

การศึกษาลักษณะเฉพาะของขั้วแคโทดลิเทียมไอรอนฟลูออโรฟอสเฟตที่ใช้ในแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน

A Study into the Characteristics of Lithium Iron Fluorophosphate Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries

นันทรัตน์ สุขปัญญา *

Nuntarat Sookpunya *

สาขาวิศวกรรมพลังงาน คณะเทคโนโลยี วิทยาลัยเทคโนโลยีสยาม

Department of Energy Engineering, Faculty of Technology, Siam Technology College

*Corresponding author, E-mail: nuntarat06@gmail.com

บทคัดย่อ

บทความนี้ได้ศึกษาลักษณะเฉพาะของลิเทียมไอรอนฟลูออโรฟอสเฟตที่ใช้เป็นขั้วแคโทดในแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน โดยลักษณะเฉพาะที่ได้ศึกษาคือการวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคและโครงสร้างผลึกก่อนและหลังการชาร์จและดิสชาร์จ การทดสอบความจุของแบตเตอรี่และการทดสอบปฏิกิริยาทางไฟฟ้าเคมี ซึ่งในการศึกษาได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคลิเทียมไอรอนฟลูออโรฟอสเฟต (LiFePO_4F) ด้วยวิธี Solid-state จากนั้นนำผงที่สังเคราะห์ได้มาศึกษาลักษณะทางโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และวิเคราะห์โครงสร้างผลึกที่เปลี่ยนไปด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) ทั้งก่อนและหลังการทดสอบแบตเตอรี่ด้วยการชาร์จและดิสชาร์จแบบใช้กระแสคงที่ (Galvanostatic Charge - Discharge) จากผลการศึกษาพบว่าโครงสร้างผลึกที่เปลี่ยนไปเมื่อทำการเปลี่ยนอัตราการชาร์จจะมีผลต่อความจุของแบตเตอรี่ โดยเมื่อทดสอบด้วยอัตราการชาร์จ 0.5C และ 2C จะมีความจุแบตเตอรี่ในดิสชาร์จครั้งแรก 129 mAh/g และ 102 mAh/g ตามลำดับ และเมื่อทดสอบการชาร์จและดิสชาร์จแบตเตอรี่เป็นจำนวน 30 รอบจะเหลือความจุแบตเตอรี่ 114 mAh/g และ 63 mAh/g หรือเหลือความจุเพียง 88% และ 61% ตามลำดับ นอกจากนี้ยังศึกษาถึงประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมีของแบตเตอรี่ด้วยเทคนิค Cyclic Voltammetry เพื่อดูการเกิดปฏิกิริยาและการแพร่กระจายของลิเทียมไอออนในเซลล์แบตเตอรี่ จากผลการศึกษาพบว่าแบตเตอรี่ที่ใช้ขั้วแคโทด LiFePO_4F จะเกิดปฏิกิริยาที่แรงดัน 2.75V และมีการแพร่กระจายของลิเทียมไอออนภายในแบตเตอรี่ $1.05 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$

คำสำคัญ: แคโทด, แบตเตอรี่ลิเทียมไอออน, ลิเทียมไอรอนฟลูออโรฟอสเฟต

Abstract

This research studies the structural and capacity fading on cycling of Lithium Iron Fluorophosphate (LiFePO_4F) as a cathode material for lithium-ion batteries. LiFePO_4F powders is synthesized by solid-state reaction and characterized by Scanning Electron Microscope (SEM) and X-ray Diffraction (XRD). From XRD results, the crystal structure change affected to capacity fading on cycling of battery. Cycling charge-discharge performance is carried at two rates: 0.5C and 2C. The corresponding initial discharge capacity are 129 mAh/g

and 102 mAh/g at 0.5C and 2C rate, respectively. By the end of the 30th cycle, the discharge capacity decay to 114 mAh/g (88%) and 63 mAh/g (61%), respectively. Moreover, the electrochemical performance is examined by cyclic voltammetry (CV) for determine the reaction of cell voltage and Li-ion diffusivity. From CV results, the oxidation peak were found to be at 2.75V and the Li-ion diffusivity a value of $1.05 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$

Keywords: Cathode Materials, Lithium-ion battery, Lithium Iron Fluorophosphate

1. บทนำ

แบตเตอรี่เป็นแหล่งกักเก็บพลังงานชนิดหนึ่ง ปัจจุบันแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนได้ถูกนำมาใช้งานอย่างแพร่หลายในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เช่น โทรศัพท์มือถือ กล้องดิจิทัล และโน้ตบุ๊ก เป็นต้น โดยลักษณะพิเศษของแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนคือสามารถจุพลังงานได้สูงและมีประสิทธิภาพในการใช้งานที่ยาวนาน ปัจจัยที่ทำให้ลักษณะพิเศษเหล่านี้เปลี่ยนไปคือวัสดุที่ใช้ทำขั้วแคโทด เนื่องจากขั้วแคโทดเป็นแหล่งสำคัญในการกระตุ้นลิเทียมไอออนในกระบวนการชาร์จและดิสชาร์จแบตเตอรี่ ซึ่งขั้วแคโทดที่ได้มีการคิดค้นและพัฒนาใช้ในแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนมีหลายชนิด เช่น ลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ (LiCoO_2), ลิเทียมแมงกานีสออกไซด์ (LiMnO_2), ลิเทียมนิกเกิลออกไซด์ (LiNiO_2) และลิเทียมไอรอนฟอสเฟต (LiFePO_4) เป็นต้น

ปัจจุบันได้มีนักวิจัยคิดค้นขั้วแคโทดชนิดใหม่ที่จะมาเป็นคู่แข่งกับขั้วแคโทดชนิด LiFePO_4 นั่นคือขั้วแคโทดชนิดลิเทียมไอรอนฟลูออโรฟอสเฟต (LiFePO_4F) ซึ่งมีโครงสร้างแบบ Tavorite เป็นโครงสร้างที่ลิเทียมไอออนสามารถเคลื่อนที่ได้ 3 ทิศทาง [1] ส่งผลให้ลิเทียมไอออนสามารถเคลื่อนที่ภายในโครงสร้างได้ดีเมื่ออยู่ในกระบวนการชาร์จและดิสชาร์จแบตเตอรี่ ขั้วแคโทด LiFePO_4F นั้นให้แรงดันสูงสุด 2.8 V vs. Li/Li^+ ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยารีดอกซ์ระหว่าง $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ และให้ความจุทางทฤษฎีของแบตเตอรี่ได้สูงถึง 153 mAh/g [2] ปริมาตรหน่วยเซลล์ของขั้วแคโทด LiFePO_4F ที่เพิ่มขึ้นหลังจากการทดสอบการชาร์จและดิสชาร์จจะส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจาก LiFePO_4F ไปเป็น $\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$ [3] ต่อมา Prabu และคณะ [4] ได้ศึกษาความจุแบตเตอรี่ที่ใช้ขั้วแคโทด LiFePO_4F ที่สังเคราะห์โดยวิธี Solid-state พบว่าเมื่อทดสอบการชาร์จและดิสชาร์จแบตเตอรี่รอบแรกได้ความจุของแบตเตอรี่ 155 mAh/g และเมื่อผ่านไป 100 รอบความจุของแบตเตอรี่ลดลงเหลือ 95 mAh/g

งานวิจัยนี้มีแนวความคิดที่จะศึกษาผลของโครงสร้างผลึกกับความจุแบตเตอรี่ที่ใช้ขั้วแคโทดลิเทียมไอรอนฟลูออโรฟอสเฟต (LiFePO_4F) ที่เปลี่ยนไปหลังจากการทดสอบความจุของแบตเตอรี่ด้วยเทคนิค Galvanostatic charge-discharge นอกจากนี้ยังศึกษาถึงประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมีของแบตเตอรี่ด้วยเทคนิค Cyclic Voltammetry เพื่อดูการเกิดปฏิกิริยาและการแพร่กระจายของลิเทียมไอออนในเซลล์แบตเตอรี่ [5]

2. วัตถุประสงค์งานวิจัย

- 2.1 เพื่อวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและโครงสร้างทางจุลภาคของขั้วแคโทด LiFePO_4F ก่อนและหลังการชาร์จและดิสชาร์จ
- 2.2 เพื่อทดสอบความจุของแบตเตอรี่ที่ใช้ขั้วแคโทดชนิด LiFePO_4F
- 2.3 เพื่อศึกษาประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมีของแบตเตอรี่ด้วยเทคนิค Cyclic Voltammetry

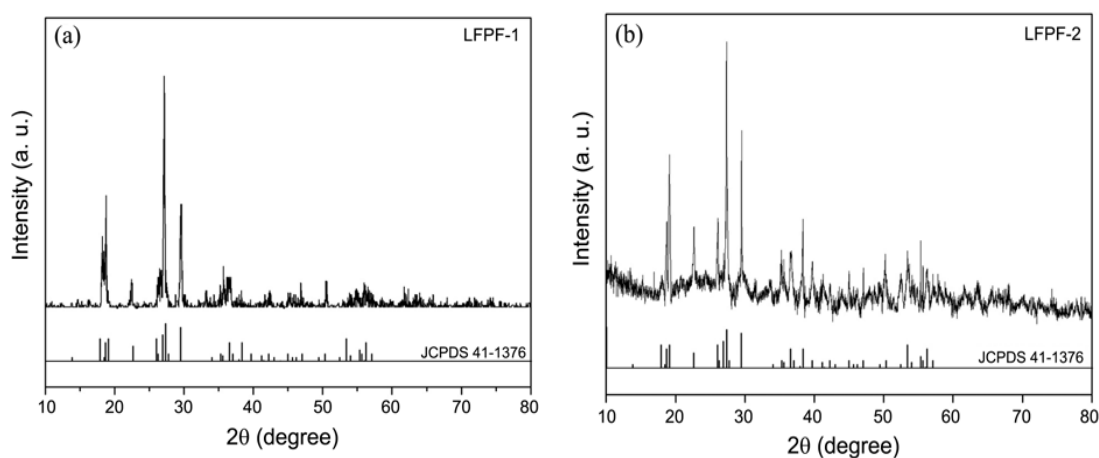
3. เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ขั้วแคโทดจะเป็นแหล่งที่สำคัญในการกระตุ้นลิเทียมไอออนทั้งหมด ซึ่งวัสดุที่นำมาใช้ทำขั้วแคโทดแต่ละชนิดจะให้ประสิทธิภาพไม่เท่ากัน สมบัติของวัสดุที่จะนำมาใช้ทำขั้วแคโทดจะแสดงในตารางที่ 1

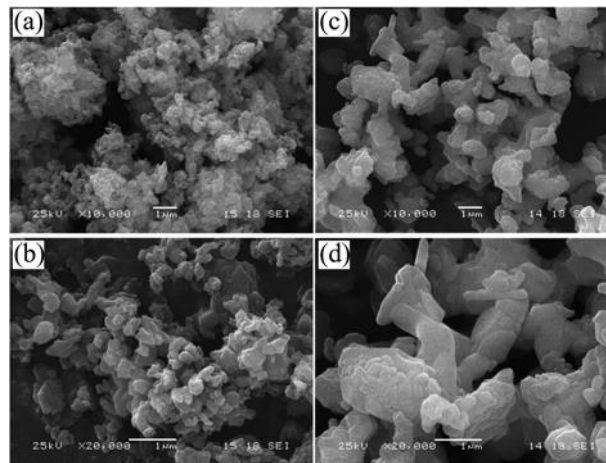
ตารางที่ 1 สมบัติของวัสดุที่จะนำมาใช้ทำขั้วแคโทด [6]

1. วัสดุที่ใช้จะต้องตอบสนองปฏิกิริยาการย้อนกลับของลิเทียมไอออนและโครงสร้างจะต้องยังคงรูปอยู่ได้เมื่ออยู่ในกระบวนการอัดประจุและคายประจุ ซึ่งเป็นปัจจัยที่จะบ่งบอกถึงอายุการใช้งานของแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน
2. ปฏิกิริยา free energy ของวัสดุที่ใช้ทำขั้วแคโทดกับลิเทียมจะต้องสูงพอที่จะทำให้แบตเตอรี่เกิดความหนาแน่นของพลังงานที่สูง
3. วัสดุที่ใช้จะต้องมีค่าการนำไฟฟ้าที่สูง และต้องทำให้เกิด lithium ion conductivity ที่สูงเพื่อให้ชาร์จได้เร็ว และส่งผลให้ได้ความหนาแน่นของพลังงานที่สูง
4. วัสดุนั้นจะต้องไม่ทำปฏิกิริยาเคมีกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ในระหว่างที่มีรอบการใช้งาน
5. วัสดุที่ใช้จะต้องมีราคาที่ถูกและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม

ในการสังเคราะห์ LiFePO_4F นั้น Huang และคณะ [7] ได้ทำการเปรียบเทียบกระบวนการสังเคราะห์ผง LiFePO_4F ด้วยวิธี Sol-gel และ Solid-state โดยการสังเคราะห์ด้วยวิธี Solid-state นั้นใช้อุณหภูมิในการเผา 575°C เป็นเวลา 75 นาที พบว่าเมื่อนำผง LiFePO_4F ที่ผ่านกระบวนการทางความร้อนทั้ง 2 วิธีไปวิเคราะห์ XRD ได้ผลดังรูปที่ 1 ซึ่งจะพบว่าผง LiFePO_4F ที่ผ่านกระบวนการสังเคราะห์ทั้ง 2 วิธีมีผลึกที่ตรงกับฐานข้อมูล JCPDS 41-1376 ของเฟส LiFePO_4F และเมื่อนำไปศึกษาลักษณะทางจุลภาคของวัสดุด้วย SEM พบว่าผง LiFePO_4F ที่ผ่านการสังเคราะห์วิธี Sol-gel จะมีขนาดอนุภาค 300-500 nm ซึ่งมีขนาดเล็กกว่าผง LiFePO_4F ที่ผ่านการสังเคราะห์วิธี Solid-state ซึ่งมีขนาดอนุภาค 1,000-3,000 nm ดังรูปที่ 2

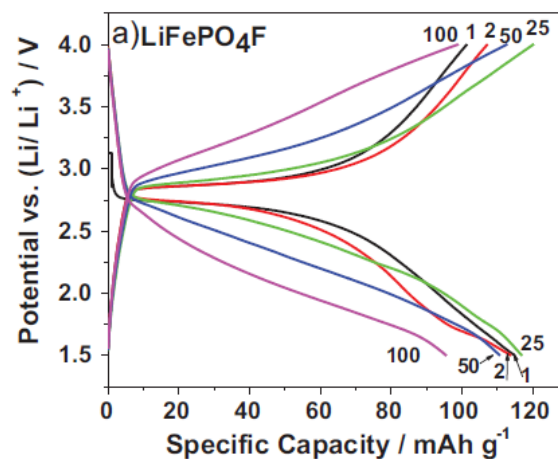


รูปที่ 1 ผลการวิเคราะห์ XRD เมื่อเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลของเฟส LiFePO_4F
a) การสังเคราะห์ด้วยวิธี Sol-gel b) การสังเคราะห์ด้วยวิธี Solid-state



รูปที่ 2 ภาพถ่ายจากการวิเคราะห์ด้วย SEM ด้วยกำลังขยาย 10,000 เท่าและ 20,000 เท่า
a) และ b) การสังเคราะห์ด้วยวิธี Sol-gel c) และ d) การสังเคราะห์ด้วยวิธี Solid-state

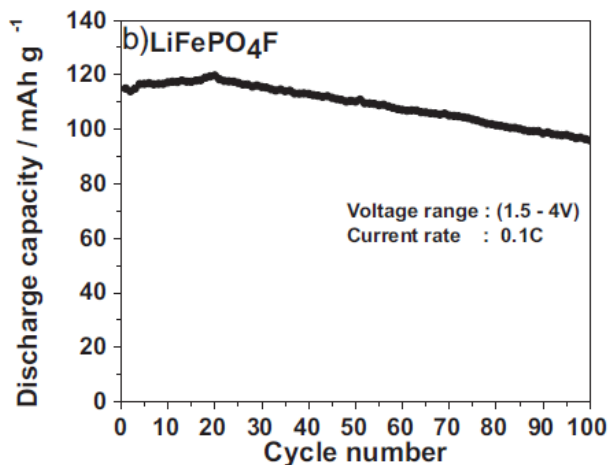
จากการศึกษาประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมี Prabu และคณะ [4] ได้นำแบตเตอรี่ที่มีขั้วแคโทด LiFePO_4F มาทดสอบประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมีด้วยเทคนิคกัลวานอสแตติก เพื่อดูความจุและแรงดันของแบตเตอรี่เมื่อมีการชาร์จและดิสชาร์จที่รอบการใช้งานต่างๆ โดยกำหนดช่วงของแรงดันอยู่ระหว่าง 1.5-4 V ที่ความหนาแน่นกระแส 15 mA/g จำนวนการทดสอบ 100 รอบ ณ อุณหภูมิห้อง ผลการทดสอบแสดงดังรูปที่ 3



รูปที่ 3 ประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมีด้วยเทคนิคกัลวานอสแตติกที่มีรอบการใช้งาน 100 รอบ

จากรูปที่ 3 พบว่าการดิสชาร์จรอบแรกมีแรงดันเปิด 3 V ลดลงมาจนเหลือ 2.75 V และมีช่วงที่แรงดันคงที่ที่ 2.7 V ความจุแบตเตอรี่ในตอนดิสชาร์จรอบแรกมีค่า $115 (\pm 3) \text{ mAh/g}$ ส่วนการชาร์จรอบแรกมีแรงดันคงที่ที่ 2.85 V ความจุแบตเตอรี่ในตอนชาร์จรอบแรกมีค่า $101 (\pm 3) \text{ mAh/g}$ ทำให้เกิดความจุของแบตเตอรี่ที่สูญเสียไป $14 (\pm 3) \text{ mAh/g}$ และสามารถหา coulombic efficiency ได้ 88% เมื่อได้ทำการชาร์จและดิสชาร์จไปจนถึง 20 รอบพบว่าแบตเตอรี่มีความจุที่เพิ่มขึ้นถึง $119 (\pm 3) \text{ mAh/g}$ ทั้งนี้เนื่องจากอิเล็กโทรดมีการฟอร์มตัวที่ดีขึ้นโดยมีความสัมพันธ์กันกับผง LiFePO_4F , ผงคาร์บอน, binder และ current collector ที่ใช้อย่างไรก็ตามเมื่อมีการทดสอบที่รอบการใช้งาน 100 รอบ ความจุของ

แบตเตอรี่จะลดลง ซึ่งสามารถนำมาพล็อตเป็นกราฟได้ดังรูปที่ 4



รูปที่ 4 ความจุของแบตเตอรี่เมื่อมีการชาร์จและดิสชาร์จ 100 รอบ

4. วัสดุอุปกรณ์และวิธีการวิจัย

4.1 การสังเคราะห์สาร LiFePO₄F ด้วยวิธี Solid-state

LiFePO₄F เตรียมได้จากสารตั้งต้น LiF (99.98%, Aldrich, USA) FePO₄ · 2H₂O (Aldrich, USA) และกลูโคสที่เป็นแหล่งของคาร์บอน ผสมกับเอทานอลแล้วนำไปบดบดเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำไปอบไล่เอทานอลที่อุณหภูมิ 180 °C เป็นเวลา 3-4 ชั่วโมงหรือจนกว่าจะแห้ง นำผงที่ผ่านการไล่เอทานอลแล้วมาทำการบดด้วยมือจนละเอียด แล้วนำไปเผาในเตาท่อที่อุณหภูมิแคลไซน์ 575 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมงที่สภาวะบรรยากาศอาร์กอน หลังจากนั้นนำมาบดด้วยโกร่งอีกครั้งก่อนนำไปขึ้นรูปเป็นขั้วแคโทด

4.2 การขึ้นรูปขั้วแคโทด

นำผง LiFePO₄F ที่ผ่านการสังเคราะห์มาผสมกับ Super P carbon และ Binder (Kynar) ด้วยอัตราส่วน 80:10:10 จากนั้นนำไปบดบดด้วยเครื่อง Spex Ballmill เป็นเวลา 1 ชั่วโมงเพื่อให้สารผสมเป็นเนื้อเดียวกัน เมื่อครบ 1 ชั่วโมงสารที่ได้จะมีลักษณะที่เหนียวเหนียวสีดำ นำสารที่ได้มาป้ายลงบนอลูมิเนียมฟอยล์ซึ่งใช้เป็น current collector แล้วเกลี่ยให้เรียบด้วยเทคนิค doctor-blade จากนั้นนำไปอบด้วยเตาอบ Vacuum Oven ที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

4.3 การประกอบเซลล์แบตเตอรี่

เซลล์แบตเตอรี่จะประกอบด้วยขั้วแคโทด LiFePO₄F , แผ่นลิเทียมฟอสเฟต (ขั้วแอโนด) , ตัวกั้นเซลล์ separator (Celgard) และ LiPF₆ ใน EC ผสมกับ DEC ใช้เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ โดยจะนำส่วนประกอบของแบตเตอรี่ทั้งหมดประกอบใส่ในอุปกรณ์ของ Swagelok ซึ่งในตอนประกอบเซลล์จะทำการประกอบในตู้ควบคุมสภาวะบรรยากาศ (Glove box) ภายใต้บรรยากาศอาร์กอน โดยในตู้ต้องมี O₂ และ H₂O ต่ำกว่า 5 ppm.

4.4 การวิเคราะห์โครงสร้างของวัสดุ

ผง LiFePO_4F ที่ผ่านการสังเคราะห์ด้วยวิธี Solid-state จะถูกนำมาวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction ; XRD) ซึ่งผลการวิเคราะห์ที่ได้จะถูกนำไปเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐานเพื่อระบุวัฏภาคองค์ประกอบของสารตัวอย่าง จากนั้นจะนำไปศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาเพื่อวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของผงอนุภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope ; SEM)

4.5 การทดสอบประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมีของแบตเตอรี่

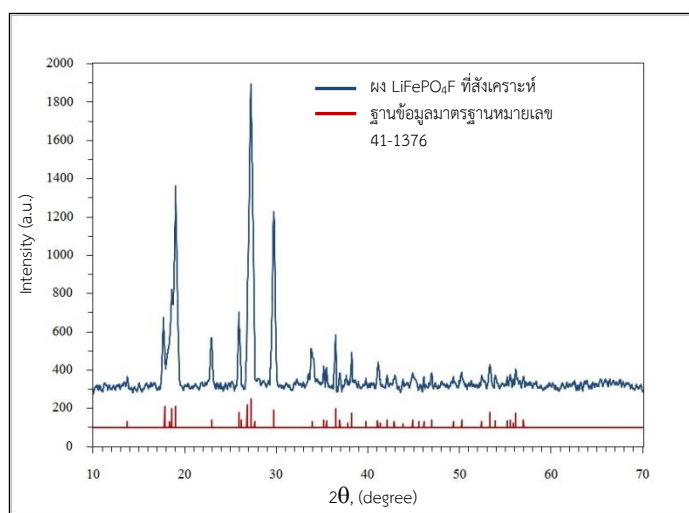
ทดสอบความจุแบตเตอรี่ด้วยเครื่อง Charge – Discharge Test (Chavachote Co.,Ltd) และใช้โปรแกรม National Instrument Labview 5.1 ในการเก็บผลการทดสอบ และการทดสอบประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมีจะทดสอบด้วย Auto Lab PGSTAT 10 (EcoChemic, Netherlands)

5. ผลการทดลอง

5.1 การศึกษาโครงสร้างของขั้วแคโทด LiFePO_4F

5.1.1 ผลการศึกษาโครงสร้างผลึกของผง LiFePO_4F ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Solid-state

การสังเคราะห์ผง LiFePO_4F ด้วยวิธี Solid-state โดยใช้สารตั้งต้นลิเทียมฟลูออไรด์ (LiF) และเพอริกออกซิฟอสเฟต ($\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ตามสัดส่วนจำนวนโมล $\text{LiF}:\text{FePO}_4$ เป็น 1:1 ซึ่งจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึก LiFePO_4F พบว่า สารตัวอย่างที่เผาแคลไซน์อุณหภูมิ 575°C เป็นเวลา 60 นาที สามารถระบุได้ว่าผงผลึกนั้นมีโครงสร้างผลึกแบบ Triclinic P1 และมีลักษณะโครงสร้างแบบ Tavorite สอดคล้องกับเฟสของ LiFePO_4F ในฐานข้อมูลมาตรฐานหมายเลข 41-1376 (Powder diffraction file,2000) ดังรูปที่ 5

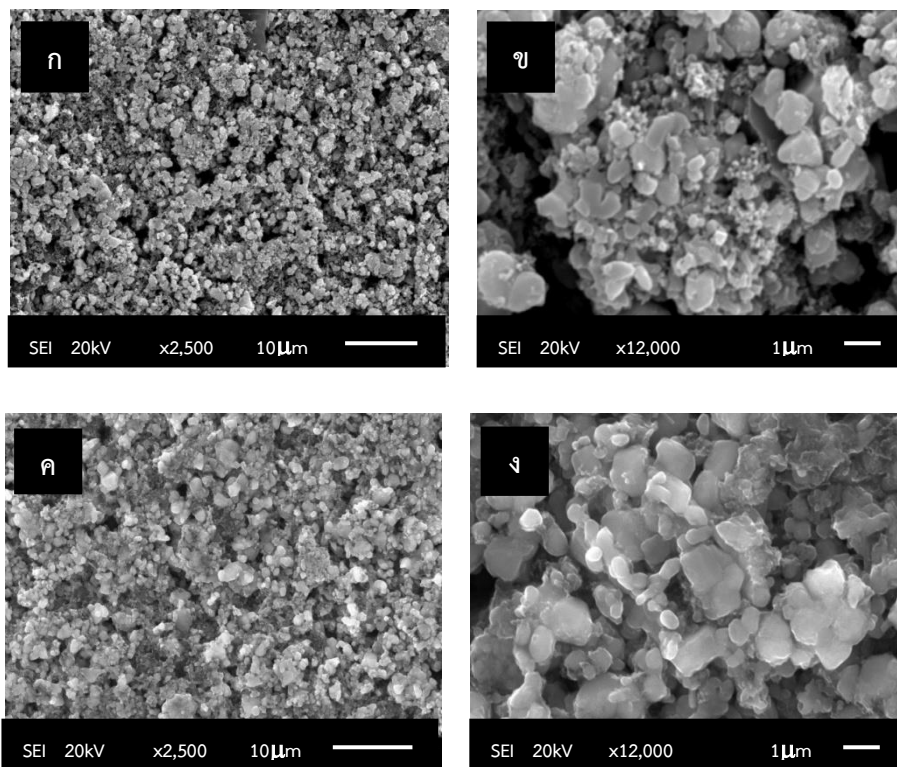


รูปที่ 5 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผง LiFePO_4F ที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 575°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมงเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐานหมายเลข 41-1376

5.1.2 ผลการศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคของผง LiFePO_4F

เมื่อสังเคราะห์ผง LiFePO_4F แล้ว จึงทำการศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM) จากผลการทดลองพบว่าอนุภาคมีขนาดเล็กเกาะกลุ่มกันจนเป็นก้อนใหญ่ขึ้น (agglomeration) และมีขนาดของอนุภาคในระดับนาโนเมตรเฉลี่ยประมาณ 700 นาโนเมตร ซึ่งกลุ่มก้อนของอนุภาคนี้

เกิดจากการฟอร์มตัวของกลูโคสที่นำมาเป็นแหล่งของคาร์บอน (carbon source) ในกระบวนการสังเคราะห์ผง LiFePO_4F โดยกลูโคสจะเกิดการกระจายตัวในสารตั้งต้น เมื่อผง LiFePO_4F ผ่านการแคลไซน์อุณหภูมิของสารตั้งต้นจะเกิดการฟอร์มตัวเข้ากันกับกลูโคสจนจับกันเป็นกลุ่มก้อนดังรูปที่ 6



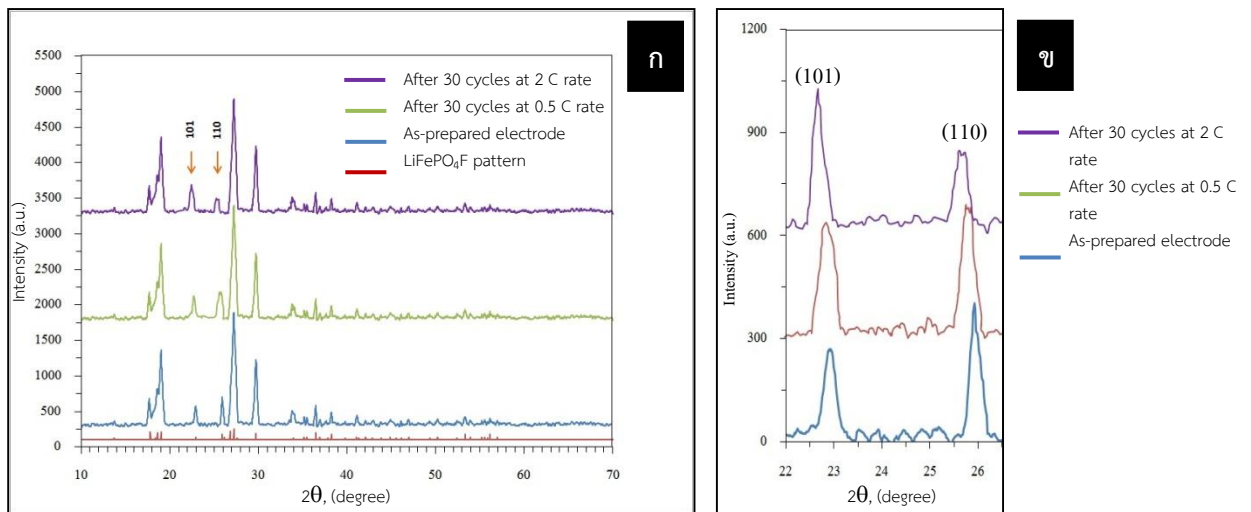
รูปที่ 6 ภาพถ่าย SEM ที่กำลังขยายต่างกัน

ก) และ ข) ผง LiFePO_4F ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 575 °C เป็นเวลา 60 นาที

ค) และ ง) ผง LiFePO_4F ที่ผ่านการขึ้นรูปเป็นขั้วแคโทด

5.1.3 ผลการศึกษาโครงสร้างผลึกของขั้วแคโทด LiFePO_4F หลังผ่านการทดสอบแบตเตอรี่

เมื่อทำการขึ้นรูปเป็นขั้วแคโทด LiFePO_4F จากนั้นนำมาประกอบเป็นแบตเตอรี่ แล้วทดสอบการชาร์จและดิสชาร์จ แบตเตอรี่แบบใช้กระแสคงที่ (Galvanostatic charge - discharge) เป็นจำนวน 30 รอบ ใช้อัตราการชาร์จที่ 0.5 C และ 2C โดยนำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ พบว่าความสูงของพีคในระนาบ (101) จะสูงขึ้น ส่วนความสูงของพีคในระนาบ (110) จะลดลง แสดงให้เห็นว่าขั้วแคโทด LiFePO_4F เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเมื่อลิเทียมไอออนมีการเคลื่อนที่ออกจากโครงสร้างขั้วแคโทด (de-intercalation) หลังจากผ่านการทดสอบหลายรอบ นอกจากนี้ความสูงของพีคในระนาบ (110) ลดลงเหลือเพียง 87% และ 64% เมื่อทดสอบที่อัตราการชาร์จและดิสชาร์จที่ 0.5C และ 2C ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 7



รูปที่ 7 ก.) รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของขั้วแคโทด LiFePO_4F ก่อนและหลังการทดสอบประสิทธิภาพแบตเตอรี่

ข.) การเปรียบเทียบความสูงพีคของระนาบ (101) และ (110) ของแบตเตอรี่ที่ทดสอบด้วยอัตรา C-rate ที่ 0.5 C และ 2C

จากผลการวิเคราะห์ขั้วแคโทด LiFePO_4F ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์สามารถนำมาคำนวณขนาดของผลึก (crystal size) ของขั้วแคโทดก่อนและหลังการทดสอบประสิทธิภาพได้จากสูตรของ Scherrer ดังนี้

$$L = \frac{0.9\lambda}{B_{2\theta} \cos \theta_{max}}$$

ตารางที่ 2 ขนาดของผลึก (crystal size)

ระนาบผลึก	ก่อนทดสอบ (nm)	หลังทดสอบที่ 0.5C (nm)	หลังทดสอบที่ 2C (nm)
(101)	36.03	38.41	41.45
(110)	34.62	37.19	39.63

จากตารางที่ 2 พบว่าเมื่อคำนวณหาขนาดของผลึกในระนาบผลึก (101) และ (110) แล้วขั้วแคโทดที่ผ่านการชาร์จและดิสชาร์จที่อัตราการชาร์จ 0.5C จะมีขนาดของผลึก 38.41 nm. และ 37.19 nm. ตามลำดับ ซึ่งมีขนาดของผลึกเล็กกว่าขั้วแคโทดที่ผ่านการชาร์จและดิสชาร์จที่อัตราการชาร์จ 2C ที่มีขนาดของผลึก 41.45 nm. และ 39.63 nm. ตามลำดับขนาดของอนุภาคและขนาดของผลึกที่มีขนาดเล็กนั้นจะช่วยทำให้มีพื้นที่ผิวมากในการทำปฏิกิริยาและยังช่วยให้ลิเทียมไอออนสามารถแพร่กระจายภายในโครงสร้างได้ดีเมื่ออยู่ในกระบวนการชาร์จและดิสชาร์จ โดยจะส่งผลดีต่อประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ซึ่งสามารถวิเคราะห์ได้จากการทดสอบการชาร์จและดิสชาร์จแบบใช้กระแสคงที่ (Galvanostatic charge - discharge) และการทดสอบประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมีด้วยเทคนิค Cyclic Voltammetry และนอกจากนี้สามารถหาแลตทิซพารามิเตอร์ได้ดังตารางที่ 3 พบว่าขั้วแคโทดก่อนทดสอบการชาร์จและดิสชาร์จมีปริมาตรหน่วยเซลล์ (unit cell volume; V) ที่ใกล้เคียงกับขั้วแคโทดอ้างอิงโดยปริมาตรหน่วยเซลล์ที่เพิ่มขึ้นนั้นจะมีแนวโน้มทำให้ขั้วแคโทดเกิดการฟอร์มตัวเป็นโครงสร้างอื่น

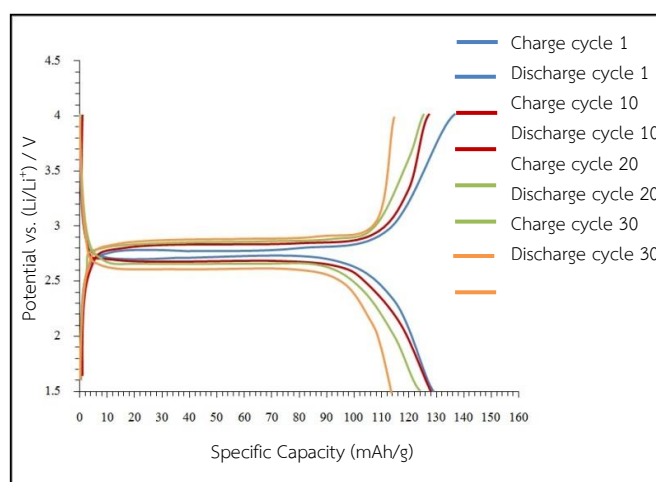
ตารางที่ 3 แลตทิซพารามิเตอร์ของขั้วแคโทด LiFePO_4F

แลตทิซพารามิเตอร์	ขั้วแคโทด LiFePO_4F ที่ใช้ในการทดลอง			ขั้วแคโทด LiFePO_4F ที่ใช้อ้างอิง Ramesh และคณะ [3]
	ก่อนทดสอบ	หลังทดสอบที่ 0.5C	หลังทดสอบที่ 2C	
a (Å)	5.3163	5.3459	5.4249	5.32810
b (Å)	7.7271	7.7698	7.7995	7.26458
c (Å)	5.1546	5.2695	5.5621	5.10301
α (°)	108.52	109.15	109.48	109.56
β (°)	98.25	97.33	98.62	97.61
γ (°)	107.31	107.54	107.86	106.42
V (Å ³)	173.26	174.41	176.58	172.79

5.2 การศึกษาความจุและประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมีของแบตเตอรี่

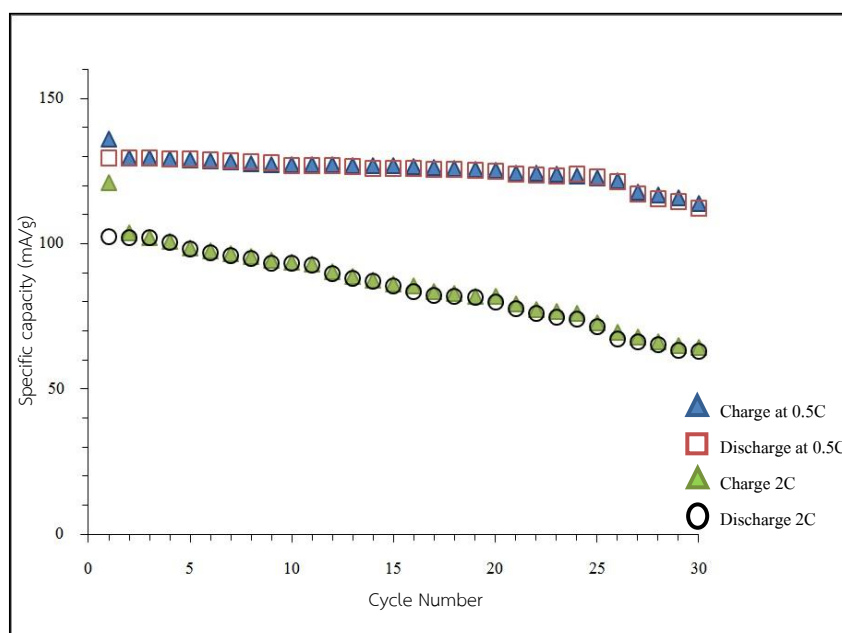
5.2.1 ผลการศึกษาความจุของแบตเตอรี่ที่ใช้ขั้วแคโทด LiFePO_4F

ผลการทดสอบการชาร์จและดิสชาร์จแบตเตอรี่แบบใช้กระแสคงที่ (Galvanostatic charge-discharge performance) เพื่อการเปลี่ยนแปลงของแรงดันและความจุของแบตเตอรี่โดยในการทดสอบจะกำหนดช่วงของแรงดันตอนชาร์จและดิสชาร์จอยู่ระหว่าง 1.5 - 4.0 V ใช้อัตราการชาร์จที่ 0.5C ความหนาแน่นของกระแส 76.5 mA/g (กำหนดให้ 1C = 153 mAh/g) จากรูปที่ 8 พบว่าการชาร์จและดิสชาร์จแบตเตอรี่ครั้งแรกมีแรงดันคงที่ที่ 2.77 V และ 2.73 V ตามลำดับ และได้ความจุแบตเตอรี่ในตอนชาร์จและดิสชาร์จครั้งแรก 136 mAh/g และ 129 mAh/g ตามลำดับ ทำให้เกิดความจุแบตเตอรี่ที่สูญเสียไปครั้งแรก 7 mAh/g และเมื่อทดสอบการชาร์จและดิสชาร์จแบตเตอรี่จนถึง 30 รอบนั้นพบว่าความจุของแบตเตอรี่คงเหลือ (capacity retention) 114 mAh/g หรือมีค่า 88% ซึ่งจากการทดสอบแสดงให้เห็นว่าเมื่อมีรอบการใช้งานที่มากขึ้นนั้นจะทำให้แบตเตอรี่มีความจุไฟฟ้าลดลง ซึ่งเกิดจากการที่แบตเตอรี่มีสภาพการนำไฟฟ้าที่แย่งที่สอดคล้องกับการอธิบายของ Recham และคณะ [8] นอกจากนี้ผลการศึกษาความจุของแบตเตอรี่ยังสอดคล้องกับโครงสร้างขั้วแคโทดที่เปลี่ยนไปเมื่อมีการทดสอบการชาร์จและดิสชาร์จ



รูปที่ 8 ผลการทดสอบการชาร์จและดิสชาร์จแบตเตอรี่แบบใช้กระแสคงที่ (Galvanostatic charge-discharge performance) ที่อัตราการชาร์จ 0.5C ที่อุณหภูมิการทดสอบ 30 °C

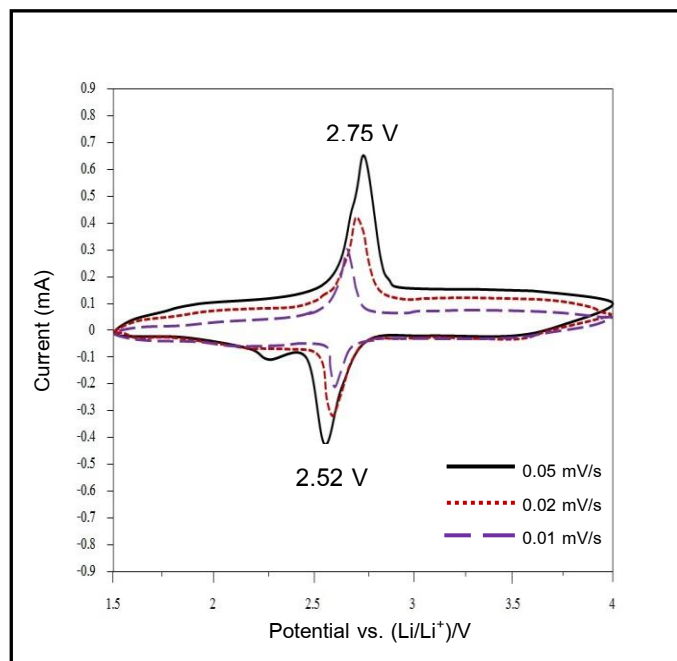
เมื่อนำแบตเตอรี่ที่ผ่านการทดสอบด้วยอัตราการชาร์จ 0.5C และ 2C มาพล็อตเป็นกราฟประสิทธิภาพของแบตเตอรี่เมื่อมีการใช้งาน 30 รอบ พบว่า ในการชาร์จและดิสชาร์จรอบแรกความจุแบตเตอรี่จะต่างกันเรียกว่า irreversible capacity losses กล่าวคือในตอนทดสอบชาร์จไฟเข้าสามารถชาร์จไฟเข้าได้มากแต่เมื่อนำแบตเตอรี่ไปดิสชาร์จไฟออกไม่สามารถที่จะดิสชาร์จไฟออกได้หมดจนเกิดเป็น irreversible capacity losses ดังรูปที่ 9 พบว่าในรอบแรกเมื่อทดสอบที่อัตราการชาร์จ 0.5C และ 2C จะมีความจุของแบตเตอรี่หายไป 7 mAh/g และ 18 mAh/g และสามารถหา coulombic efficiency ได้ 95% และ 85% ซึ่ง irreversible capacity losses นั้นเกิดจากการก่อตัวของชั้น Solid Electrolyte Interface (SEI) ที่ระหว่างผิวหน้าสัมผัสของขั้วแคโทดกับอิเล็กโทรไลต์โดยส่วนใหญ่จะเกิดในช่วงแรกของการชาร์จและดิสชาร์จ แบตเตอรี่สอดคล้องกับการศึกษาของ Choi และคณะ [9] และเมื่อมีการทดสอบแบตเตอรี่ในรอบการใช้งานที่มากขึ้น capacity loss จะลดลง เนื่องจากลิเทียมไอออนมีการเคลื่อนที่ภายในโครงสร้างไม่ดี



รูปที่ 9 การเปรียบเทียบประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ที่อัตราการชาร์จ 0.5C และ 2C ที่อุณหภูมิการทดสอบ 30 °C โดยมีรอบการทดสอบ 30 รอบ

5.2.2 ผลการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของแบตเตอรี่ที่ใช้ขั้วแคโทด LiFePO_4F

เมื่อนำแบตเตอรี่ที่ผ่านการชาร์จด้วยอัตราการชาร์จ 0.5C มาทดสอบสมบัติทางไฟฟ้าเคมีด้วยเทคนิค cyclic voltammetry เพื่อดูการเกิดปฏิกิริยาเคมีภายในเซลล์แบตเตอรี่ ดังแสดงในรูปที่ 10 พบว่า พีกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Anodic Peak) รอบแรกมีแรงดัน 2.75 V ซึ่งมีกระแสไฟฟ้าสูงถึง 0.68 mA มีค่าของแรงดันเปิด (open circuit voltage; OCV) ประมาณ 2.63 V ส่วนพีกการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (Cathodic Peak) จะพบว่ามีแรงดัน 2.52 V และมีแรงดันเกิดขึ้นในช่วง 2.32 V ด้วยเนื่องจากในช่วงการสแกนการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ของขั้วแคโทดรอบแรกนั้นโครงสร้างภายในวัสดุยังไม่เสถียรและการขึ้นรูปขั้วแคโทดนั้นคาร์บอนแบล็คมีการกระจายตัวที่ไม่ดีซึ่งสอดคล้องกับการทดลองของ Ellis และคณะ [2] และขั้วแคโทด LiFePO_4F จะเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ของ $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ ที่ให้แรงดัน 2.8 V vs. Li/Li^+



รูปที่ 10 การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของแบตเตอรี่ที่ใช้ขั้วแคโทด LiFePO_4F
ด้วยเทคนิค Cyclic Voltammetry อัตราการสแกน 0.05, 0.02 และ 0.01 mV/s

จากรูปที่ 10 สามารถนำมาคำนวณหาการแพร่กระจายของลิเทียม (Li^+ Diffusivity) ของแบตเตอรี่ที่ผ่านการชาร์จด้วยอัตราการชาร์จ 0.5C ได้โดยใช้สูตรของ Randles-Sevcik คือ $i_p = 2.68 \times 10^5 \text{ n}^{3/2} \text{AD}^{1/2} \text{CV}^{1/2}$ ซึ่งสามารถคำนวณหาการแพร่กระจายของลิเทียมไอออนได้ $1.05 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$

6. สรุปผลและข้อเสนอแนะ

6.1 สรุปผล

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาโครงสร้างและประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมีของขั้วแคโทดลิเทียมไอรอนฟลูออโรฟอสเฟต (LiFePO_4F) โดยในการศึกษาโครงสร้างผลึกและโครงสร้างทางจุลภาคของขั้วแคโทด LiFePO_4F โดยพบว่าขั้วแคโทดที่สังเคราะห์ขึ้นด้วยวิธี Solid-state มีโครงสร้างผลึกแบบ Triclinic P1 และลักษณะโครงสร้างเป็นแบบ Tavorite ที่มีขนาดของอนุภาคในระดับนาโนเมตรเฉลี่ยประมาณ 700 นาโนเมตร โครงสร้างของขั้วแคโทดที่ผ่านการทดสอบแบตเตอรี่ด้วยการชาร์จและดิสชาร์จแบบใช้กระแสคงที่ (Galvanostatic charge - discharge) ที่อุณหภูมิ 30 °C โดยใช้อัตราการชาร์จที่ 0.5C และ 2C พบว่าผลึกในระนาบ (110) มีความสูงของพีคลดลงเหลือเพียง 87% และ 64% ตามลำดับซึ่งความสูงของพีคที่ลดลงเมื่อใช้อัตราการชาร์จที่สูงขึ้นจะส่งผลให้ความจุของแบตเตอรี่ลดลง กล่าวคือแบตเตอรี่ที่ผ่านการทดสอบการชาร์จและดิสชาร์จแบบใช้กระแสคงที่ที่อัตราการชาร์จ 0.5C และ 2C จะมีความจุแบตเตอรี่ในตอนดิสชาร์จครั้งแรก 129 mAh/g และ 102 mAh/g ตามลำดับ และเมื่อทดสอบเป็นจำนวน 30 รอบจะเหลือความจุแบตเตอรี่ 114 mAh/g และ 63 mAh/g หรือเหลือความจุเพียง 88% และ 61% ตามลำดับ จากนั้นได้ศึกษาประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมีด้วยเทคนิค cyclic voltammetry ในรอบแรกพบว่าแบตเตอรี่ที่ใช้ขั้วแคโทด LiFePO_4F จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่แรงดัน 2.75 V และเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่แรงดัน 2.52 V และเมื่อนำมาคำนวณหาการแพร่กระจายของแบตเตอรี่ลิเทียมพบว่าแบตเตอรี่ที่ผ่านการชาร์จด้วยอัตราการชาร์จ 0.5C มีการแพร่กระจายของลิเทียมไอออน $1.05 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$

6.2 ข้อเสนอแนะ

จากการวิจัยโครงสร้างและสมบัติทางไฟฟ้าเคมีแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนที่ใช้ลิเทียมไอรอนฟลูออโรฟอสเฟตเป็นขั้วแคโทด ยังมีประเด็นทางวิชาการที่น่าสนใจควรแก่การศึกษาและพัฒนาเพิ่มเติม เพื่อเป็นแนวทางในการทำวิจัยในอนาคต ดังนี้

1. การเลือกวิธีการสังเคราะห์ผงที่ใช้ทำขั้วแคโทด อาจจะเลือกใช้วิธี โซลเจล ไฮโดรเทอร์มอล และโซลโวลเทอร์มอล เป็นต้น เพื่อสังเคราะห์สารให้ได้อนุภาคที่มีขนาดเล็กซึ่งจะส่งผลต่อสมบัติทางไฟฟ้าเคมีที่ดีขึ้น
2. ควรมีการศึกษาถึงการ Dope สารโลหะหรือ carbon conductive เข้าไปที่ขั้วแคโทด เพื่อส่งผลให้ได้ความจุของแบตเตอรี่ที่มากขึ้น และนอกจากนี้ยังช่วยเพิ่มการนำไฟฟ้าของลิเทียม(Lithium-ion conductivity)ส่งผลทำให้แบตเตอรี่ชาร์จและดิสชาร์จได้เร็วขึ้น

7. เอกสารอ้างอิง

1. M. Ati, M.T. Sougrati, N. Recham, P. Barpanda, J.B. Leriche, M. Country, M. Armand, J.C. Jumas, J.M. Tarascon, Fluorosulfate Positive Electrodes for Li-Ion Batteries Made via a Solid-State Dry Process, **Journal of the Electrochemical Society**., 2010, 157, A1007.
2. Ellis, B.L., Makahnouk, W.R.M., Makimura, Y., Toghill, K. and Narzar, L.F., 2007, A Multifunctional 3.5 V Iron-Base Phosphate Cathode for Rechargeable Batteries, **Nature Materials**, Vol. 6, pp. 749-753.
3. T.N. Ramesh, K.T. Lee, B.L. Ellis and L.F. Nazar, Tavorite Lithium Iron Fluorophosphate Cathode materials: Phase Transition and Electrochemistry of LiFePO_4F – $\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$, **Electrochem. Solid-State Lett.**, 2010, 13, A43 - A47.
4. Prabu, M., Reddy, M.V., Selvasekarapandian., Subba Rao, G.V. and Chowdari, B.V.R., 2012, "Synthesis, Impedance and Electrochemical Studies of Lithium Iron Fluorophosphate, LiFePO_4F Cathode", **Electrochimica Acta**, Vol.85, pp. 572-578
5. นันทรัตน์ สุขปัญญา. (2556). การศึกษาโครงสร้างและความจุของแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนที่ใช้ LiFePO_4F เป็นขั้วแคโทด, รายงานสืบเนื่องจากการประชุมวิชาการระดับนานาชาติ การวิจัยระดับบัณฑิตศึกษาแห่งประเทศไทย ครั้งที่ 30, 59-69
6. Dahlin, G.R. 2010, **Lithium Batteries Research, Technology and Applications**, Nova Science Publishers, Inc., New York, pp. 2-3, 23, 32-34, 37, 52-54, 59-60.
7. Huang, B., Lui, S., Li, H., Zhuang, S. and Fang, D., 2012, "Comparative Study and Electrochemical Properties of LiFePO_4F Synthesis by Different Routes", **Bulletin of the Korean Chemical Society**, Vol.33, pp. 2315-2319.
8. Recham, N., Chotard J.N., Dupont L., Delacourt, C., Walker, W., Armand, M. and Terascon, J.M., A 3.6 V Lithium-Based Fluorosulphate Insertion Positive Electrode for Lithium-ion Batteries, **Nat. Mater**, 2009, 9, 68-74
9. J. Choi, A Manthiram., Investigation of the Irreversible Capacity Loss in the Layered $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ cathode, **Electrochemical and solid-state letter**8, 2005, C102.