



โครงการ  
การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

**ชื่อโครงการ** การสังเคราะห์นาโนคอมพอสิตของลิเทียมไอออนฟอสเฟตและคาร์บอน โดยใช้แหล่งคาร์บอนจากธรรมชาติเพื่อใช้เป็นขั้วแคโทดในลิเทียมแบตเตอรี่  
Synthesis of  $\text{LiFePO}_4$ /carbon nanocomposite using natural carbon sources for cathode materials in lithium ion battery

**ชื่อนิสิต** นางสาว มัชฌิมา มงคลรัตน์ชัย  
**ภาควิชา** เคมี  
**ปีการศึกษา** 2560

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

การสังเคราะห์นาโนคอมพอสิตของลิเทียมไอรอนฟอสเฟตและคาร์บอน โดยใช้  
แหล่งคาร์บอนจากธรรมชาติเพื่อใช้เป็นขั้วแคโทดในลิเทียมแบตเตอรี่

Synthesis of  $\text{LiFePO}_4$ /carbon nanocomposite using natural carbon  
sources for cathode materials in lithium ion battery

โดย

นางสาว มัชฌิมา มงคลรัตนชัย

รายงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย


ปีการศึกษา 2560


โครงการ การสังเคราะห์นาโนคอมพอสิตของลิเทียมไอออนฟอสเฟตและคาร์บอน โดยใช้แหล่งคาร์บอนจาก  
ธรรมชาติเพื่อใช้เป็นขั้วแคโทดในลิเทียมแบตเตอรี่

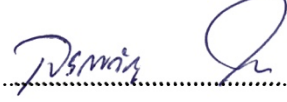
โดย นางสาว มัชฌิมา มงคลรัตน์ชัย

ได้รับอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเคมี  
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะกรรมการสอบโครงการ

 ..... ประธานกรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ธนิษฐ์ ปราณีนรรัตน์)

 ..... อาจารย์ที่ปรึกษา  
(อาจารย์ ดร. นิปกา สุขภิรมย์)

 ..... อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. เจริญขวัญ ไกรยา)

 ..... กรรมการ  
(อาจารย์ ดร. นำพล อินสิน)

รายงานฉบับนี้ได้รับความเห็นชอบและอนุมัติโดยหัวหน้าภาควิชาเคมี

..... หัวหน้าภาควิชาเคมี  
(รองศาสตราจารย์ ดร. วุฒิชัย พาราสุข)

วันที่ ..... เดือนพฤษภาคม พ.ศ. 2561

คุณภาพของการเขียนรายงานเล่มนี้อยู่ในระดับ  ดีมาก  ดี  พอใช้

ชื่อโครงการ การสังเคราะห์นาโนคอมพอสิตของลิเทียมไอออนฟอสเฟตและคาร์บอน โดยใช้แหล่งคาร์บอนจากธรรมชาติเพื่อใช้เป็นขั้วแคโทดในลิเทียมแบตเตอรี่

ชื่อนิสิตในโครงการ นางสาว มัชฌิมา มงคลรัตนชัย เลขประจำตัว 5733144223

ชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา อาจารย์ ดร. นิปกา สุขภิรมย์

ชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. เจริญขวัญ ไกรยา

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2560

### บทคัดย่อ

$\text{LiFePO}_4$  คาร์บอนนาโนคอมพอสิต ซึ่งเป็นขั้วแคโทดชนิดหนึ่งที่ใช้ในลิเทียมแบตเตอรี่สังเคราะห์สำเร็จในงานวิจัยนี้ ด้วยกระบวนการ sol-gel ได้ผลิตผลิตภัณฑ์สมระหว่าง  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  และ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ในขณะที่กระบวนการที่สังเคราะห์  $\text{LiFePO}_4$  ได้ คือกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล โดยมี  $\text{LiOH}$   $\text{FeSO}_4$  และ  $\text{H}_3\text{PO}_4$  เป็นแหล่งลิเทียม เหล็ก และฟอสเฟตตามลำดับ ในตอนแรก เนื้อของผลกล้วย ชานอ้อย และผลตะลิงปิงถูกใช้เป็นแหล่งคาร์บอน และตัวรีดิวซ์ โดยคอมพอสิตที่ได้จากการใช้กล้วย และชานอ้อยในการสังเคราะห์ให้เฟสเดียวของ  $\text{LiFePO}_4$  ที่มีความเป็นผลึก ในขณะที่ตะลิงปิงมีสารปนเปื้อนเป็น เหล็กออกไซด์ จากนั้นทำการเผา  $\text{LiFePO}_4$  ที่ใช้กล้วยในการสังเคราะห์ภายใต้แก๊สอาร์กอน XRD ได้แสดงว่าหลังจากเผายังคงเป็นเฟสเดียวของ  $\text{LiFePO}_4$  เมื่อนำไปวิเคราะห์ธาตุพบว่าปริมาณคาร์บอน 10.95% โดยน้ำหนัก และการทำแผนที่ธาตุโดยใช้ SEM-EDX ยืนยันว่าคาร์บอนกระจายตัวทั่ว  $\text{LiFePO}_4$ .

คำสำคัญ:  $\text{LiFePO}_4$ , นาโนคอมพอสิต, ลิเทียมไอออนแบตเตอรี่

Project Title            Synthesis of  $\text{LiFePO}_4$ /carbon nanocomposite using natural carbon sources for cathode materials in lithium ion battery

Student Name            Miss Machima Mongkhonratanachai    Student ID 5733144223

Advisor Name            Nipaka Sukpirom, Ph.D.

Co-advisor Name        Assistant Professor Chareonkwan Kraiya, Ph.D.

Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Academic Year 2017

### Abstract

$\text{LiFePO}_4$ /carbon nanocomposites, ones of the cathode candidates for lithium ion battery, were successfully synthesized. In this work, sol-gel process provided the mixture of  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , while the single phase of  $\text{LiFePO}_4$  were could obtained via hydrothermal process, with  $\text{LiOH}$ ,  $\text{FeSO}_4$  and  $\text{H}_3\text{PO}_4$  as lithium, iron, and phosphate sources. For the first time, banana, bagasse, and bilimbi were used as a carbon source and a reducing agent. XRD results show that the products obtained from banana and bagasse gave the single crystalline phase of  $\text{LiFePO}_4$ , while that from bilimbi was impure with iron oxalate. The product obtained from banana was then calcined in the argon atmosphere to transform organic species to carbon. XRD showed that the phase of  $\text{LiFePO}_4$  was still maintained after calcination, and elemental analysis revealed the carbon amount of 10.95% w/w. The elemental mapping by SEM-EDX also confirmed the distribution of carbon over  $\text{LiFePO}_4$  particles.

Keywords:  $\text{LiFePO}_4$ , nanocomposite, lithium ion battery

## กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยความกรุณาช่วยเหลือให้คำปรึกษา ให้คำแนะนำ และดูแลเป็นอย่างดี ตั้งแต่เริ่มโครงการจนสำเร็จ จากอาจารย์ ดร. นิปกา สุขภิรมย์ อาจารย์ที่ปรึกษา และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. เจริญขวัญ ไกรยา อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ขอขอบพระคุณค่ะ

ขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ธนิษฐ์ ปราณีนรรัตน์ ประธานกรรมการ และอาจารย์ ดร. นำพล อินสิน กรรมการสอบโครงการ ที่สละเวลาตรวจสอบความถูกต้อง และความสมบูรณ์ของงานวิจัยนี้

ขอขอบพระคุณผู้เกี่ยวข้องทุกท่านที่ให้ความช่วยเหลือเกี่ยวกับการพิมพ์ และการใช้งาน อุปกรณ์ และเครื่องมือ

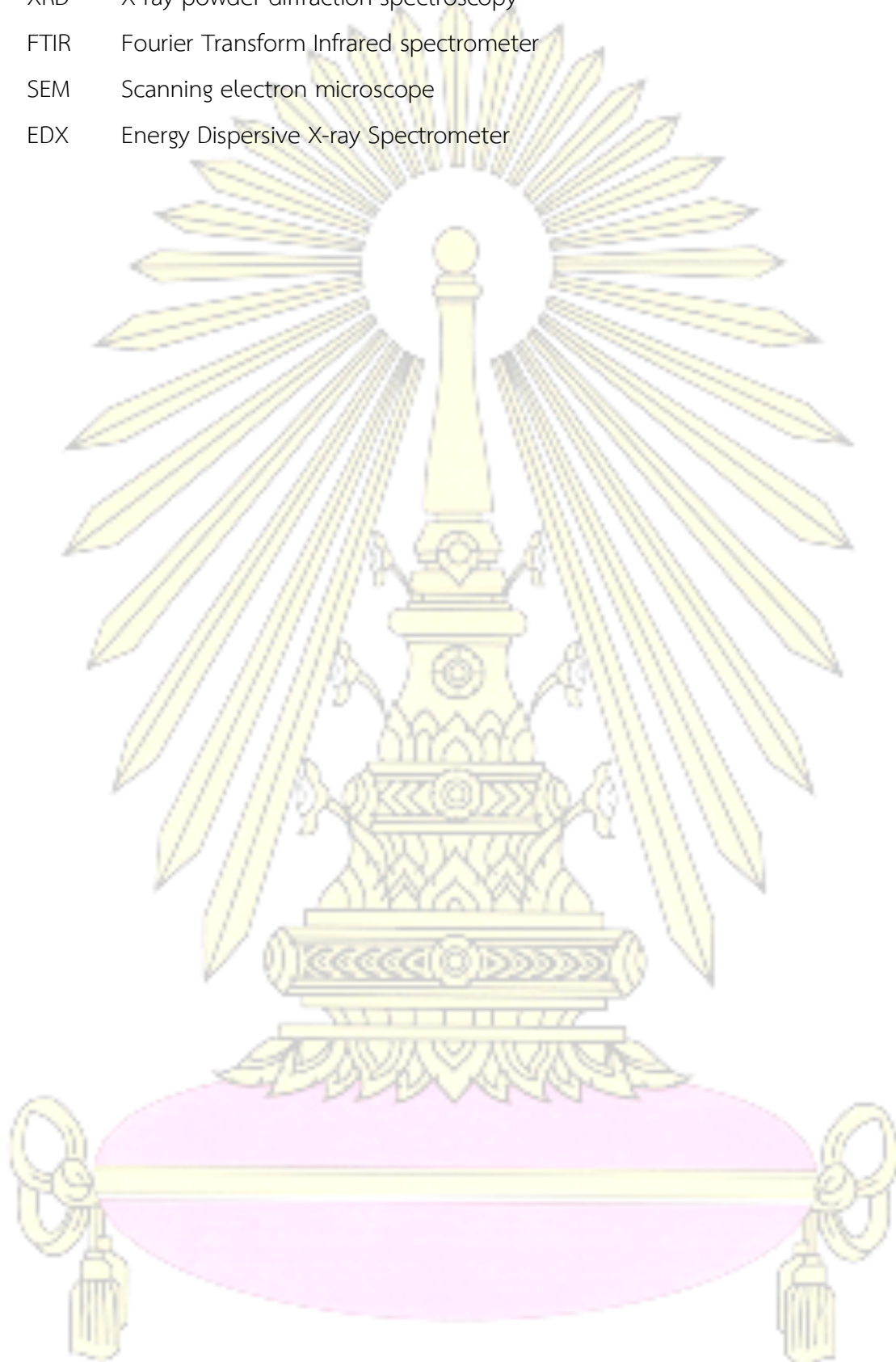
สุดท้ายนี้ขอขอบพระคุณครอบครัวสำหรับกำลังใจ และความห่วงใย รวมทั้งสนับสนุนการทำงานตลอดมา

มัชฌิมา มงคลรัตนชัย



### คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

XRD	X-ray powder diffraction spectroscopy
FTIR	Fourier Transform Infrared spectrometer
SEM	Scanning electron microscope
EDX	Energy Dispersive X-ray Spectrometer



## สารบัญ

บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์ และขอบเขตงานวิจัย	2
1.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	2
แบตเตอรี่	2
เซลล์หุติยภูมิ	3
ลิเทียมไอออนแบตเตอรี่	3
ลิเทียมไอรอนฟอสเฟต	4
Sol-gel	5
Hydrothermal	5
ตัวรีดิวซ์	5
กล้วย	5
ตะลิงปิง	5
ชานอ้อย	6
X-ray powder diffraction spectroscopy (XRD)	6
Fourier Transform Infrared spectrometer (FTIR)	6
Scanning electron microscope (SEM)	7
การวิเคราะห์ธาตุ C/H/N	7
การทดลอง	8
2.1 อุปกรณ์ และสารเคมี	8
อุปกรณ์	8
สารเคมี	9
2.2 วิธีการทดลอง	10
ตอนที่ 1 การสังเคราะห์ลิเทียมไอรอนฟอสเฟตด้วยวิธี sol-gel และ hydrothermal	10
การสังเคราะห์ด้วยกระบวนการ sol-gel	10



การสังเคราะห์ด้วยกระบวนการ hydrothermal	10
ตอนที่ 2 การสังเคราะห์นาโนคอมพอสิตของลิเทียมไฮดรอกไซด์และคาร์บอนด้วย กระบวนการ hydrothermal โดยใช้ตัวรีดิวซ์เป็น กล้วย ซานอ้อย และตะลิงปิง	10
การสังเคราะห์นาโนคอมพอสิตของลิเทียมไฮดรอกไซด์และคาร์บอน	10
การหาปริมาณน้ำตาลในกล้วย	11
การหาปริมาณกรดออกซาลิกในตะลิงปิง	11
ตอนที่ 3 การเผาตัวรีดิวซ์ที่เป็นกล้วยในลิเทียมไฮดรอกไซด์เพื่อแปลงเป็นคาร์บอน	11
ผลการทดลอง	13
ตอนที่ 1 การสังเคราะห์ลิเทียมไฮดรอกไซด์ด้วยวิธี sol-gel และ hydrothermal	13
ตอนที่ 2 การสังเคราะห์ลิเทียมไฮดรอกไซด์ด้วยกระบวนการ hydrothermal โดยใช้แหล่ง คาร์บอนและตัวรีดิวซ์เป็น กล้วย ซานอ้อย และตะลิงปิง	14
ตอนที่ 3 การเผาตัวรีดิวซ์ที่เป็นกล้วยในลิเทียมไฮดรอกไซด์เพื่อแปลงเป็นคาร์บอน	16
สรุปผลการทดลอง	23
เอกสารอ้างอิง	24
ภาคผนวก ก	27
ภาคผนวก ข	36



สารบัญรูป

รูปที่ 1.1 ความสามารถในการเก็บประจุต่อน้ำหนักและขนาดของแบตเตอรี่ชนิดเซลล์ทุติยภูมิ <sup>26</sup> ..... 3

รูปที่ 1.2 ความสามารถในการเก็บประจุและความต่างศักย์ของลิเทียมไอออนแบตเตอรี่ เมื่อ LCO คือ ลิเทียมโคบอลออกไซด์ LMO คือ ลิเทียมแมงกานีสออกไซด์ LFP คือ ลิเทียมฟอสเฟต LCP คือ ลิเทียมโคบอลฟอสเฟต NCM คือ ลิเทียมนิกเกิลโคบอลแมงกานีสออกไซด์ NCA คือ ลิเทียมนิกเกิลโคบอลลูมิเนียมออกไซด์ LFSF คือ ลิเทียมฟลูออโรซิลิเกต LTS คือ ลิเทียมไทเทเนียมซิลิไซด์ <sup>5</sup> ..... 4

รูปที่ 1.3 โครงสร้างผลึกแบบฟอสโฟโอลิเวีย <sup>27</sup> ..... 4

รูปที่ 3.1.1 XRD ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการ sol-gel และ hydrothermal เมื่อ \* แสดงถึง  $Li_3Fe_2(PO_4)_3$  และ ■ แสดงถึง  $LiFePO_4$ ..... 14

รูปที่ 3.2.1 XRD ของ  $LiFePO_4$  ที่ใช้ตัวรีดิวซ์เป็น L-ascorbic acid กล้วย ชานอ้อย และตะลิ่งปึง ..... 16

รูปที่ 3.3.1 SEM ของ  $LiFePO_4$  i) ก่อนเผา ii) หลังเผา..... 17

รูปที่ 3.3.2 element mapping ของ  $LiFePO_4$  ก่อนเผา i) ภาพ SEM ii) เหล็ก iii) ฟอสฟอรัส vi) ออกซิเจน v) คาร์บอน..... 18

รูปที่ 3.3.3 element mapping ของ  $LiFePO_4$  หลังเผา i) ภาพ SEM ii) เหล็ก iii) ฟอสฟอรัส vi) ออกซิเจน v) คาร์บอน..... 19

รูปที่ 3.3.4 FTIR ของ  $LiFePO_4$  ก่อนและหลังเผาที่ 600 องศาเซลเซียส ..... 20

รูปที่ 3.3.5 XRD ของ  $LiFePO_4$  ก่อนและหลังเผาที่ 600 องศาเซลเซียส ..... 21



## บทที่ 1

### บทนำ

#### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ความต้องการใช้พลังงานในปัจจุบันเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว เนื่องจากการพัฒนาของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ซึ่งเข้ามามีบทบาทในชีวิตประจำวัน จึงมีการพัฒนาแบตเตอรี่ที่มีขนาดเล็กและสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ โดยหนึ่งในนั้นคือลิเทียมแบตเตอรี่ ซึ่งมีการพัฒนาสารที่ใช้เป็นขั้วแคโทดของลิเทียมแบตเตอรี่เพื่อเพิ่มความสามารถในการเก็บประจุและความปลอดภัย เริ่มจากลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ซึ่งสามารถเก็บพลังงานได้มาก แต่เนื่องจากโคบอลต์มีความเป็นพิษสูง<sup>1</sup> เพื่อลดปริมาณการใช้โคบอลต์ลง จึงมีการพัฒนาสารโดยการแทนที่โคบอลต์บางส่วนด้วยนิกเกิลเนื่องจากนิกเกิลสามารถแทนที่โคบอลต์ในช่องออกตะฮีดรัลของออกซิเจนได้โดยไม่เปลี่ยนแปลงโครงสร้างเดิม นอกจากนี้ยังพบว่าการแทนที่นี้ยังเพิ่มความสามารถในการเก็บประจุของสารได้อีกด้วย<sup>2-4</sup> อย่างไรก็ตามมีรายงานว่าออกซิเจนในสารประกอบออกไซด์สามารถหลุดออกจากโครงสร้างเหล่านั้นได้ ทำให้เกิดการลุดตีไฟและเป็นอันตรายแก่ผู้ใช้<sup>5</sup> จึงมีการพัฒนาโครงสร้างแบบ phospho-olivines ซึ่งออกซิเจนอยู่ในรูปของสารประกอบฟอสเฟตแอนไอออนมาใช้เป็นขั้วแคโทด จากงานวิจัยของ Shigetō และคณะ ได้ศึกษาลิเทียมเมทัลฟอสเฟตเมื่อเมทัลเป็น โคบอล เหล็ก นิกเกิล และแมงกานีส พบว่าลิเทียมไอรอนฟอสเฟตสามารถเก็บพลังงานได้ดีที่สุด โดยมีความจุของประจุ 160 mAh/g<sup>6</sup> และมีความปลอดภัยมากกว่า เนื่องจากไม่มีส่วนประกอบของธาตุอันตราย นอกจากนั้นยังมีราคาถูก ไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม ใช้งานได้หลายครั้ง ปัญหาหลักของลิเทียมไอรอนฟอสเฟตคือมีสมบัติการนำไฟฟ้าต่ำจึงมีการศึกษาการเคลือบคาร์บอนบนอนุภาคลิเทียมไอรอนฟอสเฟต เพื่อเพิ่มความสามารถในการนำไฟฟ้า<sup>7-15</sup>

โดยวิธีการสังเคราะห์ลิเทียมไอรอนฟอสเฟตมีหลายวิธีเช่น solid state synthesis, hydrothermal method และ sol-gel method

Solid state synthesis เป็นกระบวนการที่ง่ายในการสังเคราะห์ลิเทียมไอรอนฟอสเฟต โดยใช้การบดสารเพื่อให้สารเกิดปฏิกิริยากันเป็นสารใหม่ แต่กระบวนการนี้ ให้สารที่มีความบริสุทธิ์ต่ำ เนื่องจากสารที่ใช้อยู่ในสถานะของแข็ง การแพร่เข้าหากันของอะตอมต่างชนิดเกิดได้ยาก ทำให้เกิดปฏิกิริยากันไม่สมบูรณ์ และต้องใช้เวลาในการทำปฏิกิริยานาน<sup>16</sup> จากงานวิจัยของ Kozawan และคณะ ได้ศึกษาการสังเคราะห์ลิเทียมไอรอนฟอสเฟตแบบชั้นเดียว โดยใช้  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  และ ketjen black ผสมกันแล้วบดด้วยลูกกลิ้ง<sup>8</sup> พบว่าได้ลิเทียมไอรอนฟอสเฟตดังที่ต้องการ

Hydrothermal method เป็นกระบวนการที่ต้องใช้อุปกรณ์จำเพาะเพื่อควบคุมความดันและอุณหภูมิให้เหมาะสมกับการสังเคราะห์<sup>16</sup> Fathollahi และคณะ สามารถสังเคราะห์ลิเทียมไอรอนฟอสเฟตคาร์บอนนาโนคอมโพสิต แบบชั้นเดียวผ่านกระบวนการ hydrothermal โดยใช้  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  และ graphene ผสมกันใน teflon-lined stainless steel autoclave ภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจน<sup>9</sup>

Sol-gel เป็นกระบวนการสังเคราะห์ที่ทำให้สารตั้งต้นผสมเป็นเนื้อเดียวกัน โดยอยู่ในรูปของ sol หรือคอลลอยด์ แล้วจึงกลายเป็น gel หรือโครงสร้างร่างแหที่มีความยืดหยุ่นต่ำและมีรูพรุนขนาดไมโครเมตร โดย

กระบวนการนี้มีข้อเสียคือ ใช้ในโรงงานอุตสาหกรรมได้ยาก <sup>16</sup> จากงานวิจัยของ Leea และคณะ สามารถสังเคราะห์ ลิเทียมไอรอนฟอสเฟตด้วยวิธี Sol-gel ได้ในความดันบรรยากาศ โดยการใช้  $\text{LiCH}_3\text{COO}$ ,  $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  และ  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$  ผสมกันในเอทานอล <sup>10</sup>

จะเห็นได้ว่าการสังเคราะห์ลิเทียมไอรอนฟอสเฟตมีการควบคุมการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชันของเหล็ก เนื่องจากเหล็กถูกออกซิไดซ์เป็น  $\text{Fe}^{3+}$  ได้ง่าย แต่โครงสร้างของลิเทียมไอรอนฟอสเฟตต้องใช้  $\text{Fe}^{2+}$  จึงมีการใช้แก๊สไนโตรเจน <sup>9</sup> หรือใส่ตัวรีดิวซ์ <sup>8, 10</sup> เพื่อป้องกันการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชัน โดยตัวรีดิวซ์ที่นิยมใช้คือ กรดออกซาลิก <sup>17</sup> วิตามินซี <sup>18</sup> กรดซิตริก <sup>19</sup> คาร์บอน <sup>8</sup> กลูโคส <sup>20</sup> ฟรุคโทส <sup>21</sup> โดยผู้วิจัยพบว่าพืชหลายชนิดมีสารที่ประพติดัวเป็นตัวรีดิวซ์ โดยมีงานวิจัยก่อนหน้านี้ พบว่าสารสกัดจากใบสน ใบพลับ ใบแปะก๊วย ใบแมกโนเลีย ใบมะเดื่ออังกฤษ สามารถเป็นตัวรีดิวซ์ในการสังเคราะห์อนุภาคเงินขนาดนาโน พบว่าใบแมกโนเลียสามารถรีดิวซ์ไอออนเงิน 90% ให้กลายเป็น อนุภาคเงินนาโนได้รวดเร็วที่สุด โดยใช้เวลา 11 นาที ที่อุณหภูมิ 95 องศาเซลเซียส <sup>22</sup> อย่างไรก็ตามยังไม่มีผู้วิจัยใช้กล้วย ชานอ้อย และตะลิงปิง ซึ่งเป็นพืชผักที่หาได้ง่ายในประเทศไทย โดยมีรายงานว่ากล้วยมีปริมาณกลูโคส 5.82% และฟรุคโทส 3.78% โดยน้ำหนัก ในน้ำหนักเปียก <sup>23</sup> ตะลิงปิงซึ่งมีปริมาณกรดออกซาลิก 10.32% โดยน้ำหนัก ในน้ำหนักเปียกของผลตะลิงปิงที่ยังไม่สุกในหน้าแล้ง <sup>24</sup> และชานอ้อยที่มีส่วนประกอบของเซลลูโลส <sup>25</sup> ซึ่งมีส่วนประกอบหลักเป็นคาร์บอน

## 1.2 วัตถุประสงค์ และขอบเขตงานวิจัย

พัฒนาขั้วแคโทดแบบลิเทียมไอรอนฟอสเฟต โดยสังเคราะห์ผ่านกระบวนการ sol-gel และ hydrothermal และใช้กล้วย ตะลิงปิง ชานอ้อย เป็นตัวรีดิวซ์และเป็นแหล่งคาร์บอน เพื่อลดค่าใช้จ่าย และเป็นการนำวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรมาใช้ให้เป็นประโยชน์

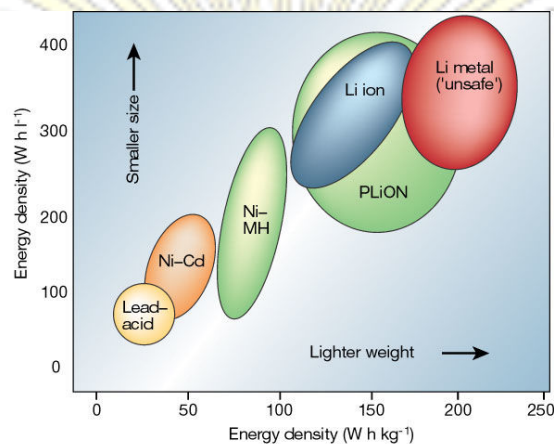
## 1.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

### แบตเตอรี่

อุปกรณ์เก็บพลังงานชนิดหนึ่งซึ่งเป็นที่นิยม โดยความต้องการใช้แบตเตอรี่เพิ่มขึ้นทุกปี ปีละ 7.8% ซึ่งมีแนวโน้มว่าจะถึง 120,000 ล้านดอลลาร์สหรัฐในปี 2562 <sup>26</sup> แบตเตอรี่ประกอบไปด้วยขั้วบวก ขั้วลบ และอิเล็กโทรไลต์ โดยประจุบวกจากขั้วบวกจะเคลื่อนที่ไปยังขั้วลบระหว่างการบรรจุกระแส และเคลื่อนที่กลับมายังขั้วบวกเมื่อนำไปใช้งาน แบตเตอรี่มีสองประเภทคือ เซลล์ปฐมภูมิ ซึ่งเป็นแบตเตอรี่ชนิดใช้ครั้งเดียว และเซลล์ทุติยภูมิ ซึ่งสามารถประจุไฟฟ้าใหม่ได้ ทำให้สามารถใช้ซ้ำได้

## เซลล์ทุติยภูมิ

แบตเตอรี่ชนิดสามารถใช้งานซ้ำได้เนื่องจากปฏิกิริยาภายในแบตเตอรี่เป็นแบบผันกลับได้ ทำให้มีอายุการใช้งานที่ยาวนาน แบตเตอรี่ชนิดเซลล์ทุติยภูมิหลายประเภทเช่น lead acid batteries, nickel cadmium batteries, nickel metal hydride batteries, lithium-ion batteries, plastic Li ion และ Li-metal battery <sup>27</sup> ดังแสดงในรูปที่ 1.1

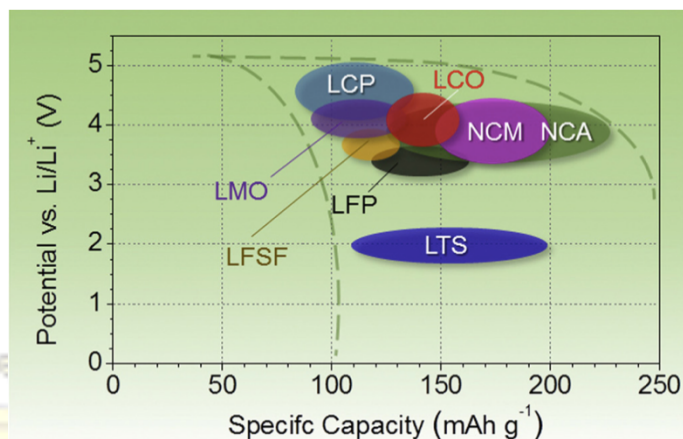


รูปที่ 1.1 ความสามารถในการเก็บประจุต่อน้ำหนักและขนาดของแบตเตอรี่ชนิดเซลล์ทุติยภูมิ <sup>26</sup>

## ลิเทียมไอออนแบตเตอรี่

แบตเตอรี่ที่อาศัยการเคลื่อนที่ของลิเทียมไอออนในการบรรจุประจุและการทำงาน โดยลิเทียมไอออนแบตเตอรี่ ชนิดแรกที่ถูกใช้งานในทางธุรกิจคือ ลิเทียมโคบอลออกไซด์ และถูกพัฒนาโดยการแทนที่โคบอลด้วยธาตุอื่นเช่น ลิเทียมนิกเกิลออกไซด์ ลิเทียมแมงกานีสออกไซด์ เพื่อเพิ่มความสามารถในการเก็บประจุ จากนั้นถูกพัฒนาเป็นลิเทียมเมทัลฟอสเฟต เพื่อเพิ่มความปลอดภัยในการทำงาน โดยการใช้เมทัลเป็น โคบอล นิกเกิล เหล็ก ซึ่งลิเทียมแบตเตอรี่ชนิดต่าง ๆ ให้ความต่างศักย์อยู่ในช่วง 2-5 โวลต์ <sup>5</sup> ดังแสดงในรูปที่ 1.2

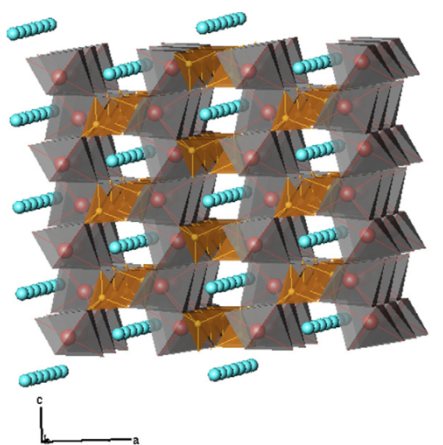




รูปที่ 1.2 ความสามารถในการเก็บประจุและความต่างศักย์ของลิเทียมไอออนแบตเตอรี่ เมื่อ LCO คือ ลิเทียมโคบอลออกไซด์ LMO คือ ลิเทียมแมงกานีสออกไซด์ LFP คือ ลิเทียมไอรอนฟอสเฟต LCP คือ ลิเทียมโคบอลฟอสเฟต NCM คือ ลิเทียมนิกเกิลโคบอลแมงกานีสออกไซด์ NCA คือ ลิเทียมนิกเกิลโคบอลลูมิเนียมออกไซด์ LFSF คือ ลิเทียมไอรอนฟลูออโรซัลเฟต LTS คือ ลิเทียมไทเทเนียมซัลไฟด์<sup>5</sup>

### ลิเทียมไอรอนฟอสเฟต

ลิเทียมไอรอนฟอสเฟตเป็นสารชนิดหนึ่งที่ยอมรับเป็นขั้วแคโทดในลิเทียมไอออนแบตเตอรี่ เนื่องจากสามารถใช้งานซ้ำได้ อายุการใช้งานนาน เก็บประจุได้มาก ความต่างศักย์เหมาะสม ปลอดภัย และราคาถูก โดยมีโครงสร้างเป็นแบบฟอสโฟโอลิเวียน โดยมีเหล็กอยู่ในช่องออกตรahedral ของออกซิเจน ฟอสฟอรัสอยู่ในช่องtetrahedral ของออกซิเจน และลิเทียมอยู่ระหว่างออกตรahedral และtetrahedral ของออกซิเจน<sup>28</sup> ดังรูปที่ 1.3 แต่ลิเทียมไอรอนฟอสเฟตยังมีข้อเสียคือ ความสามารถในการนำไฟฟ้าต่ำทำให้ความสามารถในการเก็บประจุจากการทดลองน้อยกว่าความสามารถในการเก็บประจุทางทฤษฎี จึงมีการพัฒนาโดยใส่โลหะชนิดอื่นเข้าไปเพื่อให้เกิด defect หรือเคลือบลิเทียมไอรอนฟอสเฟตด้วยคาร์บอนที่อยู่ในรูปของ  $sp^2$  เพื่อเพิ่มความสามารถในการนำไฟฟ้า<sup>29-30</sup>



รูปที่ 1.3 โครงสร้างผลึกแบบฟอสโฟโอลิเวียน<sup>27</sup>

## Sol-gel

กระบวนการสังเคราะห์ที่มีขั้นตอนคือ ละลายสารให้อยู่ในรูปของ sol ซึ่งเป็นคอลลอยด์ที่อนุภาคที่ละลายอยู่ในสารละลายมีอนุภาคขนาด 1-100 nm และใส่ complexing agent เพื่อให้สารเกิดการไฮโดรไลซิส แล้วเกิดคอนเดนเซชัน เชื่อมต่อกันเป็นโครงสร้างสามมิติที่แข็งแรง หรือเรียกว่า gel

ไฮโดรไลซิส :  $M-OR + H_2O \rightarrow M-OH + ROH$

คอนเดนเซชัน :  $M-OH + M-OH \rightarrow M-O-M + H_2O$

จากนั้นนำไปเผาเพื่อกำจัดสารที่ใช้เป็น complexing agent โดยการสังเคราะห์แบบ sol-gel ควบคุมปฏิกิริยาได้ง่าย ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีขนาดเล็ก ความบริสุทธิ์สูง แต่ในไปใช้ในทางอุตสาหกรรมได้ยาก <sup>16, 28</sup>

## Hydrothermal

การทำปฏิกิริยาของสารที่ให้ความร้อน และความดันสูงภายใต้ Teflon-lined autoclave ซึ่งเป็นอุปกรณ์จำเพาะ ทำให้สารสามารถละลายน้ำเป็นเนื้อเดียวได้ โดยสามารถกำหนดคุณสมบัติของผลิตภัณฑ์ เช่น ขนาด หรือรูปร่างได้ ด้วยการควบคุมความดัน และอุณหภูมิที่เหมาะสม โดยจะได้ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการที่มีความบริสุทธิ์สูง เนื่องจาก เกิดการตกผลึก ละลาย และตกผลึกใหม่ <sup>16, 28</sup>

## ตัวรีดิวซ์

สารที่มีคุณสมบัติให้อิเล็กตรอนแก่ระบบ หรือเป็นสารที่เกิดออกซิเดชันได้ง่าย ซึ่งจำเป็นในกระบวนการสังเคราะห์ลิเทียมไอรอนฟอสเฟตเนื่องจาก เหล็กสามารถเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศได้ง่ายเมื่อให้ความร้อนระหว่างการสังเคราะห์ลิเทียมไอรอนฟอสเฟต จึงจำเป็นต้องใช้ตัวรีดิวซ์ในการเกิดออกซิเดชันแทนเหล็ก เพื่อให้เลขออกซิเดชันของเหล็กเหมาะสมต่อการเกิดเป็นลิเทียมไอรอนฟอสเฟต <sup>28</sup>

## กล้วย

เป็นพืชล้มลุกที่มีใบเป็นแผ่นขนาดใหญ่มีเส้นใบขนานกัน มีดอกขนาดใหญ่ ออกผลเป็นเครือครั้งเดียว ผลอ่อนมีรสฝาดเมื่อสุกเนื้อมีสีเหลืองรสชาติหวาน นิยมนำมาบริโภค โดยมีปริมาณกลูโคส 5.82% ฟรุคโทส 3.78% ซูโครส 6.58% และแป้ง 3.02% โดยน้ำหนัก ในน้ำหนักเปียก <sup>23</sup>

## ตะลิงปิง

มีชื่อวิทยาศาสตร์คือ *Averrhoa bilimbi L.* ผลไม้ตระกูลมะเฟือง เป็นพืชเขตร้อน มีลักษณะเป็นไม้ยืนต้นขนาดเล็ก ผลหน้าตาคล้ายมะเฟืองแต่มีขนาดเล็กกว่า และมีรสชาติเปรี้ยว นิยมใช้ทำอาหาร ผลอ่อนมีสีเขียวมีปริมาณกรดออกซาลิกในหน้าแห้ง 9.33% หน้าฝน 10.32% และผลแก่มีสีเหลืองมีปริมาณกรดออกซาลิกในหน้าแห้ง 8.57% หน้าฝน 9.82% โดยน้ำหนัก ในน้ำหนักเปียก <sup>24</sup>

### ชานอ้อย

ส่วนากของอ้อยที่เหลือจากการคั้นน้ำ มีส่วนประกอบที่สำคัญคือ เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน<sup>25</sup> ซึ่งเป็นโพลีเมอร์ของน้ำตาล นิยมใช้เป็นเชื้อเพลิง อ้อยมีชื่อวิทยาศาสตร์คือ *Saccharum officinarum L.* เป็นพืชใบเลี้ยงเดี่ยววงศ์เดียวกับไม้และหญ้า

### X-ray powder diffraction spectroscopy (XRD)

เทคนิคที่ใช้ตรวจสอบโครงสร้างผลึกโดยไม่ทำลายตัวอย่าง นิยมใช้หลอดทองแดงในการให้รังสีเอกซ์ ซึ่งจะให้รังสีเอกซ์ที่มีความยาวคลื่น 0.154 นาโนเมตร แล้วอาศัยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ตามสมการ bragg

$$n\lambda = d \sin \theta$$

เมื่อ

n คือ จำนวนเต็มบวก

$\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบของสาร

$\theta$  คือ องศาที่รังสีเอกซ์ตกกระทบ

โดยโครงสร้างผลึกของสารแต่ละชนิดจะมีความเข้มของรังสีเอกซ์ที่เลี้ยวเบนออกมาที่องศาต่าง ๆ ต่างกันทำให้ทราบชนิดและโครงสร้างของสารได้ จากการเทียบฐานข้อมูล Joint committee on powder diffraction standard (JCPDs) จึงสามารถพิสูจน์ได้ว่าผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างแบบใด

### Fourier Transform Infrared spectrometer (FTIR)

เทคนิคที่ใช้ระบุหมู่ฟังก์ชันของสาร ด้วยการวัดการดูดกลืนพลังงานในช่วงอินฟราเรด (เลขคลื่น 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ ) ของสารในสถานะ ของแข็ง ของเหลว และแก๊ส โดยทำการวัดความเข้มของพลังงานก่อนและหลังถูกดูดกลืน เนื่องจากเมื่อให้พลังงานที่เหมาะสม พันธะจะดูดกลืนพลังงานเพื่อใช้ในการสั่น ทำให้เกิดการเปลี่ยนโมเมนต์ขั้วคู่ จึงสามารถระบุพันธะของสารตัวอย่างได้

การสั่นมี 2 แบบ คือ แบบยืดหด และแบบงอ โมเลกุลที่ต่างกันจะดูดกลืนพลังงานที่มีค่าจำเพาะเป็นไปตามสมการ

$$v = (k)^{1/2} / 2c(\mu)^{1/2} \text{ โดย } \mu = (m_1 m_2) / (m_1 + m_2)$$

เมื่อ

v คือ ความถี่

k คือ ค่าคงที่สปริง

c คือ ความเร็วแสง

m คือ มวล



### Scanning electron microscope (SEM)

เทคนิคที่ใช้ในการดูพื้นผิวของสาร โดยอิเล็กตรอนที่ถูกผลิตขึ้นจากทั้งสแตนด์จะถูกรวมด้วยเลนส์รวมแสงให้กลายเป็นลำเพื่อให้มีความเข้มที่เหมาะสม จากนั้นเคลื่อนที่ผ่านขดลวดสำหรับการส่องกราดที่ใช้ควบคุมการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน จากนั้นเลนส์ใกล้วัตถุจะทำหน้าที่ปรับความคมชัดของภาพ เมื่ออิเล็กตรอนชนกับสารตัวอย่างจะถ่ายเทพลังงานให้สารตัวอย่าง ทำให้อิเล็กตรอนของสารตัวอย่างหลุดออกในรูปของอิเล็กตรอนทุติยภูมิ และถูกแปลงเป็นภาพ ทำให้เห็นลักษณะของสารตัวอย่าง

### Energy dispersive x-ray spectrometer (EDX)

เครื่องมือวิเคราะห์ที่ต่อกับ SEM สามารถระบุธาตุ ปริมาณ และบริเวณที่พบธาตุได้โดยการวัดพลังงานของอิเล็กตรอนที่หลุดออกมา ซึ่งจะมีค่าจำเพาะของแต่ละธาตุ แล้วแสดงออกมาในรูปของแผนที่ธาตุ จึงทราบได้ว่าธาตุใดอยู่บริเวณใดของสารตัวอย่าง

### การวิเคราะห์ธาตุ C/H/N

เทคนิคที่ใช้ในการหาคาร์บอน ไฮโดรเจน และไนโตรเจนที่อยู่ในสารตัวอย่าง โดยการเผาสารให้กลายเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ไอน้ำ และแก๊สไนโตรเจน จากนั้นจึงแยกแก๊สแต่ละชนิดเพื่อวิเคราะห์ปริมาณธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน และไนโตรเจน<sup>31</sup> เพื่อยืนยันสารที่พบในผลิตภัณฑ์ และติดตามการเปลี่ยนแปลงของธาตุก่อนและหลังจากการเผา

## บทที่ 2

### การทดลอง

#### 2.1 อุปกรณ์ และสารเคมี

##### อุปกรณ์

ปิเกตอร์	ยี่ห้อ Duran ขนาด 50 มิลลิลิตร
ขวดรูปชมพู่	ยี่ห้อ Duran ขนาด 250 มิลลิลิตร
ขวดกำหนดปริมาตร	ยี่ห้อ Duran ขนาด 100 และ 500 มิลลิลิตร
กระบอกตวง	ยี่ห้อ HBG ขนาด 10 มิลลิลิตร
บิวเรต	ยี่ห้อ Witeg ขนาด 50 มิลลิลิตร
ปิเปต	ยี่ห้อ HBG ขนาด 10 และ 50 มิลลิลิตร
กระดาษทดสอบ pH	ยี่ห้อ Merck
หลอดเซนติพีว	ขนาด 50 มิลลิลิตร
Teflon line autoclave	ขนาด 100 และ 150 มิลลิลิตร
โถรงบดสาร	
เครื่องให้ความร้อนและคนสารละลาย	ยี่ห้อ Jenway รุ่น 1000
ตู้อบ	ยี่ห้อ Memmert รุ่น UB-300
เครื่องชั่งน้ำหนัก 4 ตำแหน่ง	ยี่ห้อ Mettler Toledo รุ่น Classic
เตาเผาสาร	ยี่ห้อ Carbolite RHF 16/3
เตาเผาสารภายใต้แก๊สอาร์กอน	-
XRD	ยี่ห้อ Rigaku รุ่น Dmax 2000 Ultima <sup>+</sup>

FTIR	ยี่ห้อ Thermo Scientific รุ่น Nicolet 6700
Element analysis (การวิเคราะห์ธาตุ)	ยี่ห้อ Thermo Scientific รุ่น Flash 2000 elemental analyzer
SEM	ยี่ห้อ Jeol รุ่น jsm it 100

### สารเคมี

สาร	ยี่ห้อ	ความบริสุทธิ์
ลิเทียมไนเตรต ( $\text{LiNO}_3$ )	Himedia	98.0-102.0%
ลิเทียมไฮดรอกไซด์ ( $\text{LiOH}$ )	Fisher Scientific	>95.0%
เฟอร์ริกไนเตรต ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )	Ajax Finechem	98.0-101.0%
เฟอร์รัสซัลเฟต ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )	Loba Chemie	99.0-104.5%
แอมโมเนียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ )	Carlo Erba	99.0%
กรดฟอสฟอริก ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )	Ajax Finechem	85.0%
น้ำ DI	-	-
เมทานอล ( $\text{CH}_3\text{OH}$ )	Merck	99.8%
กรดออกซาลิก ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )	Merck	99.5-102.5%
วิตามินซี (L-ascorbic acid) ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ )	Loba Chemie	99.5%
กล้วยหักมุก	-	-
ชานอ้อย	-	-
ผลตะลิงปิง	-	-
กรดทาร์ทาริก (L(+)-Tartaric acid) ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ )	Carlo Erba	>99.0%
โซเดียมไฮดรอกไซด์ ( $\text{NaOH}$ )	Merck	99.0%
คอปเปอร์ซัลเฟต ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )	Fluka	>99.0%
น้ำกลั่น	-	-
กลูโคส (D(+)-Glucose anhydrous) ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ )	Carlo Erba	For analysis
โพแทสเซียมโบรไมด์ ( $\text{KBr}$ )	-	-

## 2.2 วิธีการทดลอง

### ตอนที่ 1 การสังเคราะห์ลิเทียมไอรอนฟอสเฟตด้วยวิธี sol-gel และ hydrothermal

การสังเคราะห์ด้วยกระบวนการ sol-gel

เตรียม  $\text{LiNO}_3$   $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$   $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  และกรดออกซาลิก ในอัตราส่วน 1:1:1:3 โมล ละลายในน้ำ DI 10 มิลลิลิตร และ เมทานอล 10 มิลลิลิตร คนให้เข้ากัน จากนั้นคนอย่างแรงพร้อมให้ความร้อนด้วย 70 องศาเซลเซียส จนสารกลายเป็นเจล อบให้แห้งที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เเผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส และ 650 องศาเซลเซียสตามลำดับ แล้วทำการตรวจสอบโครงสร้างสารที่สังเคราะห์ได้ด้วย XRD

การสังเคราะห์ด้วยกระบวนการ hydrothermal

เตรียม  $\text{LiOH}$   $\text{FeSO}_4$   $\text{H}_3\text{PO}_4$  L-ascorbic acid ในอัตราส่วน 3:1:1:0.67 โมล ละลายในน้ำ DI ให้มีปริมาตรรวม 30 มิลลิลิตรลงใน Teflon line autoclave แล้วนำเข้าเตาอบที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ล้างสารด้วยน้ำ DI อบให้แห้งที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสข้ามคืน แล้วทำการตรวจสอบโครงสร้างสารที่สังเคราะห์ได้ด้วย XRD

### ตอนที่ 2 การสังเคราะห์นาโนคอมพอสิตของลิเทียมไอรอนฟอสเฟตและคาร์บอนด้วยกระบวนการ hydrothermal โดยใช้ตัวรีดิวซ์เป็น กล้วย ขานอ้อย และตะลิงปิง

การสังเคราะห์นาโนคอมพอสิตของลิเทียมไอรอนฟอสเฟตและคาร์บอน

ปลอกเปลือกกล้วย แล้วหั่นเนื้อเป็นชิ้นเล็ก ๆ ตัดขานอ้อยเป็นพ่อน และตัดตะลิงปิงเป็นชิ้น นำไปอบ ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส จนสารแห้ง บดให้ละเอียด แล้วเก็บในตู้ดูดความชื้น เตรียม  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$   $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$   $\text{H}_3\text{PO}_4$  ในอัตราส่วน 3:1:1 โมล ใช้รีดิวซ์เป็นกล้วย 4 กรัม ขานอ้อย 1 กรัม หรือตะลิงปิง 2 กรัม เนื่องจากในเอกสารอ้างอิงพบว่ากล้วยมีปริมาณน้ำตาลกลูโคสและน้ำตาลฟรุคโทสเท่ากับ 5.82% 3.78% โดยน้ำหนักตามลำดับ ในน้ำหนักเปียกของกล้วย<sup>23</sup> ขานอ้อยมีส่วนประกอบหลักเป็นเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน<sup>25</sup> ซึ่งมีส่วนประกอบหลักเป็นคาร์บอน และตะลิงปิงซึ่งมีปริมาณกรดออกซาลิก 10.32% โดยน้ำหนัก ในน้ำหนักเปียกของผลตะลิงปิงที่ยังไม่สุกในหน้าแล้ง<sup>24</sup> ดังนั้นจึงทำการสังเคราะห์  $\text{LiFePO}_4$  โดยใช้ตัวรีดิวซ์และแหล่งคาร์บอนเป็นสารจากธรรมชาติอย่าง กล้วย ขานอ้อย หรือตะลิงปิง ในอัตราส่วน 1 เมื่อเทียบกับ  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  หรือ  $\text{H}_3\text{PO}_4$  โดยคำนวณปริมาณสารที่ใช้จากปริมาณตัวรีดิวซ์ตามเอกสารอ้างอิง ยกเว้นขานอ้อยที่มีลักษณะเบาและบวมน้ำซึ่งใช้ปริมาณมากที่สุดที่ยังสามารถคนเป็นเนื้อเดียวกันได้ ละลายในน้ำ DI ให้มีปริมาตรรวม 35 มิลลิลิตรลงใน Teflon line autoclave แล้วนำเข้าเตาอบที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5

ชั่วโมง นำ Teflon line autoclave ออกจากเตาอบ ล้างสารด้วยน้ำ DI อบให้แห้งที่ อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสข้ามคืน และทำการตรวจสอบโครงสร้างสารที่สังเคราะห์ได้ ด้วย XRD

การหาปริมาณน้ำตาลในกล้วย

จากนั้นไทเทรตหาปริมาณตัวน้ำตาลรีดิวซ์ด้วยวิธี Lane Eynon โดยเตรียม สารละลาย Fehling จากกรดทาร์ทาริก 18.5 กรัม และ NaOH 6 กรัม ละลายในขวด กำหนดปริมาตรขนาด 500 มิลลิลิตร และปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่น เตรียม  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  6.5 กรัม ละลายในขวดกำหนดปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร และปรับปริมาตรด้วยน้ำ กลั่น ปิเปตสารจากขวดกำหนดปริมาตรอย่างละ 50.00 และ 10.00 มิลลิลิตรตามลำดับ ใส่ขวดรูปชมพู่และเติม NaOH มากเกินพอ เตรียมสารละลายกลูโคส จากกลูโคส 1.3 กรัม ละลายในขวดกำหนดปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร และปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่น และเตรียมสารละลายกล้วย จากผงกล้วย 4.2 กรัม ละลายในน้ำ DI แล้วกรอง นำกากไป ละลายในน้ำ DI จนสารละลายที่ได้ไม่มีสี ส่วนใสทั้งหมดนำไปต้มเพื่อลดปริมาตร ทิ้งให้ เย็น ปรับปริมาตรในขวดกำหนดปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร ด้วยน้ำ DI แล้วทำการ Standardize สารละลายกลูโคสกับสารละลาย Fehling ด้วยการไทเทรตร้อน จากนั้นนำ สารละลาย Fehling ที่ทราบความเข้มข้นไปไทเทรตร้อนกับสารละลายกล้วยเพื่อหา ปริมาณน้ำตาล

การหาปริมาณกรดออกซาลิกในตะลิงปิง

ไทเทรตกรดเบสโดยการเตรียม NaOH 2.9 กรัม ละลายในน้ำ DI 250 มิลลิลิตร สารละลายกรดออกซาลิกจาก oxalic acid dihydrate 1.3 กรัม ละลายในขวดกำหนด ปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร และปรับปริมาตรด้วยน้ำ DI เตรียมสารละลายตะลิงปิง จากตะลิงปิง 3.4 กรัม ละลายในน้ำ DI แล้วกรอง นำกากไปละลายในน้ำ DI จน สารละลายที่ได้ไม่มีสี นำส่วนใสทั้งหมดไปต้มเพื่อลดปริมาตร ทิ้งให้เย็น ปรับปริมาตรใน ขวดกำหนดปริมาตรขนาด 250 มิลลิลิตร ด้วยน้ำ DI แล้วทำการ Standardize สารละลายกรดออกซาลิกกับสารละลาย NaOH ด้วยการไทเทรต จากนั้นนำสารละลาย NaOH ที่ทราบความเข้มข้นไปไทเทรตกับสารละลายตะลิงปิงเพื่อหาปริมาณกรดออกซาลิก

**ตอนที่ 3 การเผาตัวผลิตภัณฑ์ที่ได้หลังกระบวนการ hydrothermal เพื่อแปลงสารอินทรีย์เป็น คาร์บอน**

นำผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์ในตอนที 2 มาเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็น เวลา 3 ชั่วโมง ด้วยอัตรา 3 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้แก๊สอาร์กอน

จากนั้นนำไปพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วย

XRD โดยใช้รังสีเอกซ์ที่มีความยาวคลื่น 0.154 นาโนเมตร จากแหล่งกำเนิด Cu-K $\alpha$  ในช่วง  $2\theta$  เท่ากับ 10 ถึง 65 องศา ด้วยอัตราเร็วในการสแกน 5 องศาต่อนาที โดยเพิ่มขึ้นทีละ 5 องศา แรงดันไฟฟ้า 40 kV กระแสไฟฟ้า 30 mA เพื่อยืนยันโครงสร้างของสาร

FTIR ในช่วง 400 ถึง 1400 เซนติเมตร<sup>-1</sup> โดยการบดผสม KBr เพื่อพิสูจน์หมู่ฟังก์ชันของสาร

วิเคราะห์ปริมาณธาตุ คาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน ด้วยเครื่อง elemental analyzer โดยทำการทดสอบที่ศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ใช้ SEM ความต่างศักย์ 20.00 kV ระยะทำงาน 10 มิลลิเมตร เพื่อขยาย 190 เท่าและวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานของผลิตภัณฑ์ แล้วเปลี่ยนกำลังขยายเป็น 1700 เท่าเพื่อทำ EDX หากการกระจายตัวของธาตุต่าง ๆ ในสารคอมพอสิตที่สังเคราะห์ได้



### บทที่ 3

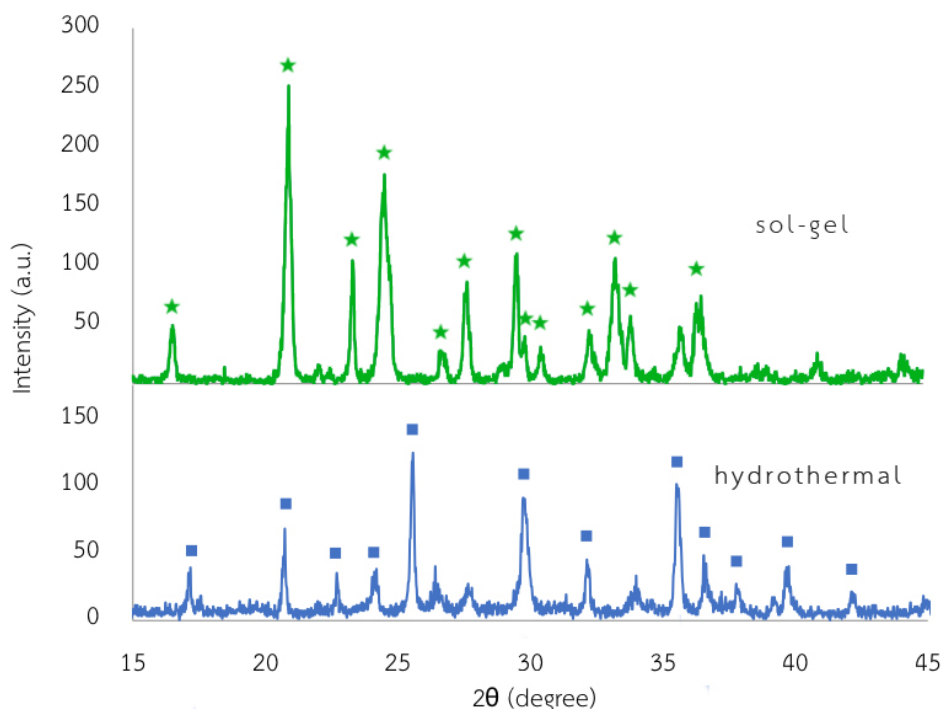
#### ผลการทดลอง

##### ตอนที่ 1 การสังเคราะห์ลิเทียมไอออนฟอสเฟตด้วยวิธี sol-gel และ hydrothermal

การสังเคราะห์ลิเทียมไอออนฟอสเฟตแบบ hydrothermal ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีโครงสร้างเป็น  $\text{LiFePO}_4$  อ้างอิงตามฐานข้อมูลโครงสร้างผลึก (JCPDs) pdf หมายเลข 81-1173 ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ โดยมีพีคที่สูงที่สุด 4 ลำดับแรกบริเวณ  $2\theta$  เท่ากับ 25.56 องศา ซึ่งมีระนาบเป็น (111) และ (021) 35.50 องศา ซึ่งมีระนาบเป็น (311) 29.70 องศา ซึ่งมีระนาบเป็น (121) และ (020) และ 20.72 องศา ซึ่งมีระนาบเป็น (111) และ (201) แต่การสังเคราะห์แบบ sol-gel ให้ผลิตภัณฑ์เป็น  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  โดยมีพีคที่สูงที่สุด 2 ลำดับแรกบริเวณ  $2\theta$  เท่ากับ 20.90 องศา ซึ่งมีระนาบเป็น (121) และ 24.54 องศา ซึ่งมีระนาบเป็น (211) และ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  โดยมีพีคที่สูงที่สุด 2 ลำดับแรกบริเวณ  $2\theta$  เท่ากับ 33.32 องศา ซึ่งมีระนาบเป็น (104) และ 35.76 องศา ซึ่งมีระนาบเป็น (110) อ้างอิงตาม pdf หมายเลข 80-1516 และ 87-1164 ตามลำดับ สันนิษฐานว่าเกิดจากสามสาเหตุคือปริมาณออกซิเจน การควบคุมอุณหภูมิ และกระบวนการตกผลึกของผลิตภัณฑ์

วิธี hydrothermal เป็นการสังเคราะห์ใน Teflon line autoclave ซึ่งเป็นระบบปิดที่มีสัดส่วนของปริมาตรอากาศและของผสมตั้งต้นที่กำหนดได้ จึงทำให้มีปริมาณออกซิเจนจำกัด รวมทั้งทำการทดลองในตู้อบ ซึ่งอุณหภูมิค่อนข้างคงที่ ซึ่งต่างกับกระบวนการ sol-gel ที่ในขั้นนี้ทำในระบบเปิดทำให้สารสัมผัสออกซิเจนตลอดเวลา ทำให้ Fe(II) กลายเป็น Fe(III) ได้ง่าย และควบคุมอุณหภูมิในอ่างน้ำร้อนได้ยาก นอกจากนี้ ผู้ทำวิจัยสังเกตว่าการเกิดเจลในกระบวนการ sol-gel

เนื่องจากอัตราการตกผลึกกับแอนไอออนของโลหะต่างชนิดมีค่าไม่เท่ากัน หากของผสมไม่เป็นเนื้อเดียวกัน ส่งผลให้เกิดตะกอนของผลิตภัณฑ์มากกว่าหนึ่งชนิด ในขณะที่กระบวนการ hydrothermal ทำในระบบปิดเมื่อให้ความร้อนจะมีความดันสูง เกิดการตกผลึกของสาร การละลายกลับบางส่วน และการตกผลึกใหม่ ผลิตภัณฑ์ที่ได้จึงมีความบริสุทธิ์กว่า



รูปที่ 3.1.1 XRD ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการ sol-gel และ hydrothermal เมื่อ \* แสดงถึง  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  และ ■ แสดงถึง  $\text{LiFePO}_4$

## ตอนที่ 2 การสังเคราะห์ลิเทียมไอรอนฟอสเฟตด้วยกระบวนการ hydrothermal โดยใช้แหล่งคาร์บอนและตัวรีดิวซ์เป็น กล้วย ชานอ้อย และตะลิงปิง

เนื่องจากงานวิจัยนี้ต้องการใช้สารที่มีสมบัติเป็นตัวรีดิวซ์และเป็นแหล่งคาร์บอนจากธรรมชาติ โดยในเอกสารอ้างอิงพบว่ากล้วยมีปริมาณน้ำตาลกลูโคส และน้ำตาลฟรุกโทสเท่ากับ 5.82% 3.78% โดยน้ำหนักตามลำดับ ในน้ำหนักเปียกของกล้วย<sup>23</sup> และชานอ้อยมีส่วนประกอบหลักเป็นเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน<sup>25</sup> ซึ่งมีส่วนประกอบหลักเป็นคาร์บอน และตะลิงปิง ซึ่งมีปริมาณกรดออกซาลิก 10.32% โดยน้ำหนัก ในน้ำหนักเปียกของผลตะลิงปิงที่ยังไม่สุกในหน้าแล้ง<sup>24</sup> ดังนั้นเมื่อทำการสังเคราะห์  $\text{LiFePO}_4$  ที่ใช้ตัวรีดิวซ์เป็นสารสังเคราะห์ L-ascorbic acid ในตอนที่ 1 เปรียบเทียบกับสารจากธรรมชาติอย่าง กล้วย ชานอ้อย หรือตะลิงปิง โดยคำนวณปริมาณสารที่ใช้จากปริมาณตัวรีดิวซ์ตามเอกสารอ้างอิง ยกเว้นชานอ้อยที่มีลักษณะเบาและบวมน้ำซึ่งใช้ปริมาณมากที่สุดที่ยังสามารถคนเป็นเนื้อเดียวกันได้ ได้ผลดังต่อไปนี้

เมื่อใช้กล้วยเป็นตัวรีดิวซ์ ได้ผลิตภัณฑ์เป็น  $\text{LiFePO}_4$  อ้างอิงตาม pdf หมายเลข 81-1173 เช่นเดียวกับการสังเคราะห์โดยใช้ตัวรีดิวซ์เป็น L-ascorbic acid ดังแสดงในรูปที่ 3.2.1 เนื่องจากผงกล้วยที่ใช้ในการทำการทดลองมีน้ำตาลที่สามารถรีดิวซ์ได้ถึง 28.0% โดยน้ำหนัก ซึ่ง

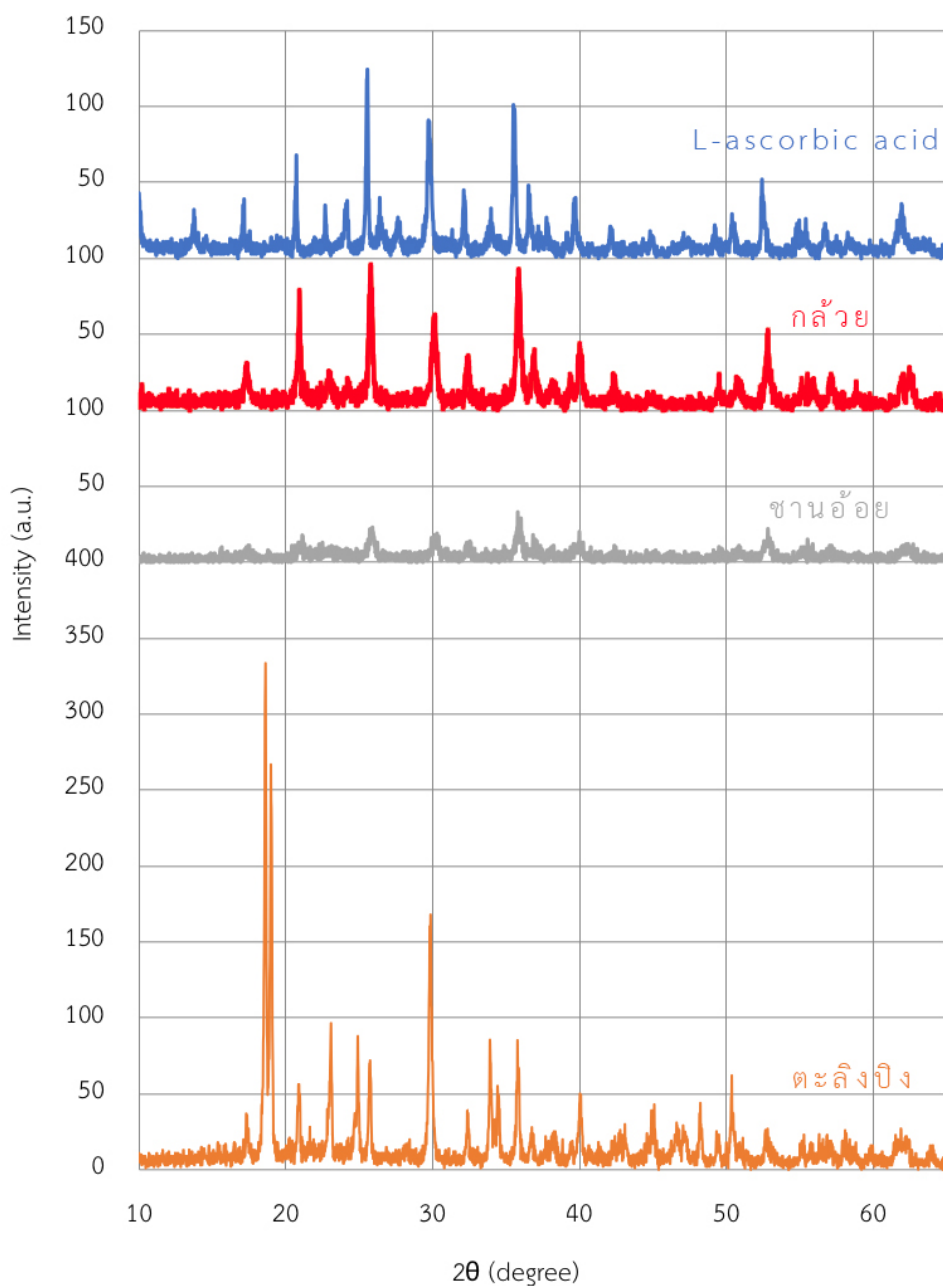


น้อยกว่าเอกสารอ้างอิงที่ใช้คำนวณปริมาณผงกล้วย ทำให้ปริมาณน้ำตาลที่สามารถรีดิวซ์ได้ในระบบน้อยกว่าที่ต้องการ แต่เพียงพอต่อการสังเคราะห์  $\text{LiFePO}_4$  ให้เป็นเฟสเดียว

ในขณะที่เมื่อใช้ชานอ้อยเป็นแหล่งคาร์บอน และตัวรีดิวซ์ ดังแสดงในรูปที่ 3.2.1 สารที่ได้มีความเป็นผลึกต่ำแต่พบว่าเฟสที่ได้ยังคงเป็น  $\text{LiFePO}_4$  เพียงเฟสเดียว สันนิษฐานว่าองค์ประกอบหลักของชานอ้อยซึ่งเป็นเซลลูโลสทำหน้าที่เป็นตัวดูดซับและตรึงไอออนของสารตั้งต้นก่อนการตกตะกอนฟอสเฟต ดังนั้นจึงทำให้การกระจายของลิเทียมและไอรอนเป็นเนื้อเดียวกันทั่วทั้งการทดลอง และป้องกันการเกิดการรวมตัวของผลิตภัณฑ์เป็นผลึกขนาดใหญ่

เมื่อใช้ตะลึงปิงเป็นตัวรีดิวซ์ ดังแสดงในรูปที่ 3.2.1 พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นเฟสผสม โดยมีเหล็กออกไซด์ปนเปื้อนในผลิตภัณฑ์ โดยมีพีค 2 พีคที่ชัดเจนบริเวณ  $2\theta$  เท่ากับ 18 องศา ซึ่งตรงกับพีคของ  $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ <sup>32</sup> ทั้งนี้เนื่องจากตะลึงปิงมีกรดออกซาลิกในปริมาณ 17.6% โดยน้ำหนัก เมื่อเทียบกับการทดลองในตอนที่ 1 ซึ่งใช้กรดออกซาลิกเป็นตัวรีดิวซ์เช่นเดียวกัน จึงสันนิษฐานว่า ภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์อาจไม่เหมาะสมกับกรดออกซาลิกที่อยู่ในผักผลไม้เมื่อเทียบกับกรดออกซาลิกที่ละลายแล้ว

จากการทดลองในตอนนี้จะสรุปได้ว่ากล้วยและชานอ้อยเป็นแหล่งคาร์บอนและตัวรีดิวซ์ที่เหมาะสมในการนำมาปรับปรุงประสิทธิภาพ  $\text{LiFePO}_4$



รูปที่ 3.2.1 XRD ของ  $\text{LiFePO}_4$  ที่ใช้ตัวรีดิวซ์เป็น L-ascorbic acid กล้วย ชานอ้อย และตะลิงปิง

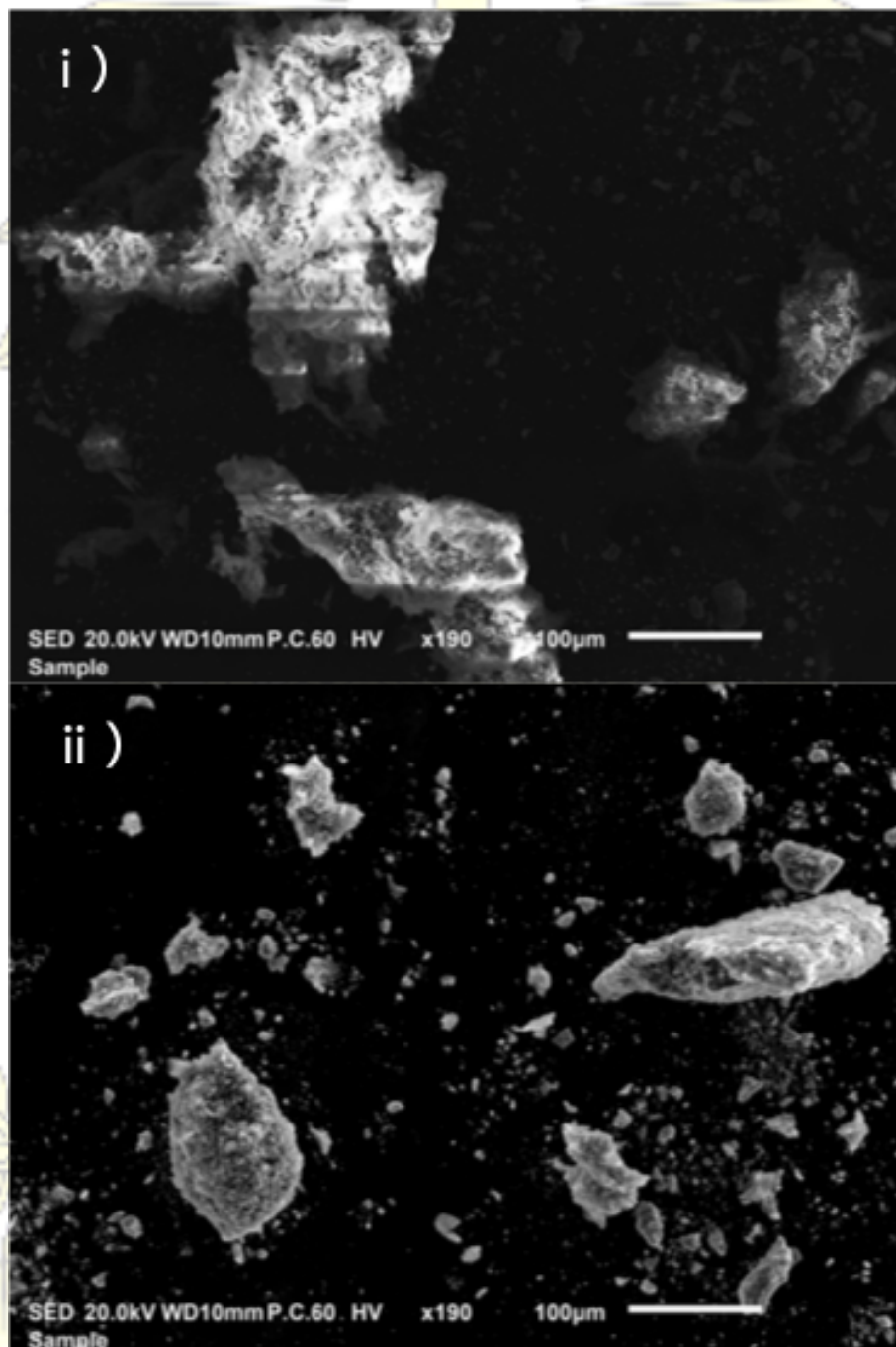
### ตอนที่ 3 การเผาตัวรีดิวซ์ที่เป็นกล้วยในลิเทียมไอโรนฟอสเฟตเพื่อแปลงเป็นคาร์บอน

ในการศึกษาการเผาผลิตภัณฑ์เพื่อเปลี่ยนรูปสารอินทรีย์ให้เป็นคาร์บอนเพื่อเพิ่มความสามารถในการนำไฟฟ้า ได้เลือกผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการใช้กล้วยเป็นแหล่งคาร์บอนและตัวรีดิวซ์ เนื่องจากให้  $\text{LiFePO}_4$  ที่มีความเป็นผลึกสูงกว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จากชานอ้อย จึงสามารถติดตามการเปลี่ยนแปลงได้ชัดเจนกว่า

หลังจากการเผาผลิตภัณฑ์ในบรรยากาศของแก๊สอาร์กอน สารเปลี่ยนจากสีน้ำตาลเป็นสีดำ เมื่อนำไปวิเคราะห์ธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน พบว่าก่อนเผามีปริมาณคาร์บอน

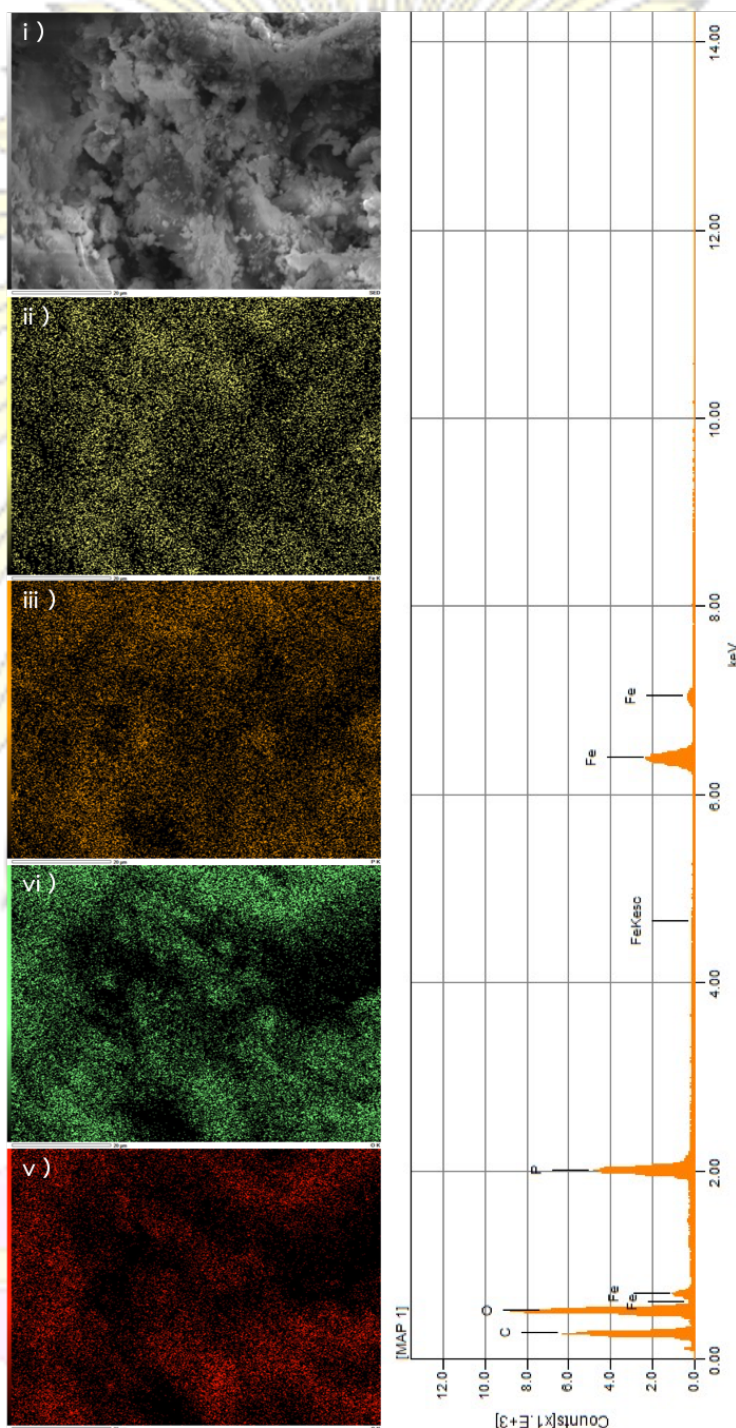
ไฮโดรเจน ไนโตรเจน 13.93% 1.85% 0.53% โดยน้ำหนักตามลำดับ และหลังเผาภายใต้ อาร์กอนมี ปริมาณ คาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน 10.95% 0.27% 0.59% โดยน้ำหนัก ตามลำดับ เนื่องการเผาภายใต้อาร์กอนสามารถเปลี่ยนสารอินทรีย์ให้อยู่ในรูปของคาร์บอนได้ โดยสลายหมู่ฟังก์ชันในรูปของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ

ผล SEM แสดงดังรูปที่ 3.3.1 โดยก่อนเผา สารมีลักษณะเป็นกลุ่มเส้นใยขนาด 100-300 ไมโครเมตร และหลังจากเผา สารมีลักษณะเป็นก้อนอนุภาคชัดเจนขึ้นมีขนาด 50-200 ไมโครเมตร

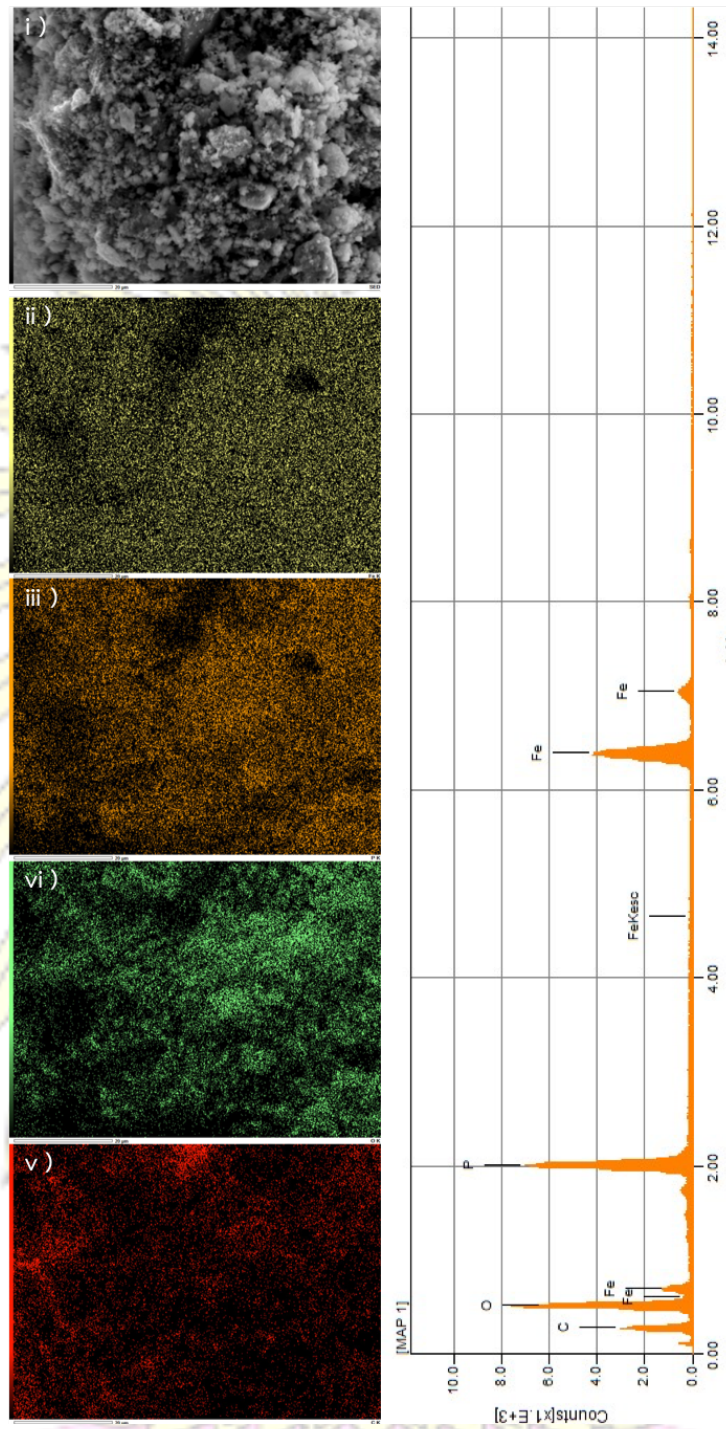


รูปที่ 3.3.1 SEM ของ LiFePO<sub>4</sub> i) ก่อนเผา ii) หลังเผา

เมื่อทำ Energy dispersive x-ray spectroscopy โดยเจาะขยายไปที่พื้นผิวของสารที่มีลักษณะเป็นก้อน พบว่าเหล็ก ฟอสฟอรัส ออกซิเจน คาร์บอน กระจายตัวอยู่ทั่วทุกส่วนดังแสดงในรูปที่ 3.3.2 และรูปที่ 3.3.3 แสดงว่าสารที่มีลักษณะเป็นก้อนคือ  $\text{LiFePO}_4$  จริง และคาร์บอนกระจายตัวอยู่ทั่ว  $\text{LiFePO}_4$  โดยปริมาณคาร์บอนก่อนเผามีมากกว่าปริมาณคาร์บอนหลังเผา ซึ่งสอดคล้องกับผลจากการวิเคราะห์หาปริมาณธาตุคาร์บอนด้วยวิธี elemental analysis

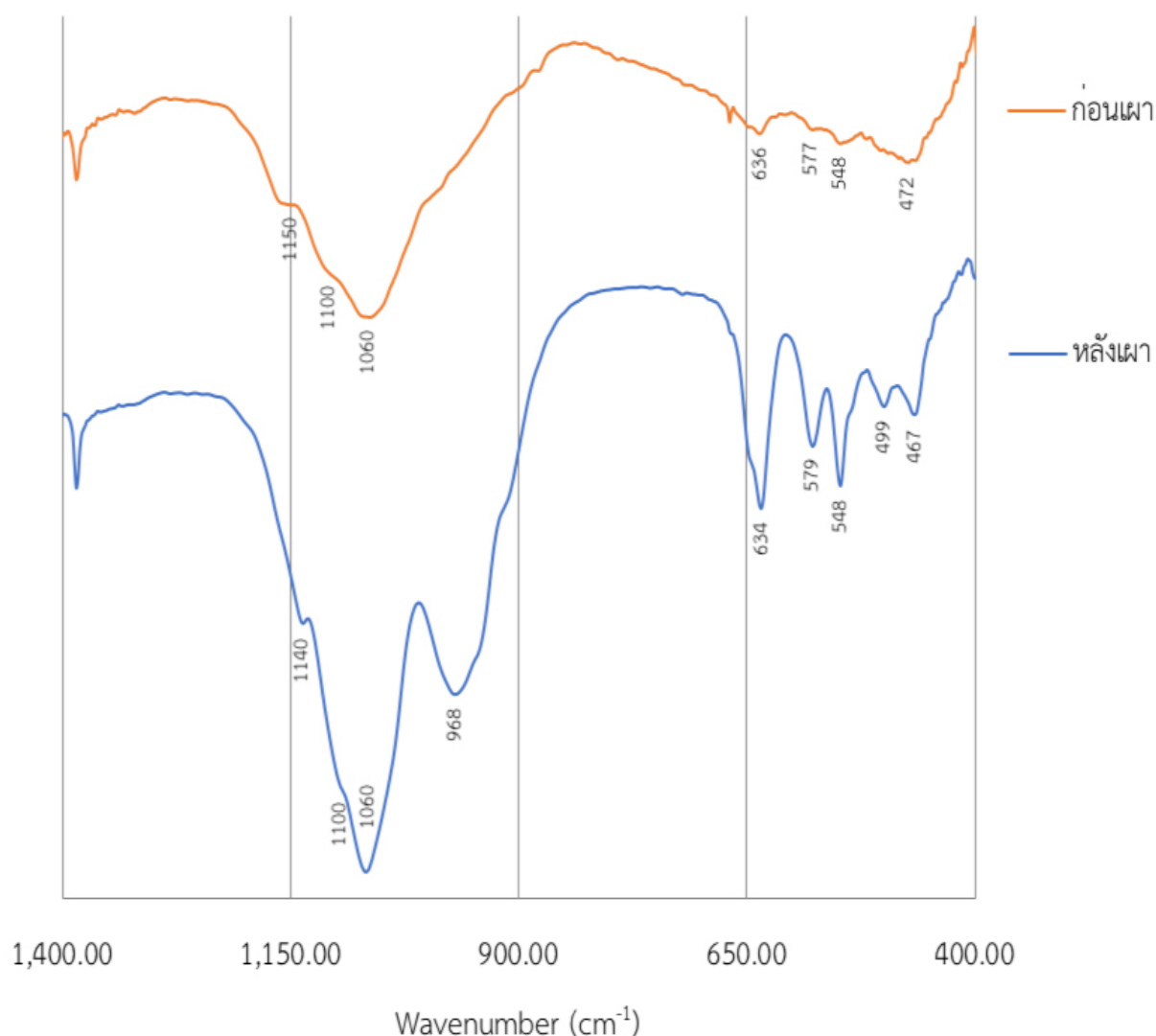


รูปที่ 3.3.2 element mapping ของ  $\text{LiFePO}_4$  ก่อนเผา i) ภาพ SEM ii) เหล็ก iii) ฟอสฟอรัส vi) ออกซิเจน  
v) คาร์บอน



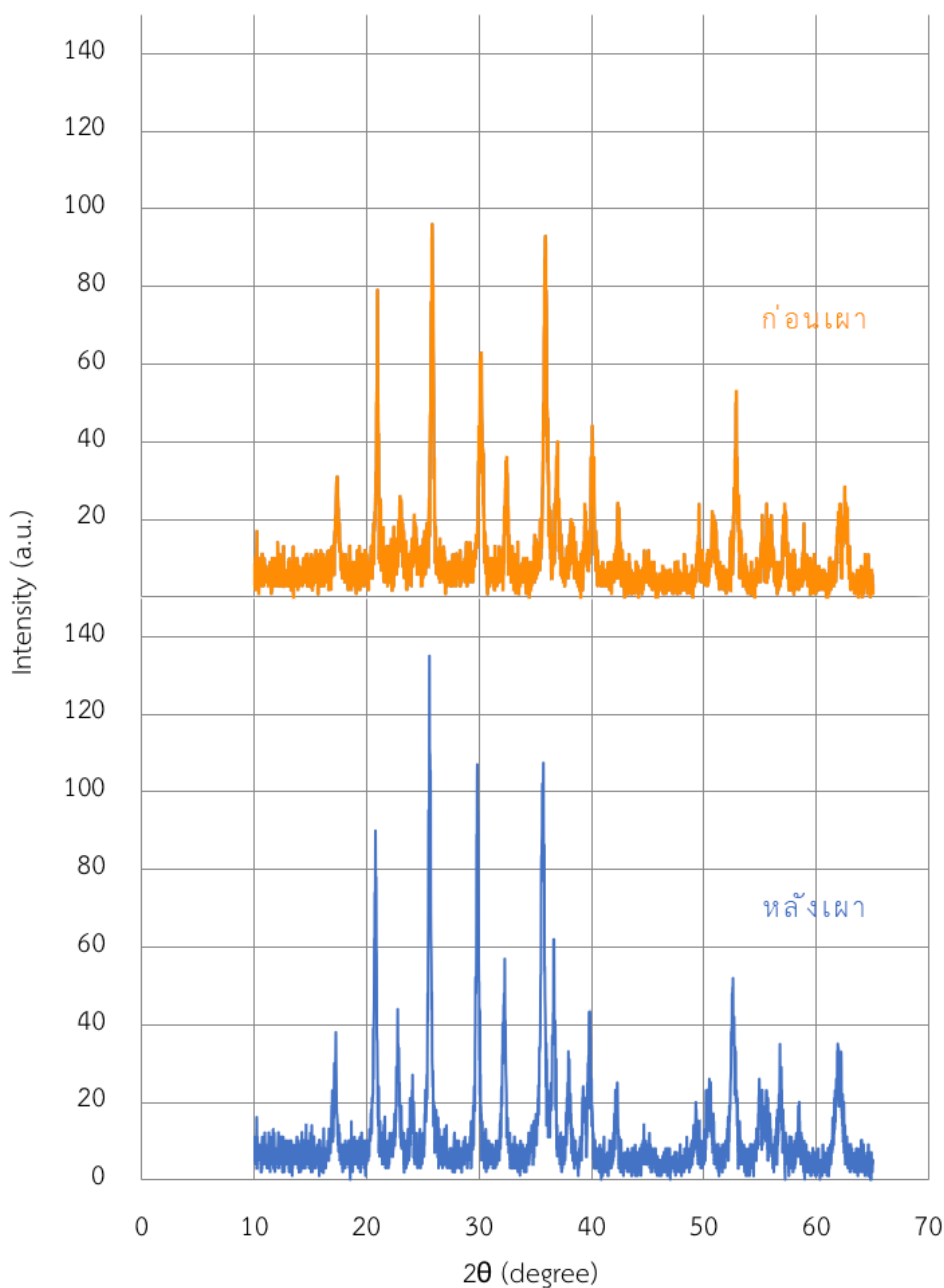
รูปที่ 3.3.3 element mapping ของ LiFePO<sub>4</sub> หลังเผา i) ภาพ SEM ii) เหล็ก iii) ฟอสฟอรัส vi) ออกซิเจน  
v) คาร์บอน

ผล FTIR ของผลิตภัณฑ์ก่อนและหลังเผาแสดงดังรูป 3.3.4 พบว่าสัญญาณของ  $\text{LiFePO}_4$  เห็นได้ชัดเจนขึ้นหลังการเผา โดยก่อนเผามีการสั่นของโมเลกุล แบบ  $\mathbf{V}_1$  ที่เห็นได้ไม่ชัดเจน doublet ของ  $\mathbf{V}_2$  ซึ่งรวมกันเป็นพีคเดียวที่  $472 \text{ cm}^{-1}$  triplets ของ  $\mathbf{V}_3$  ที่  $1060, 1100, 1150 \text{ cm}^{-1}$  และ triplets ของ  $\mathbf{V}_4$  ที่  $548, 577, 636 \text{ cm}^{-1}$  และ  $\text{LiFePO}_4$  หลังเผามีการสั่นของโมเลกุล แบบ  $\mathbf{V}_1$  ที่  $968 \text{ cm}^{-1}$  doublet ของ  $\mathbf{V}_2$  ที่  $467, 499 \text{ cm}^{-1}$  triplets ของ  $\mathbf{V}_3$  ที่  $1060, 1100, 1140 \text{ cm}^{-1}$  และ triplets ของ  $\mathbf{V}_4$  ที่  $548, 579, 634 \text{ cm}^{-1}$  จึงทำให้ทราบว่าโครงสร้างที่สังเคราะห์ได้เป็น  $\text{LiFePO}_4$  จริง และอ้างอิงจากงานวิจัยของ A. Ait Salah ที่กล่าวถึง  $\text{LiFePO}_4$  ที่มีความเป็นผลึกสูงจะทำให้ความถี่ที่ใช้ในการสั่นของพันธะชนิดเดียวกันมีค่าเท่ากัน<sup>33</sup> จึงทำให้พีคชัดเจนขึ้น



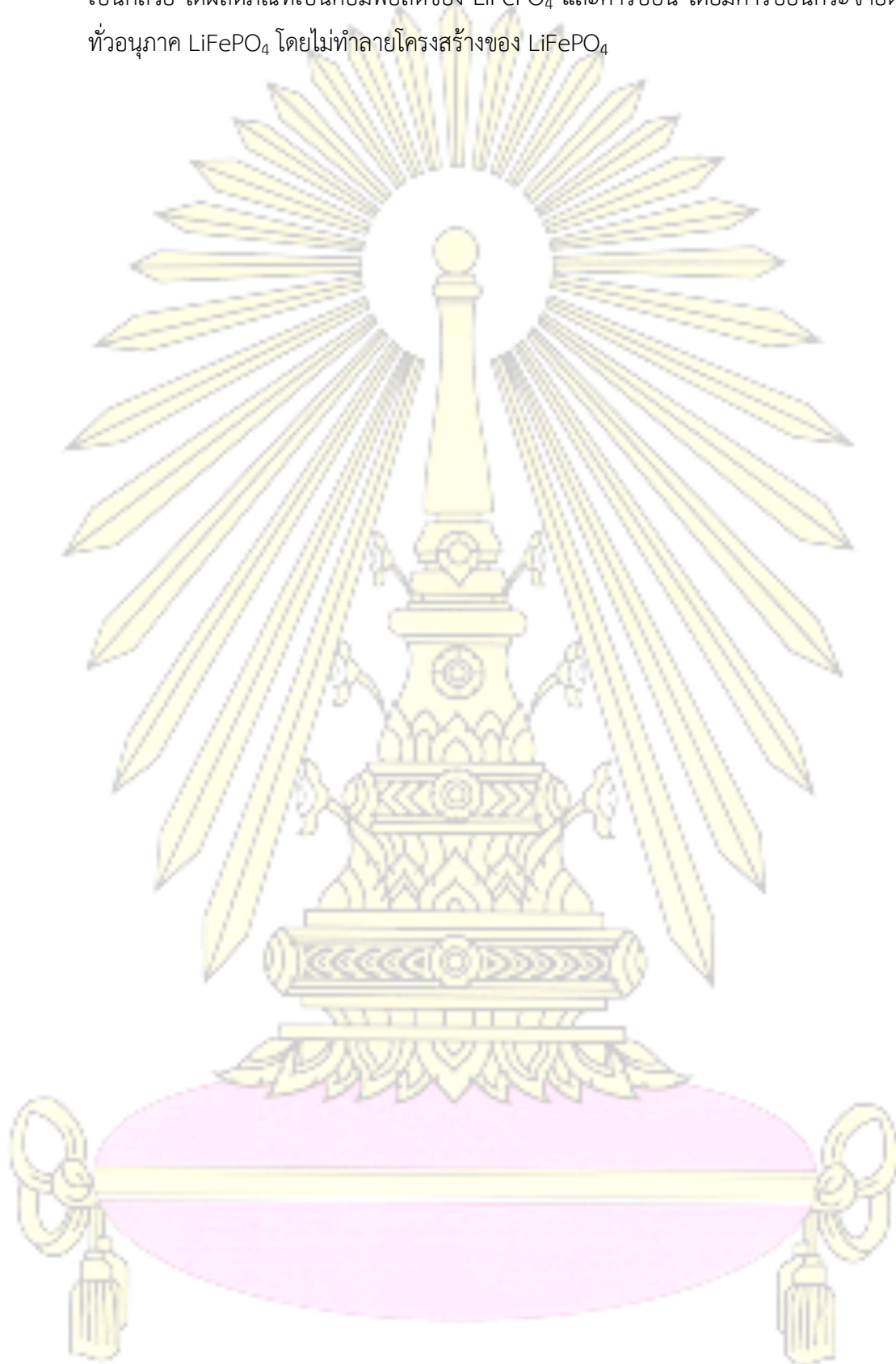
รูปที่ 3.3.4 FTIR ของ  $\text{LiFePO}_4$  ก่อนและหลังเผาที่ 600 องศาเซลเซียส

ซึ่งสอดคล้องกับผลจากแพทเทิร์น XRD ของผลิตภัณฑ์ก่อนและหลังเผา (รูปที่ 3.3.5) แสดงให้เห็นว่าความเป็นผลึกของ  $\text{LiFePO}_4$  สูงขึ้นเล็กน้อย เนื่องจากการรวมตัวกัน (aggregation) ของสารประกอบออกไซด์ที่อุณหภูมิสูง อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาความกว้างที่ครึ่งของความสูงในแพทเทิร์น XRD จะเห็นได้ว่าไม่ต่างกันมากนัก แสดงว่าขนาดผลึกเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย ทั้งนี้เนื่องมาจากการปรากฏของคาร์บอนในผลิตภัณฑ์ช่วงการรวมตัวกันของอนุภาคออกไซด์ ซึ่งผลึกขนาดเล็กเป็นข้อดีในการเคลื่อนที่ของลิเทียมไอออน เนื่องจากมีพื้นที่ผิวสูง ในขณะที่คาร์บอนที่อยู่โดยรอบผลึกสามารถเพิ่มความสามารถในการนำไฟฟ้าได้



รูปที่ 3.3.5 XRD ของ  $\text{LiFePO}_4$  ก่อนและหลังเผาที่ 600 องศาเซลเซียส

จากการทดสอบทั้งหมดจึงกล่าวได้ว่าสารที่สังเคราะห์โดยใช้แหล่งคาร์บอนและตัวรีดิวซ์ เป็นกล้วย ได้ผลิตภัณฑ์เป็นคอมพอสิตของ  $\text{LiFePO}_4$  และคาร์บอน โดยมีคาร์บอนกระจายตัวอยู่ทั่วอนุภาค  $\text{LiFePO}_4$  โดยไม่ทำลายโครงสร้างของ  $\text{LiFePO}_4$





## บทที่ 4

### สรุปผลการทดลอง

$\text{LiFePO}_4$  ไม่สามารถสังเคราะห์ได้ด้วยกระบวนการ sol-gel แต่สามารถสังเคราะห์ได้ผ่านกระบวนการ hydrothermal โดยใช้  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$   $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$   $\text{H}_3\text{PO}_4$  และ L-ascorbic acid เพื่อเป็นแหล่งลิเทียม เหล็ก ฟอสฟอรัส และคาร์บอน ในอัตราส่วน 3:1:1:0.67 โมล ตามลำดับ

การใช้แหล่งคาร์บอนและตัวรีดิวซ์เป็น กัลวย ชานอ้อย หรือตะลิงปิง เปรียบเทียบกับสารสังเคราะห์ อย่าง L-ascorbic acid ด้วยกระบวนการ hydrothermal พบว่ากัลวยและชานอ้อยเป็นพืชผักที่เหมาะสมในการเตรียมคอมพอสิตของ  $\text{LiFePO}_4$  และคาร์บอน โดยน้ำตาลในกัลวยสามารถเป็นตัวรีดิวซ์ได้ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นเฟสเดี่ยว และเซลล์ูโลสของชานอ้อยทำให้  $\text{LiFePO}_4$  มีสังเคราะห์ได้มีความเป็นผลึกต่ำ ส่วนตะลิงปิง ทำให้เกิดสารเจือปนคือเหล็กออกไซด์จึงไม่เหมาะสมกับการใช้เป็นขั้วแบตเตอรี่

การเผาเปลี่ยนรูปสารอินทรีย์ให้เป็นคาร์บอนในบรรยากาศอาร์กอน อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง สามารถเปลี่ยนรูปสารอินทรีย์เป็นคาร์บอนได้โดยไม่ทำลายโครงสร้างของ  $\text{LiFePO}_4$  และการมีอยู่ของคาร์บอนทำให้อนุภาคของ  $\text{LiFePO}_4$  รวมตัวกันเพียงเล็กน้อยหลังการเผา

งานวิจัยนี้สามารถนำไปพัฒนาต่อเพื่อใช้เป็นขั้วแบตเตอรี่ ได้โดยการศึกษาความสามารถในการเก็บพลังงาน และอายุการใช้งาน นอกจากนี้อาจศึกษาอัตราส่วนตัวรีดิวซ์ที่ทำให้แบตเตอรี่สามารถเก็บพลังงานได้มากที่สุด หรือเปรียบเทียบการเก็บประจุระหว่าง การใช้ตัวรีดิวซ์เป็นกัลวยซึ่งให้  $\text{LiFePO}_4$  ที่มีความเป็นผลึกสูง และการใช้ตัวรีดิวซ์เป็นชานอ้อยซึ่งให้  $\text{LiFePO}_4$  ที่มีความเป็นผลึกต่ำ

## เอกสารอ้างอิง

1. Y, T.; S, T.; A, K.; H, F.; I, N.; S, F., Development of Lithium-Ion Batteries with a LiCoO<sub>2</sub> Cathode Toward High Capacity by Elevating Charging Potential. *Journal of Electrochemical Society* **2008**, *155*, A537-A541.
2. Fey, G. T.-K.; Subramanian, V.; Lu, C.-Z., Tartaric acid-assisted sol-gel synthesis of LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> and its electrochemical properties as a cathode material for lithium batteries. *Solid State Ionics* **2002**, *152-153*, 83-90.
3. Ting-Kuo Fey, G.; Chen, J. G.; Subramanian, V.; Huang, D. L.; Akai, T.; Masui, H., Sol-gel synthesis of Li<sub>x</sub>Ni<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> via an oxalate route and its electrochemical performance as an intercalation material for lithium batteries. *Materials Chemistry and Physics* **2003**, *79* (1), 21-29.
4. Ting-Kuo Fey, G.; Chen, J.-G.; Wang, Z.-F.; Yang, H.-Z.; Prem Kumar, T., Saturated linear dicarboxylic acids as chelating agents for the sol-gel synthesis of LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>. *Materials Chemistry and Physics* **2004**, *87* (2), 246-255.
5. Nitta, N.; Wu, F.; Lee, J. T.; Yushin, G., Li-ion battery materials: present and future. *Materials Today* **2015**, *18* (5), 252-264.
6. Okada, S.; Sawa, S.; Egashira, M.; Yamaki, J.-i.; Tabuchi, M.; Kageyama, H.; Konishi, T.; Yoshino, A., Cathode properties of phospho-olivine LiMPO<sub>4</sub> for lithium secondary batteries. *Journal of Power Sources* **2001**, *97-98*, 430-432.
7. Ravet, N.; Chouinard, Y.; Magnan, J. F.; Besner, S.; Gauthier, M.; Armand, M., Electroactivity of natural and synthetic triphylite. *Journal of Power Sources* **2001**, *97-98*, 503-507.
8. Kozawa, T.; Kataoka, N.; Kondo, A.; Nakamura, E.; Abe, H.; Naito, M., One-step mechanical synthesis of LiFePO<sub>4</sub>/C composite granule under ambient atmosphere. *Ceramics International* **2014**, *40* (10, Part B), 16127-16131.
9. Fathollahi, F.; Javanbakht, M.; Omidvar, H.; Ghaemi, M., Improved electrochemical properties of LiFePO<sub>4</sub>/graphene cathode nanocomposite prepared by one-step hydrothermal method. *Journal of Alloys and Compounds* **2015**, *627*, 146-152.
10. Lee, S. B.; Jang, I. C.; Lim, H. H.; Aravindan, V.; Kim, H. S.; Lee, Y. S., Preparation and electrochemical characterization of LiFePO<sub>4</sub> nanoparticles with high rate capability by a sol-gel method. *Journal of Alloys and Compounds* **2010**, *491* (1-2), 668-672.

11. Liu, Y.; Gu, J.; Zhang, J.; Yu, F.; Dong, L.; Nie, N.; Li, W., Metal organic frameworks derived porous lithium iron phosphate with continuous nitrogen-doped carbon networks for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources* **2016**, *304*, 42-50.
12. Aimable, A.; Aymes, D.; Bernard, F.; Le Cras, F., Characteristics of  $\text{LiFePO}_4$  obtained through a one step continuous hydrothermal synthesis process working in supercritical water. *Solid State Ionics* **2009**, *180* (11-13), 861-866.
13. Rangappa, D.; Ichihara, M.; Kudo, T.; Honma, I., Surface modified  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  nanocrystals synthesis by organic molecules assisted supercritical water process. *Journal of Power Sources* **2009**, *194* (2), 1036-1042.
14. Pei, B.; Wang, Q.; Zhang, W.; Yang, Z.; Chen, M., Enhanced performance of  $\text{LiFePO}_4$  through hydrothermal synthesis coupled with carbon coating and cupric ion doping. *Electrochimica Acta* **2011**, *56* (16), 5667-5672.
15. Shiraishi, K.; Dokko, K.; Kanamura, K., Formation of impurities on phospho-olivine  $\text{LiFePO}_4$  during hydrothermal synthesis. *Journal of Power Sources* **2005**, *146* (1), 555-558.
16. Zhang, Y.; Huo, Q.-y.; Du, P.-p.; Wang, L.-z.; Zhang, A.-q.; Song, Y.-h.; Lv, Y.; Li, G.-y., Advances in new cathode material  $\text{LiFePO}_4$  for lithium-ion batteries. *Synthetic Metals* **2012**, *162* (13), 1315-1326.
17. Xu, D.; Wang, P.; Shen, B., Synthesis and characterization of sulfur-doped carbon decorated  $\text{LiFePO}_4$  nanocomposite as high performance cathode material for lithium-ion batteries. *Ceramics International* **2016**, *42* (4), 5331-5338.
18. Wu, G.; Liu, N.; Gao, X.; Tian, X.; Zhu, Y.; Zhou, Y.; Zhu, Q., A hydrothermally synthesized  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  composite with superior low-temperature performance and cycle life. *Applied Surface Science* **2018**, *435*, 1329-1336.
19. Feng, J.; Wang, Y., High-rate and ultralong cycle-life  $\text{LiFePO}_4$  nanocrystals coated by boron-doped carbon as positive electrode for lithium-ion batteries. *Applied Surface Science* **2016**, *390*, 481-488.
20. Liu, A.; Liu, Y.; Hu, Z.; Gao, G.; Xu, Y.; Lei, L., Electrochemical performance of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  synthesized by solid state reaction using different lithium and iron sources. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2011**, *72* (6), 831-835.

21. Johnson, I. D.; Blagovidova, E.; Dingwall, P. A.; Brett, D. J. L.; Shearing, P. R.; Darr, J. A., High power Nb-doped LiFePO<sub>4</sub> Li-ion battery cathodes; pilot-scale synthesis and electrochemical properties. *Journal of Power Sources* **2016**, *326*, 476-481.
22. Song, J. Y.; Kim, B. S., Rapid biological synthesis of silver nanoparticles using plant leaf extracts. *Bioprocess and Biosystems Engineering* **2008**, *32* (1), 79.
23. Widdowson, E. M.; McCance, R. A., The available carbohydrate of fruits: Determination of glucose, fructose, sucrose and starch. *Biochemical Journal* **1935**, *29* (1), 151-156.
24. Lima, V. L. A. G. D. E.; MÉLo, E. D. A.; Santos Lima, L. D., PHYSICOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF BILIMBI (*Averrhoa bilimbi* L.). *Revista Brasileira de Fruticultura* **2001**, *23*, 421-423.
25. Ouensanga, A.; Picard, C., Thermal degradation of sugar cane bagasse. *Thermochimica Acta* **1988**, *125*, 89-97.
26. <https://www.freedoniagroup.com/industry-study/world-batteries-3309.htm>.
27. Tarascon, J.-M.; Armand, M., Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature* **2001**, *414*, 359-367.
28. Jugović, D.; Uskoković, D., A review of recent developments in the synthesis procedures of lithium iron phosphate powders. *Journal of Power Sources* **2009**, *190* (2), 538-544.
29. Zhang, W.-J., Structure and performance of LiFePO<sub>4</sub> cathode materials: A review. *Journal of Power Sources* **2011**, *196* (6), 2962-2970.
30. Gong, C.; Xue, Z.; Wen, S.; Ye, Y.; Xie, X., Advanced carbon materials/olivine LiFePO<sub>4</sub> composites cathode for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources* **2016**, *318*, 93-112.
31. <https://fscimage.fishersci.com/images/D13085~.pdf>.
32. Rouse, G.; Rodriguez-Carvajal, J., Oxalate-mediated long-range antiferromagnetism order in Fe<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>•4H<sub>2</sub>O. *Dalton Transactions* **2016**, *45* (36), 14311-14319.
33. Ait Salah, A.; Jozwiak, P.; Zaghbi, K.; Garbarczyk, J.; Gendron, F.; Mauger, A.; Julien, C. M., FTIR features of lithium-iron phosphates as electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2006**, *65* (5), 1007-1013.

ภาคผนวก ก

การสังเคราะห์ลิเทียมไอรอนฟอสเฟตด้วยกระบวนการ sol-gel

แหล่ง Li <sup>+</sup> (อัตราส่วน)	แหล่ง Fe (อัตราส่วน)	แหล่ง PO <sub>4</sub> (อัตราส่วน)	reducing agent (อัตราส่วน)	ก่อนอบ	หลังอบ	หลังเผา 150 องศาเซลเซียส	หลังเผา 250 องศาเซลเซียส	หลังเผา 350 องศาเซลเซียส	หลังเผา 650 องศาเซลเซียส	หมายเหตุ
LiNO <sub>3</sub> (1)	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> •9H <sub>2</sub> O (1)	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (1)	Oxalic acid (1)	ของแข็งที่บดแสงสีเหลืองเขียว	ผลการทดลอง 1	-	-	ผลการทดลอง 2	-	
LiNO <sub>3</sub> (1)	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> •9H <sub>2</sub> O (1)	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (1)	Oxalic acid (2)	ของแข็งที่บดแสงสีเขียว	ผลการทดลอง 3	-	-	-	-	
LiNO <sub>3</sub> (1)	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> •9H <sub>2</sub> O (1)	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (1)	Oxalic acid (3)	ของแข็งที่บดแสงสีเขียวเข้ม	ผลการทดลอง 4	-	-	-	ผลการทดลอง 5	ทำการเผา 350 องศาเซลเซียส จากนั้นจึงเผาต่อที่ 650 องศาเซลเซียส
LiNO <sub>3</sub> (1)	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> •9H <sub>2</sub> O (1)	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (1)	Oxalic acid (1)	ของแข็งที่บดแสงสีเหลืองอ่อน	-	-	-	-	ผลการทดลอง 6	คนข้ามคืน
LiNO <sub>3</sub> (1)	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> •9H <sub>2</sub> O (1)	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (1)	Oxalic acid (1)	ของแข็งที่บดแสงสีเขียวย่อ	ผลการทดลอง 7	-	-	-	-	คนข้าม 3 คืน

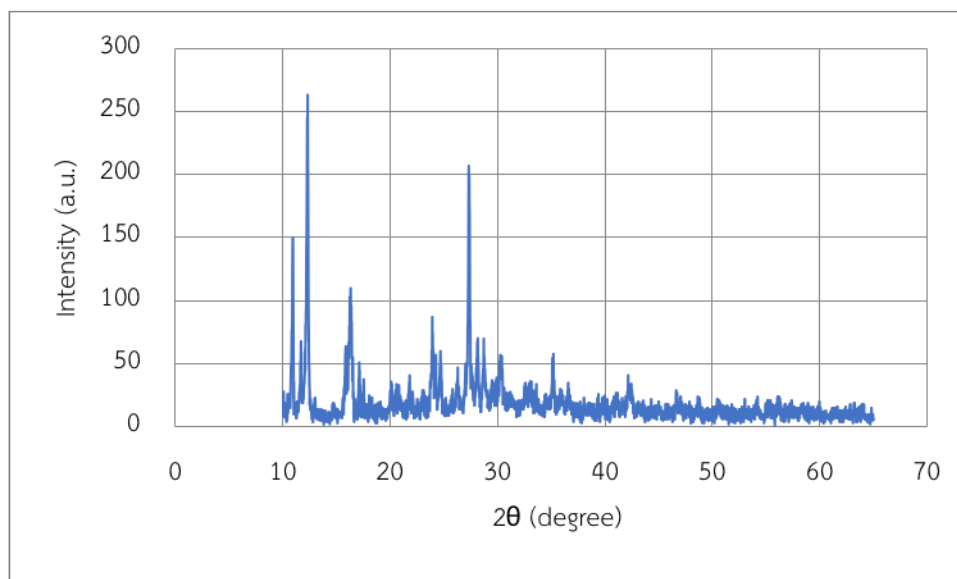
LiNO <sub>3</sub> (1)	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> • 9H <sub>2</sub> O (1)	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (1)	Oxalic acid (1)	ของแข็ง ที่บด แสงสี เหลือง เขียว	-	-	-	-	ผลการ ทดลอง 8	คนข้ามคืน และ ปรับ pH เป็น 9
LiNO <sub>3</sub> (1)	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> • 9H <sub>2</sub> O (1)	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (1)	L- ascorbic acid (1)	ของแข็ง ที่บดแสงสี น้ำตาลส้ม คล้าย น้ำตาล ไหม้	ผลการ ทดลอง 9	ผลการ ทดลอง 10	ผลการ ทดลอง 11	-	-	
LiNO <sub>3</sub> (1)	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> • 9H <sub>2</sub> O (1)	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (1)	L- ascorbic acid+ Oxalic acid (0.5+0. .5)	ของแข็ง ที่บด แสงสี เหลือง เขียว	ผลการ ทดลอง 12	-	-	-	-	
LiNO <sub>3</sub> (1)	Fe <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1)	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (1)	Oxalic acid (1)	ของแข็ง โปร่ง แสงสี เหลือง	ผลการ ทดลอง 13	-	-	-	-	

- หมายถึง ไม่ได้ทำการทดลอง

ตารางที่ 4.1 แสดงสารและอัตราส่วนของสารที่ใช้ในการสังเคราะห์ลิเทียมไอรอนฟอสเฟต

ผลการทดลอง 1

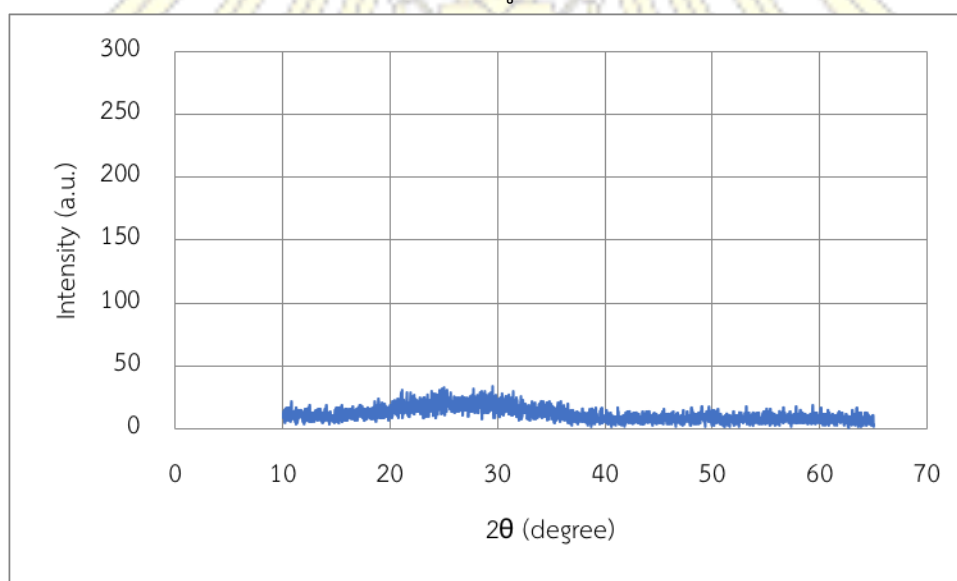
ของแข็งสีเหลืองเขียว เมื่อทำ XRD พบว่าเป็นดัง รูปที่ 4.1



รูปที่ 4.1 แสดง XRD ของผลการทดลองที่ 1

ผลการทดลอง 2

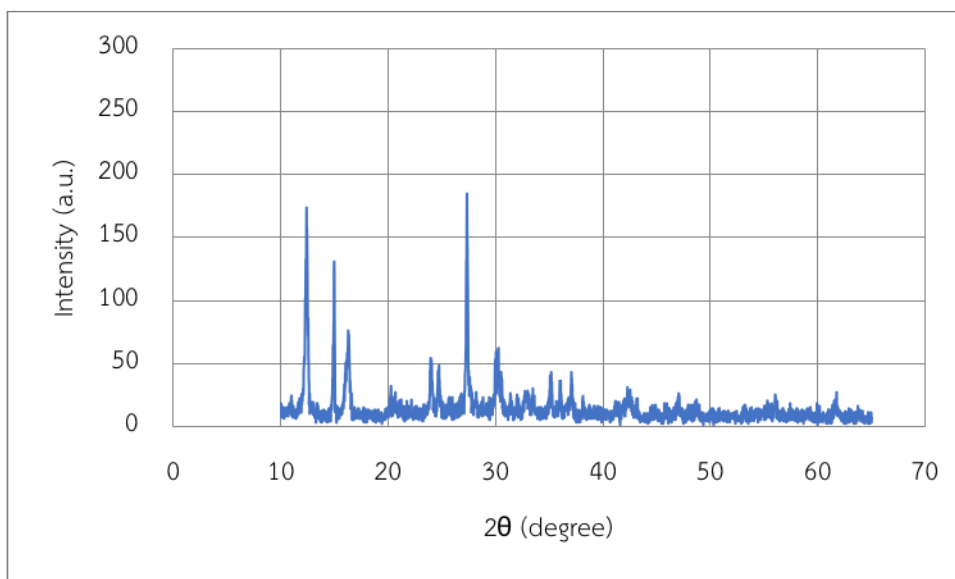
ของแข็งสีน้ำตาลอ่อน เมื่อทำ XRD พบว่าเป็นดัง รูปที่ 4.2



รูปที่ 4.2 แสดง XRD ของผลการทดลองที่ 2

ผลการทดลอง 3

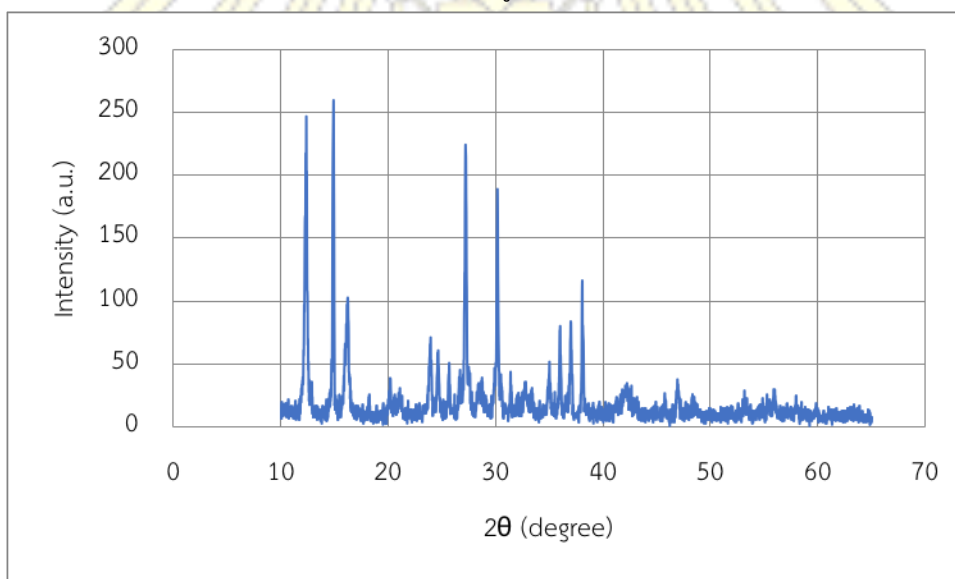
ของแข็งสีเหลืองเขียว เมื่อทำ XRD พบว่าเป็นดัง รูปที่ 4.3



รูปที่ 4.3 แสดง XRD ของผลการทดลองที่ 3

ผลการทดลอง 4

ของแข็งสีเหลืองเขียว เมื่อทำ XRD พบว่าเป็นดัง รูปที่ 4.4

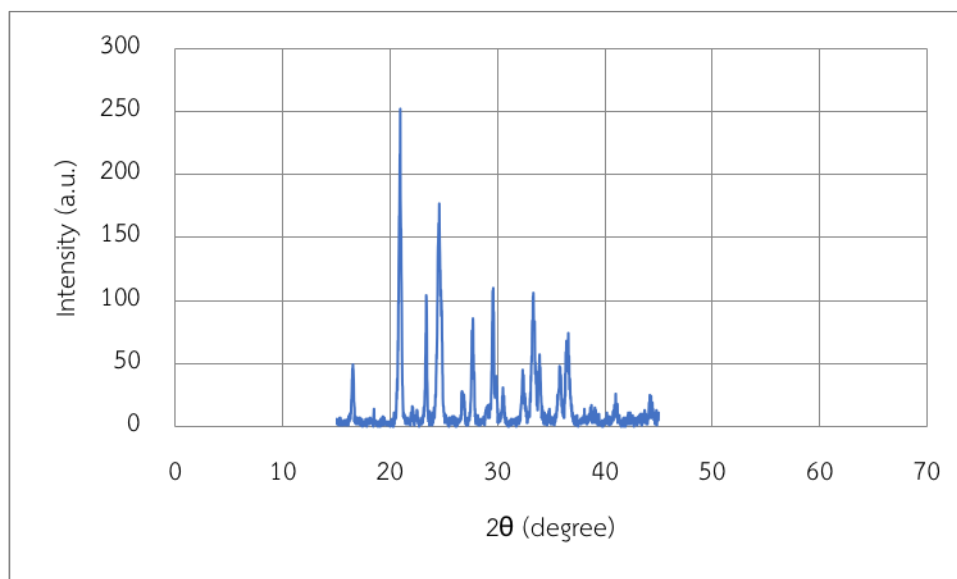


รูปที่ 4.4 แสดง XRD ของผลการทดลองที่ 4

ผลการทดลอง 5

ของแข็งสีน้ำตาลแดง เมื่อทำ XRD พบว่าเป็นดัง รูปที่ 4.5

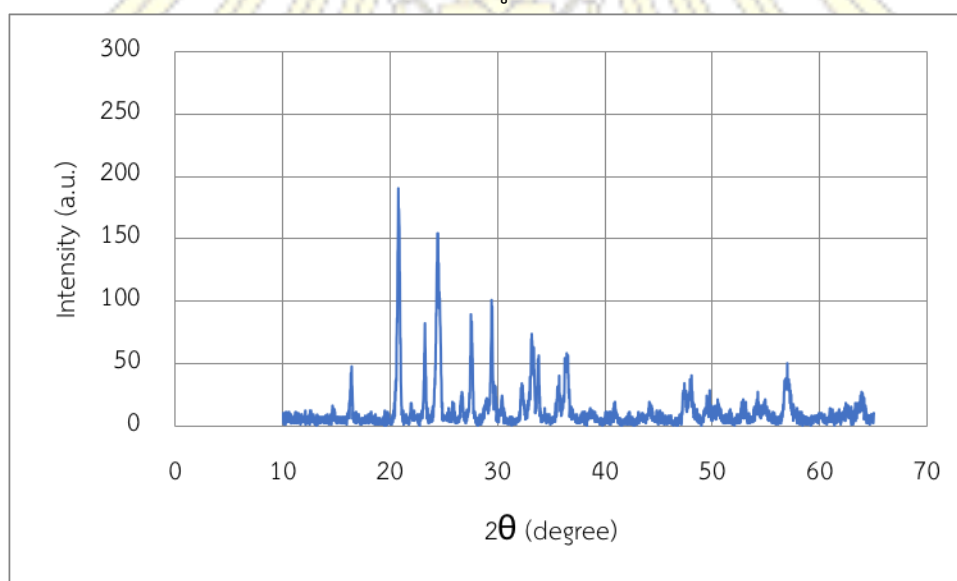




รูปที่ 4.5 แสดง XRD ของผลการทดลองที่ 5

ผลการทดลอง 6

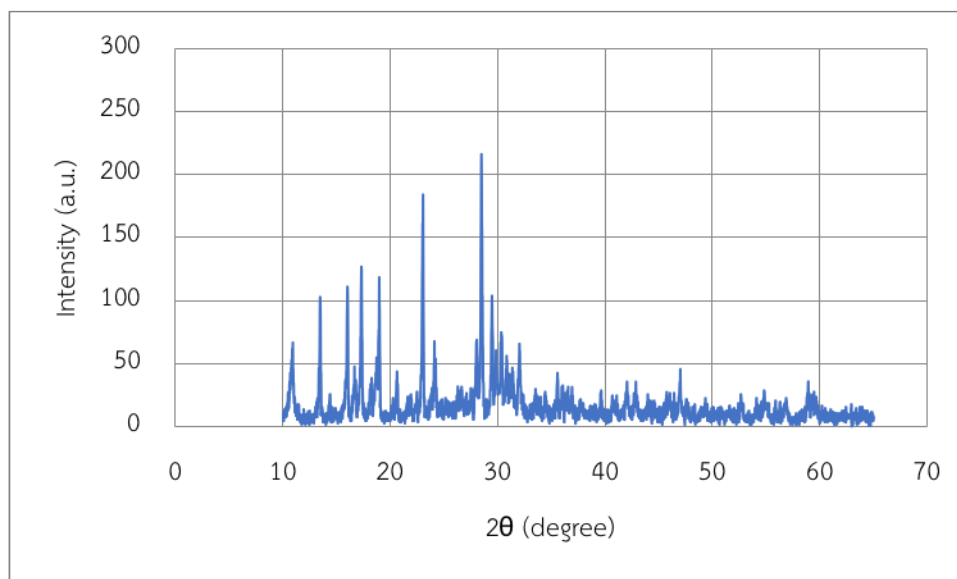
ของแข็งสีน้ำตาลแดง เมื่อทำ XRD พบว่าเป็นดัง รูปที่ 4.6



รูปที่ 4.6 แสดง XRD ของผลการทดลองที่ 6

ผลการทดลอง 7

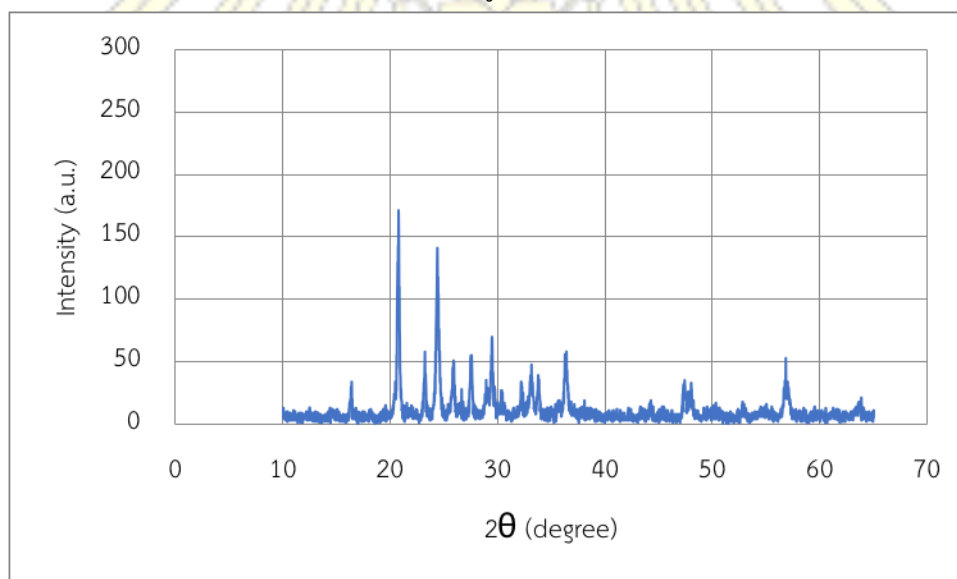
ของแข็งสีเขียวอ่อน เมื่อทำ XRD พบว่าเป็นดัง รูปที่ 4.7



รูปที่ 4.7 แสดง XRD ของผลการทดลองที่ 7

ผลการทดลอง 8

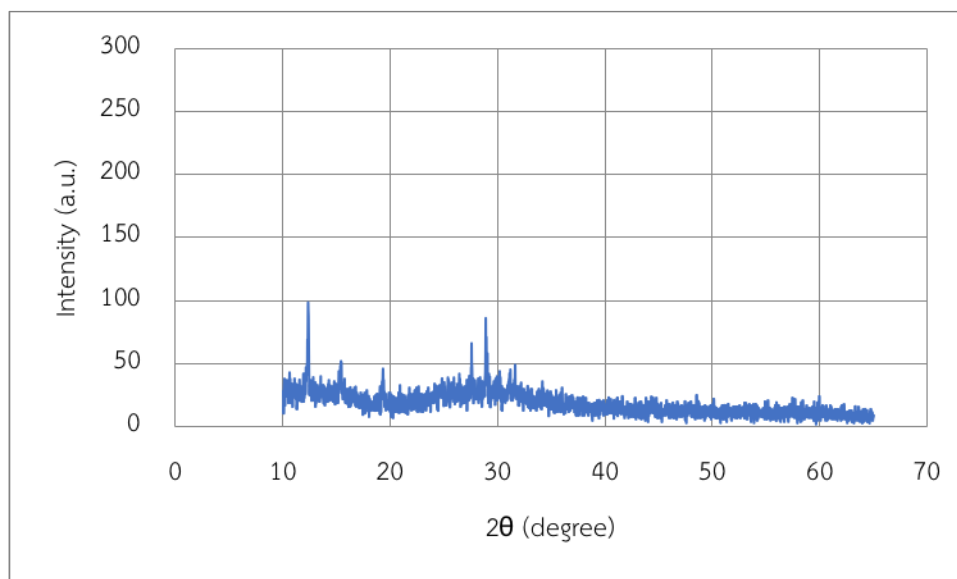
ของแข็งสีน้ำตาลดำ เมื่อทำ XRD พบว่าเป็นดัง รูปที่ 4.8



รูปที่ 4.8 แสดง XRD ของผลการทดลองที่ 8

ผลการทดลอง 9

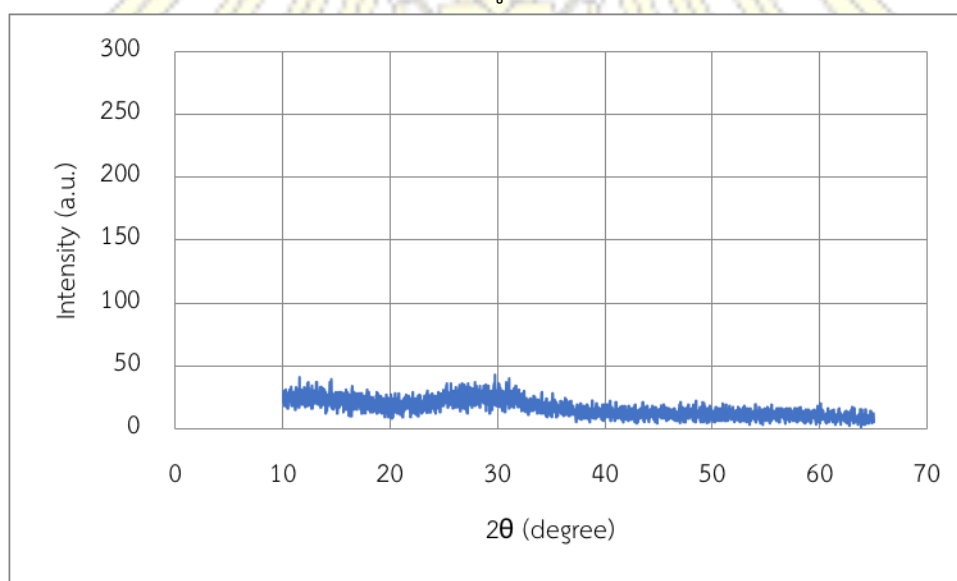
ของแข็งสีน้ำตาลแดง เมื่อทำ XRD พบว่าเป็นดัง รูปที่ 4.9



รูปที่ 4.9 แสดง XRD ของผลการทดลองที่ 7

ผลการทดลอง 10

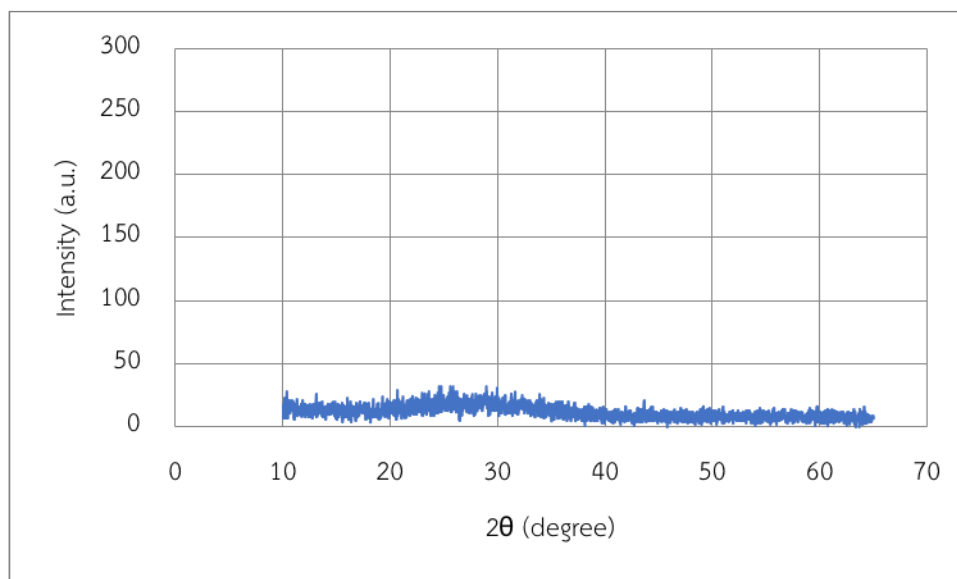
ของแข็งสีน้ำตาลเทา เมื่อทำ XRD พบว่าเป็นดัง รูปที่ 4.10



รูปที่ 4.10 แสดง XRD ของผลการทดลองที่ 10

ผลการทดลอง 11

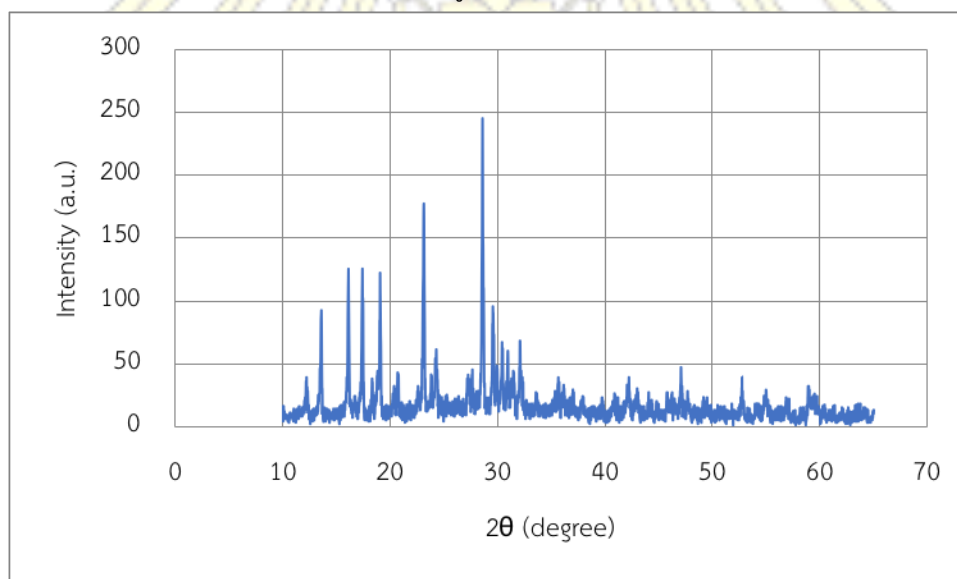
ของแข็งสีน้ำตาลเข้ม เมื่อทำ XRD พบว่าเป็นดัง รูปที่ 4.11



รูปที่ 4.11 แสดง XRD ของผลการทดลองที่ 11

ผลการทดลอง 12

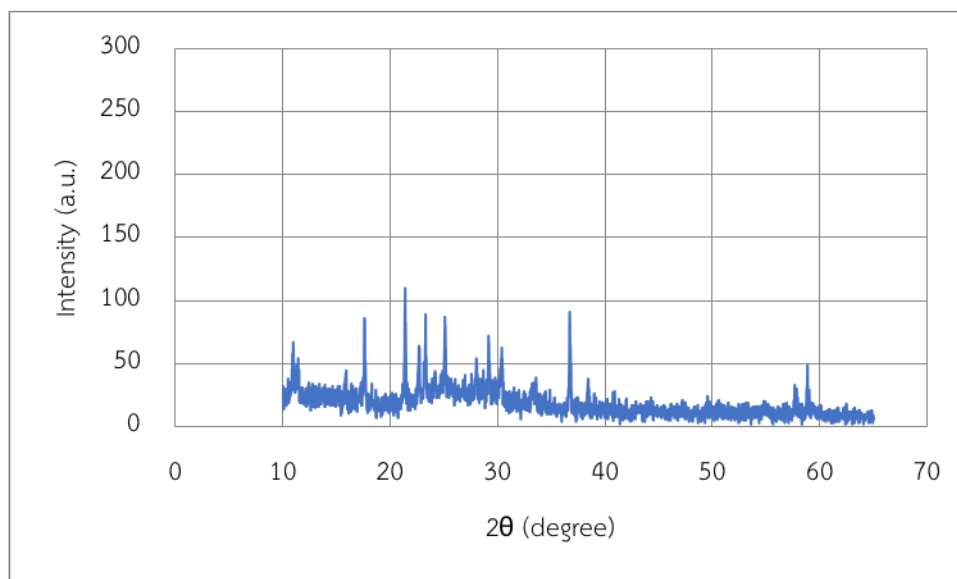
ของแข็งสีน้ำตาล เมื่อทำ XRD พบว่าเป็นดัง รูปที่ 4.12



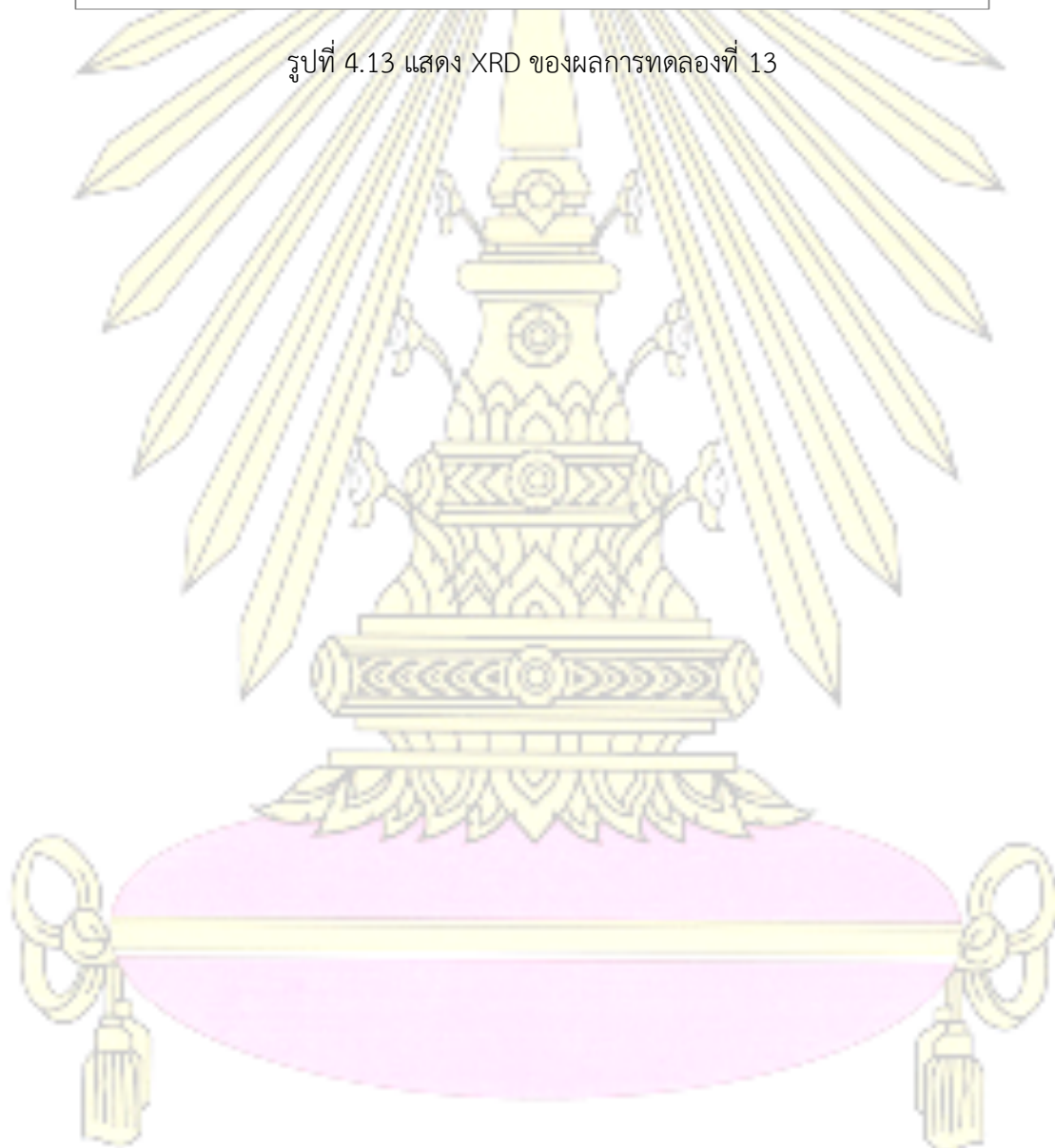
รูปที่ 4.12 แสดง XRD ของผลการทดลองที่ 12

ผลการทดลอง 13

ของแข็งสีเหลืองอ่อน เมื่อทำ XRD พบว่าเป็นดัง รูปที่ 4.13



รูปที่ 4.13 แสดง XRD ของผลการทดลองที่ 13



ภาคผนวก ข

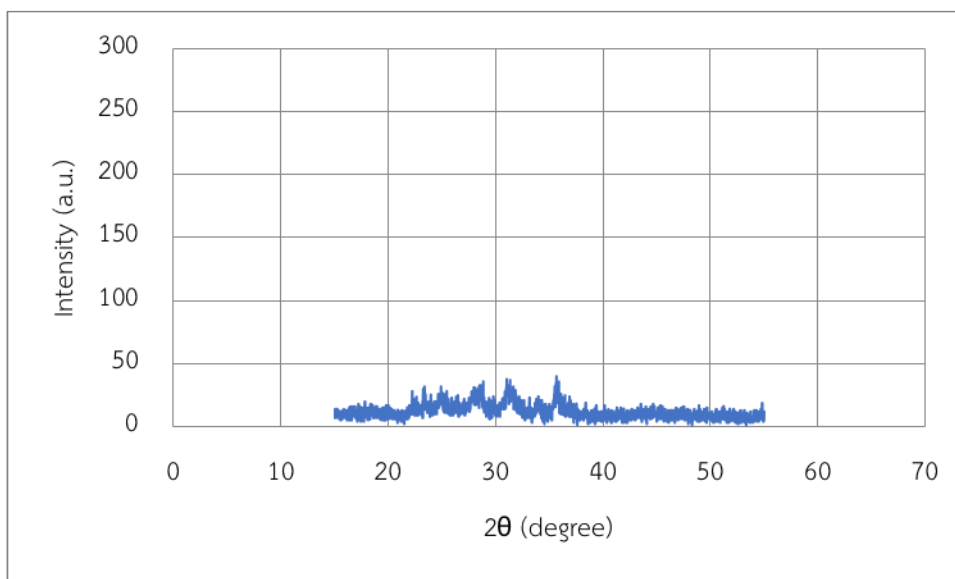
การสังเคราะห์ลิเทียมไฮดรอกไซด์ด้วยกระบวนการ hydrothermal

LiOH•H <sub>2</sub> O		FeSO <sub>4</sub> •7H <sub>2</sub> O		H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	ตัวรีดิวซ์			ปริมาณ	หมายเหตุ	ผล
น้ำหนักสาร (กรัม)	ปริมาตรน้ำ DI (มิลลิลิตร)	น้ำหนักสาร (กรัม)	ปริมาตรน้ำ DI (มิลลิลิตร)	ปริมาตรสาร (มิลลิลิตร)	ชื่อสาร	น้ำหนัก (กรัม)	ปริมาตรน้ำ DI (มิลลิลิตร)	น้ำ DI (มิลลิลิตร)		การทดลองที่
0.7919	6.5	1.7809	3.00	0.368	L-ascorbic acid	0.7419	3.00	-		14
0.7985	6.5	1.7583	4.00	0.368	L-ascorbic acid	0.7988	3.00	-	Autoclave ขนาดเล็ก	15
0.7975	8.50	1.7700	10.00	0.368	L-ascorbic acid	0.7944	4.00	7.00		16
0.8122	6.50	1.7652	5.00	0.368	Banana	4.1062	10.00	10.00		17
0.8031	6.50	1.7938	5.00	0.368	ชานอ้อย	1.0613	10.00	10.00		18
0.8241	6.50	1.7684	5.00	0.368	ตะลิ่งปลิง	2.1964	10.00	10.00		19
0.8021	6.50	1.7994	5.00	0.368	-	-	-	18.00		20

ตารางที่ 4.2 แสดงสาร ปริมาณ และปริมาตรที่ใช้ในการสังเคราะห์ลิเทียมไฮดรอกไซด์

ผลการทดลอง 14

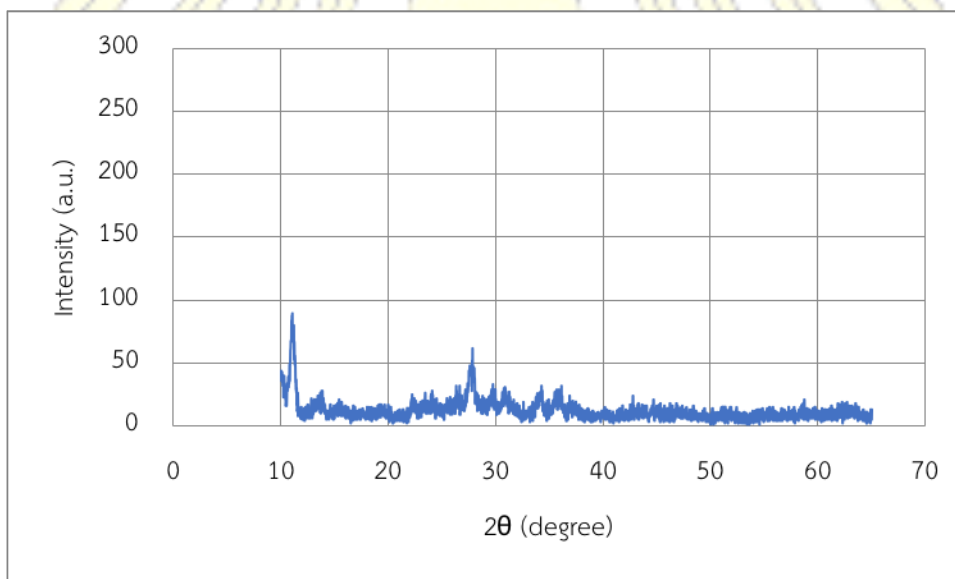
ของแข็งสีเทาเข้มเกือบดำ มีกลิ่นไหม้ เมื่อทำ XRD พบว่าเป็นดัง รูปที่ 4.14 มีความเป็นผลึกต่ำจนไม่สามารถระบุโครงสร้างสารได้



รูปที่ 4.14 แสดง XRD ของผลการทดลองที่ 14

ผลการทดลอง 15

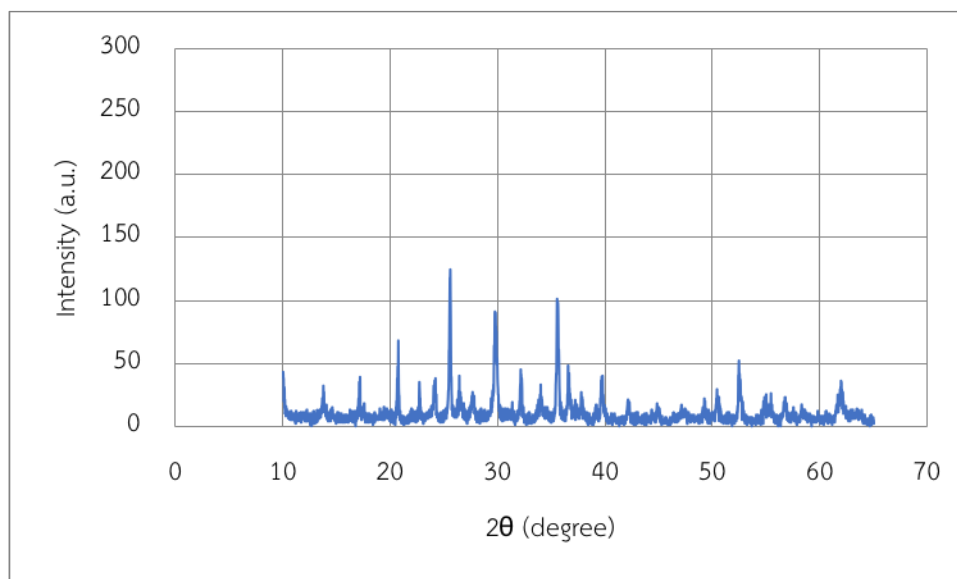
จากผลการทดลองที่ 14 ทำการเปลี่ยน autoclave เป็นขนาด 100 มิลลิลิตร ซึ่งเล็กลง พบว่าสารที่ออกมายังคงมีกลิ่นใหม่ และมีสีดำ เมื่อทำ XRD พบว่าเป็นดัง รูปที่ 4.15



รูปที่ 4.15 แสดง XRD ของผลการทดลองที่ 15

ผลการทดลอง 16

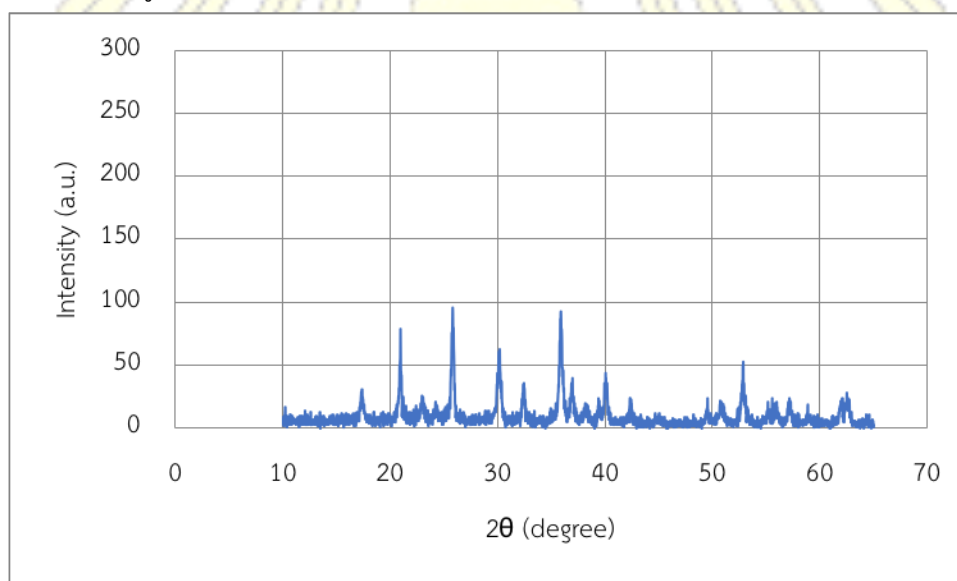
จากผลการทดลองที่ 14 ทำการเพิ่มปริมาณสารละลายก่อนอบให้เป็น พบว่าสารที่ออกมาไม่มีสีเทา และเมื่อทำ XRD เมื่อทำ XRD พบว่าเป็นดัง รูปที่ 4.16 ซึ่งเป็นโครงสร้างของ  $\text{LiFePO}_4$  จึงทำการทดลองต่อด้วยสถานะนี้



รูปที่ 4.16 แสดง XRD ของผลการทดลองที่ 16

ผลการทดลอง 17

เมื่อใช้สภาวะเดียวกับผลการทดลองที่ 16 แต่เปลี่ยนตัวรีดิคซ์เป็นผงกล้วย ใต้ของแข็งสีน้ำตาลเทา เมื่อทำ XRD พบว่าเป็นดัง รูปที่ 4.17

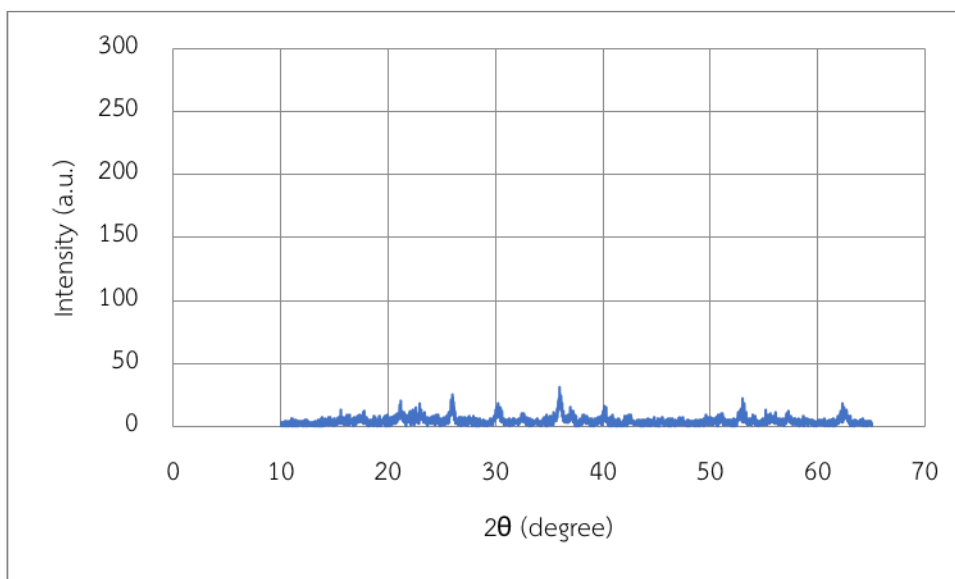


รูปที่ 4.17 แสดง XRD ของผลการทดลองที่ 17

ผลการทดลอง 18

เมื่อใช้สภาวะเดียวกับผลการทดลองที่ 16 แต่เปลี่ยนตัวรีดิคซ์เป็นผงชานอ้อย ใต้ของแข็งสีเทา เมื่อทำ XRD เมื่อทำ XRD พบว่าเป็นดัง รูปที่ 4.18 แต่มีความเป็นผลึกต่ำ

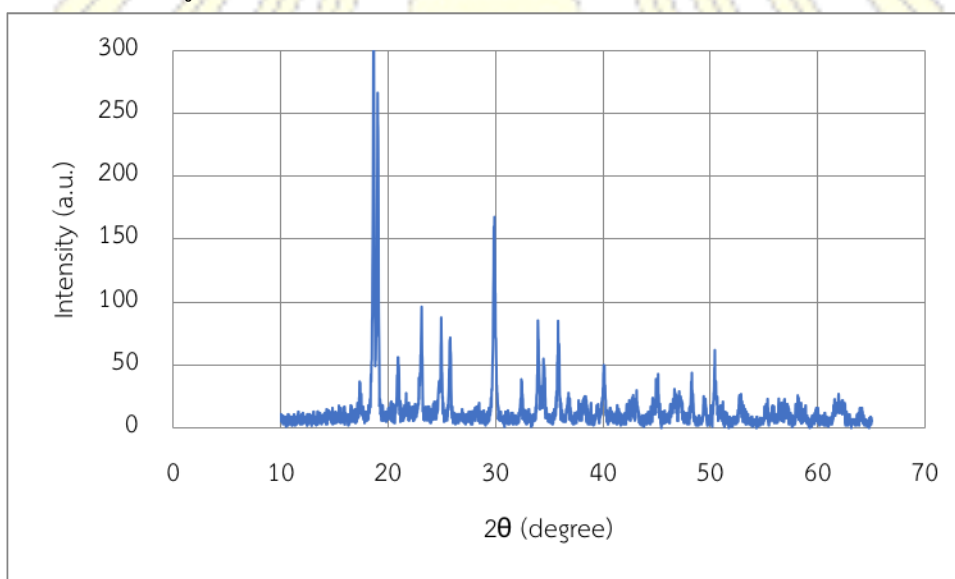




รูปที่ 4.18 แสดง XRD ของผลการทดลองที่ 18

ผลการทดลอง 19

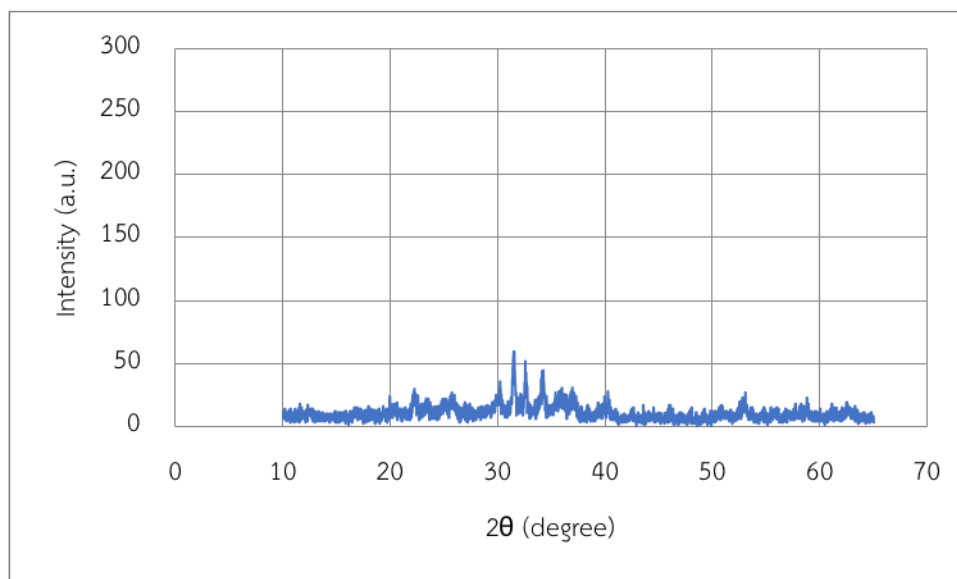
เมื่อใช้สภาวะเดียวกับผลการทดลองที่ 16 แต่เปลี่ยนตัวรีดิวซ์เป็นผงตะลึงปิง ได้ของแข็งสีน้ำตาลเทา เมื่อทำ XRD พบว่าเป็นดัง รูปที่ 4.19



รูปที่ 4.19 แสดง XRD ของผลการทดลองที่ 19

ผลการทดลอง 20

เมื่อทำการสังเคราะห์ลิเทียมไอรอนฟอสเฟตโดยไม่ใช้ตัวรีดิวซ์ ได้ของแข็งสีน้ำตาล เมื่อทำ XRD พบว่าไม่สามารถระบุสารได้ เนื่องจากสารมีความเป็นผลึกต่ำ แต่ยังคงมีลักษณะกราฟคล้าย  $\text{LiFePO}_4$



รูปที่ 4.20 แสดง XRD ของผลการทดลองที่ 20



## ประวัติผู้วิจัย

นางสาว มัชฌิมา มงคลรัตนชัย เกิดเมื่อวันที่ 17 เดือน พฤศจิกายน พ.ศ. 2539 ที่จังหวัด กรุงเทพฯ สำเร็จ การศึกษาชั้นมัธยมศึกษาตอนปลายจากโรงเรียน พระหฤทัยคอนแวนต์ จังหวัดกรุงเทพฯ เมื่อปีการศึกษา 2556 เข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2557 เคยได้รับทุนการศึกษา โครงการพัฒนาอัจฉริยภาพทางวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี สำหรับเด็กและเยาวชน เมื่อ พ.ศ. 2557 ที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้ บ้านเลขที่ 99/3 หมู่บ้านชลลดาสุวรรณภูมิ ตำบล ศิริษะจรระเข้โขย อำเภอบางเสาธง จังหวัด สมุทรปราการ รหัสไปรษณีย์ 10540 อีเมล iammachima@hotmail.com

