



## กลไกทางเคมีไฟฟ้าของฟิล์ม $V_2O_5$ ในการเก็บไอออน $Zn^{2+}$ ในระบบ แบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน

### Electrochemical Mechanism of $V_2O_5$ Film on Storing $Zn^{2+}$ Ions in Zn-Ion Battery System

สุรรัตน์ ตรีโอสถ<sup>1</sup> อูทิศ ภัควัน<sup>2</sup> พาวินี กลางท่าไค<sup>2</sup> และ สมัคร์ พิमानแพง<sup>1\*</sup>

Sureerat Triosod<sup>1</sup> Authit Phakkhawan<sup>2</sup> Pawinee Klangtakai<sup>2</sup> and Samuk Pimampang<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ กรุงเทพมหานคร 10110

<sup>2</sup>สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น จังหวัดขอนแก่น 40002

<sup>1</sup>Department of Physics, Faculty of Science, Srinakarinwirot University, Bangkok, 10110, Thailand

<sup>2</sup>Department of Physics, Faculty of Science, Khon Kaen University, Khon Kaen, 40002, Thailand

\*Corresponding Author, E-mail: samuk@g.swu.ac.th

Received: 27 April 2022 | Revised: 6 July 2022 | Accepted: 20 July 2022

#### บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาลักษณะพื้นฐานของผง  $V_2O_5$  ที่ซื้อมาจากบริษัทซิกมา-แอลดริช (Sigma-Aldrich) ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าอนุภาค  $V_2O_5$  มีลักษณะเรียวยาว โดยมีความยาวประมาณ 1.05 ไมโครเมตร และความกว้างประมาณ 0.28 ไมโครเมตร ผลการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผง  $V_2O_5$  บ่งชี้ว่าอนุภาค  $V_2O_5$  มีโครงสร้างแบบออร์โธโรมบิก เมื่อทำการเคลือบผง  $V_2O_5$  บนแผ่นนิกเกิลโฟมและทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าด้วยกระบวนการไซคลิกโวลแทมเมตรีจะเกิดพีคออกซิเดชันและรีดักชันอย่างชัดเจน และค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะ (Capacity) ของฟิล์ม  $V_2O_5$  จากการอัดและคายประจุไฟฟ้ามี่ค่าประมาณ  $47.86 \text{ mAh g}^{-1}$  ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า  $50 \text{ mA g}^{-1}$  ผลการเปลี่ยนแปลง ปริมาณของธาตุบนฟิล์ม  $V_2O_5$  ที่สถานะอัดและ สถานะคายประจุไฟฟ้า บ่งชี้ว่าที่สถานะอัด/สถานะคายประจุไฟฟ้าจะทำให้ไอออน  $Zn^{2+}$  เคลื่อนที่ ออกจาก/เคลื่อนที่เข้าไปใน ฟิล์ม  $V_2O_5$  ตามลำดับ

#### ABSTRACT

In this research, we characterized the morphology of  $V_2O_5$  particles purchased from Sigma- Aldrich by scanning electron microscopy (SEM). The  $V_2O_5$  particles have a rod- like structure with a length and width of about  $1.05 \mu\text{m}$  and  $0.28 \mu\text{m}$ , respectively. X- ray diffraction spectrum of  $V_2O_5$  powder indicates the orthorhombic  $V_2O_5$  structure. The electrochemical property of the  $V_2O_5$  film coated on Ni foam was tested by cyclic voltammetry (CV), and the oxidation and reduction peaks were clearly observed. The capacity of the Zn-ion battery based on the  $V_2O_5$  cathode is  $47.86 \text{ mAh g}^{-1}$  under the current density of  $50 \text{ mA g}^{-1}$ .

EDX mapping analysis suggests that the charging/discharging processes would extract/insert the  $Zn^{2+}$  out/in the  $V_2O_5$  film, respectively.

**คำสำคัญ:** แบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน  $V_2O_5$  การอัดและการคายประจุ

**Keywords:** Zn-ion Battery,  $V_2O_5$ , Charge/Discharge

## บทนำ

ในปัจจุบันแบตเตอรี่ชนิดลิเทียม-ไอออน (Li-ion battery) ถูกใช้งานอย่างแพร่หลายในอุปกรณ์ไฟฟ้าแบบพกพา เพราะว่าแบตเตอรี่ชนิดลิเทียม-ไอออนมีความเสถียรขนาดเล็ก สามารถพกพาได้สะดวก มีพลังงานและกำลังที่สูง และมีระยะเวลาการคายประจุที่ยาวนาน (Kim et al., 2020) แต่อย่างไรก็ตามสารอิเล็กโทรไลต์ในระบบแบตเตอรี่ชนิดลิเทียม-ไอออนสามารถติดไฟได้ง่ายและธาตุลิเทียมเป็นธาตุที่หายากและมีราคาแพง ด้วยข้อจำกัดเหล่านี้จึงเกิดเป็นแรงผลักดันให้มีการคิดค้นแบตเตอรี่ที่มีความปลอดภัยสูงมากขึ้น สารตั้งต้นมีปริมาณมาก หาง่ายและราคาถูก

แบตเตอรี่แบบน้ำ (Aqueous rechargeable batteries) ได้ถูกนำเสนอหลากหลายชนิด เช่น  $Mn^{2+}$   $Zn^{2+}$  หรือ  $Al^{3+}$  ซึ่งไม่มีการใช้สารอินทรีย์เป็นอิเล็กโทรไลต์ มีผลช่วยให้เกิดความปลอดภัยสูง มีราคาถูกและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมมากกว่าแบตเตอรี่ชนิดลิเทียม-ไอออน โดยในกลุ่มแบตเตอรี่แบบน้ำเหล่านี้ แบตเตอรี่ระบบโลหะสังกะสี-ไอออน (Zn-ion batteries, ZIBs) ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากเนื่องจากมีค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะที่สูงประมาณ  $417.5 \text{ mAh g}^{-1}$  ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า  $0.2 \text{ A g}^{-1}$  และยังมีค่าความหนาแน่นของพลังงานสูงประมาณ  $7139 \text{ Wh kg}^{-1}$  ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า  $10 \text{ A g}^{-1}$  (Qiu et al., 2020) ดังนั้นแบตเตอรี่ระบบโลหะสังกะสี-ไอออนจึงเหมาะสำหรับใช้สร้างสถานีแบตเตอรี่ (Battery station) สำหรับการกักเก็บพลังงานปริมาณมากๆ แบบประจำที่ นอกจากนี้แบตเตอรี่ระบบโลหะสังกะสี-ไอออนมีข้อเด่นอีกหลายประการ เช่น มีราคาถูก ไม่เป็นพิษ และมีความเสถียรในน้ำมากกว่าธาตุลิเทียมหรือโซเดียม ในสถานะที่เป็นกรดอ่อนๆ pH ประมาณ 4-6 โลหะสังกะสี ( $Zn$ ) จะเปลี่ยนเป็น  $Zn^{2+}$  และสามารถรีดิวซ์เป็น  $Zn$  บริสุทธิ์ได้ (Ding et al., 2018)

สำหรับขั้วบวกของแบตเตอรี่ระบบโลหะสังกะสี-ไอออน มีการนำโลหะออกไซด์หลายชนิดมาประยุกต์ใช้งาน เช่น  $VO_2$   $MnO_2$   $VS_2$   $ZnMn_2O_4$  หรือ  $V_2O_5$  (Li et al., 2019; Zhang et al., 2017; Jiao et al., 2020; Wu et al., 2017 and Hu et al., 2017) โดยสาร  $V_2O_5$  ได้รับความนิยมอย่างมากในการประดิษฐ์เป็นขั้วบวกของแบตเตอรี่โลหะสังกะสี-ไอออนเพราะว่าให้ค่าความหนาแน่นกำลังและความหนาแน่นพลังงานที่สูง ในเชิงทฤษฎีได้ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะ สูงประมาณ  $589 \text{ mAh g}^{-1}$  (Hu et al., 2017) ตัวอย่างงานวิจัยที่ใช้สาร  $V_2O_5$  เป็นขั้วบวกในระบบแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน เช่น Zhang และคณะ (2018) ได้ใช้สาร  $V_2O_5$  เป็นขั้วแคโทดและใช้สารอิเล็กโทรไลต์  $3 \text{ M Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  ได้ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะสูงประมาณ  $470 \text{ mAh g}^{-1}$  ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า  $0.2 \text{ A g}^{-1}$  และหลังทำการอัดคายประจุไฟฟ้าเป็นจำนวน 4,000 รอบ ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า  $5 \text{ A g}^{-1}$  ยังคงค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะสูงประมาณ 91.1% ของค่าเริ่มต้น Qin และคณะ (2019) ได้เตรียมอนุภาค  $V_2O_5$  ที่มีลักษณะเป็นทรงกลมกลวงจากสาร  $NH_4VO_3$  ละลายในเอทานอล 40 มิลลิลิตร และกรดไนตริก 1 มิลลิลิตร และเผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 2 ชั่วโมง ภายใต้สภาวะสูญญากาศ พวกเขาได้  $V_2O_5$  แบบทรงกลมกลวงและค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะที่สูงประมาณ  $132 \text{ mAh g}^{-1}$  ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า  $10 \text{ A g}^{-1}$  และสามารถคงค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะประมาณ 82.5% ของค่าเริ่มต้นหลังจากการอัดคายประจุไฟฟ้าเป็นจำนวน 600 รอบ Alfaruqi และคณะ (2017) ใช้สาร  $LiV_3O_8$  เป็นขั้วแคโทด ผลการวัด CV ที่อัตราสแกน (Scan rate)  $0.5 \text{ mV s}^{-1}$  และความต่างศักย์ไฟฟ้าระหว่าง  $0.6 - 1.2 \text{ V}$  เกิดพีครีดักชันที่  $0.79$  และ  $1.1 \text{ V}$  และเกิดพีคออกซิเดชัน ที่  $0.8$  และ  $0.65 \text{ V}$  ได้ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะประมาณ  $250 \text{ mAh g}^{-1}$  และค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะคงเหลือ

ประมาณ  $133 \text{ mA g}^{-1}$  หลังการอัดและคายประจุไฟฟ้าเป็นจำนวน 65 รอบ

ดังนั้นในโครงการวิจัยนี้ผู้วิจัยสนใจศึกษาผลของการใช้สาร  $\text{V}_2\text{O}_5$  สำหรับเป็นขั้วแคโทดในระบบแบตเตอรี่ชนิดสังกะสี-ไอออน โดยจะศึกษาลักษณะทางกายภาพและโครงสร้างผลึกของสาร  $\text{V}_2\text{O}_5$  ด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy, SEM) ด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscopy, TEM) ด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านกำลังขยายสูง (High-Resolution Transmission Electron Microscopy, HR-TEM) ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนเฉพาะจุด (Selected area electron diffraction, SAED) และเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction, XRD) และศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของขั้วแคโทด  $\text{V}_2\text{O}_5$  ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี (Cyclic voltammetry, CV) เทคนิคการอัด-คายประจุ (Galvanostatic charge-discharge, GCD) และเพื่อให้เข้าใจกลไกในกระบวนการอัดและคายประจุไฟฟ้าของสาร  $\text{V}_2\text{O}_5$  ผู้วิจัยจะทำการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงปริมาณธาตุในฟิล์ม  $\text{V}_2\text{O}_5$  จาก 4 สถานะ คือ 1) ฟิล์ม  $\text{V}_2\text{O}_5$  ปกติ 2) ฟิล์ม  $\text{V}_2\text{O}_5$  ที่แช่ในสารอิเล็กโทรไลต์ 3) ฟิล์ม  $\text{V}_2\text{O}_5$  ที่จบบัที่สถานะอัดประจุที่ศักย์ไฟฟ้า 1.5 V และ 4) ฟิล์ม  $\text{V}_2\text{O}_5$  ที่จบบัที่สถานะคายประจุที่ศักย์ไฟฟ้า 0.3 V ด้วยเทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (Energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX) นอกจากนี้ผู้วิจัยได้ทำการทดสอบความเสถียรของแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน ที่ใช้ขั้วบวกจากฟิล์ม  $\text{V}_2\text{O}_5$  และสารอิเล็กโทรไลต์ 2M  $\text{ZnSO}_4$  เป็นจำนวน 100 รอบ

## วิธีการดำเนินงานวิจัย

### 1. การเตรียมขั้วลบ Zn

ขั้วลบหรือขั้วแอโนด (Anode) ของแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน ใช้แผ่นโลหะสังกะสี (Metallic zinc) ที่หนาประมาณ 0.5 มิลลิเมตร ขนาด 2 X 3 ตารางเซนติเมตร ก่อนการทดสอบทำความสะอาดแผ่นโลหะสังกะสีด้วยการ

ขัดและล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน (Deionized water, DI) และสั่นในเครื่องอัลตราโซนิกเป็นระยะเวลา 10 นาที

### 2. การเตรียมขั้วบวก $\text{V}_2\text{O}_5$

นำสาร  $\text{V}_2\text{O}_5$  (Sigma-Aldrich, ความบริสุทธิ์ 98%) ปริมาณ 0.120 กรัม ผสมเข้ากับผงคาร์บอนแบล็ค (Carbon Black, CB) ปริมาณ 0.015 กรัม และสารโพลีไวนิลิดีนฟลูออไรด์ (Polyvinylidene difluoride, PVDF) (Sigma-Aldrich, ความบริสุทธิ์ 99%) ปริมาณ 0.015 กรัม คิดเป็นอัตราส่วน 80:10:10 โดยน้ำหนัก นำสารทั้งหมดใส่ไปในภาชนะสำหรับผสมสารแล้วเติมสารละลาย 1-เมทิล-2-ไพโรลิโดน (1-Methyl-2-pyrrolidone, NMP, Sigma-Aldrich, ความบริสุทธิ์ 99%) ปริมาณ 0.7 มิลลิลิตร จากนั้นนำไปผสมด้วยเครื่องบอลมิลล์ (KT-6808 MINI-TUMBLER, ประเทศจีน) เป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมง จะได้สารผสมมีลักษณะเหนียวคล้ายกาวข้น จากนั้นทำการตักนิกเกิลโพลีเมอร์ให้มีขนาด  $2 \times 1$  ตารางเซนติเมตร และนำไปขังน้ำหนัก ทำการหยดสารผสมนี้ลงบนแผ่นนิกเกิลโพลีเมอร์ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ทำการอัดด้วยแรง 1,500 นิวตัน แล้วนำไปขังน้ำหนักอีกรอบเพื่อหาน้ำหนักสารที่ใช้ จะได้ฟิล์ม  $\text{V}_2\text{O}_5$  สำหรับใช้เป็นขั้วบวกในระบบแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน

### 3. การเตรียมสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 2M $\text{ZnSO}_4$

สารละลาย 2M  $\text{ZnSO}_4$  เตรียมโดยใช้สาร  $\text{ZnSO}_4$  (OReC New Zeland, ความบริสุทธิ์ 99.5%) จำนวน 11.502 กรัม ละลายในน้ำ DI 20 มิลลิลิตร จากนั้นนำไปปั่นให้สาร  $\text{ZnSO}_4$  ละลายเป็นสารเนื้อเดียวกับน้ำ DI ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 30 นาที

### 4. การทดสอบสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของฟิล์ม $\text{V}_2\text{O}_5$

ลักษณะทางกายภาพของอนุภาค  $\text{V}_2\text{O}_5$  และฟิล์ม  $\text{V}_2\text{O}_5$  จะถูกทดสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM, ยี่ห้อ LEO รุ่น 1450VP) ปริมาณของธาตุบนฟิล์ม  $\text{V}_2\text{O}_5$  ทั้ง 4 สถานะ จะถูกตรวจสอบด้วยเทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (EDX, ยี่ห้อ LEO รุ่น 1450VP) ขนาดและลักษณะผลึกของอนุภาค  $\text{V}_2\text{O}_5$  จะถูกทดสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM,

ยี่ห้อ FEI, รุ่น TECNAI G<sup>2</sup> 20) โครงสร้างผลึกของอนุภาค  $V_2O_5$  และฟิล์ม  $V_2O_5$  จะถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD, ยี่ห้อ PANalytical รุ่น EMPYREAN) การเกิดปฏิกิริยาเคมีของฟิล์ม  $V_2O_5$  ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 2M  $ZnSO_4$  จะทดสอบด้วยกระบวนการไซคลิกโวลแทมเมตรี (CV,  $\mu$ AUTOLAB Type 3) ที่ค่าอัตราการสแกน (Scan rate) คือ 0.2 0.4 0.6 0.8 และ  $1.0 \text{ mV s}^{-1}$  และค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะของเซลล์แบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนที่ใช้ฟิล์ม  $V_2O_5$  เป็นขั้วบวกแผ่นโลหะสังกะสีเป็นขั้วลบ และสารละลาย 2M  $ZnSO_4$  เป็นอิเล็กโทรไลต์ จะถูกวัดด้วยเทคนิคการอัด-คายประจุ (GCD,  $\mu$ AUTOLAB Type 3) ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า คือ 50 100 200 300 และ  $500 \text{ mA g}^{-1}$

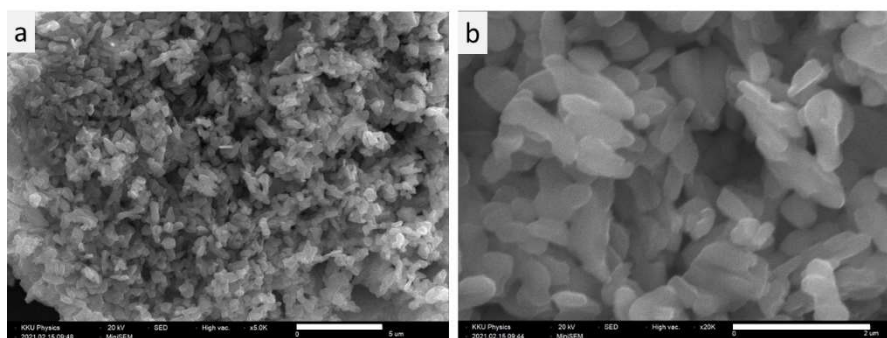
### ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

#### 1. สมบัติทางกายภาพของอนุภาค $V_2O_5$

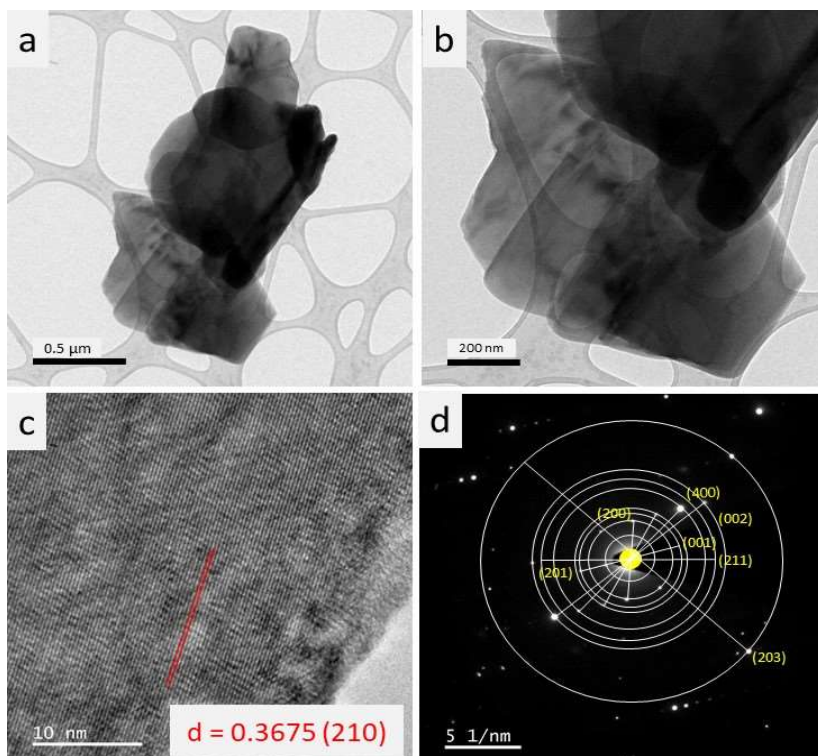
ลักษณะทางกายภาพของอนุภาค  $V_2O_5$  ที่ซื้อจากบริษัท Sigma-Aldrich ถูกตรวจสอบด้วยเทคนิค SEM ดังแสดงในรูปที่ 1 จะเห็นว่าลักษณะสัณฐานของผง  $V_2O_5$  มีลักษณะเป็นเม็ดเรียวยาว ภาพกำลังขยายสูงในรูปที่ 1(b) ขนาดผง  $V_2O_5$  มีความยาวประมาณ  $1.05 \mu\text{m}$  และความกว้างประมาณ  $0.28 \mu\text{m}$  ผลการวิเคราะห์ธาตุด้วยเทคนิค EDX ของอนุภาค  $V_2O_5$  มีธาตุวานาเดียม (Vanadium, V) ปริมาณ 54.27 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (หรือ 27.15 เปอร์เซ็นต์โดยอะตอม) และออกซิเจน (Oxygen, O) ปริมาณ 45.73 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (หรือ 72.85 เปอร์เซ็นต์โดยอะตอม) ซึ่งคิดเป็นสัดส่วนของ V : O คือ 2.00 : 5.37 โดยปริมาณอะตอม ซึ่งใกล้เคียงกับสูตรทางเคมีของสาร  $V_2O_5$  ที่ได้รับแจ้งจากบริษัท Sigma-Aldrich

ขนาดและลักษณะผลึกของอนุภาค  $V_2O_5$  ถูกวิเคราะห์เพิ่มเติมด้วยเทคนิค TEM ดังรูปที่ 2(a) และ 2(b) จะเห็นว่าอนุภาคมีรูปร่างไม่เป็นเรขาคณิตที่ชัดเจน มีขนาดความกว้างประมาณ 0.813 ไมโครเมตร และความยาวประมาณ 1.65 ไมโครเมตร ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านกำลังขยายสูงในรูปที่ 2(c) พบระยะห่างระหว่างแลตทิซเท่ากับ 0.3675 นาโนเมตร ซึ่งตรงกับระนาบ (2 1 0) ของสาร  $V_2O_5$  (JCPDS 00-009-0387) และผลของ SAED ของอนุภาค  $V_2O_5$  จะพบรูปแบบการเลี้ยวเบนของลำอิเล็กตรอนดังรูปที่ 2(d) ซึ่งมีระยะห่างระหว่างระนาบเป็น 5.11 4.21 3.82 2.84 2.46 2.22 และ 1.41 อังสตรอม สอดคล้องกับระนาบ (2 0 0) (0 0 1) (2 0 1) (4 0 0) (2 1 1) (0 0 2) และ (2 0 3) ของสาร  $V_2O_5$  (JCPDS 00-009-0387) ตามลำดับ

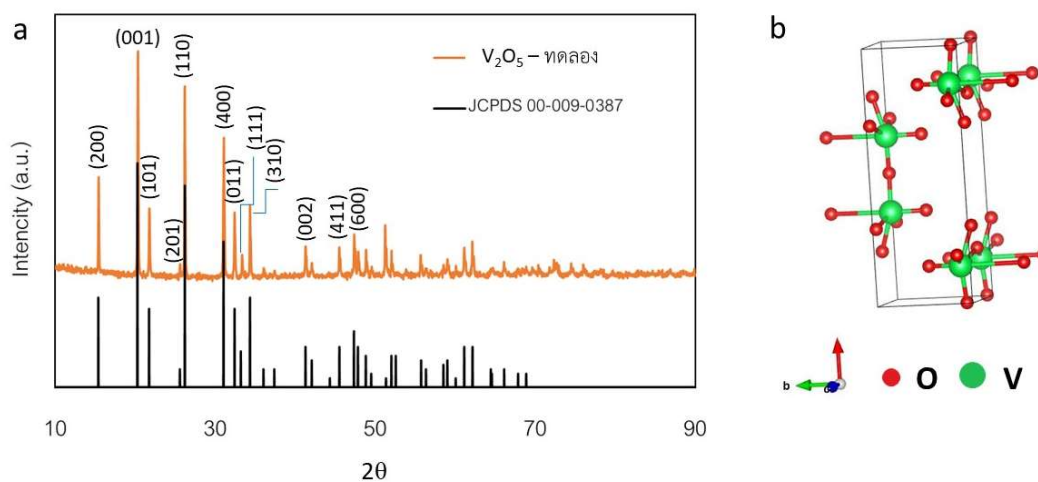
นอกจากนี้โครงสร้างผลึกของอนุภาค  $V_2O_5$  ถูกตรวจสอบด้วยเทคนิค XRD ดังแสดงในรูปที่ 3(a) ปรากฏตำแหน่งพีคการเลี้ยวที่มุม  $2\theta$  เท่ากับ  $15.37^\circ$   $20.26^\circ$   $21.71^\circ$   $25.58^\circ$   $26.19^\circ$   $31.03^\circ$   $32.41^\circ$   $33.32^\circ$   $34.33^\circ$   $41.29^\circ$   $45.49^\circ$  และ  $47.84^\circ$  ซึ่งตรงกับตำแหน่งระนาบ (2 0 0) (0 0 1) (1 0 1) (2 0 1) (1 1 0) (4 0 0) (0 1 1) (1 1 1) (3 0 1) (0 0 2) (4 1 1) และ (6 0 0) ของสาร  $V_2O_5$  (JCPDS 00-009-0387) ซึ่งมีโครงสร้างแบบออร์โธโรมบิก (Orthorhombic) ดังแสดงในรูปที่ 3(b) จะเห็นว่าผลของ HR-TEM SAED และ XRD ระบุตรงกันว่าอนุภาค  $V_2O_5$  จากบริษัท Sigma-Aldrich มีโครงสร้างแบบออร์โธโรมบิก



รูปที่ 1 ภาพถ่าย SEM ของอนุภาค  $V_2O_5$  (a) ที่กำลังขยายต่ำ (x5K) และ (b) กำลังขยายสูง (x20K)



รูปที่ 2 (a) ภาพถ่าย TEM ของอนุภาค  $V_2O_5$  ที่กำลังขยายต่ำ (b) ภาพถ่าย TEM ของอนุภาค  $V_2O_5$  ที่กำลังขยายสูง (c) ภาพถ่าย HR-TEM ของอนุภาค  $V_2O_5$  และ (d) ภาพ SAED ของอนุภาค  $V_2O_5$



รูปที่ 3 (a) ผลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาค  $V_2O_5$  เปรียบเทียบกับค่ามาตรฐาน และ (b) โครงสร้างผลึกแบบออร์โทโรมบิกของสาร  $V_2O_5$

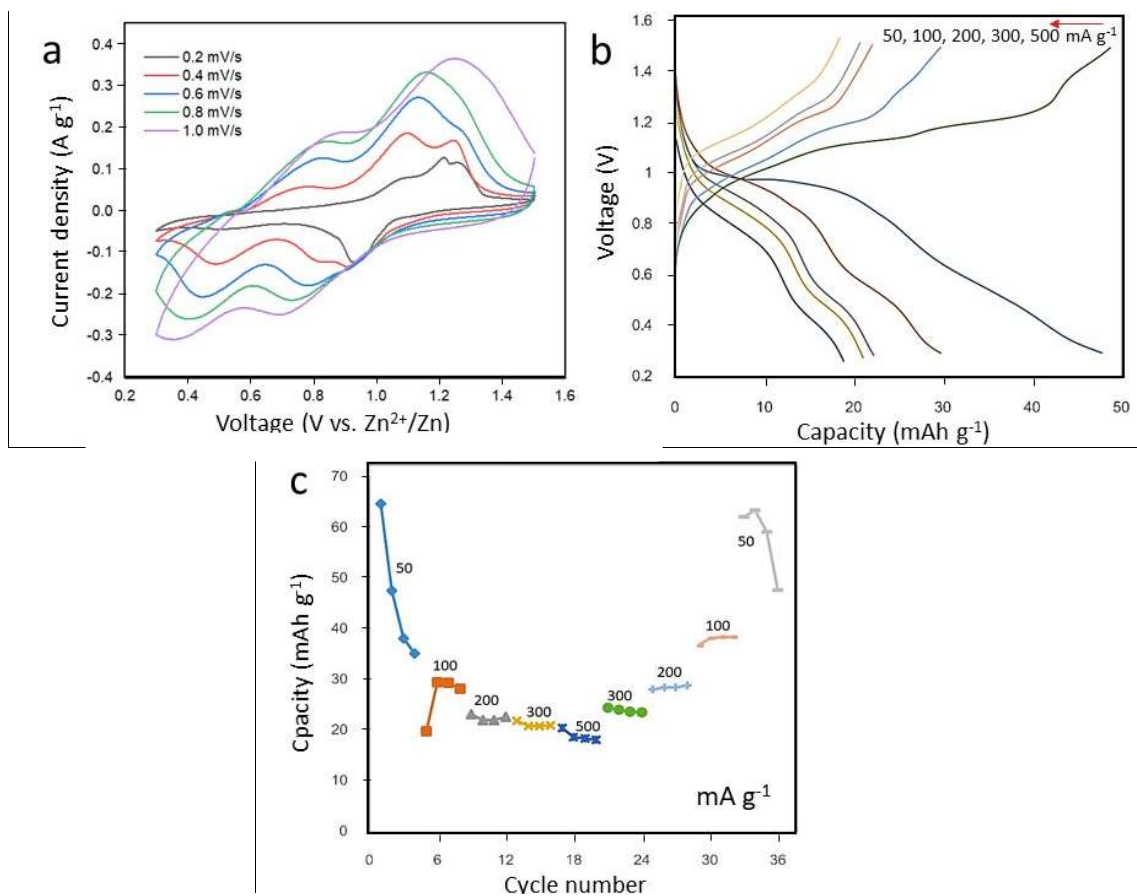
#### 4.2 สมบัติทางเคมีไฟฟ้าของฟิล์ม $V_2O_5$

ฟิล์ม  $V_2O_5$  ที่เตรียมจากการผสมอนุภาค  $V_2O_5$  CB และ PVDF เคลือบบนแผ่นนิกเกิลโพลีเม ถูกทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิค CV ที่อัตราการสแกน คือ 0.2 0.4 0.6 0.8 และ  $1.0 \text{ mV s}^{-1}$  ในสารอิเล็กโทรไลต์  $2M \text{ ZnSO}_4$  ได้ผลดังรูปที่ 4(a) โดยกราฟ CV ของฟิล์ม  $V_2O_5$  เกิดฟิสิกออกซิเดชันและรีดักชันอย่างชัดเจน โดยที่อัตราการสแกน

$0.2 \text{ mV s}^{-1}$  เกิดฟิสิกรีดักชันที่  $1.24 \text{ V}$  และเกิดฟิสิกออกซิเดชันที่  $0.94 \text{ V}$  แต่เมื่อเพิ่มค่าอัตราการสแกนเป็น 0.4 0.6 0.8 และ  $1 \text{ mV s}^{-1}$  จะเกิดฟิสิกรีดักชันและฟิสิกออกซิเดชันจำนวน 2 คู่ ดังรูปที่ 4(a) และการเพิ่มอัตราการสแกนทำให้ฟิสิกออกซิเดชันขยับไปที่ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่สูงขึ้น และฟิสิกรีดักชันขยับไปยังค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ต่ำลง นอกจากนี้ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะของฟิล์ม  $V_2O_5$  ถูกวิเคราะห์เพิ่มเติม

ด้วยเทคนิค GCD ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจาก 50-500  $\text{mA g}^{-1}$  ได้ผลการทดลองดังรูปที่ 4(b) จะเห็นว่าค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะมีค่าเท่ากับ 47.86 29.81 22.28 21.08 และ 18.89  $\text{mAh g}^{-1}$  ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 50 100 200 300 และ 500  $\text{mA g}^{-1}$  ตามลำดับ โดยที่ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะเป็นการคำนวณเทียบกับน้ำหนักของสารที่เคลือบบนแผ่นนิเกิลไฮดรอกไซด์ Hu และคณะ (2017) ที่ใช้  $\text{V}_2\text{O}_5$  เป็นขั้วบวก พวกเขาได้ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะสูงสุดประมาณ 242  $\text{mAh g}^{-1}$  จากภาพที่ 4(c) พบว่าในตอนเริ่มต้นของการอัดและคายประจุไฟฟ้าที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 50  $\text{mA g}^{-1}$  มีค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะเท่ากับ 64.97  $\text{mAh g}^{-1}$  และลดลงอย่างรวดเร็วเป็น 35.38  $\text{mAh g}^{-1}$  หลังการอัดและคายประจุไฟฟ้าจำนวน 4 รอบ และค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะจะลดลงอีกเล็กน้อยที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้นเป็น 100 200 300 และ 500  $\text{mA g}^{-1}$  แต่เมื่อทำการลดค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่จ่ายให้กับระบบแบตเตอรี่สังกะสี-

ไอออน พบว่าค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ โดยเมื่อลดความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าถึง 50  $\text{mA g}^{-1}$  ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะจะอยู่ประมาณ 62.45 ถึง 48.02  $\text{mAh g}^{-1}$  ซึ่งต่ำกว่าค่าเริ่มต้นเล็กน้อย ดังเห็นในรูปที่ 4(c) เมื่อนำผลค่าความจุไฟฟ้าในงานนี้ เปรียบเทียบกับงานวิจัยของ Hu และคณะ (2017) ที่ใช้  $\text{V}_2\text{O}_5$  เป็นขั้วบวก พวกเขาได้ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะสูงสุดประมาณ 242  $\text{mAh g}^{-1}$  ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 50  $\text{mA g}^{-1}$  และเปรียบเทียบกับงานวิจัยของ Qin และคณะ (2019) ที่ใช้อุณหภูมิ  $\text{V}_2\text{O}_5$  แบบทรงกลมกลวง ได้ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะที่สูงประมาณ 132  $\text{mAh g}^{-1}$  ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 10  $\text{A g}^{-1}$  จะเห็นว่าค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะของงานวิจัยนี้มีค่าต่ำกว่าทั้งสองงาน อาจเป็นเพราะในงานวิจัยนี้วิธีการเตรียมฟิล์ม  $\text{V}_2\text{O}_5$  และคุณสมบัติของขั้วแอโนด และสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ต่างจากงานวิจัยทั้งสองงานจึงทำให้ได้ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะที่แตกต่าง



รูปที่ 4 (a) กราฟ CV ของฟิล์ม  $\text{V}_2\text{O}_5$  ที่อัตราการสแกนต่างๆ (b) กราฟ GCD ของฟิล์ม  $\text{V}_2\text{O}_5$  ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่างๆ และ (c) ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะต่อรอบของการอัดคายประจุไฟฟ้าที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่างๆ

ผลการวัดความเสถียรของแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนจากการอัดและคายประจุไฟฟ้าเป็นจำนวน 100 รอบ ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 200 mA g<sup>-1</sup> พบว่าได้ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะเริ่มต้นประมาณ 62.06 mAh g<sup>-1</sup> ดังรูปที่ 5(a) แต่ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะมีค่าเพิ่มขึ้นเป็น 99.00 mAh g<sup>-1</sup> หลังจากผ่านการอัดและคายประจุไฟฟ้าประมาณ 26 รอบ การเพิ่มขึ้นของค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะในช่วงนี้อาจเป็นผลมาจากการที่สารอิเล็กโทรไลต์สามารถซึมเข้าไปในฟิล์ม V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ได้มากขึ้น แต่ว่าเมื่อทำการอัดและคายประจุไฟฟ้ามากกว่า 26 รอบ ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะจะลดลงอย่างช้าๆ และหลังจากการอัดและคายประจุไฟฟ้าเป็นจำนวน 100 รอบ ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะคงเหลือประมาณ 46.06 mAh g<sup>-1</sup> ซึ่งคิดเป็น 74.29% ของค่าเริ่มต้น การลดลงของค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะเมื่อจำนวนรอบการอัดและคายประจุไฟฟ้ามากขึ้นน่าจะเป็นผลมาจากการเสื่อมหรือหลุดออกของฟิล์ม V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ซึ่งผู้วิจัยสังเกตพบว่าสีของสารละลายอิเล็กโทรไลต์เปลี่ยนจากสีใสเป็นสีดำเพิ่มมากขึ้นตามจำนวนรอบของการอัดและคายประจุไฟฟ้า

เพื่อให้เข้าใจหลักการเก็บไอออน Zn<sup>2+</sup> ของฟิล์ม V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> อย่างชัดเจน ผู้วิจัยได้ทำการทดสอบการเปลี่ยนแปลงปริมาณของธาตุบนฟิล์ม V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> จาก 4 สถานะที่แตกต่างกัน คือ 1) ฟิล์ม V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ปกติ 2) ฟิล์ม V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> แชนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO<sub>4</sub> 3) ฟิล์ม V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ที่จบบที่สถานะอัดประจุที่ความต่างศักย์ 1.5 V และ 4) ฟิล์ม V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ที่จบบที่สถานะคายประจุที่ความต่างศักย์ 0.3 V ด้วยเทคนิค EDX ดังรูปที่ 6 พบว่าฟิล์ม V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ปกติที่เตรียมได้ มีธาตุ V และ O ในปริมาณตามลำดับ และการกระจายตัวของธาตุ V และ O มีความสม่ำเสมอ แต่เมื่อทำการแช่ฟิล์ม V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ในสารละลาย 2M ZnSO<sub>4</sub> จะพบธาตุ Zn (0.5 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาณอะตอม) และ S (0.5 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาณอะตอม) เนื่องจากสารอิเล็กโทรไลต์ ZnSO<sub>4</sub> ยึดเกาะหรือแทรกเข้าไปในฟิล์ม

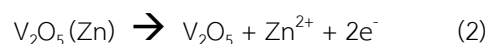
ในขณะที่ฟิล์ม V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ที่จบบที่สถานะอัดประจุที่ความต่างศักย์ 1.5 V พบว่าค่าร้อยละอะตอมของ Zn คือ 0.5 (At.%) สำหรับฟิล์ม V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ที่จบบที่สถานะการคายประจุที่ความต่างศักย์ 0.3 V มีร้อยละอะตอมของ Zn (5.5 At.%) เพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเมื่อเทียบกับฟิล์ม V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ที่จบบที่สถานะอัดประจุ และจากรูปที่ 6 การกระจายตัวของ Zn มีความสม่ำเสมอทั่วฟิล์มทุกเงื่อนไข

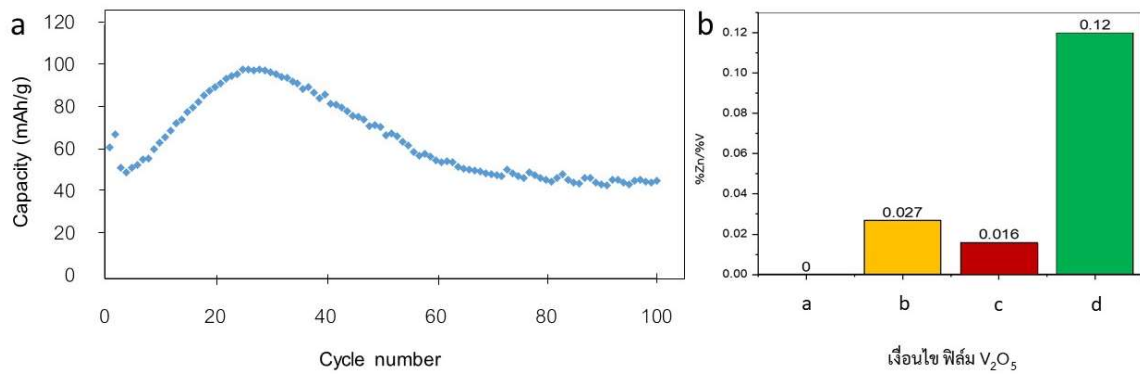
เพื่อให้เห็นการเปลี่ยนแปลงปริมาณธาตุ Zn อย่างชัดเจน เราได้ทำการหาสัดส่วนของเปอร์เซ็นต์ของธาตุ Zn ต่อเปอร์เซ็นต์ของธาตุ V (%Zn/%V) ที่แต่ละสถานะ ดังแสดงในรูปที่ 5b สัดส่วนเปอร์เซ็นต์สังกะสีต่อเปอร์เซ็นต์วาเนเดียมของฟิล์ม V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ที่สถานะปกติ นั้นเป็นศูนย์เพราะไม่มีธาตุ Zn แต่สำหรับฟิล์ม V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> แชนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ พบเปอร์เซ็นต์สังกะสีต่อเปอร์เซ็นต์วาเนเดียมมีค่าเท่ากับ 0.027 ซึ่งสูงกว่าของฟิล์ม V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ที่จบบที่สถานะอัดประจุ (0.016) เล็กน้อย ในขณะที่ฟิล์ม V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ที่จบบที่สถานะคายประจุไฟฟ้าที่ความต่างศักย์ 0.3 V มีค่าเปอร์เซ็นต์สังกะสีต่อเปอร์เซ็นต์วาเนเดียมที่สูงเท่ากับ 0.12 การเปลี่ยนแปลงสัดส่วนของเปอร์เซ็นต์สังกะสีต่อเปอร์เซ็นต์วาเนเดียมแสดงให้เห็นว่าไอออน Zn<sup>2+</sup> มีการเคลื่อนที่เข้าไปในฟิล์ม V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ที่สถานะการคายประจุไฟฟ้า แต่ไอออน Zn<sup>2+</sup> จะเคลื่อนที่ออกจากฟิล์ม V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ที่สถานะการอัดประจุไฟฟ้า เราสามารถสรุปการเปลี่ยนแปลงทางเคมีที่เกิดบนฟิล์ม V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ในช่วงการอัดและการคายประจุไฟฟ้า ได้ดังสมการที่ 1 และ 2 คือ

**ช่วงการคายประจุ :**

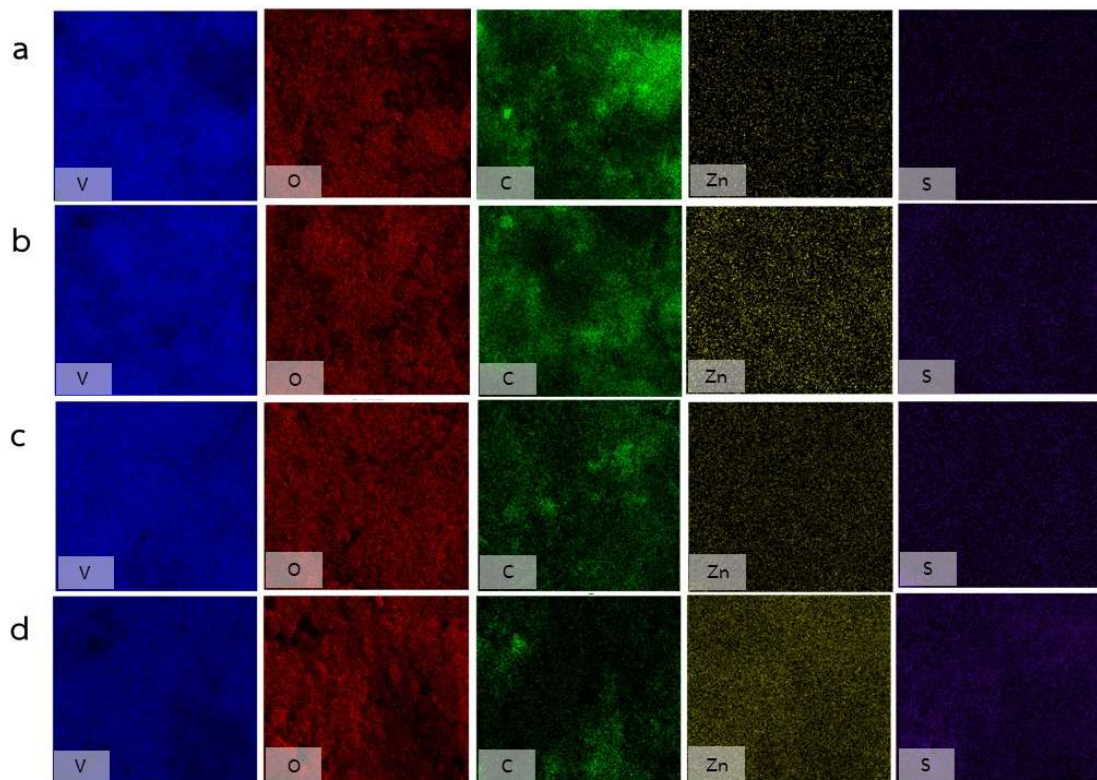


**ช่วงการอัดประจุ :**





รูปที่ 5 (a) ค่าความหนาแน่นความจุไฟฟ้าจำเพาะของแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน ทดสอบที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 200 mA  $g^{-1}$  เป็นจำนวน 100 รอบ (b) กราฟแท่งเปรียบเทียบสัดส่วนของเปอร์เซ็นต์ของธาตุ Zn ต่อ เปอร์เซ็นต์ของธาตุ V (%Zn/%V) ของฟิล์ม  $V_2O_5$  ที่ 4 เงื่อนไข ((a) ฟิล์ม  $V_2O_5$  ปกติ (b) ฟิล์ม  $V_2O_5$  แช่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์  $ZnSO_4$  (c) ฟิล์ม  $V_2O_5$  ที่จบบที่สถานะอัดประจุที่ความต่างศักย์ 1.5 V และ (d) ฟิล์ม  $V_2O_5$  ที่จบบที่สถานะคายประจุที่ความต่างศักย์ 0.3 V )



รูปที่ 6 ภาพถ่าย EDX mapping ของฟิล์ม  $V_2O_5$  ที่สถานะ (a) ฟิล์ม  $V_2O_5$  ปกติ (b) ฟิล์ม  $V_2O_5$  แช่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์  $ZnSO_4$  (c) ฟิล์ม  $V_2O_5$  ที่จบบที่สถานะอัดประจุที่ความต่างศักย์ 1.5 V และ (d) ฟิล์ม  $V_2O_5$  ที่จบบที่สถานะคายประจุที่ความต่างศักย์ 0.3 V

### สรุปการทดลอง

จากงานวิจัยนี้แสดงให้เห็นว่าอนุภาค  $V_2O_5$  สามารถนำมาประดิษฐ์เป็นฟิล์ม  $V_2O_5$  บนแผ่นนิกเกิลโพลิม และสามารถประยุกต์ใช้เป็นขั้วบวกในระบบแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนได้ โดยมีค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะสูงสุด

ประมาณ 99.00 mAh  $g^{-1}$  และมีความเสถียรที่ค่อนข้างดี สามารถคงค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะได้สูงถึง 74.29% ของค่าเริ่มต้น หลังผ่านกระบวนการอัดและคายประจุ ไฟฟ้าเป็นจำนวน 100 รอบ ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDX บ่งชี้ให้เห็นว่าช่วงการอัดประจุไฟฟ้าจะส่งผลให้อิออน  $Zn^{2+}$



เคลื่อนที่ออกจากฟิล์ม  $V_2O_5$  แต่ในขณะที่ช่วงการคายประจุไฟฟ้าจะส่งผลให้  $Zn^{2+}$  เคลื่อนที่เข้าไปในฟิล์ม  $V_2O_5$

### กิตติกรรมประกาศ

ผลงานนี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากศูนย์ความเป็นเลิศด้านฟิสิกส์ (Thailand Center of Excellence in Physics, ThEP) และทุนจากหน่วยบริหารและจัดการทุนด้านการพัฒนากำลังคน และทุนด้านการพัฒนาสถาบันอุดมศึกษา การวิจัยและการสร้างนวัตกรรม (รหัสโครงการ B05F640110) และมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ (รหัสโครงการ 586/2565) ผู้วิจัยขอขอบพระคุณเป็นอย่างยิ่ง

### เอกสารอ้างอิง

Alfaruqi, M.H., Mathew, V., Song, J., Kim, S., Islam, S., Pham, D.T., Jo, J., Kim, S., Baboo, J.P., Xiu, Z., Lee, K.S., Sun, Y.K. and Kim, J. (2017). Electrochemical Zinc Interaction in Lithium Vanadium Oxide: A High-Capacity Zinc-Ion Battery Cathode. *Chemistry of Materials* 29(4): 1684–1694.

Ding, J., Du, Z., Gu, L., Li, B., Wang, L., Wang, S., Gong, Y. and Yang, S. (2018). Ultrafast  $Zn^{2+}$  Intercalation and Deintercalation in Vanadium Dioxide. *Advanced Materials* 30(26): (1-6).

Hu, P., Yan, M., Zhu, T., Wang, X., Wei, X., Li, J., Zhou, L., Li, Z., Chen, L. and Mai, L. (2017).  $Zn/V_2O_5$  Aqueous Hybrid-Ion Battery with High Voltage Platform and Long Cycle Life. *ACS Applied Materials & Interfaces* 9(49): 42717–42722.

Hu, P., Zhu, T., Wang, X., Wei, X., Yan, M., Li, J., Luo, W., Yang, W., Zhang, W., Zhou, L., Zhou, Z. and Mai, L. (2018). Highly Durable  $Na_2V_6O_{16} \cdot 1.63H_2O$  Nanowire Cathode for Aqueous Zinc-Ion Battery. *Nano Letters* 18(3): 1758–1763.

Jiang, H., Zhang, Y., Zhenghui, J., Xu, L., Zheng, J., Gao, Z., Hu, T. and Meng, C. (2019). Facile Hydrothermal Synthesis and Electrochemical Properties of  $(NH_4)_2V_{10}O_{25} \cdot 8H_2O$  Nanobelts for High-Performance Aqueous Zinc Ion Batteries. *Electrochimica Acta* 332: 1-24.

Jiao, T., Yang, Q., Wu, S., Wang, Z., Chen, D., Shen, D., Liu, B., Chend, J., Li, H., Ma, L., Zhi, C. and Zhang, W. (2020). Binder-Free Hierarchical  $VS_2$  Electrodes for High Performance Aqueous Zn Ion Batteries towards Commercial Level Mass Loading. *Journal of Materials Chemistry A* 7(27): 16330-16338.

Kim, H.J., Krishna, T., Zeb, K., Rajangam, V., Gopi, C.V.V.M., Sambasivam, S., Raghavendra, K.V.G. and Obaidat, I.M. (2020). A Comprehensive Review of Li-Ion Battery Materials and Their Recycling Techniques. *Electronics* 9(7): 1-44.

Konarov, A., Voronina, A., Jo, J.H., Bakenov, Z., Sun Y.K. and Myung, S.T. (2018). Present and Future Perspective on Electrode Materials for Rechargeable Zinc-Ion Batteries. *ACS Energy Letters* 3(10): 2620-2640.

Li, N., Li, G., Li, G., Yang, H., Qin, G., Sun, X., Li, F. and Cheng, H.M. (2020). Bi-Cation Electrolyte for a 1.7 V Aqueous Zn Ion Battery. *ACS Applied Materials & Interface* 12(12): 13790–13796.

Li, Y., Wang, S., Salvador, J.R., Wu, J., Liu, J., Yang, W., Yang, J., Zhang, W., Liu, J., and Yang, J. (2019). Reaction Mechanisms for Long-Life Rechargeable Zn/  $MnO_2$  Batteries. *Chemistry of Materials* 31(6): 2036-2047.

- Li, Z., Ganapathy, S., Xu, Y., Zhou, Z., Sarilar, M. and Wagemaker, M. (2019). Mechanistic Insight into the Electrochemical Performance of Zn/VO<sub>2</sub> Batteries with an Aqueous ZnSO<sub>4</sub> Electrolyte *Advanced Science News* 9(22): (1-10).
- Qin, H., Chen, L., Wang, L., Chen, X. and Zhanhong Yang. (2019). V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Hollow Spheres as High Rate and Long Life Cathode for Aqueous Rechargeable Zinc Ion Batteries. *Electrochimica Acta* 306: 307-316.
- Qiu, N., Yang, Z., Wang, Y., Zhu, Y. and Liu, W. (2020). A High- Power and Long- Life Aqueous Rechargeable Zn- Ion Battery Based on Hierarchically Porous Sodium Vanadate. *Chemical Communications* 64: 1-7.
- Wu, X., Xiang, Y., Peng, Q., Wu, X., Li, Y., Tang, F., Song, R., Liu, Z., He, Z. and Wu, X. (2017). A Green- Low- Cost Rechargeable Aqueous Zinc- Ion Battery Using Hollow Porous Spinel ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as the Cathode Material. *Journal of Materials Chemistry A* 5(34): 17990-17997.
- Xu, L., Zhang, Y., Jiang, H., Zheng, J., Dong, X., Hu, T. and Meng, C. (2020). Facile Hydrothermal Synthesis and Electrochemical Properties of (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>V<sub>6</sub>O<sub>16</sub> Nanobelts for Aqueous Rechargeable Zinc Ion Batteries. *Colloids and Surface A : Physicochemical and Engineering Aspects* 593: (1-9).
- Yuksel, R., Buyukcakil, O., Won, K.S., and Ruoff, R.S. (2020). Metal- Organic Framework Integrated Anodes for Aqueous Zinc- Ion Batteries. *Advanced Energy Materials* 10(16): 1904215.
- Zhang, N., Cheng, F., Liu, J., Wang, L., Long, X., Li, F. and Chen, J. (2017). Rechargeable Aqueous Zinc-Manganese Dioxide Batteries with High Energy and Power Densities. *Nature Communications* 8(405): 1-9.
- Zhang, N., Dong, Y., Jia, M., Bian, X., Wang, Y., Qui, M., Xu, J., Liu, Y., Jiao, L. and Cheng, F. (2018). Rechargeable Aqueous Zn-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Battery with High Energy Density and Long Cycle Life. *ACS Energy Letters* 3(6): 1366-1372.
- Zhang, Y., Deng, S., Li, Y., Liu, B., Pan, G., Liu, Q., Wang, X., Xia, X. and Tu, J. (2020). Anchoring MnO<sub>2</sub> on Nitrogen-Doped Porous Carbon Nanosheets as Flexible Arrays Cathodes for Advanced Rechargeable Zn-MnO<sub>2</sub> Batteries. *Energy Storage Materials* 29: 52-59.

