

การสังเคราะห์และศึกษาอิน-ซิทูด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์
ของลิเทียมเหล็กซัลไฟด์เทอร์ราไมกสำหรับลิเทียมไอออนแบตเตอรี่



นายอ่อนลมี กมลอินทร์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรดุษฎีบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ปีการศึกษา 2556

**SYNTHESIS AND IN-SITU X-RAY ABSORPTION
SPECTROSCOPY STUDY OF LITHIUM IRON
SILICATE CERAMICS FOR LI-ION
BATTERIES**



Onlamee Kamon - in

**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the
Degree of Doctoral of Engineering in Ceramic Engineering
Suranaree University of Technology**

Academic Year 2013

การสังเคราะห์และศึกษาอิน-ซิทูด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของ
ลิเทียมเหล็กซิลิเกตเซรามิกสำหรับลิเทียมไอออนแบตเตอรี่

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อนุมัติให้นักวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา
ตามหลักสูตรปริญญาคุณวุฒิปบัณฑิต

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

(ผศ. ดร.สุขเกษม วัชรมัชกุล)

ประธานกรรมการ

(รศ. ดร.สุธรรม ศรีหล่มสัก)

กรรมการ (อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์)

(อ. ดร.นงลักษณ์ มีทอง)

กรรมการ

(ดร.วันทนา คล้ายสุบรรณ)

กรรมการ

(ดร.วันวิสา ลิ้มพิรัตน์)

กรรมการ

(รศ. ดร.จรัสศรี ลอประยูร)

กรรมการ

(รศ. ดร.สุทิน กุหาเรืองรอง)

กรรมการ

(ผศ. ดร.ศิริรัตน์ ทับสูงเนิน รัตนจันทร์)

กรรมการ

(ศ. ดร.ชูกิจ ทิมปีจ้านงค์)

รองอธิการบดีฝ่ายวิชาการและนวัตกรรม

(รศ. ร.อ. ดร.กนต์ธร ชำนิประศาสน์)

คณบดีสำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

อ่อนลมี กมลอินทร์ : การสังเคราะห์และศึกษาอิน-ซิฟด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของลิเทียมเหล็กซิลิเกตเซรามิกสำหรับลิเทียมไอออนแบตเตอรี่ (SYNTHESIS AND IN-SITU X-RAY ABSORPTION SPECTROSCOPY STUDY OF LITHIUM IRON SILICATE CERAMICS FOR LI-ION BATTERIES) อาจารย์ที่ปรึกษา : รองศาสตราจารย์ ดร.สุธรรม ศรีหล่มสัก, 132 หน้า.

สารประกอบลิเทียมเหล็กซิลิเกต ($\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$) เป็นวัสดุตัวเลือกหนึ่งสำหรับวัสดุทำขั้วไฟฟ้าบวกของแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนรุ่นใหม่ เนื่องจากมีความจุไฟฟ้าจำเพาะสูง (ความจุไฟฟ้าในทางทฤษฎีเท่ากับ 330 mAh.g^{-1}) มีค่าโวลต์เหมาะสมต่อการนำไปใช้งาน วัสดุนี้มีราคาไม่แพง และมีลักษณะที่เสถียรทางความร้อนสูง ในงานวิจัยนี้ได้สังเคราะห์วัสดุ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ด้วยวิธี hydrothermal synthesis, sol-gel method และ solid-state reactions พบว่าตัวอย่างที่สังเคราะห์ด้วยวิธี sol-gel method ที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส ให้สมบัติเคมีไฟฟ้าดีกว่าตัวอย่างที่สังเคราะห์จากวิธี hydrothermal synthesis หรือ solid-state reactions ตัวอย่างที่สังเคราะห์ด้วยวิธี sol-gel method สามารถให้ความจุไฟฟ้าจำเพาะได้ถึง 205 mAh.g^{-1} ในระหว่างการชาร์จรอบแรก โครงสร้างผลึกวิเคราะห์อย่างละเอียดโดยใช้วิธี Rietveld พบว่าตัวอย่างมีโครงสร้างแบบโมโนคลินิก อยู่ในกลุ่มโครงสร้างของ $P2_1$ โดยตัวอย่างที่สังเคราะห์ด้วยวิธี sol-gel method ใช้เทคนิคอิน-ซิฟสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ ในการศึกษาการเปลี่ยนแปลงสถานะออกซิเดชันของเหล็กระหว่างการเปลี่ยนเฟสในขณะการทำงานที่สมบูรณ์ทางเคมีไฟฟ้า ผลที่ได้พบว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงสถานะออกซิเดชันของเหล็กจาก $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ ที่ 3.29 V และ $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+/4+}$ ที่ 4.48 V ในระหว่างกระบวนการชาร์จ บ่งบอกว่าลิเทียมไอออนต่อสูตรหนึ่งหน่วยนี้สามารถถูกดึงออกไปจากโครงสร้างได้มากกว่า 1 ตัว ทำให้สถานะออกซิเดชันของเหล็กนี้จะเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องจาก 2+ ไปสู่สถานะที่มีออกซิเดชันสูงกว่าในระหว่างกระบวนการชาร์จ เป็นสิ่งที่เชื่อถือได้สำหรับการชาร์จที่ให้ความจุไฟฟ้าสูงในวัสดุนี้

สาขาวิชา วิศวกรรมเซรามิก
ปีการศึกษา 2556

ลายมือชื่อนักศึกษา
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

ONLAMEE KAMON-IN : SYNTHESIS AND IN-SITU X-RAY
ABSORPTION SPECTROSCOPY STUDY OF LITHIUM IRON SILICATE
CERAMICS FOR LI-ION BATTERIES. THESIS ADVISOR : ASSOC.
PROF. SUTHAM SRILOMSAK, Ph.D., 132 PP.

Li-ION BATTERIES/ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ /XANES/EXAFS/ELECTROCHEMICAL
PROPERTIES

Lithium iron silicate ($\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$) is a potential candidate for use as a cathode material for next generation Li-ion batteries. This is due to its high specific capacity (theoretical capacity of 320 mAh.g^{-1}), proper voltage value, inexpensive raw materials, and high thermal stability. In this work, $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ materials were synthesized via hydrothermal synthesis, a sol-gel method and solid-state reactions. It was found that samples synthesized using a sol-gel method at 650°C possessed better electrochemical properties than samples made via either hydrothermal synthesis or solid-state reaction. The sol-gel sample delivered up to 205 mAh.g^{-1} specific capacity during the first charge cycle. Crystal structure refinements using the Rietveld method showed that the sample has a monoclinic structure with $P2_1$ space group. In-situ X-ray absorption spectroscopy was done on the sol-gel sample to study the oxidation state of Fe during phase transformation while electrochemically cycling. The results showed that the oxidation state of Fe changes from $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ at 3.29 V and $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+/4+}$ at 4.48 V during charging. This indicates that more than one Li-ion per unit formula can be extracted from this structure. This continuous increase in the Fe oxidation state

from 2+ to higher valences during the charging process is responsible for the high charge capacity observed in this material.



School of Ceramic Engineering

Academic Year 2013

Student's Signature _____

Advisor's Signature _____

Co-Advisor's Signature _____

Co-Advisor's Signature _____

Co-Advisor's Signature _____

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์นี้สำเร็จลุล่วงด้วยดี เนื่องจากได้รับความช่วยเหลืออย่างดียิ่ง ทั้งด้านวิชาการ และด้านดำเนินงานวิจัย จากบุคคลและกลุ่มบุคคลต่าง ๆ ดังต่อไปนี้

รองศาสตราจารย์ ดร.สุธรรม ศรีหล่มสัก อาจารย์ประจำสาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ให้โอกาสทางการศึกษาคำแนะนำปรึกษา ช่วยแก้ปัญหาและให้กำลังใจแก่ผู้วิจัยมาโดยตลอด รวมทั้งช่วยตรวจทานผลงานวิจัยที่ได้ นำเสนอในงานประชุมวิชาการระดับนานาชาติและวิทยานิพนธ์เล่มนี้จนเสร็จสมบูรณ์

อาจารย์ ดร.นงลักษณ์ มีทอง อาจารย์ประจำภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น ที่ให้คำแนะนำปรึกษา ช่วยเหลือและให้กำลังใจแก่ผู้วิจัยมาโดยตลอดรวมทั้ง ช่วยตรวจทานผลงานวิจัยที่ได้ นำเสนอในงานประชุมวิชาการระดับนานาชาติ

ดร. วันทนา คล้ายสุบรรณ ผู้จัดการระบบลำเลียงแสงที่ 8 ฝ่ายวิจัยและวิชาการ สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) ที่ให้ความอนุเคราะห์ด้านเครื่องมือวิเคราะห์แสงซินโครตรอน และให้โอกาสในการขอใช้แสงซินโครตรอนมาโดยตลอดรวมทั้งช่วยตรวจทานผลงานวิจัยที่ได้ นำเสนอในงานประชุมวิชาการระดับนานาชาติ

ดร.วันวิสา ลีพิมพ์รัตน์ นักวิจัยประจำสถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) ที่ให้โอกาสทางการศึกษาคำปรึกษาทางด้านวิชาการ ช่วยแก้ปัญหาและให้กำลังใจแก่ผู้วิจัยมาโดยตลอด รวมทั้งช่วยตรวจทานผลงานวิจัยที่ได้ นำเสนอในงานประชุมวิชาการระดับนานาชาติ

ขอขอบคุณ สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) ที่ได้มอบทุนการศึกษาระดับบัณฑิตศึกษา รวมทั้งได้มอบโอกาสทางการศึกษา และทำให้การวิจัยนี้ประสบผลสำเร็จได้ด้วยดี

ขอขอบคุณ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี และมหาวิทยาลัยขอนแก่น ที่ได้เปิดโอกาสทางการศึกษา และให้การช่วยเหลือทางด้านเครื่องมือและอุปกรณ์วิทยาศาสตร์ พร้อมทั้งขอขอบคุณ พี่น้องบัณฑิตทุกท่าน ที่ให้คำปรึกษาด้านวิชาการ และให้กำลังใจมาโดยตลอด

สำหรับคุณงามความดีอันใดที่เกิดจากวิทยานิพนธ์เล่มนี้ผู้วิจัยขอมอบให้กับบิดามารดาซึ่งเป็นที่ยรักและเคารพยิ่งและภรรยาของข้าพเจ้าที่ให้กำลังใจในการทำวิจัยตลอดจนครูอาจารย์ที่เคารพทุกท่านที่ได้ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้และถ่ายทอดประสบการณ์ที่ดีให้แก่ผู้วิจัยตลอดมาจนทำให้ประสบความสำเร็จในชีวิต

อ่อนลมี กมลอินทร์

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อ (ภาษาไทย).....	ก
บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ).....	ข
กิตติกรรมประกาศ.....	ง
สารบัญ.....	จ
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญรูป.....	ฐ
คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ.....	น
คำอธิบายศัพท์เฉพาะ.....	บ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการศึกษา.....	3
1.3 ขอบเขตของการศึกษา.....	4
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
2 ปรีทัศน์วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	6
2.1 บทนำ.....	6
2.2 ที่มาของแบตเตอรี่.....	6
2.2.1 แบตเตอรี่ชนิดเซลล์ปฐมภูมิ(primary batteries).....	7
2.2.2 แบตเตอรี่ชนิดเซลล์ทุติยภูมิ(secondary batteries).....	9
2.3 ลิเทียมไอออนแบตเตอรี่.....	11
2.4 หลักการทำงานของลิเทียมไอออนแบตเตอรี่.....	12
2.5 การพัฒนาลิเทียมไอออนแบตเตอรี่.....	13
2.6 ปรีทัศน์วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	16

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.6.1 การเตรียมสารลิเทียมเหล็กซิติเกิดด้วยวิธี solid-state reactions.....	16
2.6.2 การเตรียมสารลิเทียมเหล็กซิติเกิดด้วยวิธี sol-gel method.....	21
2.6.3 การเตรียมสารลิเทียมเหล็กซิติเกิดด้วยวิธี hydrothermal synthesis.....	24
2.7 ทฤษฎีและการทดลอง อิน-ซิทู ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์(<i>in-situ</i> X-Ray Absorption Spectroscopy).....	25
3 วิธีการดำเนินการวิจัย.....	33
3.1 บทนำ.....	33
3.2 การเตรียมตัวอย่างและสารเคมี.....	37
3.2.1 การสังเคราะห์สารประกอบ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ด้วยวิธี solid-state reactions.....	37
3.2.2 การสังเคราะห์สารประกอบ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ด้วยวิธี sol-gel method.....	40
3.2.3 การสังเคราะห์สารประกอบ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ด้วยวิธี hydrothermal synthesis.....	45
3.3 การดิงลิเทียมออกจากโครงสร้างด้วยวิธีทางเคมี (chemical delithiation).....	50
3.4 การวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยเครื่อง X-ray diffractometer.....	51
3.4.1 การวิเคราะห์วัฏภาคของ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$	51
3.4.2 การวิเคราะห์โครงสร้าง $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$	52
3.5 การวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน.....	52
3.6 การวิเคราะห์สมบัติทางเคมีไฟฟ้าของตัวอย่างแบตเตอรี่.....	53
3.6.1 การเตรียมประกอบแบตเตอรี่แบบกระดุม (coin cell battery).....	53
3.6.2 การเตรียมประกอบแบตเตอรี่แบบข้อต่อตรง(Swagelok battery).....	55
3.6.3 การเตรียมวัดและวิเคราะห์แบตเตอรี่.....	56
3.7 การวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (XAS).....	56

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.7.1 การเตรียมตัวอย่างแบบผงสำหรับการทดลองแบบ <i>ex-situ</i> XAS	57
3.7.2 การเตรียมตัวอย่างแบบเตอริ์สำหรับการทดลองแบบ <i>in-situ</i> XAS	58
3.7.3 การวัดสเปกตรัมของตัวอย่างและการวิเคราะห์ผลด้วยเทคนิค <i>in-situ</i> XAS	60
4 ผลการศึกษาและการวิเคราะห์ผล	61
4.1 บทนำ	61
4.2 การวิเคราะห์วัฏภาคด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์	61
4.2.1 วิเคราะห์วัฏภาคของตัวอย่างที่สังเคราะห์ด้วยวิธี solid-state reactions	61
4.2.2 วิเคราะห์วัฏภาคของตัวอย่างที่สังเคราะห์ด้วยวิธี sol-gel method	66
4.2.3 วิเคราะห์วัฏภาคของตัวอย่างที่สังเคราะห์ด้วยวิธี hydrothermal synthesis	68
4.2.4 วิเคราะห์วัฏภาคของตัวอย่างที่ศึกษาการดึงลิเทียมออกจากโครงสร้าง (chemical delithiation)	70
4.3 การวิเคราะห์โครงสร้างของสารตัวอย่างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน แบบส่องผ่าน	71
4.5.1 วิเคราะห์จุลโครงสร้างของตัวอย่างที่สังเคราะห์ด้วยวิธี solid-state reactions	71
4.5.2 วิเคราะห์จุลโครงสร้างของตัวอย่างที่สังเคราะห์ด้วยวิธี sol-gel method	72
4.5.3 วิเคราะห์จุลโครงสร้างของตัวอย่างที่สังเคราะห์ด้วยวิธี hydrothermal synthesis	73

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

4.3.4	วิเคราะห์จุดโครงสร้างของตัวอย่างที่ศึกษาการดึงลิเทียมออกจากโครงสร้าง (chemical delithiation).....	74
4.4	การวิเคราะห์พันธะของตัวอย่างที่ศึกษาการดึงลิเทียมออกจากโครงสร้าง (chemical delithiation) ด้วยเทคนิค FT-IR (Fourier transform infrared).....	76
4.5	การวิเคราะห์โครงสร้างของสารประกอบลิเทียมเหล็กซัลไฟด์ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์.....	77
4.5.1	การวิเคราะห์โครงสร้างของ Fe ในสารประกอบลิเทียมเหล็กซัลไฟด์แบบ ex-situ ด้วยเทคนิค XANES ของตัวอย่างที่ศึกษาการดึงลิเทียมออกจากโครงสร้าง.....	77
4.5.2	การวิเคราะห์โครงสร้างของ Fe ในสารประกอบลิเทียมเหล็กซัลไฟด์แบบ ex-situ ด้วยเทคนิค EXAFS ของตัวอย่างที่ศึกษาการดึงลิเทียมออกจากโครงสร้าง (Kamon-in O และคณะ, 2013).....	81
4.5.3	การวิเคราะห์โครงสร้างของ Fe ในสารประกอบลิเทียมเหล็กซัลไฟด์แบบ in-situ ด้วยเทคนิค XANES.....	84
4.6	การวิเคราะห์สมบัติทางเคมีไฟฟ้าของสารประกอบลิเทียมเหล็กซัลไฟด์.....	100
4.6.1	การวิเคราะห์สมบัติทางเคมีไฟฟ้าของสารประกอบลิเทียมเหล็กซัลไฟด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี solid-state reactions.....	100
4.6.2	การวิเคราะห์สมบัติทางเคมีไฟฟ้าของสารประกอบลิเทียมเหล็กซัลไฟด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี sol-gel method.....	101
4.6.3	การวิเคราะห์สมบัติทางเคมีไฟฟ้าของสารประกอบลิเทียมเหล็กซัลไฟด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี hydrothermal synthesis.....	103
4.7	การวิเคราะห์กระบวนการเกิดเฟสของลิเทียมเหล็กซัลไฟด์ ในช่วงอุณหภูมิ 180 - 900 องศาเซลเซียสจากกระบวนการสังเคราะห์.....	107
4.8	ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณลิเทียมไอออนที่ถูกดึงออกไปจากโครงสร้างกับค่าความหนาแน่น.....	108

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
5 บทสรุป.....	110
5.1 สรุปผลงานวิจัย.....	110
5.1.1 ศึกษาการสังเคราะห์ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ด้วยวิธี solid-state reactions, sol-gel method และ hydrothermal synthesis โดยปรับปรุงสมบัติด้านการนำไฟฟ้าด้วยการเคลือบผิวอนุภาคด้วยคาร์บอน.....	110
5.1.2 ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างอัญรูปและสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$	111
5.1.3 ศึกษาพฤติกรรม การเปลี่ยนเฟสในขณะกระบวนการชาร์จและดิสชาร์จของแต่ละอัญรูปใน $\text{Li}_{2-x}\text{FeSiO}_4/\text{C}$ เมื่อ $0 < x < 2$ ระหว่างที่ลิเทียมไอออนถูกดึงออกไป และถูกนำกลับเข้ามาในโครงสร้าง โดยการศึกษา อิน-ซิทู ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์.....	111
5.1.4 ศึกษากระบวนการเกิดเฟสของ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ในช่วงอุณหภูมิ 180-900 องศาเซลเซียสจากกระบวนการสังเคราะห์.....	112
5.1.5 ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณลิเทียมไอออนที่ถูกดึงออกไปจากโครงสร้างกับค่าความหนาแน่นและการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ซึ่งจะสามารถอธิบายถึงการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างในหนึ่งหน่วยของ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ได้.....	112
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	113
5.2.1 ข้อเสนอแนะสำหรับการใช้ผลงานวิจัย.....	113
5.2.2 ข้อเสนอแนะงานวิจัยต่อไป.....	113
รายการอ้างอิง.....	114
ภาคผนวก	
ภาคผนวก ก ข้อมูลมาตรฐานทางโครงสร้างผลึกของสารประกอบ.....	119
ภาคผนวก ข ผลงานทางวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่ในระหว่างศึกษา.....	123
ประวัติผู้เขียน.....	132

สารบัญตาราง

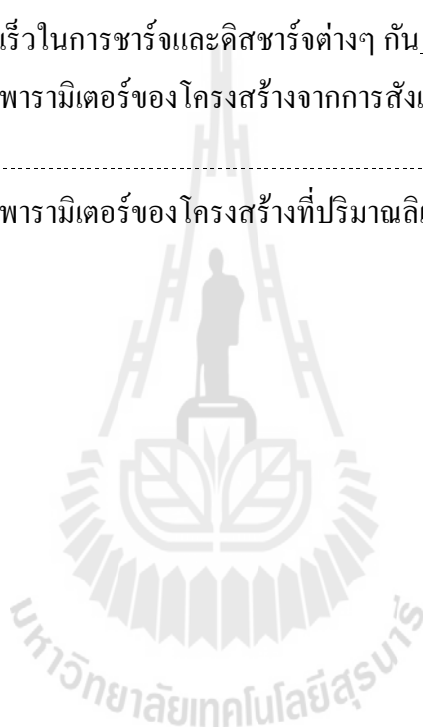
ตารางที่	หน้า
3.1 การคำนวณสูตรส่วนผสมของ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ที่เติมสารคาร์บอน10% โดยน้ำหนัก ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี solid-state reactions.....	39
3.2 สูตรส่วนผสมของ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี polymeric sol-gel method.....	42
3.3 สูตรส่วนผสมของ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี hydrothermal synthesis.....	47
4.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างอย่างละเอียดของตัวอย่าง $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ที่สังเคราะห์ ด้วยวิธี solid-state reactions เปรียบเทียบกับผลงานวิจัยของ Sirisopanaporn C และคณะ (2010).....	65
4.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างอย่างละเอียดของตัวอย่าง $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ที่สังเคราะห์ ด้วยวิธี sol-gel method เปรียบเทียบกับผลงานวิจัยของ Nishimura S I และคณะ (2008).....	67
4.3 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างอย่างละเอียดของตัวอย่าง $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ที่สังเคราะห์ ด้วยวิธี hydrothermal synthesis เปรียบเทียบกับผลงานวิจัยของ Sirisopanaporn C และคณะ (2011).....	69
4.6 จุดศูนย์กลางของพลังงาน $1s \rightarrow 3d$ ของลักษณะ pre-edge และสภาวะออกซิเดชัน ของเหล็กจากการหาอนุพันธ์ของ edge ในสเปกตรัม XANES สำหรับตัวอย่าง $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี solid-state reactions และสารมาตรฐาน ตัวเลขที่อยู่ในวงเล็บ คือ ความไม่แน่นอนของจุดทศนิยมตำแหน่งสุดท้าย.....	80

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่		หน้า
4.5	<p>พารามิเตอร์ของโครงสร้างสำหรับระดับชั้นของโคออร์ดิเนชันที่อยู่ใกล้อะตอมของเหล็กมากที่สุดในตัวอย่างไม่ได้จากผลของการฟิตข้อมูลด้วยโปรแกรม IFEFFIT ที่สภาวะต่างๆ ของกระบวนการดั่งลิเทียมออกจากโครงสร้าง CN คือ จำนวนโคออร์ดิเนชัน R คือ ระยะห่างระหว่างอะตอม S คือ ค่าเฉลี่ยกำลังสองของการเลื่อนตำแหน่งของอะตอม ซึ่งการฟิตข้อมูลที่ดีที่สุดจะอยู่ในช่วง $k= 2-11$ อังสตรอม และช่วงของ R ระหว่าง 1-3 อังสตรอม เมื่อกำหนดให้ค่าแอมพลิจูดของแฟกเตอร์การย่อ (reduction factor) $s_0^2 = 0.8-1.0$ การประมาณค่าความไม่แน่นอนใช้จุดทศนิยมสุดท้ายของพารามิเตอร์ในการฟิตข้อมูลโดยใช้ข้อความแทรกในวงเล็บสำหรับการฟิตข้อมูลที่ดีที่สุดของโครงสร้าง $Li_{2.16}FeSiO_4$ มีค่าของแฟกเตอร์ $R < 0.02$ (แฟกเตอร์ R คือ ค่าที่บ่งบอกถึงคุณภาพการประมาณการฟิตข้อมูลที่อาจมีความผิดพลาดจากข้อมูลที่ได้มา)</p>	83
4.6	<p>จุดศูนย์กลางของพลังงาน $1s \rightarrow 3d$ ของลักษณะ pre-edge และสภาวะออกซิเดชันของเหล็กจากการหาอนุพันธ์ของ edge ในสเปกตรัม XANES สำหรับตัวอย่าง Li_2FeSiO_4/C ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี hydrothermal synthesis ที่ความต่างศักย์ไฟฟ้าต่างๆ กัน โดยวิธี least-squares fitting จำนวน</p>	87
4.7	<p>จุดศูนย์กลางของพลังงาน $1s \rightarrow 3d$ ของลักษณะ pre-edge และสภาวะออกซิเดชันของเหล็กจากการหาอนุพันธ์ของ edge ในสเปกตรัม XANES สำหรับตัวอย่าง Li_2FeSiO_4/C ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี sol-gel method ที่ความต่างศักย์ไฟฟ้าต่างๆ กัน โดยวิธี least-squares fitting จำนวน</p>	90
4.8	<p>จุดศูนย์กลางของพลังงาน $1s \rightarrow 3d$ ของลักษณะ pre-edge และสภาวะออกซิเดชันของเหล็กจากการหาอนุพันธ์ของ edge ในสเปกตรัม XANES สำหรับตัวอย่าง Li_2FeSiO_4/C ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี sol-gel method สำหรับการชาร์จที่ความต่างศักย์ไฟฟ้าต่างๆ กัน โดยวิธี least-squares fitting จำนวน</p>	92

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่	หน้า
4.9 จุดศูนย์กลางของพลังงาน $1s \rightarrow 3d$ ของลักษณะ pre-edge และสภาวะออกซิเดชันของเหล็กจากการหาอนุพันธ์ของ edge ในสเปกตรัม XANES สำหรับตัวอย่าง $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี sol-gel method สำหรับการดิสชาร์จ ที่ความต่างศักย์ไฟฟ้าต่างๆ กัน โดยวิธี least-squares fitting คำนวณ.....	97
4.10 ความจุไฟฟ้าที่อัตราเร็วในการชาร์จและดิสชาร์จต่างๆ กัน.....	106
4.11 เปรียบเทียบแลตทิซพารามิเตอร์ของโครงสร้างจากการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่างๆ กัน.....	108
4.12 เปรียบเทียบแลตทิซพารามิเตอร์ของโครงสร้างที่ปริมาณลิเทียม.....	109



สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1	แบตเตอรี่แบบแคดที่มีอายุกว่า 2,200 ปี ซึ่งเป็นแบตเตอรี่ชิ้นแรกของโลก ขุดค้นพบที่หมู่บ้าน KhuyutRobboua ใกล้เมืองแบกแดด ประเทศอิรัก..... 7
2.2	ภาพตัดของแบตเตอรี่ชนิด Zinc-carbon ซึ่งเป็นแบตเตอรี่ ชนิดประจุไฟฟ้าใหม่ไม่ได้..... 8
2.3	เทคโนโลยีของแบตเตอรี่ชนิดต่างๆ ตั้งแต่อดีตจนถึงปัจจุบัน โดยพัฒนาให้มี ประสิทธิภาพมากขึ้น เพื่อนำไปใช้งานกับอุปกรณ์ชนิดใหม่ ที่มีความปลอดภัย ด้วยแนวคิดที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมอย่างยั่งยืน..... 10
2.4	ภาพตัดของแบตเตอรี่ชนิด Nickel-cadmium ซึ่งเป็นแบตเตอรี่ ชนิดชาร์จใหม่ได้..... 10
2.5	ค่าความหนาแน่นของพลังงานต่อมวล (Wh.Kg^{-1}) ต่อความหนาแน่นของพลังงาน ต่อปริมาตร (Wh.l^{-1}) ของแบตเตอรี่ชนิดต่าง ๆ..... 11
2.6	กลไกการทำงานของลิเทียมไอออนแบตเตอรี่..... 12
2.7	ชั้นโครงสร้างของ LiCoO_2 ที่ใช้เป็นขั้วบวก และชั้นโครงสร้างของ แกรไฟต์ที่ใช้เป็นขั้วลบ..... 13
2.8	โครงสร้างโอลิวีนของ LiFePO_4 14
2.9	(a) โครงสร้างของลิเทียมเหล็กซัลไฟเกิดตามแนวแกน b และ (b) รูปแบบ plateaus ในระหว่างชาร์จและการดิสชาร์จที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราเร็วในชาร์จ C/16..... 17
2.10	โครงสร้างผลึกของลิเทียมเหล็กซัลไฟเกิดตามแนวแกน b โดยไอออนบวกทั้งหมดอยู่ใน เทพระสิทธ์ที่มีออกซิเจนอะตอมล้อมรอบเท่าๆ กัน..... 17
2.11	(a) การจัดเรียงของ FeO_4 กับ SiO_4 ในแนว 1 มิติ ของโมเดลแบบเดิม ($Pmn2_1$), (b) โมเดลที่เสนอในงานของ Nishimura ($P2_1$) และ (c) โครงสร้างผลึกอย่าง ละเอียดของลิเทียมเหล็กซัลไฟเกิด..... 18

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.12 (a) โครงสร้างผลึกของลิเทียมเหล็กซัลไฟด์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส, (b) และ (c) เปรียบเทียบการจัดเรียงโครงสร้างแบบทอระสิทธิ์ระหว่าง โมเดลที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส และ โมเดลที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส.....	20
2.13 กราฟ Nyquist ของตัวอย่างลิเทียมเหล็กซัลไฟด์และลิเทียมแมงกานีสซัลไฟด์.....	23
2.14 (a) สมดุลพลังงานที่วัดจาก GITT และ (b) อนุพันธ์ของ PITT ในศักย์ไฟฟ้าของ ออกซิเดชันแรกทั้ง 3 โครงสร้าง.....	25
2.15 สถานะพลังงานชั้นวาเลนซ์ของการดูดกลืนชั้น K (K-edge absorption) และการดูดกลืน ชั้น L1, L2 และ L3 (L1, L2, L3-edge absorption).....	26
2.16 วิธีการวัดสเปกตรัม XAS ในแบบต่าง ๆ (a) transmission (b) fluorescent และ (c) กับ (d) electron-yield.....	27
2.17 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ในชั้น K ของอะตอม Mn ซึ่งแสดงโครงสร้าง XANES และ EXAFS สเปกตรัมนี้ได้จากการวัดตัวอย่าง Mn ₂ O ₃ (ตัวอย่างผง) ที่สถานี XAS ของ Beamline 8 ในสถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน.....	28
2.18 Normalized ของ XANES สเปกตรัมที่การดูดกลืนรังสีเอกซ์ในชั้น K ของอะตอมเหล็ก ในระหว่างชาร์จ A (0 mAh), B (0.75 mAh), C (1.50 mAh), D (2.25 mAh), และ E (3.0 mAh) แสดงถึงสถานะชาร์จที่ต่างๆ กัน ในขณะที่วัดรังสีเอกซ์.....	29
2.19 สเปกตรัม Mössbauer ของลิเทียมเหล็กซัลไฟด์ที่เคลือบผิวอนุภาคด้วยคาร์บอน (a) OCP (opencircuit potential) (b) ชาร์จที่ 4.2 V และ (c) ชาร์จที่ 4.6 V.....	31
2.20 การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของลิเทียมเหล็กซัลไฟด์จาก Li ₂ FeSiO ₄ เป็น LiFeSiO ₄ และเป็น Li _{0.5} FeSiO ₄ เมื่อชาร์จไปที่ 4.8 V.....	32
3.1 แผนภาพแสดงขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	36
3.2 ขั้นตอนการเตรียมสาร Li ₂ FeSiO ₄ /C ด้วยวิธี solid-state reactions.....	37
3.3 รางบดสารตัวอย่าง.....	38

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.4	
วิธีการเผาให้ความร้อน (heat treatment) สารที่สังเคราะห์ด้วยวิธี solid-state reactions ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ในบรรยากาศแก๊สอาร์กอนบริสุทธิ์	40
3.5	
ขั้นตอนการเตรียมสาร $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ด้วยวิธี sol-gel method	41
3.6	
ผสม Pluronic® P-123 ในสารละลาย absolute alcohol จนได้สารละลายใส	42
3.7	
(a) สารละลายของสารตั้งต้นที่เตรียมได้จากการเติมลิเทียมแอซิเตตไดไฮเดรตกับ เฟอร์ริกไนเตรต จะได้สารละลายสีแดงเข้ม (crimson) (b) เจลสีแดงเข้ม หลังจากปล่อยให้ alcohol ระเหยออกไป	43
3.8	
(a) เตาอบสุญญากาศ (oven vacuum) (b) เจลแห้งสีแดงเข้ม และ (c) บดด้วยโกร่งบดสาร	44
3.9	
วิธีการเผาให้ความร้อน (heat treatment) สารที่สังเคราะห์ด้วยวิธี sol-gel method ที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ในบรรยากาศแก๊ส อาร์กอนบริสุทธิ์	44
3.10	
เตาไฟฟ้าที่ใช้ในการเผาให้ความร้อนสารประกอบ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$	45
3.11	
ส่วนประกอบของชุดสังเคราะห์สารแบบ hydrothermal synthesis	46
3.12	
ขั้นตอนการเตรียมสาร $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ด้วยวิธี hydrothermal synthesis	46
3.13	
Teflon และ stainless steel autoclave สำหรับกระบวนการสังเคราะห์ แบบ hydrothermal synthesis	48
3.14	
สารละลาย $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ผ่านกระบวนการ hydrothermal synthesis ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง	49
3.15	
ขั้นตอนการกรองสารด้วยปั๊มสุญญากาศ	49
3.16	
วิธีการเผาให้ความร้อน (heat treatment) สารที่สังเคราะห์ด้วยวิธี hydrothermal synthesis ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ในบรรยากาศแก๊สอาร์กอนบริสุทธิ์	50

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.17 เครื่อง X-ray diffractometerยี่ห้อ Bruker รุ่น D2 ที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ และเทคโนโลยีมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี	51
3.18 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน ของบริษัท FEI รุ่น TECNAI G ² 20 ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น	52
3.19 (a) การเตรียมแผ่นอนุเมเนียมบางสำหรับเตรียมอิเล็กโทรด (b) สารที่ผสมกันดีแล้วปาดลงบนแผ่นอนุเมเนียมบางด้วยใบมีด	53
3.20 (a) ส่วนประกอบต่างๆ ของแบตเตอรี่แบบกระดุม (coin cell battery) (b) ชั้นของวัสดุที่ประกอบอยู่ในแบตเตอรี่แบบกระดุม	54
3.21 (a) ส่วนประกอบต่างๆ ของแบตเตอรี่แบบข้อต่อตรง (Swagelok) (b) ชั้นของวัสดุที่ประกอบอยู่ในแบตเตอรี่ข้อต่อตรง (Swagelok)	56
3.22 เครื่องวัดสเปกตรัมในสถานีการทดลอง XAS ของระบบลำเลียงแสง beamline 8 ที่สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน)	57
3.23 (a) แผ่นเฟรมที่ใช้ในการเตรียมตัวอย่าง (b) การติดเทปกาว	58
3.24 ภาพตัดขวางของแบตเตอรี่ที่ออกแบบสำหรับวัด <i>in-situ</i> XAS (a) ขั้วบวกทำมาจาก stainless steel (b) ถ้ำตัวทำมาจาก Teflon (c) ขั้วลบทำมาจาก stainless steel	59
3.25 (a) ภาพการติดตั้งแบตเตอรี่ที่ออกแบบสำหรับวัด <i>in-situ</i> XAS แบบทะลุผ่าน โดยถูกสรแสดงถึงทิศทางของแสงซินโครตรอนที่ทะลุผ่านตัวอย่าง ในระหว่างกระบวนการชาร์จและดิสชาร์จ (b) ชุดอุปกรณ์สำหรับวัดและเก็บข้อมูล กระบวนการชาร์จและดิสชาร์จของแบตเตอรี่ที่ออกแบบสำหรับวัด <i>in-situ</i> XAS แบบทะลุผ่าน	59
4.1 กราฟเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันของสารตัวอย่าง Li ₂ FeSiO ₄ /C ที่สังเคราะห์โดยวิธี solid-state reactions ที่อุณหภูมิ 600, 700, 800 และ 900 องศาเซลเซียส	62
4.2 กราฟเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันที่วิเคราะห์โครงสร้างอย่างละเอียดเชิงปริมาณ ของสารตัวอย่าง Li ₂ FeSiO ₄ /C ที่สังเคราะห์โดยวิธี solid-state reactions ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส	64

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.3	กราฟเอกซเรย์ดิฟแฟรคชันที่วิเคราะห์โครงสร้างอย่างละเอียดเชิงปริมาณของสารตัวอย่าง $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ สังเคราะห์โดยวิธี sol-gel method ที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส 67
4.4	กราฟเอกซเรย์ดิฟแฟรคชันที่วิเคราะห์โครงสร้างอย่างละเอียดเชิงปริมาณของสารตัวอย่าง $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ สังเคราะห์โดยวิธี hydrothermal synthesis ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส 69
4.5	กราฟเอกซเรย์ดิฟแฟรคชันของการดัดแปลงออกจากโครงสร้างโดยใช้สารเคมีของตัวอย่าง $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$: $\text{Li}_{2.16}\text{FeSiO}_4$, $\text{Li}_{1.62}\text{FeSiO}_4$, $\text{Li}_{1.54}\text{FeSiO}_4$ และ $\text{Li}_{0.12}\text{FeSiO}_4$ โดยวิเคราะห์สัดส่วนทางเคมีด้วยเทคนิค atomic absorption spectroscopy (Kamon-in O และคณะ, 2013) 70
4.6	(a) จุดโครงสร้างของ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ สังเคราะห์ด้วยวิธี solid-state reactions ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส พร้อมภาพประกอบการวิเคราะห์หา hkl ด้วยเทคนิค SAED (b) ขนาดอนุภาคของลิเทียมเหล็กซิลิเกต 71
4.7	(a) ขนาดอนุภาคของ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ สังเคราะห์ด้วยวิธี sol-gel method ที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส (b) คาร์บอนที่เคลือบผิวอนุภาค (c) ระยะห่างระหว่างระนาบของผลึกของ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ (d) การวิเคราะห์หา hkl ด้วยเทคนิค SAED 72
4.8	(a) ขนาดอนุภาคของ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ สังเคราะห์ด้วยวิธี hydrothermal synthesis ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส (b) คาร์บอนที่เคลือบผิวอนุภาค (c) การวิเคราะห์ผล EDX ของสารประกอบลิเทียมเหล็กซิลิเกต (d) การวิเคราะห์หา hkl ด้วยเทคนิค SAED 73
4.9	ภาพถ่าย TEM พร้อมภาพประกอบของรูปแบบการกระจายของลำแสงอิเล็กตรอน (SEAD) ของสารประกอบ $\text{Li}_{2-x}\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ($0 \leq x \leq 2$) (Kamon-in O และคณะ, 2013) 75
4.10	สเปกตรัม FT-IR ของตัวอย่าง $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ที่สภาวะต่างๆ ของการดัดแปลงออกจากโครงสร้าง ซึ่งแสดงตำแหน่งพิกที่แทนพันธะระหว่าง Si-O หรือ Si-O-Si (Kamon-in O และคณะ, 2013) 76

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
<p>4.11 การวิเคราะห์สเปกตรัม Normalized ที่ขอบการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของเหล็กในชุดข้อมูลของสารประกอบ $\text{Li}_{2-x}\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ($0 \leq x \leq 2$) ซึ่งใช้วิธี chemical delithiation กับสารตัวอย่าง $\text{Li}_{2.16}\text{FeSiO}_4$ และเปรียบเทียบกับสารตัวอย่างมาตรฐาน: Fe_2O_3 (Fe^{3+}), Fe_3O_4 ($\text{Fe}^{2+/3+}$) และ LiFePO_4 (Fe^{2+})</p>	78
<p>4.12 ลักษณะเฉพาะที่ตำแหน่ง pre-edge ของสเปกตรัมของ XANES ที่ขอบการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของเหล็กของสารประกอบ $\text{Li}_{2.16}\text{FeSiO}_4$, $\text{Li}_{1.53}\text{FeSiO}_4$, $\text{Li}_{0.14}\text{FeSiO}_4$ และสารตัวอย่างมาตรฐาน</p>	78
<p>4.13 การฟิตข้อมูลฟีกของ pre-edge (a) สารประกอบมาตรฐาน (b) ตัวอย่าง $\text{Li}_{2-x}\text{FeSiO}_4/\text{C}$ หลังจากทำการลบ background โดยใช้ฟีก Gaussian สองฟีกในการหาค่าของการฟิตข้อมูลที่ดีที่สุด ซึ่งตำแหน่งฟีกของ Gaussian ไม่ได้แสดงถึงปริมาณของสภาวะออกซิเดชันของ Fe^{2+} และ Fe^{3+} แต่คำนวณพลังงานที่จุดศูนย์กลางของ pre-edge แทน โดยค่าพลังงานที่จุดศูนย์กลาง (เส้นประ) สามารถใช้ประมาณปริมาณของสภาวะออกซิเดชันได้ (Kamon-in O และคณะ, 2013)</p>	79
<p>4.14 ขนาดของผลการแปลงฟูเรียร์ (Fourier transform) โดยใช้ค่าน้ำหนัก k^2 สำหรับขยายสัญญาณการแกว่งของการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของเหล็กในตัวอย่าง (a) $\text{Li}_{2.16}\text{FeSiO}_4$ (b) $\text{Li}_{1.53}\text{FeSiO}_4$ และ (c) $\text{Li}_{0.14}\text{FeSiO}_4$ เปรียบเทียบระหว่างผลการทดลอง (เส้นสีแดง) และผลการฟิตข้อมูลในทางทฤษฎีแบบ distorted tetragonal (เส้นสีเขียว) และแบบ tetragonal (เส้นสีน้ำเงิน) โดยใช้โปรแกรมสำเร็จรูป IFFEFIT การจัดเลื่อนสเปกตรัมขึ้นไปในแนวตั้งเพื่อทำให้ง่ายและชัดเจนต่อการสังเกต</p>	81
<p>4.15 การวิเคราะห์สเปกตรัม Normalized ที่ขอบการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของเหล็กในสารประกอบ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี hydrothermal synthesis โดยใช้อัตราเร็วในการชาร์จและดิสชาร์จที่ C/30 ที่ความต่างศักย์ไฟฟ้าต่างๆ เปรียบเทียบกับสารตัวอย่างมาตรฐาน: LiFePO_4 (Fe^{2+}) Fe_3O_4 ($\text{Fe}^{2+/3+}$) และ Fe_2O_3 (Fe^{3+})</p>	85

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
<p>4.16 การฟิตข้อมูลฟีกของ pre-edge (a) สารประกอบมาตรฐาน (b) ตัวอย่าง $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ที่ความต่างศักย์ต่างๆ กัน หลังจากทำการลบ background โดยใช้ฟีก Gaussian สองฟีกในการหาค่าของการฟิตข้อมูลที่ดีที่สุด ซึ่งตำแหน่งฟีกของ Gaussian ไม่ได้แสดงถึงปริมาณของสภาวะออกซิเดชันของ Fe^{2+} และ Fe^{3+} แต่คำนวณพลังงานที่จุดศูนย์กลางของ pre-edge แทน โดยค่าพลังงานที่จุดศูนย์กลาง (เส้นประ) สามารถใช้ประมาณปริมาณของสภาวะออกซิเดชันได้</p>	86
<p>4.17 การวิเคราะห์สเปกตรัม Normalized และ calibrated ที่ขอบการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของเหล็กในสารประกอบ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีต่างๆ เปรียบเทียบกับสารมาตรฐาน FeO (Fe^{2+}) และ Fe_2O_3 (Fe^{3+})</p>	88
<p>4.18 การวิเคราะห์สเปกตรัม Normalized และ calibrated ที่ขอบการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของเหล็กในสารประกอบ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ โดยการวัดอิน-ซิฟู ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ ในระหว่างกระบวนการชาร์จ เปรียบเทียบกับสารมาตรฐาน FeO (Fe^{2+}) และ Fe_2O_3 (Fe^{3+})</p>	89
<p>4.19 สภาวะออกซิเดชันของเหล็กจากการหาจุด centroid ของ pre-edge ในสเปกตรัม XANES โดยรู้ค่าสภาวะออกซิเดชันของเหล็กในสารมาตรฐาน (FeO และ Fe_2O_3)</p>	90
<p>4.20 การวิเคราะห์สเปกตรัม Normalized และ calibrated ที่ขอบการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของเหล็กในสารประกอบ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ โดยการวัดอิน-ซิฟู ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ ในระหว่างกระบวนการดิสชาร์จ เปรียบเทียบกับสารมาตรฐาน FeO (Fe^{2+}) และ Fe_2O_3 (Fe^{3+})</p>	91
<p>4.21 สภาวะออกซิเดชันของเหล็กจากการหาจุด centroid ของ pre-edge ในสเปกตรัม XANES โดยรู้ค่าสภาวะออกซิเดชันของเหล็กในสารมาตรฐาน (FeO และ Fe_2O_3)</p>	91

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.22 รูปแบบการดิสชาร์จของตัวอย่าง $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ที่ความหนาแน่นของกระแสในการชาร์จ 40 mA g^{-1} (อัตราเร็วในการชาร์จ 0.2C) ในช่วง $1.5\text{-}4.8 \text{ V}$ และช่วงเวลา relaxation ในระหว่างการวัดอิน-ซิฟุ ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของเซลล์แบตเตอรี่.....	93
4.23 รูปแบบการดิสชาร์จของตัวอย่าง $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ที่ความหนาแน่นของกระแสในการดิสชาร์จ 40 mA g^{-1} (อัตราเร็วในการดิสชาร์จ 0.2C) ในช่วง $1.5\text{-}4.8 \text{ V}$ และช่วงเวลา relaxation ในระหว่างการวัดอิน-ซิฟุ ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของเซลล์แบตเตอรี่.....	94
4.24 (a) รูปโครงสร้างของการชาร์จรอบแรกในตัวอย่าง $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ที่ความหนาแน่นของกระแสเท่ากับ 40 mA g^{-1} (0.2C) ที่วัดระหว่างช่วง 1.5 ถึง 4.8 V และช่วงเวลาของ relaxation (b) ชุดสเปกตรัมที่ผ่านการ Normalized และ calibrated ที่ขอการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของเหล็กในตัวอย่าง $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ที่เกิดขึ้นระหว่างกระบวนการชาร์จ.....	96
4.25 สภาวะออกซิเดชันของเหล็กจากการหาอนุพันธ์ของ edge ในสเปกตรัม XANES โดยรู้ค่าสภาวะออกซิเดชันของเหล็กในสารมาตรฐาน (FeO และ Fe_2O_3).....	97
4.26 (a) รูปโครงสร้างของการดิสชาร์จรอบแรกในตัวอย่าง $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ที่ความหนาแน่นของกระแสเท่ากับ 40 mA g^{-1} (0.2C) ที่วัดระหว่างช่วง 1.5 ถึง 4.8 V และช่วงเวลาของ relaxation (b) ชุดสเปกตรัมที่ผ่านการ Normalized และ calibrated ที่ขอการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของเหล็กในตัวอย่าง $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ที่เกิดขึ้นระหว่างกระบวนการดิสชาร์จ.....	99
4.27 รูปแบบของการชาร์จและดิสชาร์จของเซลล์แบตเตอรี่แบบข้อต่อตรง (Swagelok battery) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี solid-state reactions ด้วยอัตราเร็วในการชาร์จและดิสชาร์จ 0.1C ระหว่าง $1.5\text{-}4.8 \text{ V}$ (เมื่อ Li^+/Li).....	101

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.28 รูปแบบของการชาร์จและดิสชาร์จของเซลล์แบตเตอรี่แบบข้อต่อตรง (Swagelok battery) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี sol-gel method ด้วยอัตราเร็วในการชาร์จและดิสชาร์จ 0.2C ระหว่าง 1.5-4.8 V (เมื่อ Li^+/Li)	102
4.29 รูปแบบการชาร์จและดิสชาร์จของเซลล์แบตเตอรี่ใน $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ โดยใช้อัตราเร็วในการชาร์จและดิสชาร์จ 0.2C ระหว่าง 1.5-4.8 V (เมื่อ Li^+/Li)	102
4.30 รูปแบบการชาร์จและดิสชาร์จของเซลล์แบตเตอรี่ใน $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ โดยใช้อัตราเร็วในการชาร์จและดิสชาร์จ 0.3C ระหว่าง 1.5-4.8 V (รูปที่แทรกแสดงถึงความจุไฟฟ้าต่อรอบ)	104
4.31 การทดสอบการชาร์จและดิสชาร์จที่อัตราเร็วต่างๆ ของ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$	105
4.32 รูปแบบความจุไฟฟ้าของการชาร์จและดิสชาร์จใน $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$	105
4.33 การเปรียบเทียบระหว่างอุณหภูมิในการสังเคราะห์กับความจุไฟฟ้าของ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ โดยสังเคราะห์ด้วยวิธี hydrothermal synthesis ที่อุณหภูมิ 180 และ 450 องศาเซลเซียส และใช้อัตราเร็วในการชาร์จและดิสชาร์จ 0.1C ระหว่าง 1.5-4.5 V	106

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

θ	=	มุมของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์
μ	=	สัมประสิทธิ์การดูดกลืนรังสีเอกซ์
a, b, c	=	แลตทิซพารามิเตอร์ของโครงสร้าง
β	=	มุมมองของโครงสร้างแบบมอโนคลินิก
Fe K edge	=	การดูดกลืนรังสีเอกซ์ในชั้น K ของอะตอมเหล็ก
DCM	=	double crystal monochromator
XAS	=	X-Ray Absorption Spectroscopy
XANES	=	X-Ray Absorption Near-edge Structure
EXAFS	=	Extended X-ray Absorption Fine Structure
I	=	ความเข้มรังสีเอกซ์หลังการดูดกลืน
I_0	=	ความเข้มรังสีเอกซ์ก่อนการดูดกลืน
XRD	=	X-Ray Diffraction
GOF	=	คุณภาพของการฟิตข้อมูล โดยเปรียบเทียบระหว่างค่า R_{wp} และ R_{exp}
R_{wp}	=	เป็นค่าทางสถิติ (residual) ที่แสดงถึงการวิเคราะห์ข้อมูล
R_{exp}	=	เป็นค่าที่แสดงถึงคุณภาพของข้อมูลที่วัดได้
SEM	=	Scanning Electron Microscope
HR-TEM	=	High-Resolution Transmission Electron Microscope
C/n	=	อัตราเร็วในการชาร์จและดิชาร์จแบตเตอรี่ โดย n คือ จำนวนชั่วโมง
CN	=	จำนวนโคออร์ดิเนชัน
R	=	ระยะห่างระหว่างอะตอม มีหน่วยเป็น อังสตรอม
S^2	=	ค่าเฉลี่ยกำลังสองของการเลื่อนตำแหน่งของอะตอม
k	=	ช่วงของการฟิตข้อมูลสำหรับ EXAFS มีหน่วยเป็น อังสตรอม ⁻¹
S_0^2	=	ค่าแอมพลิจูดของแฟกเตอร์การย่อ (reduction factor)
R	=	คุณภาพของฟิตข้อมูลที่ดีที่สุดของโครงสร้างสำหรับ EXAFS
O_h	=	สมมาตรของออกซิเจนที่มีความสมบูรณ์แบบออกตะฮีดรัล
T_d	=	สมมาตรของออกซิเจนที่มีความสมบูรณ์แบบเตทราฮีดรัล

คำอธิบายนิยามศัพท์เฉพาะ

C-rate คือ อัตราเร็วที่ใช้ในการชาร์จและดิสชาร์จของแบตเตอรี่ มีหน่วยเป็น mA/g โดยใช้หลักการคำนวณอัตราเร็วในการชาร์จและดิสชาร์จจากความจุไฟฟ้าของสารตัวอย่างในทางทฤษฎี เช่น $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ มีความจุไฟฟ้าในทางทฤษฎีเท่ากับ 166 mAh/g เมื่อลิเทียมถูกดึงออกไปจากโครงสร้าง 1 ตัว หากต้องการชาร์จและดิสชาร์จแบตเตอรี่ ด้วยความเร็ว 1C จะต้องคำนวณจาก มวลของสารตัวอย่างคูณกับความจุไฟฟ้าของสารตัวอย่างในทางทฤษฎี แล้วหารด้วย 1 จะได้ กระแสที่ใช้ในการชาร์จและดิสชาร์จที่ความเร็ว 1C ในกรณีนี้จะได้ $1\text{C} = 166 \text{ mA/g}$ ซึ่งจะใช้เวลาในการชาร์จและดิสชาร์จแบตเตอรี่เท่ากับ 1 ชั่วโมง

Voltage Profile คือ ลักษณะกราฟเฉพาะของสารตัวอย่างที่เกิดขึ้นในระหว่างการชาร์จและดิสชาร์จแบตเตอรี่ โดยแกน x จะเป็นความจุไฟฟ้าของแบตเตอรี่ มีหน่วยเป็น mAh/g ส่วนแกน y จะเป็นความต่างศักย์ไฟฟ้า มีหน่วยเป็น โวลต์

Theoretical capacity คือ ความจุไฟฟ้าในทางทฤษฎี คำนวณจากสูตร

$$q = \frac{nF}{3600 \times M} \text{ mAh/g}$$

เมื่อ	q	คือ ความจุไฟฟ้าในทางทฤษฎี มีหน่วยเป็น mAh/g
	n	คือ จำนวน โมลของลิเทียม
	F	คือ ค่าคงที่ฟาราเดย์ (Faraday constant) มีค่าเท่ากับ 96,485.3415 s A/mol
	M	คือ มวล โมเลกุลของสารตัวอย่าง มีหน่วยเป็น s Kg/mol

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา

ปัจจุบันประเทศไทยอยู่ในสภาวะขาดแคลนพลังงานเชื้อเพลิงซึ่งพลังงานเชื้อเพลิงเป็นปัญหาใหญ่ของโลก ส่วนใหญ่ประเทศไทยจะนำเข้าพลังงานเชื้อเพลิงจากต่างประเทศ เช่น น้ำมัน ก๊าซธรรมชาติ และอื่นๆ โดยพลังงานเชื้อเพลิงเหล่านี้ถูกจัดเป็นพลังงานที่ใช้แล้วหมดไป นั่นก็หมายความว่าในอนาคตข้างหน้าเชื้อเพลิงเหล่านี้จะค่อยๆ หมดไปและหาได้ยากขึ้น จึงมีการค้นหาแหล่งพลังงานเชื้อเพลิงอื่นมาทดแทนแหล่งพลังงานเชื้อเพลิงเดิม อาทิเช่น พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานลม พลังงานความร้อนใต้พิภพ พลังงานชีวมวล พลังงานน้ำ และพลังงานจากขยะ เป็นต้น โดยพลังงานดังกล่าวถูกนำมาใช้เป็นทางเลือกหนึ่งในการผลิตกระแสไฟฟ้า ด้วยกระบวนการทางเคมีหรือทางกล ซึ่งสามารถนำไปใช้ใน โรงงานอุตสาหกรรม อาคารสำนักงาน โรงเรียน โรงพยาบาล อาคารบ้านเรือน และอื่นๆอีกมากมาย แต่ยังไม่มีการนำไปใช้ทดแทนน้ำมันเชื้อเพลิงมากนักซึ่งใช้กันอย่างสิ้นเปลืองที่สุดเพราะว่าทุกวันนี้ในประเทศไทยมีการเจริญเติบโตทางด้านอุตสาหกรรมยานยนต์มาก โดยมีการใช้รถยนต์เป็นจำนวนมาก ก่อให้เกิดความต้องการใช้น้ำมันเชื้อเพลิงมากขึ้น และเป็นมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม จึงได้มีการนำแบตเตอรี่ซึ่งเป็นหนึ่งในปัจจัยที่สำคัญที่สุดของการพัฒนาการใช้พลังงานไฟฟ้าเพื่อเป็นพลังงานทางเลือกทดแทนในการคมนาคม นอกจากนั้นแบตเตอรี่ก็เป็นปัจจัยสำคัญที่จะช่วยสนับสนุนให้พลังงานหมุนเวียนประเภทอื่น เช่น พลังงานลมและพลังงานแสงอาทิตย์ มีการนำมาใช้งานได้อย่างเต็มกำลังอีกด้วย จึงถือได้ว่าการพัฒนาพลังงานไฟฟ้าจากแบตเตอรี่จะสามารถเป็นปัจจัยสำคัญเพื่อพัฒนาพลังงานทดแทนของประเทศไทยได้อย่างยั่งยืน แต่ในปัจจุบันการพัฒนาพลังงานทดแทนในด้านดังกล่าวมีอุปสรรคและความท้าทายอย่างมาก เช่น การใช้เงินลงทุนที่สูงในการเริ่มต้นรวมทั้งประเทศไทย ขาดองค์ความรู้ทางเทคโนโลยีแบตเตอรี่ใหม่ที่มีประสิทธิภาพสูง เช่น ลิเทียมไอออนแบตเตอรี่ซึ่งเป็นที่ยอมรับอย่างกว้างขวางว่าน่าจะมีศักยภาพดีที่สุดสำหรับนำมาใช้กับยานยนต์ไฟฟ้าในอนาคตการเลือกพัฒนาวัสดุแบตเตอรี่ดังกล่าวในปัจจุบันมีหลายรูปแบบ เช่น LiCoO_2 , LiFePO_4 และ LiMn_2O_4 เป็นต้น หรือการเลือกหาวัสดุใหม่ๆ ที่มีคุณสมบัติที่ดีกว่าและราคาถูกกว่าวัสดุที่ใช้อยู่เดิมในปัจจุบัน โดยกรรมวิธีการสังเคราะห์วัสดุแบตเตอรี่มีความสำคัญมากในการพัฒนาประสิทธิภาพ

ทางด้านสมบัติเคมีไฟฟ้า(electrochemical property) ของแบตเตอรี่ นอกจากนี้ทั้งด้านการพัฒนาตลาดในประเทศไทยยังมีความไม่แน่นอนอีกด้วยทั้งนี้อาจเนื่องมาจากประเทศไทยขาดผู้วิจัยที่เกี่ยวข้องทางด้านเทคโนโลยีแบตเตอรี่ใหม่ จึงทำให้ผู้ประกอบการหรืออุตสาหกรรมในประเทศไทยทั้งผู้ผลิตแบตเตอรี่และระบบการจัดการแบตเตอรี่ไม่มีความเชื่อมั่นที่จะลงทุนพัฒนาเทคโนโลยีแบตเตอรี่ใหม่ให้มีประสิทธิภาพสูงส่งผลให้การพัฒนาอื่นที่เกี่ยวข้องตามมา เช่น “การพัฒนารถขับเคลื่อนด้วยพลังงานไฟฟ้า” (hybrid, plug-in hybrid และ all-electric vehicles) และ “ระบบกักเก็บพลังงานหมุนเวียน” (stationary battery) โดยเฉพาะพลังงานลมและแสงอาทิตย์ไม่ได้รับการพัฒนาเท่าเทียมกับการพัฒนาในต่างประเทศ

สารประกอบลิเทียมเหล็กซิลิเกต ($\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$) เป็นสารที่มีศักยภาพที่สามารถพัฒนาได้สำหรับใช้ทำวัสดุทำขั้วบวกของลิเทียมไอออนแบตเตอรี่ในอนาคต เพราะมีความหนาแน่นของพลังงานสูง มีค่าโวลต์ที่เหมาะสม ราคาวัตถุดิบไม่แพง และมีความเสถียรทางความร้อนสูง สำหรับวิศวกรรมวัสดุนั้น สารประกอบลิเทียมเหล็กซิลิเกตมีลักษณะเด่นอยู่ 2 ประการ คือ 1) สารประกอบชนิดนี้สามารถเตรียมได้หลายวิธี เช่น solid-state reactions, sol-gel method และ hydrothermal synthesis เป็นต้น และ 2) สารประกอบที่สังเคราะห์ได้อาจจะมีหลายโครงสร้างขึ้นกับเงื่อนไขและวิธีการสังเคราะห์ ยกตัวอย่างเช่น การสังเคราะห์ลิเทียมเหล็กซิลิเกตด้วยวิธี solid-state reactions ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส พบว่ามีโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก (orthorhombic) อยู่ในกลุ่มโครงสร้าง (space group) ของ $Pmnb$ และที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส พบว่ามีโครงสร้างแบบโมโนคลินิก (monoclinic) อยู่ในกลุ่มโครงสร้างของ $P2_1/n$ ส่วนที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส มีโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิกอยู่ในกลุ่มโครงสร้างของ $Pmn2_1$ เป็นต้น ซึ่งจะพบว่าโครงสร้างอัญรูปจะขึ้นกับอุณหภูมิในการสังเคราะห์ อย่างไรก็ตามสารประกอบชนิดนี้ยังมีข้อด้อยเพราะมีการนำไฟฟ้าต่ำซึ่งไม่มีประสิทธิภาพเมื่อนำมาใช้งานจริงแต่สามารถเพิ่มประสิทธิภาพการนำไฟฟ้าได้โดยใช้วิธีการเคลือบผิวอนุภาคด้วยคาร์บอน และช่วยเพิ่มประสิทธิภาพให้กับการแพร่ของลิเทียมไอออนในขณะกระบวนการชาร์จ(charge) และคายชาร์จ(discharge)ซึ่งจะทำให้ได้ค่าความจุไฟฟ้า(capacity) เพิ่มขึ้น

งานวิจัยนี้จึงได้สังเคราะห์ลิเทียมเหล็กซิลิเกตด้วยวิธี solid-state reactions, sol-gel method และ hydrothermal synthesis โดยปรับปรุงสมบัติด้านการนำไฟฟ้าด้วยการเคลือบผิวอนุภาคด้วยคาร์บอน จากนั้นนำไปศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างอัญรูป (polymorph) กับสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของลิเทียมเหล็กซิลิเกต รวมไปถึงศึกษาพฤติกรรมของการเปลี่ยนเฟส (phase transition) ในขณะกระบวนการชาร์จและคายชาร์จของแต่ละอัญรูปใน $\text{Li}_{2-x}\text{FeSiO}_4$ เมื่อ $0 < x < 2$ ระหว่างที่ลิเทียมไอออนถูกดึงออกไป(extraction) และถูกนำกลับเข้ามาใหม่(insertion) ในโครงสร้างโดยการศึกษา

อิน-ซิฟูดัวยเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (*in-situ* X-ray absorption spectroscopy) ซึ่งเป็นเทคนิคที่ใช้ศึกษาสถานะออกซิเดชัน (oxidation state) ของเหล็กที่มีการเปลี่ยนแปลงเมื่อลิเทียมไอออนถูกดึงออกไปและถูกนำกลับเข้ามาใหม่ในโครงสร้าง นอกจากนี้ยังศึกษากระบวนการเกิดเฟส (phase diagram) ของลิเทียมเหล็กซิลิเกตในช่วงอุณหภูมิ 180 - 900 องศาเซลเซียสจากกระบวนการสังเคราะห์ด้วยวิธีต่างๆ และศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณลิเทียมไอออนที่ถูกดึงออกไปจากโครงสร้างกับค่าความหนาแน่น (density) โดยการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction)

ผลการศึกษาที่ได้จะทำให้เข้าใจถึงกลไกการทำงานของลิเทียมเหล็กซิลิเกตแบตเตอรี่ ซึ่งจะสามารถอธิบายการเปลี่ยนเฟสจาก $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4 \rightleftharpoons \text{LiFeSiO}_4 \rightleftharpoons \text{FeSiO}_4$ ได้ เมื่อลิเทียมไอออนถูกดึงออกไปและกลับเข้ามาใหม่ในโครงสร้างขณะกระบวนการชาร์จและดิสชาร์จและเข้าใจถึงกระบวนการเกิดเฟสของลิเทียมเหล็กซิลิเกตในช่วงอุณหภูมิต่างๆ รวมถึงการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างในหนึ่งหน่วย (unit cell) ของลิเทียมเหล็กซิลิเกต อีกทั้งเป็นการพัฒนาประสิทธิภาพการทำงานของ ลิเทียมเหล็กซิลิเกตแบตเตอรี่ให้มีความจุไฟฟ้าเพิ่มขึ้น ตลอดจนสามารถนำความรู้ที่ได้ไปสู่การผลิตแบตเตอรี่ชนิดนี้ได้ในอนาคต

1.2 วัตถุประสงค์ของการศึกษา

- 1.2.1 ศึกษาการสังเคราะห์ลิเทียมเหล็กซิลิเกตด้วยวิธี solid-state reactions, sol-gel method และ hydrothermal synthesis โดยปรับปรุงสมบัติด้านการนำไฟฟ้าด้วยการเคลือบผิวอนุภาคด้วยคาร์บอน
- 1.2.2 ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างอัญรูปและสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของลิเทียมเหล็กซิลิเกต
- 1.2.3 ศึกษาพฤติกรรมของการเปลี่ยนเฟสในขณะกระบวนการชาร์จและดิสชาร์จของแต่ละอัญรูปใน $\text{Li}_{2-x}\text{FeSiO}_4$ เมื่อ $0 < x < 2$ ระหว่างที่ลิเทียมไอออนถูกดึงออกไปและถูกนำกลับเข้ามาใหม่ในโครงสร้าง โดยการศึกษาอิน-ซิฟูดัวยเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์
- 1.2.4 ศึกษากระบวนการเกิดเฟสของลิเทียมเหล็กซิลิเกตในช่วงอุณหภูมิ 180 - 900 องศาเซลเซียสจากกระบวนการสังเคราะห์ด้วยวิธีต่างๆ

- 1.2.5 ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณลิเทียมไอออนที่ถูกดึงออกไปจากโครงสร้างกับค่าความหนาแน่นและการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ซึ่งจะสามารถอธิบายถึงการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างในหนึ่งหน่วยของลิเทียมเหล็กซilikेटได้

1.3 ขอบเขตของการศึกษา

งานวิจัยนี้จะศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างเงื่อนไขในการสังเคราะห์ และสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของวัสดุลิเทียมเหล็กซilikेटที่สามารถสังเคราะห์ด้วยวิธี solid-state reactions, sol-gel method และ hydrothermal synthesis ที่เงื่อนไขในการสังเคราะห์ทางความร้อนต่างๆ กันเพื่อให้ได้รูปร่างและขนาดอนุภาคที่แตกต่างกัน ซึ่งจะเป็นการปรับปรุงสมบัติทางเคมีไฟฟ้าให้มีค่าความจุไฟฟ้าสูงขึ้น โดยใช้เครื่องมือวิเคราะห์แบบ Rietveld-XRD ซึ่งมีขั้นตอนการวัดและวิเคราะห์ที่ได้จากงานวิจัยของนางลัดกษณ์มีทอง (2553) นอกจากนี้ยังวิเคราะห์อนุภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่งผ่าน (high-resolution transmission electron microscopy) จากนั้นนำสารที่สังเคราะห์ได้มาประกอบเป็นแบตเตอรี่ พร้อมทั้งออกแบบการทดลองเอกซ์-ซีที และอิน-ซีที สำหรับวัดตัวอย่างด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์และศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้า เช่น ความหนาแน่นของพลังงานอัตราเร็วในชาร์จและดิชาร์จด้วยเครื่องวัดสมบัติทางเคมีไฟฟ้า (galvanostatic) นอกจากนี้ยังศึกษาการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างระหว่างกระบวนการชาร์จและดิชาร์จของสารตัวอย่างที่มีความจุไฟฟ้าสูง โดยใช้การทดลองอิน-ซีทีด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ เพื่ออธิบายกลไกการเปลี่ยนเฟสในระหว่างการชาร์จและดิชาร์จเมื่อลิเทียมไอออนถูกดึงออกไปจากโครงสร้างซึ่งเป็นจุดที่สำคัญของงานวิจัยนี้ที่จะสามารถอธิบายกลไกการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างเมื่อนำไปใช้งานได้

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

เนื่องจากวัสดุลิเทียมเหล็กซilikेटเป็นวัสดุที่มีความสำคัญอย่างยิ่ง เป็นหนึ่งในวัสดุที่ได้รับการความสนใจในวงการแบตเตอรี่ในขณะนี้ เพราะวัสดุชนิดนี้มีคุณลักษณะที่พิเศษหลายประการเช่น มีความจุไฟฟ้าสูงในทางทฤษฎี (high theoretical energy density) วัสดุตั้งต้นมีราคาตลาดลดลงปอดกัยกว่าแบตเตอรี่ชนิดอื่นและเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม เป็นต้น โครงการดำเนินการสำเร็จตามวัตถุประสงค์จะทำให้ได้แนวทางในการสังเคราะห์สารนี้ด้วยวิธีที่ให้ค่าความจุไฟฟ้าเพิ่มขึ้นซึ่งมีคุณสมบัติทางเคมีไฟฟ้าที่ดีขึ้น จากการศึกษาเงื่อนไขการเตรียมวัสดุให้ได้ขนาดอนุภาคเล็กในระดับนาโนเมตร และที่มีรูปร่างอนุภาคต่างๆ (ทรงกลมหรือแผ่น) และได้เข้าใจถึงผลของขนาดและรูปร่างของ

อนุภาคที่มีต่อสมบัติทางเคมีไฟฟ้า ซึ่งจะสามารถศึกษาผลของเงื่อนไขในการสังเคราะห์ต่อ โครงสร้างและสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของวัสดุที่ผลิตโดยวิธีต่างๆ กัน โดยการทดลอง เอกซ์-ซีทิว และอิน-ซีทิว สำหรับวัดตัวอย่างด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ซึ่งข้อมูลที่ได้ เหล่านี้สามารถนำไปสู่แนวทางการศึกษาหรือการพัฒนาคุณสมบัติของวัสดุนี้ให้ดียิ่งขึ้น และยังสามารถนำไปสู่แนวทางการศึกษาหรือการพัฒนาวัสดุใหม่ๆ พร้อมทั้งหาวิธีที่เหมาะสมในการสังเคราะห์วัสดุที่ใช้อยู่ในปัจจุบัน ซึ่งจะมีประโยชน์อย่างยิ่งในวงการวัสดุศาสตร์และการวิจัย แบตเตอรี่ รวมทั้งเพื่อให้ประเทศไทยสามารถพัฒนาวัสดุนี้สำหรับนำไปใช้ในการผลิตเชิงอุตสาหกรรมในประเทศและสามารถแข่งขันกับต่างประเทศได้ในอนาคต



บทที่ 2

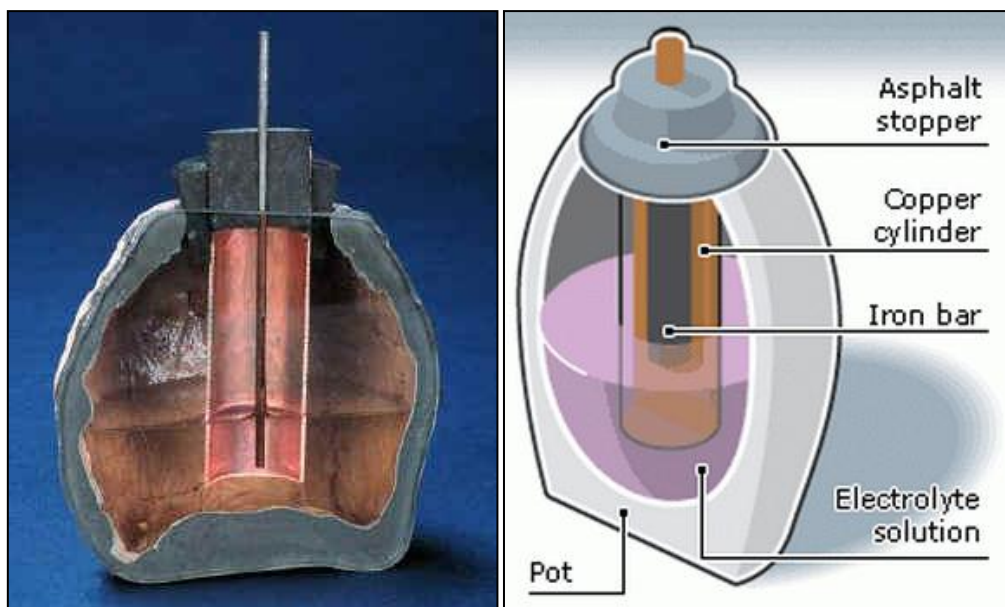
ปริทัศน์วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 บทนำ

ในบทนี้จะกล่าวถึงที่มาของแบตเตอรี่ การพัฒนาลิเทียมไอออนแบตเตอรี่และส่วนประกอบของลิเทียมไอออนแบตเตอรี่ รวมถึงการสังเคราะห์ลิเทียมเหล็กซัลไฟด์ด้วยวิธีต่างๆ นอกจากนั้นยังกล่าวถึงการศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของสารประกอบลิเทียมเหล็กซัลไฟด์ในระหว่างกระบวนการชาร์จและการคายประจุในระบบของแบตเตอรี่ โดยใช้ทั้งเอกซ-ซีทิว และ อิน-ซีทิว ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ เปรียบเทียบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของสาร ลิเทียมเหล็กซัลไฟด์กับขนาดอนุภาคและความเป็นผลึกที่สังเคราะห์ได้

2.2 ที่มาของแบตเตอรี่

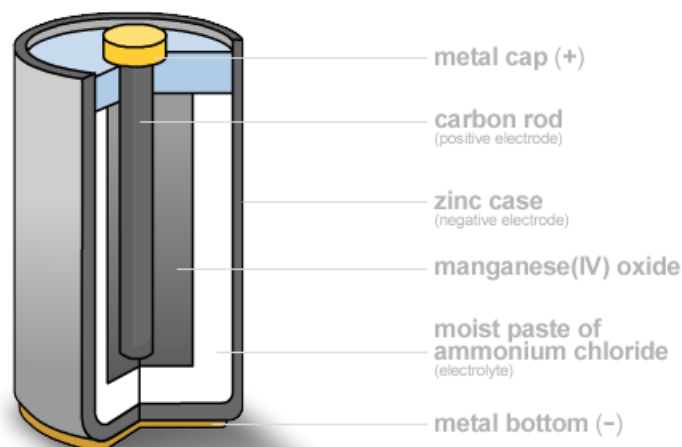
แบตเตอรี่ (battery) ในทางวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี หมายถึงอุปกรณ์อย่างหนึ่งที่ใช้เก็บพลังงานและนำพลังงานมาใช้ได้ในรูปของไฟฟ้า แบตเตอรี่นั้นประกอบด้วยอุปกรณ์เคมีไฟฟ้าเช่น เซลล์กัลวานิกหรือเซลล์เชื้อเพลิงอย่างน้อยหนึ่งเซลล์ เชื่อกันว่าหลักฐานชิ้นแรกสุดที่เป็นไปได้ว่าจะเป็นแบตเตอรี่ในประวัติศาสตร์โลก คือ วัตถุที่เรียกว่าแบตเตอรี่แบกแดด (Baghdad Battery) คาดว่ามีอายุในช่วง 250 ปีก่อนคริสตกาล ถึงคริสต์ศักราช 640 ดังรูปที่ 2.1 แบตเตอรี่นี้มีลักษณะเป็นไหดินเหนียว สูงประมาณ 13 เซนติเมตร ปากกว้าง 1.25 เซนติเมตร ภายในบรรจุด้วยแผ่นทองแดงที่นำมาฉนวนเป็นท่อภายในท่อประกอบด้วยแท่งเหล็ก ปากไหอุดไว้ด้วยยางมะตอย (asphalt) ส่วนภายในไหจะใส่สารละลายของเหลวที่มีความเป็นกรด เช่น น้ำส้มสายชู หรือน้ำมะนาว เมื่อของเหลวที่เป็นกรดสัมผัสกับทองแดงและเหล็ก จะเกิดกระแสไฟฟ้าขึ้น สามารถสร้างกระแสไฟฟ้าได้ 1.5-2 โวลต์ ซึ่งแบตเตอรี่แบกแดดมีไว้เพื่อใช้เป็นอุปกรณ์ทางการแพทย์ สำหรับใช้เพื่อบรรเทาอาการปวดจากโรคเกาต์ (gout pain) สำหรับพัฒนาการของแบตเตอรี่ในยุคใหม่นั้น เริ่มต้นขึ้นเมื่อช่วงปี ค.ศ. 1800 โดยสามารถแบ่งแบตเตอรี่ออกเป็น 2 กลุ่ม คือ แบตเตอรี่ชนิดชาร์จใหม่ไม่ได้ (เซลล์ปฐมภูมิ) และแบตเตอรี่ชนิดชาร์จใหม่ได้ (เซลล์ทุติยภูมิ) ซึ่งนิยมใช้อย่างแพร่หลายทั้ง 2 ชนิด



รูปที่ 2.1 แบตเตอรี่แบกแดดที่มีอายุกว่า 2,200 ปี ซึ่งเป็นแบตเตอรี่ชิ้นแรกของโลกขุดค้นพบที่หมู่บ้าน Khuyut Robboua ใกล้เมืองแบกแดด ประเทศอิรัก(Available: <http://corrosion-doctors.org/Batteries/Baghdad-Battery.htm>)

2.2.1 แบตเตอรี่ชนิดเซลล์ปฐมภูมิ(primary batteries)

แบตเตอรี่ชนิดนี้สามารถใช้ได้ครั้งเดียว เนื่องจากไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากการเปลี่ยนแปลงของสารเคมีเมื่อสารเคมีเปลี่ยนแปลงหมดไฟฟ้าก็จะหมดจากแบตเตอรี่ แบตเตอรี่เหล่านี้เหมาะกับการใช้งานกับอุปกรณ์ขนาดเล็กที่ใช้กระแสไฟฟ้าน้อย เช่น zinc-carbon battery, alkaline battery, silver-oxide battery, mercury battery และ zinc-air battery เป็นต้นช่วงปีค.ศ. 1876 แบตเตอรี่ชนิด zinc-carbon ถูกสร้างขึ้น ดังรูปที่ 2.2 ประกอบด้วยขั้วกึ่งซึ่งทำหน้าที่เป็นขั้วลบและคาร์บอนทำหน้าที่เป็นขั้วบวกของแบตเตอรี่ ภายในบรรจุด้วยของเหลวหนืด คือแอมโมเนียมคลอไรด์ทำหน้าที่เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ โดยมีชั้นกระดาษทำหน้าที่เป็นตัวแบ่งกั้นขั้วกึ่งจากของผสมระหว่าง แมงกานีสออกไซด์กับผงคาร์บอนและสารอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งจะห่อหุ้มแท่งคาร์บอนเอาไว้ โดยจะเกิดปฏิกิริยาขึ้นดังสมการที่ (1-2)



รูปที่ 2.2 ภาพตัดของแบตเตอรี่ชนิด zinc-carbon ซึ่งเป็นแบตเตอรี่ชนิดชาร์จใหม่ไม่ได้

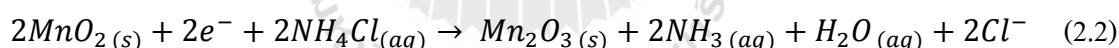
(Available: http://en.wikipedia.org/wiki/Zinc-carbon_battery)

ปฏิกิริยาแบบครึ่งเซลล์

ที่ขั้วลบ (-)

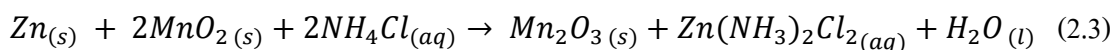


ที่ขั้วบวก (+)



จากปฏิกิริยาครึ่งเซลล์พบว่า Zn จะออกซิไดซ์ตามสมการที่ (1) ส่วน MnO_2 จะรีดิวซ์จาก Mn^{4+} เป็น Mn^{3+} ที่อยู่ในรูปของ Mn_2O_3 หากเขียนปฏิกิริยาแบบเต็มเซลล์จะได้ดังสมการที่ (3)

ปฏิกิริยาแบบเต็มเซลล์

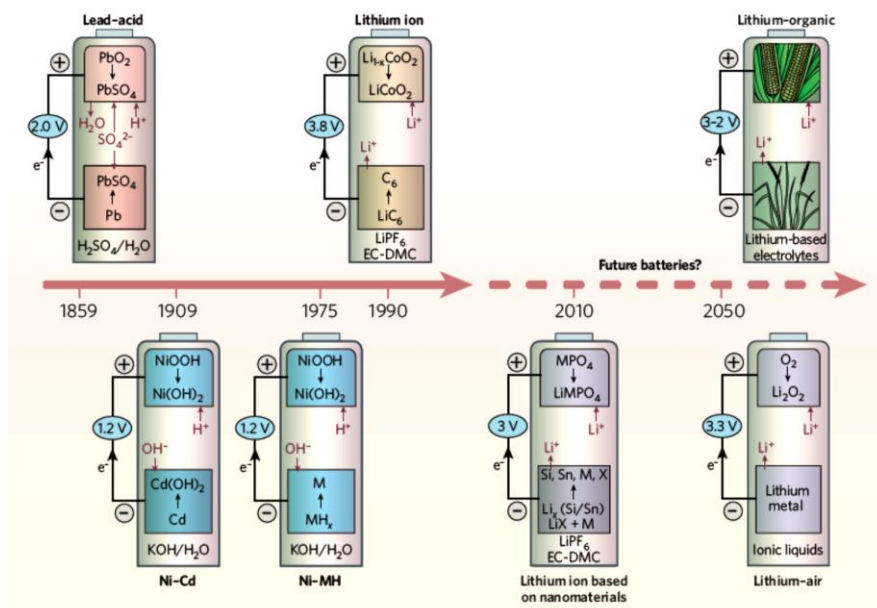


ซึ่งแบตเตอรี่ชนิดนี้จะให้ค่าแรงเคลื่อนไฟฟ้า (electromotive force) เท่ากับ 1.5 โวลต์ โดยทั่วไปค่าแรงเคลื่อนไฟฟ้านี้จะเกี่ยวข้องกับความสัมพันธ์ของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นกับขั้วบวก ส่วนปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นกับขั้วลบนั้นค่อนข้างไม่ซับซ้อน จึงเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงและทำให้ความว่องไวของสารเคมีหมดไป ซึ่งทำให้เกิดความต้านทานภายในแบตเตอรี่เพิ่มขึ้น จึงเป็นสาเหตุที่ทำให้ค่า

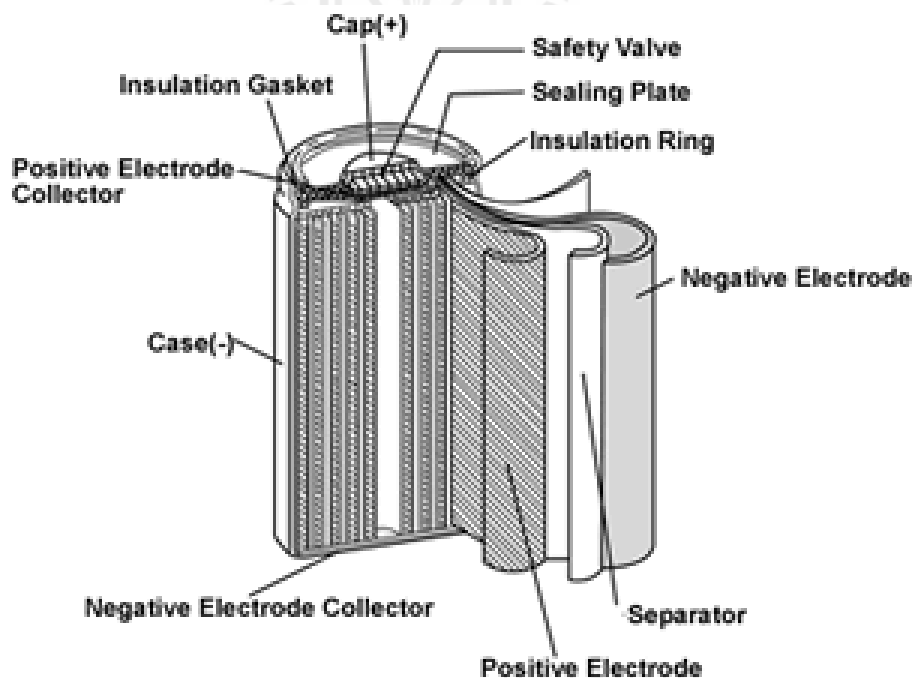
แรงเคลื่อนไฟฟ้าลดลงทำให้แบตเตอรี่เสื่อมไม่สามารถใช้งานได้และไม่สามารถนำไปชาร์จใหม่ได้

2.2.2 แบตเตอรี่ชนิดเซลล์ทุติยภูมิ(secondary batteries)

รูปที่ 2.3 เทคโนโลยีของแบตเตอรี่ชนิดต่างๆ ตั้งแต่อดีตจนถึงปัจจุบัน โดยพัฒนาให้มีประสิทธิภาพมากขึ้น เพื่อนำไปใช้งานกับอุปกรณ์ชนิดใหม่ที่มีความปลอดภัยสูง ด้วยแนวคิดที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมอย่างยั่งยืน แบตเตอรี่เหล่านี้สามารถชาร์จใหม่ได้หลังจากไฟหมด เนื่องจากสารเคมีที่ใช้ทำแบตเตอรี่สามารถทำให้กลับไปอยู่ในสภาพเดิมได้ด้วยการชาร์จประจุไฟฟ้าเข้าไปใหม่ โดยใช้อุปกรณ์ในการชาร์จแบตเตอรี่(battery charger) แบตเตอรี่ชนิดชาร์จใหม่ได้ที่เก่าแก่ที่สุดซึ่งใช้อยู่นานกระทั่งปัจจุบันคือ เซลล์เปียก หรือแบตเตอรี่ตะกั่วกรด(lead-acid battery) ถูกสร้างขึ้นในปี ค.ศ. 1859 แบตเตอรี่ชนิดนี้จะบรรจุในภาชนะที่ไม่ได้ปิดผนึก ซึ่งแบตเตอรี่จะต้องอยู่ในตำแหน่งตั้งตลอดเวลาและต้องมีพื้นที่ระบายอากาศได้เป็นอย่างดี เพื่อระบายก๊าซไฮโดรเจนที่เกิดจากปฏิกิริยา แบตเตอรี่ชนิดนี้มีน้ำหนักมากเคลื่อนย้ายไม่สะดวกเหมาะสำหรับใช้ในรถยนต์ซึ่งสามารถจะให้พลังงานไฟฟ้าได้ถึง 10,000 วัตต์ ในช่วงเวลาสั้นๆ และมีกระแสตั้งแต่ 450-1,100 แอมแปร์ สารละลายอิเล็กโทรไลต์ของแบตเตอรี่ชนิดนี้ คือกรดซัลฟิวริก แบตเตอรี่ชนิดที่ชาร์จใหม่ได้ที่สามารถเคลื่อนย้ายได้สะดวกกว่าคือ เซลล์แห้ง ซึ่งนิยมใช้กันในโทรศัพท์มือถือ และคอมพิวเตอร์พกพา เซลล์ของแบตเตอรี่ชนิดนี้ คือ nickel-cadmium battery (NiCd), nickel metal hydride battery (NiMH) และ lithium-ion battery(Li-ion) เป็นต้น นอกจากนั้นในปัจจุบันยังได้มีการพัฒนาแบตเตอรี่สำหรับใช้ในอนาคตอีกมากมายเช่น lithium oxygen battery และ lithium organic battery เป็นต้น รูปที่ 2.4 ส่วนประกอบต่างๆ ของแบตเตอรี่ชนิด nickel-cadmium และ nickel metal hydride battery ถูกสร้างขึ้นในช่วงปีค.ศ. 1909-1975 ด้วยประสิทธิภาพที่ดีกว่าแบตเตอรี่ตะกั่วกรดจึงเหมาะที่จะนำมาใช้กับอุปกรณ์พกพาชนิดต่างๆ และนำไปสู่การผลิตในเชิงอุตสาหกรรมแต่อย่างไรก็ตามโลหะหนักเกิดที่ใช้อยู่ยังคงเป็นมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม และมีข้อจำกัดในเรื่องการนำกลับมาใช้ใหม่ (limited recyclable) จึงต้องหาวัสดุชนิดอื่นที่จะมาใช้ทำเป็นแบตเตอรี่ชนิดใหม่ๆ โดยวัสดุชนิดนั้นต้องไม่เป็นพิษกับสิ่งแวดล้อม และสามารถหาได้ง่าย เช่น LiCoO_2 , LiFePO_4 และ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ เป็นต้น



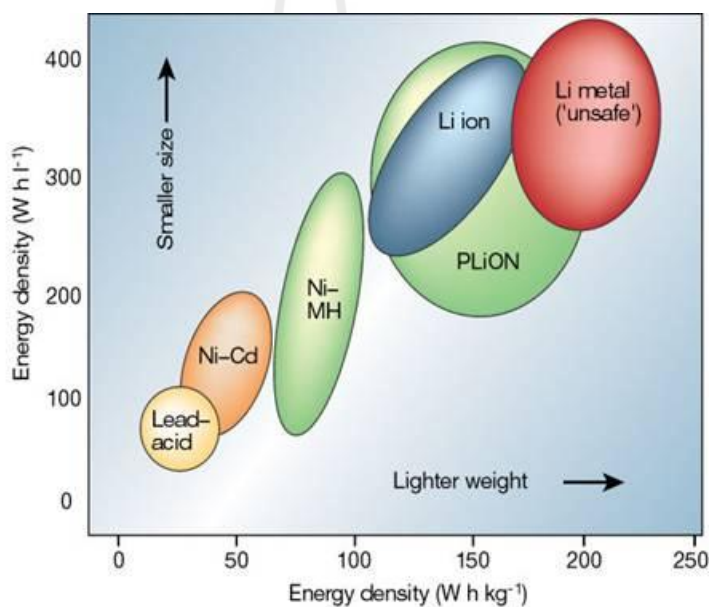
รูปที่ 2.3 เทคโนโลยีของแบตเตอรี่ชนิดต่างๆ ตั้งแต่อดีตจนถึงปัจจุบัน โดยพัฒนาให้มีประสิทธิภาพมากขึ้น เพื่อนำไปใช้งานกับอุปกรณ์ชนิดใหม่ ที่มีความปลอดภัย ด้วยแนวคิดที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมอย่างยั่งยืน (Armand และ Tarascon, 2008)



รูปที่ 2.4 ภาพตัดของแบตเตอรี่ชนิด Nickel-cadmium ซึ่งเป็นแบตเตอรี่ชนิดชาร์จใหม่ได้ (Available:<http://www.marlboroughradio.com/tech/battch.html>)

2.3 ลิเทียมไอออนแบตเตอรี่

ลิเทียมไอออนแบตเตอรี่เป็นแบตเตอรี่ที่มีศักยภาพที่สามารถนำไปใช้งานได้หลายด้าน เช่น โทรศัพท์มือถือ (mobile phones) คอมพิวเตอร์พกพา (laptop computers) และรถยนต์ไฟฟ้า (electric vehicles) เนื่องจากมีข้อดีหลายประการ เช่น มีความหนาแน่นของพลังงานต่อปริมาตร (volumetric energy density) และความหนาแน่นของพลังงานต่อมวล (gravimetric energy density) สูงกว่าแบตเตอรี่ชนิดอื่นเมื่อเปรียบเทียบกับดังรูปที่ 2.5 จะเห็นว่าลิเทียมไอออนแบตเตอรี่มีขนาดเล็กและมีน้ำหนักที่เบากว่าแบตเตอรี่ชนิดอื่น ซึ่งทำให้สามารถผลิตบรรจุภัณฑ์ของแบตเตอรี่ชนิดนี้ให้มีขนาดเล็กลงได้ นอกจากนี้ ลิเทียมไอออนแบตเตอรี่ยังมีต้นทุนในการผลิตที่ลดลง และมีประสิทธิภาพของแบตเตอรี่เพิ่มขึ้น รวมทั้งทำให้แบตเตอรี่มีอายุการใช้งานที่นานขึ้น ส่งผลให้ในอนาคตจะมีการพัฒนาและผลิตแบตเตอรี่ชนิดใหม่ออกมา เพื่อนำมาใช้ในรถยนต์มากขึ้น



รูปที่ 2.5 ค่าความหนาแน่นของพลังงานต่อมวล (Wh.Kg⁻¹) ต่อความหนาแน่นของพลังงานต่อปริมาตร (Wh.l⁻¹) ของแบตเตอรี่ชนิดต่าง ๆ (Tarascon และ Armand, 2001)

2.4 หลักการทำงานของลิเทียมไอออนแบตเตอรี่

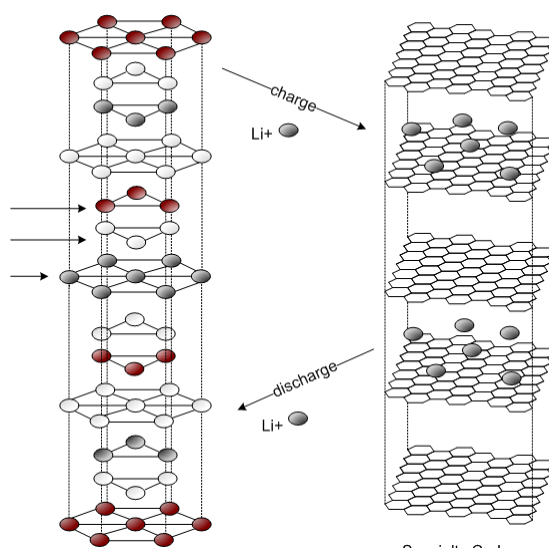
ลิเทียมไอออนแบตเตอรี่มีหลักการทำงานคล้ายกับแบตเตอรี่ชนิดอื่นๆ ทั่วไป ซึ่งจะประกอบไปด้วย ขั้วบวก (cathode) ขั้วลบ (anode) แผ่นกั้นระหว่างขั้วทั้งสอง (separator) และ สารละลายอิเล็กโทรไลต์ (electrolyte solution) ดังรูปที่ 2.6

รูปที่ 2.6 กลไกการทำงานของลิเทียมไอออนแบตเตอรี่

ลิเทียมไอออนแบตเตอรี่มีกลไกการทำงานด้วยกัน 2 กระบวนการ คือ กระบวนชาร์จและ กระบวนการดิสชาร์จเริ่มต้นเมื่อจ่ายกระแสไฟฟ้าคงที่ให้กับลิเทียมไอออนแบตเตอรี่ จะทำให้อุณหภูมิของลิเทียมไอออนเคลื่อนที่ออกจากขั้วบวกไปยังขั้วลบ เกิดการเก็บเกี่ยวพลังงานในการชาร์จแบตเตอรี่ ซึ่งจะเรียกกระบวนการนี้ว่า กระบวนชาร์จ หลังจากนั้นเมื่อหยุดให้กระแสไฟฟ้ากับลิเทียมไอออนแบตเตอรี่แล้วนำแบตเตอรี่ไปต่อกับอุปกรณ์ที่ต้องใช้พลังงานไฟฟ้า จะทำให้อิเล็กตรอนไอออนที่อยู่ในขั้วลบจะเคลื่อนที่กลับไปยังขั้วบวกเหมือนเดิมซึ่งมีสถานะพร้อมใช้งาน และจ่ายกระแสไฟฟ้าให้กับอุปกรณ์ดังกล่าว ซึ่งจะเรียกกระบวนการนี้ว่า กระบวนการดิสชาร์จ

2.5 การพัฒนาลิเทียมไอออนแบตเตอรี่

ลิเทียมไอออนแบตเตอรี่ถูกสร้างขึ้นครั้งแรกโดย Whittingham (1976) ซึ่งใช้วัสดุ LiTiS_2 เป็นขั้วบวกของแบตเตอรี่ และใช้โลหะลิเทียมเป็นขั้วลบ จากข้อจำกัดทางด้านความปลอดภัย และการสูญเสียค่าความจุไฟฟ้า จึงทำให้วัสดุดังกล่าวไม่สามารถนำมาทำเชิงอุตสาหกรรมได้ จากนั้นในปี ค.ศ. 1979 Mizushima และคณะ ได้ค้นพบวัสดุขั้วบวกของแบตเตอรี่ที่สามารถชาร์จได้ในช่วง 4 โวลต์ โดยใช้สารประกอบ LiCoO_2 เป็นขั้วบวกและใช้โลหะลิเทียมเป็นขั้วลบด้วยความปลอดภัย และความเสถียรของขั้วบวกชนิดนี้เมื่อทำปฏิกิริยากับโลหะลิเทียมและวัสดุอื่นๆ ที่ใช้ทำขั้วลบ จึงทำให้นักวิจัยสนใจพัฒนาลิเทียมไอออนแบตเตอรี่ระบบใหม่เพิ่มมากขึ้น จนกระทั่งในปี ค.ศ. 1991 Sony และ Asahi ได้นำลิเทียมไอออนแบตเตอรี่ผลิตออกสู่ตลาดเป็นครั้งแรกโดยใช้ LiCoO_2 เป็นขั้วบวก และใช้แกรไฟต์เป็นขั้วลบ



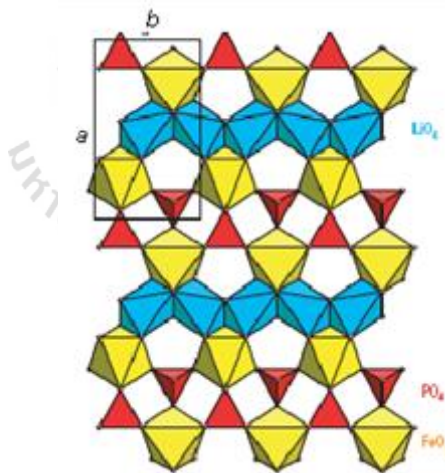
รูปที่ 2.7 ชั้นโครงสร้างของ LiCoO_2 ที่ใช้เป็นขั้วบวก และชั้นโครงสร้างของแกรไฟต์ที่ใช้เป็นขั้วลบ

(Available: http://www.electronics-lab.com/articles/Li_Ion_reconstruct/)

รูปที่ 2.7 ชั้นโครงสร้างของ LiCoO_2 ที่ใช้เป็นขั้วบวก และชั้นโครงสร้างของแกรไฟต์ที่ใช้เป็นขั้วลบ ในระหว่างกระบวนการชาร์จและดีสชาร์จจะทำให้ลิเทียมไอออนเคลื่อนที่จากขั้วบวกไปยังขั้วลบ และจากขั้วลบไปยังขั้วบวก ตามลำดับซึ่งจะมีค่าความจุไฟฟ้าเท่ากับ 140 mAh.g⁻¹ มีค่าเฉลี่ยพลังงานศักย์เท่ากับ 3.8 โวลต์ จนทำให้การพัฒนาลิเทียมไอออนแบตเตอรี่เติบโตอย่างรวดเร็ว

โดยลิเทียม ไอออนแบตเตอรี่ที่สร้างขึ้นนั้นจะถูกนำไปใช้กับอุปกรณ์แบบพกพาชนิดต่างๆ เช่น โทรศัพท์มือถือและคอมพิวเตอร์พกพา เป็นต้น

ต่อจากนั้น Padhi et และคณะ (1997) ค้นพบสารประกอบใหม่ คือ LiFePO_4 สำหรับทำขั้วบวกของแบตเตอรี่ ซึ่งมีความต่างศักย์ไฟฟ้าสูงขึ้นเป็น 3.45 โวลต์ (เมื่อชาร์จ/ดิสชาร์จ) กลไกที่เกิดขึ้นในระหว่างกระบวนการชาร์จกับดิสชาร์จของ LiFePO_4 จะทำให้โครงสร้างเปลี่ยนจาก LiFePO_4 เป็น FePO_4 เมื่อลิเทียม ไอออนถูกดึงออกไปจากโครงสร้าง จะทำให้มีความจุไฟฟ้า ในทางทฤษฎีสูงขึ้น (170 mAh.g^{-1}) และมีความเสถียรทางความร้อนสูงจึงทำให้ปลอดภัยเหมาะสมสำหรับนำไปใช้กับอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ได้ โดยโครงสร้างผลึกของ LiFePO_4 มีโครงสร้างแบบ โอลิวีน (olivine) ที่เป็นออร์โทโรมบิก อยู่ในกลุ่มโครงสร้างของ $Pnma$ ดังรูปที่ 2.8 โดยสารประกอบ LiFePO_4 เป็นวัสดุที่มีนักวิจัยศึกษามากมายซึ่งเหมาะจะนำไปทำเป็นลิเทียม ไอออนแบตเตอรี่ในเชิงพาณิชย์ ด้วยเหตุผลที่ว่ามีความปลอดภัยต่อการใช้งาน เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม และมีต้นทุนในการผลิตลดลง เมื่อเทียบกับแบตเตอรี่แบบ LiCoO_2 จึงเหมาะที่จะนำไปทำในเชิงอุตสาหกรรม แต่อย่างไรก็ตามวัสดุดังกล่าวยังมีค่าความจุไฟฟ้าไม่สูงพอที่จะนำไปใช้งานทางด้านอุตสาหกรรมยานยนต์ จึงทำให้นักวิจัยคิดค้นหาวัสดุใหม่มาใช้แทน LiFePO_4 โดยคาดว่าจะเพิ่มความจุไฟฟ้าให้สูงขึ้นได้



รูปที่ 2.8 โครงสร้าง โอลิวีนของ LiFePO_4 (Delacourt et al., 2005)

จนกระทั่งเมื่อ Nyten et al. (2005) ค้นพบสารประกอบลิเทียมเหล็กซิลิเกต ($\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$) เป็นสารประกอบที่มีความสำคัญเป็นอย่างยิ่งและกำลังเป็นสารที่นักวิจัยทางวัสดุศาสตร์และเคมีไฟฟ้าให้ความสนใจกันมากที่สุด สารประกอบลิเทียมเหล็กซิลิเกตเป็นสารที่มีศักยภาพที่สามารถพัฒนาได้สำหรับใช้ทำวัสดุขั้วบวกของลิเทียม ไอออนแบตเตอรี่ในอนาคต เพราะมีความหนาแน่นของ

พลังงานสูงมีค่าโวลต์ที่เหมาะสม ราคาวัตถุดิบไม่แพง และมีความเสถียรทางความร้อนสูง สำหรับวิศวกรวัสดุนั้น สารประกอบลิเทียมเหล็กซัลไฟด์มีลักษณะเด่นอยู่ 2 ประการ คือ 1) สารประกอบชนิดนี้สามารถเตรียมได้หลายวิธี เช่น solid-state reactions, sol-gel method และ hydrothermal synthesis เป็นต้น และ 2) สารประกอบที่สังเคราะห์ได้อาจจะมีหลายโครงสร้าง ขึ้นกับเงื่อนไขและวิธีการสังเคราะห์ ยกตัวอย่างเช่น การสังเคราะห์ลิเทียมเหล็กซัลไฟด์ด้วยวิธี solid-state reactions ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส พบว่ามีโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิกอยู่ในกลุ่มโครงสร้างของ $Pmmn$ และที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส พบว่ามีโครงสร้างแบบ โมโนคลินิกอยู่ในกลุ่มโครงสร้างของ $P2_1/n$ ส่วนที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส มีโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิกอยู่ในกลุ่มโครงสร้างของ $Pmm2_1$ เป็นต้นด้วยลักษณะโครงสร้างที่ต่างกันนี้จึงนำมาซึ่งการปรับปรุงและใช้วัสดุที่มีอยู่ให้เหมาะสม รวมทั้งพัฒนาส่วนผสมของระบบใหม่ในสารประกอบนี้ซึ่งหากสามารถดึงเอาลิเทียมไอออนทั้ง 2 ตัวออกไปจากโครงสร้างของลิเทียมเหล็กซัลไฟด์ จะทำให้สารประกอบดังกล่าวมีความจุไฟฟ้าในทางทฤษฎีสูงถึง 330 mAh.g⁻¹ จึงเป็นเรื่องที่ท้าทายความสามารถของนักวิจัยเคมีไฟฟ้าและนักวัสดุศาสตร์ในการศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ (redox couple) ของโลหะแทรนซิชันที่อยู่ในระบบ เช่น Fe^{2+}/Fe^{3+} และ Fe^{3+}/Fe^{4+} และอธิบายเหตุผลที่ทำให้ความจุไฟฟ้าเพิ่มขึ้นได้

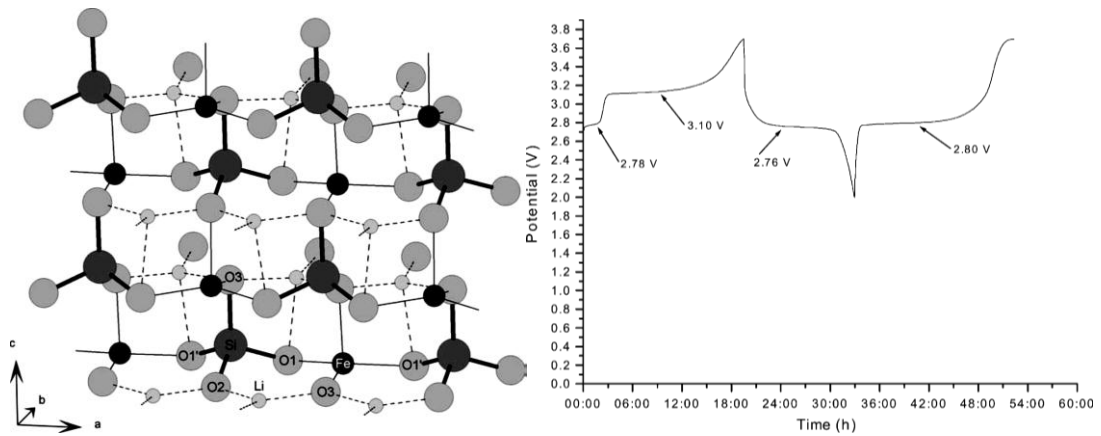
วัสดุทำขั้วบวกในลิเทียมไอออนแบตเตอรี่ในปัจจุบัน ต้องการแบตเตอรี่ที่มีประสิทธิภาพมากที่สุดโดยเฉพาะในงานที่ต้องการความปลอดภัยสูง เช่น อุตสาหกรรมรถยนต์ที่ขับเคลื่อนด้วยพลังงานไฟฟ้า แต่สารชนิดนี้ยังมีข้อด้อยเพราะมีความสามารถในการดึงเอาลิเทียมไอออนออกไปประจุไฟได้ยังไม่ดีพอเท่าที่ควร และมีการนำไฟฟ้าต่ำ แต่ถึงกระนั้นสารนี้ยังถูกเชื่อว่าจะเหมาะกับการนำไปใช้งานที่ต้องการกำลังไฟฟ้าสูงๆ (high power หรือ rate capability) อย่างเช่นในรถยนต์ได้ อย่างไรก็ตามนักวัสดุศาสตร์และนักวิจัยเคมีไฟฟ้าได้พยายามแก้ปัญหาของวัสดุนี้ให้มีคุณสมบัติที่ดีขึ้นด้วยหลายวิธี เช่น 1) การเติมสารเจือด้วยไอออนของธาตุที่มีประจุ +2 ถึง +3 เช่น Mg^{2+} , Mn^{3+} , Cr^{3+} เพื่อเพิ่มความจุไฟฟ้า 2) ใช้วิธีการเคลือบผิวอนุภาคด้วยคาร์บอนเพื่อเพิ่มความนำไฟฟ้า และสังเคราะห์ให้มีขนาดเล็กลงในระดับนาโนเมตรเพื่อช่วยลดระยะการแพร่ของลิเทียมไอออนในขณะกระบวนการชาร์จกับดิสชาร์จ จนทำให้ค่าการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้น ในปัจจุบันลิเทียมเหล็กซัลไฟด์ยังคงอยู่ในช่วงการทำวิจัยและพัฒนา ยังไม่สามารถผลิตใช้ได้

2.6 ปรีทัศน์วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

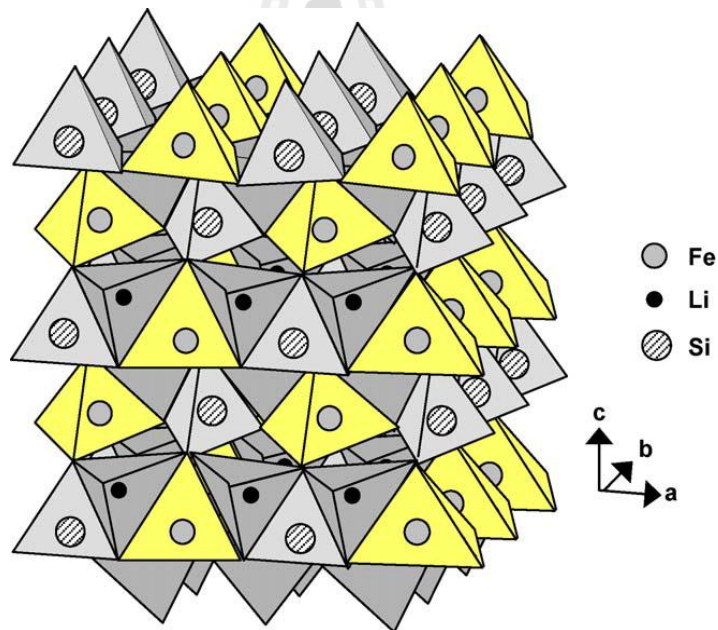
2.6.1 การเตรียมสารลิเทียมเหล็กซิลิเกตด้วยวิธี solid-state reactions

Nyten et al. (2005) ได้เตรียมสารลิเทียมเหล็กซิลิเกตด้วยวิธี solid-state reactions จากสารตั้งต้นของ Li_2SiO_3 กับ $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียสเพื่อศึกษาประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าจากการวิเคราะห์ผลของลิเทียมเหล็กซิลิเกตด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์พบว่าโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิกมีขนาดของแกน $a = 6.2661$, $b = 5.3295$ และ $c = 5.0148$ อดังstrom ซึ่งจัดอยู่ในกลุ่มโครงสร้างของ $Pmn2_1$ ดังรูปที่ 2.9 (a) ผลที่ได้ยืนยันด้วยโครงสร้างที่มีลักษณะคล้ายกันกับ Li_3PO_4 และตรวจสอบรูปร่างของอนุภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พบว่าขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 150 นาโนเมตร นอกจากนี้ยังพบความต่างศักย์ไฟฟ้าของการชาร์จที่ 2.8 โวลต์และดิสชาร์จที่ 2.76 โวลต์สังเกตได้จากกราฟที่เป็นแบบเนิน (plateaus pattern) ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสด้วยอัตราเร็วในชาร์จ C/16 ดังรูปที่ 2.9 (b) ซึ่งมีความแตกต่างกันไม่มาก จึงถือได้ว่าสารประกอบนี้มีลักษณะที่ผันกลับได้ (reversibility) ที่ดีในกระบวนการทางเคมีไฟฟ้าโดยมีความจุไฟฟ้าของการชาร์จในรอบแรกที่ 165 mAh.g^{-1} (คิดเป็น 99% ของค่าทางทฤษฎี) หลังจากนั้นผ่านไป 1-2 รอบความจุไฟฟ้าจะคงที่ 140 mAh.g^{-1} (คิดเป็น 84% ของค่าทางทฤษฎี)

Zaghib et al. (2006) ได้ศึกษาโครงสร้างและสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี solid-state reactions ระหว่าง Li_2SiO_3 กับ $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสจากการวิเคราะห์ผลของลิเทียมเหล็กซิลิเกตด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ พบว่ามีโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิกอยู่ในกลุ่มโครงสร้างของ $Pmn2_1$ โดยมีโครงสร้างของ Li_3PO_4 ที่อุณหภูมิต่ำเป็นสารตัวอย่างมาตรฐาน มีขนาดของแลตทิซพารามิเตอร์ที่คำนวณได้ดังนี้ $a = 6.263$, $b = 5.331$ และ $c = 5.015$ อดังstrom ดังรูปที่ 2.10 สอดคล้องกับงานวิจัยของ Nyten et al. (2005) ระดับความเป็นผลึกของลิเทียมเหล็กซิลิเกตเช่น รูปร่างของอนุภาค ขนาดของผลึก และขนาดของโดเมนสามารถศึกษาได้ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าขนาดเฉลี่ยของอนุภาคที่คำนวณได้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ คือ 78 นาโนเมตร และที่คำนวณได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด คือ 80-100 นาโนเมตร จากผลการวิเคราะห์แรงดันไฟฟ้ากับกระแสที่วัดซ้ำเป็นรอบ (cyclic voltammogram) พบว่าโครงสร้างมีความเสถียรสำหรับพีคของปฏิกิริยารีดอกซ์จะเกิดที่ 2.8 และ 2.74 โวลต์เมื่อชาร์จ/ดิสชาร์จในรอบแรก

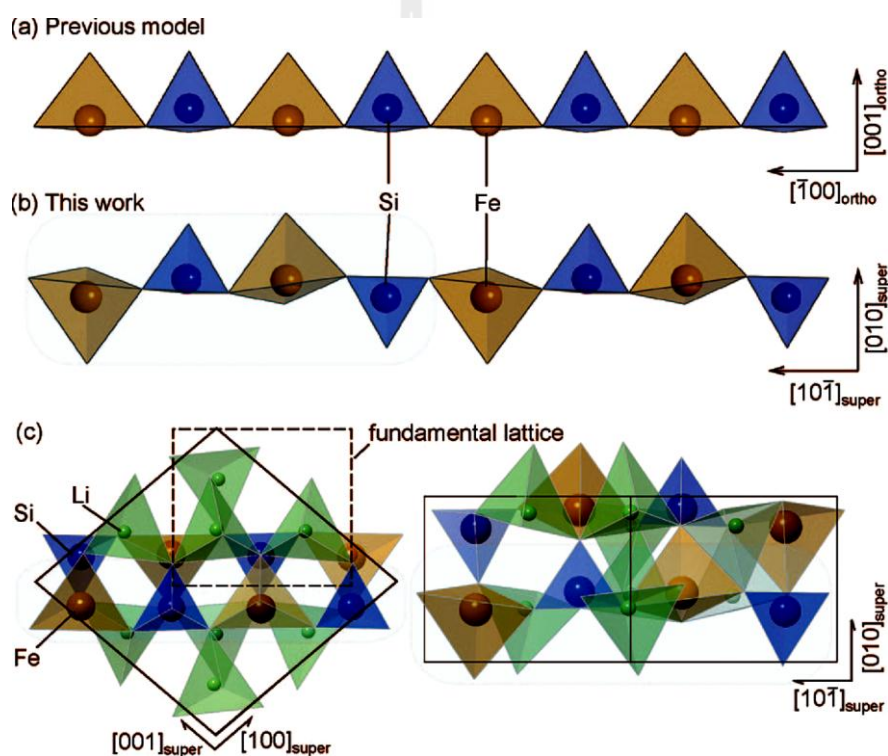


รูปที่ 2.9 (a) โครงสร้างของลิเทียมเหล็กซิลิเกตตามแนวแกน b และ (b) รูปแบบ plateaus ในระหว่างชาร์จและการดิสชาร์จที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราเร็วในชาร์จ C/16 (Nyten et al., 2005)



รูปที่ 2.10 โครงสร้างผลึกของลิเทียมเหล็กซิลิเกตตามแนวแกน b โดยไอออนบวกทั้งหมดอยู่ใน tetrahedral ที่มีออกซิเจนอะตอมล้อมรอบเท่าๆ กัน (Zaghib et al., 2006)

Nishimura et al. (2008) ได้ศึกษาโครงสร้างของลิเทียมเหล็กซิลิเกตที่เตรียมด้วยวิธี solid-state reactions ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสเมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มีความละเอียดสูง (high resolution synchrotron XRD) พบว่าโครงสร้างไม่ได้เป็นแบบออร์โทโรมบิกที่อยู่ในกลุ่มโครงสร้างของ $Pmn2_1$ แต่มีโครงสร้างเป็นแบบอโนคลินิกพื้นฐานที่อยู่ในกลุ่มโครงสร้างของ $P2_1$ หรือ $P2_1/m$ เมื่อเปรียบเทียบระหว่างโครงสร้างแบบ $Pmn2_1$ กับ $P2_1$ แล้ว จะเห็นสิ่งที่แตกต่างกันคือ การจัดเรียงของรูปพีระมิดฐานสามเหลี่ยม (trigonal pyramids) ของ FeO_4 กับ SiO_4 ไม่ได้อยู่ในแนวเดียวกันตลอดแต่จะขึ้นลงสลับกันเป็นคู่ๆ ดังรูปที่ 2.11 (a-c) โดยโครงสร้างแบบ $P2_1$ จะพบได้เมื่อสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่ำประมาณ 600 องศาเซลเซียส



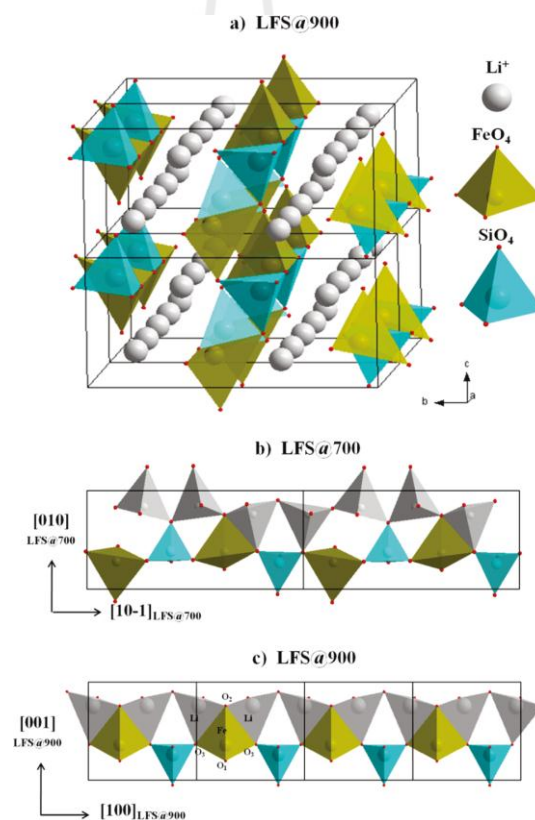
รูปที่ 2.11 (a) การจัดเรียงของ FeO_4 กับ SiO_4 ในแนว 1 มิติ ของโมเดลแบบเดิม ($Pmn2_1$), (b) โมเดลที่เสนอในงานของ Nishimura ($P2_1$) และ (c) โครงสร้างผลึกอย่างละเอียดของลิเทียมเหล็กซิลิเกต (Nishimura et al., 2008)

Guo et al. (2009) ได้ศึกษาการเตรียมลิเทียมเหล็กซิลิเกตที่สังเคราะห์ด้วยวิธี solid-state reactions จากสารตั้งต้นของ CH_3COOLi , $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ และ $Si(OC_2H_5)_4$ และเคลือบผิวอนุภาคด้วยซูโครส (sucrose) หรือคาร์บอน (carbon) ที่อุณหภูมิการสังเคราะห์ 650 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์พบว่า มีโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก

ใกล้เคียงกับงานวิจัยของ Nyten et al. (2005) จากผลวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าเมื่อปริมาณคาร์บอนเพิ่มขึ้นจะทำให้ขนาดของอนุภาคลดลง เพราะว่าคาร์บอนมีส่วนสำคัญในการเข้าไปขัดขวางการโตของอนุภาคที่เริ่มเกิดในระหว่างกระบวนการเผา โดยคาร์บอนพบที่ปริมาณ 14.5% จะทำให้ได้ผลึกที่ดีและมีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ จึงส่งผลไปยังสมบัติทางเคมีไฟฟ้าที่ดีเยี่ยมด้วยความจุไฟฟ้าที่ผันกลับได้ (reversible capacity) 144.8 mAh.g^{-1} และมีประสิทธิภาพการทำงานต่อรอบ (cycling performance) ที่ดีที่อุณหภูมิห้อง

Xiaobing et al. (2010) ได้สังเคราะห์และศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของลิเทียมเหล็กซัลไฟด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี solid-state reactions ระหว่าง Li_2CO_3 , $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ nano- SiO_2 ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส โดยการเติมคาร์บอนจากถ่าน (pith) และกลูโคส (glucose) จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ พบว่ามีโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิกใกล้เคียงกับงานวิจัยของ Nyten et al. (2005) เมื่อเปรียบเทียบระหว่างลิเทียมเหล็กซัลไฟด์ที่เติมและไม่ได้เติมคาร์บอนพบว่าความสูงของพีคจะลดลงเมื่อเทียบกับลิเทียมเหล็กซัลไฟด์ที่เติมคาร์บอน และยังเป็นสาเหตุให้ขนาดของอนุภาคเล็กลง โดยสอดคล้องกับผลที่วิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าการเติมคาร์บอนจะทำให้ได้ขนาดอนุภาคเล็กลง โดยคาร์บอนจากถ่านจะทำให้ได้ขนาดอนุภาคที่เล็กที่สุด เป็นที่รู้ดีว่าการเติมคาร์บอนจะไปช่วยขัดขวางการโตของขนาดอนุภาคในระหว่างกระบวนการเผาและขนาดอนุภาคที่เล็กที่สุดยังส่งผลให้มีพื้นที่ผิวจำเพาะ (specific surface area) มากขึ้นด้วย หากเปรียบเทียบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของ ลิเทียมเหล็กซัลไฟด์ที่เติมและไม่ได้เติมคาร์บอนจะพบว่าคาร์บอนช่วยทำให้ได้ความจุไฟฟ้าในการดิสชาร์จเพิ่มขึ้น จากเดิม 13 mAh.g^{-1} เป็น 131 mAh.g^{-1} เพราะการเคลือบผิวอนุภาคด้วยคาร์บอนจะทำให้สารเกิดการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้นทำให้ระยะการแพร่ของลิเทียมไอออนสั้นลงและทำให้เกิดโพลาไรเซชันน้อยที่สุดในระหว่างกระบวนการชาร์จและการดิสชาร์จยิ่งไปกว่านั้นยังพบว่าการเติมคาร์บอนจากถ่านยังทำให้ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของลิเทียมไอออนมีค่ามากที่สุด จึงทำให้ประสิทธิภาพการทำงานเป็นของชาร์จและการดิสชาร์จดีขึ้นนอกจากนี้ยังศึกษาลิเทียมเหล็กซัลไฟด์คอมโพสิตด้วยการเติม carbon/carbon nano-tube (CNTs) เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าให้มากขึ้น พบว่าการเติม CNTs ไม่สามารถเข้าไปขัดขวางการโตของขนาดอนุภาคได้ จึงทำให้ได้ขนาดอนุภาคใหญ่แต่พบว่าการเติม CNTs จะทำให้ได้ประสิทธิภาพการทำงานต่อรอบดีกว่าการเติมคาร์บอนหากเปรียบเทียบการเติม CNTs จะมีความจุไฟฟ้าเริ่มต้นในการการดิสชาร์จ 122 mAh.g^{-1} และหลังจากผ่านไป 100 รอบความจุไฟฟ้าจะลดลงคงที่ 95.1% เมื่อเทียบกับ ตอนเริ่มต้น ส่วนการเติมคาร์บอนจะมีความจุไฟฟ้าเริ่มต้นในการดิสชาร์จ 118 mAh.g^{-1} และหลังจากผ่านไป 100 รอบความจุไฟฟ้าจะลดลงคงที่ 94.2% เมื่อเทียบกับตอนเริ่มต้น

Sirisopanaporn et al. (2010) ได้ศึกษาโครงสร้างแบบใหม่ของลิเทียมเหล็กซิลิเกตที่เตรียมด้วยวิธี solid-state reactions ในบรรยากาศอาร์กอน ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสแล้วทำให้เย็นลงอย่างรวดเร็ว(quenching) ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียสแล้ววิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน(electron microscopy)เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ และเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีนิวตรอน(neutron diffraction)พบว่าโครงสร้างที่ได้ต่างไปจากงานวิจัยของ Nishimura et al. (2008) เนื่องจากมีโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก โดยมีโครงสร้างคล้ายกับ $\text{Li}_2\text{CdSiO}_4$ จัดอยู่ใน กลุ่มโครงสร้างของ Pmn มีขนาดของแลตทิซพารามิเตอร์ที่คำนวณได้ดังนี้ $a = 6.2836$, $b = 10.6572$ และ $c = 5.0386$ อังสตรอม เมื่อเปรียบเทียบระหว่างโครงสร้างแบบ $P2_1$ กับ Pmn จะเห็นสิ่งที่แตกต่างกันคือ การจัดเรียงของพีระมิดฐานสามเหลี่ยมของ FeO_4 กับ SiO_4 ไม่ได้ขึ้นลงสลับกันเป็นคู่ๆ แต่จะขึ้นลงสลับกันไปมาระหว่าง FeO_4 และ SiO_4 ดังรูปที่ 2.12 (a-c)



รูปที่ 2.12 (a) โครงสร้างผลึกของลิเทียมเหล็กซิลิเกตที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส, (b) และ (c) เปรียบเทียบการจัดเรียง โครงสร้างแบบเทระฮีดรัลระหว่างโมเดลที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส และ โมเดลที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส (Sirisopanaporn et al., 2010)

2.6.2 การเตรียมสารลิเทียมเหล็กซิลิเกตด้วยวิธี sol-gel method

Dominko et al. (2006) ได้ศึกษาโครงสร้างและประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของลิเทียมแมงกานีสซิลิเกตที่สังเคราะห์ด้วยวิธี modified Pechini sol-gel ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียสในบรรยากาศอาร์กอน และลิเทียมเหล็กซิลิเกตที่สังเคราะห์ด้วยวิธี hydrothermal จากผลวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ พบว่าสารทั้งสองมีโครงสร้างที่คล้ายกัน โดยมีโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิกในกรณีของลิเทียมเหล็กซิลิเกตจะพบ Fe_3O_4 เป็นวัฏภาคที่เจือปน (second phase) ส่วนในกรณีของลิเทียมแมงกานีสซิลิเกตจะพบ MnO และ Li_2SiO_3 เป็นวัฏภาคที่เจือปนเมื่อวิเคราะห์สมบัติทางเคมีไฟฟ้าของสารทั้งสอง พบว่ามีสมบัติการนำไฟฟ้าที่ไม่ดี และมีความจุไฟฟ้าที่สามารถผันกลับได้ต่ำที่อุณหภูมิห้อง

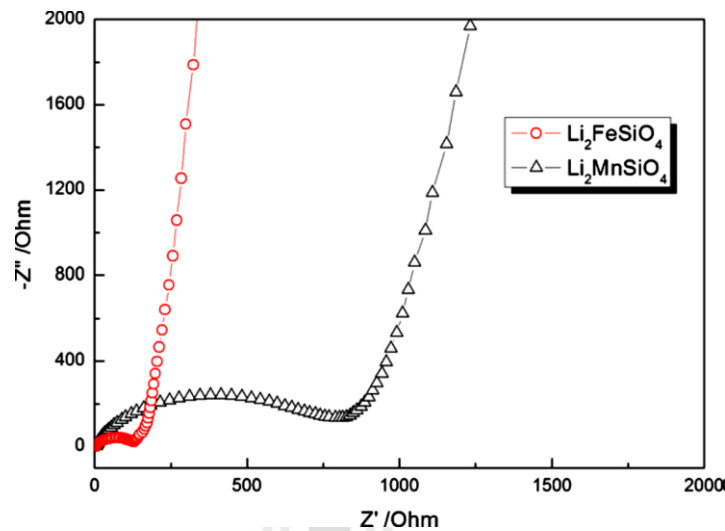
Dominko (2008) ได้ศึกษาวัสดุทำขั้วไฟฟ้าของ Li_2MSiO_4 ($M=\text{Fe}$ และ Mn) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Pechini sol-gel พบว่าจากเดิมสารทั้งสองมีความเป็นฉนวนทางไฟฟ้าจึงเติมคาร์บอนเข้าเพื่อจะทำให้สารทั้งสองสามารถนำไฟฟ้าได้ดีขึ้น และทำให้ขนาดของอนุภาคเล็กลง โดยมีขนาดเพียง 30-50 นาโนเมตร โดยลิเทียมเหล็กซิลิเกตมีค่าความจุไฟฟ้าที่ดีและเสถียรภาพการทำงานต่อรอบ (cycling stability) ดีกว่าลิเทียมแมงกานีสซิลิเกต นอกจากนั้นยังศึกษาอิน-ซิทู ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (*in-situ* XRD) ของสารทั้งสองพบว่าโครงสร้างของลิเทียมเหล็กซิลิเกตมีเสถียรภาพการทำงานต่อรอบดีกว่าลิเทียมแมงกานีสซิลิเกตและพบว่า การดึงลิเทียมเข้าและออกจากโครงสร้าง (Li-ion extraction/insertion) จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง จึงได้ทดลองผสมระหว่าง Fe และ Mn เพื่อทำให้พฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าเสถียรและให้ค่าความจุไฟฟ้าสูงขึ้น (200 mAh.g^{-1}) โดยการทดลองอิน-ซิทู ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์พร้อมกับวัดสมบัติทางเคมีไฟฟ้าพบว่า สัดส่วนตามสูตรเคมีนี้ $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{SiO}_4$ จะทำให้ได้ความจุไฟฟ้ามากที่สุดและการใช้ช่วงตัดของโวลต์ (cut-off voltage) สูงๆ จะทำให้เสถียรภาพการทำงานต่อรอบต่ำลง

Zhang et al. (2009) ได้ศึกษาการเตรียมอนุภาคนาโนของลิเทียมเหล็กซิลิเกตสำหรับทำขั้วไฟฟ้าของลิเทียมไอออนแบตเตอรี่ โดยวิธี sol-gel ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียสในบรรยากาศอาร์กอน โดยใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและเป็นแหล่งให้คาร์บอน พบว่าเกิดลิเทียมเหล็กซิลิเกตสองโครงสร้างคือออร์โทโรมบิก ($Pmn2_1$) และโมโนคลินิก ($P2_1$) จึงตรวจสอบด้วยการทำ Rietveld refinement ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ โดยใช้โครงสร้างโมโนคลินิก ($P2_1$) เป็นโครงสร้างมาตรฐานพบว่าได้ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ ดังนี้ $a = 8.2148$, $b = 5.0128$ และ $c = 8.2434$ อังสตรอม และ $\beta = 99.028^\circ$ ซึ่งใกล้เคียงกับงานวิจัยของ Nishimura et al. (2008) และพบว่าขนาดของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้มีการกระจายตัวดี โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 80 นาโนเมตร ซึ่งสามารถอธิบายถึงการผสมกันของอนุภาคในระดับโมเลกุลของเจลที่เป็นสารตั้งต้นได้

นอกจากนี้ยังวัดสมบัติทางเคมีไฟฟ้า พบว่าความจุไฟฟ้าของการดิสชาร์จในรอบแรกมีค่าสูงสุดที่ 153.6 mAh.g^{-1} และเมื่อผ่านไป 80 รอบค่าความจุไฟฟ้าจะคงที่คิดเป็น 98.3% ของค่าความจุไฟฟ้าตอนเริ่มต้น ซึ่งความจุไฟฟ้าของการดิสชาร์จแสดงถึงประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าที่ดีของสารตัวอย่าง

Deng et al. (2010) ได้ศึกษาการสังเคราะห์ลิเทียมแมงกานีสซัลไฟด์และลิเทียมเหล็กซัลไฟด์ด้วยวิธี sol-gel โดยใช้กรดซัลฟิวริกช่วยที่ 70 องศาเซลเซียสในบรรยากาศอาร์กอน พบว่าสารที่สังเคราะห์ได้ทั้งสองมีโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก ($Pmn2_1$) ซึ่งมีโครงสร้างที่ใกล้เคียงกับ Li_3PO_4 ที่อุณหภูมิต่ำจากสมการของ Scherrer สามารถคำนวณหาขนาดของผลึกของลิเทียมเหล็กซัลไฟด์และลิเทียมแมงกานีสซัลไฟด์ได้ 42 และ 50 นาโนเมตร ตามลำดับแต่ในความเป็นจริงแล้วขนาดของผลึกจะมีขนาดใหญ่กว่าที่คำนวณได้จากสมการ เพราะอาจจะเกิดความผิดปกติของผลึกเอง เช่น เกิดความเค้น (stress) การเปลี่ยนรูป (deformation) การเกิดผลึกแฝด (twinning) และส่วนผสมที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน (inhomogeneous) เมื่อวิเคราะห์สมบัติทางเคมีไฟฟ้าที่ C/16 จำนวน 50 รอบ พบว่าในรอบแรกของชาร์จจะมีศักย์ไฟฟ้าสูงเนื่องจากเกิดปรากฏการณ์ของการปรับตัวขึ้นในโครงสร้างโดยลิเทียมเหล็กซัลไฟด์จะมีค่าความจุไฟฟ้าสูงสุดในการดิสชาร์จที่ 152.8 mAh.g^{-1} และเมื่อผ่านไป 50 รอบ จะมีความจุไฟฟ้าคงที่คิดเป็น 98.3% ของค่าความจุไฟฟ้าตอนเริ่มต้น ส่วนลิเทียมแมงกานีสซัลไฟด์จะมีค่าความจุไฟฟ้าลดลงอย่างรวดเร็วและคงที่ 70 mAh.g^{-1} หลังจากผ่านไป 20 รอบ และเมื่อผ่านไป 50 รอบ จะมีความจุไฟฟ้าคิดเป็น 37% ของค่าความจุไฟฟ้าตอนเริ่มต้นเมื่อวิเคราะห์ dQ/dV ต่อ โวลต์ (เมื่อชาร์จ/ดิสชาร์จ) พบว่าลิเทียมเหล็กซัลไฟด์มีพีคของปฏิกิริยารีดอกซ์แยกกันระหว่างออกซิเดชันและรีดักชันในช่วงแคบ ส่วนลิเทียมแมงกานีสซัลไฟด์มีพีคของปฏิกิริยารีดอกซ์แยกกันระหว่างออกซิเดชันและรีดักชันในช่วงกว้าง ซึ่งแสดงถึงสมบัติทางเคมีไฟฟ้าที่สามารถผันกลับได้ของลิเทียมแมงกานีสซัลไฟด์ไม่ดีเท่าลิเทียมเหล็กซัลไฟด์จึงนำมาซึ่งเหตุผลที่ว่าลิเทียมเหล็กซัลไฟด์มีเสถียรภาพการทำงานต่อรอบสูงกว่าลิเทียมแมงกานีสซัลไฟด์นอกจากนั้นเมื่อวิเคราะห์ความต้านทานเชิงซ้อนทางเคมีไฟฟ้า (electrochemical impedance spectra) พบว่าสามารถแบ่งพื้นที่ออกเป็น 3 บริเวณ คือบริเวณโค้งที่ความถี่สูง บริเวณครึ่งวงกลมที่ความถี่ปานกลาง และบริเวณที่เป็นเส้นเอียงที่ความถี่ต่ำ เมื่อความถี่สูงแสดงถึงค่าความต้านทานไฟฟ้า (electronic resistance) ที่ความถี่ปานกลางแสดงถึงกระบวนการแลกเปลี่ยนชาร์จ (charge transfer process) และที่ความถี่ต่ำแสดงถึงการแพร่ของลิเทียมไอออนในวัสดุที่ใช้ทำขั้ว (lithium diffusion) ดังรูปที่ 2.13 จากการศึกษพบว่าที่ความถี่สูงและปานกลางของ ลิเทียมแมงกานีสซัลไฟด์มีขนาดใหญ่กว่าลิเทียมเหล็กซัลไฟด์แสดงถึงค่าความต้านทานไฟฟ้าและความต้านทานการแลกเปลี่ยนชาร์จของลิเทียม

แมงกานีสซิลิเกตมีค่าสูงกว่าลิเทียมเหล็กซิลิเกตจึงทำให้ประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าที่ทำงานต่อรอบของลิเทียมแมงกานีสซิลิเกตไม่ดี



รูปที่ 2.13 กราฟ Nyquist ของตัวอย่างลิเทียมเหล็กซิลิเกตและลิเทียมแมงกานีสซิลิเกต (Deng et al., 2010)

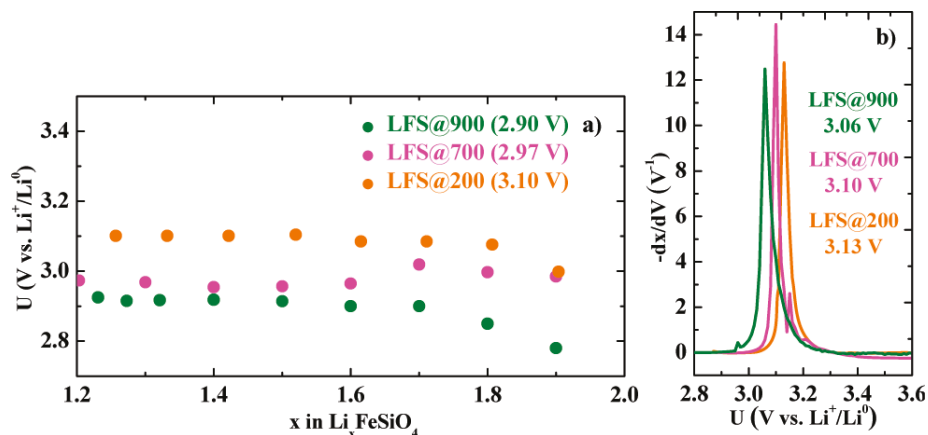
Xiaozhen et al. (2012) สังเคราะห์ลิเทียมเหล็กซิลิเกตได้เฟสที่มีความบริสุทธิ์ มีโครงสร้างแบบมอโนคลินิก และมีโครงสร้างระดับนาโนเมตร โดยการสังเคราะห์ด้วยวิธี sol-gel ร่วมกับสารพอลิเมอร์ (triblock copolymer, P123) เมื่อวิเคราะห์สมบัติทางเคมีไฟฟ้าพบว่าสำหรับ กระบวนการดิสชาร์จในรอบแรก ที่อัตราการเร็วในการชาร์จ 0.1C ($1C = 166 \text{ mAh.g}^{-1}$) ที่อุณหภูมิห้อง ระหว่าง 1.5-4.8 V จะได้ความจุไฟฟ้า 230 mAh.g^{-1} และพบว่าเมื่อดิสชาร์จที่อัตราการเร็วสูงขึ้น เช่น 1C, 5C และ 10C จะได้ความจุไฟฟ้า 185, 150 และ 120 mAh.g^{-1} ตามลำดับ เหตุผลที่ทำให้ได้ ความจุไฟฟ้าสูงน่าจะเกิดจากเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ของ $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ และ $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ จากการวิเคราะห์ผล สเปกตรัมของ Mössbauer ซึ่งทำให้ลิเทียมเหล็กซิลิเกตเป็นสารที่มี rate capability และ cyclability ที่ดีเยี่ยม โดยจากผลการทดลองทั้งหมดนี้หวังเป็นอย่างยิ่งว่าลิเทียมเหล็กซิลิเกตนี้จะเป็นตัวเลือกหนึ่ง ที่ราคาต้นทุนการผลิตลดลงและสามารถนำไปสร้างลิเทียมไอออนแบตเตอรี่รุ่นใหม่ได้ในอนาคต

2.6.3 การเตรียมสารลิเทียมเหล็กซัลไฟด์ด้วยวิธี hydrothermal synthesis

Dominko et al. (2008) ได้ศึกษาเงื่อนไขในการสังเคราะห์โครงสร้างและประสิทธิภาพของลิเทียมเหล็กซัลไฟด์ด้วยวิธีการเตรียมสารจากวิธี hydrothermal synthesis จากสารตั้งต้น LiOH, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ และ SiO_2 เปรียบเทียบกับวิธี standard pechini และ modified pechini synthesis ที่อุณหภูมิต่างๆ กันทั้งหมด 4 ตัวอย่างคือ HTS (hydrothermal), MPS700 (modified pechini ที่ 700 องศาเซลเซียส), MPS900 (modified pechini ที่ 900 องศาเซลเซียส) และ PS (standard pechini) พบว่าตัวอย่างที่สังเคราะห์ด้วย PS มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย ประมาณ 50 นาโนเมตร วิธี HTS มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย ประมาณ 100-200 นาโนเมตร และวิธี MPS700 กับ MPS900 มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย ประมาณ 300-500 นาโนเมตร นอกจากนี้ยังแสดงให้เห็นถึงประสิทธิภาพการทำงานต่อรอบของลิเทียมเหล็กซัลไฟด์ที่อัตราชาร์จ C/20 ของตัวอย่างที่สังเคราะห์ด้วย PS มีความเสถียรและมีค่าความจุไฟฟ้าใกล้เคียงกับค่าทางทฤษฎีมากที่สุด

Gong et al. (2008) ได้ศึกษาการเตรียมโครงสร้างนาโนของลิเทียมเหล็กซัลไฟด์โดยใช้วิธี hydrothermal ช่วยในกระบวนการ sol-gel ให้เรียกว่าเป็นตัวอย่าง B โดยเปรียบเทียบกับวิธี sol-gel แบบธรรมดา ให้เรียกว่าเป็นตัวอย่าง A พบว่าจากการสังเคราะห์ทั้ง 2 วิธี ได้โครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก อยู่ในกลุ่มโครงสร้างของ $Pmn2_1$ และตัวอย่าง A มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 60-120 นาโนเมตร ส่วนตัวอย่าง B มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 40-80 นาโนเมตร เมื่อวิเคราะห์สมบัติทางเคมีไฟฟ้า พบว่าตัวอย่าง B มีค่าความจุไฟฟ้าในการดิสชาร์จที่ 160 mAh.g^{-1} ในรอบแรก (คิดเป็น 96% ของค่าทางทฤษฎี) ที่อัตราการดิสชาร์จ C/16 ซึ่งเป็นผลดี เพราะว่าวัฏภาคมีความบริสุทธิ์สูง ขนาดของอนุภาคเล็กลงและการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ นอกจากนี้ยังปรับปรุงการนำไฟฟ้าด้วยการเกิดคาร์บอนที่เชื่อมต่อกันเป็นโครงข่าย จึงทำให้ได้ลิเทียมไอออนแบตเตอรี่ที่มีพลังงานสูง

Sirisopanaporn et al. (2011) ได้ศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าที่มีผลต่อโครงสร้างของลิเทียมเหล็กซัลไฟด์ด้วยวิธีการเตรียมสารจากวิธี hydrothermal synthesis ที่อุณหภูมิต่างๆ คือ 200, 700 และ 900 องศาเซลเซียส พบว่าทั้ง 3 อุณหภูมิได้สารที่มีโครงสร้างแตกต่างกัน คือ $Pmn2_1$, $P2_1/n$ และ $Pmnb$ ตามลำดับ จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค galvanostatic intermittent titration technique (GITT) และ potentiostatic intermittent titration technique (PITT) ดังรูปที่ 2.14 (a-b) พบว่าศักย์ไฟฟ้าของออกซิเดชันแรก (first oxidation potential) เพิ่มขึ้นจากโครงสร้างที่ 900 องศาเซลเซียส \rightarrow 700 องศาเซลเซียส \rightarrow 200 องศาเซลเซียส โดยมีค่าพลังงานศักย์ไฟฟ้าที่ 2.9, 3.0 และ 3.1 โวลต์ตามลำดับ (เมื่อชาร์จ/ดิสชาร์จ) นอกจากนี้ยังพบว่าการเปลี่ยนโครงสร้างของลิเทียมเหล็กซัลไฟด์จะขึ้นกับการทำงานต่อรอบของโครงสร้าง (cycling structure) อัตราเร็วของการทำงานต่อรอบ (cycling rate) และขึ้นกับอุณหภูมิด้วย



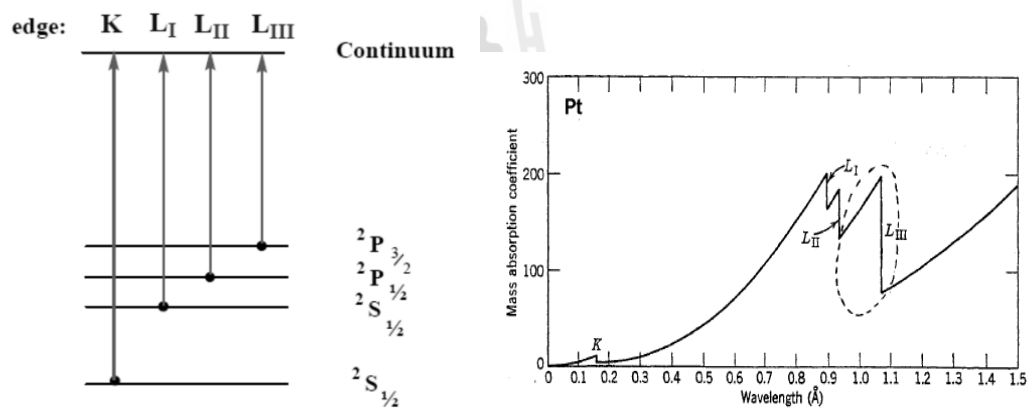
รูปที่ 2.14 (a) สมดุลพลังงานที่วัดจาก GITT และ (b) อนุพันธ์ของ PITT ในศักย์ไฟฟ้าของออกซิเดชันแรกทั้ง 3 โครงสร้าง (Sirisopanaporn et al., 2011)

Rangappa et al. (2012) ได้ศึกษาการสังเคราะห์ลิเทียมเหล็กซิลิเกตและลิเทียมแมงกานีสซิลิเกตให้เป็นแบบแผ่นบาง (nano-sheet) เพื่อให้มีความจุไฟฟ้าสูงขึ้น โดยสังเคราะห์ด้วยวิธี supercritical fluid (hydrothermal) ที่ 400 องศาเซลเซียสพบว่าได้สารที่เป็นแผ่นบางขนาด 3 นาโนเมตร จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์พบว่าได้วัสดุที่มีโครงสร้างเป็นแบบออร์โทโรมบิกที่อยู่ในกลุ่มโครงสร้างของ $Pmn2_1$ สำหรับลิเทียมเหล็กซิลิเกตและมีโครงสร้างเป็นมอโนคลินิกที่อยู่ในกลุ่มโครงสร้างของ $P2_1/n$ สำหรับลิเทียมแมงกานีสซิลิเกตนอกจากนั้นเมื่อนำสารทั้งสองตัวอย่างไปวิเคราะห์สมบัติทางเคมีไฟฟ้าพบว่าสามารถดึงลิเทียมไอออนออกไปจากโครงสร้างได้มากกว่า 1 ตัวต่อสูตรเคมี จึงทำให้ได้ความจุไฟฟ้าในรอบแรกที่ 340 mAh.g^{-1} และ 350 mAh.g^{-1} สำหรับลิเทียมเหล็กซิลิเกตและลิเทียมแมงกานีสซิลิเกตตามลำดับ ที่อุณหภูมิ 45 ± 5 องศาเซลเซียสด้วยอัตราการคายประจุ C/50 เหตุผลสำคัญที่ทำให้สามารถดึงลิเทียมไอออนออกไปได้มากกว่า 1 ตัวต่อสูตรเคมี เป็นเพราะรูปร่างที่มีลักษณะเป็นแผ่นบาง และมีประสิทธิภาพที่ทำงานต่อรอบได้ 15-20 รอบ

2.7 ทฤษฎีและการทดลอง อิน-ซิทู ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (*in-situ* X-Ray Absorption Spectroscopy)

เทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์เป็นการศึกษาการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของอะตอมในตัวอย่าง โดยการให้พลังงานรังสีเอกซ์เข้าไปกระตุ้นเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนแปลงของชั้นอิเล็กตรอนในระดับลึกซึ่งเป็นฟังก์ชันกับพลังงานโฟตอน แล้วอิเล็กตรอนสามารถกระโดดออกไปยังชั้นพลังงานวาเลนซ์ที่มีพลังงานสูงกว่า จึงทำให้เกิดสถานะที่ว่างในชั้นพลังงานระดับลึก

วันทนา คล้ายสุบรรณ (2552) กล่าวว่า “รังสีเอกซ์ที่ใช้สำหรับการทดลองจะต้องมีความยาวคลื่นเดี่ยวที่สามารถปรับค่าได้ และมีพลังงานโฟตอนที่อยู่ในช่วงพลังงานการดูดกลืนของอะตอมหรือใกล้เคียงกับค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในอะตอม” ดังรูปที่ 2.15 โดยเริ่มต้นเมื่อมีพลังงานโฟตรอนเข้ามากระตุ้นและทำปฏิกิริยากับอิเล็กตรอนในชั้นระดับลึก ซึ่งมีค่าพลังงานเท่ากับหรือใกล้เคียงกับค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในอะตอม จะส่งผลให้อิเล็กตรอนสามารถกระโดดออกไปยังชั้นพลังงานวาเลนซ์ที่มีพลังงานสูงกว่า จึงทำให้เกิดสถานะที่ว่างในชั้นพลังงานระดับลึก ถ้าหากพลังงานโฟตรอนที่เข้ามากระตุ้นมีค่าพลังงานเท่ากับพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในชั้น K ของอะตอม จะเรียกการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของอะตอมตามสถานะที่ว่างที่เกิดขึ้นในชั้นพลังงานระดับลึกนี้ว่า การดูดกลืนชั้น K (K -edge absorption) และในชั้นอื่นๆ ที่เกิดสถานะที่ว่างในชั้นพลังงานระดับลึกก็ใช้ชื่อเรียกในลักษณะเดียวกัน



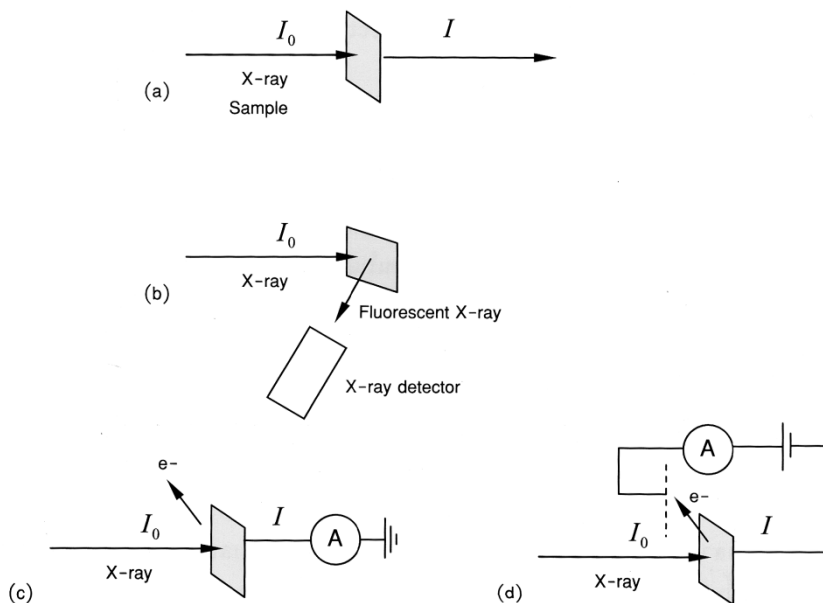
รูปที่ 2.15 สถานะพลังงานชั้นวาเลนซ์ของการดูดกลืนชั้น K (K -edge absorption) และการดูดกลืนชั้น L_1 , L_2 และ L_3 (L_1 , L_2 , L_3 -edge absorption) (Jalilehvand, 2002)

ในทางปฏิบัติเราสามารถเลือกการวัดสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่างได้ 3 วิธี คือ

- 1) การวัด XAS แบบทะลุผ่าน (transmission XAS)
- 2) การวัด XAS แบบเรืองแสง (fluorescent XAS)
- 3) การวัด XAS แบบกระแสนิอิเล็กตรอน (electron-yield XAS)

โดยในแต่ละวิธีก็มีความเหมาะสมและประสิทธิภาพสำหรับวิเคราะห์สารตัวอย่างที่แตกต่างกันไป เช่น องค์ประกอบทางเคมี ลักษณะทางกายภาพ ความเข้มข้นของสารการนำไฟฟ้าของสารตัวอย่าง เป็นต้น การวัดการดูดกลืนรังสีเอกซ์แบบทะลุผ่าน ดังรูปที่ 2.16 (a) จะวัดการดูดกลืนรังสีเอกซ์จากความเข้มของรังสีที่ลดลงหลังจากทะลุผ่านตัวอย่าง โดยความเข้มของรังสี

ก่อนทะลุผ่านตัวอย่าง (I_0) และหลังทะลุผ่านตัวอย่าง (I) มีความสัมพันธ์ตามสมการที่ (4) เหมาะสำหรับการวัดตัวอย่างที่เป็นผงและมีความเข้มข้นของสารในปริมาณสูง



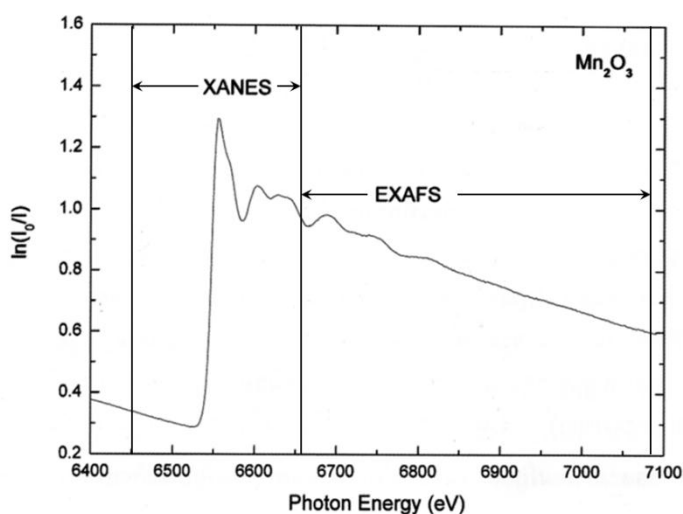
รูปที่ 2.16 วิธีการวัดสเปกตรัม XAS ในแบบต่าง ๆ (a) transmission (b) fluorescent และ (c) กับ (d) electron-yield (วันทนา คล้ายสุบรรณ, 2552)

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (2.4)$$

โดยที่ตัวแปร μ และ x คือสัมประสิทธิ์การดูดกลืนรังสีเอกซ์และความหนาของตัวอย่าง ตามลำดับ ส่วนการวัดในอีกสองวิธีคือการวัดสัญญาณเรืองแสง I_f ดังรูปที่ 2.16 (b) และการวัดสัญญาณอิเล็กตรอน I_e ดังรูปที่ 2.16 (c-d) ซึ่งเป็นฟังก์ชันกับพลังงานโฟตอนของรังสีเอกซ์เช่นเดียวกัน แต่การวัดในสองวิธีนี้จะเหมาะสำหรับตัวอย่างที่มีความหนาหลายๆ ซึ่งรังสีเอกซ์ไม่สามารถทะลุผ่านได้ และสามารถวัดตัวอย่างที่มีความเข้มข้นของสารในปริมาณน้อยได้ อย่างไรก็ตามสัมประสิทธิ์การดูดกลืนรังสีเอกซ์ (μ) ในสมการที่ 5 จะแตกต่างกับสมการที่ 4 คือ

$$I_{f,e} \propto \mu I_0 \quad (2.5)$$

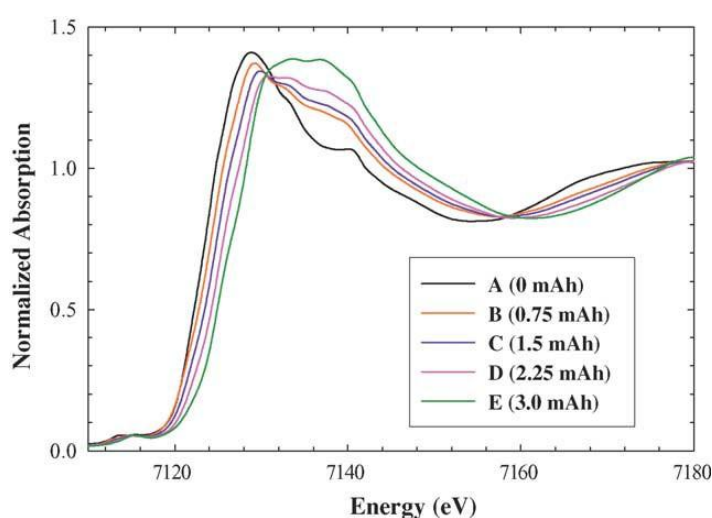
จากการทดลองวัดและวิเคราะห์สารตัวอย่างด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ไม่ว่าจะวัดด้วยวิธีไหนก็ตามผลของสเปกตรัมที่ได้ควรจะมีลักษณะที่เหมือนกันหากเป็นสารตัวอย่างชนิดเดียวกัน รูปที่ 2.17 เป็นสเปกตรัมของการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่อะตอมแมงกานีส ซึ่งสเปกตรัมจะประกอบไปด้วยโครงสร้างหลักสองชนิด คือ โครงสร้าง X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) และ โครงสร้าง Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS)



รูปที่ 2.17 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ในชั้น K ของอะตอม Mn ซึ่งแสดงโครงสร้าง XANES และ EXAFS สเปกตรัมนี้ได้จากการวัดตัวอย่าง Mn_2O_3 (ตัวอย่างผง) ที่สถานี XAS ของ Beamline 8 ในสถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (วันทนา คล้ายสุบรรณ, 2552)

Deb et al. (2005) ได้ศึกษาสาร $LiFePO_4$ โดยใช้เทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ในชั้น K ของอะตอมเหล็กที่สถานะต่างๆ ของการชาร์จเพื่อหาตำแหน่งของอะตอม (local atomic) โครงสร้างทางไฟฟ้า (electronic structure) และเสถียรภาพทางเคมีไฟฟ้าที่ทำงานต่อรอบ (stability electrochemical cycling) โดยศึกษา $LiFePO_4$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี sol-gel พบว่าเกิดการเลื่อนตำแหน่งขอบการดูดกลืนของสเปกตรัมซึ่งเป็นการเปลี่ยนสถานะอิเล็กตรอนจาก $1s \rightarrow 4p$ และ $1s \rightarrow \text{continuum transition}$ ในระหว่างกระบวนการชาร์จโดยสถานะเริ่มต้นของ $LiFePO_4$ ก่อนการชาร์จ (0.0 mAh) มีความเป็น Fe^{2+} และเปลี่ยนเป็น Fe^{3+} เมื่อชาร์จเสร็จ (3 mAh) เพราะว่าอิเล็กตรอน 1s ของโลหะ Fe^{3+} มีพันธะระหว่างอนุภาคของเหล็กที่แข็งแกร่งกว่า Fe^{2+} จึงส่งผลให้ขอบการดูดกลืนของสเปกตรัมมีการเปลี่ยนแปลงนอกจากนี้ยังพบว่ามีการแยกสปิน (spin) ของเหล็กออกเป็นสองสถานะคือ Fe (II), d^6 และ Fe (III), d^5 ซึ่งสถานะนี้เกิดจากออกซิเจนอะตอมเบี่ยงเบนไปจากระยะพิกัดปกติ

ของออกตะฮีดรัล (ระยะระหว่าง Fe-O เปลี่ยนไป 0.2 อังสตรอม) ซึ่งเป็นการเบี่ยงเบนไปจากสมมาตรของออกตะฮีดรัลโดยปฏิกิริยาการโคจรของ O 2p กับ Fe 3d เป็นสาเหตุให้เกิดการแยกตัวของสถานะนี้ การอธิบายนี้จึงนำไปสู่ข้อสรุปที่ว่า เมื่อโครงสร้างเปลี่ยนแปลงจาก Li_xFePO_4 ไปเป็น FePO_4 โดย Fe^{2+} ถูกออกซิไดส์ที่สถานะเริ่มต้น (A) ไปเป็น Fe^{3+} ที่สถานะสุดท้าย (E) ดังรูปที่ 2.18 โดยสเปกตรัมของตัวอย่างในระหว่างชาร์จของอิน-ซิทู ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของ Fe ใน Li_xFePO_4 ที่สถานะชาร์จที่ต่างๆ กัน แสดงให้เห็นว่าสาร LiFePO_4 นั้นมีโครงสร้างที่ดีที่สามารถนำมาชาร์จได้หลายรอบเมื่อนำไปใช้งาน

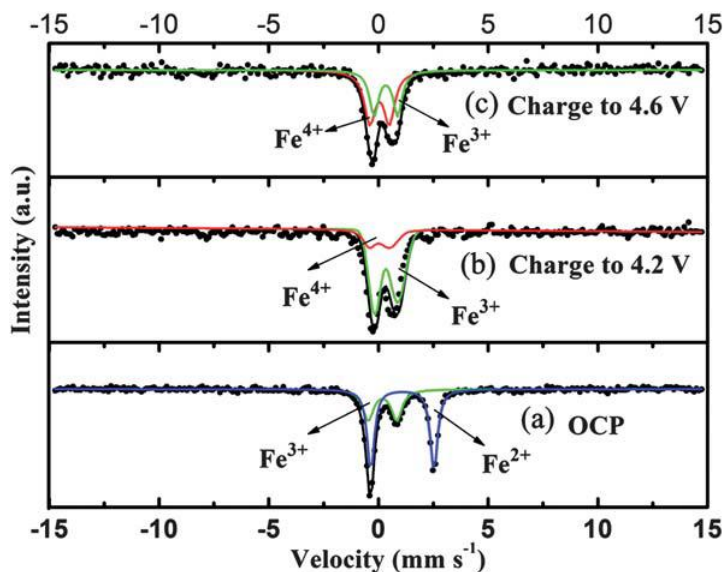


รูปที่ 2.18 Normalized ของ XANES สเปกตรัมที่การดูดกลืนรังสีเอกซ์ในชั้น K ของอะตอมเหล็ก ในระหว่างชาร์จ A (0 mAh), B (0.75 mAh), C (1.50 mAh), D (2.25 mAh), และ E (3.0mAh) แสดงถึงสถานะชาร์จที่ต่างๆ กัน ในขณะวัดรังสีเอกซ์ (Deb et al., 2005)

Dominko et al. (2009) ได้ศึกษาอิน-ซิทู ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของลิเทียมแมงกานีสซิลิเกตและลิเทียมเหล็กซิลิเกตสังเคราะห์ด้วยวิธี standard Pechini sol-gel ศึกษาในการชาร์จและดิสชาร์จรอบแรกทั้งออกซิเดชันและรีดักชัน โดยใช้เทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์และเทคนิคสเปกโทรสโกปี Mössbauer เพื่อศึกษาถึงการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของเหล็กและแมงกานีสพบว่าสารตัวอย่างเหล็กในลิเทียมเหล็กซิลิเกตมีความเสถียรในการชาร์จและดิสชาร์จสามารถฟื้นกลับได้ (reversibility) โดย XANES สเปกตรัมของเหล็กในระหว่างรอบที่ 1 กับรอบที่ 5 ของการชาร์จและการดิสชาร์จไม่ได้แตกต่างกันเลย ส่วนในกรณีของแมงกานีสในลิเทียมแมงกานีสซิลิเกต ลักษณะ XANES สเปกตรัมของแมงกานีสเมื่อชาร์จไปรอบแรก พบว่าตำแหน่งอะตอมรอบๆ อะตอมของแมงกานีสเกิดการเปลี่ยนแปลงในระหว่าง

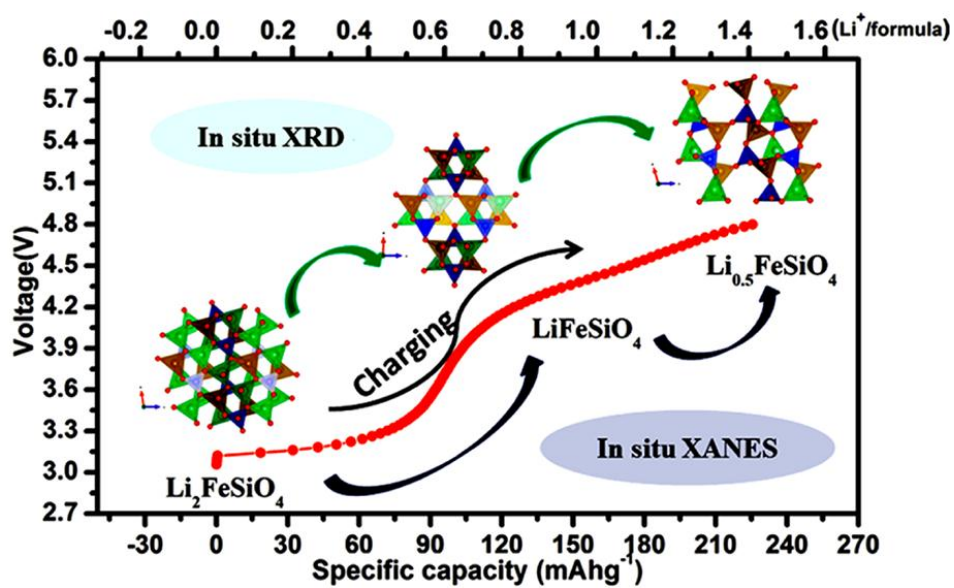
กระบวนการออกซิเดชัน โดยถูกจำกัดอยู่ในช่วงของ Mn^{2+} กับ Mn^{3+} เพราะการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งอะตอมรอบๆ อะตอมของแมงกานีส จึงทำให้ลิเทียมแมงกานีสซัลไฟด์ไม่สามารถมีโครงสร้างที่ผันกลับได้

Dongping et al. (2011) ได้ศึกษาการสังเคราะห์ลิเทียมเหล็กซัลไฟด์ที่เคลือบผิวอนุภาคด้วยคาร์บอนแบบใหม่ เพื่อให้มีความจุไฟฟ้าสูงขึ้นด้วยการสังเคราะห์จากวิธี solution polymerization sol-gel ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสในบรรยากาศอาร์กอนจากผลการวิเคราะห์ด้วย XANES ที่การดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ในชั้น K ของอะตอมเหล็กพบว่าลิเทียมเหล็กซัลไฟด์ที่เคลือบผิวอนุภาคด้วยคาร์บอนมีออกซิเดชันของเหล็กทั้ง Fe^{2+} และ Fe^{3+} ในโครงสร้าง โดย Fe^{2+} จะอยู่ที่บริเวณการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ที่ 7120 eV จัดอยู่ในแนวเดียวกันกับ FeO ส่วน Fe^{3+} จะอยู่ที่บริเวณการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ 7122 eV จัดอยู่ในแนวเดียวกันกับ Fe_2O_3 เพราะเกิดการออกซิไดส์กับอากาศในระหว่างการวัด เมื่อสังเกตที่จุดสูงสุดของ pre-edge จะพบว่าลิเทียมเหล็กซัลไฟด์มีระยะพิกัด (coordination) ของเหล็กเป็นทรงแปดหน้าและจากการวิเคราะห์ผลด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดพบว่าขนาดของอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 40-50 นาโนเมตร ส่วนผลที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์พบว่าได้สารที่มีโครงสร้างเป็นแบบมอโนคลินิก ($P2_1/n$) เมื่อวิเคราะห์สมบัติทางเคมีไฟฟ้าของลิเทียมเหล็กซัลไฟด์ที่เคลือบผิวอนุภาคด้วยคาร์บอนพบว่าค่าความจุไฟฟ้าของการดิสชาร์จรอบแรกอยู่ที่ 225 mAh.g^{-1} โดยลิเทียมไอออนสามารถกลับเข้ามาในโครงสร้างได้ 1.36 โมลต่อหนึ่งหน่วยโครงสร้างและพบความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ 3.2 V และ 4.3 V ในชาร์จของรอบแรก นอกจากนั้นในกระบวนการชาร์จยังได้ศึกษา ex-situ Mössbauer พบว่าที่ 3.8 V สารประกอบ Li_2FeSiO_4 จะเปลี่ยนเป็น $LiFeSiO_4$ เมื่อลิเทียมไอออนออกไปจากโครงสร้าง จะได้ความจุไฟฟ้าประมาณ 100 mAh.g^{-1} ซึ่งเป็นการเปลี่ยนออกซิเดชันของ Fe^{2+}/Fe^{3+} จากนั้นที่ 4.2 V โครงสร้างของ $LiFeSiO_4$ จะเปลี่ยนเป็น $FeSiO_4$ ซึ่งเป็นการเปลี่ยนออกซิเดชันของ Fe^{3+}/Fe^{4+} ดังรูปที่ 2.19 (a-c) นอกจากนี้ยังสามารถปรับเปลี่ยนอัตราเร็วในการชาร์จโดยได้ค่าความจุไฟฟ้า 135 mAh.g^{-1} และ 100 mAh.g^{-1} สำหรับอัตราเร็วในการชาร์จที่ 1C และ 10C ตามลำดับ ซึ่งประสบผลสำเร็จในการสังเคราะห์ลิเทียมเหล็กซัลไฟด์ได้ระดับนาโนเมตรและการนำไฟฟ้าที่ความต่างศักย์สูง (4.8 V)



รูปที่ 2.19 สเปกตรัม Mössbauer ของลิเทียมเหล็กซิติเลตที่เคลือบผิวอนุภาคด้วยคาร์บอน
 (a) OCP (opencircuit potential) (b) ชาร์จที่ 4.2 V และ (c) ชาร์จที่ 4.6 V
 (Dongping et al., 2011)

Dongping et al. (2013) ได้ศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของลิเทียมเหล็กซิติเลตกับความสามารถในการผันกลับได้ของโครงสร้างที่สามารถดึงลิเทียมไอออนเข้าและออก (insertion/extraction) จากโครงสร้างได้มากกว่าหนึ่งตัวต่อหนึ่งหน่วยโครงสร้าง โดยใช้เทคนิคอิน-ซิตู ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์และด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ซึ่งเป็นเทคนิคพิเศษที่สามารถแก้ไขข้อจำกัดของการศึกษาการเปลี่ยนโครงสร้างแบบเดิม (ex-situ method) โดยการศึกษาขอบการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของเหล็ก พบว่าไอออนของเหล็กในลิเทียมเหล็กซิติเลตเกิดการเปลี่ยนแปลงออกซิเดชันอย่างต่อเนื่องไปที่สภาวะที่มีออกซิเดชันสูงกว่าในระหว่างกระบวนการชาร์จ โดยใช้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ 4.8 V ซึ่งแสดงถึงความสามารถในการผันกลับได้ของโครงสร้างในวัสดุนี้เป็นไปได้สูง ส่วนในการทดลองอิน-ซิตู ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์และการใช้ทฤษฎีของ first principle มาคำนวณการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของลิเทียมเหล็กซิติเลตที่มีความจุไฟฟ้าสูงระหว่างกระบวนการชาร์จและดิสชาร์จ ผลที่ได้ทั้งการทดลองและทฤษฎีพบว่าสอดคล้องกัน และบ่งบอกว่าลิเทียมเหล็กซิติเลตมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างสองช่วงเมื่อชาร์จไปที่ 4.8 V ดังรูปที่ 2.20



รูปที่ 2.20 การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของลิเทียมเหล็กซิลิเกตจาก $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ เป็น LiFeSiO_4 และเป็น $\text{Li}_{0.5}\text{FeSiO}_4$ เมื่อชาร์จไปที่ 4.8 V (Dongping et al., 2013)



บทที่ 3

วิธีการดำเนินการวิจัย

3.1 บทนำ

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นในการศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของสารประกอบลิเทียมเหล็กซัลไฟด์ ที่เกิดขึ้นระหว่างกระบวนการชาร์จและดิสชาร์จด้วยเทคนิคอิน-ซิตู สเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ โดยในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาวิธีการสังเคราะห์สารประกอบลิเทียมเหล็กซัลไฟด์ ด้วยวิธี 1) solid-state reactions 2) sol-gel method และ 3) hydrothermal synthesis เพื่อหาวิธีการสังเคราะห์และปรับปรุงสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของสารประกอบลิเทียมเหล็กซัลไฟด์ ให้มีความจุไฟฟ้าเพิ่มขึ้น โดยการเกิดกลไกการแลกเปลี่ยนลิเทียมไอออนเข้าและออกในโครงสร้าง (Li^+ insertion/extraction) ของ $\text{Li}_{2-x}\text{FeSiO}_4$ ได้มากขึ้น เมื่อ $0 < x < 2$ ด้วยวิธีต่าง ๆ เช่นการเคลือบผิวอนุภาคด้วยสารคาร์บอน ซึ่งจะทำให้สารประกอบลิเทียมเหล็กซัลไฟด์มีการนำไฟฟ้าที่ดีขึ้น โดยปกติแล้วสารประกอบลิเทียมเหล็กซัลไฟด์มีค่าการนำไฟฟ้าต่ำ $\sim 6 \times 10^{-14} \text{ S cm}^{-1}$ (Dominko, 2008) เพราะฉะนั้นนักวิจัยส่วนใหญ่จึงนิยมนำสารคาร์บอนมาเคลือบที่ผิวของอนุภาค ซึ่งจะทำให้เกิดการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้นและทำให้เกิดการแลกเปลี่ยนลิเทียมไอออนในโครงสร้างได้ดีขึ้น ผลจึงทำให้เกิดความจุไฟฟ้าเพิ่มขึ้นอีกวิธีหนึ่งที่นักวิจัยส่วนใหญ่นิยมใช้ คือ การลดขนาดของอนุภาคหากเปรียบเทียบระหว่างวิธีการสังเคราะห์ด้วย 1) solid-state reactions 2) sol-gel method และ 3) hydrothermal synthesis ซึ่งทั้ง 3 วิธีจะสังเคราะห์ได้ขนาดอนุภาคที่ต่างกัน โดยวิธี 1) solid-state reactions จะสามารถสังเคราะห์สารประกอบลิเทียมเหล็กซัลไฟด์ได้ขนาดอนุภาคเฉลี่ย ~ 150 นาโนเมตร (Nyten et al., 2005) 2) วิธี sol-gel จะสามารถสังเคราะห์สารประกอบลิเทียมเหล็กซัลไฟด์ได้ขนาดอนุภาคเฉลี่ย ~ 50 นาโนเมตร (Dominko, 2008) และ 3) วิธี hydrothermal synthesis จะสามารถสังเคราะห์สารประกอบลิเทียมเหล็กซัลไฟด์ได้ขนาดอนุภาคเฉลี่ย $\sim 200-300$ นาโนเมตร (Dominko et al., 2008) ซึ่งทั้งสามวิธีจะให้สมบัติทางเคมีไฟฟ้าที่ต่างกัน เนื่องจากขนาดของอนุภาคจะมีผลโดยตรงกับระยะการเคลื่อนที่ของลิเทียมไอออนในโครงสร้าง (Li^+ diffusion path) เพราะถ้าหากขนาดของอนุภาคเล็กจะทำให้ระยะการเคลื่อนที่ของลิเทียมไอออนในโครงสร้างสั้นลง จึงทำให้ลิเทียมไอออนเคลื่อนที่ออกและเข้าในโครงสร้างได้เร็วขึ้น และทำให้ความจุไฟฟ้าเพิ่มขึ้น นักวิจัยจึงนิยมปรับปรุงสมบัติของสารประกอบลิเทียมเหล็กซัลไฟด์ด้วยทั้งสองวิธีดังกล่าวข้างต้น

เพื่อให้มีความสามารถในการนำไฟฟ้าและสามารถแลกเปลี่ยนลิเทียมไอออนเข้าและออกในโครงสร้างได้อย่างดียิ่งระหว่างกระบวนการชาร์จและดิสชาร์จจากการศึกษาลิเทียมเหล็กซัลไฟด์ของนักวิจัยที่ผ่านมาโดยส่วนใหญ่เป็นการศึกษาเฉพาะผลของการเติมสารคาร์บอนเช่น การเติมsucrose และ L-ascorbic acid (Zipenget al., 2012)และการลดขนาดของอนุภาค(Gonget al., 2008)ที่มีผลต่อสมบัติทางเคมีไฟฟ้า ซึ่งพบว่าสารประกอบลิเทียมเหล็กซัลไฟด์ที่มีการเติมสารคาร์บอนL-ascorbic acidมีความจุไฟฟ้าที่ดิสชาร์จ $\sim 135 \text{ mAh.g}^{-1}$ และที่เติมสารคาร์บอน sucroseมีความจุไฟฟ้าที่ดิสชาร์จ $\sim 125 \text{ mAh.g}^{-1}$ โดยใช้อัตราการดิสชาร์จต่ำ (C/16) ส่วนงานวิจัยที่ลดขนาดอนุภาคพบว่าสามารถลดขนาดอนุภาคได้ $\sim 40\text{-}80$ นาโนเมตร จะทำให้ได้ความจุไฟฟ้าที่ดิสชาร์จ $\sim 160 \text{ mAh.g}^{-1}$ ซึ่งคิดเป็น $\sim 96\%$ ของค่าความจุไฟฟ้าในทางทฤษฎี และนอกจากนี้ยังมีการศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของลิเทียมเหล็กซัลไฟด์ระหว่างกระบวนการชาร์จและดิสชาร์จด้วยเทคนิคอิน-ซิทู สเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (Dominko et al., 2009)โดยศึกษาที่ขอบการดูดกลืนของเหล็กในชั้น $K(\text{Fe } K\text{-edge})$ ซึ่งพบว่าโครงสร้างของลิเทียมเหล็ก ซัลไฟด์ เกิดการเปลี่ยนแปลงสถานะออกซิเดชันของเหล็กทำให้สามารถอธิบายกลไกในการแลกเปลี่ยนลิเทียมไอออนเข้าและออกในโครงสร้างได้ โดยในระหว่างกระบวนการชาร์จลิเทียมไอออนจะถูกดึงออกไปจากโครงสร้างทำให้สถานะออกซิเดชันของเหล็กเปลี่ยนจาก Fe^{2+} เป็น Fe^{3+} และเมื่อกระบวนการดิสชาร์จลิเทียมไอออนจะถูกดึงกลับเข้าไปในโครงสร้างทำให้สถานะออกซิเดชันของเหล็กเปลี่ยนจาก Fe^{3+} เป็น Fe^{2+} และพบว่าโครงสร้างที่ได้มีความเสถียรต่อกระบวนการชาร์จและดิสชาร์จและสามารถฟื้นกลับได้แต่ยังไม่สามารถอธิบายถึงการเปลี่ยนแปลงสถานะออกซิเดชันของเหล็กจาก Fe^{3+} เป็น Fe^{4+} ได้

ในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยจึงเลือกใช้เทคนิคอิน-ซิทู สเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ เป็นเทคนิคหลักในการศึกษาพฤติกรรมของการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างที่เกิดขึ้นระหว่างกระบวนการชาร์จและดิสชาร์จของสารประกอบ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ในการศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ นอกจากนั้นยังได้ศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ด้วยเทคนิคเอกซ์-ซิทู สเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (*ex-situ* X-ray absorption spectroscopy) โดยใช้เทคนิคการดึงลิเทียมไอออนออกจากโครงสร้าง (Dodd et al., 2006) เพื่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงภายในโครงสร้างที่ปริมาณของลิเทียมแตกต่างกัน และได้ผลเป็นที่น่ายอมรับในการอธิบายการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างที่เกิดขึ้น นอกจากนี้ยังใช้เทคนิค Extended X-ray Absorption Fine Spectroscopy (EXAFS) ที่ใช้อธิบายการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างได้เช่นกัน เปรียบเทียบกับงานวิจัยของ Dominko et al.(2009) ซึ่งสามารถอธิบายตำแหน่งการเปลี่ยนแปลงของอะตอมเหล็กในโครงสร้างได้อย่างดีนอกจากนั้นยังได้วิเคราะห์วัฏภาค(phase) ของสารประกอบ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ด้วย

เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) แบบ Rietveld refinement ซึ่งสามารถหาปริมาณสารเจือปนในการสังเคราะห์ได้ และถ่ายภาพอนุภาคของสารประกอบ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบทะลุผ่าน (high resolution transmission electron microscopy) เพื่อหาขนาดของอนุภาคระดับนาโนเมตร และวัดสมบัติทางเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิคการวัดแบบ galvanostatic cycling (เป็นการให้ความหนาแน่นของกระแสที่ต่างๆ กัน ในช่วงตั้งแต่ 1.5-4.8 V ที่อุณหภูมิห้อง)

โดยแนวทางในงานวิจัยนี้ได้แบ่งการทดลองออกเป็น 3 ส่วน คือ 1) ศึกษาการสังเคราะห์ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ด้วยวิธี 1) solid-state reactions 2) sol-gel method และ 3) hydrothermal synthesis โดยปรับปรุงสมบัติด้านการนำไฟฟ้าด้วยการเคลือบผิวอนุภาคด้วยคาร์บอน 2) ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างอัญรูป (polymorph) และสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 3) ศึกษาพฤติกรรมการเปลี่ยนเฟส (phase transition) ในขณะกระบวนการชาร์จและดิสชาร์จของแต่ละอัญรูปใน $\text{Li}_{2-x}\text{FeSiO}_4$ เมื่อ $0 < x < 2$ ระหว่างที่ลิเทียมไอออนถูกดึงออกไป (extraction) และถูกนำกลับเข้าไป (insertion) ในโครงสร้าง โดยการศึกษาอิน-ซิทูด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ เพื่อหาการเปลี่ยนแปลงวิฤภาคของ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ในขณะกระบวนการชาร์จและดิสชาร์จและคำนวณหาค่าความหนาแน่น (density) เมื่อปริมาณลิเทียมไอออนถูกดึงออกไปจากโครงสร้าง เพื่อหาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างในหนึ่งหน่วย (unit cell) ในกระบวนการเกิดเฟส (phase diagram) ของ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ได้ แผนงานวิจัยทั้งหมด ดังรูปที่ 3.1 รายละเอียดขั้นตอนของการทดลองและวิธีการทดสอบดังจะได้อธิบายในหัวข้อถัดไป



รูปที่ 3.1 แผนภาพแสดงขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

3.2 การเตรียมตัวอย่างและสารเคมี

ในงานวิจัยนี้การเตรียมสารประกอบ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ จะเตรียมตัวอย่างด้วยวิธีที่แตกต่างกัน 3 วิธี คือ 1) solid-state reactions 2) sol-gel method และ 3) hydrothermal synthesis เนื่องจากตามแผนการดำเนินงานวิจัย ดังรูปที่ 3.1 ได้แบ่งการทดลองออกเป็น 3 ส่วน และขั้นตอนในการสังเคราะห์สารตัวอย่างก็แบ่งออกเป็น 3 วิธี ซึ่งจะได้อธิบายรายละเอียดขั้นตอนการสังเคราะห์สารตัวอย่างแต่ละวิธีดังต่อไปนี้

3.2.1 การสังเคราะห์สารประกอบ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ด้วยวิธี solid-state reactions

การสังเคราะห์สารประกอบ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ด้วยวิธี solid-state reactions ดังรูปที่ 3.2 เป็นวิธีที่ใช้กันแพร่หลายในการสังเคราะห์สารตัวอย่างทางเซรามิกและวัสดุศาสตร์โดยใช้สารตั้งต้นในรูปของสารประกอบออกไซด์ คือ ลิเทียมคาร์บอเนต (Li_2CO_3) (99%, Acros Organics) เหล็กออกไซด์ (Fe_2O_3) (99.6%, Baker Analyzed) ซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2) (99.8%, Carlo Erba) ไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์ (99.7%, Carlo Erba) และเอทิลีนไกลคอล ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) (99.5%, Carlo Erba) โดยมีขั้นตอนการสังเคราะห์ดังต่อไปนี้

รูปที่ 3.2 ขั้นตอนการเตรียมสาร $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ด้วยวิธี solid-state reactions

- 1) ล้างขูดบดสาร ด้วยการบดสารประกอบลิเทียมคาร์บอเนตบริสุทธิ์ ปริมาณ 10 กรัม ในสารละลายไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์ โดยใช้ลูกบด stabilized-ZrO₂ บดเป็นเวลา 30 นาที ใช้รางบดดังรูปที่ 3.3
- 2) ล้างลิเทียมคาร์บอเนตออกจากขูดบดให้หมดด้วยน้ำปราศจากไอออน (deionized water)



รูปที่ 3.3 รางบดสารตัวอย่าง

- 3) นำขูดบดไปตากแดดให้แห้ง ส่วนลูกบดสามารถนำเข้าเตาอบได้อบให้แห้งที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง
- 4) ชั่งส่วนผสมตามสูตรที่ได้คำนวณไว้ดังตารางที่ 3.1 ด้วยเครื่องชั่งละเอียด ทศนิยม 4 ตำแหน่ง และอัตราส่วนโดยโมล (mole fraction) ระหว่าง Li : Fe : Si เป็น 1 : 0.5 : 1 ใส่ส่วนผสมทั้งหมดและไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์ พร้อมทั้งใส่ลูกบดลงไปในขูดบด ให้มีที่ว่างภายในขูดบดอย่างน้อย 1 ใน 4 ส่วนของขูดบด
- 5) ปิดฝาขูดบดให้แน่น นำหนังยางไปรัดรอบ ๆ ขูดบด เพื่อให้ขูดบดหมุนได้ในรางบด
- 6) นำขูดบดไปใส่ในรางบดเป็นเวลา 48 ชั่วโมง
- 7) กรองเอาผงที่บดได้ออกให้หมด ใส่ในบีกเกอร์อย่างให้ติดลูกบดมาก ใช้ไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์ล้างขูดบดและลูกบดให้สะอาด

- 8) นำบีกเกอร์ไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสและกวนผสม (stirrer) เพื่อไล่สารไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์ออก จนกระทั่งได้ผงที่แห้งของสารตั้งต้น
- 9) นำผงแห้งของสารตั้งต้นที่ได้ไปเผาให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมงในบรรยากาศแก๊สอาร์กอนบริสุทธิ์ (99.999% purity) เพื่อควบคุมบรรยากาศในการเผาให้ความร้อนซึ่งเหล็กจะถูกเผาในปฏิกิริยารีดักชัน (reduction) โดยใช้อัตราการให้ความร้อน (heating) และการเย็นตัว (cooling) เท่ากับ 5 องศาเซลเซียสต่อนาทีดังรูปที่ 3.4 จะได้สารประกอบ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ที่ทำปฏิกิริยากันเสร็จสมบูรณ์
- 10) นำสารที่สังเคราะห์ได้ไปตรวจสอบวัฏภาคด้วยเครื่อง X-ray diffractometer ยี่ห้อ Bruker รุ่น D2 ของศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
- 11) นำผงตัวอย่างไปวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างด้วย Rietveld refinement X-Ray diffraction และถ่ายภาพอนุภาคด้วยกล้อง high resolution transmission electron microscopy (HR-TEM)

ตารางที่ 3.1 การคำนวณสูตรส่วนผสมของ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ที่เติมสารคาร์บอน 10% โดยน้ำหนัก ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี solid-state reactions

สารตั้งต้น	มวลโมเลกุล (g/mol)	ปริมาณในการสังเคราะห์ 10 กรัม (batch wt.)	ปริมาณที่ชั่ง (g)
1) Li_2CO_3	73.8909	$[(73.8909 \times 100 / 99) \div 215.0067] \times 10$	3.4714
2) Fe_2O_3	159.6882	$[(159.6882 / 2 \times 100 / 99.6) \div 215.0067] \times 10$	3.7285
3) SiO_2	60.0843	$[(60.0843 \times 100 / 99.8) \div 215.0067] \times 10$	2.8001
4) $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	62.0676	10% โดยน้ำหนักของปริมาณที่ใช้ (1+2+3)	1

รูปที่ 3.4 วิธีการเผาให้ความร้อน (heat treatment) สารที่สังเคราะห์ด้วยวิธี solid-state reactions ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมงในบรรยากาศแก๊สอาร์กอนบริสุทธิ์

3.2.2 การสังเคราะห์สารประกอบ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ด้วยวิธี sol-gel method

การสังเคราะห์สารเซรามิกด้วยวิธี sol-gel สามารถสังเคราะห์สารให้มีความเป็นผลึกที่สมบูรณ์ มีความเป็นเนื้อเดียวกันสูง และได้อนุภาคนาขนาดระดับนาโนเมตร นักวิจัยส่วนใหญ่จึงนิยมสังเคราะห์สารเซรามิกด้วยวิธีนี้ นอกจากนั้นยังสามารถใช้สังเคราะห์ในปริมาณมากๆ และใช้เวลาน้อยกว่าวิธีทางเซรามิกแบบเดิม ในส่วนของงานวิจัยนี้จะเลือกใช้วิธีการสังเคราะห์ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ด้วยวิธีแบบ sol-gel หรือที่เรียกว่า polymeric sol-gel (Xiaozen et al., 2012) โดยสารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์มีดังต่อไปนี้คือ ลิเทียมแอสซิเตตไดไฮเดรต ($\text{LiC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (98%, Acros Organics) เฟอร์ริกไนเตรต ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) (98%, Acros Organics) เททระเอทิลออร์โทซิลิเกต ($\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$) (98%, Acros organics) Pluronic®P-123 ($(\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x$) (Sigma-Aldrich) และเอทานอล ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) (99.8%, Carlo Erba) ดังรูปที่ 3.5 โดยมีขั้นตอนการสังเคราะห์ดังต่อไปนี้



รูปที่ 3.5 ขั้นตอนการเตรียมสาร $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ด้วยวิธี sol-gel method

- 1) ชั่งสารเคมีตามสูตรส่วนผสมที่ได้คำนวณไว้ ดังตารางที่ 3.2 โดยใช้ปริมาณในการสังเคราะห์ 0.002 โมล ของ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ และอัตราส่วนโดย โมล (mole fraction) ระหว่าง Li : Fe : Si เป็น 2 : 1 : 1

ตารางที่ 3.2 สูตรส่วนผสมของ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี polymeric sol-gel method

สารตั้งต้น	มวล โมเลกุล (g/mol)	ปริมาณในการสังเคราะห์ 0.002 โมล	ปริมาณที่ใช้ (g)
1) $\text{LiC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	102.0200	$(102.0200 \times 100/98) \times 0.004$	0.4164
2) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	404.0200	$(404.0200 \times 100/98) \times 0.002$	0.8245
3) $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$	208.3300	$(208.3300 \times 100/98) \times 0.002$	0.4252
4) Pluronic®P-123	~5,800		1

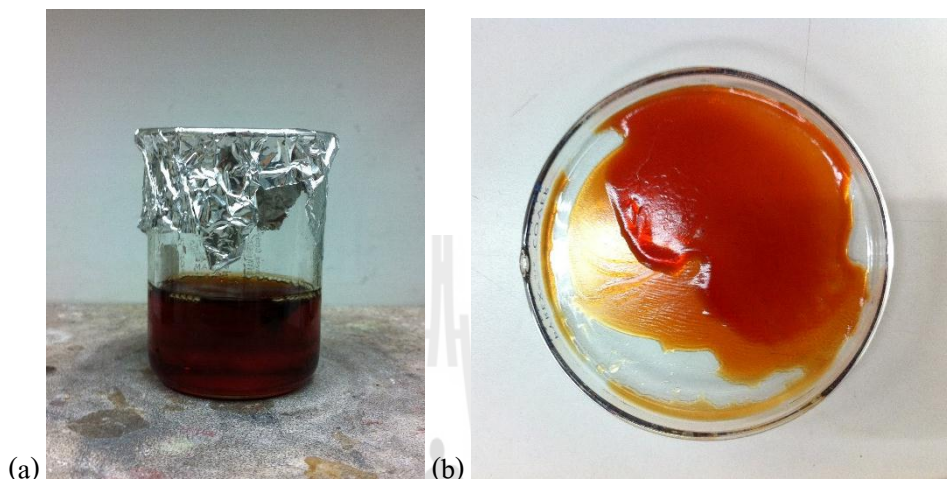
- 2) ใช้เครื่องกวนผสม Pluronic®P-123 ปริมาณ 1 กรัม ในสารละลาย absolute alcohol ปริมาณ 20 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิห้อง ให้ละลายเป็นสารเนื้อเดียวกันจะได้สารละลายใสดังรูปที่ 3.6



รูปที่ 3.6 ผสม Pluronic®P-123 ในสารละลาย absolute alcohol จนได้สารละลายใส

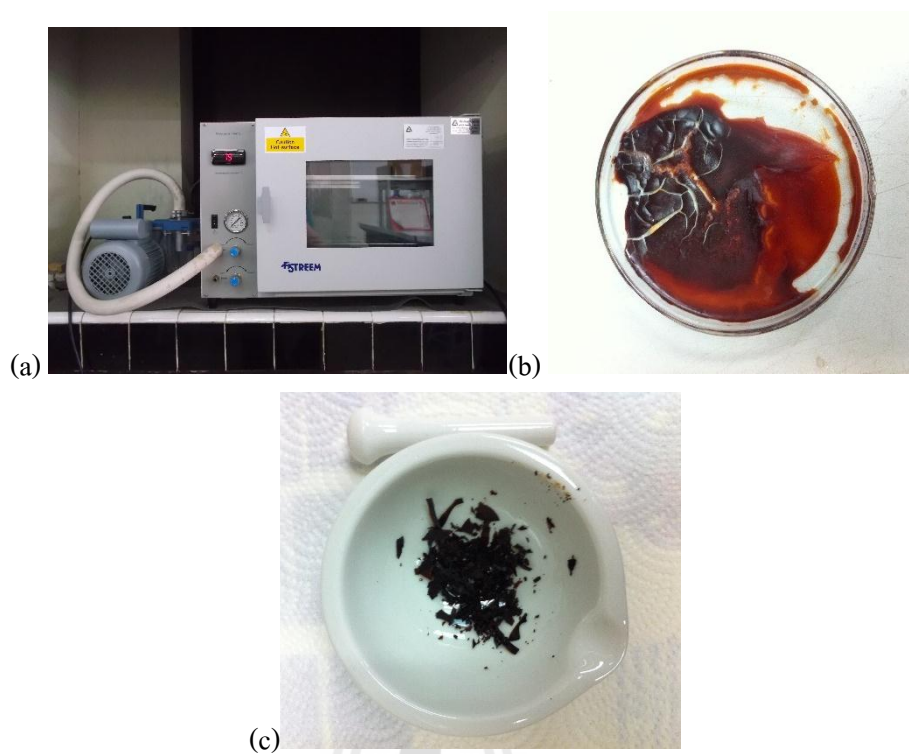
- 3) เติมสารละลายเทตระเอทิลออร์โทซิลิเกต (TEOS) ปริมาณ 2 มิลลิโมลผสมต่อที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 10 นาที จนละลายเป็นสารเนื้อเดียวกัน
- 4) เติมลิเทียมแอสซิเตดไดไฮดรอกไซด์กับเฟอร์ริกไนเตรต ตามลำดับในปริมาณตามตารางที่ 3.2 ผสมต่อที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จนละลายเป็นสารเนื้อเดียวกันจะได้สารละลายสีสีแดงเข้ม (crimson) ดังรูปที่ 3.7 (a)

- 5) เทสารละลายที่สังเคราะห์ได้ลงในจานเพาะเลี้ยง (petri dish) ปล่อยให้ alcohol ระเหยออกไปที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลาอย่างน้อย 5 ชั่วโมงจะได้เจลสีแดงเข้ม (crimson gel) ดังรูปที่ 3.7 (b)



รูปที่ 3.7(a) สารละลายของสารตั้งต้นที่เตรียมได้จากการเติมลิเทียมแอซีเทตไดไฮเดรตกับ เฟอร์ริกไนเตรดจะได้สารละลายสีแดงเข้ม (crimson) (b) เจลสีแดงเข้ม หลังจากปล่อยให้ alcohol ระเหยออกไป

- 6) นำเจลที่ได้ไปอบแห้งในเตาอบสุญญากาศ(oven vacuum) ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 คืนจะได้เจลแห้งสีแดงเข้ม ดังรูปที่ 3.8 (a) และ (b)
- 7) นำไปบดด้วยโกรังบดสาร (agate mortar) ดังรูปที่ 3.8 (c)
- 8) เผาที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 ชั่วโมง ในบรรยากาศแก๊ส อาร์กอนบริสุทธิ์ (99.999% purity) โดยใช้อัตราการให้ความร้อน (heating) และการเย็นตัว (cooling) เท่ากับ 3 องศาเซลเซียสต่อนาทีดังรูปที่ 3.9 และ 3.10 จะได้สารประกอบ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ที่ทำปฏิกิริยากันเสร็จสมบูรณ์



รูปที่ 3.8 (a) เตาอบสุญญากาศ (oven vacuum) (b) เจลแห้งสีแดงเข้มและ (c) บดด้วยโกร่งบดสาร

รูปที่ 3.9 วิธีการเผาให้ความร้อน (heat treatment) สารที่สังเคราะห์ด้วยวิธี sol-gel method ที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมงในบรรยากาศแก๊สอาร์กอนบริสุทธิ์

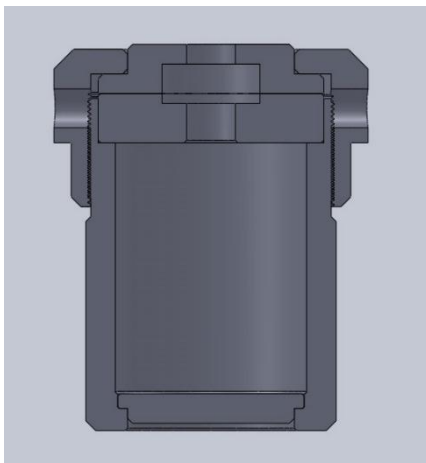


รูปที่ 3.10 เตาไฟฟ้าที่ใช้ในการเผาให้ความร้อนสารประกอบ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$

- 9) นำสารที่สังเคราะห์ได้ไปตรวจสอบวัฏภาคด้วยเครื่อง X-ray diffractometer ยี่ห้อ Bruker รุ่น D2 ของศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
- 10) นำผงตัวอย่างไปวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างด้วย Rietveld refinement X-Ray diffraction และถ่ายภาพอนุภาคด้วยกล้อง high resolution transmission electron microscopy (HR-TEM)

3.2.3 การสังเคราะห์สารประกอบ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ด้วยวิธี hydrothermal synthesis

การสังเคราะห์ด้วยวิธี hydrothermal synthesis เป็นการสังเคราะห์สารให้มีความเป็นผลึกภายใต้ความร้อนและแรงดันไปพร้อมๆ กัน โดยหลักการสังเคราะห์ด้วยวิธี hydrothermal synthesis จะสังเคราะห์ในภาชนะที่เป็นระบบปิด โดยส่วนใหญ่นิยมใช้ชุด teflon-line stainless steel autoclave เป็นอุปกรณ์หลักในสังเคราะห์ด้วยวิธีนี้ ดังรูปที่ 3.11 ส่วนประกอบของชุด teflon-line stainless steel autoclave สำหรับในงานวิจัยนี้ใช้ขั้นตอนการสังเคราะห์แบบ hydrothermal synthesis จากงานวิจัยของ Dominko et al., (2008) โดยสารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์มีดังต่อไปนี้คือ ลิเทียมไฮดรอกไซด์ (LiOH) (98%, Acros organics) นาโนซิลิกอนไดออกไซด์ (nano-SiO_2) (99.8%, Aerozil[®] 200) เฟอร์รัสคลอไรด์เทตระไฮเดรต ($\text{Cl}_2\text{Fe}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (99+%, Acros organics) และกลูโคส ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) (Acros organics) ดังรูปที่ 3.12



รูปที่ 3.11 ส่วนประกอบของชุดสังเคราะห์สารแบบ hydrothermal synthesis



รูปที่ 3.12 ขั้นตอนการเตรียมสาร $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ด้วยวิธี hydrothermal synthesis

โดยมีขั้นตอนการเตรียมสังเคราะห์และวิเคราะห์ข้อมูลต่าง ๆ ของสารตัวอย่าง $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี hydrothermal synthesis ดังขั้นตอนการสังเคราะห์ต่อไปนี้

- 1) ชั่งสารเคมีตามสูตรส่วนผสมที่ได้คำนวณไว้ ดังตารางที่ 3.3 โดยใช้ปริมาณในการสังเคราะห์ 0.005 โมล ของ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ และอัตราส่วนโดยโมล (mole fraction) ระหว่าง Li : Fe : Si เป็น 4 : 1 : 1 เนื่องจากสารตั้งต้นที่ให้ลิเทียมไอออน คือ LiOH มีความว่องไวในการระเหยสูงจึงใส่ในอัตราโดยโมลที่มากกว่าเป็นสองเท่า

ตารางที่ 3.3 สูตรส่วนผสมของ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี hydrothermal synthesis

สารตั้งต้น	มวลโมเลกุล (g/mol)	ปริมาณในการสังเคราะห์ 0.002 โมล	ปริมาณที่ใช้ (g)
1) LiOH	23.9500	$(23.9500 \times 100/98) \times 0.02$	0.4888
2) $\text{Cl}_2\text{Fe} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	198.8100	$(198.8100 \times 100/99) \times 0.005$	1.0041
3) nano- SiO_2	60.1000	$(60.1000 \times 100/99.8) \times 0.005$	0.3011
4) $\text{C}_2\text{H}_{12}\text{O}_6$	180.1600	$(180.1600) \times 0.005$	0.9008

- 2) ละลาย lithium hydroxide (LiOH) ในน้ำ deionized ปริมาณ 2 มิลลิลิตร เป็นเวลา 30 นาที ด้วยเครื่องกวนผสมที่อุณหภูมิห้อง ให้ละลายเป็นสารเนื้อเดียวกัน
- 3) เตรียมกระจาย (dispersed) nano- SiO_2 โดยนำมาผสมกับน้ำ deionized ปริมาณ 8 มิลลิลิตร แล้วเขย่าด้วย ultrasonic เป็นเวลา 1 ชั่วโมงให้อนุภาคของ SiO_2 เกิดการกระจายตัวเป็นสารเนื้อเดียวกัน (homogeneous solution)
- 4) ละลาย iron (II) chloride tetrahydrate ($\text{Cl}_2\text{Fe} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ในน้ำ deionized ปริมาณ 4 มิลลิลิตร เป็นเวลา 15 นาที ที่อุณหภูมิห้อง
- 5) ละลาย glucose ($\text{C}_2\text{H}_{12}\text{O}_6$) ในน้ำ deionized ปริมาณ 2 มิลลิลิตร
- 6) ผสม nano- SiO_2 ที่เตรียมได้กับสารละลาย iron (II) chloride tetrahydrate ใน glove bag ที่ควบคุมบรรยากาศด้วยอาร์กอนแก๊สเพื่อป้องกันไม่ให้ Fe^{2+} ที่อยู่ในสารตั้งต้นถูก oxidized เป็น Fe^{3+} ผสมกันเป็นเวลา 5 นาที พร้อมกับใส่ฟอง

แก๊สอาร์กอน(Ar bubble gas)ลงไปในส่วนละลายที่ผสมกันจะได้สารละลายสีเขียว

- 7) รับประทานสารละลาย lithium hydroxide และ glucose ลงไปในส่วนละลายที่ผสมกันก่อนหน้า จนสารละลายทั้งหมดกลายเป็นสีเทา พร้อมกับใส่ฟองแก๊สอาร์กอน(Ar bubble gas)ลงไปในส่วนละลายที่ผสมกันตลอดเวลา โดยผสมกันเป็นเวลา 45 นาที ใน Teflon
- 8) จากนั้นนำ Teflon ใส่ลงใน stainless steel reactor (ใช้ชุด Teflon-line stainless steel autoclave ของบริษัท Parr acid digestion vessel model 4749 สามารถสังเคราะห์สารได้ที่อุณหภูมิสูงสุดไม่เกิน 250 องศาเซลเซียส และสังเคราะห์ได้ที่ละ 15 มิลลิลิตร)ภายในระบบจะประกอบไปด้วยแก๊สอาร์กอนและสารละลายตั้งต้น ดังรูปที่ 3.13



รูปที่ 3.13 Teflon และ stainless steel autoclave สำหรับกระบวนการสังเคราะห์แบบ hydrothermal synthesis

- 9) นำไปอบที่ 180 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 ชั่วโมงจากนั้นจะได้สารสีเทาอมเขียวดังรูปที่ 3.14
- 10) ล้างด้วยน้ำ deionized 450 มิลลิลิตรประมาณ 3-4 รอบ โดยใช้ปั๊มดูดสุญญากาศดังรูปที่ 3.15 ใช้กระดาษกรองสารขนาด 9 cm (watchman#42) จะได้ผลึกของสาร $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ที่ล้างบนกระดาษกรอง



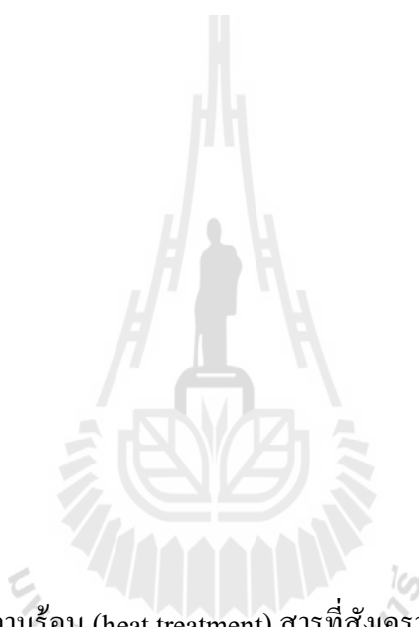
รูปที่ 3.14 สารละลาย $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ผ่านกระบวนการ hydrothermal synthesis ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 ชั่วโมง



รูปที่ 3.15 ขั้นตอนการกรองสารด้วยปั๊มสุญญากาศ

- 11) นำผงที่ได้ไปอบแห้งในเตาอบสุญญากาศ (oven vacuum) ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมงจะได้ผงสีเทาดำ
- 12) เผาที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 ชั่วโมง ในบรรยากาศแก๊สอาร์กอนบริสุทธิ์ (99.999% purity) โดยใช้อัตราการให้ความร้อน (heating) และการเย็นตัว (cooling) เท่ากับ 3 องศาเซลเซียสต่อนาที ดังรูปที่ 3.16 จะได้สารประกอบ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ที่ทำปฏิกิริยาและเกิดผลึกกันเสร็จสมบูรณ์

- 13) นำสารที่สังเคราะห์ได้ไปตรวจสอบวัฏภาคด้วยเครื่อง X-ray diffractometer ยี่ห้อ Bruker รุ่น D2 ของศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
- 14) นำผงตัวอย่างไปวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างด้วย Rietveld refinement X-Ray diffraction และถ่ายภาพอนุภาคด้วยกล้อง high resolution transmission electron microscopy (HR-TEM)



รูปที่ 3.16 วิธีการเผาให้ความร้อน (heat treatment) สารที่สังเคราะห์ด้วยวิธี hydrothermal synthesis ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมงในบรรยากาศแก๊สอาร์กอนบริสุทธิ์

3.3 การดึงลิเทียมออกจากโครงสร้างด้วยวิธีทางเคมี (chemical delithiation)

เตรียมการทดลอง chemical delithiation โดยนำสารที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธี solid-state reactions มาผสมกับ potassium persulfate ($K_2S_2O_8$) ตามสมการที่ 3.1



โดยใช้วิธีเดียวกันกับงานวิจัยของ Dodd et al., (2006) ซึ่งใช้หลักการเกิดปฏิกิริยา รีดอกซ์ ของ $K_2S_2O_8 / K_2SO_4$ และมีค่าพลังงานความต่างศักย์ไฟฟ้าประมาณ 5 V เมื่อชาร์จและดิสชาร์จ ซึ่งเพียงพอต่อการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ลิเทียมเหล็กซิลิเกตที่สามารถดึงลิเทียมออกจากโครงสร้างได้

มากที่สุดสองตัวต่อหนึ่งหน่วยโครงสร้าง (full delitiation) โดยผสมสารละลายpotassium persulfate กับผงของ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ภายใต้การควบคุมบรรยากาศให้เป็นอาร์กอนแก๊ส โดยการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนโดยโมลระหว่าง $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ต่อ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ จะได้ตัวอย่างที่มีอัตราส่วนโดยโมลของลิเทียมที่แตกต่างกันตามสมการ

3.4 การวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยเครื่อง X-ray diffractometer

การวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ดังรูปที่ 3.17 จะสามารถช่วยยืนยันได้ว่าสารประกอบที่สังเคราะห์มานั้น มีวัฏภาคที่บริสุทธิ์หรือมีวัฏภาคอื่นปนรวมอยู่ด้วย ในงานวิจัยนี้จะวิเคราะห์ทั้งวัฏภาคและการวิเคราะห์โครงสร้างของสารตัวอย่าง $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ที่สังเคราะห์ได้ทั้ง 3 วิธี

3.4.1 การวิเคราะห์วัฏภาคของ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$

ทำการตรวจสอบวัฏภาคของสารประกอบ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ที่สังเคราะห์ได้จากทั้ง 3 วิธี โดยวิเคราะห์วัฏภาคของสารประกอบดังกล่าว เริ่มตั้งแต่ 2θ ที่ 10 ถึง 80 ใช้ step size เท่ากับ 0.02 องศา ต่อ step และ scan step time เท่ากับ 0.5 วินาที ต่อ step โดย rotation เท่ากับ 15 รอบ ต่อ นาที divergence slit size เท่ากับ 1 และ receiving slit size เท่ากับ 0.1 ในทุกตัวอย่างแล้วใช้โปรแกรม Diffrac.EVA ในการวิเคราะห์วัฏภาค



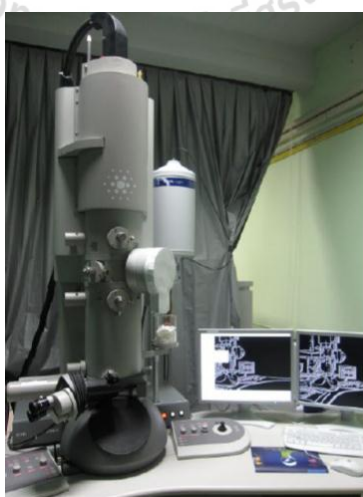
รูปที่ 3.17 เครื่อง X-ray diffractometer ยี่ห้อ Bruker รุ่น D2 ที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

3.4.2 การวิเคราะห์โครงสร้าง $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$

ตรวจสอบโครงสร้างของสารประกอบ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ที่สังเคราะห์ได้แต่ละอัญรูป (polymorph) โดยทำการวิเคราะห์วัฏภาคของสารประกอบดังกล่าวด้วยการวัดแบบละเอียดเริ่มตั้งแต่ 2θ ที่ 10 ถึง 90 ใช้ step size เท่ากับ 0.01 องศา ต่อ step และ scan step time เท่ากับ 2.5 วินาที ต่อ step โดย rotation เท่ากับ 15 รอบ ต่อ นาที divergence slit size เท่ากับ 1 และ receiving slit size เท่ากับ 0.1 ในทุกตัวอย่างแล้วใช้โปรแกรม PANalytical X'Pert HighScore Plus version 2.2 (PANalytical, 2006) วิเคราะห์โครงสร้าง

3.5 การวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

การวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านดังรูปที่ 3.18 สามารถที่จะช่วยยืนยันและอธิบายลักษณะของโครงสร้างของสารประกอบของ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ที่สังเคราะห์ได้ โดยศึกษาโครงสร้างในระดับนาโนเมตรของผลึก นอกจากนี้ยังสามารถหาลักษณะเฉพาะของผลึกนั้นๆ ด้วยการวิเคราะห์แบบ selected area electron diffraction (SEAD) และ energy dispersive spectroscopy (EDS) ซึ่งจะช่วยยืนยันลักษณะเฉพาะของผลึกและสัดส่วนทางเคมีของสารที่สังเคราะห์ได้โดยอาศัยลำแสงอิเล็กตรอนที่เกิดจากการผ่านกระแสไฟฟ้าแรงสูงเข้าไปใน filament จะทำให้อิเล็กตรอนวิ่งออกมาจากส่วนปลายของ filament ไปยังวัตถุ ซึ่งลำแสงอิเล็กตรอนที่วิ่งผ่านวัตถุจะวิ่งไปยังเลนส์ใกล้วัตถุ (objective lens) และจะถูกขยายสัญญาณให้ใหญ่ขึ้น ทำให้เกิดเป็นภาพ 2 มิติ



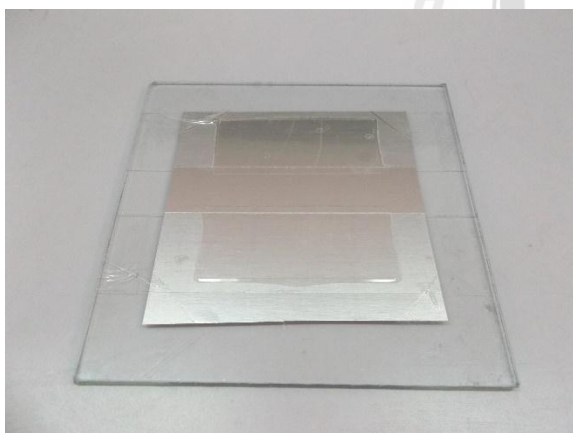
รูปที่ 3.18 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน ของบริษัท FEI รุ่น TECNAI G² 20
ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

3.6 การวิเคราะห์สมบัติทางเคมีไฟฟ้าของตัวอย่างแบตเตอรี่

3.6.1 การเตรียมประกอบแบตเตอรี่แบบกระดุม (coin cell battery)

การเตรียมประกอบแบตเตอรี่จากสารประกอบ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีต่างๆ มีขั้นตอนการเตรียมประกอบเป็นแบตเตอรี่ดังขั้นตอนต่อไปนี้

- 1) ผสมผงของสารประกอบ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ กับ conductive carbon black (super P) และ binder (Kynar 2801) โดยสัดส่วนโดยน้ำหนัก 79:10:11
- 2) นำไปบดด้วยเครื่องบดแบบเร็ว (speed mill) เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยใช้สารละลาย N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) เป็นตัวทำละลาย
- 3) หลังจากนั้นนำไปปาดลงบนแผ่นอลูมิเนียมบาง (Al-foil current collector) ด้วยใบมีด ดังรูปที่ 3.19(a) และ (b)



รูปที่ 3.19 (a) การเตรียมแผ่นอลูมิเนียมบางสำหรับเตรียมอิเล็กโทรด (b) สารที่ผสมกันดีแล้ว ปาดลงบนแผ่นอลูมิเนียมบางด้วยใบมีด

- 4) นำไปอบที่ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 10 ชั่วโมง ในตู้อบสุญญากาศ จะได้อิเล็กโทรดสำหรับทำขั้วบวกที่ประกอบด้วยวัสดุคัมมันต์ (active materials) ประมาณ $3\text{-}5 \text{ mg/cm}^2$

- 5) จากนั้นนำอิเล็กโทรดที่ได้ไปประกอบเป็นแบตเตอรี่ใน inert glove box โดยเตรียมสิ่งที่จะนำเข้าไป คือ 1) อิเล็กโทรด (cathode) 2) micro porous polymer (celgard 2400) เป็นแผ่นกั้นในแบตเตอรี่ 3) โลหะลิเทียมแผ่นบาง (lithium metal foil) สำหรับทำแอโนด(anode) และ 4) สารละลายอิเล็กโทรไลต์ (liquid electrolyte) ที่ประกอบด้วย ethylene carbonate : dimethyl carbonate (EC:DMC) or ethylene carbonate : diethyl carbonate (EC:DEC) ในสัดส่วนโดยโมล 1:1: 1
- 6) นำส่วนประกอบต่างๆ วางลงในแบตเตอรี่แบบกระดุม (coin cell battery) ดังรูปที่ 3.20 (a) โดยมีลำดับชั้นดังรูปที่ 3.20 (b)
- 7) รูปที่ 3.20 (a) ส่วนประกอบต่างๆ ของแบตเตอรี่แบบกระดุม โดย I = ตัวแบตเตอรี่ (cell can) II = แหวน (gasket) III = spacer IV = สปริง (spring) V = ฝาบน (cap) VI = แบตเตอรี่แบบกระดุมที่ประกอบเสร็จแล้ว
- 8) รูปที่ 3.20 (b) ชั้นของวัสดุที่ประกอบอยู่ในแบตเตอรี่แบบกระดุม โดย A = cell can ทำมาจาก stainless steel เป็นขั้วบวก B = $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ที่เคลือบอยู่บนแผ่นอลูมิเนียม C = แผ่นพอลิเมอร์ (separator) D = แหวนพลาสติก E = โลหะลิเทียมบริสุทธิ์ F = spacer G = สปริง (spring)



รูปที่ 3.20 (a) ส่วนประกอบต่างๆ ของแบตเตอรี่แบบกระดุม (coin cell battery) (b) ชั้นของวัสดุที่ประกอบอยู่ในแบตเตอรี่แบบกระดุม

- 9) วางชั้นของวัสดุต่างๆ ตามลำดับ A B C และ D จากนั้นก่อนวางชั้นของโลหะลิเทียมบริสุทธิ์ (E) ให้หยดสารละลายอิเล็กโทรไลต์ลงไป 1-2 หยด เพื่อให้เป็นตัวกลางที่จะทำให้โลหะลิเทียมเกิดการเคลื่อนที่ของไอออนในกระบวนการชาร์จและดิสชาร์จเมื่อประกอบแล้วเสร็จจะได้ดังรูป 3.20(a)
- 10) จากนั้นวางชั้นของวัสดุต่างๆ ลงในแบตเตอรี่แบบกระดุมให้ครบแล้วนำไปใส่ในเครื่องอัดที่มีแม่แบบเฉพาะสำหรับพับฝาบนให้ปิดกับตัวแบตเตอรี่จะได้แบตเตอรี่แบบกระดุมสำหรับนำไปทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้า
- 11) เมื่อประกอบแบตเตอรี่เสร็จแล้วให้นำวัสดุต่างๆ ออกจาก glove box
- 12) เก็บทำความสะอาดให้เรียบร้อย

3.6.2 การเตรียมประกอบแบตเตอรี่แบบข้อต่อตรง (Swagelok battery)

ขั้นตอนการเตรียมอิเล็กโทรด เหมือนกับหัวข้อที่ 3.5.1 ข้อที่ 1-5

- 6) นำส่วนประกอบต่างๆ วางลงในแบตเตอรี่แบบข้อต่อตรง (Swagelok battery) ดังรูปที่ 3.21 (a) และ (b)
- 7) รูปที่ 3.21 (a) ส่วนประกอบต่างๆ ของแบตเตอรี่แบบข้อต่อตรง โดย A = แท่ง stainless steel สำหรับเป็นขั้วบวก B = แหวน Teflon(gasket) C = ตัวอย่าง $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ บนแผ่นอลูมิเนียมบาง D = แผ่นพอลิเมอร์กั้น (separator) E = โลหะลิเทียมบริสุทธิ์ F = แท่นวางโลหะลิเทียม stainless steel G = สปริง (spring) H = ข้อต่อตรง Teflon I = แท่ง stainless steel สำหรับเป็นขั้วลบ
- 8) วางชั้นของวัสดุต่างๆ ตามลำดับ ดังนี้ I G FE และ D จากนั้นก่อนวางชั้นของตัวอย่าง $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ (C) ให้หยดสารละลายอิเล็กโทรไลต์ลงไป 1-2 หยด เพื่อให้เป็นตัวกลางที่จะทำให้โลหะลิเทียมเกิดการเคลื่อนที่ของไอออนในกระบวนการชาร์จและดิสชาร์จเมื่อประกอบแล้วเสร็จจะได้ดังรูป 3.21 (a)



รูปที่ 3.21 (a) ส่วนประกอบต่างๆ ของแบตเตอรี่แบบข้อต่อตรง (Swagelok) (b) ชั้นของวัสดุที่ประกอบอยู่ในแบตเตอรี่ข้อต่อตรง (Swagelok)

3.6.3 การเตรียมวัดและวิเคราะห์แบตเตอรี่

การวัดวิเคราะห์สมบัติทางเคมีไฟฟ้าเช่นวัดความจุไฟฟ้าวัดการทำงานเป็นรอบของแบตเตอรี่และรอบต่ออายุการใช้งานด้วยเครื่องวัดสมบัติทางเคมีไฟฟ้าโดยการวัด galvanostatic (เป็นการให้ความหนาแน่นของกระแสที่ต่างๆ กัน ในช่วงตั้งแต่ 1.5-4.8 V ที่อุณหภูมิห้อง)

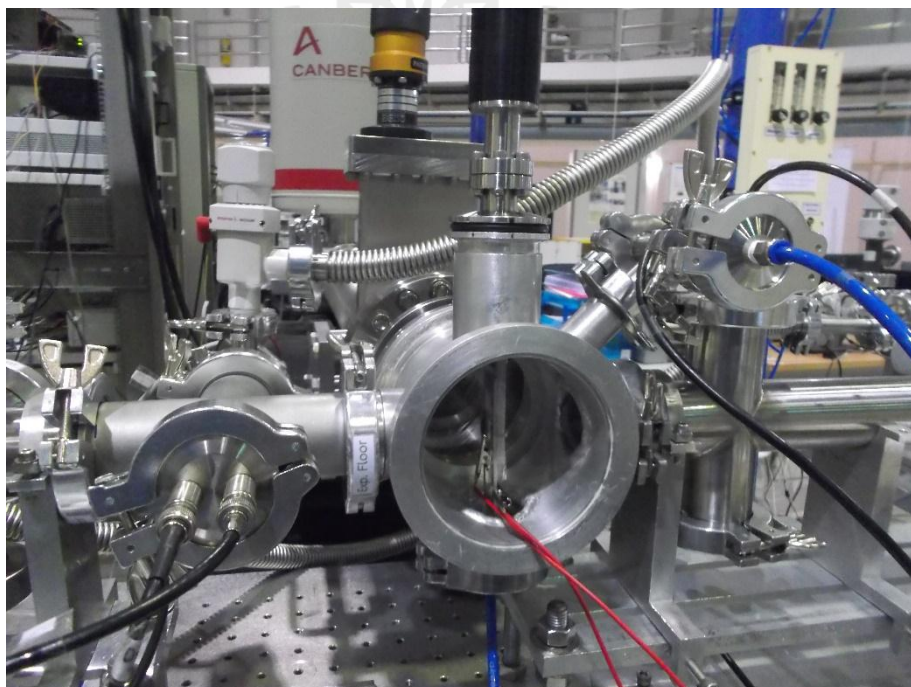
3.7 การวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (XAS)

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ผ่านมา เป็นการวิเคราะห์ที่ช่วยยืนยันความบริสุทธิ์ของวัสดุภาคที่สังเคราะห์ได้เท่านั้น แต่ยังไม่สามารถอธิบายการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างระหว่างกระบวนการชาร์จและดิสชาร์จของแบตเตอรี่ที่สังเคราะห์ได้ผู้วิจัยจึงใช้เทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ ในสถานีทดลองของระบบลำเลียงแสง beamline 8 และ beamline 2.2 ที่สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) ซึ่งเทคนิคนี้เป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่สามารถช่วยอธิบายการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างที่เกิดขึ้นในระหว่างกระบวนการชาร์จและดิสชาร์จของแบตเตอรี่ โดยได้วิเคราะห์โครงสร้างของสารประกอบลิเทียมเหล็กซิลิเกต ที่ขอบการดูดกลืนของ Fe *K*-edge โดยการทดลองแบบ *ex-situ* และ *in-situ* XAS และเลือกวัดสเปกตรัม XAS แบบทะลุผ่าน (transmission) ซึ่งขั้นตอนและวิธีการทดลองวัดสเปกตรัม XAS มีดังต่อไปนี้

3.7.1 การเตรียมตัวอย่างแบบผงสำหรับการทดลองแบบ*ex-situ* XAS

เตรียมความพร้อมของสถานีการทดลองด้วยการเลือกใช้ผลึกและติดตั้งผลึกในเครื่อง double crystal monochromator (DCM) เป็นตัวคัดเลือกพลังงานแสง โดยในงานวิจัยนี้เลือกใช้ผลึกของGe(220)พร้อมเตรียมระบบแก๊สด้วยการเติมแก๊สอาร์กอน 39มิลลิบาร์ผสมกับแก๊สฮีเลียมให้ได้ความดันบรรยากาศปกติ (~998 มิลลิบาร์) ในส่วนของionization chamberแรก(I_0)และเติมแก๊สอาร์กอน214มิลลิบาร์ผสมกับแก๊สฮีเลียม ให้ได้ความดันบรรยากาศปกติในส่วนของionization chamber ที่สอง (I_1) ดังรูปที่ 3.22ซึ่งขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างแบบผงเพื่อวัดสเปกตรัม*ex-situ*XAS แบบทะลุผ่าน(วันทนาคล้ายสุบรรณ, 2552)มีดังต่อไปนี้

- 1) ตัดแผ่นเฟรมให้มีขนาด ยาว 12 มิลลิเมตร กว้าง 6 มิลลิเมตร โดยใช้แผ่นใสถ่ายเอกสารดังรูปที่ 3.23 (a)
- 2) ติดเทปกาวหน้าเดียวที่ทำจากวัสดุโพลีเอไมด์หรือเทป kapton ลงบนแผ่นเฟรมที่เตรียมเอาไว้ ดังรูปที่ 3.23 (b)
- 3) นำสารตัวอย่างแบบผงมาบดให้ละเอียดด้วยครกบดสาร (ceramic หรือ agate mortar) เพื่อให้กลายเป็นผงที่ละเอียดขึ้นและเกิดความเป็นเนื้อเดียวกัน



รูปที่ 3.22 เครื่องวัดสเปกตรัมในสถานีการทดลอง XAS ของระบบลำเลียงแสง beamline 8 ที่สถาบันแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน)

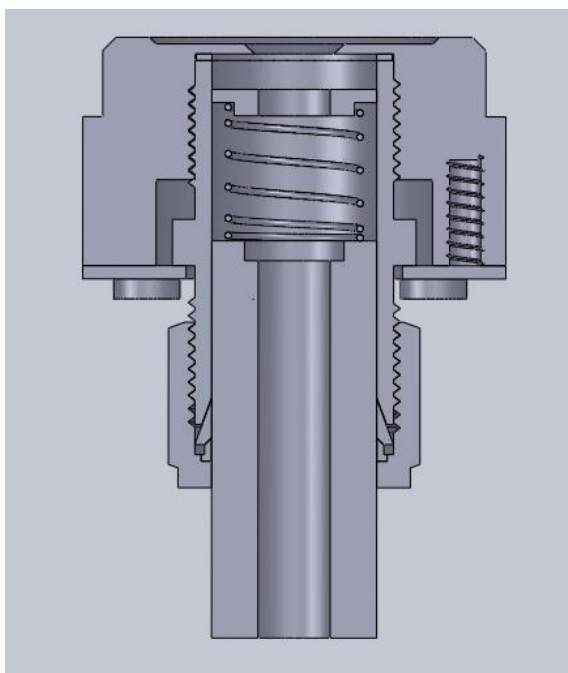
รูปที่ 3.23 (a) แผ่นเฟรมที่ใช้ในการเตรียมตัวอย่าง (b) การติดเทปกาว

- 4) เคาะเบา ๆ เพื่อกำจัดผงส่วนเกินที่ไม่ติดกาวออกไป ทำความสะอาดแผ่นเฟรมให้เรียบร้อย ตรวจสอบความสม่ำเสมอของการเตรียมตัวอย่าง โดยส่องดูใต้แสงสว่าง ควรหลีกเลี่ยงการเตรียมตัวอย่างที่มีช่องว่างหรือรูเข็ม
- 5) เมื่อทาตัวอย่างลงบนแผ่นเฟรมเสร็จแล้วจึงใช้เทปกาวปิดทับด้านบน จากนั้นใช้ก้านสำลีกครีคให้เรียบทั่วบริเวณ

3.7.2 การเตรียมตัวอย่างแบตเตอรี่สำหรับการทดลองแบบ *in-situ* XAS

ขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างแบตเตอรี่เพื่อวัดสเปกตรัม *in-situ* XAS แบบทะลุผ่านมีขั้นตอนการทดลองวัดสเปกตรัม XAS ดังต่อไปนี้

- 1) ออกแบบตัวอย่างแบตเตอรี่ที่สามารถวัดสเปกตรัม XAS แบบทะลุผ่านได้ ดังรูปที่ 3.24 โดยเจาะรูตรงกลางแบตเตอรี่ทั้งสองด้านเพื่อให้แสงซินโครตรอนสามารถทะลุผ่านได้แล้วใช้แผ่น kapton ปิดรูทั้งสองด้านเพื่อป้องกันไม่ให้อากาศเข้าไปในแบตเตอรี่ ซึ่งจะทำให้โลหะลิเทียม สารละลายอิเล็กโทรไลต์ และสารประกอบลิเทียมเหล็กซัลไฟเกิดเสื่อม จะทำให้แบตเตอรี่ไม่สามารถชาร์จและดิสชาร์จได้
- 2) นำตัวอย่างแบตเตอรี่ที่ออกแบบสำหรับวัด *in-situ* XAS ใส่เข้าไปในช่องใส่ตัวอย่าง ดังรูปที่ 3.25
- 3) เชื่อมสายไฟขั้วบวกกับขั้วลบของแบตเตอรี่เข้ากับเครื่อง galvanostatic
- 4) ชาร์จและดิสชาร์จด้วยกระแสไฟฟ้าที่คงที่ (0.2C) ดังรูปที่ 3.25 (a) และ (b)



รูปที่ 3.24 ภาพตัดขวางของมอเตอร์ที่ออกแบบสำหรับวัด *in-situ* XAS (a) ขั้วบวกทำมาจาก stainless steel (b) ลำตัวทำมาจาก Teflon (c) ขั้วลบทำมาจาก stainless steel



รูปที่ 3.25 (a) ภาพการติดตั้งมอเตอร์ที่ออกแบบสำหรับวัด *in-situ* XAS แบบทะลุผ่าน โดยลูกศร แสดงถึงทิศทางของแสงซินโครตรอนที่ทะลุผ่านตัวอย่างในระหว่างกระบวนการชาร์จ และดิสชาร์จ (b) ชุดอุปกรณ์สำหรับวัดและเก็บข้อมูลกระบวนการชาร์จและดิสชาร์จของ มอเตอร์ที่ออกแบบสำหรับวัด *in-situ* XAS แบบทะลุผ่าน

3.7.3 การวัดสเปกตรัมของตัวอย่างและการวิเคราะห์ผลด้วยเทคนิค *in-situ*XAS

วัดสเปกตรัมของตัวอย่างแบบเตอรีตามขอรับการดูดกลืนของFe *K*-edge ($E_0 = 7112$ eV) โดยวัดค่าพลังงานการดูดกลืนตั้งแต่ช่วงพลังงาน-30 ถึง 80 eV จากค่าพลังงานเริ่มต้น (E_0) ใช้ energy step เท่ากับ 0.2 eV และ time step เท่ากับ 1 วินาที ในการวัดตัวอย่างแบบเตอรี ที่ความต่างศักย์ไฟฟ้าต่างๆ กัน ในระหว่างกระบวนการชาร์จและดิสชาร์จ โดยการวัดวิเคราะห์แบบ XANES แล้วนำไปวิเคราะห์ผลด้วยโปรแกรม IFFEFIT version 1.2.11 (Ravel and Newville, 2005) เพื่อวิเคราะห์โครงสร้าง



บทที่ 4

ผลการศึกษาและการวิเคราะห์ผล

4.1 บทนำ

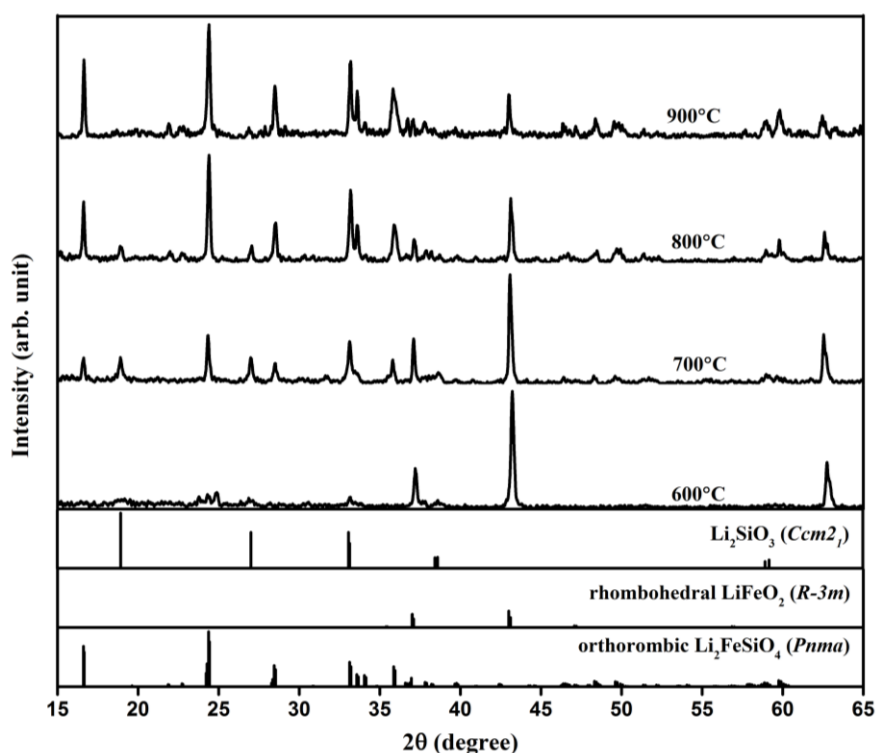
บทนี้จะเป็นการนำเสนอผลการศึกษาศักยภาพการสังเคราะห์สารประกอบลิเทียมเหล็กซิลิเกตด้วยวิธีการสังเคราะห์ที่แตกต่างกัน คือ วิธี 1) solid-state reactions 2) sol-gel method และ 3) hydrothermal synthesis ซึ่งจะเป็นวิธีต่างๆ ที่ใช้ในการทดลองเพื่อเตรียมสารประกอบลิเทียมเหล็กซิลิเกตให้มีความบริสุทธิ์และมีสมบัติการนำไฟฟ้าที่ดี จะทำให้ได้สารที่มีโครงสร้างอัญรูป ที่ต่างกัน จากผลการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิและวิธีต่างกันพร้อมทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้า เพื่อให้ได้สารตัวอย่างที่เหมาะสมกับการนำไปประกอบเป็นตัวอย่างแบตเตอรี่ที่มีความจุไฟฟ้าสูง แล้วจึงนำไปศึกษาพฤติกรรมการเปลี่ยนเฟสในขณะกระบวนการชาร์จและดิสชาร์จของแต่ละอัญรูปโดยการศึกษาอิน-ซิทูด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ นอกจากนั้นยังศึกษากระบวนการเกิดเฟสของลิเทียมเหล็กซิลิเกต ในช่วงอุณหภูมิ 180-900 องศาเซลเซียสจากกระบวนการสังเคราะห์ด้วยวิธีต่างๆ และศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณลิเทียมไอออนที่ถูกดึงออกไปจากโครงสร้างกับความหนาแน่น โดยการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ซึ่งจะสามารถอธิบายถึงการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างในหนึ่งหน่วยของลิเทียมเหล็กซิลิเกตได้

4.2 การวิเคราะห์วัฏภาคด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

4.2.1 วิเคราะห์วัฏภาคของตัวอย่างที่สังเคราะห์ด้วยวิธี solid-state reactions

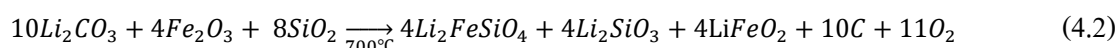
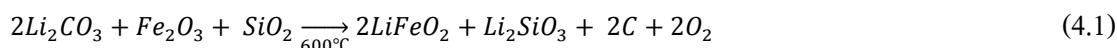
เมื่อนำสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธี solid-state reactions ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 600-900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ในบรรยากาศแบบรีดักชันไปวิเคราะห์วัฏภาคด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์พบว่าที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสเกิดวัฏภาคคือ ลิเทียมเหล็กออกไซด์ (LiFeO_2) เป็นวัฏภาคหลักและลิเทียมซิลิเกต (Li_2SiO_3) เป็นวัฏภาครองแต่ยังไม่พบวัฏภาคของลิเทียมเหล็กซิลิเกต ($\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$) โดยวัฏภาคหลักเกิดจากปฏิกิริยาระหว่างลิเทียมคาร์บอเนต (Li_2CO_3) กับเหล็กออกไซด์ (Fe_2O_3) ดังรูปที่ 4.1 สอดคล้องกับงานวิจัยของ Hirayama H และคณะ (2011) โดยการสังเคราะห์ลิเทียมเหล็กออกไซด์ จากสารตั้งต้นลิเทียมคาร์บอเนตและเหล็กออกไซด์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส พบว่าเกิดลิเทียมเหล็กออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบรอมโบฮีดรัล

(rhombohedral) จัดอยู่ในกลุ่มโครงสร้างของ R-3m จากนั้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิเป็น 700 องศาเซลเซียส พบว่าเกิดวัฏภาคใหม่ด้วยกัน 2 วัฏภาค คือ ลิเทียมเหล็กซิลิเกต ($\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$) และ ลิเทียมซิลิเกต (Li_2SiO_3) โดยตำแหน่งของ 2 θ ที่ 18.92, 27.00 และ 38.60 องศา แสดงถึงลักษณะเฉพาะของโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิกพื้นฐาน (based-centered orthorhombic) ของลิเทียมซิลิเกต จัดอยู่ในกลุ่มโครงสร้างของ $\text{Ccm}2_1$ (JCPDS no. 29-0828 ภาคผนวก ก) ซึ่งเป็นวัฏภาคที่เกิดจากลิเทียมคาร์บอเนตทำปฏิกิริยากับซิลิกา (SiO_2) เกิดเป็นสารประกอบของลิเทียมซิลิเกตส่วนวัฏภาคของ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ที่เกิดจากปฏิกิริยาระหว่างสารตั้งต้นลิเทียมคาร์บอเนตเหล็กออกไซด์ และซิลิกา สอดคล้องกับตำแหน่ง 2 θ ของลิเทียมเหล็กซิลิเกตที่มีโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก จัดอยู่ในกลุ่มโครงสร้างของ Pnma จากนั้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นจะทำให้ intensity ที่ตำแหน่ง 2 θ ของลิเทียมซิลิเกตลดลง พบว่าหากเพิ่มอุณหภูมิที่ 900 องศาเซลเซียส จะทำให้วัฏภาคของลิเทียมซิลิเกตหายไปแต่ยังคงมีวัฏภาคของลิเทียมเหล็กออกไซด์เหลืออยู่



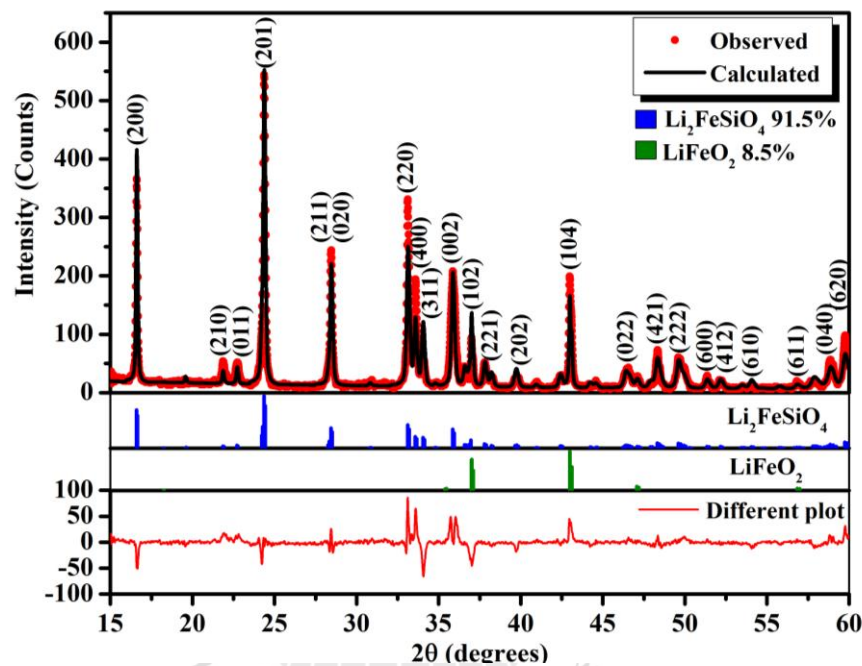
รูปที่ 4.1 กราฟเอกซเรย์ดิฟแฟรคชันของสารตัวอย่าง $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ที่สังเคราะห์โดยวิธี solid-state reactions ที่อุณหภูมิ 600, 700, 800 และ 900 องศาเซลเซียส

หากเขียนสมการแสดงการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างๆ ในบรรยากาศแบบรีดักชัน ได้ดังสมการที่ 4.1-4.3



จากสมการที่ 4.1-4.3 ปฏิกิริยาเกิดขึ้นในบรรยากาศแบบรีดักชัน จึงทำให้สารคาร์บอนยังคงเหลืออยู่ในสารประกอบที่สังเคราะห์ได้ โดยสังเกตจากผลการทดลองด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ จากผลการทดลองสังเคราะห์สารประกอบของ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่าที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส จะได้สารประกอบ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ที่มีลิเทียมเหล็กออกไซด์เป็นสารเจือปน ดังรูปที่ 4.1 จากนั้นเมื่อนำตัวอย่าง $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ไปวิเคราะห์โครงสร้างอย่างละเอียดเชิงปริมาณ (Quantitative refinement) ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ดังรูปที่ 4.2 พบว่าสามารถระบุโครงสร้างของลิเทียมเหล็กซิลิเกตที่สังเคราะห์ได้ โดยมีโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก ที่จัดอยู่ในกลุ่มโครงสร้างของ *Pnma* และมีแลตทิซพารามิเตอร์ (lattice parameter) ที่ได้จากการวิเคราะห์โครงสร้างอย่างละเอียดคือ $a = 10.6671(3)$ อังสตรอม, $b = 6.2689(2)$ อังสตรอม และ $c = 5.0042(2)$ อังสตรอม โดยใช้ข้อมูลโครงสร้างต้นแบบจากผลวิจัยของ Sirisopanaporn C และคณะ (2010) และ Hirayama H และคณะ (2011) สำหรับเป็นข้อมูลโครงสร้างต้นแบบ (model structure) ของลิเทียมเหล็กซิลิเกตและลิเทียมเหล็กออกไซด์ ตามลำดับ ซึ่งผลการวิเคราะห์โครงสร้างที่ได้มีค่าที่ใกล้เคียงกับผลวิจัยของ Sirisopanaporn C และคณะ (2010) นอกจากนั้นความแตกต่างระหว่างกราฟเอกซ์เรย์ดิฟแฟรคชันที่ได้จากการทดลองและกราฟเอกซ์เรย์ดิฟแฟรคชันที่ได้จากการคำนวณ เมื่อนำมาลบกันจะได้กราฟแสดงความแตกต่างของผลการวิเคราะห์ ดังรูปที่ 4.2 พบว่าความแตกต่างจะอยู่ในช่วง -100 ถึง 100 แสดงถึงคุณภาพของผลการวิเคราะห์ที่ดี เพราะยังอยู่ในช่วงที่ต่ำลงยังเป็นผลที่ดี (ไม่เกิน -1000 ถึง 1000) แต่ความแตกต่างนี้จะขึ้นอยู่กับคุณภาพของสัญญาณ background และ intensity ของเครื่องมือ X-ray diffractometer ที่ใช้วิเคราะห์ นอกจากนั้นตารางที่ 4.1 เปรียบเทียบผลวิจัยที่ได้กับผลวิจัยของ Sirisopanaporn C และคณะ (2010) พบว่าโครงสร้างมีลักษณะแบบออร์โทโรมบิกเหมือนกัน แต่แกน a และ b สลับกัน หากเปรียบเทียบค่าที่คำนวณได้จะสอดคล้องและใกล้เคียงกัน ซึ่งเป็นสิ่งที่ช่วยยืนยันได้ว่าการ

สังเคราะห์ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส จะทำให้ได้โครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก เกิดขึ้นนอกจากนี้ผลการวิเคราะห์โครงสร้างอย่างละเอียดเชิงปริมาณยังพบว่าประกอบด้วยวัฏภาคของ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ปริมาณ 91.5 เปอร์เซ็นต์ และวัฏภาคของลิเทียมเหล็กออกไซด์ 8.5 เปอร์เซ็นต์ ในการวิเคราะห์โครงสร้างอย่างละเอียดเชิงปริมาณ พบว่ามีค่า R_{wp} 22.45 เปอร์เซ็นต์ ค่า R_{exp} 21.43 เปอร์เซ็นต์



รูปที่ 4.2 กราฟเอกซเรย์ดิฟแฟรคชันที่วิเคราะห์โครงสร้างอย่างละเอียดเชิงปริมาณของสารตัวอย่าง $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ สังเคราะห์โดยวิธี solid-state reactions ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส

จากทฤษฎีของ Rietveld H M (1969) ใช้หลักการบนพื้นฐานของสมการที่ 4.4 เมื่อ y_{ic} คือ intensity รวมทั้งหมดค่านวนที่จุด i ใน XRD pattern y_{ib} คือ intensity ของ background G_{ik} คือ รูปร่างของพีคที่ทำให้เป็นปกติ I_k คือ intensity ของ Bragg reflection ที่ k ต่างๆ โดย k จะขึ้นกับ intensity ของจุดที่ i และ p คือ ความเป็นไปได้ของวัฏภาคที่เกิดขึ้นในตัวอย่าง โดยตัวชี้วัดค่าที่ยอมรับได้แก่ ค่า R_{wp} เป็นค่าทางสถิติ (residual) ที่แสดงถึงการวิเคราะห์ข้อมูล ดังสมการที่ 4.5 เมื่อ y_{io} คือ intensity ของกราฟที่ได้จากการทดลอง y_{ic} คือ intensity ของกราฟที่ได้จากการคำนวณ และ ค่า R_{exp} เป็นค่าที่แสดงถึงคุณภาพของข้อมูลที่วัดได้ ดังสมการที่ 4.6 เมื่อ N คือ จำนวนของการทดลอง P คือ จำนวนตัวแปรของ least-square ที่ได้จากการประมาณ ส่วนค่า goodness of fit แสดงถึงคุณภาพของการฟิตข้อมูลโดยเปรียบเทียบระหว่างค่า R_{wp} และ R_{exp} ดังสมการที่ 4.7 โดยถ้า

หากค่า goodness of fit เท่ากับ 1.0 จะเป็นค่าที่ดีที่สุดที่สามารถฟิตข้อมูลได้ โดยจากผลการวิเคราะห์ข้อมูลอย่างละเอียดแบบเชิงปริมาณพบว่าค่า R_{exp} ค่อนข้างสูง (บ่งบอกถึงคุณภาพของข้อมูลที่วัดได้ ซึ่งค่า R_{exp} จะขึ้นกับคุณภาพของเครื่อง Diffractometer D5005 เป็นหลัก) แต่เนื่องจากใช้เวลาในการสแกนนานถึง 8 ชั่วโมงซึ่งเป็นค่าที่ดีที่สุดเท่าที่เครื่องมือจะสามารถทำได้ และมีค่า goodness of fit จากการฟิตข้อมูลมีค่าเท่ากับ 1.09 ซึ่งใกล้เคียงกับค่าที่ดีที่สุดที่สามารถฟิตข้อมูลได้ นอกจากนั้นยังหาขนาดอนุภาคเฉลี่ยจากการวิเคราะห์โครงสร้างอย่างละเอียดเชิงปริมาณได้เท่ากับ 178 นาโนเมตร

$$y_{ic} = y_{ib} + \sum_P \sum_{k=k_1}^{k_2^P} G_{ik}^P I_k \quad (4.4)$$

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum w_i y_{io}^2} \right]^{1/2} \quad (4.5)$$

$$R_{exp} = \left[\frac{N-P}{\sum w_i y_{io}^2} \right]^{1/2} \quad (4.6)$$

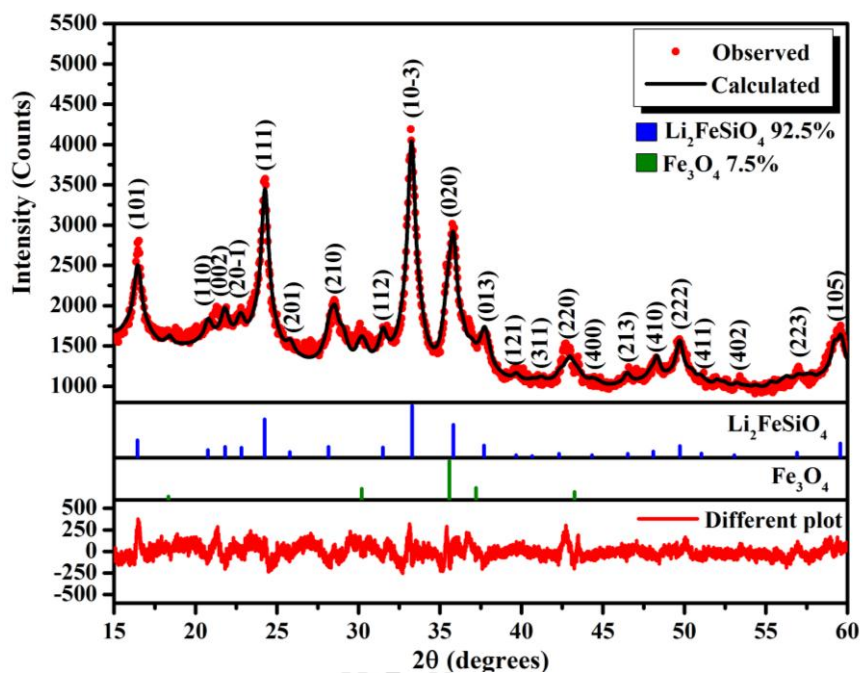
$$\text{goodness of fit} = \left[\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2 \quad (4.7)$$

ตารางที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างอย่างละเอียดของตัวอย่าง $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี solid-state reactions เปรียบเทียบกับผลงานวิจัยของ Sirisopanaporn C และคณะ (2010)

	ในงานวิจัยนี้	Sirisopanaporn C และคณะ (2010) (quenched to RT)
แลตทิซพารามิเตอร์	orthorhombic	orthorhombic
a (อังสตรอม)	10.6671(3)	6.2853(5)
b (อังสตรอม)	6.2689(2)	10.6592(8)
c (อังสตรอม)	5.0042(2)	5.0367(4)
กลุ่มโครงสร้าง	<i>Pnma</i>	<i>Pmnb</i>
ขนาดอนุภาค (ไมโครเมตร)	0.2-0.3	25
วัฏภาคเจือปน	LiFeO_2	-
ค่าความจุไฟฟ้าที่ first discharge (mAh.g^{-1})	5	-

4.2.2 วิเคราะห์วัฏภาคของตัวอย่างที่สังเคราะห์ด้วยวิธี sol-gel method

เมื่อนำสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ด้วยวิธี sol-gel เผาให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ในบรรยากาศแบบรีดักชันไปวิเคราะห์วัฏภาคด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์พบว่าเกิด $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ที่เป็นสารประกอบหลักของลิเทียมไอออนแบตเตอรี่ซึ่งมีโครงสร้างแบบมอโนคลินิกจัดอยู่ในกลุ่มโครงสร้างของ $P2_1$ เมื่อวิเคราะห์โครงสร้างอย่างละเอียดเชิงปริมาณ พบว่ามี $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ปริมาณ 92.5 เปอร์เซ็นต์ นอกจากนั้นยังพบสารประกอบเหล็กออกไซด์ (Fe_3O_4) ที่อยู่ในรูปของสารแม่เหล็กแมกนีไทต์ (magnetite) เป็นสารเจือปนที่ได้จากการสังเคราะห์ปริมาณ 7.5 เปอร์เซ็นต์ ดังรูปที่ 4.3 อนึ่งการวิเคราะห์เชิงปริมาณต้องมีข้อมูลต้นแบบของโครงสร้างที่มีลักษณะเดียวกันหรือสารประกอบชนิดเดียวกัน ในงานวิจัยนี้เลือกผลงานวิจัยของ Nishimura S I และคณะ (2008) เป็นข้อมูลโครงสร้างต้นแบบสำหรับการวิเคราะห์โครงสร้างอย่างละเอียดเชิงปริมาณ จากผลการวิเคราะห์พบว่า พบว่ามีขนาดแลตทิซพารามิเตอร์ $a = 8.2504(1)$ อังสตรอม $b = 5.0029(5)$ อังสตรอม $c = 8.2131(6)$ อังสตรอม และ β angle (β) = 98.56(1) องศา ซึ่งผลการวิเคราะห์โครงสร้างที่ได้มีค่าที่ใกล้เคียงกับผลวิจัยของ Nishimura S.I. และคณะ (2008) นอกจากนั้นความแตกต่างระหว่างกราฟเอกซ์เรย์ดิฟแฟรคชันที่ได้จากการทดลองและกราฟเอกซ์เรย์ดิฟแฟรคชันที่ได้จากการคำนวณ เมื่อนำมาลบกันจะได้กราฟแสดงความแตกต่างของผลการวิเคราะห์ ดังรูปที่ 4.3 พบว่าความแตกต่างจะอยู่ในช่วง -500 ถึง 500 แสดงถึงคุณภาพของผลการวิเคราะห์ที่ดี เพราะยังอยู่ในช่วงที่ต่ำลงยังเป็นผลที่ดี (ไม่เกิน -1000 ถึง 1000) แต่ความแตกต่างนี้จะขึ้นอยู่กับคุณภาพของสัญญาณ background และ intensity นอกจากนั้นตารางที่ 4.2 เปรียบเทียบผลวิจัยที่ได้กับผลงานวิจัยของ Nishimura S.I. และคณะ (2008) พบว่าโครงสร้างมีลักษณะแบบมอโนคลินิกเหมือนกัน โดยเฉพาะค่าที่คำนวณได้สอดคล้องและใกล้เคียงกันซึ่งช่วยยืนยันได้ว่าการสังเคราะห์ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียสจะทำให้ได้โครงสร้างแบบมอโนคลินิกเกิดขึ้นหนึ่งในการวิเคราะห์โครงสร้างอย่างละเอียดเชิงปริมาณ พบว่ามีค่า R_{wp} 4.57 เปอร์เซ็นต์ ค่า R_{exp} 2.75 เปอร์เซ็นต์ และค่า goodness of fit เท่ากับ 2.77 ซึ่งค่าที่ได้จากคำนวณสามารถยอมรับได้



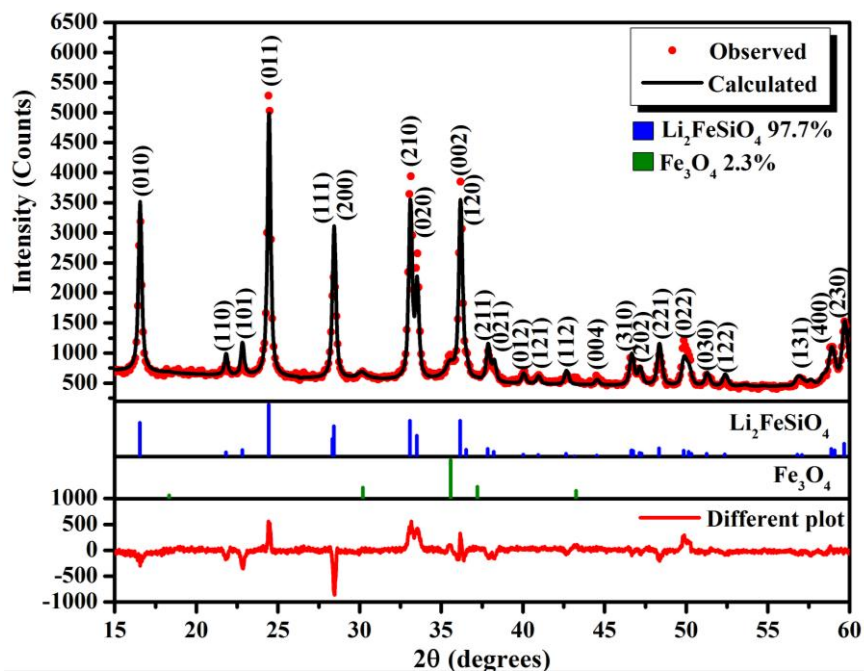
รูปที่ 4.3 กราฟเอกซเรย์ดิฟแฟรกชันที่วิเคราะห์โครงสร้างอย่างละเอียดเชิงปริมาณของสารตัวอย่าง $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ สังเคราะห์โดยวิธี sol-gel method ที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างอย่างละเอียดของตัวอย่าง $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี sol-gel method เปรียบเทียบกับผลงานวิจัยของ Nishimura S I และคณะ (2008)

	ในงานวิจัยนี้	Nishimura S I และคณะ (2008)
แลตทิซพารามิเตอร์	monoclinic	monoclinic
a (อังสตรอม)	8.2504(1)	8.22898(18)
b (อังสตรอม)	5.0029(5)	5.02002(4)
c (อังสตรอม)	8.2131(6)	8.23335(18)
มุมเบต้า (β) ($^\circ$)	98.56(1)	99.2027(5)
กลุ่มโครงสร้าง	$P2_1$	$P2_1$
ขนาดอนุภาค (นาโนเมตร)	40-50	200
วิฤภาคเจือปน	Fe_3O_4	-
ค่าความจุไฟฟ้าที่ first discharge (mAh.g^{-1})	165	125

4.2.3 วิเคราะห์วัฏภาคของตัวอย่างที่สังเคราะห์ด้วยวิธี hydrothermal synthesis

เมื่อนำสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ด้วยวิธี hydrothermal เผาให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ในบรรยากาศแบบรีดักชันไปวิเคราะห์วัฏภาคด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ดังรูปที่ 4.4 พบว่าสามารถระบุโครงสร้างของ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ที่สังเคราะห์ได้ โดยมีโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก ที่จัดอยู่ในกลุ่มโครงสร้างของ $Pmn2_1$ และมีแลตทิซ พารามิเตอร์ที่ได้จากการวิเคราะห์โครงสร้างอย่างละเอียดคือ $a = 6.2643(3)$ อังสตรอม $b = 5.3384(2)$ อังสตรอม และ $c = 4.9580(2)$ อังสตรอม โดยใช้ข้อมูลโครงสร้างต้นแบบจากผลวิจัยของ Sirisopanaporn C และคณะ (2011) สำหรับเป็นข้อมูลโครงสร้างต้นแบบของลิเทียมเหล็กซิลิเกตและ สารประกอบเหล็กออกไซด์ (Fe_3O_4) เป็นวัฏภาคเจือปนซึ่งผลการวิเคราะห์โครงสร้างที่ได้มีค่าที่ใกล้เคียงกับผลวิจัยของ Sirisopanaporn C และคณะ (2011) นอกจากนั้นความแตกต่างระหว่างกราฟเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันที่ได้จากการทดลองและกราฟเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันที่ได้จากการคำนวณ เมื่อนำมาลบกัน จะได้กราฟแสดงความแตกต่างของผลการวิเคราะห์ ดังรูปที่ 4.4 พบว่าความแตกต่างจะอยู่ในช่วง -1000 ถึง 1000 แสดงถึงคุณภาพของผลการวิเคราะห์ที่ยอมรับได้ เพราะยังอยู่ในช่วงที่ต่ำลงยังเป็นผลที่ดี (ไม่เกิน -1000 ถึง 1000) แต่ความแตกต่างนี้จะขึ้นอยู่กับคุณภาพของสัญญาณ background และ intensity นอกจากนั้น ตารางที่ 4.3 เปรียบเทียบผลวิจัยที่ได้กับผลงานวิจัยของ Sirisopanaporn C และคณะ (2011) พบว่าโครงสร้างมีลักษณะแบบออร์โทโรมบิกเหมือนกัน หากเปรียบเทียบค่าที่คำนวณได้จะสอดคล้องและใกล้เคียงกัน ซึ่งเป็นสิ่งที่ช่วยยืนยันได้ว่าการสังเคราะห์ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส จะทำให้ได้โครงสร้างแบบออร์โทโรมบิกเกิดขึ้น นอกจากนั้นผลการวิเคราะห์โครงสร้างอย่างละเอียดเชิงปริมาณยังพบว่าประกอบด้วยวัฏภาคของ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ปริมาณ 97.7 เปอร์เซ็นต์ และวัฏภาคของเหล็กออกไซด์ (Fe_3O_4) ปริมาณ 2.3 เปอร์เซ็นต์ต่อการวิเคราะห์โครงสร้างอย่างละเอียดเชิงปริมาณ พบว่ามีค่า R_{wp} 8.38 เปอร์เซ็นต์ ค่า R_{exp} 3.72 เปอร์เซ็นต์ และค่า goodness of fit เท่ากับ 5.00 ซึ่งค่าที่ได้จากคำนวณสามารถยอมรับได้เนื่องจากเป็นค่าที่ดีที่สุดเท่าที่เครื่องมือจะสามารถทำได้ในการทดลอง



รูปที่ 4.4 กราฟเอกซเรย์ดิฟแฟรกชันที่วิเคราะห์โครงสร้างอย่างละเอียดเชิงปริมาณของสารตัวอย่าง $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ สังเคราะห์โดยวิธี hydrothermal synthesis ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส

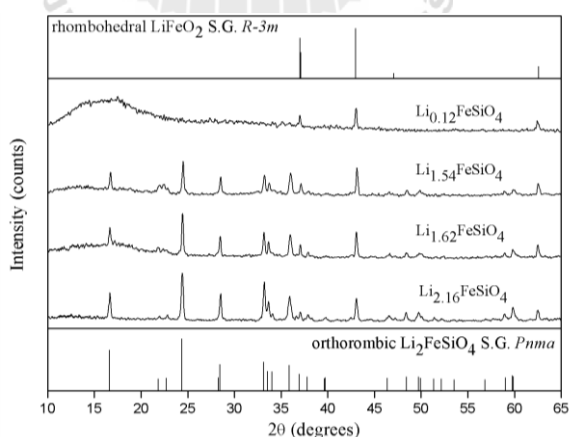
ตารางที่ 4.3 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างอย่างละเอียดของตัวอย่าง $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี hydrothermal synthesis เปรียบเทียบกับผลงานวิจัยของ Sirisopanaporn C และคณะ (2011)

ในงานวิจัยนี้		
	Sirisopanaporn C และคณะ (2011)	@200*
แลตทิซพารามิเตอร์	orthorhombic	orthorhombic
a (อังสตรอม)	6.2643(3)	6.2705(4)
b (อังสตรอม)	5.3384(2)	5.3415(1)
c (อังสตรอม)	4.9580(2)	4.9621(1)
กลุ่มโครงสร้าง	$Pmn2_1$	$Pmn2_1$
ขนาดอนุภาค (นาโนเมตร)	70-100	-
วิฤภาคเจือปน	Fe_3O_4	-
ค่าความจุไฟฟ้าที่ first discharge (mAh.g^{-1})	117	-

*@200 คือ การสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส

4.2.4 วิเคราะห์วัฏภาคของตัวอย่างที่ศึกษาการดึงลิเทียมออกจากโครงสร้าง (chemical delithiation)

กราฟเอกซเรย์ดิฟแฟรคชันของตัวอย่างที่ถูกดึงลิเทียมออกจากโครงสร้างดังรูปที่ 4.5 สภาวะการดึงลิเทียมออกจากโครงสร้างของตัวอย่าง $\text{Li}_{2-x}\text{FeSiO}_4/\text{C}$ จะถูกนำไปวิเคราะห์สัดส่วนทางเคมีด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีของอะตอม (atomic absorption spectroscopy) หลังจากดึงลิเทียมออกจากโครงสร้างแล้วสารตัวอย่างมีองค์ประกอบทางเคมีเป็น $\text{Li}_{2.16}\text{FeSiO}_4$, $\text{Li}_{1.62}\text{FeSiO}_4$, $\text{Li}_{1.53}\text{FeSiO}_4$ และ $\text{Li}_{0.12}\text{FeSiO}_4$ แสดงให้เห็นว่าโครงสร้างเป็นแบบออร์โทโรมบิกที่อยู่ในกลุ่มโครงสร้างของ *Pnma* เมื่อระดับของการดึงลิเทียมออกจากโครงสร้างเพิ่มขึ้น intensity ของพีคหลักในโครงสร้างของ $\text{Li}_{2.16}\text{FeSiO}_4$ จะลดลง แสดงถึงโครงสร้างมีการเปลี่ยนแปลงและขึ้นกับการดึงลิเทียมไอออนออกจากโครงสร้าง โดยตำแหน่งฟิสิกยังคงเดิมส่วนพีคหลักที่เป็นวัฏภาคเจอปน (LiFeO_2) ไม่มีการเปลี่ยนแปลง intensity จึงทำให้รู้ว่าการดึงลิเทียมออกจากโครงสร้างไม่มีผลต่อวัฏภาคเจอปนนี้ การดึงลิเทียมออกจากโครงสร้างของ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ทำให้เกิดการบิดตัวของโครงสร้าง จากการสังเกตพบที่สามารถดึงลิเทียมออกจากโครงสร้างได้มากกว่า 1 ตัว และพบว่า background ของกราฟเอกซเรย์ดิฟแฟรคชันจะเพิ่มขึ้นซึ่งแสดงถึงขนาดของผลึกเกิดการเปลี่ยนรูปไปเป็นแบบวัสดุอสัญฐาน สุดท้ายเมื่อลิเทียมไอออนถูกดึงออกไปจากโครงสร้างเกือบหมด ($\text{Li}_{0.12}\text{FeSiO}_4$) โครงสร้างจะเป็นแบบอสัญฐานที่สมบูรณ์ และพบเพียงแต่พีคของวัฏภาคเจอปน (LiFeO_2) เท่านั้น

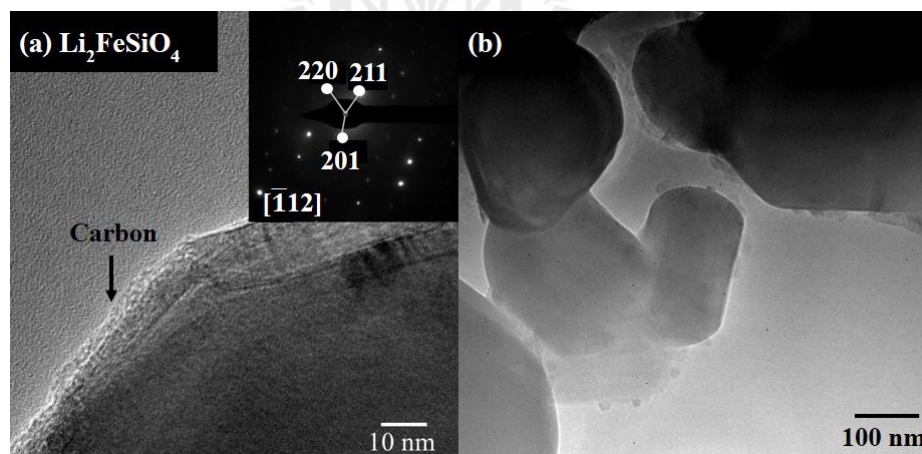


รูปที่ 4.5 กราฟเอกซเรย์ดิฟแฟรคชันของการดึงลิเทียมออกจาก โครงสร้างโดยใช้สารเคมีของ ตัวอย่าง $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$: $\text{Li}_{2.16}\text{FeSiO}_4$, $\text{Li}_{1.62}\text{FeSiO}_4$, $\text{Li}_{1.54}\text{FeSiO}_4$ และ $\text{Li}_{0.12}\text{FeSiO}_4$ โดยวิเคราะห์สัดส่วนทางเคมีด้วยเทคนิค atomic absorption spectroscopy (Kamon-in O และคณะ, 2013)

4.3 การวิเคราะห์โครงสร้างของสารตัวอย่างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

4.3.1 วิเคราะห์จุลโครงสร้างของตัวอย่างที่สังเคราะห์ด้วยวิธี solid-state reactions

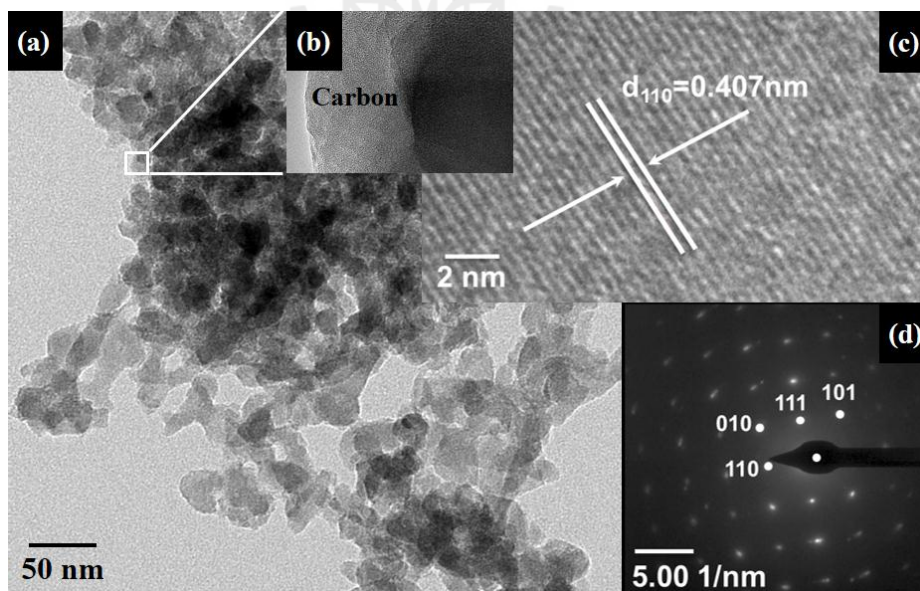
การวิเคราะห์จุลโครงสร้างของสารประกอบ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ที่สังเคราะห์ได้โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านดังรูปที่ 4.6(a) ผลการวิเคราะห์จุลโครงสร้างพบว่าเป็นแบบออร์โทโรมบิก (*Pnma*) ด้วยเทคนิค selected area electron diffraction (SAED) โดยภาพประกอบแลตทิซดังรูปที่ 4.6 (a) คือ ระยะห่างระหว่างระนาบของผลึก (d-spacing) เช่น 3.65, 3.15 และ 2.70 นาโนเมตร โดยระยะห่างระหว่างระนาบของผลึกเหล่านี้สอดคล้องกับชุดข้อมูล *hkl* ที่อ้างอิงถึงระนาบของผลึกที่ (2 0 1) (2 1 1) และ (2 2 0) ตามลำดับซึ่งจัดอยู่ในกลุ่มแกน (zone axis) $[\bar{1}12]$ ซึ่งจากผลการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค SAED พบว่าสอดคล้องกับผลการทดลองจากเทคนิค การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์นอกจากนั้นยังสังเกตเห็นชั้นของคาร์บอนที่เคลือบบนผิวของอนุภาคส่วนรูปที่ 4.6 (b) รูปร่างของอนุภาคของ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ที่มีลักษณะแบบไม่เป็นระเบียบ (irregular morphology) ซึ่งมีขนาดเฉลี่ยโดยประมาณ 200-300 นาโนเมตร สอดคล้องกับผลวิเคราะห์โครงสร้างอย่างละเอียดเชิงปริมาณด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ จากรูปที่ 4.2



รูปที่ 4.6 (a) จุลโครงสร้างของ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี solid-state reactions ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส พร้อมภาพประกอบการวิเคราะห์หา *hkl* ด้วยเทคนิค SAED
(b) ขนาดอนุภาคของลิเทียมเหล็กซิลิเกต

4.3.2 วิเคราะห์จุลโครงสร้างของตัวอย่างที่สังเคราะห์ด้วยวิธี sol-gel method

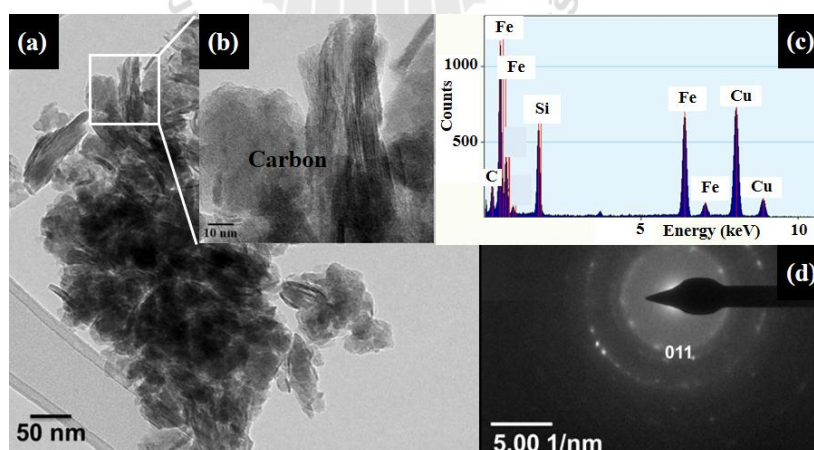
การวิเคราะห์จุลโครงสร้างของสารประกอบ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ที่สังเคราะห์ได้โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน ดังรูปที่ 4.7 (a) พบว่าอนุภาคของ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ มีขนาดเฉลี่ยประมาณ 15-20 นาโนเมตรมีรูปร่างแบบไม่เป็นระเบียบ นอกจากนี้ยังพบว่าชั้นของคาร์บอนเคลือบที่ผิวของอนุภาค ซึ่งแสดงให้เห็นได้อย่างชัดเจนในรูปที่ 4.7 (b) ซึ่งชั้นคาร์บอนที่เกิดขึ้นจากการเติมสารประกอบพอลิเมอร์ Pluronic®P-123 ที่ให้เกิดปริมาณคาร์บอนสูงหลังเผาในบรรยากาศรีดักชัน นอกจากนี้สารประกอบดังกล่าวยังทำหน้าที่เป็นทั้งตัวช่วยรีดิวซ์บรรยากาศในการเผาและทำหน้าที่เป็นตัวนำไฟฟ้าเคลือบผิวอนุภาคหลังเผา ทำให้สารประกอบ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ มีสมบัติการนำไฟฟ้าที่ดีขึ้นสอดคล้องกับผลวิจัยของ Xiaozhen และคณะ (2012) ส่วนรูปที่ 4.7 (c) และ (d) การหาระนาบระหว่างอะตอมที่ d_{110} ซึ่งมีระยะห่างระหว่างระนาบเท่ากับ 0.407 นาโนเมตร พบว่ามีความสัมพันธ์กับการคำนวณหา hkl ด้วยเทคนิค SAED ที่ตำแหน่งระนาบ (1 1 0) นอกจากนี้ผลการวิเคราะห์ SAED ที่ตำแหน่งระนาบ (1 0 1) (1 1 0) และ (111) สอดคล้องกับผลวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ที่ตำแหน่งพีค 2θ เท่ากับ 16.44, 20.76 และ 24.24 องศาตามลำดับซึ่งช่วยยืนยันว่ามีโครงสร้างเป็นแบบมอโนคลินิก ($P2_1$) จากรูปที่ 4.3



รูปที่ 4.7(a) ขนาดอนุภาคของ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี sol-gel method ที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส (b) คาร์บอนที่เคลือบผิวอนุภาค (c) ระยะห่างระหว่างระนาบของผลึกของ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ (d) การวิเคราะห์หา hkl ด้วยเทคนิค SAED

4.3.3 วิเคราะห์โครงสร้างของตัวอย่างที่สังเคราะห์ด้วยวิธี hydrothermalsynthesis

การวิเคราะห์จุลโครงสร้างของสารประกอบ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ที่สังเคราะห์ได้โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน ดังรูปที่ 4.8 (a) พบว่าโดยส่วนใหญ่อนุภาคจะเกิดการรวมกันเป็นกลุ่มก้อน (agglomerate) และมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 70-100 นาโนเมตร เมื่อใช้กำลังขยายสูงขึ้นในการวิเคราะห์จะพบว่า $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ที่สังเคราะห์ได้ มีรูปร่างแบบไม่เป็นระเบียบ และมีคาร์บอนเคลือบบนผิวอนุภาคของ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ดังรูปที่ 4.8 (b) นอกจากนี้ผลวิเคราะห์จาก energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) พบว่าสัดส่วนระหว่าง Fe : Si มีค่าใกล้เคียง 1 : 0.8 จากการคำนวณ ซึ่งเป็นสิ่งที่ช่วยยืนยันว่าสารตั้งต้นเกิดปฏิกิริยาได้สมบูรณ์เป็นสารประกอบลิเทียมเหล็กซิลิเกตที่มีสัดส่วนระหว่าง Fe : Si เท่ากับ 1 : 1 ดังรูปที่ 4.8 (c) เพื่อให้ได้ข้อมูลยืนยันมากขึ้นจึงคำนวณหา hkl ด้วยเทคนิค SAED ที่ตำแหน่งระนาบ (0 1 1) ดังรูปที่ 4.8 (d) ซึ่งสอดคล้องกับผลวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ที่ตำแหน่งพิกัด 2θ เท่ากับ 24.44 องศา ช่วยยืนยันว่าโครงสร้างเป็นแบบออร์โทโรมบิก ($Pmn2_1$) จากรูปที่ 4.4 เนื่องจากในสารตัวอย่าง $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ถูกเคลือบที่ผิวด้วยคาร์บอนจึงทำให้จุดกระเจิงของอิเล็กตรอน (electron diffraction spots) มองเห็นเป็นจุดไม่ชัดเจน แต่มีลักษณะคล้ายวงแหวนกระเจิงออกไปตามแนวรัศมี อย่างไรก็ตามสารประกอบลิเทียมเหล็กซิลิเกตยังคงมีความเป็นผลึกอยู่ เพราะจากผลวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ แสดงให้เห็นว่าลักษณะความกว้างของพีกยังคงแคบจึงไม่เป็นของแข็งแบบอสัณฐาน (amorphous solid)

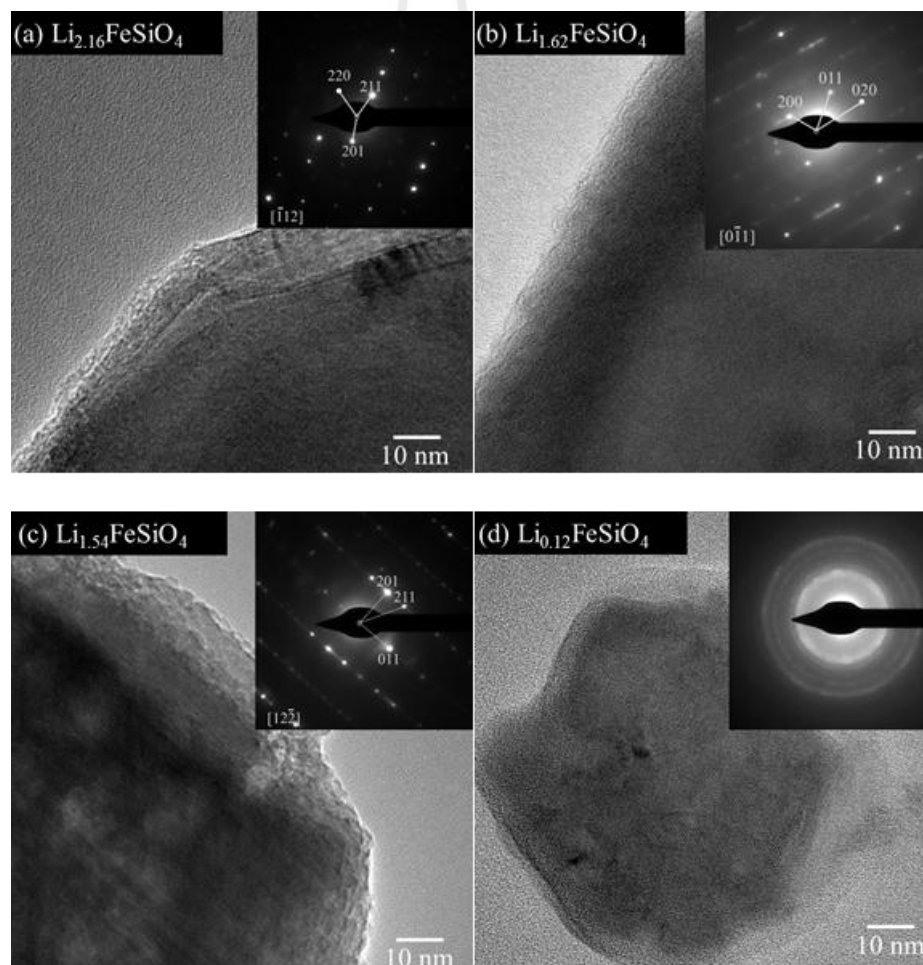


รูปที่ 4.8(a) ขนาดอนุภาคของ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ สังเคราะห์ด้วยวิธี hydrothermal synthesis ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส (b) คาร์บอนที่เคลือบผิวอนุภาค (c) การวิเคราะห์ผล EDX ของสารประกอบลิเทียมเหล็กซิลิเกต (d) การวิเคราะห์หา hkl ด้วยเทคนิค SAED

4.3.4 วิเคราะห์จุลโครงสร้างของตัวอย่างที่ศึกษาการดึงลิเทียมออกจากโครงสร้าง (chemical delithiation)

การศึกษาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านเป็นการแสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงลิเทียมไอออนในระดับอนุภาคของโครงสร้าง $\text{Li}_{2-x}\text{FeSiO}_4/\text{C}$ รูปที่ 4.9 (a) ภาพของตำแหน่งอะตอมที่สอดคล้องกับรูปแบบของ SEAD (ภาพประกอบ) ของโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก (*Pnma*) ของสารประกอบ $\text{Li}_{2.16}\text{FeSiO}_4$ เมื่อทุกจุดที่แสดงผลอธิบายถึงระยะห่างระหว่างระนาบที่ระยะห่าง 3.65, 3.15 และ 2.70 นาโนเมตร จากจุดอ้างอิง ซึ่งสามารถอธิบายได้อย่างชัดเจนว่าดัชนีของ *hkl* ที่อ้างอิงถึงระนาบในระบบผลึกของ (201), (2 11) และ (220) จัดอยู่ในกลุ่มแกนของ [112] ตามลำดับ โดยข้อมูลของโครงสร้างที่ได้จาก SEAD มีความสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์จากเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ผ่านมารูปที่ 4.9 (b) รูปแบบ SEAD (ภาพประกอบ) ของสารประกอบ $\text{Li}_{1.62}\text{FeSiO}_4$ จุดที่คำนวณแสดงถึงระยะห่างระหว่างระนาบที่ระยะห่าง 5.34, 3.91 และ 3.14 นาโนเมตร จากจุดอ้างอิง ซึ่งแสดงถึงดัชนีของ *hkl* ที่อ้างอิงถึงระนาบในระบบผลึกของ (200), (0 11) และ (020) จัดอยู่ในกลุ่มแกนของ [011] ตามลำดับรูปที่ 4.9 (c) ภาพของตำแหน่งอะตอมของสารประกอบ $\text{Li}_{1.54}\text{FeSiO}_4$ ที่บริเวณผิวของอนุภาคถูกเคลือบด้วยสารคาร์บอน สามารถสังเกตเห็นการแยกส่วนของชั้นคาร์บอนที่เคลือบผิวได้อย่างชัดเจน รูปแบบของการกระจายของลำแสงอิเล็กตรอน (ภาพประกอบ) แสดงถึงจุดที่อธิบายถึงระยะห่างระหว่างระนาบที่ระยะห่าง 3.91, 3.65 และ 3.15 นาโนเมตร ซึ่งแสดงถึงดัชนีของ *hkl* ที่อ้างอิงถึงระนาบในระบบผลึกของ (011), (201) และ (211) จัดอยู่ในกลุ่มแกนของ [122] ตามลำดับรูปที่ 4.9 (d) ภาพถ่าย HR-TEM ของสารประกอบ $\text{Li}_{0.12}\text{FeSiO}_4$ ซึ่งแสดงถึงการบิดรูปของโครงสร้างที่ระดับสูง โดยรูปแบบ SEAD ก็แสดงถึงการบิดรูปเนื่องจากพื้นที่โดยส่วนใหญ่เป็นแบบวงแหวนจึงถือว่าเป็นรูปแบบของวัฏภาคคอสตีจัน (amorphous phase) ที่สอดคล้องกับผลของ เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ดังรูปที่ 4.5 การเปลี่ยนวัฏภาคของโครงสร้างจากรูปแบบผลึกไปเป็นรูปแบบอสัณฐาน สามารถสังเกตได้จากงานวิจัยของ Nyten A และคณะ (2006) ที่เกิดขึ้นระหว่างการดึงลิเทียมไอออนออกจากโครงสร้างได้มากกว่า 1 ตัว จากโครงสร้างของ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ถึงแม้ว่ารายละเอียดของการศึกษานี้จะไม่สามารถใช้ประโยชน์ได้กับงานวิจัยนี้ เนื่องจากคุณภาพของข้อมูลไม่ดีจากการวัดอิน-ซิฟ เอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน และผลที่ได้นี้ไม่เป็นที่น่าแปลกใจเนื่องจากการดึงลิเทียมออกจากโครงสร้างของ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ที่สมบูรณ์จะได้โครงสร้างในรูปแบบของ MSiO_4 ซึ่งจะมีรูปแบบที่เป็นอสัณฐาน ส่วนในงานวิจัยนี้การบิดรูปหรือการเปลี่ยนเป็นวัฏภาคคอสตีจัน จะสังเกตได้เมื่อลิเทียมไอออนออกไปจากโครงสร้างอย่างน้อย 1 ตัว ต่อหนึ่งหน่วยโครงสร้าง ถึงแม้ว่าในทางทฤษฎีการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีและกระบวนการทางเคมีไฟฟ้าอาจทำให้เกิดวัฏภาคสุดท้ายได้เหมือนกัน แต่อัตราเร็วของการ

เปลี่ยนแปลงวัฏภาคเป็นสิ่งที่ประเมินได้ยาก ในกระบวนการทางเคมีไฟฟ้าของการชาร์จและดิสชาร์จ โดยใช้วิธีวัดแบบgalvanostaticซึ่งเป็นการประยุกต์ใช้กับการดึงลิเทียมออกจากโครงสร้างได้อย่างสม่ำเสมอ อย่างไรก็ตามไอออนและอิเล็กตรอนทั้งหลายที่ถูกเคลื่อนย้ายในกระบวนการดึงลิเทียมออกจากโครงสร้างด้วยวิธีทางเคมีจะควบคุมได้ยากขึ้นกับเวลา สารเคมีที่ใช้เป็นตัวทำปฏิกิริยาและขนาดอนุภาคที่สัมผัส นอกจากนั้นยังขึ้นกับความเข้มข้นของสารเคมีที่ใช้เป็นตัวทำปฏิกิริยาด้วย เพราะฉะนั้นผลที่ได้จากกระบวนการดึงลิเทียมไอออนออกจากโครงสร้างด้วยวิธีทางเคมี อาจจะไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงได้โดยตรงไปยังพลังงานจลนศาสตร์เหมือนกับที่เกิดขึ้นในระหว่างกระบวนการดึงลิเทียมออกจากโครงสร้างด้วยวิธีทางเคมีไฟฟ้าในปัจจุบันโดยทั่วไปเทคนิคอิน-ซิทู จะถูกนำมาใช้เพื่อศึกษาผลกระทบของกระบวนการดึงลิเทียม ไอออนออกจากโครงสร้างและนำกลับเข้ามาใหม่ในโครงสร้างด้วยวิธีทางเคมีไฟฟ้า

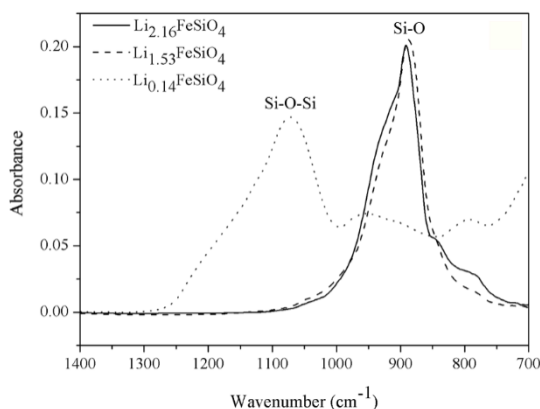


รูปที่ 4.9 ภาพถ่าย TEM พร้อมภาพประกอบของรูปแบบการกระจายของลำแสงอิเล็กตรอน (SEAD) ของสารประกอบ $\text{Li}_{2-x}\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ($0 \leq x \leq 2$) (Kamon-in O และคณะ, 2013)

4.4 การวิเคราะห์พันธะของตัวอย่างที่ศึกษาการดึงลิเทียมออกจากโครงสร้าง

(chemical delithiation) ด้วยเทคนิค FT-IR(Fourier transform infrared)

ผลการวิเคราะห์ด้วย FT-IR(Fourier transform infrared) ดังรูปที่ 4.10 สเปกตรัมของตัวอย่างที่สภาวะการดึงลิเทียมออกจากโครงสร้างที่ต่างกัน สำหรับตัวอย่าง $\text{Li}_{2.16}\text{FeSiO}_4$ และ $\text{Li}_{1.53}\text{FeSiO}_4$ ตำแหน่งการดูดกลืนรังสีของพีกที่สูงที่สุดจะอยู่ที่ประมาณ 890 cm^{-1} ซึ่งเป็นการดูดกลืนรังสีที่สูงที่สุดและแสดงถึงการสั่นของพันธะระหว่าง Si-O ที่อยู่ในรูปของสมมาตรแบบ SiO_4 ซึ่งโดยปกติจะปรากฏในช่วงประมาณ $900\text{-}930\text{ cm}^{-1}$ (Ganesan M และคณะ, 2007) ส่วนสเปกตรัม IR ของตัวอย่าง $\text{Li}_{0.14}\text{FeSiO}_4$ จะแสดงตำแหน่งการดูดกลืนรังสีของพีกที่สูงที่สุดจะอยู่ที่ประมาณ 1070 cm^{-1} ซึ่งสามารถบอกถึงลักษณะพีกของการดูดกลืนรังสีของพันธะระหว่าง Si-O-Si ซึ่งมาจากโครงสร้างของ Li_2SiO_3 (Cruz D และคณะ, 2005) ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่า โครงสร้างแบบอัญฐานที่เกิดขึ้นระหว่างกระบวนการดึงลิเทียมออกจากโครงสร้าง (สอดคล้องกับผลที่แสดงด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์และภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบทะลุผ่านจากรูปที่ 4.5 และ 4.9d) มีลักษณะคล้ายกับ Li_2SiO_3 เป็นที่รู้ดีว่าผลึกของ Li_2SiO_3 เป็นตัวนำไฟฟ้าสำหรับลิเทียมไอออน ซึ่งเป็นช่องทางในการแพร่ของลิเทียมไอออนได้เร็วขึ้น ดังนั้นผลที่ได้จึงทำให้การแพร่ของลิเทียมไอออนเพิ่มขึ้นในสารประกอบ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ แต่ในกรณีนี้ Li_2SiO_3 จากการดึงลิเทียมออกจากโครงสร้างของ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ จะอยู่ในรูปแบบอัญฐาน เพราะฉะนั้นรูปแบบผลึกและรูปอัญฐานของสารประกอบ Li_2SiO_3 จึงมีผลต่อประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของสารประกอบ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$



รูปที่ 4.10 สเปกตรัม FT-IR ของตัวอย่าง $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ที่สภาวะต่างๆ ของการดึงลิเทียมออกจากโครงสร้าง ซึ่งแสดงตำแหน่งพีกที่แทนพันธะระหว่าง Si-O หรือ Si-O-Si (Kamon-in O และคณะ, 2013)

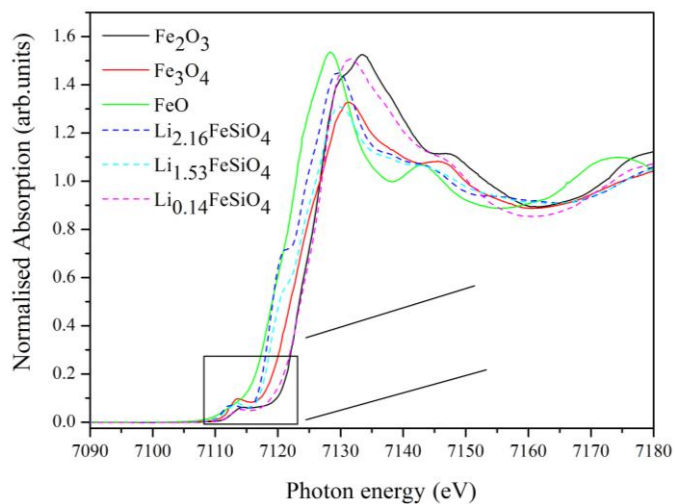
4.5 การวิเคราะห์โครงสร้างของสารประกอบลิเทียมเหล็กซิลิเกตด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์

การวิเคราะห์โครงสร้างของสารประกอบ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ เป็นการวิเคราะห์หลักขณะโครงสร้างที่เกิดขึ้นเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงสถานะวาเลนซ์ (valence state) ในโครงสร้างของสารประกอบลิเทียมเหล็กซิลิเกต โดยในการทดลองนี้ได้วิเคราะห์หลักขณะโครงสร้างของสารประกอบลิเทียมเหล็กซิลิเกตที่สังเคราะห์ด้วยวิธี solid-state reactions แบบ *ex-situ* ด้วยเทคนิค XANES และ EXAFS (Kamon-in O และคณะ, 2013) และวิเคราะห์โครงสร้างของตัวอย่างที่สังเคราะห์ด้วยวิธี sol-gel และ hydrothermal แบบ *in-situ* ด้วยเทคนิค XANES เพื่อศึกษาพฤติกรรมของการเปลี่ยนเฟสในขณะกระบวนการชาร์จและดิสชาร์จ

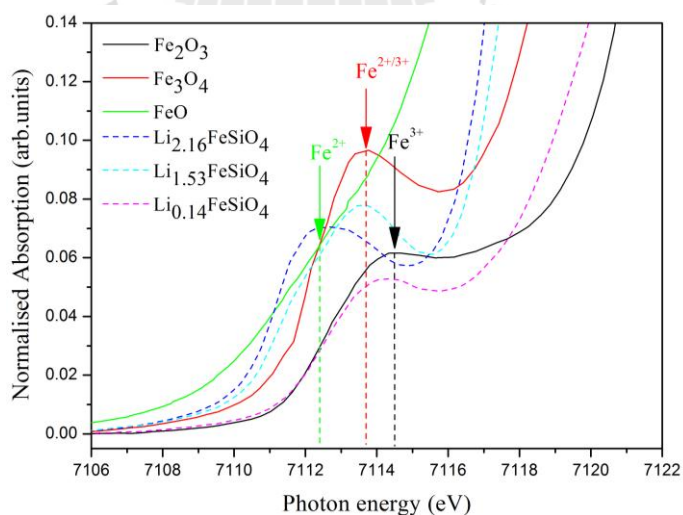
4.5.1 การวิเคราะห์โครงสร้างของ Fe ในสารประกอบลิเทียมเหล็กซิลิเกต แบบ *ex-situ* ด้วยเทคนิค XANES ของตัวอย่างที่ศึกษาการดึงลิเทียมออกจากโครงสร้าง

การศึกษา XANES ของโครงสร้างเฉพาะที่ (local structure) ด้วยการแปรผันปริมาณไอออนของเหล็กระหว่างกระบวนการดึงลิเทียมไอออนออกจากโครงสร้างด้วยวิธีเคมี (chemical delithiation) ดังรูปที่ 4.11 พบว่าจากการสังเกตสเปกตรัม XANES ของตัวอย่างที่สภาวะต่างๆ ของการดึงลิเทียมไอออนออกจากโครงสร้าง จะเกิดการเปลี่ยนแปลงที่ตำแหน่ง pre-edge และ edge ของสเปกตรัม โดยเทคนิค XANES จะมีความไวต่อสภาวะออกซิเดชันของเหล็กไอออนและการจัดเรียงตัวของออกซิเจนที่อยู่โดยรอบเหล็กไอออน จากข้อมูลของ XANES จึงนำมาซึ่งการแสดงความเปลี่ยนแปลงทางเคมีและโครงสร้างเนื่องการดึงลิเทียมไอออนออกไปจากโครงสร้างรูปที่ 4.12 บริเวณ pre-edge ของสเปกตรัมในตัวอย่างที่ขอบการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของเหล็ก สังเกตว่าลักษณะเฉพาะของ pre-edge โดยส่วนใหญ่มีความสัมพันธ์กับการเปลี่ยนสถานะของอิเล็กตรอนจาก $1s \rightarrow 3d$ ของเหล็กไอออน จากข้อมูลที่แสดงแนวโน้มการเลื่อนตำแหน่งพีคของ pre-edge ไปที่พลังงานที่สูงขึ้นสอดคล้องกับปริมาณลิเทียมไอออนที่ลดลง ซึ่งแสดงถึงสภาวะของเหล็กเกิดการเปลี่ยนแปลงจาก Fe^{2+} ไปสู่สภาวะที่มีออกซิเดชันสูงกว่า สอดคล้องกับงานวิจัยของ Deb A และคณะ (2005) และ Nam K W และคณะ (2009) นอกจากนั้นการเลื่อนไปที่พลังงานที่สูงขึ้นของ edge ซึ่งเป็นผลมาจากอิเล็กตรอนที่อยู่ในชั้นวาเลนซ์ของเหล็กไอออนมีจำนวนน้อยกว่าจึงทำให้แรงคูลอมบ์ (coulomb) ระหว่างอิเล็กตรอนในชั้น $1s$ กับนิวเคลียสและอิเล็กตรอนที่เหลือของเหล็กไอออนนั้นเพิ่มขึ้น จึงทำให้ลักษณะของ edge เลื่อนไปที่พลังงานที่สูงขึ้นได้ เพราะฉะนั้นเราจะสามารถสังเกตเห็นได้ในตัวอย่างที่มีการดึงลิเทียมไอออนออกไปจนหมดในโครงสร้าง (full delithiation) ซึ่งจะประกอบด้วยเหล็กไอออนที่อยู่ในสภาวะ Fe^{3+} หรือมากกว่า จะมีแรงคูลอมบ์ที่มากกว่าตัวอย่าง

ที่ไม่มีการค้าปลีกที่ออกมาจากโครงสร้าง ซึ่งจะประกอบไปด้วยเหล็กไอออนที่อยู่ในสถานะ Fe^{2+} เป็นส่วนใหญ่

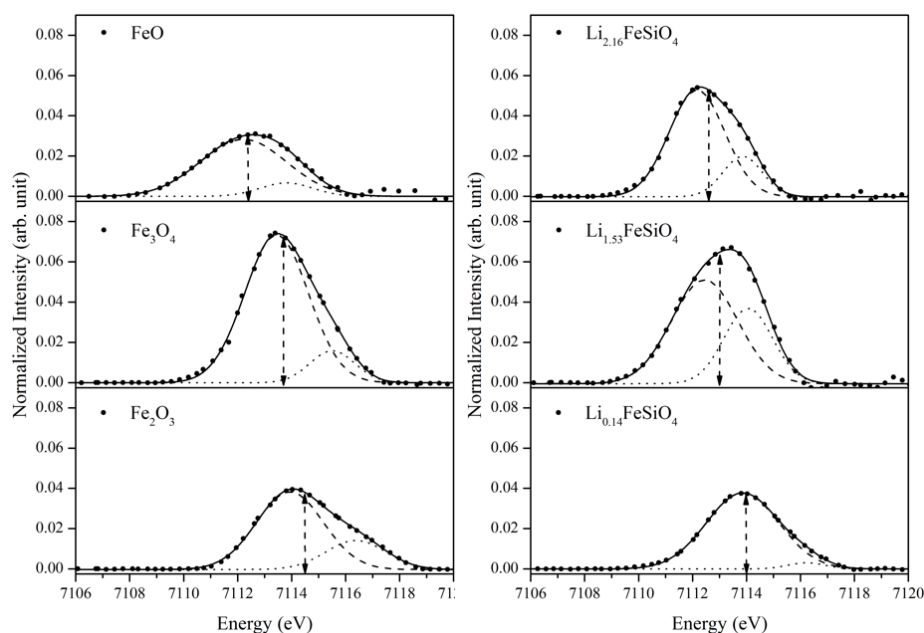


รูปที่ 4.11 การวิเคราะห์สเปกตรัม Normalized ที่ขอบการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของเหล็กในชุดข้อมูลของสารประกอบ $Li_{2-x}FeSiO_4/C$ ($0 \leq x \leq 2$) ซึ่งใช้วิธี chemical delithiation กับสารตัวอย่าง $Li_{2.16}FeSiO_4$ และเปรียบเทียบกับสารตัวอย่างมาตรฐาน: Fe_2O_3 (Fe^{3+}), Fe_3O_4 ($Fe^{2+/3+}$) และ FeO (Fe^{2+})



รูปที่ 4.12 ลักษณะเฉพาะที่ตำแหน่ง pre-edge ของสเปกตรัมของ XANES ที่ขอบการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของเหล็กของสารประกอบ $Li_{2.16}FeSiO_4$, $Li_{1.53}FeSiO_4$, $Li_{0.14}FeSiO_4$ และสารตัวอย่างมาตรฐาน

ปริมาณของสถานะออกซิเดชันของเหล็กในตัวอย่างของ $\text{Li}_{2-x}\text{FeSiO}_4/\text{C}$ มีความสัมพันธ์กับการเปลี่ยนแปลงจุดศูนย์กลางถ่วง (centroid) ของพลังงานอิเล็กตรอนที่ $1s \rightarrow 3d$ ที่ตำแหน่ง pre-edge ซึ่งจะพบว่ามีความสัมพันธ์กับสถานะออกซิเดชันแบบเป็นเส้นตรง จากวิธีการหาสถานะออกซิเดชันที่อธิบายตามงานวิจัยของ Berry A J และคณะ (2003) ว่าทำการปรับ background ให้เป็นเส้นตรงโดยคำนวณด้วยการลบเส้นฐาน (baseline) ของความชันที่อยู่ต่ำกว่า pre-edge แล้วใช้ฟังก์ชัน spline ในการกำหนดความเรียบของเส้นโค้งผ่านขอบการดูดกลืน (absorption edge) จากการเลือกค่าอิเล็กตรอนโวลต์โดยรอบ จนกระทั่งได้เส้นฐานที่แบนราบต่ำกว่า pre-edge ซึ่งมีข้อจำกัด คือเส้นโค้งที่ได้จะต้องมีค่าเป็นบวกและมีค่าเท่ากับเส้นฐานก่อนการรวมกัน หลังจากทำการลบขอบของ background แล้ว จะทำการฟิตข้อมูลฟิคของ pre-edge ด้วยฟิต Gaussian สองฟิตที่ความกว้างของฟิตเดียวกันจุด centroid คือ ครึ่งหนึ่งของพลังงานทั้งหมดที่ได้จากการหาอินทิกรัล (integral) ความสูงของการฟิตข้อมูลฟิตที่ตำแหน่ง pre-edge



รูปที่ 4.13 การฟิตข้อมูลฟิคของ pre-edge (a) สารประกอบมาตรฐาน (b) ตัวอย่าง $\text{Li}_{2-x}\text{FeSiO}_4/\text{C}$ หลังจากทำการลบ background โดยใช้ฟิต Gaussian สองฟิตในการหาค่าของการฟิตข้อมูลที่ดีที่สุด ซึ่งตำแหน่งฟิตของ Gaussian ไม่ได้แสดงถึงปริมาณของสถานะออกซิเดชันของ Fe^{2+} และ Fe^{3+} แต่คำนวณพลังงานที่จุดศูนย์กลางถ่วงของ pre-edge แทน โดยค่าพลังงานที่จุดศูนย์กลางถ่วง (เส้นประ) สามารถใช้ประมาณปริมาณของสถานะออกซิเดชันได้ (Kamon-in O และคณะ, 2013)

ตารางที่ 4.4 จุดศูนย์กลางของพลังงาน $1s \rightarrow 3d$ ของลักษณะ pre-edge และสภาวะออกซิเดชันของเหล็กจากการหาอนุพันธ์ของ edge ในสเปกตรัม XANES สำหรับตัวอย่าง $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี solid-state reactions และสารมาตรฐานตัวเลขที่อยู่ในวงเล็บ คือ ความไม่แน่นอนของจุดพิกัดตำแหน่งสุดท้าย

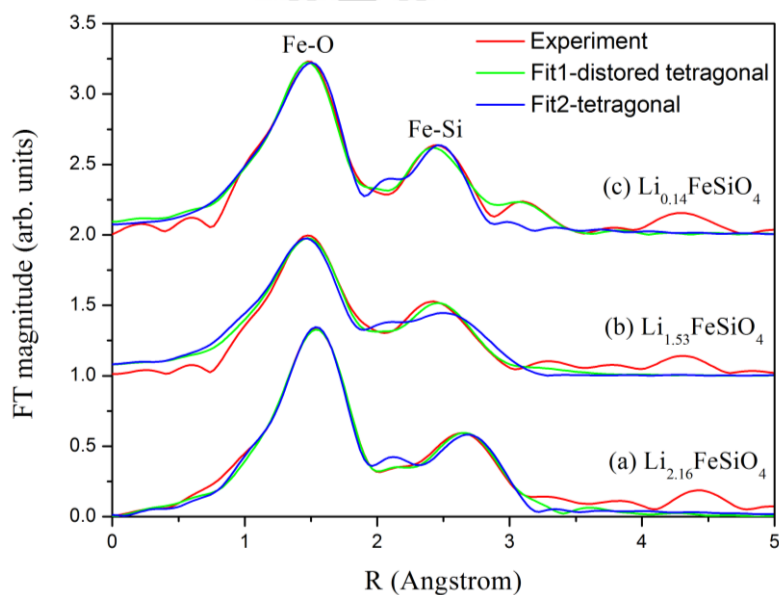
sample	first peak		second peak		centroid energy (eV) $\frac{A_1X_1 + A_2X_2}{A_1 + A_2}$	edge energy (eV)
	area (A_1)	center energy (eV) (X_1)	area (A_2)	center energy (eV) (X_2)		
Fe_2O_3	0.119(5)	7113.9(1)	0.040(5)	7116.4(1)	7114.5	7125.5
Fe_3O_4	0.217(7)	7113.4(1)	0.033(7)	7115.5(1)	7113.7	7122.6
FeO	0.113(5)	7112.2(1)	0.020(5)	7113.8(1)	7112.4	7118.8
$\text{Li}_{0.14}\text{FeSiO}_4$	0.128(1)	7113.9(1)	0.005(1)	7116.2(1)	7114.0	7125.4
$\text{Li}_{1.53}\text{FeSiO}_4$	0.159(1)	7112.4(1)	0.084(1)	7114.1(1)	7113.0	7119.1
$\text{Li}_{2.16}\text{FeSiO}_4$	0.137(1)	7112.2(1)	0.037(1)	7113.9(1)	7112.6	7118.8

รูปที่ 4.13 แสดงผลของเส้นฐานและการปรับ pre-edge ของตัวอย่างและสารมาตรฐาน

โดยสอดคล้องกับการหาค่าจุดศูนย์กลางในตารางที่ 4.4 การคำนวณใช้ตำแหน่งพีกของ FeO และ Fe_2O_3 เป็นสารมาตรฐานในการปรับค่าพลังงานจุดศูนย์กลางที่แสดงถึงสภาวะ Fe^{2+} และ Fe^{3+} ตามลำดับ ส่วน Fe_3O_4 ซึ่งเป็นที่รู้ดีว่ามีทั้งสภาวะออกซิเดชันของ Fe^{2+} และ Fe^{3+} ร่วมกัน ดังนั้นการหาค่าจุดศูนย์กลางของพลังงานตำแหน่งพีกสองตำแหน่งเพื่อใช้ประมาณปริมาณของสภาวะออกซิเดชันของเหล็ก รูปที่ 4.13 และตารางที่ 4.4 จุดศูนย์กลางของพลังงานที่เลื่อนไปที่พลังงานที่สูงกว่าเล็กน้อยเมื่อจำนวนของลิเทียมไอออนลดลงระหว่างกระบวนการดัดแปลงออกจากโครงสร้าง และอยู่ในระหว่างช่วงสภาวะออกซิเดชันของ Fe^{2+} และ Fe^{3+} ซึ่งนั่นหมายความว่าสภาวะออกซิเดชันในตัวอย่างจะเปลี่ยนจาก Fe^{2+} เป็น Fe^{3+} แต่จะไม่พบการเปลี่ยนแปลงของสภาวะออกซิเดชันเป็น Fe^{4+} จุดศูนย์กลางของพลังงานของตัวอย่าง $\text{Li}_{2.16}\text{FeSiO}_4$ ที่สังเคราะห์ได้ จะอยู่ที่ 7112.6 eV ซึ่งสูงกว่าขอบการดูดกลืนพลังงานมาตรฐานของ Fe^{2+} ในตัวอย่างของ FeO สาเหตุที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากในตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้พบว่ามีประกอบด้วยวัฏภาคปนเปื้อนที่อยู่ในตัวอย่าง คือ LiFeO_2 ซึ่งสอดคล้องกับผลวิเคราะห์อย่างละเอียดด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ส่วนจุดศูนย์กลางของพลังงานของ

ตัวอย่างที่ถูกดัดแปลงออกไปบางส่วน ($\text{Li}_{1.53}\text{FeSiO}_4$) จะอยู่ที่ 7113 eV ซึ่งพบว่าเป็นสถานะออกซิเดชันที่ผสมกันระหว่าง $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ สำหรับตัวอย่างที่ถูกดัดแปลงไปเกือบหมด จะมีจุดศูนย์กลางของพลังงานอยู่ที่ 7114 eV นั้นหมายความว่าสถานะออกซิเดชันของเหล็กไอออนที่อยู่ในตัวอย่างโดยส่วนใหญ่จะเป็นสถานะ Fe^{3+} แต่ในทางทฤษฎีสถานะของเหล็กไอออนที่อยู่ในตัวอย่างที่ถูกดัดแปลงไปเกือบหมด (FeSiO_4) ควรจะมีสถานะเป็น Fe^{4+} ตามเงื่อนไขของการดุลประจุ อย่างไรก็ตาม ในกรณีของตัวอย่าง $\text{Li}_{0.14}\text{FeSiO}_4$ กลับมีสถานะเป็น Fe^{3+} นั้นหมายความว่าสถานะที่ถูกดัดแปลงไปเกือบหมดในตัวอย่าง $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ไม่สามารถที่จะเกิดขึ้นได้ถ้าปราศจากการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างในสารประกอบนี้

4.5.2 การวิเคราะห์โครงสร้างของ Fe ในสารประกอบลิเทียมเหล็กซิลิเกต แบบ ex-situ ด้วยเทคนิค EXAFS ของตัวอย่างที่ศึกษาการดัดแปลงออกจากโครงสร้าง (Kamon-in O และคณะ, 2013)



รูปที่ 4.14 ขนาดของผลการแปลงฟูรีเยร์ (Fouriertransform)

โดยใช้ค่า k^2 สำหรับขยายสัญญาณการแกว่งของการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของเหล็กในตัวอย่าง (a) $\text{Li}_{2.16}\text{FeSiO}_4$ (b) $\text{Li}_{1.53}\text{FeSiO}_4$ และ (c) $\text{Li}_{0.14}\text{FeSiO}_4$ เปรียบเทียบระหว่างผลการทดลอง (เส้นสีแดง) และผลการฟิตข้อมูลในทางทฤษฎีแบบ distorted tetragonal (เส้นสีเขียว) และแบบ tetragonal (เส้นสีน้ำเงิน) โดยใช้โปรแกรมสำเร็จรูป IFFEFIT การจัดเลื่อนสเปกตรัมขึ้นไปใน

แนวตั้งเพื่อทำให้ง่ายและชัดเจนต่อการสังเกตการจัดระเบียบระยะใกล้ (short-range order) ของอะตอมรอบๆ อะตอมของเหล็ก ในสารตัวอย่าง $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ที่ใช้เป็นขั้วบวกของแบตเตอรี่ที่เกิดขึ้นระหว่างการดิงลิเทียมออกจากโครงสร้างหาได้โดยตรงจากการใช้ข้อมูลที่ได้จากสเปกตรัม EXAFS ของขอบการดูดกลืนของเหล็กโดยวิเคราะห์ด้วยโปรแกรมสำเร็จรูป IFFEFIT (Ravel B และคณะ, 2005) รูปที่ 4.14 แสดงฟังก์ชันการหารัศมีในโครงสร้างโดยการแปลงฟูเรียร์ของข้อมูล EXAFS ซึ่งจำกัดช่วงระหว่างรัศมีตั้งแต่ 2 ถึง 6 อังสตรอม การฟิตข้อมูลของสเปกตรัมที่ได้จากการทดลองอาศัยข้อมูลพารามิเตอร์ของโครงสร้างจากการวิเคราะห์โครงสร้างอย่างละเอียดเชิงปริมาณด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบน รังสีเอกซ์ แล้วนำมาสร้างส่วนประกอบของต้นแบบทางทฤษฎี (FEFF) พบว่าได้ผลลัพธ์ที่ดีระหว่างสเปกตรัมของต้นแบบและการทดลอง สำหรับตัวอย่าง $\text{Li}_{2.16}\text{FeSiO}_4$ $\text{Li}_{1.53}\text{FeSiO}_4$ และ $\text{Li}_{0.14}\text{FeSiO}_4$ ดังตารางที่ 4.5 พบว่าผลของการฟิตข้อมูลที่ได้ตรงกับฟิตแบบที่ 1 (distorted tetragonal) ในกรณีของตัวอย่าง $\text{Li}_{2.16}\text{FeSiO}_4$ จะพบว่าตำแหน่งของเหล็กไอออน เกิดการ distorted symmetry ของเทระฮีดรอลใน FeO_4 ด้วยอะตอมของออกซิเจน 2 ตัว ที่ระยะห่าง 1.97 อังสตรอม อะตอมของออกซิเจน 1 ตัว ที่ระยะห่าง 2.00 อังสตรอม และอะตอมของออกซิเจน 1 ตัว ที่ระยะห่าง 2.11 อังสตรอม เมื่อเปรียบเทียบกับอะตอมเหล็กที่อยู่ตรงกลางในระหว่างกระบวนการดิงลิเทียมออกจากโครงสร้าง พันธะระหว่าง Fe-O จะมีขนาดสั้นลงเล็กน้อยเมื่อสถานะออกซิเดชันเพิ่มขึ้น สำหรับตัวอย่าง $\text{Li}_{0.14}\text{FeSiO}_4$ พันธะระหว่าง Fe-O จะประกอบด้วยอะตอมของออกซิเจน 1 ตัว ที่ระยะห่าง 1.95 อังสตรอม อะตอมของออกซิเจน 1 ตัว ที่ระยะห่าง 1.98 อังสตรอม และอะตอมของออกซิเจน 2 ตัว ที่ระยะห่าง 2.09 อังสตรอม เมื่อเปรียบเทียบกับอะตอมเหล็กที่อยู่ตรงกลางจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์แสดงให้เห็นว่าตัวอย่าง $\text{Li}_{0.14}\text{FeSiO}_4$ มีลักษณะวัฏภาคเป็นอสัณฐาน (amorphous phase) แต่อย่างไรก็ตามผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ไม่สามารถระบุตำแหน่งของอะตอมที่สร้างพันธะกันได้ ในทางตรงกันข้ามข้อมูลจาก EXAFS สามารถใช้ระบุโครงสร้างของ $\text{Li}_{0.14}\text{FeSiO}_4$ ซึ่งมีลักษณะเป็นอสัณฐานได้ โดยมีลักษณะ geometry เป็นแบบเทระฮีดรอลของ SiO_4 ผลการวิเคราะห์นี้สอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วย FT-IR หากเปรียบเทียบระยะห่างระหว่างพันธะของ $\text{Li}_{2.16}\text{FeSiO}_4$ และ $\text{Li}_{0.14}\text{FeSiO}_4$ พบว่าผลที่ได้คือ เกิดการเปลี่ยนแปลงของปริมาตร โดยประมาณ 9 เปอร์เซ็นต์คำนวณจากระยะห่างระหว่าง Fe-Si ที่ลดลงเมื่อสามารถดิงลิเทียมออกจากโครงสร้างได้อย่างสมบูรณ์ ถึงแม้ว่าสารประกอบนี้จะมีความเป็นอสัณฐานเมื่อดิงลิเทียมออกจากโครงสร้างจึงทำให้ปริมาตรเกิดการเปลี่ยนแปลงไป 9 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งอาจจะมีผลโดยตรงกับประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้า สำหรับลิเทียมไอออนแบตเตอรี่ที่ใช้สารประกอบทางเซรามิกเป็นพวกซิลิเกตทำขั้วบวก เพราะว่าสารประกอบชนิดนี้จะสามารถทน

ต่อความถี่ที่จะทำลายโครงสร้างได้เนื่องมาจากกระบวนการชาร์จและดีสชาร์จที่เกิดขึ้นซ้ำๆ ซึ่งทำให้แบตเตอรี่มีอายุการใช้งานนานขึ้น

ตารางที่ 4.5 พารามิเตอร์ของโครงสร้างสำหรับระดับชั้นของโคออร์ดิเนชันที่อยู่ใกล้อะตอมของเหล็กมากที่สุดในตัวอย่างไม่ได้จากผลของการฟิตข้อมูลด้วยโปรแกรม IFEFFIT ที่สภาวะต่างๆ ของกระบวนการดิงลิเทียมออกจากโครงสร้าง CN คือ จำนวนโคออร์ดิเนชัน R คือ ระยะห่างระหว่างอะตอม r^2 คือ ค่าเฉลี่ยกำลังสองของการเลื่อนตำแหน่งของอะตอม ซึ่งการฟิตข้อมูลที่ดีที่สุดจะอยู่ในช่วง $k=2-11$ อังสตรอม⁻¹ และช่วงของ R ระหว่าง 1-3 อังสตรอม เมื่อกำหนดให้ค่าแอมพลิจูดของแฟกเตอร์การย่อ (reduction factor) $s_0^2 = 0.8-1.0$ การประมาณค่าความไม่แน่นอนใช้จุดทัศนียมสุดท้ายของพารามิเตอร์ในการฟิตข้อมูลโดยใช้ข้อความแทรกในวงเล็บสำหรับการฟิตข้อมูลที่ดีที่สุดของโครงสร้าง $\text{Li}_{2.16}\text{FeSiO}_4$ มีค่าของแฟกเตอร์ $R < 0.02$ (แฟกเตอร์ R คือ ค่าที่บ่งบอกถึงคุณภาพการประมาณการฟิตข้อมูลที่อาจมีความผิดพลาดจากข้อมูลที่ได้มา)

Shell	Scattering paths	CN	R [อังสตรอม]	σ^2 [อังสตรอม ²]
$\text{Li}_{2.16}\text{FeSiO}_4$				
1st	Fe-O	2	1.97 (1)	0.006 (2)
1st	Fe-O	1	2.00 (1)	0.006 (2)
1st	Fe-O	1	2.11 (1)	0.006 (2)
2nd	Fe-Si	1	3.07 (3)	0.009 (4)
2nd	Fe-Si	1	3.11 (3)	0.009 (4)
2nd	Fe-Si	2	3.21 (3)	0.009 (4)
$\text{Li}_{1.53}\text{FeSiO}_4$				
1st	Fe-O	2	1.95 (2)	0.008 (3)
1st	Fe-O	1	1.98 (2)	0.008 (3)
1st	Fe-O	1	2.08 (2)	0.008 (3)
2nd	Fe-Si	1	3.13 (8)	0.009 (5)
2nd	Fe-Si	1	3.16 (8)	0.009 (5)
2nd	Fe-Si	2	3.26 (8)	0.009 (5)

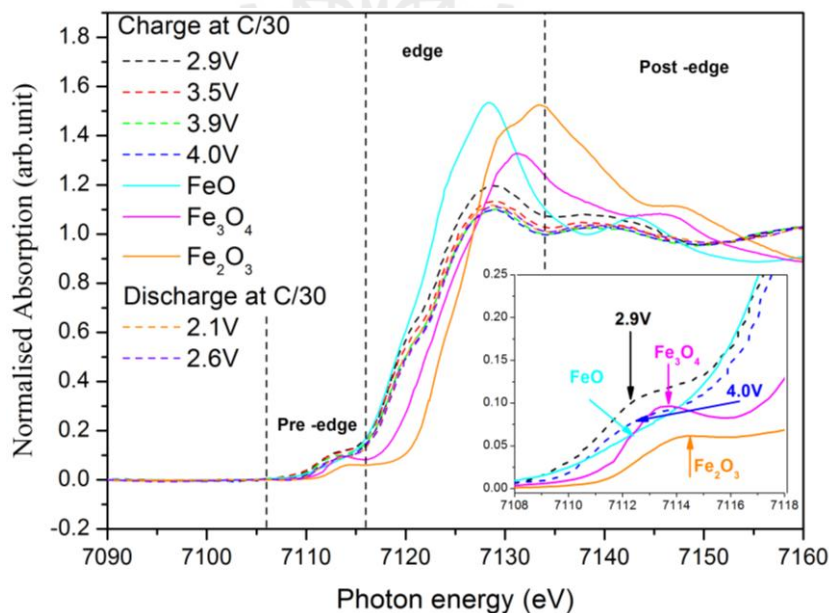
ตารางที่ 4.5 พารามิเตอร์ของโครงสร้างสำหรับระดับชั้นของโคออร์ดิเนชันที่อยู่ใกล้อะตอมของเหล็กมากที่สุดในตัวอย่างไม่ได้จากผลของการฟิตข้อมูลด้วยโปรแกรม IFEFFIT (ต่อ)

Shell	Scattering paths	CN	R[อังสตรอม]	σ^2 [อังสตรอม ²]
Li _{0.14} FeSiO ₄				
1st	Fe-O	2	1.95 (1)	0.006 (2)
1st	Fe-O	1	1.98 (1)	0.006 (2)
1st	Fe-O	1	2.09 (1)	0.006 (2)
2nd	Fe-Si	1	3.17 (2)	0.004 (3)
2nd	Fe-Si	1	3.21 (2)	0.004 (3)
2nd	Fe-Si	2	3.30 (2)	0.004 (3)

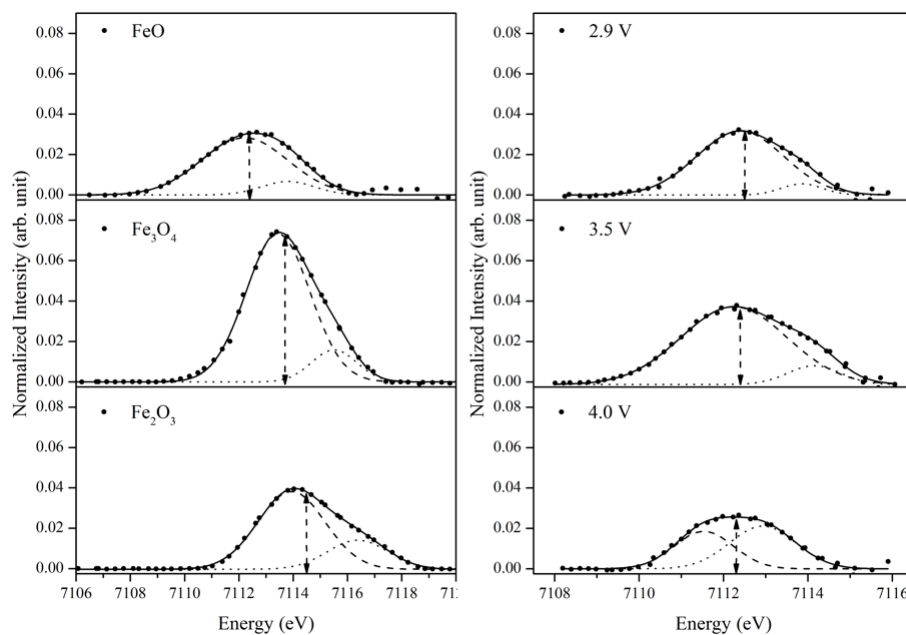
4.5.3 การวิเคราะห์โครงสร้างของ Fe ในสารประกอบลิเทียมเหล็กซิลิเกตแบบ in-situ ด้วยเทคนิค XANES

สำหรับการทดลองด้วยเทคนิค อิน-ซิตู สเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์โดยใช้ BL8 ของสถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) ซึ่งใช้การวัดที่ขอบการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของเหล็ก และใช้โลหะเหล็กแผ่นบาง (iron foil) เป็นวัสดุมาตรฐานเทียบที่ขอบพลังงาน 7112 eV สำหรับสเปกตรัมของ XANES ที่ขอบการดูดกลืนของเหล็กของตัวอย่าง Li₂FeSiO₄/C ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี hydrothermal โดยในกระบวนการชาร์จและดิสชาร์จจะใช้ช่วงในการวัดที่ 4.2-2.0 V โดยในสเปกตรัมของ XANES สามารถแบ่งออกเป็น 3 ช่วง คือ ช่วง pre-edge (7106-7116 eV) ช่วง edge (7116-7134 eV) และช่วง post-edge (7134-7160 eV) ดังรูปที่ 4.15 โดยสเปกตรัม XANES ของกระบวนการชาร์จและดิสชาร์จที่ค่าความต่างศักย์ต่างกันเปรียบเทียบกับสารมาตรฐานของเหล็กที่สถานะออกซิเดชันต่างกัน (FeO, Fe₃O₄ และ Fe₂O₃) ผลที่ได้แสดงให้เห็นว่าความสูงของ pre-edge จะลดลงเมื่อความต่างศักย์เพิ่มขึ้นในกระบวนการชาร์จซึ่งตำแหน่งของ pre-edge มีความเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงของเหล็กที่ 1s → 3d และการเปลี่ยนแปลงสมมาตรของ pre-edge ซึ่งอธิบายโดยงานวิจัยของ Deb A และคณะ (2005) ว่าระดับการรวมกันของวงโคจรของอะตอมระหว่างชั้น 3p และ 3d จะเกิดเป็นวงโคจรของโมเลกุล ยกตัวอย่างเช่น ในกรณีสมมาตรของออกซิเจนที่มีความสมบูรณ์แบบออกตะฮีดรัล (O_h) ระดับการรวมกันของวงโคจรจะมีค่าเป็นศูนย์ และการบิดตัวในสมมาตรของออกซิเจนจะเพิ่มสูงขึ้นในกรณีที่สมมาตรของออกซิเจนเป็นแบบเททระฮีดรัล (T_d) เมื่อระดับการรวมกันของวงโคจรเพิ่มขึ้นด้วยเหตุผลที่กล่าวมานี้ซึ่งจะสอดคล้องกับความสูงของตำแหน่ง pre-edge ดังนั้นตำแหน่ง pre-edge ของตัวอย่าง Li₂FeSiO₄/C ที่ 2.9 V และ 4.0 V มีความสูง

ของ pre-edge ใกล้เคียงกัน (ดังรูปที่ 4.16 และผลจากการฟิต pre-edge ในตารางที่ 4.6) เพราะฉะนั้นสถานะออกซิเดชันของเหล็กที่ 4.0 V ยังคงเป็น Fe^{2+} ที่อยู่ในสมมาตรแบบทอระฮีดรัล (FeO_4) นอกจากนี้ หากเปรียบเทียบกับสารมาตรฐานของ FeO จะพบว่ามีความสูงของ pre-edge ที่ใกล้เคียงกัน จากการสังเกตตำแหน่ง pre-edge ที่ 4.0 V ของตัวอย่าง $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ จะมีค่าต่ำกว่าสารมาตรฐาน Fe_2O_3 (ซึ่งมีสถานะออกซิเดชันของเหล็กเป็น $3+$) แต่สอดคล้องกับสารมาตรฐาน FeO ซึ่งเป็นการแสดงให้เห็นว่าสมมาตรของตัวอย่างที่ 2.9, 3.5 และ 4.0 V ยังคงเป็นแบบทอระฮีดรัลและมีสถานะออกซิเดชันของเหล็กในตัวอย่าง $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ เป็น Fe^{2+} ซึ่งเกิดจากการจัดเรียงตัวของอะตอมเหล็กและออกซิเจนในโครงสร้าง เมื่อเกิดการดิงลิเทียมออกจากโครงสร้างในระหว่างกระบวนการชาร์จทางเคมีไฟฟ้าของเซลล์แบตเตอรี่ ยิ่งไปกว่านั้น หากสังเกตจะพบว่า การเลื่อนตำแหน่งของ edge มีการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย จึงทำให้การเปลี่ยนสถานะของเหล็กจาก Fe^{2+} เป็น Fe^{3+} เห็นได้ไม่ชัดเจนเมื่อเปรียบเทียบกับกระบวนการชาร์จและดิสชาร์จในรูปที่ 4.18 และ 4.20 สาเหตุอาจเนื่องมาจากสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ด้วยวิธีที่ต่างกัน จึงทำให้โครงสร้างมีความเสถียรทางเคมีไฟฟ้าต่างกัน ส่วนในกระบวนการดิสชาร์จก็จะพบในลักษณะเดียวกัน คือ เกิดการเปลี่ยนสถานะออกซิเดชันของเหล็กที่เห็นได้ไม่ชัดเจน



รูปที่ 4.15 การวิเคราะห์สเปกตรัม Normalized ที่ขอบการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของเหล็กในสารประกอบ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี hydrothermal synthesis โดยใช้อัตราเร็วในการชาร์จและดิสชาร์จที่ C/30 ที่ความต่างศักย์ไฟฟ้าต่างๆ เปรียบเทียบกับสารตัวอย่างมาตรฐาน: FeO (Fe^{2+}) Fe_3O_4 ($\text{Fe}^{2+/3+}$) และ Fe_2O_3 (Fe^{3+})

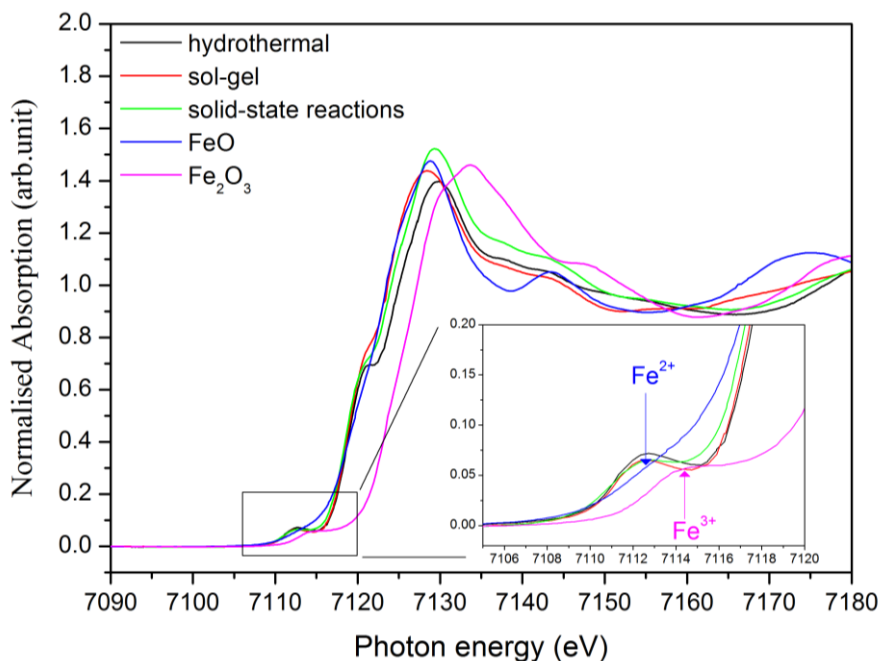


รูปที่ 4.16 การฟิตข้อมูลฟลักของ pre-edge (a) สารประกอบมาตรฐาน (b) ตัวอย่าง $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ที่ความต่างศักย์ต่างๆ กัน หลังจากทำการลบ background โดยใช้ฟิต Gaussian สองฟิต ในการหาค่าของการฟิตข้อมูลที่ดีที่สุด ซึ่งตำแหน่งฟิตของ Gaussian ไม่ได้แสดงถึง ปริมาณของสภาวะออกซิเดชันของ Fe^{2+} และ Fe^{3+} แต่คำนวณพลังงานที่จุดศูนย์กลางของ pre-edge แทน โดยค่าพลังงานที่จุดศูนย์กลางถ่วง (เส้นประ) สามารถใช้ประมาณ ปริมาณของสภาวะออกซิเดชันได้

ตารางที่ 4.6 จุดศูนย์กลางของพลังงาน $1s \rightarrow 3d$ ของลักษณะ pre-edge และสถานะออกซิเดชันของเหล็กจากการหาอนุพันธ์ของ edge ในสเปกตรัม XANES สำหรับตัวอย่าง $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี hydrothermal synthesis ความต่างศักย์ไฟฟ้าต่างๆ กัน โดยวิธี least-squares fitting จำนวน

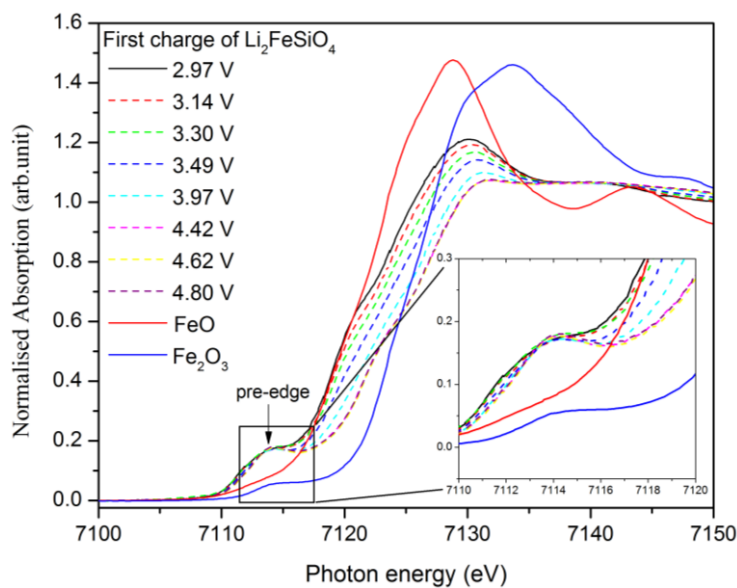
sample	first peak		second peak		centroid energy (eV)	edge energy (eV)
	area (A_1)	center energy (eV) (X_1)	area (A_2)	center energy (eV) (X_2)	$\frac{A_1X_1 + A_2X_2}{A_1 + A_2}$	
Fe_2O_3	0.119(5)	7113.9(1)	0.040(5)	7116.4(1)	7114.5	7125.5
Fe_3O_4	0.217(7)	7113.4(1)	0.033(7)	7115.5(1)	7113.7	7122.6
FeO	0.113(5)	7112.2(1)	0.020(5)	7113.8(1)	7112.4	7118.8
2.9 V	0.082(5)	7112.4(1)	0.007(5)	7113.9(1)	7112.5	7118.4
3.5 V	0.121(6)	7112.2(1)	0.015(4)	7114.1(1)	7112.4	7118.2
4.0 V	0.032(2)	7111.5(1)	0.042(2)	7112.9(1)	7112.3	7118.5

นอกจากนั้น เมื่อสังเกตลักษณะของการฟิต pre-edge ในรูปที่ 4.16 จะพบว่าที่ 4.0 V ตำแหน่งฟิตที่ 1 และ 2 ตามตารางที่ 4.6 มีลักษณะต่างจากกรณีของ 2.9 และ 3.5 V ซึ่งแสดงถึงการเปลี่ยนแปลงทางเคมีและโครงสร้างรอบเหล็กไอออน ยิ่งกว่านั้นหากเปรียบเทียบสเปกตรัม XANES ของสารประกอบ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีต่างๆ กัน คือ 1) hydrothermal synthesis 2) sol-gel method และ 3) solid-state reactions ดังรูป 4.17 จะพบว่าลักษณะของ pre-edge ไม่แตกต่างกันและมีตำแหน่งของ pre-edge ที่ใกล้เคียงกันกับสารมาตรฐาน FeO ซึ่งบ่งบอกว่าที่สถานะเริ่มต้นสารประกอบ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีต่างๆ มีสถานะออกซิเดชันของเหล็กเป็น $2+$ เหมือนกัน แต่จะต่างกันตรงที่ลักษณะของสเปกตรัมหลังจากผ่านตำแหน่ง edge ไปซึ่งน่าจะขึ้นกับลักษณะโครงสร้างของเหล็ก (FeO_4) ที่อยู่ในโครงสร้างของสารประกอบ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ เนื่องจากมีกลุ่มโครงสร้างที่ต่างกัน อย่างไรก็ตาม ผลจากความแตกต่างทางกลุ่มโครงสร้างนี้อาจส่งผลต่อความเสถียรทางเคมีไฟฟ้าที่ต่างกันได้เมื่อนำไปทดลองชาร์จและดิสชาร์จ

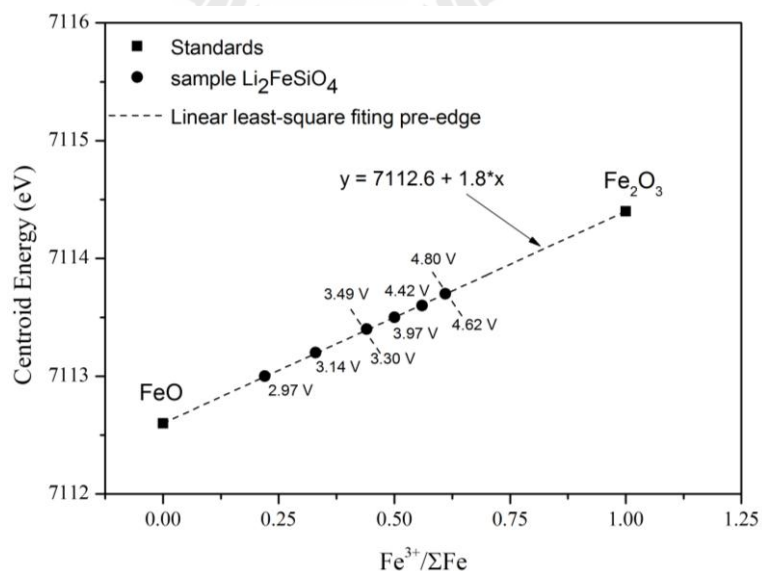


รูปที่ 4.17 การวิเคราะห์สเปกตรัม Normalized และ calibrated ที่ขอบการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของเหล็กในสารประกอบ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีต่างๆ เปรียบเทียบกับสารมาตรฐาน FeO (Fe^{2+}) และ Fe_2O_3 (Fe^{3+})

เพื่อยืนยันการทดลองอิน-ซิฟุด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์จึงได้ทดลองนำสารที่สังเคราะห์ด้วยวิธี sol-gel method และพัฒนา อิน-ซิฟุ เซลล์สำหรับสถานีทดลองที่ 8 (Beam Line 8) ของสถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) โดยใช้การวัดที่ขอบการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของเหล็กและใช้โลหะเหล็กแผ่นบางเป็นวัสดุเทียบมาตรฐานที่พลังงาน 7112 eV ทดลองวัดสเปกตรัมของเหล็กในวัสดุ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ทั้งกระบวนการชาร์จและดิสชาร์จ ในช่วงความต่างศักย์ไฟฟ้าตั้งแต่ 1.5-4.8 V ผลการทดลองพบว่าสเปกตรัม XANES ของการชาร์จในรอบแรกที่มีความต่างศักย์ไฟฟ้าต่างๆ กันเปรียบเทียบกับสภาวะออกซิเดชันของเหล็กในสารมาตรฐาน (FeO และ Fe_2O_3) ดังรูปที่ 4.18 ผลที่ได้แสดงให้เห็นว่าความสูงของ pre-edge มีลักษณะที่ใหญ่ขึ้นเมื่อความต่างศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้นในระหว่างกระบวนการชาร์จซึ่งตำแหน่งของ pre-edge ในตัวอย่าง $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ที่ 2.97 V จะมีลักษณะไหล่ (shoulder) ของพีกสูงกว่าที่ 4.8 V เนื่องมาจากสภาวะออกซิเดชันของเหล็กเริ่มต้นเป็นไม่ได้เป็น Fe^{2+} ทั้งหมด แต่มีสารเจือปนของ Fe_3O_4 อยู่ในตัวอย่าง จากการวิเคราะห์ pre-edge ดังรูปที่ 4.19 และตารางที่ 4.7 ซึ่งพบว่าอยู่ในสมมาตรแบบเททเรฮีดรัล (FeO_4) (ดังรูปที่แทรก) เมื่อลิเทียมถูกดึงออกไปจากโครงสร้างในระหว่างกระบวนการชาร์จของเซลล์แบตเตอรี่ จะทำให้สมมาตรแบบเททเรฮีดรัลเปลี่ยนไปสอดคล้องกับงานวิจัยของ Deb A และคณะ, (2005)



รูปที่ 4.18 การวิเคราะห์สเปกตรัม Normalized และ calibrated ที่ขอบการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของเหล็กในสารประกอบ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ โดยการวัดอิน-ซิฟู ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ ในระหว่างกระบวนการชาร์จเปรียบเทียบกับสารมาตรฐาน FeO (Fe^{2+}) และ Fe_2O_3 (Fe^{3+})

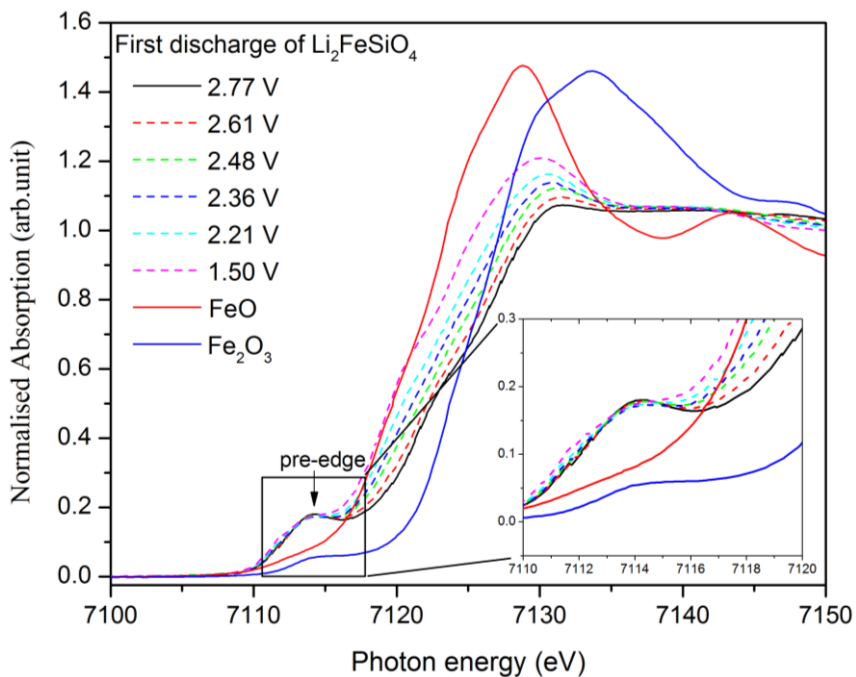


รูปที่ 4.19 สถานะออกซิเดชันของเหล็กจากการหาจุด centroid ของ pre-edge ในสเปกตรัม XANES โดยรู้ค่าสถานะออกซิเดชันของเหล็กในสารมาตรฐาน (FeO และ Fe_2O_3)

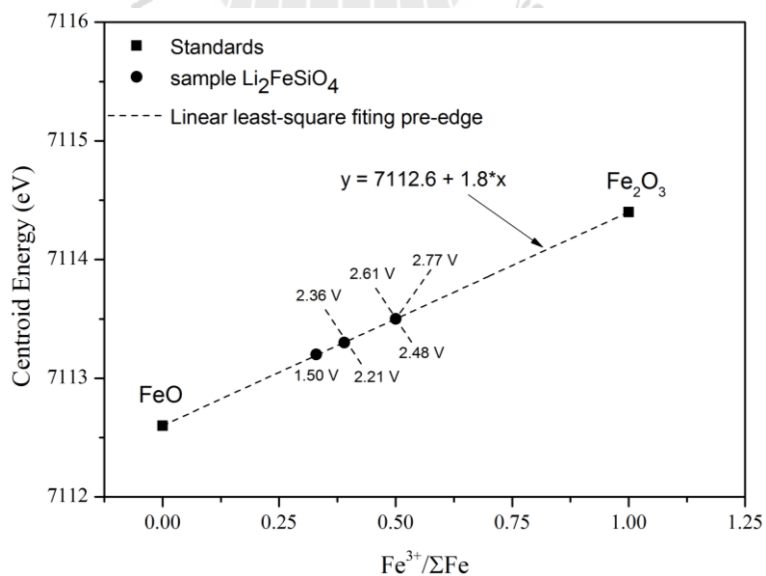
ตารางที่ 4.7 จุดศูนย์กลางของพลังงาน $1s \rightarrow 3d$ ของลักษณะ pre-edge และสภาวะออกซิเดชันของเหล็กจากการหาอนุพันธ์ของ edge ในสเปกตรัม XANES สำหรับตัวอย่าง $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี sol-gel method สำหรับการชาร์จที่ความต่างศักย์ไฟฟ้าต่างๆ กัน โดยวิธี least-squares fitting คำนวณ

sample	Centroid energy (eV)	Edge energy (eV)	ร้อยละของ Fe^{2+}	ร้อยละของ Fe^{3+}
FeO	7112.6	7119.3	100	0
Fe_2O_3	7114.4	7123.4	0	100
2.97 V	7113.0	7119.5	78	22
3.14 V	7113.2	7119.6	67	33
3.30 V	7113.4	7119.8	56	44
3.49 V	7113.4	7120.4	56	44
3.97 V	7113.5	7121.9	50	50
4.42 V	7113.6	7122.3	44	56
4.62 V	7113.7	7122.3	39	61
4.80 V	7113.7	7122.3	39	61

ยิ่งไปกว่านั้นการเลื่อนของ edge ไปที่พลังงานที่สูงขึ้นในระหว่างกระบวนการชาร์จ ซึ่งแสดงถึงการเปลี่ยนสภาวะออกซิเดชันของเหล็กจาก Fe^{2+} ไปเป็น Fe^{3+} ได้อย่างชัดเจน โดยขอบการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของตัวอย่างจะแสดงถึงการเปลี่ยนสถานะของอิเล็กตรอนของเหล็กจาก $1s \rightarrow 4p$ และ $1s \rightarrow$ เปลี่ยนสถานะอย่างต่อเนื่อง ซึ่งจะทำให้ออกซิเดชันของเหล็กเปลี่ยนไป ในระหว่างกระบวนการชาร์จ เมื่อพิจารณาสเปกตรัม XANES ที่ 2.97 V พบว่ามีขอบการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่ 7120 eV ซึ่งเมื่อเทียบกับสารมาตรฐานจะมีความใกล้เคียงกับ FeO (Fe^{2+}) ยิ่งไปกว่านั้นผลการทดลองวัดอิน-ซิฟู ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ สามารถทำให้เข้าใจแนวโน้มของการเปลี่ยนแปลงสภาวะออกซิเดชันของเหล็กที่อยู่ในตัวอย่าง $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ เมื่อถึงลิเทียมออกจากโครงสร้างในระหว่างกระบวนการชาร์จ โดยเฉพาะเมื่อชาร์จแบบเตอริไปที่ความต่างศักย์ไฟฟ้าสูงขึ้นจะทำให้สามารถศึกษาการเปลี่ยนสภาวะออกซิเดชันของเหล็กจาก Fe^{2+} ไปเป็น Fe^{3+} ได้เป็นอย่างดี โดยเปรียบเทียบกับสารมาตรฐาน Fe_2O_3 (Fe^{3+}) แต่ที่ความต่างศักย์ไฟฟ้ามากกว่า 4.2 V กลับไม่พบการเปลี่ยนแปลงของ Fe^{3+} ไปเป็น Fe^{4+} ซึ่งไม่สอดคล้องกับงานวิจัยของ Dongping และคณะ, 2013



รูปที่ 4.20 การวิเคราะห์สเปกตรัม Normalized และ calibrated ที่ขอบการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของเหล็กในสารประกอบ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ โดยการวัดอิน-ซิฟู ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปี การดูดกลืนรังสีเอกซ์ ในระหว่างกระบวนการดีสชาร์จเปรียบเทียบกับสารมาตรฐาน FeO (Fe^{2+}) และ Fe_2O_3 (Fe^{3+})



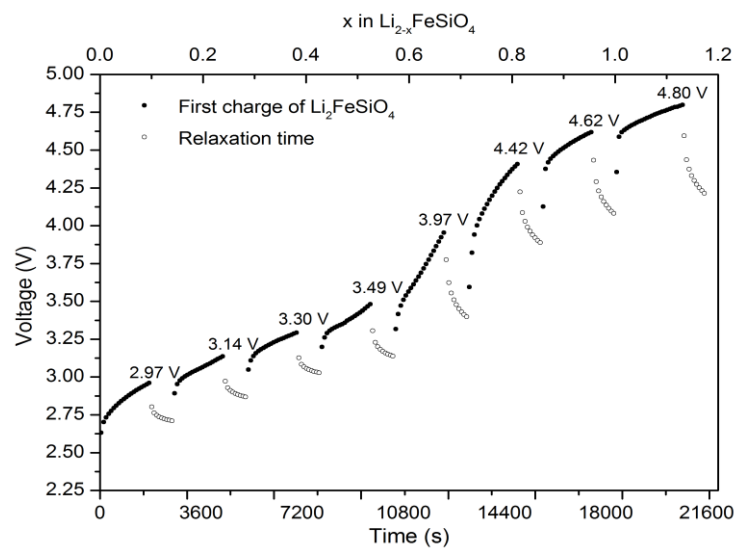
รูปที่ 4.21 สภาวะออกซิเดชันของเหล็กจากการหาจุด centroid ของ pre-edge ในสเปกตรัม XANES โดยรู้ค่าสภาวะออกซิเดชันของเหล็กในสารมาตรฐาน (FeO และ Fe_2O_3)

ตารางที่ 4.8 จุดศูนย์กลางของพลังงาน $1s \rightarrow 3d$ ของลักษณะ pre-edge และสภาวะออกซิเดชันของเหล็กจากการหาอนุพันธ์ของ edge ในสเปกตรัม XANES สำหรับตัวอย่าง $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี sol-gel method สำหรับการดิสชาร์จที่ความต่างศักย์ไฟฟ้าต่างๆ กัน โดยวิธี least-squares fitting จำนวน

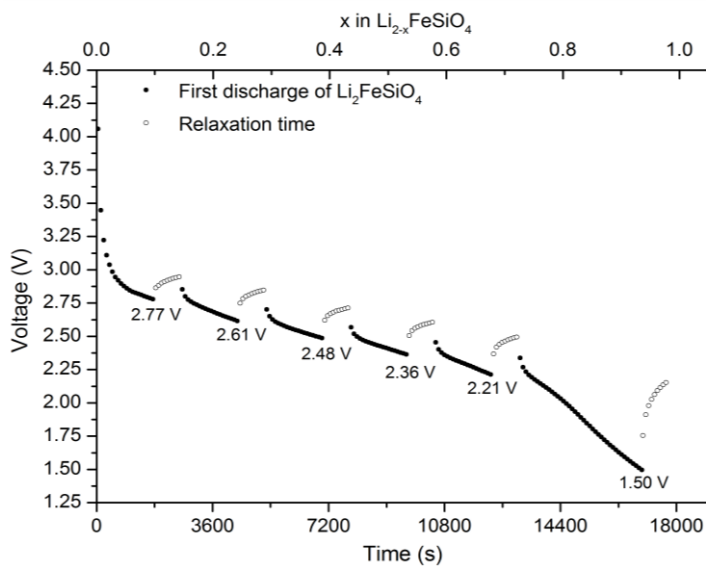
sample	Centroid energy (eV)	Edge energy (eV)	ร้อยละของ Fe^{2+}	ร้อยละของ Fe^{3+}
FeO	7112.6	7119.3	100	0
Fe_2O_3	7114.4	7123.4	0	100
2.77 V	7113.5	7121.7	50	50
2.61 V	7113.5	7121.5	50	50
2.48 V	7113.5	7121.4	50	50
2.36 V	7113.3	7120.0	61	39
2.21 V	7113.3	7119.8	61	39
1.50 V	7113.2	7119.2	67	33

ในทำนองเดียวกันผลการทดลองในกระบวนการดิสชาร์จของแบตเตอรี่ ดังรูปที่ 4.20 จะได้ผลคล้ายกับกระบวนการชาร์แบตเตอรี่ โดยสภาวะออกซิเดชันของเหล็กเริ่มต้นเป็น Fe^{3+} (ดังรูปที่แทรก) เมื่อลิเทียมจำนวนมากถูกดึงกลับเข้าไปในโครงสร้างในระหว่างกระบวนการดิสชาร์จของเซลล์แบตเตอรี่ และการเลื่อนของ edge ไปที่พลังงานที่ต่ำกว่าซึ่งแสดงถึงการเปลี่ยนสภาวะออกซิเดชันของเหล็กจาก Fe^{3+} กลับไปเป็น Fe^{2+} ได้อย่างชัดเจน สอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ pre-edge จากรูปที่ 4.21 และตารางที่ 4.8 โดยรูปแบบกระบวนการชาร์และดิสชาร์จในการทดลองอิน-ซิตู ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ ดังรูปที่ 4.22 และ 4.23 รูปแบบ Galvanostatic ที่ใช้ในการวัดสมบัติทางไฟฟ้าเคมีพร้อมกับวัดสเปกตรัม XANES โดยในการทดลองนี้จะถือการวัดช่วง relaxation ในทุก ๆ 30 นาที ตลอดการทดลอง ซึ่งในหนึ่งสเปกตรัมจะใช้เวลาในการวัด 13 นาที และใช้ความหนาแน่นของการชาร์ที่ 40 mA g^{-1} (0.2C) ที่ความต่างศักย์ไฟฟ้าต่างๆ โดยค่าความจุไฟฟ้าที่เสถียรของการชาร์และดิสชาร์จ คือ 190 และ 160 mAh g^{-1} ตามลำดับ เมื่อนำมาคำนวณสูตรต่อหนึ่งหน่วยโครงสร้างระหว่างกระบวนการดึงลิเทียมออกจากโครงสร้างได้ 1.14 Li^+ ต่อสูตรหนึ่งหน่วยโครงสร้าง (formula unit) และกระบวนการดึงลิเทียมกลับเข้าไปในโครงสร้างได้ 0.96 Li^+ ต่อสูตรหนึ่งหน่วยโครงสร้าง พบว่าในกรณีนี้อาจเป็นไปได้ที่จะเกิดการเปลี่ยนรูปวัฏภาคของ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ เป็น LiFeSiO_4 และเป็น $\text{Li}_{0.8}\text{FeSiO}_4$ ตามลำดับ จึงสามารถนำผลการทดลองที่ได้ขึ้นไปยืนยันและสรุปผลได้ว่าโครงสร้างของ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ มีความเสถียรสามารถฟื้นกลับได้ในระหว่าง

กระบวนการชาร์จและดิสชาร์จของแบตเตอรี่อย่างไรก็ตามการทดลองอิน-ซิทูด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ ที่ได้ยังไม่เห็นการเปลี่ยนแปลงสถานะออกซิเดชันของเหล็กจาก 3+ ไปเป็นสถานะออกซิเดชันที่สูงกว่า เนื่องจากที่สถานะของการชาร์จที่ความต่างศักย์ไฟฟ้าสูง (4.8 V) โครงสร้างเกิดการ relaxation ในระหว่างการวัดสเปกตรัมจึงทำให้เห็นการเปลี่ยนแปลงได้ไม่ชัดเจน ซึ่งจำเป็นจะต้องใช้เทคนิค Time-Resolved XAS เพื่อวัด สเปกตรัมในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนเฟสและช่วง relaxation



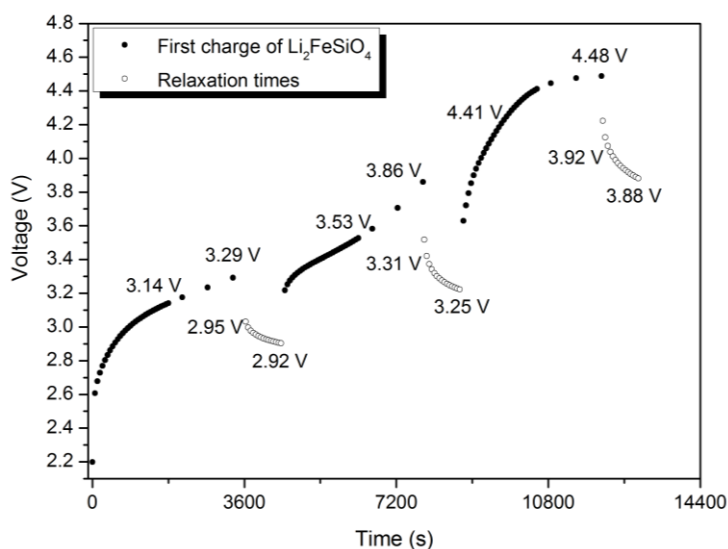
รูปที่ 4.22 รูปแบบการชาร์จของตัวอย่าง $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ที่ความหนาแน่นของกระแสในการชาร์จ 40 mA g^{-1} (อัตราเร็วในการชาร์จ 0.2C) ในช่วง 1.5-4.8 V และช่วงเวลา relaxation ในระหว่างการวัดอิน-ซิทู ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของเซลล์แบตเตอรี่

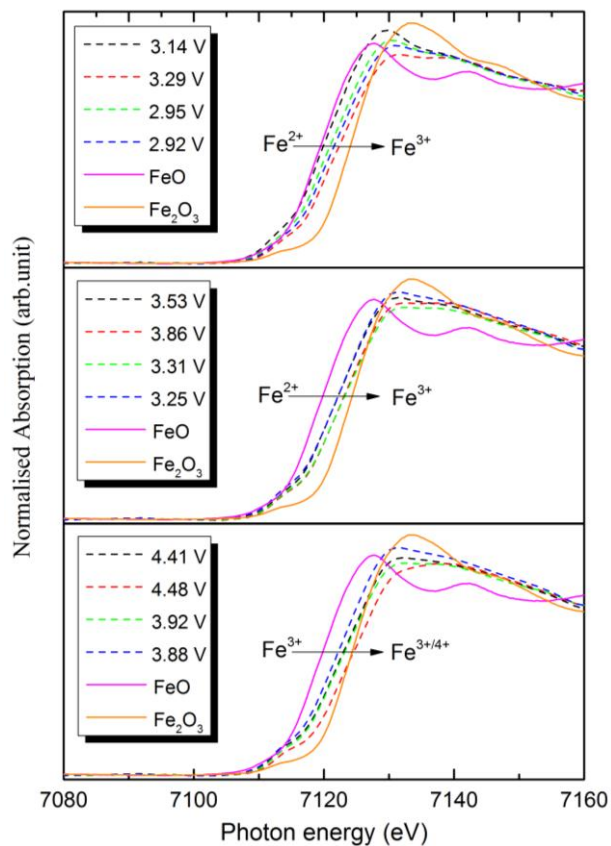


รูปที่ 4.23 รูปแบบการคายประจุของตัวอย่าง $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ที่ความหนาแน่นของกระแสในการคายประจุ 40 mA g^{-1} (อัตราเร็วในการคายประจุ 0.2C) ในช่วง $1.5\text{-}4.8 \text{ V}$ และช่วงเวลา relaxation ในระหว่างการวัดอิน-ซิทู ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของเซลล์แบตเตอรี่

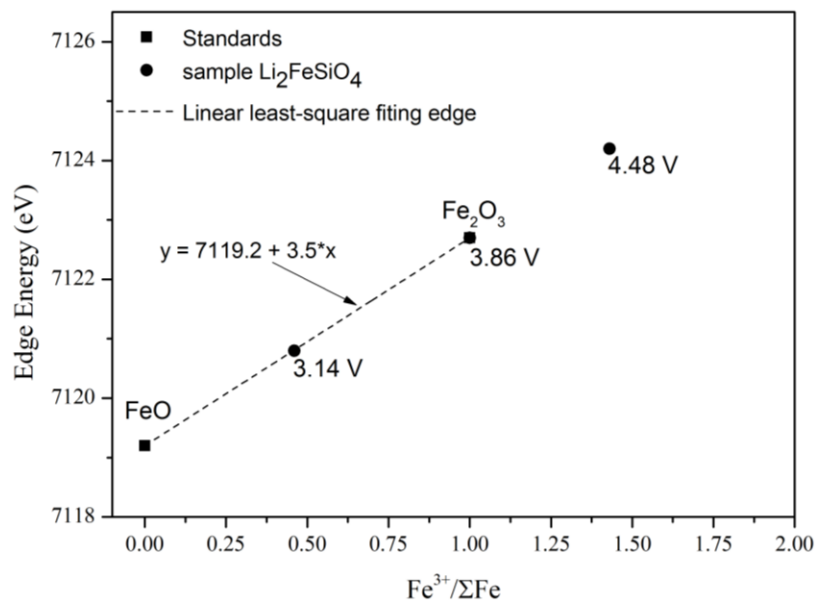
ต่อจากนั้นได้นำตัวอย่างที่สังเคราะห์ด้วยวิธี sol-gel method ที่ให้ความจุไฟฟ้าสูงขึ้น และพัฒนาอิน-ซิทู เซลล์สำหรับทำการทดลองวัด Time-Resolved XAS ด้วยการวัดสเปกตรัม XANES ที่ขอบการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของเหล็กในตัว $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ที่สังเคราะห์ได้ โดยการวัดสเปกตรัม XANES ด้วยการทดลองชาร์จในช่วงระหว่าง 3.14 V ถึง 4.48 V และคายประจุในช่วงระหว่าง 2.55 V ถึง 1.55 V สำหรับสเปกตรัม XANES ของการชาร์จรอบแรกที่ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าต่างๆ กันจะเปรียบเทียบกับเหล็กที่มีสถานะออกซิเดชันเป็น $\text{FeO} (\text{Fe}^{2+})$ และ $\text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{Fe}^{3+})$ ดังรูปที่ 4.24(a) และ (b) สำหรับในกระบวนการชาร์จสเปกตรัม XANES ของตัวอย่าง $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ที่ 3.14 V โดยส่วนมากออกซิเดชันของเหล็กจะเป็น $2+$ อย่างไรก็ตามที่ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้านี้ ตำแหน่ง edge ของเหล็กในตัว $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ จะอยู่ที่บริเวณ 7125 eV เป็นผลเนื่องมาจากวัฏภาคเจ็อบิน (Fe_3O_4) อยู่ในตัวอย่าง $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ ซึ่งผลยืนยันได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ดังนั้นตัวอย่าง $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ที่สถานะออกซิเดชันเริ่มต้นของเหล็กจะเป็นแบบ $\text{Fe}^{2+/3+}$ เพราะว่าการเติมสารคาร์บอนเข้าไปจะทำให้เกิดวัฏภาคเจ็อบิน (Fe_3O_4) ซึ่งทำให้ออกซิเดชันของเหล็กเปลี่ยนไปเป็นแบบผสมกันระหว่าง $2+$ และ $3+$ ในระหว่างกระบวนการสังเคราะห์ด้วยวิธี sol-gel ต่อจากนั้นเมื่อชาร์จตัวอย่าง $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ ไปที่ 3.29 V ซึ่งจะทำให้ความจุไฟฟ้าของแบตเตอรี่เป็น

40 mA g^{-1} (ความเร็วในการชาร์จ 0.2C) ที่ edge ของสเปกตรัม XANES จะเลื่อนไปที่พลังงานที่สูงขึ้น ซึ่งแสดงถึงการเพิ่มขึ้นของสถานะออกซิเดชันของเหล็ก อย่างไรก็ตาม edge ของสเปกตรัม XANES จะเลื่อนเพียงเล็กน้อยเท่านั้นในกรณีของการชาร์จจาก 3.53 ถึง 3.86 V ซึ่งเป็นผลมาจากไอออนของเหล็กไปอยู่ในตำแหน่งที่เฉพาะในสมมาตรของเททระฮีดรอลในตัวอย่าง Li_2FeSiO_4/C (Deb A และคณะ, 2005) เมื่อชาร์จตัวอย่าง Li_2FeSiO_4/C ที่ 4.48 V จะพบว่า edge ของสเปกตรัม XANES จะเลื่อนเพิ่มไปที่พลังงานที่สูงขึ้นและมีลักษณะพีกค่อนข้างกว้างซึ่งเป็นหลักฐานที่แสดงให้เห็นว่า ไอออนของเหล็กในตัวอย่าง Li_2FeSiO_4/C จะมีสถานะออกซิเดชันเพิ่มขึ้นและอาจรวมกันระหว่าง $3+$ (ร้อยละ 43) และ $4+$ (ร้อยละ 57) จากรูปที่ 4.25 และตารางที่ 4.9 สอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ Mossbauer ในงานวิจัยของ Dongping และคณะ, (2011) ในกรณีนี้อาจเป็นไปได้ทั้งสองแบบ แบบที่หนึ่งอาจเกิดจากการอยู่ร่วมกันของวัฏภาค 2 วัฏภาค คือ Li_2FeSiO_4 และ $LiFeSiO_4$ ซึ่งแสดงถึงออกซิเดชันของ O^{2-} ที่อยู่ในผลึกและอยู่ในรูปของ O^- หรือ O_2 ภายใต้พลังงานศักย์สูงซึ่งอาจเป็นตัวกำหนดเส้นทางการสมดุลของประจุไฟฟ้าที่เกิดขึ้นระหว่างกระบวนการชาร์จ เหตุผลที่กล่าวมานี้ สอดคล้องกับงานวิจัยของ Orikasa Y และคณะ (2013) และ Dongping L และคณะ (2013) จากการสังเกตจะพบว่าสามารถดัดแปลงไอออนออกจากโครงสร้างได้มากกว่า 1 ตัวต่อสูตรหนึ่งหน่วย เหมือนกับงานวิจัยอื่นก่อนหน้า (Dongping L และคณะ, 2012; Rangappa D และคณะ, 2012; Dongping L และคณะ, 2013; Xiaozhen W และคณะ, 2012 และ Yi Z และคณะ, 2012)





รูปที่ 4.24(a) รูปโครงสร้างของการชาร์จรอบแรกในตัวอย่าง Li₂FeSiO₄/C ที่ความหนาแน่นของกระแสเท่ากับ 40 mA g⁻¹(0.2C) ที่วัดระหว่างช่วง 1.5 ถึง 4.8 V และช่วงเวลาของ relaxation (b) ชุดสเปกตรัมที่ผ่านการ Normalized และ calibrated ที่ขอบการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของเหล็กในตัวอย่าง Li₂FeSiO₄/C ที่เกิดขึ้นระหว่างกระบวนการชาร์จ



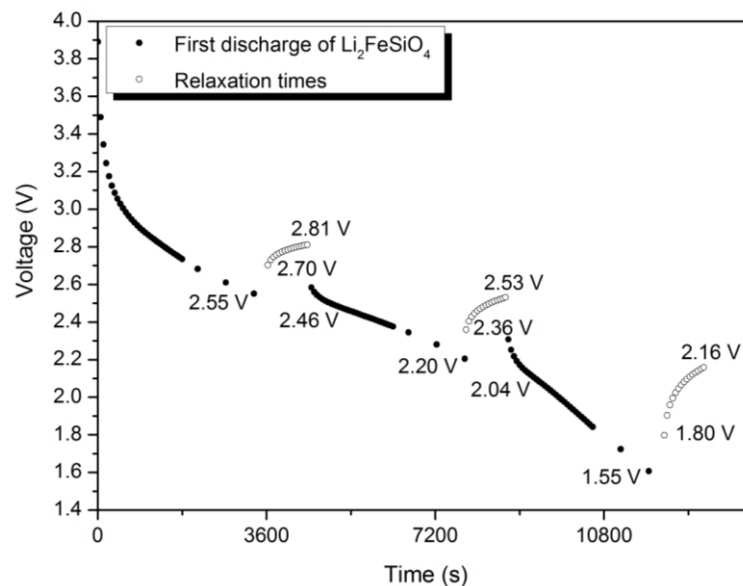
รูปที่ 4.25 สภาวะออกซิเดชันของเหล็กจากการหาอนุพันธ์ของ edge ในสเปกตรัม XANES โดยรู้ค่าสภาวะออกซิเดชันของเหล็กในสารมาตรฐาน (FeO และ Fe₂O₃)

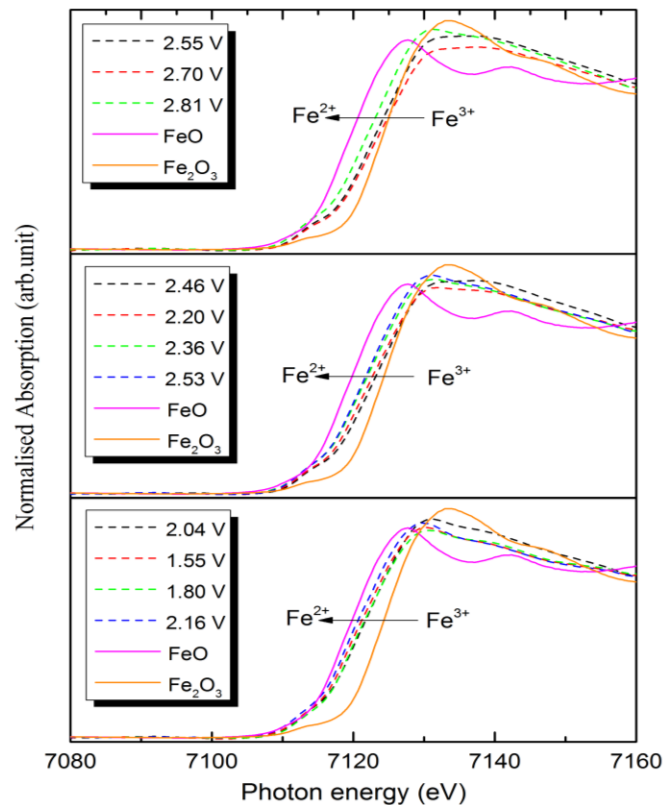
ตารางที่ 4.9 จุดศูนย์กลางของพลังงาน 1s → 3d ของลักษณะ pre-edge และสภาวะออกซิเดชันของเหล็กจากการหาอนุพันธ์ของ edge ในสเปกตรัม XANES สำหรับตัวอย่าง Li₂FeSiO₄/C ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี sol-gel method ที่ความต่างศักย์ไฟฟ้าต่างๆ กัน โดยวิธี least-squares fitting คำนวณ

sample	Centroid energy (eV)	Edge energy (eV)	ร้อยละของ Fe ²⁺	ร้อยละของ Fe ³⁺	ร้อยละของ Fe ⁴⁺
FeO	7112.9	7119.2	100	0	0
Fe ₂ O ₃	7113.1	7122.7	0	100	0
3.14 V	7113.0	7120.8	54	46	0
3.86 V	7113.1	7122.7	0	100	0
4.48 V	7113.4	7124.2	0	43	57

ส่วนในกรณีของกระบวนการดิสชาร์จสเปกตรัม XANES จะเลื่อนไปที่พลังงานที่ต่ำกว่าเมื่อจำนวนลิเทียมไอออนเปลี่ยนแปลงทำให้ผลึกโครงสร้างเกิดการเปลี่ยนแปลง ดังรูปที่ 4.26(a) และ (b) เริ่มต้นเมื่อชาร์จตัวอย่าง Li₂FeSiO₄/C ไปที่ 2.55 V ซึ่งจะทำให้ความจุไฟฟ้าของ

แบตเตอรี่เป็น 40 mA g^{-1} (ความเร็วในการชาร์จ 0.2C) พิกของสเปก XANES ของเหล็กจะเลื่อนไปที่พลังงานที่ต่ำกว่า ซึ่งแสดงถึงการลดลงของออกซิเดชันของเหล็กเมื่อเทียบกับการนำลิเทียมจำนวน มากกลับเข้าไปในโครงสร้าง (Li^+ insertion) จากนั้นเมื่อคายประจุตัวอย่าง $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ จาก 2.46 ถึง 2.20 V พบว่าพิกของสเปกตรัม XANES จะเลื่อนเพียงเล็กน้อย แต่หลังจากนั้นเมื่อคายประจุต่อไป จาก 2.24 ถึง 1.55 V จากการสังเกตพบว่าพิกของสเปกตรัม XANES จะเลื่อนไปที่พลังงานที่ต่ำกว่า ซึ่งแสดงถึงการเปลี่ยนแปลงสถานะออกซิเดชันของเหล็กที่เปลี่ยนไปเป็น $2+$ เมื่อเทียบกับสาร มาตรฐาน FeO จากการศึกษการเปลี่ยนแปลงสถานะออกซิเดชันของเหล็กที่อยู่ใน โครงสร้างของ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ทั้งในระหว่างกระบวนการชาร์จและคายประจุ จึงสามารถสรุปได้ว่าสารประกอบ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ มีโครงสร้างที่สามารถผันกลับได้





รูปที่ 4.26 (a) รูปโครงสร้างของการดิซชาร์จรอบแรกในตัวอย่าง $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ที่ความหนาแน่นของกระแสเท่ากับ 40 mA g^{-1} (0.2C) ที่วัตรระหว่างช่วง 1.5 ถึง 4.8 V และช่วงเวลาของ relaxation (b) ชุดสเปกตรัมที่ผ่านการ Normalized และ calibrated ที่ขอบการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของเหล็กในตัวอย่าง $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ที่เกิดขึ้นระหว่างกระบวนการดิซชาร์จ

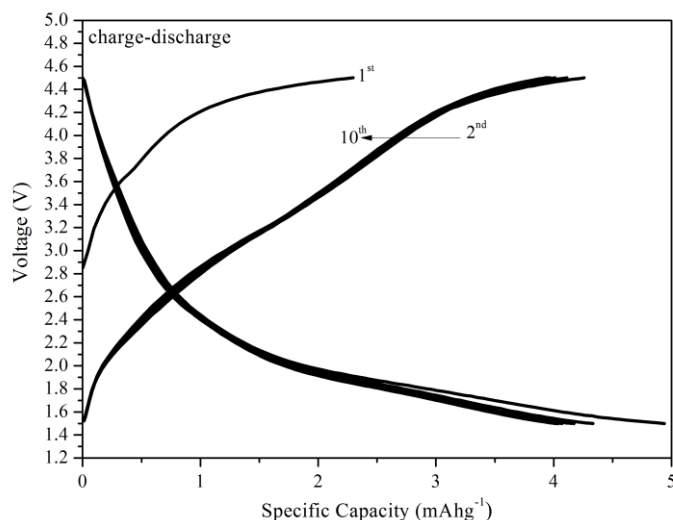
นอกจากนั้นสเปกตรัม XANES ของช่วงเวลา relaxation ในตัวอย่าง $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ ยังวัดเก็บข้อมูลในกระบวนการชาร์จและดิซชาร์จ (ดังรูปที่ 4.24 และ 4.26) เริ่มต้นชาร์จตัวอย่าง $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ จาก 3.14 ถึง 3.29 V แล้วปล่อยให้เกิดสภาวะที่เรียกว่า relaxation คือการหยุดจ่ายกระแสไฟฟ้าให้กับแบตเตอรี่ เป็นการศึกษาคความเสถียรของโครงสร้างเมื่อไม่มีกระแสไฟฟ้ามากระตุ้น แล้ววัดสเปกตรัม XANES ในตัวอย่าง $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ ที่ระยะเวลา 10 และ 15 นาที ซึ่งตรงความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ 2.95 และ 2.92 V จะพบว่า edge ของสเปกตรัม XANES เลื่อนไปที่พลังงานที่ต่ำกว่า ซึ่งแสดงถึงการพยายามปรับสภาพของเหล็กที่อยู่ในโครงสร้าง $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ ให้มีความเสถียรที่อยู่ในรูปของ Fe^{2+} ในทำนองเดียวกันสเปกตรัม XANES ของเหล็กในช่วง relaxation ที่ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ 3.31 และ 3.25 V (โดยการชาร์จจาก 3.53 ถึง 3.86 V) และที่ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ 3.92 และ 3.88 V (โดยการชาร์จจาก 4.41 ถึง 4.48 V) จะพบในลักษณะเดียวกันคือการเลื่อนไปที่พลังงาน

ที่ต่ำกว่า เพราะฉะนั้นการกลับเข้าไปในโครงสร้างของลิเทียม (Li^+ insertion) อาจจะสามารถเกิดขึ้นได้ในช่วงเวลา relaxation ส่วนในกรณีของการดิสชาร์จ ช่วงเวลา relaxation เริ่มต้นเกิดขึ้นที่ 2.70 และ 2.81 V เมื่อดิสชาร์จตัวอย่าง $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ ไปที่ 2.55 V โดยสเปกตรัม XANES ของเหล็กในตัวอย่าง $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ ที่ 2.81 V จากการสังเกตพบว่าการเลื่อนของพีคไปที่พลังงานที่ต่ำกว่า ซึ่งเป็นการนำลิเทียมจำนวนมากกลับเข้าไปในโครงสร้าง และสเปกตรัม XANES ของเหล็กจะเลื่อนพีคไปที่พลังงานที่ต่ำกว่าเพียงเล็กน้อยซึ่งเหมือนกันในช่วงเวลา relaxation ที่สอง (2.36 และ 2.53) และช่วงเวลา relaxation ที่สาม (1.80 และ 2.16) ทั้งหมดเป็นการแสดงถึงการลดลงของสถานะออกซิเดชันของเหล็กไอออนในตัวอย่าง $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ จากผลการศึกษาโดยรวมพบว่าแบตเตอรี่สามารถศึกษาด้วยเทคนิค อิน-ซิตูด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์และเซลล์ที่ออกแบบสามารถใช้งานได้เป็นอย่างดี รวมทั้งสามารถใช้ในการศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทั้งในระหว่างกระบวนการชาร์จและดิสชาร์จ และช่วงเวลา relaxation ภายใต้อุปกรณ์ที่กำหนดได้อย่างชัดเจน

4.6 การวิเคราะห์สมบัติทางเคมีไฟฟ้าของสารประกอบลิเทียมเหล็กซิลิเกต

4.6.1 การวิเคราะห์สมบัติทางเคมีไฟฟ้าของสารประกอบลิเทียมเหล็กซิลิเกตที่สังเคราะห์ด้วยวิธี solid-state reactions

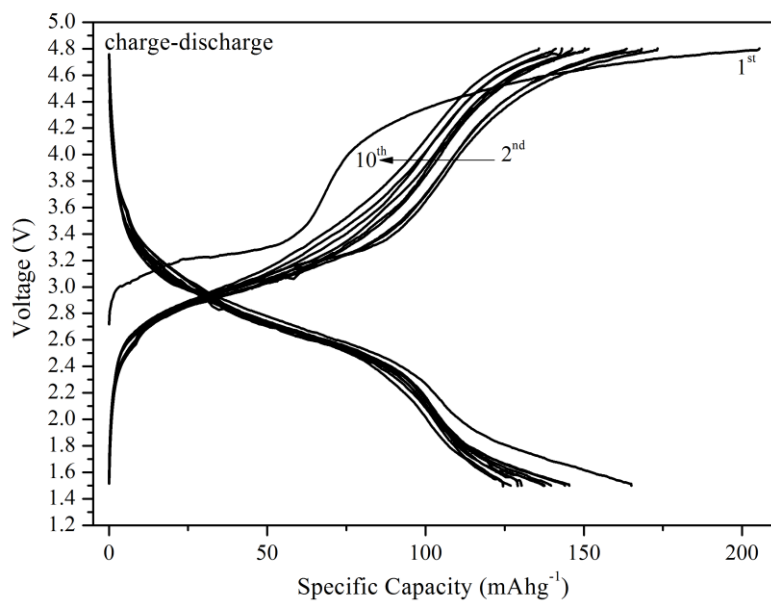
การวิเคราะห์ลักษณะการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างด้วยเทคนิคต่างๆ ทำให้สามารถเข้าใจกระบวนการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างเมื่อมีการชาร์จหรือดิสชาร์จ แต่การวิเคราะห์สมบัติทางเคมีไฟฟ้าของสารประกอบลิเทียมเหล็กซิลิเกตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีต่างๆ จะทำให้เข้าใจถึงกลไกการเก็บประจุไฟฟ้าของแบตเตอรี่ได้ โดยจะเริ่มศึกษาการเก็บประจุไฟฟ้าของสารประกอบลิเทียมเหล็ก ซิลิเกตที่สังเคราะห์ด้วยวิธี solid-state reactions ดังรูปที่ 4.27 พบว่าการชาร์จในรอบแรกจะมีลักษณะที่แตกต่างไปจากรอบอื่นๆ เพราะเกิดจากการจัดเรียงโครงสร้างในระหว่างกระบวนการชาร์จในรอบแรก (Zheng Z และคณะ, 2012) แต่เมื่อชาร์จในรอบที่สองเป็นต้นไป โครงสร้างจะเริ่มเสถียรในระหว่างกระบวนการชาร์จส่วนในกระบวนการดิสชาร์จจะพบว่าตั้งแต่การดิสชาร์จในรอบแรกเป็นต้นไป โครงสร้างจะผ่านการจัดเรียงตัวให้เสถียรแล้ว จึงทำให้รูปแบบลักษณะของการดิสชาร์จมีลักษณะที่คล้ายกันไม่เปลี่ยนแปลง แต่ในการทดลองนี้พบว่าการสังเคราะห์ตัวอย่างด้วยวิธี solid-state reactions จะให้ค่าความจุไฟฟ้าน้อย ประมาณ 5 mAh.g^{-1} เนื่องจากโดยธรรมชาติแล้วสารประกอบลิเทียมเหล็กซิลิเกตมีสมบัติการนำไฟฟ้าต่ำ ประมาณ $6 \times 10^{-14} \text{ Scm}^{-1}$ (Dominko R, 2008) จึงทำให้ค่าความจุไฟฟ้าของกระบวนการชาร์จและดิสชาร์จต่ำ



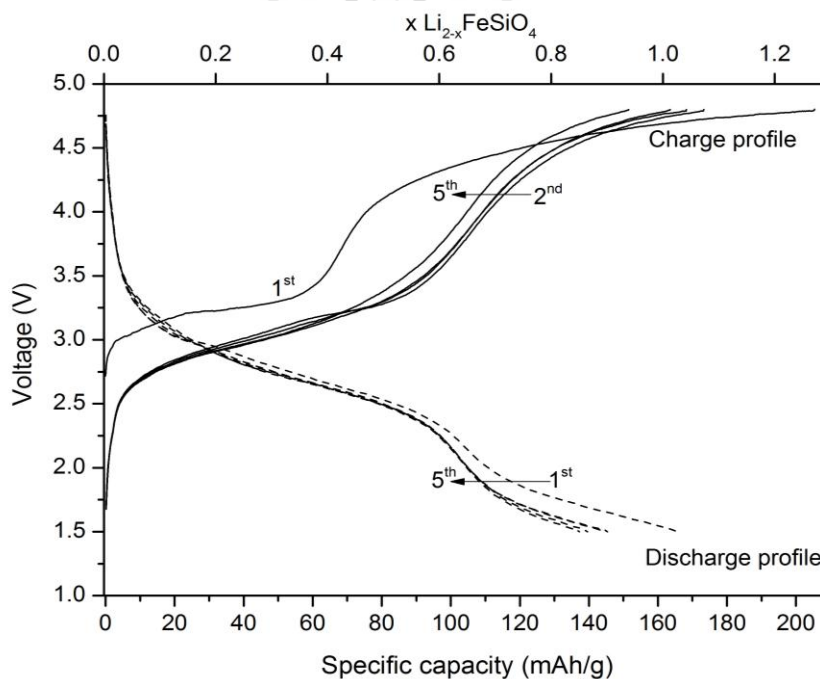
รูปที่ 4.27 รูปแบบของการชาร์จและดิสชาร์จของเซลล์แบตเตอรี่แบบข้อต่อตรง (Swagelok battery) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี solid-state reactions ด้วยอัตราเร็วในการชาร์จและดิสชาร์จ 0.1C ระหว่าง 1.5-4.8 V (เมื่อ Li^+/Li)

4.6.2 การวิเคราะห์สมบัติทางเคมีไฟฟ้าของสารประกอบลิเทียมเหล็กซัลไฟด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี sol-gel method

ศึกษาพฤติกรรมการเก็บประจุไฟฟ้าของสารประกอบลิเทียมเหล็กซัลไฟด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี sol-gel method ดังรูปที่ 4.28 พบว่าการชาร์จในรอบแรกจะมีลักษณะที่แตกต่างไปจากรอบอื่นๆ เพราะเกิดจากการจัดเรียงโครงสร้างในระหว่างกระบวนการชาร์จในรอบแรก (Zheng Z และคณะ, 2012) แต่เมื่อชาร์จในรอบที่สองเป็นต้นไปโครงสร้างจะเริ่มเสถียรในระหว่างกระบวนการชาร์จ ส่วนในกระบวนการดิสชาร์จจะพบว่าตั้งแต่การดิสชาร์จในรอบแรกเป็นต้นไปโครงสร้างจะผ่านการจัดเรียงตัวให้เสถียรแล้ว จึงทำให้รูปแบบลักษณะของการดิสชาร์จมีลักษณะที่คล้ายกันไม่เปลี่ยนแปลง นอกจากนี้ในการทดลองยังพบว่า การสังเคราะห์ตัวอย่างด้วยวิธี sol-gel method จะทำให้ค่าความจุไฟฟ้าเพิ่มมากขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับตัวอย่างที่สังเคราะห์ด้วยวิธี solid-state reactions เนื่องจากการสังเคราะห์ด้วยวิธี sol-gel method ได้ปรับปรุงการนำไฟฟ้าของสารประกอบลิเทียมเหล็กซัลไฟด์ด้วยการเติมสารคาร์บอนพอลิเมอร์เข้าไปเพื่อช่วยเพิ่มการนำไฟฟ้าได้ (Xiaozhen และคณะ, 2012) ซึ่งการปรับปรุงสมบัติการนำไฟฟ้านี้จะสามารถนำตัวอย่างที่ได้ไปทดลองศึกษากระบวนการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างในระหว่างกระบวนการชาร์จและดิสชาร์จได้



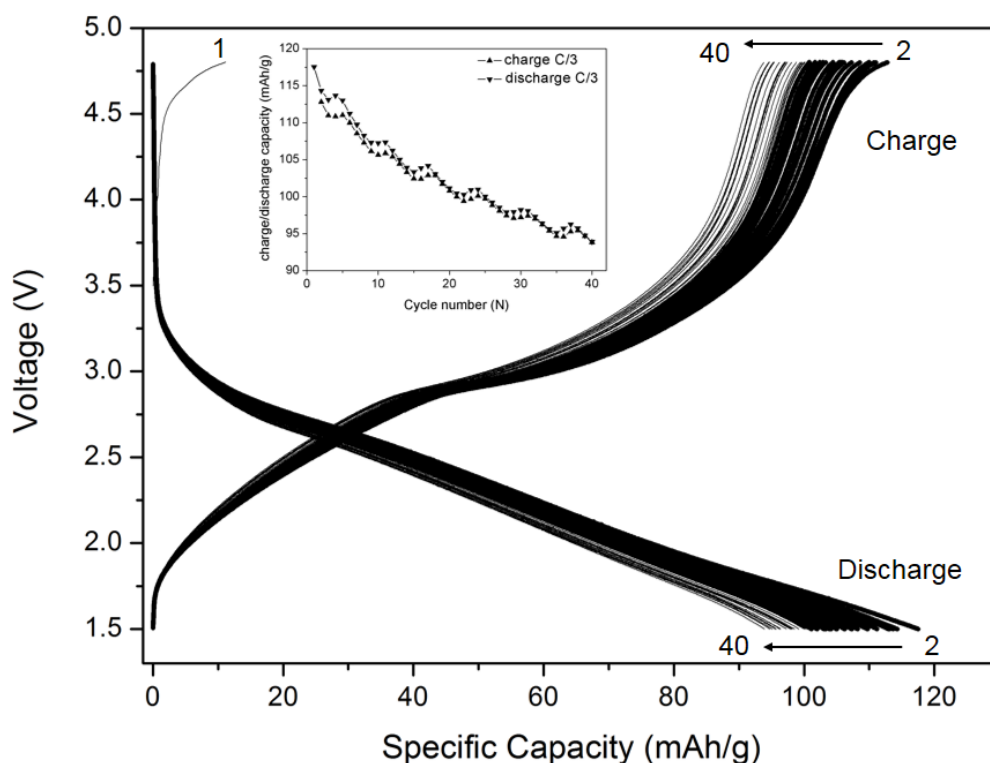
รูปที่ 4.28 รูปแบบของการชาร์จและดิสชาร์จของเซลล์แบตเตอรี่แบบข้อต่อตรง (Swagelok battery) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี sol-gel method ด้วยอัตราเร็วในการชาร์จและดิสชาร์จ 0.2C ระหว่าง 1.5-4.8 V (เมื่อ Li^+/Li)



รูปที่ 4.29 รูปแบบการชาร์จและดิสชาร์จของเซลล์แบตเตอรี่ใน $\text{Li}_{2-x}\text{FeSiO}_4/\text{C}$ โดยใช้อัตราเร็วในการชาร์จและดิสชาร์จ 0.2C ระหว่าง 1.5-4.8 V (เมื่อ Li^+/Li)

เนื่องจากมีหลากหลายวิธีที่สามารถปรับปรุงสมบัติการนำไฟฟ้าของ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ เช่น การลดขนาดของอนุภาคจะทำให้ระยะระหว่างวัสดุที่ใช้ทำขั้วบวกของแบตเตอรี่และลิเทียมไอออนที่ขั้วลบสั้นลง ซึ่งในระดับนี้จะสามารถเพิ่มการแพร่ของลิเทียมไอออนได้ หรืออีกวิธีคือการเติมสารคาร์บอนในวัสดุที่ใช้ทำขั้วบวกของแบตเตอรี่ซึ่งจะช่วยปรับปรุงการนำไฟฟ้า ซึ่งคาร์บอนจะทำหน้าที่ไปยับยั้งการโตของอนุภาคได้ ในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้การปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าของ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ ด้วยการเติมสารคาร์บอน โดยใช้การสังเคราะห์ด้วยวิธี sol-gel method และเติมสารคาร์บอนพอลิเมอร์ (P123) ซึ่งจะเป็นแหล่งให้สารคาร์บอนไปเคลือบที่ผิวของอนุภาค ผลการปรับปรุงสมบัติทางเคมีไฟฟ้า ดังรูปที่ 4.29 เป็นรูปแบบการชาร์จและดิสชาร์จ 5 รอบ เพื่อทดสอบประสิทธิภาพของวัสดุที่ใช้ทำขั้วบวกของแบตเตอรี่ซึ่งเตรียมที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส โดยพบว่าค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะ (specific capacity) ของการชาร์จและดิสชาร์จ เท่ากับ 205 และ 165 mAh.g^{-1} ตามลำดับซึ่งชาร์จและดิสชาร์จด้วยความเร็วในการปฏิบัติการ 0.2C ในระหว่างช่วง 1.5-4.8 V ที่อุณหภูมิห้องนอกจากนั้นการทดสอบประสิทธิภาพต่อรอบ (cycling performance) ของการชาร์จและดิสชาร์จ ในรอบที่ 5 ด้วยความเร็วในการปฏิบัติการ 0.2C พบว่าค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะของการชาร์จและดิสชาร์จ เท่ากับ 151 และ 137 mAh.g^{-1} ตามลำดับ เมื่อสังเกตรูปแบบการชาร์จในรอบแรกจะพบว่ามีความจุไฟฟ้าสูงที่ 205 mAh.g^{-1} หากคำนวณเทียบกับการดิงลิเทียมออกจากโครงสร้างจะพบว่าสามารถดิงลิเทียมออกจากโครงสร้าง $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ได้เท่ากับ 1.23 Li^+ ต่อสูตรหนึ่งหน่วยโครงสร้าง ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยที่ผ่านมา (Dongping L, 2011; Rangappa D, 2012; Dongping L, 2013; Xiaozhen W, 2012 และ Yi Z, 2012) อย่างไรก็ตามรูปแบบการชาร์จนี้จะแตกต่างกับการดิสชาร์จหรือชาร์จในรอบถัดมา เพราะว่าการจัดเรียงตัวของอะตอมของ Fe และ Li ในโครงสร้างระหว่างการชาร์จของอิเล็กโทรด นอกจากนั้นรูปแบบของการชาร์จยังแสดงกระบวนการกระตุ้นสมบัติทางเคมีไฟฟ้าซึ่งพบว่ามี plateaus ที่ 3.26 และ 4.43 V จากการสังเกต

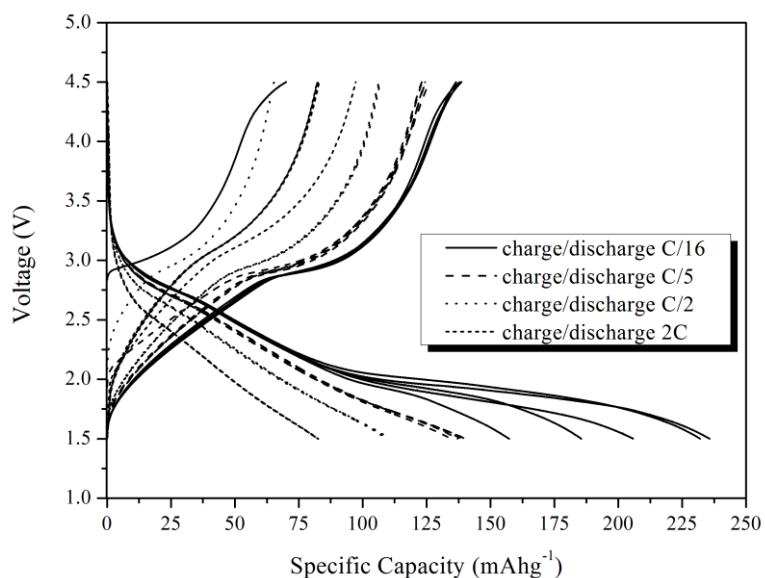
4.6.3 การวิเคราะห์สมบัติทางเคมีไฟฟ้าของสารประกอบลิเทียมเหล็กซิลิเกตที่สังเคราะห์ด้วยวิธี hydrothermalsynthesis



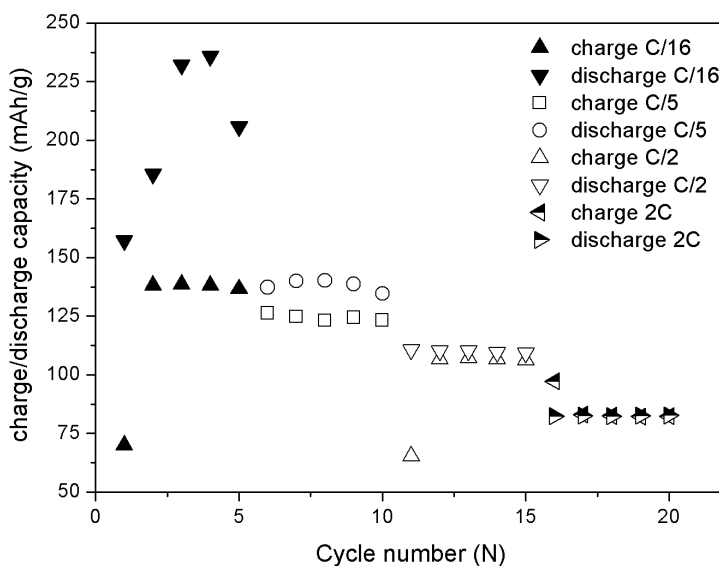
รูปที่ 4.30 รูปแบบการชาร์จและดิสชาร์จของเซลล์แบตเตอรี่ใน $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ โดยใช้อัตราเร็วในการชาร์จและดิสชาร์จ 0.3C ระหว่าง 1.5-4.8 V (รูปที่แทรกแสดงถึงความจุไฟฟ้าต่อรอบ)

การสังเคราะห์สารตัวอย่าง $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ด้วยวิธี hydrothermal synthesis เป็นอีกวิธีหนึ่งที่ช่วยลดขนาดของอนุภาคได้ด้วยการเติมกลูโคส ซึ่งจะเป็นแหล่งให้สารคาร์บอนเมื่อเวลาเผา โดยคาร์บอนที่เคลือบที่ผิวของอนุภาคช่วยทำให้ประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าเพิ่มสูงขึ้น ดังรูปที่ 4.30 ประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของตัวอย่าง $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี hydrothermal synthesis ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส โดยการชาร์จและดิสชาร์จด้วยอัตราเร็วเท่ากับ 0.3C ระหว่าง 1.5-4.8 V ที่อุณหภูมิห้อง พบว่าค่าความจุไฟฟ้าในระหว่างกระบวนการชาร์จในรอบแรกเท่ากับ 11.20 mAhg^{-1} เนื่องจากว่ารอบของการชาร์จเริ่มต้นจะเกิดการจัดเรียงในโครงสร้างจึงทำให้มีความจุไฟฟ้าน้อย แต่เมื่อดิสชาร์จในรอบแรกจะพบว่าความจุไฟฟ้าจะเพิ่มขึ้นเป็น 117.52 mAhg^{-1} และเมื่อชาร์จในรอบที่สองความจุไฟฟ้าลดลงเล็กน้อยเหลือ 112.79 mAhg^{-1} ยิ่งไปกว่านั้นยังทดสอบประสิทธิภาพต่อรอบของ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ พบว่าเมื่อผ่านกระบวนการชาร์จและดิสชาร์จ จำนวน 40 รอบ ความจุไฟฟ้าจะยังคงเหลือเท่ากับ 93.83 และ 93.93 mAhg^{-1} ตามลำดับ (ดังรูปที่แทรกของรูปที่ 4.30) โดยความจุไฟฟ้าจะลดลงอย่างต่อเนื่องแล้วค่อยๆ ลดลงจนกระทั่งความแตกต่างของความจุไฟฟ้าระหว่างการ

ชาร์จและดิสชาร์จมีค่าต่างกันไม่มากในรอบที่ 40 ผลการทดลองที่ได้นำมาซึ่งการอธิบายถึงความเสถียรของ โครงสร้างของสารประกอบลิเทียมเหล็กซิลิเกตในระหว่างกระบวนการชาร์จและดิสชาร์จ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Dominko R และคณะ (2009)



รูปที่ 4.31 การทดสอบการชาร์จและดิสชาร์จที่อัตราเร็วต่างๆ ของ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$

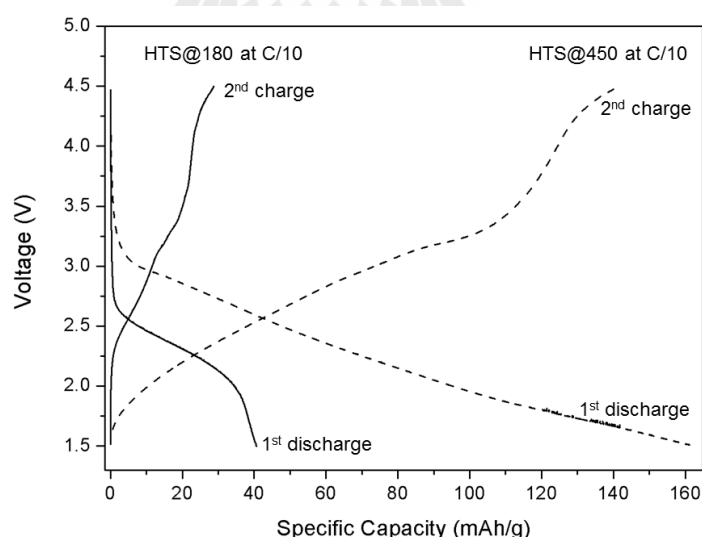


รูปที่ 4.32 รูปแบบความจุไฟฟ้าของการชาร์จและดิสชาร์จใน $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$

นอกจากนี้การชาร์จและดิสชาร์จที่อัตราเร็วต่างๆของ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ เพื่อทดสอบความสามารถในการเก็บความจุไฟฟ้าที่อัตราเร็วในการชาร์จและดิสชาร์จ 0.06C (C/16) 0.2C (C/5) 0.5C (C/2) และ 2C ของ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ระหว่าง 1.5-4.5 V ดังรูปที่ 4.31 และ 4.32 ซึ่งสามารถสรุปได้ดังตารางที่ 4.10 พบว่าอัตราเร็วในการชาร์จและดิสชาร์จมีผลต่อความเสถียรของความจุไฟฟ้า ซึ่งจะพบว่าเมื่อชาร์จและดิสชาร์จในอัตราเร็วที่สูงขึ้นจะทำให้ความจุไฟฟาระหว่างการชาร์จและดิสชาร์จมีแนวโน้มที่แตกต่างกันไม่มาก โดยในงานวิจัยนี้ได้เลือกรอบการชาร์จและดิสชาร์จที่ 5 เปรียบเทียบกัน เพราะว่าการจัดเรียงของโครงสร้างและการซึมผ่านของอิเล็กโทรไลต์ในแบตเตอรี่ได้ผ่านการทำงานเรียบร้อยแล้วในรอบก่อนหน้า จึงสามารถเปรียบเทียบผลการทดลองกันได้

ตารางที่ 4.10 ความจุไฟฟ้าที่อัตราเร็วในการชาร์จและดิสชาร์จต่างๆ กัน

อัตราเร็วในการชาร์จและ ดิสชาร์จ	ความจุไฟฟ้าของการชาร์จ รอบที่ 5 (mAhg^{-1})	ความจุไฟฟ้าของการดิสชาร์จ รอบที่ 5 (mAhg^{-1})
0.06C	136.62	205.79
0.2C	123.24	134.65
0.5C	106.29	109.39
2C	82.33	82.71



รูปที่ 4.33 การเปรียบเทียบระหว่างอุณหภูมิในการสังเคราะห์กับความจุไฟฟ้าของ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ โดยสังเคราะห์ด้วยวิธี hydrothermal synthesis ที่อุณหภูมิ 180 และ 450 องศาเซลเซียส และใช้อัตราเร็วในการชาร์จและดิสชาร์จ 0.1C ระหว่าง 1.5-4.5 V

ในงานวิจัยนี้ยังได้ทดลองศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีต่อความจุไฟฟ้าของแบตเตอรี่ โดยการเลือกวิธีการสังเคราะห์แบบ hydrothermal synthesis ดังรูปที่ 4.33 ซึ่งพบว่าอุณหภูมิในการสังเคราะห์มีผลโดยตรงกับสมบัติการนำไฟฟ้าของสารตัวอย่าง เนื่องจากปริมาณสารคาร์บอนที่เคลือบผิวของอนุภาคจะขึ้นกับอุณหภูมิในการสังเคราะห์ จากรูปจะเห็นว่าความจุไฟฟ้าของการดิสชาร์จในรอบแรกที่อุณหภูมิ 180 และ 450 องศาเซลเซียส เท่ากับ 40.65 และ 162.68 mAh.g⁻¹ ตามลำดับซึ่งค่าความจุไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้นเป็น 4 เท่า เมื่อเผาสังเคราะห์ที่อุณหภูมิสูงขึ้น เพราะการเผาที่อุณหภูมิสูงจะช่วยให้เกิดผลึกของอนุภาคของตัวอย่างได้ดีและยังสามารถปรับปรุงสมบัติการนำไฟฟ้าได้ดียิ่งขึ้นจากสารคาร์บอนที่เคลือบผิวอนุภาค จากผลการทดลองจึงสามารถนำไปสู่บทสรุปที่ว่า การสังเคราะห์สารประกอบ Li₂FeSiO₄/C ด้วยวิธี hydrothermal synthesis ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส จะทำให้ได้สมบัติทางเคมีไฟฟ้าที่ดี และได้โครงสร้างที่มีความเสถียรเมื่อนำไปใช้งาน

4.7 การวิเคราะห์กระบวนการเกิดเฟสของลิเทียมเหล็กซิลิเกต ในช่วงอุณหภูมิ 180 – 900 องศาเซลเซียสจากกระบวนการสังเคราะห์

จากการสังเคราะห์สารประกอบ Li₂FeSiO₄/C ที่อุณหภูมิต่างๆ จะทำให้ได้สารที่มีเฟสต่างกัน ในงานวิจัยนี้ได้ทดลองสังเคราะห์สารประกอบ Li₂FeSiO₄/C ด้วยกัน 3 วิธี โดยการสังเคราะห์ในแต่ละวิธีจะใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ไม่เท่ากัน เพราะฉะนั้นการวิเคราะห์กระบวนการเกิดเฟสของ Li₂FeSiO₄/C ในช่วงอุณหภูมิ 180-900 องศาเซลเซียส จึงเกิดจากการสังเคราะห์จากวิธีต่างๆ และนำไปศึกษาโครงสร้างอย่างละเอียดเชิงปริมาณด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ดังตารางที่ 4.11 พบว่าในช่วงการสังเคราะห์ด้วยวิธี hydrothermal ที่อุณหภูมิ 180 และ 450 องศาเซลเซียส โครงสร้างจะเป็นแบบออร์โทโรมบิก (Pmm2) โดยขนาดของแลตทิซพารามิเตอร์มีแนวโน้มลดลง จึงทำให้ปริมาตรของโครงสร้างลดลงด้วย แต่ความหนาแน่นจะเพิ่มขึ้น ต่อจากนั้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิเป็น 650 และ 700 องศาเซลเซียส โดยวิธีการสังเคราะห์แบบ sol-gel โครงสร้างจะเป็นแบบมอนอกลิติก (P2₁) โดยแกน a และ c จะเพิ่มขึ้น ส่วนแกน b จะลดลง ปริมาตรจึงเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 180 และ 450 องศาเซลเซียส และสุดท้ายเมื่อเพิ่มอุณหภูมิเป็น 900 องศาเซลเซียส โดยวิธีการสังเคราะห์แบบ solid-state reactions โครงสร้างจะเป็นแบบออร์โทโรมบิก (Pnma) แกน a และ b จะเพิ่มขึ้น ส่วนแกน c จะลดลง ปริมาตรลดลงเล็กน้อย เมื่อเทียบกับการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 650 และ 700 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ยังพบว่าความหนาแน่น โดยเฉลี่ยของ Li₂FeSiO₄/C ประมาณ 3.22 g/cm³ และปริมาตรต่อสูตรหนึ่งหน่วยโดยเฉลี่ยประมาณ 83.38 Å³/fu จากการทดลองจึงสรุปได้ว่าสาร Li₂FeSiO₄/C มีรูปอสัณฐาน (polymorph) ทั้งหมด 3 แบบ คือ Pmm2, P2₁ และ Pnma

ตารางที่ 4.11เปรียบเทียบแลตทิซพารามิเตอร์ของโครงสร้างจากการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่างๆ กัน

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	180	450	650	700	900
a (อังสตรอม)	6.2643	6.2617	8.2500	8.2354	10.6671
b (อังสตรอม)	5.3384	5.3342	5.0029	5.0143	6.2689
c (อังสตรอม)	4.9580	4.9517	8.2131	8.2230	5.0042
มวลรวมของ 1 unit cell	323.6242	323.6242	647.2484	647.2484	647.2484
V (10^6 pm^3)	165.8028	165.3891	335.2255	335.3878	334.6382
ความหนาแน่น(g/cm^3)	3.24	3.25	3.20	3.20	3.21
ปริมาตรต่อสูตรหนึ่งหน่วย (อังสตรอม ³ /fu)	82.90	82.69	83.81	83.85	83.66

4.8 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณลิเทียมไอออนที่ถูกดึงออกไปจากโครงสร้าง

กับค่าความหนาแน่น

การทดลองวิเคราะห์หาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณลิเทียมไอออนที่ถูกดึงออกจากโครงสร้างกับความหนาแน่น โดยอาศัยการทดลองการดึงลิเทียมไอออนออกจากโครงสร้างด้วยวิธีทางเคมี จากนั้นนำอัตราส่วนทางเคมีของสารประกอบ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ ที่ถูกดึงลิเทียมไอออนออกไปแล้วบางส่วนได้แก่ $\text{Li}_{2.16}\text{FeSiO}_4$, $\text{Li}_{1.62}\text{FeSiO}_4$, $\text{Li}_{1.53}\text{FeSiO}_4$ ไปวิเคราะห์โครงสร้างอย่างละเอียดเชิงปริมาณด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ แล้วนำไปคำนวณความหนาแน่นของตัวอย่างที่ปริมาณลิเทียมไอออนต่างๆ กัน ดังตารางที่ 4.12 ซึ่งจะพบว่าความหนาแน่นจะลดลงเมื่อปริมาณลิเทียมไอออนลดลง เนื่องจากตอนเริ่มต้นที่ปริมาณลิเทียมเท่ากับ 2.16 และ 1.62 โครงสร้างจะเป็นแบบออร์โทโรมบิก (*Pnma*) แต่เมื่อลิเทียมไอออนลดลงเหลือ 1.53 โครงสร้างจะเปลี่ยนเป็นแบบมอนอคลินิก (*P2₁*) ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Dong H S และคณะ (2011) นอกจากนี้ยังพบว่าปริมาตรต่อสูตรหนึ่งหน่วย (อังสตรอม³/fu) จะมีค่าลดลงในช่วงแรกระหว่างปริมาณลิเทียมไอออนเท่ากับ 2.16 และ 1.62 แต่หลังจากนี้จะเพิ่มขึ้นระหว่าง 1.62 และ 1.53 เหตุผลเนื่องจากโครงสร้างเกิดการขยายตัวเมื่อลิเทียมไอออนถูกดึงออกไปจากโครงสร้าง จึงทำให้ปริมาตรเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับตอนเริ่มต้น การทดลองนี้จะเป็นประโยชน์ต่อการศึกษาในอนาคต ถ้าหากสามารถทำการทดลองดึงลิเทียมไอออนกลับเข้าไปในโครงสร้างแล้วศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณลิเทียมไอออนกับความหนาแน่น ซึ่งจะทำให้เกิดความเข้าใจในโครงสร้างของสารประกอบลิเทียมเหล็กซิลิเกตในระหว่างกระบวนการชาร์จและดิสชาร์จได้มากขึ้น

ตารางที่ 4.12เปรียบเทียบเลขพารามิเตอร์ของ โครงสร้างที่ปริมาณลิเทียมในโครงสร้างต่างๆ กัน

ปริมาณลิเทียมในโครงสร้าง	2.16	1.62	1.53
a (อังสตรอม)	10.6671	10.6530	8.2305
b (อังสตรอม)	6.2689	6.2728	5.0009
c (อังสตรอม)	5.0042	4.9949	8.2448
มวลรวมของ 1 unit cell	651.6826	636.6900	634.1913
V (10^6 pm^3)	334.6382	333.7845	334.8417
ความหนาแน่น(g/cm^3)	3.23	3.17	3.15
ปริมาตรต่อสูตรหนึ่งหน่วย (อังสตรอม ³ /fu)	83.66	83.45	83.71



บทที่ 5

บทสรุป

5.1 สรุปผลงานวิจัย

จากผลของการศึกษาอิน-ซิทูด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของวัสดุทำขั้วไฟฟ้าในลิเทียมไอออนแบตเตอรี่ โดยการปรับปรุงสมบัติด้านการนำไฟฟ้าด้วยการเคลือบผิวอนุภาคด้วยคาร์บอน จากวิธีการสังเคราะห์แบบ 1) solid-state reaction 2) sol-gel method และ 3) hydrothermal synthesis โดยการเปรียบเทียบผลของการสังเคราะห์ที่มีต่อสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ และศึกษาพฤติกรรมเปลี่ยนเฟสในขณะกระบวนการชาร์จและดิสชาร์จ โดยใช้เทคนิคอิน-ซิทูด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ซึ่งจะทำให้สามารถเข้าใจถึงกลไกการเปลี่ยนโครงสร้างในระหว่างการชาร์จและดิสชาร์จได้ นอกจากนี้ยังได้ศึกษาความเป็นไปได้ในการเกิดเฟสของ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ ที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีต่างๆ พร้อมทั้งศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกับปริมาณลิเทียมที่อยู่ในโครงสร้างโดยนำมาสามารถสรุปผลการวิจัยได้ดังต่อไปนี้

5.1.1 ศึกษาการสังเคราะห์ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ด้วยวิธี solid-state reactions, sol-gel method และ hydrothermal synthesis โดยปรับปรุงสมบัติด้านการนำไฟฟ้าด้วยการเคลือบผิวอนุภาคด้วยคาร์บอน

จากการสังเคราะห์ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ โดยการปรับปรุงสมบัติการนำไฟฟ้าด้วยการเคลือบผิวอนุภาค ศึกษาโดยใช้ XRD และ TEM สามารถสรุปได้ดังนี้

- 1) ตัวอย่างที่สังเคราะห์ด้วยวิธี solid-state reactions ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส จะทำให้ได้วัสดุที่มีความบริสุทธิ์ ซึ่งมีโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก ซึ่งจัดอยู่ในกลุ่มโครงสร้างของ $Pnma$ มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยประมาณ 200-300 นาโนเมตร และมีชั้นคาร์บอนเคลือบบนผิวของอนุภาค
- 2) ตัวอย่างที่สังเคราะห์ด้วยวิธี sol-gel method ที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส จะทำให้ได้วัสดุที่มีความบริสุทธิ์ ซึ่งมีโครงสร้างแบบมอโนคลินิกซึ่งจัดอยู่ในกลุ่มโครงสร้างของ $P2_1$ มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยประมาณ 40-50 นาโนเมตร และมีชั้นคาร์บอนเคลือบบนผิวของอนุภาค
- 3) ตัวอย่างที่สังเคราะห์ด้วยวิธี hydrothermal synthesis ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส จะทำให้ได้วัสดุที่มีความบริสุทธิ์ ซึ่งมีโครงสร้างแบบออร์โทโรม

บิก จัดอยู่ในกลุ่มโครงสร้างของ $Pmn2_1$ มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยประมาณ 70-100 นาโนเมตร และมีชั้นคาร์บอนเคลือบบนผิวของอนุภาค

5.1.2 ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างอัญรูปและสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$

เมื่อนำตัวอย่างที่ผ่านการปรับปรุงสมบัติด้านการนำไฟฟ้าด้วยเคลือบผิวอนุภาคด้วยคาร์บอนมาวิเคราะห์ความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างกับสมบัติทางเคมีไฟฟ้า โดยใช้กระบวนการชาร์จและดิสชาร์จแบบ galvanostatic เพื่อศึกษาความจุไฟฟ้าของตัวอย่าง $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ สามารถสรุปได้ดังนี้

- 1) ความจุไฟฟ้าของอัญรูปที่มีโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ให้ค่าความจุไฟฟ้าของการชาร์จและดิสชาร์จต่ำ
- 2) ความจุไฟฟ้าของอัญรูปที่มีโครงสร้างแบบมอนอกlinik สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส ให้ค่าความจุไฟฟ้าของการชาร์จและดิสชาร์จในรอบแรกเท่ากับ 205 และ 165 mAh^{-1} ตามลำดับ
- 3) ความจุไฟฟ้าของอัญรูปที่มีโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส ให้ค่าความจุไฟฟ้าของการดิสชาร์จในรอบแรกเท่ากับ 117.52 mAhg^{-1}

5.1.3 ศึกษาพฤติกรรมของการเปลี่ยนเฟสในขณะกระบวนการชาร์จและดิสชาร์จของแต่ละอัญรูปใน $\text{Li}_{2-x}\text{FeSiO}_4/\text{C}$ เมื่อ $0 < x < 2$ ระหว่างที่ลิเทียมไอออนถูกดึงออกไป และถูกนำกลับเข้ามาในโครงสร้างโดยการศึกษา อิน-ซิทู ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์

การวิเคราะห์โครงสร้างของสารประกอบลิเทียมเหล็กซิลิเกตด้วยเทคนิคอิน-ซิทู และเอกซ์-ซิทู สเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ โดยการวิเคราะห์ทั้ง XANES และ EXAFS เพื่อศึกษาพฤติกรรมของการเปลี่ยนเฟสในขณะกระบวนการชาร์จและดิสชาร์จของแต่ละอัญรูป สามารถสรุปได้ดังนี้

- 1) การวิเคราะห์ด้วย ex-situ XANES พบว่าเมื่อดึงลิเทียมออกไปจากโครงสร้างด้วยวิธีทางเคมี (chemical delithiation) ในปริมาณต่างๆ กันจะทำให้ pre-edge ของ $\text{Li}_{2-x}\text{FeSiO}_4/\text{C}$ เมื่อ x คือปริมาณลิเทียมที่ถูกดึงออกไปจากโครงสร้าง จะเลื่อนไปที่พลังงานที่สูงขึ้นซึ่งแสดงถึงสภาวะการเปลี่ยนแปลงออกซิเดชันของเหล็ก จาก Fe^{2+} เป็น Fe^{3+}

- 2) การวิเคราะห์ด้วย ex-situ EXAFS พบว่าเมื่อคิงลิเทียมออกไปจากโครงสร้างด้วยวิธีทางเคมีในปริมาณต่างๆ กันจะทำให้พันธะระหว่างเหล็กและออกซิเจนลดลงเมื่อปริมาณลิเทียมถูกคิงออกไปมากขึ้นในโครงสร้าง ซึ่งจะส่งผลให้ปริมาณของโครงสร้างลดลงด้วย
- 3) การวิเคราะห์ด้วย in-situ XANES พบว่าเมื่อกระบวนการชาร์จจะทำให้ pre-edge ของ $\text{Li}_{2-x}\text{FeSiO}_4/\text{C}$ เลื่อนไปที่พลังงานสูงขึ้นซึ่งแสดงถึงสถานะการเปลี่ยนแปลงออกซิเดชันของเหล็ก จาก Fe^{2+} เป็น Fe^{3+} และเมื่อกระบวนการดิสชาร์จจะทำให้ pre-edge ของ $\text{Li}_{2-x}\text{FeSiO}_4/\text{C}$ เลื่อนไปที่พลังงานที่ต่ำกว่าซึ่งแสดงถึงสถานะการเปลี่ยนแปลงออกซิเดชันของเหล็ก จาก Fe^{3+} เป็น Fe^{2+} แสดงถึงโครงสร้างมีความเสถียรในระหว่างการนำไปใช้งาน
- 4) การวิเคราะห์ช่วงเวลา relaxation ด้วย in-situ XANES พบว่าทั้งในกระบวนการชาร์จและดิสชาร์จ edge ของสเปกตรัม XANES เลื่อนไปที่พลังงานที่ต่ำกว่า ซึ่งแสดงถึงการพยายามปรับสภาพของเหล็กที่อยู่ในโครงสร้าง $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ ให้มีความเสถียรที่อยู่ในรูปของ Fe^{2+}

5.1.4 ศึกษากระบวนการเกิดเฟสของ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ในช่วงอุณหภูมิ 180-900 องศาเซลเซียสจากกระบวนการสังเคราะห์

จากการทดลองศึกษาการเกิดเฟสของ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 180-900 องศาเซลเซียสพบว่ามิได้ 3 รูปแบบ คือ ที่อุณหภูมิ 180 และ 450 องศาเซลเซียส โครงสร้างจะเป็นแบบออร์โทโรมบิก ($Pmm2_1$) ที่อุณหภูมิ 650 และ 700 องศาเซลเซียส โครงสร้างจะเป็นแบบมอโนคลินิก ($P2_1$) และที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส โครงสร้างจะเป็นแบบออร์โทโรมบิก ($Pnma$)

5.1.5 ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณลิเทียมไอออนที่ถูกคิงออกไปจากโครงสร้างกับค่าความหนาแน่นและการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ซึ่งจะสามารถอธิบายถึงการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างในหนึ่งหน่วยของ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ได้

จากการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณลิเทียมไอออนที่ถูกคิงออกไปจากโครงสร้างกับค่าความหนาแน่น ด้วยการวิเคราะห์โครงสร้างอย่างละเอียดเชิงปริมาณด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ พบว่าความหนาแน่นจะลดลงเมื่อปริมาณลิเทียมที่ถูกคิงออกไปจากโครงสร้างเพิ่มขึ้น

จากผลการทดลองพบว่าสามารถสังเคราะห์ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ ด้วยวิธี sol-gel method และมีโครงสร้างแบบโมโนคลินิก สามารถให้ความจุไฟฟ้าในการชาร์จรอบแรกได้มากถึง 205 mAh.g^{-1} นอกจากนี้เมื่อนำไปศึกษาอิน-ซิทู ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ พบว่าทั้งกระบวนการชาร์จและดิสชาร์จ โครงสร้างสามารถฟื้นกลับได้ โดยพบการเปลี่ยนแปลงสถานะออกซิเดชันของเหล็ก จาก $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+/4+}$ ซึ่งประสบผลสำเร็จในการศึกษาในครั้งนี้

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 ข้อเสนอแนะสำหรับการใช้ผลงานวิจัย

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นแต่เพียงการสังเคราะห์ให้ได้โครงสร้างของลิเทียมเหล็กซิลิเกตที่มีความจุไฟฟ้าสูง เพื่อจะนำไปศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเมื่อลิเทียมไอออนถูกดึงออกไปจากโครงสร้างมากที่สุด ด้วยเทคนิคอิน-ซิทู สเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (XAS) เพื่ออธิบายผลของโครงสร้างเมื่อลิเทียมไอออนถูกดึงออกไปจากโครงสร้างได้มากกว่าหนึ่งตัว ซึ่งจะสอดคล้องกับผลทางไฟฟ้าเคมีที่ทำให้ได้ความจุไฟฟ้ามากกว่า 165 mAh.g^{-1} แต่งานวิจัยนี้ยังขาดผลการทดลองศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างด้วยเทคนิคอิน-ซิทู การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) ซึ่งจะช่วยยืนยันการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างดังกล่าวได้เป็นอย่างดี

5.2.2 ข้อเสนอแนะงานวิจัยต่อไป

จากงานวิจัยที่ผ่านมาประสบผลสำเร็จในการสังเคราะห์สารประกอบลิเทียมเหล็กซิลิเกตและการศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างในระหว่างการชาร์จและดิสชาร์จด้วยเทคนิคอิน-ซิทู สเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ ซึ่งสามารถนำสารดังกล่าวไปประกอบเป็นแบตเตอรี่ใช้งานได้จริง แต่ยังไม่สามารถนำไปใช้ศึกษาผลกระทบต่างๆ กับกลุ่มตัวอย่างงานทางด้านยานยนต์หรืออุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ได้ จึงต้องมีการศึกษาเพิ่มเติมต่อไป

รายการอ้างอิง

- นงลักษณ์มีทอง. (2553). การวิเคราะห์ข้อมูล X-ray Diffraction โดยวิธี Rietveld Refinement ด้วยโปรแกรม X'Pert HighScore Plus. (1-16). ขอนแก่น: คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น.
- คล้ายสุบรรณ, ว. (2552). เทคนิคการทดลอง X-ray Absorption Spectroscopy ในห้องปฏิบัติการแสงสยาม. 1000. 3. สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน), บริษัทสมบูรณ์การพิมพ์ จำกัด.
- Armand, M. and Tarascon, J. M. (2008). Building better batteries. **Nature**, 451, 652-657.
- Berry, A. J., O'Neill, H. S. C., Jayasuriya, K. D., Campbell, S. J. and Foran, G. J. (2003). XANES calibrations for the oxidation state of iron in a silicate glass. **American Mineralogist**, 88(7), 967-977.
- Cruz, D. and Bulbulian, S. (2005). Synthesis of Li_4SiO_4 by a modified combustion method. **Journal of the American Ceramic Society**, 88(7), 1720-1724.
- Deb, A., Bergmann, U., Cramer, S. P. and Cairns, E. J. (2005). Structural investigations of LiFePO_4 electrodes and in situ studies by Fe X-ray absorption spectroscopy. **Electrochimica Acta**, 50, 5200-5207.
- Delacourt, C., Poizot, P., Tarascon, J. M. and Masquelier, C. (2005). The existence of a temperature-driven solid solution in Li_xFePO_4 for $0 \leq x \leq 1$. **Nature Materials**, 4, 254-260.
- Deng, C., Zhang, S., Fu, B. L., Yang, S. Y. and Ma, L. (2010). Characterization of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ and $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ cathode materials synthesized via a citric acid assisted sol-gel method. **Materials Chemistry and Physics**, 120, 14-17.
- Dodd, J. L., Yazami, R. and Fultz, B. (2006). Phase Diagram of Li_xFePO_4 . **Electrochemical and Solid-State Letters**, 9(3), A151-A155.
- Dominko, R. (2008). Li_2MSiO_4 ($M = \text{Fe}$ and/or Mn) cathode materials. **Journal of Power Sources**, 184, 462-468.

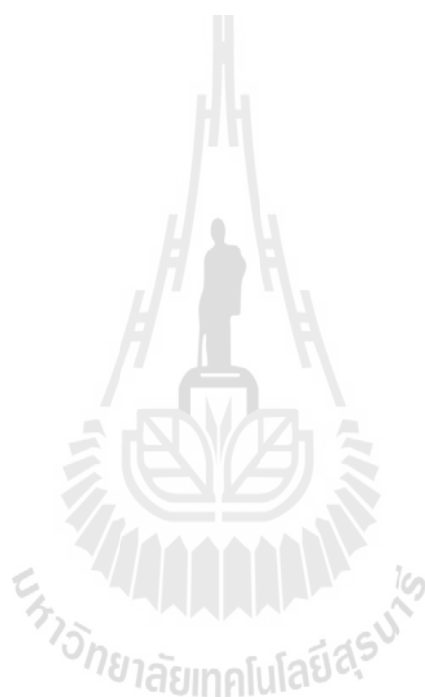
- Dominko, R., Arcon, I., Kodre, A., Hanzel, D. and Gaberscek, M. (2009). In-situ XAS study on $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ and $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ cathode materials. **Journal of Power Sources**, 189, 51-58.
- Dominko, R., Bele, M., Gaberscek, M., Meden, A., Remskar, M. and Jamnik, J. (2006). Structure and electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ and $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ as potential Li-battery cathode materials. **Electrochemistry Communications**, 8, 217-222.
- Dominko, R., Conte, D. E., Hanzel, D., Gaberscek, M. and Jamnik, J. (2008). Impact of synthesis conditions on the structure and performance of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$. **Journal of Power Sources**, 178, 842-847.
- Dongping, L., Jingyu, B., Peng, Z., Shunqing, W., Yixiao, L., Wen, W., Zheng, J., Jinxiao, M., Zizhong, Z. and Yong, Y. (2013). Understanding the High Capacity of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$: In Situ XRD/XANES Study Combined with First-Principles Calculations. **Chemistry of Materials**, 25, 2014-2020.
- Dongping, L., Wen, W., Xingkang, H., Jingyu, B., Jinxiao, M., Shunqing, W. and Yong, Y. (2011). A novel $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ composite: Synthesis, characterization and high storage capacity. **Journal of Materials Chemistry**, 21, 9506-9512.
- Ganesan, M. (2007). $\text{Li}_{1-x}\text{Sm}_{1+x}\text{SiO}_4$ as solid electrolyte for high temperature solid-state lithium batteries. **Ionics**, 13(5), 379-385.
- Guo, H. J., Xiang, K. X., Cao, X., Li, X. H., Wang, Z. X. and Li, L. M. (2009). Preparation and characteristics of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ composite for cathode of lithium ion batteries. **Transaction of Nonferrous Metals Society of China**, 19, 166-169.
- Gong, Z.L., Li, Y.X., He, G.N., Li, J. and Yang, Y. (2008). Nanostructured $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ electrode material synthesized through hydrothermal-assisted sol-gel process. **Electrochemical and Solid-State Letters**, 11(5), A60-A63.
- Hirayama, M., Tomita, H., Kubota, K. and Kanno, R. (2011). Structure and electrode reactions of layered rocksalt LiFeO_2 nanoparticles for lithium battery cathode. **Journal of Power Sources**, 196, 6809-6814.
- Jalilehvand, F. (2002). X-ray Absorption Spectroscopy (XAS) [On-line]. Available:<http://www.chem.ucalgary.ca/research/groups/faridehj/xas.pdf>.
- Kamon-in, O., Klysubun, W., Limphirat, W., Srilomsak, S. and Meethong, N. (2013). An insight into crystal, electronic, and local structures of lithium iron silicate ($\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$) materials


- upon lithium extraction. **Physica B**, 416, 69-75.
- Mizushima, K., Jones, P. C., Wiseman, P. J. and Goodenough, J. B. (1979). Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): A new cathode material for batteries of high energy density. **Materials Research Bulletin**, 15(6), 783-789.
- Nam, K.W., Wang, X.J., Yoon, W.S., Li, H., Huang, X., Haas, O., Bai, J. and Yang, X.Q. (2009). In situ X-ray absorption and diffraction studies of carbon coated $\text{LiFe}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{PO}_4$ cathode during first charge. **Electrochemistry Communications**, 11(4), 913-916.
- Nishimura, S. I., Hayase, S., Kanno, R., Yashima, M., Nakayama, N. and Yamada, A. (2008). Structure of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$. **Journal of the American Chemical Society**, 130(40), 13212-13213.
- Nytén, A., Abouimrane, A., Armand, M., Gustafsson, T. and Thomas, J. O. (2005). Electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ as a new Li-battery cathode material. **Electrochemistry Communications**, 7(2), 156-160.
- Orikasa, Y., Maeda, T., Koyama, Y., Murayama, H., Fukuda, K., Tanida, H., Arai, H., Matsubara, E., Uchimoto, Y. and Ogumi, Z. (2013). Transient Phase Change in Two Phase Reaction between LiFePO_4 and FePO_4 under Battery Operation. **Chemistry of Materials**, 25, 1032-1039.
- PANalytical, B. V. (2006). PANalyticalX'PertHighScore Plus version 2.2 [Computer software]. Netherlands.
- Padhi, A. K., Nanjundaswamy, K. S. and Goodenough, J. B. (1997). Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. **Journal of the Electrochemical Society**, 144(4), 1188-1194.
- Rangappa, D., Murukanahally, K. D., Tomai, T., Unemoto, A. and Honma, I. (2012). Ultrathin Nanosheets of Li_2MSiO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Mn}$) as High-Capacity Li-Ion Battery Electrode. **Nano Letters**, 12, 1146-1151.
- Ravel, B. and Newville, M. (2005). ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. **Journal of synchrotron radiation**, 12(4), 537-541.
- Rietveld, H.M. (1969). A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal**

of applied Crystallography, 2(2), 65-71.

- Sirisopanaporn, C., Boulineau, A., Hanzel, D., Dominko, R., Budic, B., Armstrong, A. R., Bruce, P. G. and Masquelier, C. (2010). Crystal Structure of a New Polymorph of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$. **Inorganic Chemistry**, 49(7446-4751).
- Sirisopanaporn, C., Masquelier, C., Bruce, P. G., Armstrong, A. R. and Dominko, R. (2011). Dependence of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ Electrochemistry on Structure. **Journal of the American Chemical Society**, 133, 1263-1265.
- Tarascon, J. M. and Armand, M. (2001). Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. **Nature**, 414, 359-367.
- Whittingham, M. S. (1976). Electrical Energy Storage and Intercalation Chemistry. **Science Magazine**, 192, 1126-1127.
- Xiaobing, H., Xing, L., Haiyan, W., Zhonglai, P., Meizhen, Q. and Zuolong, Y. (2010). Synthesis and electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ as cathode material for lithium batteries. **Solid State Ionics**, 181, 1451-1455.
- Xiaozhen, W., Xin, J., Qisheng, H. and Youxiang, Z. (2012). Facile synthesis of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ composites with triblock copolymer P123 and their application as cathode materials for lithium ion batteries. **Electrochimica Acta**, 80, 50-55.
- Yi, Z., Jiabin, L., Ning, W., Chuxin, W., Yunhai, D. and Lunhui, G. (2012). In situ generation of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ coating on MWNT as a high rate cathode material for lithium ion batteries. **Journal of Materials Chemistry**, 22, 18797-18800.
- Zaghib, K., Ait Salah, A., Ravet, N., Mauger, A., Gendron, F. and Julien, C. M. (2006). Structural, magnetic and electrochemical properties of lithium iron orthosilicate. **Journal of Power Sources**, 160(2), 1381-1386.
- Zhang, S., Deng, C. and Yang, S. (2009). Preparation of Nano- $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ as Cathode Material for Lithium-Ion Batteries. **Electrochemical and Solid-State Letters**, 12(7), A136-A139.
- Zheng, Z., Wang, Y., Zhang, A., Zhang, T., Cheng, F., Tao, Z. and Chen, J. (2012). Porous $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ nano-composite as the cathode material of lithium-ion batteries. **Journal of Power Sources**, 198, 229-235.
- Zipeng Y, Shu C, Xing Z, Yongming Z and M., L. (2012). Sol-Gel Synthesis of Nanostructured

$\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ as Cathode Material for Lithium Ion Battery. **Journal of The Electrochemical Society**, 159(6), A894-A898.



The logo of Sakon Nakhon Rajabhat University is a circular emblem. At the top, it features a stylized stupa or pagoda structure. Below this, a silhouette of a person stands on a pedestal. The central part of the logo contains a lotus flower. The entire emblem is surrounded by a decorative border. The text 'มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี' is written in Thai script along the bottom arc of the logo.

ภาคผนวก ก

ข้อมูลมาตรฐานทางโครงสร้างผลึกของสารประกอบ

JCPDS Number 29-0828

Name and formula

Reference code: 00-029-0828
PDF index name: Lithium Silicate
Empirical formula: $\text{Li}_2\text{O}_3\text{Si}$
Chemical formula: Li_2SiO_3

Crystallographic parameters

Crystal system: Orthorhombic
Space group: $\text{Ccm}2_1$
Space group number: 36
a (Å): 5.3975
b (Å): 9.3974
c (Å): 4.6615
Alpha (degree): 90.0000
Beta (degree): 90.0000
Gamma (degree): 90.0000
Calculated density (g/cm^3): 2.53
Volume of cell (10^6 pm^3): 236.44
Z: 4.00
RIR: -

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
Common Phase
NBS pattern
Quality: Star (S)

Comments

Color: Colorless

- Sample preparation: Made by heating a 1:1 molar mixture of Li_2CO_3 and silica gel at 860 C for 5 minutes, followed by grinding and reheating to 1200 C for several minutes.
- Structure: Isostructural with Na_2SiO_3 and Li_2GeO_3 .
- Additional pattern: To replace 00-015-0519.
See ICSD 4261 (PDF 01-070-1788).
- Additional diffraction line(s): Plus 8 reflections to 0.9337.

References

- Primary reference: *Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 14, 19, (1977)*

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	2	0	4.69000	1.222	100.0
2	1	1	1	3.30100	1.736	65.0
3	1	3	0	2.70800	2.116	65.0
4	2	0	0	2.70000	2.122	45.0
5	1	3	1	2.34200	2.447	19.0
6	0	0	2	2.33100	2.458	20.0
7	2	2	1	2.09100	2.740	7.0
8	1	1	2	2.08500	2.748	5.0
9	1	5	0	1.77470	3.229	4.0
10	1	3	2	1.76670	3.244	9.0
11	2	0	2	1.76380	3.249	8.0
12	2	4	1	1.65630	3.460	7.0
13	3	1	1	1.65220	3.468	7.0
14	0	6	0	1.56650	3.658	12.0
15	3	3	0	1.56050	3.672	15.0
16	1	1	3	1.47470	3.886	3.0
17	2	4	2	1.41050	4.063	1.0
18	3	1	2	1.40790	4.070	1.0
19	2	6	0	1.35470	4.230	3.0

20	1	3	3	1.34750	4.253	5.0
21	0	6	2	1.30010	4.408	5.0
22	3	3	2	1.29650	4.420	8.0
23	1	7	1	1.25440	4.569	3.0
24	4	2	1	1.24950	4.587	2.0
25	0	8	0	1.17470	4.879	2.0
26	2	6	2	1.17100	4.894	2.0
27	2	4	3	1.16810	4.907	2.0
28	4	4	1	1.13500	5.050	3.0
29	2	8	0	1.07700	5.322	1.0
30	3	7	0	1.07590	5.327	1.0
31	2	0	4	1.07000	5.357	1.0
32	0	8	2	1.04880	5.465	1.0
33	5	1	1	1.04520	5.484	1.0
34	0	4	4	1.04410	5.490	1.0
35	1	9	0	1.02530	5.590	1.0
36	2	6	3	1.02120	5.613	2.0
37	4	0	3	1.01880	5.626	1.0
38	1	9	1	1.00130	5.725	1.0
39	1	7	3	0.99840	5.741	2.0

The logo of Sakon Nakhon Rajabhat University is a circular emblem. At the top, it features a stylized stupa or pagoda structure. Below this, a central figure, possibly a seated Buddha or a scholar, is depicted. The figure is surrounded by a circular border containing Thai script. The entire logo is rendered in a light gray color.

ภาคผนวก ข

บทความวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่ในระหว่างศึกษา

รายชื่อบทความที่วิชาการได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่

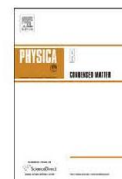
Kamon-in, O., Klysubun, W., Limphirat, W., Srilomsak, S. and Meethong, N. (2013). An insight into crystal, electronic, and local structures of lithium iron silicate ($\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$) materials upon lithium extraction. **Physica B**, 416, 69-75.





Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Physica B

journal homepage: www.elsevier.com/locate/physb

An insight into crystal, electronic, and local structures of lithium iron silicate ($\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$) materials upon lithium extraction

O. Kamon-in^a, W. Klysubun^{b,c}, W. Limphirat^b, S. Srilomsak^a, N. Meethong^{d,*}

^a School of Ceramic Engineering, Suranaree University of Technology, Nakhonratchasima 30000, Thailand

^b Synchrotron Light Research Institute, Nakhonratchasima 30000, Thailand

^c Thailand Center of Excellence in Physics, Commission of Higher Education, Bangkok 10400, Thailand

^d Department of Physics, Faculty of Science, Khon Kaen University, Khon Kaen 40002, Thailand

ARTICLE INFO

Article history:

Received 6 December 2012

Received in revised form

6 February 2013

Accepted 11 February 2013

Available online 24 February 2013

Keywords:

Li-ion batteries

Orthosilicates $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$

XANES

EXAFS

ABSTRACT

Recently, orthosilicate, Li_2MSiO_4 (where M=transition metal) materials have been attracting considerable attention for potential use as a new generation cathode for Li-ion batteries due to their safety, low toxicity, and low cost characteristics. In addition, the presence of two Li^+ ions in the molecule offers a multiple electron-charge transfer ($\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ and $\text{M}^{3+}/\text{M}^{4+}$ redox couples), thus allowing a high achievable capacity of more than 320 mA h/g per M unit. Good electrochemical properties of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ have been reported through several approaches such as downsizing of the particles, carbon-coating, etc. However, in addition to electrochemical performance, fundamental understanding regarding crystal, electronic and local structure changes during charge/discharge processes is also important and needs more rigorous investigation. In this work, lithium iron silicates ($\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$) in space group of $Pnma$: $a=10.6671(3)$ Å, $b=6.2689(2)$ Å, and $c=5.0042(2)$ Å have been prepared by solid-state reaction. The synthesized as well as chemical delithiated samples have been characterized by XRD, HRTEM, AAS and XAS techniques. We will show the results focusing on Fe K-edge XANES, EXAFS, HRTEM and XRD of the $\text{Li}_{2-x}\text{FeSiO}_4$ samples and discuss how the crystal, electronic, and local structure changes upon Li^+ de-intercalation.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

With the world energy demand expected to increase by nearly half in the next 20 years, coupled with the growing demand for low- or even zero-emission sources of energy, there has been increasing awareness of the need for efficient, clean, and renewable energy sources. Of particular interest are energy sources based on electricity that can be generated from renewable sources such as solar and wind. However, the use of electricity generated from these intermittent, renewable sources requires efficient electrical energy storage such as batteries. High energy lithium-ion batteries have improved performance in a wide variety of mobile electronic devices such as cell-phones and laptop computers. However, new fields of applications such as power tools, electric vehicles, and large-scale stationary power require batteries that have high safety, high durable power, long life, and low cost. Materials selection and processing as well as understanding factors influencing the materials' properties are central issues in the development of these batteries.

Today, researchers around the world are trying to find materials to be used as electrode materials for Li-ion batteries. Many families of ceramic compounds have been developed for use as cathode materials. The most common ceramics are layered oxides LiMO_2 (M=Co, Ni, Mn, or V) [1–3], manganese spinel (LiMn_2O_4) [4–6], and phospho-olivines LiMPO_4 (M=Fe, Mn, Co, or Ni) [7]. Lithium cobalt oxide (LiCoO_2) is the most common cathode used in Li-ion batteries today; however, the high cost of cobalt and safety concerns make it impractical for electric vehicle applications. Olivine-type and spinel cathodes have become of particular interest for transportation due to their low cost, high safety, and environmentally friendly characteristics. However, they are not yet a perfect material because the olivine cathodes have low intrinsic ionic and electronic conductivities, and the spinel materials have low specific capacity, rapid capacity-fading, and poor cyclic efficiency due to severe Jahn–Teller distortion effects.

Recently, orthosilicate, Li_2MSiO_4 (where M=transition metal) ceramics have been attracting considerable attention for use as a new generation cathode for Li-ion batteries due to their safety, low toxicity, and low cost characteristics. In addition, the presence of two Li^+ in the compound offers a multiple electron-charge transfer ($\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ and $\text{M}^{3+}/\text{M}^{4+}$ redox couples), thus allowing high achievable capacity of more than 320 mA h/g per M

* Corresponding author. Tel.: +6681 9656727; fax: +6643 202374.

E-mail address: nonmee@kku.ac.th (N. Meethong).

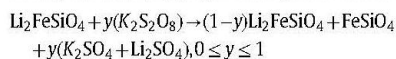
unit, 2–3 times higher than the abovementioned commercial cathode materials. Nyten et al. [8] have successfully prepared phase-pure lithium iron silicate ($\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$) via a solid-state reaction method. The electrochemical performance of this ceramic compound also looks promising. The initial charge capacity is 165 mA h/g and stabilizes after a few cycles at around 140 mA h/g. With regard to the crystal structure, they suggested an orthorhombic Li_3PO_4 based structure with the $Pmn2_1$ symmetry. Recently, new polymorphic forms of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ have been reported by Sirisopanaporn et al. [9] and Nishimura et al. [10] indicating that structures with the orthorhombic $Pmnb$ and monoclinic $P2_1/n$ space groups are possible. Dominko et al. [11] reported the local structure of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ and $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ with in-situ X-ray absorption spectroscopy (XAS) for electrochemically delithiated samples. The results suggested that the local symmetry of Fe cations could reversibly return to the initial one after cycling suggesting good structural stability for potential use as cathode materials for Li-ion batteries.

In this work, lithium iron silicates ($\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$) in space group of $Pnma$ were prepared by solid-state reaction. Chemical delithiation process was employed to prepare $\text{Li}_{2-x}\text{FeSiO}_4$ with different Li-contents. This method is a quick and easy method to prepare samples with different Li-contents as well as a more thermodynamically equilibrium structure of the samples upon Li^+ de-intercalation than the typical electrochemical methods. The synthesized as well as chemical delithiated samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), selected area electron diffraction (SAED), atomic absorption spectroscopy (AAS) and XAS techniques. We show for the first time and discuss how the crystal, electronic, and local structure of the chemical delithiated samples changes upon Li^+ de-intercalation.

2. Experimental

2.1. Materials

$\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ ceramics were prepared by solid-state reaction from stoichiometric amounts of Li_2CO_3 (99%), Fe_2O_3 (99.6%), SiO_2 (99.9%) and 10 wt% ethylene glycol. The starting materials were first thoroughly mixed by ball-milling in isopropyl alcohol for 36 h. After that, the mixture was stirred at 80 °C to evaporate the alcohol. The resulting powders were ground by a mortar grinder and calcined under flowing an argon gas (99.999%) atmosphere to different final temperatures for 5 h. Chemical delithiation of the $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ sample fired at 900 °C was performed by using potassium persulfate ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) in an aqueous solution, as follows [12]:



The $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{K}_2\text{SO}_4$ redox couple has a Nernst standard potential of approximately 5 V vs. Li/Li^+ , which is higher than the 4.5 V vs. Li/Li^+ for $\text{Li}_{0.0}\text{FeSiO}_4/\text{Li}_{2.0}\text{FeSiO}_4$ couple. Consequently, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ can oxidize $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ to full delithiation. An aqueous solution of $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ and $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ was mixed at 50 °C for 24 h under an argon flowing atmosphere. By changing the molar ratio of $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, the $\text{Li}_{2-x}\text{FeSiO}_4$ samples with different amounts of lithium were prepared.

2.2. Materials characterization

The effects of chemical delithiation on the crystal structure of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ were studied by XRD measurements using a Bruker Model D5005 diffractometer with a rotating anode and Cu-K_α radiation. Structural parameters of the samples were refined by the Rietveld method using PANalytical X'Pert HighScore Plus

software and Silicon NIST 640c as the external standard for particle size analysis. The chemical compositions of these samples were determined by performing AAS. The morphology of the samples was observed by a high resolution (HR) TEM using a JEOL JEM-2011 instrument.

The effects of chemical delithiation on the local structure of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ were investigated by XAS measurements carried out at Beamline 8 (BL8) of the Synchrotron Light Research Institute (SLRI) in Thailand [13]. X-ray absorption near-edge spectroscopy (XANES) and extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) of $\text{Li}_{2-x}\text{FeSiO}_4$ samples at various degrees of delithiation were measured at the Fe *K*-edge (7112 eV) at room temperature in transmission detection mode using a Ge (2 2 0) double crystal monochromator (energy range was 3440–10,000 eV). All XAS spectra were averaged and normalized using IFFFIT software version 1.2.11 [14].

3. Result and discussion

As shown in Fig. 1, an XRD pattern of the $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ sample prepared at 900 °C by solid state reaction was measured, and Rietveld refinements were carried out. The XRD pattern can be indexed on the basis of an orthorhombic unit cell in space group $Pnma$. The lattice parameters are refined to be $a=10.6671(3)$ Å, $b=6.2689(2)$ Å, and $c=5.0042(2)$ Å. The starting parameters for the refinements were obtained from Sirisopanaporn et al. [9] and Hirayama et al. [15] for the $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ phase and LiFeO_2 phase, respectively. The relative amount of each phase was determined and found to consist of 91.5% $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ and 8.5% LiFeO_2 phases. The averaged particle size of the $\text{Li}_{2.16}\text{FeSiO}_4$ sample resulting from the refinements is 173 nm. Particle shapes and morphologies are shown in the TEM image in Fig. 1 (inset). The averaged particle size estimated from TEM is found to be 200–300 nm, which is in agreement with those determined from the XRD data refinements. It should be noted that conductive carbon layers arising from residual carbon in the raw materials and ethylene glycol can be observed on the surface of the particles. Carbon coating is a common technique for preparing electrode materials with good electrochemical properties; therefore, we are expecting good electrochemical performance of this material. However, it is well-known that electrochemical performance of electrode materials is particle size dependent. For example, the sample synthesized by solid state reactions with the average particle of approximately 200 nm and containing 4.68(5) wt% carbon shows specific capacity of 125 mA h/g at a C/25 rate, and no irreversible capacity is observed. The loss in capacity over 100 cycles is less than 3% [16]. Another sample synthesized by a hydrothermal assisted sol-gel method with the average size of approximately 80 nm shows the maximum discharge capacity of 153.6 mA h g⁻¹, and 98.3% of the maximum discharge capacity is retained after 80 charge–discharge cycles [17]. The $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ nanotubes composites prepared by a tartaric acid-assisted sol-gel method with the average particle size of approximately 20 nm and containing 8.06 wt% carbon shows a high capacity of 176.8 mA h g⁻¹ at 0.5 C rate in the first cycle and a reversible capacity of 132.1 mA h g⁻¹ at 1C rate in the 50th cycle [18]. We are expecting good electrochemical performance of our material similar to that of Ref. [16] but the electrochemical performance of this material may be less superior to the carbon coated and smaller sizes samples as shown in Ref. [18].

The X-ray diffraction patterns of the $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ powders prepared at 600–900 °C are shown in Fig. 2. All diffraction patterns show evidence of LiFeO_2 phase impurity formation (space group $R-3m$), which is common to this synthesis method as previously reported by Hirayama et al. [15]. This is because the reaction of

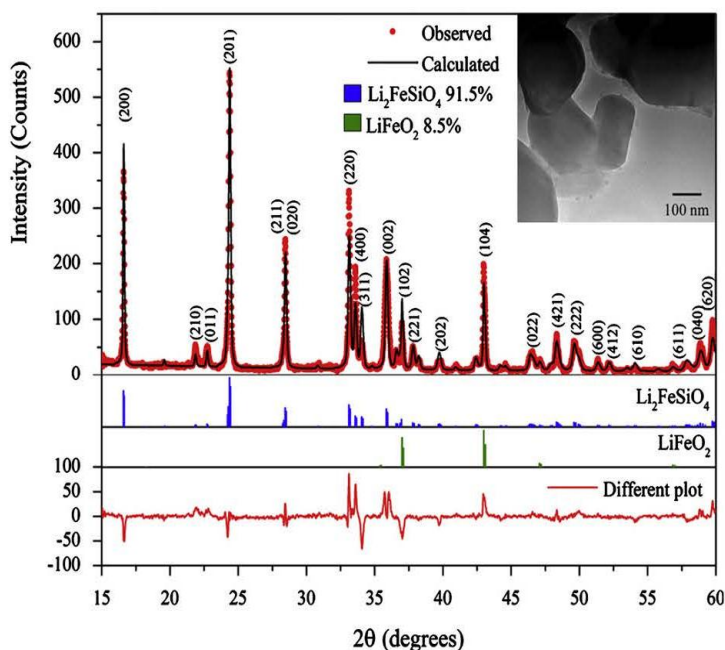


Fig. 1. XRD patterns refinement of $\text{Li}_{2.16}\text{FeSiO}_4$ phase indexed in the space group $Pnma$ corresponds to the orthorhombic structure with $a=10.6671(3)\text{ \AA}$, $b=6.2689(2)\text{ \AA}$, $c=5.0042(2)\text{ \AA}$, $R_{\text{wp}}=22.45\%$, $R_p=17.58\%$, $R_{\text{exp}}=21.43\%$, and Goodness of fit=1.09. TEM image showing $\text{Li}_{2.16}\text{FeSiO}_4$ particles prepared by solid state reaction at $900\text{ }^\circ\text{C}$ is shown. Conductive carbon layers on the surface of the particles are also visible in the image (inset).

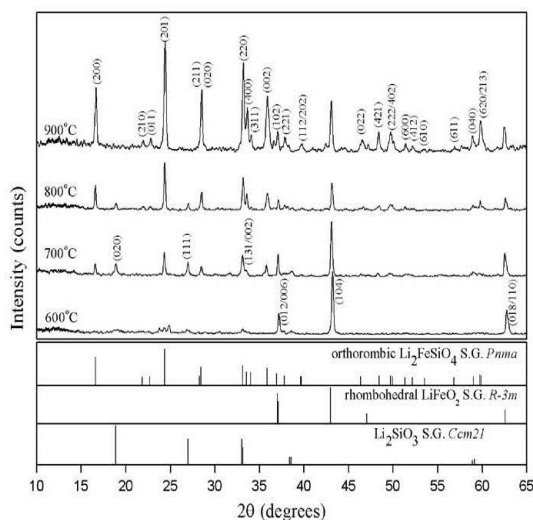


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ crystalline powders calcined at $600\text{ }^\circ\text{C}$, $700\text{ }^\circ\text{C}$, $800\text{ }^\circ\text{C}$ and $900\text{ }^\circ\text{C}$ for 5 h in an argon atmosphere.

the starting materials, Li_2CO_3 and Fe_2O_3 , to form LiFeO_2 can occur in argon atmosphere above $600\text{ }^\circ\text{C}$. With an increase in temperature to $700\text{ }^\circ\text{C}$, the phases $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ and Li_2SiO_3 can be found. The typical peaks at 18.92 , 27.00 and 38.60° are attributed to the diffraction of base-centered orthorhombic Li_2SiO_3 phase (JCPDS no. 29-0828 in S.G. $Ccm21$). The Li_2SiO_3 phase occurred at this temperature was a result from the reaction between Li_2CO_3 and SiO_2 used as starting materials. Besides, the observed peak positions of the $\text{Li}_{2.16}\text{FeSiO}_4$ correspond to the full diffraction pattern of orthorhombic $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ phase. The intensities of Li_2SiO_3 phase decrease as temperature increases and are found to diminish at $900\text{ }^\circ\text{C}$.

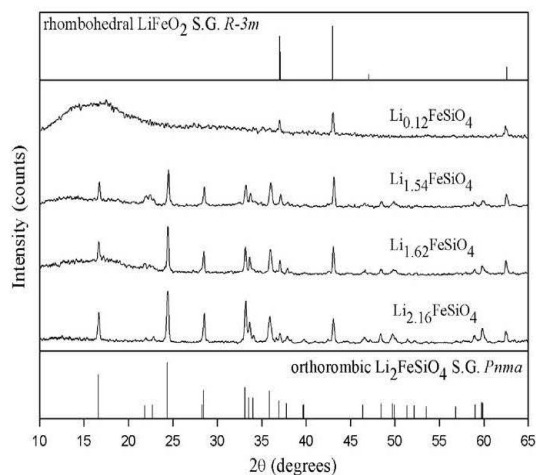


Fig. 3. XRD patterns of chemically delithiated $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ samples: $\text{Li}_{2.16}\text{FeSiO}_4$, $\text{Li}_{1.62}\text{FeSiO}_4$, $\text{Li}_{1.54}\text{FeSiO}_4$ and $\text{Li}_{0.12}\text{FeSiO}_4$. The Li contents were determined by AAS.

Since the $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ sample synthesized at $900\text{ }^\circ\text{C}$ showed the most pure phase, it was used to prepare chemically delithiated samples with various amounts of lithium ions. Chemical delithiation process can be used to prepare thermodynamically stable structures of the $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ materials since the process involves only slow and controlled chemical reactions. XRD patterns of these chemically delithiated samples are shown in Fig. 3. The states of delithiation of the $\text{Li}_{2-x}\text{FeSiO}_4$ samples were analyzed by atomic absorption spectroscopy and found to be $x=0.00$, 0.38 , 0.46 and 1.88 . The X-ray diffraction pattern for $x=0$ ($\text{Li}_{2.16}\text{FeSiO}_4$) is shown, and indexed in the orthorhombic structure in the $Pnma$ symmetry. As the degree of delithiation increases, the main peaks intensity of the $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ structure decrease indicating structural changes upon removal of lithium ions from its original occupied

sites. The main peak intensity of the impurity (LiFeO_2) phase does not change suggesting that there is no lithium extraction from this phase. Lithium removal from the structure of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ makes the structure become more and more disordered. This can be seen as we extract more lithium ions, the background of the X-ray diffraction patterns increase, which indicates that the crystalline particles transform into amorphous materials. Finally, when lithium ions are nearly fully extracted, for $x=1.88$ ($\text{Li}_{0.14}\text{FeSiO}_4$), the structure becomes completely amorphous. The observed peaks are of the LiFeO_2 phase in the sample alone.

An investigation using HRTEM further showed structural variation of $\text{Li}_{2-x}\text{FeSiO}_4$ particles. Fig. 4(a) shows a lattice image and the corresponding SAED pattern (inset) of the orthorhombic ($Pnma$) $\text{Li}_{2.16}\text{FeSiO}_4$ composition, where all of the spots were evaluated to represent d-spacing of 3.65, 3.15 and 2.70 nm, which can be clearly indexed as hkl referred to the crystallographic planes of (2 0 1), (2 1 1) and (2 2 0) in the $[\bar{1}12]$ zone axis, respectively. These structural information obtained by SAED are consistent with those obtained previously by XRD. Fig. 4(b) demonstrates the corresponding SAED pattern (inset) of the $\text{Li}_{1.62}\text{FeSiO}_4$ composition. The spots were calculated to represent d-spacing of 5.34, 3.91 and 3.14 nm, which can be indexed to the crystallographic planes of (2 0 0), (0 1 1) and (0 2 0) and in the $[0\bar{1}1]$ zone axis, respectively. Fig. 4(c) illustrates the lattice image of the $\text{Li}_{1.54}\text{FeSiO}_4$ composition bordered with carbon coating. The lattice image is clearly visible and

distinguished from the carbon coated layers on the surface. The electron diffraction pattern (inset) displayed spots to represent d-spacing of 3.91, 3.65 and 3.15 nm, which can be indexed to the crystallographic directions of (0 1 1), (2 0 1) and (2 1 1) in the $[12\bar{2}]$ zone axis, respectively. Fig. 4(d) presents a HRTEM-image of the $\text{Li}_{0.12}\text{FeSiO}_4$ composition showing a high degree disordered structure. The SAED pattern of this disordered area consists of fuzzy rings attributed to formation of amorphous phase consistent with the XRD results shown in Fig. 3. Phase transformation from crystalline to amorphous structure has also been observed by Nyten et al. during an extraction of more than 1 Li^+ from the $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ structure [16] though detailed investigation is not available in that work due to low quality of the data obtained from in-situ X-ray diffraction measurements. This result is not surprising since the complete delithiation of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ produces MSiO_4 , which is a good glass-former. In our work, the disordered or amorphous phase is observed even when less than 1 Li^+ per unit is extracted. Although in principle the chemical reaction and the electrochemical process should lead to the same end phase(s), the rate of phase transformation is difficult to assess. In the electrochemical charge/discharge process, galvanostatic mode is applied so that delithiation proceeds uniformly. However, ions and electrons transport in the chemical delithiation process is difficult to control and is very much time dependent depending on the reagents/particle contact as well as the concentrations of the reagents. Therefore, the results obtained from

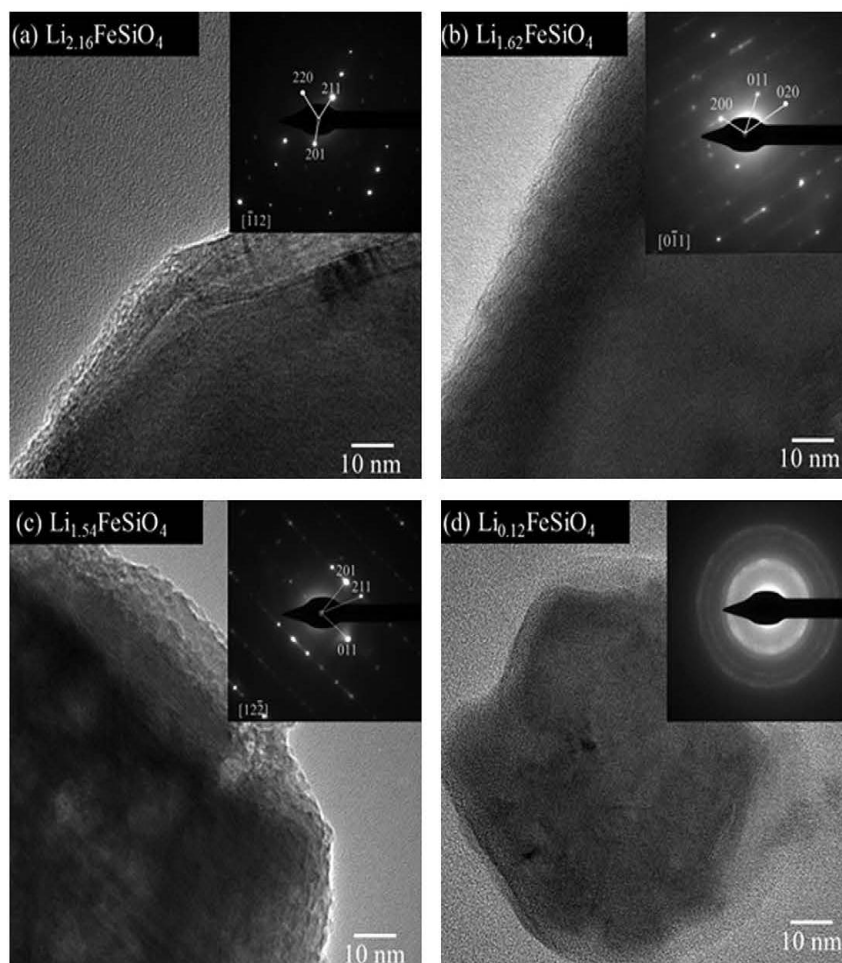


Fig. 4. TEM images with its corresponding electron diffraction (SAED) patterns of $\text{Li}_{2-x}\text{FeSiO}_4$ compositions ($0 \leq x \leq 2$).

the chemical delithiation process may not translate directly into the kinetics during electrochemical delithiation. Currently, several in situ techniques are being employed to study the effects of chemical vs. electrochemical delithiation/lithiation processes.

The structure of the amorphous phase cannot be studied further since SAED and XRD techniques only allow identifications of crystalline materials. We alternatively performed infrared (IR) spectroscopic experiments. Fig. 5 illustrates the FT-IR (Fourier transform infrared) spectra of the samples at different states of delithiation. For the $\text{Li}_{2.16}\text{FeSiO}_4$ and $\text{Li}_{1.53}\text{FeSiO}_4$ samples, a strong absorption peak occurs at around 890 cm^{-1} . This strong absorbance is ascribed to the vibration of Si–O bond in the SiO_4^{4-} symmetry, which appears normally at around $900\text{--}930\text{ cm}^{-1}$ [19]. The IR spectrum of $\text{Li}_{0.14}\text{FeSiO}_4$ shows a strong peak at around 1070 cm^{-1} , which can be ascribed to the characteristic absorption peak of Si–O–Si bonds from the Li_2SiO_3 structure [20]. Thus, we concluded that the amorphous structure formed during delithiation (as shown by the XRD and TEM results in Figs. 3 and 4d) is similar to that of Li_2SiO_3 . We note that the Li_2SiO_3 in the crystalline form is a well known lithium ion conductor which provides a fast Li^+ diffusion channel, thus effectively enhancing Li^+ diffusion in the $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ material. But, in our case, the Li_2SiO_3 formed upon delithiation of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ exists in the amorphous form. Therefore, effects of crystallinity and amorphous contents of Li_2SiO_3 material on electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ materials should be investigated further, and the results of this study will be presented elsewhere.

The local structure variations around Fe ions during chemical delithiation process are studied by XANES. As seen in Fig. 6, the XANES spectra of the samples at different states of delithiation obviously show changes of the pre-edge and edge positions. Since XANES is sensitive to oxidation state of Fe ion and geometry of anions (oxygen) around it, the XANES data; therefore, indicate chemical and structural modification due to delithiation. Fig. 7 shows the pre-edge region of the Fe K-edge spectra in the samples. The pre-edge features seen in all spectra are related to $1s \rightarrow 3d$ transition of Fe ions. The data shows a smooth and systematic progression of the pre-edge energy toward higher energy as Li content decreases, which indicates that the valence state of Fe changes from Fe^{2+} to a higher state [21,22]. Shifting to higher energy means that the nuclear bonding around the core ion is stronger; therefore, we can see that the fully delithiated sample (containing Fe ions in Fe^{3+} or higher state) has stronger

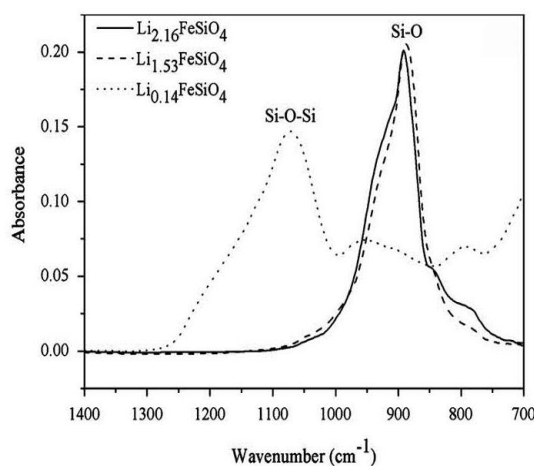


Fig. 5. FT-IR spectra of $\text{Li}_{2-x}\text{FeSiO}_4$ samples at different states of delithiation showing the absorption peaks that represent Si–O or Si–O–Si bonds.

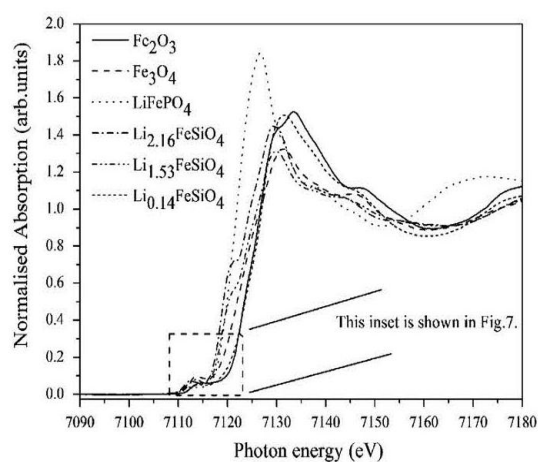


Fig. 6. Normalized Fe K-edge spectra of a series of $\text{Li}_{2-x}\text{FeSiO}_4$ compositions ($0 \leq x \leq 2$), as prepared by chemical delithiation of $\text{Li}_{2.16}\text{FeSiO}_4$ and those of reference compounds: Fe_2O_3 (Fe^{3+}), Fe_3O_4 ($\text{Fe}^{2+/3+}$) and LiFePO_4 (Fe^{2+}).

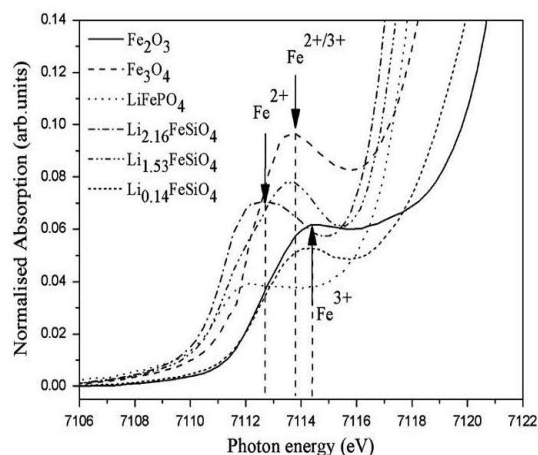


Fig. 7. The pre-edge features of the Fe K-edge XANES spectra of $\text{Li}_{2.16}\text{FeSiO}_4$, $\text{Li}_{1.53}\text{FeSiO}_4$, $\text{Li}_{0.14}\text{FeSiO}_4$ and the reference compounds.

nuclear bonding than the fully lithiated sample (containing Fe ions in Fe^{2+} state).

To quantify the relative amounts of the oxidation state of Fe in the $\text{Li}_{2-x}\text{FeSiO}_4$ samples, the energy of the $1s \rightarrow 3d$ pre-edge transition centroid, which has been found to correlate linearly with the oxidation state, is determined according to the procedure described in Ref. [23]. In short, a straight line background is first subtracted as a baseline from the sloping region below the pre-edge. Then, a spline function is used to define a smooth curve through the absorption edge from several electron volt above, to the now flat baseline below the pre-edge. The curve is constrained to be positive and equivalent to the baseline before joining with it. After subtraction of the edge background, the pre edge peak is fit to two Gaussian peaks of the same width. The centroid is the energy of half the total integrated intensity of the fit to the pre-edge. Fig. 8 shows the resulting effective baselines and extracted pre-edges of the samples and standard materials. The corresponding centroid values are in Table 1. Here we use peaks position of LiFePO_4 and Fe_2O_3 as the standard materials for calibrating the centroid energy representing Fe^{2+} and Fe^{3+} states, respectively. Fe_3O_4 is known to have both oxidation states Fe^{2+} and Fe^{3+} co-existing so the centroid energy appears between these two

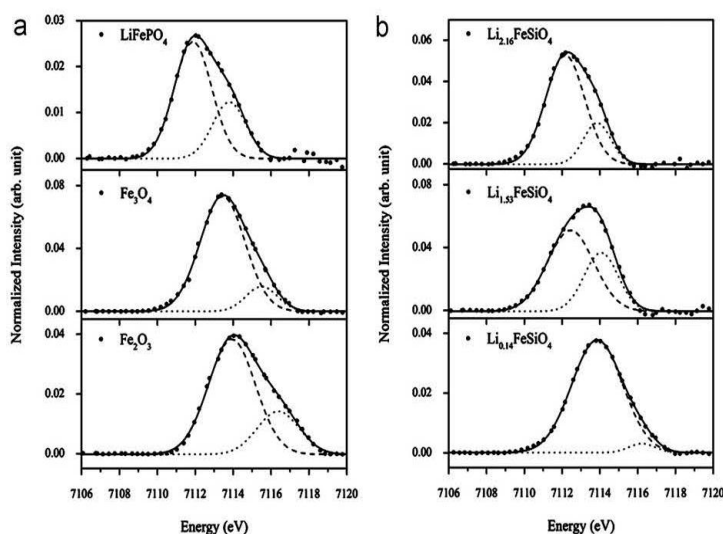


Fig. 8. Pre-edge peak fits of (a) standard compounds, (b) our $\text{Li}_{2-x}\text{FeSiO}_4$ samples. After background subtraction, two Gaussian peaks are used to find the best fits. Note that we do not use the Gaussian peaks position directly to quantify the Fe^{2+} and Fe^{3+} oxidation states. Instead, we calculate the centroid energy of the pre-edge features. It is this centroid energy value that is used in the quantitative estimation of the oxidation state.

Table 1

The centroid energy of the $1s \rightarrow 3d$ pre-edge feature for the $\text{Li}_{2-x}\text{FeSiO}_4$ samples and the standard materials. The estimated uncertainties in the last digit(s) of fitted parameters are provided in parentheses.

Sample	First peak		Second peak		Centroid energy (eV) $\frac{A_1X_1 + A_2X_2}{A_1 + A_2}$
	Area (A_1)	Center energy (eV) (X_1)	Area (A_2)	Center energy (eV) (X_2)	
Fe_2O_3	0.119(5)	7113.9(1)	0.040(5)	7116.4(1)	7114.5
Fe_3O_4	0.217(7)	7113.4(1)	0.033(7)	7115.5(1)	7113.7
LiFePO_4	0.063(5)	7111.9(1)	0.027(5)	7113.8(1)	7112.5
$\text{Li}_{0.14}\text{FeSiO}_4$	0.128(1)	7113.9(1)	0.005(1)	7116.2(1)	7114.0
$\text{Li}_{1.53}\text{FeSiO}_4$	0.159(1)	7112.4(1)	0.084(1)	7114.1(1)	7113.0
$\text{Li}_{2.16}\text{FeSiO}_4$	0.137(1)	7112.2(1)	0.037(1)	7113.9(1)	7112.6

positions. As shown in Fig. 8 and Table 1, the centroid energy shifts slightly to higher energies when the number of lithium ions is decreased during lithium extraction and falls within the range of 2+ and 3+ oxidation states. This means that the oxidation state in these samples change from 2+ to 3+ and no 4+ oxidation state is found. The centroid energy of the synthesized $\text{Li}_{2.16}\text{FeSiO}_4$ sample appears at 7112.6 eV, which is slightly higher than the edge energy of the standard Fe^{2+} of LiFePO_4 (~ 0.1 eV). This may be due to the fact that our sample also contains a small amount of LiFeO_2 impurity. The centroid energy of the partially delithiated sample ($\text{Li}_{1.53}\text{FeSiO}_4$) appears at 7113.0 eV, which indicates the mixed $\text{Fe}^{2+/3+}$ oxidation state. For the fully delithiated sample, the centroid energy appears at 7114.0 eV. This means that the oxidation state of the Fe ion in this sample is mostly in the 3+ state. Ideally, the valence of Fe ion for the fully delithiated sample, FeSiO_4 , should be in Fe^{4+} state in order to obtain the charge balance condition. However, in the case of $\text{Li}_{0.14}\text{FeSiO}_4$, the Fe^{3+} state occurs. This means that full delithiation of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ may not be possible without changing the structure of this compound.

The short-range order around Fe ions in the $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ cathode materials during delithiation was directly determined using the information obtainable from the K -edge EXAFS spectrum analysis with the IFEFFIT program package [14]. Fig. 9 shows the radial structure function obtained by the Fourier transformation of the

EXAFS data over the limited k range between 2 and 11 \AA^{-1} . To fit the experimental spectra, the structure parameters obtained from the XRD refinements are used to generate paths for a theoretical model (FEFF). A very good agreement between the model and experimental spectra for the $\text{Li}_{2.16}\text{FeSiO}_4$, $\text{Li}_{1.53}\text{FeSiO}_4$, and $\text{Li}_{0.14}\text{FeSiO}_4$ samples is found in the R range from 1.1 to 3.2 Å, 1.3 to 2.9 Å, and 1.2 to 2.6 Å, respectively. Table 2 shows the results of a fitting analysis with errors in parenthesis. In the case of the $\text{Li}_{2.16}\text{FeSiO}_4$ sample, Fe ion is located in a distorted FeO_4 tetrahedral symmetry with two oxygen atoms at 1.97 Å, one oxygen atom at 2.00 Å and one oxygen atom at 2.11 Å. During the chemical delithiation, Fe–O bonds decrease slightly with increasing Fe valence state. For the $\text{Li}_{0.14}\text{FeSiO}_4$ sample, the Fe–O bonds are 1.95 (one oxygen), 1.98 (one oxygen) and 2.09 Å (two oxygen). The XRD data indicated that $\text{Li}_{0.14}\text{FeSiO}_4$ is amorphous phase. Nevertheless, XRD cannot identify its atomic coordinations. On the other hand, the EXAFS data can be used to identify that the amorphous structure of $\text{Li}_{0.14}\text{FeSiO}_4$ has the SiO_4 tetrahedral geometry. This result is also consistent with our FT-IR finding as described previously. Comparing the $\text{Li}_{2.16}\text{FeSiO}_4$ and the $\text{Li}_{0.14}\text{FeSiO}_4$ bond distances result in a volume change of approximately 9% upon a complete Li-extraction. Even though this material becomes amorphous upon lithium extraction, this volume change of 9% may have a strong effect on electrochemical performance for Li-ion batteries that use the silicate ceramics as

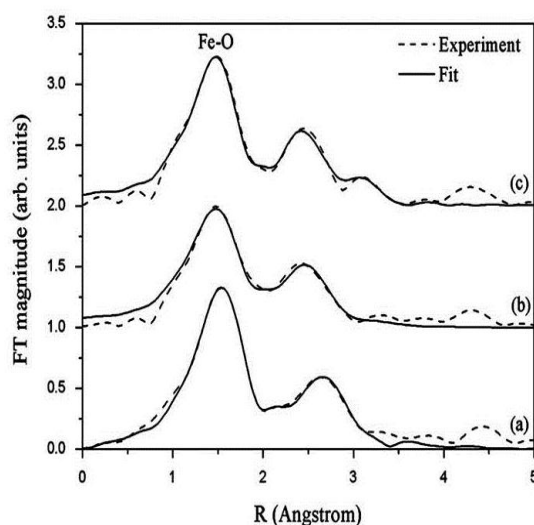


Fig. 9. Magnitude of Fourier transformed, k^2 -weighted Fe K-edge EXAFS spectra for (a) $\text{Li}_{2.16}\text{FeSiO}_4$, (b) $\text{Li}_{1.53}\text{FeSiO}_4$ and (c) $\text{Li}_{0.14}\text{FeSiO}_4$, comparing experimental (dashed line) and theoretically fit (solid line) using IFEFFIT. Spectra are vertically shifted for clarity.

Table 2

Structural parameters of the nearest coordination shells around Fe atoms in samples obtained from the IFEFF fits at different states of the lithium extraction process: CN is the coordination number, R is the inter-atomic distance, σ^2 is the mean squared displacement. Best fits in the k -range = $2\text{--}11 \text{ \AA}^{-1}$ and R range of about 1–3 Å were obtained with the amplitude reduction factor $s_0^2 = 0.8\text{--}1.0$. Uncertainty of the last digit is given in parentheses. The best fit of $\text{Li}_{2.16}\text{FeSiO}_4$ structure has R factor < 0.02 .

Shell	Scattering paths	CN	R [Å]	σ^2 [Å ²]
$\text{Li}_{2.16}\text{FeSiO}_4$				
1st	Fe–O	2	1.97 (1)	0.006 (2)
1st	Fe–O	1	2.00 (1)	0.006 (2)
1st	Fe–O	1	2.11 (1)	0.006 (2)
$\text{Li}_{1.53}\text{FeSiO}_4$				
1st	Fe–O	2	1.95 (2)	0.008 (3)
1st	Fe–O	1	1.98 (2)	0.008 (3)
1st	Fe–O	1	2.08 (2)	0.008 (3)
$\text{Li}_{0.14}\text{FeSiO}_4$				
1st	Fe–O	2	1.95 (1)	0.006 (2)
1st	Fe–O	1	1.98 (1)	0.006 (2)
1st	Fe–O	1	2.09 (1)	0.006 (2)

the cathodes because the materials could resist fatigue structural damage due to repeated charging and discharging processes, enabling a long Li-ion battery life.

4. Conclusion

In this work, Lithium iron silicate ($\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$) ceramics were prepared by a solid-state reaction method. Crystal structure refinements indicate that the materials have an orthorhombic structure with the $Pnma$ space group symmetry and $a = 10.6671(3)$ Å, $b = 6.2689(2)$ Å, and $c = 5.0042(2)$ Å. The materials prepared by this method have a narrow particle size distribution with an averaged size of approximately 200 nm. The HRTEM confirms that this structure is orthorhombic structure ($Pnma$) by using compared hkl indices. The

crystal and local structures of the chemically delithiated samples were studied. AAS was used to measure the Li content in the chemically delithiated samples. XRD and HRTEM results show that the materials become amorphous as the lithium extraction progresses. FT-IR shows that the amorphous structure of the delithiated sample has the Li_2SiO_3 structure. The XAS measurements can be used to study the local structure around Fe ions. XANES data reveals the oxidation state of Fe ions changes from Fe^{2+} to Fe^{3+} upon lithium extraction. There is no evidence of the formation of the Fe^{4+} state even for the fully delithiated sample. EXAFS results show the best fit for the local environment of Fe slightly changes by less than 0.02 Å, which result in a reduction of approximately 9% of the volume upon lithium extraction. This may be beneficial for the silicate ceramics as it will be stable during cycling, ensuring a long life Li-ion battery.

Acknowledgment

We would like to thank Synchrotron Light Research Institute for providing beam times and BL8 members for their XAS experimental assistances. N.M. acknowledges support by the Higher Education Research Promotion and National Research University Project of Thailand, Office of the Higher Education Commission, through the Advanced Functional Materials Cluster of Khon Kaen University and O.K. acknowledges support by Synchrotron Light Research Institute Scholarship GS-53-D03.

References

- [1] K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, J.B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.* 15 (1980) 783.
- [2] J.N. Reimers, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 2091.
- [3] T. Ohzuku, A. Ueda, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 2972.
- [4] M.M. Thackeray, P.J. Johnson, L.A. De Picciotto, P.G. Bruce, J.B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.* 19 (1984) 179.
- [5] W.I.F. David, M.M. Thackeray, L.A. De Picciotto, J.B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* 67 (1987) 316.
- [6] M.M. Thackeray, W.I.F. David, P.G. Bruce, J.B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.* 18 (1983) 461.
- [7] A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 1188.
- [8] A. Nyten, A. Abouimrane, M. Armand, T. Gustafsson, J.O. Thomas, *Electrochem. Commun.* 7 (2005) 156.
- [9] C. Sirisopanaporn, A. Boulineau, D. Hanzel, R. Dominko, B. Budic, A.R. Armstrong, P.G. Bruce, C. Masquelier, *Inorg. Chem.* 49 (2010) 7446.
- [10] S. Nishimura, S. Hayase, R. Kanno, M. Yashima, N. Nakayama, A. Yamada, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 13212.
- [11] R. Dominko, I. Arcon, A. Kodre, D. Hanzel, M. Gaberscek, *J. Power Sour.* 189 (2009) 51.
- [12] J.L. Dodd, R. Yazami, B. Fultz, *Electrochem. Solid-State Lett.* 9(3)(2006) A151.
- [13] W. Klysubun, P. Sombunchoo, N. Wongprachanukul, P. Tarawarakarn, S. Klinkhico, J. Chaiprapa, P. Songsiririthigul, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* 582 (2007) 87.
- [14] B. Ravel, M. Newville, *J. Synchrotron Radiat.* 12 (2005) 537.
- [15] M. Hirayama, H. Tomita, K. Kubota, R. Kanno, *J. Power Sour.* 196 (2011) 6809.
- [16] A. Nyten, S. Kamali, L. Häggström, T. Gustafsson, J.O.T. Homas, *J. Mater. Chem.* 16 (23) (2006) 2266.
- [17] X. Huang, X. Li, H. Wang, Z. Pan, M. Qu, Z. Yu, *Electrochim. Acta* 55 (24)(2011) 7362.
- [18] Z. Zheng, Y. Wang, A. Zhang, T. Zhang, F. Cheng, Z. Tao, J. Chen, *J. Power Sour.* 198 (2011) 229.
- [19] M. Ganesan, *Int. J. Ionics* 13 (2007) 379–385.
- [20] D. Cruz, S. Bulbulian, *J. Am. Ceram. Soc.* 88 (2005) 1720.
- [21] A. Deb, U. Bergmann, S.P. Cramer, E.J. Cairns, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 5200.
- [22] K.W. Nam, X.J. Wang, W.S. Yoon, H. Li, X. Huang, O. Haas, J. Bai, X.Q. Yang, *Electrochem. Commun.* 11 (2009) 913.
- [23] A.J. Berry, H.S.C. O'Neill, K.D. Jayasuriya, S.J. Campbell, G.J. Foran, *Am. Mineral.* 88 (2003) 967.

ประวัติผู้เขียน

นายอ่อนลมี กมลอินทร์ เกิดเมื่อวันที่ 11 มิถุนายน พ.ศ. 2528 ณ จังหวัดหนองบัวลำภู สำเร็จการศึกษาจากระดับชั้นประถมศึกษาจากโรงเรียนกุดจิกวิทยา อำเภอศรีบุญเรือง จังหวัดหนองบัวลำภู ในปี พ.ศ. 2541 จากนั้นสำเร็จการศึกษาระดับชั้นมัธยมศึกษาจาก โรงเรียนศรีบุญเรืองวิทยาคาร อำเภอศรีบุญเรือง จังหวัดหนองบัวลำภู ในปี พ.ศ. 2546 และสำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรี จากสำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ สาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ในปีพ.ศ. 2550 หลังจากสำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรีแล้วได้ศึกษาต่อในระดับปริญญาโท ในสาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ในปี พ.ศ. 2550 โดยได้รับทุนระดับบัณฑิตศึกษาจาก สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) ในระหว่างการศึกษาได้ ทำงานวิจัยเกี่ยวกับการพัฒนาเคลือบและเนื้อดินปั้นสำหรับอุตสาหกรรมสโตนแวร์ ซึ่งทำให้ผู้วิจัยได้รับประสบการณ์เกี่ยวกับงานวิจัย และได้ศึกษาการลดต้นทุนการผลิตผลิตภัณฑ์สโตนแวร์ จึงทำให้ผู้วิจัยได้เรียนรู้หลักการทำงานวิจัย ซึ่งสามารถนำไปประยุกต์ใช้กับวิทยานิพนธ์ของผู้วิจัยได้ และศึกษางานวิจัยเกี่ยวกับการวิเคราะห์วัสดุด้วยแสงซินโครตรอน จึงทำให้ผู้วิจัยได้รับการถ่ายทอดความรู้ต่าง ๆ จากคณาจารย์เกี่ยวกับงานวิจัยที่ทำ จึงทำให้ผู้วิจัยมีผลงานที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่ในระดับนานาชาติจำนวน 1 เรื่อง ดังที่ได้แนบไว้ในภาคผนวก ข