

การปรับปรุงความต้านทานการกัดกร่อนของขั้วอะลูมิเนียมและความจุพลังงานของ แบตเตอรี่อะลูมิเนียมอากาศโดยใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ผสม

Improving the Corrosion Resistance of Al anode and Specific Capacity in Al-air Batteries Using Mixed Electrolyte Solutions

นิตย์ นามวงศ์¹ และ ชัยภัทร เครือหงส์^{2,*}

¹สาขาวิชาวิศวกรรมพลังงาน, คณะวิศวกรรมศาสตร์, มหาวิทยาลัยขอนแก่น ในเมือง เมืองขอนแก่น ขอนแก่น 40002

²สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี, คณะวิศวกรรมศาสตร์, มหาวิทยาลัยขอนแก่น ในเมือง เมืองขอนแก่น ขอนแก่น 40002

Nit Namwong¹ and Chaiyaput Kruehong^{2,*}

¹Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Khon Kaen University,
Nai-Muang, Muang District, Khon Kaen, 40002, Thailand

²Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Khon Kaen University,
Nai-Muang, Muang District, Khon Kaen, 40002, Thailand

*Corresponding Author: E-mail: nitnam@kkumail.com

Received: Apr 01, 2023; Revised: Jul 17, 2023; Accepted: Jul 24, 2023

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อปรับปรุงความต้านทานการกัดกร่อนของขั้วอะลูมิเนียมและการเพิ่มความจุพลังงานของแบตเตอรี่อะลูมิเนียมอากาศโดยใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ผสมระหว่างโซเดียมคลอไรด์และโซเดียมไฮดรอกไซด์ในสัดส่วนที่แตกต่างกัน คือ 100:1 99:1 98:2 90:10 80:20 70:30 และ 0:100 ทดสอบแบตเตอรี่ให้ปลดปล่อยพลังงานที่ความหนาแน่นกระแสปลดปล่อยที่แตกต่างกัน คือ 1 5 10 และ 15 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) และทำการทดสอบและวิเคราะห์การกัดกร่อนตัวเองของขั้วอะลูมิเนียม และการทดสอบทางเคมีไฟฟ้าในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ผสมที่อุณหภูมิห้อง อีกทั้งวิเคราะห์พื้นผิวหลังการทดสอบด้วยเทคนิค EDS และ XPS พบว่าสารละลายอิเล็กโทรไลต์ผสมทำให้เกิดชั้นฟิล์มที่มีความซับซ้อนเคลือบบนพื้นผิวของขั้วอะลูมิเนียม ซึ่งประกอบด้วยอะตอมต่าง ๆ ของ อะลูมิเนียม ออกซิเจน คาร์บอน โซเดียม และ คลอรีน ซึ่งสามารถลดการกัดกร่อนตัวเองของขั้วอะลูมิเนียมได้ และช่วยให้เซลล์แบตเตอรี่มีความจุพลังงานที่สูงขึ้น โดยสารละลายอิเล็กโทรไลต์ผสมที่สัดส่วน 80:20 ความหนาแน่นกระแสปลดปล่อย $15 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ให้ค่าความจุพลังงานสูงสุดที่ 1,508 มิลลิแอมแปร์ชั่วโมงต่อกรัม ($\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$) ซึ่งสารละลายอิเล็กโทรไลต์ผสมสามารถเพิ่มความจุพลังงานของแบตเตอรี่อะลูมิเนียมอากาศได้มากกว่าการใช้สารละลายโซเดียมคลอไรด์และสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เพียงอย่างเดียวถึง 1.4 และ 25.6 เท่า ตามลำดับ

คำสำคัญ: สารละลายอิเล็กโทรไลต์, ความหนาแน่นพลังงาน, แอนดิกโพลาร์ไรเซชัน, แบตเตอรี่โลหะอากาศ

Abstract

This research aimed to investigate the corrosion improvement in Al-air batteries and their specific capacity, at various mixed ratios of sodium chloride and sodium hydroxide solutions 100:1, 99:1, 98:2, 90:10, 80:20, 70:30, and 0:100. The

battery was discharged at different discharge current densities of 1, 5, 10, and 15 mA·cm⁻². The self-corrosion of Al anodes and their electrochemical behavior was tested in the mixed electrolyte solutions at room temperature. Moreover, the chemical characterization of the electrode surface was analyzed using the EDS and XPS technique showing that mixed electrolyte solutions provide complex film on the aluminum surface, consisting of various atoms of Al, O, C, Na, and Cl which can reduce the self-corrosion of the aluminum anodes, and providing a higher energy capacity. Mixed electrolyte solutions with a sodium chloride to sodium hydroxide ratio of 80:20 by volume at a discharge current of 15 mA·cm⁻² causes a maximum specific capacity of 1,508 mA·h·g⁻¹. The mixed electrolyte solutions can increase the specific capacities of Al-air batteries by 1.4 and 25.6 times more than that of sodium chloride solution and sodium hydroxide solution alone, respectively.

Keywords: Electrolyte solutions, Energy density, Anodic polarization, Metal-air battery

1. บทนำ

แบตเตอรี่อะลูมิเนียมอากาศ (Aluminium-air battery) เป็นหนึ่งในแบตเตอรี่โลหะอากาศที่ทั่วโลกกำลังให้ความสนใจในการพัฒนาเป็นพลังงานหมุนเวียนเพื่อทดแทนการใช้ถ่านหิน ก๊าซธรรมชาติ และถ่านหิน การใช้อะลูมิเนียมเป็นแหล่งพลังงานในแบตเตอรี่มีข้อดีหลายประการ เช่น เป็นโลหะที่มีมากที่สุดในเปลือกโลก [1],[2] มีค่าความหนาแน่นพลังงานสูง เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ต้นทุนต่ำ และสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ [3],[4]

สารละลายอิเล็กโทรไลต์เป็นองค์ประกอบหลักที่สำคัญของแบตเตอรี่อะลูมิเนียมอากาศที่นักวิจัยให้ความสำคัญในการปรับปรุงประสิทธิภาพของแบตเตอรี่อะลูมิเนียมอากาศ ซึ่งโดยทั่วไปนิยมใช้สารละลายต่าง [4],[5] เนื่องจากการนำไฟฟ้าที่ดีและสามารถละลายฟิล์มอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวของขั้วอะลูมิเนียมได้ [6] อย่างไรก็ตามการใช้สารละลายต่างก่อให้เกิดปัญหาการกัดกร่อนอย่างรุนแรงบนพื้นผิวของขั้วอะลูมิเนียม [2],[7] และเพื่อแก้ปัญหการกัดกร่อนของขั้วอะลูมิเนียมดังกล่าว นักวิจัยได้ใช้โลหะผสมระหว่างอะลูมิเนียมร่วมกับธาตุอื่น ๆ เช่น In Ga Ti P และ Mg เป็นต้น [8],[9] ซึ่งเป็นวิธีการที่ได้ผลดีแต่ต้องแลกกับค่าใช้จ่ายด้านวัสดุที่เพิ่มขึ้น การเติมสารยับยั้งการกัดกร่อนในอิเล็กโทรไลต์เป็นอีกวิธีการหนึ่งที่สามารถลดการกัดกร่อนบนพื้นผิวของขั้วอะลูมิเนียมได้ โดยสารยับยั้งการกัดกร่อนที่นิยมใช้สามารถแบ่งได้เป็น 3 กลุ่มใหญ่ ๆ ได้แก่ สารยับยั้งอินทรีย์ [10–12] สารยับยั้งอนินทรีย์ [13–15] และสารยับยั้ง

ไฮบริด [16–18] ซึ่งประสิทธิภาพการยับยั้งของสารยับยั้งอินทรีย์นั้นดีต่อกว่าสารยับยั้งอนินทรีย์ [19] และดีต่อกว่าสารยับยั้งไฮบริดที่มีประสิทธิภาพในการยับยั้งการกัดกร่อนดีต่อกว่าสารยับยั้งอนินทรีย์และสารยับยั้งอินทรีย์เพียงอย่างเดียว [19],[20] นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยรูปแบบอื่น ๆ ที่สามารถลดการกัดกร่อนของขั้วอะลูมิเนียมได้ เช่น การใช้งานแบตเตอรี่ที่อุณหภูมิต่ำ [21] ระบบอิเล็กโทรไลต์คู่ (Dual-electrolyte system) [22] อิเล็กโทรไลต์ชนิดอัลคาไลน์ของแข็ง (Solid alkaline electrolyte) [23] เป็นต้น

นอกเหนือจากสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นต่างแล้ว สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นกลาง เช่น สารละลายของเกลือโซเดียมคลอไรด์ ยังเป็นที่นิยมนำมาใช้เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ในแบตเตอรี่อะลูมิเนียมอากาศด้วยเช่นกัน และเนื่องจากการที่มีสมบัติที่โคเด้น เช่นเดียวกับสารละลายต่างแต่มีการกัดกร่อนตัวเองน้อยกว่าสารละลายต่างเป็นอย่างมาก การใช้สารละลายโซเดียมคลอไรด์ร่วมกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์จะช่วยลดการกัดกร่อนตัวเองของขั้วอะลูมิเนียม และเพิ่มค่าความจุพลังงานได้เป็นอย่างดี [24],[25] อย่างไรก็ตามข้อมูลเกี่ยวกับการปรับปรุงการกัดกร่อนตัวเองและความจุพลังงานของแบตเตอรี่อะลูมิเนียมอากาศที่ใช้สารละลายผสมดังกล่าวมานั้นมีอยู่อย่างจำกัด งานวิจัยนี้จึงมุ่งศึกษาการปรับปรุงการกัดกร่อนของขั้วอะลูมิเนียมและการเพิ่มความจุพลังงานของแบตเตอรี่อะลูมิเนียมอากาศโดยใช้สารละลายผสมระหว่างสารละลายโซเดียมคลอไรด์และโซเดียมไฮดรอกไซด์ร่วมกันที่สัดส่วนต่าง ๆ โดยใช้

อะลูมิเนียมอัลลอยด์เชิงพาณิชย์เกรด 8011 ที่หาได้ง่ายมาใช้เป็นขั้วแอโนด และใช้วัสดุคาร์บอนรูปทรงห้วหอม (CNOs) ที่ผลิตได้ง่าย และมีสมบัติการเข้ารับก๊าซออกซิเจน (ORR) ได้ดี [26] เป็นขั้วแคโทด ข้อมูลที่ได้จากการศึกษานี้จะช่วยให้ทราบถึงความเป็นไปได้ในการใช้สารละลายผสมเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการทำงานของแบตเตอรี่อะลูมิเนียมอากาศซึ่งสามารถพัฒนาเป็นแหล่งพลังงานหมุนเวียนที่สำคัญได้ในอนาคต

2. อุปกรณ์และวิธีการวิจัย

2.1 การเตรียมขั้วแอโนดและขั้วแคโทด

ขั้วแอโนดเตรียมได้จากแผ่นอะลูมิเนียมอัลลอยด์เชิงพาณิชย์ เกรด 8011 บริษัทอินเตอร์เอดดูเคชั่นซัพพลายส์ จำกัด ประเทศไทย ขนาด 1.0×2.5 ตารางเซนติเมตรหนา 0.1 มิลลิเมตร โดยนำอีพอกซี (Epoxy) มาฉาบไว้บริเวณที่ไม่ต้องการให้แผ่นอะลูมิเนียมสัมผัสกับสารละลาย และควบคุมให้ขนาดของพื้นที่ที่ใช้ในการทดสอบเท่ากับ 1 ตารางเซนติเมตร ขัดผิวด้วยสำลีชุบสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 4 โมลาร์ เป็นเวลา 30 วินาที ฉีดเอทานอลให้ไหลผ่านเพื่อล้างทำความสะอาดก่อนที่จะล้างทำความสะอาดพื้นผิวด้วยเอทานอลอีกครั้งในอ่างอัลตราโซนิกส์ (Ultrasonic Cleaner) เป็นเวลา 3 นาที เป่าให้แห้งด้วยลมชั่งน้ำหนักแล้วจึงเก็บไว้ในโถดูดความชื้น และสำหรับขั้วแคโทดสามารถเตรียมได้จากแผ่นนิเกิลโฟม (บริษัท Shanghai Tankii Alloy Material ประเทศจีน) ตัดให้ได้ขนาด 2.0×2.0 ตารางเซนติเมตร ล้างทำความสะอาดพื้นผิวด้วยเอทานอลในอ่างอัลตราโซนิกเป็นเวลา 3 นาที เป่าให้แห้งด้วยลมแล้วเก็บพักไว้ในโถดูดความชื้น ใช้เทียนเกรดการค้า (บริษัทแสงประทีป ประเทศไทย) ผลิตคาร์บอนและเป็นแหล่งพลังงานสำหรับการสังเคราะห์วัสดุนาโนคาร์บอน ในขั้นตอนแรกต้องตัดแต่งให้ไส้เทียนมีความสูงจากเทียน 1 เซนติเมตร และจุดไฟที่ไส้เทียนเป็นเวลา 1 นาทีจนเปลวไฟสูงถึง 10 เซนติเมตร โดยอุณหภูมิเปลวเทียนที่อยู่สูงประมาณ 3 เซนติเมตร จะมีค่าประมาณ 600°C นำแผ่นนิเกิลโฟมที่เตรียมไว้มาวางบนเปลวเทียนที่ระดับความสูงของเปลวเทียนประมาณ 3 เซนติเมตร โดย

การลนเทียนจะใช้เวลารวม 50 วินาที โดยทำเป็นช่วง ๆ คือ ลนเทียน 10 วินาที และหยุดพัก 10 วินาที โดยข้อมูลในการเตรียมขั้วไฟฟ้างัดกล่าวอาศัยข้อมูลจากงานวิจัยของเราก่อนหน้านี้ [26] และควบคุมขนาดของขั้วแอโนดและขั้วแคโทดให้เท่ากับ 1 ตารางเซนติเมตร และ 2 ตารางเซนติเมตร ตามลำดับ ซึ่งขั้วแคโทดมีขนาดใหญ่กว่าขั้วแอโนดเพื่อลดข้อจำกัดของปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน (ORR) ของขั้วแคโทด [27] และวัสดุนาโนคาร์บอนรูปทรงห้วหอมที่ใช้เป็นขั้วแคโทดในงานวิจัยนี้มีมวล 0.49 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร

2.2 การทดสอบการกักตรอนโดยการจุ่มแช่

นำแผ่นอะลูมิเนียมอัลลอยด์เชิงพาณิชย์เกรด 8011 เตรียมตามข้อ 2.1 ขนาด 1×1 ตารางเซนติเมตร นำไปชั่งน้ำหนักก่อนการทดสอบแล้วแช่ในสารละลายที่ค่าสัดส่วนโดยปริมาตรของสารละลายโซเดียมคลอไรด์กับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ เท่ากับ 100:0 98:2 80:20 และ 0:100 เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ทำความสะอาดพื้นผิวด้วยเอทานอล ทิ้งไว้ให้แห้ง นำไปชั่งน้ำหนักอีกครั้งเพื่อหาน้ำหนักที่หายไปจากการกักตรอน จากนั้นนำค่าน้ำหนักที่หายไป เวลาที่ใช้ และขนาดของชิ้นงานมาใช้คำนวณหาค่าอัตราการกักตรอนของชิ้นงานที่สารละลายอิเล็กโทรไลต์ผสมสัดส่วนต่างๆ

2.3 การทดสอบการกักตรอนโดยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า

ศึกษาพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าและการกักตรอนของขั้วอะลูมิเนียมแอโนดด้วยวิธีแอโนดิกโพลาไรเซชัน (Anodic polarization) โดยใช้เครื่องโพเทนชิโอสแตต (Potentiostat) ยี่ห้อ Gamry รุ่น Reference 600 (R600) การทดสอบนี้จะต่อเซลล์ไฟฟ้าแบบ 3 ขั้ว (3-electrode cell) ทำการทดสอบที่อุณหภูมิห้อง อะลูมิเนียมแอโนดเป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode) และควบคุมให้ขนาดของพื้นที่ที่ใช้ในการทดสอบ (Exposed area) ของขั้วทำงานเท่ากับ 1 ตารางเซนติเมตร ขดลวดแพลตตินัมเส้นผ่านศูนย์กลาง 1 มิลลิเมตร ความยาว 5 เซนติเมตร เป็นขั้วไฟฟ้าตรงข้าม (Counter electrode) และแผ่นซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl) เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode) ในการทดลองทุกครั้งจะต้องทำการทดสอบศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิด (Open circuit potential) เป็นเวลา 10 นาที แล้วจึงทำ

การทดสอบด้วยวิธีแอโนดิกโพลาไรเซชันในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ผสมระหว่างสารละลายโซเดียมคลอไรด์และโซเดียมไฮดรอกไซด์

2.4 การทดสอบพฤติกรรมการปลดปล่อยพลังงานของขั้วแอโนดและประสิทธิภาพของแบตเตอรี่

พฤติกรรมการปลดปล่อยพลังงานของขั้วแอโนดและประสิทธิภาพของแบตเตอรี่อะลูมิเนียมอากาศสามารถวิเคราะห์ได้จากวิธีกัลวานอสแตติก (Galvanostatic) การทดสอบนี้เป็นการต่อเซลล์ไฟฟ้าแบบ 2 ขั้ว โดยใช้เซลล์ขั้วแคโทดที่มีช่องเปิดให้อากาศไหลเข้าออกได้ และทำการทดสอบภายใต้อุณหภูมิห้อง โดยใช้แผ่นนิกเกิลโพลีที่เคลือบด้วยวัสดุนาโนคาร์บอนรูปทรงห้วหอม ขนาด 2×2 ตารางเซนติเมตร เป็นขั้วแคโทด โดยควบคุมให้พื้นที่ของแคโทดที่ใช้ในการทดสอบมีขนาด 2 ตารางเซนติเมตร และแผ่นอะลูมิเนียมขนาด 1×2.5 ตารางเซนติเมตร เป็นขั้วแอโนด โดยควบคุมให้พื้นที่ของแอโนดใช้ในการทดสอบมีขนาด 1 ตารางเซนติเมตร และทำการทดสอบการปลดปล่อยกระแสไฟฟ้าที่ความหนาแน่นกระแส 1.3 และ 5 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) เป็นต้น (คำนวณได้จากสัดส่วนของกระแสไฟฟ้าที่ใช้เทียบกับขนาดของพื้นที่ของอะลูมิเนียมที่ใช้ในการทดสอบ) เพื่อหาค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ (Cell voltage) ค่าความจุพลังงาน (Specific capacity) และความหนาแน่นพลังงาน (Energy density)

2.5 การทดสอบทางกายภาพและลักษณะทางเคมีของพื้นผิว

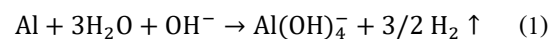
ลักษณะทางกายภาพของพื้นผิวขั้วอะลูมิเนียมได้รับการวิเคราะห์โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM, Carl Zeiss Model Auriga) การวิเคราะห์ธาตุบนพื้นผิวของชิ้นงานตัวอย่างด้วยเทคนิค Energy Dispersive X-ray Spectrometer (EDS) ได้รับการตรวจสอบโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (JEOL Model JSM-6010LV) คุณลักษณะทางเคมีของพื้นผิวของชิ้นงานตัวอย่างจะได้รับการตรวจสอบโดยเครื่องเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอน

สเปกโตรมิเตอร์ (XPS รุ่น AXIS ULTRADLD, Kratos Analytical, Manchester UK)

3. ผลการทดลองและวิจารณ์

3.1 การกักกร่อนของขั้วอะลูมิเนียม

การกักกร่อนของขั้วอะลูมิเนียมสามารถประเมินได้จากอัตราการกักกร่อนของแผ่นอะลูมิเนียมในขณะที่ไม่มีการจ่ายกระแสในวงจร การทดสอบดังกล่าวจะสะท้อนถึงเสถียรภาพของขั้วอะลูมิเนียมภายใต้ปฏิกิริยาปรสิต (Parasitic reaction) ซึ่งเป็นช่วงเวลาที่ขั้วอะลูมิเนียมเกิดการกักกร่อนตัวเอง (Self corrosion) เนื่องจากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวของอะลูมิเนียมที่สัมผัสกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์เกิดเป็นผลิตภัณฑ์จากการกักกร่อนดังปฏิกิริยาในสมการที่ (1)



ตารางที่ 1 แสดงผลการทดสอบการกักกร่อนของแผ่นอะลูมิเนียมในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่าง ๆ พบว่าแผ่นอะลูมิเนียมในสารละลายโซเดียมคลอไรด์มีอัตราการกักกร่อนต่ำที่สุด ในขณะที่สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์มีการกักกร่อนสูงที่สุด และพบฟองก๊าซไฮโดรเจนเกิดขึ้นบนพื้นผิวในปริมาณมาก แต่สำหรับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ผสมที่สัดส่วน 99:1 [25] 98:2 และ 80:20 กลับพบว่าอัตราการกักกร่อนลดลงถึง 11.2 7.3 และ 2 เท่า ตามลำดับเมื่อเทียบกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ เห็นได้ชัดว่าอัตราการกักกร่อนจะลดลงเมื่อปริมาณสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ผสมลดลง ดังนั้นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ผสมจึงช่วยลดการกักกร่อนของขั้วอะลูมิเนียมอันเนื่องมาจากปฏิกิริยาปรสิตที่เกิดขึ้นซึ่งเป็นผลดีต่อการเพิ่มความจุพลังงานของแบตเตอรี่

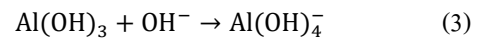
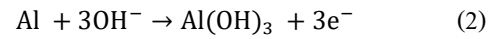
ตารางที่ 1 อัตราการกัดกร่อนของขั้วอะลูมิเนียมอัลลอยเกรด 8011 ในสารละลายต่าง ๆ

ชนิดของสารละลาย	สัดส่วน	น้ำหนักที่สูญเสีย (mg)	อัตราการกัดกร่อน ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$)
NaCl	100:0	0.0180	0.0003
NaOH	0:100	14.1360	0.2356
NaCl+NaOH	98:2	1.9320	0.0322
NaCl+NaOH	80:20	7.0020	0.1167
NaCl+NaOH [25]	99:1	1.2660	0.0211

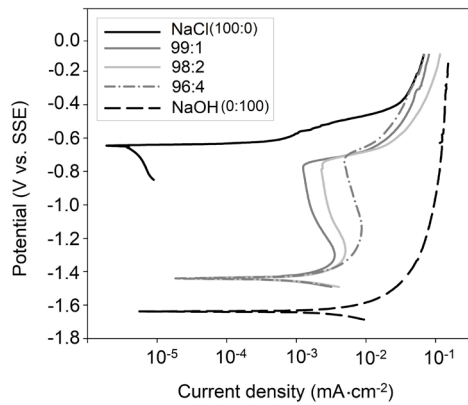
3.2 พฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าของขั้วในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ผสม

รูปที่ 1 แสดงการเปรียบเทียบพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าที่สะท้อนถึงพฤติกรรมการกัดกร่อนของขั้วอะลูมิเนียมด้วยวิธีแอโนดิกโพลาไรเซชันในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ผสมที่สัดส่วน 99:1 98:2 และ 96:4 เทียบกับสารละลายโซเดียมคลอไรด์ และสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ผลการทดสอบพบว่าขั้วอะลูมิเนียมในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ผสมมีค่าศักย์ไฟฟ้าขณะเกิดการกัดกร่อน (Corrosion potential) อยู่ที่ประมาณ -1.40 V vs. SSE ซึ่งมีค่าเป็นลบน้อยกว่าในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (-1.65 V vs. SSE) ซึ่งบ่งชี้ได้ว่าขั้วอะลูมิเนียมในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ผสมจะถูกกัดกร่อนได้ยากกว่าในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ อีกทั้งความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อน (Corrosion current density) ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ผสมจะมีค่ามากกว่าสารละลายโซเดียมคลอไรด์แต่น้อยกว่าสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์อย่างชัดเจน ($I_{\text{corr, NaCl}} = 5 \times 10^{-6}$ $I_{\text{corr, NaCl+NaOH}} = 1 \times 10^{-3}$ $I_{\text{corr, NaOH}} = 4 \times 10^{-3} \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) บ่งบอกถึงอัตราการกัดกร่อนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ผสมที่มากกว่าสารละลายโซเดียมคลอไรด์แต่น้อยกว่าสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดสอบอัตราการกัดกร่อนในตารางที่ 1 นอกจากนี้ปริมาณไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ผสมจะค่อย ๆ ลดลง เนื่องจากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวของอะลูมิเนียมเกิดเป็นฟิล์ม

อะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ [28] ดังสมการที่ (2) แต่สำหรับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ฟิล์มไฮดรอกไซด์ที่ขั้วอะลูมิเนียมเกิดการสลายตัวดังสมการที่ (3)



แต่ในกรณีของขั้วอะลูมิเนียมในสารละลายโซเดียมคลอไรด์นั้น ค่าศักย์ไฟฟ้าขณะเกิดการกัดกร่อนจะอยู่ที่ -0.65 V vs. SSE ซึ่งมีค่าสูงกว่าสารละลายอิเล็กโทรไลต์ผสม (-1.40 V vs. SSE) เป็นที่สังเกตได้ว่าสารละลายอิเล็กโทรไลต์ผสมที่ได้จากการเพิ่มสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์จะทำให้ค่าศักย์ไฟฟ้าขณะเกิดการกัดกร่อนต่ำลงแสดงถึงการเกิดการกัดกร่อนที่ง่ายขึ้น ซึ่งมีลักษณะคล้ายกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ อย่างไรก็ตามสารละลายโซเดียมคลอไรด์ที่ใช้เป็นส่วนผสมหลักในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ผสมสามารถช่วยลดการกัดกร่อนในตัวเองได้เมื่อเทียบกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (ตารางที่ 1) และเนื่องจากพื้นผิวของขั้วอะลูมิเนียมในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ผสมมีชั้นฟิล์มที่ซับซ้อนเกิดขึ้นจึงส่งผลให้พื้นผิวมีการกัดกร่อนที่ลดลง ซึ่งพฤติกรรมดังกล่าวสอดคล้องกับค่าความหนาแน่นกระแสที่ค่อนข้างคงที่ (Passive zone) ในช่วง -1.30 V ถึง -0.79 V vs. SSE และเป็นที่น่าสนใจว่าการกัดกร่อนของขั้วอะลูมิเนียมในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ผสมจะสูงกว่าสารละลายโซเดียมคลอไรด์แต่ต่ำกว่าสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ พฤติกรรมดังกล่าวมีประโยชน์ในการแก้ปัญหาการทำงานของขั้วแอโนดในแบตเตอรี่อะลูมิเนียมอากาศแบบดั้งเดิมที่ทำงานในสารละลายโซเดียมคลอไรด์หรือสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์อย่างใดอย่างหนึ่งเพียงอย่างเดียว ซึ่งโดยปกติสารละลายโซเดียมคลอไรด์สามารถกัดกร่อนขั้วอะลูมิเนียมได้ต่ำจึงทำให้แบตเตอรี่ไม่สามารถปลดปล่อยกระแสไฟฟ้าได้ในปริมาณที่สูง [7],[27] ในขณะที่สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์สามารถกัดกร่อนขั้วอะลูมิเนียมได้ดีแต่ทำให้มีการกัดกร่อนตัวเองที่สูงเกินไป [7],[29]

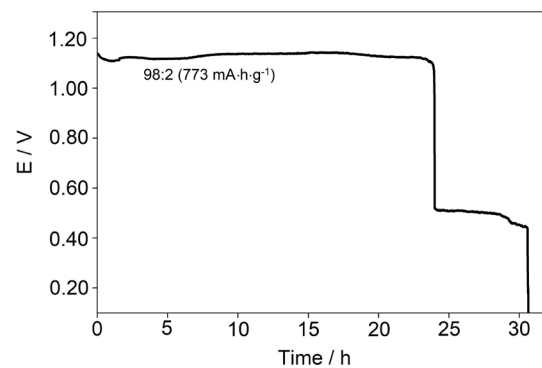


รูปที่ 1 แอนดิกโพลาริเซชันของขั้วอะลูมิเนียมในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ผสมที่อัตราส่วนต่างๆ

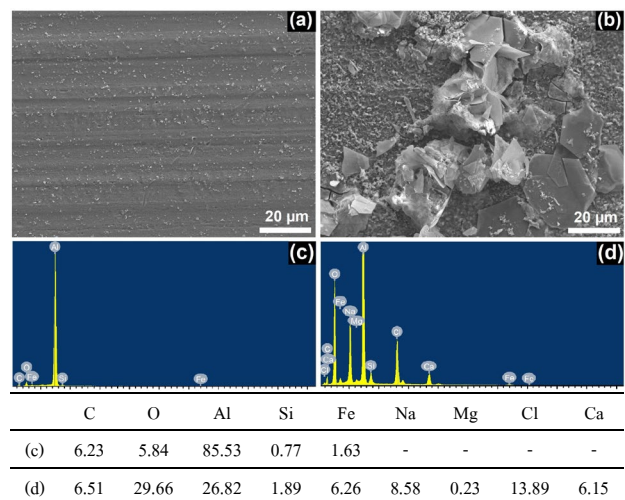
3.3 พฤติกรรมการปลดปล่อยพลังงานของแบตเตอรี่อะลูมิเนียมอากาศ

รูปที่ 2 แสดงพฤติกรรมการปลดปล่อยพลังงานของแบตเตอรี่อะลูมิเนียมอากาศที่ใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ผสมที่สัดส่วน 98:2 ความหนาแน่นกระแสปลดปล่อย $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ผลการทดสอบพบว่าศักย์ไฟฟ้าที่ได้จากเซลล์แบตเตอรี่สามารถแบ่งได้เป็น 2 ช่วง มีค่าอยู่ที่ 1.13 โวลต์ในช่วงเวลา 0 ถึง 24 ชั่วโมง และอยู่ที่ 0.50 โวลต์ในช่วงเวลา 24 ถึง 30 ชั่วโมง โดยปกติแล้วในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นด่างจะไม่เกิดการลดลงของศักย์ไฟฟ้าเช่นดังสารละลายผสมหากปริมาณด่างในสารละลายมีปริมาณมากเพียงพอ [30] แต่สำหรับสารละลายผสมที่มีสารละลายด่างในปริมาณไม่มากนัก ศักย์ไฟฟ้าที่ได้จะลดลงเนื่องจากไฮดรอกไซด์ไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ผสมจะค่อย ๆ ลดลงดังปฏิกิริยาในสมการที่ (2) ซึ่งอธิบายถึงปฏิกิริยาระหว่างพื้นผิวของขั้วอะลูมิเนียมและไฮดรอกไซด์ไอออน การเปลี่ยนแปลงของขั้วอะลูมิเนียมก่อนและหลังปลดปล่อยพลังงานแสดงดังรูปที่ 3 (a-b) เห็นได้ชัดว่าพื้นผิวของอะลูมิเนียมเกิดชั้นฟิล์มที่มีความเป็นผลึกอย่างเด่นชัด (รูปที่ 3 (b)) และจากการสังเกตด้วยตาเปล่าจะเห็นเป็นชั้นฟิล์มสีดำ ซึ่งชั้นฟิล์มดังกล่าวสามารถลดการกัดกร่อนที่รุนแรงจากการใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์และการกัดกร่อนตัวเองภายใต้สภาวะแวดล้อมที่เป็นด่างได้ [31],[32] นอกจากนี้ยังช่วยให้การกัดกร่อนมีความสม่ำเสมอและช่วยเร่งการปลดปล่อยกระแสให้ดีขึ้นกว่ากรณีที่ใช้สารละลายโซเดียมคลอไรด์ที่ทำให้เกิดการกัดกร่อน

แบบรูเข็ม (Pitting corrosion) [7],[33] บนพื้นผิวของขั้วอะลูมิเนียม



รูปที่ 2 การปลดปล่อยพลังงานไฟฟ้าของแบตเตอรี่อะลูมิเนียมอากาศที่ใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ผสมที่สัดส่วน 98:2 ความหนาแน่นกระแสปลดปล่อย $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$



รูปที่ 3 โครงสร้างพื้นผิวของขั้วอะลูมิเนียมที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) (a) ขั้วอะลูมิเนียมก่อนการทดสอบ (b) ขั้วอะลูมิเนียมหลังปลดปล่อยพลังงานที่ความหนาแน่นกระแสปลดปล่อย $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ผสมที่สัดส่วน 98:2 และแผนภาพ EDS ของขั้วอะลูมิเนียม (c) ขั้วอะลูมิเนียมก่อนการทดสอบ และ (d) สารละลายอิเล็กโทรไลต์ผสมที่สัดส่วน 98:2

สำหรับลักษณะทางกายภาพและองค์ประกอบของสารผลิตภัณฑ์บนขั้วอะลูมิเนียมที่เกิดขึ้นหลังจากการปลดปล่อยพลังงานที่ความหนาแน่นกระแส $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$

เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง SEM และ EDS (รูปที่ 3(b), 3(d)) พบว่ามีการก่อตัวของผลึกของธาตุที่มีองค์ประกอบของอะลูมิเนียม ออกซิเจน คาร์บอน โซเดียม และ คลอรีน บนพื้นผิวของอะลูมิเนียม สอดคล้องกับผลการตรวจสอบภาพรวมขององค์ประกอบทางเคมีของชั้นฟิล์มด้วยเครื่อง XPS (รูปที่ 4(a)) โดยสเปกตรัมที่เกิดขึ้นจากการตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีของชั้นฟิล์มด้วยเครื่อง XPS บ่งชี้ถึงการก่อตัวของฟิล์มเชิงซ้อนซึ่งประกอบด้วยอะตอมของ อะลูมิเนียม ออกซิเจน คาร์บอน โซเดียม และ คลอรีน โดยรูปที่ 4(b) แสดงสเปกตรัม XPS ความละเอียดสูงของฟิสิก O 1s ในตำแหน่งที่พลังงานพันธะมีค่าเท่ากับ 531 eV และ 532 eV ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์การกัดกร่อนในกลุ่มออกไซด์และไฮดรอกไซด์ตามลำดับ [34] และสำหรับฟิสิก Al 2p ในตำแหน่งที่พลังงานพันธะเท่ากับ 74.08 eV และ 74.86 eV ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์การกัดกร่อนในกลุ่มอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ [35],[36] และอะลูมิเนียมออกไซด์ [37],[38] ตามลำดับ นอกจากนี้ฟิล์มดังกล่าวมีแนวโน้มที่จะมีความซับซ้อนทางเคมีอันเนื่องมาจากการทำปฏิกิริยาของธาตุต่าง ๆ ภายในเซลล์แบตเตอรี่ เช่น อะลูมิเนียม ออกซิเจน คาร์บอน โซเดียม และ คลอรีน เกิดเป็นฟิล์มค่าที่มีองค์ประกอบที่ซับซ้อน เช่น $\text{NaAl}(\text{OH})_2\text{CO}_3$, $\text{Al}(\text{OH})_{3-x}(\text{Cl})_x$ และ $\text{Al}(\text{OH})_{32x}(\text{CO}_3)_x$ [39]

3.4 ประสิทธิภาพของแบตเตอรี่อะลูมิเนียมอากาศ

รูปที่ 5(a)–(b) แสดงประสิทธิภาพของแบตเตอรี่อะลูมิเนียมอากาศที่ใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ผสมที่สัดส่วน 98:2 และ 80:20 ผลการทดสอบพบว่าแบตเตอรี่อะลูมิเนียมอากาศที่ใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ผสมที่สัดส่วน 98:2 ความหนาแน่นกระแสปลดปล่อย 3 และ 5 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ มีค่าความจุพลังงานสูงกว่าที่ความหนาแน่นกระแสปลดปล่อย 1 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ประมาณ 1.7 และ 1.3 เท่า ตามลำดับ ในขณะที่แบตเตอรี่อะลูมิเนียมอากาศที่ใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ผสมที่สัดส่วน 80:20 มีความจุพลังงานสูงขึ้นเมื่อความหนาแน่นกระแสปลดปล่อยมากขึ้น ซึ่งเมื่อพิจารณาถึงอัตราการกัดกร่อนตัวเองและการถ่ายเทอิเล็กตรอนของขั้วอะลูมิเนียมแล้วเห็นได้ชัดว่า หากต้องการให้เซลล์แบตเตอรี่มีความหนาแน่นกระแสปลดปล่อยที่สูงขึ้นจำเป็นต้องใช้

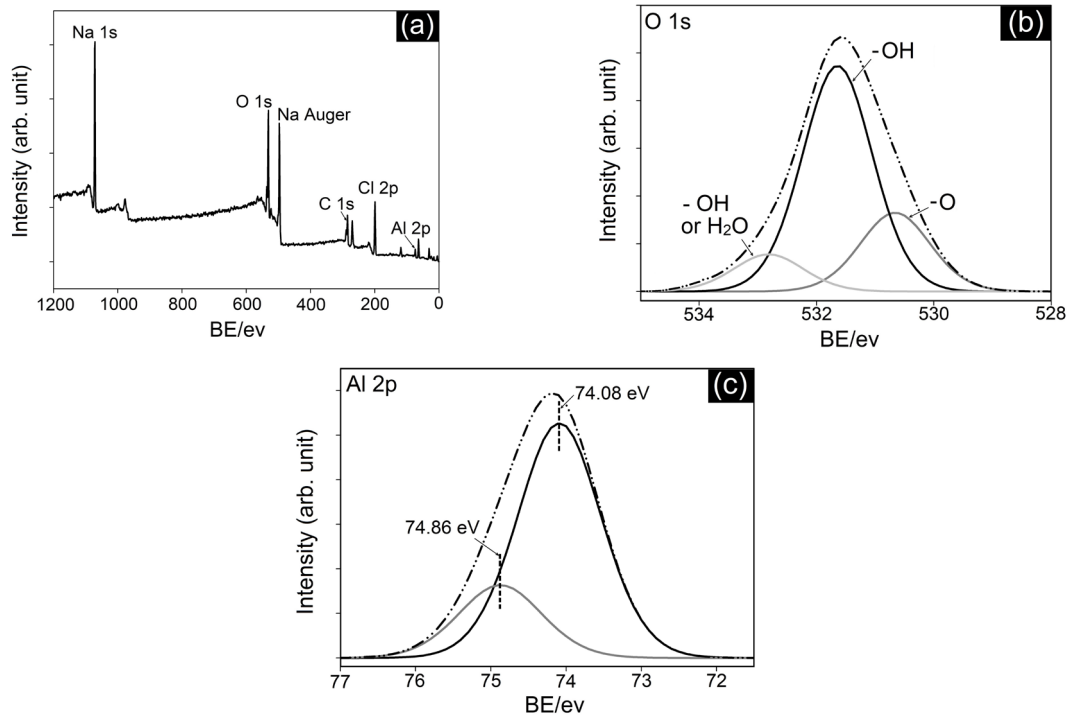
สารละลายอิเล็กโทรไลต์ผสมที่มีที่สัดส่วนของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่สูงขึ้นตามไปด้วย

ในการศึกษานี้สารละลายผสมที่มีที่สัดส่วนของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์น้อยเช่น 100:0 99:1 98:2 จะไม่สามารถบังคับให้ปลดปล่อยพลังงานที่ความหนาแน่นกระแสปลดปล่อยที่สูงได้เนื่องจากการก่อตัวของฟิล์มค่าถึงแม้จะช่วยให้การกัดกร่อนลดลงแต่จะจำกัดกระแสที่ปลดปล่อยให้ต่ำลงด้วยเช่นกัน ในขณะที่สารละลายอิเล็กโทรไลต์ผสมที่สัดส่วน 80:20 สามารถเพิ่มความหนาแน่นของกระแสปลดปล่อยได้ในเบื้องต้นถึง 15 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (รูปที่ 5(b) และ ตารางที่ 2) และยังสามารถเพิ่มความหนาแน่นของกระแสได้อีก ซึ่งสารละลายอิเล็กโทรไลต์ผสมสัดส่วน 80:20 มีค่าความจุพลังงานสูงสุดที่ 1,508 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ ดังแสดงไว้ในตารางที่ 2 หรือประมาณ 1.5 เท่า ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ผสม 98:2 ที่ความหนาแน่นของกระแส 5 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ และเมื่อเทียบกับสารละลายโซเดียมคลอไรด์ (100:0) และสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (0:100) แล้วพบว่ามีค่าเป็น 1.4 และ 25.6 เท่า ดังแสดงไว้ในตารางที่ 2

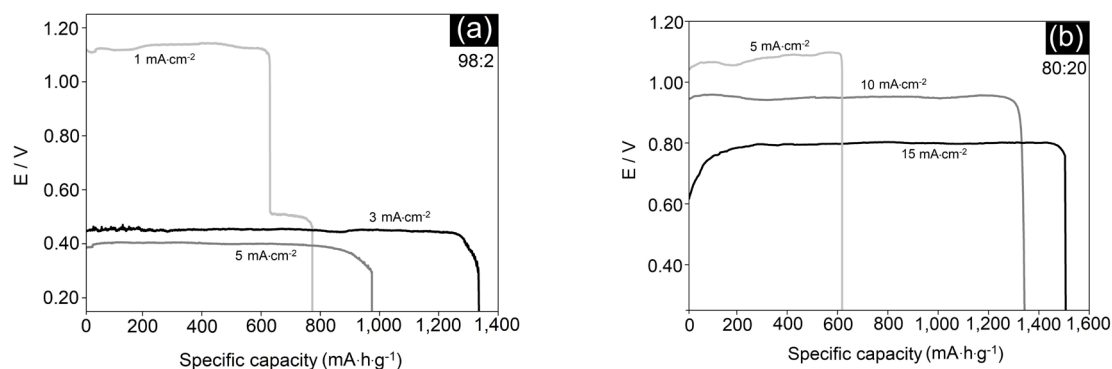
โดยทั่วไปอัตราการกัดกร่อนที่วัดได้หลังจากการปลดปล่อยพลังงานของแบตเตอรี่เป็นอัตราการกัดกร่อนที่เกิดจากการกัดกร่อนตัวเองของอะลูมิเนียมในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ร่วมกับการกัดกร่อนที่เกิดจากการบังคับให้มีการปลดปล่อยกระแส หากมีการควบคุมความหนาแน่นกระแสปลดปล่อยให้มีการกัดกร่อนที่เกิดจากการบังคับที่ต่ำ ในบางกรณีอาจทำให้การกัดกร่อนตัวเองของอะลูมิเนียมสูงและมีการสูญเปล่าโดยไม่ทำให้เกิดพลังงาน ดังนั้นการเลือกความหนาแน่นกระแสปลดปล่อยที่เหมาะสมจะสามารถลดการกัดกร่อนและเพิ่มค่าความจุพลังงานของแบตเตอรี่อะลูมิเนียมอากาศได้ (ตารางที่ 2) อย่างไรก็ตามหากต้องการใช้งานแบตเตอรี่ในสภาวะที่ความหนาแน่นกระแสปลดปล่อยต่ำ สารละลายอิเล็กโทรไลต์ผสมที่มีที่สัดส่วนของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่ำ ๆ เช่น ผลการทดลองจากงานวิจัยของเราก่อนหน้านี้ที่สารละลายอิเล็กโทรไลต์ผสมสัดส่วน 99:1 สามารถยืดอายุการใช้งานแบตเตอรี่อะลูมิเนียมอากาศให้ยาวนานขึ้นได้ [25]

รูปที่ 6 แสดงการเปรียบเทียบความหนาแน่นของพลังงานและความจุพลังงานของแบตเตอรี่อะลูมิเนียมอากาศที่ใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์แบบต่าง ๆ พบว่าแบตเตอรี่อะลูมิเนียมอากาศที่ใช้เป็นสารละลาย

โพแทสเซียมคลอไรด์ (KOH) หรือสารละลายโซเดียมคลอไรด์ (NaCl) เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์อย่างใดอย่างหนึ่งเพียงอย่างเดียว จะมีความหนาแน่นของพลังงานต่ำกว่า 500 วัตต์ชั่วโมงต่อกิโลกรัม ($\text{W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$) และความจุพลังงานต่ำกว่า $1,300 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ [27],[40–42]



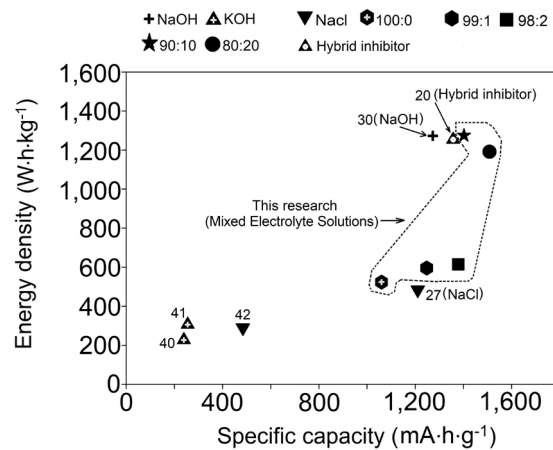
รูปที่ 4 การตรวจสอบพื้นผิวของขั้วอะลูมิเนียมหลังการทดสอบด้วยสารละลายอิเล็กโทรไลต์ผสมที่สัดส่วน 98:2 ความหนาแน่นกระแสปลดปล่อย $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ด้วยเครื่อง XPS ที่ $h\nu = 1486.6 \text{ eV}$ (a) ภาพรวมขององค์ประกอบทางเคมี (b) สเปกตรัม XPS O 1s และ (c) สเปกตรัม XPS Al 2p



รูปที่ 5 ความจุพลังงานและการปลดปล่อยพลังงานไฟฟ้าของแบตเตอรี่อะลูมิเนียมอากาศด้วยสารละลายอิเล็กโทรไลต์ผสมที่สัดส่วนต่าง ๆ (a) 98:2 (b) 80:20

อย่างไรก็ตามการใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ผสมที่สัดส่วน 90:10 และ 80:20 สามารถเพิ่มความหนาแน่นพลังงานและความจุพลังงานของแบตเตอรี่อะลูมิเนียมอากาศให้อยู่ในช่วง $1,100\text{--}1,200\text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ และ $1,400\text{--}1,500\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ ได้ตามลำดับ ซึ่งให้ผลใกล้เคียงกับงานวิจัยที่ใช้สารยับยั้งการกัดกร่อนแบบไฮบริด [20] และงานวิจัยที่ใช้สารละลายต่างในเซลล์แบบกระดาษ (Paper based cell) [30] อย่างไรก็ตาม

ความสามารถในการกักเก็บพลังงานดังกล่าวยังมีค่าต่ำกว่างานวิจัยที่ใช้สารยับยั้งไฮบริดของ quinoline-8-sulfonic และ CaO ($2,439\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$) [43] สารละลายต่างร่วมกับเยื่อกระดาษ (Paper pulp) ($2,338\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$) [44] และสารละลายต่างที่อุณหภูมิต่ำ ($2,480\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$) [21] สิ่งเหล่านี้ชี้ให้เห็นถึงความเป็นไปได้ในการประยุกต์ใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ผสมให้มีความสามารถในการกักเก็บพลังงานที่เพิ่มขึ้นได้ในอนาคต



รูปที่ 6 การเปรียบเทียบความหนาแน่นของพลังงาน และความจุพลังงานของแบตเตอรี่อะลูมิเนียมอากาศที่ใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์แบบต่าง ๆ (ตัวเลขระบุข้อมูลอ้างอิง)

ตารางที่ 2 การปลดปล่อยพลังงานไฟฟ้าของแบตเตอรี่อะลูมิเนียมอากาศในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ผสมที่มีความหนาแน่นกระแสแตกต่างกัน

ชนิดของสารละลาย	สัดส่วน	ความจุพลังงาน ($\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)			
		ความหนาแน่นกระแส $1\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	ความหนาแน่นกระแส $5\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	ความหนาแน่นกระแส $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	ความหนาแน่นกระแส $15\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$
NaOH [25]	0:100	59*	***	***	***
NaCl [25]	100:0	1,060*	***	***	***
NaCl + NaOH [25]	99:1	1,232**	***	***	***
NaCl + NaOH	98:2	773**	974*	***	***
NaCl + NaOH	90:10	205*	963*	1,402*	***
NaCl + NaOH	80:20	141*	618*	1,346*	1,508*
NaCl + NaOH	70:30	125*	490*	949*	1,289*

* ค่าศักย์ไฟฟ้า 1 ชั่วโมง

** ค่าศักย์ไฟฟ้า 2 ชั่วโมง

*** ไม่สามารถปลดปล่อยพลังงานได้

4. สรุป

แบตเตอรี่อะลูมิเนียมอากาศที่ใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ผสมระหว่างสารละลายโซเดียมคลอไรด์และสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ร่วมกันที่สัดส่วนต่าง ๆ สามารถลดการกัดกร่อนตัวเองของขั้วอะลูมิเนียมและเพิ่มความสามารถในการกักเก็บพลังงานได้ ปริมาณความหนาแน่นกระแสปลดปล่อยและความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ผสมส่งผลอย่างมากต่อความสามารถในการกักเก็บพลังงาน เมื่อสัดส่วนของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ในสารละลายผสมมีค่าต่ำ แบตเตอรี่อะลูมิเนียมอากาศจะทำงานได้ดีในช่วงความหนาแน่นกระแสปลดปล่อยต่ำ ($1\text{--}5\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) และมีค่าความจุพลังงานอยู่ระหว่าง $773\text{--}1,337\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ และสารละลายอิเล็กโทรไลต์ผสมที่มีสัดส่วน 80:20 สามารถให้ค่าความจุพลังงานสูงสุดถึง $1,508\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ ที่ความหนาแน่นกระแสปลดปล่อย $15\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ การควบคุมความหนาแน่นกระแสปลดปล่อยให้มีการกัดกร่อนที่เกิดจากการบังคับที่ต่ำ ในบางกรณีอาจทำให้การกัดกร่อนตัวเองของอะลูมิเนียมสูงและมีการสูญเสียโดยไม่ทำให้เกิดพลังงาน ดังนั้นการเลือกความหนาแน่นกระแสปลดปล่อยที่เหมาะสมจะสามารถลดการกัดกร่อนและเพิ่มค่าความจุพลังงานของแบตเตอรี่อะลูมิเนียมอากาศได้ เห็นชัดเจนว่าการใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ผสมทำให้แบตเตอรี่อะลูมิเนียมอากาศสามารถกักเก็บพลังงานได้มากกว่าการใช้สารละลายโซเดียมคลอไรด์หรือสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์อย่างใดอย่างหนึ่งเพียงอย่างเดียว ผลลัพธ์เหล่านี้สามารถใช้เป็นแนวทางในการปรับปรุงประสิทธิภาพของแบตเตอรี่อะลูมิเนียมอากาศเพื่อประยุกต์ใช้เป็นแหล่งพลังงานทดแทนที่สำคัญได้ในอนาคต

5. กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณคณะวิศวกรรมศาสตร์และบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยขอนแก่น สำหรับทุนการศึกษาระดับปริญญาเอก ของนายนิธย์ นามวงษ์ และขอขอบคุณทุนอุดหนุนทั่วไป มหาวิทยาลัยขอนแก่น ที่ได้สนับสนุนการศึกษาวิจัยในครั้งนี้

เอกสารอ้างอิง

- [1] E. Grishina, D. Gelman, S. Belopukhov, D. Starosvetsky, A. Groysman, and Y. Ein-Eli, "Improvement of aluminum-air battery performances by the application of flax straw extract," *ChemSusChem*, vol. 9, no. 16, pp. 2103–2111, 2016, doi: 10.1002/cssc.201600298.
- [2] D. R. Egan, C. P. de León, R. J. K. Wood, R. L. Jones, K. R. Stokes and F. C. Walsh, "Developments in electrode materials and electrolytes for aluminium–air batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 236, pp. 293–310, 2013, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.01.141.
- [3] Y. Liu, Q. Sun, W. Li, K. R. Adair, J. Li and X. Sun, "A comprehensive review on recent progress in aluminum–air batteries," *Green Energy & Environment*, vol. 2, no. 3, pp. 246–277, 2017, doi: 10.1016/j.gee.2017.06.006.
- [4] P. Goel, D. Dobhal and R. C. Sharma, "Aluminum–air batteries: A viability review," *Journal of Energy Storage*, vol. 28, 2020, Art. no. 101287, doi: 10.1016/j.est.2020.101287.
- [5] R. Buckingham, T. Asset and P. Atanasov, "Aluminum-air batteries: A review of alloys, electrolytes and design," *Journal of Power Sources*, vol. 498, no. 229762, 2021, Art. no. 229762, doi: 10.1016/j.jpowsour.2021.229762.
- [6] *Handbook of batteries*, 3rd, McGraw-Hill Professional, New York, NY, USA, 2001, pp. 38.30–38.32.
- [7] M. Mokhtar et al., "Recent developments in materials for aluminum–air batteries: A review," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 32, pp. 1–20, 2015, doi: 10.1016/j.jiec.2015.08.004.
- [8] D. D. Macdonald, K. H. Lee, A. Moccari and D. Harrington, "Evaluation of alloy anodes for aluminum–air batteries: Corrosion studies,"

- Corrosion*, vol. 44, no. 9, pp. 652–657, 1988, doi: 10.5006/1.3584979.
- [9] L. Li, H. Liu, Y. Yan, H. Zhu, H. Fang, X. Luo, Y. Dai and K. Yu, “Effects of alloying elements on the electrochemical behaviors of Al-Mg-Ga-In based anode alloys,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 23, pp. 12073–12084, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.03.081.
- [10] J. Wysocka, M. Cieslik, S. Krakowiak, and J. Ryl, “Carboxylic acids as efficient corrosion inhibitors of aluminium alloys in alkaline media,” *Electrochimica Acta*, vol. 289, pp. 175–192, 2018, doi: 10.1016/j.electacta.2018.08.070.
- [11] M. A. Deyab, “Effect of nonionic surfactant as an electrolyte additive on the performance of aluminum-air battery,” *Journal of Power Sources*, vol. 412, pp. 520–526, 2019, doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.11.086.
- [12] E. E. Oguzie, “Corrosion inhibition of aluminium in acidic and alkaline media by *Sansevieria trifasciata* extract,” *Corrosion Science*, vol. 49, no. 3, pp. 1527–1539, 2007, doi: 10.1016/j.corsci.2006.08.009.
- [13] Z. Sun and H. Lu, “Performance of Al-0.5In as anode for Al-air battery in inhibited alkaline solutions,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 162, no. 8, pp. A1617–A1623, 2015, doi: 10.1149/2.0881508jes.
- [14] J. Liu, D. Wang, D. Zhang, L. Gao and T. Lin, “Synergistic effects of carboxymethyl cellulose and ZnO as alkaline electrolyte additives for aluminium anodes with a view towards Al-air batteries,” *Journal of Power Sources*, vol. 335, pp. 1–11, 2016, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.09.060.
- [15] X.X. Zeng, J. M. Wang, Q. L. Wang, D. S. Kong, H. B. Shao, J. Q. Zhang and C. N. Cao, “The effects of surface treatment and stannate as an electrolyte additive on the corrosion and electrochemical performances of pure aluminum in an alkaline methanol–water solution,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 121, no. 3, pp. 459–464, 2010, doi: 10.1016/j.matchemphys.2010.02.006.
- [16] Y. Nie, J. Gao, E. Wang, L. Jiang, L. An and X. Wang, “An effective hybrid organic/inorganic inhibitor for alkaline aluminum-air fuel cells,” *Electrochimica Acta*, vol. 248, pp. 478–485, 2017, doi: 10.1016/j.electacta.2017.07.108.
- [17] J. Ma, W. Li, G. Wang, Y. Li, F. Ren and Y. Xiong, “Influences of L-cysteine/zinc oxide additive on the electrochemical behavior of pure aluminum in alkaline solution,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 165, no. 2, pp. A266–A272, 2018, doi: 10.1149/2.1071802jes.
- [18] C. Zhu, H. Yang, A. Wu, D. Zhang, L. Gao and T. Lin, “Modified alkaline electrolyte with 8-hydroxyquinoline and ZnO complex additives to improve Al-air battery,” *Journal of Power Sources*, vol. 432, pp. 55–64, 2019, doi: 10.1016/j.jpowsour.2019.05.077.
- [19] H. Jiang, S. Yu, W. Li, Y. Yang, L. Yang and Z. Zhang, “Inhibition effect and mechanism of inorganic-organic hybrid additives on three-dimension porous aluminum foam in alkaline Al-air battery,” *Journal of Power Sources*, vol. 448, 2020, Art. no. 227460, doi: 10.1016/j.jpowsour.2019.227460.
- [20] Y. Li, Y. Wang, S. Zhang, L. Miao, M. Wei and K. Wang, “Corrosion inhibition of aromatic acids on Al-7075 anode for Al-air batteries with alkaline electrolyte,” *Journal of Power Sources*, vol. 523, 2022, Art. no. 231042.
- [21] Y. Zuo, Y. Yu, Y. Zuo, C. Ning, H. Liu, Z. Gu, Q. Cao and C. Shen, “Low-temperature performance of Al-air batteries,” *Energies*, vol. 12, no. 4, 2019, Art. no. 612, doi: 10.3390/en12040612.

- [22] P. Teabnamang, W. Kao-ian, M. T. Nguyen, T. Yonezawa, R. Cheacharoen and S. Kheawhom, "High-capacity dual-electrolyte aluminum–air battery with circulating methanol anolyte," *Energies*, vol. 13, no. 9, , 2020, Art. no. 2275, doi: 10.3390/en13092275.
- [23] T. M. Di Palma, F. Migliardini, D. Caputo, and P. Corbo, "Xanthan and K-carrageenan based alkaline hydrogels as electrolytes for Al/air batteries," *Carbohydrate Polymers*, vol. 157, pp. 122–127, 2017, doi: 10.1016/j.carbpol.2016.09.076.
- [24] V. Namadee, C. Kruehong, S. Kruehong, A. Artnaseaw and P. Kwakhong, "Performance of Aluminum-Air Battery in Mixed Solutions between NaOH and NaCl," *Ladkrabang Engineering Journal*, vol.34, no1, pp. 33–40. 2017.
- [25] N. Namwong and C. Kruehong, "The Use of Mixed Electrolyte Solutions with Improved Electrochemical and Discharge Behavior of a Low-cost Commercial Aluminum Alloy for Aluminum-air Batteries," presented at the 7th TICC International Conference 2023 titled Toward Sustainable Development Goals: Digital Transformation and Beyond, Chiang Mai, Thailand, Feb. 4–5, 2023, pp. 124–135.
- [26] N. Namwong and C. Kruehong, "Chain-like carbon nano-onions from candle flame combustion as a high-performance cathode for aluminum-air batteries," *Diamond and Related Materials*, vol. 129, 2022, Art. no. 109396, doi: 10.1016/j.diamond.2022.109396.
- [27] M. Pino, D. Herranz, J. Chacón, E. Fatás and P. Ocón, "Carbon treated commercial aluminium alloys as anodes for aluminium-air batteries in sodium chloride electrolyte," *Journal of Power Sources*, vol. 326, pp. 296–302, 2016, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.06.118.
- [28] L. D. Chen, J. K. Nørskov and A. C. Luntz, "Al-air batteries: Fundamental thermodynamic limitations from first-principles theory," *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 6, no. 1, pp. 175–179, 2015, doi: 10.1021/jz502422v.
- [29] X. Ge, A. Sumboja, D. Wu, T. An, B. Li, F. W. T. Goh, T. S. A. Hor, Y. Zong and Z. Liu, "Oxygen reduction in alkaline media: From mechanisms to recent advances of catalysts," *ACS Catalysis*, vol. 5, no. 8, pp. 4643–4667, 2015, doi: 10.1021/acscatal.5b00524.
- [30] Y. Wang, H. Y. H. Kwok, W. Pan, H. Zhang, X. Lu and D. Y. C. Leung, "Parametric study and optimization of a low-cost paper-based Al-air battery with corrosion inhibition ability," *Applied Energy*, vol. 251, 2019, Art. no. 113342, doi: 10.1016/j.apenergy.2019.113342.
- [31] G. Dauvin, J. P. Labre, and J. Pagetti, "Corrosion inhibition of an aluminium-silicon-magnesium alloy in alkaline media," *Corrosion Science*, vol. 17, no. 11, pp. 901–912, 1977, doi: 10.1016/0010-938X(77)90096-8.
- [32] K. K. Alaneme and M. O. Bodunrin, "Corrosion behavior of alumina reinforced aluminium (6063) metal matrix composites," *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, vol. 10, no. 12, pp. 1153–1165, 2011, doi: 10.4236/jmmce.2011.1012088.
- [33] X. Yin, K. Yu, T. Zhang, H. Fang, H. Dai, H. -q. Xiong and Yi. -l. Dai , "Influence of rolling processing on discharge performance of Al- 0.5Mg-0.1Sn-0.05Ga-0.05In alloy as anode for Al-air battery," *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 12, no. 5, pp. 4150–4163, 2017, doi: 10.20964/2017.05.40.
- [34] N. Kumar and K. Biswas, "Cryomilling: An environment friendly approach of preparation large quantity ultra refined pure aluminium nanoparticles,"

- Journal of Materials Research and Technology*, vol. 8, no. 1, pp. 63–74, 2019, doi: 10.1016/j.jmrt.2017.05.017.
- [35] *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, PerkinElmer Co., Eden Prairie, MN, USA, 1992, pp. 54–55.
- [36] L. Huang, Z. Yang, Y. He, L. Chai, W. Yang, H. Deng, H. Wang, Y. Chen and J. Crittenden, “Adsorption mechanism for removing different species of fluoride by designing of core-shell boehmite,” *Journal of Hazardous Materials.*, vol. 394, 2020, Art. no. 122555, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122555.
- [37] J. Li, Y. Guo, X. Jiang, S. Li and X. Li, “Hydrogen storage performances, kinetics and microstructure of Ti_{1.02}Cr_{1.0}Fe_{0.7-x}Mn_{0.3}Al_x alloy by Al substituting for Fe,” *Renewable Energy*, vol. 153, pp. 1140–1154, 2020, doi: 10.1016/j.renene.2020.02.035.
- [38] A. S. Al-Fatesh, J. Golaviya, V. K. Shrivastava, A. A. Ibrahim, A. I. Osman, A. H. Fakeeha, A. E. Abasaeed, A. A. Bagabas, M. S. Lanre, R. Kumar, A. Hussain and K. Lin, “A highly active and cost-effective tungsten modified Ni-based catalyst for the production of hydrogen via methane dry reforming,” *Catalysis Communications*, vol. 171, 2022, Art. no. 106510, doi: 10.1016/j.catcom.2022.106510.
- [39] N. LeBozec, D. Thierry, D. Persson and J. Stouilil, “Atmospheric corrosion of zinc-aluminum alloyed coated steel in depleted carbon dioxide environments,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 165, no. 7, pp. C343–C353, 2018, doi: 10.1149/2.0721807jes.
- [40] Y. Yu, M. Chen, W. Wang, S. Shutong, H. Hill, C. Curtis, J. Joshi, P. Pooran, K. Kuruganti, T. Teja, H. Hu and A. Anming, “Laser sintering of printed anodes for Al-air batteries,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 165, no. 3, pp. A584–A592, 2018, doi: 10.1149/2.0811803jes.
- [41] Y. Liu, J. Li, W. Li, Y. Li, F. Zhan, H. Tang and Q. Chen, “Exploring the nitrogen species of nitrogen doped graphene as electrocatalysts for oxygen reduction reaction in Al–air batteries,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 24, pp. 10354–10365, 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.10.109.
- [42] S. Choi, D. Lee, G. Kim, Y. Y. Lee, B. Kim, J. Moon and W. Shim, “Shape-reconfigurable aluminum-air batteries,” *Advanced Functional Materials*, vol. 27, no. 35, 2017, Art. no. 1702244, doi: 10.1002/adfm.201702244.
- [43] J. Yang, D. Zhang, T. Lin, W. Zhang, C. Li and L. Gao, “Effect of quinoline-8-sulfonic acid and CaO as hybrid electrolyte additives on microstructure and property of AA5052 alloy anode for aluminum-air battery,” *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 131, 2022, Art. no. 104150, doi: 10.1016/j.jtice.2021.11.017.
- [44] Y. Wang, H. Y. H. Kwok, W. Pan, Y. Zhang, H. Zhang, X. Lu and D. Y.C. Leung, “Combining Al-air battery with paper-making industry, a novel type of flexible primary battery technology,” *Electrochimica Acta*, vol. 319, pp. 947–957, 2019, doi: 10.1016/j.carbpol.2016.09.076.