一的结论. Hampson 等人^[21]认为当锌电极表面有氧化锌生成时, 锌电极就发生了钝化. Liu 等人^[25]提出了锌在碱性溶液中钝化的多步骤反应过程. 第一步为阳极溶解过程, 经历的时间为 t_a ; 第二步为疏松型 ZnO 生长过程, 经历的时间为 t_b ; 第三步为致密型氧化物膜形成和生长过程, 经历的时间为 t_c . 在 t_a 过程中发生式(1)反应, 反应产生的锌酸盐离子积聚在电极表面附近. 当达到临界浓度 c_{crit} 时, 疏松型 ZnO 开始在电极表面沉积, 这时临界浓度 c_{crit} 可能数倍于 ZnO 在 KOH 溶液中的溶解度. 阳极通过多孔的氧化膜不断溶解直到时间 t_b . 在 t_b 过程中发生式(1)+式(2)反应, 此时 OH^- 通过氧化膜的质量迁移率降低至低于形成锌酸盐离子和致密型氧化物膜所需的量. 当达到 t_c 后, 在 t_c 过程中发生如下反应:



经过一段时间 t_c 后, 整个电极表面均被致密型氧化物膜所覆盖, 钝化发生.

电解液中 Carbopol 树脂对达到钝化的时间 t_p 的影响原因可能是: Carbopol 树脂添加到电解液中被 KOH 中和和使羧基离子化后, 分子链弥散伸展, 呈极大的膨胀状态, 电解液的粘度增大. 随着溶解反应的发生, 电极表面的溶解产物 $Zn(OH)_4^{2-}$ 不断聚集, 而由于 Carbopol 树脂的添加使电解液粘度增大, 导致电极表面扩散层厚度增大, $Zn(OH)_4^{2-}$ 向电解液中扩散速率减慢, 使得在电极/溶液界面锌酸盐 $Zn(OH)_4^{2-}$ 离子浓度增大, 疏松型氧化物膜生长过程加速, 而致密型氧化物膜的生长过程同时被促进, 进而加速氧化物膜在整个电极表面的沉积, 从而使致钝时间 t_p 缩短.

图 6 为 Zn 电极和 Zn+0.1% Bi 电极在 150

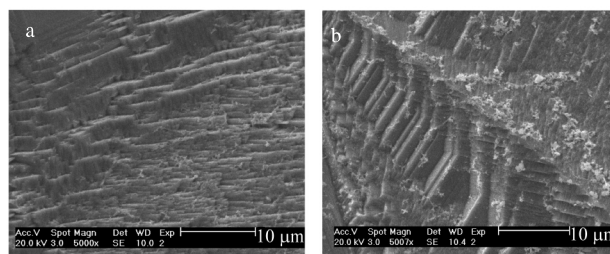


图 6 Zn (a) 和 Zn+0.1% Bi (b) 电极在 $150 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下恒流放电 10 min 后电极表面微观结构的 ESEM 照片

Fig.6 ESEM images of the surface morphologies of Zn (a) and Zn+0.1% Bi (b) electrodes dissolved with $150 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ for 10 min

$\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度条件下放电 10 min 后电极表面微观结构的 ESEM 照片. 由图 6a 可以看出, Zn 电极放电后电极表面微观结构呈台阶状分布, 表明电极的放电过程沿特定晶面和方向择优溶解. 图 6b 显示, Zn+0.1% Bi 电极放电后有一定数量的白色颗粒状物质残留在电极表面, EDS 证实该物质为富含 Bi 的 ZnO 颗粒 (12.63% Bi). 表明在电极的溶解过程中, Bi 不发生溶解而富集在电极表面, 随着溶解的进行, 电极表面 $Zn(OH)_4^{2-}$ 浓度不断增大, 而电极表面 Bi 的富集加速了疏松型和致密型氧化物膜的成核和生长过程, 因此 Bi 的加入使致钝时间 t_p 缩短.

3 结论

(1) Zn 电极中添加一定量 Bi 有效地抑制了电极的自腐蚀. 在连续溶解 ($20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) 条件下, 电极中添加一定量 Bi 对阳极溶解电位和阳极极化过电位的影响较小. 而在大电流密度 ($180 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) 放电致钝过程中, Bi 随着电极表面锌的溶出而富集在电极表面, 促进了氧化膜的成核和生长, 加速了电极的钝化过程.

(2) 电解液中添加 Carbopol 树脂提高了电解液粘性, 扩散层厚度增大, 进而显著提高了电极极化电阻, 有效降低了电极的自腐蚀速率; 在连续溶解条件下, Carbopol 树脂的添加使电极阳极的溶解电位出现不同程度的正移, 阳极极化过电位明显增大; 大电流放电致钝过程中, Carbopol 树脂的添加较明显地促进了电极的致钝过程.

(3) Carbopol 树脂对含 Bi 锌合金的自腐蚀抑制作用比纯锌更明显, 对含 Bi 锌电极与纯锌电极的放电动力学的影响作用较小, 在 Carbopol 树脂添加量较小时 (0% 和 0.25%), 锌铋合金电极较纯锌电极更易

达到钝化;而在 Carbopol 树脂添加量较大时(0.5%和 0.75%), Bi 的添加对合金致钝时间的影响较小。

References

- 1 Zhang, X. G. Corrosion and electrochemistry of zinc. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2008 [章小鸽. 锌的腐蚀与电化学. 北京: 冶金工业出版社, 2008]
- 2 Lee, C. W.; Eom, S. W.; Sathiyarayanan, K.; Yun, S. M. *Electrochim. Acta*, **2006**, **52**: 1588
- 3 Dirkse, T. D.; Timmer, R. J. *Electrochem. Soc.*, **1969**, **116**: 162
- 4 Yano, M.; Fujitani, S.; Nishio, K.; Akai, Y.; Kurimura, M. *J. Power Sources*, **1998**, **74**: 129
- 5 Yamakawa, K.; Tsubakino, H.; Kawanishi, K. *Denki Kagaku*, **1991**, **59**: 325
- 6 Zhang, D.; Li, L.; Cao, L.; Yang, N.; Huang, C. *Corrosion Sci.*, **2001**, **43**: 1627
- 7 Huot, J. Y.; Boubour, E. J. *J. Power Sources*, **1997**, **65**: 81
- 8 Sato, Y.; Takahashi, M.; Asakura, H.; Yoshida, T.; Tada, K.; Kobayakawa, K.; Chiba, N.; Yoshida, K. *J. Power Sources*, **1992**, **38**: 317
- 9 Rossler, E. J.; Przybyla, F. J. Hydrogen evolution inhibitors for cells having zinc anodes. U.S. Patent, 4195120. 1980
- 10 Chalilpoyil, P.; Parsen, F. E.; Wang, C. C. Cell corrosion reduction. U.S. Patent, 4777100. 1988
- 11 Juhel, G.; Beden, B.; Lamy, C.; Leger, J. M.; Vignaud, R. *Electrochim. Acta*, **1990**, **35**: 479
- 12 Yoshizawa, H.; Akira, M.; Yoshiaki, N.; Sachiko, S. Method of manufacturing zinc-alkaline batteries. U.S. Patent, 5168018. 1992
- 13 Chalilpoyil, P.; Padula, H. S.; Harris, P. B.; Bing-Wo, R.; Brual, G.; Kasianowicz, F. Additives for electrochemical cells having zinc anodes. U.S. Patent, 5401590. 1995
- 14 Zhang, X. G. *J. Power Sources*, **2006**, **163**: 591
- 15 Zhang, L.; Cheng, J.; Yang, Y. S.; Wen, Y. H.; Wang, X. D.; Cao, G. P. *J. Power Sources*, **2008**, **179**: 381
- 16 Yuan, Y. F.; Tu, J. P.; Wu, H. M.; Li, Y.; Shi, D. Q.; Zhao, X. B. *J. Power Sources*, **2006**, **159**: 357
- 17 Lee, C. W.; Sathiyarayanan, K.; Eom, S. W.; Kim, H. S.; Yun, M. S. *J. Power Sources*, **2006**, **160**: 161
- 18 Luo, M. S.; Gao, T. H. Encyclopedia of pharmaceutical coenzyme. Chengdu: Sichuan Publishing House of Science & Technology, 1993: 383 [罗明生, 高天惠. 药剂辅料大全. 成都: 四川科学技术出版社, 1993: 383]
- 19 Zhang, X. L.; Zhao, R.; Qian, W. *Chinese Pharmaceutical Journal*, **1995**, **30**(7): 417 [张晓乐, 赵蕊, 钱妮. 中国药学杂志, **1995**, **30**(7): 417]
- 20 Starn, M.; Geary, A. L. *J. Electrochem. Soc.*, **1957**, **104**: 56
- 21 Hampson, N. A.; Shaw, P. E.; Taylor, R. *Br. Corros. J.*, **1969**, **4**: 207
- 22 Szipak, S.; Gabriel, C. J. *J. Electrochem. Soc.*, **1979**, **126**: 1914
- 23 Dirkse, T. P. *J. Electrochem. Soc.*, **1981**, **128**: 1412
- 24 Cai, M.; Park, S. M. *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, **143**: 2125
- 25 Liu, M. B.; Cook, G. M.; Yao, N. P. *J. Electrochem. Soc.*, **1981**, **128**: 1663