



Final Report

Novel Zinc Alloy with Improved Electrochemical Behavior as Anode Metal in Zinc-Air Batteries

By

Dr. Sankum Nusen

Department of Industrial Chemistry, Faculty of Science
Chiang Mai University

May 2020

Final Report

Novel Zinc Alloy with Improved Electrochemical Behavior as Anode Metal in Zinc-Air Batteries

By

Researcher

Dr. Sankum Nusen

Institute

Department of Industrial Chemistry,
Faculty of Science, Chiang Mai

University

Professor. Dr. Torranin Chairuangsi Department of Industrial Chemistry,
Faculty of Science, Chiang Mai

University

This project granted by the Thailand Research Fund

บทคัดย่อ

สัญญาเลขที่ : MRG6180039

ชื่อโครงการ : การปรับปรุงพฤติกรรมไฟฟ้าเคมีของโลหะผสมสังกะสีชนิดใหม่เพื่อใช้เป็นขั้วแอโนดในแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ

นักวิจัย : อาจารย์ ดร. แส่นคำ นุเสน และศาสตราจารย์ ดร. ธรณินทร์ ไชยเรืองศรี
ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

อีเมล : nusen.san@gmail.com

ระยะเวลาโครงการ : มิถุนายน 2561 – พฤษภาคม 2563

บทคัดย่อ

สำหรับระบบโลหะผสมสังกะสี-แมกนีเซียม โลหะผสมสังกะสีที่มีปริมาณแมกนีเซียมอยู่ในช่วงไฮโปยูเทคติก (0.1-1.0 wt.%Mg) มีโครงสร้างของวัฏภาคสังกะสีปฐมภูมิซึ่งมีปริมาณสังกะสีสูงและโครงสร้างยูเทคติก ขนาดเกรนของวัฏภาคสังกะสีปฐมภูมิลดลงเมื่อปริมาณแมกนีเซียมเพิ่มขึ้น วัฏภาค Mg_2Zn_{11} ปรากฏที่ 1.0 wt.%Mg กับวัฏภาคสังกะสีปฐมภูมิ ที่องค์ประกอบ 3.0 wt.%Mg ใกล้กับจุดยูเทคติกที่ประกอบด้วย Mg_2Zn_{11} และวัฏภาคที่มีสังกะสีสูง ในช่วงองค์ประกอบไฮเปอร์ยูเทคติก (5.0 wt.%Mg) ประกอบด้วยวัฏภาคปฐมภูมิของ $MgZn_2$ และขนาดเกรนเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของปริมาณแมกนีเซียม สำหรับระบบโลหะผสมสังกะสี-บิสมัท สังกะสีและบิสมัทไม่ละลายหรือทำปฏิกิริยากันเพื่อเกิดเป็นสารประกอบโลหะ โลหะผสมสังกะสีที่มีบิสมัท 1.0 wt.% มีโครงสร้างแบบโมโนเทคติกซึ่งประกอบด้วยอนุภาคของบิสมัทและเมทริกซ์สังกะสี ระบบโลหะผสมสังกะสี-แมกนีเซียม-บิสมัท องค์ประกอบที่จุดยูเทคติกของระบบโลหะผสมสังกะสี-แมกนีเซียม ถูกเลือกมาเป็นโลหะหลังในระบบนี้ โครงสร้างหลักคือยูเทคติกที่ประกอบด้วยวัฏภาคสังกะสีสูงและ Mg_2Zn_{11} บิสมัทเกิดปฏิกิริยากับแมกนีเซียมเกิดเป็น Bi_2Mg_3 และวัฏภาคสังกะสีปฐมภูมิเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณบิสมัทเพิ่มขึ้น จากผลทดสอบโพเทนชิโอไดนามิกโพลาริเซชัน การเกิดไฮโดรเจนถูกเลื่อนออกไปในกรณีของโลหะผสมสังกะสี-แมกนีเซียมเมื่อเปรียบเทียบกับสังกะสีบริสุทธิ์ แมกนีเซียมที่เติมในโลหะผสมสังกะสีไม่มีผลต่อศักย์การกัดกร่อน ในขณะที่ความหนาแน่นกระแสการกัดกร่อนเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญตามปริมาณการเพิ่มขึ้นของแมกนีเซียม โดยเฉพาะที่องค์ประกอบ 3wt.%Mg เมื่อเทียบกับสังกะสีบริสุทธิ์ สามารถนำเสนอได้ว่าด้วยศักย์ไฟฟ้าเกิดของการเกิดไฮโดรเจนที่สูงขึ้นและเกิดการกัดกร่อนแบบสม่ำเสมอในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ โลหะผสมสังกะสีที่ 3.0wt.%Mg สามารถใช้เป็นทางเลือกในการทดแทนสังกะสีเพื่อเป็นขั้วแอโนดได้ การเติมบิสมัทในโลหะผสมสังกะสีสามารถเพิ่มความต้านทานการกัดกร่อนในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 6.0 M ได้ ฉะนั้นการเติมบิสมัทลงในโลหะผสมสังกะสี-3.0wt.%แมกนีเซียมอาจสามารถเพิ่มความ

ต้านทานการกัดกร่อนได้ การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ออกไซด์ที่ผิวของสังกะสีบริสุทธิ์และโลหะผสมสังกะสี-3.0wt.%แมกนีเซียมหลังการปล่อยประจุด้วย XRD, SEM-EDS, TEM และ STEM-EDS พบว่า ผลิตภัณฑ์ออกไซด์บนผิวสังกะสีบริสุทธิ์ประกอบด้วย ZnO , ZnO_2 และ Zn(OH)_2 ส่วนบนโลหะผสม Zn-3wt.%Mg ประกอบด้วย MgO , MgO_2 และ MgO_4

คำสืบค้นสำคัญ : โลหะผสมสังกะสี การกัดกร่อนตนเอง ชั่วแอนด์ แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ

Abstract

Project Code : MRG6180039

Project Title : Novel Zinc Alloy with Improved Electrochemical Behavior as Anode Metal in Zinc-Air Batteries

Investigator : Dr. Sankum Nusen and Professor Dr. Torranin Chairuangsi
Department of Industrial Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University

E-mail Address : nusen.san@gmail.com

Project period : June 2018 – May 2020

Abstract

In this study, the binary Zn-(0-5wt.%Mg) and Zn-(0-5wt.%Bi) and ternary Zn-3wt.%Mg-(0-3wt.%Bi) alloy system were prepared by melting and casting method. The experimental alloys were characterized to obtain chemical and mineral composition, microstructure, self-corrosion, electrochemical behavior, and type of oxide products after charging in zinc-air battery. For binary Zn-Mg system, the microstructures of the zinc-magnesium alloys in hypoeutectic composition (0.1-1.0 wt.%Mg) contained the primary phase which is zinc-rich phase and eutectic structure. The grain size of the primary phase decreased with increasing the amount of magnesium content. Mg_2Zn_{11} phase appeared at 1.0 wt.%Mg with primary zinc-rich phase. The composition closed to eutectic point (3.0 wt.% Mg) has almost fully eutectic structure consisting of Mg_2Zn_{11} and zinc-rich phase. In the range of hypereutectic composition (5.0 wt.%Mg) had primary phase of $MgZn_2$, and the grain size of the primary phase increased with increasing of magnesium content. For binary Zn-Bi system, zinc and bismuth do not dissolve or react to each other to form any intermetallic compound. The alloy with 1.0 wt.%Bi is closely to monotectic which contains particle of Bi and matrix of Zn. For ternary Zn-Mg-Bi system, the eutectic composition of binary Zn-Mg system was selected to be a basic of ternary system. The main structure was eutectic consisting of zinc-rich phase and intermetallic structure of Mg_2Zn_{11} . Bismuth reacts with magnesium to form Bi_2Mg_3 and primary zinc phase increased with increasing the addition amount of bismuth. From potentiodynamic polarization

test, hydrogen evolution was generally postponed for the cases of Zn-Mg alloys as compared to pure zinc. Corrosion potential was not significantly affected by Mg addition into Zn, while the corrosion current density was significantly increased especially for the case of alloy with 3.0 wt.%Mg as compared to that of pure zinc. It can be proposed that, due to its relatively higher hydrogen overpotential and uniform corrosion in KOH solution, the eutectic 3.0 wt.%Mg can be an alternative to pure zinc for use as metal anode in applications related to alkaline electrolyte. Bismuth content added into zinc alloy increased corrosion resistance of Zn-Bi alloys in 6 M KOH solution according to self-corrosion test. Addition of bismuth to Zn-3wt.%Mg alloy could improve the self-corrosion resistance. Oxide product on pure zinc and Zn-3wt.%Mg anode after discharged was characterized by XRD, SEM-EDS, TEM and STEM-EDS. It was found that the oxide product on pure zinc anode contains ZnO, ZnO₂ and Zn(OH)₂ and on Zn-3wt.%Mg consisting of MgO, MgO₂ and MgO₄.

Keywords : Zinc Alloys, Self-corrosion, Anode, Zinc-Air Battery

1. Executive summary

This project attempt to develop the novel zinc-base alloys with less harmful alloying elements for use as anode metal in zinc-air batteries. The systems of interest are binary Zn-Mg and Zn-Bi and ternary Zn-Mg-Bi alloys. The experiment alloys were investigated the morphology and microstructure of novel zinc-base alloys and studied self-corrosion and electrochemical behavior of the anode metal sheet from novel zinc-base alloys in synthetic potassium hydroxide solution used in zinc-air batteries. Finally, the zinc-air cell performance using zinc and zinc alloys as an anode was observe and oxide product after zinc and zinc alloys was investigated.

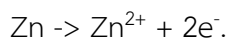
2. Introduction to the research problem and its significance

Zinc is one of the most commonly used materials for making battery as an anode electrode due to its low equilibrium potential, reversibility, compatibility with aqueous electrolytes, low equivalent weight, high specific energy, high volumetric energy density, abundance, low cost, low toxicity, and ease of handling [1–3]. It is relatively cheap, has a good electrochemical equivalent of 820 A.h/kg, and shows high open-circuit voltage in many battery systems with cell sizes varied from small button cells for hearing aids up to kilowatt-hour modules for electric vehicles [4,5]. Corrosion (either as self-corrosion or electrochemical problem during discharge) is still the major problem of zinc anode and research activities have been conducted to improve its electrochemical behavior. Corrosion can be slowed down by using zinc alloys instead of pure zinc [6]. However, some alloying elements providing good performance of zinc alloy anode are environmentally harmful, e.g. cadmium, mercury, and lead.

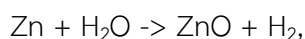
Therefore, in the present research, potential zinc alloys with conventional die casting and metal powders will be developed with the aim to apply as anode metal in zinc-air batteries. The morphology and structure of the developed zinc alloy will be characterized using scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectrometry (SEM-EDS), transmission electron microscopy with EDS (TEM-EDS) and X-ray diffractometry (XRD). Their self-corrosion and electrochemical behavior during charge/discharge in synthetic potassium hydroxide solution as used in zinc-air batteries will be studied. Charge/discharge properties of a zinc-air cell assembled from the novel zinc alloy will also be investigated and evaluated.

3. Literature review

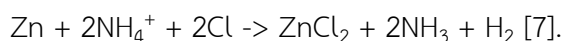
Zinc alloys have been mainly developed for using in primary (non-rechargeable) batteries, but development has been being made for wider use in secondary (rechargeable) batteries [2]. In chloride batteries, zinc is used in the form of massive material, whereas in alkaline batteries as powders [7]. During discharge as anode materials, oxidation reaction of zinc is



This reaction is immediately followed by combination of the zinc ions with other species. However, self-discharge by corrosion must be inhibited since it leads to relatively short shelf life and pressure build-up by hydrogen gas generated from the counter cathode reaction (so called “gassing”). Dissolution of zinc in an ionogenic medium associated with hydrogen evolution is represented by:



whereas in aqueous chloride electrolyte solutions in dry cells by:



Two very important factors for corrosion of the zinc electrode materials are its composition and surface condition [2,7]. Uniformly mixed inhibitors to the zinc electrode materials (whether as powders or solid sheet) within the bulk or only on the surface are common to inhibit gassing. For electrically rechargeable zinc-air batteries, formation of dendritic zinc by electrodeposition during electrical recharging limits reversibility of the zinc anode [8].

Less harmful elements have been being investigated for use in zinc alloy anode, prepared from either metal sheet or powders. Yano et al. [9] reported that zinc powders alloyed with Bi or In suppressed the formation of hydrogen gas during self-corrosion as compared to the case of pure zinc. However, the hydrogen evolution rate is still four times higher than that of the Zn-Hg alloy. Suresh Kannan et al. [10] reported that ternary alloys, including Zn-0.01wt.%Mg-0.01wt.%Pb and Zn-0.01wt.%Al-0.01wt.%Pb, possess the self-corrosion rate lower than pure zinc. However, the harmful lead was still added in these ternary alloys. El-Sayed [11] reported that Zn-0.5 wt%Ni alloy exhibited good anti-corrosive properties in strong alkaline solution. Incorporation of Ni(II) in ZnO lattice is possibly the reason for higher tendency of the oxide film to breakdown, and hence higher ability of OH⁻ ions to dissolve oxide particles. Lee et al. [8] investigated Zn-(10-x)wt.%Ni-(x)wt.%In powders where x = 2.5, 5 and 7.5. It was found that dendrite formation during discharge of these alloys is reduced and the overpotential for the formation of hydrogen gas on the surface of these alloys is increased.

Zn-7.5wt.%Ni-2.5wt.%In has a good reversibility even after 100 cycles of the cyclic voltammogram. Lan et al. [12] studied the performance of three Zn-Al alloys including Zn-13wt.%Al, Zn-33wt.%Al and Zn-41wt.%Al. It was noted that high aluminum content provided high electrical potential and high specific capacity than that of pure zinc. After discharge, high surface area of the electrode was observed due to the dissolution of an Al-rich phase, resulting in a high electric current density of the electrode as the time increased. Huot and Malservisi [13] investigated zinc-base alloys (Zn-Bi, Zn-Bi-In, Zn-Bi-Al, Zn-Bi-In-Al) prepared by gas atomization of molten metals, as compared to the Zn-Pb alloy. When anodic discharge was performed at 100 mA, addition of alloying elements improved the electrode performance in an increasing order of $\text{In} < \text{Pb} < \text{Bi}$ [14]. After-discharge gassing of zinc alloys, including Zn-Bi, Zn-Bi-In and Zn-Bi-Al, has been evaluated and found to increase in the order of $\text{Zn-Bi-Al} < \text{Zn-Bi-In} < \text{Zn-Bi} < \text{pure Zn}$ [13].

Nevertheless, the binary Zn-Mg and ternary Zn-Mg-In and Zn-Mg-Bi systems of zinc-base alloys have not been extensively studied. Yao et al. [15] reported that the zinc alloy containing 3wt.%Mg possessed the best corrosion resistance in 3.5 wt.%NaCl solution and the corrosion potential of Zn-3wt.%Mg alloy is more positive than that of Zn, and the corrosion current density is about 34% the value of pure Zn. However, the electrochemical behavior of this alloy has not been studied in alkaline solution. The small amount of indium and bismuth in zinc alloy decreased the evolution of hydrogen gas due to self-corrosion [6,9,13]. Suresh Kannan et. al. [10] demonstrated that the ternary Zn-Mg-Pb alloy have high anode efficiency about 99% between current densities of 25-125 mA/cm², but, lead metal affected negatively to the environment.

Therefore, in the present work, binary and ternary zinc alloys including Zn-(0-3)wt%Mg, Zn-(0-3)wt%Mg-(0-4)wt%In and Zn-(0-3)wt%Mg-(0-9)wt%Bi, will be studied and prepared using induction furnace and conventional die casting and metal powder prepared by spinning disk method. Chemical composition of the zinc alloys will be analyzed by spark emission spectrometry and mineral composition by X-ray diffraction (XRD). Morphology and structure of zinc alloys will be characterized by light microscopy (LM), scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectrometry (SEM-EDS) and transmission electron microscopy with EDS (TEM-EDS). Self-corrosion of zinc alloys will be observed by evolution of hydrogen gas and corrosion behavior in synthetic KOH solution, representing electrolyte solution in zinc-air battery, will be investigated using potentiodynamic technique. Zinc-air cell batteries performance will be measured using battery analyzer.

4. Objectives

- 4.1. To develop novel zinc-base alloys with less harmful alloying elements for use as anode metal in zinc-air batteries. The systems of interest are Zn-Mg, Zn-Bi and Zn-Mg-Bi.
- 4.2. To investigate the morphology and microstructure of novel zinc-base alloys.
- 4.3. To study self-corrosion and electrochemical behavior of the anode metal sheet from novel zinc-base alloys in synthetic potassium hydroxide solution used in zinc-air batteries.
- 4.4. To observe the zinc-air cell performance using zinc and zinc alloys as an anode.

5. Materials and Methodology

5.1 Chemical and Materials

Zinc ingot with a ultra-high purity of 99.999% supported by Padeang Industry Public Company Limited, was used as the reference anode and preparing the master zinc alloys. Pure magnesium (99.9%) and bismuth (99.9%) ingots purchased from Old Moon Co., Ltd, were used as a master Zn-Mg and Zn-Bi alloys. KOH pellets (99.5%) purchased from RCI Labscan Limited, were used to prepare the electrolyte. Commercial platinum on carbon black (Pt-C) contained 60 wt.%Pt (Premetek), was use as a catalyst. Fumion® FAA-3 (10 wt.%) solution in N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP) purchased from FuelCell store, was used as an ionomer. Ethanol (99 %v/v, RCI Labscan Limited) was used as a diluent. Commercial Fumasep® FAS-50 was used as a separator membrane with thickness of 45 µm. All chemicals were used as received without any further purification.

5.2 Battery fabrication

5.2.1 Anode

For preparation of Zn-(0-5wt.%)Mg, Zn-(0-5wt.%)Bi and Zn-3Mg-(0-3wt.%)Bi alloys, firstly, a master Zn-20wt.%Mg and Zn-24wt.%Bi alloys was prepared by gravity casting. Pure zinc (purity >99.999%) was melted in a graphite crucible in an induction furnace at 560 °C. Pure magnesium or bismuth was added into the molten zinc while blowing nitrogen shielding gas for inhibiting oxidation of the metals. No flux was used. The melt was homogenized by mechanical stirring using a graphite bar, then poured into a permanent mold (40 mm x 40 mm x 80 mm, W x H x L), and air-cooled down to room temperature. Chemical composition of the master Zn-Mg and Zn-Bi alloys were analyzed by inductively coupled plasma spectrometry (ICP). It was found that the master Zn-Mg alloy contained 19.78 wt.%Mg and master Zn-Bi alloy contained

23.96 wt.%Bi. Secondly, preparation of the Zn-Mg and Zn-Bi alloys with different Mg and Bi content were performed by melting pure zinc at 560 °C and the master Zn-Mg or Zn-Bi alloys was proportionally added into the molten zinc. The chemical composition of these experimental Zn-Mg, Zn-Bi and Zn-3Mg-Bi alloys, and pure zinc (R) was analyzed by SEM-EDS and the results are shown in Table 1.

Table 1. Chemical composition of the Zn-(0-5wt.%)Mg, Zn-(0-5wt.%)Bi and Zn-3Mg-(0-3wt.%)Bi alloys.

Alloy Name	wt.%Mg	wt.%Bi
Zn	-	-
ZnMg-1	0.02	-
ZnMg-2	0.46	-
ZnMg-3	1.34	-
ZnMg-4	3.60	-
ZnMg-5	5.28	-
ZnBi-1	-	0.1*
ZnBi-2	-	0.5*
ZnBi-3	-	1.0*
ZnBi-4	-	3.0*
ZnBi-5	-	5.0*
Zn3MgBi-1 (0.1Bi)	2.38	0.12
Zn3MgBi-2 (0.5Bi)	2.28	0.45
Zn3MgBi-3 (1.0Bi)	2.37	0.67
Zn3MgBi-4 (1.5Bi)	2.38	1.34
Zn3MgBi-5 (3.0Bi)	2.37	2.40

*Nominal composition

5.2.2 Air-Cathode

Air-cathode was fabricated as a membrane electrode assembly (MEA). An ultrasonic spraying apparatus operating at 20 kHz was used for the fabrication of all MEAs in this work. [Figure 1](#) shows a diagram of the ultrasonic spraying apparatus [16]. The spraying nozzle was perpendicularly positioned above the membrane at a fixed distance of approximately 2 cm. Commercial platinum on carbon black (Pt-C) contained 60 wt.%Pt (Premetek), was use as a catalyst for all MEAs. The catalyst inks were prepared in batch by mixing of 60wt.%Pt-C about

15.0 mg (Pt loading was maintained at 0.3 mg/cm²) and ethanol 3 ml by ultrasonic in water bath. Then, Fumion[®] FAA-3 (10 wt.%) solution 400 μ l was added into mixed Pt-C and ethanol. The inks were dispersed in an ultrasonic bath for 25 min before coating. The coated area on the electrolyte membrane (Fumasep[®] FAS-50) was 25 cm² (5.0 cm x 5.0 cm). The membranes were sprayed directly at 75 °C to form the catalyst layer (CL). During spraying, the catalyst inks were fed into the ultrasonic nozzle at a rate of 0.3 ml/min using a motor-driven syringe pump (NE-300, New Era, Inc.). After spraying, the coated membrane was heated at 75 °C at ambient pressure and air for 30 min to evaporate the remaining solvent.

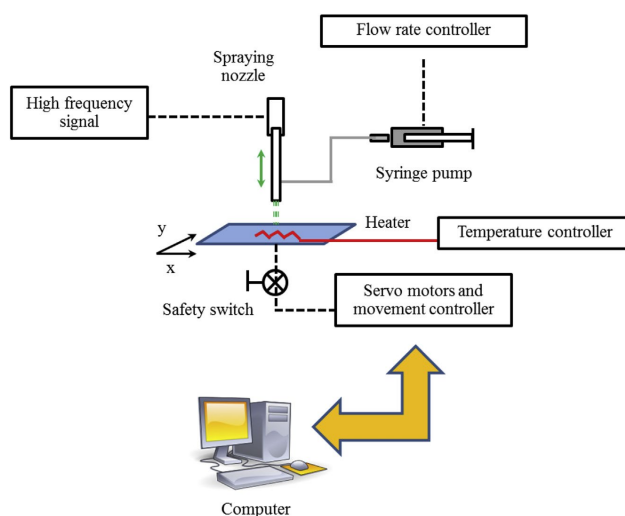


Figure 1 Schematic of ultrasonic spraying system used to fabricate MEAs in this study [16].

5.2.3 Battery assembly

Figure 2 showed the schematic of Zinc-air battery component. The zinc-air battery contains (from left to right side) Teflon as an negative end plate, copper plate as current collector, zinc alloy sample plate, Teflon as KOH electrolyte chamber, catalyst coated layer on separator, GDL and copper plate as current collector.

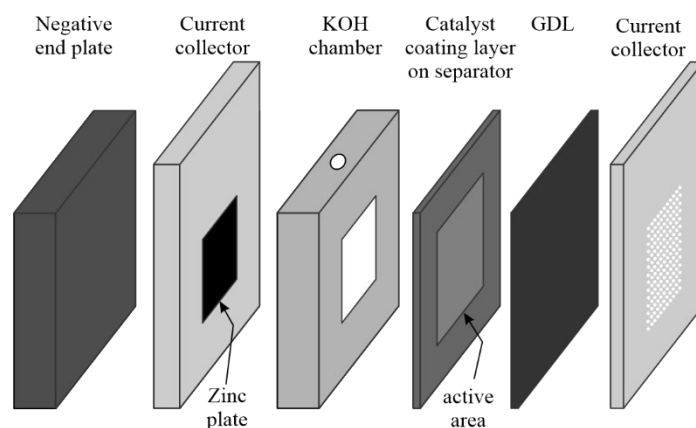


Figure 2 Schematic diagram of the zinc-air battery cell.

5.3 Self-corrosion of zinc alloy by evaluation of hydrogen gas

Self-corrosion was performed by using weight loss technique. The alloys were immersed in 8.5 M KOH solution without additional of inhibitors and measured the weight loss. The morphology of zinc and zinc alloys after self-corrosion tests will be observed by SEM.

5.4 Potentiodynamic polarization

Potentiodynamic polarization test for studying electrochemical behavior of the alloys was performed using a potentiostat unit (EDEQ). This potentiostat unit was also used to investigate hydrogen evolution reaction (HER). A platinum plate was used as the counter electrode and the standard Hg/HgO (in 1 M KOH) was used as the reference electrode. Pure zinc and the Zn-Mg alloys acted as the working electrode. The test was run from the rest potential of -2.0 V to +0.5 V at the scanning rate of 1 mV/s using 6.0 M KOH as the electrolyte. The cathodic potential range representing HER was considered as -1.9 V to -1.4 V vs Hg/HgO [8,17]. The dissolution rate of the alloys as compared to pure zinc was measured based on the values of corrosion current density (i_{corr}) of the alloys and pure zinc as determined by extrapolation of the cathodic and anodic Tafel lines to corrosion potential (E_{corr}) [11]. All measurements were carried out at the temperature of 25 °C. After testing, corroded surfaces of the alloys were investigated under scanning electron microscope.

5.5 Characterization of zinc alloys and their metal oxides product after discharged

Specimens for characterization were cut to 20 mm x 20 mm x 5 mm. The surface was prepared following typical metallographic procedures i.e. grinding by silicon-carbide papers down to

1200 grit and progressive polishing by diamond pastes from 6 to 1 μm . Non-etched specimens were used for phase identification by a Philips X'pert diffractometer with a Cu K α X-ray source set to cover a 2θ range of 10–90 degrees, and to record data at 0.04-degree steps at a speed of 0.004 degrees/min. The microstructure of the zinc alloys was observed under a light microscope (Olympus BX60M) and a scanning electron microscope (JSM-5910LV) equipped with energy dispersive X-ray spectrometer (Oxford, Inca). Thin film specimen of zinc alloys and their metal oxides which are product after discharged were prepared by focused ions beam milling using JEOL JEM-9310FIB machine. TEM studies were using by JEOL JEM2010 model microscope working at 200 kV and JEOL JEM-ARM200 equipped EDS detector, with Cs corrector in STEM mode. Images about Morphology, High-Resolution TEM (HRTEM), Selected Area Electron Diffraction (SAED) patterns, and STEM-EDS were acquired.

6. Results and Discussion

6.1 Microstructure

6.1.1 Zn-Mg alloys

Preparatory compositions of the experimental Zn-Mg alloys were controlled according to the phase diagram in Figure 3 [18]. The effect of Mg content on phase transformation can be detected by XRD as shown in Figure 4. The presence of zinc-rich solid solution and intermetallic phases including $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ and MgZn_2 is visible. LM images in Figure 5 show as-cast microstructural constituents of pure zinc and the experimental Zn-Mg alloys. Pure zinc (Figure 5(a)) consists only of zinc-rich solid solution with grain size of approximately 100 μm . The alloys with Mg content less than 3.60 wt.%Mg (Figures. 5(b-d)) are hypo-eutectic consisting of primary zinc-rich solid solution and eutectic structure. The alloy with 3.60 wt.%Mg (Figure 5(e)) is eutectic and the alloy with 5.28wt.%Mg (Figure 5(f)) is hyper-eutectic consisting of primary $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}/\text{MgZn}_2$ and eutectic structure. Observation of the eutectic structure at higher magnification by SEM is shown in Figure 6. A backscattered electron (BE) image in SEM is given in Figure 6(a) showing zinc-rich solid solution (marked 1) and eutectic structure (marked 2) in the Zn-1.34 wt.%Mg alloy. EDS X-ray line scans in

Figure 6(b) and EDS point analyses in Figures 6(c-d) show enrichment of Zn in solid solution and of Mg in $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ intermetallic compound. The results agree well with those reported by Prosek *et al.* [18] and Yao *et al.* [15]. A secondary electron (SE) image in SEM revealing eutectic colonies in the Zn-3.60 wt.%Mg alloy is given in Figure 7(a). Primary $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}/\text{MgZn}_2$ and

eutectic structure in the Zn-5.28 wt.%Mg alloy are shown by SEM-SE image in Figure 7(b). According to the phase diagram in Figure 3, MgZn_2 should form in the Zn-5.28 wt.%Mg alloy as the primary phase at higher temperature, but later transform to $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ by a peritectic reaction. However, due to nonequilibrium conditions during quenching of the alloys, some MgZn_2 in the as-cast Zn-5.28 wt.%Mg alloy can remain and was detected by XRD (Figure 4). The interlamellar spacing in the eutectic structure in the present study was about $0.60\ \mu\text{m}$, consistent with that reported by Yao *et al.* [15].

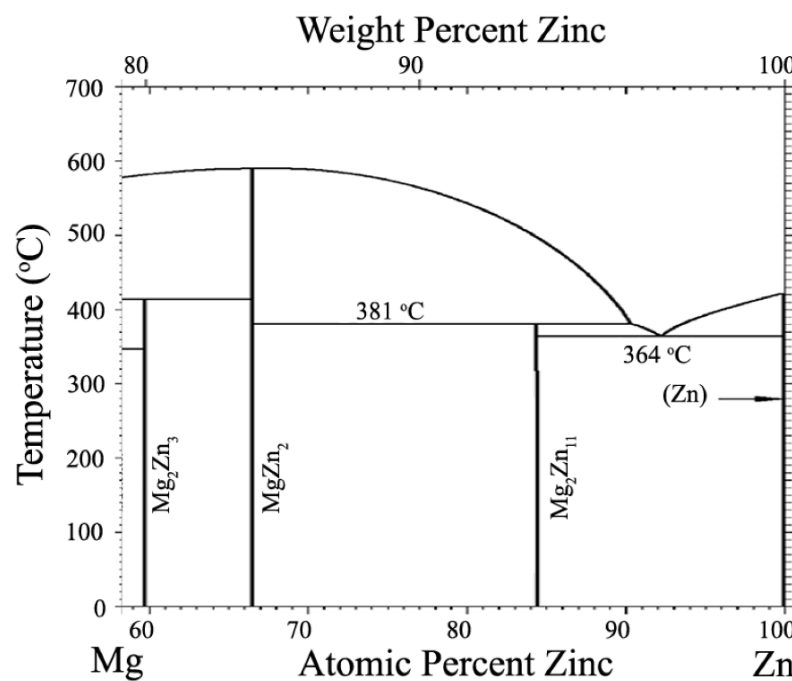


Figure 3 Zn-Mg binary phase diagram [18]

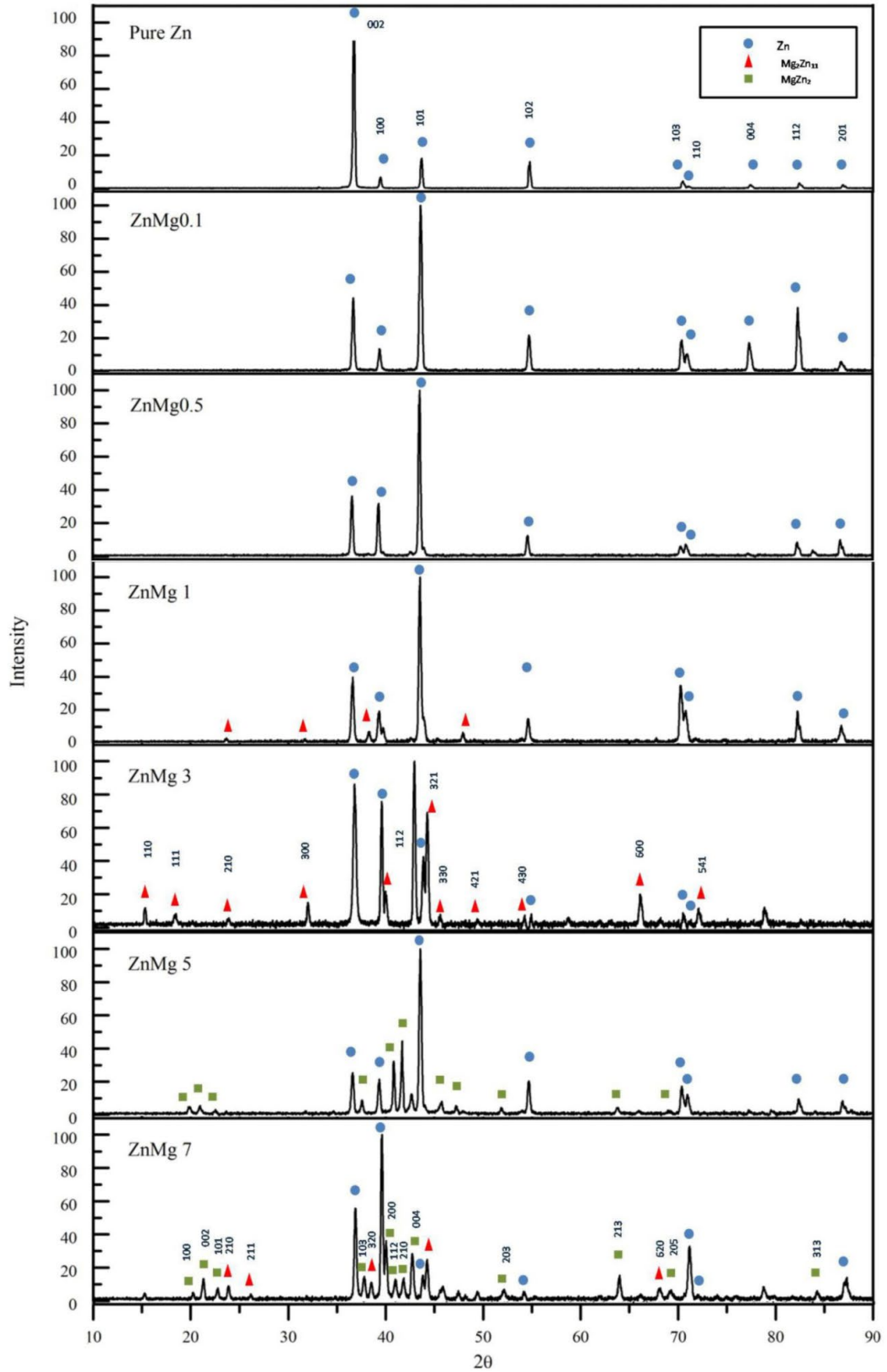


Figure 4 XRD patterns of the experimental Zn-Mg alloys as compared to the pure zinc.

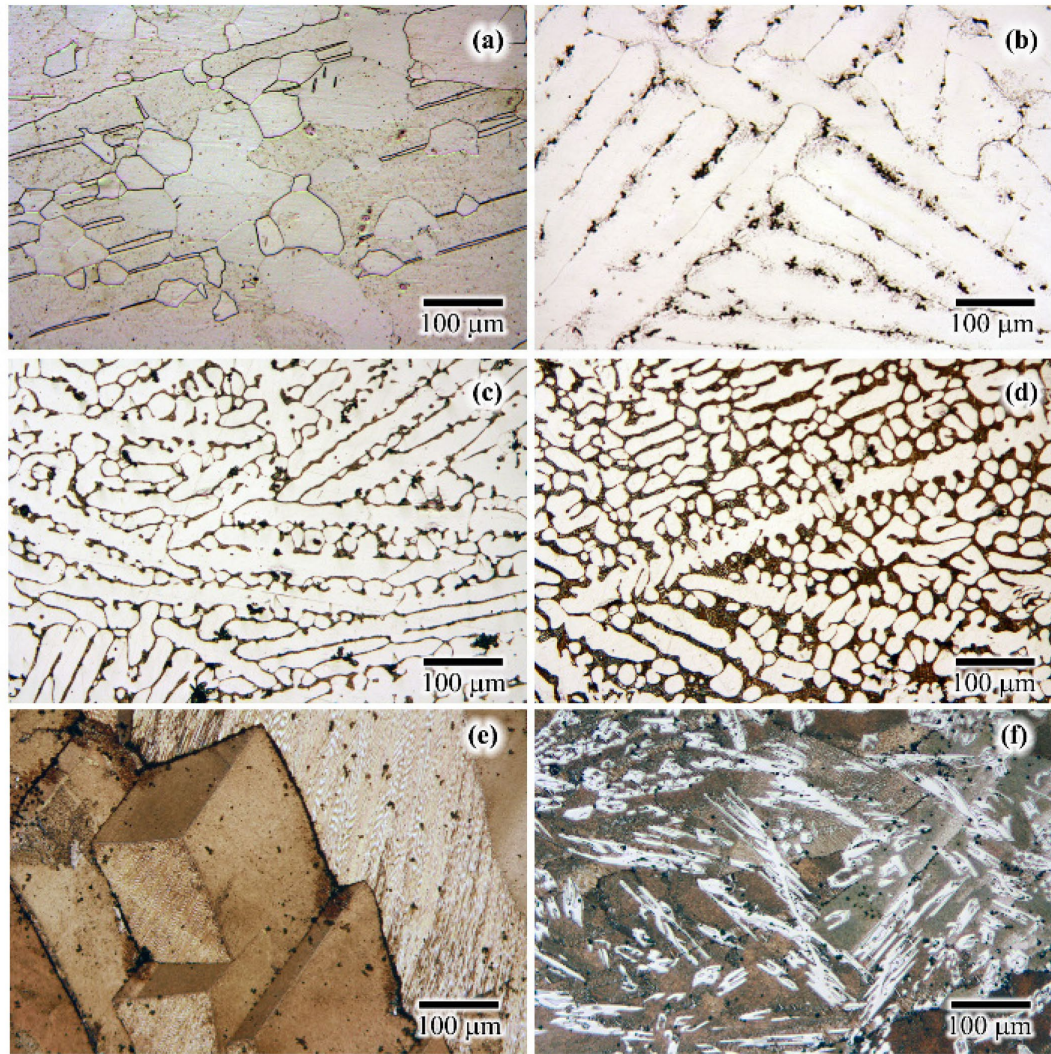


Figure 5 LM images show microstructure of pure zinc and Zn-Mg alloys: (a) pure zinc (R), (b) alloy A, (c) alloy B, (d) alloy C, (e) alloy D, and (f) alloy E.

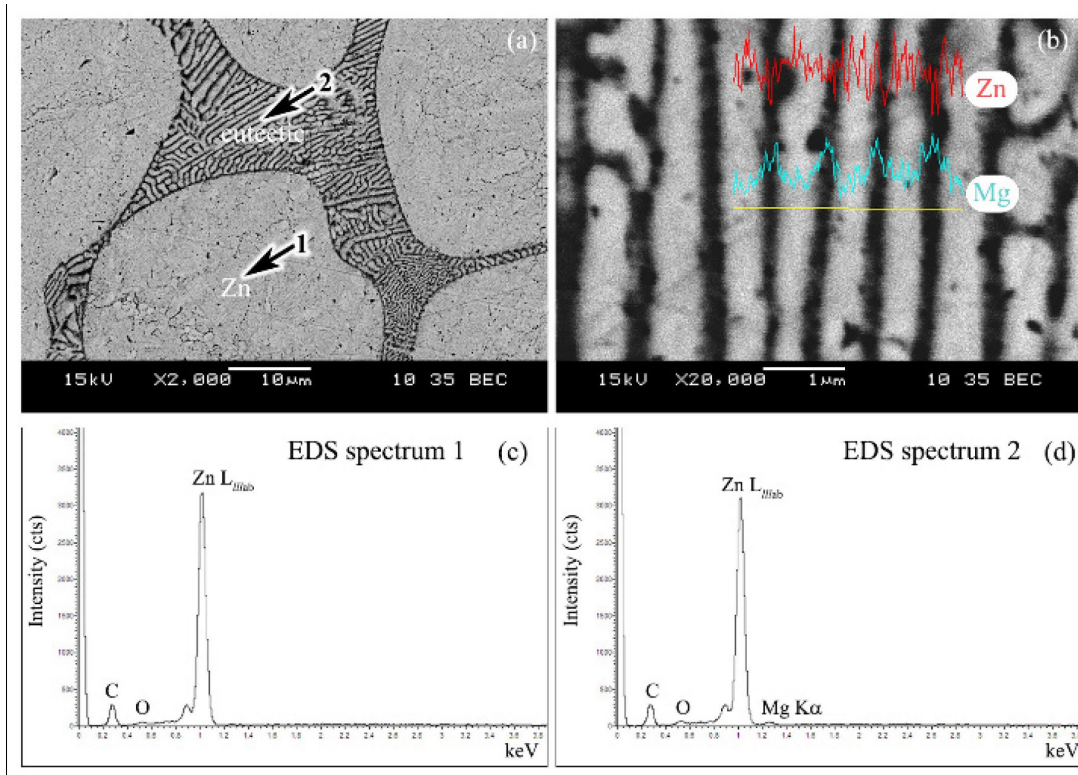


Figure 6 (a) SEM-BE images show microstructure of alloy C (1.34wt.%Mg), (b) EDS line scans across lamella eutectic structure, (c) and (d) EDS point analyzes from primary zinc-rich phase and eutectic structure, respectively.

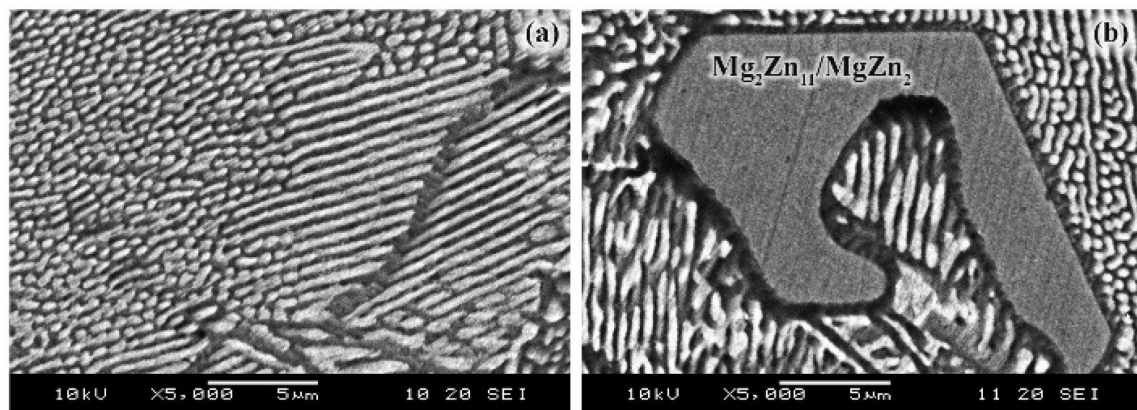


Figure 7. SEM-SE images show microstructure of (a) alloy D (3.60 wt.%Mg) and (b) alloy E (5.28 wt.%Mg)

6.1.2 Zn-Bi alloys

Morphology of zinc and zinc-bismuth alloys containing 0.1-5.0wt.%Bi has been studied using optical microscope and x-ray diffraction spectrometry (XRD). The results revealed that microstructure of zinc-bismuth elements was in range of hypomonotectic (0.1-0.5 wt.%Bi) according to the phase diagram in Figure 8 [19]. The XRD graphs (Figure 9) showed that the height of bismuth peak was increased when amount of bismuth increased. The main structure was primary zinc phase and monotectic structure (Figures 10(b-c)). Monotectic structure contains 8.3 wt.% bismuth particles and matrix zinc [20]. Grain size of primary zinc phase had decreased when amount of bismuth increased. The component 1.0wt.%Bi had monotectic structure almost 100% as showing in Figure 10(d). The alloys in range of hypermonotectic (3.0-5.0 wt.%Bi) found monotectic structure that contain zinc 99.3% and monotectic of zinc 8.1% (Figure 10(e-f)).

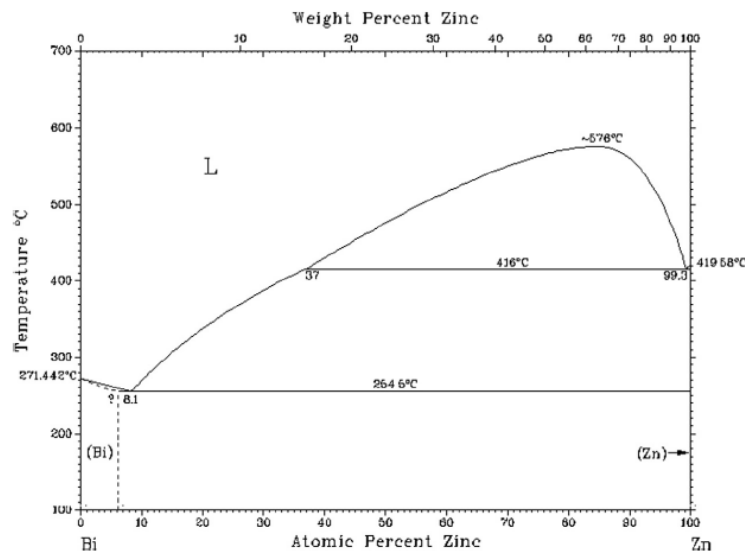


Figure 8 Zn-Bi binary phase diagram [19]

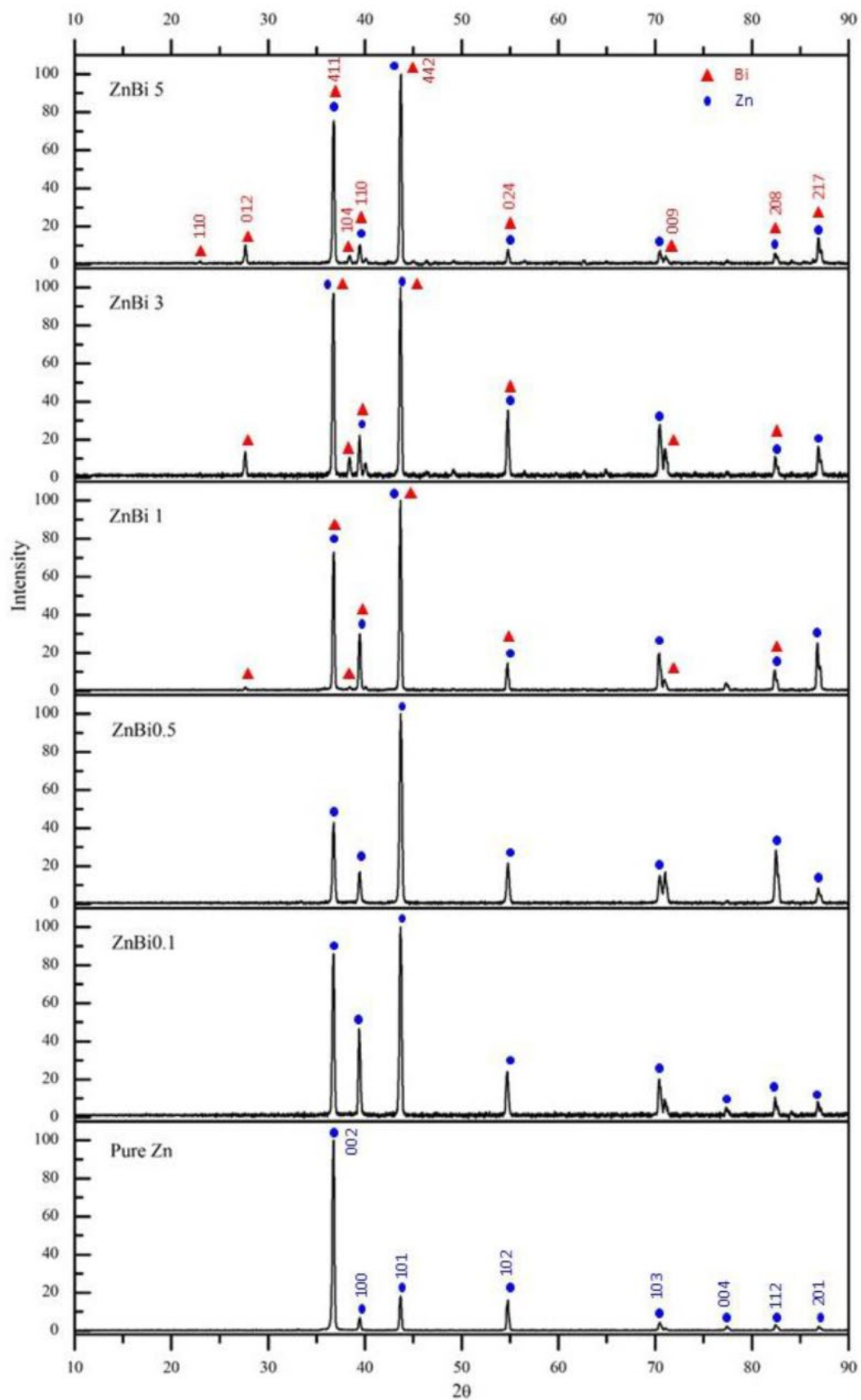


Figure 9. XRD patterns of the experimental Zn-Bi alloys as compared to the pure zinc.

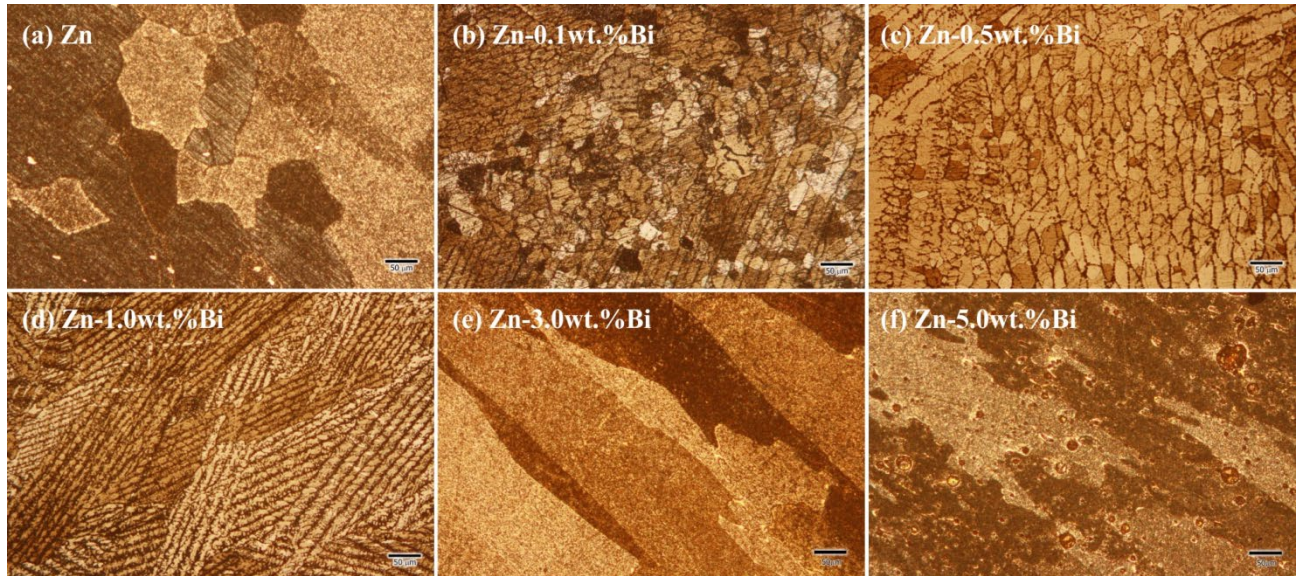


Figure 10. LM images show microstructure of pure zinc and Zn-Bi alloys: (a) pure zinc, (b) Zn-0.10wt.%Bi, (c) Zn-0.5wt.%Bi, (d) Zn-1.0wt.%Bi, (e) Zn-3.0wt.%Bi and Zn-5.0wt.%Bi.

6.1.3 Zn-3Mg-Bi alloys

Ternary Zn-3wt.%Mg alloys with addition of 0.1-3.0 wt.%Bi have been prepared by gravity casting. Morphology of the alloys was characterized by light microscopy and scanning electron microscopy. Phase identification was investigated by X-ray diffractometry (XRD) (Figure 12). The results showed that the binary Zn-3wt.%Mg alloy contained primary zinc phase and eutectic structure of a high zinc phase and a high magnesium phase, which can be $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ (Figure 13(b)). Ternary Zn-3 wt.%Mg-(0.1-3.0) wt.%Bi alloys (Figure 13(d-g)) consisted of primary zinc phase, eutectic structure consisting of zinc rich phase and $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$, and Bi_2Mg_3 . Zinc and bismuth have not dissolved each other according to the binary Zn-Bi phase diagram in Figure 8, but bismuth can dissolve with magnesium to form intermetallic compound as shown in Figure 11. The content of primary zinc phase and Bi_2Mg_3 increased, but the amount of eutectic structure decreased, with increasing Bi content, according to magnesium react with bismuth to form Bi_2Mg_3 . SEM-BEI images in Figure 14(c-g) show needle-like shape of bismuth particles.

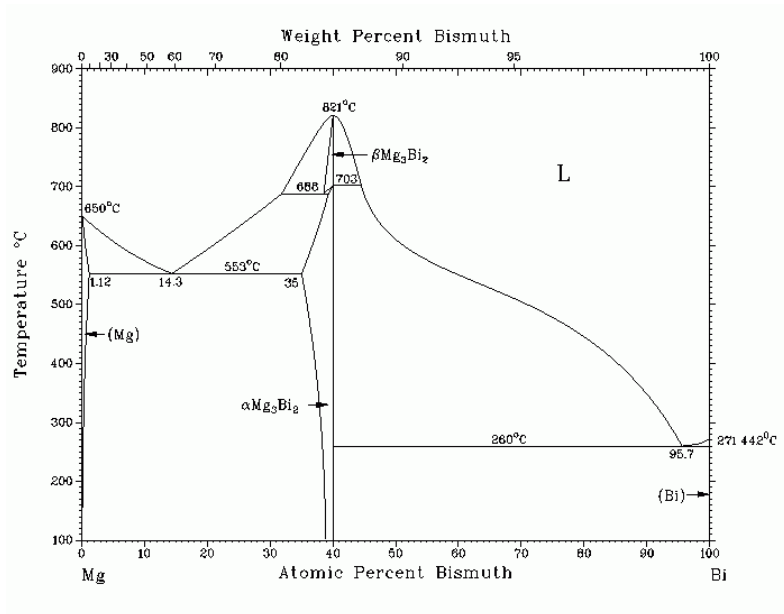


Figure 11 Binary phase diagram of Mg-Bi system [21]

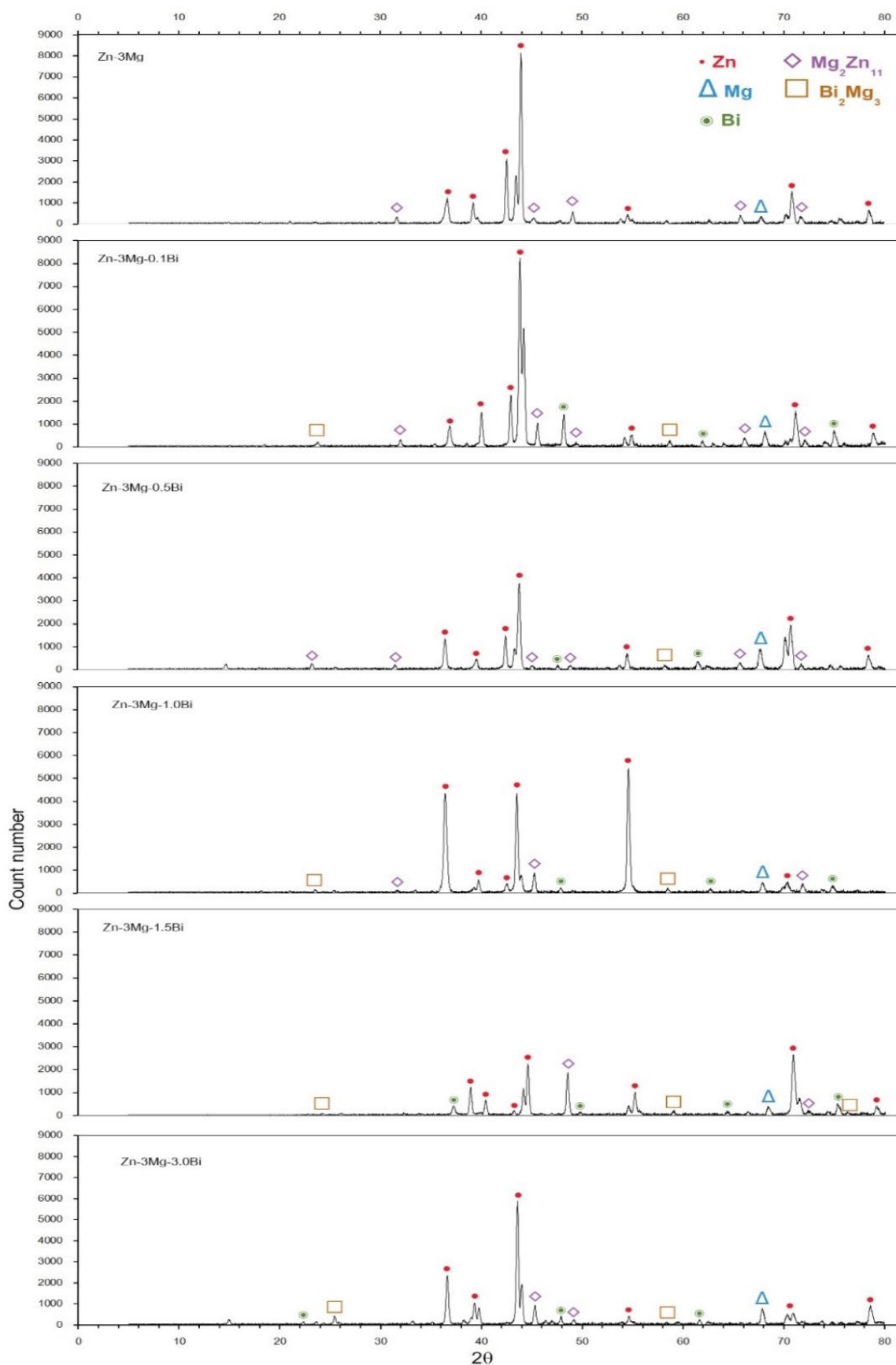


Figure 12. XRD patterns of the experimental Zn-3Mg-(0-3wt.%)Bi alloys as compared to the pure zinc.

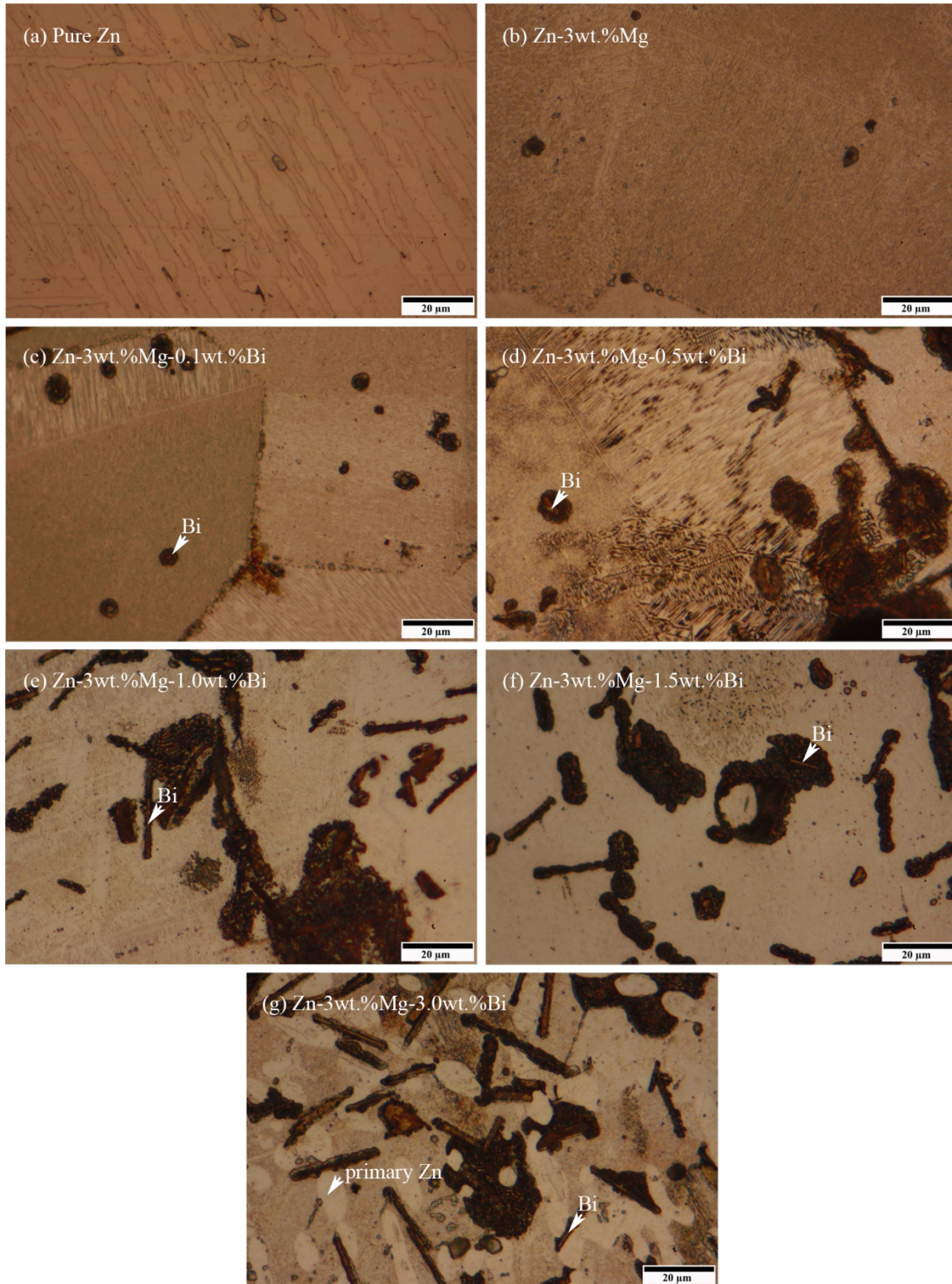


Figure 13. LM images show microstructure of pure zinc and Zn-3Mg-Bi alloys: (a) pure zinc, (b) Zn-3Mg, (c) Zn-3Mg-0.1wt.%Bi, (d) Zn-3Mg-0.5wt.%Bi, (e) Zn-3Mg-1.0wt.%Bi, (f) Zn-3Mg-1.5wt.%Bi and (g) Zn-3Mg-3.0wt.%Bi.

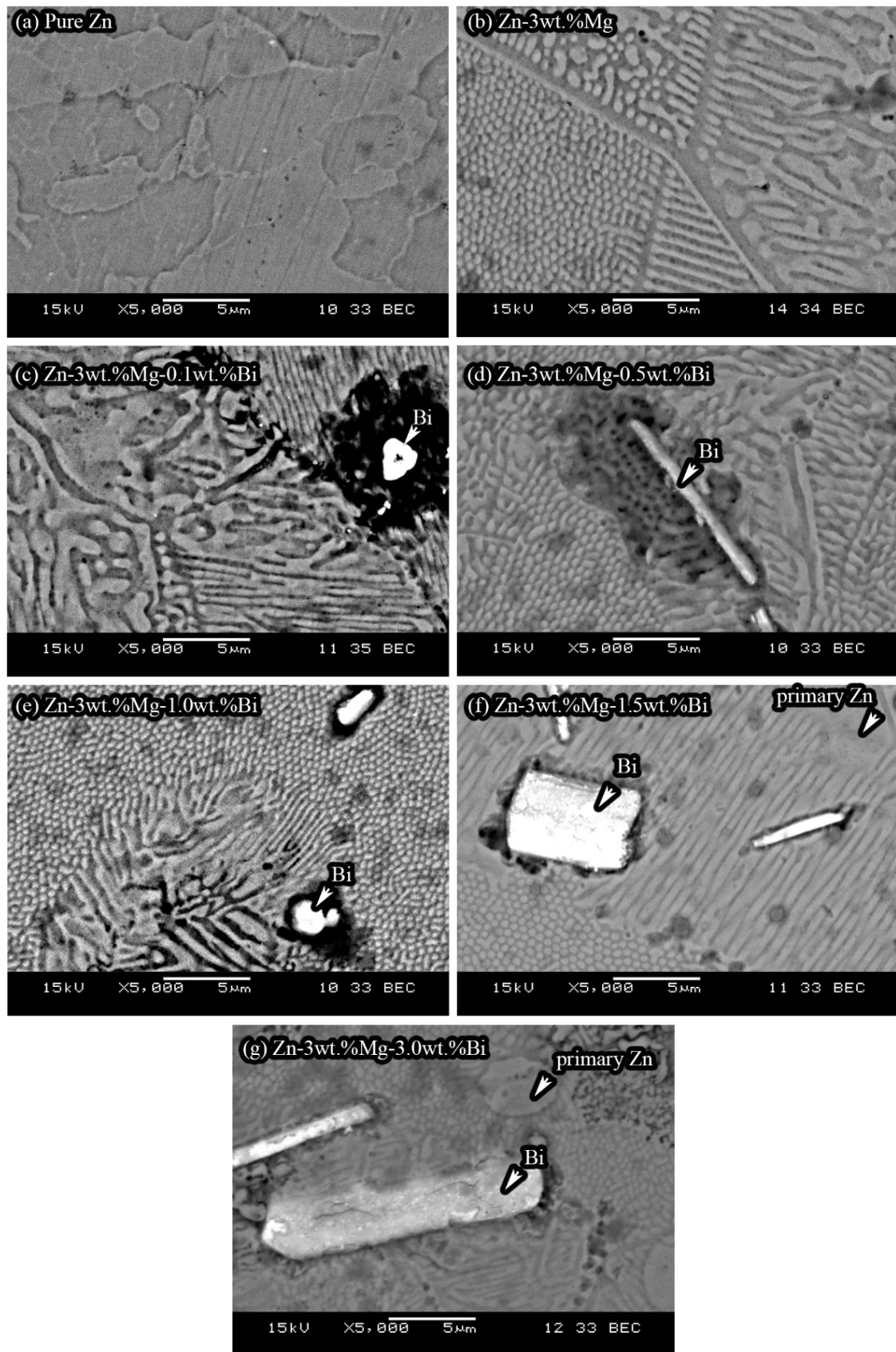


Figure 14 SEM-BEC images show microstructure of pure zinc and Zn-3Mg-Bi alloys: (a) pure zinc, (b) Zn-3Mg, (c) Zn-3Mg-0.1wt.%Bi, (d) Zn-3Mg-0.5wt.%Bi, (e) Zn-3Mg-1.0wt.%Bi, (f) Zn-3Mg-1.5wt.%Bi and (g) Zn-3Mg-3.0wt.%Bi.

6.2 Self-corrosion and polarization

Self-corrosion of the binary Zn-(0-5wt.%)Mg and Zn-(0-5wt.%)Bi systems and ternary Zn-3wt.%Mg-(0-3wt.%)Bi, was performed by weight loss technique immersed in 6.0 M KOH solution at room temperature for 10 h. The oxide film was removed before measuring the weight loss by washing in 20% chromic acid and methanol, individually. The results show in Figure 15, it was found that the binary Zn-(0-5wt.%)Mg system, self-corrosion was increased with increased Mg contents. The maximum self-corrosion was about 1,438 $\mu\text{m}/\text{cm}^2$ at the additional of Mg content of 3wt.% which is full eutectic structure. At the composition of Mg content higher than that of 3wt.%, the self-corrosion was decreased because of the primary phase of $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ have high corrosion resistance.

For binary Zn-(0-5wt.%)Bi system, the additional Bi content in zinc alloys was not affecting to the self-corrosion compared with pure zinc. BiOOH and/or $\text{Bi}(\text{OH})_3$ can be formed in KOH solution and these species can evolve to Bi_2O_3 and covered the alloy surface [22].

For ternary Zn-3wt.%Mg-(0-3wt.%)Bi system, additional of Bi content about 0.1-0.5 wt.% increased the self-corrosion compared with binary Zn-3wt.%Mg system. In this alloys system, Mg can react with Bi to form the precipitation of Bi_2Mg_3 [23]. Bi_2O_3 can be formed and covered the surface during immersed in KOH solution.

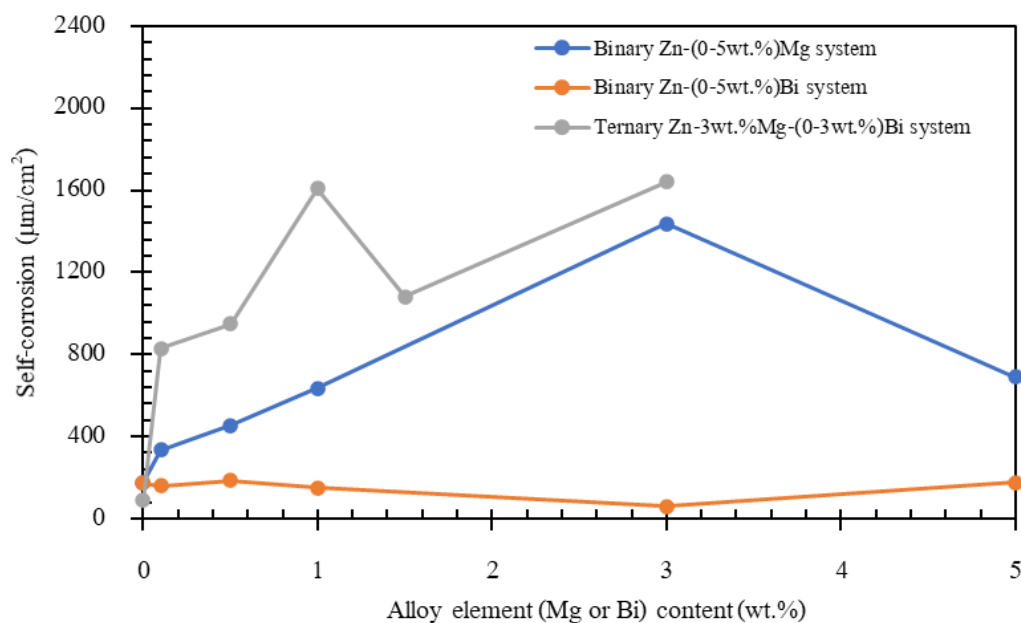


Figure 15 shows self-corrosion of the binary Zn-(0-5wt.%)Mg and Zn-(0-5wt.%)Bi systems and ternary Zn-3wt.%Mg-(0-3wt.%)Bi in 6.0 M KOH solution at room temperature for 10 h.

The corroded surface morphology is shown in Figure 16. Corrosion occurred preferentially at grain boundaries for the case of pure zinc (Figure 16(a-c)) and on eutectic structure for the cases of Zn-Mg alloys (Figures 16(d-f)). The eutectic in Zn-3wt.%Mg alloy has relatively higher hydrogen overpotential, uniform corrosion and higher corrosion current density in KOH solution, so it can be an alternative for use as anode instead of pure zinc in applications related to alkaline electrolyte.

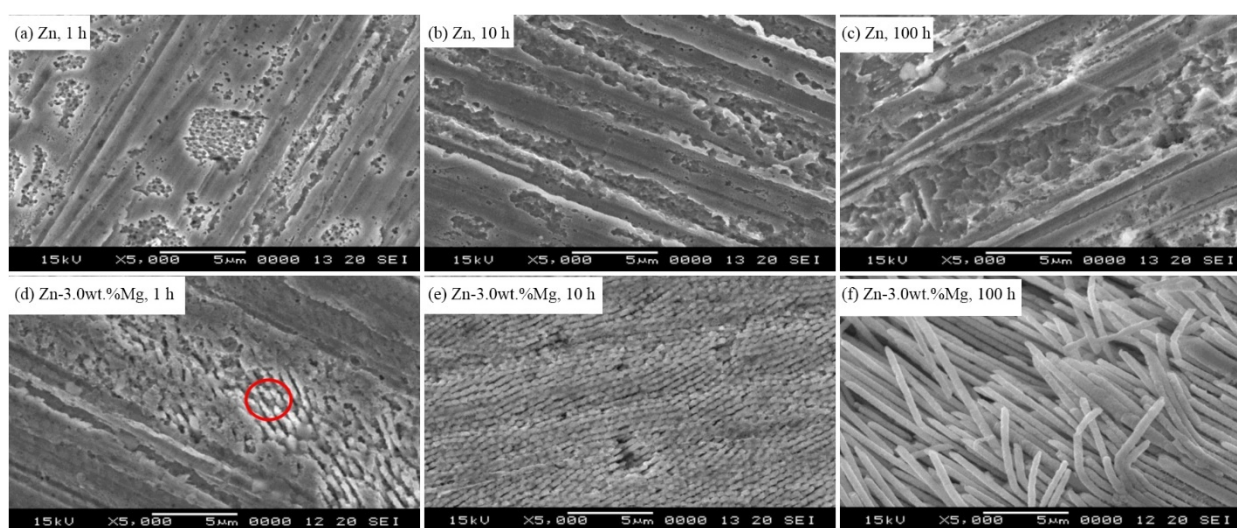


Figure 16. SEM-SE images show corroded surface morphology of pure zinc after immersed in 6 M KOH, (a) 1 h, (b) 10 h and 100 h. For Zn-3.0wt.%Mg, (d) 1 h, (e) 10 h and (f) 100 h.

6.3 Potentiodynamic polarization curve

The polarization curves of pure zinc and the experimental binary Zn-Mg and Zn-Bi alloy and ternary Zn-3Mg-Bi alloy system were shown in Figure 17, in which the corrosion potential (E_{corr}) and the corrosion current density (I_{corr}) was determined and given in Table 2. E_{corr} was not significantly affected by Mg and Bi addition into zinc, while the corrosion current density was significantly increased especially for the case of the Zn-3.0wt.%Mg alloy as compared to that of pure zinc. The surface morphology of before and after corrosion was shown in Figure 18. It can be seen that corrosion occurred preferentially at grain boundary in the case of pure zinc (Figures 18(a-b)) and on eutectic structure for the case of Zn-Mg alloys (Figures 18(c-h)).

The eutectic alloy (Zn-3.0wt.%Mg) has relatively higher hydrogen overpotential, uniform corrosion and higher corrosion current density in KOH solution, so it can be an alternative for use as an anode instead of pure zinc in application related to alkaline electrolyte.

The corrosion current density of the binary Zn-Bi alloys significantly increased with increasing Bi content. The highest corrosion current density was from Zn-3wt.%Bi alloy, which is 17.4 A/m^2 .

The corrosion current density of the ternary alloys significantly increased with increasing Bi content. The highest corrosion current density was from Zn-3wt.%Mg-0.5wt.%Bi alloy, which is 15.8 A/m^2 .

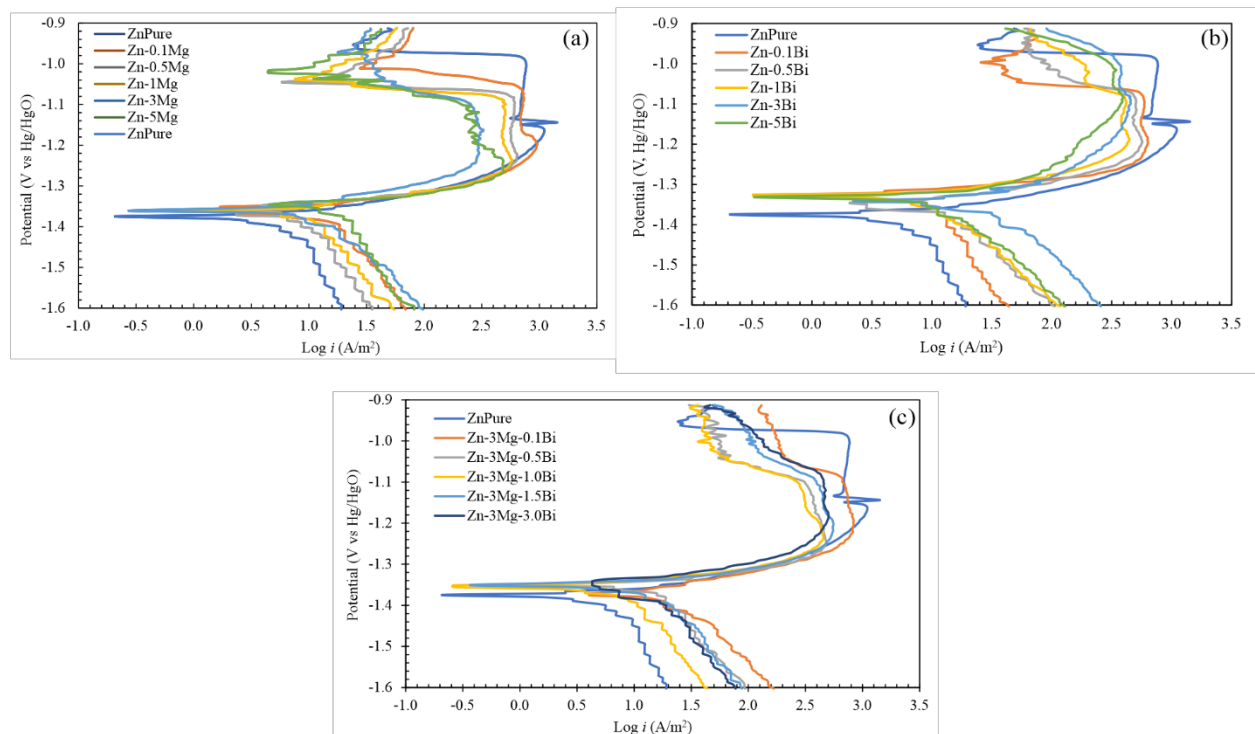


Figure 17 Potentiodynamic polarization curves of the binary Zn-(0-5wt.%)Mg and Zn-(0-5wt.%)Bi alloy systems and ternary Zn-3Mg-(0-3wt.%)Bi system in 1.5 M KOH solution at room temperature.

Table 2 Corrosion potential (E_{corr}) and corrosion current density (i_{corr}) of the experimental alloys in 1.5 M KOH solution

Alloy	E_{corr} (V vs Hg/HgO)	i_{corr} (A/m ²)
Pure Zn	-1.42	3.2
Zn-0.1Mg	-1.45	13.2
Zn-0.5Mg	-1.44	6.6
Zn-1.0Mg	-1.44	7.9
Zn-3.0Mg	-1.44	13.6
Zn-5.0Mg	-1.45	5.6
Zn-0.1Bi	-1.48	8.1
Zn-0.5Bi	-1.45	8.9
Zn-1.0Bi	-1.48	6.9
Zn-3.0Bi	-1.46	17.4
Zn-5.0Bi	-1.47	7.6
Zn-3Mg-0.1Bi	-1.44	14.1
Zn-3Mg-0.5Bi	-1.45	15.8
Zn-3Mg-1.0Bi	-1.45	6.6
Zn-3Mg-1.5Bi	-1.45	10.0
Zn-3Mg-3.0Bi	-1.46	10.0

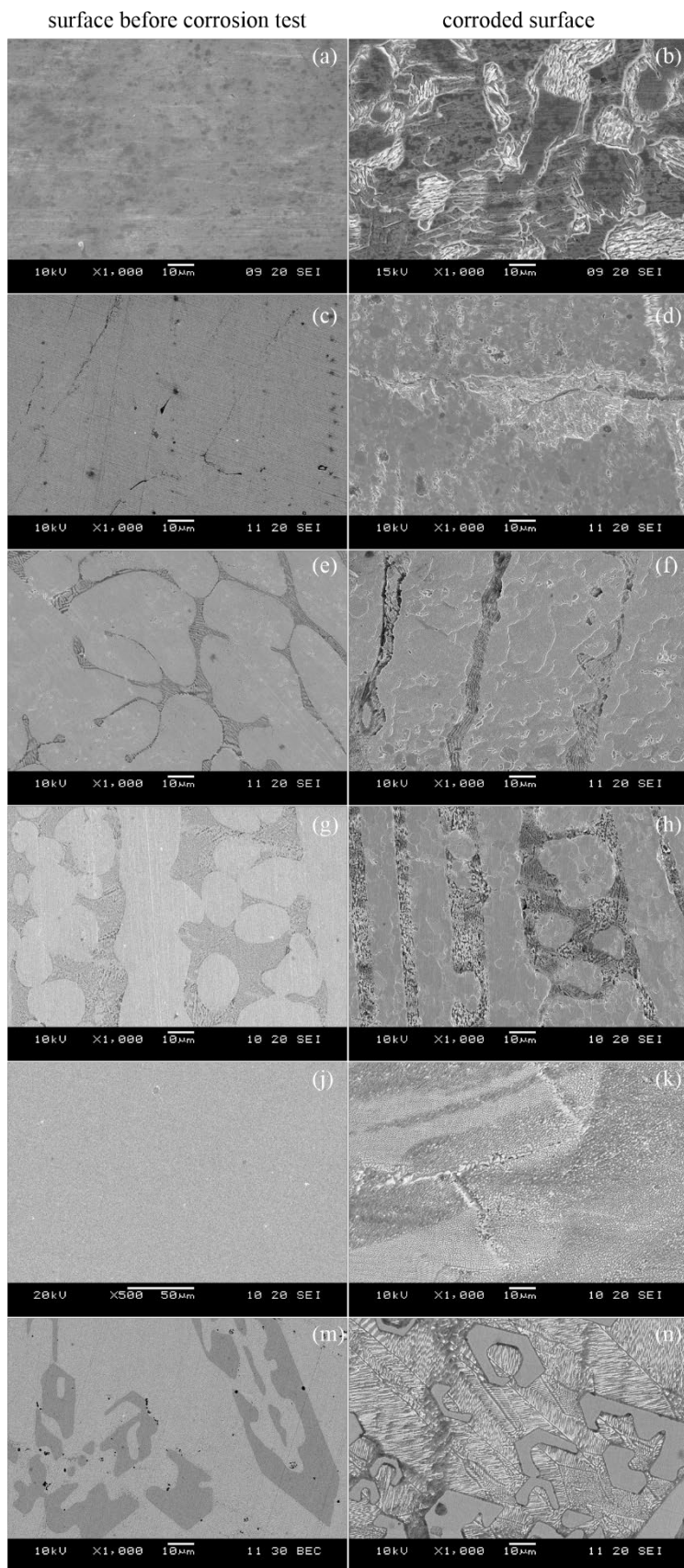


Figure 18 SEM-SEIs showed surface of before (left) and after (right) corrosion test; (a-b) pure zinc, (c-d) Zn-0.1Mg, (e-f) Zn-0.5Mg, (g-h) Zn-1.0Mg, (j-k) Zn-3.0Mg and (m-n) Zn-5.0Mg.

6.4 Discharge test

Discharge test of pure zinc and Zn-3wt.%Mg alloys was performed using metal-air battery cell at constant loaded 15 mA/cm^2 and the result was shown in Figure 2. Open circuit potential of pure zinc and Zn-3wt.% was about 1.27 and 1.30 V, respectively. Cell potential of pure zinc decreased down to about 0.23 V at the beginning of discharge, after that the cell potential increased up to 0.47 V and maintain at this potential. Cell potential of Zn-3wt.%Mg decreased down to about 0.50 V and then the cell potential was constant at about 0.5 V at all time of testing. From this result, so Zn-3wt.%Mg can be an alternative for use as an anode instead of pure zinc in application related to alkaline electrolyte.

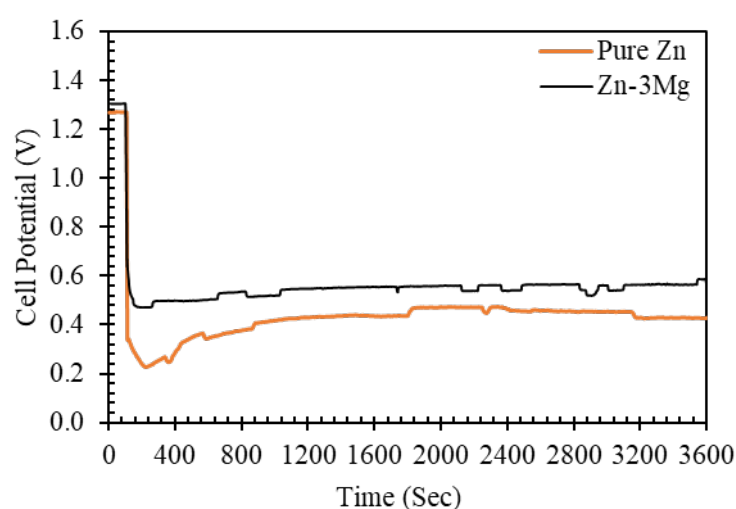


Figure 19 Discharge of pure zinc and Zn-3wt.%Mg alloys at constant loaded 15 mA/cm^2 .

6.5 Morphology of oxide product after discharging

Figure 20 shows the XRD pattern of product surface on pure zinc and Zn-3wt.%Mg alloy as an anode in metal-air battery cell after discharged for 1 h. Oxide products on pure zinc anode contain amorphous phase with broad peak at $2\theta = 20$ and crystalline of ZnO and Zn(OH)_2 . Surface of Zn-3wt.%Mg anode after discharged comprises amorphous phase of ZnO and crystalline of MgO , MgO_4 , ZnO, and Zn(OH)_2 .

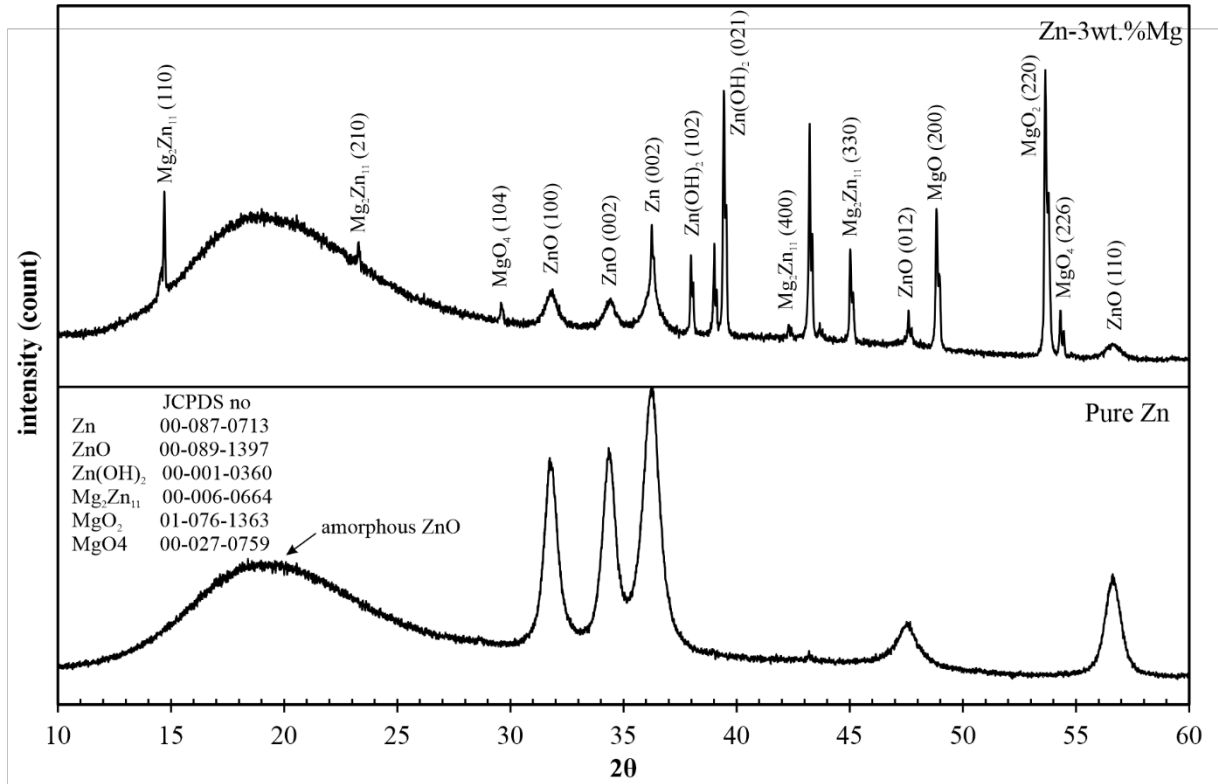


Figure 20. XRD patterns of the experimental Zn-3Mg-(0-3wt.%)Bi alloys as compared to the pure zinc.

Zinc oxide formation after discharged for 1 h was confirmed by SEM-EDS spectrum in Figure 21(b), the oxygen peak was high compared with pure zinc anode in Figure 21(c). Oxide product was analyzed by TEM and STEM-EDS for characterization of microstructure. It was found that zinc oxide on pure zinc anode consist of ZnO and ZnO₂ (Figure 22), these results was agreeable with XRD analysis. HRTEM micrograph and their corresponding SAED confirmed the hexagonal structure of ZnO (Figure 23).

Figure 24(a) shows HRTEM image of oxide product on Zn-3wt.%Mg at Mg-rich phase, and Figure 24(b) corresponding SADP from the $[\bar{1}10]$ MgO₄ zone axis. The structure of MgO₄ is rhombohedral with crystallographic parameters - $a = 11.44 \text{ \AA}$, $b = 11.44 \text{ \AA}$, and $c = 12.58 \text{ \AA}$.

STEM image in Figure 25(a) shows the element mapping on oxide product at eutectic phase of Zn-3wt.%Mg. It can be seen that oxide had preferentially formed at Mg rich phase compared with at Zn rich phase.

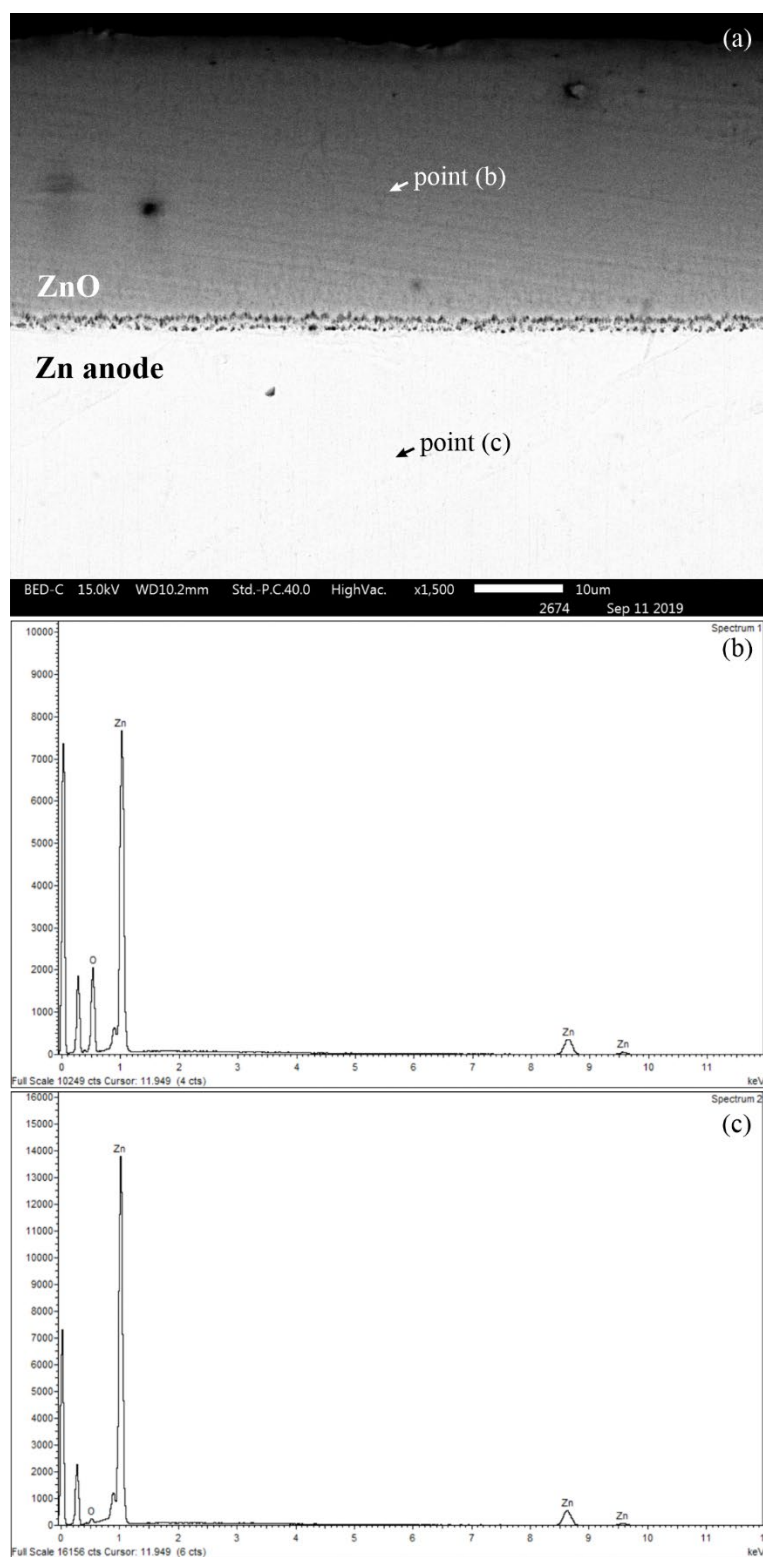


Figure 21. (a) SEM-BEI shows the cross-section of pure zinc anode after discharged, (b-c) SEM-EDS spectra of zinc oxide and pure zinc anode, respectively.

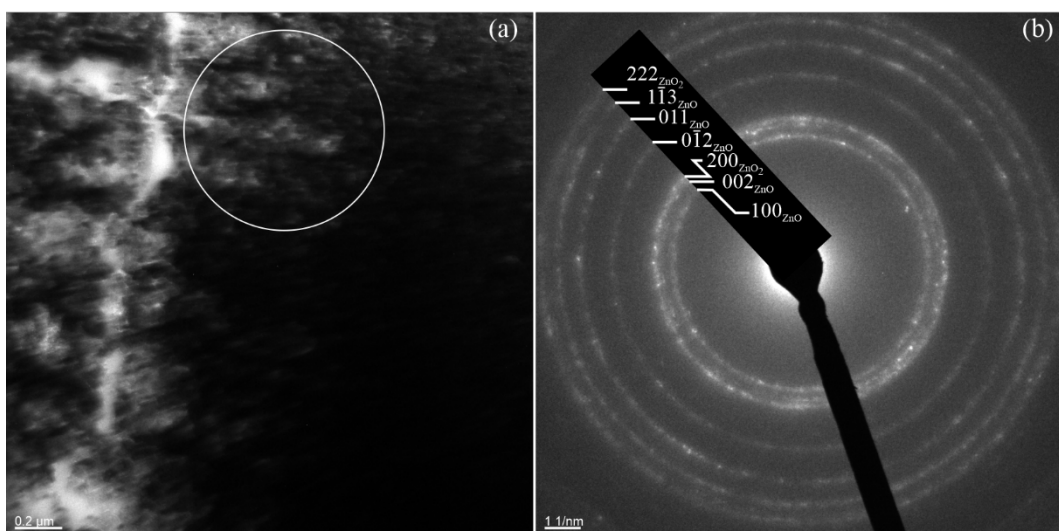


Figure 22 (a) BF-TEM micrograph shows zinc oxide on pure zinc anode after discharged. (b) corresponding SADP ring pattern of ZnO and ZnO₂.

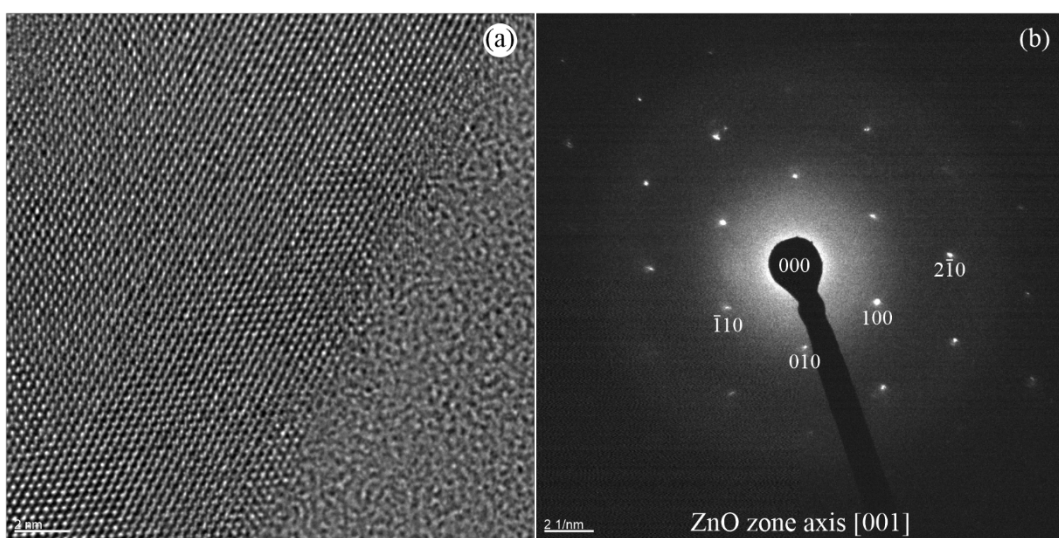


Figure 23 (a) HRTEM image of ZnO on pure zinc anode after discharged and (b) corresponding SADP from the [001] ZnO zone axis.

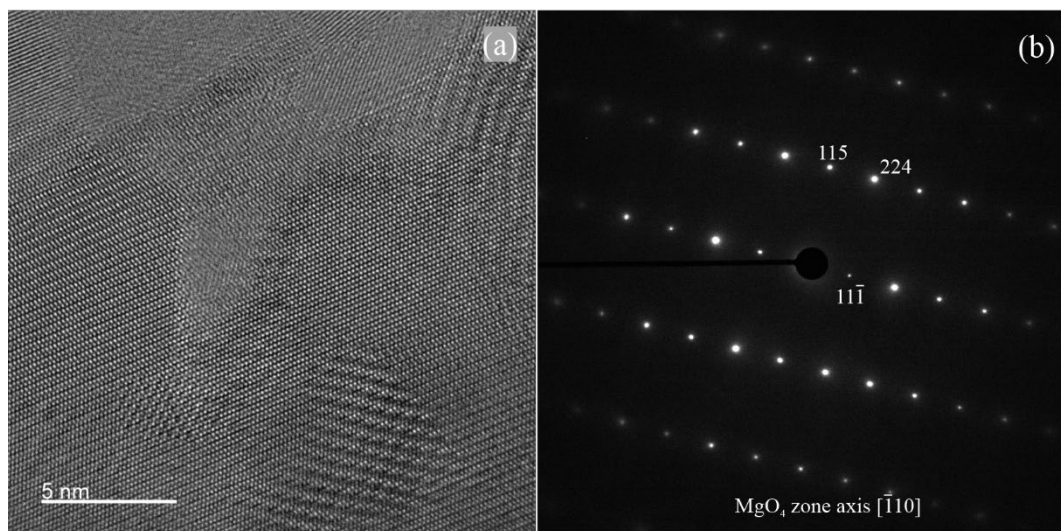


Figure 24 (a) HRTEM image of oxide product on Zn-3wt.%Mg at Mg-rich phase, and (b) corresponding SADP from the $[\bar{1}10]$ MgO₄ zone axis.

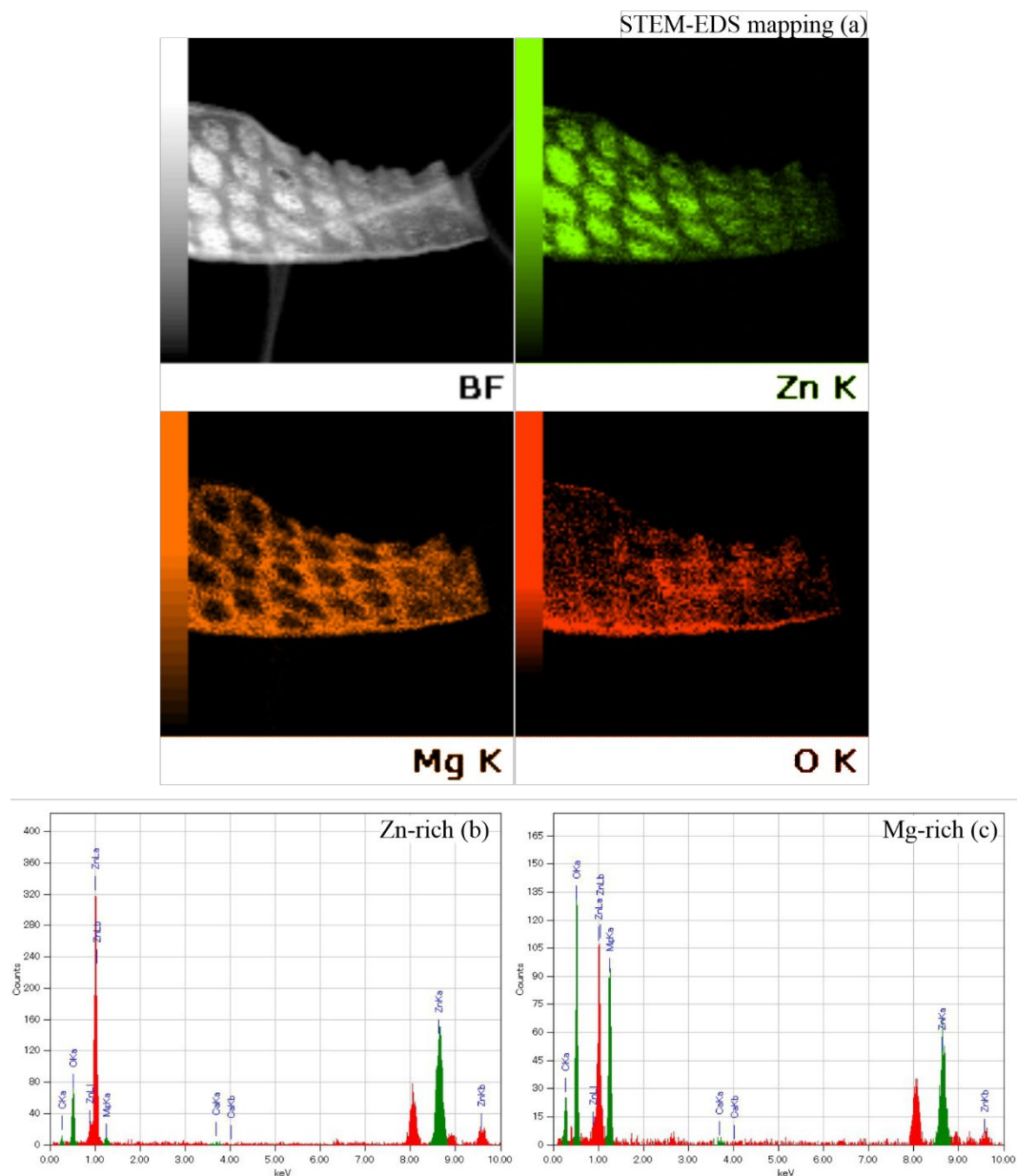


Figure 25 (a) STEM-EDS micrograph shows elements mapping of oxide products on Zn-3.0wt.%Mg anode after discharged, (b-c) TEM-EDS spectra of Zn-rich phase and Mg-rich phase, respectively.

7. Conclusion

In this study, the binary Zn-(0-5wt.%Mg) and Zn-(0-5wt.%Bi) and ternary Zn-3wt.%Mg-(0-3wt.%Bi) alloy system were prepared by melting and casting method. The experimental alloys were characterized to obtain chemicals and minerals composition, microstructure, self-corrosion, electrochemical behavior, and type of oxide products after charging in zinc-air battery.

Binary Zn-Mg system

The morphology of zinc and zinc-magnesium alloys containing 0.1, 0.5, 1.0, 3.0 and 5.0 wt.%Mg were studied using optical microscopy and X-ray diffraction spectrometry. It was found that microstructures of the zinc-magnesium alloys in hypoeutectic composition (0.1, 0.5 and 1.0 wt.%Mg) contained the primary phase which is zinc-rich phase. The grain size of the primary phase decreased with increasing the amount of magnesium content. Mg_2Zn_{11} phase appeared at 1.0 wt.%Mg with primary zinc-rich phase. The composition closed to eutectic point (3.0 wt.% Mg) has almost fully eutectic structure consisting of Mg_2Zn_{11} and zinc-rich phase. In the range of hypereutectic composition (5.0 wt.%Mg) had primary phase of $MgZn_2$, and the grain size of the primary phase increased with increasing of magnesium content. Corrosion behavior of zinc and zinc-magnesium alloys was studied by immersion in 6 M solution at various times and potentiodynamic polarization testing in 1.5 M potassium hydroxide solution. Corrosion behavior in potassium hydroxide solution was tend to decrease corrosion resistance with increasing magnesium content up to 3 wt.%Mg and then the corrosion resistance increased which was observing at the corrosion current density was increased with increasing magnesium content and It had a stable zinc oxide film during passive region.

Binary Zn-Bi system

Morphology of zinc and zinc-bismuth alloys containing 0.1-5.0wt.%Bi has been studies using optical microscope and x-ray diffraction spectrometry (XRD). The result revealed that microstructure of zinc-bismuth elements was in range of monotectic (0.1-0.5 wt.%Bi). The main structure was primary zinc phase and monotectic structure. Grain size of primary zinc phase had decreased when amount of bismuth increased. The component 1.0wt.%Bi had monotectic structure almost 100%. The alloys in range of hypermonotectic (3.0-5.0 wt.%Bi) found monotectic structure that monotectic of zinc 99.3% and monotectic of zinc 8.1%. The XRD graphs showed that the height of identify of bismuth peak was increase when amount of

bismuth increased. Self-corrosion of zinc and zinc-bismuth alloys in KOH 6 M at various times. Bismuth increased corrosion resistance of Zn-Bi alloys in 6 M KOH solution according to self-corrosion test. So, Addition of bismuth to Zn-3Mg alloy could improv the self-corrosion resistance.

Ternary Zn-Mg-Bi system

Morphology of the alloys was characterized by light microscopy and scanning electron microscopy. Phase identification was investigated by X-ray diffractometry (XRD). The results showed that the binary Zn-3wt.%Mg alloy contained primary zinc phase and eutectic structure of a high zinc phase and a high magnesium phase, which can be Mg_2Zn_{11} . Ternary Zn-3wt.%Mg-(0.1-3.0) wt.%Bi alloys consisted of primary zinc phase, Mg_2Zn_{11} and Bi_2Mg_3 . The content of primary zinc phase and Bi_2Mg_3 increased, but the amount of eutectic structure decreased, with increasing Bi content. The corrosion current density of the ternary alloys significantly increased with increasing Bi content. The highest corrosion current density was from Zn-3wt.%Mg-0.5wt.%Bi alloy, which is $15.8 A/m^2$. For self-corrosion test, the alloys were immersed in 6 M KOH solution. It was found that self-corrosion rate of the alloys significantly increased with increasing Bi content as compared with the cases of pure zinc and Zn-3 wt.%Mg alloy.

Oxide product after discharged

Oxide product on pure zinc and Zn-3wt.%Mg anode after discharged was characterized by XRD, SEM-EDS, TEM and STEM-EDS. The oxide product on pure zinc anode contains ZnO, ZnO_2 and $Zn(OH)_2$ and on Zn-3wt.%Mg consisting of MgO, MgO_2 and MgO_4 .

8. Reference

- [1] F.R. McLarnon, The Secondary Alkaline Zinc Electrode, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 645. <https://doi.org/10.1149/1.2085653>.
- [2] X.G. Zhang, *Corrosion and electrochemistry of zinc*, Plenum Press, New York, 1996.
- [3] P. Pei, K. Wang, Z. Ma, Technologies for extending zinc–air battery’s cyclelife: A review, *Appl. Energy*. 128 (2014) 315–324. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.04.095>.
- [4] J. Goldstein, I. Brown, B. Koretz, New developments in the Electric Fuel Ltd. zinc/air system, *J. Power Sources*. 80 (1999) 171–179. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(98\)00260-2](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(98)00260-2).
- [5] C.W. Lee, K. Sathiyarayanan, S.W. Eom, H.S. Kim, M.S. Yun, Effect of additives on the electrochemical behaviour of zinc anodes for zinc/air fuel cells, *J. Power Sources*. 160 (2006) 161–164. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.01.070>.
- [6] J.M. Wang, Y. Lu, J. Zhang, C. Cao, The influences of polyoxyethylene ether on the corrosion behavior of Zn—in alloy in an alkaline solution, *Corros. Sci.* 40 (1998) 1161–1168. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(98\)00023-7](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(98)00023-7).
- [7] B. Szczeniowski, M. Cyrankowska, A. Nowacki, Corrosion kinetics of battery zinc alloys in electrolyte solutions, *J. Power Sources*. 75 (1998) 130–138. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(98\)00108-6](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(98)00108-6).
- [8] C.W. Lee, K. Sathiyarayanan, S.W. Eom, M.S. Yun, Novel alloys to improve the electrochemical behavior of zinc anodes for zinc/air battery, *J. Power Sources*. 160 (2006) 1436–1441. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.019>.
- [9] M. Yano, S. Fujitani, K. Nishio, Y. Akai, M. Kurimura, Effect of additives in zinc alloy powder on suppressing hydrogen evolution, *J. Power Sources*. 74 (1998) 129–134. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(98\)00044-5](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(98)00044-5).
- [10] A.R. Suresh Kannan, S. Muralidharan, K.B. Sarangapani, V. Balaramachandran, V. Kapali, Proceedings of battery recycling '95 Corrosion and anodic behaviour of zinc and its ternary alloys in alkaline battery electrolytes, *J. Power Sources*. 57 (1995) 93–98. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(95\)02225-2](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(95)02225-2).
- [11] A.-R. El-Sayed, H.S. Mohran, H.M. Abd El-Lateef, Effect of minor nickel alloying with zinc on the electrochemical and corrosion behavior of zinc in alkaline solution, *J. Power Sources*. 195 (2010) 6924–6936. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.03.071>.
- [12] C.J. Lan, T.S. Chin, P.H. Lin, T.P. Perng, Zn-Al alloy as a new anode-metal of a zinc-air battery, *JNMEs*. 9 (2006) 27–32.

- [13] J.-Y. Huot, M. Malservisi, High-rate capability of zinc anodes in alkaline primary cells, *J. Power Sources*. 96 (2001) 133–139. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00496-7](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00496-7).
- [14] J.-Y. Huot, E. Boubour, The 20th International Power Sources Symposium Electrochemical performance of gelled zinc alloy powders in alkaline solutions, *J. Power Sources*. 65 (1997) 81–85. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(96\)02613-4](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(96)02613-4).
- [15] C. Yao, Z. Wang, S.L. Tay, T. Zhu, W. Gao, Effects of Mg on microstructure and corrosion properties of Zn–Mg alloy, *J. Alloys Compd.* 602 (2014) 101–107. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.03.025>.
- [16] K. Punyawudho, N. Vorayos, Y. Zhang, S. Shimpalee, J.R. Monnier, Identification and quantification of performance losses for PEM fuel cells as determined by selective chemisorption and ESA measurements, *Int. J. Hydrog. Energy*. 39 (2014) 11110–11119. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.04.187>.
- [17] A.R. Mainar, E. Iruin, L.C. Colmenares, A. Kvasa, I. de Meatza, M. Bengoechea, O. Leonet, I. Boyano, Z. Zhang, J.A. Blazquez, An overview of progress in electrolytes for secondary zinc-air batteries and other storage systems based on zinc, *J. Energy Storage*. 15 (2018) 304–328. <https://doi.org/10.1016/j.est.2017.12.004>.
- [18] T. Prosek, A. Nazarov, U. Bexell, D. Thierry, J. Serak, Corrosion mechanism of model zinc–magnesium alloys in atmospheric conditions, *Corros. Sci.* 50 (2008) 2216–2231. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.06.008>.
- [19] P. Jia, H. Geng, Y. Ding, M. Li, M. Wang, S. Zhang, Liquid structure feature of Zn–Bi alloys with resistivity and viscosity methods, *J. Mol. Liq.* 214 (2016) 70–76. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.12.004>.
- [20] B. Majumdar, K. Chattopadhyay, Aligned monotectic growth in unidirectionally solidified Zn–Bi alloys, *Metall. Mater. Trans. Phys. Metall. Mater. Sci.* 31 (2000) 1833–1842. <https://doi.org/10.1007/s11661-006-0245-1>.
- [21] H. Baker, ASM handbook. Vol. 3, Vol. 3, ASM International, Metals Park, 1997.
- [22] V. Vivier, A. Régis, G. Sagon, J.-Y. Nedelec, L.T. Yu, C. Cachet-Vivier, Cyclic voltammetry study of bismuth oxide Bi₂O₃ powder by means of a cavity microelectrode coupled with Raman microspectrometry, *Electrochimica Acta*. 46 (2001) 907–914. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00677-0](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00677-0).
- [23] T.T. Sasaki, T. Ohkubo, K. Hono, Precipitation hardenable Mg–Bi–Zn alloys with prismatic plate precipitates, *Scr. Mater.* 61 (2009) 72–75. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2009.03.015>.

รายงานสรุปการนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์

สัญญาเลขที่.MRG6180039.....ชื่อโครงการ การปรับปรุงพฤติกรรมไฟฟ้าเคมีของโลหะผสมสังกะสีชนิดใหม่เพื่อใช้เป็นขั้วแอโนดใน แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ	
หัวหน้าโครงการ..อ.ดร.แสนคำ นุเสน..หน่วยงาน..ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.....	
โทรศัพท์..053943401, 0819515658....โทรสาร..053892262..อีเมล.....nusen.san@gmail.com.....	
สถานะผลงาน	☒ ปกปิด ☐ ไม่ปกปิด

ความสำคัญ / ความเป็นมา

แบตเตอรี่ซึ่งเป็นแหล่งเก็บพลังงานจึงมีความสำคัญสูงที่ประเทศไทยควรมีการวิจัยและพัฒนาอย่างยั่งยืน โดยเฉพาะแบตเตอรี่โลหะ-อากาศ (Metal-air batteries) ที่มีความจุพลังงานสูง ให้ศักย์ไฟฟ้าคงที่ และความหนาแน่นของพลังงานสูงเมื่อเทียบกับแบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออน 2-10 เท่า ซึ่งเหมาะกับการใช้ในรถยนต์ไฟฟ้า เป็นแหล่งพลังงานสำรองในบ้านหรือสำนักงาน ใช้กับอุปกรณ์เคลื่อนที่ทางการแพทย์และทหาร แบตเตอรี่โลหะ-อากาศมี 3 ส่วนประกอบหลัก คือ (1) โลหะหรือโลหะผสมเป็นขั้วแอโนด (2) ขั้วอากาศเป็นแคโทดซึ่งประกอบด้วยชั้นแพร่ของอากาศและตัวเร่งปฏิกิริยา และ (3) สารละลายอิเล็กโทรไลต์ โลหะที่นิยมใช้เป็นขั้วแอโนด คือ โลหะสังกะสี เนื่องจากประเทศไทยมีอุตสาหกรรมที่สามารถผลิตโลหะสังกะสีได้เอง ดังนั้น แบตเตอรี่แบบหนึ่งที่ประเทศไทยพึงมีศักยภาพผลิตได้คือ “แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ (Zinc-Air Battery)” ซึ่งเป็นแบตเตอรี่ทุติยภูมิ กล่าวคือสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้เมื่อได้รับการอัดประจุเข้าไปใหม่ เมื่อเปรียบเทียบกับแบตเตอรี่ทุติยภูมิประเภทต่าง ๆ แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ (Zn-air) ให้ค่าพลังงานจำเพาะ (Specific Energy) มากกว่า และมีน้ำหนักน้อยกว่าแบตเตอรี่ Li/MnO₂ และ Ni/MH ซึ่งนิยมนำมาใช้เป็นแบตเตอรี่ในรถยนต์ขับเคลื่อนด้วยไฟฟ้า และรถยนต์ไฮบริดในปัจจุบัน จะมีเพียงแบตเตอรี่อะลูมิเนียม-อากาศ (Al-air) ลิเทียม-อากาศ (Li-air) และ Li/S-redox polymers ที่มีพลังงานจำเพาะสูงกว่า อย่างไรก็ตาม แบตเตอรี่อะลูมิเนียมมีข้อเสียตรงที่ต้องใช้พลังงานในการเปลี่ยน Al₂O₃ เป็นโลหะอะลูมิเนียมสูงกว่ากว่าหนึ่งถึง 6-7 เท่า ความต้านทานภายในเซลล์จะสูงขึ้นเนื่องจาก Al₂O₃ เป็นฉนวนไฟฟ้า และอะลูมิเนียมยังเกิดการกัดกร่อนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ด้วย ส่วนเทคโนโลยีของแบตเตอรี่ Li/S และ Li/S-redox polymers ยังอยู่ในช่วงของการเริ่มต้นของการพัฒนา ประกอบเซลล์ยากและอันตราย ประกอบกับสังกะสีเป็นโลหะที่ไม่เป็นพิษ และเมื่อพิจารณาถึงต้นทุนการผลิตต่อหน่วยพลังงานที่ได้จากแบตเตอรี่ทุติยภูมิที่ใช้ในรถยนต์ขับเคลื่อนด้วยไฟฟ้าแล้ว แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศมีต้นทุนการผลิตต่ำกว่าแบตเตอรี่ตะกั่ว-กรด (Lead-Acid battery) และถูกกว่าแบตเตอรี่ไอออนลิเทียม (Lithium ions battery) ซึ่งนิยมนำมาใช้ในรถยนต์ขับเคลื่อนด้วยไฟฟ้าในปัจจุบันมากกว่าประมาณ 10 เท่า ดังนั้น แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ จึงเป็นทางเลือกที่ดีกว่า และจากบริบทของประเทศไทยข้างต้น จึงควรมีการริเริ่มวิจัยและพัฒนาต้นแบบแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ และยกระดับสู่การผลิตเพื่อใช้ในงานต่าง ๆ ในอนาคต อาทิ จักรยานหรือเครื่องมือแพทย์ เป็นต้น

อย่างไรก็ตาม ขั้วโลหะสังกะสีแอโนดจะถูกกัดกร่อนในสารละลายเบสเข้มข้นซึ่งเป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ในแบตเตอรี่ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเนื่องจากสังกะสีมีฟิล์มออกไซด์ที่บาง ไม่เสถียร ขณะที่โลหะสังกะสีมีความไวต่อปฏิกิริยามาก ทำให้แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศเสื่อมสภาพก่อนการใช้งาน ปัญหาต่าง ๆ เหล่านี้จึงเป็นที่มาของการวิจัยและพัฒนาวัสดุขั้นสูงเพื่อแก้ปัญหาต่าง ๆ เหล่านี้ และเพิ่มประสิทธิภาพของขั้วแอโนด

วัตถุประสงค์ของโครงการ

1. พัฒนาโลหะผสมสังกะสีขั้นสูงที่โลหะเจือมีความเป็นพิษน้อย โดยระบบที่สนใจศึกษาคือโลหะผสม Zn-Mg, Zn-Bi และ Zn-Mg-Bi
2. ศึกษาสัณฐานวิทยาและโครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมสังกะสี
3. ศึกษาการพฤติกรรมการกัดกร่อนตนเองและพฤติกรรมเชิงไฟฟ้าเคมีของโลหะผสมสังกะสีเพื่อใช้เป็นขั้วแอโนดในโลหะผสมสังกะสี-อากาศแทนโลหะสังกะสีบริสุทธิ์
4. ทดสอบประสิทธิภาพของเซลล์แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศเบื้องต้นเพื่อใช้ศึกษาโลหะออกไซด์ที่เกิดหลังการปล่อยประจุของแบตเตอรี่

ผลการวิจัย (สั้น ๆ ที่บ่งชี้ประเด็นข้อค้นพบ กระบวนการ ผลผลิต และการเรียนรู้)

จากผลการวิจัย พบว่า โลหะผสมสังกะสี-แมกนีเซียมที่มีปริมาณแมกนีเซียมอยู่ 3.0wt.% เหมาะสมต่อการนำมาใช้เป็นขั้วแอโนด เนื่องจากมีโครงสร้างยูเทคติกที่มีลามีเลราขนาดเล็ก การกัดกร่อนที่ผิวเกิดขึ้นอย่างสม่ำเสมอ โดยเกิดการกัดกร่อนที่วฏภาคที่มีแมกนีเซียมสูงก่อนแล้วจึงสังกะสีจึงจะเกิดการกัดกร่อนต่อมาจากผลการวิเคราะห์ฟิล์มออกไซด์หลังการปล่อยประจุ แม้ว่าอัตราการกัด

กร่อนตนเองจะสูง แต่สามารถแก้ไขได้โดยการเติมบิสม์สในปริมาณเล็กน้อยจะช่วยลดการกัดกร่อนตนเองได้ จากการทดสอบประสิทธิภาพโลหะผสมสังกะสี-3wt.%แมกนีเซียมในเซลล์แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ พบว่ามีประสิทธิภาพดีกว่าสังกะสีบริสุทธิ์ อย่างไรก็ตาม การศึกษาผลของบิสม์สในระบบโลหะผสมสังกะสี-แมกนีเซียม-บิสม์สมีความซับซ้อนมากกว่าระบบโลหะผสมสังกะสี-แมกนีเซียม ทางคณะผู้วิจัยจะได้นำการศึกษาต่อไป

คำสืบค้น (Keywords)

โลหะผสมสังกะสี การกัดกร่อนตนเอง ขั้วแอโนด แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ

การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์ (ดูคำจำกัดความ และตัวอย่างด้านหลังแบบฟอร์ม)

☐ ด้านนโยบาย โดยใคร (กรุณาให้ข้อมูลเจาะจง).....

มีการนำไปใช้อย่างไร

☐ ด้านสาธารณะ โดยใคร (กรุณาให้ข้อมูลเจาะจง)

มีการนำไปใช้อย่างไร

☐ ด้านชุมชนและพื้นที่ โดยใคร (กรุณาให้ข้อมูลเจาะจง)

มีการนำไปใช้อย่างไร

☐ ด้านพาณิชย์ โดยใคร (กรุณาให้ข้อมูลเจาะจง)

มีการนำไปใช้อย่างไร

☐ ด้านวิชาการ โดยใคร (กรุณาให้ข้อมูลเจาะจง)

มีการนำไปใช้อย่างไร (กรุณาให้ข้อมูลเจาะจง)

☒ ยังไม่มีการนำไปใช้ (โปรดกรอกในกรอบถัดไป)

(กรณีที่ยังไม่มีการใช้ประโยชน์) ผลงานวิจัยมีศักยภาพในการนำไปใช้ประโยชน์

☐ ด้านนโยบาย ☐ ด้านสาธารณะ ☐ ด้านชุมชนและพื้นที่ ☐ ด้านพาณิชย์ ☒ ด้านวิชาการ

ข้อเสนอแนะเพื่อให้ผลงานถูกนำไปใช้ประโยชน์

แม้ว่าแบตเตอรี่โลหะ-อากาศจะมีข้อดีหลายประการ แต่ก็ยังไม่มีผลิตภัณฑ์แบตเตอรี่โลหะ-อากาศที่มีความจุจำเพาะสูงขายในเชิงพาณิชย์ เนื่องจากความรู้ความเข้าใจที่เกี่ยวข้องกับการพัฒนาเซลล์แบตเตอรี่ยังมีจำกัด ผลงานวิจัยที่ได้พัฒนาขั้วแอโนดที่มีประสิทธิภาพ แต่ก็ยังต้องพัฒนาส่วนประกอบอื่นๆ ของเซลล์แบตเตอรี่โดยเฉพาะที่ขั้วแคโทด ที่จำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา สารละลายที่พบปัญหาเรื่องการเกิดสารประกอบคาร์บอนเนต และเทคนิคการประกอบเซลล์ ดังนั้นผลงานวิจัยนี้สามารถนำไปต่อยอดกับงานวิจัยที่เกี่ยวข้องได้ เพื่อพัฒนาให้ได้แบตเตอรี่โลหะ-อากาศที่มีประสิทธิภาพสูงต่อไป

การเผยแพร่/ประชาสัมพันธ์ (กรุณาให้รายละเอียด พร้อมแนบหลักฐาน)

1. สิ่งพิมพ์ หรือสื่อทั่วไป

☐ หนังสือพิมพ์ ☐ วารสาร ☐ โทรทัศน์ ☐ วิทยุ ☐ เว็บไซต์ ☐ คู่มือ/แผ่นพับ ☐ จัดประชุม/อบรม ☐ อื่น ๆ

2. สิ่งพิมพ์ทางวิชาการ (วารสาร, การประชุม ให้ระบุรายละเอียดแบบการเขียนเอกสารอ้างอิง เพื่อการค้นหาซึ่งควรประกอบด้วย ชื่อผู้แต่ง ชื่อเรื่อง แหล่งพิมพ์ ปี พ.ศ. (ค.ศ.) ฉบับที่ หน้า)

คาดว่าจะตีพิมพ์ผลงานชื่อเรื่อง “Novel Zinc Alloy with Improved Electrochemical Behavior as Anode Metal in Zinc-air Battery” ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ “Journal of Power Source” หรือ “Corrosion Science” โดยคาดว่าจะสามารถยื่นบทความเพื่อตีพิมพ์ได้ภายในเดือน กรกฎาคม 2563 ซึ่งตอนนี้อยู่ระหว่างการเตรียมร่างบทความและปรับปรุงภาษา อย่างไรก็ตาม ผู้วิจัยขอเลือกปิดโครงการ แบบไม่มีผลงานตีพิมพ์

คำอธิบายและตัวอย่างการนำไปใช้ประโยชน์ในแต่ละด้าน

1. การใช้ประโยชน์ด้านนโยบาย

คำจำกัดความ : การนำความรู้จากงานวิจัยไปใช้ในกระบวนการกำหนดนโยบาย ซึ่งนโยบายหมายถึง หลักการ แนวทาง กลยุทธ์ ในการดำเนินงานเพื่อให้บรรลุวัตถุประสงค์ อาจเป็นนโยบายระดับประเทศ ระดับภูมิภาค ระดับจังหวัด ระดับท้องถิ่น หรือระดับหน่วยงาน นโยบายที่ดีจะต้องประกอบด้วยวัตถุประสงค์ แนวทาง และกลไกในการดำเนินงานที่ชัดเจน สอดคล้องกับปัญหาและความต้องการการใช้ประโยชน์ด้านนโยบายจะรวมทั้งการนำองค์ความรู้ไปสังเคราะห์เป็นนโยบายหรือทางเลือกเชิงนโยบาย (policy options) แล้วนำนโยบายนั้นไปสู่ผู้ใช้ประโยชน์

2. การใช้ประโยชน์ด้านสาธารณะ

คำจำกัดความ : การดำเนินงานเพื่อนำผลงานวิจัยและนวัตกรรม ไปใช้ในวงกว้างเพื่อประโยชน์ของสังคม และประชาชนทั่วไป ให้มีความรู้ความเข้าใจ เกิดความตระหนัก รู้เท่าทันการเปลี่ยนแปลง ซึ่งนำไปสู่การเปลี่ยนวิถีคิด พฤติกรรม เพื่อเพิ่มคุณภาพชีวิตของประชาชน สร้างสังคมคุณภาพ และส่งเสริมคุณภาพสิ่งแวดล้อม

3. การใช้ประโยชน์ด้านพาณิชย์

คำจำกัดความ : การนำนวัตกรรม เทคโนโลยี ผลิตภัณฑ์ใหม่ พันธุ์พืช พันธุ์สัตว์ ไปสู่การผลิตในเชิงพาณิชย์ การสร้างมูลค่าเพิ่มของผลิตภัณฑ์ การแปรรูป การสร้างตราสินค้า การเพิ่มประสิทธิภาพในกระบวนการผลิต และการลดต้นทุนการผลิต การสร้างอาชีพ และทางเลือกให้กับผู้ประกอบการ เกษตรกรหรือผู้ประกอบการอาชีพอื่น ๆ

4. การใช้ประโยชน์ด้านชุมชนและพื้นที่

คำจำกัดความ : การนำกระบวนการ วิธีการ องค์ความรู้ การเปลี่ยนแปลง การเสริมพลัง อันเป็นผลกระทบที่เกิดจากการวิจัยและพัฒนาชุมชน ท้องถิ่น พื้นที่ ไปใช้ให้เกิดประโยชน์การขยายผลต่อชุมชน ท้องถิ่นและสังคมอื่น

5. การใช้ประโยชน์ด้านวิชาการ

คำจำกัดความ : การนำองค์ความรู้จากผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์ในรูปแบบต่าง ๆ เช่น ผลงานตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ ระดับชาติ หนังสือ ตำรา บทเรียน ไปเป็นประโยชน์ด้านวิชาการ การเรียนรู้ การเรียนการสอน ในวงวิชาการและผู้สนใจด้านวิชาการ รวมถึงการนำผลงานวิจัยไปวิจัยต่อยอด หรือการนำไปสู่ product และ process ไปใช้ในการเสริมสร้างนวัตกรรม และเทคโนโลยี