

บทที่ 4

วิจารณ์และสรุปผลการทดลอง

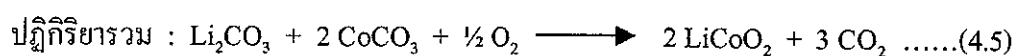
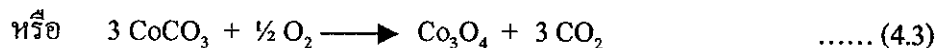
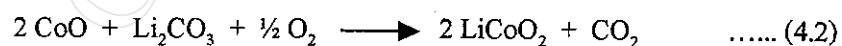
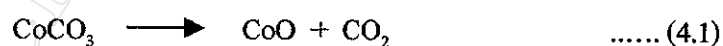
4.1 วิจารณ์ผลการทดลอง

4.1.1 การเตรียมผงลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์โดยวิธีต่าง ๆ

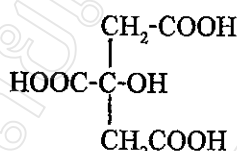
ในงานวิจัยนี้ ได้ศึกษาถึงการเตรียมผงลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์โดยวิธีทางเคมีในรูปของสารละลาย ได้แก่ วิธีเพลนินหรือซีเตรท และวิธีตกตะกอน แล้วเปรียบเทียบผลที่ได้กับวิธีปฏิกิริยาในสถานะของของแข็ง

สำหรับการเตรียมโดยวิธีปฏิกิริยาในสถานะของของแข็ง จะใช้สารตั้งต้น คือ ลิเทียมคาร์บอเนต (Li_2CO_3) และ โคบอลต์คาร์บอเนต (CoCO_3) ผสมกันในอัตราส่วนโดยโมลของ $\text{Li} : \text{Co}$ เป็น 1 : 1 ซึ่งก่อนทำการผสมจะต้องบดสารทั้งสองให้ละเอียด โดยเฉพาะผงลิเทียมคาร์บอเนตเนื่องจากอนุภาคมีขนาดใหญ่ จากนั้นนำสารที่บดละเอียดแล้วมาผสมให้เป็นเนื้อเดียวกันใช้เวลาประมาณ 40-60 นาทีเพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้น ซึ่งจะได้ออกไซด์ผสมสีน้ำตาลเทา แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ผลผลิตที่ได้จะมีลักษณะเป็นก้อนแข็งสีดำปนเทา บดยาก จะเห็นว่าสภาวะการเตรียมโดยวิธีนี้ต้องใช้อุณหภูมิสูงในการเผา และใช้เวลาในการเผายาวนาน เนื่องจากสารตั้งต้นทำปฏิกิริยากันในสถานะของของแข็งซึ่งมีความเสถียรค่อนข้างมาก

ขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยา ในกรณีการเตรียมโดยเผาในบรรยากาศที่มีออกซิเจน คาดว่าน่าจะเป็นดังนี้⁶



สำหรับการเตรียมผลึกเทียม โคบอลต์ออกไซด์โดยวิธีเพคินีหรือวิธีซิเตรท จัดเป็นวิธีเตรียมทางเคมีประเภทซอล-เจล นิยมใช้สำหรับเตรียมสารเพื่อให้ได้อนุภาคที่ละเอียด และควบคุมสัดส่วนองค์ประกอบของธาตุต่าง ๆ ได้ดี ในงานวิจัยนี้จะใช้สารตั้งต้น คือ ลิเทียมคาร์บอเนต (Li_2CO_3) และโคบอลต์ไนเตรทเฮกซะไฮเดรต ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) เป็นแหล่งของลิเทียมไอออนและโคบอลต์ไอออนตามลำดับ ปฏิกริยาจะเกิดขึ้นในสารละลายซิเตรท โดยในขั้นแรกจะทำการละลายกรดซิตริกในเอริลีนไกลคอลในอัตราส่วนโดยโมล 1 : 4 แล้วเทสารละลายของลิเทียมคาร์บอเนตและโคบอลต์ไนเตรทเฮกซะไฮเดรตลงไปโดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ Li : Co เป็น 1 : 1 จากงานวิจัยต่าง ๆ ^{36, 39-40} เชื่อว่า เนื่องจากกรดซิตริกมีหมู่คาร์บอกซิลิก 3 หมู่และมีสูตร โครงสร้างเป็น

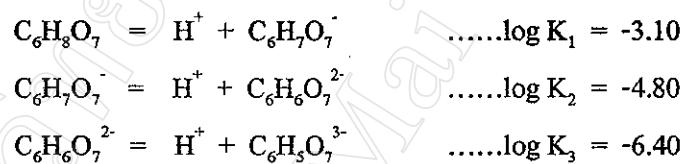


กรดซิตริกจะใช้หมู่คาร์บอกซิลิกซึ่งมี 3 หมู่ เกิดพันธะเคมีกับลิเทียมไอออนและโคบอลต์ไอออนได้เป็นสารประกอบคีเลต ส่งผลให้เกิดเป็นสารที่มีลักษณะเป็นเจลเรียกว่า ซิเตรทเจล ในงานวิจัยของ Zhecheva และคณะ ซึ่งเตรียมโดยวิธีซิเตรทเจลเช่นเดียวกันแต่ควบคุม pH แทนการใช้เอริลีนไกลคอล พบว่าซิเตรทไอออน, $[\text{OOC-CH}_2\text{-C(OH)(COO-CH}_2\text{-COO)}]^{3-}$ จะเกิดพันธะและอยู่ล้อมรอบโคบอลต์ไอออนเท่านั้น โดยหมู่คาร์บอกซิลิกแต่ละหมู่ของซิเตรทไอออนจะเกิดพันธะกับโคบอลต์ไอออนแบบ monodentate ส่วนลิเทียมไอออนจะทำหน้าที่เป็นเพียง counter ion ³⁶ เมื่อให้ความร้อนแก่ซิเตรทเจล เอริลีนไกลคอลจะช่วยให้การละลายของลิเทียมไอออนและโคบอลต์ไอออน รวมทั้งทำให้เกิดปฏิกิริยาโพลีเอสเทอร์ิฟิเคชัน โดยเอริลีนไกลคอลจะเข้าไปเพิ่มความหนาแน่นของเจลในรูปของโพลีเมอร์ ทำให้ได้อินเทอร์มีเดียตที่มีลักษณะเป็นเรซิน และมีความหนืดมากขึ้น ไอออนบวกทั้งสองชนิดจะกระจายอยู่อย่างสม่ำเสมอตลอดทั่วทั้งเรซิน ทำให้มีความเป็นเนื้อเดียวกันในระดับอะตอม ⁴⁰ จากนั้นนำไปอบให้แห้งจะได้เรซินที่เป็นของแข็ง เมื่ออบและนำไปเผาที่อุณหภูมิ 500, 600, 700, 800 และ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง จะสามารถเตรียมผลผลิตที่มีความละเอียดและเป็นเนื้อเดียวกันมากขึ้น เมื่อเทียบกับวิธีปฏิกิริยาในสถานะของของแข็ง

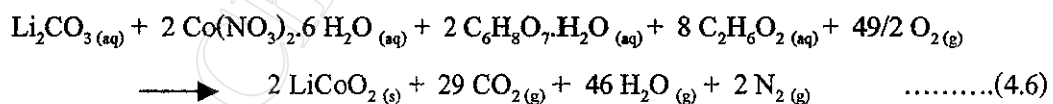
อย่างไรก็ตาม พบว่าการใช้เอริลีนไกลคอลในปริมาณมากเกินไป จะเกิดผลในทางตรงกันข้ามคือ เมื่อนำเรซินอินเทอร์มีเดียตไปเผาที่อุณหภูมิสูง จะเกิดการสลายตัวขององค์ประกอบส่วนที่เป็นสารอินทรีย์ไปเป็นก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ หรือก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำอย่างรวดเร็ว พร้อมทั้งปลดปล่อยพลังงานความร้อนออกมา ส่งผลให้อุณหภูมิของระบบสูงมากขึ้นและมี

องค์ประกอบของบรรยากาศการเผาที่เป็นออกซิเจนน้อยลง³² สารจะเกิดการพองตัวและฟุ้งกระจาย ซึ่งควบคุมได้ยาก อนุภาคที่เตรียมได้มีลักษณะเป็นกลุ่มก้อนร่วนฟู น้ำหนักเบา และมีการสูญเสียน้ำหนักของสารไปบางส่วน เปอร์เซ็นต์ของผลผลิตที่เตรียมได้โดยวิธีเพคินีในงานวิจัยนี้จึงน้อยกว่าที่ควรจะเป็น หรือไม่สามารถควบคุมสัดส่วนองค์ประกอบของธาตุต่าง ๆ ได้ดีเท่าที่ควร ซึ่งอาจแก้ไขได้โดยการควบคุม pH ของสารละลายให้เหมาะสม และพยายามลดองค์ประกอบส่วนที่เป็นสารอินทรีย์ เช่น เอธิลีนไกลคอลให้น้อยลง หรืออาจทำการรีดเจกของสารตั้งต้นให้มีลักษณะเป็นชั้นบาง ๆ (thin layer) ก่อนเผา³⁹⁻⁴⁰ หรือนำอินเทอร์มิเดียตไปเผาในบรรยากาศของออกซิเจน³²⁻³³

อย่างไรก็ตาม พบว่าการเตรียมโดยใช้กรดซัลฟริกเพียงอย่างเดียวและไม่ใช้เอธิลีนไกลคอล จะทำให้เกิดการตกตะกอนบางส่วนในระหว่างการระเหยน้ำออกจากสารละลายผสมแทนที่จะได้เจลที่เป็นเนื้อเดียวกัน³² ดังนั้นการเกิดเป็นเจลและอินเทอร์มิเดียตที่มีความเสถียรต้องทำการควบคุม pH ของสารละลายที่เหมาะสม เนื่องจากขั้นตอนการแตกตัวของกรดซัลฟริกในสารละลายจะเปลี่ยนแปลงตามค่า pH ดังนี้⁴⁰



Han และ Kim ได้เสนอปฏิกิริยารวมที่น่าจะเกิดขึ้นในการเตรียม ลิเทียมแมงกานีสออกไซด์ (LiMn_2O_4) โดยวิธีเพคินี³² ซึ่งคาดว่าปฏิกิริยารวมในการเตรียมลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์อาจเสนอได้ในทำนองเดียวกันดังนี้



สำหรับการเตรียมผลึกลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์โดยวิธีการตกตะกอน ซึ่งเป็นวิธีทางเคมีอีกวิธีหนึ่งที่สามารถเตรียมสารได้ที่อุณหภูมิต่ำ เนื่องจากการเตรียมในสารละลาย ทำให้การผสมหรือความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาระหว่างธาตุต่าง ๆ เกิดขึ้นได้ดี และใช้เวลาน้อยในการเผา ในงานวิจัยนี้จะทำการตกตะกอนสารอินเทอร์มิเดียตในสถานะสารละลายที่เป็นเบส โดยผสมสารละลายของลิเทียมไฮดรอกไซด์โมโนไฮเดรต ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) กับสารละลายของโคบอลต์ในเตรทเฮกซะไฮเดรต ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ในอัตราส่วนโดยโมลของ Li : Co เป็น 1 : 1 แล้วปรับสถานะของสาร

ละลายผสมให้เป็นเบส โดยการเติมสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH_4OH) พร้อมคนตลอดเวลา พบว่าจะได้ตะกอนสีน้ำตาลอมเขียวทันที และคาดว่าสีของตะกอนที่เกิดขึ้นเป็นสีของโคบอลต์ไฮดรอกไซด์ ($\text{Co}(\text{OH})_2$) ซึ่งเป็นองค์ประกอบหนึ่งในตะกอน²⁹ จากนั้นระเหยตัวทำละลายด้วยความร้อนและปล่อยให้เกิดปฏิกิริยาต่อไป สุดท้ายจะได้ตะกอนละเอียดสีน้ำตาลอ่อนปนชมพู เมื่อนำไปอบให้แห้ง บดและเผาที่อุณหภูมิ 500, 600, 700, 800 และ 900 องศาเซลเซียส นาน 2 ชั่วโมง ลักษณะของผลผลิตที่ได้ จะมีความละเอียดและเบาเมื่อเทียบกับปฏิกิริยาในสถานะของของแข็ง

4.1.2 การวิเคราะห์ผลึกเทียมโคบอลต์ออกไซด์ที่เตรียมได้โดยวิธีต่าง ๆ

4.1.2.1 การวิเคราะห์โดยเทอร์โมแกรวิเมตริกอะนาไลซิส (TGA)

ในส่วนของการวิเคราะห์ด้วย TGA ซึ่งเป็นเทคนิคที่ใช้ศึกษาความเสถียรทางความร้อนของสาร โดยวัดการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารเทียบกับอุณหภูมิขณะที่มีอัตราการให้ความร้อนคงที่ ผลการวิเคราะห์ของอินเทอร์มิเดียตจากการเตรียมโดยวิธีต่าง ๆ สรุปได้ดังตาราง 4.1

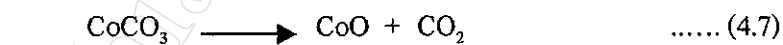
ตาราง 4.1 สรุปผลการวิเคราะห์ช่วงอุณหภูมิของน้ำหนักอินเทอร์มิเดียตที่ลดลงและเปอร์เซ็นต์ของน้ำหนักที่สูญหายไป

วิธีเตรียม	ผลการวิเคราะห์	ช่วงที่		
		1	2	3
Solid-state reaction	ช่วงอุณหภูมิที่มีการลดลงของน้ำหนักอินเทอร์มิเดียต (°C)	156-330	330-480	-
	น้ำหนักที่สูญหายไป (%)	11	8	-
Pechini (Citrate)	ช่วงอุณหภูมิที่มีการลดลงของน้ำหนักอินเทอร์มิเดียต (°C)	91-206	264-302	321-394
	น้ำหนักที่สูญหายไป (%)	21	20	12
Precipitation	ช่วงอุณหภูมิที่มีการลดลงของน้ำหนักอินเทอร์มิเดียต (°C)	40-156	203-300	342-496
	น้ำหนักที่สูญหายไป (%)	26	22	16

- วิธีปฏิกิริยาในสถานะของของแข็ง

เมื่อนำอินเทอร์มิเดียตที่เตรียมได้โดยวิธีต่าง ๆ ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA เพื่อศึกษาขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยา และได้แสดงผลการวิเคราะห์ดังรูป 3.1-3.3 พบว่าในการเตรียมโดยวิธีปฏิกิริยาในสถานะของของแข็งโดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ Li : Co เท่ากับ 1 : 1 เทอร์โมแกรมที่ได้จากการทดลองในบรรยากาศของไนโตรเจน (รูป 3.1) จะมีการลดลงของน้ำหนักของสารเทียบกับอุณหภูมิแบ่งเป็น 2 ช่วงติดต่อกัน คือ ช่วงประมาณ 156-330 องศาเซลเซียสและ 330-480 องศาเซลเซียส แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นมี 2 ขั้นตอนที่เกิดต่อเนื่องกัน โดยคาดว่าในช่วงแรกจะเป็นการสลายตัวของโคบอลต์คาร์บอเนต (CoCO_3) ไปเป็นโคบอลต์ออกไซด์ (CoO)⁶ ซึ่งมีการลดลงของน้ำหนักประมาณ 11 เปอร์เซ็นต์จากน้ำหนักอินเทอร์มิเดียตเริ่มต้น ในช่วงที่สองโคบอลต์ออกไซด์ที่เกิดขึ้นจะเข้าทำปฏิกิริยากับลิเทียมคาร์บอเนต (Li_2CO_3) และคาดว่าจะได้ผลผลิตเป็นลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ (LiCoO_2) ที่ต้องการ ส่วนคาร์บอเนตบางส่วนที่ไม่เกิดปฏิกิริยาและหลงเหลืออยู่จะเกิดการสลายตัวเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ช่วงนี้มีการลดลงของน้ำหนักต่อไปอีกประมาณ 8 เปอร์เซ็นต์ จากเทอร์โมแกรมจะสามารถเตรียมผงลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ที่ค่อนข้างบริสุทธิ์ สังเกตได้จากน้ำหนักที่ค่อนข้างคงที่ตั้งแต่ที่อุณหภูมิประมาณ 481 องศาเซลเซียส อย่างไรก็ตามพบว่าถ้าบดลิเทียมคาร์บอเนตไม่ละเอียด การผสมรวมทั้งปฏิกิริยาในขณะทำการเผาจะไม่สมบูรณ์ ทำให้ได้สารบางส่วนที่ไม่เกิดปฏิกิริยาปนออกมากับผลผลิตที่ต้องการเตรียม ซึ่งสามารถตรวจสอบได้โดยเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชันสเปกโทรสโกปี (XRD)

จากผลการทดลองในบรรยากาศของไนโตรเจนดังกล่าว คาดว่าขั้นตอนของการเกิดลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์โดยปฏิกิริยาในสถานะของของแข็ง อาจเป็นดังนี้



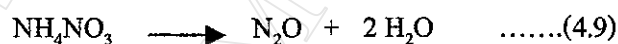
- วิธีเพคินีหรือซิเตรท

สำหรับการวิเคราะห์อินเทอร์มิเดียตจากการเตรียมโดยวิธีเพคินีหรือซิเตรท เทอร์โมแกรมที่ได้ (รูป 3.2) จะมีการลดลงของน้ำหนัก 3 ช่วง คือ ช่วงอุณหภูมิประมาณ 91-206, 264-302 และ 321-394 องศาเซลเซียส โดยในช่วงแรกคาดว่าจะเป็นการสลายตัวของน้ำที่หลงเหลืออยู่ตามด้วยการสลายตัวของส่วนที่เป็นหมู่เอริลีนในเจล²² หรืออาจเป็นการสลายตัวของน้ำที่ได้จากปฏิกิริยาโพลีเมอไรเซชัน³² ซึ่งมีการลดลงของน้ำหนักประมาณ 21 เปอร์เซ็นต์จากน้ำหนักอินเทอร์มิเดียตเริ่มต้น ในช่วงที่สองจะเริ่มมีการสลายตัวของสารอินทรีย์ส่วนที่เป็นคีเลท ซึ่งได้แก่ ซิเตรท

ช่วงนี้จะมีการลดลงของน้ำหนักประมาณ 20 เปอร์เซ็นต์³² และในช่วงที่ 3 จะเป็นการสลายตัวของสารอินทรีย์ที่หลงเหลืออยู่รวมทั้งสารมลทินที่ปนอยู่ รวมทั้งมีการจัดโมเลกุลใหม่หรือเกิดเป็นโครงสร้างผลึกของลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ที่ต้องการเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ช่วงนี้จะมีการลดลงของน้ำหนักประมาณ 12 เปอร์เซ็นต์ จากเทอร์โมแกรมจะเห็นว่า สามารถเตรียมผลึกลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ที่บริสุทธิ์ โดยสังเกตได้จากน้ำหนักที่ค่อนข้างคงที่ตั้งแต่อุณหภูมิประมาณ 420 องศาเซลเซียสเป็นต้นไป ผลที่ได้เหล่านี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Peng และคณะ²⁴ กับงานวิจัยของ Hong และคณะ³⁹

- วิเคราะห์ตะกอน

สำหรับการวิเคราะห์อินเทอร์มีเดียตที่ได้จากการเตรียมโดยวิธีตกตะกอนเทอร์โมแกรมที่ได้ (รูป 3.3) จะมีการลดลงของน้ำหนัก 3 ช่วง คือ ช่วงอุณหภูมิประมาณ 40-156, 203-300 และ 342-496 องศาเซลเซียส โดยในช่วงแรกจะเป็นการสลายตัวของน้ำและตัวทำละลายที่หลงเหลืออยู่ในตะกอน ซึ่งมีการลดลงของน้ำหนักประมาณ 26 เปอร์เซ็นต์จากน้ำหนักอินเทอร์มีเดียตเริ่มต้น ในช่วงที่สองคาดว่าจะเกิดสลายตัวของแอมโมเนียมไนเตรท (NH_4NO_3) ที่อุณหภูมิประมาณ 210 องศาเซลเซียส ไปเป็นไนโตรสออกไซด์และน้ำ⁸ ดังปฏิกิริยา



ผลที่ได้สอดคล้องกับผลการวิเคราะห์โดยใช้เทคนิคดีฟเฟอร์เรนเชียลเทอร์มอลอะนาไลซิส (DTA) ในงานวิจัยของ Garcia และคณะ¹⁰ ซึ่งพบพีคที่แสดงถึงปฏิกิริยาการสลายตัวของแอมโมเนียมไนเตรทที่อุณหภูมิประมาณ 212 องศาเซลเซียส แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาการเตรียมในขั้นแรกจะได้แอมโมเนียมไนเตรทเกิดขึ้น และการสลายตัวในช่วงที่สองนี้จะมีการลดลงของน้ำหนักประมาณ 22 เปอร์เซ็นต์ นอกจากนี้ในงานวิจัยต่อ ๆ มาของ Garcia และคณะ²⁹ ยังพบการเปลี่ยนแปลงในเทอร์โมแกรมของ DTA ที่อุณหภูมิประมาณ 260 องศาเซลเซียสซึ่งเกิดจากการสลายตัวของลิเทียมไนเตรท (LiNO_3) (m.p. $\text{LiNO}_3 = 261^\circ\text{C}$) แต่จะไม่เห็นการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักในเทอร์โมแกรม TGA ที่ทดลองได้ สาเหตุอาจเกิดจากน้ำหนักที่ลดลงน้อยมากซึ่งไม่มีผลทางนัยสำคัญและเครื่อง TGA ไม่สามารถตรวจสอบได้ ดังนั้นจึงคาดว่าตะกอนที่เตรียมได้จะประกอบด้วยแอมโมเนียมไนเตรท (NH_4NO_3) ลิเทียมไนเตรท (LiNO_3) และโคบอลต์(II)ไฮดรอกไซด์ (Co(OH)_2) และน้ำ²⁹ ซึ่งมีผลทำให้สีของตะกอนที่เตรียมได้ในตอนแรกเป็นสีน้ำเงินอมเขียว และอาจเขียนเป็นสมการการเตรียมตะกอนอินเทอร์มีเดียตได้ดังนี้



สำหรับการลดลงของน้ำหนักในเทอร์โมแกรม TGA ช่วงที่ 3 นั้น คาดว่าจะเกิดจากการสลายตัวของสารประกอบในเตาที่เหลื่ออยู่ และจะเกิดเป็นโครงร่างผลึกของลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ ช่วงนี้มีการลดลงของน้ำหนักประมาณ 16 เปอร์เซ็นต์ จากเทอร์โมแกรมจะเห็นว่าสามารถเตรียมผงลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ได้ตั้งแต่ที่ 475 องศาเซลเซียสแต่ยังไม่บริสุทธิ์เนื่องจากมีสารมลทินปนอยู่เล็กน้อย และจะได้เฟสของสารที่ค่อนข้างบริสุทธิ์ตั้งแต่อุณหภูมิประมาณ 496 องศาเซลเซียส โดยสังเกตได้จากน้ำหนักที่ค่อนข้างคงที่ ผลที่ได้เหล่านี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Garcia และคณะ ซึ่งเตรียมโดยวิธีตกตะกอนเช่นกัน และได้เฟสของลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ที่บริสุทธิ์ที่อุณหภูมิ 575 องศาเซลเซียสเป็นต้นไป¹⁰

4.1.2.2 การวิเคราะห์โดยเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชันสเปกโทรสโกปี (XRD)

- วิธีปฏิบัติในสถานะของของแข็ง

จากการนำผงลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ที่เตรียมโดยวิธีปฏิบัติในสถานะของของแข็ง อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ไปวิเคราะห์เชิงคุณภาพด้วยเทคนิค XRD เปรียบเทียบกับข้อมูลของสารมาตรฐานจาก JCPDS ที่มีโครงสร้างเป็น hexagonal (rhombohedral)⁴² จากผลการทดลองแสดงดังรูป 3.4 และตาราง 3.4 พบว่าการวิเคราะห์ในช่วง $2\theta = 10-60^\circ$ จะพบพีคที่สำคัญของลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ 3 พีคที่ตำแหน่ง $2\theta = 18.91, 37.44, 45.35$ และให้ค่า d-spacing ของพีคหลักที่ใกล้เคียงกับสารมาตรฐานอย่างมาก รวมทั้งแสดงลำดับความเข้มหรือความสูงของพีคที่สอดคล้องกัน ทำให้ยืนยันได้ว่าสารที่เตรียมได้เป็นลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์จริง และมีโครงสร้างเป็น hexagonal ซึ่งเป็นเฟสของ HT-LiCoO₂^{10-12, 43} และมีอัตราส่วนระหว่างพีค (003) ต่อ (104) ค่อนข้างสูง ($I_{003} / I_{104} = 1.3$) อย่างไรก็ตาม อาจมีพีคของสารมลทิน (impurities) เช่น ลิเทียมคาร์บอเนต (Li₂CO₃) ปนมากับผลผลิตแต่สังเกตได้ยากเนื่องจากมีปริมาณน้อยมาก หรืออาจถูกบดบังด้วยพีค background

- วิธีเพคินีหรือซีเตรท

ผลการวิเคราะห์ XRD ในกรณีของการเตรียมโดยวิธีเพคินีหรือซีเตรทที่อุณหภูมิ 500-900 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบกับข้อมูลของสารมาตรฐานจาก JCPDS รวมทั้งพิจารณาการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างเมื่ออุณหภูมิการเตรียมแตกต่างกัน ซึ่งแสดงดังรูป 3.5-3.9 และตาราง 3.5

ผลการวิเคราะห์ XRD ของผลผลิตที่เตรียมที่ 500 องศาเซลเซียส จะพบพีกสำคัญของลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ 3 พีก ที่ตำแหน่ง $2\theta = 18.89, 37.43, 45.34$ และให้ค่า d-spacing ของพีกหลัก รวมทั้งลำดับความเข้มหรือความสูงของพีกที่สอดคล้องกับสารมาตรฐาน ซึ่งเป็นการยืนยันว่าสารที่เตรียมได้เป็นลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์จริง และมีโครงสร้างเป็น hexagonal นั่นคือสามารถเตรียมสารที่ต้องการได้ตั้งแต่ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส แต่ยังไม่บริสุทธิ์หรือความเป็นผลึกยังไม่สมบูรณ์เพียงพอ สังเกตได้จากบริเวณฐานของพีกที่ค่อนข้างกว้าง และพีกของ background ที่สูง รวมทั้งยังพบพีกที่ตำแหน่ง $2\theta = 37.04^\circ$ เพิ่มขึ้นมา โดยคาดว่าจะจะเป็นพีกของโคบอลต์ (II,III) ออกไซด์ (Co_3O_4) (ตาราง ภ.น. ก.2) ⁴² ซึ่งเป็นสารมลทิน (impurities) ปนมาเล็กน้อย และพบในงานวิจัยของ J. Kim และคณะที่เตรียมโดยวิธีปฏิกิริยาออกซิเดชัน ²⁰ เช่นกัน ซึ่งสามารถกำจัด Co_3O_4 ได้โดยการเผาที่อุณหภูมิสูงมากขึ้นหรือใช้เวลาการเผานานขึ้น ⁴⁴ เนื่องจาก Co_3O_4 ค่อนข้างเสถียรต่อความร้อน

สำหรับการเตรียมที่ 600 องศาเซลเซียส ผลการวิเคราะห์ XRD ของสารที่เตรียมได้จะพบพีกสำคัญของลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ 3 พีก ที่ตำแหน่ง $2\theta = 18.92, 37.44, 45.35$ และให้ค่า d-spacing ของพีกหลัก รวมทั้งลำดับความเข้มหรือความสูงของพีกที่เป็นการยืนยันว่าสารที่เตรียมได้เป็นลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ที่มีโครงสร้างเป็น hexagonal แต่ยังไม่บริสุทธิ์หรือความเป็นผลึกยังไม่สมบูรณ์เพียงพอเช่นเดียวกับการเตรียมที่ 500 องศาเซลเซียส เนื่องจากยังพบพีกของ background ที่สูง รวมทั้งพบพีกของ Co_3O_4 ที่ตำแหน่ง $2\theta = 36.91^\circ$ จะเห็นว่าความเข้มของพีก Co_3O_4 ใกล้เคียงกับการเตรียมที่ 500 องศาเซลเซียสเนื่องจาก Co_3O_4 จะสลายตัวจนหมดที่อุณหภูมิ 947 องศาเซลเซียส ⁸

เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเตรียมเป็น 700 องศาเซลเซียส ผลการวิเคราะห์ XRD ของสารที่เตรียมได้จะพบพีกหลักของลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ 3 พีก เหมือนการเตรียมที่อุณหภูมิ 500 และ 600 องศาเซลเซียส แต่มีความเป็นผลึกหรือความบริสุทธิ์มากขึ้น สังเกตได้จากฐานของพีกที่ค่อนข้างแคบและมีความเข้มของพีกหลักสูงขึ้น อย่างไรก็ตาม ยังพบพีกของ background และ พีก Co_3O_4 ที่ตำแหน่ง $2\theta = 36.94^\circ$ เนื่องจาก Co_3O_4 มีความเสถียรต่อความร้อนสูง

สำหรับการเตรียมที่ 800 องศาเซลเซียส ผลการวิเคราะห์ XRD ของสารที่เตรียมได้จะพบพีกหลักของลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ 3 พีกเช่นกัน และมีความเข้มของพีกหลักสูงชัดเจน รวมทั้งมีพีก background ต่ำ บ่งบอกถึงความบริสุทธิ์ของสาร และโครงสร้างที่เป็น hexagonal ของ HT-LiCoO₂ ที่สมบูรณ์ นอกจากนี้ยังพบพีกของ Co_3O_4 เหลืออีกเล็กน้อยที่ตำแหน่ง $2\theta = 37.04^\circ$ เนื่องจากเริ่มมีการสลายตัวของ Co_3O_4 ไปบางส่วนเมื่ออุณหภูมิการเตรียมสูงขึ้น

กรณีการเตรียมที่ 900 องศาเซลเซียส ผลการวิเคราะห์ XRD ของสารที่เตรียมได้จะพบพิกัดหลักที่แสดงลักษณะเฉพาะของลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ และมีความเข้มของพิกัดหลักสูงชัดเจนมาก รวมทั้งมีพิกัด background ต่ำ ซึ่งบ่งบอกถึงความบริสุทธิ์ของสารเช่นเดียวกับการเตรียมที่ 800 องศาเซลเซียส และจะเห็นว่าพิกัดของ Co_3O_4 เหลืออีกเพียงเล็กน้อยที่ตำแหน่ง $2\theta = 36.86^\circ$ โดยคาดว่า Co_3O_4 จะสลายตัวจนหมดเมื่ออุณหภูมิประมาณ 947 องศาเซลเซียส⁸

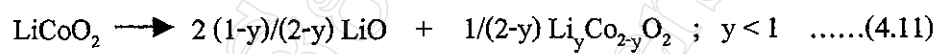
จากผลการวิเคราะห์ XRD ดังกล่าว สามารถสรุปอัตราส่วนความเข้มของพิกัด (003) ต่อ (104) เปรียบเทียบระหว่างการเตรียมสารโดยวิธีเพคินีหรือซิเตรทที่อุณหภูมิ 500-900 องศาเซลเซียส ดังตาราง 4.2

ตาราง 4.2 อัตราส่วนความเข้มของพิกัด (003) ต่อ (104), I_{003} / I_{104} ของลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ที่เตรียมโดยวิธีเพคินีหรือซิเตรท อุณหภูมิ 500-900 องศาเซลเซียส

อุณหภูมิที่เตรียม ($^\circ\text{C}$)	500	600	700	800	900
I_{003} / I_{104}	1.1	1.1	1.2	1.6	1.4

จากตาราง 4.2 น่าจะสรุปได้ว่า การเตรียมที่อุณหภูมิสูงขึ้นจนถึง 800 องศาเซลเซียส โครงสร้างของลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์มีแนวโน้มที่จะเป็น hexagonal ที่สมบูรณ์มากขึ้น สอดคล้องกับงานวิจัยของ Peng และคณะ²⁴ และ Amatucci และคณะ¹³ ที่รายงานว่าเมื่ออุณหภูมิการเตรียมสูงขึ้น ความกว้างของพิกัดจะลดลงและมีความเข้มสูงชัดเจน รวมทั้งอัตราส่วนความเข้มของพิกัด I_{003} / I_{104} จะเพิ่มสูงขึ้น ซึ่งแสดงถึงความเป็นผลึกที่สมบูรณ์มากขึ้นสำหรับโครงสร้างที่เป็น hexagonal แต่เป็นที่น่าสังเกตว่าการเตรียมที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส จะแสดงแนวโน้มของโครงสร้างที่เป็น hexagonal สมบูรณ์กว่าที่ 900 องศาเซลเซียสเล็กน้อย เนื่องจากมีอัตราส่วน I_{003} / I_{104} สูงกว่า ซึ่งอาจอธิบายได้ในทำนองเดียวกับงานวิจัยของ Antolini กรณีของการเตรียมลิเทียมนิกเกิลออกไซด์ ($\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$)⁴⁵ และกรณีการเตรียมลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์⁴⁶ นั่นคือการเตรียมที่อุณหภูมิสูงมาก ๆ จะเกิดความผิดปกติของโครงสร้าง โดยอะตอมของลิเทียมบางส่วนจะหลุดออกจากโครงสร้างในรูปของลิเทียมออกไซด์ (Li_2O) และระเหยไป นอกจากนี้อาจเกิดการแทนที่ตำแหน่งของอะตอมลิเทียมที่หายไปด้วยอะตอมโคบอลต์ สำหรับการศึกษาสมดุลระหว่างเฟสที่เป็น hexagonal และ cubic ของลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ Antolini ได้ทำการวิจัยในช่วงอุณหภูมิ 850-1,300 องศาเซลเซียส และพบว่า การสูญเสียลิเทียมออกจากโครงสร้างจะเริ่มเกิดที่อุณหภูมิ

ประมาณ 900 องศาเซลเซียส แต่ยังมีโครงสร้างเป็น hexagonal อยู่ และจะเริ่มเกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสที่เป็น hexagonal ไปเป็น cubic ที่อุณหภูมิประมาณ 1,050 องศาเซลเซียส โดยมีแนวโน้มที่จะมีโครงสร้างเป็น cubic มากขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น พบว่าที่ 1,300 องศาเซลเซียสจะมีการสูญเสียลิเทียมออกไปจากโครงสร้างถึง 85 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งการหลุดออกจากโครงสร้างของลิเทียมที่อุณหภูมิต่ำกว่า 1,050 องศาเซลเซียสนั้น คาดว่าลิเทียมออกไซด์ (Li_2O) จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันต่อไปได้เป็นลิเทียมเปอร์ออกไซด์ (Li_2O_2)⁴⁶ การสูญเสียลิเทียมแสดงดังปฏิกิริยา



เมื่อ y = lithium atomic fraction ใน $\text{LiCoO}_2 \times 2$

นั่นคือ $\text{Li}_y\text{Co}_{2-y}\text{O}_2$ ที่เกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิต่ำกว่า 1,050 องศาเซลเซียสยังมีโครงสร้างเป็น hexagonal แต่ไม่สมบูรณ์ พบว่าในทางทฤษฎีค่า y ค่าสุดท้ายที่ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสจาก hexagonal ไปเป็น cubic คือ $y = 0.63$ ถ้าต่ำกว่านี้จะมีการสูญเสียลิเทียมพร้อมกับการเกิดเป็น cubic ของ $\text{Li}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}$ ⁴⁶

ดังนั้นการวิเคราะห์ XRD ของลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ที่เตรียมที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส คาดว่าจะมีโครงสร้างเป็น hexagonal ที่สมบูรณ์น้อยกว่าที่ 800 องศาเซลเซียส เนื่องจากมีการหลุดของอะตอมลิเทียมบางส่วนออกจากโครงสร้างเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น

- วิธีตกตะกอน

ผลการวิเคราะห์ XRD ในกรณีของการเตรียมโดยวิธีตกตะกอนที่อุณหภูมิ 500-900 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบกับข้อมูลของสารมาตรฐานจาก JCPDS รวมทั้งพิจารณาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเมื่ออุณหภูมิการเตรียมแตกต่างกัน แสดงดังรูป 3.10-3.14 และตาราง 3.6

สำหรับการเตรียมที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เมื่อพิจารณาค่า 2θ และ d-spacing ของพีคหลัก จะเห็นว่าแตกต่างกับข้อมูลของสารมาตรฐานเล็กน้อย นั่นคือ ตำแหน่งของพีคมีการเลื่อนไป โดยจะพบพีคที่ตำแหน่ง $2\theta = 19.17, 37.58, 45.47$ นอกจากนี้รูปร่างของพีคหลักค่อนข้างกว้าง (broad) และมีความเข้มต่ำ รวมทั้งความเข้มของพีค background ค่อนข้างสูง ซึ่งแสดงว่าสารที่เตรียมได้ที่อุณหภูมินี้ยังไม่บริสุทธิ์เพียงพอ และอาจมีสองเฟสปนกัน เช่นเดียวกับผลการวิเคราะห์ในงานวิจัยของ Garcia และคณะ¹⁰ ซึ่งแสดงลักษณะพีคที่มีสองเฟสปนกันที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส โดยมีการเลื่อนตำแหน่งของพีคไปเล็กน้อย อย่างไรก็ตามไม่สามารถแยกความแตกต่างระหว่างสองเฟสด้วยเทคนิค XRD เพียงอย่างเดียว^{10, 28} นอกจากนี้มีพีคของ Co_3O_4 ปรากฏที่ $2\theta = 37.15^\circ$ เพิ่มขึ้นมา โดยพบว่ามีค่าความเข้มของพีค Co_3O_4 ใกล้เคียงกับพีคของลิเทียมโคบอลต์

ออกไซด์ที่ตำแหน่ง $2\theta = 37.58^\circ$ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Garcia และคณะ¹⁰ ที่เตรียมโดยวิธีตกตะกอนเช่นกันแต่พบฟีดของโคบอลต์ (II,III) ออกไซด์ปนอยู่กับสารที่เตรียมได้ที่ 800 องศาเซลเซียส

สำหรับการเตรียมที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส พบว่าผลการวิเคราะห์ XRD ไม่แตกต่างจากกรณีการเตรียมที่ 500 องศาเซลเซียสมากนัก นั่นคือ เมื่อพิจารณาค่า 2θ และ d-spacing ของฟีดหลัก ยังมีความแตกต่างเมื่อเทียบกับข้อมูลของสารมาตรฐานอยู่เล็กน้อย โดยพบฟีดที่ตำแหน่ง $2\theta = 19.16, 37.46, 45.41$ นอกจากนี้ความเข้มของฟีด background ยังค่อนข้างสูงและฐานฟีดค่อนข้างกว้าง (broad) จะสังเกตว่าความเข้มของฟีด Co_3O_4 ซึ่งเป็นสารที่เจือปนลดลงจนไม่สามารถสังเกตเห็นได้ชัดเจน หรืออาจถูกบดบังด้วยฟีด background แสดงว่าสารที่เตรียมได้ที่อุณหภูมินี้ยังไม่บริสุทธิ์เพียงพอ และอาจมีสองเฟสปนกัน

ในส่วนของการวิเคราะห์ XRD ของสารที่เตรียมได้ที่อุณหภูมิ 700, 800 และ 900 องศาเซลเซียส พบว่าได้ผลในทำนองเดียวกันกับวิธีเพคินีหรือซิเตรท โดยจะพบฟีดที่สำคัญ 3 ฟีด และเมื่อพิจารณาค่า 2θ , d-spacing รวมทั้งลำดับความเข้มหรือความสูงของฟีดเปรียบเทียบกับข้อมูลของสารมาตรฐานจาก JCPDS สามารถยืนยันว่าสารที่เตรียมได้เป็นลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ที่มีโครงสร้างเป็น hexagonal ของ HT-LiCoO₂ และมีความเข้มของฟีดหลักสูงชัดเจน รวมทั้งมีฟีด background ต่ำลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น บ่งบอกถึงความบริสุทธิ์ของสาร อย่างไรก็ตาม ยังพบฟีดของสารมลทิน (impurities) คือ Co_3O_4 ปนอยู่เล็กน้อยและมีความเข้มลดลงเมื่ออุณหภูมิการเตรียมสูงขึ้น

จากผลการวิเคราะห์ XRD ดังกล่าว สามารถสรุปอัตราส่วนความเข้มของฟีด (003) ต่อ (104) เปรียบเทียบระหว่างการเตรียมสาร โดยวิธีตกตะกอนที่อุณหภูมิ 500-900 องศาเซลเซียส ดังตาราง 4.3

ตาราง 4.3 อัตราส่วนความเข้มของฟีด (003) ต่อ (104), I_{003} / I_{104} ของลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ที่เตรียมโดยวิธีตกตะกอน อุณหภูมิ 500-900 องศาเซลเซียส

อุณหภูมิที่เตรียม ($^\circ\text{C}$)	500	600	700	800	900
I_{003} / I_{104}	1.0	1.1	1.2	1.4	1.3

จากตาราง 4.3 น่าจะสรุปได้เช่นเดียวกับวิธีเพคินีหรือซิเตรท กล่าวคือ การเตรียมที่อุณหภูมิสูงขึ้นจนถึง 800 องศาเซลเซียส โครงสร้างของลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์มีแนวโน้มที่จะเป็น hexagonal ที่สมบูรณ์ขึ้น แต่จะสังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลงในกรณีการเตรียมที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสเช่นเดียวกับวิธีเพคินีหรือซิเตรท คือ โครงสร้างของสารที่เตรียมได้จะเป็น hexagonal ที่สมบูรณ์น้อยกว่าที่ 800 องศาเซลเซียส ซึ่งอาจอธิบายได้ในทำนองเดียวกัน

4.1.2.3 การวิเคราะห์โดยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (IR)

- วิธีปฏิกิริยาในสถานะของของแข็ง

สำหรับการวิเคราะห์เพื่อตรวจสอบลักษณะเฉพาะของสาร ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (IR) ในช่วงความถี่ $4000-400\text{ cm}^{-1}$ จะได้ข้อมูลเกี่ยวกับตำแหน่งความถี่และชนิดของการสั่นสรุปดังตาราง 3.7 อินฟราเรดสเปกตรัมของอินเทอร์มิเดียตที่เตรียมโดยวิธีปฏิกิริยาในสถานะของแข็งจะแสดงดังรูป 3.15 ซึ่งปรากฏเป็นพีกกว้างในช่วง 3500 cm^{-1} แสดงถึงพันธะ O-H stretching ที่อยู่ในโมเลกุลของน้ำผลึกในอินเทอร์มิเดียต^{13, 33-34} และปรากฏพีกที่แสดงลักษณะเฉพาะของ CO_3^{2-} vibrations ในช่วง $1610-1320\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งมีความเข้มสูงมาก และที่ตำแหน่ง 880 cm^{-1} มีความเข้มปานกลาง ซึ่งสอดคล้องกับเอกสารอ้างอิง^{13, 33-34} ของ C-O stretching (carbonate) ที่ตำแหน่ง $1530-1320\text{ cm}^{-1}$ และ C-O out-of-plane bending (carbonate) ที่ตำแหน่ง $890-800\text{ cm}^{-1}$ ตามลำดับ นอกจากนี้พีกที่ตำแหน่ง 504 และ 416 cm^{-1} คาดว่าจะเป็นกลุ่มพีกที่แสดงพันธะ Li-O ของลิเทียมคาร์บอเนต ที่ตำแหน่ง 498 และ 420 cm^{-1} ตามลำดับ (ดูในอินฟราเรดสเปกตรัมของสารมาตรฐานจากเอกสารอ้างอิง, รูป ภ.น. ข.1³⁴ และอินฟราเรดสเปกตรัมของสารตั้งต้นที่ได้จากการทดลอง, รูป ภ.น. ข.2) จะเห็นว่าในช่วงนี้ไม่ปรากฏพีกที่เป็นลักษณะเฉพาะของโคบอลต์คาร์บอเนต (ดูในอินฟราเรดสเปกตรัมของสารมาตรฐาน รูป ภ.น. ข.3) เนื่องจากจะปรากฏที่ตำแหน่งประมาณ 350 cm^{-1} ซึ่งต่ำกว่าช่วงที่ศึกษา³⁴ อย่างไรก็ตามคาดว่าพีกต่าง ๆ ที่สำคัญของอินเทอร์มิเดียต น่าจะเกิดจากการรวมพีกของลิเทียมคาร์บอเนตและโคบอลต์คาร์บอเนต เนื่องจากอินเทอร์มิเดียตเป็นของแข็งผสมระหว่างสารตั้งต้นทั้งสองชนิดนี้

เมื่อนำอินเทอร์มิเดียตไปเผาที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส จะได้ผงลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ที่แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมดังรูป 3.16 โดยที่ตำแหน่ง 888 cm^{-1} จะปรากฏพีก C-O out-of-plane bending ของคาร์บอเนตที่หลงเหลืออยู่ พีกที่เกิดขึ้นนี้อาจเป็นของสารตั้งต้น คือ ลิเทียมคาร์บอเนตที่ไม่เกิดปฏิกิริยาบางส่วน เนื่องจากมีความเสถียรทางความร้อนมากกว่าโคบอลต์คาร์บอเนต และปฏิกิริยาเกิดในสถานะของของแข็ง นอกจากนี้พีกที่ตำแหน่ง 600 cm^{-1} คาดว่าจะ

แสดงลักษณะเฉพาะของพันธะ O-Co-O bending รวมทั้งที่ตำแหน่ง 524 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึงพันธะ Li-O stretching ของ HT-LiCoO₂ ³⁵

- วิธีเพคินีหรือซีเตรท

สำหรับการเตรียมโดยวิธีเพคินีหรือซีเตรท ข้อมูลเกี่ยวกับตำแหน่งความถี่และชนิดของการสั่นสลับดังตาราง 3.8 และสเปกตรัมของอินเทอร์มีเดียต จะแสดงดังรูป 3.17 โดยจะพบพีคช่วงกว้างที่ตำแหน่ง $3600\text{-}3050\text{ cm}^{-1}$ แสดงถึงพันธะ O-H stretching ของน้ำผลึกหรือน้ำที่เหลืออยู่ในเจล ^{33, 36} ส่วนพีคที่คาดว่าจะแสดงถึงหมู่ CH₂ ในซีเตรทเจล ได้แก่ C-H stretching ปรากฏที่ตำแหน่ง $2967\text{-}2802\text{ cm}^{-1}$, CH₂ bending ที่ตำแหน่ง 1400 cm^{-1} และ CH₂ rocking ที่ตำแหน่ง 680 cm^{-1} ตามลำดับ ³⁸ นอกจากนี้พีคที่แสดงถึงหมู่คาร์บอกซิลิกของซีเตรท ได้แก่ COO asymmetric stretching, COO symmetric stretching และ C-O out-of-plane bending โดยพบที่ตำแหน่ง $1508, 1445$ และ 880 cm^{-1} ตามลำดับ ³⁷ ซึ่งงานวิจัยของ Lin และคณะ ที่เตรียม LiNiO₂ โดยวิธีเพคินี ³³ และงานวิจัยของ Zhecheva และคณะ ที่เตรียม LiCoO₂ โดยวิธีเพคินีเช่นกัน ³⁶ ได้อธิบายลักษณะการเกิดซีเตรทเจล กล่าวคือ โดยปกติหมู่คาร์บอกซิลิกที่อยู่อิสระและยังไม่เกิดพันธะกับโลหะจะปรากฏในตำแหน่งความถี่ที่สูงกว่านี้ ได้แก่ C=O stretching ($1740, 1690\text{ cm}^{-1}$), O-H in-plane bending (1420 cm^{-1}), C-O stretching ($1300\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$) และ O-H out-of-plane bending ซึ่งสอดคล้องกับอินฟราเรดสเปกตรัมของกรดซิตริกมาตรฐาน (รูป ภน. ข.4) ³⁸ เมื่อเกิดปฏิกิริยาหมู่คาร์บอกซิลิกจะเกิดพันธะกับไอออนโลหะ ส่งผลให้มีการเลื่อนตำแหน่งในอินฟราเรดสเปกตรัมเหลือเพียงพีคที่แสดงถึง COO asymmetric stretching และ COO symmetric stretching ³⁶ ส่วนในช่วง $650\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ จะปรากฏพีคที่แสดงถึงพันธะของโลหะกับหมู่คาร์บอกซิลิกของซีเตรท ได้แก่ พีคที่ 568 cm^{-1} น่าจะเป็นของ Co-O stretching รวมทั้งที่ 498 และ 440 cm^{-1} น่าจะเป็นของ Li-O stretching ³⁵ เมื่อนำอินเทอร์มีเดียตไปเผาที่อุณหภูมิในช่วง $500\text{-}900$ องศาเซลเซียส จะได้ผงลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ที่แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมดังรูป 3.18-3.22 ตามลำดับ

การเตรียมที่ 500 องศาเซลเซียส จะเห็นว่าพีคของ O-H stretching หายไปเนื่องจากไม่มีน้ำหลงเหลืออยู่ และพีคที่ตำแหน่ง $1552\text{-}1376\text{ cm}^{-1}$ คาดว่าจะเป็นพีค C-O stretching และพีคที่ตำแหน่ง 877 cm^{-1} เป็นพีค C-O out-of-plane bending ของคาร์บอเนต ซึ่งสอดคล้องกับเอกสารอ้างอิงของ C-O stretching (carbonate) ที่ตำแหน่ง $1530\text{-}1320\text{ cm}^{-1}$ และ C-O out-of-plane bending (carbonate) ที่ตำแหน่ง $890\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ ตามลำดับ ^{13, 33-34} นอกจากนี้เมื่อพิจารณาร่วมกับผลการวิเคราะห์จากงานวิจัยของ Tao และคณะ ²⁵ รวมทั้ง Huang และ Frech ³⁵ คาดว่าปลายพีคที่มีการแยกเล็กน้อย คือ ที่ตำแหน่ง 604 และ 564 cm^{-1} จะแสดงถึงพันธะ O-Co-O bending ของลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ที่มีสองเฟสปนกัน แต่ค่อนข้างจะมีแนวโน้มเป็น LT-LiCoO₂ มากกว่า ส่วนที่

ตำแหน่งประมาณ 500 และ 452 cm^{-1} จะแสดงถึงพันธะ Li-O stretching ของ HT-LiCoO₂ และ LT-LiCoO₂ ตามลำดับ ซึ่งจากงานวิจัยของ Huang และ Frech จะปรากฏที่ตำแหน่ง 537 cm^{-1} สำหรับ HT-LiCoO₂ และตำแหน่ง 451 cm^{-1} สำหรับ LT-LiCoO₂ ³⁵

สำหรับการเตรียมที่ 600 องศาเซลเซียส จะเห็นว่าพีก C-O stretching และ พีก C-O out-of-plane bending ของคาร์บอนจะมีความเข้มลดลง และพีกที่แสดงพันธะ O-Co-O bending จะพบที่ตำแหน่ง 604 และ 564 cm^{-1} เช่นเดียวกับการเตรียมที่ 500 องศาเซลเซียส ส่วนที่ 512 และ 456 cm^{-1} คาดว่าจะเป็นของ Li-O stretching ซึ่งเกิดจากลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ที่อยู่บน กั้นสองเฟสแต่มีความเข้มต่ำมาก

เมื่อเตรียมที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส พบว่าพีก C-O stretching และ พีก C-O out-of-plane bending ซึ่งแสดงลักษณะเฉพาะของคาร์บอนหายไป หรือมีความเข้มลดลง จนเกือบหมด เนื่องจากมีการสลายตัวของคาร์บอนเกิดขึ้นเมื่อเตรียมที่อุณหภูมิสูงขึ้น เหลือเพียง พีก O-Co-O bending ที่มีความเข้มค่อนข้างชัดเจนของ HT-LiCoO₂ ที่ 600 cm^{-1} แสดงว่าเริ่มมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของเฟสที่อุณหภูมิต่ำ (LT-LiCoO₂) เป็นเฟสที่อุณหภูมิสูง (HT-LiCoO₂) เพียงเฟสเดียว เช่นเดียวกับ Li-O stretching ซึ่งปรากฏพีกที่ 512 cm^{-1} ของ HT-LiCoO₂ เพียง ตำแหน่งเดียวและลักษณะพีกมีความชัดเจนมากขึ้น

สำหรับการเตรียมที่ 800 องศาเซลเซียส และ 900 องศาเซลเซียส จะเห็นว่าตำแหน่งของพีกต่าง ๆ ไม่แตกต่างกัน โดยพีกต่าง ๆ ของคาร์บอนจะหายไป ส่วนพีก O-Co-O bending ของ HT-LiCoO₂ จะพบที่ตำแหน่ง 600 cm^{-1} ในขณะที่พีกของ Li-O stretching มีการเลื่อน ตำแหน่งไปเล็กน้อยที่ 520 cm^{-1} และเห็นเป็นพีกเดี่ยวชัดเจน บ่งบอกถึงความบริสุทธิ์ของสารเมื่อ อุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น

ข้อมูลเกี่ยวกับตำแหน่งความถี่ของ O-Co-O bending และ Li-O stretching ที่อุณหภูมิการเตรียมต่าง ๆ กัน สรุปได้ดังตาราง 4.4

ตาราง 4.4 ตำแหน่งความถี่ของการสั่นของ O-Co-O bending และ Li-O stretching ในสารตัวอย่างที่เตรียมโดยวิธีเพคินีหรือซิเตรท อุณหภูมิ 500-900 องศาเซลเซียส

อุณหภูมิที่เตรียม (°C)	Wave No. (cm ⁻¹)	
	O-Co-O bending	Li-O stretching
500	604, 564	500, 452
600	604, 564	512, 456
700	600	512
800	600	520
900	600	520

จากตาราง 4.4 จะสังเกตเห็นว่า เมื่ออุณหภูมิการเผาสูงขึ้น พีกของ Li-O stretching มีแนวโน้มที่จะเลื่อนตำแหน่งไปยังความถี่สูงขึ้น ในขณะที่พีกของ O-Co-O bending ไม่มีการเปลี่ยนตำแหน่ง ในกรณีของ Li-O stretching คาดว่าน่าจะเกิดจากสาเหตุดังนี้ คือ การเตรียมที่อุณหภูมิต่ำจะทำให้ได้โครงสร้างของลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ที่ยังไม่สมบูรณ์เพียงพอ และจากงานวิจัยต่าง ๆ ที่ผ่านมา พบว่ามีความผิดปกติเกี่ยวกับการจัดตำแหน่งของลิเทียมและโคบอลต์ในแต่ละชั้นของโครงสร้างที่เตรียมที่อุณหภูมิต่ำ รวมทั้งวางอยู่ในตำแหน่งที่ไม่ถูกต้อง⁹⁻¹¹ ทำให้พันธะของ Li-O ไม่แข็งแรงและมีพลังงานต่ำ จึงปรากฏพีกที่ความถี่ต่ำ และเมื่อเตรียมที่อุณหภูมิสูงขึ้น จะได้สารที่มีโครงสร้างค่อนข้างสมบูรณ์ (อัตราส่วนโดยโมลของ Li : Co ใกล้เคียง 1) และมีลำดับการจัดตำแหน่งอะตอมของลิเทียมและโคบอลต์แบบปกติ ส่งผลให้พันธะของ Li-O แข็งแรงมากขึ้นรวมทั้งมีพลังงานสูงขึ้น จึงปรากฏในพีกที่ตำแหน่งความถี่สูงขึ้น ส่วนในกรณีของพีก O-Co-O bending เนื่องจากอะตอมโคบอลต์มีขนาดใหญ่และหนักกว่าอะตอมลิเทียม ทำให้ต้องใช้พลังงานในการสั่นของพันธะค่อนข้างมาก จึงไม่เกิดการเปลี่ยนตำแหน่งของพีก O-Co-O bending ในช่วงอุณหภูมิการเตรียมที่ 700-900 องศาเซลเซียส

- วิธีตกตะกอน

สำหรับการเตรียมโดยวิธีการตกตะกอน ข้อมูลเกี่ยวกับตำแหน่งความถี่และชนิดของการสั่นจะสรุปดังตาราง 3.9 และสเปกตรัมของอินเทอร์มีเดียตซึ่งแสดงดังรูป 3.23 จะพบพีกช่วงกว้างที่ตำแหน่ง 3710-3000 cm⁻¹ และที่ตำแหน่ง 1650 cm⁻¹ คาดว่าจะแสดงถึงพันธะ O-H stretching และ O-H bending ของโมเลกุลน้ำอิสระที่เหลืออยู่ในตะกอน¹³ นอกจากนี้ที่ตำแหน่ง 1408 cm⁻¹ คาดว่าจะเป็นพีก N-O stretching ของไนเตรทซึ่งเป็นองค์ประกอบหนึ่งที่พบในตะกอน

อินเทอร์มิดีต และสอดคล้องกับเอกสารอ้างอิง^{34, 37} N-O stretching ของไนเตรทที่ตำแหน่งในช่วง $1520-1280\text{ cm}^{-1}$ นอกจากนี้จะพบพีกที่มีลักษณะกว้างที่แสดงถึงพันธะของ M-O โดยที่ M หมายถึง โลหะต่าง ๆ³³ และยังไม่สามารถมองเห็นการแยกของพีกใด ๆ เมื่อนำอินเทอร์มิดีตไปเผาที่ อุณหภูมิช่วง $500-900$ องศาเซลเซียส จะได้ผงลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ที่แสดงอินฟราเรดสเปกตรัม ดังรูป 3.24-3.28 ตามลำดับ

ในการเตรียมที่ 500 องศาเซลเซียส จะไม่พบพีกของ O-H stretching เนื่องจากตัวทำละลายและน้ำระเหยไปจนหมด สำหรับพีกในช่วง $1536-1416\text{ cm}^{-1}$ คาดว่าจะเป็นพีก C-O stretching ของคาร์บอเนต เพราะการเตรียมในสถานะที่เป็นเบสตามด้วยการเผาในบรรยากาศ ปกติไม่สามารถหลีกเลี่ยงการเกิดสารประเภทคาร์บอเนตได้ เนื่องจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ สามารถละลายลงไปได้ ส่วนพีกที่ตำแหน่ง 1392 cm^{-1} คาดว่าจะแสดงถึงพีก N-O stretching ของไนเตรทที่ยังหลงเหลืออยู่ และพีกที่ตำแหน่ง 884 cm^{-1} น่าจะเป็นพีก N-O out-of-plane bending ของไนเตรท รวมกับพีก C-O out-of-plane bending ของคาร์บอเนต จะเห็นว่าตำแหน่งที่แสดงถึงไนเตรท สอดคล้องกับเอกสารอ้างอิง^{34, 37} ของ N-O stretching ที่ตำแหน่งในช่วง $1520-1280\text{ cm}^{-1}$ และ N-O out-of-plane bending ที่ตำแหน่ง $850-800\text{ cm}^{-1}$ นอกจากนี้พีกที่ตำแหน่ง 608 และ 564 cm^{-1} น่าจะแสดงถึงพันธะ O-Co-O bending รวมทั้งที่ตำแหน่ง 452 cm^{-1} น่าจะเป็นของพันธะ Li-O stretching ในโครงสร้างที่ยังเป็น LT-LiCoO_2 อยู่³⁵

สำหรับการเตรียมที่ 600 องศาเซลเซียส ในช่วง 1384 และ 872 cm^{-1} คาดว่าจะเป็นพีกที่แสดงลักษณะเฉพาะของไนเตรทที่ยังหลงเหลืออยู่ คือ N-O stretching และ N-O out-of-plane bending ตามลำดับ นอกจากนี้ตำแหน่งต่าง ๆ ของพีกที่น่าจะแสดงถึงพันธะ O-Co-O bending และพันธะ Li-O stretching จะเห็นว่าไม่แตกต่างจากการเตรียมที่ 500 องศาเซลเซียส

เมื่อเตรียมที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส พีกต่าง ๆ ที่แสดงลักษณะเฉพาะของไนเตรทและคาร์บอเนตจะหายไป หรือมีความเข้มลดลงจนเกือบหมด เนื่องจากการสลายตัวของไนเตรทและคาร์บอเนตที่อุณหภูมิสูงขึ้น และจะพบพีกของ O-Co-O bending ของ HT-LiCoO_2 ที่ตำแหน่ง 600 cm^{-1} เป็นพีกเดี่ยว ๆ ชัดเจน แสดงว่าเริ่มเตรียมได้ผลผลิตที่เป็นเฟสเดียวและค่อนข้างบริสุทธิ์ เช่นเดียวกับ Li-O stretching ซึ่งพีกเลื่อนตำแหน่งมาอยู่ที่ 512 cm^{-1}

ส่วนการเตรียมที่ 800 องศาเซลเซียส จะพบเพียงพีก O-Co-O bending ปรากฏที่ตำแหน่งเดิม คือ 600 cm^{-1} ในขณะที่พีกของ Li-O stretching มีการเลื่อนตำแหน่งมาอยู่ที่ 532 cm^{-1}

เมื่อเตรียมที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส จะเห็นว่าพีก O-Co-O bending ไม่มีการเปลี่ยนแปลงตำแหน่ง แต่พีกของ Li-O stretching มีการเลื่อนตำแหน่งไปที่ 524 cm^{-1} และ

จะสังเกตเห็นว่าพิกัดความเข้มชัดเจน และเป็นพิกัดเดี่ยว ๆ บ่งบอกถึงความบริสุทธิ์ของสารเมื่ออุณหภูมิการเตรียมสูงขึ้น

ข้อมูลเกี่ยวกับตำแหน่งความถี่ของ O-Co-O bending และ Li-O stretching ที่อุณหภูมิการเตรียมต่าง ๆ กัน สรุปได้ดังตาราง 4.5

ตาราง 4.5 ตำแหน่งความถี่ของการสั่นของ O-Co-O bending และ Li-O stretching ในสารตัวอย่างที่เตรียมโดยวิธีตกตะกอน อุณหภูมิ 500-900 องศาเซลเซียส

อุณหภูมิที่ เตรียม ($^{\circ}\text{C}$)	ตำแหน่งความถี่ (cm^{-1})	
	O-Co-O bending	Li-O stretching
500	608, 564	448
600	608, 564	452
700	600	512
800	600	532
900	600	524

จากตาราง 4.5 จะเห็นว่ามีแนวโน้มการเลื่อนตำแหน่งของ Li-O stretching ไปยังความถี่สูงขึ้น เมื่ออุณหภูมิการเผาสูงขึ้น ซึ่งสามารถอธิบายได้เช่นเดียวกับวิธีเพคินีหรือซิเตรท กล่าวคือ การเตรียมที่อุณหภูมิต่ำจะทำให้ได้โครงสร้างของลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ที่ยังไม่สมบูรณ์เพียงพอ แต่เมื่อเตรียมที่อุณหภูมิสูงขึ้น จะได้สารที่มีโครงสร้างค่อนข้างสมบูรณ์ และมีการจัดตำแหน่งอะตอมของลิเทียมและโคบอลต์แบบปกติ ส่งผลให้พันธะของ Li-O แข็งแรงมากขึ้นรวมทั้งมีพลังงานสูงขึ้น จึงปรากฏในพิกัดตำแหน่งความถี่สูงขึ้น อย่างไรก็ตาม พบว่าเมื่ออุณหภูมิการเตรียมเป็น 900 องศาเซลเซียส พิกัดของ Li-O stretching มีแนวโน้มที่จะเลื่อนกลับมายังตำแหน่งความถี่ที่ต่ำลงอีกเล็กน้อย ซึ่งสาเหตุอาจเกิดจากความคลาดเคลื่อนของการอ่านตำแหน่งบนอินฟราเรดสเปกตรัมเนื่องจากอยู่ใกล้กันมาก หรืออาจเกิดจากการเตรียมที่อุณหภูมิสูง ๆ ทำให้อะตอมลิเทียมบางส่วนหลุดออกจากโครงสร้าง ส่งผลให้พันธะ Li-O แข็งแรงน้อยลงเนื่องจากความผิดปกติของโครงสร้าง และปรากฏที่ตำแหน่งความถี่ต่ำลง แต่ในกรณีของพันธะ Co-O ผลที่เกิดขึ้นมีน้อยมากเนื่องจากอะตอมโคบอลต์มีขนาดใหญ่และหนักกว่าอะตอมลิเทียม ทำให้ต้องใช้พลังงานในการสั่นของพันธะสูงกว่า ดังนั้นพิกัดของ O-Co-O bending จึงปรากฏที่ความถี่สูงกว่าพิกัด Li-O stretching เสมอ และไม่เห็นการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งในช่วงอุณหภูมิ 700-900 องศาเซลเซียสเช่นเดียวกับ

กรณีการเตรียมโดยวิธีเพคินีหรือซิเตรท อย่างไรก็ตามต้องทำการวิเคราะห์หาอัตราส่วนโดยโมลของ Li : Co ที่แน่นอนเพื่อยืนยันคำอธิบายเหล่านี้อีกครั้งหนึ่ง

4.1.2.4 การวิเคราะห์โดยเทคนิคอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปี (AAS)

ในการหาอัตราส่วนโดยโมลของ Li : Co ในผงลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ที่เตรียมจากทั้ง 3 วิธีในช่วงอุณหภูมิต่าง ๆ กันโดยเทคนิคอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปี (AAS) พบว่า ในขั้นตอนการเตรียมสารละลายตัวอย่างเพื่อนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสง เนื่องจากสารตัวอย่างมีความเสถียรต่อการกรดและความร้อนโดยจะไม่ละลายในกรดไนตริกเข้มข้น จึงต้องทำการบดผงลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ให้ละเอียด และละลายในกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้นพร้อมกับให้ความร้อนตลอดเวลา⁴⁷ ผลการวิเคราะห์หาอัตราส่วนโดยโมลของ Li : Co ในผงลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ สรุปดังตาราง 3.34

- วิธีปฏิกิริยาในสถานะของของแข็ง

ในกรณีการเตรียมโดยวิธีปฏิกิริยาในสถานะของของแข็ง จะได้อัตราส่วนโดยโมล Li : Co เป็น 1.02 : 1 แม้จะทำการเตรียมที่ 900 องศาเซลเซียส นาน 24 ชั่วโมงก็ตาม ลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ที่ได้ จึงถือว่ายังไม่บริสุทธิ์เท่าที่ควร ปริมาณลิเทียมที่มากกว่าโคบอลต์นั้น คาดว่าอาจรวมถึงปริมาณลิเทียมในสารประกอบลิเทียมคาร์บอเนต ซึ่งเป็นสารตั้งต้นบางส่วนที่ไม่เกิดปฏิกิริยาและหลงเหลืออยู่ หรืออาจเกิดจากการจัดตำแหน่งของอะตอมลิเทียมและ โคบอลต์ในชั้นของผลึกที่ผิดปกติบางส่วน ลักษณะเหล่านี้คาดว่าจะเกิดมาจากการเตรียมในสถานะที่เป็นของแข็ง โดยสารตั้งต้นที่มีความเสถียรจะทำให้การเกิดปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์หากบดหรือผสมสารตั้งต้นไม่ดีพอ

- วิธีเพคินีหรือซิเตรท

ในการเตรียมโดยวิธีเพคินีหรือซิเตรทซึ่งเป็นวิธีทางเคมีเชิงสารละลาย พบว่าอัตราส่วนโดยโมลของ Li : Co ที่วิเคราะห์ได้จะอยู่ในช่วงประมาณ 0.86 : 1 ถึง 1.19 : 1 โดยอัตราส่วนของ Li : Co จะมากกว่า 1 : 1 ที่อุณหภูมิประมาณ 500-700 องศาเซลเซียส ส่วนช่วงอุณหภูมิระหว่าง 700-800 องศาเซลเซียส คาดว่าจะได้อัตราส่วนโดยโมลของ Li : Co ที่ใกล้เคียงกับ 1 มากขึ้น นั่นคือสารมีความเสถียรมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น เนื่องจากการจัดตำแหน่งของธาตุต่าง ๆ ที่สมบูรณ์ในแต่ละชั้นของโครงสร้างผลึก อย่างไรก็ตามที่อุณหภูมิการเตรียมตั้งแต่ 800 องศาเซลเซียสขึ้นไป อัตราส่วนโดยโมลของ Li : Co จะน้อยกว่า 1 : 1 ซึ่งจากงานวิจัยของ Antolini ที่ศึกษาการเปลี่ยนแปลงเฟสระหว่าง hexagonal และ cubic ในลิเทียมนิกเกิลออกไซด์ ($\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$) ช่วงอุณหภูมิ 800-950 องศาเซลเซียส⁴⁵ และศึกษาลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ในช่วงอุณหภูมิ 850-

1,300 องศาเซลเซียส⁴⁶ ได้อธิบายว่า การเตรียมที่อุณหภูมิสูง ๆ จะเกิดความผิดปกติของโครงสร้าง โดยอะตอมของลิเทียมบางส่วนจะหลุดออกจากโครงสร้างในรูปของลิเทียมออกไซด์ (Li_2O) นอกจากนี้ อาจเกิดการแทนที่ตำแหน่งของอะตอมลิเทียมที่หายไปด้วยอะตอมโคบอลต์ สำหรับงานวิจัยของ Antolini พบว่าการสูญเสียลิเทียมออกจากโครงสร้างจะเริ่มเกิดที่อุณหภูมิประมาณ 900 องศาเซลเซียส แต่ยังมีโครงสร้างเป็น hexagonal อยู่ และจะเริ่มเกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสที่เป็น hexagonal ไปเป็น cubic ที่อุณหภูมิประมาณ 1,050 องศาเซลเซียส โดยมีแนวโน้มที่จะมีโครงสร้างเป็น cubic มากขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น พบว่าที่ 1,300 องศาเซลเซียสจะมีการสูญเสียลิเทียมออกไปจากโครงสร้างถึง 85 เปอร์เซ็นต์ นั่นคือ ลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ที่เกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิต่ำกว่า 1,050 องศาเซลเซียสยังมีโครงสร้างเป็น hexagonal แต่ไม่สมบูรณ์ พบว่าในทางทฤษฎี โครงสร้างที่ยังไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสจาก hexagonal ไปเป็น cubic คือ $\text{Li}_y\text{Co}_{2-y}\text{O}_2$ เมื่อ $y > 0.63$ โดยจะเกิดการสูญเสียลิเทียมในรูปของลิเทียมออกไซด์ (Li_2O) และเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันต่อไปได้เป็นลิเทียมเปอร์ออกไซด์ (Li_2O_2) แต่ถ้า $y < 0.63$ จะเกิดการสูญเสียลิเทียมเปลี่ยนเป็น cubic $\text{Li}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}$ ⁴⁶ กล่าวคือ อัตราส่วนโดยโมลของ Li : Co ต่ำสุดที่ยังไม่มีการเปลี่ยนแปลงเฟส คือ 0.46 : 1 ซึ่งใกล้เคียงกับงานวิจัยของ Rao และคณะที่รายงานว่าใน $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ เมื่อ x อยู่ในช่วง 0-0.5 จะยังมีโครงสร้างเป็น hexagonal อยู่³⁰

ดังนั้นในงานวิจัยนี้ ลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ที่เตรียมที่อุณหภูมิ 800-900 องศาเซลเซียสและมีอัตราส่วนโดยโมลของ Li : Co น้อยกว่า 1 : 1 นั้น คาดว่าจะมีโครงสร้างเป็น hexagonal ที่สมบูรณ์น้อยลง เนื่องจากการหลุดของอะตอมลิเทียมบางส่วนออกจากโครงสร้างเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น แต่ยังไม่มีการเปลี่ยนแปลงเฟสไปเป็น cubic

- วิธีตกตะกอน

สำหรับผลที่วิเคราะห์ได้ในการเตรียมโดยวิธีการตกตะกอน มีแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงคล้ายคลึงกับวิธีเพคินีหรือซิเตรท แต่วิธีนี้จะได้อัตราส่วนโดยโมลของ Li : Co อยู่ในช่วง 0.85 : 1 ถึง 1.45 : 1 ซึ่งอัตราส่วนโดยโมลของ Li : Co ที่น้อยกว่า 1 : 1 ตั้งแต่อุณหภูมิการเตรียมตั้งแต่ 800 องศาเซลเซียสขึ้นไป ก็สามารถอธิบายได้ในกรณีเดียวกับวิธีเพคินีหรือซิเตรท และคาดว่าจะเตรียมได้อัตราส่วนโดยโมลของ Li : Co ใกล้เคียงกับ 1 : 1 ในช่วงอุณหภูมิการเตรียมระหว่าง 700-800 องศาเซลเซียสเช่นเดียวกัน

จากผลการวิเคราะห์ในสารที่เตรียมโดยวิธีทางเคมีเชิงสารละลายทั้งสองวิธี พบว่ามีความใกล้เคียงกับงานวิจัยของ J. Kim และคณะ ซึ่งเตรียมสารโดยใช้ปฏิกิริยาออกซิเดชันในช่วงอุณหภูมิ 500-900 องศาเซลเซียสและได้อัตราส่วนโดยโมลของ Li : Co อยู่ในช่วง 0.99 : 1 ถึง 1.22 : 1²⁰ จึงอาจกล่าวได้ว่าการเตรียมโดยวิธีทางเคมีในรูปของสารละลาย จะได้ผงลิเทียมโคบอลต์

ออกไซด์ที่บริสุทธิ์และมีโครงสร้างผลึกค่อนข้างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิการเตรียมต่ำกว่าวิธีปฏิบัติในสถานะของของแข็ง อย่างไรก็ตามอาจขึ้นอยู่กับสถานะการเตรียมที่เหมาะสมด้วย

4.1.2.5 การวิเคราะห์โดยเทคนิคสแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโคปี (SEM)

- วิธีปฏิบัติในสถานะของของแข็ง

การวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของอนุภาคโดยเทคนิค SEM สำหรับผลึกเทียมโคบอลต์ออกไซด์ที่เตรียมโดยวิธีปฏิบัติในสถานะของของแข็ง ซึ่งแสดงดังรูป 3.29 กำลังขยาย 8,000 เท่า พบว่าการเผาที่อุณหภูมิสูง (900 องศาเซลเซียส) จะทำให้ได้ลักษณะอนุภาคที่เป็นผลึกชัดเจน มีรูปร่างเป็นหกเหลี่ยม แต่อนุภาคค่อนข้างใหญ่และมีขนาดแตกต่างกัน สาเหตุอาจเกิดจากการเตรียมในสถานะที่เป็นของแข็ง ปฏิบัติจึงเกิดได้ไม่ทั่วถึงและการเคลื่อนที่ของไอออนมีความว่องไวต่ำเมื่อเทียบกับวิธีทางเคมีในรูปของสารละลายที่โมเลกุลหรือไอออนต่าง ๆ สามารถเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระ

- วิธีเพคินีหรือซิเตรท

ในการเตรียมโดยวิธีเพคินีหรือซิเตรท ลักษณะอนุภาคจะมีการเปลี่ยนแปลงเมื่อเผาที่อุณหภูมิต่างกัน ซึ่งแสดงดังรูป 3.30-3.34 โดยที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส กำลังขยาย 14,000 เท่า จะยังไม่เห็นลักษณะของอนุภาคที่ชัดเจน เนื่องจากเกาะกันเป็นกลุ่มก้อนหนาแน่น และเมื่อเผาที่อุณหภูมิสูงขึ้นเป็น 600 องศาเซลเซียส ลักษณะอนุภาคจะยังไม่แตกต่างจากที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสมากนัก โดยอนุภาคยังเกาะกลุ่มกันอย่างหนาแน่น ส่วนที่ 700 องศาเซลเซียส แต่ละอนุภาคเริ่มกระจายกันอยู่ค่อนข้างสม่ำเสมอ และมีบางส่วนที่ยังเกาะกลุ่มกันแต่ไม่หนาแน่นเท่ากับการเตรียมที่อุณหภูมิต่ำ ลักษณะอนุภาคค่อนข้างกลม มีเหลี่ยมมากขึ้น แต่จะเห็นว่าขนาดของแต่ละอนุภาคแตกต่างกันค่อนข้างชัดเจน และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาเป็น 800 องศาเซลเซียส จะเริ่มเห็นอนุภาคมีลักษณะเปลี่ยนจากทรงกลมไปเป็นผลึกที่มีเหลี่ยมชัดเจนขึ้น มีขนาดแตกต่างกันน้อยลง สำหรับการเตรียมที่ 900 องศาเซลเซียส ลักษณะอนุภาคจะเป็นเหลี่ยมชัดเจน แต่มีขนาดค่อนข้างแตกต่างกัน จากรูป 3.30-3.34 จะเห็นว่าแนวโน้มขนาดของอนุภาคจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น เนื่องจากมีการจับกลุ่มกันของผลึกบางส่วนซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของอนุภาคที่ละเอียด ๆ อย่างไรก็ตาม ขนาดอนุภาคของผลึกเทียมโคบอลต์ออกไซด์ที่เตรียมได้โดยวิธีนี้ จะอยู่ในระดับต่ำกว่า 2-3 ไมครอนโดยประมาณ

- วิธีตกตะกอน

สำหรับการเตรียมโดยวิธีตกตะกอน พบว่าลักษณะพื้นผิวอนุภาคซึ่งแสดงดังรูป 3.35-3.39 จะมีแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงใกล้เคียงกับวิธีเพคินีหรือซิเตรท โดยที่อุณหภูมิการ

เผา 500 และ 600 องศาเซลเซียส จะมองลักษณะอนุภาคไม่ค่อยชัดเจน เนื่องจากเกาะกันเป็นกลุ่มหนาแน่น แต่ดูค่อนข้างเป็นทรงกลม อย่างไรก็ตามลักษณะอนุภาคมีแนวโน้มที่จะเป็นผลึกมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น สำหรับที่ 700 องศาเซลเซียส พบว่าอนุภาคมีลักษณะเป็นทรงกลมกระจายอยู่อย่างสม่ำเสมอ และมีขนาดค่อนข้างใกล้เคียงกัน ส่วนการเตรียมที่ 800 องศาเซลเซียส ลักษณะอนุภาคจะเปลี่ยนจากทรงกลมเป็นผลึกที่มีเหลี่ยมชัดเจน แต่มีขนาดอนุภาคแตกต่างกัน สำหรับการเตรียมที่ 900 องศาเซลเซียส อนุภาคจะมีการเปลี่ยนแปลงรูปร่างมาเป็นทรงเหลี่ยมค่อนข้างกลมที่มีขนาดใหญ่มากขึ้น จากรูป 3.35-3.39 จะเห็นว่าขนาดอนุภาคอยู่ในระดับต่ำกว่า 2-3 ไมครอนโดยประมาณเช่นเดียวกับวิธีเพคินีหรือซิเตรท

จากผลการเตรียมผงลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์โดยวิธีต่าง ๆ และได้ทำการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพแล้วนั้น จะเห็นว่าแม้วิธีปฏิกิริยาในสถานะของของแข็งจะทำได้ง่ายและเสียค่าใช้จ่ายน้อย แต่ผลผลิตที่ได้มีลักษณะค่อนข้างหยาบเป็นก้อนแข็ง และไม่ค่อยเป็นเนื้อเดียวกัน นอกจากนี้เพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นและได้ผลผลิตที่มีสัดส่วนองค์ประกอบของธาตุต่าง ๆ เหมาะสม จะต้องเผาที่อุณหภูมิสูงและใช้ระยะเวลาการเผายาวนาน สำหรับการเตรียมโดยวิธีทางเคมีเชิงสารละลาย ซึ่งได้แก่ วิธีเพคินีหรือซิเตรท และวิธีตกตะกอน สารตั้งต้นจะอยู่ในรูปของสารละลาย ทำให้มีการผสมอย่างทั่วถึงและเกิดปฏิกิริยาดีขึ้นในระดับอะตอม จะเห็นว่าสามารถเตรียมผงลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ได้โดยใช้ระยะเวลาการเผาไม่นานนัก และมีความบริสุทธิ์สูงมากขึ้นเมื่อเตรียมที่อุณหภูมิสูงขึ้น นอกจากนี้ลักษณะอนุภาคที่ได้ จะมีความละเอียดและเป็นเนื้อเดียวกันมากขึ้น เมื่อเทียบกับวิธีเตรียมโดยปฏิกิริยาในสถานะของของแข็ง อย่างไรก็ตาม ควรมีการศึกษาสมบัติต่าง ๆ ทางไฟฟ้าเคมีของผงลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ที่เตรียมได้ เพื่อให้ได้วัสดุทำขั้วคาโทดที่มีประสิทธิภาพสำหรับใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงและแบตเตอรี่ต่อไป

4.2 สรุปผลการทดลอง

การเตรียมผงลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์โดยวิธีปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง จากการผสมกันของของแข็งระหว่างลิเทียมคาร์บอเนตและโคบอลต์คาร์บอเนต ในอัตราส่วนโดยโมล Li : Co เป็น 1 : 1 แล้วเผาที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส นาน 24 ชั่วโมง จะได้ผลผลิตเป็นก้อนแข็งสีดำปนเทา เมื่อนำไปศึกษาโดย TGA ในบรรยากาศของแก๊สไนโตรเจน พบว่ามีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของอินเทอร์มีเดียตเทียบกับอุณหภูมิแบ่งได้เป็น 2 ช่วง คือ 156-330 และ 330-480 องศาเซลเซียส คิดเป็นการลดลงของน้ำหนักทั้งหมด 19 เปอร์เซ็นต์ เมื่อนำไปวิเคราะห์โดยเทคนิค XRD เปรียบเทียบกับข้อมูลจาก JCPDS สามารถยืนยันได้ว่าผลผลิตที่เตรียมได้เป็นลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์จริงและมี

โครงสร้างเป็น hexagonal สำหรับการวิเคราะห์โดย IR จะพบพีคที่แสดงพันธะของ Li-O และ O-Co-O ปนอยู่กับฟีดคาร์บอนेटซึ่งเป็นสารมลทินและกำจัดได้บางส่วนโดยการเผาที่อุณหภูมิสูง ส่วนการวิเคราะห์โดย AAS สามารถหาอัตราส่วนโดยโมลของ Li : Co ได้เท่ากับ 1.02 : 1 จากผลการทดลองทั้งหมดแสดงว่าสารที่เตรียมได้อาจยังไม่บริสุทธิ์มากนักหรือมีโครงสร้างที่ไม่สมบูรณ์และมีคาร์บอนेटเจือปน รวมทั้งอนุภาคมีขนาดใหญ่และไม่สม่ำเสมอเมื่อวิเคราะห์โดย SEM

การเตรียมโดยวิธีเพคินีหรือซีเตรทจากสารตั้งต้น คือ ลิเทียมคาร์บอนेट และโคบอลต์ไนเตรทเฮกซะไฮเดรต อัตราส่วนโดยโมลของ Li : Co เป็น 1 : 1 ในสารละลายผสมของกรดซิตริกกับเอริทรีนไกลคอล จะได้เจลและเรซินอินเทอร์มีเดียตสีน้ำตาลเข้ม เมื่อเผาที่ 500-900 องศาเซลเซียส นาน 10 ชั่วโมง จะได้ผลผลิตที่เป็นผงสีน้ำตาล เนื้อละเอียดและเบา มีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของอินเทอร์มีเดียตเทียบกับอุณหภูมิแบ่งเป็น 3 ช่วง คือ 91-206, 264-302 และ 321-394 องศาเซลเซียส คิดเป็นการลดลงของน้ำหนัก 53 เปอร์เซ็นต์ เมื่อวิเคราะห์โดย XRD จะพบพีคหลักของลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ปนกับโคบอลต์ออกไซด์เล็กน้อย ซึ่งกำจัดได้โดยการเผาที่อุณหภูมิสูงขึ้น และแสดงโครงสร้างเป็น hexagonal สำหรับการวิเคราะห์โดย IR จะพบพีคที่แสดงพันธะ Li-O และ O-Co-O ของ HT-LiCoO₂ ปนกับฟีดคาร์บอนेटเล็กน้อย และกำจัดได้โดยการเผาที่อุณหภูมิสูงเช่นกัน ส่วนการวิเคราะห์โดย AAS จะได้อัตราส่วนโดยโมลของ Li : Co ในช่วง 0.86 : 1 ถึง 1.19 : 1 และมีค่าใกล้เคียงกับ 1 : 1 เมื่อเตรียมที่อุณหภูมิระหว่าง 700-800 องศาเซลเซียส แสดงว่าสารที่เตรียมได้มีการจัดตำแหน่งของธาตุในแต่ละชั้นของโครงสร้างที่สมบูรณ์ในช่วงอุณหภูมิดังกล่าว รวมทั้งมีขนาดเล็กและมีความเป็นผลึกมากขึ้นเมื่อวิเคราะห์โดย SEM

สำหรับการเตรียมโดยวิธีการตกตะกอนจากสารละลายผสมของลิเทียมไฮดรอกไซด์ และโคบอลต์ไนเตรทเฮกซะไฮเดรต ในอัตราส่วนโดยโมลเป็น 1 : 1 และปรับสภาพให้เป็นเบสด้วยแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ จะได้ตะกอนอินเทอร์มีเดียตสีน้ำตาลอ่อนปนชมพู เมื่อเผาที่ 500-900 องศาเซลเซียส นาน 2 ชั่วโมง จะได้ผงสีน้ำตาลเข้มและเป็นเนื้อเดียวกัน มีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของอินเทอร์มีเดียต 3 ช่วง คือ 40-156, 203-300 และ 342-496 องศาเซลเซียส คิดเป็นการลดลงของน้ำหนัก 68 เปอร์เซ็นต์ และให้ผลการวิเคราะห์โดยเทคนิค XRD และ IR ในทำนองเดียวกับวิธีเพคินีหรือซีเตรท สำหรับการวิเคราะห์โดย IR ผลผลิตที่เตรียมที่อุณหภูมิต่ำ พบว่าน่าจะมีสองเฟสปนกัน และสามารถเตรียมได้เฟสเป็น HT-LiCoO₂ ที่บริสุทธิ์ขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ส่วนการวิเคราะห์โดย AAS อัตราส่วนโดยโมลของ Li : Co จะอยู่ในช่วง 0.85 : 1 ถึง 1.45 : 1 และมีค่าใกล้เคียงกับ 1 : 1 เมื่อเตรียมที่อุณหภูมิระหว่าง 700-800 องศาเซลเซียส จะเห็นว่าวิธีเตรียมทางเคมีเชิงสารละลาย สามารถเตรียมลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ที่ค่อนข้างบริสุทธิ์ได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า เมื่อเทียบกับวิธีปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง