

ผลของอุณหภูมิต่อการบอบอ่อนที่มีต่อโครงสร้างและประสิทธิภาพการกักเก็บประจุสังกะสี
ไอออนของผงทั้งสแตน



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมโลหการและวัสดุ ภาควิชาวิศวกรรมโลหการ
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2564
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Effect of annealing temperature and time on the structure and zinc ion storage
performance of tungsten powder



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering in Metallurgical and Materials Engineering
Department of Metallurgical Engineering
FACULTY OF ENGINEERING
Chulalongkorn University
Academic Year 2021
Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	ผลของอุณหภูมิและเวลาการอบอ่อนที่มีต่อโครงสร้างและ
	ประสิทธิภาพการกักเก็บประจุสังกะสีไอออนของผงทั้งสเดน
โดย	นายกอกฤษต สองเมือง
สาขาวิชา	วิศวกรรมโลหการและวัสดุ
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ปัญญาวัชร ว่างยาว
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	ดร.เจียเขียน ฉิน

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่ง
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ เตชวรสินสกุล)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.เสกศักดิ์ อัสวะวิสิทธิ์ชัย)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ปัญญาวัชร ว่างยาว)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม
(ดร.เจียเขียน ฉิน)

..... กรรมการ
(อาจารย์ ดร.นิธิ แสสนอาจหาญ)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธนพร โรจน์ศิริสกุล)

กอกฤษต สองเมือง : ผลของอุณหภูมิและเวลาการอบอ่อนที่มีต่อโครงสร้างและประสิทธิภาพการกักเก็บประจุสังกะสีไอออนของผงทั้งสเดน. (Effect of annealing temperature and time on the structure and zinc ion storage performance of tungsten powder) อ.ที่ปรึกษาหลัก : ผศ. ดร.ปัญญาวัชร วัชยาว, อ.ที่ปรึกษาร่วม : ดร.เจียเชียน ฉิน

แบตเตอรี่สังกะสีไอออนแบบชาร์จได้ (ZIB) ถือเป็นหนึ่งในอุปกรณ์กักเก็บพลังงานที่น่าสนใจ เนื่องจากมีคุณสมบัติด้านความปลอดภัยและคุ้มค่าของราคา อย่างไรก็ตาม งานวิจัยศึกษาวัสดุแคโทดของแบตเตอรี่ ZIB เพื่อให้ได้แบตเตอรี่ที่มีความจุสูงและหนาแน่นยังมีไม่แพร่หลาย ดังนั้นการศึกษาวัสดุแคโทดยังคงต้องการการศึกษาเพิ่มเติม ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาซั้วแคโทดสำหรับใช้ในแบตเตอรี่ ZIB โดยใช้ทั้งสเดนออกไซด์เป็นวัสดุแคโทดสำหรับ ZIB จากงานวิจัยพบว่าซั้วแคโทดทั้งสเดนออกไซด์ให้ค่าความจุของแบตเตอรี่อยู่ที่ 158 mA h g^{-1} ณ กระแส 0.1 A g^{-1} อีกทั้งมีประสิทธิภาพการชาร์จที่ 96% ในการทดสอบจนถึง 1,000 รอบ และมีค่าความหนาแน่นของพลังงานที่โดดเด่น อยู่ที่ 102 Wh kg^{-1} ที่ 116 W kg^{-1} นอกจากนี้ งานวิจัยนี้ยังแสดงให้เห็นภาพจำลองกลไกในการแทรกตัวของสังกะสีไอออน Zn^{2+} แบบย้อนกลับในโครงสร้างซั้วแคโทด ดังนั้นงานวิจัยนี้ถือเป็นแนวทางการศึกษาและออกแบบเพื่อใช้ทั้งสเดนออกไซด์เป็นซั้วแคโทดในแบตเตอรี่ ZIB ที่มีสมรรถนะสูง

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

สาขาวิชา วิศวกรรมโลหการและวัสดุ

ปีการศึกษา 2564

ลายมือชื่อนิสิต

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาร่วม

6272010521 : MAJOR METALLURGICAL AND MATERIALS ENGINEERING

KEYWORD: cathode materials, Aqueous zinc-ion batteries, W/WO₃-ZIBs, W/WO₃ hybrid, ZIBs, cathodes of ZIBs

Korkrit Songmueang : Effect of annealing temperature and time on the structure and zinc ion storage performance of tungsten powder. Advisor: Asst. Prof. PANYAWAT WANGYAO, Ph.D. Co-advisor: Jiaqian Qin, Ph.D.

Rechargeable aqueous zinc-ion battery (ZIB) is considered one of the attractive energy storage devices due to safety and cost-effective features. However, a few cathode materials have been studied for achieving high-capacity and cyclability of ZIB. Thus, the cathode materials available still need to be further explored. Herein, we firstly report tungsten oxide as cathode material for ZIB. The tungsten oxide cathode exhibits extraordinary rate performance (158 mA h g⁻¹ under 0.1A g⁻¹), remarkable cycling performance (96% over 1000 cycles) and remarkable energy density (102Wh kg⁻¹ at 116 W kg⁻¹). Additionally, an electrochemical mechanism based on reversible Zn²⁺ insertion/extraction in cathode structure is firstly demonstrated, and the impressive flexibility and excellent capabilities of the soft-packaged batteries are also realized. Therefore, this research will pave a novel consideration of tungsten oxide in designing cathodes of ZIBs with high electrochemical performance.

CHULALONGKORN UNIVERSITY

Field of Study: Metallurgical and Materials Engineering Student's Signature

Academic Year: 2021

Advisor's Signature

Co-advisor's Signature

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ของข้าพเจ้าสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยความช่วยเหลืออย่างดียิ่งของ ที่ปรึกษา วิทยานิพนธ์ของข้าพเจ้า ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ปัญญวัชร วั่งยาว และอาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ดร. เจีย เซียน ฉิน ที่ได้ให้คำแนะนำ ข้อคิดเห็นต่าง ๆ ของวิทยานิพนธ์ ทำให้วิทยานิพนธ์เล่มนี้เสร็จสมบูรณ์ ข้าพเจ้าจึงขอขอบพระคุณเป็นอย่างสูง

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.เสกศักดิ์ อัสวะวิสิทธิ์ชัย ประธานกรรมการในการสอบ วิทยานิพนธ์ กรรมการในการสอบวิทยานิพนธ์ อ.ดร. นิธิ แสนอาจหาญ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ธน พร โรจน์ทิวาสกุล สำหรับการรับฟังวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ และได้ให้ข้อเสนอแนะ คำแนะนำและความ คิดเห็นที่มีต่อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ในมุมมองที่แตกต่างออกไปและมีคุณประโยชน์อย่างสูง ทำให้ วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สมบูรณ์มากยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณ นางสาวนริศรา รูปเพ็ง สำหรับคำอธิบายศาสตร์ทางด้านโลหะวิทยา และการ วิเคราะห์ผลทางด้านเทคนิคต่างๆ ขอขอบคุณเพื่อนร่วมงานจากห้องปฏิบัติการทดลอง QIN'S LAB ที่ สถาบันวิจัยโลหะและวัสดุ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย นายจัฟนี่ อับดุลลา นางสาวกิตติมา โล่ห์พิมาน นาย จิน เฉา และนางสาวตุงตุง จาง ที่ให้ความช่วยเหลือสนับสนุนตลอดจนอำนวยความสะดวกต่าง ๆ ขอขอบคุณสถาบันวิจัยโลหะและวัสดุสำหรับการเอื้อเฟื้อสถานที่และเครื่องมือในการทำการทดลองให้ เป็นไปได้ได้อย่างราบรื่นตลอดมา

ท้ายที่สุดนี้ข้าพเจ้าขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดาและสมาชิกทุก ๆ ท่านในครอบครัว ที่ให้ การสนับสนุนการทำวิทยานิพนธ์ในครั้งนี้ทุก ๆ ด้านด้วยดี ให้ความหวังใจ และให้กำลังใจ ซึ่งเป็นแรงใจ สำคัญ ทำให้วิทยานิพนธ์ครั้งนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

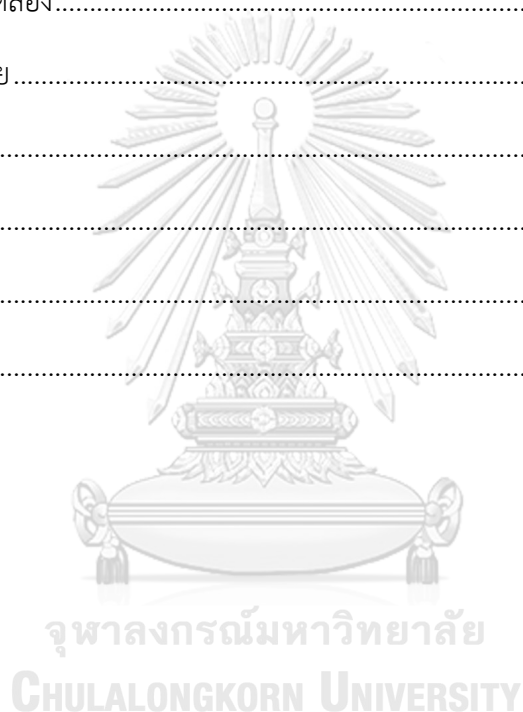
กอกฤษต สองเมือง

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ง
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นและความสำคัญของงานวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	3
1.3 ขอบเขตงานวิจัย.....	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
บทที่ 2 วรรณกรรมปริทรรศน์.....	5
2.1 ระบบกักเก็บพลังงาน (Energy Storage Systems).....	5
2.2 แบตเตอรี่ (Battery).....	6
2.2.1 แบตเตอรี่ปฐมภูมิ (Primary battery).....	6
2.2.2 แบตเตอรี่ทุติยภูมิ (Secondary battery).....	7
2.2.3 องค์ประกอบของแบตเตอรี่.....	7
2.2.3.1 แอโนด (Anode).....	7
2.2.3.2 ขั้วแคโทด (Cathode).....	7
2.2.3.3 ตัวแยก (Separator).....	7
2.2.3.4 อิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte).....	8
2.3 ปฏิกิริยาครึ่งเซลล์ (Half-cell reactions).....	8
2.4 แบตเตอรี่สังกะสีไอออน.....	8

2.4.1	แบตเตอรี่ชนิดสังกะสีไอออนชนิดเปียก (ZIBs).....	9
2.4.2	ปัญหาของ ZIBs.....	9
2.4.3	หัวข้อวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	9
บทที่ 3 ระเบียบวิธีการวิจัย.....		16
3.1	การเตรียมส่วนประกอบแบตเตอรี่.....	17
3.1.1	สารเคมี วัสดุ อุปกรณ์ เครื่องมือและเครื่องทดสอบที่ใช้ในการทดลอง.....	17
3.1.2	ขั้นตอนการเตรียมอิเล็กโทรไลต์.....	18
3.1.3	ขั้นตอนเตรียมสาร WO ₃	19
3.1.4	ขั้นตอนการเตรียมแคโทด.....	19
3.1.5	ขั้นตอนการเตรียมตัวคั่น.....	20
3.2	การประกอบแบตเตอรี่ Zn WO ₃ full batteries.....	20
3.3	การทดสอบแบตเตอรี่.....	23
3.3.1	ทดสอบ Rate performance.....	23
3.3.2	เทคนิค XRD และ SEM.....	23
3.3.3	วิเคราะห์ Potentiostat, Battery tester, HRTEM และ XPS.....	24
บทที่ 4 ผลการทดลอง.....		25
4.1	สีของทั้งสเดนออกไซด์.....	25
4.2	ผลวิเคราะห์ Rate performance.....	26
4.3	ผลวิเคราะห์ลักษณะของผลึกด้วยเทคนิค X-ray diffraction (XRD).....	29
4.4	ผลวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิค Scanning Electron Microscope (SEM).....	35
4.5	ผลวิเคราะห์ High-resolution transmission electron microscopy (HRTEM).....	37
4.6	ผลวิเคราะห์ X-ray Photoelectron spectroscopy (XPS).....	38
4.7	ผลทดสอบ Specific capacity.....	39
4.8	การวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าเคมีด้วย Cyclic voltammetry (CV curves).....	40

4.9 ผลวิเคราะห์ Galvanostatic charge-discharge profiles (GCD profiles).....	41
4.10 ผลวิเคราะห์ Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)	43
4.11 ผลทดสอบความสามารถในการวนซ้ำ (Cyclability)	44
4.12 ผลวิเคราะห์ CV curves ซีวแคโทดทั้งสแตนด์ออลไซด์	45
4.13 ผลวิเคราะห์ XRD ซีวแคโทด W/WO ₃ หลังผ่านการอัด และคายประจุ	46
4.14 EDS ของซีวแคโทด W/WO ₃ หลังผ่านการคายประจุ	47
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง.....	48
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	48
5.2 ข้อเสนอแนะ	49
ภาคผนวก.....	50
บรรณานุกรม.....	72
ประวัติผู้เขียน.....	80

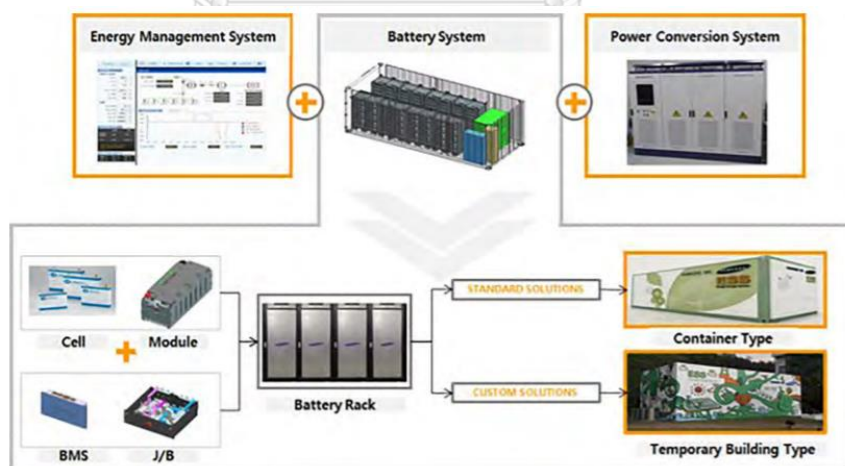


บทที่ 1 บทนำ

1.1 ความเป็นและความสำคัญของงานวิจัย

เนื่องจากความต้องการพลังงานไฟฟ้าทั่วโลกมีแนวโน้มคาดว่าจะเพิ่มขึ้น ทรัพยากรพลังงานหมุนเวียน เช่น พลังงานลม พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานน้ำ ได้รับความสนใจจากทั่วโลก อย่างไรก็ตาม พลังงานเหล่านี้มีความผันผวนขึ้นอยู่กับสภาพอากาศ ณ ปัจจุบันนี้ ทั่วโลกจึงหันมาให้ความสำคัญในการพัฒนาเทคโนโลยีพลังงานยั่งยืน ที่เรียกว่า “ระบบกักเก็บพลังงาน” (Energy Storage Systems) เพื่อเป็นกุญแจสำคัญของความมั่นคงของพลังงานแห่งโลกอนาคต

ระบบกักเก็บพลังงาน (Energy Storage Systems) มีจุดมุ่งหมายเพื่อเก็บสะสมพลังงาน และนำพลังงานที่สะสมไว้นั้นออกมาใช้ในยามจำเป็น ระบบกักเก็บพลังงานนี้ ถือเป็นส่วนหนึ่งที่ช่วยในการบริหารจัดการพลังงานหมุนเวียนและรักษาสมดุลระหว่างการผลิตและการบริโภค (Energy consumption) ที่เกิดขึ้นตลอดเวลา ปัจจุบันระบบกักเก็บพลังงานรู้จักกันดีในนาม "แบตเตอรี่" ซึ่งเข้ามามีส่วนช่วยตอบโจทย์พลังงานไฟฟ้าในช่วงที่แสงแดดและลมสามารถผลิตไฟฟ้าได้ โดยการเก็บพลังงานสะอาดส่วนหนึ่งไว้ในแบตเตอรี่และส่งผ่านพลังงานสู่ผู้บริโภคเมื่อมีความต้องการใช้ ปัจจุบันแบตเตอรี่มีส่วนสำคัญต่อการขยายตัวเชิงพาณิชย์เป็นอย่างมาก



รูปที่ 1.1 แผนผังของระบบจัดเก็บพลังงานแบตเตอรี่ [1]

แบตเตอรี่ คืออุปกรณ์ที่สามารถเปลี่ยนพลังงานเคมีที่กักเก็บไว้ให้เป็นพลังงานไฟฟ้าได้ สามารถแบ่งออกเป็น 4 ประเภทหลัก ได้แก่ แบตเตอรี่แบบปฐมภูมิ (Primary battery), แบตเตอรี่

ทุติยภูมิ (Secondary battery), แบตเตอรี่เชิงกล (mechanically rechargeable battery) และ แบตเตอรี่ผสม (hybrid battery)

โดย แบตเตอรี่แบบปฐมภูมิ และแบตเตอรี่ทุติยภูมิ ได้รับความนิยมใช้กันมากที่สุดในปัจจุบัน แบตเตอรี่ทั้งสองชนิดมีความแตกต่างกันในแง่ของปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี (Electrochemical reaction) โดยปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีของแบตเตอรี่แบบปฐมภูมิจะไม่สามารถย้อนกลับได้ (ไม่สามารถชาร์จได้) ในขณะที่ปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีของแบตเตอรี่แบบทุติยภูมิสามารถย้อนกลับได้ (ชาร์จได้) ซึ่งแบตเตอรี่ทุติยภูมิได้รับความนิยมเป็นอย่างมากในปัจจุบัน เนื่องจากมีค่าความจุ (Capacity) และความหนาแน่นพลังงานสูง (High density energy) ตัวอย่างแบตเตอรี่ในกลุ่มนี้ อาทิเช่น แบตเตอรี่ลิเทียมไอออน (LIBs) ซึ่งใช้ธาตุลิเทียมเป็นวัสดุขั้วลบ พบว่าได้แบตเตอรี่ที่มีค่าความจุพลังงานสูง เนื่องจากลิเทียมเป็นธาตุที่มีน้ำหนักเบาและค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐาน (standard reduction potential) ที่ต่ำ อย่างไรก็ตามการใช้แบตเตอรี่ลิเทียมไอออนยังมีข้อจำกัดหลายประการ อาทิเช่น ปริมาณทรัพยากรลิเทียมที่มีน้อย ราคาต้นทุนการผลิตที่สูง ความปลอดภัย และความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมค่อนข้างต่ำ[2] เนื่องจากการผลิตแบตเตอรี่ชนิดนี้ใช้อิเล็กทรอนิกส์อินทรีย์ซึ่งมีความเป็นพิษ ไวไฟสามารถระเบิดได้ นอกจากนี้ส่วนผสมของแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนยังประกอบด้วยโลหะหนัก ซึ่งยากต่อการกำจัด และมีโอกาสเกิดการรั่วไหลของสารพิษออกสู่สิ่งแวดล้อมได้

ด้วยข้อจำกัดที่กล่าวมาข้างต้น นักวิจัยจึงได้พัฒนาแบตเตอรี่สังกะสีไอออน (ZIBs) เพื่อมาทดแทน โดยจุดเด่นของแบตเตอรี่สังกะสีไอออน ได้แก่ ต้นทุนการผลิต ความปลอดภัย และเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม เนื่องจากสามารถใช้น้ำเป็นอิเล็กโทรไลต์ ปัจจุบันมีงานวิจัยที่มุ่งพัฒนาศักยภาพของแบตเตอรี่สังกะสีไอออนในแง่ต่างๆ เช่น อายุการใช้งานและความจุ โดยหนึ่งในกลยุทธ์การออกแบบคือการพัฒนาขั้วแคโทดและแอโนด โดยการใช้ออกไซด์ชนิดต่างๆ เช่น แมงกานีสออกไซด์ MnO_2 [3], Mn_2O_3 [4],[5], $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ [6], วานาเดียมออกไซด์ (TMVO) [3], $(\text{NH}_4)_2\text{V}_{10}\text{O}_{25} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [7] และ โมลิบดีนัมออกไซด์ นอกเหนือจากนี้จากงานวิจัยของ Bao และคณะ ฯ [8] ยังได้พัฒนา ทั้งสแตนออกไซด์ (WO_3) เป็นขั้วแคโทด WO_{3-x}/C nanosheets แต่ใช้ในแบตเตอรี่ลิเทียม ซึ่งเมื่อพิจารณาขนาดรัศมีไอออนของ Zn^{2+} (0.75 Å) และ Li^+ (0.76 Å) นั้น จะพบว่ามีความใกล้เคียงกัน จึงเป็นที่น่าสนใจที่จะศึกษาผลของ WO_3 เป็นวัสดุแคโทดสำหรับแบตเตอรี่สังกะสีไอออน

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. เพื่อศึกษาผลของตัวแปรการอบอ่อนที่มีผลต่อโครงสร้างของผงสังกะสี
2. เพื่อประกอบแบตเตอรี่ชนิดสังกะสีไอออนโดยใช้ผงสังกะสีที่ผ่านการอบอ่อนเป็นขั้วแคโทด
3. เพื่อศึกษาประสิทธิภาพการกักเก็บประจุของแบตเตอรี่สังกะสีที่ขั้วแคโทดประกอบขึ้นจากผงสังกะสีที่ผ่านการอบอ่อน

1.3 ขอบเขตงานวิจัย

1. ผงสังกะสีบริสุทธิ์ 99.9% จะถูกอบอ่อนที่อุณหภูมิ 400°C, 450°C, 500°C, 550°C และ 600°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมงและ 2 ชั่วโมง
2. แบตเตอรี่สังกะสี-สังกะสีออกไซด์ (Zn||WO₃ full batteries) จะถูกประกอบขึ้น โดยใช้ผงสังกะสีที่ผ่านการอบอ่อนเป็นขั้วแคโทด โดยใช้ ZnSO₄ และน้ำเป็นอิเล็กโทรไลต์
3. แบตเตอรี่สังกะสี-สังกะสีออกไซด์ที่ประกอบขึ้นโดยใช้ผงสังกะสีที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นขั้วแคโทด จะถูกทดสอบประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ (Rate performance)
4. ขั้วแคโทดสังกะสีออกไซด์ที่ให้ประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ (Rate performance) ที่ดีจะถูกระบุโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD และ โครงสร้างทางจุลภาค SEM
5. ขั้วแคโทดสังกะสีออกไซด์ที่ให้ประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ (Rate performance) ที่ดีที่สุดในงานวิจัยนี้ จะถูกนำไปทดสอบด้วยเครื่อง Potentiostat เพื่อวิเคราะห์ CV curves, Cyclability และ GCD profiles นอกเหนือจากนี้ยังถูกระบุด้วย Battery tester เพื่อหา Rate performance และ EIS

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. สามารถบรรลุผลในการศึกษาผลของตัวแปรต่างๆที่มีผลต่อการอบอ่อนของผงสังกะสีเพื่อใช้เป็นขั้วแคโทดในแบตเตอรี่ชนิดสังกะสีไอออน
2. สามารถบรรลุผลในเรื่องประกอบแบตเตอรี่ชนิดสังกะสีไอออนโดยใช้สังกะสีออกไซด์เป็นขั้วแคโทดได้สำเร็จ
3. สามารถอธิบายผลของอุณหภูมิและเวลาที่มีส่งผลต่อคุณสมบัติของแบตเตอรี่ชนิดสังกะสีไอออน

4. เพื่อพัฒนากระบวนการผลิตแบตเตอรี่ชนิดสังกะสีไอออน โดยใช้ขั้วแคโทดแบบใหม่อันเป็นพื้นฐานสำคัญสำหรับการนำไปใช้งานจริงต่อไป

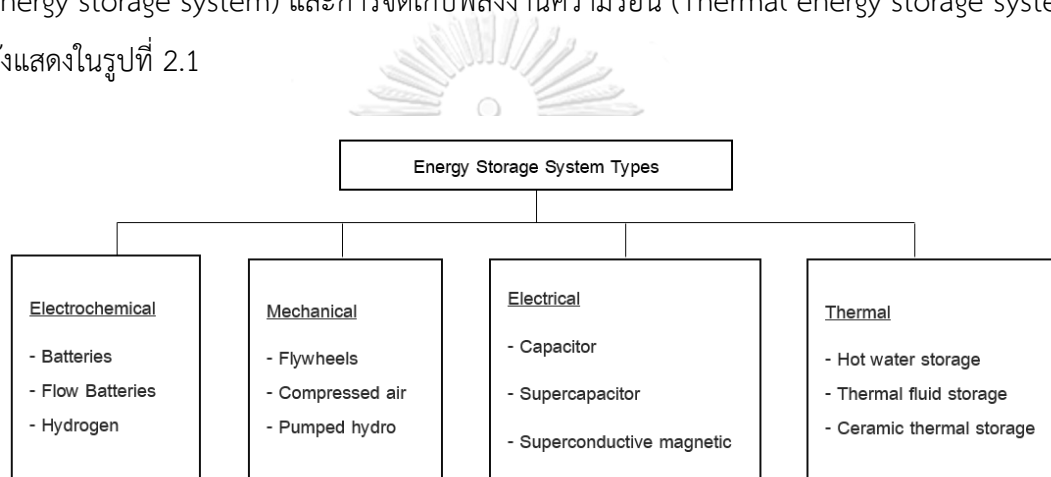


จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

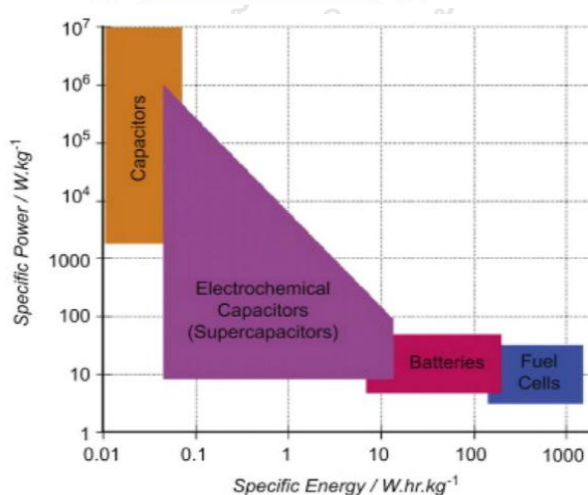
บทที่ 2 วรรณกรรมปริทรรศน์

2.1 ระบบกักเก็บพลังงาน (Energy Storage Systems)

ระบบกักเก็บพลังงาน (Energy Storage System) หมายถึง ระบบเก็บสะสมพลังงานส่วนเกินที่ผลิตได้ เพื่อนำพลังงานที่กักเก็บมาใช้ในยามจำเป็น โดยจำแนกออกเป็น 4 ประเภทหลักๆ ได้แก่ การจัดเก็บพลังงานไฟฟ้าเคมี (Electrochemical energy storage system), การจัดเก็บพลังงานกล (Mechanical energy storage system), การจัดเก็บพลังงานไฟฟ้า (Electrical energy storage system) และการจัดเก็บพลังงานความร้อน (Thermal energy storage system) ดังแสดงในรูปที่ 2.1



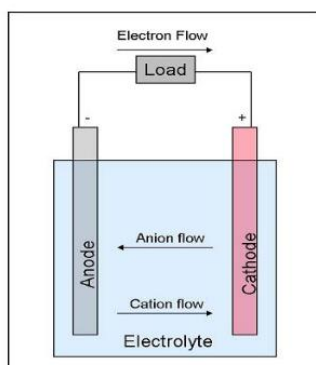
รูปที่ 2.1 ประเภทของระบบกักเก็บพลังงาน [9]



รูปที่ 2.2 ค่าความจุพลังงานจำเพาะและค่ากำลังจำเพาะของระบบกักเก็บพลังงานชนิดต่างๆ [10]

2.2 แบตเตอรี่ (Battery)

แบตเตอรี่ (Battery) คืออุปกรณ์ที่สามารถเปลี่ยนพลังงานเคมีที่กักเก็บไว้ให้เป็นพลังงานไฟฟ้าได้ องค์ประกอบของแบตเตอรี่ประกอบด้วย ขั้วแคโทด (ขั้วบวก) ขั้วแอโนด (ขั้วลบ) และสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte solution) ดังแสดงในรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 องค์ประกอบพื้นฐานของแบตเตอรี่

การสะสมพลังงานในรูปแบบของแบตเตอรี่ในรูปแบบต่างๆ อาจต้องพิจารณาตามเกณฑ์ที่เหมาะสม อาทิ การสูญเสียระหว่างการประจุ การเก็บสะสม และการคายประจุ ขนาดความจุ ความหนาแน่นการเก็บสะสม ความหนาแน่นเชิงพลังงาน ความหนาแน่นเชิงกำลังไฟฟ้า อายุการใช้งาน และต้นทุน เป็นต้น อย่างไรก็ตามข้างต้นแบตเตอรี่มีมากมายหลายชนิดเพื่อเลือกใช้ให้เหมาะสมกับงานด้านต่างๆ แบตเตอรี่ที่นิยมใช้กันมากที่สุด ได้แก่ แบตเตอรี่แบบปฐมภูมิ และ แบตเตอรี่ทุติยภูมิ

2.2.1 แบตเตอรี่ปฐมภูมิ (Primary battery)

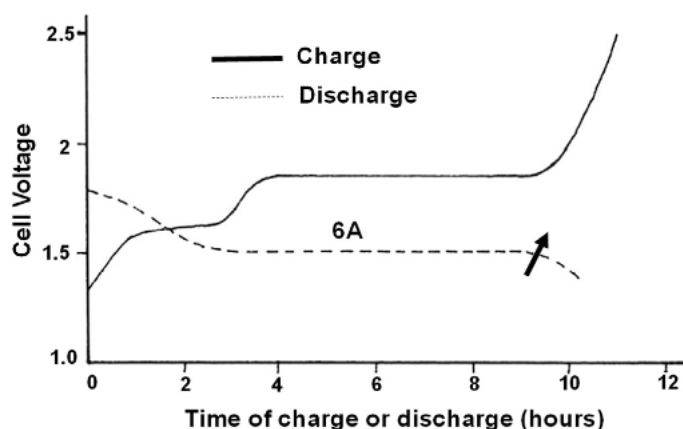
เป็นแบตเตอรี่แบบใช้ครั้งเดียวแล้วทิ้ง เช่น ถ่านอัลคาไลน์ ถ่านลิเทียม ที่ใช้ในวิทยุ นาฬิกา รีโมตควบคุม มีคุณสมบัติ เก็บพลังงานได้สูง อายุการใช้งานสูง พร้อมใช้งานทันที มีค่าพลังงานจำเพาะที่สูง และอายุการใช้งานนาน แต่เมื่อผ่านการใช้งานแล้ว ไม่สามารถนำกลับมาชาร์จประจุได้ ส่งผลให้กลายเป็นขยะ ตัวอย่างดังรูปที่ 2.4

Battery system	Cell reaction	Potential (V)
Leclanché	$\text{Zn} + 2\text{MnO}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{ZnNH}_3\text{Cl}_2 + \text{Mn}_2\text{O}_3$	1.5
Manganese alkaline	$\text{Zn} + 2\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnO} + \text{Mn}_2\text{O}_3$	1.5
Silver oxide/zinc	$\text{Zn} + \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn(OH)}_2 + 2\text{Ag}$	1.6
Air/zinc (alkaline)	$2\text{Zn} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{ZnO}$	1.45
Lithium/manganese dioxide	$\text{Li} + \text{Mn}^{4+}\text{O}_2 \rightarrow \text{Mn}^{3+}\text{O}_2 + (\text{Li}^+)$	3.5
Thionyl chloride	$4\text{Li} + 2\text{SOCl}_2 \rightarrow 4\text{LiCl} + \text{S} + \text{SO}_2$	3.9

รูปที่ 2.4 แบตเตอรี่ชนิดปฐมภูมิ [11]

2.2.2 แบตเตอรี่ทุติยภูมิ (Secondary battery)

เป็นแบตเตอรี่ที่สามารถนำกลับมาชาร์จประจุใหม่ได้ โดยอาศัยหลักการของปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีที่สามารถย้อนกลับได้ แบตเตอรี่ในกลุ่มนี้ อาทิ แบตเตอรี่รถยนต์ แบตเตอรี่มือถือ และอุปกรณ์พกพา ความสามารถในการชาร์จประจุ ดังแสดงในรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 แบตเตอรี่ชนิดแบตเตอรี่ทุติยภูมิ [12]

2.2.3 องค์ประกอบของแบตเตอรี่

2.2.3.1 แอโนด (Anode)

เป็นแหล่งกักเก็บและปลดปล่อยไอออน โดยปฏิกิริยาในฝั่งของแอโนดนั้น เป็นปฏิกิริยาออกซิเดชันระหว่างกระบวนการคายประจุ (Discharging process) ในทางตรงข้ามกันเมื่ออยู่ในกระบวนการอัดประจุ (Charging process) เลขออกซิเดชันของธาตุของแอโนดจะเพิ่มขึ้นซึ่งเป็นปฏิกิริยารีดักชัน [13]

2.2.3.2 ขั้วแคโทด (Cathode)

ปฏิกิริยาที่ขั้วแคโทดจะตรงข้ามกับขั้วแอโนด นั่นคือปฏิกิริยาในฝั่งของแคโทดนั้นเป็นปฏิกิริยารีดักชันระหว่างกระบวนการคายประจุ และออกซิเดชันระหว่างกระบวนการอัดประจุ [13]

2.2.3.3 ตัวแยก (Separator)

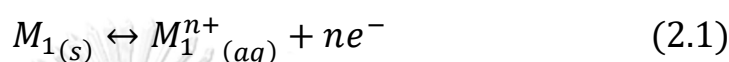
ตัวแยก (Separator) ทำหน้าที่แยกขั้วแคโทด และแอโนดออกจากกัน เป็นส่วนที่ป้องกันไม่ให้ขั้วแคโทดสัมผัสกับขั้วแอโนด จนเกิดการลัดวงจร

2.2.3.4 อิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte)

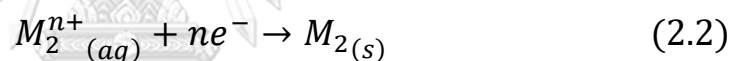
เป็นสารละลายตัวนำไฟฟ้าที่ยอมให้อิออนไหลผ่านแต่ไม่ยอมให้อิเล็กตรอนไหลผ่าน อิเล็กโทรไลต์จะทำหน้าที่เป็นตัวกลางให้อิออนวิ่งผ่านไป-มาระหว่างขั้วแอโนดและแคโทดได้

2.3 ปฏิกิริยาครึ่งเซลล์ (Half-cell reactions)

ปฏิกิริยาเคมีในแบตเตอรี่จะประกอบด้วยสองครึ่งเซลล์ โดยแต่ละครึ่งเซลล์จะประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าที่จุ่มลงไปในการละลายสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ขั้วที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเรียกว่า ขั้วแอโนด และขั้วที่เกิดปฏิกิริยารีดักชัน เรียกว่าขั้วแคโทด ปฏิกิริยาแสดงดังสมการ

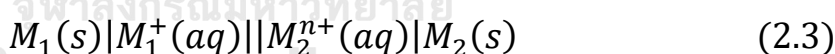


เมื่อแบตเตอรี่เกิดการคายประจุ ขั้วแอโนดในแบตเตอรี่จะออกซิไดซ์ และกลายเป็นไอออน ดังสมการ 2.2 โลหะ $M_1(s)$ จะค่อยๆกร่อน เกิดเป็น M_1^{n+} เรียกปฏิกิริยานี้ว่า ออกซิเดชัน โดย $M_1(s)$ คือขั้ววัสดุรีดิวซ์ และ $M_1^{n+}(aq)$ คือ ไอออนที่ถูกออกซิไดซ์จะละลายลงมาในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ส่วนในขณะเดียวกันนั้นปฏิกิริยารีดักชันได้เกิดขึ้นที่อีกขั้วหนึ่ง ดังสมการ 2.2



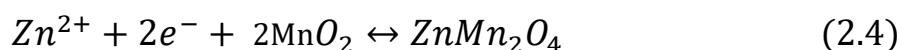
เมื่อเกิดปฏิกิริยาที่ 2.1 และ 2.2 จะได้ปฏิกิริยาที่เรียกว่า ปฏิกิริยาครึ่งเซลล์ เขียนได้สมการที่

2.3



2.4 แบตเตอรี่สังกะสีไอออน

แบตเตอรี่สังกะสีใช้สารละลายซิงค์ซัลเฟต ($ZnSO_4$) เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นแบบย้อนกลับได้ ดังสมการ 2.4



แบตเตอรี่ชนิดสังกะสีไอออนสามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ชนิดหลักๆ คือ แบตเตอรี่ชนิดซิงค์ไอออน (Zinc-ion batteries), แบตเตอรี่นิกเกิล-สังกะสี (Ni-Zn batteries) และแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ

(Zn-air batteries) ในที่นี้จะกล่าวถึงเฉพาะแบตเตอรี่ชนิดซิงค์ไอออน (Zinc-ion batteries) ชนิดเปียก

2.4.1 แบตเตอรี่ชนิดสังกะสีไอออนชนิดเปียก (ZIBs)

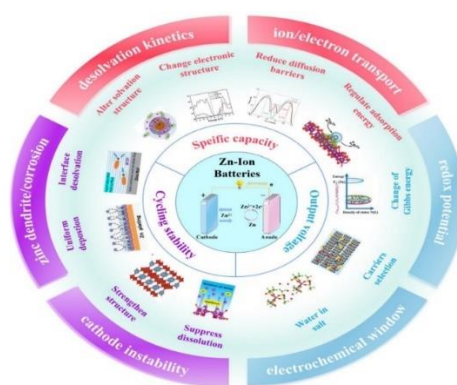
ในช่วงปีที่ผ่านมา แบตเตอรี่สังกะสีไอออนชนิดเปียกเป็นที่ต้องการในตลาดพลังงานอย่างมาก เนื่องจากข้อดี คือเป็นแบตเตอรี่ที่มีความหนาแน่นของพลังงานที่โดดเด่น ราคาไม่แพง มีความปลอดภัยสูง [14] นอกเหนือจากนี้ ยังมีศักยภาพในการรีดอกซ์ต่ำ (-0.762 V) ความจุตามทฤษฎีสูง (819 mAh g^{-1}) มีการนำไฟฟ้าที่โดดเด่น (1 S cm^{-1}) และสามารถใช้น้ำเป็นอิเล็กโทรไลต์ซึ่งให้การนำไอออนสูงกว่า เมื่อเปรียบเทียบกับอิเล็กโทรไลต์ที่ไม่ใช่น้ำ [15][16] นอกเหนือจากอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นน้ำแล้ว ยังสามารถใช้อิเล็กโทรไลต์ที่เป็นกลางหรือเป็นกรดอ่อน ที่มีค่า pH 3.6–6.0 ได้อีกด้วย ทำให้ช่วยยับยั้งการเกิดเดนไดรต์ได้ดีกว่าเมื่อเทียบกับอิเล็กโทรไลต์อัลคาไลน์ และส่งผลให้ประสิทธิภาพของแบตเตอรี่มีเสถียรภาพมากขึ้น [17]

2.4.2 ปัญหาของ ZIBs

แม้ว่าอิเล็กโทรไลต์ของ ZIBs มีเป็นฤทธิ์เป็นกลางหรือกรดอ่อนซึ่งสามารถยับยั้งการเกิดเดนไดรต์ได้ในระดับหนึ่ง แต่ปฏิกิริยาด้านขั้วแอโนดยังสามารถเกิดการกัดกร่อนได้ ทำให้พื้นผิวแอโนดไม่สม่ำเสมอหลังจากการใช้งานวนซ้ำหลายครั้งส่งผลต่ออายุขัยของเซลล์ [18][19] และข้อจำกัดอีกประการหนึ่งที่สำคัญคือ ZIBs มีความเสถียรทางไฟฟ้าเคมีที่จำกัดของอิเล็กโทรไลต์ในน้ำและการคายประจุที่ค่อนข้างต่ำ [20] ปัจจัยทั้งหมดเหล่านี้จึงทำให้เกิดการศึกษาพัฒนาจนถึงปัจจุบัน

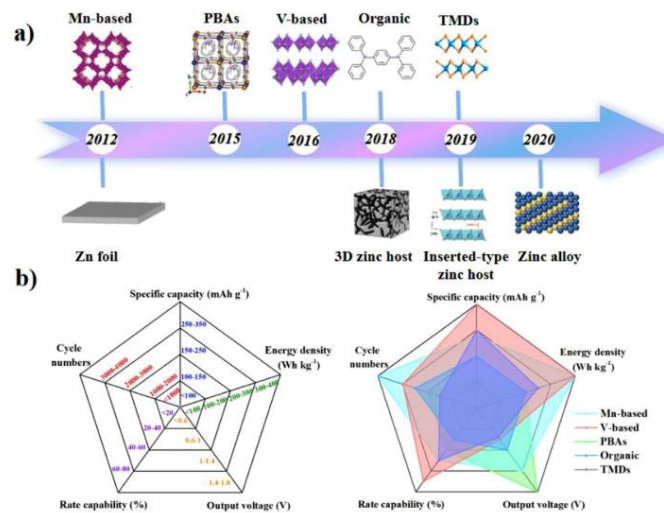
2.4.3 หัวข้อวิจัยที่เกี่ยวข้อง

มีหลากหลายงานวิจัยที่มุ่งเน้นการพัฒนาประสิทธิภาพของ ZIBs ในเรื่องของ ความจุ อายุการใช้งาน การออกแบบขั้วแคโทด ขั้วแอโนด และอิเล็กโทรไลต์ ดังแสดงในรูปที่ 2.6



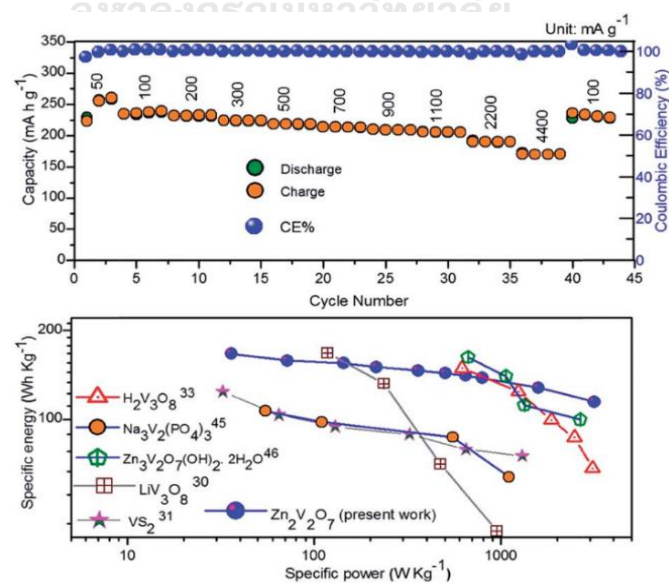
รูปที่ 2.6 ความท้าทายและกลยุทธ์การออกแบบของ ZIBs ชนิดเปียก [21]

ตัวอย่างการพัฒนาวัสดุแคโทดที่มีประสิทธิภาพสูงและเพิ่มความทนทานของ ZIBs เช่น การใช้ออกไซด์ที่มีแมงกานีสเป็นส่วนประกอบ อาทิ MnO_2 [3], Mn_2O_3 [4],[5], $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ [6] ดังแสดงในรูปที่ 2.7



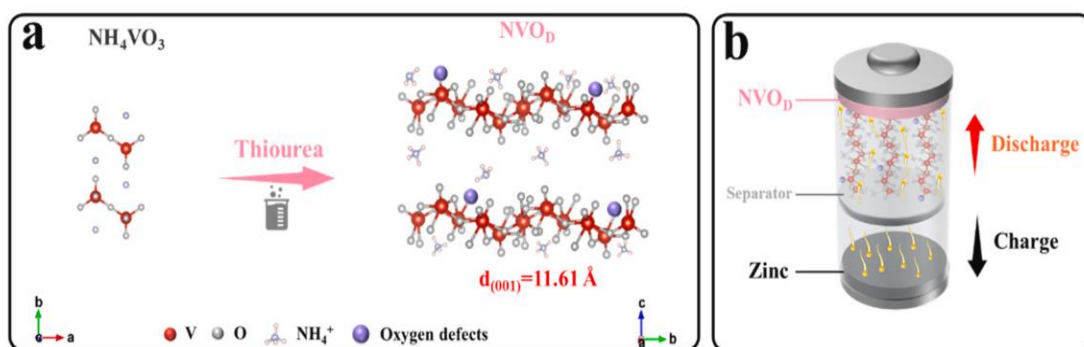
รูปที่ 2.7 การพัฒนาโดยย่อของวัสดุแคโทดและวัสดุแอโนดของ ZIBs ชนิดเปียก [21]

มีงานวิจัยที่ใช้วานาเดียมออกไซด์ (TMVO) สำหรับการผลิตแบตเตอรี่ ZIBs ดังแสดงในรูปที่ 2.8 จากงานวิจัยพบว่าแบตเตอรี่ ZIBs ที่ประกอบได้ แสดงประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมีที่โดดเด่นด้วยกำลังสูง (3168 W kg^{-1}) และ energy output มีค่าสูงถึง 114 W h kg^{-1} พลังงานจำเพาะที่ยอดเยี่ยมที่ 166 W h kg^{-1} และการเก็บรักษาความจุสูงที่ 85% ในการใช้งานซ้ำ 1,000 รอบ ที่ 4000 mA g^{-1}



รูปที่ 2.8 ประสิทธิภาพการใช้นานาเดียมออกไซด์ (TMVO) สำหรับการผลิตแบตเตอรี่สังกะสีในน้ำ [3]

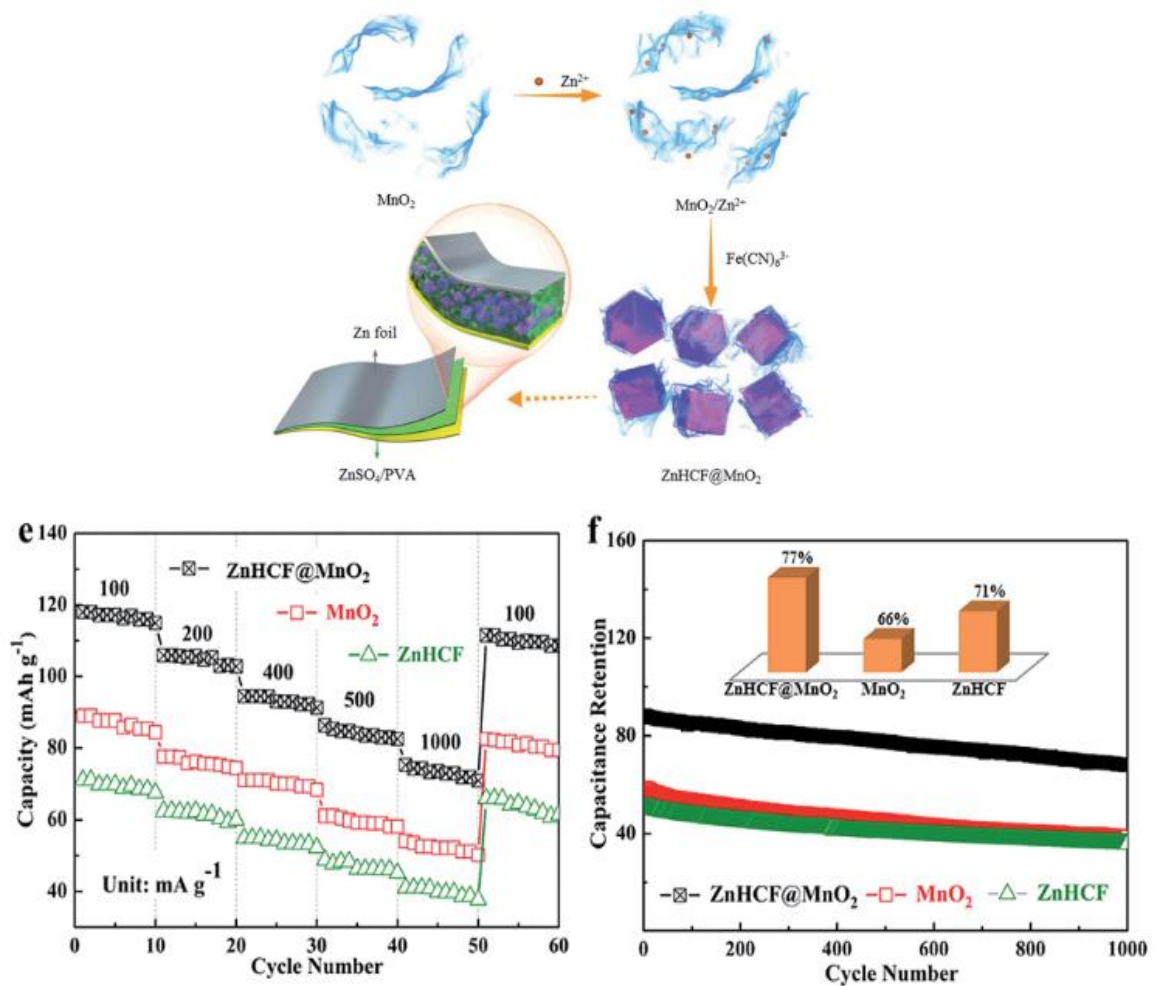
นอกจากนี้ ผลจากการศึกษาของ Jin Cao และคณะฯ พบว่าการใช้ $(\text{NH}_4)_2\text{V}_{10}\text{O}_{25} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ที่มีโครงสร้างภายในแบบแผ่นนาโนมีช่องทางการแพร่กระจาย Zn^{2+} ช่วยทำให้เกิดการนำไฟฟ้าที่ดี และมีความเสถียรของโครงสร้าง มีการแพร่กระจายของ Zn^{2+} ที่รวดเร็ว ให้ค่าความจุอยู่ที่ 408 mAh g^{-1} ที่ 0.1 A g^{-1} มีความเสถียรในการใช้ซ้ำ 4000 รอบอยู่ที่ 94.1% และค่าความหนาแน่นของกระแสอยู่ที่ 287 Wh kg^{-1} ซึ่งงานตัวอย่างในทดสอบแสดงดังรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 แบตเตอรี่ NVOD||Zn [7]

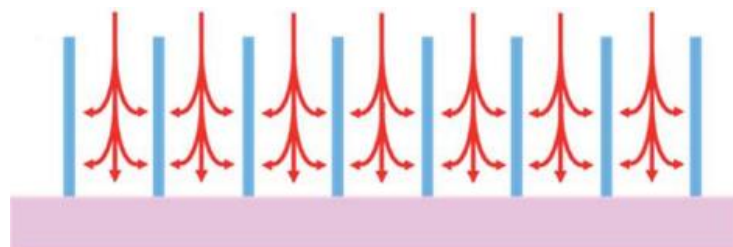
นอกเหนือจากวิจัยของ Jin Cao ยังมีงานวิจัยอื่นๆ ที่พยายามอย่างมากในการพัฒนาวัสดุแคโทดชนิดอื่นที่มีประสิทธิภาพสูงและทนทาน อาทิ เช่น ZnHCF [22], CuHCF [23] รวมถึง Vanadium-based materials เช่น V_2O_5 [24], VO_2 [25] และ $\text{Mg}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [26]

ในงานวิจัยของ Lu และคณะฯ ได้ทำการศึกษาขั้วแคโทด โดยใช้แมงกานีสออกไซด์ (MnO_2) ที่ห่อด้วย zinc hexacyanoferrate (ZnHCF) nanocubes ($\text{ZnHCF}@\text{MnO}_2$) ซึ่งงานเตรียมได้ โดยใช้วิธีการตกตะกอน วัสดุที่ได้เป็นวัสดุคอมโพสิตที่มีโครงสร้างเฉพาะตัว จากการรวมคุณสมบัติ capacitive และ intercalative ของส่วนประกอบทั้งสองเข้าด้วยกันส่งผลให้เกิดการเสริมฤทธิ์กัน ดังนั้น การห่อหุ้มของ ZnHCF nanocubes ด้วยแผ่นนาโน MnO_2 ทำให้มีความสามารถในการคายประจุสูง ซึ่งงานแสดงดังรูปที่ 2.10 จะเห็นว่าการวิจัยที่ผ่านมาให้ความสำคัญเป็นพิเศษกับวัสดุที่มีแมงกานีส และวานาเดียม เนื่องจากการผลิตใช้ต้นทุนต่ำและสะดวก แต่ข้อเสียคือวัสดุเกิดการขยายตัวและสลายตัวของส่วนประกอบ



รูปที่ 2.10 ประสิทธิภาพแบตเตอรี่ ZnHCF@MnO₂ composite [22]

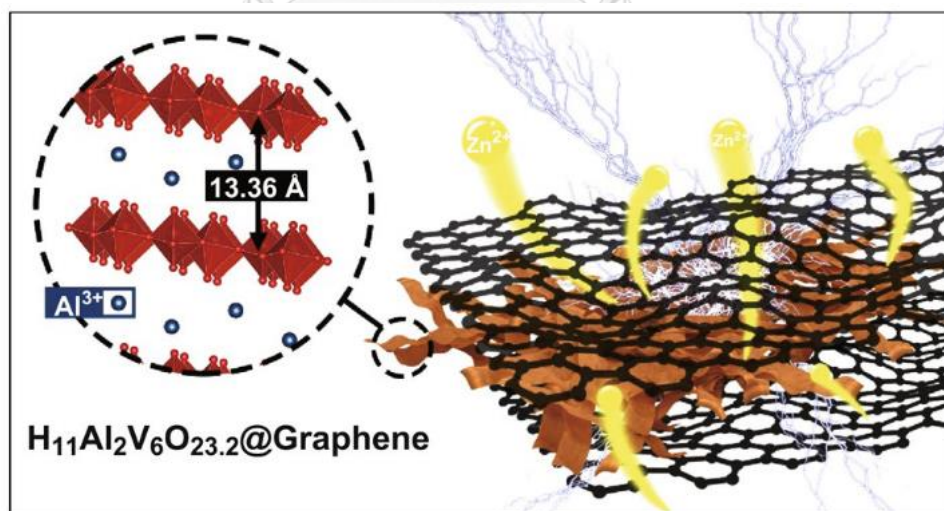
ถึงแม้ว่า สารประกอบจากแมงกานีสออกไซด์ Mn₂O₃ และ MnO₂ ได้รับการพิจารณาว่าเป็นวัสดุแคโทดที่น่าสนใจ อย่างไรก็ตามออกไซด์ชนิดนี้ ยังมีข้อด้อยเรื่องความสามารถในการนำไฟฟ้าต่ำ ทีมวิจัยของ Liu พยายามพัฒนาข้อด้อยในด้านนี้ โดยการใช้ Mn₂O₃@C flake แบบเรียงซ้อนแนวตั้ง 3 มิติ ดังภาพที่ 2.11



รูปที่ 2.11 วัสดุอิเล็กโทรดในโครงสร้าง 3D self-standing sheets [27]

จากการวิจัยพบว่าค่า high reversible volumetric capacity อยู่ที่ $154.9 \text{ mA h cm}^{-3}$ ค่า high energy density อยู่ที่ $30.1 \text{ mW h cm}^{-3}$ และ cyclability ลดลงเหลือ 79.6% หลังการใช้งานวนซ้ำ 3000 รอบ การพัฒนาเป็นการเชื่อมต่อแบบอนุกรมหรือขนานกันนั้น เพื่อช่วยเพิ่มคุณสมบัติทางโครงสร้าง ZIBs ให้สามารถมีแรงดันไฟขาออกและความหนาแน่นของพลังงานที่สูงขึ้น [28]

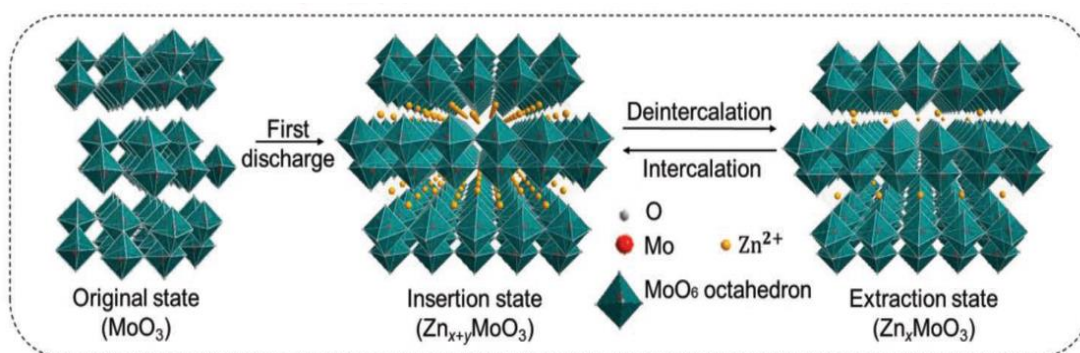
อีกหนึ่งของความท้าทายของงานวิจัยใน ZIBs คือการพัฒนาความเสถียรของอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นน้ำ งานวิจัยของ Zhang และคณะ พบว่าการใช้ $\text{H}_{11}\text{Al}_2\text{V}_6\text{O}_{23.2}@$ graphene (HAVO@G) โครงสร้างที่หุ้มด้วยกราฟีนสามารถรักษาโครงสร้างให้คงที่ในระหว่างกระบวนการคายประจุ ซึ่งช่วยยับยั้งการละลายขององค์ประกอบในอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นน้ำได้ โครงสร้างแสดงดังรูปที่ 2.12 ถึงแม้ว่าวานาเดียมออกไซด์เป็นตัวเลือกที่น่าสนใจสำหรับวัสดุแคโทดในแบตเตอรี่ ZIBs แต่ยังคงต้องการการพัฒนาโครงสร้างให้มีความเสถียรมากขึ้น จากการศึกษาของ Tian และคณะ พบว่า การใช้ hydrated vanadium pentoxide ($\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, VOH) สามารถทำให้เกิดโครงสร้างใหม่ของ hydrated vanadate ($\text{KV}_{12}\text{O}_{30-y} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, KVOH) ช่วยแพร่กระจายไอออนที่เร็วขึ้นและยังมี long-term cycling stability ที่ดีขึ้น ความจุอยู่ที่ 436 mAh g^{-1} ที่ 0.05 A g^{-1} มี cycling stability 92% จากการใช้งานซ้ำที่ 3000 รอบ มี high energy density ที่ 308 Wh kg^{-1} และ power density 7502 W kg^{-1} [29]



รูปที่ 2.12 ในโครงสร้าง $\text{H}_{11}\text{Al}_2\text{V}_6\text{O}_{23.2}@$ graphene [30]

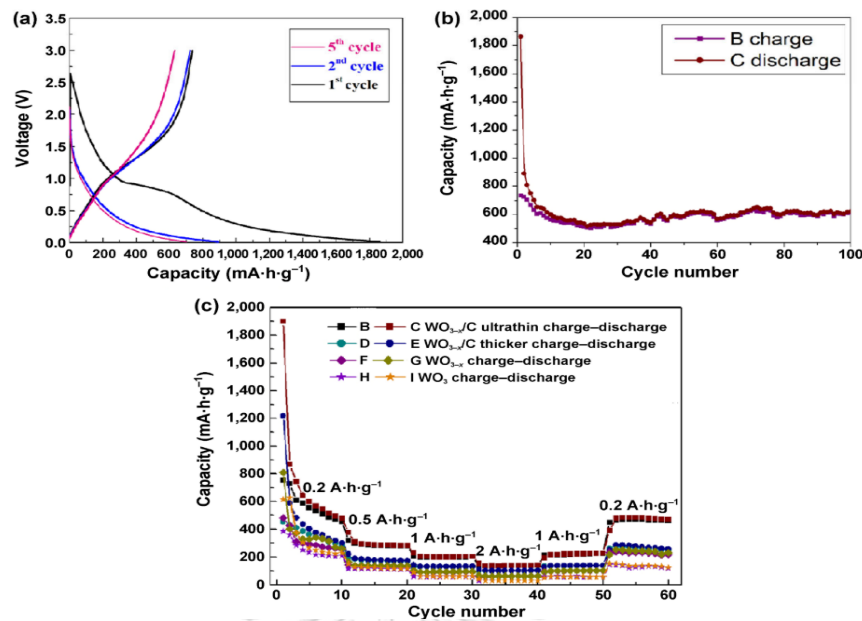
นอกจากจากการใช้ แมงกานีสออกไซด์ และวานาเดียมออกไซด์ ที่กล่าวมาข้างต้น ยังมีงานวิจัยที่ใช้ออกไซด์ชนิดอื่นในการพัฒนาขั้วแคโทด การศึกษาของ He และคณะ ได้ทำการศึกษาขั้วแคโทดจากโมลิบดีนัมออกไซด์ (MoO_3) ในโครงสร้างแบบ orthorhombic ประกอบขึ้นเป็น

แบตเตอรี่ ZIBs จากการศึกษพบว่าเกิดความไม่เสถียรทางไฟฟ้าเคมี ซึ่งเกิดจากการทำลายและการละลายอย่างรุนแรงของวัสดุ MoO_3 nanowires ที่ใช้ แต่สามารถแก้ไขได้โดยใช้ PVA/ ZnCl_2 electrolyte อย่างมีประสิทธิภาพ แบตเตอรี่ ZIBs ที่ใช้แคโทดชนิด MoO_3 nanowires ให้ค่า capacity retention อยู่ที่ 70.4% ในการใช้ซ้ำที่ 400 cycles โดยให้ energy density สูงถึง 2.65 mAh cm^{-2} (243.1 mAh g^{-1}) ภาพจำลอง แสดงดังรูปที่ 2.13



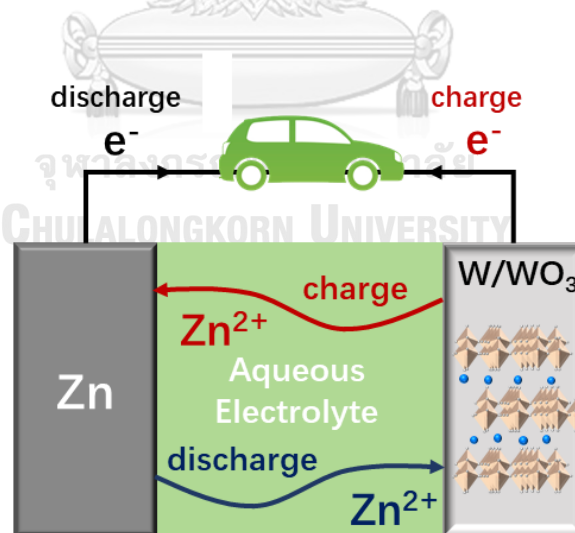
รูปที่ 2.13 ภาพจำลองของ Zn^{2+} intercalation/deintercalation mechanism ของ orthorhombic MoO_3 electrode [31]

ออกไซด์อีกชนิดที่น่าสนใจในการพัฒนาใช้เป็นขั้วแคโทด และยังไม่พบการศึกษาในแบตเตอรี่ชนิด ZIBs คือ ทังสเทนออกไซด์ (WO_3) จากวิจัยของ Bao และคณะ ฯ ได้เตรียมขั้วแคโทดจากวัสดุ WO_{3-x}/C nanosheets ในแบตเตอรี่ LIBs จากการศึกษพบว่า discharge capacity อยู่ที่ $1,866 \text{ mA h g}^{-1}$ ที่การใช้ซ้ำที่ 100 cycles โครงสร้างของ WO_{3-x}/C ultrathin nanosheets ช่วยเพิ่ม electronic conductivity และช่วยเพิ่มการเคลื่อนที่ของ Li^+ ประสิทธิภาพของแบตเตอรี่แสดงดังรูปที่ 2.14



รูปที่ 2.14 ประสิทธิภาพของ $\text{WO}_3\text{-x/C}$ nanosheets [8]

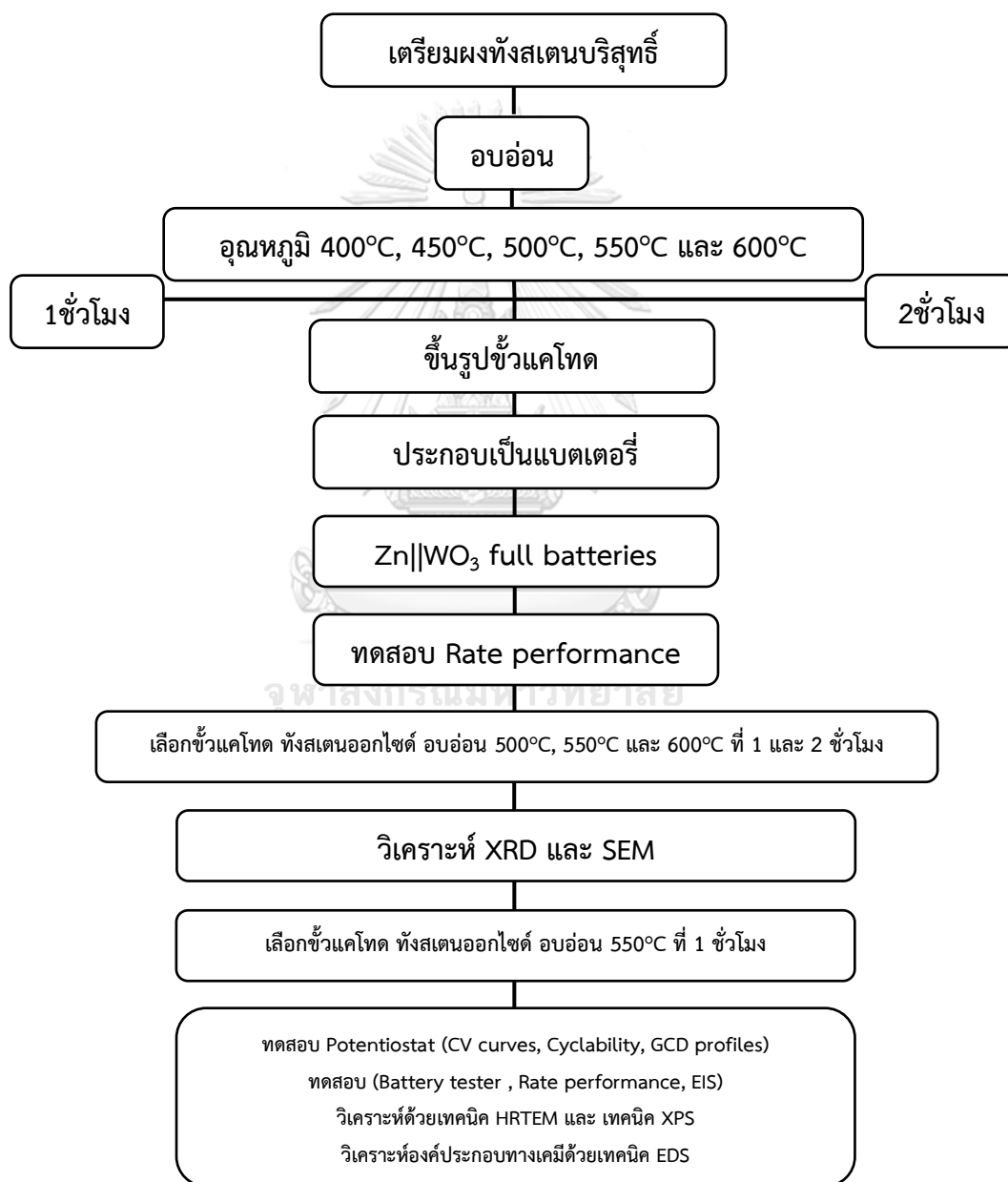
เมื่อพิจารณาขนาดรัศมีไอออนที่คล้ายกันของ Zn^{2+} (0.75 Å) และ Li^+ (0.76 Å) จะทำให้สามารถใช้ WO_3 เป็นวัสดุแคโทดสำหรับ ZIBs ได้ [32] และยังไม่มียานวิจัยที่ใช้ WO_3 เป็นแคโทดในแบตเตอรี่ ZIBs วิทยานิพนธ์นี้จึงสนใจพัฒนาวัสดุแคโทด โดยใช้ WO_3 ดังภาพจำลองแสดงดังรูปที่ 2.15



รูปที่ 2.15 ภาพจำลอง ใช้ WO_3 เป็นวัสดุแคโทดสำหรับ ZIBs

บทที่ 3 ระเบียบวิธีการวิจัย

บทนี้อธิบายถึงรายละเอียดของสารเคมี เครื่องมือต่างๆ แผนการทดลองตั้งแต่แรกเริ่มจนกระทั่งถึงขั้นตอนสุดท้าย รวมไปถึงวิธีที่ใช้ทดสอบแบตเตอรี่ทั้งหมด โดยก่อนที่จะเข้าสู่การอธิบายรายละเอียดในกระบวนการต่างๆ จะทำการสรุปภาพรวมของวิธีการทดลองเป็นแผนภาพดังรูปที่ 3.1 เพื่อให้เห็นภาพได้อย่างชัดเจนยิ่งขึ้น



รูปที่ 3.1 แผนภาพแสดงวิธีการทดลอง

3.1 การเตรียมส่วนประกอบแบตเตอรี่

3.1.1 สารเคมี วัสดุ อุปกรณ์ เครื่องมือและเครื่องทดสอบที่ใช้ในการทดลอง

ตารางที่ 3.1 สารเคมี/วัสดุ ที่ใช้สำหรับอิเล็กทรอนิกส์

ชื่อสารเคมี/วัสดุ	สูตรเคมี	บริษัทที่เป็นผู้ผลิต
Zinc sulfate	ZnSO ₄	Carlo Erba Co. Ltd.
Deionized water	H ₂ O	

ตารางที่ 3.2 ชื่อสารเคมี/วัสดุที่ใช้สำหรับแคโทด

ชื่อสารเคมี/วัสดุ	สูตรเคมี	บริษัทที่เป็นผู้ผลิต
Poly-vinylidene fluoride (PVDF)	$-(C_2H_2F_2)_n-$	Kynar
Conductive carbon	C	Kynar
Tungsten powder	W	Admas Technology Co. Ltd (Wuxi, China)
N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP)	C ₅ H ₉ NO	QRèC
Graphite paper	C	Kynar

ตารางที่ 3.3 ชื่อสารเคมี/วัสดุที่ใช้สำหรับตัวคั่น

ชื่อสารเคมี/วัสดุ	สูตรเคมี	บริษัทที่เป็นผู้ผลิต
polypropylene microporous separator (GF/D 47 mm)	(C ₃ H ₆) _n	Whatman

ตารางที่ 3.4 ชื่อสารเคมี/วัสดุที่ใช้สำหรับแอโนด

ชื่อสารเคมี/วัสดุ	สูตรเคมี	บริษัทที่เป็นผู้ผลิต
Zn foil (thickness: 0.1 mm)	Zn	Guangdong Canrd New Energy Technology Co. Ltd.

ตารางที่ 3.5 ชื่อเครื่องมือที่ใช้ในการผลิตอิเล็กทรอนิกส์

ชื่อเครื่องมือ	บริษัทที่เป็นผู้ผลิต
Hotplate stirrer	LMS

ตารางที่ 3.6 ชื่อเครื่องมือที่ใช้ในการผลิตวัสดุแคโทด

ชื่อเครื่องมือ	บริษัทที่เป็นผู้ผลิต
Hotplate stirrer	LMS
Doctor blade	KJMTI
Vacuum oven	Penta calibration

ตารางที่ 3.7 ชื่อเครื่องมือที่ใช้ในการประกอบแบตเตอรี่

ชื่อเครื่องมือ	บริษัทที่เป็นผู้ผลิต
เครื่องอัด	KJMTI

ตารางที่ 3.8 ชื่อเครื่องทดสอบที่ใช้สำหรับงานวิจัย

ชื่อเครื่องทดสอบ	บริษัทที่เป็นผู้ผลิตและรุ่นเครื่องทดสอบ
BTS battery tester	Neware, China
Scanning electron microscopy (SEM)	Hitachi S4800
Zeta potential	MALVERN ZSP
Potentiostat	CHI 660E (Chenhua, China)
X-ray Diffractometer (XRD)	BRUKER D8 DISCOVER
High-resolution transmission electron microscopy (HRTEM)	JEOL, JEM-2100 Plus
X-ray Photoelectron Spectrometer (XPS)	JEOL/JPS-9010MC

3.1.2 ขั้นตอนการเตรียมอิเล็กทรอนิกส์

- เริ่มต้นด้วยการตวงน้ำปราศจากไอออน (DI water) ลงในบีกเกอร์
- หลังจากนั้นเติม 2M ZnSO₄ และปั่นให้เป็นเนื้อเดียวกัน โดยใช้ Hotplate stirrer ณ อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 20 นาที

3.1.3 ขั้นตอนเตรียมสาร WO_3

- เริ่มต้นด้วยการนำผงทังสเตนบริสุทธิ์ 99.9% มาบดด้วยเครื่อง Ball Milling เป็นเวลา 45 นาที

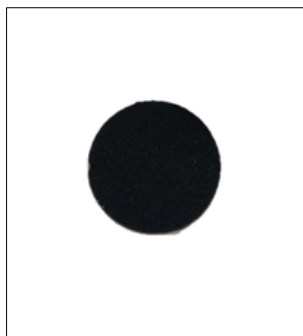


รูปที่ 3.2 ผงทังสเตนบริสุทธิ์ 99.9%

- จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิช่วง $400^{\circ}C$, $450^{\circ}C$, $500^{\circ}C$, $550^{\circ}C$ และ $600^{\circ}C$ ณ การเผา ระดับบรรยากาศ โดยแบ่งออกเป็น 2 ชุดการทดลองได้แก่ เวลา 1 ชั่วโมง และ 2 ชั่วโมง ตามลำดับ อัตราการให้ความร้อน $5^{\circ}C$ ต่อนาที
- หลังจากเผาเสร็จ จัดเก็บสาร WO_3 ไว้ในหลอดเก็บสารแล้วปิดฝาให้สนิท

3.1.4 ขั้นตอนการเตรียมแคโทด

- เริ่มด้วยการชั่งน้ำหนักของ WO_3 , Conductive carbon และ PVDF ให้ได้อัตราส่วน น้ำหนัก 8:1:1 ตามลำดับ
- นำสารข้างต้นทั้งหมดไปผสมให้เป็นเนื้อเดียวกัน โดยใช้ Hotplate stirrer เป็นเวลา 25 นาที ณ อุณหภูมิห้อง
- จากนั้นนำแผ่นกราไฟต์ (Graphite paper) ซึ่งทำหน้าที่เป็น Current collector ใน แบตเตอรี่มาวางไว้บนแท่นของเครื่อง Doctor blade แล้วกดปุ่ม Vacuum
- จากนั้นหยดสารที่ได้ทำการเตรียมไว้แล้วเป็นแนววางจากแผ่นกราไฟต์ 1 แนว บริเวณ ส่วนบนของแผ่น กราไฟต์ วางลูกรีดที่จะให้ขนาดความหนาของผิวหลังเคลือบอยู่ที่ 120 ไมครอน แล้วทำการรีดจะสามารถเห็นได้หลังการรีดว่าสารที่ถูกรีดไปนั้นมีความสม่ำเสมอจากลูกรีดที่เสถียรสูง
- หลังจากนั้นนำไปให้ความร้อนใน Dry vacuum oven ที่อุณหภูมิ $80^{\circ}C$ เป็นเวลา 12 ชั่วโมง
- หลังจากนั้น ทำการตัดเป็นวงกลม เส้นผ่านศูนย์กลาง 14 มิลลิเมตร ด้วยเครื่องตัด อิเล็กโทรด ลักษณะตัวอย่างของขั้วแคโทดที่เตรียมได้ แสดงดังรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.3 ตัวอย่างของขั้วแคโทดที่เตรียมได้

3.1.5 ขั้นตอนการเตรียมตัวคั่น

- นำ polypropylene microporous separator (GF/D 47 mm) มาตัดด้วยเครื่องตัด ทำให้ได้เป็นตัวคั่นที่เป็นรูปวงกลมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 19 มิลลิเมตร ลักษณะแผ่นคั่นแสดงดังรูปที่ 3.4



รูปที่ 3.4 Separator

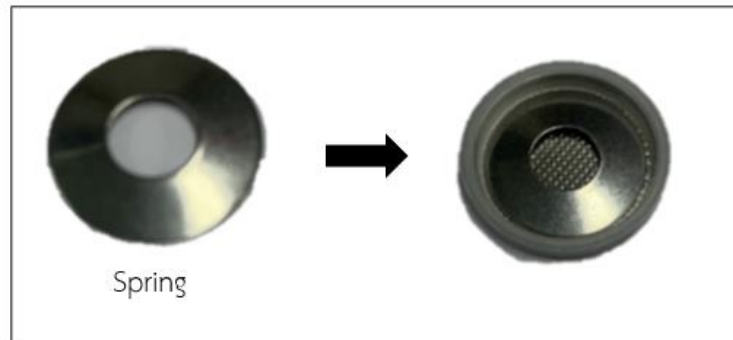
3.2 การประกอบแบตเตอรี่ Zn||WO₃ full batteries

- วาง Negative electrode case (CR2032) ในลักษณะหงายขึ้น ดังภาพที่ 3.5



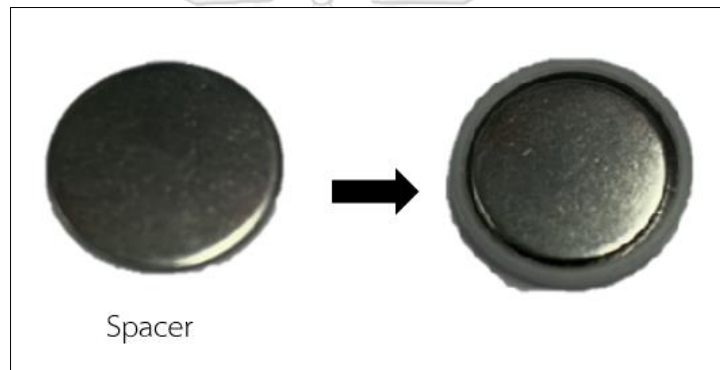
รูปที่ 3.5 ด้านหน้าของ Negative electrode case

- วาง Spring ลงใน Negative electrode case



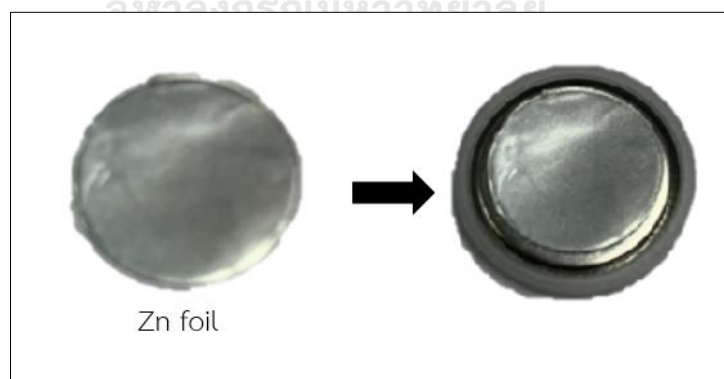
รูปที่ 3.6 ลักษณะ Spring และภาพหลังจากประกอบแล้วเสร็จ

- ตามด้วย Spacer ความหนา 1 มิลลิเมตร



รูปที่ 3.7 ลักษณะ Spacer และภาพหลังจากประกอบแล้วเสร็จ

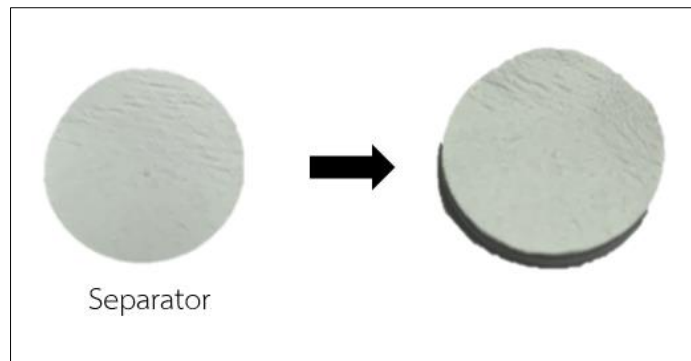
- ตามด้วย Zn foil



รูปที่ 3.8 ลักษณะ Zn foil และภาพหลังจากประกอบแล้วเสร็จ

- จากนั้น หยอด Electrolyte ที่เตรียมไว้ปริมาณ 50 ไมโครลิตร ลงบน Zn foil

- จากนั้นวางตัวคั่น (GF/D)



รูปที่ 3.9 ลักษณะ Separator และภาพหลังจากประกอบแล้วเสร็จ

- จากนั้น หยด Electrolyte อีก 50 ไมโครลิตร ลงบน Separator
- วางทับด้วยขั้วแคโทด ที่ได้เตรียมไว้แล้ว ดังที่กล่าวไว้ในหัวข้อ 3.1.4



รูปที่ 3.10 ลักษณะ Cathode และภาพหลังจากประกอบแล้วเสร็จ

- นำ Positive electrode case มาปิด



รูปที่ 3.11 ลักษณะ Positive electrode case และภาพหลังจากประกอบแล้วเสร็จ

- นำไปอัด ด้วยเครื่องอัดแบตเตอรี่ รูปแบตเตอรี่ที่ประกอบแล้วเสร็จ แสดงดังรูปที่ 3.12



รูปที่ 3.12 ลักษณะด้านหน้า-หลัง ของแบตเตอรี่ที่ประกอบแล้วเสร็จ

3.3 การทดสอบแบตเตอรี่

3.3.1 ทดสอบ Rate performance

ขั้วแคโทดประกอบขึ้นจากทั้งสแตนออกไซด์ผ่านการอบอ่อนที่ อุณหภูมิ 400°C, 450°C, 500°C, 550°C และ 600°C ที่ระยะเวลา 1 และ 2 ชั่วโมง จะถูกทดสอบ Rate performance ด้วย เครื่อง BTS battery tester



รูปที่ 3.13 BTS battery tester

3.3.2 เทคนิค XRD และ SEM

ขั้วแคโทดที่ให้ค่า Rate performance จากข้อ 3.1.1 ที่ดี (ทั้งสแตนออกไซด์ที่ผ่านการอบอ่อนที่ อุณหภูมิ 500°C, 550°C และ 600°C ที่ระยะเวลา 1 และ 2 ชั่วโมง) จะถูกนำไปวิเคราะห์ โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค X-ray diffraction (XRD) เพื่อทำการคำนวณหา phase fraction ที่เกิดขึ้นในแต่ละชุดการทดลอง โดยการคำนวณสามารถหาได้จากการหาพื้นที่ใต้กราฟรูป สามเหลี่ยม (semi-quantitative interpretation) โดยหลักการมีดังนี้คือ

- สร้าง base line ของเส้นกราฟที่ได้จากการวิเคราะห์
- หาชนิดของพีค (peak matching) ที่เกิดขึ้นในแต่ละตำแหน่ง
- คำนวณพื้นที่ใต้กราฟของพีคในตำแหน่งต่างๆที่ตรวจพบได้
- สามารถคำนวณได้จาก สูตรพื้นที่สามเหลี่ยม

พื้นที่ = $0.5 \times H \times W$ โดยที่ H เท่ากับความสูง และ W คือความกว้างของฐานพีค

- นำพื้นที่ที่ได้มาคำนวณเป็นร้อยละ

อย่างไรก็ตามในงานวิจัยนี้ได้ ทำการวิเคราะห์ XRD โดยเครื่อง Bruker D8 ADVANCE ซึ่งสามารถคำนวณหาพื้นที่ phase fraction ได้จากโหมด Quantitative Analysis ซึ่งผลการวิเคราะห์แสดงไว้ในภาคผนวก ก นอกเหนือจากนี้ ผงที่สแตนด์ออกไซด์ที่เกิดขึ้นจะถูกนำไปวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาค (SEM) ซึ่งเหตุผลประกอบจะอธิบายในบทที่ 4

3.3.3 วิเคราะห์ Potentiostat, Battery tester, HRTEM และ XPS

ข้อแคโทดที่ให้ค่า Rate performance ที่ดีที่สุดในงานวิจัยนี้ จากหัวข้อ 3.3.2 จะถูกนำไปวิเคราะห์เพิ่มเติม ประกอบด้วย

- วิเคราะห์ ระยะห่างระหว่างระนาบด้วยเทคนิค HRTEM
- วิเคราะห์ bonding energy ด้วยเทคนิค XPS
- วิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค EDS

➤ ทดสอบ Potentiostat

1. CV curves,
2. Cyclability
3. GCD profiles

➤ ทดสอบ Battery tester

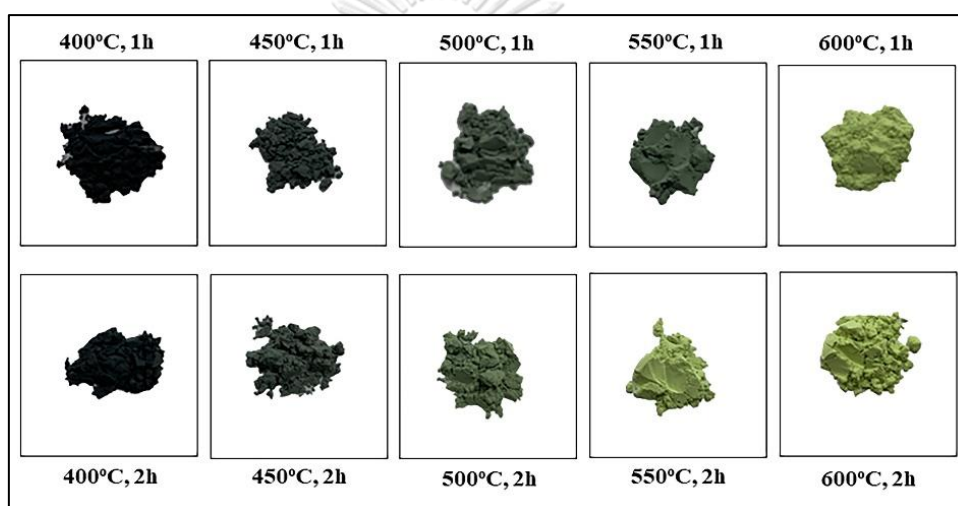
1. Rate performance
2. EIS

บทที่ 4 ผลการทดลอง

เนื้อหาในบทนี้จะอธิบายผลของอุณหภูมิการอบอ่อนที่มีผลต่อโครงสร้างของผงทั้งสเดนบริสุทธิ์ 99.9% และประสิทธิภาพการอัดและคายประจุของแบตเตอรี่ชนิดสังกะสีไอออน โดยใช้ทั้งสเดนออกไซด์ที่ผ่านการอบอ่อนเป็นขั้วแคโทด

4.1 สีของทั้งสเดนออกไซด์

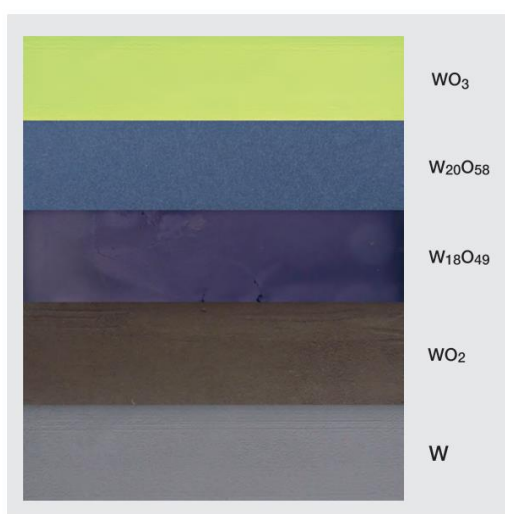
ลักษณะสีที่เปลี่ยนแปลงของผงทั้งสเดนบริสุทธิ์ที่ 99.9% เมื่อผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆ แสดงในรูปที่ 4.1



จากรูปที่ 4.1 สีของทั้งสเดนออกไซด์

จากรูปที่ 4.1 จะสังเกตได้ว่าเมื่อนำผงทั้งสเดนไปอบอ่อนที่อุณหภูมิตั้งแต่ 400°C จนกระทั่งถึง 600°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และ 2 ชั่วโมง ปรากฏว่าสีของผงทั้งสเดนจะเกิดการเปลี่ยนแปลง โดยเปลี่ยนจากสีเทาเข้ม เป็นสีเขียวที่อ่อนลง ตามอุณหภูมิการเผาที่เพิ่มขึ้น และตามเวลาที่เพิ่มขึ้น ผลที่เป็นเช่นนั้นเนื่องมาจาก ธาตุทั้งสเดนเป็นโลหะทรานซิชัน ที่มีการจัดเรียงเวเลนซ์อิเล็กตรอน (electronic configuration) เป็น $[Xe]5d^46s^2$ ซึ่งเมื่อถูกออกซิไดซ์ด้วยความร้อนจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสถานะออกซิเดชัน และสถานะออกซิเดชันที่พบบ่อยที่สุดคือ +6 ซึ่งในระหว่างสถานะออกซิเดชันนั้น สามารถจะเกิดออกไซด์ต่างๆ ขึ้นได้หลายชนิดขึ้นกับบรรยากาศการออกซิไดซ์เหล่านั้น [33] โดยรูปแบบออกไซด์ที่เกิดขึ้นจะอยู่ในรูป WO_x โดย x จะอยู่ในช่วง $2 \leq x \leq 3$ ขึ้นกับความเข้มข้นของออกซิเจนในบรรยากาศนั้นๆ ออกไซด์ของทั้งสเดนที่เกิดขึ้นนั้นจะมีสีที่แตกต่างกัน ได้แก่ สีเหลืองของ WO_3 , สีน้ำเงินเข้ม $W_{20}O_{58}$ ($WO_{2.9}$), สีม่วง $W_{18}O_{49}$ ($W_{2.72}$) และสีน้ำตาลของ WO_2

อย่างไรก็ตามทั้งสแตนออกไซด์ที่เกิดขึ้นอาจมีสีเหลือง สีเขียว จนถึงสีน้ำเงินเข้มได้ โดยมีโครงสร้างอยู่ระหว่าง $WO_{2.99}$ และ $WO_{2.889}$ อันเนื่องมาจากความเข้มข้นของออกซิเจนที่แตกต่างกันไปในบรรยากาศ และเป็นทั้งสแตนออกไซด์แบบ non-stoichiometric tungsten oxides [34] การเปลี่ยนแปลงของสีเป็นผลมาจากการสูญเสียออกซิเจนเล็กน้อย เกิดการเปลี่ยนแปลงสถานะเวเลนซ์อิเล็กตรอนเพิ่มเติมในโครงสร้างหลักของ WO_3 ไม่ว่าจะเป็น W^{5+} , W^{4+} และ W^{6+} ผลจากการเปลี่ยนแปลงจำนวนอิเล็กตรอนที่ลดลงมีหน้าที่ในการเปลี่ยนสีของออกไซด์ที่เกิดขึ้น [6] สีของทั้งสแตนออกไซด์ขึ้นกับกระบวนการทางความร้อนตามที่อธิบายไว้ก่อนหน้านี้ สีออกไซด์แสดงดังรูปที่ 4.2

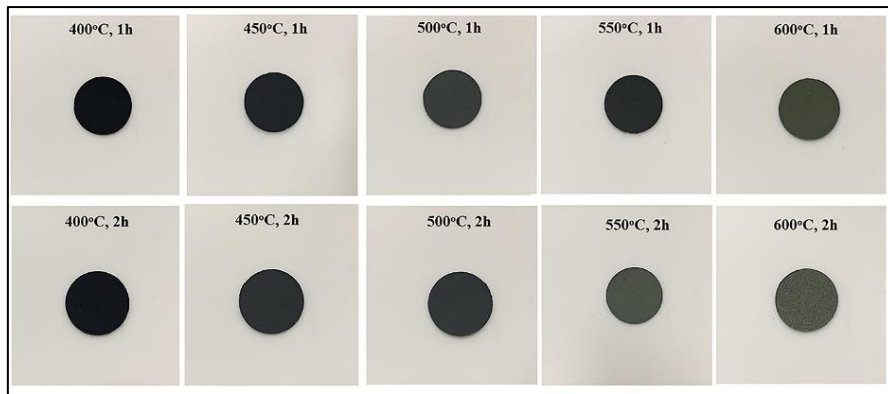


รูปที่ 4.2 สีของทั้งสแตนออกไซด์ [34]

ดังนั้นจากงานวิจัยนี้ยืนยันให้เห็นว่า อุณหภูมิอบอ่อนตั้งแต่ 400° ถึง $600^{\circ}C$ ที่เวลา 1 ชั่วโมง และ 2 ชั่วโมง ที่แตกต่างกัน ส่งผลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของทั้งสแตนบริสุทธิ์กลายเป็นทั้งสแตนออกไซด์ที่ต่างกัน อย่างไรก็ตามชนิดของออกไซด์ที่เกิดขึ้นจะถูวิเคราะห์เพิ่มเติมด้วยเทคนิค XRD ในหัวข้อ 4.3

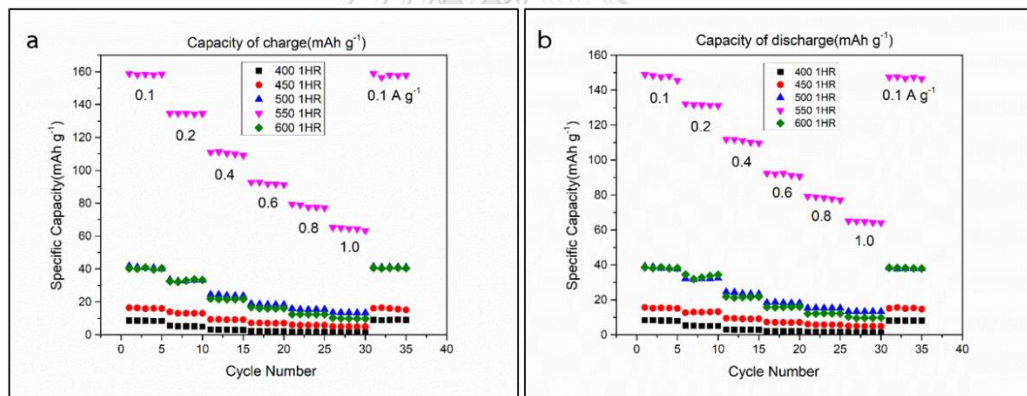
4.2 ผลวิเคราะห์ Rate performance

เนื่องจากงานวิจัยนี้ต้องการเน้นการพัฒนาใช้ทั้งสแตนออกไซด์เป็นขั้วแคโทดที่ส่งผลให้แบตเตอรี่ ZIBs มีประสิทธิภาพที่ดี ดังนั้นก่อนการนำผงทั้งสแตนออกไซด์ที่ได้จากหัวข้อ 4.1 ไปศึกษาอย่างละเอียดเพิ่มเติมด้วยเทคนิค XRD และเทคนิค SEM ผู้วิจัยจึงได้นำผงทั้งสแตนออกไซด์ที่ได้จากหัวข้อ 4.1 ไปขึ้นรูปเป็นขั้วแคโทด และประกอบเป็นแบตเตอรี่ เพื่อทดสอบ Rate performance ของแบตเตอรี่ที่ประกอบขึ้น โดยรูปที่ 4.3 แสดงลักษณะขั้วแคโทดที่ขึ้นรูปได้



รูปที่ 4.3 ลักษณะขั้วแคโทดที่ขึ้นรูปแล้วเสร็จ พร้อมนำไปประกอบเป็นแบตเตอรี่

ผลการทดสอบ Rate performance ของแบตเตอรี่ ZIBs จะแสดงในค่าการกักเก็บประจุ (Charge) และค่าการคายประจุ (discharge) ของแบตเตอรี่ โดยใช้ความหนาแน่นของกระแส (current density) ที่ 0.1 ถึง 1.0 A g^{-1} ซึ่งกราฟแสดงผลการทดสอบของชิ้นงานตัวอย่างที่ใช้ระยะเวลาการอบอ่อนที่ 1 ชั่วโมง ดังในรูปที่ 4.4 (a) และ (b) ตามลำดับ

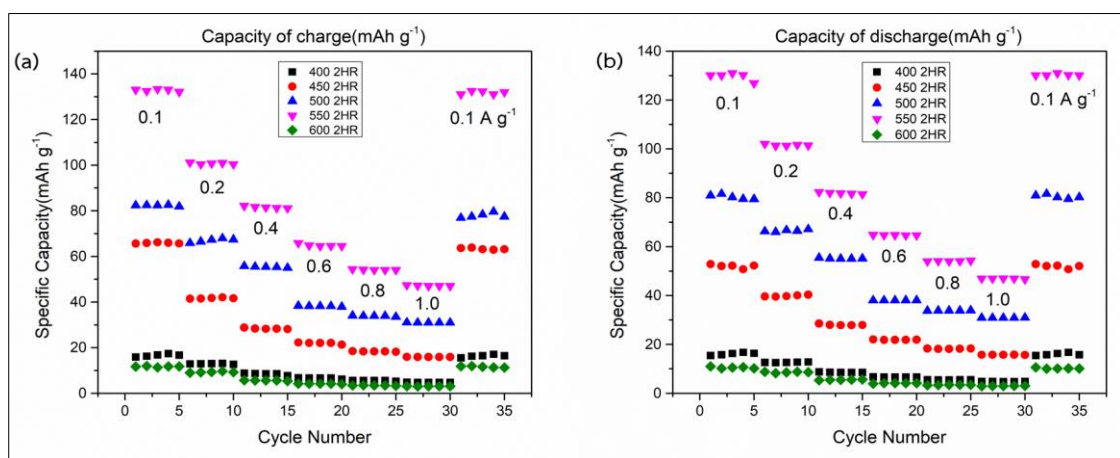


รูปที่ 4.4 (a) Charge capacity และ (b) discharge capacity ขั้วแคโทดทั้งสแตนออกไซด์เวลาอบอ่อน เวลา 1 ชั่วโมง

โดยจากรูป 4.4 (a) พบว่า ค่า charge capacity ที่สูงที่สุดในงานวิจัย ถูกพบในตัวอย่างขั้วแคโทดทั้งสแตนออกไซด์อบอ่อน ณ อุณหภูมิ 550°C ให้ค่า อยู่ที่ 158 mAh.g^{-1} (ที่ 0.1 A.g^{-1}), 135 mAh.g^{-1} (ที่ 0.2 A.g^{-1}), 110 mAh.g^{-1} (ที่ 0.4 A.g^{-1}), 90 mAh.g^{-1} (ที่ 0.6 A.g^{-1}), 77 mAh.g^{-1} (ที่ 0.8 A.g^{-1}) และ 63 mAh.g^{-1} (ที่ 1.0 A.g^{-1}) ชิ้นงานที่ให้ค่า charge capacity ในลำดับถัดมาคือ ขั้วแคโทดทั้งสแตนออกไซด์ อบอ่อน ณ อุณหภูมิ 500°C, 600°C, 450°C และ 400°C ตามลำดับ รูป 4.7 (b) แสดงผล discharge capacity พบว่าค่า discharge capacity สูงที่สุดในงานวิจัยนี้ถูกพบในตัวอย่างขั้วแคโทดทั้งสแตนออกไซด์อบอ่อน ณ อุณหภูมิ 550°C โดยให้ค่าอยู่ที่ 148 mAh.g^{-1} (ที่ 0.1 A.g^{-1}),

132 mAh.g⁻¹ (ที่ 0.2 A.g⁻¹), 109 mAh.g⁻¹(ที่ 0.4 A.g⁻¹), 90 mAh.g⁻¹ (ที่ 0.6 A.g⁻¹), 77 mAh.g⁻¹ (ที่ 0.8 A.g⁻¹) และ 62 mAh.g⁻¹(ที่ 1.0 A.g⁻¹) ซึ่งงานที่ให้ค่า discharge capacity ในลำดับถัดมา คือ ชั่วแคโทดทั้งสแตนออกไซด์อบอุ่น ณ อุณหภูมิ 500°C, 600°C, 450°C และ 400°C ตามลำดับ ซึ่งผลเป็นไปในทิศทางเดียวกับค่า charge capacity

ผลการทดสอบ Rate performance ของแบตเตอรี่ ZIBs โดยใช้ชั่วแคโทดทั้งสแตนออกไซด์ที่อบอุ่นที่ 2 ชั่วโมง แสดงดังในรูปที่ 4.5 (a) และ (b) ตามลำดับ



รูปที่ 4.5 (a) Charge capacity และ (b) discharge capacity ชั่วแคโทดทั้งสแตนออกไซด์เวลาอบอุ่น เวลา 2 ชั่วโมง

จากรูป 4.5 (a) ค่า charge capacity ที่สูงสุดถูกพบในตัวอย่างชั่วแคโทดทั้งสแตนอบอุ่น ณ อุณหภูมิ 550°C โดยให้ค่าสูงที่สุดอยู่ที่ 133 mAh.g⁻¹(ที่ 0.1 A.g⁻¹), 100 mAh.g⁻¹(ที่ 0.2 A.g⁻¹), 82 mAh.g⁻¹(ที่ 0.4 A.g⁻¹), 64 mAh.g⁻¹(ที่ 0.6 A.g⁻¹), 53 mAh.g⁻¹(ที่ 0.8 A.g⁻¹) และ 47 mAh.g⁻¹ (ที่ 1.0 A.g⁻¹) ค่าความจุของการอัดประจุในระดับรองลงมา คือตัวอย่างชั่วแคโทดทั้งสแตนอบอุ่น ณ อุณหภูมิ 500°C, 450°C, 400°C และ 600°C ตามลำดับ ในรูป 4.5 (b) ค่า discharge capacity เป็นไปในทิศทางเดียวกับค่า charge capacity ค่าสูงสุดอยู่ที่ตัวอย่างชั่วแคโทดอบอุ่น 550°C ให้ค่าที่ 130 mAh.g⁻¹(ที่ 0.1 A.g⁻¹), 99 mAh.g⁻¹ (ที่ 0.2 A.g⁻¹), 81 mAh.g⁻¹(ที่ 0.4 A.g⁻¹), 63 mAh.g⁻¹(ที่ 0.6 A.g⁻¹), 53 mAh.g⁻¹(ที่ 0.8 A.g⁻¹) และ 45 mAh.g⁻¹ (ที่ 1.0 A.g⁻¹) ลำดับรองมาเป็นดังเช่นเดียวกับค่า charge capacity

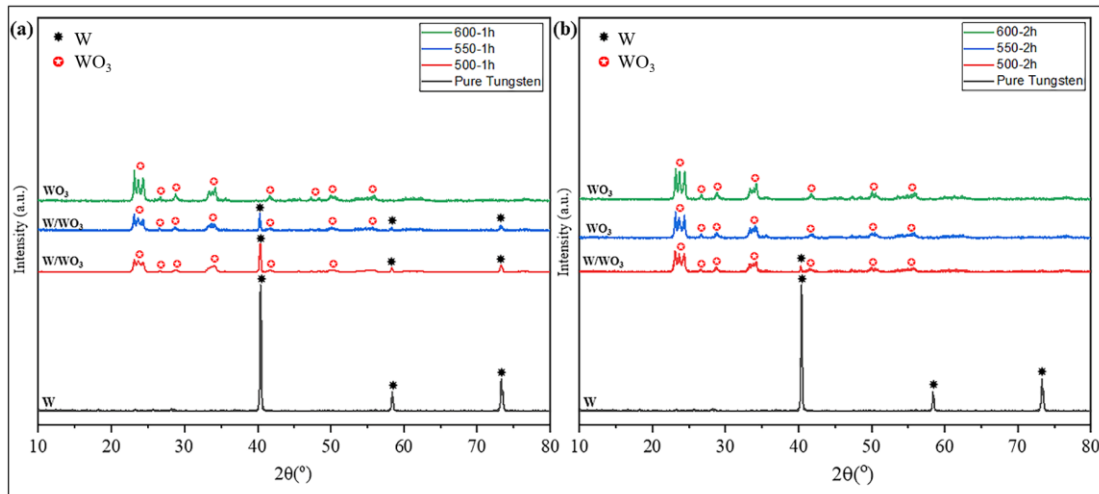
การวิเคราะห์ผลจาก รูปที่ 4.4 และ รูปที่ 4.5 จะพบว่าข้อั้วแคโทดทั้งสแตนออกไซด์ที่ได้จากการอบอ่อน ณ อุณหภูมิ 550°C เวลา 1 ชั่วโมง ให้ค่า charge capacity และ discharge capacity ที่สูงที่สุดในงานวิจัยนี้ อย่างไรก็ตาม ผลอีกประการหนึ่งที่พบคือ เมื่อเพิ่ม current density จาก 0.1 ถึง 1.0 Ag⁻¹ จะส่งผลให้ค่า charge capacity และ discharge capacity ของแบตเตอรี่ลดลง พบได้ทั้งในชิ้นงานที่อบอ่อน 1 ชั่วโมง และ 2 ชั่วโมง สาเหตุที่เป็นเช่นนั้น เป็นผลอันเนื่องมาจากพื้นฐานของ battery voltage ขึ้นกับองค์ประกอบสำคัญ 3 ประการ ได้แก่ ความต่างศักย์ทางเคมีของข้อั้วอิเล็กโทรด ศักย์ไฟฟ้าของพื้นผิวของอิเล็กโทรด และสมดุลการถ่ายโอนไอออนระหว่างอิเล็กโทรดและอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งความจุของแบตเตอรี่คือปริมาณของไอออนที่ถูกถ่ายโอน ดังนั้นจึงเกี่ยวข้องโดยตรงกับองค์ประกอบทางเคมีของอิเล็กโทรดและศักย์ภาพทางเคมีของอิเล็กโทรด หากเพิ่ม current density ในระบบ เปรียบเสมือนการเพิ่มแรงดันไฟ ผลจากแรงดันไฟที่สูงขึ้นหรือสูงเกินไป ทำให้ความแตกต่างระหว่างศักย์ทางเคมีจะลดลง และปริมาณของไอออนที่ถ่ายโอนจะลดลง ซึ่งหมายความว่าความจุจะลดลงเช่นเดียวกัน สาเหตุอีกประการหนึ่งคือ การเพิ่ม current density จำนวนมากอย่างต่อเนื่อง อุณหภูมิภายในของแบตเตอรี่จะเพิ่มขึ้น เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น เคมีของแบตเตอรี่จะเริ่มสลายเร็วขึ้น ทำให้ความต้านทานภายในแบตเตอรี่เพิ่มขึ้น แบตเตอรี่ที่มีความต้านทานสูงจะมีอัตราการถ่ายโอนไอออนที่ช้าลง รวมถึงส่งผลให้อายุการใช้งานของแบตเตอรี่ลดลง [35]

ดังนั้นจากผลการวิเคราะห์ที่กล่าวมาข้างต้น ทางผู้วิจัยจึงได้เลือกนำข้อั้วแคโทดทั้งสแตนที่ให้ค่า charge capacity และ discharge capacity ที่สูงที่สุดในงานวิจัยไปวิเคราะห์เพิ่มเติมด้วยเทคนิค XRD และ SEM ผลการวิเคราะห์แสดงในหัวข้อที่ 4.3 ซึ่งชิ้นงานที่เลือกได้แก่ ทั้งสแตนออกไซด์ที่ผ่านการอบอ่อนที่ 550°C เวลา 1 ชั่วโมง พร้อมทั้งชิ้นงานที่ให้ค่าใกล้เคียงในลำดับถัดมาอีกจำนวน 5 ตัวอย่าง ได้แก่ ชิ้นงานทั้งสแตนออกไซด์ที่ผ่านการอบอ่อน 1 ชั่วโมง ณ 500°C, 600°C และชิ้นงานทั้งสแตนออกไซด์ที่ผ่านการอบอ่อน 2 ชั่วโมง ณ 500°C, 550°C, 600°C ในส่วนของชิ้นงานทั้งสแตนออกไซด์ที่ 400°C และ 450°C ไม่ได้ถูกนำไปทดสอบเพิ่มเติมอันเนื่องมาจากแบตเตอรี่ที่ประกอบขึ้นจากข้อั้วแคโทดเหล่านั้น ให้ค่า charge capacity และ discharge capacity ที่ต่ำมาก

4.3 ผลวิเคราะห์ลักษณะของผลึกด้วยเทคนิค X-ray diffraction (XRD)

โดยพื้นฐานโครงสร้างผลึกของทั้งสแตนบริสุทธิ์ คือ Body-centered cubic ที่มีระยะห่างระหว่างระนาบเท่ากับ 3.11Å [36] ผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD พบว่า อุณหภูมิและเวลาามีผลต่อการเปลี่ยนแปลงของทั้งสแตนออกไซด์ที่เกิดขึ้น รูปที่ 4.6 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสี

เอ็กซ์จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD โดยที่ 4.6 (a) ใช้เวลาการอบอ่อนที่ 1 ชั่วโมง และ 4.6 (b) เวลาการอบอ่อนที่ 2 ชั่วโมง ตามลำดับ



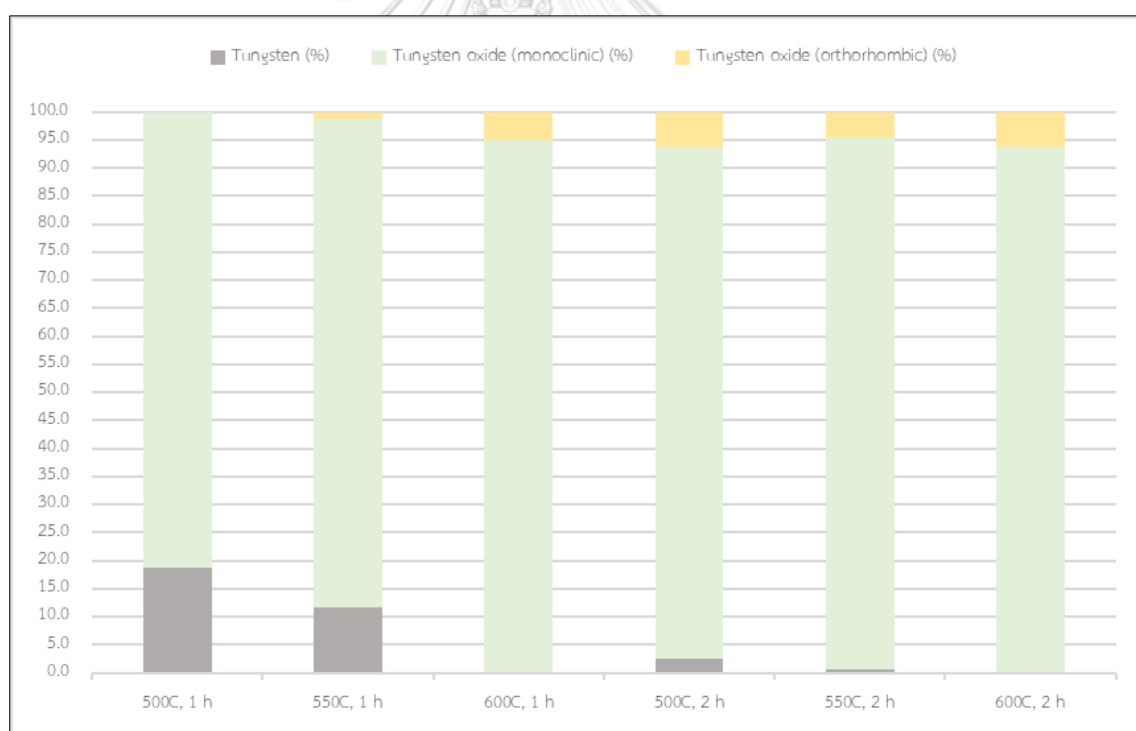
รูปที่ 4.6 XRD pattern

จากรูปที่ 4.6 เมื่อพิจารณาชิ้นงานที่ผ่านการอบอ่อนที่ 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 500°C พบการเกิดขึ้นของ WO_3 โครงสร้างผลึกใหม่ ซึ่งพบว่าเป็นพีคของทังสเตนออกไซด์ (WO_3) มีโครงสร้างผลึกในแบบ monoclinic อย่างไรก็ตามยังคงเหลือปริมาณของ W บางส่วน จากนั้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิไปที่ 550°C พบการเกิดของ WO_3 เพิ่มมากขึ้น ในทางตรงข้ามกับปริมาณของ W จะลดลง นอกเหนือจากนี้ยังเริ่มพบ WO_3 ที่มีโครงสร้างของ orthorhombic อีกด้วย และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิไปจนถึง 600°C แทบจะไม่พบปริมาณของ W ที่ยังคงเหลืออยู่ ธาตุ W ถูกออกซิไดซ์กลายเป็น WO_3 ในรูปโครงสร้างของ monoclinic และ orthorhombic ทั้งหมด ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่าอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นมีผลต่อการเปลี่ยน W เป็น WO_3 และใช้เวลาการอบอ่อนที่ 2 ชั่วโมง เป็นไปในทิศทางเดียวกัน นั่นคือเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ W จะถูกออกซิไดซ์เป็น WO_3 เพิ่มมากขึ้น ปริมาณร้อยละของทังสเตนออกไซด์ แสดงดังตารางที่ 4.1 รายละเอียดเพิ่มเติมสามารถศึกษาได้จากภาคผนวก

ตารางที่ 4.1 ปริมาณร้อยละของสแตนออกไซด์ที่พบภายหลังกระบวนการอบอ่อน

อุณหภูมิ/เวลา	Tungsten (%) Body-centered cubic	Tungsten Oxide (%) Monoclinic	Tungsten Oxide (%) Orthorhombic
500°C, 1 h	18.779	81.221	0.000
550°C, 1 h	11.645	87.136	1.219
600°C, 1 h	0.021	95.039	4.941
500°C, 2 h	2.447	91.256	6.297
550°C, 2 h	0.512	94.924	4.564
600°C, 2 h	0.073	93.687	6.240

เพื่อให้มองเห็นการเปลี่ยนแปลงที่ชัดเจนยิ่งขึ้นของปริมาณออกไซด์ที่เกิดขึ้น จึงได้แสดงไว้ดังรูปที่ 4.7



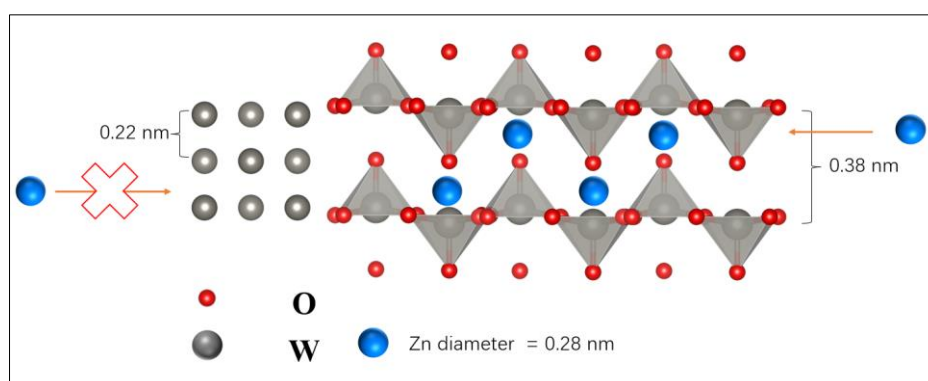
รูปที่ 4.7 ร้อยละของสแตนออกไซด์ที่พบ

เมื่อนำผลของโครงสร้างทั้งสแตนออกไซด์ที่เกิดขึ้น และประสิทธิภาพการกักเก็บประจุที่สูงที่สุดในแต่ละชิ้นงานมาเปรียบเทียบกันจะแสดงได้ตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 โครงสร้างทั้งสแตนออกไซด์และประสิทธิภาพการกักเก็บประจุที่สูงที่สุด

อุณหภูมิ/เวลา	Tungsten (%) Body-centered cubic	Tungsten Oxide (%) Monoclinic	Tungsten Oxide (%) Orthorhombic	Specific capacity mAh.g ⁻¹ (ที่ 0.1 A.g ⁻¹)
500°C, 1 h	18.779	81.221	0.000	42
550°C, 1 h	11.645	87.136	1.219	158
600°C, 1 h	0.021	95.039	4.941	41
500°C, 2 h	2.447	91.256	6.297	83
550°C, 2 h	0.512	94.924	4.564	132
600°C, 2 h	0.073	93.687	6.240	12

จากตารางที่ 4.2 เมื่อเปรียบเทียบ Specific capacity ระหว่างชิ้นงาน 500°C และ 550°C ที่เวลา 1 ชั่วโมง พบว่าค่า Specific capacity มีค่าเพิ่มขึ้น จาก 42 mAh.g⁻¹ เป็น 158 mAh.g⁻¹ (ที่ 0.1 A.g⁻¹) เมื่อธาตุ W ถูกออกซิไดส์ไปเป็น WO₃ (monoclinic) เพิ่มขึ้น สาเหตุที่เป็นเช่นนั้น เนื่องจากเมื่อพิจารณาระยะห่างระหว่างระนาบ (d-spacing) ของ W และ W พบว่าจะมีค่าอยู่ที่ 0.22 nm ในขณะที่ d-spacing ของ WO₃ (monoclinic) อยู่ที่ 0.38 nm ซึ่งมีความกว้างมากกว่า d-spacing ของ W/W ผลจากความกว้างของ d-spacing ที่เพิ่มขึ้นนี้ ส่งผลให้อะตอมของ Zn²⁺ สามารถวิ่งเข้าไปในโครงสร้างผลึกได้ เกิดการนำประจุ ค่าการกักเก็บและคายประจุจึงเพิ่มขึ้น ในขณะที่หากเป็นระนาบของ W/W ที่มี d-spacing เท่ากับ 0.22 nm ไอออนของ Zn²⁺ สามารถเข้าไปได้ยาก ดังนั้นหากในขั้วแคโทดมีปริมาณของ W เหลืออยู่มาก ส่งผลให้ค่า Specific capacity ของแบตเตอรี่มีค่าต่ำ ภาพจำลองการวิ่งของ Zn²⁺ แสดงในรูปที่ 4.8



รูปที่ 4.8 ร้อยละทั้งสแตนออกไซด์ที่พบ

ค่าของ d-spacing สามารถคำนวณได้จากสมการ Bragg's Equation คือ $2d \sin(\theta) = n\lambda$ โดยที่ d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ, n คือ ระนาบ, λ คือความยาวคลื่น และ θ แทนค่ามุมตกกระทบ ตัวอย่างการคำนวณ

โครงสร้างของ Tungsten trioxide ที่เป็น Orthorhombic ถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ที่รังสีเอ็กซ์ มีความยาวคลื่น 0.154 nm และมุมสะท้อนที่สูงสุดอยู่ที่ตำแหน่ง 23.083 (2θ) ให้ระนาบ n เท่ากับ 1 จะได้ว่า

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin(\theta)}$$

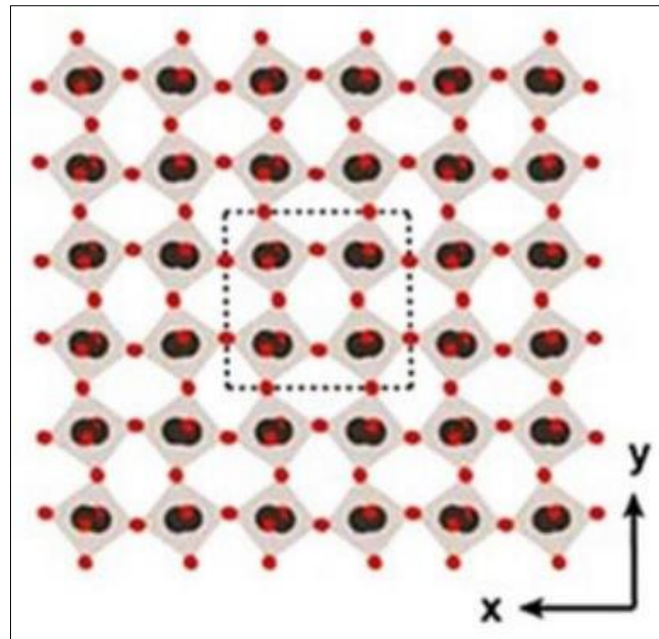
$$d = \frac{(1)(0.154)}{2 \sin 11.5}$$

$$d = 0.38 \text{ nm}$$

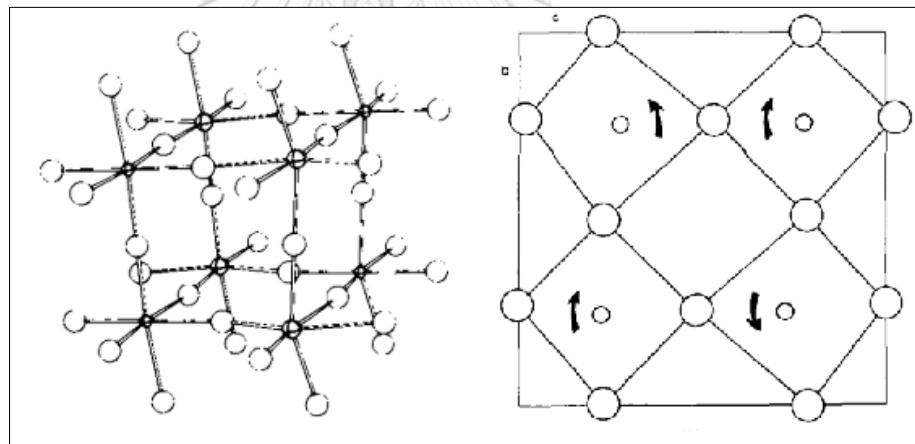
ผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD จะพบ W และ WO_3 ทั้ง 3 รูปแบบ ดังนั้นจากตัวอย่างการคำนวณค่า d-spacing ที่กล่าวมาข้างต้น สามารถสรุปได้ดังตารางที่ ตารางที่ 4.3 ปริมาณร้อยละที่สแกนออกไซด์ที่พบภายหลังกระบวนการอบอ่อน

ออกไซด์	โครงสร้าง	d-spacing (nm)
Tungsten	Body-centered cubic	0.22
Tungsten Oxide	Monoclinic	0.38
Tungsten trioxide	Orthorhombic	0.38

อย่างไรก็ตาม เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 550°C ไปถึง 600°C เปรียบเทียบ Specific capacity ระหว่างขึ้นงาน 500°C และ 600°C ที่เวลา 1 ชั่วโมง จะพบว่า ถึงแม้ W จะถูกออกซิไดซ์ไปเป็น WO_3 ในโครงสร้าง Monoclinic และ Orthorhombic เกือบทั้งหมดแล้วก็ตาม แม้ค่าของ d-spacing เพิ่มขึ้น แต่ค่าของ Specific capacity กลับลดลงจาก 158 mAh.g⁻¹ เหลือ 41 mAh.g⁻¹ (ที่ 0.1 A.g⁻¹) สาเหตุที่เป็นเช่นนั้นเป็นผลอันเนื่องมาจาก โครงสร้างของ WO_3 ที่เกิดขึ้นนั้น อยู่ในรูปของ Monoclinic และ Orthorhombic ซึ่งทั้งสองโครงสร้างมีความแตกต่างกันในการจัดเรียงตัวของอะตอมในโครงสร้างผลึก โครงสร้างของ WO_3 (monoclinic) แสดงดังรูป 4.9 และโครงสร้างของ WO_3 (orthorhombic) แสดงดังรูป 4.10 ตามลำดับ



รูปที่ 4.9 โครงสร้างของ WO_3 (monoclinic, $a=7.3\text{\AA}$, $b=7.5\text{\AA}$, $c=7.7\text{\AA}$) [37]



รูปที่ 4.10 โครงสร้างของ WO_3 (orthorhombic, $a=7.4\text{\AA}$, $b=7.5\text{\AA}$, $c=3.8\text{\AA}$) [38]

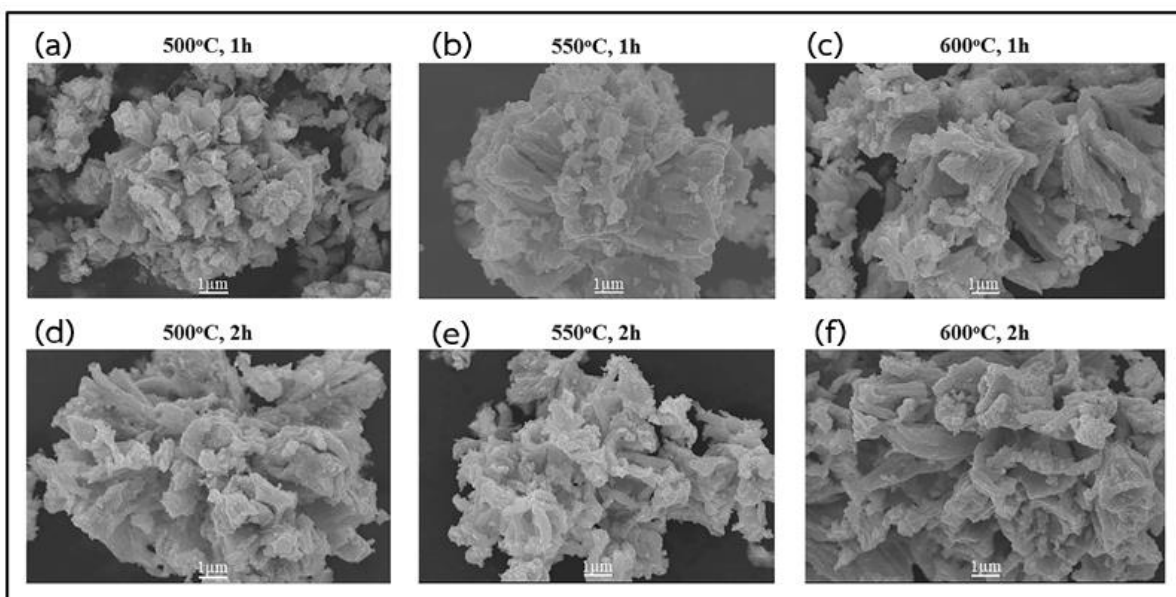
เมื่อเปรียบเทียบจากรูปที่ 4.9 และ 4.10 จะพบว่าโครงสร้าง WO_3 ในรูปของ Monoclinic และ Orthorhombic มีความแตกต่างกันของแกน c ซึ่งค่าความยาวของแต่ละแกนของ WO_3 (Monoclinic) จะอยู่ที่ a เท่ากับ 7.3\AA , b เท่ากับ 7.5\AA และ c เท่ากับ 7.7\AA ในขณะที่ WO_3 (orthorhombic) จะมีความยาวแต่ละแกนอยู่ที่ a เท่ากับ 7.4\AA , b เท่ากับ 7.5\AA และ c เท่ากับ 3.8\AA ซึ่งจะเห็นได้อย่างชัดเจนว่า ความยาวที่แกน c ของโครงสร้าง WO_3 (orthorhombic) มีค่าลดลงอย่างเห็นได้ชัด

ดังนั้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการอบอ่อนจาก 550°C ไปถึง 600°C โครงสร้างของ WO_3 (monoclinic) บางส่วน จะเปลี่ยนไปเป็น WO_3 (orthorhombic) เพิ่มมากขึ้น (ดังตาราง 4.2) ทำให้โครงสร้างเกิดความไม่เป็นระเบียบเพิ่มมากขึ้น เกิดการเสียรูปของโครงสร้าง ทำให้โครงสร้างแปดเหลี่ยมของ WO_3 เกิดการเอียง [33] ส่งผลให้ความสามารถในการวิ่งเข้าไปในโครงสร้างของไอออน Zn^{2+} สามารถเข้าไปได้ยากขึ้นทำให้ Specific capacity มีค่าลดลง ในส่วนของผลการวิเคราะห์ชิ้นงานที่อบอ่อน 2 ชั่วโมง ก็เป็นไปในทิศทางเดียวกันกับการทดลองที่ 1 ชั่วโมง ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่า การอบอ่อนที่อุณหภูมิ 550°C เวลา 1 ชั่วโมง ให้ค่า Specific capacity ของแบตเตอรี่ที่ดีที่สุดในงานวิจัย มีค่าอยู่ที่ 158 mAh.g⁻¹ โดยมีขั้วแคโทดทั้งสแตนออกไซด์ที่ประกอบด้วย 11.645wt% W, 87.136wt% WO_3 (monoclinic) และ 1.219wt% WO_3 (orthorhombic)

กล่าวโดยสรุปแบบพอสังเขปได้ว่าในเกือบทุกกรณี สามารถเห็นแนวโน้มได้ว่าการเพิ่มอุณหภูมิ และ/หรือ เวลา ในการอบอ่อนผงทั้งสแตน จะทำให้เกิดออกไซด์ของทั้งสแตน (WO_3) ในปริมาณที่สูงขึ้นทั้งแบบที่มีโครงสร้าง Monoclinic และ Orthorhombic ที่มีระยะห่างของอะตอมในโครงสร้างห่างมากกว่า ระยะห่างระหว่างอะตอมของผงทั้งสแตนบริสุทธิ์ (W/W) จึงทำให้ ไอออน Zn^{2+} สามารถเข้าไปแทรกได้สะดวกยิ่งขึ้น อย่างไรก็ตาม การเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ และ/หรือ เวลา ในการอบอ่อนนี้ ก็จะทำให้ ปริมาณของ ทั้งสแตนออกไซด์ (WO_3) ที่มีโครงสร้างแบบ Orthorhombic เกิดเพิ่มสูงขึ้นตามไปด้วย ซึ่งโครงสร้างแบบนี้มีระยะห่างระหว่างอะตอมในแกน C ที่ค่อนข้างต่ำ จึงทำให้ไอออน Zn^{2+} สามารถเข้าไปแทรกในโครงสร้างได้ยากกว่าเมื่อเทียบกับโครงสร้างแบบ Monoclinic จึงทำให้ประสิทธิภาพการกักเก็บประจุที่สูงที่สุดของแบตเตอรี่โดยรวมจึงลดลง ทั้งนี้อาจมีปัจจัยอื่นที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพการกักเก็บประจุนี้อีกเช่น ปริมาณและชนิดของทั้งสแตนออกไซด์ (WO_3) ที่เกิดขึ้นที่ผิวเนื่องจากสภาวะการอบอ่อนที่ต่างกันแม้ว่าส่วนประกอบของออกไซด์จะใกล้เคียงกัน ความแข็งแรงที่แตกต่างกันในการยึดเกาะของออกไซด์ด้วยกัน รวมถึงการหลุดร่อนของผิวออกไซด์ตอนประกอบเป็นแบตเตอรี่ จึงควรมีการศึกษาเพิ่มเติมต่อไปในจุดนี้

4.4 ผลวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิค Scanning Electron Microscope (SEM)

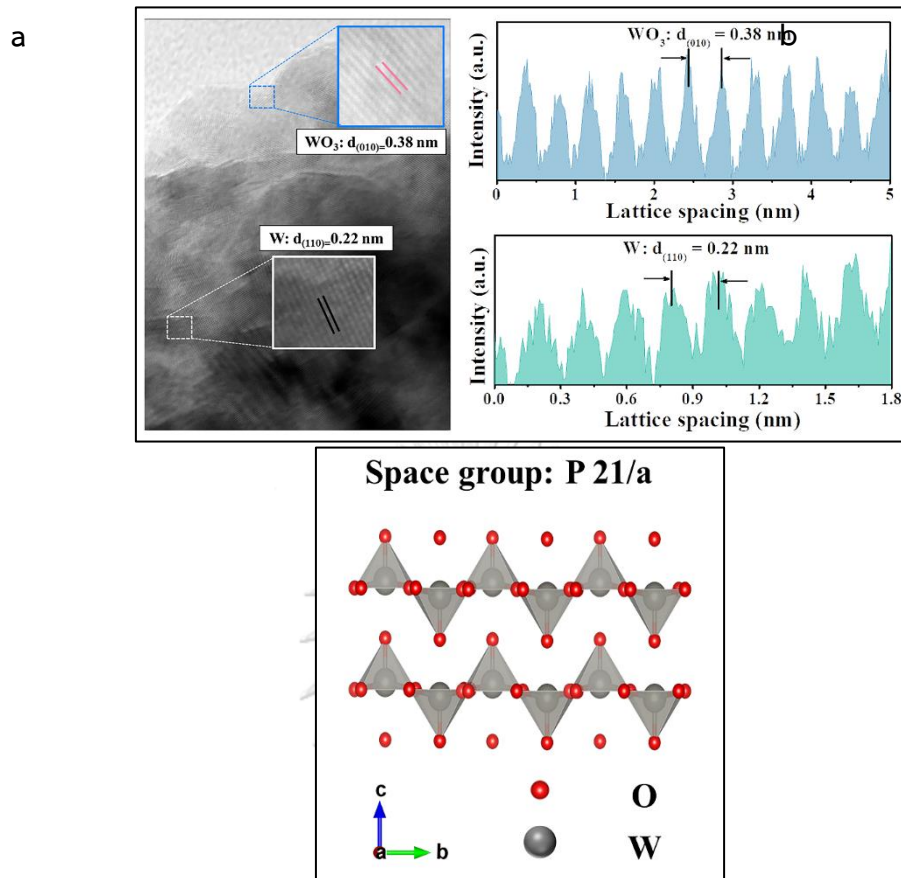
เพื่อศึกษาโครงสร้างพื้นผิวของทั้งสแตนออกไซด์ที่เกิดขึ้น จำนวน 6 ตัวอย่าง จากหัวข้อ 4.3 ไปวิเคราะห์เพิ่มเติมด้วยเทคนิค SEM ผลการวิเคราะห์แสดงดังรูปที่ 4.11



รูปที่ 4.11 โครงสร้างพื้นผิวของทังสเตนออกไซด์

จากรูปที่ 4.11 ผลจากการวิเคราะห์โครงสร้างพื้นผิวทังสเตนออกไซด์ พบว่า ทังสเตนออกไซด์ที่ได้จากการอบอ่อน 500°C เวลา 1 ชั่วโมง พบส่วนของเดนไดรต์ทังสเตนออกไซด์ (WO_3) ที่เกิดขึ้นสูงจากพื้นผิวของทังสเตนบริสุทธิ์ เป็นปริมาณเล็กน้อย ในขณะที่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการอบอ่อนไปยัง 550°C และ 600°C ดังรูปที่ 4.11(b) และ (c) ตามลำดับแล้วนั้น จะพบโครงสร้างพื้นผิวทังสเตนออกไซด์ที่เกิดขึ้นเป็นคอมโพสิตของ W/WO_3 มีลักษณะคล้ายดอกไม้ และมีเดนไดรต์ของทังสเตนออกไซด์ (WO_3) ที่ยาวขึ้น จากรูปที่ 4.11(d) ถึง 4.11(e) ใช้เวลาการอบอ่อนที่ 2 ชั่วโมง แสดงให้เห็นการเปลี่ยนแปลงของพื้นผิวในลักษณะเช่นเดียวกันกับการใช้ ระยะเวลา 1 ชั่วโมง กล่าวคือเมื่อเพิ่มอุณหภูมิและเวลาการอบอ่อน ความยาวของแขนเดนไดรต์มีความยาวเพิ่มขึ้น เพื่อศึกษาลักษณะการอยู่รวมกันของ ทังสเตนและทังสเตนออกไซด์ รวมถึงระยะห่างระหว่างระนาบผลึก ทางผู้วิจัยจึงได้นำผงทังสเตนออกไซด์อบอ่อน 550°C เวลา 1 ชั่วโมง ไปวิเคราะห์เพิ่มเติมด้วยเทคนิค HRTEM ผลแสดงในหัวข้อ 4.5

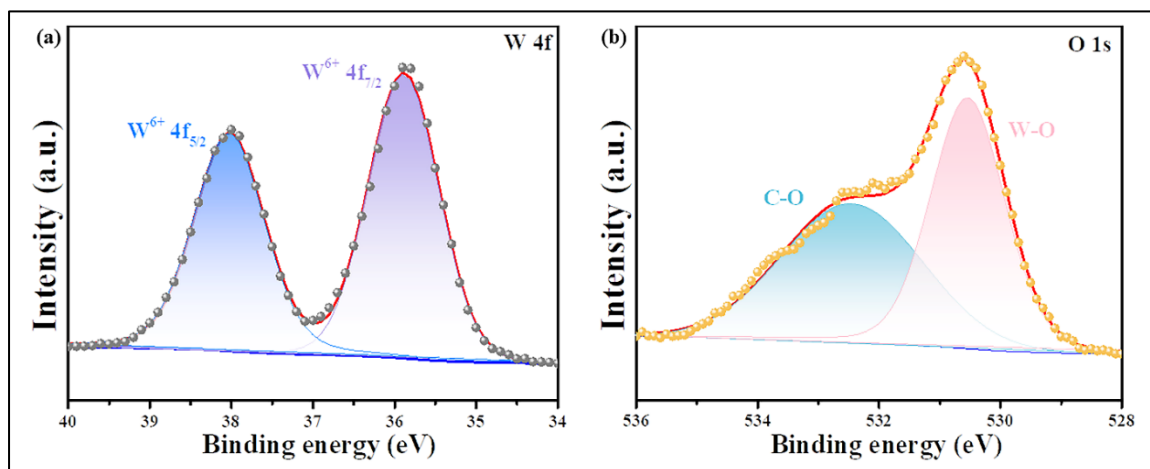
4.5 ผลวิเคราะห์ High-resolution transmission electron microscopy (HRTEM)



รูปที่ 4.12 Lattice spacing ของ W/WO₃

จากรูปที่ 4.12 (a) และ (b) แสดง Lattice spacing ของโครงสร้างคอมโพสิต W/WO₃ ที่ได้โดยการอบทั้งสแตนบริสุทรี 99.9% (W) ณ อุณหภูมิ 550°C เป็นระยะเวลา 1 ชั่วโมง ผลการวิเคราะห์พบโครงสร้างที่ประกอบขึ้นเองของแผ่นนาโนทั้งสแตนบริสุทรี ระยะห่างระหว่างระนาบผลึก เท่ากับ 0.22 นาโนเมตร ในขณะที่ระยะห่างระหว่างระนาบผลึกของ WO₃ เท่ากับ 0.38 นาโนเมตร ซึ่งมีความกว้างของระนาบผลึกมากกว่าทั้งสแตนบริสุทรี (W) ดังนั้นการมีอยู่ของโครงสร้างคอมโพสิตของ W/WO₃ ช่วยอำนวยความสะดวกในการถ่ายโอนอิเล็กตรอน และมีส่วนช่วยสนับสนุนการจัดเก็บ Zn²⁺ อย่างน่าทึ่ง [39] ระนาบของ W คือ {110} ในขณะที่ระนาบของ WO₃ คือ {010} อย่างไรก็ตามโครงสร้างทั้งสแตนออกไซด์ ที่ได้จากการวิเคราะห์แบบนี้จะเป็นโครงสร้างแบบ Orthorhombic รูปที่ 4.12 (b) แสดงการจำลองให้เห็นถึงระนาบของ WO₃ ตามทิศทาง a เท่ากับ 7.70 Å, b เท่ากับ 7.55 Å และ c เท่ากับ 7.83 Å ของโครงสร้างทั้งสแตนออกไซด์ WO₃ แบบ Monoclinic ซึ่งเป็นที่ยอมรับว่าเป็นประโยชน์อย่างมากสำหรับการแทรกของไอออน [39][40]

4.6 ผลวิเคราะห์ X-ray Photoelectron spectroscopy (XPS)

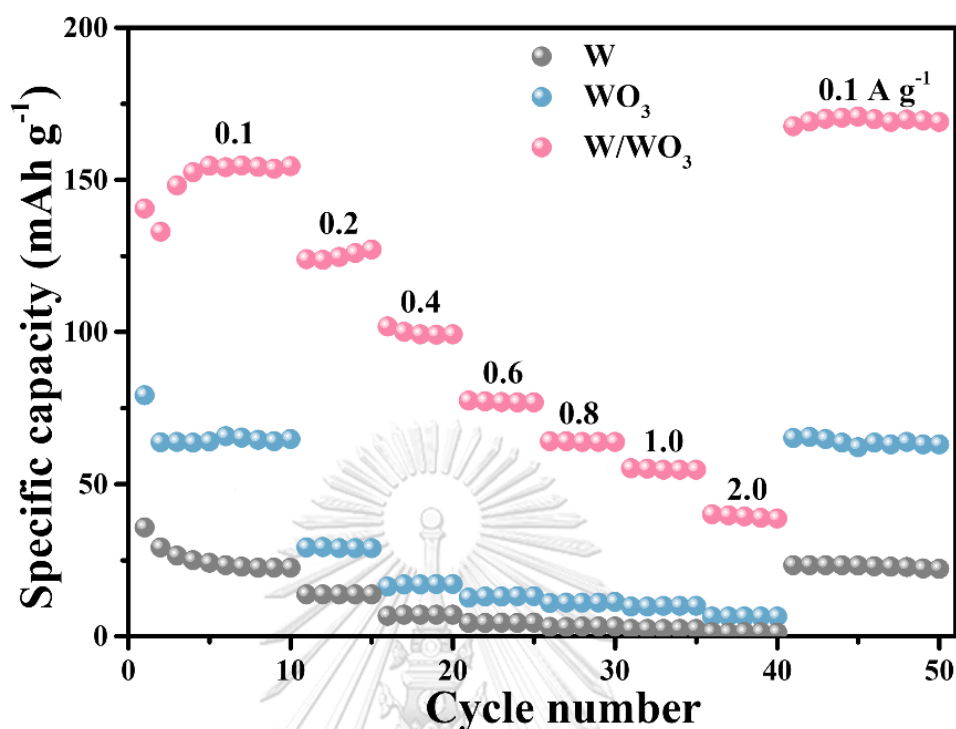


รูปที่ 4.13 ผลของโฟโตอิเล็กตรอน X-ray สเปกโทรสโกปี (XPS) ของ WO_3

จากรูปที่ 4.13 (a) และ (b) สิ่งหนึ่งที่ต้องทราบเพื่อสามารถเป็นอีกเครื่องมือหนึ่งในการยืนยันถึงคุณสมบัติของทั้งสแตนออกไซด์ (WO_3) คือ การเข้าใจถึงปฏิสัมพันธ์ระหว่าง W-O ใน WO_3 ผลในรูปที่ 4.13 (a) สังเกตได้ว่าพันธะ W-W ถูกตรวจจับพบ และในขณะเดียวกัน ผลในรูปที่ 4.13 การวิเคราะห์ X-ray Photoelectron spectroscopy (XPS) (b) สังเกตได้ว่าพันธะ W-O ถูกตรวจจับพบ และมี Bonding energy ที่แข็งแรง นั่นเป็นการยืนยันให้เห็นว่าในผงทั้งสแตนออกไซด์ที่ผ่านการอบอ่อนที่ $550^\circ C$ ที่ระยะเวลา 1 ชั่วโมง มีองค์ประกอบของ W และ WO_3 อยู่

เพื่อเปรียบเทียบให้เห็นแนวทางของงานวิจัยที่ชัดเจนขึ้น และเพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ซึ่งขั้วแคโทดประกอบขึ้นจากทั้งสแตนออกไซด์ (W/ WO_3) ณ อุณหภูมิการอบอ่อน $550^\circ C$ ที่ 1 ชั่วโมง ทางผู้วิจัยได้ใช้ผงทั้งสแตนบริสุทธิ์ 99.9% (W) และ ทั้งสแตนออกไซด์ (WO_3) ณ อุณหภูมิการอบอ่อน $600^\circ C$ ที่ 1 ชั่วโมง ไปทำการขึ้นรูปขั้วแคโทดและประกอบเป็นแบตเตอรี่สังกะสี จากนั้นนำแบตเตอรี่ที่ได้ไปทดสอบประสิทธิภาพ เพื่อใช้ผลที่วิเคราะห์ที่ได้เป็นข้อมูลเปรียบเทียบกับแบตเตอรี่ที่ขั้วแคโทดประกอบขึ้นจากทั้งสแตนออกไซด์ (W/ WO_3) ณ อุณหภูมิการอบอ่อน $550^\circ C$ ที่ 1 ชั่วโมง ผลวิเคราะห์แสดงดังหัวข้อ 4.7 ถึง 4.14

4.7 ผลทดสอบ Specific capacity



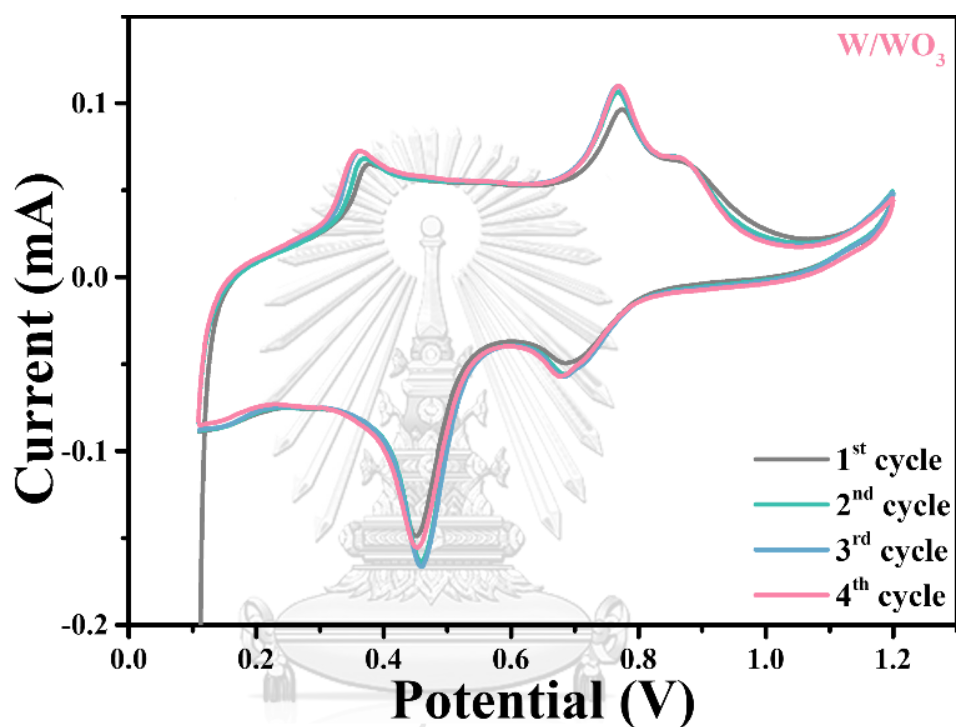
รูปที่ 4.14 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง specific capacity และ cycle number

จากรูปที่ 4.21 พบว่า ค่าความจุของแบตเตอรี่จากชิ้นงานขั้วแคโทด W/WO₃ ให้ค่าความจุสูงที่สุด อยู่ที่ 158 mAh.g⁻¹(ที่ 0.1 A.g⁻¹), 126 mAh.g⁻¹(ที่ 0.2 A.g⁻¹), 99 mAh.g⁻¹(ที่ 0.4 A.g⁻¹), 78 mAh.g⁻¹(ที่ 0.6 A.g⁻¹), 63 mAh.g⁻¹(ที่ 0.8 A.g⁻¹), 50 mAh.g⁻¹(ที่ 1.0 A.g⁻¹) และ 40 mAh.g⁻¹(ที่ 2.0 A.g⁻¹) ในขณะที่ค่าความจุของแบตเตอรี่ชิ้นงานขั้วแคโทด W และชิ้นงานขั้วแคโทด WO₃ ให้ค่าความจุสูงที่สุดไม่เกิน 25 mAh.g⁻¹(ที่ 0.1 A.g⁻¹) และ 62 mAh.g⁻¹(ที่ 0.1 A.g⁻¹) ตามลำดับ

นอกจากนี้ยังสามารถวิเคราะห์ถึง ความเสถียร ของแบตเตอรี่จากชิ้นงานขั้วแคโทด W/WO₃, W และ WO₃ โดยวัดจากค่าความจุเฉพาะของการกักเก็บพลังงาน ที่การให้อัตราการให้ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่าง ๆ จากเซลล์แบตเตอรี่ ซึ่งการวิเคราะห์ถูกวัดที่ความหนาแน่นของกระแส 0.1 A.g⁻¹ 10 รอบ 0.2,0.4,0.6,0.8,1.0,2.0 A.g⁻¹ อย่างละ 5 รอบ และศึกษาเสถียรภาพที่ 0.1 A.g⁻¹ อีกครั้ง จนครบ 50 รอบ พบว่า แบตเตอรี่จากชิ้นงานขั้วแคโทด W/WO₃ สามารถรักษาอัตราค่าความจุเฉพาะการกักเก็บพลังงานได้อย่างมีเสถียรภาพทางไฟฟ้าได้ดีที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับแบตเตอรี่จาก ชิ้นงานขั้วแคโทด W และ WO₃

ซึ่งจากผลข้างต้นยังพบว่าค่าความจุของแบตเตอรี่จากชิ้นงานขั้วแคโทด W/WO₃ มีค่าสูงที่สุด เนื่องจากโครงสร้างคอมโพสิต W/WO₃ ช่วยให้ Zn²⁺ เกิดการแทรกตัวในโครงสร้าง WO₃ ได้อย่างรวดเร็ว และให้ค่าการนำไฟฟ้าที่สูง เมื่อเทียบกับวัสดุแคโทดชนิดอื่น เช่น Mn₂O₃ (150 mAh.g⁻¹) [38], ZnMn₂O₄ (150 mAh.g⁻¹) [39], MgMn₂O₄ (130 mAh.g⁻¹) [40], ZnHCF (65 mAh.g⁻¹) [23] และ Mo₆S₈ (120 mAh.g⁻¹) [44]

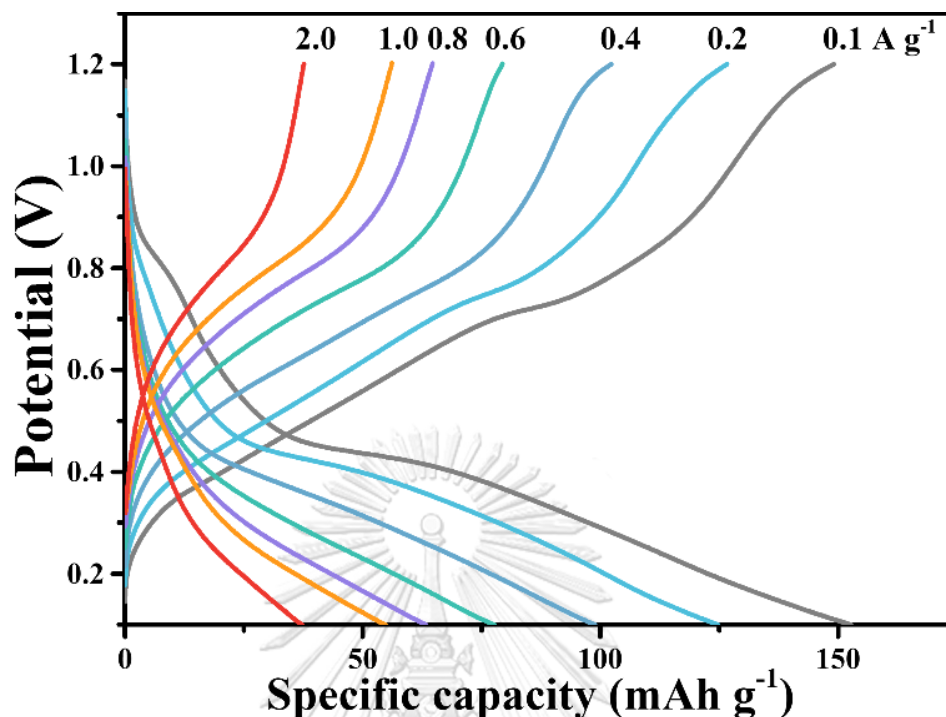
4.8 การวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าเคมีด้วย Cyclic voltammetry (CV curves)



รูปที่ 4.15 Cyclic voltammetry

จากรูปที่ 4.15 เพื่อที่จะยืนยันความเสถียรของแบตเตอรี่สังกะสี-ทังสเตนออกไซด์ขั้วแคโทด W/WO₃ งานวิจัยนำแบตเตอรี่ที่ประกอบขึ้นไปทดสอบไซคลิกโวลแทมเมตทรี (CV curves) โดยทดสอบในช่วง 0.1 ถึง 1.2 V จำนวน 4 รอบ พบว่าแบตเตอรี่สังกะสี-ทังสเตนออกไซด์ ให้ค่ากระแส (Current) ในแต่ละช่วงทดสอบ 0.1 ถึง 1.2 V มีรูปทรงที่ค่อนข้างใกล้เคียงกันมาก ทั้ง 4 รอบของการทดสอบ โดยไซคลิกโวลแทมเมตทรี (CV curves) ของ W/WO₃ แสดงยอดรีดอกซ์สองคู่อยู่ที่ 0.39/0.81 V และ 0.46/0.73 V นั้นแสดงถึงแบตเตอรี่สังกะสี-ทังสเตนออกไซด์ขั้วแคโทด W/WO₃ มีความเสถียรที่สูง [31][45]

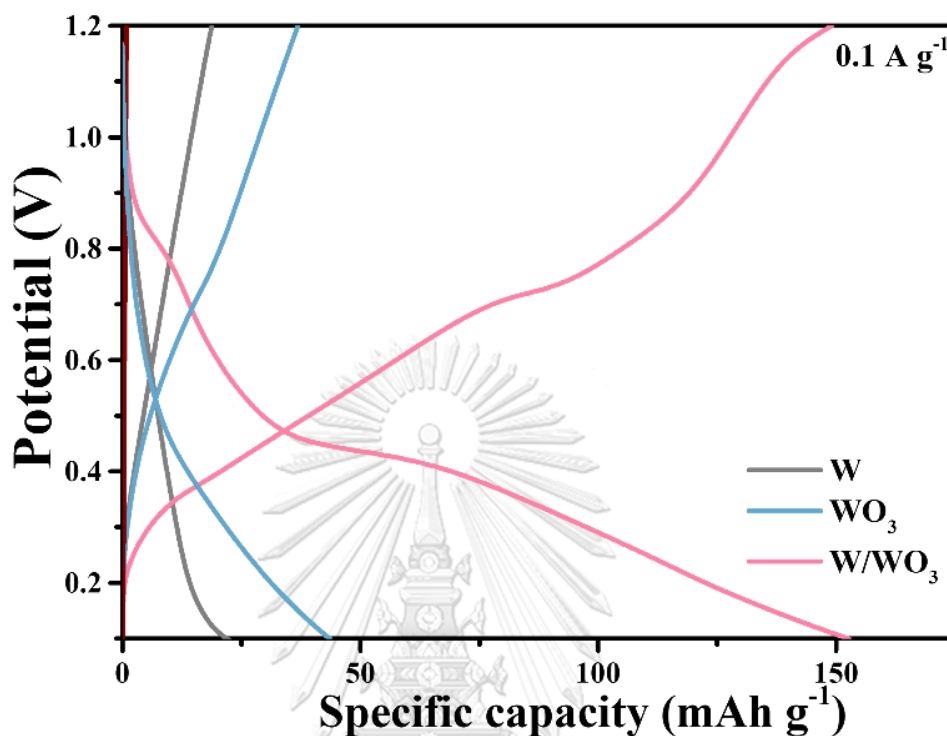
4.9 ผลวิเคราะห์ Galvanostatic charge-discharge profiles (GCD profiles)



รูปที่ 4.16 กัลวานอสแตติกชาร์จ/ดิสชาร์จ (GCD profiles) ของแบตเตอรี่สังกะสี-ซัลเฟอร์ (W/WO₃)

จากรูปที่ 4.16 แสดงกัลวานอสแตติกชาร์จ/ดิสชาร์จ (GCD profiles) ของแบตเตอรี่สังกะสี-ซัลเฟอร์ (W/WO₃) โดยทำการทดสอบที่ความหนาแน่นกระแส (Current density) 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 และ 2.0 A g⁻¹ ในช่วงความต่างศักย์ตั้งแต่ 0.1 V ถึง 1.2 V โดยในกราฟจะแสดงเส้นโค้งการอัดประจุ (Charging curves (เส้นบน)) และเส้นโค้งการคายประจุ (Discharging curves (เส้นล่าง)) ภายใต้ความหนาแน่นกระแสต่างๆ โดยที่ทั้งเส้นโค้งการคายประจุและเส้นโค้งการอัดประจุจะแสดงที่บริเวณ Voltage plateaus ดังแสดงในรูปที่ 4.15 จะสังเกตได้ว่าปลายของเส้นโค้งการอัดประจุ (Charging curves (เส้นบน)) และเส้นโค้งการคายประจุ (Discharging curves (เส้นล่าง)) ให้ค่าความจุจำเพาะ (Specific capacity) ที่ใกล้เคียงกัน ในทุกความหนาแน่นกระแส 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 และ 2.0 A g⁻¹ ที่ได้ทำการทดสอบ สอดคล้องกับปฏิกิริยารีดอกซ์อิเล็กตรอนสองตัว (Two electron redox reactions) ที่ซึ่งสามารถบ่งชี้ได้ถึงความสามารถในการที่ Zn²⁺ ในแบตเตอรี่นั้นสามารถกลับไปยังแอนโนดสังกะสี และแทรกสอดไปเกาะอยู่ในวัสดุแคโทดได้ในกระบวนการชาร์จ/ดิสชาร์จของแบตเตอรี่ ในทุกความหนาแน่นกระแส 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 และ 2.0 A g⁻¹ ที่ได้ทำการทดสอบซึ่งเป็นการทดสอบหนึ่งที่ทำให้ทราบว่าแบตเตอรี่นั้นชาร์จได้จริงหรือไม่และมีลักษณะ

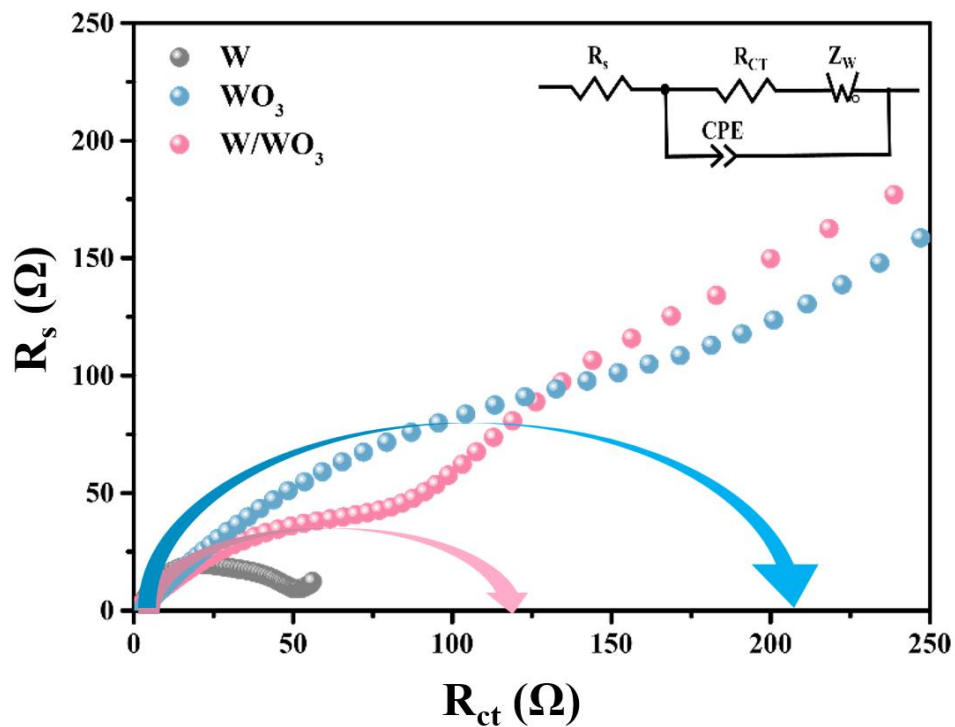
ของการชาร์จ/ดิสชาร์จอย่างไรในทุกช่วงแรงดันไฟฟ้า อีกทั้งในทุกกระบวนการคายประจุ (Discharging process) ที่แสดงในเส้นกราฟคายประจุทั้ง 14 เส้นนั้น



รูปที่ 4.17 กัลวานอสแตติกชาร์จ/ดิสชาร์จ (GCD profiles) ของแบตเตอรี่สังกะสี-ทังสเตนออกไซด์ขั้วแคโทด W, W/WO₃ และ WO₃

จากรูปที่ 4.17 แสดงกัลวานอสแตติกชาร์จ/ดิสชาร์จ (GCD profiles) ของแบตเตอรี่สังกะสี-ทังสเตนออกไซด์ ขั้วแคโทดทั้ง 3 แบบ ได้แก่ ขั้วแคโทด W, W/WO₃ และ WO₃ โดยทำการทดสอบที่ความหนาแน่นกระแส (Current density) 0.1 A g⁻¹ ในช่วงความต่างศักย์ตั้งแต่ 0.1 V ถึง 1.2 V เพื่อเป็นการยืนยันถึงค่าความสามารถในการเก็บประจุ และคายประจุของแบตเตอรี่สังกะสี-ทังสเตนออกไซด์ขั้วแคโทด W, W/WO₃ และ WO₃ โดยในกราฟจะแสดงเส้นโค้งการอัดประจุ (Charging curves (เส้นบน)) และเส้นโค้งการคายประจุ (Discharging curves (เส้นล่าง)) ภายใต้ความหนาแน่นกระแส (Current density) 0.1 A g⁻¹ แบตเตอรี่สังกะสี-ทังสเตนขั้วแคโทด W/WO₃ ให้ค่าความจุจำเพาะ (Specific capacity) ที่สูงมากกว่าแบตเตอรี่สังกะสี-ทังสเตนขั้วแคโทด WO₃ และ W ตามลำดับ

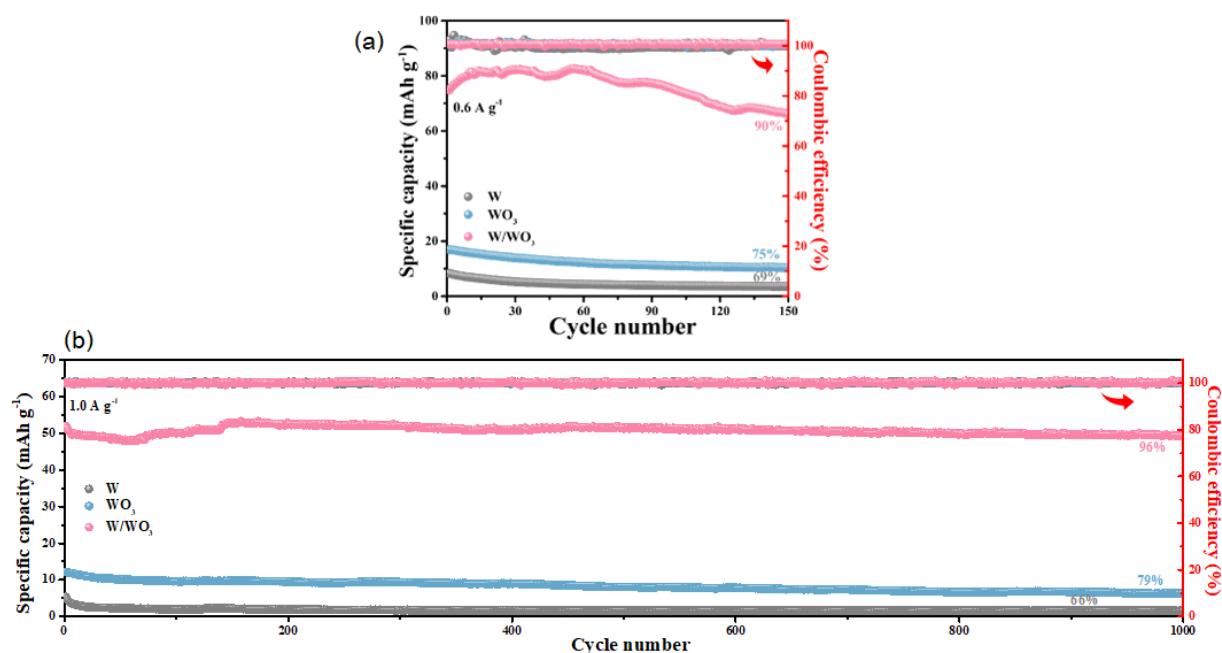
4.10 ผลวิเคราะห์ Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)



รูปที่ 4.18 การทดสอบอิมพีแดนซ์สเปกโตรสโคปีเชิงเคมีไฟฟ้า (EIS) ของแบตเตอรี่สังกะสี-สังกะสี-สังกะสีออกไซด์ขั้วแคโทด W, W/ WO_3 และ WO_3

จากรูป 4.18 เพื่อที่จะทราบถึงความต้านทานของของแบตเตอรี่สังกะสี-สังกะสี-สังกะสีออกไซด์ ขั้วแคโทดทั้ง 3 แบบ ได้แก่ ขั้วแคโทด W, W/ WO_3 และ WO_3 จึงต้องทำการทดสอบอิมพีแดนซ์สเปกโตรสโคปีเชิงเคมีไฟฟ้า (EIS) โดยจากผลการวิเคราะห์พบว่า แบตเตอรี่ที่ขั้วแคโทดประกอบขึ้นจาก W/ WO_3 ให้ค่าความต้านทานการถ่ายโอนประจุ (R_{ct}) อยู่ที่ 115 Ω (เส้นสีชมพู) ซึ่งเป็นค่าที่ต่ำกว่า แบตเตอรี่ที่ขั้วแคโทดประกอบขึ้นจาก WO_3 ซึ่งให้ค่าความต้านทานการถ่ายโอนประจุ (R_{ct}) อยู่ที่ 213 Ω (เส้นสีฟ้า) จากค่าความต้านทานดังกล่าวข้างต้น ทำให้สามารถสรุปได้ว่าแบตเตอรี่ที่ขั้วแคโทดประกอบขึ้นจาก W/ WO_3 มีสามารถในการถ่ายโอนประจุที่ดีกว่าแบตเตอรี่ที่ขั้วแคโทดประกอบขึ้นจาก WO_3 เนื่องจากค่าความต้านทานทางเคมีไฟฟ้า (R_{ct}) เป็นค่าที่แสดงได้ถึงความสามารถในการถ่ายเทประจุของแบตเตอรี่ หากมีค่าความต้านทานทางเคมีไฟฟ้าสูง จะยังมีความสามารถในการถ่ายเทประจุที่ต่ำ

4.11 ผลทดสอบความสามารถในการวนซ้ำ (Cyclability)

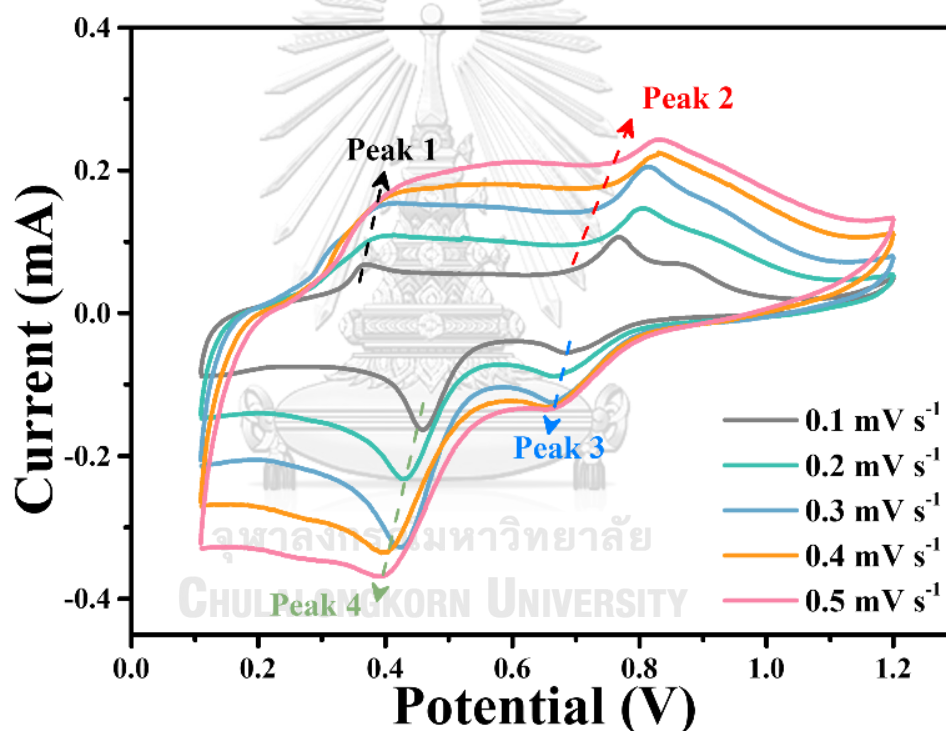


รูปที่ 4.19 ความสามารถในการวนซ้ำ (Cyclability) ของแบตเตอรี่สังกะสี-ทังสเตนออกไซด์ชั้นแคโทด W, W/WO₃ และ WO₃

จากรูป 4.19 (a) จากรูป แสดงค่าความสามารถในการวนซ้ำ (Cyclability) ของแบตเตอรี่สังกะสี-ชั้นแคโทด W, W/WO₃ และ WO₃ โดยการทดสอบจะทำให้ทราบถึงค่าความจุของแบตเตอรี่คงเหลือ (Capacity retention) ที่ถูกคำนวณจากค่าความจุสุดท้ายที่เป็นจุดอ้างอิงดังในรูปที่ 4.26 จุดอ้างอิงคือรอบที่ 150 ที่กระแส (Current density) 0.6 A g⁻¹ ว่ายังคงเหลือความจุเท่าไรเมื่อเทียบกับค่าความจุแรกเริ่ม โดยคำนวณค่าออกมาแสดงในร้อยละ ผลจากการคำนวณพบว่าแบตเตอรี่สังกะสี-ชั้นแคโทด W (เส้นกราฟสีเทา) มีค่าความจุของแบตเตอรี่คงเหลือร้อยละ 69 เมื่อใช้งานไป 150 รอบ ที่กระแส (Current density) 0.6 A g⁻¹ แบตเตอรี่สังกะสี-ชั้นแคโทด WO₃ (เส้นกราฟสีฟ้า) มีค่าความจุของแบตเตอรี่คงเหลือ 75% เมื่อใช้งานไป 150 รอบ ที่กระแส (Current density) 0.6 A g⁻¹ ในขณะที่ แบตเตอรี่สังกะสี-ชั้นแคโทด W/WO₃ (เส้นกราฟสีชมพู) มีค่าความจุของแบตเตอรี่คงเหลือ 90% เมื่อใช้งานไป 150 รอบ ที่กระแส (Current density) 0.6 A g⁻¹ เนื่องมาจากการเกิดเดนไดรต์ บริเวณผิวของชั้นแอโนดสังกะสี ในระหว่างกระบวนการชาร์จ/ดิสชาร์จ ส่งผลให้ ไอออนของสังกะสีสูญเสียจากแรกเริ่มที่คายออกมานั้นสูญเสียไปเพราะการเกิดของเดนไดรต์ และไอออนของสังกะสีบางส่วนละลายไปจับตัวกับ สารละลายอิเล็กโทรไลต์ 2M ZnSO₄ และสูญเสียไปในอิเล็กโทรไลต์และไม่เดินทางกลับไปยังแอโนดสังกะสี ทำให้สามารถอธิบายได้ว่า แบตเตอรี่สังกะสี-ชั้นแคโทด

W/WO_3 มีอายุการใช้งานที่มากกว่า แบตเตอรี่สังกะสี-ซัลไฟด์แคโทด W และแบตเตอรี่สังกะสี-ซัลไฟด์แคโทด WO_3 นอกจากนี้เมื่อนำแบตเตอรี่สังกะสี-ซัลไฟด์แคโทด W/WO_3 ไปทดสอบการใช้งานที่ 1000 รอบ โดยทำการทดสอบที่ความหนาแน่นกระแส (Current density) 1.0 A g^{-1} ผลปรากฏว่าความสามารถในการใช้งานซ้ำได้ยาวนานถึง 96% หลังจากการใช้งานผ่านไป 1000 รอบ ดังแสดงในรูปที่ 4.26 (b) เมื่อเปรียบเทียบค่าความสามารถในการวนซ้ำ (Cyclability) ของแบตเตอรี่สังกะสี-ซัลไฟด์แคโทด W/WO_3 พบว่ามีประสิทธิภาพเหนือกว่าซัลไฟด์แคโทดชนิดอื่น เช่น MnO_2 (67% หลังจาก 40 รอบ) [46], $V_2O_5 \cdot nH_2O$ (71% หลังจาก 900 รอบ) [47], $Na_{0.33}V_2O_5$ (93% หลังจาก 1,000 รอบ) [48] และ $Zn_3V_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ (68% หลังจาก 300 รอบ) [49]

4.12 ผลวิเคราะห์ CV curves ซัลไฟด์แคโทดทั้งสแตนด์ออล

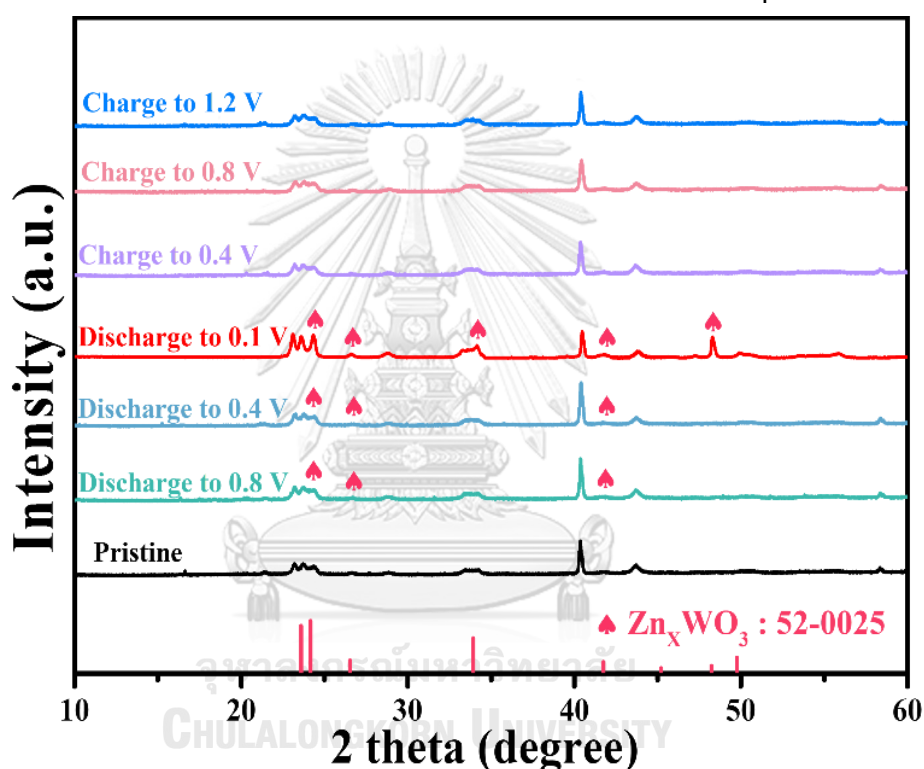


รูปที่ 4.20 ไชคคลิกโวลแทมเมตทรี (CV curves) ของแบตเตอรี่สังกะสี-ซัลไฟด์แคโทดทั้งสแตนด์ออล W/WO_3

การที่จะทราบได้ว่าแบตเตอรี่ที่ประกอบโดยใช้ซัลไฟด์แคโทด W/WO_3 นั้น มีความสามารถในการอัด และคายประจุได้หรือไม่ จำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องทดสอบชิ้นงานด้วยวิธีไชคคลิกโวลแทมเมตทรี (CV curves) ดังแสดงใน รูปที่ 4.20 จากรูปจะพบลักษณะของไชคคลิกโวลแทมเมตทรี (CV patterns) ที่แสดงพีครีดอกซ์ทั่วไป ซึ่งสอดคล้องกับกระบวนการออกซิเดชัน/รีดักชันแบบย้อนกลับ (Reverse oxidation/reduction process) โดยพบ Peak 3, Peak 4 ที่ 0.67V และ 0.42V ตามลำดับ

ซึ่งสอดคล้องกับการลดอิเล็กตรอนสองตัว จาก W^{6+} เป็น W^{4+} ในขณะที่จะพบ Peak 1, Peak 2 ที่ 0.38V และ 0.75V ตามลำดับ ซึ่งมาจากกระบวนการออกซิเดชันแบบย้อนกลับ จึงยืนยันได้ว่า แบตเตอรี่สังกะสี-ทังสเตนออกไซด์สามารถอัด และคายประจุ จึงสามารถนำมาใช้ใหม่ได้ เพื่อให้เห็นลักษณะของขั้วแคโทด W/WO_3 ของแบตเตอรี่สังกะสีที่ชัดเจนขึ้น งานวิจัยจึงได้นำขั้วแคโทด W/WO_3 หลังจากผ่านการอัด และคายประจุไปวิเคราะห์เพิ่มเติม โดยผลวิเคราะห์แสดงดังหัวข้อ 4.13 และ 4.14

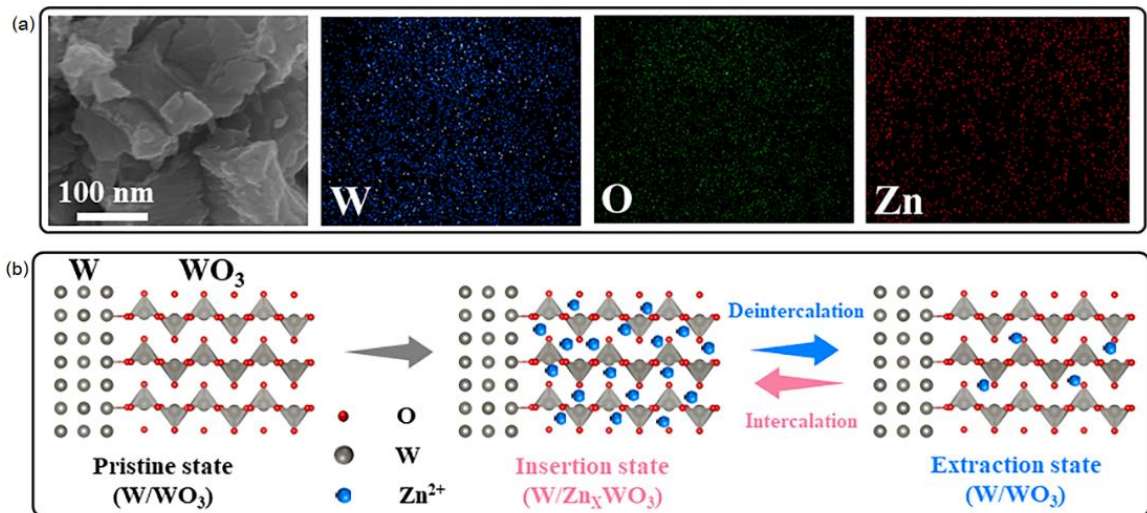
4.13 ผลวิเคราะห์ XRD ขั้วแคโทด W/WO_3 หลังผ่านการอัด และคายประจุ



รูปที่ 4.21 XRD patterns ของขั้วแคโทด W/WO_3 หลังผ่านการอัด และคายประจุ

จากรูปที่ 4.21 เพื่อให้ได้ข้อมูลเชิงลึกเพิ่มเติมเกี่ยวกับกลไกการแทรกตัวของ Zn^{2+} งานวิจัยได้ทำการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของขั้วแคโทด W/WO_3 หลังผ่านการอัดประจุ (charge) และคายประจุ (discharge) จากรูปพบการปรากฏของพีคที่ตำแหน่ง 23.71° , 24.31° , 26.61° , 34.01° , 48.31° และ 49.81° ที่คล้ายกันในแต่ละกระแสที่ใช้ทดสอบ ซึ่งจากฐานข้อมูลอ้างอิง JCPD เลขที่ 52-0025 พบองค์ประกอบของ Zn_xWO_3 เนื่องจากเมื่อนำแบตเตอรี่สังกะสี-ขั้วแคโทด W/WO_3 มาคายประจุตั้งแต่ 0.1 V จนถึง 0.8 V ทำให้เกิดการก่อตัวของ Zn_xWO_3 ซึ่งหมายถึง Zn^{2+} ทำการแทรกตัวในโครงสร้าง W/WO_3 ได้สำเร็จ

4.14 EDS ของซั้วแคโทด W/WO_3 หลังผ่านการคายประจุ



รูปที่ 4.22 (a) การกระจายธาตุของซั้วแคโทด W/WO_3 หลังผ่านการคายประจุ (b) ภาพจำลองกลไกการแทรกตัวของ Zn^{2+} ในโครงสร้าง W/WO_3

งานวิจัยนี้ได้นำซั้วแคโทด W/WO_3 หลังผ่านการชาร์จไปวิเคราะห์ห้องค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิค EDS ผลการวิเคราะห์ แสดงดังรูปที่ 4.22 (a) พบว่านอกเหนือจากการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอของธาตุ W และ O แล้วยังพบการกระจายตัวของ Zn อย่างสม่ำเสมอบน W/WO_3 ซึ่งเผยให้เห็นกลไกการแทรกตัวของ Zn^{2+} ในขณะเดียวกัน ภาพจำลองกลไกการแทรกตัวของ Zn^{2+} แสดงดังรูปที่ 4.22 (b)

บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง

5.1 สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้มีจุดประสงค์เพื่อศึกษาผลตัวแปรการอบอ่อนที่มีผลต่อโครงสร้างของผงทั้งสแตนบริสุทธิ์ 99.9% โดยมุ่งเน้นการศึกษาผลของอุณหภูมิ 400°C, 450°C, 500°C, 550°C และ 600°C และผลของเวลา 1 ชั่วโมง และ 2 ชั่วโมง ผงทั้งสแตนออกไซด์ที่ได้หลังการอบอ่อน ณ ช่วงอุณหภูมิและเวลาต่างๆ ถูกนำไปขึ้นรูปเป็นขั้วแคโทด และประกอบเป็นแบตเตอรี่ชนิดสังกะสีไอออน หลังจากนั้นจึงทำการศึกษาประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ที่ประกอบได้ ผลการวิเคราะห์ค่า specific capacity ที่สูงที่สุดถูกพบในตัวอย่างขั้วแคโทดทั้งสแตนอบอ่อน ณ อุณหภูมิ 550°C เวลา 1 ชั่วโมง โดยให้ค่าสูงที่สุดอยู่ที่ 148 mAh.g⁻¹ ณ กระแส 0.1 A.g⁻¹ (รูปที่ 4.4) อย่างไรก็ตาม เมื่อเพิ่ม current density พบว่า specific capacity ของแบตเตอรี่จะลดลง (รูปที่ 4.4 ถึง 4.5) ซึ่งเป็นผลอันเนื่องมาจากการเพิ่ม current density ทำให้ความแตกต่างระหว่างศักย์ทางเคมีของขั้วบวกและลบลดลง ส่งผลให้ปริมาณของไอออนที่ถ่ายโอนจะลดลง ประสิทธิภาพของแบตเตอรี่จึงลดลง

หลังจากผลวิเคราะห์ Rate performance ทางผู้วิจัยได้นำทั้งสแตนออกไซด์ไปศึกษาเพิ่มเติม โดยทำการวิเคราะห์ โครงสร้างผลึก (รูปที่ 4.6 ถึง 4.10) และ โครงสร้างพื้นผิวทางจุลภาค จากผลการศึกษาพบว่า การเพิ่มอุณหภูมิและเวลาการอบอ่อนส่งผลต่อโครงสร้างของทั้งสแตนที่เกิดขึ้น ซึ่งในงานวิจัยนี้พบโครงสร้างทั้งสแตนบริสุทธิ์ในโครงสร้าง Body-centered cubic ถูกออกซิไดซ์เปลี่ยนเป็นโครงสร้างของทั้งสแตนออกไซด์ในรูปของ monoclinic และ orthorhombic ผลของการเปลี่ยนโครงสร้างของทั้งสแตน (Body-centered cubic) ไปเป็นทั้งสแตนออกไซด์ (monoclinic) ช่วยทำให้ค่า Specific capacity ของแบตเตอรี่เพิ่มขึ้น อันเนื่องมาจากระยะห่างระหว่างระนาบ (d-spacing) มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 0.22 นาโนเมตร (W-W) กลายเป็น 0.38 นาโนเมตร (WO₃, monoclinic) ซึ่งส่งผลให้อะตอมของ Zn²⁺ สามารถแทรกตัวเข้าไปในโครงสร้างผลึกได้ดียิ่งขึ้น แต่ในทางตรงข้ามกัน เมื่อเพิ่มอุณหภูมิและเวลาให้สูงขึ้นอีก ค่า Specific capacity ของแบตเตอรี่จะลดลง สาเหตุจากทั้งสแตนออกไซด์ (monoclinic) บางส่วน ถูกเปลี่ยนไปอยู่ในรูปของ orthorhombic ซึ่งมีระยะห่างระหว่างอะตอมในแกน c ที่ลดลง จึงทำให้ไอออน Zn²⁺ สามารถเข้าไปแทรกในโครงสร้างได้ยากกว่าเมื่อเทียบกับโครงสร้างแบบ Monoclinic จึงส่งผลให้ Specific capacity ของแบตเตอรี่โดยรวมมีค่าลดลง

ผลการศึกษาโครงสร้างพื้นผิวทางจุลภาค (รูปที่ 4.11 ถึง 4.12) พบว่า เมื่อเพิ่มอุณหภูมิและเวลาการอบอ่อนความยาวเด่นโดรต์ของทั้งสแตนออกไซด์ (WO₃) ที่เกิดขึ้น จะมีความยาวเพิ่มขึ้น และในโครงสร้างยังพบการอยู่รวมกันของคอมโพสิตของ W/WO₃ ที่มีลักษณะคล้ายดอกไม้ และตรวจพบ

ความยาวของ Lattice spacing ของทังสเตนออกไซด์ เท่ากับ 0.38 นาโนเมตร ซึ่งเป็นการยืนยันผลของการวิเคราะห์ XRD ได้ว่าความกว้างของระนาบผลึกทังสเตนออกไซด์มากกว่าทังสเตนบริสุทธิ์ และเป็นส่วนช่วยอำนวยความสะดวกในการถ่ายโอนอิเล็กตรอน และการจัดเก็บประจุ Zn^{2+}

เมื่อทราบถึงลักษณะคอมโพสิตของ W/WO_3 มีที่ส่วนช่วยให้แบตเตอรี่มีประสิทธิภาพที่ดี จากนั้นทางผู้วิจัยจึงได้ทำผงทังสเตนอบอ่อน $550^{\circ}C$ เวลา 1 ชั่วโมง ไปขึ้นรูปแคโทด และทดสอบประสิทธิภาพแบตเตอรี่ ดังรูป 4.13 ถึง 4.22 ผลที่ได้ปรากฏว่า แบตเตอรี่สังกะสี-ขั้วแคโทดประกอบขึ้นจาก W/WO_3 ให้ค่าความต้านทานการถ่ายโอนประจุ (R_{ct}) อยู่ที่ 115Ω ซึ่งเป็นค่าที่ต่ำกว่า แบตเตอรี่ที่ขั้วแคโทดประกอบขึ้นจาก W หรือ WO_3 และผลของการทดสอบไซคลิกโวลแทมเมตริก (CV curves) ยังแสดงให้เห็นว่าแบตเตอรี่สังกะสี-ทังสเตนออกไซด์ขั้วแคโทด W/WO_3 มีความเสถียรในการใช้ซ้ำ โดยความสามารถในการใช้งานซ้ำได้ยาวนานถึง 96% หลังจากการใช้งานผ่านไป 1000 รอบ

สรุปผลจากงานวิจัยนี้ พบว่าการใช้งานวิจัยประสบความสำเร็จในการศึกษาออกแบบการใช้ทังสเตนบริสุทธิ์ 99.9% อบอ่อนที่อุณหภูมิ $550^{\circ}C$ ที่ 1 ชั่วโมง ประกอบเป็นขั้วแคโทดของแบตเตอรี่สังกะสีที่ดีที่สุดในงานวิจัย เพราะทังสเตนออกไซด์ที่ได้มีโครงสร้างผลึกแบบ monoclinic มี lattice spacing เท่ากับ 0.38 นาโนเมตร ที่ทำให้ไอออนของ Zn^{2+} เกิดการกักเก็บและคายประจุได้ดีที่สุดในงานวิจัยนี้เผยให้เห็นถึงความเป็นไปได้ของการใช้โครงสร้าง W/WO_3 เป็นขั้วแคโทดในแบตเตอรี่ และแสดงให้เห็นถึงข้อมูลเชิงลึกที่แปลกใหม่ อย่างไรก็ตาม ในงานวิจัยนี้มุ่งเน้นการศึกษาเฉพาะอุณหภูมิและเวลาเท่านั้น อาจมีปัจจัยอื่นที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพการกักเก็บประจุได้อีกเช่น สภาวะการอบอ่อน การควบคุมการอบอ่อน ปริมาณออกซิเจนในบรรยากาศการอบอ่อน เป็นต้น ซึ่งปัจจัยดังกล่าวอาจส่งผลต่อปริมาณและชนิดของทังสเตนออกไซด์ที่เกิดขึ้น ดังนั้นจึงควรมีการศึกษาเพิ่มเติมต่อไปในอนาคต

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 ศึกษาพัฒนาขั้วแคโทด W/WO_3 ในแบตเตอรี่ชนิดอื่น เพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพการเก็บประจุ และการคายประจุ และเสถียรภาพของแบตเตอรี่

5.2.2 ศึกษาอุณหภูมิการอบอ่อนของผงทังสเตนบริสุทธิ์ที่ 99.9% ในช่วงอุณหภูมิที่แคบลง และในช่วงอุณหภูมิที่สูงขึ้น เพื่อให้ได้ข้อมูลเชิงลึกในโครงสร้างที่เปลี่ยนแปลงไป

5.2.3 ศึกษาเพิ่มเติมในระยะเวลาการอบอ่อนของผงทังสเตนบริสุทธิ์ที่ 99.9% ในช่วงเวลาที่ใช้อื่นๆ

Corrections

Zero Error	0.04692392
LP Factor	26.4

Miscellaneous

Start X	10
Finish X	90

Structure 1

Phase name	Tungsten
R-Bragg	5.473
Spacegroup	229
Scale	3.23409702e-005
Cell Mass	367.702
Cell Volume (Å ³)	31.71933
Wt% - Rietveld	18.779
Crystallite Size	
Cry Size Lorentzian (nm)	249.2
Cry Size Gaussian (nm)	81.6
Strain	
Strain L	0.0001000008
Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm)	3248.190
Crystal Density (g/cm ³)	19.250
Lattice parameters	
a (Å)	3.1654928

Site	Np	x	y	z	Atom	Occ	Beq
w_1	2	0.00000	0.00000	0.00000	w	1	1

Structure 2

Phase name	Tungsten Oxide
R-Bragg	5.238

Spacegroup	P121/n1
Scale	2.07038746e-006
Cell Mass	1854.792
Cell Volume (Å ³)	424.83324
Wt% - Rietveld	81.221
Crystallite Size	
Cry Size Lorentzian (nm)	1198.7
Cry Size Gaussian (nm)	29.8
Strain	
Strain L	0.9685759
Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm)	987.330
Crystal Density (g/cm ³)	7.250
Lattice parameters	
a (Å)	7.3424192
b (Å)	7.5234670
c (Å)	7.6915890
beta (°)	90.91

Site	Np	x	y	z	Atom	Occ	Beq
W_1	4	0.25400	0.03700	0.28200	W	1	1
W_2	4	0.25000	0.02300	0.78400	W	1	1
O_1	4	0.00500	0.04200	0.21100	O	1	1
O_2	4	0.99300	0.47400	0.21800	O	1	1
O_3	4	0.28800	0.26200	0.28600	O	1	1
O_4	4	0.21100	0.25900	0.73000	O	1	1
O_5	4	0.29200	0.04300	0.00800	O	1	1
O_6	4	0.27900	0.48700	0.99300	O	1	1

ผลการวิเคราะห์ทั้งสแกนออกไซด์อบอ่อนอุณหภูมิ 550°C เวลา 1 ชั่วโมง

R-Values

Rexp : 35.36 Rwp : 17.11 Rp : 13.11 GOF : 0.48
Rexp' : 31.12 Rwp' : 15.06 Rp' : 11.84 DW : 0.12

Quantitative Analysis - Rietveld

Phase 1	: Tungsten	11.645 %
Phase 2	: "Tungsten Oxide"	87.136 %
Phase 3	: "Tungsten trioxide"	1.219 %

Background

One on X		116.1167
Chebychev polynomial, Coefficient	0	-1.018095
	1	2.497559
	2	-0.4997244

Instrument

Primary radius (mm)		300
Secondary radius (mm)		300
Receiving slit width (mm)		0.5
Divergence angle (°)		0.5
Full Axial Convolution		
Filament Length (mm)		12
Sample Length (mm)		15
Receiving Slit Length (mm)		12
Primary Sollers (°)		2.3
Secondary Sollers (°)		2.3

Corrections

Zero Error		0.002207404
LP Factor		26.4

Miscellaneous

Start X		10
Finish X		90

Structure 1

Phase name	Tungsten
R-Bragg	6.163
Spacegroup	229
Scale	1.69307409e-005
Cell Mass	367.702
Cell Volume (Å ³)	31.71730
Wt% - Rietveld	11.645
Crystallite Size	
Cry Size Lorentzian (nm)	116.3
Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm)	3248.398
Crystal Density (g/cm ³)	19.251
Lattice parameters	
a (Å)	3.1654252

Site	Np	x	y	z	Atom	Occ	Beq
w_1	2	0.00000	0.00000	0.00000	w	1	1

Structure 2

Phase name	Tungsten Oxide
R-Bragg	5.212
Spacegroup	P121/n1
Scale	1.87334618e-006
Cell Mass	1854.792
Cell Volume (Å ³)	425.21425
Wt% - Rietveld	87.136
Crystallite Size	
Cry Size Lorentzian (nm)	678.7
Cry Size Gaussian (nm)	34.4
Strain	
Strain L	0.8843417
Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm)	986.445
Crystal Density (g/cm ³)	7.243

Lattice parameters

a (Å)	7.3459187
b (Å)	7.5253930
c (Å)	7.6928505
beta (°)	90.91

Site	Np	x	y	z	Atom	Occ	Beg
W_1	4	0.25400	0.03700	0.28200	W	1	1
W_2	4	0.25000	0.02300	0.78400	W	1	1
O_1	4	0.00500	0.04200	0.21100	O	1	1
O_2	4	0.99300	0.47400	0.21800	O	1	1
O_3	4	0.28800	0.26200	0.28600	O	1	1
O_4	4	0.21100	0.25900	0.73000	O	1	1
O_5	4	0.29200	0.04300	0.00800	O	1	1
O_6	4	0.27900	0.48700	0.99300	O	1	1

Structure 3

Phase name	Tungsten trioxide
R-Bragg	8.590
Spacegroup	P_-1
Scale	1.07200076e-007
Cell Mass	927.396
Cell Volume (Å ³)	207.92826
Wt% - Rietveld	1.219
Crystallite Size	
Cry Size Lorentzian (nm)	17106551000000.0
Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm)	1008.643
Crystal Density (g/cm ³)	7.406
Preferred Orientation (Dir 1 : 2 0 1)	0.3978553
Lattice parameters	
a (Å)	7.2988241
b (Å)	7.4078445
c (Å)	3.8458191

Instrument

Primary radius (mm)	300
Secondary radius (mm)	300
Receiving slit width (mm)	0.5
Divergence angle (°)	0.5
Full Axial Convolution	
Filament Length (mm)	12
Sample Length (mm)	15
Receiving Slit Length (mm)	12
Primary Sollers (°)	2.3
Secondary Sollers (°)	2.3

Corrections

Zero Error	0.0514196
LP Factor	26.4

Miscellaneous

Start X	10
Finish X	90

Structure 1

Phase name	Tungsten
R-Bragg	5.993
Spacegroup	229
Scale	4.27612833e-008
Cell Mass	367.702
Cell Volume (Å ³)	31.57816
Wt% - Rietveld	0.021
Crystallite Size	
Cry Size Lorentzian (nm)	1088671349000000.0
Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm)	3262.711
Crystal Density (g/cm ³)	19.336

Lattice parameters

a (Å) 3.1607896

Site	Np	x	y	z	Atom	Occ	Beq
w_1	2	0.00000	0.00000	0.00000	w	1	1

Structure 2

Phase name Tungsten Oxide

R-Bragg 4.722

Spacegroup P121/n1

Scale 2.9183578e-006

Cell Mass 1854.792

Cell Volume (Å³) 424.81055

Wt% - Rietveld 95.039

Crystallite Size

Cry Size Lorentzian (nm) 78.2

Cry Size Gaussian (nm) 286.3

Strain

Strain L 0.04082844

Strain G 1.07607

Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm) 987.383

Crystal Density (g/cm³) 7.250

Lattice parameters

a (Å) 7.3290996

b (Å) 7.5322155

c (Å) 7.6962064

beta (°) 90.91

Site	Np	x	y	z	Atom	Occ	Beq
w_1	4	0.25400	0.03700	0.28200	W	1	1
w_2	4	0.25000	0.02300	0.78400	W	1	1
O_1	4	0.00500	0.04200	0.21100	O	1	1
O_2	4	0.99300	0.47400	0.21800	O	1	1

O_3	4	0.28800	0.26200	0.28600	O	1	1
O_4	4	0.21100	0.25900	0.73000	O	1	1
O_5	4	0.29200	0.04300	0.00800	O	1	1
O_6	4	0.27900	0.48700	0.99300	O	1	1

Structure 3

Phase name	Tungsten trioxide
R-Bragg	10.932
Spacegroup	P_-1
Scale	6.16705887e-007
Cell Mass	927.396
Cell Volume (Å ³)	209.02262
Wt% - Rietveld	4.941
Crystallite Size	
Cry Size Lorentzian (nm)	203742700000000.0
Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm)	1003.362
Crystal Density (g/cm ³)	7.368
Preferred Orientation (Dir 1 : 2 0 1)	1.064543
Lattice parameters	
a (Å)	7.3002138
b (Å)	7.4275303
c (Å)	3.8556267
alpha (°)	89.25525
beta (°)	90.12017
gamma (°)	89.18553

Site	Np	x	y	z	Atom	Occ	Beq
w_1	2	0.25000	0.03100	0.06250	w	1	1
w_2	2	0.25000	0.53100	0.06250	w	1	1
o_1	1	0.00000	0.00000	0.00000	o	1	1
o_2	1	0.50000	0.00000	0.00000	o	1	1
o_3	1	0.00000	0.50000	0.00000	o	1	1
o_4	1	0.50000	0.50000	0.00000	o	1	1

o_5	2	0.25000	0.28100	0.00000	o	1	1
o_6	2	0.25000	0.21900	0.00000	o	1	1
o_7	2	0.25000	0.03100	0.56250	o	1	1
o_8	2	0.25000	0.53100	0.43750	o	1	1

ผลการวิเคราะห์ทั้งสแกนออกไซด์อบอ่อนอุณหภูมิ 500°C เวลา 2 ชั่วโมง

R-Values

Rexp : 32.05 Rwp : 18.77 Rp : 14.26 GOF : 0.59
 Rexp' : 27.80 Rwp' : 16.28 Rp' : 12.79 DW : 0.08

Quantitative Analysis - Rietveld

Phase 1	:	Tungsten	2.447 %
Phase 2	:	"Tungsten Oxide"	91.256 %
Phase 3	:	"Tungsten trioxide"	6.297 %

Background

One on X		123.9929
Chebychev polynomial, Coefficient	0	-1.394188
	1	3.082428
	2	-0.8428855

Instrument

Primary radius (mm)	300
Secondary radius (mm)	300
Receiving slit width (mm)	0.5
Divergence angle (°)	0.5
Full Axial Convolution	
Filament Length (mm)	12
Sample Length (mm)	15
Receiving Slit Length (mm)	12
Primary Sollers (°)	2.3
Secondary Sollers (°)	2.3

Corrections

Zero Error	0.01552118
LP Factor	26.4

Miscellaneous

Start X	10
Finish X	90

Structure 1

Phase name	Tungsten
R-Bragg	2.540
Spacegroup	229
Scale	4.63388604e-006
Cell Mass	367.702
Cell Volume (Å ³)	31.73281
Wt% - Rietveld	2.447
Crystallite Size	
Cry Size Lorentzian (nm)	140.3
Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm)	3246.809
Crystal Density (g/cm ³)	19.241
Lattice parameters	
a (Å)	3.1659414

Site	Np	x	y	z	Atom	Occ	Beq
w_1	2	0.00000	0.00000	0.00000	w	1	1

Structure 2

Phase name	Tungsten Oxide
R-Bragg	5.560
Spacegroup	P121/n1
Scale	2.55599988e-006
Cell Mass	1854.792

Cell Volume (\AA^3)	425.32461
Wt% - Rietveld	91.256
Crystallite Size	
Cry Size Lorentzian (nm)	27.4
Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm)	986.189
Crystal Density (g/cm ³)	7.241
Lattice parameters	
a (\AA)	7.3411075
b (\AA)	7.5346042
c (\AA)	7.6904767
beta ($^\circ$)	90.91

Site	Np	x	y	z	Atom	Occ	Beq
W_1	4	0.25400	0.03700	0.28200	W	1	1
W_2	4	0.25000	0.02300	0.78400	W	1	1
O_1	4	0.00500	0.04200	0.21100	O	1	1
O_2	4	0.99300	0.47400	0.21800	O	1	1
O_3	4	0.28800	0.26200	0.28600	O	1	1
O_4	4	0.21100	0.25900	0.73000	O	1	1
O_5	4	0.29200	0.04300	0.00800	O	1	1
O_6	4	0.27900	0.48700	0.99300	O	1	1

CHULALONGKORN UNIVERSITY

Structure 3

Phase name	Tungsten trioxide
R-Bragg	11.454
Spacegroup	P ₋ 1
Scale	7.15243286e-007
Cell Mass	927.396
Cell Volume (\AA^3)	209.76483
Wt% - Rietveld	6.297
Crystallite Size	
Cry Size Lorentzian (nm)	214.9
Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm)	999.812

Crystal Density (g/cm ³)	7.341
Preferred Orientation (Dir 1 : 2 0 1)	0.9296969
Lattice parameters	
a (Å)	7.3045109
b (Å)	7.4447427
c (Å)	3.8577863
alpha (°)	89.25552
beta (°)	90.09655
gamma (°)	90.37125

Site	Np	x	y	z	Atom	Occ	Beq
w_1	2	0.25000	0.03100	0.06250	w	1	1
w_2	2	0.25000	0.53100	0.06250	w	1	1
o_1	1	0.00000	0.00000	0.00000	o	1	1
o_2	1	0.50000	0.00000	0.00000	o	1	1
o_3	1	0.00000	0.50000	0.00000	o	1	1
o_4	1	0.50000	0.50000	0.00000	o	1	1
o_5	2	0.25000	0.28100	0.00000	o	1	1
o_6	2	0.25000	0.21900	0.00000	o	1	1
o_7	2	0.25000	0.03100	0.56250	o	1	1
o_8	2	0.25000	0.53100	0.43750	o	1	1

Peaks Phase 1

Phase name

Peak Phase:0

Type	Position	I
------	----------	---

ผลการวิเคราะห์ทั้งสแกนออกไซด์อบอ่อนอุณหภูมิ 550°C เวลา 2 ชั่วโมง

R-Values

Rexp : 31.14 Rwp : 16.81 Rp : 12.69 GOF : 0.54

Rexp' : 31.14 Rwp' : 16.81 Rp' : 12.86 DW : 0.10

Quantitative Analysis - Rietveld

Phase 1	: Tungsten	0.512 %
Phase 2	: "Tungsten Oxide"	94.924 %
Phase 3	: "Tungsten trioxide"	4.564 %

Background

One on X		89.28414
Chebychev polynomial, Coefficient	0	0.05035699
	1	2.024694
	2	-0.2509739

Instrument

Primary radius (mm)		300
Secondary radius (mm)		300
Receiving slit width (mm)		0.5
Divergence angle (°)		0.5
Full Axial Convolution		
Filament Length (mm)		12
Sample Length (mm)		15
Receiving Slit Length (mm)		12
Primary Sollers (°)		2.3
Secondary Sollers (°)		2.3

Corrections

Zero Error		0.05171114
LP Factor		26.4

Miscellaneous

Start X		10
Finish X		90

Structure 1

Phase name	Tungsten
R-Bragg	3.680
Spacegroup	229
Scale	1.11441125e-006
Cell Mass	367.702
Cell Volume (Å ³)	28.84157
Wt% - Rietveld	0.512
Crystallite Size	
Cry Size Lorentzian (nm)	14398834830.0
Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm)	3572.289
Crystal Density (g/cm ³)	21.170
Lattice parameters	
a (Å)	3.0667117

Site	Np	x	y	z	Atom	Occ	Beq
w_1	2	0.00000	0.00000	0.00000	w	1	1

Structure 2

Phase name	Tungsten Oxide
R-Bragg	4.614
Spacegroup	P121/n1
Scale	2.77883221e-006
Cell Mass	1854.792
Cell Volume (Å ³)	425.18871
Wt% - Rietveld	94.924
Crystallite Size	
Cry Size Lorentzian (nm)	10000.0
Cry Size Gaussian (nm)	35.1
Strain	
Strain L	0.6799821
Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm)	986.505
Crystal Density (g/cm ³)	7.244

Lattice parameters

a (Å)	7.3356009
b (Å)	7.5320247
c (Å)	7.6964255
beta (°)	90.91

Site	Np	x	y	z	Atom	Occ	Beg
W_1	4	0.25400	0.03700	0.28200	W	1	1
W_2	4	0.25000	0.02300	0.78400	W	1	1
O_1	4	0.00500	0.04200	0.21100	O	1	1
O_2	4	0.99300	0.47400	0.21800	O	1	1
O_3	4	0.28800	0.26200	0.28600	O	1	1
O_4	4	0.21100	0.25900	0.73000	O	1	1
O_5	4	0.29200	0.04300	0.00800	O	1	1
O_6	4	0.27900	0.48700	0.99300	O	1	1

Structure 3

Phase name	Tungsten trioxide
R-Bragg	12.352
Spacegroup	P_-1
Scale	5.42467811e-007
Cell Mass	927.396
Cell Volume (Å ³)	209.46801
Wt% - Rietveld	4.564
Crystallite Size	
Cry Size Lorentzian (nm)	1020.3
Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm)	1001.228
Crystal Density (g/cm ³)	7.352
Preferred Orientation (Dir 1 : 2 0 -1)	1.012331
Lattice parameters	
a (Å)	7.3070037
b (Å)	7.4357377
c (Å)	3.8556207

Instrument

Primary radius (mm)	300
Secondary radius (mm)	300
Receiving slit width (mm)	0.5
Divergence angle (°)	0.5
Full Axial Convolution	
Filament Length (mm)	12
Sample Length (mm)	15
Receiving Slit Length (mm)	12
Primary Sollers (°)	2.3
Secondary Sollers (°)	2.3

Corrections

Zero Error	0.06875022
LP Factor	26.4

Miscellaneous

Start X	10
Finish X	90

Structure 1

Phase name	Tungsten
R-Bragg	9.094
Spacegroup	229
Scale	1.60467252e-007
Cell Mass	367.702
Cell Volume (Å ³)	32.56029
Wt% - Rietveld	0.073
Crystallite Size	
Cry Size Lorentzian (nm)	2421596237000000.0
Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm)	3164.296
Crystal Density (g/cm ³)	18.752

Lattice parameters

a (Å) 3.1932244

Site	Np	x	y	z	Atom	Occ	Beq
w_1	2	0.00000	0.00000	0.00000	w	1	1

Structure 2

Phase name Tungsten Oxide

R-Bragg 5.164

Spacegroup P121/n1

Scale 3.15243166e-006

Cell Mass 1854.792

Cell Volume (Å³) 424.39515

Wt% - Rietveld 93.687

Crystallite Size

Cry Size Lorentzian (nm) 84.1

Cry Size Gaussian (nm) 10000.0

Strain

Strain L 0.09714104

Strain G 0.9732215

Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm) 988.349

Crystal Density (g/cm³) 7.257

Lattice parameters

a (Å) 7.3248546

b (Å) 7.5304586

c (Å) 7.6949315

beta (°) 90.91

Site	Np	x	y	z	Atom	Occ	Beq
w_1	4	0.25400	0.03700	0.28200	w	1	1
w_2	4	0.25000	0.02300	0.78400	w	1	1
O_1	4	0.00500	0.04200	0.21100	O	1	1
O_2	4	0.99300	0.47400	0.21800	O	1	1

O_3	4	0.28800	0.26200	0.28600	O	1	1
O_4	4	0.21100	0.25900	0.73000	O	1	1
O_5	4	0.29200	0.04300	0.00800	O	1	1
O_6	4	0.27900	0.48700	0.99300	O	1	1

Structure 3

Phase name	Tungsten trioxide
R-Bragg	10.943
Spacegroup	P_-1
Scale	8.5349898e-007
Cell Mass	927.396
Cell Volume (Å ³)	208.80802
Wt% - Rietveld	6.240
Crystallite Size	
Cry Size Lorentzian (nm)	452.7
Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm)	1004.393
Crystal Density (g/cm ³)	7.375
Preferred Orientation (Dir 1 : 2 0 1)	0.8115035
Lattice parameters	
a (Å)	7.2994878
b (Å)	7.4321823
c (Å)	3.8497886
alpha (°)	89.08212
beta (°)	89.66925
gamma (°)	90.72699

Site	Np	x	y	z	Atom	Occ	Beq
w_1	2	0.25000	0.03100	0.06250	w	1	1
w_2	2	0.25000	0.53100	0.06250	w	1	1
o_1	1	0.00000	0.00000	0.00000	o	1	1
o_2	1	0.50000	0.00000	0.00000	o	1	1
o_3	1	0.00000	0.50000	0.00000	o	1	1
o_4	1	0.50000	0.50000	0.00000	o	1	1

o_5	2	0.25000	0.28100	0.00000	o	1	1
o_6	2	0.25000	0.21900	0.00000	o	1	1
o_7	2	0.25000	0.03100	0.56250	o	1	1
o_8	2	0.25000	0.53100	0.43750	o	1	1



บรรณานุกรม



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

- [1] D. K. Kim, S. Yoneoka, A. Z. Banatwala, Y.-T. Kim, and K.-Y. Nam, *Handbook on Battery Energy Storage System*, no. December. 2018.
- [2] M. Armand, "Nature Lithium Battery," *Nature*, vol. 414, no. November, pp. 359–367, 2001, [Online]. Available: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11713543>.
- [3] B. Sambandam *et al.*, "Aqueous rechargeable Zn-ion batteries: An imperishable and high-energy Zn₂V₂O₇ nanowire cathode through intercalation regulation," *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, no. 9, pp. 3850–3856, 2018, doi: 10.1039/c7ta11237h.
- [4] Y. Zhong *et al.*, "Li Alginate-Based Artificial SEI Layer for Stable Lithium Metal Anodes," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, no. 41, pp. 37726–37731, 2019, doi: 10.1021/acsami.9b12634.
- [5] D. Zhang *et al.*, "Inhibition of Manganese Dissolution in Mn₂O₃ Cathode with Controllable Ni²⁺ Incorporation for High-Performance Zinc Ion Battery," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 31, no. 14, pp. 1–9, 2021, doi: 10.1002/adfm.202009412.
- [6] X. Chen, W. Li, Z. Zeng, D. Reed, X. Li, and X. Liu, "Engineering stable Zn-MnO₂ batteries by synergistic stabilization between the carbon nanofiber core and birnessite-MnO₂ nanosheets shell," *Chem. Eng. J.*, vol. 405, no. September 2020, p. 126969, 2021, doi: 10.1016/j.cej.2020.126969.
- [7] J. Cao *et al.*, "Oxygen defect enriched (NH₄)₂V₁₀O₂₅·8H₂O nanosheets for superior aqueous zinc-ion batteries," *Nano Energy*, vol. 84, no. January, p. 105876, 2021, doi: 10.1016/j.nanoen.2021.105876.
- [8] K. Bao *et al.*, "Preparation and electrochemical characterization of ultrathin WO₃-x/C nanosheets as anode materials in lithium ion batteries," *Nano Res.*, vol. 10, no. 6, pp. 1903–1911, 2017, doi: 10.1007/s12274-016-1373-6.
- [9] M. Cheng, S. S. Sami, and J. Wu, "Benefits of using virtual energy storage system for power system frequency response," *Appl. Energy*, vol. 194, pp. 376–385, 2017, doi: 10.1016/j.apenergy.2016.06.113.

- [10] S. Koochi-Fayegh and M. A. Rosen, "A review of energy storage types, applications and recent developments," *J. Energy Storage*, vol. 27, no. July 2019, p. 101047, 2020, doi: 10.1016/j.est.2019.101047.
- [11] S. S. Hosseiny and M. Wessling, "Ion exchange membranes for vanadium redox flow batteries," *Adv. Membr. Sci. Technol. Sustain. Energy Environ. Appl.*, pp. 413–434, 2011, doi: 10.1533/9780857093790.4.413.
- [12] P. Batteries, *Chapter 12.1: Primary Batteries*. .
- [13] A. J. Salkind, *Secondary Batteries*. 1982.
- [14] P. Simon, Y. Gogotsi, and B. Dunn, "Where do batteries end and supercapacitors begin?," *Science (80-.)*, vol. 343, no. 6176, pp. 1210–1211, 2014, doi: 10.1126/science.1249625.
- [15] M. Pasta, C. D. Wessells, R. A. Huggins, and Y. Cui, "A high-rate and long cycle life aqueous electrolyte battery for grid-scale energy storage," *Nat. Commun.*, vol. 3, no. May, 2012, doi: 10.1038/ncomms2139.
- [16] M. Winter and R. J. Brodd, "What are batteries, fuel cells, and supercapacitors?," *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 10, pp. 4245–4269, 2004, doi: 10.1021/cr020730k.
- [17] S. Huang, J. Zhu, J. Tian, and Z. Niu, "Recent Progress in the Electrolytes of Aqueous Zinc-Ion Batteries," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 25, no. 64, pp. 14480–14494, 2019, doi: 10.1002/chem.201902660.
- [18] L. Su, L. Liu, B. Liu, J. Meng, and X. Yan, "Revealing the Impact of Oxygen Dissolved in Electrolytes on Aqueous Zinc-Ion Batteries," *iScience*, vol. 23, no. 4, p. 100995, 2020, doi: 10.1016/j.isci.2020.100995.
- [19] W. Du, E. H. Ang, Y. Yang, Y. Zhang, M. Ye, and C. C. Li, "Challenges in the material and structural design of zinc anode towards high-performance aqueous zinc-ion batteries," *Energy Environ. Sci.*, vol. 13, no. 10, pp. 3330–3360, 2020, doi: 10.1039/d0ee02079f.

- [20] D. Chao *et al.*, “Roadmap for advanced aqueous batteries: From design of materials to applications,” *Sci. Adv.*, vol. 6, no. 21, 2020, doi: 10.1126/sciadv.aba4098.
- [21] X. Zhao, X. Liang, Y. Li, Q. Chen, and M. Chen, “Challenges and design strategies for high performance aqueous zinc ion batteries,” *Energy Storage Mater.*, vol. 42, no. May, pp. 533–569, 2021, doi: 10.1016/j.ensm.2021.07.044.
- [22] K. Lu, B. Song, Y. Zhang, H. Ma, and J. Zhang, “Encapsulation of zinc hexacyanoferrate nanocubes with manganese oxide nanosheets for high-performance rechargeable zinc ion batteries,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 45, pp. 23628–23633, 2017, doi: 10.1039/c7ta07834j.
- [23] L. Zhang, L. Chen, X. Zhou, and Z. Liu, “Towards high-voltage aqueous metal-ion batteries beyond 1.5 V: The zinc/zinc hexacyanoferrate system,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 5, no. 2, pp. 1–5, 2015, doi: 10.1002/aenm.201400930.
- [24] Y. Wu *et al.*, “a high-performance cathode for aqueous Zn-ion batteries,” vol. 63, no. 7, pp. 1–9, 2020.
- [25] Z. Li, “Zinc Ion Thermogalvanic Cell : A New Strategy for Low-Grade Heat Conversion and Energy Storage,” pp. 1–17.
- [26] F. Ming, H. Liang, Y. Lei, S. Kandambeth, M. Eddaoudi, and H. N. Alshareef, “Layered Mg xV₂O₅· nH₂O as Cathode Material for High-Performance Aqueous Zinc Ion Batteries,” *ACS Energy Lett.*, vol. 3, no. 10, pp. 2602–2609, 2018, doi: 10.1021/acseenergylett.8b01423.
- [27] C. Liu *et al.*, “MOF-derived vertically stacked Mn₂O₃@C flakes for fiber-shaped zinc-ion batteries,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 8, no. 45, pp. 24031–24039, 2020, doi: 10.1039/d0ta09212f.
- [28] B. Liu *et al.*, “Highly conductive locust bean gum bio-electrolyte for superior long-life quasi-solid-state zinc-ion batteries,” *RSC Adv.*, vol. 11, no. 40, pp. 24862–24871, 2021, doi: 10.1039/d1ra04294g.
- [29] M. Tian *et al.*, “Structural engineering of hydrated vanadium oxide cathode by

- K⁺ incorporation for high-capacity and long-cycling aqueous zinc ion batteries,” *Energy Storage Mater.*, vol. 29, no. February, pp. 9–16, 2020, doi: 10.1016/j.ensm.2020.03.024.
- [30] W. Zhang, S. Liang, G. Fang, Y. Yang, and J. Zhou, “Ultra-High Mass-Loading Cathode for Aqueous Zinc-Ion Battery Based on Graphene-Wrapped Aluminum Vanadate Nanobelts,” *Nano-Micro Lett.*, vol. 11, no. 1, pp. 1–12, 2019, doi: 10.1007/s40820-019-0300-2.
- [31] X. He *et al.*, “Stabilized Molybdenum Trioxide Nanowires as Novel Ultrahigh-Capacity Cathode for Rechargeable Zinc Ion Battery,” *Adv. Sci.*, vol. 6, no. 14, pp. 2–9, 2019, doi: 10.1002/adv.201900151.
- [32] X. Duan *et al.*, “Ionic liquid-modulated preparation of hexagonal tungsten trioxide mesocrystals for lithium-ion batteries,” *Nanoscale*, vol. 7, no. 6, pp. 2230–2234, 2015, doi: 10.1039/c4nr05717a.
- [33] C. Linderalv, “Structural and thermodynamical properties of tungsten oxides from first-principles calculations,” p. 90, 2016.
- [34] M. Weil and W. D. Schubert, “The beautiful colours of tungsten oxides,” *ITIA Newsl.*, vol. 6, no. June, pp. 1–12, 2013.
- [35] C. Chen, R. Agrawal, and C. Wang, “High performance Li₄Ti₅O₁₂/Si composite anodes for Li-ion batteries,” *Nanomaterials*, vol. 5, no. 3, pp. 1469–1480, 2015, doi: 10.3390/nano5031469.
- [36] J. C. Woolley, *Introduction to solid state physics*, vol. 6, no. 1. 1957.
- [37] F. Can, X. Courtois, and D. Duprez, “Tungsten-based catalysts for environmental applications,” *Catalysts*, vol. 11, no. 6, 2021, doi: 10.3390/catal11060703.
- [38] E. Salje, “The orthorhombic phase of WO₃,” *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, vol. 33, no. 2, pp. 574–577, 1977, doi: 10.1107/s0567740877004130.

- [39] “2020- 2D Amorphous V2O5 Graphene Heterostructures for High-Safety Aqueous Zn-Ion.pdf.” .
- [40] Y. Gao, J. Yin, X. Xu, and Y. Cheng, “Pseudocapacitive Storage in Cathode Materials of Aqueous Zinc Ion Batteries toward High Power and Energy Density,” *J. Mater. Chem. A*, pp. 9773–9787, 2022, doi: 10.1039/d2ta01014c.
- [41] B. Jiang, C. Xu, C. Wu, L. Dong, J. Li, and F. Kang, “Manganese Sesquioxide as Cathode Material for Multivalent Zinc Ion Battery with High Capacity and Long Cycle Life,” *Electrochim. Acta*, vol. 229, pp. 422–428, 2017, doi: 10.1016/j.electacta.2017.01.163.
- [42] N. Zhang *et al.*, “Cation-Deficient Spinel ZnMn2O4 Cathode in Zn(CF3SO3)2 Electrolyte for Rechargeable Aqueous Zn-Ion Battery,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 138, no. 39, pp. 12894–12901, 2016, doi: 10.1021/jacs.6b05958.
- [43] V. Soundharrajan *et al.*, “Aqueous Magnesium Zinc Hybrid Battery: An Advanced High-Voltage and High-Energy MgMn2O4 Cathode,” *ACS Energy Lett.*, vol. 3, no. 8, pp. 1998–2004, 2018, doi: 10.1021/acsenergylett.8b01105.
- [44] Y. Cheng *et al.*, “Highly Reversible Zinc-Ion Intercalation into Chevrel Phase Mo6S8 Nanocubes and Applications for Advanced Zinc-Ion Batteries,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 22, pp. 13673–13677, 2016, doi: 10.1021/acsami.6b03197.
- [45] F. Wan, L. Zhang, X. Dai, X. Wang, Z. Niu, and J. Chen, “Aqueous rechargeable zinc/sodium vanadate batteries with enhanced performance from simultaneous insertion of dual carriers,” *Nat. Commun.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–11, 2018, doi: 10.1038/s41467-018-04060-8.
- [46] T. Wei, Q. Li, G. Yang, and C. Wang, “An electrochemically-induced bilayered structure facilitates long-life,” pp. 1–18, 2018.
- [47] M. Yan *et al.*, “Water-Lubricated Intercalation in V2O5·nH2O for High-Capacity and High-Rate Aqueous Rechargeable Zinc Batteries,” *Adv. Mater.*, vol. 30, no. 1, 2018, doi: 10.1002/adma.201703725.

- [48] P. He *et al.*, “Sodium Ion Stabilized Vanadium Oxide Nanowire Cathode for High-Performance Zinc-Ion Batteries,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 8, no. 10, pp. 1–6, 2018, doi: 10.1002/aenm.201702463.
- [49] C. Xia, J. Guo, Y. Lei, H. Liang, C. Zhao, and H. N. Alshareef, “Rechargeable Aqueous Zinc-Ion Battery Based on Porous Framework Zinc Pyrovanadate Intercalation Cathode,” *Adv. Mater.*, vol. 30, no. 5, 2018, doi: 10.1002/adma.201705580.





จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	กอกฤษต สองเมือง
วัน เดือน ปี เกิด	30 มีนาคม 2529
สถานที่เกิด	กรุงเทพมหานคร
วุฒิการศึกษา	ป. ตรี
ที่อยู่ปัจจุบัน	48/38 หมู่ 11 ตำบล บางรักพัฒนา อำเภอ บางบัวทอง จังหวัด นนทบุรี รหัสไปรษณีย์ 11110
ผลงานตีพิมพ์	Flower-like W/WO ₃ as a novel cathode for aqueous zinc-ion batteries Chem. Commun. 57 (2021) 7549–7552.

