

การนำกลับแมงกานีสจากแบตเตอรี่ปรุ้มภูมิที่ใช้งานแล้วโดยการตกตะกอนทางเคมีและเคมีไฟฟ้า



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2565

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

RECOVERY OF MANGANESE FROM SPENT PRIMARY BATTERIES BY CHEMICAL AND
ELECTROCHEMICAL PRECIPITATIONS



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Chemical Technology

Department of Chemical Technology

FACULTY OF SCIENCE

Chulalongkorn University

Academic Year 2022

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การนำกลับแมงกานีสจากแบตเตอรี่ปฐมภูมิที่ใช้งานแล้วโดย
	การตกตะกอนทางเคมีและเคมีไฟฟ้า
โดย	น.ส.กัญญาณัฐ ก้อนเกตุ
สาขาวิชา	เคมีเทคนิค
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	อาจารย์ ดร.จิตติ เกษมชัยนันท์
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	รองศาสตราจารย์ ดร.นีสิต ตัณฑวิเชษฐ

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้รับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

..... คณะบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.พลกฤษณ์ แสงวณิช)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(อาจารย์ ดร.จิตติ เกษมชัยนันท์)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม
(รองศาสตราจารย์ ดร.นีสิต ตัณฑวิเชษฐ)

..... กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.เก็จวลี พุกษาทร)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(อาจารย์ ดร.ศานตมน ล้วนวุฒธิ)

กัญญาณัฐ ก้อนเกตุ : การนำกลับแมงกานีสจากแบตเตอรี่ปฐมภูมิที่ใช้งานแล้วโดยการตกตะกอนทางเคมีและเคมีไฟฟ้า. (RECOVERY OF MANGANESE FROM SPENT PRIMARY BATTERIES BY CHEMICAL AND ELECTROCHEMICAL PRECIPITATIONS) อ.ที่ปรึกษาหลัก : อ. ดร.จิตติ เกษมชัยนันท์, อ.ที่ปรึกษาร่วม : รศ. ดร.นิสิต ตัณฑวิเชษฐ

ปัจจุบันมีการใช้เครื่องมืออิเล็กทรอนิกส์อย่างแพร่หลายที่ใช้แบตเตอรี่แบบใช้งานได้ครั้งเดียวหรือไม่สามารถอัดประจุซ้ำได้ (Non-chargeable batteries) ซึ่งการกำจัดขยะแบตเตอรี่ในหลายพื้นที่ของประเทศนิยมทำด้วยวิธีการฝังกลบดิน (Landfill) ผสมกับขยะประเภทอื่น ๆ เนื่องจากเป็นวิธีที่ง่ายที่สุดแต่วิธีการนี้ก่อให้เกิดปัญหาทางด้านสิ่งแวดล้อมตามมา การนำแบตเตอรี่ที่ใช้งานแล้วกลับมาผ่านกระบวนการเพื่อนำวัสดุภายในกลับใช้ใหม่จึงเป็นทางเลือกที่เหมาะสมกว่า อีกทั้งเป็นการหมุนเวียนการใช้วัสดุให้เกิดประโยชน์สูงสุด ด้วยเหตุนี้งานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นไปที่การนำผงสารประกอบออกไซด์ของแมงกานีสจากขั้วบวกของทั้งแบตเตอรี่แอลคาไลน์และสังกะสี-คาร์บอนที่ใช้งานแล้ว ซึ่งอยู่ในรูปของผลผสมของสารประกอบหลายชนิดได้แก่ แมงกานีส (III) ออกไซด์ (Mn_2O_3) และ สังกะสี-แมงกานีส (III) ออกไซด์ ($ZnMn_2O_4$) มาผ่านกระบวนการสังเคราะห์โลหวิทยาความร้อนสูงและสารละลายเพื่อให้ได้เป็นสารประกอบใหม่คือ แมงกานีส (II) ออกไซด์ (MnO) แมงกานีส (II) ซัลเฟต ($MnSO_4$) และแมงกานีสไดออกไซด์ (MnO_2) ผลทดสอบโครงสร้างผลึกของสารด้วยเทคนิค X-ray diffraction (XRD) พบว่า MnO_2 ที่ได้เป็นเฟสผสมของ แอลฟา เบต้า และแกมมา โดยมีร้อยละผลผลิตมากกว่า 95 เมื่อนำ MnO_2 มาใช้เป็นผงขั้วบวกในแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน ได้ทำการทดสอบสมรรถนะทางเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิค Galvanostatic charge-discharge (GCD) ความหนาแน่นกระแสต่างกัน ได้แก่ 5 10 20 50 100 และ 200 มิลลิแอมแปร์ต่อกรัม พบว่าค่าความจุจำเพาะที่ได้ของ MnO_2 ที่เตรียมได้จากผงแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ใช้งานแล้วมีค่ามากกว่ากรณีที่เตรียมได้จากผงแบตเตอรี่สังกะสี-คาร์บอน โดยค่าความจุจำเพาะสูงสุดที่ได้มีค่าประมาณ 105.26 มิลลิแอมแปร์-ชั่วโมงต่อกรัม (รอบที่ 5) ที่ความหนาแน่นกระแส 5 มิลลิแอมแปร์ต่อกรัม

สาขาวิชา เคมีเทคนิค
ปีการศึกษา 2565

ลายมือชื่อนิสิต
ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก
ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาร่วม

6370050923 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORD: MnO₂ spent alkaline battery spent zinc carbon battery
 pyrometallurgical hydrometallurgical chemical precipitation
 electrochemical precipitation

Kanyanut Konkate : RECOVERY OF MANGANESE FROM SPENT PRIMARY BATTERIES BY CHEMICAL AND ELECTROCHEMICAL PRECIPITATIONS. Advisor: JITTI KASEMCHAINAN, Ph.D. Co-advisor: Assoc. Prof. NISIT TANTAVICHET, Ph.D.

There is widespread use of electronic instruments that utilize disposable or non-rechargeable batteries in the present day. The landfill is the most common and simplest method of waste disposal; however, this method has generated environmental problems. Collecting the spent batteries and selectively recycling the constituent materials can be better solutions. Besides, this creates circular use of the materials to maximize benefits. Thus, the purpose of this research is to recover manganese-oxide compounds from both spent alkaline and zinc-carbon batteries. Spent primary battery powder consists of manganese (III) oxide (Mn₂O₃), and zinc-manganese (III) oxide (ZnMn₂O₄). Manganese (II) oxide (MnO), manganese (II) sulfate (MnSO₄), and manganese dioxide (MnO₂) were synthesized via pyrometallurgical and hydrometallurgical processes with the yield higher than 95 %. X-ray diffraction (XRD) technique revealed that there were mixed phases of alpha, beta, and gamma of the obtained MnO₂. After galvanostatic cycling of Zn-ion batteries using the synthesized MnO₂ at current densities of 5, 10, 20, 50, 100, and 200 mA/g, it was found out that the specific capacitance of MnO₂ prepared from spent alkaline batteries was higher than the one prepared from Zn-C batteries. The highest capacitance of 105.26 mAh/g (5th cycle) current densities of 5 was achieve when testing the Zn-ion batteries at 5 mA/g for 5 cycles.

Field of Study: Chemical Technology

Student's Signature

Academic Year: 2022

Advisor's Signature

Co-advisor's Signature

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จสมบูรณ์ได้ด้วยดีเพราะได้รับความกรุณา ความเมตตา และความช่วยเหลือเป็นอย่างดีตลอดสำหรับการทำวิจัย จาก อาจารย์ ดร. จิตติ เกษมชัยนันท์ ภาควิชาเคมีเทคนิค อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ และ รองศาสตราจารย์ ดร. นิสิต ตัณฑวิเชฐ ภาควิชาเคมีเทคนิค อาจารย์ที่ปรึกษาร่วมวิทยานิพนธ์ ในการให้ความรู้ คำแนะนำการศึกษาค้นคว้าและชี้แนะแนวทางในการแก้ไขปัญหา ตลอดจนช่วยตรวจสอบและแก้ไขข้อบกพร่องมาโดยตลอดตั้งแต่เริ่มต้นจนสำเร็จทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้มีความสมบูรณ์มากยิ่งขึ้น ผู้ทำวิจัยขอกราบขอบพระคุณด้วยความเคารพอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

ขอขอบคุณรองศาสตราจารย์ ดร. ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร. เก็จวลี พุกษาทร และ อาจารย์ ดร. ศานตมน ล้วนวุฒิ ผู้ทรงคุณวุฒิที่ให้ความกรุณาในการตอบรับเชิญเป็นกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ในครั้งนี้ อีกทั้งยังคอยให้คำแนะนำและตรวจสอบแก้ไขข้อบกพร่องทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้มีความถูกต้องสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณศูนย์ความเป็นเลิศด้านเทคโนโลยีปิโตรเคมีและวัสดุ (PETROMAT) ที่มอบทุนการศึกษาและสนับสนุนค่าใช้จ่ายให้ตลอดระยะเวลาศึกษา

ขอขอบคุณ นางสาวกมลพรรณ มโนวิไลกุล นายชัยวัช ไวยคณี รุ่นพี่จากสาขาวิชาเทคโนโลยีเซรามิก และนางสาวพรนภา ภูมมาลี รุ่นพี่จากภาคเคมีเทคนิคผู้ให้คำปรึกษาและให้ความช่วยเหลือในการทำวิจัยมาโดยตลอด รวมถึงรุ่นพี่และเจ้าหน้าที่ของภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ให้ความอำนวยความสะดวกและประสานงานในการทำงานวิจัยให้ผู้วิจัยตลอดมาจนสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอขอบคุณคุณปู่ คุณย่า คุณพ่อ คุณแม่ น้องสาว นางสาวศิริกัญญา เชื้อกลาง นายสุรกิต กิติอาษา และผองเพื่อนในภาคเคมีเทคนิคที่คอยสนับสนุนและเป็นกำลังใจดีที่มามาก ทำให้การศึกษาวิจัยฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

สุดท้ายนี้ผู้วิจัยมีความซาบซึ้งในความกรุณาของทุกท่าน ทั้งที่ได้กล่าวถึงและผู้ที่ไม่ได้เอ่ยนามในที่นี้ ที่ได้มีส่วนช่วยเหลือสนับสนุนให้กำลังด้วยดีตลอดเสมอมา ตั้งแต่เริ่มต้นจนสำเร็จผู้ทำวิจัยจึงขอกราบขอบพระคุณทุกท่านจากใจจริง ด้วยความเคารพอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

กัญญาณัฐ ก้อนเกตุ

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ง
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญรูปภาพ.....	ฎ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ที่มาและความสำคัญ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์การทดลอง.....	2
1.3 ขอบเขตงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	2
1.4 ขั้นตอนและการดำเนินงานวิจัย.....	2
1.5 เป้าหมายของโครงการ.....	4
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	5
2.1 แบตเตอรี่.....	5
2.2 ประวัติการค้นพบและการพัฒนาแบตเตอรี่.....	5
2.3 ชนิดของแบตเตอรี่.....	7
2.3.1 แบตเตอรี่ปฐมภูมิ (Primary battery).....	7
2.3.2 แบตเตอรี่ทุติยภูมิ (Secondary battery).....	9
2.4 แบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน.....	9
2.5 กระบวนการโลหวิทยาความร้อนสูง (Pyrometallurgical process) [5].....	11
2.6 กระบวนการโลหวิทยาการละลาย (Hydrometallurgical process).....	11

2.7 การตกตะกอนทางเคมี (Chemical precipitation).....	11
2.8 การตกตะกอนทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical precipitation).....	12
2.8.1 ปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน (The Oxidation-Reduction reaction).....	12
2.8.2 เซลล์เคมีไฟฟ้า (Electrochemical cell).....	13
2.8.3 ชนิดของเซลล์เคมีไฟฟ้า.....	13
2.8.3.1 เซลล์กัลวานิก	13
2.8.3.2 เซลล์อิเล็กโทรไลติก.....	14
2.9 อุตสาหกรรมเซลล์ไฟฟ้า.....	14
2.9.1 เซลล์แห้งหรือเซลล์ถ่านไฟฉาย (Dry cell).....	15
2.9.2 เซลล์แอลคาไลน์.....	15
2.10 กฎฟาราเดย์เกี่ยวกับอิเล็กโทรไลซิส.....	16
2.11 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	16
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย.....	20
3.1 สารเคมีที่ใช้ในการวิจัย	20
3.1.1 สารเคมีที่ใช้ในการล้างแผงแบตเตอรี่แอลคาไลน์และแบตเตอรี่สังกะสี-คาร์บอนที่ผ่านการ ใช้งานแล้ว.....	20
3.1.2 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมแมงกานีส (II) ซัลเฟต	21
3.1.3 สารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์.....	21
3.1.4 สารเคมีที่ใช้ในการทดสอบทางไฟฟ้า	22
3.2 วัสดุอุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัย	22
3.3 ขั้นตอนการเตรียมและการศึกษาสมบัติของแบตเตอรี่แอลคาไลน์และแบตเตอรี่สังกะสีที่ผ่าน การใช้งานแล้ว.....	23
3.4 ขั้นตอนการเตรียมแมงกานีสออกไซด์ (MnO).....	24
3.5 ขั้นตอนการเตรียมแมงกานีส (II) ซัลเฟต (MnSO ₄).....	24

3.6	ขั้นตอนการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ (MnO ₂) ด้วย 2 กระบวนการดังต่อไปนี้.....	24
3.6.1	กระบวนการตกตะกอนทางเคมี (Chemical precipitation).....	24
3.6.2	กระบวนการตกตะกอนทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical precipitation).....	25
3.6.3	นำสารที่ได้ทั้งสองกระบวนการไปทำการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของสารด้วยเทคนิค XRD วิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบและปริมาณด้วยเทคนิค XRF และวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนด้วยเทคนิค CHN.....	25
3.7	ขั้นตอนการเตรียมและทดสอบสมรรถนะของแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน.....	26
3.7.1	ขั้นตอนการเตรียมเซลล์ถุง (Pouch cell) ของแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน	26
3.7.2	ขั้นตอนการทดสอบสมรรถนะของแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน	26
บทที่ 4	ผลการดำเนินการและวิเคราะห์ผลการทดลอง	29
4.1	ส่วนประกอบของแบตเตอรี่	29
4.1.1	ส่วนประกอบของแบตเตอรี่แอลคาไลน์	29
4.1.2	ส่วนประกอบของแบตเตอรี่สังกะสี-คาร์บอน	31
4.2	ผลของการล้างผงแบตเตอรี่แอลคาไลน์และผงแบตเตอรี่สังกะสี-คาร์บอนที่ใช้งานแล้วด้วยกรด	
	33	
4.3	ผลของการเผาผงแบตเตอรี่แอลคาไลน์และผงแบตเตอรี่สังกะสี-คาร์บอนที่ผ่านการล้างด้วยกรดอะซิติกและกรดซัลฟิวริกตามลำดับ.....	37
4.3.1	ผลของการเผาผงขี้แบตเตอรี่แอลคาไลน์.....	37
4.3.2	ผลของการเผาผงขี้แบตเตอรี่สังกะสี-คาร์บอน	42
4.4	ผลการชะละลายแมงกานีสจากผงขี้แบตเตอรี่แอลคาไลน์และแบตเตอรี่สังกะสี-คาร์บอนที่ผ่านการเผา	46
4.4.1	ผลการชะละลายแมงกานีสจากผงขี้แบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการเผาแล้ว	46
4.4.2	ผลการชะละลายแมงกานีสจากผงขี้แบตเตอรี่สังกะสี-คาร์บอนที่ผ่านการเผาแล้ว	47
4.5	ผลการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์.....	48
4.5.1	ผลการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ด้วยกระบวนการตกตะกอนทางเคมี	48

4.5.1.1 ผลการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ด้วยกระบวนการตกตะกอนทางเคมีจากผงขี้แบตเตอรี่แอลคาไลน์.....	49
4.5.1.2 ผลการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ด้วยกระบวนการตกตะกอนทางเคมีจากผงขี้แบตเตอรี่สังกะสี-คาร์บอน.....	53
4.5.2 ผลการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ด้วยกระบวนการตกตะกอนทางเคมีไฟฟ้า.....	57
4.5.2.1 ผลการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ด้วยกระบวนการตกตะกอนทางเคมีไฟฟ้าจากผงขี้แบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้ว.....	58
4.5.2.2 ผลการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ด้วยกระบวนการตกตะกอนทางเคมีไฟฟ้าจากผงขี้แบตเตอรี่สังกะสี-คาร์บอนที่ผ่านการใช้งานแล้ว.....	61
4.6 ทดสอบสมรรถนะของแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน.....	63
4.6.1 ผลการขึ้นรูปขั้วแคโทดและเซลล์ของแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน.....	63
4.6.2 การวัดความต้านทานทางเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิค Electrochemical impedance spectroscopy (EIS).....	64
4.6.3 ผลการทดสอบด้วยเทคนิค Galvanostatic charge-discharge (GCD).....	65
บทที่ 5 สรุปผลการดำเนินงานวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	70
5.1 สรุปผลการดำเนินงานวิจัย.....	70
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	71
บรรณานุกรม.....	72
ภาคผนวก ก ข้อมูลการทดลอง.....	75
ภาคผนวก ข ตัวอย่างการคำนวณ และผลการคำนวณ.....	82
ประวัติผู้เขียน.....	86

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 ปริมาณของธาตุไนโตรเจนในแร่แมงกานีส[7]	16
ตารางที่ 2.2 การเปลี่ยนแปลงค่ามาตรฐานของพลังงานเสรีกิบบส์ของปฏิกิริยาสมการที่ (2.31) [8] ..	18
ตารางที่ 2.3 ผลของประสิทธิภาพเชิงกระแสการเกิดที่ความเข้มข้นกรดซัลฟิวริกต่างๆ[10].....	19
ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการล้างผงแบดเตอร์แอลคาไลน์และแบดเตอร์สังกะสี-คาร์บอนที่ผ่านการ ใช้งานแล้ว.....	21
ตารางที่ 3.2 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมแมงกานีส (II) ซัลเฟต.....	21
ตารางที่ 3.3 สารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์	21
ตารางที่ 3.4 สารเคมีที่ใช้ในการทดสอบทางไฟฟ้า.....	22
ตารางที่ 3.5 ขั้นตอนทดสอบความจุของแบดเตอร์แบบเต็มเซลล์ที่กระแสต่างๆ	28
ตารางที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบด้วยเทคนิค XRF ของผงแบดเตอร์แอลคาไลน์ที่ผ่าน การใช้งานแล้ว.....	30
ตารางที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค CHN ของผงแบดเตอร์แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้ว .	30
ตารางที่ 4.3 ผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบด้วยเทคนิค XRF ของผงแบดเตอร์สังกะสี-คาร์บอนที่ ผ่านการใช้งานแล้ว	31
ตารางที่ 4.4 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค CHN ของผงแบดเตอร์สังกะสี-คาร์บอนที่ผ่านการใช้งาน แล้ว.....	32
ตารางที่ 4.5 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค CHN ของผงขี้แบดเตอร์แอลคาไลน์ก่อนและหลังการล้าง ด้วยกรดอะซิติก.....	35
ตารางที่ 4.6 ผลการวิเคราะห์ด้วย CHN ของ ของผงขี้แบดเตอร์สังกะสี-คาร์บอนก่อนและหลังการ ล้างด้วยกรดซัลฟิวริก.....	37
ตารางที่ 4.7 มวลของผงขี้แบดเตอร์แอลคาไลน์ที่ผ่านการเผาในสภาวะต่างๆ.....	38
ตารางที่ 4.8 มวลของผงขี้แบดเตอร์สังกะสี-คาร์บอนที่ผ่านการเผาในสภาวะต่างๆ.....	42

ตารางที่ 4.9 ประสิทธิภาพการนำกลับผงแมงกานีสไดออกไซด์ด้วยกระบวนการตกตะกอนทางเคมี จากผงขี้แบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วเทียบกับในภาวะต่างๆ 49

ตารางที่ 4.10 ประสิทธิภาพการนำกลับผงแมงกานีสไดออกไซด์ด้วยกระบวนการตกตะกอนทางเคมี จากผงขี้แบตเตอรี่สังกะสี-คาร์บอนที่ผ่านการใช้งานแล้วเทียบกับในภาวะต่าง ๆ 54

ตารางที่ 4.11 ประสิทธิภาพการนำกลับผงแมงกานีสไดออกไซด์ด้วยกระบวนการตกตะกอนทางเคมีไฟฟ้าจากผงขี้แบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วเทียบกับในภาวะต่างๆ 59

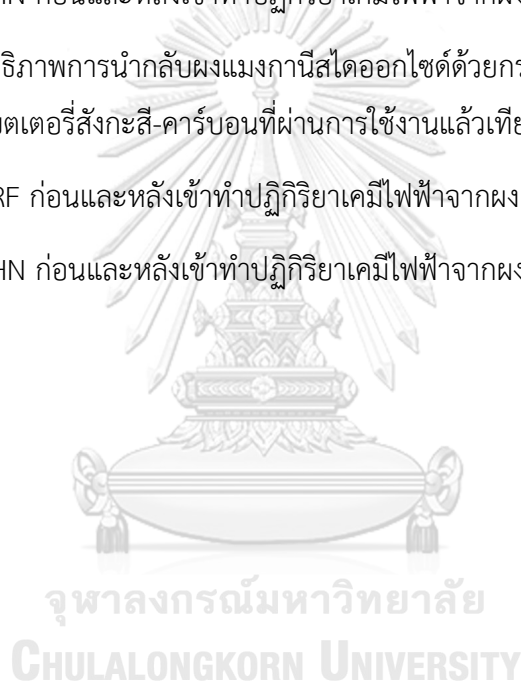
ตารางที่ 4.12 ผล XRF ก่อนและหลังเข้าทำปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าจากผงแบตเตอรี่แอลคาไลน์ 61

ตารางที่ 4.13 ผล CHN ก่อนและหลังเข้าทำปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าจากผงแบตเตอรี่แอลคาไลน์ 61

ตารางที่ 4.14 ประสิทธิภาพการนำกลับผงแมงกานีสไดออกไซด์ด้วยกระบวนการตกตะกอนทางเคมีไฟฟ้าจากผงขี้แบตเตอรี่สังกะสี-คาร์บอนที่ผ่านการใช้งานแล้วเทียบกับในภาวะต่าง ๆ 62

ตารางที่ 4.15 ผล XRF ก่อนและหลังเข้าทำปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าจากผงแบตเตอรี่สังกะสี-คาร์บอน... 63

ตารางที่ 4.16 ผล CHN ก่อนและหลังเข้าทำปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าจากผงแบตเตอรี่สังกะสี-คาร์บอน.. 63



สารบัญรูปภาพ

	หน้า
รูปที่ 2.1 ภาพของแบตเตอรี่ที่ใช้เมื่อประมาณ 2,000 กว่าปีที่แล้ว [1].....	6
รูปที่ 2.2 แผนภาพส่วนประกอบของ Voltage pile[2].....	6
รูปที่ 2.3 แสดงส่วนประกอบของ Daniel cell [1].....	7
รูปที่ 2.4 แสดงองค์ประกอบของแบตเตอรี่ปฐมภูมิ [3]	8
รูปที่ 2.5 แบตเตอรี่ทุติยภูมิ [4]	10
รูปที่ 2.6 แสดงเซลล์กัลวานิก [6].....	13
รูปที่ 2.7 เซลล์อิเล็กโทรไลต์ [6].....	14
รูปที่ 2.8 แสดงส่วนประกอบภายในเซลล์แห้งหรือเซลล์ถ่านไฟฉาย [6].....	15
รูปที่ 2.9 พิก XRD ของการเผาผงแร่แมงกานีสภายใต้บรรยากาศแก๊สมีเทนเป็นเวลา 120 นาที	17
รูปที่ 2.10 พิก XRD ของแมงกานีสไดออกไซด์ที่ได้จากกระบวนการการตกตะกอนทางเคมี[9]	18
รูปที่ 3.1 แสดงส่วนประกอบเซลล์ถุง (Pouch cell).....	27
รูปที่ 4.1 แสดงส่วนประกอบของแบตเตอรี่แอลคาไลน์ (i) ปอลิพลาสติกและปลอกโลหะ (ii) แผ่นกั้น ขั้ว (iii) ซิงค์ออกไซด์ที่เป็นขั้วแอโนด (iv) ซิงค์แมงกานีสออกไซด์และคาร์บอน เป็นขั้วแคโทดและอิ เล็กโทรไลต์คือโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์	29
รูปที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของสารที่พบในผงขั้วแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งาน แล้วด้วยเทคนิค XRD	31
รูปที่ 4.3 แสดงส่วนประกอบของแบตเตอรี่สังกะสี-คาร์บอน(i) ปอลิพลาสติกและปลอกโลหะ (ii) แผ่นกั้นขั้ว (iii) ซิงค์ออกไซด์ที่เป็นขั้วแอโนด (iv) ซิงค์แมงกานีสออกไซด์และคาร์บอน เป็นขั้วแคโทด และอิเล็กโทรไลต์คือซิงค์คลอไรด์หรือแอมโมเนียมคลอไรด์	32
รูปที่ 4.4 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของสารที่พบใน ผงขั้วแบตเตอรี่สังกะสี-คาร์บอนที่ผ่านการ ใช้งานแล้วด้วยเทคนิค XRD	33
รูปที่ 4.5 ผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบด้วยเทคนิค XRF ของผงขั้วแบตเตอรี่แอลคาไลน์ (SAB) ที่ล้างด้วยกรดอะซิติกที่ความเข้มข้นต่างๆ	34

รูปที่ 4.6 ผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบด้วยเทคนิค XRF ของผงขี้แบริ่งแบบเตอรีสังกะสี-คาร์บอน (SZB) ที่ล้างด้วยกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้นและปริมาณต่าง ๆ..... 36

รูปที่ 4.7 ผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบด้วยเทคนิค XRF ของผงขี้แบริ่งแบบเตอรีแอลคาไลน์ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 850 900 และ 950 องศาเซลเซียส ในระยะเวลา 2.5 และ 5 ชั่วโมง..... 38

รูปที่ 4.8 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค CHN ของผงขี้แบริ่งแบบเตอรีแอลคาไลน์ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 850 900 และ 950 องศาเซลเซียส ในระยะเวลา 2.5 และ 5 ชั่วโมง..... 39

รูปที่ 4.9 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของสารด้วยเทคนิค XRD ของ a) ผงขี้แบริ่งแบบเตอรีแอลคาไลน์ (SAB) , (b) ผงขี้แบริ่งแบบเตอรีที่ผ่านการล้างด้วยกรดอะซิติก (SAB(act)) , (c) SAB(act) - 850 องศาเซลเซียส - 2.5 ชั่วโมง , (d) SAB(act) - 850 องศาเซลเซียส - 5 ชั่วโมง, (e) SAB(act) - 900 องศาเซลเซียส - 2.5 ชั่วโมง, (f) SAB(act) - 900 องศาเซลเซียส - 5 ชั่วโมง, (g) SAB(act) - 950 องศาเซลเซียส - 2.5 ชั่วโมง และ (h) SAB(act) - 950 องศาเซลเซียส - 5 ชั่วโมง 41

รูปที่ 4.10 ผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบด้วยเทคนิค XRF ของผงขี้แบริ่งแบบเตอรีสังกะสี-คาร์บอนที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 850 900 และ 950 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 2.5 และ 5 ชั่วโมง..... 43

รูปที่ 4.11 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค CHN ของผงขี้แบริ่งแบบเตอรีสังกะสี-คาร์บอน ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 850 900 และ 950 องศาเซลเซียส ในระยะเวลา 2.5 และ 5 ชั่วโมง 44

รูปที่ 4.12 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของสารด้วยเทคนิค XRD ของ (a) ผงขี้แบริ่งแบบเตอรีสังกะสี-คาร์บอน (SZB) , (b) SZB(sfr) - 850 องศาเซลเซียส - 2.5 ชั่วโมง , (c) SZB(sfr) - 850 องศาเซลเซียส - 5 ชั่วโมง, (d) SZB(sfr) - 900 องศาเซลเซียส - 2.5 ชั่วโมง, (e) SZB(sfr) - 900 องศาเซลเซียส - 5 ชั่วโมง, (f) SZB(sfr) - 950 องศาเซลเซียส - 2.5 ชั่วโมง และ (g) SZB(sfr) - 950 องศาเซลเซียส - 5 ชั่วโมง 45

รูปที่ 4.13 กราฟแสดงประสิทธิภาพการชะละลายและความสามารถในการละลายของแมงกานีสจากผงขี้แบริ่งแบบเตอรีแอลคาไลน์ที่ผ่านการเผาแล้ว 47

รูปที่ 4.14 กราฟแสดงความสามารถของการละลายของแมงกานีสจากผงขี้แบริ่งแบบเตอรีสังกะสี-คาร์บอนที่ผ่านการเผาแล้ว 48

รูปที่ 4.15 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของสารด้วยเทคนิค XRD ของการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ด้วยกระบวนการตกตะกอนทางเคมีจากผงขี้แบริ่งแบบเตอรีแอลคาไลน์ (a) SAB(act) – MnO₂ - stoi – 30 องศาเซลเซียส (b) SAB(act) – MnO₂ - stoi – 60 องศาเซลเซียส (c) SAB(act) – MnO₂ - stoi – 90 องศาเซลเซียส (d) SAB(act) – MnO₂ – 25 % KMnO₄ – 60 องศาเซลเซียส (e)

SAB(act) – MnO ₂ - 50 % KMnO ₄ – 60 องศาเซลเซียส (f) SAB(act) – MnO ₂ - 75 % KMnO ₄ – 60 องศาเซลเซียส	51
รูปที่ 4.16 ผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบด้วยเทคนิค XRF ของการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ด้วยกระบวนการตกตะกอนทางเคมีจากผงขี้แบตเตอรี่แอลคาไลน์.....	52
รูปที่ 4.17 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค CHN ของการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ด้วยกระบวนการตกตะกอนทางเคมีจากผงขี้แบตเตอรี่แอลคาไลน์	53
รูปที่ 4.18 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD ของการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ด้วยกระบวนการตกตะกอนทางเคมีจากผงขี้แบตเตอรี่สังกะสี-คาร์บอน (a) SZB(sfr) – MnO ₂ - stoi – 30 องศาเซลเซียส (b) SZB(sfr) – MnO ₂ - stoi – 60 องศาเซลเซียส (c) SZB(sfr) – MnO ₂ - stoi – 90 องศาเซลเซียส (d) SZB(sfr) – MnO ₂ – 25 % KMnO ₄ – 60 องศาเซลเซียส (e) SZB(sfr) – MnO ₂ - 50%KMnO ₄ – 60 องศาเซลเซียส (f) SZB(sfr) – MnO ₂ - 75 % KMnO ₄ – 60 องศาเซลเซียส.....	55
รูปที่ 4.19 ผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบด้วยเทคนิค XRF ของการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ด้วยกระบวนการตกตะกอนทางเคมีจากผงขี้แบตเตอรี่สังกะสี-คาร์บอน	56
รูปที่ 4.20 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค CHN ของการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ด้วยกระบวนการตกตะกอนทางเคมีจากผงขี้แบตเตอรี่สังกะสี-คาร์บอน	57
รูปที่ 4.21 แสดงส่วนประกอบของการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ด้วยกระบวนการตกตะกอนทางเคมีไฟฟ้า.....	58
รูปที่ 4.22 ผลการวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิค XRD ของการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ด้วยกระบวนการตกตะกอนทางเคมีไฟฟ้าจาก (a) ผงขี้แบตเตอรี่แอลคาไลน์ และ (b) ผงขี้แบตเตอรี่สังกะสี-คาร์บอน.....	60
รูปที่ 4.23 ตัวอย่างของขี้ผงแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่เตรียมได้จากการเคลือบบนแกรไฟต์แผ่นบาง ..	65
รูปที่ 4.24 ความต้านทานทางเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิค Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) ของ MnO ₂ จากผงขี้แบตเตอรี่แอลคาไลน์และแบตเตอรี่สังกะสี-คาร์บอนที่ผ่านการใช้งานแล้ว	66
รูปที่ 4.25 กราฟแสดงค่าความจุจำเพาะของแบตเตอรี่จากการทดสอบอัตราการความสามารถการอัดและคายประจุ ด้วยเทคนิค Galvanostatic charge-discharge (GCD)) ที่ความหนาแน่นกระแส 5 10 20 50 100 และ 200 มิลลิแอมแปร์ต่อกรัม และช่วงความต่างศักย์ 0.9 – 1.8 โวลต์ จากผงขี้	

แบตเตอรี่แอลคาไลน์และแบตเตอรี่สังกะสี-คาร์บอนที่ผ่านการใช้งานแล้ว (SAB-MnO₂) และ (SZB-MnO₂) ตามลำดับ เทียบกับผง MnO₂ ทางการค้า (Com-MnO₂)..... 67

รูปที่ 4.26 กราฟแสดงค่าความต่างศักย์เทียบกับค่าความจุจำเพาะจากการอัดและคายประจุ ด้วยเทคนิค Galvanosttic charge-discharge (GCD) ที่ความหนาแน่นกระแส ก) 5 ข) 10 ค) 20 ง) 50 จ) 100 และ ฉ) 200 มิลลิแอมแปร์ต่อกรัม 68

รูปที่ 4.27 กราฟแสดงค่าความจุจำเพาะของแบตเตอรี่จากการทดสอบอัตราความสามารถการอัดและคายประจุ ด้วยเทคนิค Galvanostatic charge-discharge (GCD)) ที่ความหนาแน่นกระแส 5 มิลลิแอมแปร์ต่อกรัม และช่วงความต่างศักย์ 0.9 – 1.8 โวลต์ จากผงขั้วแบตเตอรี่แอลคาไลน์และแบตเตอรี่สังกะสี-คาร์บอนที่ผ่านการใช้งานแล้ว (SAB-MnO₂) และ (SZB-MnO₂) ตามลำดับ เทียบกับผง MnO₂ ทางการค้า (Com-MnO₂)..... 69



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญ

ปัจจุบันมีการใช้เครื่องมืออิเล็กทรอนิกส์อย่างแพร่หลายที่ใช้แบตเตอรี่แบบใช้งานได้ครั้งเดียวหรือไม่สามารถอัดประจุซ้ำได้ (Non-chargeable batteries) เป็นตัวกักเก็บและจ่ายพลังงาน เช่น รีโมทคอนโทรลระยะไกล (remote control) นาฬิกา และของเล่นเด็ก เป็นต้น แบตเตอรี่ดังกล่าวจัดเป็นแบตเตอรี่แบบปฐมภูมิ (Primary batteries) หรือเรียกกันทั่วไปว่าถ่านไฟฉาย หลังจากแบตเตอรี่ไม่สามารถจ่ายประจุได้แล้วหรือหมดอายุลง ส่วนใหญ่จะถูกทิ้งเป็นขยะซึ่งจัดว่าเป็นขยะอิเล็กทรอนิกส์ (Electronic waste) ที่มีความเป็นอันตราย และไม่สามารถย่อยสลายได้ง่ายตามธรรมชาติ แบตเตอรี่ปฐมภูมิที่ใช้กันทั่วไปในชีวิตประจำวัน ปัจจุบันมี 2 ชนิดหลัก คือ แบตเตอรี่แอลคาไลน์ (alkaline batteries) และแบตเตอรี่สังกะสี-คาร์บอน (Zinc-carbon batteries) แบตเตอรี่ทั้ง 2 ชนิดมีสารประกอบแมงกานีสเป็นขั้วบวก และโลหะสังกะสีเป็นขั้วลบ แต่มีสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ต่างกันคือ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (Potassium hydroxide: KOH) ในแบตเตอรี่แอลคาไลน์ และสังกะสีคลอไรด์ (Zinc chloride: $ZnCl_2$) ในแบตเตอรี่สังกะสี-คาร์บอน การกำจัดขยะแบตเตอรี่นี้ในหลายพื้นที่ของประเทศนิยมทำด้วยวิธีการฝังกลบดิน (Landfill) ผสมกับขยะประเภทอื่น ๆ เป็นหลัก เนื่องจากเป็นวิธีที่ง่ายที่สุด แต่วิธีนี้นี้อาจก่อให้เกิดปัญหาหลายด้านตามมา เช่น ด้านการสูญเสียพื้นที่ที่สามารถใช้ประโยชน์ได้จากการที่ใช้เป็นบ่อขยะ และด้านสิ่งแวดล้อมจากสารประกอบโลหะพวกแมงกานีสและสังกะสีที่ใช้เป็นขั้วของแบตเตอรี่ที่ปนเปื้อนในดินและสู่น้ำ ยิ่งกว่านั้นในด้านเศรษฐศาสตร์ยังเป็นการสูญเสียวัสดุไปโดยเปล่าประโยชน์ และเสียโอกาสในการนำมาเพิ่มมูลค่าทางเศรษฐกิจ ด้วยเหตุนี้งานวิจัยนี้จึงต้องการนำผงสารประกอบออกไซด์ของแมงกานีสจากขั้วบวกของทั้งแบตเตอรี่แอลคาไลน์และสังกะสี-คาร์บอน ซึ่งอยู่ในรูปของผสมของสารประกอบหลายชนิดได้แก่ แมงกานีส (III) ออกไซด์ (Mn_2O_3) แมงกานีส (II,III) ออกไซด์ (Mn_3O_4) และ สังกะสี-แมงกานีส (III) ออกไซด์ หลังจากแยกออกจากแบตเตอรี่แอลคาไลน์และสังกะสี-คาร์บอนที่ใช้งานแล้วจะนำมาผ่านกระบวนการทางเคมีและไฟฟ้าเคมีเพื่อให้ได้เป็นสารประกอบใหม่คือ แมงกานีส(II)ออกไซด์ (MnO) แมงกานีส (II) ซัลเฟต ($MnSO_4$) และแมงกานีสไดออกไซด์ (MnO_2) เพื่อเป็นการลดการเกิดทิ้งขยะ แบตเตอรี่ และสามารถนำสารประกอบที่ได้ไปเพิ่มมูลค่าทางเศรษฐกิจในการใช้งานที่หลากหลาย เช่น ในกระบวนการที่ผลิตสีสำหรับเคลือบเซรามิก ใช้เป็นปุ๋ยเพื่อช่วยในการเจริญของเนื้อเยื่อในพืชและใช้ในอาหารสัตว์ หรือใช้เป็นขั้วของแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน

1.2 วัตถุประสงค์การทดลอง

- เพื่อศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมแมงกานีส (II) ออกไซด์ และแมงกานีส (II) ซัลเฟตจากแบตเตอรี่ปรุภูมิที่ใช้งานแล้ว
- เพื่อเตรียมแมงกานีสไดออกไซด์จากกระบวนการตกตะกอนทางเคมีและกระบวนการตกตะกอนทางเคมีไฟฟ้า

1.3 ขอบเขตงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นไปที่การนำกลับแมงกานีสในแบตเตอรี่แอลคาไลน์และแบตเตอรี่สังกะสี-คาร์บอนที่ใช้งานแล้ว เพื่อนำกลับมาใช้ใหม่ด้วยขั้นตอนดังต่อไปนี้ คือ

1) การเผาผงแบตเตอรี่ที่ใช้งานแล้วให้ได้เป็นแมงกานีส (II) ออกไซด์ โดยจะศึกษาผลของอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการเผา

2) การชะละลายด้วยกรดให้แมงกานีสอยู่ในรูปของสารละลายแมงกานีส (II) ซัลเฟต โดยศึกษาผลของความเข้มข้นที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพการชะละลาย

3) การสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ ซึ่งจะทำได้ด้วย 2 กระบวนการคือ

3.1) การตกตะกอนทางเคมี (Chemical precipitation) โดยใช้โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตเข้ามาช่วยในการตกตะกอน ซึ่งจะศึกษาผลของความเข้มข้นของโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา

3.2) กระบวนการทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical precipitation) ที่ใช้ขั้วแอโนดคือแผ่นตะกั่ว ขั้วแคโทดเป็นตะแกรงกล้าไร้สนิม และใช้สารละลายแมงกานีส (II) ซัลเฟตเป็นอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งจะศึกษาผลของความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก และความหนาแน่นกระแสที่ใช้ในกระบวนการ อันส่งผลต่อปริมาณการเกิดและความบริสุทธิ์ของแมงกานีสไดออกไซด์

1.4 ขั้นตอนและการดำเนินงานวิจัย

1. ศึกษาค้นคว้าทฤษฎี งานวิจัย และข้อมูลที่เกี่ยวข้อง
2. จัดหาวัสดุ อุปกรณ์ และสารเคมี
3. เตรียมผงแบตเตอรี่แอลคาไลน์และแบตเตอรี่สังกะสี-คาร์บอนที่ใช้งานแล้ว
 - 3.1 แกะแบตเตอรี่แอลคาไลน์และสังกะสี-คาร์บอน ที่ใช้งานแล้วเพื่อแยกเฉพาะผงขั้วมาใช้งาน
 - 3.2 นำผงขั้วแบตเตอรี่จาก 3.1 มาบดให้ละเอียดด้วยครกบดสาร
 - 3.3 นำผงขั้วที่บดแล้วไปล้างด้วยน้ำกลั่นแล้วนำไปกรองด้วยเครื่องกรองสุญญากาศ และนำผงขั้วแบตเตอรี่ที่กรองได้ไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

- 3.4 วิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบและปริมาณด้วยเทคนิค X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) และวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนด้วยเทคนิค Carbon Hydrogen Nitrogen analysis (CHN)
4. นำผงข้าวแบดเตอร์มาเผาอุณหภูมิ 850 900 และ 950 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 2.5 ชั่วโมง และ 5 ชั่วโมง ด้วยเตาเผา Vertical tube furnace ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน
 - 4.1 วิเคราะห์โครงสร้างผลึกของสารหลังเผา (มีลักษณะเป็นผง) ด้วยเทคนิค X-ray diffraction (XRD) วิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบและปริมาณด้วยเทคนิค XRF และวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนด้วยเทคนิค CHN
5. นำผงข้าวหลังจากที่เผาแล้วจากภาวะที่เหมาะสมมาทำการชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) ที่ความเข้มข้น 2 โมลาร์ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วนำสารละลายแมงกานีส (II) ซัลเฟต ($MnSO_4$) ที่ได้หลังการชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริก ไปใช้งานในขั้นตอนถัดไป
 - 5.1 วิเคราะห์ความเข้มข้นของแมงกานีสและสังกะสีไอออนในสารละลายด้วยเทคนิค Atomic absorption spectroscopy (AAS)
6. นำสารละลายแมงกานีส (II) ซัลเฟตมาใช้เพื่อทำการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ด้วย 2 กระบวนการดังต่อไปนี้
 - 6.1 กระบวนการตกตะกอนทางเคมี (Chemical precipitation) โดยใช้โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต ($KMnO_4$) เข้ามาช่วยในการตกตะกอน และศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อปริมาณการเกิดแมงกานีสไดออกไซด์ เช่น อุณหภูมิ ในการทำปฏิกิริยา และความเข้มข้นของสารละลายแมงกานีส (II) ซัลเฟต และความเข้มข้นของสารละลายโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต
 - 6.2 กระบวนการตกตะกอนด้วยกระแสไฟฟ้า (Electrochemical precipitation) โดยใช้ขั้วแอโนดเป็นแผ่นตะกั่ว ขั้วแคโทดเป็นตะแกรงเหล็กกล้าไร้สนิม และใช้สารละลายแมงกานีส (II) ซัลเฟตเป็นอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งจะศึกษาผลของความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก และความหนาแน่นกระแสที่ใช้ในกระบวนการ ที่ส่งผลต่อปริมาณการเกิดและความบริสุทธิ์ของแมงกานีสไดออกไซด์
 - 6.3 ทำการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของสารด้วยเทคนิค XRD วิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบและปริมาณด้วยเทคนิค XRF และวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนด้วยเทคนิค CHN

7. อภิปราย สรุปผลการทดลอง และเขียนวิทยานิพนธ์

1.5 เป้าหมายของโครงการ

ได้สารประกอบของแมงกานีสในรูปแบบต่าง ๆ จากแบตเตอรี่ปฐมภูมิที่ใช้งานแล้ว



บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

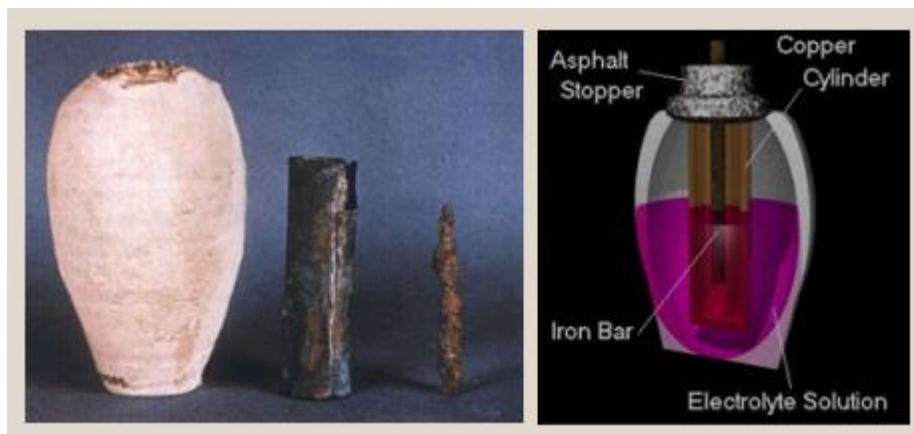
ในบทนี้จะกล่าวถึงหลักการการทำงานของแบตเตอรี่ และงานวิจัยที่เกี่ยวข้องในด้านกระบวนการนำกลับแมงกานีสจากของเหลือทิ้งมาใช้งานใหม่ด้วยวิธีการตกตะกอนทางเคมี (Chemical precipitation) และวิธีการเคมีไฟฟ้า (Electrochemical precipitation) เพื่อสังเคราะห์ให้ได้แมงกานีสไดออกไซด์

2.1 แบตเตอรี่

แบตเตอรี่ คือ อุปกรณ์ที่ทำหน้าที่จัดเก็บพลังงานเพื่อไว้ใช้ต่อไปและถือว่าเป็นอุปกรณ์ที่สามารถแปลงพลังงานเคมีให้เป็นไฟฟ้าได้โดยตรงเพราะประกอบไปด้วยเซลล์ไฟฟ้าเคมี (Electrochemical cell) หนึ่งเซลล์หรือมากกว่า โดยจะมีการเชื่อมต่อภายนอกเพื่อให้งานกับอุปกรณ์ไฟฟ้า แบตเตอรี่ประกอบไปด้วยขั้วลบ (Anode) ขั้วบวก (Cathode) สารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte solution) และแผ่นกั้นขั้ว (Separator) เมื่อมีการต่อขั้วไฟฟ้าและอิเล็กโทรไลต์จะเกิดการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนอย่างต่อเนื่องระหว่างขั้วทั้งสองของเซลล์ไฟฟ้าเคมีผ่านตัวนำและทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าที่นำไปใช้งานได้

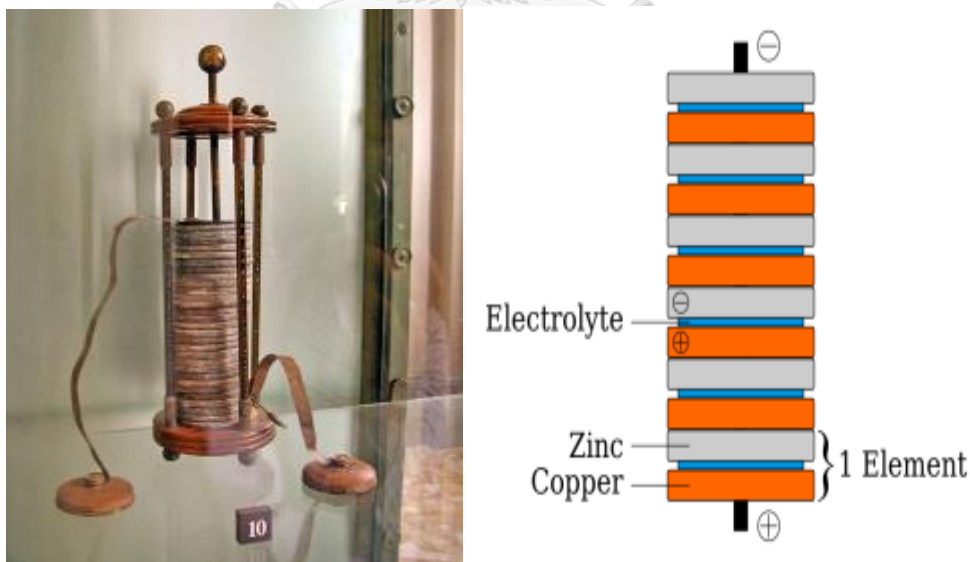
2.2 ประวัติการค้นพบและการพัฒนาแบตเตอรี่

จากหลักฐานการค้นพบทางโบราณคดีทำให้ได้ข้อสรุปว่ามนุษย์ได้มีการประดิษฐ์แบตเตอรี่มากกว่า 2,000 ปีก่อน โดยค้นพบอยู่ในประเทศอิรักและมีลักษณะเป็นไหที่ทำด้วยดินเหนียว โดยมีท่อกลวงเป็นทรงกระบอกทองแดงติดตั้งที่ตรงกลางไหและมีแท่งเหล็กอยู่ตรงแกนกลางของท่อ ในปี ค.ศ. 1791 กัลวานี (Luigi Galvani) สังเกตเห็นว่าเมื่อใช้แท่งโลหะจุ่มที่ซากบที่เสียชีวิตแล้วซากบกระดูกเนื่องจากเกิดกระแสไฟฟ้าไหลและในปี ค.ศ. 1799 วอลตา (Alessandro Volta) ได้ทดลองนำแผ่นโลหะต่างชนิดกันสองแผ่นมาแนบที่ลิ้นด้านบนและลิ้นด้านล่างในปากเพื่อทดสอบปฏิกิริยาของลิ้นต่อสิ่งที่ไหลระหว่างแผ่นโลหะทั้งสอง ผลปรากฏว่าลิ้นรับรู้ของเหลวที่มีรสชาติเหมือนกรด และต่อมาได้ทดลองนำกระดาษที่ม้วนด้วยน้ำเกลือมาเป็นวัสดุแทนลิ้นแล้วนำแผ่นโลหะ 2 ชนิด ได้แก่ สังกะสีและเงินมาประกบ จากนั้นนำวัสดุทั้งสองมาวางซ้อนกันเป็นชั้นๆ ละเชื่อมต่อบนสุดของชั้นกับส่วนล่างสุดด้วยโลหะ



รูปที่ 2.1 ภาพของแบตเตอรี่ที่ใช้เมื่อประมาณ 2,000 กว่าปีที่แล้ว [1]

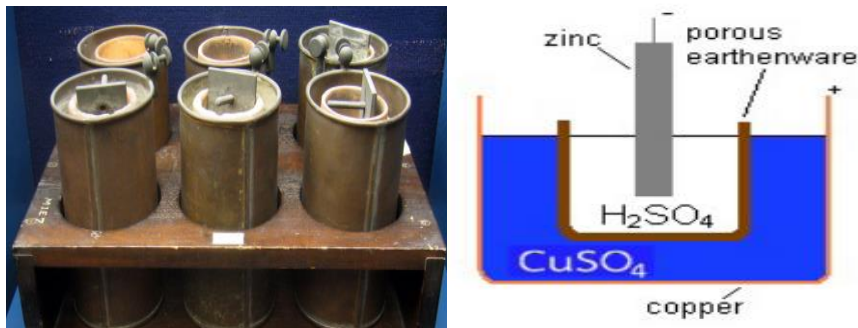
และพบว่าอุปกรณ์เหล่านี้ทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าได้ในเวลาต่อมาอุปกรณ์นี้ได้รับการตั้งชื่อว่า voltaic pile ซึ่งถือได้ว่าเป็นเซลล์ไฟฟ้าเคมีเซลล์แรกของโลกและทำการพัฒนาให้จ่ายกระแสไฟฟ้าอย่างเสถียรยิ่งขึ้นและนานมากขึ้นด้วยการเปลี่ยนแผ่นโลหะเป็นสังกะสีกับทองแดงและเปลี่ยนสารละลายอิเล็กโทรไลต์เป็นสารละลายกรดซัลฟิวริก หรือน้ำเกลือ ซึ่งสามารถเขียนสมการปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นได้ดังนี้



รูปที่ 2.2 แผนภาพส่วนประกอบของ Voltage pile[2]

ในปี ค.ศ.1836 แดเนียล นักเคมีชาวอังกฤษได้พัฒนาเซลล์ไฟฟ้าเคมีเป็นการต่อยอด voltage pile เซลล์ดังกล่าวจึงมีชื่อว่า Daniel cell ซึ่งประกอบด้วยหม้อที่ทำด้วยทองแดงและบรรจุสารละลายคอป

เปอร์ (II) ซัลเฟต ในหม้อมีภาชนะที่ทำด้วยกระเบื้อง ในภาชนะมีกรดซัลฟิวริกและแผ่นสังกะสีจุ่มอยู่ ดังแสดงในรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 แสดงส่วนประกอบของ Daniel cell [1]

เซลล์ไฟฟ้าของแดเนียลให้กระแสไฟฟ้าที่เสถียรมากกว่าและนานกว่าเซลล์ของ voltage pile จึงกลายเป็นแบตเตอรี่มาตรฐานของวงการอุตสาหกรรมในสมัยนั้นและสามารถนำไปประยุกต์ใช้ได้กับอุปกรณ์อุปกรณ์ไฟฟ้าต่างๆได้จริง โดยเฉพาะในการนำไปใช้กับเครื่องโทรเลขอย่างไรก็ตามการใช้ไอเล็กโทรไลต์ที่เป็นสารละลายในเซลล์ไฟฟ้ายังคงมีความเสี่ยงสูงต่อการรั่วไหลของกระแสไฟฟ้าสู่ภายนอก จนกระทั่งในช่วงปลายศตวรรษที่ 19 จึงได้มีการประดิษฐ์เซลล์ไฟฟ้าเคมีแบบที่ใช้ไอเล็กโทรไลต์เป็นสารที่มีลักษณะเป็นแข็งเปื่อยก ส่งผลให้มีการนำเซลล์ไฟฟ้าเคมีแบบนี้ไปใช้กับอุปกรณ์พกพาได้เป็นอย่างดี

2.3 ชนิดของแบตเตอรี่

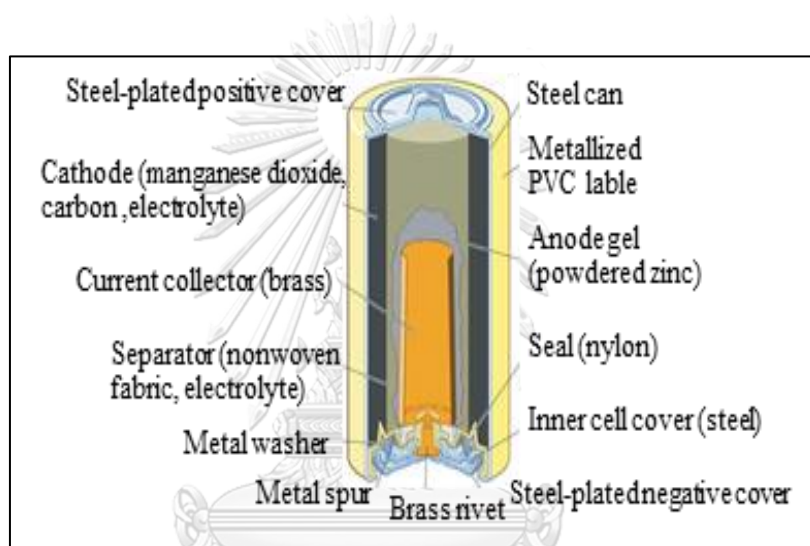
หากพิจารณาตามลักษณะการใช้งานของแบตเตอรี่จึงสามารถแบ่งแบตเตอรี่ได้ออกเป็น 2 ชนิด ได้แก่

2.3.1 แบตเตอรี่ปฐมภูมิ (Primary battery)

แบตเตอรี่ปฐมภูมิเป็นแบตเตอรี่ที่เมื่อผ่านการใช้งานแล้วไม่สามารถนำกลับมาอัดประจุเพื่อกลับมาใช้ใหม่ได้หรือมักเรียกกันว่า ถ่าน มีด้วยกันหลายชนิด เช่น ถ่านแอลคาไลน์ ถ่านลิเทียม ถ่านสังกะสี-คาร์บอน เป็นต้น แบตเตอรี่เหล่านี้สามารถเก็บพลังงานได้สูง อายุการใช้งานสูงแต่เมื่อถูกใช้หมดจะกลายเป็นขยะมลพิษ ในระยะหลังทั่วโลกเริ่มมีการตระหนักถึงปัญหาทางด้านสิ่งแวดล้อมมากขึ้นเนื่องจากมีสารปรอทเป็นส่วนประกอบ ดังนั้นจึงได้มีการพัฒนาแบตเตอรี่แอลคาไลน์แบบที่มีสารปรอทต่ำออกมา และในปี ค.ศ. 1990 ได้ผลิตแบตเตอรี่แอลคาไลน์แบบปลอดสารปรอทออกมาแต่ปริมาณการใช้แบตเตอรี่แอลคาไลน์ยังคงมีจำนวนมากอยู่ ดังนั้นปัญหาด้านสิ่งแวดล้อมยังคงอยู่เพราะมีการใช้สารเคมีในแบตเตอรี่แอลคาไลน์ ต่อมาในปี ค.ศ. 1993 มีการพัฒนาแบตเตอรี่แอลคาไลน์แบบอัดประจุซ้ำได้ (Rechargeable alkaline) โดยให้พลังงานเท่ากับแบตเตอรี่แอลคาไลน์แบบที่ใช้แล้วทิ้งคือ 1.5 โวลต์ แต่เมื่อใช้งานแล้วมีการชาร์จใหม่เรื่อยๆ ทำให้ประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ลดลงตาม

จำนวนการชาร์จในแต่ละครั้ง และเพื่อให้แบตเตอรี่แอลคาไลน์แบบอัดประจุซ้ำได้ อายุการใช้งานยาวนาน ควรจะต้องรีชาร์จอัดประจุแบตเตอรี่อย่างสม่ำเสมอและอย่าปล่อยให้แบตเตอรี่หมดเพราะหากใช้งานจนแบตเตอรี่หมดบ่อยๆ แบตเตอรี่จะใช้ระบบการจํารอบการชาร์จมากกว่าการปล่อยให้หมดไป ยิ่งแบตเตอรี่เหลือน้อยโอกาสเสื่อมก็จะมีมากขึ้น ดังนั้นควรชาร์จตอนที่ยังเหลือแบตเตอรี่อยู่จะดีที่สุด

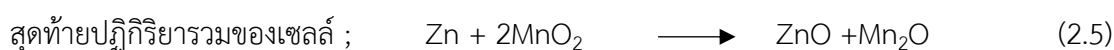
องค์ประกอบในแบตเตอรี่แอลคาไลน์ ประกอบไปด้วย ผงขี้แอมโนด (สังกะสี) ผงขี้แคโทด (แมงกานีสไดออกไซด์และคาร์บอน) อิเล็กโทรไลต์ (โพรแทสเซียมไฮดรอกไซด์) แผ่นกั้นขี้ (Separator)



รูปที่ 2.4 แสดงองค์ประกอบของแบตเตอรี่ปฐมภูมิ [3]

เมื่อมีการใช้งานแบตเตอรี่แอลคาไลน์แล้วสามารถแสดงการเกิดปฏิกิริยาได้ตามสมการ โดยที่ขี้แอมโนดจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน และสังกะสีจะทำปฏิกิริยากับ OH^- ทำให้อิเล็กตรอนออกมาผ่านยังตัวนำไปที่คาร์บอนและที่แคโทดจะเกิดปฏิกิริยารีดักชัน โดย H_2O และ MnO_2 ซึ่งเป็นอิเล็กโทรไลต์จะรับอิเล็กตรอน แล้วกลายเป็น Mn_2O_3 และ O และสามารถแสดงสมการปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าของแบตเตอรี่แอลคาไลน์ได้ดังต่อไปนี้

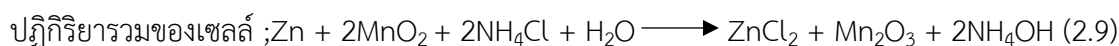
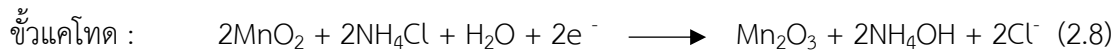
ปฏิกิริยาของแบตเตอรี่แอลคาไลน์



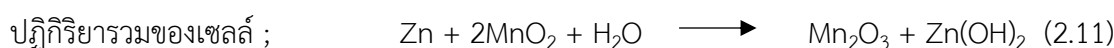
ปฏิกิริยาของแบตเตอรี่สังกะสี



ขั้วแคโทด (เมื่อใช้อิเล็กโทรไลต์เป็นแอมโมเนียมคลอไรด์)



ขั้วแคโทด (เมื่อใช้อิเล็กโทรไลต์เป็นซิงค์คลอไรด์)



2.3.2 แบตเตอรี่ทุติยภูมิ (Secondary battery)

แบตเตอรี่ทุติยภูมิเป็นแบตเตอรี่ที่เมื่อผ่านการใช้งานแล้วสามารถนำกลับมาอัดประจุซ้ำเพื่อนำกลับมาใช้จ่ายประจุใหม่ได้ เช่น แบตเตอรี่ตะกั่ว-กรด ที่ใช้ในรถยนต์ แบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออน ที่ใช้โทรศัพท์หรืออุปกรณ์สื่อสาร เป็นต้น โดยแบตเตอรี่เหล่านี้สามารถอัดประจุซ้ำได้หลังจากไฟหมดเนื่องจากสารเคมีที่ใช้ทำแบตเตอรี่ชนิดนี้สามารถทำให้กลับไปอยู่ในสภาพเดิมได้โดยการอัดกระแสไฟฟ้าเข้าไปใหม่โดยต่อเข้ากับแหล่งจ่ายไฟโดยตรงหรือด้วยอุปกรณ์ที่เรียกว่า ชาร์จเจอร์ (Charger) หรือรีชาร์จเจอร์ (Recharger) แบตเตอรี่ชนิดอัดประจุซ้ำได้ที่สามารถเคลื่อนย้ายได้สะดวกกว่าคือประเภทเซลล์แห้งที่นิยมใช้กันในโทรศัพท์มือถือ สมาร์ทโฟน และคอมพิวเตอร์แบบพกพา ในปัจจุบันนอกจากแบตเตอรี่ตะกั่ว-กรด และแบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออนที่มีใช้งานทั่วไปแล้ว แบตเตอรี่ทุติยภูมิชนิดอื่น ได้แก่ (i) แบตเตอรี่ชนิดนิกเกิล-แคดเมียม (NiCd) แบตเตอรี่ชนิดนี้มีราคาแพงกว่าแบตเตอรี่ตะกั่ว-กรดแต่สามารถอัดประจุได้มากกว่า ทำให้ใช้งานได้ยาวนานกว่า (ii) แบตเตอรี่ชนิดโซเดียม-ซัลเฟอร์ (NaS) เป็นแบตเตอรี่ที่มีความหนาแน่นของพลังงานสูง ราคาแพง สามารถใช้งานได้ที่อุณหภูมิสูงถึง 350 องศาเซลเซียส (iii) แบตเตอรี่ชนิดซิงค์-โบรมีน (ZnBr) เป็นแบตเตอรี่ที่ให้แรงดันไฟฟ้าสูง ราคาถูก มีอายุการใช้งานที่ยาวนาน เหมาะสำหรับใช้ในรถไฟฟ้ามักมีปัญหาจากการรั่วของประจุที่กักเก็บ (Self-discharge) และโบรมีนเหลวหรือไอของโบรมีนที่มีความเป็นพิษและอันตราย และสุดท้าย (iv) แบตเตอรี่ชนิดวานาเดียม-รีดอกซ์ (Vanadium-redox) แบตเตอรี่แบบนี้สามารถอัดประจุได้ทันทีเพียงแค่เปลี่ยนอิเล็กโทรไลต์ มีอายุการใช้งานที่ยาวนานอัตราการรั่วของประจุต่ำ มีความหนาแน่นของพลังงานสูง ใช้งานง่าย ราคาถูก ถึงแม้ว่าวานาเดียมจะมีพิษต่อสิ่งแวดล้อมแต่จะปลอดภัยเมื่ออยู่ในบรรจุภัณฑ์ที่ได้มาตรฐานป้องกันการรั่วไหล

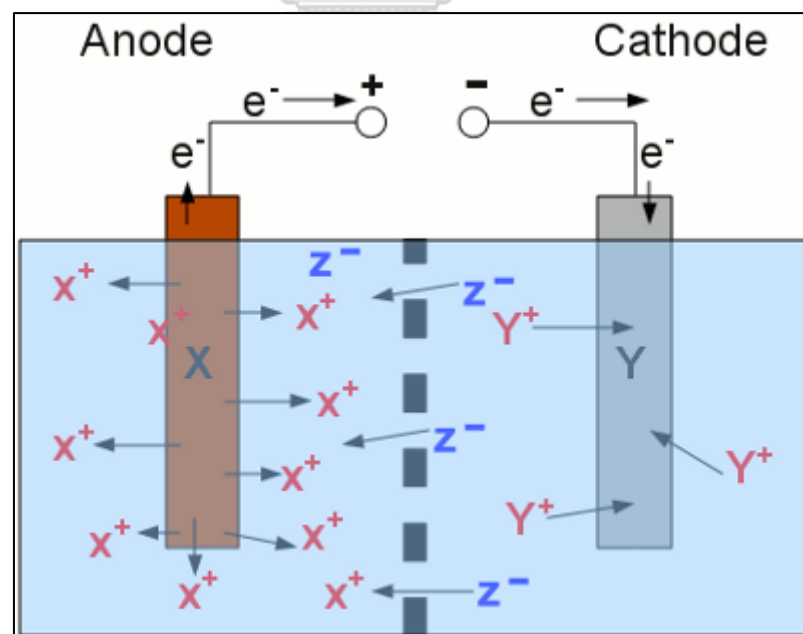
2.4 แบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน

ส่วนประกอบของแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน ส่วนใหญ่แล้วขั้วแอโนดจะใช้เป็นแผ่นสังกะสีหรือผงสังกะสี และขั้วแคโทดที่เป็นขั้วคอมพอสิตประกอบด้วย แมงกานีสไดออกไซด์หรือวานาเดียมไดออกไซด์ ผงคาร์บอนนำไฟฟ้า และสารยึดเกาะ โดยมีหลักการทำงานดังนี้เมื่อจ่ายประจุหรือ

กระแสไฟฟ้าสู่วงจรรภายนอก ขั้วสังกะสีจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกจากอะตอมสังกะสี เกิดไอออนของสังกะสีลงไปและเคลื่อนตัวผ่านตัวกลางอย่างสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ดังนั้นขั้วแคโทดจึงมีบทบาทสำคัญในการรับและคายประจุของ Zn^{2+} ระหว่างการคายประจุและอัดประจุของแบตเตอรี่ วัสดุขั้วแคโทดของแบตเตอรี่สังกะสีไอออนจึงจำเป็นต้องมีคุณสมบัติต่อไปนี้คือ

- แคโทดต้องมีโครงสร้างที่มีช่องว่างภายในคล้ายอุโมงค์ที่เป็นชั้น ๆ และสามารถเกิดการแทรกและปลดปล่อย Zn^{2+} เข้าหรือออกจากโครงสร้างได้
- มีความเสถียรในช่วงศักย์ระหว่างปฏิกิริยาไฮโดรเจนและออกซิเจน
- มีความหนาแน่นพลังงานของพลังงานสูงรวมทั้งความจุไฟฟ้าและแรงดันไฟฟ้า
- มีอายุการใช้งานที่ยาวนานในระหว่างการอัดและคายประจุ
- มีต้นทุนต่ำและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม

ในปัจจุบันนิยมใช้ แมงกานีสไดออกไซด์ เนื่องจากว่าหน่วยพื้นฐานภายในโครงสร้างผลึกของแมงกานีสไดออกไซด์ประกอบไปด้วยหนึ่งอะตอมล้อมรอบด้วยออกซิเจนหกอะตอม หน่วยย่อยแปดเหลี่ยม สร้างโครงสร้างผลึกโดยเชื่อมโยงอย่างต่อเนื่องไปยังหน่วยย่อยที่อยู่ติดกันและใช้ขอบและจุดยอดร่วมกันซึ่งสามารถสร้างโครงสร้างผลึกที่แตกต่างกันได้



รูปที่ 2.5 แบตเตอรี่ทุติยภูมิ [4]

2.5 กระบวนการโลหวิทยาความร้อนสูง (Pyrometallurgical process) [5]

กระบวนการโลหวิทยาความร้อนสูงเป็นวิธีหนึ่งที่ยอมรับกันอย่างแพร่หลายในทางอุตสาหกรรมการผลิตโลหะหรือสารประกอบโลหะ หรือแม้แต่ใช้ในการกำจัดและรีไซเคิลขยะอิเล็กทรอนิกส์ซึ่ง กระบวนการนี้ใช้อุณหภูมิใกล้เคียงหรือสูงกว่าจุดหลอมเหลวของโลหะหรือสารประกอบโลหะ เพื่อทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพและทางเคมี การใช้วิธีการนี้อาจได้ผลิตภัณฑ์ที่สามารถขายได้ เช่น โลหะบริสุทธิ์หรือโลหะผสม ซึ่งเหมาะสำหรับเป็นอาหารสัตว์เพื่อการแปรรูปต่อไป ตัวอย่างขององค์ประกอบที่สกัดจากกระบวนการโลหวิทยาความร้อน ได้แก่ ออกไซด์ขององค์ประกอบเช่น เหล็ก ทองแดง สังกะสี โครเมียม ดีบุก และแมงกานีส ปัจจัยหลักของกระบวนการนี้คือ เชื้อเพลิง (scrap) โค้ก (coke) ตะกรัน (slag formers) และ แก๊ส ซึ่งอาจเป็นอากาศ ออกซิเจน หรือภายใต้บรรยากาศอื่น เช่น ไนโตรเจน อาร์กอน และไฮโดรเจน เป็นต้น หลังจากเกิดปฏิกิริยาเคมีแบบคายความร้อน ออกซิเจนจะเข้าไปทำให้เกิดการออกซิไดซ์ จึงทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีโครงสร้างต่างไปจากเดิมรวมถึงได้ก๊าซเสียออกมาด้วย

2.6 กระบวนการโลหวิทยาการละลาย (Hydrometallurgical process)

เป็นวิธีการเกี่ยวกับกระบวนการแยกสกัดและผลิตโลหะหรือสารประกอบโลหะ โดยการใช้ตัวทำละลายที่เหมาะสมในการชะละลายสินแร่หรือสารประกอบที่ได้จากการประกอบโลหกรรมอื่น ๆ กระบวนการโลหวิทยาการละลายสามารถแบ่งเป็น 2 กระบวนการที่แตกต่างกัน (i) การชะละลายโลหะหรือสารประกอบที่ต้องการจากสินแร่ลงในสารละลาย และ (ii) การชะละลายของเสียออกจากสินแร่ ส่วนโลหะหรือสารประกอบที่ต้องการยังอยู่ในรูปของแข็งแล้วแยกออกจากสารละลายภายหลัง โดยมีเป้าหมายเพื่อเพิ่มคุณภาพแร่ให้สูงขึ้น เช่น การใช้กรดเกลือในการชะละลายแคลไซต์จากแร่สังกะสี การเลือกกระบวนการกระบวนการหนึ่งขึ้นอยู่กับความยากง่ายในการละลายสิ่งที่ต้องการหรือสิ่งที่ไม่ต้องการออกมาโยคำนึงถึงค่าใช้จ่ายและกรรมวิธีเป็นหลักโดยทั่วไปแล้วโลหวิทยาการละลายใช้วิธีการแรกเป็นส่วนใหญ่

2.7 การตกตะกอนทางเคมี (Chemical precipitation)

การตกตะกอนทางเคมี เป็นกระบวนการที่เปลี่ยนสารที่อยู่ในรูปของสารละลายให้มาอยู่ในรูปของตะกอน โดยจะแยกออกจากสารละลายนั้นได้ การตกตะกอนทางเคมีขึ้นอยู่กับสภาวะสมดุลทางเคมีที่มีผลต่อการละลายในตัวทำละลาย (โดยทั่วไปคือ น้ำ) ของสารนั้น ๆ ซึ่งการตกตะกอนทางเคมีเกิดขึ้นได้หลายวิธี โดยมีกระบวนการเป็นไปตามขั้นตอนใดขั้นตอนหนึ่งหรือหลายขั้นตอนรวมกัน

ดังต่อไปนี้ใส่สารเคมีสามารถทำให้ปฏิกิริยาโดยตรงกับสารที่ละลายในน้ำ เพื่อเปลี่ยนเป็นสารประกอบใหม่ที่มีคุณสมบัติละลายน้ำได้น้อย

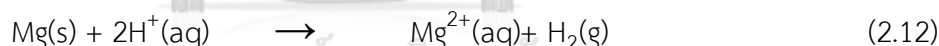
- ใส่สารเคมีสามารถทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสถานะสมดุลของการละลายน้ำ (solubility equilibrium) ให้เลื่อนมาถึงจุดที่สารละลายในน้ำไม่สามารถละลายได้อีกต่อไป จึงเกิดการรวมตัวและตกตะกอน
- เปลี่ยนอุณหภูมิของสารละลายอิ่มตัวหรือเกือบอิ่มตัวไปในทิศทางที่ทำให้ค่าการละลายลดลงจนเปลี่ยนไปอยู่ในสถานะของแข็ง เนื่องจากค่าการละลายน้ำขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ

กระบวนการตกตะกอนทางเคมี เป็นกระบวนการที่แตกต่างจากกระบวนการโคแอกกูเลชัน (coagulation) เพราะการตกตะกอนทางเคมีเป็นการเติมสารลงไปให้น้ำเพื่อให้ทำปฏิกิริยากับสารที่ละลายน้ำเกิดเป็นสารประกอบใหม่ซึ่งเป็นการตกตะกอนที่ใหญ่และหนัก ส่วนใหญ่โคแอกกูเลชันเป็นการเติมสารเคมีเพื่อช่วยให้สิ่งสกปรกที่เป็นตะกอนขนาดเล็กรวมตัวกันเป็นก้อนใหญ่ ในทางปฏิบัติการตกตะกอนทางเคมีมักถูกเรียกรวมๆว่าเป็นโคแอกกูเลชัน

2.8 การตกตะกอนทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical precipitation)

2.8.1 ปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน (The Oxidation-Reduction reaction)

ปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน เป็นปฏิกิริยาเคมีที่มีการถ่ายเทอิเล็กตรอนระหว่างสารที่ใช้ทำปฏิกิริยากัน ยกตัวอย่าง เช่น นำลวดแมกนีเซียม (Mg) จุ่มลงในสารละลายไฮโดร-คลอริก ปรากฏว่ามีแก๊สไฮโดรเจนเกิดขึ้นรอบๆลวดแมกนีเซียม ถ้าเขียนเป็นสมการจะได้ดังนี้

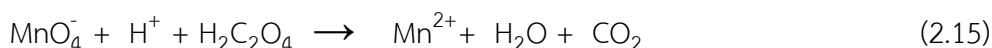


ปฏิกิริยาข้างบนนี้เขียนแยกได้เป็นครึ่งปฏิกิริยา (Half reaction) ได้ดังนี้



อนุภาคใดๆที่เป็นตัวให้อิเล็กตรอน เช่น Mg นี้เรียกว่าตัวรีดิวซ์ (Reducer หรือ Reducing agent หรือ reductant) แสดงว่าถูกออกซิไดซ์ คือถูกเพิ่มประจุบวกหรือมีออกซิเดชันสเตตเพิ่มขึ้น ส่วนอนุภาคที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอน เช่น H^+ เรียกว่า ตัวออกซิไดซ์ (Oxidiser หรือ Oxidising agent หรือ oxidant) แสดงว่าถูกรีดิวซ์ คือ ถูกลดประจุบวกหรือเลขออกซิเดชันลดลง

ในปฏิกิริยารีดอกซ์นั้นจะต้องมีการถ่ายเทอิเล็กตรอนระหว่างตัวให้และตัวรับอิเล็กตรอนที่สมดุลกัน แต่บางปฏิกิริยาเคมีอาจสังเกตได้ยากกว่ามีการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชันหรือมีการถ่ายเทอิเล็กตรอนหรือไม่ เช่น ปฏิกิริยาระหว่างสารละลายกรดออกซาลิกกับสารละลายต่างหัตถิมในกรดเจือจาง เขียนเป็นสมการได้ดังนี้



ดังนั้นจึงต้องพิจารณาตัวเลขออกซิเดชันของทุกๆธาตุในสมการ ถ้ามีการเปลี่ยนแปลงออกซิเดชันสแตตก็แสดงว่ามีการถ่ายเทอิเล็กตรอนจึงจะถือว่าเป็นปฏิกิริยารีดอกซ์

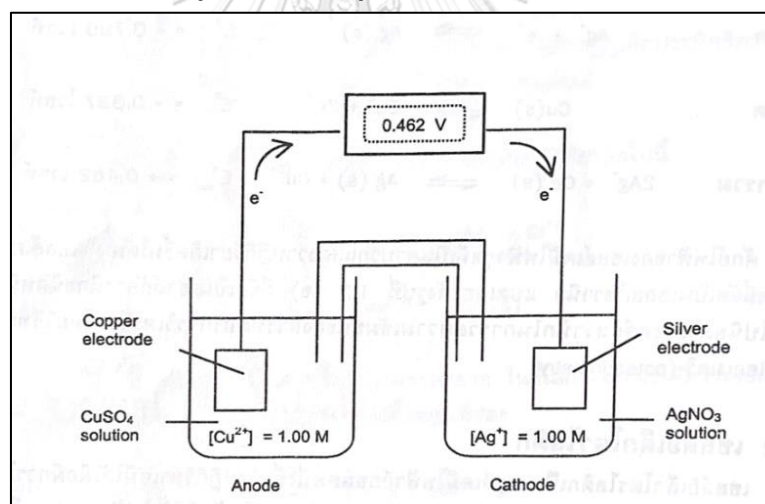
2.8.2 เซลล์เคมีไฟฟ้า (Electrochemical cell)

เซลล์เคมีไฟฟ้า คือ วงจรไฟฟ้าที่ประกอบไปด้วย (i) ขั้วไฟฟ้าหรืออิเล็กโทรด (Electrode) (ii) ขั้วแอโนด (Anode) ทำหน้าที่ให้อิเล็กตรอน (iii) ขั้วแคโทด (Cathode) ทำหน้าที่รับอิเล็กตรอน และ สารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte)

2.8.3 ชนิดของเซลล์เคมีไฟฟ้า

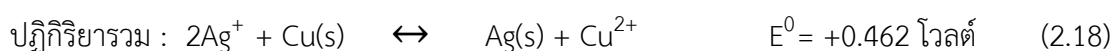
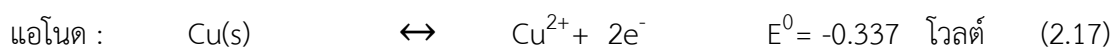
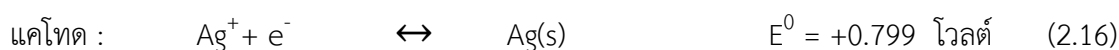
2.8.3.1 เซลล์กัลวานิก

เซลล์กัลวานิก คือ เซลล์เคมีไฟฟ้าที่พลังงานเคมีถูกเปลี่ยนเป็นพลังงานไฟฟ้าโดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้เอง กระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นเป็นผลจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน/รีดักชันและคงมีอยู่ตลอดเท่าที่องค์ประกอบทั้งหมดยังมีอยู่ ดังปรากฏในรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 แสดงเซลล์กัลวานิก [6]

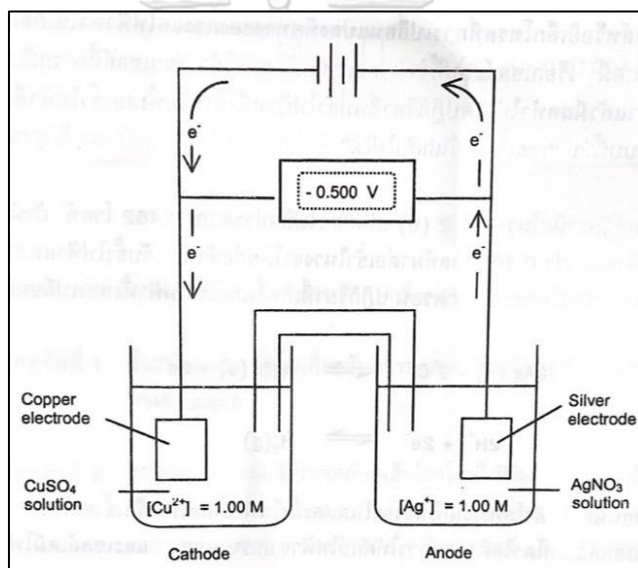
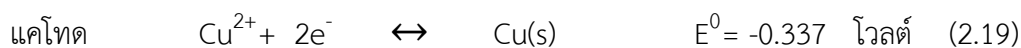
เป็นเซลล์เคมีไฟฟ้าที่มีขั้วไฟฟ้าโลหะเงินเป็นขั้วแคโทด และขั้วไฟฟ้าทองแดงเป็นขั้วแอโนดโดยเกิดปฏิกิริยาดังนี้



ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เคมีไฟฟ้าชุดนี้เป็นค่าบวกแสดงว่าปฏิกิริยาเกิดขึ้นเองได้ เซลล์เคมีไฟฟ้าชุดนี้จัดเป็นเซลล์กัลวานิก

2.8.3.2 เซลล์อิเล็กโทรไลติก

เซลล์อิเล็กโทรไลติก เป็นเซลล์ไฟฟ้าเคมีอีกชนิดหนึ่งที่เกิดปฏิกิริยาเคมีได้เมื่อมีการให้ศักย์ไฟฟ้าหรือกระแสไฟฟ้าจากภายนอก ตัวอย่างเช่นมีเซลล์เคมีไฟฟ้าที่มีขั้วไฟฟ้าทองแดงเป็นขั้วแคโทดและขั้วไฟฟ้าโลหะเงินเป็นขั้วแอโนดดังแสดงในรูปที่ 2.7 เมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าจำนวน 0.462 โวลต์ ไปยังขั้วไฟฟ้าทองแดงจะเกิดปฏิกิริยาอิเล็กโทรไลซิส ดังนี้



รูปที่ 2.7 เซลล์อิเล็กโทรไลต์ [6]

ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เคมีไฟฟ้าชุดนี้เป็นค่าลบแสดงว่าปฏิกิริยาออกซิเดชันหรือรีดักชันไม่สามารถเกิดขึ้นเองได้ การให้ศักย์ไฟฟ้าแก่เซลล์แล้วเกิดปฏิกิริยาอิเล็กโทรไลซิสแล้วเซลล์เคมีไฟฟ้างดงกล่าวเป็นเซลล์อิเล็กโทรไลติก

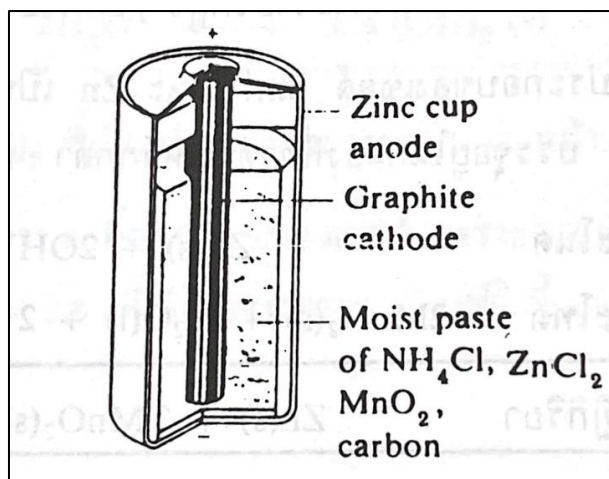
ทิศทางการไหลของอิเล็กตรอนในเซลล์กัลวานิกและเซลล์อิเล็กโทรไลติกมีทิศทางตรงกันข้ามกัน จึงมีการนิยามชนิดของขั้วไฟฟ้าตามปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเพื่อป้องกันการสับสน คือ ขั้วแคโทดเป็นขั้วที่เกิดปฏิกิริยารีดักชัน ส่วนขั้วแอโนดเป็นขั้วที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน

2.9 อุตสาหกรรมเซลล์ไฟฟ้า

จากปฏิกิริยารีดอกซ์เราสามารถนำมาสร้างเซลล์ไฟฟ้าได้ ถ้านำเซลล์ไฟฟ้าชนิดนี้มาใช้งานในชีวิตประจำวัน เช่น ในไฟฉาย กล้องถ่ายรูป วิทยุ หรือของเล่นสำหรับเด็กที่ต้องการพลังงานไฟฟ้า

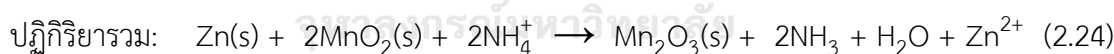
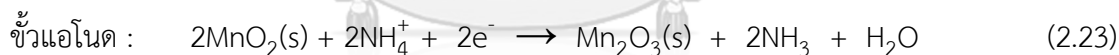
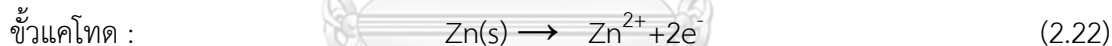
จำเป็นต้องมีราคาถูก สร้างได้ง่าย คุณภาพดี น้ำหนักเบา ให้พลังงานสูงใช้งานได้นานและทนทานหรือมีอายุการใช้งาน เป็นต้น เซลล์ไฟฟ้าที่ใช้งานทั่วไป ได้แก่

2.9.1 เซลล์แห้งหรือเซลล์ถ่านไฟฉาย (Dry cell)

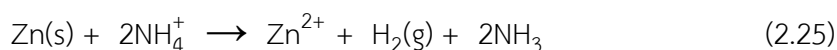


รูปที่ 2.8 แสดงส่วนประกอบภายในเซลล์แห้งหรือเซลล์ถ่านไฟฉาย [6]

เซลล์แห้งหรือเซลล์ถ่านไฟฉายจะประกอบไปด้วย (i) สังกะสีเป็นขั้วแอโนดซึ่งอาจจะมีแผ่นโลหะหรือกระดาษหุ้มไว้โดยมี (ii) แกนกลางทำด้วยแท่งแกรไฟต์ซึ่งทำหน้าที่เป็นอิเล็กโทรดเฉื่อย (iii) มีของผสม MnO_2 (iv) และผงคาร์บอน ส่วน (v) สารละลายอิเล็กโทรไลต์ทำด้วยสารละลายอิมมิตัว NH_4Cl , $ZnCl_2$ เพื่อให้สารมีลักษณะเป็นแป้งเปียกและจะเกิดปฏิกิริยาขึ้นดังนี้



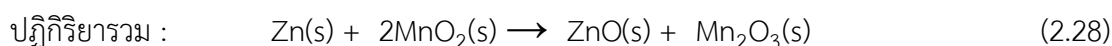
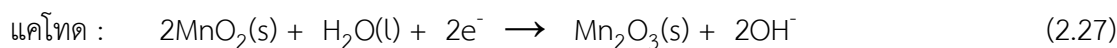
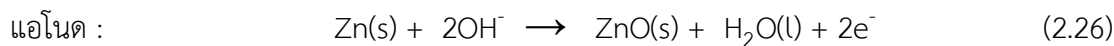
ความต่างศักย์ของเซลล์ชนิดนี้เท่ากับ 1.5 โวลต์ แต่ไม่สามารถจะนำมาอัดไฟใหม่ได้ ขณะใช้ไฟความต่างศักย์จะลดลงเพราะ Zn จากแอโนดจะเกิดไอออนเชิงซ้อนกับ NH_3 เป็น $(Zn(NH_3)_4)^{2+}(aq)$ และปัญหาของเซลล์นี้คือสารอิเล็กโทรไลต์มีฤทธิ์เป็นกรดเพราะมีสาร NH_4Cl อยู่ และเป็น acidic salt ดังนั้นจะเกิดปฏิกิริยาโดยตรงระหว่าง $Zn(s)$ กับ $NH_4^+(aq)$ จึงทำให้ $Zn(s)$ ผุกร่อนไปอย่างช้าๆ ที่ล้นน้อยตามปฏิกิริยานี้



2.9.2 เซลล์แอลคาไลน์

เป็นเซลล์แห้งอีกแบบหนึ่งที่ใช้ KOH แทน NH_4^+ แต่มีราคาแพงกว่าเซลล์ถ่านไฟฉายเพราะใช้งานได้นานกว่า เพราะขั้ว Zn ไม่ผุกร่อน เนื่องจากไม่มี NH_4^+ และไม่มีแก๊สเกิดขึ้น นอกจากนี้

ศักย์ไฟฟ้าจะไม่ลดลง ถึงแม้ว่าจะจ่ายไฟสูงๆออกไปก็ตาม ส่วนประกอบของเซลล์ มีแท่ง (i) โลหะ Zn เป็นขั้วแอโนด (ii) MnO_2 เป็นขั้วแคโทด (iii) ใช้ KOH เป็นอิเล็กโทรไลต์ มีปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้น ดังนี้



ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์นี้เท่ากับ 1.54 โวลต์

2.10 กฎฟาราเดย์เกี่ยวกับอิเล็กโทรไลซิส

ไมเคิล ฟาราเดย์ (Michael Faraday) เป็นนักวิทยาศาสตร์คนแรกที่ศึกษาคุณสมบัติของสารละลายและพบว่าสารละลายที่นำไฟฟ้าได้เรียกว่า สารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) ถ้านำไฟฟ้าได้ดีเรียกว่าอิเล็กโทรไลต์แก่ (strong electrolyte) ถ้านำไฟฟ้าได้ไม่ดีจะเรียกว่า อิเล็กโทรไลต์อ่อน (weak electrolyte) ส่วนสารละลายที่นำไฟฟ้าไม่ได้เรียกว่า นอน-อิเล็กโทรไลต์ (non-electrolyte) นอกจากนี้ฟาราเดย์ยังได้ศึกษาปริมาณวิเคราะห์ระหว่างปริมาณไฟฟ้าและการเปลี่ยนแปลงทางเคมีที่เกิดขึ้นในกระบวนการอิเล็กโทรไลต์ หรือการเปลี่ยนแปลงทางเคมีจะเกี่ยวข้องกับจำนวนอิเล็กตรอนที่เกิดจากการถ่ายเทในปฏิกิริยารีดอกซ์ เช่น ปฏิกิริยารีดักชันของไอออนของโลหะ Ag และ Cu ดังสมการ



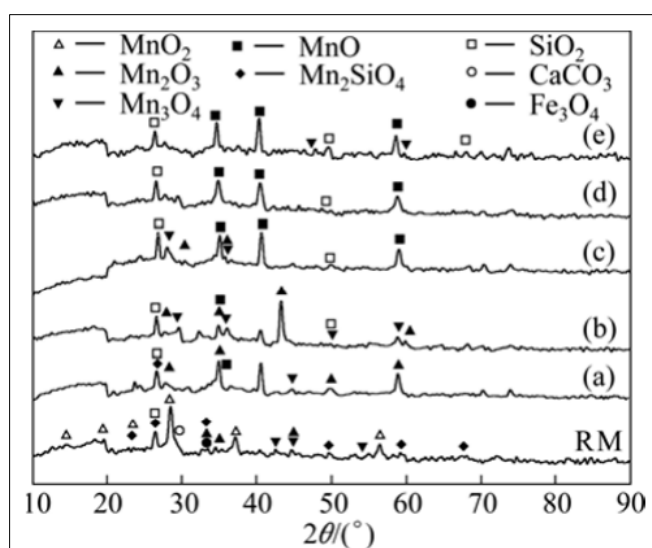
2.11 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Aripin และคณะ[7] ได้นำแร่แมงกานีสไปทดสอบเพื่อองค์ประกอบของธาตุ แสดงดังตารางต่อไป

ตารางที่ 2.1 ปริมาณของธาตุในแร่แมงกานีส[7]

ธาตุ	น้ำหนัก (% โดยมวล)
Mn	< 40
Al_2O_3	< 15
SiO_2	< 10
Fe_2O_3	< 4
CaO	< 3
TiO_2	< 0.2

จากตารางที่ 2.1 พบปริมาณแมงกานีส 40% โดยมวล จากนั้นผู้วิจัยได้ทำการเผาภายใต้บรรยากาศ แก๊สมีเทนที่อุณหภูมิ 850 , 875, 900, 925 และ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 120 นาที และพบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเผาเกิดการเปลี่ยนเฟสของแมงกานีสออกไซด์ กล่าวคือหากเมื่อเปรียบเทียบกับพิกัด XRD ในแร่แมงกานีส ที่ปรากฏเฟสของ Mn_2O_3 และ Mn_3O_4 เป็นส่วนมาก เมื่อเพิ่มอุณหภูมิอยู่ในช่วง 900, 925 และ 950 องศาเซลเซียส จะสังเกตเห็นว่าปรากฏพิกัดของเฟส MnO เกิดขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเจน ดังนั้นอุณหภูมิการเผาส่งผลต่อการเปลี่ยนเฟสของแมงกานีสออกไซด์



รูปที่ 2.9 พิกัด XRD ของการเผาผงแร่แมงกานีสภายใต้บรรยากาศแก๊สมีเทนเป็นเวลา 120 นาที (RM) raw manganese ore; ณ อุณหภูมิคงที่ (a) 850 (b) 900 (c) 925 (d) 950 องศาเซลเซียส [7]

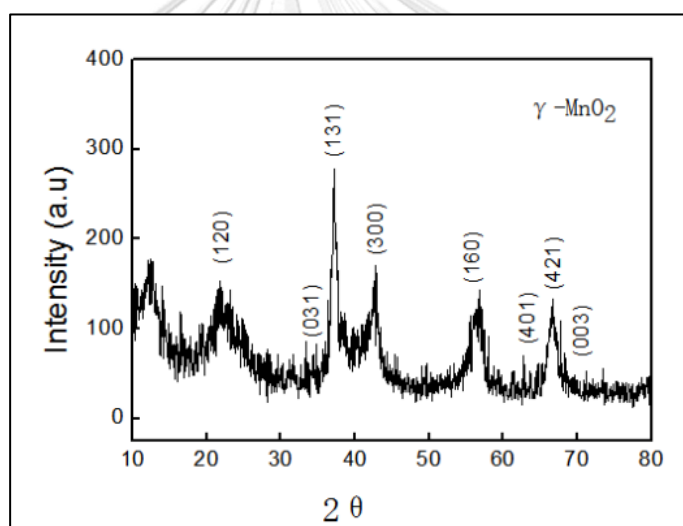
หลังจากที่ได้แมงกานีส (II) ออกไซด์ในรูปของ MnO แล้วนั้น ในงานวิจัยของ M.Petranikova และคณะ[8] ได้ทำการเติมกรดซัลฟิวริกเข้าไปเพื่อศึกษาผลของการชะละลายโดยใช้อุณหภูมิที่ 25 40 และ 60 องศาเซลเซียส มีประสิทธิภาพของการชะละลายของแมงกานีสออกไซด์ด้วยกรดซัลฟิวริก อยู่ในช่วง 40 เปอร์เซ็นต์โดยทั้ง 3 อุณหภูมิมีประสิทธิภาพในการชะละลายสารได้ไม่แตกต่างกันซึ่งสามารถอธิบายได้จากการคำนวณทางเทอร์โมไดนามิกส์ ที่แม้ว่าอุณหภูมิจะต่างกันแต่ค่ามาตรฐานของพลังงานเสรีกิบบส์มีค่าที่ไม่ได้แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ สามารถพิจารณาได้ดังตารางที่ 2.2 และแสดงสมการได้ดังสมการที่ 2.31



ตารางที่ 2.2 การเปลี่ยนแปลงค่ามาตรฐานของพลังงานเสรีกิบบส์ของปฏิกิริยาสมการที่ (2.31) [8]

อุณหภูมิ (°C)	พลังงานเสรีกิบบส์ของปฏิกิริยา ΔG° (kJ)
20	-141.738
40	-141.044
60	-140.341

งานวิจัยของ Yuna และคณะ[9] อธิบายถึงตัวแปรในด้านของอุณหภูมิ อัตราส่วนโมลของ KMnO_4 และ MnSO_4 และอัตราการป้อนสาร ที่ส่งผลต่อปริมาณ MnSO_4 โดยสามารถอธิบายปฏิกิริยาการเกิดได้ดังสมการ โดยจากผลพบว่าที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส และอัตราการป้อนสารที่ 3 มิลลิลิตรต่อนาที่ มีปริมาณการเกิดแมงกานีสไดออกไซด์ที่สูงที่สุดอยู่ที่ร้อยละ 95.01 โดยมวล



รูปที่ 2.10 พิกัด XRD ของแมงกานีสไดออกไซด์ที่ได้จากกระบวนการการตกตะกอนทางเคมี[9]



และเมื่อพิจารณาจากรูปที่ 2.3 ที่สามารถบอกได้ว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้มานั้นอยู่ในรูปของแกรมม่าแมงกานีสไดออกไซด์

นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยที่ใช้กระบวนการทางเคมีไฟฟ้าในการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ โดย M.Buzatu และคณะ [10] ศึกษาผลของความเข้มข้นในกรดซัลฟิวริกที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพกระแสไฟฟ้าโดยมีการใช้ขั้วแอโนดเป็นไทเทเนียมและใช้ขั้วแคโทดเป็นอะลูมิเนียมใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 1.2 แอมแปร์ต่อตารางเดซิเมตร และ 2.4 แอมแปร์ต่อตารางเดซิเมตร ตามลำดับ

หลังจากการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนดจะเกิดปฏิกิริยาทางเคมีโดยสามารถแสดงได้จากสมการที่ข้างต้น และพบว่าที่อุณหภูมิ 96 องศาเซลเซียส และในช่วงของความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกระหว่าง 5×10^{-1} โมลต่อลิตร ถึง 10^{-4} โมลต่อลิตร ดังแสดงในตารางที่ 2.3 ประสิทธิภาพกระแสไฟฟ้าของการเกิดแมงกานีสไดออกไซด์มีค่าสูงถึงร้อยละ 90 โดยมวล ในทุกช่วงของความเข้มข้นหากเมื่อพิจารณาที่ประสิทธิภาพกระแสไฟฟ้าของการเกิดสังกะสี พบว่าความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกส่งผลต่อประสิทธิภาพกระแสไฟฟ้าซึ่งสามารถอธิบายได้ว่าที่ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกมากส่งผลให้เกิดการรบกวนที่บริเวณขั้วแคโทดเพราะที่บริเวณนี้สามารถเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง (side reaction) ซึ่งคือปฏิกิริยาการเกิดไฮโดรเจนดังแสดงได้จากสมการดังต่อไปนี้ และนี่จึงเป็นเหตุผลหนึ่งที่ทำให้ประสิทธิภาพกระแสไฟฟ้าของสังกะสีเมื่อความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกลดลง



ตารางที่ 2.3 ผลของประสิทธิภาพเชิงกระแสการเกิดที่ความเข้มข้นกรดซัลฟิวริกต่างๆ[10]

ความเข้มข้นของ H_2SO_4 (โมลาร์)	pH	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	เวลา (ชั่วโมง)	ประสิทธิภาพเชิงกระแสของการเกิด MnO_2 (%)	ประสิทธิภาพเชิงกระแสของการเกิด Zn (%)
5×10^{-1}	0.00	96	6	91.72	18.37
2.8×10^{-1}	0.25	96	6	97.80	21.58
10^{-2}	2	96	6	93.71	49.06
10^{-3}	3	96	6	93.70	64.98
10^{-4}	4	96	6	93.71	85.87

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

บทนี้จะกล่าวถึงขั้นตอนการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์จากแบตเตอรี่แอลคาไลน์และแบตเตอรี่สังกะสี-คาร์บอนที่ใช้งานแล้วโดยเริ่มการนำแบตเตอรี่ทั้งสองชนิดมาแยกส่วนประกอบ จากนั้นจะอธิบายขั้นตอนการนำผงแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วมาล้างด้วยกรดอะซิติกที่ความเข้มข้นต่าง ๆ และเช่นเดียวกันกับการนำผงแบตเตอรี่สังกะสี-คาร์บอนที่ผ่านการใช้งานแล้วมาล้างด้วยกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้นต่างๆเพื่อทำการเปรียบเทียบธาตุองค์ประกอบและปริมาณด้วยเทคนิค X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) และวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนด้วยเทคนิค Carbon Hydrogen Nitrogen analysis (CHN) ขั้นตอนถัดไปเป็นการเตรียมแมงกานีสออกไซด์ (MnO) จากผงแบตเตอรี่ทั้งสองชนิดที่ผ่านการใช้งานแล้วจากขั้นตอนก่อนหน้าด้วยกระบวนการทางโลหวิทยาความร้อนสูง (Pyrometallurgical) ที่อุณหภูมิและเวลาต่าง ๆ มาทำการวิเคราะห์ดังนี้ 1) วิเคราะห์โครงสร้างผลึกของสารหลังเผาด้วยเทคนิค X-ray diffraction (XRD) 2) วิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบและปริมาณด้วยเทคนิค XRF และ 3) วิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนด้วยเทคนิค CHN ขั้นตอนต่อไปเป็นการเตรียมแมงกานีส (II) ซัลเฟต ($MnSO_4$) จากผงแบตเตอรี่ทั้งสองชนิดที่ผ่านกระบวนการทางโลหวิทยาความร้อนสูง มาผ่านการชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้น 2 โมลต่อลิตร และทำการวิเคราะห์ความเข้มข้นของแมงกานีสและสังกะสี-ไอออนในสารละลายด้วยเทคนิค Atomic absorption spectroscopy (AAS) สำหรับขั้นตอนการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ (MnO_2) จากสารละลาย แมงกานีส (II) ซัลเฟตที่เตรียมได้จากการชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริกมี 2 กระบวนการคือ 1) กระบวนการตกตะกอนทางเคมี (Chemical precipitation) และ 2) กระบวนการทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical precipitation) จากนั้นนำผงแมงกานีสไดออกไซด์ที่ได้ไปทำการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของสารด้วยเทคนิค XRD วิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบและปริมาณด้วยเทคนิค XRF และวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนด้วยเทคนิค CHN สุดท้ายจะกล่าวถึงขั้นตอนการเตรียมเซลล์ถุง (Pouch cell) ไว้สำหรับการทดสอบสมรรถนะของแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนที่ใช้ผงแมงกานีสไดออกไซด์ที่เตรียมได้จากกระบวนการตกตะกอนทางเคมี

3.1 สารเคมีที่ใช้ในการวิจัย

3.1.1 สารเคมีที่ใช้ในการล้างผงแบตเตอรี่แอลคาไลน์และแบตเตอรี่สังกะสี-คาร์บอนที่ผ่านการใช้งานแล้ว

ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการล้างผงแบตเตอรี่แอลคาไลน์และแบตเตอรี่สังกะสี-คาร์บอนที่ผ่านการใช้งานแล้ว

ชื่อสารเคมี	สูตรทางเคมี	เกรด	ความบริสุทธิ์	บริษัทผู้ผลิต
Sulfuric acid	H_2SO_4	AR	98 %	QRèC
Acetic acid	CH_3COOH	AR		QRèC
Distilled water	H_2O	-	-	-

3.1.2 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมแมงกานีส (II) ซัลเฟต

ตารางที่ 3.2 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมแมงกานีส (II) ซัลเฟต

ชื่อสารเคมี	สูตรทางเคมี	เกรด	ความบริสุทธิ์	บริษัทผู้ผลิต
Sulfuric acid	H_2SO_4	AR	98 %	QRèC

3.1.3 สารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์

ตารางที่ 3.3 สารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์

ชื่อสารเคมี	สูตรทางเคมี	เกรด	ความบริสุทธิ์	บริษัทผู้ผลิต
Potassium permanganate	$KMnO_4$	-	-	แสงสว่างตรา ค้ำดาว จำกัด
Potassium hydroxide	KOH	AR	-	QRèC
Sulfuric acid	H_2SO_4	AR	98 %	QRèC

3.1.4 สารเคมีที่ใช้ในการทดสอบทางไฟฟ้า

ตารางที่ 3.4 สารเคมีที่ใช้ในการทดสอบทางไฟฟ้า

ชื่อสารเคมี	สูตรทางเคมี	เกรด	ความบริสุทธิ์	บริษัทผู้ผลิต
Carbon black (super C65T)	C	-	-	MSE
Sodium alginate	C ₆ H ₉ O ₇ Na	-	-	เคมีภัณฑ์ คอร์ปอเรชั่น จำกัด
Xanthan Gum	-	-	-	เคมีภัณฑ์ คอร์ปอเรชั่น จำกัด
Glycerol	C ₃ H ₈ O ₃	AR	99.5 %	QR&C
Zinc sulfate	ZnSO ₄ .7H ₂ O	AR	99 %	KEMAUS
Polyethylene glycol4000	HO(CH ₂ CH ₂ O) _n H	Laboratory reagent	-	KEMAUS

3.2 วัสดุอุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัย

1. กระจก (Glass)
2. กระดาษชั่งสาร (Weighting paper)
3. กระบอกลูก (Cylinder) ขนาด 5, 10 และ 100 มิลลิลิตร
4. โกร่งบดยาและสาก (Pestle & Mortar)
5. ค้อน (Hammer)
6. เครื่องกวนสาร (Magnetic stirrer) รุ่น C-MAG HS7
7. เครื่องเคลือบแบบด็อกเตอร์เบลต (Laboratory doctor blade coater) รุ่น TMAX-JK-TMJ-200 ของ TMAXCN
8. เครื่องชั่งน้ำหนักแบบละเอียด 4 ตำแหน่ง (Analytical balance) รุ่น ME204 ของ Mettler Toledo
9. เครื่องรีดแผ่น (Roll press machine) รุ่น TMAX-DG ของ TMAXCN
10. เครื่องวัดพีเอช (pH meter) รุ่น F-20 ของ Mettler Toledo
11. จานเพาะเชื้อ (Petri dish)
12. ช้อนตักสาร (Spatula)

13. ชุดขาตั้งและแคลมป์จับ (Stand & clamp)
14. ตัวคีบสาร (Forceps)
15. ตู้ดูดความชื้น (Desiccator)
16. ตู้อบความร้อน (Hot air oven) รุ่น ED115 ของ Binder
17. ถุงซิปล็อคใส (Ziplock bag)
18. แท่งแม่เหล็กกวนสาร (Magnetic bar)
19. ปีกเกอร์ (Beaker) ขนาด 25, 50, 100 และ 250 มิลลิลิตร
20. พาราฟิล์ม (Parafilm)
21. ไมโครปิเปต (Micropipette) ขนาด 10-200 ไมโครลิตร
22. สารดูดความชื้น (Silica gel)
23. หลอดแก้วฉีดยา (Syringe glass)
24. อะลูมิเนียมฟอยล์ (Aluminum foil)
25. ขวดรูปชมพู่ (Erlenmeyer flask) ขนาด 250 มิลลิลิตร
26. ถ่านอัลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้ว
27. ถ่าน AAA ที่ผ่านการใช้งานแล้ว
28. เ้าทนไฟกราไฟท์ (Graphite crucible)
29. เครื่องเขย่า (Shaker) รุ่น Laboshake ของ Gerhardt
30. ชุดเครื่องกรองสุญญากาศ (Vacuum filter)
31. กระจาดกรอง (Nylon membrane filter) ขนาดรู 0.22 ไมโครเมตร เส้นผ่านศูนย์กลาง 47 มิลลิเมตร ของ Membrane solutions
32. ปั๊มสุญญากาศ (Vacuum pump)
33. แผ่นกราไฟท์ (Graphite sheet) ความหนา 0.1 มิลลิเมตร
34. แผ่นสังกะสีแบบบางหรือซิงค์ฟอยล์ (Zn foil)
35. แผ่นตะกั่ว (Pb sheet)
36. แผ่นตะแกรงเหล็กกล้าไร้สนิม (Stainless steel)

3.3 ขั้นตอนการเตรียมและการศึกษาสมบัติของแบตเตอรี่แอลคาไลน์และแบตเตอรี่สังกะสีที่ผ่านการใช้งานแล้ว

1. แยกชิ้นส่วนของแบตเตอรี่ที่ผ่านการใช้งานแล้ว ได้แก่ ผงแบตเตอรี่ แกนคาร์บอน แผ่นกั้นภายในแบตเตอรี่ ปลายพลาสติก และปลายโลหะ

2. นำผงแบดเตอร์แอลคาไลน์และแบดเตอร์สังกะสี-คาร์บอนที่ผ่านการใช้งานแล้วไปบดให้ละเอียดด้วยโกร่งบดยาและสาก
3. นำผงแบดเตอร์แอลคาไลน์ที่ละเอียดแล้วไปล้างด้วยสารละลายกรดอะซิติกที่ความเข้มข้น 1 และ 10 โมลต่อลิตร และนำผงแบดเตอร์สังกะสี-คาร์บอนที่ละเอียดแล้วนำไปล้างด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริก 0.1 และ 0.5 โมลต่อลิตร แล้วเขย่าโดยใช้เครื่องเขย่าด้วยความเร็ว 200 รอบ/นาที ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากนั้นนำไปกรองด้วยเครื่องกรองสุญญากาศ และนำผงแบดเตอร์ทั้งสองชนิดที่ได้หลังจากการกรองไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส ในระยะเวลา 24 ชั่วโมง
4. วิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบและปริมาณด้วยเทคนิค X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) และวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนด้วยเทคนิค Carbon Hydrogen Nitrogen analysis (CHN)

3.4 ขั้นตอนการเตรียมแมงกานีสออกไซด์ (MnO)

1. นำผงแบดเตอร์แอลคาไลน์และแบดเตอร์สังกะสี-คาร์บอนที่อบแห้งมาเผาอุณหภูมิ 850 °C , 900°C และ 950°C ที่เวลา 2.5 ชั่วโมง และ 5 ชั่วโมง ด้วย Vertical tube furnace
2. วิเคราะห์โครงสร้างผลึกของสารหลังเผาด้วยเทคนิค X-ray diffraction (XRD) วิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบและปริมาณด้วยเทคนิค XRF และวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนด้วยเทคนิค CHN

3.5 ขั้นตอนการเตรียมแมงกานีส (II) ซัลเฟต (MnSO₄)

1. นำผงแบดเตอร์ที่ได้หลังจากการเผาที่อุณหภูมิสูงมาชะละลายกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้น 2 โมลต่อลิตร แล้วเขย่าโดยใช้เครื่องเขย่าด้วยความเร็ว 200 รอบ/นาที ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นนำสารละลายไปกรองกากของแข็งที่ไม่ละลายออก และนำส่วนที่ละลายเป็นสารละลาย (MnSO₄) นำไปใช้ในขั้นตอนต่อไป
2. วิเคราะห์ความเข้มข้นของแมงกานีสและสังกะสี-ไอออนในสารละลายด้วยเทคนิค Atomic absorption spectroscopy (AAS)

3.6 ขั้นตอนการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ (MnO₂) ด้วย 2 กระบวนการดังต่อไปนี้

3.6.1 กระบวนการตกตะกอนทางเคมี (Chemical precipitation)

- เตรียมสารละลายแมงกานีส (II) ซัลเฟต ที่ได้ 20 มิลลิลิตร จากขั้นตอนที่ 3.5 และเตรียมสารละลายโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตให้ได้ 20 มิลลิลิตร จากนั้นให้เข้าทำปฏิกิริยาพร้อมกันที่อัตราการป้อน 3 มิลลิลิตรต่อนาที ที่

อุณหภูมิต่าง ๆ ได้แก่ 30 60 และ 90 องศาเซลเซียส พร้อมกับกวนสารละลายตลอดระยะเวลาที่เข้าทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 1 ชั่วโมง

- หลังจากป้อนสารจนหมดแล้วให้ความร้อนและกวนสารละลายต่อไปอีก 1 ชั่วโมง
- จากนั้นนำสารละลายที่ได้ไปกรองและล้างด้วยสารละลายกรดอะซิติกที่ความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร แล้วนำสารที่ไม่ละลายน้ำไปแล้วเขย่าโดยใช้เครื่องเขย่าด้วยความเร็ว 200 รอบ/นาที ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ทำซ้ำอีก 1 ครั้ง
- นำสารที่ได้หลังจากการกรองไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส โดยใช้เวลาในการอบข้ามคืน

3.6.2 กระบวนการตกตะกอนทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical precipitation)

- เตรียมสารละลายแมงกานีส (II) ซัลเฟต ที่ได้ 20 มิลลิลิตร ที่ค่า pH ดังนี้ คือ 1 3 และ 5 (จากที่ pH = 1 ทำโดยการเติมกรดซัลฟิวริก และที่ pH = 3 และ 5 ทำโดยจากการเติมสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์) จากขั้นตอนที่ 3.5 และเตรียมแผ่นตะกั่วเป็นขั้วแอโนด แผ่นเหล็กกล้าไร้สนิมเป็นขั้วแคโทด โดยกำหนดพื้นที่สัมผัสสารละลายของขั้วทั้งสองชนิด คือ 2×2 ตารางเซนติเมตร
- นำขั้วทั้งสองชนิดจุ่มลงไปในสารละลายแมงกานีส (II) ซัลเฟตแล้วให้ความร้อนที่ 40 องศาเซลเซียสพร้อมกับกวนสารละลายตลอดระยะเวลา และให้ความหนาแน่นกระแสได้แก่ 25 50 100 และ 200 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร เป็นเวลา 1 2 4 หรือ 8 ชั่วโมง ตามลำดับ
- จากนั้นนำตะกอนที่ได้ไปกรองด้วยเครื่องกรองสุญญากาศและล้างด้วยน้ำกลั่น
- นำตะกอนที่ได้หลังจากการกรองไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส และอบทิ้งไว้ข้ามคืน

3.6.3 นำสารที่ได้ทั้งสองกระบวนการไปทำการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของสารด้วยเทคนิค XRD วิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบและปริมาณด้วยเทคนิค XRF และวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนด้วยเทคนิค CHN

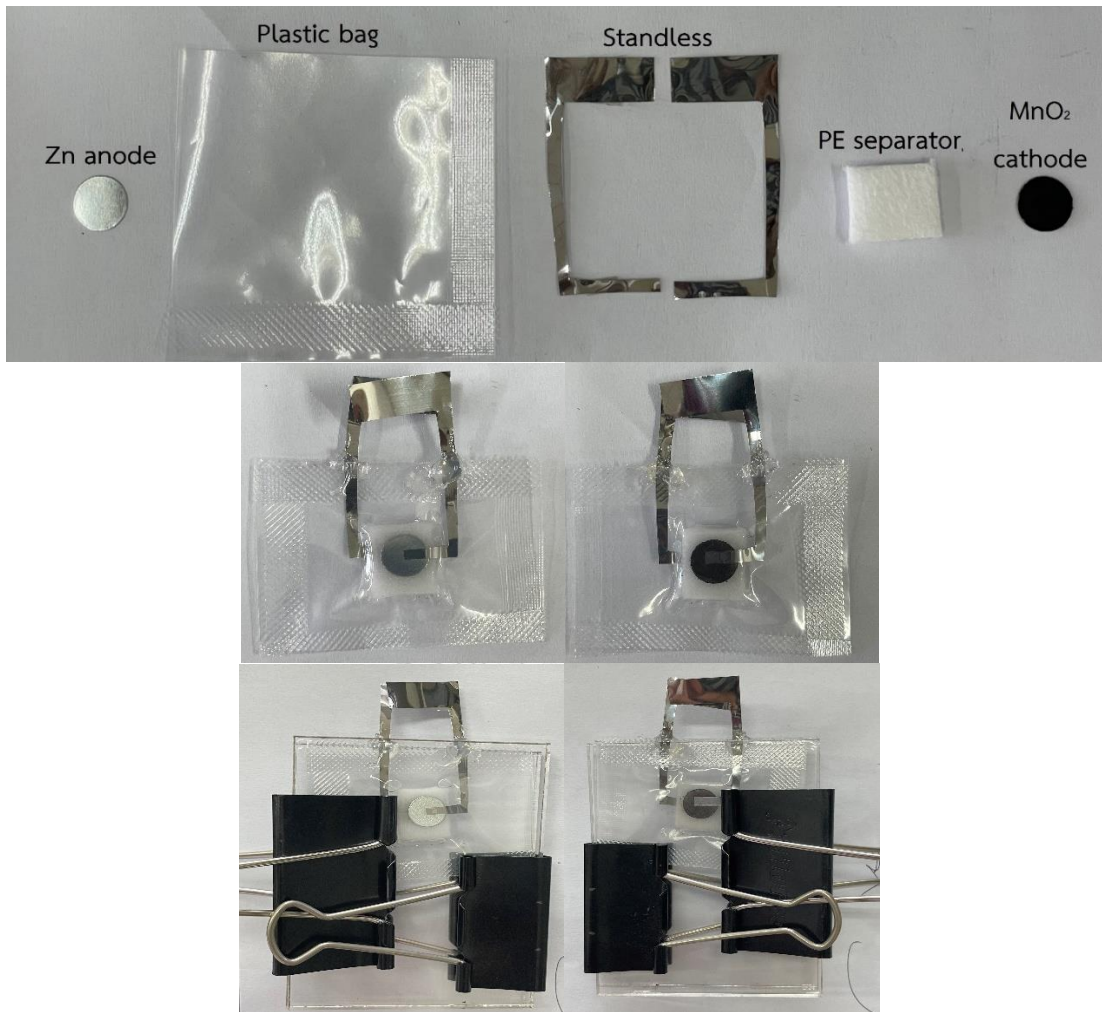
3.7 ขั้นตอนการเตรียมและทดสอบสมรรถนะของแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน

3.7.1 ขั้นตอนการเตรียมเซลล์ถุง (Pouch cell) ของแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน

เซลล์ถุงของแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนประกอบด้วย (i) ขั้วแอโนด คือ สังกะสีแผ่นบาง ซึ่งตัดให้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 9 มิลลิเมตร (ii) เตรียมขั้วแคโทด โดยการผสมผงแมงกานีสไดออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ในหัวข้อที่ 3.6.1 ผงคาร์บอน แชนแทนกัม โซเดียมอัลจิเนต สัดส่วนเป็น 84:14:2 โดยใช้น้ำ DI 550 ไมโครลิตร ผสมไปพร้อมกับหยดกลีเซอรอล 450 ไมโครลิตร กวนเป็นเนื้อเดียวกันเป็นเวลา 3 ชั่วโมง ทำการผสมและปาดบนแผ่นแกรไฟต์ที่ใช้ดอกเตอร์เบลขนาด 0.25 มิลลิเมตร อบสภาวะสุญญากาศที่ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เมื่ออบจนแห้งแล้วนำมาตัดให้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 9 มิลลิเมตร (iii) ใช้แผ่นกั้นขั้วที่ใช้ทำจากพอลิเอทิลีนชุบด้วยสารละลายสังกะสีซัลเฟตที่ความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตรผสมกับพอลิเอทิลีนที่ความเข้มข้น 0.01 โมลต่อลิตร และสุดท้าย (iv) ประกอบองค์ประกอบทั้งหมดเป็นเซลล์ถุง ดังรูปที่ 3.1 โดยเริ่มจากขั้วแอโนด ฝังพลาสติก แผ่นสแตนเลส แผ่นกั้นขั้วชุบด้วยสารละลายสังกะสีซัลเฟตและพอลิเอทิลีน ขั้วแคโทด และผนึกปิดถุงด้วยการซีลแบบสุญญากาศ

3.7.2 ขั้นตอนการทดสอบสมรรถนะของแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน

การทดสอบสมรรถนะและประสิทธิภาพของแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนที่ใช้แมงกานีสไดออกไซด์ที่จากการสังเคราะห์การตกตะกอนทางเคมี ของแบตเตอรี่แอลคาไลน์และแบตเตอรี่สังกะสี-คาร์บอน โดยใช้ชื่อ MnO_2 -SAB และ MnO_2 -SZB ตามลำดับ เปรียบเทียบกับผงแมงกานีสไดออกไซด์ทางการค้า โดยใช้ชื่อ MnO_2 -commercial ประกอบด้วยการทดสอบการอัดและคายประจุ ด้วยเทคนิคกัลวานอสแตติกชาร์จ/ดิสชาร์จ Galvanostatic charge-discharge (GDV) โดยแรงดันไฟฟ้าอยู่ในช่วง 0.8-1.9 โวลต์ และความหนาแน่นกระแส 5, 10, 20, 50, 100 และ 200 mA/g ใช้เครื่องทดสอบประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ (Battery tester) รุ่น CT-4008T ของ Neware การทดสอบค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี Cyclic voltammetry (CV) และการวัดความต้านทานเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิค Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) โดยใช้เครื่องทดสอบคุณสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของแบตเตอรี่ (Potentiostat/Galvanostat/ZRA) รุ่น 1010E จาก Gamry ทั้งหมดนี้เป็นวิธีการที่ใช้ในการวิเคราะห์ประสิทธิภาพของแบตเตอรี่



รูปที่ 3.1 แสดงส่วนประกอบเซลล์ถุง (Pouch cell)
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CHULALONGKORN UNIVERSITY

ตารางที่ 3.5 ขั้นตอนทดสอบความจุของแบตเตอรี่แบบเติมเซลล์ที่กระแสต่างๆ

ลำดับ	ขั้นตอน	ความหนาแน่น กระแส (mA/g)	กระแส (mA)	ศักย์ไฟฟ้า (V)
1	พักแบตเตอรี่ 30 นาที			
2	คายประจุ	5	0.015	0.8
3	อัดประจุ	5	0.015	1.9
4	ทำซ้ำลำดับที่ 2-3 นวน 5 รอบ			
5	คายประจุ	10	0.03	0.8
6	อัดประจุ	10	0.03	1.9
7	ทำซ้ำลำดับที่ 5-6 นวน 5 รอบ			
8	คายประจุ	20	0.06	0.8
9	อัดประจุ	20	0.06	1.9
10	ทำซ้ำลำดับที่ 8-9 นวน 5 รอบ			
11	คายประจุ	50	0.15	0.8
12	อัดประจุ	50	0.15	1.9
13	ทำซ้ำลำดับที่ 10-11 นวน 5 รอบ			
14	คายประจุ	100	0.3	0.8
15	อัดประจุ	100	0.3	1.9
16	ทำซ้ำลำดับที่ 14-15 นวน 5 รอบ			
17	คายประจุ	200	0.6	0.8
18	อัดประจุ	200	0.6	1.9
19	ทำซ้ำลำดับที่ 17-18 นวน 5 รอบ			
20	คายประจุ	10	0.03	0.8
21	อัดประจุ	10	0.03	1.9
22	ทำซ้ำลำดับที่ 20-21 นวน 5 รอบ			
23	คายประจุ	5	0.015	0.8
24	อัดประจุ	5	0.015	1.9
25	ทำซ้ำลำดับที่ 23-24 นวน 5 รอบ			

บทที่ 4

ผลการดำเนินการและวิเคราะห์ผลการทดลอง

ในบทนี้จะกล่าวถึงผลการนำกลับแมงกานีสด้วยวิธีการโลหะวิทยาความร้อนสูงและสารละลายเพื่อเปลี่ยนสารประกอบออกไซด์ของแมงกานีสจากผงขี้แบตเตอรี่แอลคาไลน์และแบตเตอรี่สังกะสี-คาร์บอนที่ผ่านการใช้งานแล้วให้อยู่ในรูปแมงกานีส (II) ออกไซด์ แมงกานีส (II) ซัลเฟต และการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ เริ่มจากการแยกส่วนแบตเตอรี่ การนำผงขี้แบตเตอรี่ที่ใช้งานแล้วมาล้างด้วยกรดที่ความเข้มข้นต่าง ๆ จากนั้นจะอธิบายผลของการเผาแบตเตอรี่แอลคาไลน์และแบตเตอรี่สังกะสี-คาร์บอนที่ผ่านการล้างด้วยกรดเพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิและเวลา และอธิบายผลการนำผงแบตเตอรี่แอลคาไลน์และแบตเตอรี่สังกะสี-คาร์บอนที่ผ่านการเผามาชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้น 2 โมลต่อลิตร และสุดท้ายอธิบายผลการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์จาก 2 กระบวนการคือ กระบวนการตกตะกอนทางเคมีและกระบวนการตกตะกอนทางเคมีไฟฟ้าและศึกษาโครงสร้างผลึก องค์ประกอบทางเคมีและ/หรือธาตุองค์ประกอบ ด้วยเทคนิค X-ray Diffraction (XRD), X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) และ Carbon Hydrogen Nitrogen analysis (CHN) ตามลำดับ

4.1 ส่วนประกอบของแบตเตอรี่

4.1.1 ส่วนประกอบของแบตเตอรี่แอลคาไลน์

แบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วที่เลือกใช้ ได้แก่ แบตเตอรี่แอลคาไลน์ยี่ห้อ Panasonic ขนาด AA ซึ่งเมื่อทำการตัด สามารถแยกส่วนประกอบของแบตเตอรี่ออกเป็นดังรูปที่ 4.1



รูปที่ 4.1 แสดงส่วนประกอบของแบตเตอรี่แอลคาไลน์ (i) ปลอกพลาสติกและปลอกโลหะ (ii) แผ่นกั้นขี้ (iii) ซิงค์ออกไซด์ที่เป็นขี้แอโนด (iv) ซิงค์แมงกานีสออกไซด์และคาร์บอน เป็นขี้แคโทดและอิเล็กโทรไลต์คือโปแทสเซียมไฮดรอกไซด์

เมื่อทำการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบของผงแบดเตอรีแอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วด้วยเทคนิค XRF พบว่าประกอบไปด้วย แมงกานีส สังกะสี และโพแทสเซียมเป็นหลัก ดังตารางที่ 4.1 และทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค CHN เพื่อหาปริมาณคาร์บอนดังตารางที่ 4.2

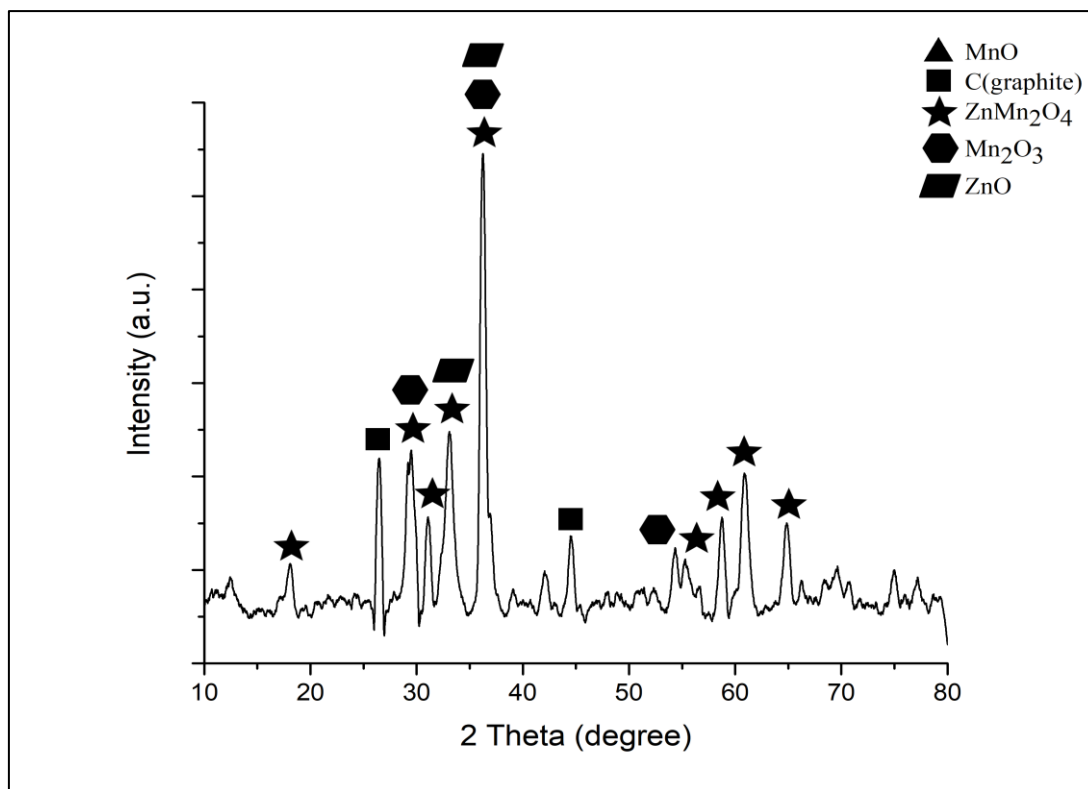
ตารางที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบด้วยเทคนิค XRF ของผงแบดเตอรีแอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้ว

ธาตุ	ปริมาณธาตุ (% โดยมวล)
Mn	50.00
Zn	13.00
K	6.55

ตารางที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค CHN ของผงแบดเตอรีแอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้ว

ธาตุ	ปริมาณธาตุ (% โดยมวล)
C	5.80
H	0.37
N	0.22

เมื่อนำผงขั้วแบดเตอรีแอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วมาวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของสารด้วยเทคนิค XRD พบว่าผงขั้วแบดเตอรีแอลคาไลน์ คาร์บอน (แกรไฟต์) ซิงค์แมงกานีสออกไซด์ ($ZnMn_2O_4$) ในเฟสสปินเนล (spinel) แมงกานีส (III) ออกไซด์ (Mn_2O_3) และ ซิงค์ออกไซด์ (ZnO)



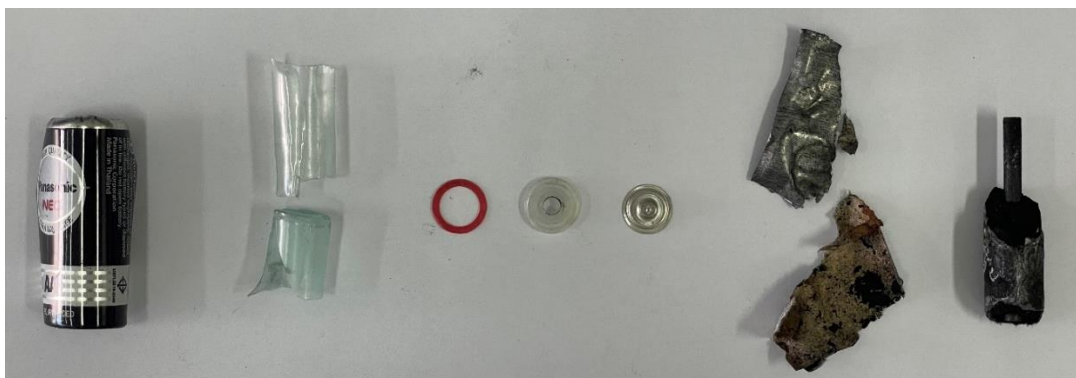
รูปที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของสารที่พบในผงขั้วแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วด้วยเทคนิค XRD

4.1.2 ส่วนประกอบของแบตเตอรี่สังกะสี-คาร์บอน

แบตเตอรี่สังกะสี-คาร์บอนที่ผ่านการใช้งานแล้วที่เลือกใช้ ได้แก่ แบตเตอรี่สังกะสี-คาร์บอนยี่ห้อ Panasonic ขนาด AA ซึ่งเมื่อทำการตัด สามารถแยกส่วนประกอบของแบตเตอรี่ออกเป็นดังรูปที่ 4.3 เมื่อทำการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบของผงแบตเตอรี่สังกะสี-คาร์บอนที่ผ่านการใช้งานแล้วด้วยเทคนิค XRF พบว่าประกอบไปด้วย แมงกานีส สังกะสี และคลอรีนเป็นหลัก ดังตารางที่ 4.3 และทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค CHN เพื่อดูปริมาณคาร์บอนดังตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.3 ผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบด้วยเทคนิค XRF ของผงแบตเตอรี่สังกะสี-คาร์บอนที่ผ่านการใช้งานแล้ว

ธาตุ	ปริมาณธาตุ (% โดยมวล)
Mn	32.60
Zn	31.40
Cl	9.32

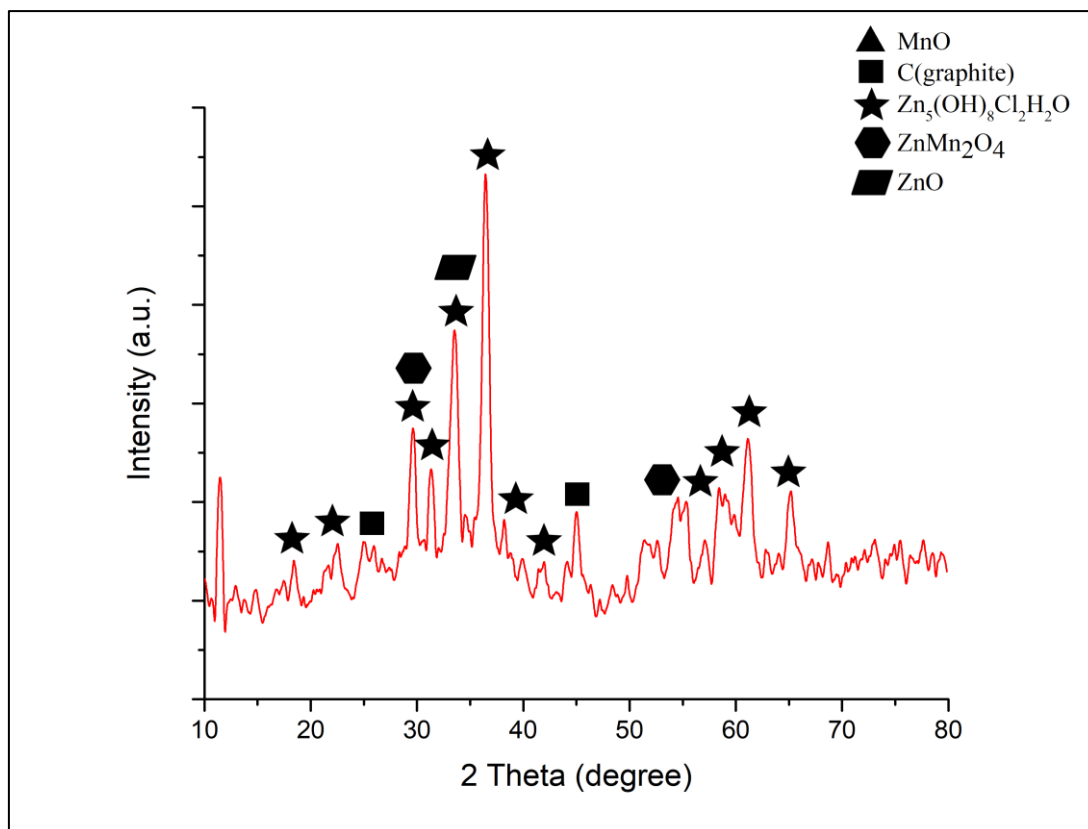


รูปที่ 4.3 แสดงส่วนประกอบของแบตเตอรี่สังกะสี-คาร์บอน(i) ปลอกพลาสติกและปลอกโลหะ (ii) แผ่นกั้นขั้ว (iii) ซิงค์ออกไซด์ที่เป็นขั้วแอโนด (iv) ซิงค์แมงกานีสออกไซด์และคาร์บอน เป็นขั้วแคโทด และอิเล็กโทรไลต์คือซิงค์คลอไรด์หรือแอมโมเนียมคลอไรด์

ตารางที่ 4.4 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค CHN ของผงแบตเตอรี่สังกะสี-คาร์บอนที่ผ่านการใช้งานแล้ว

ธาตุ	ปริมาณธาตุ (% โดยมวล)
C	6.78
H	0.31
N	0.29

เมื่อนำผงขั้วแบตเตอรี่สังกะสี-คาร์บอนที่ผ่านการใช้งานแล้วมาวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของสารด้วยเทคนิค XRD พบว่าผงขั้วแบตเตอรี่สังกะสี-คาร์บอนประกอบด้วย คาร์บอน (แกรไฟต์) ซิงค์แมงกานีสออกไซด์ ($Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$) ในเฟสสปินเนล ซิงค์แมงกานีสออกไซด์ ($ZnMn_2O_4$) ในเฟสสปินเนล และ ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ดังปรากฏในรูปที่ 4.4

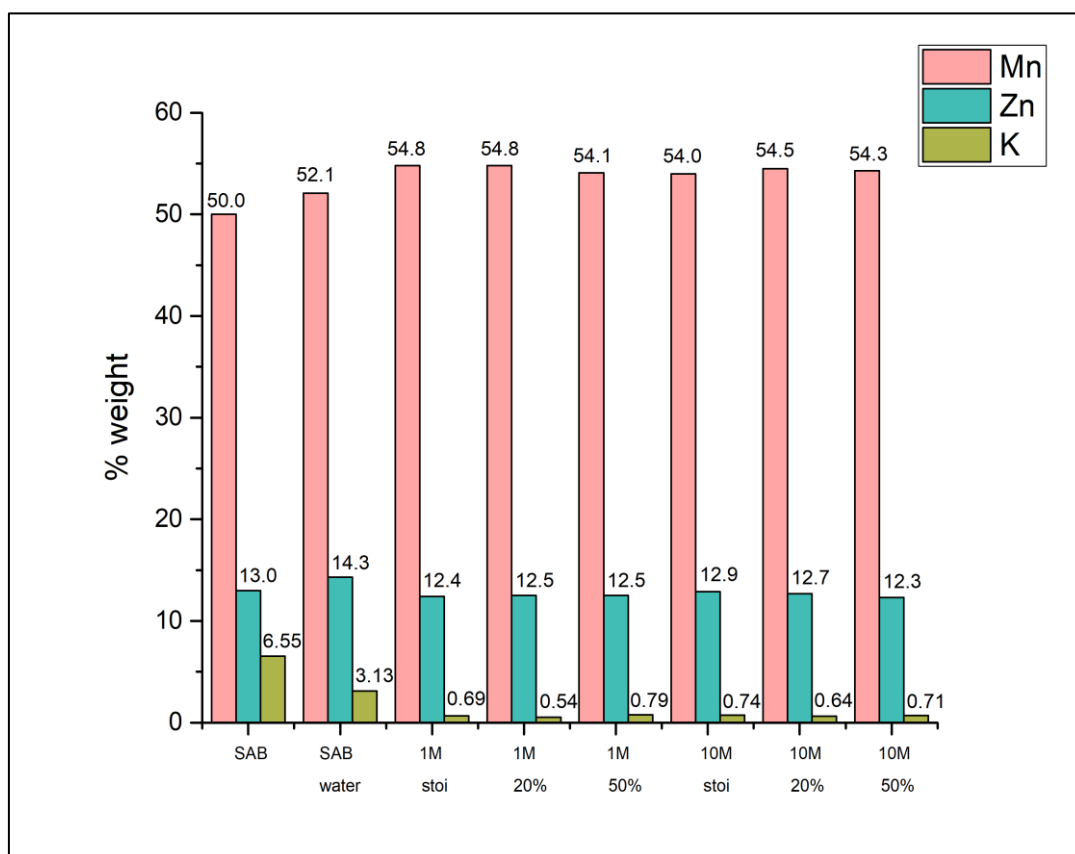


รูปที่ 4.4 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของสารที่พบใน ผงข้าวแบดเตอร์สังกะสี-คาร์บอนที่ผ่านการใช้งานแล้วด้วยเทคนิค XRD

4.2 ผลของการล้างผงแบดเตอร์แอลคาไลน์และผงแบดเตอร์สังกะสี-คาร์บอนที่ใช้งานแล้วด้วยกรด

เมื่อนำผงข้าวแบดเตอร์แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วมาล้างด้วยกรดอะซิติก (CH_3COOH) ที่ความเข้มข้น 1 และ 10 โมลต่อลิตร ที่อุณหภูมิห้องเป็นระยะเวลา 4 ชั่วโมง จากนั้นนำผงข้าวแบดเตอร์ที่ผ่านการล้างแล้ว มาวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบด้วยเทคนิค XRF พบว่าผงข้าวแบดเตอร์แอลคาไลน์ก่อนการล้างด้วยกรดอะซิติกมีปริมาณร้อยละโดยมวลของธาตุแมงกานีส สังกะสีและโพแทสเซียมอยู่ 50.13 และ 6.55 ตามลำดับดังตารางที่ 4.1 โดยโพแทสเซียมที่วิเคราะห์ได้มาจากโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) ที่เป็นส่วนประกอบของอิเล็กโทรไลต์ในแบดเตอร์ หลังจากล้างผงข้าวแบดเตอร์ด้วยน้ำกลั่นแล้ว ปริมาณโพแทสเซียมลดลงเหลือร้อยละ 3.13 โดยมวล แสดงให้เห็นว่าโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์บางส่วนสามารถละลายในน้ำที่นำมาล้างออกไปได้ แต่ยังมีบางส่วนที่เหลืออยู่ซึ่งคาดว่าถูกดูดซับอยู่ในรูพรุนของผงคาร์บอนที่เป็นส่วนประกอบของข้าวแคโทด หากใช้กรดอะซิติกมาล้างพบว่าปริมาณของโพแทสเซียมเหลือเพียงร้อยละ 0.69 โดยมวล หากพิจารณาที่ความเข้มข้นที่ใช้ 1 และ 10 โมลต่อลิตรแล้วจากผล XRF มีค่าใกล้เคียงกันทั้งปริมาณแมงกานีส

สังกะสี และโพแทสเซียม ดังนั้นสรุปได้ว่าการล้างผงแบดเตอร์ด้วยกรดอะซิติกที่ความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร และใช้ปริมาณกรดส่วนเกินร้อยละ 20 โดยมวล สามารถลดปริมาณของโพแทสเซียมลงได้ ดังสมการที่ 4.1 และจะใช้วิธีการนี้ล้างผงขี้แบดเตอร์แอลคาไลน์ก่อนนำไปใช้ในขั้นตอนถัดไป



รูปที่ 4.5 ผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบด้วยเทคนิค XRF ของผงขี้แบดเตอร์แอลคาไลน์ (SAB) ที่ล้างด้วยกรดอะซิติกที่ความเข้มข้นต่างๆ

พิจารณาปริมาณผงคาร์บอนของผงขี้แบดเตอร์แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วก่อนการนำมาล้างด้วยกรดพบว่าปริมาณคาร์บอนอยู่ที่ร้อยละ 5.8 โดยมวล และเมื่อหลังจากล้างแล้วมีปริมาณคาร์บอนอยู่ที่ร้อยละ 4.83 โดยมวล ดังแสดงในตารางที่ 4.5 จะเห็นได้ว่าการล้างผงแบดเตอร์แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วด้วยกรดอะซิติกอาจจะมีส่วนช่วยในการลดปริมาณคาร์บอนด้วยเล็กน้อย ในส่วนของผงแบดเตอร์สังกะสี-คาร์บอนที่ผ่านการใช้งานแล้วเมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF พบว่ามีปริมาณของคลอรีนเจือปนอยู่ถึงร้อยละ 9.32 โดยมวล ธาตุคลอรีนนี้มาจากแอมโมเนียมคลอไรด์ (NH_4Cl) และซิงค์คลอไรด์ (ZnCl_2) ที่เป็นเกลือในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ หลังจากล้างด้วยน้ำกลั่น ผลการวิเคราะห์ด้วย XRF พบว่ามีปริมาณของคลอรีนลดลงเท่ากับร้อยละ 3.38 โดยมวล แสดง

ให้เห็นว่าเกลือของคลอไรด์บางส่วนถูกล้างออกด้วยน้ำได้ แต่ยังคงมีบางส่วนที่เหลืออยู่ซึ่งคาดว่าถูกดูดซับอยู่ในรูพรุนของผงคาร์บอนเช่นเดียวกับกรณีโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในผงขี้เถ้าเตาเผาแอสซีล

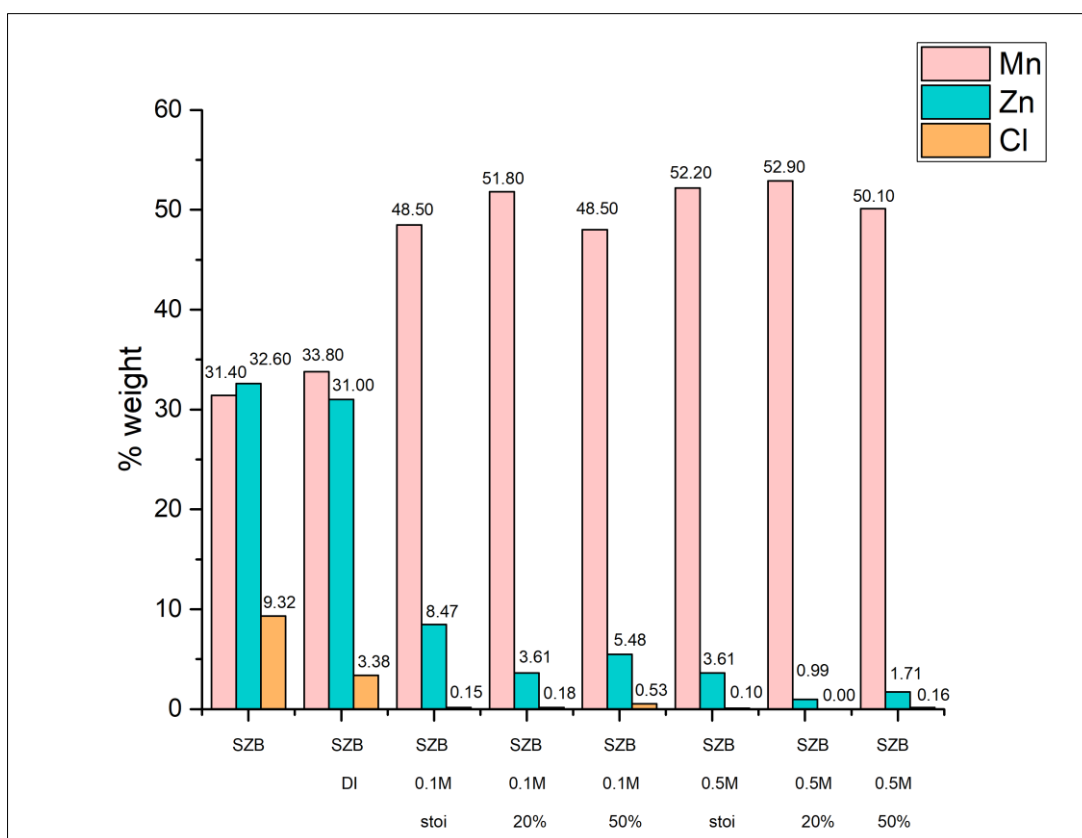
ตารางที่ 4.5 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค CHN ของผงขี้เถ้าเตาเผาแอสซีลก่อนและหลังการล้างด้วยกรดอะซิติก

ก่อนการล้างด้วยกรดอะซิติก		หลังล้างด้วยกรดอะซิติก	
ธาตุ	ปริมาณธาตุ (% โดยมวล)	ธาตุ	ปริมาณธาตุ (% โดยมวล)
C	5.80	C	4.83
H	0.37	H	0.03
N	0.22	N	0.19

จากรูปที่ 4.6 ด้วยเทคนิค XRF พบว่าปริมาณธาตุสังกะสีในผงขี้เถ้าเตาเผาแอสซีล-คาร์บอน มีค่าสูงมากเทียบเท่ากับปริมาณธาตุแมงกานีส ด้วยเหตุนี้จึงเพิ่มขั้นตอนการล้างด้วยกรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) เพื่อแยกสังกะสีซึ่งอยู่ในรูปสารประกอบ ZnO ออก โดยใช้กรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้นต่างกัน 2 ค่า คือ 0.1 และ 0.5 โมลต่อลิตร ปริมาณกรดซัลฟิวริกที่ใช้ได้แก่ (i) ปริมาณตามมวลสารสัมพันธ์ (stoi) (ii) ปริมาณส่วนเกินร้อยละ 20 โดยมวล (20 % excess หรือ 20 % exc) และ (iii) ปริมาณส่วนเกินร้อยละ 50 โดยมวล (50 % excess หรือ 50 % exc) โดยจุดประสงค์ของการล้างด้วยกรดซัลฟิวริกนี้ เพื่อต้องการลดปริมาณธาตุสังกะสีและคลอรีนที่เจือปนอยู่คิดเป็นกว่าร้อยละ 42 โดยมวล ดังนั้นจึงคิดเทียบตามมวลสารสัมพันธ์ 100 กรัม ในผงขี้เถ้าเตาเผาแอสซีล-คาร์บอน มีปริมาณธาตุสังกะสีและคลอรีนเท่ากับ 42 โดยมวล หากต้องการใช้ผงขี้เถ้าเตาเผาแอสซีล-คาร์บอน 3 กรัม จะต้องใช้สารละลายกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร ตาม stoi 20 % exc และ 50 % exc เท่ากับ 156 187 และ 234 มิลลิลิตร ตามลำดับ วิธีคิดเช่นเดียวกัน คือที่ผงขี้เถ้าเตาเผาแอสซีล-คาร์บอน 3 กรัม ต่อสารละลายกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ตาม stoi 20 % exc และ 50 % exc ตามลำดับ เท่ากับ 31 37 และ 47 มิลลิลิตร ตามลำดับ

เมื่อใช้กรดความเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร ตาม stoi มีปริมาณของคลอรีนลดลงเหลือเพียงร้อยละ 0.15 โดยมวล และปริมาณของสังกะสีลดลงเหลือร้อยละ 8.47 โดยมวล หากเปรียบเทียบกับความเข้มข้นกรดซัลฟิวริกที่ 0.5 โมลต่อลิตร ตาม stoi ปริมาณของคลอรีนลดลงเหลือแค่ร้อยละ 0.10 โดยมวล ปริมาณสังกะสีลดลงอยู่ที่ร้อยละ 3.61 โดยมวล เมื่อพิจารณาที่ 0.5 โมลต่อลิตร ที่ 20 % exc ไม่พบว่ามีคลอรีนเหลืออยู่ (จากผลการวิเคราะห์อยู่ที่ร้อยละ 0.00 โดยมวล) และปริมาณสังกะสีเหลืออยู่แค่ร้อยละ 0.99 โดยมวล ดังนั้นการล้างผงขี้เถ้าเตาเผาแอสซีลที่ผ่านการใช้งานแล้วเมื่อใช้ความเข้มข้น

กรดซัลฟิวริกที่ 0.5 โมลต่อลิตร จะช่วยลดปริมาณคลอรีนหากแต่่าเมื่อมีการเพิ่มในปริมาณที่มากเกินไปพอจะทำให้ปริมาณคลอรีนเพิ่มขึ้นได้เช่นกันโดยสังเกตจากที่ 0.1 โมลต่อลิตร ที่ stoi 20 % exc และ 50 % exc พบว่ามีปริมาณร้อยละโดยมวลของสังกะสีอยู่ 8.47 3.61 และ 5.48 ตามลำดับ เช่นเดียวกันกับที่ 0.5 โมลต่อลิตร ที่ stoi 20 % exc และ 50 % exc พบว่ามีปริมาณร้อยละโดยมวลของสังกะสีอยู่ที่ 3.61 0.99 และ 1.71 ตามลำดับ



รูปที่ 4.6 ผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบด้วยเทคนิค XRF ของผงขี้แบตเตอรี่สังกะสี-คาร์บอน (SZB) ที่ล้างด้วยกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้นและปริมาณต่าง ๆ

เมื่อพิจารณาปริมาณคาร์บอนจากเทคนิค CHN พบว่าก่อนการล้างด้วยกรดซัลฟิวริกมีปริมาณคาร์บอนร้อยละโดยมวลอยู่ที่ 6.78 แต่เมื่อหลังล้างมีปริมาณคาร์บอนกลับเพิ่มขึ้นไปถึงร้อยละ 13.47 โดยมวล

ตารางที่ 4.6 ผลการวิเคราะห์ด้วย CHN ของ ของผงข้าวแบดเตอรีสังกะสี-คาร์บอนก่อนและหลังการล้างด้วยกรดซัลฟิวริก

ก่อนการล้างด้วยกรดซัลฟิวริก		หลังล้างด้วยกรดซัลฟิวริก	
ธาตุ	ปริมาณธาตุ (% โดยมวล)	ธาตุ	ปริมาณธาตุ (% โดยมวล)
C	6.78	C	13.47
H	0.31	H	0.03
N	0.29	N	0.24

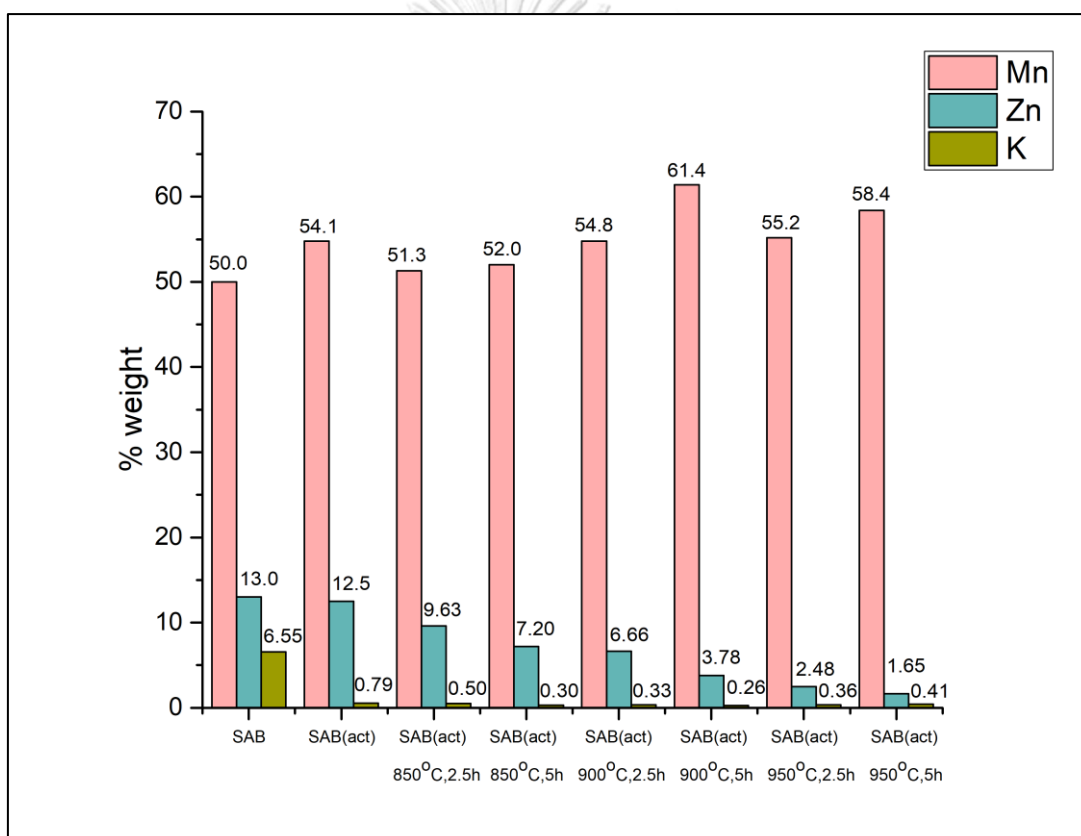
4.3 ผลของการเผาผงแบดเตอรีแอลคาไลน์และผงแบดเตอรีสังกะสี-คาร์บอนที่ผ่านการล้างด้วยกรดอะซิติกและกรดซัลฟิวริกตามลำดับ

4.3.1 ผลของการเผาผงข้าวแบดเตอรีแอลคาไลน์

เมื่อนำผงแบดเตอรีแอลคาไลน์และผงแบดเตอรีสังกะสีที่ผ่านการล้างด้วยกรด (SAB(act)) และ (SZB(sfr)) มาเผาด้วยกระบวนการทางโลหวิทยาความร้อนสูง (Pyrometallurgical) ที่อุณหภูมิ 850 900 และ 950 องศาเซลเซียส และใช้เวลา 2.5 และ 5 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนที่อัตราการไหล 90 มิลลิลิตรต่อนาที ในปริมาณ 20 กรัมต่อการเผา 1 ครั้งและพบว่าหลังการเผาเหลือปริมาณสารอยู่ประมาณร้อยละ 60 ถึง 70 โดยมวลของผงแบดเตอรีแอลคาไลน์ที่ผ่านการล้างด้วยกรด เริ่มต้นต่อการเผาและมวลสารที่หายไปคาดว่าเป็นธาตุออกซิเจน สังกะสี และคาร์บอน ผลของการทดสอบ XRF ดังรูปที่ 4.7 ยืนยันการหายไปของสังกะสีหากเมื่อสังเกตหลังจากผงแบดเตอรีแอลคาไลน์ล้างด้วยกรดอะซิติก 1 โมลต่อลิตรมีปริมาณร้อยละโดยมวลของแมงกานีส สังกะสีและโพแทสเซียมเท่ากับ 54.1 12.5 และ 0.79 ตามลำดับและเมื่อผ่านกระบวนการเผาที่อุณหภูมิที่ 950 องศาเซลเซียส เวลา 5 ชั่วโมงพบว่าปริมาณของสังกะสีลดลงเหลือร้อยละ 1.65 โดยมวล ผลของการลดลงของปริมาณสังกะสีเนื่องมาจากว่ามีจุดเดือดสังกะสีเท่ากับ 907 องศาเซลเซียส เป็นอุณหภูมิที่เปลี่ยนสถานะของสังกะสีจากของเหลวให้อยู่ในสถานะแก๊ส และเมื่อพิจารณาปริมาณแมงกานีสพบว่าที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส 5 ชั่วโมง มีค่าเท่ากับร้อยละ 61.4 โดยมวล ซึ่งเป็นค่าที่สูงที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับสภาวะที่ใช้ในการเผา เหตุที่ปริมาณของแมงกานีสไม่ได้มีค่าลดลงจากเดิมเนื่องมาจากว่าจุดเดือดของแมงกานีสเท่ากับ 2,061 องศาเซลเซียส ซึ่งสูงกว่าช่วงอุณหภูมิที่ใช้ในการเผา จึงทำให้แมงกานีสไม่ได้ลดลงจากเดิม

ตารางที่ 4.7 มวลของผงข้าวแบดเตอร์แอลคาไลน์ที่ผ่านการเผาในสภาวะต่างๆ

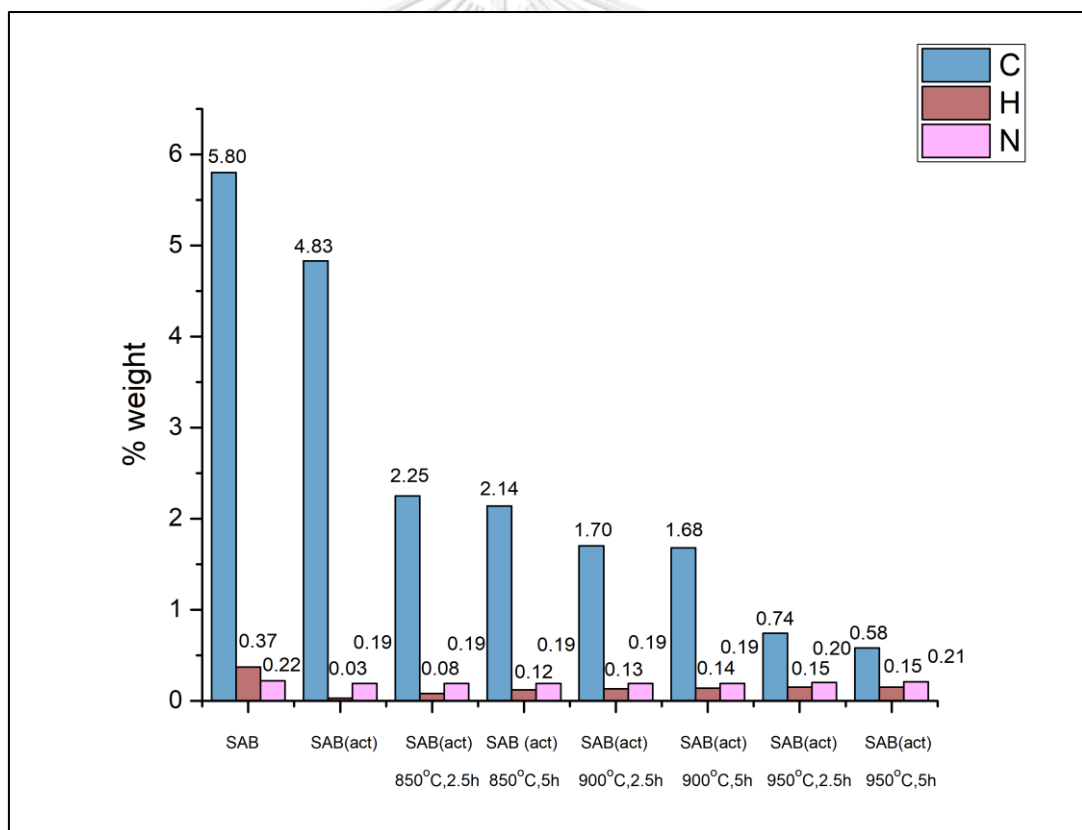
สภาวะการเผา	มวลก่อนเผา (g)	มวลหลังเผา (g)	% ผลผลิต
850 °C , 2.5 h	20.0188	14.2192	70.71
850 °C , 5 h	20.1018	13.0734	65.04
900 °C , 2.5 h	20.1011	13.3909	66.62
900 °C , 5 h	20.1309	12.0899	60.06
950 °C , 2.5 h	20.1088	11.5782	57.58
950 °C , 5 h	20.1698	11.6087	57.55



รูปที่ 4.7 ผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบด้วยเทคนิค XRF ของผงข้าวแบดเตอร์แอลคาไลน์ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 850 900 และ 950 องศาเซลเซียส ในระยะเวลา 2.5 และ 5 ชั่วโมง

การเผาที่อุณหภูมิสูงแล้วนอกจากจะทำให้สังกะสีหายไปแล้วยังมีการหายไปของคาร์บอนด้วย โดยมีผล CHN มายืนยันการหายไปของคาร์บอนดังรูปที่ 4.8 เมื่อสังเกตที่ปริมาณคาร์บอนของผงข้าวแบดเตอร์แอลคาไลน์ที่ผ่านการล้างด้วยกรดอะซิติก (SAB(act)) มีปริมาณคาร์บอนอยู่ที่ร้อยละ 4.83 โดยมวล และหลังจากการเผาที่อุณหภูมิสูงพบว่าที่สภาวะอุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส เวลา 5 ชั่วโมง

พบปริมาณคาร์บอนลดลงเหลือร้อยละ 0.58 โดยมวล และเมื่อมีการพิจารณาที่อุณหภูมิเดียวกันในการใช้เวลาเผาที่แตกต่างกันพบว่าที่ SAB(act) - 850 องศาเซลเซียส - 2.5 ชั่วโมงและ SAB(act) - 850 องศาเซลเซียส - 5 ชั่วโมง ตามลำดับ มีปริมาณคาร์บอนเท่ากับร้อยละ 2.25 และ 2.14 โดยมวล ตามลำดับ เช่นเดียวกันกับที่ SAB(act) - 900 องศาเซลเซียส - 2.5 ชั่วโมง SAB(act) - 900 องศาเซลเซียส - 5 ชั่วโมง SAB(act) - 950 องศาเซลเซียส - 2.5 ชั่วโมง และ SAB(act) - 950 องศาเซลเซียส - 5 ชั่วโมง มีปริมาณคาร์บอนเท่ากับร้อยละ 1.70 1.68 0.74 และ 0.58 โดยมวล ตามลำดับ ซึ่งพบว่าที่เวลาต่างกันมีปริมาณคาร์บอนที่ไม่ได้แตกต่างกันอย่างชัดเจนแต่เมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิ 850 900 และ 950 องศาเซลเซียส ที่เวลา 2.5 ชั่วโมง มีปริมาณคาร์บอนเท่ากับร้อยละ 2.25 1.70 และ 0.74 โดยมวล ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าเมื่อมีการเพิ่มของอุณหภูมิการเผาปริมาณคาร์บอนลดลงอย่างชัดเจน



รูปที่ 4.8 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค CHN ของผงข้าวแบดเตอรีแอลคาไลน์ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 850 900 และ 950 องศาเซลเซียส ในระยะเวลา 2.5 และ 5 ชั่วโมง

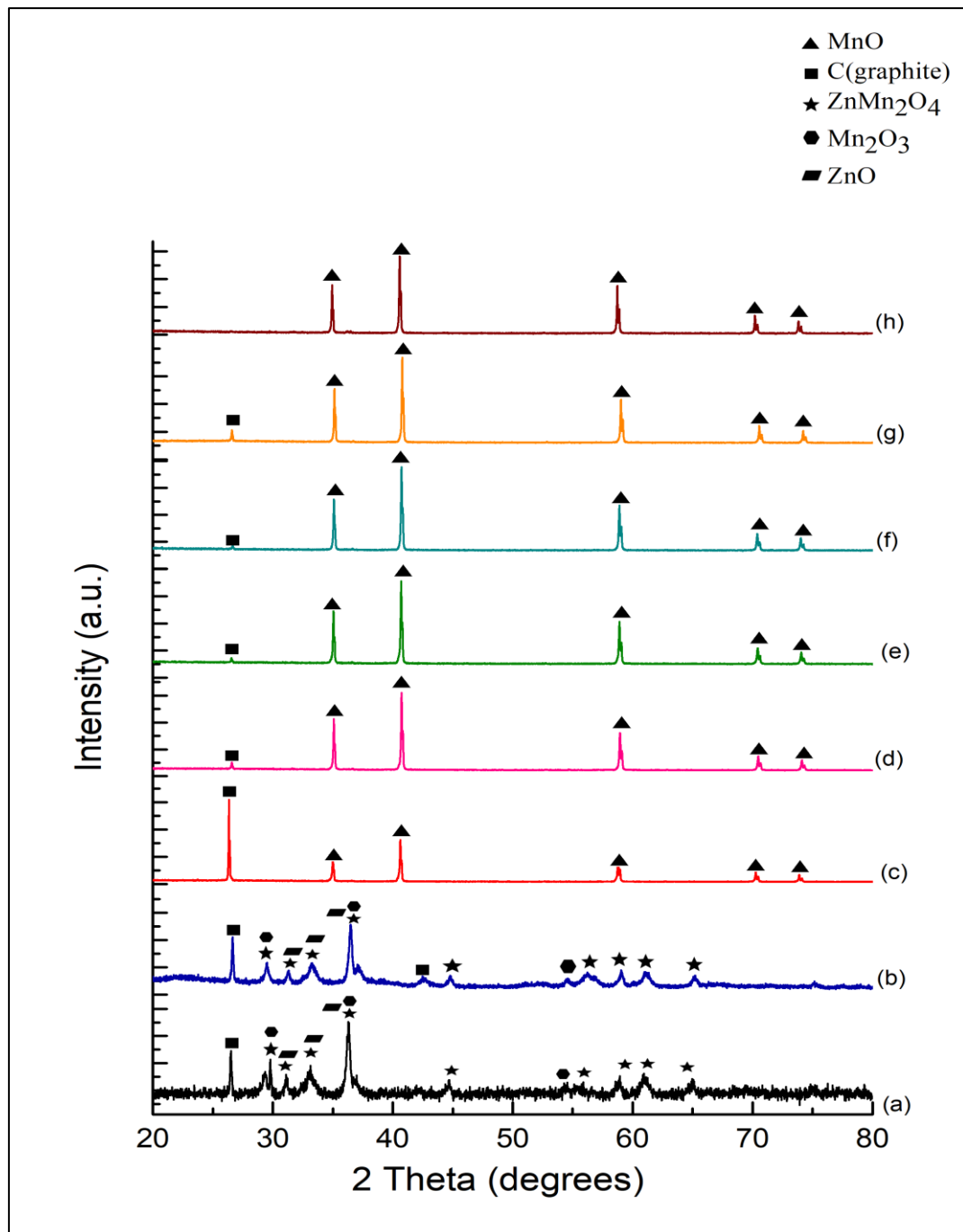
และเมื่อมีการศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกของสารในผงข้าวแบดเตอรีแอลคาไลน์หลังเผาด้วยเทคนิค XRD ดังแสดงในรูปที่ 4.8 เมื่อพิจารณาที่ (a) SAB และ (b) SAB(act) พบว่าหลังล้างด้วยกรดอะซิติกไม่ได้เกิดการเปลี่ยนแปลงลักษณะทางโครงสร้างของ SAB และหลังจากเผาที่อุณหภูมิ

850 องศาเซลเซียส เวลา 2.5 ชั่วโมง ปรากฏพีคที่สำคัญที่ 2θ เท่ากับ 26.34° คือพีคของคาร์บอนในเฟสของกราฟไฟต์ และที่ 2θ เท่ากับ 40.62° 58.81° 70.29° และ 74.11° คือพีคของแมงกานีสออกไซด์ (MnO) ซึ่งน่าจะสอดคล้องกับสมการที่ 4.2 ถึง 4.4 ที่จะเกิดการเปลี่ยนแปลงของเลขออกซิเดชันของแมงกานีสจาก Mn³⁺ ให้อยู่ในรูปของ Mn²⁺ หรือเรียกว่าการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน ส่งผลให้ธาตุออกซิเจนหลุดออกจากโครงสร้างผลึกของสารและอาจเกิดเป็นแก๊สออกซิเจน แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และ/หรือ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (เมื่อทำปฏิกิริยากับคาร์บอนที่มีอยู่ในผงขี้แบดเตอร์) มวลของธาตุออกซิเจนที่หายไปนี้น่าจะเป็นสาเหตุหลักของมวลของผงแบดเตอร์หลังเผาที่ลดลงไปมากกว่าร้อยละ 40 โดยมวล เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นพบว่าพีคของคาร์บอนลดลงอย่างเห็นได้ชัด ซึ่งสอดคล้องกับผล CHN ดังปรากฏในรูปที่ 4.8 ที่เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นปริมาณของคาร์บอนลดลงอย่างเห็นได้ชัดจนและพบว่าพีคของสังกะสีที่เกิดขึ้นก่อนเผาไม่ปรากฏขึ้นหลังจากการเผาที่อุณหภูมิสูงซึ่งสอดคล้องกับผล XRF ดังรูปที่ 4.7 ซึ่งการหายไปของสังกะสีเป็นผลมาจากธาตุสังกะสีที่อาจเกิดขึ้นจากปฏิกิริยารีดักชันของซิงค์ออกไซด์ และจุดเดือดของสังกะสีน้อยกว่าอุณหภูมิที่ใช้เผา (จุดเดือดของสังกะสีมีค่าประมาณ 907 องศาเซลเซียส) ดังนั้นอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาผงแบดเตอร์แอลคาไลน์ส่งผลให้โครงสร้างผลึกของสารเปลี่ยนแปลงไป อีกทั้งการลดลงของมวลสารหลังเผาอันเนื่องมาจากธาตุออกซิเจนที่ออกไปจากโครงสร้างผลึกของสารประกอบออกไซด์ของแมงกานีส รวมไปถึงปริมาณสังกะสีและคาร์บอนที่ลดลงอย่างเห็นได้ชัด ในส่วนของเวลาที่ใช้ในการเผานั้นส่งผลให้ปริมาณของสังกะสีลดลงแต่ยังไม่ส่งผลต่อการลดลงของปริมาณคาร์บอนอย่างชัดเจน ดังนั้นผู้วิจัยจึงเลือกใช้ภาวะอุณหภูมิการเผาที่ 900 องศาเซลเซียส ที่ระยะเวลา 5 ชั่วโมง ในการทำงานวิจัยขั้นตอนต่อไป เนื่องมาจากว่าปริมาณแมงกานีสที่ปรากฏสูงสุดที่ 61.4 %

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CHULALONGKORN UNIVERSITY





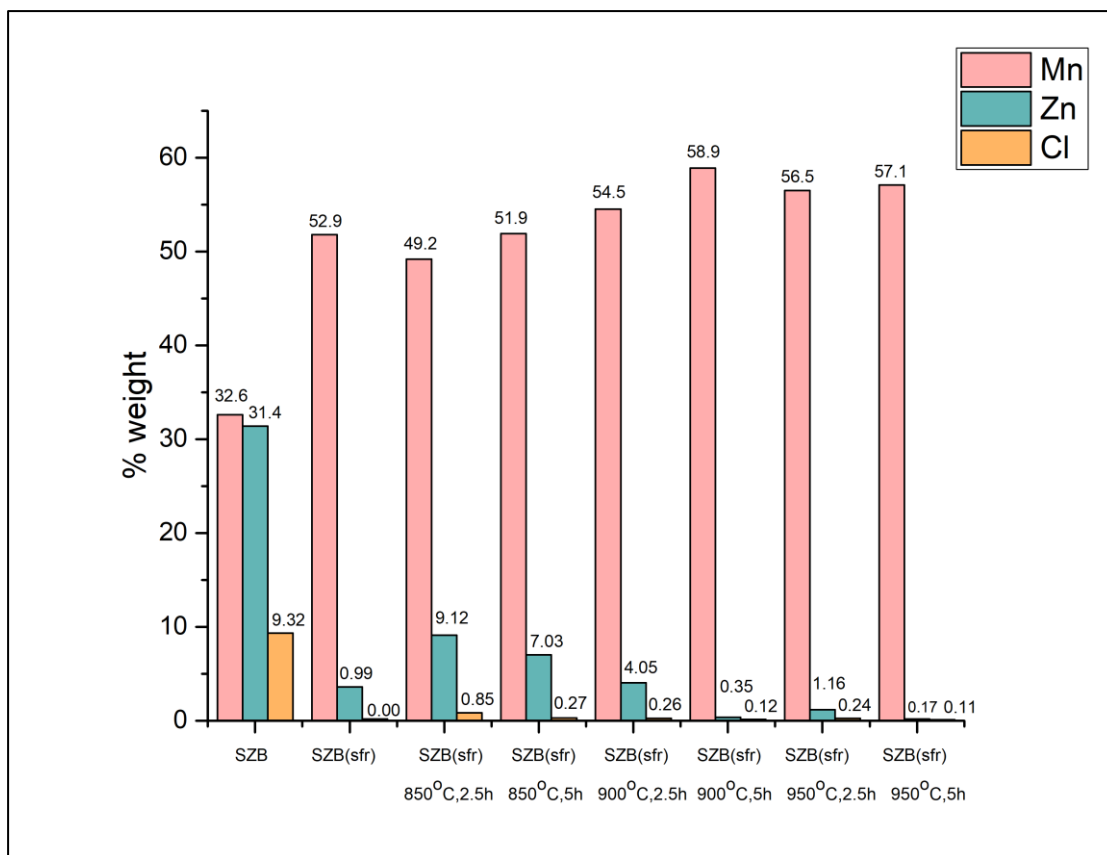
รูปที่ 4.9 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของสารด้วยเทคนิค XRD ของ a) ผงซั้วแบตเตอรี่แอลคาไลน์ (SAB) , (b) ผงซั้วแอลคาไลน์แบตเตอรี่ที่ผ่านการล้างด้วยกรดอะซิติก (SAB(act)) , (c) SAB(act) - 850 องศาเซลเซียส - 2.5 ชั่วโมง , (d) SAB(act) - 850 องศาเซลเซียส - 5 ชั่วโมง, (e) SAB(act) - 900 องศาเซลเซียส - 2.5 ชั่วโมง, (f) SAB(act) - 900 องศาเซลเซียส - 5 ชั่วโมง, (g) SAB(act) - 950 องศาเซลเซียส - 2.5 ชั่วโมง และ (h) SAB(act) - 950 องศาเซลเซียส - 5 ชั่วโมง

4.3.2 ผลของการเผาผงข้าวแบดเตอร์สังกะสี-คาร์บอน

ตารางที่ 4.8 มวลของผงข้าวแบดเตอร์สังกะสี-คาร์บอนที่ผ่านการเผาในสภาวะต่างๆ

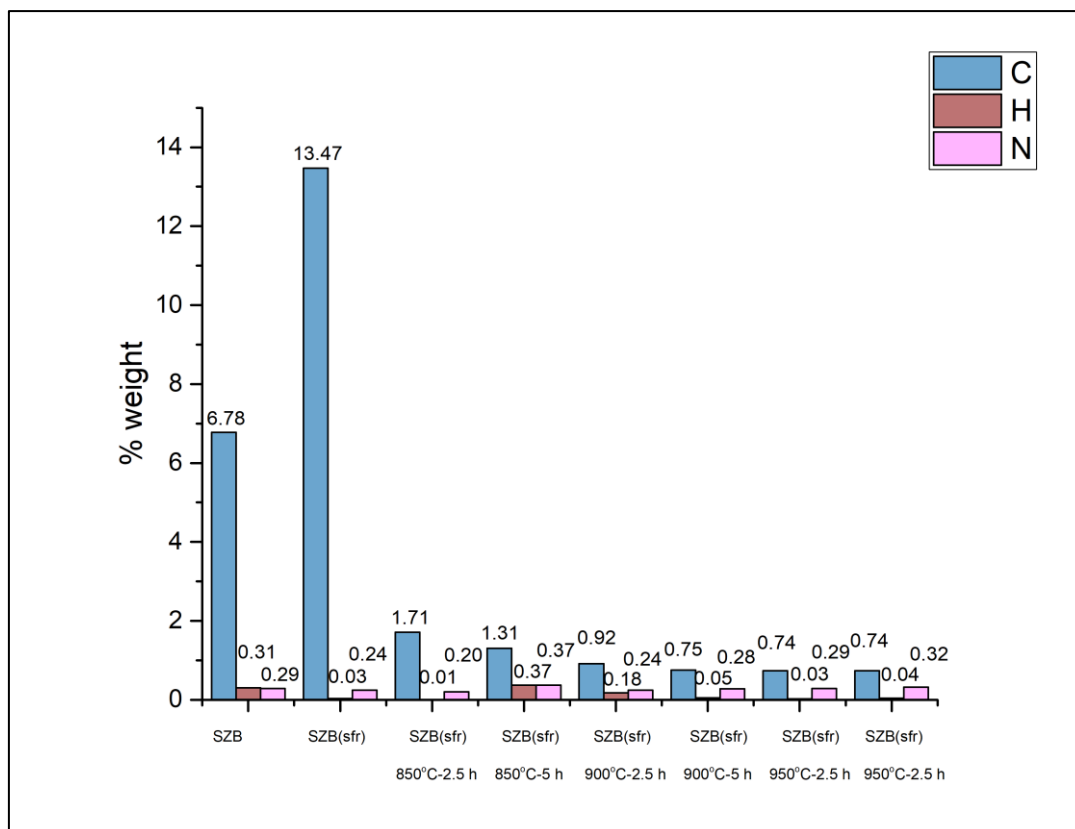
สภาวะการเผา	มวลก่อนเผา (g)	มวลหลังเผา (g)	% ผลผลิต
850 °C , 2.5 h	20.0052	14.8515	74.24
850 °C , 5 h	20.0083	14.1466	70.70
900 °C , 2.5 h	20.0129	13.8414	69.16
900 °C , 5 h	20.0098	13.3290	66.61
950 °C , 2.5 h	20.0182	13.8095	68.98
950 °C , 5 h	20.0017	12.8709	64.35

แบดเตอร์สังกะสี-คาร์บอนที่ผ่านการล้างด้วยกรดซัลฟิวริก (SZB(sfr)) จะนำมาผ่านกระบวนการทางโลหะวิทยาความร้อนสูงในสภาวะเดียวกันกับแบดเตอร์แอลคาไลน์ หลังการเผา ปริมาณสารเหลืออยู่ร้อยละ 60 ถึง 70 โดยมวล ของผงแบดเตอร์สังกะสี-คาร์บอนที่ผ่านการล้างด้วยกรดเริ่มต้น ในการเผาแต่ละครั้ง ปริมาณสารที่หายไปร้อยละ 30 ถึง 40 โดยมวล คาดว่าเป็นผลจากการหายไปของธาตุออกซิเจน สังกะสี และคาร์บอน ในลักษณะเดียวกับกรณีของแบดเตอร์แอลคาไลน์ ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF ในรูปที่ 4.10 สามารถยืนยันการหายไปของสังกะสีได้ หากสังเกตหลังจากผงแบดเตอร์สังกะสี-คาร์บอนล้างด้วยกรดซัลฟิวริก 0.1 โมลต่อลิตร ด้วยปริมาณส่วนเกินร้อยละ 20 โดยมวล (SZB(sfr)) มีปริมาณของสังกะสีร้อยละ 0.99 โดยมวล หลังจากการเผาพบว่าที่ SZB(sfr) - 850 องศาเซลเซียส - 2.5 ชั่วโมง มีปริมาณคาร์บอนอยู่ที่ร้อยละ 9.12 โดยมวล เมื่ออุณหภูมิและเวลาที่เพิ่มขึ้นปริมาณของสังกะสีลดลงอย่างเห็นได้ชัดที่ SZB(sfr) - 950 องศาเซลเซียส - 5 ชั่วโมง ปริมาณสังกะสีอยู่ที่ร้อยละ 0.17 โดยมวล การเพิ่มขึ้นของปริมาณสังกะสีหลังจากการเผา อาจมีสาเหตุมาจากการ error ในการเลือกใช้สารมาทดสอบระหว่างเทคนิค XRF และ CHN หากสังเกตที่ปริมาณสังกะสีหลังล้างด้วยกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้น 2 โมลต่อลิตร มีค่าเท่ากับร้อยละ 0.99 โดยมวล แต่จากผล CHN พบปริมาณคาร์บอนสูงถึง 13.47 เปอร์เซ็นต์ แล้วเมื่อหลังเผาพบว่าที่ SZB(sfr) - 850 องศาเซลเซียส - 2.5 ชั่วโมง ปริมาณสังกะสีเพิ่มมา 9.12 แต่ปริมาณคาร์บอนกลับลดลงเหลือ 1.71 เปอร์เซ็นต์



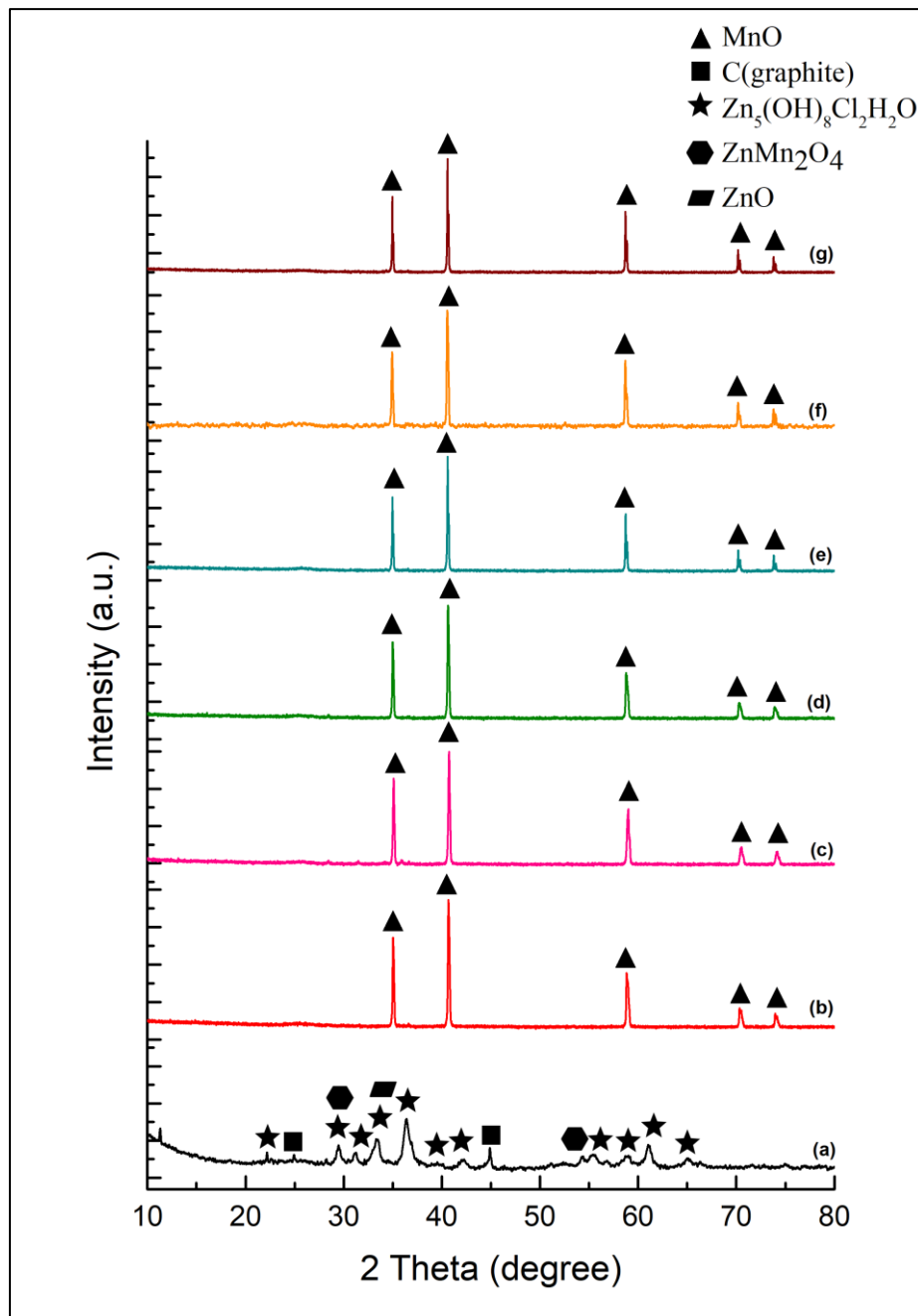
รูปที่ 4.10 ผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบด้วยเทคนิค XRF ของผงข้าวแบดเตอร์สังกะสี-คาร์บอนที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 850 900 และ 950 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 2.5 และ 5 ชั่วโมง

พิจารณาการหายไปของปริมาณคาร์บอนจากผล CHN ดังแสดงในรูปที่ 4.11 พบว่า SZB(sfr) มีปริมาณคาร์บอนเท่ากับร้อยละ 13.47 โดยมวล และเมื่อเผาที่อุณหภูมิ 850 900 และ 950 องศาเซลเซียส ที่เวลา 2.5 ชั่วโมง มีปริมาณคาร์บอนลดลงเหลือร้อยละ 1.71 , 0.92 และ 0.74 โดยมวล ตามลำดับ เช่นเดียวกับกับอุณหภูมิ 850 900 และ 950 องศาเซลเซียส ที่เวลา 5 ชั่วโมง มีปริมาณคาร์บอนร้อยละ 1.31 0.75 และ 0.74 โดยมวล ตามลำดับ จากผลทดสอบทำให้สรุปได้ว่าอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นในระยะเวลาการเผาที่เท่ากันส่งผลให้ปริมาณคาร์บอนลดลงและที่อุณหภูมิเดียวกัน ระยะเวลาการเผาที่มากกว่าส่งผลให้ปริมาณคาร์บอนที่ได้น้อยกว่า



รูปที่ 4.11 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค CHN ของผงข้าวแบดเตอร์สังกะสี-คาร์บอน ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 850 900 และ 950 องศาเซลเซียส ในระยะเวลา 2.5 และ 5 ชั่วโมง

เมื่อใช้เทคนิค XRD วิเคราะห์โครงสร้างผลึกของสารหลังการเผาผงแบดเตอร์สังกะสี-คาร์บอน หลังจากเผาที่อุณหภูมิ 850 °C เวลา 2.5 ชั่วโมง ปรากฏพีคที่สำคัญที่ 2θ เท่ากับ 26.34° คือพีคของคาร์บอนในเฟสของกราฟไฟต์ และที่ 2θ เท่ากับ 40.62° 58.81° 70.29° และ 74.11° คือพีคของแมงกานีสออกไซด์ (MnO) ซึ่งสอดคล้องกับสมการที่ 4.2 ที่จะเกิดการเปลี่ยนแปลงของเลขออกซิเดชันจาก Mn^{3+} เปลี่ยนให้อยู่ในรูปของ Mn^{2+} หรือเรียกว่าการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน ซึ่งปรากฏพีคลักษณะเดียวกันกับพีคแมงกานีสออกไซด์ที่ผ่านการเผาจากผงข้าวแบดเตอร์แอลคาไลน์ ดังนั้นผู้วิจัยเลือกใช้ภาวะอุณหภูมิการเผาที่ 900 องศาเซลเซียส ที่ระยะเวลา 5 ชั่วโมง เช่นเดียวกับกับผงข้าวแบดเตอร์แอลคาไลน์ในการทำงานวิจัยขั้นตอนต่อไป เนื่องจากผลจากทั้ง 3 เทคนิคที่ได้รายงานไปมีผลการทดลองที่ไม่ได้แตกต่างกันอย่างชัดเจนและยังปรากฏปริมาณแมงกานีสสูงสุดที่ร้อยละ 58.9 โดยมวล



รูปที่ 4.12 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของสารด้วยเทคนิค XRD ของ (a) ผงซั้วแบดเตอริ่งสังกะสี-คาร์บอน (SZB) , (b) SZB(sfr) - 850 องศาเซลเซียส - 2.5 ชั่วโมง , (c) SZB(sfr) - 850 องศาเซลเซียส - 5 ชั่วโมง, (d) SZB(sfr) - 900 องศาเซลเซียส - 2.5 ชั่วโมง, (e) SZB(sfr) - 900 องศาเซลเซียส - 5 ชั่วโมง, (f) SZB(sfr) - 950 องศาเซลเซียส - 2.5 ชั่วโมง และ (g) SZB(sfr) - 950 องศาเซลเซียส - 5 ชั่วโมง

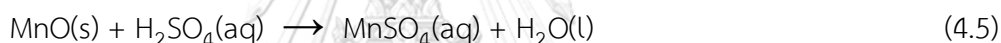
4.4 ผลการชะละลายแมงกานีสจากผงขี้แบตเตอรี่แอลคาไลน์และแบตเตอรี่สังกะสี-คาร์บอนที่ผ่านการเผา

หลังจากนำผงขี้แบตเตอรี่แอลคาไลน์และแบตเตอรี่สังกะสี-คาร์บอนที่ผ่านขั้นตอนการเผาที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 5 ชั่วโมง มาชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) ที่ความเข้มข้น 2 โมลต่อลิตร แล้วเขย่าด้วยเครื่องเขย่าที่ความเร็ว 200 รอบต่อนาที ในอุณหภูมิห้องเป็นระยะเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้สัดส่วนของผงขี้แบตเตอรี่แอลคาไลน์และแบตเตอรี่สังกะสี-คาร์บอนต่อสารละลายกรดตามสมการที่ 4.5 จากนั้นนำสารละลายไปกรองด้วยเครื่องกรองสุญญากาศแล้วนำส่วนที่ละลายเป็นสารละลายแมงกานีส (II) ซัลเฟต ($MnSO_4$) ที่ได้มาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค AAS และหาความสามารถในการละลาย (% Dissolution) ด้วยวิธีการคำนวณ ดังต่อไปนี้

$$\text{ความสามารถในการละลาย} = \frac{g - b}{g} \times 100$$

โดยที่ g คือ น้ำหนักของผงขี้แบตเตอรี่ที่ผ่านการเผาแล้วก่อนการชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริก

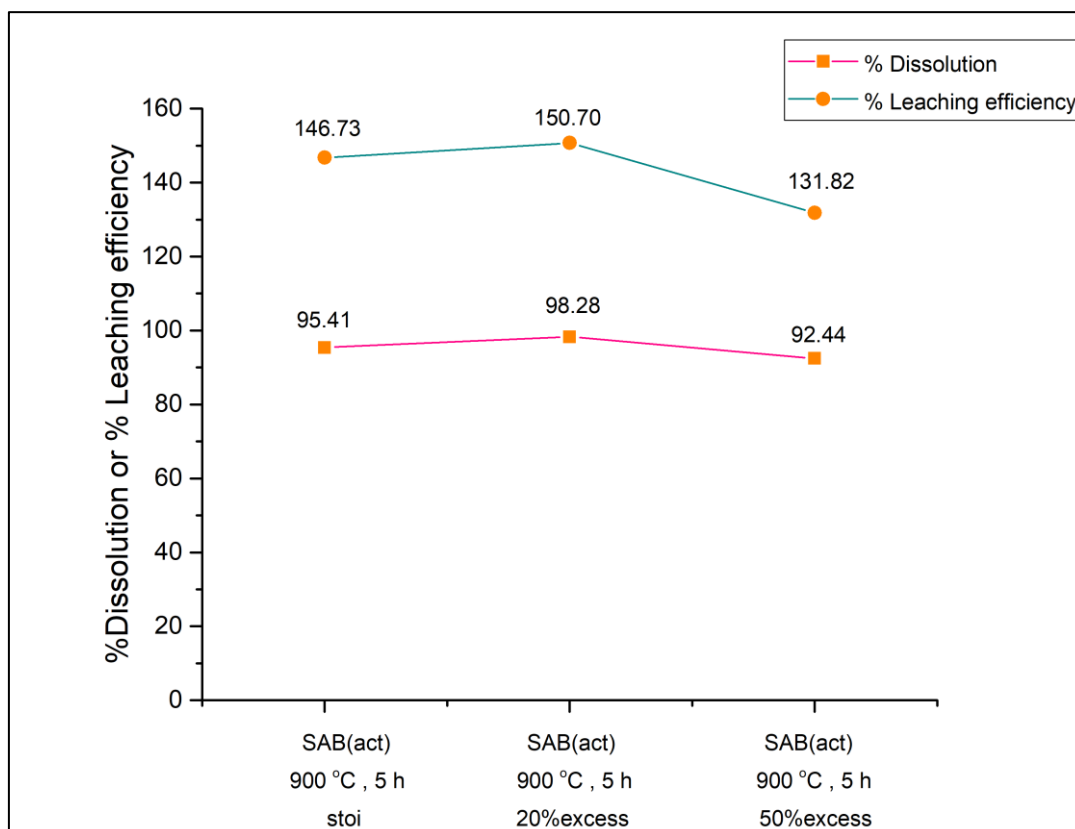
b คือ น้ำหนักของผงขี้แบตเตอรี่ที่ผ่านการเผาแล้วหลังการชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริก



4.4.1 ผลการชะละลายแมงกานีสจากผงขี้แบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการเผาแล้ว

ผู้วิจัยได้ทำการนำผงแมงกานีสจากผงขี้แบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 5 ชั่วโมง (SAB(act) - 900 องศาเซลเซียส - 5 ชั่วโมง) แล้วมาชะละลายด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้น 2 โมลต่อลิตร ปริมาณกรดซัลฟิวริกที่ใช้ (สามารถคิดเทียบจากสมการที่ 4.5) ได้แก่ (i) ปริมาณตามมวลสารสัมพันธ์ (stoi) (ii) ปริมาณส่วนเกินร้อยละ 20 โดยมวล (20% excess หรือ 20 % exc) และ (iii) ปริมาณส่วนเกินร้อยละ 50 โดยมวล (50 % excess หรือ 50 % exc) ในอัตราส่วนผงแมงกานีสจากผงขี้แบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการเผาแล้วต่อสารละลายกรดซัลฟิวริก 2 โมลต่อลิตร เป็น 2.5 กรัม ต่อ 18 21 และ 27 มิลลิลิตร ตามลำดับ จากผล AAS เมื่อนำมาคำนวณหาประสิทธิภาพการชะละลาย (% Leaching efficiency) ดังแสดงในรูปที่ 4.13 พบว่าที่ stoi 20 % exc และ 50 % exc มีค่าเท่ากับร้อยละ 146.73 , 150.70 และ 131.82 ตามลำดับ โดยค่าที่ได้แสดงให้เห็นจากเทคนิค AAS แสดงให้เห็นถึงความผิดปกติของสารละลายที่นำไปทดสอบอาจจะมีความเข้มข้นมากเกินไปจึงทำให้พบร้อยละที่มากกว่า 100 ผู้วิจัยจึงได้คำนวณเพื่อหาความสามารถของการละลาย (% Dissolution) เพื่อหาแนวโน้ม stoi 20 % exc และ 50 % exc มีค่าความสามารถของการละลายเท่ากับร้อยละ 95.41 98.28 และ 92.44 ตามลำดับ จะเห็นว่าประสิทธิภาพการชะละลายและความสามารถในการละลายมีแนวโน้มไปในทาง

เดียวกัน กล่าวคือเมื่อใช้ปริมาณกรดซัลฟิวริกที่มากขึ้นจากเดิมเป็น 20 % exc แล้วมีการชะละลายได้ดีขึ้น แต่เมื่อเพิ่มไปถึง 50 % exc แล้วค่าการชะละลายมีค่าลดลง อาจมีสาเหตุมาจากปริมาณกรดซัลฟิวริกมากเกินไปกว่าสารตั้งต้นมาก อาจทำให้ไปรบกวนการชะละลายแมงกานีสจึงทำให้ความสามารถในการละลายของแมงกานีสลดลงได้

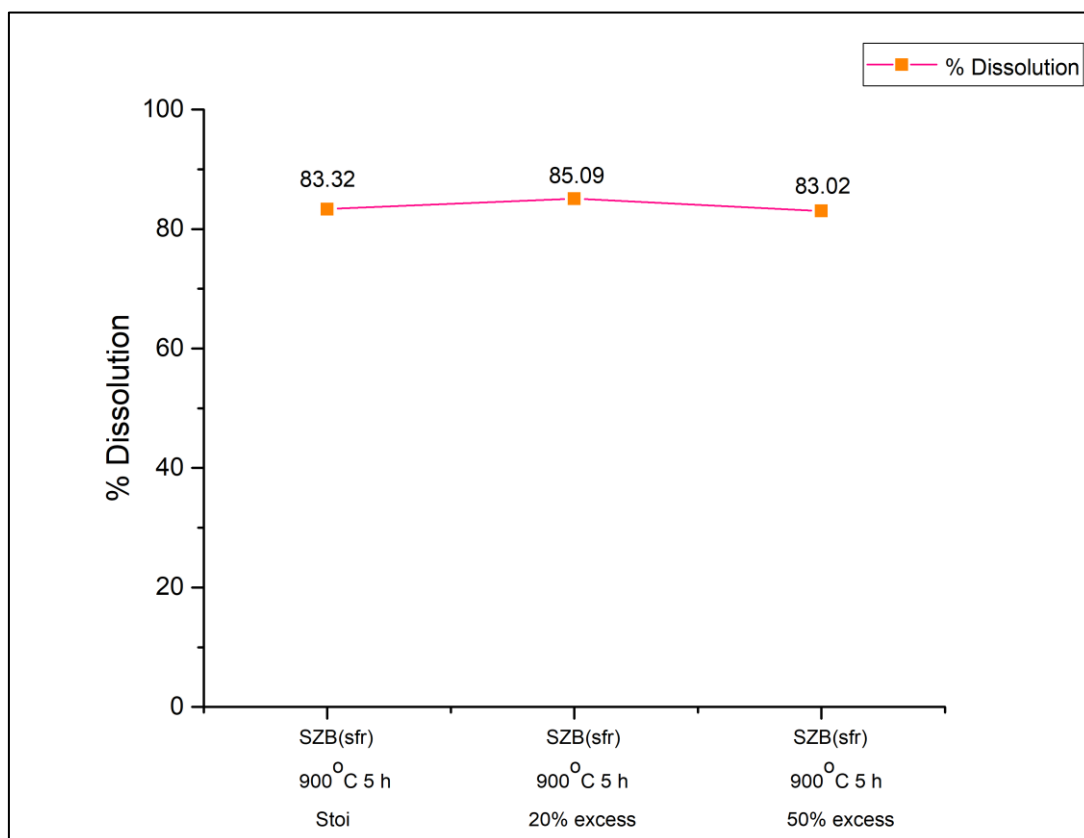


รูปที่ 4.13 กราฟแสดงประสิทธิภาพการชะละลายและความสามารถในการละลายของแมงกานีสจากผงขี้แบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการเผาแล้ว

4.4.2 ผลการชะละลายแมงกานีสจากผงขี้แบตเตอรี่สังกะสี-คาร์บอนที่ผ่านการเผาแล้ว

จากผลจากการทดสอบด้วยเทคนิค AAS ในผงขี้แบตเตอรี่แอลคาไลน์แล้วพบถึงความผิดปกติของผลการทดสอบ ดังนั้นผู้วิจัยจึงเลือกที่จะใช้วิธีการคำนวณเพื่อหาความสามารถการละลายแทน ดังนั้นผู้วิจัยได้ทำการนำผงแมงกานีสจากผงขี้แบตเตอรี่สังกะสี-คาร์บอนที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 5 ชั่วโมง แล้วมาชะละลายด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้น 2 โมลต่อลิตร ตามสมการ stoi 20 % exc และ 50 % exc ด้วยอัตราส่วนเดียวกันกับผงขี้แบตเตอรี่แอลคาไลน์ ดังอธิบายไว้แล้วข้างต้น ในหัวข้อ 4.4.1 และผลการคำนวณจะแสดงดังรูปที่

4.14 พบว่า ที่ stoi 20 % exc และ 50 % exc มีค่าเท่ากับร้อยละ 83.32 85.09 และ 83.02 ตามลำดับ ซึ่งมีแนวโน้มเช่นเดียวกันกับผลของการชะละลายในแบตเตอรี่แอลคาไลน์



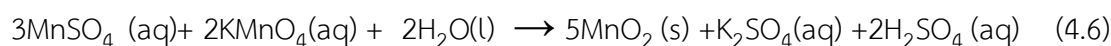
รูปที่ 4.14 กราฟแสดงความสามารถของการละลายของแมงกานีสจากผงขั้วแบตเตอรี่สังกะสี-คาร์บอนที่ผ่านการเผาแล้ว

4.5 ผลการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์

4.5.1 ผลการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ด้วยกระบวนการตกตะกอนทางเคมี

การสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ด้วยกระบวนการทางเคมีจากสารละลายที่ได้จากการชะละลายผงขั้วแบตเตอรี่หลังจากการเผาที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 5 ชั่วโมง และมีการอ้างอิงภาวะตั้งต้นในการสังเคราะห์จากงานวิจัยของ Zhao, Y และคณะ (2018) ผู้วิจัยได้ทำการศึกษาเพิ่มเติมถึงผลของความเข้มข้นของโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (KMnO_4) (สามารถคิดเทียบจากสมการที่ 4.) ได้แก่ (i) ปริมาณตามมวลสารสัมพันธ์ (stoi หรือ 100 % KMnO_4) (ii) ปริมาณโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต ร้อยละ 75 โดยมวล (75 % KMnO_4) (iii) ปริมาณโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต ร้อยละ 50 โดยมวล (50 % KMnO_4) และ ปริมาณโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต ร้อยละ 25

โดยมวล (25%KMnO₄) โดยมีการใช้ความร้อนที่อุณหภูมิ 30 60 และ 90 องศาเซลเซียส เพิ่มเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาเป็น 1 ชั่วโมง ผลของปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ได้คาดว่าเป็นแมงกานีสไดออกไซด์ (MnO₂) ในภาวะต่างๆพบว่าได้ผลิตภัณฑ์ มากกว่าร้อยละ 90 โดยมวล



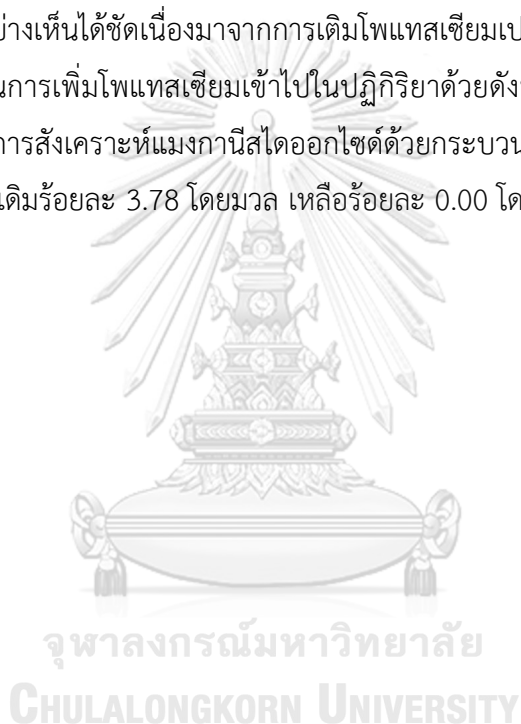
4.5.1.1 ผลการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ด้วยกระบวนการตกตะกอนทางเคมีจากผงข้าวแบตเตอรี่แอลคาไลน์

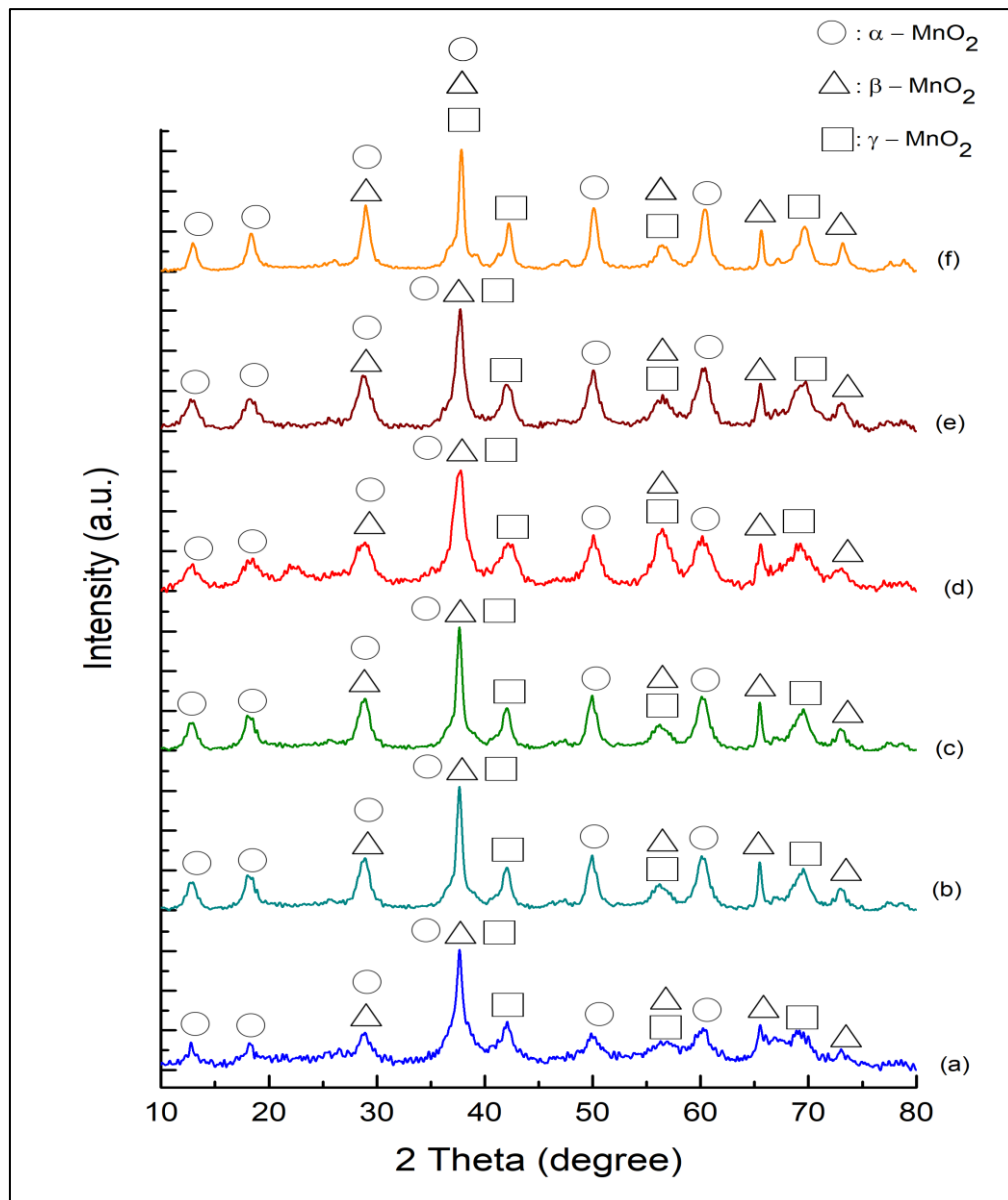
การสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ด้วยกระบวนการตกตะกอนทางเคมีจากสารละลายที่ได้จากการชะผงข้าวแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วด้วยกรดซัลฟิวริก โดยที่น้ำหนักเฉลี่ยของผงแมงกานีสไดออกไซด์ที่เตรียมได้และการนำกลับจากกระบวนการตกตะกอนทางเคมีในภาวะต่างๆ แสดงดังตารางที่ 4.9 เมื่อพิจารณาในช่วงอุณหภูมิ 30 ถึง 90 องศาเซลเซียส พบว่าไม่ส่งผลให้เกิดความแตกต่างของน้ำหนักเฉลี่ยที่ได้ ดังนั้นผู้วิจัยจึงเลือกใช้อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เพราะน้ำหนักเฉลี่ยที่อุณหภูมิ 60 และ 90 องศาเซลเซียส มีค่าไม่แตกต่างกัน และน้ำหนักเฉลี่ยของผงแมงกานีสไดออกไซด์ลดลงตามการใช้ปริมาณของโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตที่น้อยลง ผลการวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิค XRD พบว่าเกิดเฟสของแอลฟา เบต้า และแกมมาแมงกานีสไดออกไซด์ ดังแสดงในรูปที่ 4.15 จากผลการทดลองจะเห็นว่าในช่วงอุณหภูมิ 30 ถึง 90 องศาเซลเซียส ไม่ส่งผลให้เกิดความแตกต่างของเฟส และที่ร้อยละโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต 25 ถึง 100 โดยมวล ไม่ส่งผลต่อเฟสของแมงกานีสไดออกไซด์เช่นเดียวกัน

ตารางที่ 4.9 ประสิทธิภาพการนำกลับผงแมงกานีสไดออกไซด์ด้วยกระบวนการตกตะกอนทางเคมีจากผงข้าวแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วเทียบกับในภาวะต่างๆ

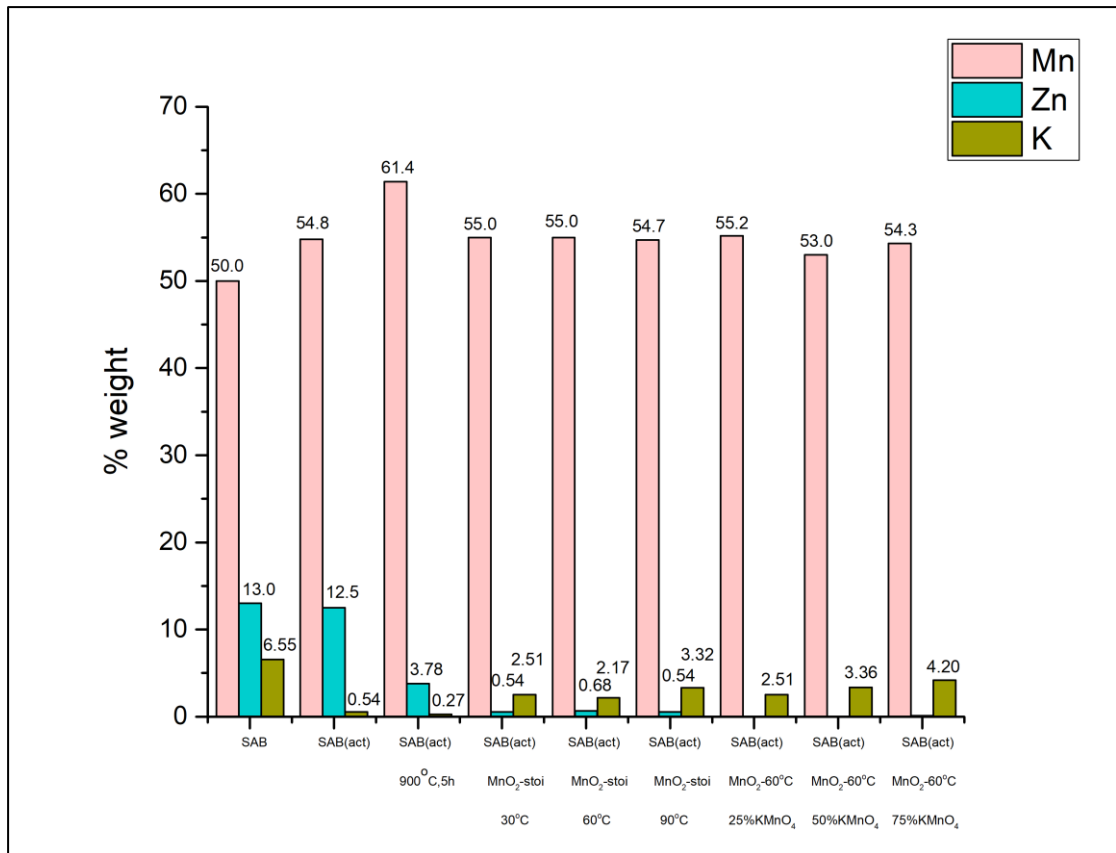
อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ร้อยละปริมาณ โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (% KMnO ₄)	ร้อยละของแมงกานีส ไดออกไซด์
30	100	95.57
60	100	98.15
90	100	98.86
60	75	91.18
60	50	93.64
60	25	95.30

ผลของธาตุองค์ประกอบจากเทคนิค XRF แสดงดังรูปที่ 4.16 พบว่าในช่วงอุณหภูมิ 30 ถึง 90 องศาเซลเซียส ไม่ส่งผลกระทบต่อร้อยละแมงกานีสอย่างชัดเจนแต่ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสพบร้อยละโพแทสเซียมต่ำสุดที่ 2.17 โดยมวล และที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ร้อยละของโพแทสเซียมที่ 25 ถึง 100 โดยมวล ไม่ส่งผลกระทบต่อร้อยละของแมงกานีสอย่างชัดเจนแต่ส่งผลกระทบต่อร้อยละของโพแทสเซียมที่ปรากฏเพิ่มขึ้นมา เมื่อเปรียบเทียบระหว่าง SAB(act) - 900 องศาเซลเซียส -5 ชั่วโมง พบร้อยละโพแทสเซียมเท่ากับร้อยละ 0.27 กับผงแมงกานีสไดออกไซด์จากการตกตะกอนทางเคมีที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ที่โพแทสเซียมเปอแมงกานีสร้อยละ 25 50 75 และ 100 โดยมวล พบโพแทสเซียมเท่ากับร้อยละ 2.51, 3.36, 4.20 และ 2.17 โดยมวล ตามลำดับ จะเห็นว่าร้อยละของโพแทสเซียมเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเนื่องมาจากการเติมโพแทสเซียมเปอร์แมงกานีสเข้าไปเพื่อช่วยในการตกตะกอนนั้นเป็นการเพิ่มโพแทสเซียมเข้าไปในปฏิกิริยาด้วยดังนั้นปริมาณของโพแทสเซียมจึงเพิ่มขึ้น และหลังจากการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ด้วยกระบวนการตกตะกอนทางเคมีปริมาณของสังกะสีลดลง จากเดิมร้อยละ 3.78 โดยมวล เหลือร้อยละ 0.00 โดยมวล หรือเหลือเพียงเล็กน้อย



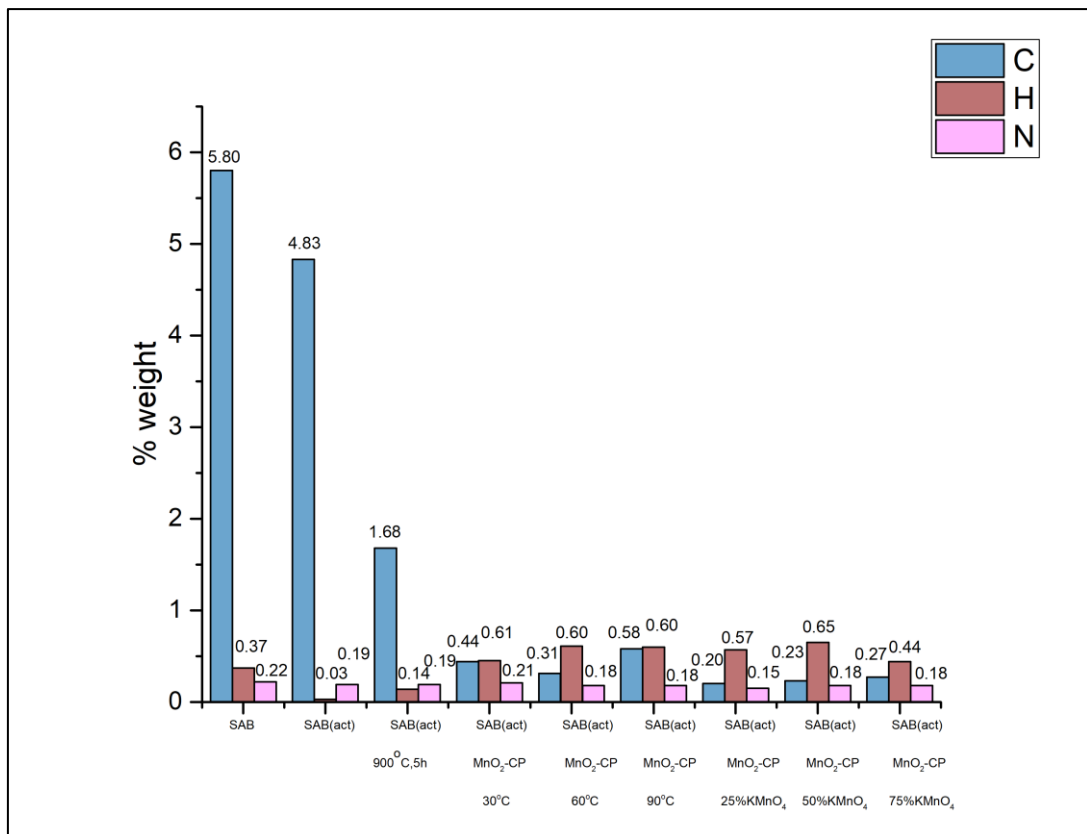


รูปที่ 4.15 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของสารด้วยเทคนิค XRD ของการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ด้วยกระบวนการตกตะกอนทางเคมีจากผงข้าวแบดเตอร์แอคคาไลน์ (a) SAB(act) – MnO_2 - stoi – 30 องศาเซลเซียส (b) SAB(act) – MnO_2 - stoi – 60 องศาเซลเซียส (c) SAB(act) – MnO_2 - stoi – 90 องศาเซลเซียส (d) SAB(act) – MnO_2 - 25 % KMnO_4 – 60 องศาเซลเซียส (e) SAB(act) – MnO_2 - 50 % KMnO_4 – 60 องศาเซลเซียส (f) SAB(act) – MnO_2 - 75 % KMnO_4 – 60 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.16 ผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบด้วยเทคนิค XRF ของการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ด้วยกระบวนการตกตะกอนทางเคมีจากผงข้าวแบดเตอร์แอลคาไลน์

เมื่อพิจารณาผลการทดสอบด้วยเทคนิค CHN ดังแสดงในรูปที่ 4.17 พบว่าที่ stoi ช่วงอุณหภูมิ 30 ถึง 90 องศาเซลเซียส ปริมาณคาร์บอนมีค่าน้อยที่สุดอยู่ที่ร้อยละ 0.31 โดยมวล ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เมื่อพิจารณาการเพิ่มขึ้นของโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตที่ร้อยละ 25 50 75 และ 100 โดยมวล ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสเท่ากัน ปริมาณคาร์บอนเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเป็นร้อยละ 0.20 0.23 0.27 และ 0.31 โดยมวล ตามลำดับ ดังนั้นอุณหภูมิไม่ได้ส่งผลต่อปริมาณของแมงกานีสอย่างชัดเจนแต่การเพิ่มโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตส่งผลต่อปริมาณของโพแทสเซียมอย่างชัดเจน กล่าวคือที่ยิ่งเติมมากขึ้นปริมาณของโพแทสเซียมก็มากไปด้วย



รูปที่ 4.17 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค CHN ของการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ด้วยกระบวนการตกตะกอนทางเคมีจากผงขี้แบตเตอรี่แอลคาไลน์

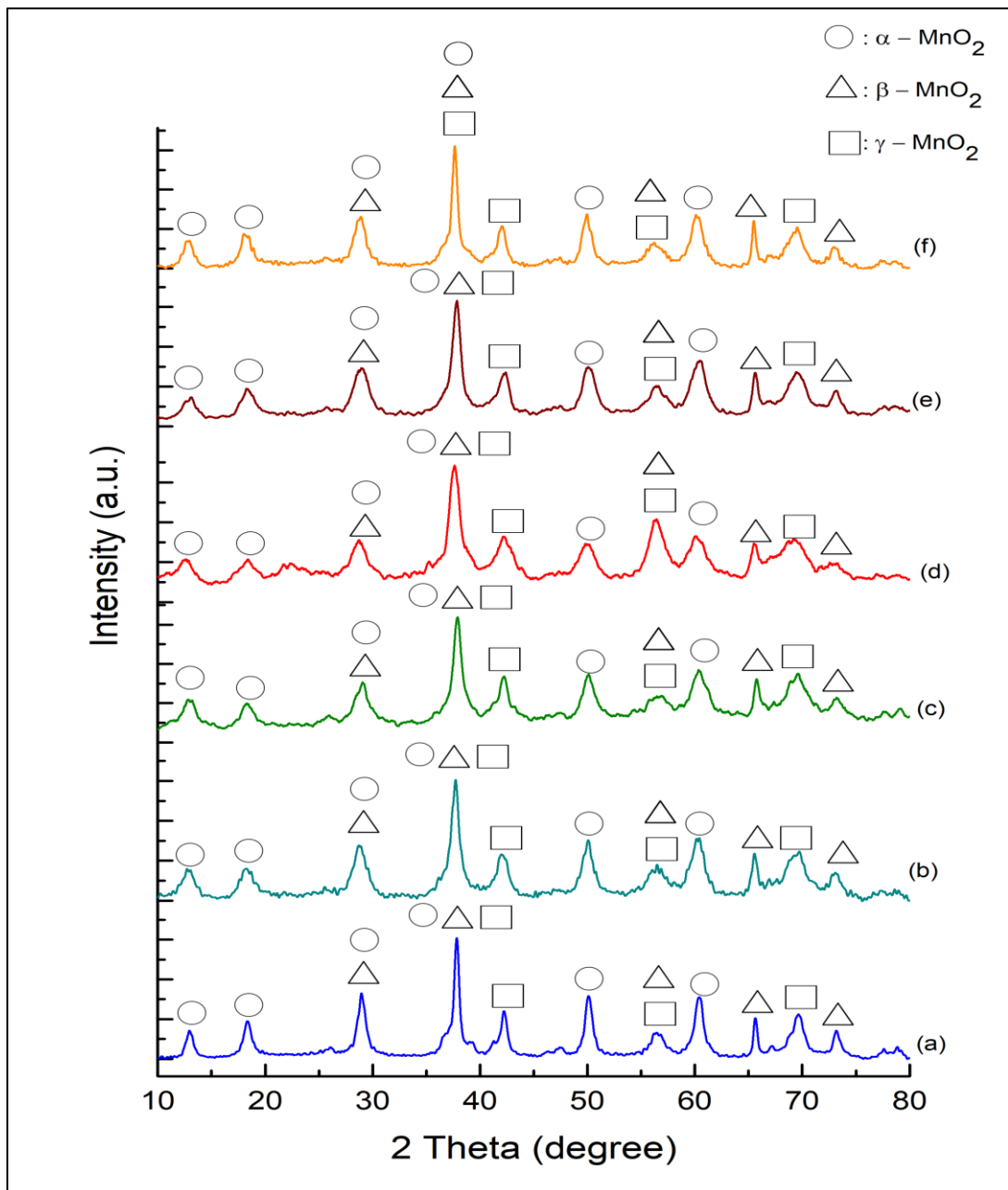
4.5.1.2 ผลการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ด้วยกระบวนการตกตะกอนทางเคมีจากผงขี้แบตเตอรี่สังกะสี-คาร์บอน

การสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ด้วยกระบวนการตกตะกอนทางเคมีจากสารละลายที่ได้จากการชะละลายผงขี้แบตเตอรี่สังกะสี-คาร์บอนที่ผ่านการใช้งานแล้วด้วยกรดซัลฟิวริก โดยที่น้ำหนักเฉลี่ยของผงแมงกานีสไดออกไซด์ที่เตรียมได้และการนำกลับจากกระบวนการตกตะกอนทางเคมีในภาวะต่างๆแสดงดังตารางที่ 4.10 เมื่อพิจารณาในช่วงอุณหภูมิ 30 ถึง 90 องศาเซลเซียส พบว่าที่อุณหภูมิเพิ่มมากขึ้นส่งผลให้น้ำหนักเฉลี่ยของผงแมงกานีสไดออกไซด์เพิ่มขึ้นเล็กน้อยและผู้วิจัยเลือกอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส มาศึกษาผลของปริมาณโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตต่อเนื่องจากว่าที่อุณหภูมิ 60 และ 90 องศาเซลเซียส ได้น้ำหนักเฉลี่ยของผงแมงกานีสไดออกไซด์ที่ใกล้เคียงกัน และผลของการปริมาณโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตต่อน้ำหนักของผงแมงกานีสไดออกไซด์พบว่าเมื่อลดปริมาณของโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตลง น้ำหนักเฉลี่ยของผงแมงกานีสไดออกไซด์ลดลงตามไปด้วย

ตารางที่ 4.10 ประสิทธิภาพการนำกลับผงแมงกานีสไดออกไซด์ด้วยกระบวนการตกตะกอนทางเคมี จากผงข้าวแบริสแตเตอร์สังกะสี-คาร์บอนที่ผ่านการใช้งานแล้วเทียบกับในภาวะต่าง ๆ

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ร้อยละปริมาณ โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (% KMnO_4)	ร้อยละของ แมงกานีสได ออกไซด์
30	100	95.93
60	100	99.37
90	100	99.78
60	75	93.67
60	50	98.37
60	25	98.38

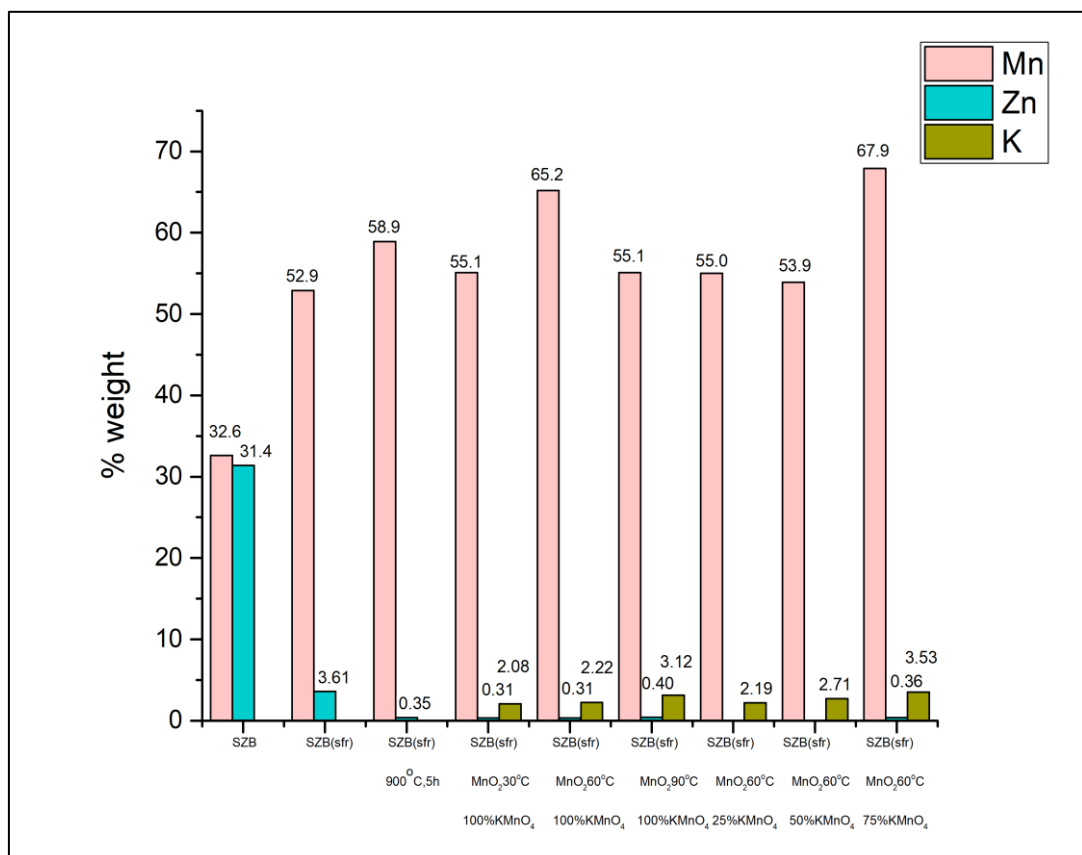
ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของสารจากเทคนิค XRD พบว่าปรากฏพีคแมงกานีสไดออกไซด์ในรูปแบบของเฟสผสมของ แอลฟา เบต้า และแกมมา ขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4.18 ซึ่งคาดว่า อาจเกิดจากการที่อุณหภูมิของน้ำในหม้อบนเตาให้ความร้อนมีความไม่สม่ำเสมอระหว่างการสังเคราะห์สารจึงทำให้เกิดเฟสผสมได้ ดังแสดงในรูปที่ 4.18 จากผลการทดลองจะเห็นว่าในช่วงอุณหภูมิ 30 ถึง 90 องศาเซลเซียส ไม่ส่งผลให้เกิดความแตกต่างของเฟส และที่ปริมาณโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตร้อยละ 25 ถึง 100 โดยมวล เฟสของแมงกานีสไดออกไซด์ที่พบมีลักษณะเป็นเฟสผสมเช่นเดียวกัน



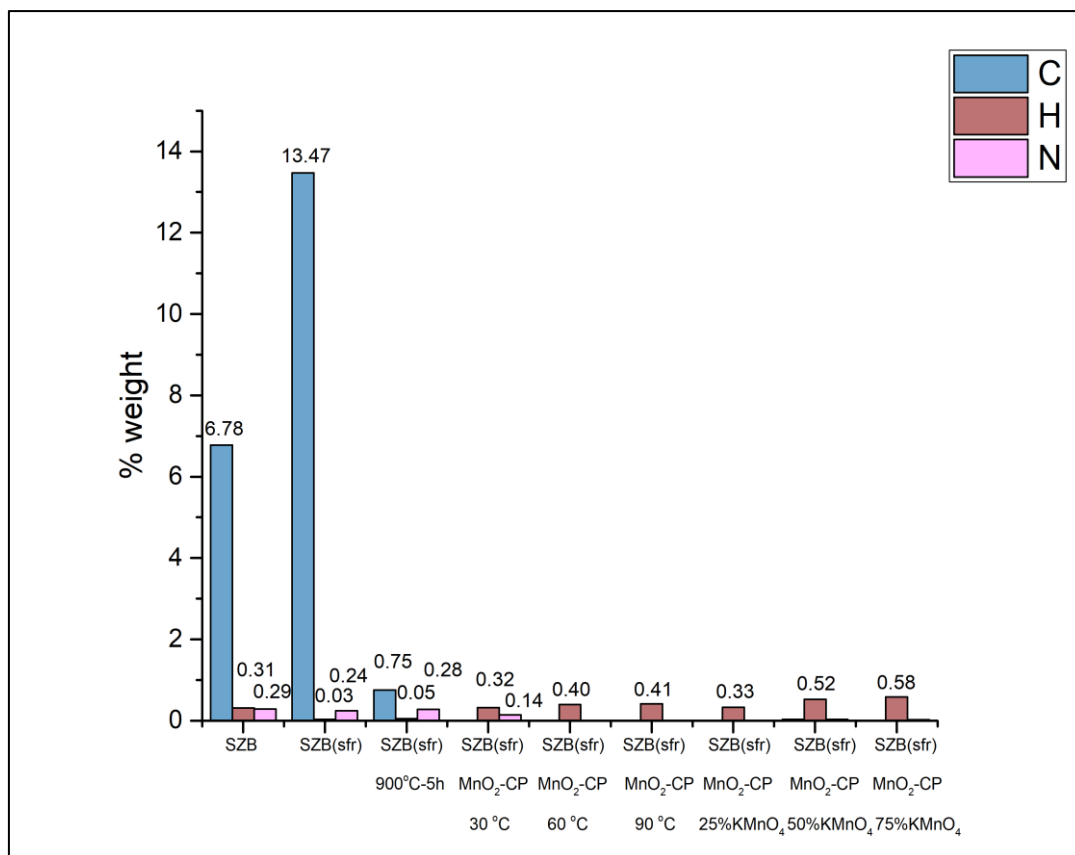
รูปที่ 4.18 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD ของการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ ด้วยกระบวนการตกตะกอนทางเคมีจากผงขี้เถ้าแบตเตอรี่สังกะสี-คาร์บอน (a) SZB(sfr) - MnO_2 - sto - 30 องศาเซลเซียส (b) SZB(sfr) - MnO_2 - sto - 60 องศาเซลเซียส (c) SZB(sfr) - MnO_2 - sto - 90 องศาเซลเซียส (d) SZB(sfr) - MnO_2 - 25 % KMnO_4 - 60 องศาเซลเซียส (e) SZB(sfr) - MnO_2 - 50% KMnO_4 - 60 องศาเซลเซียส (f) SZB(sfr) - MnO_2 - 75 % KMnO_4 - 60 องศาเซลเซียส

หากพิจารณาผลของธาตุองค์ประกอบจากเทคนิค XRF ดังรูปที่ 4.19 พบว่าที่อุณหภูมิ 30 ถึง 90 องศาเซลเซียส ส่งผลต่อปริมาณโพแทสเซียมมากกล่าวคือที่อุณหภูมิสูงขึ้นพบปริมาณของโพแทสเซียม

เพิ่มขึ้นด้วยเช่นกัน และที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส พบแมงกานีสสูงถึงร้อยละ 65.2 โดยมวล เมื่อพิจารณาปริมาณโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตร้อยละ 25 50 และ 75 โดยมวล พบว่ามีโพแทสเซียมเพิ่มขึ้นร้อยละ 2.19 2.71 และ 3.53 โดยมวล ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าปริมาณของโพแทสเซียมเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเนื่องมาจากการเติมโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตเข้าไปเพื่อช่วยในการตกตะกอนนั้น เป็นการเพิ่มโพแทสเซียมเข้าไปในรูปสารผลิตภัณฑ์ด้วยและที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส และร้อยละของโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตอยู่ที่ 75 โดยมวล พบปริมาณของแมงกานีสสูงที่สุดที่ร้อยละ 67.9 โดยมวล



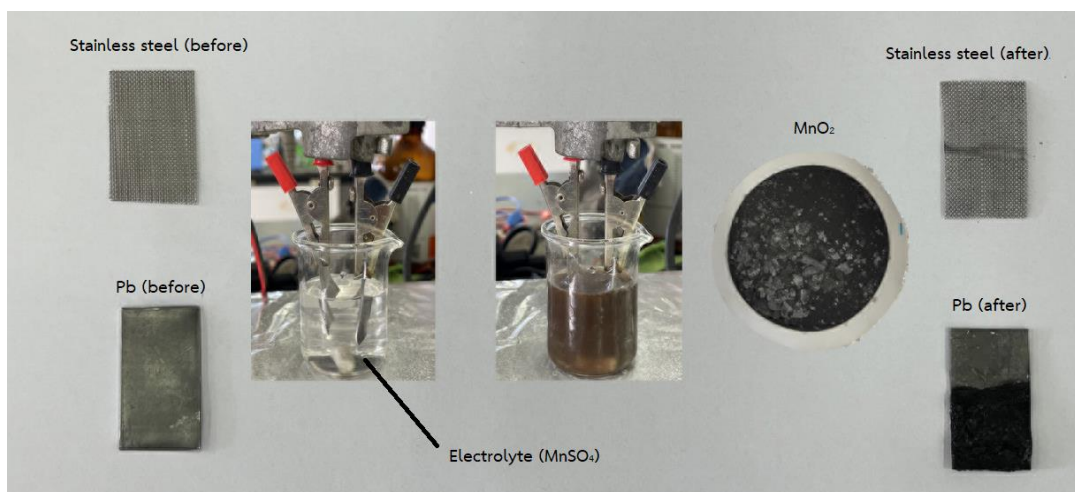
รูปที่ 4.19 ผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบด้วยเทคนิค XRF ของการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ด้วยกระบวนการตกตะกอนทางเคมีจากผงขี้เถ้าแบตเตอรี่ลิเธียม-คาร์บอน



รูปที่ 4.20 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค CHN ของการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ด้วยกระบวนการตกตะกอนทางเคมีจากผงขี้แบตเตอรี่สังกะสี-คาร์บอน

4.5.2 ผลการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ด้วยกระบวนการตกตะกอนทางเคมีไฟฟ้า

การสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ด้วยกระบวนการทางเคมีไฟฟ้าจากสารละลายที่ได้จากการชะละลายผงขี้แบตเตอรี่หลังจากการเผาที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 5 ชั่วโมง สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ได้มีค่า pH เท่ากับ 1 และได้มีการอ้างอิงสภาวะข้างต้นจากงานวิจัยของ R. Rácz และ P. Ilea (2013) โดยมีการใช้ขั้วแอโนดเป็นตะกั่ว (Pb) และขั้วแคโทดเป็นสแตนเลส (Stainless steel) ขนาด 3 x 2 ตารางเซนติเมตร (พื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาเท่ากับ 2 x 2 ตารางเซนติเมตร) ที่ความหนาแน่นกระแส 25 50 100 และ 200 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และใช้ระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาเป็น 8 4 2 และ 1 ชั่วโมง ตามลำดับ ภายใต้สภาวะที่มีการกวนสารละลาย ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส และทำการปรับความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) 15 โมลต่อลิตร โดยปรับที่ pH 1 3 และ 5 หลังจากเกิดปฏิกิริยาแล้วได้ผลิตภัณฑ์ที่มีลักษณะทางกายภาพดังรูปที่ 4.21



รูปที่ 4.21 แสดงส่วนประกอบเครื่องสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ด้วยกระบวนการตกตะกอนทางเคมีไฟฟ้า

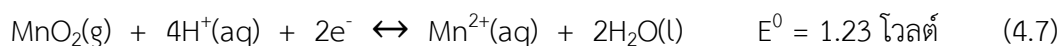
4.5.2.1 ผลการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ด้วยกระบวนการตกตะกอนทาง

เคมีไฟฟ้าจากผงขั้วแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้ว

หลังจากเกิดการแยกด้วยไฟฟ้าที่ความหนาแน่นกระแสเท่ากับ 25 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ภายใต้สภาวะที่มีการกวนสารละลาย พบว่าช่วง 1 ชั่วโมงแรกของการเกิดปฏิกิริยาพบการเปลี่ยนแปลงที่ชัดเจนเลยคือสารละลายมีสีที่เปลี่ยนไปจากสีชมพูอ่อนใสซึ่งเป็นสีของสารละลายของแมงกานีสซัลเฟตกลายเป็นสีน้ำตาลอ่อน แล้วเกิดฟองที่บริเวณขั้วสแตนเลสและที่ขั้วตะกั่วมีสารอนุภาคเล็กสีน้ำตาลมาติดอยู่เรื่อยๆ และหลังจากครบ 4 ชั่วโมง สารละลายอิเล็กโทรไลต์ได้กลายเป็นสีน้ำตาลดำ รวมถึงที่ขั้วตะกั่วมีสารอนุภาคสีดำมาเกาะติดเช่นเดียวกันกับที่ภาวะอื่นซึ่งเป็นไปตามหลักการทางทฤษฎีที่ว่า การกวนและความร้อนทำให้เกิดการถ่ายเทมวลสารของ Mn^{2+} ไปยังขั้วแอโนดได้เพิ่มขึ้น ซึ่งส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาได้ดีขึ้นและสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ตามสมการที่ 4.7 ในฝั่งของขั้วแคโทด ในส่วนของขั้วแอโนดสามารถเกิดปฏิกิริยาดังสมการที่ 4.8

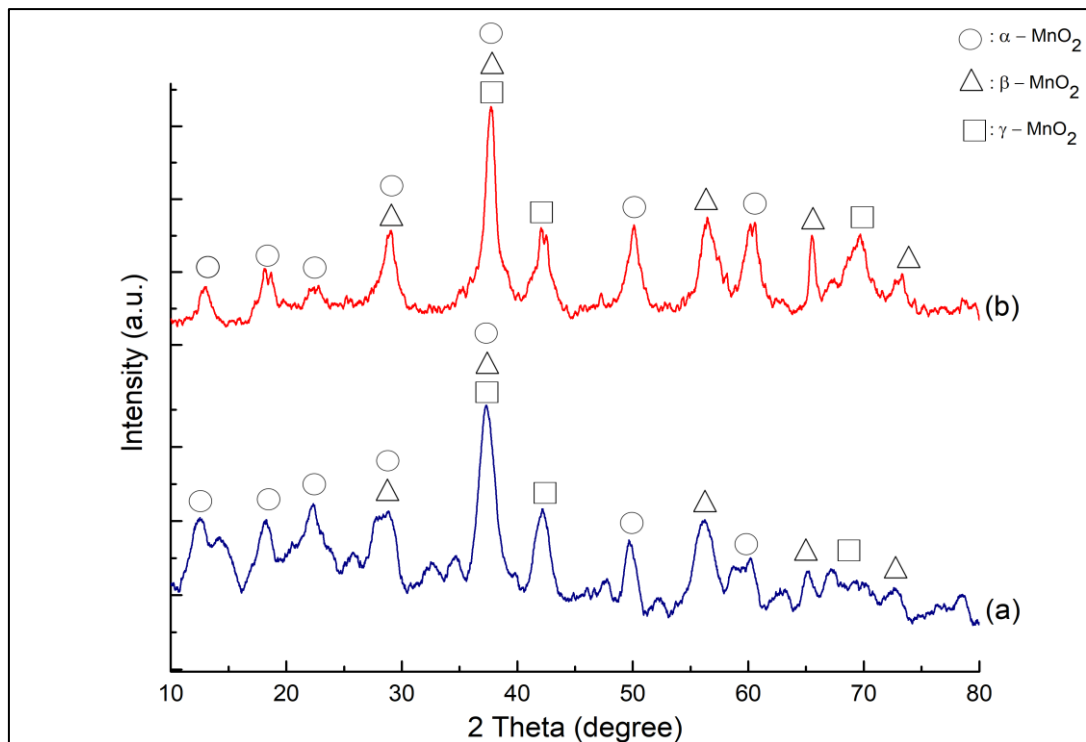
เมื่อพิจารณาปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่ได้หลังจากการทำปฏิกิริยาดังสภาวะที่ได้กล่าวมาพบว่า ที่ความเข้มข้นคงที่แล้วความหนาแน่นกระแสส่งผลต่อน้ำหนักเฉลี่ยของผงแมงกานีสไดออกไซด์ กล่าวคือ เมื่อความหนาแน่นกระแสเพิ่มขึ้นน้ำหนักเฉลี่ยของผงแมงกานีสไดออกไซด์เพิ่มขึ้นตามไปด้วยเช่นกัน เนื่องมาจากการเพิ่มความหนาแน่นกระแสเป็นส่วนหนึ่งที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ดีขึ้น แต่ในสภาวะที่เป็นกรด ซึ่งมีค่า pH เท่ากับ 1 นั้น หลังจากเกิดปฏิกิริยาแล้วให้ผลิตภัณฑ์สูงสุด 0.9593 กรัม ดังนั้นผู้วิจัยจึงได้ทำการลองปรับความสารละลายอิเล็กโทรไลต์ให้มีค่า pH ที่สูงขึ้นเท่ากับ 3 และ 5 และเลือกภาวะความหนาแน่นกระแสที่ 200 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ที่ทำให้ได้น้ำหนักเฉลี่ยของผงแมงกานีสไดออกไซด์ที่มากที่สุดมาใช้ จากผลการทดสอบพบว่าเมื่อค่า pH เท่ากับ 1 3

และ 5 ได้น้ำหนักเฉลี่ยของผงแมงกานีสไดออกไซด์ เท่ากับ 0.9593 , 0.8500 และ 0.8395 กรัม แสดงให้เห็นว่าค่า pH ส่งผลต่อการเกิดผงแมงกานีสไดออกไซด์ กล่าวคือ เมื่อมีค่า pH เพิ่มขึ้นน้ำหนักของแมงกานีสไดออกไซด์ลดลง ดังนั้นในการเกิดแมงกานีสไดออกไซด์สามารถเกิดได้ดีในสภาวะกรดที่ความหนาแน่นกระแสเท่ากับ 200 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และผู้วิจัยนำผงแมงกานีสไดออกไซด์ที่จากภาชนะนี้ไปทดสอบในเทคนิคต่างๆต่อไป



ตารางที่ 4.11 ประสิทธิภาพการนำกลับผงแมงกานีสไดออกไซด์ด้วยกระบวนการตกตะกอนทางเคมีไฟฟ้าจากผงขี้แบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วเทียบกับในภาวะต่างๆ

ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)	pH	เวลา (ชั่วโมง)	มวลเฉลี่ยของผงแมงกานีสไดออกไซด์ (กรัม)	ร้อยละของแมงกานีสไดออกไซด์
25	1	8	0.4323	14.17
50	1	4	0.5803	19.02
100	1	2	0.6079	19.92
200	1	1	0.9593	31.44
200	3	1	0.8500	28.19
200	5	1	0.8395	27.51



รูปที่ 4.22 ผลการวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิค XRD ของการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ด้วยกระบวนการตกตะกอนทางเคมีไฟฟ้าจาก (a) ผงข้าวแบดเตอร์ีแอลคาไลน์ และ (b) ผงข้าวแบดเตอร์ีสังกะสี-คาร์บอน

ดังนั้นเพื่อเป็นการยืนยันการเกิดแมงกานีสไดออกไซด์ผู้วิจัยได้นำสารละลายหลังเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า และสารที่ติดอยู่ที่ขั้วตะกั่วมากรองด้วยเครื่องกรองสุญญากาศแล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำไปทดสอบด้วยเทคนิค XRD และพบว่าปรากฏพีคแมงกานีสไดออกไซด์ในรูปแบบของเฟสผสมของ แอลฟา เบต้า และแกมมา และได้มีการนำไปทดสอบด้วยเทคนิค XRF เพื่อหาธาตุองค์ประกอบในแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ พบแมงกานีส ซัลเฟอร์ และ ตะกั่ว เป็นหลัก หากเมื่อเปรียบเทียบกับผล XRF ก่อนเข้าทำปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าในตารางที่ 4.12 ไม่พบปริมาณของซัลเฟอร์เจือปน แต่ในขั้นตอนถัดมาที่มีการชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริกซึ่งคาดว่าในขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าอาจจะยังเกิดปฏิกิริยาไม่หมดเพราะในการทดลองให้เวลาเพียง 1 ชั่วโมง ในการเกิดปฏิกิริยา จึงทำให้ยังมีซัลเฟอร์หลงเหลืออยู่ส่วนตะกั่วที่เจือปนมาคาดว่าน่าจะมาจากขั้วแอนโนดที่ใช้มีการกร่อนขณะเกิดปฏิกิริยาและเกิดจากการหลุดเพื่อที่จะเอาสารที่ติดอยู่ที่ขั้วออกมา

ตารางที่ 4.12 ผล XRF ก่อนและหลังเข้าทำปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าจากผงแบตเตอรี่แอลคาไลน์

ก่อนเข้าทำปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า		หลังเข้าทำปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า	
ธาตุ	ปริมาณธาตุ (% โดยมวล)	ธาตุ	ปริมาณธาตุ (% โดยมวล)
Mn	61.80	Mn	56.10
Zn	3.16	S	1.08
K	4.66	K	1.31
		Pb	0.35

จากนั้นนำไปทดสอบด้วยเทคนิค CHN เพื่อเปรียบเทียบปริมาณคาร์บอนก่อนเข้าทำและหลังเข้าทำปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าตารางที่ 4.13 พบว่ามีคาร์บอนเท่ากับร้อยละ 1.68 และ 1.08 โดยมวลตามลำดับ การที่ปริมาณคาร์บอนลดลงอาจเป็นผลมาจากคาร์บอนที่ยังติดอยู่ในโครงสร้างของแมงกานีสอยู่

ตารางที่ 4.13 ผล CHN ก่อนและหลังเข้าทำปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าจากผงแบตเตอรี่แอลคาไลน์

ก่อนเข้าทำปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า		หลังเข้าทำปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า	
ธาตุ	ปริมาณธาตุ (% โดยมวล)	ธาตุ	ปริมาณธาตุ (% โดยมวล)
C	1.68	C	1.08
H	0.14	H	0.15
N	0.19	N	0.19

4.5.2.2 ผลการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ด้วยกระบวนการตกตะกอนทางเคมีไฟฟ้าจากผงขั้วแบตเตอรี่สังกะสี-คาร์บอนที่ผ่านการใช้งานแล้ว

เมื่อพิจารณาน้ำหนักเฉลี่ยของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ด้วยกระบวนการตกตะกอนทางเคมีไฟฟ้าจากผงขั้วแบตเตอรี่สังกะสี-คาร์บอนที่ผ่านการใช้งานแล้วพบว่าที่ภาวะสารละลายอิเล็กโทรไลต์มีค่า pH เท่ากับ 1 แล้วพบว่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าส่งผลต่อปริมาณการเกิดแมงกานีสไดออกไซด์ กล่าวคือที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงขึ้นน้ำหนักเฉลี่ยของแมงกานีสไดออกไซด์เพิ่มขึ้นด้วยเช่นกัน ดังนั้นจึงได้ทำการปรับค่า pH เป็น 3 และ 5 ด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้น 15 โมลต่อลิตร พบว่าที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 200 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ค่า pH เท่ากับ 1 3 และ 5 ได้น้ำหนักเฉลี่ยของแมงกานีสได

ออกไซด์เท่ากับ 0.7010 0.6895 และ 0.6742 ตามลำดับ จะเห็นว่าเมื่อค่า pH เพิ่มขึ้นน้ำหนักเฉลี่ยของผงแมงกานีสไดออกไซด์ลดลงตามลำดับ ดังนั้นที่ภาวะค่า pH เท่ากับ 1 และความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 200 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ทำให้เกิดแมงกานีสไดออกไซด์ที่ดีที่สุด เมื่อทำปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าภายใต้ภาวะที่ได้กล่าวไว้ข้างต้นในผงขั้วแคโทดที่สังกะสี-คาร์บอนแล้วพบว่าจากการทดสอบด้วยเทคนิค XRD ปรากฏพีคแมงกานีสไดออกไซด์ในเฟสผสมเช่นเดียวกันกับผลการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ด้วยกระบวนการตกตะกอนทางเคมีไฟฟ้าจากผงขั้วแคโทดที่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วคือมีเฟสผสมเป็น แอลฟา เบต้า และแกมมา ซึ่งแสดงในรูปที่ 4.22 จากนั้นไปทดสอบด้วยเทคนิค XRF เพื่อตรวจสอบองค์ประกอบหลักทางเคมีในแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้พบ แมงกานีส ซัลเฟอร์ โพแทสเซียม และตะกั่ว ดังแสดงในตารางที่ 4.15

ตารางที่ 4.14 ประสิทธิภาพการนำกลับผงแมงกานีสไดออกไซด์ด้วยกระบวนการตกตะกอนทางเคมีไฟฟ้าจากผงขั้วแคโทดที่สังกะสี-คาร์บอนที่ผ่านการใช้งานแล้วเทียบกับในภาวะต่าง ๆ

ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (มิลลิแอมแปร์ต่อตาราง เซนติเมตร)	pH	เวลา (ชั่วโมง)	มวลเฉลี่ยของผง แมงกานีสได ออกไซด์ (กรัม)	ร้อยละของ แมงกานีสได ออกไซด์
25	1	8	0.6721	22.46
50	1	4	0.6855	22.02
100	1	2	0.6963	22.93
200	1	1	0.7010	22.82
200	3	1	0.6895	22.33
200	5	1	0.6742	22.38

โดยเมื่อเปรียบเทียบกับก่อนเข้าทำปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าแล้วพบว่าเกิดซัลเฟอร์ขึ้นมาถึงร้อยละ 2.02 โดยมีมวล เนื่องจากขั้นตอนการล้างผงแคโทดที่สังกะสีที่ผ่านการใช้งานแล้วด้วยกรดซัลฟิวริก และอีกขั้นตอนคือการชะละลายแมงกานีสออกไซด์ในรูปของ Mn^{2+} ด้วยกรดซัลฟิวริก ดังนั้นการใช้กรดซัลฟิวริกในกระบวนการถึง 2 ครั้ง อาจจะทำให้เกิดการสะสมของซัลเฟอร์ขึ้นและในการสังเคราะห์ใช้เวลา 1 ชั่วโมง อาจจะทำให้เกิดปฏิกิริยาไม่หมดจึงทำให้หลังเข้าทำปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าแล้วพบซัลเฟอร์เพิ่มขึ้น และตะกั่วที่เพิ่มขึ้นมาอย่างเห็นชัดซึ่งคาดว่ามาจากขั้วแอโนดที่ใช้มีการกร่อนขณะเกิดปฏิกิริยาและเกิดจากการหลุดเพื่อที่จะเอาสารที่ติดอยู่ที่ขั้วออกมาเช่นเดียวกันกับการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ด้วยกระบวนการตกตะกอนทางเคมีไฟฟ้าจากผงขั้วแคโทดที่แอล

ค่าไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้ว จากนั้นนำไปทดสอบด้วยเทคนิค CHN เพื่อเปรียบเทียบปริมาณคาร์บอน ก่อนเข้าทำและหลังเข้าทำปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าตารางที่ 4.16 พบว่ามีคาร์บอนเท่ากับร้อยละ 0.75 และ 0.23 โดยมวลตามลำดับ การที่ปริมาณคาร์บอนลดลงอาจเป็นผลมาจากคาร์บอนที่ยังติดอยู่ใน โครงสร้างของแมงกานีสอยู่

ตารางที่ 4.15 ผล XRF ก่อนและหลังเข้าทำปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าจากผงแบตเตอรี่สังกะสี-คาร์บอน

ก่อนเข้าทำปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า		หลังเข้าทำปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า	
ธาตุ	ปริมาณธาตุ (% โดยมวล)	ธาตุ	ปริมาณธาตุ (% โดยมวล)
Mn	58.9	Mn	52.5
Zn	0.35	S	2.02
K	0.33	K	0.39
		Pb	0.22

ตารางที่ 4.16 ผล CHN ก่อนและหลังเข้าทำปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าจากผงแบตเตอรี่สังกะสี-คาร์บอน

ก่อนเข้าทำปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า		หลังเข้าทำปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า	
ธาตุ	ปริมาณธาตุ (% โดยมวล)	ธาตุ	ปริมาณธาตุ (% โดยมวล)
C	0.75	C	0.23
H	0.05	H	0.73
N	0.28	N	0.16

4.6 ทดสอบสมรรถนะของแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน

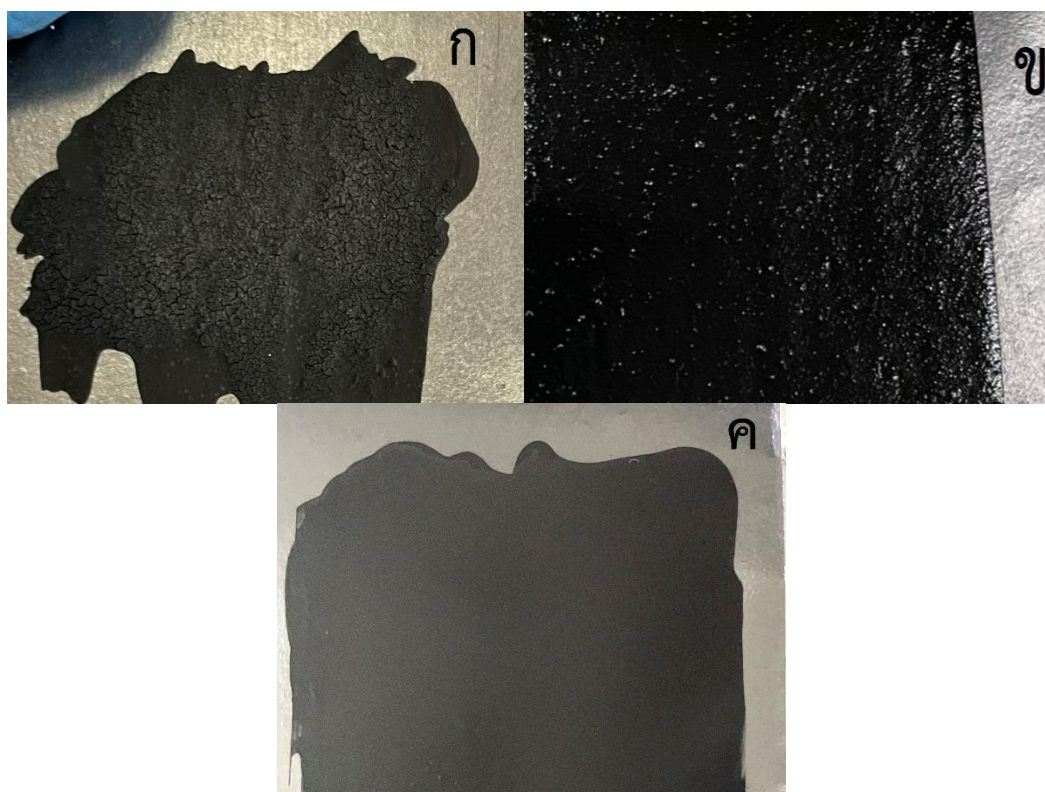
4.6.1 ผลการขึ้นรูปขั้วแคโทดและเซลล์ของแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน

การขึ้นรูปขั้วแคโทดมีหลายปัจจัย เช่น น้ำหนักของขั้วแคโทด ขนาดอนุภาคของขั้วแคโทด และส่วนผสมของขั้ว เป็นต้น เพื่อที่จะทำให้ผลการทดลองดีที่สุดผู้วิจัยเริ่มการขึ้นรูปขั้วแคโทดมี องค์ประกอบหลายส่วน เช่น สารเข้าทำปฏิกิริยา (Active material) โดยผู้วิจัยใช้แมงกานีสได ออกไซด์ 3 ชนิด (i) แมงกานีสไดออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์จากกระบวนการตกตะกอนทางเคมี จากแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้ว (SAB-MnO₂) (ii) แมงกานีสไดออกไซด์ที่ได้จากการ สังเคราะห์จากกระบวนการตกตะกอนทางเคมีจากสังกะสี-คาร์บอนที่ผ่านการใช้งานแล้ว (SZB-MnO₂) และ (iii) ใช้แมงกานีสไดออกไซด์ทางการค้า (Com-MnO₂) เพื่อนำมาเปรียบเทียบกัน และใช้ ตัวนำคาร์บอน (Carbon black) ที่มีชื่อทางการค้าว่า Super P และสารยึดเกาะ (Binder) โดยเป็น

สารยึดเกาะชีวภาพ (bio-binder) ซึ่งเป็นของผสมระหว่างโซเดียมอัลจิเนต (Sodium alginate) และ แขนทันทันกัม (Xanthan gum) โดยผู้วิจัยเริ่มการขึ้นรูปขั้วแคโทดด้วยอัตราส่วนโดยมวลของ MnO_2 : Carbon black : Bio binder เท่ากับ 84 : 14 : 2 และผสมกับน้ำปราศจากไอออน 750 ไมโครลิตร เมื่อใช้ดอกเตอร์เบลตปาดของผสมบนแกรไฟต์แผ่นบางปรับให้มีความหนาชั้นขั้วประมาณ 0.25 มิลลิเมตร แล้วนำไปอบแห้งเพื่อระเหยน้ำออก หลังจากอบแห้งพบว่าสารส่วนใหญ่หลุดออกจากแกรไฟต์แผ่นบางดังรูปที่ 4.23 (ก) ดังนั้นผู้วิจัยจึงได้นำกลีเซอรอลร้อยละ 95 มาผสมกับน้ำปราศจากไอออนในอัตราส่วนโดยปริมาตร 650 : 350 (ไมโครลิตร) เพื่อเพิ่มความยึดเกาะชั้นขั้วให้ยึดเกาะบนกราไฟต์แผ่นบางได้มากขึ้น หลังจากอบแห้งพบว่าชั้นขั้วเคลือบติดบนแกรไฟต์แผ่นบางดีขึ้น แต่ขั้วที่เคลือบไม่แห้ง อาจจะเพราะว่ามีการใส่กลีเซอรอลมากเกินไปรวมถึงอุณหภูมิที่ใช้ในการอบน้อยกว่าจุดเดือดของกลีเซอรอล ดังรูปที่ 4.23 (ข) ผู้วิจัยจึงได้ลองปรับอัตราส่วนโดยปริมาตรระหว่างกลีเซอรอลต่อน้ำ สรุปได้ว่าผู้วิจัยได้ควบคุมอัตราส่วนโดยมวลของ MnO_2 : Carbon black : Bio binder เท่ากับ 84 : 14 : 2 และใช้อัตราส่วนโดยปริมาตรของกลีเซอรอลต่อน้ำปราศจากไอออน เท่ากับ 450 : 550 (ไมโครลิตร) จากนั้นทำการผสมส่วนประกอบขั้วทั้งหมดและปาดของผสมบนบนแกรไฟต์แผ่นบางโดยใช้ดอกเตอร์เบลตขนาด 0.25 มิลลิเมตร อบที่ตู้อบสูญญากาศที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ดังรูปที่ 4.23 (ค) แล้วนำไปตัดขั้วแคโทดด้วยหัวดอกเส้นผ่านศูนย์กลาง 9 มิลลิเมตร

4.6.2 การวัดความต้านทานทางเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิค Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

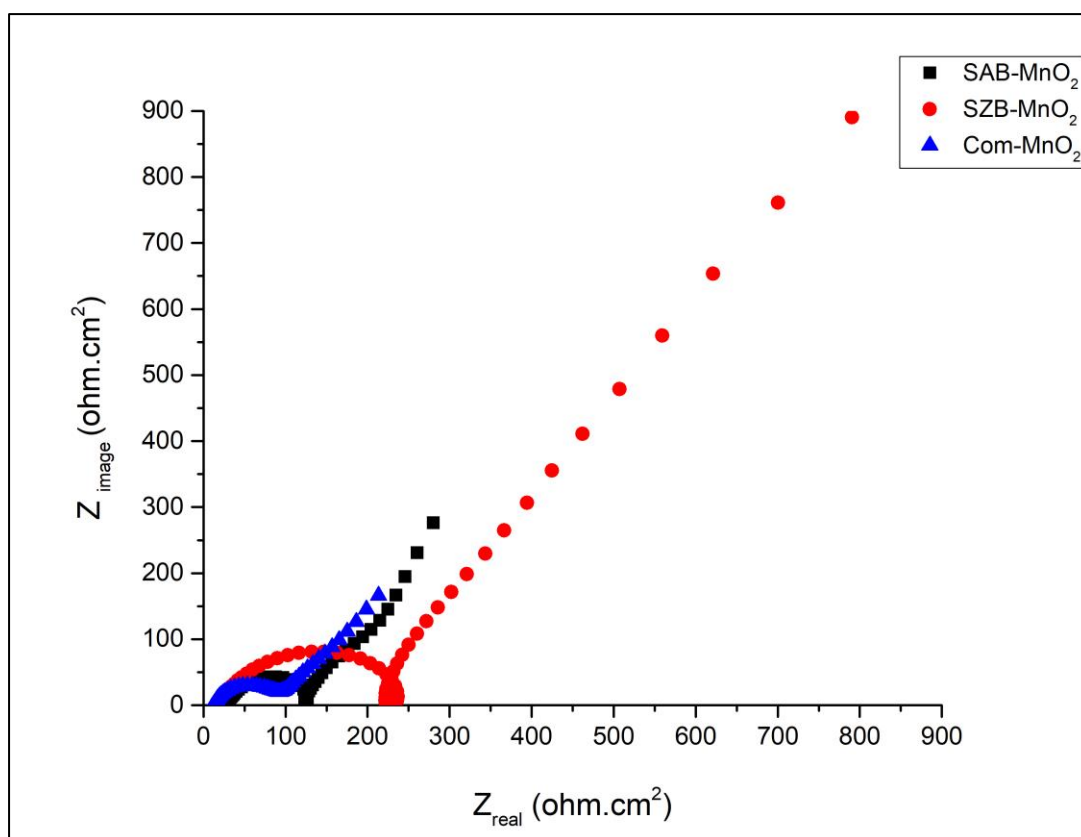
ผลการวัดค่าความต้านทานทางเคมีไฟฟ้าของเซลล์กึ่งที่ขั้วแคโทดโดยเตรียมจาก MnO_2 จาก (i) SAB- MnO_2 (ii) SZB- MnO_2 และ (iii) Com- MnO_2 จากรูปที่ 4.19 พบว่าค่าความต้านทานทางเคมีไฟฟ้า (R_{ct}) เรียงลำดับจากต่ำไปสูงดังนี้ Com- MnO_2 < SAB- MnO_2 < SZB- MnO_2 ซึ่งการมีค่าความต้านทานทางเคมีไฟฟ้าต่ำแสดงถึงความสามารถในการเกิดการถ่ายเทประจุที่สูงและจากผลการทดลองที่ได้สามารถคาดการณ์ได้ถึงแนวโน้มประสิทธิภาพการอัดและคายประจุของแบตเตอรี่ได้



รูปที่ 4.23 ตัวอย่างของขั้วผงแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่เตรียมได้จากการเคลือบบนแกรไฟต์แผ่นบาง (SAB-MnO₂ SZB-MnO₂) เทียบกับผง MnO₂ ทางการค้า (Com-MnO₂)

4.6.3 ผลการทดสอบด้วยเทคนิค Galvanostatic charge-discharge (GCD)

ในขั้นตอนนี้จะทำการเปรียบเทียบผลการทดสอบประสิทธิภาพสมรรถนะของแบตเตอรี่สังกะสีไอออน จากผลการทดลองที่ได้จะแสดงค่าความจุเฉพาะ (Specific capacity, mAh/g) ด้วยเทคนิค Galvanostatic charge-discharge (GCD) ที่ความหนาแน่นกระแส 5 10 20 50 100 และ 200 มิลลิแอมแปร์ต่อกรัม โดยเฉลี่ยผลการทดลองเซลล์ถ่วงอย่างน้อย 3 เซลล์ดังรูปที่ 4.25 พบว่า SAB-MnO₂ แสดงค่าความจุทางไฟฟ้าที่ 105.26 มิลลิแอมแปร์-ชั่วโมงต่อกรัม ที่ความหนาแน่นกระแส 5 มิลลิแอมแปร์ต่อกรัม (รอบที่ 5) ในขณะที่ความจุเฉพาะที่ความหนาแน่นกระแส 10 มิลลิแอมแปร์ต่อกรัม (รอบที่ 10) 20 มิลลิแอมแปร์ต่อกรัม (รอบที่ 15) 50 มิลลิแอมแปร์ต่อกรัม (รอบที่ 20) 100 มิลลิแอมแปร์ต่อกรัม (รอบที่ 25) และ 200 มิลลิแอมแปร์ต่อกรัม (รอบที่ 30) เท่ากับ 76.27 55.12 32.03 20.11 และ 12.61 มิลลิแอมแปร์-ชั่วโมงต่อกรัม ตามลำดับ เมื่อความหนาแน่นกระแสเปลี่ยนกลับเป็น 5 และ 10 มิลลิแอมแปร์ต่อกรัม ในช่วง 26 ถึง 30 และ 31 ถึง 35 ตามลำดับ พบว่าค่าความจุเฉพาะของ SAB-MnO₂ ลดลงเพียงเล็กน้อย ดังแสดงในรูปที่ 4.25

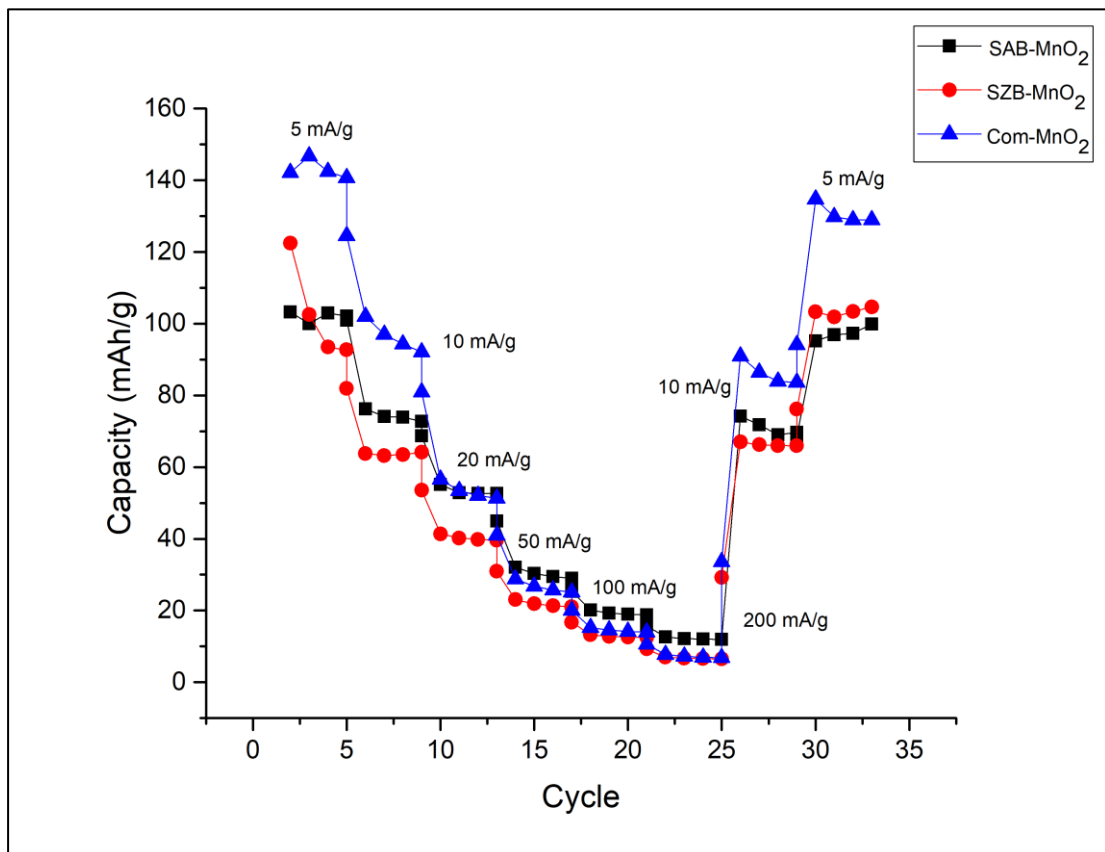


รูปที่ 4.24 ความต้านทานทางเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิค Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) ของ MnO_2 จากผงขั้วแบตเตอรี่แอคคาไลน์และแบตเตอรี่สังกะสี-คาร์บอนที่ผ่านการใช้งานแล้ว

เมื่อพิจารณาที่ SZB- MnO_2 แสดงค่าความจุทางไฟฟ้าที่ 92.71 มิลลิแอมแปร์-ชั่วโมงต่อกรัม ที่ความหนาแน่นกระแส 5 มิลลิแอมแปร์ต่อกรัม (รอบที่ 5) ในขณะที่ความจุเฉพาะที่ความหนาแน่นกระแส 10 มิลลิแอมแปร์ต่อกรัม (รอบที่ 10) 20 มิลลิแอมแปร์ต่อกรัม (รอบที่ 15) 50 มิลลิแอมแปร์ต่อกรัม (รอบที่ 20) 100 มิลลิแอมแปร์ต่อกรัม (รอบที่ 25) และ 200 มิลลิแอมแปร์ต่อกรัม (รอบที่ 30) เท่ากับ 64.11 39.60 21.34 12.80 และ 6.48 มิลลิแอมแปร์-ชั่วโมงต่อกรัม ตามลำดับ เมื่อความหนาแน่นกระแสเปลี่ยนกลับเป็น 5 และ 10 มิลลิแอมแปร์ต่อกรัม ในช่วง 26 ถึง 30 และ 31 ถึง 35 ตามลำดับ พบว่าค่าความจุเฉพาะของ SZB- MnO_2 ลดลงจากเดิมเพียงเล็กน้อย

เมื่อเรียงลำดับค่าความจุเฉพาะจากมากไปน้อย ที่ความหนาแน่นกระแส 5 10 20 50 100 และ 200 มิลลิแอมแปร์ต่อกรัม จะได้ดังนี้ $\text{Com-MnO}_2 > \text{SAB-MnO}_2 > \text{SZB-MnO}_2$ เนื่องมาจากว่า เฟสของ Com- MnO_2 เป็นเฟสของแอลฟาแมงกานีสไดออกไซด์ซึ่งจากโครงสร้างของแอลฟาแมงกานีสไดออกไซด์มีขนาดรูพรุนที่กว้างส่งผลให้เมื่อผสมกับคาร์บอนแล้วเป็นวัสดุผสมที่มีศักยภาพในการพัฒนาในแบตเตอรี่สังกะสีไอออน ในปี 2020 D.Puto และคณะ จึงทำให้ค่าความจุเฉพาะใน Com-

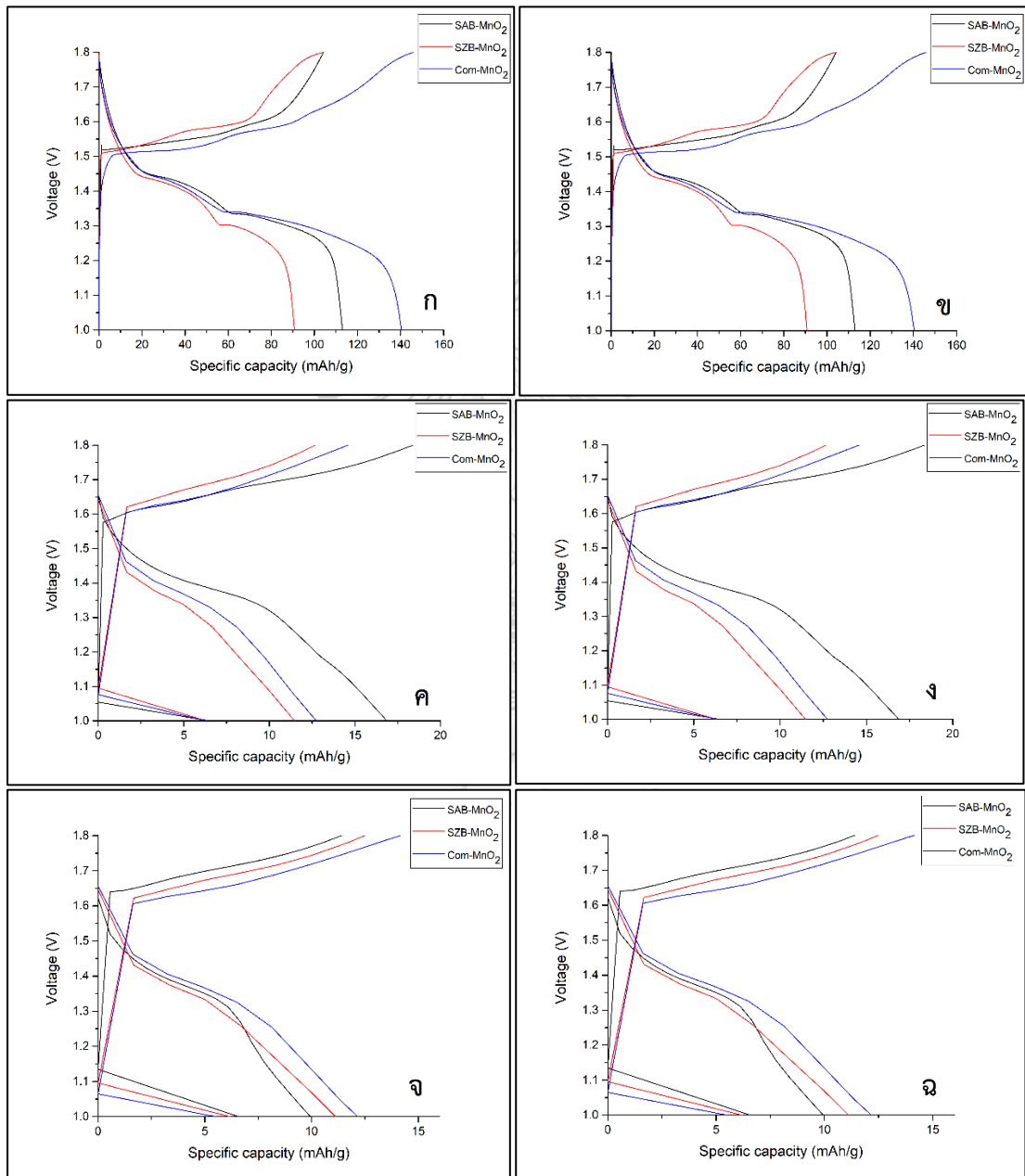
MnO₂ มีค่าที่มากกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับ SAB-MnO₂ และ SZB-MnO₂ ที่ประกอบไปด้วยเฟสผสมของ แอลฟา เบต้า และแกมมาแมงกานีสไดออกไซด์ ซึ่งเป็นผลมาจากอัตราส่วนในเฟสผสมมีเฟสของแอล ฟามีค่าน้อยกว่าเฟสเบต้าและแกมมาที่จากโครงสร้างมีขนาดรูพรองที่แคบกว่าส่งผลให้ศักยภาพใน แบตเตอรี่สังกะสีไอออนต่ำกว่า



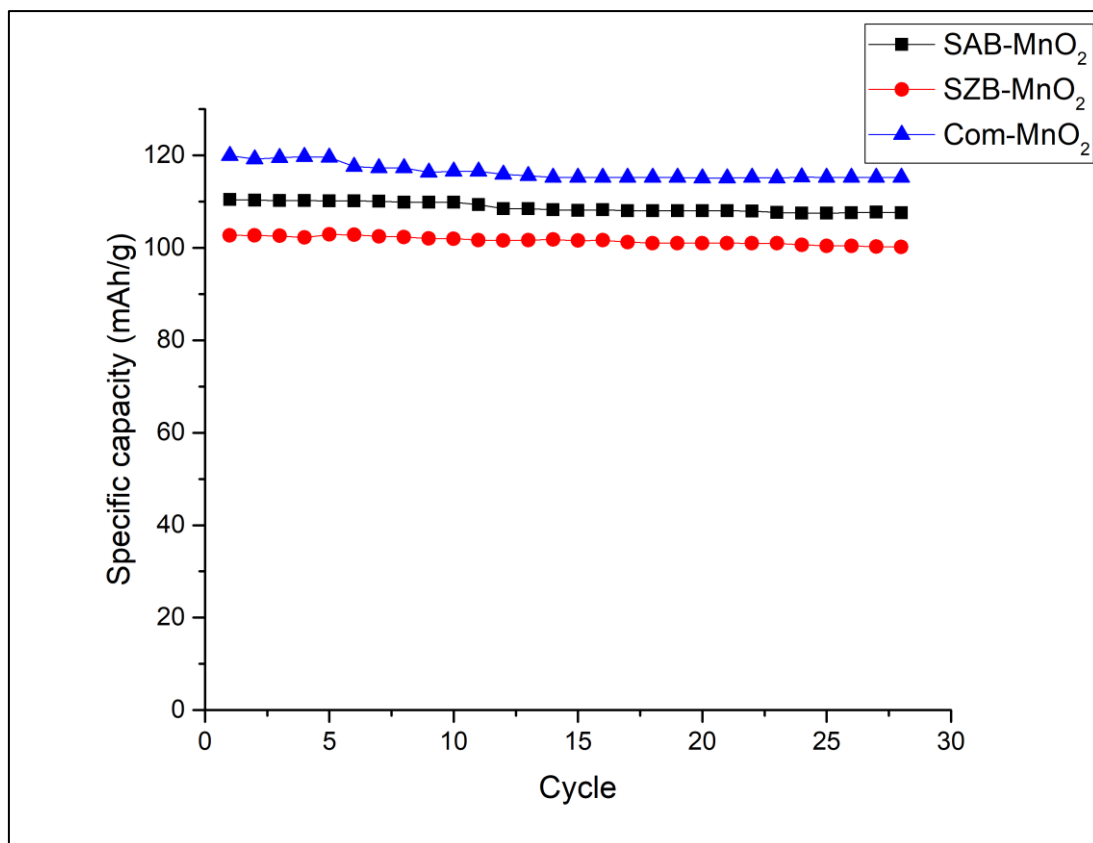
รูปที่ 4.25 กราฟแสดงค่าความจุจำเพาะของแบตเตอรี่จากการทดสอบอัตราความสามารถการอัด และคายประจุ ด้วยเทคนิค Galvanostatic charge-discharge (GCD) ที่ความหนาแน่นกระแส 5 10 20 50 100 และ 200 มิลลิแอมแปร์ต่อกรัม และช่วงความต่างศักย์ 0.9 – 1.8 โวลต์ จากผงขั้ว แบตเตอรี่แอลคาไลน์และแบตเตอรี่สังกะสี-คาร์บอนที่ผ่านการใช้งานแล้ว (SAB-MnO₂) และ (SZB-MnO₂) ตามลำดับ เทียบกับผง MnO₂ ทางการค้า (Com-MnO₂)

ผลการทดสอบการอัดและคายประจุด้วยเทคนิค Galvanostatic charge-discharge (GCD) โดยใช้ช่วงความต่างศักย์ 0.8 – 1.9 โวลต์ และความหนาแน่นกระแสต่าง ๆ โดยแสดงค่าความจุ จำเพาะเริ่มต้นที่ความหนาแน่นกระแส 5 มิลลิแอมแปร์ต่อกรัม เป็นดังรูปที่ 4.26 (ก) ผลการ ทดลองที่ได้จากเซลล์แบตเตอรี่ที่มีขั้วจากตัวอย่าง SAB-MnO₂ SZB-MnO₂ และ Com-MnO₂ พบว่า ค่าความจุจำเพาะเท่ากับ 104.23 103.92 และ 145.85 มิลลิแอมแปร์-ชั่วโมงต่อกรัม ตามลำดับ เมื่อ

เพิ่มความหนาแน่นกระแสเป็น 10 มิลลิแอมแปร์ต่อกรัม ดังรูปที่ 4.26 (ข) ค่าความจุจำเพาะที่ได้เท่ากับ 89.83 65.31 และ 93.26 มิลลิแอมแปร์-ชั่วโมงต่อกรัม ตามลำดับ และที่ความหนาแน่นกระแส 20 50 100 และ 200 มิลลิแอมแปร์ต่อกรัม แสดงดังรูปที่ 4.26 (ค-ฉ) ค่าความจุจำเพาะของ SAB-MnO₂ SZB-MnO₂ และ Com-MnO₂ ก็ลดลงตามลำดับ



รูปที่ 4.26 กราฟแสดงค่าความต่างศักย์เทียบกับค่าความจุจำเพาะจากการอัดและคายประจุ ด้วยเทคนิค Galvanosttic charge-discharge (GCD) ที่ความหนาแน่นกระแส ก) 5 ข) 10 ค) 20 ง) 50 จ) 100 และ ฉ) 200 มิลลิแอมแปร์ต่อกรัม



รูปที่ 4.27 กราฟแสดงค่าความจุจำเพาะของแบตเตอรี่จากการทดสอบอัตราความสามารถการอัดและคายประจุ ด้วยเทคนิค Galvanostatic charge-discharge (GCD)) ที่ความหนาแน่นกระแส 5 มิลลิแอมแปร์ต่อกรัม และช่วงความต่างศักย์ 0.9 – 1.8 โวลต์ จากผงขั้วแบตเตอรี่แอลคาไลน์และแบตเตอรี่สังกะสี-คาร์บอนที่ผ่านการใช้งานแล้ว (SAB-MnO₂) และ (SZB-MnO₂) ตามลำดับ เทียบกับผง MnO₂ ทางการค้า (Com-MnO₂)

ผลการทดสอบการอัดและคายประจุด้วยเทคนิคกัลวานอสแตติกชาร์จ/ดิสชาร์จ โดยใช้แรงดันไฟฟ้าในช่วง 0.9-1.8 โวลต์ ต่อความหนาแน่นกระแสต่างๆ โดยแสดงการอัดและคายประจุที่ความหนาแน่นกระแส 5 มิลลิแอมแปร์ต่อกรัม พบว่าความจุจำเพาะของผงขั้วแบตเตอรี่แอลคาไลน์และแบตเตอรี่สังกะสี-คาร์บอนที่ผ่านการใช้งานแล้ว (SAB-MnO₂) และ (SZB-MnO₂) ตามลำดับเทียบกับผง MnO₂ ทางการค้า (Com-MnO₂) มีค่าเท่ากับ 110 103 และ 120 มิลลิแอมแปร์ชั่วโมงต่อกรัม และลดลงตามลำดับ

บทที่ 5

สรุปผลการดำเนินงานวิจัยและข้อเสนอแนะ

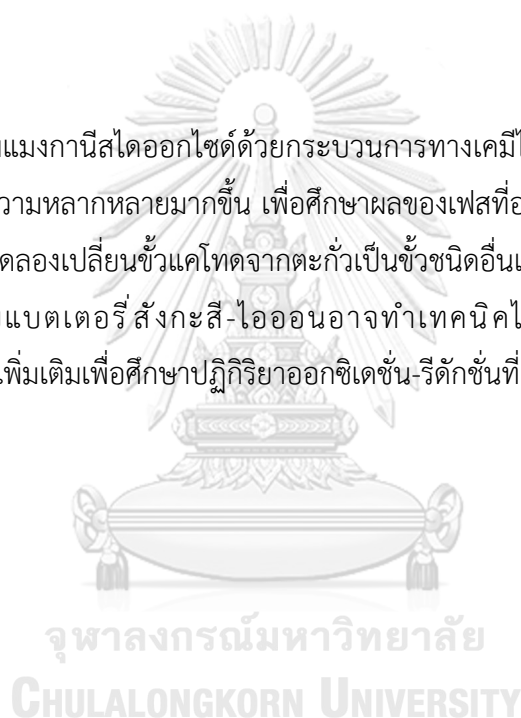
5.1 สรุปผลการดำเนินงานวิจัย

ในงานวิจัยนี้ทำการศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมแมงกานีส (II) ออกไซด์และแมงกานีสซัลเฟตจากแบตเตอรี่แอลคาไลน์และแบตเตอรี่สังกะสี-คาร์บอนและทำการเตรียมแมงกานีส (IV) ออกไซด์จากกระบวนการตกตะกอนทางเคมีและเคมีไฟฟ้า จากการศึกษาวิเคราะห์ผงขั้วแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วประกอบไปด้วยคาร์บอน (แกรไฟต์) ซิงค์แมงกานีสออกไซด์ ($ZnMn_2O_4$) ในเฟสสปินเนล (spinel) แมงกานีสออกไซด์ (Mn_2O_3) และ ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) และสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นอิเล็กโทรไลต์ และผงขั้วแบตเตอรี่สังกะสี-คาร์บอนที่ผ่านการใช้งานแล้วประกอบไปด้วยคาร์บอน (แกรไฟต์) ซิงค์แมงกานีสออกไซด์ ($Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$) ในเฟสสปินเนล ซิงค์แมงกานีสออกไซด์ ($ZnMn_2O_4$) ในเฟสสปินเนล ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) และสารละลายซิงค์คลอไรด์เป็นอิเล็กโทรไลต์ สภาวะที่ดีที่สุดในการล้างขั้วแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วด้วยกรดอะซิติก คือ ที่ความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร ที่ปริมาณสารละลายอะซิติก 20 % excess และสภาวะที่ดีที่สุดในการล้างขั้วแบตเตอรี่สังกะสี-คาร์บอนที่ผ่านการใช้งานแล้วด้วยกรดซัลฟิวริก คือ ที่ความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ที่ปริมาณสารละลายซัลฟิวริก 20 % excess จากนั้นนำผงขั้วแบตเตอรี่ที่ผ่านการล้างด้วยกรดไปเผาที่อุณหภูมิและระยะเวลาต่างๆ พบสภาวะที่เหมาะสมในการเผาผง SAB(act) และ SZB(sfr) คือที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 5 ชั่วโมง และจากเทคนิค XRD ปรากฏพิกที่สำคัญคือพิกของแมงกานีส (II) ออกไซด์ ผลของการชะละลาย SAB(act) – 900 องศาเซลเซียส – 5 ชั่วโมง และ SZB(sfr) – 900 องศาเซลเซียส – 5 ชั่วโมง ด้วยสารละลายซัลฟิวริกที่ความเข้มข้น 2 โมลต่อลิตร ที่ปริมาณสารละลายซัลฟิวริก 20 % excess คือสภาวะเหมาะสม ซึ่งจากการคำนวณพบว่ามีความสามารถในการละลาย (% Dissolution) สูงถึงร้อยละ 98.28 และ 85.09 ตามลำดับ จากนั้นนำสารละลายที่ได้จากแบตเตอรี่แอลคาไลน์และแบตเตอรี่สังกะสี-คาร์บอนไปใช้ในขั้นตอนการเตรียมแมงกานีส (II) ออกไซด์โดยผ่าน (i) กระบวนการตกตะกอนทางเคมีที่มีการใช้โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตมาช่วยในการตกตะกอน และที่สภาวะอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ปริมาณโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตตามปริมาณสัมพันธ์ (stoi) เป็นสภาวะที่เหมาะสมที่สุดที่ทำให้ได้รับผลผลิตกว่าร้อยละ 98.97 และ 98.37 โดยมวล ตามลำดับ และจากผลการทดสอบ XRD พบว่าเฟสที่ได้คือเฟสผสม แอลฟา, เบต้า และแกรมม่าแมงกานีส (II) ออกไซด์ (ii) กระบวนการตกตะกอนทางเคมีไฟฟ้าโดยจะนำสารละลายที่ได้จากแบตเตอรี่แอลคาไลน์และแบตเตอรี่สังกะสี-คาร์บอนมาใช้เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์พบว่าที่ความหนาแน่นกระแส 200 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร เวลา 1 ชั่วโมง ในสารละลาย pH เท่ากับ 1 ได้รับผลผลิตกว่า 43.06 และ 42.52 โดยมวล ตามลำดับ

จากผลการทดสอบ XRD พบว่าเฟสที่ได้คือเฟสผสม แอลฟา, เบต้า และแกรมม่าแมงกานีส (II) ออกไซด์เช่นเดียวกัน แต่จากผลการทดสอบด้วยเทคนิค XRF พบการเจือปนของตะกั่วในแมงกานีส (II) ออกไซด์ที่ได้ ดังนั้นผู้วิจัยจึงเลือกนำผงแมงกานีสไดออกไซด์ที่ได้จากกระบวนการทางเคมีมาใช้เป็นผง ขั้วบวกในการทดสอบสมรรถนะทางเคมีไฟฟ้าของแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน ที่ความหนาแน่นกระแส ต่างกันได้แก่ 5 10 20 50 100 และ 200 มิลลิ-แอมแปร์ต่อกรัม พบว่าค่าความจุจำเพาะที่ได้ของ แมงกานีสไดออกไซด์ที่เตรียมได้จากผงแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ใช้งานแล้วมีค่ามากกว่ากรณีที่เตรียมได้ จากผงแบตเตอรี่สังกะสี-คาร์บอน โดยค่าความจุจำเพาะสูงสุดที่ได้มีค่าประมาณ 105.26 มิลลิ แอมแปร์-ชั่วโมงต่อกรัม (รอบที่ 5) ที่ความหนาแน่นกระแส 5 มิลลิแอมแปร์ต่อกรัม

5.2 ข้อเสนอแนะ

ในการเตรียมแมงกานีสไดออกไซด์ด้วยกระบวนการทางเคมีไฟฟ้าอาจจะทดลอง (i) ปรับค่า pH (ii) อุณหภูมิให้มีความหลากหลายมากขึ้น เพื่อศึกษาผลของเฟสที่อาจมีการเปลี่ยนแปลงแมงกานีส ไดออกไซด์ (iii) และทดลองเปลี่ยนขั้วแคโทดจากตะกั่วเป็นขั้วชนิดอื่นเพื่อลดการเจือปนจากตะกั่วได้ สำหรับการทดสอบแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนอาจทำเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี Cyclic voltammetry (CV) เพิ่มเติมเพื่อศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันที่เกิดขึ้นระหว่างการเกิด



บรรณานุกรม

1. ชนานวงศ์, ร. ตอนที่ 1 อุปกรณ์พลังงานแห่งอนาคต. 2565; Available from: <https://www.scimath.org/article-physics/item/12582-1-2>.
2. Decker, F. *Voltaic pile*. 2010; Available from: https://en.wikipedia.org/wiki/Voltaic_pile.
3. Schumm, B. *Battery electronics*. 2017; Available from: <https://www.britannica.com/technology/battery-electronics/Primary-batteries>.
4. Philipp. *Rechargeable cells*. 2022; Available from: https://www.homofaciens.de/contact_en.htm.
5. Murugappan, R.M., *Pyrometallurgy*. Environmental Management of Waste Electrical and Electronic Equipment, 2021: p. 65-88.
6. อินทิตรา หาญพงษ์พันธ์, บ.พ., เคมีทั่วไป สำหรับนิสิตวิศวกรรมศาสตร์. 2549: สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
7. Moradkhani, D., M. Malekzadeh, and E. Ahmadi, *Nanostructured MnO₂ synthesized via methane gas reduction of manganese ore and hydrothermal precipitation methods*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013. **23**(1): p. 134-139.
8. Petranikova, M., et al., *Investigation of the effects of thermal treatment on the leachability of Zn and Mn from discarded alkaline and Zn C batteries*. Journal of Cleaner Production, 2018. **170**: p. 1195-1205.
9. Zhao, Y., *A synthesis technology of honeycomb-like structure MnO₂ from low grade manganese ore*. MOJ Applied Bionics and Biomechanics, 2018. **2**(1).
10. Buzatu, M., et al., *Simultaneous recovery of Zn and MnO₂ from used batteries, as raw materials, by electrolysis*. Waste Manag, 2013. **33**(8): p. 1764-9.

11. Andrade-Tacca, C.A., et al., *Electrochemical Recovery of MnO₂ from Spent Alkaline Batteries*. Journal of Material & Metallurgical Engineering, 2019: p. 9-16
12. Ebin, B., et al., Production of zinc and manganese oxide particles by pyrolysis of alkaline and Zn-C battery waste. Waste Manag, 2016. 51: p. 157-167.
13. Chen, W.-S., C.-T. Liao, and K.-Y. Lin, Recovery Zinc and Manganese from Spent Battery Powder by Hydrometallurgical Route. Energy Procedia, 2017. 107: p. 167-174.
14. Edison, T.N.J.I., et al., Direct electro-synthesis of MnO₂ nanoparticles over nickel foam from spent alkaline battery cathode and its supercapacitor performance. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2019. 97: p. 414-423.
15. Farzana, R., et al., Thermal nanosizing: Novel route to synthesize manganese oxide and zinc oxide nanoparticles simultaneously from spent Zn-C battery. Journal of Cleaner Production, 2018. 196: p. 478-488.
16. Figueira, B.A.M., et al., Conversion of different Brazilian manganese ores and residues into birnessite-like phyllomanganate. Applied Clay Science, 2013. 86: p. 54-58.
17. Huang, J., et al., Effect of MnO₂ Phase Structure on the Oxidative Reactivity toward Bisphenol A Degradation. Environ Sci Technol, 2018. 52(19): p. 11309-11318.
18. Park, Y.K., et al., Recycling of a spent alkaline battery as a catalyst for the total oxidation of hydrocarbons. J Hazard Mater, 2021. 403: p. 123929.
19. Rácz, R. and P. Ilea, Electrolytic recovery of Mn₃O₄ and Zn from sulphuric acid leach liquors of spent zinc-carbon-MnO₂ battery powder. Hydrometallurgy, 2013. 139: p. 116-123.
20. Sinha, M.K. and W. Purcell, Reducing agents in the leaching of manganese ores: A comprehensive review. Hydrometallurgy, 2019. 187: p. 168-186.

21. Sivakumar, S. and L. Nelson Prabu, Synthesis and Characterization of α -MnO₂ nanoparticles for Supercapacitor application. *Materials Today: Proceedings*, 2021. 47: p. 52-55.
22. Buzatu, M., et al., Recovery of zinc and manganese from spent batteries by reductive leaching in acidic media. *Journal of Power Sources*, 2014. 247: p. 612-617.



ภาคผนวก ก

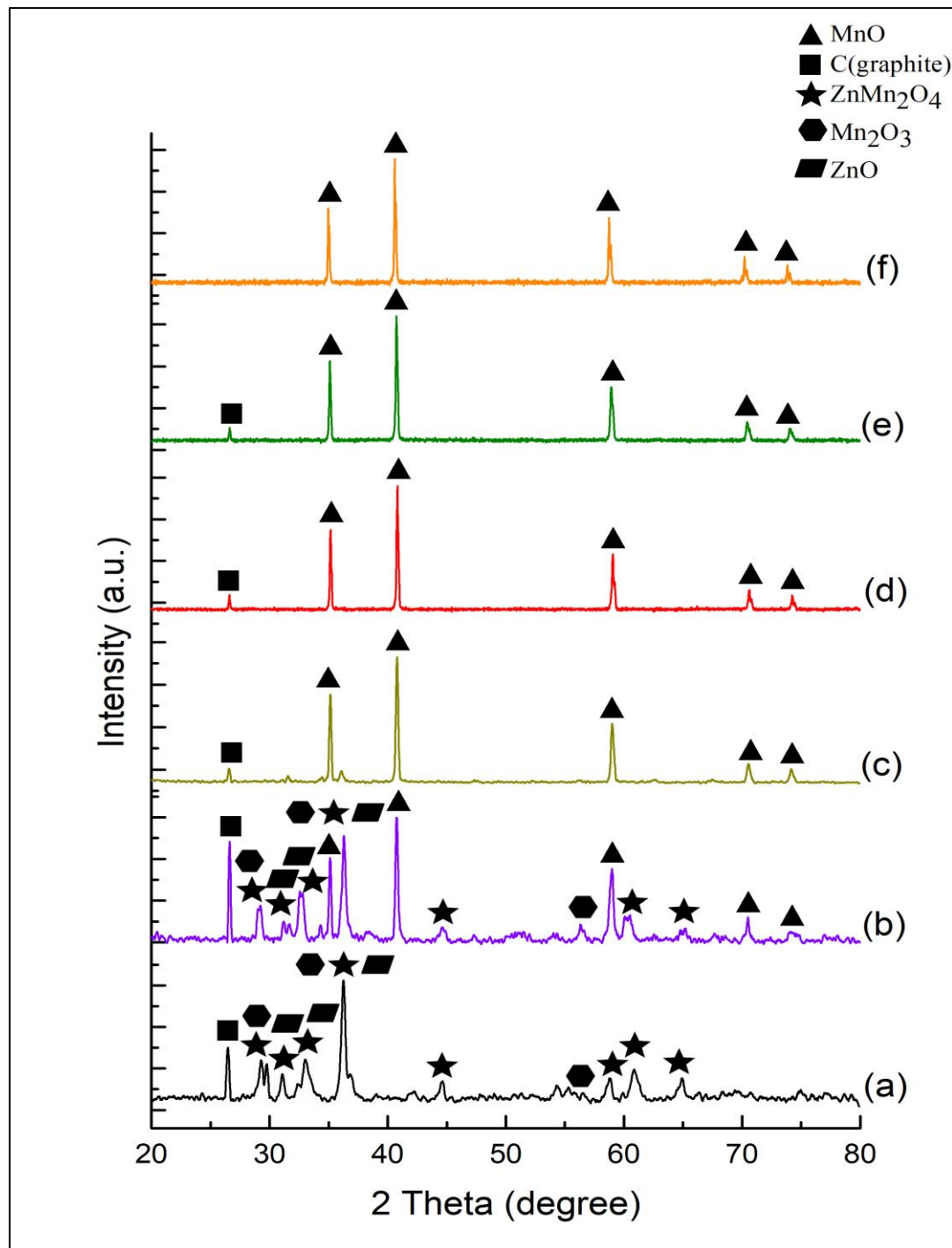
ข้อมูลการทดลอง

ตารางที่ ก. 1 มวลของผงข้าวแบดเตอร์แอลคาไลน์ที่ผ่านการล้างด้วยกรดอะซิติกในสภาวะต่างๆ

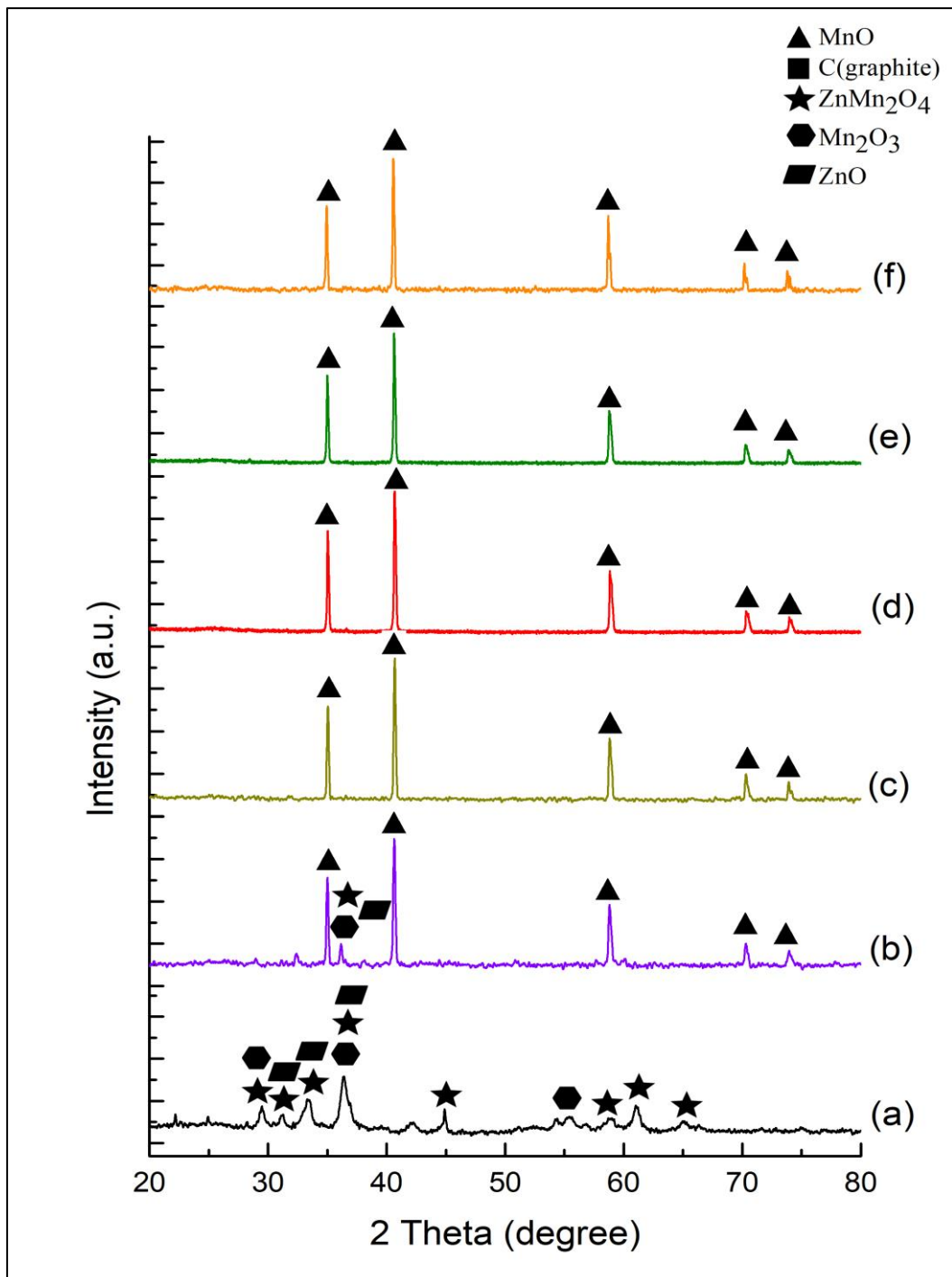
ความเข้มข้น ของ สารละลายอะซิ ติก (โมลต่อ ลิตร)	ปริมาณ กรดที่ใช้	เวลาที่ใช้ (ชั่วโมง)	น้ำหนักเฉลี่ยผง ข้าวแบดเตอร์ แอลคาไลน์ก่อน การล้าง (กรัม)	น้ำหนักเฉลี่ยผง ข้าวแบดเตอร์ แอลคาไลน์หลัง การล้าง7 (กรัม)	ร้อยละ ผลผลิต
1	stoi	2	6.5537	5.5434	84.58
		4	6.5547	5.6075	85.55
		16	6.5532	5.589	85.29
	20 % exc	2	6.5589	5.5565	84.72
		4	6.5514	5.7079	87.12
		16	6.5536	5.6541	86.27
	50 % exc	2	6.5546	5.4322	82.88
		4	6.5535	5.4431	83.06
		16	6.5521	5.3838	82.17
10	stoi	2	6.5502	5.4412	83.07
		4	6.5524	5.4891	83.77
		16	6.5523	5.4632	83.38
	20 % exc	2	6.5532	5.5210	84.25
		4	6.5512	5.5238	84.32
		16	6.5542	5.5321	84.42
	50 % exc	2	6.5545	5.2462	80.04
		4	6.5542	5.2720	80.44
		16	6.5532	5.2642	80.33

ตารางที่ ก. 2 มวลของผงแบดเตอร์สังกะสี-คาร์บอนที่ผ่านการล้างด้วยกรดซัลฟิวริกในสภาวะต่างๆ

ความเข้มข้น ของ สารละลาย ซัลฟิวริก (โมล ต่อลิตร)	ปริมาณ กรดที่ใช้	เวลาที่ใช้ (ชั่วโมง)	น้ำหนักเฉลี่ย ผงซัลฟิวริก สังกะสี- คาร์บอนก่อน ชะ-ละลาย (กรัม)	น้ำหนักเฉลี่ย ผงซัลฟิวริก สังกะสี- คาร์บอนหลัง ชะ-ละลาย (กรัม)	ร้อยละ ผลผลิต
0.1	stoi	4	3.0047	1.2385	41.22
	20 % exc	4	3.0055	1.1783	39.20
	50 % exc	4	3.0045	1.2112	40.31
0.5	stoi	4	3.0038	1.2333	41.06
	20 % exc	4	3.0066	1.3460	44.77
	50 % exc	4	3.0066	1.1481	38.19



รูปที่ ก. 1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของสารด้วยเทคนิค XRD ของ a) ผงซั้วแบดเตอรีแอสคาไลน์ (SAB), (b) SAB - 650 องศาเซลเซียส - 2.5 ชั่วโมง, (c) SAB - 750 องศาเซลเซียส - 2.5 ชั่วโมง, (d) SAB - 850 องศาเซลเซียส - 2.5 ชั่วโมง, (e) SAB - 900 องศาเซลเซียส - 2.5 ชั่วโมง และ (f) SAB - 950 องศาเซลเซียส - 2.5 ชั่วโมง



รูปที่ ก. 2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของสารด้วยเทคนิค XRD ของ a) ผงซัลเฟอร์ไดออกไซด์สังกะสี-คาร์บอน (SZB), (b) SZB - 650 องศาเซลเซียส - 2.5 ชั่วโมง, (c) SZB - 750 องศาเซลเซียส - 2.5 ชั่วโมง, (d) SZB - 850 องศาเซลเซียส - 2.5 ชั่วโมง, (e) SZB - 900 องศาเซลเซียส - 2.5 ชั่วโมง และ (f) SZB - 950 องศาเซลเซียส - 2.5 ชั่วโมง

ตารางที่ ก. 3 แสดงความสามารถของการละลายของแมงกานีสจากผงข้าวแบดเตอร์ีแอลคาไลน์ที่ผ่าน

ความเข้มข้น ของสารละลาย ซัลฟิวริก (โมล ต่อลิตร)	ปริมาณ กรดที่ ใช้	เวลาที่ใช้ (ชั่วโมง)	น้ำหนักเฉลี่ยผง ข้าวแบดเตอร์ี แอลคาไลน์ก่อน ชะละลาย (กรัม)	น้ำหนักเฉลี่ย ผงข้าว แบดเตอร์ีแอล คาไลน์หลังชะ ละลาย (กรัม)	ความสามารถ ของการละลาย
2	stoi	2	2.5334	0.1163	95.41
		4	2.5312	0.16	93.68
		16	2.5301	0.3788	85.03
	20 % exc	2	2.5335	0.0435	98.28
		4	2.5308	0.0503	98.01
		16	2.5316	0.0427	98.31
	50 % exc	2	2.5332	0.1915	92.44
		4	2.5362	0.1663	93.44
		16	2.5332	0.0858	96.61

ตารางที่ ก. 4 แสดงความสามารถของการละลายของแมงกานีสจากผงขี้แบตเตอรี่สังกะสี-คาร์บอน ที่ผ่านการเผาแล้ว

ความเข้มข้น ของ สารละลาย ซัลฟิวริก (โมลต่อลิตร)	ปริมาณ กรดที่ใช้	เวลาที่ใช้ (ชั่วโมง)	น้ำหนักเฉลี่ยผง ขี้แบตเตอรี่ สังกะสี- คาร์บอนก่อน ชะ-ละลาย (กรัม)	น้ำหนักเฉลี่ย ผงขี้ แบตเตอรี่ สังกะสี- คาร์บอนหลัง ชะ-ละลาย (กรัม)	ความสามารถ ของการ ละลาย
2	stoi	2	2.5306	0.4222	83.32
	20 % exc	2	2.5313	0.3773	85.09
	50 % exc	2	2.5319	0.4299	83.02

ตารางที่ ก. 5 ตารางแสดงต้นทุนกระบวนการตกตะกอนทางเคมี

รายละเอียด	ปริมาณ (กิโลกรัม)	ราคา (บาท/กิโลกรัม)	รวม (บาท)	ต้นทุน / กิโลกรัม MnSO ₄
ต้นทุนวัตถุดิบ				
ผงแบตเตอรี่ที่ใช้ งานแล้ว	1.67	0	0	0
ต้นทุนสารเคมี				
N ₂				
H ₂ SO ₄	0.612	5	3.06	3.06
H ₂ O	11.45	0.04	0.458	0.458
ต้นทุนกระบวนการผลิต				
กระบวนการเผาสาร	ต้นทุนรวม 3.52 บาท /กิโลกรัม MnSO ₄ (Alibaba 16- 19 บาท/กิโลกรัม)			
กระบวนการกรองตะกอน				

ตารางที่ ก. 6 ตารางแสดงต้นทุนกระบวนการตกตะกอนทางเคมี

รายละเอียด	ปริมาณ (กิโลกรัม)	ราคา (บาท/กิโลกรัม)		รวม (บาท)	ต้นทุน / กิโลกรัม MnO ₂
ต้นทุนสารเคมี					
MnSO ₄	2.1	3.52		7.39	7.39
KMnO ₄	0.773	137		105.9	105.9
H ₂ O	17	0.04		0.68	0.68
ต้นทุนกระบวนการผลิต					
กระบวนการเผาสาร			ต้นทุนรวม 113.97 บาท/กิโลกรัม MnO ₂ (Source: Siamfrit; user 71 บาท/ กิโลกรัม)		
กระบวนการกรองตะกอน					

ภาคผนวก ข

ตัวอย่างการคำนวณ และผลการคำนวณ

การคำนวณร้อยละผลผลิตของผงข้าวแบดเตอร์แอลคาไลน์ที่ผ่านการล้างด้วยกรดอะซิติกในสถานะต่างๆ

$$\text{ร้อยละผลผลิต} = \frac{\text{ง}}{\text{ค}} \times 100$$

โดยที่ ค คือ น้ำหนักเฉลี่ยผงข้าวแบดเตอร์แอลคาไลน์ก่อนการล้างด้วยกรดอะซิติก (กรัม)

และ ง คือ น้ำหนักเฉลี่ยผงข้าวแบดเตอร์แอลคาไลน์หลังการล้างด้วยกรดอะซิติก (กรัม)

ตัวอย่าง ในงานวิจัยนี้เลือกใช้สภาวะการล้างผงข้าวแบดเตอร์แอลคาไลน์ด้วยกรดอะซิติกที่ความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร ในปริมาณ 20 % exc (192 มิลลิลิตร) ต่อน้ำหนักเฉลี่ยของผงข้าวแบดเตอร์แอลคาไลน์เริ่มต้น 6.5514 กรัม แล้วเขย่าด้วยเครื่องเขย่าเป็นระยะเวลา 4 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง และหลังล้างมีน้ำหนักเฉลี่ยของผงข้าวแบดเตอร์แอลคาไลน์เท่ากับ 5.7079 กรัม

$$\begin{aligned} \text{ดังนั้น ร้อยละผลผลิต} &= \frac{5.7079 \text{ กรัม}}{6.5514 \text{ กรัม}} \times 100 \\ &= 87.12 \end{aligned}$$

การคำนวณร้อยละผลผลิตของผงข้าวแบดเตอร์สังกะสี-คาร์บอนที่ผ่านการล้างด้วยกรดซัลฟิวริกในสถานะต่างๆ

$$\text{ร้อยละผลผลิต} = \frac{\text{ฉ}}{\text{จ}} \times 100$$

โดยที่ จ คือ น้ำหนักเฉลี่ยผงข้าวแบดเตอร์แอลคาไลน์ก่อนการล้างด้วยกรดซัลฟิวริก (กรัม)

และ ฉ คือ น้ำหนักเฉลี่ยผงข้าวแบดเตอร์แอลคาไลน์หลังการล้างด้วยกรดซัลฟิวริก (กรัม)

ตัวอย่าง ในงานวิจัยนี้เลือกใช้สภาวะการล้างผงข้าวแบดเตอร์สังกะสีคาร์บอนด้วยกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ในปริมาณ 20 % exc (36 มิลลิลิตร) ต่อน้ำหนักเฉลี่ยของผงข้าวแบดเตอร์สังกะสี-คาร์บอนเริ่มต้น 3.0066 กรัม แล้วเขย่าด้วยเครื่องเขย่าเป็นระยะเวลา 4 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง และหลังล้างมีน้ำหนักเฉลี่ยของผงข้าวแบดเตอร์สังกะสี-คาร์บอนเท่ากับ 1.3460 กรัม

$$\begin{aligned} \text{ดังนั้น ร้อยละผลผลิต} &= \frac{1.3460 \text{ กรัม}}{3.0066 \text{ กรัม}} \times 100 \\ &= 44.77 \end{aligned}$$

การคำนวณร้อยละผลผลิตของผงข้าวแบดเตอร์แอลคาไลน์ที่ผ่านการเผาในสถานะต่างๆ

$$\text{ร้อยละผลผลิต} = \frac{\text{ญ}}{\text{ซ}} \times 100$$

โดยที่ ซ คือ น้ำหนักเฉลี่ยผงข้าวแบดเตอร์แอลคาไลน์ที่ผ่านการล้างด้วยกรดก่อนการเผา (กรัม)

และ ญ คือ น้ำหนักเฉลี่ยผงข้าวแบดเตอร์แอลคาไลน์ที่ผ่านการล้างด้วยกรดหลังการเผา (กรัม)

ตัวอย่าง ในงานวิจัยนี้เลือกใช้สภาวะการเผาผงข้าวแบดเตอร์แอลคาไลน์ที่ผ่านการล้างด้วยกรดที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 5 ชั่วโมง น้ำหนักเฉลี่ยของผงข้าวแบดเตอร์แอลคาไลน์ที่ผ่านการล้างด้วยกรดเริ่มต้น 20.1309 กรัม ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนที่อัตราการไหล 90 มิลลิลิตรต่อนาที และหลังเผามีน้ำหนักเฉลี่ยของผงข้าวแบดเตอร์แอลคาไลน์ที่ผ่านการล้างด้วยกรดเท่ากับ 12.0899 กรัม

$$\begin{aligned} \text{ดังนั้น ร้อยละผลผลิต} &= \frac{12.0899 \text{ กรัม}}{20.1309 \text{ กรัม}} \times 100 \\ &= 60.06 \end{aligned}$$

การคำนวณร้อยละผลผลิตของผงข้าวแบดเตอร์สังกะสี-คาร์บอนที่ผ่านการเผาในสถานะต่างๆ

$$\text{ร้อยละผลผลิต} = \frac{\text{ญ}}{\text{ซ}} \times 100$$

โดยที่ ซ คือ น้ำหนักเฉลี่ยผงข้าวแบดเตอร์สังกะสี-คาร์บอนที่ผ่านการล้างด้วยกรดก่อนการเผา (กรัม)

และ ญ คือ น้ำหนักเฉลี่ยผงข้าวแบดเตอร์สังกะสี-คาร์บอนที่ผ่านการล้างด้วยกรดหลังการเผา (กรัม)

ตัวอย่าง ในงานวิจัยนี้เลือกใช้สภาวะการเผาผงข้าวแบดเตอร์สังกะสี-คาร์บอนที่ผ่านการล้างด้วยกรดที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 5 ชั่วโมง น้ำหนักเฉลี่ยของผงข้าวแบดเตอร์สังกะสี-คาร์บอนที่ผ่านการล้างด้วยกรดเริ่มต้น 20.0098 กรัม ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนที่อัตราการไหล 90 มิลลิลิตรต่อนาที และหลังเผามีน้ำหนักเฉลี่ยของผงข้าวแบดเตอร์สังกะสี-คาร์บอนที่ผ่านการล้างด้วยกรดเท่ากับ 13.3290 กรัม

$$\begin{aligned} \text{ดังนั้น ร้อยละผลผลิต} &= \frac{13.3290 \text{ กรัม}}{20.0098 \text{ กรัม}} \times 100 \\ &= 66.61 \end{aligned}$$

การคำนวณความสามารถของการละลายในผงขี้แบตเตอร์แอลคาไลน์และสังกะสีคาร์บอนที่ผ่านการเผาแล้ว

$$\text{ความสามารถในการละลาย} = \frac{ก - ข}{ก} \times 100$$

โดยที่ ก คือ น้ำหนักเฉลี่ยของผงขี้แบตเตอร์ที่ผ่านการเผาแล้วก่อนการชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริก

ข คือ น้ำหนักเฉลี่ยของผงขี้แบตเตอร์ที่ผ่านการเผาแล้วหลังการชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริก

ตัวอย่าง ในงานวิจัยนี้เลือกใช้สภาวะการล้างผงขี้แบตเตอร์ด้วยกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้น

2 โมลต่อลิตร ในปริมาณ 20 % exc (22 มิลลิลิตร) ต่อน้ำหนักเฉลี่ยของผงขี้แบตเตอร์เริ่มต้น

2.5335 กรัม แล้วเขย่าด้วยเครื่องเขย่าเป็นระยะเวลา 2 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง และหลังล้างมีน้ำหนักเฉลี่ยของผงขี้แบตเตอร์แอลคาไลน์เท่ากับ 0.0435 กรัม

ดังนั้น

$$\begin{aligned} \text{ความสามารถในการละลาย} &= \frac{2.5335 \text{ กรัม} - 0.0435 \text{ กรัม}}{2.5335 \text{ กรัม}} \times 100 \\ &= 98.28 \end{aligned}$$

การคำนวณร้อยละผลผลิตในการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ด้วยกระบวนการตกตะกอนทางเคมี

ในงานวิจัยนี้เลือกใช้สภาวะการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ด้วยกระบวนการตกตะกอนทางเคมี

โดยมีการใช้โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตเข้ามาช่วยตกตะกอนในปริมาณตามมวลสารสัมพันธ์ (stoi

หรือ 100 % KMnO_4) หรือคิดเป็นน้ำหนักเฉลี่ยโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตเท่ากับ 3.6003 กรัม

ละลายในน้ำ 20 มิลลิลิตร ต่อสารละลายแมงกานีสซัลเฟต 20 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส

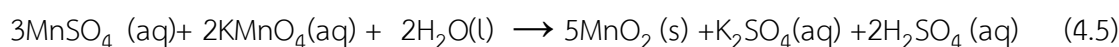
และได้ผลผลิตเท่ากับ 4.9917 กรัม



$$\begin{aligned} \text{มวลของ MnSO}_4 &= (2.5335 \text{ g} - 0.0435 \text{ g}) \times \frac{1 \text{ mol, MnO}}{70.94 \text{ g, MnO}} \times \frac{151 \text{ g, MnSO}_4}{1 \text{ mol, MnSO}_4} \\ &= 5.3001 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

$$\text{โมลของ MnSO}_4 = 5.3001 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol, MnSO}_4}{151 \text{ g, MnSO}_4} = 0.035 \text{ mol}$$

วิธีคติน้ำหนักแมงกานีสไดออกไซด์ทางทฤษฎี จากสมการ



$$\text{โมลของ KMnO}_4 = \frac{2 \text{ mol, KMnO}_4}{3 \text{ mol, MnSO}_4} \times 0.035 \text{ mol, MnSO}_4 = 0.023 \text{ mol}$$

$$\begin{aligned} \text{มวลของแมงกานีสไดออกไซด์ทางทฤษฎี} &= 0.023 \text{ mol, KMnO}_4 \times \frac{5 \text{ mol, MnO}_2}{2 \text{ mol, KMnO}_4} \times \frac{86.94 \text{ g, MnO}_2}{1 \text{ mol, MnO}_2} \\ &= 5.07 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

$$\text{โดยที่} \quad \text{ร้อยละของผลผลิต} = \frac{\text{มวลของแมงกานีสไดออกไซด์ที่ได้จากการทดลอง}}{\text{มวลของแมงกานีสไดออกไซด์ทางทฤษฎี}} \times 100$$

$$\text{ดังนั้น} \quad \text{ร้อยละของผลผลิต} = \frac{4.9917 \text{ g}}{5.0715 \text{ g}} \times 100 = 98.15$$

การคำนวณร้อยละผลผลิตในการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ด้วยกระบวนการตกตะกอนทางเคมีไฟฟ้า [11][12]

ในงานวิจัยนี้เลือกใช้สภาวะการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ด้วยกระบวนการตกตะกอนทางเคมีไฟฟ้าโดยมีการใช้ความหนาแน่นกระแส 200 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ในสารละลายแมงกานีสซัลเฟตที่ค่า pH = 1 และใช้ในปริมาณ 20 มิลลิลิตร หลังกรองได้ผลผลิตเท่ากับ 0.9593 กรัม

$$\text{โมลของ MnSO}_4 = 5.3001 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol, MnSO}_4}{151 \text{ g, MnSO}_4} = 0.035 \text{ mol}$$

$$\text{ความเข้มข้น MnSO}_4 = 5.3001 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol, MnSO}_4}{151 \text{ g, MnSO}_4} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} \times \frac{1}{20 \text{ mL}} = 1.755 \text{ mol/L}$$

$$\text{กำหนดให้} \quad \text{mol, MnSO}_4 = \text{mol, MnO}$$

$$\begin{aligned} \text{มวลของแมงกานีสไดออกไซด์ทางทฤษฎี} &= \frac{1.755 \text{ mol, MnSO}_4}{1 \text{ L, MnSO}_4} \times 20 \text{ mL, MnSO}_4 \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \times \frac{1 \text{ mol, MnO}_2}{1 \text{ mol, MnSO}_4} \times \\ &\quad \frac{86.94 \text{ g, MnO}_2}{1 \text{ mol, MnO}_2} \\ &= 3.0516 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

$$\text{ดังนั้น} \quad \text{ร้อยละของผลผลิต} = \frac{0.9593 \text{ g}}{3.0516 \text{ g}} \times 100 = 31.44$$

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	กัญญาณัฐ ก้อนเกตุ
วัน เดือน ปี เกิด	28 ธันวาคม 2540
สถานที่เกิด	สุโขทัย
วุฒิการศึกษา	มหาวิทยาลัยศิลปากร วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาปิโตรเคมีและวัสดุพอลิเมอร์
ที่อยู่ปัจจุบัน	151/1 หมู่ 2 ต.บ้านหลุม อ.เมือง จ.สุโขทัย 64000



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY