



รายงานผลการวิจัย มหาวิทยาลัยแม่โจ้

เรื่อง การหาลักษณะเฉพาะของผงลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ที่เตรียมโดยวิธีทางเคมี
(CHARACTERIZATION OF LITHIUM COBALT OXIDE POWDERS PREPARED
BY CHEMICAL METHODS)

ได้รับการจัดสรรงบประมาณวิจัย ประจำปี 2549

จำนวน 255,000 บาท

หัวหน้าโครงการ	นางสาวเพชรดา	กันหาดี
ผู้ร่วมโครงการ	นางสาวจิราภรณ์	กิตติกุล
	นายอนุกร	ภูเรืองรัตน์

งานวิจัยเสร็จสิ้นสมบูรณ์

8 มกราคม 2550

กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณสำนักวิจัยและส่งเสริมวิชาการการเกษตร มหาวิทยาลัยแม่โจ้ ที่ให้การสนับสนุนงบประมาณการวิจัย ประจำปีงบประมาณ 2549 และขอบคุณเจ้าหน้าที่ทุกท่านในการติดต่อประสานงานและอำนวยความสะดวกตลอดระยะเวลาการวิจัย ขอขอบพระคุณ ศาสตราจารย์ ดร.ทวี ตันมศิริ และคุณสุวิทย์ ชัยสุพรรณ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการใช้เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟร็กโตมิเตอร์ ขอขอบคุณคุณคุณณะภัทรพงษ์ สุวรรณชัย ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้ ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการใช้เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ และขอขอบคุณ คุณภัสสพัฒน์ หลวงไผ่ ศูนย์เทคโนโลยีชีวภาพ มหาวิทยาลัยแม่โจ้ ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการใช้ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด รวมทั้งทุกท่านที่มีส่วนในการสนับสนุนงานวิจัยครั้งนี้

คณะผู้วิจัย

สารบัญ

	หน้า
สารบัญตาราง	ก
สารบัญภาพ	ข
บทคัดย่อ	1
Abstract	2
อักษรย่อและสัญลักษณ์	3
บทนำ	4
วัตถุประสงค์การวิจัย	4
งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	5
อุปกรณ์และวิธีการวิจัย	16
ผลการวิจัย	23
วิจารณ์ผลการวิจัย	55
สรุปผลการวิจัย	59
เอกสารอ้างอิง	60

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
1	สมบัติทางกายภาพและสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของ LiCoO_2	7
2	เปอร์เซ็นต์ผลผลิตของผงตัวอย่างที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม	23
3	เปอร์เซ็นต์ผลผลิตของผงตัวอย่างที่เตรียมโดยวิธีซอล-เจล	24
4	ช่วงอุณหภูมิการสลายตัวของอินเทอร์มิเดียตที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม และกลไกการเกิดปฏิกิริยา	25
5	ช่วงอุณหภูมิการสลายตัวของอินเทอร์มิเดียตที่เตรียมโดยวิธีซอล-เจล และกลไกการเกิดปฏิกิริยา	27

สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า
1 สมบัติทางกายภาพและสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของ LiCoO_2	9
2 ลักษณะภายในของแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน	10
3 การทำงานของแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน	11
4 ตัวอย่างเทอร์โมแกรมหรือกราฟ TGA	12
5 รูปแบบ XRD จากข้อมูลมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 82-0340 ของ ลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ (LiCoO_2)	13
6 สเปกตรัม FT-IR มาตรฐานของลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์	15
7 แผนภาพขั้นตอนการเตรียมผงตัวอย่างโดยวิธีการตกตะกอนร่วม	18
8 แผนภาพขั้นตอนการเตรียมผงตัวอย่างโดยวิธีซอล-เจล	20
9 เทอร์โมแกรม TGA ของอินเทอร์มิเดียต วิธีการตกตะกอนร่วม	25
10 เทอร์โมแกรม TGA ของอินเทอร์มิเดียต วิธีซอล-เจล	26
11 รูปแบบ XRD ของผงตัวอย่างที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม จุณภูมิ แคลไซน์ (ก) 500 (ข) 600 (ค) 700 (ง) 800 และ (จ) 900 องศาเซลเซียส เวลาการเผา 2,4 และ 6 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับ (ฉ) ข้อมูลมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 82-0340 ของลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์	28

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
12	รูปแบบ XRD ของผงตัวอย่างที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม อุณหภูมิแคลไซน์เท่ากับ 500, 600, 700, 800 และ 900 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบระหว่างเวลาการเผา (ก) 2 (ข) 4 และ (ค) 6 ชั่วโมง	29
13	รูปแบบ XRD ของผงตัวอย่างที่เตรียมโดยวิธีซอล-เจล อุณหภูมิ แคลไซน์ (ก) 500 (ข) 600 (ค) 700 (ง) 800 และ (จ) 900 องศาเซลเซียส เวลาการเผา 2,4 และ 6 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับ (ฉ) ข้อมูลมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 82-0340 ของลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์	30
14	รูปแบบ XRD ของผงตัวอย่างที่เตรียมโดยวิธีซอล-เจล อุณหภูมิ แคลไซน์เท่ากับ 500, 600, 700, 800 และ 900 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบระหว่างเวลาการเผา (ก) 2 (ข) 4 และ (ค) 6 ชั่วโมง	31
15	สเปกตรัม FT-IR ของอินเทอร์มีเดียตและผงตัวอย่างที่เตรียมโดยวิธี การตกตะกอนร่วม อุณหภูมิแคลไซน์เท่ากับ (ก) 500 (ข) 600 (ค) 700 (ง) 800 และ (จ) 900 องศาเซลเซียส เวลาการเผา 2,4 และ 6 ชั่วโมง	33
16	สเปกตรัม FT-IR ของอินเทอร์มีเดียตและผงตัวอย่างที่เตรียมโดยวิธี การตกตะกอนร่วม อุณหภูมิแคลไซน์เท่ากับ 500, 600, 700, 800 และ 900 องศาเซลเซียส เวลาการเผา (ก) 2 (ข) 4 และ (ค) 6 ชั่วโมง	34
17	สเปกตรัม FT-IR ของอินเทอร์มีเดียตและผงตัวอย่างที่เตรียมโดยวิธี ซอล-เจล อุณหภูมิแคลไซน์เท่ากับ (ก) 500 (ข) 600 (ค) 700 (ง) 800 และ (จ) 900 องศาเซลเซียส เวลาการเผา 2,4 และ 6 ชั่วโมง	36

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
18	สเปกตรัม FT-IR ของอินเทอร์มิตเตนต์และผงตัวอย่างที่เตรียมโดยวิธีซอล-เจล อุณหภูมิแคลไซน์เท่ากับ 500, 600, 700, 800 และ 900 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบระหว่างเวลาการเผา (ก) 2 (ข) 4 และ (ค) 6 ชั่วโมง	37
19	สเปกตรัม FT-IR มาตรฐานของลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ (LiCoO_2)	38
20	รูป SEM ของผงตัวอย่างที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม อุณหภูมิแคลไซน์ เท่ากับ 500 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบระหว่างเวลาการเผา (ก) 2 (ข) 4 และ (ค) 6 ชั่วโมง	39
21	รูป SEM ของผงตัวอย่างที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม อุณหภูมิแคลไซน์ เท่ากับ 600 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบระหว่างเวลาการเผา (ก) 2 (ข) 4 และ (ค) 6 ชั่วโมง	40
22	รูป SEM ของผงตัวอย่างที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม อุณหภูมิแคลไซน์ เท่ากับ 700 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบระหว่างเวลาการเผา (ก) 2 (ข) 4 และ (ค) 6 ชั่วโมง	41
23	รูป SEM ของผงตัวอย่างที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม อุณหภูมิแคลไซน์ เท่ากับ 800 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบระหว่างเวลาการเผา (ก) 2 (ข) 4 และ (ค) 6 ชั่วโมง	42
24	รูป SEM ของผงตัวอย่างที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม อุณหภูมิแคลไซน์ เท่ากับ 900 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบระหว่างเวลาการเผา (ก) 2 (ข) 4 และ (ค) 6 ชั่วโมง	43

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
25	รูป SEM ของผงตัวอย่างที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม อุนหนุมิแคลไซน์ (ก) 500 (ข) 600 (ค) 700 (ง) 800 และ (จ) 900 องศาเซลเซียส เวลาการเผา 2 ชั่วโมง	44
26	รูป SEM ของผงตัวอย่างที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม อุนหนุมิแคลไซน์ (ก) 500 (ข) 600 (ค) 700 (ง) 800 และ (จ) 900 องศาเซลเซียส เวลาการเผา 4 ชั่วโมง	45
27	รูป SEM ของผงตัวอย่างที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม อุนหนุมิแคลไซน์ (ก) 500 (ข) 600 (ค) 700 (ง) 800 และ (จ) 900 องศาเซลเซียส เวลาการเผา 6 ชั่วโมง	46
28	รูป SEM ของผงตัวอย่างที่เตรียมโดยวิธีซอล-เจล อุนหนุมิแคลไซน์เท่ากับ 500 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบระหว่างเวลาการเผา (ก) 2 (ข) 4 และ (ค) 6 ชั่วโมง	47
29	รูป SEM ของผงตัวอย่างที่เตรียมโดยวิธีซอล-เจล อุนหนุมิแคลไซน์เท่ากับ 600 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบระหว่างเวลาการเผา (ก) 2 (ข) 4 และ (ค) 6 ชั่วโมง	48
30	รูป SEM ของผงตัวอย่างที่เตรียมโดยวิธีซอล-เจล อุนหนุมิแคลไซน์เท่ากับ 700 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบระหว่างเวลาการเผา (ก) 2 (ข) 4 และ (ค) 6 ชั่วโมง	49

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
31	รูป SEM ของผงตัวอย่างที่เตรียมโดยวิธีซอล-เจล คุณหมุมิแคลไซน์เท่ากับ 800 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบระหว่างเวลาการเผา (ก) 2 (ข) 4 และ (ค) 6 ชั่วโมง	50
32	รูป SEM ของผงตัวอย่างที่เตรียมโดยวิธีซอล-เจล คุณหมุมิแคลไซน์เท่ากับ 900 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบระหว่างเวลาการเผา (ก) 2 (ข) 4 และ (ค) 6 ชั่วโมง	51
33	รูป SEM ของผงตัวอย่างที่เตรียมโดยวิธีซอล-เจล คุณหมุมิแคลไซน์ (ก) 500 (ข) 600 (ค) 700 (ง) 800 และ (จ) 900 องศาเซลเซียส เวลาการเผา 2 ชั่วโมง	52
34	รูป SEM ของผงตัวอย่างที่เตรียมโดยวิธีซอล-เจล คุณหมุมิแคลไซน์ (ก) 500 (ข) 600 (ค) 700 (ง) 800 และ (จ) 900 องศาเซลเซียส เวลาการเผา 4 ชั่วโมง	53
35	รูป SEM ของผงตัวอย่างที่เตรียมโดยวิธีซอล-เจล คุณหมุมิแคลไซน์ (ก) 500 (ข) 600 (ค) 700 (ง) 800 และ (จ) 900 องศาเซลเซียส เวลาการเผา 6 ชั่วโมง	54

การหาลักษณะเฉพาะของผงลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์
ที่เตรียมโดยวิธีทางเคมี

CHARACTERIZATION OF LITHIUM COBALT OXIDE POWDERS
PREPARED BY CHEMICAL METHODS

เพชรลดา กันหาดี¹ จิราภรณ์ กิติกุล¹ อนุกร ภูเรืองรัตน์²
PHETLADA KUNTHADEE¹ JIRAPORN KITIKUL¹ ANUKORN PURUANGRAT²

¹คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้ เชียงใหม่ 50290

²คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ 50200

บทคัดย่อ

ลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ (LiCoO_2) เป็นสารที่นิยมใช้เป็นวัสดุทำขั้วแคโทดในแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน สำหรับอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เช่น คอมพิวเตอร์ขนาดเล็กพกพา กล้องถ่ายภาพดิจิทัล และโทรศัพท์มือถือ เป็นต้น งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการเตรียมผงลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์โดยวิธีทางเคมี ได้แก่ วิธีการตกตะกอนร่วม และวิธีซอล-เจล สำหรับการเตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม สารตั้งต้นที่ใช้ คือ ลิเทียมไฮดรอกไซด์ไฮเดรต ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$) โคบอลต์ไนเตรดเฮกซะไฮเดรต ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) และแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH_4OH) เป็นสารช่วยตกตะกอน ทำการควบคุมอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาและระเหยตัวทำละลาย จากนั้นอบตะกอนให้แห้งเป็นเวลา 1 คืนแล้วเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500, 600, 700, 800 และ 900 องศาเซลเซียส โดยแปรผันเวลาการเผาเป็น 2, 4 และ 6 ชั่วโมง ส่วนการเตรียมโดยวิธีซอล-เจล สารตั้งต้น ได้แก่ ลิเทียมไนเตรดไตรไฮเดรต ($\text{LiNO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) โคบอลต์แอสिटเตตเตตระไฮเดรต ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) และเอทิลีนไกลคอล ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) สารผสมจะมีลักษณะเป็นซอล และเมื่อระเหยตัวทำละลายอย่างต่อเนื่องจะกลายเป็นเจล อบเจลให้แห้งและใช้สภาวะการเผาแคลไซน์เช่นเดียวกับวิธีการตกตะกอนร่วม จากนั้นนำอินเทอร์มีเดียตและผงตัวอย่าง ไปวิเคราะห์หาลักษณะเฉพาะด้วยเทคนิคเทอร์โมแกรวิเมตริก แอนาไลซิส (TGA) การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) พูเรียฟิรทรานสฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรสโคปี (FT-IR) และเทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ผลการวิเคราะห์แสดงให้เห็นว่า

สามารถเตรียมผง LiCoO_2 ได้ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 500 องศาเซลเซียส เมื่อเปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 82-0340 และยังพบลิเทียมคาร์บอเนต (Li_2CO_3) เจือปนอยู่เล็กน้อย ซึ่งสามารถกำจัดได้ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ภาพ SEM แสดงถึงลักษณะของผงตัวอย่างที่รวมเป็นกลุ่มก้อนเมื่อเตรียมที่อุณหภูมิ 500 และ 600 องศาเซลเซียส อย่างไรก็ตาม เมื่ออุณหภูมิแคลไซน์สูงขึ้น ความเป็นผลึกและขนาดอนุภาคเฉลี่ยของผงตัวอย่างมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น

ABSTRACT

Lithium cobalt oxide (LiCoO_2) was a cathode material widely used in lithium-ion battery for electronic devices such as laptop, digital camera, and mobile phone, etc. In this research, lithium cobalt oxide powders were prepared by the chemical co-precipitation and sol-gel methods. The starting precursors, in the co-precipitation method, are lithium hydroxide hydrate ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$), cobalt nitrate hexahydrate ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$), and ammonium hydroxide (NH_4OH), as a co-precipitant. The reaction was controlled in an appropriate temperature to evaporate the solvents. The co-precipitate powders were dried in an oven overnight and calcined at the temperatures 500, 600, 700, 800, and 900 °C, for variable times 2, 4, and 6 hours. In the sol-gel method, Lithium nitrate trihydrate ($\text{LiNO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$), cobalt acetate tetrahydrate ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$), and ethylene glycol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) were used as the starting precursors. The sols of mixed solution were changed to the gel form while the solvent was heated and then evaporated continuously. The gel intermediate was dried and calcined at the same conditions as the co-precipitation method. The intermediates and sample powders were characterized by thermogravimetric analysis (TGA), X - ray diffractometry (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), and scanning electron microscopy (SEM). The results showed that LiCoO_2 powders could be prepared above 500° C comparing with JCPDS number 82-0340. Moreover, lithium carbonate (Li_2CO_3) was observed in a small quantity and could be removed at 800° C. The SEM micrographs showed that the sample powders were agglomerated at 500 and 600° C. However, the crystallinity and the average particle size was tend to be increased at the high calcination temperatures.

อักษรย่อและสัญลักษณ์

อักษรย่อและสัญลักษณ์	ความหมาย
cm^{-1}	ต่อเซนติเมตร (Per Centimeter)
FT-IR	ฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
JCPDS	ข้อมูลมาตรฐาน Joint Committee on Powder Diffraction Standards
keV	กิโลอิเล็กตรอนโวลต์ (Kiloelectronvolt)
m^2/g	ตารางเมตรต่อกรัม
mAh/g	มิลลิแอมแปร์ชั่วโมงต่อกรัม
nm	นาโนเมตร (Nanometer)
SEM	เทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy)
TGA	เทอร์โมแกรวิเมตริก แอนาไลซิส (Thermogravimetric Analysis)
wt %	เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (Weight Percentage)
XRD	การวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometry)
μm	ไมโครเมตร (Micrometer)
$^{\circ}\text{C}$	องศาเซลเซียส (Degree Celsius)
θ	มุมตกกระทบผลึก (Seta)
λ	ความยาวคลื่น (Lambda)
ν_{as}	การสั่นของพันธะแบบยืดหดที่ไม่สมมาตร (Asymmetric Stretching)
ν_{s}	การสั่นของพันธะแบบยืดหดที่สมมาตร (Symmetric Stretching)
δ	การสั่นของพันธะแบบงอ (Bending)
ρ_{r}	การสั่นของพันธะแบบโคลง (Rocking)

บทนำ

ลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ (LiCoO_2) เป็นสารประเภทอิเล็กโทรเซรามิกที่มีการนำไปทำเป็นวัสดุขั้วไฟฟ้าของแบตเตอรี่ที่มีความจุสูง เช่น แบตเตอรี่ลิเทียมไอออน ซึ่งได้รับการพัฒนาสำหรับอุปกรณ์ต่าง ๆ อย่างแพร่หลาย ได้แก่ โทรศัพท์มือถือ คอมพิวเตอร์ขนาดพกพา กล้องดิจิทัล และเครื่องเล่นเพลงดิจิทัล เป็นต้น ข้อดีของการใช้ลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์เป็นขั้วไฟฟ้า เนื่องจากมีความจุไฟฟ้าสูง จ่ายพลังงานสม่ำเสมอ สูญเสียพลังงานต่ำ และช่วงอายุการใช้งานที่ดี จึงทำให้มีการประยุกต์ใช้ในทางการค้ามากขึ้น อย่างไรก็ตาม การหาสภาวะที่เหมาะสมในกระบวนการเตรียมลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ เป็นปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อความเสถียรของโครงสร้าง ความบริสุทธิ์ และการประยุกต์ใช้งานทางไฟฟ้าเคมี

เนื่องจากการเตรียมลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์โดยวิธีดั้งเดิม คือ วิธีปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง มีข้อเสียหลายประการ ได้แก่ ต้องใช้อุณหภูมิสูงในการเตรียม และเวลาการเตรียมยาวนาน ขนาดอนุภาคที่ได้ไม่สม่ำเสมอ ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน และควบคุมสัดส่วนองค์ประกอบของธาตุได้ยาก นอกจากนี้ ลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ค่อนข้างมีราคาแพงกว่าสารตัวอื่น ๆ ที่ใช้เป็นขั้วแคโทด ดังนั้นในโครงการวิจัยนี้ ผู้วิจัยจึงได้เลือกวิธีการเตรียมทางเคมี 2 วิธี ได้แก่ วิธีการตกตะกอนร่วมและวิธีซอล-เจล ในการหาสภาวะการเตรียมที่เหมาะสม เพื่อให้ได้ลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ที่มีความบริสุทธิ์สูง ขนาดอนุภาคเล็กและสม่ำเสมอในระดับนาโนเมตร โดยใช้ต้นทุนการผลิตน้อยที่สุด

วัตถุประสงค์

1. เพื่อเตรียมผงลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์โดยวิธีทางเคมี คือ วิธีการตกตะกอนร่วมและวิธีซอล-เจล
2. เพื่อศึกษาลักษณะเฉพาะของผงลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ที่เตรียมได้
3. เพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิและเวลาการเตรียม ที่มีต่อความบริสุทธิ์ของผงลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ที่เตรียมได้

ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ (LiCoO_2) จัดเป็นสารอิเล็กโทรเซรามิกประเภทกึ่งตัวนำไฟฟ้าที่มีความเสถียรทางความร้อนสูง จากงานวิจัยต่าง ๆ ทำให้ทราบว่า ลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์มีโครงสร้างได้หลายแบบ ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิในการเตรียมและเทคนิคที่เลือกใช้ โดยในปี ค.ศ.1994 Lundblad^[1] ได้เตรียมลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์โดยวิธีปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง และพบว่าโครงสร้างเป็นเฮกซะโกนอล (hexagonal) โดยที่อุณหภูมิห้องจะมีองค์ประกอบของธาตุต่างกันไป มีสูตรทั่วไปเป็น Li_xCoO_2 (โดยที่ $0 < x < 1$) วิธีนี้เป็นวิธีดั้งเดิมที่ได้รับความนิยมอย่างกว้างขวาง จนถึงปัจจุบันสำหรับการเตรียมสารประเภทเซรามิก เนื่องจากเตรียมได้ง่าย ตัวอย่างได้แก่ งานวิจัยของ E.I. Santiago และผู้ร่วมงานในปี ค.ศ. 2002^[2] อย่างไรก็ตาม พบว่าการเตรียมโดยวิธีนี้ต้องใช้อุณหภูมิสูงและเวลาการเผายาวนาน รวมทั้งได้ผงตัวอย่างที่มีขนาดอนุภาคไม่สม่ำเสมอ และมีความบริสุทธิ์ต่ำ

ต่อมาในปี ค.ศ.1995 Garcia และคณะ^[3] ได้เตรียมผงลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์โดยวิธีการตกตะกอนร่วมทางเคมี โดยนำสารผสมของลิเทียมไฮดรอกไซด์ (LiOH) และโคบอลต์ไนเตรดเฮกซะไฮเดรต ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ที่มีอัตราส่วนโดยโมลของ Li ต่อ Co เป็น 1 ต่อ 1 มาปรับสภาวะให้เป็นเบสด้วยสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH_4OH) เพื่อให้ได้ตะกอนละเอียด นำไปประเหยแห้งและเผาที่อุณหภูมิ 300 ถึง 800 องศาเซลเซียส นาน 2 ชั่วโมง จะได้ลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ที่มีโครงสร้างสองแบบ โดยสามารถเปลี่ยนแปลงจากเฟสที่อุณหภูมิต่ำ (Low-temperature phase, LT-LiCoO_2) ไปเป็นเฟสที่อุณหภูมิสูง (High-temperature phase, HT-LiCoO_2) ได้เมื่ออุณหภูมิการเผาส่งขึ้น นอกจากนี้ ปี ค.ศ.1993 Gummow และคณะ^[4] สรุปโครงสร้างของ LT-LiCoO_2 ว่ามีโครงสร้างเป็นคิวบิก (cubic rock-salt) ส่วนที่ HT-LiCoO_2 มีโครงสร้างเป็นเฮกซะโกนอล (hexagonal) ต่อมาในปี ค.ศ.1998 Kumta และคณะ^[5] ได้เตรียมลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์โดยพบว่าจะได้เฟสของ LT-LiCoO_2 เมื่อเตรียมที่อุณหภูมิต่ำกว่า 500 องศาเซลเซียส

สำหรับงานวิจัยที่เตรียมลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์โดยวิธีซอล-เจล ตัวอย่างเช่น ในปี ค.ศ.1996 Sun และคณะ^[6] ใช้กรดฟอสฟอริก ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$) เป็นตัวช่วยในการเกิดเจล โดยเติมลงในสารผสมของลิเทียมไนเตรด (LiNO_3) และโคบอลต์ไนเตรดเฮกซะไฮเดรต ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) และปรับ pH ในช่วง 1-2 เพื่อให้เกิดเป็นเจล จากนั้นทำให้แห้งและเผาที่อุณหภูมิต่าง ๆ ต่อมาปี ค.ศ.1997 Oh และคณะ^[7] ได้เตรียมโดยวิธีคล้ายคลึงกับ Sun และคณะ แต่เปลี่ยนกรดที่ใช้เป็นกรดมาเลอิก ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$) และปรับ pH ในช่วง 4.5-5.5 นอกจากนี้ ปี ค.ศ.1998 Peng และคณะ^[8]

นำโคบอลต์แอซิเตต ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) ผสมกับลิเทียมแอซิเตต (LiCH_3COO) จากนั้นเติมลงในสารละลายของกรดซิตริก ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) กับเอธิลีนไกลคอล ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) จะได้ซีเทรตเจล แล้วเผาเป็นเวลา 10 ชั่วโมง ซึ่งกระบวนการซอล-เจลแบบนี้ เรียกอีกชื่อหนึ่งว่า วิธีเพคินี (Pechini method) หรือวิธีซีเทรต (Citrate method) ต่อมาในปี ค.ศ.1999 Tao และคณะ^[9] เตรียมลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ จากปฏิกิริยาระหว่างลิเทียมไนเทรต (LiNO_3) และโคบอลต์แอซิเตตเตตระไฮเดรต ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ในไกลคอล ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) แล้วเผาที่อุณหภูมิต่าง ๆ นาน 5 ชั่วโมง และใน ค.ศ.1999 เช่นกัน Yoon และคณะ^[10] ได้นำเกลืออะซิเตตของลิเทียมและโคบอลต์ ละลายในสารละลายของกรดอะคริก ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$) เพื่อให้เกิดเป็นเจล จากนั้นทำให้แห้ง บดและเผาที่อุณหภูมิต่าง ๆ นาน 10 ชั่วโมง

จากการเตรียมลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์โดยวิธีทางเคมี คือ วิธีการตกตะกอนร่วมและวิธีซอล-เจลดังได้กล่าวมานั้น พบว่าวิธีเหล่านี้จะทำให้ได้ผลผลิตที่มีความละเอียด มีขนาดอนุภาคสม่ำเสมอในระดับนาโนเมตรและเป็นเนื้อเดียวกัน รวมทั้งสามารถควบคุมองค์ประกอบของธาตุต่าง ๆ ได้ดี และมีความบริสุทธิ์ค่อนข้างสูงเมื่อเทียบกับวิธีปฏิกิริยาในสถานะของแข็งซึ่งเป็นวิธีดั้งเดิม

การประยุกต์ใช้ลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ในแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออน ซึ่งได้รับความสนใจในช่วง 20 ปีที่ผ่านมา^[3, 10] แบตเตอรี่ชนิดนี้ได้ออกสู่ตลาดการค้าเป็นครั้งแรกโดยบริษัท Sony ในปี ค.ศ.1990 โดยใช้คาร์บอนทำหน้าที่เป็นแอโนด ส่วนวัสดุที่มักใช้ทำขั้วแคโทดนั้นได้แก่ ลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ (LiCoO_2) ลิเทียมนิกเกิลออกไซด์ (LiNiO_2) และลิเทียมแมงกานีสออกไซด์ (LiMn_2O_4) แต่ในบรรดาสารออกไซด์เหล่านี้ LiCoO_2 ได้รับความสนใจและเป็นที่ยอมรับในทางการค้ามากที่สุด อย่างไรก็ตาม LiCoO_2 ที่เตรียมขึ้นได้ในทางการค้ายังมีราคาค่อนข้างสูง และมีสมบัติทางไฟฟ้าเคมียังไม่สมบูรณ์ ในงานวิจัยนี้จึงได้มีความพยายามพัฒนาวิธีทางเคมีที่เหมาะสมสำหรับการเตรียม LiCoO_2 เพื่อการประยุกต์ใช้อย่างมีประสิทธิภาพต่อไป

สมบัติของลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ (LiCoO_2)

ลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ (LiCoO_2) มีลักษณะเป็นผงสีดำเทา น้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 97.87^[11] และโครงสร้างผลึกเป็นรอมโบฮีดรัล (Rhombohedral) มีความเสถียรทางความร้อนและค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะสูง จ่ายพลังงานสม่ำเสมอ จึงนิยมใช้เป็นวัสดุทำขั้วแคโทดของแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน^[12] อย่างไรก็ตาม ประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมีของลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ขึ้นอยู่กับความบริสุทธิ์ของสาร โครงสร้างผลึกที่สมบูรณ์ รวมทั้งขนาดอนุภาคที่เล็กสม่ำเสมอเป็นเนื้อ

เดียวกัน ปัจจุบันบริษัทและหน่วยงานต่างๆ พยายามผลิตผงลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์สำหรับทางการค้า ตัวอย่างเช่น บริษัท SÜD-CHEMIE Creating Performance Technology ^[11] ได้ผลิตผงลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์และวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพ ได้แก่ รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) เปรอร์เซ็นต์ของธาตุที่เป็นองค์ประกอบ การแจกแจงของขนาดอนุภาค พื้นที่ผิวจำเพาะของอนุภาค และสมบัติทางไฟฟ้าเคมี ได้แก่ ความจุไฟฟ้าจำเพาะ ช่วงความต่างศักย์ขณะทำงานของเซลล์ ซึ่งสรุปได้ดังตารางที่ 1 และภาพที่ 1 ตามลำดับ โดยจะเห็นว่าผงลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ที่ได้จะมีธาตุเหล็ก (Fe) เจือปนอยู่ในปริมาณเล็กน้อย ^[13]

ตารางที่ 1 สมบัติทางกายภาพและสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของ LiCoO_2 ^[11]

ชื่อภาษาอังกฤษ	Lithium Cobalt Oxide Lithium Cobaltite	
สูตรโมเลกุล	LiCoO_2	
มวลโมเลกุล	97.87 กรัมต่อโมล (g/ mol)	
สี	ดำ, ดำเทา	
ขนาดอนุภาค	8 - 25 ไมโครเมตร (μm)	
พื้นที่ผิวจำเพาะของอนุภาค	< 1 ตารางเมตรต่อกรัม (m^2/g)	
ความจุไฟฟ้าจำเพาะ	145 - 150 มิลลิแอมแปร์ชั่วโมงต่อกรัม (mAh/ g)	
ช่วงความต่างศักย์ใช้งาน	3.3 - 4.3 โวลต์ (V)	
เปอร์เซ็นต์ของธาตุ	Li	7.1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (wt%)
	Co	60.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (wt%)
	Fe	< 0.2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (wt%)

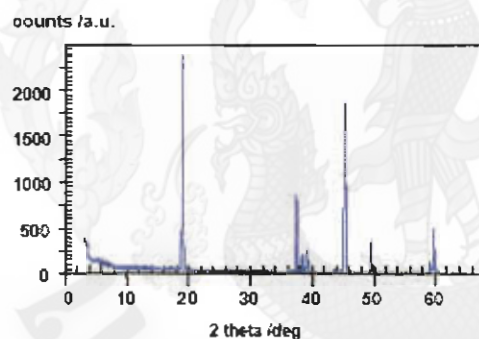
Characteristics

Formula	LiCoO ₂
CAS-No.:	1290-79-3
Molecular Weight:	97.87 g/mol
Colour:	black

Specification

1. Sample Purity of EXM 1058

1.1 X-Ray Powder Diffraction Pattern



Measuring Instrument:

Philips X'Pert PW 3050, CuK_α-Strahlung (30 kV, 30 mA), graphite mono-chromator (Süd-Chemie AG)

1.2 ICP-Analysis

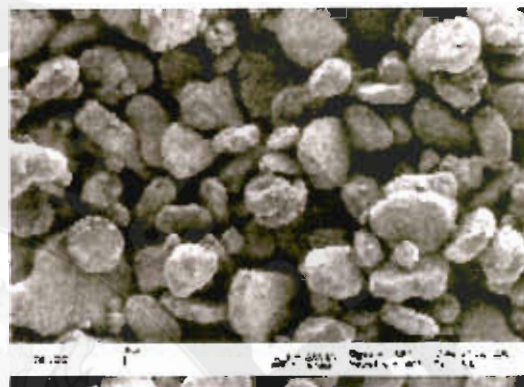
Li:	7.1 wt%
Co:	60.0 wt%
Fe:	< 0.2 wt%

Measuring Instrument:

Perkin Elmer Optima 3300 DV (Süd-Chemie AG)

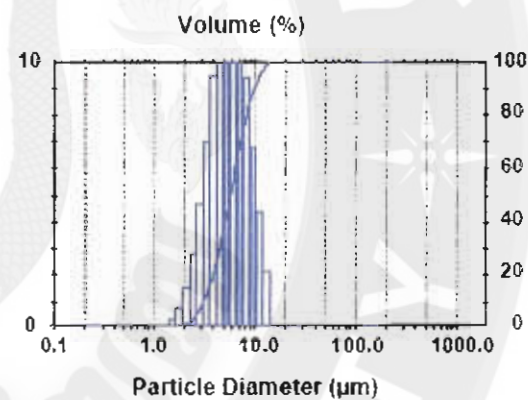
2. Particle Size Distribution

2.1 REM (Süd-Chemie AG)



←→ 10 μm

2.2 Laser Diffraction



X _{50.3} :	< 8 μm
X _{90.3} :	< 15 μm
X _{100.3} :	< 25 μm

Measuring Instrument:

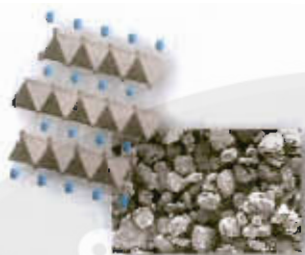
Mastersizer 5 Vers. 2.17, Malvern Instruments GmbH (Süd-Chemie AG)

2.3 Specific Surface Area (BET)

EXM 1058: < 1 m²/g

(Süd-Chemie AG)

Electrochemical Performance



1. Specific Capacity of EXM 1058

1.1. Specific Capacity in Half cell

Specific Capacity:	145 - 150 mAh/g (10. cycle)
Charge/Discharge:	C/20
Potential Range:	3.3 V – 4.3 V vs. Li/Li ⁺
Electrolyte:	Selectipur [®] LP30, Merck (EC/DMC, 1 M LiPF ₆)

ภาพที่ 1 สมบัติทางกายภาพและสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของ LiCoO₂^[11]

แบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออน (Lithium-ion Battery)^[14]

แบตเตอรี่ลิเทียมไอออน เป็นแบตเตอรี่ชนิดชาร์จใหม่หรืออัดประจุใหม่ได้ (Rechargeable battery) และกำลังได้รับความนิยมอย่างแพร่หลายเนื่องจากมีคุณสมบัติที่ต้องการ ต่างจากแบตเตอรี่รุ่นเดิม ได้แก่ แบตเตอรี่นิกเกิลแคดเมียม (Ni-Cd) ซึ่งมีข้อด้อยในเรื่องการลดลงของแรงดันไฟฟ้า (Memory effect) นั่นคือ หากไม่ทำการคายประจุที่เหลืออยู่ในแบตเตอรี่ก่อนการอัดประจุใหม่ในแต่ละครั้ง จะทำให้ค่าความจุของแบตเตอรี่ค่อย ๆ ลดลงทีละน้อย อายุการใช้งานสั้นลง รวมทั้งปัญหาสารเคมีที่เป็นองค์ประกอบภายในมักเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม และแบตเตอรี่นิกเกิลเมทัลไฮไดรด์ (Ni-MH) ซึ่งแม้ไม่ทำลายสิ่งแวดล้อม แต่มีปัญหาเรื่องน้ำหนักที่ค่อนข้างมากและความทนทานต่อการใช้งานเป็นระยะเวลานานติดต่อกัน

ข้อดีของแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน สามารถสรุปได้ดังนี้

1. มีความหนาแน่นของพลังงานสูง โดยหากเทียบขนาดและปริมาตรที่เท่ากัน แบตเตอรี่ลิเทียมไอออนสามารถเก็บไฟได้ปริมาณมากกว่าแบตเตอรี่นิกเกิลแคดเมียม และแบตเตอรี่นิกเกิลเมทัลไฮไดรด์
2. มีแรงดันไฟสูง เนื่องจากแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนเพียงก้อนเดียว จะมีศักย์ไฟฟ้าเท่ากับแบตเตอรี่นิกเกิลแคดเมียมต่อกันถึง 3 ก้อน คือ ประมาณ 3.7 โวลต์
3. สามารถจ่ายกระแสไฟได้คงที่แม้ว่าประจุไฟจะใกล้หมด
4. ไม่มีโลหะหนักเป็นส่วนประกอบ เช่น ตะกั่วปรอท แคดเมียม จึงไม่ทำลายสิ่งแวดล้อม
5. ไม่มีปัญหาการเกิด "Memory effect" จึงสามารถชาร์จใหม่ได้โดยไม่ต้องรอให้ประจุไฟหมด

6. มีอายุการใช้งานนานกว่า เพราะมีจำนวนรอบ (Cycle) ต่อการชาร์จแต่ละครั้งมากกว่าชนิดอื่น
7. ใช้เวลาในการชาร์จน้อย คือประมาณ 2 - 4 ชั่วโมง
8. ไม่ต้องกระตุ้นเซลล์ในการชาร์จครั้งแรก

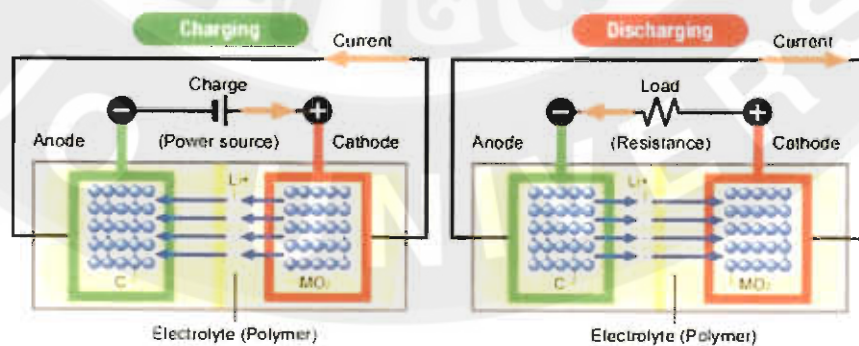
อย่างไรก็ตาม แบตเตอรี่ลิเทียมไอออนยังคงมีราคาแพงและมีข้อด้อยอีกอย่างหนึ่งคือ หากมีการดิสชาร์จ (การคายประจุแบตเตอรี่) หรือใช้แล้วปล่อยให้ไฟหมดจากเซลล์ของแบตเตอรี่ อาจมีผลให้แบตเตอรี่เสื่อมประสิทธิภาพได้ หรืออาจจำเป็นต้องกระตุ้นการชาร์จระยะหนึ่งก่อนจะกลับมาใช้งานได้ตามปกติ

การทำงานของแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน^[15, 16]

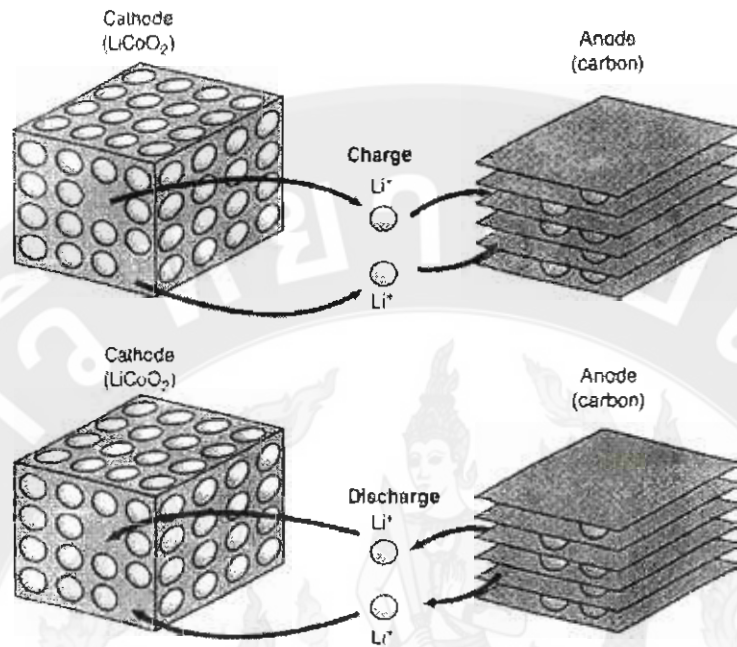
แบตเตอรี่ลิเทียมไอออนที่ใช้กันในปัจจุบันอาจมีเซลล์เพียงเซลล์เดียว หรือหลายเซลล์มาต่อกัน โดยแต่ละเซลล์ประกอบด้วย

- ขั้วบวก หรือขั้วแคโทด มักทำจากวัสดุประเภทออกไซด์ของโลหะทรานสิชันและมีลิเทียมแทรกอยู่ภายใน ที่นิยมในทางการค้า คือ ลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ (LiCoO_2)
- ขั้วลบ หรือขั้วแอโนด ทำจากคาร์บอน (Carbon) ที่มีรูพรุน ได้แก่ แกรไฟต์ (Graphite) โดยเป็นตัวดูดซับและคายไอออนของลิเทียมเพื่อเพิ่มการนำไฟฟ้าของแคโทด
- อิเล็กโทรไลต์ เป็นสารละลายเกลือของลิเทียมไอออน (Li^+) เป็นองค์ประกอบ ทำหน้าที่เป็นตัวกลางให้อนุภาคที่มีประจุเคลื่อนที่ผ่าน

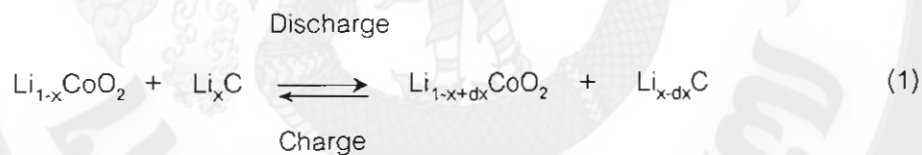
กระบวนการที่เกิดขึ้นภายในเซลล์แบตเตอรี่ลิเทียมไอออน เมื่อมีการอัดประจุ (Charge) และการปล่อยประจุหรือใช้ไฟ (Discharge) นั้น สรุปได้ดังภาพที่ 2 และ 3 ตามลำดับ



ภาพที่ 2 ลักษณะภายในของแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน^[15]



ภาพที่ 3 การทำงานของแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน^[16]



ขณะที่มีการใช้ไฟจากแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน (Li⁺) จะย้ายจากขั้วลบ (แอโนด) ไปยังขั้วบวก (คาโทด) โดยผ่านสารอิเล็กโทรไลต์ภายในเซลล์ ส่วนอิเล็กตรอนจะวิ่งจากขั้วลบไปยังขั้วบวกเช่นกัน แต่ผ่านออกไปตามสายไฟและอุปกรณ์ต่าง ๆ ภายนอกเซลล์ ซึ่งก็คือกระแสไฟฟ้าที่เราใช้งานนั่นเอง

เทคนิควิเคราะห์สารตัวอย่าง

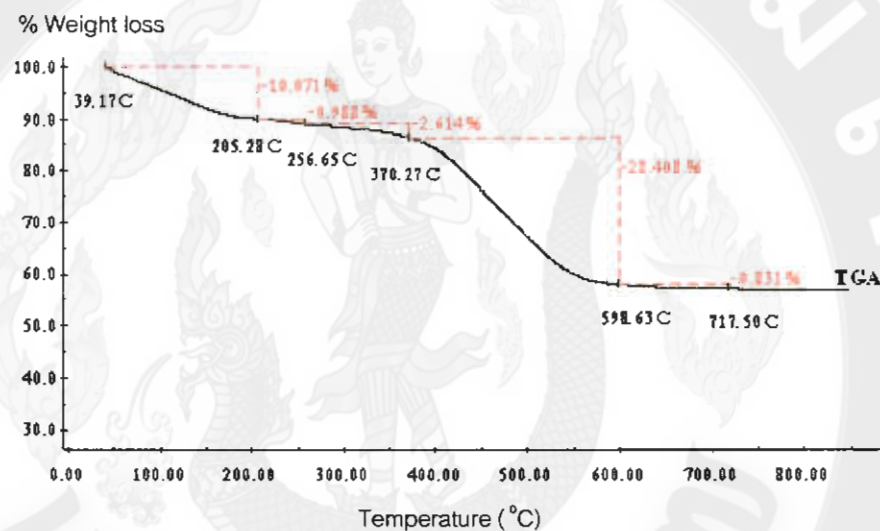
1. เทอร์โมแกรวิเมตริก แอแนลิสซิส (Thermogravimetric Analysis, TGA)^[17]

เทอร์โมแกรวิเมตริก แอแนลิสซิส เป็นเทคนิควิเคราะห์ที่ใช้ศึกษาสมบัติการสลายตัว หรือ ความเสถียรทางความร้อนของสาร ซึ่งสังเกตได้จากน้ำหนักของสารที่เปลี่ยนแปลงไป เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิหรือเวลา เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์โดยเทคนิคนี้ เรียกว่า เทอร์โมแกรวิเมตริก แอแนไลเซอร์ (Thermogravimetric analyzer, TGA)

กระบวนการที่ใช้ศึกษา สามารถจำแนกได้เป็น 2 กระบวนการ คือ

1. การศึกษาการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารซึ่งแปรผันไปตามเวลา เมื่อให้อุณหภูมิคงที่ (Isothermal thermogravimetric analysis)
2. การศึกษาการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารต่ออัตราการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิต่อเวลา (Dynamic หรือ Non-isothermal thermogravimetric analysis)

กราฟที่ได้จากเทคนิควิเคราะห์นี้ เรียกว่า เทอร์โมแกรม (Thermogram) หรือ กราฟ TGA (TGA curve) ดังตัวอย่างภาพที่ 4



ภาพที่ 4 ตัวอย่างเทอร์โมแกรมหรือกราฟ TGA

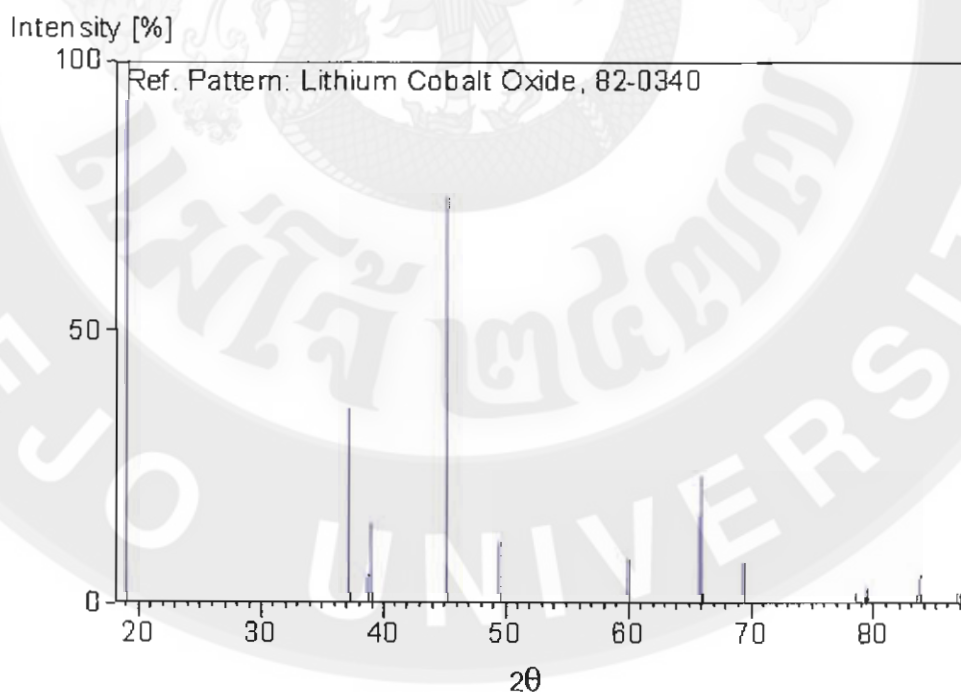
ปัจจัยที่มีผลต่อการวิเคราะห์ ได้แก่ อัตราการให้ความร้อน ชนิดและสมบัติของสารตัวอย่าง เป็นต้น โดยถ้าอัตราการให้ความร้อนเร็วเกินไป อาจไม่สามารถแยกความแตกต่างของการสลายตัวแบบหลายขั้นตอนได้

การวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction Analysis, XRD) ⁽¹⁸⁻²¹⁾

เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ หรือเทคนิค XRD เป็นเทคนิคการวิเคราะห์แบบไม่ทำลายสารตัวอย่าง นิยมนำมาใช้ในการตรวจวิเคราะห์โครงสร้างหรือชนิดของเฟสที่ปรากฏในวัสดุที่เป็นผลึก นอกจากนี้ผลการวิเคราะห์ที่ได้ ยังสามารถนำมาหาข้อมูลเบื้องต้นของปริมาณความเป็นผลึก ขนาดของผลึก และความเค้นของสารตัวอย่างได้อีกด้วย

รังสีเอกซ์เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความยาวคลื่นในช่วง 0.01 - 10 นาโนเมตร เมื่อรังสีเอกซ์จากแหล่งกำเนิดไปตกกระทบระนาบของอะตอมซึ่งจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบในโครงสร้างผลึก รังสีเอกซ์นั้นจะเกิดการเลี้ยวเบนเป็นมุมต่าง ๆ เนื่องจากสารประกอบและธาตุที่มีส่วนผสมหรือโครงสร้างต่างกัน จะทำให้เกิดการเลี้ยวเบนเป็นมุมที่มีองศาต่างกัน ข้อมูลที่ได้รับจึงสามารถบ่งบอกชนิดและโครงสร้างของสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่างได้^(18, 19)

เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ มีชื่อเรียกว่า เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟร็กโตมิเตอร์ (X-ray diffractometer) โดยจะมีแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ที่ถูกกรองและควบคุมให้มีความยาวคลื่นเดียว จากนั้นลำแสงจะถูกบีบให้แคบลงเพื่อตกกระทบลงบนผิวของสารตัวอย่าง รังสีเอกซ์ที่มีการเลี้ยวเบนออกมาจะถูกตรวจวัดโดยตัววัดสัญญาณและแปลผลออกมาเป็นรูปแบบ XRD หรือดิฟแฟร็กโตแกรม (diffractogram) แล้วเปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐาน JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) ซึ่งเป็นแฟ้มข้อมูลอ้างอิงของสารมาตรฐานสำหรับงานวิจัยนี้ผลการวิเคราะห์โดยเทคนิค XRD ของผงตัวอย่างที่เตรียมได้จะถูกนำไปเปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐาน JCPDS ของลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ (LiCoO_2) หมายเลข 82-0340 (ภาพที่ 5) ที่มีโครงสร้างเป็นรอมโบอีดรัล^[20, 21]



ภาพที่ 5 รูปแบบ XRD จากข้อมูลมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 82-0340
ของลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ (LiCoO_2)^[20, 21]

2. ฟูเรียทรานสฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรสโคปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR) ^[18, 22]

เทคนิคฟูเรียทรานสฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรสโคปี เป็นเทคนิคที่นิยมใช้ศึกษาการสั่น (Vibration) ของหมู่ฟังก์ชันและพันธะในโมเลกุล เนื่องจากรังสีอินฟราเรดเป็นช่วงหนึ่งของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีพลังงานตรงกับพลังงานการสั่นของโมเลกุล โดยปกติมักแบ่งช่วงของอินฟราเรดได้เป็น 3 ช่วง ดังนี้

1. ช่วงใกล้อินฟราเรด (Near IR Region) อยู่ใกล้กับช่วงแสงที่มองเห็นได้ (Visible Region) มีประโยชน์ในการศึกษาสารประกอบอะโรมาติกและอนุพันธ์

2. ช่วงกลางอินฟราเรด (Middle IR Region) แบ่งย่อยออกเป็น

2.1) Group-frequency Region ใช้ศึกษาหมู่ฟังก์ชันหลักของสาร แต่ไม่สามารถให้ข้อมูลโครงสร้างที่สมบูรณ์ของสารได้

2.2) Fingerprint Region ให้ข้อมูลเกี่ยวกับโครงสร้างของโมเลกุลสารที่สมบูรณ์ แต่สเปกตรัมค่อนข้างยุ่งยากซับซ้อน การวิเคราะห์จึงต้องอาศัยการเปรียบเทียบกับสเปกตรัมของสารที่ทราบโครงสร้างแล้ว

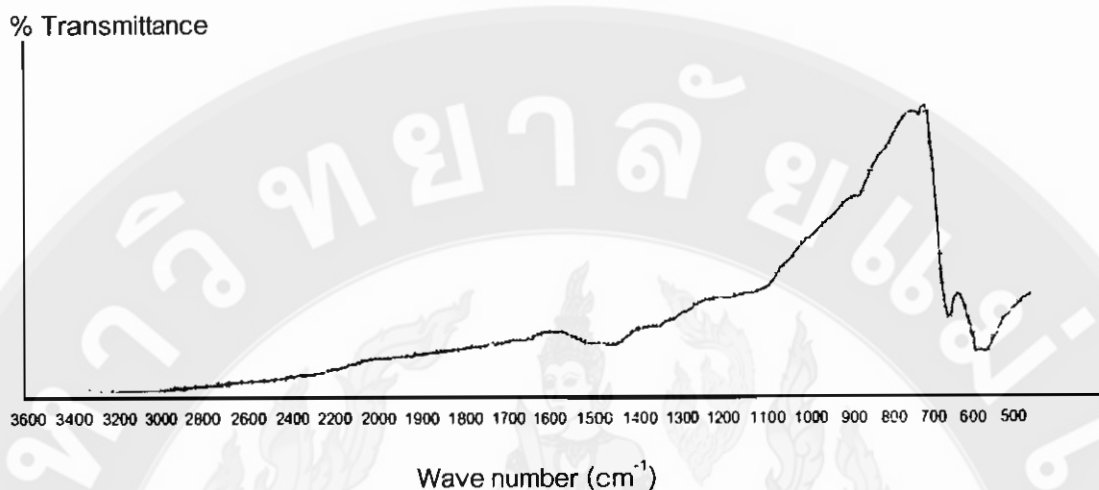
3. ช่วงไกลอินฟราเรด (Far IR Region) ไม่ค่อยนิยมใช้ในการวิเคราะห์ เนื่องจากเป็นช่วงที่ตรงกับการสั่นร่วมกับการหมุนของโมเลกุลด้วย

ดังนั้น ช่วงอินฟราเรดที่จะใช้ประโยชน์ในการวิเคราะห์มักเป็นช่วงกลางอินฟราเรดเป็นส่วนใหญ่ คือ ช่วงเลขคลื่น 4000 - 400 ต่อเซนติเมตร (cm^{-1})

เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์โดยเทคนิคนี้ เรียกว่า ฟูเรียทรานสฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier transform infrared spectrometer) เทคนิค FT-IR ให้ผลการวิเคราะห์ที่สะดวกรวดเร็วกว่าเทคนิคอินฟราเรดธรรมดา เนื่องจากใช้หลักการวัดความเข้มของแสงหรือกำลังของแสงอินฟราเรดที่ถูกดูดกลืน ณ ความถี่หรือความยาวคลื่นต่าง ๆ อย่างต่อเนื่องเทียบกับเวลา และควบคุมการทำงานด้วยระบบคอมพิวเตอร์ ทำให้สเปกตรัมที่ได้มีกำลังการแยก (Resolution) ที่ดีและการแปลงผลข้อมูลถูกต้องยิ่งขึ้น แต่เครื่องฟูเรียทรานสฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์จะมีราคาแพงและต้องติดตั้งในห้องที่ควบคุมความชื้นตลอดเวลา

สำหรับผงตัวอย่างที่เป็นของแข็ง การเตรียมตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์จะนำผงตัวอย่างที่แห้งสนิทมาบดรวมกับโพแทสเซียมโบรไมด์ (KBr) ในอัตราส่วนที่เหมาะสมเพื่อให้สามารถอัดสารตัวอย่างเป็นแผ่นบางได้โดยใช้ความดัน และ KBr เป็นสารที่ไม่ดูดกลืนแสงในช่วงเลขคลื่นที่ศึกษาปริมาณของสารตัวอย่าง และความเป็นเนื้อเดียวกันของสารผสมจะมีผลต่อรูปร่างและความเข้มของสเปกตรัมอินฟราเรดที่วิเคราะห์ได้

สเปกตรัม FT-IR มาตรฐานของลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ (LiCoO_2) แสดงดังภาพที่ 6



ภาพที่ 6 สเปกตรัม FT-IR มาตรฐานของลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์^[22]

3. เทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM)^[23]

เทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด จะใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope) ในการศึกษาลักษณะโครงสร้างพื้นผิวของวัสดุ โดยอาศัยการกวาดของลำอิเล็กตรอนไปบนผิววัสดุแทนการใช้แสงธรรมดา ซึ่งจะทำให้มีกำลังขยายสูงกว่ากล้องจุลทรรศน์ธรรมดา และสามารถขยายภาพได้มากกว่า 1,000 เท่า จนถึงระดับ 100,000 เท่าขึ้นไป กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดใช้ในการศึกษาตัวอย่างได้หลายชนิดทั้งโลหะ เซรามิก พอลิเมอร์ และสิ่งทอ รวมไปถึงการวิเคราะห์ทางชีวภาพ เช่น เนื้อเยื่อ และเส้นใย เป็นต้น

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนมักต่อเชื่อมกับอุปกรณ์วิเคราะห์การกระจายพลังงาน (Energy Dispersive System, EDS) สำหรับช่วยวิเคราะห์ธาตุที่เป็นองค์ประกอบของวัสดุทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณอีกด้วย โดยชุด EDS สามารถวิเคราะห์ได้ตั้งแต่ธาตุโบรอนจนถึงยูเรเนียม นอกจากนี้ภายในกล้อง SEM จะเป็นระบบความดันสุญญากาศต่ำ และสำหรับตัวอย่างที่ไม่นำไฟฟ้าจะต้องเคลือบผิวด้วยโลหะตัวนำ เช่น ทองคำ เพื่อให้สารตัวอย่างสามารถนำไฟฟ้าได้ก่อนนำมาวิเคราะห์ รูปแสดงลักษณะพื้นผิววัสดุที่ได้ จะเรียกว่า ภาพ SEM

อุปกรณ์และวิธีการวิจัย

สารเคมีที่ใช้

1. เอทานอลบริสุทธิ์ (Absolute ethanol, C_2H_5OH) 99.9 เปอร์เซ็นต์ ผลิตโดยบริษัท Merck ประเทศเยอรมัน
2. แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (Ammonium hydroxide, NH_4OH) 25 เปอร์เซ็นต์ ผลิตโดยบริษัท BDH ประเทศอังกฤษ
3. โคบอลต์แอสिटเต เตตระไฮเดรต (Cobalt acetate tetrahydrate, $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$) 99.0 เปอร์เซ็นต์ ผลิตโดยบริษัท Merck ประเทศเยอรมัน
4. โคบอลต์ไนเตรต เฮกซะไฮเดรต (Cobalt nitrate hexahydrate, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) 98.0 เปอร์เซ็นต์ ผลิตโดยบริษัท Fluka ประเทศสวิตเซอร์แลนด์
5. เอทิลีนไกลคอล (Ethylene glycol, $C_2H_6O_2$) 98.0 เปอร์เซ็นต์ ผลิตโดยบริษัท Fluka ประเทศสวิตเซอร์แลนด์
6. ลิเทียมไฮดรอกไซด์ ไฮเดรต (Lithium hydroxide hydrate, $LiOH \cdot H_2O$) 99.0 เปอร์เซ็นต์ ผลิตโดยบริษัท BDH ประเทศอังกฤษ
7. ลิเทียมไนเตรต ไตรไฮเดรต (Lithium nitrate trihydrate, $LiNO_3 \cdot 3H_2O$) 98.0 เปอร์เซ็นต์ ผลิตโดยบริษัท BDH ประเทศอังกฤษ

อุปกรณ์และเครื่องมือในการวิจัย

1. โกร่งอะเกต (Agate mortar)
2. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope) รุ่น JSM-5410-LV ผลิตโดยบริษัท JEOL ประเทศญี่ปุ่น
3. เครื่องชั่งวิเคราะห์ตณนิยม 4 ตำแหน่ง (Analytical balance) รุ่น AB204-S ผลิตโดยบริษัท Mettler Toledo ประเทศสวิตเซอร์แลนด์
4. เครื่องเทอร์โมแกรวิเมตริก แอนาไลเซอร์ (Thermogravimetric Analyzer) รุ่น TGA-50 ผลิตโดยบริษัท Shimadzu ประเทศญี่ปุ่น
5. เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrometer) รุ่น FTIR RX1 ผลิตโดยบริษัท Perkin Elmer ประเทศสหรัฐอเมริกา
6. เครื่องให้ความร้อนและคนสาร (Stirring Hotplate) ผลิตโดยบริษัท Fisher Scientific ประเทศสหรัฐอเมริกา

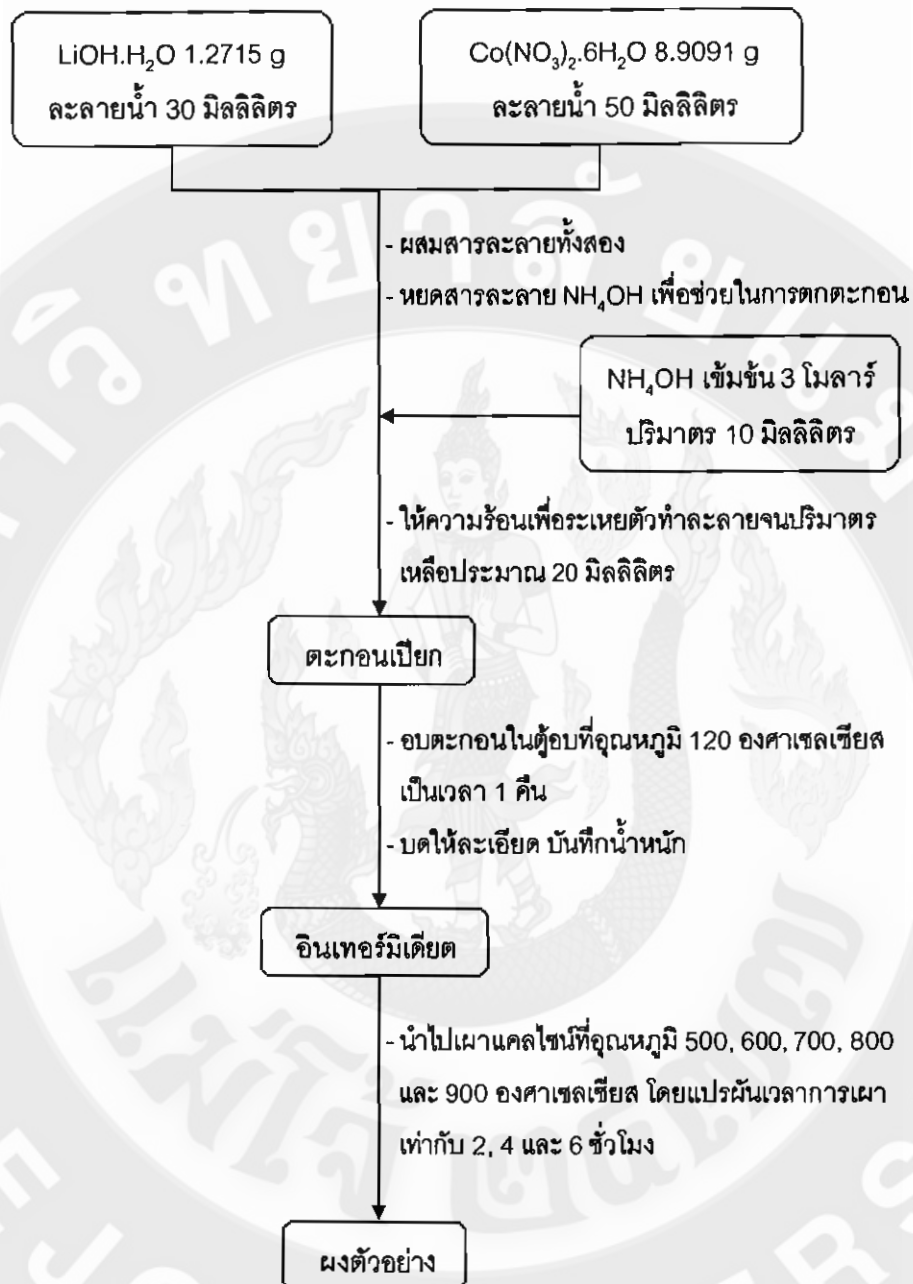
7. เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกโตมิเตอร์ (X-ray Diffractometer) รุ่น D-500 ผลิตโดยบริษัท Siemens ประเทศเยอรมัน
8. ตู้อบ (Isotemp Oven) รุ่น 600 ผลิตโดยบริษัท Fisher Scientific ประเทศสหรัฐอเมริกา
9. เตาเผาอุณหภูมิสูง (Muffle furnace) รุ่น DK202 ผลิตโดยบริษัทดวงธรรม ประเทศไทย
10. โถดูดความชื้น (Desiccator) ผลิตโดยบริษัท Duran ประเทศเยอรมัน
11. ถ้วยเผาสาร (Crucible) รุ่น 102/53 ผลิตโดยบริษัท HCT ประเทศเยอรมัน

วิธีการทดลอง

1. การเตรียมผงตัวอย่างโดยวิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation method)

- 1.1 ชั่งลิเทียมไฮดรอกไซด์ไฮเดรต 1.2715 กรัม (0.03 โมล) ละลายในน้ำปราศจากไอออน ปริมาตร 30 มิลลิลิตร
- 1.2 ชั่งโคบอลต์ไนเตรดเฮกซะไฮเดรต 8.9091 กรัม (0.03 โมล) ละลายในน้ำปราศจากไอออน ปริมาตร 50 มิลลิลิตร
- 1.3 ผสมสารละลายทั้งสอง จากนั้นหยดสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 3 โมลาร์ ปริมาตร 10 มิลลิลิตรพร้อมคนตลอดเวลา จะได้ตะกอนเกิดขึ้น
- 1.4 ให้ความร้อนอย่างช้าๆ เพื่อระเหยตัวละลาย จนปริมาตรของสารละลายและตะกอน เหลืออยู่ประมาณ 20 มิลลิลิตร
- 1.5 อบตะกอนให้แห้งในตู้อบที่อุณหภูมิประมาณ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 คืน
- 1.6 บดตะกอนให้ละเอียด บันทึคน้ำหนัก จะได้ผงอินเทอร์มีเดียตก่อนเผา
- 1.7 นำอินเทอร์มีเดียตไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500, 600, 700, 800 และ 900 องศาเซลเซียส โดยแปรผันเวลาการเผาเท่ากับ 2, 4 และ 6 ชั่วโมง และอัตราการให้ความร้อน 3 องศาเซลเซียสต่อนาที
- 1.8 บดผงตัวอย่างทั้งหมดให้ละเอียด แล้วนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่างๆ

แผนภาพแสดงขั้นตอนการเตรียมผงตัวอย่างโดยวิธีการตกตะกอนร่วม แสดงดังภาพที่ 7

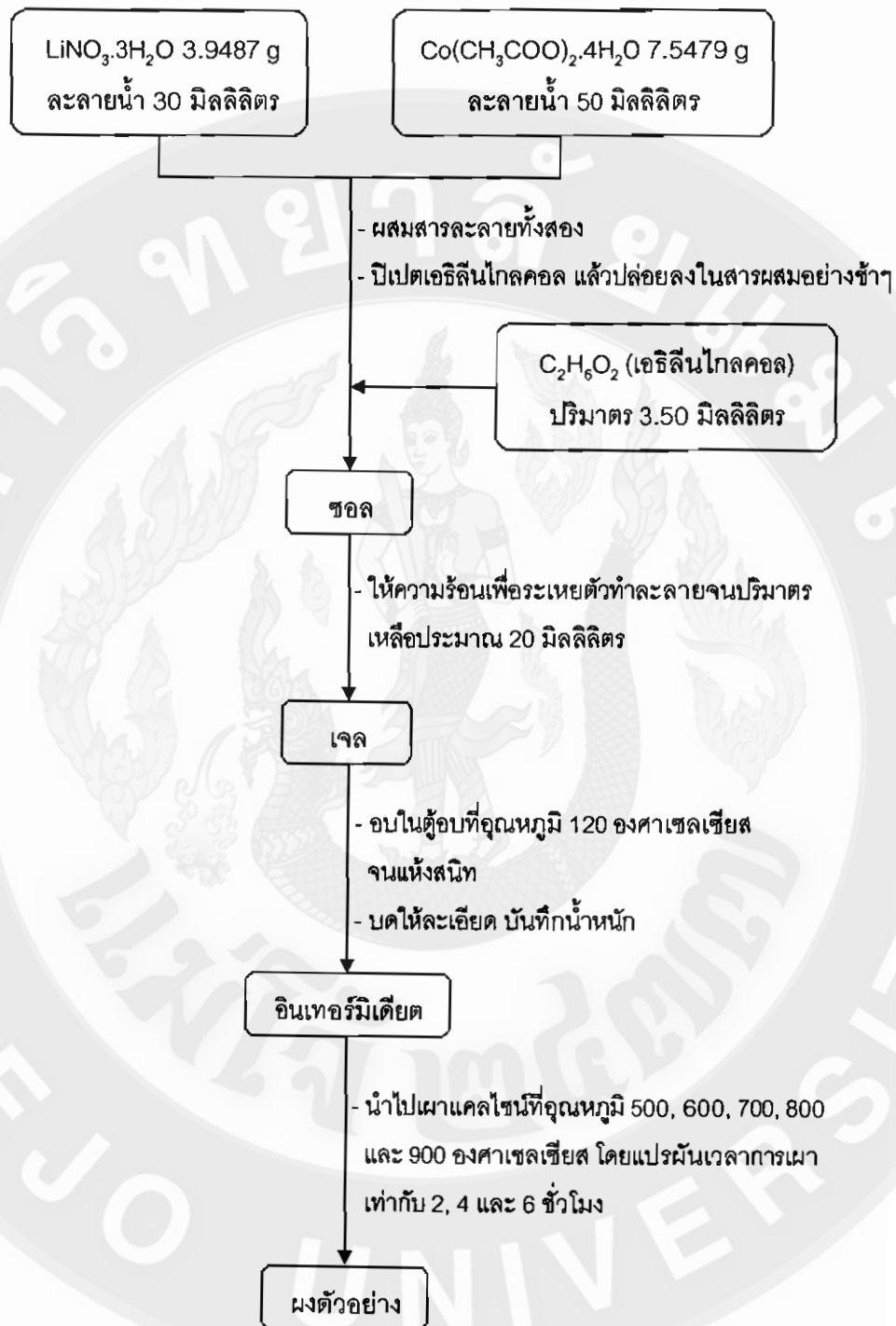


ภาพที่ 7 แผนภาพขั้นตอนการเตรียมผงตัวอย่างโดยวิธีการตกตะกอนร่วม

2. การเตรียมผงตัวอย่างโดยวิธีซอล-เจล (Sol-gel method)

- 2.1 ชั่งลิเทียมไนเตรดไตรไฮเดรต 3.9487 กรัม (0.03 โมล) ละลายในน้ำปราศจากไอออน 30 มิลลิลิตร
- 2.2 ชั่งโคบอลต์แอสิตเตตไตรไฮเดรต 7.5479 กรัม (0.03 โมล) ละลายในน้ำปราศจากไอออน 50 มิลลิลิตร
- 2.3 ผสมสารละลายทั้งสอง จากนั้นปิเปตเอธิลีนไกลคอลปริมาตร 3.50 มิลลิลิตร แล้วปล่อยให้สารละลายผสมอย่างช้าๆ พร้อมคนตลอดเวลา จะได้สารที่มีลักษณะเป็นซอล
- 2.4 ให้ความร้อนอย่างช้าๆ เพื่อระเหยตัวละลาย จนปริมาตรของสารผสมเหลืออยู่ประมาณ 20 มิลลิลิตร สารจะมีลักษณะเป็นเจล
- 2.5 นำไปอบในตู้อบที่อุณหภูมิประมาณ 120 องศาเซลเซียส จนแห้งสนิท
- 2.6 บดของแข็งให้ละเอียด บันทึกร้านหนัก จะได้ผงอินเทอร์มิเดียตก่อนเผา
- 2.7 นำอินเทอร์มิเดียตไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500, 600, 700, 800 และ 900 องศาเซลเซียส โดยแปรผันเวลาการเผาเท่ากับ 2, 4 และ 6 ชั่วโมง และอัตราการให้ความร้อน 3 องศาเซลเซียสต่อนาที
- 2.8 บดผงตัวอย่างทั้งหมดให้ละเอียด แล้วนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่างๆ

แผนภาพแสดงขั้นตอนการเตรียมผงตัวอย่างโดยวิธีซอล-เจล แสดงดังภาพที่ 8



ภาพที่ 8 แผนภาพขั้นตอนการเตรียมผงตัวอย่างโดยวิธีซอล-เจล

3. การวิเคราะห์ผงตัวอย่างที่เตรียมได้โดยเทคนิคต่างๆ

3.1 การวิเคราะห์โดยเทคนิคเทอร์โมแกรวิเมตริก แอแนลิสซิส (TGA)

3.1.1 บดอินเทอร์มิเดียตที่เตรียมได้จากวิธีการตกตะกอนร่วม และวิธีซอล-เจล

3.1.2 นำไปวิเคราะห์ความเสถียรทางความร้อนและกลไกการเกิดปฏิกิริยา โดยใช้เครื่องเทอร์โมแกรวิเมตริก แอแนไลเซอร์ และกำหนดสภาวะของการวิเคราะห์ดังนี้

อุณหภูมิเริ่มต้น	=	40 องศาเซลเซียส
อุณหภูมิสุดท้าย	=	850 องศาเซลเซียส
บรรยากาศ	=	อากาศ
อัตราการให้ความร้อน	=	10 องศาเซลเซียสต่อนาที

3.2 การวิเคราะห์โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD)

3.2.1 บดผงตัวอย่างให้ละเอียด นำไปบรรจุลงในช่องใส่สารตัวอย่าง

3.2.2 เคลือบผิวหน้าของผงตัวอย่างให้เรียบด้วยกระจกสไลด์

3.2.3 นำไปวิเคราะห์โครงสร้างของสารตัวอย่าง โดยใช้เครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟร็กโตมิเตอร์

3.2.4 เปรียบเทียบผลวิเคราะห์ของผงตัวอย่างกับข้อมูลมาตรฐาน Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) ของลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ (LiCoO_2) หมายเลข 82-0340 ที่มีโครงสร้างเป็นรอมโบอีดรัล

3.3 การวิเคราะห์โดยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรสโคปี (FT-IR)

3.3.1 บดอินเทอร์มิเดียตและผงตัวอย่างให้ละเอียด

3.3.2 บดผสมกับโพแทสเซียมโบรไมด์ (KBr) แล้วนำไปอัดด้วยความดันจนเป็นแผ่นบาง

3.3.3 นำไปวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะและชนิดของพันธะภายในโครงสร้างสารตัวอย่าง โดยใช้เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์

3.3.4 เปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ของผงตัวอย่างกับอินฟราเรดสเปกตรัมมาตรฐานของลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ (LiCoO_2)

3.4 การวิเคราะห์โดยเทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

3.4.1 บดผงตัวอย่างให้ละเอียด

3.4.2 นำไปกระจายในตัวกลางที่เป็นเอธานอลบริสุทธิ์โดยใช้เครื่องอัลตราโซนิก

3.4.3 หยดสารลงบนแท่นติดตัวอย่าง (stub) ที่มีแผ่นเทปทองแดงติดอยู่ จากนั้นนำไปพ่นเคลือบด้วยทองคำเพื่อเพิ่มการนำไฟฟ้า

3.4.4 นำไปวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของอนุภาคสารตัวอย่าง โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด กำลังขยาย 10,000 ถึง 20,000 เท่า

ผลการวิจัย

1. เปอร์เซ็นต์ผลผลิตของผงตัวอย่าง

1.1 การเตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม

จากการเตรียมผงตัวอย่างโดยวิธีการตกตะกอนร่วม ที่สภาวะการเผาแคลไซน์ 500, 600, 700, 800 และ 900 องศาเซลเซียส โดยแปรผันเวลาการเผาเท่ากับ 2, 4 และ 6 ชั่วโมง จะได้สารตัวอย่างมีลักษณะเป็นผงสีดำเทา มีเปอร์เซ็นต์การสูญเสียน้ำหนักหลังเผาและเปอร์เซ็นต์ผลผลิตสรุปได้ดังตารางที่ 2

ตารางที่ 2 เปอร์เซ็นต์ผลผลิตของผงตัวอย่างที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม

สภาวะการเผา แคลไซน์		น้ำหนัก อินเทอร์มิเดียต ก่อนเผา (กรัม)	น้ำหนักผง ตัวอย่าง (กรัม)	เปอร์เซ็นต์การ สูญเสียน้ำหนัก (%)	เปอร์เซ็นต์ ผลผลิต (%)
อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	เวลา (ชั่วโมง)				
500	2	4.2216	2.7660	34.48	94.20
	4	4.0295	2.7485	31.79	93.61
	6	4.4247	3.1433	28.97	103.84
600	2	4.9480	2.9169	41.05	96.36
	4	4.7215	2.8829	38.94	95.26
	6	4.9319	2.7906	43.42	92.20
700	2	4.6710	2.7749	40.59	91.69
	4	4.9493	2.7820	43.79	91.90
	6	4.7531	2.8328	40.40	93.60
800	2	4.7413	2.8749	39.36	94.98
	4	4.9768	2.8178	43.38	93.09
	6	5.3728	2.7709	48.43	91.54
900	2	5.0241	2.8326	43.62	93.59
	4	5.0056	2.8132	43.80	92.95
	6	4.8506	2.7482	43.34	90.80

1.2 การเตรียมโดยวิธีซอล-เจล

จากการเตรียมผงตัวอย่างโดยวิธีซอล-เจล ที่สภาวะการเผาเช่นเดียวกับวิธีการตกตะกอนรวม จะได้สารตัวอย่างมีลักษณะเป็นผงสีดำเทา มีเปอร์เซ็นต์การสูญเสียน้ำหนักหลังเผาและเปอร์เซ็นต์ผลผลิตสรุปได้ดังตารางที่ 3

ตารางที่ 3 เปอร์เซ็นต์ผลผลิตของผงตัวอย่างที่เตรียมโดยวิธีซอล-เจล

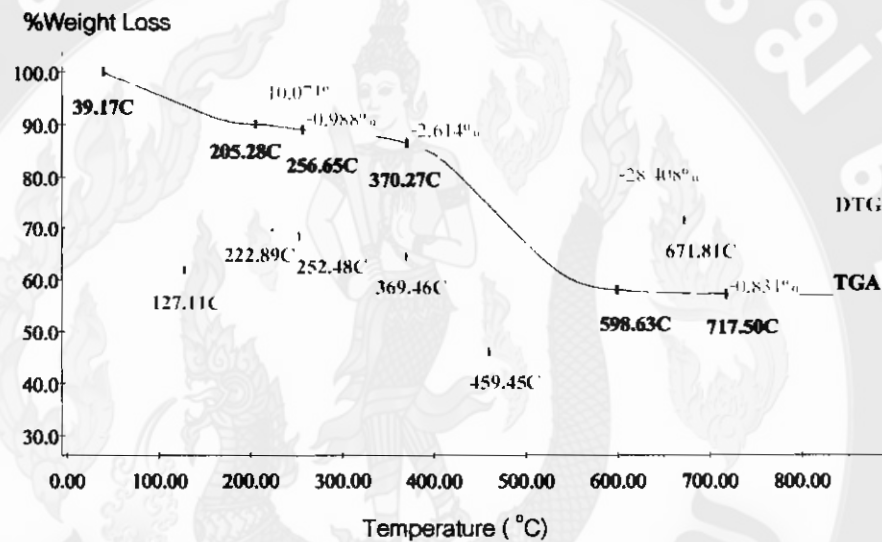
สภาวะการเผา แคลไซน์		น้ำหนัก อินเทอร์มิเดียต	น้ำหนักผง ตัวอย่าง	เปอร์เซ็นต์การ สูญเสียน้ำหนัก	เปอร์เซ็นต์ ผลผลิต
อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	เวลา (ชั่วโมง)	ก่อนเผา (กรัม)	(กรัม)	(%)	(%)
500	2	7.3467	2.8422	61.31	94.86
	4	7.1509	2.7992	60.96	92.49
	6	7.4502	2.7266	63.40	90.09
600	2	6.7495	2.6351	60.96	87.07
	4	7.4421	2.6116	64.91	88.94
	6	7.0019	2.8759	58.93	95.02
700	2	6.4747	2.8770	55.57	95.33
	4	7.2847	2.5181	65.43	83.45
	6	7.1823	2.8333	60.55	93.88
800	2	6.5663	2.7779	57.70	92.05
	4	7.2667	2.5811	64.48	85.53
	6	7.0023	2.7929	60.12	92.55
900	2	7.4109	2.8853	61.07	95.61
	4	6.3261	2.8442	55.04	94.00
	6	6.1702	2.8136	54.40	92.97

2. ผลการวิเคราะห์โดยเทคนิคต่าง ๆ

2.1 เทคนิคเทอร์โมแกรวิเมตริก แอนาไลซิส (TGA)

2.1.1 การเตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม

จากการนำผงอินเทอร์มิเดียตก่อนเผาที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วมไปวิเคราะห์การสลายตัวด้วยความร้อนเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลง โดยใช้เครื่องเทอร์โมแกรวิเมตริก แอนาไลเซอร์ จะได้เทอร์โมแกรม TGA ดังภาพที่ 9



ภาพที่ 9 เทอร์โมแกรม TGA ของอินเทอร์มิเดียต วิธีการตกตะกอนร่วม

และสามารถสรุปช่วงอุณหภูมิการสลายตัว รวมทั้งกลไกการเกิดปฏิกิริยาได้ดังตารางที่ 4

ตารางที่ 4 ช่วงอุณหภูมิการสลายตัวของอินเทอร์มิเดียตที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วมและกลไกการเกิดปฏิกิริยา

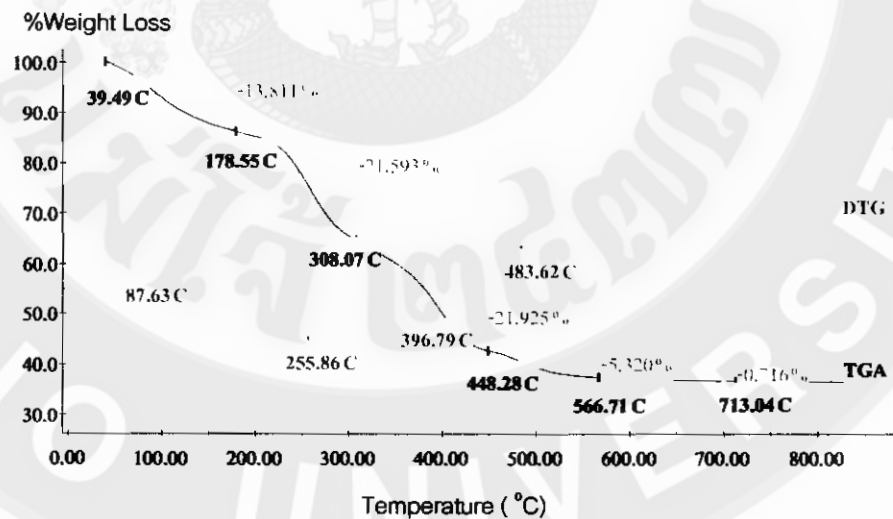
ช่วงที่	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)		เปอร์เซ็นต์การลดลงของน้ำหนัก (%)	กลไกการเกิดปฏิกิริยา
	TGA	DTG		
1	39.17 – 205.28	127.11	10.07	- การสลายตัวของน้ำผลึกในโครงสร้าง
2	205.28 – 256.65	222.89	0.99	- การสลายตัวของสารประกอบไฮดรอกไซด์
		252.48		- การสลายตัวของสารประกอบไนเตรดบางส่วน
3	256.65 – 370.27	369.46	2.61	

ตารางที่ 4 (ต่อ)

ช่วง ที่	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)		เปอร์เซ็นต์ การลดลงของ น้ำหนัก (%)	กลไกการเกิดปฏิกิริยา
	TGA	DTG		
4	370.27 – 598.63	459.45	28.41	- การสลายตัวของสารประกอบในเทอร์ตที่ เหลืออยู่ เกิดเป็นสารประกอบที่เสถียรขึ้น - การเกิดปฏิกิริยาของสารที่เกิดขึ้นและได้ เป็นผลิตภัณฑ์
5	598.63 – 717.50	671.81	0.83	- การสลายตัวของสิ่งเจือปนที่เสถียรต่อ ความร้อน

2.1.2 การเตรียมโดยวิธีซอล-เจล

จากการนำผงอินเทอร์มิเดียตก่อนเผาที่เตรียมโดยวิธีซอล-เจล ไปวิเคราะห์การสลายตัวด้วยความร้อนเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลง โดยใช้เครื่องเทอร์โมแกรวิเมตริก แอนาไลเซอร์ จะได้เทอร์โมแกรม TGA ดังภาพที่ 10



ภาพที่ 10 เทอร์โมแกรม TGA ของอินเทอร์มิเดียต วิธีซอล-เจล

และสามารถสรุปช่วงอุณหภูมิการสลายตัว รวมทั้งกลไกการเกิดปฏิกิริยาได้ดังตารางที่ 5

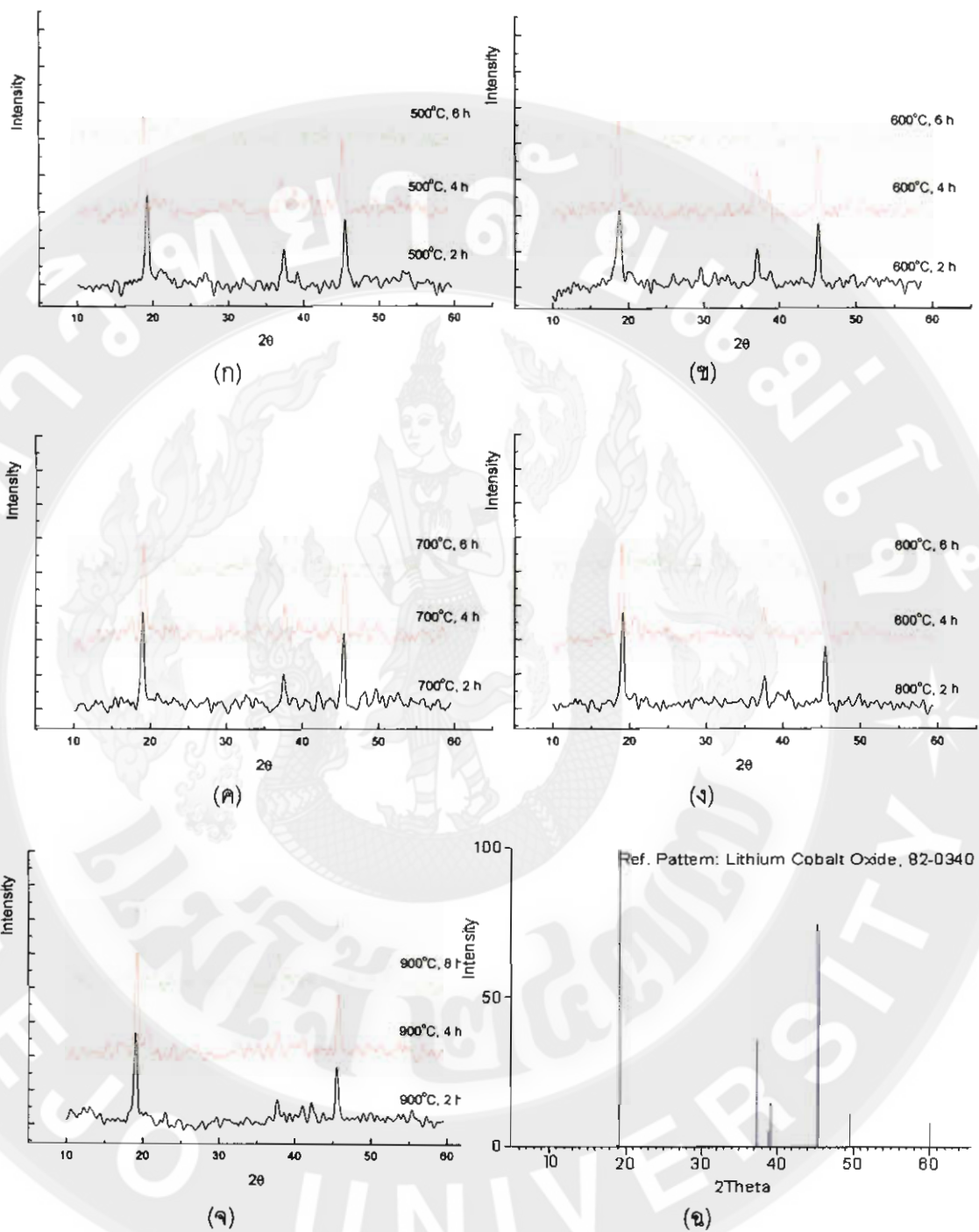
ตารางที่ 5 ช่วงอุณหภูมิการสลายตัวของอินเทอร์มิเดียตที่เตรียมโดยวิธีซอล-เจล และกลไกการเกิดปฏิกิริยา

ช่วง ที่	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)		เปอร์เซ็นต์ การลดลงของ น้ำหนัก (%)	กลไกการเกิดปฏิกิริยา
	TGA	DTG		
1	39.49 – 178.55	87.63	13.81	- การสลายตัวของน้ำผลึกและเอธิลีน ไกลคอลที่เหลือจากปฏิกิริยา
2	178.55 – 308.07	255.86	21.59	- การสลายตัวของสารประกอบ อัลคอกไซด์ในอินเทอร์มิเดียต
3	308.07 – 448.28	396.79	21.92	- การสลายตัวของสารประกอบแอซิเตต เกิดเป็นสารประกอบที่เสถียรขึ้น
4	448.28 – 566.71	483.62	5.32	- การสลายตัวของสารประกอบแอซิเตตที่ เหลือ - การเกิดปฏิกิริยาของสารที่เกิดขึ้นและได้ เป็นผลิตภัณฑ์
5	566.71 – 713.04	-	0.72	- การสลายตัวของสิ่งเจือปนที่เสถียรต่อ ความร้อน

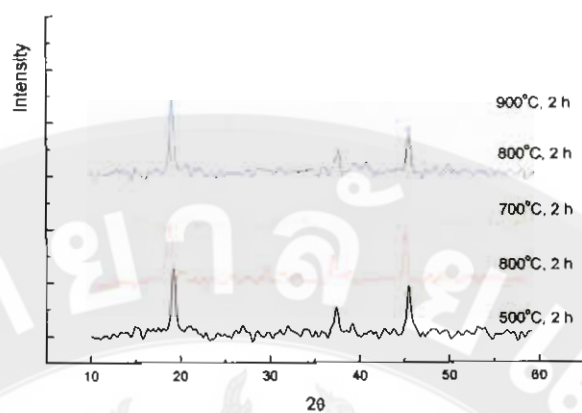
2.2 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD)

2.2.1 การเตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม

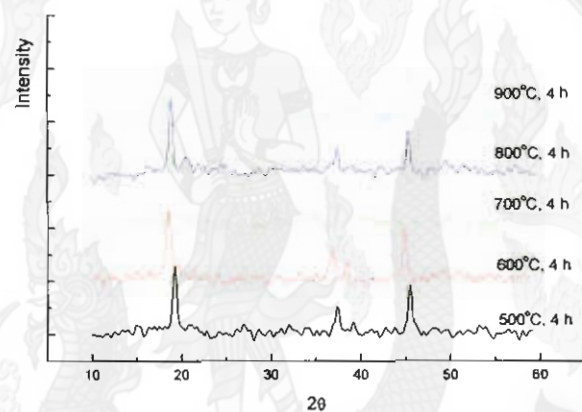
จากการนำผงตัวอย่างที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วมไปวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของสาร โดยใช้เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกโตมิเตอร์ จะได้รูปแบบ XRD ดังภาพที่ 11 และ 12 ซึ่งแสดงการเปรียบเทียบสภาวะการเตรียมระหว่างอุณหภูมิแคลไซน์ และเวลาการเผา ตามลำดับ



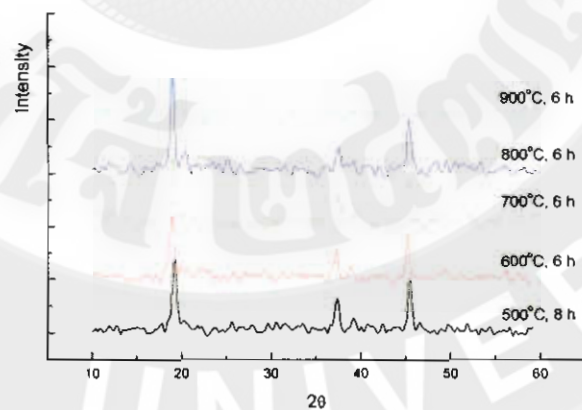
ภาพที่ 11 รูปแบบ XRD ของผงตัวอย่างที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม อุณหภูมิแคลไซน์ (ก) 500 (ข) 600 (ค) 700 (ง) 800 และ (จ) 900 องศาเซลเซียส เวลาการเผา 2,4 และ 6 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับ (ฉ) ข้อมูลมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 82-0340 ของลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์



(ก)



(ข)

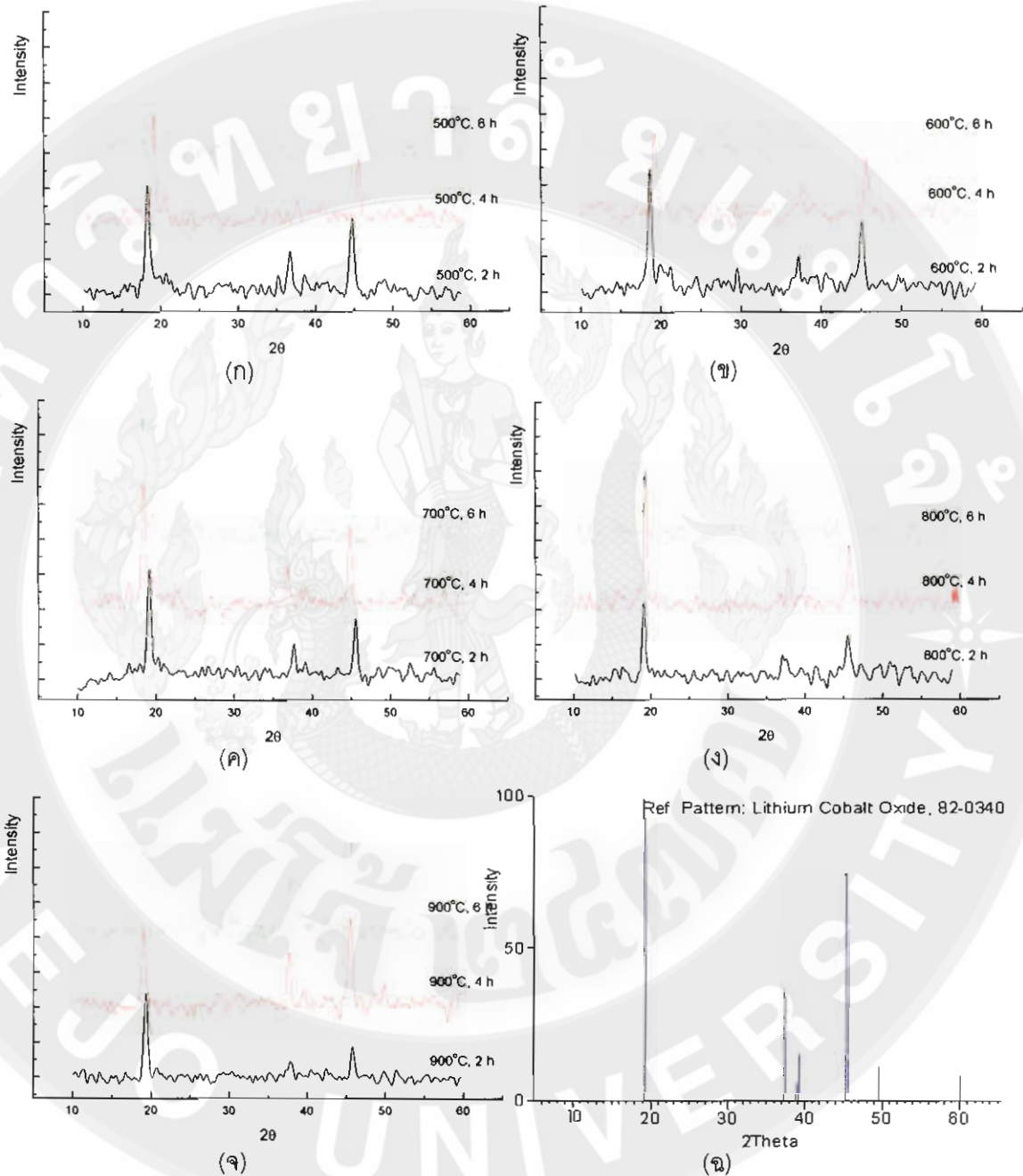


(ค)

ภาพที่ 12 รูปแบบ XRD ของผงตัวอย่างที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม
อุณหภูมิแคลไซน์เท่ากับ 500, 600, 700, 800 และ 900 องศาเซลเซียส
เปรียบเทียบระหว่างเวลาการเผา (ก) 2 (ข) 4 และ (ค) 6 ชั่วโมง

2.2.2 การเตรียมโดยวิธีซอล-เจล

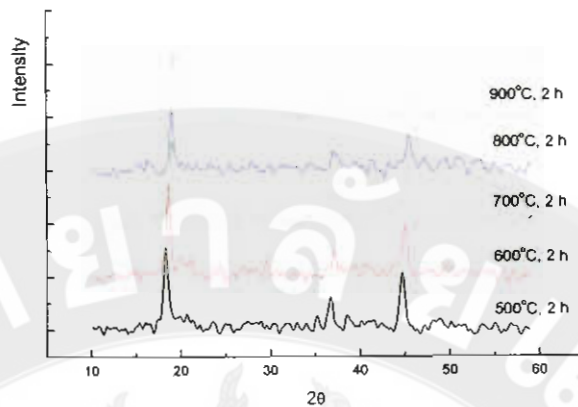
รูปแบบ XRD ของผงตัวอย่างที่เตรียมโดยวิธีซอล-เจลเป็นดังภาพที่ 13 และ 14 ตามลำดับ



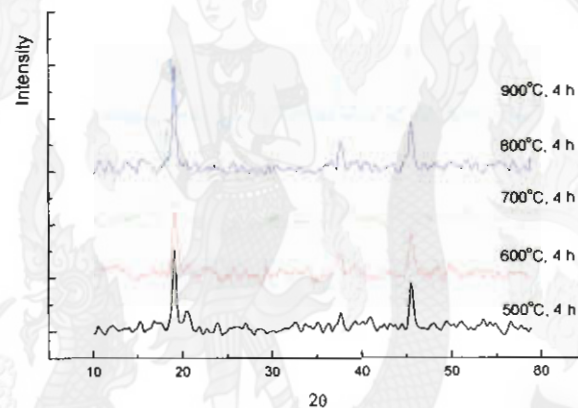
ภาพที่ 13 รูปแบบ XRD ของผงตัวอย่างที่เตรียมโดยวิธีซอล-เจล อุณหภูมิแคลไซน์เท่ากับ

(ก) 500 (ข) 600 (ค) 700 (ง) 800 และ (ฉ) 900 องศาเซลเซียส เวลาการเผา 2,4 และ 6 ชั่วโมง

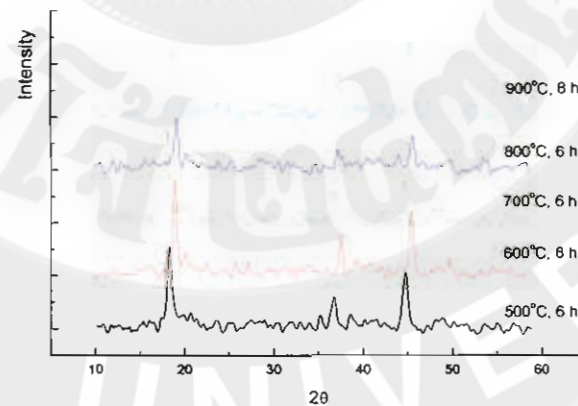
เปรียบเทียบกับ (ฉ) ข้อมูลมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 82-0340 ของลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์



(ก)



(ข)



(ค)

ภาพที่ 14 รูปแบบ XRD ของผงตัวอย่างที่เตรียมโดยวิธีซอล-เจล

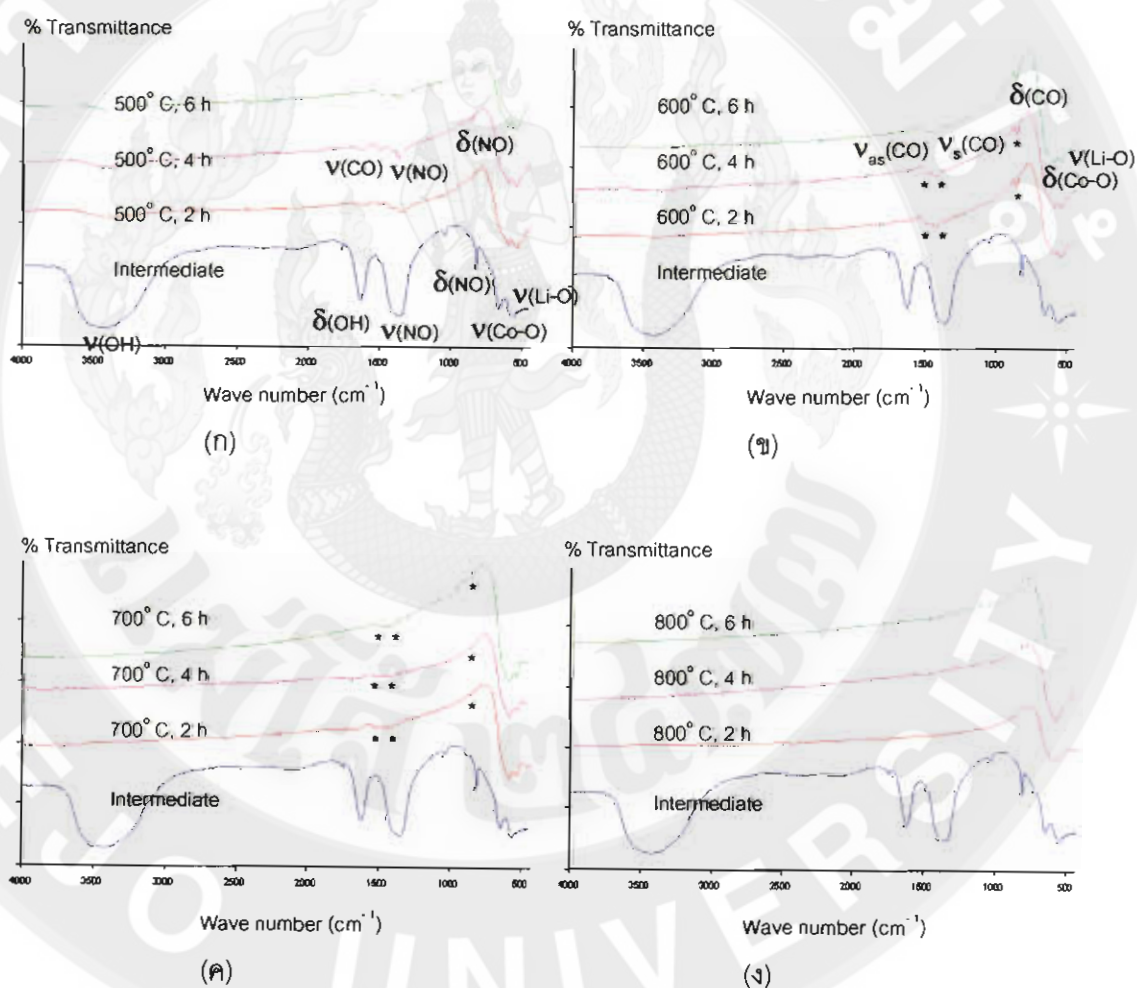
อุณหภูมิแคลไซน์เท่ากับ 500, 600, 700, 800 และ 900 องศาเซลเซียส

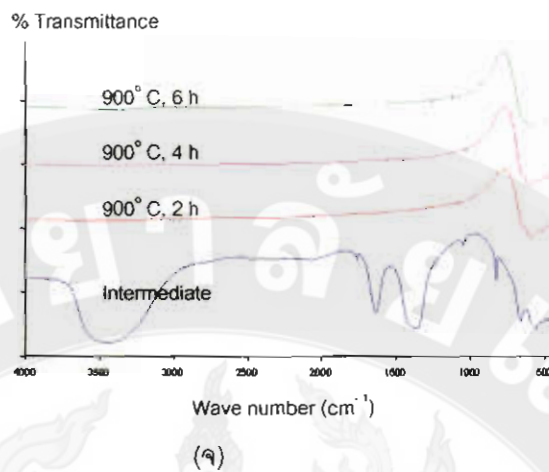
เปรียบเทียบระหว่างเวลาการเผา (ก) 2 (ข) 4 และ (ค) 6 ชั่วโมง

2.3 เทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรสโคปี (FT-IR)

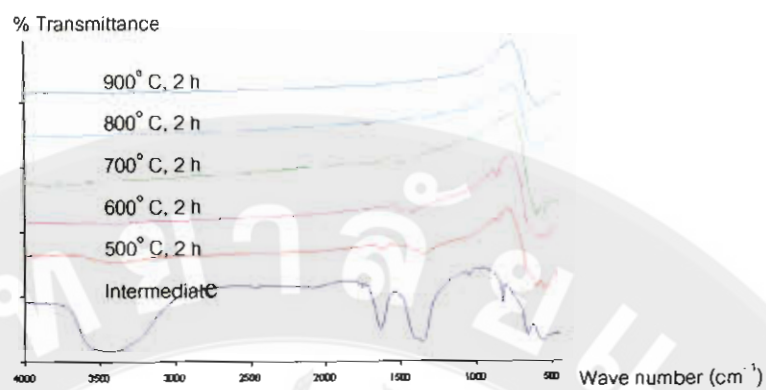
2.3.1 การเตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม

จากการนำอินเทอร์เมดิเอตและผงตัวอย่างที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วมไปวิเคราะห์ชนิดและการสั่นของพันธะในโครงสร้างของสาร โดยใช้เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ จะได้สเปกตรัม FT-IR ดังภาพที่ 15 และ 16 ซึ่งแสดงการเปรียบเทียบสภาวะการเตรียมระหว่างอุณหภูมิแคลไซน์ และเวลาการเผา ตามลำดับ

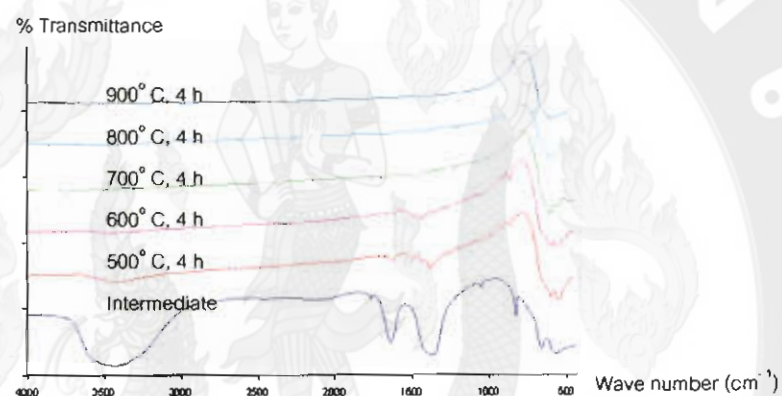




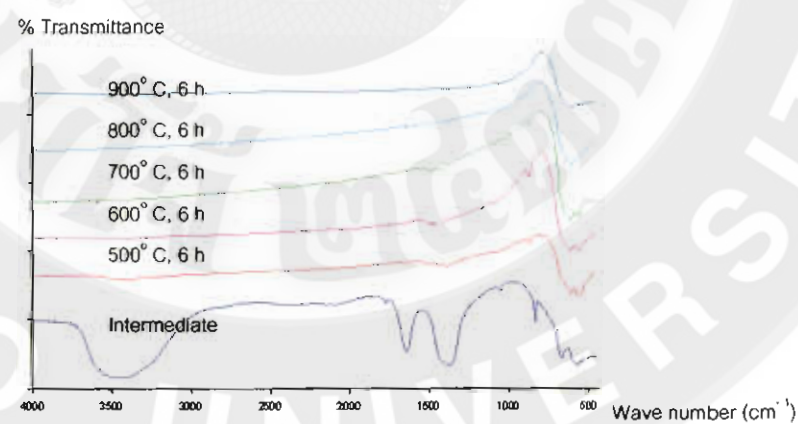
ภาพที่ 15 สเปกตรัม FT-IR ของอินเทอร์มีเดียตและผงตัวอย่างที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม อุณหภูมิแคลไซน์เท่ากับ (ก) 500 (ข) 600 (ค) 700 (ง) 800 และ (จ) 900 องศาเซลเซียส เวลาการเผา 2,4 และ 6 ชั่วโมง



(ก)



(ข)

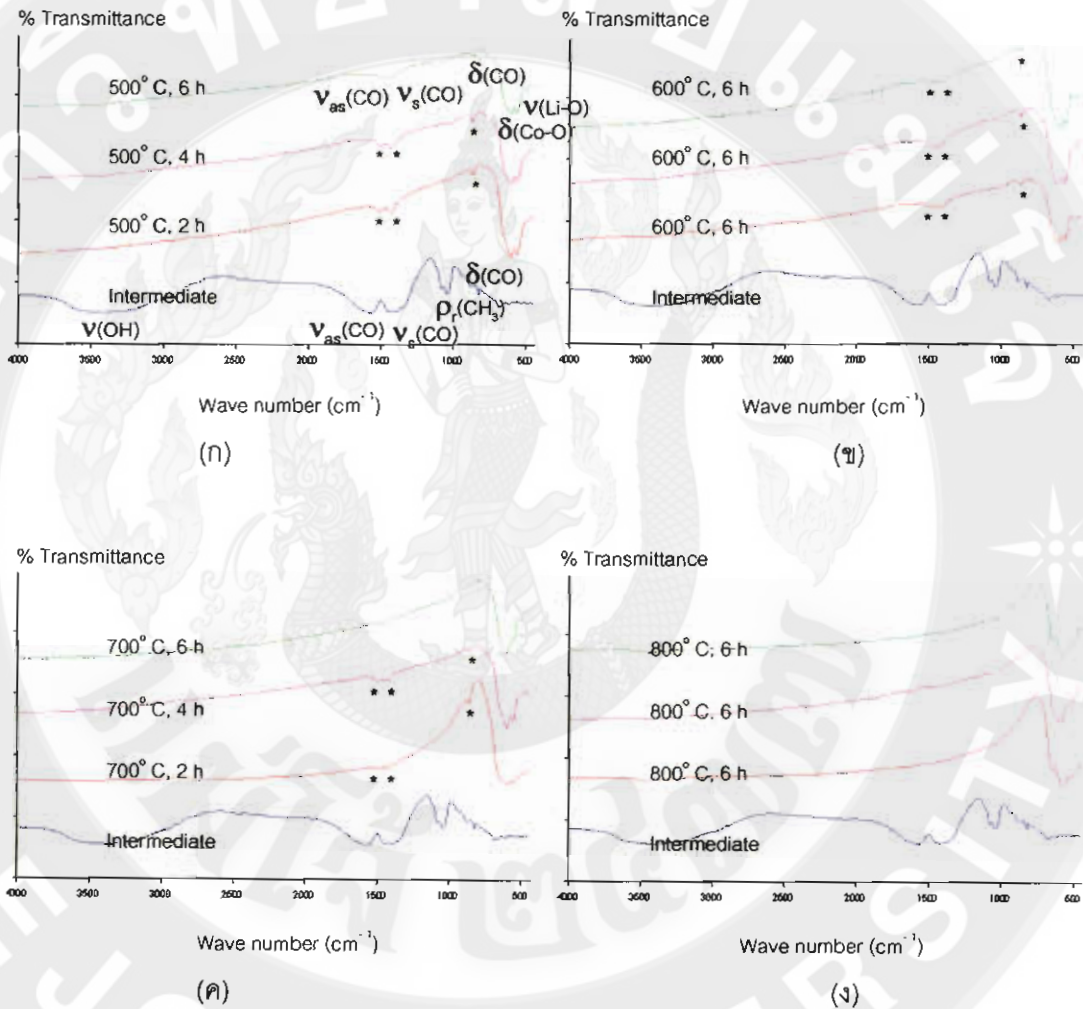


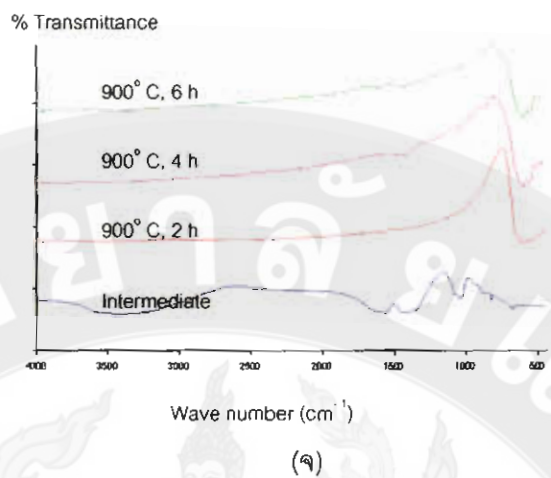
(ค)

ภาพที่ 16 สเปกตรัม FT-IR ของอินเทอร์มิเดียตและผงตัวอย่างที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม
อุณหภูมิแคลไซน์เท่ากับ 500, 600, 700, 800 และ 900 องศาเซลเซียส
เปรียบเทียบระหว่างเวลาการเผา (ก) 2 (ข) 4 และ (ค) 6 ชั่วโมง

2.3.2 การเตรียมโดยวิธีซอล-เจล

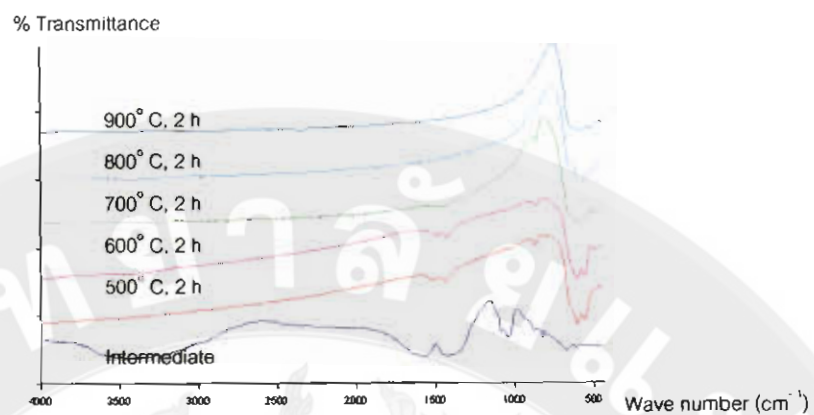
จากการนำอินเทอร์มีเดียตและผงตัวอย่างที่เตรียมโดยวิธีซอล-เจล ไปวิเคราะห์ชนิดและการสั่นของพันธะในโครงสร้างของสาร จะได้สเปกตรัม FT-IR ดังภาพที่ 15 และ 16 ซึ่งแสดงการเปรียบเทียบสภาวะการเตรียมระหว่างอุณหภูมิแคลไซน์ และเวลาการเผา ตามลำดับ



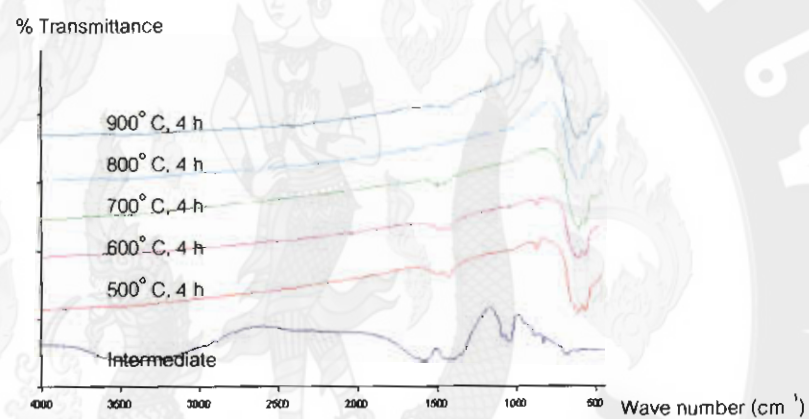


ภาพที่ 17 สเปกตรัม FT-IR ของอินเทอร์มีเดียตและผงตัวอย่างที่เตรียมโดยวิธีซอล-เจล

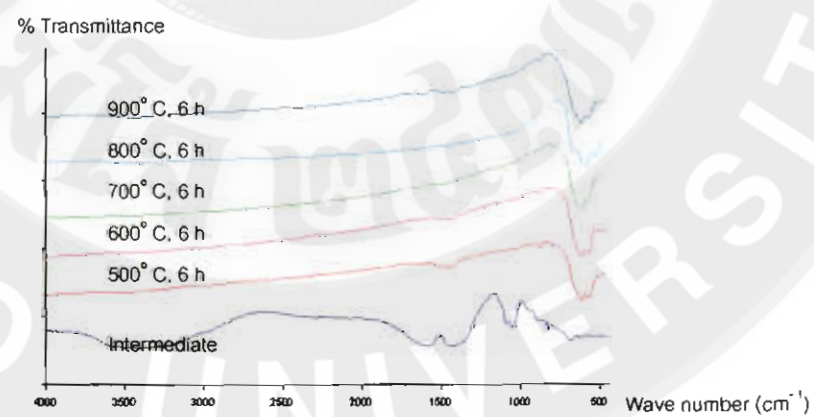
อุณหภูมิแคลไซน์เท่ากับ (ก) 500 (ข) 600 (ค) 700 (ง) 800 และ (จ) 900 องศาเซลเซียส
เวลาการเผา 2,4 และ 6 ชั่วโมง



(ก)



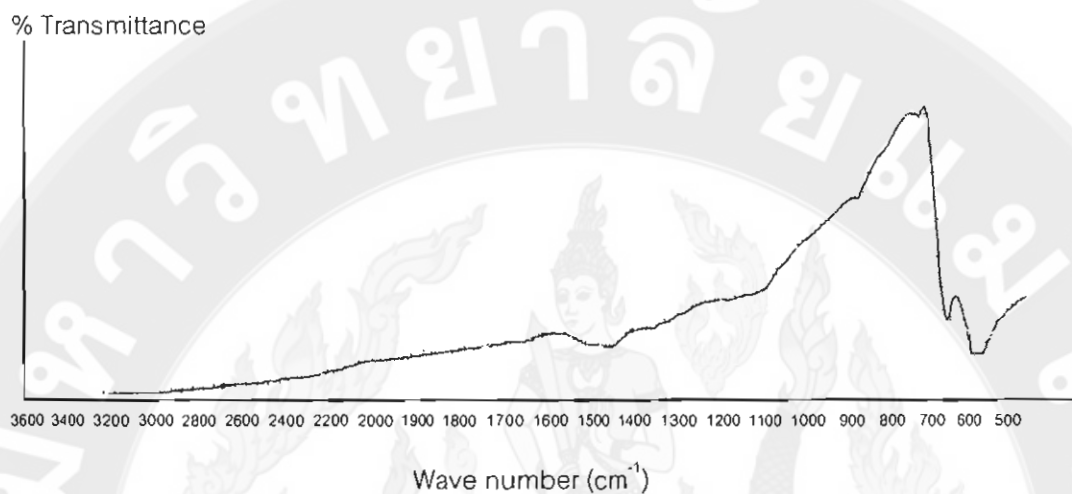
(ข)



(ค)

ภาพที่ 18 สเปกตรัม FT-IR ของอินเทอร์มีเดียตและผงตัวอย่างที่เตรียมโดยวิธีซอล-เจล
อุณหภูมิแคลไซน์เท่ากับ 500, 600, 700, 800 และ 900 องศาเซลเซียส
เปรียบเทียบระหว่างเวลาการเผา (ก) 2 (ข) 4 และ (ค) 6 ชั่วโมง

นำผลวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR จากการเตรียมทั้งสองวิธี ไปเปรียบเทียบลักษณะเฉพาะกับสเปกตรัมอินฟราเรดมาตรฐานของลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ (LiCoO_2) ดังภาพที่ 19

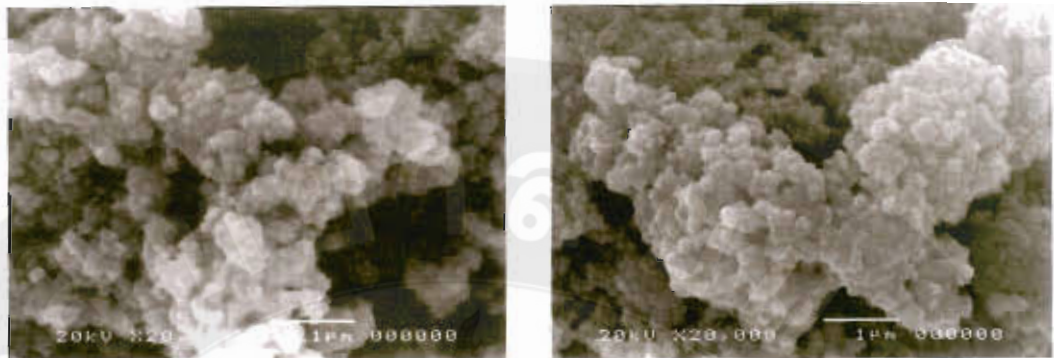


ภาพที่ 19 สเปกตรัม FT-IR มาตรฐานของลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ (LiCoO_2)

2.4 เทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

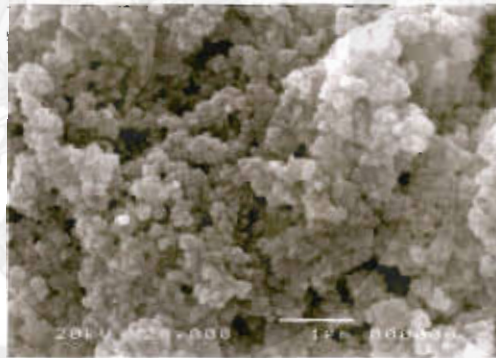
2.4.1 การเตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม

จากการนำผงตัวอย่างที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม ไปวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวอนุภาค โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด จะได้รูป SEM ของผงตัวอย่าง ดังภาพที่ 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26 และ 27 ซึ่งแสดงการเปรียบเทียบสภาวะการเตรียมระหว่างอุณหภูมิ แคลไซน์ และเวลาการเผา ตามลำดับ



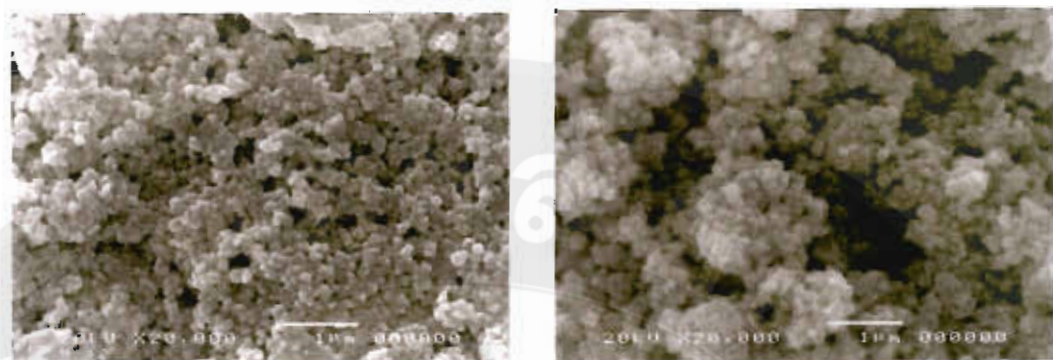
(ก)

(ข)



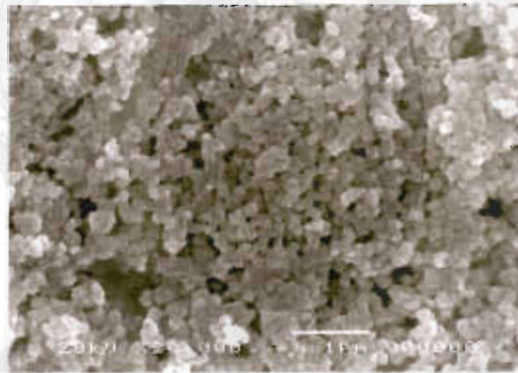
(ค)

ภาพที่ 20 รูป SEM ของผงตัวอย่างที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม
อุณหภูมิแคลไซน์เท่ากับ 500 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบระหว่างเวลาการเผา
(ก) 2 (ข) 4 และ (ค) 6 ชั่วโมง



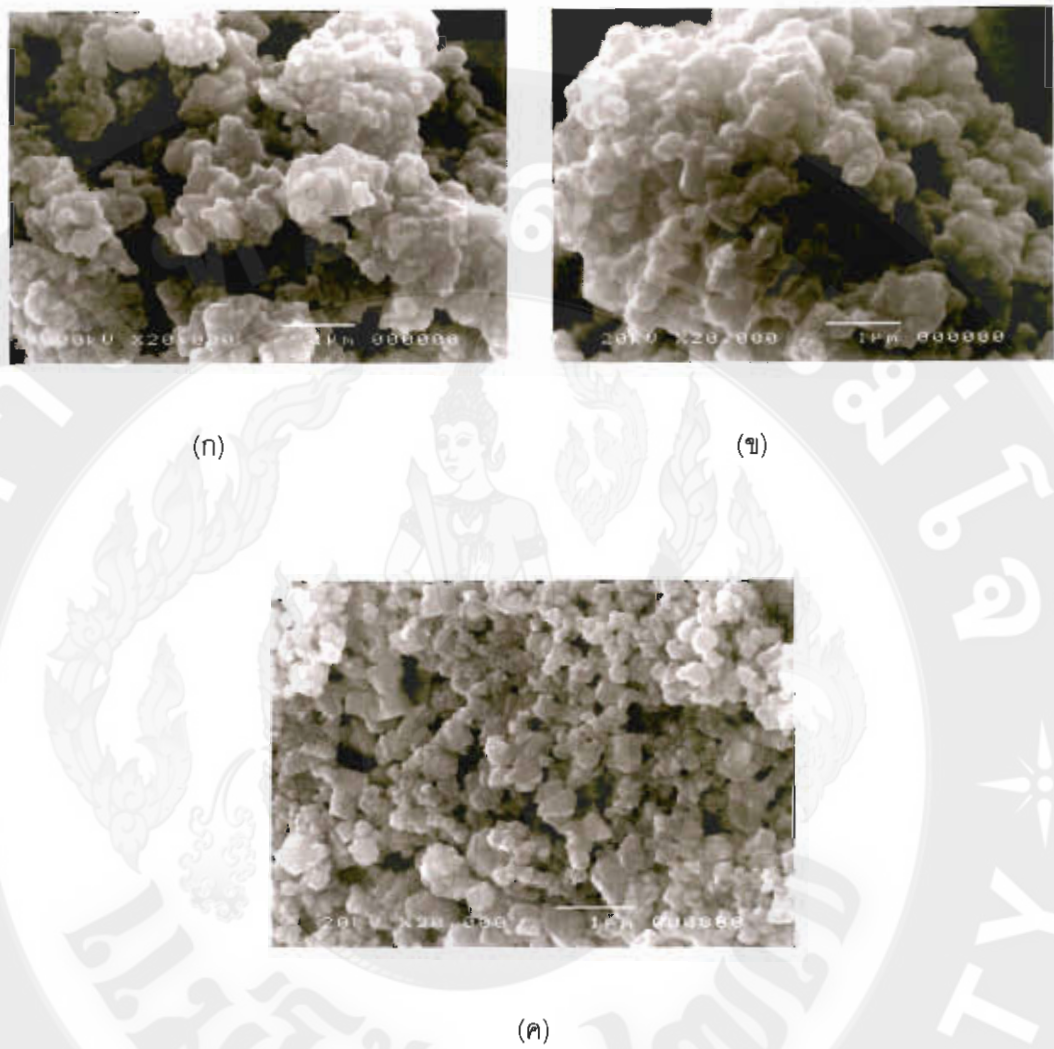
(ก)

(ข)

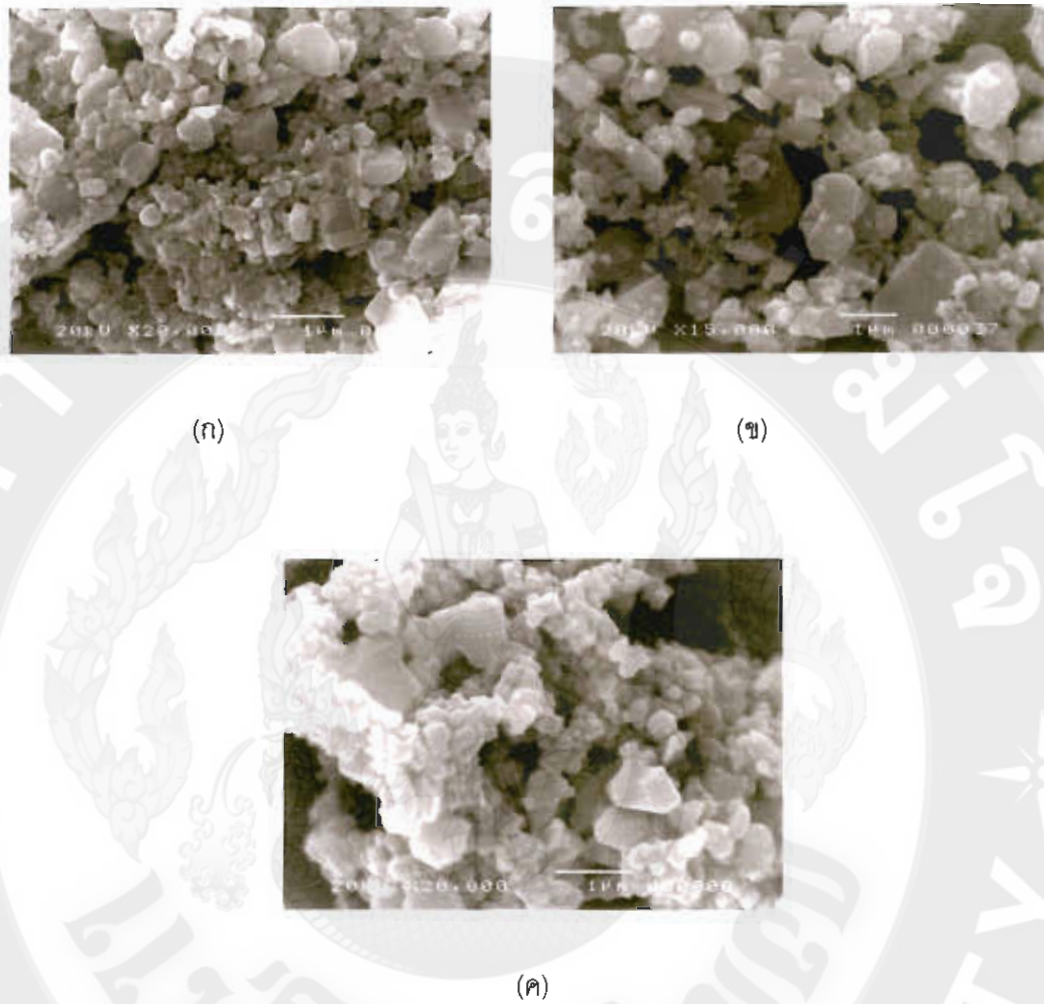


(ค)

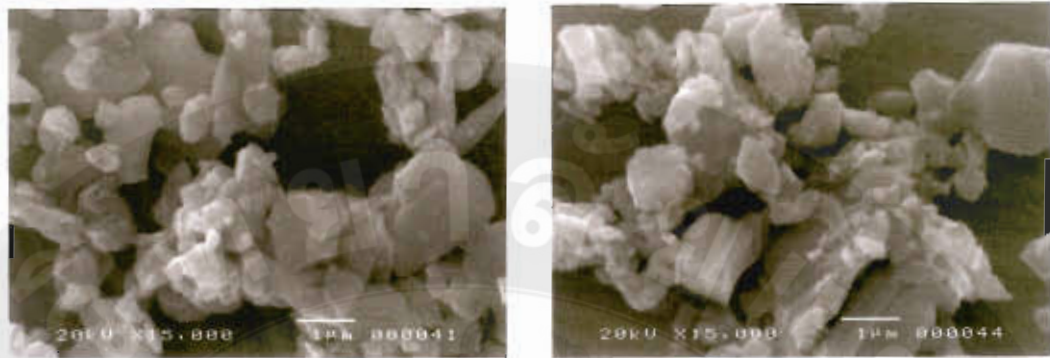
ภาพที่ 21 รูป SEM ของผงตัวอย่างที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม
 อุณหภูมิแคลไซน์เท่ากับ 600 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบระหว่างเวลาการเผา
 (ก) 2 (ข) 4 และ (ค) 6 ชั่วโมง



ภาพที่ 22 รูป SEM ของผงตัวอย่างที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม
อุณหภูมิแคลไซน์เท่ากับ 700 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบระหว่างเวลาการเผา
(ก) 2 (ข) 4 และ (ค) 6 ชั่วโมง

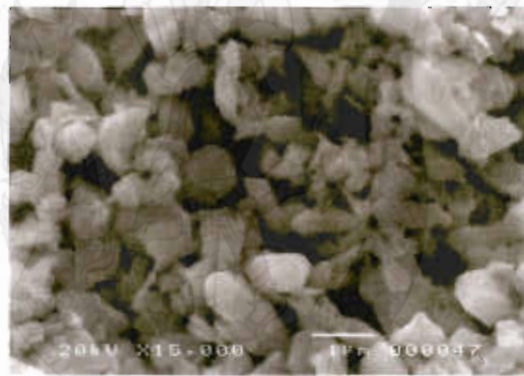


ภาพที่ 23 รูป SEM ของผงตัวอย่างที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม
อุณหภูมิแคลไซน์เท่ากับ 800 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบระหว่างเวลาการเผา
(ก) 2 (ข) 4 และ (ค) 6 ชั่วโมง



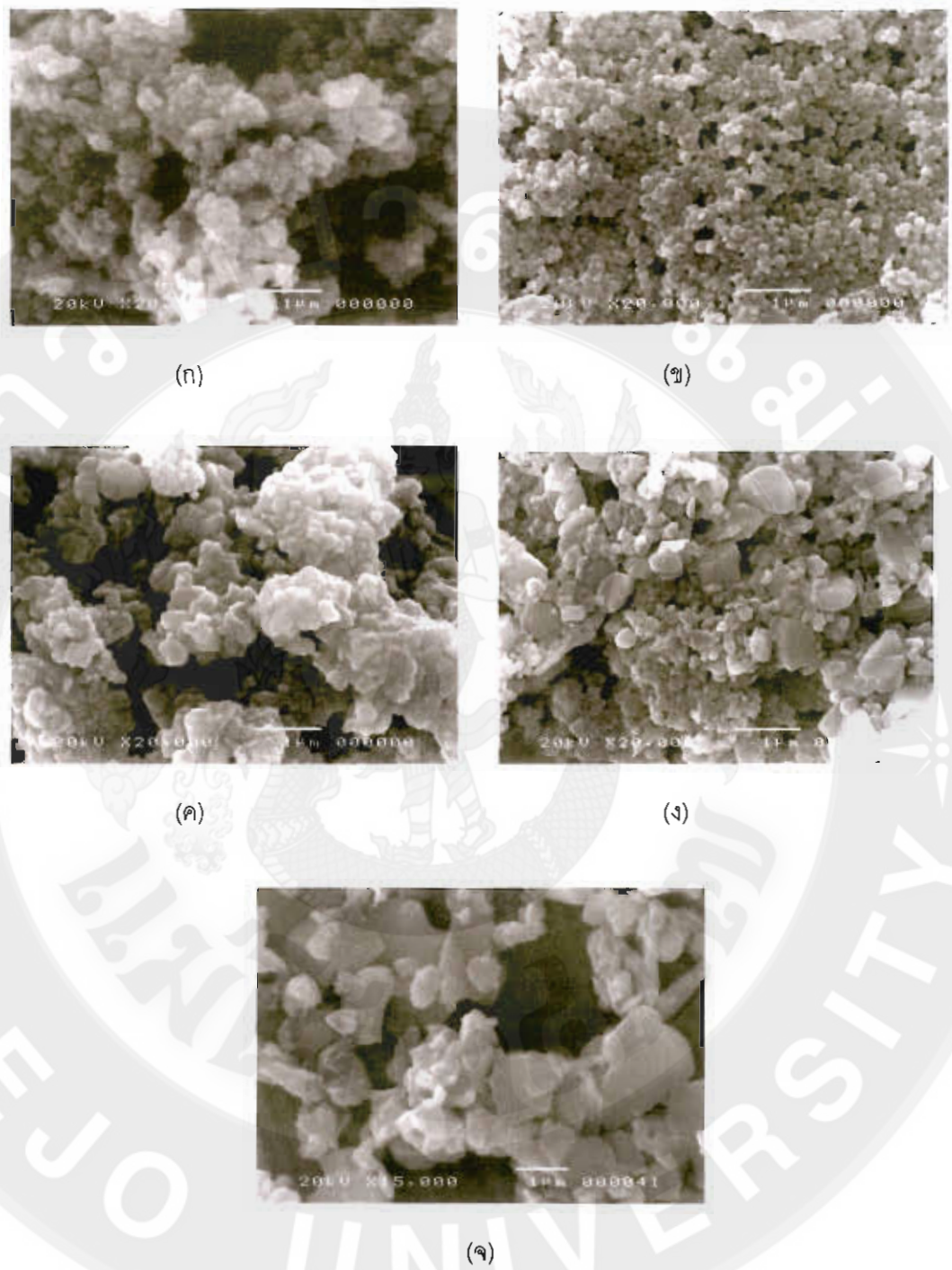
(ก)

(ข)

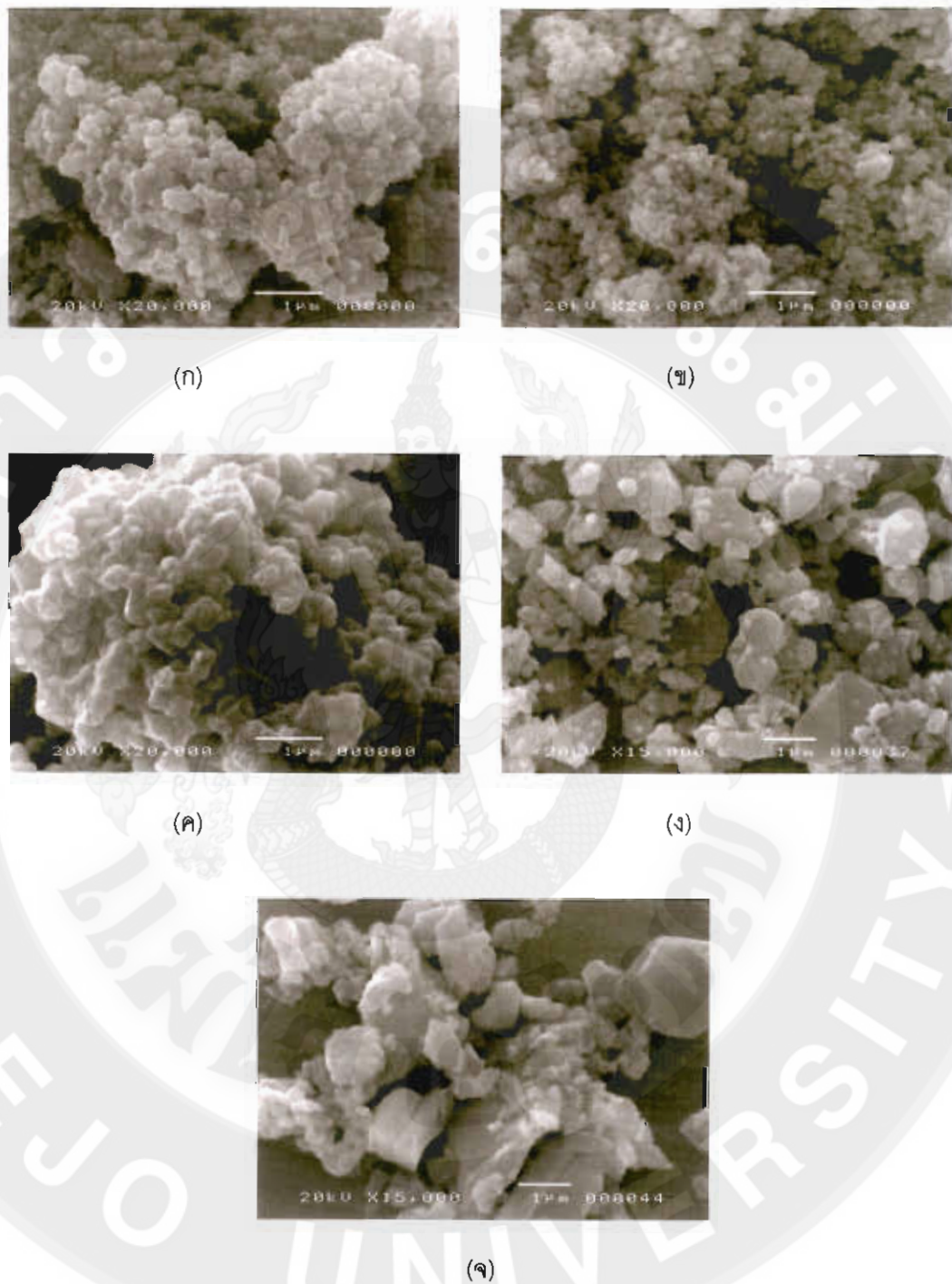


(ค)

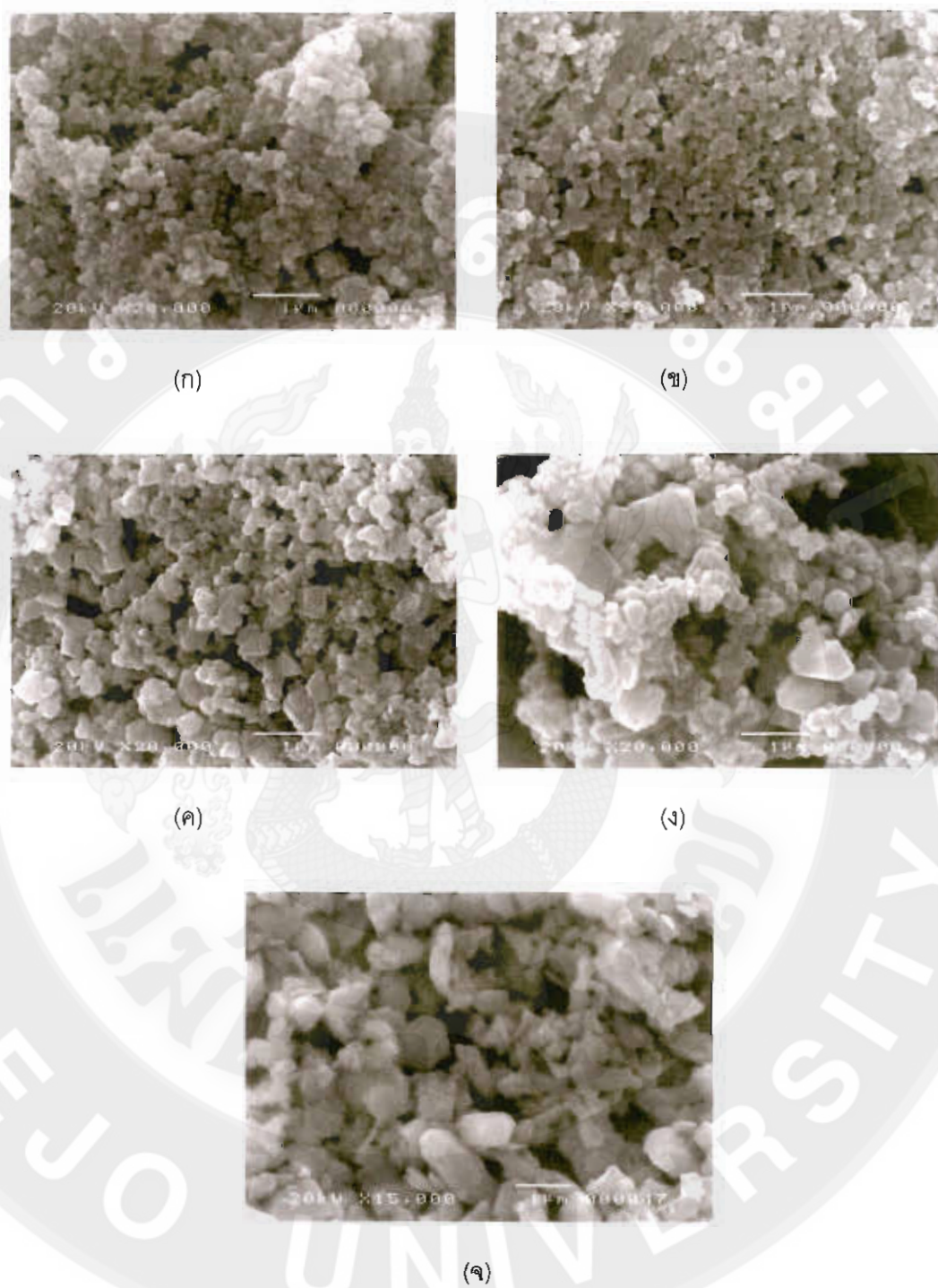
ภาพที่ 24 รูป SEM ของผงตัวอย่างที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม
อุณหภูมิเคลไซน์เท่ากับ 900 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบระหว่างเวลาการเผา
(ก) 2 (ข) 4 และ (ค) 6 ชั่วโมง



ภาพที่ 25 รูป SEM ของผงตัวอย่างที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม อุณหภูมิแคลไซน์
(ก) 500 (ข) 600 (ค) 700 (ง) 800 และ (จ) 900 องศาเซลเซียส
เวลาการเผา 2 ชั่วโมง



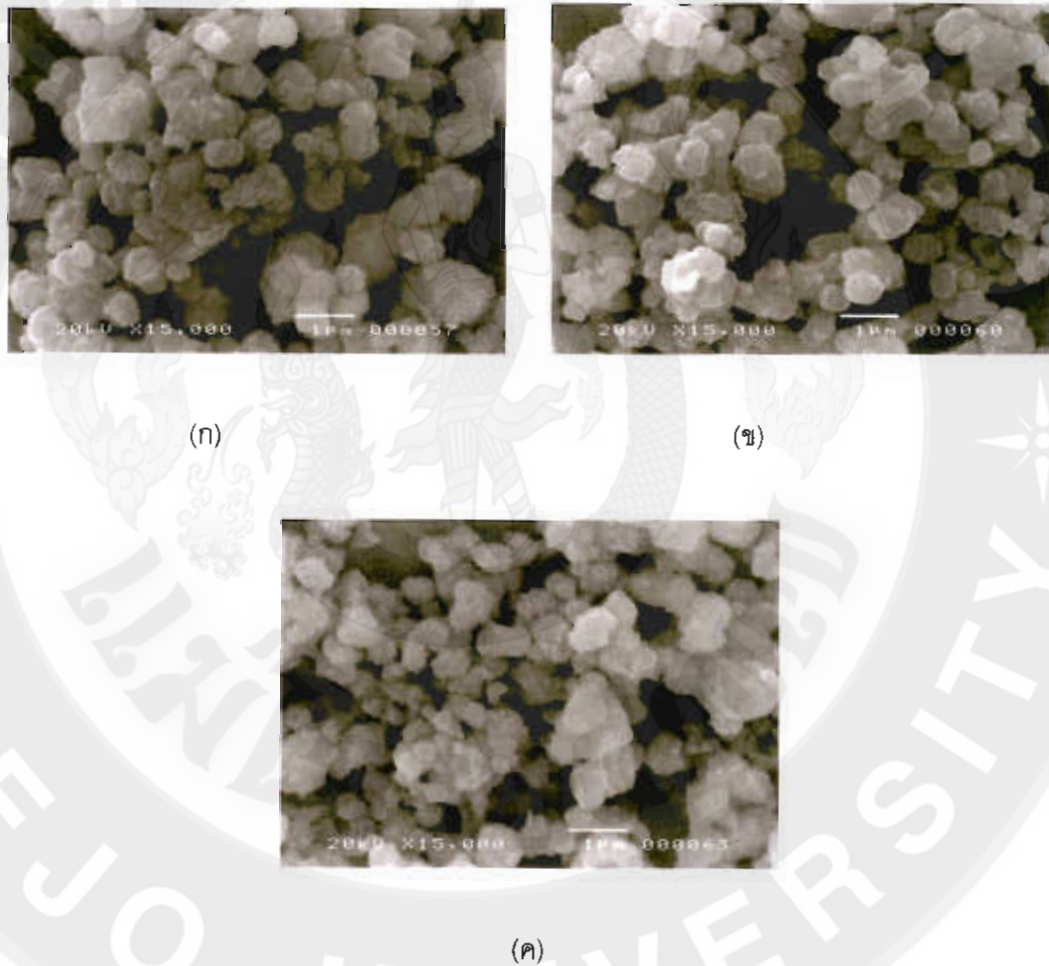
ภาพที่ 26 รูป SEM ของผงตัวอย่างที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม จุนภูมิแคลไซน์
(ก) 500 (ข) 600 (ค) 700 (ง) 800 และ (จ) 900 องศาเซลเซียส
เวลาการเผา 4 ชั่วโมง



ภาพที่ 27 รูป SEM ของผงตัวอย่างที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม อุนหนุมิแคลไซน์
 (ก) 500 (ข) 600 (ค) 700 (ง) 800 และ (จ) 900 องศาเซลเซียส
 เวลาการเผา 6 ชั่วโมง

2.4.2 การเตรียมโดยวิธีซอล-เจล

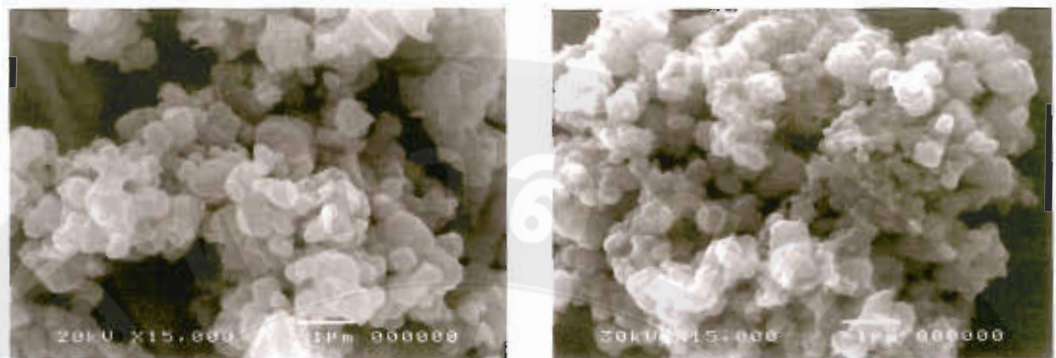
จากการนำผงตัวอย่างที่เตรียมโดยวิธีซอล-เจล ไปวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวอนุภาค โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด จะได้รูป SEM ของผงตัวอย่าง ดังภาพที่ 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34 และ 35 ซึ่งแสดงการเปรียบเทียบสภาวะการเตรียมระหว่างอุณหภูมิแคลไซน์ และ เวลาการเผา ตามลำดับ



ภาพที่ 28 รูป SEM ของผงตัวอย่างที่เตรียมโดยวิธีซอล-เจล

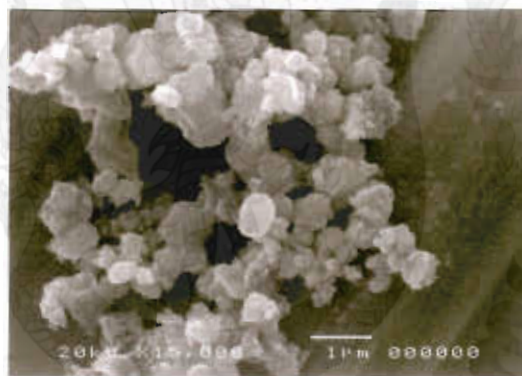
อุณหภูมิแคลไซน์เท่ากับ 500 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบระหว่างเวลาการเผา

(ก) 2 (ข) 4 และ (ค) 6 ชั่วโมง



(ก)

(ข)



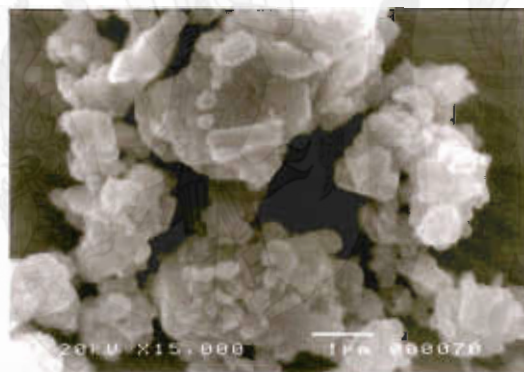
(ค)

ภาพที่ 29 รูป SEM ของผงตัวอย่างที่เตรียมโดยวิธีซอล-เจล
อุณหภูมิแคลไซน์เท่ากับ 600 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบระหว่างเวลาการเผา
(ก) 2 (ข) 4 และ (ค) 6 ชั่วโมง



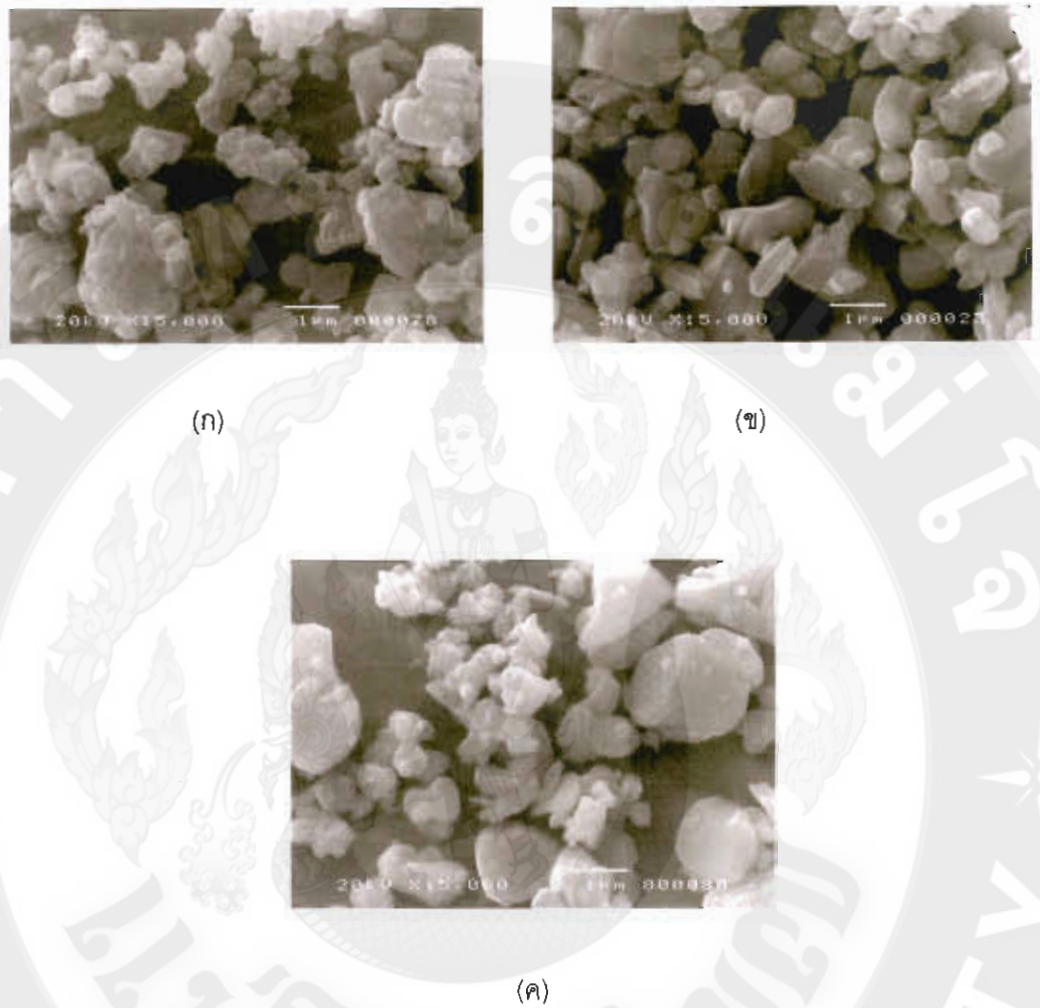
(ก)

(ข)



(ค)

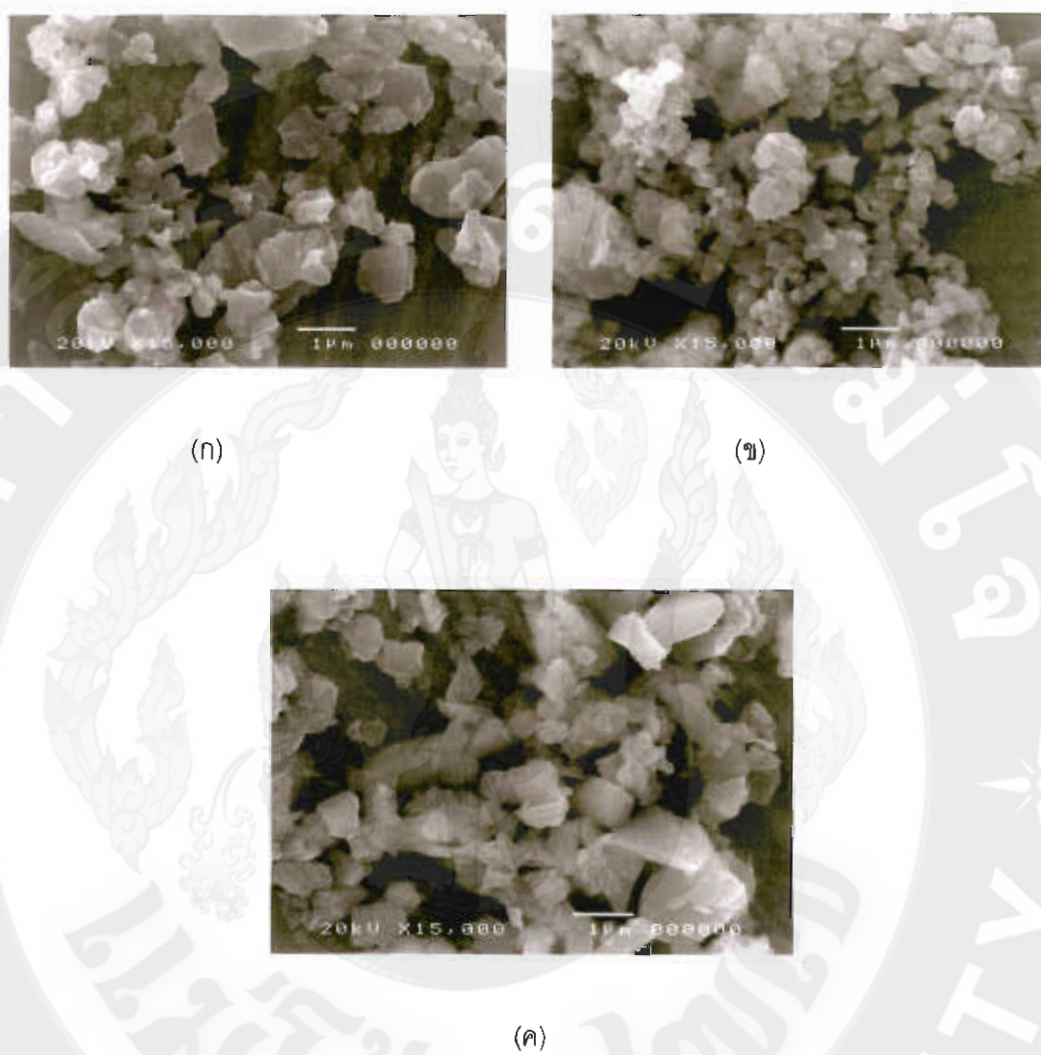
ภาพที่ 30 รูป SEM ของผงตัวอย่างที่เตรียมโดยวิธีซอล-เจล
อุณหภูมิแคลไซน์เท่ากับ 700 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบระหว่างเวลาการเผา
(ก) 2 (ข) 4 และ (ค) 6 ชั่วโมง



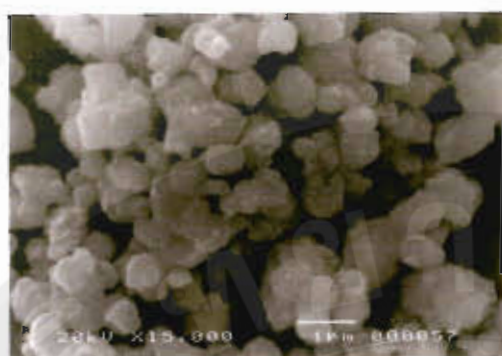
ภาพที่ 31 รูป SEM ของผงตัวอย่างที่เตรียมโดยวิธีซอล-เจล

อุณหภูมิแคลไซน์เท่ากับ 800 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบระหว่างเวลาการเผา

(ก) 2 (ข) 4 และ (ค) 6 ชั่วโมง



ภาพที่ 32 รูป SEM ของผงตัวอย่างที่เตรียมโดยวิธีซอล-เจล
อุณหภูมิแคลไซน์เท่ากับ 900 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบระหว่างเวลาการเผา
(ก) 2 (ข) 4 และ (ค) 6 ชั่วโมง



(ก)



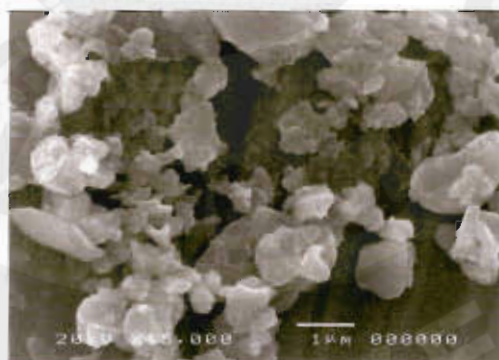
(ข)



(ค)



(ง)

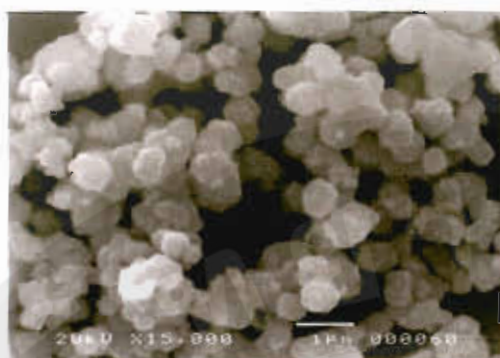


(จ)

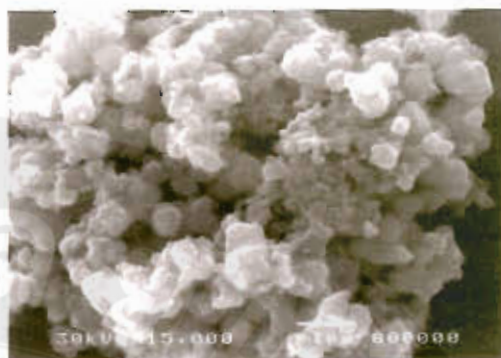
ภาพที่ 33 รูป SEM ของผงตัวอย่างที่เตรียมโดยวิธีซอล-เจล อุณหภูมิแคลไซน์

(ก) 500 (ข) 600 (ค) 700 (ง) 800 และ (จ) 900 องศาเซลเซียส

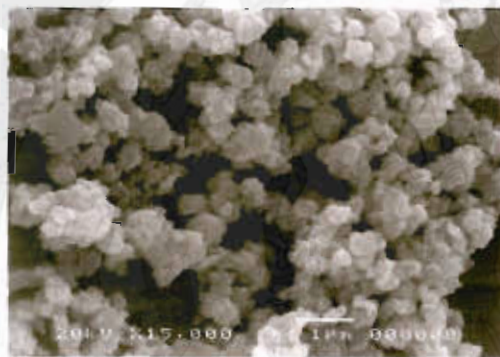
เวลาการเผา 2 ชั่วโมง



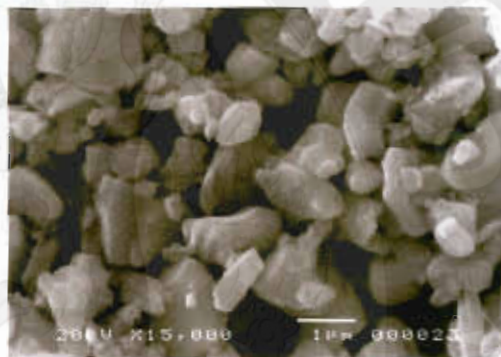
(ก)



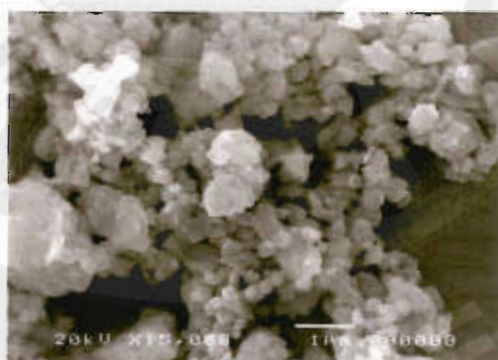
(ข)



(ค)



(ง)

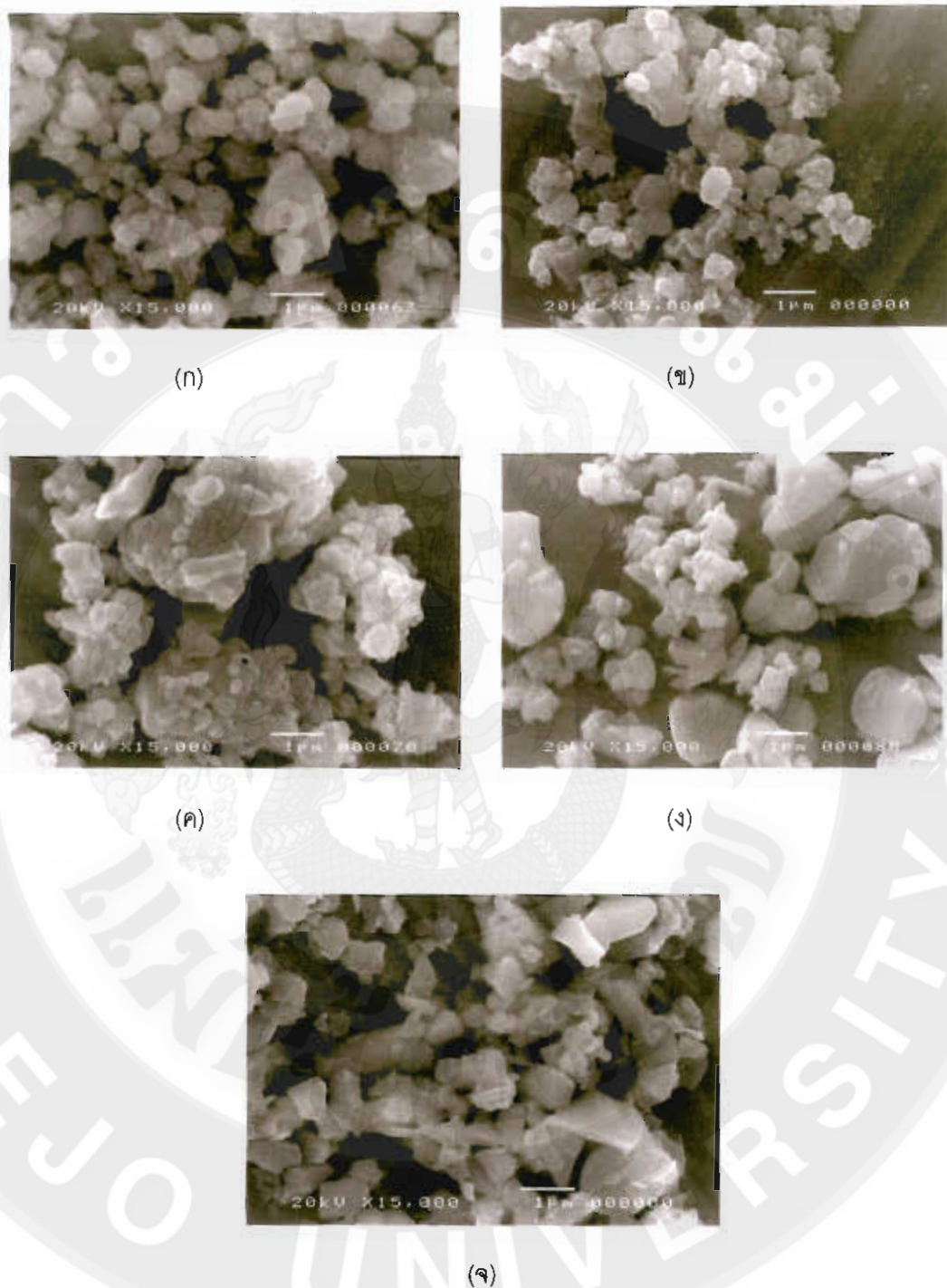


(จ)

ภาพที่ 34 รูป SEM ของผงตัวอย่างที่เตรียมโดยวิธีซอล-เจล อุณหภูมิแคลไซน์

(ก) 500 (ข) 600 (ค) 700 (ง) 800 และ (จ) 900 องศาเซลเซียส

เวลาการเผา 4 ชั่วโมง



ภาพที่ 35 รูป SEM ของผงตัวอย่างที่เตรียมโดยวิธีซอล-เจล อุณหภูมิแคลไซน์
(ก) 500 (ข) 600 (ค) 700 (ง) 800 และ (จ) 900 องศาเซลเซียส
เวลาการเผา 6 ชั่วโมง

วิจารณ์ผลการวิจัย

1. เปอร์เซ็นต์ผลผลิตของผงตัวอย่าง

1.1 การเตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม

จากการเตรียมผงตัวอย่างโดยวิธีการตกตะกอนร่วม ณ สภาวะการเตรียมต่างๆ พบว่าวิธีนี้ได้เปอร์เซ็นต์ผลผลิตค่อนข้างสูง คือ มากกว่า 90 เปอร์เซนต์ และส่วนใหญ่เปอร์เซ็นต์ผลผลิตมีแนวโน้มลดลงเล็กน้อยเมื่อเวลาการเผานานขึ้น แสดงถึงการสลายตัวของสิ่งเจือปนในผงตัวอย่างที่เตรียมได้

1.2 การเตรียมโดยวิธีซอล-เจล

จากการเตรียมผงตัวอย่างโดยวิธีซอล-เจล ณ สภาวะการเตรียมต่างๆ พบว่าวิธีนี้ได้เปอร์เซ็นต์ผลผลิตค่อนข้างสูงเช่นเดียวกัน คือ มากกว่า 85 เปอร์เซนต์ แต่มีแนวโน้มไม่แน่นอน สาเหตุอาจเกิดจากสารบางส่วนกระเด็นออกจากถ้วยเผาสารในขั้นตอนการให้ความร้อน หรือการเผาแคลไซน์ ทำให้สูญเสียผงตัวอย่างไปเล็กน้อย อย่างไรก็ตาม แนวโน้มส่วนใหญ่ของเปอร์เซ็นต์ผลผลิตจะลดลงเล็กน้อยเมื่อเวลาการเผานานขึ้น แสดงถึงการสลายตัวของสิ่งเจือปนในผงตัวอย่างเช่นเดียวกับวิธีการตกตะกอนร่วม

2. การวิเคราะห์โดยเทคนิคต่าง ๆ

2.1 เทคนิคเทอร์โมแกรวิเมตริก แอแนลลิซิส (TGA)

2.1.1 การเตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม

จากการนำผงอินเทอร์มิเดียตก่อนเผาที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม ไปวิเคราะห์การสลายตัวด้วยความร้อนเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลง จะได้เทอร์โมแกรม TGA แสดงถึงการสลายตัวขององค์ประกอบในอินเทอร์มิเดียตเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น สืบเนื่องจากเปอร์เซ็นต์การลดลงของน้ำหนักอินเทอร์มิเดียตในช่วงอุณหภูมิต่างๆ คิดเป็นเปอร์เซ็นต์การลดลงของน้ำหนักทั้งหมด 42.90 เปอร์เซนต์ โดยในช่วงแรกเป็นการสลายตัวขององค์ประกอบที่ไม่เสถียรต่อความร้อน ได้แก่ น้ำผลึกและตัวทำละลายที่เหลืออยู่ ตามด้วยการสลายตัวของสารประกอบไฮดรอกไซด์และไนเตรท เกิดเป็นสารประกอบที่เสถียรขึ้น จากนั้นจะเกิดปฏิกิริยาอย่างต่อเนื่องได้เป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ สืบเกิดจากน้ำหนักของสารคงที่ตั้งแต่อุณหภูมิประมาณ 598 องศาเซลเซียส และมีการ

ลดลงของน้ำหนักอีกเล็กน้อยจนถึงอุณหภูมิ 717 องศาเซลเซียสเนื่องจากเกิดการสลายตัวของสิ่งเจือปนที่เหลืออยู่ ทำให้ผงตัวอย่างมีความบริสุทธิ์มากขึ้น

2.1.2 การเตรียมโดยวิธีซอล-เจล

จากการนำผงอินเทอร์มิเดียตก่อนเผาที่เตรียมโดยวิธีซอล-เจล ไปวิเคราะห์การสลายตัวด้วยความร้อนเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลง จะได้เทอร์โมแกรม TGA แสดงถึงการสลายตัวขององค์ประกอบในอินเทอร์มิเดียตเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น คิดเป็นเปอร์เซ็นต์การลดลงของน้ำหนักทั้งหมด 63.36 เปอร์เซ็นต์ โดยในช่วงแรกเป็นการสลายตัวขององค์ประกอบที่ไม่เสถียรต่อความร้อน ได้แก่ น้ำผลึกและตัวทำละลายที่เหลืออยู่ ตามด้วยการสลายตัวของหมู่สารอินทรีย์ในสารประกอบอัลคอกไซด์และแอซิเตต เกิดเป็นสารประกอบที่เสถียรขึ้น จากนั้นจะเกิดปฏิกิริยาอย่างต่อเนื่องได้เป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ พบว่าการเตรียมโดยวิธีนี้ น้ำหนักของสารจะเริ่มคงที่ตั้งแต่อุณหภูมิประมาณ 566 องศาเซลเซียส และมีการลดลงของน้ำหนักอีกเล็กน้อยจนถึงอุณหภูมิ 713 องศาเซลเซียส เนื่องจากเกิดการสลายตัวของสิ่งเจือปนเช่นเดียวกับการเตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม

2.2 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD)

2.2.1 การเตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม

จากการนำผงตัวอย่างที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วมไปวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของสาร จะได้รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (รูปแบบ XRD) โดยเมื่อเปรียบเทียบรูปแบบ XRD ของผงตัวอย่างกับข้อมูลมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 82-0340 ของลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ (LiCoO_2) ที่มีโครงสร้างผลึกเป็นรอมโบอีดรัล (rhombohedral) พบว่าสามารถเตรียมผลึกลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ได้ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 500 องศาเซลเซียส และการเตรียมที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสจะได้รูปแบบ XRD ที่คมชัดและมีความเข้มสูงสุดเมื่อเปรียบเทียบกับอุณหภูมิแคลไซน์อื่น ๆ ส่วนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสเมื่อเวลาการเผานานขึ้น พบว่ารูปแบบ XRD มีความเข้มลดลงเล็กน้อย ซึ่งอาจเกิดจากความไม่สมบูรณ์ของโครงสร้างผลึกบางส่วน อย่างไรก็ตาม ทุกอุณหภูมิแคลไซน์ไม่สามารถสังเกตเห็นตำแหน่งของสิ่งเจือปนได้ชัดเจน เนื่องจากมีปริมาณน้อย

2.2.2 การเตรียมโดยวิธีซอล-เจล

เมื่อเปรียบเทียบรูปแบบ XRD ของผงตัวอย่างที่เตรียมโดยวิธีซอล-เจล กับข้อมูลมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 82-0340 ของลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ (LiCoO_2) ที่มีโครงสร้างผลึกเป็นรอมโบอีตรัล พบว่าสามารถเตรียมผงลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ได้ทุกอุณหภูมิแคลไซน์ (500 ถึง 900 องศาเซลเซียส) เช่นเดียวกับการเตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม แต่การเตรียมที่อุณหภูมิ 600 และ 700 องศาเซลเซียสจะได้รูปแบบ XRD ที่คมชัดและมีความเข้มสูงเมื่อเปรียบเทียบกับอุณหภูมิแคลไซน์อื่น ๆ นอกจากนี้ พบว่าสารค่อนข้างไม่เสถียรเมื่ออุณหภูมิการเตรียมเพิ่มขึ้น คือ 800 และ 900 องศาเซลเซียส สังเกตจากรูปแบบ XRD ที่มีความเข้มลดลงโดยเฉพาะเมื่อเวลาการเผานานขึ้น ซึ่งอาจเกิดจากการสูญเสียโครงสร้างผลึกบางส่วน และทุกอุณหภูมิแคลไซน์ไม่สามารถสังเกตเห็นตำแหน่งของสิ่งเจือปนได้ชัดเจน เช่นเดียวกับวิธีการตกตะกอนร่วม

2.3 เทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรสโคปี (FT-IR)

2.3.1 การเตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม

จากการนำอินเทอร์มีเดียตและผงตัวอย่างที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วมไปวิเคราะห์ชนิดและการสั่นของพันธะในโครงสร้างของสาร โดยใช้เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ จะได้สเปกตรัม FT-IR ของอินเทอร์มีเดียตซึ่งแสดงตำแหน่งการสั่นของน้ำลึกและหมู่ฟังก์ชันต่าง ๆ ของสารประกอบ ได้แก่ หมู่ไฮดรอกไซด์ รวมทั้งการสั่นของพันธะแบบยืดหดและแบบงอของหมู่ไนเทรตในอินเทอร์มีเดียต

และเมื่อนำอินเทอร์มีเดียตไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ จะพบตำแหน่งการสั่นของหมู่คาร์บอนेटซึ่งเกิดจากการสลายตัวของอินเทอร์มีเดียต ร่วมกับตำแหน่งพันธะของลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ที่ต้องการตั้งแต่ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นต้นไป โดยเปรียบเทียบกับสเปกตรัม FT-IR มาตรฐานของลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ นอกจากนี้พบว่าสามารถกำจัดสารประกอบคาร์บอนेटซึ่งเจือปนอยู่ได้ที่อุณหภูมิสูงกว่า 700 องศาเซลเซียสเป็นต้นไป สังเกตจากความเข้มของตำแหน่งสิ่งเจือปนลดลงจนไม่ปรากฏในสเปกตรัม FT-IR แสดงว่าผงตัวอย่างมีความบริสุทธิ์มากขึ้น

2.3.2 การเตรียมโดยวิธีซอล-เจล

สเปกตรัม FT-IR ของอินเทอร์มิดีเอตที่เตรียมโดยวิธีซอล-เจล แสดงถึงตำแหน่งการสั่นของ น้ำลึกและหมู่ฟังก์ชันต่าง ๆ ของสารประกอบ ได้แก่ หมู่เอธิลีน รวมทั้งการสั่นของพันธะแบบยืด หดและแบบงอของหมู่แอซิเตตในอินเทอร์มิดีเอต และยังไม่ปรากฏตำแหน่งการสั่นของพันธะใน ลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ที่ต้องการ

เมื่อนำอินเทอร์มิดีเอตไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ จะพบตำแหน่งการสั่นของหมู่ คาร์บอนเนตซึ่งเกิดจากการสลายตัวของหมู่แอซิเตตในอินเทอร์มิดีเอต ร่วมกับตำแหน่งพันธะของ ลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ที่ต้องการ ตั้งแต่ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นต้นไป นอกจากนี้ พบว่าสามารถกำจัดสารประกอบคาร์บอนเนตซึ่งเจือปนอยู่ ได้ที่อุณหภูมิสูงกว่า 700 องศาเซลเซียส เป็นต้นไป เช่นเดียวกับการเตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม อย่างไรก็ตาม การเตรียมโดยวิธีนี้ สิ่งเจือปนจะสลายตัวได้ค่อนข้างยาก และอาจยังพบในปริมาณเล็กน้อยร่วมกับผงตัวอย่างที่ อุณหภูมิแคลไซน์สูงขึ้น

2.4 เทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

2.4.1 การเตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม

จากการนำผงตัวอย่างที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม ไปวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิว อนุภาค โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด จะได้รูป SEM ของผงตัวอย่างที่ กำลังขยาย 15,000 ถึง 20,000 เท่า ซึ่งพบว่าการเตรียมที่อุณหภูมิแคลไซน์ต่ำประมาณ 500 และ 600 องศาเซลเซียส ลักษณะอนุภาคยังไม่ชัดเจน ส่วนใหญ่รวมกันเป็นกลุ่มก้อน รูปร่างไม่แน่นอน มีแนวโน้มเป็นทรงกลมและมีขนาดค่อนข้างใกล้เคียงกัน ขนาดอนุภาคเฉลี่ยจะน้อยกว่า 1 ไมโครเมตร แต่เมื่ออุณหภูมิแคลไซน์สูงขึ้น ขนาดอนุภาคมีแนวโน้มใหญ่ขึ้น และสังเกตลักษณะ รูปร่างของอนุภาคได้ชัดเจนขึ้นโดยมีรูปร่างค่อนข้างเหลี่ยม มีขนาดไม่แน่นอน

2.4.2 การเตรียมโดยวิธีซอล-เจล

จากการวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของผงตัวอย่างที่เตรียมโดยวิธีซอล-เจล โดยใช้กล้อง จุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดกำลังขยาย 15,000 เท่า เช่นเดียวกับวิธีการตกตะกอนร่วม พบว่าการเตรียมที่อุณหภูมิแคลไซน์ต่ำประมาณ 500 และ 600 องศาเซลเซียส ลักษณะอนุภาคยังไม่ เเกะกลุ่มรวมกัน และมีขนาดค่อนข้างใกล้เคียงกัน ขนาดอนุภาคโดยเฉลี่ยจะน้อยกว่า 1

ไมโครเมตร แต่เมื่ออุณหภูมิแคลไซน์สูงขึ้น ขนาดอนุภาคมีแนวโน้มใหญ่ขึ้น และสังเกตลักษณะรูปร่างของอนุภาคเป็นเหลี่ยมค่อนข้างชัดเจน แต่มีขนาดอนุภาคแตกต่างกัน

สรุปผลการวิจัย

จากการวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพและลักษณะเฉพาะของผงตัวอย่างโดยใช้เทคนิคต่าง ๆ พบว่าการเตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วมและวิธีซอล-เจล สามารถเตรียมลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ได้ตั้งแต่ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นต้นไป ซึ่งสภาวะการเตรียมที่เหมาะสม คือ ช่วงอุณหภูมิแคลไซน์ระหว่าง 700 ถึง 800 องศาเซลเซียส เวลา 2 ถึง 6 ชั่วโมง โดยเวลาการเผาจะมีผลต่อลักษณะโครงสร้างผลึกที่อุณหภูมิแคลไซน์ 800 องศาเซลเซียสเป็นต้นไป และสามารถกำจัดสิ่งเจือปนได้ที่อุณหภูมิสูง

เอกสารอ้างอิง

1. Lundblad, A. 1996. Development and Characterization of Cathode Materials for Fuel Cells. Stockholm: Doctoral Thesis, KTH.
2. Santiago, E. I.; A. V. C. Andrade; C. O. Paiva-Santos; and L. O. S. Bulhoes. 2002. *Solid State Ionics*. 1 : 8831.
3. Garcia, B.; P. Barboux; F. Ribot; A. Kahn-Harari; L. Mazerolles; and N. Baffier. 1995. *Solid State Ionics*. 80 : 111.
4. Gummow, R. J.; D. C. Liles; M. M. Thackeray; and W. I. F. David. 1993. *Mater. Res. Bull.*; 28 : 1177.
5. Kumta, P. N.; D. Gallet; A. Waghray; G. E. Blomgren; and M. P. Setter. 1998. *J. Power Source*. 72 : 91.
6. Sun, Y. K.; I. H. Oh; and S. A. Hong. 1996. *J. Mater. Sci.*; 31 : 3617.
7. Oh, I. H.; S. A. Hong; and Y. K. Sun. 1997. *J. Mater. Sci.*; 32 : 3177.
8. Peng, Z. S.; C. R. Wan; and C. Y. Jiang. 1998. *J. Power Source*. 72 : 215.
9. Tao, S.; Q. Wu; Z. Zhan; and G. Meng. 1999. *Solid State Ionics*. 124 : 53.
10. Yoon, W. S.; and K. B. Kim. 1999. *J. Power Sources*. 81-82 : 517.
11. EXM 1058-LiCoO₂ Data Sheet. Germany. SüD-Chemie Creating Performance Technology, Mossberg.
12. New Technology Batteries Guide, NIJ Guide 200-98. USA. U.S. Department of Justice, Office of Justice Programs. National Institute of Justice.

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

13. Ohzono, H.; M. Kouno; H. Miyake; and H. Ohyama. 2001. *Analytical Science*. 17 : 135-137.
14. Browning, D.; G. Mepsted; C. Giwa; K. Green; B. Lakeman; and P. Barnes. 1999. Carbon : the key to power, *Chemistry & Industry*. 21 : 817-860.
15. <http://www.nutthnet.cjb.net>; Li – ion Battery of Characteristics.
16. <http://web.mit.edu/newsoffice/nr/2003/lithium.html>
17. วรากร เพชรรักษ์. 2533. การวิเคราะห์เชิงคุณภาพของเทอร์มอลกราฟิเมตริกโดยใช้ไมโครคอมพิวเตอร์. เชียงใหม่. ภาควิชาเคมี, มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
18. แม้น อมรสิทธิ์ และ อมร เพชรสม. 2535. หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ. กรุงเทพฯ : โรงพิมพ์ชวนพิมพ์ : 108-109
19. http://www.mtec.or.th/th/labs/xrd&xrf/xrdtech_th.html
20. JCPDS file number 82-0340, LiCoO_2 . 1997 : Calculated from ICSD using POWD-12++.
21. Gummow, R. J.; D. C. Liles; and M. M. Thackeray. 1993. *Mate. Res Bull.*; 28 : 235.
22. Vellany, L. J. 1975. *The Infrared Spectra of Complex Molecules*. London : Chapman and Hall.
23. <http://www.material.chula.ac.th/instruments/sem.html>