



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

การสังเคราะห์อนุภาคลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตซึ่งเคลือบด้วยสารประกอบคาร์บอนที่มีไนโตรเจน
เป็นองค์ประกอบเพื่อใช้เป็นขั้วแคโทดประสิทธิภาพสูงสำหรับลิเทียมไอออนแบตเตอรี่

Synthesis of core shell Nitrogen-containing carbon coated LiFePO_4 as high performance
cathode materials for the next generation lithium ion batteries

โดย

ดร. ศุภพัชรี รอดเดชา

มกราคม 2562

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

การสังเคราะห์อนุภาคลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตซึ่งเคลือบด้วยสารประกอบคาร์บอนที่มีไนโตรเจน
เป็นองค์ประกอบเพื่อใช้เป็นขั้วแคโทดประสิทธิภาพสูงสำหรับลิเทียมไอออนแบตเตอรี่

Synthesis of core shell Nitrogen-containing carbon coated LiFePO_4 as high performance
cathode materials for the next generation lithium ion batteries

ผู้วิจัย

ดร. ศุภพัชรี รอดเดชา มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

และมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัยสกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ: TRG5780270

ชื่อโครงการ: การสังเคราะห์อนุภาคลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตซึ่งเคลือบด้วยสารประกอบคาร์บอนที่มีไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบเพื่อใช้เป็นขั้วแคโทดประสิทธิภาพสูงสำหรับลิเทียมไอออนแบตเตอรี่

ชื่อนักวิจัย และสถาบัน: ดร. ศุภพัชร รอดเดชา

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

อีเมล: fengsrro@ku.ac.th

ระยะเวลาโครงการ: 2 ปี

บทคัดย่อ: ลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตถือเป็นวัสดุแคโทดที่น่าสนใจสำหรับการผลิตลิเทียมไอออนแบตเตอรี่ในระดับอุตสาหกรรมสำหรับการใช้ในยานพาหนะไฟฟ้า แต่อย่างไรก็ตามการนำลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตมาใช้ถูกจำกัดด้วยค่าการนำไฟฟ้าที่ต่ำซึ่งส่งผลต่อประสิทธิภาพการทำงานของแบตเตอรี่ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้มุ่งพัฒนาวิธีการที่ง่ายในการเพิ่มประสิทธิภาพทางไฟฟ้าของลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตโดยการกระจายอนุภาคนาโนเมตรของลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตลงในวัสดุคาร์บอนที่มีเฮเทอโรอะตอม (เช่น ไนโตรเจน และ ออกซิเจน) เป็นองค์ประกอบด้วยวิธีการสังเคราะห์ในภาชนะเดียว วัสดุคาร์บอนที่มีเฮเทอโรอะตอมเป็นองค์ประกอบ ถูกเตรียมโดยใช้พลูโรนิค เอฟ127 เป็นโครงแบบของรูพรุน ร่วมกับการใช้เมลามีนฟอร์มัลดีไฮด์และไซยานูริกฟอร์มัลดีไฮด์เป็นสารตั้งต้นของคาร์บอนที่มีไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบ และฟูโรลูซีนฟอร์มัลดีไฮด์เป็นสารตั้งต้นของคาร์บอนที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ ซึ่งผลของอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวของหมู่ฟังก์ชันเฮเทอโรอะตอมในสารคาร์บอนเมทริก จะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการเคลื่อนที่ของประจุลิเทียมเข้าและออกจากคอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตให้ดียิ่งขึ้น ในงานวิจัยนี้สนใจศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิระหว่างการคาร์บอนไนเซชัน (500, 600 และ 700 องศาเซลเซียส) และความเข้มข้นของพลูโรนิค เอฟ127 (0.03:1 0.1:1 และ 0.3:1 เทียบสัดส่วนโดยโมล เอฟ127: สารเคลือบเฮเทอโรอะตอม) ที่ส่งผลต่อลักษณะทางกายภาพ โครงสร้างผลึก และคุณสมบัติทางไฟฟ้าของคอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟต ซึ่งศึกษาลักษณะทางกายภาพโดยใช้เทคนิค XRD, SEM, XPS และการดูดซับของก๊าซไนโตรเจน จากผลที่ได้พบว่า การเพิ่มขึ้นของความเข้มข้นของพลูโรนิค เอฟ127 และอุณหภูมิระหว่างการคาร์บอนไนเซชันที่เหมาะสมสามารถช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวและไม่ส่งผลกระทบต่อความเป็นผลึกของคอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟต อย่างไรก็ตาม ชนิดของสารคาร์บอนเคลือบที่เตรียมจากสารคาร์บอนตั้งต้นต่างกันจะให้ประสิทธิภาพเชิงไฟฟ้าเคมีและมีสภาวะที่เหมาะสมในการให้ประสิทธิภาพเชิงไฟฟ้าเคมีสูงสุดต่างกัน โดยในกรณีของสารคอมโพสิตที่เคลือบด้วยเมลามีนฟอร์มัลดีไฮด์และไซยานูริก

พอร์มัลดีไฮด์ได้ผลการทดลองในทิศทางเดียวกัน โดยให้ประสิทธิภาพเชิงไฟฟ้าเคมีสูงสุดเมื่อเตรียมโดยใช้ อัตราส่วนความเข้มข้นของพลูโรนิก เอฟ127ต่อสารคาร์บอนเคลือบเท่ากับ 0.3:1 และผ่านการคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส สารคอมโพสิตผลิตภัณฑ์ที่เคลือบด้วยพินอลิกเรซินดังกล่าว ให้ความจุไฟฟ้าสูงสุดที่อัตราการชาร์จ 0.1 C เท่ากับประมาณ 147 และ 100 มิลลิแอมแปร์ชั่วโมงต่อกรัม ตามลำดับ ในขณะที่สภาวะที่เหมาะสมที่สารคอมโพสิตที่เคลือบด้วยพูโรกลูซินัลพอร์มัลดีไฮด์ให้ประสิทธิภาพสูงสุดคือใช้อัตราส่วนความเข้มข้นของพลูโรนิก เอฟ127 ต่อสารคาร์บอนเคลือบเท่ากับ 0.03:1 และผ่านการคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส สารคอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตซึ่งเคลือบด้วยสารประกอบคาร์บอนที่มีเฮทเทอโรอะตอมเป็นองค์ประกอบที่ทำการศึกษาแสดงความสามารถในการผันกลับสูง และมีเสถียรภาพเชิงไฟฟ้าสูงมากกว่า 90% โดยผลการทดสอบบ่งชี้ว่าการมีเฮทเทอโรอะตอมเป็นองค์ประกอบในสารคาร์บอนเคลือบช่วยรักษาเสถียรภาพเชิงไฟฟ้าเคมีที่อัตราการอัดและคายประจุสูง สารคอมโพสิตแคโทดผลิตภัณฑ์แสดงความสามารถในการเก็บประจุไฟฟ้าที่อัตราการอัดและคายประจุที่ 1C ประมาณ 120 มิลลิแอมแปร์ชั่วโมงต่อกรัม สำหรับคอมโพสิตที่เคลือบด้วยวัสดุคาร์บอนจากอนุพันธ์เมลามีนพอร์มัลดีไฮด์ และประมาณ 60 มิลลิแอมแปร์ชั่วโมงต่อกรัม สำหรับคอมโพสิตที่เคลือบด้วยวัสดุคาร์บอนจากอนุพันธ์ไซยานูกลีพอร์มัลดีไฮด์และพูโรกลูซินัลพอร์มัลดีไฮด์

คำหลัก : สารประกอบคาร์บอนซึ่งมีธาตุไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบ, เซลล์หุติยภูมิแบตเตอรี่ลิเทียม, โพลีเมอร์เรซินของอนุพันธ์เมลามีนพอร์มัลดีไฮด์, ไซยานูกลีพอร์มัลดีไฮด์, พูโรกลูซินัลพอร์มัลดีไฮด์, วัสดุที่ใช้เป็นขั้วแคโทดของแบตเตอรี่ลิเทียม, สารประกอบลิเทียมเฟอโรฟอสเฟต

Abstract

Project Code : TRG5780270

Project Title : Synthesis of core shell Nitrogen-containing carbon coated LiFePO_4 as high performance cathode materials for the next generation lithium ion batteries

Investigator : Dr. Supacharee Roddecha

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kasetsart University

E-mail Address : fengsrro@ku.ac.th

Project Period : 2 years

Abstract: LiFePO_4 is considered as the promising cathode material for a large-scale Li batteries used in electrical vehicles (EVs). However, a practical use of LiFePO_4 cathode is limited by its low ionic conductivity, resulting in low battery's power performance. In this work, a facile approach to promote ionic conductivity and capacity of LiFePO_4 was developed by dispersing LiFePO_4 nanoparticle into a porous nitrogen-riched carbon matrix facilitated by practical one-pot synthesis. The N-containing carbon porous matrix was prepared by utilizing pluronic F127 as the porous template combining with various heteroatom-containing carbon precursors, including, melamine-formaldehyde (MF) and cyanuric-formaldehyde (CF) resin as the nitrogen-containing carbon, while; using phologlucinol-formaldehyde (PF) resin as the oxygen-containing carbon. The pseudocapacitive effect attributed from lone-pair electrons into the heteroatom functional groups were expected to support Li ion transport. The influence of carbonization temperature (500, 600 and 700 °C) and the pluronic F127 concentration (0.03:1, 0.1:1, 0.3:1, F127:carbon matrix molar ratio) on the LiFePO_4 nanocomposite's morphology and crystalline structure was investigated by using XRD, SEM, XPS and N_2 -sorption techniques. Increasing the concentrations of pluronic F127 and suitable carbonization temperature can support more porous structure formation, leading to a higher surface area and better crystallinity. It was found that utilizing different carbon precursors would affect the electrochemical performance of the lithium battery testing cell and required different optimized preparation condition. For the composite cathode prepared from the melamine-formaldehyde and cyanuric-formaldehyde carbon coating material, the appropriate preparing condition that provided most electrochemical efficiency for a coin-type cell battery tested at a rate of 0.1 C was at 600 °C carbonization

temperature and 0.3:1 molar ratio of pluronic F127:carbon coating material. This synthesis condition achieved a specific capacity of about 147 and 100 mAh g⁻¹, for the LiFePO₄ cathode compositing with melamine-formaldehyde and cyanuric-formaldehyde, respectively. Meanwhile, the targeted LiFePO₄ cathode coated by phologlucinol-formaldehyde carbon precursor delivered the highest specific capacity of about 100 mAh g⁻¹, at a rate of 0.1 C by preparing from the carbonization temperature of 500 °C and 0.03:1 molar ratio of pluronic F127:carbon coating material. The conducted composite cathode products exhibited high reversibility and high cyclic stability. All cathode composite samples expressed high coulombing efficiency more than 90%. The obtained electrochemical performance result implied that the hetero-atom functional group within the proposed carbon coating material supported the charge-discharge capacity at high rate of 1C as about 120 mAh.g⁻¹ for cathode composite coated by melamine-formaldehyde and about 60 mAh.g⁻¹ for the composite coated by cyanuric-formaldehyde and phologlucinol-formaldehyde.

Keywords : hetero atom-containing carbon material, nitrogen-containing carbon material, electrochemical energy storage, rechargeable lithium batteries, melamine-formaldehyde resin, cyanuric-formaldehyde, phologlucinol-formaldehyde, lithium battery cathode material, lithium ferrophosphate (LiFePO₄)

บทสรุปผู้บริหาร (Executive Summary)

1. ที่มาและความสำคัญของปัญหา

ในปัจจุบันประเทศไทยพึ่งพาพลังงานที่มาจากเชื้อเพลิงฟอสซิล (fossil fuels) เช่น ถ่านหิน ปิโตรเลียม และก๊าซธรรมชาติเป็นหลัก การเผาไหม้ของเชื้อเพลิงเหล่านี้จะปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งเป็นสาเหตุใหญ่ของการเกิด “ภาวะเรือนกระจก” (green house effect) ส่งผลให้สภาพบรรยากาศของโลกเปลี่ยนแปลง ทำให้มีอุณหภูมิสูงขึ้นและนำไปสู่ภัยธรรมชาติที่รุนแรง เช่น เกิดพายุเขตร้อนที่รุนแรงขึ้น, ฝนตกหนักและทำให้เกิดน้ำท่วมอย่างรุนแรง

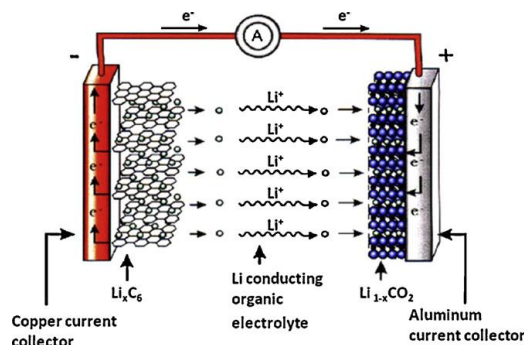
แหล่งที่มาหลักของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในประเทศไทย คือ การเผาไหม้ของน้ำมันเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์เพื่อการขนส่งและการเผาไหม้เชื้อเพลิงเพื่อผลิตกระแสไฟฟ้าเพื่อการอุปโภคบริโภค การเติบโตอย่างรวดเร็วของอุตสาหกรรมและการเพิ่มขึ้นของจำนวนประชากรในประเทศ ทำให้เกิดความต้องการด้านขนส่งและมีการเพิ่มของยานยนต์อย่างรวดเร็ว สิ่งตามมาก็คือ ความต้องการน้ำมันเชื้อเพลิงที่เพิ่มขึ้นอย่างมากเช่นกัน ซึ่งจะส่งผลให้ประเทศต้องนำเข้าพลังงานจากต่างประเทศเป็นจำนวนมาก และการใช้น้ำมันเชื้อเพลิงเป็นปริมาณมากยังเป็นการเร่งให้เกิดการเพิ่มของปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์อย่างมหาศาลอีกด้วย จากข้อมูลการใช้พลังงานในประเทศไทย มีการใช้น้ำมันเชื้อเพลิงเพื่อการขนส่งสูงถึง 36% ของการใช้พลังงานโดยรวม ทำให้ประเทศไทยต้องนำเข้าน้ำมันเชื้อเพลิงเป็นจำนวนมากในขณะที่ราคาน้ำมันโลกมีแนวโน้มสูงขึ้นทุกปี ดังนั้นผู้วิจัยจึงสนใจที่จะพัฒนาการผลิตพลังงานทางเลือกเพื่อการขนส่งซึ่งจะช่วยลดการพึ่งพาการใช้ น้ำมัน อันจะเป็นการช่วยประเทศชาติประหยัดรายจ่ายจากการนำเข้าน้ำมันเชื้อเพลิงที่มีราคาสูงและลดมลภาวะที่เกิดจากการเผาไหม้ของน้ำมันเชื้อเพลิง

วิธีหนึ่งที่จะช่วยลดปริมาณการใช้น้ำมันเชื้อเพลิงเพื่อการขนส่งคือการพัฒนาเทคโนโลยียานยนต์ขับเคลื่อนด้วยพลังงานไฟฟ้า (electric vehicles, EVs) หรือเครื่องยนต์ผสมที่สามารถขับเคลื่อนด้วยพลังงานไฟฟ้า (hybrid electric vehicles, HEVs) ในปัจจุบันมีการพัฒนายานยนต์ที่ขับเคลื่อนด้วยไฟฟ้าอยู่หลายประเภท เช่น 1) ขับเคลื่อนด้วยกำลังไฟฟ้าที่ผลิตขึ้นโดยตรงจากแหล่งพลังงานอื่นๆ เช่น พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานจากปฏิกิริยาเซลล์เชื้อเพลิง (fuel cell) และพลังงานลม เป็นต้น ยานยนต์ประเภทนี้จำเป็นต้องอาศัยระบบการแปลงพลังงานในรูปแบบต่างๆดังกล่าวมาเป็นพลังงานไฟฟ้าอย่างมี

ประสิทธิภาพ และ 2) ขับเคลื่อนด้วยระบบเครื่องยนต์ผสม (hybrid electric vehicles) ซึ่งใช้พลังงานจากการเผาไหม้น้ำมันเพื่อขับเคลื่อนระบบผลิตกระแสไฟฟ้า แล้วทำการเก็บกระแสปั่นไว้เพื่อใช้เป็นแหล่งพลังงานสำรองแก่ยานยนต์ร่วมกับการใช้น้ำมัน จะเห็นได้ว่า หัวใจหลักของการพัฒนายานยนต์ที่ขับเคลื่อนด้วยไฟฟ้าให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้น คือ การพัฒนาประสิทธิภาพของระบบแปลงพลังงานจากรูปอื่นมาสู่พลังงานไฟฟ้าและเซลล์เก็บพลังงานไฟฟ้า (electric conversion system and electric storage)

ระบบแปลงพลังงานไฟฟ้าและเซลล์เก็บพลังงานไฟฟ้าที่นับว่าได้รับความนิยมอย่างแพร่หลายในการนำมาประยุกต์ใช้สำหรับยานยนต์ขับเคลื่อนด้วยไฟฟ้า คือ เซลล์ทุติยภูมิแบตเตอรี่ลิเทียม (rechargeable lithium batteries) เนื่องจากให้พลังงานสูง (ประมาณ $100-150 \text{ Whkg}^{-1}$) ที่ความต่างศักย์สูงถึง 4 โวลต์ และมีอายุการใช้งานนาน คุณสมบัติของเซลล์แบตเตอรี่ลิเทียมที่มีประสิทธิภาพสูง ควรมีกำลังสูง โดยต้องการระยะเวลาชาร์จสั้น (high power performance) และให้พลังงานต่อหน่วยสูง (high energy density)

ส่วนประกอบหลักของแบตเตอรี่ลิเทียม (แสดงในรูปที่ 1) ประกอบด้วย ขั้วแอโนด (anode) ขั้วแคโทด (cathode) และสารละลายอิเล็กโทรไลต์ กลไกการทำงานของเซลล์ทุติยภูมิแบตเตอรี่ลิเทียมเกิดขึ้นเนื่องจากความต่างศักย์ของปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีที่สามารถผันกลับได้ (reversible electrochemical reactions) ที่ขั้วแบตเตอรี่ทั้งสอง ในขณะที่ทำการชาร์จแบตเตอรี่ (charging) พลังงานจะถูกสะสมในรูปของโลหะลิเทียม (Li) ที่ขั้วแอโนด เมื่อทำการชาร์จพลังงานจนเต็ม พลังงานไฟฟ้าจะถูกปล่อยออกมา (discharging) จากการแตกตัวของโลหะลิเทียม เกิดเป็นลิเทียมไอออน (Li^+) และอิเล็กตรอน โดยอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ผ่านความต้านทานภายนอกสู่ขั้วแคโทด เกิดเป็นกระแสไฟฟ้า ในขณะที่ลิเทียมไอออนจะเคลื่อนที่ผ่านสารละลายอิเล็กโทรไลต์สู่ขั้วแคโทด พร้อมทั้งรับอิเล็กตรอนและทำปฏิกิริยากับสารประกอบโลหะออกไซด์ภายในขั้วแคโทด (Li insertion) เกิดเป็นสารประกอบลิเทียมโลหะออกไซด์ (lithium metal oxide)



รูปที่ 1 แสดงโครงสร้างอย่างง่ายของเซลล์ทุติยภูมิแบตเตอรี่ลิเทียม [1]

จากกลไกการทำงานของแบตเตอรี่ลิเทียมจะเห็นได้ว่า ส่วนประกอบสำคัญในการกำหนดประสิทธิภาพกำลังของเซลล์ (power performance) ก็คือ ส่วนขั้วไฟฟ้า (electrodes) โดยเฉพาะขั้วแคโทดที่มีการถ่ายโอนลิเทียมไอออนเข้าและออกจากสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะออกไซด์ (Li insertion-desertion reaction) ซึ่งเป็นกลไกที่ซับซ้อนและเป็นส่วนสำคัญในการกำหนดประสิทธิภาพกำลังและราคาการผลิตของเซลล์ในแบตเตอรี่ลิเทียม

เมื่อกล่าวถึงการพัฒนาวัสดุแคโทดสำหรับแบตเตอรี่ลิเทียมเพื่อใช้ในยานยนต์ขับเคลื่อนด้วยไฟฟ้า สิ่งที่ต้องคำนึงเป็นอันดับต้นๆ คือ ราคาต้นทุนของวัสดุที่นำมาผลิตและผลกระทบจากของเสียที่จะเกิดขึ้นภายหลังการใช้งาน เนื่องจากจำเป็นที่จะต้องถูกผลิตในสเกลที่ใหญ่ขึ้นมากเทียบกับวัสดุแคโทดที่ใช้ในแบตเตอรี่ลิเทียมสำหรับอุปกรณ์ไฟฟ้าขนาดเล็ก (เช่น คอมพิวเตอร์พกพา (laptop) เครื่องคิดเลข และ โทรศัพท์มือถือ) ดังนั้น การพัฒนาวัสดุเพื่อนำมาใช้เป็นขั้วแคโทดของแบตเตอรี่ลิเทียมสำหรับเครื่องยนต์ขับเคลื่อนด้วยไฟฟ้า ที่มีต้นทุนไม่สูงและไม่เป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อม จึงเป็นสิ่งจำเป็นอย่างยิ่งที่ต้องพิจารณาเพื่อการพัฒนาที่มีประสิทธิภาพสูงและยั่งยืนต่อไปในอนาคต

ปัจจุบันสารประกอบลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ (LiCoO_2) ซึ่งแม้จะเป็นวัสดุแคโทดที่ถูกนำมาใช้อย่างแพร่หลายเนื่องจากให้แรงเคลื่อนไฟฟ้าสูงถึงประมาณ 4 V VS Li/Li และให้ความจุไฟฟ้าค่อนข้างสูง (ประมาณ 100 mAhg^{-1}) แต่อย่างไรก็ตาม สำหรับการนำไปใช้ในเครื่องยนต์ขับเคลื่อนด้วยไฟฟ้าซึ่งต้องใช้ในปริมาณมาก พบว่าต้นทุนการผลิตวัสดุชนิดนี้ยังค่อนข้างสูง และสามารถปล่อยสารที่เป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อม

เพื่อตอบสนองความต้องการและข้อจำกัดในการผลิตวัสดุแคโทดเพื่อรองรับเครื่องยนต์ขับเคลื่อนด้วยไฟฟ้า ผู้วิจัยจึงเห็นว่าสารประกอบลิเทียมเฟอโรฟอสเฟต (LiFePO_4) เป็นวัสดุแคโทดที่มีความเหมาะสมอย่างยิ่ง เนื่องจากข้อดีหลายประการ อาทิ เช่น 1) ให้ความต่างศักย์สูงถึง 3.5 V (เทียบกับ ขั้ว Li/Li^+), 2)

ให้ความจุไฟฟ้าเชิงทฤษฎี (theoretical capacity) สูงถึง 170 mAhg^{-1} , 3) ปฏิริยาไฟฟ้าเคมีที่เกิดขึ้นมีความปลอดภัยสูง, 4) ปฏิริยาไฟฟ้าเคมีที่เกิดขึ้นไม่ก่อให้เกิดสารที่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม, 5) ทนความร้อนได้ดี, และ 6) มีราคาถูก [2-8] อย่างไรก็ตาม แม้ LiFePO_4 จะมีข้อได้เปรียบหลายประการดังกล่าวอุปสรรคในการนำ LiFePO_4 มาใช้จริงสำหรับขั้วแคโทดก็ยังมีอยู่ กล่าวคือ มันมีความสามารถในการนำอนุภาคและไอออนต่ำ (low mass and charge transport) [9] ทำให้ประสิทธิภาพการทำงานของขั้วแคโทดถูกจำกัด (low rate performance) ดังนั้นในงานวิจัยนี้ ผู้วิจัยจึงได้มุ่งที่จะปรับปรุงและพัฒนาเพิ่มประสิทธิภาพ (high rate performance) ของวัสดุ LiFePO_4 เพื่อนำมาใช้เป็นวัสดุแคโทดประสิทธิภาพสูงในแบตเตอรี่ลิเทียมสำหรับใช้ในเครื่องยนตขับเคลื่อนด้วยไฟฟ้า

ตลอดระยะเวลาที่ผ่านมา นักวิจัยจำนวนมากได้เสนอวิธีที่จะปรับปรุงประสิทธิภาพการนำอนุภาคและไอออนของ LiFePO_4 ไม่ว่าจะเป็นการเติมอะตอมโลหะ (guest atom) เข้าไปในโครงผลึกของ LiFePO_4 [10, 11] และการสังเคราะห์อนุภาค LiFePO_4 ให้มีขนาดอนุภาคเล็กจนถึงระดับนาโนเมตรเพื่อลดระยะการแพร่ของอนุภาค (diffusion length) [12] วิธีการเหล่านี้แม้จะพบว่าให้ค่าการนำไฟฟ้าและอนุภาคเพิ่มขึ้น แต่ในทางตรงกันข้ามก็อาจส่งผลในทางลบต่อประสิทธิภาพของขั้ว LiFePO_4 แคโทดเช่นกัน เช่น อะตอมโลหะที่มีขนาดและรูปร่างไม่เหมาะสมกับโครงผลึก LiFePO_4 อาจทำให้โครงผลึก LiFePO_4 ถูกทำลายได้ และอันตรกิริยาระหว่างอะตอมโลหะที่เติมกับอนุภาคลิเทียมไอออน อาจจะหน่วงการเคลื่อนที่ของลิเทียมไอออน นอกจากนี้ แม้ว่าจะช่วยลดระยะการแพร่ของไอออนลิเทียม การสังเคราะห์อนุภาค LiFePO_4 ที่เล็กระดับนาโนเมตรกลับเป็นการช่วยเร่งให้เกิดปฏิกิริยากับอากาศได้รวดเร็วขึ้น ทำให้ขั้วแคโทดเสื่อมสภาพเร็วขึ้น [13]

เพื่อแก้ไขอุปสรรคจากวิธีดังกล่าวข้างต้น เมื่อเร็วนี้ได้มีการพัฒนาวิธีเพิ่มการนำไฟฟ้าบนอนุภาค LiFePO_4 และลดการเสื่อมสภาพของวัสดุแคโทด โดยการเคลือบอนุภาค LiFePO_4 ซึ่งมีขนาดเล็กระดับนาโนเมตรด้วยสารประกอบที่นำไฟฟ้าและไอออนได้ดี [14-18] สารที่เคลือบนี้จะทำหน้าที่ส่งผ่านไอออนลิเทียมจากสารละลายอิเล็กโทรไลต์และรับอิเล็กตรอนจากวงจรไฟฟ้าภายนอกเข้าสู่วัสดุแคโทด LiFePO_4 จะเห็นได้ว่าคุณสมบัติของวัสดุที่นำมาใช้เคลือบขั้วแคโทด LiFePO_4 ในแบตเตอรี่ลิเทียมจึงจำเป็นต้องนำทั้งไฟฟ้า (อิเล็กตรอน) และนำอนุภาคไอออน (เช่น ลิเทียมไอออน) ได้ดี และที่สำคัญต้องสามารถเกิดอันตรกิริยาที่ผิวรอยต่อซึ่งสัมผัสกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ได้ดีด้วย (high wettability) หรืออีกนัยหนึ่งมีความต้านทานที่ผิวรอยต่อต่ำ (low interfacial resistance) ในปัจจุบันสารที่ใช้เคลือบที่ได้รับความสนใจนำมาใช้ศึกษาอย่างมากก็คือ สารประกอบคาร์บอน เนื่องจากมีราคาถูก หาได้ง่าย ให้การนำไฟฟ้าค่อนข้างสูง และมี

ความยืดหยุ่นพอสมควร จึงช่วยเพิ่มความทนทานแก่ขั้วแคโทด แม้จะเป็นที่ทราบกันว่าสารประกอบคาร์บอนสามารถนำไฟฟ้าได้ดี แต่ปัญหาหลักของมัน คือ ไม่ชอบน้ำ (high hydrophobicity) ทำให้มันมีอันตรกิริยากับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ได้ไม่ดีนัก (low wettability with electrolyte solution) ส่งผลให้ประสิทธิภาพของขั้วถูกจำกัดด้วยความต้านทานที่บริเวณผิวรอยต่อ (interfacial resistance)

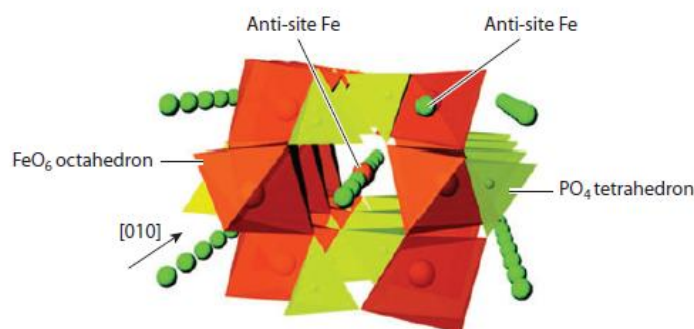
เพื่อการพัฒนาเพิ่มประสิทธิภาพของสารประกอบคาร์บอนที่นำมาใช้เคลือบวัสดุ LiFePO_4 แคโทด ผู้วิจัยได้ศึกษาค้นคว้าและพบงานวิจัยจำนวนมากได้รายงานถึงประสิทธิภาพการนำประจุ (ionic conducting property) และความจุไฟฟ้า (electrical capacity) ที่เพิ่มขึ้นของขั้วไฟฟ้าที่ผลิตจากสารประกอบคาร์บอนที่สังเคราะห์จากอนุพันธ์ซึ่งประกอบด้วยวงอะโรมาติกคาร์บอนที่มีหมู่ของอะตอมออกซิเจน ไนโตรเจน และฟลูออรีนเป็นองค์ประกอบ (aromatic ring with heteroatoms) [19-22] อันเป็นผลเนื่องจากคุณสมบัติคอนจูเกชันของอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวจากหมู่อะตอมดังกล่าว (O, N, F) กับพายอิเล็กตรอนในวงแหวนอะโรมาติกคาร์บอน นอกจากนั้นหมู่อะตอมดังกล่าว (O, N, F) ยังช่วยเพิ่มความมีขั้ว (polarization) ให้กับวัสดุ ทำให้ขั้วแบตเตอรี่ที่ผลิตได้มีอันตรกิริยากับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ได้ดียิ่งขึ้น จึงช่วยลดความต้านทานระหว่างผิวรอยของขั้วไฟฟ้าและสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (high wettability and low interfacial resistance) ในโครงการวิจัยนี้ ผู้วิจัยสนใจที่จะศึกษาสารเคลือบที่เป็นสารประกอบคาร์บอนซึ่งมีไนโตรเจนและออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ โดยจะมุ่งเน้นศึกษาสารประกอบคาร์บอนที่สังเคราะห์ขึ้นจากโพลิเมอร์เรซินซึ่งประกอบด้วยอนุพันธ์ของฟิโนลิกและหมู่ฟอร์มัลดีไฮด์ เพราะเหตุว่าโมเลกุลเหล่านี้มีโครงสร้างเป็นอโรมาติกไฮโดรคาร์บอนที่มีหมู่ฟังก์ชันของธาตุไนโตรเจนและออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ เช่น เมลามีนฟอร์มัลดีไฮด์ ไชยานูริกฟอร์มัลดีไฮด์ และฟูโรกลูซีนัลฟอร์มัลดีไฮด์ จนถึงปัจจุบันพบว่าเริ่มมีการศึกษาและพัฒนาสารประกอบคาร์บอนที่มีหมู่ไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบมาใช้เป็นขั้วคาร์บอนในตัวเก็บประจุและขั้วแอโนดสำหรับแบตเตอรี่ลิเทียมบ้าง และพบว่าสารประกอบคาร์บอนที่มีหมู่ไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบให้ค่าการนำไอออนและค่าความจุไฟฟ้าเพิ่มขึ้น เป็นที่น่าเสียดาย ผู้วิจัยยังไม่พบงานวิจัยใดที่นำวัสดุเมลามีนฟอร์มัลดีไฮด์และวัสดุคาร์บอนเคลือบดังที่กล่าวไว้ข้างต้น มาพัฒนาเพิ่มประสิทธิภาพขั้วแคโทดสำหรับแบตเตอรี่ลิเทียม ดังนั้นในโครงการวิจัยนี้ ผู้วิจัยจึงได้เสนอวิธีเพิ่มประสิทธิภาพในการนำไฟฟ้าและไอออนของวัสดุ LiFePO_4 แคโทด พร้อมทั้งลดความต้านทานที่ผิวรอยต่อระหว่างขั้วแคโทดและสารละลายอิเล็กโทรไลต์ โดยการเคลือบอนุภาค LiFePO_4 ขนาดนาโนเมตรด้วยสารประกอบคาร์บอนที่มีไนโตรเจนหรือออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ (nitrogen or oxygen-containing carbon material) ซึ่งเตรียมจากพอลิเมอร์ของอนุพันธ์เมลามีน-ฟอร์มัลดีไฮด์เรซิน ไชยานูริกฟอร์มัลดีไฮด์ และฟูโรกลูซีนัลฟอร์มัลดีไฮด์

ไฮโดรเจน โดยสารเคลือบ จะมีลักษณะเป็นรูพรุน (porous structure) เพื่อเพิ่มสัมผัสระหว่างขั้วแคโทดกับ สารละลายอิเล็กโทรไลต์ งานวิจัยนี้เป็นโครงการแรกที่ได้ศึกษาการพัฒนาเพิ่มประสิทธิภาพเชิงไฟฟ้าเคมี ของขั้ว LiFePO_4 จากสารประกอบคาร์บอนที่สังเคราะห์จากพอลิเมอร์เรซินของอนุพันธ์เมลามีน-ฟอร์ มัลดีไฮด์ ไฮยานูริกฟอร์มัลดีไฮด์ และฟูโรกลูซีนลฟอร์มัลดีไฮด์

บททวนวรรณกรรม

การพัฒนาลิเทียมเฟอโรฟอสเฟต (LiFePO_4) เพื่อใช้เป็นขั้วแคโทดประสิทธิภาพสูงสำหรับเซลล์ทุติยภูมิ แบตเตอรี่ลิเทียม (rechargeable lithium batteries)

ลิเทียมเฟอโรฟอสเฟต คือ สารประกอบเชิงซ้อน (complex) ของลิเทียมไอออนและโลหะทรานซิชัน ฟอสเฟต (transition phosphate) มีโครงสร้างผลึกที่เรียกว่า Olivine โครงสร้างผลึกลักษณะนี้ถูกค้นพบ เป็นครั้งแรกโดย Padhi และคณะวิจัย [23] ดังแสดงในรูปที่ 2 ด้วยรูปแบบโครงสร้างผลึกที่เป็นโพรง (channel) ของ Olivine จะช่วยควบคุมการนำไอออนให้เคลื่อนที่ทางเดียว (1D) หรือสองทาง (2D) ตาม แนวระนาบ



รูปที่ 2 โครงสร้างผลึก Olivine ของ LiFePO_4 [24]

เมื่อเร็วๆนี้ นักวิจัยต่างให้ความสนใจในการพัฒนา LiFePO_4 เพื่อใช้เป็นขั้วแคโทดประสิทธิภาพสูง สำหรับเซลล์ทุติยภูมิแบตเตอรี่ลิเทียม [9] เนื่องจากวัสดุนี้มีข้อดีหลายประการ ได้แก่ 1) ให้ความต่างศักย์ สูง 3.5 V (เทียบกับ ขั้ว Li/Li^+), 2) ให้ความจุไฟฟ้าเชิงทฤษฎี (theoretical capacity) สูงถึง 170mAhg^{-1} , 3) ปฏิกริยาไฟฟ้าเคมีที่เกิดขึ้นมีความปลอดภัยสูง, 4) ปฏิกริยาไฟฟ้าเคมีที่เกิดขึ้นไม่ก่อให้เกิดสารที่เป็นพิษต่อ สิ่งแวดล้อม, 5) ทนความร้อนได้ดี, และ 6) เป็นวัสดุที่มีราคาถูก [2-8]

เพื่อการนำมาใช้ประโยชน์สำหรับพัฒนาเครื่องยนต์ขับเคลื่อนด้วยไฟฟ้าที่มีประสิทธิภาพสูง แบตเตอรี่ ลิเทียมที่ใช้ควรจะให้กำลังและพลังงานต่อหน่วยสูง (high power performance and high energy density)

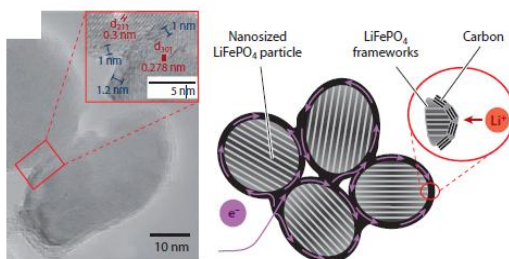
แม้ว่า LiFePO_4 จะมีข้อได้เปรียบหลายประการ แต่การนำมาใช้จริงยังไม่แพร่หลายนัก เนื่องจากมันมีความสามารถในการนำอนุภาคและไอออนต่ำ (low mass and charge transport) [9] ดังนั้นนักวิจัยจำนวนมากจึงได้พัฒนาวิธีเพื่อเพิ่มความสามารถในการเคลื่อนที่ของไอออนในวัสดุชนิดนี้ เช่น การเติมอะตอมโลหะ (guest atom) เข้าไปในโครงสร้างผลึก [10, 11, 25] เพื่อเพิ่มความสามารถในการนำไอออน กลุ่มวิจัยของ Wang [10] ได้ทำการเติมอะตอมโลหะลงไปในพื้นที่บริเวณอะตอมเหล็ก (Fe-site doped) เกิดเป็นโครงสร้าง $\text{LiFe}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{PO}_4$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mg}$) และพบว่า การเติมอะตอมโลหะทำให้ค่าการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้นเกือบสองเท่าเทียบกับวัสดุที่ไม่มีการเติมอะตอมโลหะ Liu *et al.* [11] ทำการเติมอะตอมโลหะสังกะสี (Zn) เกิดเป็นโครงสร้าง $\text{LiZn}_{0.01}\text{Fe}_{0.99}\text{PO}_4$ พวกเขาเสนอว่าการเติมอะตอมของสังกะสีจะช่วยลดความต้านทานการเคลื่อนที่ของไอออน (ion transport resistance) และเพิ่มประสิทธิภาพการผันกลับของปฏิกิริยาการรับและการให้ลิเทียมไอออน (reversibility of Li intercalation/ de-intercalation) ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากการเติมโลหะสังกะสีไปช่วยขยายปริมาตรของโครงผลึก ทำให้อนุภาคสามารถเคลื่อนที่ได้สะดวกขึ้น แม้ว่าวิธีนี้ให้ค่าการนำไอออน (ionic conductivity) เพิ่มขึ้น แต่ในขณะเดียวกันอาจเกิดผลในทางตรงกันข้ามได้ หากอะตอมแปลกปลอมที่ใส่เข้าไปเกิดพันธะกับไอออนลิเทียมแล้วหน่วงการเคลื่อนที่ของลิเทียมไอออน หรือในบางกรณีโลหะที่เติมเข้าไป หากมีขนาดหรือรูปร่างที่ไม่เหมาะสมอาจส่งผลเสียต่อโครงสร้างผลึกของ LiFePO_4 ได้ อีกวิธีที่น่าสนใจ คือ การลดขนาดของอนุภาค LiFePO_4 ลงไปสู่ระดับนาโนเมตร (10-100 nm) ซึ่งจะสามารถช่วยลดระยะการแพร่ (diffusion length, L) ของไอออนลิเทียมในขั้ว LiFePO_4 ทำให้ลดระยะเวลาการแพร่ (diffusion time, t) ของไอออน (ระยะเวลาการแพร่แปรตามระยะการแพร่โดย $t = L^2/2D$; D = สัมประสิทธิ์ของการแพร่ (diffusion coefficient)) ส่งผลให้เซลล์มีกำลังสูงขึ้น (high rate performance) หรือใช้ระยะเวลาในการชาร์จสั้นลง แม้ว่าการลดขนาดของอนุภาค LiFePO_4 จะช่วยเพิ่มกำลังของเซลล์ให้สูงขึ้น หากแต่โดยทั่วไปอนุภาค LiFePO_4 ขนาดเล็กระดับนาโนเมตรจะมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสูง ทำให้มีความเสถียรต่ำภายใต้อากาศและส่งผลให้ประสิทธิภาพในการใช้งานสั้นลง (low cycling performance) [13]

ในปัจจุบันวิธีที่ได้รับความนิยมอย่างแพร่หลาย เกิดจากการนำข้อได้เปรียบจากวิธีการลดขนาดอนุภาคของ LiFePO_4 มาประยุกต์ โดยการเคลือบผิว (surface coating) ของอนุภาค LiFePO_4 ระดับนาโนเมตร ด้วยวัสดุที่นำไฟฟ้าได้ดี วิธีนี้มีต้นทุนไม่สูงนักและให้วัสดุแคโทดที่มีประสิทธิภาพสูง วัสดุที่นำมาเคลือบ จะทำหน้าที่เป็นชั้นบางของตัวนำ (conducting material) กั้นระหว่างขั้วแคโทดและสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ช่วยส่งผ่านไอออนจากสารละลายภายนอกเข้าสู่ขั้ว นอกจากนั้นวัสดุเคลือบยังเป็นตัวป้องกัน

การสัมผัสโดยตรงระหว่างอนุภาค LiFePO_4 กับอากาศ พบว่าจนถึงขณะนี้ได้มีการศึกษานำวัสดุหลายชนิดมาใช้เคลือบผิวอนุภาค LiFePO_4 ได้แก่ อนุภาคเงิน [14], พอลิเมอร์นำไฟฟ้า (conducting polymer) [15, 16] และสารประกอบคาร์บอนจากสารตั้งต้นต่างๆ อาทิ น้ำตาล และพอร์ลิเมอร์ [17, 18, 26]

ในบรรดาวัสดุที่นำมาใช้เคลือบ นับได้ว่าสารประกอบคาร์บอนได้รับความสนใจถูกนำมาใช้ค่อนข้างมาก เนื่องจากสามารถนำไฟฟ้าได้ดี ราคาถูก และหาได้ง่าย สารประกอบคาร์บอนที่ใช้เคลือบนี้สามารถสังเคราะห์ขึ้นจากสารคาร์บอนตั้งต้น (carbon precursor) หลากหลายชนิด เช่น ซูโครส [8] กลูโคส [27] และ block copolymers [28, 29] เนื่องจากสารคาร์บอนที่นำมาเคลือบมีความยืดหยุ่น (elastic) จึงช่วยในการรักษาโครงสร้างและการเปลี่ยนแปลงรูปร่าง (strain) ของขั้วแคโทด เมื่อเกิดการรับลิเทียมไอออน (Li insertion) ซึ่งจะช่วยให้ประสิทธิภาพความเสถียร (capacity retention) ของเซลล์ขณะใช้งาน [9] จากการค้นคว้าและวิจัยพบว่า สมบัติของสารประกอบคาร์บอนที่ใช้เคลือบไม่ว่าจะเป็นความหนาแน่น, porosity, ชนิดของ functional group ของสารตั้งต้นคาร์บอน (carbon precursor) และ aromatization/graphitization content ล้วนส่งผลต่อสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของขั้ว LiFePO_4 [30]

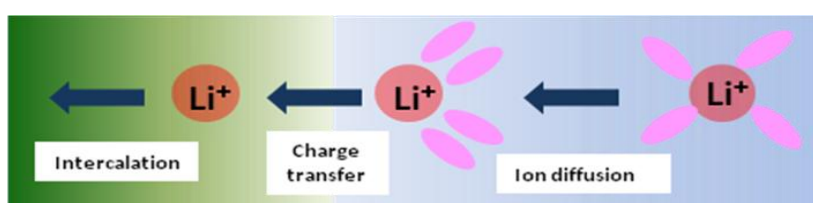
นอกจากนี้การพัฒนาลักษณะทางกายภาพของสารประกอบคาร์บอนที่นำมาใช้เคลือบ เช่น การเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างอนุภาค LiFePO_4 กับสารคาร์บอนที่ใช้เคลือบ และการเพิ่มการสัมผัสระหว่างขั้วแคโทดและสารละลายอิเล็กโทรไลต์ โดยการปรับปรุงวัสดุคาร์บอนที่ใช้เคลือบให้มีลักษณะเป็นรูพรุน (mesoporous structure) ทำให้มีพื้นที่ผิวสัมผัสสูง จะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการนำไฟฟ้าและไอออนของขั้ว ทำให้เพิ่มความสามารถในการทำงานของขั้ว LiFePO_4 แคโทดอย่างมาก [31] Wang และคณะ พบว่าอนุภาคลิเทียม LiFePO_4 ทรงกลมระดับนาโนเมตร (ประมาณ 20-40 nm) ซึ่งถูกเคลือบด้วยสารประกอบคาร์บอนจากโพลิแอนิลีน (polyaniline) และน้ำตาล หนาประมาณ 1-2 นาโนเมตร สามารถให้พลังงาน (discharge capacity) ถึง 90 mAhg^{-1} ที่อัตรากระแส (current rate) 10 Ag^{-1} (60 C) [8] ปัจจัยสำคัญที่ส่งเสริมประสิทธิภาพขั้วแคโทดที่สังเคราะห์ขึ้น คือ การใช้อนุภาค LiFePO_4 ขนาดนาโนเมตร เพื่อลดระยะการแพร่ของลิเทียมไอออนบนวัสดุ (Li ion diffusion length) ประกอบกับการเคลือบผิวของ LiFePO_4 โดยรอบ (completely coating) ด้วยชั้นคาร์บอนบาง และการจับตัวของอนุภาค (agglomerate) LiFePO_4 ซึ่งถูกเคลือบด้วยคาร์บอน ทำให้เกิดโครงสร้างที่มีลักษณะเป็นรูพรุน Wang ได้อธิบายกลไกการนำไฟฟ้าของอนุภาคลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตซึ่งถูกเคลือบด้วยสารประกอบคาร์บอนของโพลิแอนิลีนที่มีรูพรุน ดังแสดงในรูปที่ 3



รูปที่ 3 กลไกการนำไฟฟ้าของอนุภาค LiFePO_4 ซึ่งถูกเคลือบด้วยสารประกอบคาร์บอน [8] โดยอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ผ่านสารประกอบคาร์บอน ในขณะที่อนุภาคลิเทียมจะเคลื่อนที่เข้าไปในข้อแคโทด ผ่านโครงสร้าง olivine ของ LiFePO_4

Wu และผู้ร่วมวิจัย [29] ทำการศึกษาและพบว่า อนุภาคลิเทียม LiFePO_4 ทรงกลม ซึ่งถูกห่อหุ้มด้วยวัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุน (nanoporous carbon encapsulated spherical LiFePO_4) ให้ค่าพลังงานสม่ำเสมอ (stable capacity) ประมาณ 50 mAhg^{-1} ที่อัตรากระแส (current rate) ที่สูงมากถึง 230 Ag^{-1} (110 C) ทั้งนี้เนื่องจากคาร์บอนที่มีรูพรุนที่ห่อหุ้ม LiFePO_4 (porous carbon matrix) ไม่เพียงแต่จะทำหน้าที่เป็นตัวนำไฟฟ้าและประจุเท่านั้น ด้วยโครงสร้างที่มีลักษณะเป็นโพรงยังทำหน้าที่เป็นตัวกักเก็บสารอิเล็กโทรไลต์ เป็นการเพิ่มโอกาสการสัมผัสระหว่างขั้วกับสารอิเล็กโทรไลต์

จนถึงปัจจุบัน งานวิจัยเพื่อพัฒนากำลัง (rate performance) ของขั้วแบตเตอรี่ลิเทียมแคโทดจาก LiFePO_4 ส่วนใหญ่จะมุ่งเน้นการปรับปรุงสมบัติการนำไฟฟ้าและไอออนบนอนุภาค LiFePO_4 และลดระยะการแพร่ของลิเทียมไอออนโดยการลดขนาดของอนุภาค LiFePO_4 แต่จากผลการวิจัยล่าสุดพบว่า อีกขั้นตอนที่มีความสำคัญอย่างยิ่งและเป็นตัวแปรหลักต่อกำลังของขั้วแคโทด คือ กลไกการเคลื่อนที่ของลิเทียมไอออนผ่านรอยต่อระหว่างขั้วแคโทดและสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Li ion transport across electrode/ electrolyte interface) กลไกการเคลื่อนที่ของลิเทียมไอออนจากสารละลายอิเล็กโทรไลต์สู่ขั้วแคโทดสามารถแสดงดังรูปที่ 4



รูปที่ 4 กลไกการเคลื่อนที่ของลิเทียมไอออนจากสารละลายอิเล็กโทรไลต์สู่ขั้วแคโทดในขั้นตอนการเติมไอออนลิเทียม (Li ion intercalation)

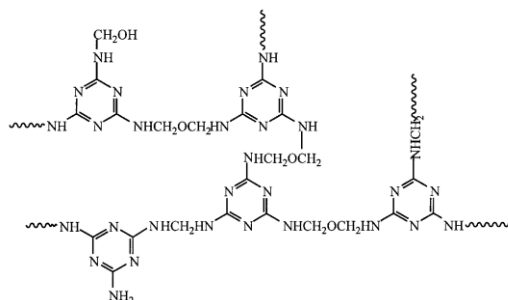
กลไกการเติมไอออนลิเทียมสู่ขั้วแคโทดประกอบด้วย 1) การเคลื่อนที่ของลิเทียมไอออนจากสารละลายอิเล็กโทรไลต์สู่ขั้วแคโทด 2) ลิเทียมไอออนแยกตัวจากโมเลกุลของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (desolvation) ที่ผิวหน้าของขั้วแคโทด 3) ลิเทียมไอออนเคลื่อนที่ผ่านรอยต่อระหว่างสารละลายอิเล็กโทรไลต์สู่ขั้วแคโทด 4) ลิเทียมไอออนเคลื่อนที่ภายในโครงสร้างผลึกของขั้วแคโทด LiFePO_4 (intercalation)

ในปี 2007 Gaberscek *et al.* [32] ทำการศึกษาและพบว่า เมื่อทำการลดขนาดอนุภาค LiFePO_4 จนถึงระดับที่เล็กเพียงพอ (ประมาณนาโนเมตร) ขั้นตอนซึ่งควบคุมกลไกการเติมลิเทียมไอออน (rate determining step of Li insertion) คือ ปฏิกริยาที่ผิวรอยต่อระหว่างสารละลายอิเล็กโทรไลต์และขั้วแคโทด (interfacial reaction) ไม่ใช่กลไกการเคลื่อนที่บนผิวของ LiFePO_4 (bulk transport) นอกจากนั้นจากการศึกษาทางทฤษฎีถึงความสามารถในการนำไฟฟ้าและไอออนของ LiFePO_4 พวกเขาได้เสนอแนะว่า วัสดุที่นำมาใช้เคลือบอนุภาค LiFePO_4 ระดับนาโนเมตร ควรจะเป็นสารที่มีความสามารถในการนำไอออนได้ดี (ion conductive material) มากกว่าสารที่นำไฟฟ้าได้ดี (electronic conducting material) เนื่องจากโดยทั่วไปความสามารถในการนำไอออนของ LiFePO_4 มีค่าต่ำกว่าความสามารถในการนำไฟฟ้าอยู่มาก ดังนั้นจากผลการศึกษานี้ชี้ให้เห็นว่า วัสดุที่เหมาะสมในการนำมาปรับปรุงประสิทธิภาพของขั้วแคโทด LiFePO_4 ควรจะมีความสามารถในการนำไอออนได้ดีเป็นหลัก

การปรับปรุงประสิทธิภาพของขั้ว LiFePO_4 ด้วยการเคลือบด้วยสารประกอบคาร์บอน ซึ่งสังเคราะห์ขึ้นจากพอร์ลิเมอร์เรซินของอนุพันธ์ฟีนอลิกที่มีหมู่ไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบ (Nitrogen-containing Phenolic-Formaldehyde resin)

พอร์ลิเมอร์เรซินของสารประกอบคาร์บอนของสารตั้งต้นจำพวกฟีนอลิก-ฟอร์มาลดีไฮด์ (phenolic-formaldehyde resin) สามารถสังเคราะห์ได้โดยกระบวนการ polycondensation ระหว่างโมเลกุลฟีนอลิกและฟอร์มาลดีไฮด์ [33] (โครงสร้างของเมลามีน-ฟอร์มาลดีไฮด์พอลิเมอร์เรซิน ซึ่งเป็นตัวแทนของพอลิเมอร์จำพวกฟีนอลิก-ฟอร์มาลดีไฮด์ ถูกแสดงในรูปที่ 5) พอร์ลิเมอร์เรซินชนิดนี้มีคุณสมบัติพิเศษ คือ มีความหนาแน่นสูง (ประมาณ 1.51 g/cm^3) และจำนวนการเชื่อมขวางของสายโซ่พอร์ลิเมอร์ (crosslink) สูง ทนความร้อนได้ดี (high thermal stability) และไม่ละลายทั้งในตัวทำละลายมีขั้วและไม่มีขั้ว เรซินที่สังเคราะห์ได้ถูกนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์สารประกอบคาร์บอน (carbon material) เพื่อการใช้งานหลายประเภททั้งในทางการแพทย์ เมมเบรนเพื่อคัดสรรไอออน (ion selective membrane) และ catalyst support [34-36] ดังตัวอย่าง สารประกอบคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้จากเรซินของอนุพันธ์เมลามีน-

พอร์มัลดีไฮด์นี้ นับได้ว่าเป็นสารประกอบคาร์บอนที่ประกอบด้วยธาตุไนโตรเจนปริมาณสูง (nitrogen-rich carbon material) เนื่องจากประกอบขึ้นด้วยอนุพันธ์เมลามีนซึ่งมีปริมาณไนโตรเจนในโมเลกุลสูงถึงประมาณ 48 wt% [39]



รูปที่ 5 โครงสร้างของโพลิเมอร์เมลามีน-พอร์มัลดีไฮด์เรซิน [39]

เมื่อเร็ว ๆ นี้ มีกลุ่มนักวิจัยจำนวนหนึ่ง ได้ศึกษาถึงการนำสารประกอบคาร์บอนซึ่งสังเคราะห์ขึ้นจากพอร์ลิเมอร์เรซินของอนุพันธ์เมลามีน-พอร์มัลดีไฮด์ มาใช้เป็นวัสดุสำหรับขั้วไฟฟ้าในตัวเก็บประจุยิ่งยวด (super capacitor) และขั้วแอโนดในแบตเตอรี่ลิเทียม (lithium batteries) [35, 37, 38] จากผลการวิจัยพบว่า หมู่ไนโตรเจนที่ปรากฏในสารประกอบคาร์บอนจะช่วยเพิ่มคุณสมบัติความเป็นกรด/เบสของสารประกอบคาร์บอน (acid/base character) โดยหมู่ไนโตรเจนในโครงสร้างวงแหวนอะโรมาติก (pyridinic nitrogen) สามารถให้อิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว (lone pair electron) เพื่อที่จะเกิดคอนจูเกชัน (conjugation) กับกลุ่มอิเล็กตรอนในพายออร์บิทัล (π -electron orbital) ทำให้ขั้วมีความจุไฟฟ้าเพิ่มขึ้นเนื่องจากผลของ pseudocapacitive effect [19-21] นอกจากนั้นสารประกอบคาร์บอนที่มีหมู่ไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบมีค่าการนำไอออนที่ดีขึ้น เนื่องจากค่าความเป็นขั้วที่เพิ่มขึ้นจากหมู่ไนโตรเจน (polarization) ซึ่งยังจะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการซึมซับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (surface wettability), เพิ่มประสิทธิภาพทางไฟฟ้า (coulombic efficiency) และลดความต้านทานของขั้วอีกด้วย [19, 35, 37, 38] อย่างไรก็ตาม จากผลการศึกษาพบว่า ระยะเวลาและอุณหภูมิในขั้นตอนการคาร์บอนไนเซชัน (carbonization) เพื่อเตรียมสารประกอบคาร์บอน มีผลต่อปริมาณเฮเทอโรอะตอม (heteroatomic content) ในสารประกอบคาร์บอนผลิตภัณฑ์ที่ได้ [36, 38]

แม้ว่าจะมีงานวิจัยจำนวนหนึ่ง ได้เสนอถึงความเป็นไปได้ที่จะนำสารประกอบคาร์บอนที่ผลิตจากพอร์ลิเมอร์เรซินของพิโนลิก-พอร์มัลดีไฮด์ไปใช้เป็นขั้วแอโนดในเซลล์ลิเทียมแบตเตอรี่ [35, 37] แต่จากการ

ค้นคว้าอย่างถี่ถ้วน ผู้วิจัยพบว่างานวิจัยที่กล่าวถึงการนำพอร์ลิเมอร์เรซินชนิดนี้ไปใช้ในการเพิ่มประสิทธิภาพการนำไฟฟ้าสำหรับขั้ว LiFePO_4 แคโทดเพื่อใช้ในแบตเตอรี่ลิเทียมยังมีอยู่ค่อนข้างน้อย

ผู้วิจัยจึงเล็งเห็นว่า หากทำการผสมผสานคุณสมบัติเด่นของสารประกอบ LiFePO_4 เพื่อใช้เป็นวัสดุสำหรับขั้วแคโทดในแบตเตอรี่ลิเทียม และแก้ปัญหการนำไฟฟ้าของ LiFePO_4 โดยการเคลือบด้วยสารประกอบคาร์บอนที่สังเคราะห์ขึ้นจากพอร์ลิเมอร์เรซินของอนุพันธ์โพลีเมอร์เรซินที่มีไนโตรเจนหรือออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ จะทำให้ได้ขั้วแคโทดที่มีประสิทธิภาพสูงขึ้นและมีต้นทุนที่ต่ำลงเพื่อใช้ในแบตเตอรี่ลิเทียมสำหรับยานยนต์ซึ่งขับเคลื่อนด้วยไฟฟ้า ผู้วิจัยเชื่อว่า งานวิจัยนี้จะเป็นโครงการแรกที่ได้เสนอผลการศึกษานำสารประกอบคาร์บอนที่สังเคราะห์จากพอร์ลิเมอร์เรซินของอนุพันธ์เมลามีนพอร์มัลดีไฮด์ ไชยานุริกพอร์มัลดีไฮด์ และฟูโรกลูซีนพอร์มัลดีไฮด์มาใช้ในการเพิ่มประสิทธิภาพการนำไฟฟ้าของขั้ว LiFePO_4

2. วัตถุประสงค์

ผู้วิจัยมุ่งเน้นที่จะเตรียมวัสดุ LiFePO_4 ซึ่งถูกเคลือบด้วยสารประกอบคาร์บอนที่สังเคราะห์ขึ้นจากพอร์ลิเมอร์เรซินของอนุพันธ์ฟีนอลิก-พอร์มัลดีไฮด์ สำหรับใช้เป็นขั้วแคโทดในแบตเตอรี่ลิเทียม โดยมีวัตถุประสงค์การดำเนินงานวิจัยดังต่อไปนี้

1. สังเคราะห์อนุภาคลิเทียมเฟอโรฟอสเฟต LiFePO_4 ระดับนาโนเมตร ซึ่งถูกเคลือบด้วยสารประกอบคาร์บอนแมทริกซ์รูพรุน (porous carbon matrix) ที่มีธาตุเฮเทอโรอะตอมเป็นองค์ประกอบ (heteroatom-containing carbon materials) ซึ่งสังเคราะห์ขึ้นจากพอร์ลิเมอร์เรซินของอนุพันธ์ฟีนอลิก-พอร์มัลดีไฮด์ (phenolic-formaldehyde resin) โดยเทคนิคการทำปฏิกิริยาในภาชนะเดียว (one-pot synthesis)
2. ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการจัดเรียงตัวของโครงสร้างรูพรุนบนสารประกอบคาร์บอนแมทริกซ์ของอนุพันธ์ฟีนอลิก-พอร์มัลดีไฮด์ เช่น อัตราส่วนระหว่างพอร์ลิเมอร์แม่แบบและสารพอร์ลิเมอร์ของอนุพันธ์ฟีนอลิก-พอร์มัลดีไฮด์ และอุณหภูมิการเผา (carbonization temperature) ต่อปริมาณไนโตรเจนที่ได้ภายหลังการจากการเปลี่ยนสารพอร์ลิเมอร์ตั้งต้น (polymer precursor) ไปเป็นสารประกอบคาร์บอน
3. ทดสอบประสิทธิภาพทางไฟฟ้าของวัสดุแคโทดคอมโพสิต LiFePO_4 ที่เตรียมได้

3. วิธีทดลอง

3.1 ทฤษฎี สมมุติฐาน และกรอบแนวความคิดของโครงการ

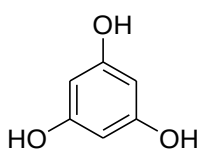
ผู้วิจัยมุ่งเน้นที่จะทำการเตรียมขั้วแคโทดสำหรับแบตเตอรี่ลิเทียมชนิด LiFePO_4 ระดับนาโนเมตร ซึ่งจะถูกล้อมด้วยเมทริกซ์ของสารประกอบคาร์บอนรูพรุน (porous carbon matrix) ที่ผลิตจากกลุ่มพอร์ลิเมอร์เรซินของอนุพันธ์ฟีนอลิก (phenolic compound) ซึ่งเชื่อมด้วยหมู่ฟอร์มัลดีไฮด์ โดยในโครงสร้างวงเบนซีนมีหมู่เฮเทอโรอะตอม เช่น ออกซิเจนหรือไนโตรเจน เป็นองค์ประกอบ เช่น พอร์ลิเมอร์เรซินของอนุพันธ์เมลามีน-ฟอร์มัลดีไฮด์ (melamine-formaldehyde) พอร์ลิเมอร์เรซินของอนุพันธ์โฟลกลูซีนอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ (phogluclucinol-formaldehyde) และพอร์ลิเมอร์เรซินของอนุพันธ์ไซยานูกลิก-ฟอร์มัลดีไฮด์ (cyanuric-formaldehyde) ผู้วิจัยเชื่อว่าการเตรียมขั้ว LiFePO_4 แคโทดจากอนุภาคนาโนเมตรจะเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างขั้วกับลิเทียมไอออนและสารเคลือบ นอกจากนี้อนุภาคที่มีขนาดเล็กยังช่วยลดระยะ diffusion ของลิเทียมไอออน ซึ่งจะส่งผลให้การชาร์จมีประสิทธิภาพสูงขึ้น (high power performance) การเคลือบผิวของอนุภาค LiFePO_4 ด้วยสารประกอบคาร์บอนที่ผลิตจากพอร์ลิเมอร์เรซินของอนุพันธ์ฟีนอลิก-ฟอร์มัลดีไฮด์เป็นการเพิ่มความเป็นขั้วให้กับสารประกอบคาร์บอน ช่วยลดความต้านทานการเกิดอันตรกิริยาระหว่างขั้วกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (improve surface wettability and interfacial resistance) และด้วยโครงสร้างของสารประกอบคาร์บอนที่มีรูพรุน (porous carbon matrix) จะช่วยเพิ่มโอกาสในการสัมผัสกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ โดยโครงสร้างรูพรุนบนพอร์ลิเมอร์เมทริกซ์จะทำหน้าที่เหมือนบ่อเก็บสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ทำให้ขั้วแคโทดชุ่มไปด้วยสารละลายอิเล็กโทรไลต์ตลอดเวลา สิ่งเหล่านี้จะช่วยเพิ่มการนำไฟฟ้าและความสามารถในการเก็บประจุ (specific capacitance) ของขั้ว อันจะเป็นการเพิ่มกำลังของเซลล์ (high rate performance) ในที่สุด นอกจากนั้นการเคลือบผิว LiFePO_4 ด้วยสารประกอบคาร์บอนดังกล่าว ยังจะเป็นการช่วยป้องกันการกัดกร่อนโดยตรงระหว่าง LiFePO_4 กับอากาศ ซึ่งจะช่วยยืดอายุการใช้งานของขั้วแคโทดอีกด้วย จากคุณสมบัติดังที่กล่าวมาแล้ว ผู้วิจัยคาดว่าขั้ว LiFePO_4 แคโทดที่เตรียมได้ จะมีประสิทธิภาพที่สูงขึ้นเหมาะสำหรับการนำไปใช้ประโยชน์ในแบตเตอรี่ลิเทียมสำหรับรถยนต์ขับเคลื่อนด้วยไฟฟ้า (electric vehicle) ต่อไป

3.2 วิธีการดำเนินการวิจัย

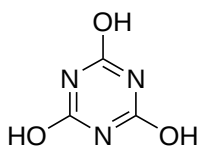
การดำเนินงานวิจัยเริ่มจากการสังเคราะห์สารประกอบ LiFePO_4 ระดับนาโนเมตร ซึ่งถูกล้อมด้วยสารประกอบคาร์บอนรูพรุนที่มีหมู่เฮเทอโรอะตอม เช่น ไนโตรเจน หรือออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ โดย

อาศัยบล็อกโคพอลิเมอร์แม่แบบพลูโรนิค F127 (Pluronic F127 block copolymer template) เป็นตัวกำหนดลักษณะของโครงสร้างรูพรุน สารประกอบคาร์บอนที่มีไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบได้สังเคราะห์ขึ้นจากสารตั้งต้นโพลิเมอร์ (prepolymer) จากอนุพันธ์เมลามีน-ฟอร์มัลดีไฮด์เรซิน และพอลิเมอร์เรซินของอนุพันธ์ไซยานูกลิก-ฟอร์มัลดีไฮด์ ในขณะที่สารประกอบคาร์บอนที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบสังเคราะห์ขึ้นจากสารตั้งต้นโพลิเมอร์ (prepolymer) จากอนุพันธ์ฟิโนลิก-ฟอร์มัลดีไฮด์เรซิน

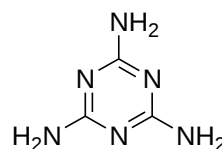
งานวิจัยนี้มุ่งศึกษาอัตราส่วนความเข้มข้นระหว่างบล็อกโคพอลิเมอร์แม่แบบและพอลิเมอร์แม่ทริก ต่อลักษณะทางกายภาพของสารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ จากนั้นศึกษาผลของอุณหภูมิการเผา (carbonization temperature) ในขั้นตอนการเปลี่ยนพอลิเมอร์สู่สารประกอบคาร์บอนต่อลักษณะทางกายภาพและปริมาณไนโตรเจนที่ได้ ผลการศึกษาดังกล่าวจะถูกนำไปประกอบการวิเคราะห์ถึงผลต่อสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของวัสดุแคโทดที่เตรียมได้ เพื่อศึกษาถึงประสิทธิภาพในการใช้เป็นขั้วแคโทดในเซลล์ลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตแบตเตอรี่ (LiFePO₄ battery) ต่อไป



phologlucinol (P)



cyanuric acid (C)



melamine (M)

รูปที่ 6 โครงสร้างของอนุพันธ์ฟิโนลิกโมโนเมอร์ที่นำมาใช้เป็นสารตั้งต้นการเตรียมวัสดุคาร์บอน (carbon precursor)

3.3 วิธีการทดลองและตรวจวัดผล

3.3.1. การเตรียมคอมโพสิตของอนุภาคลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตซึ่งกระจายในเมทริกเมลามีน-ฟอร์มัลดีไฮด์

การสังเคราะห์คอมโพสิตของอนุภาคลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตซึ่งกระจายในเมทริกฟิโนลิก-ฟอร์มัลดีไฮด์ทำโดยวิธีการสังเคราะห์แบบภาชนะเดียว (one pot synthesis) โดยสัดส่วนสารตั้งต้นที่ใช้ในการเตรียมคอมโพสิตดังกล่าวมีดังนี้ คือ ไออนฟอสเฟตไดไฮเดรต (FePO₄·2H₂O) : ลิเทียมคาร์บอเนต (Li₂CO₃) : กรดออกซาลิก (C₂H₂O₄) : ฟิโนลิกโมโนเมอร์ (เช่น phologlucinol, cyanuric acid และ melamine) : ฟอร์มัลดีไฮด์ (CH₂O) เท่ากับ 9 : 4.5 : 9 : 1 : 3 เทียบสัดส่วนโดยโมล โดยเริ่มจากละลายพลูโรนิค เอฟ127 (F127), ฟิโนลิกโมโนเมอร์ และฟอร์มัลดีไฮด์กับน้ำปราศจากไอออน (DI water) ในปิกเกอร์ปิดผนึกโดยใช้อัตราส่วนของพลูโรนิค เอฟ127 : ฟิโนลิกโมโนเมอร์ เท่ากับ 0.03 : 1 เทียบสัดส่วนโดยโมล ด้วยเครื่องกวนสารระบบแม่เหล็กให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นเติมไออนฟอสเฟตไดไฮเดรตลงในปิกเกอร์ ตั้งกวนที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 15 นาที และเติม

กรดออกซาลิกตั้งกวนต่ออีก 15 นาทีจนเห็นสีของสารละลายเปลี่ยนจากสีส้มเหลืองกลายเป็นสีเขียว จากนั้นจึงเติมลิเทียมคาร์บอเนตและตั้งกวนต่ออีก 4 ชั่วโมง จากนั้นนำสารละลายที่ได้เทใส่ขามระเหยและตั้งทิ้งไว้ในตู้ดูดควันเป็นเวลา 12 ชั่วโมง ก่อนนำเข้าเตาอบสุญญากาศที่อุณหภูมิ 80 องศาเป็นเวลา 12 ชั่วโมง หลังจากอบสารเป็นเวลา 12 ชั่วโมงแล้วจึงนำมาบดให้ละเอียดใส่ลงในถ้วยเผาสาร และทำการเผาด้วยเตาเผาอุณหภูมิสูงแบบท่อเพื่อสลายโครงสร้างของพลูโรนิค เอฟ127 และเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของฟิโนลิก-พอร์มัลดีไฮด์ ให้กลายเป็นคาร์บอนที่มีเฮเทอโรอะตอมเป็นองค์ประกอบ โดยจะตั้งค่าอุณหภูมิของเตาเผาครั้งนี้ ขั้นแรกเพิ่มอุณหภูมิให้ถึง 350 องศาเซลเซียสโดยมีอัตราการให้ความร้อนเท่ากับ 3 องศาต่ออนาที จากนั้นให้อุณหภูมิคงที่เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ต่อมาเพิ่มอุณหภูมิให้ถึง 500 องศาเซลเซียสโดยมีอัตราการให้ความร้อนเท่ากับ 3 องศาต่ออนาที จากนั้นให้อุณหภูมิคงที่เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ทำการทดลองซ้ำโดยเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของพลูโรนิค เอฟ127 จาก 0.03 เป็น 0.1 และ 0.3 ตามลำดับ และเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิระหว่างการคาร์บอนไนเซชันจาก 500 เป็น 600 และ 700 องศาเซลเซียสตามลำดับ

3.3.2 การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของคอมโพสิตของอนุภาคลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตซึ่งกระจายในเมทริกฟิโนลิก-พอร์มัลดีไฮด์

คอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตที่เตรียมได้จะถูกนำไปวิเคราะห์โครงสร้างและความเป็นผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction: XRD) วิเคราะห์ลักษณะพื้นผิว ขนาด และรูปร่างของอนุภาคด้วยเทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope: SEM) วิเคราะห์การกระจายตัวขององค์ประกอบธาตุในวัสดุด้วยเทคนิค (Energy dispersive X-ray spectroscopy: EDS) วิเคราะห์พื้นที่ผิวและรูพรุนด้วยเทคนิคการดูดซับของก๊าซไนโตรเจน (N_2 -sorption) วิเคราะห์ชนิดและสถานะทางเคมีของธาตุที่เป็นองค์ประกอบบริเวณพื้นผิวของสารด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี (X-ray photoelectron spectroscopy: XPS)

3.3.3 การเตรียมขั้วไฟฟ้าและประกอบเซลล์ไฟฟ้าครึ่งเซลล์

เริ่มจากการนำสารที่ผ่านกระบวนการข้างต้นมาผสมกับผงถ่านคาร์บอน (Super P) และโพลิไวนิลลิดีนฟลูออไรด์ (PVDF) ในอัตราส่วน 8 : 1 : 1 โดยน้ำหนักโดยใช้ไนอร์มอลเมทิลไพโรลิโดน (NMP) เป็นตัวประสานตั้งกวนทิ้งไว้เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นนำไปเกลี่ยลงบนอลูมิเนียมฟอยล์และปาดให้เรียบ จากนั้นนำไปอบในเตาอบสุญญากาศที่อุณหภูมิ 80 องศาเป็นเวลา 12 ชั่วโมง และนำมาตัดเป็นแผ่นวงกลมให้ได้ขนาดตามที่ต้องการโดยเซลล์ไฟฟ้าแบบข้อต่อตรง (Swagelok cell) โดยใช้ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 8 มิลลิเมตร ส่วนเซลล์ไฟฟ้าแบบเหรียญ (Coin cell) โดยใช้ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 14 มิลลิเมตร เมื่อได้ขั้วไฟฟ้าขนาดตามที่ต้องการแล้วจะนำไปประกอบเซลล์ไฟฟ้าครึ่งเซลล์ภายในตู้ควบคุมออกซิเจนและ

ความชื้น (Glove box) โดยใช้โลหะลิเทียม (Lithium metal) เป็นขั้วแอโนดและสารละลายลิเทียมเฮกซะฟลูออโรฟอสเฟต (LiPF_6) เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์

3.3.4. วิเคราะห์ประสิทธิภาพทางไฟฟ้าของคอมโพสิตของอนุภาคลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตซึ่งกระจายในเมทริกเมลามีน-พอร์มัลดีไฮด์

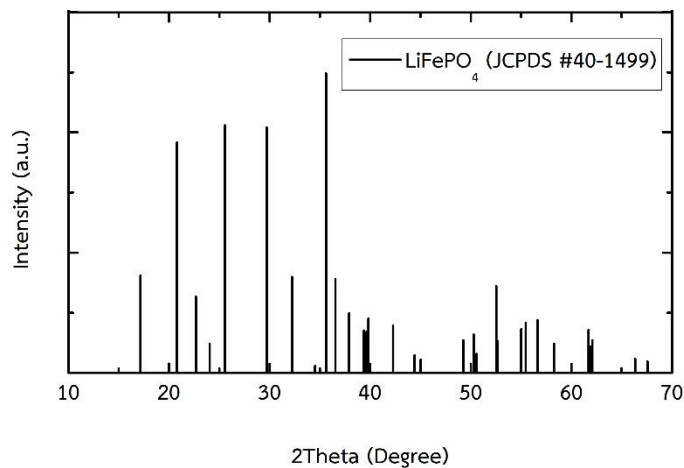
เมื่อนำคอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตมาเตรียมขั้วไฟฟ้าและประกอบเซลล์ไฟฟ้าครึ่งเซลล์แล้ว เซลล์ไฟฟ้าแบบเหรียญจะถูกนำไปวิเคราะห์ค่าความจุไฟฟ้า ความเสถียรที่อัตราการชาร์จต่างๆและความเสถียรเมื่อผ่านแต่ละวงจรรอบการใช้งานด้วยเทคนิคการอัดและคายประจุ (Charge-discharge method) ส่วนเซลล์ไฟฟ้าแบบข้อต่อตรง (Swagelok cell) จะถูกนำไปวิเคราะห์ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในแต่ละช่วงศักย์ไฟฟ้าด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี (Cyclic voltammetry: CV) วิเคราะห์ความต้านทานของเซลล์ไฟฟ้าด้วยเทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปี (Electrochemical impedance spectroscopy: EIS)

4. ผลการทดลองและวิเคราะห์ผล

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของอัตราส่วนความเข้มข้นของฟลูโอริน เอฟ 127 และอุณหภูมิระหว่างการคาร์บอนไนเซชันของคอมโพสิตของอนุภาคลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตซึ่งกระจายในเมทริกพีนิก-พอร์มัลดีไฮด์ ที่มีต่อคุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมี รวมไปถึงประสิทธิภาพทางไฟฟ้า โดยคอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตที่เตรียมได้จะถูกวิเคราะห์โครงสร้างและความเป็นผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction: XRD) วิเคราะห์ลักษณะพื้นผิว ขนาด และรูปร่างของอนุภาคด้วยเทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope: SEM) วิเคราะห์การกระจายตัวขององค์ประกอบธาตุในวัสดุด้วยเทคนิค (Energy dispersive X-ray spectroscopy: EDS) วิเคราะห์พื้นที่ผิวและรูพรุนด้วยเทคนิคการดูดซับของก๊าซไนโตรเจน (N_2 -sorption) วิเคราะห์ชนิดของหมู่ฟังก์ชันไนโตรเจนและปริมาณของธาตุที่เป็นองค์ประกอบบริเวณพื้นผิวของสารด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี (X-ray photoelectron spectroscopy: XPS) จากนั้นจะนำคอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตมาเตรียมขั้วไฟฟ้าและประกอบเซลล์ไฟฟ้าครึ่งเซลล์แบบเหรียญ เซลล์ไฟฟ้าครึ่งเซลล์ดังกล่าวจะถูกนำไปวิเคราะห์ค่าความจุไฟฟ้า ความเสถียรที่อัตราการชาร์จต่างๆและความเสถียรเมื่อผ่านแต่ละวงจรรอบการใช้งานด้วยเทคนิคการอัดและคายประจุ (Charge-discharge method) ส่วนเซลล์ไฟฟ้าแบบ Swagelok cell จะถูกนำไปวิเคราะห์ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในแต่ละช่วงศักย์ไฟฟ้าด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี (Cyclic voltammetry: CV) วิเคราะห์ความต้านทานของเซลล์ไฟฟ้าด้วยเทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปี (Electrochemical impedance spectroscopy: EIS)

ผลของความเข้มข้นของพลูโรนิก เอฟ127 และอุณหภูมิการคาร์บอนไนเซชันที่มีต่อคุณสมบัติทางกายภาพ และทางเคมีของคอมโพสิตของอนุภาคลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตซึ่งกระจายในแมทริกฟิโนลิก-ฟอร์มัลดีไฮด์

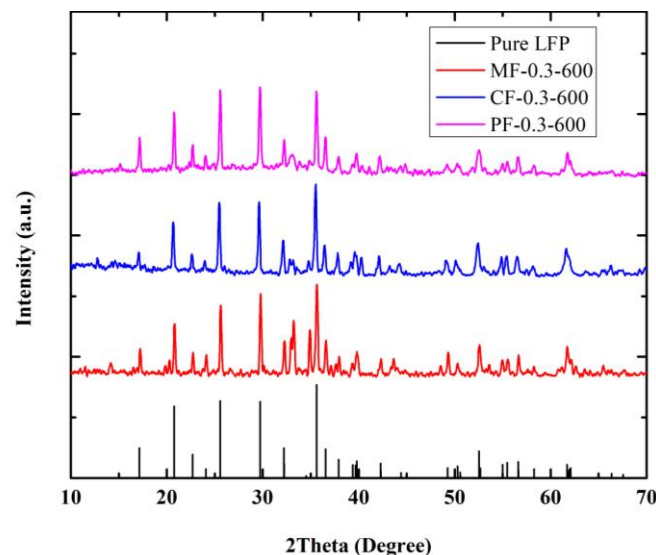
ภาพที่ 7 แสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction: XRD) ของลิเทียมเฟอโรฟอสเฟต ซึ่งแสดงถึงลักษณะและตำแหน่งของพีคของผลึกลิเทียมเฟอโรฟอสเฟต (LiFePO_4) ที่มีโครงสร้างแบบโอลิวีนออร์โธโรมบิก (Olivine orthorhombic, JCPDS #40-1499) เพื่อใช้อ้างอิงเปรียบเทียบกับลักษณะและตำแหน่งของ XRD พีคจากคอมโพสิตของอนุภาคลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตซึ่งกระจายในแมทริกฟิโนลิก-ฟอร์มัลดีไฮด์ที่สังเคราะห์ได้



ภาพที่ 7 ภาพ XRD ของลิเทียมเฟอโรฟอสเฟต (JCPDS #40-1499)

ภาพที่ 8 แสดงการเปรียบเทียบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD scan) ของคอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตที่สังเคราะห์โดยใช้สารประกอบคาร์บอนเคลือบที่มีเฮทเทอโรอะตอม (ไนโตรเจนและออกซิเจน) เป็นองค์ประกอบ ประกอบด้วย เมลามีนฟอร์มัลดีไฮด์ MF ไฮยานูริกฟอร์มัลดีไฮด์ CF ไพโรกลูซีนฟอร์มัลดีไฮด์ PF โดยเตรียมจากอัตราส่วนความเข้มข้นของพลูโรนิก เอฟ127 ต่อสารประกอบคาร์บอนเคลือบ เท่ากับ 0.3:1 และผ่านการคาร์บอนไนเซชันที่ 600°C จากภาพพบว่า XRD ของคอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตที่สังเคราะห์ได้แสดงพีคที่ตำแหน่ง 2Theta ตรงกับลิเทียมเฟอโรฟอสเฟต (LiFePO_4) ที่มีโครงสร้างแบบโอลิวีนออร์โธโรมบิก (olivine orthorhombic, JCPDS #40-1499) ซึ่งสอดคล้องกับ XRD scan ดังแสดงในภาพที่ 7 อย่างไรก็ตามนอกจากจะพบพีคในตำแหน่งที่บ่งบอกว่าเป็นผลึกลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตแล้วยังพบพีคซึ่งเป็นตัวแทนของเฟสสารชนิดอื่นๆที่ตำแหน่ง 2Theta เท่ากับ 33.2 และ 35.7 ซึ่งตรงกับไอรอนออกไซด์ (Fe_2O_3) และตำแหน่ง 2Theta เท่ากับ 32.8 และ 34.9 ซึ่งตรงกับลิเทียมเปอร์ออกไซด์ (Li_2O_2) เมื่อเปรียบเทียบ XRD scan ของสารคอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตซึ่งเคลือบด้วยสารประกอบคาร์บอนที่แตกต่างกันทั้ง 3 ชนิด พบว่าลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตซึ่งเคลือบด้วยสารประกอบ

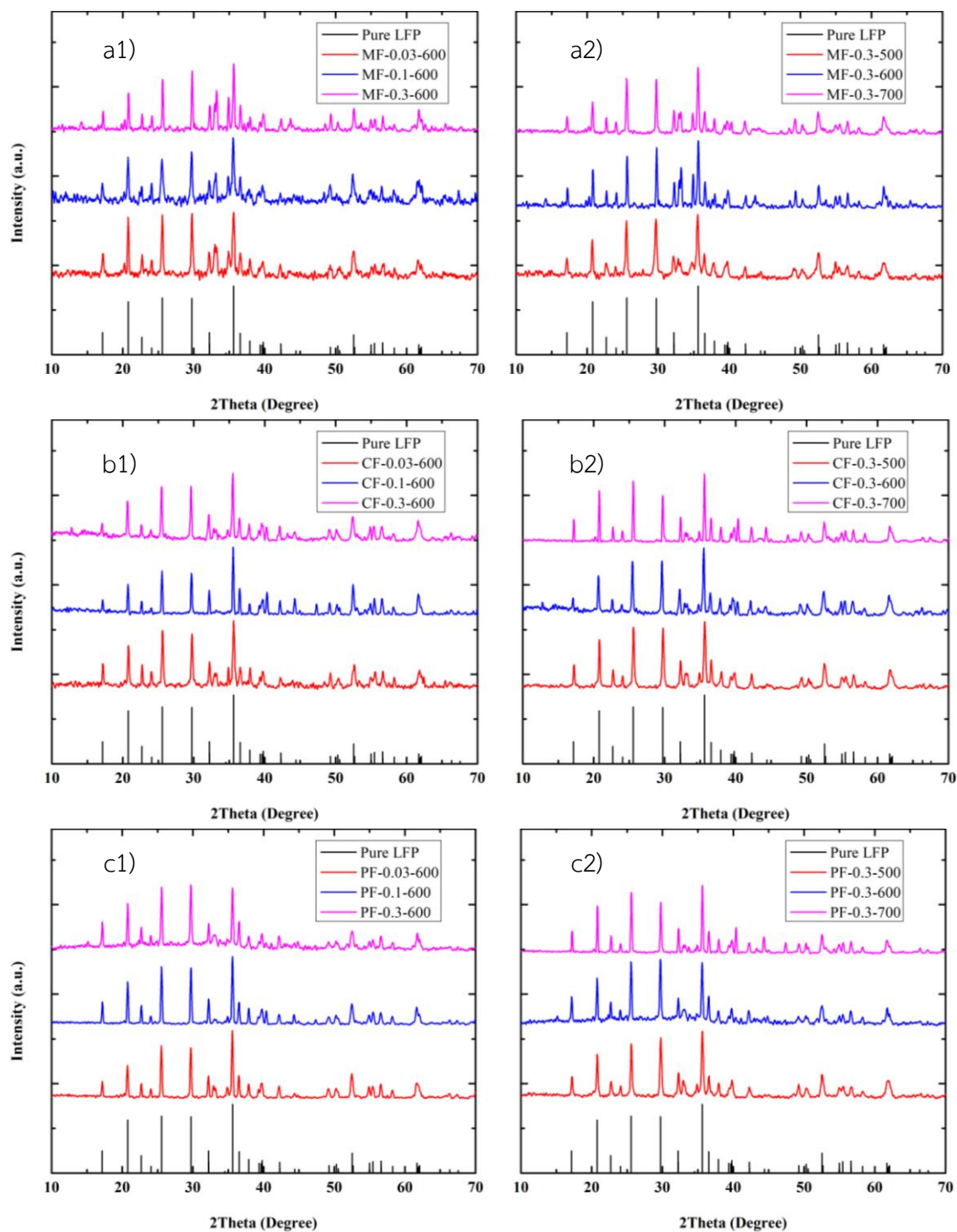
คาร์บอนจากอนุพันธ์เมลามีนฟอร์มัลดีไฮด์ก่อให้เกิดเฟสของลิเทียมเปอร์ออกไซด์ (Li_2O_2) มากกว่าในกรณีที่ใช้อนุพันธ์ไซยานูริกฟอร์มัลดีไฮด์ และโฟโรลูซีนัลฟอร์มัลดีไฮด์ ทั้งนี้อาจเป็นผลจากโครงสร้างทางเคมีของเมลามีนโมโนเมอร์ ซึ่งมีไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบมากกว่า 60% และมากกว่าที่พบในไซยานูริกและโฟโรลูซีนัลโมโนเมอร์ สภาวะที่มีลักษณะเป็นเบส (basic environment) ค่อนข้างสูงของโครงสร้างเมลามีน อาจส่งเสริมให้เกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียง (by product) เช่น ลิเทียมเปอร์ออกไซด์ ได้ง่าย



ภาพที่ 8 ภาพเปรียบเทียบ XRD ของคอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตที่เตรียมโดยใช้สารคาร์บอนเคลือบที่แตกต่างกัน โดยเตรียมจากอัตราส่วนความเข้มข้นของ F127 ต่อสารคาร์บอนเคลือบเท่ากับ 0.3:1 และอุณหภูมิการคาร์บอนไนเซชันที่ 600 °C

ภาพที่ 9 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของคอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตที่สังเคราะห์โดยใช้สารประกอบคาร์บอนที่มีเฮเทอโรอะตอม (ไนโตรเจนและออกซิเจน) เป็นองค์ประกอบต่างชนิดกัน (เมลามีนฟอร์มัลดีไฮด์ MF (9a) ไซยานูริกฟอร์มัลดีไฮด์ CF (9b) โฟโรลูซีนัลฟอร์มัลดีไฮด์ PF (9c)) โดยภาพ 9a1 9b1 และ 9c1 แสดงถึงอิทธิพลของความเข้มข้นของพลูโรนิค เอฟ127 หรือสารสร้างรูพรุน (pore formation) ต่อโครงสร้างผลึกของลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตแคโทด ที่อุณหภูมิการคาร์บอนไนเซชัน 600 องศาเซลเซียส ส่วนภาพที่ 9a2 9b2 และ 9c2 แสดงถึงอิทธิพลของอุณหภูมิการคาร์บอนไนเซชันต่อโครงสร้างผลึกของลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตแคโทด (LiFePO_4) ที่อัตราส่วนความเข้มข้นของพลูโรนิค เอฟ127 ต่อสารประกอบคาร์บอนเคลือบ เท่ากับ 0.3:1 พบว่า XRD ของคอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตที่สังเคราะห์ได้แสดงพีคที่ตำแหน่ง 2Theta ตรงกับลิเทียมเฟอโรฟอสเฟต (LiFePO_4) โครงสร้างแบบโอลิวิน นออร์โทโรมบิก (JCPDS #40-1499) ดังแสดงในภาพที่ 7 ในทุกความเข้มข้นของอัตราส่วนการเติมพลูโรนิค เอฟ127 หรือสารสร้างรูพรุน (pore formation) และทุกอุณหภูมิการคาร์บอนไนเซชัน แสดงว่าการเตรียมคอมโพสิตของอนุภาคลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตซึ่งกระจายในเมทริกซ์ของสารประกอบคาร์บอนที่มีเฮเทอโรอะตอมทั้ง 3 ชนิด โดยวิธีการสังเคราะห์ในภาชนะเดียวสามารถทำให้เกิดผลึกของลิเทียมเฟอโร

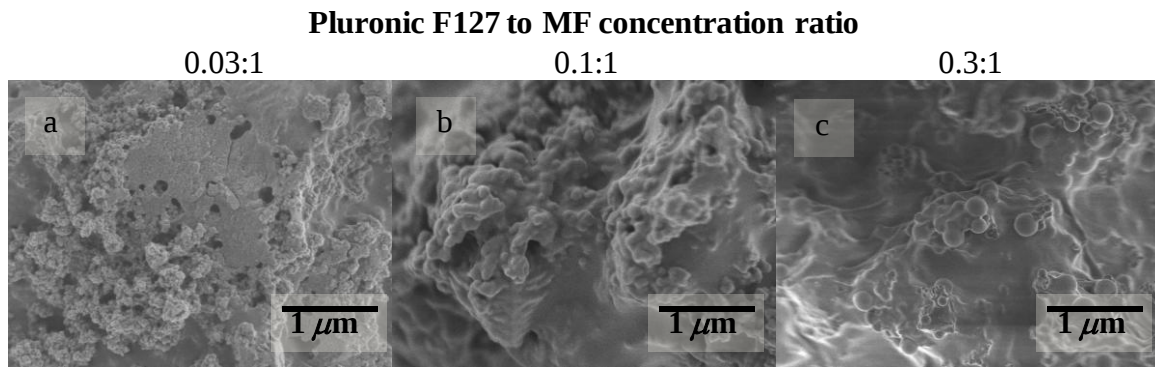
ฟอสเฟตขึ้น เมื่อพิจารณาภาพที่ 9a1 9b1 9c1 ซึ่งแสดงถึงอิทธิพลการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของพลูโรนิค เอฟ127 พบว่าค่าความเข้ม (Intensity) ที่วัดได้จากสารคอมโพสิตที่เตรียมจากสารประกอบคาร์บอนทั้ง 3 ชนิด มีค่าความเข้มไม่ค่อยแตกต่างกันมากนัก เมื่อเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของพลูโรนิค เอฟ127 ซึ่งค่าความเข้มนี้แสดงถึงความเป็นผลึกของสาร (Crystallinity) แสดงให้เห็นว่าเมื่อเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของพลูโรนิค เอฟ127 แล้วไม่ส่งผลต่อความเป็นผลึกของคอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตที่สังเคราะห์ได้ในขณะที่ภาพที่ 9a2 9b2 9c2 ที่แสดงถึงอิทธิพลการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิระหว่างการคาร์บอนไนเซชัน พบว่าค่าความเข้มมีแนวโน้มสูงขึ้นเล็กน้อยเมื่ออุณหภูมิระหว่างการคาร์บอนไนเซชันสูงขึ้น ซึ่งแสดงถึงความเป็นผลึกของคอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตที่มากขึ้น นอกจากนั้นการเพิ่มอุณหภูมิการคาร์บอนไนเซชัน มีแนวโน้มที่จะลดการเกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงลิเทียมเปอร์ออกไซด์



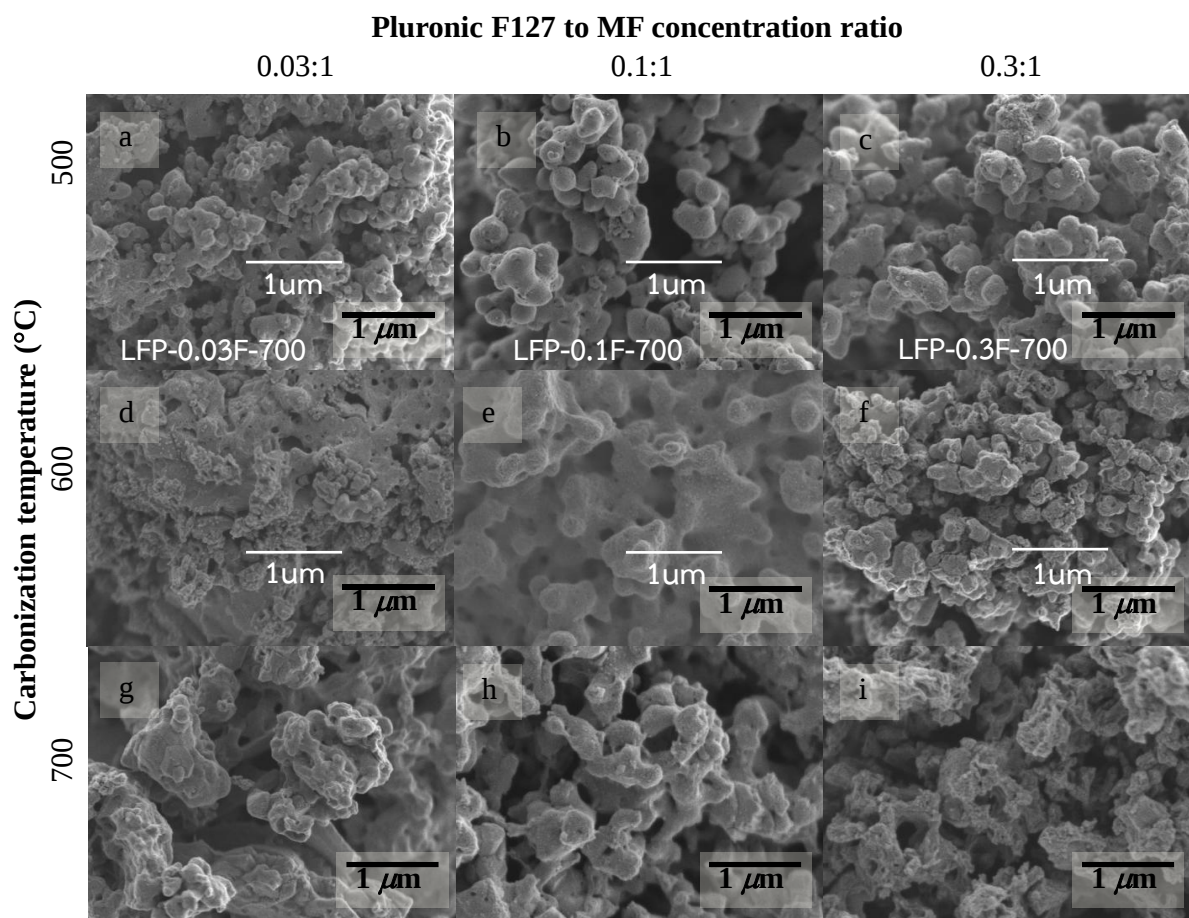
ภาพที่ 9 ภาพ XRD ของคอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตที่เตรียมโดยใช้ความเข้มข้นของฟลูโอรินิค เอฟ127 และอุณหภูมิการคาร์บอนไนเซชันที่แตกต่างกัน

ภาพที่ 10-13 แสดงลักษณะพื้นผิว ขนาด และรูปร่างของคอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตที่สังเคราะห์ได้ก่อนการคาร์บอนไนเซชันและหลังการคาร์บอนไนเซชัน โดยภาพที่ 10 แสดงคอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตก่อนการคาร์บอนไนเซชัน (ใช้ตัวแทนคอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟต ซึ่งเตรียมโดยใช้เมลามีนฟอร์มัลดีไฮด์เป็นสารคาร์บอนเคลือบ) พบว่ามีลักษณะของชั้นสารโพลิเมอร์ฟลูโอรินิค เอฟ127 เคลือบ

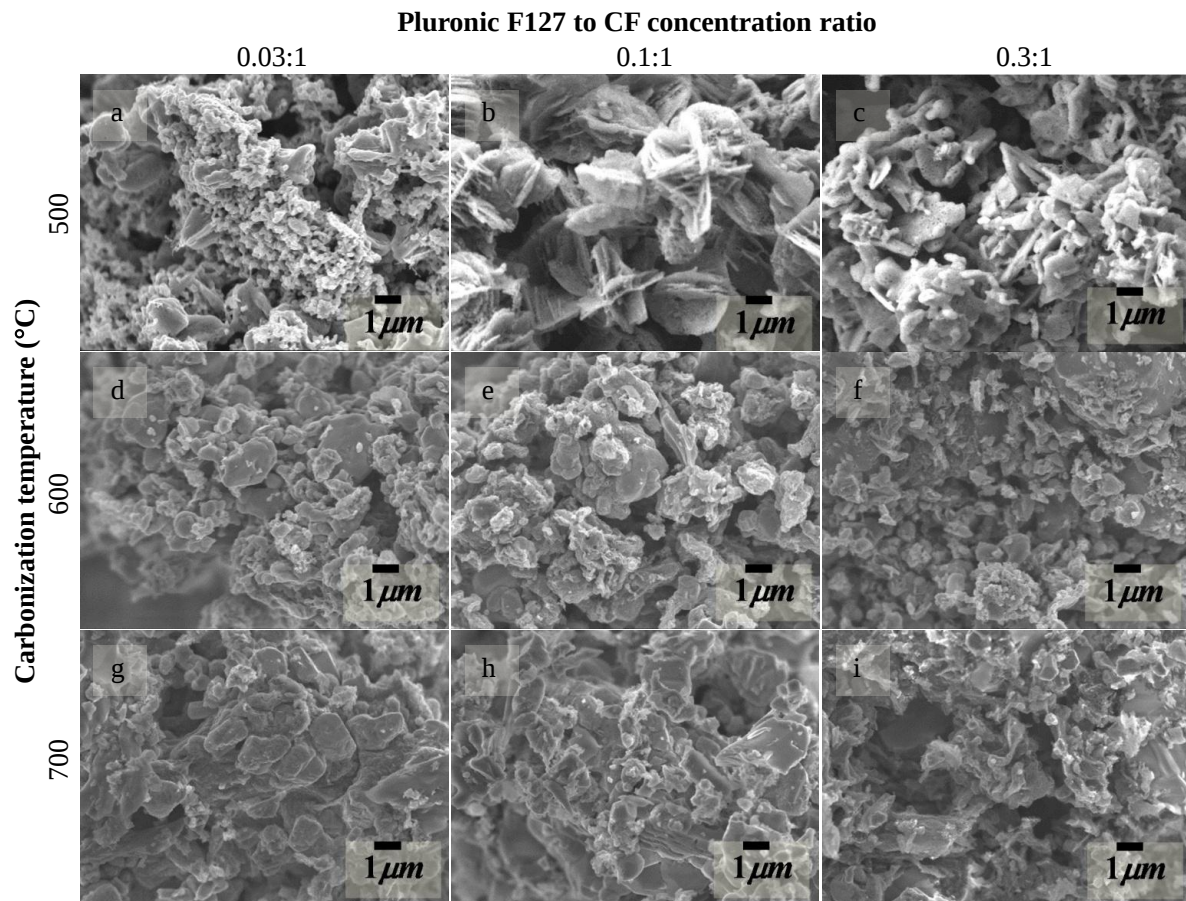
และกระจายตัวอยู่ในคอมโพสิต โดยเมื่อเปรียบเทียบคอมโพสิตที่มีความเข้มข้นของฟลูโรนิก เอฟ127 สูงขึ้นจะเห็นชั้นฟิล์มของโพลิเมอร์เคลือบอยู่ทั่วพื้นผิวหนาขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับภาพที่ 11-13 ซึ่งแสดงคอมโพสิตที่เติมเฟอโรฟอสเฟตหลังการคาร์บอนไนเซชันของสารประกอบคาร์บอนเคลือบทั้ง 3 ชนิด พบว่าคอมโพสิตที่ได้มีรูพรุนเกิดขึ้นจากการสลายตัวของโครงสร้างโพลิเมอร์ของฟลูโรนิก เอฟ127 จากการให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูงกว่า 350°C โดยลักษณะทางกายภาพของอนุภาคคอมโพสิตผลิตภัณฑ์หลังการคาร์บอนไนเซชันของสารประกอบคาร์บอนที่แตกต่างกัน 3 ชนิด (MF/LiFePO_4 , CF/LiFePO_4 , และ PF/LiFePO_4) มีลักษณะแตกต่างกัน โดยที่อุณหภูมิคาร์บอนไนเซชันช่วงต่ำที่ 500°C คอมโพสิตที่เติมเฟอโรฟอสเฟตที่เคลือบด้วยสารประกอบคาร์บอนจากเมลามีนฟอร์มัลดีไฮด์ จะมีลักษณะคล้ายทรงกลมเกาะกันเป็นกลุ่มขนาดประมาณ 100 ถึง 500 นาโนเมตร ในขณะที่คอมโพสิตที่เติมเฟอโรฟอสเฟตที่เคลือบด้วยสารประกอบคาร์บอนจากไซยานูริกฟอร์มัลดีไฮด์และโฟโรลูซีนัลฟอร์มัลดีไฮด์จะมีลักษณะคล้ายแผ่นดิสก์เกาะกลุ่มกัน (disk-like structure) เมื่อพิจารณาถึงอิทธิพลการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของฟลูโรนิก เอฟ127 พบว่าสารคอมโพสิตที่เติมเฟอโรฟอสเฟตผลิตภัณฑ์มีแนวโน้มที่จะพบรูพรุนมากขึ้นเมื่อมีความเข้มข้นของฟลูโรนิก เอฟ127 มากขึ้น ซึ่งเกิดจากการสลายตัวของโครงสร้างโพลิเมอร์ในปริมาณที่สูงขึ้นในสารผสม ปรากฏการณ์นี้สังเกตได้ชัดเจนในกรณีสารคอมโพสิตที่เตรียมโดยใช้สารประกอบคาร์บอนจากเมลามีนฟอร์มัลดีไฮด์ ทั้งนี้ในกรณีของสารคอมโพสิตผลิตภัณฑ์ที่เตรียมจากสารคาร์บอนไซยานูริกฟอร์มัลดีไฮด์และโฟโรลูซีนัลฟอร์มัลดีไฮด์ไม่พบการเปลี่ยนแปลงการเพิ่มขึ้นของรูพรุนเมื่อเพิ่มปริมาณการเติมฟลูโรนิก เอฟ127 มากนัก เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบภาพ SEM ของอิทธิพลการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการคาร์บอนไนเซชันต่อลักษณะทางกายภาพของสารคอมโพสิต พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิคาร์บอนไนเซชันเป็น 600 และ 700°C อนุภาคคอมโพสิตซึ่งถูกด้วยเคลือบสารประกอบคาร์บอนจากโพลิเมอร์เรซินทั้ง 3 ชนิด มีแนวโน้มที่จะหลอมรวม (sinter) เข้าด้วยกันกลายเป็นผลึกที่ใหญ่ขึ้น โดยเฉพาะในกรณีของอุณหภูมิคาร์บอนไนเซชัน 700°C เป็นอุณหภูมิที่ค่อนข้างสูง สำหรับสารประกอบคาร์บอนจากโพลิเมอร์เรซินซึ่งมีอุณหภูมิการสลายตัว (decomposition temperature) ประมาณ 400°C ดังจะสังเกตได้ชัดเจนจากสารคอมโพสิตซึ่งเตรียมจากสารประกอบคาร์บอนเคลือบจากไซยานูริกฟอร์มัลดีไฮด์และโฟโรลูซีนัลฟอร์มัลดีไฮด์ ภายหลังจากการคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 700°C อนุภาคเกิดการหลอมรวมจนมีขนาดใหญ่ขึ้นอย่างมาก และลักษณะความเป็นรูพรุน (porous structure) ลดลงอย่างชัดเจน



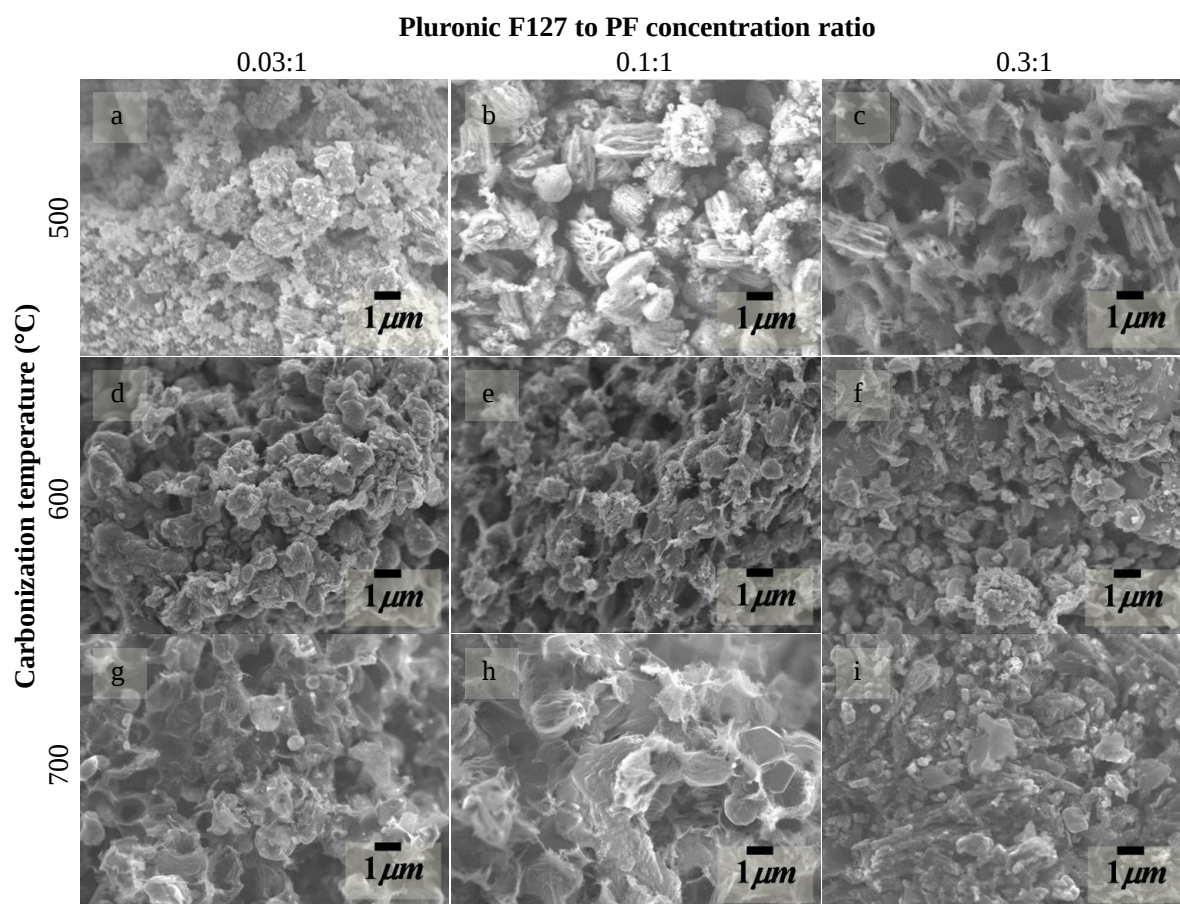
ภาพที่ 10 ภาพ SEM ของคอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตที่สังเคราะห์ได้ก่อนการคาร์บอนไนเซชัน



ภาพที่ 11 ภาพ SEM ของคอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตซึ่งใช้เมลามีนฟอร์มัลดีไฮด์เป็นสารคาร์บอนเคลือบหลังการคาร์บอนไนเซชันที่ความเข้มข้นของพลูโรนิค เอฟ127 และอุณหภูมิระหว่างการคาร์บอนไนเซชันต่างๆ

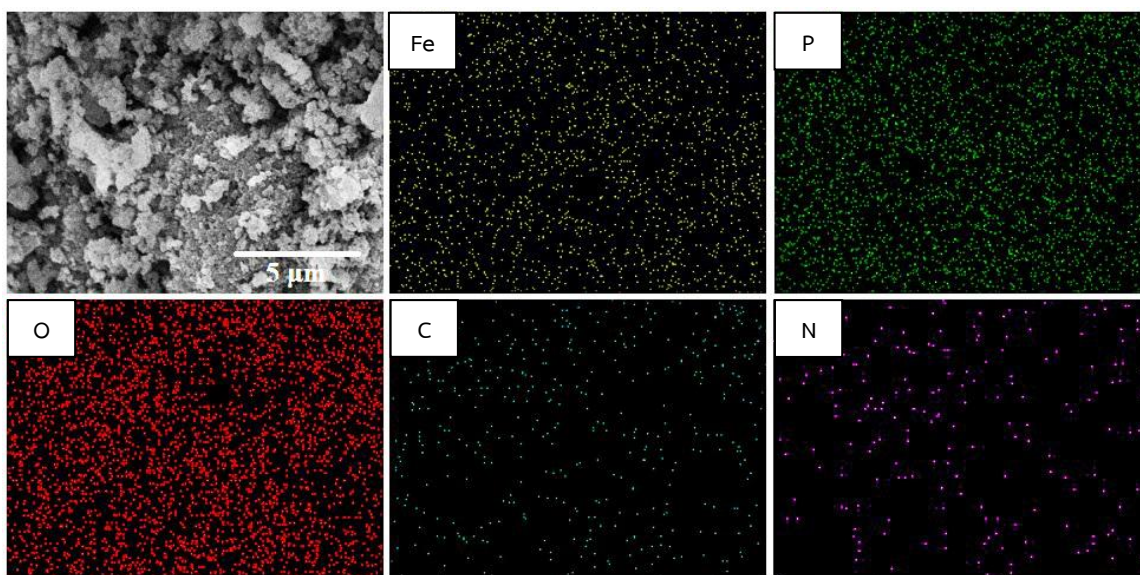


ภาพที่ 12 ภาพ SEM ของคอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตซึ่งใช้ไซยานูริกฟอร์มัลดีไฮด์ (CF) เป็นสารคาร์บอนเคลือบหลังการคาร์บอนไนเซชันที่ความเข้มข้นของพลูโรนิค เอฟ127 และอุณหภูมิระหว่างการคาร์บอนไนเซชันต่างๆ



ภาพที่ 13 ภาพ SEM ของคอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตที่ใช้พอลิเมอร์พอร์มัลดีไฮด์ (PF) เป็นสารคาร์บอนเคลือบหลังการคาร์บอนไนเซชันที่ความเข้มข้นของพอลิเมอร์ F127 และอุณหภูมิระหว่างการคาร์บอนไนเซชันต่างๆ

ภาพที่ 14 แสดงการกระจายตัวของธาตุองค์ประกอบในคอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟต ซึ่งแสดงโดยตัวแทนคอมโพสิตผลิตภัณฑ์ที่เคลือบด้วยสารประกอบคาร์บอนจากเมลามีนพอร์มัลดีไฮด์ จากภาพแสดงให้เห็นการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอของธาตุองค์ประกอบ เช่น ธาตุเหล็ก ฟอสฟอรัส และออกซิเจนในลิเทียมเฟอโรฟอสเฟต และพบธาตุคาร์บอนที่เป็นองค์ประกอบหลัก พร้อมทั้งไนโตรเจนที่หลงเหลือในสารประกอบคาร์บอนเคลือบกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ จึงสามารถยืนยันได้ว่าผู้วิจัยสามารถสังเคราะห์คอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตผลิตภัณฑ์ ซึ่งกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอในเมทริกสารประกอบคาร์บอนที่มีเฮเทอโรอะตอม (ไนโตรเจนหรือออกซิเจน) เป็นองค์ประกอบ หมู่ไนโตรเจนหรือออกซิเจนในสารประกอบคาร์บอนเคลือบนี้คาดว่าจะช่วยเพิ่มความสามารถในการเก็บประจุ (capacity) และเพิ่มความสามารถในการนำไอออนบนพื้นผิวของวัสดุแคโทดลิเทียมเฟอโรฟอสเฟต ซึ่งมีค่าการนำไฟฟ้าและไอออนต่ำมาก



ภาพที่ 14 ภาพ EDS ของคอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตซึ่งเคลือบด้วยสารประกอบคาร์บอนเมลามีนพอร์มัลดีไฮด์ ที่มีความเข้มข้นของฟลูโรนิก เอฟ127 0.3 ที่ผ่านการคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส

พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน ขนาดรูพรุนเฉลี่ย และขนาดอนุภาคเฉลี่ยของคอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการดูดซับของก๊าซไนโตรเจน (N_2 -sorption) ดังแสดงในตารางที่ 4 ซึ่งแสดงอิทธิพลของการเติมสารสร้างโครงสร้างรูพรุน (pore formation) ต่อลักษณะทางกายภาพของสารคอมโพสิต ในที่นี้แสดงข้อมูลลักษณะทางกายภาพของคอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตซึ่งเคลือบด้วยสารประกอบคาร์บอนจากเมลามีนพอร์มัลดีไฮด์โพลิเมอร์เรซิน และคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 600 °C พบว่าคอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตที่ไม่ได้เติมฟลูโรนิก เอฟ127 ลงไปในปฏิกิริยา มีพื้นที่ผิว 4.06 ตารางเมตรต่อกรัม ปริมาตรรูพรุน 0.0013 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม ขนาดอนุภาคเฉลี่ย 1478.32 นาโนเมตร และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของฟลูโรนิก เอฟ127 ขึ้นที่ 0.03 0.1 และ 0.3 จะส่งผลให้พื้นที่ผิวของคอมโพสิตมีขนาดใหญ่ขึ้นเป็น 17.33 20.91 และ 26.48 ตารางเมตรต่อกรัม ปริมาตรรูพรุนมีขนาดสูงขึ้นเป็น 0.0046 0.0056 และ 0.0062 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม ขนาดของอนุภาคเฉลี่ยมีขนาดเล็กลงเป็น 346.25 286.90 และ 226.63 นาโนเมตร ตามลำดับ แสดงถึงอิทธิพลของความเข้มข้นของฟลูโรนิก เอฟ127 นั้นส่งผลต่อคุณสมบัติทางกายภาพของคอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตทั้งในด้านขนาดอนุภาค และพื้นที่ผิว ซึ่งสอดคล้องกับสมมติฐานว่าฟลูโรนิก เอฟ 127 ทำหน้าที่เป็นตัวที่ทำให้เกิดวัสดุรูพรุน ซึ่งปริมาณฟลูโรนิก เอฟ 127 ที่เพิ่มขึ้นจะเข้าไปแทรกตัวในคาร์บอนแมทริกได้มาก ภายหลังจากการสลายด้วยความร้อนจึงทิ้งรูพรุนในคาร์บอนแมทริกปริมาณมาก ส่งผลให้คอมโพสิตมีพื้นที่ผิวมากขึ้น ในขณะเดียวกันอนุภาคคอมโพสิตเกิดการกระจายตัวได้ดีขึ้น เนื่องจากมีวัสดุตัวกลางกระจายอยู่ทั่วแมทริก ซึ่งจะช่วยให้คอมโพสิตที่สังเคราะห์ได้เกาะกลุ่มกันน้อย จึงทำให้อนุภาคผลิตภัณฑ์คอมโพสิตที่ได้ภายหลังจากเพิ่ม

ปริมาณพลูโรนิก เอฟ 127 มีขนาดเล็กลง ขนาดพื้นผิวและปริมาตรของวัสดุแคโทดคอมโพสิตที่เพิ่มขึ้นจะช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างวัสดุขั้วกับสารอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งเปรียบเสมือนการเพิ่มโอกาสให้ประจุลิเทียมสามารถแพร่เข้าไปสู่วัสดุขั้วได้มากขึ้น ส่วนการที่ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของคอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตมีขนาดเล็กลงในระดับนาโนเมตรจะช่วยลดระยะการแพร่ของประจุไอออนลิเทียมลง ทำให้ประจุไอออนลิเทียมสามารถแพร่ผ่านเข้าออกวัสดุขั้วได้ดียิ่งขึ้น นอกจากนี้คอมโพสิตที่มีปริมาตรรูพรุนมากยังจะช่วยในเรื่องของความเสถียรเมื่อมีไอออนแทรกตัวเข้ามาในโครงสร้างอีกด้วย ซึ่งปัจจัยเหล่านี้จะช่วยในการเพิ่มคุณสมบัติทางไฟฟ้าของคอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตที่สังเคราะห์ขึ้น

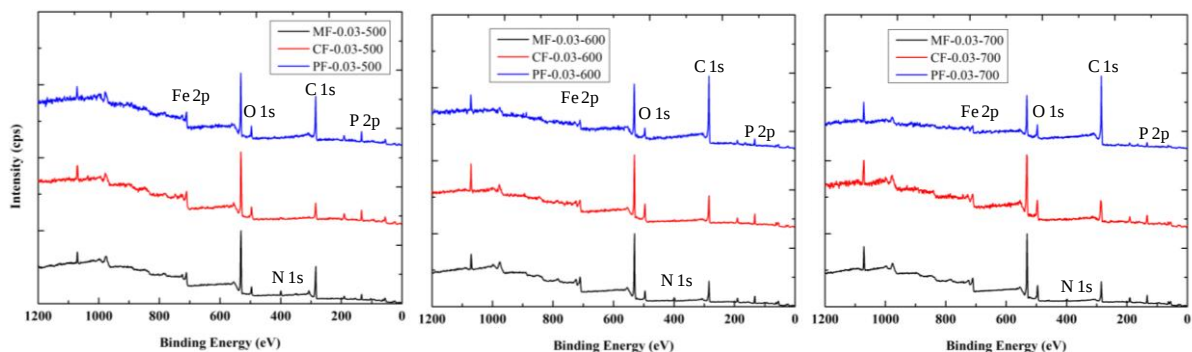
ตารางที่ 1 พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน ขนาดรูพรุนเฉลี่ย และขนาดอนุภาคเฉลี่ยของคอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตที่มีอัตราส่วนความเข้มข้นของพลูโรนิก เอฟ 127 ต่อสารประกอบคาร์บอนเคลือบเมลามีนฟอร์มัลดีไฮด์ 0.03 0.1 และ 0.3 ที่อุณหภูมิการคาร์บอนไนเซชัน 600 องศาเซลเซียส

คอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟต	พื้นที่ผิว (m ² /g)	ปริมาตรรูพรุน (cm ³ /g)	ขนาดรูพรุนเฉลี่ย (nm)	ขนาดอนุภาคเฉลี่ย (nm)
MF/LFP-0F-600	4.06	0.0013	2.12	1478.32
MF/LFP-0.03F-600	17.33	0.0046	2.13	346.25
MF/LFP-0.1F-600	20.91	0.0056	2.12	286.90
MF/LFP-0.3F-600	26.48	0.0062	2.11	226.63

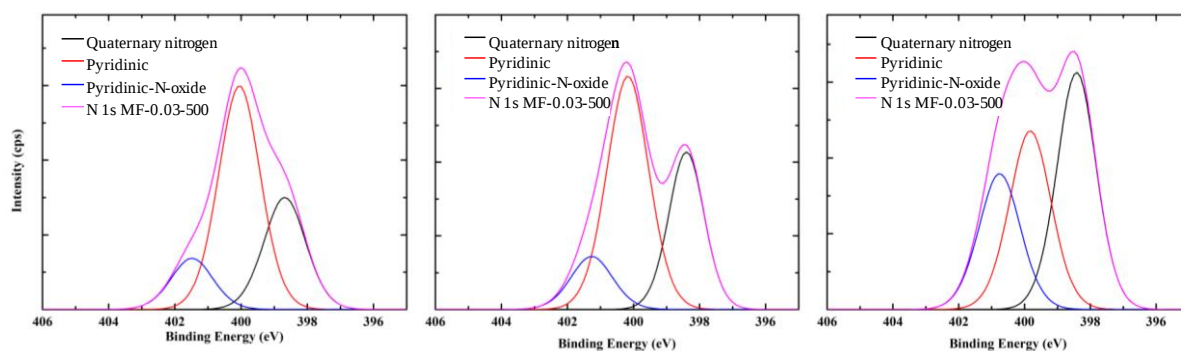
เทคนิคเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) เป็นเทคนิคที่มีประสิทธิภาพในการวิเคราะห์ชนิดและปริมาณของธาตุที่เป็นองค์ประกอบบริเวณพื้นผิวของสาร โดยสเปกตรัม XPS ของคอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตที่สังเคราะห์ได้แสดงไว้ในภาพที่ 15-16 ซึ่งในกรณีของสารคาร์บอนเคลือบเมลามีนฟอร์มัลดีไฮด์พบพีคที่ตำแหน่งพลังงานยึดเหนี่ยว (binding energy) เท่ากับ 710, 530, 399, 284 และ 132 อิเล็กตรอนโวลต์ที่แสดงถึงหมู่ฟังก์ชันหลักของธาตุ เหล็ก 2p, ออกซิเจน 1s, ไนโตรเจน 1s, คาร์บอน 1s และ ฟอสฟอรัส 2p ตามลำดับ อย่างไรก็ตาม ในกรณีของสารประกอบคาร์บอนจากอนุพันธ์ไซยานูริกฟอร์มัลดีไฮด์และไฟโรลูซีนัลฟอร์มัลดีไฮด์ แม้จะพบค่าพลังงานยึดเหนี่ยวที่แสดงถึงหมู่ฟังก์ชันหลักของธาตุองค์ประกอบของวัสดุแคโทดคอมโพสิตผลิตภัณฑ์ อันประกอบด้วยธาตุเหล็ก ออกซิเจน ไนโตรเจน คาร์บอน และฟอสฟอรัส ซึ่งพีคแสดงตำแหน่งพลังงานยึดเหนี่ยวเหล่านี้ยืนยันความสำเร็จในการสังเคราะห์คอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตในแมทริกของสารประกอบคาร์บอนเคลือบ แต่กลับไม่พบหมู่ฟังก์ชันของไนโตรเจนหรือมีปริมาณหลงเหลืออยู่น้อยมากจนไม่สามารถตรวจพบภายหลังจากการคาร์บอนไนเซชัน ทั้งนี้อาจเป็นเพราะอนุพันธ์ไซยานูริกและไฟโรลูซีนัลมีปริมาณหมู่นิโตรเจนใน

โครงสร้างโมเลกุลน้อยกว่าอนุพันธ์เมลามีน หรือไม่มีหมู่หมู่ไนโตรเจนเลยในกรณีของโพลีโรลีนินัล หมู่ฟังก์ชันไนโตรเจนในวงเบนซีน (benzene ring) ของอนุพันธ์ไซยานูริกอาจเกิดการสลายตัวที่อุณหภูมิสูงได้ง่ายกว่าของอนุพันธ์เมลามีน

เมื่อสังเกตที่องค์ประกอบของไนโตรเจนบนพื้นผิวคอมโพสิตที่มีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวประมาณ 399 อิเล็กตรอนโวลต์ดังภาพที่ 16 จะสามารถวิเคราะห์ในรายละเอียดของฟังก์ชันของหมู่ฟังก์ชันของธาตุไนโตรเจน 1s ที่ตำแหน่ง 398.5, 400.2 และ 401.6 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งสอดคล้องกับหมู่ฟังก์ชันของธาตุไนโตรเจนบนพื้นผิวของคอมโพสิตที่ช่วยเพิ่มคุณสมบัติการนำไฟฟ้าและความสามารถในการเก็บประจุ คือ ควอเทอร์นารีไนโตรเจน (Quaternary nitrogen), ไพริดิินิก (Pyridinic) และ ไพริดิินิกเอ็นออกไซด์ (Pyridinic-N-oxide) ตามลำดับ หมู่ฟังก์ชันของธาตุไนโตรเจนเหล่านี้สามารถส่งผลกระทบต่อค่าความจุของวัสดุขั้ว และช่วยเพิ่มคุณสมบัติการถ่ายโอนอิเล็กตรอนที่โหนดกระแสสูงเนื่องจากมีประจุบวกอยู่บนพื้นผิว ซึ่งพื้นผิวที่เป็นบวกจะช่วยเพิ่มความสามารถในการดูดซับน้ำของคอมโพสิตคาร์บอน นอกจากนี้เมื่อวิเคราะห์ปริมาณความเข้มข้นโดยมวลของธาตุองค์ประกอบในคอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตเมื่อทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการคาร์บอนไนเซชันดังแสดงในตารางที่ 2 พบว่าปริมาณของธาตุไนโตรเจนนั้นไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยยะสำคัญเมื่อทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิแสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิระหว่างการคาร์บอนไนเซชันไม่ส่งผลต่อปริมาณของธาตุไนโตรเจนที่หลงเหลืออยู่มากนัก



ภาพที่ 15 ภาพ XPS ของคอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตที่อัตราส่วนความเข้มข้นของพลูโรนิก เอฟ127 ต่อสารประกอบคาร์บอนเคลือบ เท่ากับ 0.03 ภายใต้อุณหภูมิการคาร์บอนไนเซชันที่ 600 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 16 เส้นสเปกตรัมขององค์ประกอบของไนโตรเจนบนพื้นผิวคอมโพสิต ซึ่งเตรียมจากสารประกอบคาร์บอนเมลามีนฟอร์มัลดีไฮด์

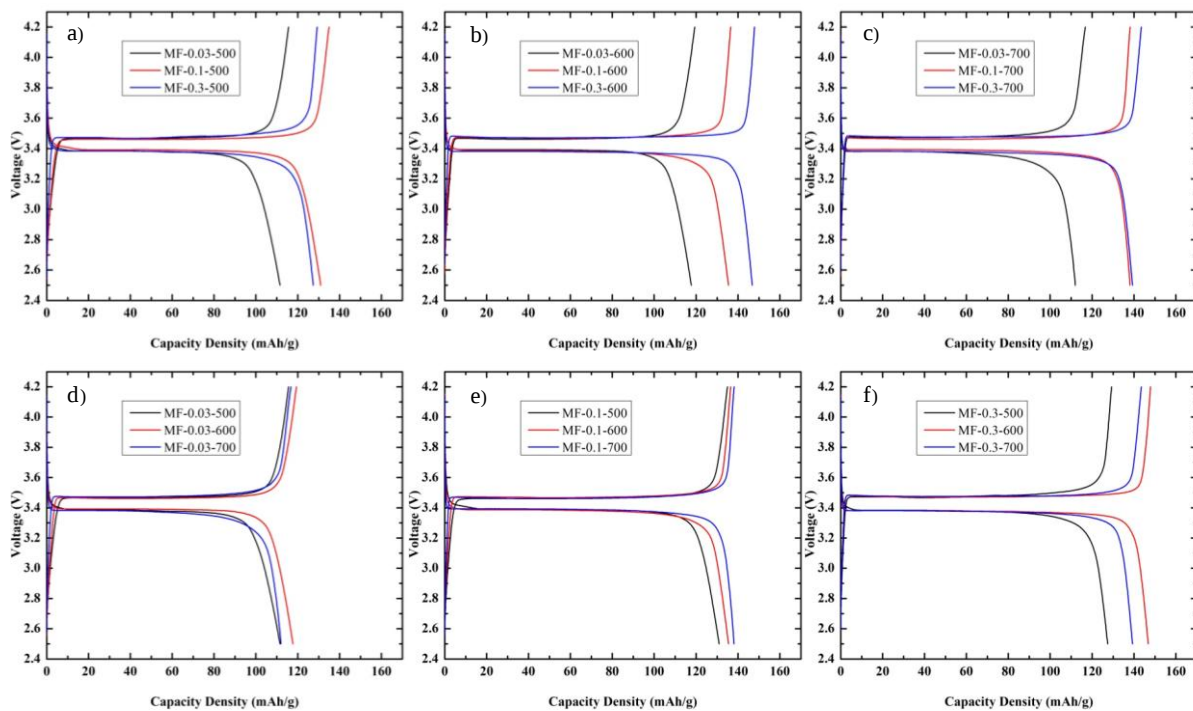
ตารางที่ 2 ความเข้มข้นโดยมวลของธาตุองค์ประกอบในคอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตซึ่งเคลือบด้วยสารประกอบคาร์บอนจากอนุพันธ์เมลามีนฟอร์มัลดีไฮด์เมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการคาร์บอนไนเซชัน สารผลิตภัณฑ์เตรียมจากอัตราส่วนความเข้มข้นของพลูโรนิก เอฟ127ต่ออนุพันธ์สารประกอบคาร์บอน เท่ากับ 0.03:1

คอมโพสิตลิเทียม มเฟอโรฟอสเฟต	ความเข้มข้นโดยมวล (%)				
	Fe 2p	P 2p	O 1s	C 1s	N 1s
MF/LFP-0.03F-500	18.74	7.37	29.59	41.85	2.45
MF/LFP-0.03F-600	23.97	11.12	33.24	29.13	2.54
MF/LFP-0.03F-700	23.85	12.48	32.93	28.30	2.44

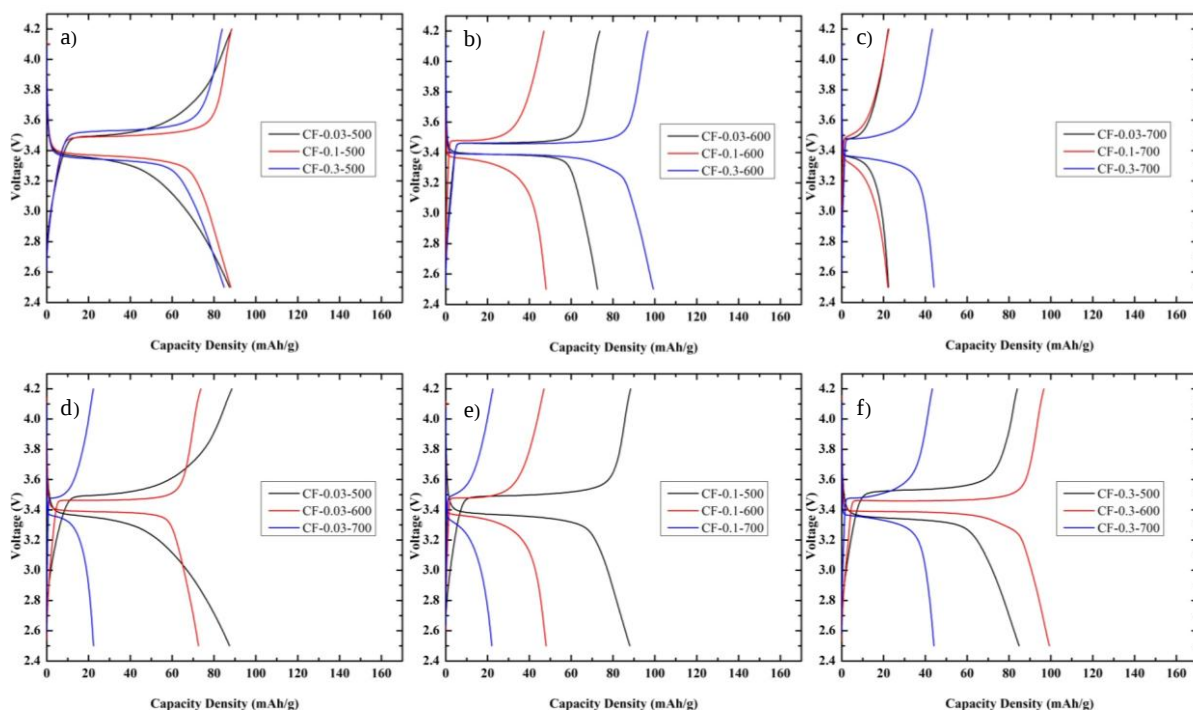
ผลของความเข้มข้นของพลูโรนิก เอฟ127 และอุณหภูมิอุณหภูมิการคาร์บอนไนเซชันที่มีต่อประสิทธิภาพทางไฟฟ้าของคอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตซึ่งกระจายในเมทริกสารประกอบคาร์บอน

ภาพที่ 17-19 แสดงผลการอัดและคายประจุ (charge-discharge) ของคอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตซึ่งเคลือบด้วยสารประกอบคาร์บอนจากอนุพันธ์เมลามีนฟอร์มัลดีไฮด์ (MF) ไซยานูริกฟอร์มัลดีไฮด์ (CF) ไพโรลูซีนัลฟอร์มัลดีไฮด์ (PF) ตามลำดับ ที่อัตราการชาร์จ 0.1 C ในช่วงความต่างศักย์ 2.5 ถึง 4.2 โวลต์ โดยภาพ a b และ c แสดงถึงอิทธิพลการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของพลูโรนิก เอฟ127 (0.03, 0.1 และ 0.3) ที่แต่ละอุณหภูมิการคาร์บอนไนเซชัน 500, 600 และ 700 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ส่วนภาพ d, e และ f แสดงถึงผลการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการคาร์บอนไนเซชัน (500, 600 และ 700 องศาเซลเซียส) ที่แต่ละความเข้มข้นของพลูโรนิก เอฟ127 เท่ากับ 0.03, 0.1 และ 0.3 ตามลำดับ ในกรณีของคอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตซึ่งเคลือบด้วยสารประกอบคาร์บอนจากอนุพันธ์เมลามีนฟอร์มัลดีไฮด์ (ภาพที่ 17) กราฟแสดงผลการอัดและคายประจุของคอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตดังกล่าว แสดงค่าแรงดันคงที่ (plateau potential) ของการอัดและคายประจุ อยู่ระหว่าง 3.4 ถึง 3.5 โวลต์ ซึ่งสอดคล้องกับคู่

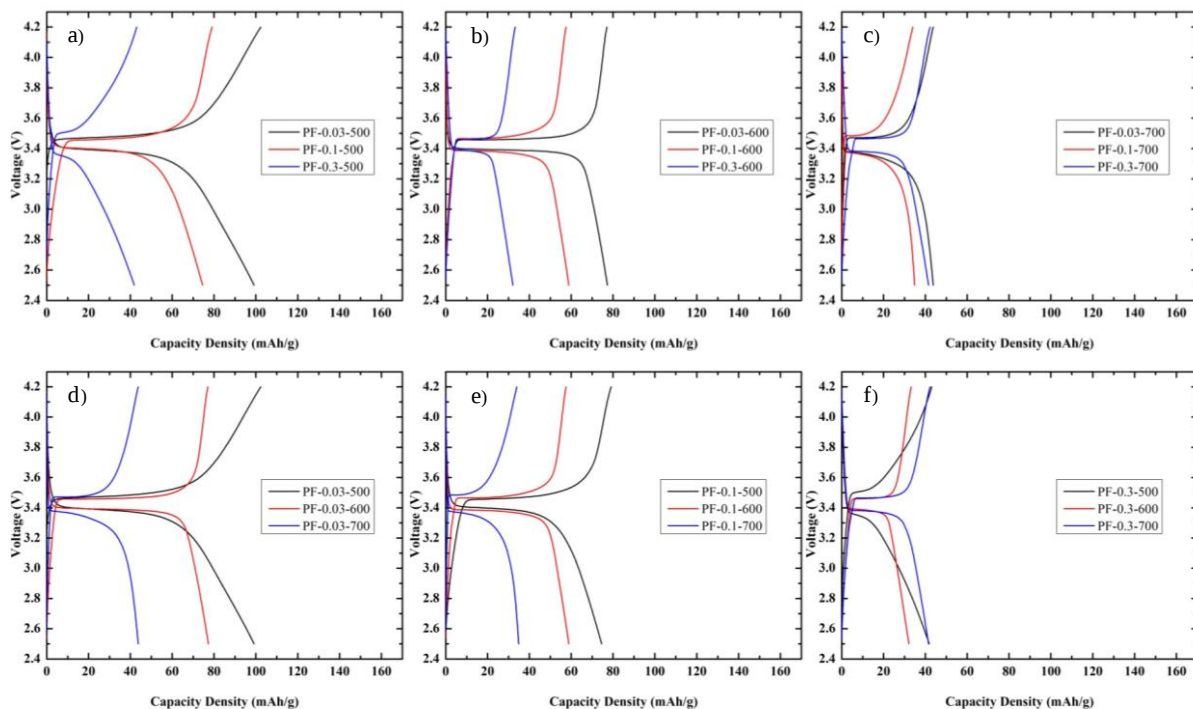
ปฏิกิริยารีดอกซ์ของ เหล็ก(III)กับเหล็ก(II) ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) ระหว่างการเข้าและออกของประจุลิเทียมในคอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟต (Li^+ insertion-desertion reaction) โดยในภาพที่ 17a แสดงผลของการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของพลูโรนิก เอฟ127 0.03, 0.1 และ 0.3 ที่ผ่านการคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส พบว่ามีค่าความจุไฟฟ้าอยู่ที่ 112, 131 และ 127 มิลลิแอมแปร์ชั่วโมงต่อกรัม (mAh.g^{-1}) ตามลำดับ ภาพที่ 17b แสดงผลของการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของพลูโรนิก เอฟ127 0.03, 0.1 และ 0.3 ที่ผ่านการคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส พบว่ามีค่าความจุไฟฟ้าอยู่ที่ 118, 135 และ 147 มิลลิแอมแปร์ชั่วโมงต่อกรัม (mAh.g^{-1}) ตามลำดับ ภาพที่ 17c แสดงผลของการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของพลูโรนิก เอฟ127 0.03, 0.1 และ 0.3 ที่ผ่านการคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส พบว่ามีค่าความจุไฟฟ้าอยู่ที่ 112, 138 และ 139 มิลลิแอมแปร์ชั่วโมงต่อกรัม (mAh.g^{-1}) ตามลำดับ เมื่อพิจารณาประสิทธิภาพเชิงไฟฟ้าเคมีจากทั้ง 3 ภาพ พบว่าค่าความจุไฟฟ้าของคอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตมีแนวโน้มสูงขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของพลูโรนิก เอฟ127 ซึ่งสอดคล้องกับผลทางกายภาพเนื่องจากเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของพลูโรนิก เอฟ127 จะส่งผลให้คอมโพสิตมีพื้นที่ผิวมากขึ้นจะช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างวัสดุขั้วกับสารอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งเปรียบเสมือนการเพิ่มโอกาสให้ประจุลิเทียมสามารถแพร่เข้าไปสู่วัสดุขั้วได้มากขึ้น ในขณะเดียวกันอนุภาคคอมโพสิตมีขนาดเล็กลง ส่งผลให้ระยะแพร่ของลิเทียมไอออน (diffusion length) เข้าสู่โครงสร้างของวัสดุแคโทดสั้นลง เมื่อศึกษาผลของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการคาร์บอนไนเซชัน ดังแสดงในภาพที่ 17d, 17e, และ 17f แสดงอิทธิพลของอุณหภูมิการคาร์บอนไนเซชันในช่วง 500 600 และ 700 องศาเซลเซียส ต่อประสิทธิภาพเชิงไฟฟ้า โดยที่ผลการศึกษาที่ความเข้มข้นของพลูโรนิก เอฟ127 ต่อสารประกอบคาร์บอน เท่ากับ 0.03:1 (17d) พบว่ามีค่าความจุไฟฟ้าอยู่ที่ 112, 118 และ 112 มิลลิแอมแปร์ชั่วโมงต่อกรัม ตามลำดับ อิทธิพลของอุณหภูมิการคาร์บอนไนเซชันต่อประสิทธิภาพเชิงไฟฟ้าในช่วงอุณหภูมิเดียวกัน โดยศึกษาที่ความเข้มข้นของพลูโรนิก เอฟ127 ต่อสารประกอบคาร์บอน เท่ากับ 0.1:1 (17e) พบว่ามีค่าความจุไฟฟ้าอยู่ที่ 131, 135 และ 138 มิลลิแอมแปร์ชั่วโมงต่อกรัม ตามลำดับ ผลการศึกษอิทธิพลของอุณหภูมิการคาร์บอนไนเซชันดังกล่าว ที่ความเข้มข้นของพลูโรนิก เอฟ127 ต่อสารประกอบคาร์บอน เท่ากับ 0.3:1 (17f) พบว่ามีค่าความจุไฟฟ้าอยู่ที่ 147 และ 139 มิลลิแอมแปร์ชั่วโมงต่อกรัม ตามลำดับ จากประสิทธิภาพเชิงไฟฟ้าเคมีที่แสดงดังกล่าว พบว่าอุณหภูมิการคาร์บอนไนเซชันที่ 600 องศาเซลเซียสนั้น ส่งผลให้คอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตมีค่าความจุไฟฟ้าสูงที่สุด เนื่องจากคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสยังมีพลังงานไม่เพียงพอที่จะทำให้เกิดผลึกของลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตได้อย่างสมบูรณ์จึงทำให้ค่าความจุไฟฟ้าที่ได้ต่ำกว่าอุณหภูมิอื่นๆ ส่วนที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียสนั้น แม้ว่าผลึกของลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตจะมีแนวโน้มที่จะมีความสมบูรณ์กว่าที่อุณหภูมิอื่นๆ แต่เนื่องจากอุณหภูมิที่สูงเกินไปสามารถทำให้ประจุลิเทียมหลุดออกจากโครงสร้างได้ง่าย จึงทำให้สัดส่วนธาตุองค์ประกอบของลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตไม่เป็น 1 : 1 : 1 ทำให้ได้ค่าความจุไฟฟ้าที่ลดลง



ภาพที่ 17 ค่าความจุไฟฟ้าของคอมโพสิตดีเอ็นเอเฟอโรฟอสเฟตซึ่งเคลือบด้วยสารประกอบคาร์บอนจากอนุพันธ์เมลามีนฟอร์มัลดีไฮด์ที่แสดงอิทธิพลการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของพลูโรนิค เอฟ127 (a, b, c) และการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการคาร์บอนไนเซชัน (d, e, f) ที่อัตราการชาร์จ 0.1 C



ภาพที่ 18 ค่าความจุไฟฟ้าของคอมโพสิตดีเอ็นเอเฟอโรฟอสเฟตซึ่งเคลือบด้วยสารประกอบคาร์บอนจากอนุพันธ์ไซยานูริกฟอร์มัลดีไฮด์ที่แสดงอิทธิพลการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของพลูโรนิค เอฟ127 (a, b, c) และการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการคาร์บอนไนเซชัน (d, e, f) ที่อัตราการชาร์จ 0.1 C



ภาพที่ 19 ค่าความจุไฟฟ้าของคอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตซึ่งเคลือบด้วยสารประกอบคาร์บอนจากอนุพันธ์โพลีไพร์โรลชนิดฟอร์มัลดีไฮด์ที่แสดงอิทธิพลการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของพลาสมา (a, b, c) และการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการคาร์บอนไนเซชัน (d, e, f) ที่อัตราการชาร์จ 0.1 C

ภาพที่ 18 แสดงผลการอัดและคายประจุของคอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตซึ่งเคลือบด้วยสารประกอบคาร์บอนจากอนุพันธ์ไฮยานูริกฟอร์มัลดีไฮด์ พบว่าค่าแรงดันคงที่ (plateau potential) ของการอัดและคายประจุ อยู่ระหว่าง 3.4 ถึง 3.5 โวลต์ ซึ่งสอดคล้องกับผลการศึกษาในกรณีของคอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตซึ่งเคลือบด้วยสารประกอบคาร์บอนจากอนุพันธ์เมลามีนฟอร์มัลดีไฮด์ ในภาพที่ 18a แสดงผลของการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของพลาสมา 0.03, 0.1 และ 0.3 ที่ผ่านการคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส พบว่ามีค่าความจุไฟฟ้าอยู่ที่ 84, 87 และ 88 มิลลิแอมแปร์ชั่วโมงต่อกรัม (mAh.g^{-1}) ตามลำดับ ภาพที่ 18b แสดงผลของการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของพลาสมา 0.03, 0.1 และ 0.3 ที่ผ่านการคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส พบว่ามีค่าความจุไฟฟ้าอยู่ที่ 72, 48 และ 100 มิลลิแอมแปร์ชั่วโมงต่อกรัม (mAh.g^{-1}) ตามลำดับ ภาพที่ 18c แสดงผลของการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของพลาสมา 0.03, 0.1 และ 0.3 ที่ผ่านการคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส พบว่ามีค่าความจุไฟฟ้าอยู่ที่ 22, 22 และ 44 มิลลิแอมแปร์ชั่วโมงต่อกรัม (mAh.g^{-1}) ตามลำดับ เมื่อพิจารณาประสิทธิภาพเชิงไฟฟ้าเคมีจากอิทธิพลการเติมสารสร้างรูพรุนพลาสมา 0.03 พบว่าค่าความจุไฟฟ้าของคอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟต มีแนวโน้มในทิศทางเดียวกับกรณีที่เคลือบสารประกอบคาร์บอนเมลามีนฟอร์มัลดีไฮด์ โดยมีแนวโน้มสูงขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของพลาสมา 0.03 ซึ่งค่อนข้างสอดคล้องกับผลทางกายภาพ (SEM images) แม้จะไม่ชัดเจนเท่ากรณีของสารเคลือบเมลามีน

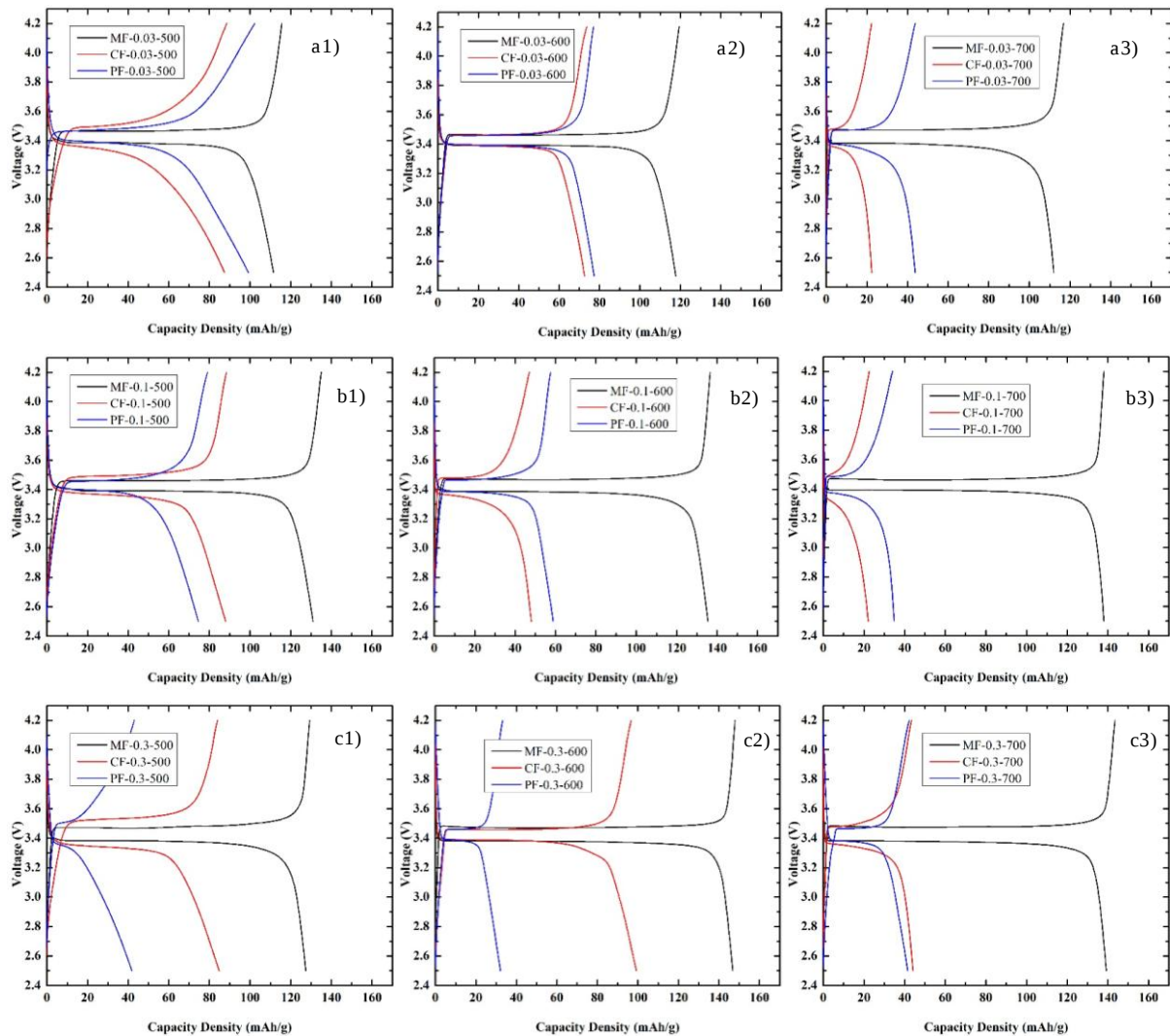
พอร์มัลดีไฮด์ อย่างไรก็ตาม เมื่อศึกษาผลของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการคาร์บอนไนเซชัน ดังแสดงในภาพที่ 18d, 18e, และ 18f แสดงอิทธิพลของอุณหภูมิการคาร์บอนไนเซชันในช่วง 500 600 และ 700 องศาเซลเซียส ต่อประสิทธิภาพเชิงไฟฟ้า ที่ความเข้มข้นของพลาสมา เอฟ127 ต่อสารประกอบคาร์บอน เท่ากับ 0.03:1 (18d) 0.1:1 (18e) และ 0.3:1 (18f) พบว่าโดยส่วนใหญ่อุณหภูมิการคาร์บอนไนเซชันที่ 500 องศาเซลเซียสนั้น ให้ค่าความจุไฟฟ้าสูงกว่าอุณหภูมิการคาร์บอนไนเซชันที่ 600 และ 700 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ในการเพิ่มการเติมความเข้มข้นของพลาสมา เอฟ127 ต่อสารประกอบคาร์บอน เท่ากับ 0.03:1 และ 0.1:1 ส่วนการเพิ่มการเติมความเข้มข้นของพลาสมา เอฟ127 ต่อสารประกอบคาร์บอน เท่ากับ 0.3:1 พบว่าการคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ให้ค่าความจุไฟฟ้าสูงกว่าการคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเล็กน้อย (ความจุไฟฟ้า 100 mAh.g^{-1} ในการคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสและ 84 mAh.g^{-1} สำหรับการคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส) จะพบว่า อิทธิพลของอุณหภูมิการคาร์บอนไนเซชันต่อค่าความจุไฟฟ้าที่วัดได้ไม่สอดคล้องกับทิศทางที่ตรวจพบในกรณีที่ใช้เมลามีนพอร์มัลดีไฮด์เป็นสารคาร์บอนเคลือบนัก ซึ่งอุณหภูมิการคาร์บอนไนเซชัน 600 องศาเซลเซียส ให้ค่าความจุไฟฟ้าสูงกว่า 700 และ 500 องศาเซลเซียสตามลำดับ ที่เป็นเช่นนี้อาจเป็นเพราะอนุพันธ์ไฮยานูริกพอร์มัลดีไฮด์มีเสถียรภาพเชิงความร้อนต่ำกว่าเมลามีนพอร์มัลดีไฮด์ คาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิสูง เช่น 600 และ 700 องศาเซลเซียส อาจส่งผลให้ไฮยานูริกพอร์มัลดีไฮด์เสื่อมสภาพ หรือหลอมรวมเกิดเป็นอนุภาคที่ใหญ่ขึ้นได้ง่ายกว่ากรณีของเมลามีนพอร์มัลดีไฮด์ ส่งผลให้พื้นที่ผิวสัมผัสลดลง ในขณะที่ขนาดอนุภาคที่ใหญ่ขึ้นจะเพิ่มระยะการแพร่ของไอออนลิเทียม ส่งผลให้ค่าความจุไฟฟ้าลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการคาร์บอนไนเซชัน นอกจากนั้นอุณหภูมิการคาร์บอนไนเซชันที่สูงเกินไปเช่น 700 องศาเซลเซียส ยังส่งผลต่ออัตราส่วนของธาตุองค์ประกอบของสารแคโทดลิเทียมเฟอโรฟอสเฟต แม้กระนั้น อิทธิพลการเพิ่มขึ้นของรูพรุนที่มากขึ้น ซึ่งเกิดจากการสลายตัวของพลาสมา เอฟ127 เมื่อเติมในปริมาณมากอัตราส่วน 0.3:1 ช่วยลดผลจากการสูญเสียความสามารถในการเก็บประจุเมื่ออนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้น ส่งผลให้สภาวะการคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสและเติมพลาสมา เอฟ127 ในอัตราส่วน 0.3:1 ให้ค่าประจุไฟฟ้ามากที่สุด

ในกรณีของคอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตซึ่งเคลือบด้วยสารประกอบคาร์บอนจากอนุพันธ์พอลิเมอร์พอร์มัลดีไฮด์ ดังแสดงในภาพที่ 19 พบว่าค่าแรงดันคงที่ (plateau potential) ของการอัดและคายประจุ อยู่ระหว่าง 3.4 ถึง 3.5 โวลต์ ซึ่งสอดคล้องกับผลการศึกษาในกรณีของคอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตซึ่งเคลือบด้วยสารประกอบคาร์บอนจากทั้งอนุพันธ์เมลามีนพอร์มัลดีไฮด์และไฮยานูริกพอร์มัลดีไฮด์ ในภาพที่ 19a แสดงผลของการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของพลาสมา เอฟ127 0.03, 0.1 และ 0.3 ที่ผ่านการคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส พบว่ามีค่าความจุไฟฟ้าอยู่ที่ 100, 75 และ 42 มิลลิแอมแปร์ชั่วโมงต่อกรัม (mAh.g^{-1}) ตามลำดับ ภาพที่ 19b แสดงผลของการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของพลาสมา เอฟ127 0.03, 0.1 และ 0.3 ที่ผ่านการคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส พบว่า

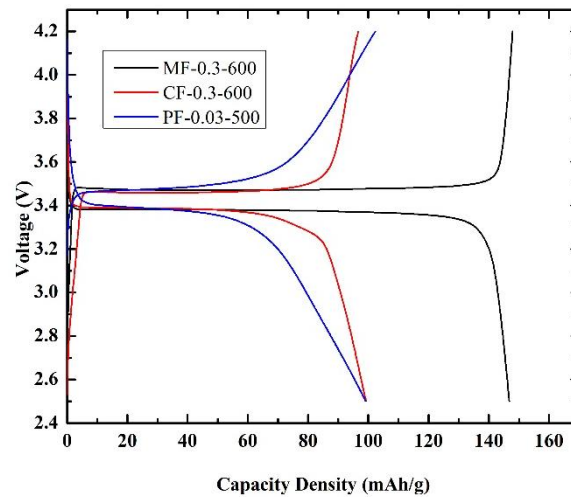
มีค่าความจุไฟฟ้าอยู่ที่ 78, 60 และ 32 มิลลิแอมแปร์ชั่วโมงต่อกรัม (mAh.g^{-1}) ตามลำดับ ภาพที่ 19c แสดงผลของการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของพลูโรนิค เอฟ127 0.03, 0.1 และ 0.3 ที่ผ่านการคาร์บอนใน เซชันที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส พบว่ามีค่าความจุไฟฟ้าอยู่ที่ 44, 42 และ 35 มิลลิแอมแปร์ชั่วโมงต่อ กรัม (mAh.g^{-1}) ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าในทางกลับกันเมื่อเคลือบด้วยอนุพันธ์โฟโรกลูซินัลฟอร์มัลดีไฮด์ การเติมพลูโรนิค เอฟ127 ด้วยอัตราส่วนความเข้มข้นที่น้อยที่สุด คือ 0.03:1 กลับให้ค่าความจุไฟฟ้าสูง ที่สุด ในทุกอุณหภูมิการคาร์บอนในเซชัน ทั้งนี้อาจเป็นเพราะเมื่อทำการผสมอนุพันธ์โฟโรกลูซินัลฟอร์มัลดีไฮด์และพลูโรนิค เอฟ127 ในขั้นตอนการสังเคราะห์คอมโพสิตลิเทียมไฮดรอกไซด์พบว่าการแยกชั้น และพลูโรนิค เอฟ127 ตกตะกอนอยู่ด้านล่างของภาชนะที่ใช้ทำการสังเคราะห์ โดยมีโฟโรกลู ซินัลฟอร์มัลดีไฮด์ปกคลุมอยู่ด้านบน เมื่อให้ความร้อนจากภายนอกทำให้การกำจัดพลูโรนิค เอฟ127 เป็นไปได้ยากกว่าเมื่อมีสารปริมาณมาก จึงทำให้ค่าความจุไฟฟ้าของสารคอมโพสิตลดลง เมื่อเพิ่มความ เข้มข้นของพลูโรนิค เอฟ127 ในส่วนของอิทธิพลของอุณหภูมิการคาร์บอนในเซชัน พบว่าการเพิ่มอุณหภูมิ การคาร์บอนในเซชันทำให้ค่าความจุไฟฟ้าของคอมโพสิตลดลง ทั้งนี้อาจเป็นเพราะโพลิเมอร์เรซินโฟโรกลู ซินัลฟอร์มัลดีไฮด์มีเสถียรภาพเชิงความร้อนต่ำ ยิ่งเพิ่มอุณหภูมิการคาร์บอนในเซชันยิ่งทำให้สารประกอบ คาร์บอนเคลือบเสื่อมสภาพได้ง่าย

ภาพที่ 20 แสดงการเปรียบเทียบค่าความจุไฟฟ้าของคอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟต ซึ่งเคลือบ ด้วยสารประกอบคาร์บอนจากอนุพันธ์โพลิเมอร์เรซินทั้ง 3 ชนิด เมื่อทำการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนความ เข้มข้นการเติมพลูโรนิค เอฟ127 และอุณหภูมิการคาร์บอนในเซชัน พบว่าโดยรวมคอมโพสิตลิเทียมเฟอโร ฟอสเฟตซึ่งเคลือบด้วยอนุพันธ์เมลามีนฟอร์มัลดีไฮด์ให้ค่าความจุไฟฟ้าสูงกว่าการเคลือบด้วยอนุพันธ์ไซ ยานูริกฟอร์มัลดีไฮด์และโฟโรกลูซินัลฟอร์มัลดีไฮด์ ในทุกอัตราส่วนความเข้มข้นของพลูโรนิค เอฟ127 และ อุณหภูมิการคาร์บอนในเซชัน ทั้งนี้อาจเพราะอนุพันธ์เมลามีนฟอร์มัลดีไฮด์มีเสถียรภาพเชิงความร้อนสูง กว่าอนุพันธ์โพลิเมอร์เรซินอีก 2 ชนิด ในขณะที่อัตราส่วนความเข้มข้นพลูโรนิค เอฟ127 สูง (0.3:1) พบว่า คอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟต ซึ่งเคลือบด้วยอนุพันธ์ไซยานูริกฟอร์มัลดีไฮด์ให้ค่าความจุไฟฟ้าสูงกว่า กรณี่ที่เคลือบด้วยโฟโรกลูซินัลฟอร์มัลดีไฮด์ แต่กรณีที่เติมพลูโรนิค เอฟ127 ปริมาณปานกลาง หรือน้อย (0.1:1 และ 0.03:1) พบว่าคอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตที่เคลือบด้วยอนุพันธ์โฟโรกลูซินัลฟอร์มัลดีไฮด์ ให้ค่าความจุไฟฟ้าสูงกว่าที่เคลือบด้วยอนุพันธ์ไซยานูริกฟอร์มัลดีไฮด์ ทั้งนี้อาจเป็นเพราะในขั้นตอนการ เตรียมคอมโพสิตผลิตภัณฑ์ โฟโรกลูซินัลฟอร์มัลดีไฮด์เกิดการแยกชั้นและปกคลุมบนพลูโรนิค เอฟ127 ดังนั้นหากมีพลูโรนิค เอฟ127 ปริมาณมาก ยิ่งกำจัดออกได้ยากที่อุณหภูมิการคาร์บอนในเซชันต่ำ และ ปริมาณพลูโรนิค เอฟ127 ที่หลงเหลือมีผลทำให้เกิดชั้นคาร์บอนที่หนาขึ้นปกคลุมลิเทียมเฟอโรฟอสเฟต ทำ ให้การแพร่ผ่านของลิเทียมไอออนจากด้านนอกสู่โครงผลึกลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตเกิดขึ้นได้ยาก ภาพที่ 21 แสดงการเปรียบเทียบค่าความจุไฟฟ้าที่ได้จากสภาวะที่ดีที่สุดจากการใช้สารประกอบคาร์บอนเคลือบทั้ง 3 ชนิด พบว่าสารเคลือบเมลามีนฟอร์มัลดีไฮด์ที่การเติมพลูโรนิค เอฟ127 อัตราส่วน 0.3:1 ทำการคาร์บอน

โนเซชันที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ให้ค่าความจุไฟฟ้าสูงสุดเท่ากับ 147 mAh.g^{-1} ในขณะที่สารเคลือบไฮยานูริกพอร์มัลดีไฮด์ที่การเติมฟลูโรนิก เอฟ127 อัตราส่วน 0.3:1 ทำการคาร์บอนโนเซชันที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส และไฟโรกลูซีนพอร์มัลดีไฮด์ที่การเติมฟลูโรนิก เอฟ127 อัตราส่วน 0.03:1 ทำการคาร์บอนโนเซชันที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ให้ค่าความจุไฟฟ้าสูงสุดเท่ากันประมาณ 100 mAh.g^{-1}



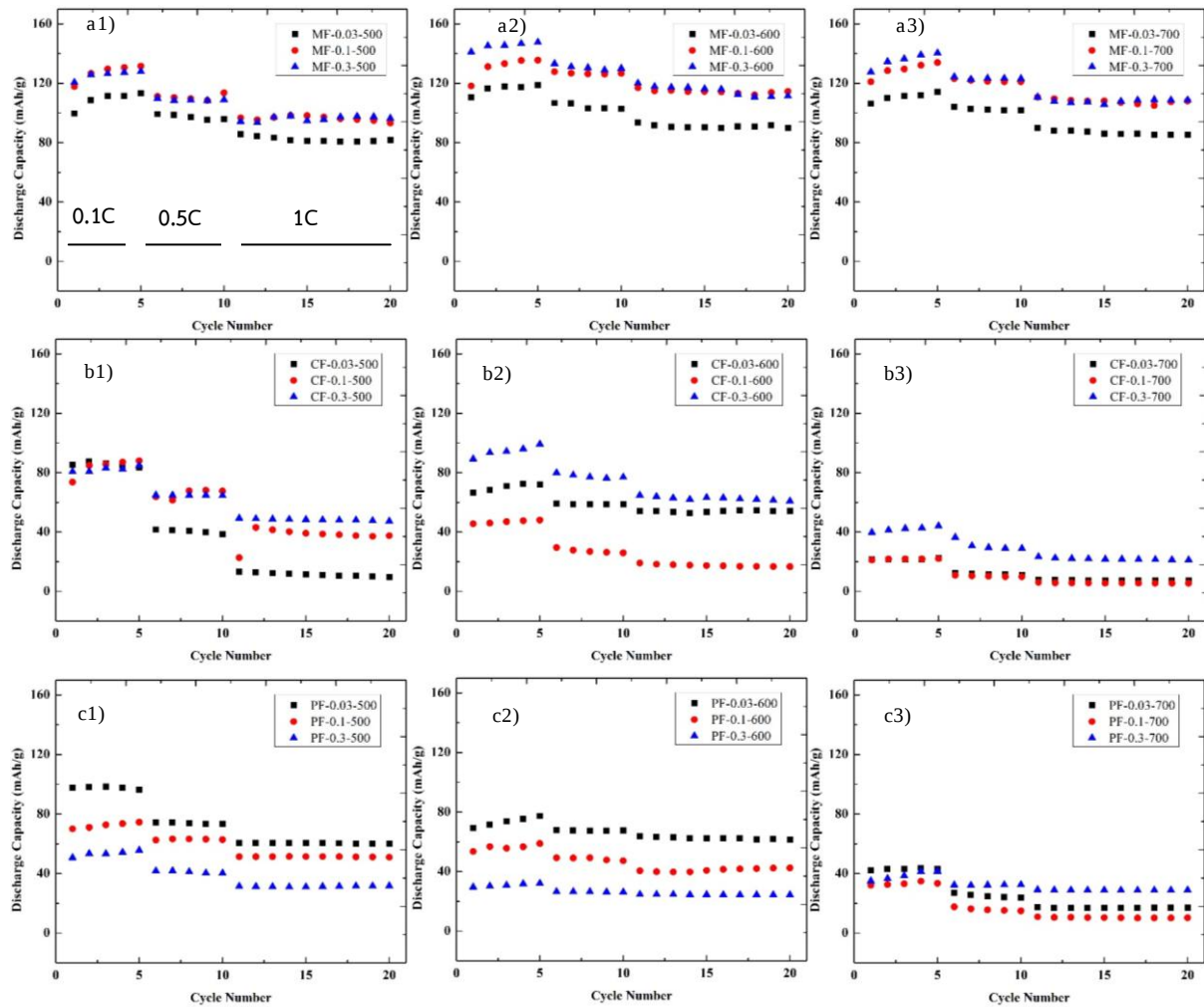
ภาพที่ 20 การเปรียบเทียบค่าความจุไฟฟ้าของคอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตจากอิทธิพลการเติมฟลูโรนิก เอฟ127 และการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการคาร์บอนโนเซชันของคอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟต ซึ่งเคลือบด้วยสารประกอบคาร์บอนจากอนุพันธ์เมลามีนพอร์มัลดีไฮด์ ไฮยานูริกพอร์มัลดีไฮด์ และไฟโรกลูซีนพอร์มัลดีไฮด์



ภาพที่ 21 ค่าความจุไฟฟ้าที่ดีที่สุดของคอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตซึ่งเคลือบด้วยสารประกอบคาร์บอนจากอนุพันธ์เมลามีนฟอร์มัลดีไฮด์ ไฮยานูริกฟอร์มัลดีไฮด์ และไฟโรกลูซีนฟอร์มัลดีไฮด์

ค่าความจุไฟฟ้าการคายประจุที่อัตราสูงขึ้น (0.5 และ 1 C) พร้อมทั้งเสถียรภาพของการทำงานเชิงไฟฟ้า (cycling performance and cyclic stability) ของวัสดุคอมโพสิตแคโทดลิเทียมเฟอโรฟอสเฟต ซึ่งเตรียมขึ้นโดยการเคลือบด้วยสารประกอบคาร์บอนที่มีเฮเทอโรอะตอมดังกล่าวได้ถูกรายงานไว้ดังภาพที่ 22 โดยได้รายงานอิทธิพลของปริมาณการเติมฟลูโรนิก เอฟ127 และอุณหภูมิการคาร์บอนเซชันต่อประสิทธิภาพในการคายประจุ (discharge capacity) เมื่อทำการอัดและคายประจุที่อัตรา 0.1 C เป็นจำนวน 5 รอบ และเพิ่มอัตราการอัดและคายประจุเป็น 0.1 C และ 1 C เป็นจำนวน 5 รอบ และ 10 รอบ ตามลำดับ จากผลการตรวจสอบโดยรวมของคอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตที่เตรียมจากสารคาร์บอนเคลือบทั้ง 3 อนุพันธ์ แสดงให้เห็นว่าค่าความจุไฟฟ้าลดลงเมื่ออัตราการชาร์จสูงขึ้น เนื่องจากเมื่ออัตราชาร์จสูงขึ้นประจุลิเทียมที่จะแทรกตัวเข้าไปในขั้วอิเล็กโทรดมีปริมาณมากขึ้นเกิดเป็นชั้นของลิเทียมคอกกันอยู่ระหว่างขั้วอิเล็กโทรดทำให้ประจุลิเทียมแทรกตัวเข้าไปได้น้อยลงจึงทำให้ค่าความจุไฟฟ้าลดลง นอกจากนั้นการอัดประจุในอัตราสูงอาจทำให้โครงสร้างของวัสดุแคโทดเสียหาย อย่างไรก็ตาม สารคอมโพสิตผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากสารคาร์บอนเคลือบทั้ง 3 ชนิด มีเสถียรภาพเชิงไฟฟ้า (cycling stability) และความสามารถในการผันกลับได้ (reversibility) ค่อนข้างสูง โดยคงสมรรถภาพสูงมากกว่า 90% เมื่อทำการทดสอบอย่างน้อย 5 รอบ ที่อัตราการอัดและคายประจุต่ำ 0.1 C และอย่างน้อย 10 รอบ ที่อัตราการอัดและคายประจุสูง 1 C เมื่อพิจารณาประสิทธิภาพการอัดและคายประจุของคอมโพสิตผลิตภัณฑ์ ที่จำแนกตามชนิดของอนุพันธ์คาร์บอนเคลือบ พบว่าในกรณีของการใช้สารเคลือบเมลามีนฟอร์มัลดีไฮด์ (ภาพที่ 22a) เมื่อเปรียบเทียบผลของการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของฟลูโรนิก เอฟ127 พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณการเติมฟลูโรนิก เอฟ127 จะส่งผลให้คอมโพสิตยังคงรักษาค่าความจุไฟฟ้าที่อัตราการชาร์จสูงได้ดียิ่งขึ้น โดยที่อัตราการอัดประจุสูง (0.5 และ 1 C) พบว่าปริมาณการเติมฟลูโรนิก เอฟ127 ที่อัตราส่วน 0.1:1 และ 0.3:1 ให้ประสิทธิภาพเชิงไฟฟ้าเคมีไม่ต่างกันมากนัก โดยให้ค่าความจุสูงถึงประมาณ 120 mAh/g ที่อัตรา

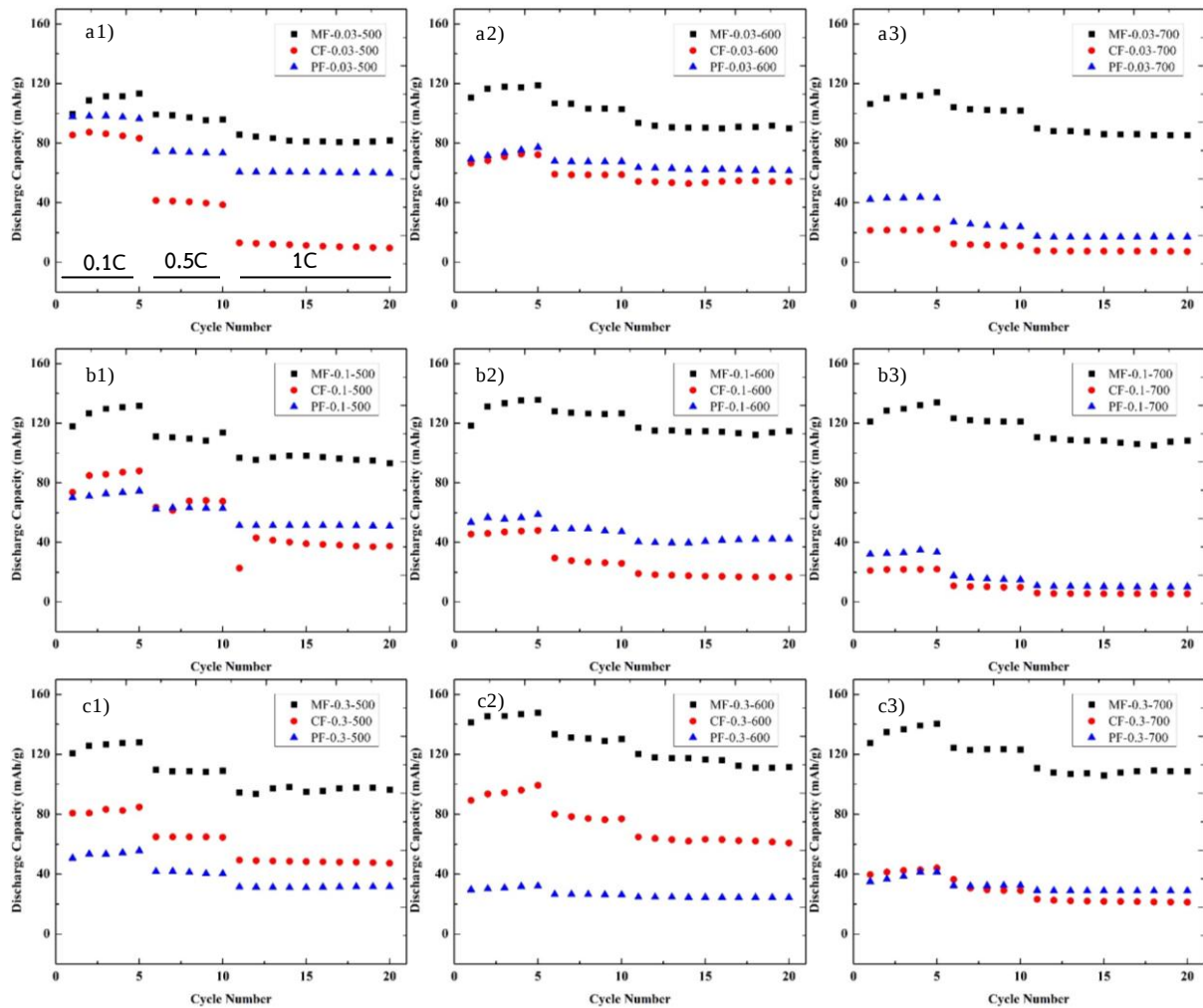
การอัดและคายประจุสูง 1 C ในขณะที่ผลการเพิ่มความจุไฟฟ้าอันเกิดจากการเพิ่มพลูโรนิก เอฟ127 จะเห็นผลเด่นชัดในกรณีการอัดและคายประจุต่ำ (0.1C) ทั้งนี้ น่าจะเป็นผลเนื่องจากปริมาตรรูพรุนและพื้นที่ผิวที่เพิ่มขึ้นทำให้โอกาสที่ประจุลิเทียมจะแทรกตัวผ่านชั้นของลิเทียมมากขึ้น ประสิทธิภาพเชิงไฟฟ้าเคมีที่ใกล้เคียงกันจากการเติมพลูโรนิก เอฟ127 ที่อัตราส่วน 0.1:1 และ 0.3:1 ที่อัตราการอัดและคายประจุสูง พบในทุกอุณหภูมิการคาร์บอนไนเซชันที่ทำการศึกษา ในกรณีของการใช้สารเคลือบโพลีเอทิลีนฟอสเฟต (ภาพที่ 22b) พบว่าพฤติกรรมการเพิ่มขึ้นของประสิทธิภาพเชิงไฟฟ้าเคมีเมื่อเพิ่มปริมาณการเติมพลูโรนิก เอฟ127 มีแนวโน้มคล้ายกับในกรณีของการใช้สารเคลือบเมลามีนฟอสเฟต อย่างไรก็ตาม พบว่าในกรณีนี้ การเติมพลูโรนิก เอฟ127 ที่อัตราส่วน 0.3:1 ให้ประสิทธิภาพเชิงไฟฟ้าเคมีเพิ่มขึ้นอย่างเด่นชัด จากการเติมในปริมาณน้อยกว่า แม้ว่าที่อุณหภูมิการคาร์บอนไนเซชันต่ำ เช่น 500 องศาเซลเซียส ประสิทธิภาพเชิงไฟฟ้าเคมีของคอมโพสิตเมื่อเติมพลูโรนิก เอฟ127 อัตราส่วน 0.1:1 และ 0.3:1 จะมีค่าใกล้เคียงกันที่อัตราการอัดและคายประจุต่ำและปานกลาง และการเพิ่มความเข้มข้นพลูโรนิก เอฟ127 เป็นอัตราส่วน 0.3:1 จะให้ประสิทธิภาพดีกว่าเล็กน้อยที่อัตราการอัดและคายประจุสูง (1C) เป็นที่น่าสนใจว่าในกรณีของการใช้สารเคลือบโพลีเอทิลีนฟอสเฟต ให้ผลการทดสอบประสิทธิภาพในทิศทางที่ต่างออกไป (ภาพที่ 22c) กล่าวคือ ในกรณีนี้การเติมพลูโรนิก เอฟ127 ในอัตราส่วนที่น้อย (0.03:1) และทำการคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิต่ำ (500 องศาเซลเซียส) ให้ประสิทธิภาพเชิงไฟฟ้าเคมีสูงสุด การเพิ่มของปริมาณการเติมพลูโรนิก เอฟ127 และเพิ่มอุณหภูมิคาร์บอนไนเซชันกลับทำให้ประสิทธิภาพเชิงไฟฟ้าเคมีของสารคอมโพสิตแคโทดผลิตภัณฑ์มีแนวโน้มลดลง ทั้งนี้ อาจเป็นเพราะโพลีเอทิลีนฟอสเฟตไม่สามารถผสมกับพลูโรนิก เอฟ127 ได้ดีนัก ทำให้เกิดการแยกชั้น โดยคอมโพสิตก่อนการไฟโรไลซิสจะมีชั้นของโพลีเอทิลีนฟอสเฟตปกคลุมบนชั้นของพลูโรนิก เอฟ127 ดังนั้นยังมีปริมาณพลูโรนิก เอฟ127 จะทำให้การกำจัดจากคอมโพสิตผลิตภัณฑ์ทำได้ยาก นอกจากนั้นโพลีเอทิลีนฟอสเฟตมีเสถียรภาพเชิงความร้อนต่ำ ทำให้เกิดการเสื่อมสภาพได้ง่ายที่อุณหภูมิคาร์บอนไนเซชันที่สูง เช่น 600 และ 700 องศาเซลเซียส จึงทำให้ประสิทธิภาพเชิงไฟฟ้าเคมีลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิคาร์บอนไนเซชัน



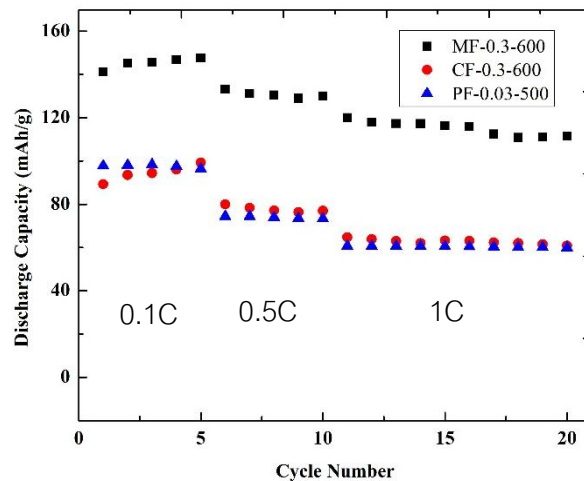
ภาพที่ 22 อิทธิพลของปริมาณการเติมพลูโรนิค เอฟ127 และอุณหภูมิ การคาร์บอนไนเซชันต่อเสถียรภาพการใช้งานเชิงไฟฟ้า (cyclic stability) ของคอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟต ซึ่งเคลือบด้วยสารคาร์บอนจากอนุพันธ์ที่ประกอบด้วยเฮทเทอโรอะตอมแต่ละชนิด: a) เมลามีนฟอร์มัลดีไฮด์ b) ไซยานูริกฟอร์มัลดีไฮด์ และ c) ไพโรกลูซีนัลฟอร์มัลดีไฮด์

ภาพที่ 23 แสดงผลการเปรียบเทียบอิทธิพลของปริมาณการเติมพลูโรนิค เอฟ127 และอุณหภูมิ การคาร์บอนไนเซชันต่อเสถียรภาพการใช้งานเชิงไฟฟ้า (cyclic stability) ของคอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟต ซึ่งเคลือบด้วยสารคาร์บอนจากอนุพันธ์ที่ประกอบด้วยเฮทเทอโรอะตอมแต่ละชนิด อันประกอบด้วย เมลามีนฟอร์มัลดีไฮด์ (23a) ไซยานูริกฟอร์มัลดีไฮด์ (23b) และไพโรกลูซีนัลฟอร์มัลดีไฮด์ (23c) โดยภาพรวม คอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตที่เคลือบด้วยเมลามีนฟอร์มัลดีไฮด์ให้ประสิทธิภาพเชิงไฟฟ้าสูงสุด เมื่อเทียบกับคอมโพสิตแคโทดที่เคลือบด้วยไซยานูริกฟอร์มัลดีไฮด์และไพโรกลูซีนัลฟอร์มัลดีไฮด์ ในทุกความเข้มข้นของอัตราส่วนพลูโรนิค เอฟ127 และทุกอุณหภูมิการคาร์บอนไนเซชัน โดยจะสังเกตได้ว่าที่อุณหภูมิการคาร์บอนไนเซชันสูงขึ้น (600 และ 700 องศาเซลเซียส) คอมโพสิตแคโทดที่เคลือบด้วยเมลามีนฟอร์มัลดีไฮด์ จะยังให้ประสิทธิภาพเชิงไฟฟ้าที่ดีกว่าสารคาร์บอนเคลือบจากไซยานูริก

พอร์มัลดีไฮด์และไฟโรกลูซินัลพอร์มัลดีไฮด์อย่างเห็นได้ชัด ทั้งนี้อาจเป็นอิทธิพลจากหมู่ฟังก์ชันไนโตรเจนในโครงสร้างโมเลกุลของเมลามีนพอร์มัลดีไฮด์ ซึ่งพบได้มากกว่าในกรณีของไซยานูริกพอร์มัลดีไฮด์และไฟโรกลูซินัลพอร์มัลดีไฮด์ ซึ่งตรวจไม่พบหรือมีปริมาณน้อยมากภายหลังจากผ่านการคาร์บอนไนเซชัน (ยืนยันจากผลการตรวจสอบด้วยวิธี X-ray photoelectron spectroscopy) และความเสถียรเชิงความร้อนของอนุพันธ์เมลามีนพอร์มัลดีไฮด์น่าจะสูงกว่าของไซยานูริกพอร์มัลดีไฮด์และไฟโรกลูซินัลพอร์มัลดีไฮด์ ผลการทดสอบบ่งชี้ว่าประสิทธิภาพเชิงไฟฟ้าของแคโทดคอมโพสิตผลิตภัณฑ์ที่เคลือบด้วยไซยานูริกพอร์มัลดีไฮด์และไฟโรกลูซินัลพอร์มัลดีไฮด์มีค่าใกล้เคียงกัน โดยวัสดุแคโทดที่เคลือบด้วยไฟโรกลูซินัลพอร์มัลดีไฮด์จะให้ประสิทธิภาพดีกว่าที่เคลือบด้วยไซยานูริกพอร์มัลดีไฮด์ ในช่วงปริมาณอัตราส่วนการเติมพลูโรนิค เอฟ127 และอุณหภูมิการคาร์บอนไนเซชันที่ต่ำ (0.03:1 และ 500 องศาเซลเซียส ตามลำดับ) ทั้งนี้อาจเป็นเพราะไฟโรกลูซินัลพอร์มัลดีไฮด์มีเสถียรภาพเชิงความร้อนต่ำ และเกิดการแยกชั้นกับสารพลูโรนิค เอฟ127 โดยจะปกคลุมอยู่ด้านบน การมีปริมาณสารพลูโรนิค เอฟ127 สูงขึ้นจะถูกกำจัดออกได้ยาก เกิดเป็นชั้นคาร์บอนหนาปกคลุมวัสดุลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตแคโทด ทำให้การถ่ายโอนไอออนมีประสิทธิภาพต่ำลง ประสิทธิภาพที่สูงกว่าของวัสดุแคโทดที่เคลือบด้วยไฟโรกลูซินัลพอร์มัลดีไฮด์เมื่อเทียบกับที่เคลือบด้วยไซยานูริกพอร์มัลดีไฮด์อาจบ่งชี้อิทธิพลของหมู่ออกซิเจนในโครงสร้างวงเบนซีน ซึ่งมีจำนวนอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวจำนวนมากทำให้มีสภาพขั้วสูงกว่า ส่งผลให้มีความสามารถในการเก็บประจุได้สูงกว่าเล็กน้อย ภาพที่ 24 แสดงสรุปผลเปรียบเทียบประสิทธิภาพเชิงเสถียรภาพของวัสดุลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตที่เคลือบด้วยคาร์บอนจากอนุพันธ์ทั้ง 3 ชนิด โดยแสดงเปรียบเทียบประสิทธิภาพดีที่สุดที่เป็นไปได้ของวัสดุแคโทดที่เคลือบคาร์บอนจากแต่ละอนุพันธ์คาร์บอน พบว่าโดยรวมสารแคโทดผลิตภัณฑ์ที่เคลือบด้วยสารประกอบคาร์บอนที่มีเฮเทอโรอะตอมเป็นองค์ประกอบช่วยรักษาเสถียรภาพเชิงไฟฟ้าเคมีเมื่อทำการอัดและคายประจุที่อัตราสูง โดยแม้จะเพิ่มอัตราการอัดและคายประจุเป็น 0.5 และ 1C ทำให้ค่าความจุไฟฟ้าลดลงเพียงเล็กน้อย (น้อยกว่า 10%) ผลการทดสอบบ่งชี้ว่าสารแคโทดลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตที่เคลือบเมลามีนพอร์มัลดีไฮด์ที่เตรียมจากอัตราส่วนการเติมพลูโรนิค เอฟ127 เท่ากับ 0.3:1 และอุณหภูมิการคาร์บอนไนเซชัน 600 องศาเซลเซียส ให้ประสิทธิภาพเชิงไฟฟ้าเคมีมากที่สุด โดยให้ค่าการคายประจุเฉลี่ยประมาณ 145 130 และ 120 mAh/g ที่อัตราการคายประจุ 0.1 0.5 และ 1C ตามลำดับ ในขณะที่สารแคโทดผลิตภัณฑ์ที่เคลือบด้วยไซยานูริกพอร์มัลดีไฮด์และไฟโรกลูซินัลพอร์มัลดีไฮด์ ในสภาวะการสังเคราะห์ที่ให้ประสิทธิภาพสูงสุด กล่าวคือ ที่อัตราส่วนการเติมพลูโรนิค เอฟ127 เท่ากับ 0.3:1 และอุณหภูมิการคาร์บอนไนเซชัน 600 องศาเซลเซียส สำหรับวัสดุแคโทดผลิตภัณฑ์ที่เคลือบด้วยไซยานูริกพอร์มัลดีไฮด์ และที่อัตราส่วนการเติมพลูโรนิค เอฟ127 เท่ากับ 0.03:1 และอุณหภูมิการคาร์บอนไนเซชัน 500 องศาเซลเซียส สำหรับวัสดุแคโทดผลิตภัณฑ์ที่เคลือบด้วยไซยานูริกพอร์มัลดีไฮด์ สภาวะการสังเคราะห์วัสดุแคโทดคอมโพสิตที่ดีที่สุดสำหรับสารเคลือบทั้ง 2 ชนิดนี้ ให้ค่าการคายประจุเฉลี่ยประมาณ 90 80 และ 60 mAh/g ที่อัตราการคายประจุ 0.1 0.5 และ 1C ตามลำดับ



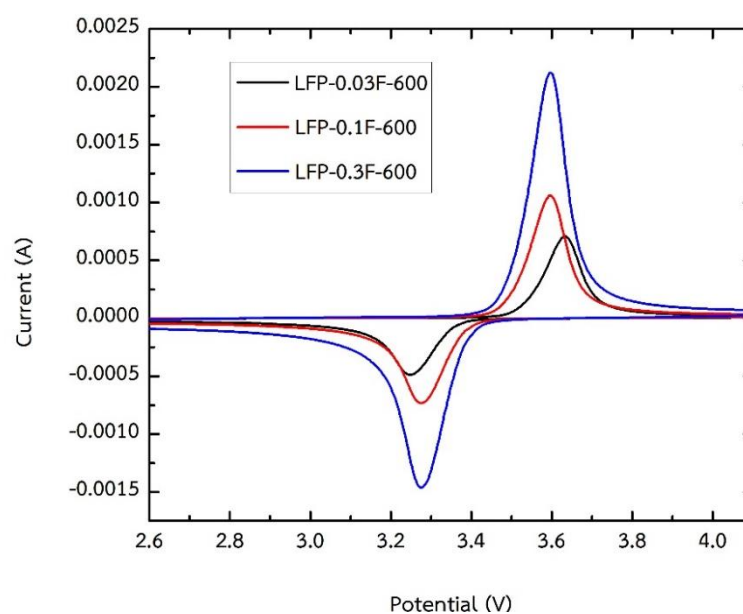
ภาพที่ 23 ผลการเปรียบเทียบประสิทธิภาพของปริมาณการเติมพลูโรนิค เอฟ127 และอนุหภูมิการคาร์บอนใน เซลล์ต่อเสถียรภาพการใช้งานเชิงไฟฟ้า (cyclic stability) ของคอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟต ซึ่งเคลือบ ด้วยสารคาร์บอนจากอนุพันธ์ที่ประกอบด้วยเฮกเทอโรอะตอมแต่ละชนิด: a) เมลามีนฟอร์มัลดีไฮด์ b) ไซยานูริกฟอร์มัลดีไฮด์ และ c) ไพโรกลูซีนฟอร์มัลดีไฮด์



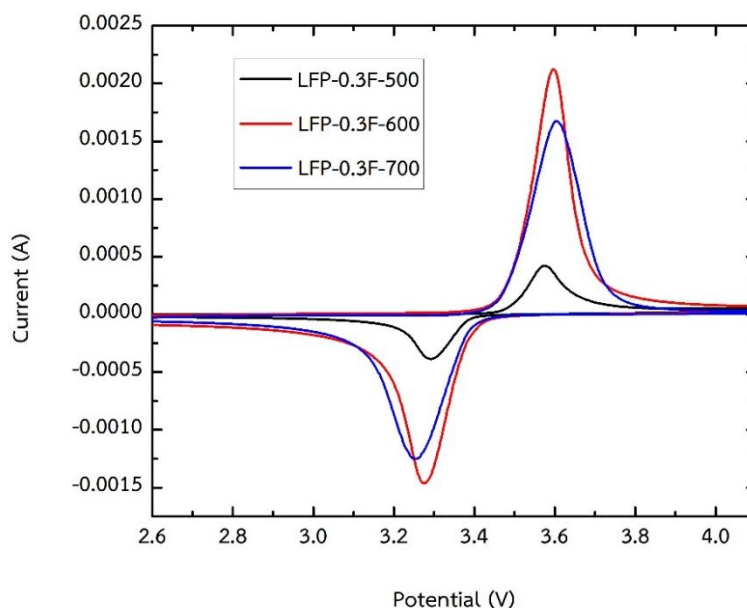
ภาพที่ 24 ผลการเปรียบเทียบประสิทธิภาพเชิงไฟฟ้าเคมีที่ดีที่สุดของแต่ละคอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตซึ่งเคลือบด้วยสารประกอบคาร์บอนจากอนุพันธ์เมลามีนพอร์มัลดีไฮด์ ไชยานูริกพอร์มัลดีไฮด์ และไพโรลูซีนัลพอร์มัลดีไฮด์

ไซคลิกโวลแทมเมทรี (cyclic voltammetry) เป็นเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าที่ใช้ตรวจสอบกลไกการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี เนื่องจากคอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตที่เคลือบด้วยเมลามีนพอร์มัลดีไฮด์แสดงประสิทธิภาพเชิงไฟฟ้าเคมีที่ดีที่สุดเทียบกับสารคอมโพสิตผลิตภัณฑ์ที่เคลือบไชนาไมด์พอร์มัลดีไฮด์ และไพโรลูซีนัลพอร์มัลดีไฮด์ ดังนั้นผู้วิจัยจึงได้เลือกคอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตที่เคลือบด้วยเมลามีนพอร์มัลดีไฮด์ เป็นตัวแทนคอมโพสิตผลิตภัณฑ์เพื่อนำเสนอผลการศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีของวัสดุแคโทดลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตอันมีผลกระทบจากลักษณะทางกายภาพเนื่องจากปริมาณการเติมพลูโรนิค เอฟ127 และความสมบูรณ์ของโครงสร้างผลึกลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตเนื่องจากอุณหภูมิการคาร์บอนไนเซชัน ไซคลิกโวลแทมเมทรีของคอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตที่เคลือบด้วยเมลามีนพอร์มัลดีไฮด์ ที่อัตราการสแกน 0.5 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ระหว่างความต่างศักย์ 2.5 ถึง 4.2 โวลต์ ได้ถูกแสดงในภาพที่ 25 และ 26 พบว่าคู่ฟิสิกส์ที่ตำแหน่งประมาณ 3.25 และ 3.6 โวลต์ ซึ่งสอดคล้องกับกระบวนการออกซิเดชัน (oxidation) และกระบวนการรีดักชัน (reduction) ให้ค่ากระแสแอโนดิก (anodic current) และกระแสแคโทดิก (cathodic current) ของคู่ปฏิกิริยารีดอกซ์ของคอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟต ในการถ่ายโอนไอออนลิเทียมเพื่อสร้างลิเทียมเฟอโรฟอสเฟต (LiFePO_4) จากลิเทียมฟอสเฟต (LiFePO_4) โดยในภาพที่ 25 เปรียบเทียบผลของการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของพลูโรนิค เอฟ127 ที่มีความเข้มข้นของพลูโรนิค เอฟ127 0.03, 0.1 และ 0.3 โดยพบฟิสิกส์ของแอโนดิกและแคโทดิก ที่ตำแหน่ง 3.25 กับ 3.63, 3.28 กับ 3.59 และ 3.28 กับ 3.59 โวลต์ ตามลำดับ โดยผลต่างของความต่างศักย์ระหว่างแอโนดิก และแคโทดิกที่น้อยลงจะเป็นตัวบ่งบอกถึงความสามารถในการผันกลับได้ (reversibility) ของปฏิกิริยาสำหรับประจุไอออนลิเทียมที่วิ่งเข้าและออกจากคอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟต นอกจากนี้ความสูงของฟิสิกส์ที่แสดงค่ากระแสไฟฟ้า (current) ยังสามารถบ่งบอกถึงค่าการนำไฟฟ้าของคอมโพสิตได้อีกด้วย พบว่าฟิสิกส์ของคอม

โพลีเมอร์ที่มีความเข้มข้นของพลาสมา 0.3 นั้นสูงที่สุด ซึ่งสอดคล้องกับผลของคุณสมบัติทางกายภาพ เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของพลาสมา 0.3 จะทำให้อนุภาคมีขนาดเล็กลง อนุภาคขนาดเล็กจะช่วยให้ประจุเคลื่อนที่ได้รวดเร็วขึ้นทำให้ผลต่างระหว่างพีคลดลง ส่วนพื้นที่ผิวสัมผัสที่เพิ่มขึ้นเปรียบเสมือนเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างวัสดุขั้วกับสารอิเล็กโทรไลต์ซึ่งมีประจุเทียบอยู่ภายในเป็นการเพิ่มโอกาสให้ประจุเทียบสามารถแพร่เข้าไปสู่วัสดุขั้วได้มากขึ้น ทำให้ค่าการนำไฟฟ้าสูงขึ้น ในภาพที่ 26 เปรียบเทียบผลของอิทธิพลการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 500, 600 และ 700 องศาเซลเซียส พบพีคของแอนโนดิกและแคโทดิกที่ตำแหน่ง 3.29 กับ 3.57, 3.38 กับ 3.59 และ 3.26 กับ 3.60 โวลต์ ตามลำดับ ส่วนความสูงของพีคหรือปริมาณกระแสที่เกิดขึ้น พบว่าที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสนั้นสูงที่สุด รองลงมา คือ ผลิตภัณฑ์จากการคาร์บอนไนเซชันที่ 700 และ 500 องศาเซลเซียส ผลที่ได้สอดคล้องกับผลของคุณสมบัติทางกายภาพและประสิทธิภาพในการอัดและคายประจุดังที่รายงานในส่วนประสิทธิภาพเชิงไฟฟ้าเคมีข้างต้น เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการคาร์บอนไนเซชันจะทำให้ผลึกมีความสมบูรณ์มากขึ้น ในขณะที่อุณหภูมิการคาร์บอนไนเซชันที่สูงเกินไป (เช่น 700 องศาเซลเซียส) อาจทำให้ลิเทียมหลุดออกจากโครงสร้างผลึก โครงสร้างผลึกของวัสดุแคโทดมีความสมบูรณ์ลดลง จึงทำให้ความสามารถในการถ่ายโอนไอออนลดลง ดังนั้นการเพิ่มอุณหภูมิการคาร์บอนไนเซชันจาก 500 เป็น 600 องศาเซลเซียส จึงทำให้ความสามารถในการถ่ายโอนไอออนดีขึ้น และประสิทธิภาพลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิเป็น 700 องศาเซลเซียส เนื่องจากโครงสร้างผลึกของสารแคโทดเกิดการเปลี่ยนแปลง



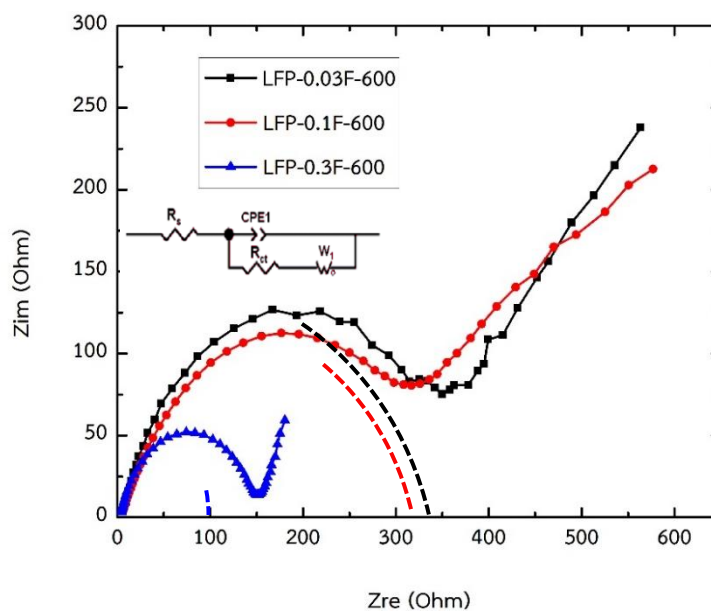
ภาพที่ 25 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของคอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตที่เคลือบด้วยเมลามีนพอร์มัลดีไฮด์แสดงการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของพลาสมา 0.3 ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส



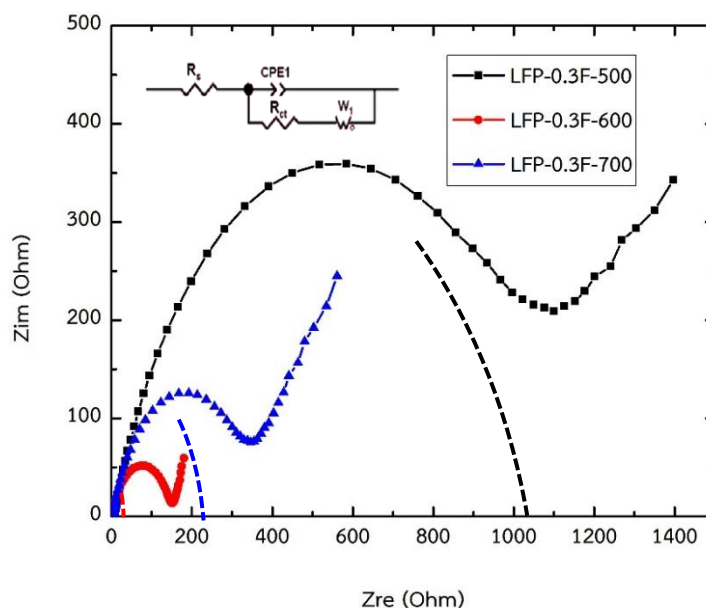
ภาพที่ 26 ไชคลิกโวลแทมโมแกรมของคอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตที่เคลือบด้วยเมลามีนพอร์มัลดีไฮด์ แสดงการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิระหว่างการคาร์บอนไนเซชันที่ความเข้มข้นของพลูโรนิค เอฟ127 0.3

เทคนิคอิเล็กโทรเคมีคอลอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปี (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) เป็นเทคนิคที่นิยมใช้ในการวัดความต้านทานไฟฟ้าเชิงซ้อน (electrical impedance) และสมบัติการถ่ายโอนไอออนของวัสดุ ด้วยเหตุผลเดียวกันกับการศึกษาในส่วนที่แล้ว เนื่องจากคอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตที่เคลือบด้วยเมลามีนพอร์มัลดีไฮด์แสดงประสิทธิภาพเชิงไฟฟ้าเคมีที่ดีที่สุด ผู้วิจัยจึงได้เลือกคอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตที่เคลือบด้วยเมลามีนพอร์มัลดีไฮด์เป็นตัวแทนคอมโพสิตผลิตภัณฑ์เพื่อนำเสนอผลการศึกษาความต้านทานไฟฟ้าเชิงซ้อน (electrical impedance) ของวัสดุคอมโพสิตผลิตภัณฑ์ที่เคลือบด้วยวัสดุคาร์บอนที่มีเฮเทอโรอะตอมเป็นองค์ประกอบ กราฟ Nyquist แสดงความต้านทานไฟฟ้าเชิงซ้อนของคอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตที่เคลือบด้วยเมลามีนพอร์มัลดีไฮด์ได้แสดงในภาพที่ 27 และ 28 โดยทั่วไปกราฟจะมีลักษณะเป็นครึ่งวงกลมในช่วงความถี่ปานกลางถึงสูงและเป็นเส้นตรงในช่วงความถี่ต่ำ ซึ่งจุดตัดของเส้นกราฟวงกลมกับแกนของความต้านทาน (Z_{re}) แสดงถึงค่าความต้านทานการถ่ายเทประจุของไฟฟ้าเคมี (Charge-transfer resistance) โดยในภาพที่ 27 เปรียบเทียบผลของการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของพลูโรนิค เอฟ127 ที่มีความเข้มข้น 0.03, 0.1 และ 0.3 มีค่าความต้านทานการถ่ายเทประจุประมาณ 390, 375 และ 150 โอห์ม ตามลำดับซึ่งค่าความต้านทานการถ่ายเทประจุที่ต่ำลงจะส่งผลดีต่อจลนศาสตร์ระหว่างปฏิกิริยาการอัดและคายประจุช่วยให้ประจุไอออนของลิเทียมเข้าและออกจากคอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตได้ดียิ่งขึ้น นอกจากนี้การที่ค่าความต้านทานลดลงถือเป็นการเพิ่มค่าการนำไฟฟ้าของคอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตอีกด้วย ซึ่งสอดคล้องกับผลทางกายภาพโดยพื้นที่ผิวที่เพิ่มขึ้นเปรียบเสมือนเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างวัสดุขั้วกับสารอิเล็กโทรไลต์ซึ่งมี

ประจุลิเทียมอยู่ภายในเป็นการเพิ่มโอกาสให้ประจุลิเทียมสามารถแพร่เข้าไปสู่วัสดุขั้วได้มากขึ้น ทำให้ค่าการนำไฟฟ้าสูงขึ้น ภาพที่ 28 เปรียบเทียบค่าความต้านทานเชิงซ้อนของคอมโพสิตผลิตภัณท์ ซึ่งเตรียมจากการเติมฟลูโรนิก เอฟ127 ที่อัตราส่วนความเข้มข้น 0.3:1 โดยศึกษาอิทธิพลการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ การคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 500, 600 และ 700 องศาเซลเซียส พบว่ามีค่าความต้านทานการถ่ายเทประจุ 1150, 150 และ 350 โอห์ม ตามลำดับ จะสังเกตได้ว่าอุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสนั้นเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมที่ทำให้เกิดผลึกของลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตดีที่สุดจึงทำให้ค่าการนำไฟฟ้าสูงที่สุด ซึ่งผลที่ได้ก็สอดคล้องกับผลการวัดประสิทธิภาพเชิงไฟฟ้าเคมีและลักษณะทางกายภาพของวัสดุแคโทดลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตที่เคลือบด้วยเมลามีนพอร์มัลดีไฮด์ที่ได้รายงานไว้แล้วในผลการศึกษาในส่วนก่อนหน้านี้



ภาพที่ 27 ภาพ Nyquist ของคอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตที่แสดงการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของฟลูโรนิก เอฟ127 ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 28 ภาพ Nyquist ของคอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตที่แสดงการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิระหว่างการคาร์บอนไนเซชันที่ความเข้มข้นของพลูโรนิค เอฟ127 0.3

5. สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

ผู้วิจัยสามารถสังเคราะห์นาโนคอมโพสิตของอนุภาคลิเทียมเฟอโรฟอสเฟต (LiFePO_4) ซึ่งกระจาย
ในเมทริกของสารประกอบคาร์บอนที่ผลิตจากอนุพันธ์โพลิเมอร์เรซินที่มีเฮทเทอโรอะตอมเป็น
องค์ประกอบจำนวน 3 ชนิด อันประกอบด้วย เมลามีนฟอรัลดีไฮด์ ไซยานูริกฟอรัลดีไฮด์ และฟิโรกลู
ซีนัลฟอรัลดีไฮด์ โดยวิธีการสังเคราะห์ในภาชนะเดียว (one pot synthesis) โดยศึกษาผลกระทบของ
ความเข้มข้นของสารสร้างรูพรุน (pore formation) พลูโรนิค เอฟ127 และอุณหภูมิการคาร์บอนไนเซชัน ที่มี
ผลต่อลักษณะทางกายภาพและความเป็นผลึกของวัสดุแคโทดคอมโพสิตผลิตภัณท์ โดยปัจจัยหลักทั้งสอง
จะส่งผลต่อประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมีของวัสดุแคโทด ผลการศึกษาอัตราส่วนที่เหมาะสมของปริมาณการ
เติมสารสร้างรูพรุนพลูโรนิค เอฟ127 พบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของพลูโรนิค เอฟ127 ให้มากขึ้น ส่งผลให้
คอมโพสิตมีพื้นที่ผิวมากขึ้น และมีขนาดอนุภาคเล็กลง แต่ไม่ส่งผลต่อความเป็นผลึกของลิเทียมเฟอโร
ฟอสเฟต ซึ่งการที่คอมโพสิตมีพื้นที่ผิวมากเปรียบเสมือนการเพิ่มโอกาสของประจุลิเทียมในการเข้าและออก
ขั้วไฟฟ้าได้มากขึ้น ส่วนขนาดอนุภาคเล็กลงส่งผลทำให้ระยะการแพร่ของประจุลิเทียมลดลง ประจุไอออน
ลิเทียมวิ่งเข้าและออกจากคอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตได้ดียิ่งขึ้น มีค่าความต้านทานน้อยลง อย่างไรก็ตาม
ดี ความสามารถในการผสม (miscibility) ระหว่างอนุพันธ์คาร์บอนและพลูโรนิค เอฟ127 มีผลต่อลักษณะ

ทางกายภาพภายหลังการคาร์บอนไนเซชันและส่งผลต่อประสิทธิภาพเชิงไฟฟ้าเคมีในท้ายที่สุด ส่วนการเพิ่มอุณหภูมิระหว่างการคาร์บอนไนเซชันพบว่าส่งผลทำให้ความเป็นผลึกของคอมโพสิตเพิ่มขึ้น แต่ก็มีแนวโน้มที่จะทำให้ขนาดของผลึกใหญ่ขึ้นเนื่องจากการหลอมตัวกันของคอมโพสิต และอาจก่อให้เกิดการเสื่อมสลายของอนุภาคลิเทียม ทำให้อัตราส่วนปริมาณธาตุในโครงสร้างผลึกลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตเกิดการเปลี่ยนแปลง ซึ่งส่งผลให้ประสิทธิภาพเชิงไฟฟ้าเคมีลดลง ผลการทดสอบบ่งชี้ว่าการเคลือบด้วยสารประกอบคาร์บอนที่มีเฮเทอโรอะตอมเป็นองค์ประกอบช่วยรักษาความสามารถในการเก็บประจุที่อัตราการอัดและคายประจุที่สูง ผลการวิเคราะห์พบว่าสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์วัสดุคอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตที่เคลือบด้วยอนุพันธ์คาร์บอนแต่ละชนิดเพื่อให้ได้ประสิทธิภาพเชิงไฟฟ้าที่ดีที่สุดนั้นแตกต่างกัน โดยอัตราส่วนความเข้มข้นของพลูโรนิค เอฟ127 ต่อสารอนุพันธ์คาร์บอนเท่ากับ 0.3:1 และอุณหภูมิการคาร์บอนไนเซชัน 600 องศาเซลเซียสนั้นเหมาะสมที่สุดสำหรับการสังเคราะห์คอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตที่เคลือบด้วยเมลามีนฟอร์มัลดีไฮด์และไซยานูริกฟอร์มัลดีไฮด์ ในขณะที่สภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์คอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตที่เคลือบด้วยโฟโกลูชินัลฟอร์มัลดีไฮด์ คือ อัตราส่วนความเข้มข้นของพลูโรนิค เอฟ127 ต่อสารอนุพันธ์คาร์บอนเท่ากับ 0.03:1 และอุณหภูมิการคาร์บอนไนเซชัน 500 โดยทั่วไปคอมโพสิตผลิตภัณฑ์ที่เคลือบด้วยเมลามีนฟอร์มัลดีไฮด์จะให้ประสิทธิภาพเชิงไฟฟ้าเคมีสูงกว่าที่เคลือบด้วยไซยานูริกฟอร์มัลดีไฮด์และโฟโกลูชินัลฟอร์มัลดีไฮด์ เมื่อทำการอัดและคายประจุที่อัตรา 0.1C พบว่าคอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตที่เคลือบด้วยเมลามีนฟอร์มัลดีไฮด์ ไซยานูริกฟอร์มัลดีไฮด์ และโฟโกลูชินัลฟอร์มัลดีไฮด์ ให้ค่าความจุไฟฟ้าสูงสุดประมาณ 147 และ 100 mAh.g⁻¹ การมีเฮเทอโรอะตอมเป็นองค์ประกอบในสารคาร์บอนเคลือบช่วยรักษาเสถียรภาพเชิงไฟฟ้าเคมีที่อัตราการอัดและคายประจุสูง สารคอมโพสิตแคโทดผลิตภัณฑ์แสดงความสามารถในการเก็บประจุไฟฟ้าที่อัตราการอัดและคายประจุที่ 1C ประมาณ 120 มิลลิแอมแปร์ชั่วโมงต่อกรัม สำหรับคอมโพสิตที่เคลือบด้วยวัสดุคาร์บอนจากอนุพันธ์เมลามีนฟอร์มัลดีไฮด์ และประมาณ 60 มิลลิแอมแปร์ชั่วโมงต่อกรัม สำหรับคอมโพสิตที่เคลือบด้วยวัสดุคาร์บอนจากอนุพันธ์ไซยานูริกฟอร์มัลดีไฮด์และโฟโกลูชินัลฟอร์มัลดีไฮด์ อย่างไรก็ตาม เพื่อการพัฒนาต่อ ยอดองค์ความรู้ของงานวิจัยนี้ อาจทดลองปรับเปลี่ยนวิธีสังเคราะห์สารคอมโพสิตลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตซึ่งเคลือบด้วยสารประกอบคาร์บอนจากอนุพันธ์เมลามีนฟอร์มัลดีไฮด์ด้วยปฏิกิริยาผสมในสถานะของแข็ง (solid state reaction) ทำการศึกษาถึงปัจจัยอื่นเพิ่มเติมเพื่อต่อยอดการผลิตเชิงพาณิชย์ เช่น อัตราส่วนผสมที่เหมาะสมของวัสดุขั้วเหลว (cathode slurry) ซึ่งประกอบด้วย วัสดุแคโทด ผงคาร์บอน และตัวประสาน (binder) ที่ให้สมบัติเชิงกลดีที่สุด (maximize mechanical property) ในขณะที่สามารถบรรจุวัสดุแคโทดให้ได้ปริมาณมากที่สุด (highest active cathode material percentage) เพื่อเพิ่มความหนาแน่นของพลังงานที่ได้ และศึกษาปัจจัยของชนิดผงคาร์บอนที่ใช้ต่อลักษณะกายภาพและประสิทธิภาพเชิงไฟฟ้าเคมีของวัสดุขั้วผลิตภัณฑ์

บรรณานุกรม

1. Scrosati, B. and J. Garche, *Lithium batteries: Status, prospects and future*. Journal of Power Sources, 2010. **195**(9): p. 2419-2430.
2. Dominko, R., et al., *Wired porous cathode materials: A novel concept for synthesis of LiFePO_4* . Chemistry of Materials, 2007. **19**(12): p. 2960-2969.
3. Ellis, B.L., et al., *A multifunctional 3.5 V iron-based phosphate cathode for rechargeable batteries*. Nature Materials, 2007. **6**(10): p. 749-753.
4. Xie, H.M., et al., *Optimized LiFePO_4 -polyacene cathode material for lithium-ion batteries*. Advanced Materials, 2006. **18**(19): p. 2609-+.
5. Yang, S.F., et al., *Reactivity, stability and electrochemical behavior of lithium iron phosphates*. Electrochemistry Communications, 2002. **4**(3): p. 239-244.
6. Yamada, A., et al., *Olivine-type cathodes achievements and problems*. Journal of Power Sources, 2003. **119**: p. 232-238.
7. Dominko, R., et al., *Porous olivine composites synthesized by sol-gel technique*. Journal of Power Sources, 2006. **153**(2): p. 274-280.
8. Wang, Y.G., et al., *The design of a LiFePO_4 /carbon nanocomposite with a core-shell structure and its synthesis by an in situ polymerization restriction method*. Angewandte Chemie-International Edition, 2008. **47**(39): p. 7461-7465.
9. Wang, Y.G., P. He, and H.S. Zhou, *Olivine LiFePO_4 : development and future*. Energy & Environmental Science, 2011. **4**(3): p. 805-817.
10. Wang, D.Y., et al., *Improving the rate performance of LiFePO_4 by Fe-site doping*. Electrochimica Acta, 2005. **50**(14): p. 2955-2958.
11. Liu, H., et al., *Doping effects of zinc on LiFePO_4 cathode material for lithium ion batteries*. Electrochemistry Communications, 2006. **8**(10): p. 1553-1557.
12. Wang, Y. and G.Z. Cao, *Developments in nanostructured cathode materials for high-performance lithium-ion batteries*. Advanced Materials, 2008. **20**(12): p. 2251-2269.
13. Kobayashi, G., et al., *Isolation of Solid Solution Phases in Size-Controlled Li_xFePO_4 at Room Temperature*. Advanced Functional Materials, 2009. **19**(3): p. 395-403.
14. Croce, F., et al., *A novel concept for the synthesis of an improved LiFePO_4 lithium battery cathode*. Electrochemical and Solid State Letters, 2002. **5**(3): p. A47-A50.

15. Huang, Y.H., K.S. Park, and J.B. Goodenough, *Improving lithium batteries by tethering carbon-coated LiFePO₄ to polypyrrole*. Journal of the Electrochemical Society, 2006. **153**(12): p. A2282-A2286.
16. Park, K.S., S.B. Schougaard, and J.B. Goodenough, *Conducting-polymer/iron-redox-couple composite cathodes for lithium secondary batteries*. Advanced Materials, 2007. **19**(6): p. 848-+.
17. Dominko, R., et al., *Impact of LiFePO₄/C composites porosity on their electrochemical performance*. Journal of the Electrochemical Society, 2005. **152**(5): p. A858-A863.
18. Cui, G.L., et al., *A one-step approach towards carbon-encapsulated hollow tin nanoparticles and their application in lithium batteries*. Small, 2007. **3**(12): p. 2066-2069.
19. Hulicova-Jurcakova, D., et al., *Nitrogen-Enriched Nonporous Carbon Electrodes with Extraordinary Supercapacitance*. Advanced Functional Materials, 2009. **19**(11): p. 1800-1809.
20. Kim, Y.J., et al., *Easy preparation of nitrogen-enriched carbon materials from peptides of silk fibroins and their use to produce a high volumetric energy density in supercapacitors*. Carbon, 2007. **45**(10): p. 2116-2125.
21. Jurewicz, K., et al., *Capacitance behaviour of brown coal based active carbon modified through chemical reaction with urea*. Electrochimica Acta, 2008. **53**(16): p. 5469-5475.
22. Jurewicz, K., et al., *Capacitance behaviour of the ammoxidised coal*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2004. **65**(2-3): p. 269-273.
23. Padhi, A.K.N., K. S.; Goodenough, J. B., *Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries*. TECHNICAL PAPERS - Electrochemical Science and Technology. Journal of the Electrochemical Society, 1997. **144**.
24. Fisher, C.A.J., V.M.H. Prieto, and M.S. Islam, *Lithium battery materials LiMPO₄ (M = Mn, Fe, Co, and Ni): Insights into defect association, transport mechanisms, and doping behavior*. Chemistry of Materials, 2008. **20**(18): p. 5907-5915.
25. Chung, S.Y., J.T. Bloking, and Y.M. Chiang, *Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes*. Nature Materials, 2002. **1**(2): p. 123-128.

26. Dominko, R., et al., *Impact of the carbon coating thickness on the electrochemical performance of LiFePO₄/C composites*. Journal of the Electrochemical Society, 2005. **152**(3): p. A607-A610.
27. Sun, X.M. and Y.D. Li, *Colloidal carbon spheres and their core/shell structures with noble-metal nanoparticles*. Angewandte Chemie-International Edition, 2004. **43**(5): p. 597-601.
28. Nien, Y.H., J.R. Carey, and J.S. Chen, *Physical and electrochemical properties of LiFePO₄/C composite cathode prepared from various polymer-containing precursors*. Journal of Power Sources, 2009. **193**(2): p. 822-827.
29. Wu, X.L., et al., *LiFePO₄ Nanoparticles Embedded in a Nanoporous Carbon Matrix: Superior Cathode Material for Electrochemical Energy-Storage Devices*. Advanced Materials, 2009. **21**(25-26): p. 2710-+.
30. Wilcox, J.D., et al., *Factors influencing the quality of carbon coatings on LiFePO₄*. Journal of the Electrochemical Society, 2007. **154**(5): p. A389-A395.
31. Fu, G.D., et al., *Hollow polymeric nanostructures-Synthesis, morphology and function*. Progress in Polymer Science, 2011. **36**(1): p. 127-167.
32. Gaberscek, M., R. Dominko, and J. Jamnik, *Is small particle size more important than carbon coating? An example study on LiFePO₄ cathodes*. Electrochemistry Communications, 2007. **9**(12): p. 2778-2783.
33. Kumar, A.K., V, *Modeling and experimental investigation of melamine-formaldehyde polymerization*. Macromolecules, 1990. **23**: p. 3729-3736.
34. Wu, Y.S., et al., *Monodispersed or narrow-dispersed melamine-formaldehyde resin polymer colloidal spheres: preparation, size-control, modification, bioconjugation and particle formation mechanism*. Journal of Materials Chemistry B, 2013. **1**(2): p. 204-212.
35. Liu, E.H., et al., *A novel activated nitrogen-containing carbon anode material for lithium secondary batteries*. Materials Letters, 2012. **67**(1): p. 390-393.
36. Friedel, B. and S. Greulich-Weber, *Preparation of monodisperse, submicrometer carbon spheres by pyrolysis of melamine-formaldehyde resin*. Small, 2006. **2**(7): p. 859-863.

37. Zhu, Y.H., et al., *An activated microporous carbon prepared from phenol-melamine-formaldehyde resin for lithium ion battery anode*. Materials Research Bulletin, 2012. 47(8): p. 2045-2050.
38. Li, W.R., et al., *Nitrogen-containing carbon spheres with very large uniform mesopores: The superior electrode materials for EDLC in organic electrolyte*. Carbon, 2007. 45(9): p. 1757-1763.
39. Coullerez, G., et al., *XPS and ToF-SIMS study of freeze-dried and thermally cured melamine-formaldehyde resins of different molar ratios*. Surface and Interface Analysis, 2000. 29(7): p. 431-443.

6. Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกว.

1. ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ

1.1 Roddecha, S.*, Ying-Chiao L., and Phraewphiphat, T. Preparation and Electrochemical Properties of the Spongelike Melamine Formaldehyde-Poly(vinyl alcohol)/LiFePO₄ Porous Composite as the Lithium-Battery Cathode, Industry & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(2): 632-642.

1.2 Roddecha, S.*, Jittmonkong K., and Sriariyanan, M. One-Pot Synthesis of LiFePO₄ Nano-particles Dispersed in N-Containing Melamine-Formaldehyde Carbon Matrix as the Cathode Materials for Large Scale Lithium Ion Batteries, Key Engineering Materials 2018, 775, 342-349.

2. การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์

- เชิงวิชาการ

- มีการนำไปพัฒนาการเรียนการสอนในวิชา nanomaterial technology
- สร้างนักวิจัยใหม่ระดับปริญญาโทจำนวน 2 คน

3. การเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการ

- One-pot Synthesis of LiFePO₄ Nano-particles Dispersed in Mesoporous N-containing Melamine-Formaldehyde Carbon Matrix as the Cathode Materials for Large Scale Lithium Ion Batteries, 8th International Conference on Key Engineering Materials March 16 – 18, 2018, Osaka, Japan
- Synthesis of core-shell N-containing carbon coated LiFePO₄ nano-composite as cathode materials for lithium ion batteries, The 5th TIChE International Conference 2015, Nov 9-10, 2015 Pattaya, Thailand

Preparation and Electrochemical Properties of the Spongelike Melamine Formaldehyde-Poly(vinyl alcohol)/LiFePO₄ Porous Composite as the Lithium-Battery Cathode

Supacharee Roddecha,^{*,†,‡} Ying-Chiao Li,^{†,‡} and Thanya Phraewphiphat[§]

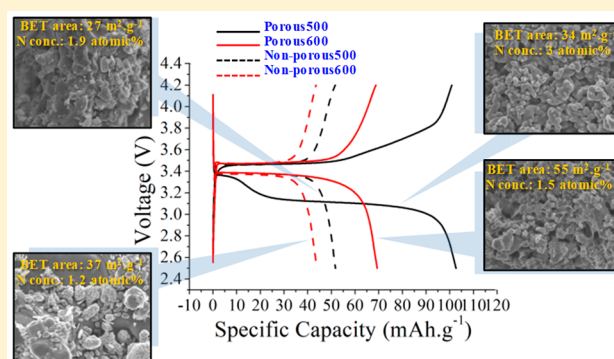
[†]Department of Chemical Engineering, Kasetsart University, 50 Ngam Wong Wan Road, Ladyao, Chatuchak, Bangkok 10900, Thailand

[‡]Thailand Advanced Institute of Science and Technology (TAIST), 111 Thailand Science Park (TSP) Phahonyothin Road, Khlong Nueng, Khlong Luang, Pathum Thani 12120 Thailand

[§]National Metal and Materials Technology Center (MTEC), 114 Thailand Science Park, Phaholyothin Road, Klong 1, Klongluang, Pathumthani 12120, Thailand

S Supporting Information

ABSTRACT: The electrospun-based porous nitrogen-enriched carbon-coated olivine LiFePO₄ nanocomposites (MF-PVA/LFP) were prepared by employing the practical electrospin technique and using affordable polymers, melamine-formaldehyde (MF) with poly(vinyl alcohol) (PVA), as the nitrogen-containing carbon precursor, followed by carbonization at various temperatures. Uniform and good interfiber separation of electrospun MF-PVA/LFP composite nanofibers with a average diameter of about 150–200 nm were initially obtained and then transformed into the spongelike porous structure after carbonization. The observed conductive pyridinic-N and pyrrolic-N nitrogen functional groups within the carbon coating material combining with the enhanced specific surface and high void volume of the porous structure played a great impact on the rate capability and cycling performance under high current density cycles. The highest obtained discharging capacity of the porous MF-PVA/LFP composite was 105 mAh g⁻¹ at 0.1C. This promising concept can be further developed if the sustained fibrous structure after carbonization and the better LiFePO₄ crystallinity can be achieved.



1. INTRODUCTION

Li-ion battery is one of the state-of-the-art electrical energy storage and conversion for electrical vehicles (EVs) due to its high capacity, long life cycle, high energy density, and low internal discharging.¹ On the basis of the primary concerns of long-term reliability and feasible large-scale production, the targeted Li-ion batteries should exhibit high safety operation with low investing cost.² The key component that determines the performance and the cost of Li-ion batteries is the cathode material, regarding its influence on capacity, cell voltage, and cost of its composition. Nowadays, LiFePO₄ with its olivine crystalline structure is drawing extensive attention as the promising cathode material for the EVs because of its relatively low cost, high discharge potential, acceptable specific capacity, high thermal stability, excellent cycling performance, and low toxicity.³ However, the main drawbacks for the practical use of LiFePO₄ are its low electrical conductivity and poor Li ion transport.⁴

Among various common approaches to overcome the charge-transport limitation of LiFePO₄, such as metal-ion doping into the LiFePO₄ crystalline structure⁵ and LiFePO₄

nanoparticle size minimization or morphology modification,⁶ admixing or coating the LiFePO₄ surface with conductive carbonaceous material has been realized as the most practical and affordable method. Especially, coating the targeted LiFePO₄ with carbon material that contains the heteroatoms (e.g., sulfur, oxygen, nitrogen functional groups), particularly nitrogen-enriched carbon, has recently been considered as the efficient strategy to promote ionic conductivity and support ionic capacity of the targeted LiFePO₄.⁷ For example, nitrogen can induce the conducting behavior, thereby introducing donor states near the Fermi level.⁸ Moreover, polarity attributed from polarization of the nitrogen's lone-pair electrons will support electrode surface wettability and increase

Special Issue: 2018 International Conference of Chemical Engineering & Industrial Biotechnology

Received: July 31, 2018

Revised: October 19, 2018

Accepted: November 29, 2018

Published: November 29, 2018

absorption of the electrolyte on the electrode surface, leading to the reduction of interfacial ionic resistance. Besides, nitrogen has a comparable atomic size with the carbon atom but higher electronegativity; thus, it preferably bonds with the carbon atom and supports lithium-ion insertion. Nitrogen doping can also create defect sites for lithium storage, leading to excellent storage capacity.⁹ Previously, various nitrogen-containing carbon precursors, such as polyacrylonitrile,³ polyaniline,¹⁰ and nitrogen-containing ionic liquid,¹¹ have been reported as the potential carbon precursors for improving ionic conductivity and storage performance of the electrode material for supercapacitors and lithium-ion batteries. However, those precursors are quite expensive and not practical for a large scale production. Currently, melamine-formaldehyde resin has been introduced as one of the widely studied promising nitrogen-containing carbon precursors, according to its composing high nitrogen content, relatively cheap, and low toxicity. Because of the several available amine-reacting functional groups within its molecular structure, melamine monomers and formaldehyde readily polymerize to form a highly 3D branching nitrogen containing carbon network with a high nitrogen content up to 66 atomic %.¹²

Besides the coating material's chemical point of view, the enhanced specific surface area of the electrode material due to its nanoporous structure also plays an essential role for the electrolyte-holding capability and facilitates the interfacial ionic transport and supports its ionic capacity. One of the affordable and scalable techniques to produce this targeted nanoporous structure is electrospinning, which forms a nonwoven structure from interpenetrating nanofibers. In detail, the nanofibers can be generated from the counteraction between surface tension of the spinning solution and the external applied Coulombic force by applying a high power supply on a viscous spinning solution, causing the solution to become charged. Once the electrostatic repulsion overcomes the surface tension of the viscous solution, the solution will be stretched into a cone shape, called a Taylor cone, and form a liquid jet. This liquid jet will be elongated and then dried while being collected to form a nonwoven structure on the collector via the whipping process.^{13,14} Usually, the morphology of the electrospun nanofibers depends on the combination of the electrospinning parameters, i.e., solution viscosity, applied potential, spinning solution feed rate, and the needle-to-collector distance. Moreover, the obtained fibers are very thermally sensitive because of their nanosized diameter.

Therefore, this work we aimed to present the integration idea of employing the melamine-formaldehyde (MF) combining with poly(vinyl alcohol) (PVA) as the carbon precursor for preparing the nitrogen-enriched carbon coating to enhance electrochemical performance of the LiFePO_4 cathode material and fabricating those carbon coated LiFePO_4 cathode composites into the enhanced-surface nanoporous structure by using the practical electrospinning technique. To the best of our knowledge, we are the first who reported the application of melamine-formaldehyde and poly(vinyl alcohol) as the nitrogen-containing carbon coating precursor for the LiFePO_4 cathode material. Here, we reported the effects of electrospinning parameters (e.g., the concentration ratio of PVA as the viscosity adjusting agent to MF, and the ratio of the LiFePO_4 active material to the MF-PVA polymer carbon coating precursor) on the electrospun fiber formation. Subsequently, the influences of the carbonization temperature on the morphology and the retention nitrogen content of the

targeted composite products were investigated. Eventually, the impacts of the obtained porous nanocomposite morphology and the retention of nitrogen functional groups after undergoing various carbonization temperatures on the electrochemical performance of the nitrogen-containing carbon coated LiFePO_4 nanocomposites (MF-PVA/LFP) were analyzed.

2. EXPERIMENTAL SECTION

Materials. All chemicals were used of the analytical grade and used without further purification. Melamine (M), Iron(III) phosphate dihydrate ($\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), and Lithium carbonate (Li_2CO_3) were purchased from Sigma-Aldrich. Poly(vinyl alcohol) (PVA) was obtained from Chem-Supply. The 37% Formaldehyde (F) aqueous solution was obtained from QREC.

Synthesis of LiFePO_4 (LFP) Nanoparticles. LFP was separately synthesized by liquid phase method. Iron(III) phosphate dihydrate ($\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), oxalic acid, and lithium carbonate (Li_2CO_3) were mixed in ethanol (99%) at the mole ratio of 2 ($\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$):2 (oxalic acid):1 (Li_2CO_3). After being stirred for 6 h, the solution was dried on a hot plate overnight at 60 °C. After the solvent was completely removed, the obtained solid was heated to 350 °C and annealed at this temperature for 1 h before calcination at 600 °C for 4 h under an Ar atmosphere.

Preparation of Electrospun Melamine Formaldehyde (MF)-Poly(vinyl alcohol) (PVA)/ LiFePO_4 Nanocomposite Fibers (MF-PVA/LFP). The electrospinning solution was prepared by first mixing melamine and 37 wt % formaldehyde solution at the mole ratio of 1:3. Subsequently, poly(vinyl alcohol) with various concentrations of 6.5, 9.5, and 13.5 wt % relative to the prepared melamine-formaldehyde (MF) solution was added to adjust the viscosity of the MF polymer solution. Furthermore, various concentration ratios of the synthesized LFP particles to the prepared MF-PVA polymer solution (i.e., 40:60, 50:50, and 60:40 wt %) were introduced to the MF-PVA polymer mixture and stirred for 2 h. The electrospinning condition to generate MF-PVA/LFP electrospun nanofibers was setup as the distance between needle and collector of 15 cm, voltage supply of 20 kV, and the various solution feed rates of 2.5, 3.0, and 3.5 mL/h. The as-electrospun MF-PVA/LFP was then annealed at 120 °C for 4 h under an Ar atmosphere, followed by carbonization at different temperatures as 500 and 600 °C. To investigate the influence of the nanoporous structure on the electrochemical efficiency, we also prepared nonporous MF-PVA/LFP composite samples by dispersing the as-synthesized LFP into MF-PVA polymer mixture with the ratio of LFP to MF-PVA as 50:50 wt %, which is the same weight ratio used to generate the electrospun MF-PVA/LFP nanocomposite fibers. After the solvent was removed by slow evaporation without undergoing electrospinning process, the samples were then calcined at 500 and 600 °C. The electrospun MF-PVA/LFP samples carbonized at 500 and 600 °C were designated as Fiber500 and Fiber600, respectively, whereas the corresponding nonporous composite samples carbonized at the same temperatures were designated as Non-fiber500 and Non-fiber600, respectively.

Characterization of MF-PVA/LFP Cathode Composite. The crystalline structure of the synthesized cathode composite materials was characterized by using X-ray powder diffraction (Philips: X'Pert) with Cu K_α radiation = 1.5418 Å. The

microstructure, morphology and elemental composition mapping of the obtained cathode composite products were observed by scanning electron microscope equipped with an energy dispersive spectrometer, SEM-EDS (JEOL JSM-7600F). Their specific surface area was observed by N_2 absorption technique. Surface elemental analysis was investigated by X-ray photoelectron spectroscopy, XPS (Kratos Axis Ultra DLD).

Electrochemical Performance Evaluation. The MF-PVA/LFP composite products were assembled into Swagelok type cells for the electrochemical performance investigation. For the cathode half-cell preparation, the obtained MF-PVA/LFP composite product was mixed with carbon black and polyvinylidene fluoride (PVDF) in a weight ratio of 8:1:1 in *N*-methylpyrrolidone (NMP) solvent. Then, the slurry was casted on an aluminum foil and dried in a vacuum oven at 80 °C for 12 h. The received cathode was assembled into a cell by using the lithium metal as the anode, Celgard film as the separator and 1 mol L⁻¹ LiPF₆ in the mixture of ethylene carbonate (EC), ethylmethyl carbonate (EMC) and dimethyl carbonate (DMC) (1:1:1, v/v) as the electrolyte. The targeted cells were charged and discharged between 2.5 and 4.2 V at different current densities by using Neware BTS-4000 electrochemical test set. The cyclic voltammetry (CV) measurement was performed at the scanning applied potentials ranging from 2.5 to 4.2 V with the scan rate of 0.5 mV.s⁻¹ by using potentiostat/galvanostat (Autolab PGSTAT101).

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Effects of Electrospinning Parameters on the Composite Nanofiber Formation and the Materials Characterization. The LiFePO₄ or LFP was synthesized via precipitation in liquid phase by mixing FePO₄·H₂O, Li₂CO₃ and oxalic acid in ethanol. The crystalline structure of the LFP product was then examined by using X-ray Diffraction Technique (XRD). As seen from Figure 1, the X-ray diffraction

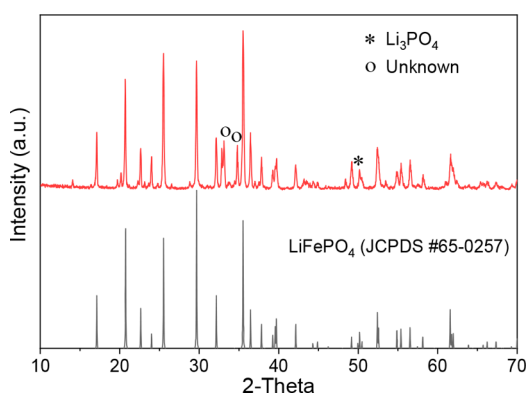


Figure 1. XRD scan of the synthesized LFP product.

patterns of the synthesized sample were well matched with orthorhombic olivine-type structure LiFePO₄ (JCPDS #65-0257). However, the XRD spectrum also exposed some trace amount of secondary phases of Li₃PO₄ that showed its distinguished XRD peak of 2θ around 50°, corresponding to the ordering plain (212) and (022)¹⁵ and the unknown phases showing at 2θ around 33 and 35°, which might have similar pattern to that of NaFePO₄ with a maricite structure, space group *Pmnb*.¹⁶ Under the reductive environment, the Li₃PO₄ is generally formed as a byproduct depending on the

precipitation condition between FePO₄ and Li₂CO₃. However, the Li₃PO₄ tends to diminish at higher pyrolysis temperature. This emerging Li₃PO₄ usually reduces the electrochemical performance of the electrode material because of its insulating characteristic.¹⁷

For the preparation of nitrogen-containing carbon coating material, because of its low intrinsic viscosity, the melamine-formaldehyde (MF) polymer solution requires a certain amount of poly(vinyl alcohol) (PVA) to adjust the solution's viscosity for facilitating the formation of electrospun fibers.¹⁸ Thus, the appropriate concentration of PVA in MF-PVA polymer solution was primarily explored to achieve the sufficient polymer solution viscosity for further electrospinning. Notably, too high concentration of PVA in the polymer mixture can lower the content of the N-containing MF carbon precursor, whereas, too low PVA concentration will not be able to manipulate enough solution viscosity for the electrospun fiber formation. Therefore, three different concentrations (conc.) of PVA (i.e., 6.5, 9.5, and 13.5 wt %) were investigated. It was found that the MF-PVA polymer mixture with the PVA conc. of 6.5 and 13.5 wt %, respectively, were either too dilute or too viscous to form a nanofiber. Only adding 9.5 wt % of PVA could support the uniform fiber formation. Thus, the PVA conc. of 9.5 wt % was selected to further explore the influence of other electrospinning parameters on the morphology of the obtained electrospun nanofibers.

The SEM images of the electrospun MF-PVA nanofibers generated from various solution feed rates of 2.5, 3.0, and 3.5 mL/h, while maintaining the constant applied voltage at 20 kV and needle-to-collector distance at 15 cm was shown in Figure S1. All investigated feed rates provided quite uniform nanofibers with the diameter of 200–300 nm. The applied higher feed rates were likely to promote larger fiber diameter formation and more contact of the generated electrospun fibers. However, to produce uniform electrospun nanofibers with good interfiber separation, it is necessary to apply an appropriate combination of the solution viscosity, solution feed rate, and the applied voltage. Considering the obtained fiber morphology, a feed rate of 3.0 mL/h could generate more uniform electrospun nanofibers and better interfiber separation compared to other investigated feed rates. Hence, a solution feed rate of 3.0 mL/h has been selected for further preparing the nanofiber composite of melamine formaldehyde-poly(vinyl alcohol) (MF-PVA)-coated LiFePO₄ (LFP) active cathode material (MF-PVA/LFP).

Subsequently, the effect of LFP to MF-PVA ratio on the electrospun nanofiber formation was also studied with an intention to prepare the electrospun MF-PVA/LFP nanofiber composite with an evenly LFP distributing within the N-containing MF-PVA carbon-coated precursor. As illustrated in Figure S2, the average diameter of the MF-PVA/LFP nanofiber composite products that were prepared from different LFP to MF-PVA concentration ratio, ranging from 40:60, 50:50 to 60:40 wt % was about 150–200 nm. These MF-PVA/LFP composite nanofibers had a slightly smaller diameter compared to those of previously received bare electrospun MF-PVA polymer nanofibers. The results revealed that increasing amount of LFP active material would decreased the diameter of composite nanofiber. In addition, more LFP addition tended to provide less uniform nanofibers with more phase separation between LFP solid particles and the MF-PVA coating polymer. For example, at high LFP addition of 60 wt % or higher, the separation of LFP agglomerate and the MF-PVA polymer

phase that led to a chunk of polymer droplet and less LFP distribution in the composite nanofiber sample was obvious. Among the proposed LFP to MF-PVA weight ratios, the concentration ratio of 50:50 wt % could generate the most uniform nanofibers with a good interfiber separation. This morphology was expected to eventually promote the enhanced surface area and pore volume of the obtained nanofibrous structure.¹⁹ Thus, for further study in the following sections, the electrospun MF-PVA/LFP composite nanofiber samples were prepared from the LFP to MF-PVA concentration ratio of 50:50 wt % with a solution feed rate of 3.0 mL/h and the applied potential of 20 kV.

The as-spun MF-PVA/LFP nanofibers were then pyrolyzed under different carbonization temperatures of 500 and 600 °C. Figure 2 shows the morphology of the MF-PVA/LFP

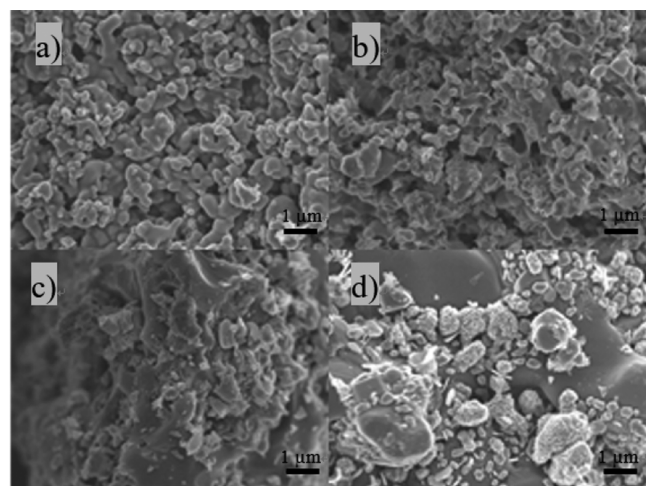


Figure 2. SEM imaging of the top-viewed sponge-like porous MF-PVA/LFP composite products and its correlating nonporous MF-PVA/LFP samples after carbonization at different temperatures: (a) Fiber500, (b) Fiber600, (c) Non-fiber500, and (d) Non-fiber600.

electrospun composite products after carbonization (Fiber500 and Fiber600) comparing to its nonporous composites (Non-fiber500 and Non-fiber600). The SEM images exposed that after carbonization at high temperature (ranging from 500 to 600 °C), the nanofibers dramatically sintered, causing the transformation of nanofibrous structure to a sponge-like porous structure, thereby merging and fusion of polymer nanofibers. In fact, at high temperature above 360 °C, the polymer backbones of PVA started to break down and MF polymer networks decomposed, resulting in melting and restructuring of the polymer nanofibrous structure.^{20,21} Especially, in the case of the polymer nanofibers, their small fiber diameter in the range of hundreds of nanometers would activate their thermal sensitivity and decrease their thermal stability. Hence, increasing carbonization temperature will accelerate the deterioration of nanofibrous structure.

Nevertheless, as reported in Table 1 the results from N_2 adsorption–desorption measurement indicates that the obtained sponge-like porous MF-PVA/LFP composite products still possessed higher specific surface area compared to its correlating nonporous structured composites that were carbonized at the same temperature. This may be because the obtained sponge-like porous structure was produced from fusion of the interconnecting nanofibers that initially formed vast amount of pores generated from the voids between those

Table 1. Comparison of the Material Morphology of the MF-PVA/LFP Composite Products between the Spongelike Porous and the Nonporous Structures

material	BET surface area ($m^2 g^{-1}$)	Langmuir surface area ($m^2 g^{-1}$)	pore volume ($cm^3 g^{-1}$)	pore size (Å)
Fiber500	33.95	50.08	0.0165	21.21
Non-fiber500	26.87	39.80	0.0094	21.01
Fiber600	54.91	84.05	0.0257	25.57
Non-fiber600	36.64	42.52	0.0179	28.19

interpenetrating nanofibers. Therefore, there still remained some morphology of those voids in the material after passing the melting and restructuring process. Somehow, restructuring and melting, or shrinking of the polymer fibrous composite led to even higher specific surface area when increasing carbonization to 600 °C. Comparing to the obtained porous structured composite, the nonporous MF-PVA/LFP composite was prepared by dispersing the LFP cathode material into the MF-PVA coating matrix, then allowing slow solvent evaporation with no addition of any pore formation templates or foaming agents. This could result in a thick polymer coating around the LFP particles and less uniform active material distributing in the MF-PVA polymer matrix. Thus, only a few pores could be formed during the heating process because of the polymer melting and shrinking process at elevated temperature.

The impact of carbonization temperature on the crystalline structure of $LiFePO_4$ of the as-prepared MF-PVA/LFP composite products was further investigated by employing X-ray diffraction technique (XRD). The X-ray diffraction patterns of the porous nanocomposite products prepared from various carbonization temperatures comparing with their nonporous composite sample and the as-synthesized LFP are expressed in Figure 3. Similar to the X-ray diffraction pattern of the bare

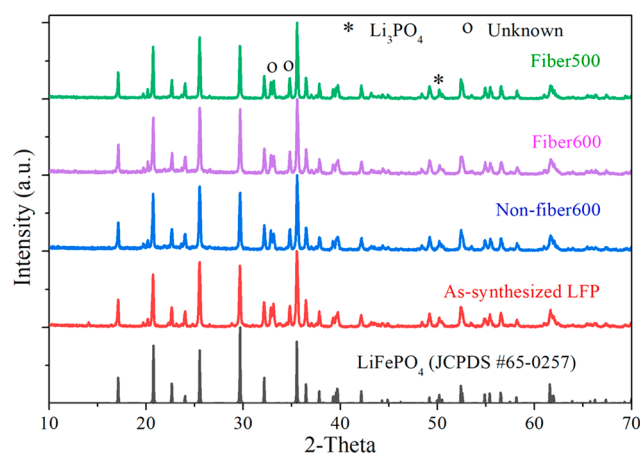


Figure 3. X-ray diffraction patterns of the as-prepared MF-PVA/LFP composite products that were carbonized at different temperatures.

LFP, the XRD patterns of MF-PVA/LFP composite products prepared from both carbonization temperatures, i.e., 500 and 600 °C, confirmed the $LiFePO_4$ with orthorhombic structure as the major phase in the composite products. Nevertheless, undergoing pyrolysis at high temperature under reductive environment with the appearance of carbon source also resulted in the formation of lithium phosphite (Li_3PO_4).²²

The Li_3PO_4 byproducts can restrict the electron transport along the LiFePO_4 particles and decrease charge and discharge capacities of the LiFePO_4 material, regarding to its low conductivity ($1 \times 10^{-13} \text{ S cm}^{-1}$), which is even lower than that of LiFePO_4 ($1 \times 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$).²² In addition, we still observed the unknown phases, which might have patterns similar to that of NaFePO_4 with a maricite structure, space group *Pmnb*.

The X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was used to characterize the nitrogen-containing content and its configuration in the targeted MF-PVA/LFP nanocomposite products. Table 2 demonstrates the elemental analysis based on

Table 2. Elemental Analysis of MF-PVA/LFP Nanocomposite Products Carbonized at Different Temperatures

material	atomic concentration					
	Li 1s + Fe 3 p	Fe	O	N	C	P
Fiber500	36.78	2.73	11.33	2.96	42.63	2.15
Non-fiber500	21.76	3.91	25.02	1.88	44.49	2.94
Fiber600	33.00	2.15	13.54	1.45	44.84	3.43
Non-fiber600	30.95	2.95	19.28	1.16	43.67	1.99

XPS technique of the MF-PVA/LFP nanocomposite obtained from different carbonization temperatures. The nitrogen content remarkably decreased after carbonization compared to that of as-spun nanofiber composite before carbonization. Comparing to the porous composite product received from carbonization at 500 °C, which contained nitrogen moiety of about 3 atomic %, increasing the carbonization temperature to 600 °C could substantially activated the decomposition of N-functional groups, resulting in less remaining nitrogen moiety to about 1.4 atomic %. This was consistent with the prior study that reported the PVA and MF decomposition temperature of about 360 °C.²⁰ Through carbonization process, the containing N-functional group would be transformed and

removed, then the carbon precursor would rearrange into the carbon material. Hence, this caused a decrease in nitrogen content and increase in carbon content when the carbonization temperature is increased. Similarly, in the case of the nonporous composite products, increasing the carbonization temperature from 500 to 600 °C also led to the decrease in their nitrogen content from about 1.9 atomic % to 1.2 atomic %. Notably, besides the applied carbonization temperatures, thermal stability of the existing N-functional groups also depends on their initial configuration within the carbon host. These N-functional groups will determine the final types of nitrogen configurations within the carbon material,²³ such that the nitrogen groups in carbon aromatic rings usually exhibit higher thermal stability than the edged-nitrogen groups. In addition, as mentioned in the previous section for the XRD scan of the composite products, the unknown phase may correspond to the NaFePO_4 . However, on the basis of the results observed by the X-ray photoelectron spectroscopy, there was no Na content detected in all our composite samples. This could be an indication that there was no Na in all the synthesized MF-PVA/LFP composite products. This unknown phase possibly corresponds to the other phases of LiFePO_4 .

As shown in Figure 4, XPS spectra reveal the type of nitrogen-containing carbon functional group on the surface of the composite products based on its binding energy. The complex XPS spectra for N 1s of our porous composite samples, i.e., Fiber500 and Fiber600, could be deconvoluted into three types of nitrogen functional groups as the pyridinic-N (~398 eV), pyrrolic-N (~400 eV) and protonated pyridinic-N (~401 eV).²⁴ However, only pyrrolic-N functional group was observed in the Non-porous500. In case of the Non-porous600, besides pyrrolic-N and pyridinic-N functional groups, the extra imine functional group was also observed. These N-functional groups were corresponding to the remaining nitrogen-substituting moiety in the melamine ring and the nitrogen groups within the carbon material, whose

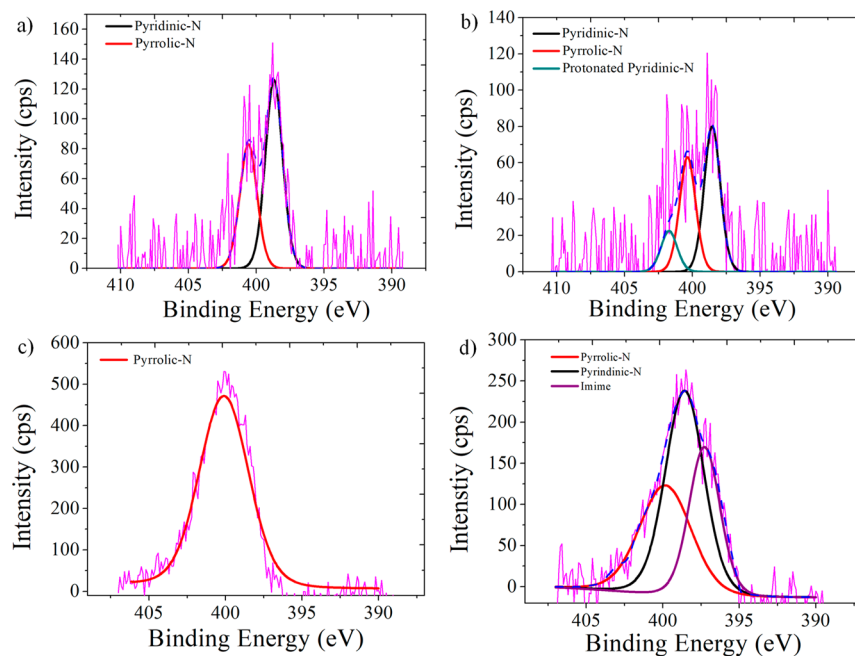


Figure 4. Binding energy of N-functional groups in the composite carbon coating: (a) Fiber500, (b) Fiber600, (c) Non-fiber500, and (d) Non-fiber600.

configuration had been rearranged during the pyrolysis process. The pyridinic-N and protonated pyridinic-N functional groups comprise sp^2 hybridization that could promote the electronic conductivity of the carbon host.²⁵ Especially, the pyridinic-N functional group that locates at the edges or the defect sites of the graphitic carbon is significantly chemically active, according to the low energy barrier for lithium penetration. Moreover, this type of nitrogen configuration can promote lithium-storage capacity by inducing the Li-insertion sites.

3.2. Electrochemical Evaluations. The electrochemical performance of the porous MF-PVA/LFP composite products were evaluated by using cyclic voltammetry (CV) and the galvanostatic charge–discharge cycles ranging from 2.5 to 4.2 V vs Li/Li⁺. Illustrated in Figure 5, the CV scans of our porous

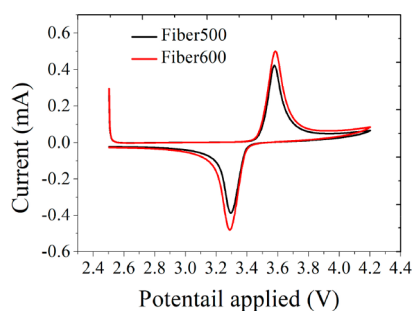


Figure 5. Cyclic voltammetric scans for Fiber 500 and Fiber 600.

MF-PVA/LFP electrodes carbonized at different temperatures disclosed the anodic and cathodic peaks ranging around 3.25–3.7 V vs Li/Li⁺, which agreed well with the reaction potential of Li⁺ intercalation and deintercalation reactions.^{26,27} Their relatively high current density and sharp CV peak profile indicated a high electrochemical activity and reactive Li⁺ intercalation. Their small difference between reduction and oxidation peak potentials reflects the efficient Li⁺ transport and high reversibility with low degree of polarization. However, increasing the carbonization temperature resulted in slightly decrease of the reaction reversibility, corresponding to the wider peak potential difference (ΔV) between the anodic and cathodic peaks. This slightly reduced reversibility may result from the fact that increasing carbonization temperature would accelerate sintering and caused more agglomeration of the LiFePO₄ active material. Such larger size of LiFePO₄ clusters would require more energy that reflected as a higher potential for the Li⁺-insertion and -desertion processes.

Figure 6 demonstrates the preliminary reversible charging–discharging characteristics of the porous structured (Fiber500 and Fiber600) and nonporous structured (non-fiber500 and non-fiber600) MF-PVA/LFP cathode composite prepared from different carbonization temperatures after cycling tested at 0.1C for 10 cycles. All reported capacities were investigated based on the total mass of the loaded MF-PVA/LFP composite within the testing cells. Roughly, the targeted MF-PVA/LFP cathode composite in both morphologies exhibited charge and discharge voltage plateaus at around 3.5 and 3.4 V, respectively. These characteristic steady voltage plateaus correlated with the two-phase nature of Li⁺ extraction and insertion reaction between LiFePO₄ and FePO₄ complexes. They also agreed well with the reaction potential peaks previously observed from the CV measurement. As observed in both porous and nonporous MF-PVA/LFP composite samples,

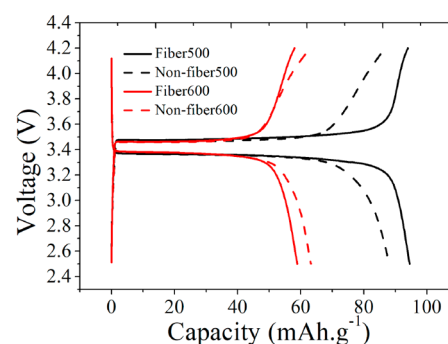


Figure 6. Charging–discharging characteristic of MF-PVA/LFP composite products prepared from different carbonization temperatures tested at the rate of 0.1C.

increasing the heating temperature was likely to reduce the capacity of the targeted cathode material, whereas the specific area tended to increase. Here, the main factors that support storage capability of the targeted MF-PVA/LFP composites may arise from their specific surface area and their containing nitrogen content. Considering with the summarized data in Table 3, it was interesting that even having lower specific

Table 3. Summary of the Surface Morphology and the Nitrogen Content of MF-PVA/LFP Nanocomposite Products Carbonized at Different Temperatures

material	BET surface area (m ² g ^{−1})	pore volume (cm ³ g ^{−1})	nitrogen content (atomic %)
Fiber500	33.95	0.0165	2.96
Non-fiber500	26.87	0.0094	1.88
Fiber600	54.91	0.0257	1.45
Non-fiber600	36.64	0.0179	1.16

surface area the composite samples carbonized at 500 °C for both structures (Fiber500 and Non-fiber500) provided higher charge–discharge capacities than the samples carbonized at 600 °C (Fiber600 and Non-fiber600). In addition, in the case of Fiber600 and Non-fiber600, which hold comparable nitrogen content as 1.45 and 1.16 atomic %, respectively, though the Fiber600 had substantially larger specific surface area than the Non-fiber600 as about 55 and 37 m² g^{−1}, their specific capacities were very close to each other as of 60 mAh g^{−1} for the Fiber600 and 62 mAh g^{−1} for the Non-fiber600. These observations implied the greater impact of nitrogen content and its functional configuration within the samples over their specific surface area on the capacity. The nitrogen moiety may play a key role in supporting Li⁺ transport by promoting ionic charge distribution over the LiFePO₄ bulk surface.

The rate capability and the cycling performance of the obtained porous and nonporous MF-PVA/LFP composite products are shown in Figures 7, 8, and 9. In Figure 7, the charge–discharge capacities were collected at different C-rate. As expected, increasing charge and discharge rates typically resulted in reduction of the composite products' specific capacities. This could be explained by the high charge and discharge rates commonly induce lithium plating to form solid-electrolyte interface (SEI) and significantly activate the cathode crystalline distortion, leading to large mechanical stress and eventually electrode material's mechanical fail-

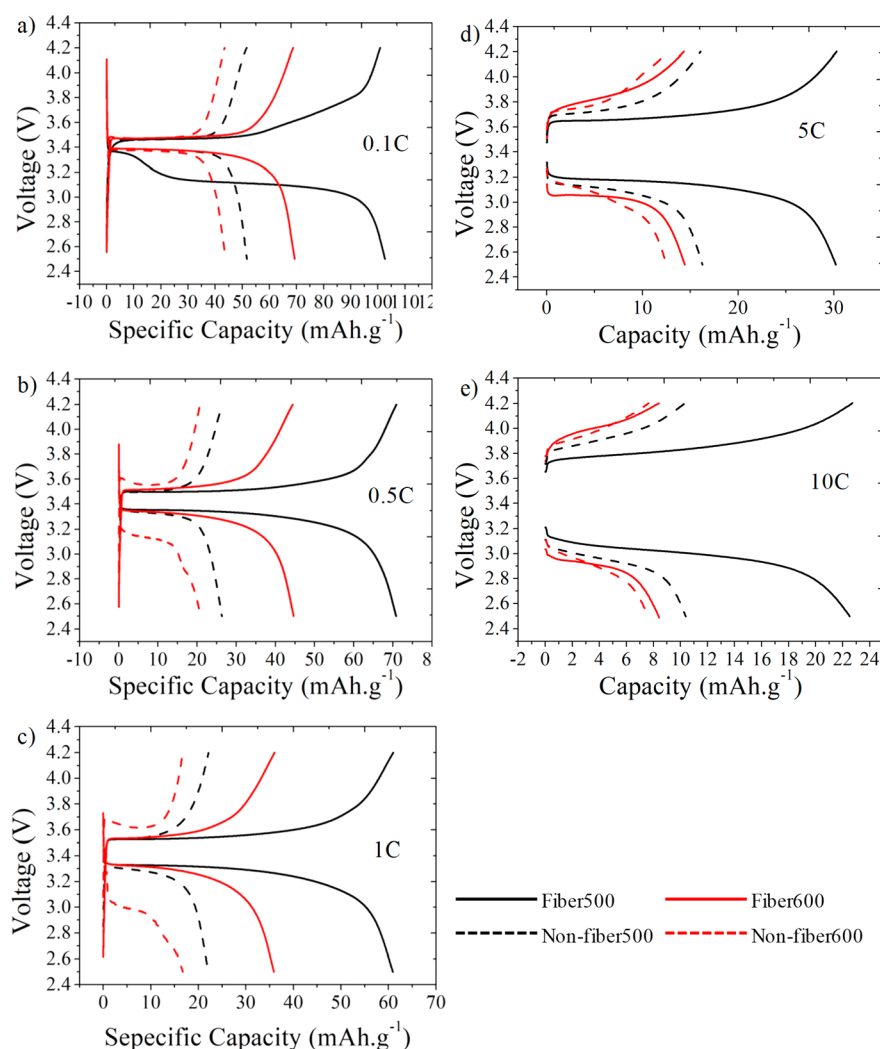


Figure 7. Charging–discharging characteristic of porous and nonporous MF-PVA/LFP composite products collected at different C-rates: (a) 0.1C, (b) 0.5C, (c) 1C, (d) 5C, and (e) 10C.

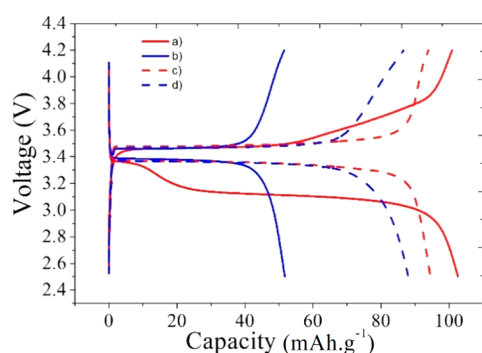


Figure 8. Charging–discharging characteristic at 0.1C of MF-PVA/LFP carbonized at 500 °C: (a, b) Fiber500 and Non-fiber500, respectively, after previous charging–discharging cycles at a higher C-rate. (c, d) Fiber500 and Non-fiber500, respectively, after straight charging–discharging cycles at 0.1C.

ure.^{28–30} As a consequence, it was recommended in previous research studies that for LiFePO_4 to sustain its performance under high current rate, a small active particle size and appropriate carbon-coated material are required.³¹ However, all our specific MF-PVA/LFP composite products for both porous and nonporous structures exhibited high reversibility,

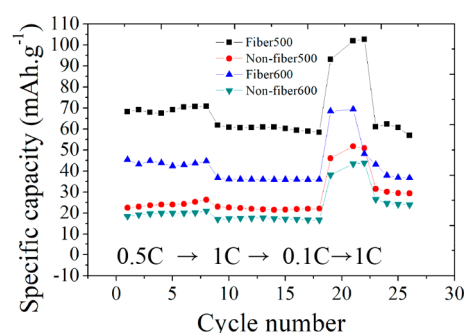


Figure 9. Cycling performance of the porous and nonporous MF-PVA/LFP composite products prepared from various carbonization temperatures.

even at high current density cycling tests. The porous composite products (representing as the bolded-lines) exposed much higher capacities than their corresponding nonporous composite ones (representing as the dashed-lines) for most collected C-rates. The highest charge–discharge capacities of the porous composite products obtained from carbonization at 500 °C (representing as the black bolded-lines) were about 105, 72, 62, 32, and 23 mAh g^{−1} for the charge–discharge rate

of 0.1, 0.5, 1, 5, and 10C, respectively. Their correlated nonporous composite products (representing as the black dashed-lines) delivered much lower charge–discharge capacities, more than twice, compared to the porous composite products prepared at the same carbonization temperature as about 58, 28, 23, 16, and 11 mAh g^{-1} for the charge–discharge rate of 0.1, 0.5, 1, 5, and 10C, respectively. Likewise, the porous composite products prepared from the pyrolysis of 600 °C (representing as the red bolded-lines) expressed higher charge–discharge capacities than their corresponding nonporous composite samples (representing as the red dashed-lines), as of 70, 45, 36, 15, and 9 mAh g^{-1} for the porous composite samples and 45, 20, 17, 12, and 7 mAh g^{-1} for their nonporous composite samples at the charge–discharge rate of 0.1, 0.5, 1, 5, and 10C, respectively. In the region of slow to moderate current density as 0.1, 0.5, and 1C, the superior capacities of the porous MF-PVA/LFP composites over their nonporous composite samples may be attributed from the larger enhanced surface area of the sponge-like porous structure, in conjunct with the great influence from the amount of nitrogen moiety. The porous structure with larger surface area will shorten the Li^+ -transport pathway through the electrode–electrolyte interface. In addition, the resident micropores will provide channels for Li^+ diffusion.³² Meanwhile, the conductive nitrogen functional group will facilitate the Li^+ conduction and improve electrode surface wettability for the electrolyte absorption. However, at high charge–discharge rates of 5 and 10C, it is interesting that the nonporous MF-PVA/LFP composites prepared from the carbonization of 500 °C (Non-fiber500) could deliver higher specific capacity than the porous composite carbonized at 600 °C (Fiber600), even though it has much lower specific surface area. This evidence may support the great impact of the nitrogen functional group within the carbon coating material, when operating at high charge–discharge rate.

Most of the porous MF-PVA/LFP composites seemed to perform better rate capability than the nonporous composite samples. Especially, the Fiber500 with the highest nitrogen content even at high C-rate of 0.5 and 1 C could retain relatively high capacity up to more than 70% of the capacity collected from the low rate of 0.1C. This improved rate performance of the porous composite samples may be assisted by their nitrogen groups and the enhanced surface with the high void volume of their porous structure that impede the mechanical aging process of the cathode material during high charging rate. This evidence was consistent with the observed rate performance reported in Figure 8, where two groups of charging–discharging efficiency of the porous and nonporous composite products were evaluated at the same rate of 0.1C but conducted after passing different cycling history. Figure 8, a, b (the red and blue bolded lines) represents the charging and discharging characteristic at 0.1C of the Fiber500 and Non-fiber500, respectively, after consecutively charged and discharged at 0.5 and 1C for 8 and 10 cycles, respectively. Panels c and d (the red and blue dashed lines) are those reversible capacity characteristics at 0.1C of the same samples after passing straight charging and discharging at 0.1C for 10 cycles. From the experience, it was quite common that charging–discharging performance at low current density for several cycles of the porous composite sample was usually greater than that achieved from higher current density. It is worth mentioning that the porous Fiber500 composite sample that underwent previous several higher current density cycling

tests of 0.5 and 1C (the red bolded curve), when recharged and redischarged at 0.1C could perform a slightly higher capacity than the Fiber500 sample that had been straightly cycling capacity tested at the same rate of 0.1C for several cycles. This was interesting why the porous sample which passed high charge–discharge rate could still perform a little higher capacity compared to the porous that has been run the cycling tests at the low rate of 0.1C for the whole process. Perhaps there might be some intermediate forming during the cycling test at high current density, which was indicated by the multi steps of the voltage plateau of the red bolded curve. Also, somehow the porous composite could maintain mechanical stability when undergoing the high current test. On the contrary, when considering the same situation, after passing several high-current density cycling tests, the nonporous composite, Non-fiber500, (the blue bolded curve) remarkably lost its storage performance. The enhanced rate capability of the porous composite over the nonporous composite one may be assisted by the combination of its existing nitrogen groups and the porous structure that composes high surface area and high void volume. Regarding to the larger surface area, the porous composite would require more charge–discharge cycles compared to the nonporous composite for sufficient electrolyte absorption on the porous electrode surface to attain its stable state.^{33–35} Thus, the observed capacity at an early few testing cycles might not be the expected steady capacities. Further cycling tests would tend to provide a higher capacity until reach the stable state. Moreover, the high porosity structure would be able to hold up more mechanical stress from the crystalline distortion during the Li^+ insertion–desertion process. In the case of nonporous, Non-fiber500 sample, in addition to its lower nitrogen content, its smaller surface and the smaller void volume within the composite structure made it prone to low mechanical aging tolerance and may make it more readily mechanically fail during the intercalation process after several high-rated cycling tests.

Figure 9 demonstrates the cycling performance of the porous and nonporous MF-PVA/LFP samples prepared from various carbonization temperatures. The serial charge–discharge cycles were consecutively performed as the rate of 0.5 $\rightarrow$ 1 $\rightarrow$ 0.1 $\rightarrow$ 1C. Mostly, our targeted N-containing carbon coated LiFePO_4 cathode material could sustain steady discharging capability with great cycle stability. Moreover, the composite products could recover the correlating high capacity achieved at 0.1C after performing a serial charging and discharging processes at higher rate of 0.5 and 1C. The porous MF-PVA/LFP composite samples, such as Fiber500 and Fiber600 could deliver higher discharge capacity comparing to the nonporous composite samples prepared from the same carbonization temperatures for all proposed testing rates. This agreed with the previous observation that the porous nanocomposite products could hold more electrolyte absorption and better tolerate to the mechanical aging according to their higher surface area and greater pore volume, combining with a greater amount of the nitrogen retention. In particular, the greater amount of nitrogen-containing functional group found in the porous composite products would support the storage capability of the targeted cathode composite material that had been tested at high discharge current density. Remarkably, after intervening test at low rate of 0.1C, all our N-doped carbon coated LiFePO_4 composite samples could maintain or even deliver higher specific capacity at 1C relative to those previously collected at the same rate. This promoted

storage capability may be associated with the nitrogen functional group, such as pyridinic-N, within the carbon-coated material that tends to induce lithium-storage sites and support the cycling stability at high current density cycles.^{11,35}

The electrical impedance of the porous MF-PVA/LFP composites obtained from different carbonization temperatures were examined by using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) that was performed in the frequency region of 1–100 000 Hz. As seen from Figure 10, despite having less than

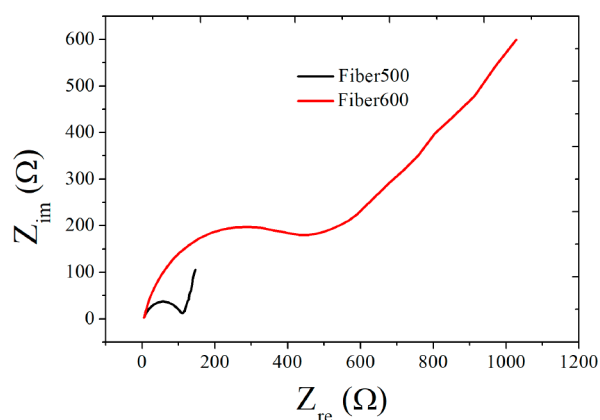


Figure 10. Nyquist plots of the porous samples prepared from different carbonization temperatures

half the specific surface area, the Fiber500 sample exhibited significantly lower charge transfer resistance than the Fiber600 sample. The better ionic transport of Fiber500 possibly resulted from its higher nitrogen content, which was more than twice time of that found in Fiber600. This observation was consistent with the capacity results in the previous section that confirm the influence of the nitrogen functional groups within the carbon coating material on helping ionic charge distribution along the cathode material, reducing electrode/electrolyte interface resistance, and promoting electrode surface wettability. Also, this may be further evidence that supports the greater impact of the existing nitrogen functional group over the specific surface area.

Table 4 illustrates the electrochemical performance of the LiFePO₄/C composite cathodes that were prepared from various polymers, as the carbon precursors, combining with their synthesis method and cost per kilogram. Basically, the

impact of the doping carbon within the cathode composite on the electrochemical performance relies on its coating morphology, graphitic structure, and its electrical/ionic conductive behavior. The thin (on the order of a couple nanometers) and uniform graphitic carbon coating tends to support charge conductivity via a short diffusion length. Meanwhile, the conductive polymers would promote surface charge transport on the LiFePO₄ particles. Hence, several conductive polymers have been extensively employed to promote LiFePO₄'s conductivity, such as polyaniline,³⁷ poly-(3,4-ethylenedioxythiophene),³⁸ polyacrylonitrile,⁴⁰ etc. However, those conductive polymers are very expensive, hence not practical for a large scale production to produce cathode material for lithium ion battery used in electrical vehicles. Compared to other LiFePO₄/C composite cathodes, though the preliminary obtained specific capacity of our composite product is moderate, our proposed nitrogen-containing carbon precursor, such as the melamine-formaldehyde, is quite cheap. This carbon precursor would be promising for mass production. Actually, there is still plenty of room to develop the electrochemical performance of our primer melamine-formaldehyde based LiFePO₄/C composite cathode for a practical use in lithium ion battery for electrical vehicles, such as improving the LiFePO₄ synthesis procedure to achieve high crystallinity of LiFePO₄, exploring strategy or optimizing synthesis condition to sustain the nanofibrous structure to promote the enhanced specific area with high 3D interconnected porosity, etc.

CONCLUSION

In summary, we successfully prepared the porous nitrogen-containing carbon coated LiFePO₄ nanocomposite cathode material (MF-PVA/LFP) with orthorhombic structure by using the low-cost polymer mixture of melamine-formaldehyde and poly(vinyl alcohol) as the nitrogen-enriched carbon coating precursor via electrospin technique, following by carbonization. The appropriate combination of electrospinning parameters provided quite uniform and well interfiber separation electrospun MF-PVA/LFP nanofibers composite with fiber diameter of about 150–200 nm. However, the high carbonization temperature ranging from 500 to 600 °C transformed the as-spun fibrous structure into the sponge-like porous structure. The results from XRD and XPS indicated the formation of Li₃PO₄ secondary phase and the conductive pyridinic-N, pyrrolic-N, and protonated pyridinic-N nitrogen

Table 4. Electrochemical Performance and Synthesis Process of LiFePO₄/C Composite Cathode Material Prepared from Different Polymer Carbon Precursors

carbon precursors	synthesis methods	specific capacity (mAh g ⁻¹)	cost of carbon precursor per kg ^a (USD)
citric acid ³⁶	hydrothermal and wet impregnation	167 (0.1C)	484
polyaniline (PANi) ³⁷	solid state reaction	165 (0.2C)	192 ^b
poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/polystyrenesulfonate (PEDOT/PSS) ³⁸	soft-chemistry method	135 (0.1C)	11360
phenol formaldehyde ³⁹	solid-state reaction	146 (0.1C)	189 ^c
polyacrylonitrile (PAN) ⁴⁰	electrospinning the PAN solution mixed with commercial LFP	140 (0.1C)	3330
polyethylene glycol (PEG) ⁴¹	rheological phase reaction	146 (0.1C)	46200
polypyrrole (PPy) ⁴²	solvothermal reaction	145 (0.2C)	664 ^d
melamine-formaldehyde/polyvinyl alcohol (MF/PVA)(this study)	electrospinning the MF/PVA solution mixed with the LFP synthesized by solvothermal reaction	105 (0.1C)	68

^aCost was based on the price from Sigma-Aldrich. ^bCost was based on the price of aniline monomer. ^cCost was based on the price of hydroxyl benzene monomer. ^dCost was based on the price of pyrrole monomer.

functional groups within the carbon coating material, respectively. The electrochemical performance of our as-obtained porous MF-PVA/LFP cathode composite products comparing with the corresponding nonporous composite samples prepared at the same carbonization temperature were analyzed to investigate the impact of porous morphology and the nitrogen content within the carbon coating material. The electrochemical measurement revealed that the superior rate performance of the porous MF-PVA/LFP composites over their corresponding nonporous composite samples would arise from the combination of their enhanced specific surface area with greater total pore volume and the higher content of existing conductive nitrogen functional groups. These two key factors could also support excellent cycling performance at high current density. In particular, the results also implied the greater impact of the nitrogen content over the impact of surface morphology on the electrochemical performance of our specific cathode composite material. Nevertheless, the highest obtained preliminary discharging capacity of our cathode composite products was relatively low as 105 mAh g⁻¹ at the current density of 0.1C. Actually, the essence of this study is to inform the great impact of the integration between the nitrogen functional groups within our conductive carbon coating material prepared from the combination of affordable polymers as melamine-formaldehyde and poly(vinyl alcohol), and the nanoporous structure formed by employing electrospin technique, on the electrochemical performance of the LiFePO₄ cathode composite product. These interesting aspects could make the proposed porous nitrogen-enriched carbon-coated LiFePO₄ (MF-PVA/LFP) composite function as a potential cathode material for high-performance lithium-ion batteries if their initial fibrous structure can be sustained after carbonization to promote enhanced surface area and high porosity. In addition, its electrochemical performance may be excelled if a more effective synthesis method to provide better LiFePO₄ crystallinity can be achieved.

■ ASSOCIATED CONTENT

■ Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.iecr.8b03599.

MF-PVA electrospun fibers prepared from 9.5 wt % PVA with the applied potential of 20 kV and at the different solution feed rates; SEM images of the electrospun MF-PVA/LFP nanofiber composite prepared from different concentration ratios of LFP to MF-PVA/LFP (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: fengsrro@ku.ac.th.

ORCID

Supacharee Roddech: 0000-0001-7675-9804

Author Contributions

The manuscript was written through contributions of all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank the Kasetsart University Research and Development Institute (KURDI) (Grant 56.59) and The Thailand Research Fund (TRF) (grant TRG5780270) for the financial support during this project. We are also grateful for the equipment and academic facility by the department of Chemical Engineering, Kasetsart University and Thailand Advanced Institute of Science and Technology (TAIST). We also thank Associate Professor Paisan Kongkachuichay and Associate Professor Metta Chareonpanich for their kind suggestion along this project.

■ ABBREVIATIONS

MF, melamine-formaldehyde resin;; PVA, poly(vinyl alcohol); LFP, lithium iron phosphate (LiFePO₄); MF-PVA/LFP, the nitrogen-containing melamine-formaldehyde poly(vinyl alcohol) carbon coated LiFePO₄ nanocomposite cathode material.

■ REFERENCES

- (1) Opitz, A.; Badami, P.; Shen, L.; Vignarooban, K.; Kannan, A. M. Can Li-Ion batteries be the panacea for automotive applications? *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2017**, *68*, 685–692.
- (2) Lu, L.; Han, X.; Li, J.; Hua, J.; Ouyang, M. A review on the key issues for lithium-ion battery management in electric vehicles. *J. Power Sources* **2013**, *226*, 272–288.
- (3) Toprakci, O.; Ji, L.; Lin, Z.; Toprakci, H. A. K.; Zhang, X. Fabrication and electrochemical characteristics of electrospun LiFePO₄/carbon composite fibers for lithium-ion batteries. *J. Power Sources* **2011**, *196* (18), 7692–7699.
- (4) Sarkar, S.; Mitra, S. Carbon Coated Submicron sized-LiFePO₄: Improved High Rate Performance Lithium Battery Cathode. *Energy Procedia* **2014**, *54*, 718–724.
- (5) Gao, L.; Xu, Z.; Zhang, S. The co-doping effects of Zr and Co on structure and electrochemical properties of LiFePO₄ cathode materials. *J. Alloys Compd.* **2018**, *739*, 529–535.
- (6) Chen, Q.; Qiao, X.; Peng, C.; Zhang, T.; Wang, Y.; Wang, X. Electrochemical performance of electrospun LiFePO₄/C submicro-fibers composite cathode material for lithium ion batteries. *Electrochim. Acta* **2012**, *78*, 40–48.
- (7) Liu, T.; Cao, F.; Ren, L.; Li, X.; Sun, S.; Sun, X.; Zang, Z.; Niu, Q.; Wu, J. A theoretical study of different carbon coatings effect on the depolarization effect and electrochemical performance of LiFePO₄ cathode. *J. Electroanal. Chem.* **2017**, *807*, 52–58.
- (8) Terrones, M.; Jorio, A.; Endo, M.; Rao, A. M.; Kim, Y. A.; Hayashi, T.; Terrones, H.; Charlier, J. C.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. New direction in nanotube science. *Mater. Today* **2004**, *7* (10), 30–45.
- (9) Zhang, B.; Yu, Y.; Xu, Z.-L.; Abouali, S.; Akbari, M.; He, Y.-B.; Kang, F.; Kim, J. K. Correlation Between Atomic Structure and Electrochemical Performance of Anodes Made from Electrospun Carbon Nanofiber Films. *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4* (7), 1301448.
- (10) Wang, Y.; Wang, Y.; Hosono, E.; Wang, K.; Zhou, H. The Design of a LiFePO₄/Carbon Nanocomposite With a Core–Shell Structure and Its Synthesis by an In Situ Polymerization Restriction Method. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47* (39), 7461–7465.
- (11) Zhang, B.; Yuan, X.-b.; Li, H.; Wang, X.-w.; Zhang, J.-f.; Chen, H.-z.; Zheng, J.-c. Nitrogen-doped-carbon coated lithium iron phosphate cathode material with high performance for lithium-ion batteries. *J. Alloys Compd.* **2015**, *627*, 13–19.
- (12) Shen, W.; Fan, W. Nitrogen-containing porous carbons: Synthesis and application. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1* (4), 999–1013.
- (13) Doshi, J.; Reneker, D. H. Electrospinning process and applications of electrospun fibers. *J. Electrostat.* **1995**, *35* (2), 151–160.
- (14) Bhardwaj, N.; Kundu, S. C. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnol. Adv.* **2010**, *28* (3), 325–347.
- (15) Ayu, N. I. P.; Kartini, E.; Prayogi, L. D.; Faisal, M.; Supardi. Crystal structure analysis of Li₃PO₄ powder prepared by wet

chemical reaction and solid-state reaction by using X-ray diffraction (XRD). *Ionics* **2016**, 22 (7), 1051–1057.

(16) Zaghib, K.; Trottier, J.; Hovington, P.; Brochu, F.; Guerfi, A.; Mauger, A.; Julien, C. M. Characterization of Na-based phosphate as electrode materials for electrochemical cells. *J. Power Sources* **2011**, 196 (22), 9612–9617.

(17) Hu, C.; Yi, H.; Fang, H.; Yang, B.; Yao, Y.; Ma, W.; Dai, Y. Suppressing Li₃PO₄ impurity formation in LiFePO₄/Fe₂P by a nonstoichiometry synthesis and its effect on electrochemical properties. *Mater. Lett.* **2011**, 65 (9), 1323–1326.

(18) Wang, Q.; Yu, Y.; Ma, J.; Zhang, N.; Zhang, J.; Liu, Z.; Cui, G. Electrospun melamine resin-based multifunctional nonwoven membrane for lithium ion batteries at the elevated temperatures. *J. Power Sources* **2016**, 327, 196–203.

(19) Huang, Z.-M.; Zhang, Y. Z.; Kotaki, M.; Ramakrishna, S. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.* **2003**, 63 (15), 2223–2253.

(20) Es-saheb, M.; Elzatahry, A. Post-Heat Treatment and Mechanical Assessment of Polyvinyl Alcohol Nanofiber Sheet Fabricated by Electrospinning Technique. *Int. J. Polym. Sci.* **2014**, 2014, 6.

(21) Xiong, C.; Li, X.; Hou, T.; Yang, B. Stability and spinnability of modified melamine–formaldehyde resin solution for centrifugal spinning. *J. Appl. Polym. Sci.* **2018**, 135 (14), 46072.

(22) Rho, Y.-H.; Nazar, L. F.; Perry, L.; Ryan, D. Surface Chemistry of LiFePO₄ Studied by Mössbauer and X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Its Effect on Electrochemical Properties. *J. Electrochem. Soc.* **2007**, 154 (4), A283–A289.

(23) Stańczyk, K.; Dziembaj, R.; Piwowarska, Z.; Witkowski, S. Transformation of nitrogen structures in carbonization of model compounds determined by XPS. *Carbon* **1995**, 33 (10), 1383–1392.

(24) Jansen, R. J. J.; van Bakkum, H. XPS of nitrogen-containing functional groups on activated carbon. *Carbon* **1995**, 33 (8), 1021–1027.

(25) Ayala, P.; Arenal, R.; Rummeli, M.; Rubio, A.; Pichler, T. The doping of carbon nanotubes with nitrogen and their potential applications. *Carbon* **2010**, 48 (3), 575–586.

(26) Park, C. K.; Park, S. B.; Shin, H. C.; Cho, W. L.; Jang, H. Li Ion Diffusivity and Rate Performance of the LiFePO₄ Modified by Cr Doping. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2011**, 32, 191.

(27) Kumar, A.; Thomas, R.; Karan, N. K.; Saavedra-Arias, J. J.; Singh, M. K.; Majumder, S. B.; Tomar, M. S.; Katiyar, a. R. S. Structural and Electrochemical Characterization of Pure LiFePO₄ and Nanocomposite C-LiFePO₄ Cathodes for Lithium Ion Rechargeable Batteries. *J. Nanotechnol.* **2009**, 2009, 1.

(28) Lin, C.; Tang, A.; Mu, H.; Wang, W.; Wang, C. Aging Mechanisms of Electrode Materials in Lithium-Ion Batteries for Electric Vehicles. *J. Chem.* **2015**, 2015, 11.

(29) Bucci, G.; Swamy, T.; Bishop, S.; Sheldon, B. W.; Chiang, Y.-M.; Carter, W. C. The Effect of Stress on Battery-Electrode Capacity. *J. Electrochem. Soc.* **2017**, 164 (4), A645–A654.

(30) Li, D. Aging mechanisms of Li-ion batteries: seen from an experimental and simulation point of view. *PhD Thesis*; Eindhoven University of Technology: Eindhoven, The Netherlands, 2017.

(31) Zhang, W.-J. Structure and performance of LiFePO₄ cathode materials: A review. *J. Power Sources* **2011**, 196 (6), 2962–2970.

(32) Lu, C.-Z.; Fey, G. T.-K.; Kao, H.-M. Study of LiFePO₄ cathode materials coated with high surface area carbon. *J. Power Sources* **2009**, 189 (1), 155–162.

(33) Lee, S.-B.; Cho, S.-H.; Aravindan, V.; Kim, H.-S.; Lee, Y.-S. Improved Cycle Performance of Sulfur-Doped LiFePO₄ Material at High Temperatures. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2009**, 30 (10), 2223–2226.

(34) Guerfi, A.; Duchesne, S.; Kobayashi, Y.; Vijh, A.; Zaghib, K. LiFePO₄ and graphite electrodes with ionic liquids based on bis(fluorosulfonyl)imide (FSI)— for Li-ion batteries. *J. Power Sources* **2008**, 175 (2), 866–873.

(35) Nan, D.; Huang, Z.-H.; Lv, R.; Yang, L.; Wang, J.-G.; Shen, W.; Lin, Y.; Yu, X.; Ye, L.; Sun, H.; Kang, F. Nitrogen-enriched electrospun porous carbon nanofiber networks as high-performance free-standing electrode materials. *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2 (46), 19678–19684.

(36) Talebi-Esfandarani, M.; Savadogo, O. Improvement of electrochemical and electrical properties of LiFePO₄ coated with citric acid. *Rare Met.* **2016**, 35 (4), 303–308.

(37) Chen, W.-M.; Qie, L.; Yuan, L.-X.; Xia, S.-A.; Hu, X.-L.; Zhang, W.-X.; Huang, Y.-H. Insight into the improvement of rate capability and cyclability in LiFePO₄/polyaniline composite cathode. *Electrochim. Acta* **2011**, 56 (6), 2689–2695.

(38) Vicente, N.; Haro, M.; Cíntora-Juárez, D.; Pérez-Vicente, C.; Tirado, J. L.; Ahmad, S.; Garcia-Belmonte, G. LiFePO₄ particle conductive composite strategies for improving cathode rate capability. *Electrochim. Acta* **2015**, 163, 323–329.

(39) Yang, G.; Zhang, X.; Liu, J.; He, X.; Wang, J.; Xie, H.; Wang, R. Synthesis of LiFePO₄/polyacenes using iron oxyhydroxide as an iron source. *J. Power Sources* **2010**, 195 (4), 1211–1215.

(40) Lee, S.-H.; Jung, M.-J.; Ji, L.; Kyou-Yoon, S.; Young-Seak, L. Preparation and characterization of electrospun LiFePO₄/carbon complex improving rate performance at high C-rate. *Res. Chem. Intermed.* **2010**, 36 (6-7), 591–602.

(41) Zhong, S.; Chen, W.; Wu, L.; Liu, J. A PEG-assisted rheological phase reaction synthesis of 5LiFePO₄-Li₃V₂(PO₄)₃/C as cathode material for lithium ion cells. *Ionics* **2012**, 18 (5), 523–527.

(42) Fedorková, A.; Oriňáková, R.; Oriňák, A.; Kupková, M.; Wiemhöfer, H. D.; Audinot, J. N.; Guillot, J. Electrochemical and XPS study of LiFePO₄ cathode nanocomposite with PPy/PEG conductive network. *Solid State Sci.* **2012**, 14 (8), 1238–1243.

One-Pot Synthesis of LiFePO_4 Nano-Particles Dispersed in N-Containing Melamine-Formaldehyde Carbon Matrix as the Cathode Materials for Large Scale Lithium Ion Batteries

Supacharee Roddecha^{1,a*}, Kantawich Jittmonkong^{1,b}
and Malinee Sriariyana^{2,c}

¹Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kasetsart University, Bangkok 10900, Thailand

²Mechanical and Process Engineering, Thai-German Graduate School of Engineering, King Mongkut's University of Technology, North Bangkok, Bangkok 10800, Thailand

^{a,*}fengsro@ku.ac.th, ^bkantawich.j@gmail.com, ^cmalinee.s.cpe@tggs-bangkok.org

Keywords: Cathode material, Lithium iron phosphate, Nitrogen-containing carbon material, Melamine-formaldehyde carbon precursor.

Abstract. LiFePO_4 is considered as the promising cathode material for a large-scale Li batteries used in electrical vehicles (EVs). However, a practical use of LiFePO_4 cathode is limited by its low ionic conductivity, resulting in low battery's power performance. This work, a facile and practical method to promote ionic conductivity and capacity of LiFePO_4 was developed by dispersing LiFePO_4 nanoparticles into a porous nitrogen-riched carbon matrix by employing one-pot synthesis approach. The N-containing carbon porous matrix was prepared by utilizing melamine-formaldehyde (MF) resin as the N-containing carbon precursor and Pluronic F127 as the porous template. The pseudo capacitive effect attributed from lone-pair electrons into melamine functional group was expected to support Li ion transport. After carbonization at 600 °C, uniform LiFePO_4 nanocomposite clusters with an average size of about 50-300 nm were obtained. The influence of the molar ratio between pluronic F127 and melamine-formaldehyde (i.e. F127:MF molar ratio as 0:1, 0.03:1, 0.3:1) on the LiFePO_4 nanocomposite's morphology and crystalline structure was investigated by using scanning electron microscope and X-ray diffraction technique. The results show that increasing F127 concentrations support more porous structure formation, leading to a higher surface area but does not affect the LiFePO_4 nanocrystalline structure. According to the highest surface area, the N-doped carbon coated LiFePO_4 composite product obtained from the molar ratio of F127:MF as 0.3:1 exhibited highest discharging specific capacity of 158.1 mAh g⁻¹, at a rate of 0.1 C and also shows high cycle stability.

Introduction

Nowadays, electric vehicles (EVs) and hybrid electrical vehicles (HEVs) draw considerable attention due to the pressure from expensive oil price and environmental issue. The operation of such vehicles requires high-performance energy storage devices with both high energy and power densities. Though, lithium ion batteries (LIBs) are currently realized as a state-of-the-art technology providing high energy density, they usually exhibit low power density due to the kinetic complexity of electrochemical reactions among electrode materials, especially cathode materials. For high power performance LIBs, the electrode materials must possess high ionic and electronic conductivity [1].

Lithium iron phosphate (LiFePO_4), with its olivine structure, has attracted extensive interest as the potential cathode material for large scale LIBs due to its affordable production cost with relatively high theoretical capacity (170 mAh g⁻¹), quite high operating voltage (3.4 versus Li/Li^+), high stability, and environmental benignity [2-4]. However, the major challenge for a practical use of LiFePO_4 in EVs and HEVs is its inherently poor electronic conductivity (10^{-8} - 10^{-10} S cm⁻¹) and slow lithium-ion diffusion (10^{-14} - 10^{-16} cm² s⁻¹) [5].

Among several methods applied to improve the charge transport capability, such as doping metal atoms to the crystalline LiFePO_4 [6], decreasing the particle size with controlling particle morphology to minimize the ionic diffusion length [7], Surface coating with electronically conductive materials, such as carbon, graphene and TiO_2 , are regarded as the most practical and affordable method to promote electronic conductivity. [8-9]. Moreover, it also limits the obtained product's size by obstructing the particle growth. Recently, many studies have been reported the improved electronic conductivity and surface wettability of LiFePO_4 cathode material by coating with nitrogen-doped carbon whose available lone pair electrons from the nitrogen functional groups can attribute pseudo-capacitive effect to support ionic transport and capacity. Yoon et al. [10] and Zhang et al. [11] found that their synthesized LiFePO_4 composites coated with ionic liquid as the N-containing carbon source via hydrothermal process could promote ionic conductivity. This results in good capacity retention and high rate capability. With similar trend, Han et al. [12] also explored that the LiFePO_4 composite with N-doped carbon prepared from polydopamine exhibited high discharge capacity, good rate capability and stable cycling performance compared to the bare pristine LiFePO_4 . Although those nitrogen-doped carbon coating could significantly enhance the conductivity and support higher power performance, such N-containing carbon precursors, as ionic liquids or polydopamine are very expensive and not practical for using in large scale.

Presently, N-containing phenolic formaldehyde polymers are realized as the promising carbon precursors for electrochemical electrodes [13-14]. The most common one is melamine-formaldehyde resin that is synthesized from the polycondensation reaction between melamine monomer and formaldehyde linkage [15]. The melamine molecule itself contains nitrogen content up to 66 mol atom%. Due to several available reacting functional groups in the melamine molecules, the resulting polymers exhibit a highly three-dimensional branching network structure. Essentially, melamine-formaldehyde resin possesses various advantages, including low cost, high electrochemical performance, high density, high thermal stability, high tolerance to both polar and non-polar solvent, and environmental benignity. Lately, it has been considered as a novel N-containing carbon precursor to enhance electrical capacity and conductivity of supercapacitor electrodes and lithium battery anode [16-19]. Shen et al. studied the performance of supercapacitor electrodes made from pyrolyzed melamine-formaldehyde carbon-precursor and observed a substantial increased specific capacity as high as 210 F.g^{-1} [18]. Similar to Shen's work, Liu et al. [19] prepared the lithium battery anode from carbonized melamine-formaldehyde carbon precursor and observed a high discharge capacity up to 917 mAhg^{-1} , with improved cycle life. Even after 20 cycles, Coulombic efficiency was still over 90% and reversible capacity reached 125 mAhg^{-1} . This is uncommon for a polymeric carbon. Despite melamine-formaldehyde resin has been widely studied as an advanced carbon precursor for supercapacitor electrodes and lithium battery anode, this unique nitrogen containing carbon precursor has not been much applied in lithium battery cathode materials.

Besides the selection of carbon precursor surface coating material, manipulation of cathode material morphology is also the key essence to support Li^+ diffusion. For example, the high porosity, porous electrode material can promote ionic conductivity via the enhanced electrode-electrolyte interface. In addition, the porous structure can act as a well, holding more electrolyte and facilitating higher electrical capacity. The most common approach to prepare a porous structure is the templating method. One of the practical methods is to utilize the self-organization of block copolymer that will generate the ordered porous structure after the removal of block copolymer template. Sun et al. [21] reported the practical one-pot synthesis of the composite electrode material by using pluronic F127 triblock copolymer as a mesoporous template. After removing template, there remains the ordered porous structure replicating the template. The targeted mesoporous composite has high surface area and well defined pores sizes.

Herein, we applied the integration of benefit from using nitrogen-containing carbon coating prepared from melamine-formaldehyde and employing block copolymer template to generate a

porous carbon coating matrix. The practical one-pot synthesis was employed to prepare the composite of LiFePO_4 nanoparticles dispersed in the high porosity melamine formaldehyde resin nitrogen-doped carbon matrix by using pluronic F127 as a template. The research focus is to investigate the influence of the pluronic F127 template concentrations on the LiFePO_4 composite material morphology and its correlation with the electrochemical performance.

Experimental Chemicals

Melamine, Pluronic F127 ($\text{EO}_{106}\text{PO}_{70}\text{EO}_{106}$), iron (III) phosphate tetra hydrate ($\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) and oxalic acid were purchased from Sigma-Aldrich. Formaldehyde solution min 37% was purchased from QR&C. Lithium carbonate was purchased from Alfa Aesar. All chemicals were used as received without any further purification.

Synthesis of LiFePO_4 nanoparticles dispersed in Melamine-Formaldehyde porous matrix.

Based on one-pot synthesis approach, Pluronic F127, melamine (M) and formaldehyde were mixed together in DI water and stirred for 1 h at 70 °C. The molar concentration ratio of F127 to melamine was varied as 0:1, 0.03:1, 0.3:1. Subsequently, the stoichiometric mixture of $\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Li_2CO_3 and oxalic acid were added to the reaction mixture and further stirred for 2 h. The yellowish-green solution mixture was slowly evaporated at room temperature for about one day, or until all water is completely gone, and then dried in vacuum oven at 80 °C for 12 h. The obtained dried composite product was heated at 350 °C with a heating rate of 3 °C.min⁻¹ for 4 h under Ar atmosphere by using a tube furnace to remove the F127 porous template. Then, the obtained template-free composites were further carbonized at 600 °C for 4 h at a heating rate of 3 °C.min⁻¹ to obtain the LFP/CN composite product. The LFP/CN composite samples prepared from different concentration ratio of F127 to melamine (M) were labeled as LFP/CN-0F, LFP/CN-0.03F, LFP/CN-0.3F, corresponding to the F127:M molar ratio of 0:1, 0.03:1, 0.3:1, respectively.

Characterization

The crystalline structure of the synthesized cathode composite materials was characterized by using X-ray powder diffraction (Philips: X'Pert). The morphology and elemental composition of the obtained cathode composite products were observed using scanning electron microscope equipped with an energy dispersive spectrometer (JEOL JSM-7600F). Surface chemical were investigated by X-ray photoelectron spectroscopy (Kratos Axis Ultra DLD).

The electrochemical characterization of the LiFePO_4 composite products were investigated using Swagelok-type cell. The cathode was prepared by mixing the synthesized LiFePO_4 active material, carbon black and polyvinylidene fluoride (PVDF) in a weight ratio of 8:1:1 in NMP. The slurry was casted on an aluminium foil and dried in vacuum oven at 80 °C for 12 h. The cells were assembled by using the lithium metal as anode, Celgard film as the separator and 1 mol.L⁻¹ LiPF_6 in the mixture of EC, EMC and DMC (1:1:1, v/v) as the electrolyte. The targeted cells were charged and discharged between 2.5 and 4.2 V at different current densities by using Neware BTS-4000 electrochemical test instrument. The cyclic voltammetry measurement using Autolab PGSTAT101 was performed at the scan rate of 0.5 mV s⁻¹ over potentials ranging from 2.5 to 4.2 V.

Results and Discussion

The XRD spectra of all synthesized LFP/CN are shown in Fig. 1. The diffraction peaks can be well matched with orthorhombic olivine-type structure LiFePO_4 (JCPDS #40-1499). However, the XRD spectrums indicate some secondary phase of Fe_2O_3 and Li_2O_2 (their important X-ray diffraction peaks are specified by circle and triangular symbol). In particular, various concentrations ratio of F127 to melamine do not affect either crystalline structure or crystal size of the obtained LiFePO_4 particles.

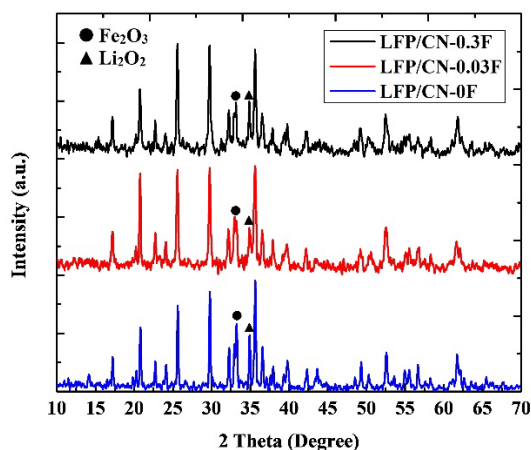


Fig. 1. The XRD spectra of the synthesized LFP/CN.

Fig. 2 illustrates the SEM images of the synthesized LFP/CN samples before and after carbonization. Fig. 2a-2c represent the composite LiFePO_4 cathode material with varied concentration of F127 to melamine before carbonization, while Fig. 2d-2f correspond to the LiFePO_4 composite after carbonization. Before carbonization, it is obviously seen that the LiFePO_4 particles agglomerate and are coated with chunks of F127 copolymer. After carbonization, most of F127 template is removed, then generating more porous structure. Increasing F127 concentration tends to generate higher porosity. The particle size of the LFP/CN composite was in the range of about 50-300 nm. More porosity forming from the agglomeration of smaller sized LiFePO_4 particles will shorten Li^+ diffusion path and increase the contact area between electrolyte and electrode material.

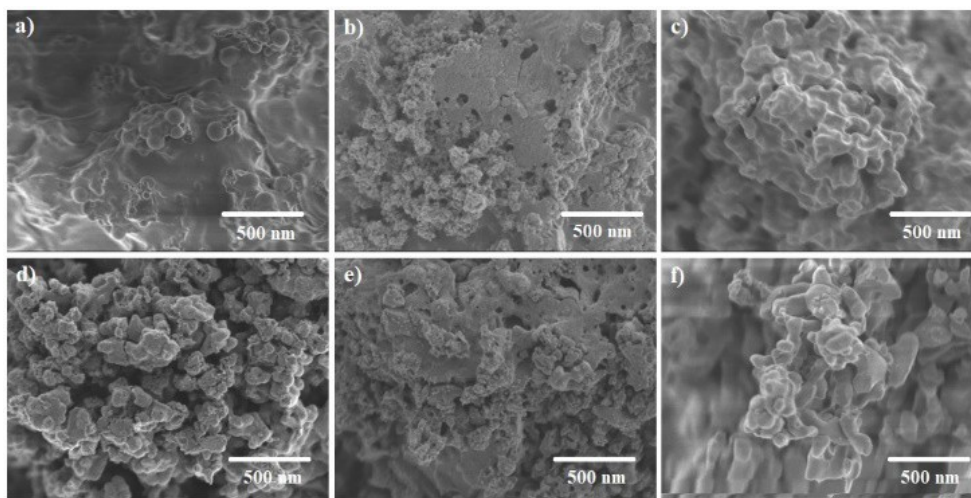


Fig. 2. The SEM images of the synthesized LFP/CN, before carbonization: (a) LFP/CN-0.3F, (b) LFP/CN-0.03F, (c) LFP/CN-0F and after carbonization: (d) LFP/CN-0.3F, (e) LFP/CN-0.03F, (f) LFP/CN-0F.

The EDS mapping images of Fe, O, P, C, and N elements are shown in Fig. 3. It reveals the uniform distributions of Fe, P and O into the synthesized composite cathode matrix. Furthermore, the presence of dispersed C and N elements confirm the homogeneous dispersion of N-containing carbon layer in the cathode composites. However, the nitrogen content dramatically decreases after carbonization.

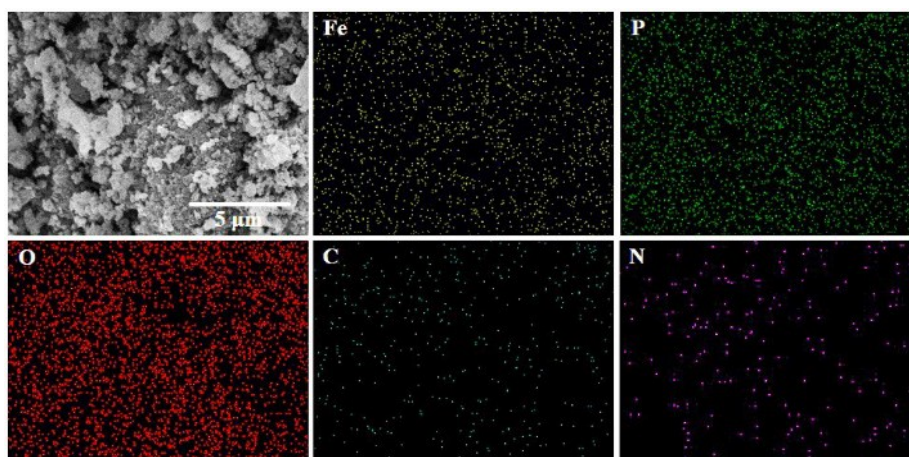


Fig. 3. EDS mapping images of LFP/CN-0.3F.

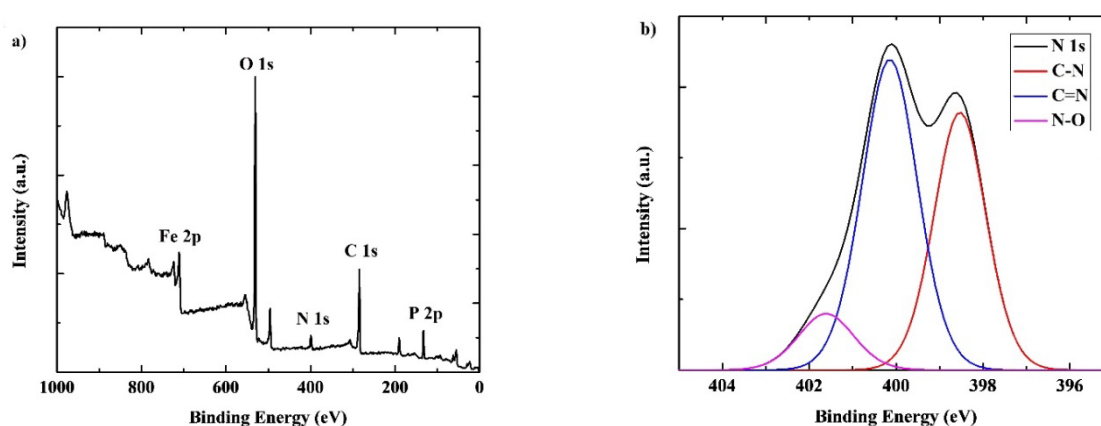
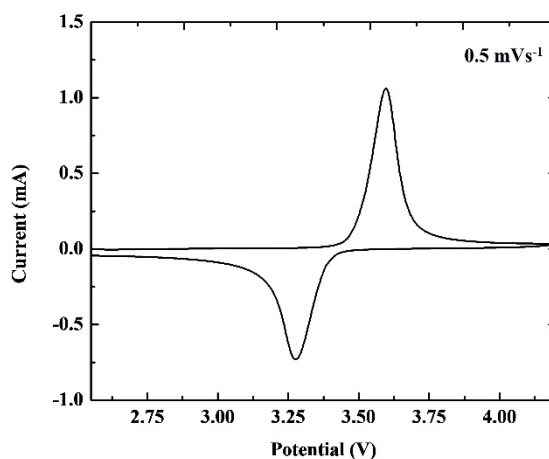


Fig. 4. The XPS spectra of: (a) the synthesized LFP/CN, (b) N 1s.

XPS is an effective technique for determining surface elemental composition of a material. Fig. 4a shows the XPS spectra of the synthesized LFP/CN that reveals the nitrogen moiety (N 1s) on the surface of cathode composite product at the peak spectrum around 400 eV. As can be seen in Fig. 4b, three N 1s XPS peaks at 398.5, 400.2 and 401.6 eV correspond to the C-N, C=N and N-O bonds respectively. These three bonding functional groups related to the conducting nitrogen functional groups as pyridinic, pyridinic-N-oxide, and quaternary nitrogen, respectively. These kinds of nitrogen functional groups can impact the specific capacity and improve electron transfer at high current loadings due to the positive charge. The positive surface will promote hydrophilicity and wettability of carbon material product.

Fig. 5. The CV scan of LFP/CN-0.3F at a scan rate of 0.5 mVs⁻¹ in the potential range of 2.5–4.2 V (vs. Li⁺/Li).

Cyclic voltammetry (CV) was used to monitor the intercalation/deintercalation kinetics of Li^+ ion. Fig. 5 shows the CV profile of LFP/CN-0.3F at a scan rate of 0.5 mV s^{-1} in the potential range of 2.5–4.2 V (vs. Li^+/Li). The anodic and cathodic peaks at 3.6 and 3.25 V vs. Li/Li^+ , respectively, correspond to the two phase charge/discharge reaction of the $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ of LiFePO_4 . Its high current density and sharp CV peak profile indicate a high electrochemical activity and strong lithium intercalation and deintercalation reactions. The small difference between anodic and cathodic peaks reflects the effective Li^+ diffusion ability and high reversibility with low degree of polarization.

The charge/discharge profiles at the rate of 0.1 C between 2.5 V and 4.2 V of LFP/CN composite products prepared from difference F127 concentrations are shown in Fig. 6. The characteristic voltage plateau at the range of 3.3–3.5 V correlates with the two-phase nature of Li^+ extraction and insertion reaction between LiFePO_4 and FePO_4 . At the rate of 0.1 C, the LFP/CN-0.3F shows highest specific discharge capacity of 158.1 mAh g^{-1} , while the samples with lower F127 addition, LFP/CN-0.03F and LFP/CN-0F, exhibit lower specific discharge capacity as 140.8 and 143.1 mAh g^{-1} , respectively. This is consistent with the observed morphologies of cathode composite prepared from various concentration of F127 addition. Higher concentration of F127 addition results in higher porous structure formation, leading to greater material's specific area. The enhanced specific area and high porosity will better support ion transport and capacity.

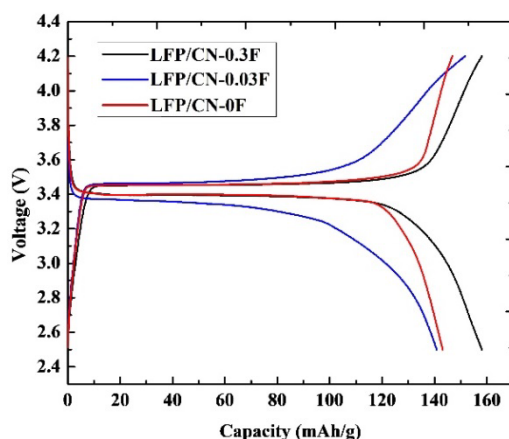


Fig. 6. The charge/discharge curves of LFP/CN at 0.1 C rate.

Charge/discharge tests of LFP/CN-0.3F at various current densities were performed to further investigate power performance of the LFP composite product (shown in Fig. 7). It was found that, the LFP/CN-0.3F can deliver discharge capacities of 158.1 mAh g^{-1} , 138.2 mAh g^{-1} and 124.6 mAh g^{-1} at the C-rate of 0.1 C, 0.5 C and 1C, respectively, within the reaction potential range of 2.5 to 4.2.

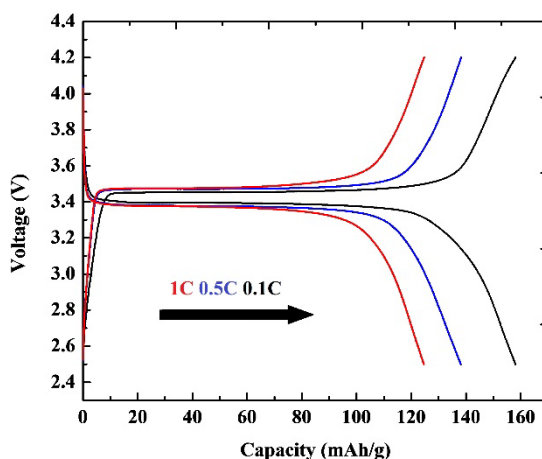


Fig. 7. The charge/discharge curves of LFP/CN-0.3F at various rates.

This is impressive that even at the C-rate of to 1C, our prepared LiFePO₄ composite cathode (LFP/CN-0.3F) can exhibit a specific capacity as high as 124.6 mAh g⁻¹.

Cycling performance of LFP/CN at various rates is shown in Fig. 8. All the samples were cycled at 1 C rate for 10 cycles and 0.1 C rate for 2 cycles. The result reveals that the composite LiFePO₄ products could sustain excellent charge and discharge rate with great cycle stability. All samples exhibit stable discharge capacity up to around 120 mAh g⁻¹ during the discharging of 1 C rate and once the discharging rate was changed to the rate of 0.1 C, the correlating high capacity could be resumed.

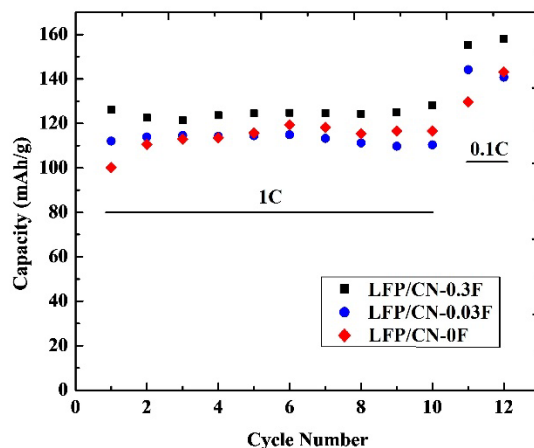


Fig. 8. The cycling performance of LFP/CN at various rates.

Summary

In summary, we successfully synthesized mesoporous N-doped carbon coated LiFePO₄ via a simple one-pot synthesis method by utilization of pluronic F127 and melamine formaldehyde as the template and nitrogen-containing carbon coating material. The particle size of the obtained LiFePO₄ cathode composite material is in the nanometer scale which can help shortening Li⁺ diffusion length. The increased concentration of F127 in the polymer mixture could support the higher porous structure formation within the targeted cathode composite. The high porosity will enhance the specific surface area of the material, increasing interface between electrolyte and electrode material. Regarding to more porous structure generated the sample with higher concentration of F127 added in LiFePO₄ material exhibits greater capacity and rate performances than those with lower F127 concentration addition.

Acknowledgement

The authors thank to the Kasetsart University Research and Development Institute (KURDI) (grant no. 18.57) and The Thailand Research Fund (TRF) for the financial support during this project. We are also grateful for the equipment and academic facility by the department of Chemical Engineering, Kasetsart University

References

- [1] B. Scrosati, and J. Garche, Lithium batteries: Status, prospects and future, *J Power Sources* 195 (2010) 2419-2430.
- [2] A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough, Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries, *J Electrochem Soc* 144 (1997) 1188-1194.
- [3] S.Y. Chung, J.T. Bloking, Y.M. Chiang, Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes, *Nat Mater* 1 (2002) 123-128.

-
- [4] T. Yuksel, S. Litster, V. Viswanathan, J.J. Michalek, Plug-in hybrid electric vehicle LiFePO₄ battery life implications of thermal management, driving conditions, and regional climate, *J Power Sources* 338 (2017) 49-64.
- [5] P.P. Prosini, M. Lisi, D. Zane, M. Pasquali, Determination of the chemical diffusion coefficient of lithium in LiFePO₄, *Solid State Ionics* 148 (2002) 45-51.
- [6] H. Liu, Q. Cao, L.J. Fu, C. Li, Y.P. Wu, H.Q. Wu, Doping effects of zinc on LiFePO₄ cathode material for lithium ion batteries, *Electrochem Commun* 8 (2006) 1553-1557.
- [7] N. Zhao, Y. Li, X. Zhao, X. Zhi, G. Liang, Effect of particle size and purity on the low temperature electrochemical performance of LiFePO₄/C cathode material, *J Alloy Compd* 683 (2016) 123-132. [8] J. Wang, X. Sun, Understanding and recent development of carbon coating on LiFePO₄ cathode materials for lithium-ion batteries, *Energy Environ Sci* 5 (2012) 5163-5185.
- [9] D. Cai, D. Li, S. Wang, X. Zhu, W. Yang, S. Zhang, H. Wang, High rate capability of TiO₂/nitrogen-doped graphene nanocomposite as an anode material for lithium-ion batteries, *J Alloy Compd* 561 (2013) 54-58.
- [10] S. Yoon, C. Liao, X.G. Sun, C.A. Bridges, R.R. Unocic, J. Nanda, S. Dai, M.P. Paranthaman, Conductive surface modification of LiFePO₄ with nitrogen-doped carbon layers for lithium-ion batteries, *J Mater Chem* 22 (2012) 4611-4614.
- [11] B. Zhang, X.B. Yuan, H. Li, X.W. Wang, J.F. Zhang, H.Z. Chen, J.C. Zheng, Nitrogen-doped- carbon coated lithium iron phosphate cathode material with high performance for lithium-ion batteries, *J Alloy Compd* 627 (2015) 13-19.
- [12] B. Han, X. Meng, L. Ma, J. Nan, Nitrogen-doped carbon decorated LiFePO₄ composite synthesized via a microwave heating route using polydopamine as carbon-nitrogen precursor, *Ceram Int* 42 (2016) 2789-2797.
- [13] Song, R.R., et al., Hierarchical porous carbon nanosheets and their favorable high-rate performance in lithium ion batteries. *J Mater Chem* 22 (2012) 12369-12374.
- [14] Lytle, J.C., et al., The right kind of interior for multifunctional electrode architectures: carbon nanofoam papers with aperiodic submicrometre pore networks interconnected in 3D, *Energy Environ Sci* 4 (2011) 1913-192.
- [15] Kumar, A.K., V, Modeling and experimental investigation of melamine-formaldehyde polymerization, *Macromolecules*, 23 (1990) 3729-3736.
- [16] Li, W.R., et al., Nitrogen-containing carbon spheres with very large uniform mesopores: The superior electrode materials for EDLC in organic electrolyte, *Carbon*, 45 (2007) 1757-1763.
- [17] Zhu, Y.H., et al., An activated microporous carbon prepared from phenol-melamine-formaldehyde resin for lithium ion battery anode. *Materials Research Bulletin*, 47 (2012) 2045-2050.
- [18] Shen, H.J., et al., A novel activated carbon for supercapacitors, *Mater Res Bull* 47 (2012) 662-666.
- [19] Liu, E.H., et al., A novel activated nitrogen-containing carbon anode material for lithium secondary batteries, *Mater Lett*, 67 (2012) 390-393.
- [20] S. Sun, C.M. Ghimbeu, R. Janot, J.M. Meins, A. Cassel, C. Davoisne, C. Masquelier, C. Vix-Guterl, One-pot synthesis of LiFePO₄-carbon mesoporous composites for Li-ion batteries, *Micropor and Mesopor Mater* 198 (2014) 175-184.