

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ประเภทของเซรามิกและการประยุกต์ใช้งาน¹

การจัดแบ่งประเภทของเซรามิกนั้น ทำให้หลายแบบ โดยปกติมักจำแนกเซรามิกออกเป็น 2 ประเภทตามลักษณะของวัตถุดิบที่เลือกใช้ คือ เซรามิกแบบดั้งเดิม และเซรามิกยุคใหม่

1.1.1 เซรามิกแบบดั้งเดิมหรือเซรามิกพื้นฐาน (Traditional, Conventional หรือ Classical Ceramics)

เป็นพวกเซรามิกที่ผ่านการผลิตด้วยวัตถุดิบจากธรรมชาติเป็นส่วนใหญ่ นิยมนำไปใช้กับงานที่ต้องการสมบัติพื้นฐานของเซรามิกทั่ว ๆ ไป เช่น ความสวยงามหรือความแข็งแรง ได้แก่ whitewares เช่น ถ้วยชาม กระเบื้องติดผนัง เครื่องสุขภัณฑ์ เป็นต้น, building materials เช่น อิฐ กระเบื้องมุงหลังคา ปูพื้น และซีเมนต์, refractories เช่น วัสดุทนไฟ อุตสาหกรรมแก๊ส วัสดุที่ใช้ในเตาอุณหภูมิสูง, glass เช่น กระเบื้องหน้าต่าง แก้วประดับ, porcelain enamels เช่น พวงขลิบที่ใช้เคลือบบนโลหะ และ abrasives เช่น พงขัด (Al_2O_3 หรือ SiC) เป็นต้น

1.1.2 เซรามิกยุคใหม่ (New, Fine, Special, Smart, Modern, Hi-tech หรือ Advanced Ceramics)

เป็นเซรามิกที่ผ่านการออกแบบและผลิตด้วยการเลือกใช้อัตถุดิบ (ส่วนใหญ่เป็นวัตถุดิบจากการสังเคราะห์) คุณภาพสูง กระบวนการผลิตต้องใช้กลวิธีและเครื่องมือที่มีความแม่นยำ และเฉพาะเจาะจงต่อการจัดโครงสร้าง เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่แสดงสมบัติในการใช้ประโยชน์หลายด้านในวัสดุชิ้นเดียวกัน โดยสามารถจัดเป็นหมวดหมู่ตามลักษณะการนำไปใช้งานได้ดังนี้

ก) Structural ceramics เป็นพวกเซรามิกที่เน้นสมบัติเด่นทางกายภาพ หรือ โครงสร้างของตัวเซรามิกเป็นหลักใหญ่ ได้แก่

- Heat & Wear-resistant ceramics เช่น ชิ้นส่วนต่าง ๆ ในเครื่องยนต์ ได้แก่ Bearings (ตลับลูกปืนหล่อลิ้นเครื่องจักร), Filters (ไส้กรอง), หัวลูกสูบ แหวนลูกสูบ, ใบพัดลมในท่อไอพ่นของเครื่องบิน, หัวเทียน นอกจากนี้ยังทำเป็นชิ้นส่วนของจรวด, แม่พิมพ์ต่าง ๆ (casting,

drawing), ฉนวนความร้อน (thermal insulators), Cutting ceramics (มีด, กรรไกร), Grinding ceramics (ถูบด) และ Polishing ceramics (ผงขัด หินเจียร)

- Corrosion-resistant ceramics เช่น Cements (สิ่งก่อสร้างตามชายทะเล), Nuclear fusion reactor (แท่ง B_4C ceramics ที่ใช้ควบคุมการเกิดปฏิกิริยานิวเคลียร์)

- Bioceramics เช่น (Al_2O_3) และ $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, กระดูกเทียม, ข้อต่อเทียม (hip joint), รากฟันเทียม

ข) Electroceramics (electronic ceramics) เป็นพวกเซรามิกที่แสดงสมบัติเด่นทางไฟฟ้า ได้แก่

- Insulating ceramics เช่น แผ่นรองวงจรอิเล็กทรอนิกส์ (IC substrates และ resistance substrates), ท่อสำหรับอิเล็กทรอนิกส์

- Dielectric ceramics เช่น ตัวเก็บประจุ (capacitors)

- Ferroelectric ceramics เช่น แถบบันทึกข้อมูล (smart cards)

- Pyroelectric ceramics เช่น เครื่องตรวจจับรังสีอินฟราเรด, สัญญาณเตือนไฟ (fire alarms), สัญญาณกันขโมย (burglar alarms)

- Piezoelectric ceramics เช่น ตัวจุดแก๊ส, ทรานสดิวเซอร์, ไฮโดรโฟน, ในอุปกรณ์ทางการแพทย์ เช่น เครื่องวัดความดันโลหิต เครื่องตรวจจับสัญญาณการเต้นของหัวใจ, บัสเซอร์ในลำโพง, กล้องจุลทรรศน์ขนาดใหญ่, หัวพิมพ์หมึกในเครื่องพิมพ์แบบ Ink-jet

- Semiconductive ceramics เช่น varistors (ตัวลดระดับเสียง เครื่องตัดไฟเกิน ป้องกันไฟกระชอก), thermistors (แบบ NTC ใช้ในเครื่องตรวจวัดความชื้น เครื่องรักษาระดับอุณหภูมิ และแบบ PTC ใช้ในเครื่องรักษาระดับอุณหภูมิ เครื่องให้กำเนิดความร้อน)

- Conductive ceramics เช่น fuel cell ในแบตเตอรี่, oxide ceramics ใน gas sensors

- Superconductive ceramics (superconductors) เช่น ในอุปกรณ์ทางการแพทย์ (medical diagnostics), ในเครื่องมือตรวจวิเคราะห์แบบ NMR (nuclear magnetic resonance) และในเครื่องมือสร้างภาพแบบ MRI (magnetic resonance imaging)

ค) Magnetic ceramics (ferrites) เป็นเซรามิกที่แสดงสมบัติทางแม่เหล็ก ได้แก่

- soft ferrites (แม่เหล็กชั่วคราว) เช่น $NiFe_2O_4$ หรือ $Y_3Fe_5O_{12}$ ในเทปบันทึกเสียง เทปแม่เหล็กของคอมพิวเตอร์, ในบัตรแม่เหล็ก, วัสดุไอเทป, แกนแม่เหล็กในหม้อแปลงไฟฟ้า

- hard ferrite (แม่เหล็กถาวร) เช่น $(BaFe_{12}O_{19})$ ในเครื่องขยายเสียง, ในลำโพง, ใน TV, ในเครื่องกำเนิดไฟฟ้า, ในมอเตอร์ (เช่น ที่ปิดน้ำฝนหน้ารถยนต์)

ง) **Optical ceramics (transparent ceramics)** เป็นพวกเซรามิกที่แสดงสมบัติเด่นทางการควบคุมแสง ได้แก่ Lighting fixtures เช่น Sodium vapor lamps (ใช้ Al_2O_3 ทำหลอดไฟตามทางด่วน), Fluorescent ceramics เช่น $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}$ เป็นพวกเรืองแสง, Laser ceramics เช่น $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ThO}_2$, Windows เช่น กระงกหน้าต่างกรองแสง หมวกนักบินอวกาศ (safety goggles), Filters เช่น Colour filters, Camera shutters, Transfer switches optical fibers (SiO_2)

1.2 กระบวนการผลิตทางเซรามิก ¹

กระบวนการผลิตเป็นกระบวนการเตรียมวัสดุที่มีองค์ประกอบทางเคมี โครงสร้าง ขนาด รูปร่าง และสมบัติสำคัญตรงตามความต้องการในงบประมาณค่าใช้จ่ายที่เหมาะสม โดยทั่วไปนั้นสมบัติของเซรามิกจะถูกกำหนดด้วยองค์ประกอบทางเคมี โครงสร้างผลึก (crystal structure) และโครงสร้างทางจุลภาค (microstructure) อันประกอบไปด้วยขนาดของเกรน และความพรุนที่เป็นผลมาจากการเลือกใช้วัตถุดิบและกระบวนการผลิตนั่นเอง เกรน (grain) ในที่นี้หมายถึง หน่วยที่เล็กที่สุดที่ประกอบกันเป็น โครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิก โดยมีเส้นแบ่งแต่ละเกรนออกจากกัน

กระบวนการผลิตเซรามิก โดยทั่ว ๆ ไปแล้วนั้น อาจแบ่งออกได้เป็น 5 ขั้นตอนหลัก คือ

- ก) การเลือกวัตถุดิบ
- ข) การเตรียมผงละเอียด (powder) ของสารที่ต้องการผลิต
- ค) การขึ้นรูป
- ง) การเผาที่อุณหภูมิสูง
- จ) การตกแต่ง หรือการเตรียมให้อยู่ในสภาพพร้อมใช้งาน

โดยมีขั้นตอนสำคัญของกระบวนการผลิตเซรามิก คือ การเผาที่เรียกว่า calcination และ sintering (บางครั้งก็ทำในขั้นตอนเดียว) เนื่องจากมีกระบวนการสำคัญที่อาจเกิดขึ้นมากมาย เช่น

- การทำปฏิกิริยาทางเคมีของสาร หรือวัตถุดิบ
- การแพร่กระจายของสาร
- การเปลี่ยนแปลงเฟส และ โครงสร้าง
- การเติบโตของเกรน การจัดเรียงตัวขององค์ประกอบใน โครงสร้างทางจุลภาค
- การหลอมเหลวของสารบางตัว
- การเปลี่ยนแปลงขนาด รูปร่าง หรือการหดตัวของวัตถุ

สิ่งต่าง ๆ เหล่านี้ จะเป็นตัวแปรนำไปสู่พัฒนาการทางโครงสร้างและการแสดงสมบัติ หรือพฤติกรรมแบบต่าง ๆ ของเซรามิกที่เตรียมขึ้นมาต่อไป

1.3 ลักษณะโครงสร้างของเซรามิก¹

ลักษณะทางโครงสร้างและสมบัติของเซรามิกนั้นมีความสัมพันธ์กันอย่างมาก จนกล่าวได้ว่าสมบัติที่เซรามิกแสดงออกมานั้นจะขึ้นกับลักษณะทางโครงสร้าง อันเป็นผลมาจากกระบวนการผลิตรวมไปถึงวัตถุดิบที่เลือกใช้ โดยปกติแล้วนิยมพิจารณาโครงสร้างของเซรามิกในรูปของโครงสร้างผลึก และ โครงสร้างทางจุลภาคเป็นหลัก ส่วนสมบัติของเซรามิกนั้น ได้แก่ สมบัติทางกายภาพ ทางกล ทางแสง ทางเสียง ทางความร้อน ทางไฟฟ้า และแม่เหล็ก เป็นต้น

โครงสร้างผลึก (Crystal structures)

โครงสร้างผลึกของเซรามิก ส่วนใหญ่เป็น โครงสร้างออกไซด์ที่เกิดจากการยึดเกาะกันของ อะตอมโลหะ (ประจุบวก) กับอะตอมของออกซิเจน (ประจุลบ) ด้วยพันธะไอออนิก โดยอะตอมออกซิเจนจะยึดติดกันแน่นแบบ close-packed ที่มีอะตอมของโลหะแทรกอยู่ในช่องว่าง ในขณะที่ โครงสร้างแบบโคเวเลนต์นั้น มักจะพบในพวกเซรามิกประเภท non-oxides เช่น ซิลิกอน เป็นต้น

ตัวอย่างโครงสร้างผลึกของพวกเซรามิก ได้แก่

- ก) Rock Salt Structure เช่น NaCl MgO และ BaO
- ข) Wurtzite Structure เช่น ZnS ZnO และ SiC
- ค) Zinc Blende Structure เช่น BeO ZnS และ SiC
- ง) Corundum Structure เช่น Al_2O_3 Fe_2O_3 และ Cr_2O_3
- จ) Rutile Structure เช่น TiO_2 SnO_2 และ MnO_2
- ฉ) Cesium Chloride Structure เช่น CsCl CsBr และ CsI
- ช) Fluorite Structure เช่น ThO_2 UO_2 และ ZrO_2
- ซ) Antifluorite Structure เช่น Li_2O Na_2O และ K_2O
- ฌ) Perovskite Structure เช่น BaTiO_3 SrTiO_3 และ LaAlO_3
- ญ) Spinel Structure เช่น ZnFe_2O_4 MgAl_2O_4 และ NiAl_2O_4
- ฎ) Ilmenite Structure เช่น FeTiO_3 MgTiO_3 และ LiNbO_3

โครงสร้างทางจุลภาค (Microstructures)

โดยปกติแล้วนั้น โครงสร้างทางจุลภาคของผลึกเชิงเดี่ยว (single crystal) จะเรียบง่ายกว่า คือมีเพียงเกรนเดียว ในขณะที่พวกผลึกเชิงซ้อน (polycrystalline) จะมีความสลับซับซ้อนมาก เนื่อง

จากคุณสมบัติขององค์ประกอบหลายอย่าง เช่น เฟสที่เกิดขึ้น การกระจายตัวของเฟส ขนาดและรูปร่างของเกรน รอยต่อระหว่างเกรน ความพรุน และสิ่งเจือปน เป็นต้น

1.4 อิเล็กโทรเซรามิก^{2,3}

จากคุณสมบัติของเซรามิกที่มีค่าความต้านทานไฟฟ้าสูง รวมทั้งเป็นพวกสารกึ่งตัวนำที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูง ๆ จึงเริ่มมีการพัฒนาสารเซรามิกในการนำไปใช้ในอุตสาหกรรมที่เกี่ยวข้องกับไฟฟ้า และเรียกเซรามิกประเภทนี้ว่า อิเล็กโทรเซรามิก ซึ่งส่วนใหญ่ ได้แก่ สารโลหะออกไซด์ วัสดุทางอิเล็กทรอนิกส์ เป็นวัสดุที่มีสมบัติพิเศษเฉพาะด้านตามการเกิดขึ้นจากองค์ประกอบที่มีสูตรเฉพาะตัว (มักไม่พบในธรรมชาติ) กระบวนการเตรียมอยู่ภายใต้เงื่อนไขหลายประการ และให้รูปแบบที่ซับซ้อนและเฉพาะเจาะจง โดยเฉพาะอย่างยิ่งสมบัติทางด้านไฟฟ้า ในสารกึ่งตัวนำที่สามารถพัฒนาให้มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูง ๆ จะได้รับความสนใจนำมาผลิตเป็นอุปกรณ์ทางอิเล็กทรอนิกส์ที่มีประสิทธิภาพสูงขึ้นแต่มีขนาดเล็กลง เช่น ตัวเก็บประจุ ซึ่งเหมาะกับอุปกรณ์ทางอิเล็กทรอนิกส์ ในปัจจุบัน บทบาทสำคัญในการพัฒนาเทคโนโลยีที่เกี่ยวข้องกับอิเล็กทรอนิกส์ ได้แก่ การสื่อสาร โทรคมนาคม หรือในเครื่องใช้ไฟฟ้า เช่น โทรทัศน์ และคอมพิวเตอร์ที่มีประสิทธิภาพสูง สารอิเล็กโทรเซรามิกเหล่านี้มีอยู่มากมายหลายชนิด ได้แก่ insulator, ferrite, capacitor, substrate, PTC (Positive-Temperature-Coefficient materials), ferroelectric, pyroelectric, piezoelectric และ varistor เป็นต้น

1.5 เทคนิคการเตรียมสารอิเล็กทรอนิกส์^{1,2-5}

ในการเตรียมสารประกอบที่เป็นสารอิเล็กทรอนิกส์ สามารถเตรียมได้หลายวิธี ดังนี้

1.5.1 ปฏิกริยาในสถานะของแข็ง (Solid-state reaction)

เป็นวิธีการเตรียมสารอิเล็กทรอนิกส์แบบดั้งเดิม บางครั้งเรียกว่า กระบวนการออกไซด์ผสม (mixed oxide process) นิยมใช้กันมากที่สุด เนื่องจากเตรียมง่าย เริ่มจากนำสารตั้งต้นที่เป็นของแข็ง ซึ่งให้ได้สัดส่วนตามต้องการ แล้วนำมาบดคลุกเคล้าจนเป็นเนื้อเดียวกัน (อาจใช้เครื่องเขย่าหรือเครื่องบด) อบให้แห้ง จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิและเวลาที่ต้องการ ผลผลิตที่ได้มักมีความบริสุทธิ์ต่ำ เนื้อสารหยาบ ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน และบางทีอาจมีสารประกอบรูปอื่น ๆ เจือปน

จากสารตั้งต้น หรือจากชุดอุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียม เช่น อะลูมินา ซิลิกา เป็นต้น สิ่งเจือปนเหล่านี้จะมีผลกระทบต่อสมบัติต่าง ๆ ของสารที่ต้องการเตรียม โดยเฉพาะสมบัติทางด้านไฟฟ้า

1.5.2 การระเหยแห้ง (Evaporation to dryness)

เป็นวิธีระเหยสารให้แห้ง โดยการระเหยสารที่เป็นตัวทำละลาย (solvent) หรือสารที่ไม่ต้องการออกไปให้เหลือไว้แต่เพียงตะกอนที่ต้องการ การสังเคราะห์สารโดยวิธีนี้เริ่มจากการนำสารละลายของโลหะต่าง ๆ มาผสมกัน และลดว่าส่วนผสมที่ได้จะผสมกันในระดับโมเลกุล เนื่องจากสารทั้งหมดอยู่ในเฟสเดียวกัน เมื่อให้ความร้อนแก่สารละลายผสมจนถึงอุณหภูมิช่วงหนึ่ง ตัวทำละลายและสารที่ไม่ต้องการจะถูกกำจัดออกไป เหลือไว้แต่เพียงตะกอนที่ยังคงมีส่วนผสมในระดับโมเลกุลเหมือนเดิม วิธีนี้จึงเชื่อว่าจะให้ผลดีกว่าวิธีแรก

1.5.3 กระบวนการแคททีคอล (Catecholate Process)

วิธีนี้จะใช้แคททีคอล (catechol) หรือ 1,2-dihydroxybenzene ซึ่งเป็นสารพวก aromatic diol เป็นสารตั้งต้น ไอออนลบของมัน คือ $[C_6H_4O_2]^{2-}$ มีตัวย่อเป็น “cat” สารอิเล็กทรอนิกส์หลายชนิดที่เตรียมโดยวิธีนี้ เช่น แบเรียมไดคาเนต สทอรอนเซียมไดคาเนต แคลเซียมไดคาเนต และแมกนีเซียมไดคาเนต กระบวนการนี้จะใช้แคททีคอล, $C_6H_4(OH)_2$ ละลายในโทลูอินซึ่งเป็นตัวทำละลายอินทรีย์ ไอออนลบของมันจะเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับสารละลายโลหะผสมที่เติมลงไป จากนั้นทำให้เป็นของแข็งโดยการ freeze-drying แล้วนำไปเผาในอุณหภูมิและเวลาที่เหมาะสม ข้อดีของวิธีนี้ คือ สามารถเตรียมสารที่มีความบริสุทธิ์สูง และให้สัดส่วนปริมาณสัมพัทธ์ที่แน่นอน อย่างไรก็ตาม อนุภาคของสารที่ได้จะมีความหนาแน่นต่ำและของแข็งก่อนเผาจะดูดความชื้น

1.5.4 การตกตะกอนร่วม (Coprecipitation)

เนื่องจากการเตรียมสารโดยวิธีแรก ไม่สามารถที่จะผสมกันได้ดีในระดับโมเลกุลจึงต้องอาศัยวิธีการตกตะกอนร่วมของโลหะต่าง ๆ ที่ต้องการกับสารที่ให้ตะกอน (precipitant หรือ precipitating agent) เพื่อให้มีการผสมในระดับโมเลกุล และมีส่วนผสมเท่า ๆ กันทุกอัตราส่วน ในการเตรียม จะต้องเลือกสารที่ให้ตะกอนเหมาะสมกับโลหะที่ต้องการ สภาพในการเตรียม รวมถึง pH ของสารละลายที่เหมาะสม เพื่อให้ตะกอนที่ได้มีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกัน

การตกตะกอนร่วม เป็นเทคนิคการแยกไอออน หรือ โมเลกุลของสารที่สนใจในเฟสของสารละลาย แล้วทำให้กระจายมาอยู่ในเฟสของของแข็งหรือที่เรียกว่าตะกอน โดยเพิ่มคุณสมบัติ

ที่เหมาะสม การตกตะกอนจะทำให้บริสุทธิ์เพียงใด จะพิจารณาจากการเปรียบเทียบระหว่างผลคูณของไอออน (Ion product) กับ ค่าคงที่การละลาย, K_{sp}

1.5.5 กระบวนการซอล-เจล (Sol-gel Process)

กระบวนการซอล-เจลนั้น มีขั้นตอนเริ่มจากตัวทำละลายอินทรีย์จะทำปฏิกิริยากับธาตุในระดับโมเลกุล แล้วทำให้เกิดเป็นโมเลกุลที่เป็นสายโซ่ยาว หรือเป็นอนุภาคเล็ก ๆ กระจายตัวอยู่ในของเหลว ซึ่งเรียกว่า “ซอล” (sol) เมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้น ความหนืดสูงขึ้น จนกระทั่งเกิดเป็นสารกึ่งแข็งกึ่งเหลว (semi-rigid solid) ซึ่งเกิดขึ้นเนื่องจากผลผลิตของสายโซ่โมเลกุล ได้หุ้มเอาของเหลวไว้ภายใน มีลักษณะเป็นโครงข่าย (network) จะเรียกลักษณะที่เกิดขึ้นนี้ว่า “เจล” (gel) และเจลนี้สามารถสลายตัวทางความร้อนเพื่อเกิดเป็นสารอเล็กโทรเซรามิกได้

เทคโนโลยีทางซอล-เจล ได้ใช้ซอลและเจลเป็นตัวตั้งต้นในการเตรียมสารอเล็กโทรเซรามิกได้หลายลักษณะ เช่น พงละเย็ด ไฟเบอร์ แผ่นฟิล์ม และแก้วเซรามิก เป็นต้น ขึ้นอยู่กับสถานะการเตรียม ในอดีต สารที่ถูกเตรียมโดยวิธีนี้มีหลายชนิด เช่น แบเรียมติตาเนต เซอร์โคเนตติตาเนต ตะกั่วเซอร์โคเนตติตาเนต สทอรอนเซียมแบเรียมไนโอเบต และลิเทียมไนโอเบต เป็นต้น วิธีที่ใช้ในการเตรียมสารอเล็กโทรเซรามิกและจัดเป็นกระบวนการซอล-เจลได้ถูกพัฒนามาเรื่อย ๆ เช่น การสลายตัวด้วยความร้อนของออกซาลेट, ซิเตรท (Citrate หรือ Pechini process) และคาร์บอเนต จนเมื่อไม่นานมานี้ มีเทคนิคการเตรียมจากโลหะอัลคอกไซด์ ซึ่งได้รับความสนใจอย่างมาก แต่ในที่นี้จะขอกล่าวถึงวิธีซิเตรท หรือวิธีเพคินีเท่านั้นเนื่องจากเกี่ยวข้องกับงานวิจัย

กระบวนการซิเตรท (Citrate Process)

กระบวนการซิเตรท หรืออาจเรียกว่า วิธีของเหลวผสม (liquid-mixed method) หรือ Resin Intermediate method เป็นวิธีหนึ่งที่ใช้ในการเตรียมสารทางอเล็กโทรเซรามิก และมักรู้จักกันในชื่อวิธีเพคินี เนื่องจาก Pechini เป็นผู้ค้นพบเป็นคนแรกในปี ค.ศ.1967 ซึ่งสามารถใช้เตรียมสารได้หลายชนิดในเวลาต่อมา ขั้นตอนในการเตรียมจะใช้กรดพวก α -hydroxycarboxylic acids เช่น กรดซิตริก ทำหน้าที่เป็นสารคีเลต (chelating agent) จับกับไอออนบวกของโลหะในสารละลาย จากนั้นเมื่อให้ความร้อน จะเกิดปฏิกิริยาโพลีเอสเทอร์ฟิเคชันและเรียกลักษณะที่เกิดขึ้นนี้ว่า เรซินอินเทอร์มีเดียต ซึ่งจะสลายตัวเกิดเป็นสารอเล็กโทรเซรามิกที่ต้องการเตรียมในที่สุด ข้อดีของวิธีนี้ คือ ผลของผลผลิตที่ได้จะมีความละเอียดและสามารถควบคุมสัดส่วนองค์ประกอบของธาตุต่าง ๆ ได้ เนื่องจากในสารละลายของซิเตรทจะเกิดการผสมกันของโลหะต่าง ๆ ได้ดี ส่งผลให้ซอลและเจลที่

เกิดขึ้นมีความเป็นเนื้อเดียวกัน สารจึงมีความบริสุทธิ์ค่อนข้างสูงและเตรียมได้ที่อุณหภูมิต่ำเมื่อเทียบกับวิธีปฏิกิริยาในสถานะของของแข็ง

1.5.6 กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal Process)

กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล เป็นกระบวนการที่ได้รับความนิยมอย่างกว้างขวางในการเตรียมสารเฟอร์ไรต์อิเล็กทริกในปัจจุบันทั้งแบบผงละเอียดและฟิล์มบาง เช่น แบบเรียบติดาเนต, เกล็ดเซอร์โคเนตติดาเนต, เกล็ดติดาเนต และสทรอนเซียมติดาเนต เนื่องจากผงที่เตรียมได้มีความสม่ำเสมอทั้งองค์ประกอบทางเคมีและขนาดของอนุภาค สามารถเตรียมได้ในขั้นตอนการเตรียมเพียงขั้นตอนเดียวที่อุณหภูมิและความดันสูงปานกลาง โดยไม่ต้องผ่านขั้นตอนการเผา

1.6 เซลล์เชื้อเพลิงและแบตเตอรี่^{6,7}

เซลล์เชื้อเพลิง (fuel cell) เป็นเซลล์ไฟฟ้าเคมีชนิดหนึ่งที่ใช้พลังงานซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาเคมีของเชื้อเพลิง เพื่อทำให้เกิดเป็นพลังงานไฟฟ้าขึ้น เซลล์ชนิดนี้มักถูกอธิบายในรูปของแบตเตอรี่ไฟฟ้า โดยที่ reactants ไม่ได้ถูกเก็บอยู่ในเซลล์ แต่จะถูกส่งมาจากแหล่งภายนอกอย่างต่อเนื่อง

ส่วนประกอบหลักของเซลล์เชื้อเพลิง ได้แก่

- anode (แอโนด) เป็นด้านที่เชื้อเพลิง (ปกติมักใช้ก๊าซไฮโดรเจน) ถูกออกซิไดซ์
- cathode (คาโทด) เป็นด้านที่ก๊าซออกซิเจนถูกรีดิวซ์
- matrix บรรจุสารอิเล็กโทรไลต์ (electrolyte) อยู่ระหว่างแอโนดและคาโทด

ในทางปฏิบัติ นอกจากส่วนประกอบหลักทั้งสามส่วนแล้ว ยังมีส่วนที่เป็นแผ่น bipolar plate อยู่ด้านนอก ทำหน้าที่ส่งผ่านกระแสไฟฟ้าไปยังเซลล์เชื้อเพลิงอีกชุดหนึ่งที่อยู่ติดกันเป็นแบบนี้ไปเรื่อย ๆ และ bipolar plate นี้จะมีช่องว่างให้อากาศซึ่งเป็นแหล่งให้ออกซิเจน ผ่านเข้าไปยังด้านคาโทด และก๊าซไฮโดรเจนผ่านเข้าไปยังด้านแอโนด และมีระบบหล่อเย็นเป็นชุดอุปกรณ์เพิ่มเติมอีกด้วย อย่างไรก็ตามมีการพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงและใช้ในงานเฉพาะด้านเท่านั้น เนื่องจากมีข้อจำกัดทางเศรษฐกิจ ปัจจุบันมักให้ความสนใจในแง่ของแบตเตอรี่กันอย่างกว้างขวาง

แบตเตอรี่ (battery) เป็นอุปกรณ์ที่สามารถเก็บพลังงานเคมีและเปลี่ยนพลังงานเคมีเป็นพลังงานไฟฟ้า เพื่อใช้ในวงจรภายนอกได้ตามต้องการ การพัฒนาในการใช้แบตเตอรี่มีมากขึ้น เช่น ในทางอุตสาหกรรม และทางการทหาร ในซีกโลกตะวันตก พบว่ามีอัตราการผลิต 4-10 แบตเตอรี่ต่อประชากร 1 คนต่อปี ซึ่งพลังงานไฟฟ้า ได้จากการเปลี่ยนแปลงทางเคมีที่เกิดขึ้นได้เองภายในแบตเตอรี่ ได้แก่ปฏิกิริยารีดอกซ์ (redox reaction) สารที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์จะไม่เกิด

ปฏิกิริยากันโดยตรง แต่จะถูกใช้แยกเป็นปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation) และ รีดักชัน (reduction) ที่ขั้วแอโนดและคาโทดในแบตเตอรี่ ซึ่งจะทำให้เกิดกระแสอิเล็กตรอนไหลผ่านวงจรภายนอก ระหว่างแบตเตอรี่แต่ละตัว แบตเตอรี่มักถูกออกแบบและผลิตเพื่อใช้ในงานต่าง ๆ เช่น ถ่านไฟฉาย , เครื่องคิดเลข, ตัวสตาร์ทเครื่องยนต์, ให้พลังงานไฟฟ้าฉุกเฉินในโรงพยาบาลหรือในคอมพิวเตอร์ เป็นต้น ซึ่งจะมีรูปแบบเฉพาะเจาะจงสำหรับงานแต่ละด้าน

ปัจจุบันเทคโนโลยีทางด้านแบตเตอรี่ได้รับความสนใจอย่างมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่ง แบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออน (Lithium-ion battery) เนื่องจากให้พลังงานไฟฟ้าสูงมากเมื่อเทียบกับ แบตเตอรี่ชนิดอื่น ๆ และทำงานที่อุณหภูมิปกติ บริษัท Sony Energitic เป็นผู้ผลิตรายแรกที่น่าเชื่อถือ ลิเทียมไอออนออกสู่ตลาดในปี ค.ศ.1990 ระบบที่พัฒนาใหม่นี้ จะใช้คาร์บอนทำหน้าที่เป็นแอโนด ส่วนคาโทดนั้นวัสดุที่มีความน่าสนใจได้แก่ LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ และ $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ (spinel) พบว่าในบรรดาสารเหล่านี้ LiCoO_2 ได้รับความสนใจมากที่สุดและเป็นที่ยอมรับในทางการค้า เนื่องจากมีคุณสมบัติที่ดี ได้แก่ มีความจุไฟฟ้า และพลังงานจำเพาะสูง, ให้อัตรากำลังที่ดี, มีอายุหรือวงจรการทำงานยาวนาน

1.7 ลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ (LiCoO_2)

1.7.1 สมบัติทางกายภาพ^{8,9}

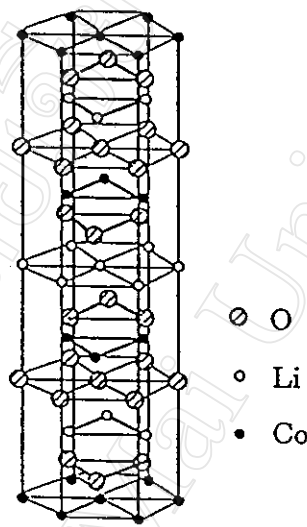
สูตร โมเลกุล	LiCoO_2
ชื่อ	Lithium cobalt oxide หรือ Lithium cobaltite
น้ำหนักโมเลกุล	97.873
โครงสร้างผลึก	Rhombohedral
สี	ดำ
ขนาดของอนุภาคเฉลี่ย	~2-5 mm
ความหนาแน่น	5.16 g/cm ³
ความจุไฟฟ้าจำเพาะ	137 Ah/kg

1.7.2 โครงสร้างของ LiCoO_2

มีการเตรียมและศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างของลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์โดยใช้เทคนิคมากมาย จากงานวิจัยต่าง ๆ พบว่าลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์มีโครงสร้างได้หลายแบบ ขึ้นอยู่กับ

อุณหภูมิในการเตรียมและเทคนิคที่เลือกใช้ อย่างไรก็ตามมีกลุ่มนักวิจัยหลายกลุ่ม ที่พยายามอธิบายโครงสร้างของลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ดังนี้

ปี ค.ศ.1994 Lundblad ⁶ ได้เตรียมลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์โดยวิธีปฏิกิริยาในสถานะของของแข็ง (solid-state reaction) และให้ข้อมูลเกี่ยวกับโครงสร้างว่าเป็น Hexagonal layered structure ดังรูป 1.1 โดยที่อุณหภูมิห้องจะมีองค์ประกอบของธาตุต่างกันไป มีลักษณะเป็น Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$)



รูป 1.1 Hexagonal layered structure ของลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์⁶

ต่อมาในปี ค.ศ. 1995 Garcia และคณะ ¹⁰ ได้เตรียมลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์โดยวิธีตกตะกอนทางเคมี และอธิบายว่ามีโครงสร้างสองแบบ โดยสามารถเปลี่ยนแปลงจากเฟสที่เรียกว่า Low-temperature phase (หรืออาจเรียกว่า LT-LiCoO_2) ไปเป็น High-temperature phase หรือ HT-LiCoO_2 ได้เมื่ออุณหภูมิการเผาเพิ่มขึ้น และไม่สามารถแยกความแตกต่างระหว่างสองเฟสนี้ ด้วยการวิเคราะห์โดยเอกซเรย์ดิฟแฟรกชันสเปกโทรสโกปีเพียงเทคนิคเดียว แต่เมื่อวิเคราะห์ร่วมกับ EXAFS สเปกโทรสโกปี และเทคนิค HRTEM จึงได้ข้อมูลเพิ่มเติมว่า โครงสร้างจะประกอบด้วยชั้นของอะตอมลิเทียม (Li) สลับกับชั้นของอะตอมโคบอลต์ (Co) โดยทั้งอะตอมของ Li และ Co จะอยู่ใน octahedral site ของอะตอมออกซิเจน (O) ที่จัดแบบ cubic close-packing นอกจากนี้ เมื่อวิเคราะห์หาความแตกต่างระหว่าง LT-LiCoO_2 และ HT-LiCoO_2 พบว่าในโครงสร้างของลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ที่เตรียมที่อุณหภูมิต่ำ (LT-LiCoO_2) มีความผิดปกติของตำแหน่งอะตอม Li และ

Co โดยอะตอมบางส่วนมีการแลกเปลี่ยนกันระหว่างชั้นของ Li และ Co นั่นคือ มี Li บางอะตอมอยู่ในชั้นของ Co และมี Co บางอะตอมอยู่ในชั้นของ Li

ความผิดปกตินี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Gummow และคณะ¹¹ ซึ่งสรุปโครงสร้างของ LT-LiCoO₂ ว่ามีโครงสร้างอยู่ระหว่าง hexagonal layered structure และ spinel-like structure นอกจากนี้จากเทคนิคเอกซเรย์แอมพลูฟชันสเปกโทรสโกปีและอิเล็กตรอนไมโครสโกปีพบว่า LT-LiCoO₂ มีสมมาตรเป็น cubic จึงควรบอกโครงสร้างว่าเป็น cubic rock-salt structure จะเหมาะสมที่สุด ส่วนลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ที่เตรียมที่อุณหภูมิสูง (HT-LiCoO₂) จะมีลำดับชั้นของอะตอม Li และ Co ใน octahedral site ที่เป็นระเบียบและมีโครงสร้างเป็น hexagonal layered structure ที่สมบูรณ์ แตกต่างจาก LT-LiCoO₂ ที่มีความผิดปกติบางส่วนโดยอะตอมของ Co จะเข้าไปอยู่ในตำแหน่งของ Li ประมาณ 6 เปอร์เซ็นต์¹²

ในปี ค.ศ. 1996 Amatucci และคณะ¹³ ได้เตรียมลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์โดยใช้ปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนไอออน และรายงานว่ามีโครงสร้างผลึกแบบ rhombohedral ซึ่งมี space group เป็น R-3m ในระบบของ hexagonal เมื่อเตรียมที่อุณหภูมิสูง

ในปี ค.ศ. 1998 Kumta และคณะ⁹ ได้เตรียมลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์โดยวิธีซอล-เจล และรายงานผลเกี่ยวกับโครงสร้างสอดคล้องกับงานวิจัยของ Garcia และคณะ ซึ่งได้กล่าวไปแล้ว นอกจากนี้ยังให้ข้อมูลเพิ่มเติมว่า จะพบเฟสของ LT-LiCoO₂ เมื่อเตรียมที่อุณหภูมิต่ำกว่า 500 องศาเซลเซียส

และในปี ค.ศ. 1998 เช่นเดียวกัน Peeters และคณะ¹⁴ ซึ่งเตรียมลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์โดยปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง ได้รายงาน HT-LiCoO₂ มีโครงสร้างเป็น rhombohedral layered structure เช่นเดียวกับ α -NaFeO₂ (สมมาตรเป็น R-3m) โดยแต่ละชั้นของ Co จะถูกแยกออกจากกันด้วยชั้นของ Li ที่โคออร์ดิเนตแบบ octahedral และทำให้เกิดความเสถียรด้วยประจุที่ตรงข้ามกัน ส่วน LT-LiCoO₂ จะมีโครงสร้างอยู่ระหว่าง layered (R-3m) และ lithiated spinel structure (Fd3m) ซึ่งแสดงว่าอะตอมของ Li และ Co จะไม่ถูกบรรจุแบบสลับชั้นอย่างสมบูรณ์

1.7.3 ตารางสำคัญที่เกี่ยวข้องกับเทคนิคการเตรียมลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ (LiCoO₂)

ในการเตรียม LiCoO₂ โดยทั่วไปแบ่งได้เป็น 2 วิธีใหญ่ ๆ คือ

1.7.3.1 วิธีเตรียมในสถานะของของแข็ง (Solid-state method)

วิธีนี้เป็นการเตรียมโดยอาศัยปฏิกิริยาในสถานะของของแข็ง จัดเป็นวิธีดั้งเดิมในการเตรียมสารประเภทอิเล็กโทรเซรามิก เนื่องจากเตรียมง่ายและค่าใช้จ่ายน้อย ตัวอย่างกลุ่มนักวิจัยที่สังเคราะห์ลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์โดยวิธีนี้ได้แก่

ค.ศ.1992 Gummow และ Thackeray¹⁵ ได้เตรียมลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ โดยนำลิเทียมคาร์บอเนต (Li_2CO_3) และ โคบอลต์คาร์บอเนต (CoCO_3) มาบดให้ละเอียดและผสมจนเป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นนำไปเผาที่ 400 องศาเซลเซียส นาน 1 สัปดาห์ และในปีเดียวกัน Reimers และ Dahn¹⁶ ได้เตรียมลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ โดยนำสารประกอบออกไซด์ของลิเทียมและโคบอลต์มาบดและผสมให้เข้ากัน แล้วนำไปเผาที่ 900 องศาเซลเซียส โดยแปรผันเวลาต่าง ๆ กัน

ค.ศ.1994 Ohzuku และ Ueda¹⁷ ได้เตรียมลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์โดยใช้วิธีเดียวกับ Reimers และ Dahn จากนั้นในปีเดียวกัน Lundblad และ Bergman ได้ศึกษากลไกของปฏิกิริยาในการเตรียม รวมทั้งหาบรรยากาศการเผาที่เหมาะสม โดยนำลิเทียมคาร์บอเนตและโคบอลต์คาร์บอเนต ในอัตราส่วนโดยโมลที่เท่ากัน มาบดและผสมในเครื่องบดนาน 30 นาที จนเป็นเนื้อเดียวกันแล้วเผาในบรรยากาศของก๊าซออกซิเจน เปรียบเทียบกับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

อย่างไรก็ตาม การเตรียมลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์โดยวิธีปฏิกิริยาในสถานะของของแข็งมีข้อเสียหลายประการ ได้แก่ ต้องใช้อุณหภูมิการเผาสูง และเวลาการเผายาวนาน ขนาดอนุภาคที่ได้ไม่สม่ำเสมอและไม่เป็นเนื้อเดียวกัน และควบคุมสัดส่วนองค์ประกอบของธาตุได้ยาก ทำให้มีผลต่อการนำไปประยุกต์ใช้ จึงได้มีการพยายามในการเตรียมโดยวิธีทางเคมีในรูปของสารละลาย ซึ่งคาดว่าจะมีประสิทธิภาพมากขึ้น

1.7.3.2 วิธีเตรียมในรูปของสารละลาย (Solution method)

วิธีนี้จัดว่าเป็นวิธีทางเคมีเชิงสารละลาย สามารถใช้เตรียมลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ได้โดยนักวิจัยกลุ่มต่าง ๆ ที่เตรียมมีดังนี้

ก) วิธีตกตะกอน (Precipitation method)

ค.ศ.1993 Rossen และคณะ¹² สามารถเตรียมลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์จากการตกตะกอนทางเคมีของสารประกอบไฮดรอกไซด์

ค.ศ.1995 Garcia และคณะ¹⁰ นำสารผสมของลิเทียมไฮดรอกไซด์ (LiOH) และ โคบอลต์ไนเตรทเฮกซะไฮเดรต ($\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ที่มีอัตราส่วนโดยโมล $\text{Li} : \text{Co}$ เป็น 1 : 1 มาปรับสถานะให้เป็นเบสด้วยสารละลายของแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ เพื่อให้ได้ตะกอนละเอียด นำไประเหยแห้งและเผาที่อุณหภูมิ 300-800 องศาเซลเซียส นาน 2 ชั่วโมง จะได้ผลิตผลตามต้องการ

ข) ปฏิกริยาการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion-exchange reaction)

ค.ศ.1996 Amatucci และคณะ¹³ เตรียมลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์โดยปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนไอออนระหว่างสารละลายของ LiOH และ CoOOH ภายใต้สภาวะไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิค่าประมาณ 100 องศาเซลเซียส

ค.ศ.1997 Larcher และคณะ¹⁸ รวมทั้งกลุ่มวิจัยของ Palacin และคณะ¹⁹ ได้เตรียมโดยใช้วิธีเช่นเดียวกับ Amatucci และคณะ แต่ทำการศึกษาต่างกัน

ค) ปฏิกริยาออกซิเดชัน (Oxidation reaction)

ค.ศ.1999 Kim และคณะ²⁰ ทำการออกซิไดซ์ (oxidized) สารละลาย Co(II) ไปเป็น Co(III) ด้วยการเติมลิเทียมเปอร์ออกไซด์ (Li_2O_2) ที่มีลิเทียมไฮดรอกไซด์อยู่ด้วย จะได้ตะกอนที่มีสูตร $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{O}_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$ จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 400-900 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 วัน

ง) กระบวนการซอล-เจล (Sol-gel process)

ค.ศ.1991 Barboux และคณะ²¹ ได้เตรียมลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ในสารละลายผสมระหว่างโคบอลต์แอซิเตทและลิเทียมไฮดรอกไซด์แล้วนำไปเผาที่ 500 องศาเซลเซียส

ค.ศ.1996 Sun และคณะ²² ใช้ PAA (polyacrylic acid) เป็นสารคีเลต (chelating agent) ในสารผสมของลิเทียมไนเตรท (LiNO_3) และโคบอลต์ไนเตรทเฮกซะไฮเดรตที่มีอัตราส่วนโดยโมลของ Li : Co เป็น 1 : 1 และปรับ pH ในช่วง 1-2 เพื่อให้เกิดเป็นเจล จากนั้นทำให้แห้งและเผาที่อุณหภูมิต่าง ๆ

ค.ศ.1997 Oh และคณะ²³ ได้เตรียมโดยวิธีคล้ายคลึงกับ Sun และคณะ แต่เปลี่ยนสารคีเลตเป็นกรดมาเลอิก (maleic acid) และปรับ pH ให้อยู่ในช่วง 4.5-5.5

ค.ศ.1998 Peng และคณะ²⁴ นำโคบอลต์แอซิเตท ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) ผสมกับลิเทียมแอซิเตท (LiCH_3COO) ในอัตราส่วน Li : Co เป็น 1 : 1 จากนั้นผสมในสารละลายของกรดซิตริกกับไกลคอล (glycol) จะได้ซีเตรทเจล แล้วเผาที่อุณหภูมิต่าง ๆ นาน 10 ชั่วโมง ซึ่งกระบวนการซอล-เจลแบบนี้ จัดเป็นวิธีเพคินี (Pechini method) หรือ วิธีซีเตรท (Citrate method)

ค.ศ.1999 Tao และคณะ²⁵ เตรียมลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์จากการนำสารละลายผสมของลิเทียมไนเตรทและโคบอลต์แอซิเตทเตตระไฮเดรต ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ในอัตราส่วนโดยโมลเป็น 1 : 1 ละลายในไกลคอลและน้ำกลั่นแล้วเผาที่อุณหภูมิต่าง ๆ นาน 5 ชั่วโมง

และใน ค.ศ.1999 เช่นกัน Yoon และคณะ²⁶ ได้นำเกลือแอซิเตทของลิเทียม และ โคบอลต์ ในอัตราส่วนโดยโมลเป็น 1 : 1 ละลายในสารละลายของกรดอะคริลิก (acrylic acid) ซึ่งเป็นสารคีเลทเพื่อให้เกิดเป็นเจล จากนั้นทำให้แห้ง บดและเผาที่อุณหภูมิต่าง ๆ นาน 10 ชั่วโมง

จากการเตรียมลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์โดยวิธีทางเคมีเชิงสารละลายต่าง ๆ ดังได้กล่าวมาข้างต้นนั้น พบว่าวิธีเหล่านี้จะทำให้ได้ผลผลิตที่มีความละเอียด มีขนาดอนุภาคสม่ำเสมอในระดับนาโนเมตรและเป็นเนื้อเดียวกัน รวมทั้งสามารถควบคุมองค์ประกอบของธาตุต่าง ๆ ได้ดี และมีความบริสุทธิ์ค่อนข้างสูงเมื่อเทียบกับวิธีปฏิกิริยาในสถานะของของแข็งซึ่งเป็นวิธีดั้งเดิม ด้วยเหตุนี้จึงได้มีการพยายามพัฒนาวิธีทางเคมีเชิงสารละลายที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ (LiCoO_2) เพื่อการประยุกต์ใช้ในงานต่าง ๆ อย่างมีประสิทธิภาพต่อไป

1.7.4 ประโยชน์และการประยุกต์ในการใช้งานของลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์

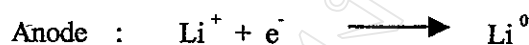
ลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ จัดเป็นสารอิเล็กโทรเคมีประเภทกึ่งตัวนำไฟฟ้าที่เตรียมง่าย มีความเสถียรทางความร้อนสูง⁶ ในช่วงปลายปี ค.ศ.1980 มีการนำสารชนิดนี้ไปเป็นวัสดุทำขั้วคาโทด (cathode material) แทนสารชนิดอื่น ๆ ในเซลล์เชื้อเพลิงประเภทคาร์บอนเนตหลอมเหลว (molten carbonate fuel cell, MCFC) เนื่องจากมีความเสถียรในอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นคาร์บอนเนตหลอมเหลว และมีความเสถียรทางความร้อน เพราะ MCFC จะทำงานได้ดีที่อุณหภูมิสูง แต่ก็ยังมีข้อจำกัดอีกหลายประการ อย่างไรก็ตามลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ก็ได้รับความสนใจในการนำมาทำเป็นขั้วคาโทดในแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออนอย่างแพร่หลายในเวลาต่อมา

แบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออนได้รับความสนใจมานานกว่า 20 ปีที่ผ่านมา^{24, 26} เนื่องจากมีประสิทธิภาพสูงเมื่อเทียบกับแบตเตอรี่ชนิดชาร์จใหม่ได้ (rechargeable batteries) อื่น ๆ ซึ่งแบตเตอรี่ชนิดนี้ได้ออกสู่ตลาดการค้าเป็นครั้งแรกโดยบริษัท Sony Energitic ในปี ค.ศ.1990 โดยใช้คาร์บอนทำหน้าที่เป็นแอโนด ส่วนวัสดุที่มักใช้ทำขั้วคาโทดนั้นมักเป็นพวก layered lithium metal oxides เช่น LiCoO_2 , LiNiO_2 และ LiMn_2O_4 (spinel) แต่ในบรรดาสารออกไซด์เหล่านี้ LiCoO_2 ได้รับความสนใจและเป็นที่ยอมรับในทางการค้ามากที่สุด เนื่องจากเตรียมได้ง่าย มีค่าความต่างศักย์สูง มีความจุไฟฟ้าจำเพาะที่ดี ทนต่อการผุกร่อน และมีอัตราค่าถึงที่สม่ำเสมอ อย่างไรก็ตามสารชนิดนี้ค่อนข้างมีราคาแพงกว่าสารตัวอื่น ๆ จึงต้องหาวิธีและสภาวะการเตรียมที่เหมาะสมเพื่อให้ได้ลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ที่มีประสิทธิภาพ แต่ใช้ต้นทุนการผลิตน้อยที่สุด

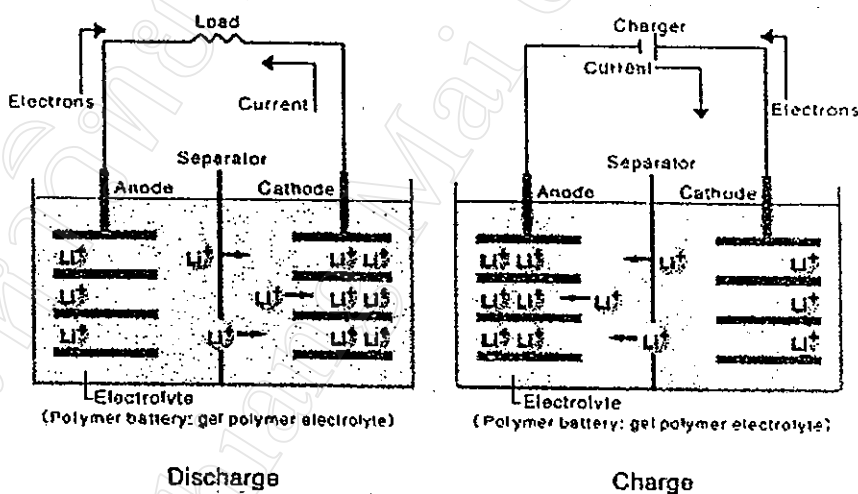
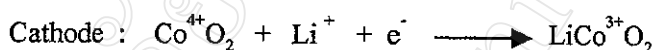
การทำหน้าที่ของลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ในรูปของขั้วคาโทด²⁷ คือ เป็นแหล่งให้ลิเทียมไอออน (Li^+) เพื่อให้เกิดการส่งผ่าน หรือการไหลของกระแสไฟฟ้าในแบตเตอรี่ อันเนื่องมา

จากการเคลื่อนที่ของลิเทียมไอออน (Li^+) ซึ่งขณะที่เป็นสภาวะ discharge ในตอนแรกจะยังไม่มีโลหะลิเทียมอยู่ในระบบ (ดูรูปที่ 1.2)

เมื่อทำการชาร์จแบตเตอรี่ในครั้งแรก หรืออยู่ในสภาวะ charging ลิเทียมไอออน (Li^+) จะหลุดออกจากโครงสร้างของ LiCoO_2 ที่ขั้วคาโทด (ขั้วบวก) แล้วเคลื่อนที่มารับอิเล็กตรอนเพื่อเกิดเป็นโลหะลิเทียมที่ขั้วแอโนด (ขั้วลบ) ดังปฏิกิริยา



และเมื่อเกิด discharge (ใช้ voltage เฉลี่ย 3.9 V , cut off voltage เป็น 3.0 V) จะเกิดปฏิกิริยาในทิศทางกลับกัน คือ



รูป 1.2 กลไกการเกิด charge และ discharge ในแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออน

ความสัมพันธ์ของโครงสร้างและสมบัติต่าง ๆ ทางไฟฟ้าเคมีของลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ พบว่าความแตกต่างของโครงสร้างแม้เพียงเล็กน้อยก็มีอิทธิพลต่อสมบัติทางไฟฟ้าเคมี²⁸ ดังได้กล่าวแล้วว่าลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์มีโครงสร้างได้สองแบบ ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและสภาวะการเตรียม ในทางทฤษฎีลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์จะแสดงค่า energy density = 1070 Wh/kg , ค่า discharge voltage เฉลี่ย = 3.9 V²⁹ และ ค่า specific discharge capacity = 274 Ah kg⁻¹ แต่ในทางปฏิบัติ พบว่า capacity สูงสุดอยู่ที่ประมาณ 120 Ah kg⁻¹ หรือประมาณ 50 เปอร์เซ็นต์ของค่าทาง

ทฤษฎี³⁰ และจะลดลงไปอีกเมื่อเวลาผ่านไปหรือในระบบมี Li_xCoO_2 โดยที่ $x < 0.5$ ซึ่งแสดงถึงความเสถียรของโครงสร้างลดลง จึงได้มีความพยายามที่จะพัฒนาการเตรียมสารให้มีประสิทธิภาพ

จากงานวิจัยของ Kang และคณะ²⁸ ซึ่งเตรียมลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์โดยวิธีซิเตรทซอล-เจล แล้วศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของโครงสร้างที่เป็น LT-LiCoO_2 เปรียบเทียบกับ HT-LiCoO_2 พบว่า discharge capacity ครั้งแรก ของ LT-LiCoO_2 มีค่าประมาณ 80 mAh/g ในขณะที่ HT-LiCoO_2 มีค่าประมาณ 130 mAh/g จะเห็นว่าการเตรียมโดยวิธีเดียวกัน HT-LiCoO_2 แสดงสมบัติทางไฟฟ้าเคมีที่ดีกว่า LT-LiCoO_2 เนื่องจากมีโครงสร้างที่สมบูรณ์กว่า อย่างไรก็ตาม หากสามารถพัฒนาการเตรียมที่อุณหภูมิต่ำได้อย่างมีประสิทธิภาพ อาจเตรียมได้ LT-LiCoO_2 ที่แสดงสมบัติทางไฟฟ้าเคมีดีกว่า HT-LiCoO_2 ที่เตรียมโดยวิธีดั้งเดิมหรือวิธีเตรียมที่แตกต่างกัน

1.8 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.8.1 เพื่อสังเคราะห์ผงลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ (LiCoO_2) โดยกระบวนการต่าง ๆ ทางเคมี ได้แก่ วิธีเพคินี, วิธีตกตะกอน และ โดยปฏิกิริยาในสถานะของของแข็ง

1.8.2 เพื่อวิเคราะห์และตรวจสอบสารที่เตรียมโดยวิธีเพคินีและวิธีตกตะกอนเปรียบเทียบกับวิธีเตรียมในสถานะของของแข็ง