



รายงานโครงการวิจัย

เรื่อง

การรีไซเคิลแมงกานีสออกไซด์จากแบตเตอรี่อัลคาไลน์เพื่อนำกลับมาใช้ใหม่
(Recovery of manganese oxide from spent alkaline batteries)

โดย

นายปรุตรม์ วนะบดีนิมิต 5832937523

นางสาวพิชญาภา หวังเทอดเกียรติ 5832950623

อาจารย์ที่ปรึกษา

รองศาสตราจารย์ ดร. นิสิต ตัณฑวิเชษฐ

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของโครงการทางวิชาการที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)

โครงการการเรียนรู้และการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์ ปีการศึกษา 2561

The abstract and full text of senior projects in Chulalongkorn University Intellectual Repository(CUIR)

ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CHEMICAL TECHNOLOGY

Recovery of manganese oxide from spent alkaline batteries

Paruth Vanabordeenimit

Pitchayapa Wangtherdkiat

A Project submitted in Partial Senior Project Subject (2306499)

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic year 2018

ชื่อโครงการ การรีไซเคิลแมงกานีสไดออกไซด์จากแบตเตอรี่อัลคาไลน์เพื่อนำกลับมาใช้ใหม่
ชื่อนิสิต นายปรุฒม์ วนะบดีนิมิต
 นางสาวพิชญภา หวังเทอดเกียรติ

อาจารย์ที่ปรึกษา รองศาสตราจารย์ ดร. นิสิต ตัณฑวิเชษฐ

ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2561

บทคัดย่อ

ในปัจจุบันมีการใช้แบตเตอรี่อัลคาไลน์จำนวนมากเพื่อให้พลังงานแก่อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ทั่วโลก การทิ้งแบตเตอรี่ที่ใช้แล้วโดยปกติจะถูกฝังกลบลงดิน และนำไปเผา ซึ่งทำให้เกิดมลภาวะที่เกิดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมในอนาคต ดังนั้นเพื่อลดปริมาณขยะในสิ่งแวดล้อม และลดการใช้ทรัพยากรโลก งานวิจัยนี้จึงมีจุดมุ่งหมายที่จะรีไซเคิลแมงกานีสซึ่งเป็นหนึ่งในองค์ประกอบที่สำคัญในแบตเตอรี่อัลคาไลน์ในรูปแบบของแมงกานีสไดออกไซด์ (MnO_2) เพื่อนำกลับมาสร้างเป็นแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ แบตเตอรี่จะถูกนำมาแยกชิ้นส่วน นำมาบด ล้างด้วยน้ำกลั่นเพื่อกำจัดโพแทสเซียมและคลอไรด์ ชะล้างด้วยกรดซัลฟิวริก และนำมาตกตะกอนแมงกานีสจากสารละลายโดยวิธี ก) การตกตะกอนทางเคมีโดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ ข) การตกตะกอนโดยใช้กระแสไฟฟ้า องค์ประกอบทางกายภาพ ทางเคมี และประสิทธิภาพของแมงกานีสจะทดสอบโดยเทคนิค ICP, EDS, XRF, XRD, ORR และ OER โดยงานวิจัยนี้มีจุดมุ่งหมายในการทดลองคือหาวิธี และสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์แมงกานีส และหาองค์ประกอบทางเคมี เฟส และขนาดอนุภาคที่เหมาะสมในการสร้างแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ และตัวเก็บประจุยิ่งยวด สภาวะที่เหมาะสมในการล้างขั้วแคโทดคือน้ำกลั่น 5 มิลลิลิตร/ 1 กรัมของขั้วแคโทด สภาวะการชะล้างที่เหมาะสมคือกรดซัลฟิวริก 2 โมล/ลิตร/1 กรัมของขั้วแคโทด ใช้กรดออกซาลิก 36.25 กรัม/ลิตร เป็นตัวรีดิวซ์ ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในสภาวะนี้จะสามารถละลายขั้วแคโทดได้ประมาณร้อยละ 90 ในการตกตะกอนทางเคมีพบว่าสามารถแยกแมงกานีสไดออกไซด์ได้ร้อยละ 70 ในเฟสของอัลฟา แต่ยังมีการปนเปื้อนของสังกะสีเล็กน้อย ส่วนการตกตะกอนด้วยกระแสไฟฟ้าพบว่าขั้วแอโนดและแคโทดที่เหมาะสมพบว่าเป็นตะกั่วและเหล็กกล้าไร้สนิมตามลำดับ ภายใต้ความหนาแน่นกระแส 0.05 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร เป็นเวลา 3 ชั่วโมงพบว่าสามารถรีไซเคิลแมงกานีสไดออกไซด์ได้ร้อยละ 70 ในเฟสแกมมา และไม่มีการปนเปื้อนของสังกะสี

คำสำคัญ: การรีไซเคิล แมงกานีสไดออกไซด์ การแยกโลหะด้วยไฟฟ้า การแยกโลหะด้วยน้ำ

ภาควิชาเคมีเทคนิค ลายมือชื่อนิสิต ปรุฒม์ วนะบดีนิมิต

สาขา เคมีวิศวกรรม ลายมือชื่อนิสิต พิชญภา หวังเทอดเกียรติ

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา นิสิต ตัณฑวิเชษฐ

กิตติกรรมประกาศ

โครงการนี้เป็นส่วนหนึ่งของการเรียนการสอนระดับปริญญาตรี เพื่อสร้างเสริมประสบการณ์ประจำปี การศึกษา 2561 ของภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในการดำเนินโครงการการรีไซเคิลแมงกานีสออกไซด์จากแบตเตอรี่อัลคาไลน์เพื่อนำกลับมาใช้ใหม่ นิสิตผู้ดำเนินการได้รับความอนุเคราะห์และความช่วยเหลือจากบุคคลหลายท่าน จึงขอขอบพระคุณไว้ ณ โอกาสนี้

กราบขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร. นิสิต ตัณพิชเชฐ อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการ ที่กรุณาให้คำปรึกษาและความช่วยเหลือในเรื่องคำแนะนำ การหาวัสดุ อุปกรณ์ และสารเคมีที่เกี่ยวข้องในการทำงานวิจัย จนงานวิจัยนี้ ลุล่วงไปด้วยดี

ขอขอบคุณรองศาสตราจารย์ ดร. พชณิตา ธรรมยงค์กิ อาจารย์ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ รองศาสตราจารย์ ดร.รจนา พรประเสริฐสุข อาจารย์ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ รองศาสตราจารย์ ดร. สุธเทพ เขียวหอม อาจารย์ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ นางสาวจุฬามณี วชิรเดชา นางสาวสุทธิดา ช่อเมเขต และ นางสาวสิริลักษณ์ ทองสมัครพันธ์ ที่ให้ความช่วยเหลือด้านอุปกรณ์ การวิเคราะห์ธาตุ และให้คำแนะนำระหว่างการดำเนินงานวิจัย

ขอขอบคุณ คุณดวงกมล คำนวนกิจ และคุณณัฐพร ชัยธีระสุเวท บุคลากรภาควิชาเคมีเทคนิค ที่ได้ให้ความอนุเคราะห์ในการใช้ ห้องปฏิบัติการและช่วยเหลือในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ต่าง ๆ

ขอขอบคุณ คุณพรพิพัฒน์ สุวรรณรักษ์ และคุณณัฐสิทธิ์ ตั้งเอี่ยมสุก ที่ให้ความช่วยเหลือและให้คำแนะนำระหว่างการดำเนินงานวิจัย

ขอขอบคุณ คุณทวีศักดิ์ บุคลากรหน่วยเครื่องกล คณะวิทยาศาสตร์ ที่ได้ให้ความอนุเคราะห์ในการใช้ เครื่องมือ

คณะผู้จัดทำ

สารบัญ

| | หน้า |
|---|------|
| บทคัดย่อภาษาไทย | ก |
| บทคัดย่อภาษาอังกฤษ | ข |
| กิตติกรรมประกาศ | ค |
| สารบัญ | ง |
| สารบัญตาราง | ช |
| สารบัญภาพ | ฅ |
| บทที่ 1 บทนำ | 1 |
| 1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจ | 1 |
| 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย | 2 |
| 1.3 ขอบเขตของงานวิจัย | 2 |
| 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ | 3 |
| บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง | 4 |
| 2.1 แบตเตอรี่ | 4 |
| 2.2 การทำงานของแบตเตอรี่ | 4 |
| 2.3 แบตเตอรี่อัลคาไลน์ | 5 |
| 2.4 แบตเตอรี่สังกะสี – อากาศ | 5 |
| 2.4.1 องค์ประกอบของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ | 6 |
| 2.4.2 ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) | 9 |
| 2.4.3 ปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน (Oxygen reduction reaction; ORR) | 10 |

| | |
|--|----|
| 2.4.4 ปฏิกริยาการเกิดออกซิเจน (Oxygen evolution reaction; OER) | 10 |
| 2.5 ตัวเก็บประจุยิ่งยวด | 11 |
| 2.6 กระบวนการ Pyrometallurgy | 13 |
| 2.7 กระบวนการ hydrometallurgical | 14 |
| 2.8 การตกตะกอน | 15 |
| 2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง | 15 |
| บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย | 18 |
| 3.1 อุปกรณ์และสารเคมี | 18 |
| 3.1.1 อุปกรณ์ | 18 |
| 3.1.2 วัสดุดิบและสารเคมี | 18 |
| 3.1.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ | 19 |
| 3.2 รายละเอียดวิธีการทดลอง | 19 |
| บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง | 33 |
| 4.1 การเตรียมผงขั้วแคโทดของแบตเตอรี่อัลคาไลน์ที่ใช้แล้ว | 33 |
| 4.2 การล้างผงของขั้วแคโทดด้วยน้ำกลั่น | 34 |
| 4.3 การชะล้างผงของขั้วแคโทดด้วยกรดซัลฟิวริก | 40 |
| 4.4 การแยกแอมกานีสออกจากสารละลาย | 44 |
| 4.4.1 การตกตะกอนทางเคมีและเผาที่อุณหภูมิสูง | 44 |
| 4.4.2 การแยกโลหะด้วยไฟฟ้า | 49 |
| 4.5 การทดสอบประสิทธิภาพทางไฟฟ้า | 67 |

| | |
|---|----|
| บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะในงานวิจัย | 70 |
| 5.1 สรุปผลการทดลอง | 70 |
| 5.2 ข้อเสนอแนะในงานวิจัย | 70 |
| ภาคผนวก | 71 |
| บรรณานุกรม | 92 |

สารบัญตาราง

| | หน้า |
|--|------|
| ตารางที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์โดย XRF ของผงข้าวแคโทด | 34 |
| ตารางที่ 4.2 แสดงค่า pH หลังการเปลี่ยนน้ำกลั่นที่ใช้ล้างข้าวแคโทดทุกๆ 20 นาที | 36 |
| ตารางที่ 4.3 แสดงค่า pH หลังการเปลี่ยนน้ำกลั่นที่ใช้ล้างข้าวแคโทดทุกๆ 3 ชั่วโมง | 36 |
| ตารางที่ 4.4 แสดงค่า pH ที่เวลาต่างๆ | 37 |
| ตารางที่ 4.5 แสดงค่า %yield ของข้าวแคโทดที่ผ่านการล้าง | 37 |
| ตารางที่ 4.6 ผลการวิเคราะห์โดย XRF ของผงข้าวแคโทดที่ผ่านการล้างด้วยน้ำกลั่นแล้ว | 38 |
| ตารางที่ 4.7 ผลการวิเคราะห์โดย EDS ของผงข้าวแคโทดที่ผ่านการล้างด้วยน้ำกลั่นแล้ว | 39 |
| ตารางที่ ก.1 แสดงค่า pH ที่เวลาต่างระหว่างการล้างข้าวแคโทดด้วยน้ำกลั่นที่อัตราส่วน 1:5 และ 1:10 กรัม:มิลลิลิตร | 71 |
| ตารางที่ ก.2 แสดงร้อยละการละลายในขั้นตอนการชะล้างด้วยกรด | 72 |
| ตารางที่ ก.3 แสดงปริมาณสังกะสีและแมงกานีสจากผลการตรวจ ICP ของสารละลายที่ได้จากการชะล้าง | 72 |
| ตารางที่ ก.4 แสดงร้อยละน้ำหนัก และร้อยละอะตอมขององค์ประกอบต่างๆ ในตะกอนที่ไม่ละลายในกรดจากผลการตรวจ EDS ของ | 73 |
| ตารางที่ ก.5 แสดงร้อยละน้ำหนัก และร้อยละอะตอมขององค์ประกอบต่างๆ ในการตกตะกอนแบบที่ 1 จากผลการตรวจ EDS ของ | 75 |
| ตารางที่ ก.6 แสดงร้อยละน้ำหนัก และร้อยละอะตอมขององค์ประกอบต่างๆ ในการตกตะกอนแบบที่ 2 จากผลการตรวจ EDS ของ | 76 |

- ตารางที่ ก.7 แสดงร้อยละน้ำหนักและร้อยละอะตอมของธาตุต่างที่ได้จากการแยกด้วย
กระแสไฟฟ้าจากสารละลายที่ใช้กรดซัลฟิวริก 2 โมล/ลิตร อัตราส่วน 1:20
กรัมต่อมิลลิลิตร และใช้กรดออกซาลิกเป็นตัวรีดิวซ์ 80
- ตารางที่ ก.8 แสดงร้อยละน้ำหนักและร้อยละอะตอมของธาตุต่างที่ได้จากการแยกด้วย
กระแสไฟฟ้า จากสารละลายที่ใช้กรดซัลฟิวริก 0.5 โมล/ลิตร อัตราส่วน 1:20
กรัมต่อมิลลิลิตร และใช้กรดออกซาลิกเป็นตัวรีดิวซ์ 81
- ตารางที่ ก.9 แสดงร้อยละน้ำหนักและร้อยละอะตอมของธาตุต่างที่ได้จากการแยกด้วยกระแสไฟฟ้า
จากสารละลายที่ใช้กรดซัลฟิวริก 0.5 โมล/ลิตร อัตราส่วน 1:20 กรัมต่อมิลลิลิตร
และใช้กรดออกซาลิกเป็นตัวรีดิวซ์จากผลการตรวจ EDS 87
- ตารางที่ ก.10 แสดงร้อยละน้ำหนักและร้อยละอะตอมของธาตุต่างที่ได้จากการแยกด้วยกระแสไฟฟ้า
จากสารละลายที่ใช้กรดซัลฟิวริก 2 โมล/ลิตร อัตราส่วน 1:20 กรัมต่อมิลลิลิตร
และใช้กรดออกซาลิกเป็นตัวรีดิวซ์ จากผลการตรวจ EDS 89
- ตารางที่ ก.11 แสดงค่าความต่างศักย์ในการแยกโลหะด้วยไฟฟ้า 90

สารบัญภาพ

| | หน้า |
|---|------|
| รูปที่ 2.1 องค์ประกอบเซลล์เดี่ยว (Single cell) ของแบคทีเรียสังกะสี-อากาศ | 7 |
| รูปที่ 2.2 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา | 9 |
| รูปที่ 2.3 ตัวเก็บประจุยิ่งยวดรูปทรงต่างๆ และของเล่นที่ใช้ตัวเก็บประจุยิ่งยวด | 11 |
| รูปที่ 2.4 ลักษณะการกระจายตัวของประจุขณะกำลังอัดประจุ (ซ้าย) เมื่ออัดประจุจนเต็ม (กลาง) และเมื่อคายประจุ (ขวา) | 12 |
| รูปที่ 2.5 ลักษณะภายในของตัวเก็บประจุทรงกระบอก (ซ้าย) และทรงเหลี่ยม (ขวา) | 13 |
| รูปที่ 2.6 อัตราการตกตะกอนของสังกะสีและแมงกานีส | 15 |
| รูปที่ 3.1 การตัดแบคทีเรียอัลคาไลน์เพื่อแยกส่วนของขั้วแคโทดออกมา | 20 |
| รูปที่ 3.2 เครื่องบดแรงดันสูง (Planetary mill หรือ Pulverisette) | 20 |
| รูปที่ 3.3 ตะแกรงร่อน (Sieve) ขนาด 200 | 20 |
| รูปที่ 3.4 ตู้อบ (Oven) | 21 |
| รูปที่ 3.5 เครื่องวัดค่า pH (pH meter) | 22 |
| รูปที่ 3.6 เครื่องเขย่าแบบหมุนวน (Orbital shaker) | 22 |
| รูปที่ 3.7 ปัมสุญญากาศ (Vacuum pump) | 22 |
| รูปที่ 3.8 เครื่องเผาที่อุณหภูมิสูง | 25 |
| รูปที่ 3.9 ขั้วแพลตตินัม | 26 |
| รูปที่ 3.10 แท่งคาร์บอน | 26 |
| รูปที่ 3.11 แผ่นตะแกรงเหล็กกล้าไร้สนิม | 27 |
| รูปที่ 3.12 แผ่นไททาเนียม | 27 |

| | |
|---|----|
| รูปที่ 3.13 แผ่นโพนิกิเกล | 28 |
| รูปที่ 3.14 แผ่นตะกั่ว | 28 |
| รูปที่ 3.15 การติดตั้งอุปกรณ์ในการใช้ไฟฟ้าเพื่อแยกแรงแม่เหล็ก | 29 |
| รูปที่ 3.16 เครื่องมือเคลือบทองบนตัวอย่างเพื่อนำไปตรวจ EDS | 29 |
| รูปที่ 3.17 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (Scanning electron microscope, SEM) และเครื่องวิเคราะห์ธาตุด้วย X – Ray (Energy Dispersive X-ray Spectrometer, EDS หรือ EDX) | 30 |
| รูปที่ 3.18 เครื่องวิเคราะห์ชนิดและปริมาณธาตุโดยหลักการคายแสงของธาตุด้วยการกระตุ้นจาก พลาสมา (Inductive Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer, ICP-OES) | 30 |
| รูปที่ 3.19 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD) | 31 |
| รูปที่ 4.1 ก) แสดงส่วนของขั้วแอโนด ข) แสดงส่วนของขั้วแคโทด ค) แสดงส่วนของตัวรับกระแสไฟฟ้า | 33 |
| รูปที่ 4.2 ผงขั้วแคโทดที่ได้หลังจากการอบ | 33 |
| รูปที่ 4.3 แสดงผลการวิเคราะห์โดย XRF ของผงของขั้วแคโทด | 34 |
| รูปที่ 4.4 แสดงค่า pH ที่เวลาต่างๆ ขณะล้างขั้วแคโทดด้วยน้ำกลั่น | 35 |
| รูปที่ 4.5 แสดงผลการวิเคราะห์โดย XRF ของผงของขั้วแคโทดที่ผ่านการล้างด้วยน้ำกลั่นแล้ว | 38 |
| รูปที่ 4.6 แสดงผลการวิเคราะห์โดย SEM ของผงของขั้วแคโทดที่ผ่านการล้างด้วยน้ำกลั่นแล้ว (ก) ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า (ข) ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า | 39 |
| รูปที่ 4.7 แสดงผลการวิเคราะห์โดย XRD ของผงของขั้วแคโทดที่ผ่านการล้างด้วยน้ำกลั่นแล้ว | 40 |
| รูปที่ 4.8 แสดงเปอร์เซ็นต์การละลายในขั้นตอนการชะล้างด้วยกรด | 41 |
| รูปที่ 4.9 แสดงปริมาณสังกะสีและแมงกานีสจากผลการตรวจ ICP ของสารละลายที่ได้จากการชะล้าง | 41 |

- รูปที่ 4.10 แสดงสีของสารละลายที่ได้จากการชะล้างที่อัตราส่วนขี้แควโทดต่อกรดซัลฟิวริก 1 กรัม : 5 มิลลิลิตร
- (ก) ความเข้มข้นกรดซัลฟิวริก 0.5 โมล/ลิตร
 - (ข) ความเข้มข้นกรดซัลฟิวริก 2 โมล/ลิตร
 - (ค) ชะล้างด้วยกรดซัลฟิวริก 2 โมล/ลิตร และใส่กรดแอสคอร์บิกเป็นตัวรีดิวซ์
 - (ง) ชะล้างด้วยกรดซัลฟิวริก 2 โมล/ลิตร และใส่กรดออกซาลิกเป็นตัวรีดิวซ์ 42
- รูปที่ 4.11 ผลการตรวจ XRD ของตะกอนที่ไม่ละลายในกรด 43
- รูปที่ 4.12 แสดงผลการวิเคราะห์โดย SEM ของผงของตะกอนที่ไม่ละลายในกรดซัลฟิวริก 2 โมล/ลิตร อัตราส่วนขี้แควโทด:กรดซัลฟิวริกเท่ากับ 1:20 และใส่กรดออกซาลิกเป็นตัวรีดิวซ์
- (ก) ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า (ข) ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า 43
- รูปที่ 4.13 ผลของปริมาณของสารต่างๆที่สภาวะต่างๆในการตกตะกอนแบบที่ 1 จากการตรวจ EDS 45
- รูปที่ 4.14 ผลของปริมาณของสารต่างๆที่สภาวะต่างๆในการตกตะกอนแบบที่ 2 จากการตรวจ EDS 46
- รูปที่ 4.15 แสดงตะกอนที่ได้หลังจากการตกตะกอนแบบที่ 2 ของกรดซัลฟิวริก 0.5 โมล/ลิตร อัตราส่วน 1:20 และเติมกรดแอสคอร์บิก ก่อนที่จะนำไปอบ 46
- รูปที่ 4.16 แสดงตะกอนที่ได้จากการตกตะกอนที่สภาวะต่างๆ
- ก) กรดซัลฟิวริก 0.5 โมล/ลิตร อัตราส่วน 1:20
 - ข) กรดซัลฟิวริก 2 โมล/ลิตร อัตราส่วน 1:20
 - ค) กรดซัลฟิวริก 2 โมล/ลิตร อัตราส่วน 1:20 และเติมกรดออกซาลิก
 - ง) กรดซัลฟิวริก 2 โมล/ลิตร อัตราส่วน 1:20 และเติมกรดแอสคอร์บิก 47
- รูปที่ 4.17 แสดงผล XRD ของตะกอนที่เป็น $Mn(OH)_2$ ที่ได้จากการตกตะกอนสารละลาย 0.5 โมล/ลิตร ที่ใช้กรดออกซาลิกเป็นตัวรีดิวซ์ 47
- รูปที่ 4.18 แสดงผล SEM ของตะกอนที่ได้จากการตกตะกอนสารละลาย 0.5 โมล/ลิตร ที่ใช้กรดออกซาลิกเป็นตัวรีดิวซ์ ที่กำลังขยาย 5000 เท่า 48
- รูปที่ 4.19 แสดงผล XRD ของตะกอน (0.5 โมล/ลิตร กรดซัลฟิวริก, กรดออกซาลิก) ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิสูง 48

| | |
|--|----|
| รูปที่ 4.20 แสดงผล SEM ของตะกอน (0.5 โมล/ลิตร กรดซัลฟิวริก, กรดออกซาลิก) ที่ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิสูงที่กำลังขยาย 5000 เท่า | 49 |
| รูปที่ 4.21 แสดงสีของสารละลายเมื่อใช้ Stainless steel เป็นทั้งขั้วแอโนดและแคโทด ใช้กระแสเท่ากับ 0.15 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร ก) ก่อนเริ่มเปิดกระแสไฟฟ้า ข) ที่เวลาประมาณ 20 นาที ค) ที่เวลาประมาณ 1 ชั่วโมง ง) สารละลายหลังกรองตะกอนที่แยกได้ออก | 51 |
| รูปที่ 4.22 แผ่น stainless steel ที่ใช้เป็นขั้วแอโนดหลังเสร็จสิ้นการทดลองการแยกโลหะด้วยไฟฟ้า | 51 |
| รูปที่ 4.23 ตะกอนที่กรองได้จากการแยกด้วยไฟฟ้ากระแสเท่ากับ 3 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร ใช้เวลา 1 ชั่วโมง | 52 |
| รูปที่ 4.24 แสดงสีของสารละลายเมื่อใช้ Stainless steel เป็นขั้วแอโนดและแพลตตินัม เป็นขั้วแคโทดที่เวลาประมาณ ก) 20 นาที ข) 1 ชั่วโมง | 53 |
| รูปที่ 4.25 แสดงส่วนของขั้วแพลตตินัมหลังทำการแยกด้วยไฟฟ้าครบ 1 ชั่วโมง | 53 |
| รูปที่ 4.26 แสดงสีของสารละลายเมื่อใช้ Stainless steel เป็นขั้วแคโทดและแท่งคาร์บอน เป็นขั้วแอโนดที่เวลาประมาณ ก) 20 นาที ข) 1 ชั่วโมง | 54 |
| รูปที่ 4.27 ก) ตะกอนที่ตะกอนอยู่ในสารละลาย ข) ส่วนของแท่งคาร์บอน หลังทำการแยกด้วยไฟฟ้าครบ 1 ชั่วโมงที่กระแสเท่ากับ 0.15 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร | 55 |
| รูปที่ 4.28 แสดงปริมาณน้ำหนักรวมทั้งหมดที่แยกมาได้ที่สภาวะต่างๆ | 56 |
| รูปที่ 4.29 แสดงส่วนของแท่งคาร์บอนหลังชุบตะกอนที่ติดอยู่บนแท่งคาร์บอนออกแล้ว ก) ใช้กระแสไฟฟ้า 0.05 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร ข) ใช้กระแสไฟฟ้า 0.25 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร | 56 |
| รูปที่ 4.30 แสดงน้ำหนักขององค์ประกอบต่างๆที่ได้จากการแยกด้วยไฟฟ้าโดยใช้เหล็กกล้าไร้สนิม (Stainless steel) เป็นขั้วแคโทด และคาร์บอน (Carbon) เป็นขั้วแอโนด จากการตรวจ EDS | 57 |

- รูปที่ 4.31 การแยกโลหะด้วยไฟฟ้าจากสารละลายกรดซัลฟิวริก 0.5 โมล/ลิตร
ก) ที่เวลา 10 นาที ข) ที่เวลา 40 นาที 58
- รูปที่ 4.32 แสดงผลของ XRD ของตะกอนที่ติดอยู่บนแท่งคาร์บอน จากการแยกด้วยไฟฟ้า
จากสารละลายที่ใช้กรดซัลฟิวริก 2 โมล/ลิตร อัตราส่วน 1:20 กรัมต่อมิลลิลิตร
และใช้กรดออกซาลิกเป็นตัวรีดิวซ์ ใช้ความหนาแน่นกระแสเท่ากับ
0.25 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร 58
- รูปที่ 4.33 แสดงผลของ XRD ของตะกอน จากการแยกด้วยไฟฟ้าจากสารละลายที่ใช้
กรดซัลฟิวริก 2 โมล/ลิตร อัตราส่วน 1:20 กรัมต่อมิลลิลิตร และใช้กรดออกซาลิก
เป็นตัวรีดิวซ์ ใช้กระแสไฟฟ้าเท่ากับ 0.25 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร 59
- รูปที่ 4.34 การแยกโลหะด้วยไฟฟ้าโดยใช้ Stainless steel เป็นขั้วแคโทดและไททาเนียมเป็นขั้วแอโนด 60
- รูปที่ 4.35 แผ่นนิกเกิลโพลัม ก) ขณะทำการแยกด้วยไฟฟ้า ข) หลังนำไปอบเพื่อระเหยน้ำออก 60
- รูปที่ 4.36 แสดงสีของสารละลายเมื่อใช้ Stainless steel เป็นขั้วแคโทดและแท่งตะกั่วเป็นขั้วแอโนด
โดยใช้กระแสเท่ากับ 0.2 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร ในสารละลายกรดซัลฟิวริก 0.5 โมล/ลิตร
ก) ก่อนเริ่มเปิดกระแสไฟฟ้า ข) ที่เวลาประมาณ 10 นาที ค) ที่เวลาประมาณ 45 นาที 61
- รูปที่ 4.37 แสดงสีของสารละลายเมื่อทำการแยกด้วยไฟฟ้าครบเวลาที่กำหนดและกรองตะกอน
ที่แยกได้ออกแล้ว ก) สารละลายกรดซัลฟิวริก 2 โมล/ลิตร
ข) สารละลายกรดซัลฟิวริก 0.5 โมล/ลิตร 62
- รูปที่ 4.38 ก) ส่วนของแท่งตะกั่วซึ่งเป็นขั้วแอโนด
ข) ส่วนของ Stainless steel ซึ่งเป็นขั้วแคโทด
ค) ตะกอนที่ตกอยู่ในสารละลาย หลังทำการแยกด้วยไฟฟ้าครบ 45 นาที
ที่กระแสเท่ากับ 0.2 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร 62
- รูปที่ 4.39 แสดงน้ำหนักขององค์ประกอบต่างๆที่ได้จากการแยกด้วยไฟฟ้าโดยใช้เหล็กกล้าไร้สนิม
(Stainless steel) เป็นขั้วแคโทด และตะกั่ว (Lead) เป็นขั้วแอโนด จากการตรวจ EDS 64

| | | |
|-------------|--|----|
| รูปที่ 4.40 | แสดงผล SEM ของโลหะที่แยกได้ในสภาวะกรดซัลฟิวริก 2 โมล/ลิตร ความหนาแน่นกระแส 0.15 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร 1 ชั่วโมง ที่กำลังขยาย 5000 เท่า ก) ตะกอนที่ติดอยู่บนขั้วตะกั่ว ข) ตะกอนที่ตกอยู่ในสารละลาย | 65 |
| รูปที่ 4.41 | แสดงผล XRD ของตะกอนที่ตกอยู่ในสารละลายในสภาวะกรดซัลฟิวริก 0.5 โมล/ลิตร ความหนาแน่นกระแส 0.05 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร 3 ชั่วโมง | 65 |
| รูปที่ 4.42 | แสดงผล XRD ของตะกอนที่ติดอยู่บนแท่งตะกั่วในสภาวะกรดซัลฟิวริก 0.5 โมล/ลิตร ความหนาแน่นกระแส 0.05 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร 3 ชั่วโมง | 66 |
| รูปที่ 4.43 | แสดงผล SEM ของตะกอนที่ติดอยู่บนขั้ว Stainless steel ที่สภาวะ 2 โมล/ลิตร ความหนาแน่นกระแส 0.2 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร 45 นาที ที่กำลังขยาย 5000 เท่า | 66 |
| รูปที่ 4.44 | แสดงผล XRD ของตะกอนที่ติดอยู่บนขั้ว Stainless steel ที่สภาวะ 2 โมล/ลิตร ความหนาแน่นกระแส 0.2 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร 45 นาที | 67 |
| รูปที่ 4.45 | แสดงประสิทธิภาพของ MnO_2 ที่รีไซเคิลได้ใน ORR | 68 |
| รูปที่ 4.46 | แสดงประสิทธิภาพของ MnO_2 ที่รีไซเคิลได้ใน OER | 69 |
| รูปที่ ก.1 | แสดงผลการวิเคราะห์โดย SEM ของผงของตะกอนที่ไม่ละลายในกรดซัลฟิวริก 2 โมล/ลิตร อัตราส่วนขั้วแคโทด:กรดซัลฟิวริกเท่ากับ 1:20 (ก) ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า (ข) ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า | 74 |
| รูปที่ ก.2 | แสดงผลการวิเคราะห์โดย SEM ของผงของตะกอนที่ไม่ละลายในกรดซัลฟิวริก 2 โมล/ลิตร อัตราส่วนขั้วแคโทด:กรดซัลฟิวริกเท่ากับ 1:20 และใส่กรดแอสคอร์บิกเป็นตัวรีดิวซ์ (ก) ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า (ข) ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า | 74 |
| รูปที่ ก.3 | แสดงผล XRD ของตะกอนที่ได้จากการตกตะกอนสารละลาย 2 โมล/ลิตร ที่ใช้กรดแอสคอร์บิกเป็นตัวรีดิวซ์ | 77 |
| รูปที่ ก.4 | แสดงผล SEM ของตะกอนที่ได้จากการตกตะกอนสารละลาย 2 โมล/ลิตร ที่ใช้กรดแอสคอร์บิกเป็นตัวรีดิวซ์ (ก) ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า (ข) ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า | 78 |

| | |
|---|----|
| รูปที่ ก.5 แสดงผล XRD ของตะกอนที่ได้จากการตกตะกอนสารละลาย 2 โมล/ลิตร ใช้กรดออกซาลิกเป็นตัวรีดิวซ์ | 78 |
| รูปที่ ก.6 แสดงผล SEM ของตะกอนที่ได้จากการตกตะกอนสารละลาย 2 โมล/ลิตร ที่ใช้กรดออกซาลิกเป็นตัวรีดิวซ์ ก) ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า ข) ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า | 79 |
| รูปที่ ก.7 แสดงผล XRD ของตะกอน (2 โมล/ลิตร กรดซัลฟิวริก, กรดออกซาลิก) ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิสูง | 79 |
| รูปที่ ก.8 แสดงผลของ XRD ของตะกอนที่ติดอยู่บนแท่งคาร์บอน จากการแยกด้วยไฟฟ้า จากสารละลายที่ใช้กรดซัลฟิวริก 2 โมล/ลิตร อัตราส่วน 1:20 กรัมต่อมิลลิลิตร และใช้กรดออกซาลิกเป็นตัวรีดิวซ์ ใช้ความหนาแน่นกระแสเท่ากับ 0.15 แอมแปร์/เซนติเมตร เวลา 1 ชั่วโมง | 82 |
| รูปที่ ก.9 แสดงผลของ XRD ของตะกอน จากการแยกด้วยไฟฟ้าจากสารละลายที่ใช้ กรดซัลฟิวริก 2 โมล/ลิตร อัตราส่วน 1:20 กรัมต่อมิลลิลิตร และใช้กรดออกซาลิก เป็นตัวรีดิวซ์ ใช้ความหนาแน่นกระแสเท่ากับ 0.15 แอมแปร์/เซนติเมตร เวลา 1 ชั่วโมง | 82 |
| รูปที่ ก.10 แสดงผลของ XRD ของตะกอนที่ติดอยู่บนแท่งคาร์บอน จากการแยกด้วยไฟฟ้า จากสารละลายที่ใช้กรดซัลฟิวริก 2 โมล/ลิตร อัตราส่วน 1:20 กรัมต่อมิลลิลิตร และใช้กรดออกซาลิกเป็นตัวรีดิวซ์ ใช้ความหนาแน่นกระแสเท่ากับ 0.35 แอมแปร์/เซนติเมตร เวลา 1 ชั่วโมง | 83 |
| รูปที่ ก.11 แสดงผลของ XRD ของตะกอน จากการแยกด้วยไฟฟ้าจากสารละลายที่ใช้กรดซัลฟิวริก 2 โมล/ลิตร อัตราส่วน 1:20 กรัมต่อมิลลิลิตร และใช้กรดออกซาลิกเป็นตัวรีดิวซ์ ใช้ความหนาแน่นกระแสเท่ากับ 0.35 แอมแปร์/เซนติเมตร เวลา 1 ชั่วโมง | 83 |
| รูปที่ ก.12 แสดงผลของ XRD ของตะกอนที่ติดอยู่บนแท่งคาร์บอน จากการแยกด้วยไฟฟ้า จากสารละลายที่ใช้กรดซัลฟิวริก 0.5 โมล/ลิตร อัตราส่วน 1:20 กรัมต่อมิลลิลิตร และใช้กรดออกซาลิกเป็นตัวรีดิวซ์ ใช้ความหนาแน่นกระแสเท่ากับ 0.15 แอมแปร์/เซนติเมตร เวลา 1 ชั่วโมง | 84 |

- รูปที่ ก.13 แสดงผลของ XRD ของตะกอน จากการแยกด้วยไฟฟ้าจากสารละลายที่ใช้กรดซัลฟิวริก 0.5 โมล/ลิตร อัตราส่วน 1:20 กรัมต่อมิลลิลิตร และใช้กรดออกซาลิกเป็นตัวรีดิวซ์ ใช้ใช้ความหนาแน่นกระแสเท่ากับ 0.15 แอมแปร์/เซนติเมตร เวลา 1 ชั่วโมง 84
- รูปที่ ก.14 แสดงผลของ XRD ของตะกอนที่ติดอยู่บนแท่งคาร์บอน จากการแยกด้วยไฟฟ้า จากสารละลายที่ใช้กรดซัลฟิวริก 0.5 โมล/ลิตร อัตราส่วน 1:20 กรัมต่อมิลลิลิตร และใช้กรดออกซาลิกเป็นตัวรีดิวซ์ ใช้ใช้ความหนาแน่นกระแสเท่ากับ 0.25 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร เวลา 1 ชั่วโมง 85
- รูปที่ ก.15 แสดงผลของ XRD ของตะกอน จากการแยกด้วยไฟฟ้าจากสารละลายที่ใช้กรดซัลฟิวริก 0.5 โมล/ลิตร อัตราส่วน 1:20 กรัมต่อมิลลิลิตร และใช้กรดออกซาลิกเป็นตัวรีดิวซ์ ใช้ใช้ความหนาแน่นกระแสเท่ากับ 0.25 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร เวลา 1 ชั่วโมง 85
- รูปที่ ก.16 แสดงผลของ XRD ของตะกอน จากการแยกด้วยไฟฟ้าจากสารละลายที่ใช้กรดซัลฟิวริก 2 โมล/ลิตร อัตราส่วน 1:20 กรัมต่อมิลลิลิตร และใช้กรดออกซาลิกเป็นตัวรีดิวซ์ ใช้ใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 0.15 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร เวลา 1 ชั่วโมง 86
- รูปที่ ก.17 แสดงผลของ XRD ของตะกอนที่ติดอยู่บนแท่งตะกั่ว จากการแยกด้วยไฟฟ้าจาก สารละลายที่ใช้กรดซัลฟิวริก 0.5 โมล/ลิตร อัตราส่วน 1:20 กรัมต่อมิลลิลิตร และใช้กรดออกซาลิกเป็นตัวรีดิวซ์ ใช้ใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 0.15 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร เวลา 1 ชั่วโมง 86
- รูปที่ ก.18 แสดงผลของ XRD ของตะกอน จากการแยกด้วยไฟฟ้าจากสารละลายที่ใช้กรดซัลฟิวริก 0.5 โมล/ลิตร อัตราส่วน 1:20 กรัมต่อมิลลิลิตร และใช้กรดออกซาลิกเป็นตัวรีดิวซ์ ใช้ใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 0.15 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร เวลา 1 ชั่วโมง 87
- รูปที่ ก.19 กราฟการทดสอบ ORR โดยศึกษาผลของความเร็รรอบของ MnO_2 ที่แยกได้ โดยความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก 2 โมล/ลิตร ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า เท่ากับ 0.05 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และเวลาเท่ากับ 3 ชั่วโมง 91

รูปที่ ก.20 กราฟการทดสอบ OER โดยศึกษาผลของความเร็วรอบของ MnO_2 ที่แยกได้ โดยความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก 2 โมล/ลิตร ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า เท่ากับ 0.05 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และเวลาเท่ากับ 3 ชั่วโมง

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจ

ปัจจุบันการกำจัดแบตเตอรี่หลังการใช้มักอยู่ในรูปแบบของการฝังกลบและการเผา แต่ด้วยปัญหาที่ตามมา เช่น พื้นที่ที่สามารถฝังกลบได้อย่างปลอดภัยมีปริมาณที่น้อยลง ปัญหาสภาพแวดล้อมหากมีการจัดการที่ไม่ถูกต้องและค่าใช้จ่ายในการจัดการที่สูงขึ้น ตลอดจนความเสี่ยงของค่าวัสดุดิบที่ต้องใช้ในการผลิตแบตเตอรี่ใหม่ทำให้มีแนวคิดในการนำแบตเตอรี่ที่ใช้แล้วโดยเฉพาะอย่างยิ่งแบตเตอรี่อัลคาไลน์ที่มีการใช้ในปริมาณมากกลับมาใช้ใหม่ ถึงแม้ว่าทั่วโลกจะมีการตื่นตัวในการนำวัสดุหลังการใช้จากแบตเตอรี่อัลคาไลน์กลับมาใช้ใหม่แต่ยังอยู่ในปริมาณที่น้อย โดยมีรายงานว่าในประเทศในกลุ่ม EU มีการนำกลับไปใช้ใหม่ของแบตเตอรี่ชนิดนี้เพียง 27,000 ตันต่อปี จากยอดการใช้ทั้งหมด 200,000 ตันต่อปี ซึ่งคิดเป็นเพียง 13% อย่างไรก็ตามในช่วงหลายปีที่ผ่านมาประเทศที่พัฒนาแล้วได้มีการกำหนดเป้าหมายในการนำวัสดุหลังการใช้ของแบตเตอรี่ชนิดนี้กลับมาใช้ใหม่ให้ได้ในปริมาณที่มากขึ้นในแต่ละปี เพื่อลดปัญหาสิ่งแวดล้อมต่างๆ และลดการใช้ทรัพยากรโลก

แบตเตอรี่อัลคาไลน์ประกอบด้วยสังกะสี (Zn) ทำหน้าที่เป็นขั้วแอโนด ส่วนขั้วแคโทดเป็นแมงกานีสออกไซด์ (manganese dioxide, MnO_2) ที่อยู่ในแบตเตอรี่อัลคาไลน์ที่ใช้งานแล้วสังกะสีและแมงกานีสจะอยู่ในรูป ZnO และ Mn_2O_3 โดยเมื่อพิจารณาการนำแมงกานีสและสังกะสีจากแบตเตอรี่อัลคาไลน์ที่ใช้งานแล้วกลับมาใช้งานใหม่พบว่า สังกะสีและแมงกานีสในรูปของแมงกานีสออกไซด์สามารถนำมาใช้งานต่างๆได้อย่างกว้างขวาง เช่น ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน สำหรับปฏิกิริยา ozonation ตลอดจนใช้ในการแยก toluene นอกจากการนำไปใช้ในรูปแบบดังกล่าว สังกะสีและแมงกานีสออกไซด์ยังสามารถนำมาใช้ในขั้วอิเล็กโทรดของอุปกรณ์เก็บกักพลังงานรูปแบบต่างๆ ได้อีกด้วย เช่น เป็นอิเล็กโทรดในแบตเตอรี่อัลคาไลน์ใหม่ หรือแม้กระทั่งใช้ในแบตเตอรี่ชนิดสังกะสี-อากาศ (Zn-air battery) ซึ่งเป็นแบตเตอรี่แบบทุติยภูมิซึ่งใช้สังกะสีเป็นขั้วแอโนดและแมงกานีสออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ขั้วแคโทด โดยในโครงการวิจัยนี้จะศึกษาการนำกลับสังกะสีและแมงกานีสออกไซด์จากการรีไซเคิลแบตเตอรี่อัลคาไลน์เพื่อไปใช้ในแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ โดยแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศมีจุดเด่นคือมีความหนาแน่นพลังงานสูง ต้นทุนต่ำและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม

โดยทั่วไปการนำวัสดุจากแบตเตอรี่อัลคาไลน์ที่ใช้แล้วกลับมาใช้ใหม่สามารถทำได้ 2 วิธี คือ (i) กระบวนการแยกโลหะโดยใช้ความร้อน (Pyrometallurgical process) และ (ii) กระบวนการแยกโลหะโดยใช้น้ำ (Hydrometallurgical process) โดยกระบวนการแยกโลหะโดยใช้ความร้อน เป็นวิธีที่ใช้ในการนำวัสดุจาก

แบตเตอรี่ที่ใช้งานแล้วกลับมาใช้งานใหม่ที่ใช้กันอย่างแพร่หลายมากที่สุด เนื่องจากกระบวนการนี้ไม่จำเป็นต้องผ่านการปรับสภาพก่อนทำการแยก (Pretreatment) ก่อน แต่วิธีนี้มีข้อเสียคือจะมีการปลดปล่อยฝุ่นละอองและแก๊สที่เป็นมลพิษและอันตรายต่อสิ่งแวดล้อมสูง ทำให้ต้องการกระบวนการบำบัดหรือปรับปรุงคุณภาพอากาศและแก๊สที่ก่อนถูกปล่อยออกจากกระบวนการสูบลมอากาศ และเนื่องจากกระบวนการนี้ใช้อุณหภูมิสูงทำให้สิ้นเปลืองพลังงาน และค่าใช้จ่ายสูง ในขณะที่กระบวนการแยกโลหะโดยวิธีใช้น้ำเป็นวิธีที่ทำให้โลหะต่างๆที่ปนกันอยู่ในสถานะของแข็งละลายออกมาเป็นสถานะของเหลวที่ละลายน้ำ ก่อนผ่านขั้นตอนหลายขั้นกว่าการแยกโลหะโดยวิธีแรก และยังต้องการการปรับสภาพก่อนทำการแยกของแบตเตอรี่ที่ใช้แล้วก่อน แต่กระบวนการนี้มีข้อดีคือ เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมมากกว่ากระบวนการแยกโลหะโดยใช้ความร้อนและสามารถทำในสเกลขนาดเล็ก

กระบวนการแยกโลหะโดยใช้น้ำจะใช้กระบวนการชะล้าง (leaching) ซึ่งมักจะทำให้สภาวะที่เป็นกรดทำให้โลหะต่างๆที่ปนกันอยู่ในสถานะของแข็งละลายออกมาเป็นสถานะของเหลวที่ละลายน้ำ โดยมีไอออนของโลหะสังกะสีและแมงกานีสละลายอยู่ จากนั้นจึงทำการแยกสังกะสีและแมงกานีสออกจากกัน ซึ่งสามารถทำได้หลายวิธี เช่น (i) วิธีการตกตะกอนโดยวิธีทางเคมี (chemical precipitation) และ (ii) วิธีการแยกโดยไฟฟ้า (electrolysis) ซึ่งกระบวนการข้างต้นจำเป็นต้องศึกษาสภาวะโดยการปรับตัวแปรที่ใช้ในการคัดแยกอย่างเป็นระบบเพื่อให้สามารถสังเคราะห์อนุภาคสังกะสีและแมงกานีสออกไซด์ที่มีคุณสมบัติที่เหมาะสมสำหรับใช้งานในแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ และตัวเก็บประจุยิ่งยวดได้

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

งานวิจัยนี้มีจุดประสงค์เพื่อหาวิธีและสภาวะที่เหมาะสมในการรีไซเคิลแมงกานีสออกไซด์จากขั้วแคโทดของแบตเตอรี่อัลคาไลน์ที่ใช้แล้ว โดยแมงกานีสออกไซด์ที่ได้จะควรมีคุณสมบัติ องค์ประกอบทางเคมี เฟส และขนาดอนุภาคที่เหมาะสมในการไปใช้ในแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ และตัวเก็บประจุยิ่งยวดต่อไป

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

ทดลองการรีไซเคิลแมงกานีสออกไซด์จากขั้วแคโทดของแบตเตอรี่อัลคาไลน์ที่ใช้แล้ว โดยศึกษาตัวแปรต่างๆ คือความเข้มข้นของกรดที่ใช้ชะล้าง เวลาในการชะล้าง ตัวรีดิวซ์ (Reducing agent) และปริมาณกระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการแยกแมงกานีสออกไซด์จากสารละลาย โดยเปรียบเทียบปริมาณ และความบริสุทธิ์ที่ได้สร้างแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ และตัวเก็บประจุยิ่งยวด

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้วิธีและสถานะที่เหมาะสมในการรีไซเคิลแมงกานีสออกไซด์ที่มีคุณสมบัติที่เหมาะสมในการนำไปสร้างแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ และตัวเก็บประจุยิ่งยวด

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 แบตเตอรี่

แบตเตอรี่ (Battery) คือ แหล่งกักเก็บพลังงาน (Energy storage) ที่บรรจุกักเก็บพลังงานไฟฟ้า ซึ่งเกิดจากการทำปฏิกิริยาภายในเซลล์ไฟฟ้าเคมี เพื่อให้มีศักยภาพสำหรับการใช้งานแบบคงที่หรือปล่อยพลังงานไฟฟ้าเมื่อจำเป็น ส่วนประกอบทั่วไปของแบตเตอรี่ ประกอบด้วย ขั้วแอโนด , ขั้วแคโทด และ อิเล็กโทรไลต์ [1]

2.2 การทำงานของแบตเตอรี่

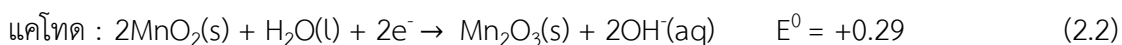
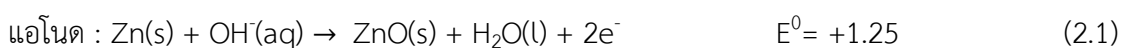
แบตเตอรี่แปลงพลังงานเคมีให้เป็นพลังงานไฟฟ้า แบตเตอรี่ประกอบด้วยเซลล์แบบโวลตาได้มากกว่าหนึ่งเซลล์ แต่ละเซลล์ประกอบด้วยสอง ครึ่งเซลล์ ที่เชื่อมต่อเรียงกันเป็นแถวโดยสารอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นสื่อกระแสไฟฟ้าที่มีไอออนที่มีประจุลบ (Anion) และไอออนที่มีประจุบวก (Cation) ครึ่งเซลล์หนึ่งตัวจะมีอิเล็กโทรไลต์และขั้วลบ (อิเล็กโทรดที่แอนไอออนวิ่งเข้าหา) อีกครึ่งเซลล์หนึ่งจะมีอิเล็กโทรไลต์และขั้วบวก เกิดปฏิกิริยา Redox เป็นตัวให้พลังงานกับแบตเตอรี่ ประจุบวกจะลดลงที่แคโทดระหว่างการชาร์จประจุ ในขณะที่ประจุลบจะถูกออกซิไดซ์ที่ขั้วบวกระหว่างการชาร์จ ในระหว่างการปล่อยประจุกระบวนการจะเป็นตรงกันข้าม ขั้วไฟฟ้าทั้งสองไม่ได้สัมผัสกัน แต่เชื่อมต่อทางไฟฟ้าโดย อิเล็กโทรไลต์ เซลล์บางตัวใช้อิเล็กโทรไลต์แตกต่างกัน สำหรับแต่ละครึ่งเซลล์ ตัวคั่นช่วยให้ไอออนไหลระหว่างครึ่งเซลล์ แต่จะช่วยป้องกันการผสมของอิเล็กโทรไลต์ทั้งสองด้าน

แต่ละครึ่งเซลล์มี แรงเคลื่อนไฟฟ้า (หรือ EMF; Electromotive force) ที่กำหนดโดยความสามารถของมันในการขับเคลื่อนไฟฟ้าจากภายในสู่ภายนอกของเซลล์ แรงเคลื่อนไฟฟ้าสุทธิของเซลล์คือความแตกต่างระหว่าง EMFs ของครึ่งเซลล์ของมัน ดังนั้นหากขั้วไฟฟ้ามี $EMFs = \mathcal{E}_1$ (แรงเคลื่อนไฟฟ้าของฝั่งครึ่งเซลล์แคโทด) และ \mathcal{E}_2 (แรงเคลื่อนไฟฟ้าของฝั่งครึ่งเซลล์แอโนด) ดังนั้น EMF สุทธิจะเป็น $\mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_2$ พุดอีกอย่าง EMF สุทธิคือความแตกต่างระหว่าง Reduction potential ของครึ่งปฏิกิริยา

แรงขับไฟฟ้าหรือ ΔV_{bat} ที่ตกคร่อม ขั้ว ของเซลล์เรียกว่า แรงดันไฟฟ้า (แตกต่าง) ที่ขั้ว และถูกวัด เป็นโวลต์ แรงดันไฟฟ้าที่ขั้วของเซลล์ที่ไม่ใช่ทั้งกำลังชาร์จและดิสชาร์จเรียกว่า แรงดันไฟฟ้าวงจรเปิด และเท่ากับ EMF ของเซลล์. ผลจากความต้านทานภายใน แรงดันไฟฟ้าที่ขั้วของเซลล์ที่กำลังดิสชาร์จจึงมีขนาดเล็กกว่า แรงดันไฟฟ้าวงจรเปิด และแรงดันไฟฟ้าที่ขั้วของเซลล์ที่กำลังชาร์จก็จะมีมากกว่าแรงดันไฟฟ้าวงจรเปิด [2]

2.3 แบตเตอรี่อัลคาไลน์

แบตเตอรี่อัลคาไลน์ประกอบด้วยสังกะสี (Zn) ทำหน้าที่เป็นขั้วแอโนด ส่วนขั้วแคโทดเป็นแมงกานีสออกไซด์ (manganese dioxide, MnO_2) โดยมีอิเล็กโทรไลต์เป็นโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) มีตัวกั้นระหว่างขั้วอิเล็กโทรดทั้งสองในรูปแบบของพอลิเมอร์หรือเยื่อแผ่นเซลลูโลส โดยกล่องแบตเตอรี่ทำจากเหล็กกล้าไร้สนิม (Stainless Steel) และมีวัสดุอื่นๆ เช่น คาร์บอน กระจกและพลาสติกเป็นองค์ประกอบร่วมหลังจากแบตเตอรี่ชนิดนี้ผ่านการใช้งานไปในขั้นตอนคายประจุ (discharge) Zn ที่เป็นขั้วแอโนดก็เปลี่ยนสภาพเป็น ZnO ในขณะที่ MnO_2 ที่ขั้วแคโทดก็เปลี่ยนสภาพเป็น Mn_2O_3 ดังสมการ



เซลล์ชนิดนี้มีศักย์ไฟฟ้าประมาณ 1.54 โวลต์ ที่แคโทด เกิดปฏิกิริยาแล้วได้ OH^- ซึ่งสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้อีก และสังกะสีผุกร่อนได้น้อยเมื่ออยู่ในสารละลายเบส กระแสไฟฟ้าที่ได้ค่อนข้างคงที่ และไอออนเคลื่อนที่ได้ดีในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นเบส [3]

2.4 แบตเตอรี่สังกะสี - อากาศ

แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศเป็นเซลล์ไฟฟ้าเคมีเป็นแบตเตอรี่ที่ใช้แก๊สออกซิเจน ในอากาศเป็นแคโทด และใช้โลหะสังกะสีเป็นแอโนด ใช้สารละลายเบสเป็นสารอิเล็กโทรไลต์ ปฏิกิริยาของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศที่เกิดขึ้นภายในเซลล์เป็นดังนี้



เมื่อนำแบตเตอรี่ไปประจุไฟ แก๊สออกซิเจนจะถูกปล่อยออกจากแบตเตอรี่ ส่วน ZnO จะถูกรีดิวซ์ไปเป็นสังกะสี

แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศมีแอโนดที่ประกอบด้วยโลหะสังกะสีในรูปผงโลหะโดยมี อิเล็กโทรไลต์ คือ สารโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ และใช้วัสดุประเภท "เจล" เป็นตัวอุ้มหรือห่อหุ้มทั้งผงโลหะและสารอิเล็กโทรไลต์เอาไว้ด้วยกัน แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศใช้ภาชนะบรรจุสารซึ่งประกอบด้วยโลหะ 2 ชั้น ทำหน้าที่เป็นขั้วบวก และขั้วลบ

และใช้แผ่นฉนวนพลาสติกกันระหว่างโลหะ 2 ชั้น แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศสามารถให้แรงดันไฟฟ้าคงที่ 1.45 โวลต์ด้วยเหตุที่แบตเตอรี่ชนิดนี้ใช้ก๊าซออกซิเจนที่ขั้วแคโทด ดังนั้นภาชนะบรรจุจึงมีรู และภายในมีลักษณะเป็นโพรง เพื่อให้ก๊าซออกซิเจนจากภายนอก เข้าไปทำปฏิกิริยาเคมีกับแอโนดภายในได้ การที่แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศใช้แคโทดเป็นก๊าซในอากาศทำให้แบตเตอรี่มีเนื้อที่บรรจุสารแอโนด (สังกะสี) มากขึ้น ซึ่งทำให้แบตเตอรี่มีความจุไฟฟ้ามากขึ้นด้วย

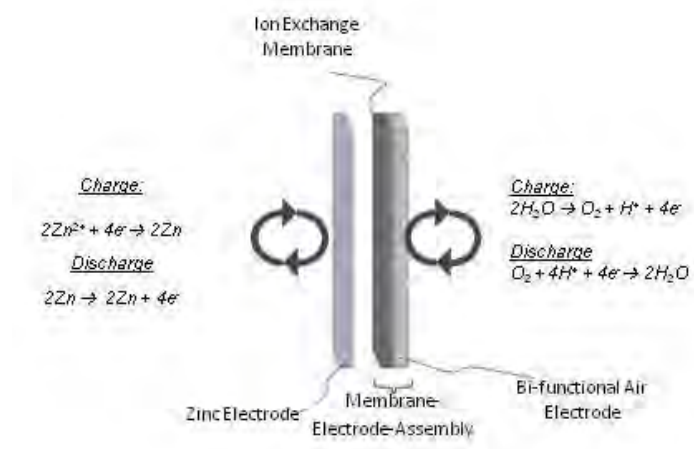
เมื่อก๊าซออกซิเจนผ่านเข้าไปภายในภาชนะ โมเลกุลของก๊าซจะสัมผัสกับประจุบวกบนผิวคาร์บอนที่มีลักษณะเป็นรูพรุน โมเลกุลของน้ำและสารอื่นที่อยู่ในโพรงจะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนเกิด เป็นไฮดรอกซิล (OH^-) ดังสมการที่ [2.6] ขึ้นโมเลกุลของสารต่างๆ และไฮดรอกซิลที่เกิดขึ้น จะเคลื่อนที่ผ่านอิเล็กโทรไลต์เข้าทำปฏิกิริยาเคมีกับผงสังกะสีที่ขั้วสังกะสีเกิดเป็นซิงค์เคท (Zincate , $\text{Zn}(\text{OH})_4^{-2}$) ตามสมการ 2.7 โมเลกุลของสารประกอบเชิงซ้อนนี้สลายตัวได้ไฮดรอกซิล 2 โมเลกุล น้ำ 1 โมเลกุลและสังกะสีออกไซด์อีกหนึ่งโมเลกุล และปลดปล่อยอิเล็กตรอนอิสระออกมา 2 ตัว ตามสมการ



แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศมีจุดเด่นคือ มีอายุการเก็บรักษานาน ให้ศักย์ไฟฟ้าคงที่ มีความหนาแน่นพลังงานสูง ราคาไม่แพง ปลอดภัย และเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม แต่มีจุดด้อยคือ สามารถใช้ในบริเวณที่มีอากาศเท่านั้น และเมื่อถึงฉลากปิดรูแบตเตอรี่ออกแล้ว แบตเตอรี่จะได้รับอิทธิพลโดยตรงจากทั้ง ความชื้นและอุณหภูมิของสิ่งแวดล้อม ซึ่งสามารถเร่งให้แบตเตอรี่มีอายุการใช้งานสั้นลงได้ สำหรับการประยุกต์ใช้งาน ปัจจุบันแบตเตอรี่ชนิดนี้นิยมนำมาใช้กับอุปกรณ์ช่วยฟัง [4]

2.4.1 องค์ประกอบของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ

แบตเตอรี่สังกะสีอากาศมีอิเล็กโทรไลต์และขั้วไฟฟ้าเป็นองค์ประกอบสำคัญ ซึ่งประกอบด้วยขั้วอิเล็กโทรดประกอบเมมเบรน (Membrane Electrode Assembly, MEA) และแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า ดังแสดงในรูป 2.1 ดังนี้ [5]



รูป 2.1 องค์ประกอบเซลล์เดี่ยว (Single cell) ของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ [5]

2.4.1.1 แผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า (Current Collector Plate)

แผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าทำหน้าที่นำกระแสไฟฟ้าที่ผลิตได้ออกจากเซลล์ วัสดุที่นำมาผลิตแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้ามีหลายชนิด เช่น แกรไฟต์ โลหะ โพลีเมอร์ผสมโลหะ เป็นต้น ซึ่งในแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศนี้ เราเลือกใช้โลหะ สแตนเลสในการทำแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า เนื่องจากมีความ แข็งแรงและทนทานต่อการกัดกร่อนได้สูง

2.4.1.2 อิเล็กโทรดประกอบเมมเบรน (Membrane Electrode Assembly, MEA)

เป็นหัวใจสำคัญสำหรับการทำงานของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ เนื่องจากเป็นส่วนที่เกิดปฏิกิริยาและการถ่ายโอนประจุ เอ็มอีเอประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าที่มีชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาประกบเข้ากับเมมเบรนซึ่งทำหน้าที่เป็นอิเล็กโทรไลต์ ขั้วไฟฟ้าจะประกบกับเมมเบรนในลักษณะแซนด์วิช (Sandwiched) สำหรับองค์ประกอบหลักของเอ็มอีเอ นั้นมีรายละเอียดดังนี้

1) อิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte)

อิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ในแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศคือ โพรแทสเซียมไฮดรอกไซด์ เนื่องจากเป็นสารประกอบไอออนิกซึ่งสามารถแตกตัว สามารถนำไฟฟ้าได้ และมีปริมาณไอออนมาก

2) ขั้วไฟฟ้า (Electrode)

ขั้วไฟฟ้าด้านแคโทด

ขั้วไฟฟ้าที่ดีควรมีความต้านทานต่ำ (Low resistance) หรือความสามารถในการนำไฟฟ้าสูง (High conductivity) และมีความพรุนสูง ความพรุนของขั้วไฟฟ้าจะช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้าและช่วยในการเคลื่อนที่ของออกซิเจนไปยังบริเวณที่เกิดปฏิกิริยาเป็นไปได้อย่างดี โดยการเคลื่อนที่ของสารแบ่งออกเป็น 3 ขั้นตอน โดยมีขั้นตอนต่าง ๆ ดังนี้

- 1) โมเลกุลของออกซิเจนเคลื่อนที่จากชั้นแก๊สแพร่ (Gas diffusion layer) ไปยังบริเวณผิวหน้าระหว่างชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา
- 2) ออกซิเจนเกิดการดูดซับบนผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า การดูดซับของแก๊สขึ้นกับพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา (Specific surface area) ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่บนขั้วไฟฟ้า
- 3) โมเลกุลของออกซิเจนเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา ไอออนบวกหรือโปรตอนสามารถเคลื่อนที่ผ่านอิเล็กโทรไลต์ไปอีกด้านหนึ่งของขั้วไฟฟ้า การเคลื่อนที่ของโปรตอนขึ้นกับความหนาแน่นของอิเล็กโทรไลต์

ในส่วนของ การออกแบบขั้วไฟฟ้าที่เหมาะสม คือ พยายามให้การกระจายตัวของปริมาณต่างๆในชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างส่วนที่มีการถ่ายโอนของแต่ละเฟสเป็นไปอย่างดี เพื่อที่จะลดการสูญเสียในการถ่ายโอน โดยกระบวนการถ่ายโอนที่อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยานี้จะส่งผลต่อการทำงานที่มีประสิทธิภาพของแบตเตอรี่สังกะสีอากาศ

ขั้วไฟฟ้าจะประกอบด้วย 2 ส่วน คือ ชั้นแพร่ของแก๊ส (Gas diffusion layer) และชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst layer) โดยมีรายละเอียดดังนี้

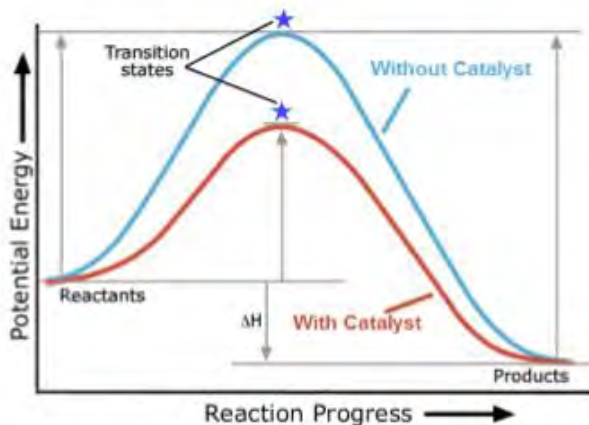
- 1) ชั้นแพร่ของแก๊ส (Gas diffusion layer) เป็นชั้นที่อยู่ระหว่างแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้ากับชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทั่วไปชั้นแพร่ของแก๊สทำมาจากเส้นใยคาร์บอน (Carbon fiber) นำมาทำเป็นกระดาษ คาร์บอน (Carbon paper) หรือนำมาทอเป็นผ้า เรียกว่า ผ้าคาร์บอน โดยมีความหนาอยู่ในช่วง 100-300 ไมโครเมตร
- 2) ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst layer) เป็นส่วนที่สัมผัสกับอิเล็กโทรไลต์และชั้นแพร่ของแก๊สโดยตรง เป็นบริเวณที่เกิดปฏิกิริยา ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจะเป็นส่วนที่เกิดปฏิกิริยาครึ่งเซลล์ในแบตเตอรี่สังกะสีอากาศ โดยชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาอาจจะอยู่บนขั้วไฟฟ้าหรือเมมเบรน

ขั้วไฟฟ้าด้านแอโนด

ขั้วไฟฟ้าด้านแอโนดใช้โลหะสังกะสีเป็นตัวทำปฏิกิริยา โดยสังกะสีจะถูกสกรูอยู่บนตัวรองรับเนื่องจากเมื่อเกิดปฏิกิริยาดีสชาร์จขึ้น สังกะสีจะถูกใช้จนน้อยลงเรื่อย ๆ จึงต้องมีตัวรองรับเพื่อเป็นโครงสร้างที่เหลือไว้ และเพื่อให้สังกะสีมาเกาะเมื่อเกิดปฏิกิริยาชาร์จ ตัวรองรับที่ควรเลือกใช้ อาทิ แผ่นทองแดง สแตนเลส เนื่องจากจะต้องมีความสามารถในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ต่ำกว่าสังกะสีเพื่อป้องกันการเกิดปฏิกิริยาซ้อนกัน [6]

2.4.2 ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst)

ตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นสารที่เติมลงไปในการเกิดปฏิกิริยาในจำนวนน้อยเมื่อเทียบกับสารตั้งต้น มีผลทำให้อัตราเร็วของปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นอย่างมาก ในขณะที่สารนั้นไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมี กล่าวคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาให้เร็วขึ้นได้ โดยการเปลี่ยนแปลงกลไกในการเกิดปฏิกิริยาทำให้พลังงานก่อกัมมันต์ (Activation energy) ที่ต้องการสำหรับการเกิดปฏิกิริยาลดต่ำลงในรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา [7]

การเร่งปฏิกิริยาที่สารตั้งต้นและตัวเร่งมีวัฏภาคต่างกัน เรียกว่า การเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous catalysis) ปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ส่วนใหญ่นิยมใช้ตัวเร่งที่เป็นของแข็งในการเร่งปฏิกิริยาที่มีสารตั้งต้นที่อยู่ในวัฏภาคแก๊สหรือของเหลว ซึ่งจะเกิดปฏิกิริยากันที่ผิวของตัวปฏิกิริยาที่สำคัญ ๆ ในอุตสาหกรรมผลิตสารเคมีจะใช้การเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ เช่น การสังเคราะห์แอมโมเนีย การผลิตกรดไนตริก และการผลิตตัวเร่งกำจัดไอเสีย เป็นต้น [7]

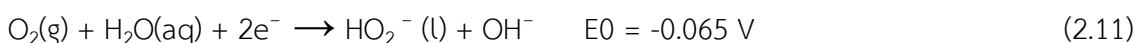
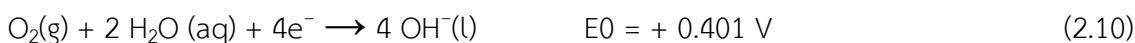
2.4.3 ปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน (Oxygen reduction reaction; ORR)

ออกซิเจนเป็นสารออกซิแดนต์ที่พบในการใช้เป็นขั้วแคโทดมากที่สุด ส่วนใหญ่เป็นเพราะมีปริมาณมากในอากาศและมีแรงขับเคลื่อนทางอุณหพลศาสตร์ของปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนมาก ออกซิเจนสามารถรีดิวซ์เป็นน้ำได้ 2 วิธีคือ การแตกตัวแบบ 4 อิเล็กตรอนและการแตกตัวแบบ 2 อิเล็กตรอน ซึ่งจะเกิดเป็นสารเปอร์ออกไซด์

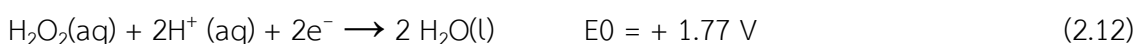
ค่า ΔE ของปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนนั้นจะต่างกันที่ pH ต่างกัน ดังนั้นปฏิกิริยาที่ได้ก็จะแตกต่างกันด้วย ที่สภาพความเป็นกรด (ที่ $\text{pH} = 0$, $[\text{H}^+(\text{aq})] = 1 \text{ mol dm}^{-3}$) สามารถเขียนปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนทั้ง 2 แบบได้ดังนี้ [10]



ที่สภาพความเป็นเบส (ที่ $\text{pH} = 14$, $[\text{OH}^-(\text{aq})] = 1 \text{ mol dm}^{-3}$) ปฏิกิริยาสามารถเขียนได้ดังนี้



การแตกตัวแบบ 2 อิเล็กตรอนจะสร้างสารประกอบเปอร์ออกไซด์ที่ไม่เสถียรขึ้น แต่สารประกอบนี้สามารถรีดิวซ์เป็นน้ำได้ที่สภาวะที่เป็นกรด ดังสมการ



2.4.4 ปฏิกิริยาการเกิดออกซิเจน (Oxygen evolution reaction; OER)



เป็นกระบวนการการประจุไฟฟ้ากลับ โดยขั้วแคโทดจะรับอิเล็กตรอนผ่านปฏิกิริยารีดักชัน ดังสมการ โดยที่ขั้วแอโนดจะเกิดการรวมตัวกันผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันเกิดเป็นออกซิเจนและจ่ายอิเล็กตรอนดังสมการ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนี้เรียกว่าปฏิกิริยาการเกิดออกซิเจน [11]

2.5 ตัวเก็บประจุยิ่งยวด

อุปกรณ์ชนิดนี้มีคุณสมบัติพิเศษตรงที่มีค่าความจุไฟฟ้า (capacitance) สูงกว่าตัวเก็บประจุอื่นๆ มากถึง 100-10,000 เท่า อีกทั้งยังสามารถอัดประจุให้เต็มได้ภายในเวลาอันรวดเร็วเพียง 1-10 วินาที เทียบกับ แบตเตอรี่ลิเทียมไอออนซึ่งต้องใช้เวลาโดยเฉลี่ย 10-60 นาที (2) และ การคายประจุก็สามารถทำได้ภายในเวลา 1 วินาทีเช่นกัน จุดเด่นอีก ประการของตัวเก็บประจุยิ่งยวดคือ เราสามารถที่จะอัดและคายประจุได้ กว่า 500,000 รอบ มากกว่าความสามารถของแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนถึง 100 เท่า และมากกว่าแบตเตอรี่ชนิดตะกั่ว-กรด (lead-acid battery) 1,000 - 10,000 เท่าเลยทีเดียว นอกจากนี้ ตัวเก็บประจุยิ่งยวดมีราคา ต่อ kW ที่ต่ำ (US\$25-50/kW) เมื่อเทียบกับแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน (US\$75-150/kW) (3) และยังทนต่อการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ แรงกระแทก และการสั่นสะเทือนได้ดีอีกด้วย

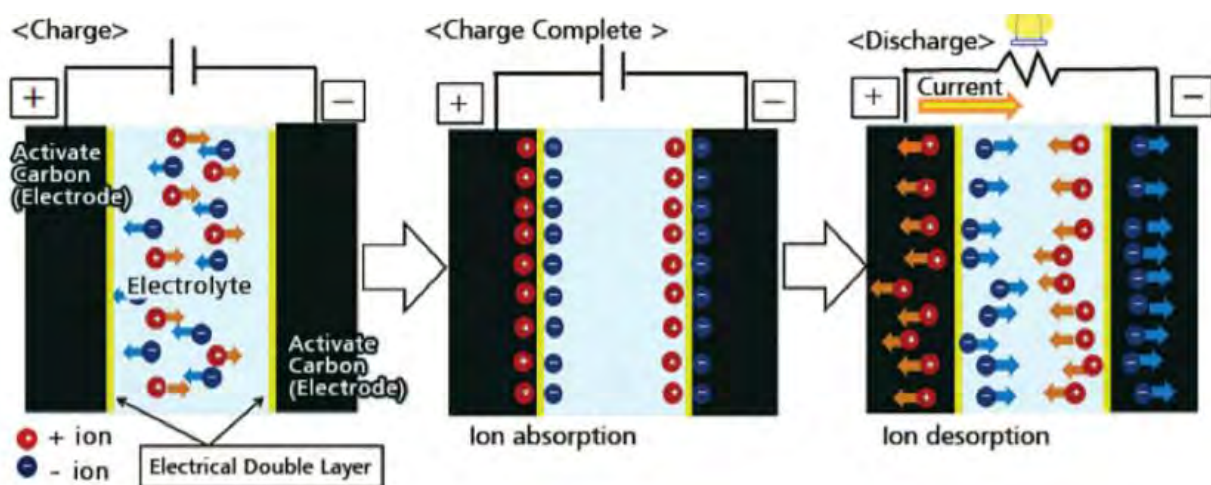


รูปที่ 2.3 ตัวเก็บประจุยิ่งยวดรูปทรงต่างๆ และของเล่นที่ใช้ตัวเก็บประจุยิ่งยวด [12]

ตัวเก็บประจุยิ่งยวดมีส่วนประกอบหลัก คือ

1. ขั้วบวกและลบ มักทำด้วยคาร์บอนที่มีพื้นที่ผิวสูง มีรูพรุน จำนวนมาก เช่น activated carbon
2. แผ่นกั้นระหว่างขั้ว (separator) ซึ่งไอออนสามารถผ่านได้เช่นเดียวกับแบตเตอรี่
3. สารละลายอิเล็กโทรไลต์ (electrolyte) ซึ่งมักจะเป็น acetonitrile หรือ polycarbonate

เมื่อให้ความต่างศักย์หรือกระแสไฟฟ้ากับขั้วไฟฟ้าทั้งสองข้าง เช่น เมื่อต่อตัวเก็บประจุยิ่งยวดเข้ากับแบตเตอรี่ ประจุที่เป็นบวกภายในสารละลายอิเล็กโทรไลต์จะถูกดึงดูดเข้าหาขั้วลบของตัวเก็บประจุยิ่งยวด และประจุที่เป็นลบในสารละลายก็จะเข้าไปหาขั้วบวก การที่ใช้คาร์บอน ที่มีพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนสูงเป็นการเพิ่มพื้นที่ในการกักเก็บประจุ เนื่องจากประจุของสารละลายอิเล็กโทรไลต์สามารถที่จะแทรกตัวเข้าไปในรูพรุนได้ จึงมีจุดที่มีการดึงดูดกันระหว่างประจุบวกและลบเพิ่มขึ้น ตัวเก็บประจุยิ่งยวดจึงเสมือนกับการนำตัวเก็บประจุแบบธรรมดา (capacitor) ขนาดเล็กๆ มารวมด้วยกันจำนวนมาก รูปที่ 2.5 แสดงการกระจายตัวของประจุภายในตัวเก็บประจุยิ่งยวดขณะอัดประจุ เมื่ออัด ประจุจนเต็มแล้ว และขณะคายประจุ



รูปที่ 2.4 ลักษณะการกระจายตัวของประจุขณะกำลังอัดประจุ (ซ้าย)

เมื่ออัดประจุจนเต็ม (กลาง) และเมื่อคายประจุ (ขวา) [12]

ในปัจจุบันมีผู้ผลิตและจำหน่ายตัวเก็บประจุยิ่งยวดจำนวนมาก และมีหลายรูปทรงให้เลือกตามการใช้งาน เช่น ทรงกระบอก (cylindrical) ทรงเหลี่ยม (prismatic) ทรงกระดุม (button) และแบบถุง (pouch) ภายในตัวเก็บประจุประกอบไปด้วยแผ่นโลหะที่มีการเคลือบวัสดุ คาร์บอนชั้นบางๆ ประกบกับแผ่นกันซ้อนกัน และม้วนเข้าด้วยกัน (ทรงกระบอก) หรือตัดให้ได้ขนาดและซ้อนทับกันเพื่อให้ได้ทรงเหลี่ยม กระดุมหรือถุง ดังแสดงในรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.5 ลักษณะภายในของตัวเก็บประจุทรงกระบอก (ซ้าย) และทรงเหลี่ยม (ขวา) [12]

ข้อแตกต่างที่สำคัญประการหนึ่งระหว่างแบตเตอรี่และตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่กล่าวมา คือ ตัวเก็บประจุยิ่งยวดไม่อาศัยปฏิกิริยาทางเคมี ในการเก็บพลังงาน หากแต่ใช้แรงไฟฟ้าสถิต (electrostatic charge) ระหว่างประจุต่างขั้วกัน ในขณะที่แบตเตอรี่ทุกชนิดอาศัยปฏิกิริยาเคมี นี่คือนิวตันหนึ่งที่ตัวเก็บประจุยิ่งยวดมีอายุตามจำนวนรอบการใช้งานที่ มากกว่า เนื่องจากไม่เกิดการเสื่อมสภาพจากการเกิดปฏิกิริยาเคมีหรือ ผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาที่ไม่พึงประสงค์ นอกจากตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลักและไม่อาศัยการเกิดปฏิกิริยาเคมีแล้ว ยังมีตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่ทำงานโดยอาศัยการเกิดปฏิกิริยาเคมีอีกด้วย (เรียกว่า Pseudocapacitor) โดยส่วนใหญ่แล้วตัวเก็บประจุยิ่งยวด แบบที่อาศัยปฏิกิริยาจะมีขั้วข้างหนึ่งเป็นคาร์บอน เช่นเดิมแต่ขั้วอีกข้าง หนึ่งทำ จากวัสดุเช่นโลหะออกไซด์ เมื่อใช้งานจะมีปฏิกิริยาทางเคมีเกิดขึ้น ที่พื้นผิวอย่างรวดเร็วที่ขั้วโลหะออกไซด์ จุดประสงค์ที่เพิ่มขั้วที่เกิดปฏิกิริยา นั้นก็เพื่อเพิ่มความจุไฟฟ้าและ/หรือแรงดันไฟฟ้าเฉลี่ย (nominal voltage) ของตัวเก็บประจุยิ่งยวดนั่นเอง [12]

2.6 กระบวนการ Pyrometallurgy

เป็นสาขาหนึ่งของโลหวิทยาสกัด คือการกู้คืนโลหะความร้อนของแร่ธาตุและแร่โลหะ เพื่อที่จะเปลี่ยนแปลงลักษณะทางกายภาพและทางเคมีของวัสดุเพื่อให้สามารถกู้คืนโลหะที่มีค่าได้ การรีไซเคิลด้วย Pyrometallurgical อาจจะได้ผลิตภัณฑ์ที่สามารถนำมาขายหรือใช้ใหม่ได้ เช่นโลหะบริสุทธิ์ และโลหะผสม ตัวอย่างเช่นเหล็ก ทองแดง สังกะสี โครเมียม ดีบุก และแมงกานีส กระบวนการแยกโลหะโดยใช้ความร้อนถูกใช้มากที่สุด ในสหภาพยุโรป ตัวอย่างของกระบวนการดังกล่าวคือ BATREC, SNAM-SAVAN และ INMETCO ซึ่ง

กระบวนการแยกโลหะโดยใช้ความร้อนจะทำให้โลหะระเหยที่อุณหภูมิที่สูงตามด้วยการควบแน่น อย่างไรก็ตามวิธีนี้มีข้อเสียคือต้องการอุปกรณ์ฟอกแก๊สและต้องใช้พลังงานเป็นจำนวนมาก

โดยทั่วไปแล้วกระบวนการ Pyrometallurgical สามารถแบ่งเป็นหมวดหมู่ได้ดังนี้

1. การเผา (calcining)
2. การคั่ว (roasting)
3. การถลุง (smelting)
4. การฟอก (refining)

กระบวนการ Pyrometallurgical ส่วนใหญ่ต้องการพลังงานเพื่อรักษาอุณหภูมิที่กระบวนการเกิดขึ้น พลังงานที่ใช้มักจะให้ในรูปแบบของการเผาไหม้หรือจากความร้อนไฟฟ้า นอกจากนี้วิธี Pyrometallurgical ไม่จำเป็นต้องแยกองค์ประกอบของแบตเตอรี่ และเป็นกระบวนการที่ค่อนข้างง่าย แต่อย่างไรก็ตามการดำเนินการใช้พลังงานอย่างมากและมีการปล่อยมลพิษระหว่างกระบวนการ [8]

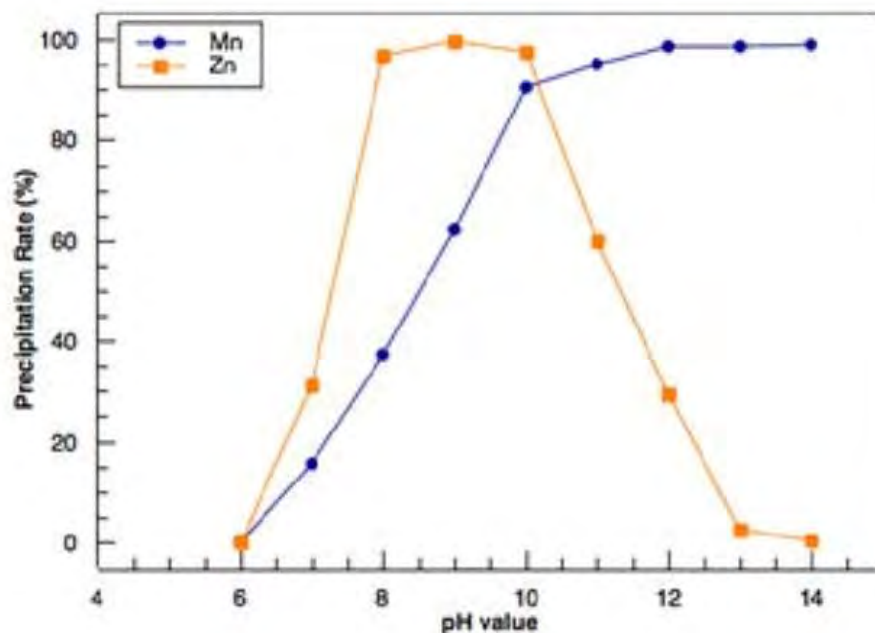
2.7 กระบวนการ Hydrometallurgical

เป็นวิธีหนึ่งในการรีไซเคิลโลหะต่างๆ วิธีนี้เป็นวิธีที่เหมาะสมกับสิ่งแวดล้อมเนื่องจากมีการปล่อยของเสียออกมาในปริมาณน้อย วิธีนี้มีข้อดีที่ต่างจากวิธี Pyrometallurgical คือมีต้นทุนที่ต่ำกว่า และมีมลพิษน้อย กระบวนการแยกโลหะโดยใช้น้ำนั้นมีความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมและประหยัดสำหรับการบำบัดวัสดุที่เป็นโลหะเกรดต่ำในปริมาณน้อย อย่างไรก็ตามวิธีจำเป็นต้องมีขั้นตอนก่อนการบำบัด เพื่อปรับปรุงอัตราการละลายของโลหะ เช่นการจำแนกชนิดแบตเตอรี่ การแยกส่วนประกอบของแบตเตอรี่ และการชะล้าง ซึ่งขั้นตอนนี้จะใช้เวลานาน มีการใช้สารเคมีจำนวนมาก และมีน้ำเสียที่ปล่อยออกมา

โดยทั่วไปแล้วกระบวนการสามารถแบ่งออกได้เป็น 4 ส่วนคือ

1. แยกองค์ประกอบของแบตเตอรี่
2. การการชะล้างด้วยกรด โดยใช้ตัวรีดิวซ์ เช่นคาร์โบไฮเดรตที่เลือกจากหมู่โมโนแซคคาไรด์, โอลิโกแซ็กคาไรด์, โพลีแซคคาไรด์
3. การแยกและการรีไซเคิลสังกะสีและแมงกานีสออกไซด์
4. การบำบัดสารละลายสำหรับการนำรีเอเจนต์และน้ำกลับมาใช้ใหม่ [8]

2.8 การตกตะกอน



รูปที่ 2.6 อัตราการตกตะกอนของสังกะสีและแมงกานีส [9]

สารละลายที่ได้จากสถานะที่ดีที่สุดจากการทดลองการชะล้างจะถูกนำมาทำการตกตะกอนเพื่อให้ได้สังกะสีและแมงกานีส โดยการเปลี่ยนแปลงของการตกตะกอนสังกะสีและแมงกานีสจะขึ้นอยู่กับค่า pH ดังที่แสดงไว้ในรูปที่ 9 ซึ่งแมงกานีสและสังกะสีไม่สามารถแยกได้ที่ pH ระหว่าง 6 ถึง 11 ซึ่งแมงกานีสไอออนจะถูกเปลี่ยนให้อยู่ในรูปของ Mn(OH)_2 ที่ pH มากกว่า 11 และจะไม่ละลายอีก ในทางตรงกันข้ามสังกะสีจะละลายกลับมาที่ pH สูง โดยปฏิกิริยาการตกตะกอนแสดงดังสมการที่ 2.8 จากผลการศึกษาพบว่าควรปรับ pH ให้มากกว่า 13 ในการตกตะกอนแมงกานีสไฮดรอกไซด์จากนั้นปรับ pH เป็น 10 เพื่อทำการตกตะกอนแมงกานีสไฮดรอกไซด์ [9]



2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

W.S. Chen และคณะ [9] นำขี้วัวเล็กโทรดของอัลคาไลน์แบตเตอรี่ที่ใช้แล้วซึ่งประกอบด้วยแมงกานีสร้อยละ 30.1 และสังกะสีร้อยละ 25.6 มาบำบัดโดยการชะล้างด้วยกรดซัลฟิวริก เพื่อให้อยู่สภาพของเหลวก่อนผ่านการตกตะกอนเป็นของแข็งด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์โดย พบว่าแมงกานีสไฮดรอกไซด์ (Mn(OH)_2) จะตกตะกอนที่ pH 13 และซิงค์ไฮดรอกไซด์ (Zn(OH)_2) จะตกตะกอนที่ pH 10 โดย Mn(OH)_2 และ Zn(OH)_2 ที่ตกตะกอนได้จะเปลี่ยนเป็นแมงกานีสไดออกไซด์ (MnO_2) และซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ตามลำดับโดยวิธีการเผาที่อุณหภูมิสูง

(calcination) ในขั้นตอนการชะล้างด้วยกรดซัลฟิวริกจะศึกษาผลของความเข้มข้นกรดซัลฟิวริก เวลาการชะล้าง อัตราส่วนระหว่างของแข็งและของเหลว และอุณหภูมิ และพบว่ากรดซัลฟิวริกสามารถละลายสังกะสีได้ทั้งหมดแต่สามารถชะล้างแมงกานีสได้เพียงร้อยละ 60 เนื่องจากแมงกานีสยังอยู่ในรูปของ Mn^{4+} และมีการศึกษาผลของรีดิวซิงเอเจนต์โดยศึกษาจากกรดแอสคอร์บิก กรดซิตริก และกรดออกซาลิกซึ่งจากผลการทดลองการใช้รีดิวซิงเอเจนต์เป็นกรดแอสคอร์บิกจะให้ประสิทธิภาพการชะล้างสูงสุด ซึ่งสภาวะการชะล้างที่เหมาะสมคือชะล้างด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 0.5 โมล/ลิตร ใช้ปริมาณกรดซัลฟิวริก 20 มิลลิลิตร/กรัม ปริมาณกรดแอสคอร์บิก 10 กรัม/ลิตร โดยชะล้างเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ซึ่งสภาวะนี้ให้ประสิทธิภาพการชะล้างของโลหะทั้งสองชนิดสูงถึงร้อยละ 98 และสามารถอัตราการรีไซเคิลสังกะสีและแมงกานีสบริสุทธิ์ได้ร้อยละ 91 และ 94 ตามลำดับ ซึ่งมีความบริสุทธิ์สูง

S.A. Charef และคณะ [13] ศึกษาการรีไซเคิลโดยการชะด้วยกรดและเบสเพื่อนำแมงกานีสและสังกะสีจากแบตเตอรี่อัลคาไลน์ที่ใช้แล้วกลับมา การชะล้างด้วยกรดจะใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวทำละลาย โดยศึกษาสภาพของอุณหภูมิ และความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกที่เหมาะสม ถ่านอัลคาไลน์ที่ถูกใช้แล้วจะละลายออกมาทั้งหมด ยกเว้นคาร์บอน จากนั้นนำสารละลายมาแยกแมงกานีสและสังกะสีออกจากกันด้วยวิธีการแยกด้วยไฟฟ้า ในกระบวนการแยกจะทำได้อย่างมีประสิทธิภาพเมื่อสารละลายมีค่า pH มากกว่า 4 โดยประสิทธิภาพในการรีไซเคิลแมงกานีสและสังกะสีจะมากกว่า 70 เปอร์เซ็นต์ ประสิทธิภาพการแยกจะลดลงเมื่อสารละลายมีค่า pH ต่ำลง ส่วนการชะล้างด้วยเบสจะใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้น 6.5 โมล/ลิตร เป็นตัวทำละลาย พบว่าสังกะสีจะสามารถละลายได้ดีในสภาวะนี้ การแยกสังกะสีและแมงกานีสจะทำโดยวิธีการแยกด้วยไฟฟ้าและเทคนิคการตกตะกอนทางเคมี ซึ่งการแยกสังกะสีด้วยวิธีการแยกด้วยไฟฟ้าไม่สามารถทำได้เนื่องจากสังกะสีก่อดำอยู่ในรูปของซิงก์ออกไซด์ (ZnO) หากใช้เวลาในการแยกนาน โดยในช่วงเวลาแรกของการแยกด้วยไฟฟ้าสังกะสีจะก่อดำอยู่ในรูปของธาตุสังกะสีบริสุทธิ์ แต่เมื่อเวลาผ่านไปสังกะสีที่แยกมาได้จะอยู่ในรูปซิงก์ออกไซด์ และมีสังกะสีที่เป็นธาตุบริสุทธิ์ปนอยู่ด้วยเล็กน้อย คือพบธาตุสังกะสีเพียง 3 เปอร์เซ็นต์ สาเหตุคาดว่าน่าจะเกิดจากปฏิกิริยาเคมีที่ขั้วของแอโนดมีออกซิเจนเกิดขึ้นมา ทำให้ออกซิเจนกับสังกะสีทำปฏิกิริยากันเกิดเป็นซิงก์ออกไซด์ สำหรับวิธีการรีไซเคิลโดยการตกตะกอนทางเคมีโดยใช้กรดไฮโดรคลอริก 2 โมล/ลิตร ในการลดค่า pH คือการที่ $Zn(OH)_4^{2-}$ เปลี่ยนสภาพไปเป็น ZnO เมื่อสารละลายมีค่า pH ประมาณ 12

G. A.M. Ali และคณะ [14] ประสิทธิภาพทางเคมีของฟิล์มออกไซด์ของแมงกานีสไดออกไซด์ที่ถูกนำกลับมาใช้ใหม่มาจากแบตเตอรี่ สังกะสี-คาร์บอนที่ใช้แล้วในครัวเรือนจะถูกศึกษาโดย เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี, การทดสอบแบตเตอรี่ด้วยการชาร์ตและดิสชาร์ตแบบใช้กระแสคงที่และชุดสำหรับวัดค่าอิมพีแดนซ์ ฟิล์มของแมงกานีส

ไดออกไซด์จะถูกนำกลับมาใช้ใหม่จากแบตเตอรี่สังกะสี-คาร์บอน โดยการผสมผสานวิธีการชะล้างและเทคนิคการแยกด้วยไฟฟ้า ในการที่จะนำฟิล์มแมงกานีสไดออกไซด์ที่นำกลับมาใช้ใหม่เพื่อใช้เป็นตัวเก็บประจุยิ่งยวดในการเก็บพลังงาน ซึ่งเป็นสิ่งสำคัญที่จะเข้าใจโครงสร้างและประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้า การวิเคราะห์โดยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จะช่วยยืนยันการนำกลับมาของแมงกานีสไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างเป็นแผ่น ขณะที่การวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแสดงให้เห็นว่าการนำกลับมาของแมงกานีสไดออกไซด์เป็นโครงสร้างนาโน 3 มิติที่มีลักษณะเป็นแบบฟิล์ม การนำกลับมาของฟิล์มจะแสดงค่าความจุจำเพาะที่สูง ในความเข้มข้นของโซเดียมซัลเฟต 1 โมล/ลิตรในอิเล็กโทรไลต์ที่มีวงจรถ่างเคมีไฟฟ้าที่เสถียร การวิเคราะห์ข้อมูลทางเคมีไฟฟ้าแสดงให้เห็นถึงประสิทธิภาพของฟิล์มแมงกานีสไดออกไซด์ที่ดีจากการนำกลับมาจาก แบตเตอรี่ สังกะสี-คาร์บอนในการพัฒนาประสิทธิภาพของระบบตัวเก็บประจุยิ่งยวดสูง

E. Sayilgan และคณะ [8] รวบรวมเทคโนโลยีการรีไซเคิลโลหะจากแบตเตอรี่อัลคาไลน์ที่ใช้แล้วและแบตเตอรี่สังกะสี-คาร์บอน โดยจุดประสงค์หลักของบทความนี้คือการวิเคราะห์ และประเมินผลการศึกษารีไซเคิลและเทคโนโลยีที่เกี่ยวข้องสำหรับโลหะจากแบตเตอรี่ที่ใช้แล้ว ปัจจุบันงานวิจัยจำนวนมากมุ่งเน้นไปที่การกู้คืน Zn และ Mn จากแบตเตอรี่อัลคาไลน์และสังกะสี - คาร์บอน ซึ่งมีกระบวนการกู้คืนโลหะที่แตกต่างหลากหลาย รวมถึงวิธี pyrometallurgical และ hydrometallurgical เมื่อนำสองวิธีนี้มาเปรียบเทียบกัน วิธี hydrometallurgical ได้เป็นวิธีที่ได้รับการยอมรับและมีประสิทธิภาพมากกว่าสำหรับการกู้คืนโลหะจากแบตเตอรี่ แม้ว่าจะมีกระบวนการรีไซเคิลอื่นๆที่มีประสิทธิภาพมากกว่า แต่เมื่อพิจารณากฎหมายที่เข้มงวดมากขึ้นและค่าใช้จ่ายการคุ้มครองสิ่งแวดล้อม จึงจำเป็นต้องใช้เทคโนโลยีการรีไซเคิลที่มีประสิทธิภาพ ประหยัด และใช้งานได้จริง ไม่เพียงแต่สำหรับรีไซเคิลโลหะ แต่ยังรวมถึงส่วนประกอบอื่นๆ ของแบตเตอรี่เช่นพลาสติก กระดาษ และเหล็ก จึงควรมีการวิจัยเพิ่มเติมเพื่อพัฒนาเทคโนโลยีการรีไซเคิลดังกล่าว นอกจากนี้ควรทำการศึกษารวบรวมกระบวนการและการปรับสภาวะให้เหมาะสมเพื่อการให้ใช้งานเป็นไปได้อีก และมีประสิทธิภาพมากขึ้น

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.1 อุปกรณ์และสารเคมี

3.1.1 อุปกรณ์

- เครื่องเขย่าแบบหมุนวน (Orbital shaker)
- เครื่องบดแรงดันสูง (Planetary mill หรือ Pulverisette)
- ตะแกรงร่อน (Sieve) ขนาด 200
- เครื่องวัดค่า pH (pH meter)
- เครื่องชั่งดิจิตอล 4 ตำแหน่ง (Analytical Balance)
- ตู้อบ (Oven)
- เครื่องจ่ายไฟฟ้ากระแสตรง (Power Supply)
- ปั๊มสุญญากาศ (Vacuum pump)
- กระดาษกรอง (Filter Papers)
- เครื่องเผาที่อุณหภูมิสูง
- เครื่องแก้วอื่นๆในห้องปฏิบัติการ

3.1.2 วัสดุดิบและสารเคมี

- ขั้วแคโทดของแบตเตอรี่อัลคาไลน์ ยี่ห้อ Panasonic ขนาด AA ที่ใช้แล้ว
- กรดซัลฟิวริก (Sulfuric acid, H_2SO_4)
- โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium Hydroxide, NaOH)
- น้ำปราศจากไอออน (Deionized Water)
- กรดแอสคอร์บิก (Ascorbic acid, $H_2C_2O_4$)

- กรดออกซาลิก (Oxalic acid, $C_2H_2O_4$)
- แท่งแพลตตินัม (Platinum)
- แท่งคาร์บอน (Carbon)
- แผ่นตะแกรงเหล็กกล้าไร้สนิม (Stainless steel)
- แผ่นโฟมนิเกิล (Nikel foam)
- แผ่นไททาเนียม (Titanium)
- แผ่นตะกั่ว (Lead)

3.1.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์

- เครื่องวิเคราะห์การเรืองของรังสีเอกซ์ (X-ray Fluorescence, XRF)
- เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffractometer, XRD)
- กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (Scanning electron microscope, SEM)
- เครื่องวิเคราะห์หาธาตุด้าน X – Ray (Energy Dispersive X-ray Spectrometer, EDS หรือ EDX)
- เครื่องวิเคราะห์ชนิดและปริมาณธาตุโดยหลักการคายแสงของธาตุ ด้วยการกระตุ้นจากพลาสมา (Inductive Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer, ICP-OES)
- เครื่อง potentiostatic

3.2 รายละเอียดวิธีการทดลอง

3.2.1 การเตรียมผงขั้วแคโทดของแบตเตอรี่อัลคาไลน์ที่ใช้แล้ว

แบตเตอรี่อัลคาไลน์ที่ใช้แล้วจะถูกนำมาแยกชิ้นส่วน โดยการตัดซึ่งจะแยกออกมาได้เป็น 3 ส่วนคือ สังกะสี ซึ่งเป็นส่วนของวัสดุขั้วแอโนด แมงกานีสซึ่งเป็นส่วนของวัสดุขั้วแคโทดและตัวรับกระแสไฟ (Current collector) โดยงานวิจัยจะให้ความสนใจเฉพาะส่วนของวัสดุขั้วแคโทดที่แยกได้จะถูกนำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียสเป็นเวลาหนึ่งคืน แล้วนำมาบดให้เป็นผงด้วยเครื่องบดแรงดันสูง (Planetary mill หรือ Pulverisette) แล้วนำไปร่อนด้วยตะแกรงขนาด 200 แล้วนำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียสเป็นเวลาหนึ่งคืน



รูปที่ 3.1 การตัดแบตเตอรี่อัลคาไลน์เพื่อแยกส่วนของขั้วแคโทดออกมา



รูปที่ 3.2 เครื่องบดแรงดันสูง (Planetary mill หรือ Pulverisette)



รูปที่ 3.3 ตะแกรงร่อน (Sieve) ขนาด 200



รูปที่ 3.4 ตู้อบ (Oven)

ลักษณะและองค์ประกอบธาตุของข้าวแคโทดจะนำไปวิเคราะห์ด้วย XRF

3.2.2 การล้างผงของข้าวแคโทดด้วยน้ำกลั่น

นำผงข้าวแคโทดที่ได้จากขั้นตอนที่ 3.2.1 มาล้างด้วยน้ำกลั่นเพื่อกำจัดโพแทสเซียมและคลอไรด์โดยศึกษาตัวแปรต่างๆดังนี้

1. ปริมาณข้าวแคโทด:ปริมาณน้ำ ตัวแปรนี้จะศึกษา 2 สภาวะคือ อัตราส่วน 1:5 คือนำถ่าน 10 กรัมล้างน้ำด้วยน้ำกลั่น 50 มิลลิลิตร และ อัตราส่วน 1:10 คือนำถ่าน 10 กรัมล้างน้ำด้วยน้ำกลั่น 100 มิลลิลิตร
2. จำนวนครั้งในการเปลี่ยนน้ำล้างคือเปลี่ยนน้ำที่ใช้ล้างทุกๆ 20 นาที ทั้งหมด 3 ครั้ง
3. เวลาที่ใช้ในการเขย่า โดยศึกษาตั้งแต่ 1 ชั่วโมงถึง 7 ชั่วโมง

จากนั้นนำไปเขย่าด้วยเครื่องเขย่าแบบหมุนวน (Orbital shaker) ที่ความเร็ว 200 รอบ/นาทีดังรูปที่ 3.6 ที่อุณหภูมิ ห้อง หลังจากล้างด้วยน้ำกลั่นเรียบร้อยแล้ว จะนำไปกรองน้ำออกด้วยวิธีการกรองสุญญากาศดังรูปที่ 3.7 แล้วนำผงถ่านไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียสเป็นเวลาหนึ่งคืนอีกครั้ง เพื่อให้ผงถ่านแห้งสนิทวัตถุประสงค์ของการล้างผงถ่านคือต้องการกำจัดเกลือประเภทโพแทสเซียมและคลอไรด์ออกไป โดยวัดผลจากค่า pH ที่ลดลง โดยสภาวะที่ดีที่สุดคือสภาวะที่สามารถลดค่า pH ของข้าวแคโทดได้มากที่สุด ภายใต้อายุและปริมาณน้ำกลั่นที่เหมาะสม



รูปที่ 3.5 เครื่องวัดค่า pH (pH meter)



รูปที่ 3.6 เครื่องเขย่าแบบหมุนวน (Orbital shaker)

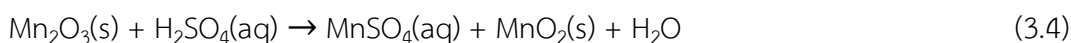


รูปที่ 3.7 ปั๊มสุญญากาศ (Vacuum pump)

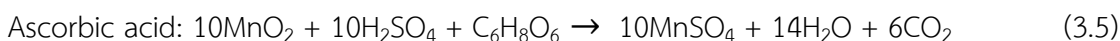
ข้อแตกต่างที่ล่างนี้จะถูกนำไปศึกษาลักษณะและองค์ประกอบธาตุของด้วย XRF XRD SEM และ EDS

3.2.3 การชะล้างผงของขี้แคโทดด้วยกรดซัลฟิวริก

ผงของขี้แคโทดซึ่งเป็นวัตถุบดจะถูกละลายโดยกรดซัลฟิวริก เพื่อให้ได้แมงกานีสและสังกะสีในรูปของสารละลาย โดยใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวทำละลาย ซึ่งมีปฏิกิริยาการละลายดังนี้



เนื่องจากแมงกานีสไดออกไซด์ (MnO_2) ไม่สามารถละลายได้ในสภาวะที่เป็นกรดจึงต้องมีการเพิ่มสารที่เป็น reducing agent คือ กรดแอสคอร์บิก (Ascorbic acid) และกรดออกซาลิก (Oxalic acid) ลงไปเพื่อรีดิวซ์ Mn^{4+} ซึ่งช่วยให้แมงกานีสไดออกไซด์ละลายออกมาได้ ดังสมการ



วิธีการทดลองคือนำผงของขี้แคโทดที่ผ่านการล้างด้วยน้ำกลั่นแล้วผสมกับกรดซัลฟิวริก (และตัวรีดิวซ์) ในขวดรูปชมพู่ขนาด 250 มิลลิลิตร จากนั้นนำไปเขย่าด้วยเครื่องเขย่าแบบหมุนวน (Orbital shaker) ที่ความเร็ว 200 รอบ/นาที ที่อุณหภูมิห้อง และนำไปแยกตะกอนที่ไม่ละลายออกด้วยวิธีการกรองสุญญากาศ โดยชั่งน้ำหนักขี้แคโทดที่นำไปชะล้างและน้ำหนักของขี้แคโทดที่ไม่ละลายในกรด เพื่อหาประสิทธิภาพการชะล้าง โดยในขั้นตอนนี้จะศึกษาตัวแปรต่างๆดังนี้

1. ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก โดยศึกษาทั้งหมด 3 ความเข้มข้นคือ 0.5 M 1.5 M และ 2 M
2. เวลาที่ใช้ในการเขย่าโดยศึกษาตั้งแต่ 15 นาที 30 นาที 1 ชั่วโมง 2 ชั่วโมงและ 3 ชั่วโมง
3. อัตราส่วนระหว่างของแข็งกับของเหลว โดยศึกษา 2 สภาวะคือ 1:10 และ 1:20 กรัม:มิลลิลิตร
4. ตัวรีดิวซ์เชิงเอเจนต์คือ กรดแอสคอร์บิก และกรดออกซาลิก

สภาวะที่ดีที่สุดคือสภาวะที่สามารถละลายแมงกานีส และสังกะสีที่ขี้แคโทดได้มากที่สุด โดยดูจากปริมาณของแข็งที่ละลายอยู่สภาพของเหลว และต้องเหมาะสมกับเวลา ปริมาณกรด และสารรีดิวซ์ ที่ใช้

สารละลายที่ได้จะนำไปวิเคราะห์ปริมาณแมงกานีสและสังกะสีด้วย ICP-OES ตะกอนที่ไม่ละลายจะนำไปวิเคราะห์องค์ประกอบและลักษณะด้วย SEM EDS และ XRD

3.2.4 การแยกแรงแมงกานีสออกจากสารละลาย

ศึกษาการแยกแรงแมงกานีสออกจากสารละลายที่ถูกชะล้างออกได้ 2 วิธีคือ

3.2.4.1 การตกตะกอนทางเคมี

หลังจากแรงแมงกานีสและสังกะสีสามารถละลายออกมาอยู่ในสถานะของของเหลวในรูปแบบของซิงค์ซัลเฟต (ZnSO_4) และแรงแมงกานีสซัลเฟต (MnSO_4) แล้วจะต้องนำมาแยกแรงแมงกานีสและสังกะสีออกจากกันโดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ดังสมการ



โดยสังกะสีและแรงแมงกานีสจะแยกกันเมื่อมีสภาวะ pH ที่เหมาะสมคือสังกะสีจะตกตะกอนเมื่อสารละลายมีค่า pH ประมาณ 10 และแรงแมงกานีสจะตกตะกอนเมื่อสารละลายมีค่า pH ประมาณ 13 ขั้นตอนนี้จะศึกษาวิธีการตกตะกอน 2 วิธีคือ

1. นำสารละลายที่ได้จากกระบวนการ leaching มาเติม NaOH จนสารละลายมีค่า pH เท่ากับ 13
2. เตรียมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 5 M ปริมาณ 100 มิลลิลิตร และค่อยๆเติมสารละลายที่ได้จากการชะล้างลงไป

วิธีที่ดีที่สุดคือวิธีที่สามารถแยกแรงแมงกานีสออกมาจากสารละลายได้มากที่สุด โดยมีสารอื่นเจือปนน้อยที่สุด

เมื่อได้ตะกอนจากการตกตะกอนแล้วจะไปนำไปกรองน้ำออกด้วยวิธีการกรองสุญญากาศ และอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียสเป็นเวลาหนึ่งคืนเพื่อให้ตะกอนแห้งสนิท และนำตะกอนที่ได้ไปวิเคราะห์ และเผาที่อุณหภูมิสูง (Calcination) ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่อัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิเท่ากับ 5 องศาเซลเซียสต่ออนาที เพื่อกำจัดน้ำและไฮโดรเจนเพื่อให้แรงแมงกานีสอยู่ในรูป MnO_2 ดังสมการ





รูปที่ 3.8 เครื่องเผาที่อุณหภูมิสูง

ตะกอนที่ได้จากการตกตะกอนทั้งก่อนและหลังการนำไปเผาจะนำไปวิเคราะห์องค์ประกอบและลักษณะด้วย SEM EDS และ XRD และตะกอนที่ผ่านขั้นตอนการเผาแล้วจะนำไปทดสอบประสิทธิภาพด้วยวิธี ORR และ OER

3.2.4.2 การแยกโลหะด้วยไฟฟ้า

เซลล์ที่ใช้ในการทดลองการแยกโลหะจากเหล็กกล้าไร้สนิม (stainless steel) ขนาด 50x100 ตารางมิลลิเมตรเป็นขั้วแคโทด โดยกำหนดพื้นที่ที่สัมผัสกับสารละลายจะเป็นขั้วแอโนดมีขนาด 20x50 ตารางมิลลิเมตร ใส่สารละลายลงในบีกเกอร์ขนาด 250 มิลลิลิตร ให้ระยะห่างระหว่างขั้วแอโนดและแคโทดเท่ากับ 20 มิลลิเมตร ที่อุณหภูมิห้อง โดยก่อนจะทำการทดลองต้องล้างน้ำหนักของขั้วอิเล็กโทรดทั้งขั้วแคโทดและแอโนดไว้ก่อน หลังทดลองเสร็จต้องล้างขั้วอิเล็กโทรดด้วยน้ำ ออบให้แห้งที่ 110 องศาเซลเซียส และชั่งน้ำหนัก เพื่อหาปริมาณโลหะที่เกาะอยู่ที่ขั้วอิเล็กโทรดทั้งสองด้าน ส่วนสารละลายจะนำไปกรองตะกอนออก และนำตะกอนไปอบให้แห้งที่ 110 องศาเซลเซียสแล้ววัดน้ำหนักที่ได้ ตัวแปรที่ศึกษามีดังนี้

1. ชนิดของวัสดุที่ใช้เป็นขั้วแอโนด คือ

1.1 แท่งแพลตตินัม (Platinum)



รูปที่ 3.9 ขั้วแพลตตินัม

1.2 แท่งคาร์บอน (Carbon)



รูปที่ 3.10 แท่งคาร์บอน

1.3 แผ่นตะแกรงเหล็กกล้าไร้สนิม (Stainless steel)



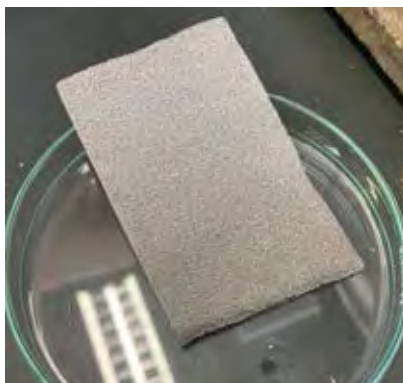
รูปที่ 3.11 แผ่นตะแกรงเหล็กกล้าไร้สนิม

1.4 แผ่นไททาเนียม (Titanium)



รูปที่ 3.12 แผ่นไททาเนียม

1.5 แผ่นโฟมนิเกิล (Nikel foam)



รูปที่ 3.13 แผ่นโฟมนิเกิล

1.6 แผ่นตะกั่ว (Lead)



รูปที่ 3.14 แผ่นตะกั่ว

2. ความหนาแน่นกระแส (Current density, A/cm^2) โดยศึกษาตั้งแต่ 0.05 0.15 0.2 และ 0.3 แอมแปร์ต่อพื้นที่
3. เวลาที่ใช้โดยศึกษาตั้งแต่ 45 60 120 และ 180 นาที
4. นำชนิดขั้วแอโนดที่ดีที่สุดมาศึกษาการปรับความหนาแน่นกระแส และเวลาโดยที่ความหนาแน่นกระแสคูณด้วยเวลา (คูลอมบ์ต่อพื้นที่) ยังเท่าเดิม

วิธีที่ดีที่สุดคือวิธีที่สามารถแยกแอมกานีสออกจากสารละลายได้มากที่สุด และมีสารอื่นเจือปนน้อยที่สุด โดยต่อเหมาะสมกับเวลาและพลังงานที่ใช้



รูปที่ 3.15 การติดตั้งอุปกรณ์ในการใช้ไฟฟ้าเพื่อแยกแรงแกนีส

ตะกอนที่ได้จากการแยกด้วยไฟฟ้าจะนำไปวิเคราะห์องค์ประกอบ ลักษณะ และประสิทธิภาพด้วย SEM EDS XRD ORR และ OER

3.2.5 การวิเคราะห์ธาตุ

1. การวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (Scanning electron microscope, SEM) และการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเครื่องวิเคราะห์หาธาตุด้าน X – Ray (Energy Dispersive X-ray Spectrometer, EDS หรือ EDX)

โดยการวิเคราะห์ธาตุจะต้องนำตัวอย่างไปติดบนเทปคาร์บอนและนำไปเคลือบด้วยทองเพื่อให้ตัวอย่างนำไฟฟ้า จากนั้นนำไปทดสอบในเครื่อง การวิเคราะห์ปริมาณธาตุจะได้ข้อมูลเป็นร้อยละของน้ำหนัก และร้อยละของจำนวนอะตอมของแต่ละธาตุ ซึ่งไม่สามารถระบุรูปแบบของธาตุได้



รูปที่ 3.16 เครื่องมือเคลือบทองบนตัวอย่างเพื่อนำไปตรวจ EDS



รูปที่ 3.17 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (Scanning electron microscope, SEM) และเครื่องวิเคราะห์หาธาตุด้าน X – Ray (Energy Dispersive X-ray Spectrometer, EDS หรือ EDX)

2. การวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุในสารละลายด้วยเครื่องวิเคราะห์ชนิดและปริมาณธาตุโดยหลักการคายแสงของธาตุ ด้วยการกระตุ้นจากพลาสมา (Inductive Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer, ICP-OES)

โดยการตรวจสอบจะต้องนำตัวอย่างมาเจือจางให้มีความเข้มข้นอยู่ระหว่าง 10-100 PPM และต้องมีสารละลายมาตรฐานที่ทราบความเข้มข้นแน่นอนมาทดสอบด้วย



รูปที่ 3.18 เครื่องวิเคราะห์ชนิดและปริมาณธาตุโดยหลักการคายแสงของธาตุ ด้วยการกระตุ้นจากพลาสมา (Inductive Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer, ICP-OES)

3. การวิเคราะห์รูปแบบ ลักษณะ และเฟสของธาตุด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD)



รูปที่ 3.19 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD)

3.2.6 การวิเคราะห์คุณสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของแมงกานีสไดออกไซด์ที่แยกได้

นำ MnO_2 ที่แยกได้โดยวิธีต่างๆมาทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา ปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน (Oxygen reduction reaction; ORR) และ ปฏิกิริยาการเกิดออกซิเจน (Oxygen evolution reaction; OER) โดยเทคนิคไฟฟ้าเคมีโดยใช้ rotating disk electrode

3.2.6.1 วิธีการเตรียมหมึก (ink) เพื่อทดสอบคุณสมบัติทางไฟฟ้าโดย RDE

1. เตรียมส่วนผสมหมึกทดสอบโดยมีส่วนผสมคือ ชั่วแคโทดที่ผ่านการรีไซเคิล 4.8 มิลลิกรัม ผงคาร์บอน 1.2 มิลลิกรัม น้ำกลั่น 0.8 มิลลิลิตร เอทานอล 0.2 มิลลิลิตร และ Nafion 0.1 ml
2. ทำการผสมเข้าด้วยกันโดยวิธี sonicate เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
3. นำสารที่ผ่านการผสมแล้วมาหยดครั้งละ 5 ไมโครลิตร บนขั้วทำงานที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางขนาด 5 มิลลิเมตร

3.2.6.2 ขั้นตอนการทำ ORR

ศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์เปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงพาณิชย์ แพลทินัม และโคบอลต์ออกไซด์ ด้วยเครื่องมือ Potentiostat และใช้เทคนิค Linear-sweep voltammetry (LSV) โดยใช้ขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode) เป็น Glassy carbon ใช้ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode) เป็น Ag/AgCl และใช้ขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode) เป็นแท่งแพลทินัม ใช้น้ำหมักตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผสมเข้ากันเป็นเนื้อเดียว 5 ไมโครลิตรหยดลงบน Glassy carbon เส้นผ่านศูนย์กลาง 5 มิลลิเมตร ที่ขั้วไฟฟ้าทำงาน

3.2.6.3 ขั้นตอนการทำ OER

วิเคราะห์ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ที่อิ่มตัวด้วยออกซิเจน โดยใช้เทคนิค Linear-sweep voltammetry (LSV) ในช่วงความต่างศักย์ 0.2 ถึง -1.2 โวลต์ และใช้ความเร็วรอบของขั้วไฟฟ้าทำงาน 1,600 รอบต่อวินาที

3.2.6.4 ขั้นตอนการหาจำนวนอิเล็กตรอนต่อ 1 ปฏิกิริยา

ศึกษากลไกและอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันโดยใช้สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ที่อิ่มตัวด้วยออกซิเจน ใช้อัตราการบันทึกผล 5 มิลลิโวลต์ต่อวินาที บันทึกผลในช่วงความต่างศักย์ 0.2 ถึง -1.2 โวลต์ และใช้ความเร็วรอบของขั้วไฟฟ้าทำงาน 400, 600, 900, 1200, 1600, 2000 และ 2400 รอบต่อวินาที แล้วนำกราฟ Linear sweep voltammetry ที่ได้ไปคำนวณตามสมการของ Koutechy–Levich

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

4.1 การเตรียมผงขี้แคะโทดของแบตเตอรี่อัลคาไลน์ที่ใช้แล้ว

จากการนำแบตเตอรี่อัลคาไลน์ที่ใช้แล้วมาทำการตัดเพื่อแยกส่วนของขั้วแอโนด ขั้วแคโทดและตัวรับกระแสไฟฟ้า โดยพบว่าในส่วนของขั้วแอโนดซึ่งประกอบด้วยสังกะสีและซิงค์ออกไซด์จะมีสีขาวไม่แข็งดังแสดงในรูปที่ 4.1 ก) ในส่วนของขั้วแคโทดซึ่งประกอบด้วยคาร์บอนและแมงกานีสออกไซด์จะมีลักษณะเป็นแท่งสีดำแข็งดังแสดงในรูป 4.1 ข) และในส่วนของตัวรับกระแสไฟฟ้าจะทำจากเหล็กกล้าโรสนิมดังแสดงในรูป 4.1 ค)



ก)

ข)

ค)

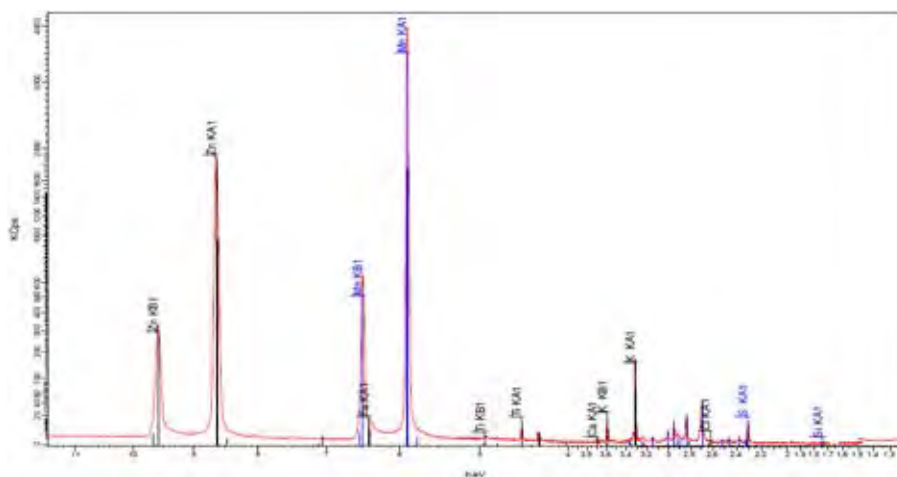
รูปที่ 4.1 ก) แสดงส่วนของขั้วแอโนด ข) แสดงส่วนของขั้วแคโทด ค) แสดงส่วนของตัวรับกระแสไฟฟ้า จากรูปที่ 4.2 คือผงของขั้วแคโทดที่ผ่านการบดและร่อนด้วยตะแกรงเพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวในการล้างและชะล้างด้วยกรดซัลฟิวริกต่อไป โดยจะมีลักษณะเป็นผงสีดำ ซึ่งจากการนำผงของขั้วแคโทดนี้ไปตรวจสอบด้วย XRF จะพบว่าองค์ประกอบส่วนใหญ่คือ MnO ร้อยละ 63.2, ZnO ร้อยละ 21.2, K_2O ร้อยละ 6.4 และส่วนประกอบอื่นๆดังแสดงในตารางที่ 4.1 และรูปที่ 4.3



รูปที่ 4.2 ผงขั้วแคโทดที่ได้หลังจากการบด

ตารางที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์โดย XRF ของผงของขี้แควโทด

| องค์ประกอบ | |
|--------------------------------|---------|
| MnO | 63.2% |
| ZnO | 21.2% |
| K ₂ O | 6.4% |
| SO ₃ | 0.9% |
| TiO ₂ | 0.3% |
| Fe ₂ O ₃ | 0.2% |
| SiO ₂ | 407 PPM |
| CaO | 178 PPM |
| Cl | 163 PPM |
| MgO | 0 PPM |



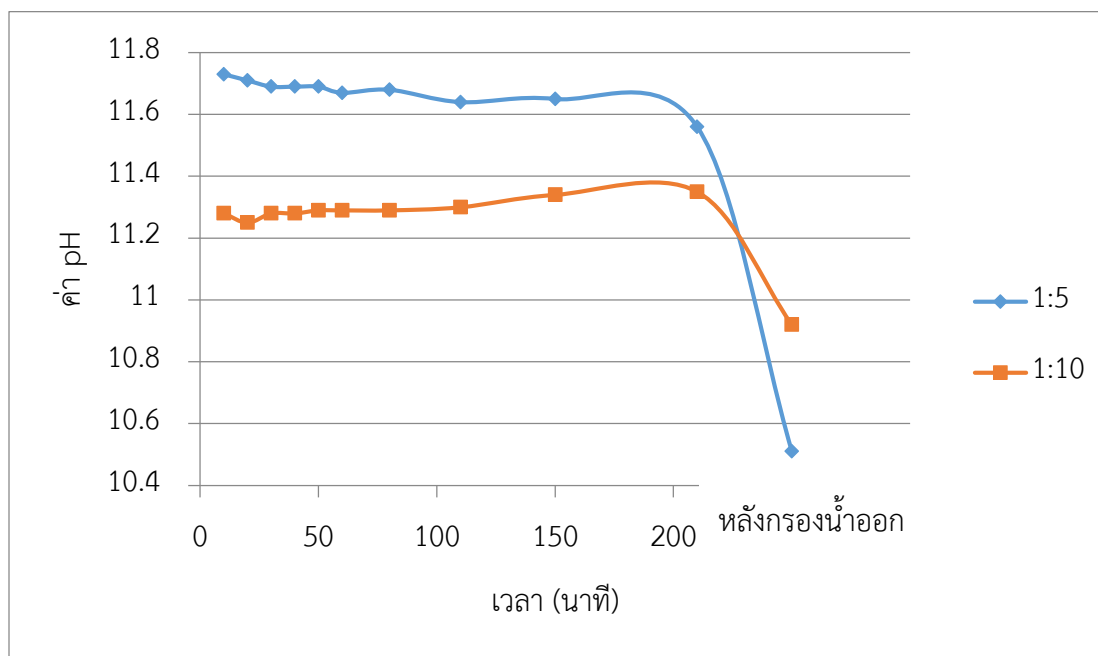
รูปที่ 4.3 แสดงผลการวิเคราะห์โดย XRF ของผงของขี้แควโทด

4.2 การล้างผงของขี้แควโทดด้วยน้ำกลั่น

จากรูปที่ 4.4 แสดงผลของค่า pH ที่เวลาต่างๆและเปลี่ยนน้ำ จะเห็นว่า pH จะลดลงมากเมื่อล้างน้ำที่ใช้ล้างออก ส่วนผลของเวลา เนื่องจากองค์ประกอบจำพวกโพแทสเซียมและคลอไรด์จะละลายออกมาอยู่ในน้ำกลั่นทำให้ค่า pH ไม่เปลี่ยนแปลงมากนัก จึงไม่สามารถบอกได้ว่าเวลามีผลต่อค่า pH มากน้อยเท่าไร และการใช้อัตราส่วนขี้แควโทดต่อน้ำกลั่นเท่ากับ 1:5 กรัม:มิลลิลิตร สามารถลดค่า pH ได้มากกว่าโดยการล้างด้วยอัตราส่วน 1:5 pH จะ

ลดลงจาก 11.73 เหลือ 10.51 (ลดลง 1.22) ส่วนการล้างด้วยอัตราส่วน 1:10 pH จะลดลงจาก 11.28 เหลือ 10.92 (ลดลง 0.36)

*การล้างผงซักฟอกนี้สามารถลดค่า pH ได้มากกว่าในสภาวะอื่นๆ อาจเนื่องจากถ่านอัลคาไลน์ที่นำมาเป็นถ่านคนละที่มากับถ่านอัลคาไลน์อื่นๆ



รูปที่ 4.4 แสดงค่า pH ที่เวลาต่างๆ ขณะล้างซักฟอกด้วยน้ำกลั่น

จากตารางที่ 4.2 แสดงผลการล้างซักฟอกโดยการเปลี่ยนน้ำกลั่นทุกๆ 20 นาทีจะเห็นว่า pH จะลดลงประมาณ 0.1-0.4 ทุกการเปลี่ยนน้ำในแต่ละครั้ง ซึ่งการล้างด้วยอัตราส่วน 1:5 pH จะลดลงจาก 11.43 เหลือ 10.42 (ลดลง 1.01) และการล้างด้วยอัตราส่วน 1:10 pH จะลดลงจาก 11.6 เหลือ 10.6 (ลดลง 1.00)

ตารางที่ 4.2 แสดงค่า pH หลังการเปลี่ยนน้ำกลั่นที่ใช้ล้างข้าวแคโทดทุกๆ 20 นาที

| เวลา (นาที) | ค่า pH | |
|-------------|---------------|----------------|
| | อัตราส่วน 1:5 | อัตราส่วน 1:10 |
| เริ่ม | 11.43 | 11.6 |
| รอบ 1 | 11.34 | 11.03 |
| รอบ 2 | 10.97 | 10.54 |
| รอบ 3 | 10.42 | 10.6 |

จากตารางที่ 4.3 แสดงผลการล้างข้าวแคโทดโดยการเปลี่ยนน้ำกลั่นทุก 3 ชั่วโมง จะเห็นว่าการล้างด้วยอัตราส่วน 1:5 pH จะลดลงจาก 11.76 เหลือ 10.91 (ลดลง 0.85) และ การล้างด้วยอัตราส่วน 1:10 pH จะลดลงจาก 11.62 เหลือ 10.93 (ลดลง 0.69)

ตารางที่ 4.3 แสดงค่า pH หลังการเปลี่ยนน้ำกลั่นที่ใช้ล้างข้าวแคโทดทุกๆ 3 ชั่วโมง

| | ค่า pH | |
|--------------------|---------------|----------------|
| | อัตราส่วน 1:5 | อัตราส่วน 1:10 |
| เริ่ม | 11.76 | 11.62 |
| เขย่า 3 ชั่วโมง | 11.65 | 11.61 |
| เปลี่ยนน้ำรอบที่ 1 | 11.34 | 11.16 |
| เขย่า 3 ชั่วโมง | 11.37 | 11.27 |
| เปลี่ยนน้ำรอบที่ 2 | 10.91 | 10.93 |

จากตารางที่ 4.4 แสดงการล้างผงข้าวแคโทดที่เวลา 7 ชั่วโมง จะได้ว่าที่อัตราส่วน 1:5 ค่า pH ลดลงจาก 11.78 เหลือ 11.3 (ลดลง 0.48) เมื่อกรองน้ำที่ล้างออกจะลดลงเหลือ 11.1 (ลดลง 0.20) ส่วนที่อัตราส่วน 1:10 ค่า pH ลดลงจาก 11.55 เหลือ 11.15 (ลดลง 0.40) เมื่อกรองน้ำที่ล้างออกจะลดลงเหลือ 10.95 (ลดลง 0.30)

ตารางที่ 4.4 แสดงค่า pH ที่เวลาต่างๆ

| เวลา | ค่า pH | |
|----------------|--------|--------|
| | (1:5) | (1:10) |
| 0 hr | 11.78 | 11.55 |
| 3 hr | 11.74 | 11.63 |
| 6 hr | 11.3 | 11.25 |
| หลังเปลี่ยนน้ำ | 11.1 | 10.95 |

ดังนั้นจากขั้นตอนการล้างน้ำจะสรุปได้ว่าการล้างที่อัตราส่วน 1:5 สามารถลดค่า pH ได้มากกว่าเล็กน้อย และสรุปเวลาที่ใช่เขย่าคือ 6 ชั่วโมงและไม่เปลี่ยนน้ำที่ใช่ล้างเนื่องจากการเป็นการเสียเวลาและอาจทำให้ผงข้าวแคโทดสูญหายไประหว่างการเปลี่ยนน้ำ

จากตารางที่ 4.5 แสดง %yield ของผงข้าวแคโทดที่ล้างได้ คือร้อยละเฉลี่ยเท่ากับ 92.95 ซึ่งปริมาณข้าวแคโทดที่สูญหายไปจะติดอยู่ที่กระดาษกรองซึ่งไม่สามารถชุดออกมาได้หมด

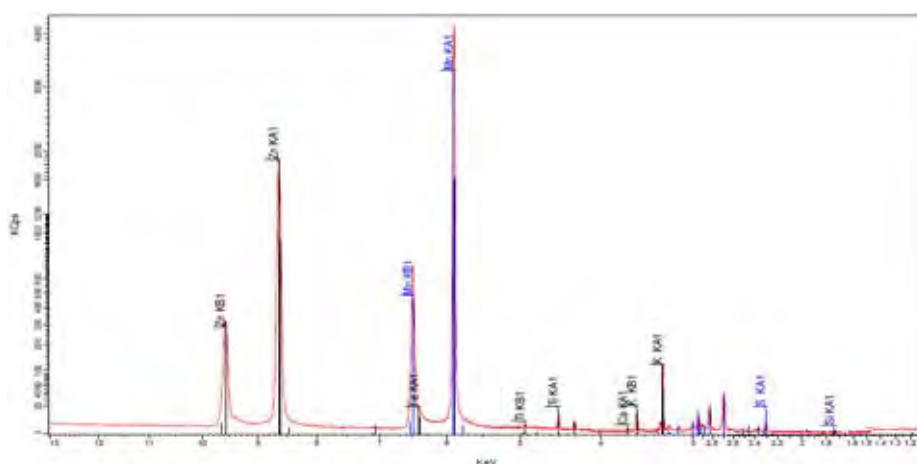
ตารางที่ 4.5 แสดงค่า %yield ของข้าวแคโทดที่ผ่านการล้าง

| หมายเลขขวด | น้ำหนัก (กรัม) | | %yield |
|------------|------------------------|-------------------|--------|
| | ผงข้าวแคโทดที่นำไปล้าง | ผงข้าวแคโทดที่ได้ | |
| 1 | 30 | 28.28 | 94.08 |
| 2 | 30 | 27.74 | 92.34 |
| 3 | 30 | 28.16 | 93.63 |
| 4 | 30 | 28.13 | 93.43 |
| 5 | 30 | 28.07 | 93.33 |
| 6 | 30 | 28.00 | 93.09 |
| 7 | 30 | 27.62 | 92.01 |
| 8 | 13 | 12.20 | 93.01 |
| | | เฉลี่ย | 92.95 |

จากตารางที่ 4.6 และรูปที่ 4.5 จะเห็นว่าหลังการล้างด้วยน้ำกลั่นแล้วปริมาณของโพแทสเซียมและคลอไรด์จะลดลงเมื่อเทียบกับถ่านก่อนล้างคือโพแทสเซียมจะลดลงจาก 6.4% เหลือ 4.6% ส่วนคลอไรด์จะลดลงจาก 163 PPM เหลือ 151 PPM

ตารางที่ 4.6 ผลการวิเคราะห์โดย XRF ของผงของข้าวแคโทดที่ผ่านการล้างด้วยน้ำกลั่นแล้ว

| องค์ประกอบ | ปริมาณ | องค์ประกอบ | ปริมาณ |
|------------------|--------|--------------------------------|---------|
| MnO | 65.1% | Fe ₂ O ₃ | 0.2% |
| ZnO | 21.0% | SiO ₂ | 477 PPM |
| K ₂ O | 4.6% | CaO | 253 PPM |
| SO ₃ | 0.3% | Cl | 151 PPM |
| TiO ₂ | 0.3% | MgO | 577 PPM |



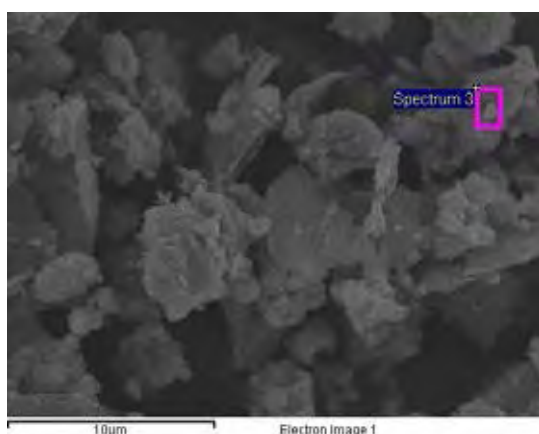
รูปที่ 4.5 แสดงผลการวิเคราะห์โดย XRF ของผงของข้าวแคโทดที่ผ่านการล้างด้วยน้ำกลั่นแล้ว

จากตารางที่ 4.7 แสดงผลการวิเคราะห์โดย EDS ของผงของข้าวแคโทดที่ผ่านการล้างด้วยน้ำกลั่นแล้วโดยพบว่ามีแมงกานีส ร้อยละ 39.74, สังกะสีร้อยละ 10.91, ออกซิเจนร้อยละ 35.34, คาร์บอนร้อยละ 13.38 และโพแทสเซียมร้อยละ 0.63 ดังนั้นจากผลของ EDS และ XRF แสดงให้เห็นว่ามีแมงกานีสเป็นส่วนประกอบหลักแต่ยังมีสังกะสีปนอยู่ด้วยจึงต้องหาวิธีที่เหมาะสมในการแยกแมงกานีสและสังกะสีต่อไป

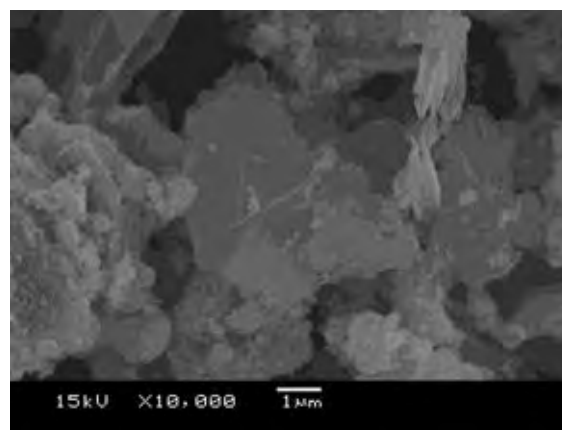
ตารางที่ 4.7 ผลการวิเคราะห์โดย EDS ของผงของข้าวแคโทดที่ผ่านการล้างด้วยน้ำกลั่นแล้ว

| องค์ประกอบ | %น้ำหนัก | %อะตอม | น้ำหนัก (กรัม) เมื่อใช้ผลขี้แควโทด 5 กรัม |
|------------|----------|--------|--|
| Mn | 39.74 | 17.11 | 1.987 |
| Zn | 10.91 | 3.95 | 0.546 |
| O | 35.34 | 52.23 | 1.767 |
| C | 13.38 | 26.34 | 0.669 |
| K | 0.63 | 0.38 | 0.031 |
| รวม | 100.00 | 100.00 | 5.000 |

จากรูปที่ 4.6 แสดงผลการวิเคราะห์โดย SEM ของผงของขี้แควโทดที่ผ่านการล้างด้วยน้ำกลั่นแล้วโดยจะเห็นว่าอนุภาคจะมีขนาดประมาณ 2-5 ไมโครเมตร และมีลักษณะไม่แน่นอนเนื่องจากผ่านการใช้งานมาแล้ว



(ก)

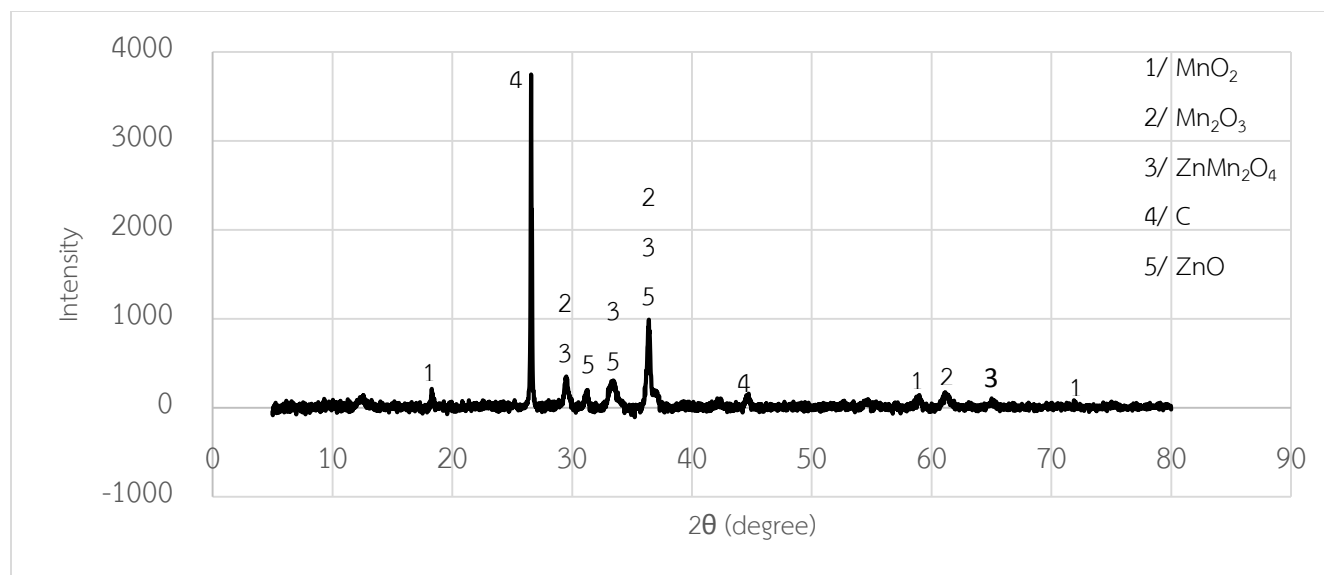


(ข)

รูปที่ 4.6 แสดงผลการวิเคราะห์โดย SEM ของผงของขี้แควโทดที่ผ่านการล้างด้วยน้ำกลั่นแล้ว

(ก) ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า (ข) ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า

จากรูปที่ 4.7 แสดงผลการวิเคราะห์โดย XRD ของผงของขี้แควโทดที่ผ่านการล้างด้วยน้ำกลั่นแล้วจะพบว่ามีองค์ประกอบหลักคือ แมงกานีสไดออกไซด์ (MnO_2) จากถ่านที่ยังใช้ไม่หมด, แมงกานีสออกไซด์ (Mn_2O_3), $ZnMn_2O_4$, คาร์บอน (C), ซิงค์ออกไซด์ (ZnO)



รูปที่ 4.7 แสดงผลการวิเคราะห์โดย XRD ของผงของซั้วแคโทดที่ผ่านการล้างด้วยน้ำกลั่นแล้ว

4.3 การชะล้างผงของซั้วแคโทดด้วยกรดซัลฟิวริก

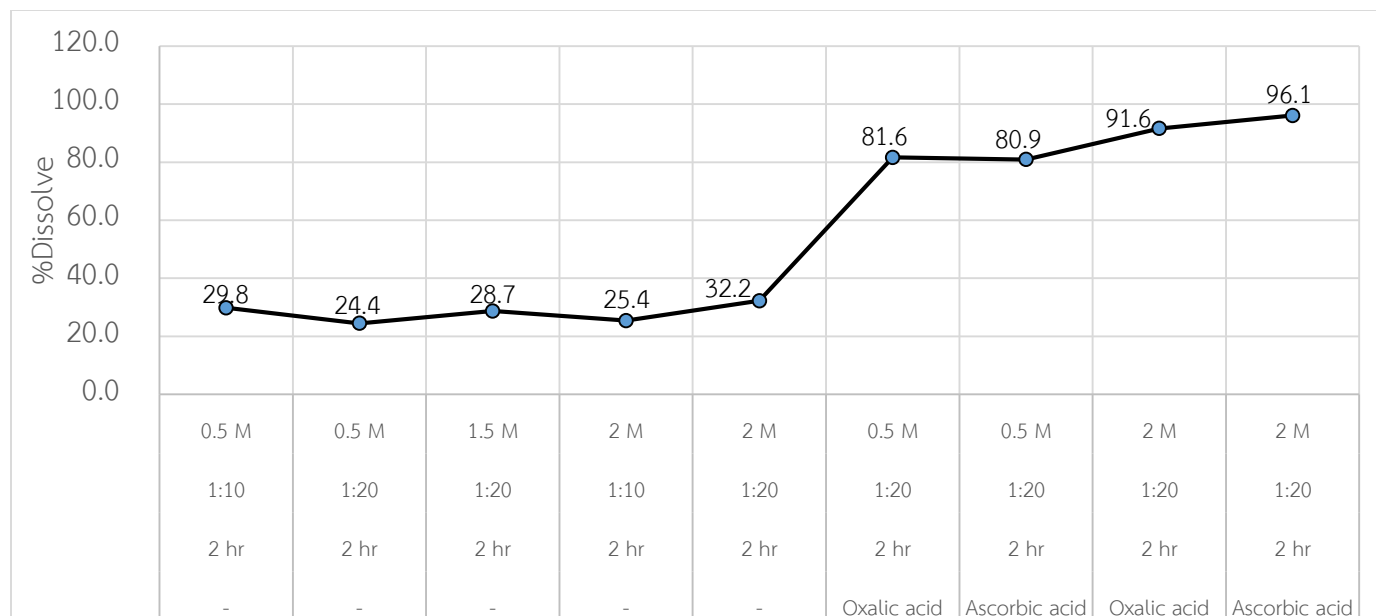
ปฏิบัติการละลายแสดงดังสมการที่ 3.1 ถึง 3.6

จากรูปที่ 4.8 แสดงร้อยละการละลายของซั้วแคโทดในการชะล้างด้วยกรด และรูปที่ 4.9 แสดงผลจากการตรวจ ICP ของสารละลาย จะเห็นว่าผลของความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก และอัตราส่วนของซั้วแคโทดต่อปริมาณกรดซัลฟิวริกที่ใช้ในการชะล้างไม่มีผลต่อการละลายมากนักเมื่อไม่ได้เติมตัวรีดิวซ์ แต่ความเข้มข้นจะมีผลกับสีของสารละลายที่ละลายออกมาได้หลังการชะล้างดังแสดงในรูปที่ 4.10 ก) และ ข) คือสารละลายของกรดซัลฟิวริก 0.5 โมล/ลิตรจะมีสีอ่อนกว่าสารละลายของกรดซัลฟิวริก 2 โมล/ลิตรซึ่งเป็นสีน้ำตาลแดงของแมงกานีสซัลเฟต (MnSO_4)

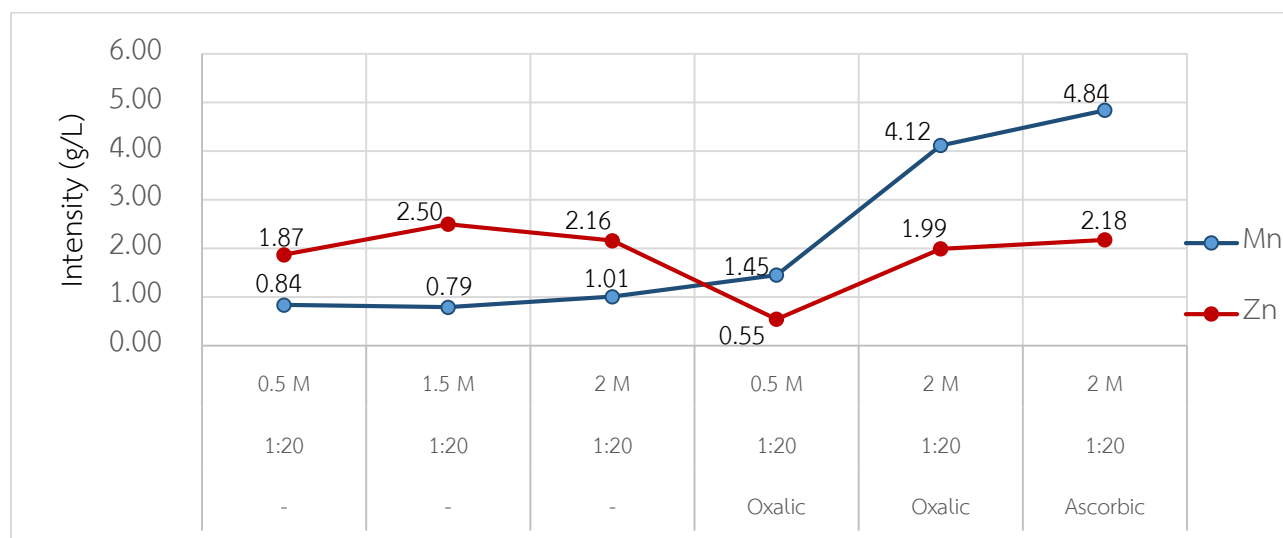
เมื่อเติมตัวรีดิวซ์ซั้วแคโทดจะละลายได้มากขึ้นดังแสดงในรูปที่ 4.8 และ 4.9 เนื่องจากตัวรีดิวซ์จะไปทำการรีดิวซ์ MnO_2 ที่ไม่สามารถละลายได้ในกรดดังสมการที่ 3.3. ถึง 3.5 ซึ่งเห็นได้จากผลของ ICP ในรูปที่ 4.9 ปริมาณแมงกานีสสามารถละลายได้มากขึ้น แต่ตัวรีดิวซ์จะไม่มีผลกับการละลายของสังกะสี

ในการเติมตัวรีดิวซ์นี้ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกจะเข้ามามีผลในการละลายคือกรดซัลฟิวริก 0.5 โมล/ลิตรจะละลายซั้วแคโทดได้น้อยกว่ากรดซัลฟิวริก 2 โมล/ลิตรประมาณร้อยละ 10 และสีของสารละลายนั้นจะเปลี่ยนไปคือหากตัวรีดิวซ์เป็นกรดแอสคอร์บิกสารละลายจะมีสีเหลืองดังรูปที่ 4.10 ค) ส่วนกรดออกซาลิก

สารละลายจะมีสีชมพูอ่อนซึ่งเป็นสีของแมงกานีส (Mn^{2+}) ดังรูปที่ 4.10 ง) และกรดแอสคอร์บิกสามารถละลายข้าวแคโทดได้ดีกว่ากรดออกซาลิกประมาณร้อยละ 5



รูปที่ 4.8 แสดงเปอร์เซ็นต์การละลายในขั้นตอนการชะล้างด้วยกรด



รูปที่ 4.9 แสดงปริมาณสังกะสีและแมงกานีสจากผลการตรวจ ICP ของสารละลายที่ได้จากการชะล้าง



(ก)



(ข)



(ค)

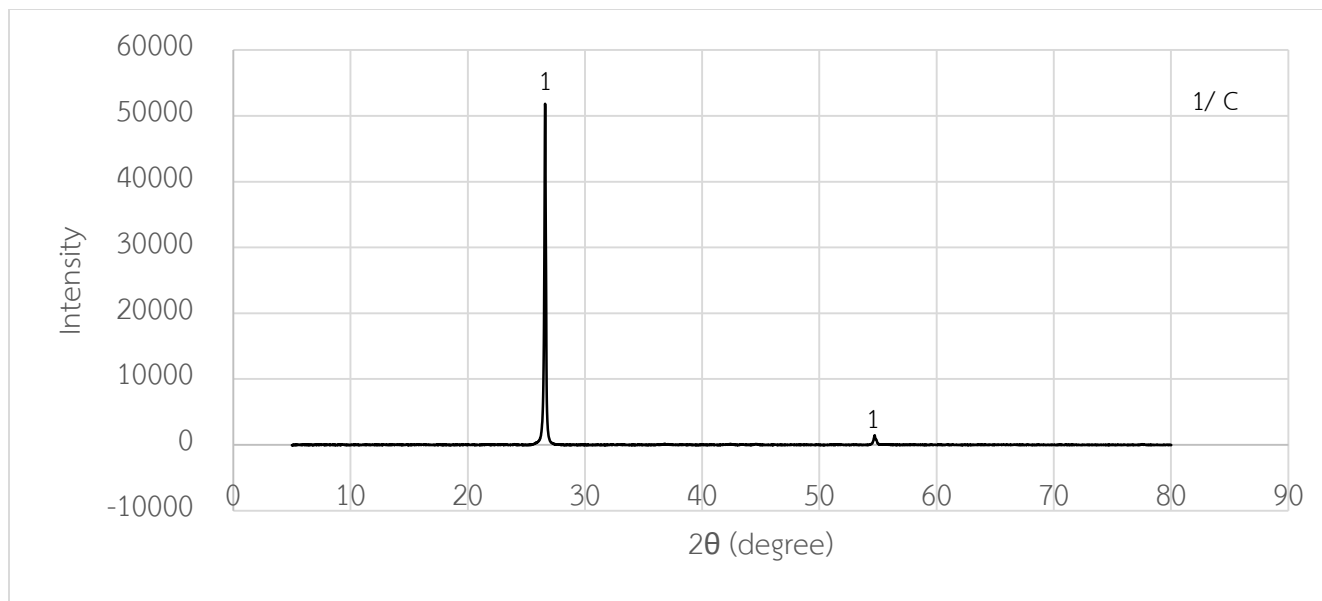


(ง)

รูปที่ 4.10 แสดงสีของสารละลายที่ได้จากการชะล้างที่อัตราส่วนข้าวแคโทดต่อกรดซัลฟิวริก 1 กรัม : 5 มิลลิลิตร

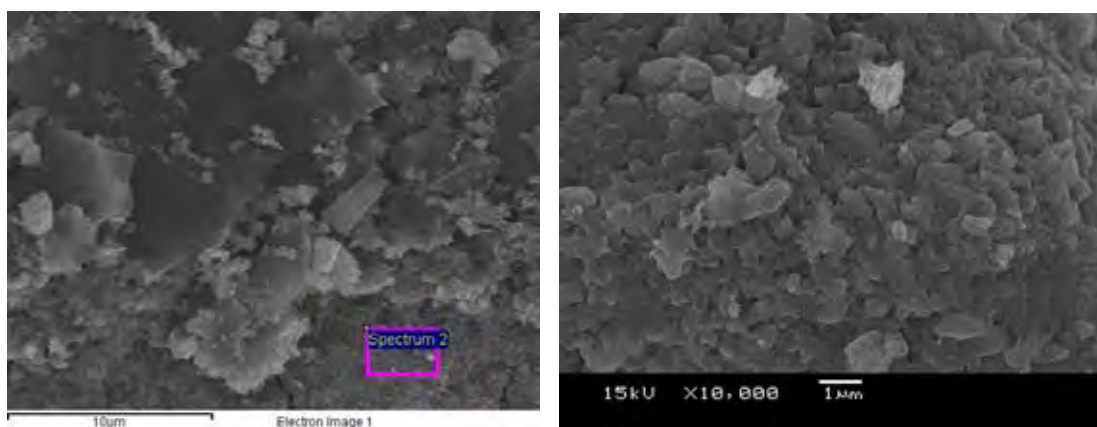
(ก) ความเข้มข้นกรดซัลฟิวริก 0.5 โมล/ลิตร (ข) ความเข้มข้นกรดซัลฟิวริก 2 โมล/ลิตร (ค) ชะล้างด้วยกรดซัลฟิวริก 2 โมล/ลิตร และใส่กรดแอสคอร์บิกเป็นตัวรีดิวซ์ (ง) ชะล้างด้วยกรดซัลฟิวริก 2 โมล/ลิตร และใส่กรดออกซาลิกเป็นตัวรีดิวซ์

จากรูปที่ 4.11 แสดงผลการตรวจ XRD ของตะกอนที่ไม่ละลายจากการชะล้างด้วยกรดพบว่าองค์ประกอบทั้งหมดคือคาร์บอนซึ่งไม่สามารถละลายในกรดได้



รูปที่ 4.11 ผลการตรวจ XRD ของตะกอนที่ไม่ละลายในกรด

จากรูปที่ 4.12 แสดงผลการตรวจ SEM ของตะกอนที่ไม่ละลายจากการชะล้างด้วยกรดจะเห็นว่าตะกอนมีขนาดประมาณ 1 ไมโครเมตรและจับตัวกันเป็นก้อน



(ก)

(ข)

รูปที่ 4.12 แสดงผลการวิเคราะห์โดย SEM ของผงของตะกอนที่ไม่ละลายในกรดซัลฟิวริก 2 โมล/ลิตร

อัตราส่วนขี้แควโทด:กรดซัลฟิวริกเท่ากับ 1:20 และใส่กรดออกซาลิกเป็นตัวรีดิวซ์

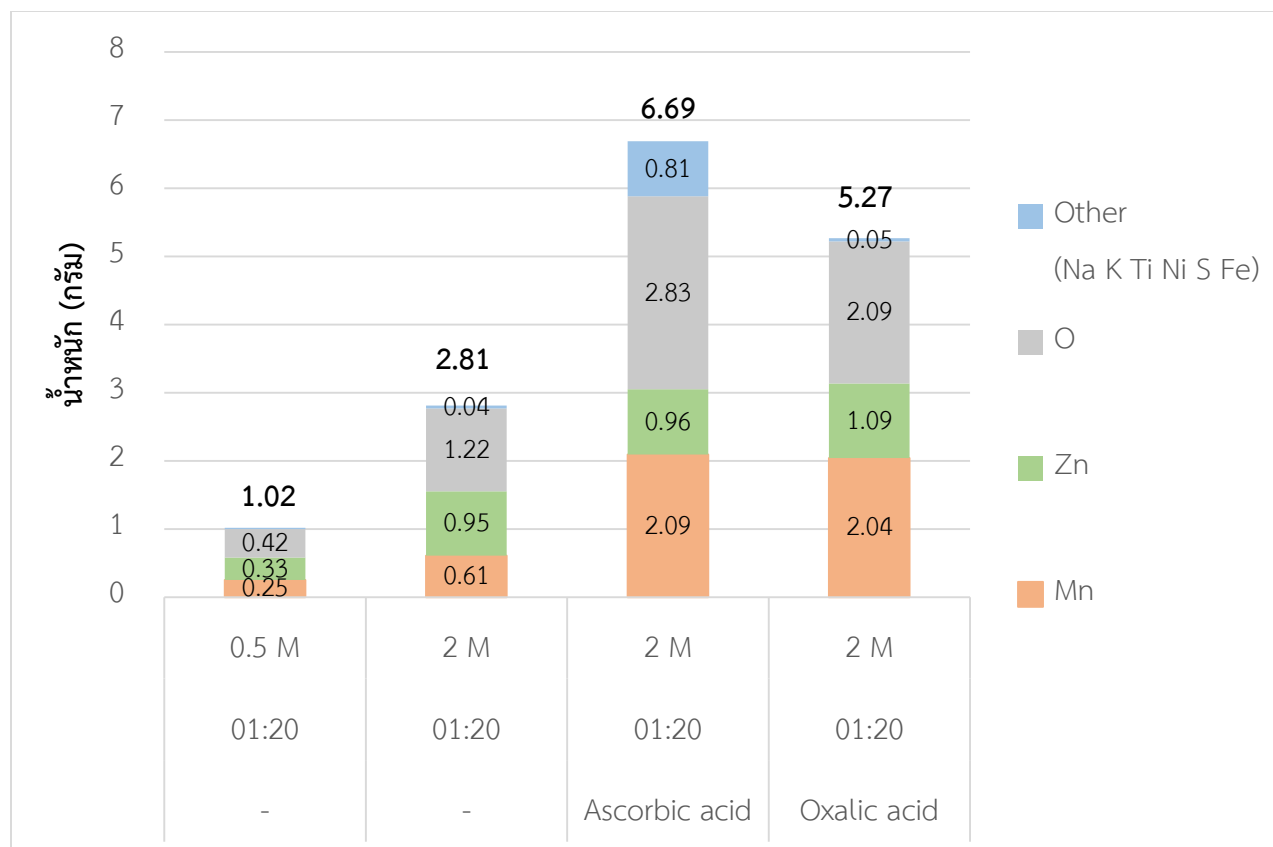
(ก) ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า (ข) ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า

จากขั้นตอนนี้จะสรุปได้ว่าสถานะที่ดีที่สุดในการชะล้างคือใช้กรดซัลฟิวริก 2 โมล/ลิตร ใช้อัตราส่วนผงขี้แควโทด: กรดซัลฟิวริก เท่ากับ 1:20 ใช้ตัวรีดิวซ์เป็นกรดแอสคอร์บิก และใช้เวลา 2 ชั่วโมง เนื่องจากเป็นสถานะที่สามารถชะล้างผงขี้แควโทดได้มากที่สุดให้ออกมาอยู่ในรูปสารละลาย

4.4 การแยกแอมแกนีสออกจากสารละลาย

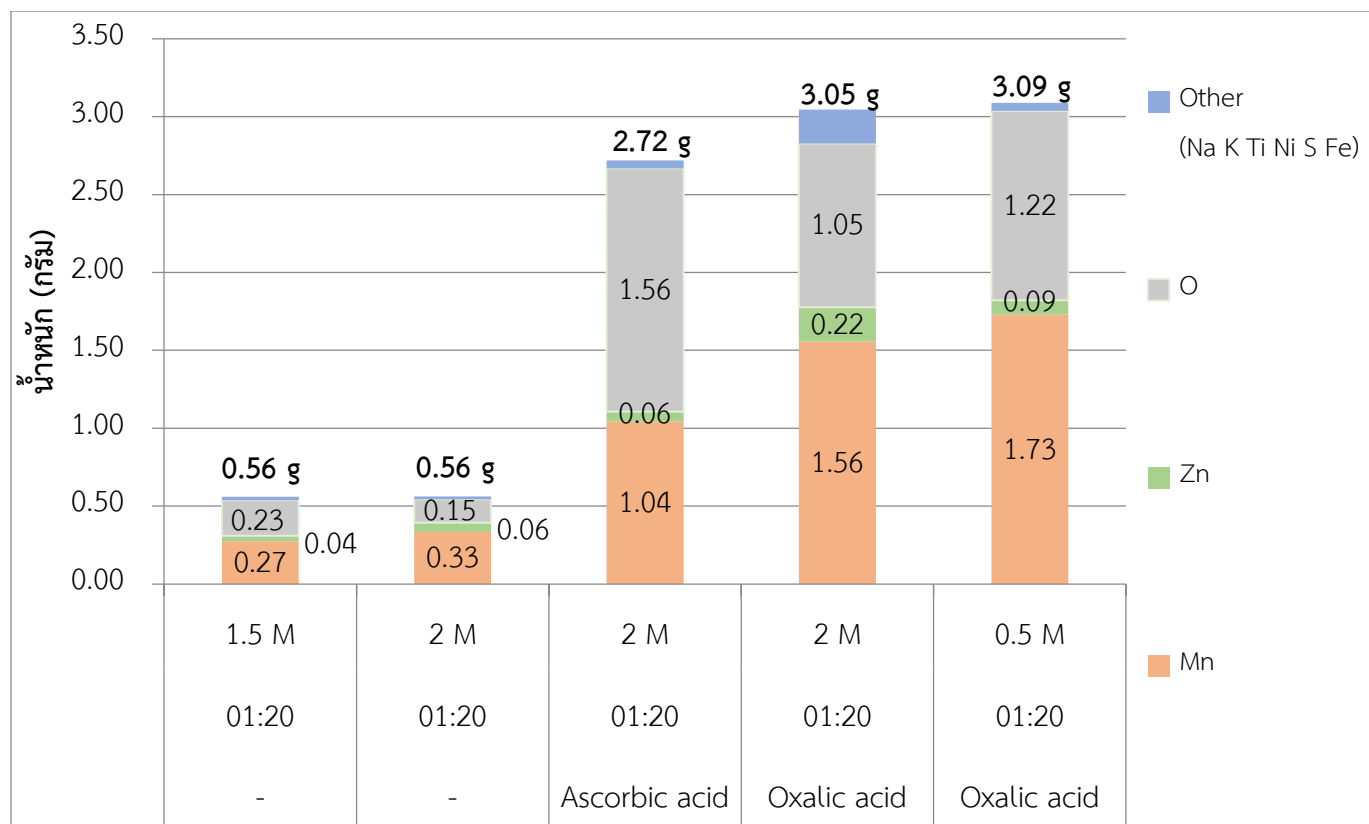
4.4.1 การตกตะกอนทางเคมีและเผาที่อุณหภูมิสูง

จากรูปที่ 4.13 แสดงผลของปริมาณของสารต่างๆในการตกตะกอนแบบที่ 1 คือนำโซเดียมไฮดรอกไซด์ใส่ลงในสารละลายกรดซัลฟิวริกจนสารละลายมี pH เท่ากับ 13 ซึ่งนำสารละลายที่ได้จากกระบวนการชะล้างมาเติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ จนสารละลายมีค่า pH เท่ากับ 13 เป็นการตกตะกอนโดยที่สถานะต่างๆ 4 สถานะ พบว่าจากสถานะกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 0.5 โมล/ลิตร และ สถานะกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2 โมล/ลิตร จะเห็นได้ว่าเมื่อความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกสูงขึ้นจะสามารถตกตะกอนทั้งแอมแกนีสและสังกะสีได้ปริมาณมากขึ้น และเมื่อเปรียบเทียบสถานะที่ทำการเติมตัวรีดิวซ์ทั้งกรดแอสคอร์บิกและกรดออกซาลิกกับที่สถานะไม่เติมตัวรีดิวซ์ที่ความเข้มข้นกรดซัลฟิวริก 2 โมล/ลิตร จะเห็นได้ว่าเมื่อเติมตัวรีดิวซ์จะทำให้สามารถตกตะกอนได้มากกว่าไม่เติมโดยตัวรีดิวซ์กรดแอสคอร์บิกสามารถตกตะกอนแอมแกนีสได้มากที่สุดคือ 2.09 กรัม ซึ่งใกล้เคียงกับการเติมตัวรีดิวซ์กรดออกซาลิก 2.04 กรัม อย่างไรก็ตามในการตกตะกอนแบบที่ 1 มีสังกะสีตกตะกอนออกมาด้วยเป็นจำนวนมาก เนื่องจากการที่ค่อยๆเติมโซเดียมไฮดรอกไซด์จะทำให้ pH ค่อยๆเพิ่มขึ้นซึ่งจะผ่านช่วง pH 8 ถึง 10 ซึ่งสังกะสีสามารถที่จะตกตะกอนได้ดีก่อนที่ pH จะสูงเกิน 13 ซึ่งสามารถตกตะกอนแอมแกนีสได้ดีอีกทั้ง ในสถานะกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2 โมล/ลิตรและเติมตัวรีดิวซ์กรดแอสคอร์บิกมีสารอื่นปะปนอยู่เป็นอยู่เป็นจำนวนมากโดยสังเกตได้จากน้ำหนักของสถานะที่เติมตัวรีดิวซ์จะมีน้ำหนักของสารที่ได้เกินมาจากสารตั้งต้น (ผงขี้แควโทด) ซึ่งมีปริมาณ 5 กรัม



รูปที่ 4.13 ผลของปริมาณของสารต่างๆที่สภาวะต่างๆในการตกตะกอนแบบที่ 1 จากการตรวจ EDS

จากรูปที่ 4.14 แสดงผลของปริมาณของสารต่างๆในการตกตะกอนแบบที่ 2 คือการนำสารละลายซิลฟิวริกหยดลงในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 5 โมล/ลิตร ซึ่งเตรียมสารละลายโซเดียม ไฮดรอกไซด์ 5 M ปริมาณ 100 มิลลิลิตร และค่อยๆเติมสารละลายที่ได้จากการ ชะล้างลงไป ที่สภาวะต่างๆ 5 สภาวะ พบว่าจากสภาวะกรดซิลฟิวริกความเข้มข้น 1.5 โมล/ลิตร และ สภาวะกรดซิลฟิวริกความเข้มข้น 2 โมล/ลิตร จะเห็นได้ว่าเมื่อความเข้มข้นสูงขึ้นจะสามารถตะกอนทั้งแมงกานีสได้ปริมาณมากขึ้น และเมื่อเปรียบเทียบสภาวะที่ทำการเติมตัวรีดิวซ์ทั้งกรดแอสคอร์บิกและกรดออกซาลิกกับที่สภาวะไม่เติมตัวรีดิวซ์ที่ความเข้มข้นกรดซิลฟิวริก 2 โมล/ลิตร จะเห็นได้ว่าเมื่อเติมตัวรีดิวซ์จะทำให้สามารถตกตะกอนได้มากกว่าไม่เติม โดยสภาวะที่กรดซิลฟิวริกความเข้มข้น 0.5 โมล/ลิตร และเติมตัวรีดิวซ์ออกซาลิกจะสามารถตกตะกอนแมงกานีสได้สูงที่สุดคือ 1.73 กรัม โดยจากการตกตะกอนแบบที่ 2 นั้นจะพบว่ามีสังกะสีปนอยู่ในปริมาณน้อยเนื่องจากการที่เตรียมโซเดียม ไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้นสูงแล้วค่อยๆเติมสารละลายจะทำให้สามารถตกตะกอนที่ pH มากกว่า 13 ซึ่งสามารถตกตะกอนแมงกานีสได้ดีและตกตะกอนสังกะสีได้ในปริมาณน้อย ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าการตกตะกอนแบบที่ 2 ดีกว่าแบบที่ 1 เนื่องจากมีสารเจือปนอื่นๆน้อยซึ่งทำให้แมงกานีสมีความบริสุทธิ์มากกว่า



รูปที่ 4.14 ผลของปริมาณของสารต่างๆที่สภาวะต่างๆในการตกตะกอนแบบที่ 2 จากการตรวจ EDS

จากรูปที่ 4.15 แสดงภาพการตกตะกอนจากสารละลายที่ใช้แอสคอร์บิกเป็นตัวรีดิวซ์ จะเห็นว่าตะกอนที่ได้มีลักษณะเป็นเมือก ซึ่งการกรองสุญญากาศไม่สามารถกรองน้ำออกได้หมด เมื่อนำไปอบแล้วทำให้กระดาษกรองนั้นติดมากับตะกอนด้วย และน้ำหนักที่ได้มากกว่าที่ควรจะเป็น ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าการใช้กรดแอสคอร์บิกเป็นตัวรีดิวซ์นั้นไม่เหมาะสม



รูปที่ 4.15 แสดงตะกอนที่ได้หลังจากการตกตะกอนแบบที่ 2 ของกรดซัลฟิวริก 0.5 โมล/ลิตร อัตราส่วน 1:20 และเติมกรดแอสคอร์บิก ก่อนที่จะนำไปอบ

จากรูป 4.16 แสดงสีของตะกอนที่มีสีน้ำตาล ซึ่งสีของแมงกานีสไฮดรอกไซด์ ($Mn(OH)_2$) นั้นมีสีน้ำตาลเข้ม ลักษณะของตะกอนมีลักษณะหยาบ ไม่ละเอียด และรูปแบบของตะกอนที่ได้จาก XRD แสดงดังรูปที่ 4.17



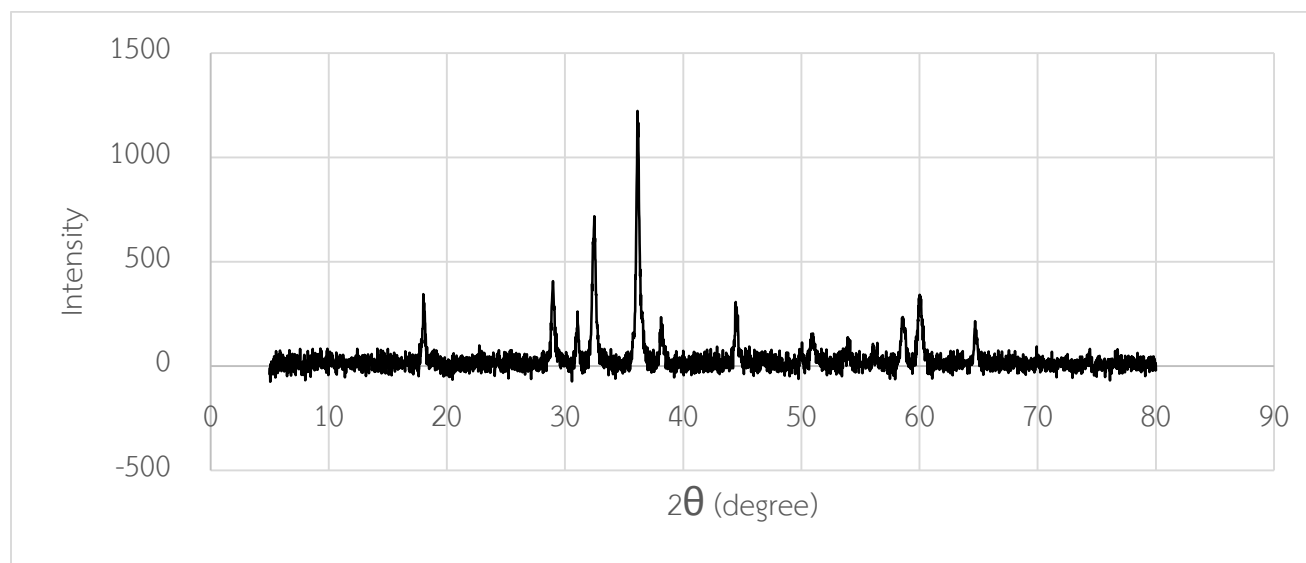
ก)

ข)

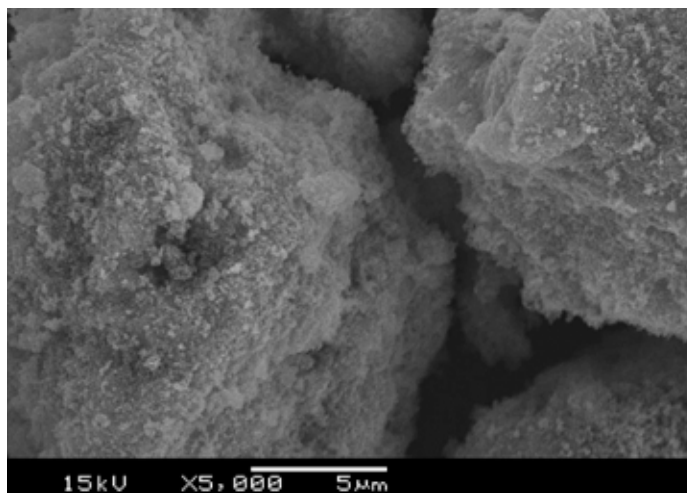
ค)

ง)

รูปที่ 4.16 แสดงตะกอนที่ได้จากการตกตะกอนที่สภาวะต่างๆ ก) กรดซัลฟิวริก 0.5 โมล/ลิตร อัตราส่วน 1:20
 ข) กรดซัลฟิวริก 2 โมล/ลิตร อัตราส่วน 1:20 ค) กรดซัลฟิวริก 2 โมล/ลิตร อัตราส่วน 1:20
 และเติมกรดออกซาลิก ง) กรดซัลฟิวริก 2 โมล/ลิตร อัตราส่วน 1:20 และเติมกรดแอสคอร์บิก

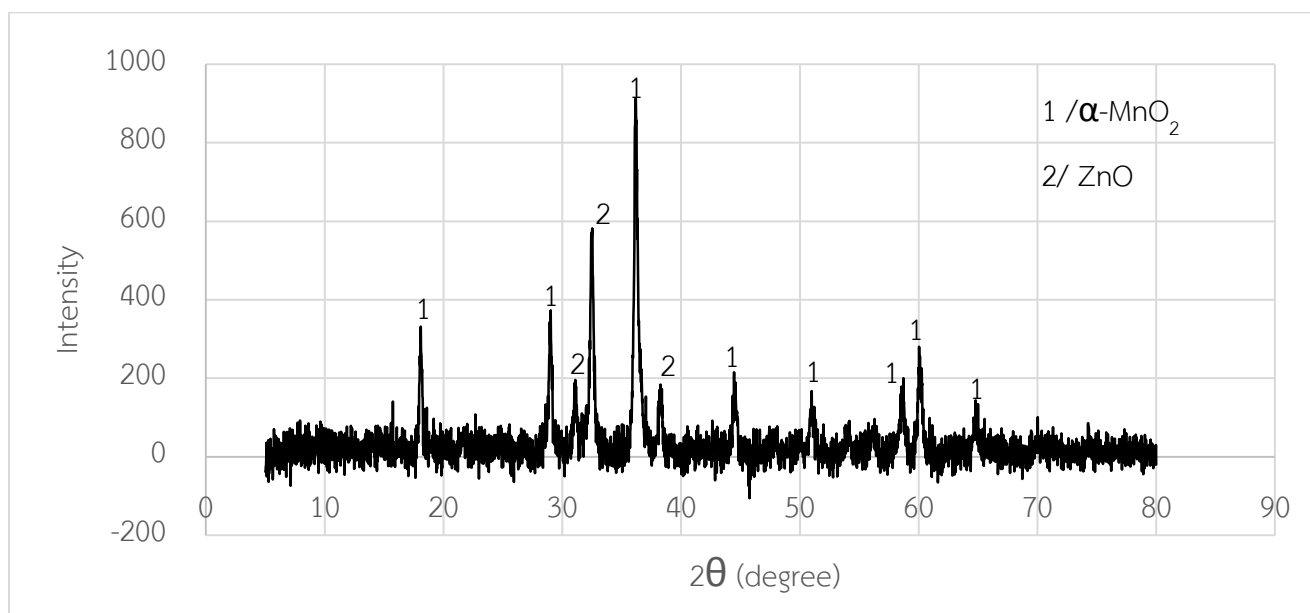


รูปที่ 4.17 แสดงผล XRD ของตะกอนที่เป็น $Mn(OH)_2$ ที่ได้จากการตกตะกอนสารละลาย 0.5 โมล/ลิตร
 ที่ใช้กรดออกซาลิกเป็นตัวรีดิวซ์

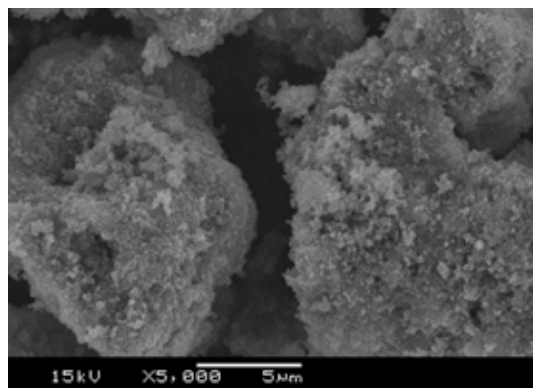


รูปที่ 4.18 แสดงผล SEM ของตะกอนที่ได้จากการตกตะกอนสารละลาย 0.5 โมล/ลิตร ที่ใช้กรดออกซาลิกเป็นตัวรีดิวซ์ ที่กำลังขยาย 5000 เท่า

จากรูปที่ 4.19 แสดงผล XRD ของตะกอนที่ 0.5 โมล/ลิตร กรดซัลฟิวริก และเติมตัวรีดิวซ์กรดออกซาลิกที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิสูงเพื่อทำให้ Mn(OH)_2 เปลี่ยนไปอยู่ในรูปของ MnO_2 พบว่ามีพีคของแมงกานีสไดออกไซด์ที่อยู่ในเฟสแอลฟา ($\alpha\text{-MnO}_2$) ที่ชัดเจนและมีพีคที่แสดงถึงซิงค์ออกไซด์ (ZnO) อยู่เล็กน้อย



รูปที่ 4.19 แสดงผล XRD ของตะกอน (0.5 โมล/ลิตร กรดซัลฟิวริก, กรดออกซาลิก) ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิสูง



รูปที่ 4.20 แสดงผล SEM ของตะกอน (0.5 โมล/ลิตร กรดซัลฟิวริก, กรดออกซาลิก) ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิสูงที่กำลังขยาย 5000 เท่า

จากรูปที่ 4.18 และรูปที่ 4.20 แสดงให้เห็นว่าตะกอนที่ได้มีลักษณะขรุขระ เป็นก้อนมีขนาดประมาณ 15 ไมโครเมตร เมื่อนำตะกอนที่ได้ไปเผาที่อุณหภูมิสูงแล้ว ลักษณะจะฟูขึ้นซึ่งเป็นลักษณะของแมงกานีสไดออกไซด์ ดังนั้นสรุปว่าการตกตะกอนที่เหมาะสมคือการตกตะกอนแบบที่สอง คือใส่สารละลายที่ได้จากการชะล้างลงสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ เนื่องจากเป็นวิธีที่สามารถตกตะกอนแมงกานีสได้บริสุทธิ์มากกว่า และมีสิ่งกีดขวางอยู่ในปริมาณน้อย และจากขั้นตอนนี้จะสรุปได้ว่าการใช้กรดแอสคอร์บิกเป็นตัวรีดิวซ์นั้นไม่เหมาะสมเนื่องจากตะกอนที่ตกมาควรมีสภาพที่ยากต่อการนำไปใช้ในขั้นตอนต่อไป

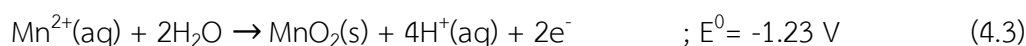
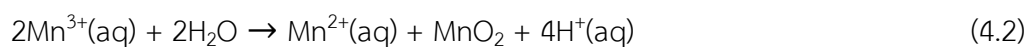
4.4.2 การแยกโลหะด้วยไฟฟ้า

ปฏิกิริยาหลักในขั้นตอนนี้คือการก่ตัวของสังกะสีที่ขั้วแคโทด และการก่ตัวของแมงกานีสไดออกไซด์ที่ขั้วแอโนดตามสมการ

ขั้วแคโทด



ขั้วแอโนด



นอกจากนี้ยังมีปฏิกิริยาข้างเคียงที่ส่งผลกระทบต่อการใช้ได้ คือ



กระบวนการทางเคมีอื่นๆ เช่นการเกิดการออกซิเดชันของสังกะสีโดยเกิดจากสังกะสีทำปฏิกิริยากับโปรตอน

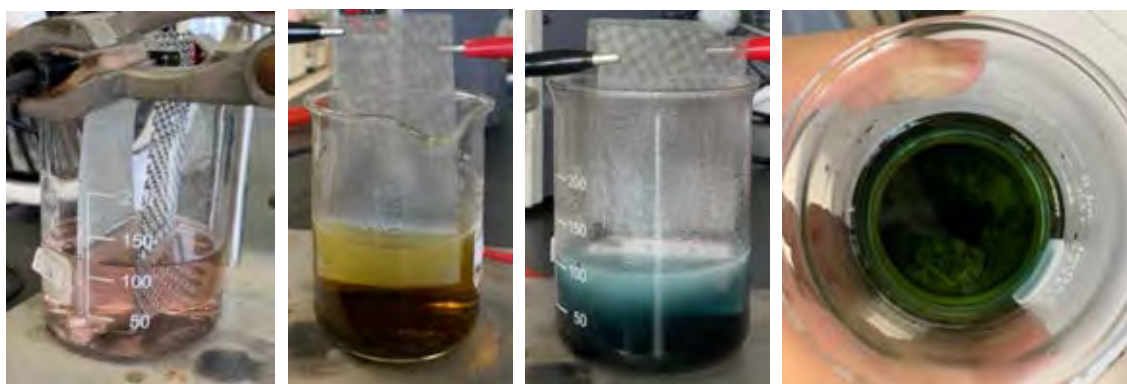


โดยในขั้นตอนนี้จะศึกษาผลของชนิดวัสดุที่ใช้เป็นขั้วแอโนด กระแสไฟฟ้า และเวลา ดังนี้

1. การแยกโลหะด้วยไฟฟ้าโดยใช้เหล็กกล้าไร้สนิม (Stainless steel) เป็นขั้วแคโทด และแอโนด

การทดลองนี้ได้ทำการทดลองที่กระแสเท่ากับ 1 แอมแปร์ หรือ 0.05 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร และ 3 แอมแปร์ หรือ 0.15 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร ใช้พื้นที่ของขั้ว Stainless steel เท่ากับ 20 ตารางเซนติเมตร ระยะห่างระหว่างขั้วแอโนดและแคโทดเท่ากับ 2 เซนติเมตร และใช้เวลา 1 ชั่วโมง

จากรูปที่ 4.21 แสดงสีของสารละลายระหว่างทำการแยกด้วยไฟฟ้า จะเห็นว่าในช่วงเวลาประมาณ 20 นาที สารละลายสีเหลืองซึ่งเป็นสีของ Fe^{2+} ที่หลุดออกมาจากแผ่นเหล็กกล้าไร้สนิม ช่วงเวลาประมาณ 1 ชั่วโมง สารละลายมีสีฟ้าอมเขียว และสารละลายที่ได้กรองตะกอนที่แยกได้ออกไปแล้วจะเป็นสีเขียวซึ่งเป็นสีของโครเมียม (Cr^{2+} และ Cr^{3+}) ที่หลุดออกมาจากแผ่นเหล็กกล้าไร้สนิม ซึ่งจากภาพที่ 4.22 ได้แสดงว่าแผ่นเหล็กกล้าไร้สนิม ที่ใช้เป็นขั้วแอโนดนั้นมีการหลุดออกมา เนื่องจากเหล็กกล้าไร้สนิมมีค่า E^0 ต่ำเกินไป และเกิดการกัดกร่อนในสารละลายซัลฟิวริกภายใต้สภาวะการทดลอง เห็นได้จากการที่น้ำหนักของแผ่นเหล็กกล้าไร้สนิมนั้นลดลงจาก 5.04 กรัมเหลือ 4.69 กรัม (น้ำหนักหายไป 0.35 กรัม) เมื่อใช้กระแสเท่ากับ 0.05 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรเป็นเวลา 1 ชั่วโมง และลดลงจาก 4.92 กรัมเหลือ 4.40 กรัม (น้ำหนักหายไป 0.52 กรัม) เมื่อใช้ความหนาแน่นกระแสเท่ากับ 0.15 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรเป็นเวลา 1 ชั่วโมง



รูปที่ 4.23 ตะกอนที่กรองได้จากการแยกด้วยไฟฟ้ากระแสเท่ากับ 0.15 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร
ใช้เวลา 1 ชั่วโมง

ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าการใช้แผ่นเหล็กกล้าไร้สนิมเป็นขั้วแอโนดนั้นเป็นวิธีการที่ไม่เหมาะสมเนื่องจากแผ่นเหล็กกล้าไร้สนิมนั้นได้มีการหลุดละลายออกมาระหว่างการแยกด้วยไฟฟ้า ซึ่งทำให้โลหะที่แยกได้ไม่บริสุทธิ์ และปริมาณที่แยกได้นั้นน้อยมาก

2. การแยกโลหะด้วยไฟฟ้าโดยใช้เหล็กกล้าไร้สนิม (Stainless steel) เป็นขั้วแคโทด และแพลตตินัม (Platinum) เป็นขั้วแอโนด

การทดลองนี้ได้ทำการทดลองที่กระแสเท่ากับ 1 แอมแปร์ หรือ 0.05 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร ใช้เวลา 1 ชั่วโมง ใช้พื้นที่ของขั้ว Stainless steel เท่ากับ 20 ตารางเซนติเมตร ระยะห่างระหว่างขั้วแอโนดและแคโทดเท่ากับ 2 เซนติเมตร และใช้เวลา 1 ชั่วโมง

จากรูปที่ 4.24 แสดงสีของสารละลายระหว่างทำการแยกด้วยไฟฟ้า จะเห็นว่าในช่วงเวลาประมาณ 20 นาที สารละลายเปลี่ยนเป็นสีส้มอ่อนและหลังเวลาประมาณ 1 ชั่วโมงสารละลายมีสีน้ำตาลซึ่งเป็นสีของแมงกานีส (Mn^{3+}) แต่การใช้ขั้วแพลตตินัมเป็นขั้วแอโนดทำให้มีตะกอนเกาะอยู่ที่ผิวของขั้วแพลตตินัมดังแสดงในภาพที่ 4.25 ซึ่งไม่สามารถทำการขูดตะกอนนี้ออกมาได้เนื่องจากการขูดขั้วแพลตตินัมอาจทำให้แพลตตินัมที่เคลือบอยู่หลุดออกมาและเกิดความเสียหายกับขั้วได้ การล้างขั้วแพลตตินัมจึงต้องนำไปล้างในกรดซัลฟิวริกที่ใส่ตัวรีดิวซ์เพื่อให้แมงกานีสไดออกไซด์ที่ติดอยู่ละลายออกมาได้



ก)



ข)

รูปที่ 4.24 แสดงสีของสารละลายเมื่อใช้ Stainless steel เป็นขั้วแอโนดและแพลตตินัมเป็นขั้วแคโทดที่เวลาประมาณ ก) 20 นาที ข) 1 ชั่วโมง



รูปที่ 4.25 แสดงส่วนของขั้วแพลตตินัมหลังทำการแยกด้วยไฟฟ้าครบ 1 ชั่วโมง

ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าการใช้แพลตตินัมเป็นขั้วแอโนดนั้นไม่เหมาะสมเนื่องจากไม่สามารถนำตะกอนที่ติดอยู่ที่ขั้วแอโนดออกมาใช้งานได้

3. การแยกโลหะด้วยไฟฟ้าโดยใช้เหล็กกล้าไร้สนิม (Stainless steel) เป็นขั้วแคโทด และคาร์บอน (Carbon) เป็นขั้วแอโนด

การทดลองนี้ได้ทำการทดลองที่กระแสเท่ากับ 1 แอมแปร์ หรือ 0.05 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร 3 แอมแปร์ หรือ 0.15 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร 5 แอมแปร์ หรือ 0.25 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร และ 7 แอมแปร์ หรือ 0.35 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร ใช้เวลา 1 ชั่วโมงและ 3 ชั่วโมง โดยใช้แท่งคาร์บอนและแผ่น Stainless steel ขนาด 20 ตารางเซนติเมตร

การเลือกใช้คาร์บอนเป็นขั้วแอโนดเป็นวิธีที่คาดว่าจะเหมาะสมเนื่องจากคาร์บอนมีคุณสมบัติเป็นขั้วอิเล็กโทรดเฉื่อย (Inert electrode) ซึ่งไม่ทำปฏิกิริยาระหว่างการแยกด้วยไฟฟ้า

จากรูปที่ 4.26 แสดงสีของสารละลายระหว่างทำการแยกด้วยไฟฟ้า จะเห็นว่าในเมื่อผ่านไปประมาณ 20 นาที สารละลายมีสีน้ำตาลแดงซึ่งเป็นสีของสารละลายเริ่มต้น และหลังจากผ่านไปประมาณ 1 ชั่วโมงสารละลายจะมีสีดำซึ่งคาดว่าจะจะเป็นสีของแมงกานีสไดออกไซด์ (MnO_2)



ก)

ข)

รูปที่ 4.26 แสดงสีของสารละลายเมื่อใช้ Stainless steel เป็นขั้วแคโทดและแท่งคาร์บอนเป็นขั้วแอโนดโดยใช้ กระแสเท่ากับ 0.15 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร ที่เวลาประมาณ ก) 20 นาที ข) 1 ชั่วโมง

จากรูปที่ 4.27 แสดงให้เห็นว่าการแยกด้วยไฟฟ้าโดยใช้แท่งคาร์บอนเป็นขั้วแอโนดจะได้ตะกอนทั้งหมด 2 ส่วนคือ ตะกอนที่อยู่ในสารละลาย และตะกอนที่ติดอยู่บนแท่งคาร์บอน



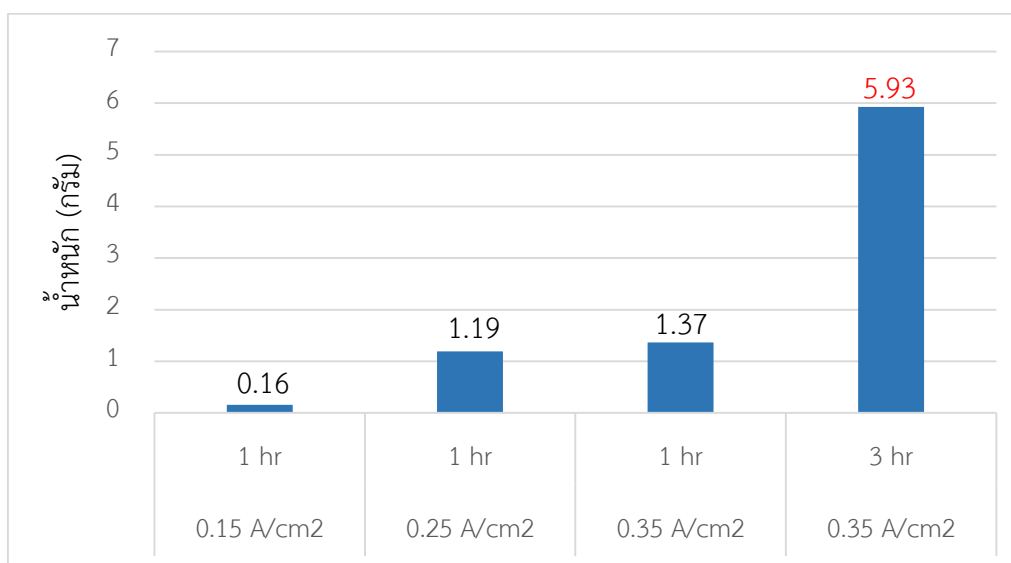
ก)

ข)

รูปที่ 4.27 ก) ตะกอนที่ตะกอนอยู่ในสารละลาย ข) ส่วนของแท่งคาร์บอน หลังทำการแยกด้วยไฟฟ้าครบ 1 ชั่วโมงที่ กระแสเท่ากับ 0.15 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร

จากรูปที่ 4.29 แสดงภาพของแท่งคาร์บอนหลังแยกด้วยไฟฟ้าครบ 1 ชั่วโมง จะเห็นว่าเมื่อใช้กระแสไฟฟ้าสูงขึ้น แท่งคาร์บอนจะมีการหลุดละลายออกมาในสารละลาย ซึ่งอาจทำให้แมงกานีสไดออกไซด์ที่แยกได้ไม่บริสุทธิ์ โดยจากการตรวจ EDS ของตะกอนที่ดีดังแสดงในรูปที่ 4.30 จะเห็นว่ามีการคาร์บอนในปริมาณมาก และเมื่อใช้กระแส 0.25 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร จะได้ปริมาณคาร์บอนมากกว่าใช้กระแส 0.15 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร เมื่อใช้สารละลายที่มีความเข้มข้นเท่ากัน

จากรูปที่ 4.28 จะเห็นว่าเมื่อใช้กระแสเท่ากับ 0.35 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร ปริมาณตะกอนที่แยกได้จะได้น้ำหนักเท่ากับ 5.93 กรัม ซึ่งมากกว่าปริมาณขี้แคะโทดก่อนจะทำการชะล้างซึ่งเท่ากับ 5 กรัม ซึ่งปริมาณที่ได้เกินมานี้คือคาร์บอนที่หลุดมาจากแท่งคาร์บอน ดังนั้นจึงไม่ควรใช้กระแสและเวลายาวเกินไปมากเกิน



รูปที่ 4.28 แสดงปริมาณน้ำหนักรวมทั้งหมดที่แยกมาได้ที่สภาวะต่างๆ



ก)

ข)

รูปที่ 4.29 แสดงส่วนของแท่งคาร์บอนหลังชุดตะกอนที่ติดอยู่บนแท่งคาร์บอนออกแล้ว ก) ใช้กระแสไฟฟ้า 0.05

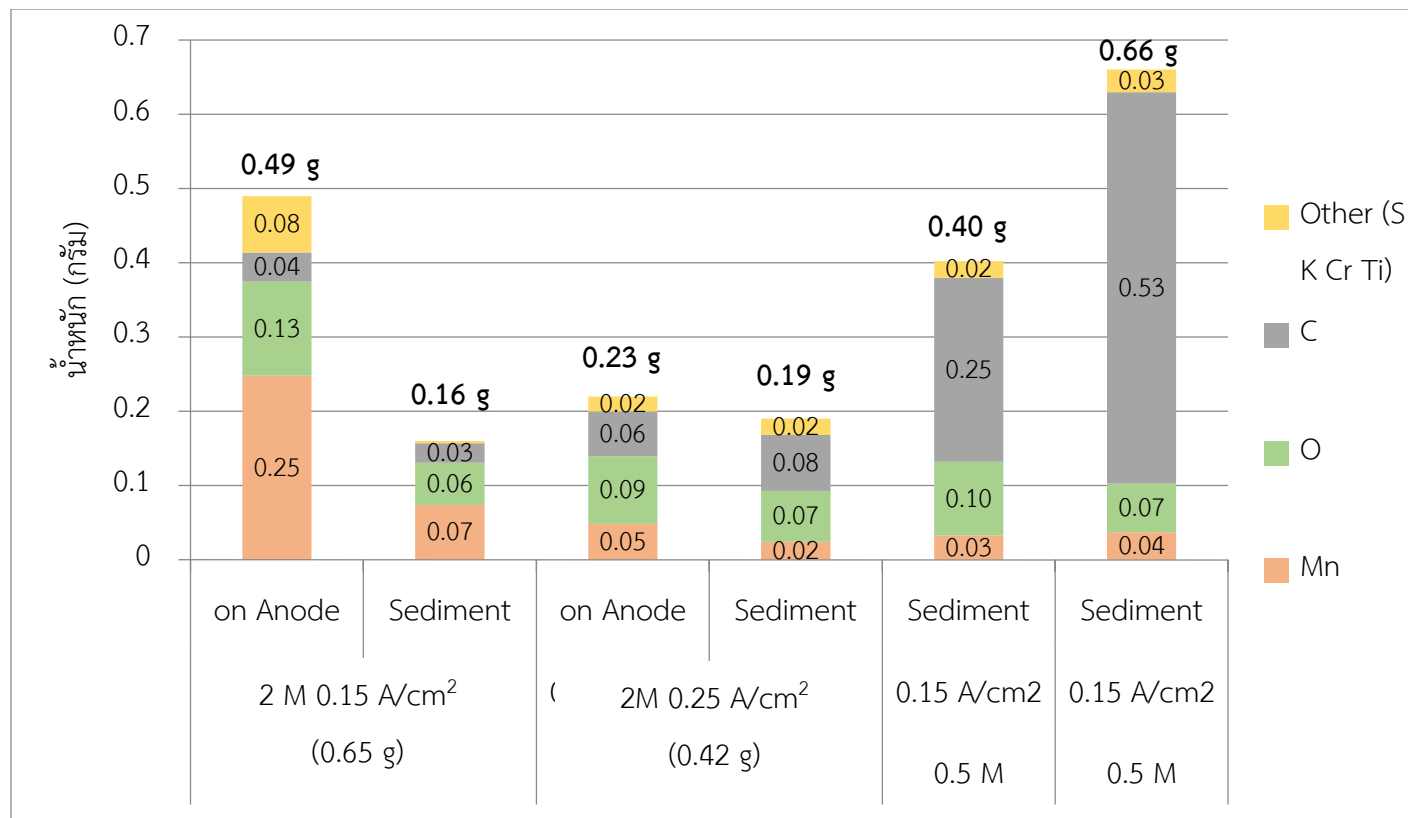
แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร ข) ใช้กระแสไฟฟ้า 0.25 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร

ส่วนผลของความเข้มข้นของซัลฟิวริกในสารละลาย จากภาพที่ 4.30 จะเห็นว่าที่ความเข้มข้นซัลฟิวริก 0.5 โมล/ลิตร จะได้ปริมาณแมงกานีสที่น้อยกว่า 2 โมล/ลิตร แต่ได้ปริมาณคาร์บอนมากกว่าเมื่อใช้กระแสเท่ากัน เหตุผลเนื่องจากแท่งคาร์บอนมีการเสื่อมสภาพไปแล้วจากการทำการแยกด้วยไฟฟ้าในสารละลายที่ใช้ความเข้มข้นซัลฟิวริก 2 โมล/ลิตร ทำให้คาร์บอนมีการหลุดออกมามากกว่าปกติ

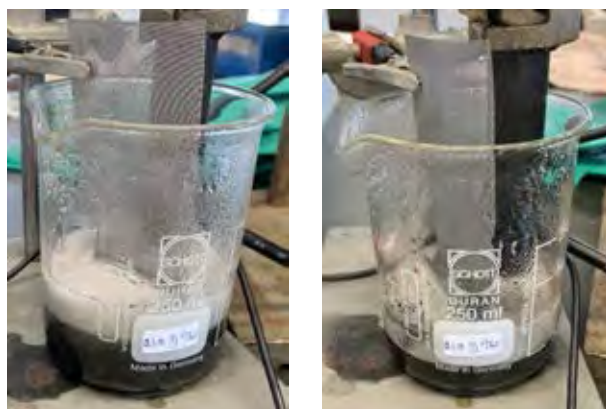
นอกจากนี้การใช้ความเข้มข้นซัลฟิวริก 0.5 โมล/ลิตร ซึ่งมีปริมาณกรดต่ำและมีปริมาณน้ำมากขณะแยกด้วยไฟฟ้า จะเกิดฟองแก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจนเป็นจำนวนมากแสดงดังรูปที่ 4.31 ก) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาการแยกน้ำด้วยไฟฟ้าตามสมการที่ 4.7 ส่งผลให้ปริมาณสารละลายลดลงขณะให้กระแสไฟฟ้าแสดงดังรูปที่ 4.31 ข) และทำให้พื้นที่ที่ใช้แยกโลหะเปลี่ยนไป



ปริมาณแมงกานีสที่ได้จะติดอยู่บนแท่งคาร์บอนมากกว่าตกตะกอนอยู่ในสารละลาย โดยเห็นได้จากผลของการแยกด้วยไฟฟ้าในสารละลายที่ใช้ความเข้มข้นซัลฟิวริก 2 โมล/ลิตร



รูปที่ 4.30 แสดงน้ำหนักขององค์ประกอบต่างๆที่ได้จากการแยกด้วยไฟฟ้าโดยใช้เหล็กกล้าไร้สนิม (Stainless steel) เป็นขั้วแคโทด และคาร์บอน (Carbon) เป็นขั้วแอโนด จากการตรวจ EDS



ก)

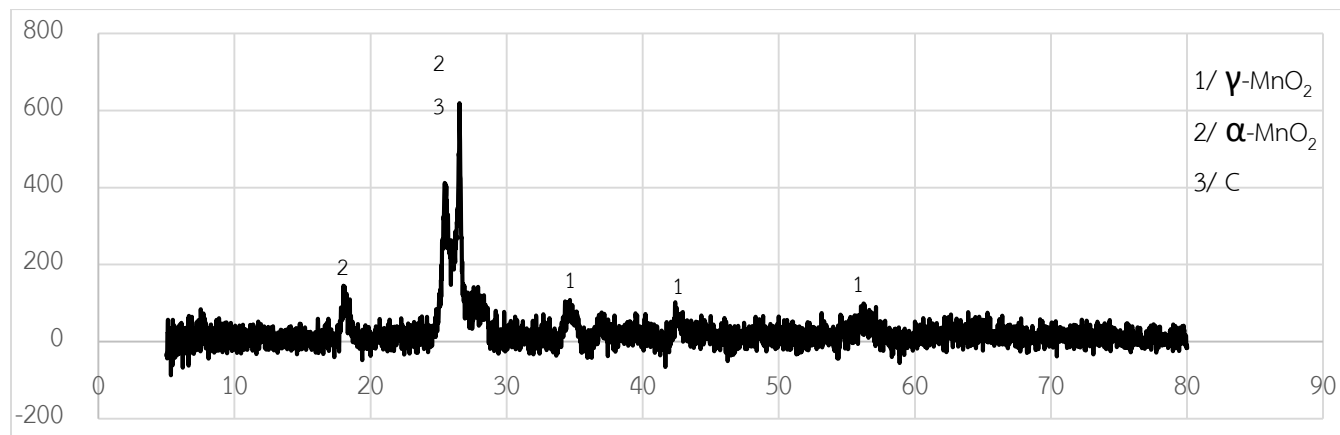
ข)

รูปที่ 4.31 การแยกโลหะด้วยไฟฟ้าจากสารละลายกรดซัลฟูริก 0.5 โมล/ลิตร

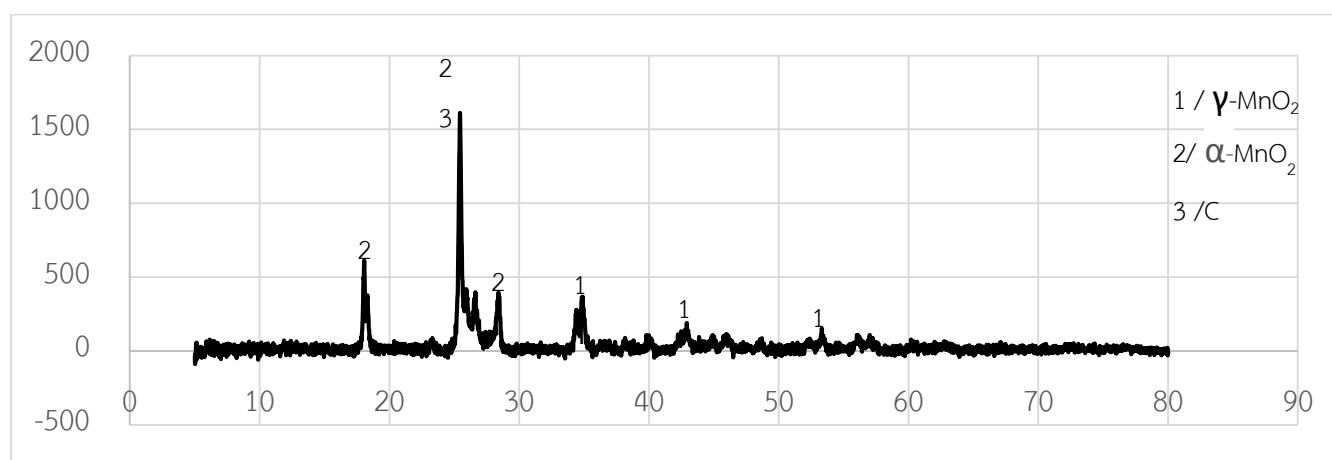
ก) ที่เวลา 10 นาที ข) ที่เวลา 40 นาที

แต่อย่างไรก็ตามการวัดปริมาณคาร์บอนยังไม่ความไม่แน่นอนสูง เนื่องจากการตรวจองค์ประกอบของสารโดยวิธี EDS จะต้องนำตะกอนไปติดบนแผ่นคาร์บอน ดังนั้นปริมาณคาร์บอนที่วัดมาได้จึงอาจมาจากแผ่นคาร์บอนที่ใช้ตรวจ

โดยข้อดีของการการแยกโลหะด้วยไฟฟ้าโดยใช้คาร์บอนเป็นขั้วแอโนดคือไม่มีสังกะสีหรือโลหะชนิดอื่นปนมาในแมงกานีสเลยถึงแม้จะมีคาร์บอนปนอยู่



รูปที่ 4.32 แสดงผลของ XRD ของตะกอนที่ติดอยู่บนแท่งคาร์บอน จากการแยกด้วยไฟฟ้าจากสารละลายที่ใช้กรดซัลฟิวริก 2 โมล/ลิตร อัตราส่วน 1:20 กรัมต่อมิลลิลิตร และใช้กรดออกซาลิกเป็นตัวรีดิวซ์ ใช้กระแสไฟฟ้าเท่ากับ 0.25 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร



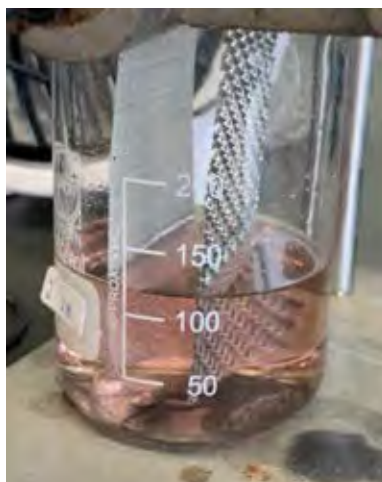
รูปที่ 4.33 แสดงผลของ XRD ของตะกอน จากการแยกด้วยไฟฟ้าจากสารละลายที่ใช้กรดซัลฟิวริก 2 โมล/ลิตร อัตราส่วน 1:20 กรัมต่อมิลลิลิตร และใช้กรดออกซาลิกเป็นตัวรีดิวซ์ ใช้กระแสไฟฟ้าเท่ากับ 0.25 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร

จากผล XRD ในรูปที่ 4.32 และรูปที่ 4.33 แสดงให้เห็นว่าตะกอนที่ติดอยู่บนแท่งคาร์บอนจะเป็นแมงกานีสไดออกไซด์ที่เป็นเฟสแอลฟาผสมกับเฟสแกมมา แต่ตะกอนที่ตกอยู่ในสารละลายจะมีเพียงแค่เฟสแอลฟาเพียงเฟสเดียว ซึ่งแมงกานีสไดออกไซด์ที่เหมาะสมกับการนำไปสร้างแบตเตอรี่คือเฟสแกมมา ดังนั้นตะกอนที่ติดอยู่บนแท่งคาร์บอนจึงมีประสิทธิภาพในการนำไปสร้างเป็นขั้วแบตเตอรี่มากกว่า

4. การแยกโลหะด้วยไฟฟ้าโดยใช้เหล็กกล้าไร้สนิม (Stainless steel) เป็นขั้วแคโทด และไททาเนียม (Titanium) เป็นขั้วแอโนด

การทดลองนี้ได้ทำการทดลองโดยใช้แผ่นไททาเนียม และแผ่น Stainless steel ขนาด 20 ตารางเซนติเมตร

จากการทดสอบการแยกโลหะเบื้องต้นโดยใช้ไททาเนียมเป็นขั้วแอโนดพบว่าไททาเนียมไม่เหมาะสมในการนำมาเป็นขั้วแอโนดในการแยกโลหะด้วยไฟฟ้าเนื่องจากขณะจ่ายกระแสไฟจะมีฟิล์มที่มีคุณสมบัติไม่นำไฟฟ้าเคลือบอยู่บนแผ่นโลหะไททาเนียม ทำให้กระแสไฟไม่ครบวงจร และไม่สามารถแยกโลหะที่อยู่ในสารละลายได้ โดยสังเกตได้จากระบบไม่ยอมให้มีกระแสไหลในขณะที่ยัดค่าความต่างศักย์ที่วัดได้จะมีค่าสูงมาก (0.05 แอมแปร์ และ 20.6 โวลต์)



รูปที่ 4.34 การแยกโลหะด้วยไฟฟ้าโดยใช้ Stainless steel เป็นขั้วแคโทดและไททาเนียมเป็นขั้วแอโนด

5. การแยกโลหะด้วยไฟฟ้าโดยใช้เหล็กกล้าไร้สนิม (Stainless steel) เป็นขั้วแคโทด และนิเกิลโฟม (Nickel foam) เป็นขั้วแอโนด

การทดลองนี้ได้ทำการทดลองที่กระแสเท่ากับ 3 แอมแปร์ หรือ 0.15 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยใช้แผ่นนิเกิลโฟม และแผ่น Stainless steel ขนาด 20 ตารางเซนติเมตร

การแยกโลหะด้วยไฟฟ้าโดยใช้แผ่นนิเกิลโพลีเมอร์เป็นขั้วแอโนดไม่สามารถทำได้เนื่องจากแผ่นนิเกิลโพลีเมอร์มีค่า E^0 ต่ำมาก จนแผ่นนิเกิลโพลีเมอร์หลุดละลายออกมาในสารละลายตั้งแต่ 10 นาทีแรกเมื่อเริ่มให้กระแสไฟฟ้าดังแสดงในรูปที่ 4.35



ก)

ข)

รูปที่ 4.35 แผ่นนิเกิลโพลีเมอร์ ก) ขณะทำการแยกด้วยไฟฟ้า ข) หลังนำไปอบเพื่อระเหยน้ำออก

ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าการใช้นิเกิลโพลีเมอร์เป็นขั้วแอโนดนั้นไม่เหมาะสมเนื่องจากแผ่นนิเกิลโพลีเมอร์หลุดละลายออกมาระหว่างการจ่ายกระแสไฟฟ้า

6. การแยกโลหะด้วยไฟฟ้าโดยใช้เหล็กกล้าไร้สนิม (Stainless steel) เป็นขั้วแคโทด และตะกั่ว (Lead) เป็นขั้วแอโนด

การทดลองนี้ได้ทำการทดลองที่กระแสเท่ากับ 1 แอมแปร์ หรือ 0.05 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร เป็นเวลา 3 ชั่วโมง 3 แอมแปร์ หรือ 0.15 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และ 4 แอมแปร์ หรือ 0.25 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร เป็นเวลา 45 นาที โดยใช้แท่งตะกั่วและแผ่น Stainless steel ขนาด 20 ตารางเซนติเมตร

การเลือกใช้แท่งตะกั่วเป็นขั้วแอโนดเป็นวิธีที่คาดว่าจะเหมาะสมเนื่องจากแท่งตะกั่วไม่ทำปฏิกิริยากับสารที่ต้องการแยกและไม่เกิดการกัดกร่อน

จากรูปที่ 4.36 ก) แสดงสีของสารละลายของสารละลายกรดซัลฟิวริกก่อนทำการแยกด้วยไฟฟ้าซึ่งจะพบว่าสารละลายมีสีใส และจากรูปที่ 4.36 ข) แสดงสีของสารละลายระหว่างทำการแยกด้วยไฟฟ้า จะเห็นว่าในเมื่อผ่านไปประมาณ 10 นาทีสารละลายมีสีน้ำตาลแดงซึ่งแสดงถึงการเริ่มตกตะกอน และ 4.36 ค) หลังจากผ่านไปประมาณ 45 นาทีสารละลายจะมีสีดำซึ่งคาดว่าจะจะเป็นเป็นสีของแมงกานีสไดออกไซด์ (MnO_2)



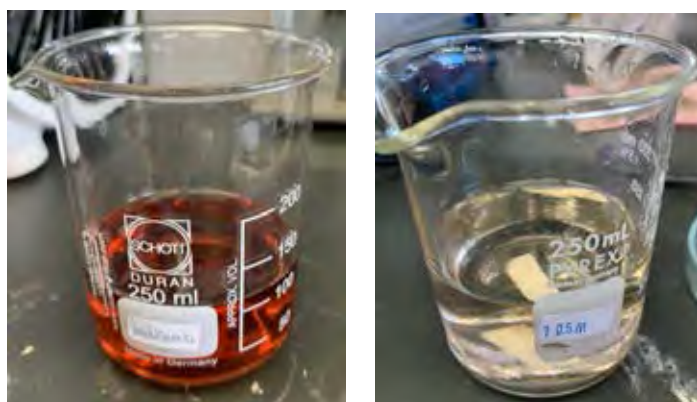
ก)

ข)

ค)

รูปที่ 4.36 แสดงสีของสารละลายเมื่อใช้ Stainless steel เป็นขั้วแคโทดและแท่งตะกั่วเป็นขั้วแอโนดโดยใช้กระแสเท่ากับ 0.2 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร ในสารละลายกรดวัลฟิวริก 0.5 โมล/ลิตร ก) ก่อนเริ่มเปิดกระแสไฟฟ้า ข) ที่เวลาประมาณ 10 นาที ค) ที่เวลาประมาณ 45 นาที

จากรูปที่ 4.37 จะเห็นว่าเมื่อกรองตะกอนออกแล้วสารละลายซัลฟิวริก 2 โมล/ลิตร สีของสารละลายจะเปลี่ยนจากสีชมพูอ่อนเป็นสีส้มแดง ส่วนสารละลายซัลฟิวริก 0.5 โมล/ลิตรจะเป็นสีใสเหมือนเดิม

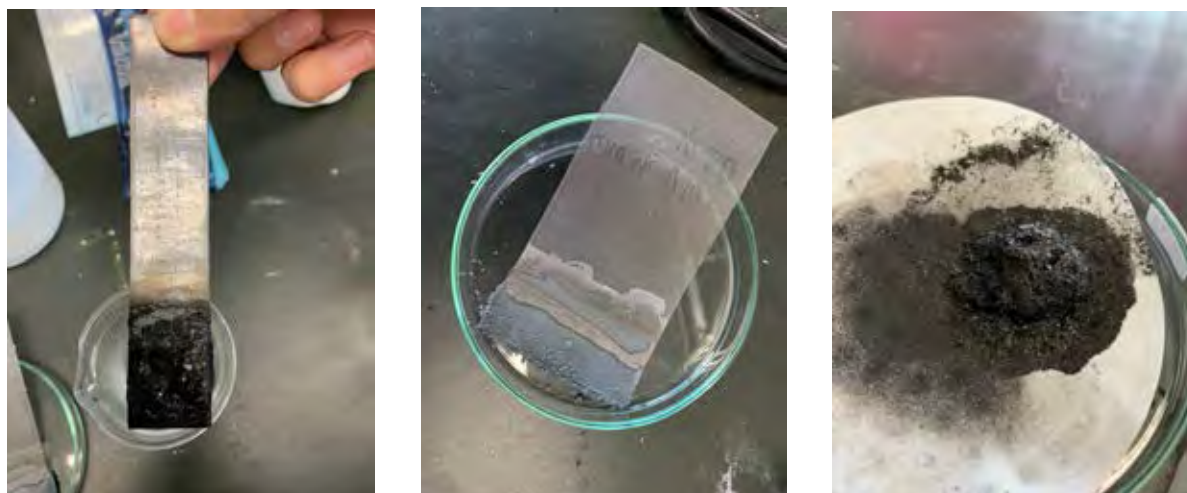


ก)

ข)

รูปที่ 4.37 แสดงสีของสารละลายเมื่อทำการแยกด้วยไฟฟ้าครบเวลาที่กำหนดและกรองตะกอนที่แยกได้ออกแล้ว ก) สารละลายกรดวัลฟิวริก 2 โมล/ลิตร ข) สารละลายกรดวัลฟิวริก 0.5 โมล/ลิตร

จากรูปที่ 4.38 แสดงให้เห็นว่าการแยกด้วยไฟฟ้าโดยใช้แท่งตะกั่วเป็นขั้วแอโนดจะได้ตะกอนทั้งหมด 3 ส่วนคือ ก) ตะกอนที่ติดอยู่บนแท่งตะกั่ว ข) ตะกอนที่ติดอยู่บน Stainless steel และ ค) ตะกอนที่อยู่ในสารละลาย



ก)

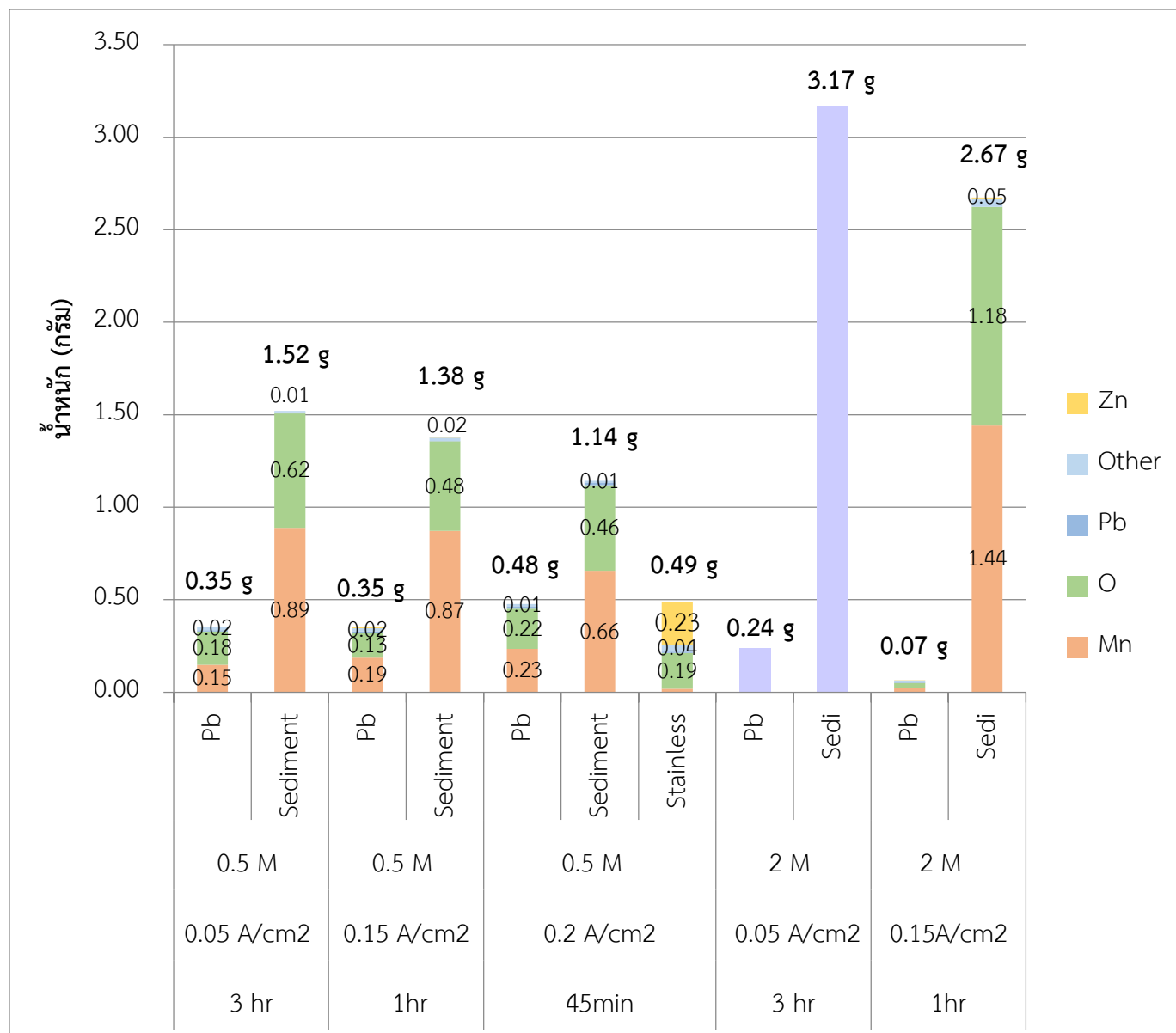
ข)

ค)

รูปที่ 4.38 ก) ส่วนของแท่งตะกั่วซึ่งเป็นขั้วแอโนด ข) ส่วนของ Stainless steel ซึ่งเป็นขั้วแคโทด ค) ตะกอนที่ตกอยู่ในสารละลาย หลังทำการแยกด้วยไฟฟ้าครบ 45 นาทีที่กระแสเท่ากับ 0.2 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร

จากรูปที่ 4.39 เมื่อเปรียบเทียบความหนาแน่นกระแส และเวลาที่ใช้จะเห็นว่าความหนาแน่นกระแสเท่ากับ 0.05 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร และเวลาเท่ากับ 3 ชั่วโมงจะสามารถแยกโลหะได้น้ำหนักมากที่สุด ส่วนในผลของความเข้มข้นของสารละลายกรดซัลฟิวริก ความเข้มข้น 2 โมล/ลิตรจะสามารถแยกโลหะได้มากกว่า ดังนั้นสภาวะที่สามารถแยกแมงกานีสได้มากที่สุดคือใช้ความหนาแน่นกระแสเท่ากับ 0.05 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร เวลา 3 ชั่วโมง และใช้กรดซัลฟิวริก 2 โมล/ลิตร เป็นสารละลาย ซึ่งจะแยกได้เท่ากับ 3.17 กรัม เมื่อให้ร้อยละน้ำหนักของแมงกานีสเฉลี่ยเท่ากับร้อยละ 50 จะได้ว่าสามารถแยกแมงกานีสได้ 1.56 กรัม เมื่อเทียบกับร้อยละน้ำหนักของแมงกานีสในถ่านอัลคาไลน์ที่ใช้แล้วซึ่งมีแมงกานีสเท่ากับ 1.987 กรัม จึงสรุปได้ว่าสามารถรีไซเคิลแมงกานีสได้ร้อยละ 79.77

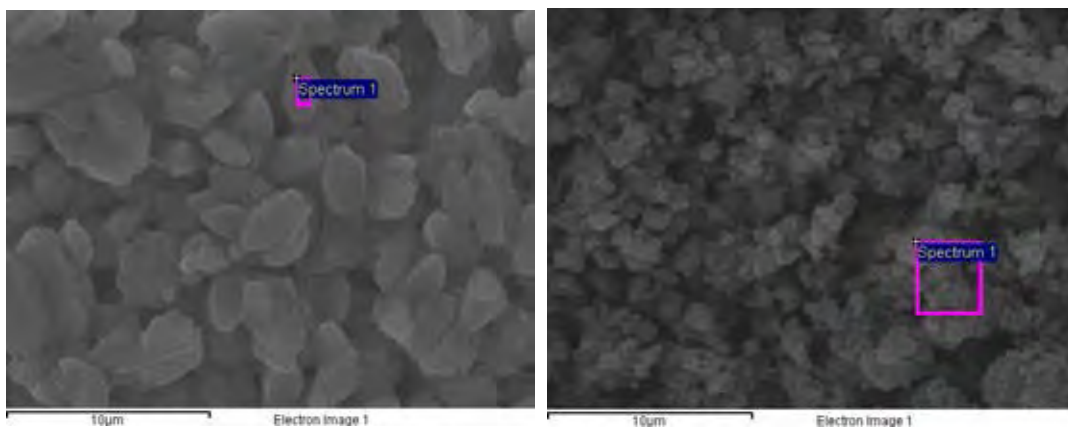
แต่การใช้ตะกั่วเป็นขั้วแอโนดมีข้อเสียคือจะทำให้โลหะที่แยกได้มีตะกั่วปนมาเล็กน้อย เฉลี่ยเท่ากับ 3.12% น้ำหนัก ซึ่งจะปนอยู่ในตะกอนที่ติดอยู่บนขั้วตะกั่ว โดยเมื่อใช้ความเข้มข้นกรดซัลฟิวริก 2 โมล/ลิตรจะทำให้มีตะกั่วปนเปื้อนมากที่สุดคือ 4.68% น้ำหนัก



*ที่สภาวะกรดซัลฟิวริก 2 โมล/ลิตร ความหนาแน่นกระแส 0.05 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร 3 ชั่วโมง ยังไม่ได้ตรวจ EDS

รูปที่ 4.39 แสดงน้ำหนักขององค์ประกอบต่างๆที่ได้จากการแยกด้วยไฟฟ้าโดยใช้เหล็กกล้าไร้สนิม (Stainless steel) เป็นขั้วแคโทด และตะกั่ว (Lead) เป็นขั้วแอโนด จากการตรวจ EDS

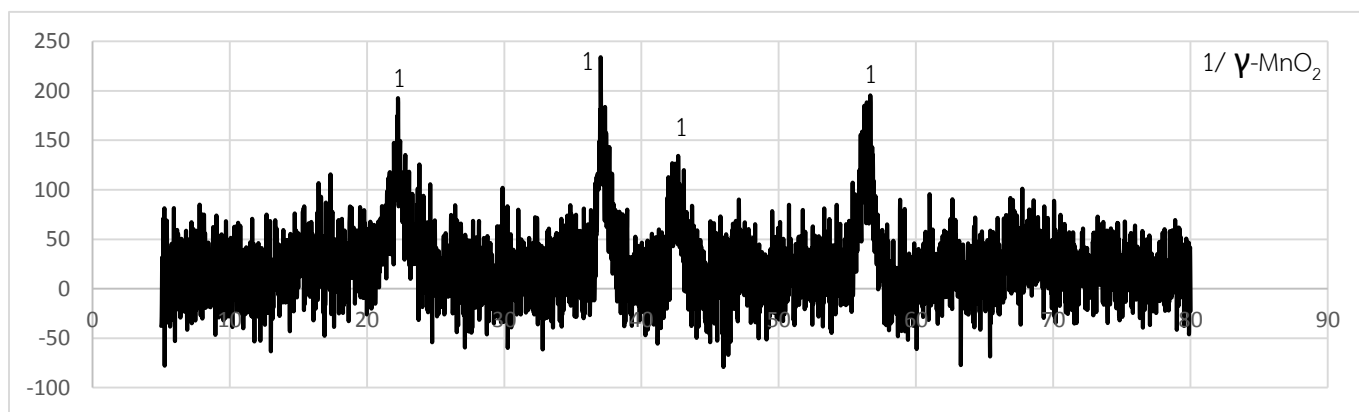
จากรูปที่ 4.40 แสดงผลการตรวจ SEM ของโลหะที่แยกได้จะเห็นว่าตะกอนที่ติดอยู่บนขั้วตะกั่วจะมีลักษณะกลมรี ผิวเรียบมีขนาดประมาณ 2-3 ไมโครเมตร ส่วนตะกอนที่ตกอยู่ในสารละลายจะมีลักษณะกลมเกาะกันเป็นก้อนมีขนาดประมาณ 0.5-1 ไมโครเมตร และผลของ XRD ในรูปที่ 4.41 และ 4.42 แสดงว่าเป็นแมงกานีสไดออกไซด์ในเฟสของแกมมา ซึ่งเป็นเฟสที่เหมาะสมในการนำไปใช้ในแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ



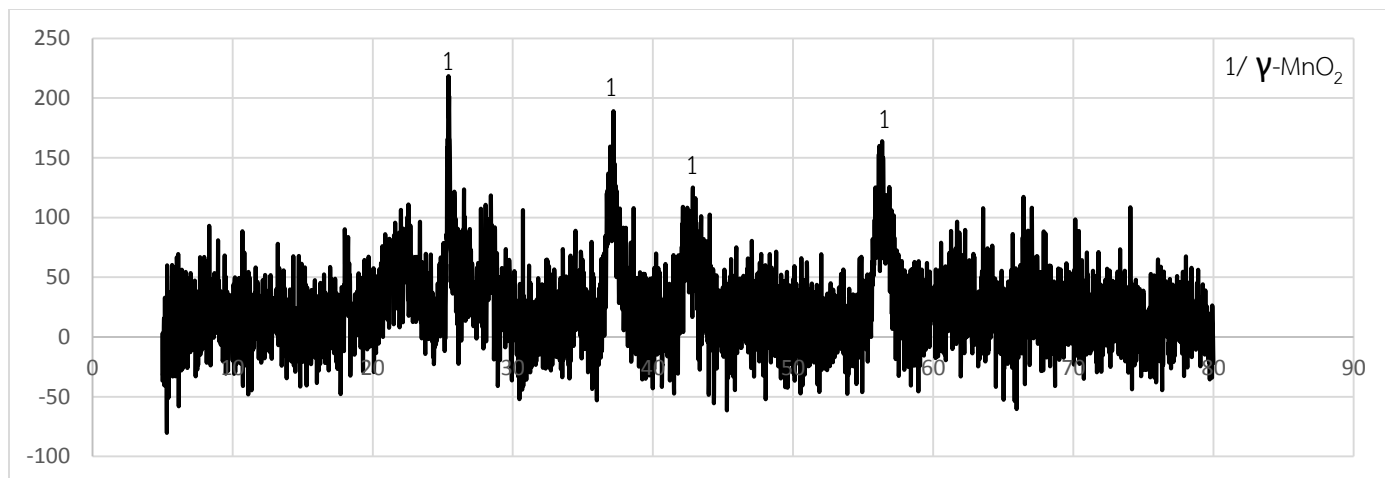
ก)

ข)

รูปที่ 4.40 แสดงผล SEM ของโลหะที่แยกได้ในสภาวะกรดซัลฟิวริก 2 โมล/ลิตร ความหนาแน่นกระแส 0.15 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร 1 ชั่วโมง ที่กำลังขยาย 5000 เท่า
 ก) ตะกอนที่ติดอยู่บนขั้วตะกั่ว ข) ตะกอนที่ตกอยู่ในสารละลาย

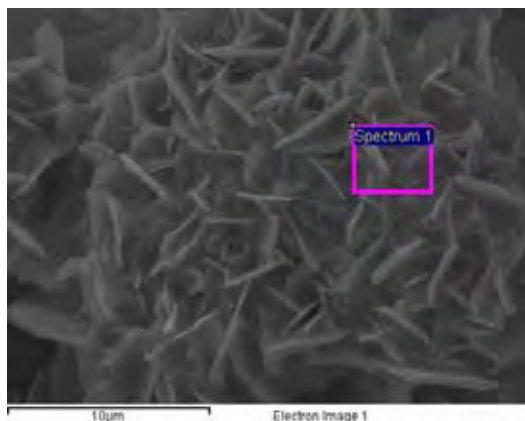


รูปที่ 4.41 แสดงผล XRD ของตะกอนที่ตกอยู่ในสารละลายในสภาวะกรดซัลฟิวริก 0.5 โมล/ลิตร ความหนาแน่นกระแส 0.05 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร 3 ชั่วโมง

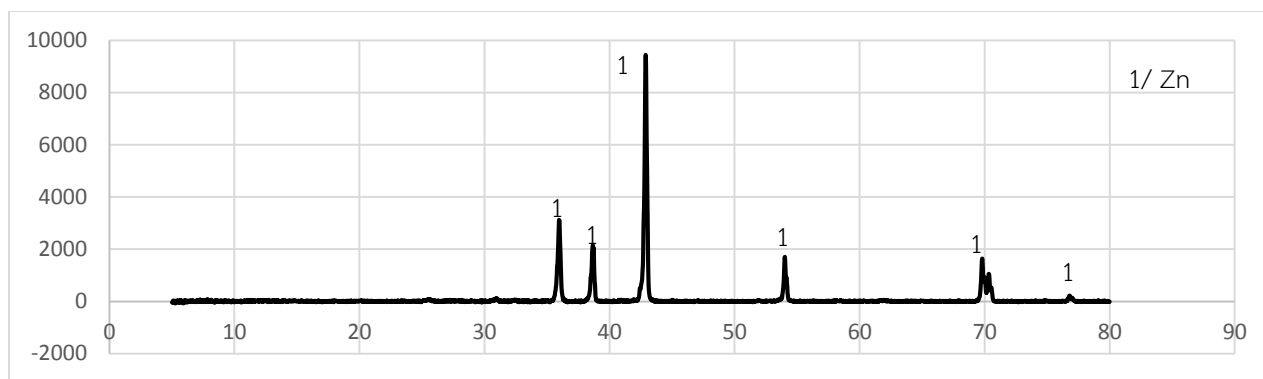


รูปที่ 4.42 แสดงผล XRD ของตะกอนที่ติดอยู่บนแท่งตะกั่วในสภาวะกรดซัลฟิวริก 0.5 โมล/ลิตร ความหนาแน่นกระแส 0.05 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร 3 ชั่วโมง

จากรูปที่ 4.43 แสดงผลการตรวจ SEM ของตะกอนที่ติดอยู่บนขั้ว Stainless steel ซึ่งผลของ EDS และผลของ XRD ในรูปที่ 4.44 แสดงว่าเป็นสังกะสี มีลักษณะเป็นแท่งเรียวยาวประมาณ 4-5 ไมโครเมตร



รูปที่ 4.43 แสดงผล SEM ของตะกอนที่ติดอยู่บนขั้ว Stainless steel ที่สภาวะ 2 โมล/ลิตร ความหนาแน่นกระแส 0.2 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร 45 นาที ที่กำลังขยาย 5000 เท่า

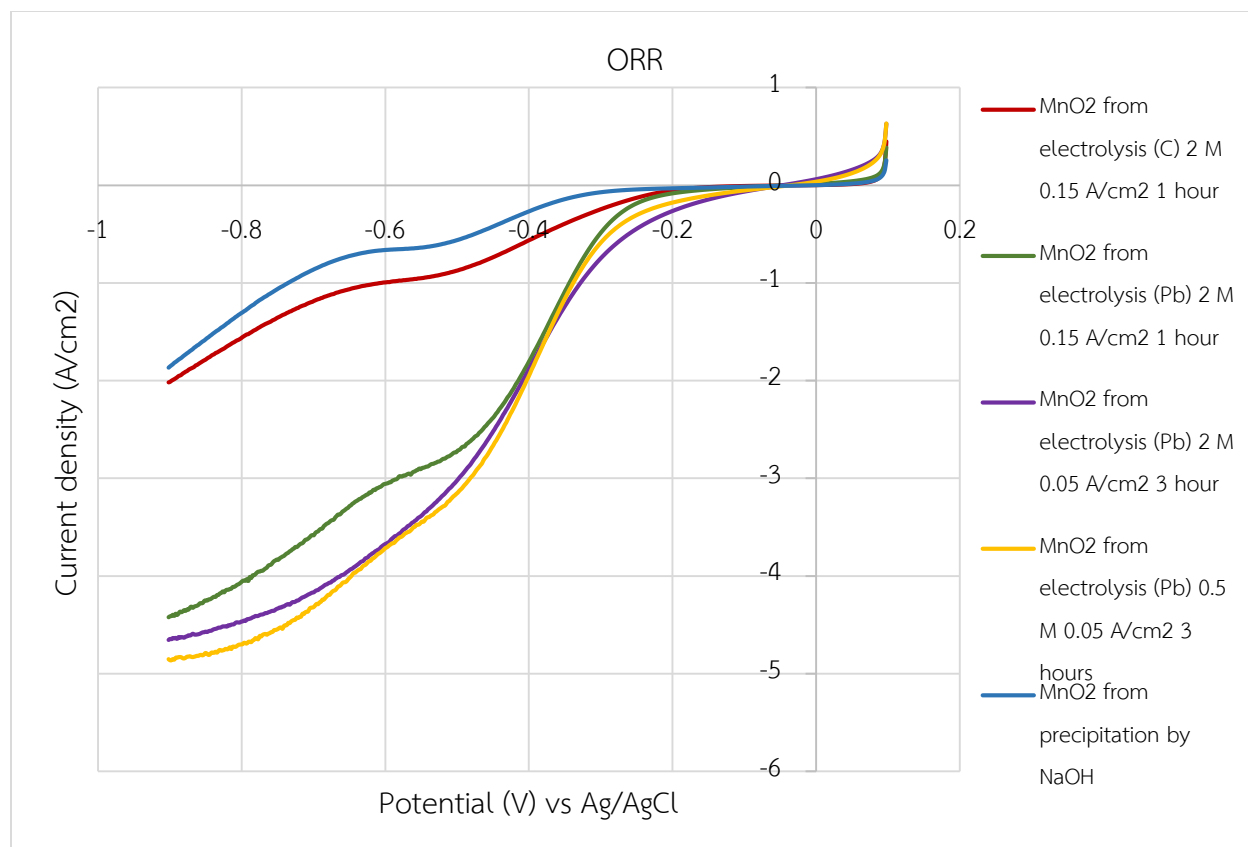


รูปที่ 4.44 แสดงผล XRD ของตะกอนที่ติดอยู่บนขั้ว Stainless steel ที่สภาวะ 2 โมล/ลิตร ความหนาแน่นกระแส 0.2 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร 45 นาที

4.5 การทดสอบประสิทธิภาพทางไฟฟ้า

4.5.1 Oxygen reduction reaction (ORR)

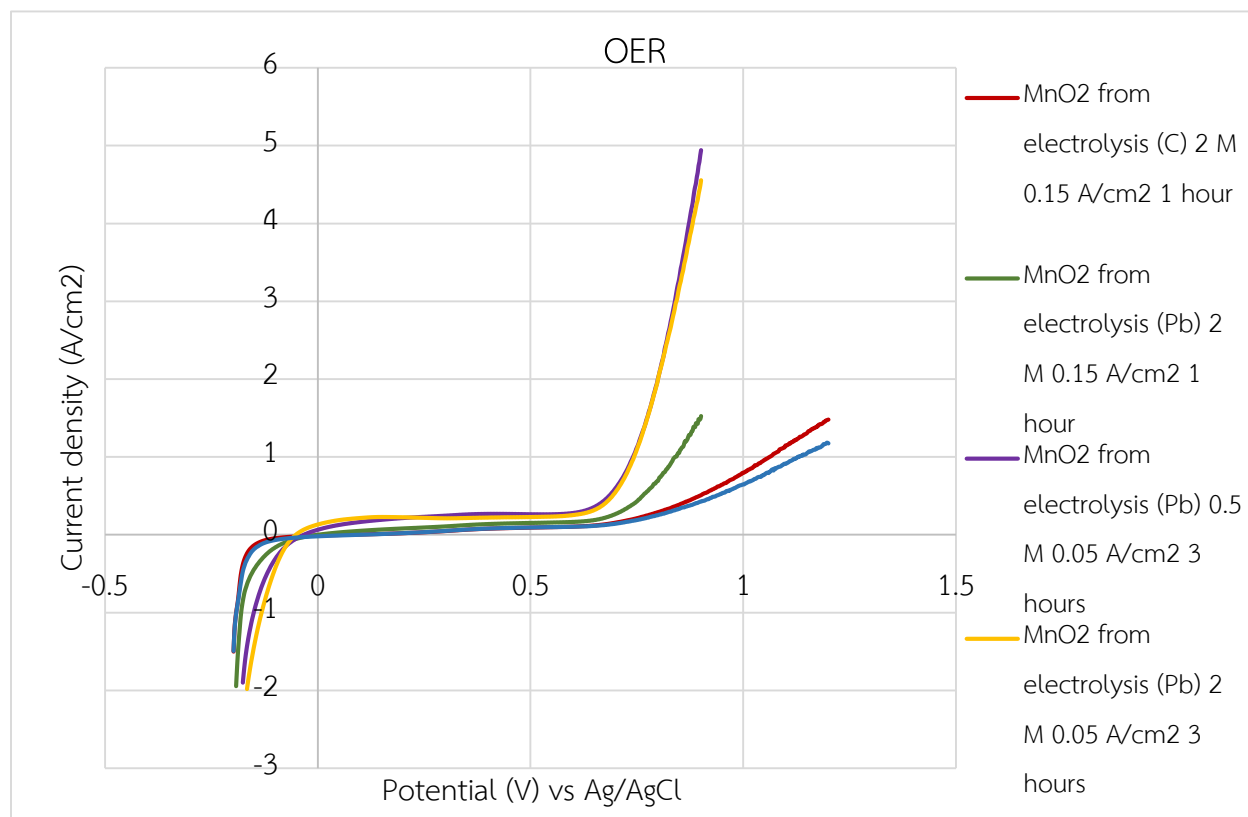
การทดสอบด้วยวิธี ORR ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจะดีเมื่อค่า limiting current density มากคือมีค่าติดลบมาก และมีจุด Onset ซึ่งคือจุดที่กราฟเริ่มเบนออกจากแกน y สูง โดยจากภาพที่ 4.45 จะเห็นว่า MnO_2 ที่ได้จากการแยกด้วยไฟฟ้าโดยใช้แท่งตะกั่วเป็นขั้วแอโนดจะมีประสิทธิภาพสูงสุด ผลของความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกนั้นมีผลต่อประสิทธิภาพน้อย แต่การใช้ความเข้มข้น 2 โมล/ลิตร จะทำให้ได้จุด Onset ที่ต่ำกว่า ส่วนการใช้ความเข้มข้น 0.5 โมล/ลิตร จะทำให้ได้ค่า limiting current density มากกว่า ส่วนผลของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและเวลาจะมีผลมากโดยการใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 0.05 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรและเวลาเท่ากับ 3 ชั่วโมงจะให้ MnO_2 ที่มีประสิทธิภาพสูงกว่ามาก



รูปที่ 4.45 แสดงประสิทธิภาพของ MnO_2 จากแมงกานีสที่ได้จากการตกตะกอน และจากการแยกด้วยไฟฟ้าโดยใช้
ขั้วแอโนดเป็นคาร์บอนและตะกั่วจาก ORR

4.5.2 Oxygen evolution reaction (OER)

การทดสอบด้วยวิธี OER ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจะดีเมื่อค่า limiting Current density มีค่ามาก และมีจุด Onset ต่ำโดยจากภาพที่ 4.46 จะเห็นว่า MnO_2 ที่ได้จากการแยกด้วยไฟฟ้าโดยใช้แท่งตะกั่วเป็นขั้วแอโนดจะมีประสิทธิภาพสูงสุด ผลของความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกนั้นไม่มีผลต่อจุด onset แต่มีผลต่อ limiting Current density โดยความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก 0.5 โมล/ลิตร จะทำให้ได้ค่า limiting current density มากกว่า ส่วนการใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 0.05 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรและเวลาเท่ากับ 3 ชั่วโมงจะให้ MnO_2 ที่มีประสิทธิภาพสูงกว่ามากเช่นกันกับ ORR



รูปที่ 4.46 แสดงประสิทธิภาพของ MnO₂ จากแมงกานีสที่ได้จากการตกตะกอน และจากการแยกด้วยไฟฟ้าโดยใช้
 ชั้นแอโนดเป็นคาร์บอนและตะกั่วจาก OER

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะในงานวิจัย

5.1 สรุปผลการทดลอง

สภาวะที่ดีที่สุดในการรีไซเคิลแมงกานีสไดออกไซด์จากแบตเตอรี่อัลคาไลน์ที่ใช้แล้วคือล้างขั้วแคโทดด้วยน้ำกลั่น 5 มิลลิลิตร/ขั้วแคโทด 1 กรัมเป็นเวลา 6 ชั่วโมง ชะล้างด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2 โมล/ลิตร ใช้กรดออกซาลิก 36.25 กรัม/ลิตร เป็นตัวรีดิวซ์ ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ซึ่งจะสามารถละลายขั้วแคโทดได้ร้อยละ 90 ส่วนที่ไม่ละลายจะเป็นคาร์บอนที่ไม่สามารถละลายได้ในกรด สำหรับการตกตะกอนแมงกานีสวิธีที่เหมาะสมที่สุดคือการตกตะกอนด้วยไฟฟ้า โดยใช้แผ่นตะกั่วเป็นขั้วแอโนด และใช้แผ่น Stainless steel เป็นขั้วแคโทดภายใต้ความหนาแน่นกระแส 0.05 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร เป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยจะสามารถรีไซเคิลแมงกานีสไดออกไซด์ได้ร้อยละ 70 ไม่มีการปนเปื้อนของสังกะสี อยู่ในเฟสของแกมมาซึ่งเหมาะสมแก่การนำไปใช้ในแบตเตอรี่สังกะสีอากาศและใช้ในตัวเก็บประจุยิ่งยวดมากที่สุด และได้ประสิทธิภาพจาก ORR และ OER สูงสุด แมงกานีสจะตกตะกอนอยู่ในสารละลายและเกาะอยู่บนแผ่นตะกั่ว ที่แผ่น Stainless steel จะเป็นสังกะสีที่มีการปนเปื้อนของแมงกานีสเล็กน้อย ส่วนการตกตะกอนแมงกานีสทางเคมีโดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์จะสามารถแยกแมงกานีสได้ร้อยละ 70 แต่มีการปนเปื้อนของสังกะสีเล็กน้อย และอยู่เฟสของเอลฟา

5.2 ข้อเสนอแนะในงานวิจัย

1. ส่วนของขั้วแคโทดที่ได้ทำการรีไซเคิลมานั้นยังสามารถที่จะนำไปใช้ในการสร้างแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ และขั้วแคโทดที่ผ่านการชะล้างเป็นสารละลายสามารถนำไปสร้างเป็นตัวเก็บประจุยิ่งยวดได้ โดยไม่ต้องผ่านกระบวนการตกตะกอน ซึ่งจะต้องทำการศึกษาเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของแบตเตอรี่สังกะสีอากาศต่อไป
2. ถึงแม้กระบวนการนี้จะมีจุดประสงค์เพื่อทำการรีไซเคิลแมงกานีสแต่ยังสามารถแยกส่วนของสังกะสีออกมาได้ โดยสังกะสีจะติดอยู่บนขั้ว Stainless steel จากวิธีการตกตะกอนด้วยไฟฟ้า จึงสามารถนำไปใช้ประโยชน์ต่อไป
3. จากการทดลองการแยกด้วยไฟฟ้าจะพบว่าการเปลี่ยนวัสดุส่วนของขั้วแอโนดจะช่วยทำให้ประสิทธิภาพการแยกได้ดีขึ้นจึงอาจสามารถศึกษาขั้วแอโนดและขั้วแคโทดที่เหมาะสมยิ่งขึ้นในการเพิ่มประสิทธิภาพการแยก
4. การตรวจ EDS และ ICP ยังไม่มีความไม่แน่นอน ซึ่งจะต้องทำการศึกษาเพื่อหาวิธีการตรวจที่แม่นยำมากขึ้นต่อไป

ภาคผนวก

ตารางที่ ก.1 แสดงค่า pH ที่เวลาต่างๆระหว่างการล้างขั้วแคโทดด้วยน้ำกลั่นที่อัตราส่วน 1:5 และ 1:10 กรัม:

มิลลิลิตร

| เวลา (นาที) | ค่า pH | |
|----------------|---------------|----------------|
| | อัตราส่วน 1:5 | อัตราส่วน 1:10 |
| 10 | 11.73 | 11.28 |
| 20 | 11.71 | 11.25 |
| 30 | 11.69 | 11.28 |
| 40 | 11.69 | 11.28 |
| 50 | 11.69 | 11.29 |
| 60 | 11.67 | 11.29 |
| 80 | 11.68 | 11.29 |
| 110 | 11.64 | 11.3 |
| 150 | 11.65 | 11.34 |
| 210 | 11.56 | 11.35 |
| หลังกรองน้ำออก | 10.51 | 10.92 |

ตารางที่ ก.2 แสดงเปอร์เซ็นต์การละลายในขั้นตอนการชะล้างด้วยกรด

| | ความเข้มข้น กรดซัลฟิวริก (โมล/ลิตร) | อัตราส่วนของ ข้าวแคโทด:กรดซัลฟิวริก (กรัม:มิลลิลิตร) | เวลา (ชั่วโมง) | ตัวรีดิวซ์ | เปอร์เซ็นต์การละลาย |
|---|---|--|-------------------|---------------|---------------------|
| 1 | 0.5 | 1:10 | 2 | - | 29.8 |
| 2 | 0.5 | 1:20 | 2 | - | 24.4 |
| 3 | 1.5 | 1:20 | 2 | - | 28.7 |
| 4 | 2 | 1:10 | 2 | - | 25.4 |
| 5 | 2 | 1:20 | 2 | - | 32.2 |
| 6 | 0.5 | 1:20 | 2 | กรดออกซาลิก | 82.2 |
| 7 | 0.5 | 1:20 | 2 | กรดแอสคอร์บิก | 80.9 |
| 8 | 2 | 1:20 | 2 | กรดออกซาลิก | 91.6 |
| 9 | 2 M | 1:20 | 2 | กรดแอสคอร์บิก | 96.1 |

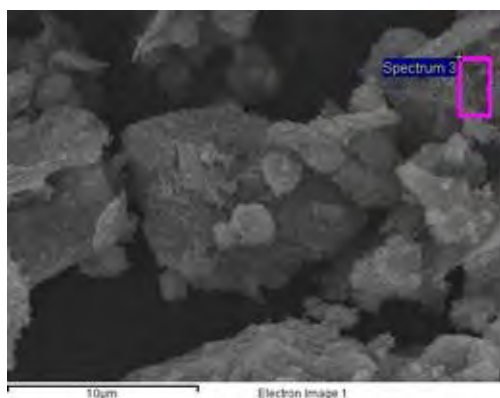
ตารางที่ ก.3 แสดงปริมาณสังกะสีและแมงกานีสจากผลการตรวจ ICP ของสารละลายที่ได้จากการชะล้างด้วยกรด

| ความเข้มข้นกรดซัลฟิวริก (โมล/ลิตร) | อัตราส่วนของ ข้าวแคโทด:กรดซัลฟิวริก (กรัม:มิลลิลิตร) | ตัวรีดิวซ์ซึ่ง | ความเข้มข้น (กรัม/ลิตร) | |
|---------------------------------------|--|----------------|-------------------------|----------|
| | | | สังกะสี | แมงกานีส |
| 0.5 | 1:20 | - | 1.87 | 0.84 |
| 1.5 | 1:20 | - | 2.50 | 0.79 |
| 2 | 1:20 | - | 2.16 | 1.01 |
| 0.5 | 1:20 | Oxalic | 0.55 | 1.45 |
| 2 | 1:20 | Oxalic | 1.99 | 4.12 |
| 2 | 1:20 | Ascorbic | 2.18 | 4.84 |

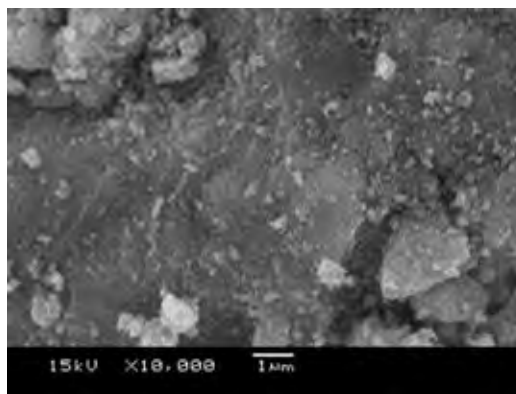
ตารางที่ ก.4 แสดงร้อยละน้ำหนัก และร้อยละอะตอมขององค์ประกอบต่างๆในตะกอนที่ไม่ละลายในกรด

จากผลการตรวจ EDS

| กรดซัลฟิวริก | 2 โมล/ลิตร | | 2 โมล/ลิตร | | 2 โมล/ลิตร | |
|-------------------|------------|--------|---------------|--------|-------------|--------|
| อัตราส่วน | 1:20 | | 1:20 | | 1:20 | |
| ตัวรีดิวซ์ | - | | กรดแอสคอร์บิก | | กรดออกซาลิก | |
| | %น้ำหนัก | %อะตอม | %น้ำหนัก | %อะตอม | %น้ำหนัก | %อะตอม |
| Mn | 38.60 | 14.64 | 25.20 | 10.50 | 26.44 | 9.75 |
| Zn | 1.55 | 0.49 | 6.50 | 2.30 | 2.09 | 0.57 |
| C | 24.78 | 42.70 | 7.31 | 13.87 | 32.10 | 46.90 |
| O | 30.24 | 39.24 | 42.71 | 60.54 | 30.52 | 37.82 |
| Ti | 0.21 | 0.09 | 0.11 | 0.06 | 0.20 | 0.09 |
| S | 3.87 | 2.48 | 17.03 | 12.12 | 7.98 | 4.50 |
| Mg | 0.01 | 0.00 | 0.17 | 0.15 | 0.05 | 0.03 |
| K | 0.55 | 0.29 | 0.32 | 0.19 | 0.34 | 0.19 |
| Ni | 0.05 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.02 | 0.05 |
| Fe | 0.14 | 0.05 | 0.65 | 0.28 | 0.31 | 0.09 |
| รวม | 100.00 | 100.01 | 100.00 | 100.00 | 100.06 | 100.00 |
| น้ำหนักรวม (กรัม) | 3.70 | | 0.31 | | 0.59 | |

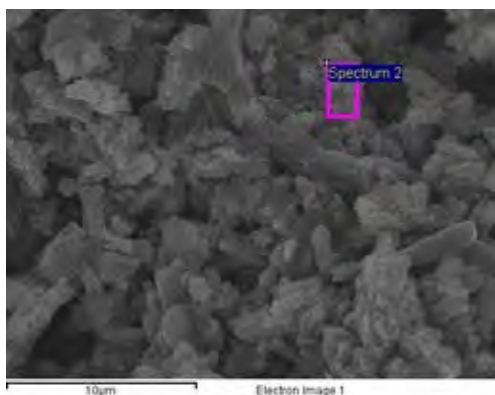


(ก)

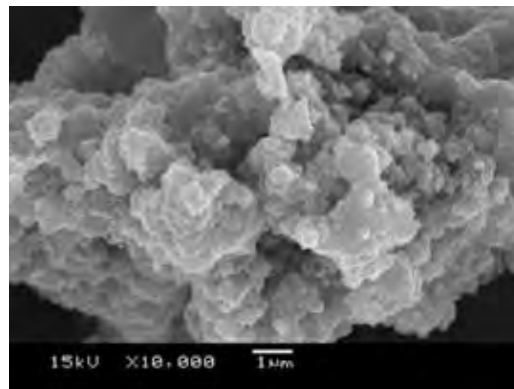


(ข)

รูปที่ ก.1 แสดงผลการวิเคราะห์โดย SEM ของผงของตะกอนที่ไม่ละลายในกรดซัลฟิวริก 2 โมล/ลิตร อัตราส่วนขี้
 แคะโทด:กรดซัลฟิวริกเท่ากับ 1:20 (ก) ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า (ข) ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า



(ก)



(ข)

รูปที่ ก.2 แสดงผลการวิเคราะห์โดย SEM ของผงของตะกอนที่ไม่ละลายในกรดซัลฟิวริก 2 โมล/ลิตร อัตราส่วนขี้
 แคะโทด:กรดซัลฟิวริกเท่ากับ 1:20 และใส่กรดแอสคอร์บิกเป็นตัวรีดิวซ์
 (ก) ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า (ข) ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า

ตารางที่ ก.5 แสดงร้อยละน้ำหนัก และร้อยละอะตอมขององค์ประกอบต่างๆในการตกตะกอนแบบที่ 1

จากผลการตรวจ EDS

| กรดซัลฟิวริก | 0.5 โมล/ลิตร | | 2 โมล/ลิตร | | 2 โมล/ลิตร | | 2 โมล/ลิตร | |
|----------------------|--------------|--------|------------|--------|---------------|--------|-------------|--------|
| อัตราส่วน | 1:20 | | 1:20 | | 1:20 | | 1:20 | |
| ตัวรีดิวซ์ | - | | - | | กรดแอสคอร์บิก | | กรดออกซาลิก | |
| | %น้ำหนัก | %อะตอม | %น้ำหนัก | %อะตอม | %น้ำหนัก | %อะตอม | %น้ำหนัก | %อะตอม |
| Mn | 24.62 | 13.16 | 21.65 | 8.53 | 31.25 | 15.31 | 38.75 | 20.01 |
| Zn | 32.56 | 14.39 | 33.60 | 16.30 | 14.32 | 5.93 | 20.75 | 9.00 |
| O | 40.93 | 71.02 | 43.21 | 73.90 | 42.31 | 67.33 | 39.63 | 70.28 |
| Ti | 0.27 | 0.17 | 0.32 | 0.20 | 0.12 | 0.07 | 0.15 | 0.09 |
| S | 0.57 | 0.43 | 0.23 | 0.22 | 1.57 | 0.45 | 0.00 | 0.00 |
| Mg | 0.51 | 0.57 | 0.31 | 0.40 | 0.00 | 0.00 | 0.32 | 0.38 |
| K | 0.08 | 0.07 | 0.21 | 0.18 | 0.53 | 0.40 | 0.13 | 0.09 |
| Ni | 0.38 | 0.16 | 0.30 | 0.16 | 0.28 | 0.11 | 0.01 | 0.00 |
| Fe | 0.09 | 0.04 | 0.19 | 0.11 | 0.23 | 0.12 | 0.26 | 0.13 |
| Na | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 9.40 | 10.28 | 0.00 | 0.00 |
| รวม | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 |
| น้ำหนักรวม (กรัม) | 1.02 | | 2.81 | | 6.69 | | 5.27 | |

ตารางที่ ก.6 แสดงร้อยละน้ำหนัก และร้อยละอะตอมขององค์ประกอบต่างๆในการตกตะกอนแบบที่ 2

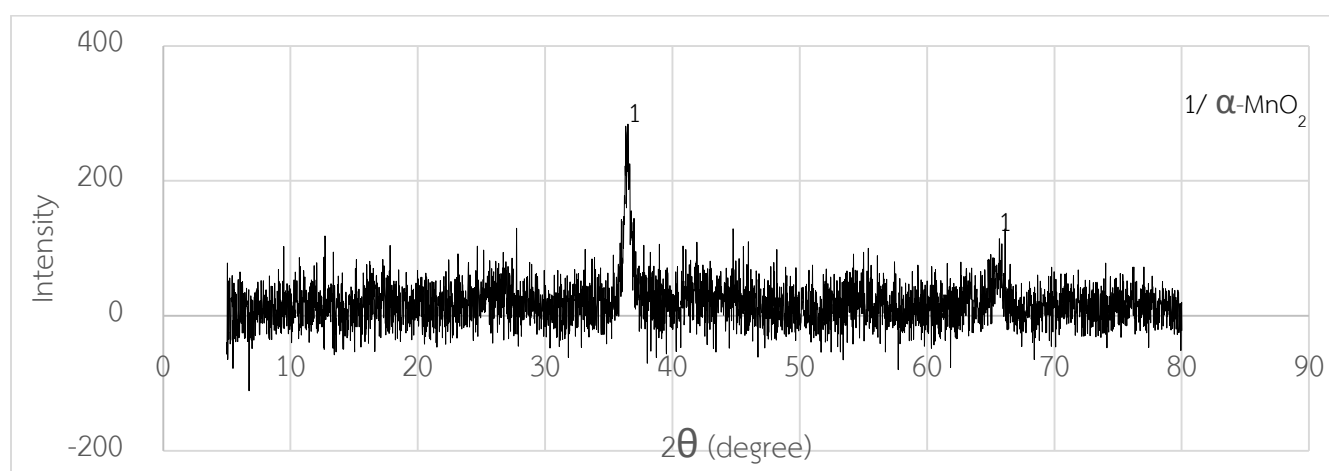
จากผลการตรวจ EDS

| กรดซัลฟิวริก | 2 โมล/ลิตร | | 2 โมล/ลิตร | | 2 โมล/ลิตร | |
|-------------------|------------|--------|---------------|--------|-------------|--------|
| อัตราส่วน | 1:20 | | 1:20 | | 1:20 | |
| ตัวรีดิวซ์ | - | | กรดแอสคอร์บิก | | กรดออกซาลิก | |
| | %น้ำหนัก | %อะตอม | %น้ำหนัก | %อะตอม | %น้ำหนัก | %อะตอม |
| Mn | 59.54 | 36.99 | 38.37 | 16.11 | 51.08 | 27.38 |
| Zn | 10.54 | 5.53 | 2.35 | 0.80 | 7.25 | 3.44 |
| O | 26.78 | 53.75 | 57.40 | 81.81 | 34.52 | 61.70 |
| Ti | 0.36 | 0.25 | 0.20 | 0.10 | 0.16 | 0.09 |
| S | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 1.94 | 1.69 |
| Mg | 0.42 | 0.56 | 0.00 | 0.00 | 0.07 | 0.08 |
| K | 0.14 | 0.11 | 0.00 | 0.00 | 0.09 | 0.06 |
| Ni | 0.04 | 0.03 | 0.62 | 0.24 | 0.23 | 0.10 |
| Fe | 0.40 | 0.25 | 0.21 | 0.09 | 0.49 | 0.28 |
| Na | 1.79 | 2.54 | 0.85 | 0.85 | 4.15 | 5.17 |
| รวม | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 |
| น้ำหนักรวม (กรัม) | 0.56 | | 2.72 | | 3.05 | |

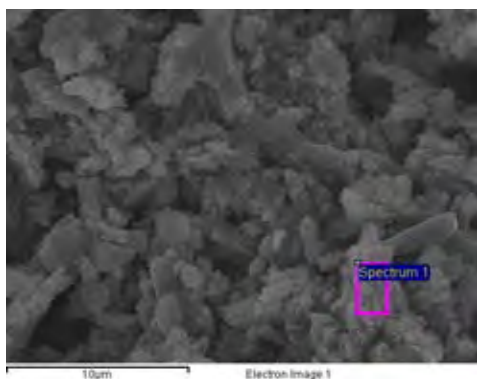
ตารางที่ ก.6 (ต่อ)

| กรดซัลฟูริก | 1.5 โมล/ลิตร | | 0.5 โมล/ลิตร | | 0.5 โมล/ลิตร | |
|-------------------|--------------|----------|---------------|--------|--------------|--------|
| อัตราส่วน | 1:20 | | 1:20 | | 1:20 | |
| ตัวรีดิวซ์ | - | | กรดแอสคอร์บิก | | กรดออกซาลิก | |
| | %น้ำหนัก | %น้ำหนัก | %อะตอม | %อะตอม | %อะตอม | %อะตอม |
| Mn | 49.00 | 49.00 | 21.50 | 10.18 | 68.86 | 47.69 |
| Zn | 6.28 | 6.28 | 7.81 | 2.94 | 3.48 | 2.04 |
| O | 40.47 | 40.47 | 39.33 | 56.33 | 26.60 | 49.16 |
| Ti | 0.28 | 0.28 | 0.15 | 0.07 | 0.00 | 0.00 |
| S | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Mg | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| K | 0.05 | 0.05 | 0.64 | 0.40 | 0.00 | 0.00 |
| Ni | 0.16 | 0.16 | 0.27 | 0.12 | 0.00 | 0.00 |
| Fe | 0.53 | 0.53 | 0.10 | 0.03 | 0.26 | 0.12 |
| Na | 3.24 | 3.24 | 30.01 | 29.82 | 0.78 | 0.98 |
| รวม | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 |
| น้ำหนักรวม (กรัม) | 0.56 | | - | | 3.09 | |

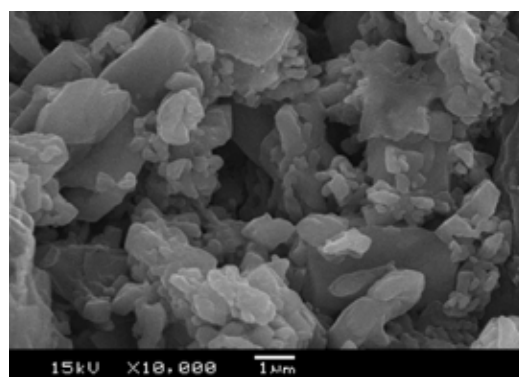
*0.5 โมล/ลิตร กรดแอสคอร์บิกไม่สามารถชั่งน้ำหนักได้เนื่องจากสารเป็นเมือกดังภาพที่ 4.15



รูปที่ ก.3 แสดงผล XRD ของตะกอนที่ได้จากการตกตะกอนสารละลาย 2 โมล/ลิตร ที่ใช้กรดแอสคอร์บิกเป็นตัวรีดิวซ์

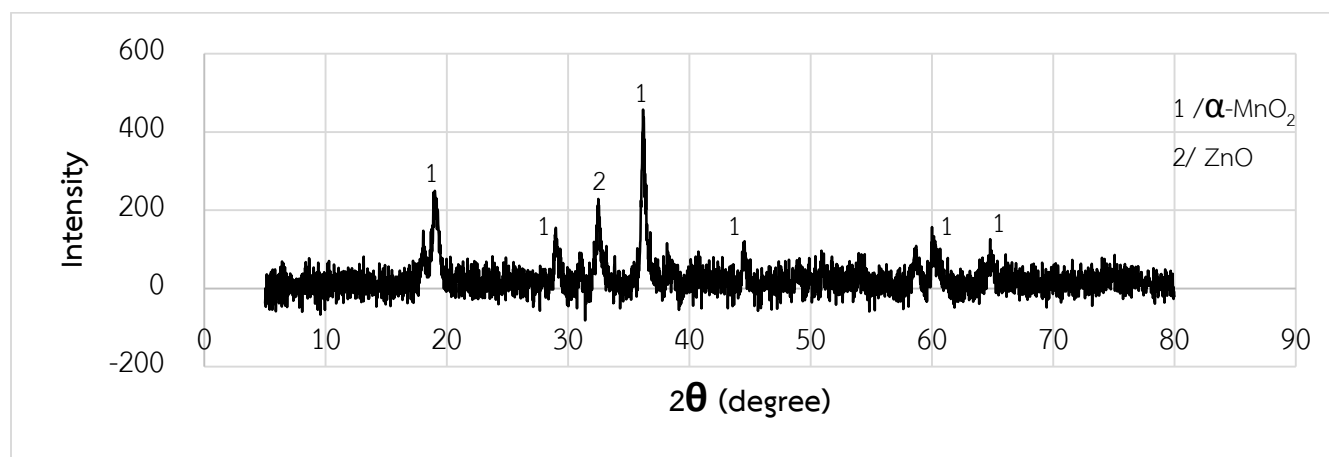


(ก)

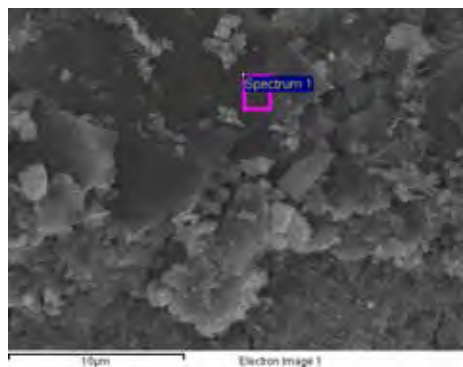


(ข)

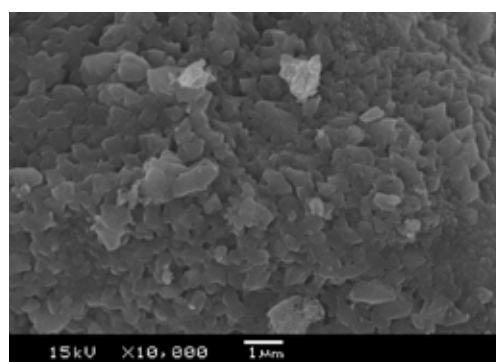
รูปที่ ก.4 แสดงผล SEM ของตะกอนที่ได้จากการตกตะกอนสารละลาย 2 โมล/ลิตร ที่ใช้กรดแอสคอร์บิกเป็นตัวรีดิวซ์ (ก) ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า (ข) ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า



รูปที่ ก.5 แสดงผล XRD ของตะกอนที่ได้จากการตกตะกอนสารละลาย 2 โมล/ลิตร ใช้กรดออกซาลิกเป็นตัวรีดิวซ์

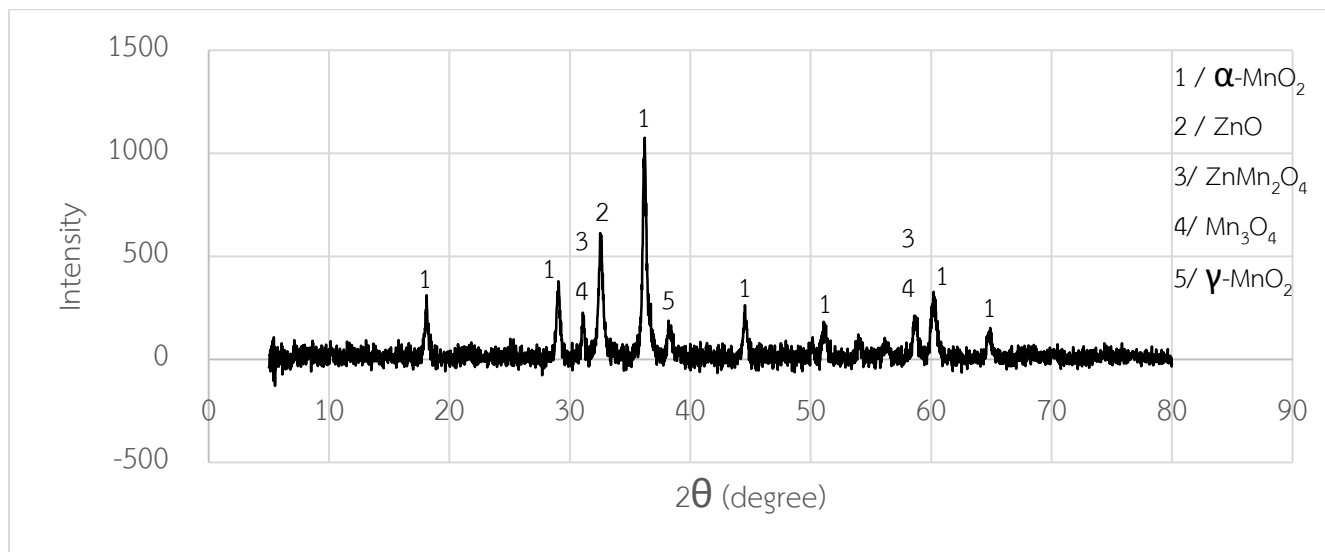


(ก)



(ข)

รูปที่ ก.6 แสดงผล SEM ของตะกอนที่ได้จากการตกตะกอนสารละลาย 2 โมล/ลิตร ที่ใช้กรดออกซาลิกเป็นตัวรีดิวซ์ ก) ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า ข) ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า



รูปที่ ก.7 แสดงผล XRD ของตะกอน (2 โมล/ลิตร กรดซัลฟิวริก, กรดออกซาลิก) ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิสูง

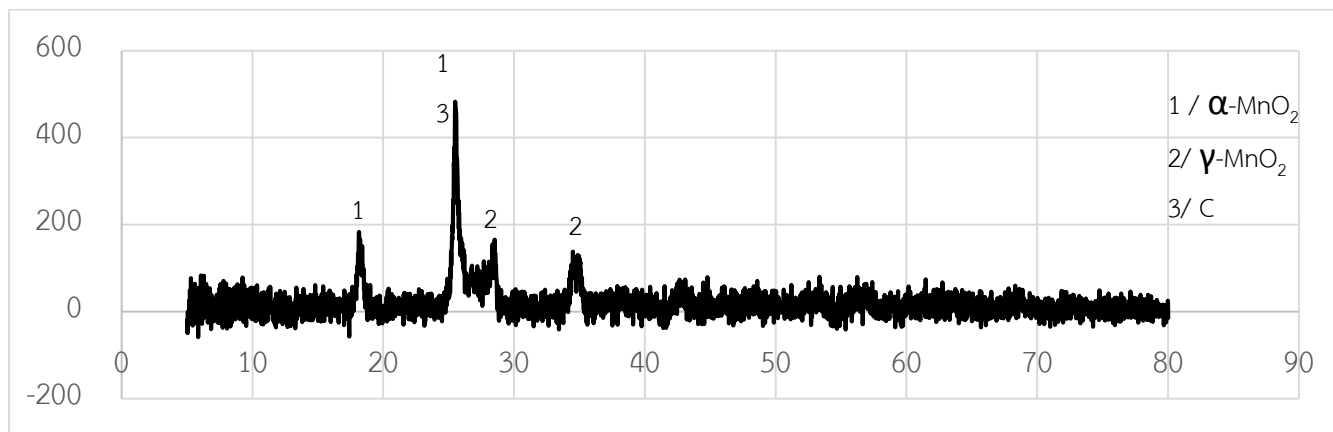
ตารางที่ ก.7 แสดงร้อยละน้ำหนักและร้อยละอะตอมของธาตุต่างที่ได้จากการแยกด้วยกระแสไฟฟ้าจากสารละลาย
ที่ใช้กรดซัลฟิวริก 2 โมล/ลิตร อัตราส่วน 1:20 กรัมต่อมิลลิลิตร และใช้กรดออกซาลิกเป็นตัวรีดิวซ์ เวลา 1 ชั่วโมง
จากผลการตรวจ EDS

| กระแส | 0.15 แอมแปร์/ตารางซม. | | 0.15 แอมแปร์/ตารางซม. | | 0.25 แอมแปร์/ตารางซม. | | 0.25 แอมแปร์/ตารางซม. | |
|----------------------|-----------------------|--------|-----------------------|--------|-----------------------|--------|-----------------------|--------|
| ตำแหน่ง | แท่งคาร์บอน | | ตะกอน | | แท่งคาร์บอน | | ตะกอน | |
| | %น้ำหนัก | %อะตอม | %น้ำหนัก | %อะตอม | %น้ำหนัก | %อะตอม | %น้ำหนัก | %อะตอม |
| C | 8.01 | 17.78 | 16.40 | 29.04 | 27.32 | 39.00 | 39.61 | 51.60 |
| O | 25.89 | 40.03 | 35.56 | 47.79 | 41.33 | 48.25 | 35.99 | 38.53 |
| Na | 0.36 | 0.38 | 0.00 | 0.00 | 0.22 | 0.19 | 0.13 | 0.09 |
| S | 11.05 | 9.56 | 0.76 | 0.57 | 7.41 | 4.34 | 9.63 | 5.16 |
| K | 0.68 | 0.50 | 0.33 | 0.20 | 0.40 | 0.20 | 0.40 | 0.16 |
| Ti | 0.16 | 0.08 | 0.15 | 0.07 | 0.10 | 0.04 | 0.00 | 0.00 |
| Mn | 50.60 | 29.76 | 46.12 | 21.98 | 22.10 | 7.65 | 12.88 | 4.08 |
| Ni | 0.30 | 0.17 | 0.07 | 0.04 | 0.11 | 0.03 | 0.30 | 0.07 |
| Zn | 2.40 | 1.34 | 0.00 | 0.00 | 0.83 | 0.24 | 0.66 | 0.18 |
| Fe | 0.48 | 0.35 | 0.40 | 0.21 | 0.10 | 0.04 | 0.16 | 0.05 |
| Co | 0.07 | 0.05 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.31 | 0.09 |
| Cr | 0.00 | 0.00 | 0.21 | 0.10 | 0.09 | 0.04 | 0.06 | 0.02 |
| รวม | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 |
| น้ำหนักรวม (กรัม) | 0.49 | | 0.16 | | 0.22 | | 0.19 | |

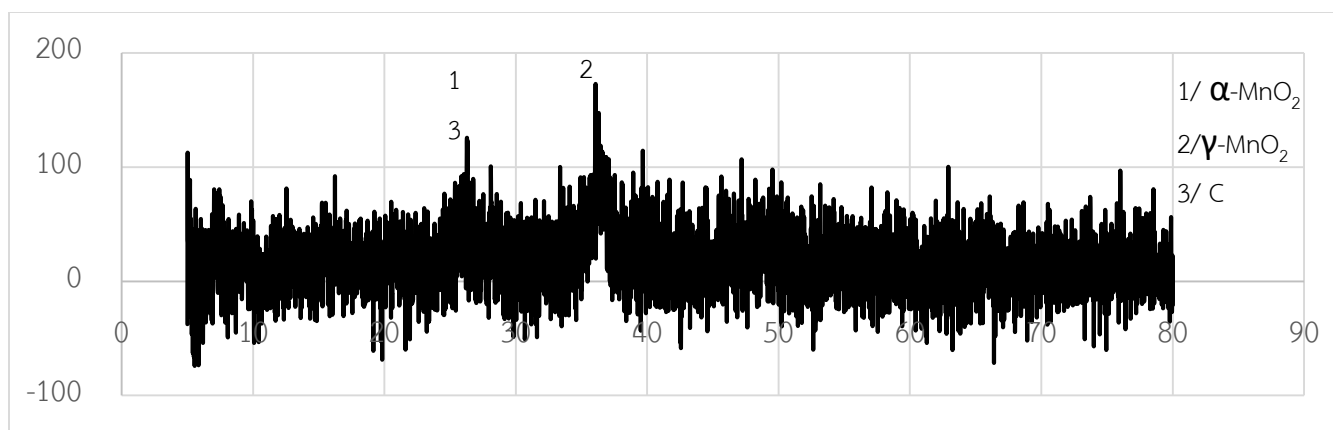
ตารางที่ ก.8 แสดงร้อยละน้ำหนักและร้อยละอะตอมของธาตุต่างที่ได้จากการแยกด้วยกระแสไฟฟ้าจากสารละลาย
ที่ใช้กรดซัลฟิวริก 0.5 โมล/ลิตร อัตราส่วน 1:20 กรัมต่อมิลลิลิตร และใช้กรดออกซาลิกเป็นตัวรีดิวซ์ จากผลการ
ตรวจ EDS

| กระแส | 0.15 แอมแปร์/ตารางซม. | | 0.15 แอมแปร์/ตารางซม. | | 0.25 แอมแปร์/ตารางซม. | | 0.25 แอมแปร์/ตารางซม. | |
|----------------------|-----------------------|--------|-----------------------|--------|-----------------------|--------|-----------------------|--------|
| ตำแหน่ง | แท่งคาร์บอน | | ตะกอน | | แท่งคาร์บอน | | ตะกอน | |
| | %น้ำหนัก | %อะตอม | %น้ำหนัก | %อะตอม | %น้ำหนัก | %อะตอม | %น้ำหนัก | %อะตอม |
| C | 65.58 | 75.02 | 61.59 | 72.91 | 74.10 | 82.20 | 79.88 | 88.41 |
| O | 25.74 | 22.44 | 24.69 | 22.71 | 19.11 | 15.94 | 9.92 | 8.52 |
| Na | 0.11 | 0.06 | 0.14 | 0.08 | 0.00 | 0.00 | 0.11 | 0.06 |
| S | 1.50 | 0.66 | 3.58 | 1.66 | 1.29 | 0.54 | 2.51 | 1.11 |
| K | 0.39 | 0.14 | 0.00 | 0.00 | 0.13 | 0.04 | 0.16 | 0.05 |
| Ti | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.08 | 0.02 |
| Mn | 5.91 | 1.52 | 8.15 | 2.18 | 4.36 | 1.06 | 5.66 | 1.45 |
| Ni | 0.24 | 0.06 | 0.10 | 0.03 | 0.08 | 0.02 | 0.15 | 0.04 |
| Zn | 0.50 | 0.11 | 1.22 | 0.28 | 0.56 | 0.11 | 1.11 | 0.24 |
| Fe | 0.00 | 0.00 | 0.19 | 0.05 | 0.12 | 0.03 | 0.03 | 0.01 |
| Co | 0.00 | 0.00 | 0.20 | 0.05 | 0.26 | 0.06 | 0.14 | 0.04 |
| Cr | 0.05 | 0.01 | 0.14 | 0.04 | 0.00 | 0.00 | 0.30 | 0.08 |
| รวม | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 |
| น้ำหนักรวม (กรัม) | - | | 0.40 | | - | | 0.66 | |

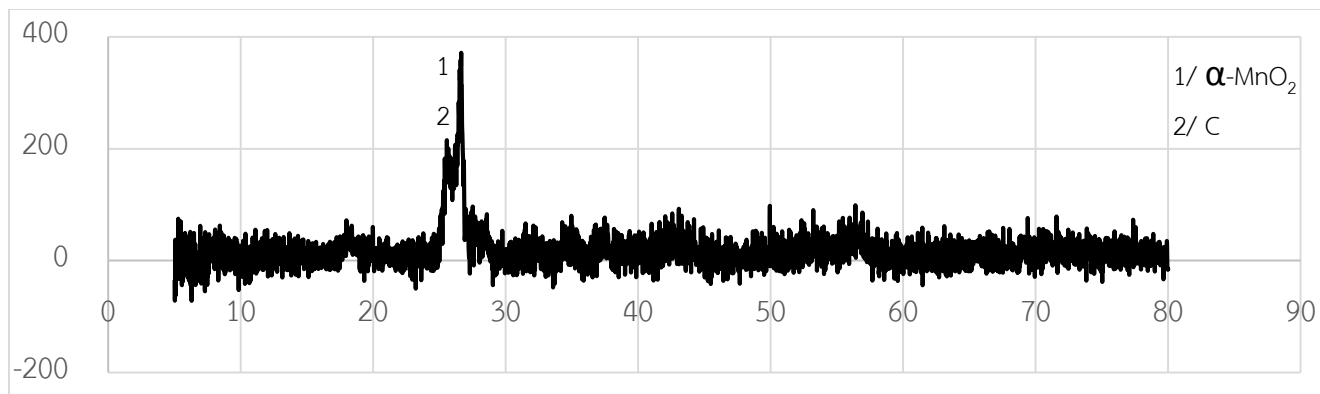
XRD ของตะกอนที่แยกได้จากไฟฟ้าโดยใช้ขั้วคาร์บอนเป็นขั้วแอโนด



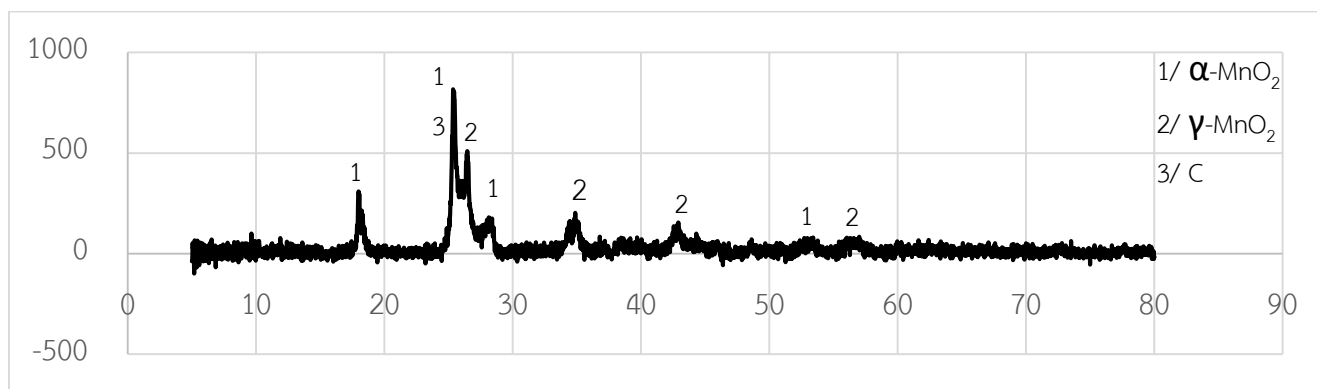
รูปที่ ก.8 แสดงผลของ XRD ของตะกอนที่ติดอยู่บนแท่งคาร์บอน จากการแยกด้วยไฟฟ้าจากสารละลายที่ใช้กรดซัลฟิวริก 2 โมล/ลิตร อัตราส่วน 1:20 กรัมต่อมิลลิลิตร และใช้กรดออกซาลิกเป็นตัวรีดิวซ์ ใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 0.15 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร เวลา 1 ชั่วโมง



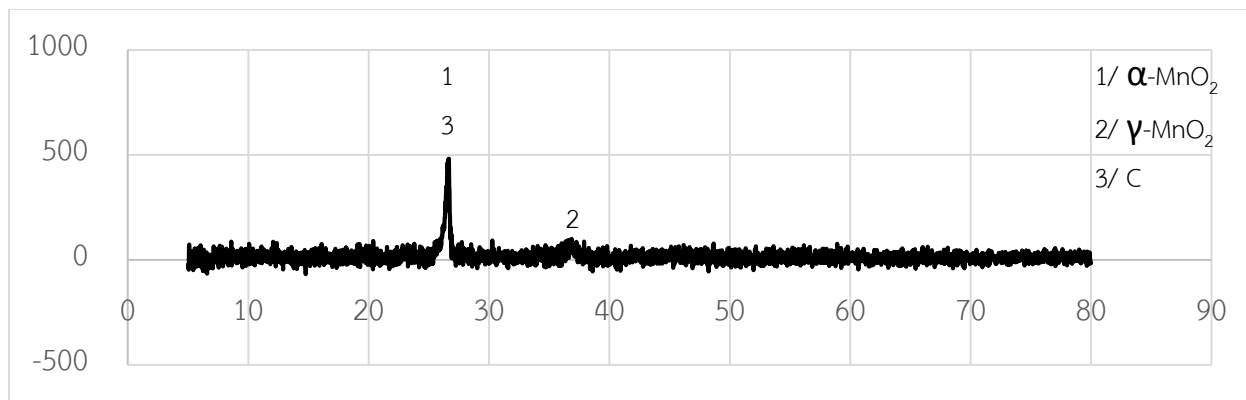
รูปที่ ก.9 แสดงผลของ XRD ของตะกอน จากการแยกด้วยไฟฟ้าจากสารละลายที่ใช้กรดซัลฟิวริก 2 โมล/ลิตร อัตราส่วน 1:20 กรัมต่อมิลลิลิตร และใช้กรดออกซาลิกเป็นตัวรีดิวซ์ ใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 0.15 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร เวลา 1 ชั่วโมง



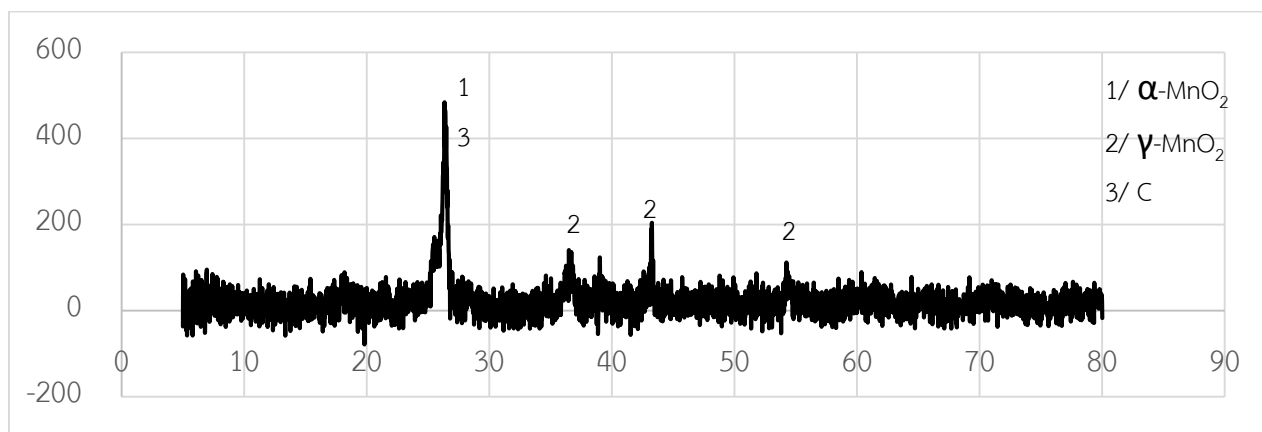
รูปที่ ก.10 แสดงผลของ XRD ของตะกอนที่ติดอยู่บนแท่งคาร์บอน จากการแยกด้วยไฟฟ้าจากสารละลายที่ใช้กรดซัลฟิวริก 2 โมล/ลิตร อัตราส่วน 1:20 กรัมต่อมิลลิลิตร และใช้กรดออกซาลิกเป็นตัวรีดิวซ์ ใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 0.35 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร เวลา 1 ชั่วโมง



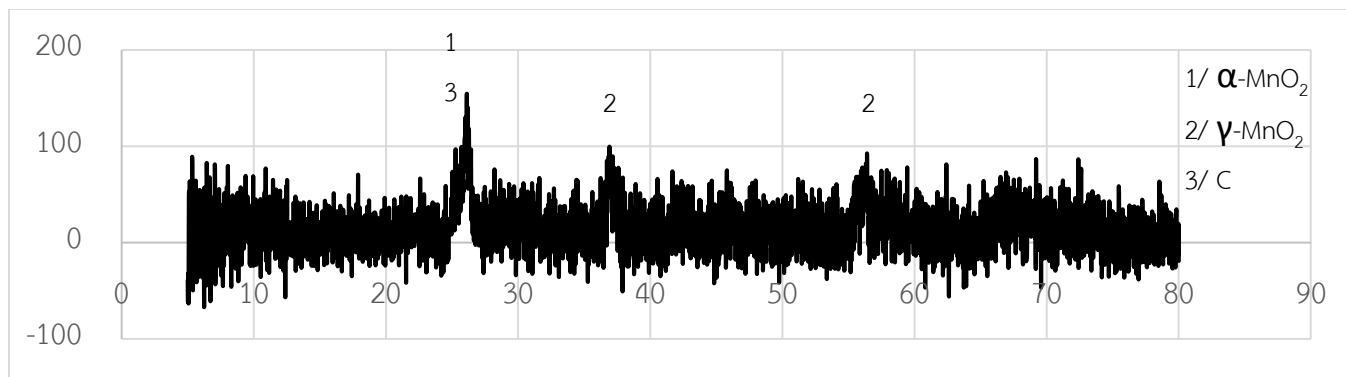
รูปที่ ก.11 แสดงผลของ XRD ของตะกอน จากการแยกด้วยไฟฟ้าจากสารละลายที่ใช้กรดซัลฟิวริก 2 โมล/ลิตร อัตราส่วน 1:20 กรัมต่อมิลลิลิตร และใช้กรดออกซาลิกเป็นตัวรีดิวซ์ ใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 0.35 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร เวลา 1 ชั่วโมง



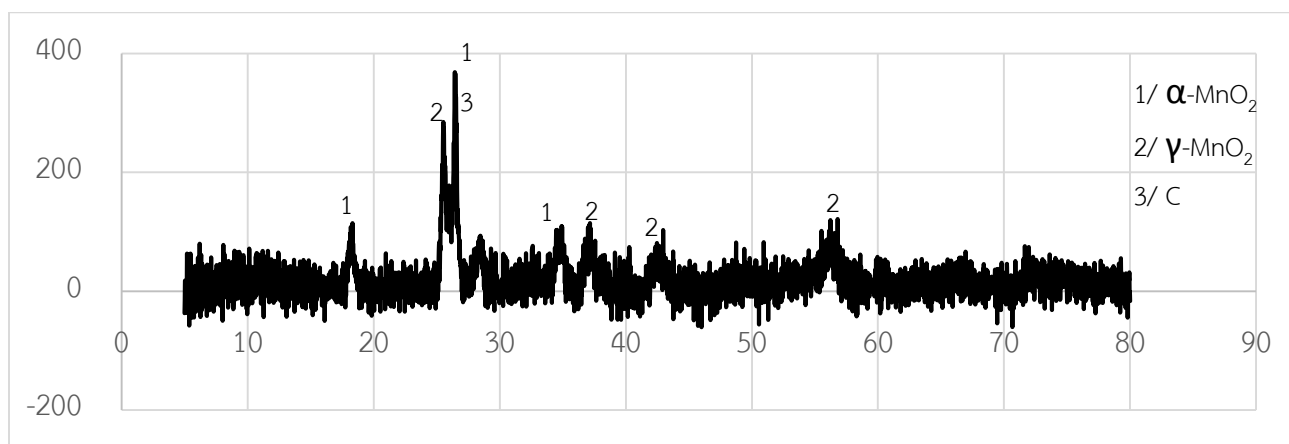
รูปที่ ก.12 แสดงผลของ XRD ของตะกอนที่ติดอยู่บนแท่งคาร์บอน จากการแยกด้วยไฟฟ้าจากสารละลายที่ใช้กรดซัลฟิวริก 0.5 โมล/ลิตร อัตราส่วน 1:20 กรัมต่อมิลลิลิตร และใช้กรดออกซาลิกเป็นตัวรีดิวซ์ ใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 0.15 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร เวลา 1 ชั่วโมง



รูปที่ ก.13 แสดงผลของ XRD ของตะกอน จากการแยกด้วยไฟฟ้าจากสารละลายที่ใช้กรดซัลฟิวริก 0.5 โมล/ลิตร อัตราส่วน 1:20 กรัมต่อมิลลิลิตร และใช้กรดออกซาลิกเป็นตัวรีดิวซ์ ใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 0.15 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร เวลา 1 ชั่วโมง

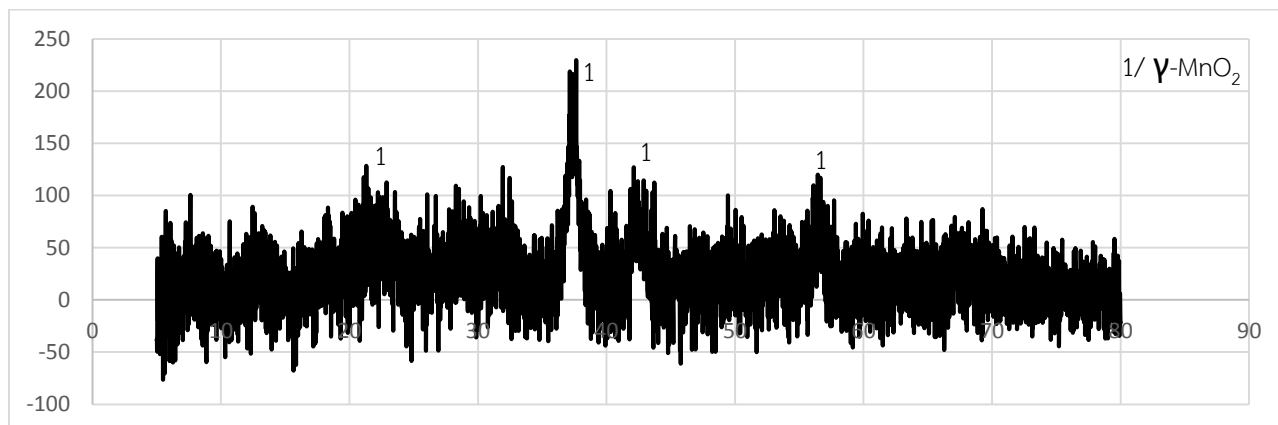


รูปที่ ก.14 แสดงผลของ XRD ของตะกอนที่ติดอยู่บนแท่งคาร์บอน จากการแยกด้วยไฟฟ้าจากสารละลายที่ใช้กรดซัลฟิวริก 0.5 โมล/ลิตร อัตราส่วน 1:20 กรัมต่อมิลลิลิตร และใช้กรดออกซาลิกเป็นตัวรีดิวซ์ ใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 0.25 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร เวลา 1 ชั่วโมง

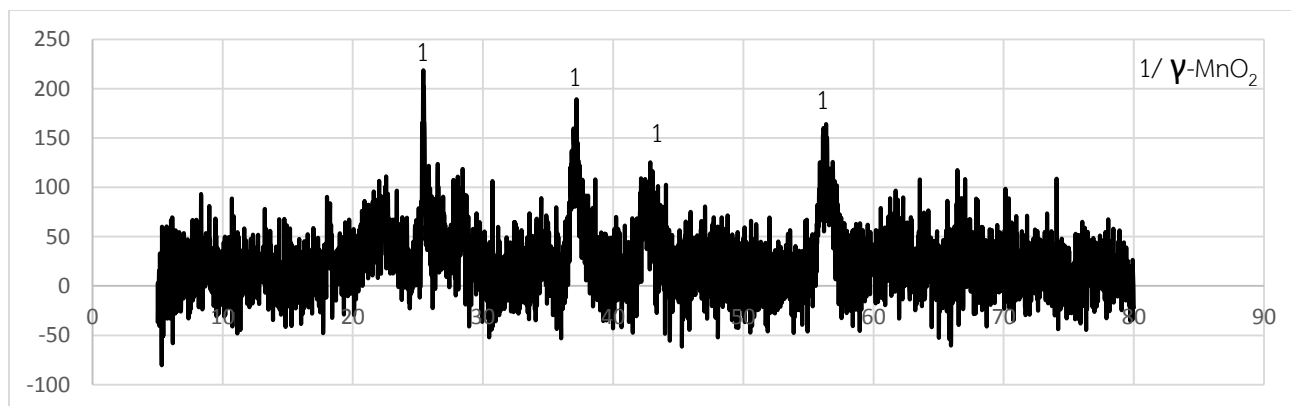


รูปที่ ก.15 แสดงผลของ XRD ของตะกอน จากการแยกด้วยไฟฟ้าจากสารละลายที่ใช้กรดซัลฟิวริก 0.5 โมล/ลิตร อัตราส่วน 1:20 กรัมต่อมิลลิลิตร และใช้กรดออกซาลิกเป็นตัวรีดิวซ์ ใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 0.25 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร เวลา 1 ชั่วโมง

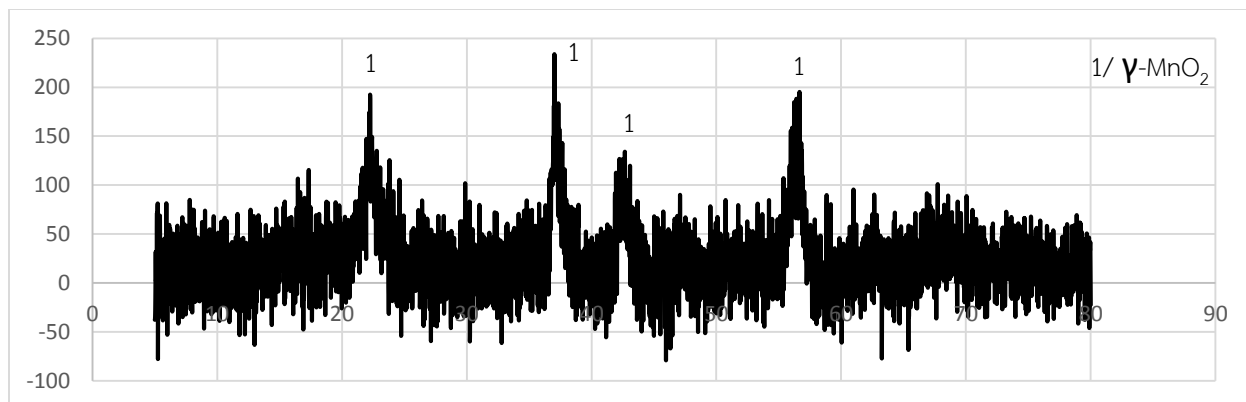
XRD ของตะกอนที่แยกได้จากไฟฟ้าโดยใช้แผ่นตะกั่วเป็นขั้วแอโนด



รูปที่ ก.16 แสดงผลของ XRD ของตะกอน จากการแยกด้วยไฟฟ้าจากสารละลายที่ใช้กรดซัลฟิวริก 2 โมล/ลิตร อัตราส่วน 1:20 กรัมต่อมิลลิลิตร และใช้กรดออกซาลิกเป็นตัวรีดิวซ์ ใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 0.15 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร เวลา 1 ชั่วโมง



รูปที่ ก.17 แสดงผลของ XRD ของตะกอนที่ติดอยู่บนแท่งตะกั่ว จากการแยกด้วยไฟฟ้าจากสารละลายที่ใช้กรดซัลฟิวริก 0.5 โมล/ลิตร อัตราส่วน 1:20 กรัมต่อมิลลิลิตร และใช้กรดออกซาลิกเป็นตัวรีดิวซ์ ใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 0.15 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร เวลา 1 ชั่วโมง



รูปที่ ก.18 แสดงผลของ XRD ของตะกอน จากการแยกด้วยไฟฟ้าจากสารละลายที่ใช้กรดซัลฟิวริก 0.5 โมล/ลิตร อัตราส่วน 1:20 กรัมต่อมิลลิลิตร และใช้กรดออกซาลิกเป็นตัวรีดิวซ์ ใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 0.15 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร เวลา 1 ชั่วโมง

ตารางที่ ก.9 แสดงร้อยละน้ำหนักและร้อยละอะตอมของธาตุต่าง ๆ ที่ได้จากการแยกด้วยกระแสไฟฟ้าจากสารละลายที่ใช้กรดซัลฟิวริก 0.5 โมล/ลิตร อัตราส่วน 1:20 กรัมต่อมิลลิลิตร และใช้กรดออกซาลิกเป็นตัวรีดิวซ์ จากผลการตรวจ EDS

| กระแส และเวลา | 0.05 แอมแปร์/ตารางซม. 3 ชั่วโมง | | | | 0.15 แอมแปร์/ตารางซม. 1 ชั่วโมง | | | |
|----------------------|---------------------------------|--------|----------|--------|---------------------------------|--------|----------|--------|
| | แท่งตะกั่ว | | ตะกอน | | แท่งตะกั่ว | | ตะกอน | |
| ตำแหน่ง | %น้ำหนัก | %อะตอม | %น้ำหนัก | %อะตอม | %น้ำหนัก | %อะตอม | %น้ำหนัก | %อะตอม |
| O | 50.55 | 77.28 | 40.69 | 70.22 | 37.85 | 67.24 | 35.12 | 64.36 |
| S | 3.90 | 3.01 | 0.09 | 0.08 | 4.14 | 3.64 | 0.33 | 0.31 |
| K | 0.88 | 0.55 | 0.34 | 0.24 | 0.58 | 0.43 | 0.48 | 0.36 |
| Mn | 41.96 | 18.71 | 58.50 | 29.41 | 53.12 | 27.64 | 63.32 | 34.67 |
| Fe | 0.41 | 0.18 | 0 | 0 | 0.09 | 0.05 | 0.46 | 0.23 |
| Zn | 0 | 0 | 0 | 0 | 1.43 | 0.62 | 0.08 | 0.04 |
| Pb | 2.30 | 0.28 | 0.37 | 0.05 | 2.79 | 0.38 | 0.20 | 0.03 |
| รวม | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| น้ำหนักรวม (กรัม) | 0.3544 | | 1.5197 | | 0.3508 | | 1.3776 | |

ตารางที่ ก.9 (ต่อ)

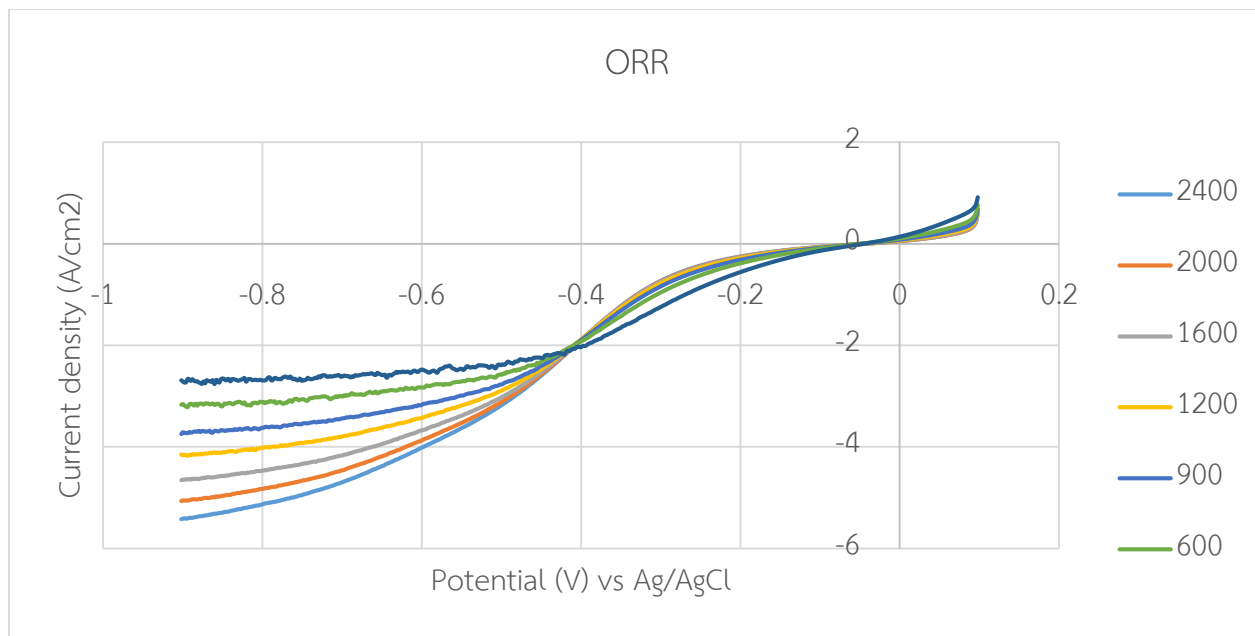
| กระแส และเวลา | 0.2 แอมแปร์/ตารางซม. 45 นาที | | | | | |
|----------------------|------------------------------|--------|----------|--------|-----------|--------|
| | แท่งตะกั่ว | | ตะกอน | | Stainless | |
| ตำแหน่ง | %น้ำหนัก | %อะตอม | %น้ำหนัก | %อะตอม | %น้ำหนัก | %อะตอม |
| O | 45.44 | 74.24 | 40.44 | 70.13 | 39.48 | 69.50 |
| S | 1.28 | 1.05 | 0.05 | 0.04 | 7.43 | 6.67 |
| K | 0.83 | 0.57 | 0.28 | 0.21 | 0.23 | 0.17 |
| Mn | 49.16 | 23.53 | 57.46 | 29.20 | 3.74 | 1.96 |
| Fe | 0.56 | 0.27 | 0.49 | 0.25 | 0 | 0 |
| Zn | 0 | 0 | 0 | 0 | 47.48 | 21.46 |
| Pb | 2.73 | 0.34 | 1.28 | 0.17 | 1.62 | 0.24 |
| รวม | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| น้ำหนักรวม (กรัม) | 0.48 | | 1.14 | | 0.49 | |

ตารางที่ ก.10 แสดงร้อยละน้ำหนักและร้อยละอะตอมของธาตุต่างที่ได้จากการแยกด้วยกระแสไฟฟ้าจากสารละลายที่ใช้กรดซัลฟิวริก 2 โมล/ลิตร อัตราส่วน 1:20 กรัมต่อมิลลิลิตร และใช้กรดออกซาลิกเป็นตัวรีดิวซ์ จากผลการตรวจ EDS

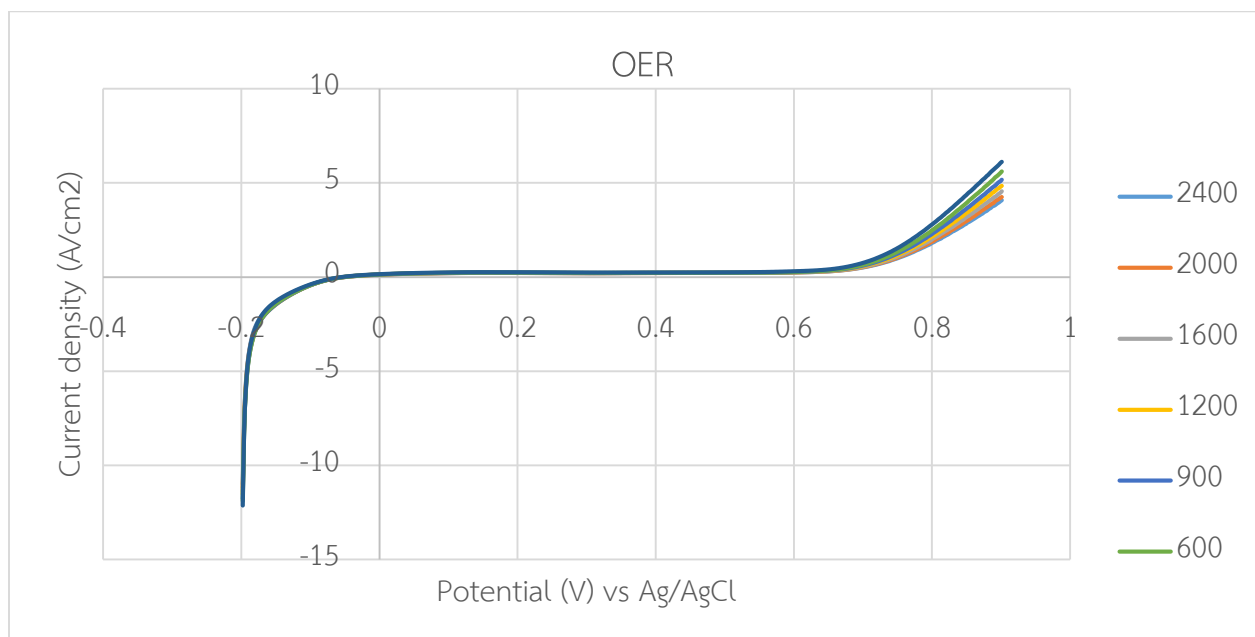
| กระแส และเวลา | 0.15 แอมแปร์/ตารางซม. 1 ชั่วโมง | | | |
|----------------------|---------------------------------|--------|----------|--------|
| ตำแหน่ง | แท่งตะกั่ว | | ตะกอน | |
| | %น้ำหนัก | %อะตอม | %น้ำหนัก | %อะตอม |
| O | 42.46 | 68.63 | 44.24 | 72.74 |
| S | 17.12 | 13.88 | 1.38 | 1.12 |
| K | 0.39 | 0.26 | 0.21 | 0.14 |
| Mn | 33.24 | 15.80 | 53.88 | 25.87 |
| Fe | 0.04 | 0.02 | 0.11 | 0.05 |
| Zn | 2.07 | 0.82 | 0.19 | 0.08 |
| Pb | 4.68 | 0.59 | 0 | 0 |
| รวม | 100 | 100 | 100 | 100 |
| น้ำหนักรวม (กรัม) | 0.07 | | 2.67 | |

ตารางที่ ก.11 แสดงค่าความต่างศักย์ในการแยกโลหะด้วยไฟฟ้า

| ขั้วแอโนด | ขั้วแคโทด | ความเข้มข้นกรดซัลฟิวริก (โมล/ลิตร) | ความหนาแน่นกระแส (แอมแปร์/ตารางซม.) | เวลา (นาที) | ความต่างศักย์ (โวลต์) | |
|-----------------|-----------------|------------------------------------|-------------------------------------|-------------|-----------------------|-----------------------|
| | | | | | เริ่มให้กระแสไฟฟ้า | ก่อนหยุดให้กระแสไฟฟ้า |
| ตะกั่ว | Stainless steel | 0.5 | 0.05 | 180 | 8.1 | 4.7 |
| ตะกั่ว | Stainless steel | 0.5 | 0.15 | 60 | 10.6 | 8.8 |
| ตะกั่ว | Stainless steel | 0.5 | 0.2 | 45 | 25.7 | 16.3 |
| ตะกั่ว | Stainless steel | 2 | 0.05 | 180 | 3.2 | 3.2 |
| ตะกั่ว | Stainless steel | 2 | 0.15 | 60 | 4.7 | 4.5 |
| คาร์บอน | Stainless steel | 2 | 0.25 | 60 | 5.8 | 5.2 |
| คาร์บอน | Stainless steel | 2 | 0.35 | 60 | 6.7 | 6.3 |
| Stainless steel | Stainless steel | 2 | 0.05 | 60 | 2.4 | 2.6 |
| Stainless steel | Stainless steel | 2 | 0.15 | 60 | 4.2 | 4.6 |
| แพลตตินัม | Stainless steel | 0.5 | 0.15 | 60 | 6.4 | 6.2 |



รูปที่ ก.19 กราฟการทดสอบ ORR โดยศึกษาผลของความเร็วยวของ MnO₂ ที่แยกได้โดยความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก 2 โมล/ลิตร ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 0.05 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และเวลาเท่ากับ 3 ชั่วโมง



รูปที่ ก.20 กราฟการทดสอบ OER โดยศึกษาผลของความเร็วยวของ MnO₂ ที่แยกได้โดยความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก 2 โมล/ลิตร ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 0.05 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และเวลาเท่ากับ 3 ชั่วโมง

บรรณานุกรม

- [1] Margaret Rouse. What is battery?. [online] Available at: <https://searchmobilecomputing.techtarget.com/definition/battery> [Accessed 20 Feb 2018].
- [2] Th.wikipedia.org. (2018). แบตเตอรี่. [online] Available at: <https://th.wikipedia.org/wiki/แบตเตอรี่> [Accessed 20 Feb 2018].
- [3] Slideplayer.com. (2018). 5.3 Electric cells. Primary cell Designed to be used once and thrown away – the electrochemical reaction in the cell is not easily reversible.[online] Available at: <http://slideplayer.com/slide/10310590/> [Accessed 20 May 2018].
- [4] Mtec.or.th. (2019). [online] Available at; <https://www.mtec.or.th/academic-services/mtec-knowledge/117-> [Accessed 20 May 2018].
- [5] Ege.encs.concordia.ca. (2011). Zinc / Air Redox Flow Battery - Concordia University - Montreal, Canada. [online] Available at: http://ege.encs.concordia.ca/redox_f_battery. [Accessed 20 Mar 2018].
- [6] ชนิกันต์ เล็กขาว. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าโลหะผสมแพลตินัมสำหรับออกซิเจนรีดักชันในเซลล์เชื้อเพลิงฟิวเอ็่ม. วิทยานิพนธ์ปริญญาบัณฑิต คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. 2548
- [7] Th.wikipedia.org. (2017). การเร่งปฏิกิริยา [online] Available at: <https://th.wikipedia.org/wiki/การเร่งปฏิกิริยา> [Accessed 2 May 2018].
- [8] E. Sayilgan, T. Kukrer, G. Civelekoglu, F. Ferella, A. Akcil, F. Veglio, M. Kitis. A review of technologies for the recovery of metals from spent alkaline and zinc-carbon batteries. Hydrometallurgy, 97 (2009), pp. 158–166.
- [9] W.S. Chen, C.T. Liao, K.Y. Lina. Recovery Zinc and Manganese from Spent Battery Powder by Hydrometallurgical Route. Energy Procedia, 107 (2017), pp. 167-174.
- [10] Rsc.org. (2018). Oxygen Reduction Reaction. [online] Available at: <http://www.rsc.org/suppdata/c6/ra/c6ra23100d/c6ra23100d1.pdf>[Accessed 20 May 2018].
- [11] Francesca Ferrara. NEW MATERIALS FOR ECO-SUSTAINABLE ELECTROCHEMICAL PROCESSES: OXYGEN EVOLUTION REACTION AT DIFFERENT ELECTRODE MATERIALS.

- [online] Available at; http://phdschools.diee.unica.it/dottingind/pdf/tesi/tesi_177-FERRARA_FRANCESCA.pdf [Accessed 20 May 2018].
- [12] ดร. วรวิศ กอปรสิริพัฒน์ .ตัวเก็บประจุยิ่งยวด (Supercapacitors): อุปกรณ์กักเก็บพลังงานไฟฟ้าที่กำลังมาแรง [online] Available at: <http://www.temcathai.com/download/magazine/> [Accessed 20 May 2018].
- [13] S.A. Charef, A.M. Affoune, A. Caballero, M. Cruz-Yusta, J. Morales b. Simultaneous recovery of Zn and Mn from used batteries in acidic and alkaline mediums. *Waste Management*, 68 (2017), pp. 518-526.
- [14] G.A.M Ali, L.L. Tan, R. Jose, M.M. Yusoff, K.F. Chong. Electrochemical performance studies of MnO₂ nanoflowers recovered from spent battery. *Materials Research Bulletin*, 60 (2014), pp. 5-9.