

การเจือวานเนเดียมออกไซด์ด้วยทองแดงในชั้นแคโทดของแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน

ณัฐพันธุ์ สนั่นนาม¹ เลิศฤทธิ์ ลิ้มสุรัตน์¹ และ ไพลิน เกาตระการวิวัฒน์^{2*}

มหาวิทยาลัยบูรพา ถ.ลงหาดบางแสน ต.แสนสุข อ.เมือง จ.ชลบุรี 20131

* Corresponding Author: pailin@eng.buu.ac.th

¹ นักศึกษาปริญญาตรี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์

² ผู้ช่วยศาสตราจารย์ หน่วยวิจัยพัฒนาเทคโนโลยีและนวัตกรรมพลังงานทางเลือกเพื่อภาคอุตสาหกรรม คณะวิศวกรรมศาสตร์

ข้อมูลบทความ

บทคัดย่อ

ประวัติบทความ :

รับเพื่อพิจารณา : 20 พฤศจิกายน 2561

แก้ไข : 19 สิงหาคม 2562

ตอบรับ : 9 กันยายน 2562

คำสำคัญ :

วานเนเดียมออกไซด์ / แบตเตอรี่

ลิเทียมไอออน / ระบบกักเก็บ

พลังงาน / ทองแดง

งานวิจัยนี้ศึกษาการเตรียมวานเนเดียมออกไซด์เพื่อใช้เป็นชั้นแคโทดในแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนจากสารละลายแอมโมเนียมเมทาวานาเดท (NH_4VO_3) โดยเน้นศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิในการสังเคราะห์วานเนเดียมออกไซด์ ความหนาของฟิล์ม และอัตราส่วนการเจือทองแดงในวานเนเดียมออกไซด์ที่ส่งผลต่อความจุพลังงานและความเสถียรของฟิล์ม พบว่า ฟิล์มวานเนเดียมออกไซด์ซึ่งเตรียมที่อุณหภูมิ 300°C มีโครงสร้างที่เหมาะสม เนื่องจากมีความสามารถในการเก็บพลังงานสูง เมื่อความหนาของฟิล์มมากขึ้นทำให้ความสามารถในการเก็บพลังงานเพิ่มขึ้น และความหนาของฟิล์มที่มากกว่า 57 nm อาจทำให้การแพร่ไอออนภายในฟิล์มลดลง เมื่อเพิ่มปริมาณการเจือทองแดงที่อัตราส่วนเชิงโมล $\text{Cu}:\text{V}_2\text{O}_5$ เท่ากับ 0.06:1 จะทำให้เสถียรภาพของฟิล์มภายหลังการใช้งาน 25 รอบ สูงกว่าฟิล์มวานเนเดียมออกไซด์โดยมีค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะเท่ากับ 120 mAh g^{-1} ซึ่งมีค่ามากกว่าฟิล์มวานเนเดียมออกไซด์ถึง 1.6 เท่า

Cu-doped Vanadium Oxide as Cathode in Li-ion Battery

Natthapan Sanannam¹, Lerdrut Limsurut¹ and Pailin Ngaotrakanwivat^{2*}

Burapha University, Longhaad Bangsaen Road, Saensook, Mueang, ChonBuri 20131

* Corresponding Author: pailin@eng.buu.ac.th

¹ Bachelor Student, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering.

² Assistant Professor, Research Unit of Developing Technology and Innovation of Alternative Energy for Industries, Faculty of Engineering.

Article Info

Abstract

Article History:

Received: November 20, 2018

Revised: August 19, 2019

Accepted: September 9, 2019

Keywords:

Vanadium Oxide /

Lithium Battery /

Energy Storage / Copper

The present study investigated the preparation of vanadium oxide (V_2O_5) for use as a cathode of Li-ion battery through the synthesis from ammonium metavanadate (NH_4VO_3). Effects of annealing temperature, film thickness and mole ratio of Cu doped into vanadium oxide on selected properties of films were investigated. The results illustrated that vanadium oxide film annealed at 300°C had remarkable energy storage with high capacity, possibly due to specific structure that is suitable for energy storage. Larger film thickness of vanadium oxide resulted in a higher energy storage capacity. However, film thickness, which is greater than 57 nm may inhibit ion-diffusion into vanadium oxide film. Cu-doped vanadium oxide film at the molar ratio of 0.06:1 exhibited high initial capacity of 120 mAh.g⁻¹, and good stability at a current density of 400 mA.g⁻¹ after 25 charge-discharge cycles, while bare vanadium oxide film had 1.6-time lower specific charge capacity.

1. บทนำ

แบตเตอรี่ลิเทียมไอออนเป็นหนึ่งในทางเลือกของเทคโนโลยีการกักเก็บพลังงาน ซึ่งมีความหนาแน่นของพลังงานสูง (Energy density: $J \cdot m^{-3}$) ประสิทธิภาพการแปลงพลังงานสูง (Energy conversion efficiency) จึงถูกนำมาใช้กันอย่างแพร่หลายในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์แบบพกพา ยานพาหนะไฟฟ้า อย่างไรก็ตาม ความสามารถในการกักเก็บพลังงานหรือความจุของแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนยังมีอยู่อย่างจำกัด การพัฒนาความจุของแบตเตอรี่ จึงนิยามกันว่าหาวัสดุที่มีความความจุสูงและมีเสถียรภาพสูงเพื่อใช้เป็นขั้วแคโทด

V_2O_5 จัดเป็นหนึ่งในวัสดุทางเลือกที่ได้รับความสนใจ เพื่อใช้เป็นขั้วแคโทด เนื่องจากมีความจุจำเพาะ (Specific capacity: $Wh \cdot g^{-1}$) สูง สามารถอัดประจุลิเทียมไอออนเข้าได้ สักระยะได้ง่าย ความปลอดภัยสูงและต้นทุนการผลิตต่ำ [1] ความสามารถกักเก็บประจุลิเทียมไอออนในทางทฤษฎี มีความจุอยู่ที่ $294 \text{ mAh} \cdot g^{-1}$ ในช่วงแรงดันไฟฟ้า 2.0-4.0 V vs Li/Li^+ ซึ่งมีค่าสูงกว่าวัสดุแคโทดที่ใช้ในแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนในปัจจุบันถึง 2 เท่า เช่น $LiCoO_2$ ($140 \text{ mAh} \cdot g^{-1}$) และ $LiMn_2O_4$ ($148 \text{ mAh} \cdot g^{-1}$) [2] อย่างไรก็ตาม ในทางปฏิบัติ V_2O_5 ยังมีประสิทธิภาพไม่เพียงพอที่จะนำมาใช้ในแบตเตอรี่ เนื่องจากการแพร่ลิเทียมไอออนและการนำไฟฟ้าที่ต่ำ และโครงสร้างมีเสถียรภาพต่ำ จึงทำให้ประสิทธิภาพในการใช้งานต่ำและอายุการใช้งานสั้น [3] เพื่อเอาชนะข้อจำกัดเหล่านี้จึงจำเป็นต้องมีการวิจัยเพื่อปรับโครงสร้างของ V_2O_5 ให้มีสมบัติที่ดียิ่งขึ้น

การเจือ (Doping) ด้วยสารที่มีสมบัติทางไฟฟ้าที่ดี โดยอะตอมของสารเจือ (Dopant) จะเกิดการแทนที่หรือแทรกตัวภายใน V_2O_5 ทำให้เกิดเป็นวาเนเดียมไอออน (V^{4+}) ส่งผลต่อค่าการนำไฟฟ้าให้มีค่าใกล้เคียงกับโลหะ [4, 5] หนึ่งในโลหะที่มีสมบัติเหมาะสมในการเจือ คือ คอปเปอร์ (Cu) จัดเป็นโลหะที่นำมาใช้เป็นตัวนำทางไฟฟ้าอย่างแพร่หลาย เนื่องจากมีความสามารถในการนำไฟฟ้าสูง ราคาไม่แพง การเจือด้วยคอปเปอร์จึงเป็นทางเลือกที่น่าสนใจสำหรับนำมาเจือลงในฟิล์ม V_2O_5 [6]

นอกจากการปรับปรุงโครงสร้างของวัสดุแคโทดแล้วสมบัติการแพร่ลิเทียมไอออนและค่าการนำไฟฟ้าก็ยังส่งผลต่อประสิทธิภาพการเก็บพลังงานเช่นกัน ดังนั้นการเตรียมฟิล์มวัสดุแคโทดให้มีพื้นที่ผิวมากและความหนาของฟิล์มที่น้อยจะทำให้ค่าการแพร่ไอออนลิเทียมและค่าการนำไฟฟ้าสูงขึ้น [7]

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นศึกษาการเตรียมวัสดุแคโทดจาก V_2O_5 ร่วมกับ Cu ที่เหมาะสมสำหรับใช้เป็นวัสดุแคโทดของแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน

2. อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

2.1 การเตรียมฟิล์ม

ฟิล์มวาเนเดียมออกไซด์เตรียมโดยการหยดสารละลาย NH_4VO_3 ปริมาตร $40 \mu L/cm^2$ ลงบนกระจกอินเดียมทินออกไซด์ (Indium-tin oxide coated glass, ITO glass) โดยเตรียมสารละลาย NH_4VO_3 จากอนุภาค V_2O_5 5 mg ทำปฏิกิริยากับสารละลายแอมโมเนีย 25% (NH_3) 1 ml ผสมไว้ 1 วันจะได้สารละลาย NH_4VO_3 สีไม่มีสี จากนั้นนำกระจกที่เคลือบแล้วไปอบที่อุณหภูมิ 150, 300, 450 และ 600 °C

สำหรับการปรับความหนาของฟิล์มวาเนเดียมออกไซด์ ทำโดยการปรับความเข้มข้นของสารละลาย NH_4VO_3 โดยผสมอนุภาค V_2O_5 ปริมาณ 2.5, 5.0, 7.5 และ 10.0 mg ต่อ NH_3 1 ml และสำหรับกรรมที่ต้องเจือด้วย Cu ทำโดยการเติมสารละลายคอปเปอร์ไนเตรท ($Cu(NO_3)_2$) 0.02 ml ที่ความเข้มข้นที่ทำให้อัตราส่วน $Cu:V_2O_5$ เท่ากับ 0.02:1, 0.04:1, 0.06:1, และ 0.2:1 จะได้สารละลายมาเคลือบลงบนกระจก

2.2 การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพ

โครงสร้างของอนุภาควาเนเดียมออกไซด์ ถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่อง X-Ray Diffractometer (XRD) โมเดล D8 Advance โดยใช้ 2-theta ในช่วง 10-60 องศา ด้วยอัตรา 0.02 องศาต่อวินาที และฟิล์มที่เตรียมได้ที่ความเข้มข้นต่างๆ จะนำไปวิเคราะห์ความหนาด้วยเครื่อง Surface roughness tester (Mitutoyo รุ่น SurfTest Sv-500)

2.3 การวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าเคมี

ฟิล์มวาเนเดียมออกไซด์ที่เตรียมได้ถูกนำไปวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าเคมีในเซลล์มาตรฐานแบบ 3 ขั้ว โดยใช้ $Ag/AgCl$ เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Pt เป็นขั้วไฟฟ้าช่วย และฟิล์มวาเนเดียมออกไซด์เป็นขั้วใช้งาน โดยมีสารละลาย $LiCl$ (aq) 1 M เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ นำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Cyclic voltammetry (CV) โดยใช้อัตราการสแกน 10 mV/s ช่วง -1 ถึง 1 V vs. $Ag/AgCl$ แล้วนำมาคำนวณค่า Power (P) หรือ

กำลังทางไฟฟ้าที่มีหน่วยคือ วัตต์ (Watt, W) จากพื้นที่ใต้กราฟ ดังสมการที่ 1 ซึ่งเป็นผลคูณระหว่าง Potential (V) และ Current (I)

$$P (W) = V (v) \times I(A) \tag{1}$$

และวิเคราะห์ความจุจำเพาะของฟิล์ม ด้วยเทคนิค Chronopotentiometry (CP) โดยใช้กระแส 400 mA·g⁻¹ อัดและคายประจุในช่วง -1 ถึง 1 V vs. Ag/AgCl [8]

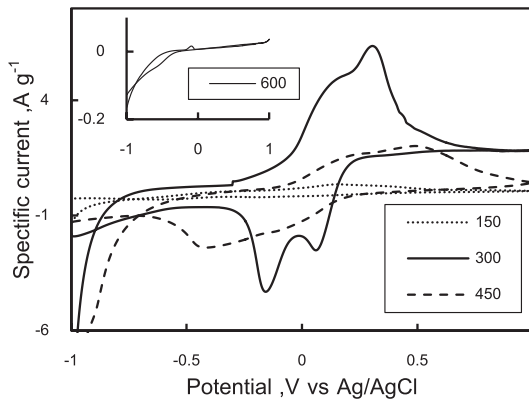
3. ผลการทดลอง

3.1 ผลกระทบของอุณหภูมิที่มีต่อโครงสร้างของฟิล์ม

การเตรียมฟิล์มวานาเดียมออกไซด์บนกระจกอินเดียม-ทินออกไซด์ ทำโดยการเตรียมสารละลาย NH₄VO₃ จาก V₂O₅ 5 mg/ml NH₃ แล้วนำมาเคลือบบนกระจก และอบที่อุณหภูมิ 150, 300, 450 และ 600°C ฟิล์มที่ได้ถูกนำมาวิเคราะห์หาตำแหน่งในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันด้วยเทคนิคทางไฟฟ้าเคมี

เมื่อมีการปรับศักย์ไฟฟ้าในช่วง -1 ถึง 1 V vs. Ag/AgCl ด้วยอัตราการสแกน 10 mV/s จะเกิดกระแสไฟฟ้าขึ้น โดยกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นติดลบ แสดงถึงกระแสไฟฟ้าที่เกิดจาก

ปฏิกิริยารีดักชัน ในทางกลับกันกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นเป็นบวก แสดงถึงกระแสไฟฟ้าที่เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน (ดังรูปที่ 1) โดยฟิล์มที่เตรียมที่อุณหภูมิ 150°C จะปรากฏพีคไม่ชัดเจน อาจกล่าวได้ว่า เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันที่ 0.2 และ -0.6 V ตามลำดับ ในขณะที่ฟิล์มเตรียมที่อุณหภูมิ 300°C จะเห็นพีคได้อย่างชัดเจน โดยเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ 0.1, 0.3 V และเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่ 0.1 และ -0.2 V และมีกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาทั้งสองสูงขึ้น และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเตรียมฟิล์มสูงขึ้นเป็น 450°C พบว่ากระแสไฟฟ้าที่เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ 0.22 และ 0.51 V และเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่ -0.06 และ -0.40 V ซึ่งมีค่าลดลง โดยเฉพาะอย่างยิ่ง เมื่ออุณหภูมิในการเตรียมฟิล์มสูงถึง 600°C กระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นมีค่าลดลงอย่างมาก แสดงให้เห็นว่าโครงสร้างของฟิล์มนี้ไม่เหมาะสมในการนำมาใช้เป็นขั้วแคโทด เนื่องจากเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ต่ำ จึงเลือกฟิล์มที่เตรียมที่อุณหภูมิ 150, 300 และ 450°C ไปวิเคราะห์ต่อไป



รูปที่ 1 CV ของฟิล์มวานาเดียมออกไซด์ เตรียมที่อุณหภูมิต่างๆ

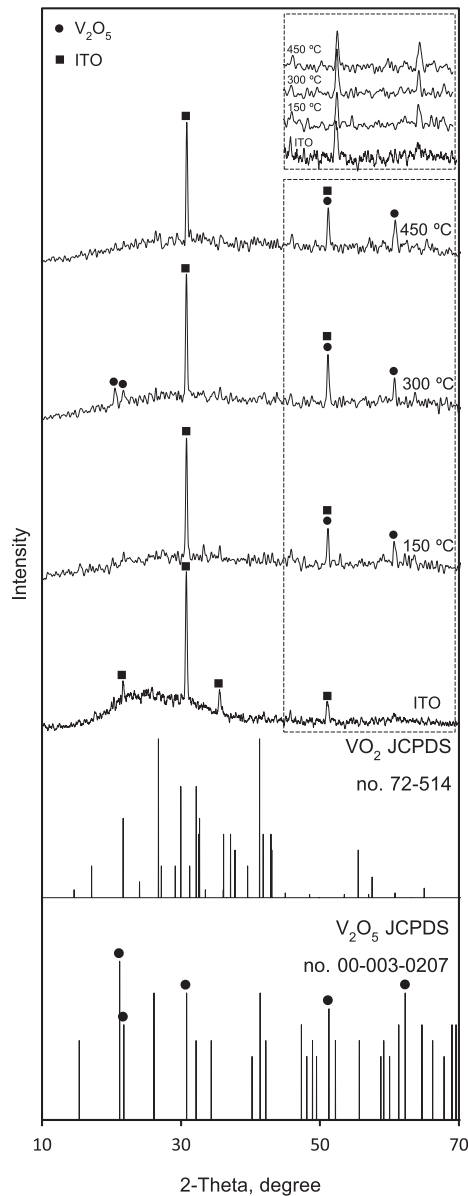
ยิ่งไปกว่านั้น ฟิล์มเตรียมที่อุณหภูมิ 300 °C พบว่ามีตำแหน่ง โดยปฏิกิริยารีดักชันและออกซิเดชัน เป็นดังสมการ 2 และ 3 การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันที่ใกล้เคียงกับ V₂O₅

ตามลำดับ [9]



เมื่อนำฟิล์มที่เคลือบบนกระจก ITO เตรียมได้ที่อุณหภูมิต่างๆ ไปวิเคราะห์ XRD (ดังรูปที่ 2) พบว่า ฟิล์มที่เตรียมได้ที่ 150°C จะปรากฏพีคที่ตำแหน่ง 2-theta เท่ากับ 30.47, 50.87 และ 60.94 โดยหากเปรียบเทียบกับพีคของ Indium-tin oxide (ITO) ที่เคลือบอยู่บนกระจก ซึ่งจะปรากฏที่ตำแหน่ง 21.47, 30.47, 35.32 และ 50.87 ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ M.Thirumoorthi [10] เป็นไปได้ว่าฟิล์มของวาเนเดียมออกไซด์ที่เกิดขึ้นบนกระจก ITO ไปบดบัง ITO จึงทำให้ไม่ปรากฏพีค

ที่ตำแหน่ง 21.47 และ 35.32 แต่ความสูงของพีคที่ตำแหน่ง 50.87 เพิ่มขึ้น พร้อมๆ กับการเกิดขึ้นของพีคที่ตำแหน่ง 60.94 กล่าวได้ว่าฟิล์มเตรียมที่ 150°C ยังไม่ปรากฏพีคของวาเนเดียมออกไซด์อย่างชัดเจน และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเตรียมฟิล์มเป็น 300°C พบว่าปรากฏพีคที่ตำแหน่ง 20.56 และ 21.78 เพิ่มขึ้น และความสูงของพีคที่ตำแหน่ง 50.87 และ 60.94 เพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน รูปแบบที่เกิดขึ้นนี้สอดคล้องกับการเกิดขึ้นของโครงสร้าง V_2O_5 และเป็นไปตามสมการที่ 4



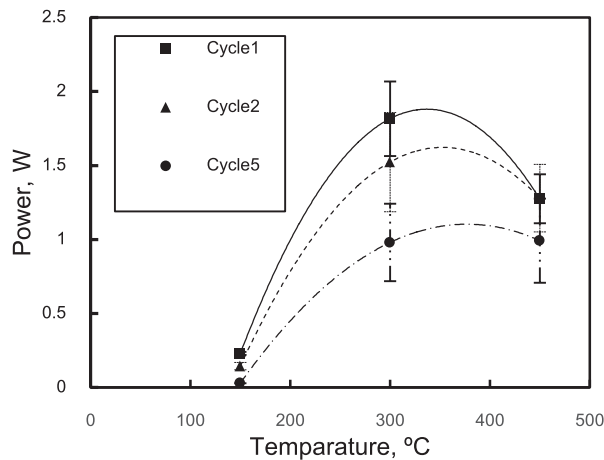
รูปที่ 2 XRD pattern ของฟิล์มวาเนเดียมออกไซด์ที่อุณหภูมิต่างๆ



อย่างไรก็ตาม เมื่อเพิ่มอุณหภูมิเป็น 450°C จะเห็นได้ว่าไม่ปรากฏพีคที่ตำแหน่ง 20.56 และ 21.78 และความสูงของพีคที่ตำแหน่ง 50.87 และ 60.94 ลดลง อาจเป็นไปได้ว่าเกิดการเปลี่ยนโครงสร้างของ V_2O_5 เป็น VO_2 ที่อุณหภูมิสูงในสภาวะออกซิเจนต่ำหรือมีตัวรีดิวซ์ เนื่องจากฟิล์มถูกเตรียมที่สภาวะสารละลาย NH_3 และการสลายตัวของ NH_4VO_3 ทำให้เกิดก๊าซ NH_3 ดังสมการที่ 4 จึงทำให้เกิดการรีดิวซ์ขณะเผาที่อุณหภูมิ 450°C เกิดเป็น VO_2 [11]

เพื่อเปรียบเทียบสมบัติการกักเก็บพลังงาน จึงคำนวณความจุพลังงานของฟิล์มเตรียมที่อุณหภูมิ 150, 300 และ 450°C โดยคำนวณจากช่วงปฏิกิริยาออกซิเดชันในช่วง -0.5 V

ถึง 1 V vs. Ag/AgCl (จากรูปที่ 1) โดยคำนวณ Power จากสมการที่ 1 ได้ดังรูปที่ 3 พบว่า เมื่ออุณหภูมิในการเตรียมฟิล์มเพิ่มขึ้น ในช่วง 150-300°C จะส่งผลให้ค่าความจุพลังงานเพิ่มขึ้น และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิเป็น 450°C ทำให้ค่าความจุพลังงานลดลง เนื่องจากฟิล์มวาเนเดียมออกไซด์เตรียมที่อุณหภูมิ 300°C เกิดเป็นอนุภาค V_2O_5 บนฟิล์ม ในขณะที่ฟิล์มเตรียมที่อุณหภูมิ 450°C อาจอยู่ในช่วงการเปลี่ยนแปลงอนุภาค V_2O_5 เป็นอนุภาคของ VO_2 ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยที่กล่าวว่า V_2O_5 มีความจุทางไฟฟ้าสูงถึง $260 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ [8] ซึ่งมีค่าสูงกว่า VO_2 ซึ่งมีความจุไฟฟ้าจำเพาะเพียง $153.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ [12]



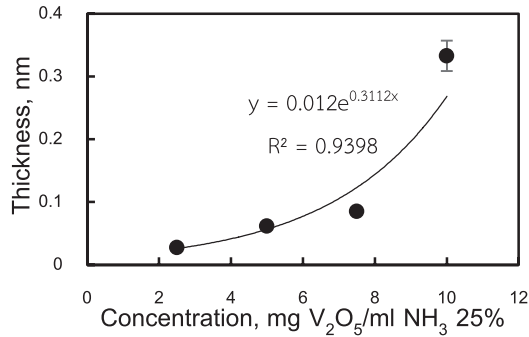
รูปที่ 3 ความจุพลังงานของฟิล์มเตรียมที่อุณหภูมิใดๆ ที่รอบการใช้งานต่างๆ

ยิ่งไปกว่านั้น สังเกตเห็นว่า ฟิล์มวาเนเดียมออกไซด์เตรียมที่ 300°C จะมีค่าความจุพลังงานในรอบการใช้งาน 1-5 รอบ มีค่าลดลง ในขณะที่ฟิล์มวาเนเดียมออกไซด์เตรียมที่ 450°C จะมีค่าค่อนข้างคงที่ กล่าวได้ว่าฟิล์มเตรียมได้ที่ 450°C จะมีความเสถียรสูงกว่าฟิล์มเตรียมได้ที่ 300°C ดังนั้น จึงเลือกใช้ฟิล์มที่เตรียมที่อุณหภูมิ 300 และ 450°C มาใช้ในการศึกษาผลกระทบในการเตรียมฟิล์มที่ความเข้มข้นของสารละลายต่างๆ ต่อไป

3.2 ผลกระทบของความหนาที่มีต่อความจุไฟฟ้า

การเตรียมฟิล์มวาเนเดียมออกไซด์ ที่มีความหนาต่างๆ กัน ทำโดยการเตรียมฟิล์มจากสารละลาย NH_4VO_3 ที่มีความเข้มข้นแตกต่างกัน โดยการเตรียมจาก V_2O_5 2.5, 5.0, 7.5 และ 10 mg ต่อ NH_3 1 ml แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 300°C และ 450°C จากนั้นนำฟิล์มที่ได้ไปวิเคราะห์ความหนาฟิล์มด้วยเครื่อง Surface roughness tester

ผลการวัดความหนาของฟิล์มที่เตรียมจากสารละลาย V_2O_5 และความเข้มข้นของ V_2O_5 และความหนาของฟิล์ม ดังรูปที่ 4 NH_4VO_3 ที่ปริมาณ V_2O_5 ที่ 2.5, 5, 7.5 และ 10 mg/ml พบว่าความหนาของฟิล์มที่ความเข้มข้นต่างๆ ได้ 26.13, 56.88, NH_3 สามารถนำมาเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง 123.83, 269.59 nm ตามลำดับ



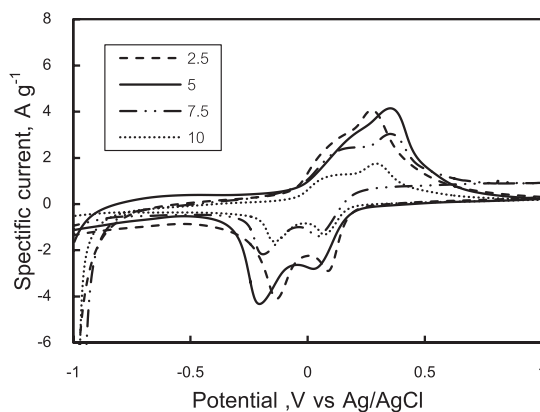
รูปที่ 4 ความหนาของฟิล์มที่เตรียมที่ความเข้มข้นสารละลาย NH_4VO_3 ต่างๆ

การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นในการเตรียมฟิล์มที่อุณหภูมิ 300°C ให้ผลการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันที่มีลักษณะเดียวกับฟิล์มที่เตรียมจาก V_2O_5 5 mg /ml NH_3 ที่ 300°C (รูปที่ 5) แสดงให้เห็นว่าฟิล์มที่เตรียมจากสารละลาย NH_4VO_3 ที่ความเข้มข้นต่างกัน เสาที่อุณหภูมิเดียวกัน ไม่ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของอนุภาคบนฟิล์ม และพบแนวโน้มเช่นเดียวกัน สำหรับฟิล์มที่เตรียมที่อุณหภูมิ 450°C ดังรูปที่ 6

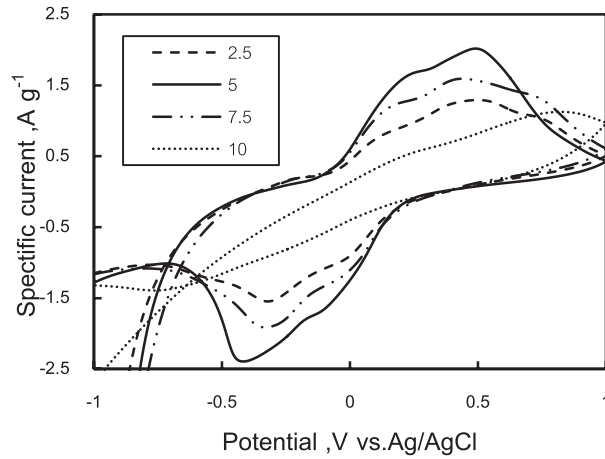
ความจุไฟฟ้าในช่วงการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ถูกวิเคราะห์จาก Cyclic Voltammogram ในรูปที่ 5 และ 6 โดยคำนวณหาพื้นที่ใต้กราฟในช่วงปฏิกิริยาออกซิเดชัน -0.5 V ถึง 1 V vs. Ag/AgCl นำค่าความจุไฟฟ้าที่คำนวณได้สร้างความสัมพันธ์กับ

ความหนาของฟิล์ม ดังรูปที่ 7 และ 8 ตามลำดับ

พบว่า เมื่อความหนาของฟิล์มเพิ่มขึ้นทำให้ความจุพลังงานของฟิล์มมีค่ามากขึ้น จนฟิล์มมีความหนาเฉลี่ยประมาณ 57 nm จะให้ความจุพลังงานมากที่สุด และเมื่อความหนาของฟิล์มเพิ่มขึ้นมากกว่า 57 nm ทำให้ความจุพลังงานมีค่าลดลง ซึ่งพบแนวโน้มเดียวกันสำหรับฟิล์มเตรียมที่อุณหภูมิ 300°C และ 450°C ที่เป็นเช่นนี้อาจเป็นเพราะ ฟิล์มที่มีความหนาเพิ่มขึ้น จะทำให้ความสามารถในการแพร่ไอออนและสภาพการนำไฟฟ้าภายในฟิล์มลดลง ทำให้สารกักเก็บพลังงานภายในฟิล์มบางส่วนไม่สามารถแลกเปลี่ยนไอออนและอิเล็กตรอน ส่งผลให้ความจุพลังงานมีค่าน้อยลง



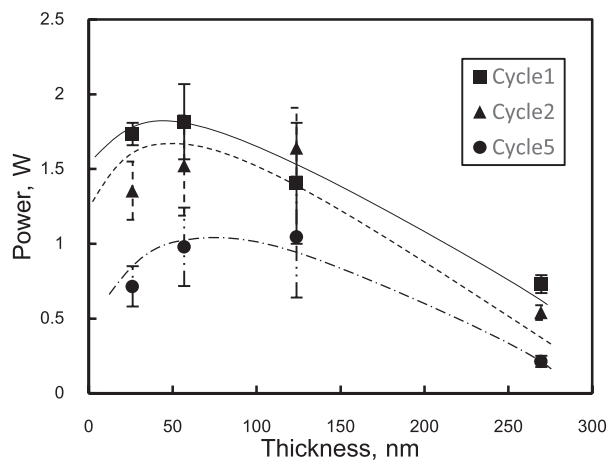
รูปที่ 5 Cyclic Voltammogram ของฟิล์มเตรียมจาก V_2O_5 ปริมาณต่างๆ (mg V_2O_5 /ml NH_3) เตรียมฟิล์มที่ 300°C



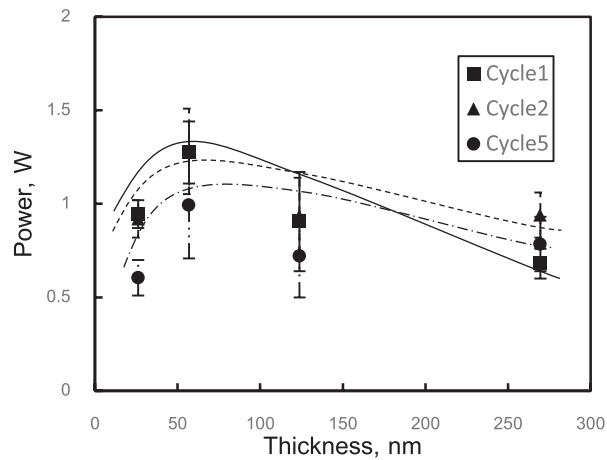
รูปที่ 6 Cyclic Voltammogram ของฟิล์มเตรียมจาก V₂O₅ ปริมาณต่างๆ (mg V₂O₅/ml NH₃) เตรียมฟิล์มที่ 450°C

หากเปรียบเทียบค่าความจุพลังงานที่รอบการทำงานที่ 1 และ 5 ของฟิล์มที่เตรียมได้ที่ 300°C พบว่ามีค่า 1.82 และ 0.98 W ตามลำดับ ซึ่งมีค่าสูงกว่าค่าความจุพลังงานของฟิล์มที่เตรียมได้ที่ 450°C ซึ่งมีค่า 1.28 และ 0.99 W ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าฟิล์มเตรียมได้ที่ 300°C ให้ค่าความจุสูงสุด สำหรับรอบการทำงานที่ 1 แม้ฟิล์มนี้จะให้ค่าความจุลดลงในรอบการทำงานที่สูงขึ้น อย่างไรก็ตาม งานวิจัยนี้จึงพัฒนาฟิล์มนี้ให้มี

ความเสถียรเพิ่มขึ้นพร้อมๆ กับการเพิ่มความจุพลังงานด้วยการเจือด้วย Cu ซึ่งเป็นโลหะราคาถูก โดยอ้างอิงหลักคิดจากงานวิจัยที่ผ่านมา ที่มีการเจือ Ag ลงในอนุภาค V₂O₅ ที่เตรียมจากกระบวนการ CVD แล้วส่งเสริมให้ฟิล์มมีเสถียรภาพเพิ่มขึ้น และมีความจุพลังงานสูงขึ้น [8] ดังนั้น จึงเลือกใช้ฟิล์มเตรียมที่อุณหภูมิ 300°C ที่มีความหนา 57 nm มาศึกษาผลกระทบในการเจือ Cu ต่อไป



รูปที่ 7 ความจุพลังงานของฟิล์มวาเนเดียมออกไซด์ที่มีความหนาต่างกัน เตรียมที่อุณหภูมิ 300°C



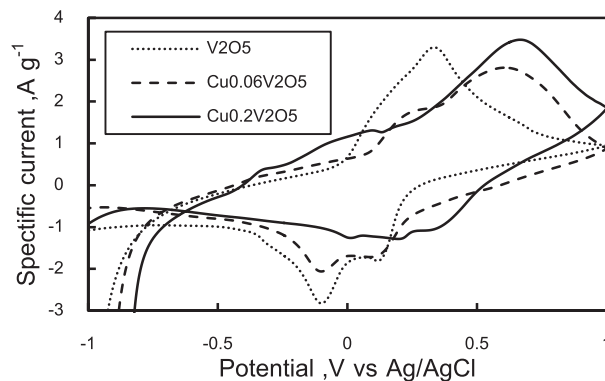
รูปที่ 8 ความจุพลังงานของฟิล์มวานาเดียมออกไซด์ที่มีความหนาต่างกัน เตรียมที่อุณหภูมิ 450°C

3.3 ผลกระทบของอัตราส่วนโดยโมลของ

$\text{Cu}:\text{V}_2\text{O}_5$ ที่มีต่อความจุไฟฟ้า

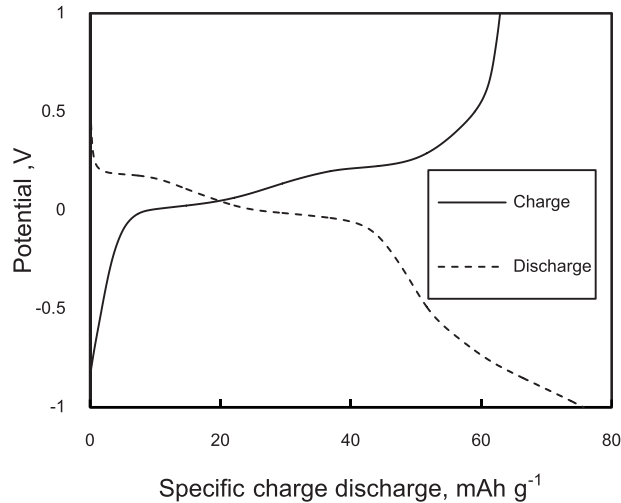
การเจือ Cu ลงในวานาเดียมออกไซด์ที่อัตราส่วนเชิงโมลต่างๆ ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน ของฟิล์มดังรูปที่ 9 พบว่า ฟิล์มที่เจือ Cu ด้วยอัตราส่วนเชิงโมล $\text{Cu}:\text{V}_2\text{O}_5$ เท่ากับ 0.06:1 ยังคงมีตำแหน่งการเกิดปฏิกิริยารีดักชันเช่นเดียวกับฟิล์มที่ไม่ได้เจือ Cu ในขณะที่ตำแหน่งการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเกิดการเปลี่ยนแปลง โดยปฏิกิริยาออกซิเดชันเกิดขึ้นที่ 0.61 V แสดง

ให้เห็นว่าการเจือ Cu ทำให้ช่วงการใช้งานของแบตเตอรี่เพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตาม การเจือ Cu ที่มากเกินไป (ด้วยอัตราส่วนเชิงโมล $\text{Cu}:\text{V}_2\text{O}_5$ เท่ากับ 0.2:1) พบว่าตำแหน่งการเกิดออกซิเดชันเกิดตำแหน่งเดียวกับกับฟิล์มที่เจือ Cu ด้วยอัตราส่วนเชิงโมล $\text{Cu}:\text{V}_2\text{O}_5$ เท่ากับ 0.06:1 ในขณะที่ตำแหน่งการเกิดรีดักชันเกิดการเปลี่ยนแปลง โดยเกิดที่ 0.13 และ -0.09 V ซึ่งคาดว่า เป็นการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ของ Cu กลายเป็น Cu^+ และ Cu^{2+} บนฟิล์ม [13]



รูปที่ 9 CV ของฟิล์มที่เจือ Cu ด้วยอัตราส่วนเชิงโมลต่างๆ

การวิเคราะห์ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะ (Specific capacity) ของฟิล์มวานาเดียมออกไซด์ ทำโดยเทคนิค Chronopotentiometry (CP) โดยใช้กระแส $400 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ อัดและคายประจุ ในช่วง -1 ถึง 1 V vs. Ag/AgCl ดังรูปที่ 10



รูปที่ 10 ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะของฟิล์มวานาเดียมออกไซด์ เตรียมที่อุณหภูมิ 300°C , ฟิล์มหนา 57 nm

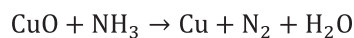
พบว่า ฟิล์มวานาเดียมออกไซด์มีค่าความจุจำเพาะในช่วงอัดและคายประจุ ในรอบการใช้งานครั้งแรก มีค่า 63 และ $75 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ตามลำดับ

เพื่อเปรียบเทียบค่าความจุจำเพาะของฟิล์มวานาเดียมออกไซด์ และฟิล์มวานาเดียมออกไซด์ที่มีการเจือ Cu (ที่อัตราส่วนเชิงโมล $\text{Cu}:\text{V}_2\text{O}_5$ เท่ากับ $0.02:1$, $0.04:1$, $0.06:1$ และ $0.2:1$) จึงทำการวิเคราะห์ค่าความจุจำเพาะด้วยเทคนิค CP เช่นเดียวกันกับที่แสดงในรูปที่ 10 แล้วนำค่าความจุจำเพาะในช่วงการคายประจุ ที่รอบการใช้งานจำนวน 25 รอบ มาศึกษาเสถียรภาพของฟิล์มดังแสดงในรูปที่ 11

พบว่า การเจือ Cu ในช่วงอัตราส่วนเชิงโมล $0.02-0.06:1$ ทำให้ฟิล์มมีค่าความจุจำเพาะเพิ่มขึ้นในรอบการใช้งานครั้งแรก เมื่อเปรียบเทียบกับฟิล์มที่ไม่ได้เจือ Cu แม้ว่าค่าความจุจำเพาะของฟิล์มที่มีการเจือ Cu และไม่ได้เจือ Cu จะมีค่าลดลง เมื่อรอบการใช้งานเพิ่มขึ้น หากเมื่อเปรียบเทียบฟิล์มที่มีการเจือ Cu จะยังคงมีค่าความจุจำเพาะสูงกว่าฟิล์มที่ไม่ได้เจือ Cu ที่รอบการ

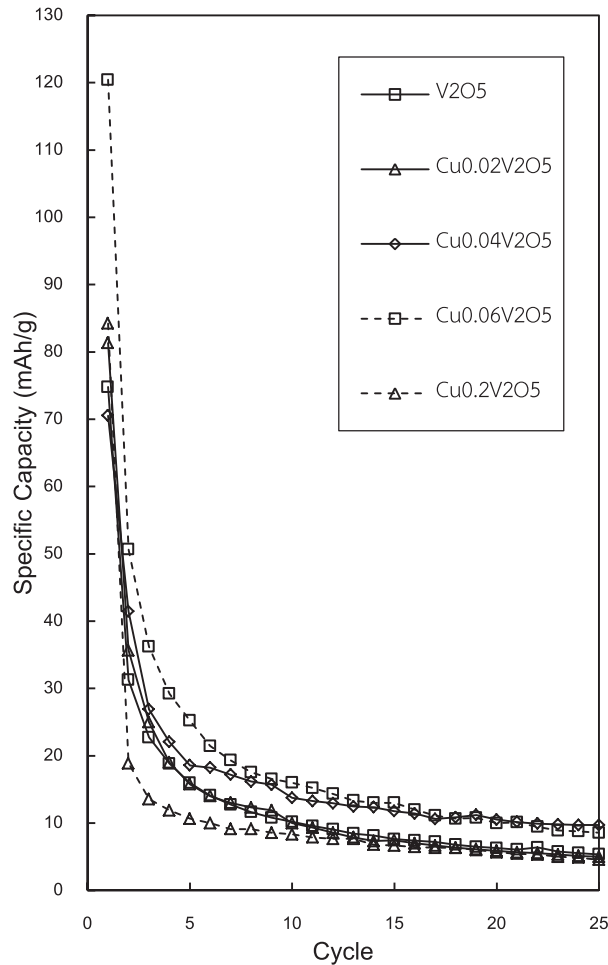
ใช้งานใดๆ แสดงให้เห็นว่าการเจือ Cu ลงใน V_2O_5 ในช่วง $0.04-0.06$ จะส่งเสริมให้ฟิล์มเกิดความเสถียรมากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับสันนิษฐานข้างต้นที่กล่าวว่าการเจือด้วยอะตอมธาตุที่มีสมบัติการนำไฟฟ้าที่ลดลงใน V_2O_5 จะทำให้เกิดการแทรกตัวของสารเจือ ส่งผลให้เกิด V^{4+} ทำให้ฟิล์มมีสมบัติการนำไฟฟ้าที่ดีขึ้น จึงทำให้ฟิล์มมีความเสถียรมากขึ้น [4,5] และน่าจะส่งเสริมให้มีค่าความจุจำเพาะเพิ่มขึ้นด้วย เนื่องจากการคุณสมบัติการนำไฟฟ้าที่ดีขึ้นด้วย

อย่างไรก็ตาม การเจือ Cu ที่มากเกินไป ($\text{Cu}:\text{V}_2\text{O}_5$ เท่ากับ $0.2:1$) ทำให้ค่าความจุจำเพาะมีค่าลดลง เมื่อเทียบกับฟิล์มที่ไม่ได้เจือ Cu นั่นอาจเป็นเพราะ ในระหว่างการเตรียมฟิล์มวานาเดียมออกไซด์จากสารละลาย NH_4VO_3 ร่วมกับ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ น่าจะเกิด CuO อยู่บนฟิล์มร่วมกับ NH_4VO_3 และเมื่อนำฟิล์มนี้ไปเผา NH_4VO_3 จะมีการปลดปล่อยก๊าซ NH_3 ซึ่งก๊าซนี้สามารถรีดิวซ์ CuO ที่เจือให้เป็น Cu ได้ดังสมการที่ 5



(5)

แต่หากการเจือ Cu ซึ่งมีปริมาณมากเกินไปจะทำให้ปริมาณ CuO ได้ ส่งผลให้ฟิล์ม V_2O_5 มีความเสถียรลดลง NH_3 ที่เกิดขึ้นมีไม่เพียงพอต่อการรีดิวซ์ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ จะทำให้เกิด



รูปที่ 11 ความจุจำเพาะในช่วงการคายประจุของฟิล์มที่เจือ Cu ด้วยอัตราส่วนเชิงโมลต่างๆ

กล่าวได้ว่า ฟิล์ม V_2O_5 ที่เจือ Cu ด้วยอัตราส่วนเชิงโมล $\text{Cu}:\text{V}_2\text{O}_5$ เท่ากับ 0.06:1 มีความจุจำเพาะในรอบการใช้งานครั้งแรก $120.44 \text{ mAh.g}^{-1}$ แม้จะมีค่าความจุจำเพาะต่ำกว่าฟิล์ม V_2O_5 ที่เตรียมด้วยวิธี Aerosol assisted chemical vapour deposition (AACVD) จากสารละลาย NH_4VO_3 ที่มีการเจือ Ag ในปริมาณ 15mol% (ค่าความจุจำเพาะ 230 mAh.g^{-1}) ประมาณ 2 เท่า [8] อย่างไรก็ตาม วิธีการเตรียม

ฟิล์มจากงานวิจัยสามารถทำได้ง่ายและมีราคาถูก ยิ่งไปกว่านั้น หากเปรียบเทียบค่าความจุจำเพาะของฟิล์ม V_2O_5 ที่เตรียมได้ (ไม่เจือ Cu) จะมีค่าความจุจำเพาะสูงถึง 75 mAh.g^{-1} ซึ่งมีค่าสูงกว่าฟิล์มที่เตรียมด้วยวิธี AACVD (ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะ 23 mAh.g^{-1}) [8] ประมาณ 3 เท่า จึงสรุปได้ว่าฟิล์ม V_2O_5 ที่เตรียมมาได้นี้ มีความเป็นไปได้ในการใช้งานในอุตสาหกรรม เนื่องจากความง่ายในการเตรียมฟิล์มและมีราคาถูก

4. สรุปผลการทดลอง

ฟิล์มวานาเดียมออกไซด์เตรียมได้จากสารละลาย NH_4VO_3 อบอุ่นอุณหภูมิ 300°C ทำให้ได้โครงสร้าง V_2O_5 ที่เหมาะสมในการกักเก็บพลังงาน โดยฟิล์มวานาเดียมออกไซด์ที่มีความหนา 57 nm จะทำให้การแพร่ไอออนและสภาพการนำไฟฟ้าของฟิล์มมีประสิทธิภาพดี โดยมีค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะในช่วงคายประจุ 75 mAh.g^{-1} ในรอบการใช้งานครั้งแรก ฟิล์มดังกล่าวสามารถเพิ่มขีดความสามารถในการเก็บประจุได้เพิ่มขึ้น 1.6 เท่า ($120.44 \text{ mAh.g}^{-1}$) เมื่อเจือด้วย Cu ที่อัตราส่วนเชิงโมล $\text{Cu}:\text{V}_2\text{O}_5$ เท่ากับ 0.06:1 และมีความเสถียรสูงกว่าฟิล์มที่ไม่ได้เจือด้วย Cu

5. กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยและพัฒนา จากคณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา เลขที่ วจพ.๙/๒๕๕๘

6. เอกสารอ้างอิง

1. Chen, M., Xia, X., Yuan, J., Yin, J. and Chen, Q., 2015, "Free-standing Three-Dimensional Continuous Multilayer V_2O_5 Hollow Sphere Arrays as High-performance Cathode for Lithium Batteries," *Journal of Power Sources*, 288, pp. 145-149.
2. Yu, J., Han, Z., Hu, X., Zhan, H., Zhou, Y. and Liu, X., 2014, "The Investigation of Ti-modified LiCoO_2 Materials for Lithium Ion Battery," *Journal of Power Sources*, 262, pp. 136-139.
3. Benmoussa, M., Ibnouelghazi, E., Bennouna, A. and Ameziane, E.L., 1995, "Structural, Electrical and Optical Properties of Sputtered Vanadium Pentoxide Thin Films," *Thin Solid Films*, 265 (1-2), pp. 22-28.
4. Yue, Q., Jiang, H., Hu, Y., Jia, G. and Li, C., 2014, "Mesoporous Single-crystalline V_2O_5 Nanorods Assembled into Hollow Microspheres as Cathode Materials for High-rate and Long-life Lithium-ion Batteries," *Chemical Communications*, 50 (87), pp. 13362-13365.
5. Coustier, F., Hill, J., Owens, B.B., Passerini, S. and Smyrl, W.H., 1999, "Doped Vanadium Oxides as Host Materials for Lithium Intercalation," *Journal of the Electrochemical Society*, 146 (4), pp. 1355-1360.
6. Wei, Y., Ryu, C.W. and Kim, K.B., 2008, "Cu-doped V_2O_5 as a High-energy Density Cathode Material for Rechargeable Lithium Batteries," *Journal of Alloys and Compounds*, 459, pp. 13-17.
7. Yanwei, L., Jinhuan, Y., Uchaker, E., Zhang, M., Jianjun, T., Xiaoyan, L. and Guozhong, C., 2013, "Sn-Doped V_2O_5 Film with Enhanced Lithium-Ion Storage Performance," *Journal of Physical Chemistry*, 117 (45), pp. 23507-23514.
8. Vernardoua, D., Marathianou, I., Katsarakis, N., Koudoumas, E., Kazadojev, I.I., Brien, S.O', E.Pemle, M. and Poveye, I.M., 2016, "Capacitive Behavior of Ag Doped V_2O_5 Grown by Aerosol Assisted Chemical Vapour Deposition," *Electrochimica Acta*, 196, pp. 294-299.
9. Manikandan, R., Justin Raj, C., Rajesh, M., Chul Kim, B., Yeup Park, S., Cho, B.B. and Hyun Yu, K., 2017, "Polycrystalline $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ Electrode Material for Li^+ ion redox Supercapacitor," *Electrochimica Acta*, 230, pp. 492-500.
10. Thirumoorathi, M. and Thomas Joseph Prakash, J., 2016, "Structure, Optical and Electrical Properties of Indium Tin Oxide Ultra Thin Films Prepared by Jet Nebulizer Spray Pyrolysis Technique," *Journal of Asian Ceramic Societies*, 4 (1), pp. 124-132.
11. Olivier, M., Tomas, R., Leonid, S., Maros, G., Tomas, P., Andrej, P. and Gustav, P., 2014, "Reduction of V_2O_5 Thin Films Deposited by Aqueous Sol-gel Method to $\text{VO}_2(\text{B})$ and Investigation of its Photocatalytic Activity," *Applied Surface Science*, 322, pp. 21-27.11
12. Wentao, J., Juan, N., Ke, Y. and Ziqiang, Z., 2011, "Hydrothermal Synthesis and Electrochemical Characterization of $\text{VO}_2(\text{B})$ with Controlled Crystal

Structures,” *Applied Surface Science*, 257, pp. 3253-3258.

13. Fekri, R., Salehi, M., Asadi, A. and Kubicki, M., 2017, “DNA/BSA Interaction, Bio-activity, Molecular

Docking Simulation Study and Electrochemical Properties of Hydrazone Schiff Base Derived Cu(II)/Ni(II) Metal Complexes: Influence of the Nuclearity and Metal Ions,” *Polyhedron*, 128, pp. 175–187.

