

การใช้ประโยชน์จากของเสียที่มาจากอุตสาหกรรมยานยนต์ เป็นสารตั้งต้น
ในการสังเคราะห์วัสดุที่มีโครงสร้างเพอรอฟสไกต์



นายณัฐวัชร จูประเสริฐ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมวัสดุ
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
ปีการศึกษา 2565

UTILIZATION OF AUTOMOTIVE INDUSTRIAL WASTE AS A
PRECURSOR FOR SYNTHESIS OF PEROVSKITE STRUCTURE



NATTHAWAT CHUPRASOET

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the
Degree of Master of Engineering in Materials Engineering
Suranaree University of Technology
Academic Year 2022

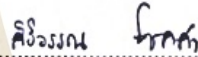
การใช้ประโยชน์จากของเสียที่มาจากอุตสาหกรรมยานยนต์ เป็นสารตั้งต้นในการ
สังเคราะห์วัสดุที่มีโครงสร้างเพอรอฟสไกต์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อนุมัติให้นักวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา
ตามหลักสูตรปริญญาโทบริหารบัณฑิต


คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์





(ผศ. ดร.ณัฐพล เล่าห์รอดพันธุ์)
ประธานกรรมการ




(ผศ. ดร.ศิริวรรณ โชคคำ)
กรรมการ (อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์)


(ผศ. ดร.อนรรตน์ กุวานคำ)
กรรมการ


(รศ. ดร.จิรัชญา อายะวรรณ)
กรรมการ


(รศ. ดร.ฉัตรชัย โชติษฐียงกูร)
รองอธิการบดีฝ่ายวิชาการและประกันคุณภาพ


(รศ. ดร.พรศิริ จงกล)
คณบดีสำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

ณัฐวัชร จูประเสริฐ : การใช้ประโยชน์จากของเสียที่มาจากอุตสาหกรรมยานยนต์ เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์วัสดุที่มีโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ (UTILIZATION OF AUTOMOTIVE INDUSTRIAL WASTE AS A PRECURSOR FOR SYNTHESIS OF PEROVSKITE STRUCTURE)
อาจารย์ที่ปรึกษา : ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศิริวรรณ โชคคำ, 120 หน้า.

คำสำคัญ : เหล็ก/อุตสาหกรรมผลิตชิ้นส่วนยานยนต์/เพอโรฟสไกต์/การจัดการของเสีย

กระบวนการผลิตรถยนต์มีการขยายตัวตามความต้องการในการใช้รถ เนื่องด้วยรถยนต์ถือเป็นส่วนสำคัญในการดำเนินชีวิตของมนุษย์ ทำให้เกิดของเสียเพิ่มปริมาณสูงขึ้นในทุกปี โดยจะจัดการของเสียจากอุตสาหกรรมด้วยการฝังกลบ ส่งผลให้การกำจัดของเสียจากกระบวนการผลิตมีราคาแพงและสร้างมลพิษที่ส่งผลกระทบต่อมนุษย์ สัตว์ และสิ่งแวดล้อม โดยจุดประสงค์ในการศึกษาครั้งนี้คือการหาวิธีแก้ไขปัญหาดังกล่าวอย่างยั่งยืน โดยการนำของเสียเหล็กจากกระบวนการผลิตชิ้นส่วนยานยนต์มาเปลี่ยนให้เป็นสารประกอบเหล็กของบริสุทธิ์ ก่อนนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นสำหรับสังเคราะห์วัสดุโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ ซึ่งมีสูตรเคมี $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ ($x = 0, 0.4$ และ 1) โดยจะใช้แม่เหล็กเพื่อขจัดสิ่งปนเปื้อนต่างๆ ออกจากของเสียจากอุตสาหกรรมยานยนต์หลังจากทำความสะอาดด้วยน้ำ เมื่อของเสียจากอุตสาหกรรมรถยนต์ทำความสะอาดแล้วทำปฏิกิริยากับกรดไนตริก จะเกิดเป็นสารประกอบเคมีชนิดใหม่ที่มีวัฏภาคเดี่ยวของ Fe_2O_3 มีขนาดเฉลี่ยเท่ากับ 7.20 ไมโครเมตร และในการสังเคราะห์วัสดุโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ของ $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ ที่เจือด้วยเหล็กในปริมาณ $x = 0, 0.4$ และ 1 จึงได้ใช้เหล็กออกไซด์เป็นสารตั้งต้นในวิธีปฏิกิริยาในสถานะของแข็งพบว่า สารประกอบ LaNiO_3 ($x = 0$) เมื่อเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800-1200 องศาเซลเซียส จะแสดงวัฏภาคผสมประกอบด้วยวัฏภาคของ LaNiO_3 และ NiO อยู่ที่ 99.79% และ 0.21% ตามลำดับ เช่นเดียวกับสารประกอบ $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3\pm\delta}$ ($x = 0.4$) เมื่อเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800-1200 องศาเซลเซียส แสดงวัฏภาคผสมประกอบด้วยวัฏภาคของ $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$, $\text{LaNi}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{O}_3$ และ LaNiO_3 จำนวน 53.13%, 29.41% และ 17.46% ตามลำดับ อย่างไรก็ตาม สารประกอบ LaFeO_3 ($x = 1$) มีโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ หลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส ซึ่งมีวัฏภาคเดี่ยว 100 เปอร์เซ็นต์ และเมื่อทำการทดสอบวัดค่าการไฟฟ้าด้วยเครื่องวัดแบบเข็ม 4 จุด และวิธี 4-point measurement พบว่า สารประกอบ LaNiO_3 มีค่าการนำไฟฟ้าเท่ากับ 362 S/cm ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส และสารประกอบ $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3\pm\delta}$ มีค่าการนำไฟฟ้าสูงสุดเท่ากับ 42 S/cm ที่อุณหภูมิ 525 องศาเซลเซียส ในขณะที่สารประกอบ LaFeO_3 ไม่สามารถนำไฟฟ้า อย่างไรก็ตาม ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของชิ้นงานทดสอบที่อุณหภูมิห้องถึง 1,000 องศาเซลเซียส นั้นใกล้เคียงกับวัสดุอิเล็กทรอนิกส์ที่ใช้กันอยู่ในปัจจุบัน ซึ่งค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของ $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3\pm\delta}$ ที่เจือด้วยเหล็กในปริมาณ $x = 0, 0.4$ และ 1 ในช่วงอุณหภูมิ 30-1000 องศาเซลเซียส คือ 13.20×10^{-6} , 12.19×10^{-6} และ 10.58×10^{-6} ต่อองศาเซลเซียส ตามลำดับ ดังนั้นการนำของเสียเหล็กกลับมาใช้ประโยชน์ใหม่ด้วยการนำมาทำเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์วัสดุ

โครงสร้างเพอรอฟสไกต์ได้ จะเป็นการช่วยลดค่าใช้จ่ายในการกำจัดทิ้ง ช่วยลดมลพิษทางสิ่งแวดล้อม
อย่างยั่งยืน และเป็นการเพิ่มมูลค่าให้กับของเสียจากกระบวนการผลิตสำหรับอุตสาหกรรมผลิต
ชิ้นส่วนยานยนต์อีกด้วย



สาขาวิชา วิศวกรรมเซรามิก
ปีการศึกษา 2565

ลายมือชื่อนักศึกษา ชัชชัช จุฬาริ เสงี่ยม
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ศิริวรรณ โสภัก

NATTHAWAT CHUPRASOET : UTILIZATION OF AUTOMOTIVE INDUSTRIAL WASTE AS A PRECURSOR FOR SYNTHESIS OF PEROVSKITE STRUCTURE.
THESIS ADVISOR: ASST. PROF. DR. SIRIWAN CHOKKHA, 120 PP.

Keyword : iron/automotive industry/waste management/perovskite

Automobiles production has expanded in response to demand since cars are a vital part of human life, resulting there is more waste generated yearly. The usage of landfills for industrial waste management results in expensive waste disposal and creates pollution that will have long-term effects on people, animals, and the environment. The subject's purpose in this study is to find sustainable solutions to difficulties. Utilizing iron waste left from the manufacturing of automotive parts to transform it into a pure phase of iron compound before being used as a starting material for synthesis of $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ ($x = 0, 0.4$ and 1) perovskite structure. A magnet is used to remove the primary contaminants from the automotive industrial waste after it had been cleaned with water. A new chemical compound with a single phase of Fe_2O_3 is developed when the cleansed automobile industrial waste reacts with nitric acid. Additionally, it reveals that these particles have an average size of 7.21 nm. In order to synthesize $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ ($x = 0, 0.4$, and 1) perovskite-based materials, iron oxide is employed as a precursor in solid state reactions method. LaNiO_3 ($x = 0$) calcined at 800-1200°C is show a mixed phase consisting of LaNiO_3 and NiO with the amount of 99.79% and 0.21%, respectively. Similar to $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3\pm\delta}$ ($x = 0.4$), it also shows a mixed phase consisting of $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$, $\text{LaNi}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{O}_3$ and LaNiO_3 with the amount of 53.13%, 29.41% and 17.46%, respectively. However, 100% of single phase is presented in LaFeO_3 ($x = 1$) perovskite structure after calcined at 1200°C. 4-point probe and 4-point measurement are used to measuring an electrical conductivity. From its result, LaNiO_3 and $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3\pm\delta}$ is presented the maximum conductivity with the value of 362 S/cm at 150°C and 42 S/cm at 525°C, respectively, whereas LaFeO_3 does not conduct in electricity. However, the thermal expansion coefficient of all specimens testing between ambient temperature to 1000°C is similar to electrolyte materials available used now. The thermal expansion coefficient of $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ with $x = 0, 0.4$ and 1 in the temperature range 30-1000°C is 13.20×10^{-6} , 12.19×10^{-6} and 10.58×10^{-6} 1/°C, respectively. Consequently, recycling of Fe-iron waste used as a precursor for synthesis of perovskite structures leads to reduced disposal costs,

sustainable environmental management of pollution and adding value to an automotive industrial waste.



School of Ceramic Engineering
Academic Year 2022

Student's Signature Natthawat Chuprasoet
Advisor's Signature Siriwon Chokkha

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ สำเร็จลุล่วงด้วยดี เนื่องจากได้รับการช่วยเหลือจากหลายฝ่ายอย่างดียิ่ง ทั้งทางด้านวิชาการและทางด้านการดำเนินงานวิจัย ผู้เขียนขอขอบพระคุณผู้มีพระคุณทุกท่าน ดังต่อไปนี้

คุณอรัญญา จูประเสริฐ และคุณศิริรณภา จูประเสริฐ ผู้เป็นบิดา มารดา ที่ให้การดูแล อบรมเลี้ยงดูที่อบอุ่น ให้กำลังใจ คอยสนับสนุน และเปิดโอกาสทางการศึกษามาโดยตลอด

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศิริวรรณ โชคคำ อาจารย์ประจำสาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ให้โอกาสทางการศึกษาในระดับบัณฑิตศึกษา ให้คำปรึกษา ให้คำแนะนำและช่วยแก้ไขปัญหามาโดยตลอด พร้อมทั้งให้กำลังใจแก่ผู้วิจัยมาโดยตลอด ตั้งแต่เริ่มต้นจนสำเร็จเรียบร้อย รวมทั้งช่วยตรวจทานผลงานวิจัยที่ได้นำเสนอในงานประชุมวิชาการและวิทยานิพนธ์เล่มนี้ ทางผู้วิจัยอยากจะทำขอบคุณอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ว่า “อาจารย์เมย์คืออาจารย์ที่ฉันรักมากที่สุดเลยก็ว่าได้ อาจารย์เป็นยิ่งกว่าอาจารย์ เป็นเหมือนพี่สาวที่ฉันรักมากที่สุดเลย สามารถเล่าได้ทุกเรื่องจริงๆ ชอบคุณที่อาจารย์พาไปเที่ยวสถานที่ต่างๆ อีกทั้งคอยสนับสนุน ผลักดัน และช่วยแก้ไขปัญหาก็เกิดจากฉันรู้ต่อคุณอาจารย์ เจ้าหน้าที่ทุกส่วนนะครับ อาจารย์คือคนที่ฉันคิดถึงและเลือกที่จะศึกษาต่อปริญญาโท กับอาจารย์ไม่ผิดจริงๆ ครับ สุดท้ายนี้ ฉันจะบอกว่า อาจารย์คือคนที่ฉันพูดได้เลยว่าสวยทั้งภายในและภายนอก อาจารย์ไม่ต้องเปลี่ยนตัวเองเพื่อใคร อาจารย์เป็นแบบนี้มันดีที่สุดในแล้วครับ อาจารย์จะเจอคนที่ดีและเหมาะกับอาจารย์ในไม่ช้า ฉันเชื่อแบบนี้ และอาจารย์ก็ไม่ต้องแคร์คำพูดคนอื่นที่ว่าอาจารย์ไม่ดี อย่าไปสนอย่าไปแคร์ครับ รักอาจารย์เมย์เสมอครับผม” ทางผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณด้วยความเคารพอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ณัฐพล เล่าห์รอดพันธ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อนุรัตน์ ภูวานคำ และรองศาสตราจารย์ ดร.จิรัชญา อายะวรรณมา ที่มาเป็นคณะกรรมการพิจารณาการสอบโครงร่างวิทยานิพนธ์และการสอบวิทยานิพนธ์ของผู้วิจัย พร้อมทั้งให้คำแนะนำ และตรวจแก้ไขข้อบกพร่องวิทยานิพนธ์เล่มนี้ ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณด้วยความเคารพอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.รัตน บริสุทธิกุล อาจารย์ประจำสาขาวิชาวิศวกรรมโลหการ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี และบริษัท เอ็นอาร์บี แบริ่งส์ (ประเทศไทย) จำกัด ที่จัดหาและให้วัสดุดิบที่เป็นของเสียจากอุตสาหกรรมการผลิตชิ้นส่วนยานยนต์ เพื่อมาทำเป็นสารตั้งต้นในการทำงานวิจัยในครั้งนี้

ขอขอบคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.ศลิษา ไชยพุท อาจารย์ประจำภาควิชาวิศวกรรมโยธา สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าคุณทหารลาดกระบัง และคณาจารย์ทุกท่านประจำสาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ที่ให้ความรู้และความเมตตาแก่ผู้วิจัยมาโดยตลอด รวมทั้งครูอาจารย์ในอดีตทุกท่าน ที่ได้อบรมสั่งสอนและให้ความรู้แก่ผู้วิจัย

คุณพันทิพา นำสว่างรุ่งเรือง ที่ได้ประสานงานและคอยให้ความช่วยเหลืองานด้านเอกสารต่างๆ ตลอดระยะเวลาที่ศึกษา รวมถึงคุณสงคราม ยาวะประภาช และคุณหนึ่งฤทัย ประเสริฐ เจ้าหน้าที่ประจำห้องปฏิบัติการศูนย์เครื่องมือ F6/1 สาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ที่ให้ความช่วยเหลือ คำแนะนำและช่วยอำนวยความสะดวกเป็นอย่างดี ทั้งทางด้านวัสดุอุปกรณ์ ห้องที่ใช้ทำงานวิจัย และเครื่องมือวิจัย

คุณหัสชัยน เหลืองธนารักษ์ คุณน้ำทิพย์ กิ่งน้อย คุณกรวิภา มากบุญ คุณกมลวรรณ ทิพย์ประเสริฐ คุณวรนิษฐา กริตสาริกัน คุณธัญญาพร วันเพ็ญ คุณไกรวุฒิ รุกขชาติ คุณพิมพ์ชนก เสริฐสูงเนิน คุณธนาศักดิ์ สิงห์แหลม คุณนกิบ อาแวโด และเพื่อนร่วมเรียนบัณฑิตศึกษาทุกท่าน ที่ให้คำปรึกษาและความช่วยเหลือในด้านต่างๆ มาโดยตลอด

คุณนิภาวัลย์ พันวิเศษ คุณจักรกฤษณ์ พระสว่าง คุณสรวิศ รัตนมาตร คุณกนกวรรณ ขาวงาม คุณเสาวลักษณ์ ครอบเคหา คุณทีฆทัศน์ วงศ์พิมพ์คุณพิพัฒน์ ยิ้มประเสริฐ รุ่นน้องสาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ที่คอยเป็นกำลังใจในการทำงานวิจัยและช่วยเหลือจนทำให้งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

คุณจินดา นิลเผือก คุณยุพิน จูประเสริฐ คุณบุญเรือน จูประเสริฐ คุณสมควร วิหารโส คุณศรีสุภา จูประเสริฐ ที่ให้การดูแล อบรมเลี้ยงดู ให้กำลังใจ และคุณญาดา จูประเสริฐ ที่คอยช่วยเหลือ อีกทั้งคอยเป็นกำลังใจในการทำงานวิจัย

ขอขอบคุณ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ที่เปิดโอกาสทางการศึกษาและให้การช่วยเหลือทางด้านเครื่องมือและอุปกรณ์วิทยาศาสตร์

และวิทยานิพนธ์เล่มนี้ จัดเป็นของขวัญที่ดีที่สุดหนึ่งชิ้นของข้าพเจ้าที่มอบให้แก่ตัวข้าพเจ้าเอง ทุกสิ่งทุกอย่างที่เกิดขึ้นในวิทยานิพนธ์เล่มนี้ นอกจากผู้เกี่ยวข้องข้างต้นแล้ว บุคคลที่ควรค่าแห่งการขอบคุณมากที่สุดก็คือ ตัวของข้าพเจ้าเอง ที่แม่เจออุปสรรค ปัญหา หมดกำลังใจ ย่อท้อ และแม่เจอบุคคลที่ทำให้บั่นทอนต่อการทำงานมากเพียงใด ข้าพเจ้ายังเอาตัวเองรอดมาได้จนเขียนเล่มวิทยานิพนธ์เล่มนี้สำเร็จ ลุล่วงไปได้ด้วยดี หากวันหนึ่ง ข้าพเจ้าในอนาคต ได้มีเวลาว่างมากพอ และได้กลับมาอ่านวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ข้าพเจ้าขอกล่าวกับตัวข้าพเจ้าในอนาคตว่า “แกคือคนเก่งมากเลย เก่งจริงๆ อย่าย่อท้อต่ออุปสรรค ปัญหา ต่างๆ ทั้งจากการทำงาน คนรอบตัวที่ร่วมงาน สิ่งแวดล้อมในการทำงาน ขอให้แกจงยิ้มให้เยอะๆ ยิ้มให้กับทุกสิ่งๆ ที่เข้ามา และทำตัวเองให้มีความสุขที่สุด มองถึงช่วงการทำวิทยานิพนธ์เล่มนี้ แล้วมันจะเป็นแรงผลักดันให้แกเข้มแข็งเพิ่มมากยิ่งขึ้น ขอจงอย่ายอมแพ้ ญัฐวัชรในอดีตจะคอยเป็นกำลังใจให้และจะคอยเป็นพลังให้แกเสมอนะ สู้ๆ”

สำหรับคุณงามความดีและคุณประโยชน์อันใดที่เกิดจากวิทยานิพนธ์เล่มนี้ ย่อมเป็นผลมาจากทุกท่านที่ได้กล่าวมาข้างต้น รวมทั้งผู้ที่ช่วยเหลือและให้กำลังใจที่ไม่ได้เอ่ยนามจนผู้วิจัยสามารถดำเนินงานวิจัยจนสำเร็จลุล่วงได้ ผู้วิจัยรู้สึกปิติยินดีเป็นอย่างยิ่ง จึงขอขอบคุณอย่างสูงมาไว้ ณ โอกาสนี้

ญัฐวัชร จูประเสริฐ

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อ (ภาษาไทย).....	ก
บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ).....	ค
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญรูป.....	ฎ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการศึกษา.....	2
1.3 ขอบเขตของการศึกษา.....	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
2 ปรีทัศน์วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 รถยนต์และอุตสาหกรรมยานยนต์.....	4
2.2 ปริมาณของเสีย หลักเกณฑ์ และวิธีในการจัดการของเสียจากอุตสาหกรรมยานยนต์.....	5
2.3 ปฏิกริยาเคมี.....	6
2.3.1 ปฏิกริยาเคมีระหว่างโลหะกับแก๊สออกซิเจน.....	6
2.3.2 ปฏิกริยาเคมีระหว่างโลหะกับน้ำ.....	6
2.3.3 ปฏิกริยาเคมีระหว่างโลหะกับกรด.....	7
2.3.4 ปฏิกริยาเคมีระหว่างโลหะกับด่าง.....	8
2.4 เซลล์เชื้อเพลิง.....	9
2.4.1 ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง.....	11
2.4.2 ส่วนประกอบของเซลล์เชื้อเพลิง.....	12
2.5 วัสดุแคโทดที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์.....	13
2.5.1 สารประกอบแลนทานัมแมงกานีสออกไซด์ (Lanthanum Manganese Oxide; LaMnO ₃).....	14

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.5.2 สารประกอบแลนทานัมไอรอนออกไซด์ (Lanthanum Iron Oxide; LaFeO_3).....	15
2.5.3 สารประกอบแลนทานัมนิเกิลออกไซด์ (Lanthanum Nickel Oxide; LaNiO_3).....	15
2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	15
2.6.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องในการกำจัดของเสียอุตสาหกรรมยานยนต์.....	15
2.6.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับวัสดุแคโทดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง....	18
3 วิธีการดำเนินการวิจัย	35
3.1 อุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	35
3.2 วิธีการทดลอง.....	37
3.2.1 การเตรียมผงตัวอย่าง.....	37
3.2.2 การตรวจสอบคุณสมบัติที่เหมาะสมในการแคลไซน์ผงตัวอย่าง.....	42
3.2.3 การตรวจสอบวัฏภาคของผงตัวอย่างหลังผ่านการแคลไซน์	43
3.2.4 การตรวจสอบปริมาณของวัฏภาค โดยเทคนิคการใช้ซอฟต์แวร์ TOPAS ...	43
3.2.5 การขึ้นรูปชิ้นงาน	44
3.2.6 การเผาผืนึก.....	45
3.2.7 การตรวจสอบค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงาน.....	45
3.2.8 การตรวจสอบค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของชิ้นงาน.....	47
4 ผลการวิจัยและอภิปรายผล.....	48
4.1 การปรับเปลี่ยนสูตรเคมีของเหล็กที่เป็นของเสียจากอุตสาหกรรมผลิตชิ้นส่วนยานยนต์.....	48
4.1.1 การศึกษาปริมาณธาตุที่เป็นสารประกอบในของเสียที่มาจากอุตสาหกรรมผลิตชิ้นส่วนยานยนต์ โดยเครื่องวิเคราะห์ปริมาณธาตุของสารประกอบ ..	48
4.1.2 การวิเคราะห์วัฏภาคของสารประกอบของของเสียที่มาจากอุตสาหกรรมผลิตชิ้นส่วนยานยนต์ โดยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์	49
4.1.3 การศึกษาปฏิกิริยาเคมีของของเสียที่มาจากอุตสาหกรรมผลิตชิ้นส่วนยานยนต์กับสารละลายกรดและด่างเข้มข้น	51

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.1.4 การตรวจสอบขนาดและการกระจายตัวของอนุภาคของสารประกอบ Fe ₂ O ₃	58
4.1.5 โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ Fe ₂ O ₃	58
4.2 การสังเคราะห์วัสดุที่มีโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ จากของเสียเหล็กที่ผ่านการปรับ เปลี่ยนสูตรเคมีแล้ว	59
4.2.1 การตรวจสอบคุณสมบัติที่เหมาะสมในการแคลไซน์ผงตัวอย่างสำหรับ สารประกอบ LaNiO ₃	59
4.2.2 การตรวจสอบวัฏภาคของสารสังเคราะห์ LaNi _{1-x} Fe _x O _{3+δ}	61
4.2.3 การตรวจสอบปริมาณของวัฏภาคในซอฟต์แวร์ TOPAS.....	67
4.2.4 ผลวิเคราะห์ค่าการนำไฟฟ้า โดยเครื่องวัดแบบเข็ม 4 จุด	67
4.2.5 วัดค่าการนำไฟฟ้า โดยวิธี 4-point measurement	68
4.2.6 วัดค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนด้วย Dilatometer	70
5 สรุปและข้อเสนอแนะ.....	73
5.1 สรุปผลการวิจัย	73
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	74
รายการอ้างอิง	72
ภาคผนวก	
ภาคผนวก ก	81
ภาคผนวก ข	97
ประวัติผู้เขียน	

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1	แสดงลักษณะเฉพาะของเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละชนิด 11
2.2	เปรียบเทียบปริมาณการเติมสาร Sr ที่มีผลต่อค่าการนำไฟฟ้า..... 14
2.3	โครงสร้างผลึกและระยะห่างระหว่างอะตอมของ $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0.0-1.0$)..... 18
2.4	ค่าการนำไฟฟ้าของ $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ ที่ใช้กลซิน / ไนเตรต ในสัดส่วน: 0.5, 1.0 และ 1.5..... 34
3.1	ข้อมูลของเครื่องมือที่ใช้สำหรับการทดลอง 35
3.2	ข้อมูลของอุปกรณ์ที่ใช้สำหรับการทดลอง 36
3.3	ข้อมูลของสารเคมีที่ใช้สำหรับการปรับเปลี่ยนสูตรเคมีของเหล็กที่เป็นของเสียอุตสาหกรรมผลิตชิ้นส่วนยานยนต์ 36
3.4	แสดงข้อมูลของสารเคมีที่ใช้สำหรับการสังเคราะห์สารประกอบโดยวิธี Solid state reaction 37
4.1	องค์ประกอบเคมีของของเสียจากอุตสาหกรรมผลิตชิ้นส่วนยานยนต์ 49
4.2	น้ำหนักของเสียที่มาจากอุตสาหกรรมผลิตชิ้นส่วนยานยนต์ และกรดไฮโดรคลอริก..... 52
4.3	น้ำหนักของเสียที่มาจากอุตสาหกรรมผลิตชิ้นส่วนยานยนต์ และกรดไนตริก 54
4.4	น้ำหนักของเสียที่มาจากอุตสาหกรรมผลิตชิ้นส่วนยานยนต์ และโซเดียมไฮดรอกไซด์..... 56
4.5	วิถึภาคของสารประกอบที่ทำปฏิกิริยาระหว่างเหล็กกับสารที่เป็นกรดและต่าง 58
4.6	ผลการวิเคราะห์ปริมาณของวิถึภาคของสาร LNO, LNFO และ LFO หลังตรวจสอบวิถึภาค..... 67
4.7	ผลการวิเคราะห์การวัดค่าการนำไฟฟ้าของสาร LNO, LNFO และ LFO ที่อุณหภูมิห้อง ...68
4.8	ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของงานวิจัย สำหรับวัสดุอิเล็กทรอนิกส์ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดของแข็ง 72

สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
2.1	กำลังการผลิตรถยนต์ของแต่ละประเทศในปี 2562	5
2.2	หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง	10
2.3	ส่วนประกอบหลักและการจัดเรียงองค์ประกอบของวัสดุในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ ของแข็งแบบแผ่น.....	12
2.4	การจัดเรียงอะตอมของโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์	13
2.5	อุณหภูมิของแผ่นแปะให้ความร้อนแก่ร่างกายแบบใช้แล้วทิ้ง (2.5ก) จากเศษเหล็กหลังการขีด แบบบอบแห้ง (2.5ข) จากเศษเหล็กหลังการขีดแบบปราศจากน้ำมัน และ (2.5ค) จากเหล็ก อิเล็กทรอนิกส์.....	17
2.6	ค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบที่มีโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ของ $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0.0-1.0$) (2.6ก) การนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ของ $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0.0-1.0$) (2.6ข) การนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 300-1000 องศาเซลเซียส ของ $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0.36, 0.38,$ $0.40, 0.42$ และ 0.44).....	19
2.7	สัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน (α_{rt-800} และ $\alpha_{rt-1000}$) ของวัสดุ $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ที่ $x = 0.0-1.0$	20
2.8	การวิเคราะห์อุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยาของ $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.4, 0.6$ และ 0.8) ด้วย เทคนิค TGA	21
2.9	ค่าการนำไฟฟ้าของ $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.4, 0.6$ และ 0.8).....	22
2.10	โครงสร้างจุลภาคของ $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ (2.10ก) $x = 0.4$, (2.10ข) $x = 0.6$ และ (2.10ค) $x = 0.8$	23
2.11	การตรวจสอบวัฏภาคของผง LSNF เมื่อเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง	24
2.12	ค่าการนำไฟฟ้าของ LSNF (ก) ความพรุนตัว 3 เปอร์เซนต์ และ (ข) ความพรุนตัว 34 เปอร์เซนต์.....	25
2.13	การตรวจสอบวัฏภาคของผง $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0.0-1.0$) ที่เผาแคลไซน์ ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส.....	26
2.14	การวิเคราะห์วัฏภาคของสารประกอบ LaNiO_3 ที่สังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล.....	27
2.15	โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ LaNiO_3 ที่กำลังขยาย 40000 เท่า.....	27

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.16 การวิเคราะห์วัฏภาคของสารประกอบ $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ โดยการสังเคราะห์แบบ GC คือ glycine-nitrate, GC คือ gel-citrate และ CP คือ coprecipitation.....	29
2.17 ค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบ $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ หลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000-1400 องศาเซลเซียส โดยที่ GN คือ Glycine-nitrate, GC คือ Gel-citrate และ CP คือ Coprecipitation	30
2.18 การศึกษาวัฏภาคของ LFCN, LNCF และ LCFN ด้วยเทคนิค XRD.....	32
2.19 การทดสอบการขยายตัวทางความร้อนของสารประกอบ LFCN, LNCF และ LCFN ที่อุณหภูมิ 25-900 องศาเซลเซียส.....	32
2.20 ค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบ LFCN, LNCF และ LCFN ที่อุณหภูมิ 300-800 องศาเซลเซียส	33
3.1 เครื่อง X-ray fluorescence ยี่ห้อ PANalytical รุ่น Axios	37
3.2 เครื่อง X-ray diffractometer ยี่ห้อ Bruker รุ่น D2 Phaser.....	38
3.3 แผนภาพขั้นตอนและวิธีการทดลองสำหรับการปรับเปลี่ยนสูตรเคมีของของเสียที่มาจากอุตสาหกรรมผลิตชิ้นส่วนยานยนต์.....	38
3.4 เครื่อง Particle size distribution ยี่ห้อ Horiba รุ่น LA-950V2.....	39
3.5 Scanning Electron Microscope ยี่ห้อ Nikon รุ่น Neoscope JCM-5000	40
3.6 แผนภาพขั้นตอนสำหรับการผสมผงเหล็กที่ปราศจากสิ่งปนเปื้อน กับสารเคมีประเภทกรด-ด่าง ..	40
3.7 การบดผสมและสังเคราะห์สารด้วยวิธี Solid state reaction	41
3.8 ขั้นตอนและวิธีการทดลอง สำหรับการสังเคราะห์สารประกอบโดยวิธี Solid state reaction.....	42
3.9 Simultaneous Thermal Analysis ยี่ห้อ TGA/DSC1 รุ่น Mettler Toledo	43
3.10 การใช้ TOPAS Software เพื่อวิเคราะห์ธาตุและสารประกอบเชิงปริมาณ.....	44
3.11 เครื่อง Dry Press ยี่ห้อ CY รุ่น CY-25T	44
3.12 เตาเผาไฟฟ้า ยี่ห้อ Nabertherm รุ่น GmbH.....	45
3.13 เครื่องวัดการนำไฟฟ้าของชิ้นงานด้วยเข็มวัด 4 จุด ยี่ห้อ Ossila	46
3.14 การต่อวงจรไฟฟ้าและหลักการของการวัดค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงาน โดยเทคนิค 4-point Measurement	47
3.15 เครื่อง Dilatometer ยี่ห้อ Netzsch รุ่น 402	47
4.1 ผลการวิเคราะห์ด้วย XRD ของของเสียที่มาจากอุตสาหกรรมผลิตชิ้นส่วนยานยนต์ ก่อนล้างน้ำ	50

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.2 ผลการวิเคราะห์ด้วย XRD ของของเสียที่มาจากอุตสาหกรรมผลิตชิ้นส่วนยานยนต์ หลังล้างน้ำและดูดด้วยแม่เหล็ก.....	51
4.3 ผลการวิเคราะห์วัฏภาคด้วยเทคนิค XRD ของสารประกอบที่ได้จากการทำปฏิกิริยา ระหว่างเหล็กกับกรดไฮโดรคลอริก.....	53
4.4 ผลการวิเคราะห์วัฏภาคด้วยเทคนิค XRD ของสารประกอบที่ได้จากการทำปฏิกิริยา ระหว่างเหล็กกับกรดไนตริก.....	55
4.5 ผลการวิเคราะห์วัฏภาคด้วยเทคนิค XRD ของสารประกอบที่ได้จากการทำปฏิกิริยา ระหว่างเหล็กกับโซเดียมไฮดรอกไซด์.....	57
4.6 ผลการวิเคราะห์ขนาดและการกระจายตัวของอนุภาคของ Fe_2O_3 ด้วยเทคนิค PSD.....	58
4.7 โครงสร้างจุลภาคของสาร Fe_2O_3 หลังผ่านการทำปฏิกิริยาเคมี.....	59
4.8 ผลการวิเคราะห์อุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยาของสาร $LaNiO_3$ ที่สังเคราะห์ด้วย วิธี Solid state reaction.....	60
4.9 ผลการวิเคราะห์วัฏภาคของสาร $LaNiO_3$ ที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800-1200 องศาเซลเซียส...62	
4.10 ผลการวิเคราะห์วัฏภาคของสาร $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_3$ ที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800-1200 องศาเซลเซียส.....	64
4.11 ผลการวิเคราะห์วัฏภาคของสาร $LaFeO_3$ ที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800-1200 องศาเซลเซียส....66	
4.12 ผลการวัดค่าการนำไฟฟ้าของสาร $LaNiO_3$ โดยวิธี 4-point measurement.....69	
4.16 ผลการวัดค่าการนำไฟฟ้าของสาร $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_3$ โดยวิธี 4-point measurement.....	70
4.17 ผลการวัดค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของสาร LNO, LNFO และ LFO ด้วย Dilatometer.....	71

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา

รถยนต์ ถือเป็นได้ว่าเป็นปัจจัยที่สำคัญของการดำรงชีวิตในปัจจุบัน เนื่องจากรถยนต์จะช่วยอำนวยความสะดวกในด้านการขนส่ง การเดินทาง การท่องเที่ยว การทำธุรกิจ ฯลฯ ให้กับมนุษย์ตลอดระยะเวลาที่ผ่านมา ภาคอุตสาหกรรมไทยถูกขับเคลื่อนด้วยอุตสาหกรรมกลุ่มหลัก ซึ่งประกอบด้วย 6 อุตสาหกรรม ได้แก่ อุตสาหกรรมอาหาร อุตสาหกรรมยานยนต์และชิ้นส่วนอะไหล่ ยานยนต์อุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ อุตสาหกรรมยางและพลาสติก อุตสาหกรรมเคมีภัณฑ์ และอุตสาหกรรมปิโตรเลียม ซึ่งอุตสาหกรรมดังกล่าว ล้วนเป็นอุตสาหกรรมที่มีสัดส่วนมูลค่าเพิ่มสูงสุดที่เจริญเติบโตและมีความสำคัญต่อเศรษฐกิจของประเทศไทยอย่างมาก อุตสาหกรรมยานยนต์และชิ้นส่วนอะไหล่ยานยนต์ของไทยเป็นหนึ่งในอุตสาหกรรมที่สามารถสร้างมูลค่าเพิ่มคิดเป็นร้อยละ 10 ของผลิตภัณฑ์มวลรวมของประเทศ (Gross Domestic Product; GDP) จำแนกตามภาคการผลิตจากการสำรวจตลาดรถยนต์ในประเทศ ปี 2562 มีกำลังการผลิตรถยนต์สูงถึง 2.01 ล้านคัน ซึ่งทำให้ประเทศไทยเป็นประเทศผู้ผลิตรถยนต์รายใหญ่ที่สุดเป็นอันดับ 11 ของโลก (อันดับ 5 ของเอเชีย และอันดับ 1 ของอาเซียน) อีกทั้งการเจริญเติบโตทางเศรษฐกิจและภาคอุตสาหกรรมที่เพิ่มสูงขึ้นนี้ ส่งผลต่อความต้องการใช้รถยนต์ทั้งในประเทศและต่างประเทศที่เพิ่มขึ้น ทำให้อุตสาหกรรมยานยนต์มีอัตราการผลิตที่เพิ่มสูงขึ้น ซึ่งก่อให้เกิดของเสียในระบบการผลิตที่มีปริมาณเพิ่มขึ้นเช่นกัน ของเสียจากอุตสาหกรรมยานยนต์โดยปกติมักอยู่ในรูปของเหล็ก ซึ่งมีปริมาณสูงถึง 50-60 ตันต่อปี (ต่อหนึ่งผู้ผลิต) จะถูกส่งไปทำการกำจัดโดยวิธีการฝังกลบ โดยในแต่ละโรงงานจะเสียค่าใช้จ่ายในการกำจัดของเสียเหล็กดังกล่าวอยู่ที่ 1,800 บาทต่อตัน เมื่อนำมาคำนวณค่าใช้จ่ายและพิจารณาถึงปัญหาที่เกิดขึ้น พบว่า การกำจัดของเสียต้องใช้เงินจำนวนมาก นอกจากนี้ การกำจัดทิ้งโดยวิธีการฝังกลบ จะทำให้เกิดการปนเปื้อนในดินที่อาจเกิดขึ้นกับสิ่งแวดล้อมในอนาคต ผู้วิจัยจึงได้เล็งเห็นปัญหาและมีแนวคิดในการแก้ปัญหา โดยการนำของเสียเหล็กจากกระบวนการผลิตชิ้นส่วนยานยนต์มาสังเคราะห์เป็นสารบริสุทธิ์ของเหล็ก ที่มีองค์ประกอบทางเคมีที่มีความบริสุทธิ์สูง เพื่อนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นทางด้านการสังเคราะห์วัสดุที่มีโครงสร้างเพอรอกไซด์ สำหรับศึกษาและใช้งานเป็นวัสดุแคโทดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิง SOFC

เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง (Solid Oxide Fuel Cell; SOFC) ถือเป็นแหล่งพลังงานทดแทนทางเลือกหนึ่ง ที่ตอบสนองต่อความต้องการในการใช้พลังงานที่มากขึ้นและส่งผลกระทบต่อมลพิษทางสิ่งแวดล้อมน้อยที่สุด รวมถึงมีประสิทธิภาพที่สูง เมื่อเทียบกับแหล่งพลังงานอื่น ส่วนประกอบหลักในเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง ประกอบด้วย วัสดุอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte)

วัสดุแอโนด (Anode) และวัสดุแคโทด (Cathode) หลักการทำงานของเซลล์เกิดจากเปลี่ยนแปลงพลังงานเคมีไปเป็นพลังงานไฟฟ้า จากการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า (Electrochemical reaction) ขึ้นภายในเซลล์เชื้อเพลิงโดยตรง เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งจึงมีประสิทธิภาพในการผลิตพลังงานไฟฟ้าที่ค่อนข้างสูง และไม่ก่อให้เกิดมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อม เพราะไม่ได้ใช้กระบวนการเผาไหม้ในการผลิตกระแสไฟฟ้า อีกทั้งมีเพียงน้ำและความร้อนเป็นผลพลอยได้จากกระบวนการผลิต แต่ข้อเสียของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง คือ การทำให้เกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี จะต้องใช้อุณหภูมิสูงมากกว่า 800 องศาเซลเซียส โดยจะพบปัญหาที่ตามมาคือเกิดความเสียหายภายในเซลล์ที่จะส่งผลกับส่วนประกอบหลักที่เป็นวัสดุเซรามิก ทั้งนี้ปัญหาที่พบส่วนใหญ่ ได้แก่ เซลล์เชื้อเพลิงเกิดการแตกหัก อันเนื่องมาจากเกิดความเค้นภายในหรือเกิดการขยายตัวทางความร้อนของวัสดุที่ใช้ภายในเซลล์ไม่เท่ากัน ทำให้วัสดุแยกออกจากกัน มีผลต่ออายุการใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิงด้วย รวมถึงการกัดกร่อนและการเสื่อมสภาพของเซลล์เชื้อเพลิงในระหว่างการทำปฏิกิริยา จากปัญหาดังกล่าวนำไปสู่การพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งอุณหภูมิปานกลาง (Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell; IT-SOFC) ซึ่งสามารถทำงานได้ที่อุณหภูมิต่ำลง ในช่วงอุณหภูมิ 600-800 องศาเซลเซียส แต่ยังคงประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงไว้ ซึ่งเป็นการแก้ปัญหาที่พบในเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งแบบดั้งเดิมอีกด้วย เนื่องจากภายในเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งประกอบด้วยวัสดุที่หลากหลาย จึงมีการศึกษาและพัฒนาวัสดุอยู่เป็นจำนวนมาก หนึ่งในนั้นได้แก่วัสดุแคโทดที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ (Perovskite structure) มีสูตรเคมีคือ ABO_3 เพราะมีค่าการนำไฟฟ้าที่ค่อนข้างสูงและมีค่าการขยายตัวทางความร้อนที่ต่ำในช่วงอุณหภูมิปานกลาง ดังนั้นในงานวิจัยนี้ ผู้วิจัยจึงมุ่งเน้นที่จะนำของเสียหลักจากอุตสาหกรรมผลิตชิ้นส่วนยานยนต์กลับมาใช้เป็นสารตั้งต้น ในการสังเคราะห์วัสดุที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ ซึ่งมีสูตรเคมี $LaNi_{1-x}Fe_xO_{3\pm\delta}$ สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งอุณหภูมิปานกลาง โดยวัสดุที่มีโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ จะถูกพัฒนาโดยการปรับปรุงองค์ประกอบทางเคมีโดยการแทนที่เหล็กที่มาจากของเสียลงในตำแหน่งของนิกเกิล (B-Site) จากนั้นนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ปริมาณของธาตุ วิเคราะห์โครงสร้างผลึก และวัดการขยายตัวทางความร้อน เพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการนำของเสียหลักกลับมาใช้เป็นสารตั้งต้นในวัสดุที่มีโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ต่อไป

1.2 วัตถุประสงค์ของการศึกษา

1.2.1 เพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการปรับเปลี่ยนสูตรเคมีของเหล็กที่เป็นของเสียจากอุตสาหกรรมผลิตชิ้นส่วนยานยนต์

1.2.2 เพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการนำสารประกอบของเหล็กชนิดใหม่ที่ได้จากการปรับเปลี่ยนสูตรเคมี มาสังเคราะห์เป็นวัสดุที่มีโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ และมีสูตรเคมีคือ $LaNi_{1-x}Fe_xO_{3\pm\delta}$

1.2.3 เพื่อศึกษาสมบัติเบื้องต้นของ $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ ที่สังเคราะห์จากสารประกอบเหล็กชนิดใหม่ที่ได้จากการปรับเปลี่ยนสูตรเคมี ได้แก่ วัฏภาคและปริมาณของวัฏภาค

1.3 ขอบเขตของการศึกษา

1.3.1 ศึกษาชนิดของสารเคมีที่ใช้ในการปรับเปลี่ยนสูตรเคมีของของเสียจากอุตสาหกรรมการผลิตชิ้นส่วนยานยนต์ ได้แก่ กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid; HCl) กรดไนตริก (Nitric acid; HNO_3) และโซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide; NaOH)

1.3.2 ศึกษาการนำสารประกอบของเหล็กที่ได้จากการปรับเปลี่ยนสูตรเคมี (จากของเสียเหล็กที่มาจากอุตสาหกรรมผลิตชิ้นส่วนยานยนต์) มาใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์วัสดุที่มีโครงสร้างพื้นฐาน $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ โดยที่ $0 \leq x \leq 1$

1.3.3 ศึกษาความเป็นไปได้เบื้องต้นโดยการวิเคราะห์วัฏภาค (Structural phase) และปริมาณของวัฏภาค (Quantitative analysis of phase) ของสารประกอบ $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ ที่สังเคราะห์จากของเสียจากอุตสาหกรรมผลิตชิ้นส่วนยานยนต์ ด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction; XRD) และเทคนิคการใช้ TOPAS Software เพื่อวิเคราะห์ธาตุและสารประกอบเชิงปริมาณ

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 ลดค่าใช้จ่ายในการกำจัดของเสียจากอุตสาหกรรมการผลิตชิ้นส่วนยานยนต์

1.4.2 ลดปริมาณของเสียเหล็กที่นำไปฝังกลบ ซึ่งจะส่งผลให้มลพิษที่อาจก่อให้เกิดอันตรายต่อมนุษย์และสิ่งแวดล้อมในอนาคตลดลง

1.4.3 สร้างมูลค่าให้ของเสียจากอุตสาหกรรมการผลิตชิ้นส่วนยานยนต์ โดยการนำมาสังเคราะห์ให้มีความบริสุทธิ์สูง จึงเหมาะกับการนำไปใช้งานในหลากหลายด้านมากขึ้น

1.4.4 ทำให้ทราบสถานะที่เหมาะสมของการสังเคราะห์สารประกอบเพอรอฟสไกต์ $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ ซึ่งได้จากการใช้ของเสียนำกลับมาใช้เป็นสารตั้งต้น

1.4.5 สามารถพัฒนาวัสดุแคโทดที่มาจากของเสียอุตสาหกรรมการผลิตชิ้นส่วนยานยนต์ และสามารถใช้งานกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งอุณหภูมิปานกลาง

1.4.6 ทำให้ทราบถึงผลการเจือด้วยเหล็ก (จากของเสียอุตสาหกรรมการผลิตชิ้นส่วนยานยนต์) และปริมาณการเจือด้วยเหล็กที่มีผลต่อวัฏภาค โครงสร้างจุลภาค ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน และค่าการนำไฟฟ้า

1.4.7 เพื่อเพิ่มทักษะการทำงานวิจัย และตีพิมพ์เผยแพร่ผลงานวิจัย

บทที่ 2

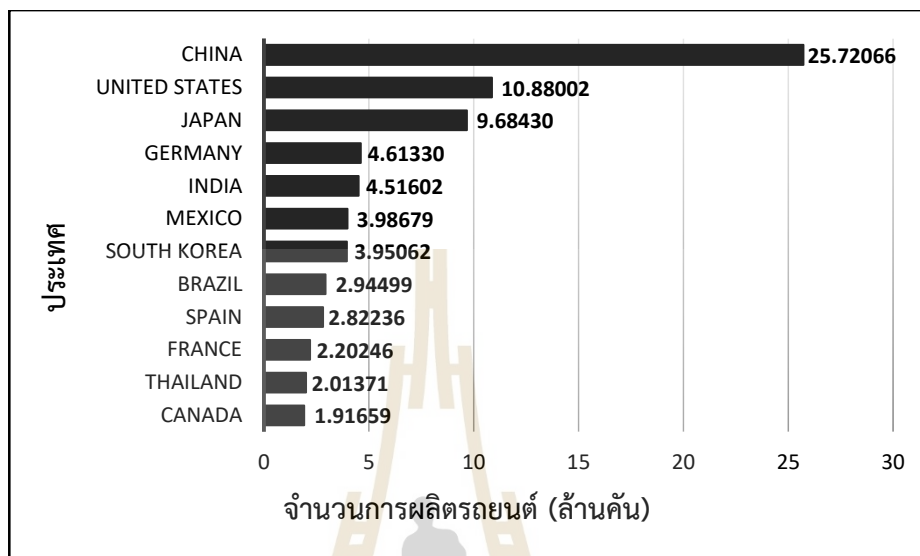
ปรัทัศน์วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 รถยนต์และอุตสาหกรรมยานยนต์

นอกเหนือจากสิ่งที่จำเป็นต่อการดำรงชีวิตของมนุษย์ในปัจจุบัน 4 ได้แก่ อาหาร ยา เครื่องนุ่งห่ม และที่อยู่อาศัย ปัจจัยสำคัญที่ถูกเพิ่มเข้ามาสำหรับการดำรงชีวิต ณ ปัจจุบัน ได้แก่ รถยนต์ เนื่องจากการดำเนินชีวิตของมนุษย์มักมีการเดินทางตลอดเวลา และเพื่อความสะดวกจึงนิยมใช้รถยนต์เป็นหลัก ซึ่งรถยนต์เป็นยานพาหนะทางบกที่ขับเคลื่อนด้วยพลังงานอย่างใดอย่างหนึ่งและถ่ายทอดลงสู่ล้อ สามารถพาผู้ขับ ผู้โดยสารหรือสิ่งของ ไปยังจุดหมายปลายทางที่ต้องการได้อย่างง่ายดาย โดยรถยนต์ในปัจจุบันจะช่วยอำนวยความสะดวกในด้านต่างๆ ทั้งทางด้านการขนส่ง การเดินทาง การท่องเที่ยว การทำธุรกิจ ฯลฯ ให้กับมนุษย์ ซึ่งรถยนต์โดยส่วนมากได้รับการออกแบบอย่างซับซ้อนในทางวิศวกรรม และมีหลากหลายประเภทขึ้นอยู่กับความเหมาะสมของการใช้งาน

ภาคอุตสาหกรรมไทยในช่วงปีที่ผ่านมา ถูกขับเคลื่อนด้วย 6 กลุ่มอุตสาหกรรมหลัก ได้แก่ อุตสาหกรรมอาหาร อุตสาหกรรมยานยนต์และชิ้นส่วนอะไหล่ยานยนต์ อุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ อุตสาหกรรมยางและพลาสติก อุตสาหกรรมเคมีภัณฑ์ และอุตสาหกรรมปิโตรเลียม ซึ่งล้วนเป็นอุตสาหกรรมที่มีสัดส่วนมูลค่าเพิ่มสูงสุด ที่เจริญเติบโตและมีความสำคัญต่อเศรษฐกิจของประเทศไทยอย่างมาก อุตสาหกรรมยานยนต์ของไทยเป็นหนึ่งในกลุ่มอุตสาหกรรมที่สามารถสร้างมูลค่าเพิ่มคิดเป็นร้อยละ 10 ของ GDP จำแนกตามภาคการผลิต (สถาบันยานยนต์, 2011) สำหรับตลาดรถยนต์ในประเทศ ปี 2562 มีกำลังการผลิตรถยนต์ส่วนบุคคลและรถยนต์ที่ใช้เพื่อการพาณิชย์ อยู่ที่ประมาณ 2.01 ล้านคัน (สภาอุตสาหกรรมแห่งประเทศไทย, 2562) แบ่งเป็นประเภทแรก ได้แก่ รถยนต์ส่วนบุคคล มียอดจำหน่ายภายในประเทศคิดเป็น 46 เปอร์เซ็นต์ และส่งออกรถยนต์ส่วนบุคคล 54 เปอร์เซ็นต์ ของยอดส่งออกรถยนต์ส่วนบุคคลรวม โดยมีตลาดส่งออกที่สำคัญ คือ อาเซียน ออสเตรเลีย ตะวันออกกลาง และยุโรป ประเภทที่สอง ได้แก่ รถยนต์ที่ใช้เพื่อการพาณิชย์ มียอดจำหน่ายภายในประเทศคิดเป็น 54 เปอร์เซ็นต์ (แบ่งเป็นรถปิกอัพขนาด 1 ตัน สัดส่วน 49 เปอร์เซ็นต์ และรถยนต์เพื่อการพาณิชย์อื่นๆ ได้แก่ รถบรรทุก รถโดยสาร และรถตู้ คิดเป็นสัดส่วน 5 เปอร์เซ็นต์) ส่วนปริมาณส่งออกรถยนต์เพื่อการพาณิชย์มีสัดส่วน 46 เปอร์เซ็นต์ ของยอดส่งออกรถยนต์เพื่อการพาณิชย์รวม ซึ่งส่วนใหญ่จะเป็นการส่งออกรถปิกอัพขนาด 1 ตัน โดยมีตลาดส่งออกที่สำคัญ คือ ออสเตรเลีย อาเซียน และนิวซีแลนด์ (ธนาคารกรุงศรี, 2565) จากยอดการผลิตรถยนต์ทั้งหมด ในช่วงปี พ.ศ. 2562 ทำให้ประเทศไทยเป็นประเทศผู้ผลิตรถยนต์รายใหญ่ที่สุดเป็นอันดับ 11 ของโลก อันดับ 5 ของเอเชีย และอันดับ 1 ของอาเซียน ดังรูปที่ 2.1 และในช่วงปี พ.ศ. 2563 ประเทศไทยมีกำลัง

การผลิตรถยนต์รวม 1.43 ล้านคันต่อปี โดยจะจำแนกเป็นการผลิตรถยนต์เพื่อจัดจำหน่ายในประเทศ อยู่ที่ 0.84 ล้านคัน และเพื่อส่งออกอยู่ที่ 0.59 ล้านคัน



รูปที่ 2.1 กำลังการผลิตรถยนต์ของแต่ละประเทศในปี 2562

(ที่มา : <https://www.statista.com/statistics/584968/leading-car-manufacturing-countries-worldwide/>)

2.2 ปริมาณของเสีย หลักเกณฑ์ และวิธีในการจัดการของเสียจากอุตสาหกรรมยานยนต์

จากความต้องการในการใช้รถยนต์ทั้งในประเทศไทยและต่างประเทศที่เพิ่มสูงขึ้น ส่งผลทำให้อุตสาหกรรมยานยนต์ต้องมีการปรับตัวและขยายตัวตามความต้องการของตลาด จึงทำให้มีอัตราการผลิตทั้งยานยนต์และชิ้นส่วนอะไหล่ยานยนต์ที่เพิ่มมากขึ้น ส่งผลต่อการทำให้เกิดของเสียจากกระบวนการผลิตที่มีปริมาณเพิ่มขึ้นเช่นกัน ในช่วงปี 2563 ปริมาณของเสียจากอุตสาหกรรมการผลิตรถยนต์ ชิ้นส่วนยานยนต์ รวมทั้งอุปกรณ์ชิ้นส่วนอะไหล่ยานยนต์สำหรับการซ่อมแซม มีปริมาณสูงถึง 626,398.45 ตันต่อปี (ของทั้งประเทศ) โดยแบ่งออกเป็นปริมาณของเสียที่เป็นอันตรายสัดส่วน 25 เปอร์เซ็นต์ และปริมาณของเสียที่ไม่เป็นอันตรายสัดส่วน 75 เปอร์เซ็นต์ โดยของเสียที่มาจากอุตสาหกรรมยานยนต์ดังกล่าวคิดเป็น 9.5 เปอร์เซ็นต์ ของของเสียจากอุตสาหกรรมทั้งหมดในประเทศไทย (กรมโรงงานอุตสาหกรรม, 2563) โดยกรมโรงงานอุตสาหกรรม (Department of industrial waste) ได้ทำสรุปการจัดการกับกากอุตสาหกรรม ซึ่งแบ่งได้เป็น 8 วิธี ที่ใช้กันทั่วไปในปัจจุบัน ดังนี้

- 1.) การคัดแยก (Sorting)
- 2.) การกักเก็บในภาชนะบรรจุ (Storage)
- 3.) การนำกลับมาใช้ซ้ำ (Reuse)

- 4.) การนำกลับมาใช้ประโยชน์อีก (Recycle)
- 5.) การนำกลับคืนมาใหม่ (Recovery)
- 6.) การบำบัด (Treatment)
- 7.) การกำจัด (Disposal) (กองบริหารจัดการกากอุตสาหกรรม, 2018)
- 8.) การจัดการด้วยวิธีอื่นๆ โดยวิธีการฝังกลบ (Landfill) (กรมควบคุมมลพิษ, 2563)

สำหรับของเสียที่มาจากอุตสาหกรรมการผลิตชิ้นส่วนยานยนต์ มักมาจากหลากหลายกระบวนการผลิต แต่หากพูดถึงวัสดุที่ไม่ใช้แล้วหรือของเสียที่มีสถานะเป็นของแข็ง (Solid Waste) ที่สำคัญนั้น ได้แก่ เศษชิ้นส่วนจากการตัดและการขัดตกแต่งชิ้นงาน และกากของเสียชนิดต่างๆ ดังนั้นการจัดการของเสียส่วนใหญ่ของอุตสาหกรรมยานยนต์ในปัจจุบัน จึงเน้นหนักไปที่การนำไปฝังกลบ (Landfill) ซึ่งถือเป็นการจัดการของเสียในลำดับขั้นสุดท้ายของระดับชั้นการบริหารจัดการของเสีย โดยการกำจัดหรือบำบัดของเสียอันตรายเป็นสิ่งจำเป็นที่ผู้ก่อกำเนิดต้องคำนึงถึง ซึ่งการกำจัดหรือบำบัดที่ไม่ถูกวิธีและไม่เหมาะสมกับของเสียอันตรายชนิดนั้นๆ อาจก่อให้เกิดการปนเปื้อนและแพร่กระจายของสารอันตรายสู่สิ่งแวดล้อม เข้าสู่ห่วงโซ่อาหารและเกิดผลกระทบต่อสุขภาพอนามัยของมนุษย์ได้ อีกทั้งยังส่งผลกระทบต่อชุมชนและสิ่งแวดล้อมในอนาคตอีกด้วย

2.3 ปฏิกริยาเคมี

ปฏิกริยาเคมีที่พบได้ในปัจจุบัน มักจะพบได้มากมายหลายชนิด เช่น ปฏิกริยาเคมีระหว่างกรดกับด่าง ปฏิกริยาการเผาไหม้ ปฏิกริยาเคมีระหว่างกรดกับคาร์บอนเนต แต่ปฏิกริยาเคมีที่มีความเกี่ยวข้องกับวัสดุที่เป็นโลหะ ได้แก่ ปฏิกริยาเคมีระหว่างโลหะกับแก๊สออกซิเจน ปฏิกริยาเคมีระหว่างโลหะกับน้ำ ปฏิกริยาเคมีระหว่างโลหะกับกรด และปฏิกริยาเคมีระหว่างโลหะกับด่าง ซึ่งมีรายละเอียดแสดงดังต่อไปนี้

2.3.1 ปฏิกริยาเคมีระหว่างโลหะกับแก๊สออกซิเจน

เกิดจากแก๊สออกซิเจนในอากาศ ถือเป็นตัวการสำคัญที่ทำให้เกิดการกัดกร่อนขึ้นบนบริเวณพื้นผิวของวัสดุโลหะ ซึ่งมักเกิดจากสภาพอากาศเป็นตัวการสำคัญ ยิ่งความชื้นในอากาศมีมากทำให้โลหะจะเป็นสนิมได้เร็วยิ่งขึ้น โดยโลหะส่วนใหญ่จะรวมกับออกซิเจนในอากาศเกิดเป็นออกไซด์ของโลหะ (Oxide) การเกิดปฏิกริยาเช่นนี้เรียกว่า การกัดกร่อน (Corrosion) ตัวอย่างเช่น เหล็กที่ขึ้นสนิม ซึ่งสนิมจะเกิดขึ้นในที่ที่มีอากาศชื้น โดยธาตุเหล็กจะถูกกัดกร่อน โดยรวมตัวกับธาตุออกซิเจน โดยปฏิกริยาเคมีระหว่างโลหะกับแก๊สออกซิเจน จะต้องอาศัยระยะเวลาที่ยาวนานและต้องอาศัยความชื้นในสภาพอากาศ เพื่อก่อให้เกิดการกัดกร่อน

2.3.2 ปฏิกริยาเคมีระหว่างโลหะกับน้ำ

โลหะบางชนิดไม่เหมาะสำหรับใช้เป็นท่อส่งน้ำ เช่น เหล็กนั้นจะทำการเกิดปฏิกริยากับน้ำ จะทำให้เกิดสนิมปนเปื้อนในน้ำประปา ซึ่งอาจทำให้เกิดอันตรายต่อร่างกาย แต่โลหะบางประเภทก็ไม่เกิดปฏิกริยาเคมีกับน้ำ เช่น สามารถนำทองแดงมาทำเป็นท่อส่งน้ำได้ เพราะทองแดง

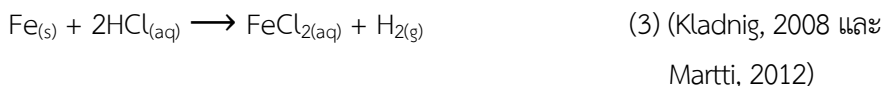
เกิดปฏิกิริยากับน้ำได้ยากจึงไม่เกิดปฏิกิริยาเคมีขึ้น โดยปฏิกิริยาเคมีระหว่างโลหะกับน้ำ จะต้องอาศัยระยะเวลาอย่างมาก จึงจะส่งผลให้เกิดสนิมบนพื้นผิวหลุดออกมาได้

2.3.3 ปฏิกิริยาเคมีระหว่างโลหะกับกรด

สารเคมีที่มีความเป็นกรด (Acid) คือสารที่ละลายได้ในน้ำและสามารถแตกตัวให้โปรตอนหรือไฮโดรเจนไอออน (H^+) หรือ H_3O^+ ได้ ซึ่งสารละลายกรดที่ได้จะมีค่า pH ที่น้อยกว่า 7 โดยทั่วไป กรดจะมีรสเปรี้ยว มีฤทธิ์ในการกัดกร่อน และนำไฟฟ้าได้ โดยกรดสามารถแบ่งได้ 2 ประเภทหลักๆ 2 แบบ ได้แก่ กรดแก่ (Strong acid) คือกรดที่สามารถแตกตัวได้ 100% ในน้ำ เช่น กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid; HCl), กรดซัลฟิวริก (Sulfuric acid; H_2SO_4), กรดไนตริก (Nitric acid; HNO_3), กรดไฮโดรโบรมิก (Hydrobromic acid; HBr), กรดคลอริก (Chloric acid; $HClO_4$) และกรดไอโอไฮไดรอก (Hydroiodic acid; HI) และ กรดอ่อน (Weak acid) คือกรดที่สามารถแตกตัวเป็นไอออนได้เพียงบางส่วน เช่น กรดอะซิติกในน้ำส้มสายชู (Vinegar) ยาแอสไพริน (Acetylsalicylic acid) เป็นต้น เมื่อนำวัสดุโลหะมาทำปฏิกิริยากับกรด จะเกิดผลิตภัณฑ์เป็นเกลือของกรด และแก๊สไฮโดรเจน



โลหะแต่ละชนิดมีความสามารถและอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยากับกรดต่างกัน โลหะที่สามารถเกิดปฏิกิริยากับกรดได้ เช่น สังกะสี (Zn), แมกนีเซียม (Mg), ทองแดง (Cu), เงิน (Ag), อะลูมิเนียม (Al), เหล็ก (Fe) และโซเดียม (Na) ตัวอย่างดังปฏิกิริยา



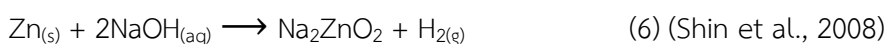
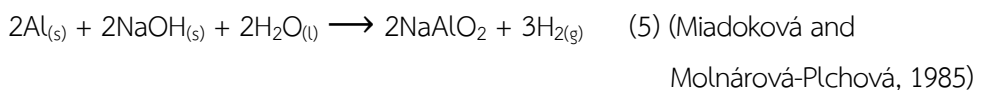
โดยโลหะที่ทำปฏิกิริยาที่รวดเร็วและรุนแรงมากกับกรดคือ โลหะของโซเดียม และโลหะที่ไม่ทำปฏิกิริยากับกรดหรือเกิดปฏิกิริยากับกรดน้อยมาก ได้แก่ โลหะเงิน ทองคำ ทองคำขาว เงิน และปรอท ซึ่งปฏิกิริยาเคมีระหว่างโลหะกับกรดมีข้อดีคือ มีกระบวนการทำปฏิกิริยาที่รวดเร็วและรุนแรง แต่มักมีแก๊สเกิดขึ้นในระหว่างการทำปฏิกิริยา

2.3.4 ปฏิกิริยาเคมีระหว่างโลหะกับด่าง

สารเคมีที่มีความเป็นด่าง (Base) คือสารที่ละลายได้ในน้ำและสามารถแตกตัวให้สารไฮดรอกไซด์ไอออน (OH⁻) ได้ ซึ่งสารละลายต่างที่ได้จะมีค่า pH ที่มากกว่า 7 โดยทั่วไปต่างจะมีรสฝืด สลื่นมือคล้ายสบู่ นำไฟฟ้าได้ และส่วนใหญ่ไม่ทำปฏิกิริยาเคมีกับโลหะที่อุณหภูมิห้อง โดยต่างสามารถแบ่งได้ 2 ประเภทหลักๆ ได้แก่ ด่างแก่ (Strong base) คือด่างที่สามารถแตกตัวได้ 100% ในน้ำ เช่น Hydroxide ของธาตุหมู่ 1 และหมู่ 2 อาทิเช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide; NaOH), ลิเทียมไฮดรอกไซด์ (Lithium hydroxide; LiOH), โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (potassium hydroxide; KOH), ซีเซียมไฮดรอกไซด์ (Cesium hydroxide; CsOH), แบเรียมไฮดรอกไซด์ (Barium hydroxide; Ba(OH)₂), สตรอนเชียมไฮดรอกไซด์ (Strontium hydroxide; Sr(OH)₂) และแคลเซียมไฮดรอกไซด์ (Calcium hydroxide; Ca(OH)₂) และด่างอ่อน (Weak base) คือด่างที่สามารถแตกตัวเป็นไอออนได้เพียงบางส่วน เช่น แอมโมเนีย (Ammonia; NH₃) และ ยูเรีย (Carbonic diamide; CO(NH₂)₂) เป็นต้น เมื่อนำวัสดุโลหะมาทำปฏิกิริยากับด่าง จะเกิดผลิตภัณฑ์เป็นเกลือ และแก๊สไฮโดรเจน



โดยโลหะบางชนิด เช่น สังกะสี และโพแทสเซียม เมื่อนำมาทำปฏิกิริยาเคมีกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ มักจะมีฟองแก๊สและความร้อนเกิดขึ้น ตัวอย่างดังปฏิกิริยา

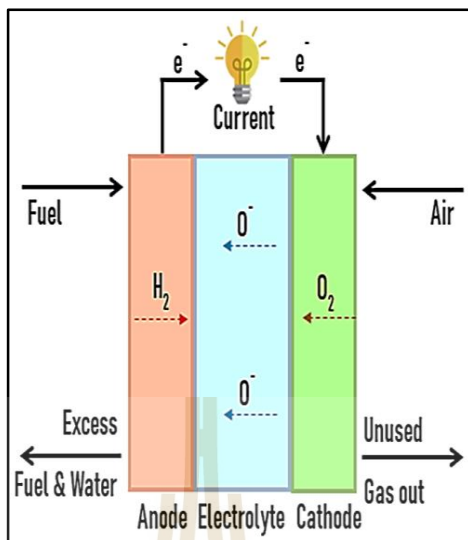


ในงานวิจัยนี้ ทางผู้วิจัยมีความสนใจปฏิกิริยาเคมีระหว่างโลหะกับกรดและปฏิกิริยาเคมีระหว่างโลหะกับด่าง เนื่องด้วยสามารถทำปฏิกิริยาเคมีกับของเสียโลหะที่รวดเร็ว ว่องไว ทำให้ปรับเปลี่ยนโครงสร้างเป็นสารประกอบใหม่ ซึ่งเป็นจุดเริ่มต้นของการสร้างสารเคมีตัวใหม่ เพื่อจะนำไปสังเคราะห์เป็นสารประกอบออกไซด์ที่มีโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ที่ใช้งานกับเซลล์เชื้อเพลิงต่อไป

2.4 เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cell)

เซลล์เชื้อเพลิง คืออุปกรณ์ผลิตกระแสไฟฟ้า ที่เกิดจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีภายในเซลล์ โดยการเปลี่ยนโมเลกุลของไฮโดรเจนและออกซิเจนให้กลายเป็นพลังงานไฟฟ้า ดังนั้น เมื่อมีการจ่ายไฮโดรเจนและออกซิเจนเข้าไปในระบบอย่างต่อเนื่อง ก็จะสามารถผลิตไฟฟ้าได้อย่างต่อเนื่องเช่นกัน โดยเซลล์เชื้อเพลิงจะมีลักษณะการทำงานคล้ายกับแบตเตอรี่ แต่แตกต่างกันที่แบตเตอรี่จะสามารถเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับได้ จึงสามารถผลิตพลังงานไฟฟ้าได้ตลอดเวลาโดยไม่จำเป็นต้องกระตุ้นแบบต่อเนื่อง แต่พลังงานไฟฟ้าจะอ่อนกำลังลง เมื่อสารเคมีเสื่อมสภาพ ส่วนเซลล์เชื้อเพลิงนี้ จะทำงานได้อย่างต่อเนื่องและอ่อนกำลังได้ช้ากว่า จึงทำให้เซลล์เชื้อเพลิงเป็นตัวเลือกที่ดีสำหรับการให้พลังงานที่มีประสิทธิภาพสูงและปราศจากมลพิษทางสิ่งแวดล้อม ซึ่งถือว่าเป็นพลังงานสะอาด เพราะนอกจากจะสามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้แล้ว ผลิตภัณฑ์หลักที่ได้จากการเกิดปฏิกิริยาในเซลล์ ได้แก่ น้ำและความร้อน จัดเป็นผลผลิตที่ปลอดภัย และไม่มีการผลิตก๊าซเรือนกระจกเกิดขึ้นนั่นเอง (สุทธิเวช และระติกร, 2550) (สมนึก, 2548)

ส่วนประกอบพื้นฐานภายในเซลล์เชื้อเพลิง ประกอบด้วยขั้วไฟฟ้า (Electrode) 2 ขั้ว ได้แก่ ขั้วแอโนด (Anode) และขั้วแคโทด (Cathode) แต่จะมีวัสดุอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) กั้นอยู่ตรงกลางระหว่างขั้วไฟฟ้าทั้ง 2 ขั้ว ซึ่งวัสดุอิเล็กโทรไลต์มีหน้าที่เป็นตัวนำพาไอออนผ่านระหว่างอิเล็กโทรดทั้งสอง แต่จะไม่ใช่ตัวนำอิเล็กตรอน เพื่อไม่ให้เกิดการลัดวงจรของกระแสไฟฟ้า โดยทั่วไปเชื้อเพลิงที่ผ่านไปยังขั้วแอโนด คือ แก๊สไฮโดรเจน (Hydrogen gas; H_2) ส่วนแก๊สออกซิเจน (Oxygen; O_2) จะถูกป้อนเข้าที่ขั้วแคโทด ซึ่งทั้งขั้วแอโนดและขั้วแคโทดต้องมีความพรุนตัวที่เหมาะสม เมื่อมีตัวเร่งปฏิกิริยาแก๊สไฮโดรเจน (H_2) จะถูกออกซิไดซ์ให้แตกตัวออกเป็นโปรตอน (H^+) และอิเล็กตรอน (e^-) โดยโปรตอนจะเคลื่อนที่ผ่านวัสดุอิเล็กโทรไลต์ผ่านไปยังขั้วแคโทด ในขณะที่อิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ผ่านไปยังวงจรภายนอก ซึ่งจะให้กระแสไฟฟ้าออกมาและวิ่งไปยังขั้วแคโทด เพื่อปรีดีวิสต์แก๊สออกซิเจนให้เป็นออกซิเจนไอออน (O^{2-}) จากนั้นโปรตอนและออกซิเจนไอออนจะรวมตัวกัน แล้วเกิดเป็นน้ำที่เป็นผลผลิตพร้อมให้ความร้อนเกิดขึ้นอีกด้วย (อภิรัตน์ และนันทมน, 2547) แสดงดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง

หมายเหตุ ดัดแปลงจาก “คู่มือกวดพลังงาน ด้วยนาโนเทคโนโลยี”, โดย ญัฐพันธ์ ศุภกา. (2550). MTEC ตุลาคม-ธันวาคม 2550. 10-14.

ข้อดีของเซลล์เชื้อเพลิง ประกอบด้วย 5 ข้อ ดังนี้

1. เซลล์เชื้อเพลิงมีประสิทธิภาพในการผลิตกระแสไฟฟ้าที่สูง
2. การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงไม่ก่อให้เกิดมลพิษทางสิ่งแวดล้อม เพราะไม่มีปฏิกิริยาการสันดาปของเชื้อเพลิง ถือเป็นการลดการปลดปล่อยมลพิษทางอากาศที่ทำให้เกิดแก๊สเรือนกระจก
3. เซลล์เชื้อเพลิงไม่ส่งเสียงรบกวนในขณะทำงาน
4. สามารถกำหนดขนาดให้เหมาะสมกับการใช้งาน ทั้งนี้ระบบเซลล์เชื้อเพลิงสามารถเพิ่มหรือลดขนาดได้ ซึ่งขึ้นอยู่กับปริมาณไฟฟ้าที่ต้องการ ทำให้สามารถติดตั้งตามสถานที่ต่างๆ ได้ไม่จำกัด
5. สามารถเลือกใช้เชื้อเพลิงได้หลายชนิด เช่น แก๊สธรรมชาติ แก๊สไฮโดรเจน แก๊สชีวเทน แก๊สโพรเพน หรือเมทานอล ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง

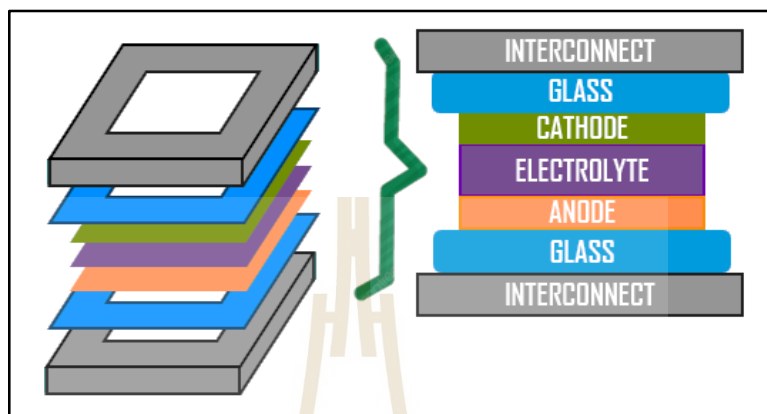
2.4.1 ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง

ตารางที่ 2.1 แสดงลักษณะเฉพาะของเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละชนิด (อริรัตน์ และนิพนธ์, 2547) (พลากร, 2558) (Boudghene Stambouli and Traversa, 2002)

เซลล์เชื้อเพลิง	อิเล็กโทรไลต์	เชื้อเพลิง	ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิที่ใช้ (°C)	ประสิทธิภาพ	ข้อดี	ข้อจำกัด
เซลล์เชื้อเพลิงชนิดอัลคาไลน์ (Alkaline Fuel Cell; AFC)	โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH)	H ₂ / O ₂	NiO	60-90	45-60%	-สามารถราคาถูก -ทำงานได้ไว	-ระบบเปิดการปนเปื้อน -ต้องใช้อ ₂ และ H ₂ บริสุทธิ์ เท่านั้น
เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton Exchange Membrane Fuel Cell; PEMFC)	พอลิเมอร์	H ₂ / Air	โลหะแพลททินัม	60-100	40-50%	-ไม่มีปัญหาการรั่วซึม และกัดกร่อน -ทำงานได้เร็ว	-ไวต่อสารปนเปื้อน -สารเร่งมีราคาสูง
เซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริก (Phosphoric Acid Fuel Cell; PAFC)	กรดฟอสฟอริก (H ₃ PO ₄)	H ₂ / Air	โลหะแพลททินัม	200	40-50%	-ใช้ไฮโดรเจนที่ไม่ บริสุทธิ์ได้	-เซลล์มีขนาดใหญ่ -น้ำหนักมาก -สารเร่งมีราคาสูง
เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเกลือคาร์บอเนตหลอม (Molten Carbonate Fuel Cell; MCFC)	Na ₂ CO ₃ / Li ₂ CO ₃ / K ₂ CO ₃	H ₂ / Air	นิกเกิลออกไซด์ / NiO	650	50-60%	-ใช้เชื้อเพลิง -สารเร่งได้หลากหลาย	-อายุสั้น -กัดกร่อนได้ง่าย -ทำงานได้ช้า
เซลล์เชื้อเพลิงแบบเมทานอล (Direct Methanol Fuel Cell; DMFC)	พอลิเมอร์ตัวนำชนิดแข็ง	CH ₃ OH / Air	โลหะแพลททินัม	90-120	40-45%	-ทำงานได้ที่อุณหภูมิต่ำ -นิยมใช้กับอุปกรณ์ อิเล็กทรอนิกส์	-ประสิทธิภาพต่ำ
เซลล์เชื้อเพลิงแบบสังกะสีและอากาศ (Zinc Air Fuel Cell; Z AFC)	โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH)	H ₂ / Air	โลหะสังกะสี	700	45-50%	-ประสิทธิภาพสูง -เป็นมิตรต่อ สิ่งแวดล้อม	-อายุการใช้งานสั้น -ต้นทุนการผลิตสูง
เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง (Solid Oxide Fuel Cell; SOFC)	Y ₂ O ₃ / ZrO ₂	H ₂ / Air	โลหะนิกเกิล / LaMnO ₃	600-1000	55-65%	-ใช้เชื้อเพลิงได้ หลากหลาย -ประสิทธิภาพสูง	-เริ่มทำงานได้ช้า -สร้างผนังที่หนาเพื่อกันความร้อนแต่ออกมา

2.4.2 ส่วนประกอบของเซลล์เชื้อเพลิง

ส่วนประกอบหลักของเซลล์เชื้อเพลิงมี 5 ส่วน แสดงดังรูปที่ 2.3 ซึ่งแต่ละส่วนมีสมบัติและหน้าที่ดังต่อไปนี้



รูปที่ 2.3 ส่วนประกอบหลักและการจัดเรียงองค์ประกอบของวัสดุในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งแบบแผ่น

หมายเหตุ ดัดแปลงจาก “Solid oxide electrolyte fuel cell review”, โดย Badwal, S. P. S., & Foger, K. (1996). *Ceramics International* 22. 257-265.

2.4.2.1. ขั้วแอโนด (Anode)

ทำหน้าที่รับออกซิเจนไอออนที่แพร่ผ่านจากอิเล็กโทรไลต์ เพื่อมาทำปฏิกิริยากับแก๊สไฮโดรเจนจนเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ประเภท น้ำ โดยสมบัติสำคัญของขั้วแอโนด จะต้องมีสามารถในการนำไฟฟ้าหรืออิเล็กตรอนและนำไอออนได้ อีกทั้งควรจะเป็นวัสดุที่มีปริมาณรูพรุนพอเหมาะที่จะทำให้เชื้อเพลิงและสารออกซิแดนท์เคลื่อนที่เข้ามาทำปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงได้สะดวกและทนสภาพปฏิกิริยาได้ดี เพื่อเพิ่มความสามารถในการดูดซับแก๊สเชื้อเพลิงไฮโดรเจนที่ป้อนเข้าไปในระบบ

2.4.2.2. ขั้วแคโทด (Cathode)

ทำหน้าที่รับแก๊สออกซิเจนที่ใส่เข้าไปในระบบ เพื่อเกิดปฏิกิริยากับอิเล็กตรอนหลังจากการผลิตกระแสไฟฟ้าแล้ว จนเกิดออกซิเจนไอออนแพร่ผ่านอิเล็กโทรไลต์เข้าไปยังขั้วแอโนด โดยสมบัติที่สำคัญของขั้วแคโทด คือ ความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ดีและนำไอออนได้ดี อีกทั้งควรจะเป็นวัสดุที่มีปริมาณรูพรุนพอเหมาะที่จะทำให้เชื้อเพลิงและสารออกซิแดนท์เคลื่อนที่เข้ามาทำปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงได้สะดวก เพื่อเพิ่มความสามารถในการดูดซับแก๊สออกซิเจนได้ดี

2.4.2.3 อิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte)

ทำหน้าที่เป็นตัวกลางที่ส่งผ่านออกซิเจนไอออนจากขั้วแคโทดไปยังขั้วแอโนด วัสดุอิเล็กโทรไลต์ที่จะนำมาใช้งานจะต้องเป็นวัสดุที่มีความหนาแน่นสูงและมีความสามารถในการนำไอออนได้ดี แต่ไม่ยอมให้อิเล็กตรอนวิ่งผ่าน เพื่อทำให้เกิดการส่งผ่านของออกซิเจนไอออนจากขั้วแคโทดไปยังขั้วแอโนดได้ง่ายและรวดเร็ว ทำให้ประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงสูงขึ้น

2.4.2.4 ตัวเชื่อมต่อระหว่างเซลล์ (Interconnect)

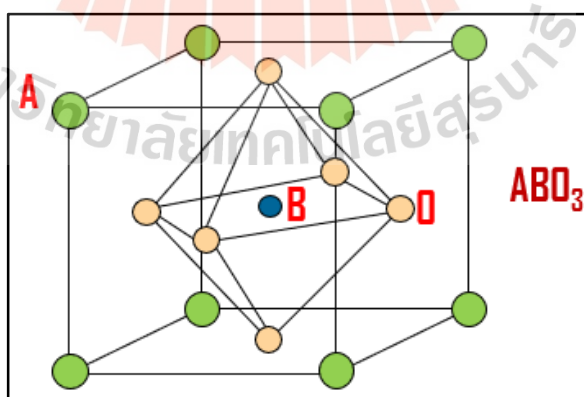
ทำหน้าที่ในการรวมกระแสไฟฟ้าที่ได้จากการผลิตในแต่ละหน่วยเซลล์ เชื้อเพลิง และส่งกระแสไฟฟ้าสู่วงจรภายนอก ซึ่งส่วนใหญ่เป็นวัสดุเซรามิกหรือโลหะผสม สมบัติสำคัญของตัวเชื่อมต่อระหว่างเซลล์ จะต้องทนความร้อนที่อุณหภูมิการทำงานของเซลล์ มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ดีและเข้ากันได้กับวัสดุอื่นๆ ในเซลล์ได้

2.4.2.5 วัสดุเชื่อมปิดรอยต่อ (Sealing)

ทำหน้าที่ปิดรอยต่อระหว่างเซลล์ เพื่อป้องกันการรั่วซึมของแก๊สเชื้อเพลิงที่ป้อนเข้าสู่เซลล์หรือออกจากเซลล์ โดยวัสดุเชื่อมปิดรอยต่อจะต้องปราศจากรูพรุน เพื่อป้องกันการรั่วซึมเข้าหากันของแก๊สเชื้อเพลิง

2.5 วัสดุแคโทดที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ (Perovskite structure)

สารประกอบออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ มีสูตรเคมีทั่วไป คือ ABO_3 โดยอะตอมของธาตุ A จะอยู่ในตำแหน่งมุม (Corner) ทั้ง 8 มุมของลูกบาศก์ มีอะตอมของธาตุ B อยู่ในตำแหน่งกึ่งกลางของลูกบาศก์ (Body center) และมีอะตอมของธาตุ O อยู่ที่กึ่งกลางหน้าของลูกบาศก์ทั้ง 6 ด้าน (Face center) (สุธาวิ ไพจิตร, 2018) ดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 การจัดเรียงอะตอมของโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์

หมายเหตุ ดัดแปลงจาก “Factors Governing Oxygen Reduction in Solid Oxide Fuel Cell Cathodes”, โดย Adler, S. B. (2004). Chemical Reviews. 4805.

ปัจจุบัน มีการใช้วัสดุที่มีโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ที่หลากหลาย ซึ่งมีทั้งโครงสร้างที่มีโคบอลต์ และไม่มีโคบอลต์เป็นองค์ประกอบ ถึงแม้ว่าโครงสร้างที่มีโคบอลต์จะมีค่าการนำไฟฟ้าและค่าการนำไอออนที่สูง แต่เนื่องด้วยโคบอลต์เป็นสารที่มีราคาแพง อีกทั้งมีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนที่ค่อนข้างสูงในช่วงอุณหภูมิการใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิง ส่งผลให้วัสดุแคโทดมีการขยายตัวที่ไม่เท่ากับส่วนประกอบอื่นๆ ของเซลล์ อาจทำให้เกิดความเสียหายแก่เซลล์ในขณะที่เซลล์เชื้อเพลิงทำงาน ดังนั้นในลำดับถัดไป จะกล่าวถึงวัสดุที่มีโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ที่ไม่มีโคบอลต์เป็นองค์ประกอบ ซึ่งจะอธิบายดังต่อไปนี้

2.5.1 สารประกอบแลนทานัมแมงกานีสออกไซด์ (Lanthanum Manganese Oxide; LaMnO_3)

เป็นสารประกอบที่มีความสมดุลทางด้านการนำไฟฟ้า โดยเป็นตัวนำไฟฟ้าและตัวรับออกซิเจนที่ดี อีกทั้งเป็นสารประกอบที่ได้รับความนิยมนำมาเป็นวัสดุแคโทดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งที่ใช้ควบคู่กับ Yttrium Stabilized Zirconia (YSZ) ที่เป็นวัสดุอิเล็กโทรไลต์ มักจะมีการเจือด้วยธาตุ Sr เข้าไปในสาร LaMnO_3 เพื่อเพิ่มค่าการนำไฟฟ้าและปรับปรุงการเร่งปฏิกิริยาไฟฟ้าให้ดีขึ้น (อภิรัตน์ และนันทมน, 2547) โดยค่าการนำไฟฟ้า (Electrical conductivity; σ) จะเพิ่มขึ้นตามปริมาณของสารเจือและอุณหภูมิที่เพิ่มสูงขึ้นด้วย ยกตัวอย่างงานวิจัยดังตารางที่ 2.2 แต่อย่างไรก็ตาม พบว่าปัญหาของการใช้งานของวัสดุ $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ (LSM) คือการเจือด้วยสาร Sr ที่มากขึ้นเพื่อปรับปรุงค่าการนำไฟฟ้าให้สูงขึ้น ยังส่งผลให้ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อน (Thermal expansion coefficient; TEC) มีค่าเพิ่มสูงขึ้นด้วยเช่นกัน (Mori et al., 2000) (Tietz et al., 2006) ทำให้เมื่อใช้งานที่อุณหภูมิสูง วัสดุแคโทดขยายตัวไม่เท่ากับวัสดุอื่นๆ ภายในเซลล์ ทำให้เกิดความเสียหายแก่เซลล์ขณะใช้งานได้ อีกทั้ง การใช้งาน LSM ที่อุณหภูมิสูง อาจทำปฏิกิริยากับ YSZ ที่เป็นวัสดุอิเล็กโทรไลต์ เกิดเป็นสารประกอบที่เป็นฉนวนทางไฟฟ้าได้ เช่น $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ และ SrZrO_3 ที่รอยต่อระหว่างวัสดุของทั้งวัสดุแคโทดและวัสดุอิเล็กโทรไลต์ จะส่งผลให้ค่าการนำไฟฟ้าที่ลดลงด้วย

ตารางที่ 2.2 เปรียบเทียบปริมาณการเติมสาร Sr ที่มีผลต่อค่าการนำไฟฟ้า

สารประกอบ	ค่าการนำไฟฟ้า (S/cm)				อ้างอิง
	500°C	700°C	900°C	1000°C	
LaMnO_3	44	71	84	-	Mizusaki et al., 2000
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3\pm\delta}$	150	-	-	220	(Tietz et al., 2006) (Li et al., 1993)
$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{3\pm\delta}$	-	360	-	485	(Carter et al., 1992) (Li et al., 1993)

2.5.2 สารประกอบแลนทานัมไอรอนออกไซด์ (Lanthanum Iron Oxide; LaFeO₃)

เป็นสารประกอบที่มีราคาถูก ไม่เป็นพิษ และมีความจุไฟฟ้าเคมีที่ดีเยี่ยม มักจะเจือสารด้วยธาตุอัลคาไลน์เอิร์ธที่ตำแหน่ง A และเจือด้วยธาตุทรานซิชันที่ตำแหน่ง B เพื่อเพิ่มให้การไหลผ่านของแก๊สออกซิแดนซ์เข้าสู่เซลล์ได้สะดวกขึ้นและค่าการนำไฟฟ้าสูงขึ้น (Kaewpanha et al., 2019) แต่ข้อเสียคือ สารประกอบ LaFeO₃ จะต้านทานไฟฟ้าสูง (Feng et al., 2011) โดยจะแสดงพฤติกรรมการนำแบบกึ่งตัวนำเท่านั้น มีค่าการนำไฟฟ้าอยู่ที่ 0.36 S/cm ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส (Hung et al., 2007)

2.5.3 สารประกอบแลนทานัมนิเกิลออกไซด์ (Lanthanum Nickel Oxide, LaNiO₃)

แลนทานัมนิเกิลออกไซด์ (LaNiO₃) เป็นสารประกอบออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ (ABO₃) และถูกนำมาใช้เป็นวัสดุแคโทดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง สามารถใช้งานได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 850 องศาเซลเซียส แต่มีความเสถียรทางความร้อนต่ำ จึงไม่สามารถใช้งานที่อุณหภูมิสูงกว่า 850 องศาเซลเซียส เพราะโครงสร้างจะเกิดการเปลี่ยนแปลงส่งผลทำให้ประสิทธิภาพการทำงานลดลง เพื่อปรับปรุงค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุ LaNiO₃ ให้ดีขึ้น และมีความเสถียรทางความร้อน จึงได้มีการเติมสารเจือลงในตำแหน่ง A หรือ B ของโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ โดยประโยชน์ของการเติมสารเจือลงไป จะช่วยทำให้เกิดช่องว่างของออกซิเจนที่เพิ่มขึ้นในโครงสร้าง (Oxygen vacancy) โดยจะทำให้เกิดค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุที่เพิ่มสูงขึ้น ซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดและปริมาณของแคตไอออนที่นำมาเป็นสารเจือ (Kuo et al., 2010) (Sun et al., 2010)

จากข้อดีและข้อจำกัดของวัสดุที่มีโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ที่กล่าวไว้ข้างต้น รวมถึงศึกษาความเป็นไปได้ในการใช้งานของเสียเหล็ก จึงเกิดเป็นที่มาในการเลือกโครงสร้าง LaNiO₃ มาทำการวิจัยต่อไป

2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.6.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องในการกำจัดของเสียอุตสาหกรรมยานยนต์

ปัจจุบัน อุตสาหกรรมยานยนต์ได้มีวิธีการแก้ไขปัญหาสำหรับการกำจัดของเสียที่มาจากระบบการผลิต อาทิเช่น การเผา การฝังกลบ การนำกลับคืน และการนำกลับมาใช้ โดยของเสียที่เกิดขึ้นมักมีเหล็กและอลูมิเนียม เป็นหลัก ของเสียส่วนใหญ่จะถูกนำมาหลอมเป็นชิ้นส่วนยานยนต์หรือวัสดุที่ใช้ในงานก่อสร้าง โดยนักวิจัยได้ทำการศึกษาและตรวจสอบสมบัติต่างๆ ดังต่อไปนี้

Jirang และ Hans (2010) ได้ทำการศึกษการใช้ของเสียอลูมิเนียมจากอุตสาหกรรมยานยนต์ โดยการนำกลับมาใช้ให้เกิดประโยชน์อีกครั้ง เพื่อลดต้นทุนการผลิตอลูมิเนียม อีกทั้งยังช่วยลดการปลดปล่อยก๊าซเรือนกระจก (Greenhouse gas; GHG) ได้สูงถึง 95 เปอร์เซ็นต์ เมื่อเทียบกับการผลิตอลูมิเนียมแบบหลัก โดยได้ใช้เทคนิคการแยกโลหะผสมอลูมิเนียมที่ใช้เทคนิคตรวจวัดการเปล่งแสงของธาตุโดยใช้แสงเลเซอร์ (Laser Induced Breakdown Spectroscopy; LIBS) และเทคนิคการนำของแข็งกลับมาใช้ใหม่ (Solid state recycling) พบว่า เทคนิคตรวจวัดการเปล่งแสงของธาตุโดยใช้แสงเลเซอร์ จะใช้แสงเลเซอร์ยิงไปที่พื้นผิวของเศษอลูมิเนียมแบบเป็นจังหวะ เพื่อตรวจวัดการเปล่งแสงเฉพาะของธาตุ เมื่อวัตถุถูกกระตุ้นด้วยแสงเลเซอร์ จะสามารถทำการวิเคราะห์

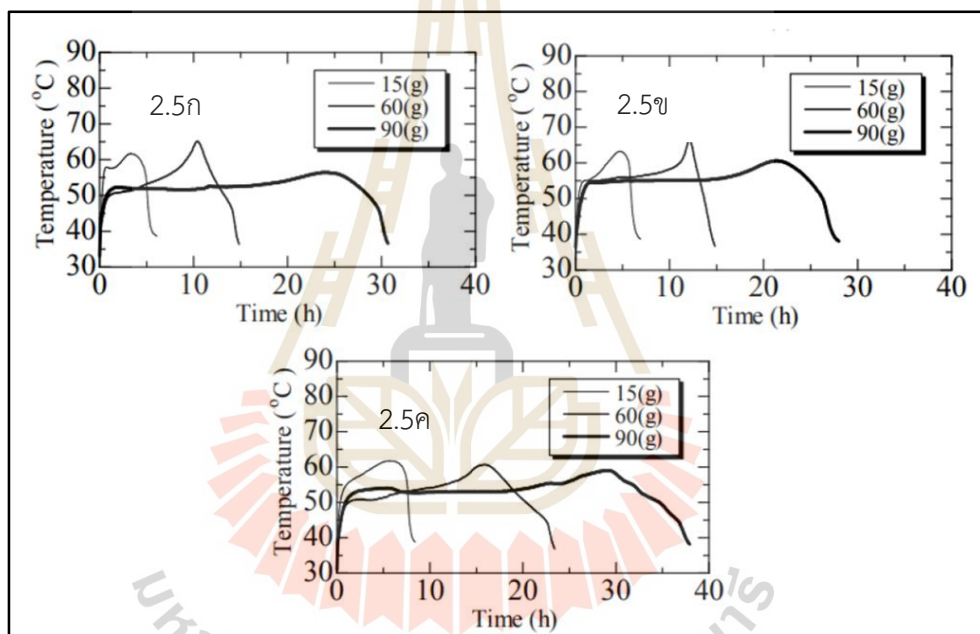
สเปกตรัมของธาตุโดยใช้เครื่องตรวจจับสเปกตรัม (Spectral detector) อีกทั้งใช้คอมพิวเตอร์ประมวลผล เพื่อแยกอลูมิเนียม และเทคนิคการนำของแข็งกลับมาใช้ใหม่ ที่นำมาใช้แทนการหลอมเศษอลูมิเนียมแบบดั้งเดิม จะเป็นการนำเศษอลูมิเนียมมาทำให้มีความบริสุทธิ์ โดยการลดไขมัน (Degreasing) มาทำการอัด แล้วนำไปขึ้นรูปชิ้นงานด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิก (Hydraulic press) โดยใช้แรงดัน เท่ากับ 200-600 เมกะปาสคาล และขึ้นรูปที่อุณหภูมิห้อง ทำให้ประหยัดพลังงาน นอกจากนี้ ยังลดการสูญเสียโลหะอลูมิเนียมจำนวนมากในระหว่างกระบวนการนำมาหลอมใหม่อีกด้วย

Lee และคณะ (2020) ได้ทำการศึกษาการกำจัดน้ำมันจากเศษเหล็กหลังการขัดของอุตสาหกรรมยานยนต์ ด้วยวิธีการล้างโดยใช้สารที่ละลายในน้ำ เพื่อเป็นการกู้คืนเศษเหล็กกลับมาใช้ประโยชน์ใหม่อีกครั้ง โดยทำการทดสอบกับน้ำยา 2 ชนิด คือ Micro-90 และ Detergent 8 โดยใช้สัดส่วนการผสมเศษเหล็กหลังการขัดในอัตราส่วน 2, 3 และ 4 กรัม ต่อน้ำยาที่ทำการเจือจางแล้ว 20 มิลลิลิตร พบว่า ที่ปริมาณเศษเหล็กหลังการขัดน้อยกว่า 3 กรัม/20 มิลลิลิตร ในสารละลาย Micro-90 จะมีน้ำมันประมาณ 80 เปอร์เซ็นต์ และจะถูกขจัดออกหลังจากการล้างในรอบที่สามเหลือเพียง 20 เปอร์เซ็นต์ แต่ในสารละลาย Detergent 8 น้ำมันจะถูกขจัดให้หายไปทั้งหมด 100 เปอร์เซ็นต์ หลังจากการล้างในรอบที่สาม หมายความว่ามวลของเศษเหล็กหลังการขัดต่อปริมาตรของสารละลายถือเป็นปัจจัยสำคัญในการกำหนดประสิทธิภาพของการกำจัดน้ำมัน

Chang และคณะ (2006) ได้ทำการศึกษารีไซเคิลน้ำมันตัดกลึงและเหล็กกล้าจากเศษเหล็ก โดยใช้สารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุ (Nonionic surfactant) ได้แก่ Nonylphenol decaethoxylate (NPE-10), Tergitol 15-S-7 และ 15-S-9 และผงซักฟอกที่มีสารประกอบของเกลือฟอสเฟต (Detergent builder) โดยการนำเศษผงเหล็กที่มีอนุภาคขนาดเล็ก และสารลดแรงตึงผิวหรือสาร Detergent builder ตามสัดส่วน มาทำการใส่บีกเกอร์ 250 มิลลิลิตร กวนสารละลายด้วยความเร็ว 200 รอบต่อนาที เป็นเวลา 15 นาที ตั้งทิ้งไว้จนตกตะกอน แล้วแยกของแข็งที่ตกตะกอนมาล้างด้วยน้ำหลายๆ ครั้ง และนำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมง พบว่า สามารถกำจัดน้ำมันตัดกลึงได้ถึง 95 เปอร์เซ็นต์ ในผงเศษเหล็กแห้ง ซึ่งสารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุที่สามารถขจัดน้ำมันตัดกลึงได้ดีที่สุด คือ Tergitol อีกทั้งมีคุณสมบัติการย่อยสลายทางชีวภาพที่ดี แต่มีราคาแพงกว่า NPE-10 มาก

Takagi และคณะ (2012) ได้ทำการศึกษาการนำเศษเหล็กหลังการขัด มาประยุกต์ใช้สำหรับเป็นแผ่นแปะให้ความร้อนแก่ร่างกายแบบใช้แล้วทิ้ง แทนแผ่นแปะให้ความร้อนแก่ร่างกายที่ใช้ผงเหล็กที่มีขายตามท้องตลาดในปัจจุบัน โดยนำเศษเหล็กหลังการขัด มาทำการล้างน้ำเพื่อเอาคราบน้ำมันออกโดยใช้น้ำยาที่มีฤทธิ์เป็นด่าง จากนั้นนำไปล้างน้ำและอบแห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เมื่อผงเหล็กแห้งแล้วนำไปผสมกับเกลือ ถ่านกัมมันต์ แร่เวอร์มิคูไลต์และน้ำ ชั่งน้ำหนักตามสัดส่วนและผสมให้เข้ากันอย่างรวดเร็วในขามพลาสติก ก่อนบรรจุลงในถุงกระดาษบรรจุภัณฑ์ และวัดอุณหภูมิเริ่มต้นทันที โดยเทียบกับผงเหล็กอเล็กโทโรไลต์ที่ใช้เป็นแผ่นแปะให้ความร้อนแก่ร่างกายแบบ

ใช้แล้วทิ้งซึ่งมีจำหน่ายทั่วไป (ความบริสุทธิ์ 99 เปอร์เซ็นต์ มีเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยเท่ากับ 45 ไมโครเมตร) เพื่อเปรียบเทียบพฤติกรรมความร้อนซึ่งจะทำการวัดอุณหภูมิด้วยการใช้เทอร์โมคัปเปิล โดยทำการทดสอบที่ปริมาณน้ำหนักรวมเท่ากับ 15, 60 และ 90 กรัม พบว่า ระยะเวลาในการทำความร้อนจะเพิ่มขึ้น เมื่อน้ำหนักรวมเพิ่มขึ้น และอุณหภูมิที่สูงที่สุดของแผ่นแปะให้ความร้อนแก่ร่างกายแบบใช้แล้วทิ้งจากเศษเหล็กหลังการขีดจะต่ำกว่าแผ่นแปะให้ความร้อนแก่ร่างกายแบบใช้แล้วทิ้งจากเหล็กอิเล็กโทรไลต์เล็กน้อย อีกทั้งมีอุณหภูมิเฉลี่ยของแผ่นแปะให้ความร้อนแก่ร่างกายแบบใช้แล้วทิ้งจากเศษเหล็กหลังการขีดมีค่าใกล้เคียงกับเหล็กอิเล็กโทรไลต์ อย่างไรก็ตาม แผ่นแปะให้ความร้อนแก่ร่างกายแบบใช้แล้วทิ้งจากเศษเหล็กหลังการขีด มีลักษณะการทำความร้อนที่ตรงตามมาตรฐาน (JIS S 4100-1996) ดังรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 อุณหภูมิของแผ่นแปะให้ความร้อนแก่ร่างกายแบบใช้แล้วทิ้ง (2.5ก) จากเศษเหล็กหลังการขีดแบบอบแห้ง (2.5ข) จากเศษเหล็กหลังการขีดแบบปราศจากน้ำมัน และ (2.5ค) จากเหล็กอิเล็กโทรไลต์ (Takagi et al., 2012)

จะเห็นได้ว่า ของเสียในอุตสาหกรรมยานยนต์มีการนำกลับมาใช้ประโยชน์มีเพียงเล็กน้อย ทางผู้วิจัยจึงเล็งเห็นประโยชน์ในการนำของเสียเหล็กจากอุตสาหกรรมยานยนต์กลับมาใช้ใหม่อีกครั้ง โดยการนำพัฒนาเป็นวัสดุแคโทดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง

2.6.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับวัสดุแคโทดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง

Chiba และคณะ (1999) ได้ทำการศึกษาการตรวจสอบโครงสร้างของสารประกอบ $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ เมื่อ $x = 0.0-1.0$ ที่เป็นวัสดุแคโทดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง โดยการสังเคราะห์สารด้วยวิธีปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง (Solid state reaction) พร้อมกับขึ้นรูปชิ้นงานด้วยเครื่องขึ้นรูปแบบอัดแห้ง (Dry press) โดยใช้แรงดันเท่ากับ 1 ตันต่อตารางเซนติเมตร จากนั้นทำการเผาผนึกในบรรยากาศปกติที่อุณหภูมิ 1250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และนำไปทำการศึกษาวัฏภาคของสารประกอบด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction; XRD) ได้ผลการศึกษาดังตารางที่ 2.3

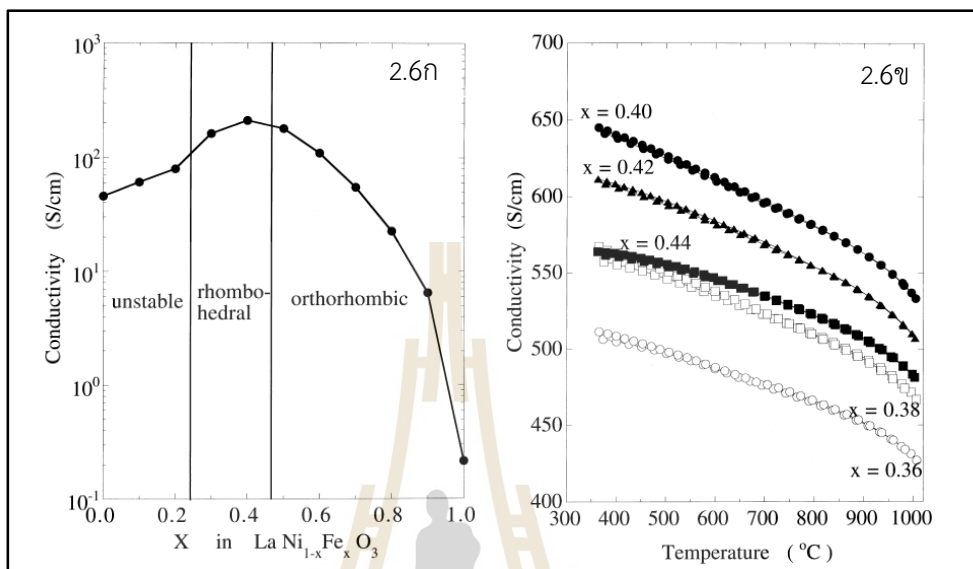
ตารางที่ 2.3 โครงสร้างผลึกและระยะห่างระหว่างอะตอมของ $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0.0-1.0$)

X	โครงสร้างผลึก	ระยะห่างระหว่างอะตอม (Å)		
		a	b	c
LaNiO_3	Orthorhombic + Tetragonal	-	-	-
$\text{LaNi}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$	Orthorhombic + Tetragonal	-	-	-
$\text{LaNi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$	Orthorhombic + Rhombohedral	5.5019		6.6297
$\text{LaNi}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$	Orthorhombic + Rhombohedral	5.5079		6.6281
$\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$	Rhombohedral	5.5118		6.6375
$\text{LaNi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$	Orthorhombic	5.5243	7.7601	5.4949
$\text{LaNi}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$	Orthorhombic	5.5311	7.7862	5.5094
$\text{LaNi}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$	Orthorhombic	5.5436	7.8091	5.5258
$\text{LaNi}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$	Orthorhombic	5.5505	7.8312	5.5364
$\text{LaNi}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_3$	Orthorhombic	5.5539	7.8569	5.5523
LaFeO_3	Orthorhombic	5.5656	7.8548	5.5555

หมายเหตุ จาก “An investigation of $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ as a cathode material for solid oxide fuel cells”, โดย Chiba, R. et al., (1999), Solid State Ionics 124, 283.

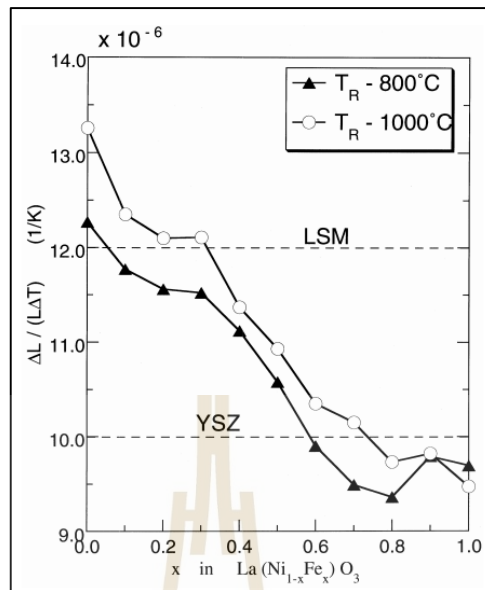
จากตารางที่ 2.3 พบว่า สารประกอบพื้นฐาน $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ที่มีการเจือด้วยเหล็กในปริมาณ $x = 0.0-0.1$ จะเกิดโครงสร้างผลึกผสมระหว่าง Orthorhombic และ Tetragonal และเมื่อมีการเจือด้วยเหล็กในปริมาณสูงขึ้น $x = 0.2-0.3$ จะเกิดโครงสร้างผลึกผสมระหว่าง Orthorhombic และ Rhombohedral เมื่อเจือด้วยเหล็กในปริมาณ $x = 0.4$ จะเกิดโครงสร้างผลึกแบบ Rhombohedral และเมื่อเจือด้วยเหล็กในปริมาณที่ x มากกว่าหรือเท่ากับ 0.5 จะทำให้โครงสร้างผลึกเปลี่ยนเป็น Orthorhombic ที่อุณหภูมิห้องแบบสมบูรณ์ ดังนั้นจะเห็นได้ว่า การเจือด้วยเหล็ก

เข้าไปในโครงสร้างของ LaNiO_3 จะมีผลทำให้โครงสร้างผลึกเปลี่ยนแปลง จากโครงสร้างผลึกแบบผสม กลายเป็นโครงสร้าง Orthorhombic



รูปที่ 2.6 ค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบที่มีโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ของ $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0.0-1.0$) (2.6ก) การนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ของ $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0.0-1.0$) และ (2.6ข) การนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 300-1000 องศาเซลเซียส ของ $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0.36, 0.38, 0.40, 0.42$ และ 0.44) (Chiba et al., 1999)

รูปที่ 2.6 แสดงค่าการนำไฟฟ้าที่ศึกษาด้วยเทคนิค 4-probe DC พบว่า ค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบที่ x น้อยกว่า 0.2 จะมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้น แต่ค่าการนำไฟฟ้าจะสูงสุด เมื่อมีการเจือด้วยเหล็กในปริมาณที่ x เท่ากับ 0.4 หรือสารประกอบมีโครงสร้างแบบ Rhombohedral สมบูรณ์ แต่เมื่อ x มีค่าเพิ่มสูงขึ้น (สารประกอบมีโครงสร้างแบบ Orthorhombic สมบูรณ์) จะทำให้ค่าการนำไฟฟ้ามีแนวโน้มที่ลดลงเรื่อยๆ ซึ่งแสดงดังรูปที่ 2.6ก และเมื่อได้ช่วงของ x ที่มีค่าการนำไฟฟ้าสูงสุดแล้ว จึงได้นำไปหาจุดที่ดีที่สุดในการเติมเหล็กเข้าไป โดยกำหนดช่วงของการเติมเหล็กเท่ากับ 0.36-0.44 พบว่า การเจือเหล็กเข้าไปในปริมาณที่มากขึ้น คือ x เท่ากับ 0.36 จนถึง 0.40 มีแนวโน้มทำให้ค่าการนำไฟฟ้าเพิ่มสูงขึ้น และเมื่อเจือด้วยเหล็กมากกว่า 0.4 จะทำให้ค่าการนำไฟฟ้าลดลง จากการทดลองดังกล่าว สรุปได้ว่า สารประกอบที่เจือด้วยเหล็กในปริมาณ x เท่ากับ 0.40 จะมีค่าการนำไฟฟ้าสูงสุดที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ซึ่งมีค่าเท่ากับ 580 S/cm แสดงดังรูปที่ 2.6ข

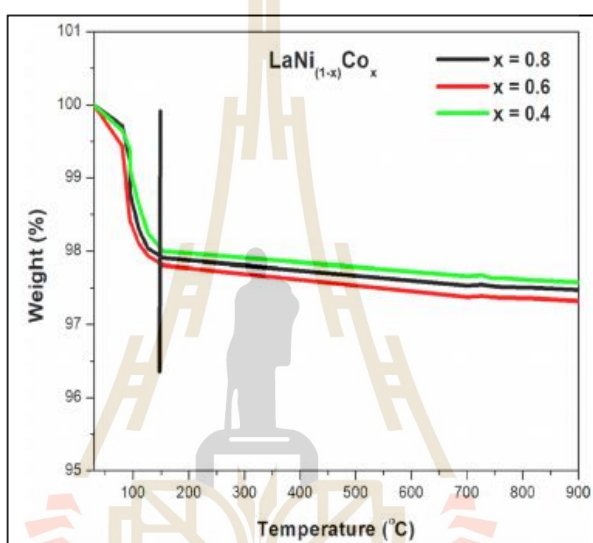


รูปที่ 2.7 สัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน ($\alpha_{T=800}$ และ $\alpha_{T=1000}$) ของวัสดุ $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ที่ $x = 0.0-1.0$ (Chiba et al., 1999)

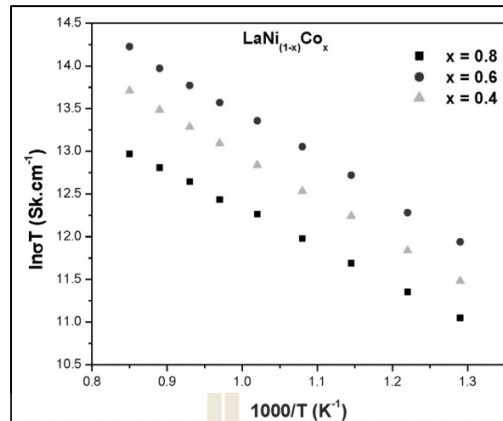
การศึกษาค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของวัสดุ $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x=0.0-1.0$) ใน 2 ช่วงอุณหภูมิ ได้แก่ $\alpha_{T=800}$ และ $\alpha_{T=1000}$ ดังรูปที่ 2.7 พบว่า ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของทั้งสองช่วงอุณหภูมิ มีแนวโน้มที่เหมือนกัน นั่นคือ ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนจะลดลง เมื่อมีการเจือด้วยเหล็กในปริมาณที่มากขึ้น หลังจากการเจือด้วยเหล็กจะได้ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนที่ใกล้เคียงกับสารอิเล็กโทรไลต์ ได้แก่ Lanthanum strontium manganite (LSM) และ Yttria-stabilized zirconia (YSZ) ดังนั้น สารประกอบ $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ จึงเหมาะสมที่สุดที่จะมาทำเป็นวัสดุแคโทดของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง เนื่องจาก มีค่าการไฟฟ้าที่สูง และมีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนที่เหมาะสมกับสารอิเล็กโทรไลต์

Irshad และคณะ (2020) ได้ทำการศึกษาค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุแคโทด $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3\delta}$ ที่ $x=0.4, 0.6$ และ 0.8 สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งอุณหภูมิปานกลาง ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี High temperature decomposition โดยการนำสารประกอบไนเตรตมาละลายกับน้ำที่ปราศจากไอออน จากนั้นกวนผสมและให้ความร้อนกับสารละลาย จนสารละลายมีลักษณะคล้ายเจล เมื่อให้ความร้อนอย่างต่อเนื่องจะเกิดการเผาไหม้ และได้สารลักษณะเป็นซีเมนต์ บดให้เป็นผง จากนั้นนำไปวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักที่เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ (Thermogravimetric Analysis; TGA) ที่อุณหภูมิห้องถึง 900 องศาเซลเซียส พบว่า มีการสูญเสียน้ำหนักเล็กน้อย เนื่องจากการระเหยของน้ำในสารประกอบ แต่ไม่พบการระเหยของสารไนเตรตและสารประกอบคาร์บอนออกไปจากโครงสร้าง ดังรูป

ที่ 2.8 จากนั้นนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง และนำไปทำการศึกษาวงศาของสารด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ พบว่า ที่ $x = 0.4, 0.6$ และ 0.8 มีพีคเกิดขึ้นที่ 2 Theta และ intensity ที่ตรงกัน อีกทั้งยังไม่พบพีคที่ต่างกันเกิดขึ้น แสดงว่าสารที่สังเคราะห์มีความเป็นวัฏภาคเดียว (Single phase) และมีโครงสร้างแบบ Rhombohedral เมื่อได้วัฏภาคเดียวแบบสมบูรณ์ แล้วนำไปขึ้นรูปชิ้นงานด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิก (Hydraulic press) โดยใช้แรงดันเท่ากับ 300 เมกะปาสคาล จากนั้นทำการเผาในบรรยากาศปกติที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ก่อนนำไปศึกษาค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบ

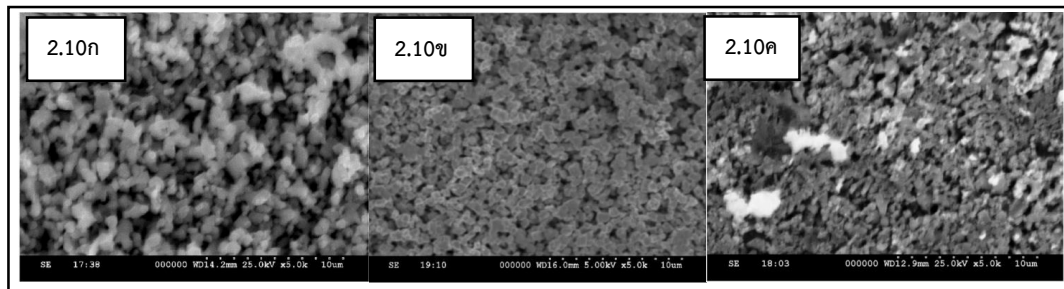


รูปที่ 2.8 การวิเคราะห์อุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยาของ $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3.δ}$ ($x = 0.4, 0.6$ และ 0.8) ด้วยเทคนิค TGA (Irshad et al., 2020)



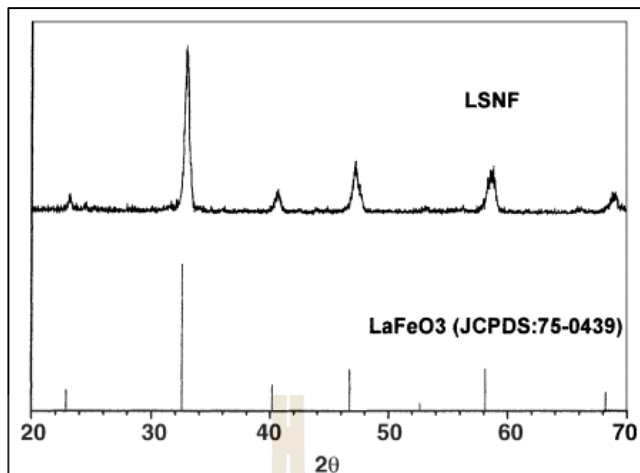
รูปที่ 2.9 ค่าการนำไฟฟ้าของ $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.4, 0.6$ และ 0.8) Irshad et al., 2020)

รูปที่ 2.9 แสดงการศึกษาค่าการนำไฟฟ้าจาก Arrhenius plot ของ $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ ที่ $x = 0.4, 0.6$ และ 0.8 พบว่า ค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบทั้งหมดมีค่าเท่ากับ 70-120 S/cm ที่อุณหภูมิ 500-900 องศาเซลเซียส การเจือด้วยโคบอลต์แทนที่นิกเกิลในตำแหน่ง B ในปริมาณ $x = 0.6$ ($\text{LaNi}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$) จะมีค่าการนำไฟฟ้าที่สูงที่สุด จากนั้น นำไปศึกษาโครงสร้างจุลภาค พบว่า $\text{LaNi}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ (ในรูปที่ 2.10ก) มีการจัดเรียงตัวของอนุภาคแบบไม่อัดแน่นและมีโครงสร้างแบบก้อนกลม (Granular structure) ส่วน $\text{LaNi}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ มีการเชื่อมต่อกันของอนุภาคและโครงสร้างที่ได้มีความพรุนตัวที่เหมาะสม (ในรูปที่ 2.10ข) และ $\text{LaNi}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (ในรูปที่ 2.10ค) จะได้โครงสร้างที่มีความหนาแน่นมากขึ้นและมีความพรุนตัวลดลง ดังนั้น อาจกล่าวโดยสรุปได้ว่า การเจือด้วยโคบอลต์ลงในปริมาณที่มากขึ้น จะส่งผลให้ค่าการนำไฟฟ้าสูงขึ้น เนื่องจากมีการเชื่อมต่อกันของโครงสร้าง อีกทั้งการเติมโคบอลต์ในปริมาณมากขึ้น จะส่งผลทำให้ชิ้นงานมีความพรุนตัวเพิ่มสูงขึ้น ซึ่งจะมีผลต่อการไหลตัวของ Fuel กับ O_2 สามารถช่วยเพิ่มความสามารถในการทำปฏิกิริยา แต่เมื่อเจือด้วยโคบอลต์ ที่ $x = 0.8$ จะมีค่าการนำไฟฟ้าที่ลดลง เป็นเพราะโครงสร้างมีความหนาแน่นมากขึ้น ชิ้นงานหลอมตัวมากขึ้น และมีความพรุนตัวลดลง



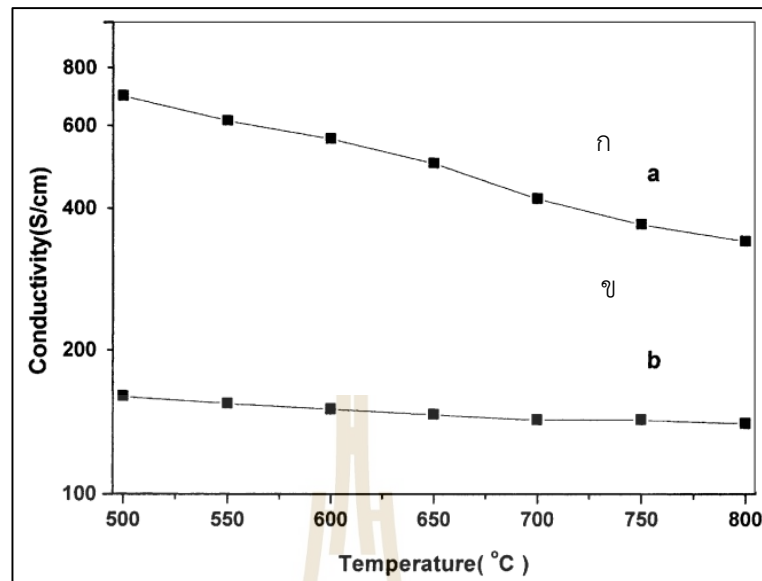
รูปที่ 2.10 โครงสร้างจุลภาคของ $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-d}$ (2.10ก) $x = 0.4$, (2.10ข) $x = 0.6$ และ (2.10ค) $x = 0.8$ (Irshad et al., 2020)

Zhu และคณะ (2005) ได้ทำการศึกษาการเตรียมและสมบัติทางไฟฟ้าของสารประกอบ $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ (LSNF) ด้วยการสังเคราะห์วิธี Glycine nitrate process (GNP) โดยการนำสารประกอบไนเตรตของ La, Sr, Ni และ Fe มาผสมให้อยู่ในรูปของสารละลาย จากนั้นนำไปให้ความร้อนจนสารละลายมีลักษณะคล้ายเจล เมื่อให้ความร้อนอย่างต่อเนื่อง จะทำให้สารประกอบเกิดการเผาไหม้ด้วยตัวเอง จากนั้นนำผงของสารประกอบไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อขจัดคาร์บอนที่ตกค้างและทำให้สารประกอบเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเป็นโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ จากนั้นนำไปบดด้วยหม้อบด เป็นเวลา 24 ชั่วโมง พร้อมกับขึ้นรูปชิ้นงานด้วยเครื่องขึ้นรูปแบบอัดด้วยแรงดันในทิศทางเดียว (Uniaxial pressing) เป็นแท่งสี่เหลี่ยมที่มีขนาด $30 \times 6.3 \times 1.8$ ลูกบาศก์มิลลิเมตร จากนั้น ทำการเผาผนึกในบรรยากาศปกติที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ก่อนนำสารสังเคราะห์ที่ได้ไปตรวจสอบวัฏภาคและค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุ เมื่อนำสารที่สังเคราะห์ที่ได้ไปทำการศึกษาวัฏภาคของสารด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ พบว่า ผง LSNF ที่เตรียมโดยวิธี GNP มีโครงสร้างผลึกเหมือนกับ LaFeO_3 นอกจากนี้ยังมีโครงสร้างผลึกคล้ายกับสารประกอบที่ได้จากการสังเคราะห์แบบ Solid state reaction อีกด้วย ดังรูปที่ 2.11



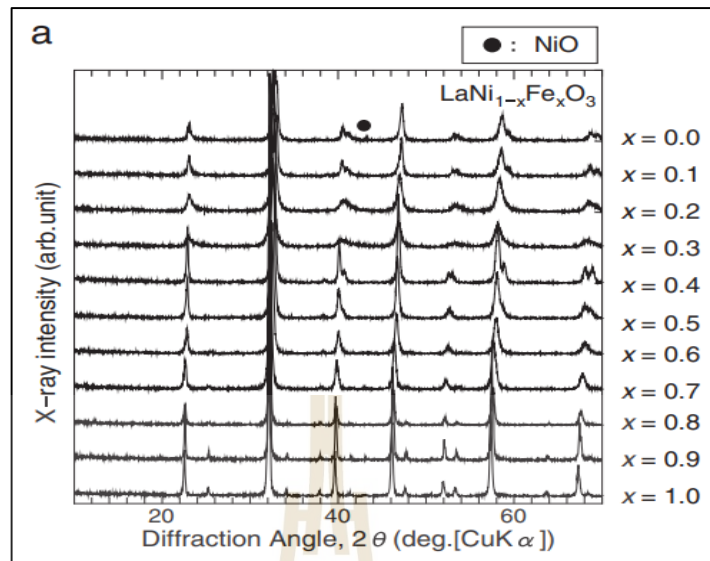
รูปที่ 2.11 การตรวจสอบวัฏภาคของผง LSNF เมื่อเผาเคลือบที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (Zhu et al., 2005)

จากนั้น ได้ทำการศึกษาการวัดค่าการนำไฟฟ้าโดยเทคนิค 4-probe พบว่า ค่าการนำไฟฟ้าที่ 800 องศาเซลเซียส ของสารประกอบ LSNF ที่มีความพรุนตัว 3 เปอร์เซ็นต์ มีค่า 340.9 S/cm ซึ่งมึค่าการนำไฟฟ้ามากกว่าสารประกอบ LSNF ที่มีความพรุนตัว 34 เปอร์เซ็นต์ (มีค่า 146.7 S/cm) แสดงดังรูปที่ 2.12 แต่อย่างไรก็ตาม ความพรุนตัวที่เหมาะสมสำหรับใช้งานเป็นวัสดุแคโทด ต้องมีความพรุนตัวมากกว่า 30 เปอร์เซ็นต์ ดังนั้น สารประกอบ LSNF ที่มีความพรุนตัว 34 เปอร์เซ็นต์ และมีค่าการนำไฟฟ้าเท่ากับ 146.7 S/cm จึงเพียงพอที่จะเป็นหนึ่งในตัวเลือกสำหรับใช้งานเป็นวัสดุแคโทด



รูปที่ 2.12 ค่าการนำไฟฟ้าของ LSNF (ก) ความพรุนตัว 3 เปอร์เซ็นต์ และ (ข) ความพรุนตัว 34 เปอร์เซ็นต์ (Zhu et al., 2005)

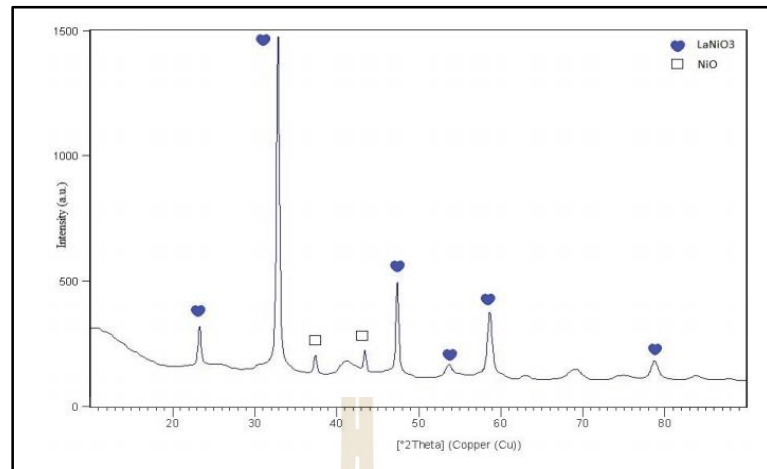
Niwa และคณะ (2011) ได้ทำการศึกษาสมบัติการนำไฟฟ้าและการเผาผนึกของ $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0.0-1.0$) ด้วยการสังเคราะห์แบบวิธี Pechini method หลังจากสังเคราะห์สารประกอบด้วยวิธีดังกล่าวแล้ว นำสารที่ได้ไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ในบรรยากาศปกติ ก่อนนำสารประกอบที่สังเคราะห์ได้ไปตรวจสอบวัฏภาค และค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุ พบว่า สารประกอบ $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0.0-1.0$) ที่สังเคราะห์ได้จากวิธี Pechini method แสดงความเป็น วัฏภาคเดี่ยว ดังรูปที่ 2.13



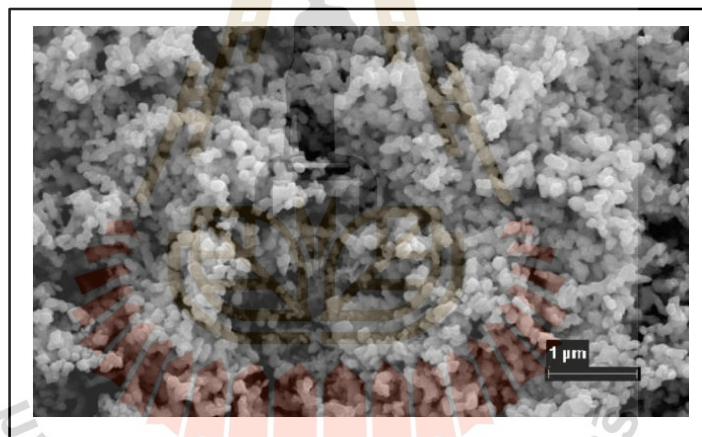
รูปที่ 2.13 การตรวจสอบวัฏภาคของผง $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0.0-1.0$) ที่เผาแคลไซน์ ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส (Niwa et al., 2011)

จากนั้นทำการศึกษาค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบ $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0.0-1.0$) ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส พบว่า การเจือด้วยเหล็กในปริมาณ $x = 0.4$ ($\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$) จะให้ค่าการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส สูงที่สุดเท่ากับ 300 S/cm

Özbay และ Şahin (2017) ได้ทำการศึกษาการเตรียมและลักษณะเฉพาะของ LaNiO_3 ที่มีโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์ โดยการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal) จากนั้น อบให้แห้งแล้วทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ในเตาแบบท่อ (Tubular furnace) ก่อนนำไปศึกษาวัฏภาคโดยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ และโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่า จากการศึกษาวัฏภาค ดังรูปที่ 2.14 สารประกอบ LaNiO_3 จะแสดงโครงสร้างแบบ Hexagonal แต่มี Secondary phase ของ NiO เกิดขึ้นที่ 2θ เท่ากับ 37.5 กับ 43.5 ซึ่งเป็นผลมาจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของ Ni นอกจากนี้ ไม่พบรอยแตกร้าวในโครงสร้าง มีความพรุนตัวและขนาดอนุภาคของสารประกอบมีความสม่ำเสมอ แสดงดังรูปที่ 2.15



รูปที่ 2.14 การวิเคราะห์วิภูภาคของสารประกอบ LaNiO_3 ที่สังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (Özbay and Şahin, 2017)



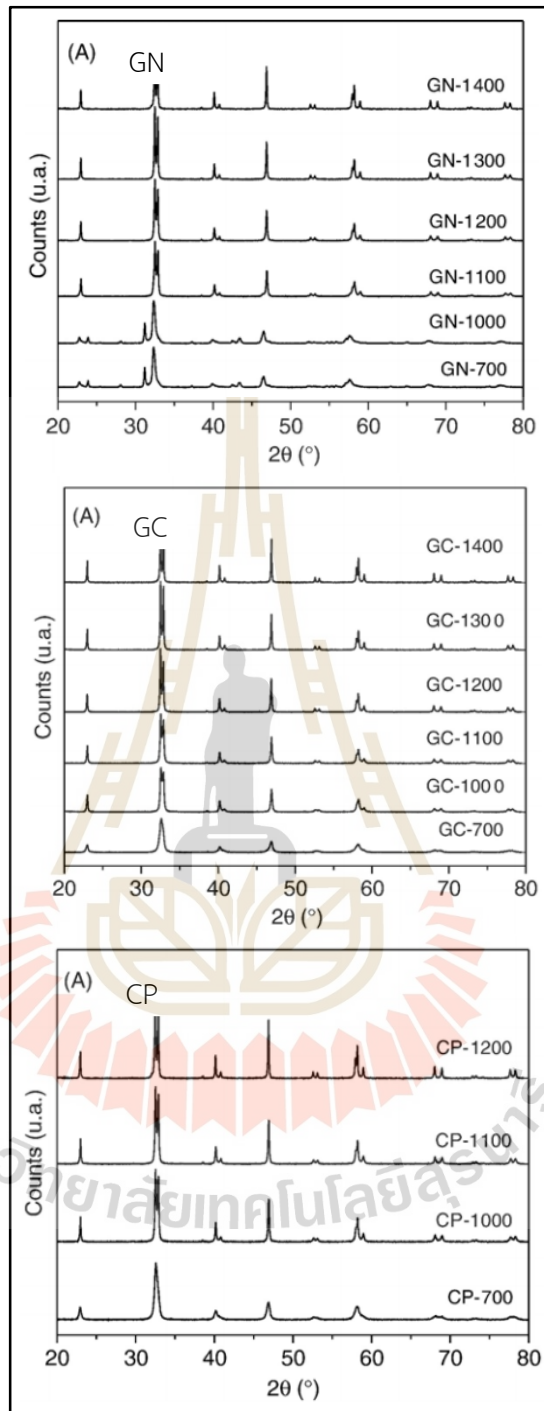
รูปที่ 2.15 โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ LaNiO_3 ที่กำลังขยาย 40kx (Özbay and Şahin, 2017).

Bevilacqua และคณะ (2006) ได้ทำการศึกษาอิทธิพลของวิธีการสังเคราะห์สารประกอบ $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ ต่อสัณฐานวิทยาและสมบัติทางไฟฟ้า ด้วยเทคนิคการสังเคราะห์ 3 แบบ คือ วิธี Glycine-nitrate synthesis วิธี Gel-citrate complexation route และวิธี Coprecipitation route หลังจากนั้นนำไปศึกษาวิภูภาคโดยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (Cu-K α) และศึกษาการนำไฟฟ้าของวัสดุ พบว่า การสังเคราะห์สารประกอบ $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ ด้วยวิธีไกลซีน-ไนเตรต (Glycine-nitrate synthesis; GN) จะต้องเผาที่อุณหภูมิ 1100-1400 องศาเซลเซียสถึงจะทำให้ได้โครงสร้างแบบ Rhombohedral แต่ถ้าเผาที่อุณหภูมิต่ำกว่า 1100 องศาเซลเซียส จะยังคงมีสารประกอบที่ยังไม่ทำปฏิกิริยาผสมอยู่ สำหรับวิธีการสังเคราะห์แบบเจล-ซิเตรต (Gel-citrate

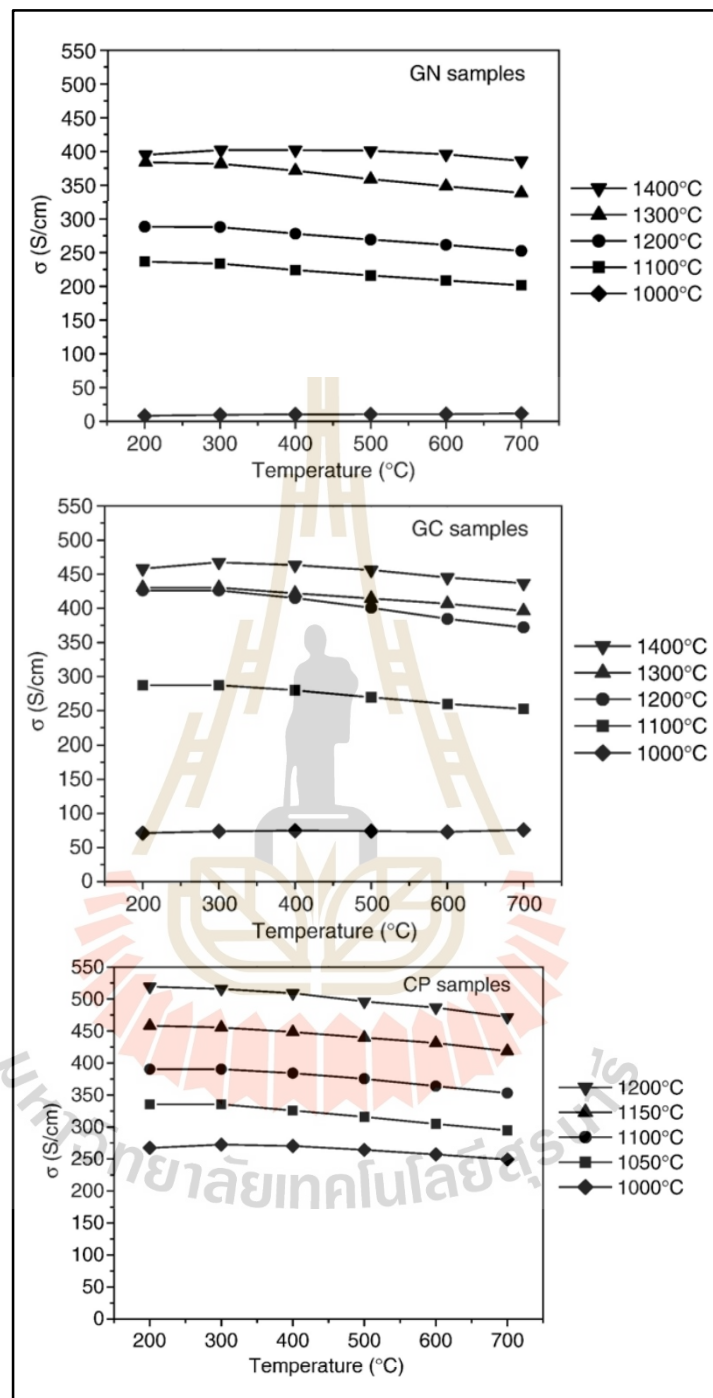
complexation route; GC) และวิธีการตกตะกอนร่วม (Coprecipitation method; CP) จะสามารถเกิดวัฏภาคเดี่ยวของโครงสร้างแบบ Rhombohedral ได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า คือ สามารถเกิดได้ตั้งแต่ช่วงอุณหภูมิ 700-1400 องศาเซลเซียส แสดงได้ดังรูปที่ 2.16

จากรูปที่ 2.17 แสดงการศึกษาค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบ $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ ด้วยเทคนิคการสังเคราะห์ 3 วิธี พบว่า การสังเคราะห์ด้วยวิธีที่แตกต่างกัน จะให้ค่าการนำไฟฟ้าที่มีแนวโน้มเหมือนกัน นั่นคือ การเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงขึ้น มีผลทำให้โครงสร้างเสถียรมากขึ้น ส่งผลให้ค่าการนำไฟฟ้าสูงขึ้น ซึ่งค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบ $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ ทั้ง 3 วิธีนี้ จะมีค่าการนำไฟฟ้าสูงที่สุด เมื่อเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส



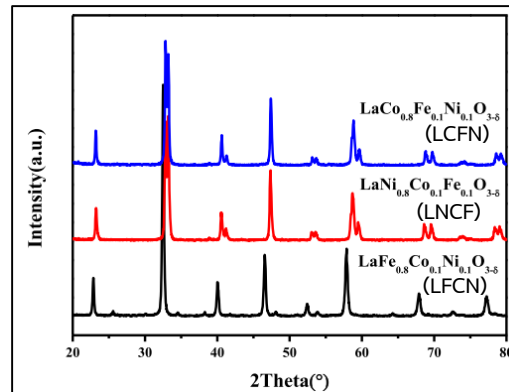


รูปที่ 2.16 การวิเคราะห์วัฏภาคของสารประกอบ $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ โดยการสังเคราะห์แบบ GN คือ glycine-nitrate, GC คือ gel-citrate และ CP คือ coprecipitation (Bevilacqua et al., 2017)

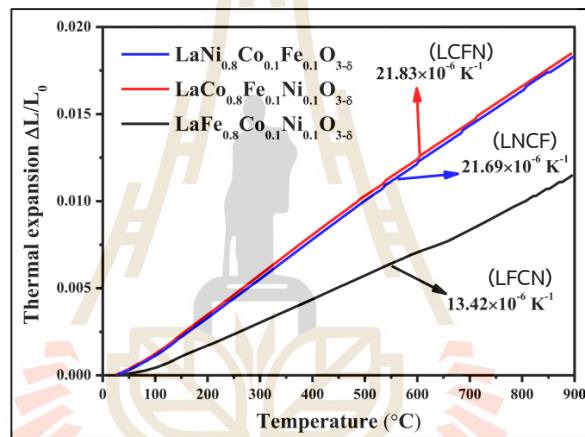


รูปที่ 2.17 ค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบ $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ หลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000-1400 องศาเซลเซียส โดยที่ GN คือ Glycine-nitrate, GC คือ Gel-citrate และ CP คือ Coprecipitation (Bevilacqua et al., 2017)

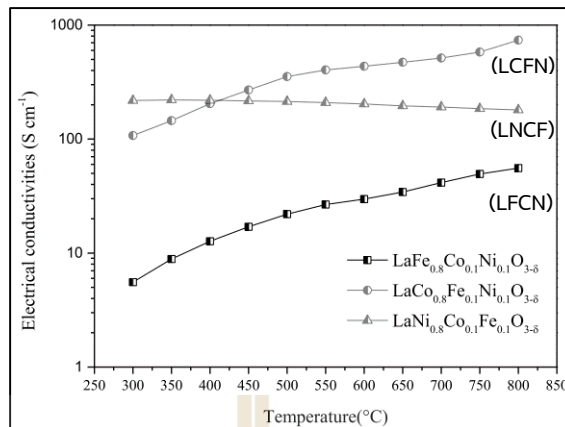
Tian และคณะ (2019) ได้ทำการศึกษารูปแบบสารประกอบระบบ $\text{La}(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe})\text{O}_{3-\delta}$ เพื่อใช้เป็นวัสดุแคโทดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงของแข็งออกไซด์ โดยวัสดุแคโทดที่มีโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ในระบบ $\text{LaFe}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (LFCN), $\text{LaNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (LNCF) และ $\text{LaCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (LCFN) ผ่านการสังเคราะห์ด้วยวิธี Pechini method และนำผงของสารประกอบที่สังเคราะห์ได้ ไปเผาแคลไซน์ในบรรยากาศปกติที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำชิ้นงานที่ผ่านการขึ้นรูปด้วยเครื่องขึ้นรูปแบบอัดแห้ง ที่แรงดัน 220 เมกะปาสคาล มาทำการเผาผนึกในบรรยากาศปกติที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ก่อนนำไปทำการศึกษาวงจรของสารประกอบด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (DX2800 $\text{CuK}\alpha$ ที่ 40 kV 30 mA) วัดค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของสารประกอบโดย Dilatometer (DIL 402C, Netzsch) และวัดค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุโดยวิธี 4-probe method พบว่า วงจรของสารประกอบ LFCN แตกต่างจาก LNCF และ LCFN โดยสารประกอบ LFCN มีโครงสร้างแบบ Orthorhombic ส่วนสารประกอบ LNCF และ LCFN มีโครงสร้างแบบ Hexagonal แสดงดังรูปที่ 2.18 อย่างไรก็ตาม เมื่อศึกษาความสัมพันธ์การขยายตัวทางความร้อนของสารประกอบเพิ่มเติม ดังรูปที่ 2.19 พบว่า ค่า TEC ที่สูงของ LCFN และ LNCF เป็นผลมาจากการถ่ายโอนประจุของโคบอลต์ไอออนและนิกเกิลไอออนจาก $\text{Co}^{4+} / \text{Ni}^{3+}$ ไปยัง $\text{Co}^{3+} / \text{Ni}^{2+}$ ในทางกลับกันการเปลี่ยนแปลงของโคบอลต์ไอออนและนิกเกิลไอออนจากสปินต่ำไปเป็นสปินสูงก็จะเพิ่มค่า TEC เช่นกัน และค่าการนำไฟฟ้าของ LFCN และ LCFN จะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ซึ่งแสดงพฤติกรรมการนำไฟฟ้าแบบสารกึ่งตัวนำชนิด p-type แต่การนำไฟฟ้าของ LNCF แตกต่างจาก LFCN และ LCFN ซึ่งค่าการนำไฟฟ้าของ LNCF จะลดลงตามอุณหภูมิที่เพิ่มสูงขึ้น แสดงพฤติกรรมการนำไฟฟ้าแบบโลหะ (Metal conducting behavior) โดยค่าการนำไฟฟ้าสูงสุดที่ 800 องศาเซลเซียส ของ LFCN และ LCFN มีค่าเท่ากับ 55.6 S/cm และ 737.3 S/cm ตามลำดับ ส่วนค่าการนำไฟฟ้าสูงสุดของสารประกอบ LNCF ที่ 350 องศาเซลเซียส มีค่าเท่ากับ 220.3 S/cm ดังรูปที่ 2.20 ซึ่งค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุแคโทดถือเป็นปัจจัยสำคัญในการกำหนดประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง



รูปที่ 2.18 การศึกษาวัฏภาคของ LFCN, LNCF และ LFCN ด้วยเทคนิค XRD (Tian et al., 2019)



รูปที่ 2.19 การทดสอบการขยายตัวทางความร้อนของสารประกอบ LFCN, LNCF และ LFCN ที่อุณหภูมิ 25-900 องศาเซลเซียส (Tian et al., 2019)



รูปที่ 2.20 ค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบ LFCN, LNCF และ LCFN ที่อุณหภูมิ 300-800 องศาเซลเซียส (Tian et al., 2019)

Vidal และคณะ (2015) ได้ทำการศึกษาลักษณะเฉพาะของ $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ โดยสังเคราะห์ด้วยวิธี Glycine-nitrate combustion method เชื้อเพลิงที่ใช้คือ ไกลซีน (Glycine; $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$) ซึ่งเป็นการศึกษาการเพิ่มเชื้อเพลิงในปริมาณที่ต่างกันไป โดยเพิ่มไกลซีนลงไปเป็นอัตราส่วนโมลาร์ ดังนี้ คือ ไกลซีน / ไนเตรต 0.5, 1.0 และ 1.5 ตามลำดับ หลังจากทำการสังเคราะห์สารประกอบตามสัดส่วนดังกล่าวแล้ว นำสารที่ได้ไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ในบรรยากาศปกติ เพื่อนำไปศึกษาวิฤภาคโดยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ รวมถึงค่าการนำไฟฟ้าและสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของวัสดุ ซึ่งพบว่า สารประกอบทั้งหมดมีโครงสร้างแบบ Rhombohedral มี Space group แบบ R-3c และค่าการนำไฟฟ้าสูงสุดที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ของสารประกอบ $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ ที่เกิดจากการผสมไกลซีนลงไปเป็นอัตราส่วนโมลาร์ เท่ากับ 1.0 มีค่าเท่ากับ 387 S/cm แต่อัตราส่วนของ ไกลซีน / ไนเตรต ที่มากขึ้นจะทำให้ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนเพิ่มสูงขึ้นด้วย แสดงดังตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 ค่าการนำไฟฟ้าของ $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ ที่ใช้ โกลซีน / ไนเตรต ในสัดส่วน: 0.5, 1.0 และ 1.5

G/N	0.5	1.0	1.5
$\sigma_{(600\text{ }^{\circ}\text{C})}$ (S/cm)	362	387	301
$\sigma_{(700\text{ }^{\circ}\text{C})}$ (S/cm)	250	373	291
$\sigma_{(800\text{ }^{\circ}\text{C})}$ (S/cm)	239	360	279
Ea (eV)	0.02	0.02	0.02
ρ_{exp} ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	5.30	5.34	5.03
$\rho_{\text{exp}}/\rho_{\text{the}}$	0.76	0.77	0.72
Average TEC _(200-600 °C) ($1.10^{-6}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$)	15.26	15.81	17.22
Average TEC _(600-1000 °C) ($1.10^{-6}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$)	11.93	12.43	12.52

หมายเหตุ จาก “Characterization of $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ perovskite synthesized by glycine-nitrate combustion method”, โดย Vidal, K. et al., (2015), Solid State Ionics 269 (2015), 26.

จะเห็นได้ว่า วัสดุที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ชนิดแลนทานัมนิกเกิลออกไซด์ (LaNiO_3) จะมีค่าการนำไฟฟ้าที่สูงกว่าโครงสร้างพื้นฐานของวัสดุเพอโรฟสไกต์ชนิดอื่น อีกทั้ง ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนต่ำ ที่สัมพันธ์กับการใช้งานของวัสดุอิเล็กทรอนิกส์ชนิดอื่นๆ แต่อย่างไรก็ตาม การเติมเหล็กเข้าไปในโครงสร้าง ซึ่งเข้าไปแทนที่ Ni จะทำให้สามารถปรับปรุงค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุแคโทดให้ดีขึ้น เนื่องจากงานวิจัยพบว่า โครงสร้างมีความเสถียรที่มากขึ้น แต่ยังไม่พบงานวิจัยที่มีการนำของเสียเหล็กจากอุตสาหกรรมยานยนต์เข้ามาใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตสารประกอบโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ ผู้วิจัยจึงได้เล็งเห็นประโยชน์ของการนำของเสียเหล็กจากอุตสาหกรรมผลิตชิ้นส่วนยานยนต์ มาทำการปรับเปลี่ยนสูตรเคมี ให้มีความบริสุทธิ์สูงขึ้นและมีโครงสร้างใหม่ที่พร้อมนำกลับมาใช้เป็นสารตั้งต้น ในการสังเคราะห์วัสดุที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ มีสูตรเคมี $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0.0-1.0$) สำหรับเป็นตัวเลือกในการใช้งานกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง อุตสาหกรรมปิานกลาง ประโยชน์ของการศึกษาดังกล่าว จะเป็นการลดค่าใช้จ่ายจำนวนมากในการกำจัดของเสียจากอุตสาหกรรมผลิตชิ้นส่วนยานยนต์ ลดปริมาณของเสียเหล็กที่นำไปฝังกลบ ลดมลพิษที่อาจก่อให้เกิดอันตรายต่อมนุษย์และสิ่งแวดล้อมในอนาคต และอีกทั้งยังเป็นการเพิ่มมูลค่าให้กับของเสียอุตสาหกรรมอีกด้วย โดยการนำกลับมาใช้ใหม่ ถือเป็นการจัดการของเสียแบบยั่งยืน

บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 อุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิเคราะห์ผลการทดลอง ดังตารางที่ 3.1-3.2

ตารางที่ 3.1 ข้อมูลของเครื่องมือที่ใช้สำหรับการทดลอง

เครื่องมือ	รุ่น	ผู้ผลิต
เครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-Ray Diffusion; XRD)	D2 Phaser	Bruker
เข็มวัด 4 จุด (Four Point Probe)	-	Ossila
เครื่องวัดขนาดและการกระจายตัวของตัวอย่าง (Particle size distribution; PSD)	LA-950V2	Horiba
เครื่องวิเคราะห์ปริมาณธาตุของสารประกอบ (X-ray fluorescence, XRF)	Axios	PANalytical
เครื่องวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักและสมบัติ ทางความร้อน (Simultaneous Thermal Analysis; STA)	TGA/DSC1	Mettler Toledo
เครื่องวัดการขยายตัวด้วยความร้อน (Dilatometer)	402	Netzsch
เตาเผาไฟฟ้า (Furnace)	GmbH	Nabertherm
เครื่องชั่ง 4 ตำแหน่ง (Analytical balance)	BSA224S-CW	sartorius
ตู้อบลมร้อน (Hot Air Oven)	PXR-9	WTS binder
เครื่องเขย่าแบบตะแกรง (Sieve Shaker)	BA200N	CISA
ตู้ดูดควันไอสารเคมี (Fume Hood)	-	GENCON
เครื่องขึ้นรูปด้วยการอัดแบบแห้ง (Dry Press)	CY 25T	CY
เครื่องบดผสมสารแบบบอลมิลล์ (Ball mill)	-	-
เวอร์เนียคาลิปเปอร์ (Vernier caliper)	CD-20CPX	Mizutoyo
เครื่องจ่ายไฟฟ้ากระแสตรง (DC power supply)	Agilent	E3620A
เทคนิคการใช้ซอฟต์แวร์เพื่อวิเคราะห์ธาตุและ สารประกอบเชิงปริมาณด้วย TOPAS Software	-	-
เครื่องกวนสารชนิดให้ความร้อน (Hot plate stirrer)	C-MAG HS 7	IKA

ตารางที่ 3.1 ข้อมูลของเครื่องมือที่ใช้สำหรับการทดลอง (ต่อ)

เครื่องมือ	รุ่น	ผู้ผลิต
กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM)	Neoscope JCM-5000	Nikon

ตารางที่ 3.2 ข้อมูลของอุปกรณ์ที่ใช้สำหรับการทดลอง

อุปกรณ์	
โกร่งบดสารและที่บดสาร (Agate mortar and pestle)	กระดาษชั่งสาร (Weighing paper)
กระดาษวัดค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH indicator paper)	ถุงมือป้องกันสารเคมี (Chemical resistant gloves)
ตะแกรงร่อนคัดขนาด (Sieve) 230 และ 325 เมช	แท่งแก้วคนสาร (Glass rod)
ปิกเกอร์ (Beaker) 50, 100, 250 และ 500 มิลลิลิตร	กระบอกตวง (Cylinder)
ซิลิกาเจล (Silica gel)	โถดูดความชื้น (Desiccator)
ถ้วยหลอมอลูมินา (Alumina crucible)	หน้ากากอนามัย (Disposable mask)
แม่เหล็ก (Magnet)	ช้อนตักสารสแตนเลส (Spatula Stainless)

สำหรับงานวิจัยนี้ ได้ทำการศึกษาความเป็นไปได้ในการปรับเปลี่ยนสูตรเคมีของเหล็กที่เป็นของเสียจากอุตสาหกรรมผลิตชิ้นส่วนยานยนต์ ศึกษาวิฤภาคและปริมาณของวิฤภาค โดยการเติมสารที่สังเคราะห์จากสารประกอบเหล็กชนิดใหม่ที่ได้จากการปรับเปลี่ยนสูตรเคมี ลงในตำแหน่ง B-site ของ LaNiO_3 ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง (Solid state reaction) โดยสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง แสดงดังตารางที่ 3.3-3.4

ตารางที่ 3.3 ข้อมูลของสารเคมีที่ใช้สำหรับการปรับเปลี่ยนสูตรเคมีของเหล็กที่เป็นของเสียอุตสาหกรรมผลิตชิ้นส่วนยานยนต์

ชื่อสารเคมี	สูตรเคมี	ผู้ผลิต
เหล็กที่เป็นของเสีย (Fe-Iron waste)	-	อุตสาหกรรมผลิตชิ้นส่วนยานยนต์
โซเดียมไฮดรอกไซด์ ความบริสุทธิ์ 99.0% (Sodium Hydroxide)	NaOH	QRèC
กรดไฮโดรคลอริก ความเข้มข้น 36% โดยน้ำหนัก (Hydrochloric acid)	HCl	Ajax Finechem
กรดไนตริก ความเข้มข้น 70% โดยน้ำหนัก (Nitric acid)	HNO_3	Ajax Finechem

ตารางที่ 3.4 ข้อมูลของสารเคมีที่ใช้สำหรับการสังเคราะห์สารประกอบโดยวิธี Solid state reaction

ประเภท	สารเคมี	สูตรเคมี	ความบริสุทธิ์	ผู้ผลิต
สารตั้งต้น	Iron (III) Oxide	Fe_2O_3	99.0%	จากการปรับเปลี่ยนสูตรเคมีของเหล็ก
	Lanthanum (III) oxide	La_2O_3	98.0%	Ajax Finechem
	Nickel (II) oxide	NiO	99.0%	BDH
ตัวกลาง	Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	95.0%	Liquor

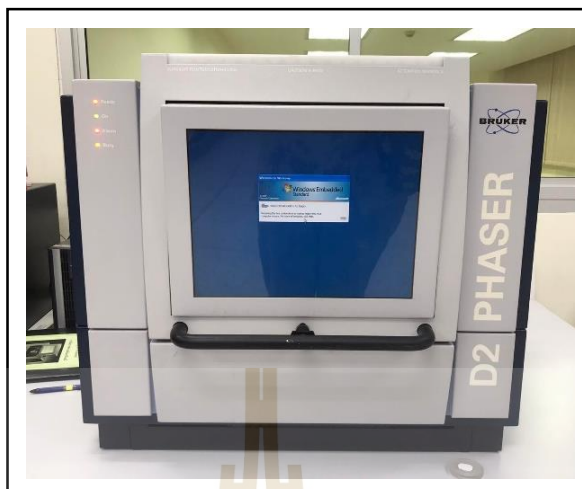
3.2 วิธีการทดลอง

3.2.1 การเตรียมผงตัวอย่าง

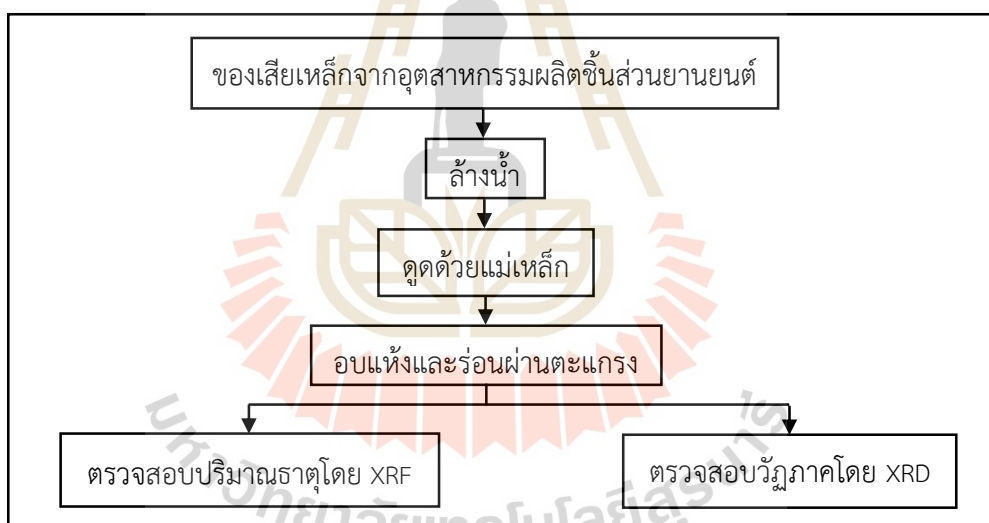
นำผงเหล็กที่เป็นของเสียจากอุตสาหกรรมผลิตชิ้นส่วนยานยนต์ มาล้างด้วยน้ำสะอาด 3 รอบ เพื่อแยกผงเหล็กออกจากสิ่งปนเปื้อนเบื้องต้น จากนั้นนำผงเหล็กที่ผ่านการล้างน้ำแล้ว มาดูดด้วยแม่เหล็ก ไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และทำการตรวจสอบปริมาณธาตุโดยใช้เครื่องวัดการเรืองรังสีเอ็กซ์ (X-ray fluorescence; XRF) แสดงได้ดังรูปที่ 3.1 เพื่อวิเคราะห์หาปริมาณธาตุและองค์ประกอบในสารตัวอย่าง รวมทั้งตรวจสอบวิฤภาคโดยใช้เครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer; XRD) แสดงได้ดังรูปที่ 3.2 โดยทำการวิเคราะห์ที่อุณหภูมิห้อง ภายใต้ระบบสุญญากาศ ซึ่งแผนภาพขั้นตอนและวิธีการทดลองสำหรับการปรับเปลี่ยนสูตรเคมีของของเสียที่มาจากอุตสาหกรรมผลิตชิ้นส่วนยานยนต์ แสดงได้ดังรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.1 เครื่อง X-ray fluorescence ยี่ห้อ PANalytical รุ่น Axios



รูปที่ 3.2 เครื่อง X-ray diffractometer ยี่ห้อ Bruker รุ่น D2 Phaser



รูปที่ 3.3 แผนภาพขั้นตอนและวิธีการทดลองสำหรับการปรับเปลี่ยนสูตรเคมีของของเสียที่มาจากอุตสาหกรรมผลิตชิ้นส่วนยานยนต์

3.2.1.1 การปรับเปลี่ยนสูตรเคมีของของเสียที่มาจากอุตสาหกรรมผลิตชิ้นส่วนยานยนต์

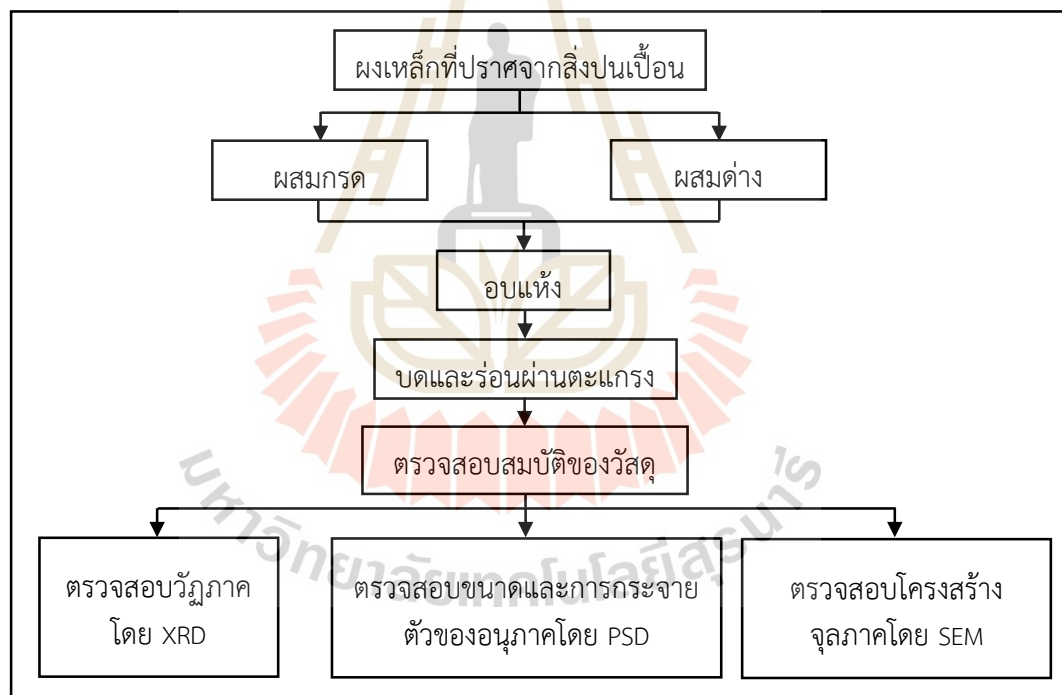
นำผงเหล็กที่ปราศจากสิ่งปนเปื้อนผสมกับสารเคมีประเภทกรด-ด่าง ได้แก่ กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid; HCl) กรดไนตริก (Nitric acid; HNO₃) และโซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium Hydroxide; NaOH) โดยชั่งน้ำหนักของสารแต่ละชนิด ซึ่งจะทำการคำนวณจากน้ำหนักโมเลกุลของสาร โดยทุกการทำปฏิกิริยาเคมี จะชั่งสารตามสัดส่วนต่างๆ ที่คำนวณไว้ และทำการผสมสารเคมีให้เข้ากันโดยทำภายในตู้ดูดควัน และรอจนเกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์ จากนั้นนำสารที่เกิดปฏิกิริยาแล้ว ไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังจากนั้นทำการบดผงที่ผ่านการอบแห้งด้วยโกร่งและร่อนผ่านตะแกรงเบอร์ 325 เมช ก่อนนำไปทดสอบสมบัติเบื้องต้น ได้แก่ ตรวจสอบวัฏภาคโดยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ตรวจสอบขนาดและการกระจายตัวของอนุภาคโดยเครื่องวัดขนาดและการกระจายตัวของตัวอย่าง แสดงได้ดังรูปที่ 3.4 และตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด แสดงได้ดังรูปที่ 3.5 ซึ่งแผนภาพแสดงขั้นตอนการปรับเปลี่ยนสูตรเคมีของของเสียที่มาจากอุตสาหกรรมผลิตชิ้นส่วนยานยนต์ แสดงได้ดังรูปที่ 3.6



รูปที่ 3.4 เครื่อง Particle size distribution ยี่ห้อ Horiba รุ่น LA-950V2



รูปที่ 3.5 Scanning Electron Microscope ยี่ห้อ Nikon รุ่น Neoscope JCM-5000



รูปที่ 3.6 แผนภาพขั้นตอนสำหรับการผสมผงเหล็กที่ปราศจากสิ่งปนเปื้อน กับสารเคมีประเภทกรด-ด่าง

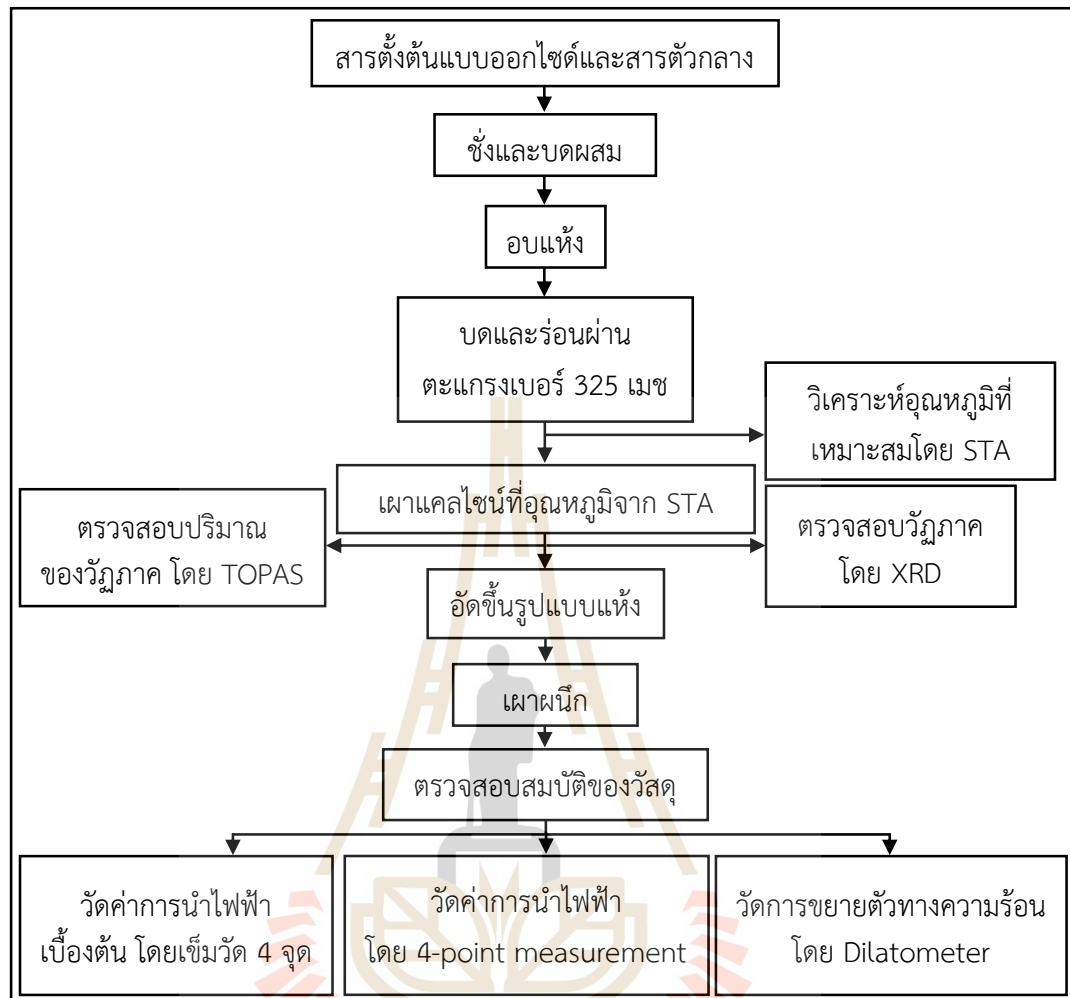
โดยการเตรียมสารประกอบของ LaNiO_3 ด้วยวิธีการสังเคราะห์ คือ Solid state reaction ซึ่งได้อธิบายรายละเอียดขั้นตอนการสังเคราะห์สารตัวอย่างดังต่อไปนี้

3.2.1.2 การสังเคราะห์สารด้วยวิธี Solid state reaction

การสังเคราะห์สารด้วยวิธี Solid state reaction เป็นวิธีที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในการสังเคราะห์สารประกอบทางเซรามิก เนื่องจากเป็นวิธีที่ง่าย ไม่ซับซ้อน ประหยัดค่าใช้จ่ายในการสังเคราะห์ โดยสารตั้งต้นในการสังเคราะห์เป็นสารจำพวกสารประกอบออกไซด์ หรือคาร์บอเนต สำหรับงานวิจัยนี้ ได้ทำการเตรียมผงตัวอย่างตามสูตรเคมีคือ $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ โดยที่ $x = 0, 0.4$ และ 1.0 โดยการชั่งสารประกอบเหล็กออกไซด์ (ที่ได้จากการปรับเปลี่ยนสูตรเคมีของเหล็กที่เป็นของเสียจากอุตสาหกรรมผลิตชิ้นส่วนยานยนต์) แลนทานัมออกไซด์ และนิกเกิลออกไซด์ ตามสัดส่วนที่คำนวณ และทำการบดผสมกับเอทานอลเป็นเวลา 8 ชั่วโมง ในขวดพลาสติก ที่ภายในบรรจุลูกบดเซอร์โคเนีย แสดงได้ดังรูปที่ 3.7 เพื่อบดผสมให้เป็นเนื้อเดียวกัน ภายหลังจากบดผสมจนเป็นเนื้อเดียวกัน นำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และร่อนผ่านตะแกรงเบอร์ 325 เมช จากนั้นนำผงตัวอย่างไปวิเคราะห์เชิงความร้อน เพื่อหาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาแคลไซน์ โดยขั้นตอนการสังเคราะห์สารด้วยวิธี Solid state reaction แสดงในรูปที่ 3.8



รูปที่ 3.7 การบดผสมและสังเคราะห์สารด้วยวิธี Solid state reaction



รูปที่ 3.8 ขั้นตอนและวิธีการทดลอง สำหรับการสังเคราะห์สารประกอบโดยวิธี Solid state reaction

3.2.2 การตรวจสอบอุณหภูมิที่เหมาะสมในการแคลไซน์ผงตัวอย่าง

หลังจากบดผงตัวอย่างและร่อนผ่านตะแกรงเบอร์ 325 เมช ที่ผ่านการสังเคราะห์ด้วยวิธีต่างๆ แล้ว นำไปวิเคราะห์หาอุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยาของสารประกอบ โดยเครื่องวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักและสมบัติทางความร้อน (Simultaneous Thermal Analysis; STA) ก่อนนำผงตัวอย่างเข้าเครื่องวิเคราะห์ต้องใส่ผงตัวอย่างลงในถ้วยที่ทำจากอะลูมินา (Alumina crucible) พร้อมกับใส่สารมาตรฐานคือผงอะลูมินาลงในถ้วยใส่ผงตัวอย่างอีกถ้วยหนึ่ง จากนั้นจึงนำถ้วยทั้งสองเข้าไปวางบนแท่นวางที่อยู่ภายในเครื่องวิเคราะห์ โดยทำการทดสอบในช่วงอุณหภูมิ 25–1200 องศาเซลเซียส โดยใช้อัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้บรรยากาศปกติ และใช้อัตราการไหลของอากาศ 20 มิลลิลิตรต่อนาที แสดงได้ดังรูปที่ 3.9



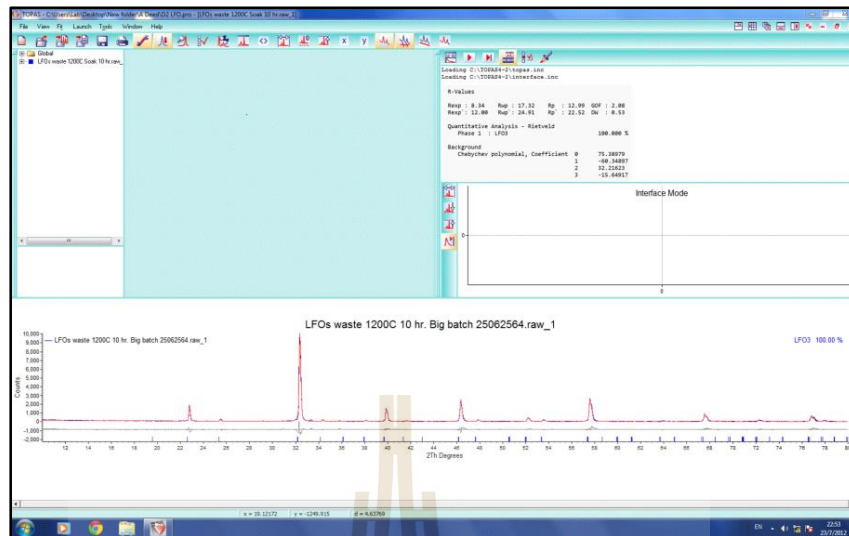
รูปที่ 3.9 เครื่อง Simultaneous Thermal Analysis ยี่ห้อ TGA/DSC1 รุ่น Mettler Toledo

3.2.3 การตรวจสอบวัฏภาคของผงตัวอย่างหลังผ่านการแคลไซน์

ทำการบดผงตัวอย่างที่ผ่านการแคลไซน์แล้ว ก่อนนำไปตรวจสอบวัฏภาคโดยใช้เครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer; XRD) เพื่อทดสอบความเป็นวัฏภาคเดี่ยว สำหรับขั้นตอนการวิเคราะห์วัฏภาค จะต้องนำผงตัวอย่างใส่ลงไปในช่องใส่ผงตัวอย่าง (Sample holder) จากนั้นใช้แผ่นกระจกกดผงตัวอย่างให้เรียบและแน่นเสมอกับช่องใส่ผงตัวอย่าง หลังจากนั้นนำเข้าเครื่องวิเคราะห์ และทำการวิเคราะห์ที่อุณหภูมิห้องโดยใช้รังสี Cu-K α และทำการทดสอบในช่วง 2θ ที่ 10° - 80° ด้วยอัตราการแซ่รังสีในแต่ละลำดับเท่ากับ 0.5 วินาที/step และเก็บข้อมูลทุก 0.02° /step บันทึกข้อมูลและนำมาวิเคราะห์ผลการทดลอง

3.2.4 การตรวจสอบปริมาณของวัฏภาค โดยเทคนิคการใช้ซอฟต์แวร์ TOPAS

นำผลการทดสอบที่ได้จากการตรวจสอบวัฏภาคโดยใช้เครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ มาทำการตรวจสอบปริมาณของวัฏภาค สำหรับขั้นตอนการวิเคราะห์ปริมาณของวัฏภาค โดย TOPAS software ซึ่งเป็นฐานข้อมูลโครงสร้างผลึก ที่ได้รับการออกแบบและถูกพัฒนามาใช้สำหรับการวิเคราะห์ Rietveld refinement และการวิเคราะห์ Rietveld เชิงปริมาณ โดยเป็นการเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ด้วย XRD pattern ที่ได้จากการทดลองกับ XRD pattern ที่ได้จากแบบจำลองโครงสร้างของข้อมูลผลึกศาสตร์ที่คำนวณขึ้นมาจากในบทความวารสารทางวิชาการที่ได้รับการยอมรับและเหมาะสมสำหรับการใช้งานกับ TOPAS (พลอยไพลิน, 2562) แสดงได้ดังรูปที่ 3.10 และบันทึกผลเมื่อทำการวิเคราะห์เสร็จสิ้น



รูปที่ 3.10 การใช้ TOPAS Software เพื่อวิเคราะห์ธาตุและสารประกอบเชิงปริมาณ

3.2.5 การขึ้นรูปชิ้นงาน

นำผงตัวอย่างที่ได้การแคลไซน์จนได้วัฏภาคเดียวที่สมบูรณ์แล้ว มาชั่งน้ำหนัก ปริมาณ 2 กรัม และบรรจุลงในแม่พิมพ์โลหะสำหรับอัดขึ้นรูปชิ้นงานรูปทรงสี่เหลี่ยม ขนาดความกว้าง 7 มิลลิเมตร ความยาว 32 มิลลิเมตร และความหนา 2 มิลลิเมตร โดยอัดขึ้นรูปด้วยเครื่องขึ้นรูปแบบอัดแห้ง (Dry Press) ที่แรงดัน 20 MPa เป็นเวลา 20 วินาที แสดงได้ดังรูปที่ 3.11



รูปที่ 3.11 เครื่อง Dry Press ยี่ห้อ CY รุ่น CY-25T

3.2.6 การเผาผนึก

3.2.6.1 การเผาผนึกชิ้นงานที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Solid state reaction

นำชิ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูปแบบอัดแห้ง ในข้อ 3.2.5 ไปทำการเผาผนึกด้วยเตาเผาไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 1000 และ 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการให้ความร้อน 3 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้บรรยากาศปกติ แสดงได้ดังรูปที่ 3.12 ภายหลังจากการเผาผนึก นำชิ้นงานไปตรวจสอบวัดค่าการนำไฟฟ้า และค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนตามลำดับ

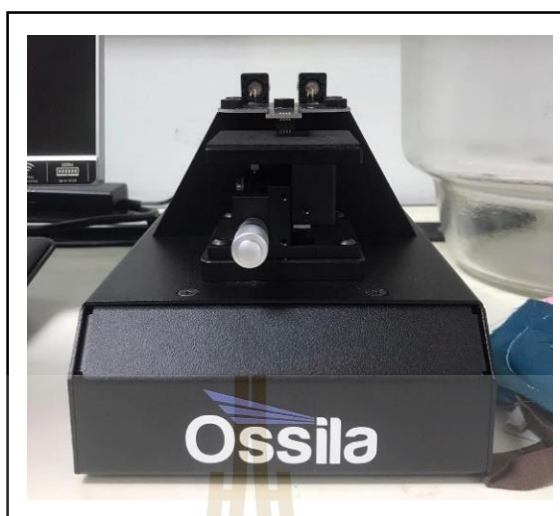


รูปที่ 3.12 เตาเผาไฟฟ้า ยี่ห้อ Nabertherm รุ่น GmbH

3.2.7 การตรวจสอบค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงาน

3.2.7.1 การตรวจสอบค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงานโดยเครื่องวัดด้วยเข็ม 4 จุด

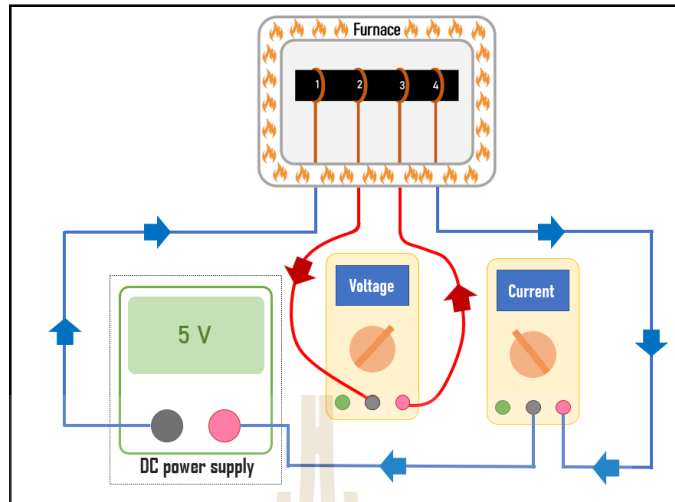
นำแท่งชิ้นงานที่ผ่านการเผาผนึก มาทำการตรวจสอบค่าการนำไฟฟ้าเบื้องต้น โดยเป็นการวัดที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งจะต้องทำการวัดขนาดของแท่งชิ้นงานก่อนที่จะนำมาทดสอบ โดยการนำมาทดสอบด้วยเข็มวัด 4 จุด แสดงได้ดังรูปที่ 3.13 นำแท่งชิ้นงานตัวอย่างมาวางบนแท่นเลื่อน ให้ชิ้นงานอยู่ใต้เข็มวัดทั้ง 4 เข็ม จากนั้นทำการหมุนให้แท่นเลื่อนดันแท่งชิ้นงานให้แนบสนิทกับตัวเข็มทั้ง 4 แล้วทำการให้ระยะห่างระหว่างเข็มอยู่ที่ 1.270 มิลลิเมตร แรงดันสูงสุด (Maximum Voltage) ที่ 10 โวลต์ กระแสไฟฟ้าอ้างอิง (Target Current) ที่ 1000 ไมโครแอมป์ ทำซ้ำ 25 ครั้ง



รูปที่ 3.13 เครื่องวัดการนำไฟฟ้าของชิ้นงานด้วยเข็มวัด 4 จุด ยี่ห้อ Ossila

3.2.7.2 การตรวจสอบค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงานด้วย 4-point measurement

นำชิ้นงานที่ผ่านการเผาผิวก มาทำการตรวจสอบค่าการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิการใช้งานสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งอุณหภูมิปานกลาง โดยทำการวัดขนาดชิ้นงานก่อนการตรวจสอบค่าการนำไฟฟ้า จากนั้นนำปลายขดลวดทองแดงทั้ง 4 เส้น นำมาพันชิ้นงานตัวอย่างให้แน่น แนบสนิทกับตัวชิ้นงาน และนำไปแขวนอยู่ในเตาเผาไฟฟ้า จากนั้นนำปลายขดลวดทองแดงอีกด้านโยงออกมาจากเตาเผาไฟฟ้า และเรียงใส่ในช่องวัดบริเวณด้านบนของกล่องทดสอบ โดยหมุนตัวลอคให้แน่นไม่ให้เส้นลวดทองแดงหลุดออกมาขณะทำการวัดไฟฟ้า จากนั้นเสียบสายวัดจากเครื่อง DC Power Supply เข้ากับตัวลอคตัวแรก ส่วนตัวลอคที่ 2 และตัวลอคที่ 3 ต่อเข้ากับมัลติมิเตอร์แบบดิจิตอลตัวที่ 1 เพื่อวัดแรงดันไฟฟ้าที่ตกคร่อมชิ้นงานตัวอย่าง และมัลติมิเตอร์แบบดิจิตอลตัวที่ 2 ต่อเข้ากับตัวลอคตัวสุดท้ายกับเสียบสายวัดไปยังเครื่อง DC Power Supply เพื่อวัดกระแสไฟฟ้าที่ไหลผ่านชิ้นงานตัวอย่าง หลักการต่อวงจรไฟฟ้าแสดงได้ดังรูปที่ 3.14 จากนั้นนำไปทำการวัดแรงดันไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้าของชิ้นงานด้วยเตาเผาไฟฟ้า โดยตั้งเตาเผาไฟฟ้าที่อุณหภูมิห้องถึงอุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อน 5 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้บรรยากาศปกติ เก็บผลและบันทึกค่าทุกๆ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที แล้วนำข้อมูลมาคำนวณค่าการนำไฟฟ้าและสร้างกราฟแสดงค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงาน



รูปที่ 3.14 การต่อวงจรไฟฟ้าและหลักการของการวัดค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงาน
โดยเทคนิค 4-point measurement

3.2.8 การตรวจสอบค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของชิ้นงาน

นำชิ้นงานที่ผ่านการเผาผนึกและทดสอบค่าการนำไฟฟ้าแล้ว มาตรวจสอบวัดค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนด้วยเครื่อง Dilatometer แสดงได้ดังรูปที่ 3.15 โดยจะต้องทำการวัดขนาดโดยใช้เวอร์เนียคาลิเปอร์ ซึ่งมีการวัดขนาดทั้งขนาดความกว้าง ความยาว และความหนาของชิ้นงาน จากนั้นเปิดเตาและวางชิ้นงานทดสอบในช่องวางชิ้นงานภายในเตา ทำการปิดเตาและตั้งโปรแกรมที่จะทำการทดสอบ โดยทดสอบอุณหภูมิตั้งแต่ 30-1000 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อน 5 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้บรรยากาศปกติ เมื่อสิ้นสุดการทดสอบ ทำการบันทึกผลการทดลอง



รูปที่ 3.15 เครื่อง Dilatometer ยี่ห้อ Netzsch รุ่น 402

บทที่ 4

ผลการวิจัยและอภิปรายผล

4.1 การปรับเปลี่ยนสูตรเคมีของเหล็กที่เป็นของเสียจากอุตสาหกรรมผลิตชิ้นส่วนยานยนต์

4.1.1 การศึกษาปริมาณธาตุที่เป็นสารประกอบในของเสียที่มาจากอุตสาหกรรมผลิตชิ้นส่วนยานยนต์ โดยเครื่องวิเคราะห์ปริมาณธาตุของสารประกอบ

ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของของเสียจากอุตสาหกรรมผลิตชิ้นส่วนยานยนต์ โดยเทคนิค X-ray fluorescence เพื่อหาองค์ประกอบเชิงปริมาณของสารประกอบในของเสียมีหน่วยเป็นเปอร์เซ็นต์ แสดงดังตารางที่ 4.1 พบว่าของเสียจากอุตสาหกรรมผลิตชิ้นส่วนยานยนต์ก่อนล้างและของเสียจากอุตสาหกรรมผลิตชิ้นส่วนยานยนต์หลังล้าง จะประกอบไปด้วย ไอรอน (Iron; Fe) เป็นองค์ประกอบหลัก ซึ่งมีค่าเท่ากับ 97.114 เปอร์เซ็นต์ และ 97.407 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ รองลงมาคือโครเมียม (Chromium; Cr) ซึ่งมีค่าเท่ากับ 1.340 เปอร์เซ็นต์ และ 1.387 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ อีกทั้งยังมีองค์ประกอบอื่นๆ เป็นส่วนประกอบ ทั้งอะลูมิเนียม (Aluminum; Al) แมงกานีส (Manganese; Mn) ซิลิกอน (Silicon; Si) ฟอสฟอรัส (Phosphorus; P) โคบอลต์ (Cobalt; Co) นิกเกิล (Nickel; Ni) คอปเปอร์ (Copper; Cu) แคลเซียม (Calcium; Ca) แมกนีเซียม (Magnesium; Mg) และซัลเฟอร์ (Sulfur; S) โดยจะเห็นได้ว่าของเสียจากอุตสาหกรรมผลิตชิ้นส่วนยานยนต์หลังล้างน้ำพร้อมดูดแม่เหล็กจะมีปริมาณของไออรอนที่เพิ่มสูงขึ้นเล็กน้อย ทั้งนี้เป็นเพราะได้มีการชำระล้างน้ำมันหล่อลื่นที่ใช้ในกระบวนการผลิตชิ้นส่วนยานยนต์และสิ่งปนเปื้อนหินขัดชิ้นงานที่เป็นวัสดุทางเซรามิกออกไปในขั้นตอนการล้างน้ำและดูดแม่เหล็กนั่นเอง

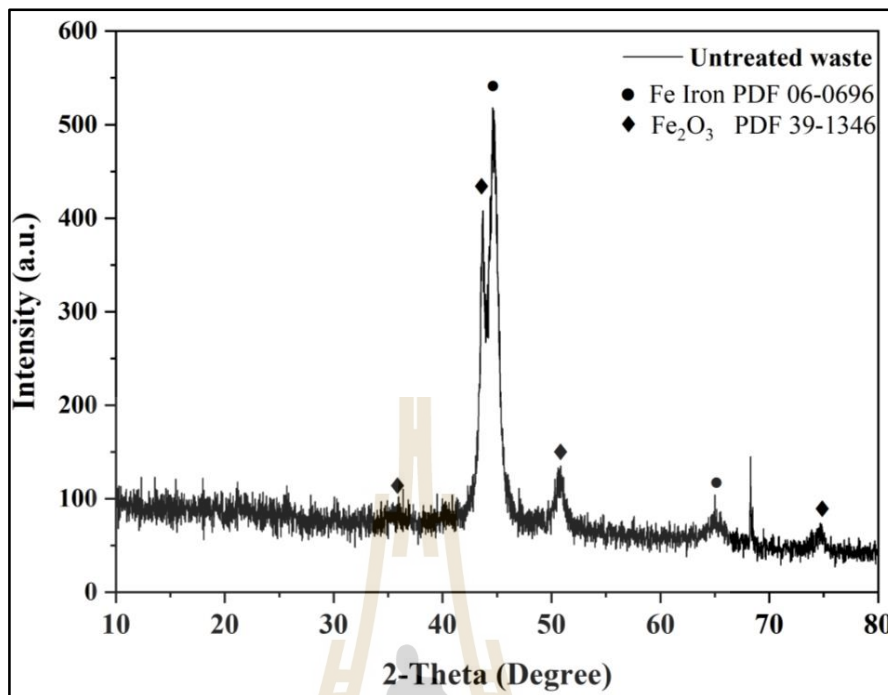
ตารางที่ 4.1 องค์ประกอบเคมีของของเสียจากอุตสาหกรรมผลิตชิ้นส่วนยานยนต์

ตัวอย่าง	องค์ประกอบและปริมาณร้อยละโดยน้ำหนัก						
	Fe	Cr	Al	Mn	Si	P	อื่นๆ
ของเสียจากอุตสาหกรรมผลิตชิ้นส่วนยานยนต์ก่อนล้างทำความสะอาด	97.114	1.340	0.456	0.304	0.243	0.133	0.410
ของเสียจากอุตสาหกรรมผลิตชิ้นส่วนยานยนต์หลังล้างน้ำพร้อมดูดแม่เหล็ก	97.407	1.387	0.355	0.324	0.188	0.143	0.196

4.1.2 การวิเคราะห์วัฏภาคของสารประกอบของของเสียที่มาจากอุตสาหกรรมผลิตชิ้นส่วนยานยนต์ โดยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

4.1.2.1 การวิเคราะห์วัฏภาคของของเสียที่มาจากอุตสาหกรรมผลิตชิ้นส่วนยานยนต์ก่อนล้างน้ำ

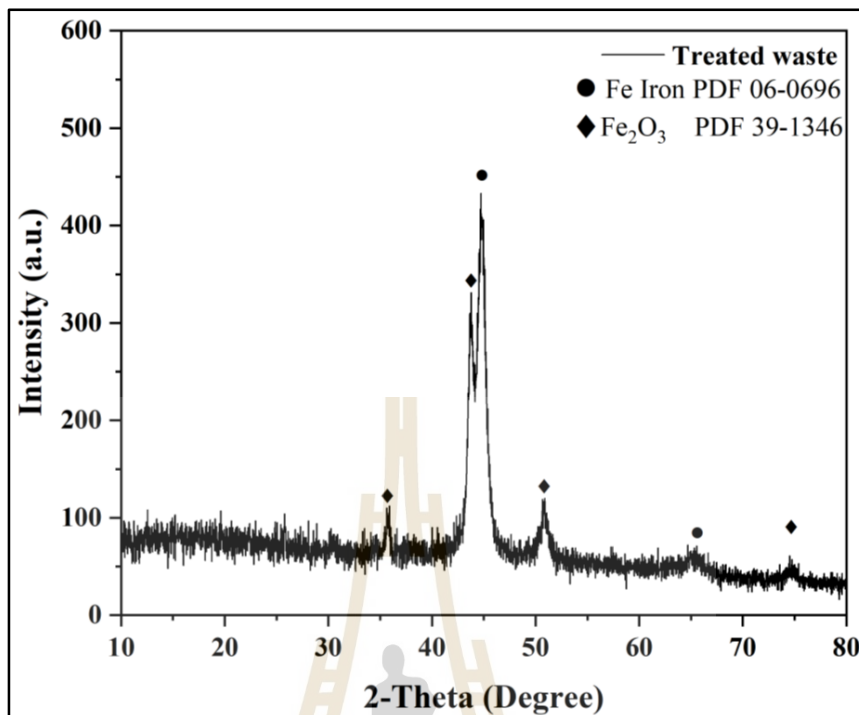
การวิเคราะห์ผงตัวอย่างของของเสียที่มาจากอุตสาหกรรมผลิตชิ้นส่วนยานยนต์ก่อนล้างน้ำและก่อนดูดด้วยแม่เหล็ก โดยใช้รังสี Cu-K α และทำการทดสอบในช่วง 2θ ที่ 10° - 80° พบว่าของเสียประกอบด้วยพีคลักษณะเฉพาะที่ชัดเจนเกิดขึ้น 2 พีค ได้แก่ พีคของ Fe-Iron โดยมีวัฏภาคแบบ Cubic ซึ่งมี $a = b = c = 2.8664 \text{ \AA}$ อ้างอิงด้วย JCPDS No. 06-0696 (แสดงในภาคผนวก ข.) และพีคของ Fe₂O₃ โดยมีวัฏภาคแบบ Cubic ซึ่งมี $a = b = c = 8.3515 \text{ \AA}$ อ้างอิงด้วย JCPDS no. 39-1346 (แสดงในภาคผนวก ข.) นอกจากนี้ยังพบสารที่ไม่สามารถระบุได้ปะปนอยู่ 1 พีค สังเกตได้จากที่ 2θ ประมาณ 68° โดยจากการวิเคราะห์ด้วย XRD สามารถบ่งบอกได้ว่าสารประกอบส่วนใหญ่ในของเสียที่มาจากอุตสาหกรรมผลิตชิ้นส่วนยานยนต์ ได้แก่ Fe Iron แต่เนื่องจากของเสียจากกระบวนการผลิตชิ้นส่วนยานยนต์ที่นำมาทำการศึกษา นั้น มีการใช้ตัวขัดชิ้นงานที่เป็นวัสดุทางเซรามิก รวมทั้งมีน้ำมันหล่อลื่นในกระบวนการขัดที่ปนเปื้อนมา ผู้วิจัยจึงได้นำไปทำการล้างด้วยน้ำและดูดด้วยแม่เหล็กเพื่อกำจัดสิ่งปนเปื้อนจากกระบวนการผลิตเบื้องต้นซึ่งจะอธิบายในขั้นตอนต่อไป



รูปที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์ด้วย XRD ของของเสียที่มาจากอุตสาหกรรมผลิตชิ้นส่วนยานยนต์ก่อนล้างน้ำ

4.1.2.2 การวิเคราะห์วัฏภาคของของเสียที่มาจากอุตสาหกรรมผลิตชิ้นส่วนยานยนต์ที่ผ่านการล้างน้ำและดูดด้วยแม่เหล็ก

เมื่อนำของเสียที่มาจากอุตสาหกรรมผลิตชิ้นส่วนยานยนต์มาล้างด้วยน้ำและดูดด้วยแม่เหล็ก และนำไปทดสอบวัฏภาคด้วยเครื่อง XRD ดังรูปที่ 4.2 พบว่าของเสียที่ผ่านการล้างจะประกอบด้วยพีคลักษณะเดียวกันกับของเสียที่ยังไม่ถูกล้าง แต่พีคที่ไม่สามารถระบุได้ที่ปรากฏใน 2θ ประมาณ 68° ได้หายไป ทั้งนี้เป็นเพราะการล้างด้วยน้ำและการดูดด้วยแม่เหล็ก จะช่วยกำจัดสิ่งปนเปื้อนออกไป ทำให้ของเสียมีความบริสุทธิ์ที่เพิ่มมากขึ้นและพร้อมในการใช้เป็นสารตั้งต้นในการเปลี่ยนแปลงสูตรโครงสร้างของเหล็กต่อไป



รูปที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์ด้วย XRD ของของเสียที่มาจากอุตสาหกรรมผลิตชิ้นส่วนยานยนต์ หลังล้างน้ำและดูดด้วยแม่เหล็ก

4.1.3 การศึกษาปฏิกิริยาเคมีของของเสียที่มาจากอุตสาหกรรมผลิตชิ้นส่วนยานยนต์กับสารละลายกรดและด่างเข้มข้น

ของเสียจากอุตสาหกรรมผลิตชิ้นส่วนยานยนต์ที่ผ่านการล้างแล้ว และผ่านการอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จะถูกนำไปผสมกับสารเคมีประเภทกรด-ด่าง ที่มีการทำปฏิกิริยากับเหล็กได้ว่องไว และรุนแรง จำนวน 3 ชนิด ได้แก่ กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid; HCl) กรดไนตริก (Nitric acid; HNO₃) และโซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium Hydroxide; NaOH) โดยทำการชั่งสารเคมีตามสัดส่วนที่ได้คำนวณด้วยสมการเคมี ซึ่งได้ผลการตรวจสอบวัฏภาคและสามารถวิเคราะห์ปฏิกิริยาได้ดังต่อไปนี้

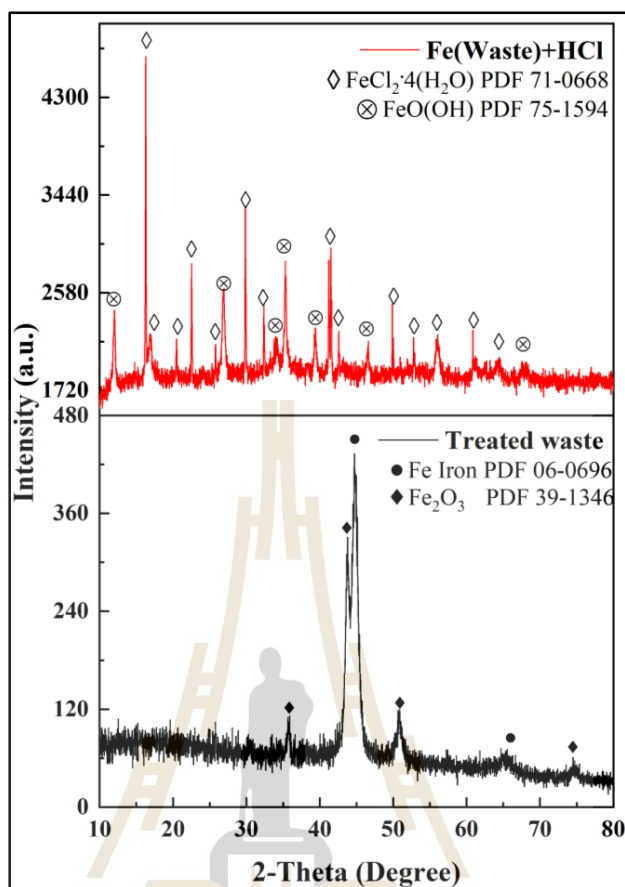
4.1.3.1 ปฏิกิริยาระหว่างของเสียเหล็กกับกรดไฮโดรคลอริก

ชั่งน้ำหนักผงเหล็ก (ของเสียที่มาจากอุตสาหกรรมผลิตชิ้นส่วนยานยนต์ที่ปราศจากสิ่งปนเปื้อน) และกรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid; HCl) โดยทำการคำนวณจากน้ำหนักโมเลกุลของสาร ตามตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 น้ำหนักของเสียที่มาจากอุตสาหกรรมผลิตชิ้นส่วนยานยนต์ และกรดไฮโดรคลอริก

สารเคมี	เศษส่วนโดยโมล
เหล็ก (ของเสียที่มาจากอุตสาหกรรมผลิตชิ้นส่วนยานยนต์)	0.20
กรดไฮโดรคลอริก	0.80

ผลการวิเคราะห์วัฏภาคด้วยเทคนิค XRD ของสารประกอบที่ทำปฏิกิริยาระหว่างเหล็กกับกรดไฮโดรคลอริก แสดงได้ดังรูปที่ 4.3 พบว่าสารประกอบที่ได้ คือ ไอรอนคลอไรด์เตตระไฮเดรต (Iron Chloride Tetrahydrate; $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) โดยมีความเป็นวัฏภาคที่มีโครงสร้างแบบ Monoclinic ซึ่งมี $a = 5.885 \text{ \AA}$, $b = 7.174 \text{ \AA}$ และ $c = 8.505 \text{ \AA}$ อ้างอิงด้วย JCPDS no. 71-0668 (แสดงในภาคผนวก ข.) และสารประกอบไอรอนออกไซด์ไฮดรอกไซด์ (Iron Oxide hydroxide; $\text{FeO}(\text{OH})$) โดยมีความเป็นวัฏภาคที่มีโครงสร้างแบบ Tetragonal ซึ่งมี $a = b = 10.480 \text{ \AA}$ และ $c = 3.023 \text{ \AA}$ อ้างอิงด้วย JCPDS no. 75-1594 (แสดงในภาคผนวก ข.) โดยปฏิกิริยาระหว่างผงเหล็กกับกรดไฮโดรคลอริกที่ได้สามารถยืนยันผลและอธิบายด้วยสมการปฏิกิริยาเคมีได้ดังสมการที่ 7 ซึ่งผงเหล็กเมื่อทำปฏิกิริยากับสารละลายกรดไฮโดรคลอริก จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงเป็นสารประกอบไอรอนคลอไรด์เตตระไฮเดรตที่เป็นของแข็ง ในระหว่างเกิดปฏิกิริยาจะส่งผลให้เกิดแก๊สไฮโดรเจน ซึ่งสามารถสลายตัวไปในอากาศ และเมื่อนำสารที่ปรับเปลี่ยนสูตรเคมีที่ได้ไปอบให้แห้ง จะทำให้ได้สารประกอบ $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ที่เป็นสารผลิตภัณฑ์เกิดขึ้น ซึ่งตรงกับผลวิเคราะห์ที่ได้จาก XRD แต่อย่างไรก็ตามยังพบสารประกอบ $\text{FeO}(\text{OH})$ ปะปนอยู่ด้วย ทั้งนี้เกิดจากการทำปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์ของสารตั้งต้น



รูปที่ 4.3 ผลการวิเคราะห์วัสดุภาคด้วยเทคนิค XRD ของสารประกอบที่ได้จากการ
ทำปฏิกิริยาระหว่างเหล็กกับกรดไฮโดรคลอริก



หมายเหตุ สมการที่ (7); จาก “Obtention and Characterization of Ferrous Chloride $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ from Pickling Waste Liquors”, โดย Alcaraz, L., Sotillo, B., Marco, J. F., Alguacil, F. J., Fernández, P. and López, F. A., (2021), Materials Science, doi: 10.3390/ma14174840.

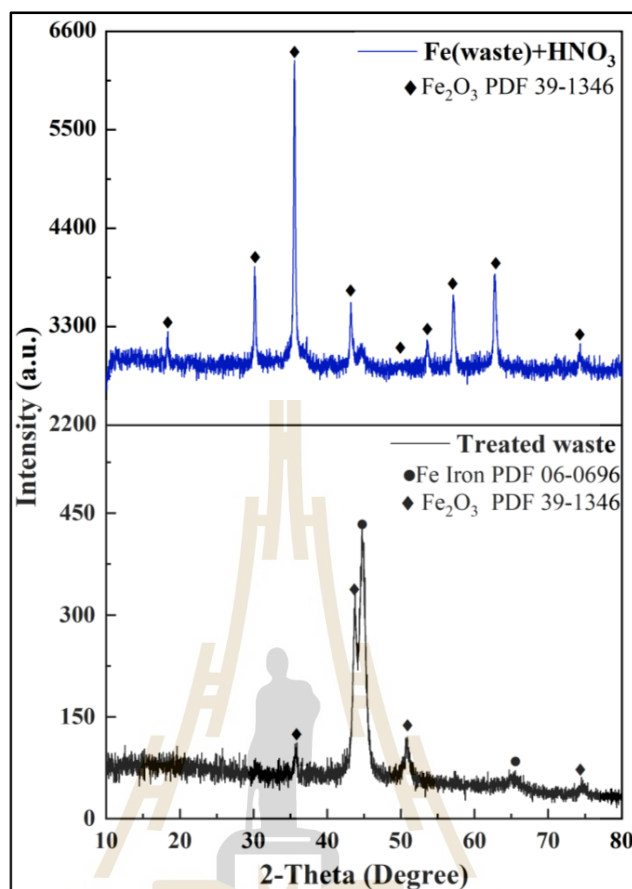
4.1.3.2 ปฏิกิริยาระหว่างของเสียเหล็กกับกรดไนตริก

ขังน้ำหนักรองผงเหล็ก (ของเสียที่มาจากอุตสาหกรรมผลิตชิ้นส่วนยานยนต์ที่ปราศจากสิ่งปนเปื้อน) และกรดไนตริก (Nitric acid; HNO_3) โดยทำการคำนวณจากน้ำหนักโมเลกุลของสาร ตามตารางที่ 4.3

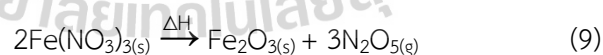
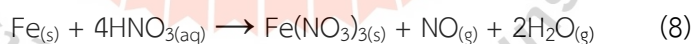
ตารางที่ 4.3 น้ำหนักของเสียที่มาจากอุตสาหกรรมผลิตชิ้นส่วนยานยนต์ และกรดไนตริก

สารเคมี	เศษส่วนโดยโมล
เหล็ก (ของเสียที่มาจากอุตสาหกรรมผลิตชิ้นส่วนยานยนต์)	0.58
กรดไนตริก	0.42

ผลการวิเคราะห์วัฏภาคด้วยเทคนิค XRD ของสารประกอบที่ทำปฏิกิริยาระหว่างเหล็กกับกรดไนตริก แสดงไว้ดังรูปที่ 4.4 พบว่าสารประกอบที่ได้ คือ เหล็กออกไซด์ (Iron Oxide; Fe_2O_3) โดยมีความเป็นวัฏภาคเดียวที่มีโครงสร้างแบบ Cubic ซึ่งมี $a = b = c = 8.3515 \text{ \AA}$ อ้างอิงด้วย JCPDS no. 39-1346 (แสดงในภาคผนวก ข.) โดยสารประกอบที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างผงเหล็กกับกรดไนตริกที่ได้สามารถยืนยันผลการวิเคราะห์วัฏภาคและอธิบายการเกิดปฏิกิริยา โดยแสดงได้ดังสมการที่ 8-9 โดยมีลำดับการเกิดปฏิกิริยาดังนี้ คือ ผงเหล็กเมื่อทำปฏิกิริยากับสารละลายกรดไนตริก จะเกิดความร้อนขึ้นในขณะที่ทำปฏิกิริยา โดยความร้อนที่เกิดจากปฏิกิริยา จะไปกระตุ้นปฏิกิริยาเคมีจะทำให้ได้สารที่เป็นผลิตภัณฑ์ที่เป็นสารประกอบของไอออนไนเตรต (Iron (III) nitrate; $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) ที่เป็นของแข็ง รวมถึงไอน้ำและแก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์ ซึ่งเป็นแก๊สที่มีสีแดงกึ่งส้มและมีกลิ่นฉุน แสดงได้ในสมการที่ 8 แต่สารประกอบ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ที่ได้ยังคงมีความชื้นอยู่ จึงได้มีการให้อุณหภูมิสูงถึง 150 องศาเซลเซียส ซึ่งจะทำให้สารที่เป็นผลิตภัณฑ์ คือ สารประกอบไอออนไนเตรต เกิดการเปลี่ยนแปลงไปเป็นเหล็กออกไซด์อย่างสมบูรณ์ พร้อมทั้งเกิดการสลายตัวของแก๊สไดไนโตรเจนเพนตะออกไซด์ (Dinitrogen pentoxide; N_2O_5) แสดงได้ในสมการที่ 9 ซึ่งจะทำให้ได้สารประกอบของ Fe_2O_3 เกิดขึ้นเพียงสารเดียว ซึ่งตรงกับผลการวิเคราะห์ด้วย XRD ที่ได้ จึงได้นำสารประกอบเหล็กออกไซด์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่างเหล็กกับกรดไนตริก ไปใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์วัสดุที่มีโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ต่อไป



รูปที่ 4.4 ผลการวิเคราะห์วัสดุภาคด้วยเทคนิค XRD ของสารประกอบที่ได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่างเหล็กกับกรดไนตริก



หมายเหตุ สมการที่ (8); จาก “Nitric Acid Leaching of Base Metals from Waste PDP Electrode Scrap and Recovery of Ruthenium Content from Leached Residues”, โดย Ahn, J. W., Chung, D. W., Lee, K. W., Ahn, J-G., and Sohn, H. Y., (2011), Materials Transactions, Vol. 52. 1063-1069 และสมการที่ (9); จาก “Thermal decomposition of Fe(m) nitrate and its aerosol”, โดย Gadalla, A. M. and Yu, H-F., (1990), Journal of Materials Research volume 5, 1233–1236.

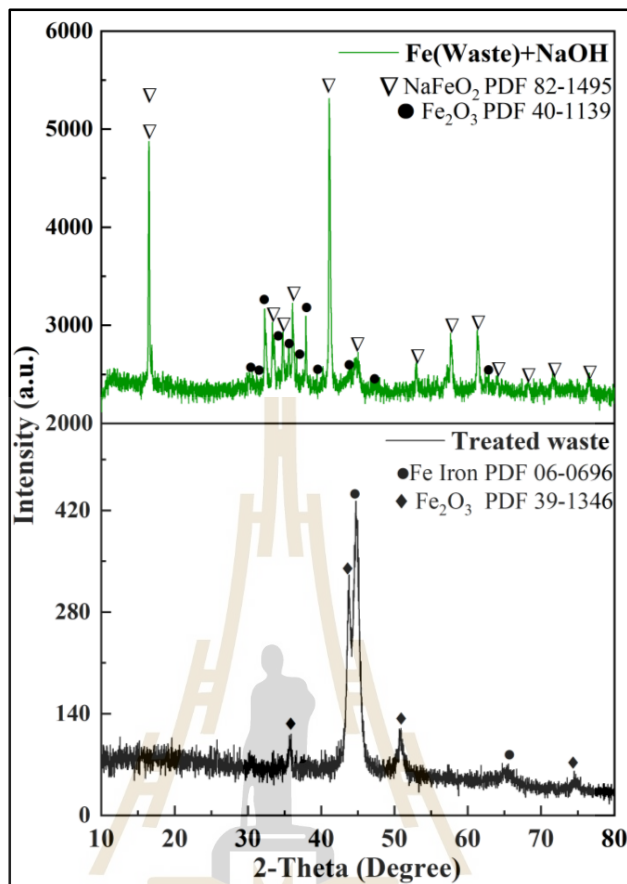
4.1.3.3 ปฏิกริยาระหว่างของเสียเหล็กกับโซเดียมไฮดรอกไซด์

ชั่งน้ำหนักผงเหล็ก (ของเสียที่มาจากอุตสาหกรรมผลิตชิ้นส่วนยานยนต์ที่ปราศจากสิ่งปนเปื้อน) และโซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium Hydroxide; NaOH) โดยทำการคำนวณจากน้ำหนักโมเลกุลของสาร ตามตารางที่ 4.4

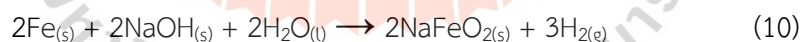
ตารางที่ 4.4 น้ำหนักของเสียที่มาจากอุตสาหกรรมผลิตชิ้นส่วนยานยนต์ และโซเดียมไฮดรอกไซด์

สารเคมี	สัดส่วนโดยโมล
เหล็ก (ของเสียที่มาจากอุตสาหกรรมผลิตชิ้นส่วนยานยนต์)	0.46
โซเดียมไฮดรอกไซด์	0.54

ผลการวิเคราะห์วัฏภาคด้วยเทคนิค XRD ของสารประกอบที่ทำปฏิกริยาระหว่างเหล็กกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ แสดงได้ดังรูปที่ 4.5 พบว่าสารประกอบที่ได้ คือ โซเดียมไอรอนออกไซด์ (Sodium Iron Oxide; NaFeO₂) โดยมีความเป็นวัฏภาคที่มีโครงสร้างแบบ Rhombo.H.axes ซึ่งมี $a = b = 3.0221 \text{ \AA}$ และ $c = 16.0817 \text{ \AA}$ อ้างอิงด้วย JCPDS no. 82-1495 (แสดงในภาคผนวก ข.) และสารประกอบเหล็กออกไซด์ โดยมีความเป็นวัฏภาคที่มีโครงสร้างแบบ Hexagonal ซึ่งมี $a = b = 5.920 \text{ \AA}$ และ $c = 35.690 \text{ \AA}$ อ้างอิงด้วย JCPDS no. 40-1139 (แสดงในภาคผนวก ข.) ปะปนอยู่ โดยสารประกอบที่เกิดขึ้นจากการทำปฏิกริยาระหว่างผงเหล็กกับโซเดียมไฮดรอกไซด์สามารถยืนยันผลการวิเคราะห์วัฏภาคและอธิบายการเกิดปฏิกริยาซึ่งแสดงได้ดังสมการที่ 10 ผงเหล็กเมื่อทำปฏิกริยากับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ จะทำให้เกิดเป็นสารประกอบโซเดียมไอรอนออกไซด์ที่เป็นของแข็งและแก๊สไฮโดรเจนไดออกไซด์ และเมื่อนำสารที่ปรับเปลี่ยนสูตรเคมีที่ได้ไปอบแห้ง จะทำให้ได้สารประกอบ NaFeO₂ เกิดขึ้น ซึ่งตรงกับผลการวิเคราะห์วัฏภาคของ XRD แต่อย่างไรก็ตาม ยังพบสารประกอบ Fe₂O₃ ปะปนอยู่ด้วย ทั้งนี้เป็นผลมาจากสารตั้งต้นทำปฏิกริยาไม่สมบูรณ์



รูปที่ 4.5 ผลการวิเคราะห์วัฏภาคด้วยเทคนิค XRD ของสารประกอบที่ได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่างเหล็กกับโซเดียมไฮดรอกไซด์



หมายเหตุ สมการที่ (10); จาก “Impact of Boiler Water Chemistry on Waterside Tube Failures”, โดย Kumari, A., Das, S., and Srivastava, P. K., (2015), International Journal for Innovative Research in Science & Technology, Volume 2, Issue 04, 28-35.

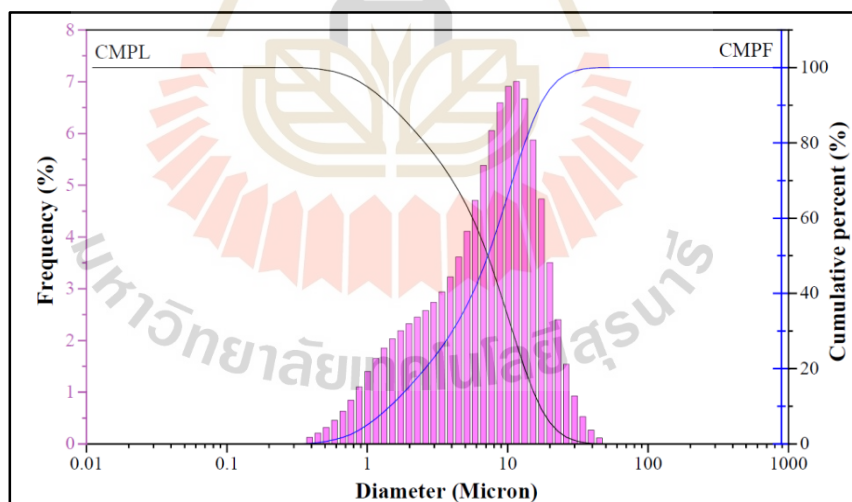
การวิเคราะห์วัฏภาคด้วยเทคนิค XRD ของสารประกอบที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างเหล็กกับสารที่เป็นกรดและต่าง สรุปลงได้ดังตารางที่ 4.5 จากการทดลองดังกล่าว พบว่า ปฏิกิริยาระหว่างผงเหล็กกับกรดไนตริก จะทำให้เกิดเป็นเหล็กออกไซด์ที่เป็นของแข็งที่สมบูรณ์ ซึ่งสามารถนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นที่มีประสิทธิภาพต่อไปได้ ผู้วิจัยจึงได้นำสารประกอบเหล็กออกไซด์ดังกล่าวไปทำการตรวจสอบขนาดของสารประกอบที่ได้ และศึกษาโครงสร้างจุลภาค ก่อนนำไปใช้ในการเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์สารประกอบที่มีโครงสร้างเพอร์อฟสไกต์ต่อไป

ตารางที่ 4.5 วัฏภาคของสารประกอบที่ทำปฏิกิริยาระหว่างเหล็กกับสารที่เป็นกรดและต่าง

ปฏิกิริยาเคมี	วัฏภาคของสารประกอบ	วัฏภาคที่ได้		
		วัฏภาคที่ต้องการ	Single phase	วัฏภาคอื่นที่ป็นมา
Fe (Waste) + HCl	Multiphase	FeCl ₂ ·4H ₂ O	✗	FeO(OH)
Fe (Waste) + HNO ₃	Single phase	Fe ₂ O ₃	✓	-
Fe (Waste) + NaOH	Multiphase	NaFeO ₂	✗	Fe ₂ O ₃

4.1.4 การตรวจสอบขนาดและการกระจายตัวของอนุภาคของสารประกอบ Fe₂O₃

ผลการวิเคราะห์ขนาดและการกระจายตัวของอนุภาคด้วยเทคนิค PSD ของของเสียเหล็กที่ทำปฏิกิริยากับกรดไนตริก พบว่ากราฟการกระจายตัวที่ได้มีรูปคล้ายระฆังคว่ำเบ้ทางขวา ดังแสดงในรูปที่ 4.6 กล่าวโดยสรุปได้ว่าขนาดอนุภาคส่วนใหญ่มีขนาดใหญ่กว่าค่าเฉลี่ย และอนุภาคที่เกิดขึ้น มีการกระจายตัวในช่วงกว้าง ซึ่งส่วนใหญ่จะมีการกระจายขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 0.38-44.93 ไมโครเมตร และเมื่อพิจารณากราฟของ CMPL และ CMPF จะเห็นได้ว่ากราฟทั้งสองตัดกันที่ D50 เท่ากับ 7.20 ไมโครเมตร ซึ่งจุดนี้คือจุดที่บอกค่าเฉลี่ยของขนาดอนุภาคของสารสังเคราะห์ ที่จะใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์สารเพอรอฟสไกต์ต่อไป

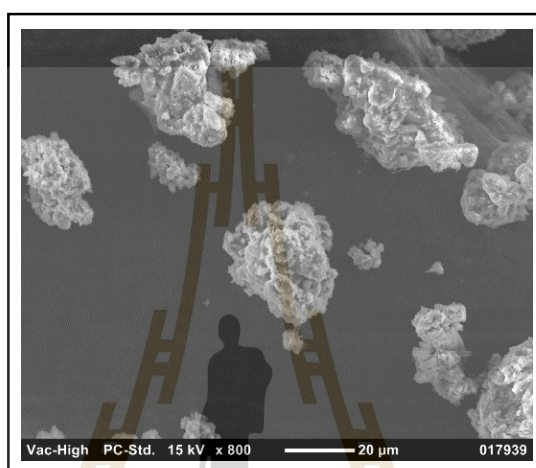


รูปที่ 4.6 ผลการวิเคราะห์ขนาดและการกระจายตัวของอนุภาคของ Fe₂O₃ ด้วยเทคนิค PSD

4.1.5 โครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ Fe₂O₃

การศึกษาโครงสร้างจุลภาคของสาร Fe₂O₃ (สารประกอบที่เกิดจากของเสียเหล็กกับกรดไนตริก) หลังผ่านการทำปฏิกิริยาเคมี ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ที่ 15 kV ด้วยความละเอียด 800x แสดงได้ดังรูปที่ 4.7 พบว่าโครงสร้างจุลภาคของสาร Fe₂O₃ จะมีการกระจาย

ตัวของอนุภาคทั้งขนาดเล็กและขนาดใหญ่ และจะมีการเกาะกลุ่มของอนุภาค รวมตัวกันเป็นก้อนที่มีรูปร่างไม่แน่นอนเกิดขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับผลที่ได้จากการวิเคราะห์ขนาดและการกระจายตัวของขนาดอนุภาคด้วยเทคนิค PSD ที่มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคของสารสังเคราะห์ พบว่า มีช่วงของการกระจายตัวที่กว้าง ดังนั้น ผลการวิเคราะห์ด้วย SEM จึงสรุปได้ว่า ขนาดอนุภาคของสารสังเคราะห์ที่ได้จากเทคนิค PSD ที่มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่กว้าง เป็นเพราะขนาดอนุภาคเล็ก มีการเกาะกลุ่มกัน ทำให้เกิดการรวมกัน (Agglomerate) เกิดเป็นก้อนอนุภาคที่มีขนาดใหญ่นั้นเอง



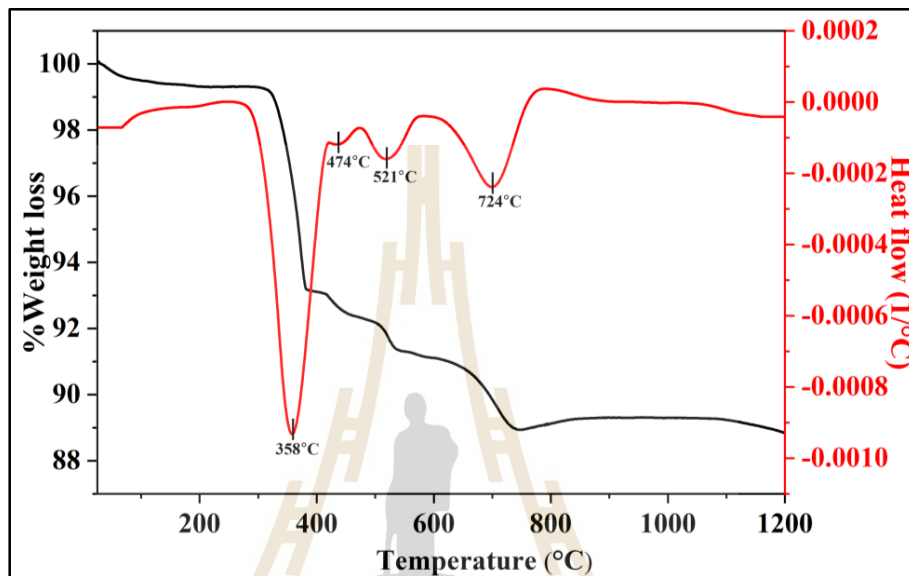
รูปที่ 4.7 โครงสร้างจุลภาคของสาร Fe_2O_3 หลังผ่านการทำปฏิกิริยาเคมี

4.2 การสังเคราะห์วัสดุที่มีโครงสร้างเพอร์อฟสไกต์ จากของเสียเหล็กที่ผ่านการปรับเปลี่ยนสูตรเคมีแล้ว

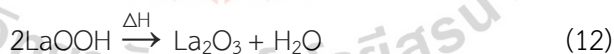
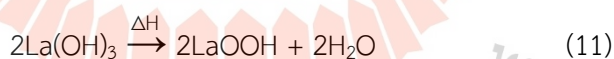
4.2.1 การตรวจสอบอุณหภูมิที่เหมาะสมในการแคลไซน์ผงตัวอย่างสำหรับสารประกอบ LaNiO_3

ผลการวิเคราะห์อุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยาของสาร LaNiO_3 ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Solid state reaction โดยใช้เครื่อง STA พบว่า สารประกอบ LaNiO_3 ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Solid state reaction จะมีปฏิกิริยาเกิดขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ 358, 474, 521 และ 724 องศาเซลเซียส แสดงได้ดังรูปที่ 4.8 โดยมีน้ำหนักลดลงรวม (Total weight loss) เท่ากับ 11 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งในช่วงอุณหภูมิ 300-600 องศาเซลเซียส มีการสูญเสียน้ำหนักไปประมาณ 8 เปอร์เซ็นต์ เป็นการเกิดปฏิกิริยาการคายน้ำของ $\text{La}(\text{OH})_3$ ไปเป็น LaOOH (แลนทานัมไฮดรอกไซด์-ออกไซด์) แสดงได้ดังสมการที่ 11 และในช่วงอุณหภูมิ 600-800 องศาเซลเซียส มีการสูญเสียน้ำหนักลดลงไปอีกประมาณ 3 เปอร์เซ็นต์ เป็นการเกิดปฏิกิริยาการคายน้ำของ LaOOH ไปเป็น La_2O_3 โดยสมบูรณ์ โดยแสดงได้ดังสมการที่ 12 โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนี้ เป็นปฏิกิริยาของน้ำ ที่เกิดจากการดูดซับด้วย La_2O_3 โดยน้ำที่เกิดการขึ้นเป็นน้ำจากเอทานอล ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) ที่เป็นตัวกลางในการทำการสังเคราะห์ จึงทำให้เห็นว่ามีปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น

ที่อุณหภูมิต่างๆ ถึงแม้ว่าอุณหภูมิสุดท้ายที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วย STA จะอยู่ที่อุณหภูมิ 724 องศาเซลเซียส แต่การแคลไซน์ในห้องปฏิบัติการ จะต้องใช้อุณหภูมิที่สูงกว่า เนื่องจากใช้สารประกอบในปริมาณมากและต้องการทำให้เกิดปฏิกิริยาเป็นสารใหม่ที่ต้องการอย่างสมบูรณ์ ดังนั้น จึงจำเป็นต้องเพิ่มอุณหภูมิสูงถึง 1000 องศาเซลเซียส เพื่อทำให้เกิดปฏิกิริยาเป็นสารประกอบใหม่อย่างสมบูรณ์



รูปที่ 4.8 ผลการวิเคราะห์อุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยาของสาร LaNiO_3 ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Solid state reaction



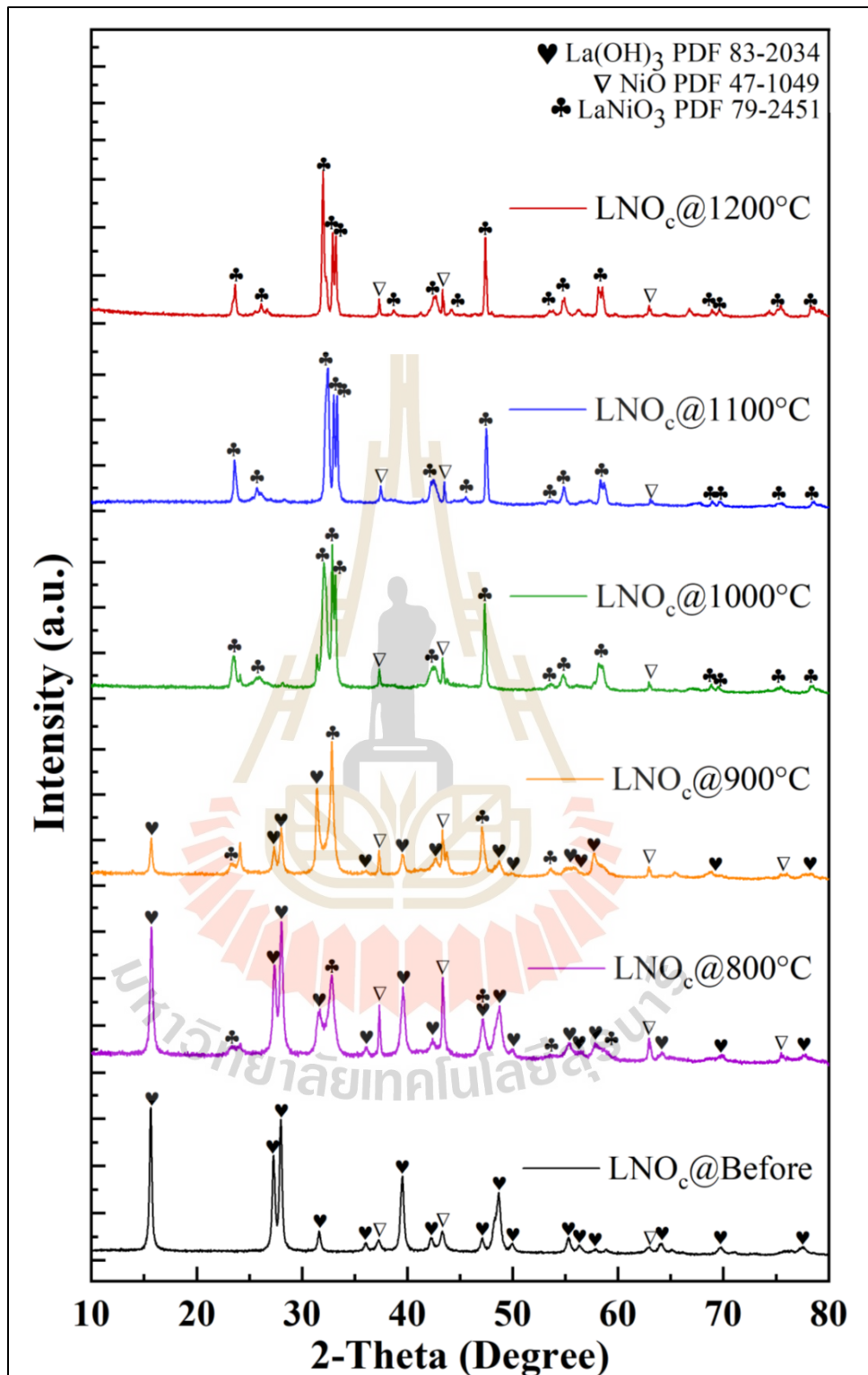
หมายเหตุ สมการที่ (11-12); จาก “High-purity synthesis of La_2SiO_5 by solid-state reaction between La_2O_3 and different characteristics of SiO_2 ”, โดย Arbelaez, L., Geffroy, P.-M., Aimable, A., Fukuda, K. and Béchade, E., (2020), *Ceramics International* Vol. 46, Issue 16, 25546-25555. และจาก “Solid-state Reaction for Preparation of Lanthanum Manganite”, โดย Shu, Q., Zhang, J., Liu, J. and Zhang, M., (2005), *High Temperature Materials and Processes*. 169-173.

4.2.2 การตรวจสอบวัฏภาคของสารสังเคราะห์ $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3\pm\delta}$

4.2.2.1 สารประกอบ LaNiO_3 (เมื่อ $x = 0$)

การวิเคราะห์วัฏภาคด้วยเทคนิค XRD ของสาร LaNiO_3 (LNO) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Solid state reaction พบว่า สารประกอบ LNO ก่อนเผาแคลไซน์ ประกอบด้วย 2 พิก ได้แก่ แลนทานัมไฮดรอกไซด์ (Lanthanum hydroxide; $\text{La}(\text{OH})_3$) มีวัฏภาคที่มีโครงสร้างแบบ Hexagonal มี Space group คือ P63/m (176) ซึ่งมี $a = b = 6.547 \text{ \AA}$ และ $c = 3.854 \text{ \AA}$ อ้างอิงโดย JCPDS no. 36-1481 (แสดงในภาคผนวก ข.) และนิกเกิลออกไซด์ (Nickel oxide; NiO) มีวัฏภาคที่มีโครงสร้างแบบ Cubic ซึ่งมี $a = 4.1771 \text{ \AA}$ $b = 4.1771 \text{ \AA}$ และ $c = 4.1771 \text{ \AA}$ อ้างอิงโดย JCPDS no. 47-1049 (แสดงในภาคผนวก ข.)

เมื่อนำสารประกอบ LaNiO_3 จากการสังเคราะห์ด้วยวิธี Solid state reaction ไปเผาที่อุณหภูมิ 800-1200 องศาเซลเซียส เผาแช่เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นทำการวิเคราะห์วัฏภาคด้วยเทคนิค XRD ที่อุณหภูมิห้อง โดยพิจารณาจากรูปที่ 4.9 พบว่า สารประกอบ LaNiO_3 เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 800-1200 องศาเซลเซียส ไม่สามารถแสดงความเป็นวัฏภาคเดี่ยวได้ แต่ที่อุณหภูมิ 800-900 องศาเซลเซียส จะเริ่มเกิดสารประกอบของแลนทานัมนิกเกิลออกไซด์ (Lanthanum Nickel Oxide; LaNiO_3) เกิดขึ้น อ้างอิงโดย JCPDS no. 79-2451 (แสดงในภาคผนวก ข.) แต่ยังมีพิกของ $\text{La}(\text{OH})_3$ และ NiO ที่ยังทำปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์ และเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นถึงอุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส สารประกอบ LaNiO_3 และ NiO จะทำปฏิกิริยากันมากขึ้น เกิดการเปลี่ยนแปลงเป็นสารประกอบ LaNiO_3 มากขึ้น สังเกตได้ในช่วง 2θ ที่ 32° - 35° แต่อย่างไรก็ตาม สารสังเคราะห์ LaNiO_3 ไม่สามารถแสดงวัฏภาคเดี่ยวได้ที่อุณหภูมิในช่วง 1000-1200 องศาเซลเซียส จากนั้นนำสารประกอบของ LaNiO_3 จากการสังเคราะห์ด้วยวิธี Solid state reaction ที่มีอุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส มาทำการตรวจสอบปริมาณของวัฏภาค ในซอฟต์แวร์ของ TOPAS ก่อนนำไปทำการอัดขึ้นรูปชิ้นงานแบบแห้ง เผาผนึก เพื่อนำไปวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุ และวัดค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของวัสดุต่อไป

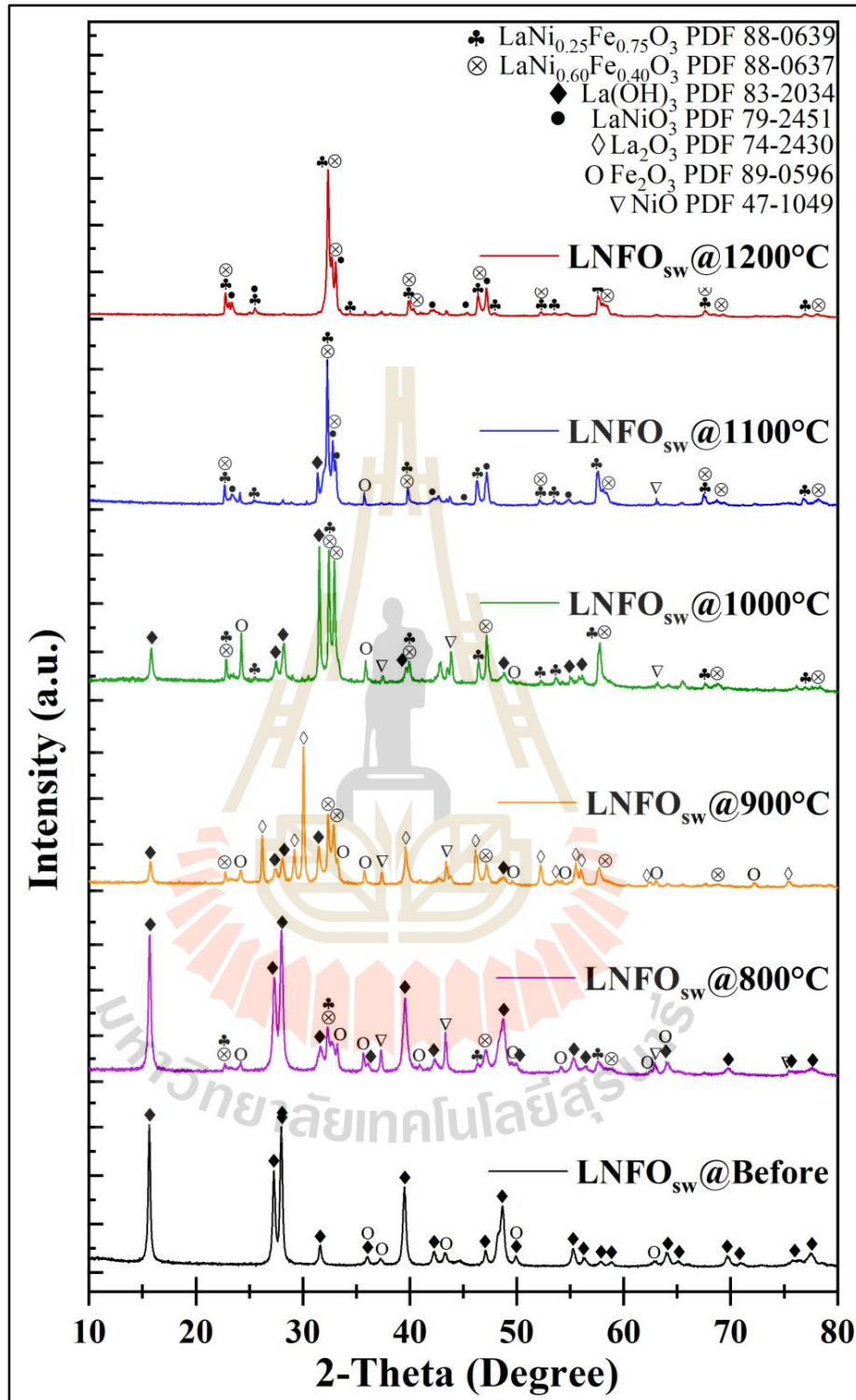


รูปที่ 4.9 ผลการวิเคราะห์วัฏภาคของสาร LaNiO₃ ที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800-1200 องศาเซลเซียส

4.2.2.2 สารประกอบ $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ (เมื่อ $x = 0.4$)

การวิเคราะห์วัฏภาคด้วยเทคนิค XRD ของสาร LaNiO_3 ที่เติมสารเจือ Fe (ของเสีย) เข้าไปในตำแหน่งของ Ni ตามสูตร $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ (LNFO) เมื่อ $x = 0.4$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Solid state reaction พบว่า สารประกอบ LNFO ก่อนเผาแคลไซน์ ประกอบด้วย 2 เฟส ได้แก่ เฟสของ $\text{La}(\text{OH})_3$ อ้างอิงโดย JCPDS no. 36-1481 (แสดงในภาคผนวก ข.) และเหล็กออกไซด์ (Iron oxide; Fe_2O_3) มีวัฏภาคที่มีโครงสร้างแบบ Rhombo.H.axes ซึ่งมี $a = b = 5.0370 \text{ \AA}$ และ $c = 13.7710 \text{ \AA}$ อ้างอิงโดย JCPDS no. 89-0596 (แสดงในภาคผนวก ข.) ซึ่งผลการวิเคราะห์วัฏภาคของสารประกอบ $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ ที่เติมสารเจือ Fe (สารเคมี) เมื่อ $x = 0.4$ แสดงได้ดังรูปที่ 4.10

เมื่อนำสารประกอบ LNFO ไปเผาที่อุณหภูมิ 800-1200 องศาเซลเซียส เผาแช่เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นทำการวิเคราะห์วัฏภาคด้วยเทคนิค XRD ที่อุณหภูมิห้อง โดยพิจารณาจากรูปที่ 4.10 พบว่า การเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800-1200 องศาเซลเซียส จะไม่ทำให้สารตั้งต้นเกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงเป็นสารประกอบ LNFO ที่มีความเป็นวัฏภาคเดียวได้ โดยที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส มีการเกิดสารประกอบของแลนทานัมนิกเกิลไอรอนออกไซด์ (Lanthanum Nickle Iron Oxide; $\text{LaNi}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{O}_3$) มีวัฏภาคที่มีโครงสร้างแบบ Orthorhombic ซึ่งมี $a = 5.5203 \text{ \AA}$ $b = 7.8142 \text{ \AA}$ และ $c = 5.5390 \text{ \AA}$ อ้างอิงโดย JCPDS no. 88-0639 (แสดงในภาคผนวก ข.) สารประกอบแลนทานัมนิกเกิลไอรอนออกไซด์ (Lanthanum Nickle Iron Oxide; $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$) มีวัฏภาคที่มีโครงสร้างแบบ Rhombo.H.axes ซึ่งมี $a = b = 5.5047 \text{ \AA}$ และ $c = 13.2642 \text{ \AA}$ อ้างอิงโดย JCPDS no. 88-0637 (แสดงในภาคผนวก ข.) และสารประกอบ NiO อ้างอิงโดย JCPDS no. 47-1049 (แสดงในภาคผนวก ข.) เกิดขึ้น แต่ยังมีเฟสของ $\text{La}(\text{OH})_3$, NiO และ Fe_2O_3 หลงเหลืออยู่ แต่เฟสของ $\text{La}(\text{OH})_3$ ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธี Solid state reaction มีปริมาณลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น จนหายไปเมื่อเผาที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส และพบเฟสของ La_2O_3 ที่อุณหภูมิ 1100-1200 องศาเซลเซียส อีกทั้งยังมี NiO หลงเหลืออยู่ แต่มีการรวมตัวกับ La เกิดเป็น LaNiO_3 ที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส และเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจนถึง 1200 องศาเซลเซียส มีเฟสของสารประกอบของ $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3\pm\delta}$ ที่ชัดเจนมากยิ่งขึ้น ซึ่งเป็นสารประกอบที่ทางผู้วิจัยมีความสนใจในการศึกษา จากนั้นนำสารประกอบ LNFO ที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส มาทำการตรวจสอบปริมาณของวัฏภาคในซอฟต์แวร์ของ TOPAS แล้วนำไปทำการอัดขึ้นรูปชิ้นงานแบบแห้ง เผาผนึก เพื่อนำไปวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุ และวัดค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของวัสดุต่อไป

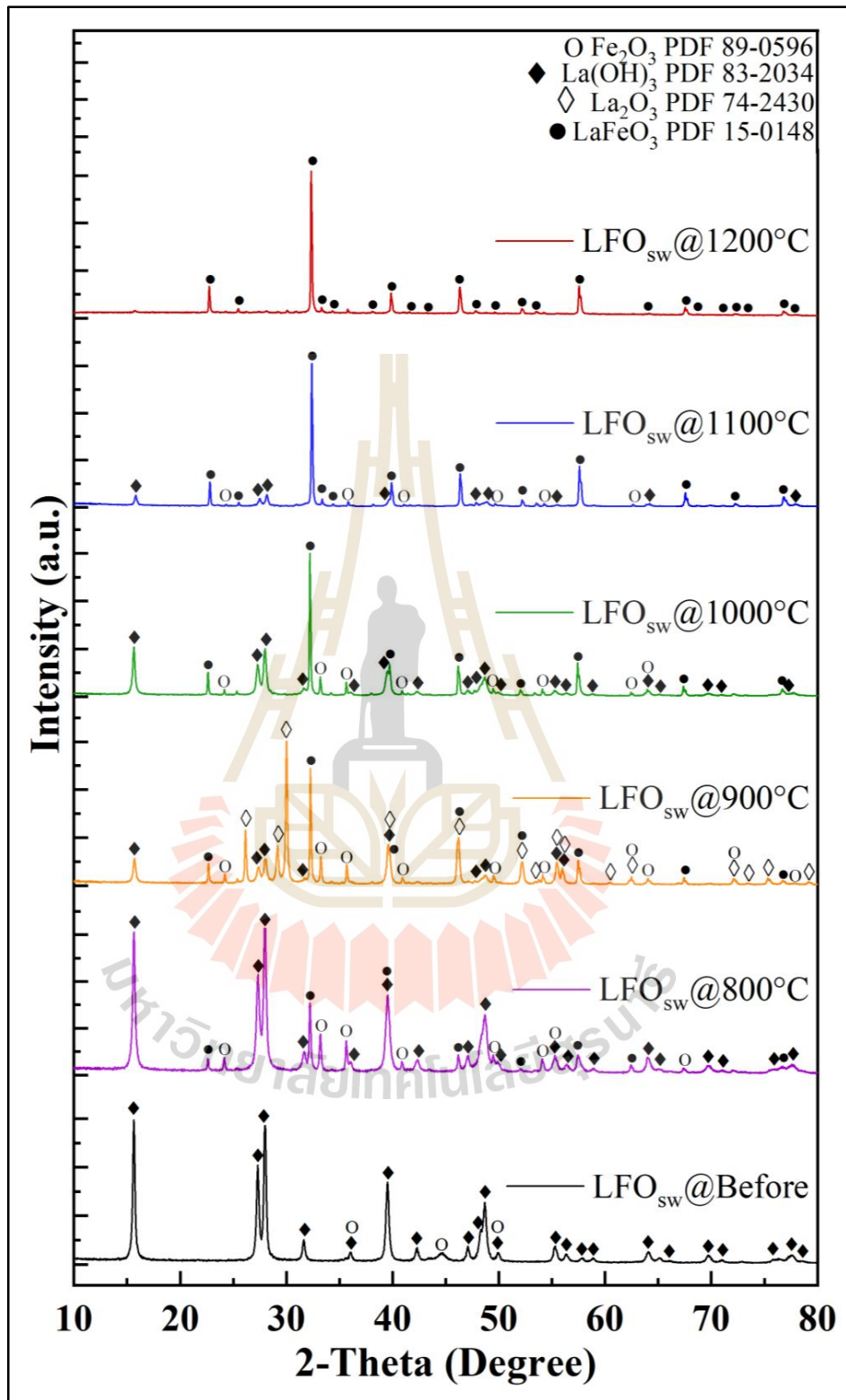


รูปที่ 4.10 ผลการวิเคราะห์วัฏภาคของสาร LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O₃ ที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800-1200 องศาเซลเซียส

4.2.2.3 สารประกอบ LaFeO_3 (เมื่อ $x = 1$)

การวิเคราะห์วัฏภาคด้วยเทคนิค XRD ของสาร LaFeO_3 (LFO) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Solid state reaction พบว่า สารประกอบ LFO ก่อนเผาแคลไซน์ ประกอบด้วย 2 พีค ได้แก่ $\text{La}(\text{OH})_3$ อ้างอิงโดย JCPDS no. 36-1481 (แสดงในภาคผนวก ข.) และ Fe_2O_3 อ้างอิงโดย JCPDS no. 89-0596 (แสดงในภาคผนวก ข.)

ผลการวิเคราะห์วัฏภาคของสารประกอบ LaFeO_3 (LFO) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Solid state reaction โดยพิจารณาจากรูปที่ 4.11 พบว่าเมื่อเผาแคลไซน์สารประกอบ LFO ที่อุณหภูมิ 800-1100 องศาเซลเซียส เผาแค่เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จะยังคงพบสารตั้งต้นที่ยังทำปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์ แต่เมื่อเผาที่อุณหภูมิสูงขึ้น การทำปฏิกิริยาของสารตั้งต้นจะสูงขึ้น ทำให้พบพีคที่ 2 θ เท่ากับ 32° เกิดขึ้น ซึ่งเป็นพีคของ LaFeO_3 และเมื่อเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส จะทำให้สารตั้งต้นทำปฏิกิริยาจนหมดเกิดเป็นวัฏภาคเดียวโดยสมบูรณ์ของสาร LaFeO_3 อย่างสมบูรณ์ จากนั้นนำสารประกอบของ LaFeO_3 จากการสังเคราะห์ด้วยวิธี Solid state reaction ที่มีอุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส มาทำการตรวจสอบปริมาณของวัฏภาค ในซอฟต์แวร์ของ TOPAS แล้วนำไปทำการอัดขึ้นรูปชิ้นงานแบบแห้ง เผาผนึก เพื่อนำไปวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุ และวัดค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของวัสดุต่อไป



รูปที่ 4.11 ผลการวิเคราะห์ห้วงภาคของสาร LaFeO_3 ที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800-1200 องศาเซลเซียส

4.2.3 การตรวจสอบปริมาณของวัฏภาคโดยซอฟต์แวร์ TOPAS

เมื่อทำการเผาแคลไซน์สารประกอบที่อุณหภูมิ 800-1200 องศาเซลเซียส แล้วทำการวิเคราะห์วัฏภาคและปริมาณวัฏภาคโดยซอฟต์แวร์ของ TOPAS แสดงผลได้ดังตารางที่ 4.6

ตารางที่ 4.6 ผลการวิเคราะห์ปริมาณของวัฏภาคของสาร LNO, LNFO และ LFO หลังตรวจสอบวัฏภาค

วิธีการสังเคราะห์	สาร	อุณหภูมิ	วัฏภาค	%
Solid state reaction	LNO	1000°C	LaNiO ₃	99.79
			NiO	0.21
	LNFO	1200°C	LaNi _{0.6} Fe _{0.4} O ₃	53.13
			LaNi _{0.25} Fe _{0.75} O ₃	29.41
			LaNiO ₃	17.46
	LFO	1200°C	LaFeO ₃	100.00

จากตารางที่ 4.6 ผลการวิเคราะห์ปริมาณของวัฏภาคของสาร LNO, LNFO และ LFO หลังตรวจสอบวัฏภาค โดยซอฟต์แวร์ TOPAS พบว่าสารประกอบ LNO ที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส ประกอบด้วยวัฏภาคของ LaNiO₃ เป็นปริมาณหลัก ซึ่งมีปริมาณสูงถึง 99.79 เปอร์เซ็นต์ และพบวัฏภาคของ NiO เพียง 0.21 เปอร์เซ็นต์ ส่วนสารประกอบ LNFO ที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส ประกอบด้วยวัฏภาคของ LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O₃, LaNi_{0.25}Fe_{0.75}O₃ สดท้ายสารประกอบ LaNiO₃ ซึ่งมีปริมาณ 53.13, 29.41 และ 17.46 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ และสาร LFO ที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส ประกอบด้วยวัฏภาคของ LaFeO₃ เพียงวัฏภาคเดียว

4.2.4 ผลวิเคราะห์ค่าการนำไฟฟ้า โดยเครื่องวัดแบบเข็ม 4 จุด

เมื่อทำการอัดขึ้นรูปชิ้นงานและเผาสารประกอบ LaNiO₃, LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O₃ และ LaFeO₃ ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ แล้วทำการวิเคราะห์ค่าการนำไฟฟ้าโดยเครื่องวัดด้วยเข็ม 4 จุด ที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งมีระยะห่างระหว่างเข็มอยู่ที่ 1.270 มิลลิเมตร แรงดันสูงสุด (Maximum Voltage) ที่ 10 โวลต์ กระแสไฟฟ้าอ้างอิง (Target Current) ที่ 1000 ไมโครแอมป์ ทำซ้ำ 25 ครั้งแสดงผลได้ดังตารางที่ 4.7

ตารางที่ 4.7 ผลการวิเคราะห์การวัดค่าการนำไฟฟ้าของสาร LNO, LNFO และ LFO ที่อุณหภูมิห้อง

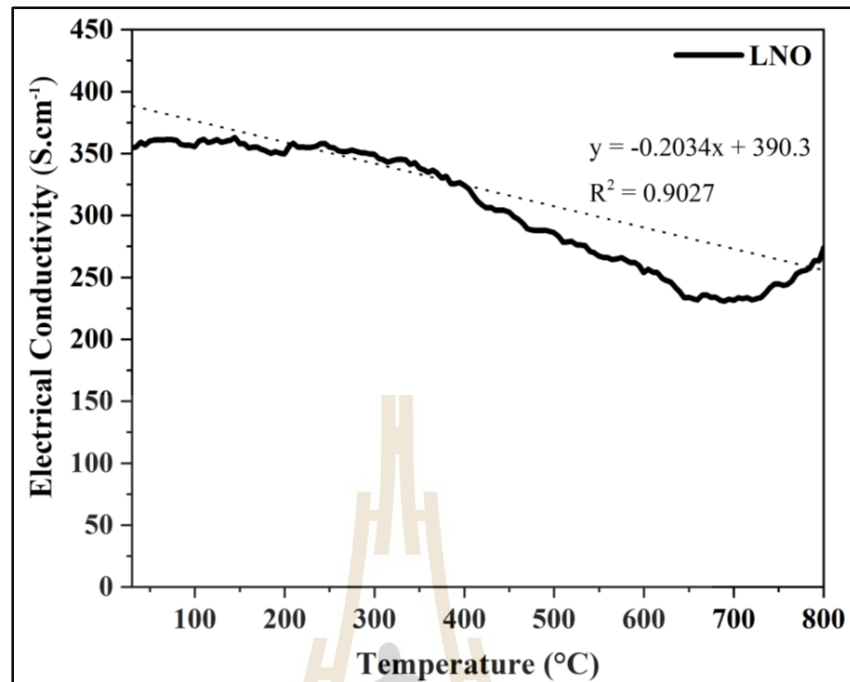
ชิ้นงาน	กราฟแสดงการวัดกระแสไฟฟ้าของชิ้นงาน	ค่าสภาพความต้านทานไฟฟ้า ($\Omega.m$)	ค่าการนำไฟฟ้า (S/cm)
LNO		9.532×10^{-5}	125.6
LNFO		2.144×10^{-2}	0.7235
LFO		ไม่สามารถวัดค่าได้	ไม่สามารถวัดค่าได้

จากตารางที่ 4.7 ผลการวิเคราะห์การวัดค่าการนำไฟฟ้าของสาร LaNiO_3 , $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ และ LaFeO_3 โดยการจ่ายค่าศักย์ไฟฟ้า (V) และวัดค่ากระแสไฟฟ้า (I) ณ อุณหภูมิห้อง โดยพบว่า จากกราฟเส้นสีเขียว สาร LaNiO_3 ที่ทำการสังเคราะห์ได้ มีการตรวจพบกระแสไฟฟ้าเกิดขึ้น ซึ่งมีค่าประมาณ 125.6 S/cm (หรือ 1.256×10^4 S/m) ในขณะที่สารสังเคราะห์ $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ มีการตรวจพบกระแสไฟฟ้าเกิดขึ้นเช่นเดียวกับสาร LaNiO_3 แต่ค่ากระแสไฟฟ้าที่วัดได้ มีค่าน้อยกว่า ซึ่งมีค่าอยู่ที่ 0.7235 S/cm (หรือ 72.35 S/m) ส่วนสารสังเคราะห์ LaFeO_3 ไม่สามารถตรวจจับกระแสไฟฟ้าได้ จะสังเกตได้จากผลการวิเคราะห์ที่ปรากฏ จึงไม่พบกราฟเส้นสีเขียวเกิดขึ้น โดยค่าความต้านทานจะแปรผันตามค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุนั่นเอง

4.2.5 วัดค่าการนำไฟฟ้า โดยวิธี 4-point measurement

4.2.5.1 สารสังเคราะห์ LaNiO_3 ($x = 0$)

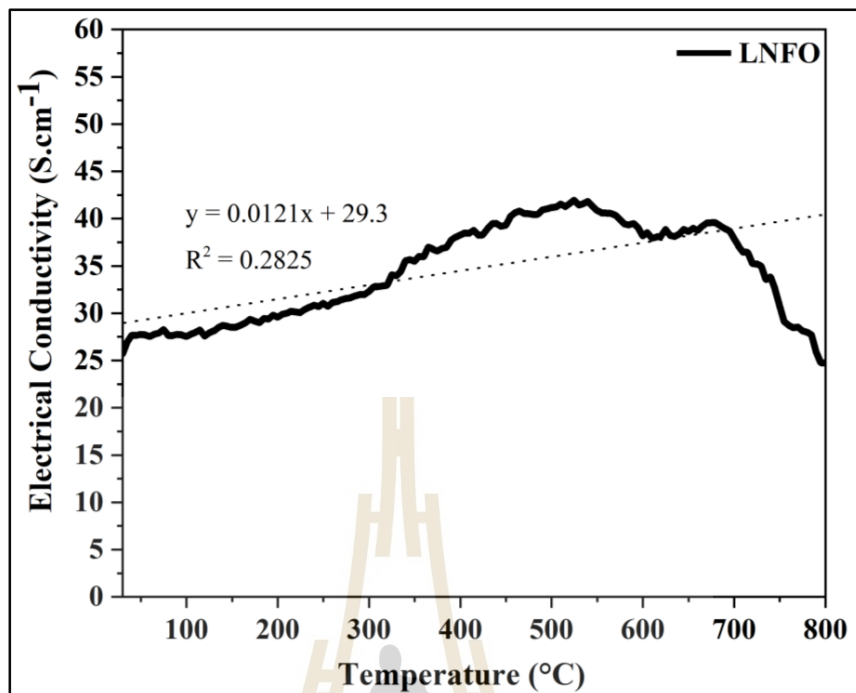
ผลการวิเคราะห์การวัดค่าการนำไฟฟ้าของสาร LNO ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Solid state reaction เพาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส แสดงได้ดังรูปที่ 4.12 พบว่า สารประกอบ LNO มีพฤติกรรมการนำไฟฟ้าแบบโลหะ.ซึ่งในช่วงตั้งแต่อุณหภูมิห้องจนถึง 800 องศาเซลเซียส โดยเมื่อให้อุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น ค่าการนำไฟฟ้าจะลดลง โดยมีค่าการนำไฟฟ้าสูงสุดที่วัดได้มีค่าเท่ากับ 362 S/cm ที่อุณหภูมิช่วง 150 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.12 ผลการวัดค่าการนำไฟฟ้าของสาร LaNiO_3 โดยวิธี 4-point measurement

4.2.5.2 สารสังเคราะห์ $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ ($x = 0.4$)

ผลการวิเคราะห์การวัดค่าการนำไฟฟ้าของสาร LNFO ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Solid state reaction เมาแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส แสดงได้ดังรูปที่ 4.13 พบว่า สารประกอบ LNFO มีพฤติกรรมการนำไฟฟ้าแบบผสม โดยค่าการนำไฟฟ้าในช่วงแรกตั้งแต่อุณหภูมิห้อง จนถึง 700 องศาเซลเซียส จะแสดงค่าการนำไฟฟ้าแบบสารกึ่งตัวนำ นั่นคือ อุณหภูมิสูงค่าการนำไฟฟ้าจะสูง แต่เมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 700 องศาเซลเซียส สารประกอบ LNFO จะแสดงพฤติกรรมการนำไฟฟ้าแบบโลหะ นั่นคือ ค่าการนำไฟฟ้าลดลง เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ซึ่งค่าการนำไฟฟ้าสูงสุดที่วัดได้มีค่าเท่ากับ 42 S/cm ที่อุณหภูมิ 525 องศาเซลเซียส



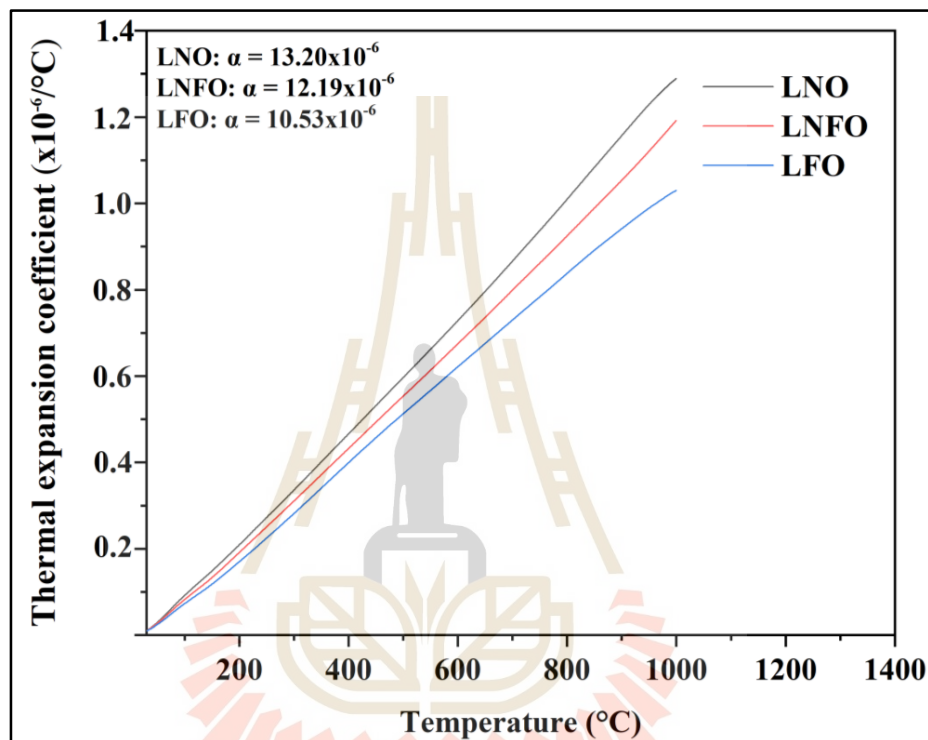
รูปที่ 4.13 ผลการวัดค่าการนำไฟฟ้าของสาร $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ โดยวิธี 4-point measurement

จากการทดลอง การนำเหล็กกลับมาใช้โดยแทนที่ลงในตำแหน่งของ Ni ในโครงสร้างของ LaNiO_3 พบว่า การแทนที่เหล็กเข้าไปในปริมาณที่ 0.4 จะทำให้มีพฤติกรรมการนำไฟฟ้าของ LaNiO_3 เปลี่ยนพฤติกรรมการนำไฟฟ้าแบบโลหะ เป็นพฤติกรรมการนำไฟฟ้าแบบผสม ซึ่งทำให้เกิดจุดที่เหมาะสมของการนำไฟฟ้าเลื่อนไปเกิดที่อุณหภูมิที่ต่ำลง ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ใช้งานสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งอุณหภูมิปานกลาง แต่เนื่องจากค่าการนำไฟฟ้าของสาร $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ ($x = 0.4$) มีค่าที่น้อย เป็นเพราะวิฤภาคของสารประกอบที่ได้ มีความเป็น Multiphase แต่หากมีการปรับเปลี่ยนวิฤภาคของสารประกอบ $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ ให้มีความเป็นวิฤภาคเดี่ยวได้ จะทำให้พฤติกรรมการนำไฟฟ้าที่ได้สูงขึ้นด้วย

4.2.6 วัดค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนด้วย Dilatometer

ผลการวิเคราะห์ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนด้วย Dilatometer ที่ทำการทดสอบที่อุณหภูมิห้องถึง 1000 องศาเซลเซียส พบว่า ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของสาร LNO เท่ากับ 13.20×10^{-6} ต่อองศาเซลเซียส ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของสาร LNFO เท่ากับ 12.19×10^{-6} ต่อองศาเซลเซียส และค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของสาร LFO เท่ากับ 10.53×10^{-6} ต่อองศาเซลเซียส ดังแสดงในรูปที่ 4.17 อย่างไรก็ตาม การแทนที่ด้วยเหล็กเข้าไปในโครงสร้างของ LaNiO_3 ในปริมาณที่เพิ่มสูงขึ้น จะส่งผลให้ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนลดลง อีกทั้งค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนที่ได้มีค่าที่ใกล้เคียงกับวัสดุที่ใช้เป็นวัสดุอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้งาน

สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งอุณหภูมิปานกลางและเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งอุณหภูมิปกติในปัจจุบัน โดยแสดงในตารางที่ 4.7 ซึ่งการที่วัสดุมีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนที่ใกล้เคียงกันนั้น จะทำให้วัสดุที่ได้หลังประกอบเป็นเซลล์ มีความแข็งแรง ทนทาน มีความเสถียรต่อสภาพแวดล้อมภายในเซลล์ มีการขยายตัวทางความร้อนที่น้อย ทำให้เกิดความเสียหายแก่เซลล์ขณะใช้งานที่อุณหภูมิต่ำ อีกทั้งต้องใช้งานได้ยาวนานยิ่งขึ้น



รูปที่ 4.17 ผลการวัดค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของสาร LNO, LNFO และ LFO ด้วย Dilatometer

ตารางที่ 4.8 ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของงานวิจัย สำหรับวัสดุอิเล็กโทรไลต์ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดของแข็ง

วัสดุอิเล็กโทรไลต์	ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน		เอกสารอ้างอิง
	$\times 10^{-6}/K$	อุณหภูมิทดสอบ ($^{\circ}C$)	
$Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$	12.0	25-1000	Sameshima, S. et al. (2002).
$Ce_{0.8}La_{0.2}O_{1.9}$	12.0	25-1000	Sameshima, S. et al. (2002).
$Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$	12.7	30-1000	Tietz, F. et al. (1997).
$Ce_{0.9}Sr_{0.1}O_{1.9}$	13.1	30-1000	Tietz, F. et al. (1997).
$Ce_{0.8}Gd_{0.1}Sr_{0.1}O_{1.85}$	12.9	100-900	Tietz, F. (1999).
$Zr_{0.85}Y_{0.15}O_{1.93}$ (8YSZ)	10.9	30-1000	Tietz, F. et al. (1997).

บทที่ 5

สรุปและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

ผลของการศึกษาโครงสร้างและสมบัติทางไฟฟ้าเบื้องต้นของวัสดุ จากการนำสารประกอบเหล็กชนิดใหม่ที่ได้จากการปรับเปลี่ยนสูตรเคมี (จากของเสียเหล็กที่มาจากอุตสาหกรรมผลิตชิ้นส่วนยานยนต์) มาใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์วัสดุที่มีโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ คือ $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ ที่ $0 \leq x \leq 1$ โดยสามารถสรุปผลการวิจัยได้ดังต่อไปนี้

5.1.1 การปรับเปลี่ยนสูตรเคมีของเหล็กที่เป็นของเสียจากอุตสาหกรรมผลิตชิ้นส่วนยานยนต์ โดยปฏิกิริยาเคมีของกรดและด่าง

การปรับเปลี่ยนสูตรเคมีจากของเหล็กด้วยสารเคมี ได้แก่ กรดไฮโดรคลอริก กรดไนตริก และโซเดียมไฮดรอกไซด์ เพื่อให้ได้สารประกอบเหล็กชนิดใหม่ พบว่า สารเคมีทั้ง 3 ชนิดสามารถปรับเปลี่ยนสูตรเคมีได้ ซึ่งกรดไฮโดรคลอริกเมื่อทำปฏิกิริยาเคมีกับผงเหล็ก จะได้สารประกอบ $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{FeO}(\text{OH})$ ส่วนโซเดียมไฮดรอกไซด์ เมื่อทำปฏิกิริยาเคมีกับผงเหล็ก จะได้สารประกอบ NaFeO_2 และ Fe_2O_3 ซึ่งไม่เหมาะกับการนำไปสังเคราะห์สารตั้งต้น สำหรับกรดไนตริก ที่ทำปฏิกิริยาเคมีกับผงเหล็ก จะได้วัฏภาคเดี่ยวของ Fe_2O_3 ที่สมบูรณ์ ซึ่งสามารถนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์สารประกอบที่มีโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ที่มีประสิทธิภาพต่อไปได้

5.1.2 วัฏภาคและปริมาณวัฏภาคของสารที่มีโครงสร้างเพอรอฟสไกต์

สารประกอบเหล็กชนิดใหม่ ที่ได้จากการปรับเปลี่ยนสูตรเคมี คือ Fe_2O_3 เหมาะกับการนำมาสังเคราะห์สารโดยวิธี Solid state reaction ทั้งนี้พบว่า สารประกอบพื้นฐาน LaNiO_3 และสารประกอบ $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3\pm\delta}$ (ที่เติมสารเจือด้วยเหล็กในปริมาณ $x = 0.4$) เมื่อเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800-1200 องศาเซลเซียส ไม่สามารถเกิดสารประกอบวัฏภาคเดี่ยวได้ ส่วนสารประกอบ LaFeO_3 ที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส จะเกิดวัฏภาคเดี่ยวอย่างสมบูรณ์ ซึ่งยืนยันด้วยผลการวิเคราะห์โดยโปรแกรม Topas พบโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ของ LaFeO_3 100 เปอร์เซ็นต์

5.1.3 ค่าการนำไฟฟ้าของชิ้นงาน

ชิ้นงาน LaNiO_3 ที่ผ่านการเผาผืนที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส จะมีค่าการนำไฟฟ้าสูงสุดเท่ากับ 362 S/cm ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ซึ่งสูงกว่าชิ้นงานที่มีการเจือด้วยเหล็กในปริมาณ $x = 0.4$ ($\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3\pm\delta}$) ที่มีค่าการนำไฟฟ้าสูงสุดเพียง 42 S/cm ที่อุณหภูมิ 525 องศาเซลเซียส ส่วนชิ้นงาน LaFeO_3 ไม่สามารถนำไฟฟ้าได้

5.1.4 ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของชิ้นงาน

ชิ้นงาน $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ เมื่อ $x = 0, 0.4$ และ 1 มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนในช่วงอุณหภูมิห้องถึง 1000 องศาเซลเซียส เท่ากับ 13.20×10^{-6} , 12.19×10^{-6} และ 10.58×10^{-6} ต่อองศาเซลเซียส ตามลำดับ ซึ่งค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนที่ได้มีค่าที่ใกล้เคียงกับวัสดุที่ใช้เป็นวัสดุอิเล็กทรอนิกส์โทรโลดในปัจจุบัน

จากการศึกษาเบื้องต้นพบว่า มีความเป็นไปได้ในการนำของเสียเหล็กจากกระบวนการผลิตชิ้นส่วนยานยนต์มาสังเคราะห์เป็นสารบริสุทธิ์ของเหล็ก และสามารถขยายผลนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์วัสดุที่มีโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ได้ ซึ่งการนำของเสียเหล็กกลับมาใช้ประโยชน์ใหม่นั้น จะเป็นการช่วยลดค่าใช้จ่ายในการกำจัดทิ้ง ช่วยลดมลพิษทางสิ่งแวดล้อมอย่างยั่งยืน และเป็นการช่วยเพิ่มมูลค่าให้กับของเสียจากกระบวนการผลิตสำหรับอุตสาหกรรมผลิตชิ้นส่วนยานยนต์อีกด้วย

5.2 ข้อเสนอแนะ

งานวิจัยนี้สามารถปรับปรุงและศึกษาขั้นต่อไปได้ ดังนี้

1. ศึกษาเทคนิคในการการปรับเปลี่ยนโครงสร้างของของเสียเหล็ก เพื่อให้ได้โครงสร้างของเหล็กที่เสถียรภาพต่ำ นำไปสู่การเพิ่มประสิทธิภาพของการสังเคราะห์สารประกอบโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ต่อไปที่ดีขึ้น
2. ศึกษาวิธีการสังเคราะห์สารประกอบที่มีโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ด้วยเทคนิคอื่น เพื่อเปรียบเทียบวัฏภาคและปริมาณของวัฏภาค สมบัติการนำไฟฟ้า และค่าการขยายตัวทางความร้อน
3. ศึกษาค่าการนำไฟฟ้าและค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของวัสดุอื่น เช่น วัสดุแอโนดและวัสดุอิเล็กทรอนิกส์โทรโลด ในสภาวะการทำงานจริง เพื่อให้ทราบความเป็นไปได้ในการนำไปใช้งานกับวัสดุชนิดอื่นๆ



รายการอ้างอิง

เอกสารอ้างอิง

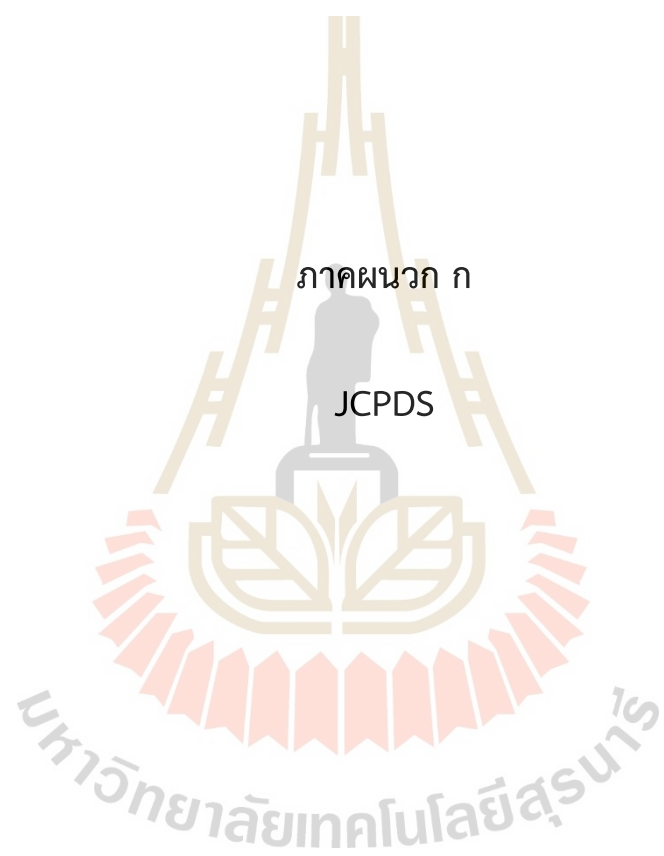
- กลุ่มพลังงานสะอาดใหม่ สำนักวิจัยและค้นคว้าพลังงาน. เซลล์เชื้อเพลิงและหลักการทำงาน. (ออนไลน์). เข้าถึงได้จาก: <http://www2.dede.go.th/hydronet/01Knowledge/01Fuel%20Cell/FuelCellMain.html>.
- กรมควบคุมมลพิษ กระทรวงทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม. รายงานสถานการณ์มลพิษของประเทศไทย ปี 2562. (ออนไลน์). เข้าถึงได้จาก: <https://www.pcd.go.th/publication/8013/>
- กรมโรงงานอุตสาหกรรม. สรุปปริมาณการแจ้งรับของเสียเข้ามาในบริเวณโรงงานโดยผู้รับกำจัด 2563. (ออนไลน์). เข้าถึงได้จาก: <https://www.diw.go.th/hawk/content.php?mode=waste63>.
- กองบริหารจัดการกากอุตสาหกรรม กรมโรงงานอุตสาหกรรม. แนวทางการจัดการของเสียตามกฎหมายโรงงาน. (ออนไลน์). เข้าถึงได้จาก: <http://www.industry.go.th/pathumthani/index.php/download/23066-edit-29-aug-2018-13-converted/file>.
- ณัฐพันธุ์ ศุภกา. (2550). ภาวฤทพลังงาน ด้วยนาโนเทคโนโลยี. MTEC ตุลาคม-ธันวาคม 2550. 10-14.
- ธนาคารกรุงศรี. แนวโน้มธุรกิจ/อุตสาหกรรม ปี 2563-65 อุตสาหกรรมรถยนต์. (ออนไลน์). เข้าถึงได้จาก: <https://www.krungsri.com/th/research/industry/industry-outlook/Hi-tech-Industries/Automobiles/IO/io-automobile-20>.
- พลอยไพลิน ทาสี. (2562). การวิเคราะห์เฟสและโครงสร้างผลึกเอไลต์ซีเมนต์ที่ถูกเติมด้วยสารเติมแต่งแคลเซียมฟลูออไรด์และคอปเปอร์ออกไซด์ด้วยวิธี Rietveld refinement. วิทยานิพนธ์เสนอบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยนเรศวร.
- พลากร พรหมเมศร์. (2558). เซลล์เชื้อเพลิงพลังงานทางเลือกใหม่สำหรับอนาคต The Fuel Cells Alternative Energy for the Future. (ออนไลน์). เข้าถึงได้จาก: <https://li01.tci-thaijo.org/index.php/pnujr/article/view/53918/44754>.
- วรรณกัษมา ฮารณ, อภิรัตน์ เล้าห์บุตร และนัทธมน คุณแสง. Preparation and Characterization of Perovskite Type $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0-0.3$) by One Pot Process. (ออนไลน์). เข้าถึงได้จาก: https://kukr2.lib.ku.ac.th/kukr_es/BKN_SCI/search_detail/download_digital_file/10440/105333
- วัฒน์ สุทธิศิริมงคล. (2020). CHEMISTRY สรุปเคมี มัธยมปลาย. ครั้งที่ 3. กรีนไลฟ์ พริ้นท์ติ้งเฮาส์. ศูนย์หนังสือจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- สุจิตรา วงศ์เกษมจิตต์, ฐิติรัตน์ อินทร์ประสิทธิ์ และพิมพ์ ลิ้มทองกุล. การสังเคราะห์และศึกษาสมบัติของสารเพื่อใช้เป็นคาโทดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งที่ใช้ในช่วงอุณหภูมิปานกลาง. (ออนไลน์). เข้าถึงได้จาก: https://doi.nrct.go.th/ListDoi/listDetail?Resolve_DOI=10.14457/CU.res.2008.3.
- สถาบันยานยนต์. รายงานประจำปี 2554 (Annual Report 2011). (ออนไลน์). เข้าถึงได้จาก: https://www.thaiauto.or.th/2012/th/aboutus/download/annual_report_2011.pdf

- สภาอุตสาหกรรมแห่งประเทศไทย. สถิติการผลิต การจำหน่ายและการส่งออกของอุตสาหกรรมยานยนต์ไทย. (ออนไลน์). เข้าถึงได้จาก: <https://www.fti.or.th/>.
- สมนึก บุญพาไสว. เซลล์เชื้อเพลิง วิธีใช้เชื้อเพลิงในศตวรรษที่ 21. (ออนไลน์). เข้าถึงได้จาก: <https://library.ipst.ac.th>.
- สุทธิเวช ต.แสงจันทร์ และรติกร อลงกรณ์โชติกุล. เซลล์เชื้อเพลิง: พลังงานสะอาดเพื่อสิ่งแวดล้อม. (ออนไลน์). เข้าถึงได้จาก: http://lib3.dss.go.th/fulltext/dss_j/2550_55_175_P18_21.pdf.
- สุธาวิ ไพจิตร. ไมโครเซนเซอร์เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งสำหรับวัดองค์ประกอบก๊าซชีวภาพ (Micro-Solid Oxide Fuel Cell sensor for measuring Biogas Composition). (ออนไลน์). เข้าถึงได้จาก: <https://kb.psu.ac.th/psukb/bitstream/2016/12681/1/426567.pdf>.
- สำนักบริหารจัดการกากอุตสาหกรรม กรมโรงงานอุตสาหกรรม. กฎหมายเกี่ยวกับกากอุตสาหกรรม. (ออนไลน์). เข้าถึงได้จาก: https://www.boi.go.th/upload/content/กรมโรงงาน_94048.pdf.
- อภิรัตน์ เล่าห์บุตรี และนันทมน คุณแสง (2547). เซลล์เชื้อเพลิงและการวิจัยพัฒนา Fuel Cell and Research Development of Solid Oxide Fuel Cell. วิศวกรรมสาร มก. ฉบับที่ 52. 66-76.
- Adler, S. B. (2004). Factors Governing Oxygen Reduction in Solid Oxide Fuel Cell Cathodes. *Chemical Reviews*. 4805.
- Ahn, J. W., Chung, D. W., Lee, K. W., Ahn, J.-G. and Sohn, H. Y. (2011). Nitric Acid Leaching of Base Metals from Waste PDP Electrode Scrap and Recovery of Ruthenium Content from Leached Residues. *Materials Transactions*, Vol. 52. 1063-1069
- Alcaraz, L., Sotillo, B., Marco, J. F., Alguacil, F. J., Fernández, P. and López, F. A., (2021). Obtention and Characterization of Ferrous Chloride $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ from Pickling Waste Liquors. *Materials Science*, doi: 10.3390/ma14174840.
- Arbelaez, L., Geffroy, P.-M., Aimable, A., Fukuda, K. and Béchade, E. (2020). High-purity synthesis of La_2SiO_5 by solid-state reaction between La_2O_3 and different characteristics of SiO_2 . *Ceramics International* 46. 25546–25555.
- Badwal, S. P. S. and Foger, K. (1996). Solid oxide electrolyte fuel cell review. *Ceramics International* 22. 257-265.
- Bevilacqua M., Montini T., Tavagnacco C., Vicario G., Fornasiero P. and Graziani M. (2006). Influence of synthesis route on morphology and electrical properties of $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_3$. *Solid State Ionics* 177. 2957–2965.
- Boudghene Stambouli, A. and Traversa, E. (2002). Fuel cells, an alternative to standard sources of energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 6. 297–306.

- Carter, S., Selcuk, A., Chater, R. J., Kajda, J., Kilner, J. A. and Steele, B. C. H. (1992). Oxygen transport in selected nonstoichiometric perovskite-structure oxides. *Solid State Ionics* 53-56. 597-605.
- Chang, J. I., Lin, J. J., Huang, J. S. and Chang, Y. M. (2006). Recycling oil and steel from grinding swarf. *Conservation and Recycling* 49. 191–201.
- Chiba, R., Yoshimura, F. and Sakurai, Y. (1999). An investigation of $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ as a cathode material for solid oxide fuel cells”, *Solid State Ionics* 124, 284.
- Feng, C., Ruan, S., Li, J., Zou, B., Luo, J., Chen, W., Dong, W. and Wu, F. (2011). Ethanol sensing properties of $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ nanoparticles: Effects of calcination temperature, Co-doping, and carbon nanotube-treatment. *Sensors and Actuators B* 155. 232–238.
- Gadalla, A. M. and Yu, H.-F. (1990). Thermal decomposition of Fe(m) nitrate and its aerosol. *J. Mater. Res.* Vol. 5. 1233-1236.
- Huang, K., Lee, H. Y. and Goodenough, J. B. (1998). Sr-and Ni-Doped LaCoO_3 and LaFeO_3 Perovskites: New Cathode Materials for Solid-Oxide Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, Volume 145, Issue 9, 3220-3227.
- Hung, M.-H., Rao, M. V. M. and Tsai, D.-S. (2007). Microstructures and electrical properties of calcium substituted LaFeO_3 as SOFC cathode. *Materials Chemistry and Physics* 101. 297–302.
- Irshad, M., Idrees, R., Siraj, K., Shakir, I., Rafique, M., Ain, O. U. and Raza, R. (2020). Electrochemical evaluation of mixed ionic electronic perovskite cathode $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3.8}$ for IT-SOFC synthesized by high temperature decomposition. *International Journal of Hydrogen Energy*, *International Journal of Hydrogen Energy* Vol 46. 10448-10456.
- Istomin, S. Y. and Antipov, E. V. (2013). Cathode materials based on perovskite-like transition metal oxides for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Russian Chemical Reviews* 82. 686–700.
- Jirang, C. and Hans, J. R. (2010). Recycling of automotive aluminum. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* Volume 20. 2057-2063.
- Kaewpanha, M., Suriwong, T., Wamae, W. and Nunocha, P. (2019). Synthesis and Characterization of Sr-doped LaFeO_3 perovskite by sol-gel auto-combustion method. *Journal of Physics: Conf.* doi:10.1088/1742-6596/1259/1/012017.
- Kaur, P. and Singh, K. (2019). Review of perovskite-structure related cathode materials for solid oxide fuel cells. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.066>.
- Kladnig, W. F. (2008). New Development of Acid Regeneration in Steel Pickling Plants. *Journal of iron and steel research*, international. 01-06.

- Kumari, A., Das, S. and Srivastava, P. K. (2015). Impact of boiler water chemistry on waterside tube failures. *International Journal for Innovative Research in Science & Technology*. Vol 2. 28-35.
- Kuo, D. H., Chou, C. Y. and Kuo, Y. K. (2010). Phase Stabilization of a LaNiO_3 Perovskite and the Electric Resistivity of its A/B-Site Substituted, Ni-Deficient $\text{La}(\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})\text{O}_3$ Modifiers. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 7. 217–225.
- Lee, H., Jung, M., Bae, M., Lee, E., Jin, H. and Mishra, B. (2020). Removal of oil from ferrous grinding swarf of automobile industry by aqueous washing process. *Waste Management* Vol. 111. 51-57.
- Li, Z., Behruzi, M., Fuerst, L. and Stover, D. (1993). Crystalline structure and electrical Conductivity of bulk-sintered and plasma-sprayed $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ with $0 < x < 0.9$. *Proceedings of The Electrochemical Society*, PV 1993-04, 171-179.
- Martti, T. (2012). Reaction speed of hydrochloric acid to iron and zinc at normal body temperature and the reaction's effect on human metabolism. *Extended Essay*
- Miadoková, M. and Molnárová-Plchová, M. (1985). Kinetics and mechanism of the reaction of aluminium in aqueous solution of sodium hydroxide. *Chem. Papers* 39. 229-235.
- Mizusaki, J., Yonemura, Y., Kamata, H., Ohyama, K., Mori, N., Takai, H., Tagawa, H., Dokiya, M., Naraya, K., Sasamoto, T., Inaba, H. and Hashimoto, T. (2000). Electronic conductivity, Seebeck coefficient, defect and electronic structure of nonstoichiometric $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. *Solid State Ionics* 132. 167–180.
- Mori, M., Hiei, Y., Sammes, N. M. and Tompsett, G. A. (2000). Thermal-Expansion Behaviors and Mechanisms for Ca-or Sr-Doped Lanthanum Manganite Perovskites under Oxidizing Atmospheres. *Journal of The Electrochemical Society*, 147. 1295-1302.
- Nagamoto, H., Mochida, I., Kagotani, K., Inoue, H. and Negishi, A. (1993). Change of thermal expansion coefficient and electrical conductivity of $\text{LaCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ (M = Fe, Ni). *J. Mater. Res.*, Vol. 8, No. 12, Dec 1993.
- Niwa, E., Uematsu, C., Miyashita, E., Ohzeki, T. and Hashimoto, T. (2011). Conductivity and sintering property of $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ceramics prepared by Pechini method. *Solid State Ionics* 201. 87-93.
- Özbay N. and Şahin R. Z. Y. (2017). Preparation and Characterization of LaMnO_3 and LaNiO_3 Perovskite Type Oxides by the Hydrothermal Synthesis Method. *AIP Conference Proceedings* 1809, 020040.
- Reiichi, C., Fumikatsu, Y. and Yoji, S. (1999). An investigation of $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ as a cathode material for solid oxide fuel cells". *Solid State Ionics* 124. 281–288.

- Sameshima, S., Kawaminami, M. and Hirata, Y. (2002). Thermal expansion of Rare-Earth-doped Ceria Ceramics. *Journal of the Ceramic Society of Japan* 110(7) 597-600
- Shin, S. M., Senanayake, G., Sohn, J., Kang, J., Yang, D. and Kim, T. (2009). Separation of zinc from spent zinc-carbon batteries by selective leaching with sodium hydroxide. *Hydrometallurgy* 96. 349–353.
- Shu, Q., Zhang, J., Liu, J. and Zhang, M. (2005). Solid-state Reaction for Preparation of Lanthanum Manganite. *High Temperature Materials and Processes*. doi:10.1515/htmp.2005.24.3.169.
- Stanojevic, D., Tovkovic, D. and Rajkovic, M. B. (2005). Intensification of zinc dissolution process in sulphuric acid. *Journal of Mining and Metallurgy*. 47-66.
- Sun, C., Hui, R. and Roller, J. (2010). Cathode materials for solid oxide fuel cells: a review. *J Solid State Electrochem* 14:1125–1144.
- Takagi, H., Miyazaki, T. and Tamatani, J. (2012). Recycling Technology for Grinding Swarf: Application to Iron Powder for Disposable Body Warmer. *Applied Mechanics and Materials Vols 121-126*. 1535-1539.
- Tian, D., Yang, Y., Chen, Y., Lu, X., and Lin, B. (2019). Alkaline-earth-free quasi-ternary $\text{La}(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe})\text{O}_{3-\delta}$ perovskite as potential cathode for solid oxide fuel cells. *Mater. Res. Express* 6. 096310.
- Tietz, F., (1999). Thermal Expansion of SOFC Materials. *Ionics* 5, 129-139
- Tietz, F., Arulraj, I., Zahid, M. and Stover, D. (2006). Electrical conductivity and thermal expansion of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co})\text{O}_{3-\delta}$ perovskites. *Solid State Ionics* 177. 1753 – 1756
- Tietz, F., Stochniol, G. and Naoumidis, A. (1997). *Proc. 5th Eur. Conf. on Advanced Materials, Processes and Applications (Euromat '97)*, eds.: L. A. J. L. Sarton, H. B. Zeeijk, Netherlands Society for Materials Science 2, 271
- Vidal, K., Morán-Ruiz, A., Larrañaga, A., Porrás-Vázquez, J. M., Slater, P. R. and Arriortua, M.I. (2015). Characterization of $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ perovskite synthesized by glycine-nitrate combustion method. *Solid State Ionics* 269. 24-29.
- Zhu, G., Fang, X., Xia, C. and Liu, X. (2005). Preparation and electrical properties of $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ using a glycine nitrate process. *Ceramics International* 31. 115–119.



Pattern: PDF 06-0696 Radiation: 1.54060 Quality: Star (*)

Formula		Fe		d	2 θ	I fix	h	k	l
Name		Iron		2.02680	44.674	100	1	1	0
Name (mineral)		Iron, syn		1.43320	65.023	20	2	0	0
Name (common)		ferrite, bainite, ledkunitite		1.17020	82.335	30	2	1	1
				1.01340	98.948	10	2	2	0
				0.90640	116.389	12	3	1	0
				0.82750	137.143	6	2	2	2
Lattice:		Cubic							
S.G.:		Im-3m (229)							
		Mol. weight = 55.85 Volume [CD] = 23.55 Dx = Dm = I/cor = -1.000							
a =	2.86640	Z =	2						
a/b =	1.00000								
c/b =	1.00000								
<p>Color: Gray, light gray metallic General Comments: Total impurities of sample <0.0013% each metals and non-metals Additional Pattern: See ICSD 64795 (PDF 01-085-1410) Temperature Of Data Collection: Pattern taken at 25 C Sample Preparation: The iron used was an exceptionally pure rolled sheet prepared at the NBS, Gaithersburg, Maryland, USA., [Moore, G., J. Met., 5 1443 (1953)]. It was annealed in an atmosphere for 3 days at 1100 C and slowly cooled in a He atmosphere General Comments: γ-Fe (fcc)=(1390 C) δ-Fe (bcc) General Comments: Opaque mineral optical data on specimen from Meteorite: RR#2R#e= 57.7, Disp.=16, VHN=158 (mean at 100, 200, 300), Color values=.311, .316, 57.9, Ref : IMA Commission on Ore Microscopy QDF</p>									
<p>Primary Reference Publication: Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539 Detail: volume IV, page 3 (1955) Authors: Swanson et al.</p>									
Radiation:	CuK α 1		Filter:	F					
Wavelength:	1.54060		d-spacing:						
SS/FOM:	222.1 (0.0045,6)								

Pattern: PDF 39-1346 Radiation: 1.54060 Quality: Star (*)

Formula		Fe ₂ O ₃		d	2θ	I fix	h	k	l
Name		Iron Oxide		5.91800	14.958	6	1	1	0
Name (mineral)		Maghemite-C, syn		4.82200	18.384	5	1	1	1
Name (common)				3.74000	23.772	6	2	1	0
				3.41100	26.103	6	2	1	1
				2.95300	30.241	36	2	2	0
				2.78400	32.125	3	2	2	1
				2.64350	33.883	3	3	1	0
Lattice:		Cubic		2.51770	35.631	101	3	1	1
S.G.:		P4132 (213)		2.41190	37.250	4	2	2	2
		Mol. weight = 159.69		2.31630	38.848	2	3	2	0
		Volume [CD] = 582.5		2.23200	40.378	2	3	2	1
		Dx =		2.08860	43.285	17	4	0	0
		Dm = 4.9		2.02550	44.705	2	4	1	0
		V/cor = 1.400		1.96850	46.072	2	3	3	0
a =	8.35150	Z =	11	1.82240	50.008	3	4	2	1
a/b =	1.00000			1.70450	53.734	11	4	2	2
c/b =	1.00000			1.67030	54.926	2	4	3	0
				1.63790	56.107	2	5	1	0
				1.60730	57.273	25	5	1	1
				1.55070	59.569	2	5	2	0
				1.52480	60.687	3	5	2	1
Color: Light brown				1.47580	62.927	35	4	4	0
Sample Source Or Locality: Sample from Control Data as used in hard disks				1.45370	63.996	2	4	4	1
Optical Data: B=2.74				1.43220	65.074	2	5	3	0
General Comments: Optical data on specimen from Iron Mountain, Shasta County, California, USA				1.39190	67.203	2	4	4	2
Sample Preparation: Space group dependent upon preparation (Bernal et al.)				1.37300	68.255	2	6	1	0
Additional Pattern: To replace 00-004-0755 and 00-024-0081				1.35470	69.307	2	6	1	1
General Comments: Pattern reviewed by Syvinski, W., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental pattern. Additional weak reflections [indicated by brackets] were observed				1.32040	71.378	4	6	2	0
				1.30420	72.403	2	5	4	0
				1.27300	74.473	6	5	3	3
				1.25900	75.444	3	6	2	2
				1.24500	76.445	2	6	3	0
				1.23140	77.445	2	6	3	1
Primary Reference				1.20530	79.448	2	4	4	4
Publication: ICDD Grant-in-Aid				1.19310	80.426	2	6	3	2
Authors: Schulz, D., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA.				1.18100	81.422	2	7	1	0
				1.13650	85.341	2	7	2	1
				1.11590	87.307	3	6	4	2
				1.09660	89.247	2	7	3	0
				1.08720	90.229	8	7	3	1
				1.04390	95.106	4	8	0	0
Radiation:		CuKα							
Wavelength:		1.54060							
h:									
SS/FOM:		94.9 (0.009,35)							
Filter:		M							
d-spacing:									

Pattern: PDF 71-0668 Radiation: 1.54060 Quality: Calculated

Formula		Fe Cl ₂ (H ₂ O) ₄		d	2 θ	I	h	k	l	d	2 θ	I	h	k	l
Name		Iron Chloride Hydrate				fix						fix			
Name (mineral)															
Name (common)															
Lattice: Monoclinic		Mol. weight = 198.81		5.4900	16.131	517	1	0	0	2.0480	44.187	40	-1	3	2
S.G.: P21/c (14)		Volume [CD] = 334.98		5.3213	16.646	100	0	1	1	2.0480	44.187	40	0	3	2
a = 5.88500		Dx =		4.3871	20.225	578	-1	1	1	2.0392	44.387	52	-1	1	4
b = 7.17400		Dm =		4.3598	20.353	238	1	1	0	2.0392	44.387	52	1	3	1
c = 8.50500		I/lcor = 1.290		3.9671	22.393	783	-1	0	2	2.0195	44.843	37	1	1	3
a/b = 0.82032		beta = 111.11		3.9671	22.393	783	0	0	2	1.9819	45.742	43	-2	0	4
c/b = 1.18553		Z = 2		3.5870	24.801	13	0	2	0	1.9819	45.742	43	-2	2	3
ICSD Collection Code: 009198				3.4716	25.639	181	-1	1	2	1.9634	46.197	8	2	2	1
Temperature Factor: ATF				3.4716	25.639	181	0	1	2	1.9502	46.529	8	-3	0	2
Temperature Factor: ITF				3.4293	25.961	174	1	1	1	1.9502	46.529	8	2	0	2
Article Title: Nouvelle Determination de la Structure du Chlorure de Fer(II) Tetrahydrate				3.2685	27.263	8	0	2	1	1.9103	47.559	24	-2	1	4
				3.0028	29.727	770	1	2	0	1.9103	47.559	24	0	1	4
				2.7723	32.264	224	-2	0	2	1.8819	48.323	26	-3	1	2
				2.7723	32.264	224	1	0	2	1.8819	48.323	26	2	1	2
				2.7221	32.876	114	-2	1	1	1.8754	48.501	41	-3	1	1
				2.6596	33.671	95	-1	2	2	1.8556	49.051	40	-2	3	1
				2.6596	33.671	95	0	2	2	1.8300	49.786	103	-1	2	4
				2.6414	33.909	19	1	2	1	1.8300	49.786	103	3	0	0
				2.6174	34.230	124	-1	1	3	1.8214	50.035	28	-1	3	3
				2.5637	34.970	37	2	1	0	1.8152	50.219	14	1	2	3
				2.4814	36.169	93	0	1	3	1.8031	50.581	14	2	3	0
				2.2896	39.319	38	0	3	1	1.7935	50.871	88	0	4	0
				2.2594	39.867	57	-2	1	3	1.7898	50.983	66	-3	1	3
				2.2299	40.416	47	2	1	1	1.7737	51.478	25	3	1	0
				2.1935	41.117	444	-2	2	2	1.7737	51.478	25	0	3	3
Structure				2.1935	41.117	444	1	2	2	1.7493	52.250	5	0	4	1
Publication: Acta Crystallogr., Sec. B				2.1799	41.386	434	2	2	0	1.7347	52.724	152	-2	2	4
Detail: volume 27, page 2329 (1971)				2.1262	42.481	297	-1	0	4	1.7347	52.724	152	0	2	4
Authors: Meunier-Piret, J., van Meerssche, M.				2.1262	42.481	297	0	2	3	1.7146	53.389	12	-3	2	2
Primary Reference															
Publication: Calculated from ICSD using POWD-12+*															
Radiation: CuK α 1		Filter: Not specified													
Wavelength: 1.54060		d-spacing:													
SS/FOM: 74.5 (0.0081,50)															

d	2θ	l fix	h	k	l	d	2θ	l fix	h	k	l	d	2θ	l fix	h	k	l	d	2θ	l fix	h	k	l
1.7146 ₉	53.389	12	2	2	2	1.4710 ₈	63.152	33	3	0	2	1.3383 ₄	70.278	2	-4	2	1	1.2240 ₅	77.997	5	3	2	3
1.7048 ₃	53.723	27	1	4	0	1.4623 ₈	63.571	22	-3	3	3	1.3298 ₃	70.795	12	-2	4	4	1.2240 ₅	77.997	5	2	5	1
1.7048 ₃	53.723	27	-1	4	1	1.4623 ₈	63.571	22	-3	1	5	1.3298 ₃	70.795	12	0	4	4	1.2168 ₄	78.548	4	-2	4	5
1.6871 ₁	54.333	23	-2	3	3	1.4532 ₉	64.016	2	3	3	0	1.3222 ₂	71.264	12	-3	0	6	1.2168 ₄	78.548	4	3	4	1
1.6819 ₆	54.513	14	1	0	4	1.4511 ₈	64.120	3	0	2	5	1.3222 ₂	71.264	12	0	3	5	1.2117 ₈	78.940	6	-2	3	6
1.6747 ₃	54.768	21	2	3	1	1.4410 ₉	64.623	9	-4	1	2	1.3178 ₉	71.534	8	-3	4	1	1.2117 ₈	78.940	6	-1	3	6
1.6505 ₈	55.638	23	-1	1	5	1.4410 ₉	64.623	9	3	1	2	1.3087 ₂	72.114	3	-2	2	6	1.2075 ₆	79.270	3	2	4	3
1.6429 ₇	55.919	6	-3	2	3	1.4324 ₆	65.061	4	-2	4	3	1.3087 ₂	72.114	3	-1	2	6	1.2057 ₃	79.414	5	1	3	5
1.6342 ₅	56.244	57	-1	4	2	1.4248 ₇	65.450	4	2	4	1	1.3011 ₁	72.603	2	0	1	6	1.2033 ₄	79.604	3	4	2	1
1.6342 ₅	56.244	57	0	4	2	1.4216 ₂	65.619	12	-4	1	3	1.3011 ₁	72.603	2	1	2	5	1.2003 ₅	79.842	2	2	3	4
1.6297 ₇	56.412	36	1	4	1	1.4142 ₀	66.007	12	-4	1	1	1.2930 ₀	73.132	2	-4	2	4	1.1960 ₈	80.184	6	0	6	0
1.6297 ₇	56.412	36	3	2	0	1.4119 ₀	66.128	12	0	5	1	1.2896 ₂	73.354	6	-2	5	1	1.1960 ₈	80.184	6	-2	1	7
1.6139 ₅	57.015	31	-2	1	5	1.4060 ₅	66.439	20	-2	0	6	1.2871 ₂	73.520	5	-3	4	3	1.1903 ₈	80.647	7	-4	0	6
1.6139 ₅	57.015	31	3	1	1	1.4060 ₅	66.439	20	-1	0	6	1.2809 ₁	73.936	31	3	1	3	1.1903 ₈	80.647	7	4	3	0
1.5924 ₇	57.856	15	2	1	3	1.3878 ₇	67.424	36	2	0	4	1.2809 ₁	73.936	31	3	4	0	1.1855 ₂	81.046	5	1	5	3
1.5889 ₇	57.996	9	-1	3	4	1.3878 ₇	67.424	36	1	5	0	1.2779 ₇	74.134	21	-1	5	3	1.1824 ₄	81.302	9	0	6	1
1.5799 ₁	58.360	18	1	3	3	1.3861 ₉	67.517	44	-4	0	4	1.2734 ₂	74.444	9	-4	1	5	1.1824 ₄	81.302	9	-1	1	7
1.5494 ₀	59.624	14	0	1	5	1.3834 ₄	67.670	27	-1	3	5	1.2734 ₂	74.444	9	-2	5	2	1.1755 ₀	81.884	4	1	1	6
1.5259 ₆	60.636	24	-2	3	4	1.3793 ₉	67.895	14	-2	1	6	1.2715 ₈	74.570	6	2	5	0	1.1742 ₃	81.992	4	-4	1	6
1.5259 ₆	60.636	24	0	3	4	1.3793 ₉	67.895	14	-3	2	5	1.2674 ₀	74.858	9	-3	3	5	1.1723 ₃	82.153	3	-5	0	2
1.5213 ₇	60.838	133	-3	2	4	1.3757 ₄	68.100	11	1	3	4	1.2611 ₆	75.293	5	0	5	3	1.1682 ₈	82.500	9	1	6	0
1.5213 ₇	60.838	133	1	2	4	1.3746 ₅	68.161	11	-3	3	4	1.2575 ₈	75.545	7	4	1	1	1.1682 ₈	82.500	9	-1	6	1
1.5113 ₅	61.284	24	-3	3	2	1.3709 ₂	68.372	59	1	1	5	1.2537 ₀	75.820	4	3	3	2	1.1622 ₁	83.026	6	-2	5	4
1.5113 ₅	61.284	24	-1	4	3	1.3709 ₂	68.372	59	-1	4	4	1.2398 ₅	76.820	31	-3	2	6	1.1622 ₁	83.026	6	0	5	4
1.5079 ₉	61.436	26	-3	3	1	1.3616 ₅	68.903	19	-4	2	2	1.2398 ₅	76.820	31	-4	3	3	1.1595 ₁	83.262	7	-5	1	3
1.5038 ₁	61.625	13	-2	2	5	1.3616 ₅	68.903	19	-2	3	5	1.2351 ₈	77.164	7	-4	3	1	1.1553 ₇	83.628	9	-3	1	7
1.5038 ₁	61.625	13	3	2	1	1.3486 ₉	69.660	18	4	1	0	1.2323 ₁	77.377	4	-1	4	5	1.1553 ₇	83.628	9	-3	5	2
1.4843 ₈	62.522	7	0	4	3	1.3486 ₉	69.660	18	2	3	3	1.2288 ₆	77.635	5	-2	5	3	1.1537 ₈	83.769	9	3	0	4
1.4710 ₈	63.152	33	-4	0	2	1.3467 ₄	69.776	12	1	5	1	1.2260 ₉	77.843	5	-3	4	4	1.1537 ₈	83.769	9	-3	5	1

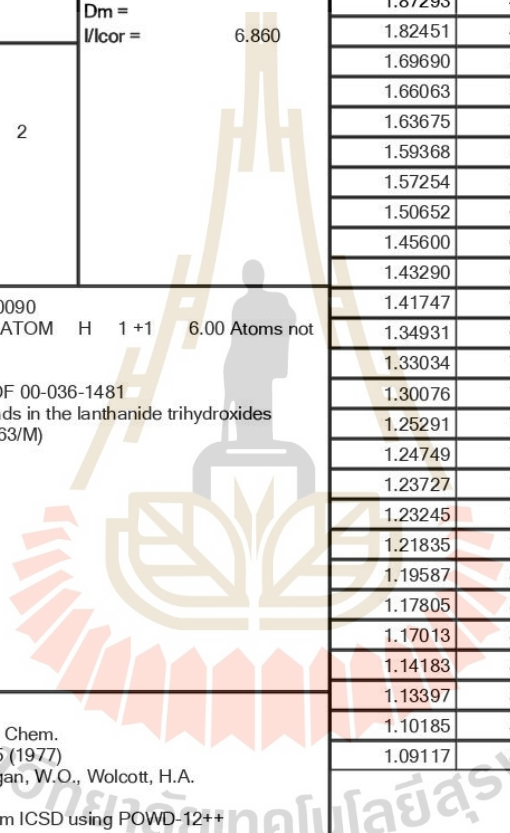
Pattern: PDF 75-1594 Radiation: 1.54060 Quality: Calculated

Formula		Fe O (O H)		d	2θ	I fix	h	k	l
Name		Iron Oxide Hydroxide		7.41048	11.933	999	1	1	0
Name (mineral)				5.24000	16.907	833	2	0	0
Name (common)				3.70524	23.998	13	2	2	0
				3.31407	26.881	393	1	3	0
				2.90458	30.758	3	1	0	1
				2.62000	34.196	244	4	0	0
				2.54040	35.302	604	2	1	1
Lattice: Tetragonal		Mol. weight = 88.85		2.47016	36.340	82	3	3	0
S.G.: I4/m (87)		Volume [CD] = 332.02		2.34340	38.381	44	2	4	0
		Dx =		2.28592	39.385	151	3	0	1
		Dm = 3		2.09523	43.141	7	3	2	1
		I/loor = 2.790		2.05530	44.022	41	1	5	0
a = 10.48000	Z = 8			1.94547	46.650	298	4	1	1
c = 3.02300				1.85262	49.138	15	4	4	0
a/b = 1.00000				1.79731	50.755	7	3	5	0
c/b = 0.28845				1.74667	52.337	150	6	0	0
				1.72247	53.129	50	5	0	1
				1.65703	55.403	30	6	2	0
				1.63633	56.166	230	2	5	1
ICSD Collection Code: 031136				1.51150	61.278	55	0	0	2
Remark From ICSD/CSD: ATOM H 1 +1 8.00 Atoms not located in unit cell				1.49686	61.943	12	6	1	1
Test From ICSD: Calc. density unusual but tolerable				1.48210	62.629	27	1	1	2
Test From ICSD: No R value given				1.48210	62.629	27	1	7	0
Test From ICSD: At least one TF missing				1.45331	64.015	48	2	0	2
Article Title: beta Ferric Oxyhydroxide				1.45331	64.015	48	4	6	0
				1.43929	64.714	151	5	4	1
				1.39953	66.789	2	2	2	2
				1.38789	67.423	8	3	6	1
				1.37522	68.129	41	1	3	2
				1.34162	70.081	2	7	0	1
				1.30925	72.080	30	4	0	2
				1.30925	72.080	30	8	0	0
				1.29970	72.694	15	2	7	1
Structure				1.28928	73.377	17	3	3	2
Publication: Mineral. Mag. J. Mineral. Soc. Detail: volume 32, page 545 (1960)				1.27020	74.665	7	2	4	2
Authors: MacKay, A.L.				1.23508	77.171	20	6	6	0
Primary Reference				1.22644	77.817	9	6	5	1
Publication: Calculated from ICSD using POWD-12++				1.21828	78.438	15	1	5	2
				1.21828	78.438	15	7	5	0
				1.19416	80.340	36	8	1	1
Radiation: CuKα1	Filter: Not specified			1.17116	82.253	6	4	4	2
Wavelength: 1.54060	d-spacing:			1.17116	82.253	6	4	8	0
h:				1.15732	83.455	14	3	5	2
SS/FOM: 196.7 (0.0045,34)				1.15732	83.455	14	1	9	0
				1.14296	84.745	39	6	0	2
				1.13659	85.333	3	3	8	1
				1.11671	87.227	10	6	2	2
				1.10469	88.421	11	3	9	0

Pattern: PDF 40-1139 Radiation: 1.54060 Quality: Indexed

Formula		Fe ₂ O ₃		d	2θ	I fix	h	k	l
Name		Iron Oxide		11.89000	7.429	61	0	0	3
Name (mineral)				5.94000	14.902	41	0	0	6
Name (common)				4.92400	18.000	9	1	0	2
				4.44300	19.968	11	1	0	4
				4.16200	21.331	6	1	0	5
				3.61400	24.613	16	0	1	7
				2.97420	30.021	61	0	0	12
Lattice:		Hexagonal		2.95800	30.189	41	1	1	0
S.G.:		P (0)		2.87060	31.131	101	1	1	3
		Mol. weight = 159.69		2.74110	32.642	41	1	0	11
		Volume [CD] = 1083.23		2.64850	33.817	101	1	1	6
		Dx =		2.55510	35.092	31	2	0	1
		Dm =		2.46220	36.462	41	2	0	4
		I/loor = -1.000		2.37400	37.867	44	1	1	9
a =	5.92000	Z = 30		2.37400	37.867	44	0	0	15
c =	35.69000			2.28900	39.330	21	1	0	14
a/b =	1.00000			2.28900	39.330	21	2	0	7
c/b =	6.02872			2.07110	43.669	23	2	0	10
				1.87300	48.569	6	2	0	13
				1.85400	49.099	6	1	1	15
				1.81030	50.366	6	1	2	7
				1.70780	53.622	21	3	0	0
				1.68220	54.505	19	2	0	16
				1.66280	55.195	16	2	1	11
				1.64140	55.977	21	3	0	6
				1.62380	56.638	6	0	2	17
				1.56850	58.827	9	3	0	9
				1.48710	62.395	16	0	0	24
				1.47900	62.775	51	2	2	0
				1.46770	63.314	18	2	2	3
				1.43530	64.916	6	2	2	6
Primary Reference									
Publication: Ukr. Khim. Zh. (Russ. Ed.)									
Detail: volume 52, page 704 (1986)									
Authors: Novosadova, E., Belous, A., Pashkova, E., Antishko, A.									
Radiation: CuKα1				Filter: Not specified					
Wavelength: 1.54060				d-spacing:					
h: 6.5 (0.035, 129)									
SS/FOM: 6.5 (0.035, 129)									

Pattern: PDF 83-2034 Radiation: 1.54060 Quality: Calculated

Formula		La (O H) ₃		d	2θ	I fbc	h	k	l	
Name		Lanthanum Hydroxide		5.66987	15.617	999	1	0	0	
Name (mineral)				3.27350	27.220	554	1	1	0	
Name (common)				3.18737	27.971	828	1	0	1	
				2.83493	31.533	126	2	0	0	
				2.49497	35.967	48	1	1	1	
				2.28365	39.426	516	2	0	1	
				2.14301	42.132	92	2	1	0	
Lattice:		Hexagonal		1.92700	47.124	86	0	0	2	
S.G.:		P63/m (176)		1.88996	48.105	180	3	0	0	
		Mol. weight = 189.93		1.87293	48.571	451	2	1	1	
		Volume [CD] = 143.06		1.82451	49.946	68	1	0	2	
		Dx =		1.69690	53.994	1	3	0	1	
		Dm =		1.66063	55.273	133	1	1	2	
		Vlcor = 6.860		1.63675	56.150	66	2	2	0	
a = 6.54700	Z = 2			1.59368	57.808	37	2	0	2	
c = 3.85400				1.57254	58.661	39	3	1	0	
a/b = 1.00000				1.50652	61.502	1	2	2	1	
c/b = 0.58867				1.45600	63.883	119	1	3	1	
				1.43290	65.038	43	2	1	2	
				1.41747	65.835	17	4	0	0	
				1.34931	69.624	93	3	0	2	
				1.33034	70.764	32	4	0	1	
				1.30076	72.625	17	2	3	0	
				1.25291	75.876	38	1	0	3	
				1.24749	76.265	49	2	2	2	
				1.23727	77.009	57	4	1	0	
				1.23245	77.366	99	2	3	1	
				1.21835	78.432	28	3	1	2	
				1.19587	80.201	1	1	1	3	
				1.17805	81.669	1	4	1	1	
				1.17013	82.341	40	2	0	3	
				1.14183	84.849	14	4	0	2	
				1.13397	85.577	6	5	0	0	
				1.10185	88.709	58	2	1	3	
				1.09117	89.811	15	3	3	0	
ICSD Collection Code: 200090										
Remark From ICSD/CSD: ATOM H 1 +1 6.00 Atoms not located in unit cell										
Temperature Factor: ATF										
Additional Pattern: See PDF 00-036-1481										
Article Title: Structural trends in the lanthanide trihydroxides										
Wyckoff Sequence: h c (P63/M)										
ANX: AX3										
Structure										
Publication: J. Inorg. Nucl. Chem.										
Detail: volume 39, page 65 (1977)										
Authors: Beall, G.W., Milligan, W.O., Wolcott, H.A.										
Primary Reference										
Publication: Calculated from ICSD using POWD-12++										
Radiation:	CuKα1	Filter:	Not specified							
Wavelength:	1.54060	d-spacing:								
SS/FOM:	999.9 (0,30)									

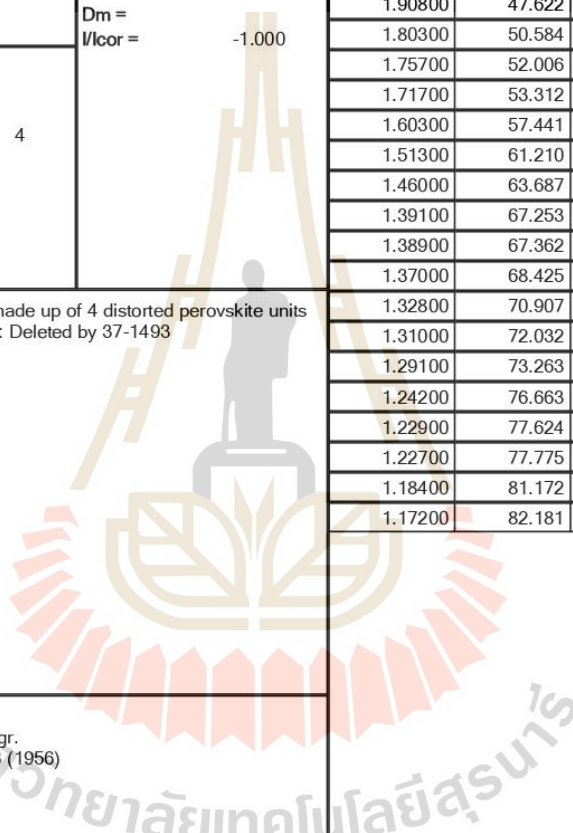
Pattern: PDF 47-1049 Radiation: 1.54060 Quality: Star (*)

Formula Ni O		d		2θ	I fix	h	k	l
Name Nickel Oxide		2.41200		37.249	61	1	1	1
Name (mineral) Bunsenite, syn		2.08900		43.276	100	2	0	0
Name (common)		1.47680		62.879	35	2	2	0
		1.25940		75.416	13	3	1	1
		1.20580		79.409	8	2	2	2
		1.04430		95.058	4	4	0	0
		0.95830		106.993	3	3	3	1
		0.93400		111.122	7	4	2	0
Lattice: Cubic		Mol. weight = 74.7						
S.G.: Fm-3m (225)		Volume [CD] = 72.88						
		Dx =						
		Dm =						
		V_{lcor} = 6.150						
a = 4.17710	Z = 4							
a/b = 1.00000								
c/b = 1.00000								
<p>Color: Green Sample Source Or Locality: Sample obtained from J.T. Baker Chemical Corporation Sample Preparation: Sample annealed for 72 hours at 1100 C General Comments: Average relative standard deviation in intensity of the 5 strongest reflections for 3 specimen mounts = 1.1% General Comments: Validated by calculated pattern Additional Pattern: To replace 00-004-0835 Optical Data: B=2.27</p>								
<p>Primary Reference Publication: ICDD Grant-in-Aid Authors: Martin, K., McCarthy, G., North Dakota State Univ., Fargo, ND, USA.</p>								
Radiation: CuK α 1		Filter: M						
Wavelength: 1.54060		d-spacing:						
SS/FOM: 275.8 (0.0036,8)								

Pattern: PDF 79-2451 Radiation: 1.54060 Quality: Calculated

Formula		La (Ni O3)		d	2 θ	I fix	h	k	l
Name		Lanthanum Nickel Oxide		3.83723	23.161	312	0	1	2
Name (mineral)				2.72865	32.795	1000	1	1	0
Name (common)		Lanthanum nickel(III) oxide		2.69827	33.175	1000	1	0	4
				2.31630	38.848	14	1	1	3
				2.22374	40.534	248	2	0	2
				2.19103	41.167	87	0	0	6
				1.91862	47.342	559	0	2	4
Lattice:		Rhombo.H.axes		1.77005	51.594	4	2	1	1
S.G.:		R-3c (167)		1.72380	53.085	69	1	2	2
		Mol. weight = 245.6		1.70843	53.600	62	1	1	6
		Volume [CD] = 339.07		1.57539	58.544	180	3	0	0
		Dx =		1.56947	58.787	336	2	1	4
		Dm =		1.55213	59.509	152	0	1	8
		V/lor = 6.220		1.47756	62.843	1	1	2	5
a =	5.45730	Z = 6		1.36433	68.749	131	2	2	0
c =	13.14620			1.34914	69.634	133	2	0	8
a/b =	1.00000			1.30433	72.395	3	1	3	1
c/b =	2.40892			1.29433	73.044	1	2	1	7
				1.28549	73.629	24	3	1	2
ICSD Collection Code: 067717				1.27908	74.059	31	3	0	6
Note: Rietveld profile refinement applied				1.26654	74.918	12	1	0	10
Temperature Factor: ITF				1.21754	78.494	109	1	3	4
Additional Pattern: See PDF 01-088-0633				1.20938	79.128	113	1	2	8
Article Title: Neutron-diffraction study of RNiO3 (R= La, Pr, Nd, Sm): Electronically induced structural changes across the metal-insulator transition				1.17310	82.088	2	3	1	5
Wyckoff Sequence: e b a (R3-CH)				1.16290	82.966	18	0	4	2
ANX: ABX3				1.15815	83.382	38	2	2	6
				1.14881	84.214	20	0	2	10
				1.11187	87.704	54	4	0	4
				1.09552	89.358	19	0	0	12
Structure									
Publication: Phys. Rev. B: Condens. Matter									
Detail: volume 46, page 4414 (1992)									
Authors: Garcia-Munoz, J.L., Rodriguez-Carvajal, J., Lacorre, P., Torrance, J.B.									
Primary Reference									
Publication: Calculated from ICSD using POWD-12++									
Radiation:		CuK α 1		Filter:		Not specified			
Wavelength:		1.54060		d-spacing:					
SS/FOM:		999.9 (0,31)							

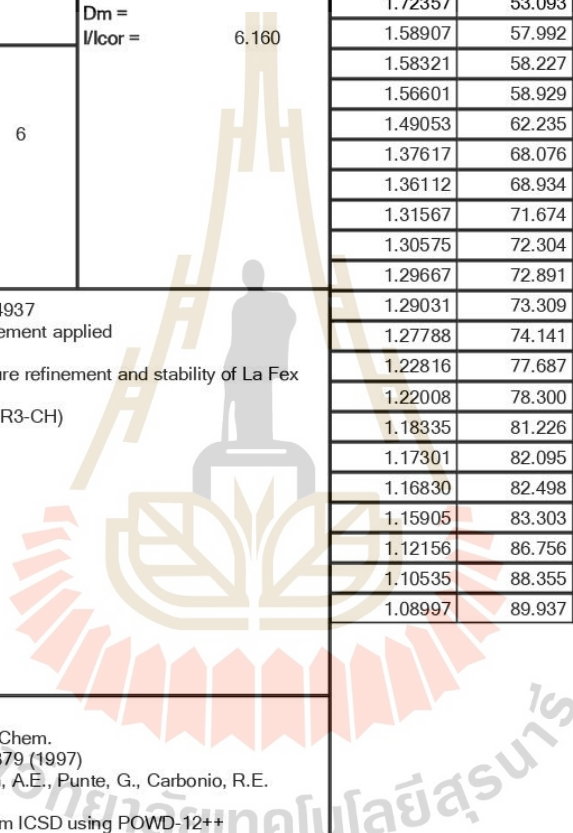
Pattern: PDF 15-0148 Radiation: 1.54060 Quality: Indexed

Formula			d	2 θ	I fix	h	k	l
La Fe O3			3.92900	22.613	50	0	0	2
Name			3.51400	25.325	40	1	1	1
Name (mineral)			2.77800	32.197	100	2	0	0
Name (common)			2.62200	34.169	30	0	2	1
			2.36800	37.967	40	2	1	1
			2.26900	39.691	70	2	0	2
			2.17800	41.424	20	1	1	3
Lattice: Orthorhombic			2.10000	43.038	10	2	1	2
S.G.: Pbn* (62)			1.96500	46.159	80	0	0	4
Mol. weight = 242.75			1.90800	47.622	40	0	2	3
Volume [CD] = 243.09			1.80300	50.584	20	3	0	1
Dx =			1.75700	52.006	50	3	1	0
Dm =			1.71700	53.312	50	1	3	1
V/cor = -1.000			1.60300	57.441	90	3	1	2
a = 5.55600	Z = 4		1.51300	61.210	10	1	0	5
b = 5.56500			1.46000	63.687	30	1	1	5
c = 7.86200			1.39100	67.253	30	0	4	0
a/b = 0.99838			1.38900	67.362	80	4	0	0
c/b = 1.41276			1.37000	68.425	30	0	4	1
			1.32800	70.907	30	4	1	1
General Comments: Cell made up of 4 distorted perovskite units			1.31000	72.032	40	3	1	4
Deleted By or Rejected By: Deleted by 37-1493			1.29100	73.263	30	3	3	1
			1.24200	76.663	80	4	2	0
			1.22900	77.624	40	0	4	3
			1.22700	77.775	30	4	2	1
			1.18400	81.172	40	4	2	2
			1.17200	82.181	70	3	3	3
Primary Reference								
Publication: Acta Crystallogr.								
Detail: volume 9, page 563 (1956) Authors: Geller, Wood.								
Radiation: CrKa	Filter: Not specified							
Wavelength: 1.54060	d-spacing:							
SS/FOM: 5.1 (0.058,91)								

Pattern: PDF 74-2430 Radiation: 1.54060 Quality: Calculated

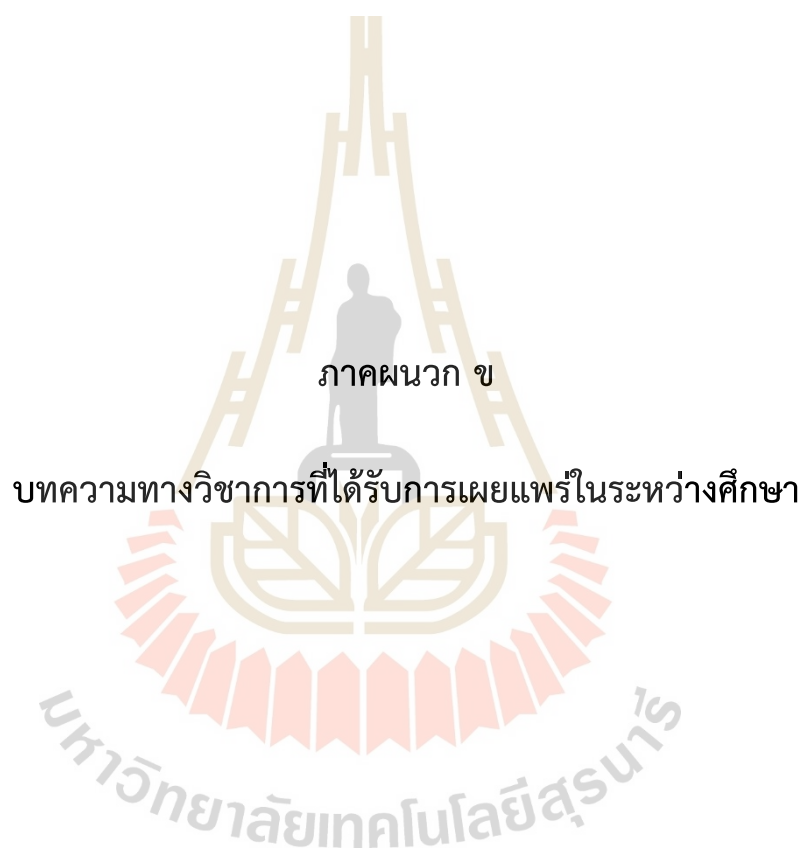
Formula		La ₂ O ₃		d	2θ	I fix	h	k	l
Name		Lanthanum Oxide		3.40980	26.112	310	1	0	0
Name (mineral)				3.06495	29.112	268	0	0	2
Name (common)		Lanthanum oxide - A		2.97981	29.963	1000	1	0	1
				2.27945	39.502	228	1	0	2
				1.96865	46.069	297	1	1	0
				1.75270	52.143	213	1	0	3
				1.70490	53.720	32	2	0	0
Lattice:		Hexagonal		1.65640	55.426	200	1	1	2
S.G.:		P63/mmc (194)		1.64255	55.934	138	2	0	1
		Mol. weight = 325.81		1.53247	60.351	21	0	0	4
		Volume [CD] = 82.3		1.48991	62.264	43	2	0	2
		Dx =		1.39779	66.883	15	1	0	4
		Dm =		1.30906	72.092	63	2	0	3
		V/cor = 11.330		1.28878	73.410	20	2	1	0
a =	3.93730	Z = 1		1.26121	75.289	93	2	1	1
c =	6.12990			1.20927	79.136	47	1	1	4
a/b =	1.00000			1.18803	80.840	33	2	1	2
c/b =	1.55688			1.15368	83.778	34	1	0	5
				1.13972	85.043	7	2	0	4
ICSD Collection Code: 028555				1.13660	85.332	32	3	0	0
Test From ICSD: At least one TF missing				1.09007	89.926	58	2	1	3
Article Title: Strukturuntersuchungen an La ₂ O ₃									
Wyckoff Sequence: f2 a (P63/MMC)									
ANX: A2X3									
Structure									
Publication: Z. Anorg. Allg. Chem.									
Detail: volume 340, page 232 (1965)									
Authors: Mueller-Buschbaum, Hk., von Schnering, H.G.									
Primary Reference									
Publication: Calculated from ICSD using POWD-12++									
Radiation:	CuKα1	Filter:	Not specified						
Wavelength:	1.54060	d-spacing:							
SS/FOM:	999.9 (0,22)								

Pattern: PDF 88-0637 Radiation: 1.54060 Quality: Calculated

Formula		La ((Fe0.4 Ni0.6) O3)		d	2 θ	I fix	h	k	l
Name		Lanthanum Iron Nickel Oxide		3.87094	22.956	312	0	1	2
Name (mineral)				2.75235	32.505	992	1	1	0
Name (common)				2.72223	32.875	1000	1	0	4
				2.33660	38.497	16	1	1	3
				2.24313	40.169	238	2	0	2
				2.21070	40.784	84	0	0	6
				1.93547	46.905	538	0	2	4
Lattice: Rhombo.H.axes		Mol. weight = 244.46		1.78544	51.117	4	2	1	1
S.G.: R-3c (167)		Volume [CD] = 348.08		1.73881	52.591	67	1	2	2
		Dx =		1.72357	53.093	56	1	1	6
		Dm =		1.58907	57.992	182	3	0	0
		Vlcor = 6.160		1.58321	58.227	332	2	1	4
a = 5.50470	Z = 6			1.56601	58.929	149	0	1	8
c = 13.26420				1.49053	62.235	2	1	2	5
a/b = 1.00000				1.37617	68.076	120	2	2	0
c/b = 2.40961				1.36112	68.934	124	2	0	8
				1.31567	71.674	4	1	3	1
				1.30575	72.304	1	2	1	7
				1.29667	72.891	21	3	1	2
ICSD Collection Code: 084937				1.29031	73.309	29	3	0	6
Note: Rietveld profile refinement applied				1.27788	74.141	12	1	0	10
Temperature Factor: ITF				1.22816	77.687	104	1	3	4
Article Title: Crystal structure refinement and stability of La Fex Ni1-x O3 solid solutions				1.22008	78.300	108	1	2	8
Wyckoff Sequence: e b a (R3-CH)				1.18335	81.226	2	3	1	5
ANX: ABX3				1.17301	82.095	15	0	4	2
				1.16830	82.498	31	2	2	6
				1.15905	83.303	18	0	2	10
				1.12156	86.756	49	4	0	4
				1.10535	88.355	18	0	0	12
				1.08997	89.937	1	3	2	1
Structure									
Publication: J. Solid State Chem.									
Detail: volume 133, page 379 (1997)									
Authors: Falcon, H., Goeta, A.E., Punte, G., Carbonio, R.E.									
Primary Reference									
Publication: Calculated from ICSD using POWD-12++									
Radiation: CuK α 1	Filter: Not specified								
Wavelength: 1.54060	d-spacing:								
SS/FOM: 999.9 (0,32)									

Pattern: PDF 88-0639 Radiation: 1.54060 Quality: Calculated

Formula La ((Fe _{0.75} Ni _{0.25}) O ₃)		d	2θ	I fix	h	k	l	d	2θ	I fix	h	k	l
Name Lanthanum Iron Nickel Oxide		4.5188 ₈	19.629	1	0	1	1	1.5635 ₉	59.029	7	2	3	2
Name (mineral)		3.9100 ₄	22.724	179	0	2	0	1.5346 ₄	60.257	1	1	4	2
Name (common)		3.9100 ₄	22.724	179	1	0	1	1.5346 ₄	60.257	1	2	0	3
		3.4967 ₂	25.452	28	1	1	1	1.5326 ₅	60.343	1	2	4	1
		2.7637 ₇	32.367	999	2	0	0	1.5326 ₅	60.343	1	3	0	2
Lattice: Orthorhombic	Mol. weight = 243.46 Volume [CD] = 238.93 Dx = Dm = V_{lcor} = 8.010	2.7637 ₇	32.367	999	1	2	1	1.5039 ₉	61.617	1	3	1	2
S.G.: Pnma (62)		2.6025 ₇	34.432	20	2	1	0	1.5039 ₉	61.617	1	0	5	1
a = 5.52030	Z = 4	2.4754 ₄	36.260	1	1	0	2	1.4504 ₆	64.156	13	3	3	1
b = 7.81420		2.4704 ₂	36.337	2	2	0	1	1.4504 ₆	64.156	13	1	5	1
c = 5.53900		2.3598 ₆	38.103	10	0	3	1	1.4268 ₀	65.351	1	3	2	2
a/b = 0.70644		2.3598 ₆	38.103	10	1	1	2	1.3847 ₅	67.597	28	0	0	4
c/b = 0.70884		2.2594 ₄	39.866	98	0	2	2	1.3818 ₉	67.756	99	2	4	2
		2.2543 ₆	39.960	133	2	2	0	1.3590 ₄	69.054	9	4	1	0
ICSD Collection Code: 084939 Note: Rietveld profile refinement applied Temperature Factor: ITF Article Title: Crystal structure refinement and stability of La Fex Ni1-x O3 solid solutions Wyckoff Sequence: d c2 b (PNMA) ANX: ABX3		2.1677 ₇	41.629	9	1	3	1	1.3590 ₄	69.054	9	2	5	0
		2.0880 ₄	43.297	2	2	2	1	1.3431 ₄	69.990	1	1	0	4
		1.9550 ₂	46.409	263	0	4	0	1.3391 ₃	70.231	1	4	0	1
		1.9550 ₂	46.409	263	2	0	2	1.3237 ₂	71.171	2	1	1	4
		1.8965 ₆	47.927	21	2	3	0	1.3215 ₁	71.309	2	2	5	1
		1.8965 ₆	47.927	21	2	1	2	1.3215 ₁	71.309	2	1	5	2
		1.7943 ₇	50.845	3	2	3	1	1.3038 ₉	72.423	14	3	0	3
		1.7943 ₇	50.845	3	1	3	2	1.3038 ₉	72.423	14	1	4	3
		1.7475 ₇	52.308	46	3	0	1	1.3019 ₃	72.550	12	4	2	0
		1.7475 ₇	52.308	46	1	4	1	1.3019 ₃	72.550	12	3	4	1
		1.7086 ₂	53.594	5	1	1	3	1.2855 ₉	73.622	7	3	1	3
		1.7042 ₂	53.743	27	3	1	1	1.2701 ₈	74.666	1	1	2	4
Structure Publication: J. Solid State Chem. Detail: volume 133, page 379 (1997) Authors: Falcon, H., Goeta, A.E., Punte, G., Carbonio, R.E. Primary Reference Publication: Calculated from ICSD using POWD-12++		1.5978 ₇	57.642	172	0	4	2	1.2667 ₉	74.900	1	4	2	1
		1.5978 ₇	57.642	172	1	2	3	1.2356 ₃	77.131	71	4	0	2
		1.5942 ₇	57.785	244	3	2	1	1.2356 ₃	77.131	71	1	6	1
		1.5942 ₇	57.785	244	2	4	0	1.2224 ₈	78.117	4	2	1	4
Radiation: CuKα1	Filter: Not specified												
Wavelength: 1.54060	d-spacing:												
SS/FOM: 45.1 (0.0121,55)													



ภาคผนวก ข

บทความทางวิชาการที่ได้รับการเผยแพร่ในระหว่างศึกษา

THE TRANSFORMATION OF AUTOMOTIVE INDUSTRIAL WASTE TO USEFUL IRON COMPOUNDS

Natthawat Chuprasoet¹, Thanasak Singlaem¹, Rattana Borrisutthekul², and Siriwan Chokkha^{1,*}

Received: January 23, 2021; Revised: March 13, 2021; Accepted: March 15, 2021

Abstract

Automobiles are an important factor for the performance of everyday activities, facilitating human transportation. As a result, Thailand's automotive industry is growing rapidly to meet the demand for automobiles, resulting in a high production rate. The disadvantage of large-scale production is an increase in automotive industrial waste in large amounts of 50-60 tons per year. Landfill is used as a traditional form of industrial waste management with an exchange rate of 1,800 baht per ton. In this work, the automotive industrial waste (Thailand source) was studied and used as a precursor to prepare a new chemical compound. The X-ray diffraction (XRD) analysis of the automotive industrial waste used in the study as first priority pointed to a rich source of Fe-iron and Fe₂O₃. The contaminated matter in waste is washed with water and removed by using a magnet. Hydrochloric acid (HCl) and nitric acid (HNO₃) react with the automotive industrial waste to form a new chemical compound of iron. For HCl acid, the phases of Fe-iron and Fe₂O₃ change their composition to form a new composition of FeCl₂·4(H₂O). FeCl₂·4(H₂O) shows high solubility in water with the value of 0.1 g/L at room temperature. For HNO₃ acid, the phase of Fe-iron changes the composition to form a new phase of Fe₂O₃ which is insoluble in water. From the results, the new products (FeCl₂·4(H₂O) and Fe₂O₃) of automotive industrial waste can be utilized as a flocculant in wastewater treatment, a starting material for magnetic ceramics, coatings for drug delivery for anti-cancer drugs, and so on. The results suggested that the reworked automotive waste served to reduce waste and the environmental impact, and to add value to automotive waste from the automotive parts industry.

Keywords: Sustainable waste management, iron, automotive industry, solubility, alternative chemical compound

Introduction

Metal materials are the basic raw materials for other industries (Miller *et al.*, 2000) such as the construction industry, electrical appliance industry, electronics industry, household appliance industry and automotive industry, among others. The automotive industry is one of the world's most important industries and is increasingly important as the world's demand for energy is increasing in terms

¹ School of Ceramic Engineering, Institute of Engineering, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima, 30000 Thailand. E-mail: Siriwan@sut.ac.th

² School of Metallurgical Engineering, Institute of Engineering, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima, 30000 Thailand.

* Corresponding author

of the economy, employment, and automotive technology development (Orsato and Wells, 2007; Liu and Chen, 2014; Manojit *et al.*, 2019). The main component materials in automobiles are iron and steel, accounting for more than 70% of the total automobile weight (Pomykala *et al.*, 2007). In Thailand, the automobile industry is one of the world's larger automobile parts manufacturing industries and assembly bases. The automobile is an important factor for everyday activities in facilitating human transportation (Preeti *et al.*, 2016), and consumer demand for automobiles has increased. As a result, Thailand's automotive industry is growing rapidly with a high production rate. The high production rate leads to an increase in the level of automotive industrial waste (PRNewswire, 2015) caused as automotive parts are manufactured by metal casting for use as engine components such as bolts and screws, etc. These parts are cut, ground, and polished to meet the specified production standards. This production causes automotive industry waste in large amounts of 50-60 tons per year per small company. Landfill is used as an alternative to automotive industrial waste management with waste disposal costs of 1,800 baht per ton. The consequences of automotive industrial waste in landfills is that chemical reactions in corrosion can occur, leading to toxins contaminating the air, rivers, and soil and posing a danger to human health, animals, and the environment (Geoffrey, 2003).

Nowadays, the automotive industry solves the problem of waste disposal from production lines by incineration, landfill, and the recovery and recycling of iron and aluminum waste. Waste recasting of the automotive industry comprises automotive parts, construction materials, and starting material for the synthesis of new products. Various studies have investigated the recycling of waste from the automotive industry such as Jirang and Hans. That work reported on the recycling of aluminum from the automotive industry by separating the aluminum alloy using laser-induced breakdown spectroscopy and solid-state recycling in aluminum scrap (Jirang and Hans, 2010). This is better than conventional remelting and can result in energy savings and a higher yield of metal. Saeed *et al.* studied the recycling of niobium from the automotive industry to reduce the mining costs for niobium and to reduce the CO₂ gas which is generated as greenhouse gas (GHG) emissions (Saeed *et al.*, 2019). Helmut and Gerhard studied the recycling and refining of magnesium scrap by melting processes, occurring under inhibitive gas or flux to control the factors of annealing temperature leading to the purification of magnesium (Helmut and Gerhard, 2002). However, there are few research studies that examined the

recycling of automotive industrial waste. So, the most important aspect of the recycling of automotive industrial waste is the reduction of traditional waste management problems from the landfill technique and the incineration which causes pollution of the environment.

In this work, to solve this problem, we study the recycling of automotive industrial waste that is generated by the grinding process. The automotive waste was first washed by using water to obtain a high purity of waste, before use as a next step precursor. Before use the structural phase and chemical composition of the automobile waste could be identified by XRD and XRF. Then, the washed waste was mixed and reacted with acids (HCl and HNO₃) and bases (NaOH) to change the chemical composition of the waste, to form a new chemical composition of Fe-waste. Finally, the structural phase, particle size distribution, microstructure, and solubility in water were analysed by XRD, Laser-PSD, SEM and dissolution of powder in water, respectively.

Materials and Methods

Waste Preparation

The Fe-waste from Thailand's automobile industry (Rayong province) is generated by a grinding process. The ground waste was contaminated with some auto parts, dust, cutting fluid, and solid grinding stone. The waste powder was dried in the oven at 100°C for 24 h to remove water and the cutting fluid which is a physical liquid derived from the grinding process. The dried waste powder was sieved through 325 mesh (45 microns) to eliminate some contamination from auto parts. After that, the structural phase and chemical composition of the Fe-waste were analysed by X-ray diffraction (XRD) using Bruker D2 Advance with the analytical 2-theta range of 10°-80° (Step size = 0.02°/step; step time = 0.5 sec/step) and X-ray fluorescence (XRF). After confirming a structural phase of the Fe-waste, The Fe waste powder was washed by using the water to remove oil and the magnetic was used to separate a contaminant from the grinding process. After that, the Fe-waste slurry was dried in the oven at 100°C for 24 h to create a dark brown powder. The Fe-waste powder was crushed and sieved through a 325 mesh again before use as a precursor for synthesis of a new Fe-structure.

Synthesis of the Fe-Structure from Automotive Industrial Waste

After removing the contaminated matter from the automotive industrial waste, the dried waste precursor was used as a starting raw material.

It should be noted that acids and bases are highly reactive chemicals with reactive metals such as Fe-waste powder. Therefore, hydrochloric acid 36% (HCl, Ajax Finechem), nitric acid 70% (HNO₃, Ajax Finechem) and sodium hydroxide 99% (NaOH, QR&C) were candidates as a reactive chemical to combine with Fe-waste precursor in a chemical reaction to form a new Fe-structure. The stoichiometry of the waste powder and reactive chemical was calculated and a weighted balance was achieved before mixing in water. The mix solution was soaked in a glass container for 20 min to form a complete chemical reaction. During the chemical reaction, there was a lot of foam on the surface and inside of the mixture, indicating the decomposition of the gas state. After the chemical reaction was complete, the mixture was dried at 80°C for 24 h to remove the remaining water and gas. Then the dried powder was crushed and sieved through 325 mesh (45 microns) before characterization and property testing. The flowchart explaining the experiment is presented in Figure 1.

Characterization and Property Test

The structural phase of the new Fe-chemical composition from automotive waste was identified by X-ray diffraction (XRD, Bruker D2 PHASER) with the analytical 2-theta range of 10°-80°, using a step time of 0.5 sec/step and step size of 0.02°/step. In addition, a Topas-based software computer was used for quantitative analysis.

Particle size distribution (PSD, Horiba LA-950V2) was used to determine and characterize the new Fe-chemical composition, and then the microstructure of the new Fe-chemical composition was observed via scanning electron microscope (SEM, JEOL Neoscope JCM-5000). Finally, the solubility in water of the new Fe-chemical composition was measured by using the dissolution of the new Fe-chemical composition in water at room temperature.

Results and Discussion

Characterizations of Dried Waste Powder from Automobile Industry

The chemical composition of waste powder from the automobile industry was analyzed by ED-XRF as shown in Table 1. The oxides in Fe-waste powder can be categorized into the rich source of iron (III) oxide (Fe₂O₃, 97.14wt%) and other additive oxides (2.86 wt%) such as chromium (III) oxide (Cr₂O₃), aluminum oxide (Al₂O₃), nickel (II) oxide (NiO) and copper (II) oxide (CuO). From the result, iron oxide is a key raw material for manufacturing a wide range of steel products, but

using only iron in the production of steel often has disadvantages such as high stiffness and high corrosion with humidity and water. To improve the properties of Fe-steel, the other additive oxides were added in the manufacturing process, such as chromium (Cr), aluminum (Al), nickel (Ni), and copper (Cu). There are various advantages to adding dopants into a steel. Cr metal is used for increasing the resistance to oxidation, and the resistance increases with an increasing amount of Cr. Al additive matter is used as a deoxidizer and denitrizer in steel production. Ni metal is added and mixed with Cr to form the most important class of corrosion and heat resisting steel. Finally, Cu is added to enhance the corrosion resistance in sea water and sulphuric acid environments. That is the reason why analysis results of Fe-waste powder from the automobile industry have the iron oxide value of less than 100wt%.

The XRD pattern of the dried Fe-waste powder is shown in Figure 2. The Fe metal structure was observed in the analytical XRD pattern, consisting of 2 crystal structures of body center cubic structure (Lattice parameter, a = 2.86 Å) as JCPDS No. 01-1252 with Im-3m space-group symmetry at 2-theta of 44.142° and body center cubic structure (Lattice parameter, a = 2.85 Å) as JCPDS No. 03-1050 at 2-theta of 44.833°.

Characterizations of the New Fe-chemical Composition from the Automobile Industry

The analytical XRD patterns of the new Fe-chemical compositions are shown in Figure 3. The new Fe product from the reaction of Fe-waste



Figure 1. The experimental process in this work

Table 1. The chemical composition of Fe-waste (mass fraction, %)

Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	NiO	CuO
97.14	1.45	1.01	0.24	0.16

powder and HCl acid is presented in (Figure. 3(a)). Iron chloride hydrate ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) with monoclinic structure as JCPDS No. 71-0668 and iron oxide chloride hydroxide (FeOOHCl) with monoclinic structure as JCPDS No. 42-1315 are identified as the major components in the XRD pattern. The Topas-based computer program was used to analyse the amount of structural phase. In that result, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ with the value of 59.73% was higher than FeOOHCl (40.27%). The chemical reaction of Fe-waste and HCl was explained in Equations (1) and (2) as follows:

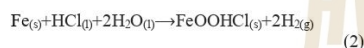
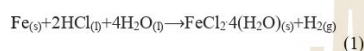
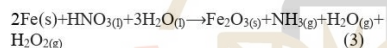


Figure 3(b) is the new Fe_2O_3 structure that resulted from the chemical reaction between Fe-waste powder with HNO_3 . The maghemite with the chemical formula of Fe_2O_3 is presented in the XRD pattern, indicating the complete chemical formula of Fe-waste powder and HNO_3 reactive acid. The occurring Fe_2O_3 phase is a cubic structure as JCPDS No. 39-1346 with lattice parameter, $a = 8.35 \text{ \AA}$. The Topas program also confirms that the Fe_2O_3 phase is 100%. The chemical reaction between Fe-waste powder and HNO_3 was predicted and defined in Equation (3) as follows:



The result of XRD from the chemical reaction between Fe-waste powder and NaOH is shown in (Figure 3(c)). Sodium iron oxide (NaFeO_2) is identified as the major component with an orthorhombic structure as JCPDS No. 82-1495. The Topas-based program was used to confirm the complete chemical reaction between Fe-waste powder and NaOH with 100% of the NaFeO_2 phase. And then finally, the chemical reaction of Fe-waste powder and NaOH was presented in Equation (4) as follows:



The particle size distribution of the new Fe-waste powder is shown in (Figure 4). The cumulative mass percent larger (CMPL) and cumulative mass percent finer (CMPF) curves intersect at D50, indicating that the average particle size of the new Fe-chemical composition is 6.09 microns. In addition, a size variation from 1.43 microns (D10) to 13.51 microns (D90) and

distribution range (D90-D10) is 12.08 microns. The histogram confirmed the agglomeration of Fe-particles. The curve is shifted to the left-hand side, indicating that the most of synthesized Fe-particles tend to be larger than the average sized Fe-particle.

The microstructure of new Fe-chemical compositions was measured using SEM at 15kV

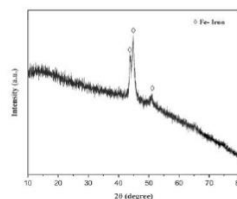


Figure 2. The XRD pattern of dried Fe-waste powder

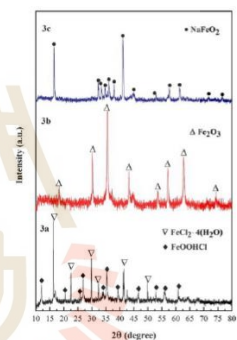


Figure 3. The XRD pattern of new Fe-chemical compositions: (a) Fe-waste reacted with HCl, (b) Fe-waste reacted with HNO_3 and (c) Fe-waste reacted with NaOH

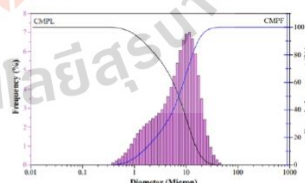


Figure 4. Particle size distribution of the Fe-waste reacted with HNO_3

Table 2. Solubility in water of the new Fe-chemical composition

Product	Amount of powder (g)	Amount of water (L)	Solubility in water (g/L)
Fe-iron	0.1	Insoluble	Insoluble
FeOOHCl and FeCl ₂ ·4(H ₂ O) (Fe reacted with HCl)	0.1	1	0.10
Fe ₂ O ₃ (Fe reacted with HNO ₃)	0.1	Insoluble	Insoluble
NaFeO ₂ (Fe reacted with NaOH)	0.1	Insoluble	Insoluble

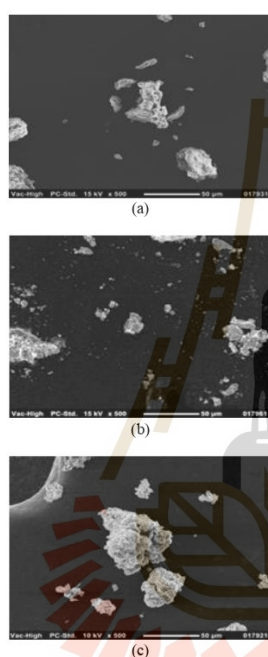


Figure 5. Scanning electron microscopy images of the new Fe-chemical compositions: (a) Fe-waste reacted with HCl, (b) Fe-waste reacted with HNO₃ and (c) Fe-waste reacted with NaOH

with resolution of 500x as displayed in (Figure 5). The different micrograph images of all powders after reaction with acids and bases are non-significant as found in (Figures 5(a), 5(b), and 5(c)). The distribution of the new Fe-chemical composition was shown in the form of a wide distribution, consisting of small sized to large sized particles. However, the SEM micrographs were

observed to show small particle agglomeration into larger particles.

Solubility of new Fe-chemical compositions was measured by using the dissolution of Fe powder in water at room temperature (30°C) as shown in (Table 2). The Fe-waste powder was shown to be practically insoluble in water, similar to Fe₂O₃ (Fe reacted with HNO₃) and NaFeO₂ (Fe reacted with NaOH). In addition, FeOOHCl and FeCl₂·4(H₂O) (Fe reacted with HCl) is slightly soluble in water at room temperature with the value of 0.10 g/L. However, the solubility in water can also be explained by the intermolecular attraction. If the solute is an ionic compound, it has a very high attraction between ions and dissolves better in a strong solvent than in a less polar solvent. Therefore, ionic compounds are highly soluble in very strong solvents.

Conclusions

The study of the recycling of automotive industry waste to produce a new Fe-chemical composition, can be summarized as:

1. The automotive industry waste is Fe-metal with a high quantitative percentage of 97.14%.
2. The new Fe-products from the chemical reaction between Fe-waste powder with HCl acid, HNO₃, and NaOH are FeCl₂·4(H₂O), FeOOHCl, Fe₂O₃, and NaFeO₂, respectively.
3. The average particle size of the new Fe-chemical composition is 6.09 microns, indicating the high chemical reaction rate to act with surroundings because of the small size of particles.

Thus, the results suggested that the reworked study of automotive waste completely reduces waste and environmental impact, and adds value to automotive waste from the automotive parts industry.

Acknowledgments

This work did not receive any specific grant from funding agencies in the public, commercial, or

not-for-profit sectors. I also thank Suranaree University of Technology (SUT) for facilitating the development of part of the research in our work.

Reference

- Geoffrey, H. (2003). Solid waste treatment and disposal: effects on public health and environmental safety. *Biotechnology Advances*, 22(1-2):71-79.
- Helmut, A. and Gerhard, H. (2002). Recycling of different types of magnesium scrap. *TMS (The Minerals, Metals & Materials Society)*. Available from: https://www.researchgate.net/publication/266499198_Recycling_of_different_types_of_magnesium_scrap. Accessed date: Jan, 2015.
- Jirang, C. and Hans, J.R. (2010). Recycling of automotive aluminum. *Trans. Nonferrous Met.*, 20(11):2,057-2,063.
- Liu, Y., Liu, Y., and Chen, J. (2014). The impact of the chinese automotive industry: scenarios based on the national environmental goals. *J. Clean. Product.*, 96:102-109.
- Manojit, G., Arkajit, G., and Avimava, R. (2019). Renewable and sustainable materials in automotive industry. *Encyc. Renew. Sustain. Mat.*, doi: 10.1016/b978-0-12-803581-8.11461-4.
- Miller, W.S., Zhuang, L., Bottema, J., Wittebrood, A.J., Smet, P.D., Haszler, A., and Vieregge, A. (2000). Recent development in aluminium alloys for the automotive industry. *Mat. Sci. Eng.*, A280:37-49.
- Orsato, R.J. and Wells, P. (2007). The automobile industry & sustainability. *J. Clean. Product.*, 15(11-12):989-993.
- Pomykala, J.A., Jr., Jody, B.J., Daniels, E.J., and Spangenberg, J.S. (2007). Automotive recycling in the united states: energy conservation and environmental benefits. *JOM.*, November:41-45.
- Preeti, S., Aksha, S., Ajay, S., and Preeti, S. (2016). Automobile waste and its management. *Chem. Environ. Sci.*, 4(2):01-07.
- PRNewswire. (2015). Waste Management in the Automotive Industry 2015-2019. Available from: <http://www.prnewswire.com/news-releases/waste-management-in-the-automotive-industry-2015-2019-300173788.html>. Accessed date: Nov 15, 2015.
- Saeed, R.G., Nikita, K., Mohammad, E.W., and Andrzej, K. (2019). Environmental sustainability of niobium recycling: the case of the automotive industry. *Recycling*, 4(1):1-23.



ประวัติผู้เขียน

นายณัฐวัชร จูประเสริฐ เกิดเมื่อวันที่ 4 มิถุนายน พ.ศ. 2539 ภูมิลำเนาอยู่ที่ ตำบลไผ่กองดิน อำเภอบางปลาม้า จังหวัดสุพรรณบุรี สำเร็จการศึกษาระดับชั้นประถมศึกษาจากโรงเรียนสุพรรณภูมิ ในปี พ.ศ. 2550 ตั้งอยู่ที่ ถนนหมื่นหาญ ตำบลท่าพี่เลี้ยง อำเภอเมืองสุพรรณบุรี จังหวัดสุพรรณบุรี และได้เข้ารับการศึกษต่อในระดับชั้นมัธยมศึกษาตอนต้น และมัธยมศึกษาตอนปลาย ที่โรงเรียนบางปลาม้า “สูงสูमारผดุงวิทย์” ตำบลโคกคราม อำเภอบางปลาม้า จังหวัดสุพรรณบุรี จนสำเร็จการศึกษาระดับมัธยมศึกษาในปี พ.ศ. 2557 และได้เข้ารับการศึกษต่อในระดับอุดมศึกษาจนสำเร็จการศึกษาระดับปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ในปี พ.ศ. 2562

หลังจากสำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรีแล้ว ได้เข้ารับการศึกษต่อในระดับปริญญาโท ที่สาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ในปี พ.ศ. 2562 โดยได้รับทุนการศึกษาจากกองทุนสนับสนุนการวิจัยและพัฒนา (ทุน OROG) ซึ่งเป็นทุนแก่นักศึกษาระดับบัณฑิตศึกษาที่คณาจารย์ได้รับทุนวิจัยจากแหล่งทุนภายนอก และในระหว่างการศึกษาปริญญาโทได้มีโอกาสทำงานวิจัยกับนักเรียนโรงเรียนราชสีมาวิทยาลัย ของโครงการสนับสนุนการจัดตั้งห้องเรียนวิทยาศาสตร์ในโรงเรียนโดยการกำกับดูแลของมหาวิทยาลัย (โครงการวมว.) โดยการกำกับดูแลของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ในหัวข้อเรื่อง “การสังเคราะห์สเต็มจากของเสียอุตสาหกรรมยานยนต์ สำหรับนำไปใช้ในระบบเคลือบผิวเซรามิก” อีกทั้งได้ปฏิบัติงานในตำแหน่งผู้ช่วยสอนของสาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก จึงทำให้เกิดการเรียนรู้และพัฒนาหลักการทำงานวิจัย ซึ่งสามารถนำมาประยุกต์ใช้กับวิทยานิพนธ์ของผู้วิจัยได้ รวมถึงได้มีผลงานทางวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์ และนำเสนอในงานการประชุมวิชาการระดับนานาชาติ The 5th International Conference on Smart Materials and Nanotechnology (SMARTMAT@2020) เมื่อวันที่ 1-4 ธันวาคม พ.ศ. 2563 ณ นางนุช การ์เด้น รีสอร์ท จังหวัดชลบุรี ประเทศไทย โดยมีรายละเอียดปรากฏในภาคผนวก ข.