

# Rivestimento ibrido organico/inorganico per proteggere l'elettrodo di zinco in una batteria zinco-aria

C. Mele, S. Bagheri, C. Esposito Corcione, R. Striani, B. Bozzini

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. L'utilizzo di un elettrolita neutro è utile per limitare la carbonatazione e la formazione di dendriti, tipiche delle soluzioni alcaline. Il comportamento dell'elettrodo di zinco con e senza rivestimento è stato studiato con varie tecniche elettrochimiche (voltammetria a scansione lineare, polarizzazioni potenziostatiche, EIS e prove di scarica galvanostatiche). Mediante spettroscopia Raman e AFM sono state effettuate indagini chimiche e morfologiche. I risultati elettrochimici hanno evidenziato gli effetti benefici del rivestimento che ha portato anche ad una maggiore capacità di scarica della batteria. Le informazioni spettroscopiche insieme alle immagini AFM e alle relative misure di rugosità hanno dimostrato la minore suscettibilità alla corrosione del campione di zinco rivestito. La presenza del rivestimento, rallentando la passivazione, senza bloccare la corrosione, rappresenta un vantaggio per la ricarica dell'elettrodo di zinco della batteria zinco-aria

**PAROLE CHIAVE:** BATTERIA ZN-ARIA, ELETTROLITA NEUTRO, RIVESTIMENTO ORGANICO/INORGANICO, RAMAN, AFM

## INTRODUZIONE

Negli ultimi anni, in seguito alla necessità di sostituire i combustibili fossili con fonti di energia rinnovabile, pulita e rispettosa dell'ambiente, le batterie ricaricabili, tra cui le batterie agli ioni di litio, hanno attirato un'attenzione particolare grazie alle loro elevate prestazioni [1]. Importanti alternative sono rappresentate dalle batterie metallo-aria (MAB) che utilizzano anodi a basso costo come Al, Zn e Fe e ossigeno dall'atmosfera come catodo, riducendo così notevolmente il peso e consentendo di ottenere elevati valori di densità di energia e maggiore sicurezza [2, 3]. Tra le MAB, le batterie Zn-aria risultano attraenti in quanto consentono di ottenere un'elevata densità di energia specifica e i materiali impiegati sono abbondanti in natura, non tossici, a basso costo, sicuri e garantiscono una lunga durata di conservazione [2, 4]. Tuttavia, il loro ampio utilizzo sul mercato è ancora ostacolato a causa di alcuni loro limiti, tra cui la potenza ridotta, limiti nei cicli di scarica e carica, la formazione di dendriti, lo sviluppo di idrogeno, la carbonatazione dell'elettrolita [4-8]. In particolare, molti di questi problemi sono correlati all'utilizzo di elettroliti alcalini e possono essere mitigati utilizzando soluzioni

**Claudio Mele, Sonia Bagheri, Carola Esposito Corcione, Raffaella Striani**

Università del Salento, Lecce

**Benedetto Bozzini**

Politecnico di Milano

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 cm<sup>2</sup> per tutti i test, ad eccezione dei test di scarica galvanostatica, dove gli elettrodi erano dei dischetti con area esposta pari a 3,30 cm<sup>2</sup>. 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.

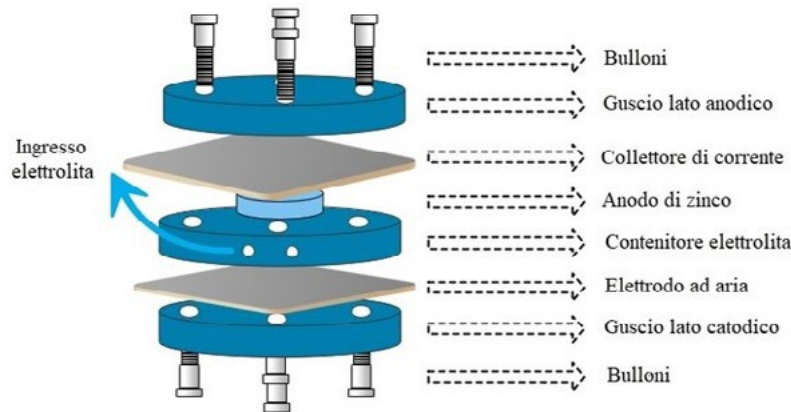
#### CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA, MORFOLOGICA E SPETTROSCOPICA

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 platinato e l'elettrodo di riferimento era Ag/AgCl (KCl 3M). Tutti i potenziali sono riportati sulla scala Ag/AgCl. La caratterizzazione elettrochimica è stata effettuata eseguendo test di potenziale a circuito aperto (OCP), voltammetria a scansione lineare (LSV), polarizzazioni potenziostatiche (PS), spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) e test galvanostatici di scarica della batteria. Prima di ogni test LSV, OCP è stato monitorato per 30 minuti verificando che le fluttuazioni di tensione fossero inferiori a 5 mV. I test LSV sono stati eseguiti a una velocità di scansione di 1 mV/s. I test di corrosione potenziostatica sono stati condotti a un potenziale di -0,8 V per 60 minuti. Le misure EIS sono state effettuate a OCP con un'ampiezza AC di 10 mV, nell'intervallo di frequenza da 1 MHz a 10 mHz. Ciascun test è stato ripetuto tre volte, ma per semplicità di esposizione, è stato riportato un solo dato per ciascuna condizione operativa. I test di scarica galvanostatica sono stati eseguiti in una cella costituita da un disco di zinco, con o senza rivestimento, come anodo, una lamina di Ni come collettore di corrente anodico, NaCl 1 M come elettrolita e un catodo ad aria commerciale, costituito da tre strati, uno strato catalitico di ossido di manganese miscelato con carbonio, uno strato di laminato di Teflon poroso ed un film microporoso di tessuto non tessuto. Uno schizzo della batteria è riportato in Figura 1. La capacità di scarica della batteria Zn-aria è stata valutata ad una densità di corrente costante di 1 mA cm<sup>-2</sup> fino ad una tensione di soglia di 0,5 V.

La morfologia e la rugosità superficiale dei campioni sono state studiate utilizzando un microscopio a forza atomica (AFM) Bruker Multimode 8 mediante la modalità nanomeccanica quantitativa in aria con un cantilever RTESPA-300, avente frequenza di risonanza di 300 kHz e costante elastica di 40 N/m. Per l'elaborazione dei dati è stato utilizzato il software Nanoscope Analysis versione 1.5.

La natura dell'interazione chimica del rivestimento sui campioni di zinco, prima e dopo i test di corrosione, è stata studiata mediante spettroscopia Raman.



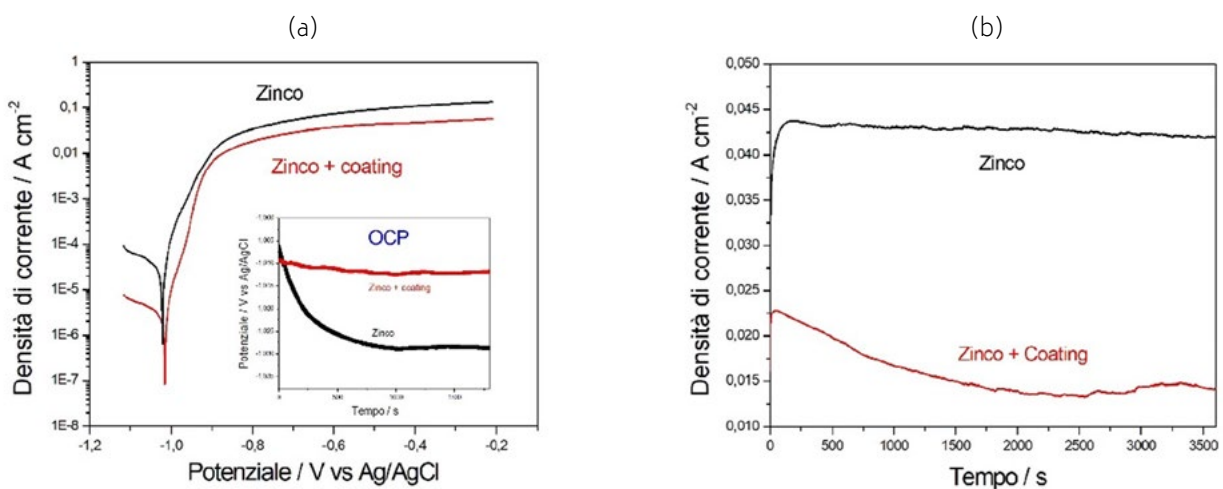
**Fig.1** - Schizzo della batteria Zn-aria da laboratorio impiegata nei test di scarica galvanostatica. / Sketch of laboratory Zn-air battery used in galvanostatic discharge tests.

## RISULTATI

Le prestazioni del rivestimento ibrido su campioni di zinco sono state valutate quantitativamente attraverso esperimenti elettrochimici in un elettrolita NaCl 1M. Il potenziale OCP per i campioni esposti all'elettrolita è stato registrato per un tempo di immersione di 30 minuti fino a raggiungere un valore stazionario, con fluttuazioni della tensione inferiori a 5 mV. Immediatamente dopo l'immersione, il potenziale dello zinco nudo ha iniziato a diminuire rapidamente e dopo circa 1000 secondi ha raggiunto un valore stazionario, mentre per il campione rivestito il potenziale è rimasto quasi stabile durante l'intera misura. A fine test, i valori OCP per lo zinco nudo e rivestito erano pari a -1,030 V e -1,010 V, rispettivamente

(inset di Figura 2(a))

Le curve di voltammetria a scansione lineare (LSV) ottenute per campioni di zinco senza e con rivestimento sono riportate in Figura 2(a). Dalle curve si vede che, dopo la regione di attività, all'aumentare del potenziale la densità di corrente rimaneva pressoché costante, indicando la possibile formazione di uno strato di ossido sulla superficie. Come atteso, con il campione di zinco nudo si è osservato un valore di  $E_{corr}$  più negativo e correnti molto più elevate rispetto al campione rivestito, che quindi presentava una resistenza a corrosione nettamente migliore. I dati dimostrano quindi come il rivestimento sia risultato protettivo, riducendo significativamente il tasso di corrosione del campione di zinco.

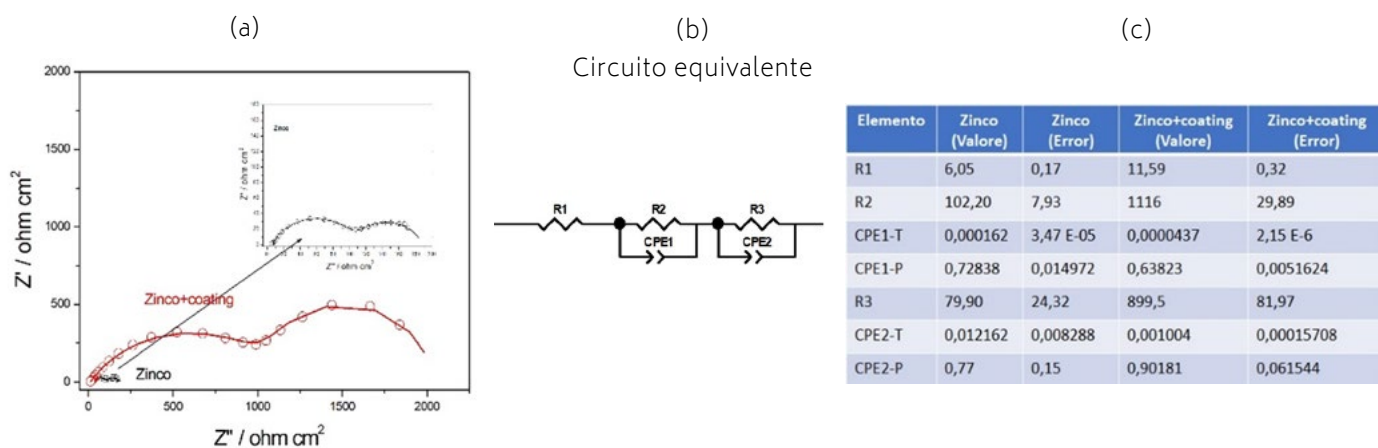


**Fig.2** - (a) Curve di voltammetria a scansione lineare (LSV) di campioni di zinco nudo e rivestito in soluzione di NaCl 1 M. Inset: potenziale di circuito aperto monitorato prima delle LSV; (b) densità di corrente rilevata nel tempo in seguito a misure potenziostatiche al potenziale di -0,8 V su campioni di zinco nudo e rivestito con in soluzione di NaCl 1 M. / Linear sweep voltammetry (LSV) plots of uncoated and coated zinc samples in 1 M NaCl solution. Inset: open circuit potential monitored before LSV tests; (b) current density measured following potentiostatic measurements at a potential of -0.8 V on uncoated and coated zinc samples in 1 M NaCl solution.

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.

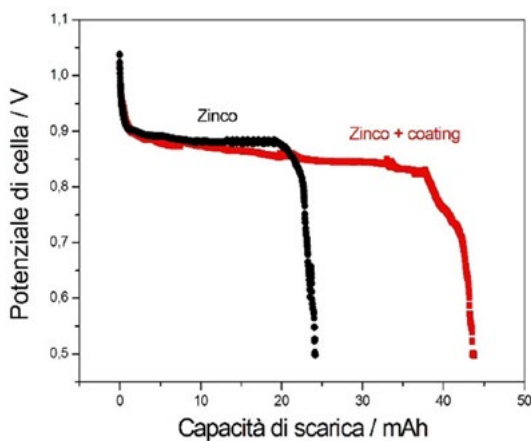
La resistenza alla corrosione del rivestimento ibrido è stata ulteriormente studiata mediante spettroscopia di impedenza elettrochimica. Dai diagrammi di Nyquist per i campioni di zinco nudo e con rivestimento ibrido, riportati in Figura 3(a), l'effetto del coating risulta evidente. Per entrambi i campioni 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.



**Fig.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  $1 \text{ mA cm}^{-2}$ , fino ad una tensione di soglia di  $0,5$  V. Le

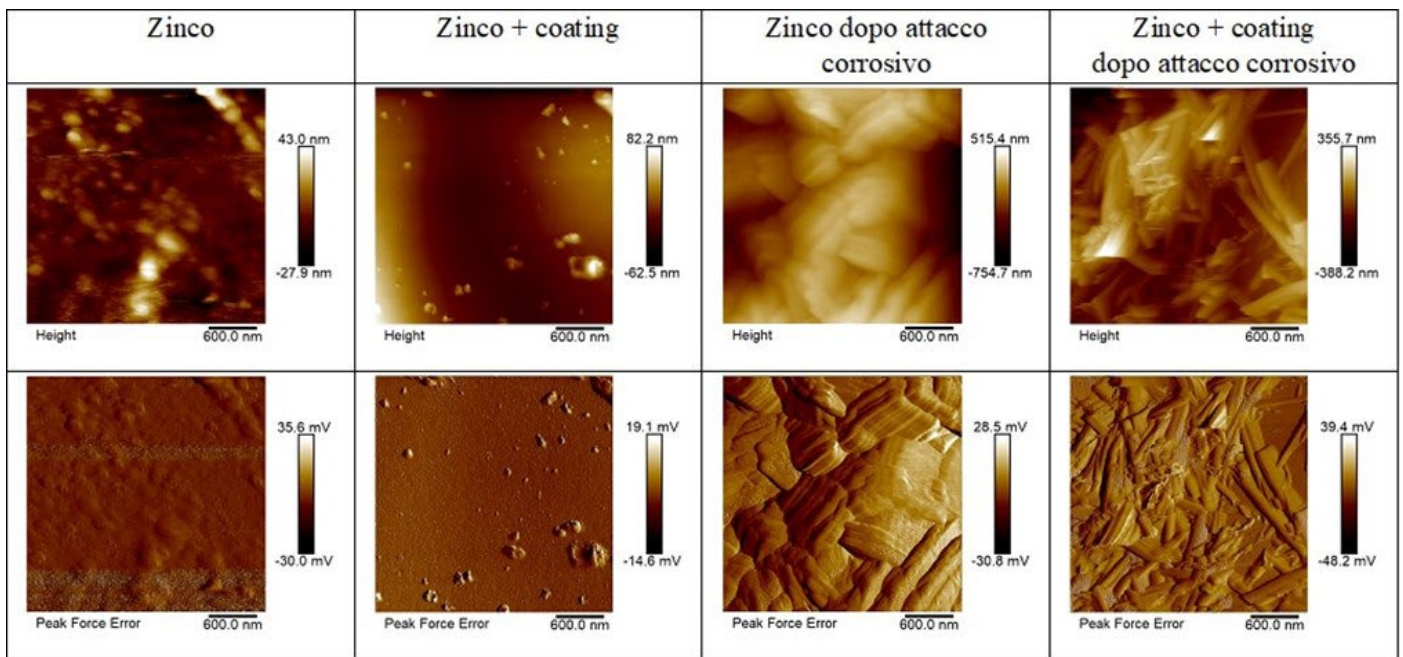
capacità di scarica per lo zinco nudo e per lo zinco con rivestimento sono risultate pari a  $24,1 \text{ mAh}$  e di  $43,7 \text{ mAh}$ , rispettivamente. Il valore quasi raddoppiato ottenuto in presenza del rivestimento ne dimostra l'efficacia dovuta ad una aumentata resistenza alla corrosione dell'elettrodo,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



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

Le immagini AFM dei campioni di zinco senza rivestimento e rivestiti, prima e dopo la corrosione, sono mostrate in Figura 5. Come superfici corrose sono state prese in considerazioni le superfici dei campioni dopo i test potenziostatici a -0,8 V per 60 minuti in soluzione di NaCl 1 M. Dalle immagini si può notare che, prima della corrosione, le superfici di entrambi i campioni erano approssimativamente lisce, con la superficie del campione rivestito più liscia ed uniforme. Dopo la corrosione, la superficie dello zinco nudo risultava gravemente danneggiata. Invece il campione rivestito era molto meno

corroso, con alcune aree rimaste non attaccate, grazie alla protezione del rivestimento ibrido. Dalle immagini AFM, la morfologia superficiale è stata caratterizzata anche con una misura di rugosità superficiale ( $R_q$ ) dei campioni mediante il software di analisi Nanoscope 1.5.  $R_q$  è stato ottenuto come valore medio di dieci diverse aree di 500 x 500 nm all'interno dell'area fotografata.  $R_q$  e le corrispondenti deviazioni standard sono riportate in Tabella 1. I valori ottenuti dimostrano l'effetto benefico del rivestimento.



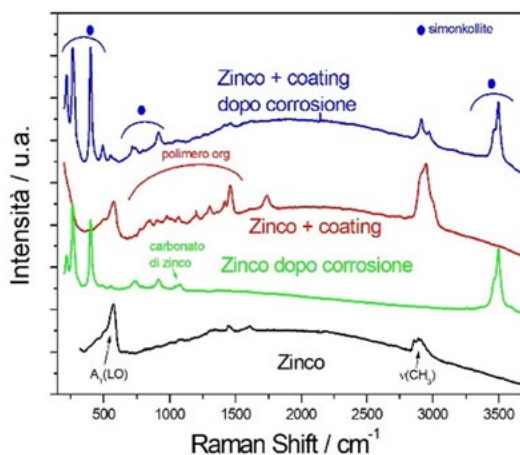
**Fig.5** - Immagini AFM dei campioni di zinco senza rivestimento e rivestito, prima e dopo attacco corrosivo a -0,8 V per 60 minuti in soluzione di NaCl 1 M. / AFM images of uncoated and coated zinc samples before and after corrosion at -0.8 V for 60 minutes in 1 M NaCl solution.

**Tab.1** - Rugosità superficiale estratta dalle immagini AFM 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. / Surface roughness extracted from AFM images of uncoated and coated zinc samples before and after corrosion at -0.8 V for 60 minutes in 1 M NaCl solution.

Campione	$R_q$ prima dell'attacco corrosivo (Valore medio $\pm$ dev. standard) (nm)	$R_q$ dopo l'attacco corrosivo (Valore medio $\pm$ dev. standard) (nm)
Zinco	2,99 $\pm$ 1,04	32,52 $\pm$ 14,45
Zinco rivestito	1,01 $\pm$ 0,37	2,28 $\pm$ 0,72

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  $575$   $\text{cm}^{-1}$ , e si hanno una serie di picchi nella zona tra  $2850$   $\text{cm}^{-1}$  e  $3000$   $\text{cm}^{-1}$ . Il picco più evidente a  $575$   $\text{cm}^{-1}$  può essere attribuito al modo  $A_1(\text{LO})$ , caratteristico dell'ossido di zinco [21,22]. Le bande nella zona tra  $2850$   $\text{cm}^{-1}$  e  $3000$   $\text{cm}^{-1}$  corrispondono a vibrazioni  $\nu(\text{CH}_2)$  di stretching simmetriche e asimmetriche. Lo spettro del campione di zinco rivestito presenta, in aggiunta alle bande descritte sopra, i picchi nella regione tra  $700$   $\text{cm}^{-1}$  e  $1700$   $\text{cm}^{-1}$  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  $265$   $\text{cm}^{-1}$  e a  $400$   $\text{cm}^{-1}$  ed altri

a circa  $730$   $\text{cm}^{-1}$  e a  $900$   $\text{cm}^{-1}$ , presumibilmente corrispondenti alla formazione di  $\text{Zn}(\text{Cl})_2(\text{Zn}(\text{OH})_2)_4$  (simonkollite) [23, 24]. La formazione di simonkollite può essere confermata anche dai picchi a  $3460$   $\text{cm}^{-1}$  e  $3495$   $\text{cm}^{-1}$ , assegnati a modi di vibrazioni OH. Il picco a  $1078$   $\text{cm}^{-1}$  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. Wang, Y. Yu, J. Niu, Y. Liu, D. Bridges, X. Liu, J. Pooran, Y. Zhang, A. Hu, applied sciences Recent Progress of Metal – Air Batteries – A Mini Review, (2019) 1–22.
- [2] K.W. Leong, Y. Wang, M. Ni, W. Pan, S. Luo, D.Y.C. Leung, Rechargeable Zn-air batteries: Recent trends and future perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 154 (2022) 111771.
- [3] C. Mele, A. Bilotta, P. Bocchetta, B. Bozzini, Characterization of the particulate anode of a laboratory flow Zn-air fuel cell, *J. Appl. Electrochem.* 47 (2017) 877–888.
- [4] F. Rossi, E. Marini, M. Boniardi, A. Casaroli, A. Li Bassi, A. Macrelli, C. Mele, B. Bozzini. What happens to MnO<sub>2</sub> when it comes in contact with Zn<sup>2+</sup>? An electrochemical study in aid of Zn/MnO<sub>2</sub>-based rechargeable batteries. *Energy Technology* (2022) 2200084
- [5] W. Lu, C. Xie, H. Zhang, X. Li, Zinc dendrites inhibition for Zinc-based battery, *ChemSusChem* (2018) 1-12.
- [6] Y. Wang, H. Kwok, W. Pan, H. Zhang, D.Y.C. Leung, Innovative paper-based Al-air batteries as a low-cost and green energy technology for the miniwatt market, *J. Power Sources*. 414 (2019) 278–282.
- [7] A. R. Mainar, O. Leonet, M. Bengoechea, I. Boyano, I. de Meatza, A. Kvasha, A. Guerfi, J. Alberto Blázquez, Alkaline aqueous electrolytes for secondary zinc-air batteries: an overview, *Int. J. Energy Res.* 40 (2016) 1032-1049.
- [8] D. Linden, T.B. Reddy, *Handbook of batteries* 3rd edition, TRD McGraw-Hill. (2002).
- [9] Y.E. Durmus, S.S. Montiel Guerrero, H. Tempel, F. Hausen, H. Kungl, R.A. Eichel. Influence of Al Alloying on the Electrochemical Behavior of Zn Electrodes for Zn-Air Batteries With Neutral Sodium Chloride Electrolyte. *Front Chem.* 7 (2019) 800.
- [10] M. Guerrero, S. Said, Y.E. Durmus, K. Dzieciol, S. Basak, H. Tempel, S. van Waasen, H. Kungl, R.A. Eichel. Improved Electrochemical Performance of Zinc Anodes by EDTA in Near-Neutral Zinc-Air Batteries. *Batteries & supercaps* 4 (2021) 1830-1842.
- [11] W. Wei, J. Xu, W. Chen, L. Mi, J. Zhang. A review of sodium chloride-based electrolytes and materials for electrochemical energy technology. *Journal of Materials Chemistry A* 10 (2022) 2637-2671.
- [12] J. Jindra, J. Mrha, M. Musilová. Zinc-air cell with neutral electrolyte. *Journal of Applied Electrochemistry* 3 (1973) 297-301.
- [13] V. Amendola, M. Meneghetti. Exploring How to Increase the Brightness of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Nanolabels: The Effect of the Raman-Active Molecules and of the Label Size. *Advanced Functional Materials* 22 (2012) 353-360.
- [14] E.G. Goh, X. Xiaoxue, P. G. McCormick. Effect of particle size on the UV absorbance of zinc oxide nanoparticles. *Scripta Materialia* 78 (2014) 49-52.
- [15] A. Sumboja, X. Ge, G. Zheng, F.W. T. Goh, T.S. Andy Hor, Y. Zong, Z. Liu. Durable rechargeable zinc-air batteries with neutral electrolyte and manganese oxide catalyst. *Journal of Power Sources*. 332 (2016) 330-336.
- [16] S. Clark, A. Latz, B. Horstmann. Rational development of neutral aqueous electrolytes for zinc-air batteries. *ChemSusChem* 2017, 10, 4735.
- [17] J. Yu, C.X. Zhao, J.N. Liu, B.Q. Li, C. Tang, Q. Zhang. Seawater-based electrolyte for Zinc-air batteries. *Green Chemical Engineering* 1 (2020)117-123.
- [18] C. Esposito Corcione, R. Striani, M. Frigione. Novel hydrophobic free-solvent UV-cured hybrid organic-inorganic methacrylic-based coatings for porous stones. *Progress in Organic Coatings* 77 (2014) 803–812
- [19] M.A. Deyab. Application of nonionic surfactant as a corrosion inhibitor for zinc in alkaline battery solution. *J. Power Sources* 292 (2015) 66–71.
- [20] M.A. Deyab, G. Mele, Polyaniline/Zn-phthalocyanines nanocomposite for protecting zinc electrode in Zn-air battery, *J. Power Sources*. 443 (2019) 0–5.
- [21] A. Khan, Raman Spectroscopic Study of the ZnO Nanostructures, *J. Pakistan Mater. Soc.* 4 (2010) 5–9.
- [22] T.C. Damen, S.P.S. Porto. Raman Effect in Zinc Oxide, *Phys. Rev.* 142 (1966).
- [23] T. Ohtsuka, M. Matsuda, In situ Raman spectroscopy for corrosion products of zinc in humidified atmosphere in the presence of sodium chloride precipitate, *Corrosion*. 59 (2003) 407–413.
- [24] M.C. Bernard, A.H. Goff, N. Phillips, In situ Raman Study of the Corrosion of Zinc-Coated Steel in the Presence of Chloride: II . Mechanisms of Underpaint Corrosion and Role of the Conversion Layers, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 2167–2170.

# 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 >](#)