

ชื่อโครงการ การนำกลับของแมงกานีสออกไซด์จากแบตเตอรี่ชนิดอัลคาไลน์และสังกะสี-คาร์บอน เพื่อนำไปใช้ในแบตเตอรี่ชนิดสังกะสี-อากาศและสังกะสี-ไอออน

ชื่อนิสิต นางสาวปาริฉัตร อภิรักษ์ไพฑูรย์ นางสาวจิระดา บริรักษ์

อาจารย์ที่ปรึกษา รองศาสตราจารย์ ดร. นิสิต ตันทวีเชษฐ

ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2563

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อนำแมงกานีสจากแบตเตอรี่แบบอัดประจุกลับไม่ได้ชนิดสังกะสี-คาร์บอนและแบตเตอรี่ชนิดอัลคาไลน์ที่ใช้งานแล้วกลับมาในรูปของแมงกานีสออกไซด์ (MnO_2) โดยศึกษาผลของชนิดและความเข้มข้นของรีดิวซิงเอเจนต์และความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกต่อการชะล้าง เพื่อละลายแมงกานีสออกจากขั้วแคโทดของแบตเตอรี่ที่ใช้งานแล้ว รวมถึงผลและชนิดของความเข้มข้นของรีดิวซิงเอเจนต์และความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก ความหนาแน่นกระแส เวลาที่ใช้ และการกวนสารละลายต่อการแยกแมงกานีสออกไซด์ด้วยวิธีการแยกโดยไฟฟ้า จากนั้นนำแมงกานีสออกไซด์มาทดสอบสมรรถภาพในการใช้เป็นขั้วแคโทดในแบตเตอรี่ชนิดสังกะสี-ไอออนชนิดอัดประจุกลับได้ ผลการศึกษาพบว่า ภายใต้สภาวะการชะล้างด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 4 โมล/ลิตร ปริมาตร 100 มิลลิลิตรต่ออัตราส่วนผงขั้วแคโทด 5 กรัม ร่วมกับกรดออกซาลิก 36.25 กรัม/ลิตร ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 2 ชั่วโมง สามารถละลายขั้วแคโทดได้สูงสุดที่ประมาณร้อยละ 91 และเมื่อนำไปแยกโดยไฟฟ้าที่ความหนาแน่นกระแสเท่ากับ 0.15 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง จะสามารถนำแมงกานีสกลับมาในรูปแมงกานีสออกไซด์ที่แยกได้ถึงร้อยละ 84 แต่มีการปนเปื้อนของตะกั่วสูง (ประมาณร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก) แต่เมื่อใช้กรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2 โมล/ลิตร ชะล้างและแยกโดยไฟฟ้าที่สภาวะเดียวกัน จะได้การนำกลับแมงกานีสที่ลดลงที่ร้อยละ 52 แต่จะมีการปนเปื้อนตะกั่วน้อยกว่า (ประมาณร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก) และเมื่อนำแมงกานีสออกไซด์ที่แยกได้มาขึ้นรูปเป็นขั้วแคโทด เพื่อทดสอบสมรรถภาพแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนพบว่า แบตเตอรี่ที่ได้มีความจำเพาะสูงสุดเท่ากับ 51 มิลลิแอมแปร์ชั่วโมง/กรัม และมีจำนวนรอบในการอัดและคายประจุเท่ากับ 246 รอบ ที่ 0.1 แอมแปร์/กรัม

คำสำคัญ การนำกลับแมงกานีส แมงกานีสไดออกไซด์ การแยกโดยไฟฟ้า แบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน

ภาควิชาเคมีเทคนิค

ลายมือชื่อนิสิต

ปาริฉัตร อภิรักษ์ไพฑูรย์

สาขาวิชา เทคโนโลยีเชื้อเพลิง

ลายมือชื่อนิสิต

จิระดา บริรักษ์

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา

นิสิต ตันทวีเชษฐ

Title Recycle of MnO₂ from spent alkaline and Zn-carbon batteries to use for Zn-air and Zn-ion batteries

Student Name Ms. Parichat Aphirakphaitoon Ms. Jirada Boriphan

Advisor Assoc. Prof. Dr. Nisit Tantavichet

Department of Chemical Technology, Faculty of Science, Chulalongkorn University,

Academic Year 2020

Abstract

This research aims to study manganese recovery from spent zinc-carbon and alkaline batteries in form of manganese oxide (MnO₂). The effect of type and concentration of the reducing agents and sulfuric acid concentration on the dissolved amount of spent cathode material were studied along with the effect of reducing agent and sulfuric acid concentration, current density, time and solution stirring on manganese oxide precipitation by electrolysis process. After that, manganese oxide was used as a cathode material in rechargeable Zn-ion batteries. The results showed that under the leaching conditions of 4M sulfuric acid with solid/liquid ratio of 1:20 and 36.25 g/L oxalic acid at room temperature for 2 hours could dissolve about 91% of the cathode material of spent batteries. For electrolysis process, using the current density of 0.15 A / cm² for 1 hour at room temperature could recovered about 84% manganese from the spent batteries, but it was highly contaminated with lead (about 2.86% by weight). However, using 2M of sulfuric acid for leaching and electrolysis under the same conditions achieved less lead contamination, but had lower %Mn recovery (about 52%). Using recovery manganese oxide to fabricate a cathode material, the Zn-ion batteries yielded a maximum specificity of 51 mAh/g and has 246 charge/discharge cycles at 0.1 A/g

Keywords: manganese recovery, manganese oxide, electrolysis, rechargeable Zn-ion battery

Department of Chemical Technology

Student's Signature

Major: Fuel Technology

Student's Signature

Advisor's Signature

Parichat

Jirada

Nisit Tantavichet

กิตติกรรมประกาศ

โครงการนี้เป็นส่วนหนึ่งของการเรียนการสอนระดับปริญญาตรี เพื่อสร้างเสริมประสบการณ์ประจำปี การศึกษา 2563 ของภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในการดำเนินโครงการการ นำกลับของแมงกานีสออกไซด์จากแบตเตอรี่ชนิดอัลคาไลน์และสังกะสี-คาร์บอน เพื่อนำไปใช้ในแบตเตอรี่ชนิด สังกะสี-อากาศและสังกะสี-ไอออน นิสิตผู้ดำเนินการได้รับความอนุเคราะห์และความช่วยเหลือจากบุคคลหลาย ท่าน จึงขอขอบพระคุณไว้ ณ โอกาสนี้

กราบขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร. นิสิต ตันทวีเชษฐ อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการ ที่กรุณาให้คำปรึกษา และความช่วยเหลือในเรื่องคำแนะนำ การหาวัสดุอุปกรณ์ และความรู้ต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องในการทำวิจัยจนงานวิจัยนี้ สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอขอบคุณ คุณดวงกมล คำนวนกิจ และคุณอภิญา ลาญาติ บุคลากรภาควิชาเคมีเทคนิค ที่ได้ให้ความ อนุเคราะห์ในการใช้ห้องปฏิบัติการ และความช่วยเหลือในการใช้เครื่องมือต่าง ๆ

ขอขอบคุณ คุณธีรบูรณ์ จรุงเสถียรพงศ์และคุณอภิญา วิจิตรรัตน์ ที่ให้ความช่วยเหลือและให้คำแนะนำ ระหว่างดำเนินการทำงานวิจัย

ขอขอบคุณ คุณทวีศักดิ์ บุคลากรหน่วยเครื่องกล คณะวิทยาศาสตร์ ที่ได้ให้ความอนุเคราะห์ในการใช้ เครื่องมือช่าง

คณะผู้จัดทำ

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ข
กิตติกรรมประกาศ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญตาราง	ช
สารบัญภาพ	ฅ
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจ	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	2
1.3 ขอบเขตงานวิจัย	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	2
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	
2.1 แบตเตอรี่	3
2.2 ชนิดของแบตเตอรี่	3
2.2.1 แบตเตอรี่ชนิดปฐมภูมิ (Primary batteries)	3
2.2.2 แบตเตอรี่ชนิดทุติยภูมิ (Secondary batteries)	3
2.3 แบตเตอรี่ชนิดสังกะสี-คาร์บอน	3
2.4 แบตเตอรี่ชนิดอัลคาไลน์	4

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.5 แบตเตอรี่ชนิดสังกะสี-ไอออน	4
2.6 แบตเตอรี่ชนิดสังกะสี-อากาศ	5
2.7 กระบวนการนำกลับแมงกานีสออกไซด์	6
2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	6
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย	
3.1 เครื่องมือ อุปกรณ์ สารเคมีและวัสดุที่ใช้	10
3.1.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้	10
3.1.2 สารเคมีและวัสดุที่ใช้	11
3.1.3 เครื่องมือวิเคราะห์	11
3.2 รายละเอียดวิธีการทดลอง	
3.2.1 การเตรียมผงขั้วแคโทดจากแบตเตอรี่ชนิดสังกะสี-คาร์บอนและแบตเตอรี่	12
ชนิดอัลคาไลน์ที่ใช้งานแล้ว	
3.2.2 การล้างผงขั้วแคโทด	12
3.2.3 การชะล้างผงขั้วแคโทดด้วยกรดซัลฟิวริก	13
3.2.4 การแยกแมงกานีสออกไซด์ด้วยวิธีแยกโดยไฟฟ้า	15
3.2.5 การวิเคราะห์แมงกานีสออกไซด์ที่แยกได้	17
3.2.6 การทดสอบสมรรถภาพของแมงกานีสออกไซด์ที่แยกได้ในแบตเตอรี่ชนิด	
สังกะสี-อากาศและแบตเตอรี่ชนิดสังกะสี-ไอออน	19

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง	
4.1 การเตรียมผงขี้แคโทดจากแบตเตอรี่ชนิดสังกะสี-คาร์บอนและ แบตเตอรี่ชนิดอัลคาไลน์ที่ใช้งานแล้ว	24
4.2 การชะล้างผงขี้แคโทดด้วยกรดซัลฟิวริก	26
4.2.1 ผลของชนิดและความเข้มข้นของรีดิวซิงเอเจนต์	26
4.2.2 ผลของความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกต่อประสิทธิภาพในการชะล้างแมงกานีส	30
4.3 การแยกแมงกานีสออกไซด์ด้วยวิธีแยกโดยไฟฟ้า	31
4.3.1 ผลของชนิดและความเข้มข้นของรีดิวซิงเอเจนต์	31
4.3.2 ผลของความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกและความหนาแน่นกระแสที่ใช้ ในการแยกโดยไฟฟ้า	32
4.3.3 ผลของเวลาในการแยกโดยไฟฟ้า	37
4.3.4 ผลของการกวนสารละลายในขณะที่แยกโดยไฟฟ้า	38
4.4 การทดสอบแบตเตอรี่ชนิดสังกะสี-ไอออน	40
4.4.1 C-Rate performance	40
4.4.2 Long cycle test	41
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะในงานวิจัย	
5.1 สรุปผลการทดลอง	45
5.2 ข้อเสนอแนะในงานวิจัย	45

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
ภาคผนวก	
ภาคผนวก ก ผลการวิเคราะห์ทางกายภาพและทางเคมีของแมงกานีสออกไซด์ที่แยกได้ด้วยวิธีแยกโดยไฟฟ้า	48
ภาคผนวก ข การทดลองซ้ำการแยกแมงกานีสออกไซด์โดยไฟฟ้าที่ความหนาแน่นกระแส 0.15 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากการชะล้างด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2 โมล/ลิตรกับกรดออกซาลิก 36.25 กรัม/ลิตร	50
เอกสารอ้างอิง	59

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์ห้องค์ประกอบทางเคมีด้วย EDS ของผงข้าวแคโทด	25
ตารางที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์ห้องค์ประกอบทางเคมีด้วย EDS เฉพาะตะกอนที่แยกได้ที่ความหนาแน่นกระแสด่างๆ จากการชะล้างด้วยกรดซัลฟิวริก	35
ความเข้มข้น 2 และ 4 โมล/ลิตรกับกรดออกซาลิก 36.25 กรัม/ลิตร	
ตารางที่ 4.3 ร้อยละการนำกลับ (%Recovery) แมงกานีสที่คำนวณจากตะกอนที่แมงกานีสออกไซด์แยกได้ที่ความหนาแน่นกระแสด่างๆ จากการชะล้างด้วย	37
กรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2 และ 4 โมล/ลิตรกับกรดออกซาลิก 36.25 กรัม/ลิตร	
ตารางที่ ข.1 %Dissolve จากการชะล้างด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2 โมล/ลิตร	50
กับกรดออกซาลิก 36.25 กรัม/ลิตร	
ตารางที่ ข.2 ผลการวิเคราะห์ห้องค์ประกอบทางเคมีด้วย EDS เฉพาะตะกอนแมงกานีสออกไซด์ที่แยกได้ทั้ง 2 Run ที่ความหนาแน่นกระแสด่าง 0.15 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร เวลา	52
1 ชั่วโมง จากการชะล้างด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2 และ 4 โมล/ลิตรกับ	
กรดออกซาลิก 36.25 กรัม/ลิตร	
ตารางที่ ข.3 ผลการวิเคราะห์ห้องค์ประกอบทางเคมีด้วย EDS ของแมงกานีสออกไซด์ที่ติดบนข้าวตะกั่ว	57
ของ Run 2 ที่ความหนาแน่นกระแสด่าง 0.15 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร เวลา 1 ชั่วโมง	
จากการชะล้างด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2 และ 4 โมล/ลิตรกับกรดออกซาลิก	
36.25 กรัม/ลิตร	

สารบัญญภาพ

	หน้า
รูปที่ 3.1 การล้างผงข้าวแคโทดด้วยเครื่องเขย่า	12
รูปที่ 3.2 การกรองสุญญากาศ	13
รูปที่ 3.3 การอบแห้ง	13
รูปที่ 3.4 ข้าวแคโทดและข้าวแอโนด (ก) แผ่นเหล็กกล้าไร้สนิม (Stainless steel) (ข) แท่งตะกั่ว	16
รูปที่ 3.5 การแยกแอมกานีสออกไซด์ด้วยวิธีแยกโดยไฟฟ้า	16
รูปที่ 3.6 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (Scanning Electron Microscope, SEM) และเครื่องวิเคราะห์ธาตุด้าน X-Ray (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy, EDS)	18
รูปที่ 3.7 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffraction, XRD)	18
รูปที่ 3.8 การขึ้นรูปแผ่นข้าวแคโทดด้วยการใช้เครื่องเคลือบ (Cast coater)	19
รูปที่ 3.9 แผ่นข้าวแคโทด	20
รูปที่ 3.10 ตู้อบสุญญากาศ	20
รูปที่ 3.11 เครื่องตอกวงกลม	21
รูปที่ 3.12 เครื่องล้างความถี่สูง (Ultrasonic cleaning)	21
รูปที่ 3.13 ส่วนประกอบของแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนชนิดเซลล์เหรียญ	22
รูปที่ 3.14 การประกอบของแบตเตอรี่ชนิดสังกะสี-ไอออนในรูปแบบเซลล์เหรียญ	22
รูปที่ 3.15 เครื่องกดไฮดรอลิกสำหรับการกดเซลล์เหรียญ	22
รูปที่ 3.16 แบตเตอรี่ชนิดสังกะสี-ไอออนในรูปแบบเซลล์เหรียญ	23
รูปที่ 3.17 การทดสอบแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน	23

สารบัญญภาพ (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 4.1 ผงข้าวแคโทด	24
รูปที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์ด้วย SEM ของผงข้าวแคโทดที่กำลังขยาย 5,000 เท่า	25
รูปที่ 4.3 ผลการวิเคราะห์ด้วย XRD ของผงข้าวแคโทด	26
รูปที่ 4.4 สีของสารละลายที่กรองได้หลังจากการชะล้างด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2 โมล/ลิตร โดยไม่ใส่รีติวซิงเอเจนต์	27
รูปที่ 4.5 สีของสารละลายที่กรองได้หลังจากการชะล้างด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2 โมล/ลิตร โดยใช้ปริมาณรีติวซิงเอเจนต์ตามที่คำนวณได้จากสมการเคมี (ก) กรดออกซาลิก (ข) กรดแอสคอร์บิก (ค) ซูโครส (ง) กลูโคส	28
รูปที่ 4.6 สีของสารละลายที่กรองได้หลังจากการชะล้างด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2 โมล/ลิตร โดยใช้ปริมาณรีติวซิงเอเจนต์ลดลงครั้งหนึ่งจากที่คำนวณได้จากสมการเคมี (ก) กรดออกซาลิก (ข) กรดแอสคอร์บิก (ค) ซูโครส (ง) กลูโคส	28
รูปที่ 4.7 ตะกอนที่ไม่ละลายหลังจากการชะล้าง	29
รูปที่ 4.8 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างชนิดของรีติวซิงเอเจนต์กับ %Dissolve จากการชะล้างด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2 โมล/ลิตร	29
รูปที่ 4.9 สีของสารละลายที่กรองได้หลังจากการชะล้างด้วยกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้นต่างๆ ชะล้างร่วมกับกรดออกซาลิก 36.35 กรัม/ลิตร (ก) 2 โมล/ลิตร (ข) 3 โมล/ลิตร (ค) 4 โมล/ลิตร (ง) 5 โมล/ลิตร	30

สารบัญญภาพ (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 4.10 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างชนิดของรีดิวซิงเอเจนต์กับ %Dissolve จากการ ชะล้างด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2-5 โมล/ลิตร ร่วมกับกรดออกซาลิก 36.35 กรัม/ลิตร	31
รูปที่ 4.11 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างชนิดของรีดิวซิงเอเจนต์กับน้ำหนักของ แมงกานีสออกไซด์ที่แยกได้ จากการชะล้างด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2 โมล/ลิตร	32
รูปที่ 4.12 สีของสารละลายเมื่อทำการแยกโดยไฟฟ้าที่ความหนาแน่นกระแส 0.15 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากการชะล้างด้วยกรดซัลฟิวริก ความเข้มข้น 2 โมล/ลิตรกับกรดออกซาลิก 36.25 กรัม/ลิตร (ก) เริ่มต้นการแยกโดยไฟฟ้า (ข) หลัง 1 ชั่วโมง (ค) หลังจากกรองแยกตะกอน	33
รูปที่ 4.13 แมงกานีสออกไซด์ที่แยกโดยไฟฟ้าที่ความหนาแน่นกระแส 0.15 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากการชะล้างด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2 โมล/ลิตรกับ กรดออกซาลิก 36.25 กรัม/ลิตร (ก) ตะกอนที่ก้นบีกเกอร์ (ข) ที่ติดที่ขั้วตะกั่ว	33
รูปที่ 4.14 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกและความหนาแน่นกระแส ที่ใช้ในการแยกโดยไฟฟ้ากับน้ำหนักของแมงกานีสออกไซด์ที่แยกได้ จากการชะล้างด้วย กรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2 และ 4 โมล/ลิตรกับกรดออกซาลิก 36.25 กรัม/ลิตร	34
รูปที่ 4.15 น้ำหนักขององค์ประกอบต่างๆที่ได้จากตะกอนแมงกานีสออกไซด์ที่แยกได้ที่ ความหนาแน่นกระแสต่างๆ จากการชะล้างด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2 และ 4 โมล/ลิตร กับกรดออกซาลิก 36.25 กรัม/ลิตร	36

สารบัญญภาพ (ต่อ)

หน้า

รูปที่ 4.16	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในการแยกโดยไฟฟ้ากับน้ำหนักของแมงกานีสออกไซด์ที่แยกโดยไฟฟ้าที่ความหนาแน่นกระแส 0.15 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร จากการชะล้างด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2 โมล/ลิตรกับกรดออกซาลิก 36.25 กรัม/ลิตร	38
รูปที่ 4.17	ผลของการการกวนสารละลายในขณะแยกโดยไฟฟ้าที่ความหนาแน่นกระแส 0.15 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร จากการชะล้างด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 5 โมล/ลิตรกับกรดออกซาลิก 36.25 กรัม/ลิตร (ก) เริ่มต้นแยกโดยไฟฟ้า (ข) หลัง 1 ชั่วโมง (ค) ขั้วตะกั่วและขั้วแผ่นเหล็กกล้าไร้สนิม	39
รูปที่ 4.18	C-rate performance ในช่วง 0.8-1.8 โวลต์ของตะกอนแมงกานีสออกไซด์จากการชะล้างด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2 โมล/ลิตรกับกรดออกซาลิก 36.25 กรัม/ลิตรที่แยกได้ที่ความหนาแน่นกระแสต่างๆเมื่อนำมาขึ้นรูปเป็นขั้วแคโทดในแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนชนิดเซลล์เหรียญ	41
รูปที่ 4.19	Long cycle test ที่ความหนาแน่นกระแส 0.1 แอมแปร์/กรัม ในช่วง 0.8-1.8 โวลต์ของตะกอนแมงกานีสออกไซด์จากการชะล้างด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2 โมล/ลิตรกับกรดออกซาลิก 36.25 กรัม/ลิตรที่แยกได้ที่ความหนาแน่นกระแสต่างๆ เมื่อนำมาขึ้นรูปเป็นขั้วแคโทดในแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน	42
รูปที่ 4.20	ผลการวิเคราะห์ด้วย XRD ของตะกอนแมงกานีสออกไซด์ที่แยกได้ โดยการใช้กรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2 โมล/ลิตร ชะล้างร่วมกับกรดออกซาลิก 36.35 กรัม/ลิตร ที่ความหนาแน่นกระแส 0.05 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร เวลา 3 ชั่วโมง	43

สารบัญภาพ (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 4.21 ผลการวิเคราะห์ด้วย XRD ของตะกอนแมงกานีสออกไซด์ที่แยกได้ โดยการใช้ กรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2 โมล/ลิตร ชะล้างร่วมกับกรดออกซาลิก 36.35 กรัม/ลิตร ที่ความหนาแน่นกระแส 0.15 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร เวลา 1 ชั่วโมง	43
รูปที่ 4.22 ผลการวิเคราะห์ด้วย SEM ของตะกอนแมงกานีสออกไซด์ที่แยกได้ โดยการใช้ กรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2 โมล/ลิตร ชะล้างร่วมกับกรดออกซาลิก 36.35 กรัม/ลิตร ก) ที่ความหนาแน่นกระแส 0.05 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร เวลา 1 ชั่วโมง ข) ที่ความหนาแน่นกระแส 0.15 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร เวลา 1 ชั่วโมง ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า	44
รูปที่ ก.1 ผลการวิเคราะห์ด้วย XRD ของแมงกานีสออกไซด์ที่ติดบนขั้วตะกั่ว จากการใช้กรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2 โมล/ลิตรกับกรดออกซาลิก 36.25 กรัม/ลิตร ที่ความหนาแน่นกระแส 0.05 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร เวลา 3 ชั่วโมง	48
รูปที่ ก.2 ผลการวิเคราะห์ด้วย XRD ของแมงกานีสออกไซด์ที่ติดบนขั้วตะกั่ว จากการใช้กรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2 โมล/ลิตรกับกรดออกซาลิก 36.25 กรัม/ลิตร ที่ความหนาแน่นกระแส 0.15 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร เวลา 1 ชั่วโมง	48
รูปที่ ก.3 ผลการวิเคราะห์ด้วย SEM ของตะกอนแมงกานีสออกไซด์ที่แยกได้ โดยการใช้กรดซัลฟิวริก ความเข้มข้น 4 โมล/ลิตร กับกรดออกซาลิก 36.35 กรัม/ลิตร ก) ที่ความหนาแน่นกระแส 0.05 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร เวลา 1 ชั่วโมง ข) ที่ความหนาแน่นกระแส 0.15 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร เวลา 1 ชั่วโมง กำลังขยาย 5,000 เท่า	49

สารบัญภาพ (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ ข.1 กราฟแสดงน้ำหนักของแมงกานีสออกไซด์ที่แยกได้ทั้ง 2 Run ที่ความหนาแน่นกระแส 0.15 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร เวลา 1 ชั่วโมง จากการชะล้างด้วยกรดซัลฟิวริก ความเข้มข้น 2 โมล/ลิตร กับกรดออกซาลิก 36.25 กรัม/ลิตร	50
รูปที่ ข.2 C-rate performance ในช่วง 0.8-1.8 โวลต์ของตะกอนแมงกานีสออกไซด์ที่แยกได้ทั้ง 2 Run จากการชะล้างด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2 โมล/ลิตรกับกรดออกซาลิก 36.25 กรัม/ลิตร ที่ความหนาแน่นกระแส 0.15 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร เวลา 1 ชั่วโมง เมื่อนำมาขึ้นรูปเป็นขั้วแคโทดในแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนชนิดเซลล์เหรียญ	51
รูปที่ ข.3 ผลการวิเคราะห์ด้วย SEM ของตะกอนแมงกานีสออกไซด์ที่แยกได้ทั้ง 2 Run ที่ความหนาแน่นกระแส 0.15 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร เวลา 1 ชั่วโมง โดยการใช้กรดซัลฟิวริก ความเข้มข้น 2 โมล/ลิตรกับกรดออกซาลิก 36.25 กรัม/ลิตร ก) Run 1 ข) Run 2 ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า	53
รูปที่ ข.4 ผลการวิเคราะห์ด้วย XRD ของตะกอนแมงกานีสออกไซด์ที่แยกได้ทั้ง 2 Run โดยการใช้กรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2 โมล/ลิตรกับกรดออกซาลิก 36.25 กรัม/ลิตร ที่ความหนาแน่นกระแส 0.15 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร เวลา 1 ชั่วโมง	54
รูปที่ ข.5 น้ำหนักขององค์ประกอบต่างๆที่ได้จากตะกอนแมงกานีสออกไซด์ที่แยกได้ทั้ง 2 Run โดยการใช้กรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2 โมล/ลิตรกับกรดออกซาลิก 36.25 กรัม/ลิตร ที่ความหนาแน่นกระแส 0.15 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร เวลา 1 ชั่วโมง	55

สารบัญภาพ (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ ข.6 ผลการวิเคราะห์ด้วย XRD ของแมงกานีสออกไซด์ที่ติดบนข้าวตอกั่วทั้ง 2 Run	56
<p>จากการใช้กรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2 โมล/ลิตรกับกรดออกซาลิก 36.25 กรัม/ลิตร ที่ความหนาแน่นกระแส 0.15 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร เวลา 1 ชั่วโมง</p>	
รูปที่ ข.7 ผลการวิเคราะห์ด้วย SEM ของแมงกานีสออกไซด์ที่ติดบนข้าวตอกั่วของ Run 2 ที่	57
<p>ความหนาแน่นกระแส 0.15 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร เวลา 1 ชั่วโมง โดยการใช้ กรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2 โมล/ลิตร กับกรดออกซาลิก 36.25 กรัม/ลิตร ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า</p>	
รูปที่ ข.8 น้ำหนักขององค์ประกอบต่างๆที่ได้จากแมงกานีสออกไซด์ที่ติดบนข้าวตอกั่วของ Run 2	58
<p>โดยการใช้กรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2 โมล/ลิตรกับกรดออกซาลิก 36.25 กรัม/ลิตร ที่ความหนาแน่นกระแส 0.15 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร เวลา 1 ชั่วโมง</p>	

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจ

ปัจจุบันแบตเตอรี่เป็นผลิตภัณฑ์ที่ใช้กันอย่างกว้างขวางทั้งในวงการอุตสาหกรรมและในชีวิตประจำวัน ทำให้การใช้งานของแบตเตอรี่เพิ่มขึ้น [1] เป็นผลให้ปริมาณขยะของแบตเตอรี่นั้นเพิ่มขึ้นเป็นอย่างมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งแบตเตอรี่ชนิดที่อัดประจุกลับไม่ได้ จากข้อมูลพบว่าปริมาณการใช้ถ่านไฟฉายในประเทศไทยเฉลี่ยอยู่ที่ 3.5 ก้อนต่อคนต่อปี เมื่อประเมินปริมาณถ่านไฟฉายที่ใช้แล้วมีมากถึง 3,400 ตัน [2] โดยแบตเตอรี่ชนิดที่อัดประจุกลับไม่ได้ที่มีการใช้อย่างแพร่หลายมี 2 ประเภท คือ แบตเตอรี่ชนิดสังกะสี-คาร์บอน (Zn-carbon batteries) และ แบตเตอรี่ชนิดอัลคาไลน์ (Alkaline batteries) ซึ่งแบตเตอรี่ทั้ง 2 ประเภทนี้มีสังกะสี (Zn) เป็นขั้วแอโนด และแมงกานีสออกไซด์ (Manganese oxide, MnO_2) เป็นขั้วแคโทด ซึ่งเมื่อผ่านการใช้งานหรือคายประจุจะถูกเปลี่ยนให้อยู่ในรูปของสังกะสีออกไซด์ (Zinc oxide, ZnO) และแมงกานีส (III) ออกไซด์ (Manganese (III) oxide, Mn_2O_3) ตามลำดับ [3,4] และเมื่อหมดอายุการใช้งานแล้วมักจะถูกกำจัดไปในรูปแบบของการฝังกลบหรือการเผาอย่างผิดวิธี ส่งผลเสียต่อสิ่งแวดล้อม เนื่องจากส่วนประกอบที่สำคัญของแบตเตอรี่ประเภทนี้คือ แมงกานีส (Mn) แคดเมียม (Cd) และสารเคมีต่าง ๆ ที่เป็นองค์ประกอบของขั้วและอิเล็กโทรไลต์ สารพิษต่าง ๆ เหล่านี้จะมีโอกาสปนเปื้อนต่อแหล่งน้ำ และผิวดินที่เกิดจากการฝังและเผา ซึ่งจะส่งผลกระทบต่อสุขภาพของมนุษย์ [1] จากการศึกษพบว่า แมงกานีสออกไซด์ที่ใช้แล้วสามารถนำกลับมาใช้เป็นวัสดุสำหรับขั้วแคโทดของแบตเตอรี่ชนิดอัดประจุกลับได้ โดยมีสังกะสีเป็นขั้วแอโนด ตัวอย่างเช่น แบตเตอรี่ชนิดสังกะสี-อากาศ (Zn-air batteries) และชนิดสังกะสี-ไอออน (Zn-ion batteries) เนื่องจากมีราคาถูกและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม เมื่อเทียบกับแพลทินัม (Pt) และออกไซด์ของโลหะอื่น ๆ รวมถึงการมีโครงสร้างผลึก (Crystalline structure) หลากรูปแบบ ซึ่งจะส่งผลกระทบต่อความจุของแบตเตอรี่ [5,6] โดยทั่วไปกระบวนการนำวัสดุในแบตเตอรี่ที่ใช้แล้วนำกลับมาใช้ใหม่สามารถทำได้ 2 วิธี คือ (i) กระบวนการโลหวิทยาความร้อน (Pyrometallurgical process) และ (ii) กระบวนการโลหวิทยาสารละลาย (Hydrometallurgical process) โดยกระบวนการโลหวิทยาความร้อน เป็นวิธีการที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลาย แต่วิธีนี้มีข้อเสียคือ จะมีการปลดปล่อยฝุ่นละอองและแก๊สที่เป็นมลพิษและอันตรายต่อสิ่งแวดล้อมสูง ในขณะที่กระบวนการโลหวิทยาสารละลาย เป็นวิธีที่ทำให้โลหะที่ปนกันสามารถละลายเป็นของที่ละลายน้ำได้ ซึ่งกระบวนการนี้มีข้อดีคือ เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมมากกว่ากระบวนการโลหวิทยาความร้อนและสามารถทำการทดลองในสเกลเล็กได้ โดยกระบวนการโลหวิทยาสารละลาย จะใช้กระบวนการชะล้างในสภาวะที่เป็นกรด จากนั้นจึงทำการแยกสังกะสีและแมงกานีสออกจากกัน ซึ่งสามารถทำได้หลายวิธี เช่น (i) วิธีการตกตะกอนโดยวิธีทางเคมี

(Chemical precipitation) และ (ii) วิธีการแยกโดยไฟฟ้า (Electrolysis) [7] โดยโครงการวิจัยนี้จะศึกษาการนำแมงกานีสจากแบตเตอรี่ชนิดสังกะสี-คาร์บอนและแบตเตอรี่ชนิดอัลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วกลับมาด้วยวิธีแยกด้วยไฟฟ้าให้ได้แมงกานีสในรูปของแมงกานีสออกไซด์ เพื่อขึ้นรูปเป็นขั้วแคโทด เพื่อนำไปใช้ในแบตเตอรี่ชนิดสังกะสี-อากาศและแบตเตอรี่ชนิดสังกะสี-ไอออน เพื่อลดปัญหาสิ่งแวดล้อมและลดการใช้ทรัพยากรธรรมชาติ รวมถึงหาสถานะที่เหมาะสมในการลดต้นทุนในการผลิตแมงกานีสออกไซด์จากกระบวนการนำกลับ

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

งานวิจัยนี้มีจุดประสงค์เพื่อศึกษาการนำแมงกานีสจากแบตเตอรี่ชนิดสังกะสี-คาร์บอนและแบตเตอรี่ชนิดอัลคาไลน์ที่ใช้งานแล้วกลับมาในรูปของแมงกานีสออกไซด์ เพื่อนำไปขึ้นรูปเป็นขั้วแคโทดและนำไปใช้ในแบตเตอรี่ชนิดสังกะสี-อากาศและแบตเตอรี่ชนิดสังกะสี-ไอออน

1.3 ขอบเขตงานวิจัย

ทดลองการนำแมงกานีสจากแบตเตอรี่ชนิดสังกะสี-คาร์บอนและแบตเตอรี่ชนิดอัลคาไลน์ที่ใช้งานแล้วกลับมาในรูปของแมงกานีสออกไซด์ด้วยวิธีการแยกโดยไฟฟ้า โดยศึกษาชนิดและปริมาณของรีดิวซิงเอเจนต์ เพื่อเปรียบเทียบปริมาณและความบริสุทธิ์ของแมงกานีสออกไซด์ที่ได้ รวมถึงต้นทุนในการผลิตแมงกานีสออกไซด์จากกระบวนการนำกลับ จากนั้นจึงนำแมงกานีสออกไซด์ที่ได้ไปขึ้นรูปเป็นขั้วแคโทดและนำไปใช้ในแบตเตอรี่ชนิดสังกะสี-อากาศและแบตเตอรี่ชนิดสังกะสี-ไอออน

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 ได้วิธีการนำกลับที่เหมาะสมเชิงคุณภาพและเชิงเศรษฐศาสตร์ของแมงกานีสที่ได้จากแบตเตอรี่ชนิดสังกะสี-คาร์บอนและสังกะสี-อากาศใช้งานแล้วที่อยู่ในรูปของแมงกานีสออกไซด์ที่สามารถนำไปใช้งานในแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ และแบตเตอรี่ชนิดสังกะสี-ไอออน

1.4.2 สามารถนำถ่านที่ใช้แล้วกลับมาใช้ใหม่ เพื่อที่จะช่วยลดปัญหาสิ่งแวดล้อมจากการนำถ่านที่ใช้แล้วไปกำจัดด้วยวิธีการอื่น ๆ เช่น การฝังกลบ

1.4.3 ลดต้นทุนในการผลิตแมงกานีสออกไซด์จากกระบวนการนำกลับ

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 แบตเตอรี่

แบตเตอรี่ (Battery) คืออุปกรณ์ที่ทำหน้าที่จัดเก็บพลังงานเพื่อไว้ใช้ต่อไป ถือเป็นอุปกรณ์ที่สามารถแปลงพลังงานเคมีให้เป็นไฟฟ้าได้โดยตรงในรูปแบบเซลล์กัลวานิก (galvanic cell) ที่ประกอบด้วยขั้วบวกและขั้วลบ พร้อมกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (electrolyte solution) แบตเตอรี่อาจประกอบด้วยเซลล์กัลวานิกเพียง 1 เซลล์ หรือมากกว่าก็ได้ [8]

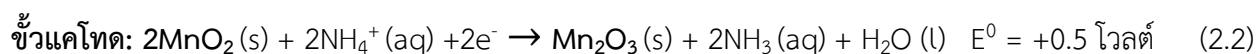
2.2 ชนิดของแบตเตอรี่

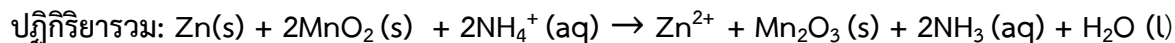
2.2.1 แบตเตอรี่ชนิดปฐมภูมิ (Primary batteries) แบตเตอรี่ที่เมื่อผ่านการใช้แล้วไม่สามารถนำกลับมาชาร์จประจุเพื่อกลับมาใช้ใหม่ได้ ต้องทิ้งเท่านั้น หรือที่มักเรียกกันว่าถ่าน มีอยู่หลายชนิด เช่น ถ่านอัลคาไลน์ ถ่านลิเทียม เป็นต้น แบตเตอรี่แบบนี้มีหลายขนาดใช้ใน วิทยุ นาฬิกา เก็บพลังงานได้สูง อายุการใช้งานสูง แต่เมื่อถูกใช้หมดจะกลายเป็นขยะมลพิษ

2.2.2 แบตเตอรี่ชนิดทุติยภูมิ (Secondary batteries) แบตเตอรี่ที่เมื่อผ่านการใช้แล้วสามารถนำกลับมาชาร์จประจุ เพื่อกลับมาใช้ใหม่ได้หลายรอบ เช่น แบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออน แบตเตอรี่ตะกั่ว-กรด แบตเตอรี่โลหะ-อากาศ และถ่านรุ่นใหม่ ๆ เป็นต้น [9]

2.3 แบตเตอรี่ชนิดสังกะสี-คาร์บอน

แบตเตอรี่ชนิดสังกะสี-คาร์บอน เป็นแบตเตอรี่ชนิดปฐมภูมิ ประกอบด้วยสังกะสี ทำหน้าที่เป็นขั้วแอโนด แมงกานีสออกไซด์ ทำหน้าที่เป็นขั้วแคโทด และมีการเติมคาร์บอนลงไปผสมที่ขั้วแคโทด เพื่อเพิ่มการนำไฟฟ้าและรักษาความชุ่มชื้น โดยมีสารผสมของแอมโมเนียมคลอไรด์ (Ammonium chloride, NH_4Cl) และซิงค์คลอไรด์ (Zinc chloride, ZnCl_2) เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เมื่อผ่านการคายประจุจะมีปฏิกิริยาดังสมการ

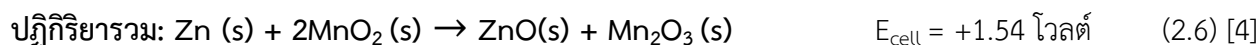
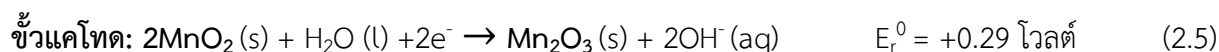
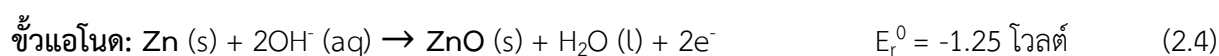




$$E_{\text{cell}} = +1.26 \text{ โวลต์} \quad (2.3) [3]$$

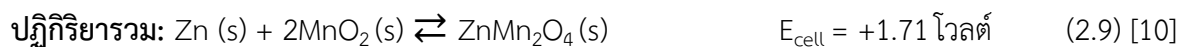
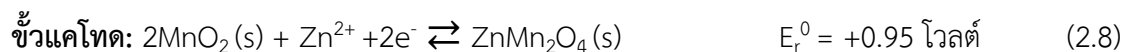
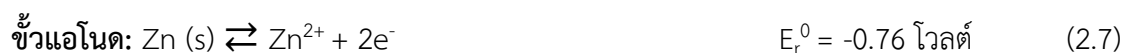
2.4 แบตเตอรี่ชนิดอัลคาไลน์

แบตเตอรี่ชนิดอัลคาไลน์ เป็นแบตเตอรี่ชนิดปฐมภูมิ ประกอบด้วยสังกะสี ทำหน้าที่เป็นขั้วแอโนด แมงกานีสออกไซด์ ทำหน้าที่เป็นขั้วแคโทด โดยมีโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (Potassium Hydroxide, KOH) เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เมื่อผ่านการใช้งานหรือการคายประจุ (discharge) สังกะสีจะเปลี่ยนสภาพไปอยู่ในของสังกะสีออกไซด์ ส่วนแมงกานีสออกไซด์จะเปลี่ยนสภาพไปอยู่ในรูปของแมงกานีส (III) ออกไซด์ ดังสมการ



2.5 แบตเตอรี่ชนิดสังกะสี-ไอออน

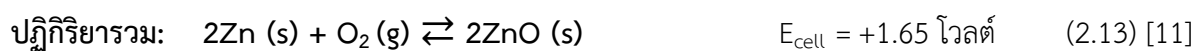
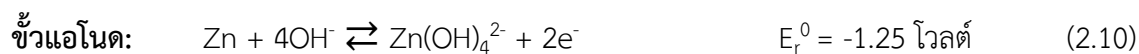
แบตเตอรี่ชนิดสังกะสี-ไอออน (Zinc-ion batteries, ZIBs) เป็นแบตเตอรี่ชนิดทุติยภูมิที่ประกอบด้วยสังกะสี ทำหน้าที่เป็นขั้วแอโนด แมงกานีสออกไซด์ ทำหน้าที่เป็นขั้วแคโทด โดยมีซิงค์ซัลเฟต (Zinc sulfate, ZnSO₄) เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เมื่อมีการคายประจุ สังกะสีที่ขั้วแอโนดจะสลายตัวกลายเป็นสังกะสีไอออน (Zn²⁺) ดังสมการที่ (2.7) ซึ่งสังกะสีไอออนนี้จะเป็นตัวนำประจุ (Charge carrier) ที่จะเข้าไปแทรกตัวในโครงสร้างของแมงกานีสออกไซด์และเกิดปฏิกิริยารีดักชันขึ้นในฝั่งขั้วแคโทด ดังสมการที่ (2.8) ปฏิกิริยานี้สามารถผันกลับได้ เมื่อมีการอัดประจุกลับ สังกะสีไอออนจะถูกปลดปล่อยออกจากโครงสร้างของแมงกานีสออกไซด์และก่อตัวเป็นสังกะสีในฝั่งขั้วแอโนด ดังสมการผันกลับของสมการ (2.7) และ (2.8)



แบตเตอรี่ชนิดสังกะสี-ไอออนจะมีความพิเศษคือ ขั้วแคโทดซึ่งเป็นแมงกานีสออกไซด์จะมีรูปร่างผลึกที่แตกต่างกัน โดยทั่วไปแล้วการจัดเรียงตัวของอะตอมภายในที่แตกต่างกันของ MnO_6 octahedra จะนำไปสู่การมีโครงสร้างผลึกที่หลากหลายรูปแบบ (polymorphs) ของแมงกานีสออกไซด์ โดยสามารถแบ่งโครงสร้างของแมงกานีสออกไซด์อย่างกว้างๆ ได้ 3 ประเภทคือ (i) tunnel-based ประกอบด้วยโครงสร้าง $\alpha\text{-MnO}_2$, $\beta\text{-MnO}_2$, $\gamma\text{-MnO}_2$, และ R-MnO_2 , (ii) layer-based หรือ $\delta\text{-MnO}_2$ (iii) spinel-based หรือ $\lambda\text{-MnO}_2$ โดยในแต่ละรูปร่างผลึกนี้ จะมีความจุที่ต่างกัน ปกติพบว่าความจุของโครงสร้าง $\delta\text{-MnO}_2$ ให้ความจุเฉพาะสูงที่สุดเท่ากับ 269 มิลลิแอมแปร์แอมป์ชั่วโมง/กรัม ที่ความหนาแน่นกระแส 0.1 แอมแปร์/กรัม ในช่วงศักย์ไฟฟ้าใช้งาน 1.0 - 2.0 โวลต์ ดังนั้นแมงกานีสออกไซด์จึงถูกนำไปใช้ประโยชน์อย่างกว้างขวางในงานแบตเตอรี่ เนื่องจากราคาต้นทุนที่ต่ำและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ในทำนองเดียวกัน การที่มีแรงดันไฟฟ้าใช้งานที่สูงและมีค่าความจุทางทฤษฎีประมาณ 308 มิลลิแอมแปร์แอมป์ชั่วโมง/กรัม ซึ่งเป็นค่าที่วิเคราะห์โดยการใส่สังกะสี 0.5 โมล/ลิตร ในสารละลายแมงกานีสออกไซด์ ด้วยเหตุนี้จึงทำให้วัสดุแมงกานีสพื้นฐาน (Mn-based materials) เป็นวัสดุที่นิยมสำหรับขั้วแคโทดของแบตเตอรี่ชนิดสังกะสี-ไอออน [5]

2.6 แบตเตอรี่ชนิดสังกะสี-อากาศ

แบตเตอรี่ชนิดสังกะสี-อากาศ เป็นแบตเตอรี่ชนิดทุติยภูมิที่ใช้แก๊สออกซิเจนในอากาศที่ขั้วแคโทด โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น แมงกานีสออกไซด์ที่ขั้วแคโทด สังกะสี ทำหน้าที่เป็นขั้วแอโนด โดยมีสารละลายเบส เช่น โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide, NaOH) เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ปฏิกิริยาของแบตเตอรี่ชนิดสังกะสี-อากาศที่เกิดขึ้นระหว่างการคายประจุเป็นดังนี้



แบตเตอรี่ชนิดสังกะสี-อากาศมีจุดเด่นคือ มีอายุการเก็บรักษานาน ให้ศักย์ไฟฟ้าคงที่ มีความหนาแน่นพลังงานสูง ราคาไม่แพง ปลอดภัย และเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม แต่มีจุดด้อยคือ สามารถใช้ในบริเวณที่มีอากาศ

เท่านั้น และเมื่อถึงฉลากปิดรูแบตเตอรี่ออกแล้ว แบตเตอรี่จะได้รับอิทธิพลโดยตรงจากทั้ง ความชื้นและอุณหภูมิของสิ่งแวดล้อม ซึ่งสามารถเร่งให้แบตเตอรี่มีอายุการใช้งานสั้นลงได้ [12]

2.7 กระบวนการนำกลับแมงกานีสออกไซด์

วิธีการนำโลหะแมงกานีสกลับมาใช้ใหม่จากแบตเตอรี่ที่ถูกใช้งานแล้วสามารถทำได้หลายวิธี คือ กระบวนการทางกายภาพ กระบวนการโลหวิทยาความร้อน (Pyrometallurgical process) และกระบวนการโลหวิทยาสารละลาย (Hydrometallurgical process) ซึ่งกระบวนการโลหวิทยาความร้อนและกระบวนการโลหวิทยาสารละลายเป็นวิธีการนำกลับโลหะจากแบตเตอรี่ที่ใช้แล้วได้อย่างมีประสิทธิภาพมากที่สุด ทั้งนี้กระบวนการโลหวิทยาสารละลายเป็นกระบวนการที่มีความจำเป็นในการผ่านการบำบัดวัตถุอันตรายเริ่มต้นก่อนจะนำไปชะล้างและแยกโลหะออกและการบำบัดยังสามารถช่วยอัตราการแตกตัวของโลหะในเฟสของสารละลายได้ดียิ่งขึ้น โดยกระบวนการนี้จัดเป็นกระบวนการที่ให้ประโยชน์มากกว่ากระบวนการโลหวิทยาความร้อน เนื่องจากใช้ต้นทุนที่ต่ำกว่าและสามารถลดมลภาวะทางอากาศได้ดี เนื่องจากไม่มีอนุภาคหลงเหลืออยู่

2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Sayilgan E. และคณะ [13] วัตถุประสงค์หลักในงานวิจัยนี้ เพื่อที่จะศึกษาและประเมินผลการนำกลับของโลหะจากแบตเตอรี่ที่ใช้แล้ว โดยเฉพาะอย่างยิ่งการนำกลับของสังกะสีและแมงกานีสจากแบตเตอรี่ชนิดอัลคาไลน์และแบตเตอรี่ชนิดสังกะสี-คาร์บอน จากวิธีการนำโลหะกลับมาใช้ใหม่นั้นสามารถแบ่งออกได้หลายวิธี คือ ทางกายภาพ ทางกระบวนการ โลหวิทยาความร้อน (Pyrometallurgical process) และกระบวนการโลหวิทยาสารละลาย (Hydrometallurgical process) ซึ่งกระบวนการโลหวิทยาความร้อนและกระบวนการโลหวิทยาสารละลายเป็นวิธีการนำกลับโลหะจากแบตเตอรี่ที่ใช้แล้วได้อย่างมีประสิทธิภาพมากที่สุด ทั้งนี้กระบวนการโลหวิทยาสารละลายเป็นกระบวนการที่มีความจำเป็นในการผ่านการบำบัดวัตถุอันตรายเริ่มต้นก่อนจะนำไปชะล้างและแยกโลหะออกและการบำบัดยังสามารถช่วยอัตราการแตกตัวของโลหะในเฟสของสารละลายได้ดียิ่งขึ้น โดยกระบวนการนี้จัดเป็นกระบวนการที่ให้ประโยชน์มากกว่ากระบวนการโลหวิทยาความร้อน เนื่องจากใช้ต้นทุนที่ต่ำกว่าและสามารถลดมลภาวะทางอากาศได้ดี เนื่องจากไม่มีอนุภาคหลงเหลืออยู่ อย่างไรก็ตามกระบวนการนี้ต้องใช้ระยะเวลาและใช้ปริมาณสารเคมีค่อนข้างมาก ส่งผลให้น้ำที่ใช้จากกระบวนการนี้เป็นมลพิษได้เช่นเดียวกัน นอกจากการบำบัดวัตถุอันตรายและนำไปชะล้างแล้ว อีกขั้นตอนที่มีความจำเป็นเช่นเดียวกันคือ การใส่สารที่ทำ

ปฏิกิริยาให้อิเล็กตรอน (Reducing agent) งานวิจัยอื่นๆ ได้ศึกษาการเปลี่ยนแปลงของสารละลาย เมื่อใส่รีดิวซิงเอเจนต์ลงไปในช่วงตอนการชะล้าง โดยรีดิวซิงเอเจนต์ที่นำมาศึกษานั้นมีมากมาย ยกตัวอย่างเช่น กลูโคส และซูโครส (Veglio and Toro, 1994a,b) แลคโตส (Ali et al., 2002; Ismil et al., 2004) และกรดออกซาลิก กรดซิตริก และกรดฟอร์มิก (Sahoo et al., 2001 ; Rodriguez et al., 2004) แต่หากจะพิจารณาจากความอันตรายน้อยที่สุดและราคาที่ไม่แพง รีดิวซิงเอเจนต์ที่ดีที่สุดคือ สารจำพวกคาร์โบไฮเดรต การแตกตัวของสังกะสีและแมงกานีสออกไซด์ทั้งหมดนั้นจะสำเร็จได้เมื่อใช้กรดร่วมกับการชะล้างที่มีรีดิวซิงเอเจนต์ และเมื่อใช้กรดและรีดิวซิงเอเจนต์ที่แตกต่างกัน โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้จะเป็นสารละลายแมงกานีสซัลเฟต (Manganese sulfate, $MnSO_4$) และสารละลายซิงค์ซัลเฟตก็ต่อเมื่อมีรีดิวซิงเอเจนต์เท่านั้น

Wei S. และคณะ [7] นำขี้เหล็กโหดของแบตเตอรี่ชนิดอัลคาไลน์ที่ใช้แล้วซึ่งประกอบด้วยแมงกานีสร้อยละ 30.1 และสังกะสีร้อยละ 25.6 มาบำบัดโดยการชะล้างด้วยกรดซัลฟิวริก ก่อนจะนำไปผ่านการตกตะกอนเป็นด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ โดยพบว่า แมงกานีสไฮดรอกไซด์ (Manganese hydroxide, $Mn(OH)_2$) จะตกตะกอนที่ค่า pH 13 และซิงค์ไฮดรอกไซด์ (Zinc Hydroxide, $Zn(OH)_2$) จะตกตะกอนที่ค่า pH 10 และจะถูกเปลี่ยนเป็นแมงกานีสออกไซด์และซิงค์ออกไซด์ตามลำดับ โดยวิธีการเผาที่อุณหภูมิสูง (calcination) ในการชะล้างด้วยกรดซัลฟิวริกจะศึกษาผลของความเข้มข้นกรดซัลฟิวริก เวลาในการชะล้าง อัตราส่วนระหว่างของแข็งและของเหลว และอุณหภูมิที่ใช้พบว่า กรดซัลฟิวริกสามารถละลายสังกะสีได้ทั้งหมด แต่สามารถชะล้างแมงกานีสได้เพียงร้อยละ 60 เนื่องจากแมงกานีสยังอยู่ในรูปของ Mn^{4+} นอกจากนี้ยังมีการศึกษาผลของรีดิวซิงเอเจนต์ ซึ่งประกอบด้วยกรดแอสคอร์บิก กรดซิตริก และกรดออกซาลิก จากผลการทดลองพบว่า การใช้กรดแอสคอร์บิกเป็นรีดิวซิงเอเจนต์จะมีประสิทธิภาพการชะล้างสูงสุด เมื่อใช้สภาวะกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 0.5 โมล/ลิตร ปริมาตร 20 มิลลิลิตร/กรัม ปริมาตรกรดแอสคอร์บิก 10 กรัม/ ลิตร โดยชะล้างเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ประสิทธิภาพการชะล้างของโลหะทั้งสองชนิดจะสูงถึงร้อยละ 98 การนำกลับของสังกะสีและแมงกานีสอยู่ที่ร้อยละ 91 และร้อยละ 94 ตามลำดับ ซึ่งถือว่ามีความบริสุทธิ์สูง

Gomma A.M. A และคณะ [14] ศึกษาแมงกานีสออกไซด์นาโนรูปดอกไม้ (MnO_2 nanoflowers) ถูกนำกลับโดยการนำขี้แคโทดของแบตเตอรี่ชนิดสังกะสี-คาร์บอนที่ใช้งานแล้วมาอบที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นบดให้ละเอียด แล้วนำไปล้างน้ำกลั่นด้วยอัตราส่วนของแข็งต่อของเหลว คือ 1:10 แล้วอบที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำผงขี้แคโทด 20 กรัม ละลายในกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2 โมล/ลิตร ปริมาตร 200 มิลลิลิตร ใช้กรดออกซาลิก 14.5 กรัม เป็นรีดิวซิงเอเจนต์ ชะล้างเป็นเวลา

5 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส แล้วนำไปกรอง สารละลายปริมาตร 50 มิลลิตรจะถูกนำไปแยกโดยไฟฟ้า เพื่อให้ได้แมงกานีสออกไซด์ โดยใช้แผ่นเหล็กกล้าไร้สนิม (Stainless steel) เป็นขั้วอิเล็กโทรด โดยให้มีระยะห่างระหว่างขั้วอิเล็กโทรดเท่ากับ 20 มิลลิเมตร ที่ความหนาแน่นกระแส 0.15 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นแมงกานีสออกไซด์ที่แยกได้จะถูกนำไปวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าโดยการทดสอบ Cyclic voltammetry (CV) และการอัดและคายประจุพบว่า แมงกานีสออกไซด์นาโนรูปดอกไม้มีค่าความจุจำเพาะสูง ซึ่งเท่ากับ 294 ฟารัด/กรัม ที่ 10 มิลลิโวลต์/วินาที หรือ 208.5 ฟารัด/กรัม ที่ความหนาแน่นกระแส 0.1 แอมแปร์/กรัม และมีจำนวนรอบในการอัดประจุที่เสถียรเท่ากับ 900 รอบ

Wang Y และคณะ [15] ศึกษาการสกัดแมงกานีสจากแร่แมงกานีสออกไซด์กึ่งออกซิไดซ์ (semi-oxidized manganese ore) จะศึกษาจลศาสตร์ของการชะล้างแมงกานีสออกจากแร่เชิงซ้อนที่ประกอบด้วย แมงกานีสคาร์บอเนต (Manganese carbonate, $MnCO_3$) และแมงกานีสออกไซด์ รวมถึงศึกษาผลของความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกและซูโครส อุณหภูมิในการชะล้าง และเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่มีต่อแมงกานีสทั้งหมด แมงกานีสคาร์บอเนตและแมงกานีสออกไซด์ ผลการทดลองพบว่า เมื่อใช้ซูโครสความเข้มข้น 0.035 โมล/ลิตร เป็นรีดิวซิงเอเจนต์ ชะล้างด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 5 โมล/ลิตร โดยใช้อัตราส่วนของแข็งต่อของเหลวเท่ากับ 250 กรัม/ลิตร ความเร็วในการเขย่าเท่ากับ 200 รอบ/นาที ที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จะมีประสิทธิภาพในการชะล้างแมงกานีสทั้งหมดคิดเป็นร้อยละ 91.8 แมงกานีสออกไซด์คิดเป็นร้อยละ 91.4 และแมงกานีสคาร์บอเนตคิดเป็นร้อยละ 96.9

Furlani G และคณะ [16] ศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลูโคสในระหว่างการชะล้างแมงกานีสออกจากแมงกานีสออกไซด์บริสุทธิ์และแร่แมงกานีส ในการชะล้างแมงกานีสออกไซด์บริสุทธิ์ 1 กรัม ด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้นร้อยละ 2 ใช้กลูโคสเป็นรีดิวซิงเอเจนต์ ซึ่งคำนวณปริมาณการใช้ตามสมการเคมี เขย่าด้วยเครื่องเขย่าที่ความเร็ว 200 รอบ/นาที ที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส ผลการทดลองพบว่า ถึงแม้จะเพิ่มปริมาณกลูโคสเป็น 2 เท่าของปริมาณที่คำนวณตามสมการเคมี แต่สามารถชะล้างแมงกานีสได้เพียงร้อยละ 20 เท่านั้น และเพิ่มขึ้นถึงร้อยละ 60 เมื่อใช้เครื่องกวนสารช่วยในการชะล้าง

Meng J และคณะ [17] นำแบตเตอรี่ชนิดสังกะสี-แมงกานีสที่ใช้แล้วมาแยกส่วนประกอบต่างๆ และนำส่วนที่เป็นแคโทดมาบำบัดโดยการชะล้างด้วยกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 0.5 โมล/ลิตร เป็นเวลา 3 นาที ก่อนจะไปล้างและอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส แล้วจึงนำไปเผาเป็นเวลา 4 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นจะนำไปขึ้นรูปเป็นขั้วแคโทด เพื่อนำไปใช้ในแบตเตอรี่ชนิดสังกะสี-อากาศ จากการทดสอบ

พบว่า แมงกานีสออกไซด์ที่ได้จากการนำกลับจะมีศักย์ไฟฟ้าคงที่ที่ 3.66 โวลต์ คาบประจุที่ 675 มิลลิแอมแปร์ ชั่วโมง และความหนาแน่นพลังงานเท่ากับ 252 วัตต์ชั่วโมง/กิโลกรัม เมื่อทดสอบประสิทธิภาพในการกักเก็บพลังงานต่อรอบการอัดประจุ (Round-trip efficiency) พบว่า ประสิทธิภาพเริ่มต้นจะอยู่ที่ร้อยละ 66.67 และจะลดลงเพียงร้อยละ 0.04 ในแต่ละรอบของการเก็บประจุ นอกจากนี้ยังพบว่า แมงกานีสออกไซด์ที่ได้จากการนำกลับจากแบตเตอรี่ชนิดสังกะสี-แมงกานีสเพียง 1 ก้อน สามารถที่จะใช้ในแบตเตอรี่ชนิดสังกะสี-อากาศได้ถึง 1,000 ก้อน โดยมีความจุและพลังงานรวมเท่ากับ 675 แอมแปร์ชั่วโมงและ 810 วัตต์ชั่วโมงตามลำดับ ในการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยวิธี XRD และ SEM พบว่า แมงกานีสออกไซด์ที่ได้จากการนำกลับจะอยู่ในรูปของโครงสร้าง $\epsilon\text{-MnO}_2$ ซึ่งเป็นโครงสร้างที่มีพื้นที่ผิว ช่องว่างและตำหนิในโครงสร้างสูง เป็นผลมาจากการชะล้างด้วยกรดและการเผาที่อุณหภูมิสูง คุณสมบัติเช่นนี้จึงเป็นประโยชน์ในการนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนในแบตเตอรี่ชนิดสังกะสี-อากาศ

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.1 เครื่องมือ อุปกรณ์ สารเคมีและวัสดุที่ใช้

3.1.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้

1. เครื่องปั่น
2. เครื่องเขย่าสาร ยี่ห้อ Gerhardt รุ่น Laboshake
3. เครื่องชั่งดิจิตอล 4 ตำแหน่ง (Analytical Balance) รุ่น PA214 ยี่ห้อ OHAUS
4. ตู้อบความร้อน (Oven) รุ่น RD56 ยี่ห้อ Binder
5. ชุดเครื่องกรองสุญญากาศ (Vacuum filter)
6. ปั๊มสุญญากาศ (Vacuum pump)
7. เครื่องจ่ายไฟฟ้ากระแสตรง (Power Supply) และสายไฟ
8. กระดาษชั่งสาร
9. Nylon Membrane Filters ขนาดรู 0.22 ไมโครเมตร เส้นผ่านศูนย์กลาง 47 มิลลิเมตร ยี่ห้อ Membrane solutions
10. ปีกเกอร์ขนาด 10 และ 250 มิลลิลิตร
11. ขวดรูปخمพู่ขนาด 250 มิลลิลิตร
12. ไมโครปิเปตต์ (Micropipette)
13. เครื่องกวนสาร (Magnetic Stirrers)
14. เครื่องเคลือบ (Cast coater)
15. ตู้อบแบบสุญญากาศ
16. เครื่องอัลตราโซนิก (Ultrasonic bath) รุ่น Elmasonic Easy 40H ยี่ห้อ Elma schmidbauer
17. เครื่องตัดวงกลม
18. เครื่องอัดขึ้นรูป (Compression molding machine) รุ่น LP-20M ยี่ห้อ LAB TECH
19. โวลต์มิเตอร์ (Voltmeter)

3.1.2 สารเคมีและวัสดุที่ใช้

1. ขั้วแคโทดจากแบตเตอรี่ชนิดสังกะสี-คาร์บอนและแบตเตอรี่ชนิดอัลคาไลน์ที่ใช้งานแล้ว
2. กรดซัลฟิวริก (Sulfuric acid, H_2SO_4) บริษัท Qrec
3. กรดออกซาลิก (Oxalic acid, $H_2C_2O_4$) บริษัท Qrec
4. กรดแอสคอร์บิก (L-Ascorbic acid, $C_6H_8O_6$) บริษัท Kemaus
5. กลูโคส (D-Glucose, $C_6H_{12}O_6$) บริษัท Kemaus
6. ซูโครส (Sucrose, $C_{12}H_{22}O_{11}$) บริษัท Kemaus
7. น้ำกลั่น (Deionized Water)
8. แผ่นตะแกรงเหล็กกล้าไร้สนิม (Stainless steel)
9. แผ่นตะกั่ว (Lead, Pb) บริษัท ศึกษาพาณิชย์
10. อะเซทิลีน แบล็ค (Acetylene Black) บริษัท Sigma-Aldrich
11. โพลีไวนิลลิดีน ฟลูออไรด์ (polyvinylidene fluoride, PVDF) บริษัท Sigma-Aldrich
12. ไดเมทิลฟอร์มามิเด (Dimethylformamide, DMF) บริษัท Sigma-Aldrich
13. เอทานอล (Ethanol, C_2H_5OH) บริษัท Sigma-Aldrich
14. ซิงค์ซัลเฟต (Zinc sulfate, $ZnSO_4$) บริษัท Sigma-Aldrich
15. แมงกานีสซัลเฟต (Manganese sulfate, $MnSO_4$) บริษัท Kemaus
16. Glass Microfiber Filters GF/D (Diameter 47 mm) บริษัท Whatman
17. สังกะสีฟอยล์ (Zn foil; ความหนา 0.17 mm) บริษัท Sigma-Aldrich
18. แผ่นกราไฟต์ (Graphite foil; ความหนา <20 ไมโครเมตร) บริษัท Sigma-Aldrich
19. ชุดเซลล์เหรียญ (Coin cell)

3.1.3 เครื่องมือวิเคราะห์

1. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) และ เครื่องวิเคราะห์ธาตุ (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy, EDS) ยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM-6610LV

2. เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffraction, XRD) ยี่ห้อ Bruker รุ่น D8 Advance
3. เครื่องทดสอบแบตเตอรี่ (Battery testing machine) ยี่ห้อ Newere

3.2 รายละเอียดวิธีการทดลอง

3.2.1 การเตรียมผงขั้วแคโทดจากแบตเตอรี่ชนิดสังกะสี-คาร์บอนและแบตเตอรี่ชนิดอัลคาไลน์ที่ใช้ งานแล้ว

ผงขั้วแคโทด (แมงกานีสออกไซด์) ที่ทางโรงงานแยกมาจากแบตเตอรี่ชนิดสังกะสี-คาร์บอนและแบตเตอรี่ชนิดอัลคาไลน์ที่ใช้งานแล้ว ซึ่งมีลักษณะหยาบ จะถูกนำมาบดให้ละเอียดโดยการแบ่งทีละ 100 กรัม บดด้วยเครื่องบดธรรมดาด้วยความเร็วเบอร์ 1 เป็นเวลา 45 วินาที จากนั้นจึงนำมาผสมให้เข้ากัน

3.2.2 การล้างผงขั้วแคโทด

นำผงขั้วโทดจากข้อ 3.2.1 มาล้างด้วยน้ำกลั่นเพื่อกำจัดโพแทสเซียมและคลอไรด์ โดยใช้อัตราส่วนน้ำหนัก ถ่านต่อปริมาตรน้ำกลั่นเท่ากับ 1:5 โดยนำถ่าน 30 กรัม และน้ำกลั่น 150 มิลลิลิตร ใส่ในขวดรูปชมพู่ขนาด 250 มิลลิลิตร นำไปเขย่าด้วยเครื่องเขย่าด้วยความเร็ว 200 รอบ/นาที ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ดังรูปที่ 3.1 แล้วกรองสุญญากาศ ดังรูปที่ 3.2 นำผงขั้วแคโทดที่กรองได้ไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 18 ชั่วโมง ดังรูปที่ 3.3 แล้วชั่งน้ำหนักผงขั้วโทดที่ได้



รูปที่ 3.1 การล้างผงขั้วแคโทดด้วยเครื่องเขย่า



รูปที่ 3.2 การกรองสุญญากาศ

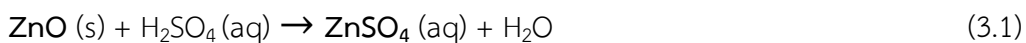


รูปที่ 3.3 การอบแห้ง

ผงข้าวแคโทดที่ได้จะนำไปวิเคราะห์ลักษณะและองค์ประกอบทางกายภาพและเคมีด้วยเทคนิค SEM EDS และ XRD

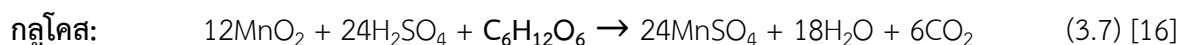
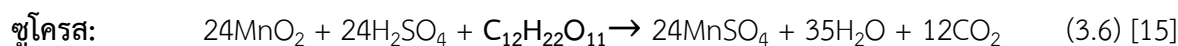
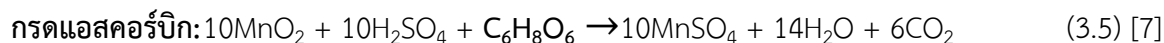
3.2.3 การชะล้างผงข้าวแคโทดด้วยกรดซัลฟิวริก

ผงข้าวแคโทดจะถูกชะล้างหรือละลายด้วยกรดซัลฟิวริก เพื่อให้ได้แมงกานีสและสังกะสีในรูปของสารละลาย ดังสมการ



เนื่องจากแมงกานีสออกไซด์ไม่สามารถละลายหรือละลายได้น้อยมากในกรดซัลฟิวริก จึงต้องใส่รีดิวซิงเอเจนต์เข้าไป เพื่อรีดิวซ์ Mn^{4+} ให้กลายเป็น Mn^{2+} ซึ่งจะช่วยให้แมงกานีสละลายออกมาได้มากขึ้นในรูป

ของแมงกานีสซัลเฟต โดยในการทดลองนี้จะศึกษาผลของรีดิวซิงเอเจนต์ ได้แก่ กรดออกซาลิก กรดแอสคอร์บิก ซูโครส และกลูโคส ซึ่งมีปฏิกิริยาดังสมการ



นำผงข้าวโทดจากข้อ 3.2.2 มาชะล้างด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2 โมล/ลิตร โดยมีอัตราส่วนน้ำหนักของแข็งต่อปริมาตรของเหลวเป็น 1:20 โดยนำถ่าน 5 กรัมต่อกรดซัลฟิวริก 100 มิลลิลิตร พร้อมด้วยรีดิวซิงเอเจนต์ ใส่ในขวดรูปชมพู่ขนาด 250 มิลลิลิตร แล้วนำไปเขย่าด้วยเครื่องเขย่าด้วยความเร็ว 200 รอบ/นาที ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นกรองสุญญากาศ แล้วนำตะกอนไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 18 ชั่วโมง ชั่งน้ำหนักตะกอนที่เหลืออยู่และคำนวณเปอร์เซ็นต์การละลายของแมงกานีส ส่วนสารละลายที่กรองได้ที่คาดว่าประกอบด้วย Mn^{2+} และ Zn^{2+} นำไปเทใส่บีกเกอร์ขนาด 250 มิลลิลิตร เพื่อเตรียมนำไปแยกแมงกานีสออกไซด์ด้วยวิธีแยกโดยไฟฟ้าต่อไป

ตัวแปรที่ศึกษา

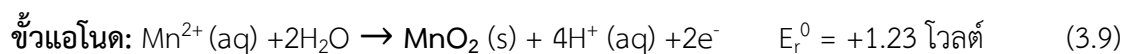
1. ชนิดและความเข้มข้นของรีดิวซิงเอเจนต์ (ปริมาณที่คำนวณตามสมการเคมีและปริมาณที่ลดลงครึ่งหนึ่งของที่คำนวณตามสมการเคมี)
 - 1) กรดออกซาลิก (คำนวณตามสมการที่ (3.4))
 - 2) กรดแอสคอร์บิก (คำนวณตามสมการที่ (3.5))
 - 3) ซูโครส (คำนวณตามสมการที่ (3.6))
 - 4) กลูโคส (คำนวณตามสมการที่ (3.7))
 - 5) ไม่ใส่รีดิวซิงเอเจนต์

2. ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก

- 1) 2 โมล/ลิตร
- 2) 3 โมล/ลิตร
- 3) 4 โมล/ลิตร
- 4) 5 โมล/ลิตร

3.2.4 การแยกแอมกานีสออกไซด์ด้วยวิธีแยกโดยไฟฟ้า

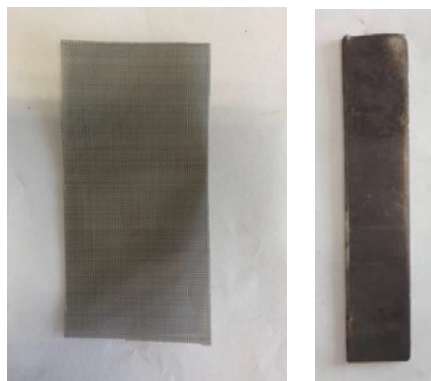
นำสารละลายที่กรองได้จาก 3.2.3 มาแยกแอมกานีสออกไซด์ด้วยวิธีแยกโดยไฟฟ้า โดยใช้แผ่นเหล็กกล้าไร้สนิม (Stainless steel) เป็นขั้วแคโทดและใช้แท่งตะกั่วเป็นขั้วแอโนด ดังแสดงในรูปที่ 3.4 โดยกำหนดให้พื้นที่สัมผัสสารละลายของขั้วแอโนด คือ 3.5×2.5 ตารางเซนติเมตร และมีระยะห่างระหว่างขั้วทั้ง 2 เท่ากับ 2.5 เซนติเมตร ชั่งน้ำหนักของขั้วทั้ง 2 ก่อนเริ่มทำการแยกโดยไฟฟ้า กำหนดให้ประจุคงที่เท่ากับ 0.15 แอมแปร์ ชั่วโมง/ตารางเซนติเมตร ที่อุณหภูมิห้อง ดังรูปที่ 3.5 โดยสังกะสีจะก่อตัวขึ้นที่ขั้วแคโทด ส่วนแอมกานีสออกไซด์จะก่อตัวขึ้นที่ขั้วแอโนด ซึ่งมีปฏิกิริยาหลักเป็นดังสมการ



ปฏิกิริยาหลักนี้มีค่าศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ -1.99 โวลต์ นอกจากนี้ยังมีปฏิกิริยาข้างเคียงเกิดขึ้นดังสมการ



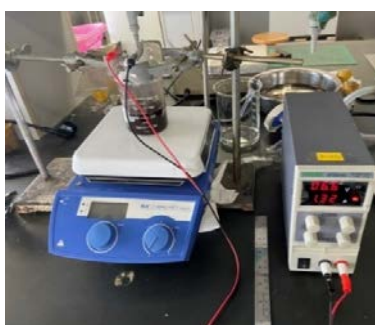
หลังสิ้นสุดการทดลองต้องล้างขั้วด้วยน้ำกลั่น อบขั้วทั้งสองให้แห้งที่ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 18 ชั่วโมง และชั่งน้ำหนักขั้ว เพื่อหาปริมาณโลหะที่ติดขั้วทั้งสอง ส่วนสารละลายนำไปกรองสุญญากาศ แล้วนำตะกอนที่แยกได้ไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิประมาณ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 18 ชั่วโมง แล้วชั่งน้ำหนักเพื่อหาปริมาณแอมกานีสออกไซด์ที่ตกตะกอนได้



(ก)

(ข)

รูปที่ 3.4 ขั้วแคโทดและขั้วแอโนด (ก) แผ่นเหล็กกล้าไร้สนิม (Stainless steel) (ข) แท่งตะกั่ว (Lead)



รูปที่ 3.5 การแยกแอมกานีสออกไซด์ด้วยวิธีแยกโดยไฟฟ้า

โลหะที่ติดที่ขั้วแอโนดและตะกอนแอมกานีสออกไซด์ที่ได้จากการแยกด้วยไฟฟ้าจะถูกนำไปวิเคราะห์ลักษณะและองค์ประกอบทางกายภาพและเคมีด้วยเทคนิค SEM EDS และ XRD

ตัวแปรที่ศึกษา

1. ชนิดและความเข้มข้นของรีดิวซิงเอเจนต์ (ปริมาณที่คำนวณตามสมการเคมีและปริมาณที่ลดลงครึ่งหนึ่งของที่คำนวณตามสมการเคมี)
 - 1) กรดออกซาลิก
 - 2) กรดแอสคอร์บิก
 - 3) ซูโครส
 - 4) กลูโคส

2. ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกและความหนาแน่นกระแส

- 1) 2 โมล/ลิตร ที่ความหนาแน่นกระแส 0.05 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร เวลา 3 ชั่วโมง
- 2) 2 โมล/ลิตร ที่ความหนาแน่นกระแส 0.15 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร เวลา 1 ชั่วโมง
- 3) 4 โมล/ลิตร ที่ความหนาแน่นกระแส 0.05 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร เวลา 3 ชั่วโมง
- 4) 4 โมล/ลิตร ที่ความหนาแน่นกระแส 0.15 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร เวลา 1 ชั่วโมง

3. เวลาในการแยกโดยไฟฟ้า

- 1) 30 นาที
- 2) 1 ชั่วโมง
- 3) 2 ชั่วโมง
- 4) 3 ชั่วโมง
- 5) 4 ชั่วโมง
- 6) 5 ชั่วโมง

4. การกวนสารละลายในขณะที่แยกโดยไฟฟ้า

- 1) ไม่กวนสารละลาย
- 2) กวนสารละลาย

3.2.5 การวิเคราะห์แมงกานีสออกไซด์ที่แยกได้

1. การวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (Scanning Electron Microscope, SEM) และการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเครื่องวิเคราะห์ธาตุ (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy, EDS)

นำเทปคาร์บอนมาแปะผงตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์แล้วติดบนตลับทองเหลือง จากนั้นนำไปเคลือบทองก่อนจะนำไปเข้าเครื่อง SEM ซึ่งเป็นระบบสุญญากาศ ดังแสดงในรูปที่ 3.6 โดยข้อมูลที่วิเคราะห์จะบ่งบอกถึงองค์ประกอบของธาตุเป็นร้อยละโดยน้ำหนัก (%weight) และร้อยละของจำนวนอะตอมของแต่ละธาตุ (%atomic)



รูปที่ 3.6 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (Scanning Electron Microscope, SEM) และเครื่องวิเคราะห์ธาตุด้าน X-Ray (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy, EDS)

2. การวิเคราะห์เฟสและองค์ประกอบทางเคมีด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffraction, XRD)

นำผงตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ใส่บนสตั๊ปพลาสติก จากนั้นนำเข้าเครื่อง XRD ดังแสดงในรูปที่ 3.7 ข้อมูลที่ได้จะพีคของธาตุหรือสารประกอบที่ความยาวคลื่นและความเข้มแสงต่างๆ ซึ่งจะสามารถนำไปแปลข้อมูลเป็นเฟสของธาตุหรือสารประกอบได้ เมื่อเทียบกับพีคมาตรฐาน



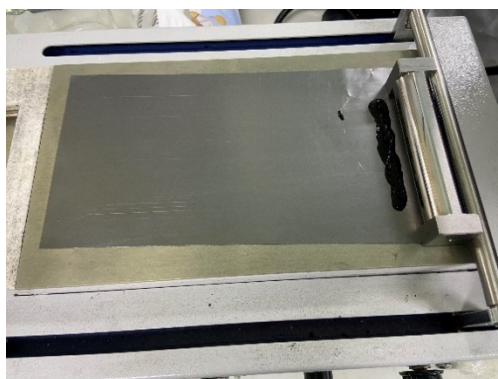
รูปที่ 3.7 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffraction, XRD)

3.2.6 การทดสอบสมรรถภาพของแมงกานีสออกไซด์ที่แยกได้ในแบตเตอรี่ชนิดสังกะสี-อากาศและแบตเตอรี่ชนิดสังกะสี-ไอออน

แมงกานีสออกไซด์ที่แยกได้จะถูกนำมาขึ้นรูปเป็นขั้วแคโทด โดยใช้สังกะสีฟอยล์ (ความหนา 0.17 มิลลิเมตร) ทำหน้าที่เป็นขั้วแอโนด กระจาขกรอง GF/D ทำหน้าที่เป็นแผ่นกั้นระหว่างขั้วแคโทดและขั้วแอโนด (separator) โดยใช้ซิงค์ซัลเฟตความเข้มข้น 2 โมล/ลิตรและแมงกานีสซัลเฟตความเข้มข้น 0.5 โมล/ลิตร เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ประกอบเข้าด้วยกันเป็นแบตเตอรี่ชนิดสังกะสี-ไอออนในรูปแบบเซลล์เหรียญ (Coin cell) โดยมีวิธีการดังต่อไปนี้

1. การขึ้นรูปเป็นขั้วแคโทดของแมงกานีสออกไซด์ที่แยกได้

นำแมงกานีสออกไซด์ที่แยกได้มาบดให้ละเอียดด้วยครกบดยา จากนั้นเตรียมขั้วสารสำหรับผสม เพื่อทำขั้วแคโทดใส่ในบีกเกอร์ขนาด 10 มิลลิลิตร ในอัตราส่วน MnO_2 :Acetylene black:PVDF เท่ากับ 7:2:1 นั่นคือ ผงแมงกานีสออกไซด์ 0.175 กรัม อะเซทิลีนแบล็ค 0.05 กรัม และ PVDF ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวประสาน (binder) 750 ไมโครลิตร จากนั้นเติม DMF ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวละลาย 600 ไมโครลิตร ลงไปเพิ่ม เนื่องจาก DMF เป็นสารที่ระเหยได้ง่าย นำไปกวนด้วยความเร็ว 20 รอบ/นาที เป็นเวลา 20 นาที จากนั้นตัดกระจาขกราไฟต์ ซึ่งจะใช้เป็นแผ่นขั้วแคโทดขนาด 11 x 20 เซนติเมตร วางลงบนเครื่องเคลือบ (Cast coater) ดังแสดงในรูปที่ 3.8 แล้วเปิดระบบสุญญากาศ ทำความสะอาดกระจาขกราไฟต์ด้วยเอทานอล จากนั้นวางเหล็กกด 120 ไมโครเมตร เมื่อสารกวนครบ 20 นาทีแล้ว ให้รีบเทลงบนกระจาคาร์บอนแล้วเคลือบทันที จะได้แผ่นขั้วแคโทด ดังรูปที่ 3.9 จากนั้นนำไปอบข้ามคืนให้แห้งในตู้อบสุญญากาศ ดังรูปที่ 3.10 ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส



รูปที่ 3.8 การขึ้นรูปแผ่นขั้วแคโทดด้วยการใช้เครื่องเคลือบ (Cast coater)



รูปที่ 3.9 แผ่นขี้แคโทด



รูปที่ 3.10 ตู้อบสูญญากาศ

2. การเตรียมประกอบแบตเตอรี่ชนิดสังกะสี-ไอออนชนิดเซลล์เหรียญ

นำแผ่นขี้แคโทด สังกะสีฟอยล์ และ separator มาตอกด้วยเครื่องตอกวงกลม ดังแสดงในรูปที่ 3.11 โดยที่แผ่นขี้แคโทดและสังกะสีฟอยล์จะมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 14 มิลลิเมตร ส่วน separator จะมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 16 มิลลิเมตร นำไปซังน้ำหนักและคัดเลือกแผ่นขี้แคโทดที่มีน้ำหนักใกล้เคียงกัน และซังน้ำหนักระดาษกราไฟต์เปล่า เพื่อหาน้ำหนักที่แท้จริงของแมงกานีสออกไซด์ที่อยู่บนขี้แคโทด ล้างส่วนประกอบของเซลล์เหรียญและสังกะสีฟอยล์ในเอทานอลด้วยเครื่องล้างความถี่สูง ดังรูปที่ 3.12 เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นอบให้แห้ง ในส่วนของ separator จะแช่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์เป็นเวลา 30 นาที



รูปที่ 3.11 เครื่องตอกวงกลม



รูปที่ 3.12 เครื่องล้างความถี่สูง (Ultrasonic cleaning)

3. การประกอบแบตเตอรี่ชนิดสังกะสี-ไอออนในรูปแบบเซลล์เหรียญ

นำแผ่นขั้วแคโทด สังกะสีฟอยล์ และ separator ที่ได้เตรียมไว้มาประกอบเซลล์เหรียญ ดังรูปที่ 3.13 ซึ่งมีส่วนประกอบ (เรียงจากซ้ายไปขวา) ดังนี้ cathode case (ขั้วบวก) แผ่นขั้วแคโทด separator ขั้วแอโนด (แผ่นสังกะสี) spacer spring และ anode case (ขั้วลบ) ตามรูปที่ 3.13 โดยระหว่างประกอบจะเติมสารละลายอิเล็กโทรไลต์เพิ่มอีก 100 ไมโครลิตร และการประกอบต้องใช้ที่คียบเท่านั้น ดังรูปที่ 3.14 เมื่อประกอบเสร็จจะต้องตรวจสอบการลัดวงจรด้วยการวัดโวลต์ โดยค่าปกติที่ไม่เกิดการลัดวงจร จะอยู่ที่ 1.3-1.5 โวลต์ (ถ้าลัดวงจร โวลต์ที่ได้จะไม่แสดงค่า) หากไม่มีการลัดวงจรให้นำไปอัด เพื่อไม่ให้อากาศเข้าด้วยเครื่องกดไฮดรอลิกสำหรับการกดเซลล์เหรียญ ดังรูปที่ 3.15 อัดที่ความดัน 80 พีเอสไอเอ แล้วจึงตรวจสอบการลัดวงจรอีกครั้ง จึงจะได้เซลล์เหรียญ ดังรูปที่ 3.16 พร้อมสำหรับนำไปทดสอบต่อไป



รูปที่ 3.13 ส่วนประกอบของแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนชนิดเซลล์เหรียญ



รูปที่ 3.14 การประกอบของแบตเตอรี่ชนิดสังกะสี-ไอออนในรูปแบบเซลล์เหรียญ



รูปที่ 3.15 เครื่องกดไฮดรอลิกสำหรับการกดเซลล์เหรียญ



รูปที่ 3.16 แบตเตอรี่ชนิดสังกะสี-ไอออนในรูปแบบเซลล์เหรียญ

4. การทดสอบแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน

แบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนที่ประกอบเสร็จแล้วจะถูกนำมาทดสอบ C-rate performance และ Long cycle test เพื่อศึกษาจำนวนรอบในการอัดประจุ (Cycle) และความจุจำเพาะ (Specific capacity) ด้วยโปรแกรม Neware BTS 8.0 ทดสอบด้วยเครื่องทดสอบแบตเตอรี่ ดังแสดงในรูปที่ 3.17 โดยมีรายละเอียดดังนี้

1) C-rate performance

แบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนจะถูกทดสอบการอัดและคายประจุที่ความหนาแน่นกระแสต่างๆ ได้แก่ 0.1 0.2 0.4 0.6 0.8 1 2 5 และ 0.1 แอมแปร์/กรัม ในช่วงศักย์ไฟฟ้าใช้งาน 0.8 – 1.8 โวลต์ โดยกำหนดให้แต่ความหนาแน่นกระแสต่างๆ มีการอัดและคายประจุทั้งหมด 5 รอบ

2) Long cycle test

แบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนจะถูกทดสอบการอัดและคายประจุที่ความหนาแน่นกระแส 0.1 แอมแปร์/กรัม ในช่วงศักย์ไฟฟ้าใช้งาน 0.8 – 1.8 โวลต์ โดยกำหนดให้มีการอัดและคายประจุทั้งหมด 500 รอบ



รูปที่ 3.17 การทดสอบแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน

บทที่ 4

ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

4.1 การเตรียมผงขี้เถ้าจากแบตเตอรี่ชนิดสังกะสี-คาร์บอนและแบตเตอรี่ชนิดอัลคาไลน์ที่ใช้งานแล้ว

ผงขี้เถ้า (แมงกานีส) ที่ทางโรงงานแยกมาจากแบตเตอรี่ชนิดสังกะสี-คาร์บอนและแบตเตอรี่ชนิดอัลคาไลน์ที่ใช้งานแล้ว จะถูกนำมาปั่นให้เป็นผงที่ละเอียด เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวในการล้างและล้างด้วยน้ำกลั่น โดยผงขี้เถ้าที่ได้จะเป็นผงสีดำ ดังรูปที่ 4.1



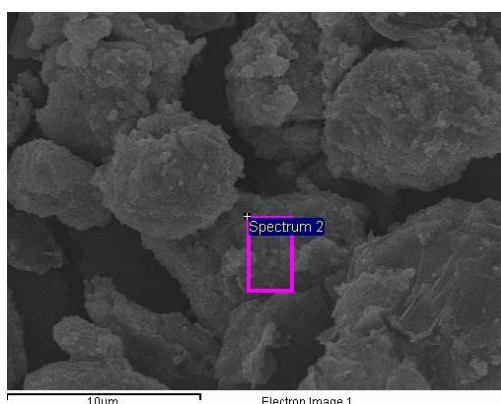
รูปที่ 4.1 ผงขี้เถ้า

หลังจากนั้นจะนำผงขี้เถ้าหลังการล้างด้วยน้ำกลั่นไปวิเคราะห์ด้วยวิธี EDS ซึ่งพบว่า องค์ประกอบส่วนใหญ่ของผงขี้เถ้าคือ แมงกานีสร้อยละ 31.82 โดยน้ำหนัก ออกซิเจนร้อยละ 26.45 โดยน้ำหนัก สังกะสีร้อยละ 23.39 โดยน้ำหนัก และองค์ประกอบอื่น ๆ อีกร้อยละ 18.66 โดยน้ำหนัก ดังแสดงในตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วย EDS ของผงซัลไฟด์ก่อนล้างน้ำกลั่น

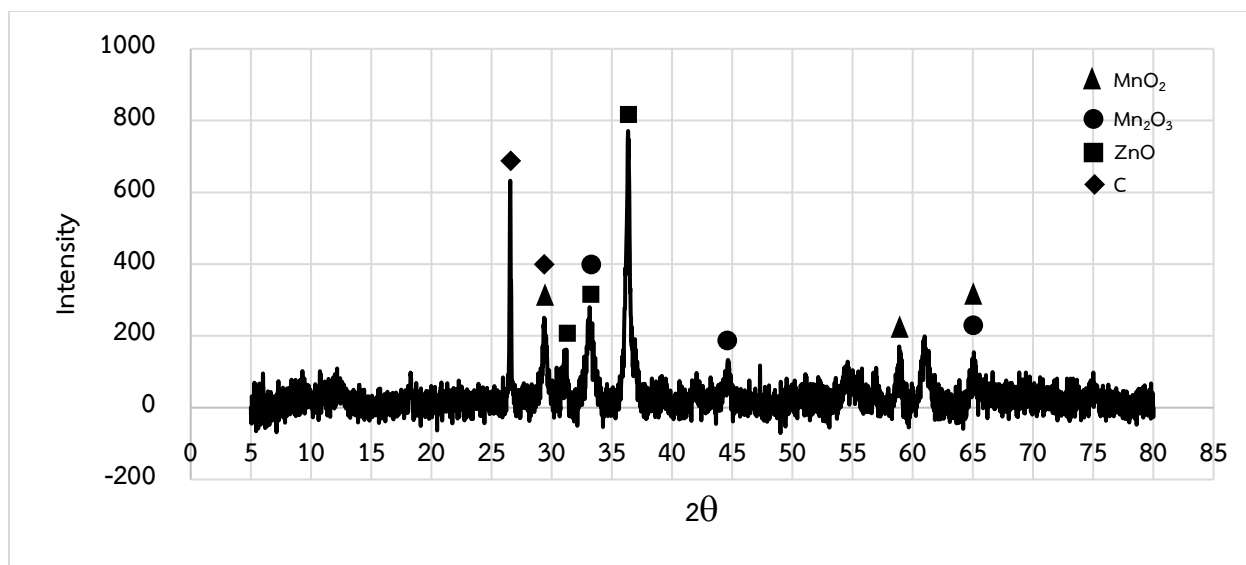
Element	%Weight	%Atomic
C	17.95	36.57
O	26.45	40.45
S	0.00	0.00
Mn	31.82	14.17
Zn	23.39	8.76
Pb	0.38	0.05
total	100	100

เมื่อนำผงซัลไฟด์ไปวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพด้วย SEM พบว่า อนุภาคไม่แน่นอน เนื่องจากผ่านการใช้งานมาแล้ว ดังรูปที่ 4.2



รูปที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์ด้วย SEM ของผงซัลไฟด์ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า

เมื่อนำผงซัลไฟด์ไปวิเคราะห์เฟสและองค์ประกอบทางเคมีด้วย XRD ดังรูปที่ 4.3 พบว่า มีองค์ประกอบคือ ZnO และ Mn_2O_3 ซึ่งเป็นไปตามสมการที่ (2.3) และ (2.4) และ MnO_2 จากแบตเตอรี่ที่ยังใช้งานไม่หมด นอกจากนี้ยังพบองค์ประกอบธาตุ C ซึ่งเป็นองค์ประกอบหนึ่งที่สำคัญของซัลไฟด์สำหรับแบตเตอรี่ชนิดอัลคาไลน์



รูปที่ 4.3 ผลการวิเคราะห์ด้วย XRD ของผงขี้แควโทด

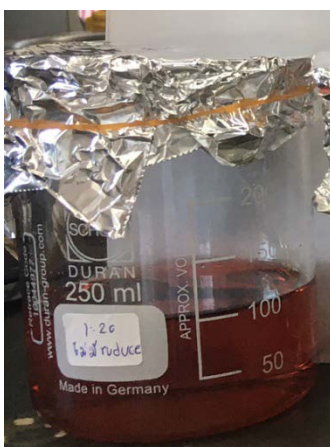
4.2 การชะล้างผงขี้แควโทดด้วยกรดซัลฟิวริก

เนื่องจากแมงกานีสออกไซด์ไม่สามารถละลายหรือละลายได้น้อยมากในกรดซัลฟิวริก จึงต้องใส่รีดิวซิงเอเจนต์ เพื่อช่วยให้แมงกานีสละลายออกมาได้มากขึ้นในรูปของแมงกานีสซัลเฟต โดยในการทดลองนี้จะศึกษาผลของรีดิวซิงเอเจนต์ และศึกษาผลของความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกที่มีต่อประสิทธิภาพในชะล้างแมงกานีส โดยในแต่ละการทดสอบจะใช้ผงขี้แควโทด 5 กรัม ภายใต้สภาวะของการชะล้างด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2 โมล/ลิตร ปริมาตร 100 มิลลิลิตร ความเร็วในการชะล้างเท่ากับ 200 รอบ/นาที ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

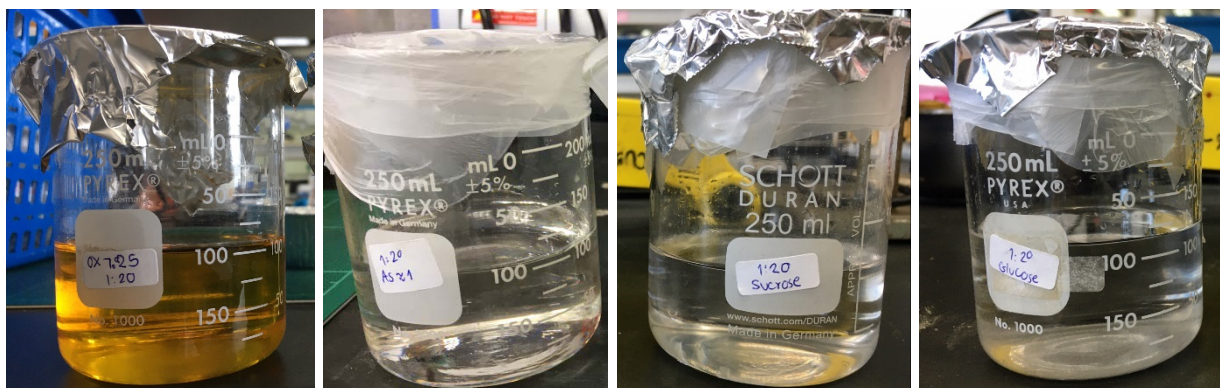
4.2.1 ผลของชนิดและความเข้มข้นของรีดิวซิงเอเจนต์

ในการศึกษาผลของชนิดและความเข้มข้นของรีดิวซิงเอเจนต์ที่มีต่อประสิทธิภาพในการชะล้างแมงกานีส โดยหาจากการชั่งน้ำหนักตะกอนที่ไม่ละลายหลังจากการชะล้าง ดังรูปที่ 4.7 โดยจะทำการศึกษารีดิวซิงเอเจนต์หลายชนิด ได้แก่ กรดออกซาลิก กรดแอสคอร์บิก ซูโครส และกลูโคส ปริมาณรีดิวซิงเอเจนต์ที่ใช้จะคำนวณตามสมการเคมี (Stoichiometry) ตามสมการที่ (3.4) – (3.7) ซึ่งจะเท่ากับ 72.5 กรัม/ลิตร 10.22 กรัม/ลิตร 8.2 กรัม/ลิตร และ 8.6 กรัม/ลิตร ตามลำดับ และทดสอบเมื่อลดปริมาณที่ลงครึ่งหนึ่งจากที่คำนวณได้จากสมการเคมี (Half-stoichiometry) เปรียบเทียบกับการไม่ใส่รีดิวซิงเอเจนต์ ดังแสดงในรูปที่ 4.8 พบว่า เมื่อไม่ใส่รีดิวซิงเอเจนต์ จะได้ประสิทธิภาพในการชะล้างเพียงแค้อยู่ละ 29.6 เท่านั้น โดยมีสีของสารละลายที่ไม่ใส่รีดิวซิงเอเจนต์

ดังแสดงในรูปที่ 4.4 ในขณะที่การใส่รีดิวซิงเอเจนต์จะช่วยให้ประสิทธิภาพในการชะล้างนั้นดีขึ้น โดยเมื่อใช้ความเข้มข้นของรีดิวซิงเอเจนต์เท่ากับที่คำนวณตามสมการเคมี จะได้ประสิทธิภาพในการชะล้างที่สูงกว่าการใช้ความเข้มข้นของรีดิวซิงเอเจนต์ที่ลดลงครั้งหนึ่งของการคำนวณตามสมการเคมี นั่นคือ ประสิทธิภาพในการชะล้างของกรดแอสคอร์บิก ซูโครส และกลูโคสเท่ากับร้อยละ 80.3 69.4 และ 67.7 ตามลำดับ ยกเว้น กรดออกซาลิกที่ใช้ความเข้มข้นของรีดิวซิงเอเจนต์ที่ลดลงครั้งหนึ่งของการคำนวณตามสมการเคมี (36.25 กรัม/ลิตร) จะได้ประสิทธิภาพในการชะล้างที่สูงสุดถึงร้อยละ 91 ในขณะที่ใช้ความเข้มข้นของรีดิวซิงเอเจนต์เท่ากับที่คำนวณตามสมการเคมี จะได้ประสิทธิภาพในการชะล้างได้เพียงร้อยละ 83.1 โดยมีสีของสารละลายที่ได้หลังการชะล้างด้วยกรดซัลฟิวริกจะมีสีที่แตกต่างกันตามรีดิวซิงเอเจนต์ที่ได้ใช้ตามที่คำนวณได้จากสมการเคมี (Stoichiometry) และเมื่อลดปริมาณที่ลงครั้งหนึ่งจากที่คำนวณได้จากสมการเคมี (Half-stoichiometry) ดังแสดงตามรูปที่ 4.5 และ 4.6 ตามลำดับ ส่วนตะกอนที่ไม่ละลายหลังจากการชะล้างจะแสดงในรูปที่ 4.7



รูปที่ 4.4 สีของสารละลายที่กรองได้หลังจากการชะล้างด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2 โมล/ลิตร โดยไม่ใส่รีดิวซิงเอเจนต์



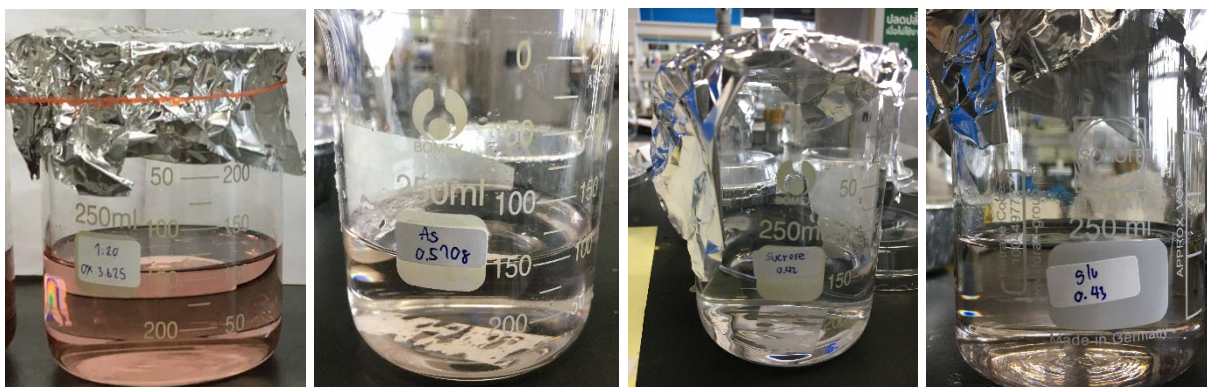
(ก)

(ข)

(ค)

(ง)

รูปที่ 4.5 สีของสารละลายที่กรองได้หลังจากการชะล้างด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2 โมล/ลิตร โดยใช้ปริมาณรีดิวซิงเอเจนต์ตามที่คำนวณได้จากสมการเคมี (ก) กรดออกซาลิก (ข) กรดแอสคอร์บิก (ค) ซูโครส (ง) กลูโคส



(ก)

(ข)

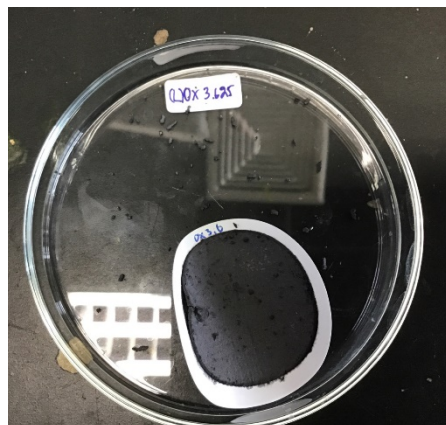
(ค)

(ง)

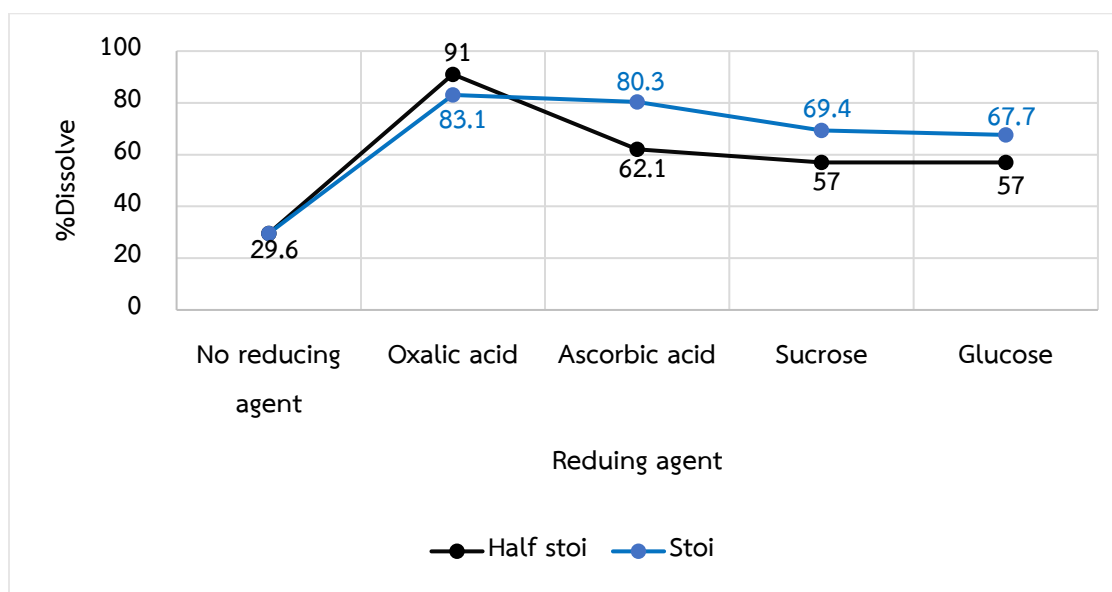
รูปที่ 4.6 สีของสารละลายที่กรองได้หลังจากการชะล้างด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2 โมล/ลิตร

โดยใช้ปริมาณรีดิวซิงเอเจนต์ลดลงครึ่งหนึ่งจากที่คำนวณได้จากสมการเคมี

(ก) กรดออกซาลิก (ข) กรดแอสคอร์บิก (ค) ซูโครส (ง) กลูโคส



รูปที่ 4.7 ตะกอนที่ไม่ละลายหลังจากการชะล้าง

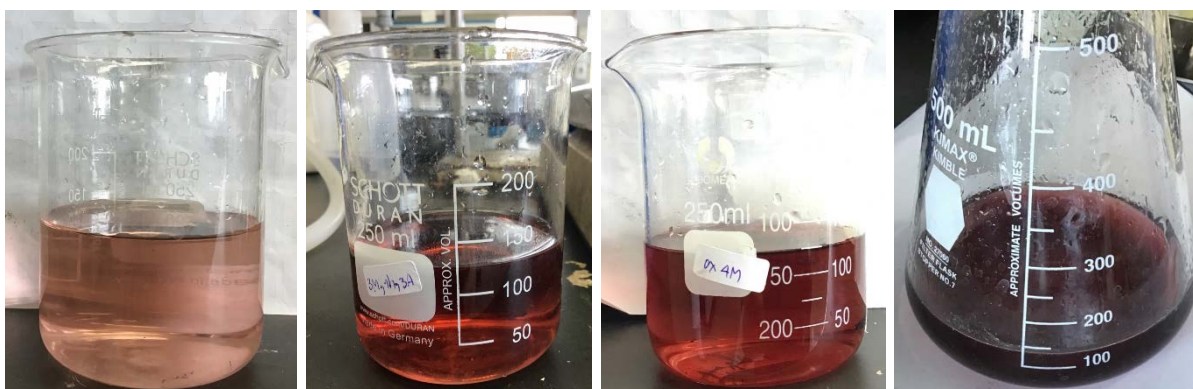


รูปที่ 4.8 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างชนิดของรีดิวซิงเอเจนต์กับ %Dissolve จากการชะล้างด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2 โมล/ลิตร

โดยเหตุผลที่ทำให้ความเข้มข้นของกรดออกซาลิกเท่ากับที่คำนวณตามสมการเคมีได้ประสิทธิภาพในการชะล้างที่ต่ำกว่า เนื่องมาจากกรดออกซาลิกที่ความเข้มข้นของรีดิวซิงเอเจนต์เท่ากับที่คำนวณตามสมการเคมี อาจเป็นปริมาณที่มากเกินไปและอาจทำให้เกิด Side reaction อื่นๆขึ้น ซึ่งอาจมีผลทำให้ประสิทธิภาพในการชะล้างลดลงได้ ดังนั้นในโครงการนี้จะใช้ความเข้มข้นของกรดออกซาลิกที่เท่ากับ 36.25 กรัม/ลิตร เป็นความเข้มข้นพื้นฐานของรีดิวซิงเอเจนต์

4.2.2 ผลของความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกต่อประสิทธิภาพในการชะล้างแมงกานีส

ในการศึกษาผลของความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกที่มีต่อประสิทธิภาพในชะล้างแมงกานีส จะศึกษาในช่วงความเข้มข้นตั้งแต่ 2 – 5 โมล/ลิตร ปริมาตร 100 มิลลิลิตรต่ออัตราส่วนผงซั้วแคโทด 5 กรัม ภายใต้สภาวะของชะล้างร่วมกับกรดออกซาลิกความเข้มข้น 36.25 กรัม/ลิตร ผลแสดงดังรูปที่ 4.10 พบว่า ทุกความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกที่ทำการศึกษา จะได้ประสิทธิภาพในการชะล้างที่ใกล้เคียงกัน นั่นคือ ประมาณร้อยละ 91 และสีของสารละลายที่กรองได้หลังจากการชะล้างด้วยกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้นต่าง ๆ จะมีสีที่ต่างกัน ดังแสดงในรูปที่ 4.9 ดังนั้นความเข้มข้นกรดซัลฟิวริกจึงไม่มีผลต่อประสิทธิภาพในการชะล้าง แต่จากการทดลองพบว่า ในขั้นตอนการกรองแยกสารละลายกับตะกอนที่ตะกอนที่ไม่ละลายหลังการชะล้าง เพื่อนำไปแยกโดยไฟฟ้า กรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้นเท่ากับ 5 โมล/ลิตร จะกัดกร่อนกระตาขกรองให้เกิดความเสียหาย และทำให้ตะกอนที่ไม่ละลายหลังการชะล้างบางส่วนลงไปปนกับสารละลายที่กรองได้ ดังนั้น กรดซัลฟิวริกความเข้มข้นเท่ากับ 5 โมล/ลิตร จึงเป็นความเข้มข้นที่ไม่เหมาะที่จะใช้การชะล้างแมงกานีส



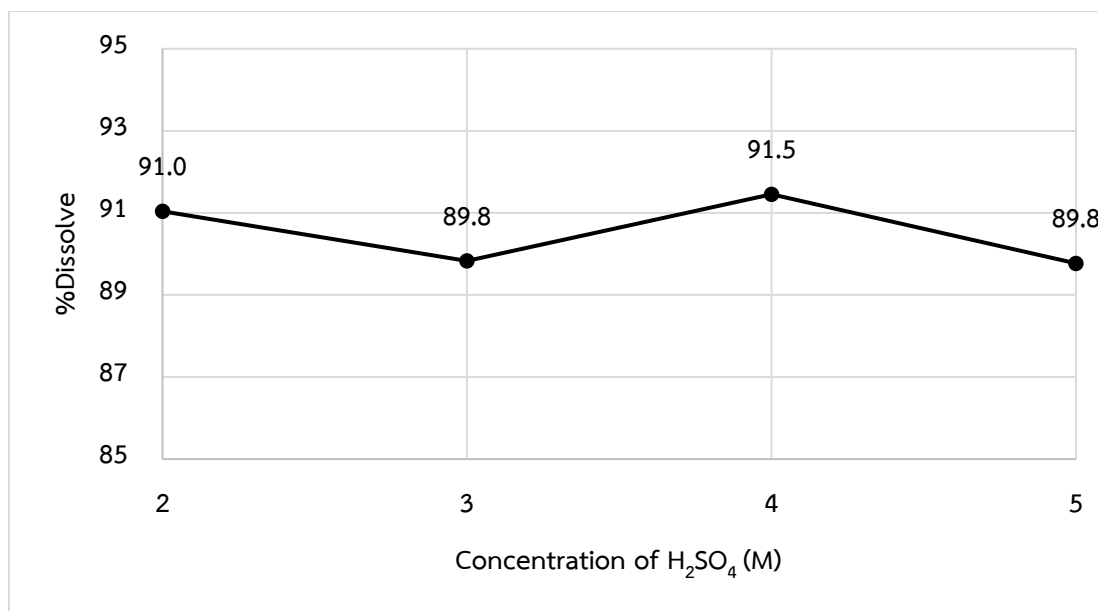
(ก)

(ข)

(ค)

(ง)

รูปที่ 4.9 สีของสารละลายที่กรองได้หลังจากการชะล้างด้วยกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้นต่างๆ ชะล้างร่วมกับกรดออกซาลิก 36.35 กรัม/ลิตร (ก) 2 โมล/ลิตร (ข) 3 โมล/ลิตร (ค) 4 โมล/ลิตร (ง) 5 โมล/ลิตร



รูปที่ 4.10 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างชนิดของรีติวซิงเอเจนต์กับ %Dissolve

จากการชะล้างด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2-5 โมล/ลิตร ร่วมกับกรดออกซาลิก 36.35 กรัม/ลิตร

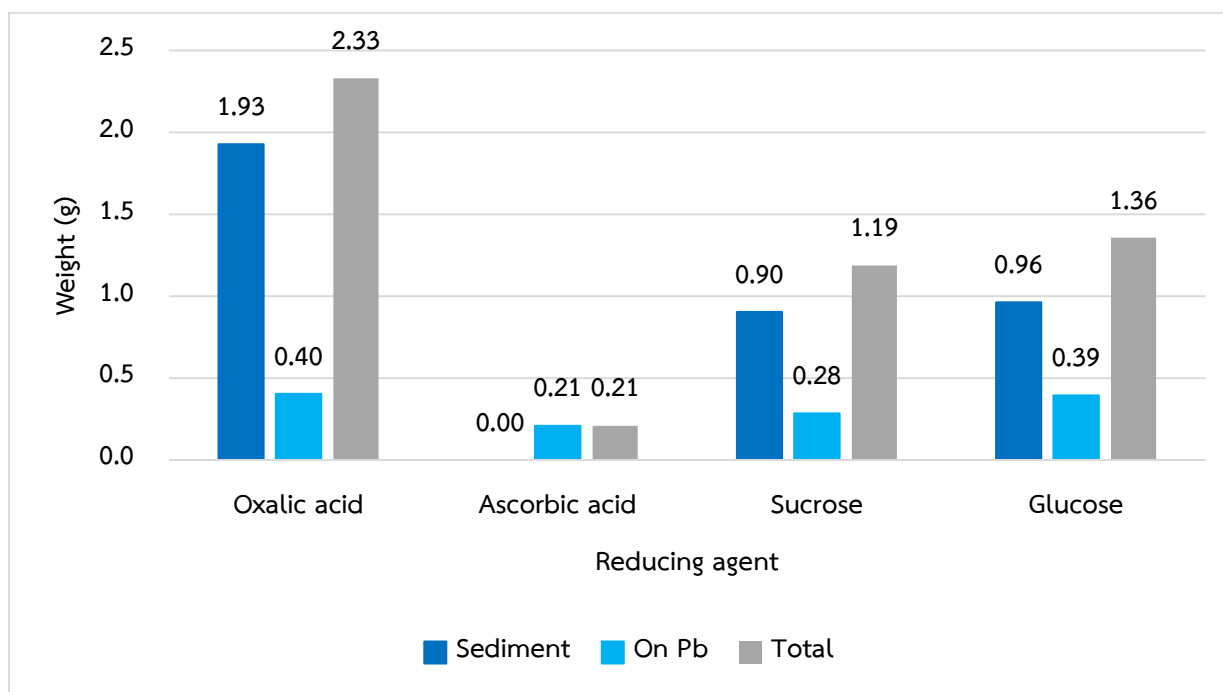
4.3 การแยกแมงกานีสออกไซด์ด้วยวิธีแยกโดยไฟฟ้า

หลังจากทำการละลายแมงกานีสออกไซด์จากขั้วแคโทดที่ผ่านการใช้งานแล้ว จะทำการตกตะกอนเพื่อแยกแมงกานีสออกไซด์ออกจากสารละลาย เพื่อให้ได้ในรูปแบบของแมงกานีสออกไซด์ โดยวิธีการแยกโดยไฟฟ้า ซึ่งในการแยกแมงกานีสออกไซด์ด้วยวิธีแยกโดยไฟฟ้า สังกะสีจะก่อตัวขึ้นที่ขั้วแคโทด ส่วนแมงกานีสออกไซด์จะก่อตัวขึ้นที่ขั้วแอโนด ซึ่งจะสามารถแบ่งออกเป็น 2 ส่วน ได้แก่ ส่วนที่ตกตะกอนลงในสารละลาย และส่วนที่พอกพูนบนขั้วตะกั่ว ในการทดลองนี้จะศึกษาผลของชนิดและความเข้มข้นของรีติวซิงเอเจนต์ ผลของความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกและความหนาแน่นกระแสที่ใช้ในการแยกโดยไฟฟ้า ผลของเวลาในการแยกโดยไฟฟ้า และผลของการกวนสารละลายในขณะที่แยกโดยไฟฟ้า โดยมีรายละเอียดดังนี้

4.3.1 ผลของชนิดและความเข้มข้นของรีติวซิงเอเจนต์

ในการศึกษาผลของชนิดและความเข้มข้นของรีติวซิงเอเจนต์ที่มีต่อการแยกโดยไฟฟ้า จะศึกษารีติวซิงเอเจนต์ ได้แก่ กรดออกซาลิก กรดแอสคอร์บิก ซูโครส และกลูโคส โดยในแต่ละชนิดจะเลือกใช้ความเข้มข้นที่ทำให้ได้ประสิทธิภาพในการชะล้างสูงสุดตามข้อที่ 4.2.1 ซึ่งเท่ากับ 36.25 กรัม/ลิตร 10.22 กรัม/ลิตร 8.2 กรัม/ลิตร และ 8.6 กรัม/ลิตร ตามลำดับ นำสารละลายที่กรองได้หลังชะล้างมาแยกแมงกานีสออกไซด์โดยใช้ความหนาแน่น

กระแสเท่ากับ 0.05 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ดังแสดงในรูปที่ 4.11 พบว่า กรดออกซาลิกสามารถแยกแอมกานีสออกไซด์ทั้งที่เป็นตะกอนที่ก้นปิกเกอร์และที่ติดบนขั้วตะกั่วได้ปริมาณมากที่สุด รองลงมาคือ กลูโคส ซูโครส และกรดแอสคอร์บิก ตามลำดับ ซึ่งจะเห็นว่า กรดออกซาลิกสามารถแยกตะกอนแอมกานีสออกไซด์ได้เท่ากับ 1.93 กรัม และแอมกานีสออกไซด์ที่ติดบนขั้วตะกั่วได้เท่ากับ 0.4 กรัม ในขณะที่กรดแอสคอร์บิกนั้นสามารถแยกได้แค่แอมกานีสออกไซด์ที่ติดบนขั้วตะกั่วได้เท่านั้น โดยจะไม่มีส่วนที่ตกตะกอนในสารละลายเลย

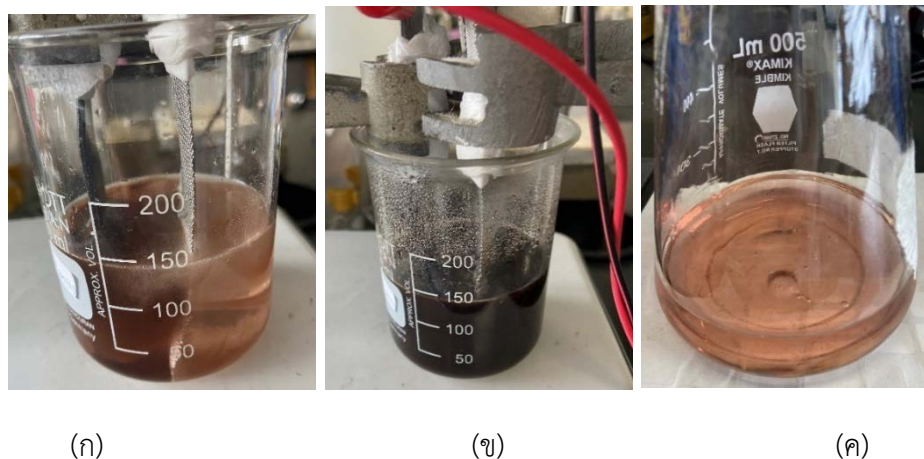


รูปที่ 4.11 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างชนิดของรีดิวซิงเอเจนต์กับน้ำหนักของแอมกานีสออกไซด์ที่แยกได้จากการชะล้างด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2 โมล/ลิตร

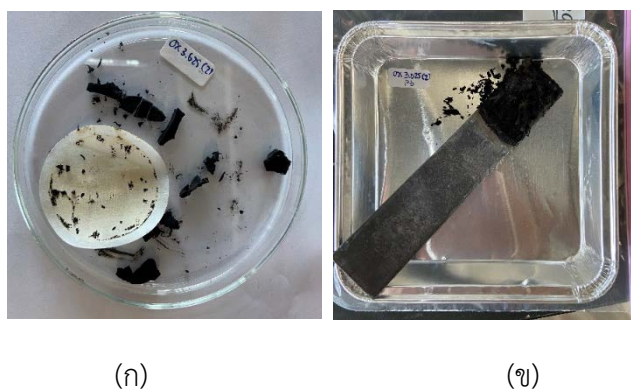
4.3.2 ผลของความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกและความหนาแน่นกระแสที่ใช้ในการแยกโดยไฟฟ้า

จากข้อที่ 4.3.1 พบว่า กรดออกซาลิกที่ความเข้มข้น 36.25 กรัม/ลิตร จะสามารถแยกแอมกานีสออกไซด์ได้ปริมาณมากที่สุด ที่ความหนาแน่นกระแสเท่ากับ 0.05 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จึงเป็นเหตุให้ศึกษาผลของความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกในช่วงในความเข้มข้น 2 และ 4 โมล/ลิตร ปริมาตร 100 มิลลิลิตร ซึ่งพิจารณาจากประสิทธิภาพในการชะล้าง ซึ่งเท่ากับประมาณร้อยละ 91 ตามข้อที่ 4.2.2 พร้อมทั้งศึกษาการแยกแอมกานีสออกไซด์ของกรดซัลฟิวริกทั้ง 2 ความเข้มข้น ที่ความหนาแน่นกระแสเท่ากับ 0.15 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อศึกษาว่าความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกและเวลามีผลต่อปริมาณ

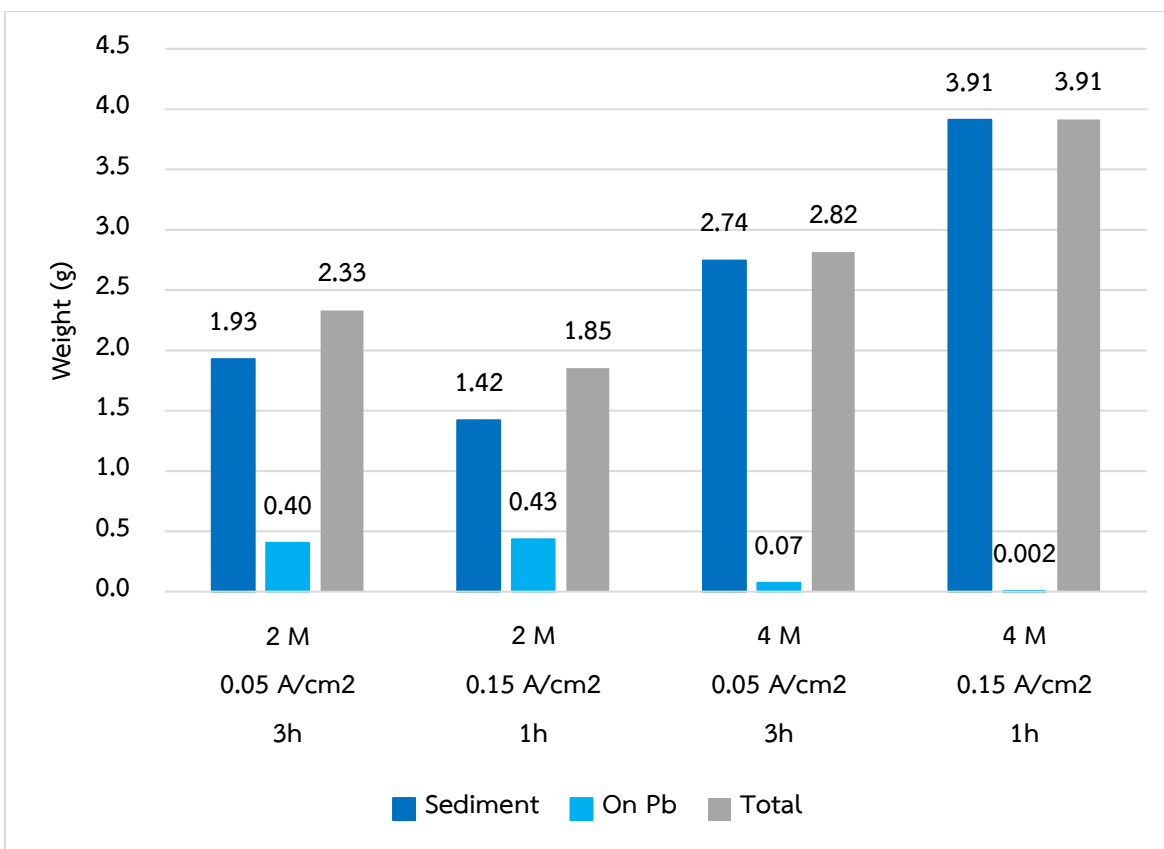
แมงกานีสออกไซด์ที่แยกได้หรือไม่ ผลดังในรูปที่ 4.14 พบว่า ภายใต้การชะล้างด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 4 โมล/ลิตร จะสามารถแยกแมงกานีสออกไซด์ทั้งหมดทั้งที่ตกตะกอนและที่ติดบนขั้วตะกั่วได้มากกว่าการชะล้างด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2 โมล/ลิตร ที่ทั้ง 2 ความหนาแน่นกระแส ส่วนสีของสารละลายที่เปลี่ยนแปลงจากการแยกโดยไฟฟ้าและแมงกานีสออกไซด์ที่แยกได้ แสดงในรูปที่ 4.12 และ 4.13 ตามลำดับ



รูปที่ 4.12 สีของสารละลายเมื่อทำการแยกโดยไฟฟ้าที่ความหนาแน่นกระแส 0.15 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากการชะล้างด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2 โมล/ลิตรกับกรดออกซาลิก 36.25 กรัม/ลิตร
(ก) เริ่มต้นการแยกโดยไฟฟ้า (ข) หลัง 1 ชั่วโมง (ค) หลังจากกรองแยกตะกอน



รูปที่ 4.13 แมงกานีสออกไซด์ที่แยกโดยไฟฟ้าที่ความหนาแน่นกระแส 0.15 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากการชะล้างด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2 โมล/ลิตรกับกรดออกซาลิก 36.25 กรัม/ลิตร
(ก) ตะกอนที่ก้นบีกเกอร์ (ข) ที่ติดบนขั้วตะกั่ว



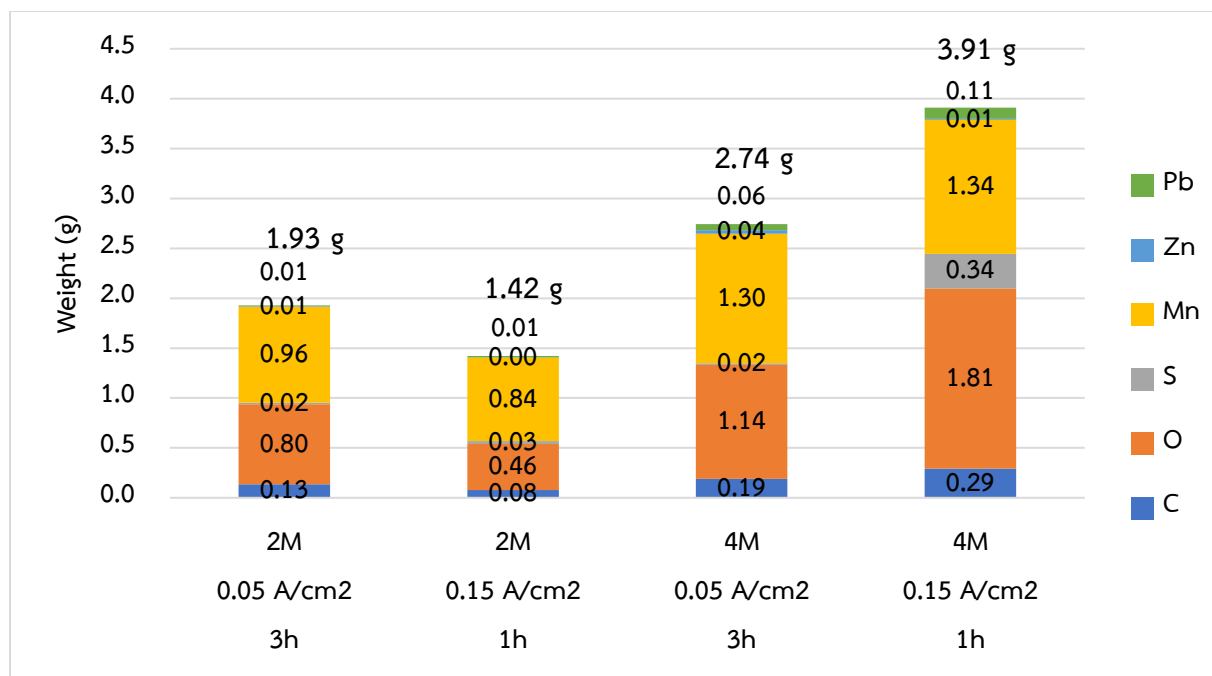
รูปที่ 4.14 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกและความหนาแน่นกระแสที่ใช้ในการแยกโดยไฟฟ้ากับน้ำหนักของแมงกานีสออกไซด์ที่แยกได้ จากการชะล้างด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2 และ 4 โมล/ลิตรกับกรดออกซาลิก 36.25 กรัม/ลิตร

จากนั้นนำแมงกานีสออกไซด์เฉพาะส่วนที่ตกตะกอนได้ไปวิเคราะห์ทางเคมีด้วย EDS เพื่อจะนำไปคำนวณน้ำหนักขององค์ประกอบต่างๆในตะกอนแมงกานีสออกไซด์ที่แยกได้และร้อยละการนำกลับ (%Recovery) ของแมงกานีส ผลดังแสดงในตารางที่ 4.2 รูปที่ 4.15 และตารางที่ 4.3 ตามลำดับ

ตารางที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วย EDS เฉพาะตะกอนแมงกานีสออกไซด์ที่แยกได้ที่ความหนาแน่นกระแสต่างๆ จากการชะล้างด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2 และ 4 โมล/ลิตรกับกรดออกซาลิก 36.25 กรัม/ลิตร

H ₂ SO ₄ conc.	2 mol/L				4 mol/L			
Current density	0.05 A/cm ²		0.15 A/cm ²		0.05 A/cm ²		0.15 A/cm ²	
Time	3 h		1 h		3 h		1 h	
	%Weight	%Atomic	%Weight	%Atomic	%Weight	%Atomic	%Weight	%Atomic
C	6.96	14.05	5.44	12.48	6.93	14.11	7.45	14.00
O	41.63	63.09	32.57	56.08	41.61	63.61	46.23	65.21
S	0.91	0.69	2.01	1.72	0.59	0.45	8.79	6.18
Mn	49.89	22.02	58.99	29.58	47.38	21.09	34.38	14.19
Zn	0.31	0.12	0.00	0.00	1.29	0.48	0.28	0.10
Pb	0.29	0.03	1.00	0.13	2.20	0.26	2.86	0.32
total	100	100	100	100	100	100	100	100

จากตารางที่ 4.2 พบว่า ข้อเสียของการใช้ขี้ตะกั่วเป็นขั้วแอโนดในการแยกโดยไฟฟ้า คือ จะทำให้มีตะกั่วปนเปื้อนในตะกอนแมงกานีสออกไซด์ โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อใช้กรดซัลฟิวริกความเข้มข้นที่สูง ถึงแม้ว่าการนำกลับมาของแมงกานีสเมื่อใช้กรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 4 โมล/ลิตรจะสูงกว่าเมื่อใช้กรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2 โมล/ลิตร แต่ภายใต้การชะล้างด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 4 โมล/ลิตร จะมีตะกั่วปนเปื้อนมากกว่าการชะล้างด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2 โมล/ลิตร ที่ทั้ง 2 ความหนาแน่นกระแส โดยมีตะกั่วปนเปื้อนมากกว่าร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก



* เนื่องจากไม่มีผลการวิเคราะห์ EDS ของเมมกานีสออกไซด์ที่ติดบนขั้วตะกั่ว ทำให้ไม่สามารถหาน้ำหนักขององค์ประกอบต่างๆที่เกาะบนขั้วตะกั่วได้

รูปที่ 4.15 น้ำหนักขององค์ประกอบต่างๆที่ได้จากตะกอนเมมกานีสออกไซด์ที่แยกได้ที่ความหนาแน่นกระแสต่างๆ จากการชะล้างด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2 และ 4 โมล/ลิตร กับกรดออกซาลิก 36.25 กรัม/ลิตร

จากรูปที่ 4.15 พบว่า ภายใต้สภาวะการชะล้างด้วยกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้น 4 โมล/ลิตร กับกรดออกซาลิก 36.25 กรัม/ลิตร และภายใต้สภาวะการแยกโดยไฟฟ้าที่ความหนาแน่นกระแส 0.15 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จะสามารถแยกตะกอนเมมกานีสออกไซด์ได้มากที่สุด ซึ่งได้น้ำหนักประมาณ 3.91 กรัม โดยมีเมมกานีสเป็นองค์ประกอบเฉลี่ยร้อยละ 34.38 โดยน้ำหนัก ซึ่งคิดเป็นเมมกานีสประมาณ 1.34 กรัม เมื่อเทียบจากการเริ่มต้นด้วยผงขั้วแคโทด 5 กรัม ซึ่งมีเมมกานีสเป็นองค์ประกอบเฉลี่ยร้อยละ 31.82 โดยน้ำหนัก คิดเป็นน้ำหนักเมมกานีสประมาณ 1.6 กรัม ดังนั้นจึงสรุปได้ว่า ภายใต้สภาวะดังกล่าวสามารถนำกลับเมมกานีสได้มากที่สุดถึงร้อยละ 84.64 ดังแสดงในตารางที่ 4.3 และอาจมีร้อยละการนำกลับที่เพิ่มขึ้น ถ้าหากมีการรวมเมมกานีสที่นำกลับได้จากเมมกานีสออกไซด์ที่ติดบนขั้วตะกั่วด้วย และภายใต้สภาวะดังกล่าวจะมีตะกั่วปนเปื้อนในตะกอนเฉลี่ยร้อยละ 2.86 โดยน้ำหนัก ซึ่งคิดเป็น 0.11 กรัม

หมายเหตุ ยังไม่ได้วิเคราะห์เฟสด้วย XRD ของตะกอนที่ชะล้างจากกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 4 โมล/ลิตร และแยกโดยไฟฟ้าที่ 2 ความหนาแน่นกระแส

ตารางที่ 4.3 ร้อยละการนำกลับ (%Recovery) แมงกานีสที่คำนวณจากตะกอนที่แมงกานีสออกไซด์แยกได้ที่ความหนาแน่นกระแสต่างๆ จากการชะล้างด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2 และ 4 โมล/ลิตรกับกรดออกซาลิก 36.25 กรัม/ลิตร

H ₂ SO ₄ conc. (mol/L)	Current density (A/cm ²)	Time (h)	Sediment (g)	%Recovery
2	0.05	3	1.93	60.36
	0.15	1	1.42	52.42
4	0.05	3	2.74	80.62
	0.15	1	3.91	84.24

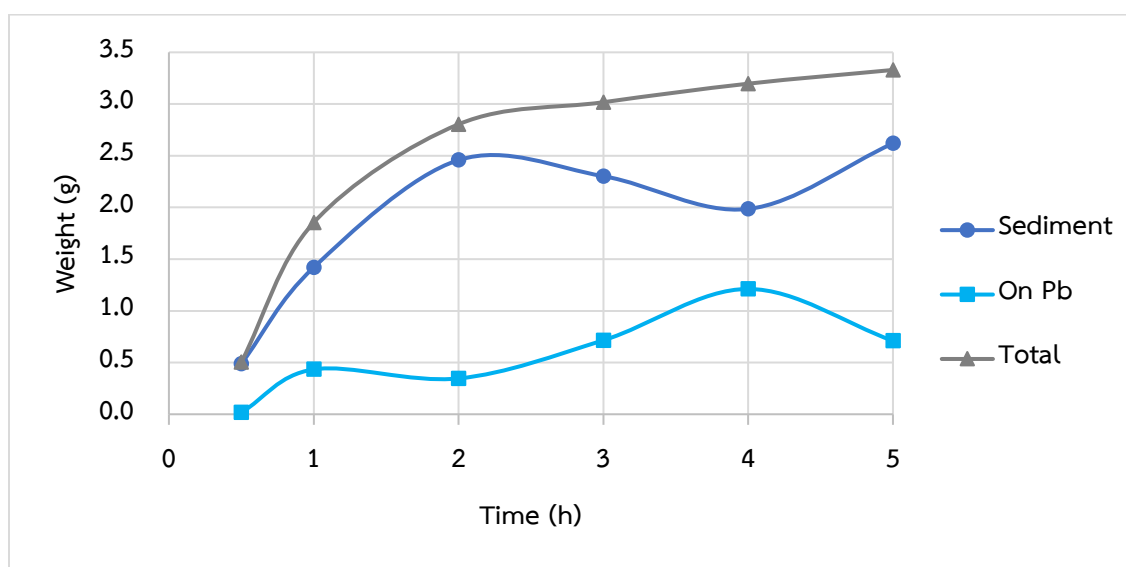
* เนื่องจากไม่มีผลการวิเคราะห์ EDS ของแมงกานีสออกไซด์ที่ติดบนขั้วตะกั่ว ทำให้ยังไม่สามารถหาร้อยละการนำกลับที่เกาะบนขั้วตะกั่วได้

จากผลการทดลองดังกล่าว ถึงแม้ว่าการชะล้างด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 4 โมล/ลิตร จะทำให้สามารถแยกตะกอนและนำกลับแมงกานีสที่ทั้ง 2 ความหนาแน่นกระแสได้มากกว่าการชะล้างด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2 โมล/ลิตร แต่ก็ทำให้มีตะกั่วปนเปื้อนในปริมาณมากกว่า ซึ่งอาจทำให้ไม่เหมาะสมกับการนำไปขึ้นรูปเป็นขั้วแคโทด ดังนั้น จึงเลือกนำตะกอนแมงกานีสออกไซด์จากการชะล้างด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2 โมล/ลิตร กับกรดออกซาลิก 36.25 กรัม/ลิตร ใช้ในการศึกษาขั้นต่อไป รวมถึงนำไปขึ้นรูปเป็นขั้วแคโทดในแบตเตอรี่ชนิดสังกะสี-ไอออนแทน

4.3.3 ผลของเวลาในการแยกโดยไฟฟ้า

จากข้อที่ 4.3.2 พบว่า กรดออกซาลิกที่ความเข้มข้น 36.25 กรัม/ลิตร ที่ความหนาแน่นกระแสเท่ากับ 0.15 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร เป็นเวลา 1 ชั่วโมง สามารถแยกตะกอนแมงกานีสออกไซด์ได้เพียง 1.42 กรัม และที่ติดบนขั้วตะกั่วเท่ากับ 0.43 กรัม ซึ่งเป็นปริมาณที่น้อยเกินไป จึงทำการศึกษาเพิ่มเติมว่า เวลาในการแยกโดยไฟฟ้าจะมีผลต่อปริมาณแมงกานีสออกไซด์ที่แยกได้หรือไม่ โดยตั้งสมมติฐานว่า เวลาที่เพิ่มมากขึ้นจะทำให้น้ำหนักของแมงกานีสออกไซด์ที่ตกตะกอนในสารละลายที่ได้มากขึ้น ซึ่งจะส่งผลให้ประสิทธิภาพในการนำกลับสูงขึ้น โดยจากการศึกษากำหนดให้ความหนาแน่นกระแสคงที่เท่ากับ 0.15 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร และศึกษาเวลาในการแยกโดยไฟฟ้าเท่ากับ 0.5-5 ชั่วโมง ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.16 พบว่า แมงกานีสออกไซด์โดยรวม (เส้นเทา) มีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้นตามเวลาที่เพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด ซึ่งสอดคล้องกับ $Q = It$ เมื่อ Q คือ ประจุไฟฟ้า I คือ กระแสไฟฟ้า และ t คือ เวลา เมื่อเวลาเพิ่มขึ้น จะทำให้ประจุไฟฟ้าเพิ่มมากขึ้น ทำให้ถ่ายเทประจุไฟฟ้า

(อิเล็กตรอน) ได้มากขึ้น ทำให้การแยกโดยไฟฟ้าเกิดได้มากขึ้น น้ำหนักของแมงกานีสออกไซด์โดยรวมที่ได้จึงเพิ่มขึ้นตามไปด้วย เมื่อพิจารณาเฉพาะน้ำหนักตะกอนแมงกานีสออกไซด์ที่ก้นบีกเกอร์ (เส้นน้ำเงิน) จะพบว่า น้ำหนักตะกอนแมงกานีสออกไซด์จะเริ่มมีปริมาณใกล้เคียงกัน เมื่อทำการแยกโดยไฟฟ้าตั้งแต่ 2 ชั่วโมงขึ้นไป ซึ่งมีแนวโน้มเช่นเดียวกับน้ำหนักของแมงกานีสออกไซด์ที่ติดที่ขั้วตะกั่ว (เส้นฟ้า) จากผลการทดลองที่ได้ยังพบอีกว่าการแยกไฟฟ้าจะเริ่มเข้าสู่สภาวะคงตัว (Steady state) หลังจากการแยกโดยไฟฟ้าเป็นเวลา 2 ชั่วโมง เนื่องจากปริมาณตะกอนแมงกานีสออกไซด์โดยรวมที่ได้จากการแยกโดยไฟฟ้าตั้งแต่ 2 ชั่วโมงขึ้นไปไม่มีการเปลี่ยนแปลงมากนัก จึงไม่จำเป็นต้องใช้เวลานานกว่า 2 ชั่วโมงในการแยกโดยไฟฟ้า เพื่อให้ได้ปริมาณตะกอนมากขึ้น ดังนั้น เวลาในการแยกโดยไฟฟ้าเท่ากับ 2 ชั่วโมง จึงเพียงพอแล้วสำหรับการแยกตะกอนแมงกานีสออกไซด์



*ที่เวลา 0.5, 2, 3, 4 และ 5 ชั่วโมง ยังไม่มีผลการวิเคราะห์ EDS ทำให้ยังไม่สามารถหาละเอียดการนำกลับได้

รูปที่ 4.16 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในการแยกโดยไฟฟ้ากับน้ำหนักของแมงกานีสออกไซด์ที่แยกโดยไฟฟ้าที่ความหนาแน่นกระแส 0.15 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร จากการชะล้างด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2 โมล/ลิตรกับกรดออกซาลิก 36.25 กรัม/ลิตร

4.3.4 ผลของการกวนสารละลายในขณะที่แยกโดยไฟฟ้า

ในการศึกษาผลของการกวนสารละลายในขณะที่แยกโดยไฟฟ้าจะศึกษาที่สภาวะในการชะล้างด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 5 โมล/ลิตร ปริมาตร 100 มิลลิลิตรต่ออัตราส่วนผงขั้วแคโทด 5 กรัม ร่วมกับกรดออกซาลิกความเข้มข้น 36.25 กรัม/ลิตร ความเร็วในการชะล้างเท่ากับ 200 รอบ/นาที ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

ให้นำมาแยกโดยไฟฟ้าที่ความหนาแน่นกระแสเท่ากับ 0.15 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ภายใต้สภาวะที่มีการกวนสารละลายดังรูปที่ 4.17 พบว่า การกวนสารละลายในขณะที่แยกโดยไฟฟ้า ไม่พบทั้งตะกอนที่ก้นบีกเกอร์และที่ติดที่ขั้วตะกั่ว อีกทั้งสารละลายยังไม่มีเปลี่ยนสี ซึ่งขัดแย้งกับหลักการทางทฤษฎีที่ว่า การกวนจะทำให้เกิดการถ่ายเทมวลสารของ Mn^{2+} ไปยังขั้วแอโนดเพิ่มมากขึ้น ซึ่งน่าจะส่งผลต่อการแยกโดยไฟฟ้าได้ดีขึ้น แต่จากผลการทดลองได้ผลเป็นไปในทิศทางตรงกันข้าม คือแทบจะไม่มีตะกอนแมงกานีสออกไซด์เกิดขึ้น โดยปกติในการแยกโดยไฟฟ้า Mn^{2+} ในสารละลายแมงกานีสซัลเฟตจะเคลื่อนที่ไปเกิดปฏิกิริยาเป็นแมงกานีสออกไซด์ที่ขั้วแอโนด (ขั้วตะกั่ว) และตกตะกอนที่ก้นบีกเกอร์ ดังสมการที่ (3.9) แต่คาดว่ากลับกลายเป็นการกวนช่วยให้รีดิวซิงเอเจนต์ (กรดออกซาลิก) ที่ตกค้างภายในระบบจากขั้นตอนการชะล้างมาเกิดปฏิกิริยาขึ้นบนขั้วแอโนดมากขึ้นแทน เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของกรดออกซาลิกสามารถเกิดขึ้นได้ง่ายกว่าปฏิกิริยาออกซิเดชันของ Mn^{2+} ทำให้ไม่เกิดการตกตะกอนของแมงกานีสออกไซด์ลงในสารละลาย



(ก)

(ข)



(ค)

รูปที่ 4.17 ผลของการการกวนสารละลายในขณะที่แยกโดยไฟฟ้าที่ความหนาแน่นกระแส 0.15 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร จากการชะล้างด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 5 โมล/ลิตรกับกรดออกซาลิก 36.25 กรัม/ลิตร

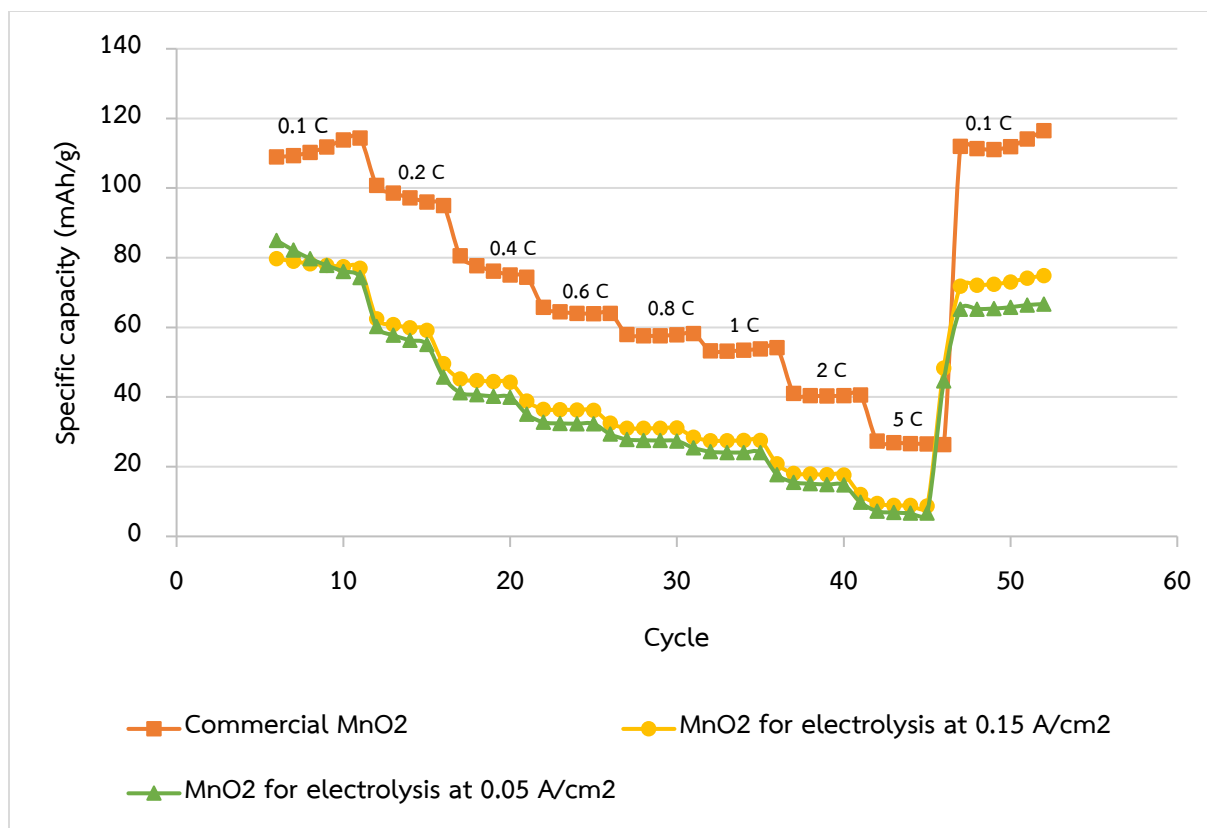
(ก) เริ่มต้นแยกโดยไฟฟ้า (ข) หลัง 1 ชั่วโมง (ค) ขั้วตะกั่วและขั้วแผ่นเหล็กกล้าไร้สนิม

4.4 การทดสอบแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน

หลังจากการศึกษาการชะล้างด้วยกรดซัลฟิวริกในข้อที่ 4.2-4.3 จึงเลือกใช้เฉพาะตะกอนแมงกานีสออกไซด์จากการชะล้างด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2 โมล/ลิตร ร่วมกับกรดออกซาลิก 36.25 กรัม/ลิตร ที่ความหนาแน่นกระแส 0.05 และ 0.15 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร นำไปขึ้นรูปเป็นขั้วแคโทดในแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนชนิดเซลล์เหรียญ แล้วนำมาทดสอบ C-rate performance และ Long cycle test เพื่อศึกษาจำนวนรอบในการอัดประจุ (Cycle) และความจุจำเพาะ (Specific capacity) โดยได้ผลการทดลองดังนี้

4.4.1 C-Rate performance

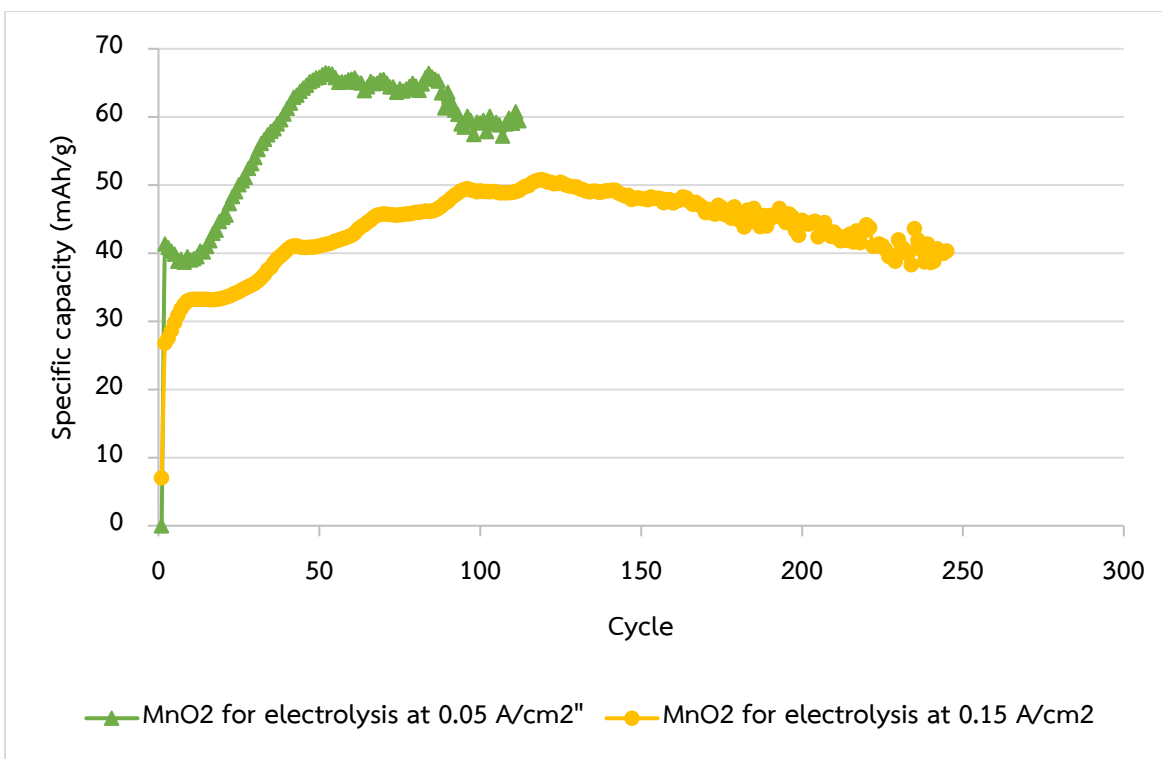
แบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน ถูกทดสอบการอัดและคายประจุที่ความหนาแน่นกระแสต่างๆ (C-rate) ได้แก่ 0.1 0.2 0.4 0.6 0.8 1 2 5 และ 0.1 แอมแปร์/กรัม ในช่วงศักย์ไฟฟ้าใช้งาน 0.8 – 1.8 โวลต์ โดยกำหนดให้แต่ความหนาแน่นกระแสต่างๆ มีการอัดและคายประจุทั้งหมด 5 รอบ ผลการทดสอบดังแสดงในรูปที่ 4.18 พบว่าเมื่อพิจารณาที่แต่ละ C-rate แบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนที่ใช้แมงกานีสออกไซด์ที่นำกลับมาจากการแยกไฟฟ้าที่ความหนาแน่นกระแส 0.15 และ 0.05 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตรจะได้รับความจุจำเพาะที่ใกล้เคียงกัน โดยแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนของการแยกไฟฟ้าที่ความหนาแน่นกระแส 0.15 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร จะมีความจุจำเพาะที่สูงกว่าการแยกไฟฟ้าที่ความหนาแน่นกระแส 0.05 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตรเพียงเล็กน้อย และเมื่ออัดและคายประจุจนครบทุก C-rate และวนกลับมาอัดและคายประจุที่ C-rate เท่ากับ 0.1 แอมแปร์/กรัมอีกครั้ง ซึ่งจะพบว่าแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนของการแยกไฟฟ้าที่ความหนาแน่นกระแส 0.15 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตรจะได้ค่าความจุจำเพาะที่ใกล้เคียงกัน นั่นคือ ประมาณ 80 มิลลิแอมแปร์ชั่วโมง/กรัมในรอบแรก และประมาณ 75 มิลลิแอมแปร์ชั่วโมง/กรัมในรอบที่สอง ในขณะที่แบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนของการแยกไฟฟ้าที่ความหนาแน่นกระแส 0.05 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตรจะได้ค่าความจุจำเพาะที่ค่อนข้างแตกต่างกัน นั่นคือ ประมาณ 85 มิลลิแอมแปร์ชั่วโมง/กรัมในรอบแรก และประมาณ 67 มิลลิแอมแปร์ชั่วโมง/กรัม ในรอบที่สอง แต่อย่างไรก็ตามจะพบว่าแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนที่มาจากการใช้แมงกานีสออกไซด์ทางการค้า (Commercial manganese oxide) จะได้ค่าความจุจำเพาะประมาณ 115 มิลลิแอมแปร์ชั่วโมง/กรัม ซึ่งเป็นค่าที่สูงกว่าค่าความจุจำเพาะของแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนจากการแยกไฟฟ้าที่ทั้งสองความหนาแน่นกระแส แสดงให้เห็นว่า แบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนที่นำกลับมาได้ยังมีประสิทธิภาพที่ไม่ดีเท่าแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนที่มาจากการใช้แมงกานีสออกไซด์ทางการค้า



รูปที่ 4.18 C-rate performance ในช่วง 0.8-1.8 โวลต์ของตะกอนแมงกานีสออกไซด์จากการชะล้างด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2 โมล/ลิตรกับกรดออกซาลิก 36.25 กรัม/ลิตรที่แยกได้ที่ความหนาแน่นกระแสต่างๆ เมื่อนำมาขึ้นรูปเป็นขั้วแคโทดในแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนชนิดเซลล์เหรียญ

4.4.2 Long cycle test

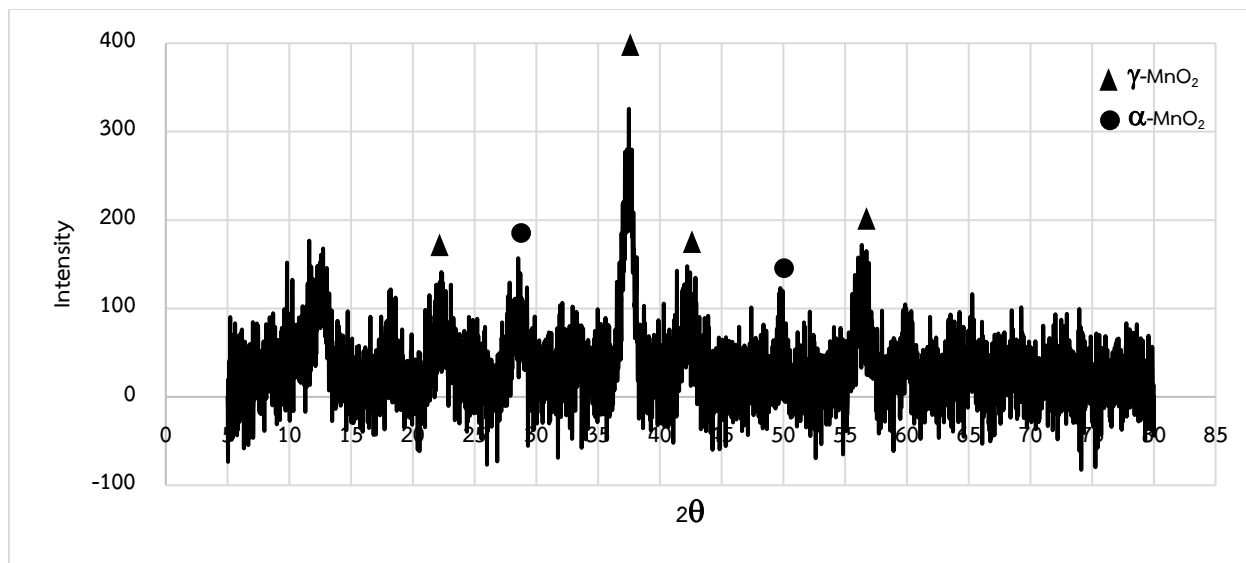
แบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนจะถูกทดสอบการอัดและคายประจุที่ความหนาแน่นกระแส 0.1 แอมแปร์/กรัม ในช่วงศักย์ไฟฟ้าใช้งาน 0.8 – 1.8 โวลต์ โดยกำหนดให้มีการอัดและคายประจุทั้งหมด 500 รอบ ผลการทดสอบประสิทธิภาพในการอัดและคายประจุแสดงดังรูปที่ 4.19 เมื่อพิจารณาเฉพาะความจุจำเพาะจะพบว่าแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนของการแยกไฟฟ้าที่ความหนาแน่นกระแส 0.05 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตรจะมีความจุจำเพาะที่สูงกว่าแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนของการแยกไฟฟ้าที่ความหนาแน่นกระแส 0.15 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร โดยความจุจำเพาะสูงสุดประมาณ 66 และ 51 มิลลิแอมแปร์ชั่วโมง/กรัม ตามลำดับ เมื่อพิจารณาจำนวนรอบของแบตเตอรี่ จะพบว่า แบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนของการแยกไฟฟ้าที่ความหนาแน่นกระแส 0.15 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร จะมีจำนวนรอบการอัดและคายประจุที่มากกว่าแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนของการแยกไฟฟ้าที่ความหนาแน่นกระแส 0.05 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร ซึ่งเท่ากับ 246 และ 113 รอบ ตามลำดับ



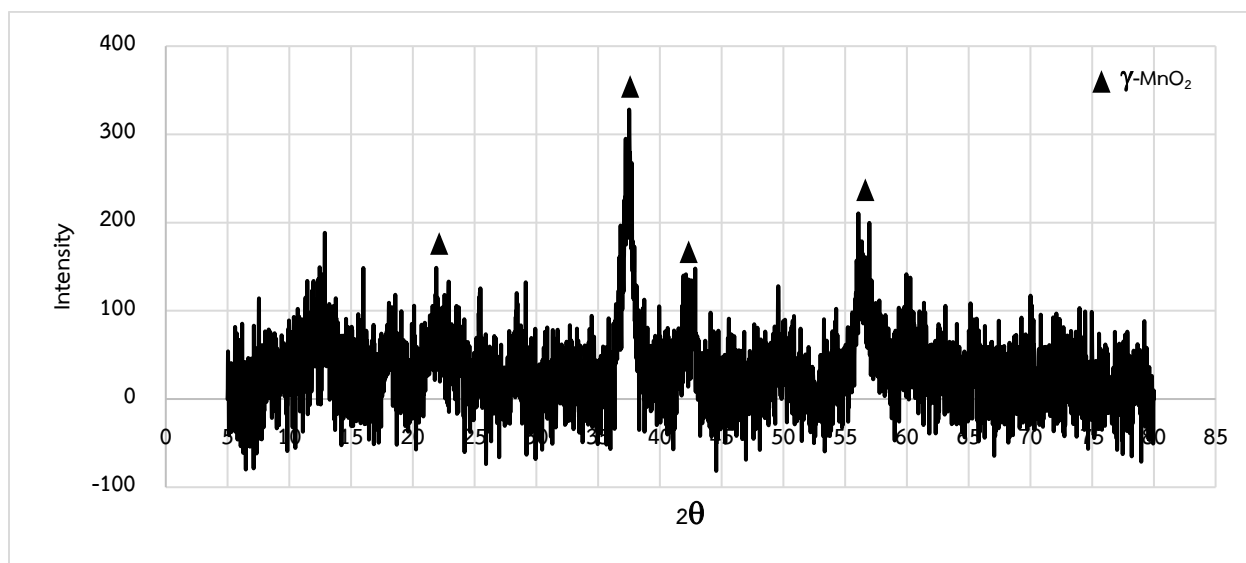
รูปที่ 4.19 Long cycle test ที่ความหนาแน่นกระแส 0.1 แอมแปร์/กรัม ในช่วง 0.8-1.8 โวลต์ของตะกอนแมงกานีสออกไซด์จากการชะล้างด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2 โมล/ลิตรกับกรดออกซาลิก 36.25 กรัม/ลิตรที่แยกได้ที่ความหนาแน่นกระแสต่างๆ เมื่อนำมาขึ้นรูปเป็นขั้วแคโทดในแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน

ในการพิจารณาประสิทธิภาพแบตเตอรี่จะพิจารณาจาก ความสามารถในการอัดและคายประจุในแต่ละ C-rate ค่าความจุจำเพาะ และจำนวนรอบในการอัดและคายประจุ ซึ่งจากผลการทดสอบ C-rate performance และ Long cycle test จะพบว่า แบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนของการแยกไฟฟ้าที่ความหนาแน่นกระแส 0.15 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตรจะมีประสิทธิภาพในการอัดและคายประจุที่ดีกว่า เพราะว่ามีจำนวนรอบในการอัดและคายประจุที่มากกว่า รวมถึงมีความสามารถในการอัดและคายประจุในแต่ละ C-rate ที่ดีกว่า เนื่องจากเมื่อวนกลับไป C-rate เดิมซึ่งเท่ากับ 0.1 แอมแปร์/กรัม แล้วได้ค่าความจุจำเพาะที่เท่าเดิมหรือใกล้เคียงกับ C-rate เดิมของการอัดและคายประจุรอบแรก ถึงแม้ว่าจะมีค่าความจุจำเพาะที่ต่ำ

การที่ได้ค่าความจุจำเพาะที่ต่ำทั้งในแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนของการแยกไฟฟ้าที่ความหนาแน่นกระแส 0.05 และ 0.15 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร น่าจะเป็นผลมาจากเฟสของแมงกานีสออกไซด์ที่แยกได้ ซึ่งจากผลการวิเคราะห์ด้วย XRD ดังแสดงในรูปที่ 4.20 และ 4.21 พบว่า แมงกานีสออกไซด์ที่แยกได้อยู่ในเฟสแกมมาเป็นส่วนใหญ่ ซึ่งเป็นเฟสที่มีความจุจำเพาะที่ค่อนข้างต่ำ



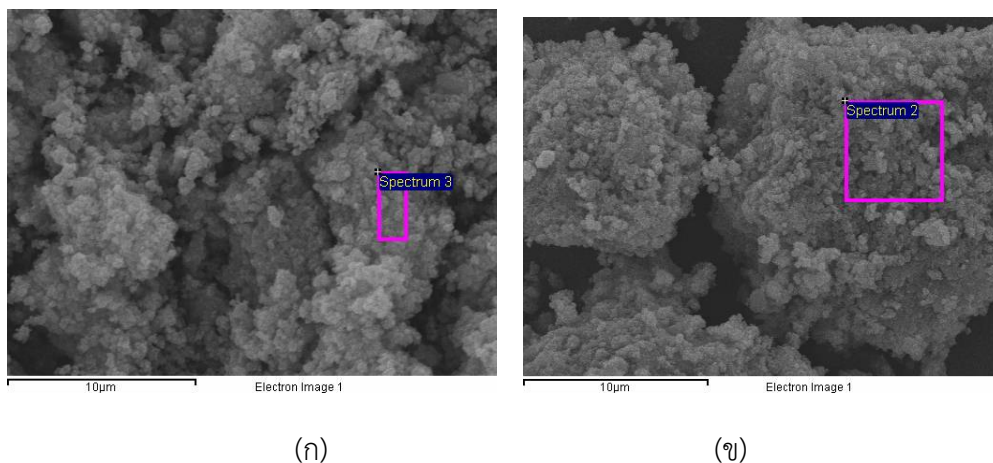
รูปที่ 4.20 ผลการวิเคราะห์ด้วย XRD ของตะกอนแมงกานีสออกไซด์ที่แยกได้ โดยการใช้กรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2 โมล/ลิตร ละล้าร่วมกับกรดออกซาลิก 36.35 กรัม/ลิตร ที่ความหนาแน่นกระแส 0.05 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร เวลา 3 ชั่วโมง



รูปที่ 4.21 ผลการวิเคราะห์ด้วย XRD ของตะกอนแมงกานีสออกไซด์ที่แยกได้ โดยการใช้กรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2 โมล/ลิตร ละล้าร่วมกับกรดออกซาลิก 36.35 กรัม/ลิตร ที่ความหนาแน่นกระแส 0.15 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร เวลา 1 ชั่วโมง

ผลการวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพด้วย EDS ดังรูปที่ 4.22 อนุภาคของตะกอนแมงกานีสออกไซด์ที่แยกได้โดยไฟฟ้าจะมีพื้นผิวที่ค่อนข้างขรุขระและมีขนาดที่ใหญ่ ซึ่งอาจจะเป็นผลมาจากการบดตะกอนที่ไม่ละเอียดพอ

ก่อนนำไปวิเคราะห์และการขึ้นรูปขั้วแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน ซึ่งถ้าอนุภาคของตะกอนแมงกานีสออกไซด์มีขนาดใหญ่ ประกอบกับการเติมตัวทำละลาย DMF น้อยเกินไป จะส่งผลต่อการขึ้นรูปขั้วแคโทดในขั้นตอนที่ 3.2.6 นั่นคือ จะทำให้สารละลายผสมของแมงกานีสออกไซด์ข้นและหนืด เมื่อเคลือบลงบนกระดาษกราไฟต์ ซึ่งเป็นแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า จะทำให้เกิดการจับตัวและเคลือบบนแผ่นกราไฟต์ได้ไม่สม่ำเสมอ ดังรูปที่ 3.9 ทำให้แผ่นขั้วแคโทดที่ได้มีน้ำหนักของแมงกานีสออกไซด์ต่อพื้นที่มากเกินไป นั่นคือ มากกว่า 2.5 มิลลิกรัม ซึ่งจะทำให้แมงกานีสออกไซด์ไม่สามารถใช้งานได้อย่างเต็มประสิทธิภาพ และอาจส่งผลให้ประสิทธิภาพและจำนวน Cycle life ของแบตเตอรี่นั้นต่ำกว่าที่ควรจะเป็น



รูปที่ 4.22 ผลการวิเคราะห์ด้วย SEM ของตะกอนแมงกานีสออกไซด์ที่แยกได้ โดยการใช้กรดซัลฟิวริกความ

เข้มข้น 2 โมล/ลิตร ชะล้างร่วมกับกรดออกซาลิก 36.35 กรัม/ลิตร

ก) ที่ความหนาแน่นกระแส 0.05 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร เวลา 1 ชั่วโมง

ข) ที่ความหนาแน่นกระแส 0.15 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร เวลา 1 ชั่วโมง ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะในงานวิจัย

5.1 สรุปผลการทดลอง

สภาวะที่ดีที่สุดในการนำกลับแมงกานีสออกไซด์จากแบตเตอรี่ชนิดสังกะสี-คาร์บอนและแบตเตอรี่ชนิดอัลคาไลน์ หลังจากล้างถ่านด้วยน้ำกลั่นในอัตราส่วนถ่านต่อน้ำกลั่นเท่ากับ 1:5 โดยใช้ถ่าน 1 กรัมต่อน้ำกลั่น 5 มิลลิลิตร เขย่าด้วยความเร็ว 200 รอบ/นาที ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 6 ชั่วโมง คือ การชะล้างด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 4 โมล/ลิตร ปริมาตร 100 มิลลิลิตรต่ออัตราส่วนผงขั้วแคโทด 5 กรัม ร่วมกับกรดออกซาลิก 36.25 กรัม/ลิตร เป็นตัวรีดิวซ์ ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ซึ่งสามารถละลายผงขั้วแคโทดได้ร้อยละ 91 จากนั้นนำสารละลายหลังการชะล้างมาแยกด้วยไฟฟ้า เพื่อให้ได้แมงกานีสออกไซด์ โดยใช้แผ่นเหล็กกล้าไร้สนิม (Stainless steel) เป็นขั้วแคโทดและใช้แผ่นตะกั่วเป็นขั้วแอโนด กำหนดให้พื้นที่สัมผัสสารละลายของขั้วแอโนด คือ 3.5×2.5 ตารางเซนติเมตร และมีระยะห่างระหว่างขั้วทั้งสองเท่ากับ 2.5 เซนติเมตร โดยใช้ความหนาแน่นกระแสเท่ากับ 0.15 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง จะสามารถนำกลับแมงกานีสในตะกอนแมงกานีสออกไซด์ที่แยกได้ถึงร้อยละ 84.24 แต่เนื่องจากภายใต้สภาวะดังกล่าว มีการปนเปื้อนของตะกั่วสูง (ร้อยละ 2.86 โดยน้ำหนัก) จึงไม่เหมาะกับการนำไปขึ้นรูปเป็นขั้วแคโทดในแบตเตอรี่ ดังนั้นจึงลดความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกลงเป็น 2 โมล/ลิตรในการชะล้างและแยกโดยไฟฟ้าที่สภาวะเดียวกันแทน ซึ่งจะมีการปนเปื้อนของตะกั่วต่ำกว่า (ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก) จากนั้นนำไปทดสอบโดยการนำไปขึ้นรูปเป็นขั้วแคโทดในแบตเตอรี่ชนิดสังกะสี-ไอออนในรูปแบบของเซลล์เหรียญ แล้วนำมาทดสอบ C-rate performance และ Long cycle test เพื่อศึกษาจำนวนรอบในการอัดประจุ (Cycle) และความจุจำเพาะ (Specific capacity) ผลการทดสอบพบว่า มีความจำเพาะสูงสุดเท่ากับ 51 มิลลิแอมแปร์ชั่วโมง/กรัม และมีจำนวนรอบในการอัดและคายประจุเท่ากับ 246 รอบ ซึ่งยังน้อยกว่าแมงกานีสออกไซด์ทางการค้า

5.2 ข้อเสนอแนะในงานวิจัย

5.2.1 ควรใช้การ ball mill ผงขั้วแคโทดมากกว่าการปั่นด้วยเครื่องปั่นธรรมดา เพื่อให้ผงขั้วแคโทดผสมเป็นหนึ่งเดียวกันทั้งหมด เนื่องจากการที่ผงขั้วแคโทดไม่เป็นเนื้อเดียวกันอาจทำให้ผลการทดลองที่ได้ในแต่ละขั้นตอนเกิดความคลาดเคลื่อน ดังแสดงในภาคผนวก ก

5.2.2 ควรบัดแมงกานีสออกไซด์ที่แยกได้ให้ละเอียดมากพอก่อนนำไปขึ้นรูปเป็นขั้วแคโทด และการเคลือบสารละลายผสมแมงกานีสออกไซด์ลงบนกระดาษกราไฟต์ควรเคลือบให้มีความสม่ำเสมอ เนื่องจากอาจส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพและ Cycle life ของแบตเตอรี่ได้

5.2.3 การวิเคราะห์ด้วยวิธี EDS อาจทำให้ได้ผลที่ไม่แน่นอน จึงควรเลือกการวิเคราะห์ด้วยวิธีการอื่นแทน

5.2.4 ควรขัดแท่งตะกั่วให้ดีก่อนที่จะนำไปใช้ในการแยกโดยไฟฟ้า

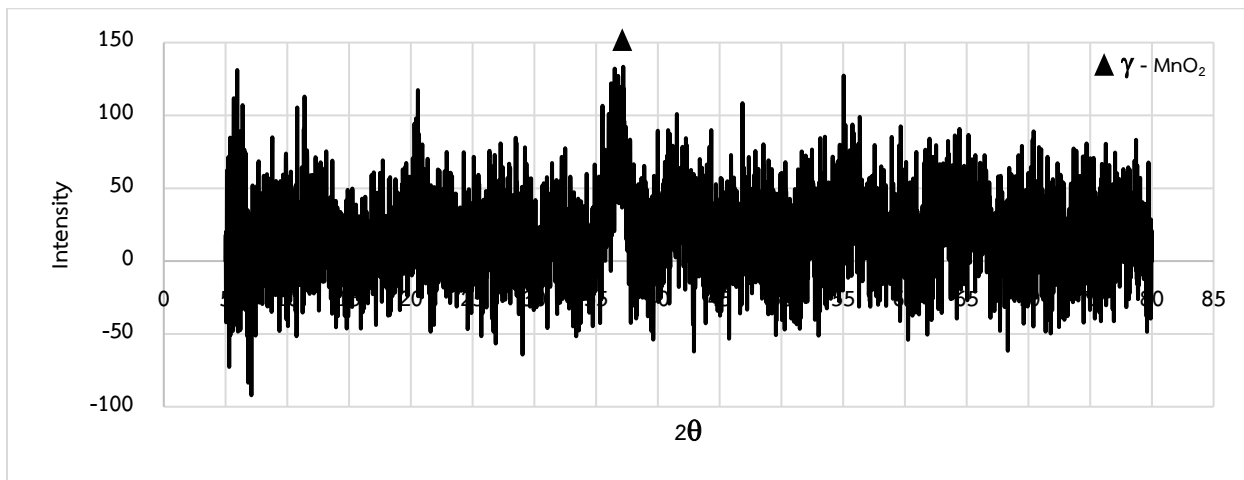
5.2.5 หลังจากประกอบแบตเตอรี่เสร็จ ควรทำการทดสอบทันที เพื่อไม่ให้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ไม่แห้ง และโวลต์ของแบตเตอรี่ไม่ลด ซึ่งควรอยู่ที่ประมาณ 1.5 โวลต์

5.2.6 ควรมีการทดสอบการชะล้าง การแยกโดยไฟฟ้า และการทดสอบแบตเตอรี่ซ้ำทุกสภาวะ เพื่อให้ได้ผลที่มีความแม่นยำที่มากยิ่งขึ้น

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

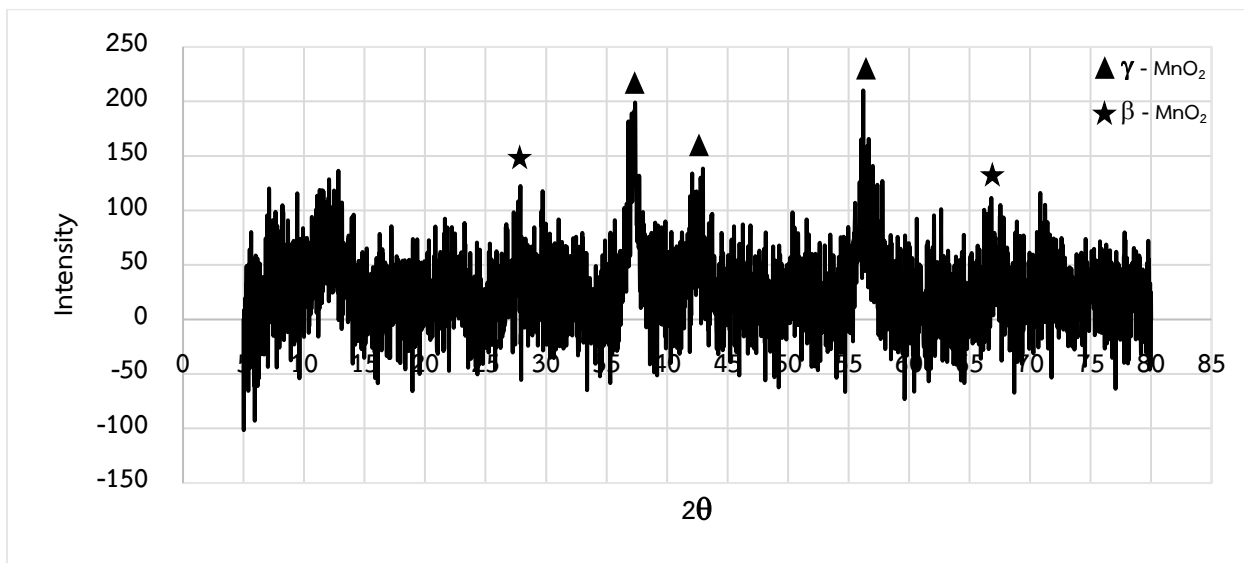
ผลการวิเคราะห์ทางกายภาพและทางเคมีของแมงกานีสออกไซด์ที่แยกได้ด้วยวิธีแยกโดยไฟฟ้า



รูปที่ ก.1 ผลการวิเคราะห์ด้วย XRD ของแมงกานีสออกไซด์ที่ติดบนขั้วตะกั่ว

จากการใช้กรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2 โมล/ลิตรกับกรดออกซาลิก 36.25 กรัม/ลิตร

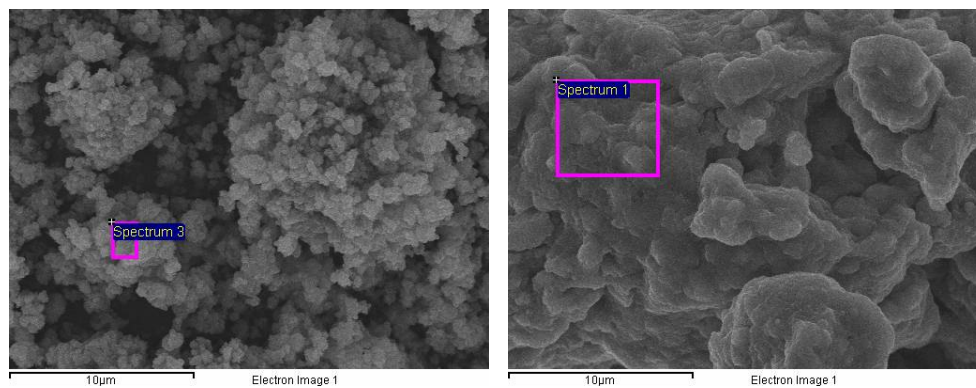
ที่ความหนาแน่นกระแส 0.05 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร เวลา 3 ชั่วโมง



รูปที่ ก.2 ผลการวิเคราะห์ด้วย XRD ของแมงกานีสออกไซด์ที่ติดบนขั้วตะกั่ว

จากการใช้กรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2 โมล/ลิตรกับกรดออกซาลิก 36.25 กรัม/ลิตร

ที่ความหนาแน่นกระแส 0.15 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร เวลา 1 ชั่วโมง



(ก)

(ข)

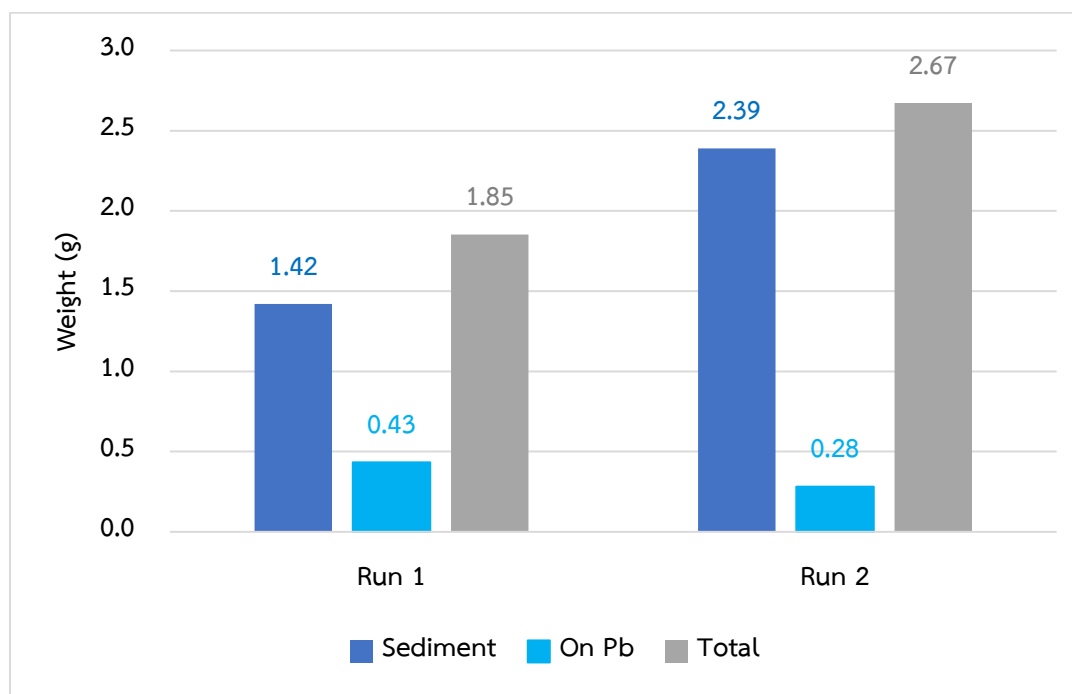
รูปที่ ก.3 ผลการวิเคราะห์ด้วย SEM ของตะกอนแมงกานีสออกไซด์ที่แยกได้ โดยการใช้กรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 4 โมล/ลิตร กับกรดออกซาลิก 36.35 กรัม/ลิตร ก) ที่ความหนาแน่นกระแส 0.05 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร เวลา 1 ชั่วโมง ข) ที่ความหนาแน่นกระแส 0.15 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร เวลา 1 ชั่วโมง ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า

ภาคผนวก ข

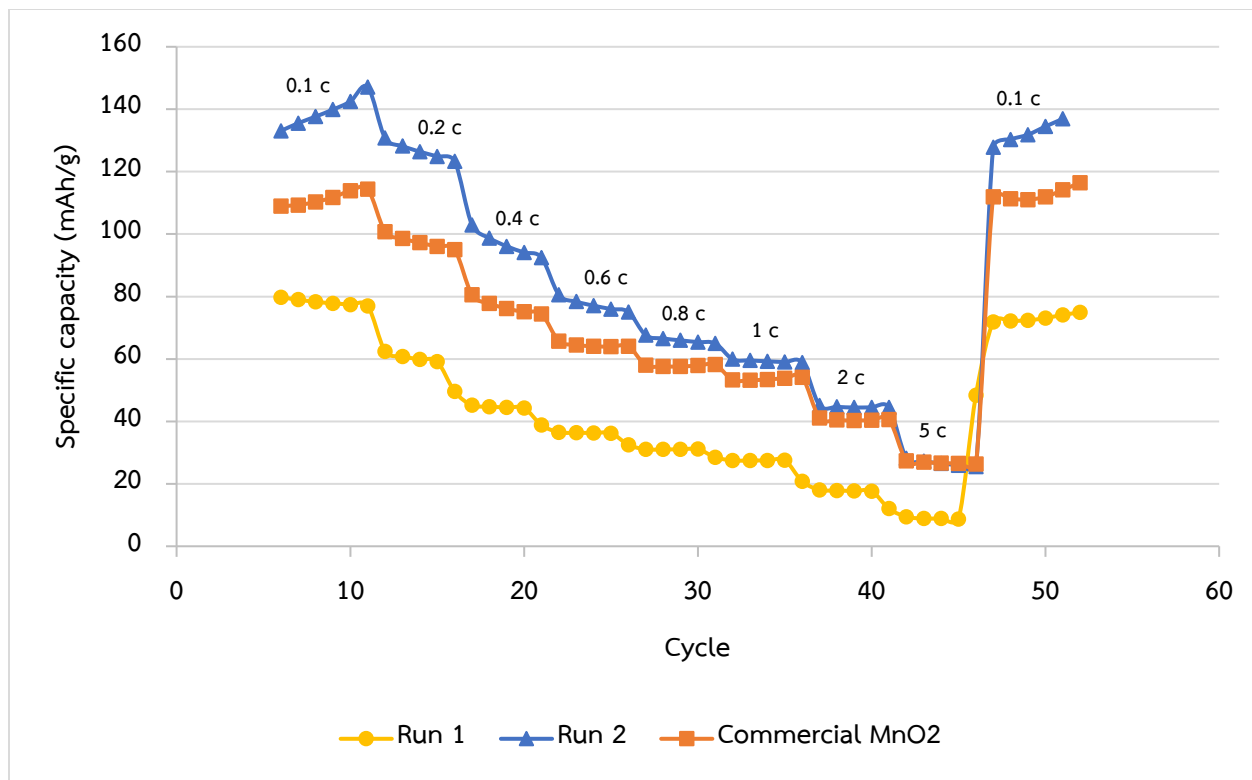
การทดลองซ้ำการแยกแอมกานีสออกไซด์โดยไฟฟ้าที่ความหนาแน่นกระแส 0.15 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากการชะล้างด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2 โมล/ลิตร
กับกรดออกซาลิก 36.25 กรัม/ลิตร

ตารางที่ ข.1 %Dissolve จากการชะล้างด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2 โมล/ลิตร
กับกรดออกซาลิก 36.25 กรัม/ลิตร

Run	%Dissolve
Run 1	91.0
Run 2	91.4



รูปที่ ข.1 กราฟแสดงน้ำหนักของแอมกานีสออกไซด์ที่แยกได้ทั้ง 2 Run ที่ความหนาแน่นกระแส 0.15 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร เวลา 1 ชั่วโมง จากการชะล้างด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2 โมล/ลิตร
กับกรดออกซาลิก 36.25 กรัม/ลิตร



รูปที่ ข.2 C-rate performance ในช่วง 0.8-1.8 โวลต์ของตะกอนแมงกานีสออกไซด์ที่แยกได้ทั้ง 2 Run

จากการชะล้างด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2 โมล/ลิตรกับกรดออกซาลิก 36.25 กรัม/ลิตร

ที่ความหนาแน่นกระแส 0.15 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร เวลา 1 ชั่วโมง

เมื่อนำมาขึ้นรูปเป็นขั้วแคโทดในแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนชนิดเซลล์เหรียญ

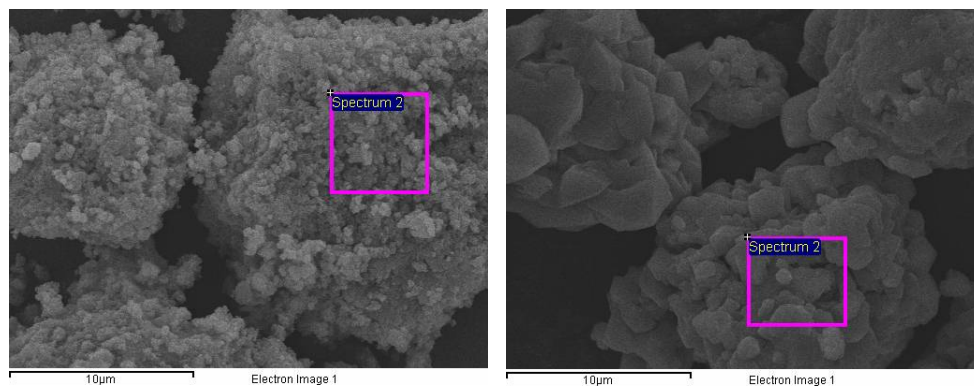
แบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนของตะกอนแมงกานีสออกไซด์ที่แยกได้ที่ความหนาแน่นกระแส 0.15 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร เวลา 1 ชั่วโมง จากการชะล้างด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2 โมล/ลิตรกับกรดออกซาลิก 36.25 กรัม/ลิตรของทั้ง 2 Run ถูกทดสอบการอัดและคายประจุที่ความหนาแน่นกระแสต่างๆ (C-rate) ได้แก่ 0.1 0.2 0.4 0.6 0.8 1 2 5 และ 0.1 แอมแปร์/กรัม ในช่วงศักย์ไฟฟ้าใช้งาน 0.8 – 1.8 โวลต์ โดยกำหนดให้ ความหนาแน่นกระแสต่างๆ มีการอัดและคายประจุทั้งหมด 5 รอบ ผลการทดสอบดังแสดงในรูปที่ ข.2 พบว่า เมื่อพิจารณาที่แต่ละ C-rate ผลปรากฏว่า ที่ Run 2 จะได้ความจุจำเพาะมากกว่าแมงกานีสออกไซด์ทางการค้า (Commercial manganese oxide) และมากกว่าที่ Run 1 ทั้งนี้จากการที่ความจุจำเพาะของทั้ง Run 1 และ 2 ต่างกันค่อนข้างมาก อันเนื่องมาจากความไม่เป็นรูปแบบเดียวกัน (uniform) ของถ่านเริ่มต้น ซึ่งไม่ได้ผ่านการทำ ball mill จึงอาจจะเป็นสาเหตุให้ผลของการทดลองในแต่ละครั้งไม่แม่นยำเท่าที่ควร มากไปกว่านั้น จากการ

พิจารณาเฟส ดังรูปที่ ข.4 จะพบว่า Run 1 เป็นเฟสแกมม่าล้วน ในขณะที่ Run 2 เป็นเฟสผสมระหว่างแกมม่าและแอลฟา จึงทำให้ความจุจำเพาะของทั้ง 2 Run ต่างกันอย่างเห็นได้ชัด

- 0.1 C วนกลับไป 0.1 C อีกครั้ง Run2 145 > 140, Commercial ประมาณ 115, Run1 80 > 75
- Run2 ดีกว่า Commercial ส่วน Run 1 แย่กว่า Commercial

ตารางที่ ข.2 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วย EDS เฉพาะตะกอนแมงกานีสออกไซด์ที่แยกได้ทั้ง 2 Run ที่ความหนาแน่นกระแส 0.15 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร เวลา 1 ชั่วโมง จากการชะล้างด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2 และ 4 โมล/ลิตรกับกรดออกซาลิก 36.25 กรัม/ลิตร

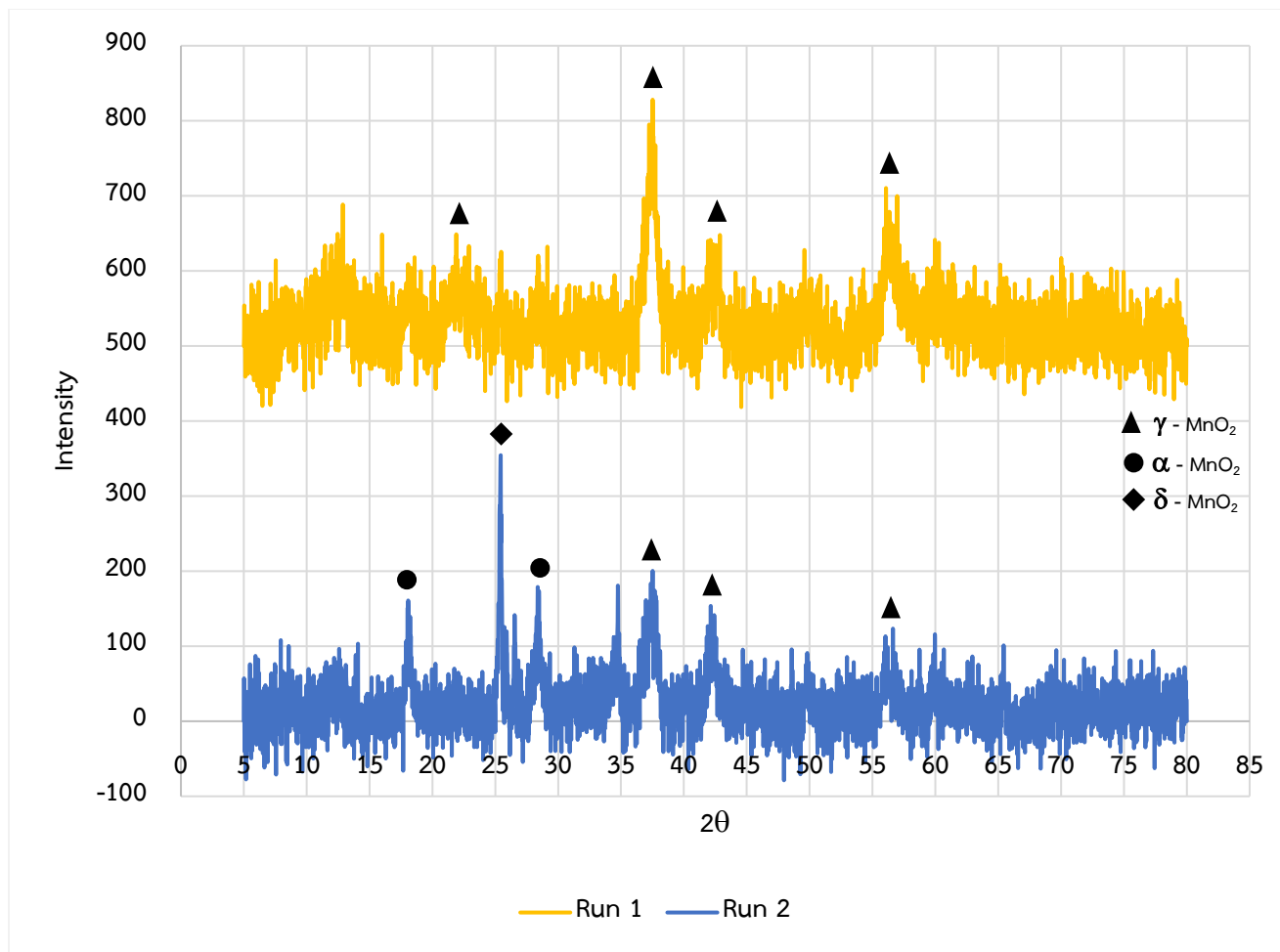
Element	Run 1		Run 2	
	%Weight	%Atomic	%Weight	%Atomic
C	5.44	12.48	5.25	10.52
O	32.57	56.08	42.98	64.67
S	2.01	1.72	7.64	5.74
Mn	58.99	29.58	43.12	18.9
Zn	0.00	0.00	0.25	0.09
Pb	1.00	0.13	0.76	0.09
Total	100	100	100	100



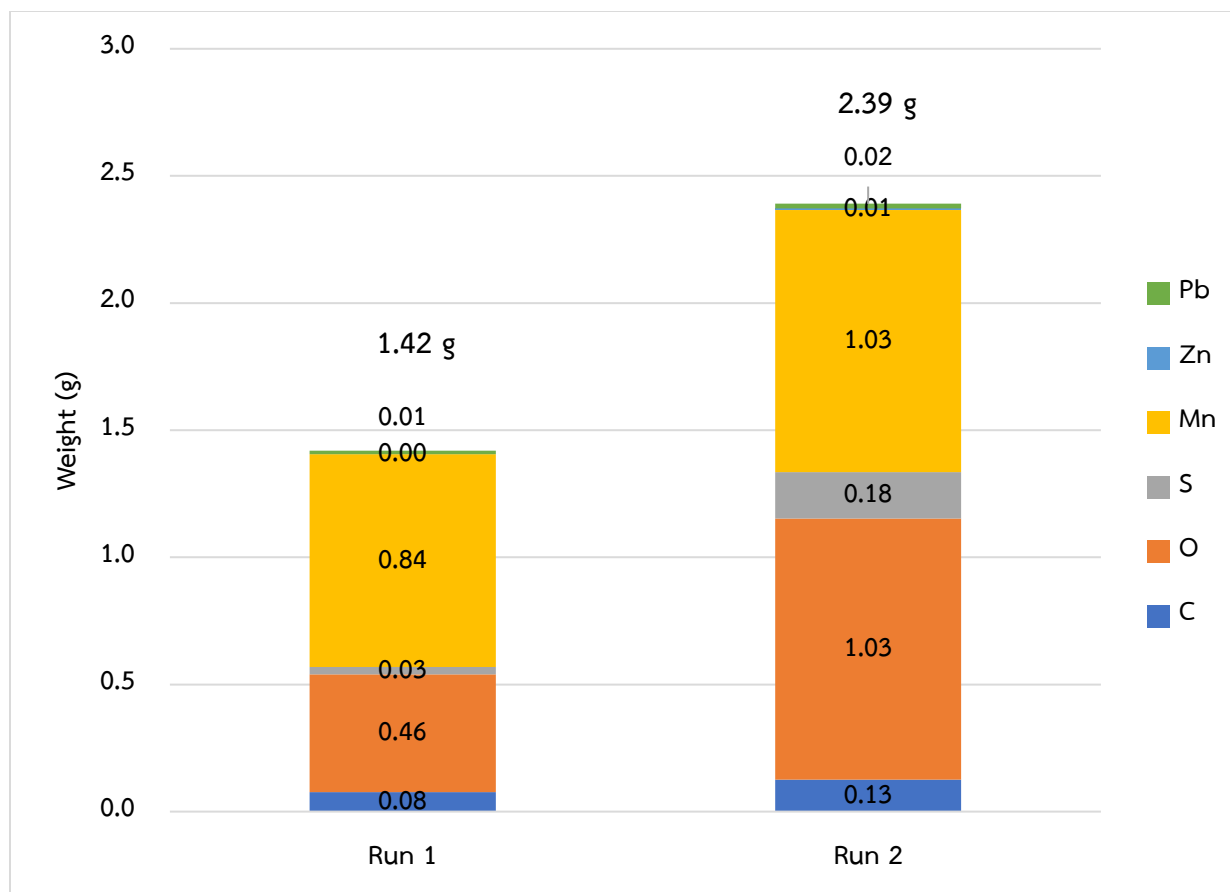
(ก)

(ข)

รูปที่ ข.3 ผลการวิเคราะห์ด้วย SEM ของตะกอนแมงกานีสออกไซด์ที่แยกได้ทั้ง 2 Run ที่ความหนาแน่นกระแส 0.15 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร เวลา 1 ชั่วโมง โดยการใช้กรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2 โมล/ลิตรกับกรดออกซาลิก 36.25 กรัม/ลิตร ก) Run 1 ข) Run 2 ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า



รูปที่ ข.4 ผลการวิเคราะห์ด้วย XRD ของตะกอนแมงกานีสออกไซด์ที่แยกได้ทั้ง 2 Run โดยการใช้กรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2 โมล/ลิตรกับกรดออกซาลิก 36.25 กรัม/ลิตร ที่ความหนาแน่นกระแส 0.15 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร เวลา 1 ชั่วโมง



รูปที่ ข.5 น้ำหนักขององค์ประกอบต่างๆที่ได้จากตะกอนแมงกานีสออกไซด์ที่แยกได้ทั้ง 2 Run

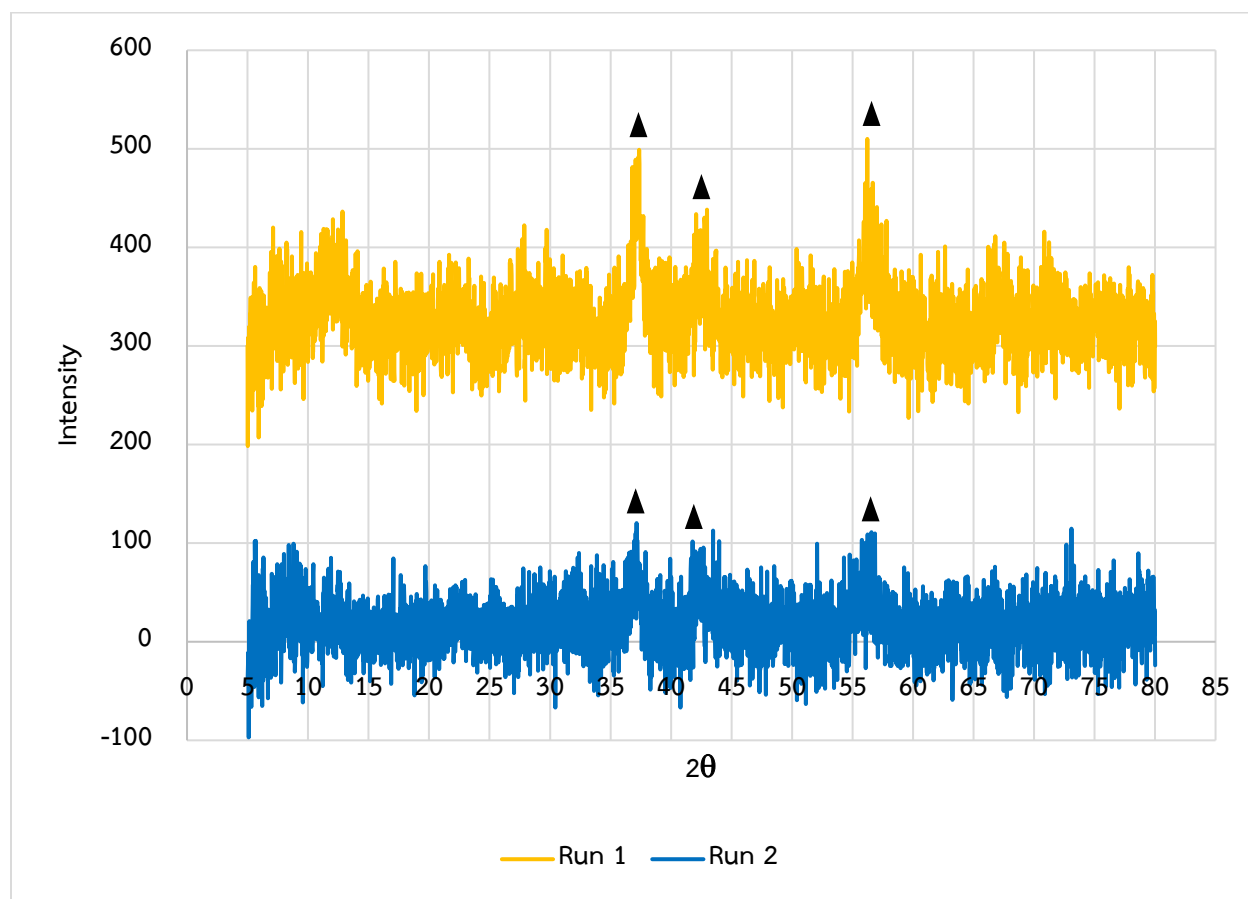
โดยการใช้กรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2 โมล/ลิตรกับกรดออกซาลิก 36.25 กรัม/ลิตร

ที่ความหนาแน่นกระแส 0.15 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร เวลา 1 ชั่วโมง

Run 1 ผงขี้แคโทดเริ่มต้น 5 กรัม มีแมงกานีสเฉลี่ยร้อยละ 31.82 โดยน้ำหนัก ซึ่งคิดเป็นแมงกานีสประมาณ 1.6 กรัม ในขณะที่เฉพาะตะกอนแมงกานีสออกไซด์ที่แยกได้ 1.42 กรัม มีแมงกานีสเฉลี่ยร้อยละ 58.99 โดยน้ำหนัก ซึ่งคิดเป็นแมงกานีสประมาณ 0.84 กรัม ดังแสดงในรูปที่ ข.5 ดังนั้นจึงสรุปได้ว่า สามารถนำกลับแมงกานีสได้ร้อยละ 52.42 แต่ข้อเสียของการใช้ตะกั่วในการแยกไฟฟ้า คือ จะมีตะกั่วปนเปื้อนเฉลี่ยร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก ซึ่งคิดเป็น 0.03 กรัม

Run 2 ผงขี้แคโทดเริ่มต้น 5 กรัม มีแมงกานีสเฉลี่ยร้อยละ 31.82 โดยน้ำหนัก ซึ่งคิดเป็นแมงกานีสประมาณ 1.6 กรัม ในขณะที่เฉพาะตะกอนแมงกานีสออกไซด์ที่แยกได้ 2.39 กรัม มีแมงกานีสเฉลี่ยร้อยละ 43.12 โดยน้ำหนัก ซึ่งคิดเป็นแมงกานีสประมาณ 1.03 กรัม ดังแสดงในรูปที่ ข.5 ดังนั้นจึงสรุปได้ว่า สามารถนำกลับแมงกานีสได้ร้อยละ

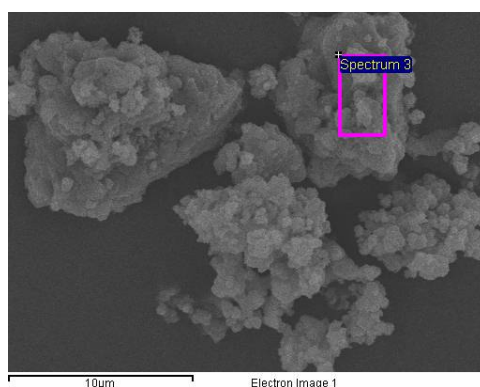
ละ 64.77 แต่ข้อเสียของการใช้ตะกั่วในการแยกไฟฟ้า คือ จะมีตะกั่วปนเปื้อนเฉลี่ยร้อยละ 0.76 โดยน้ำหนัก ซึ่งคิดเป็น 0.02 กรัม



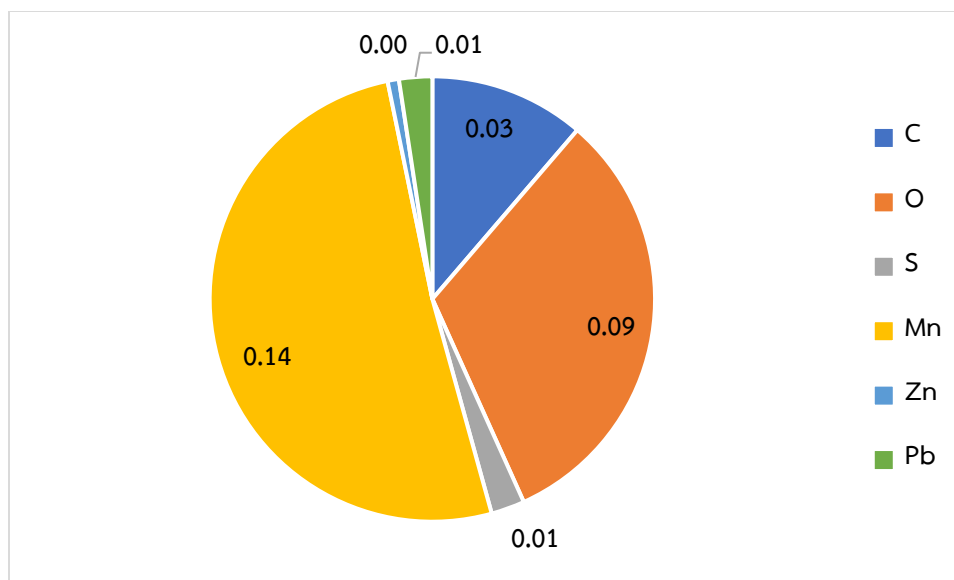
รูปที่ ข.6 ผลการวิเคราะห์ด้วย XRD ของแมงกานีสออกไซด์ที่ติดบนขั้วตะกั่วทั้ง 2 Run จากการใช้กรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2 โมล/ลิตรกับกรดออกซาลิก 36.25 กรัม/ลิตร ที่ความหนาแน่นกระแส 0.15 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร เวลา 1 ชั่วโมง

ตารางที่ ข.3 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วย EDS ของแมงกานีสออกไซด์ที่ติดบนขั้วตะกั่วของ Run 2 ที่ความหนาแน่นกระแส 0.15 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร เวลา 1 ชั่วโมง จากการชะล้างด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2 และ 4 โมล/ลิตรกับกรดออกซาลิก 36.25 กรัม/ลิตร

Element	%Weight	%Atomic
C	11.12	23.68
O	31.98	50.37
S	2.44	1.92
Mn	51.07	23.43
Zn	0.82	0.31
Pb	2.41	0.29
total	100	100



รูปที่ ข.7 ผลการวิเคราะห์ด้วย SEM ของแมงกานีสออกไซด์ที่ติดบนขั้วตะกั่วของ Run 2 ที่ความหนาแน่นกระแส 0.15 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร เวลา 1 ชั่วโมง โดยการใช้กรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2 โมล/ลิตรกับกรดออกซาลิก 36.25 กรัม/ลิตร ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า



รูปที่ ข.8 น้ำหนักขององค์ประกอบต่างๆที่ได้จากแมงกานีสออกไซด์ที่ติดบนขั้วตะกั่วของ Run 2 โดยการใช้กรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 2 โมล/ลิตรกับกรดออกซาลิก 36.25 กรัม/ลิตร ที่ความหนาแน่นกระแส 0.15 แอมแปร์/ตารางเซนติเมตร เวลา 1 ชั่วโมง

Run 2 ผงขั้วแคโทดเริ่มต้น 5 กรัม มีแมงกานีสเฉลี่ยร้อยละ 31.82 โดยน้ำหนัก ซึ่งคิดเป็นแมงกานีสประมาณ 1.6 กรัม ในขณะที่เฉพาะแมงกานีสออกไซด์ที่ติดบนขั้วตะกั่วมีน้ำหนัก 0.28 กรัม ซึ่งมีแมงกานีสเฉลี่ยร้อยละ 51.07 โดยน้ำหนัก คิดเป็นแมงกานีสประมาณ 0.14 กรัม ดังแสดงในรูปที่ ข.8 ดังนั้นจึงสรุปได้ว่า สามารถนำกลับแมงกานีสได้ร้อยละ 9 แต่ข้อเสียของการใช้ตะกั่วในการแยกไฟฟ้า คือ จะมีตะกั่วปนเปื้อนเฉลี่ยร้อยละ 2.41 โดยน้ำหนัก ซึ่งคิดเป็น 0.01 กรัม

%recovery รวมตะกอนกับบนขั้วของ Run 2

เริ่มต้นจากผงขั้วแคโทด 5 กรัม มีแมงกานีสเฉลี่ยร้อยละ 31.82 โดยน้ำหนัก ซึ่งคิดเป็นแมงกานีสประมาณ 1.6 กรัม จะได้แมงกานีสรวมทั้งหมดเท่ากับ 2.67 กรัม คิดเป็นแมงกานีสประมาณ 1.17 กรัม ดังนั้น ในการนำกลับแมงกานีสรวมทั้งหมดของ Run 2 สามารถนำกลับได้ถึงร้อยละ 73.8 โดยมีปริมาณตะกั่วปนเปื้อนเท่ากับ 0.03 กรัม

หมายเหตุ Run 1 ยังไม่มีผลการวิเคราะห์ EDS ของแมงกานีสออกไซด์ที่ติดบนขั้วตะกั่ว ทำให้ยังไม่สามารถหาร้อยละการนำกลับ (%recovery) ของทั้งแมงกานีสที่ติดบนขั้วตะกั่วและแมงกานีสรวมได้

เอกสารอ้างอิง

- [1] พิษภัยจากแบตเตอรี่ [Online].
Available at: http://webdb.dmsc.moph.go.th/ifc_toxic/a_tx_1_001c.asp?info_id=138
- [2] ขยะถ่านไฟฉายเก่า สู่อิฐทางเดินคนพิการสายตา [Online].
Available at: <https://www.bangkokbiznews.com/news/detail/747182>
- [3] Zinc/carbon batteries [Online].
Available at: https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/batteries/batteries_zn_c.php
- [4] เซลล์แอลคาไลน์ (Alkaline cell) [Online].
Available at: https://www.baanjomyut.com/library_2/extension-2/alkaline_cell/index.html
- [5] Selvakumaran D, Pan A, Liang S and Cao G. A review on recent developments and challenges of cathode materials for rechargeable aqueous Zn-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A* 2019;7:18209-18236.
- [6] Zhang J, Zhou Q, Tang Y, Zhang L, Li Y. Zinc–air batteries: are they ready for prime time?. *Chemical Science* 2019;10:8924-8929.
- [7] Wei S, Chin T, Kuan Y. Recovery zinc and manganese from spent battery powder by hydrometallurgical route. *Energy Procedia* 2017;107:167-174.
- [8] Leonics Green Energy Team. แบตเตอรี่ [Online].
Available at: <http://www.leonics.co.th/html/th/aboutpower/greenway14.php>
- [9] ศุภฤกษ์ อัครวิทยาพันธุ์. แบตเตอรี่เก็บพลังงานแห่งอนาคต [Online].
Available at: https://www2.mtec.or.th/th/e-magazine/admin/upload/265_13_21.pdf
- [10] Tong X, Hong J. From aqueous Zn-ion battery to Zn-MnO₂ flow battery: A brief story. *Journal of Energy Chemistry* 2021;54:194-201.
- [11] Tilahun Tsehaye M, Alloin F, Iojoiu C, Ramato Ashu T, David A, Fischer P, Svetlozar V. Membranes for zinc-air batteries: Recent progress, challenges and perspectives. *Journal of Power Sources* 2020;475:1-23.

[12] ฟิสิกส์ราชมงคล. **ถ่านสังกะสี-อากาศ** [Online].

Available at: www.electron.rmutphysics.com/science-news/index.php?option=com_content&task=view&id=1089&Itemid=0&limit=1&limitstart=2.

[13] Sayilgan E, Kukrer T, Civelekoglu G, Ferella F, Veglio F, Kitis M. A review of technologies for the recovery of metals from spent alkaline and zinc-carbon batteries. *Hydrometallurgy* 2009;97:158-166.

[14] Gomaa A.M. A, Tan L, Rajan J, Mashitah M. Y, Chong K. Electrochemical performance studies of MnO₂ nanoflowers recovered from spent battery. *Mineral Research Bulletin* 2014;60:5-9.

[15] Wang Y, Jin S, Lv Y, Zhang Y, Su H. Hydrometallurgical process and kinetics of leaching manganese from semi-oxidized manganese ores with sucrose. *Minerals* 2017,7;27.

[16] Furlani G, Pagnanelli F, Toro L. Reductive acid leaching of manganese dioxide with glucose: Identification of oxidation derivatives of glucose. *Hydrometallurgy* 2006;81:234-240.

[17] Meng J, Liu F, Yan Z, Cheng F, Li F, Chen J. Spent alkaline battery-derived manganese oxides as efficient oxygen electrocatalysts for Zn-air batteries. *Inorg. Chem. Front* 2018;5:2167-2173.

[18] Petr Vanýsek. **Standard Redox Potential** [Online].

Available at: https://issuu.com/time-to-wake-up/docs/electrochemical_redox_potential