



## Research Article

# The Role of Cell Components in the Performance of Ammonium Vanadate Cathodes in Zinc Ion Batteries: Investigating Slurry Preparation, Electrolyte Effects, and Separator Thickness

Fatemeh Ostadian Bidgoli, Farshad Boorboor Ajdari <sup>\*</sup>, Fereshteh Abbasi

Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Kashan, Kashan, Iran

## PAPER INFO

**Article history:**

Received: 27/Jan/2026

Revised: 14/Sep/2026

Accepted: 19/Sep/2026

**Keywords:**

Ammonium vanadate cathode, electrolyte, separator, zinc-ion battery, cycle life.

## ABSTRACT

The electrochemical performance of aqueous zinc-ion batteries is strongly governed by the properties of their components and their interactions. In this study, a monoclinic  $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$  cathode (space group  $\text{C2/m}$ ) was synthesized, and the combined effects of slurry preparation, separator thickness, and electrolyte composition on its electrochemical performance were systematically investigated. The results reveal that pre-grinding the electrode materials before slurry preparation effectively mitigates capacity fading by promoting a more homogeneous electrode structure. Furthermore, increasing the separator thickness from 0.142 mm to 0.276 mm significantly enhances cycling stability by improving ion transport and suppressing undesirable side reactions. The influence of electrolyte chemistry was also examined, demonstrating that a 1 M  $\text{Zn}(\text{OTf})_2$  electrolyte outperforms the conventional 1 M  $\text{ZnSO}_4$  electrolyte owing to its ability to inhibit the formation of parasitic by-products and dramatically reduce the charge-transfer resistance from 520  $\Omega$  to 1.23  $\Omega$ . Under the optimized conditions, the assembled cell delivered an initial discharge capacity of 167  $\text{mAh g}^{-1}$  at 0.1  $\text{A g}^{-1}$  and maintained stable cycling for 220 cycles. These findings highlight the critical influence of electrode processing, separator design, and electrolyte selection on improving the structural stability and reaction kinetics of  $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ -based aqueous zinc-ion batteries, providing practical guidelines for developing high-performance zinc-ion energy storage systems.

DOI: <https://doi.org/10.22075/chem.2026.40385.2427>

© 2026 Semnan University.

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

<sup>\*</sup>.Corresponding author: Assistant Professor of Applied Chemistry. E-mail address: [f.boorboor@kashanu.ac.ir](mailto:f.boorboor@kashanu.ac.ir)

**How to cite this article:** Ostadian Bidgoli, F., Boorboor Ajdari & Abbasi, F. (2026). The Role of Cell Components in the Performance of Ammonium Vanadate Cathodes in Zinc Ion Batteries: Investigating Slurry Preparation, Electrolyte Effects, and Separator Thickness. *Applied Chemistry Today*, 21(79), 193-212. (in Persian)

# نقش اجزای سلول در عملکرد کاتد آمونیوم وانادات در باتری روی-یون: بررسی تهیه دوغاب، اثر الکترولیت و ضخامت جداکننده

فاطمه استادیان بیدگلی، فرشاد بوربور اژدری\*، فرشته عباسی

گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران

## چکیده

عملکرد الکتروشیمیایی باتری‌های آبی یون روی به طور مستقیم تحت تأثیر ویژگی‌های اجزای تشکیل دهنده آن‌ها و برهم‌کنش‌های میان این اجزا قرار دارد. در این پژوهش، یک کاتد  $NH_4V_4O_{10}$  با ساختار مونوکلینیک و گروه فضایی  $C2/m$  سنتز شد و اثرات هم‌زمان روش آماده‌سازی دوغاب الکترو، ضخامت جداکننده و نوع الکترولیت بر عملکرد الکتروشیمیایی آن، مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که آسیاب کردن مواد فعال پیش از تهیه دوغاب، با ایجاد ساختاری یکنواخت‌تر در الکترو، افت ظرفیت را به طور مؤثری کاهش می‌دهد. همچنین، افزایش ضخامت جداکننده از ۰٫۱۴۲ به ۰٫۲۷۶ میلی‌متر موجب بهبود قابل‌توجه پایداری چرخه‌ای سلول شد که این امر به بهبود انتقال یون‌ها و کاهش واکنش‌های جانبی نامطلوب نسبت داده می‌شود. بررسی اثر نوع الکترولیت نیز نشان داد که الکترولیت ۱ مولار  $Zn(OTf)_2$  در مقایسه با الکترولیت متداول ۱ مولار  $ZnSO_4$  عملکرد الکتروشیمیایی بهتری ارائه می‌دهد، زیرا ضمن مهار تشکیل محصولات جانبی ناخواسته، مقاومت انتقال بار را به طور چشمگیری از ۵۲۰ اهم به ۱٫۲۳ اهم کاهش می‌دهد. تحت شرایط بهینه، سلول مونتاژ شده ظرفیت دشارژ اولیه ۱۶۷ میلی‌آمپر ساعت بر گرم را در چگالی جریان ۰٫۱ آمپر بر گرم ارائه کرد و پایداری مناسبی را طی ۲۲۰ چرخه حفظ نمود. این یافته‌ها نشان می‌دهند که فرآیند آماده‌سازی الکترو، طراحی جداکننده و انتخاب الکترولیت نقش تعیین‌کننده‌ای در بهبود پایداری ساختاری و تسریع سینتیک واکنش‌ها در باتری‌های آبی یون روی مبتنی بر  $NH_4V_4O_{10}$  ایفا می‌کنند و می‌توانند به عنوان راهکارهای عملی برای توسعه سامانه‌های ذخیره‌سازی انرژی یون روی با عملکرد بالا مورد استفاده قرار گیرند.

## اطلاعات مقاله

دریافت مقاله: ۱۴۰۴/۱۱/۰۷

بازنگری مقاله: ۱۴۰۵/۰۶/۲۳

پذیرش مقاله: ۱۴۰۵/۰۶/۲۸

## کلمات کلیدی:

کاتد آمونیوم وانادات،  
الکترولیت،  
جداکننده،  
باتری روی-یون،  
طول عمر چرخه‌ای.

DOI: <https://doi.org/10.22075/chem.2026.40385.2427>

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)



## چکیده تصویری

شماتیکی از راهبرد بهینه‌سازی ارائه‌شده در این پژوهش را نمایش می‌دهد. بر این اساس، اثر سه پارامتر کلیدی شامل یکنواختی دوغاب الکترو، نوع الکترولیت و ضخامت جداکننده بر عملکرد الکتروشیمیایی سلول روی-یون مبتنی بر کاتد  $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$  بررسی شده است. انتظار می‌رود استفاده از الکترولیت  $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ ، در کنار بهینه‌سازی ساختار الکترو و جداکننده، با کاهش مقاومت انتقال بار، تسهیل انتقال یون  $\text{Zn}^{2+}$  و کاهش واکنش‌های جانبی، موجب بهبود ظرفیت ویژه و افزایش پایداری چرخه‌ای سلول شود.

## ۱- مقدمه

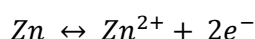
با افزایش روزافزون تقاضای جهانی برای انرژی الکتریکی و حرکت به‌سوی استفاده گسترده از منابع انرژی تجدیدپذیر نظیر انرژی خورشیدی، بادی و جزر و مد، توسعه سامانه‌های ذخیره‌سازی انرژی ایمن، کم‌هزینه و پایدار به یکی از اولویت‌های اصلی پژوهش‌های علمی تبدیل شده است [۱-۵]. در این میان، باتری‌های یون چندظرفیتی به‌ویژه باتری‌های روی-یون آبی، به‌عنوان جایگزینی مناسب برای باتری‌های لیتیوم-یونی مطرح شده‌اند، چراکه علاوه بر هزینه پایین، ایمنی بالا، سازگاری زیست‌محیطی و فراوانی عنصر روی، از چگالی انرژی نظری مناسبی نیز برخوردارند [۶-۱۱]. با این حال، دستیابی به عملکرد الکتروشیمیایی پایدار و ظرفیت بالا در این باتری‌ها همچنان با چالش‌های اساسی همراه است [۱۲-۱۴]. عملکرد باتری‌های روی-یون به‌شدت تحت تأثیر ماهیت مواد کاتدی و هم‌چنین اجزای غیرفعال سلول از جمله جداکننده، الکترولیت و فرآیند آماده‌سازی الکترو قرار دارد. در حالی‌که بخش عمده‌ای از مطالعات پیشین بر اصلاح ساختار و ترکیب شیمیایی مواد کاتدی متمرکز بوده‌اند، نقش حیاتی جداکننده، نوع الکترولیت و نحوه تهیه دوغاب الکترو در بهبود سینتیک انتقال یون، پایداری چرخه‌ای و بازده کولمبیک، کمتر به‌صورت همه‌جانبه مورد بررسی قرار گرفته است [۱۵، ۱۶]. در میان مواد کاتدی، ترکیبات لایه‌ای مبتنی بر اکسیدهای وانادیوم، به دلیل فضای بین‌لایه‌ای گسترده و قابلیت درج/وادرج<sup>۱</sup> برگشت‌پذیر یون‌های روی، گزینه‌ای مناسب برای باتری‌های روی-یون محسوب می‌شوند. آمونیوم وانادات‌ها به‌ویژه  $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ ، که در این ساختار یون‌های  $\text{NH}_4^+$  در ساختار  $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$  به‌عنوان یون‌های بین‌لایه‌ای و تثبیت‌کننده‌های ساختاری عمل می‌کنند. این یون‌ها با اشغال فضاهای بین‌لایه‌ای و ایجاد برهم‌کنش‌های هیدروژنی و الکترواستاتیکی با لایه‌های V-O، موجب افزایش فاصله بین‌لایه‌ای، کاهش تغییرات حجمی در حین فرایند درج / وادرج یون روی، و در نهایت بهبود پایداری ساختاری و دوام چرخه‌ای ماده می‌شوند [۱۷، ۱۸]، ساختار لایه‌ای پایدارتر و فاصله بین‌لایه‌ای بزرگ‌تری را فراهم می‌کنند که منجر به تسهیل مهاجرت یون‌های روی می‌شود. با وجود این مزایا، برهم‌کنش قوی یون‌های روی با چارچوب V-O و واکنش‌های جانبی ناخواسته، می‌تواند موجب کاهش سرعت واکنش‌های ردوکس و افت عملکرد الکتروشیمیایی شود [۲۰،

<sup>۱</sup> Intercalation/ Deintercalation

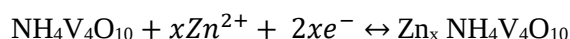
۱۹]. از سوی دیگر، این ساختارها به دلیل سطح ویژه بالا، تعداد بیشتری از مکان‌های فعال الکتروشیمیایی را فراهم کرده و مسیرهای انتقال یون را کوتاه‌تر می‌کنند. همچنین، هدایت الکتریکی مناسب این ساختارها، انتقال سریع‌تر الکترون را امکان‌پذیر می‌سازد [۲۱-۲۳].

به منظور درک مکانیسم ذخیره‌سازی انرژی در سلول، واکنش‌های الکتروشیمیایی انجام‌شده در الکترودها طی فرآیند شارژ / دشارژ به شرح زیر ارائه می‌شود [۲۴، ۱۵]. در سمت آند (الکترودهای)، فرآیند اکسایش و کاهش (رسوب‌دهی و حل شدن روی) رخ می‌دهد:

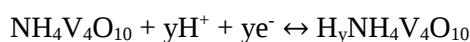
واکنش آند:



در سمت کاتد ( $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ )، فرآیند شامل ورود و خروج یون‌های روی ( $\text{Zn}^{2+}$ ) به درون ساختار میزبان است: واکنش کاتد (درج یون روی):



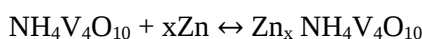
همچنین، به دلیل وجود آب در الکترولیت‌های آبی (مانند روی سولفات)، واکنش‌های هم‌زمان ورود پروتون ( $\text{H}^{+}$ ) به ساختار کاتد و تشکیل نمک‌های بازی روی در سطح الکترودها نیز می‌تواند رخ دهد: واکنش هم‌زمان درج پروتون:



این فرآیند درج پروتون منجر به افزایش غلظت موضعی یون‌های هیدروکسید ( $\text{OH}^{-}$ ) در مجاورت سطح الکترودها شده و واکنش تشکیل رسوب روی سولفات بازی (ZHS) را به همراه دارد:



در نتیجه، واکنش کلی حاکم بر سلول روی-یون با کاتد آمونیوم وانادات را می‌توان به صورت زیر خلاصه کرد: واکنش کلی سلول:



علاوه بر ساختار کاتد، انتخاب نوع الکترولیت نقش تعیین‌کننده‌ای در رفتار الکتروشیمیایی و پایداری ساختاری کاتدهای آمونیوم وانادات ایفا می‌کند. ترکیب شیمیایی الکترولیت، غلظت یون روی، حضور افزودنی‌ها و pH محیط می‌توانند بر مکانیسم درج/واحد یون‌های روی، میزان حل‌شدگی وانادیوم و تشکیل فرآورده‌های جانبی اثرگذار باشند. از سوی دیگر، نوع جداکننده با تأثیر بر انتقال یون، مقاومت داخلی سلول و یکنواختی توزیع یون‌ها، می‌تواند به‌طور مستقیم بر ظرفیت ویژه، نرخ عملکرد و پایداری چرخه‌ای

باتری اثر بگذارد [۲۷-۲۵]. هم چنین، فرآیند تهیه دوغاب الکترو، شامل انتخاب نوع چسب، نسبت اجزای فعال، مقدار رسانی کربنی و روش پوشش دهی، نقشی کلیدی در چسبندگی الکترو، رسانایی الکتریکی و پایداری مکانیکی لایه کاتدی دارد. آماده سازی غیربهبوده دوغاب الکترو می تواند منجر به افزایش مقاومت بین ذره ای، جداشدگی ماده فعال و افت سریع ظرفیت در چرخه های شارژ/دشارژ شود، حتی در صورتی که ماده کاتدی ذاتاً از ساختار مناسبی برخوردار باشد. بر این اساس، در پژوهش حاضر، عملکرد الکتروشیمیایی کاتد آمونیوم وانادات در باتری های روی-یون آبی با تمرکز بر بررسی همزمان تأثیر نوع جداکننده، ترکیب و ماهیت الکترولیت و روش تهیه دوغاب الکترو مورد مطالعه قرار گرفته است هدف از این پژوهش، ارائه درکی جامع از نقش اجزای سلول و فرآیند ساخت الکترو، در کنار ماده فعال کاتدی، و ارائه راهکاری عملی برای بهبود ظرفیت ویژه، پایداری چرخه ای و عملکرد نرخ باتری های روی-یون مبتنی بر آمونیوم وانادات است.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد و تجهیزات

مواد اولیه مورد استفاده برای سنتز آمونیوم وانادات ( $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ ) شامل آمونیوم متاوانادات ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ) و اگزالیک اسید ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ) است. که با درجه خلوص آزمایشگاهی از شرکت مرک تهیه شدند و بدون انجام فرآیند خالص سازی اضافی در سنتز به کار گرفته شدند. در بخش الکتروشیمیایی پژوهش، دو سیستم الکترولیتی مبتنی بر روی تری فلورو متان سولفونات ( $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ ) و روی سولفات ( $\text{ZnSO}_4$ ) با غلظت استاندارد (۱ مولار) به عنوان الکترولیت پایه مورد استفاده قرار گرفتند. ساختار شیمیایی نمونه ها با استفاده از طیف سنج مادون قرمز<sup>۱</sup> (مدل Jasco-6300) در محدوده عدد موجی  $500\text{ cm}^{-1}$  تا  $\text{cm}^{-1}$  بررسی شد و ساختار کریستالی محصولات با استفاده از دستگاه پراش سنج پرتو ایکس<sup>۲</sup> (Philips X'pert pro) و با استفاده از پرتو  $\text{Cu K}\alpha$  با طول موج تکفام  $1.5406\text{ \AA}$  آنگستروم تعیین گردید. مورفولوژی سطح نمونه های ساخته شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی<sup>۳</sup> (مدل TESCAN Mira3) مورد بررسی قرار گرفت. باتری ها با استفاده از یک تستر باتری (NEWARE 5V/50mA، چین) در محدوده ولتاژ ۰٫۶-۲٫۰ ولت و در دمای محیط مورد آزمون های شارژ/دشارژ گالوانواستاتیک قرار گرفتند. هم چنین بررسی های ولتاژمتری چرخه ای<sup>۴</sup> با استفاده از دستگاه EG & G با محدوده ولتاژ ۰٫۲ تا ۱٫۶ ولت و با نرخ اسکن ۰٫۱ میلی ولت بر ثانیه انجام شد. مقاومت باتری ها با استفاده از طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی<sup>۵</sup> (EIS) و به کارگیری دستگاه Autolab، در دامنه پتانسیل AC برابر با ۱۰ میلی ولت و در بازه فرکانسی ۰٫۰۱ هرتز تا ۱۰۰ کیلوهرتز، در پتانسیل (DC) مدار باز اندازه گیری شد.

<sup>1</sup> Fourier Transform Infrared Spectroscopy

<sup>2</sup> X-ray Diffraction

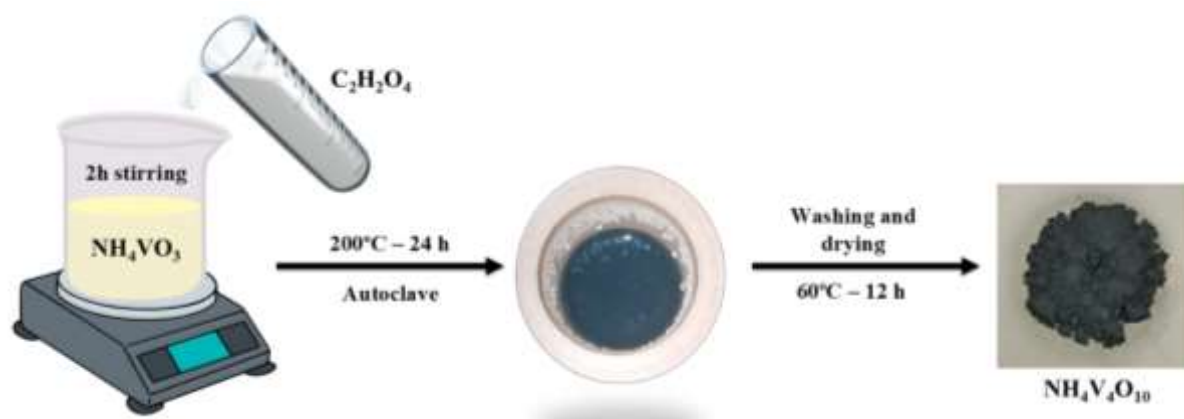
<sup>3</sup> Field emission scanning electron microscopy

<sup>4</sup> Cycle Voltammetry

<sup>5</sup> Electrochemical impedance spectroscopy

۲-۲- سنتز  $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ 

کاتد  $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$  تحت شرایط هیدروترمال تهیه شد. ابتدا ۱,۲۸ گرم اگزالیک اسید و ۰,۶۳ گرم آمونیوم متاوانادات در ۳۰ میلی لیتر آب دیونیزه در دو مرحله تحت هم زدن در دمای اتاق به مدت ۲ ساعت اضافه شد. پس از آن، مخلوط به یک اتوکلاو ۱۰۰ میلی لیتری با پوشش تفلون منتقل شد و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۲۰۰ درجه سانتیگراد قرار گرفت و سپس به کمک سانتریفیوژ رسوبات با آب دیونیزه و اتانول شسته شد، و در دمای ۶۰ درجه به مدت ۱۲ ساعت تحت خلاء خشک شد (شکل ۱).



شکل ۱. شماتیک سنتز آمونیوم وانادات

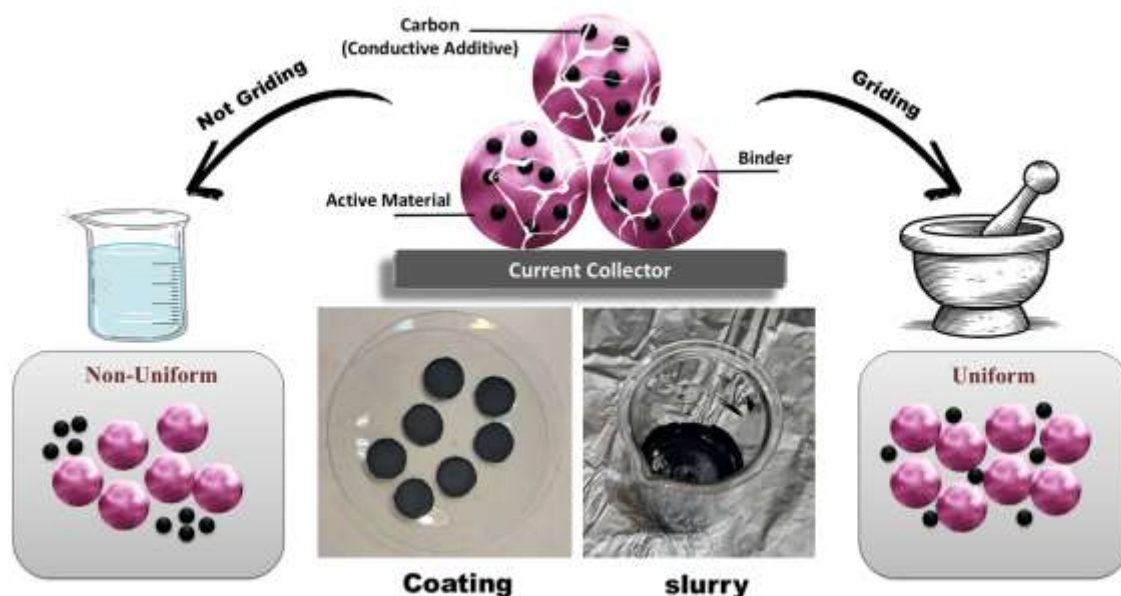
## ۲-۳- تهیه دوغاب و مونتاژ

برای ساخت الکترود کاتدی فویل استیل به عنوان جمع کننده ی جریان استفاده شد. برای ساخت الکترود از ترکیبات مواد فعال کاتدی و کربن سیاه و  $\text{PVDF}^1$  (چسب) با نسبت وزنی ۷۰:۲۰:۱۰ مخلوط شدند و سپس، با افزودن چند قطره حلال  $\text{NMP}^2$  (بدون آب) دوغابی یکنواخت تهیه و بر روی سطح فویل استیل به طور یکنواخت پوشش داده شد. الکترودهای آماده شده در آون خلاء، در دمای ۸۰-۷۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱ ساعت تحت خلاء خشک شدند تا حلال آن ها به طور کامل تبخیر شود. پس از خشک شدن، فویل های استیل قبل و بعد از پوشش دهی وزن سنجی شدند تا جرم دقیق ماده فعال کاتدی تعیین شود. الکترودها در سلول های نوع ساژلاک مونتاژ شد. در مرحله اول دوغاب آمونیوم وانادات ( $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ ) به دو روش تهیه شد، در بررسی های اولیه تاثیر ساینده قبل از تهیه دوغاب در زمان مشخص و دمای خشک شدن مورد بررسی قرار گرفت. در مرحله بعد ضخامت جداکننده مورد بررسی قرار گرفت. در مرحله سوم نمونه بهینه در تهیه دوغاب و بررسی ضخامت جداکننده با الکترولیت ۱ مولار از روی سولفات و به طور جداگانه الکترولیت ۱ مولار از روی تری فلورو متان سولفونات به منظور بررسی تاثیر الکترولیت تهیه شد و مورد بررسی قرار گرفت. در مرحله اول سلول باتری مونتاژ شده برای تست شارژ / دشارژ با نرخ ۰,۱ گذاشته شد. از نمونه با

<sup>1</sup> Polyvinylidene fluoride or polyvinylidene difluoride

<sup>2</sup> N-Methyl-2-pyrrolidone

ظرفیت بالاتر و پایداری به عنوان نمونه بهینه از این باتری‌ها تست شارژ / دشارژ (برای بررسی ظرفیت، چرخه‌پذیری و بازده کولمبیک)، ولتاژمتری چرخه‌ای، امپدانس گرفته می‌شود.



شکل ۲. آماده سازی الکتروود  $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$  (۱) تهیه دوغاب (۲) پوشش دهی بر روی استیل

### ۳- بحث و نتیجه گیری

#### ۳-۱- بررسی‌های ساختاری

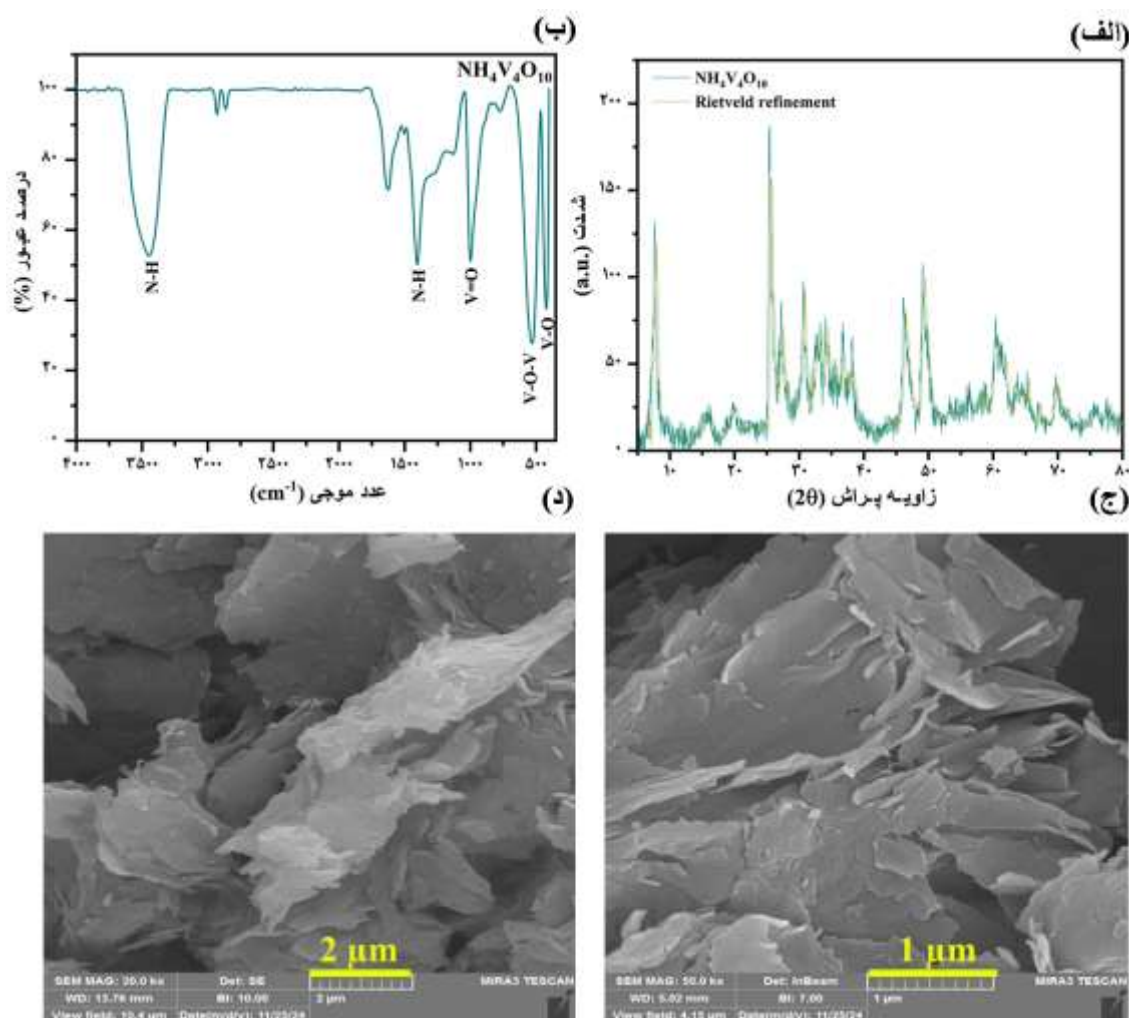
الگوی XRD نمونه در محدوده ۵-۸۰ درجه ارائه شده است که در شکل ۳ و جدول ۱ آورده شده است. الگوهای طیف به کمک نرم افزار X'pert بررسی شد که نشان می‌دهد مطابق با داده های XRD اصلی است. رفرنس کد (۰۰۷۵-۳۱) به عنوان مرجع استفاده شد. اوج پراش قوی در زیر ۱۰ در ۷,۶ درجه (۰۰۱)، پیک ۲۵,۳۵ درجه (۰۰۳)، ۳۴,۱۵ درجه (۰۰۴) و پیک (۰۲۰) در ۴۹,۰۷ درجه نشان دهنده سنتز موفق این ترکیب است. متوسط اندازه بلورها از عرض پیک‌ها با استفاده از محاسبات شرر<sup>۱</sup> ۲۵,۹ نانومتر تعیین شد که داده‌ها در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱. داده‌های آنالیز XRD و محاسبات شرر برای نمونه  $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$

| No.     | Peak pos. [°2Th] | Miller index | B obs. [°2Th] | Crystallite size [Å] | Lattice strain [%] |
|---------|------------------|--------------|---------------|----------------------|--------------------|
| 1       | 7.67             | (001)        | 0.236         | 337                  | 1.536              |
| 2       | 25.35            | (003)        | 0.295         | 276                  | 0.572              |
| 3       | 34.15            | (004)        | 0.472         | 176                  | 0.67               |
| 4       | 49.07            | (020)        | 0.354         | 247                  | 0.338              |
| Average |                  |              |               | 259                  | 0.779              |

<sup>1</sup> Scherrer equation

همچنین، فاصله بین صفحات طبق پیک (۰۰۱) ۱۱,۵۲ آنگستروم اندازه‌گیری شد. علاوه بر این، در شکل ۳ (الف) مشاهده شد که پیک های تقویت (۰۰۱) و (۰۰۳) واضح هستند، که نشان می دهد ترکیب دارای ساختار منظم و بلورینگی ساختار  $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$  بهبود یافته است.



شکل ۳. آنالیز (الف) XRD (ب) FT-IR ترکیب  $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$  (ج) آنالیز FE-SEM نمونه  $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$  در اندازه‌های ۱ میکرو متر و (د) ۲ میکرومتر. نتایج پالایش ریتولد<sup>۱</sup> الگوی پراش پرتو ایکس نمونه  $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$  که با استفاده از نرم افزار MAUD انجام شده است نشان می‌دهد که این ماده دارای ساختار بلوری مونوکلینیک با گروه فضایی C2m است که با گزارش‌های پیشین برای آمونیوم وانادات‌های لایه‌ای سازگاری خوبی دارد. این ساختار لایه‌ای، به‌ویژه فاصله مناسب بین صفحات بلوری، می‌تواند مسیرهای نفوذ مؤثری برای یون‌های  $\text{Zn}^{2+}$  فراهم کند و در نتیجه انتقال یون و واکنش‌های الکتروشیمیایی را تسهیل نماید. حضور یون‌های  $\text{NH}_4^+$  در فضای بین‌لایه‌ای نیز علاوه بر پایداری ساختار، می‌تواند با کاهش برهم‌کنش الکترواستاتیکی بین لایه‌ها، به بهبود برگشت‌پذیری فرآیند درج / وادرج یون‌های روی در طول چرخه‌های شارژ / دشارژ کمک کند. ویژگی‌های کریستالوگرافی به‌دست‌آمده نقش کلیدی این

<sup>1</sup> Rietveld refinement

ماده را به عنوان یک کاتد مناسب برای باتری‌های روی-یون آبی، با پتانسیل عملکرد چرخه‌ای پایدار و ظرفیت مناسب، تأیید می‌کند. پارامترهای کریستالوگرافی نمونه  $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$  پس از برازش ریتولد با استفاده از نرم‌افزار MAUD نشان داد که این ترکیب دارای ساختار مونوکلینیک با گروه فضایی  $C2/m$  است. همچنین، پارامترهای شبکه برای این نمونه به ترتیب برابر با  $a$  برابر  $10.76$  آنگستروم،  $b$  برابر  $3.37$  آنگستروم و  $c$  برابر  $8.9$  آنگستروم به دست آمد. مقادیر زوایای شبکه نیز برای  $\alpha$  و  $\gamma$  برابر  $90$  درجه و برای  $\beta$  برابر  $103.17$  درجه محاسبه شد. نتایج آنالیز طیف‌سنجی مادون قرمز (FT-IR) نمونه سنتز شده (شکل ۳ (ب)) تشکیل موفقیت‌آمیز فاز آمونیوم وانادات ( $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ ) را تأیید می‌کند. طیف به دست آمده پیک‌های شاخصی را نشان می‌دهد که به خوبی با ساختار بلوری مورد انتظار مطابقت دارند. حضور نوار جذب پهن در محدوده  $3200$  تا  $3300$   $\text{cm}^{-1}$  به ارتعاشات کششی N-H گروه آمونیوم ( $\text{NH}_4^+$ ) و در محدوده  $1400$   $\text{cm}^{-1}$  به ارتعاش خمشی N-H نسبت داده می‌شود که وجود این کاتیون مهم را در میان لایه‌های ساختار تأیید می‌کند. همچنین، پیک بسیار شدید و تیزی در حدود  $989$   $\text{cm}^{-1}$  مشاهده می‌گردد که مشخصه‌ی ارتعاش کششی پیوند دوگانه وانادیم-اکسیژن ( $\text{V}=\text{O}$ ) در هرم‌های پنج‌وجهی  $\text{VO}_5$  است. این پیک نشان‌دهنده‌ی حضور واحدهای ساختاری اولیه و پایدار بودن گروه‌های انتهایی  $\text{V}=\text{O}$  می‌باشد. در محدوده‌ی فرکانسی پایین‌تر ( $400$  تا  $800$   $\text{cm}^{-1}$ )، مجموعه‌ای از پیک‌های واضح دیده می‌شود که مربوط به "اثر انگشت ارتعاشی" شبکه‌ی جامد است. پیک‌های در محدوده  $750$  تا  $800$   $\text{cm}^{-1}$  عمدتاً به ارتعاشات کششی غیرمتقارن پیوندهای پل‌زنده  $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ ، و پیک‌های بین  $500$  تا  $650$   $\text{cm}^{-1}$  ( $516$   $\text{cm}^{-1}$ ) به ارتعاشات کششی متقارن همان پیوندهای پل‌زنده و نیز حالت‌های خمشی درون واحدهای کوئوردیناسیون وانادیم نسبت داده می‌شوند. این الگوی ارتعاشی، تشکیل چارچوب لایه‌ای و اتصال صحیح واحدهای  $\text{VO}_5$  از طریق گوشه‌های اکسیژنی را تصدیق می‌کند. نبود پیک‌های ناخواسته یا اضافی، نشان از خلوص فازی بالای محصول دارد. به‌طور خلاصه، طیف IR نه تنها تشکیل ساختار  $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$  را ثابت می‌کند، بلکه از طریق موقعیت و شدت پیک‌ها به‌ویژه پیک تیز  $\text{V}=\text{O}$  و الگوی پیک‌های ناحیه اثر انگشت کیفیت بلوری مناسب و نظم ساختاری لازم برای عملکرد مؤثر به عنوان میزبان یون‌های روی در کاربرد باتری را نیز نشان می‌دهد.

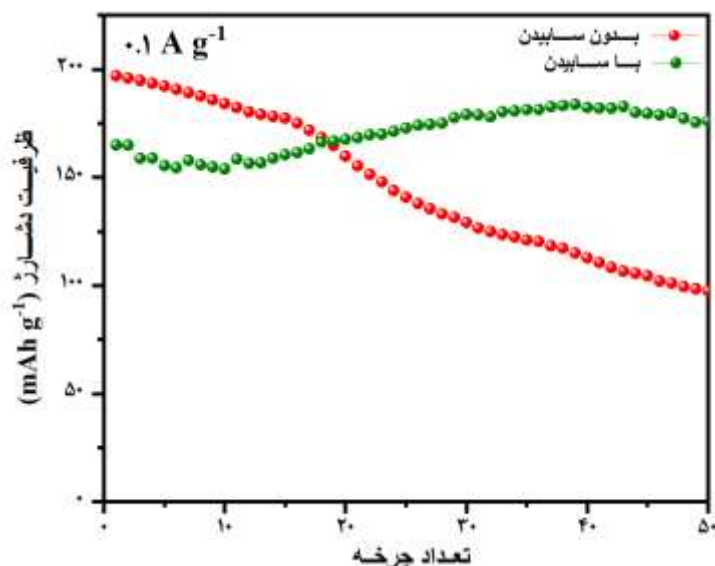
شکل ۳ (ج و د) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) را نشان می‌دهد که به وضوح نشان می‌دهد که نمونه سنتز شده در دمای  $200$  درجه صفحات به صورت گروهی در کنار هم قرار گرفته و دارای مورفولوژی با مساحت سطح بالاست است. این ساختارها معمولاً از بلورهای ریز و نازک تشکیل شده‌اند که به صورت شعاعی از یک مرکز مشترک رشد کرده‌اند. ویژگی‌های مورفولوژیکی شامل اندازه، شکل و آرایش بلورهاست که تحت تأثیر شرایط سنتز مانند دما، غلظت واکنش‌دهنده‌ها و pH محیط قرار می‌گیرند. این ساختارها به دلیل سطح ویژه بالا و ساختار منظم، در بهبود عملکرد الکتروشیمیایی موثر هستند.

### ۳-۲- ارزیابی‌های الکتروشیمیایی

عملکرد الکتروشیمیایی سل‌های روی-یون با استفاده از آزمون گالوانواستاتیک مورد ارزیابی قرار گرفت و منحنی‌های دشارژ کاتد  $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$  در شکل ۴ ارائه شده است. به منظور بررسی اثر روش تهیه دوغاب، دو روش مختلف برای آماده‌سازی الکتروود مقایسه

شدند. در روش اول، چسب PVDF ابتدا در حلال NMP حل شد و سپس ماده فعال و کربن سیاه به آن افزوده شدند. دوغاب حاصل به مدت یک ساعت در دمای محیط هم زده شد و پس از پوشش دهی روی جمع کننده جریان و خشک شدن، سل مونتاژ گردید. باتری های تهیه شده با این روش پس از چند چرخه دشارژ افت ظرفیت قابل توجهی نشان دادند. در روش دوم، پیش از افزودن حلال، ماده فعال، کربن سیاه و PVDF با نسبت وزنی ۷۰:۲۰:۱۰ به مدت ۱۵ تا ۲۰ دقیقه در هاون به صورت خشک آسیاب شدند تا توزیع یکنواختی بین اجزا ایجاد شود. سپس مقدار مناسبی از حلال NMP به مخلوط افزوده شد و دوغاب یکنواخت حاصل روی جمع کننده جریان پوشش داده شد. الکترودهای تهیه شده در آن خلأ در دمای ۷۰-۸۰ درجه سانتی گراد به مدت یک ساعت خشک شدند. این پیش اختلاط خشک موجب یکنواختی بیشتر دوغاب و بهبود اتصال بین ماده فعال، افزودنی رسانا و چسب شده و در نتیجه عملکرد چرخه ای بهتری نسبت به روش اول ایجاد کرد.

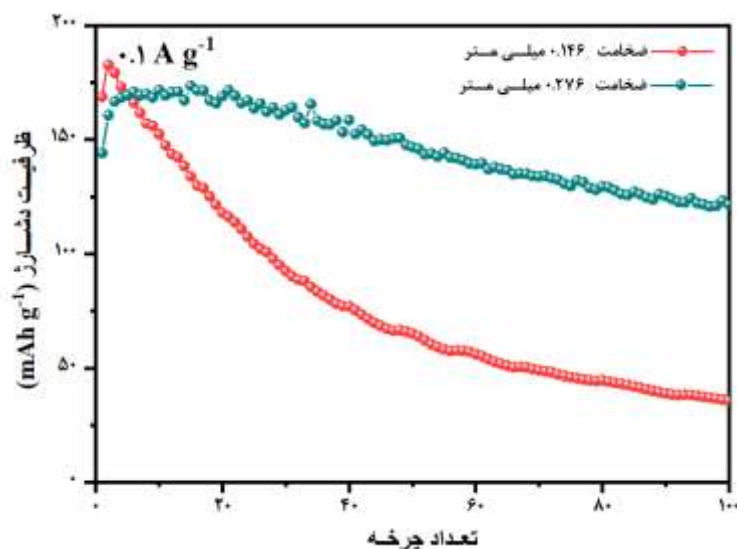
بر اساس داده های دشارژ، هر دو نمونه ظرفیت اولیه ی بسیار نزدیکی دارند، به طوری که مقدار آغازین نمونه اول حدود ۱۹۷ میلی آمپر ساعت بر گرم و نمونه دوم حدود ۱۹۵ میلی آمپر ساعت بر گرم است. در نمونه اول، ظرفیت به صورت یکنواخت و تقریباً بدون نوسان از حدود ۱۹۷ میلی آمپر ساعت بر گرم به حدود ۶۲ میلی آمپر ساعت بر گرم کاهش می یابد که معادل افتی در حدود ۶۸٪ نسبت به مقدار اولیه است. در مقابل، نمونه دوم دارای افت ظرفیت کندتر است. این مقایسه نشان می دهد نمونه با روش سابیدن قبل از تهیه دوغاب می تواند حفظ ظرفیت و عمر چرخه ای بهتری نسبت به نمونه اول ارائه دهد، در حالی که نمونه اول افت ظرفیت شدیدتر و سریع تری را تجربه می کند.



شکل ۴. عملکرد چرخه ای کاتد  $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$  بر اساس ظرفیت دشارژ در الکترولیت ۱ مولار روی سولفات ۷ آب، در چگالی جریان ۰.۱ آمپر بر گرم، برای الکترودهای تهیه شده با و بدون سابیدن پیش از تهیه دوغاب.

در بررسی دوم برای نمونه ای که با روش سابیدن دوغاب و الکترولیت روی سولفات انجام شد، ضخامت جداکننده مورد ارزیابی قرار گرفت و دو باتری با جداکننده هایی به ضخامت های ۰.۱۴۲ و ۰.۲۷۶ میلی متر مونتاژ شدند. نتایج حاصل از آزمون های عملکرد

چرخه‌ای، که در شکل ۵ ارائه شده است، نشان می‌دهد استفاده از جداکننده با ضخامت ۰,۲۷۶ میلی‌متر عملکرد مناسب‌تری برای مونتاژ باتری فراهم می‌کند و موجب پایداری بیشتر در چرخه‌های دشارژ می‌شود. بررسی داده‌های به‌دست‌آمده نشان می‌دهد که باتری دارای جداکننده با ضخامت کم‌تر از همان چرخه‌های ابتدایی با کاهش تدریجی و نسبتاً سریع ظرفیت مواجه است، به‌گونه‌ای که مقادیر از حدود ۱۶۸ میلی آمپرساعت بر گرم در ابتدا به کمتر از ۲۰ میلی آمپرساعت بر گرم در انتهای چرخه‌ها می‌رسد که بیانگر افت شدید عملکرد و ناپایداری الکتروشیمیایی در طول زمان است. در مقابل، باتری با جداکننده ضخیم‌تر مقادیر بالاتری از ظرفیت را در چرخه‌های اولیه حفظ کرده و نوسانات آن در محدوده‌ای نسبتاً پایدار باقی مانده است، به‌طوری‌که اغلب مقادیر بین حدود ۱۵۰ تا ۱۷۰ میلی آمپرساعت بر گرم قرار دارند و افت آن بسیار ملایم‌تر از نمونه با جداکننده کم‌تر است. این تفاوت رفتاری نشان می‌دهد افزایش ضخامت جداکننده باعث افزایش پایداری چرخه‌ای باتری شده است، به‌طوری‌که نمونه با ضخامت بیشتر توانسته عملکرد یکنواخت‌تر و قابل اعتمادتری نسبت به نمونه با ضخامت کم‌تر ارائه دهد.



شکل ۵. بررسی اثر ضخامت جداکننده بر عملکرد چرخه‌ای کاتد  $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$  در الکترولیت ۱ مولار روی سولفات ۷ آب، در ۱۰۰ چرخه و در چگالی جریان ۰,۱ آمپر بر گرم.

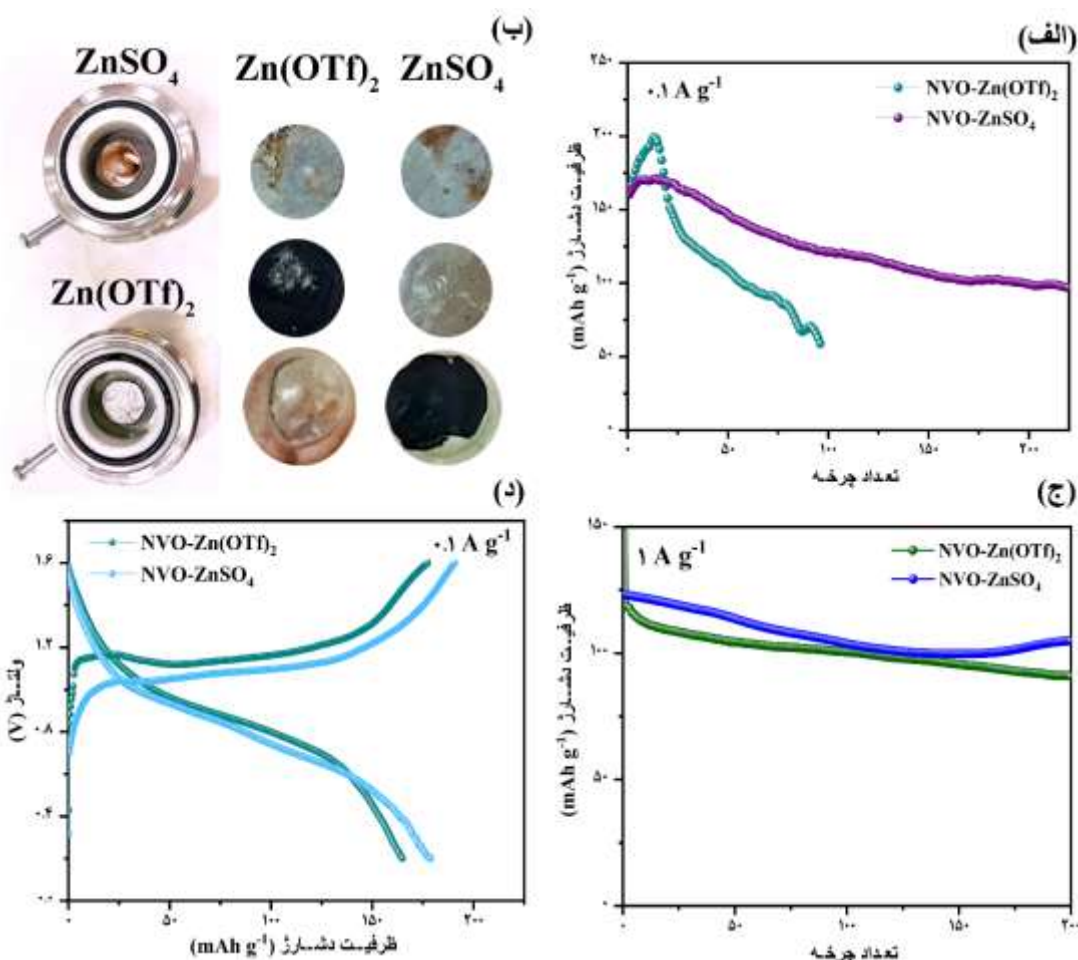
در بررسی بعدی تغییر الکترولیت به روی تری فلوئورو متان سولفونات  $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  مورد بررسی قرار گرفت. در این بررسی نشان داده شد که پایداری در الکترولیت روی تری فلوئورو متان سولفونات به علت کاهش واکنش‌های جانبی با فلز روی بیشتر است. به

عنوان یک الکترولیت متداول، الکترولیت  $ZnSO_4$ ، در حالی که مقرون به صرفه است، به دلیل تشکیل زودتر محصول جانبی و وجود محصولات جانبی کمتر محلول در مقایسه با الکترولیت  $Zn(OTf)_2$  عملکردی کمتر از حد مطلوب از خود نشان می دهد. این منجر به کندتر شدن سینتیک الکتروشیمیایی، افزایش امپدانس و در نهایت ظرفیت کمتر می شود. علاوه بر این، طبق مطالعات قبلی [۱۵] کاتد NVO پس از چرخه های متعدد در الکترولیت  $ZnSO_4$  به یک کاتد با ظرفیت کمتر  $Zn_3(OH)_2V_2O_7 \cdot 2H_2O$  (ZVO) تبدیل می شود که به تخریب بیشتر در پایداری چرخه کمک می کند [۱۵].

در مقابل، استفاده از الکترولیت  $Zn(OTf)_2$  چرخه پذیری برتر را نشان می دهد، همانطور که در شکل ۶ (الف) مشخص است پایداری با الکترولیت روی تری فلوئورو متان سولفونات در ۲۲۵ چرخه با جریان ۰٫۱ آمپر بر گرم برتر از الکترولیت روی سولفات است. الکترولیت روی تری فلوئورو متان سولفونات با عدم تشکیل ZVO و محصول جانبی ZBS موجب پایداری بالاتر می شود [۱۵]. شکل ۶ (ب) تصاویر الکترودهای کاتدی ( $NH_4V_4O_{10}$ ) پس از چرخه زدن در سلول ها با دو الکترولیت مختلف را نشان می دهد. در حضور الکترولیت  $ZnSO_4$ ، کاتد دچار جدا شدن قابل توجه از جمع کننده جریان (current collector) شده و هم چنین رسوبات تیره رنگ و محصولات جانبی قابل مشاهده ای بر سطح الکتروود تشکیل شده است که نشان دهنده ناپایداری ساختاری و تخریب کاتد در محیط سولفات است. در مقابل، در الکترولیت  $Zn(OTf)_2$  ظاهر الکتروود نسبتاً یکنواخت است، و چسبندگی خوبی به جمع کننده جریان داشته است و نشانه های بسیار کمتری از تخریب یا رسوب مشاهده می شود. این تصاویر به روشنی پایداری مکانیکی و شیمیایی بالاتر کاتد در حضور الکترولیت روی تری فلوئورو سولفونات را در مقایسه با روی سولفات نشان می دهند، هم چنین چرخه دشارژ ترکیب  $NH_4V_4O_{10}$  با الکترولیت روی سولفات ۷ آبه و روی تری فلوئورو متان سولفونات ۱ مولار در ۲۰۰ چرخه با نرخ جریان ۱ آمپر بر گرم در نمودار عملکرد چرخه ای شکل ۶ (ج) پایداری در جریان های بالاتر را تایید می کند.

منحنی ظرفیت بر حسب ولتاژ (GCD) در سیکل دوم که با محدوده ولتاژ شروع شارژ / دشارژ برای هر دو الکترولیت یکسان مشخص شده بین ۰٫۲ تا ۱٫۶ است اما در شکل ۶ (د) کاملاً مشخص است که تغییرات منحنی مربوط به الکترولیت روی تری فلوئورو متان سولفونات با شیب کمتر است که نشان دهنده مقاومت کمتر و انتقال بهتر بار بین سطح الکتروود و الکترولیت است. فعالیت الکتروشیمیایی  $NH_4V_4O_{10}$  به طور مستقیم به رفتار اکسایش و کاهش وانادیوم در ساختار آن وابسته است. در این ترکیب، وانادیوم عمدتاً در حالت اکسایش  $V^{5+}$  قرار دارد، اما قابلیت تغییر برگشت پذیر بین حالت های اکسایش  $4^+$ ،  $5^+$  و  $3^+$  را داراست و همین ویژگی، نقش اصلی را در عملکرد الکتروشیمیایی این ماده ایفا می کند. در طی فرآیند دشارژ، با ورود یون های روی به ساختار کاتد، وانادیوم به صورت مرحله ای از  $V^{5+}$  به  $V^{4+}$  و سپس به  $V^{3+}$  کاهش می یابد تا تعادل بار در شبکه حفظ شود. در مقابل، در فرآیند شارژ، با خروج یون های روی از ساختار، یون های وانادیوم مجدداً اکسید شده و به حالت های اکسایش بالاتر بازمی گردند. بنابراین، پیک های مشاهده شده در آزمون های الکتروشیمیایی را می توان به این گذارهای پیایی اکسایش و کاهش وانادیوم نسبت داد که بیانگر رفتار ردوکس چندمرحله ای  $NH_4V_4O_{10}$  در حین فرآیندهای درج / وادرج یون روی است [۲۲، ۸]. از سوی دیگر،

شکل منحنی  $dQ/dV$  مربوط به کاتد آمونیوم وانادات با دو الکترولیت است که موقعیت قله‌های مشخصه آن در شکل ۷ (الف)، ارتباط نزدیکی با فرآیند واکنش‌های الکتروشیمیایی داخل سلول دارد، این فرآیندها به صورت پیک‌هایی در منحنی  $dQ/dV$  ظاهر می‌شوند. با تحلیل شکل و قله‌های مشخصه منحنی  $dQ/dV$  می‌توان به سینتیک واکنش، فرآیند تغییر فاز و واکنش‌های سطحی داخل سلول پی برد. در کاتد، یون‌های روی در حین دشارژ وارد ماده میزبان می‌شوند و در حین شارژ از آن خارج می‌شوند.



شکل ۶ عملکرد چرخه‌ای کاتد  $NH_4V_4O_{10}$  با الکترولیت روی سولفات ۷ آبه و روی تری فلوئورو متان سولفونات ۱ مولار در ۲۲۵ چرخه با نرخ جریان ۰٫۱ آمپر بر گرم (ب) تصاویر کاتد  $NH_4V_4O_{10}$  پس از پایان آزمون چرخه‌ای در دو الکترولیت را نشان می‌دهد. در نمونه حاوی الکترولیت  $ZnSO_4$ ، جداسازی بخشی از لایه فعال و کاهش چسبندگی پوشش الکتروود به جمع‌کننده جریان مشاهده می‌شود که می‌تواند ناشی از تشکیل محصولات جانبی و تخریب تدریجی ساختار الکتروود در طی چرخه‌های دشارژ باشد. در مقابل، کاتد استفاده‌شده در الکترولیت  $Zn(CF_3SO_3)_2$  ساختار یکنواخت‌تر و چسبندگی بهتری را حفظ کرده است که نشان‌دهنده کاهش واکنش‌های جانبی و پایداری بیشتر فصل مشترک الکتروود-الکترولیت است. این مشاهده با نتایج عملکرد چرخه‌ای و کاهش مقاومت انتقال بار در طیف‌سنجی امپدانس نیز همخوانی دارد. (ج) عملکرد چرخه‌ای کاتد  $NH_4V_4O_{10}$  با الکترولیت روی سولفات ۷ آبه و روی تری فلوئورو متان سولفونات ۱ مولار در ۲۰۰ چرخه با نرخ جریان ۱ آمپر بر گرم (د) منحنی GCD مربوط به کاتد  $NH_4V_4O_{10}$  با الکترولیت روی سولفات ۷ آبه و روی تری فلوئورو متان سولفونات.

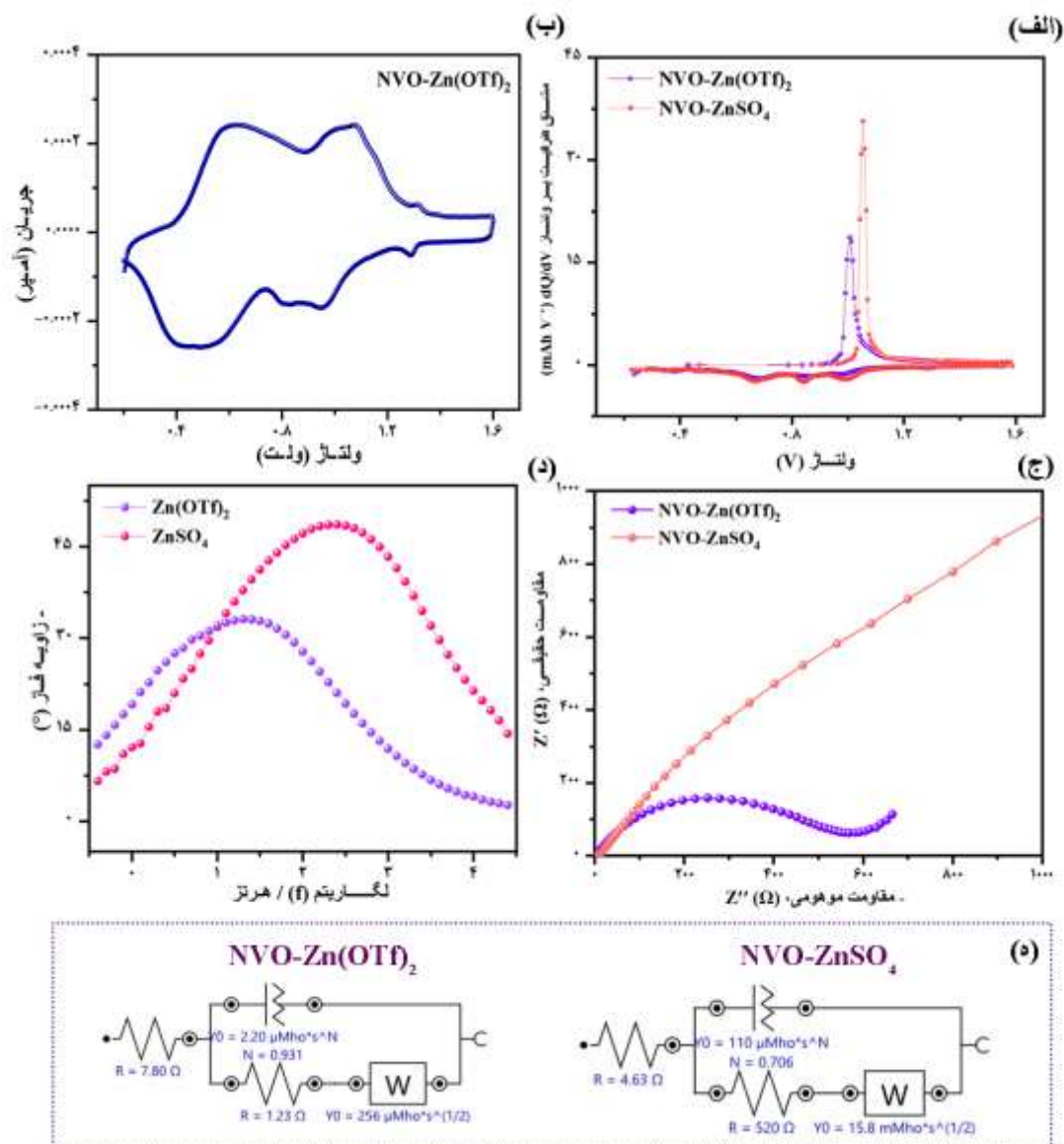
دو پیک در فرآیند شارژ و دو پیک در فرآیند دشارژ در منحنی  $dQ/dV$  مشاهده می‌شود که از نظر تعداد، موقعیت نسبی پیک‌ها و فرآیندهای ردوکس، با پیک‌های آندی و کاتدی منحنی ولتامتری چرخه‌ای (شکل ۷ (ب)) متناظر هستند. این پیک‌ها به واکنش‌های اکسایش-کاهش وانادیوم ( $V^{5+} \leftrightarrow V^{4+} \leftrightarrow V^{3+}$ ) در کاتد  $NH_4V_4O_{10}$  و فرآیند درج / وادرج یون‌های  $Zn^{2+}$  نسبت

داده می‌شوند. هم‌چنین قله‌های تیز در الکترولیت روی سولفات مربوط به تغییر فاز یا واکنش‌های سطحی (تغییرات ناگهانی) داخل سلول است و قله‌های پهن در الکترولیت روی تری فلئورو متان سولفونات مربوط به فرآیندهای تدریجی ورود/خروج یون در ماده الکتروود است.

هم‌چنین، ولتامتری چرخه‌ای در تایید منحنی  $dQ/dV$  با نرخ اسکن ۰٫۱ میلی ولت بر ثانیه در دامنه پتانسیل ۰٫۶-۰٫۲ برای نمونه با الکترولیت روی تری فلئورو متان سولفونات نمایش داده شده است. پیک‌های ردوکس در طول دو چرخه‌ای که اسکن شده‌اند قابل مشاهده هستند و به صراحت نشان می‌دهند که برگشت‌پذیری دو پیک آندی و کاتدی مشخص است. یک پیک آندی (واکنش اکسایش) و یک پیک کاتدی (واکنش کاهش) اغلب در طی فرآیند شارژ / دشارژ با حرکت یون‌ها و الکترون‌ها تولید می‌شوند. دو پیک احیا (پیک کاتد) در حدود ۰٫۴۵۳ ولت، ۰٫۹۴۲ ولت و برای پیک اکسیداسیون (پیک آند) ۰٫۵۹۸ ولت، ۱٫۰۷۷ ولت است. از سوی دیگر، ممکن است تعدادی از واکنش‌های جانبی برگشت‌ناپذیر به دلیل اختلاف ولتاژ بین کاتد و آند رخ دهند، اما واکنش‌ها برگشت پذیرتر هستند، زیرا قله‌های کاتد و آند به یکدیگر نزدیک هستند. واکنش‌های درون یابی اغلب از یک فرآیند شبه برگشت پذیر پیروی می‌کنند. در چرخه اول، سایت‌ها در ولتاژهای بالا فعال می‌شوند، زیرا هنوز فعال نشده‌اند، اما در چرخه‌های بعدی، سایت‌ها از زمانی که فعال شده‌اند، به ولتاژهای پایین‌تر پاسخ می‌دهند [۲۲، ۸].

به‌منظور بررسی سینتیک انتقال بار و فرآیندهای بین‌سطحی، آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در بازه وسیعی از فرکانس‌ها انجام شد. در این روش، مقاومت اهمی سلول ( $R_s$ ) در فرکانس‌های بالا، فرآیند انتقال بار در فصل مشترک الکتروود-الکترولیت در فرکانس‌های میانی و نفوذ یون‌های  $Zn^{2+}$  در فرکانس‌های پایین (امپدانس واربورگ) مورد ارزیابی قرار می‌گیرد. همان‌گونه که در شکل ۷(ج) مشاهده می‌شود، دیاگرام‌های نایکوئیست دو الکترولیت اختلاف قابل توجهی در رفتار امپدانسی نشان می‌دهند. قطر نیم‌دایره مربوط به الکترولیت  $Zn(OTf)_2$  به‌مراتب کوچک‌تر از نمونه  $ZnSO_4$  است که بیانگر کاهش چشمگیر مقاومت انتقال بار ( $R_{CT}$ ) و تسهیل فرآیند انتقال الکترون و درج / وادرج یون‌های  $Zn^{2+}$  در فصل مشترک کاتد  $NH_4V_4O_{10}$  و الکترولیت است. علاوه بر این، بخش فرکانس پایین که به امپدانس واربورگ مربوط می‌شود، نشان‌دهنده محدودیت کمتر نفوذ یون‌های  $Zn^{2+}$  در الکترولیت  $Zn(OTf)_2$  و در نتیجه بهبود انتقال جرم در این سیستم است.

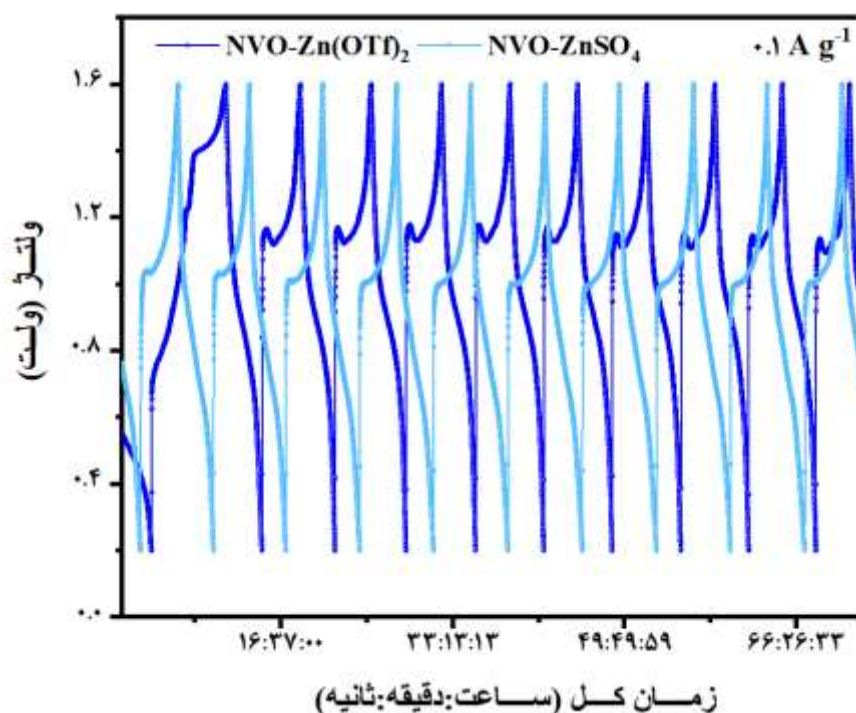
نمودارهای فاز (Bode) در شکل ۷(د) نیز تفاوت رفتار دینامیکی دو الکترولیت را تأیید می‌کنند. اگرچه نمونه  $ZnSO_4$  زاویه فاز بیشینه بزرگ‌تری (حدود ۵۰ درجه) نسبت به  $Zn(OTf)_2$  (حدود ۳۳ درجه) نشان می‌دهد، اما تفسیر این اختلاف باید همراه با نتایج دیاگرام نایکوئیست و پارامترهای مدار معادل انجام شود. زاویه فاز بزرگ‌تر در  $ZnSO_4$  لزوماً به معنای انتقال بار سریع‌تر نیست، بلکه می‌تواند ناشی از غالب شدن رفتار خازنی مرتبط با تشکیل لایه‌های غیرفعال و محصولات جانبی روی سطح الکتروود باشد.



شکل ۷. (الف) منحنی  $dQ/dV$  مربوط به کاتد  $NH_4V_4O_{10}$  با الکترولیت روی سولفات ۷ آبه و روی تری فلوئورو متان سولفونات (ب) آنالیز ولتاژمتری چرخه ای ترکیب  $NH_4V_4O_{10}$  (نمونه بهینه)، (ج) نمودارهای فاز (Bode phase plots) برای کاتد  $NH_4V_4O_{10}$  در دو الکترولیت، (د) طیف‌های امپدانس الکتروشیمیایی (Nyquist plots) کاتد NVO در دو الکترولیت، (ه) مدار معادل الکتریکی پیشنهادی و مقادیر پارامترهای مدار معادل برای هر دو سیستم که مقاومت انتقال بار ( $R_{CT}$ ) و مقاومت انتشار (Warburg) را در حضور هر الکترولیت مقایسه می‌کند.

در مقابل، پاسخ فازی  $Zn(OTf)_2$  در کنار نیم‌دایره کوچک‌تر نایکوئیست، بیانگر سینتیک سریع‌تر واکنش‌های بین‌سطحی و انتقال مؤثرتر بار است. برای تحلیل کمی داده‌های امپدانس، طیف‌ها با استفاده از مدار معادل نشان‌داده‌شده در شکل ۷(ه) و نرم‌افزار NOVA برازش شدند. نتایج نشان داد که برای الکترولیت  $ZnSO_4$  مقدار مقاومت محلول ( $R_s$ ) برابر با ۴٫۶۳ اهم و مقاومت انتقال بار ( $R_{CT}$ ) برابر با ۵۲۰ اهم است، در حالی که برای الکترولیت  $Zn(OTf)_2$  مقادیر  $R_s$  و  $R_{CT}$  به ترتیب ۷٫۸۰ اهم و ۱٫۲۳ اهم به دست آمد، که کاهش بیش از دو مرتبه بزرگی مقاومت انتقال بار نشان می‌دهد که این الکترولیت از سینتیک بین‌سطحی بسیار مطلوب‌تری برخوردار است. کاهش چشمگیر مقدار  $R_{CT}$  در الکترولیت  $Zn(OTf)_2$  را می‌توان به دو عامل اصلی نسبت داد. نخست،

این رفتار احتمالاً به تغییر ساختار حلال پوشی  $Zn^{2+}$  و کاهش انرژی حلال زدایی در الکترولیت  $Zn(OTf)_2$  نسبت داده می شود که مطابق گزارش های پیشین، انتقال یون و سینتیک انتقال بار را بهبود می بخشد [۲۸]. دوم، این الکترولیت تشکیل محصولات جانبی غیرفعال را به میزان قابل توجهی کاهش می دهد، در حالی که در الکترولیت  $ZnSO_4$  تشکیل ترکیباتی نظیر  $Zn_4SO_4(OH)_6 \cdot xH_2O$  و تبدیل تدریجی NVO به  $Zn_3(OH)_2V_2O_7 \cdot 2H_2O$  (ZVO) موجب ایجاد لایه غیرفعال، افزایش مقاومت انتقال بار و افت عملکرد الکتروشیمیایی می شود.



شکل ۸. منحنی های ولتاژ بر حسب زمان مربوط به کاتد  $NH_4V_4O_{10}$  با الکترولیت روی سولفات ۷ آبه و روی تری فلئورو متان سولفونات

شکل ۸ منحنی های ولتاژ بر حسب زمان در ۱۰ چرخه سل های حاوی الکترولیت های  $Zn(OTf)_2$  و  $ZnSO_4$  را در چگالی جریان ۰,۱ آمپر بر گرم طی ۱۰ چرخه متوالی نشان می دهد. هر دو الکترولیت پروفایل های شارژ و دشارژ تکرارپذیری را در محدوده پتانسیل حدود ۰,۲ تا ۱,۶ ولت ارائه می کنند که بیانگر برگشت پذیری مناسب فرآیندهای الکتروشیمیایی در طول چرخه های متوالی است. نواحی مشخص در پروفایل های شارژ و دشارژ را می توان به فرآیندهای مرحله ای مرتبط با انتقال و ذخیره سازی یون های  $Zn^{2+}$  نسبت داد. در هنگام دشارژ، الکتروکد  $NH_4V_4O_{10}$  به عنوان کاتد عمل کرده و فرآیند کاهش در این الکتروکد رخ می دهد. در این مرحله، یون های  $Zn^{2+}$  از الکترولیت به سمت الکتروکد مثبت حرکت کرده و در ساختار  $NH_4V_4O_{10}$  ذخیره می شوند. هم زمان، مراکز وانادیوم برای جبران بار حاصل از ورود یون های  $Zn^{2+}$  تحت فرآیند کاهش قرار می گیرند. این ماده دارای ماهیت ظرفیت مخلوط  $V^{5+}/V^{4+}$  بوده و فرآیند ذخیره بار را می توان شامل گذارهای متوالی  $V^{5+}/V^{4+}$  و در حالت دشارژ عمیق تر  $V^{4+}/V^{3+}$  در نظر گرفت. واکنش های مربوطه به صورت  $V^{5+} + e^- \rightarrow V^{4+}$  و  $V^{4+} + e^- \rightarrow V^{3+}$  قابل نمایش هستند. بنابراین، فرآیند کلی

ذخیره  $Zn^{2+}$  را می‌توان به صورت ساده شده  $NH_4V_4O_{10} + xZn^{2+} + 2xe^- \rightleftharpoons Zn_xNH_4V_4O_{10}$  بیان کرد. در هنگام شارژ، فرآیند معکوس رخ داده و  $Zn^{2+}$  از ساختار  $NH_4V_4O_{10}$  خارج می‌شود، در حالی که مراکز وانادیوم اکسید شده و به ترتیب گذارهای  $V^{3+} \rightarrow V^{4+}$  و  $V^{4+} \rightarrow V^{5+}$  رخ می‌دهند. در الکتروود روی نیز، واکنش مکمل  $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$  در هنگام دشارژ و  $Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$  در هنگام شارژ انجام می‌شود. از این رو، پلاتوهای مشاهده شده در منحنی‌های شارژ/دشارژ را می‌توان به واکنش‌های ردوکس چندمرحله‌ای مراکز وانادیوم همراه با درج/خروج یون‌های  $Zn^{2+}$  نسبت داد. تفاوت مشاهده شده بین منحنی‌های مربوط به  $ZnSO_4$  و  $Zn(OTf)_2$  نیز می‌تواند ناشی از تفاوت در حلال پوشی  $Zn^{2+}$ ، برهم‌کنش‌های یونی، انتقال یون و سینتیک واکنش‌های الکترودی باشد. لازم به ذکر است که واکنش‌های ارائه شده یک نمایش کلی و ساده شده از فرآیند ذخیره‌سازی هستند. با این حال، تفاوت در شکل و موقعیت نواحی پلاتویی دو نمونه نشان می‌دهد که نوع آنیون الکترولیت بر رفتار الکتروشیمیایی سل تأثیرگذار است. این اختلاف می‌تواند به تفاوت در محیط حلال پوشی یون  $Zn^{2+}$ ، برهم‌کنش‌های یونی، رسانایی الکترولیت و سینتیک انتقال یون در دو محیط  $ZnSO_4$  و  $Zn(OTf)_2$  مرتبط باشد. همچنین، حفظ شکل کلی منحنی‌ها در سیکل‌های متوالی نشان‌دهنده پایداری مناسب فرآیند شارژ و دشارژ و برگشت‌پذیری واکنش‌های الکتروشیمیایی است. این رفتار با مکانیسم ردوکس چندمرحله‌ای وانادیوم، شامل گذارهای  $V^{4+}/V^{5+}$  و  $V^{4+}/V^{3+}$ ، که در نتایج  $dQ/dV$  و ولتامتری چرخه‌ای نیز مشاهده شده است، سازگاری دارد. این نتایج با ظرفیت ویژه بالاتر و پایداری چرخه‌ای بهتر نمونه حاوی الکترولیت  $Zn(OTf)_2$  کاملاً سازگار است.

#### ۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، کاتد آمونیوم وانادات ابتدا به روش هیدروترمال سنتز شد و ساختار بلوری و ویژگی‌های مورفولوژی آن به طور جامع مورد ارزیابی قرار گرفت. برای این منظور، از پراش پرتو ایکس (XRD) به منظور تأیید فاز کریستالی، طیف‌سنجی مادون قرمز (FT-IR) جهت شناسایی گروه‌های عاملی و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) برای بررسی مورفولوژی سطح استفاده شد و نتایج حاصل، سنتز موفقیت آمیز ماده را تأیید کرد. عملکرد الکتروشیمیایی این کاتد در باتری‌های آبی روی-یون با تمرکز بر بررسی هم‌زمان اثر نوع جداکننده، ماهیت الکترولیت و روش تهیه دوغاب الکتروود مورد مطالعه قرار گرفت. یافته‌ها نشان داد که نوع الکترولیت، روش تهیه دوغاب و ضخامت جداکننده، در کنار کنترل مورفولوژی کاتد، نقش تعیین‌کننده‌ای در عملکرد کلی باتری، مقاومت داخلی، پایداری چرخه‌ای و قابلیت ذخیره‌سازی انرژی دارند. پس از تأیید سنتز کاتد آمونیوم وانادات توسط آنالیزهای ساختاری، آزمون‌های الکتروشیمیایی بیانگر آن بود که باتری تهیه شده با روش بهینه سازی دوغاب، الکترولیت یک مولار روی تری فلوئورو متان سولفونات و جداکننده با ضخامت ۰,۲۷۶ میلی‌متر، بهترین عملکرد را از خود نشان می‌دهد و در جریان ۰,۱ آمپر بر گرم، طی ۲۲۰ چرخه دشارژ، ظرفیت اولیه ۱۶۷ میلی‌آمپر ساعت بر گرم را حفظ کرد. این نتایج بیانگر کارایی بالای کاتد سنتز شده و تأثیر مثبت بهینه‌سازی پارامترهای فرآیندی بر عملکرد بلندمدت باتری است و نشان می‌دهد که رعایت این شرایط در ساخت نمونه اولیه می‌تواند زمینه را برای بهبود عملکرد در فرآیند مقیاس‌پذیری این نوع باتری‌ها فراهم کند.

## ۵- تقدیر و تشکر

نویسندگان این مقاله، از حمایت های مالی و علمی دانشگاه کاشان تحت اهدای گرنت با شماره ۱۵/۱۳۱۱۴۴۳ تشکر و قدردانی می نمایند.

## ۶- منابع

- [1] Heydari, H., Saadatjoo, N., & Dustmohammadi, S. (2010). The importance of battery technology development in medical devices. *Applied Chemistry Today*, 5, 13–18.
- [2] Eftekhari, M., Rajabzadeh, S., & Hosseinpour Ziyabi, M. (2010). The lithium battery era. *Applied Chemistry Today*, 5, 13–30.
- [3] Fooladvand, M., Naji, L., & Javanbakht, M. (2020). Investigation of the effect of graphene oxide on the morphology and electrochemical properties of polymer electrolytes based on poly(vinylidene fluoride) for lithium-ion batteries. *Applied Chemistry Today*, 15, 257–272.
- [4] Nemati, F., Farrokhi, H., & Jazirehpour, M. (2017). Chemical synthesis and characterization of polypyrrole with a novel morphology prepared using  $\text{MnO}_2$  microcubes as a sacrificial template and oxidizing agent. *Applied Chemistry Today*, 12, 65–70.
- [5] Boorboor Ajdari, F., Abbasi, F., Fathollahi Zonouz, A., Heydari, A., & Shokoui Mehrabani, H. (2024). The role of dopamine additive toward enhancing performance of LFP-based Li-ion battery. *Applied Chemistry Today*, 19, 225–248.
- [6] Yang, S., Huang, H., Shen, H., Zhou, M., Yuan, L., Gao, Y., Zhang, J., Wei, Y., Ye, C., Li, W., & Pan, Z. (2025). Multi-functional nitrile-based electrolyte additives enable stable lithium metal batteries with high-voltage nickel-rich cathodes. *Chemical Science*, 16, 4501–4511.
- [7] Jeong, H. S., Kim, D. I., Lee, W., Jeong, H. B., Jo, S., Byeon, J., Kwon, Y., Choi, Y., Lee, W. B., Cha, S. N., Hong, J. P., Sohn, J. I., Kim, Y. J., & Hong, J. (2025). Novel anchored branched polymer coating layers for enhanced redox kinetics in aqueous zinc-ion batteries. *Energy & Environmental Materials*, 1–10.
- [8] Pan, L., Sun, Y., Yao, S., & Zhang, Y., & Wen, Z. (2025). Time-modulated morphological structure of  $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$  and its application to aqueous zinc-ion batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry*.
- [9] Abbasi, F., Boorboor Ajdari, F., Mansournia, M., Asghari, P., & Molaei Aghdam, A. (2025). Toward high energy and durable anodes: Critical review on  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -MXene composites. *Carbon Letters*.
- [10] Boorboor Ajdari, F., Niknam Shahrak, M., Ershadi, M., Shakourian-Fard, M., Abbasi, F., Kamath, G., Akbari Beni, F., Ghasemi, F., Ghenaatian, H. R., & Ramakrishna, S. (2024). Lithium-sulfur batteries beyond lithium-ion counterparts: Reasonable substituting challenges, current research focus, binding critical role, and cathode designing. *Reviews in Chemical Engineering*, 40, 973–1022.
- [11] Boorboor Ajdari, F., Asghari, P., Molaei Aghdam, A., Abbasi, F., Rao, R. P., Abbasi, A., Ghasemi, F., Ramakrishna, S., & Mikaeili Chahartagh, N. (2024). Silicon solid-state battery: The solid-state

compatibility, particle size, and carbon compositing for high energy density. *Advanced Functional Materials*, 2314822.

[12] i, H., Chen, J., & Fang, J. (2023). Recent advances in wearable aqueous metal-air batteries: From configuration design to materials fabrication. *Advanced Materials Technologies*, 8, 2201762.

[13] Fan, Y., Wang, Q., Xie, Y., Zhou, N., Yang, Y., Ding, Y., Wei, Y., & Qu, G. (2025). Advances in aqueous zinc-ion battery systems: Cathode materials and chemistry. *Progress in Materials Science*.

[14] Peng, Y., Mo, L., Wei, T., Wang, Y., Zhang, X., Li, Z., Huang, Y., Yang, G., & Hu, L. (2024). Oxygen vacancies on  $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$  accelerate ion and charge transfer in aqueous zinc-ion batteries. *Small*, 20, 2306972.

[15] Zhao, H., Wan, M., Zhu, X., Cui, X., Du, X., Zheng, R., Zhong, H., & Wang, H. (2024). Exploring the disparities in capacity and cycling stability of  $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$  cathodes in  $\text{ZnSO}_4$  and  $\text{Zn}(\text{OTf})_2$  electrolytes. *ACS Applied Nano Materials*.

[16] Aghdam, A. M., Chahartagh, N. M., Namvar, S., Ershadi, M., Ajdari, F. B., & Delfani, E. (2024). Improving the performance of a  $\text{SnS}_2$  cathode with interspace layer engineering using a  $\text{Na}^+$  insertion/extraction method for aqueous zinc-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 12, 1047–1057.

[17] Chen, Y., Huang, J., Ji, J., Wang, Y., Zhang, L., Pan, J., Nie, M., Yu, D., Zhong, S., & Liu, Y. (2026). Na-preintercalation enables  $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$  microflowers with oxygen vacancies for ultra-long lifespan zinc-ion batteries. *Chemical Engineering Journal*, 176951.

[18] Liu, X., Xu, Z., Si, R., Bai, M., Zhou, S., Zhang, L., Yu, C., Li, L., & Liu, Y. (2026). Unlocking enhanced capacity and stability: Interlayer polymerization of PEDOT on  $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$  microflowers for zinc-ion batteries. *Chemical Engineering Journal*, 174266.

[19] Sinha, R., Xie, X., Yang, Y., Li, Y., Xue, Y., Wang, P., & Li, Z. (2025). Failure mechanisms and strategies for vanadium oxide-based cathode in aqueous zinc batteries. *Advanced Energy Materials*, 15, 2404815.

[20] Lei, S., Zhang, Y., Shang, W., Ruan, L., Lao, Q., Wu, J., & Jiang, J. (2025). Oxygen vacancy and mixed valence state synergy in vanadium oxide enabling ultrafast  $\text{Zn}^{2+}$  diffusion for high-performance aqueous zinc-ion batteries. *Chemical Engineering Science*, 122253.

[21] Li, S., Xu, X., Chen, W., Zhao, J., Wang, K., Shen, J., Chen, X., Lu, X., Jiao, X., & Liu, Y. (2024). Synergetic impact of oxygen and vanadium defects endows  $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$  cathode with superior performances for aqueous zinc-ion battery. *Energy Storage Materials*, 65, 103108.

[22] Yao, S., Sun, Y., & Pan, L. (2024). Pre-removing partial ammonium ion induces vanadium vacancy-assisted  $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$  as a high-performance aqueous zinc-ion battery cathode. *Applied Surface Science*, 672, 160785.

- [23] Sha, Y., Wang, J., Sun, Z., Guo, Z., Bi, J., Wang, H., Wang, C., Liu, Z., & Qian, L. (2025). Sodium ion intercalated  $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$  with adjustable interlayer-spacing as an advanced cathode for aqueous zinc-ion battery. *Journal of Energy Storage*, 114, 115825.
- [24] Gong, Y., Zhang, P., Fan, S., Cai, M., Hu, J., Luo, Z., Mi, H., Jiang, X., Zhang, Q., & Ren, X. (2024). Polypyrrole pre-intercalation engineering-induced  $\text{NH}_4^+$  removal in tunnel ammonium vanadate toward high-performance zinc-ion batteries. *Journal of Colloid and Interface Science*, 664, 168–177.
- [25] Gong, Y., Zhang, P., Fan, S., Cai, M., Hu, J., Luo, Z., Mi, H., Jiang, X., Zhang, Q., & Ren, X. (2024). Polypyrrole pre-intercalation engineering-induced  $\text{NH}_4^+$  removal in tunnel ammonium vanadate toward high-performance zinc-ion batteries. *Journal of Colloid and Interface Science*, 664, 168–177.
- [26] Sun, C., Miao, R., Li, J., Sun, Y., Chen, Y., Pan, J., Tang, Y., & Wan, P. (2023). Green environmentally friendly “ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ ” electrolyte for aqueous zinc-ion batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 15, 20089–20099.
- [27] Gong, Y., Zhang, P., Fan, S., Cai, M., Hu, J., Luo, Z., Mi, H., Jiang, X., Zhang, Q., & Ren, X. (2024). Polypyrrole pre-intercalation engineering-induced  $\text{NH}_4^+$  removal in tunnel ammonium vanadate toward high-performance zinc-ion batteries. *Journal of Colloid and Interface Science*, 664, 168–177.
- [28] Shi, X., Xie, J., Wang, J., Xie, S., Yang, Z., & Lu, X. (2024). A weakly solvating electrolyte towards practical rechargeable aqueous zinc-ion batteries. *Nature Communications*, 15.