

NGHIÊN CỨU ĐÚC PHÔI HỢP KIM Zn-Al VÀ KHẢO SÁT TÍNH CHẤT ĐIỆN HOÁ KHI ỨNG DỤNG LÀM ANỐT CHO PIN SẠC Zinc-ion

PREPARATION OF Zn-Al ALLOY AND INVESTIGATION OF THEIR ELECTROCHEMICAL PROPERTIES AS ANODE FOR RECHARGABLE Zinc-ion BATTERIES

Nguyễn Bá Kiên*, Lê Quốc Huy, Nguyễn Thị Thu Trang, Đặng Xuân Thủy, Đỗ Lê Hưng Toàn, Nguyễn Linh Giang, Võ Trần Anh*

Trường Đại học Bách khoa - Đại học Đà Nẵng, Đà Nẵng, Việt Nam¹

*Tác giả liên hệ / Corresponding author: vtanh@dut.udn.vn, nbkien@dut.udn.vn

(Nhận bài / Received: 24/11/2023; Sửa bài / Revised: 21/12/2023; Chấp nhận đăng / Accepted: 27/12/2023)

Tóm tắt - Kẽm kim loại là vật liệu làm anốt tiềm năng cho pin sạc zinc-ion với dung lượng riêng lý thuyết cao, giá thành thấp, thân thiện với môi trường. Tuy nhiên, anốt Zn kim loại có hiệu suất coulombic thấp và sự phát triển các cấu trúc hình nhánh cây trên bề mặt kẽm khi sạc/xả làm hạn chế ứng dụng thực tế của chúng. Trong nghiên cứu này, nhóm tác giả hợp kim hoá Zn kim loại với Al bằng phương pháp luyện kim đơn giản và khảo sát các đặc tính điện hoá của các hợp kim này khi ứng dụng làm anốt cho pin sạc Zinc-ion. Kết quả cho thấy, hợp kim Zn₈₈Al₁₂ có hiệu suất sạc/xả tốt hơn rất nhiều so với các hợp kim Zn₅₀Al₅₀ và Zn. Đặc biệt ở mật độ dòng điện cao tại 1,0 mA/cm² và 0,5 mAh/cm², hợp kim Zn₈₈Al₁₂ có thể hoạt động với điện thế ổn định với khoảng thời gian kéo dài tới 140h. Hợp kim Zn₈₈Al₁₂ khi ứng dụng làm anốt kết hợp với vật liệu trên cơ sở V₂O₅ làm catốt đạt dung lượng riêng cao khoảng 300 mAh/g ở mật độ dòng điện sạc-xả 50 mA/g.

Từ khóa - anốt hợp kim Zn-Al; pin sạc Zinc-ion, sự phát triển nhánh cây

1. Đặt vấn đề

Hiện nay, các nguồn năng lượng tái tạo như mặt trời hay gió tuy rất dồi dào nhưng lại có tính gián đoạn đã làm tăng nhu cầu cấp thiết về phát triển các công nghệ lưu trữ năng lượng trên lưới điện đảm bảo được tính an toàn, giá thành rẻ và ít ô nhiễm hơn với môi trường, để có thể lưu trữ hiệu quả các nguồn năng lượng tái tạo [1-3]. Trong số nhiều công nghệ lưu trữ năng lượng điện hóa, pin sạc Zinc-ion sử dụng anốt kẽm kim loại và chất điện ly gốc nước là một trong những công nghệ hấp dẫn nhất nhờ Zn kim loại có dung lượng riêng cao theo thể tích và khối lượng (5850 mAh/cm³ và 820 mAh/g), thế oxy hóa khử Zn/Zn²⁺ thấp (-0,76 V so với điện cực tiêu chuẩn hydro), trữ lượng lớn và chi phí thấp [4, 5]. Độ dẫn ion cao (~ 1 S/cm) của chất điện ly gốc nước và phản ứng oxi hóa khử có sự tham gia của hai electron của cặp Zn/Zn²⁺ làm cho pin kẽm có thể sạc/xả ở tốc độ lớn và mật độ năng lượng cao. Do đó, pin sạc Zinc-ion sử dụng chất điện ly gốc nước (AZIBs – Aqueous Zinc-Ion Batteries) là một ứng viên tiềm năng ứng dụng để lưu trữ năng lượng trên lưới có tính an toàn cao, giá thành thấp và thân thiện với môi trường [6]. Điều này đã thúc đẩy nhiều nghiên cứu về pin sạc AZIBs, trong đó tập trung nhiều vào phát triển các vật liệu làm cathode như oxit vanadi, oxit mangan, molybden sulfua... để lưu trữ Zn²⁺ và H⁺; hoặc cả hai dưới cơ chế chèn (insertion)/ chiết (extraction); hoặc là

Abstract - Metallic zinc is a potential anode material for Zinc-ion rechargeable batteries with high theoretical specific capacity, low cost, and environmental friendliness. However, metal Zn anodes suffer from low coulombic efficiency and dendritic growth during charge/discharge processes, which limits their practical applications. In this work, we alloyed metallic Zn with Al using a simple metallurgical smelting and investigated the electrochemical properties of these alloys when applied as anodes for Zinc-ion rechargeable batteries. The charge/discharge performance of Zn₈₈Al₁₂ alloy is found much better than that of Zn₅₀Al₅₀ alloy and Zn. At high current density of 1 mA/cm² and capacity of 0.5 mAh/cm², the Zn₈₈Al₁₂ alloy has a stable plating/stripping voltage profile for the duration up to 140h. When the Zn₈₈Al₁₂ alloy was used as anode and V₂O₅-based material used as cathode, we achieved a high specific capacity of about 300 mAh/g at a current density of 50 mA/g.

Key words - Zn-Al alloy anode; rechargeable Zinc-ion batteries, dendritic growth.

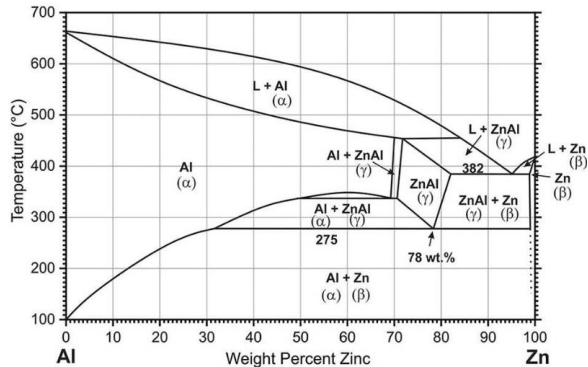
phản ứng hoá học [7-10]. Cho đến nay, nhiều vật liệu làm cathode có hiệu suất cao đã được đưa vào nghiên cứu phát triển và sử dụng, tuy nhiên pin sạc AZIBs vẫn đối mặt với nhiều thách thức bởi các vấn đề thường gặp phải khi sử dụng kẽm kim loại làm anốt, chẳng hạn như sự hình thành và phát triển các cấu trúc hình nhánh cây (dendrite) và hiệu suất coulombic (CE) thấp liên quan đến các phản ứng phụ (ví dụ: phản ứng tạo ra hydro, ăn mòn và hình thành các sản phẩm phụ) trong quá trình sạc/xả [4, 11-13]. Những vấn đề nêu trên sẽ làm giảm đáng kể hiệu suất làm việc pin AZIBs. Mặc dù, sự phát triển các cấu trúc hình nhánh cây của kẽm có thể được giảm bớt đáng kể khi sử dụng dung dịch điện ly gốc nước trung tính, nhưng điều này là không thể tránh khỏi do các đặc tính luyện kim và đặc điểm của các đơn tinh thể kẽm. Do đó, việc phát triển các vật liệu anốt mới trên cơ sở kim loại kẽm có thể khắc phục các vấn đề tồn tại nêu trên để chế tạo pin sạc AZIBs với hiệu suất cao, và ứng dụng trong tương lai. Để nâng cao hiệu suất của các anốt kẽm, nhiều phương pháp được áp dụng để hạn chế sự phát triển của dendrite kẽm, bao gồm: các thay đổi trên bề mặt, tối ưu hóa cấu trúc của anốt hoặc sử dụng các dung dịch điện ly khác nhau đã được đề xuất.

Trong nghiên cứu này, nhóm tác giả chế tạo và sử dụng hợp kim kẽm-nhôm để làm anốt cho pin sạc AZIBs, sau đó khảo sát tính chất điện hóa của nó và đánh giá hiệu suất

¹ The University of Danang - University of Science and Technology, Danang, Vietnam (Nguyen Ba Kien, Le Quoc Huy, Nguyen Thi Thu Trang, Dang Xuan Thuy, Do Le Hung Toan, Nguyen Linh Giang, Vo Tran Anh)

sạc/xả của các pin AZIBs chế tạo được.

Dựa trên giản đồ pha của hợp kim Zn-Al (Hình 1) nhóm tác giả đã chọn các các hợp kim Zn_xAl_{100-x} với tỷ lệ theo khối lượng nguyên tử Al khác nhau và đúc thành công. Các hợp kim sau đó được ứng dụng làm anot kim loại cho pin sạc Zinc-ion sử dụng chất điện ly gốc nước. Có thể nhận thấy hiệu suất sạc/xả của các pin đối xứng sử dụng tấm Zn có hiệu suất sạc/xả rất thấp, ngược lại các hợp kim $Zn_{88}Al_{12}$ và $Zn_{50}Al_{50}$ có hiệu suất sạc/xả tốt hơn rất nhiều, đặc biệt là hợp kim $Zn_{88}Al_{12}$ có thể ổn định trong khoảng thời gian sạc/xả lên tới 140h ở mật độ dòng điện 1,0 mA/cm² và 0,5 mAh/cm². Điều này cho thấy sự cải thiện rõ rệt về hiệu suất của anot Zn khi hợp kim hoá với Al.



Hình 1. Giản đồ pha của hợp kim Zn-Al [13]

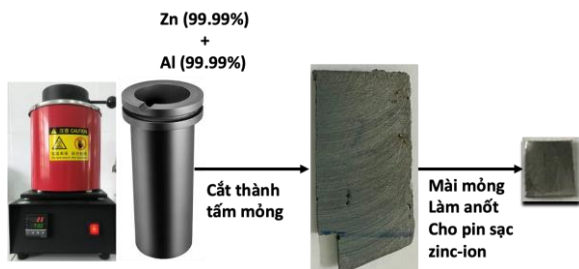
2. Thí nghiệm

2.1. Vật liệu

Các hợp kim Zn_xAl_{100-x} (x là % tính theo khối lượng nguyên tử của Zn: x=88, x=50, x=100) đã được chế tạo bằng phương pháp đúc truyền thống từ nguyên liệu là Zn nguyên chất (~99,99%) và Al nguyên chất (~99,99%).

Bảng 1. Khối lượng tính toán các vật liệu cho quá trình nấu chảy

Ký hiệu	Zn(g)	Al(g)
$Zn_{88}Al_{12}$	75,0	4,25
$Zn_{50}Al_{50}$	40,0	16,60
Zn	75,0	0



Hình 2. Quá trình chế tạo hợp kim Zn_xAl_{100-x} ứng dụng làm anot cho pin zinc-ion

Đầu tiên, một lượng phối thích hợp của Zn và Al (như Bảng 1) được đưa vào nồi nấu bằng vật liệu graphit và được đưa vào lò điện trở. Một lượng khí trơ Ar (>99,99%) được bơm vào lò trong khoảng 30 phút để loại bỏ khí Oxy trong buồng lò, sau đó lò được nung nóng tới nhiệt độ 730°C trong 45 phút. Trong suốt quá trình nấu chảy buồng lò vẫn được cấp khí Ar. Hợp kim nóng chảy được rót vào khuôn gang đã được nung nóng trước ở 200°C. Các phối hợp kim

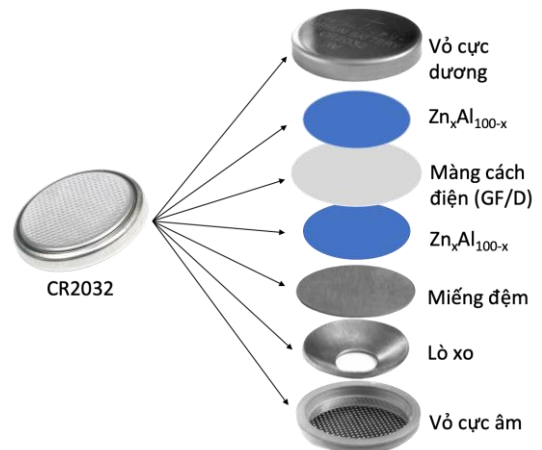
thu được sau quá trình đông đặc được cắt mỏng và mài bằng giấy nhám theo các cấp độ thô đến mịn (P600-P3000). Các tấm hợp kim cuối cùng thu được với chiều dày từ 0,10-0,15 mm được sử dụng trực tiếp ứng dụng làm anot cho pin sạc Zinc-ion (Hình 2).

2.2. Các phương pháp phân tích

Cấu trúc tinh thể của các hợp kim Zn_xAl_{100-x} được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD, D8 Bruker Advanced, Đức) với bức xạ Cu-K α ($\lambda=1,5418$ Å). Thành phần hoá học và sự phân bố của các hợp kim được xác định bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM, JEOL, JSM-IT200, Nhật Bản) được tích hợp với đầu dò phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX, Bruker, Đức).

2.3. Khảo sát các đặc tính điện hoá

Để khảo sát các đặc tính điện hoá của các hợp kim Zn_xAl_{100-x} , các pin đối xứng (symmetrical cells) dạng CR2032 được lắp sử dụng các điện cực giống nhau là các tấm hợp kim được mài mỏng và cắt theo hình vuông với kích thước là 0,5 x 0,5 mm. Màng chắn (separator) là màng sợi thủy tinh (Whatmann, GF/D) và dung dịch chất điện ly (electrolyte) là dung dịch gốc nước 2M $ZnSO_4$ (Hình 3). Tất cả các phép đo sạc-xả đều được thực hiện trên máy LAND CT2001A Battery cycler. Pin đầy đủ (full-cell) được lắp với vật liệu thành phần chính V_2O_5 làm catốt, hợp kim $Zn_{88}Al_{12}$ làm anot, GF làm màng chắn cách điện và 2M $ZnSO_4$ làm dung dịch điện ly. Vật liệu trên cơ sở V_2O_5 được trộn với muội than (carbon black), chất kết dính polyvinylflouride (PVDF) trong dung môi NMP theo tỷ lệ theo khối lượng là 7:2:1, và được trải trên tấm dẫn điện carbon và sấy trong chân không ở 80°C trong 12h. Sau đó tấm màng đã sấy khô được cắt thành điện cực làm catốt với đường kính là 12 mm (~1 mg/cm²).



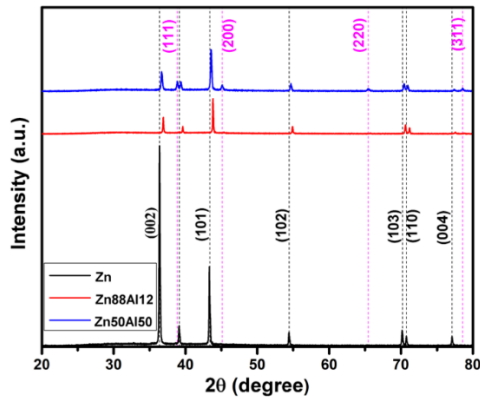
Hình 3. Quy trình lắp pin CR2032 sử dụng hợp kim Zn_xAl_{100-x} để khảo sát các đặc tính điện hoá

3. Kết quả nghiên cứu và thảo luận

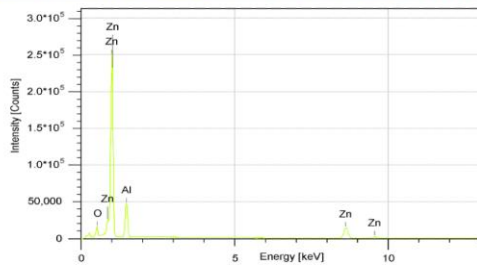
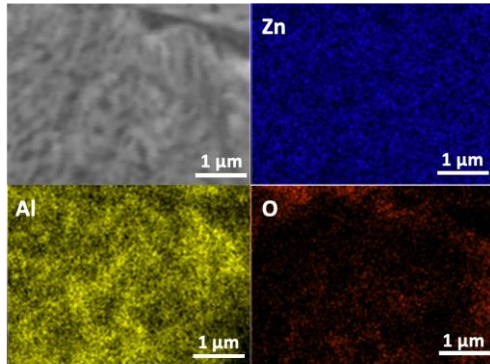
Ở đây nhóm tác giả đề xuất nghiên cứu hiệu suất sạc/xả của Zn kim loại khi hợp kim hóa với Al. Mặc dù, thế cân bằng tiêu chuẩn của Al^{3+}/Al (-1,66 V so với điện cực chuẩn hydro) thấp hơn nhiều so với Zn^{2+}/Zn (-0,76 V so với điện cực chuẩn hydro) [14], sự hình thành lớp vỏ Al_2O_3 trên các pha giàu Al bảo vệ chống lại sự hòa tan của Al và do đó cho phép xảy ra sự tước/mạ điện hóa có chọn lọc của Zn trong dung dịch điện ly gốc nước [15]. Hơn nữa Al được

lựa chọn vì nhiệt độ nóng chảy tương đối thấp (~ 660°C) và gần với nhiệt độ nóng chảy của Zn (~ 420°C) làm cho việc chế tạo hợp kim Zn-Al theo phương pháp luyện kim truyền thống hiệu quả hơn, ít gây ra khuyết tật đúc hơn.

Cấu trúc tinh thể và các thay đổi của mạng tinh thể của Zn khi hợp kim hoá với Al được xác định qua kết quả đo nhiễu xạ tia X (XRD). Hình 4 thể hiện các phổ nhiễu xạ tia X (XRD) điển hình của hợp kim Zn₈₈Al₁₂, với các đỉnh nhiễu xạ chính tương ứng với cấu trúc lục giác xếp chặt của Zn kim loại (JCPDS 04-0831). Có thể thấy rõ khi lượng nguyên tố hợp kim Al được đưa vào tăng lên tới 50% (theo khối lượng nguyên tử), xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ với cường độ thấp tại các mặt phẳng tinh thể (111), (200), (220), và (311) và có thể được quy cho pha lập phương diện tâm α -Al (JCPDS 04-0787) [13].



Hình 4. Phổ nhiễu xạ tia X của các hợp kim Zn₈₈Al₁₂, Zn₅₀Al₅₀, và Zn

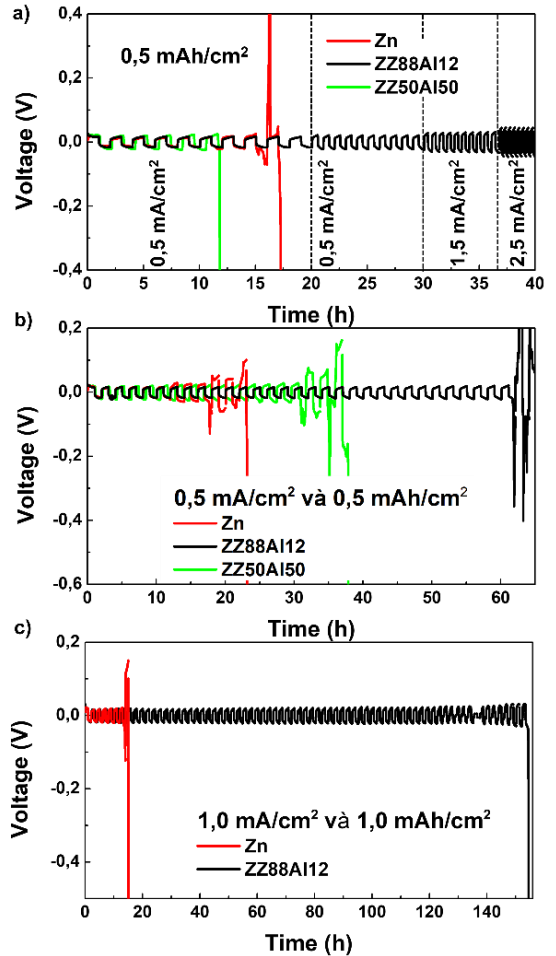


Hình 5. Sự phân bố của các nguyên tố trong hợp kim Zn₈₈Al₁₂ sử dụng SEM-EDX

Kính hiển vi điện tử quét được tích hợp với đầu dò phổ tán xạ năng lượng tia X (SEM-EDX) được sử dụng để xác định thành phần và sự phân bố của các nguyên tố của các hợp kim Zn_xAl_{100-x}. Hình 5 thể hiện rõ hợp kim Zn₈₈Al₁₂ có sự phân bố đồng đều của các nguyên tố Zn và Al. Ngoài ra, chúng ta thấy sự xuất hiện của nguyên tố oxy và sự phân bố của oxy là đồng nhất với Al. Điều này chứng tỏ bề mặt

của tấm hợp kim sau khi mài bóng có thể bị oxy hoá trong không khí.

Các đặc tính điện hoá của các hợp kim Zn-Al khi ứng dụng làm anot cho pin sạc Zinc-ion được đánh giá bằng cách chế tạo các pin đối xứng dạng cúc áo CR2032, sử dụng chất điện ly gốc nước 2M ZnSO₄.



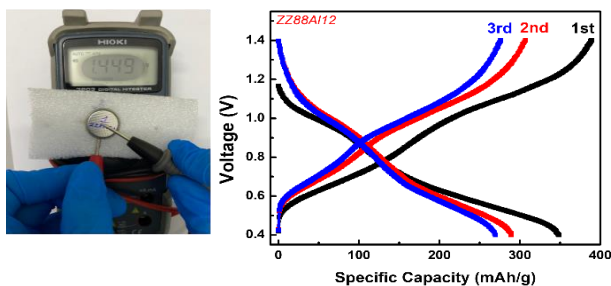
Hình 6. a) Hiệu suất theo mật độ dòng điện sạc/xả của các pin đối xứng của các hợp kim Zn_xAl_{100-x}; b,c) Hiệu suất sạc/xả theo chu kỳ của các hợp kim Zn_xAl_{100-x} ở mật độ dòng điện 0,5 mA/cm² và 1 mA/cm²

Hình 6a chỉ ra hiệu suất sạc/xả của các hợp kim Zn_xAl_{100-x} khi thay đổi mật độ dòng điện từ 0,5 mA/cm² tới 2,5 mA/cm² (với dung lượng cố định tại 0,5 mAh/cm²). Hợp kim Zn₈₈Al₁₂ có trường điện thế ổn định với quá thế ~ 20 mV tại mật độ dòng điện 0,5 mA/cm² và dung lượng 0,5 mAh/cm² và duy trì được tính ổn định cao ngay cả khi tăng mật độ dòng điện tới 2,5 mA/cm² và dung lượng 0,5 mAh/cm². Ngược lại, các pin đối xứng được chế tạo với hợp kim Zn₅₀Al₅₀ và Zn chỉ có điện thế ổn định ở 5-10 chu kỳ đầu tiên ở mật độ dòng điện nhỏ (0,5 mA/cm²) và sau đó bị ngắn mạch.

Để khảo sát tính ổn định sạc/xả theo chu kỳ, các pin đối xứng được chế tạo từ các hợp kim khác nhau được sạc/xả tại mật độ dòng điện 0,5 mA/cm² và dung lượng 0,5 mAh/cm² và tại 1 mA/cm² và 0,5 mAh/cm². Theo Hình 6b, hợp kim Zn₈₈Al₁₂ có điện thế sạc/xả ổn định với quá thế ở ~ 20 mV cho khoảng thời gian kéo dài tới 60h, trong khi đó hợp kim Zn₅₀Al₅₀ và Zn có trường điện thế dao động và bị ngắn mạch trong khoảng thời gian ngắn từ 20-30 h. Điều

này chứng tỏ $Zn_{88}Al_{12}$ có hiệu suất sạc/xả cao hơn Zn. Hơn nữa, ở mật độ dòng điện cao hơn (1 mA/cm^2), hợp kim $Zn_{88}Al_{12}$ có điện thế sạc/xả ổn định trong khoảng thời gian kéo dài tới ~ 140h trong khi Zn có điện thế sạc/xả dao động và bị ngắn mạch chỉ sau 15h.

Để minh họa tính ứng dụng của vật liệu trong pin sạc Zinc-ion, hợp kim $Zn_{88}Al_{12}$ được sử dụng làm anốt và vật liệu trên nền V_2O_5 làm cathode và dung dịch điện ly 2M $ZnSO_4$ để chế tạo pin đầy đủ. Hình 7 biểu diễn các đường cong sạc/xả của pin ở mật độ dòng điện là 50 mA/g và khoảng điện thế là 0,4-1,4 V. Có thể thấy rõ là pin đầy đủ có dung lượng riêng cao – đạt ~ 300 mAh/g .



Hình 7. Các đường cong sạc/xả của các pin đầy đủ sử dụng hợp kim $Zn_{88}Al_{12}$ làm anốt

4. Kết luận

Tóm lại, nhóm tác giả đã chế tạo các hợp kim Zn_xAl_{100-x} bằng phương pháp luyện kim đơn giản và khảo sát các đặc tính điện hoá của chúng khi ứng dụng làm anốt cho pin sạc Zinc-ion sử dụng chất điện ly gốc nước. Các kết quả thực nghiệm cho thấy, Zn hợp kim hoá với Al, cụ thể là hợp kim $Zn_{88}Al_{12}$ có hiệu suất sạc/xả tốt hơn nhiều so với hợp kim $Zn_{50}Al_{50}$ và Zn. Ở mật độ dòng điện cao là 1 mA/cm^2 và dung lượng $0,5 \text{ mAh/cm}^2$ hợp kim $Zn_{88}Al_{12}$ có điện thế sạc/xả ổn định trong khoảng thời gian kéo dài lên tới 140h, trong khi đó hợp kim $Zn_{50}Al_{50}$ và Zn có trường điện thế dao động và đã ngắn mạch chỉ sau 15h. Khi hợp kim $Zn_{88}Al_{12}$ được sử dụng làm anốt kết hợp với vật liệu cathode trên cơ sở V_2O_5 , pin hoàn thiện đạt dung lượng cao ~ 300 mAh/g . Nghiên cứu này đã bước đầu chứng minh việc hợp kim hóa kẽm với nhôm là một giải pháp có triển vọng nhằm cải thiện và nâng cao hiệu suất cho pin sạc kẽm-ion. Đây là cơ sở quan trọng để nghiên cứu sâu hơn về vật liệu anốt cho các pin sạc kẽm-ion.

Lời cảm ơn: Bài báo này được tài trợ bởi Trường Đại học Bách khoa – Đại học Đà Nẵng với đề tài có mã số: T2022-02-31.

Nhóm tác giả xin chân thành cảm ơn sự hỗ trợ của ThS. Trịnh Ngọc Đạt, ThS. Lê Vũ Trường Sơn, đơn vị Trường Đại học Sư phạm – Đại học Đà Nẵng trong các phép đo XRD, SEM.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] N. Zhang, X. Chen, M. Yu, Z. Niu, F. Cheng, and J. Chen, "Materials chemistry for rechargeable Zinc-ion batteries", *Chem. Soc. Rev.*, vol. 49, no. 13, pp. 4203-4219, 2020. <https://doi.org/10.1039/C9CS00349E>
- [2] B. Dunn, H. Kamath, and J.M. Tarascon, "Electrochemical energy storage for the grid: a battery of choices", *Science*, vol. 334, no. 6058, pp. 928-935, 2011. <https://doi.org/10.1126/science.1212741>
- [3] Y. Shang and D. Kundu, "A path forward for the translational development of aqueous zinc-ion batteries", *Joule*, vol. 7, no. 2, pp. 244-250, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2023.01.011>
- [4] H. Kim *et al.*, "Metallic anodes for next generation secondary batteries", *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. 23, pp. 9011-9034, 2013. <https://doi.org/10.1039/C3CS60177C>
- [5] L. Ma *et al.*, "Realizing high zinc reversibility in rechargeable batteries", *Nat. Energy*, vol. 5, no. 10, pp. 743-749, 2020. <https://doi.org/10.1038/s41560-020-0674-x>
- [6] H. Liu, J.G. Wang, Z. You, C. Wei, F. Kang, and B. Wei, "Rechargeable aqueous zinc-ion batteries: Mechanism, design strategies and future perspectives", *Materials Today*, vol. 42, pp. 73-98, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2020.08.021>
- [7] N.B. Kien, N.H.L. Truong, L.D. Binh, V.T. Anh, N.T.T. Trang, and L.Q. Huy, "Hydrothermal Synthesis of Layered MoS_2 and Evaluation of Electrochemical Performances As Cathode Material for Rechargeable Zn-Ion Batteries", *The University of Danang - Journal of Science and Technology*, vol. 21, no. 9.1, pp. 40-44, 2023.
- [8] H. Pan *et al.*, "Reversible aqueous zinc/manganese dioxide energy storage from conversion reaction", *Nat. Energy*, vol. 1, pp. 1-7, 2016. <https://doi.org/10.1038/energy.2016.39>
- [9] M. Yan *et al.*, "Water-lubricated intercalation in $V_2O_5.nH_2O$ for high capacity and high-rate aqueous rechargeable zinc batteries", *Advanced Materials*, vol. 30, no. 1, pp. 1703725, 2017. <https://doi.org/10.1002/adma.201703725>
- [10] H. Liang *et al.*, "Aqueous Zinc-Ion Storage in MoS_2 by Tuning the Intercalation Energy", *Nano Lett.*, vol. 19, no. 5, pp. 3199-3206, 2019. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b00697>
- [11] C. Li, S. Jin, L. A. Archer, and L. F. Nazar, "Toward practical zinc-ion batteries for electrochemical storage", *Joule*, vol. 6, no. 8, pp. 1733-1738, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2022.06.002>
- [12] X. Zeng, J. Hao, Z. Wang, J. Mao, and Z. Guo, "Recent progress and perspectives on aqueous Zn-based rechargeable batteries with mild aqueous electrolytes", *Energy Storage Materials*, vol. 20, pp. 410-437, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.04.022>
- [13] Y. E. Durmus *et al.*, "Influence of Al alloying on the electrochemical behavior of Zn electrodes for Zn-Air batteries With Neutral Sodium Chloride Electrolyte", *Frontiers in Chemistry*, vol 7, pp.1-13, 2019. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00800>
- [14] G. A. Elia *et al.*, "An overview and future perspectives of aluminium batteries", *Advanced Materials*, vol. 28, no. 35, pp. 7564-7579, 2016. <https://doi.org/10.1002/adma.201601357>
- [15] R. Li *et al.*, "Alloying strategy for high performance zinc metal anodes", *ACS Energy Lett.*, vol. 8, no. 1, pp. 457-476, 2023. <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.2c01960>
- [16] L. Nguyen *et al.*, "Atomic-scale insights into the oxidation of aluminium", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, no. 3, pp. 2230-2235, 2018. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b17224>
- [17] R. S. Ganesh *et al.*, "Influence of Al doping on the structural, morphological, optical, and gas sensing properties of ZnO nanorods", *J. Alloys Compd.*, vol. 698, pp. 555-564, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.12.187>