



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการสังเคราะห์และวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าเคมีของวัสดุ

ทำขั้วไฟฟ้าสำหรับแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออน

โดย ผศ.ดร.นงลักษณ์ มีทอง

สิงหาคม 2557

สารบัญ

บทคัดย่อ (Abstract)	3
บทคัดย่อ.....	3
Abstract	4
บทที่ 1 บทนำ	5
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา.....	5
1.2 วัตถุประสงค์.....	6
1.3 ระเบียบวิธีวิจัย	6
1.4 ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ	7
บทที่ 2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง.....	8
2.1 ปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี	8
2.2 แบตเตอรี่ (Battery).....	9
2.2.1 แบตเตอรี่ปฐมภูมิ	9
2.2.2 แบตเตอรี่ทุติยภูมิ.....	9
2.3 แบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออน (Li-ion battery)	11
2.3.1 ลักษณะทั่วไปของแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออน	11
2.3.2 ข้อดีและข้อจำกัดของแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออน	13
2.3.3 ส่วนประกอบของแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออน.....	15
2.3.4 หลักการทำงานของแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออน	18
2.4 วัสดุประเภทโพลิเมอร์.....	20
2.5 เทคนิคการทดสอบสมบัติทางไฟฟ้าเคมี	23
2.5.1 การทดสอบการอัด-คายประจุ.....	23
2.5.2 การทดสอบอัตราการประจุไฟ.....	24
บทที่ 3 การทดลอง	25
3.1 การสังเคราะห์วัสดุผงด้วยวิธี solid state reaction	25
3.2 การสังเคราะห์วัสดุผงด้วยวิธี hydrothermal	27
3.3 การเตรียมเส้นใยด้วยวิธี Electrospinning.....	28

3.4 การศึกษาโครงสร้างผลึกและโครงสร้างจุลภาค	29
3.5 การศึกษาคุณสมบัติทางไฟฟ้าเคมี	30
บทที่ 4 ผลการทดลองและการวิเคราะห์	32
4.1 อิทธิพลของอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ในการสังเคราะห์โดยวิธี solid state reaction	32
4.2 อิทธิพลของอุณหภูมิของการทำไฮโดรเทอร์มอล	34
4.3 อิทธิพลของเวลาที่ใช้ในการทำไฮโดรเทอร์มอล	35
4.4 อิทธิพลของความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้ในการทำไฮโดรเทอร์มอล	36
4.5 อิทธิพลของความเป็นกรดของสารละลายของการทำไฮโดรเทอร์มอล	38
4.6 อิทธิพลของอุณหภูมิแคลไซน์หลังการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล	39
4.7 อิทธิพลของอัตราส่วนของ Li:Fe:P ในการสังเคราะห์ โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล	40
4.8 การเคลือบวัสดุผง LiFePO_4 ด้วยคาร์บอนที่มาจากน้ำตาลกลูโคส	41
4.9 อิทธิพลของเงื่อนไขในการขึ้นรูปเส้นใยด้วยวิธีอิเล็กโตรสปินนิง	43
4.10 ผลการทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้า	45
4.10.1 ผลการทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของอนุภาคผงที่เตรียมด้วยวิธี solid state reaction	46
4.10.2 ผลการทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของอนุภาคผงที่เตรียมด้วยวิธี hydrothermal	50
4.10.3 ผลการทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของเส้นใย	56
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง	59
เอกสารอ้างอิง	60
ผลลัพธ์จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกว.	62

บทคัดย่อ (Abstract)

รหัสโครงการ: MRG5380035

ชื่อโครงการ: การสังเคราะห์และวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าเคมีของวัสดุทำขั้วไฟฟ้าสำหรับ
แบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออน

ชื่อนักวิจัย: ดร. นงลักษณ์ มีทอง มหาวิทยาลัยขอนแก่น

ระยะเวลาโครงการ: ปี 2553-2557

บทคัดย่อ

วัสดุ LiFePO_4 เป็นวัสดุสำหรับใช้ทำขั้วไฟฟ้าแคโทดในแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออน ที่มีลักษณะโดดเด่น คือ มีต้นทุนวัตถุดิบที่ถูก ไม่เป็นพิษ มีความหนาแน่นสูง สามารถควบคุมอุณหภูมิได้ง่าย มีความปลอดภัย และมีความสามารถในการเก็บพลังงานไฟฟ้าได้สูง ในการวิจัยนี้ ได้สังเคราะห์วัสดุ LiFePO_4 ด้วยวิธี solid state reaction วิธี hydrothermal และวิธี electrospinning ให้ได้วัสดุที่มีขนาด และรูปร่างที่ต่างกัน และศึกษาโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค และสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของวัสดุนี้ ผลการศึกษาพบว่า การสังเคราะห์ด้วยวิธี solid state reaction ทำให้ได้ LiFePO_4 เฟสบริสุทธิ์ ขนาดอนุภาคเล็กในระดับนาโนเมตร และรูปร่างค่อนข้างกลม การสังเคราะห์ด้วยวิธี hydrothermal ทำให้ได้ LiFePO_4 เฟสบริสุทธิ์เช่นกัน แต่มีขนาดอนุภาคที่โตขึ้น และเป็นรูปเหลี่ยม แฉก และก้อนกลม ผสมกัน ขึ้นกับเงื่อนไขและตัวแปรในการสังเคราะห์ ส่วนการสังเคราะห์ด้วยวิธี electrospinning จะได้เส้นใยที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเล็กที่สุด ราว 200 นาโนเมตร และเป็น LiFePO_4 เฟสบริสุทธิ์ที่เป็นผลึกเดี่ยว (single crystals) โดยเมื่อนำวัสดุที่เตรียมจากทั้ง 3 วิธี มาประกอบเป็นขั้วไฟฟ้า พบว่า วัสดุที่สังเคราะห์วิธี solid state reaction มีความสามารถในการกักเก็บพลังงานที่อัตราการกระแสต่างๆ (rate capability) สูงสุด วัสดุที่เตรียมด้วยวิธี hydrothermal ตามด้วยการเผาแคลไซน์ มี rate capability ที่สูงกว่า วัสดุเส้นใยที่เตรียมด้วยวิธี electrospinning เล็กน้อย และวัสดุที่เตรียมด้วยวิธี hydrothermal โดยไม่ได้แคลไซน์ มี rate capability ต่ำที่สุด

คำหลัก: แบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออน, ขั้วไฟฟ้า, แคโทด, โอลิวิน, วัสดุนาโน

Project Code: MRG5380035

Project Title: Synthesis and electrochemical properties of energy storage electrodes for Li-ion batteries

Investigator: Nonglak Meethong, Khon Kaen University

E-mail Address: Nonmee@kku.ac.th

Abstract

LiFePO₄ material is a cathode electrode material for lithium ion batteries. The prominent characteristics of this material include cheap, safe, and non toxic raw material, highly durable, and ability to store high electrical energy. In this work, LiFePO₄ is synthesized by solid state reaction, hydrothermal, and electrospinning techniques to obtain materials with different shape and size. Crystal structure, microstructure, and electrochemical properties of this material are investigated. It is found that the solid state reaction gives pure phase LiFePO₄ particle having smallest size in the nanometer range and quite round. The hydrothermal method can produce phase purity LiFePO₄ as well. However, the particle size is larger than the materials synthesized by the solid state reaction method. The shape is also different, having a mixture of plate-like, rod, and rounded shapes depending on the synthesis conditions. The electrospinning method is used to produce fibers of LiFePO₄/C composite. Fibers with diameter of approximately 200 nm and length of as large as a few micron, is found to be pure phase LiFePO₄ single crystals. Electrochemical performance such as specific capacity and rate capability is investigated by the galvanostatic charge-discharge technique. The particles synthesized by solid state reaction show the highest performance in term of rate capability due to its nanometer size and round shape. While the particles synthesized by the hydrothermal method followed by calcinations give better rate capability than the fibers synthesized by the electrospinning method. The lowest rate capability material is the one synthesized by the hydrothermal method without calcinations process.

Keywords : Li-ion Batteries, Cathode, Olivines, Phase transformation

บทที่ 1 บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา

ความต้องการในการใช้พลังงานไฟฟ้าของโลกกำลังเพิ่มขึ้น ในขณะที่แหล่งพลังงาน จากฟอสซิลอย่างน้ำมัน และถ่านหิน ที่นำมาใช้ผลิตกระแสไฟฟ้าในปัจจุบันกำลังร่อยหรอลง และจะหมดไปในไม่ช้านี้ กอปรกับความต้องการในการใช้พลังงานจากแหล่งที่สะอาด และ ส่งผลกระทบต่อปัญหาสิ่งแวดล้อมน้อย (ปัญหาโลกร้อน) ทำให้นักวิจัยทั่วโลกจึงให้ความสนใจที่เสาะหาและพัฒนาแหล่งพลังงานใหม่ๆ เช่น พลังงานทดแทน โดยเฉพาะ พลังงานน้ำ พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานลม และ พลังงานความร้อนใต้พิภพ เพื่อมาใช้ทดแทนแหล่ง พลังงานจากฟอสซิลที่กำลังจะหมดไป สำหรับประเทศไทยมีโอกาพัฒนาพลังงานทดแทน ปริมาณมากจากทรัพยากรภายในประเทศ เพื่อนำมาใช้ประโยชน์ อย่างคุ้มค่าและยั่งยืน เนื่องจากที่ตั้งของภูมิประเทศที่เหมาะสมจึงสามารถใช้ประโยชน์จากแหล่งพลังงานที่มีอยู่ ตามธรรมชาติได้อย่างไม่มีวันหมดสิ้น ได้แก่ พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานน้ำ และพลังงาน ลม จากลม แต่ปัญหาหนึ่งที่สำคัญของพลังงานจากแหล่งทดแทนเหล่านี้ คือให้พลังงานไฟฟ้าที่ ได้ไม่สม่ำเสมอ และมีไม่ตลอดเวลา (ไม่มีแสงแดดในเวลากลางคืน และกระแสลมพัดไม่สม่ำเสมอระหว่างวัน เป็นต้น) แบตเตอรี่จึงเป็นหนึ่งในปัจจัยที่สำคัญที่สุดของการพัฒนา การใช้พลังงานไฟฟ้าจากแหล่งพลังงานเหล่านี้ จึงถือได้ว่าการพัฒนาแบตเตอรี่จะสามารถ เป็นปัจจัยสำคัญในหลายแนวทางพัฒนาอย่างยั่งยืนของประเทศไทยได้ แต่ในปัจจุบัน การพัฒนาในด้านดังกล่าวมีอุปสรรคและความท้าทายอย่างมาก เช่น การใช้เงินลงทุนที่สูงใน การเริ่มต้น รวมทั้งประเทศไทยยังขาดองค์ความรู้ทางเทคโนโลยีแบตเตอรี่ใหม่ที่มี ประสิทธิภาพสูง เช่น แบตเตอรี่ลิเทียมไอออน ที่เป็นที่ยอมรับอย่างกว้างขวางว่าน่าจะมี ศักยภาพดีสำหรับการใช้ประโยชน์ในงานด้านนี้ รวมถึงเป็นแหล่งพลังงานสำหรับยานยนต์ ไฟฟ้าในอนาคตอีกด้วย

การเลือกศึกษาและพัฒนาวัสดุสำหรับใช้ทำขั้วไฟฟ้าของแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน (ปัจจุบันมีรูปแบบที่สำคัญ 3 รูปแบบ คือ LiCoO_2 LiFePO_4 และ LiMn_2O_4) การเลือกหาวัสดุ ใหม่ๆ ที่มีคุณสมบัติที่ดีกว่า และ/หรือ ราคาถูกกว่าวัสดุที่ใช้อยู่เดิม โดยกรรมวิธีผลิตใหม่ๆ จึงมีความสำคัญมาก ประเทศไทยเรายังขาดผู้มีความรู้เชี่ยวชาญทางเทคโนโลยีแบตเตอรี่ ใหม่ ทำให้ผู้ประกอบการหรืออุตสาหกรรมในประเทศไทยทั้งผู้ผลิตและระบบการจัดการ แบตเตอรี่ไม่มีความเชื่อมั่นที่จะลงทุนการพัฒนาเทคโนโลยีแบตเตอรี่ใหม่ที่มีประสิทธิภาพสูง ส่งผลให้การพัฒนาที่เกี่ยวข้องตามมา เช่น การพัฒนารถขับเคลื่อน ด้วยพลังงานไฟฟ้า (รวมถึง Hybrid, Plug-in Hybrid, และ All-Electric Vehicles) และระบบกักเก็บพลังงาน หมุนเวียน (Stationary Battery) โดยเฉพาะพลังงานลมและแสงอาทิตย์ไม่พัฒนาเท่าเทียม กับการพัฒนาในต่างประเทศ

สาร LiMPO_4 (M เช่น Fe, Mn, Co, Ni) หรือสารประกอบลิเทียมโลหะทรานซิชันโอลิวิน เป็นสารที่มีความสำคัญเป็นอย่างยิ่ง และกำลังเป็นสารที่นักวิจัยทางวัสดุศาสตร์และไฟฟ้าเคมี ให้ความสนใจกันมากที่สุดสารหนึ่ง และคาดว่าสารนี้จะถูกนำมาใช้แทนสาร LiCoO_2 ที่เป็น วัสดุ cathode ที่ถูกใช้มากที่สุดใน Li-ion batteries ในปัจจุบัน ในไม่ช้า โดยเฉพาะในงานที่ ต้องการแบตเตอรี่ที่มีความปลอดภัยสูง เช่น ในอุตสาหกรรมรถยนต์ที่ขับเคลื่อนด้วย พลังงานไฟฟ้า แต่ใช้ว่าสารชนิดนี้จะไม่มีข้อด้อยเลย ในช่วงแรกๆ นักวิจัยไม่ค่อยสนใจ สารนี้ด้วยซ้ำ เพราะสารนี้มีความสามารถในการนำไฟฟ้าต่ำ (low electronic conductivity) และ การเคลื่อนที่ของ Li-ion ในขณะเกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสจาก LiFePO_4 เป็น FePO_4 ก็เกิดขึ้นช้ามาก ทำให้สารนี้ถูกเชื่อว่าจะไม่เหมาะกับการใช้

งานที่ต้องการกำลังไฟสูงๆ (high power or rate capability) อย่างในรถยนต์ อย่างไรก็ตาม นักวิจัยวัสดุศาสตร์และไฟฟ้าเคมี ได้พยายามแก้ปัญหาเหล่านี้ เช่น มีการโดปสารนี้ด้วยไอออนของธาตุที่มี valence จาก +2 ถึง +5 คือ Mg^{2+} , Al^{3+} , Zr^{4+} , Nb^{5+} (supervalent cations doping) และ ใช้วิธี carbon coating บน ผิวของอนุภาคผง เพื่อหวังจะเพิ่มความนำไฟฟ้า (ionic and electronic conductivity) ของ สารนี้มีการสังเคราะห์สารให้มีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร (particle size minimization) เพื่อช่วยลด diffusion length ในการเคลื่อนที่ของ Li-ion ขณะเปลี่ยนเฟส จนทำให้ สารนี้ สามารถใช้ในงานที่ต้องการกำลังไฟสูงๆได้ในระดับหนึ่ง จนกระทั่งนำไปสู่การ commercialize แบตเตอรี่ที่ทำจากวัสดุอนุภาคนาโนของ $LiMPO_4$ นี้ ในปี 2002 โดยบริษัท A123 Systems, Inc. ประเทศสหรัฐอเมริกา และอีกหลายบริษัททั่วโลกตามมา อย่างไรก็ตาม ที่มาหรือจุดกำเนิดในการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติไปในทางที่ดีขึ้นนี้ ก็ยังเป็นที่ยกเถียงกัน มากในหมู่นักวิจัยด้านแบตเตอรี่ และ อาจจะใช้เวลาอีกนานในการหาข้อสรุป

ในการดำเนินการโครงการนี้ ผู้วิจัยมุ่งหวังที่จะทำได้แนวทางในการสังเคราะห์ สารนี้ด้วยวิธีใหม่ๆ ซึ่งอาจมีคุณสมบัติทางไฟฟ้าเคมีที่ดีขึ้นด้วยเทคโนโลยีที่มีอยู่แล้วใน ประเทศไทย (ที่มหาวิทยาลัยขอนแก่น) หวังที่จะศึกษาเงื่อนไขการเตรียมวัสดุให้ได้ขนาด อนุภาคเล็กในระดับนาโนเมตร และที่มีรูปร่างอนุภาคต่างๆ (เส้นใย ทรงกลม หรือ plate-like) ตามที่ต้องการ เพื่อจะได้ศึกษาถึงผลกระทบของขนาดและรูปร่างของอนุภาคที่มีต่อ สมบัติทางไฟฟ้าเคมี ได้ข้อมูลอิทธิพลของ synthesis conditions ต่อสมบัติทางโครงสร้าง และไฟฟ้าเคมีของวัสดุที่ผลิตโดยวิธีต่างๆ ซึ่งข้อมูลเหล่านี้สามารถนำไปสู่แนวทางการศึกษา หรือการพัฒนาคุณสมบัติของวัสดุนี้ให้ดียิ่งขึ้น ข้อมูลเหล่านี้ยังสามารถนำไปสู่แนวทางการ ศึกษาหรือการพัฒนาวัสดุใหม่ๆ พร้อมทั้งหาวิธี optimize วัสดุที่ใช้ อยู่ในปัจจุบันได้ด้วย ซึ่งจะมีประโยชน์อย่างยิ่งในวงการวัสดุศาสตร์และการวิจัยแบตเตอรี่ รวมทั้ง เพื่อให้ประเทศไทยสามารถพัฒนาวัสดุสำหรับไปใช้ในการผลิตเชิงอุตสาหกรรมในประเทศ และสามารถ แข่งขันกับต่างประเทศได้ในอนาคต

1.2 วัตถุประสงค์

เพื่ออธิบายความสัมพันธ์ระหว่าง ขนาด รูปร่าง โครงสร้าง สมบัติทางไฟฟ้าเคมี ขณะเปลี่ยนเฟสซึ่งจะเป็นประโยชน์ในการอธิบายกลไกการเปลี่ยนเฟสขณะใช้งานของสารนี้ และสารที่ใช้เป็น ขั้วไฟฟ้าในแบตเตอรี่ชนิดอื่นๆที่มีโครงสร้างคล้ายคลึงกันได้

1.3 ระเบียบวิธีวิจัย

ในโครงการนี้จะทำการวิจัย 2 ปี โดยแบ่งการวิจัยออกเป็น 7 ส่วน ได้แก่

1. การสังเคราะห์วัสดุผง $LiFePO_4$ ด้วยวิธี solid-state reaction
2. การสังเคราะห์วัสดุผง $LiFePO_4$ ด้วยวิธี hydrothermal synthesis
3. การสังเคราะห์วัสดุเส้นใยนาโน ของ $LiFePO_4$ /คาร์บอน ด้วยวิธี electrospinning
4. การศึกษาลักษณะทางกายภาพและ ทางโครงสร้างของวัสดุที่เตรียมได้
5. การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าเคมี ของวัสดุผง และ เส้นใยของ $LiFePO_4$ /คาร์บอน
6. การศึกษาอิทธิพลวิธีการผลิตต่อโครงสร้างและสมบัติทางไฟฟ้าเคมี
7. การวิเคราะห์ข้อมูลการทดลอง และอธิบายความสัมพันธ์ระหว่าง โครงสร้าง วิธีการผลิต และ คุณสมบัติทางไฟฟ้าเคมี ของวัสดุ $LiMPO_4$

1.4 ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ

ปีที่ 1: Comparative Study of Lithium Transport Kinetics in Olivine Cathodes for Li-ion Batteries

ชื่อวารสารที่ตีพิมพ์ : Chemistry of Materials (Impact Factor 2010= 6.397)

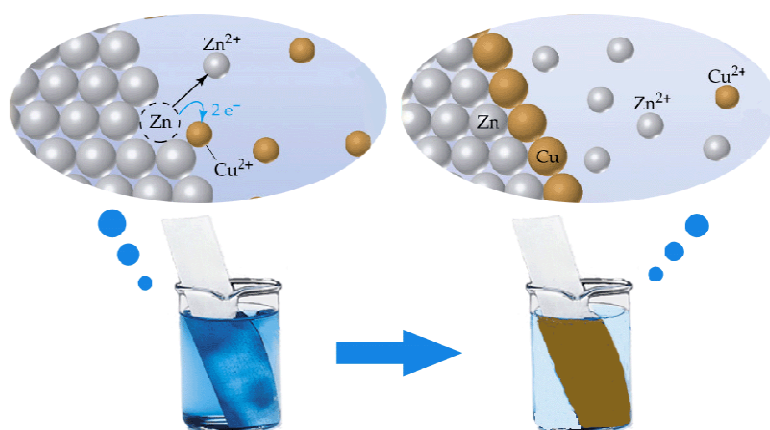
บทที่ 2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

ในรายงานบทนี้จะกล่าวถึงทฤษฎีพื้นฐานเกี่ยวกับปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี, แบตเตอรี่และแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออน หลักการทำงาน วัสดุที่ใช้ในแบตเตอรี่ชนิดนี้ และเทคนิคพื้นฐานที่ใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างและทดสอบสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของวัสดุที่ใช้ทำขั้วไฟฟ้า

2.1 ปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี

ปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นจากการที่อิเล็กตรอนจากสารหนึ่งสามารถถูกถ่ายโอนไปยังสารหนึ่งได้ โดยเมื่อมีการถ่ายโอนอิเล็กตรอนก็จะทำให้เกิดพลังงานไฟฟ้าควบคู่ไปกับการเกิดปฏิกิริยาเคมีนั้น ในทางกลับกัน แรงทางไฟฟ้าก็สามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมีได้โดยปฏิกิริยาที่มีการถ่ายโอนอิเล็กตรอนนี้ เรียกว่าปฏิกิริยารีดอกซ์ (Redox reaction) หรือปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน (Oxidation-Reduction Reaction)

ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation Reaction) คือปฏิกิริยาที่เกิดการเสียอิเล็กตรอนและปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction Reaction) คือปฏิกิริยาที่มีการรับอิเล็กตรอน โดยปฏิกิริยานี้ จะเกิดขึ้นพร้อมกัน แต่ที่ขั้วไฟฟ้าที่ต่างกัน ตัวอย่างของปฏิกิริยารีดอกซ์อย่างง่าย แสดงในภาพที่ 2.1



ภาพที่ 2.1 แสดงตัวอย่างการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ระหว่างโลหะสังกะสี (Zn) กับสารละลายทองแดง

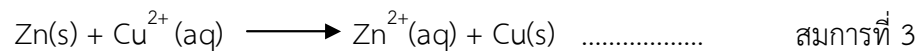
จากภาพนี้ จะเห็นว่า เมื่อนำแผ่นสังกะสีมาจุ่มในสารละลายทองแดง ที่มีไอออนของทองแดง (Cu^{2+}) กระจายตัวอยู่ สิ่งที่เกิดขึ้นทันทีเมื่อแผ่นสังกะสีสัมผัสกับสารละลายทองแดง คือ การถ่ายโอนอิเล็กตรอนระหว่างกัน โดยอิเล็กตรอนจะถูกถ่ายโอนจากสังกะสีไปยังสารละลายทองแดง ทำให้สังกะสีเปลี่ยนเป็นไอออนของสังกะสี (Zn^{2+}) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาออกซิเดชัน ส่งผลให้เกิดการพุกร่อนขึ้นที่แผ่นสังกะสี ปฏิกิริยานี้ สามารถเขียนเป็นสมการ Half reaction ได้ดังนี้



ในขณะเดียวกัน ไอออนของทองแดง (Cu^{2+}) ที่รับอิเล็กตรอนมาจากสังกะสีจะกลายเป็นโลหะทองแดง Cu ซึ่งเป็นปฏิกิริยารีดักชัน และทองแดงจะมาเกาะบนแผ่นสังกะสี ดังภาพที่ 2.1 ด้านขวา โดยเราสามารถเขียนปฏิกิริยา Half-reaction ได้ดังนี้



ปฏิกิริยารวมที่เกิดขึ้น คือ ปฏิกิริยารีดอกซ์ สามารถแสดงดังสมการที่ 3



เราจะเห็นว่า Zn เมื่อให้อิเล็กตรอนแล้ว จะมีเลขออกซิเดชันเพิ่มขึ้นจาก 0 เป็น +2 ดังนั้น ปฏิกิริยาออกซิเดชันจึงเป็นปฏิกิริยาที่มีการเพิ่มขึ้นของเลขออกซิเดชัน เรียก สารที่สูญเสียอิเล็กตรอนและมีเลขออกซิเดชันเพิ่มขึ้น (Zn) ว่า ตัวรีดิวซ์ (reducing agent) ในขณะที่ Cu^{2+} เมื่อรับอิเล็กตรอนแล้วมีเลขออกซิเดชันลดลงจาก +2 เป็น 0 ปฏิกิริยารีดักชัน จึงเป็นปฏิกิริยาที่มีการลดลงของเลขออกซิเดชัน เรียก สารที่รับอิเล็กตรอนและมีเลขออกซิเดชันลดลง (Cu^{2+}) ว่า ตัวออกซิไดซ์ (oxidizing agent)

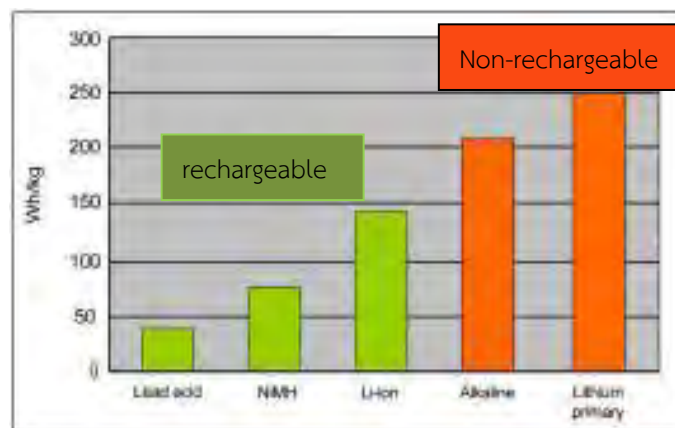
2.2 แบตเตอรี่ (Battery)

แบตเตอรี่ (Battery) คือ อุปกรณ์ที่ใช้กักเก็บพลังงาน โดยใช้ปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี ซึ่งสามารถเปลี่ยนปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นภายในวัสดุที่ใช้ทำขั้วไฟฟ้าให้เป็นพลังงานไฟฟ้าได้ [1] สามารถแบ่งออกเป็น 2 ประเภทใหญ่ๆ คือ

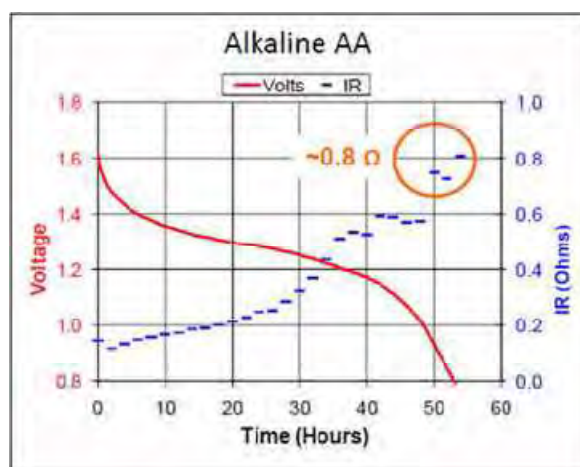
2.2.1 แบตเตอรี่ปฐมภูมิ (Primary battery) เป็นแบตเตอรี่ที่เมื่อผ่านการใช้แล้วไม่สามารถนำกลับมาชาร์จประจุเพื่อกลับมาใช้ใหม่ได้ หรือที่มักเรียกกันว่า “ถ่าน” มีอยู่หลายชนิด เช่น ถ่านอัลคาไลน์ เป็นต้น แบตเตอรี่แบบนี้มีหลายขนาด ใช้ในวิทยุ นาฬิกา เก็บพลังงานได้สูง อายุการใช้งานสูง แต่เมื่อถูกใช้หมดจะกลายเป็นขยะที่เป็นมลพิษ [1]

2.2.2 แบตเตอรี่ทุติยภูมิ (Secondary battery) เป็นแบตเตอรี่ที่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้โดยผ่านการอัดประจุใหม่ (Rechargeable) ซึ่งจะสามารถแบ่งแยกย่อยได้อีกตามสมบัติทางเคมี เช่นกลุ่มตะกั่ว-กรด(Lead-acid battery), กลุ่ม Nickel-metal hydride battery, Lithium-ion battery, Nickel-cadmium battery เป็นต้น

เมื่อเปรียบเทียบความสามารถในการเก็บกักพลังงานของแบตเตอรี่ชนิดต่างๆ โดย primary battery จะมีความสามารถในการกักเก็บพลังงานที่สูงกว่า secondary battery ดังแสดงในภาพที่ 2.2 ถึงแม้ primary battery จะมีการเก็บกักพลังงานสูงกว่า แต่ก็มีปัญหาที่เกิดโครงสร้างเดนไดรต์ของโลหะลิเทียมซึ่งทำให้เกิดการช็อตของกระแสในวงจรและมีความต้านทานภายในที่สูงขึ้นระหว่างการอัดประจุ (Charge process) ดังแสดงในภาพที่ 2.3



ภาพที่ 2.2 ภาพแสดงความสามารถในการกักเก็บพลังงานของแบตเตอรี่ชนิดprimary และ secondary batteries [2]



ภาพที่ 2.3 ภาพแสดงความต้านทานภายในระบบ primary battery ที่มีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นเมื่อเวลาผ่านไป [2]

Secondary battery สามารถแบ่งแยกย่อยได้อีกตามโครงสร้างทางเคมีของวัสดุที่นำมาใช้ทำขั้วแคโทด ซึ่งการมีโครงสร้างทางเคมีที่แตกต่างกันส่งผลให้มีความสามารถในการกักเก็บพลังงาน, ความต้านทานภายในระบบ, รอบการใช้งาน, การบำรุงรักษาและราคาที่จะแตกต่างกันด้วย โดยแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออน ถึงแม้จะมีความสามารถในการกักเก็บพลังงานที่สูง มีรอบการใช้งานที่ยาวนาน ไม่ต้องการการบำรุงรักษา แต่ก็มีความต้านทานภายในที่สูงและราคาที่สูงกว่าเมื่อเทียบกับ secondary battery ชนิดอื่นๆ ดังแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ตารางแสดงการเปรียบเทียบสมบัติของ secondary battery ชนิดต่างๆ
ดัดแปลงจาก [3]

	NiCd	NiMH	Lead-acid	Li-ion
1.Gravimetric energy density (Wh/kg)	45-80	60-120	30-50	110-160
2.Internal Resistance (mΩ)	100-200	200-300	<100	150-250
3.Cycle life (80%ของinitial capacity)	1,500	300-500	200-300	500-1,000
4.Fastcharge time(h)	1	2-4	8-16	2-4
5.Overcharge Tolerance	ปานกลาง	ต่ำ	สูง	ต่ำมาก
6.Cell voltage(V)	1.25	1.25	2	about 3.6
7.Operating Temperature (°C)	-40 ถึง 60	-20 ถึง 60	-20 ถึง 60	-20 ถึง 60
8.Maintenance requirement(วัน)	30-60	60-90	90-180	ไม่มี
9. ราคา(บาท)	1,500(7.2V)	1,800(7.2V)	750(6V)	3,000(7.2V)
10.cost per cycle (บาท)	1.2	3.6	3	4.2

2.3 แบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออน (Li-ion battery)

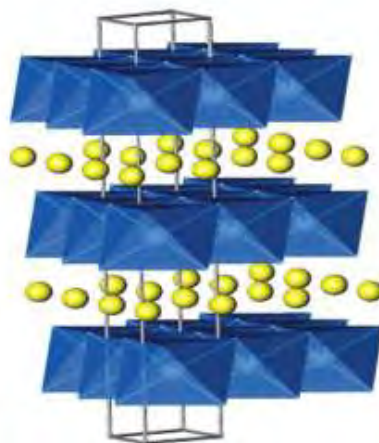
2.3.1 ลักษณะทั่วไปของแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออน

ลิเทียม (Lithium metal) เป็นโลหะที่มีน้ำหนักเบาที่สุดในบรรดาโลหะและมีศักย์ไฟฟ้าเคมีที่สูงมากจึงมี Specific Capacity สูงถึง 3,800 Ah/kg.

ลิเทียมไอออนแบตเตอรี่ เป็นอุปกรณ์ที่สามารถเก็บพลังงานเคมีและเปลี่ยนพลังงานงานเคมีให้เป็นพลังงานไฟฟ้าโดยสามารถนำพลังงานไฟฟ้าไปใช้ประโยชน์ในวงจรภายนอกได้ ซึ่งพลังงานไฟฟ้าจะได้จากปฏิกิริยารีดอกซ์ที่เกิดขึ้นเอง (Spontaneous reaction) ภายในแบตเตอรี่สารที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์จะไม่เกิดปฏิกิริยากันโดยตรง แต่จะถูกแยกออกเป็นครึ่งปฏิกิริยา คือ ปฏิกิริยาออกซิเดชัน และรีดักชันที่ขั้วแอโนดและแคโทดในแบตเตอรี่ ซึ่งจะทำให้เกิดกระแสอิเล็กตรอนไหลออกสู่วงจรภายนอก และเกิดการนำพลังงานไฟฟ้าไปใช้ประโยชน์ต่างๆได้

ในปี 1973 Titanium Sulfide (TiS_2) ได้ถูกใช้เป็นขั้วแคโทดและใช้โลหะเป็นขั้วแอโนดโดย Whittingham [4] โดยโครงสร้าง TiS_2 มี Specific capacity เท่ากับ 225mAh/g ระหว่างกระบวนการอัดประจุลิเทียมไอออนจะแทรกตัวในโครงสร้างระหว่างชั้นของ TiS_2 ดังแสดงในภาพที่

2.4



ภาพที่ 2.4 แสดงโครงสร้างเป็นลักษณะชั้น (Layered) ของ TiS_2 โดยไทเทเนียมจะอยู่ในช่องออก
 ตรีฮีดรอลของซัลเฟอร์ ส่วนไอออนสีเหลืองคือ ลิเทียมไอออนสามารถเคลื่อนที่ออกจาก
 โครงสร้างได้ 2 ทิศทาง

ในระหว่างปี 1980s มีการวิจัยและค้นพบว่า ระหว่างกระบวนการอัดประจุนั้นเกิดการเปลี่ยนแปลงขึ้นที่โลหะลิเทียม(ขั้วแอโนด) โดยลิเทียมจะมีลักษณะเป็นเดนไดรต์ และเกิดการขยายตัวขึ้นเรื่อยๆ จนสามารถทะลุผ่านแผ่นกั้นในแบตเตอรี่ และทำให้เกิดการช็อตของกระแสของโลหะลิเทียมขึ้นในวงจร ซึ่งจะก่อให้เกิดความร้อน และเมื่อความร้อนเพิ่มสูงมากขึ้น จะส่งผลทำให้โลหะลิเทียมหลอมเหลว ซึ่งเรียกปรากฏการณ์นี้ว่า “Venting with flame” ขึ้นในเซลล์แบตเตอรี่ จึงเป็นสาเหตุที่ทำให้มีการนำวัสดุประเภทคาร์บอนมาเป็นขั้วแอโนดแทน^[9] และเลือกใช้ลิเทียมไอออน (Li-ion) ถึงแม้ว่าจะมี Energy density ที่น้อยกว่าโลหะลิเทียมแต่ก็มีความปลอดภัยมากกว่า

ในปี 1991 Sony Corporation เป็นกลุ่มแรกที่นำ Li-ion battery มาจำหน่ายในเชิงพาณิชย์ ซึ่งในปัจจุบันนี้เทคโนโลยีได้ก้าวหน้าไปพร้อมกับการพัฒนาระบบแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออนและแบตเตอรี่ชนิดอื่นๆ เช่น Li-S battery และ Li/air Battery เป็นต้น โดยวัสดุที่นำมาใช้เป็นขั้วไฟฟ้าในแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออนในปัจจุบันมีหลากหลายชนิด ซึ่งแต่ละชนิดจะมีค่าความจุไฟฟ้า หรือ capacity ที่แตกต่างกันโดยวัสดุที่มี capacity และ voltage สูงจะมี energy density หรือความหนาแน่นพลังงานสูง [5] ซึ่งค่า energy density นี้ แสดงถึงความสามารถในการกักเก็บพลังงานของวัสดุ

ในปัจจุบันมีการพัฒนาและค้นหาวัดุดที่จะนำมาทำขั้วไฟฟ้าใน Battery โดยมีปัจจัยในการคำนึงถึง คือ^[8] specific energy, ระยะเวลาการใช้งาน (Cycle life), ประเภทของเครื่องใช้ไฟฟ้า (Load), ความปลอดภัย(Safety), การบำรุงรักษา (maintenance), ผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม (Environment friendly), ราคา (Cost), การกำจัด (Disposal)เพื่อที่จะนำมาต่อยอดในเชิงพาณิชย์ เช่น เทคโนโลยีโครงข่ายไฟฟ้าอัจฉริยะ (Smart-grid technology), รถยนต์ใช้ไฟฟ้า (EV car) เป็นต้น ซึ่งจะต้องใช้แบตเตอรี่ในการกักเก็บพลังงานที่มีประสิทธิภาพสูงเพื่อลดขนาดและน้ำหนัก เพื่อให้เหมาะกับการใช้งานในบริเวณที่มีพื้นที่จำกัด เป็นต้น

2.3.2 ข้อดีและข้อจำกัดของแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออน

แบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออนที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในปัจจุบันใช้ LiCoO_2 เป็นวัสดุที่ใช้ทำขั้วไฟฟ้าแคโทด เนื่องจากให้ voltage ที่สูงโดยใช้งานอยู่ในช่วงโวลต์ 2.5 ถึง 4.2 V ใช้ได้ในช่วงอุณหภูมิที่กว้าง, มีรอบการใช้งานที่ยาวนาน โดยการที่เราจะบอกว่าแบตเตอรี่นั้นดีหรือไม่นั้นจะพิจารณาจาก energy density มากกว่า Capacity ดังนั้น voltage จึงเป็นสิ่งที่พิจารณาเป็นลำดับต้นๆ โดยวัสดุที่ใช้ทำขั้วแคโทดที่ให้ voltage สูงจะให้ energy density ที่สูงด้วยเช่นกันโดยแบตเตอรี่ที่ใช้งานกันอยู่ทั่วไปมีช่วงการใช้งานที่เหมาะสมดังแสดงในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 แสดงช่วงคุณสมบัติที่เหมาะสมในการใช้งานของแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออน [6]

Characteristic	Performance range
1.Operational cell voltage	4.2 ถึง 2.5V
2.Specific energy	100ถึง 158 Wh/kg
3.Energy density	245ถึง 430 Wh/L
4.Rate capability	ปกติ : 1C, High rate : 25C
5.Cycle life	มากกว่า 5 ปี
6.Memory effect	ไม่มี
7.Power density	2,000 ถึง 3,000 W/L
8.Specific power	700 ถึง 1,300 W/kg

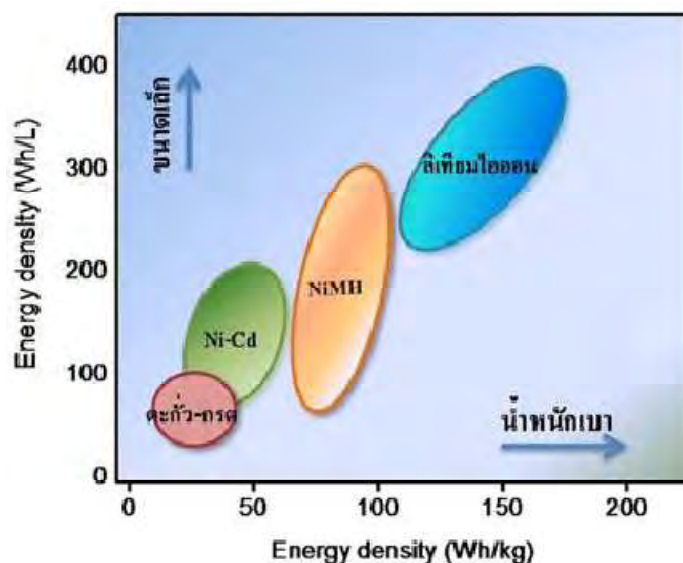
เมื่อเปรียบเทียบกับแบตเตอรี่ชนิดอื่น แบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออนมีข้อเด่นและข้อจำกัดโดยสรุป ดังนี้ คือ

1) มีความหนาแน่นของพลังงานสูง (High energy density) ลิเทียมไอออนแบตเตอรี่ ถือเป็นแบตเตอรี่ที่มีความสามารถในการเก็บพลังงานไฟฟ้ามากกว่าแบตเตอรี่ชนิดอื่น ทั้งในเชิงปริมาตร (Volumetric energy density) และเชิงมวล (Gravimetric energy density) โดยภาพที่ 2.5 แสดงความสามารถในการกักเก็บพลังงาน มีหน่วยเป็น วัตต์-ชั่วโมงต่อกิโลกรัม (Wh/kg) และวัตต์-ชั่วโมงต่อลิตร (Wh/L) ของแบตเตอรี่ชนิดต่างๆ คือ ชนิดตะกั่ว-กรด (Lead-acid) ,ชนิดนิกเกิลแคดเมียม (Ni-Cd), ชนิดนิกเกิลเมทัลไฮไดรด์ (NiMH) และชนิดลิเทียมไอออน (Li-ion) เราจะเห็นว่า เมื่อเทียบกับแบตเตอรี่ชนิดตะกั่ว-กรด ซึ่งมีการใช้งานอย่างกว้างขวาง ลิเทียมไอออนแบตเตอรี่สามารถเก็บพลังงานได้มากกว่าหลายเท่า [7]

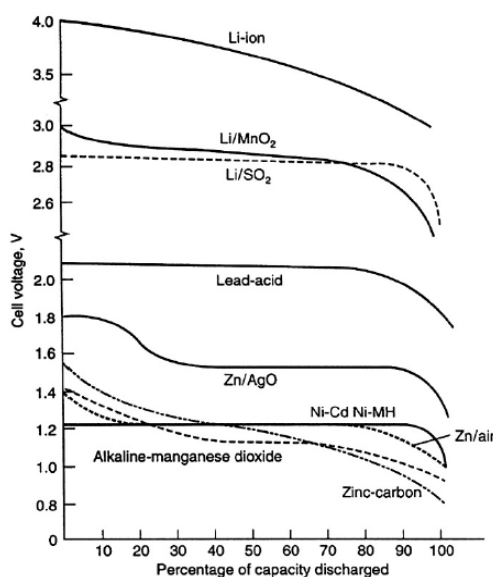
2) มีความต่างศักย์สูงกว่าแบตเตอรี่ทุติยภูมิชนิดอื่นๆ ประมาณ 2-3 เท่า ทำให้ลิเทียมไอออนแบตเตอรี่เป็นตัวเก็บพลังงานไฟฟ้าที่มีขนาดเล็ก และน้ำหนักเบา เหมาะที่จะนำไปประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์พกพาต่างๆ เช่น โทรศัพท์มือถือ อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ยุคใหม่ หรืออุปกรณ์ทางการแพทย์เคลื่อนที่ ดังแสดงในภาพที่ 2.6

3) มีอายุการใช้งานที่ยาวนาน ลิเทียมไอออนแบตเตอรี่ เป็นแบตเตอรี่ที่มีอายุการใช้งานที่ยาวนาน โดยสามารถอัดไฟใหม่ได้มากกว่า 1,200 รอบ

4) ปลอดภัยต่อสิ่งแวดล้อมมากกว่าแบตเตอรี่ชนิดอื่น เนื่องจากลิเทียมไอออนแบตเตอรี่ไม่มีการใช้โลหะหนัก เช่น ตะกั่ว และแคดเมียม ที่ก่อให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม ถึงแม้โลหะลิเทียมจะสามารถเข้าทำปฏิกิริยากับน้ำ และอากาศจนเกิดเป็นแก๊สไฮโดรเจน ซึ่งอาจก่อให้เกิดอันตรายได้ แต่ลิเทียมไอออนแบตเตอรี่ไม่มีโลหะลิเทียมเป็นส่วนประกอบ จึงไม่เกิดปัญหานี้



ภาพที่ 2.5 ความสามารถในการกักเก็บพลังงานมีหน่วยเป็น วัตต์-ชั่วโมงต่อกิโลกรัม (Wh/kg)และ วัตต์-ชั่วโมงต่อลิตร (Wh/L) แบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออนมีความสามารถในการเก็บพลังงานได้มากกว่าแบตเตอรี่ชนิดอื่นทั้ง ในเชิงปริมาตร(volumetric energy density) และเชิงมวล (gravimetric energy density) [7]



ภาพที่ 2.6 แสดงเปรียบเทียบความต่างศักย์ของแบตเตอรี่ชนิดต่างๆ จะเห็นว่าระหว่างลิเทียมไอออน แบตเตอรี่มีความต่างศักย์สูงกว่าแบตเตอรี่ชนิดอื่น[8]

อย่างไรก็ดี ถึงแม้ว่าในปัจจุบันแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออนถูกนำมาใช้ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ไม่ว่าจะเป็น โทรศัพท์เคลื่อนที่ คอมพิวเตอร์พกพา เนื่องจากมีความสามารถในการกักเก็บพลังงานที่สูงทำให้เหมาะที่จะใช้ในอุปกรณ์พกพาเนื่องจากไม่ต้องประจุไฟบ่อยและมีน้ำหนักเบาพกพาสะดวก แต่ข้อเสียของแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออนก็มีเช่นเดียวกัน เช่น ยังมีราคาที่สูง ไม่สามารถใช้งานที่อุณหภูมิสูงมากหรือต่ำมากได้ เป็นต้น ซึ่งแสดงในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 ตารางแสดงข้อดีและข้อจำกัดของลิเทียมไอออนแบตเตอรี่ [6]

ข้อดี	ข้อจำกัด
✓ ไม่ต้องบำรุงรักษา	✗ ราคาแพงค่อนข้างสูง
✓ มีรอบการใช้งานยาวนาน	✗ เสื่อมเสถียรภาพเมื่อใช้ที่อุณหภูมิสูง
✓ มี self-discharge rate ต่ำ	✗ ต้องการระบบที่ป้องกันเกี่ยวกับวงจรไฟฟ้า**
✓ มี energy density สูง	✗ ประสิทธิภาพลดลงเมื่อ overcharge
✓ มี power discharge capability สูง	
✓ มีค่าประสิทธิภาพในการชาร์จที่สูง (Coulombic efficiency*)	

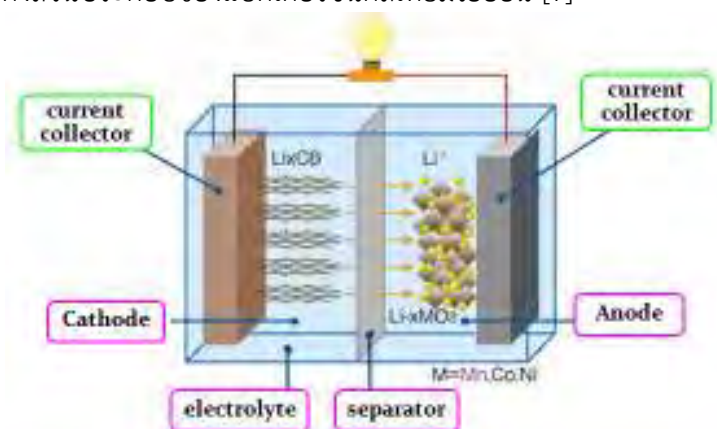
**จะต้องมีอุปกรณ์ที่ป้องกันการเกิด Over-discharge ,over charge และ over temperature อยู่ในแบตเตอรี่ด้วย

2.3.3 ส่วนประกอบของแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออน

ส่วนประกอบหลักของแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออน ประกอบด้วยส่วนที่สำคัญ 4 ส่วน คือ ขั้วไฟฟ้า, แผ่นกั้นในแบตเตอรี่, อิเล็กโทรไลต์ และตัวรับกระแส ซึ่งจะถูกรวมเป็นชั้นๆดังแสดงในภาพที่ 2.7 ม้วนจนแน่น และบรรจุเข้าไว้ในก้อนแบตเตอรี่ โดยหากพิจารณาถึง แต่ละส่วนในรายละเอียด จะสามารถแสดงได้ ดัง ภาพที่ 2.8

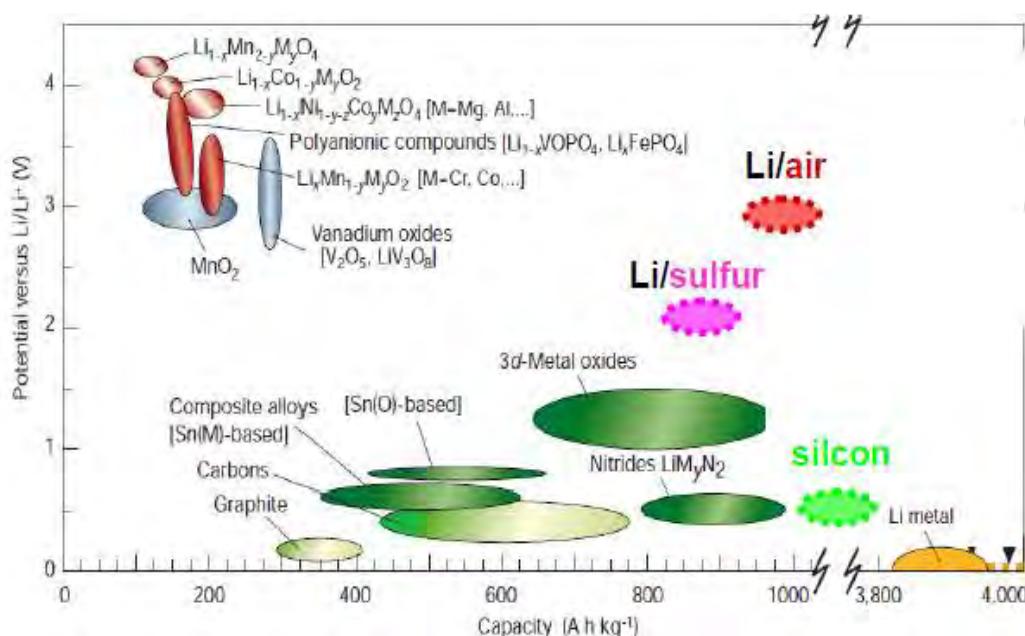


ภาพที่ 2.7 ภาพแสดงส่วนประกอบของแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออน [7]



ภาพที่ 2.8 รายละเอียดของส่วนประกอบที่สำคัญของแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออนคือ ขั้วไฟฟ้า (anode และ cathode), แผ่นกั้นในแบตเตอรี่ (separator), อิเล็กโทรไลต์ (electrolyte) และตัวรับกระแส current collector)

ส่วนที่ 1 ขั้วไฟฟ้า ประกอบด้วย ขั้วแคโทด (Cathode) และขั้วแอโนด โดยวัสดุที่นำมาใช้เป็นขั้วไฟฟ้าในแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออนในปัจจุบันก็มีหลากหลายชนิด ซึ่งแต่ละชนิดก็ให้ค่าความจุไฟฟ้า (Capacity) ที่แตกต่างกันโดยวัสดุที่มี Capacity และ Voltage สูงจะมี Energy density สูง ดังแสดงในภาพที่ 2.9



ภาพที่ 2.9 ภาพแสดง capacity ของวัสดุที่นำมาใช้ทำขั้วไฟฟ้าในแบตเตอรี่ได้ [4]

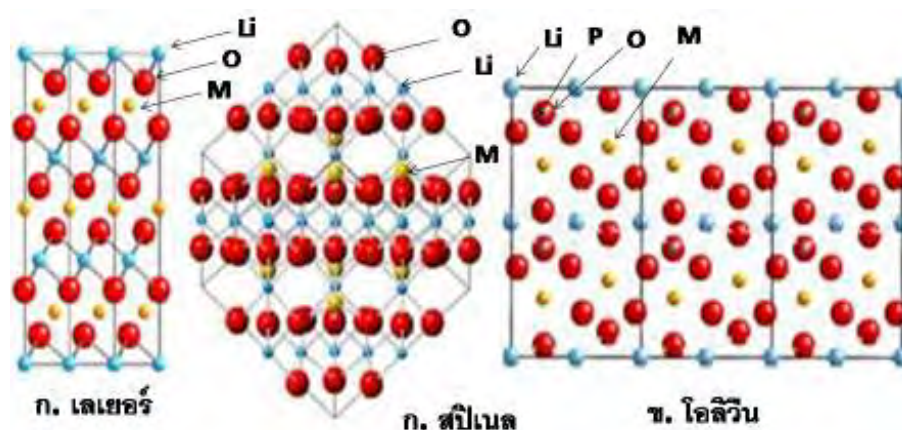
อย่างไรก็ดี วัสดุที่นิยมมาใช้เป็นขั้วแคโทด (cathode) ในปัจจุบัน ส่วนใหญ่เป็นสารประกอบออกไซด์ที่โครงสร้างต่างกัน ดังแสดงใน ภาพที่ 2.10 เช่น แบบชั้น แบบสปิเนล และแบบโอลิวิน

วัสดุประเภทเลเยอร์ เช่น LiNiO_2 ได้รับความสนใจนำมาใช้เป็นวัสดุสำหรับทำขั้วแคโทด เนื่องจากมันมีราคาถูก และค่อนข้างเป็นพิษน้อยกว่าวัสดุ LiCoO_2 รวมถึงให้ความหนาแน่นพลังงานสูงกว่าวัสดุ LiCoO_2 แต่วัสดุ LiNiO_2 จะเกิดการสูญเสียออกซิเจนในช่วงความต่างศักย์สูง ทำให้ชั้นของโครงสร้างเกิดการเสียหายและเกิดปัญหาด้านความปลอดภัย เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาคายความร้อนกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ วัสดุที่ใช้สำหรับทำขั้วแคโทดในลิเทียมไอออนแบตเตอรี่ที่ร้อยละ 90 คือวัสดุ LiCoO_2 ซึ่งจะใช้ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์แบบพกพา ถึงแม้โคบอลต์จะเป็นธาตุที่มีปริมาณน้อย ราคาสูง และไม่ปลอดภัย แต่มันก็มีความเสถียรทางความร้อนมากกว่า LiNiO_2 และมันยังให้ความหนาแน่นพลังงานมากกว่าวัสดุประเภทสปิเนล และโอลิวิน

สำหรับวัสดุประเภทสปิเนล เช่น LiMn_2O_4 จะถูกใช้เป็นวัสดุสำหรับทำขั้วแคโทด ในแบตเตอรี่ที่ต้องการความปลอดภัยสูงและใช้วัสดุในปริมาณมาก เช่น แบตเตอรี่สำหรับรถยนต์พลังงานไฟฟ้า และแบตเตอรี่สำหรับเก็บพลังงานไฟฟ้า จากแหล่งพลังงานหมุนเวียน เพราะวัสดุประเภทนี้มีความปลอดภัยสูงกว่า LiCoO_2 (เนื่องจากใช้แมงกานีสเป็นธาตุหลักแทนโคบอลต์) ทั้งยังมีราคาที่ถูกลงและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมด้วย แต่อย่างไรก็ตาม วัสดุเหล่านี้ก็ยังมีปัญหาเรื่องโครงสร้างที่ซับซ้อนและไม่เสถียรเมื่อนำไปใช้งานที่อุณหภูมิสูงเกินกว่า 50 องศาเซลเซียส

วัสดุประเภทโอลิวิน LiFePO_4 ถือเป็นวัสดุที่กำลังได้รับความสนใจมากที่สุด ในอุตสาหกรรมแบตเตอรี่ เพราะมีราคาถูก เนื่องจากเหล็กเป็นธาตุที่หาง่าย มีปริมาณมาก และราคาถูกกว่าโคบอลต์ค่อนข้างมาก และที่สำคัญยังเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม มีความเสถียรที่อุณหภูมิสูง จึงเหมาะสำหรับ

แบตเตอรี่ ที่ใช้ในอุปกรณ์ที่มีความปลอดภัยสูง เช่น รถยนต์พลังงานไฟฟ้า วัสดุนี้เป็นวัสดุที่ผู้วิจัยมีความสนใจ และเลือกที่จะทำการศึกษาในงานวิจัยนี้



ภาพที่ 2.10 โครงสร้างอะตอมของวัสดุสำหรับทำขั้วแคโทด ประกอบด้วย 3 ประเภทใหญ่ๆ (ก)

ประเภทเลเยอร์ (Layered structure: LiMO_2) เช่น LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiCo}_{1/3}$

$\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (ข) ประเภทสปิเนล (Spinel structure: LiM_2O_4) เช่น LiMn_2O_4 และ

(ค) ประเภทโอลิวีน (Olivine structure: LiMPO_4) เช่น LiMnPO_4 , LiFePO_4 [7]

สำหรับขั้วแอโนด (anode) นิยมใช้สารประกอบคาร์บอน ซึ่งเริ่มใช้ครั้งแรกในเชิงพาณิชย์ เพื่อแทนโลหะลิเทียมซึ่งกลุ่มบริษัทโซนี่เป็นกลุ่มแรกที่นำมาใช้ในระหว่างกระบวนการอัดประจุ (Charge process) ลิเทียมไอออนจะเคลื่อนที่จากขั้วแคโทด (Cathode) มาแทรกตัวอยู่ระหว่างโครงสร้างของชั้นของแกรไฟต์ (Graphite) ซึ่งลิเทียมไอออนหนึ่งตัวจะรวมกันกับคาร์บอน 6 ตัวเกิดเป็นสารประกอบ LiC_6 โดยสารประกอบ Li_xC_6 มีความปลอดภัยสูงกว่าการใช้โลหะลิเทียมในการทำขั้วไฟฟ้าโดยตรง

ส่วนที่ 2 แผ่นกั้นในแบตเตอรี่ (separator) เป็นส่วนที่ป้องกันไม่ให้ขั้วแคโทดสัมผัสกับขั้วแอโนดจนเกิดการลัดวงจรของกระแส โดยสมบัติที่ดีของแผ่นกั้นในแบตเตอรี่มีดังนี้ ^[12] มีความแข็งแรงสูง, มีความคงรูป, ไม่หดตัว, ขนาดของรูพรุนควรมีขนาดเล็กกว่า 1 ไมครอน, ไม่เกิดอันตรกิริยากันระหว่างอิเล็กโทรไลต์กับวัสดุที่ใช้ทำขั้วไฟฟ้า ยกตัวอย่าง เช่น polypropylene (PP) เป็นต้น

ส่วนที่ 3 อิเล็กโทรไลต์ (electrolyte) เป็นสารละลายที่มีเกลือของลิเทียมผสมอยู่เป็นตัวนำที่ยอมให้ไอออนไหลผ่านแต่ไม่ยอมให้อิเล็กตรอนไหลผ่านจึงเป็นตัวนำไอออนที่ดีแต่เป็นตัวนำอิเล็กตรอนที่แย่ สมบัติตัวทำละลาย (Solvent) และเกลือ (Salt) ที่เหมาะสมนำไปใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์ คือ ตัวทำละลายที่มีสมบัติเหมาะสมที่จะนำไปใช้เป็นตัวทำละลายที่ดี [8,9] จะต้องมีความคงที่ไดอิเล็กทริกสูง (High dielectric constant), มีความหนืดต่ำ (low viscosity), มีจุดหลอมเหลวที่ต่ำ (low melting point), มีจุดเดือดที่สูง (high boiling point) จากสมบัติที่กล่าวมา โพรพิลีนคาร์บอนเนต (PC) เหมาะสมที่สุดที่จะนำไปใช้ ซึ่งจากตารางที่ 2.4 แสดงให้เห็นว่า โพรพิลีนคาร์บอนเนตมีจุดเดือดสูงที่สุดและมีจุดหลอมเหลวที่ต่ำที่สุด และมีความคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูงด้วย สำหรับสมบัติของเกลือที่เหมาะสมจะนำไปใช้เป็นตัวนำไฟฟ้าสูง (High conductivity), Oxidative/reductive stability สูง และ Thermal stability สูง ซึ่งจากตารางที่ 2.5 แสดงให้เห็นว่า

LiPF_6 ได้รับความนิยมในการเลือกใช้เนื่องจาก มีความปลอดภัยและมีค่าการนำไฟฟ้าที่สูงเมื่อละลายอยู่ในโพรพิลีนคาร์บอเนต (PC)

ตารางที่ 2.4 แสดงสมบัติของตัวทำละลายชนิดต่างๆ [8,9]

Solvent	Structure	M. Wt	$T_m/^\circ\text{C}$	$T_b/^\circ\text{C}$	η/cP 25 $^\circ\text{C}$	ϵ 25 $^\circ\text{C}$	Dipole Moment/debye
EC		88	36.4	248	1.90, (40 $^\circ\text{C}$)	89.78	4.61
PC		102	-48.8	242	2.53	64.92	4.81
BC		116	-53	240	3.2	53	
γ BL		86	-43.5	204	1.73	39	4.23
γ VL		100	-31	208	2.0	34	4.29
NMO		101	15	270	2.5	78	4.52
DMC		90	4.6	91	0.59 (20 $^\circ\text{C}$)	3.107	0.76
DEC		118	-74.3 ^a	126	0.75	2.805	0.96

ตารางที่ 2.5 แสดงสมบัติของสารประกอบเกลือชนิดต่างๆ[8,9]

Salt	Structure	M. Wt	$T_m/^\circ\text{C}$	$T_{\text{decomp.}}/^\circ\text{C}$ in solution	Al- corrosion	σ/mScm^{-1} (1.0 M, 25 $^\circ\text{C}$) in PC	σ/mScm^{-1} in EC/DMC
LiBF_4		93.9	293 (d)	> 100	N	3.4 ^a	4.9 ^c
LiPF_6		151.9	200 (d)	~ 80 (EC/DMC)	N	5.8 ^a	10.7 ^d
LiAsF_6		195.9	340	> 100	N	5.7 ^a	11.1 ^c
LiClO_4		106.4	236	>100	N	5.6 ^a	8.4 ^d

ส่วนที่ 4 ตัวรับกระแส (current collector) หรือโลหะตัวนำที่ทำหน้าที่ให้อิเล็กตรอนไหลผ่านออกสู่วงจรภายนอก และเกิดการนำพลังงานไฟฟ้าไปใช้ โดยส่วนใหญ่ มักจะใช้ Al foil สำหรับขั้วแคโทดและ Cu foil สำหรับขั้วแอโนด เป็นต้น

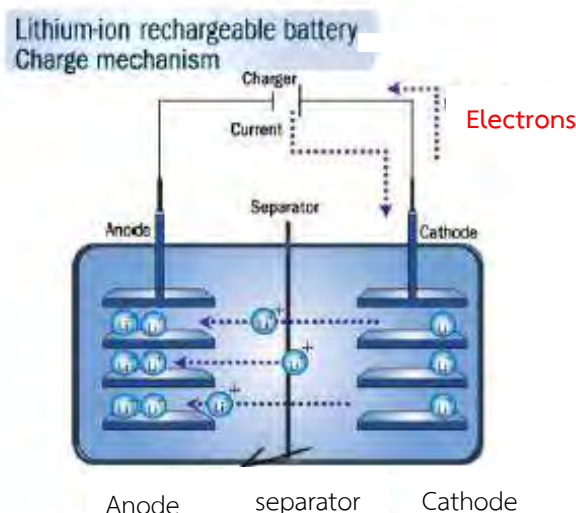
2.3.4 หลักการทำงานของแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออน

แบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออนทำงานโดยอาศัยหลักการทางไฟฟ้าเคมี ซึ่งแบ่งออกเป็นสองกระบวนการ ดังนี้

1. กระบวนการอัดประจุ (Charge process) [7]

พลังงานไฟฟ้าที่เราประจุไฟเข้าไปทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมีภายในแบตเตอรี่ ซึ่งจะทำการลิเทียมไอออนไหลออกจากโครงสร้างของวัสดุที่ใช้ทำขั้วแคโทด(เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ขั้วแคโทด)ผ่านอิเล็กโทรไลต์ ผ่านกั้นแบตเตอรี่และเข้าไปสอดตัว (intercalate) อยู่ในโครงสร้างของวัสดุที่ใช้ทำ

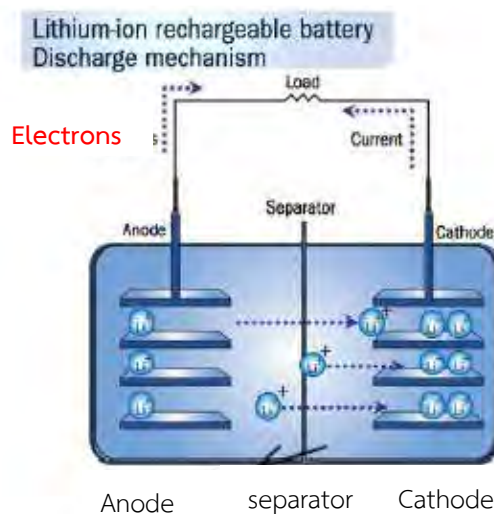
ขั้วแอโนด(เกิดปฏิกิริยารีดักชันที่ขั้วแอโนด) ในขณะที่ขั้วแคโทดก็จะต้องไหลจากขั้วแคโทดไปสู่ขั้ว แอโนดเพื่อให้เกิดความสมดุลของประจุ (charge balance) โดยผ่านทางวงจรไฟฟ้าภายนอก ดังแสดงภาพที่ 2.10



ภาพที่ 2.10 กระบวนการอัดประจุ (Charge process) ของแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออน
รูปภาพค้นจาก <http://www.electronics.howstuffwork.com/>

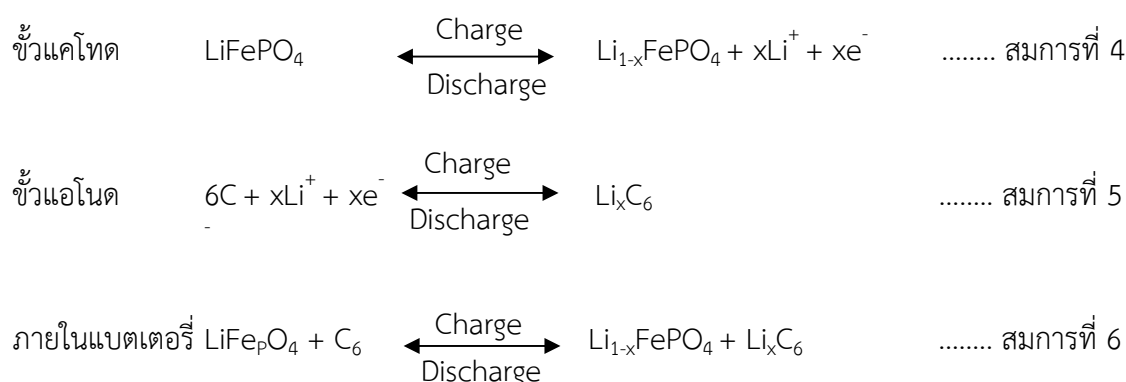
2. ภาระใช้งาน(Discharge process) [7]

ปฏิกิริยาเคมีในแบตเตอรี่สามารถเกิดขึ้นได้เอง (spontaneous reaction) โดยลิเทียมไอออนที่เราบังคับ(ตอนที่ประจุไฟ)ให้ไหลออกจากโครงสร้างของวัสดุที่ใช้ทำขั้ว แคโทดและไปแทรกตัวอยู่ที่ขั้วแอโนดนั้นจะไหลออกจากโครงสร้างของวัสดุที่ใช้ทำขั้วแอโนด และกลับเข้าไปอยู่ในโครงสร้างของวัสดุที่ใช้ทำขั้วแคโทดตามเดิม ทำให้ระบบมีสภาพเสถียรอีกครั้ง พร้อมกับให้อิเล็กตรอนผ่านวงจรไฟฟ้า (โดยที่อิเล็กตรอนจะไหลผ่านตัวรับกระแส) และให้พลังงานไฟฟ้าออกมาเมื่อใดก็ตามที่ลิเทียมไอออนไหลกลับไปทีเดิมหมดปฏิกิริยาก็จะสิ้นสุด(ถ่านหมดนั่นเอง) หากต้องการนำแบตเตอรี่ไปใช้ใหม่อีกต้องประจุไฟอีกครั้งและเกิดเป็นเช่นนี้ต่อเนื่องไปจนกว่าแบตเตอรี่จะหมดอายุการใช้งาน ดังแสดงในภาพที่ 2.11



ภาพที่ 2.11 กระบวนการคายประจุ (Discharge process) ของแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออน
รูปภาพค้นจาก <http://www.electronics.howstuffwork.com/>

สมการเคมีของปฏิกิริยาในกระบวนการอัดประจุ (Charge process) และกระบวนการใช้งาน (Discharge process) ของขั้วไฟฟ้า สามารถอธิบายได้ ดังสมการที่ 4-6 ว่า ในระหว่างกระบวนการอัดประจุที่ขั้วไฟฟ้าแคโทด (positive) จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยลิเทียมจะเคลื่อนที่ออกจากโครงสร้างขั้วแคโทดพร้อมกับอิเล็กตรอนเพื่อให้เกิดสมดุลทางประจุ โดยจากสมการจะเห็นว่าจำนวนลิเทียมไอออนที่หลุดออกมาจากโครงสร้างจะเท่ากับจำนวนอิเล็กตรอนที่หลุดออกมด้วยเช่นกัน ดังนั้น ที่ขั้วแอโนดจะเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (รับเอาลิเทียมไอออนและอิเล็กตรอนจากขั้วแคโทดเกิดเป็นโครงสร้าง Li_xC_6) และในระหว่างกระบวนการใช้งาน ที่ขั้วแคโทดจะเกิดปฏิกิริยารีดักชัน ซึ่งสัมพันธ์กับการเคลื่อนที่ของลิเทียมไอออนและอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่กลับมาและกลับเป็นโครงสร้างตามเดิม ส่วนที่ขั้วแอโนด จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (กลับเป็นโครงสร้าง C ดังเดิม)



2.4 วัสดุประเภทโอลิวีน

ในปี 1996 ทีมมหาวิทยาลัย Texas นำโดยทีมวิจัยของ John Goodenough [10] ได้ใช้สารประกอบฟอสเฟต (PO_4) ซึ่งเป็นสารประเภท Polyanions (โมเลกุลหรือโครงสร้างทางเคมีที่ประจุลบหลายตำแหน่ง) มาใช้ทำขั้วไฟฟ้าในแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนซึ่งให้ประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมีสูง โดยโครงสร้าง LiFePO_4 หรือเรียกว่า LFP จัดอยู่ในประเภทของโครงสร้าง olivine (LiMPO_4 โดย M คือ Fe, Co, Mn, Ni) โดยในปี 2002 ทีมวิจัยของ Yet-Ming Chiang จาก MIT [11] ได้ทำการเจือด้วยไอออน Zr, Al และ Nb เพื่อช่วยในเรื่องของการนำไฟฟ้าทำให้วัสดุมีสมบัติทางไฟฟ้าเคมีดีขึ้น ดังนั้นจึงมีทีมนักวิจัยพยายามพัฒนาโครงสร้างนี้เพื่อนำไปประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์ใช้ไฟฟ้าและรถใช้ไฟฟ้า [12-20] เนื่องจากมีความปลอดภัยและราคาถูกกว่า LiCoO_2 แต่อย่างไรก็ตามโครงสร้างนี้ก็ยังมีความ energy density ต่ำเมื่อเทียบกับ LiCoO_2

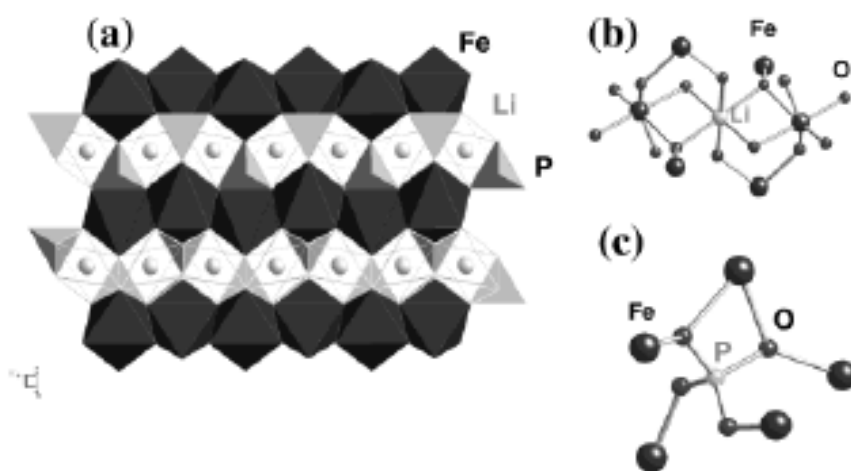
โดยสมบัติพื้นฐานของ LiFePO_4 อยู่ใน space group Pmnb และมีโครงสร้างแบบโอลิวีน ดังแสดงในตารางที่ 2.6

ตารางที่ 2.6 แสดงสมบัติของโครงสร้าง LiFePO_4 [10]

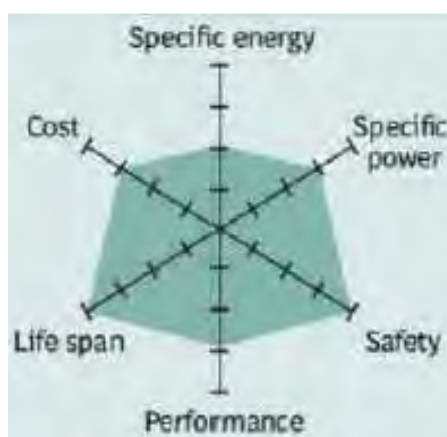
	Space group	Crystal structure	Theoretical capacity	Open-circuit voltage
LiFePO_4	Pmnb	Olivine	170 mAh/g	3.45 V

โครงสร้างของ LiFePO_4 ซึ่งมีโครงสร้างแบบ 1 มิติทำให้ลิเทียมแพร่ออกมาจากโครงสร้างได้ 1 มิติ ทำให้มี Specific power ไม่สูง โดยสูตรทางเคมีของโครงสร้าง LiFePO_4 โดยธาตุในสารประกอบ มีเลขออกซิเดชัน(Oxidation state) ดังนี้ Li มีเลขออกซิเดชัน คือ +1, Fe มีเลขออกซิเดชันคือ +2 และ PO_4 มีประจุรวมเท่ากับ คือ -3 โดยอะตอมของ Fe และ Li จะถูกออกซิเจนอะตอมล้อมรอบทั้งหมด 6 อะตอม (Fe และ Li อยู่ในช่อง ออกตะฮีดรอลโครงสร้าง FeO_6 , LiO_6) ดังแสดงใน ภาพที่ 2.12 และเนื่องจากโครงสร้างฟอสเฟตเป็นโครงสร้างที่มีความเสถียร จึงทำให้ LiFePO_4 นั้นมีความเสถียรที่อุณหภูมิสูง และมีรอบการใช้งานที่สูง(excellent cycling performance) [10]

นอกจากนี้ Fe ยังมีราคาถูกและมีความปลอดภัยสูง ซึ่งคุณสมบัติโดยรวมของ LiFePO_4 แสดงในภาพที่ 2.13



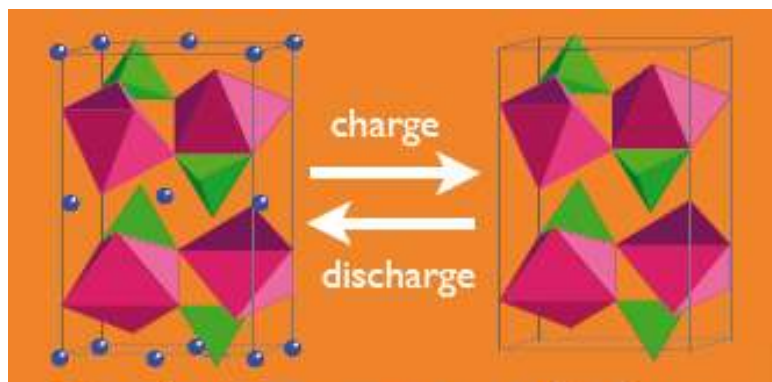
ภาพที่ 2.12 ภาพโครงสร้างของ LiFePO_4 [10] โดยลิเทียมไอออนเคลื่อนที่ออกมาจากโครงสร้างได้เพียง 1 ทิศทาง



ภาพที่ 2.13 แสดงสมบัติโดยรวมของโครงสร้าง LiFePO_4 [2]

โดยในกระบวนการอัดประจุ(charge process)และในกระบวนการใช้งานสามารถเขียนเป็นสมการเคมีได้ดังนี้ $\text{LiFe(II)PO}_4 \longleftrightarrow \text{Fe(III)PO}_4 + \text{Li} + \text{e}^-$ ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่าในกระบวนการ

ประจุไฟ ลิเทียมไอออนจะเคลื่อนที่ออกจากโครงสร้างและจะเปลี่ยนจาก LiFePO_4 เป็น FePO_4 (เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ขั้วแคโทดและที่ขั้วแอโนดเกิดปฏิกิริยารีดักชัน) ซึ่งทั้งสองโครงสร้างนี้มีโครงสร้างเดียวกันในระหว่างกระบวนการประจุไฟจะทำให้ค่า Lattice volume ลดลง ส่วนในกระบวนการใช้งานก็เป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับกันคือที่ขั้วแคโทดจะเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (ลิเทียมไอออนเคลื่อนที่กลับมาฟอร์มเป็น LiFePO_4 ดังเดิม) ดังแสดงในภาพที่ 2.14



ภาพที่ 2.14 แสดงโครงสร้าง LiFePO_4 ระหว่างกระบวนการ Charge/discharge process [21]

ถึงแม้ว่าโอลิวิน LiFePO_4 จะมีความสามารถในการเก็บพลังงานได้น้อยกว่าทั้งสปีเนลและเลเยอร์ออกไซด์เล็กน้อย แต่ก็ถือเป็นวัสดุที่กำลังได้รับความสนใจมากที่สุดในอุตสาหกรรมแบตเตอรี่ เพราะมีราคาถูก เนื่องจากธาตุหลักหาง่ายและราคาถูกกว่าโคบอลต์มาก อีกทั้งยังเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม มีความเสถียรมากที่อุณหภูมิสูง และมีความปลอดภัยสูง ดังแสดงในตารางที่ 2.7 วัสดุโอลิวิน LiFePO_4 เหมาะสำหรับการใช้งานในอุปกรณ์ที่ต้องการความปลอดภัยสูง เช่น สำหรับรถยนต์พลังงานไฟฟ้า หรือต้องการวัสดุปริมาณมากแต่ราคาไม่แพง เช่น สำหรับเก็บพลังงานไฟฟ้าจากแหล่งพลังงานหมุนเวียน สำหรับเพิ่มเสถียรภาพให้ระบบส่งจ่ายไฟฟ้า เป็นต้น

ตารางที่ 2.7 ข้อดีและข้อจำกัดของโครงสร้าง LiFePO_4 [21]

ข้อดี	ข้อจำกัด
✓ มีรอบการใช้งานที่ยาวนาน	✗ โครงสร้างไม่นำไฟฟ้า
✓ ปลอดภัยและราคาถูก	✗ Specific energy ยังค่อนข้างต่ำ
✓ มี specific power สูง	
✓ เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม	
✓ มีเสถียรภาพที่อุณหภูมิสูง	

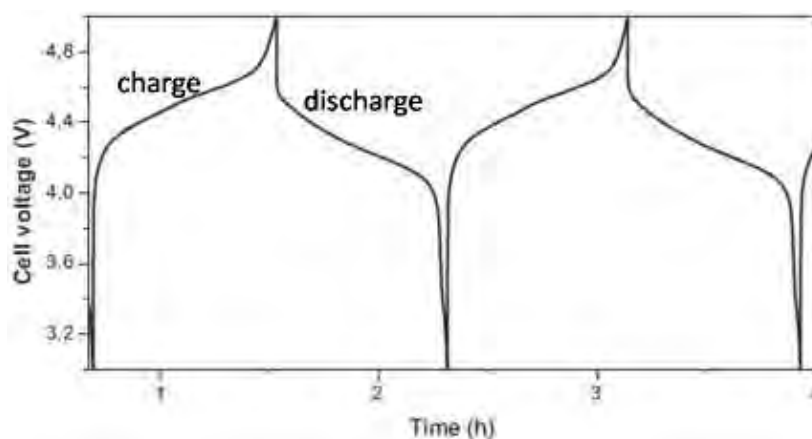
2.5 เทคนิคการทดสอบสมบัติทางไฟฟ้าเคมี (Electrochemical Techniques)

กระบวนการอัดประจุในแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออนก็คล้ายคลึงกับกระบวนการอัดประจุไฟในแบตเตอรี่ทั่วไปแต่แตกต่างกันที่แบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออนจะให้ช่วงความต่างศักย์ต่อเซลล์ที่สูงกว่าแบตเตอรี่ทั่วไป โดยในระบบแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออนในการใช้งานจะได้ที่ช่วงโวลต์ประมาณ 4.00-4.20 โวลต์ ต่อเซลล์ และคลาดเคลื่อนได้ไม่เกิน ± 0.05 โวลต์ ต่อเซลล์ ในโครงการวิจัยนี้จะใช้ช่วงความต่างศักย์ ระหว่าง 2.00 – 4.20 V และทำการทดสอบการอัดและคายประจุ และการทดสอบอัตราการประจุไฟ (rate capability) ของวัสดุที่เตรียมได้

2.5.1 การทดสอบการอัด-คายประจุ

ในการทดสอบสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของเซลล์ไฟฟ้าเคมีด้วยเทคนิคการอัด-คายประจุ (Galvanostatic cycling) คือการให้กระแสคงที่ (Constant current: I_c) แล้ววัดความต่างศักย์ (Potential: E) ที่เปลี่ยนไปจากการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ที่ขั้วไฟฟ้า ซึ่งใน ภาพที่ 2.15 จะแสดงรูปแบบโดยทั่วไปของความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์กับเวลาที่ให้กระแสแก่เซลล์ไฟฟ้าเคมี และยังสามารถหาความจุไฟฟ้า โดยความจุไฟฟ้า (Capacity: Q , mAh) ของเซลล์ไฟฟ้าเคมี สามารถคำนวณได้จากเวลาที่ให้กระแส I_c แก่เซลล์ไฟฟ้าเคมี ดังแสดงในสมการที่ 7

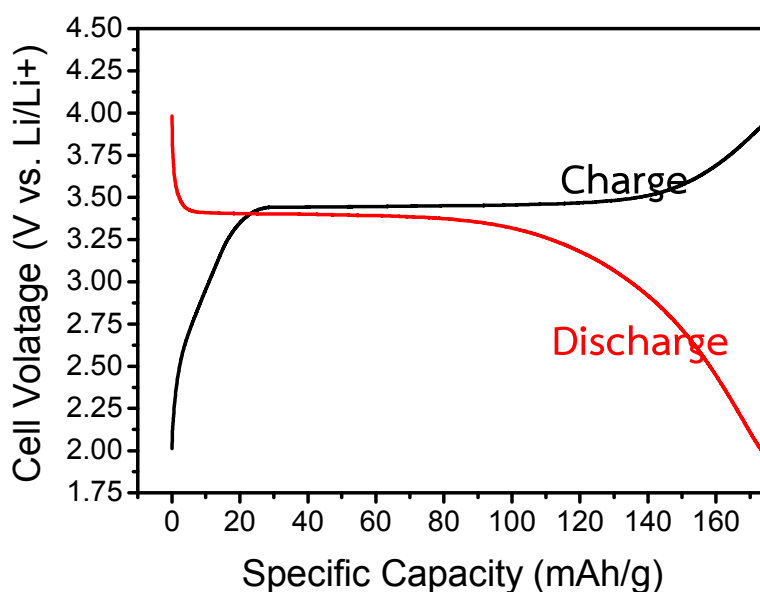
$$Q = I_c \Delta t \text{ or more general } Q = \int_0^t I_c(t) dt \quad \text{..... สมการที่ 7}$$



ภาพที่ 2.15 รูปแบบโดยทั่วไปของความสัมพัทธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้ากับเวลาที่ให้กระแสแก่เซลล์ไฟฟ้าเคมี

เพื่อเปรียบเทียบความจุไฟฟ้าของวัสดุต่างชนิดกันมีโครงสร้างต่างกัน ส่งผลให้มีความสามารถในการกักเก็บพลังงานต่างกัน เราจึงวัดความจุไฟฟ้าต่อหน่วยน้ำหนัก (Active mass: m_{active}) ของวัสดุที่ใช้ทำขั้วไฟฟ้า (Specific capacity: Q^{spec} , mAhg⁻¹) ดังแสดงในสมการที่ 8 และแสดงตัวอย่างผลของการวัดความจุไฟฟ้าต่อหน่วยน้ำหนักของวัสดุขั้วไฟฟ้าด้วยเทคนิค Galvanostatic cycling ในภาพที่ 2.16

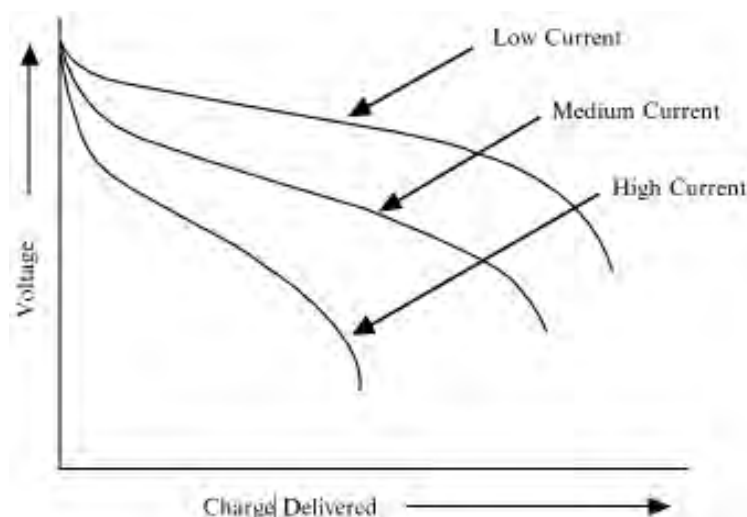
$$Q^{\text{spec}} = \frac{Q}{m_{\text{active}}} \quad \text{..... สมการที่ 8}$$



ภาพที่ 2.16 ตัวอย่างความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้ากับความจุไฟฟ้าจำเพาะของเซลล์ไฟฟ้าเคมี

2.5.2 การทดสอบอัตราการประจุไฟ (rate capability)

การทดสอบอัตราการประจุไฟ หรือการวัด rate capability คือ การทดสอบการประจุไฟที่อัตราการกระแส หรือ C-rate ต่างๆ ปกติจะเขียนอยู่ในรูป C/n โดยที่ n คือ เวลา (จำนวนชั่วโมง; nh) ที่ใช้ในการอัดประจุให้เต็มความจุไฟฟ้าของเซลล์ไฟฟ้าเคมี หรือคายประจุให้หมดความจุของเซลล์ไฟฟ้าเคมี (ลิเทียมไอออนไหลกลับไปหขั้วแคโทดตามเดิมหมด ปฏิกริยารีดอกซ์ที่ขั้วไฟฟ้าจึงสิ้นสุดลง) โดยจะขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของกระแส (Current density) ที่ใช้ในการประจุไฟ (I_c สำหรับการอัดประจุ และ $-I_c$ สำหรับการคายประจุ) ดังแสดงในภาพที่ 2.17



ภาพที่ 2.17 อิทธิพลของความหนาแน่นกระแส ต่อรูปแบบการคายประจุของเซลล์ไฟฟ้าเคมี เมื่อเพิ่มอัตราการประจุไฟให้สูงขึ้น (ให้ความหนาแน่นกระแสสูง) ความจุไฟฟ้าของเซลล์ไฟฟ้าเคมีจะลดลงความจุไฟฟ้าที่ลดลง ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับสัมประสิทธิ์การแพร่ของลิเทียมไอออนภายในโครงสร้างของวัสดุ ซึ่งวัสดุแต่ละชนิดก็จะมีค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของลิเทียมไอออนที่แตกต่างกัน

บทที่ 3 การทดลอง

การทดลองนี้ แบ่งขั้นตอนการดำเนินงานเป็น 5 ขั้นตอน คือ 1) การสังเคราะห์วัสดุผงด้วยวิธี solid state reaction 2) การสังเคราะห์วัสดุผงด้วยวิธี hydrothermal 3) การเตรียมเส้นใยด้วยวิธี Electrospinning 4) การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและโครงสร้างจุลภาค และ 5) การศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้า โดยมีรายละเอียดดังนี้

3.1 การสังเคราะห์วัสดุผงด้วยวิธี solid state reaction

ในการสังเคราะห์วัสดุผง LiFePO_4 ด้วยวิธี solid state reaction จะใช้สาร Li_2CO_3 (AlfarAesar, 99.0 %) $\text{C}_2\text{FeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich, 99.0 %) และ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (Sigma Aldrich, 98.0 %) โดยชั่งใส่ในขวดพลาสติกขนาด 250 ml โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ Li : Fe: P เท่ากับ 1.1:1 และ $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (Ajax Finechem Pty Ltd, 99 %) เป็นแหล่งของคาร์บอน จากนั้นใส่ลูกบดอะลูมินาขนาดประมาณ 5 mm ลงในขวดพลาสติกคิดเป็นปริมาตร 1/3 ของขวด เติมน้ำ นอลปริมาตร 150 ml ลงในขวดพลาสติก แล้วปิดฝาให้แน่นพันด้วยเทปพันอีกรอบ นำไปบดด้วยเครื่อง high speed ball milling ที่ความเร็วรอบประมาณ 350 รอบต่อนาที เป็นเวลา 1 วัน **ภาพที่ 3.1** แสดงภาพของเครื่อง high speed ball-mill ที่ประดิษฐ์ขึ้นเอง ณ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น



ภาพที่ 3.1 เครื่อง high speed ball milling ที่ประดิษฐ์ขึ้น ณ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

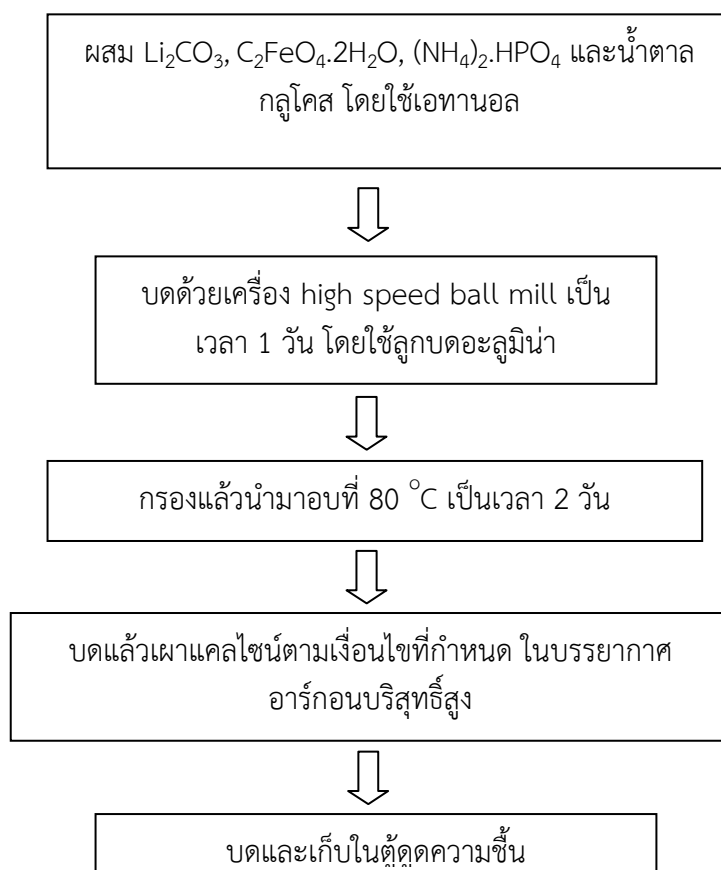
หลังจากขั้นตอนนี้ เรากรองเอาสารละลายไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 2 วัน แล้วนำสารที่ได้มาบดอีกครั้งด้วยโม่บดสาร สุดท้าย นำสารไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ ภายใต้บรรยากาศอาร์กอน เพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิแคลไซน์ต่อโครงสร้างทางจุลภาค เฟสองค์ประกอบ และสมบัติทางเคมีไฟฟ้าโดยมีทั้งหมด 6 เงื่อนไข ได้แก่

1. $350^\circ\text{C}/12$ ชั่วโมง ตามด้วย $450^\circ\text{C}/6$ ชั่วโมง
2. $350^\circ\text{C}/12$ ชั่วโมง ตามด้วย $500^\circ\text{C}/6$ ชั่วโมง
3. $350^\circ\text{C}/12$ ชั่วโมง ตามด้วย $600^\circ\text{C}/6$ ชั่วโมง
4. $350^\circ\text{C}/12$ ชั่วโมง ตามด้วย $700^\circ\text{C}/6$ ชั่วโมง
5. $350^\circ\text{C}/12$ ชั่วโมง ตามด้วย $800^\circ\text{C}/6$ ชั่วโมง
6. $350^\circ\text{C}/12$ ชั่วโมง ตามด้วย $900^\circ\text{C}/6$ ชั่วโมง

ภาพที่ 3.2 แสดงเตาเผาแบบท่อที่สามารถควบคุมบรรยากาศในการเผาได้ ที่ใช้ในการทดลองนี้ และ
ภาพที่ 3.3 แสดงขั้นตอนการสังเคราะห์สารด้วยวิธี solid state reaction โดยสรุป



ภาพที่ 3.2 เตาเผาภายใต้บรรยากาศอาร์กอน



ภาพที่ 3.3 การเตรียมวัสดุผง LiFePO_4 ด้วยวิธี solid state reaction

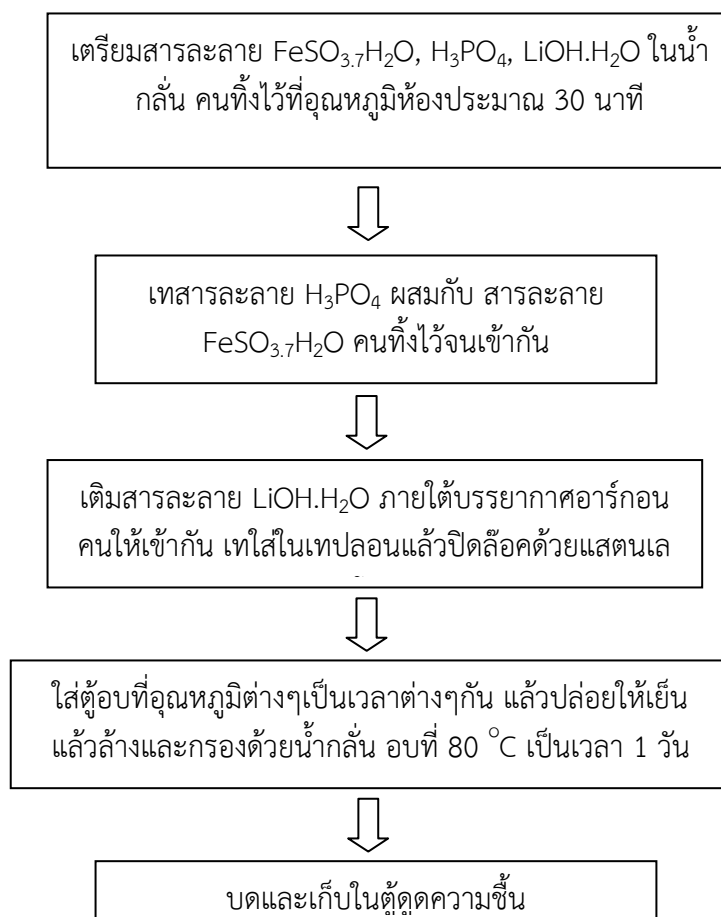
3.2 การสังเคราะห์วัสดุผงด้วยวิธี hydrothermal

ในการสังเคราะห์วัสดุผง LiFePO_4 ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลจะใช้เฟอร์รัสซัลเฟตเฮปตะไฮเดรต ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, QREC) กรดฟอสฟอริก (H_3PO_4 , UNIVAR) หรือกรดแอมโมเนียมฟอสเฟตไดเบสิก ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, SIGMA ALDRICH) และลิเทียมไฮดรอกไซด์โมโนไฮเดรต ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, SIGMA ALDRICH) และกลูโคสเป็นสารตั้งต้น โดยเริ่มจากการละลายเฟอร์รัสซัลเฟตเฮปตะไฮเดรต กรดฟอสฟอริกหรือกรดแอมโมเนียมฟอสเฟตไดเบสิกและลิเทียมไฮดรอกไซด์โมโนไฮเดรตในน้ำกลั่นแยกกันที่อุณหภูมิห้อง คนสารละลายทิ้งไว้ประมาณ 30 นาที จากนั้นนำสารละลายกรดฟอสฟอริกหรือกรดแอมโมเนียมฟอสเฟตไดเบสิกเทลงในสารละลายเฟอร์รัสซัลเฟตเฮปตะไฮเดรต คนจนเข้ากันแล้วเติมสารละลายลิเทียมไฮดรอกไซด์โมโนไฮเดรตภายใต้บรรยากาศอาร์กอนจนกระทั่งเกิดเป็นตะกอนสีขาวเนื้อเดียวกัน เทสารละลายทั้งหมดใส่ในเทปลอน ปิดล๊อคด้วยสแตนเลสสตีลเคลฟ แล้วนำไปอบในตู้อบที่อุณหภูมิต่างๆเป็นเวลาต่างๆกัน หลังจากนั้นนำออกจากตู้อบแล้วปล่อยให้เย็น ล้างด้วยน้ำกลั่นและกรองด้วยกระดาษกรอง นำตะกอนที่ได้ไปอบในเตาอบสุญญากาศที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 1 วัน จากนั้นบดและเก็บในตู้ดูดความชื้น สารบางส่วนจะถูกแบ่งและนำไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆกัน ภาพที่ 3.4 แสดงภาพเตาอบสุญญากาศที่ใช้ในการทดลองนี้ และภาพที่ 3.5 แสดงขั้นตอนการสังเคราะห์สารด้วยวิธี hydrothermal โดยสรุป



ภาพที่ 3.4 เตาอบสุญญากาศ

ในการศึกษาการสังเคราะห์วัสดุผง LiFePO_4 ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลนี้ จะทำการศึกษาตัวแปรต่างๆที่มีผลต่อองค์ประกอบเฟส รูปร่างลักษณะพื้นฐานและขนาดของวัสดุผง LiFePO_4 ได้แก่ ความเข้มข้นของสารละลาย อุณหภูมิของการทำไฮโดรเทอร์มอล เวลาที่ใช้ในการทำไฮโดรเทอร์มอล ความเป็นกรดของสารละลาย กรดที่ใช้เป็นสารตั้งต้น อัตราส่วนของ $\text{Li}:\text{Fe}:\text{P}$ อุณหภูมิแคลไซน์ โดยวัสดุผงที่ได้จากเงื่อนไขต่างๆ จะถูกนำไปศึกษาองค์ประกอบของเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ ศึกษา รูปร่างลักษณะทางจุลภาคและขนาดด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) และคัดเลือกบางเงื่อนไขไปทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้า

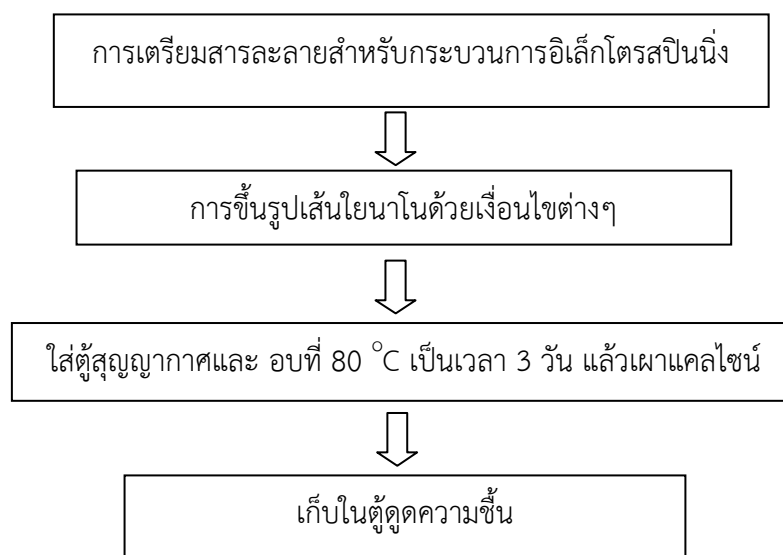


ภาพที่ 3.5 การเตรียมวัสดุผง LiFePO_4 ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล

3.3 การเตรียมเส้นใยด้วยวิธี Electrospinning

ขั้นตอนการในการสังเคราะห์เส้นใยนาโน LiFePO_4 แบ่งออกเป็น 3 ส่วนหลักๆ ประกอบด้วย การเตรียมสารละลายสำหรับกระบวนการอิเล็กโตรสปินนิง การขึ้นรูปเส้นใยนาโนด้วยกระบวนการอิเล็กโตรสปินนิง และการเผาแคลไซน์ ซึ่งสรุปได้ ดังภาพที่ 3.6

งานวิจัยนี้เตรียมสารละลายที่ความเข้มข้น $0.6\text{ mM}\cdot\text{mL}^{-1}$ ของ $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ และ H_3PO_4 ผสมกับ กรดซิตริก $36\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ และ PVP $143\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ละลายส่วนผสมทั้งหมดลงในน้ำปราศจากไอออน (de-ionized water) 7 mL แล้วคนด้วยแท่งแม่เหล็กเป็นเวลา 3 h จนสารละลายละลายเป็นเนื้อเดียวกัน สารละลายที่ได้จะเป็นสีเหลืองใส นำสารละลายที่ได้จากขั้นตอนที่ 1 ใส่ลงในกระบอกฉีดยาขนาด 10 mL ที่มีเข็มโลหะติดตรงปลายกระบอก จากนั้นนำไปติดตั้งใส่เครื่องอิเล็กโตรสปินนิง โดยเงื่อนไขที่ใช้ในการทดลองสรุปได้ดังตารางที่ 1 ซึ่งกำหนดระยะห่างระหว่างปลายเข็มกับวัสดุรองรับอยู่ที่ 20 cm



ภาพที่ 3.6 การเตรียมเส้นใย LiFePO_4 ด้วยวิธีอิเล็กโตรสปินนิง

ตารางที่ 3.1 เงื่อนไขที่ใช้ในการขึ้นรูปเส้นใยนาโน LiFePO_4

ตัวอย่างที่	อัตราการไหลของสารละลาย (mL/h)	ศักย์ไฟฟ้า (V)
1	0.10	17.0
2		17.5
3		18.0
4	0.15	17.0
5		17.5
6		18.0

สำหรับการเผาแคลไซน์นั้น นำเส้นใยนาโนที่ได้จากกระบวนการอิเล็กโตรสปินนิงไปอบไว้ที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 3 วัน แล้วนำไปใส่ในเบ้ารองเผาที่ทำจากอะลูมินา นำเข้าไปเผาในเตาท่ออุณหภูมิสูงภายใต้บรรยากาศของแก๊สอาร์กอน Ar โดยการเพิ่มอุณหภูมิของเตาเผาจากอุณหภูมิห้องด้วยอัตรา $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ จนถึงอุณหภูมิที่ต้องการ ในการทดลองนี้ เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง และที่อุณหภูมิ 700°C เป็นเวลา 10 ชั่วโมง กระบวนการนี้เป็นกระบวนการที่สามารถเปลี่ยนพอลิเมอร์จากสารละลายตั้งต้น ในที่นี้คือ PVP ให้เป็นคาร์บอนเคลือบปกคลุมเส้นใย เพื่อเพิ่มคุณสมบัติการนำไฟฟ้าให้กับเส้นใยนาโน LiFePO_4/C

3.4 การศึกษาโครงสร้างผลึกและโครงสร้างจุลภาค

3.4.1 ศึกษาโครงสร้างผลึกของวัสดุที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction, XRD) ที่ใช้หลอดรังสีจากเป้าทองแดง $\text{Cu K}\alpha$ โดยนำผงตัวอย่าง มาบดด้วยโกร่ง และใช้ sample holder ที่ทำจากกระจกสไลด์กัดด้วยกรด โดยนำผงตัวอย่างโรยบน sample holder และทำการวัด โดยใช้ค่าในการวัด คือ มุม 2θ ระหว่าง $15-60$ องศา

3.4.2 ลักษณะพื้นฐานของวัสดุ ขนาด รูปร่าง และการกระจายตัวของขนาดของอนุภาคและเส้นใย ถูกศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM) โดยนำชิ้นงานมาตัดให้มีขนาดเล็กๆ แล้วติดใส่สตั๊ป (stub) ด้วยคาร์บอนเทป เพื่อนำไปเคลือบทองคำด้วยวิธีสปัตเตอริง (sputtering) จากนั้นนำไปถ่ายภาพด้วยเครื่อง SEM เพื่อดูลักษณะพื้นฐานและเปรียบเทียบขนาดของเส้นใยที่ได้จากเงื่อนไขต่างๆ ในข้างต้น

3.4.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope; TEM) ถูกนำมาใช้ศึกษา โครงสร้างจุลภาคและโครงสร้างผลึก (electron diffraction) โดยการนำผงอนุภาค หรือเส้นใย LiFePO_4 ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ ใส่ลงใน อะซีโตน (acetone) แล้วนำไปสั่นด้วยเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 30 นาที จากนั้นใช้ไมโครปิเปตขนาด 30 μL หยดสารละลายลงบนคอปเปอร์กริด (copper grid)

3.5 การศึกษาคุณสมบัติทางไฟฟ้าเคมี

วัสดุ LiFePO_4/C ถูกใช้เป็นวัสดุที่ทำขั้วแคโทดในแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออน ในการทดสอบคุณสมบัติทางไฟฟ้าเคมีจึงมีขั้นตอนในการเตรียมขั้วไฟฟ้าซึ่งประกอบด้วยวัสดุ LiFePO_4/C ที่ผ่านการบดให้เป็นผงด้วยโม่บดสาร, ผงของคาร์บอนตัวนำ (Conductive carbon black (Super P)) มีหน้าที่ช่วยให้การนำไฟฟ้าดีขึ้น และใช้สารละลาย N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) และ Kynar (Polyvinylidene difluoride, PVDF) เป็นตัวเชื่อมประสาน (Binder) โดยสัดส่วนต่างๆ คิดเป็นเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (wt %) ดังแสดงในตารางที่ 3.2 ผสมสารทั้งสามให้เป็นเนื้อเดียวด้วยเครื่องเหวี่ยงเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นเคลือบลงบนแผ่น Aluminum foil ที่รีดเรียบแล้ว จากนั้นนำไปอบให้แห้งในเตาอบสุญญากาศที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมงเมื่อแห้งแล้วจะได้ขั้วไฟฟ้า (Electrode) ที่พร้อมสำหรับการประกอบเป็นเซลล์ไฟฟ้าเคมี สำหรับวัดสมบัติทางไฟฟ้าเคมี

ตารางที่ 3.2 สัดส่วนของสารที่ใช้ทำขั้วไฟฟ้า

ผง LiFePO_4/C (active material)	ผงของคาร์บอนตัวนำ (conductive carbon black: Super P)	ตัวเชื่อมประสาน (Kynar)
78 wt%	11 wt%	11 wt%

การทดสอบคุณสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของขั้วไฟฟ้า LiFePO_4/C เริ่มจากการประกอบเซลล์ (Cell test) ในตู้ควบคุมความชื้นและบรรยากาศ (Glove box) แก๊สอาร์กอน (Ar) เพราะมีผลต่อประสิทธิภาพทางไฟฟ้าที่ใช้โลหะลิเทียมเป็นขั้วแอโนด ซึ่งโลหะลิเทียมจะเกิดการออกซิไดซ์เป็นลิเทียมออกไซด์ (Li_2O) โดย LiFePO_4/C จะถูกนำไปประกอบเป็นขั้วแคโทดของเซลล์ไฟฟ้าเคมีใน Swagelok type cell และใช้ Li-metal foil เป็นขั้วแอโนด (Anode), Microporous polymer (Celgard 2400) เป็นแผ่นกั้น (Separator), ใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Liquid electrolyte) ที่ประกอบด้วย Ethylene carbonate:dimethyl carbonate (EC:DMC) หรือวัสดุที่เตรียมได้ ผงคาร์บอนตัวนำ (Super P) NMP และ Kynar ผสมในอัตราส่วนโดยน้ำหนัก 78:11:11 ขั้วไฟฟ้า (Electrode) Ethylene carbonate:diethyl carbonate (EC:DEC) ในอัตราส่วน 1:1 โดยมวล และใช้ 1M LiPF_6 เป็นสารละลายเกลือตัวนำ เมื่อประกอบเซลล์แล้ว นำไปวัดประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมี

โดยการทดสอบอัตราการประจุไฟ (Rate capability) ด้วยวิธี Galvanostatic cycling คือการให้กระแส (Current) ค่าต่างๆ แล้ววัดความต่างศักย์ (Voltage) ที่เปลี่ยนไปจากปฏิกิริยารีดอกซ์ของ Active material จากการอัดประจุ (Charge) และคายประจุ (Discharge) ที่แรงดันไฟฟ้า 2-4.2 V ด้วยอัตราการประจุไฟฟ้าที่ C/10, C/5, C/2, 1C, 2C, และ 5C ตามลำดับ (C/n โดยที่ n แทนจำนวน ชั่วโมง ที่ใช้ในการชาร์จ หรือ ดิสชาร์จ เช่น อัตราการประจุไฟฟ้าที่ C/5 หมายถึง ใช้กระแสไฟฟ้าที่ทำให้ระยะเวลาการชาร์จ 5 ชั่วโมง เป็นต้น) จำนวน 5 รอบ โดยใช้ค่าความต่างศักย์ของ Li^+/Li เป็นค่ามาตรฐาน ซึ่งค่าความจุไฟฟ้าทางทฤษฎีของ LiFePO_4 ประมาณ 170 mAh/g

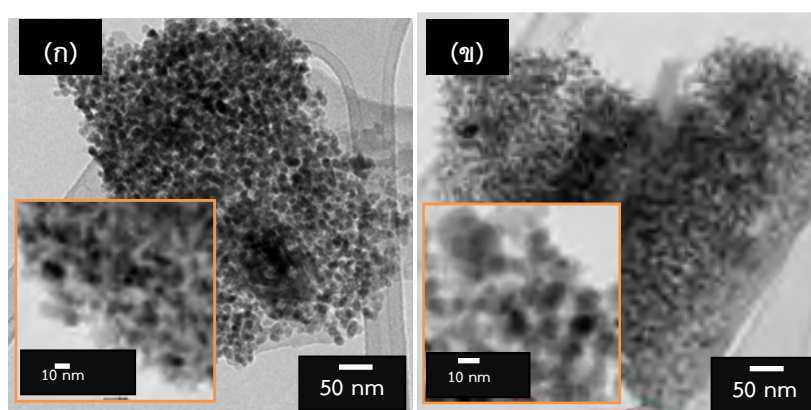
บทที่ 4 ผลการทดลองและการวิเคราะห์

บทนี้ จะกล่าวถึงผลการศึกษาอิทธิพลของตัวแปรที่ใช้ในการสังเคราะห์วัสดุ LiFePO_4 ต่อโครงสร้างผลึกและโครงสร้างจุลภาค รวมถึงผลการทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของวัสดุที่เตรียมได้บางเงื่อนไข เพื่อเป็นแนวทางในการศึกษาขั้นสูงต่อไป

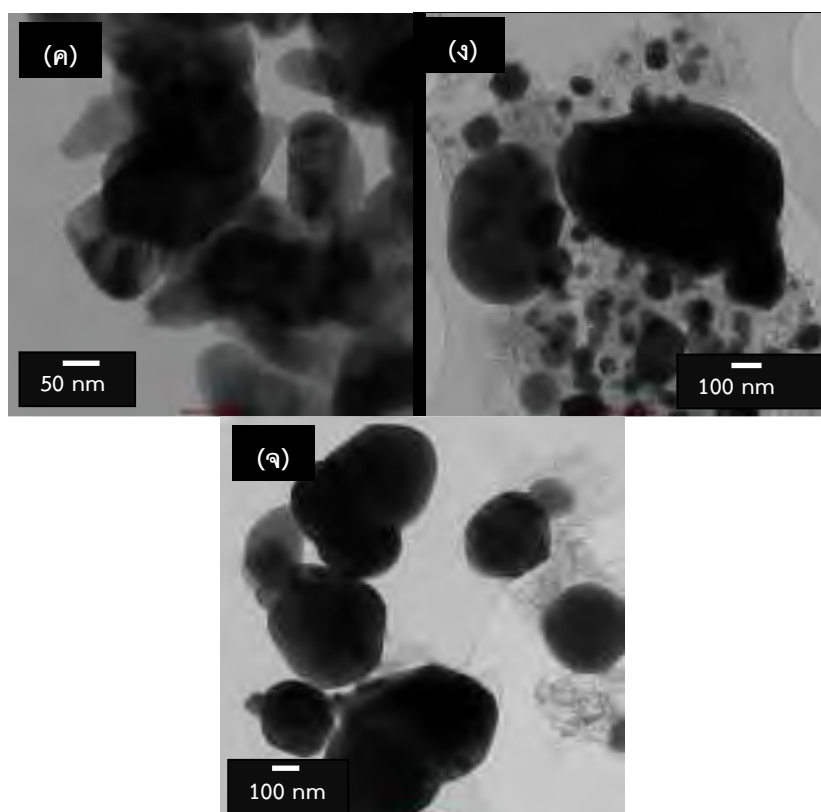
4.1 อิทธิพลของอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ในการสังเคราะห์โดยวิธี solid state reaction

จากการศึกษารูปร่างลักษณะและขนาดของวัสดุผง LiFePO_4 ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ และ $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ด้วยเทคนิค TEM ผลการทดลองแสดงดัง **ภาพที่ 4.1** พบว่าวัสดุผงที่ผ่านการเผาแคลไซน์มีรูปร่างค่อนข้างกลม มีขนาดที่แตกต่างกันมากขึ้นอยู่กับอุณหภูมิที่ใช้ โดยมีขนาดประมาณประมาณ 10-20 นาโนเมตร เมื่อเผาที่อุณหภูมิต่ำ และมีขนาดใหญ่ขึ้นเป็นประมาณ 100-150 นาโนเมตร เมื่อเผาที่อุณหภูมิ $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ มีขนาดประมาณ 50-200 นาโนเมตร เมื่อเผาที่อุณหภูมิ $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ และมีขนาดใหญ่ขึ้นเป็นประมาณ 50-500 นาโนเมตร เมื่อเผาที่อุณหภูมิ $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ตามลำดับ โดยมีการกระจายตัวของขนาดอย่างไม่สม่ำเสมอ และจะเห็นว่าอุณหภูมิมีผลต่อขนาดและการกระจายตัวของขนาดอย่างสูง แต่มีผลเพียงเล็กน้อยต่อรูปร่างของวัสดุผงที่เตรียมได้

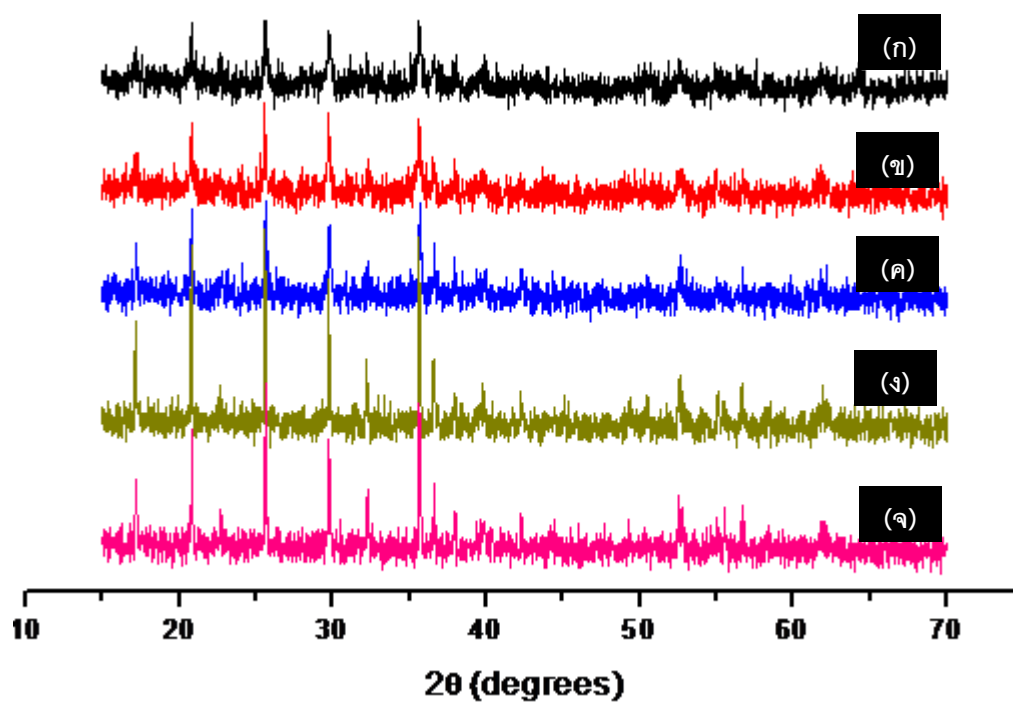
จากการศึกษาองค์ประกอบของเฟสของวัสดุผงเหล่านี้ด้วยเทคนิค XRD (**ภาพที่ 4.2**) พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของวัสดุผงทุกตัวอย่างสอดคล้องกับข้อมูลมาตรฐานของผลึก LiFePO_4 โดยที่ไม่พบเฟสปลอมปน และที่อุณหภูมิต่ำ คือ $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ และ $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ พบว่าพีคมีลักษณะที่กว้าง แสดงให้เห็นว่ามีขนาดผลึกอยู่ในระดับนาโนเมตร ซึ่งสอดคล้องกับผลการศึกษาลักษณะสัณฐานด้วยเทคนิค TEM



ภาพที่ 4.1 ภาพถ่าย TEM ของวัสดุผง LiFePO_4 ที่เตรียมด้วยวิธี solid state reaction โดยใช้ อุณหภูมิของการเผาแคลไซน์ที่ (ก) $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ข) $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ค) $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ง) $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ และ (จ) $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง



ภาพที่ 4.1 (ต่อ) ภาพถ่าย TEM ของวัสดุผง LiFePO_4 ที่เตรียมด้วยวิธี solid state reaction โดยใช้ อุณหภูมิของการเผาแคลไซน์ที่ (ก) $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ข) $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ค) $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ง) $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ และ (จ) $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

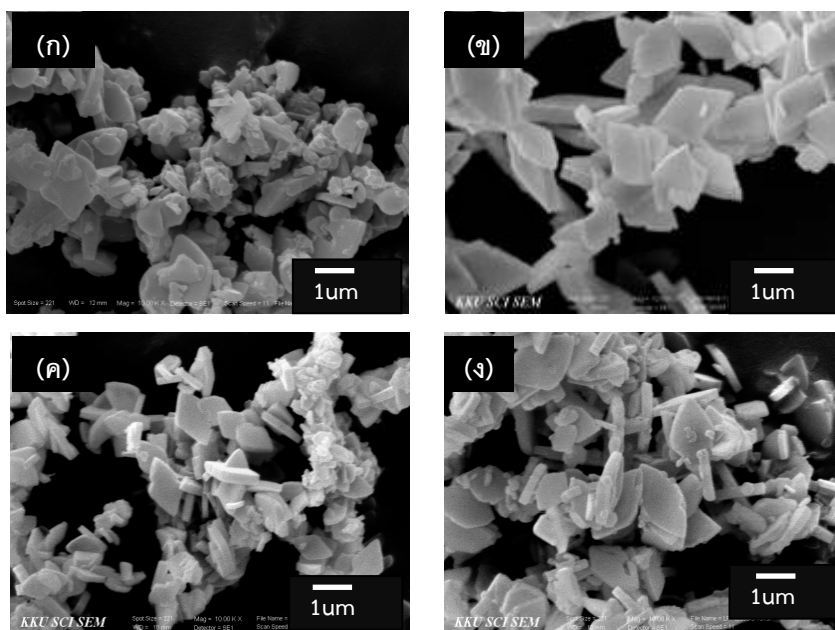


ภาพที่ 4.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของวัสดุผง LiFePO_4 ที่เตรียมด้วยวิธี solid state reaction โดยใช้อุณหภูมิของการเผาแคลไซน์ที่ (ก) $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ข) $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ค) $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ง) $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ และ (จ) $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

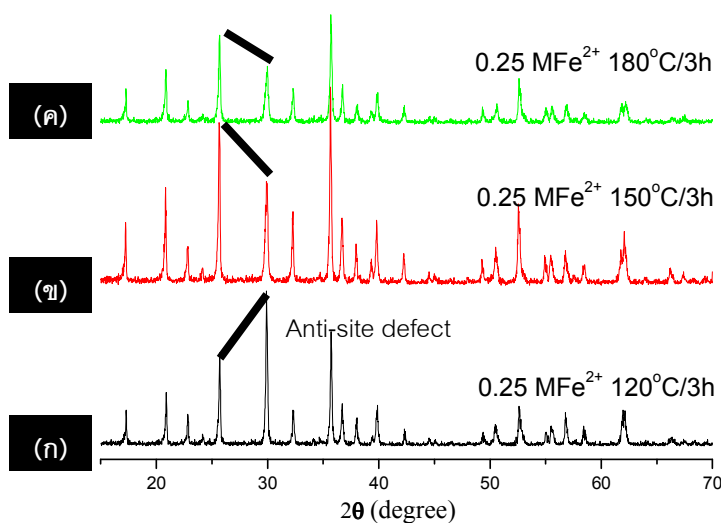
4.2 อิทธิพลของอุณหภูมิของการทำไฮโดรเทอร์มอล

จากการศึกษารูปร่างลักษณะและขนาดของวัสดุผง LiFePO_4 ที่ผ่านการทำไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ และ $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ด้วยเทคนิค SEM ผลการทดลองแสดงดัง **ภาพที่ 4.3** พบว่าวัสดุผงที่ผ่านการทำไฮโดรเทอร์มอลทั้ง 4 อุณหภูมิ มีรูปร่างเป็นสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูนมีขนาดโดยประมาณ 1×0.2 ไมโครเมตร มีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ และจะเห็นว่าอุณหภูมิมีผลต่อขนาดของวัสดุผงเพียงเล็กน้อย

จากการศึกษาองค์ประกอบของเฟสของวัสดุผงเหล่านี้ด้วยเทคนิค XRD (**ภาพที่ 4.4**) พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของวัสดุผงทุกตัวอย่างสอดคล้องกับข้อมูลมาตรฐานของผลึก LiFePO_4 อย่างไรก็ตามจะพบว่าที่อุณหภูมิต่ำๆ จะปรากฏข้อบกพร่องแอนติไซต์ (anti-site defect, เกิดการแทนที่กันระหว่าง Li^+ และ Fe^{2+} กล่าวคือ มี Li^+ บางส่วนเข้าไปแทนที่ตำแหน่งของ Fe^{2+} และมี Fe^{2+} บางส่วนเข้าไปแทนที่ตำแหน่งของ Li^+ ในโครงสร้าง) ซึ่งสังเกตได้จากความเข้มของพีครูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ที่มุมประมาณ 30 องศา มีความเข้มเพิ่มมากขึ้น และจะมีข้อบกพร่องน้อยลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นคือประมาณ $180\text{--}200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ดังนั้นอุณหภูมิที่เหมาะสมในการทำไฮโดรเทอร์มอลคือประมาณ $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ขึ้นไป



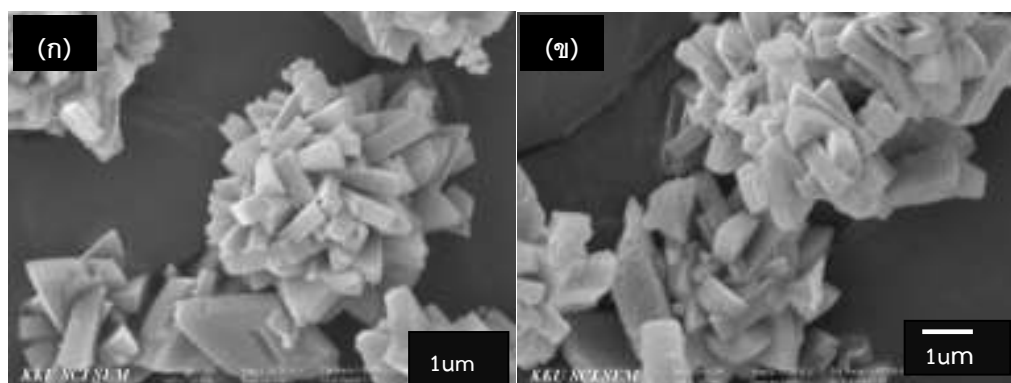
ภาพที่ 4.3 ภาพถ่าย SEM ของวัสดุผง LiFePO_4 ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้อุณหภูมิของการทำไฮโดรเทอร์มอลที่ (ก) $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ข) $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ค) $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ง) $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ที่อัตราส่วน $\text{Li}:\text{Fe}:\text{P} = 3:1:1$ ความเข้มข้นของ Fe^{2+} 0.25 M และใช้กรดฟอสฟอริกเป็นสารตั้งต้น



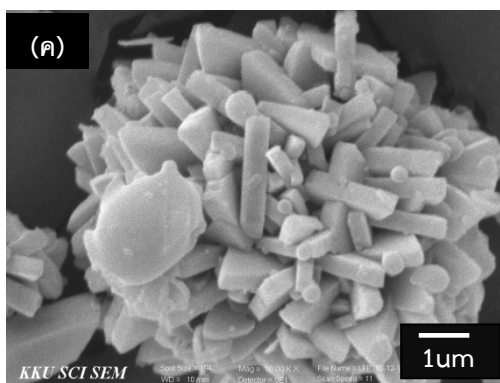
ภาพที่ 4.4 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของวัสดุผง LiFePO_4 ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้อุณหภูมิของการทำไฮโดรเทอร์มอลที่ (ก) 120°C (ข) 150°C (ค) 180°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ที่อัตราส่วน $\text{Li}:\text{Fe}:\text{P} = 3:1:1$ ความเข้มข้นของ Fe^{2+} 0.25 M และใช้กรดฟอสฟอริก เป็นสารตั้งต้น

4.3 อิทธิพลของเวลาที่ใช้ในการทำไฮโดรเทอร์มอล

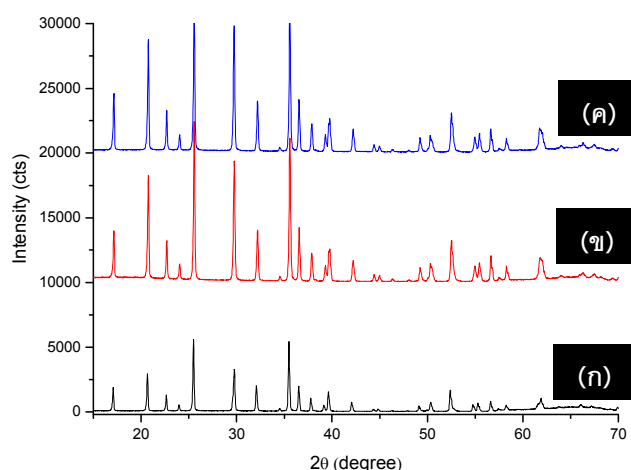
จากการศึกษาลักษณะพื้นฐานและขนาดของวัสดุผง LiFePO_4 ที่ผ่านการทำไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 180°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง 6 ชั่วโมง และ 12 ชั่วโมง ผลการทดลองดังภาพที่ 4.5 จะพบว่า เวลาที่ใช้ในการทำไฮโดรเทอร์มอลไม่มีผลต่อรูปร่างและขนาดของวัสดุผง LiFePO_4 แต่อย่างไรก็ตาม จากการศึกษารูปประกอบของเฟสของวัสดุผงเหล่านี้ด้วยเทคนิค XRD (ในภาพที่ 4.6) แม้ว่าวัสดุผงทั้ง 3 ตัวอย่างจะปรากฏเฉพาะเฟสของผลึก LiFePO_4 แต่จะเห็นว่าความเข้มพีคของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์จะสูงขึ้นตามเวลาในการทำไฮโดรเทอร์มอลที่เพิ่มขึ้น ซึ่งแสดงถึงความบริสุทธิ์ที่มากขึ้นตามเวลาที่มากขึ้นด้วย ซึ่งเวลาที่เหมาะสมในการทำไฮโดรเทอร์มอลควรมากกว่า 6 ชั่วโมง



ภาพที่ 4.5 ภาพถ่าย SEM ของวัสดุผง LiFePO_4 ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้อุณหภูมิของการทำไฮโดรเทอร์มอลที่ 180°C เป็นเวลา (ก) 3 ชั่วโมง (ข) 6 ชั่วโมง (ค) 12 ชั่วโมง ที่อัตราส่วน $\text{Li}:\text{Fe}:\text{P} = 3:1:1$ ความเข้มข้นของ Fe^{2+} 0.5 M และใช้กรดฟอสฟอริกเป็นสารตั้งต้น



ภาพที่ 4.5 (ต่อ) ภาพถ่าย SEM ของวัสดุผง LiFePO_4 ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้อุณหภูมิของการทำไฮโดรเทอร์มอลที่ $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา (ก) 3 ชั่วโมง (ข) 6 ชั่วโมง (ค) 12 ชั่วโมง ที่อัตราส่วน $\text{Li:Fe:P} = 3:1:1$ ความเข้มข้นของ Fe^{2+} 0.5 M และใช้กรดฟอสฟอริกเป็นสารตั้งต้น

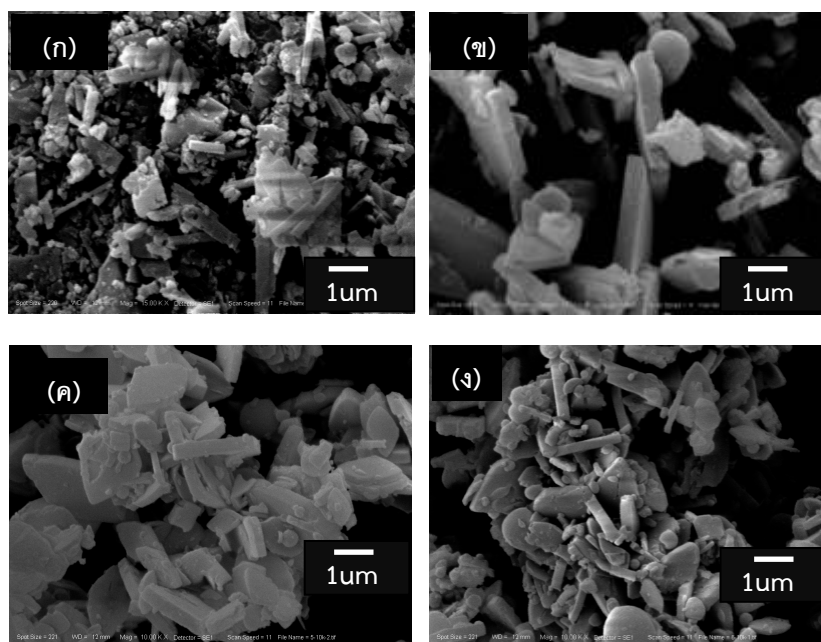


ภาพที่ 4.6 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของวัสดุผง LiFePO_4 ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้อุณหภูมิของการทำไฮโดรเทอร์มอลที่ $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา (ก) 3 ชั่วโมง (ข) 6 ชั่วโมง (ค) 12 ชั่วโมง ที่อัตราส่วน $\text{Li:Fe:P} = 3:1:1$ ความเข้มข้นของ Fe^{2+} 0.5 M และใช้กรดฟอสฟอริกเป็นสารตั้งต้น

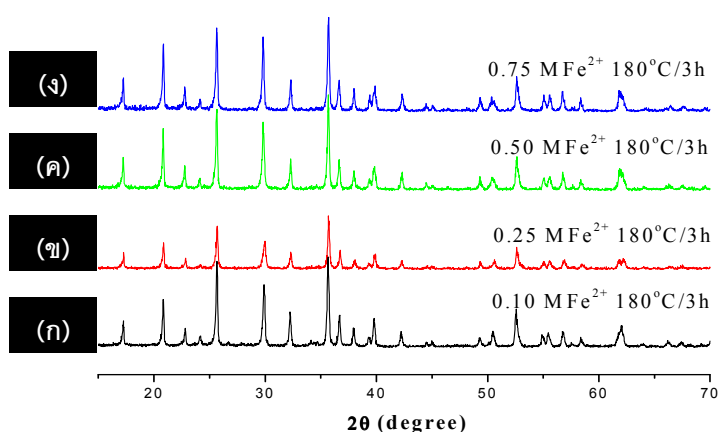
4.4 อิทธิพลของความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้ในการทำไฮโดรเทอร์มอล

ในการศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้ในการทำไฮโดรเทอร์มอลต่อลักษณะพื้นฐานและขนาดของวัสดุผง LiFePO_4 ผู้ทำวิจัยทำการเตรียมวัสดุผง LiFePO_4 โดยใช้ความเข้มข้นต่าง ๆ กัน คือ 0.1 M 0.25 M 0.5 M และ 0.75 M ผลการศึกษารูปร่างลักษณะพื้นฐานและขนาดของวัสดุผงเหล่านี้ด้วยเทคนิค SEM ปรากฏดังภาพที่ 4.7 จะเห็นว่าความเข้มข้นของสารละลายมีผลต่อขนาดและรูปร่างของวัสดุผงอย่างเห็นได้ชัด โดยเมื่อความเข้มข้นเพิ่มมากขึ้นผลึกจะมีขนาดเล็กลงและมีลักษณะของการเป็นแท่งและกลมเพิ่มมากขึ้น ซึ่งสังเกตได้ชัดในความเข้มข้นที่ 0.75 M

จากการศึกษาองค์ประกอบของเฟสด้วยเทคนิค XRD (ภาพที่ 4.8) พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของทั้ง 4 ตัวอย่าง สอดคล้องกับข้อมูลมาตรฐานของผลึก LiFePO_4 ความเข้มข้นของสารละลายไม่มีผลต่อความเข้มพีคของรูปแบบการเลี้ยวเบน



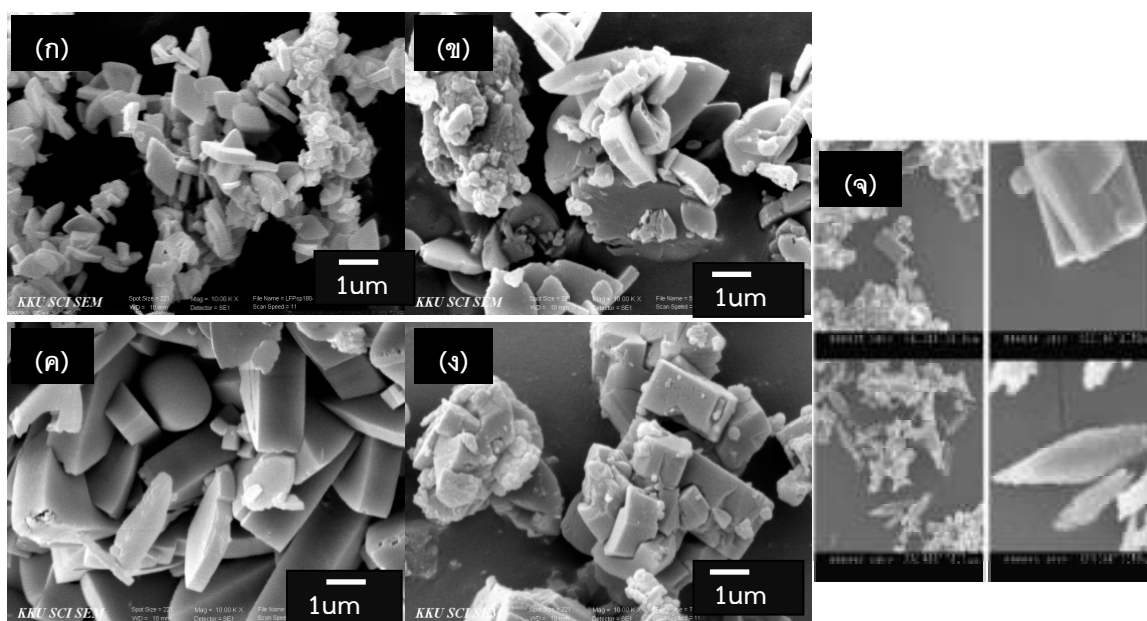
ภาพที่ 4.7 ภาพถ่าย SEM ของวัสดุผง LiFePO_4 ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้อุณหภูมิของการทำไฮโดรเทอร์มอลที่ $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ที่ความเข้มข้น (ก) 0.1 M Fe^{2+} (ข) 0.25 M Fe^{2+} (ค) 0.5 M Fe^{2+} (ง) 0.75 M Fe^{2+} ที่อัตราส่วน $\text{Li:Fe:P} = 3:1:1$ และใช้กรดฟอสฟอริกเป็นสารตั้งต้น



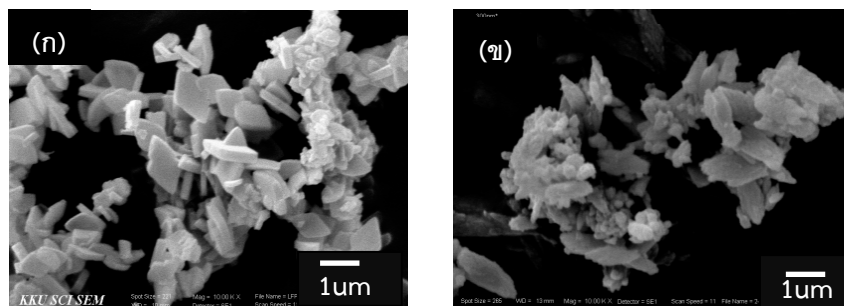
ภาพที่ 4.8 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของวัสดุผง LiFePO_4 ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้อุณหภูมิของการทำไฮโดรเทอร์มอลที่ $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ที่ความเข้มข้น (ก) 0.1 M Fe^{2+} (ข) 0.25 M Fe^{2+} (ค) 0.5 M Fe^{2+} (ง) 0.75 M Fe^{2+} ที่อัตราส่วน $\text{Li:Fe:P} = 3:1:1$ และใช้กรดฟอสฟอริกเป็นสารตั้งต้น

4.5 อิทธิพลของความเป็นกรดของสารละลายของการทำไฮโดรเทอร์มอล

ในการศึกษาผลของความเป็นกรดของสารละลายของการทำไฮโดรเทอร์มอลต่อลักษณะพื้นฐานและขนาดผลึกของวัสดุผง LiFePO_4 การทดลองได้ใช้กรดแอสคอร์บิกเป็นสารเพิ่มความเป็นกรดโดยใส่ในปริมาณต่างกัน ผลการศึกษาลักษณะพื้นฐานและขนาดผลึกของวัสดุ LiFePO_4 ด้วยเทคนิค SEM ปรากฏในภาพที่ 4.9 จะเห็นว่าความเป็นกรดของสารละลายมีผลต่อขนาดและรูปร่างผลึกของวัสดุผงอย่างเห็นได้ชัด โดยเมื่อเปรียบเทียบกับตัวอย่างที่ไม่ได้ใส่กรดแอสคอร์บิกกับใส่แอสคอร์บิก 0.25 กรัม ขนาดผลึกจะเพิ่มขึ้นจากประมาณ $1 \times 1 \times 0.2$ ไมโครเมตร เป็น $2 \times 2 \times 0.5$ ไมโครเมตร แสดงให้เห็นว่าขนาดของผลึกเพิ่มขึ้นตามสภาพความเป็นกรดของสารละลาย ในส่วนของรูปร่างผลึกของวัสดุผงจะเปลี่ยนจากสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูนเป็นสี่เหลี่ยมลูกบาศก์มากขึ้นและมีรอยแตกบนพื้นผิวของผลึกมากขึ้น และเมื่อได้ทดลองเตรียมโดยใช้กรดตั้งต้นต่างชนิดกันคือ กรดฟอสฟอริกและกรดแอมโมเนียมฟอสเฟตโคเบซิก ดังแสดงในภาพที่ 4.10 พบว่าเมื่อใช้กรดฟอสฟอริกซึ่งเป็นกรดที่แก่กว่าผลึกจะมีรูปร่างเป็นแผ่นสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูน แต่เมื่อใช้กรดแอมโมเนียมฟอสเฟตโคเบซิกผลึกจะมีลักษณะเป็นแท่งยาวปลายแหลมคล้ายเมล็ดข้าว ซึ่งสอดคล้องกับการทดลองของ whittingham et .al (2002) ที่พบว่าหากสารละลายที่มีพีเอช 6 จะได้ผลึกที่มีลักษณะเป็นสี่เหลี่ยม และที่พีเอช 10 ผลึกจะมีลักษณะเป็นสี่เหลี่ยมแท่งยาวปลายแหลมคล้ายเมล็ดข้าวดังแสดงในภาพที่ 4.9



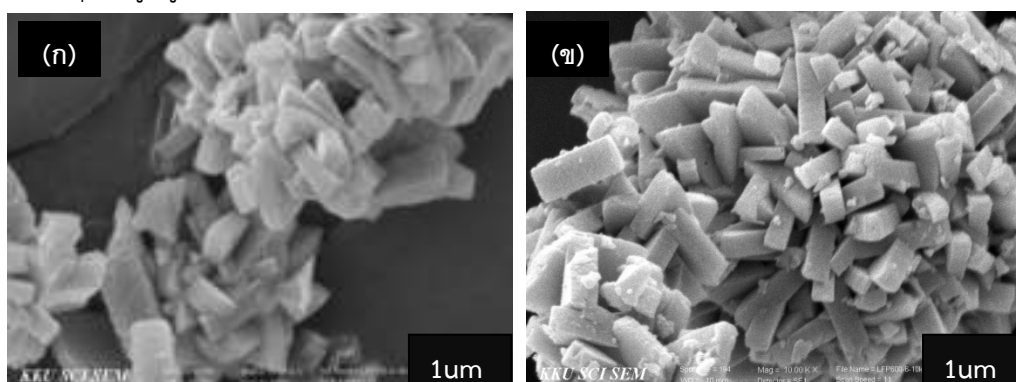
ภาพที่ 4.9 ภาพถ่าย SEM ของวัสดุผง LiFePO_4 ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้อุณหภูมิของการทำไฮโดรเทอร์มอลที่ 180°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ใส่กรดแอสคอร์บิก (ก) 0 กรัม (ข) 0.25 กรัม (ค) 0.5 กรัม (ง) 0.75 กรัม ที่ความเข้มข้น Fe^{2+} 0.25 M อัตราส่วน $\text{Li}:\text{Fe}:\text{P} = 3:1:1$ และใช้กรดฟอสฟอริกเป็นสารตั้งต้น (จ) ภาพถ่าย SEM ของวัสดุผง LiFePO_4 ที่มีพีเอช 6 (บน) 10 (ล่าง) (whittingham et .al, 2002)



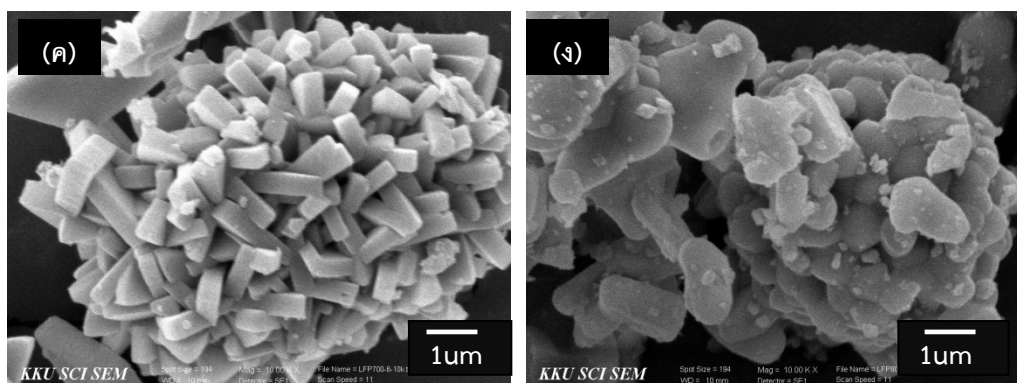
ภาพที่ 4.10 ภาพถ่าย SEM ของวัสดุผง LiFePO_4 ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้อุณหภูมิของการทำไฮโดรเทอร์มอลที่ $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ที่ความเข้มข้น Fe^{2+} 0.25 M ที่อัตราส่วน $\text{Li}:\text{Fe}:\text{P} = 3:1:1$ โดยใช้ (ก) กรดฟอสฟอริก (ข) กรดแอมโมเนียมฟอสเฟตไดเบสิก เป็นสารตั้งต้น

4.6 อิทธิพลของอุณหภูมิแคลไซน์หลังการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล

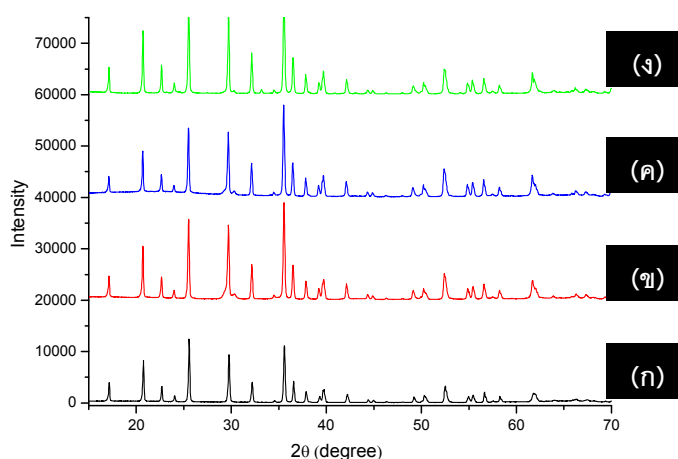
ในการศึกษาผลของอุณหภูมิแคลไซน์ต่อลักษณะสัณฐานและขนาดผลึกของวัสดุผง LiFePO_4 นั้นได้ทำการเตรียมวัสดุผง LiFePO_4 โดยใช้อุณหภูมิของการทำไฮโดรเทอร์มอล $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ที่ความเข้มข้นของ Fe^{2+} 0.5 M จากนั้นทำการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ และ $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ภายใต้บรรยากาศอาร์กอนบริสุทธิ์สูงเป็นเวลา 6 ชั่วโมง ผลการศึกษาลักษณะสัณฐานและขนาดผลึกด้วยเทคนิค SEM ปรากฏดังในภาพที่ 4.11 ซึ่งจะเห็นว่าที่อุณหภูมิแคลไซน์ $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ และ $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ รูปร่างผลึกของวัสดุผงจะไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อเทียบกับก่อนเผาแคลไซน์ แต่เมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ผลึกจะเริ่มหลอมรวมกันเป็นก้อนกลม ซึ่งแสดงถึงจุดหลอมเหลวของวัสดุที่อยู่ในช่วงอุณหภูมิ $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ถึง $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ดังนั้นช่วงอุณหภูมิแคลไซน์ที่เหมาะสมควรอยู่ประมาณ $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ถึง $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ เพื่อรักษารูปร่างผลึกไม่ให้เปลี่ยนแปลง ในส่วนขององค์ประกอบของเฟสของวัสดุผง LiFePO_4 ที่ผ่านการแคลไซน์ ถูกศึกษาด้วยเทคนิค XRD (ภาพที่ 4.12) พบว่าหลังจากการแคลไซน์รูปแบบการเลี้ยวเบนยังตรงกับเฟสของ LiFePO_4 และวัสดุผง LiFePO_4 จะมีความเป็นผลึกมากขึ้นสังเกตได้จากความเข้มพิกของรูปแบบการเลี้ยวเบนที่สูงขึ้นเมื่อเทียบกับก่อนแคลไซน์ และยังพบว่าเมื่ออุณหภูมิแคลไซน์สูงขึ้นความเข้มพิกของรูปแบบการเลี้ยวเบนจะเพิ่มขึ้น ซึ่งแสดงว่าความเป็นผลึกจะเพิ่มสูงขึ้นตามอุณหภูมิแคลไซน์ แต่อย่างไรก็ตามที่อุณหภูมิสูงจะทำให้ผลึกเกิดการหลอมรวมกันเป็นก้อนกลมได้



ภาพที่ 4.11 ภาพถ่าย SEM ของวัสดุผง LiFePO_4 ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้อุณหภูมิของการทำไฮโดรเทอร์มอลที่ $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ที่ความเข้มข้น Fe^{2+} 0.5 M และเผาแคลไซน์ (ก) ก่อนเผา (ข) $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ค) $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ง) $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ที่อัตราส่วน $\text{Li}:\text{Fe}:\text{P} = 3:1:1$ และใช้ กรด H_3PO_4 เป็นสารตั้งต้น



ภาพที่ 4.11 (ต่อ) ภาพถ่าย SEM ของวัสดุผง LiFePO_4 ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้อุณหภูมิของการทำไฮโดรเทอร์มอลที่ $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ที่ความเข้มข้น Fe^{2+} 0.5 M และเผาแคลไซน์ (ก) ก่อนเผา (ข) $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ค) $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ง) $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ที่อัตราส่วน $\text{Li:Fe:P} = 3:1:1$ และใช้ กรด H_3PO_4 เป็นสารตั้งต้น

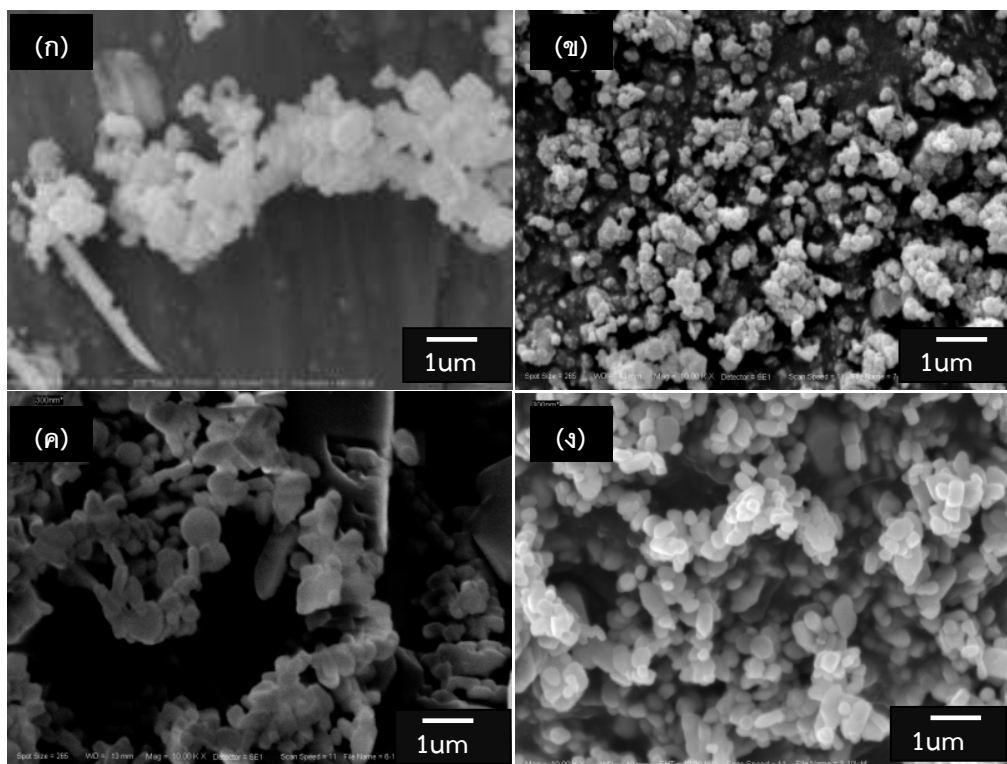


ภาพที่ 4.12 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของวัสดุผง LiFePO_4 ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลโดยใช้อุณหภูมิของการทำไฮโดรเทอร์มอลที่ $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ที่ความเข้มข้น Fe^{2+} 0.5 M และเผาแคลไซน์ (ก) ก่อนเผา (ข) $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ค) $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ง) $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ที่อัตราส่วน $\text{Li:Fe:P} = 3:1:1$ และใช้ กรด H_3PO_4 เป็นสารตั้งต้น

4.7 อิทธิพลของอัตราส่วนของ Li:Fe:P ในการสังเคราะห์ โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล

ในการศึกษาผลของอัตราส่วนของ Li:Fe:P ต่อลักษณะสัณฐานและขนาดผลึกของวัสดุผง LiFePO_4 นั้น ผู้ทำวิจัยได้ทดลองเตรียมวัสดุผงโดยใช้อัตราส่วนของ Li:Fe:P เท่ากับ $2:1:1$ ทั้งในกรณีที่ใช้กรดฟอสฟอริกและกรดแอมโมเนียมฟอสเฟตโดเบซิกเป็นสารตั้งต้น ผลการทดลองแสดงในภาพที่ 4.13 จะเห็นว่าทั้งกรณีที่ใช้กรดฟอสฟอริกและกรดแอมโมเนียมฟอสเฟตโดเบซิกผลึกมีขนาดเล็กและมัลักษณะกลมอย่างเห็นได้ชัด โดยในกรณีที่ใช้กรดฟอสฟอริกมีขนาดอนุภาคประมาณ $200\text{--}600\text{ นา}$

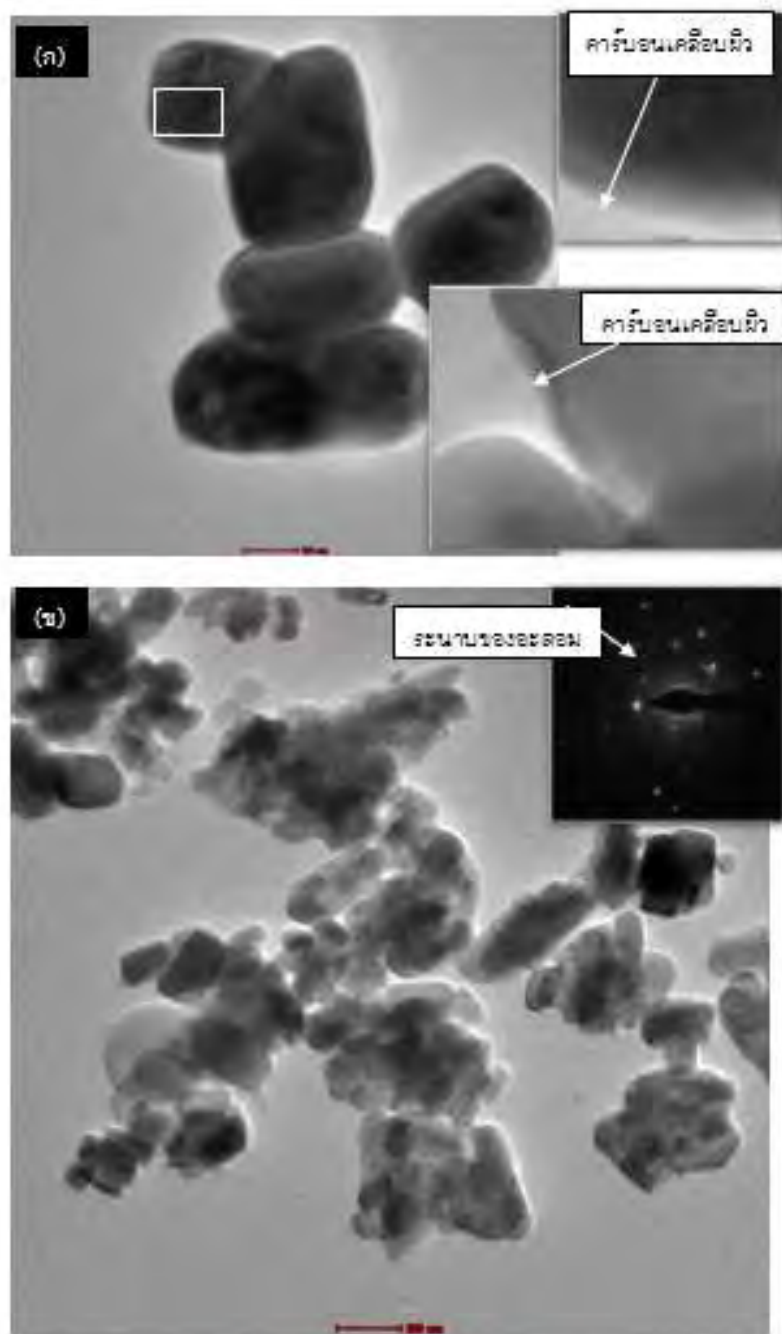
โนเมตร และในกรณีที่ใช้กรดแอมโมเนียมฟอสเฟตไดเบสิกก็มีขนาดลดลงได้ถึง 100-200 นาโนเมตร ซึ่งจะเห็นได้ว่าอัตราส่วนของ Li:Fe:P เป็นตัวที่ช่วยควบคุมขนาดของผลึกอย่างเห็นได้ชัดเจน



ภาพที่ 4.13 ภาพถ่าย SEM ของวัสดุผง LiFePO_4 ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้อุณหภูมิของการทำไฮโดรเทอร์มอลที่ (ก) $180\text{ }^{\circ}\text{C}/18$ ชั่วโมง ใช้กรดฟอสฟอริกเป็นสารตั้งต้น (ข) $180\text{ }^{\circ}\text{C}/18$ ชั่วโมง ใช้กรดแอมโมเนียมฟอสเฟตไดเบสิกเป็นสารตั้งต้น (ค) $230\text{ }^{\circ}\text{C}/18$ ชั่วโมง ใช้กรดแอมโมเนียมฟอสเฟตไดเบสิกเป็นสารตั้งต้น (ง) ตัวอย่าง (ค) หลังเผาแคลไซน์ที่ $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ที่ความเข้มข้น Fe^{2+} 0.5 M ที่อัตราส่วน Li:Fe:P = 2:1:1

4.8 การเคลือบวัสดุผง LiFePO_4 ด้วยคาร์บอนที่มาจากน้ำตาลกลูโคส

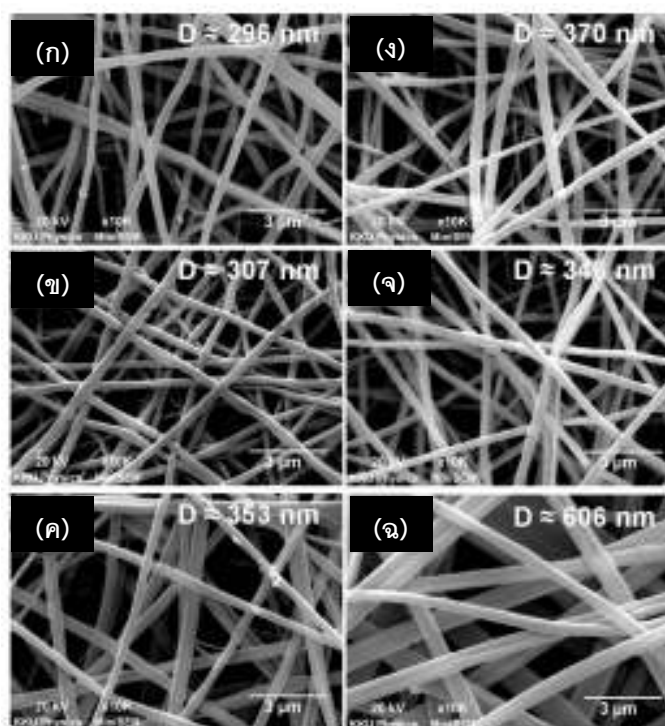
ในศึกษาการเคลือบวัสดุผง LiFePO_4 ด้วยคาร์บอนที่มาจากน้ำตาลกลูโคสเพื่อเพิ่มสภาพการนำไฟฟ้าบริเวณผิวของอนุภาค ผู้วิจัยได้ทดลองเติมน้ำตาลลงไปในกระบวนการทำไฮโดรเทอร์มอลและเผาแคลไซน์เพื่อเคลือบคาร์บอนบริเวณผิววัสดุ ผลการศึกษาลักษณะพื้นผิวของผลึกหลังผ่านการแคลไซน์ด้วยเทคนิค TEM แสดงในภาพที่ 4.14 จะเห็นว่าตัวอย่างในภาพที่ 4.14 (ก) ผลึกกลมผลึกมีลักษณะกลม มีขนาดโดยเฉลี่ยประมาณ 300-500 นาโนเมตร บริเวณผิวจะมีคาร์บอนเคลือบอยู่มีความหนาประมาณ 5-10 นาโนเมตร รูปแบบการเลี้ยวเบนอิเล็กตรอนบ่งชี้ลักษณะของการเป็นผลึก แต่เนื่องจากผลึกมีการเกาะกลุ่มจึงทำให้รูปแบบการเลี้ยวที่ได้ยากต่อการวิเคราะห์ ตัวอย่างในภาพที่ 4.14 (ข) ผลึกมีลักษณะกลม มีขนาดประมาณ 50-200 นาโนเมตร บริเวณผิวจะปรากฏชั้นของคาร์บอนเคลือบอยู่บริเวณผิวหนาประมาณ 5-10 นาโนเมตร และยังสังเกตเห็นระนาบอะตอมบนผิวอนุภาคอย่างชัดเจน



ภาพที่ 4.14 ภาพถ่าย TEM ของวัสดุผง LiFePO_4 ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (ก) อุณหภูมิของการทำไฮโดรเทอร์มอลที่ $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ ที่ความเข้มข้น Fe^{2+} 0.5 M (ภาพแทรก (บน) ภาพขยายสี่เหลี่ยมในภาพ (ล่าง) รูปแบบการเลี้ยวเบนอิเล็กตรอน) (ข) ที่ความเข้มข้น Fe^{2+} 0.75 M อุณหภูมิของการทำไฮโดรเทอร์มอลที่ $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ภาพแทรก ภาพขยายขนาดของผลึก) เป็นเวลา 18 ชั่วโมงและเผาแคลไซน์ที่ $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ที่อัตราส่วน $\text{Li:Fe:P} = 2:1:1$ และใช้กรดแอมโมเนียมฟอสเฟตไดเบสิกเป็นสารตั้งต้น

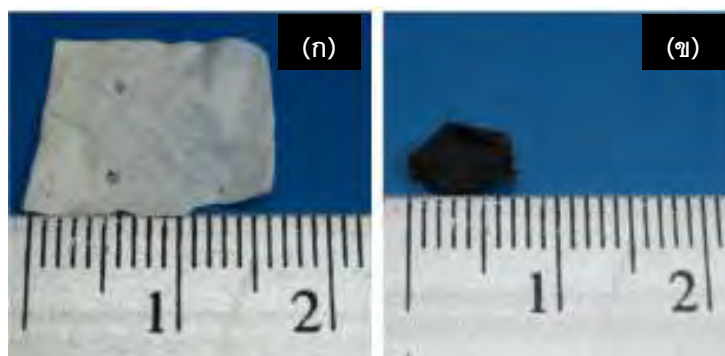
4.9 อิทธิพลของเงื่อนไขในการขึ้นรูปเส้นใยด้วยวิธีอิเล็กโตรสปินนิง

ในงานวิจัยนี้ได้สังเคราะห์เส้นใย LiFePO_4 ด้วยกระบวนการอิเล็กโตรสปินนิง เพื่อใช้เป็นขั้วแคโทดในแบตเตอรี่ชนิดลิเทียม และหาเงื่อนไขในสังเคราะห์เส้นใยให้มีขนาดเล็กที่สุด เพื่อช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวและความเป็นผลึกของเส้นใย LiFePO_4 ซึ่งส่งผลต่อประสิทธิภาพที่เพิ่มขึ้นของแบตเตอรี่ด้วย โดยเงื่อนไขในขั้นตอนของการขึ้นรูปเส้นใยด้วยกระบวนการอิเล็กโตรสปินนิงประกอบด้วย ศักย์ไฟฟ้าที่ให้แก่วัสดุอยู่ที่ 17.0, 17.5 และ 18.0 kV และอัตราการไหลของสารละลายอยู่ที่ 0.10 และ 0.15 mL/h จากการวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค SEM เพื่อดูโครงสร้างในระดับจุลภาค พบว่าที่เงื่อนไขศักย์ไฟฟ้า 17.0 kV และอัตราการไหลของสารละลายอยู่ที่ 0.10 mL/h ให้ขนาดของเส้นใยเล็กที่สุดอยู่ที่ราวๆ 296 nm และเมื่อเพิ่มอัตราการไหลของสารละลายและศักย์ไฟฟ้าก็พบว่าขนาดของเส้นใยก็เพิ่มขึ้นด้วย ดังภาพที่ 4.15

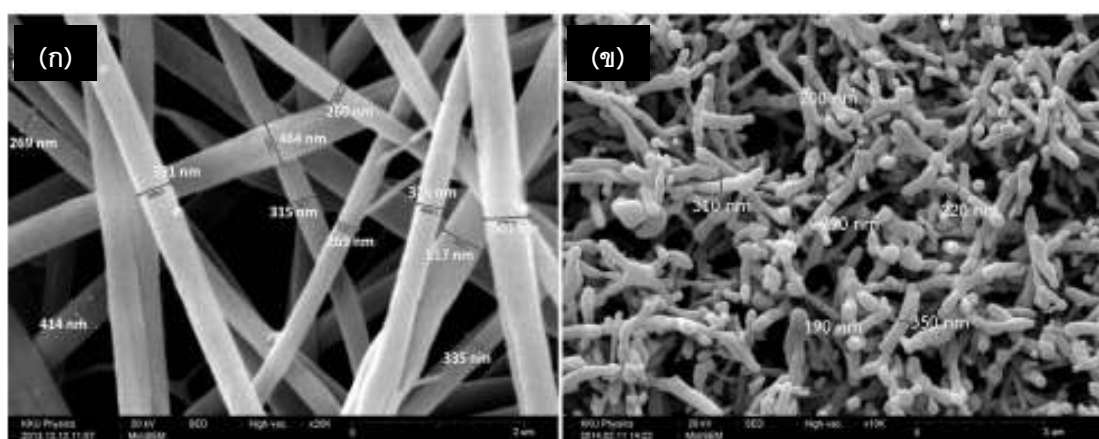


ภาพที่ 4.15 ภาพถ่าย SEM เส้นใย LiFePO_4 : (ก) อัตราการไหล 0.10 mL/h: ศักย์ไฟฟ้า 17.0 kV, (ข) อัตราการไหล 0.10 mL/h: ศักย์ไฟฟ้า 17.5 kV, (ค) อัตราการไหล 0.10 mL/h: ศักย์ไฟฟ้า 18.0 kV, (ง) อัตราการไหล 0.15 mL/h: ศักย์ไฟฟ้า 17.0 kV, (จ) อัตราการไหล 0.15 mL/h: ศักย์ไฟฟ้า 17.5 kV และ (ฉ) อัตราการไหล 0.15 mL/h: ศักย์ไฟฟ้า 18.0 kV

เส้นใย LiFePO_4 ที่ได้จากกระบวนการอิเล็กโตรสปินนิงมีลักษณะเป็นแผ่นสีขาวดังภาพที่ 4.16 (ก) และเมื่อผ่านการเผาแคลไซน์เส้นใยก็จะหดลงเล็กน้อยและเปลี่ยนเป็นสีดำเข้มดังภาพที่ 4.16 (ข) เมื่อดูภาพที่ 4.17 แสดงภาพเส้นใยนาโนที่ได้ไปวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค SEM เปรียบเทียบก่อนเผา และหลังเผา โดยพบว่า เส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยลดลงจากก่อนเผาประมาณ 2 เท่า ทั้งนี้ เนื่องมาจากการสลายตัวของ PVP เพื่อฟอร์มตัวเป็นคาร์บอนที่อุณหภูมิสูง

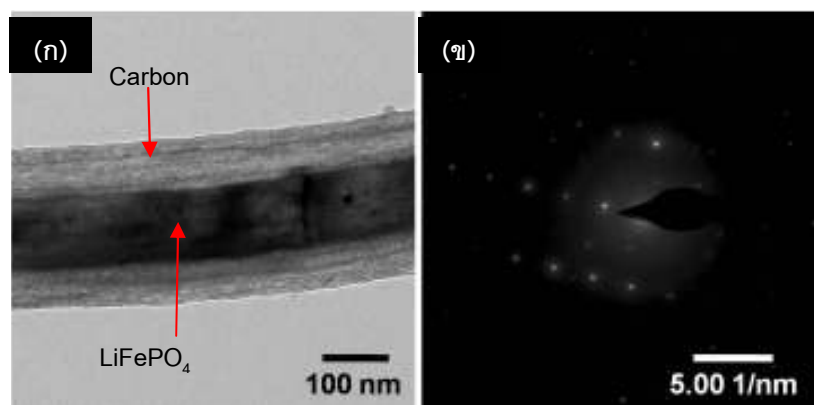


ภาพที่ 4.16 ภาพถ่ายเส้นใย LiFePO_4 (ก) ก่อน และ (ข) หลังการเผาแคลไซน์

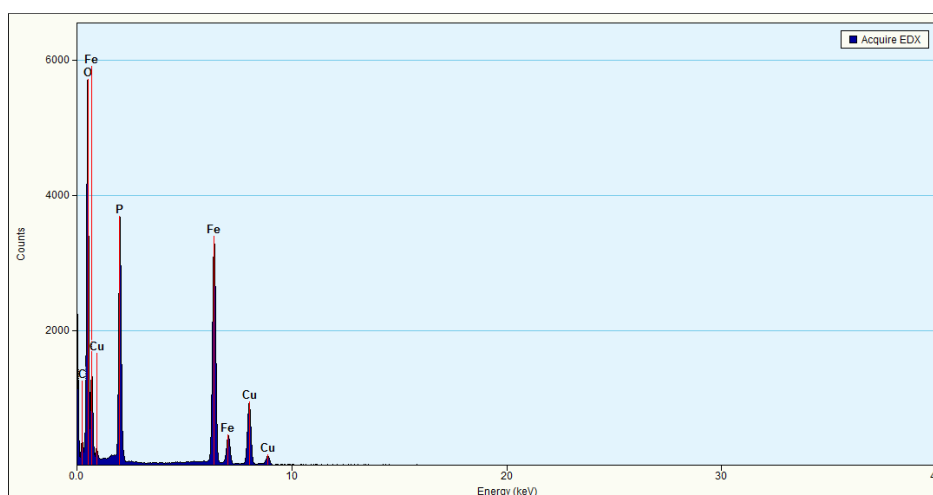


ภาพที่ 4.17 ภาพถ่าย SEM เส้นใยนาโน LiFePO_4 ที่ได้จากกระบวนการอิเล็กโตรสปินนิง a) ก่อน และ b) หลังการเผาแคลไซน์

เมื่อนำเส้นใย LiFePO_4/C ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ มาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TEM พบว่าผลึก LiFePO_4 ถูกห่อหุ้มด้วยชั้นคาร์บอนเมทริกซ์ (carbon matrix) ซึ่งคาร์บอนนี้เกิดจากการเผาพอลิเมอร์ PVP ที่อุณหภูมิสูงๆ ทำให้พอลิเมอร์สามารถเปลี่ยนไปเป็นคาร์บอนได้ ดังภาพที่ 18 (ก) และภาพที่ 18 (ข) แสดงลักษณะของ diffraction pattern ที่มีความเป็นผลึกของเส้นใย LiFePO_4/C จากนั้นตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุด้วยเทคนิค energy dispersive X-ray (EDX) ซึ่งเป็นการวิเคราะห์ชนิดและปริมาณธาตุด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ โดยอาศัยหลักการจากการกระเจิงของอิเล็กตรอนในชิ้นงาน แล้วปลดปล่อยรังสีเอ็กซ์ออกมา ซึ่งรังสีเอ็กซ์ที่ปล่อยออกมานั้นเป็นลักษณะเฉพาะของแต่ละธาตุ จากภาพที่ 4.19 แสดงปริมาณธาตุต่างๆ ของเส้นใย ซึ่งสอดคล้องกับการเกิดเฟส LiFePO_4 และ คาร์บอน



ภาพที่ 18 ภาพถ่าย TEM ของเส้นใย LiFePO_4/C ที่ได้จากกระบวนการอิเล็กโตรสปินนิงที่เงื่อนไข อัตราการไหล 0.10 ml/h: ศักย์ไฟฟ้า 17.0 kV (ก) และ (ข) ภาพถ่าย Diffraction pattern ที่แสดงโครงสร้างผลึกแบบผลึกเดี่ยว



ภาพที่ 4.19 EDX pattern ของเส้นใย LiFePO_4/C

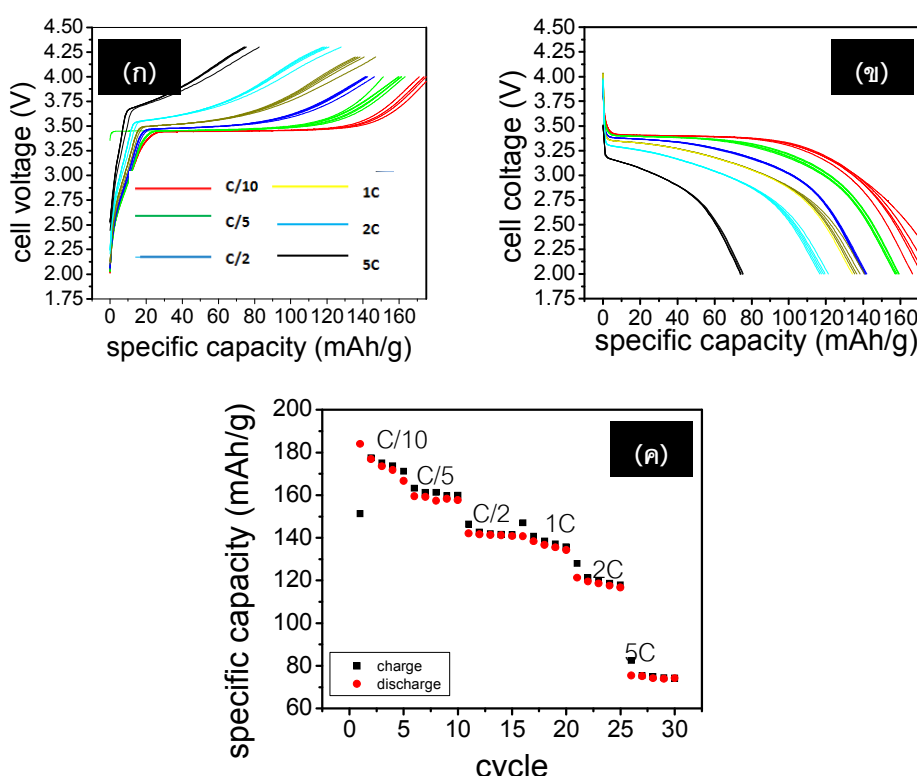
4.10 ผลการทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้า

เนื่องจากการทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้า เป็นขั้นตอนที่ใช้ระยะเวลาในการทดสอบยาวนาน และใช้วัสดุสิ้นเปลืองที่มีราคาสูงมาก ต้องนำเข้าจากต่างประเทศเท่านั้น ดังนั้น การทดลองนี้จึงจำเป็นต้องเลือกศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าเฉพาะกับวัสดุที่สังเคราะห์จากบาง conditions เท่านั้น โดยเลือกศึกษาจากวัสดุที่มีขนาดอนุภาคที่เล็ก และเลือกศึกษาถึงผลของตัวแปรที่ส่งผลต่อขนาดและรูปร่างของอนุภาคอย่างมาก เป็นต้น โดยเฉพาะวัสดุที่เตรียมโดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ทางผู้วิจัย เลือกที่จะศึกษาผลของการใช้อัตราส่วนของ L:F:P และผลของการแคลไซน์ต่อสมบัติทางเคมีไฟฟ้า เท่านั้น

4.10.1 ผลการทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของอนุภาคนาโนที่เตรียมด้วยวิธี solid state reaction

ภาพที่ 4.20-4.25 แสดงตัวอย่างผลการทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของอนุภาคนาโน LiFePO_4 ที่เตรียมด้วยวิธี solid state reaction ที่อุณหภูมิ 450 - 900 °C เวลา 6 ชั่วโมง โดยแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์ (Voltage) กับความจุไฟฟ้าจำเพาะ (Specific Capacity) ขณะ (ก) การอัดประจุ (charge) และ (ข) การคายประจุ (discharge) การทดลองนี้ทำการประจุไฟฟ้าในช่วงความต่างศักย์ 2-4.25 V และอัตราการประจุไฟจากช้าไปหาเร็ว คือ C/10, C/5, C/2, 1C, 2C, และ 5C ตามลำดับ ในขณะที่ภาพที่ 4.20-4.25 (ค) แสดงผลการทดสอบ rate capability ของวัสดุ โดยการอธิบายผลของกราฟนี้ จะดูจาก ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะที่ C-rate ต่างๆ หากค่าความจุจำเพาะที่ C-rate สูง เช่น 1C, 2C และ 5C มีค่าแตกต่างจากค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะที่ C-rate ต่ำๆ ไม่มาก จะแสดงว่า วัสดุนี้มี rate capability และเหมาะที่จะนำไปประยุกต์ใช้ในงานที่ต้องการกำลังไฟสูงๆ เช่น ในรถยนต์ไฮบริด หรือในอุปกรณ์ช่างกำลังแบบพกพาได้

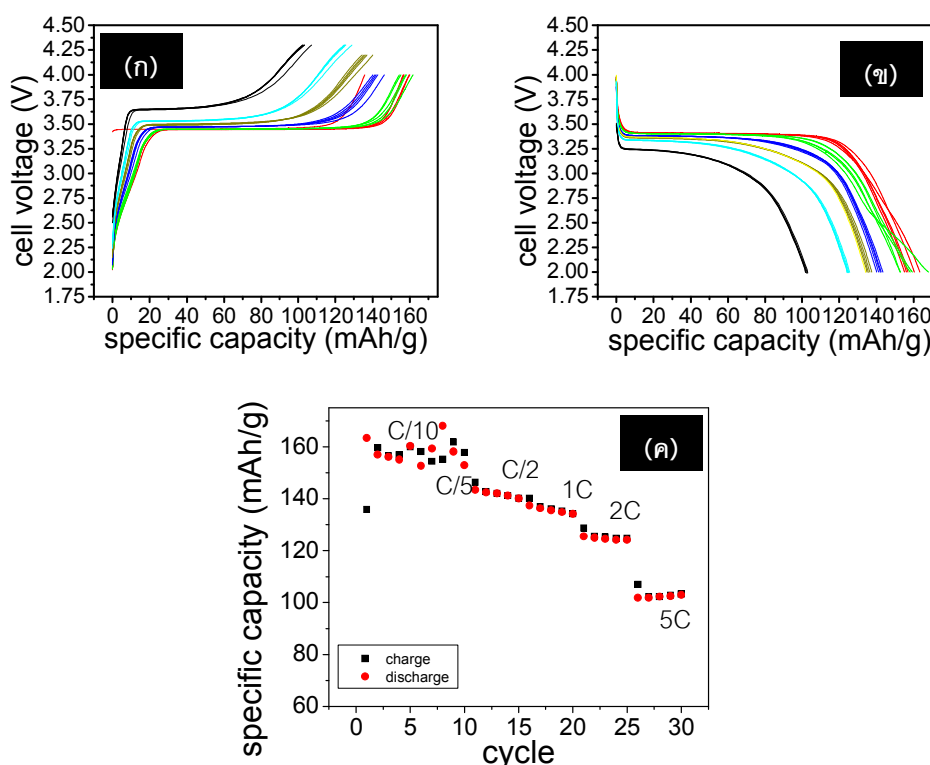
ผลการศึกษาพบว่าวัสดุ LiFePO_4 ที่มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 10-15 นาโนเมตร ที่เตรียมด้วยวิธี solid state reaction ที่อุณหภูมิ 450 °C เวลา 6 ชั่วโมง ดังแสดงในภาพที่ 4.20 พบว่ามีค่า Specific capacity ขณะอัดและคายประจุที่ C-rate ต่ำๆ เช่น ที่ C/10 สูงอยู่ที่ราวๆ 170 mAh/g ซึ่งเป็นค่าสูงสุดตามทฤษฎีของวัสดุนี้ แต่เมื่อทำการประจุไฟที่ C-rate สูงขึ้น เช่น ที่ C/5 จะทำให้ค่า Specific capacity ขณะอัดและคายประจุลดลงเป็นราว 160 mAh/g และเมื่อทำการประจุไฟที่ 5C จะมีค่า Specific capacity ขณะอัดและคายประจุลดลงเป็นราว 70 mAh/g



ภาพที่ 4.20 ผลการทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของอนุภาคนาโน LiFePO_4 ที่เตรียมด้วย

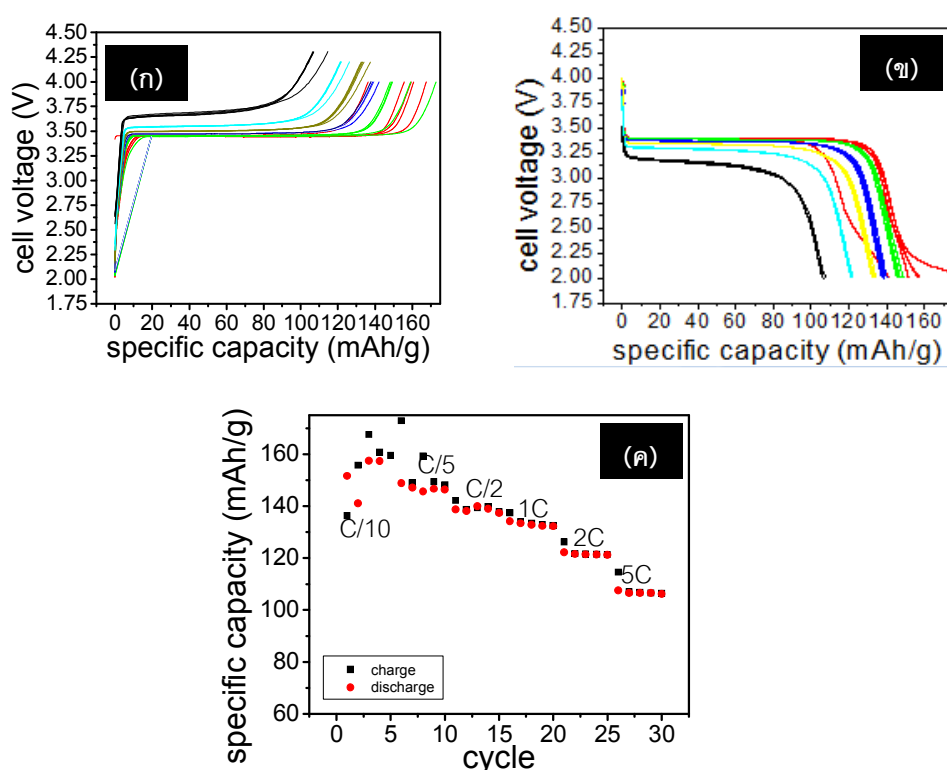
วิธี solid state reaction ที่ 450 °C เวลา 6 ชั่วโมง โดยแสดงความต่างศักย์กับความจุไฟฟ้า ขณะ (ก) การอัดประจุ และ (ข) การคายประจุ และ (ค) ผลการทดสอบอัตราการประจุไฟที่ C-rate ต่างๆ

สำหรับวัสดุ LiFePO_4 ที่มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 30-40 นาโนเมตร ที่เตรียมด้วยวิธี solid state reaction ที่อุณหภูมิ 600°C เวลา 6 ชั่วโมง ดังแสดงในภาพที่ 4.21 พบว่ามีค่า Specific capacity ชะนัลดและคายประจุที่ C-rate ต่ำๆ คือ ที่ C/10 สูงอยู่ที่ราวๆ 160-165 mAh/g ที่ C/5 จะทำให้ค่า Specific capacity ชะนัลดและคายประจุลดลงเป็นราว 155-160 mAh/g และเมื่อทำการประจุไฟที่ C-rate สูงๆ คือ ที่ 1C และ 2C จะมีค่า Specific capacity ชะนัลดและคายประจุสูงถึง 125-135 mAh/g และที่ 5C ซึ่งใช้ระยะเวลาในการอัดและคายประจุเพียง 12 นาที จะมีค่า Specific capacity ชะนัลดและคายประจุถึง 100 mAh/g ซึ่งแสดงให้เห็นว่าวัสดุ LiFePO_4 ที่มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 30-40 นาโนเมตร มีความสามารถในการกักเก็บพลังงานที่อัตราการประจุต่างๆ หรือมีค่า rate capability สูงกว่า วัสดุ LiFePO_4 ที่มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 10-15 นาโนเมตร ทั้งนี้ อาจเป็นเพราะผลึกนาโน LiFePO_4 ที่เตรียมที่อุณหภูมิ 450°C เวลา 6 ชั่วโมง อาจมีความเป็นผลึก crystallinity ต่ำ ซึ่งสอดคล้องกับผลการศึกษาโครงสร้างผลึกด้วย XRD ที่แสดงว่า ลักษณะของฟัคของเฟส LiFePO_4 มีความกว้างมาก ซึ่งแสดงลักษณะของความไม่เป็นผลึกที่ไม่สมบูรณ์ และมีแนวโน้มที่จะมีความไม่สมบูรณ์ขึ้นในโครงสร้าง เช่น มี microstrain เป็นต้น



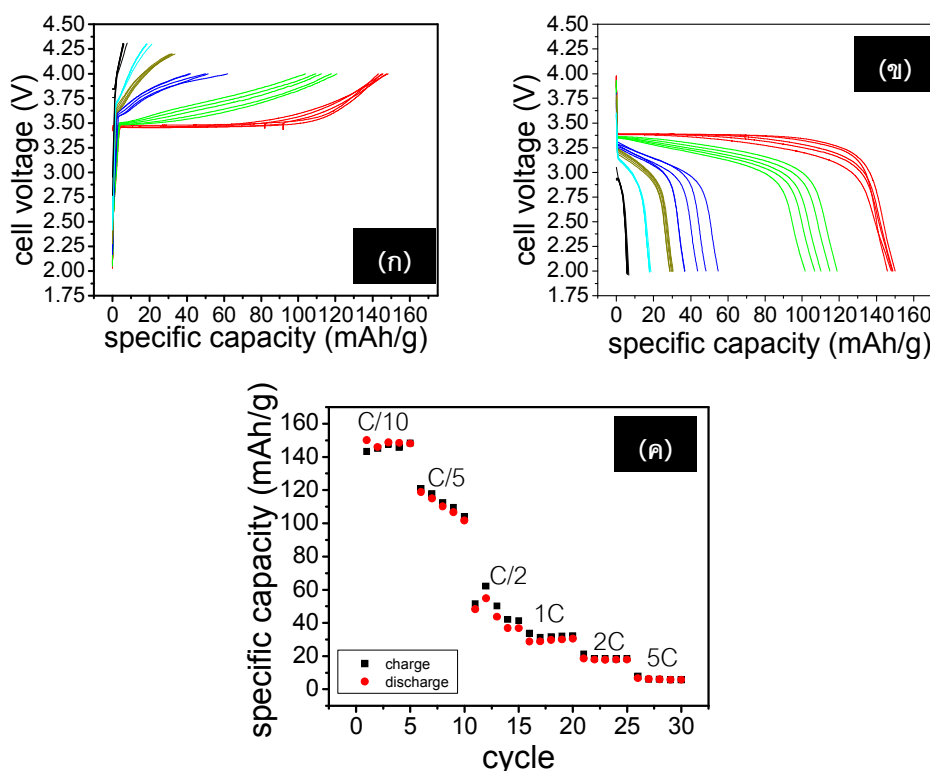
ภาพที่ 4.21 แสดงตัวอย่างผลการทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของอนุภาคนาโน LiFePO_4 ที่เตรียมด้วยวิธี solid state reaction ที่ 600°C เวลา 6 ชั่วโมง โดยแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์ (Voltage) กับความจุไฟฟ้า (Specific Capacity) ชะนั (ก) การอัดประจุ (charge) และ (ข) การคายประจุ (discharge) และ (ค) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความจุไฟฟ้าชะนัลดและคายประจุกับจำนวนรอบของการประจุไฟ (cycle number) ที่อัตราการประจุไฟต่างๆ

สำหรับผลการวัดสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของวัสดุ LiFePO_4 ที่มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 90-100 นาโนเมตร ที่เตรียมด้วยวิธี solid state reaction ที่อุณหภูมิ 700°C เวลา 6 ชั่วโมง ดังแสดงในภาพที่ 4.22 พบว่ามีค่า Specific capacity ขณะอัดและคายประจุที่ C-rate ต่ำๆ ใกล้เคียงกับวัสดุที่เตรียมที่อุณหภูมิ 600°C เวลา 6 ชั่วโมง แต่เมื่อทำการประจุไฟที่ C-rate สูงๆ คือ ที่ 1C และ 2C จะมีค่า Specific capacity ขณะอัดและคายประจุ 120-130 mAh/g และที่ 5C จะมีค่า Specific capacity ขณะอัดและคายประจุถึง 105 mAh/g ซึ่งแสดงให้เห็นว่าวัสดุ LiFePO_4 ที่มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 90-100 นาโนเมตร มีความสามารถในการกักเก็บพลังงานที่อัตราการประจุไฟต่างๆ หรือมีค่า rate capability สูงกว่า วัสดุ LiFePO_4 ที่มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 30-40 นาโนเมตรเล็กน้อย



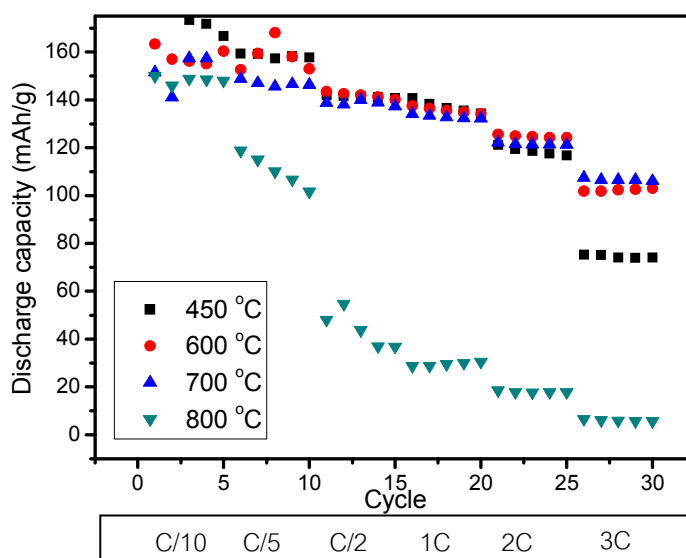
ภาพที่ 4.21 แสดงตัวอย่างผลการทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของอนุภาคนาโน LiFePO_4 ที่เตรียมด้วยวิธี solid state reaction ที่ 700°C เวลา 6 ชั่วโมง โดยแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์ (Voltage) กับความจุไฟฟ้า (Specific Capacity) ขณะ (ก) การอัดประจุ (charge) และ (ข) การคายประจุ (discharge) และ (ค) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความจุไฟฟ้าขณะอัดและคายประจุกับจำนวนรอบของการประจุไฟ (cycle number) ที่อัตราการประจุไฟต่างๆ

ผลการทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของวัสดุ LiFePO_4 ที่เตรียมด้วยวิธี solid state reaction ที่ 800°C เวลา 6 ชั่วโมง แสดงดังภาพที่ 4.22 ซึ่งจะเห็นว่า ที่อัตราการประจุไฟต่ำๆ เช่น C/10 วัสดุนี้จะมี Specific capacity สูงอยู่ที่ราวๆ 160-165 mAh/g อย่างไรก็ตาม ที่อัตราการประจุไฟที่สูงขึ้น จะมีค่า Specific capacity ต่ำลงอย่างมาก แสดงให้เห็นถึงความสามารถในการกักเก็บประจุที่น้อยที่สุด เมื่อเทียบกับวัสดุที่มีขนาดน้อยกว่า 100 นาโนเมตร ทั้งนี้เป็นเพราะ เมื่อวัสดุมีขนาดอนุภาคที่ใหญ่ขึ้น จะส่งผล ไอออนของลิเทียมจะต้องแพร่ผ่านระยะ (Li-ion diffusion length) ที่ไกลขึ้น ส่งผลให้ประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ลดลง



ภาพที่ 4.22 แสดงตัวอย่างผลการทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของอนุภาค LiFePO_4 ที่เตรียมด้วยวิธี solid state reaction ที่ 800°C เวลา 6 ชั่วโมง โดยแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์ (Voltage) กับความจุไฟฟ้า (Specific Capacity) ขณะ (ก) การอัดประจุ (charge) และ (ข) การคายประจุ (discharge) และ (ค) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความจุไฟฟ้าขณะอัดและคายประจุกับจำนวนรอบของการประจุไฟ (cycle number) ที่อัตราการประจุไฟต่างๆ

เมื่อเปรียบเทียบค่าความจุไฟฟ้าขณะคายประจุที่อัตราการประจุไฟต่างๆของวัสดุที่เตรียมได้ด้วยวิธี solid state reaction เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ดังแสดงในภาพที่ 4.23 พบว่าวัสดุที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงกว่า 800°C มี rate capability ต่ำ ส่วนวัสดุที่เตรียมที่อุณหภูมิต่ำกว่า 700°C จะมีค่า rate capability สูง โดยที่วัสดุผงที่เตรียมที่ 700°C มี rate capability สูงที่สุด ทั้งนี้เนื่องมาจากวัสดุที่เตรียมที่อุณหภูมิต่ำจะมีขนาดอยู่ในระดับ 10- 100 นาโนเมตร ส่งผลให้ Li-ion diffusion length ลดลง และทำให้ได้แบตเตอรี่ที่มีประสิทธิภาพสูง อย่างไรก็ตาม ความเป็นผลึก หรือ crystallinity ก็มีความสำคัญ โดยที่วัสดุที่เตรียมที่อุณหภูมิต่ำมาก เช่น 450°C ถึงแม้จะทำให้ได้อนุภาคที่มีขนาดเล็กกว่า ราว 10-15 นาโนเมตร แต่มีความเป็นผลึกน้อยกว่า ส่งผลให้ประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ที่เตรียมจากวัสดุที่มีความเป็นผลึกต่ำมีค่าลดลง



ภาพที่ 4.23 เปรียบเทียบค่าความจุไฟฟ้าขณะคายประจุที่อัตราการประจุไฟต่างๆ ของวัสดุที่เตรียมได้ พบว่าวัสดุที่มี rate capability สูงสุด คือ วัสดุที่เตรียมที่ 700 °C

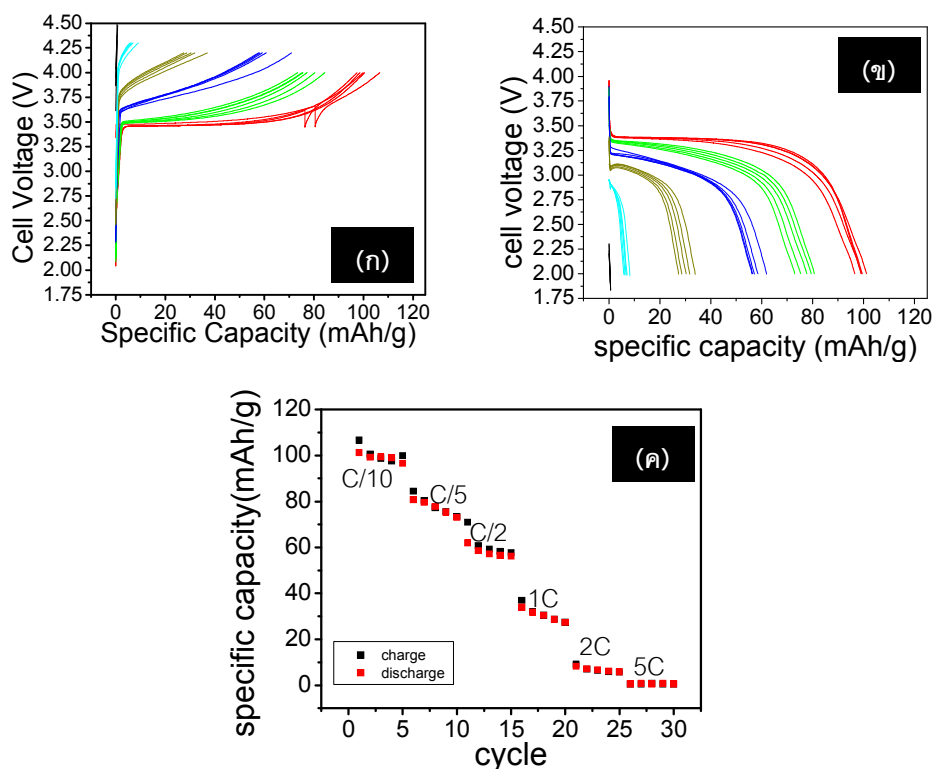
4.10.2 ผลการทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของอนุภาคผงที่เตรียมด้วยวิธี hydrothermal

ในการสังเคราะห์ด้วยวิธี hydrothermal ทำให้ได้วัสดุที่มีขนาดและรูปร่างที่ต่างกัน โดยการควบคุมตัวแปรที่สำคัญ คือ อุณหภูมิ ระยะเวลา ความเข้มข้นของสารละลาย ความเป็นกรดของสารละลาย อัตราส่วนของ Li:Fe:P ของสารตั้งต้น และอุณหภูมิในการแคลไซน์ อย่างไรก็ตาม เนื่องจากการทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าเป็นขั้นตอนที่ใช้ระยะเวลาในการทดสอบยาวนาน และใช้วัสดุสิ้นเปลืองที่มีราคาสูงมาก และต้องนำเข้าจากต่างประเทศเท่านั้น ดังนั้น การทดลองนี้จึงจำเป็นต้องเลือกศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าเฉพาะกับวัสดุที่สังเคราะห์จากบาง conditions เท่านั้น โดยทางผู้วิจัย เลือกที่จะศึกษาผลของการใช้อัตราส่วนของ Li:F:P และผลของการแคลไซน์ต่อสมบัติทางเคมีไฟฟ้า เนื่องจากตัวแปรนี้ มีผลต่อขนาดและรูปร่างของอนุภาคมาก รวมถึงมีผลต่อความเป็นผลึกของวัสดุด้วย

ภาพที่ 4.24-4.28 แสดงตัวอย่างผลการทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของอนุภาค LiFePO_4 ที่เตรียมด้วยวิธี hydrothermal โดยภาพที่ 4.24 แสดงตัวอย่างผลการทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของอนุภาค LiFePO_4 ที่เตรียมที่ 180 °C เวลา 12 ชั่วโมง ที่ความเข้มข้น Fe^{2+} 0.25 M โดยใช้กรดแอมโมเนียมฟอสเฟตไดเบสิกเป็นสารตั้งต้น และอัตราส่วนโดยโมลของ Li:Fe:P = 2:1:1 โดยอนุภาคที่เตรียมได้มีลักษณะค่อนข้างกลม และมีขนาดประมาณ 200-600 นาโนเมตร และภาพที่ 4.25 แสดงตัวอย่างผลการทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของอนุภาคนาโน LiFePO_4 ที่ควบคุมตัวแปรอื่นเหมือนกับในภาพที่ 4.24 แต่อัตราส่วนโดยโมลของ Li:Fe:P = 3:1:1 โดยอนุภาคที่ได้ มีรูปร่างเป็นแผ่นสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูน และมีขนาดประมาณ 1000 × 1000 × 200 นาโนเมตร

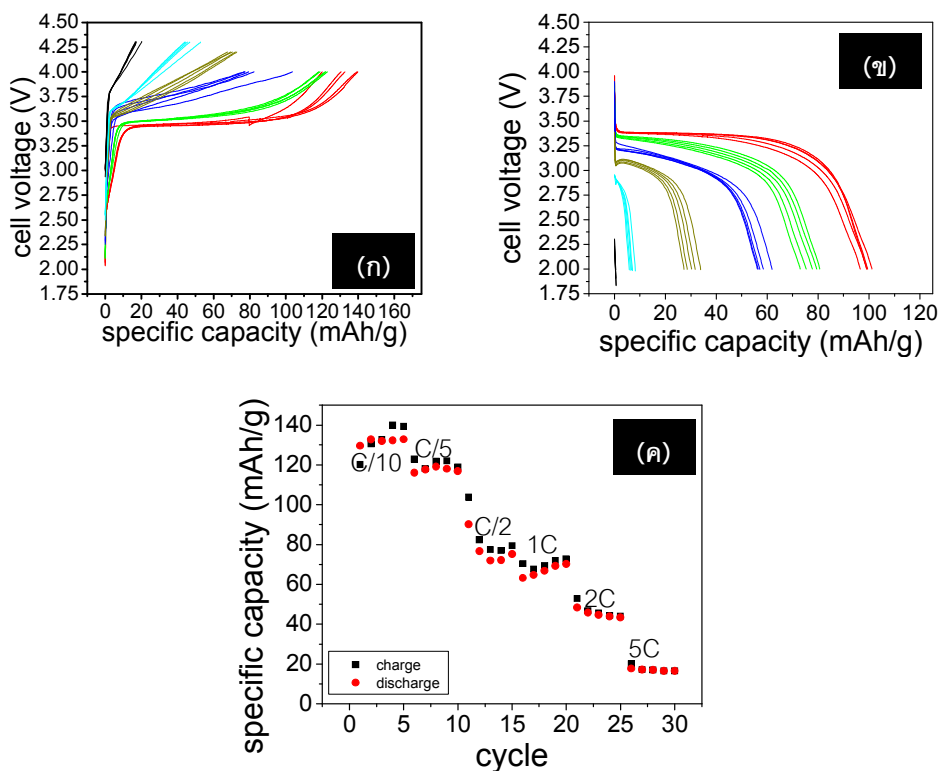
ผลการทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้า พบว่าวัสดุที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลของ Li:Fe:P = 2:1:1 ที่มีลักษณะอนุภาคที่กลม มีค่า Specific capacity ขณะอัดและคายประจุที่ C-rate ต่างๆ ที่ประมาณ 100 mAh/g 80 mAh/g และ 60 mAh/g ที่อัตราการกระแส C/10 C/5 และ C/2 ตามลำดับ และเมื่อทำการ

ประจุไฟฟ้าที่ C-rate สูงๆ คือ ที่ 1C และ 2C จะมีค่า Specific capacity ขณะอัดและคายประจุ 10-30 mAh/g และที่ 5C ไม่สามารถอัดและคายประจุได้



ภาพที่ 4.24 แสดงตัวอย่างผลการทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของอนุภาคนาโน LiFePO_4 ที่เตรียมด้วยวิธี hydrothermal ที่ 180°C เวลา 12 ชั่วโมง และ อัตราส่วนโดยโมลของ $\text{Li}:\text{Fe}:\text{P} = 2:1:1$ โดยแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์ (Voltage) กับความจุไฟฟ้า (Specific Capacity) ขณะ (ก) การอัดประจุ (charge) และ (ข) การคายประจุ (discharge) และ (ค) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความจุไฟฟ้าขณะอัดและคายประจุกับจำนวนรอบของการประจุไฟฟ้า (cycle number) ที่อัตราการประจุไฟฟ้าต่างๆ

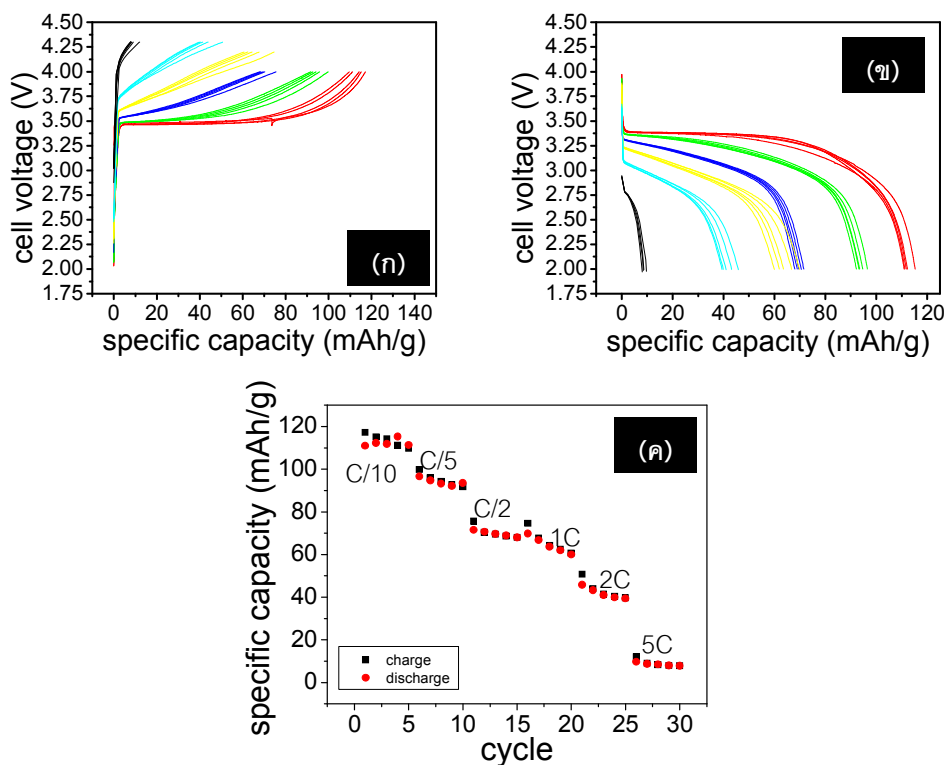
ผลการทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้า พบว่าวัสดุที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลของ $\text{Li}:\text{Fe}:\text{P} = 3:1:1$ ที่มีลักษณะอนุภาคที่เป็นแผ่นสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูน มีค่า Specific capacity ขณะอัดและคายประจุที่ C-rate ต่ำๆ ที่ประมาณ 130 mAh/g 120 mAh/g และ 80 mAh/g ที่อัตรากระแส C/10 C/5 และ C/2 ตามลำดับ และเมื่อทำการประจุไฟฟ้าที่ C-rate สูงๆ คือ ที่ 1C 2C และ 5C จะมีค่า Specific capacity ขณะอัดและคายประจุประมาณ 60 mAh/g 40 mAh/g และ 20 mAh/g ตามลำดับ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าวัสดุ LiFePO_4 ที่มีรูปร่างเป็นแผ่นสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูน มีความสามารถในการกักเก็บพลังงานที่อัตรากระแสต่างๆ หรือมีค่า rate capability สูงกว่า วัสดุ LiFePO_4 ที่มีอนุภาคกลม ทั้งนี้สามารถอธิบายได้ว่า วัสดุที่มีรูปร่างสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูนนั้น ถึงแม้จะมีขนาด กว้าง x ยาว ที่ใหญ่ในระดับ 1×1 ไมโครเมตร แต่มีความหนาที่สม่ำเสมอ คือ หนาน้อยกว่า 200 นาโนเมตร ไอออนของลิเทียมในโครงสร้างแบบโอลิวิน จะแพร่เข้า-ออกจากโครงสร้างในแกนนี้ ส่งผลให้มี Li-ion diffusion length ที่ต่ำกว่าในวัสดุที่มีอนุภาคกลม ซึ่งมีขนาดเฉลี่ย 200- 600 นาโนเมตร



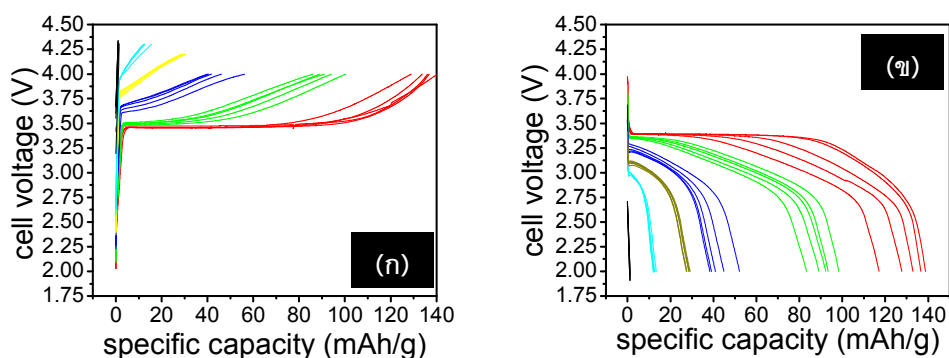
ภาพที่ 4.25 แสดงตัวอย่างผลการทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของอนุภาคนาโน LiFePO_4 ที่เตรียมด้วยวิธี hydrothermal ที่ 180°C เวลา 12 ชั่วโมง และ อัตราส่วนโดยโมลของ $\text{Li}:\text{Fe}:\text{P} = 3:1:1$ โดยแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์ (Voltage) กับความจุไฟฟ้า (Specific Capacity) ขณะ (n) การอัดประจุ (charge) และ (ข) การคายประจุ (discharge) และ (ค) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความจุไฟฟ้าขณะอัดและคายประจุกับจำนวนรอบของการประจุไฟ (cycle number) ที่อัตราการประจุไฟต่างๆ

ภาพที่ 4.26-4.28 แสดงผลของการแคลไซน์ต่อสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของอนุภาค LiFePO_4 ที่เตรียมด้วยวิธี hydrothermal ที่เตรียมที่ 180°C เวลา 12 ชั่วโมง ที่ความเข้มข้น Fe^{2+} 0.25 M โดยใช้กรดแอมโมเนียมฟอสเฟตไดเบสิกเป็นสารตั้งต้น และอัตราส่วนโดยโมลของ $\text{Li}:\text{Fe}:\text{P} = 2:1:1$ และ $\text{Li}:\text{Fe}:\text{P} = 3:1:1$ โดยภาพที่ 4.26 และภาพที่ 4.27 แสดงผลของการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง และ 700°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ตามลำดับ ผลการศึกษาพบว่า การเผาแคลไซน์ที่ 2 อุณหภูมินี้ ถึงแม้จะไม่ส่งผลต่อการเปลี่ยนขนาดและรูปร่างของอนุภาคมากนัก ดังแสดงใน ภาพที่ 4.11 แต่กลับส่งผลอย่างมากต่อสมบัติทางเคมีไฟฟ้า โดยจะเห็นได้ว่า เมื่อเผาแคลไซน์ที่ 600°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง มีผลทำให้ค่า Specific capacity ขณะอัดและคายประจุที่ C-rate ต่ำๆ ประมาณ 120 mAh/g 100 mAh/g และ 70 mAh/g ที่อัตราการกระแส C/10 C/5 และ C/2 ตามลำดับ และเมื่อทำการประจุไฟที่ C-rate สูงๆ คือ ที่ 1C 2C และ 5C จะมีค่า Specific capacity ขณะอัดและคายประจุประมาณ 60 mAh/g 40 mAh/g และ 10 mAh/g ตามลำดับ ซึ่งแสดงให้เห็นว่า วัสดุที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมินี้ มีความสามารถในการกักเก็บพลังงานที่อัตราการกระแสต่างๆ หรือมีค่า rate capability สูงกว่าวัสดุ LiFePO_4 ที่ไม่ผ่านการแคลไซน์

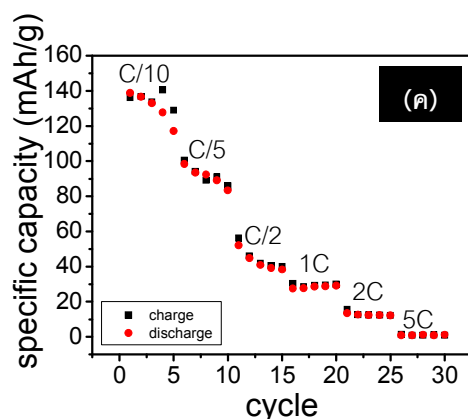
อย่างไรก็ดี เมื่อทำการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง จะได้ค่า specific capacity ลดลง ดังนั้น อุณหภูมิที่เหมาะสมในการแคลไซน์วัสดุนี้ ไม่ควรสูงกว่า 600°C



ภาพที่ 4.26 แสดงตัวอย่างผลการทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของอนุภาคนาโน LiFePO_4 ที่เตรียมด้วยวิธี hydrothermal ที่ 180°C เวลา 12 ชั่วโมง และ อัตราส่วนโดยโมลของ $\text{Li}:\text{Fe}:\text{P} = 2:1:1$ และผ่านการแคลไซน์ที่ 600°C เวลา 6 ชั่วโมง โดยแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์ (Voltage) กับความจุไฟฟ้า (Specific Capacity) ขณะ (ก) การอัดประจุ (charge) และ (ข) การคายประจุ (discharge) และ (ค) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความจุไฟฟ้าขณะอัดและคายประจุกับจำนวนรอบของการประจุไฟ (cycle number) ที่อัตราการประจุไฟต่างๆ

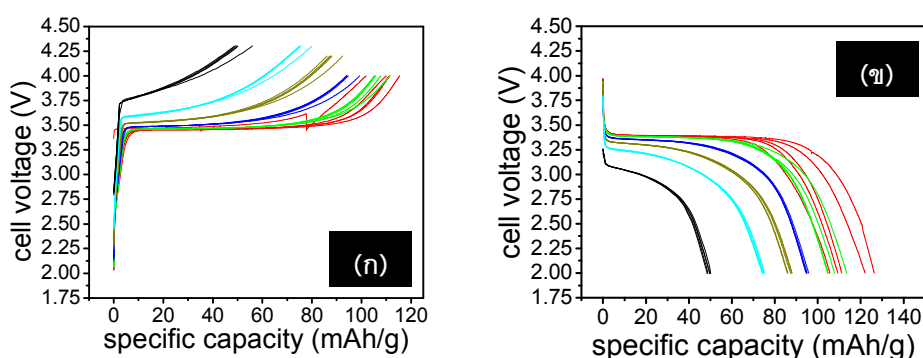


ภาพที่ 4.27 แสดงตัวอย่างผลการทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของอนุภาคนาโน LiFePO_4 ที่เตรียมด้วยวิธี hydrothermal ที่ 180°C เวลา 12 ชั่วโมง และ อัตราส่วนโดยโมลของ $\text{Li}:\text{Fe}:\text{P} = 2:1:1$ และผ่านการแคลไซน์ที่ 700°C เวลา 6 ชั่วโมง โดยแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์ (Voltage) กับความจุไฟฟ้า (Specific Capacity) ขณะ (ก) การอัดประจุ (charge) และ (ข) การคายประจุ (discharge) และ (ค) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความจุไฟฟ้าขณะอัดและคายประจุกับจำนวนรอบของการประจุไฟ (cycle number) ที่อัตราการประจุไฟต่างๆ

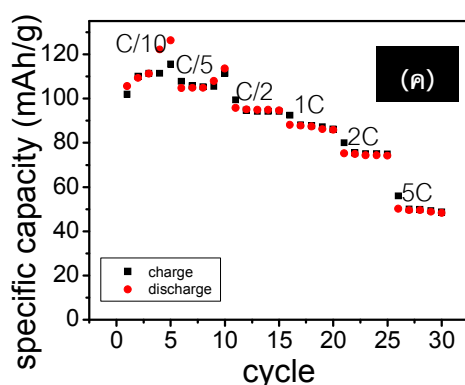


ภาพที่ 4.27 (ต่อ) แสดงตัวอย่างผลการทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของอนุภาคนาโน LiFePO_4 ที่เตรียมด้วยวิธี hydrothermal ที่ 180°C เวลา 12 ชั่วโมง และ อัตราส่วนโดยโมลของ $\text{Li}:\text{Fe}:\text{P} = 2:1:1$ และผ่านการแคลไซน์ที่ 700°C เวลา 6 ชั่วโมง โดยแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์ (Voltage) กับความจุไฟฟ้า (Specific Capacity) ขณะ (ก) การอัดประจุ (charge) และ (ข) การคายประจุ (discharge) และ (ค) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความจุไฟฟ้าขณะอัดและคายประจุกับจำนวนรอบของการประจุไฟ (cycle number) ที่อัตราการประจุไฟต่างๆ

ภาพที่ 4.28 แสดงผลของการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ของอนุภาค LiFePO_4 ที่เตรียมด้วยอัตราส่วนโดยโมลของ $\text{Li}:\text{Fe}:\text{P} = 3:1:1$ ผลการศึกษาพบว่าค่า Specific capacity ขณะอัดและคายประจุที่ C/10 C/5 และ C/2 มีใกล้เคียงกับอนุภาค LiFePO_4 ที่ไม่ได้ทำการแคลไซน์ แต่เมื่อทำการประจุไฟที่ C-rate สูงๆ คือ ที่ 1C 2C และ 5C จะมีค่า Specific capacity ขณะอัดและคายประจุประมาณ 80 mAh/g 70 mAh/g และ 50 mAh/g ตามลำดับ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าวัสดุที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมินี้มีความสามารถในการกักเก็บพลังงานที่อัตรากระแสต่างๆ หรือมีค่า rate capability สูงกว่าวัสดุ LiFePO_4 ที่ไม่ผ่านการแคลไซน์ เช่นกัน

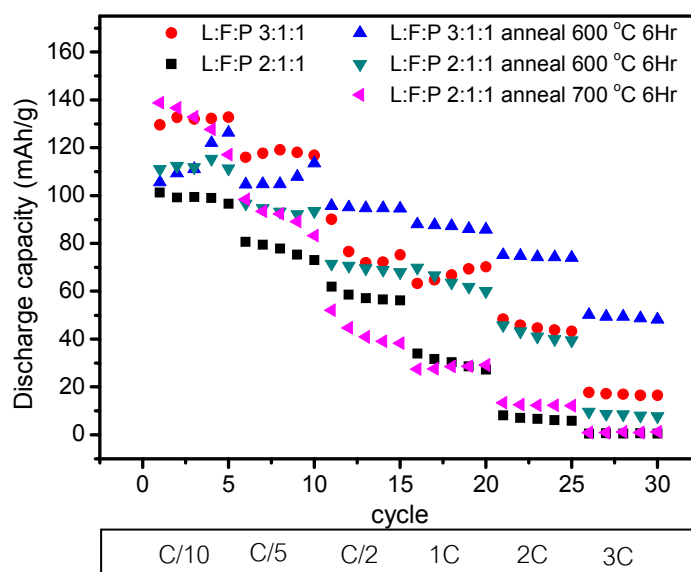


ภาพที่ 4.28 ผลของการแคลไซน์ต่อสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของอนุภาค LiFePO_4 ที่เตรียมด้วยวิธี hydrothermal ที่ 180°C เวลา 12 ชั่วโมง และ อัตราส่วนโดยโมลของ $\text{Li}:\text{Fe}:\text{P} = 3:1:1$ ที่ผ่านการแคลไซน์ที่ 600°C เวลา 6 ชั่วโมง โดยแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์ (Voltage) กับความจุไฟฟ้า (Specific Capacity) ขณะ (ก) การอัดประจุ (charge) และ (ข) การคายประจุ (discharge) และ (ค) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความจุไฟฟ้าขณะอัดและคายประจุกับจำนวนรอบของการประจุไฟ (cycle number) ที่อัตราการประจุไฟต่างๆ



ภาพที่ 4.28 (ต่อ) ผลของการแคลไซน์ต่อสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของอนุภาค LiFePO_4 ที่เตรียมด้วยวิธี hydrothermal ที่ 180°C เวลา 12 ชั่วโมง และ อัตราส่วนโดยโมลของ $\text{Li}:\text{Fe}:\text{P} = 3:1:1$ ที่ผ่านการแคลไซน์ที่ 600°C เวลา 6 ชั่วโมง โดยแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์ (Voltage) กับความจุไฟฟ้า (Specific Capacity) ขณะ (ก) การอัดประจุ (charge) และ (ข) การคายประจุ (discharge) และ (ค) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความจุไฟฟ้าขณะอัดและคายประจุกับจำนวนรอบของการประจุไฟ (cycle number) ที่อัตราการประจุไฟต่างๆ

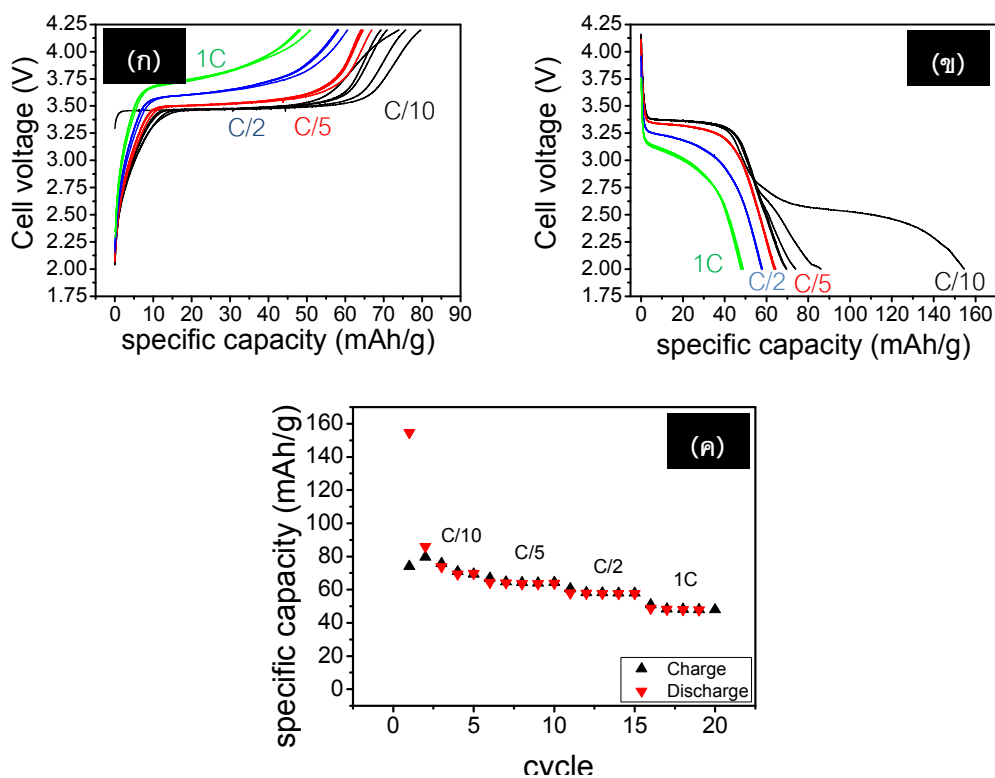
ภาพที่ 4.29 เปรียบเทียบค่าความจุไฟฟ้าขณะคายประจุที่อัตราการประจุไฟต่างๆของวัสดุที่เตรียมได้ ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล พบว่าวัสดุที่เตรียมจากสารตั้งต้นที่มีอัตราส่วนของ $\text{L}:\text{F}:\text{P}$ เท่ากับ 3:1:1 ซึ่งเป็นวัสดุที่มีรูปร่างสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูน ขนาด $1 \times 1 \times 0.2$ ไมโครเมตร มี rate capability ที่ดีกว่าวัสดุที่เตรียมจากสารตั้งต้นที่มีอัตราส่วนของ $\text{L}:\text{F}:\text{P}$ เท่ากับ 2:1:1 วัสดุที่มีรูปร่างกลม ขนาด 200-600 นาโนเมตร และวัสดุที่ผ่านการแคลไซน์จะมี rate capability ที่สูงขึ้น แต่เมื่ออุณหภูมิการเผาแคลไซน์สูงมากขึ้นกลับทำให้ มีค่า rate capability ลดลง ทั้งนี้ สามารถอธิบายได้ว่า วัสดุที่มีรูปร่างสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูน ถึงแม้จะมีขนาด กว้าง x ยาว ที่ใหญ่ในระดับ 1×1 ไมโครเมตร แต่มีความหนาที่สม่ำเสมอ คือ หนาน้อยกว่า 200 นาโนเมตร ไอออนของลิเทียมในโครงสร้างแบบโอลิวิน จะแพร่เข้า-ออกจากโครงสร้างในแกนนี้ ส่งผลให้มี $\text{Li-ion diffusion length}$ ที่ต่ำกว่าในวัสดุที่มีอนุภาคกลม ซึ่งมีขนาดเฉลี่ย 200- 600 นาโนเมตร และเมื่อวัสดุผ่านการเผาแคลไซน์จะทำให้มีความเป็นผลึกที่สมบูรณ์ขึ้น มีปริมาณความไม่สมบูรณ์ของผลึกแบบแอนตี้ไซด์ คือ มี Li^+ สลับตำแหน่งกับ Fe^{2+} ลดลง ส่งผลให้ลิเทียมไอออนสามารถไหลเข้า-ออกจากโครงสร้างได้ง่ายขึ้น ทำให้ค่าความจุไฟฟ้าสูงกว่าวัสดุที่ไม่ผ่านการเผาแคลไซน์ อย่างไรก็ตาม เมื่อวัสดุที่ผ่านการเผาแคลไซน์ ที่อุณหภูมิสูงขึ้น อาจทำให้ขนาดของอนุภาคใหญ่ขึ้น และส่งผลต่อระยะทางที่ลิเทียมไอออนจะต้องแพร่ผ่านมากขึ้น ทำให้ลิเทียมไอออนใช้เวลานานขึ้นในการไหลเข้าออกจากโครงสร้าง และส่งผลให้ค่าความจุไฟฟ้าลดลงได้



ภาพที่ 4.29 เปรียบเทียบค่าความจุไฟฟ้าขณะคายประจุที่อัตราการประจุไฟต่างๆของวัสดุที่เตรียมได้ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล พบว่าวัสดุที่เตรียมจากสารตั้งต้นที่มีอัตราส่วนของ L:F:P เท่ากับ 3:1:1 มี rate capability ที่ดีกว่าวัสดุที่เตรียมจากสารตั้งต้นที่มีอัตราส่วนของ L:F:P เท่ากับ 2:1:1 และการแคลไซน์ที่ 600 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง มีผลทำให้ rate capability ของวัสดุดีขึ้น

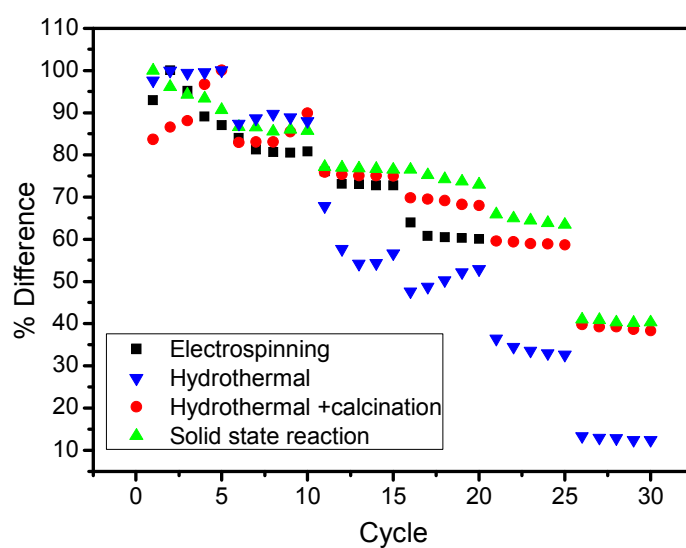
4.10.3 ผลการทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของเส้นใย

การทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของเส้นใย ในช่วงความต่างศักย์ 2-4.2 V และอัตราการประจุไฟ C/10 C/5, C/2 และ 1C พบว่า ในรอบแรก ที่การประจุไฟที่ C/10 มีค่า Specific capacity ขณะคายประจุ (Discharge) สูงอยู่ที่ราว 155 mAh/g แต่เมื่อทำการประจุไฟในรอบถัดไป จะทำให้ค่า Specific Capacity ขณะคายประจุในรอบที่สองลดลงเป็น 86 mAh/g และเฉลี่ยประมาณ 91 mAh/g ใน 5 รอบ ดังแสดงภาพที่ 4.30 แสดงให้เห็นว่า ในรอบแรกของการทดสอบนั้น เกิดปฏิกิริยาที่ผันกลับไม่ได้ (irreversible reaction) ในระบบ ซึ่งอาจเป็นผลมาจากปฏิกิริยาระหว่างเส้นใยและอิเล็กโทรไลต์ หรือจากภายในเส้นใยเอง อย่างไรก็ตาม เมื่อประจุไฟที่อัตราการประจุไฟฟ้าที่สูงขึ้น C/5, C/2 และ 1C จะมีค่า specific capacity ประมาณ 70 mAh/g 60 mAh/g และ 50 mAh/g ตามลำดับ ซึ่งแสดงว่า ที่อัตราการประจุไฟต่างๆ มีผลต่อ specific capacity ไม่มากนัก จึงทำให้วัสดุนี้ ถึงแม้จะมีค่า specific capacity ต่ำ เนื่องจากการเกิด irreversible reaction เกิดขึ้นในรอบการอัด-คายประจุแรก แต่เป็นวัสดุที่มี rate capability ค่อนข้างสูง



ภาพที่ 4.30 แสดงตัวอย่างผลการทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของเส้นใย LiFePO_4/C โดยแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์ (Voltage) กับความจุไฟฟ้า (Specific Capacity) ขณะ (ก) การอัดประจุ (charge) และ (ข) การคายประจุ (discharge) และ (ค) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความจุไฟฟ้าขณะอัดและคายประจุกับจำนวนรอบของการประจุไฟ (cycle number) ที่อัตราการประจุไฟต่างๆ

เมื่อเปรียบเทียบค่าความสามารถในการอัดประจุที่อัตรากระแสต่างๆของวัสดุที่มีความสามารถหรือ rate capability สูงสุดของแต่ละวิธีในการเตรียมวัสดุ ดังภาพที่ 4.30 พบว่า สามารถเรียงลำดับได้ดังนี้ วัสดุที่เตรียมด้วยวิธี solid state reaction ที่ $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ มี rate capability สูงสุด วัสดุที่เตรียมด้วยวิธี hydrothermal ที่ $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 12 ชั่วโมง ตามด้วยการเผาแคลไซน์ที่ $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ เวลา 6 ชั่วโมง มี rate capability ที่สูงกว่า วัสดุเส้นใยที่เตรียมด้วยวิธี electrospinning เล็กน้อย และวัสดุที่เตรียมด้วยวิธี hydrothermal ที่ $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 12 ชั่วโมง ไม่ได้แคลไซน์ มี rate capability ต่ำที่สุด



ภาพที่ 4.30 เปรียบเทียบการทดสอบการประจุไฟที่อัตรากระแสต่างๆ (rate capability) ของวัสดุตัวที่มีสมบัติดีที่สุด จากการเตรียมด้วยวิธี solid state reaction วิธี hydrothermal วิธี hydrothermal ตามด้วยการแคลไซน์ที่ 600 °C เวลา 6 ชั่วโมง และวิธี electrospinning

บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง

จากการทดลองและวิเคราะห์ปัจจัยที่มีผลต่อองค์ประกอบของเฟส รูปร่าง ลักษณะสัณฐานและขนาดของวัสดุผงด้วยวิธี solid state reaction พบว่า สามารถเตรียมวัสดุที่เป็นเฟสบริสุทธิ์ของโอลิวิน LiFePO_4 ได้ในช่วงอุณหภูมิ 450 - 900 °C และ อุณหภูมิในการเผามีผลอย่างมากต่อขนาด (particle size) และการกระจายตัวของขนาด (particle size distribution) แต่ไม่มีผลต่อรูปร่าง (particle shape) ของอนุภาค โดยอนุภาคที่เตรียมได้มีลักษณะกลม และขนาดตั้งแต่ 10-15 นาโนเมตร (เผาที่ 450 °C) จนถึงระดับ 0.5-1 ไมโครเมตร (เผาที่ 900 °C)

สำหรับการเตรียมด้วยวิธี hydrothermal พบว่า อุณหภูมิของการทำไฮโดรเทอร์มอลมีผลต่อรูปร่างและขนาดผลึกเพียงเล็กน้อย แต่ที่อุณหภูมิต่ำจะทำให้เกิดข้อบกพร่องแบบแอนติไซต์ของ Li^+ และ Fe^{2+} สูง อุณหภูมิที่เหมาะสมควรสูงกว่า 180 °C ในขณะที่เวลาของการทำไฮโดรเทอร์มอลไม่มีผลต่อลักษณะสัณฐานและขนาดของวัสดุผงเลย แต่จะมีผลต่อความเป็นผลึกของวัสดุผง โดยเมื่อเวลาเพิ่มขึ้นความเป็นผลึกจะสูงขึ้นด้วย เวลาที่เหมาะสมจึงควรมากกว่า 6 ชั่วโมง ในส่วนของความเข้มข้นของสารละลายมีผลต่อรูปร่างและขนาดผลึกเป็นอย่างมากโดยเมื่อความเข้มข้นสูงขึ้น ผลึกจะมีขนาดเล็กลงและรูปร่างจะมีลักษณะกลมและยาวเป็นแท่ง ความเป็นกรดจะเป็นตัวกำหนดรูปร่างลักษณะสัณฐานของผลึกอย่างชัดเจน ซึ่งสังเกตได้ทั้งกรณีที่เพิ่มกรดในสารละลายหรือการใช้กรดคนละชนิดในการเตรียม อุณหภูมิแคลไซน์จะช่วยเพิ่มความเป็นความเป็นผลึกให้สูงขึ้นที่ อุณหภูมิที่เหมาะสมจะอยู่ประมาณ 600 °C โดยที่อุณหภูมิสูงจะทำให้ผลึกเกิดการหลอมรวมตัวเป็นก้อนกลมซึ่งเปลี่ยนแปลงรูปร่างของผลึกไป และปัจจัยที่ช่วยลดขนาดของผลึกอย่างเห็นได้ชัดคือ อัตราส่วนของ $\text{Li}:\text{Fe}:\text{P}$ โดยที่อัตราส่วนของ Li น้อยๆจะทำให้ขนาดผลึกลดลง แต่จะส่งผลต่อความไม่สมบูรณ์ของผลึก จากการศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อขนาดและรูปร่างของผลึกทำให้สามารถใช้เงื่อนไขดังกล่าวสังเคราะห์วัสดุที่มีผลึกเล็กที่สุดประมาณ 50-200 นาโนเมตร และทางผู้วิจัยยังสามารถเคลือบวัสดุผง LiFePO_4 ด้วยคาร์บอนที่มาจากน้ำตาลกลูโคสได้ โดยมีความหนาประมาณ 5-10 นาโนเมตร

สำหรับการเตรียมวัสดุเส้นใยด้วยวิธี electrospinning พบว่า สามารถเตรียมเส้นใยที่มีขนาดระดับ 200 นาโนเมตรขึ้นไป โดยที่เงื่อนไขศักย์ไฟฟ้า 17.0 kV และอัตราการไหลของสารละลายอยู่ที่ 0.10 mL/h ให้ขนาดของเส้นใยเล็กที่สุดอยู่ที่ราว 296 นาโนเมตร เมื่อเพิ่มอัตราการไหลของสารละลายและศักย์ไฟฟ้าก็พบว่าขนาดของเส้นใยก็เพิ่มขึ้น และเมื่อทำการเผาแคลไซน์จะทำให้เส้นใยที่ได้เป็น LiFePO_4 ที่มีความเป็นผลึกเดี่ยว (single crystal) และถูกเคลือบด้วยคาร์บอนอย่างสม่ำเสมอ

ผลการศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้า พบว่า วัสดุที่เตรียมด้วยวิธีทั้ง 3 ในการทดลองนี้ สามารถนำไปประยุกต์ใช้เป็นขั้วไฟฟ้าแคโทดในแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออนได้ โดยวัสดุที่เตรียมด้วยวิธี solid state reaction ที่ 700 °C มี rate capability สูงสุด วัสดุที่เตรียมด้วยวิธี hydrothermal ที่ 180 °C 12 ชั่วโมง ตามด้วยการเผาแคลไซน์ที่ 600 °C เวลา 6 ชั่วโมง มี rate capability ที่สูงกว่า วัสดุเส้นใยที่เตรียมด้วยวิธี electrospinning เล็กน้อย และวัสดุที่เตรียมด้วยวิธี hydrothermal ที่ 180 °C เวลา 12 ชั่วโมง โดยไม่ได้แคลไซน์ มี rate capability ต่ำที่สุด

เอกสารอ้างอิง

1. ศูนย์ข้อมูลพิษวิทยา กระทรวงสาธารณสุข. (ม.ป.ป.). แบตเตอรี่. ค้นเมื่อ 16 มิถุนายน 2556 จาก <http://www.rta.mi.th/15900u/SDMP/Interest/Magazine/training.html>
2. Isidor Buchmann. (n.d.). Learn About Batteries. ค้นเมื่อ 31 พฤษภาคม 2556 จาก <http://batteryuniversity.com/learn/>.
3. Isidor Buchmann. (2000). Batteries in a portable world. Canada: Canadian Cataloguing.
4. M.S. Whittingham. (2004). Lithium batteries and cathode materials. *Chem. Rev.*, 104, 4271- 4301.
5. J.-M. Tarascon, & M. Armand. (2001). review article Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*, 414.
6. Dahn, Jeff, Ehrlich, & Grant M. (2010). Lithium-ion batteries. 4th ed. New York: McGraw- Hill.
7. N. Meethong. (2010). Nano-materials for Lithium-ion batteries. (in Thai) *MTEC Journal*. 6, 20-28.
8. Thackeray, M.M., Vaughey, J.T., & Fransson L.M.L. (2002). Recent developments in anode materials for lithium batteries. *JOM*, 54(3), 20-23.
9. Xu, K. (2004). Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries. *Chem. Rev*, 104(10), 4303-4418.
10. A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, & J. B. Goodenough. (1997). Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 144(4), 1188-1194.
11. Chung, S-Y., Jason T. Bloking, and Chiang. Y. M. (2002) "Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes." *Nature materials* 1.2: 123-128.
12. Kao, Y.-H., Tang, M., Meethong, N., Bai, J.-M., Carter, W.C., and Chiang, Y.-M. (2010), "Overpotential-dependent phase transformation pathways in Lithium iron phosphate battery electrodes." *Chem. Mater.*, 22 (21), pp 5845–5855
13. Meethong, N., Kao, Y.-H., Carter, W. C., and Chiang, Y.-M. (2010), "Comparative study of Lithium transport kinetics in olivine cathodes for Li-ion batteries." *Chem. Mater.*, 22 (3), 1088–1097.
14. Chiang, Y.-M., Meethong, N., and Kao, Y.-H. (2010), "Reply to Comment on aliovalent substitutions in olivine lithium iron phosphate and impact on structure and properties." *Adv. Funct. Mater.*, 20 (2), 189-191.
15. Meethong, N., Kao, Y.-H., Speakman, S.A., and Chiang, Y.-M., (2009) "Aliovalent substitutions in olivine lithium iron phosphate and impact on structure and properties." *Adv. Funct. Mater.*, 19, 1060-1070.

16. Tang, M., Huang, H.-Y., Meethong, N., Kao, Y.-H., Carter, W. C., and Chiang, Y.-M., (2009) "Model for the particle size, overpotential, and strain dependence of phase transition pathways in storage electrodes: Application to nanoscale olivines." *Chem. Mater.*, 21(18), 1557–1571.
17. Meethong, N., Kao, Y.-H., Tang, M., Huang, H.-Y., Carter, W. C., and Chiang, Y.-M., (2008) "Electrochemically induced phase transformation in nanoscale olivines $\text{Li}_{1-x}\text{MPO}_4$ (M = Fe, Mn)." *Chem. Mater.*, 20 (19), 6189.
18. Tang, M., Huang, H.-Y., Meethong, N., Kao, Y.-H., Carter, W. C., and Chiang, Y.-M., (2008) "Modeling particle size effects on phase stability and transition pathways in nanosized olivine cathode particles." *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1100.
19. Meethong, N., Huang, H.-Y., Speakman, S. A., Carter, W. C., and Chiang, Y.-M., (2007) "Size-dependent lithium miscibility gap in nanoscale $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$." *Electrochem. Solid-State Lett.*, 10, A134.
20. Meethong, N., Huang, H.-Y., Speakman, S. A., Carter, W. C., and Chiang, Y.-M., (2007) "Strain accommodation during phase transformations in olivine-based cathodes as a materials selection criterion for high-power rechargeable batteries." *Adv. Funct. Mater.*, 17, 1115.
21. Eklyps Solutions Interactives. (n.d.). LiFePO_4 characteristics. ค้นเมื่อ 16 มิถุนายน 2556 จาก http://www.phostechlithium.com/prf_lifepowere.php

ผลลัพธ์จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกว.

1. ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ

Meethong, N., Kao, Y.-H., Carter, W. C., and Chiang, Y.-M., “Comparative study of Lithium transport kinetics in olivine cathodes for Li-ion batteries.” *Chem. Mater.*, **2010**, 22 (3), 1088–1097.

(ตั้งเอกสารแนบ)

2. การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์

เชิงวิชาการ

- มีการพัฒนาอุปกรณ์สำหรับการเรียนการสอนวิชาปฏิบัติการที่สร้างขึ้นเอง เช่น เครื่อง Ball milling เครื่องมือกวนสาร เครื่องประกอบแบตเตอรี่ชนิดเซลล์กระดุม เครื่อง magnetic stirrer และอุปกรณ์ควบคุมอุณหภูมิสำหรับวัดสมบัติทางเคมีไฟฟ้าที่อุณหภูมิต่างๆ



ภาพตัวอย่าง เครื่อง high speed ball milling ที่ประดิษฐ์ขึ้น ณ มหาวิทยาลัยขอนแก่น



ภาพตัวอย่าง เครื่องมือ coin-cell crimper

- มีสํานักวิจัยใหม่ คือ นายศราวุธ ป้องหา นักศึกษาปริญญาเอก หลักสูตรฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น
- มีการจดลิขสิทธิ์คู่มือการใช้งานเครื่องมือ คือ เครื่องประกอบแบตเตอรี่ชนิดเซลล์กระดุม (ดังเอกสารแนบ)

Comparative Study of Lithium Transport Kinetics in Olivine Cathodes for Li-ion Batteries[†]

Nonglak Meethong,[‡] Yu-Hua Kao,[§] W. Craig Carter,[§] and Yet-Ming Chiang^{*,§}

[‡]*Khon Kaen University, Muang District, Khon Kaen, Thailand, and* [§]*Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts, USA*

Received July 13, 2009. Revised Manuscript Received September 4, 2009

Crystallite size and composition effects on the kinetics of lithium storage in olivines are studied using potentiostatic intermittent titration tests (PITT). Here we compare undoped $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ of 113 nm, 42 nm, and 34 nm average particle size, and three aliovalent solute doped compositions formulated for dopant substitution on the Li (M1) site with charge compensation by Li vacancies: $\text{Li}_{0.90}\text{Mg}_{0.05}\text{FePO}_4$, $\text{Li}_{0.80}\text{Zr}_{0.05}\text{FePO}_4$, and $\text{Li}_{0.70}\text{Zr}_{0.075}\text{FePO}_4$. The results first show that a diffusive component can be measured with reasonable accuracy in all samples, allowing determination of the lithium chemical diffusion coefficient D as a function of potential or state-of-charge. In addition, a method is illustrated for the separation of capacity due to diffusive transport from that due to the first-order phase transition. Using the combined analyses, the effects of particle size reduction and aliovalent doping are readily understood. Both effects contribute to a reduced lithium miscibility gap and a greater contribution to stored capacity of the (faster) diffusive process. Simultaneously, the rate of phase transformation within the miscibility gap is also increased. Highly doped samples exhibit a complete lithium solid solution at room temperature, and have 1–2 orders of magnitude higher D at potentials where significant capacity is stored. This translates to improved capacity retention at high cycling rates, albeit at the expense of reduced absolute capacity due to Li diffusion channel blocking.

Introduction

Lithium transition metal phosphate olivines have become commercially important as positive electrode materials in a new generation of lithium-ion batteries that are especially well-suited for applications requiring high power, improved safety, and long life. Recently demonstrated applications of nanoscale olivine batteries include cordless power tools, hybrid electric and all-electric vehicles, and even MW-scale grid stabilization systems.^{1–3} Nanoscale olivines are furthermore an exemplar of systems in which nanoscaling causes clear and measurable differences in physical properties that can be tuned to improve practical battery performance. Known nanoscale effects include a reduction in the lithium miscibility gap with decreasing crystallite size below 100 nm.^{4,5} In previous work, we have shown that the width of the miscibility gap, as measured by electrochemical titration and XRD measurements of structure vs Li

composition, determines the qualitative nature of the lithium storage mechanism.⁶ The rate of the first-order phase transformation that dominates the lithium storage/release process is highly correlated with the misfit strain between lithiated and delithiated phases, and therefore the width of the miscibility gap. Recent work shows that size reduction also influences the phase transformation pathway and can determine whether lithium insertion is accommodated by a crystalline–crystalline or crystalline–amorphous phase transition.^{7,8} The miscibility gap has also been shown to be highly susceptible to manipulation by aliovalent doping,⁹ transition cation mixing,^{10,11} and Li–Fe antisite disorder.¹² However, disorder or doping that produces immobile cation species on the [010] rows of Li sites (M1 sites) can also reduce accessible capacity by blocking Li diffusion. As discussed elsewhere,⁹ the impact on capacity can

[†]Accepted as part of the 2010 “Materials Chemistry of Energy Conversion Special Issue”.

^{*}Massachusetts Institute of Technology, 77 Massachusetts Avenue, Bldg 13, Rm. 13-4086. Phone (617) 253 6471, Fax (617) 253 6201, Email: ychiang@mit.edu.

(1) Macilwain, C. *Nature* **2006**, *444*, 17.

(2) Chu, A. Development of HEV Batteries with Lithium Iron Phosphate Cathodes. Presented at the Advanced Automotive Battery Conference, Baltimore, MD, May 15–19, 2006.

(3) www.A123Systems.com

(4) Meethong, N.; Huang, H. S.; Carter, W. C.; Chiang, Y. M. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2007**, *10*(5), A134.

(5) Yamada, A.; Koizumi, H.; Nishimura, S.-I.; Sonoyama, N.; Kanno, R.; Yonemura, M.; Nakamura, T.; Kobayashi, Y. *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 357.

(6) Meethong, N.; Huang, H. S.; Speakman, S. A.; Carter, W. C.; Chiang, Y. M. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 1115.

(7) Meethong, N.; Kao, Y.-H.; Tang, M.; Huang, H.-Y.; Carter, W. C.; Chiang, Y.-M. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 6189.

(8) Tang, M.; Huang, H.-Y.; Meethong, N.; Kao, Y.-H.; Carter, W. C.; Chiang, Y.-M. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1557.

(9) Meethong, N.; Kao, Y. H.; Speakman, S. A.; Chiang, Y. M. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 1060.

(10) Yamada, A.; Kudo, Y.; Liu, K. Y. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, A1153.

(11) Chiang, Y.-M.; Chu, A. C.; Jang, Y.-I.; Meethong, N.; Kao, Y.-H.; Riley, G. N.; Pullen, A. E.; Thomas-Alyea, K. E. Multifunctional Mixed Metal Olivines for Li-ion Batteries. WO Patent 29009758A2, Jan 15, 2009.

(12) Gibot, P.; Casas-cabanas, M.; Laffont, L.; Levasseur, S.; Carlach, P.; Hamelet, S.; Tarascon, J.-M.; Masquelier, C. *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 741.

Table 1. Six Samples for Which Lithium Storage Kinetics Are Here Compared, And Their Respective Equivalent Spherical Particle Sizes As Determined by BET Measurements of Specific Surface Area

sample	composition	particle size (nm)
1	LiFePO ₄	113
2	LiFePO ₄	42
3	LiFePO ₄	34
4	Li _{0.90} Mg _{0.05} FePO ₄	43
5	Li _{0.80} Zr _{0.05} FePO ₄	45
6	Li _{0.70} Zr _{0.075} FePO ₄	45

be assessed by considering the average number of blocking ions per [010] channel, under the assumption that the ends of each channel remain open for Li extraction and insertion.

Thus the lithium exchange kinetics in this class of olivines are necessarily more complex than in most intercalation compounds. In this paper, we carry out a comparative analysis of olivine materials varying systematically in particle size and composition. A good database of properties has been developed for most of the samples used here through previous work.^{4,6,7,9} The results obtained here permit an improved understanding of the lithium storage mechanisms and critical materials design factors for improved performance. We use potentiostatic intermittent titration tests (PITT) as a primary method to explore the kinetics in the small overpotential, small incremental capacity limit. Effects such as overpotential-induced amorphization^{7,8} are thereby minimized. By titrating with incremental voltages and capacities, we also avoid kinetic limitations due to electrode formulation, thickness, and density, which can dominate electrode kinetics at higher cycling rates as recent studies¹³ illustrate.

Experimental Section

The samples studied are listed in Table 1. We characterized the particle sizes of the powders by measuring their specific surface area using the BET method (Brunauer, Emmett, and Teller) and computing the equivalent spherical particle size (Table 1). This gives a mean value of the particle size for each sample, but does not provide information on the size distribution. TEM observations⁴ previously showed that the sample of 113 nm particle size, a “carbon added” LiFePO₄ powder that was commercially available (Aldrich Chemical), has a wide distribution in crystallite size. However, all of the other powders, prepared from the main starting materials FeC₂O₄·2H₂O, Li₂CO₃, and NH₄H₂PO₄ using the procedures of ref 14, have a narrow crystallite size distribution as shown in previous studies.^{4,14} The final firing of these powders was conducted at 700 °C for 6 h in Ar. In the doped samples, MgC₂O₄·2H₂O and Zr(OC₂H₅)₄ of reagent-grade purity were used as the source of the dopant cation.

The three undoped Li_{1-x}FePO₄ samples with mean particle sizes of 113, 42, and 34 nm were previously subjected to other characterization methods in the references.^{4,6,7,9} Here, we used them to study the effect of crystallite size at a constant composition on the charge/discharge kinetics. Note that as the particle size varies in the sub-100 nm range, there is also a

systematic variation in the width of the lithium miscibility gap, and therefore in the misfit strain between the lithiated (triphylite) and delithiated (heterosite) phases under two-phase coexistence where each phase is saturated with respect to the other.⁴

The three nanoscale, aliovalent-doped samples that were included in the study have nearly identical crystallite size, 42–45 nm. In these samples, the miscibility gap is further narrowed compared to undoped samples of the same particle size. The doped compositions have, when fully lithiated, the formula Li_{1-nx}Mⁿ⁺_xFePO₄ (doping mechanism 1 in ref 9), in which the dopants are Mg²⁺ (5%) and Zr⁴⁺ (5% and 7.5%). By altering the overall cation ratios of the sample, we promote charge-compensation of the aliovalent solute by lithium vacancies; in the purely vacancy-compensated limit, the vacancy concentration is given by $(n - 1)[M^{n+}] = [V_{Li}']$. Thus the three doped samples have the compositions Li_{0.90}Mg_{0.05}FePO₄, Li_{0.80}Zr_{0.05}FePO₄, and Li_{0.70}Zr_{0.075}FePO₄ and vary systematically in the concentration of charge-compensating Li vacancies: 5, 15, and 22.5% in the limit of a complete solid solution, respectively. Note that both the dopant and its charge-compensating Li vacancies represent permanent defect concentrations in the crystal – these lithium vacancies cannot be removed even when the material is completely discharged, without violating charge neutrality in the compound. Upon charging, additional lithium vacancies are produced on top of this background population of point defects.

Evidence for this defect model (along with other possible charge compensation schemes) was presented in detail in ref 9. In the case of Mg doping in particular, a distinction is noted between cation ratios that simply allow for isovalent substitution of Mg²⁺ for Fe²⁺, and those that produce lithium vacancies for charge compensation of divalent cations on the M1 site. A composition Li_{1-2x}Mg_xFePO₄, in which Mg²⁺ is an aliovalent solute since either it or Fe²⁺ is forced to substitute for Li⁺ on the M1 site, is not the same as a composition LiFe_{1-x}Mg_xPO₄, in which Mg²⁺ is an isovalent substitution for Fe²⁺. Both of these compositions were made and characterized in our recent study,⁹ and their lattice parameters shown in Figure 1 of ref 9 distinguish these two solid solutions from one another. X-ray diffraction of the composition Li_{0.90}Mg_{0.05}FePO₄ showed no detectable impurity phases.

For the Zr added samples, the predominant phase is the olivine, although vague “shoulders” around the peak at 30° 2θ do not allow us to rule out the presence of trace Fe₂P₂O₇.⁹ The olivine lattice expands nearly linearly upon doping with up to 12% Zr for the present doping mechanism whereby Zr occupies the M1 site and is charge-compensated by Li deficiency. Refinements of diffraction data (X-ray and neutron) to determine site occupancies confirmed this mechanism in a sample of overall composition Li_{0.80}Zr_{0.05}FePO₄, and showed that 86% of the total added Zr was in solid solution. With increasing Zr content, a NASICON phase does become detectable and grows in amount. The peak positions for this NASICON phase shift slightly to lower angles with increasing overall Zr doping level, suggesting an evolution in composition from Li₂FeZr(PO₄)₃ toward the pure Zr NASICON LiZr₂(PO₄)₃. However, it is emphasized that the appearance of a secondary phase in a multicomponent system, such as this Li–Zr–Fe–P–O system, does not mean that the solubility limit of the olivine has been exceeded, as is explained in detail in ref 9.

Each of the powder samples was fabricated into electrodes having an active material loading of ~3 mg/cm² using a formulation consisting of 79 wt % positive active material, 10 wt %

(13) Kang, B.; Ceder, G. *Nature*. **2009**, *458*, 190.

(14) Chung, S. Y.; Bloking, J. T.; Chiang, Y. M. *Nat. Mater.* **2002**, *1*, 123.

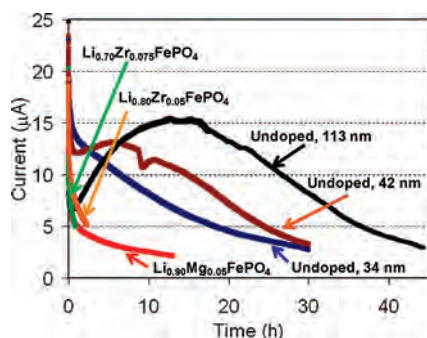


Figure 1. Current vs time for six samples compared in this study, each measured at a constant potential corresponding to the open-circuit voltage at 50% state of charge. Measurements are taken upon a 10 mV step up in voltage from the previous PITT voltage, during the first charge cycle of each sample. A wide range of behavior from rapid purely diffusional response to slow nucleation and growth is observed.

conductive carbon black (Super P, MMM Carbon, Brussels, Belgium), and 11 wt % binder (Kynar 2801). The electrodes were tested in lithium half-cells of Swagelok type, using Arbin or Maccor or Bio-Logic instrumentation. Tests were also performed using electrode formulations having much higher conductive carbon content (65%) to ensure that electrode formulation is not affecting the PITT tests. Those results are not shown here but are indistinguishable from those presented herein. In the PITT measurements, a “staircase” voltage profile was used in which the cell voltage was raised in 5 mV increments, and the current vs time, $I(t)$, was measured at constant potential at 0.05–0.2 s intervals depending on the rate of current decay in the particular sample. Each individual titration was terminated when the absolute current reached a $C/100$ or $C/200$ rate. Galvanostatic discharge capacities were measured by charging the half-cells at a $C/2$ rate to 3.8 V and holding at constant voltage until the current decayed to $C/25$, followed by galvanostatic discharge at the desired rate (up to a 50C rate) to a lower cutoff voltage of 2.0 V.

Results and Discussion

To illustrate the wide range of kinetic responses seen among this group of materials, we compare in Figure 1 the current vs time response, $I(t)$, measured for each of the six samples at the potential where the largest increment in capacity is observed. If a lithium miscibility gap is present, the capacity at this potential includes that obtained by the first-order phase transition. From the current relaxation time scales and the form of the curves, it is clear that the rate-limiting steps differ qualitatively and quantitatively between samples. The fastest current relaxation occurs for the three doped samples. As we will show, lithium transport is mostly diffusion-limited for these materials. Among the undoped samples, as the particle size increases, the relaxation curve increasingly takes on the characteristics of a nucleation and growth limited transformation, with a local maximum occurring in $I(t)$ that does not appear in a single-phase diffusion model. This is indicative of a nucleation and growth limited transforma-

tion, and is similar to behavior previously seen in $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$.¹⁵ Comparison of the $I(t)$ response for the three undoped samples shows that reduction of particle size increases the rate of this response as well. A methodology for the quantitative separation of $I(t)$ into diffusive and nondiffusive contributions is presented later.

In Figures 2 and 3, the PITT voltage steps and corresponding current relaxation curves are shown for each of the samples. The voltage curves appear smooth at the scale of Figures 2 and 3 but are composed of 5 mV voltage steps. Likewise, individual current curves, $I(t)$, can be resolved only when the absolute rate is slow, but are composed of a high density of individual measurements. Differences in behavior between samples are easily recognized from the $I(t)$ patterns. We emphasize two main points in these data. First, the current relaxation behavior has markedly different behavior and characteristic times in the single phase region versus the two-phase (voltage plateau) region. For example, the undoped samples in Figure 2 A, B, D, and E show, at low SOC, diffusion-limited relaxation corresponding to the existence of a solid solution field, then a transition to a phase-transition-limited process on the constant-voltage two-phase plateau at intermediate SOC. At high SOC, there is a transition to diffusion-limited behavior again. This behavior is consistent with the existence of a miscibility gap bounded at low and high Li concentration by solid solution fields, and as we have previously shown,⁴ PITT can be used to establish the boundaries of the miscibility gap. The absolute rate of current relaxation differs significantly between the solid solution and two-phase regimes. With decreasing particle size, the width of the “two-phase plateau” decreases, and thus the transitions to the slower two-phase kinetics also depend on the particle-size influence on Li miscibility gap. In contrast to this behavior, the two Zr-doped samples in Figure 3B, C, E, and F show, upon charge, diffusion-like current relaxation profiles, indicating predominantly solid solution behavior. The voltage curves for these samples also show a continuous variation of voltage with SOC indicative of a single-phase solid solution. The undoped, 34 nm particle size sample (Figure 2C, F), and the Mg-doped sample (Figure 3A, D) show intermediate behavior.

Another kinetic feature can be observed in Figures 2 and 3: the current flow patterns upon charge and discharge are not necessarily symmetric. Comparing the charge and discharge curves in Figure 2, the phase transformation rate upon discharge appears to be considerably faster than that upon charge. Figures 2A and 2D illustrate this feature most clearly; the time constant for current relaxation on the two-phase plateau is more than twice as long as it is during discharge. This behavior may be related to differences in geometrical or morphological configuration of phases during charge and discharge causing differences in the strain energy that must be overcome for phase propagation. When the response is primarily diffusion-limited, as for the samples in Figure 3,

(15) Levi, M. D.; Gamolsky, K.; Aurbach, D.; Heider, U.; Oesten, R. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 25.

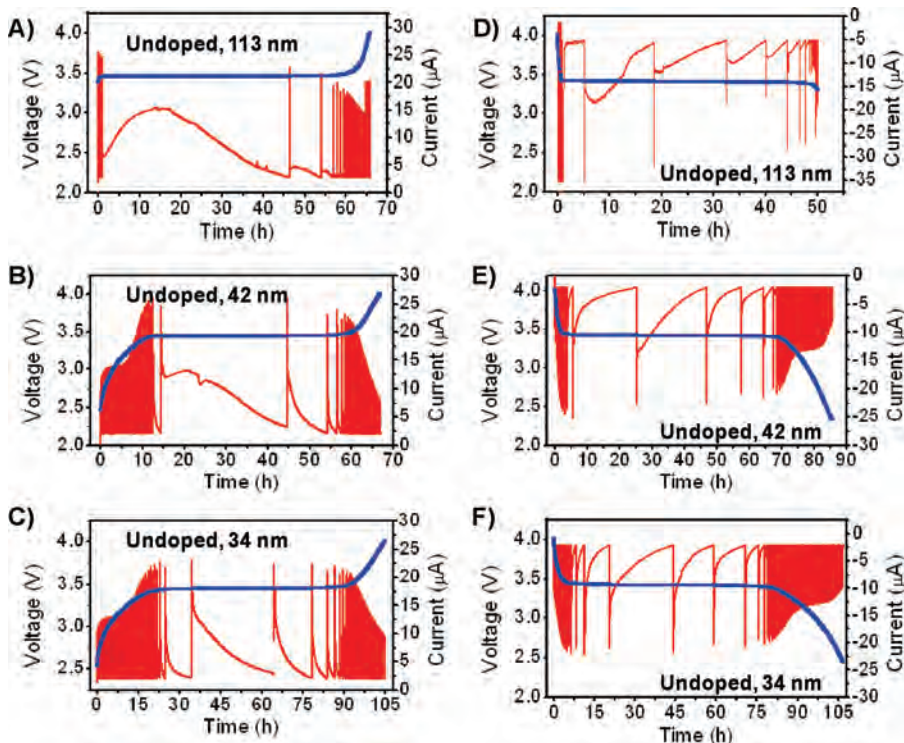


Figure 2. PITT measurements upon (A–C) charge and (D–F) discharge for undoped $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ of varying average particle size from 113 to 34 nm. Here and in Figure 3, the voltage curves (blue) are composed of 5 mV constant-voltage steps, on each of which the current (red) is measured at 0.05–0.2 s intervals. Note that with decreasing particle size, the width of the “two-phase plateau” on which the kinetics are phase transformation limited decreases, indicating a shrinking Li miscibility gap.

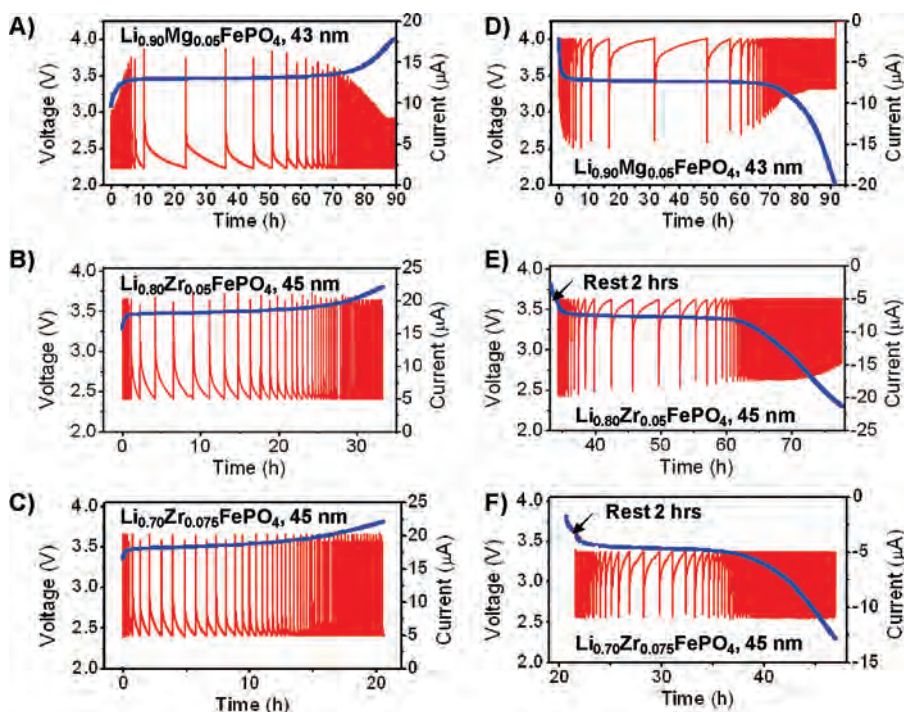


Figure 3. PITT measurements upon charge (A–C) and discharge (D–F) for three aliovalent-doped compositions of nearly identical particle size (43–45 nm). The doping scheme produces systematically increasing concentrations of charge-compensating Li vacancies of 5, 15, and 22.5% respectively. Compared to an undoped sample of identical particle size, Figure 2B and 2E, each of the doped samples shows more rapid kinetics of diffusion-dominated character. As the total defect concentration (dopant + charge compensating vacancies) increases, the miscibility gap disappears and complete solid-solution behavior is observed. Note that the absolute capacities decrease with increasing Li site doping, however, which is attributed to blocking of the one-dimensional Li diffusion channels in the olivine structure.

the current relaxation curves do tend to be more symmetric between charge and discharge.

We note that the asymmetry between charge and discharge kinetics that we see here is opposite to that

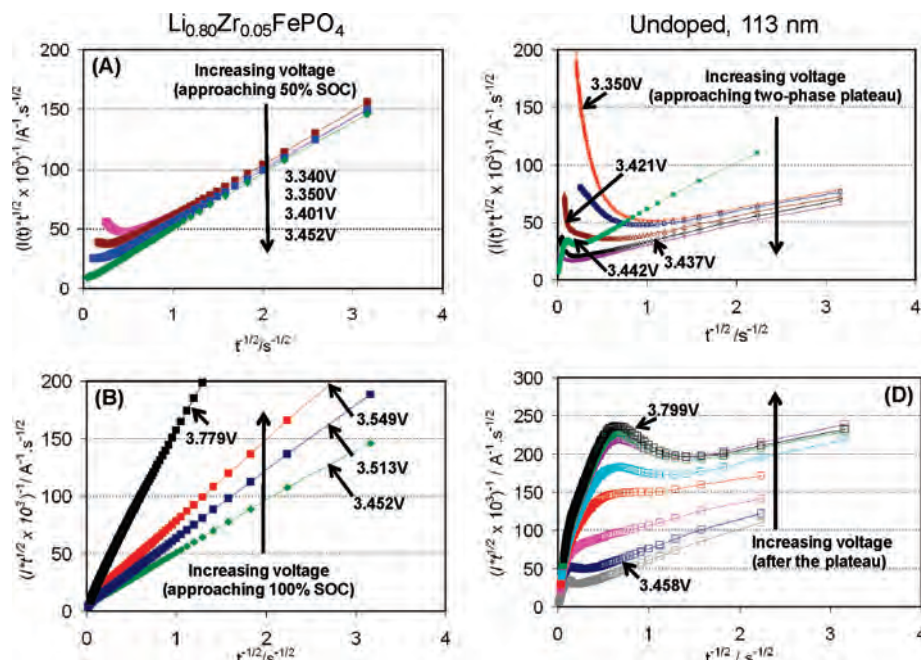


Figure 4. Analysis of potentiostatic responses, here illustrated for two samples during their first charge cycle. Where a diffusion-limited response is present, the short-time current vs time, $I(t)$, can be fit to a two-term model^{17,18} from which the lithium chemical diffusion coefficient, D , and a kinetic parameter, Λ , are obtained. (A, B) For the $\text{Li}_{0.80}\text{Zr}_{0.05}\text{FePO}_4$ composition, the good linear fit at all potentials both below and above the 3.452 V potential corresponding to 50% SOC indicates a predominantly diffusion limited response across the entire state-of-charge range. This sample exhibits a nearly complete lithium solid solution. (C, D) Undoped sample of 113 nm particle size, for which nucleation and growth dominate the kinetics on the two-phase voltage plateau. Nonetheless, there is a short-time diffusive response at all potentials from which a value of D can be obtained. The actual capacity obtained from this diffusive response may be exceedingly small, as discussed in the text.

observed by Srinivasan and Newman.¹⁶ At a constant current density, they observed higher utilization upon charge than upon discharge, and attributed the differences to a core-shell configuration in which slower Li diffusion through the lithiated shell during discharge results in the lower utilization. The reason for the different behavior from our samples is not clear. We have previously noted⁶ that elastic strain energy minimization in a two-phase particle does not favor the core-shell configuration. Nonetheless, actual behavior may depend on particle size; the particle size of their materials was not given so we cannot make a direct comparison with any of the present samples.

For the six samples, we obtained a total of more than 2500 $I(t)$ curves, each of which was then analyzed to obtain the results presented in this paper. In cases where the transport is diffusion-limited, Vorotyntsev et al.,¹⁷ Levi et al.,¹⁸ and Montella¹⁹ have provided clear expositions on how such data may be analyzed to obtain transport coefficients within certain simplifying assumptions. One widely used method extracts a diffusion coefficient using Cottrell's diffusion-only model applied to PITT data. This graphical method^{17,18} utilizes a transformation that produces a straight line at early times; assuming that at early times that diffusion dominates

the kinetics, the regression of the straight line produces estimates for a characteristic diffusion time $\tau_D = L^2/D$, and the ratio, $\Lambda = R_D/R_{\text{ext}}$, of the diffusion resistance to the external resistance. The diffusion coefficient is D and L is a characteristic particle size. This graphical method utilizes the data from the current-decay, $I(t)$, and the total amount of charge transferred, ΔQ^{total} , after a single PITT increment. The diffusion-only model for the current is

$$I(t) = \frac{Q^{\text{total}}}{\tau_D/\Lambda + \sqrt{\pi\tau_D t}} \quad (1)$$

A linear regression on a plot of $1/(I(t)\sqrt{t})$ versus $1/\sqrt{t}$ produces a slope and intercept, m and b , from which τ_D and Λ are determined by

$$m = \frac{\tau_D}{\Lambda Q^{\text{total}}} \text{ and } b = \frac{\sqrt{\pi\tau_D}}{Q^{\text{total}}} \quad (2)$$

Figure 4A and B shows PITT data obtained on charging for the $\text{Li}_{0.80}\text{Zr}_{0.05}\text{FePO}_4$ composition (Figure 3B), plotted in this form. The regression indeed shows a linear relationship, with deviation seen only at long times (close to the origin), where effects of finite-space (non-Cottrellian) diffusion appear. The good fit to linearity, with $R^2 > 0.98$ at all potentials both below and above the 3.452 V potential corresponding to 50% SOC in this sample, indicates a predominantly diffusion limited response across the entire Li concentration range. Thus this sample exhibits behavior characteristic of a nearly complete lithium solid solution.

- (16) Srinivasan, V.; Newman, J. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2006**, 9, A110.
 (17) Vorotyntsev, M. A.; Levi, M. D.; Aurbach, D. *J. Electroanal. Chem.* **2004**, 572, 299.
 (18) Levi, M. D.; Demadrille, R.; Pron, A.; Vorotyntsev, M. A.; Gofer, Y.; Aurbach, D. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, 153, E61.
 (19) Montella, C. *J. Electroanal. Chem.* **2002**, 518, 61.

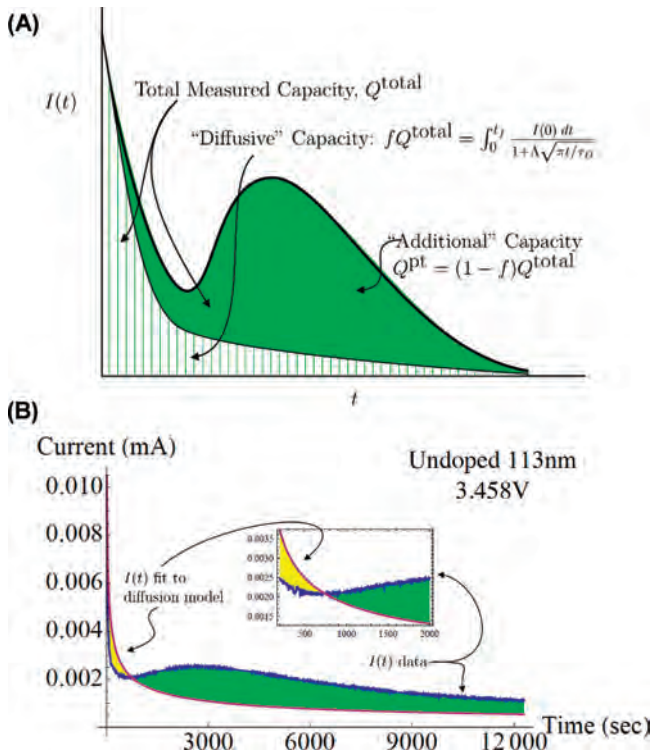


Figure 5. (A) Schematic showing methodology for separating contributions to the total capacity measured at a constant potential by PITT. From the current vs time response, $I(t)$, the "diffusive" capacity is obtained using the analysis of Aurbach and co-workers,^{17,18} whereas the additional capacity, which we attribute to the first-order phase transformation, can be obtained by difference. (B) Example for the undoped sample of 113 nm average particle size, measured at the potential yielding the largest capacity in this sample (during the first charge cycle). The yellow region is the difference between the Aurbach fit and the experimental data; it is an indication of how much the semi-infinite Cottrellian model overestimates the observed diffusion.

When the phase transition plays a prominent role, more complex behavior results, as illustrated in Figure 4C and D for the undoped, 113 nm particle size sample. Here there are substantial deviations from the simple diffusion-limited process. It is still possible to obtain a linear regression fit to the short-time response for each of the PITT relaxation curves using the transformation introduced by Montella¹⁹ and used by Vorotyntsev et al.,¹⁷ (i.e., $R^2 > 0.98$). The diffusivity D can be estimated from this regression. However, the actual capacity obtained from this diffusive response may be exceedingly small, in many cases equivalent to less than a monolayer of Li per particle. Therefore, the existence of a diffusive component, which in each of the cases is a faster Li storage/release response than the phase transformation, may be irrelevant compared to stored capacity.

Separating Diffusive Capacity and Phase Transformation Capacity. Separating the short-time diffusive capacity from the long-time, phase-transition capacity is therefore useful for understanding differences in behavior among the respective materials. Our procedure for doing so is illustrated graphically in Figure 5A, with a fit to the data for the undoped, 113 nm particle size sample shown in Figure 5B as an example. When there are other contributions to the capacity, Q^{total} , such as a phase

transformation, the diffusion-only model will not suffice. Nevertheless, because short time kinetics are likely to be dominated by diffusion, the Aurbach graphical method might be expected to give a reasonable approximation to τ_D and thus to D . However, only a fraction, f , of the total measured Q^{total} is associated with diffusion: $Q^{\text{diff}} = f Q^{\text{total}}$. The remaining transferred charge is denoted $Q^{\text{pt}} = (1 - f)Q^{\text{total}}$. In this case, the Aurbach method should be modified to account for only the diffusive portion of capacity

$$m = \frac{\tau_D}{\Lambda Q^{\text{diff}}} = \frac{\tau_D}{f \Lambda Q^{\text{total}}} \text{ and } b = \frac{\sqrt{\pi \tau_D}}{Q^{\text{diff}}} \\ = \frac{\sqrt{\pi \tau_D}}{f Q^{\text{total}}} \text{ or } \tau_D = \frac{b^2 f^2 Q^{\text{total}^2}}{\pi} \text{ and } \Lambda = \frac{b^2 f Q^{\text{total}}}{m \pi} \quad (3)$$

Only two of the three model parameters (f , τ_D , and Λ) are determined by the data and graphical method. Another equation may be found by computing the relative contribution of the diffusive capacity to the total accumulated charge. Rewriting the expression for the current for the diffusive capacity and using eq 3

$$I^{\text{diff}}(t) = \frac{f Q^{\text{total}}}{\tau_D / \Lambda + \sqrt{\pi \tau_D} t^{D/2}} = \frac{1}{m + b \sqrt{t}} \quad (4)$$

This contributes $f Q^{\text{total}}$ to the total charge.

$$f Q^{\text{total}} = \int_{t=0}^{t_{\text{fin}}} I^{\text{diff}}(t) dt = \int_{t=0}^{t_{\text{fin}}} \frac{1}{m + b \sqrt{t}} \\ = \frac{2}{b^2} \left[b \sqrt{t_{\text{fin}}} - m \log \left(1 + \frac{b \sqrt{t_{\text{fin}}}}{m} \right) \right] \quad (5)$$

where t_{fin} is the time at the end of the experiment and at which Q^{total} is measured. The right-hand-side diverges as $t_{\text{fin}} \rightarrow \infty$, but so does $Q^{\text{total}}(t_{\text{fin}})$ diverge as $\sqrt{t_{\text{fin}}}$ in the Cottrell model. Therefore

$$f = \frac{2}{Q^{\text{total}} b^2} \left[b \sqrt{t_{\text{fin}}} - m \log \left(1 + \frac{b \sqrt{t_{\text{fin}}}}{m} \right) \right] \quad (6)$$

Thus, all three model parameters f , τ_D , and Λ are determined by eqs 3 and 6.

The parameter f separates Q^{total} measured at each potential step into diffusive and nondiffusive components. The slope and intercept parameters, m and b , in eq 6 were determined with the short-time fit as determined by the Aurbach graphical method. The total charge was determined by integrating the current up to the end-of-titration time, t_{fin} , to find the accumulated charge Q^{total} . From these experimental parameters, the fraction f is determined from eq 6. Results are plotted in Figures 6 and 7 for the samples studied. Figure 6 shows the total capacity, Q^{total} and the diffusive capacity Q^{diff} for undoped samples having average particle sizes of 113 nm, 42 nm, and 34 nm, plotted for both charge and discharge. Results are shown against half-cell voltages, i.e., the potential

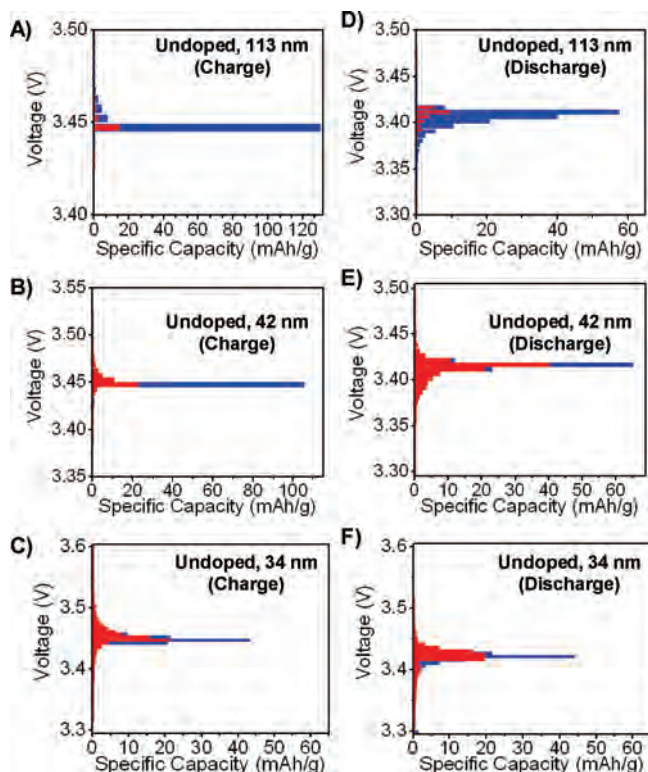


Figure 6. Total capacity, Q^{total} (in blue), and “diffusive” capacity, fQ^{total} (in red), for undoped samples having average particle sizes of 113, 42, and 34 nm, measured upon charge and discharge. Results are plotted against half-cell voltage, i.e., the potential with respect to Li/Li^+ . The diffusive capacity is in each case accumulated at short times (see Figure 5). The difference between the total and diffusive capacity at each potential, $(1-f)Q^{\text{total}}$, is the capacity accrued as a result of the slower, first-order phase transition. With decreasing particle size in the sequence A–B–C and D–E–F, a larger fraction of the total capacity is diffusive, and the potential range over which significant capacity is obtained is broadened, consistent with a shrinking Li miscibility gap (larger solid-solution field for both the lithiated triphylite and delithiated heterosite endmember phases).

with respect to Li/Li^+ . The difference between the total and diffusive capacity at each potential may be assigned to capacity accrued as a result of the slower, first-order phase transition, Q^{pt} . With decreasing particle size in the sequence A–B–C and D–E–F, it is clear that a larger fraction of the total capacity is diffusive, and also the potential range over which significant capacity is obtained is broadened. This is consistent with a shrinking Li miscibility gap (larger solid solution field for both the lithiated triphylite and delithiated heterosite phases) as the particle size decreases.⁴ Notice also that for the coarsest material (113 nm), which previous work has shown to have nearly complete Li immiscibility, nearly all of the capacity obtained during charge (Figure 6A) occurs at a single potential corresponding to the two-phase plateau voltage.⁶ A small phase transformation capacity is obtained at higher potential steps, suggesting that there are particles in this sample which require a higher overpotential for phase transformation. Interestingly, upon discharge, Figure 6D, the phase transformation capacity of this sample is obtained over a broader range of potentials (~ 50 mV) than during charge. The 42 nm undoped sample shows qualitatively similar

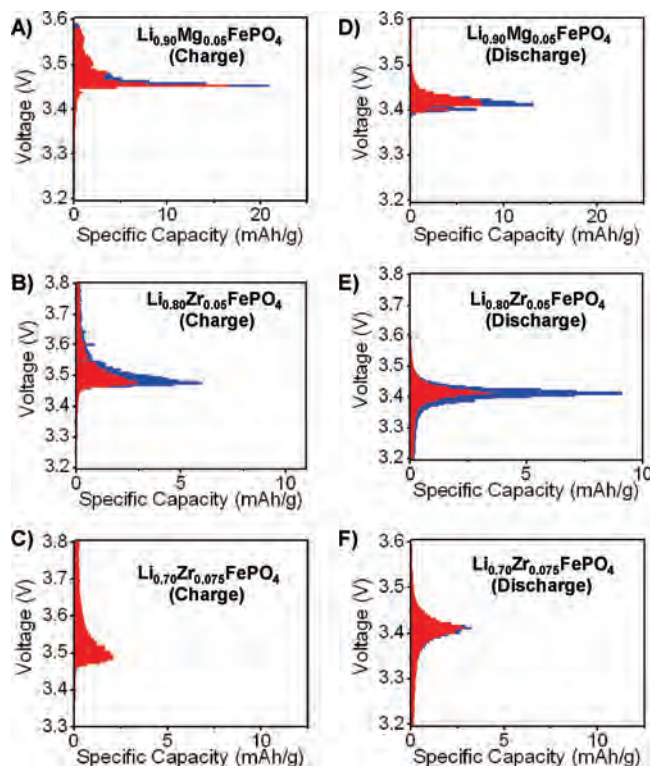


Figure 7. Total capacity, Q^{total} (in blue), and “diffusive” capacity, fQ^{total} (in red), for three aliovalent-doped samples having nearly identical particle size (43–45 nm), measured upon charge and discharge. Results are plotted against half-cell voltage, i.e., the potential with respect to Li/Li^+ . Note that the relative contribution of the diffusive capacity is in general greater than for the undoped samples in Figure 6, and that significant capacity is accrued over a wider voltage range, consistent with a narrower Li miscibility gap. In the 7.5% Zr-doped sample in particular (C, F), the near-absence of phase transformation capacity is consistent with a complete solid solution at room temperature.

behavior on charge (Figure 6B). However, upon discharge (Figure 6E), it is apparent that the phase transformation capacity is proportionally less and now constitutes a minority of the total capacity. The apparent width of the miscibility gap is also narrower—and the kinetics faster—during discharge than during charge of the same sample. This was also suggested by the $I(t)$ curves for this sample in Figure 2. The asymmetry in behavior may be related to irreversible changes taking place during cycling, such as the creation of defects that lower the nucleation barrier for subsequent phase transformations. The results emphasize the fact that the electrochemical response of fine particle olivines is typically history-dependent. Changes in nucleation and growth kinetics upon repeated cycling, especially for larger particle sizes in which damage accumulation is likely more severe, are interesting and deserve further study.

In the undoped samples, Figure 6, even at the smallest particle size (34 nm) there remains a substantial phase transformation capacity occurring near a single potential corresponding to the first order phase transition. This is consistent with there being Li immiscibility even at the smallest size scale represented here. The aliovalent doped samples, Figure 7, show further evolution toward complete solid solution behavior. Here the total capacity, Q^{total} (in blue) and the diffusive capacity Q^{diff} (in red), are

plotted for the three aliovalent-doped samples of nearly identical particle size (43–45 nm), measured upon charge and discharge. Note that the relative contribution of the diffusive capacity is in general greater than for the undoped samples in Figure 6, and that significant capacity is accrued over a still wider voltage range, consistent with a further reduced Li miscibility gap, especially when compared to the undoped sample of nearly identical particle size, 42 nm, in Figure 6B and E. In the 7.5% Zr-doped sample in particular (Figure 7C, F), the near-absence of phase transformation capacity is consistent with a complete lithium solid solution existing at room temperature. The difference in behavior between the 5% and 7.5% Zr-doped samples is furthermore consistent with differing amounts of dopant in solid solution. This supports the results of Meethong et al.⁹ where, on the basis of structural analyses, it was concluded that the Zr solid solubility in the olivine phase continues to increase well beyond a few percent when the composition is formulated to accommodate charge-compensating vacancies.

Chemical Diffusion Coefficients. The lithium chemical diffusion coefficients obtained from the PITT data using the linear regression method are shown in Figure 8 for each of the six samples. The results are plotted against the voltage at which the $I(t)$ response was measured. Each plot includes results obtained upon charge as well as discharge. Furthermore, we have superimposed against the diffusion coefficient values the capacities, Q^{total} , measured at each potential upon charge and discharge. The trends exhibited by these results raise several interesting questions, and illustrate inherent limitations in the application of diffusion models to materials that primarily store charge via phase transformations. It is to be emphasized that the D values plotted here are obtained from $I(t)$ data that satisfy previously established criteria for the kinetic analysis; diffusion coefficients are not being obtained from regimes of behavior that are obviously nucleation and growth limited. Furthermore, for self-consistency the capacity used to obtain D is the diffusional capacity Q^{diff} and not the total charge capacity at the measurement potential.

One clear trend exhibited by the data is an apparent minimum in D occurring at potentials where the capacity obtained per increment of voltage in the PITT measurements is the largest. The minimum value of D ranges from 1×10^{-14} cm²/s to 1×10^{-17} cm²/s depending on the sample in question, and the state of charge of the material is typically about 50% SOC at this potential. The appearance of a minimum in D where incipient or actual first order transitions occur has been previously observed in several materials,^{20,21} including LiFePO₄.²² This effect may be understood from the point of view that a system

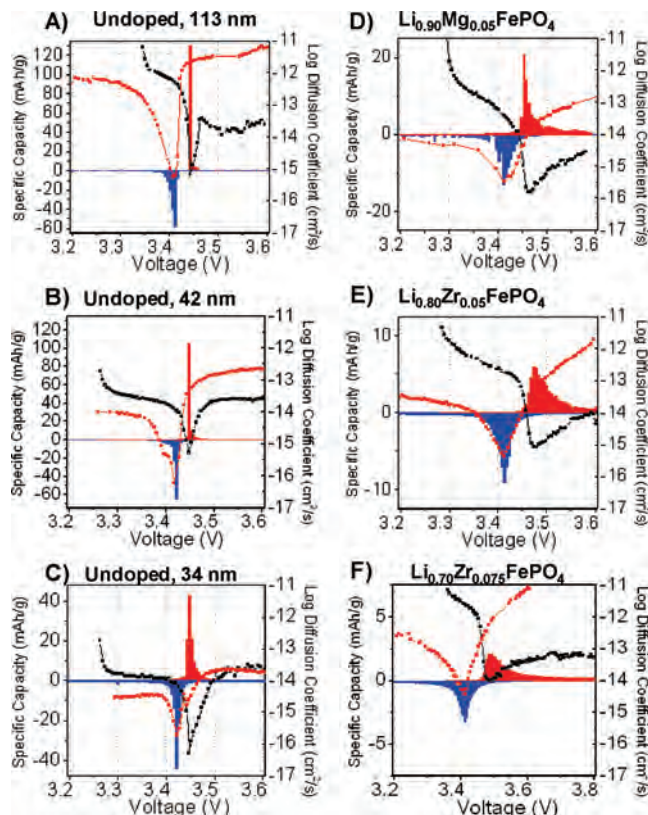


Figure 8. Chemical diffusion coefficients obtained from PITT data using the analysis illustrated in Figure 4, plotted against the voltage at which the $I(t)$ response was measured, for each of the six samples in this study. Results obtained upon charge (black curves) and discharge (red curves) are shown. Superimposed against the diffusion coefficients are the charge capacities, Q^{total} , measured at the same potential upon charge (red histograms) and discharge (blue histograms), respectively. See text for detailed discussion.

which is about to phase separate into Li-rich and Li-poor regions will exhibit local aggregation of Li ions and Li vacancies, thereby reducing the lithium diffusion coefficient compared to the instance of randomly distributed vacancies. Away from the minima, the D 's are higher by several orders of magnitude, reaching values as high as 1×10^{-11} cm²/s in the present materials. However, examination of the capacity available at these potentials shows that, despite there being adequate current flow for the diffusion kinetics to be modeled, there is in reality very little capacity available. Although not resolvable in Figures 6 and 7, these capacities are generally equivalent to less than a monolayer of Li per particle, at the particle sizes used in these experiments. Clearly, a high value of D is only meaningful if significant capacity can be accumulated by the diffusive process in question; there is no practical value to high diffusivities that accrue negligible capacity. Furthermore, one cannot be certain that these values of D represent lattice diffusion in the olivine structure as opposed to, for example, accumulation in a surface layer.

In addition, when diffusion coefficient values are obtained in regimes where the phase transformation is active, as is clearly the case for the undoped samples (Figure 8A–C), one should question the assumption that diffusion occurs across the entire particle dimension L .

- (20) Levi, M. D.; Gamolsky, K.; Aurbach, D.; Heider, U.; Oesten, R. *J. Electroanal. Chem.* **1999**, 477, 32.
- (21) Levi, M. D.; Aurbach, D. *J. Solid-State Electrochem.* **2007**, 11, 1031.
- (22) Prosini, P. P.; Lisi, M.; Zane, D.; Pasquali, M. *Solid State Ionics* **2002**, 148, 45.

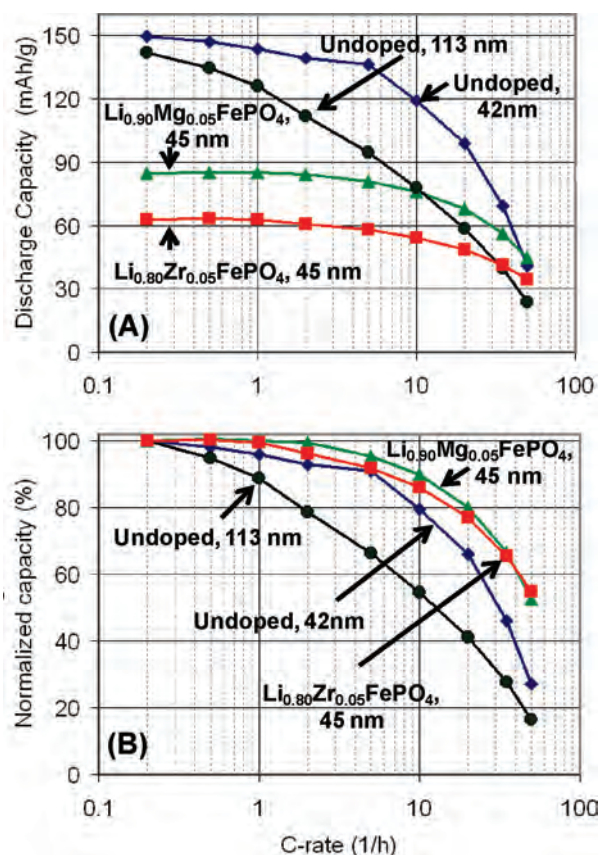


Figure 9. Comparison of specific discharge capacity (mA h/g) vs C-rate for samples of 42–45 nm average particle size and various compositions. Compared to the undoped sample, 5% Mg- and 5% Zr-doped samples exhibit decreased capacity at low rates (A), but retain a greater fraction of the low-rate capacity at high rates up to 50C. An undoped 113 nm particle size sample is shown for comparison. All samples are prepared as electrodes with 79% active material, 10% conductive carbon black, and 11% binder.

Given that the phase transformation has not yet propagated during the short time regime from which the diffusion coefficients are obtained, it is possible, even likely, that diffusion is occurring over a length scale much smaller than the particle size. We do not know these dimensions—but must regard the diffusion coefficients obtained under such conditions with suspicion given that the value obtained is proportional to the assumed value of L^2 ; if the effective size of the diffusion region is 1/10th the particle size, the apparent diffusion coefficient will be 1×10^2 lower. Nevertheless, the data presented in this paper are indicative of the relevant time scales and provide a benchmark against which any microstructural model should be evaluated. We note that the minima in D are particularly sharp for those samples in which the phase transformation is rate-limiting. Thus it is possible that incorrect assumptions regarding the diffusion length scale are also contributing to the minimum in D .

Under those conditions where the analysis shows that the stored capacity at a particular potential is both significant and occurs primarily through a diffusion-limited process, comparisons of D seem warranted. This is the case in the doped samples (Figure 7). (Although the possibility of a phase-transformation process that

coincidentally exhibits Cottrellian kinetics cannot be completely ruled out.) Comparing panels D–E in Figure 8, there is measurable stored capacity over a wide range of potentials. Even neglecting the minimum values of D obtained at the potential corresponding to the peak capacity (where although not resolved, some phase transformation limited capacity may interfere), there are systematic variations among the doped samples. Taking the results upon discharge (red curves) in Figure 8, the range of D where the majority of the capacity is recorded (blue histogram) in Figures 8D and 8E is 1×10^{-14} to 1×10^{-15} cm²/s, but in Figure 8F the value of D over the same potential range is more than 10 times higher at 1×10^{-12} to 1×10^{-14} cm²/s. We note that at the states of charge for which these values of D are obtained, the absolute Li vacancy concentrations differ between samples by less than a factor of 2. The much larger difference in Cottrellian D suggests that the Li migration activation energy itself has decreased. Such an effect was suggested for materials doped by the present defect mechanism, based on changes in bond lengths compared to undoped materials.⁹

Figure 9 compares the galvanostatic discharge capacities, and the relative capacity retention, vs C-rate for samples of 42–45 nm average particle size and various compositions. Compared to the undoped sample, the 5% Mg- and 5% Zr-doped samples exhibit decreased capacity at low rates (Figure 9A), but retain a greater fraction of the low-rate capacity at high rates up to 50C. Results for an undoped 113 nm particle size sample are shown for comparison; it loses capacity much more rapidly with increasing rate. Consistent with previous results,^{6,9} we see that aliovalent doping improves rate capability through faster kinetics, but at the expense of reduced capacity. It is to be emphasized that we report results on these highly doped compositions not to advocate their practical use but clarify the effects of nanoscaling and doping on the storage mechanisms. The optimal compromise between effects on miscibility gap reduction and capacity reduction due to [010] channel blocking depends on the particle size and the dopant in question; for most applications, it will occur at particle sizes of a few nanometers and doping levels below 5%. Nonetheless, it is possible that powders engineered to maximize the rate of the diffusive response could be used in batteries designed for maximum power at the expense of energy. Although the results presented herein are for electrodes of a relatively standard “high energy” formulation (79% active material, 10% conductive carbon black, and 11% binder), electrodes prepared with much higher conductive carbon content analogous to those recently reported by Kang and Ceder¹³ do produce excellent capacity retention at rates as high as 600C.

Conclusions

Crystallite size and composition effects on the kinetics of lithium storage in olivines have been studied using potentiostatic intermittent titration tests (PITT) performed

on undoped $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ of varying particle size, and aliovalent solute doped compositions of varying composition but nearly identical particle size. Using more than 2500 potentiostatic measurements of current relaxation performed on six materials, we show that the kinetics of lithium insertion depend strongly on the instantaneous composition with respect to the lithium miscibility gap. In solid solution fields lying outside of the two-phase voltage plateau, the kinetics are rapid and correlate with a diffusional contribution to the stored Li concentration, or capacity. Within the plateau, the kinetics are much slower and provide evidence of a phase-transformation component to capacity. The graphical method of extracting relative diffusional and external resistance and characteristic time constants can be used when, at early times, the kinetics are dominated by diffusion. In these cases, the contribution of diffusive capacity can be estimated by integrating the Cottrell diffusion model. The difference (between this inferred capacity and the total integrated current $I(t)$ in a single PITT step) can be associated with a remaining capacity which may be assumed to be that of a phase transformation.

Separating the diffusive and phase transformation contributions to stored capacity reveals the impact of particle size and doping. Because the width of the miscibility gap depends on particle size, and on the concentration and type of aliovalent dopant, there is a direct contribution of such equilibrium miscibility gap-reducing effects to faster kinetics. Reducing the width of the miscibility gap by one or both effects, in some cases resulting in a complete lithium solid solution at room temperature, allows the majority of stored capacity to be accomplished using the (faster) diffusive process, while also increasing the rate of phase transformation at lithium concentrations within the miscibility gap. The results also provide evidence for increased diffusion coefficients in aliovalent-doped samples.

Acknowledgment. This work was supported in part by United States Advanced Battery Consortium Project DE-FC26-05NT42403. N.M. acknowledges support by the Khon Kaen University and Thailand Research Fund and Y.H.K. acknowledges support by Taiwan Merit Scholarship TMS-94-2-A-019.

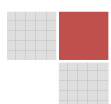
คู่มือการประดิษฐ์และการใช้อุปกรณ์ประกอบแบตเตอรี่แบบเหรียญ
(Coin cell crimper) ที่ประดิษฐ์ขึ้นเอง



โดย อ.ดร.นงลักษณ์ มีทอง และ นายศราวุธ ป้องหา
ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น
กรกฎาคม 2556

สารบัญ

คำนำ	3
บทนำ.....	4
ส่วนประกอบของเซลล์แบตเตอรี่แบบเหรียญ.....	4
อุปกรณ์การประกอบเซลล์แบตเตอรี่แบบเหรียญ (Coin-cell crimper) ในท้องตลาด	5
อุปกรณ์การประกอบเซลล์แบตเตอรี่แบบเหรียญ (Coin-cell crimper) ที่ประดิษฐ์เอง	7
การประดิษฐ์อุปกรณ์ประกอบแบตเตอรี่แบบเหรียญ (Coin cell crimper).....	9
วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้.....	9
ขั้นตอนการประดิษฐ์.....	10
ขั้นตอนการติดตั้งในตู้ควบคุมบรรยากาศและความชื้น (Glovebox).....	13
การใช้อุปกรณ์ประกอบแบตเตอรี่แบบเหรียญ (Coin cell crimper).....	15
วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้.....	15
ขั้นตอนการประกอบเซลล์แบตเตอรี่แบบเหรียญ.....	16
เอกสารอ้างอิง.....	19



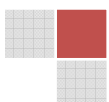
คำนำ

เอกสารฉบับนี้ คือ คู่มือการประดิษฐ์และการใช้อุปกรณ์ประกอบแบตเตอรี่แบบเหรียญ (Coin cell crimper) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 20 มิลลิเมตร และความสูง 2.1 มิลลิเมตร หรือ 2.5 มิลลิเมตร หรือ 3.2 มิลลิเมตร ที่ประดิษฐ์ขึ้นเอง ณ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น โดยการสนับสนุนทุนวิจัยจาก สกว. ทุนพัฒนาอาจารย์ใหม่ รหัส MRG5380035

คู่มือจะแสดงวัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้ในขั้นตอนสำหรับการประดิษฐ์อุปกรณ์ประกอบแบตเตอรี่แบบเหรียญ (Coin cell crimper) และอธิบายการใช้อุปกรณ์ประกอบแบตเตอรี่แบบเหรียญ (coin cell crimper) โดยใช้ภาพประกอบคำอธิบาย เพื่อความชัดเจน อุปกรณ์ประกอบแบตเตอรี่แบบเหรียญ (coin cell crimper) ที่ผลิตขึ้นเองนี้ผลิตจากวัสดุหาง่ายภายในประเทศ ราคาไม่แพง ทั้งยังสามารถใช้ผลิตเซลล์แบบเหรียญได้หลากหลายขนาด เช่น CR 2021, CR2025, และ 2032 ในเครื่องเดียว มีขนาดกะทัดรัด และสามารถนำไปใช้ในตู้ควบคุมบรรยากาศและความชื้น (Glove-box) ได้ง่าย

นางลักษณ์ มีทอง และ ศราวุธ ป้องหา

กรกฎาคม 2556

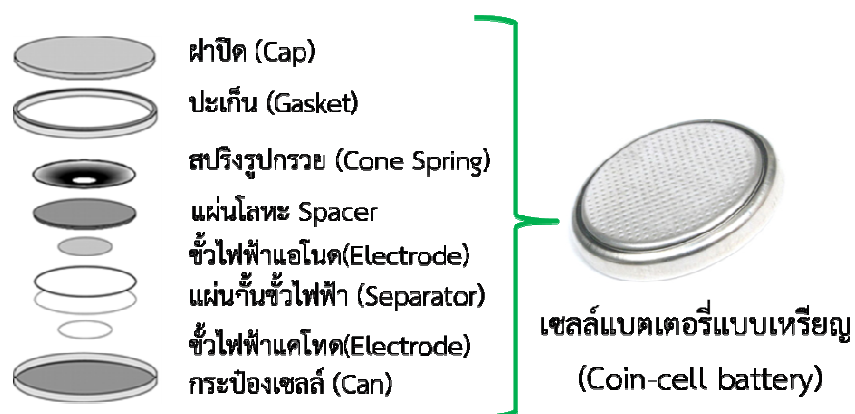


บทนำ

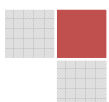
ส่วนประกอบของเซลล์แบตเตอรี่แบบเหรียญ

Coin cell crimping เป็นอุปกรณ์ที่ใช้ในการประกอบชิ้นส่วนของ coin cell หรือ เซลล์แบตเตอรี่แบบเหรียญ ที่เรามักพบเห็นในอุปกรณ์ไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ขนาดเล็ก เช่น นาฬิกาข้อมือ รีโมทควบคุม เป็นต้น รูปที่ 1 แสดงส่วนประกอบหลักของแบตเตอรี่แบบเหรียญ (Coin cell battery) ซึ่งประกอบด้วย

1. Can หรือ ครอบที่บรรจุชิ้นส่วนทั้งหมด มีได้หลายขนาด เช่น ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 20 มิลลิเมตร ความสูง 3.2 มิลลิเมตร ซึ่งจะถูกเรียกว่า Coin cell ขนาด 2032 หรือ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 20 มิลลิเมตร ความสูง 2.1 มิลลิเมตร ซึ่งจะถูกเรียกว่า Coin cell ขนาด 2021 เป็นต้น
2. Electrode หรือ ขั้วไฟฟ้าแอโนด
3. Non-woven Separator หรือ Microporous Separator เป็นแผ่นพอลิเมอร์สำหรับกั้นขั้วไฟฟ้าแคโทดออกจากแอโนด ป้องกันการลัดวงจรของกระแสไฟฟ้า
4. Electrode หรือ ขั้วไฟฟ้าแคโทด
5. Spacer หรือแผ่นโลหะที่ทำหน้าที่ให้เซลล์ปิดสนิท ไม่มีช่องว่างภายใน
6. Cone Spring เป็นสปริงรูปกรวย ทำหน้าที่ให้เซลล์ปิดสนิท ไม่มีช่องว่างภายใน
7. Gasket หรือ ปะเก็น มีลักษณะเป็นวงแหวนพลาสติกใส กั้นระหว่าง Can และ Cap เพื่อป้องกันการรั่วไหลของเหลว หรือ อากาศ ที่บรรจุอยู่ภายใน
8. Cap หรือ ฝาปิด ใช้ประกบติดกับ Gasket และ Cap เพื่อให้เซลล์ปิดสนิท



รูปที่ 1 แสดงส่วนประกอบของแบตเตอรี่แบบเหรียญ (ปรับปรุงจาก [1])



อุปกรณ์การประกอบเซลล์แบตเตอรี่แบบเหรียญ (Coin-cell crimper) ในท้องตลาด

Coin cell crimper ที่มีจำหน่ายในต่างประเทศนั้น มีราคาแพง และต้องเสียเวลาในการจัดซื้อและการขนส่งเป็นเวลานาน (บางครั้งอาจใช้เวลาถึง 2 เดือน) ทำให้ผู้ประดิษฐ์ เกิดแนวคิดที่จะประดิษฐ์อุปกรณ์นี้ไว้ใช้เอง หรือ จำหน่ายภายในประเทศในราคาถูก โดยใช้วัสดุและอุปกรณ์ที่หาง่ายภายในประเทศ และมีราคาไม่แพง แต่สามารถใช้งานได้จริง เมื่อเปรียบเทียบกับ Coin cell crimper ที่มีจำหน่ายอยู่ในตลาดต่างประเทศ ดังแสดงตัวอย่างใน รูปที่ 2-5 แล้ว Coin cell crimper ที่เราประดิษฐ์ขึ้นเอง มีขนาดกะทัดรัด สามารถนำไปติดตั้งในตู้ควบคุมความชื้นและบรรยากาศได้ และมีราคาถูกกว่าอย่างน้อย 30 เท่า



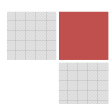
รูปที่ 2 แสดงภาพถ่ายของ Coin-cell crimper ของ Chen's Lab

(อ้างอิงจาก http://www.chenslab.com/lab equip/data_sheet/ds_cr02.pdf วันที่ 3 ธันวาคม 2555)



รูปที่ 3 แสดงภาพถ่ายของ Coin-cell crimper ของ ITA's Inc.

(อ้างอิงจาก http://www.itaoffice.com/takumigiken/pdf/Coin_Cell_Crimper_Electric.pdf)



โดย อ.ดร. นางลักษณ์ มีทอง และ นายศราวุธ บัองหา | คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

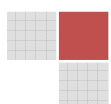
วันที่ 3 ธันวาคม 2555)



รูปที่ 4 แสดงภาพถ่ายของ Coin-cell crimper ของ Hohsen Corp. ประเทศญี่ปุ่น
(อ้างอิงจาก <http://www.hohsen.co.jp/en/products/detail.php?id=4> วันที่ 3 ธันวาคม 2555)



รูปที่ 5 แสดงภาพถ่ายของ Coin-cell crimper ของ MTIXL ประเทศสหรัฐอเมริกา.
(อ้างอิงจาก <http://www.hohsen.co.jp/en/products/detail.php?id=4> วันที่ 3 ธันวาคม 2555)

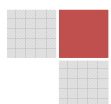


อุปกรณ์การประกอบเซลล์แบตเตอรี่แบบเหรียญ (Coin-cell crimper) ที่ประดิษฐ์เอง

รูปที่ 6 แสดงภาพถ่ายของ Coin cell crimper ที่เราประดิษฐ์ขึ้นเอง และรูปที่ 7 แสดงลักษณะของเซลล์แบตเตอรี่แบบเหรียญที่ถูกประกอบโดยการใช้อุปกรณ์ที่เราประดิษฐ์ขึ้นเองนี้ เปรียบเทียบกับเซลล์แบตเตอรี่แบบเหรียญที่มีจำหน่ายในท้องตลาด จากภาพจะเห็นได้ว่า เซลล์แบตเตอรี่แบบเหรียญที่ได้ มีลักษณะที่ปิดสนิท ไม่มีการรั่วซึม ไม่มีรอยบุบ หรือรอยที่เราไม่ต้องการ และมีลักษณะไม่แตกต่างจากเซลล์แบตเตอรี่แบบเหรียญที่มีจำหน่ายในท้องตลาด



รูปที่ 6 แสดงภาพถ่ายของ Coin cell crimper ที่เราประดิษฐ์ขึ้นเอง





เซลล์แบตเตอรี่แบบเหรียญ
ที่ประกอบจากอุปกรณ์ของเรา



ของบริษัท MTI ประเทศสหรัฐอเมริกา [2]

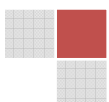


ของบริษัท Panasonic ประเทศญี่ปุ่น [3]



ของบริษัท Ljia ประเทศจีน [4]

รูปที่ 7 แสดงลักษณะของเซลล์แบตเตอรี่แบบเหรียญที่ถูกประกอบโดยการใช้อุปกรณ์ที่เราประดิษฐ์ขึ้นเองนี้ (ซ้าย) เปรียบเทียบกับเซลล์แบตเตอรี่แบบเหรียญที่มีจำหน่ายในท้องตลาด (ขวา)



การประดิษฐ์อุปกรณ์ประกอบแบตเตอรี่แบบเหรียญ (Coin cell crimper)

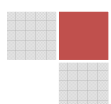
วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้

วัสดุและอุปกรณ์ที่จำเป็น ถูกแสดงไว้ดังรูปที่ 8 ซึ่งประกอบด้วย

1. แม่แรงขนาด 4 ตัน จำนวน 1 ตัว
2. เหล็กกลมตัน ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 25 มิลลิเมตร ยาว 265 มิลลิเมตร จำนวน 2 ชิ้น
3. แผ่นเหล็ก ขนาดกว้าง 150 มิลลิเมตร ยาว 150 มิลลิเมตรหนา 5 มิลลิเมตร จำนวน 1 แผ่น ขนาดกว้าง 70 มิลลิเมตร ยาว 220 มิลลิเมตรหนา 5 มิลลิเมตร จำนวน 1 แผ่น สำหรับฐานรองข้างบน และขนาดกว้าง 70 มิลลิเมตร ยาว 120 มิลลิเมตรหนา 5 มิลลิเมตร สำหรับทำฐานรองและโครงสร้างฐาน
4. แท่งสแตนเลสกลมตันขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 45 มิลลิเมตร ยาว 30 มิลลิเมตร จำนวน 2 ท่อน สำหรับทำเป็นตัวกดเซลล์เหรียญบาท
5. สปริง และฐานยางสำหรับทำฐานรอง
6. เครื่องกลึง



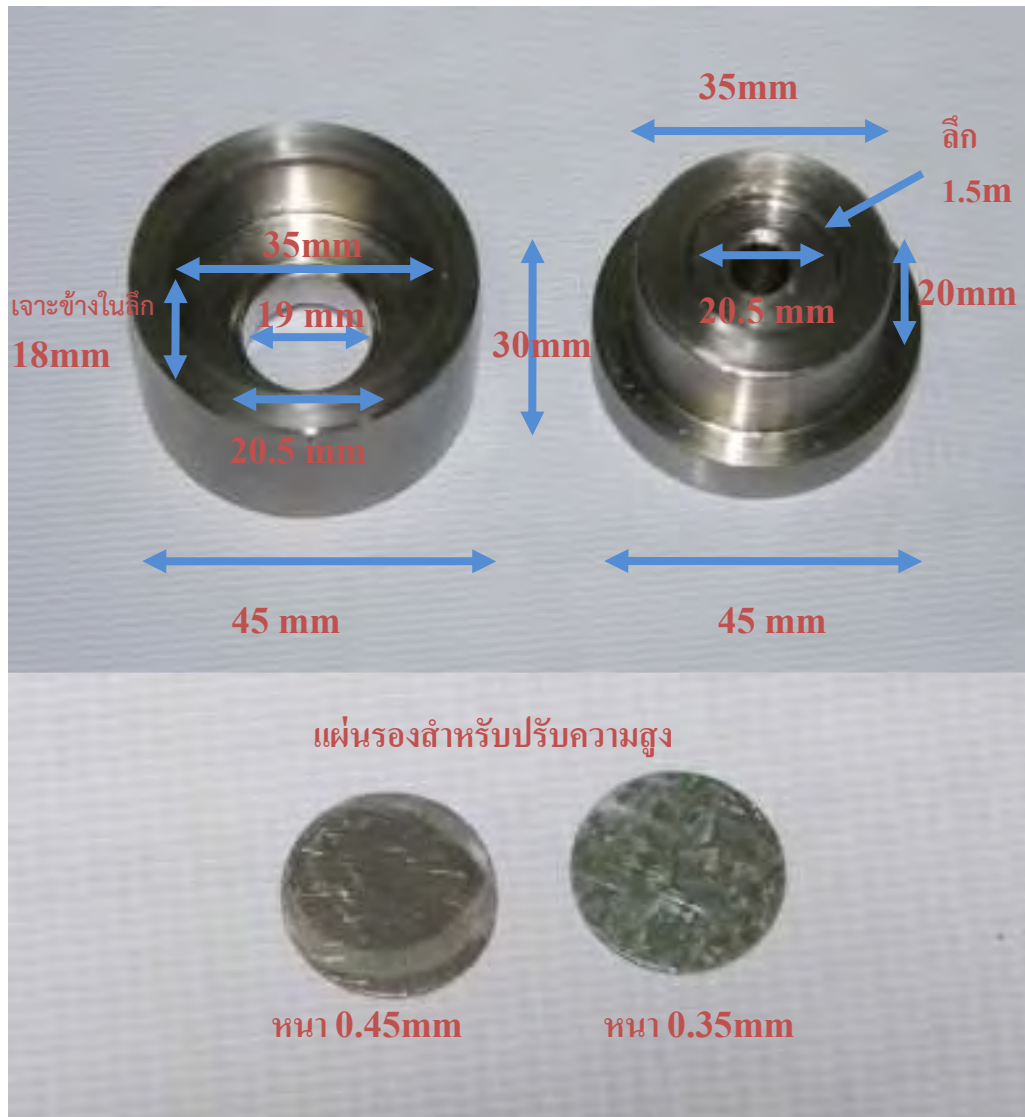
รูปที่ 8 แสดงวัสดุและอุปกรณ์ทั้งหมดที่ใช้ในการประดิษฐ์ ประกอบด้วย แม่แรง เกจวัดแรงดัน เหล็กกลมตัน และแผ่นเหล็ก



โดย อ.ดร. นางลักษณ์ มีทอง และ นายศราวุธ ป้องหา | คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

ขั้นตอนการประดิษฐ์

1. กลึงภายในของเหล็กกลมตันเพื่อสร้างเป็น die ตามขนาดที่ต้องการ โดยใช้แบบตาม que แสดงในรูปที่ 9



รูปที่ 9 แสดงแบบโมเดลการสร้าง Die ขนาดความกว้างของเส้นผ่านศูนย์กลาง 20 มิลลิเมตร และสามารถปรับความสูงเพื่อให้เหมาะสมกับเซลล์แบบเหรียญที่มีความสูง 1.6 มิลลิเมตร หรือ 2.1 มิลลิเมตร หรือ 2.5 มิลลิเมตร หรือ 3.2 มิลลิเมตร ตามต้องการ



2. เจาะแผ่นเหล็กเพื่อสร้างเป็นฐานรองที่มุมทั้ง 2 ด้าน ตามขนาดของแม่แรงที่ใช้ และติดตั้งแม่แรงบนฐานรอง
3. นำแม่แรงมายึดติดกับฐานรองด้วยน็อตขนาด 0.5 หุน 2 ตัว ดังแสดงในรูปที่ 10



รูปที่ 10 แสดงการติดตั้งแม่แรงลงบนฐานรอง



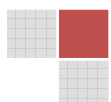
รูปที่ 11 แสดงการติดตั้ง Pressure gage



4. ติดตั้ง Pressure gage ดังแสดงในรูปที่ 11 โดยเจาะที่ฐานของแม่แรงแล้วต่อโดยใช้น๊อตกลางขนาด 2 หุน แล้วต่อสายไฮดรอลิกไปยังเกจ
5. ประกอบตัวโครงของไฮดรอลิกเพรส โดยใช้น๊อต 4 หุน 4 ตัวยึดเสากับฐานทั้งบนล่าง
6. ทดสอบการกดด้วยทดสอบการกดเซลล์แบตเตอรี่แบบเหรียญด้วยเซลล์เปล่า ดังตัวอย่างในรูปที่ 12



รูปที่ 12 แสดงตัวอย่างการทดสอบเครื่องประกอบเซลล์แบบเหรียญ



7. ตรวจสอบดูความเรียบร้อยของเซลล์ที่ได้ หากเรียบร้อยดี ดังแสดงตัวอย่างในรูปที่ 13 สามารถใช้งานได้ตามปกติ



รูปที่ 13 เซลล์แบตเตอรี่ที่ผ่านการกดด้วยเครื่องที่ประดิษฐ์ขึ้นเอง

ขั้นตอนการติดตั้งในตู้ควบคุมบรรยากาศและความชื้น (Glovebox)

1. ถอดคันโยกแม่แรงออกจากช่องเสียบ ถอดแยกอุปกรณ์แต่ละส่วนออกจากกันดังรูปที่ 14



รูปที่ 14 แสดงจัดเรียงชิ้นส่วนและอุปกรณ์เพื่อเตรียมนำเข้าตู้ควบคุมความชื้นและบรรยากาศ (Glovebox)



2. นำเข้าตู้ควบคุมความชื้นและบรรยากาศโดยผ่านทาง Anti-chamber ใหญ่ ดังแสดงในรูปที่ 15



รูปที่ 15 แสดงจัดเรียงชิ้นส่วนและอุปกรณ์เพื่อเตรียมนำเข้าตู้ควบคุมความชื้นและบรรยากาศ (Glovebox)

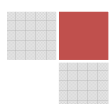
3. ปฏิบัติตามขั้นตอนการนำสิ่งของเข้าตู้ควบคุมความชื้นและบรรยากาศ
4. นำชิ้นส่วนและอุปกรณ์เข้าตู้ควบคุมความชื้นและบรรยากาศ
5. ติดตั้งแผ่นรอง, แม่แรง, และDie ตามขนาดที่ต้องการ ดังแสดงในขั้นตอนการประดิษฐ์
6. ทดสอบการกดเซลล์แบตเตอรี่แบบเหรียญด้วยเซลล์เปล่า
7. ตรวจสอบดูความเรียบร้อย และใช้งานได้ตามปกติ



การใช้อุปกรณ์ประกอบแบตเตอรี่แบบเหรียญ (Coin cell crimper)

วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้

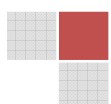
1. สารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) (Ferro Corp หรือ MTI Corp)
2. ตัวย่างผง (Powder)
3. พอลิเมอร์ PVDF: Kynar 2801
4. คาร์บอนผง Super P Carbon
5. อะซิโตน Acetone 99.8% Purity (DRY, < 0.1% water)
6. สาร Propylene carbonate (PC) 99+% purity
7. สารละลาย 12v% 1N NaOH/DI Water
8. โลหะลิเทียม (Lithium Foil)
9. ที่ตักสาร Micro-Spatula
10. แผ่นอะลูมิเนียมอย่างหนา Heavy duty Aluminum foil
11. แผ่นกั้นขั้วไฟฟ้า Glass Fiber Separator
12. ลูกบอลสำหรับผสมสารทำขั้วไฟฟ้า (1/4 “ Diameter Teflon mixing balls)
13. 2mL Polypropylene Wig-L-Bug Mixing Balls
14. อุปกรณ์ผสมส่วนผสมสำหรับทำขั้วไฟฟ้า Wig-l-bug amalgamator
15. เครื่องกดไฮดรอลิก Hydraulic Press
16. ปิเปต 3mL disposable pipettes
17. กระดาษชั่งสาร Weigh Paper
18. แผ่นกระดาษทำความสะอาด Kim-Wipes/Towels
19. ใบมีดโกน 6” Doctor Blade
20. แผ่นกระจกขนาด 12”x24”
21. แผ่นอะลูมิเนียมสำหรับทำตัวรับกระแส (Coated Aluminum Current Collector)
22. แผ่นไมลาร์ (Mylar 0.002” Thick with Non-Salinized Side)
23. เซลล์แบบเหรียญที่ทำความสะอาดแล้ว Coin Cells (pre-cleaned)
24. ตาชั่งละเอียด (Balance)
25. ขวดแก้ว 60 mL glass bottles
26. ขวดพลาสติกขนาดเล็ก 2mL (Corning plastic cryogenic vials)



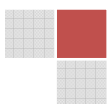
27. เครื่องกดเจาะเซลล์ (Puncher) ขนาด 9/16" และ 3/8"
28. ตัววัดปริมาตรสารละลาย (Pipetter)
29. ตู้ดูดความชื้น (Dessicator)
30. อุปกรณ์ประกอบเซลล์แบตเตอรี่แบบเหรียญ (Coin-cell crimper)

ขั้นตอนการประกอบเซลล์แบตเตอรี่แบบเหรียญ

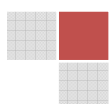
1. ใส่ Teflon balls 3 ลูกที่ไม่เคยใช้งานมาก่อนลงในขวด PP ขนาด 125 mL และนำไปชั่งน้ำหนัก แล้วเติมอะซีโตน 39.468 (± 0.005) กรัม และปิดฝาให้สนิทโดยเร็ว
2. ชั่งน้ำหนัก Kynar ให้ได้ 0.593g (± 0.002) กรัม โดยใช้แผ่นอะลูมิเนียมอย่างหนา และเติมลงในขวดอะซีโตนในข้อ 1 ทำการเขย่า 5 นาที หรือจนกว่า Kynar จะละลายหมด
3. ใช้ Corning plastic cryogenic vials ขนาด 2 mL และเติม Teflon ball 1 ลูกลงไปในแต่ละ vial สำหรับแต่ละผงตัวอย่างที่ต้องการ พร้อมเขียนชื่อ หรือรหัส ข้าง vial เช่น A,B,C,D, เป็นต้น
4. นำ vial ที่เติมลูกบอล Teflon แล้ว (และเขียนชื่อแล้ว เช่น A) มาทำการชั่งและ tare weight ให้เป็น 0 เสร็จแล้วใช้ปิเปตขนาด 3 mL ดูด 1.5188g ± 0.001 g ของสารละลาย Kynar กับ อะซีโตน ใส่ลงใน vial A และปิดฝาไว้ หากมีตัวอย่างมากกว่า 1 ตัวอย่าง ให้ทำตามขั้นตอนนี้สำหรับตัวอย่างที่เหลือด้วย และ บันทึกข้อมูลของน้ำหนักลงในไฟล์สำหรับการคำนวณอัตราส่วนส่วนผสมเพื่อทำขั้วไฟฟ้า
5. วางแผ่นอะลูมิเนียมบนตาชั่งและ tare weight ให้เป็นศูนย์ จากนั้นใช้ที่ตักสาร spatula ตักผงคาร์บอน Super P 0.0204 ± 0.0001 กรัม
6. เปิดฝาขวด vial A และใส่ Super P แล้วรีบปิดฝาให้สนิท หากมีตัวอย่างมากกว่า 1 ตัวอย่าง ให้ทำตามขั้นตอนนี้สำหรับตัวอย่างที่เหลือด้วย และ บันทึกข้อมูลของน้ำหนักลงในไฟล์สำหรับการคำนวณอัตราส่วนส่วนผสมเพื่อทำขั้วไฟฟ้า



7. ใช้แผ่นอะลูมิเนียมในการชั่งผงตัวอย่างที่ต้องการวัดสมบัติ ตามวิธีการในข้อ 6 โดยใส่ผงตัวอย่าง 0.1612 ± 0.0002 กรัมหากมีตัวอย่างมากกว่า 1 ตัวอย่าง ต้องทำความสะอาดอุปกรณ์ที่ใช้ชั่งสารทุกครั้ง และให้เก็บผงตัวอย่างที่ยังไม่ได้ใช้ใน Dessicator ทุกครั้ง
8. นำส่วนผสมหลังจากชั่งแล้ว ไปเขย่าด้วย Wig-L-Bug 5 นาที
9. จะได้ของผสมที่ขึ้นเป็น slurry ให้เทออกจาก Wig-L-bug โดยเทลงบนแผ่นตัวรับกระแส (Current collector) และปาดด้วย Doctor blade ที่ตั้งความหนาไว้ที่ 0.022 นิ้ว และให้กระดาษเช็ด Doctor blade ทุกครั้งหลังใช้งาน เขียนชื่อหรือสัญลักษณ์ที่อยู่บน vial ลงบนแผ่นตัวรับกระแสบริเวณที่ไม่มี slurry ตากลมไว้ 10 นาที แล้วนำเข้า Desiccator จนกว่าจะใช้งาน
10. หากมีตัวอย่างมากกว่า 1 ตัวอย่าง ให้ทำตามขั้นตอนนี้สำหรับตัวอย่างที่เหลือด้วย
11. เมื่อต้องการใช้งาน ให้ตัดแผ่น electrode ให้มีขนาด 2 นิ้ว x 1 นิ้ว และใส่ในขวดแก้วที่ติดฉลากแสดงชื่อหรือสัญลักษณ์ของสารที่ต้องการทดสอบ เสร็จแล้วให้นำแผ่น electrode ไปกดด้วยเครื่อง Hydraulic press ส่วนที่เหลือของ electrode ให้เก็บไว้ใน Dessicator ประมาณ 2 สัปดาห์
12. แรงดันที่ใช้กดของเครื่อง Press คือ 8 เมตริกตัน และค้างไว้ 10 วินาที ต้องทำความสะอาดอุปกรณ์ทุกครั้งเมื่อมีการเปลี่ยนชิ้นตัวอย่าง และเมื่อเสร็จแล้ว ให้นำ electrode ที่กดแล้วใส่ลงในขวดที่ติดฉลากตามเดิม
13. ใช้ตัวกดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3/8" กดบนแผ่น electrode เพื่อให้ได้ชิ้น electrode ขนาดที่พอเหมาะสำหรับนำไปทดสอบสมบัติให้ได้จำนวนชิ้นมากที่สุด เสร็จแล้วนำไปชั่งน้ำหนัก และเลือก 3 ชิ้นที่มีน้ำหนักใกล้เคียงกันมากที่สุดมาทำการทดสอบสมบัติ บันทึกน้ำหนักของแต่ละชิ้น และเก็บส่วนที่เหลือไว้ใช้งานต่อไปในขวดที่ติดฉลากแล้ว และเก็บใน Dessicator
14. หากมีตัวอย่างมากกว่า 1 ตัวอย่าง ให้ทำตามขั้นตอนนี้สำหรับตัวอย่างที่เหลือด้วย



15. นำชิ้นตัวอย่าง 3 ชิ้น ใส่ในขวดแก้วขนาดเล็ก 3 ใบ และติดฉลากตั้งชื่อ ปิดฝาขวดไม่ต้องสนิทมากและนำเข้า Antechamber ช่องเล็กของ Glovebox และให้ความร้อน 110°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง หลังจากนั้น ให้ทำตามขั้นตอนการนำสิ่งของเข้า Glovebox โดยผ่าน Antechamber เล็ก อย่างเคร่งครัด
16. เสร็จแล้ว นำชิ้น Electrode ทั้ง 3 เข้าไปใน Glovebox
17. นำแผ่นโลหะลิเทียมมาวางบนแผ่นไมลาร์และรีดให้เรียบสนิท โดยใช้ไมลาร์ด้านที่เป็น non-salinized side
18. ใช้เครื่องกดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 9/16" กดบนแผ่นโลหะลิเทียม โดยก่อนกดให้จุ่มปลายของตัวกดใน propylene carbonate และใช้ Kim-wipe เช็ดให้แห้ง เราจะใช้โลหะลิเทียมขนาด 9/16" 1 ชิ้นต่อ electrode 1 ชิ้น
19. นำ electrode ชั้นที่ 1 ลงบนฝั่ง cathode ของ coin cell แล้ววางแผ่นกั้นขั้ว glass fiber separator 1 ชิ้นที่ตัดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางใหญ่กว่าแผ่นโลหะลิเทียมเล็กน้อยด้านบน โดยให้ด้านที่มี Electrode สัมผัสกับแผ่นกั้นขั้ว glass fiber separator
20. วางแผ่นโลหะลิเทียมที่ตัดได้ขนาดแล้วที่ตัดได้ขนาดแล้ววางลงบนแผ่นกั้นขั้ว glass fiber separator โดยให้วางกึ่งกลาง coin cell
21. ทำซ้ำขั้นตอนนี้ สำหรับ electrode ชั้นที่ 2 และ 3
22. ค่อยๆหยดอิเล็กโทรไลต์ 60 μL ลงบน electrode ที่ละน้อย แต่ควรหยดให้หมดภายใน 12 ครั้ง
23. นำแผ่น spacer สปริงรูปกรวย วางทับ electrode และใส่วงแหวนปะเก็น แล้วปิด coin cell ด้วยตัวปิด cap
24. ค่อยๆนำ coin cell เข้า die เพื่อทำการปิดผนึก coin cell ด้วยเครื่องมือประกอบเซลล์แบตเตอรี่แบบเหรียญ (coin cell crimper)
25. ต้องระมัดระวังให้ส่วนประกอบของ coin cell ทุกชิ้นอยู่กึ่งกลาง Die และฐานของอุปกรณ์ประกอบเซลล์แบตเตอรี่แบบเหรียญ (coin cell crimper)
26. ปรับคันโยกแม่แรงโดยให้แรงกดขนาด 4 เมตริกตัน เป็นเวลา 10 วินาที เพื่อทำการปิดผนึกเซลล์แบตเตอรี่
27. ติดฉลากชื่อ หรือสัญลักษณ์บนด้าน Cathode ของเซลล์แบตเตอรี่



28. ทำซ้ำขั้นตอนเหล่านี้ สำหรับ electrode ชั้นที่ 2 และ 3 และไม่ควรทิ้งระยะห่างในการประกอบแต่ละชิ้นงานนานเกินไป
29. เมื่อเสร็จแล้ว ให้นำเซลล์แบตเตอรี่ออกจาก Glovebox ตามขั้นตอนการนำสิ่งของออกจาก Glovebox และนำเซลล์ไปทดสอบสมบัติทางไฟฟ้าเคมีต่อไป

เอกสารอ้างอิง

1. Patrick Bonnick and J. R. Dahn, “A Simple Coin Cell Design for Testing Rechargeable Zinc-Air or Alkaline Battery Systems.” *J. Electrochem. Soc.*, (2012), 159(7), A981-A989.
2. Compact Hydraulic Crimping Machine: MSK-110 อ้างอิงจาก <http://mtixtl.com/CompactHydraulicCrimpingMachineOneforAllButtonCells-MSK-110.aspx> วันที่ 11 กรกฎาคม 2556
3. Andrea Frank, CR1620 coin cell อ้างอิงจาก http://commons.wikimedia.org/wiki/File:CR1620_coin_cell.jpg วันที่ 11 กรกฎาคม 2556
4. Lithium-Manganese Button Battery (CR2025) อ้างอิงจาก <http://www.made-in-china.com/showroom/szlijia/product-detailgeUntKwGJfrC/China-Lithium-Manganese-Button-Battery-CR2025-.html> วันที่ 11 กรกฎาคม 2556

