

บทที่ 2

การทดลอง

2.1 สารเคมีและอุปกรณ์การทดลอง

2.1.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

- ก) ลิเทียมคาร์บอเนต (lithium carbonate, Li_2CO_3) 99% AR grade ผลิตโดยบริษัท Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา
- ข) โคบอลต์คาร์บอเนต (cobalt carbonate, CoCO_3) 99% AR grade ผลิตโดยบริษัท M&B (May & Baker) ประเทศอังกฤษ
- ค) ลิเทียมไฮดรอกไซด์โมโนไฮเดรต (lithium hydroxide monohydrate, $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$) 99% AR grade ผลิตโดยบริษัท BDH ประเทศอังกฤษ
- ง) โคบอลต์ไนเตรทเฮกซะไฮเดรต (cobalt nitrate hexahydrate, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 99% AR grade ผลิตโดยบริษัท Fluka ประเทศสวิตเซอร์แลนด์
- จ) กรดซิตริก (citric acid monohydrate, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$) 99-102.0% AR grade ผลิตโดยบริษัท Carlo Erba ประเทศอิตาลี
- ฉ) เอธิลีนไกลคอล (ethylene glycol, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) 99.5% AR grade ผลิตโดยบริษัท Carlo Erba ประเทศอิตาลี
- ช) กรดไฮโดรคลอริก (hydrochloric acid, HCl) 37.4 %w/v GR ผลิตโดยบริษัท Merck ประเทศเยอรมนี
- ซ) แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (ammonium hydroxide, NH_4OH) 25 %w/v GR ผลิตโดยบริษัท Merck ประเทศเยอรมนี

2.1.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

- ก) Hotplate & magnetic stirrer รุ่น HPMS ผลิตโดยบริษัท SEMCO ประเทศนิวซีแลนด์
- ข) เครื่องชั่งละเอียด 4 ตำแหน่ง (Analytical balance) รุ่น BP210S ผลิตโดยบริษัท Sartorius AG. Goettingen ประเทศเยอรมนี

- ค) เตาอบ (Oven) ผลิตโดยบริษัท Memmert ประเทศเยอรมนี
- ง) เตาเผา (Muffle furnace) รุ่น D-2804 บริษัท Nabertherm ประเทศเยอรมนี
- จ) เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrophotometer รุ่น FT-IR510 ผลิตโดยบริษัท Nicolet ประเทศสหรัฐอเมริกา
- ฉ) เครื่อง Thermogravimetric Analyzer รุ่น TGA-7 ผลิตโดยบริษัท Perkin-Elmer ประเทศสหรัฐอเมริกา
- ช) เครื่อง Atomic Absorption Spectrophotometer รุ่น AA-680 ผลิตโดยบริษัท Shimadzu ประเทศญี่ปุ่น
- ซ) เครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM) รุ่น JSM-840A ผลิตโดยบริษัท JEOL ประเทศญี่ปุ่น
- ณ) เครื่อง X-ray Diffractometer (XRD) รุ่น D5000 ผลิตโดยบริษัท Siemens ประเทศเยอรมนี

2.2 วิธีการทดลอง

2.2.1 การเตรียมผงลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ (LiCoO_2) โดยวิธีปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง (Solid-state reaction) ^{6, 10}

- ก. ชั่งลิเทียมคาร์บอเนต 1.8472 กรัม (0.025 โมล) นำมาบดให้ละเอียด
- ข. ชั่งโคบอลต์คาร์บอเนต 5.9470 กรัม (0.05 โมล) บดให้ละเอียดเช่นกัน
- ค. ผสมสารทั้งสองให้เป็นเนื้อเดียวกัน บดให้ละเอียดอีกครั้งหนึ่ง นาน 40-60 นาที
- ง. นำสารผสมที่ได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส นาน 24 ชั่วโมง

2.2.2 การเตรียมผงลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ (LiCoO_2) โดยวิธีเพคินี (Pechini method) หรือ วิธีซิเตรท (Citrate method) ³¹⁻³³

- ก. เตรียมสารละลายกรดซิตริก โดยละลายกรดซิตริก 10.5070 กรัม (0.05 โมล) ในน้ำปราศจากไอออน 60 มิลลิลิตร แล้วเติมเอธิลีนไกลคอล ปริมาตร 11 มิลลิลิตร (0.20 โมล) คนตลอดเวลา
- ข. นำลิเทียมคาร์บอเนต 1.8472 กรัม (0.025 โมล) ละลายในสารละลายของกรดซิตริกในข้อ ก. ตามด้วยโคบอลต์ไนเตรทเฮกซะไฮเดรต 14.5520 กรัม (0.05 โมล) คนให้เป็นเนื้อเดียวกันนานประมาณ 2 ชั่วโมง

ค. เพิ่มอุณหภูมิของสารละลายผสมอย่างช้า ๆ จนถึง 90 องศาเซลเซียส โดยทำในอ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิ พร้อมคนต่อไปอีก 1 ชั่วโมง จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิต่อไปอีกเล็กน้อยให้อยู่ในช่วง 95-100 องศาเซลเซียส จะได้ตะกอนกึ่งเหลวหรือเจลสีน้ำตาลเข้ม

ง. ทำเจลให้แห้ง โดยอบในตู้อบที่อุณหภูมิประมาณ 100-110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 คืน แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 500, 600, 700, 800 และ 900 องศาเซลเซียส นาน 10 ชั่วโมง

2.2.3 การเตรียมผงลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ (LiCoO_2) โดยวิธีตกตะกอน (Precipitation method)^{10, 29}

ก. เตรียมสารละลายของโคบอลต์ในเตรทเฮกซะไฮเดรท โดยชั่งมา 17.4624 กรัม (0.06 โมล) ละลายในน้ำปราศจากไอออน 60 มิลลิลิตร

ข. เตรียมสารละลายลิเทียมไฮดรอกไซด์โมโนไฮเดรท โดยชั่งมา 2.5176 กรัม (0.06 โมล) ละลายในน้ำปราศจากไอออน 60 มิลลิลิตร

ค. นำสารละลายของแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 25 มิลลิลิตร (0.18 โมล) มาเติมน้ำปราศจากไอออนจนมีปริมาตรเป็น 60 มิลลิลิตร

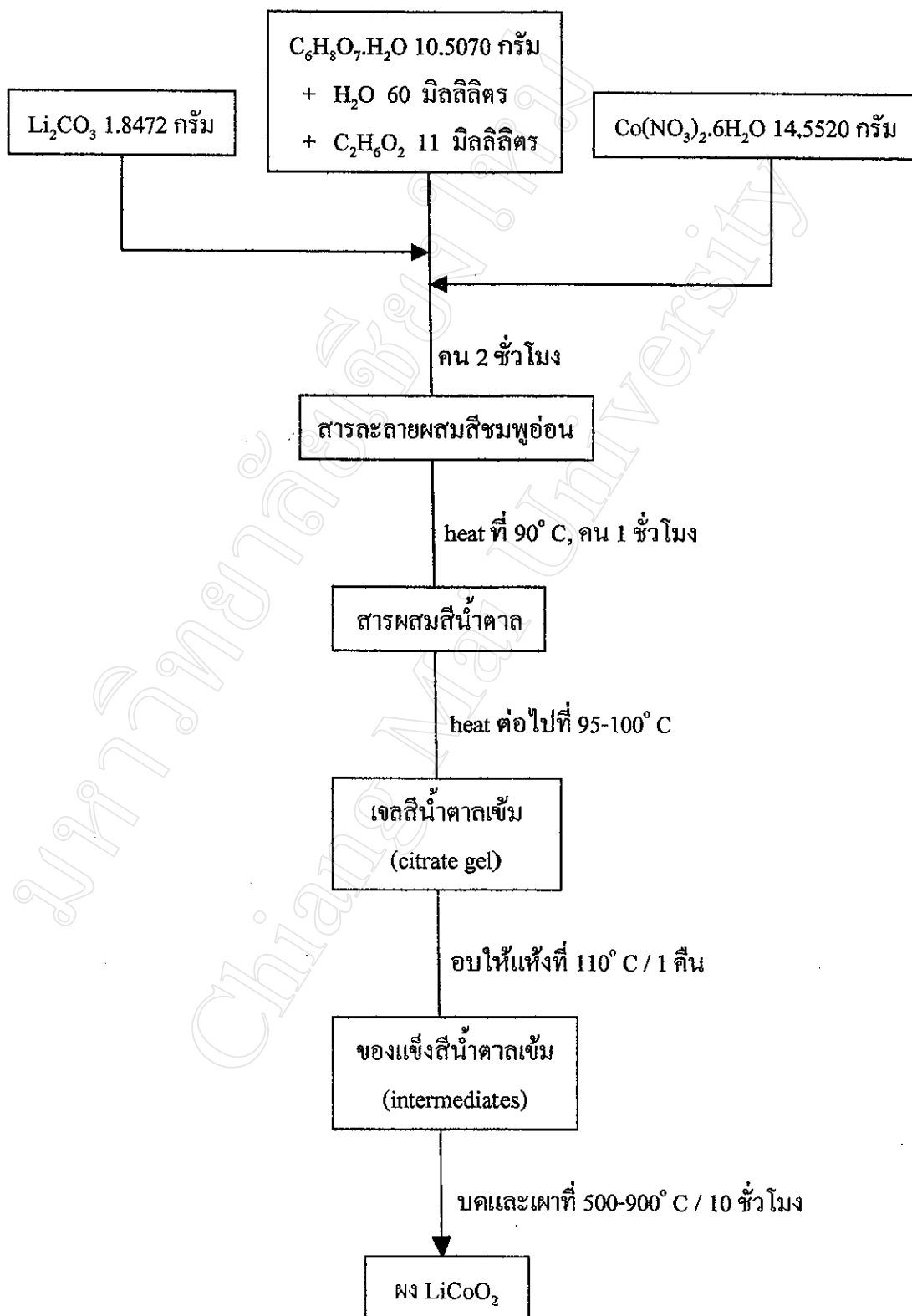
ง. นำสารละลายในข้อ ข. เทลงในสารละลายข้อ ก. คนตลอดเวลาจนเป็นเนื้อเดียวกัน ปรับสภาวะสารละลายผสมให้เป็นเบสโดยเติมสารละลายในข้อ ค. ลงไป คนต่อไปอีกประมาณ 2 ชั่วโมง จะได้ตะกอนน้ำเงินอมเขียว

จ. ค่อย ๆ เพิ่มอุณหภูมิของสารละลายผสม จนถึง 90 องศาเซลเซียส โดยทำในอ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิ พร้อมคนตลอดเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิต่อไปอีกเล็กน้อยให้อยู่ในช่วง 95-100 องศาเซลเซียส จนได้ตะกอนสีน้ำตาลอ่อนปนชมพู

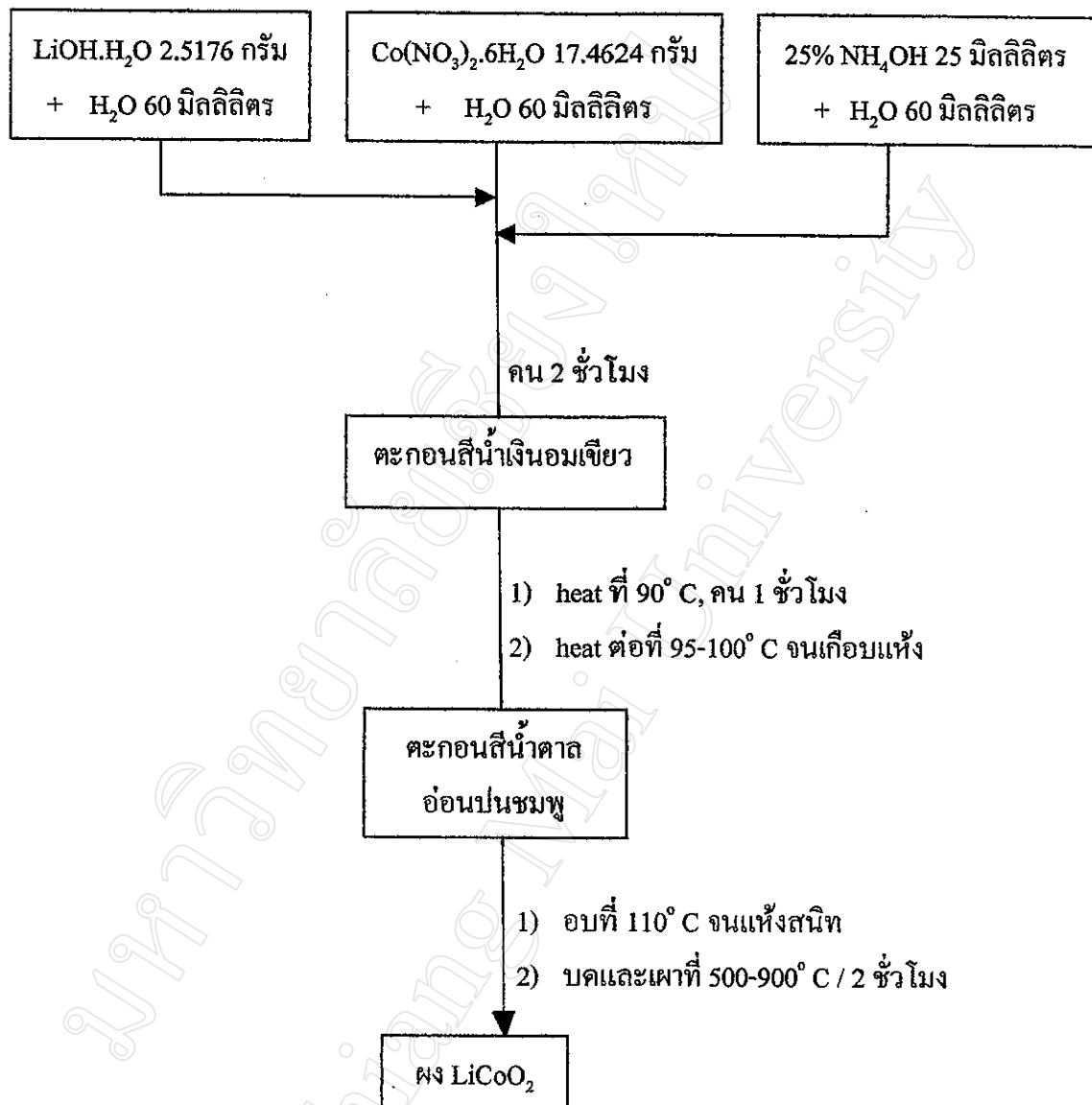
ฉ. ทำตะกอนให้แห้ง โดยอบในตู้อบที่ 110 องศาเซลเซียส จนแห้งสนิท

ช. นำตะกอนไปบดแล้วเผาที่อุณหภูมิ 500, 600, 700, 800 และ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

ขั้นตอนการเตรียมโดยวิธีเพคินี หรือวิธีซิเตรท (Pechini or Citrate method) และวิธีตกตะกอน (Precipitation method) สรุปผังแผนภาพรูป 2.1 และ 2.2 ตามลำดับ



รูป 2.1 แผนภาพการเตรียมลิเทียม โคบอลต์ออกไซด์ โดยวิธีเพคินี



รูป 2.2 แผนภาพการเตรียมลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ โดยวิธีตกตะกอน

2.2.4 การวิเคราะห์ผลลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ที่เตรียมได้

2.2.4.1 การตรวจสอบผลลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ที่เตรียมได้ทั้ง 3 วิธีโดยเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรคชันสเปกโทรสโกปี (XRD)

นำผงตัวอย่างที่เตรียมได้ในแต่ละวิธีมาบดให้ละเอียด ใส่ใน sample holder ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากัน นำกระจกสไลด์มาปาดผิวให้เรียบ แล้วนำไปวิเคราะห์โดยเครื่องเอกซเรย์คิฟแฟรคโตมิเตอร์เปรียบเทียบกับลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์มาตรฐาน

2.2.4.2 การวิเคราะห์โดยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

ก. นำสารอินเทอร์มีเดียตที่เตรียมได้ก่อนเผา และสารตัวอย่างหลังทำการเผาที่อุณหภูมิต่าง ๆ มาบดให้แห้ง แล้วบดให้ละเอียด

ข. นำสารตัวอย่างในข้อ ก. มาผสมกับ KBr ในอัตราส่วน 1 : 10 บดให้ละเอียด แล้วนำไปอัดให้เป็นแผ่นที่มีความดัน 10 ตัน จากนั้นนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FT-IR

2.2.4.3 การวิเคราะห์โดยเทอร์โมแกรวิเมตริกอะนาไลซิส (TGA)

นำสารอินเทอร์มีเดียตที่ได้จากการเตรียมทั้ง 3 วิธี ไปวิเคราะห์หาร้อยละของน้ำหนักที่ลดลงของสารเนื่องจากความร้อน ในช่วงอุณหภูมิประมาณ 40-620 องศาเซลเซียส ด้วยเครื่อง TGA-7 โดยมีสภาวะการทดลองดังนี้

Final Temp. : 600-620° C

Start Temp. : 40° C

Scanning Rate : 20° C /min

Atmosphere : nitrogen

2.2.4.4 การวิเคราะห์หาปริมาณลิเทียมและโคบอลต์ในสารตัวอย่าง โดยเทคนิคอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปี (AAS)

i) การทำกราฟมาตรฐาน (Calibration graph)

ก. นำสารละลายมาตรฐานของลิเทียม ความเข้มข้น 1000 มิลลิกรัม/ลิตร มาเจือจางให้มีความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานเป็น 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 และ 1.0 มิลลิกรัม/ลิตร ด้วยน้ำปราศจากไอออน โดยวิธีการดังนี้

- ปิ่เปิดสารละลายมาตรฐาน ความเข้มข้น 1000 มิลลิกรัม/ลิตร ปริมาตร 1 มิลลิลิตร ใส่ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร เติมน้ำปราศจากไอออนจนถึงขีดปริมาตร จะได้สารละลายมาตรฐานที่มีความเข้มข้น 10 มิลลิกรัม/ลิตร

- ปิ่เปิดสารละลายมาตรฐาน ความเข้มข้น 10 มิลลิกรัม/ลิตร ปริมาตร 1, 2, 3, 4 และ 5 มิลลิลิตร ใส่ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 50 มิลลิลิตร เติมน้ำปราศจากไอออนจนถึง

ซึ่ดปริมาตร จะได้สารละลายมาตรฐานของลิเทียมที่มีความเข้มข้นเป็น 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 และ 1.0 มิลลิกรัม/ลิตร ตามลำดับ

ข. นำสารละลายมาตรฐานโคบอลต์ ความเข้มข้น 1000 มิลลิกรัม/ลิตร มาเจือจางให้มีความเข้มข้นสารละลายมาตรฐานเป็น 1, 2, 3, 4 และ 5 มิลลิกรัม/ลิตร ด้วยน้ำปราศจากไอออนโดยวิธีการดังนี้

- ปิ่ดสารละลายมาตรฐาน ความเข้มข้น 1000 มิลลิกรัม/ลิตร ปริมาตร 5 มิลลิลิตร ใส่ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร เติมน้ำปราศจากไอออนจนถึงซึ่ดปริมาตร จะได้สารละลายมาตรฐานที่มีความเข้มข้น 50 มิลลิกรัม/ลิตร

- ปิ่ดสารละลายมาตรฐาน ความเข้มข้น 50 มิลลิกรัม/ลิตร ปริมาตร 1, 2, 3, 4 และ 5 มิลลิลิตร ใส่ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 50 มิลลิลิตร เติมน้ำปราศจากไอออนจนถึงซึ่ดปริมาตร จะได้สารละลายมาตรฐานของโคบอลต์ที่มีความเข้มข้นเป็น 1, 2, 3, 4 และ 5 มิลลิกรัม/ลิตร ตามลำดับ

ค. นำสารละลายมาตรฐานของลิเทียมและโคบอลต์ที่เตรียมได้ทั้งหมด ไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง AA-680 จากนั้นนำผลที่ได้ไปเขียนกราฟระหว่างค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance) กับความเข้มข้น จะได้กราฟมาตรฐานของลิเทียมและโคบอลต์ เพื่อใช้ในการคำนวณความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่างต่อไป

ii) การเตรียมสารละลายตัวอย่างสำหรับวัดค่าการดูดกลืนแสง

ก. นำสารตัวอย่างที่ได้จากการเตรียมทั้ง 3 วิธี มาบดให้ละเอียด

ข. ชั่งน้ำหนักตัวอย่าง 0.0100 กรัม (บันทึกน้ำหนักที่แน่นอน) ทำการย่อยสลายด้วยกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้นประมาณ 5 มิลลิลิตร พร้อมกับให้ความร้อน เกล่งในขวดวัดปริมาตรขนาด 50 มิลลิลิตร แล้วเติมน้ำปราศจากไอออนจนถึงซึ่ดปริมาตร ทำซ้ำ 6 ครั้ง จะได้ขวดสารละลายตัวอย่าง 6 ขวด

ค. ปิ่ดสารละลายจากข้อ ข. มา 1 มิลลิลิตรใส่ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 50 มิลลิลิตร เติมน้ำปราศจากไอออนจนถึงซึ่ดปริมาตร แล้วนำสารละลายตัวอย่างที่เตรียมได้ทั้งหมดไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง AA-680 โดยวัดซ้ำ 3 ครั้งต่อ 1 ขวดสารละลายตัวอย่าง

ง. นำค่าที่วัดได้ ไปเปรียบเทียบกับกราฟมาตรฐาน เพื่อคำนวณหาปริมาณของโลหะที่ต้องการวิเคราะห์

2.2.4.5 การวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของสารที่เตรียมได้ โดยใช้เทคนิคสแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโคปี (SEM)

ก. นำสารตัวอย่างปริมาณเล็กน้อยใส่ลงใน absolute ethanol เขย่าหรือสั่นให้อนุภาคของแข็งกระจายด้วยเครื่องอัลตราโซนิก

ข. เตรียมสตั๊ป (stub) หรือที่วางตัวอย่าง โดยนำแผ่นทองแดงมาปิดลงบนสตั๊ป จากนั้นดูดสารตัวอย่างมาหยดลงบนแผ่นทองแดง 2-3 หยด รอให้แห้ง แล้วนำไปฉาบผิวด้วยโมเลกุลของทองให้แพร่กระจายติดกับสารตัวอย่างด้วยเครื่อง Fine coat นานประมาณ 10-15 นาที

ค. นำสตั๊ปของสารตัวอย่างที่ผ่านการฉาบผิวแล้ว ไปวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกน พร้อมทั้งถ่ายรูปสารตัวอย่าง