

การกู้คืนโลหะมีค่าจากแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนเสื่อมสภาพที่ผ่านการเผา
ด้วยกระบวนการโลหวิทยาสารละลาย



นางสาวรัชชา วงศ์นารี

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรดุษฎีบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมวัสดุ
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
ปีการศึกษา 2567

RECOVERY OF VALUABLE METALS FROM CALCINED END-OF-LIFE
LITHIUM-ION BATTERIES THROUGH HYDROMETALLURGICAL
PROCESS



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of
Doctor of Philosophy in Materials Engineering
Suranaree University of Technology
Academic Year 2024

การกู้คืนโลหะมีค่าจากแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนเสื่อมสภาพที่ผ่านการเผา

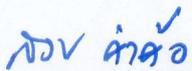
ด้วยกระบวนการโลหวิทยาสารละลาย

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา
ตามหลักสูตรปริญญาคุษฎีบัณฑิต

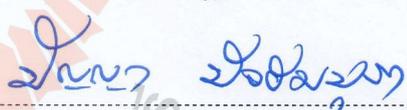
คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

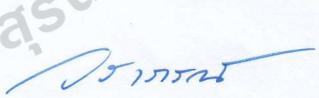

.....
(รศ. ดร. วิฑูร อุทัยแสงสุข)

ประธานกรรมการ


.....
(ผศ. ดร. สงบ คำค้อ)
กรรมการ (อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์)


.....
กรรมการ (ผศ. ดร. รุานปนิย์ พิชรวิชญ์)


.....
กรรมการ (ผศ. ดร. ปัญญา บัวสมบุรา)


.....
(ผศ. ดร. วราภรณ์ ปิยวิทย์)

กรรมการ


.....
(รศ. ดร. ยุพาพร รักสกุลพิวัฒน์)

รองอธิการบดีฝ่ายวิชาการและประกันคุณภาพ


.....
(รศ. ดร. พรศิริ จงกล)

คณบดีสำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

นัชชา วงศ์นารี : การกู้คืนโลหะมีค่าจากแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนเสื่อมสภาพที่ผ่านการเผา
ด้วยกระบวนการโลหวิทยาสารละลาย (RECOVERY OF VALUABLE METALS FROM
CALCINED END-OF-LIFE LITHIUM-ION BATTERIES THROUGH HYDROMETALLURGICAL
PROCESS) อาจารย์ที่ปรึกษา : ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สงบ คำค้อ, 213 หน้า

คำสำคัญ : การรีไซเคิล/โลหะมีค่า/แบตเตอรี่ลิเทียมไอออน/โลหวิทยาสารละลาย/จลนศาสตร์

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาการกู้คืนโลหะมีค่าจากผงอิเล็กทรอนิกส์ที่เกิดจากการเผา
แบตเตอรี่ลิเทียมไอออนเสื่อมสภาพและศึกษาจลนศาสตร์การชะละลาย โดยได้ศึกษาอิทธิพลของความ
เข้มข้นกรดซัลฟิวริก ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว
เวลาการชะละลาย และอุณหภูมิในการชะละลาย ต่อความสามารถในการชะละลายของโลหะ
จากการทดลองพบว่าสภาวะการชะละลายที่เหมาะสมคือ การชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้น
1 โมลาร์ ร่วมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เข้มข้น 1% โดยปริมาตร อัตราส่วนของแข็งต่อของเหลว
50 กรัมต่อลิตร ระยะเวลา 60 นาที และอุณหภูมิ 60°C โดยให้ประสิทธิภาพการชะละลายลิเทียม
นิกเกิล และแมงกานีส 100% และโคบอลต์ 97.17% การศึกษาจลนศาสตร์การชะละลายโลหะมีค่า
พบว่า มีลักษณะเป็นไปตามแบบจำลองของ Avrami ซึ่งได้อธิบายกลไกการชะละลายโลหะด้วยการ
แพร่และปฏิกิริยาเคมีที่พื้นผิว ผลจากการทดลองพบว่าพลังงานกระตุ้นของลิเทียมมีค่า 7.83 กิโลจูล/โมล
ของนิกเกิลมีค่า 5.65 กิโลจูล/โมล และของโคบอลต์มีค่า 5.08 กิโลจูล/โมล สารละลายที่ได้จากการ
ชะละลายถูกนำมาทำให้บริสุทธิ์สูงขึ้นและจากนั้นนำมาตกตะกอนให้เป็นสารประกอบด้วยสภาวะที่
เหมาะสมดังนี้ ขั้นตอนแรกทำการกำจัดอะลูมิเนียมด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 30% ที่ pH 7
ทำให้สามารถกำจัดอะลูมิเนียมได้ 98.18% จากนั้นนำสารละลายมาตกตะกอนด้วยกรดออกซาลิก
โดยกำหนดอัตราส่วนโมลของกรดออกซาลิกต่อนิกเกิลไอออนที่ 1.5:1 อุณหภูมิ 60°C เวลา 60 นาที
ทำให้เกิดสารประกอบนิกเกิล-โคบอลต์-แมงกานีสออกซาลาเลทไดไฮเดรตที่มีความบริสุทธิ์หลังล้างน้ำ
99.70% จากนั้นนำสารละลายมาตกตะกอนด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 30% ที่ค่า pH 11
ทำให้เกิดสารประกอบแมงกานีสออกไซด์ที่มีความบริสุทธิ์หลังล้างน้ำ 96.32% ในขั้นตอนสุดท้าย
นำสารประกอบมาตกตะกอนด้วยไดโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟต โดยใช้อัตราส่วนโมลไดโซเดียม
ไฮโดรเจนฟอสเฟตต่อไอออนลิเทียม 6:1 อุณหภูมิ 90°C เวลา 60 นาทีทำให้เกิดสารประกอบ
สารประกอบลิเทียมฟอสเฟตที่มีความบริสุทธิ์ 99.35%

สาขาวิชา วิศวกรรมโลหการ

ปีการศึกษา 2567

ลายมือชื่อ นัชชา วงศ์นารี
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ทน คำค้อ

NATCHA WONGNAREE : RECOVERY OF VALUABLE METALS FROM CALCINED END-OF-LIFE LITHIUM-ION BATTERIES THROUGH HYDROMETALLURGICAL PROCESS. THESIS ADVISOR: ASSOCIATE PROFESSOR Dr. SAKHOB KHUMKOA, Ph.D., 213 PP.

Keywords : Recycling/Valuable Metals/Lithium-Ion Batteries/ Hydrometallurgy/Kinetics

This research aims to investigate the recovery of valuable metals from electrode powder derived from incinerated spent lithium-ion batteries and to study the kinetics of leaching. The experiment investigated the influence of sulfuric acid concentration, hydrogen peroxide concentration, solid-to-liquid ratio, leaching time, and temperature on the metal leaching efficiency. Experimental results revealed that optimal leaching conditions were achieved using 1 M sulfuric acid with 1% v/v hydrogen peroxide, a solid-to-liquid ratio of 50 g/L, a leaching duration of 60 minutes, and a temperature of 60°C. These conditions yielded 100% leaching efficiency for lithium, nickel, and manganese, and 97.17% for cobalt. The kinetics study of valuable metal leaching demonstrated conformity to the Avrami model, which explains the metal leaching mechanism through diffusion and surface chemical reactions. The activation energies were determined to be 7.83 kJ/mol for lithium, 5.65 kJ/mol for nickel, and 5.08 kJ/mol for cobalt. The leachate underwent purification and subsequent precipitation under optimized conditions. The first step involved removing aluminum using a 30% sodium hydroxide solution at a pH of 7, resulting in a 98.18% elimination of aluminum. The solution was then precipitated with oxalic acid at a molar ratio of 1.5:1 (oxalic acid to nickel ions), at 60°C for 60 minutes, producing nickel-cobalt-manganese oxalate dihydrate with a purity of 99.70% after washing with water. Subsequently, precipitation with a 30% sodium hydroxide solution at pH 11 yielded manganese oxide with a purity of 96.32% after washing. In the final step, precipitation with disodium hydrogen phosphate at a molar ratio of 6:1 (disodium hydrogen phosphate to lithium ions) at 90°C for 60 minutes yields a lithium phosphate compound with 99.35% purity.

School of Metallurgical Engineering
Academic Year 2024

Student's Signature นัชชา วงษ์นารี
Advisor's Signature S. Khumkoa

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับสมบูรณ์เล่มนี้ สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดีเนื่องด้วยได้รับความอนุเคราะห์และความเอาใจใส่จากบุคคลากรทางด้านวิชาการ หน่วยงานที่เกี่ยวข้อง ครอบครัว และมิตรสหายทุกท่าน ในโอกาสนี้ผู้วิจัยจึงขอแสดงคำขอบคุณบุคคลากรทุกท่าน ดังนี้

ขอขอบพระคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สงบ คำค้อ ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ซึ่งได้ให้คำปรึกษาชี้แนะแนวทาง และให้กำลังใจแก่ผู้วิจัยทั้งด้านวิชาการและการใช้ชีวิตในสังคม อันก่อให้เกิดประโยชน์ต่อผู้วิจัย ตลอดจนวิทยานิพนธ์เล่มนี้สำเร็จลุล่วงด้วยดี

ขอขอบพระคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ฐาปนีย์ พัชรวิษณุ ที่คอยให้คำปรึกษาด้านวิชาการ และช่วยเหลือ แนะนำการเขียนงานเชิงวิชาการเป็นอย่างดี อันเป็นประโยชน์ต่องานวิจัย อีกทั้งยังให้กำลังใจแก่ผู้วิจัยตลอดมา

ขอขอบพระคุณอาจารย์ทงศักดิ์ ยิงนคร ผู้ที่ให้คำปรึกษาความรู้ด้านวิชาการอันเกิดประโยชน์ต่องานวิจัย และให้กำลังใจแก่ผู้วิจัยสม่ำเสมอ

ขอขอบคุณคณะกรรมการทุกท่านที่ได้กรุณาให้คำแนะนำ ชี้แนะ ตรวจสอบและแก้ไข จนทำให้งานวิจัยฉบับนี้เสร็จสมบูรณ์ด้วยดี

ขอขอบคุณมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ที่ได้มอบทุนการศึกษาให้แก่ผู้วิจัย

ขอขอบคุณกรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่ (กพร.) ที่มีส่วนสำคัญในการสนับสนุนงบประมาณและจัดหาวัสดุดิบสำหรับการทำวิทยานิพนธ์ฉบับนี้

ขอขอบคุณพี่เอมอร ก่อเกียรติสกุล และเพื่อนพี่น้องพี่ ทีมงานศูนย์วิจัยนวัตกรรมการผลิตและรีไซเคิลโลหะ ที่คอยช่วยเหลือและให้คำแนะนำแก่ผู้วิจัย อีกทั้งยังสนับสนุนและให้กำลังใจตลอดระยะเวลาการทำงานวิจัย นอกจากนี้ ขอขอบคุณผู้ที่มีส่วนเกี่ยวข้องทุกท่าน ที่ได้กล่าวถึงข้างต้น

ผู้วิจัยมีความซาบซึ้งในความกรุณาของทุกท่านที่ได้กล่าวถึงและไม่ได้กล่าวถึงในที่นี้ ซึ่งได้ให้ความช่วยเหลือ สนับสนุนและให้กำลังใจแก่ผู้วิจัยตลอดมา ขอขอบคุณทุกท่านด้วยความจริงใจ ผู้วิจัยขอมอบคุณประโยชน์อันเกิดจากวิทยานิพนธ์เล่มนี้แก่ บิดา มารดา อันเป็นที่รักและเคารพรักยิ่ง ที่คอยอบรม สั่งสอน เลี้ยงดูเป็นอย่างดี และเป็นกำลังใจที่สำคัญตลอดมา อันเป็นส่วนสำคัญที่ทำให้วิทยานิพนธ์เล่มนี้สำเร็จลุล่วงด้วยดี

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อ (ภาษาไทย).....	ก
บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ).....	ข
กิตติกรรมประกาศ.....	ค
สารบัญ.....	ง
สารบัญตาราง.....	ฉ
สารบัญรูป.....	ญ
คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ	ณ

บทที่

1. บทนำ.....	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาการวิจัย.....	1
1.2 แนวทางการรีไซเคิลแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนที่เสื่อมสภาพ	4
1.2.1 กระบวนการโลหวิทยาความร้อน	5
1.2.2 กระบวนการโลหวิทยาสารละลาย.....	8
1.2.3 กระบวนการนำกลับมาใช้ใหม่โดยตรง.....	9
1.3 การรีไซเคิลแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนที่เสื่อมสภาพด้วยกระบวนการ โลหวิทยาสารละลาย.....	10
1.4 ลักษณะการดำเนินงานวิจัย	16
1.5 วัตถุประสงค์ของการวิจัย	17
1.6 ขอบเขตการวิจัย.....	17
1.6.1 การแยกส่วนประกอบ.....	18
1.6.2 การชะละลายและศึกษาจลนพลศาสตร์	18
1.6.3 การตกตะกอน	18
1.7 โครงสร้างของวิทยานิพนธ์.....	19
1.8 เอกสารอ้างอิง.....	20

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

2.	บริษัทนวัตกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	28
2.1	แบตเตอรี่ลิเทียมไอออน	28
2.1.1	องค์ประกอบและโครงสร้างของแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน	29
2.1.2	รูปร่างเซลล์แบตเตอรี่ลิเทียมไอออน	33
2.1.3	โครงสร้างแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนในยานยนต์ไฟฟ้า	34
2.1.4	หลักการทำงานแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน	35
2.2	แนวทางการจัดการแบตเตอรี่รถยนต์ไฟฟ้าชนิดลิเทียมไอออน ที่เสื่อมสภาพ.....	36
2.3	ขั้นตอนการคัดแยกสำหรับแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนที่เสื่อมสภาพ.....	38
2.4	การกู้คืนโลหะมีค่าด้วยกระบวนการโลหวิทยาสารละลาย.....	42
2.4.1	การชะละลาย.....	42
2.4.2	การตกตะกอน.....	44
2.5	จลนพลศาสตร์การชะละลาย.....	53
2.5.1	หลักการพื้นฐานของจลนพลศาสตร์การชะละลาย	53
2.5.2	แบบจำลองจลนพลศาสตร์ของการชะละลาย.....	53
2.5.3	อิทธิพลของตัวแปรที่ส่งผลต่อจลนพลศาสตร์ ของการชะละลาย.....	55
2.5.4	การศึกษาจลนศาสตร์ของการชะละลายโลหะมีค่า จากแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนที่เสื่อมสภาพ.....	55
2.6	กรอบการดำเนินการวิจัย.....	67
2.6.1	ขั้นตอนการคัดแยก.....	67
2.6.2	ขั้นตอนการชะละลาย	67
2.6.3	ขั้นตอนศึกษาจลนพลศาสตร์	67
2.6.4	ขั้นตอนการตกตะกอน	68
2.7	เอกสารอ้างอิง	69
3.	วิธีดำเนินการวิจัย	74
3.1	วัตถุประสงค์และสารเคมี.....	74

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.1.1	วัตถุบิที่ใช้ในการทดลอง..... 74
3.1.2	สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง..... 74
3.2	เครื่องมือและอุปกรณ์การวิเคราะห์ทางเคมีขั้นสูง..... 75
3.2.1	เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์..... 75
3.2.2	เครื่องวิเคราะห์ปริมาณธาตุโดยอาศัยหลักการคายแสง จากการกระตุ้นด้วยพลาสมา 76
3.2.3	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด 76
3.2.4	เครื่องวิเคราะห์ขนาดอนุภาคโดยใช้เลเซอร์..... 76
3.2.5	เครื่องวิเคราะห์การดูดกลืนแสงรังสีเอ็กซ์ 76
3.3	ขั้นตอนศึษาวิจัย 77
3.3.1	ขั้นตอนการเตรียมวัตถุบิ 77
3.3.2	ขั้นตอนการชะละลาย 77
3.3.3	ขั้นตอนการตกตะกอน 78
4.	การศึกษาการชะละลายและจลนพลศาสตร์การชะละลายโลหะมีค่า
	จากแบตเตอรี่ที่ผ่านการเผา..... 80
4.1	บทนำ..... 80
4.2	ขั้นตอนการทดลอง..... 80
4.2.1	ขั้นตอนการชะละลาย..... 80
4.2.2	การวิเคราะห์ประสิทธิภาพการชะละลายโลหะ 83
4.2.3	การวิเคราะห์ทางเคมีของวัสดุและผลิตภัณฑ์ 83
4.3	ผลการวิจัยและอภิปรายผล 84
4.3.1	ผลการวิเคราะห์สมบัติทางเคมีและทางกายภาพของวัตถุบิ..... 84
4.3.1.1	ขั้นตอนการแยกส่วนประกอบแบตเตอรี่ชนิดลิเทียม ไอออนที่ผ่านการเผา..... 84
4.3.1.2	องค์ประกอบทางเคมีของผงอิเล็กโทรด 86
4.3.2	ปัจจัยที่ส่งผลต่อการชะละลายลิเทียม แมงกานีส นิกเกิล และโคบอลต์..... 89

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.3.2.1	อิทธิพลของความเข้มข้นสารละลายกรดซัลฟิวริก..... 89
4.3.2.2	อิทธิพลของอัตราส่วนของแข็งต่อของเหลว 91
4.3.2.3	อิทธิพลของอุณหภูมิ 93
4.3.2.4	อิทธิพลของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 94
4.3.2.5	อิทธิพลของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และอุณหภูมิ 96
4.3.3	ผลการศึกษากิจกรรมของสารละลายโลหะมีค่า 99
4.3.3.1	อิทธิพลของอุณหภูมิที่ส่งผลต่อกิจกรรมของสารละลายโลหะมีค่า ในการใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์..... 99
4.3.3.2	อิทธิพลของอุณหภูมิที่ส่งผลต่อกิจกรรมของสารละลายโลหะมีค่า ในการใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 100
4.3.3.3	วิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของผงอิเล็กทรอนิกส์ ที่ไม่ถูกชะละลาย 102
4.4	สรุปผลการชะละลายแคโทด 107
4.5	เอกสารอ้างอิง 109
5.	การตกตะกอนของโลหะมีค่าจากสารละลาย 111
5.1	บทนำ..... 111
5.2	ขั้นตอนการทดลอง..... 111
5.2.1	ขั้นตอนการตกตะกอน 111
5.2.2	การวิเคราะห์ความบริสุทธิ์ของผลิตภัณฑ์และปริมาณโลหะในสารละลาย..... 115
5.2.3	การวิเคราะห์ทางเคมีของผลิตภัณฑ์..... 115
5.3	ผลการศึกษาปัจจัยต่าง ๆ ที่ส่งผลต่อการตกตะกอนโลหะมีค่า..... 115
5.3.1	ขั้นตอนการตกตะกอนกำจัดธาตุมลทิน 115
5.3.2	ผลการศึกษากิจกรรมของสารละลายโลหะมีค่า-โคบอลต์-แมงกานีส 120
5.3.3	ผลการศึกษากิจกรรมของสารละลายแมงกานีส 126
5.3.4	ผลการศึกษากิจกรรมของสารละลายลิเทียม 133
5.4	สรุปผลการตกตะกอนโลหะจากสารละลาย..... 138

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
5.5 เอกสารอ้างอิง	140
6. สรุปและข้อเสนอแนะ	142
6.1 สรุปผลการวิจัย	142
6.2 ฝั่งการไหลตัวและสมดุลวัสดุของกระบวนการ	143
6.3 ข้อเสนอแนะ	146
ภาคผนวก	
ภาคผนวก ก ผลการทดลองเพิ่มเติม	149
ภาคผนวก ข บทความวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่ เผยแพร่ในระหว่างการศึกษา.....	158
ประวัติผู้เขียน	212

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
1.1 ตัวอย่างงานวิจัยรีไซเคิลแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนด้วยกระบวนการโลหวิทยาความร้อน	7
1.2 ตัวอย่างค่าความจุจำเพาะแคโทดชนิดต่าง ๆ ที่ได้จากการกระบวนการนำกลับมาใช้ใหม่โดยตรง	10
1.3 ข้อดีและข้อเสียของกระบวนการโลหวิทยาความร้อน โลหวิทยาสารละลาย และกระบวนการนำกลับมาใช้ใหม่โดยตรง	11
1.4 งานวิจัยที่ศึกษาสภาวะการทดลองชะละลายโลหะลิเทียม โคบอลต์ นิกเกิล และแมงกานีส โดยใช้ H_2SO_4 ร่วมกับ H_2O_2	13
1.5 ตัวอย่างสภาวะการทดลองการศึกษากลศาสตร์การชะละลายผงแคโทดแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน	15
2.1 เปรียบเทียบลักษณะของแบตเตอรี่ยานยนต์ไฟฟ้าแบบต่าง ๆ	29
2.2 วัสดุและโลหะในแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออน	30
2.3 สมบัติของขั้วแคโทดชนิดต่าง ๆ	31
2.4 การชะละลายแคโทดชนิด LCO NMC และแคโทดผสมที่เสื่อมสภาพด้วยกรดอินทรีย์	43
2.5 ผลวิเคราะห์ส่วนผสมทางเคมีผงวัตถุดิบ	46
2.6 ปริมาณโลหะในสารละลายซัลเฟต	49
3.1 สารเคมีที่ใช้ในการศึกษาวิจัย	75
4.1 ส่วนผสมทางเคมีผงอิเล็กโทรดและผงดำ (วิเคราะห์ด้วยเทคนิค ICP-OES)	85
4.2 ผลวิเคราะห์ ICP-OES โลหะของตะกอนที่เหลือจากการชะละลายเมื่อชะละลายด้วยเวลา 60 นาที	104
5.1 ผลวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ICP-OES ของตะกอนที่ pH 7	120
5.2 ผลวิเคราะห์ ICP-OES ของตะกอน $Ni_6CoMn_2O_4 \cdot 2H_2O$	126
5.3 ผลวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ICP-OES ของตะกอน Mn_3O_4	132
5.4 ผลวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ICP-OES ของตะกอน Li_3PO_4	138

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
1.1	การลงทุนพลังงานเชื้อเพลิงฟอสซิลและพลังงานสะอาด ในปี ค.ศ. 2015-2023 2
1.2	สัดส่วนการใช้พลังงานที่ไม่สามารถหมุนเวียนได้และพลังงานหมุนเวียน ในปี ค.ศ. 2020 และ 2050 2
1.3	การคาดการณ์การใช้งานและกำลังผลิตยานยนต์ไฟฟ้าในประเทศไทย ปี ค.ศ. 2022-2035 (ก) ปริมาณยานยนต์ไฟฟ้าที่มีการใช้งาน และ (ข) กำลังผลิตยานยนต์ไฟฟ้า 3
1.4	กระบวนการรีไซเคิลแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออนที่เสื่อมสภาพ 5
2.1	ประเภทโครงผลึกซั้วแคโทด (ก) โครงผลึกแบบแผ่นชั้น (ข) โครงผลึกสปิเนล (ค) โครงผลึกโอลิวิน 30
2.2	ลักษณะรูปร่างเซลล์แบตเตอรี่ลิเทียมไอออน (ก) เซลล์ทรงกระบอก (ข) เซลล์ทรงปริซึม และ (ค) เซลล์เพาซ์ 33
2.3	ตัวอย่างชุดแบตเตอรี่และโมดูลที่ใช้ในรถยนต์ไฟฟ้าในปัจจุบัน 34
2.4	แบบจำลองการทำงานแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน 36
2.5	การจัดการแบตเตอรี่รถยนต์ไฟฟ้าที่เสื่อมสภาพ โดยพิจารณาจากสภาวะสุขภาพ 37
2.6	แนวทางการจัดการแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนที่เสื่อมสภาพ 37
2.7	ขั้นตอนการคัดแยกแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนที่เสื่อมสภาพ 40
2.8	ขั้นตอนการคัดแยกแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนที่เสื่อมสภาพ ด้วยกระบวนการโลหวิทยา 41
2.9	ตัวอย่างผลการคัดแยกเซลล์แบตเตอรี่ลิเทียมไอออน ชนิดเซลล์ทรงกระบอก 41
2.10	ขั้นตอนการสกัดโลหะด้วยกระบวนการโลหวิทยาสารละลาย 42
2.11	ผลวิเคราะห์ผงดำของแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออนเสื่อมสภาพ ด้วยเทคนิค XRD 45

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.12	แผนผังการรีไซเคิลแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนที่ใช้งานแล้ว..... 47
2.13	แผนภาพกระบวนการกู้คืนโลหะนิกเกิล โคบอลต์ แมงกานีส และลิเทียม จากผงแคโทดชนิด NMC523 ที่เสื่อมสภาพ 48
2.14	การตกตะกอนโลหะมีค่าจากสารละลายซัลเฟต..... 49
2.15	การชะละลายผงแคโทดด้วยสารละลายอนินทรีย์และอินทรีย์..... 50
2.16	การตกตะกอนโลหะจากสารละลายที่ผ่านการชะละลาย 50
2.17	กระบวนการรีไซเคิลแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนที่เสื่อมสภาพ 51
2.18	ขี้แคโทด (ก) แคโทดที่ได้จากการแยกออกจากวัสดุอื่น ๆ (ข) ตัดแคโทดให้เล็กลง 52
2.19	สเปกตรัม XRD และลักษณะตะกอน Li_3PO_4 52
2.20	แบบจำลองแกนหัดตัว 54
2.21	ผลวิเคราะห์ด้วย SEM-EDS ของผงแคโทด 56
2.22	ผลวิเคราะห์ด้วย SEM-EDS ของตะกอนที่เหลือจากการชะละลาย โดยใช้สาร H_2O_2 ที่ระยะเวลา (ก) 1 ชั่วโมง (ข) 2 ชั่วโมง..... 57
2.23	ผลวิเคราะห์ด้วย SEM-EDS ของตะกอนที่เหลือจากการชะละลาย โดยใช้โซเดียมโบซัลเฟตออกไซด์ที่ระยะเวลา (ก) 1 ชั่วโมง (ข) 2 ชั่วโมง 58
2.24	กราฟแสดงการพล็อตสมการเคมีพื้นผิวต่อเวลา (ก) แมงกานีส (ข) โคบอลต์ (ค) นิกเกิล (ง) ลิเทียม (จ) พล็อตสมการ Arrhenius..... 59
2.25	ขั้นตอนการทดลองการชะละลายโลหะจากแคโทด..... 61
2.26	กราฟแสดงการพล็อตสมการเคมีพื้นผิวในกรณีไม่ใช้ H_2O_2 ในการทดลองชะละลายแคโทด..... 62
2.27	กราฟแสดงการพล็อตสมการเคมีพื้นผิวและการแพร่ ในกรณีใช้ H_2O_2 ในการทดลองชะละลายผงแคโทด 63
2.28	กราฟแสดงการพล็อตสมการ Arrhenius (ก) ไม่ใช้ H_2O_2 (ข) ใช้ H_2O_2 ในการทดลองชะละลายผงแคโทด..... 64
2.29	ผลวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของตะกอนที่เหลือจากการชะละลาย (ก) ใช้ H_2O_2 (ข) ไม่ใช้ H_2O_2 64

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.30	ผลวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS ของตะกอนที่เหลือจากการชะละลาย (ก) ผง NMC; ใช้ H_2O_2 (ข) 10 นาที (ค) 20 นาที ;ไม่ใช้ H_2O_2 (ง) 15 นาที (จ) 30 นาที..... 65
3.1	ตัวอย่างลักษณะผงอิเล็กทรอนิกส์..... 74
3.2	ภาพจำลองอุปกรณ์และวัสดุที่ใช้ในการทดลอง (ก) การชะละลายและการตกตะกอน และ (ข) การตกตะกอนลิเทียม 78
4.1	แผนภาพขั้นตอนการชะละลาย..... 81
4.2	สัดส่วนน้ำหนักของส่วนประกอบที่ผ่านการคัดแยก..... 84
4.3	ลักษณะวัสดุที่ถูกแยกออกจากแบตเตอรี่ยานยนต์ไฟฟ้าเสื่อมสภาพ ชนิดลิเทียมไอออนที่ผ่านการเผา..... 85
4.4	ตัวอย่างภาพถ่ายผงอิเล็กทรอนิกส์ด้วยเทคนิค SEM ที่กำลังขยาย (ก) 1000x และ (ข) 2000x 87
4.5	ผลวิเคราะห์ผงอิเล็กทรอนิกส์ (ก) แผนภาพการกระจายตัวของธาตุต่าง ๆ ในผงอิเล็กทรอนิกส์ด้วยเทคนิค EDS (ข) การกระจายตัวอนุภาค (ค) ลักษณะการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ 87
4.6	สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของตัวอย่างผงอิเล็กทรอนิกส์ (XAS) (ก) สเปกตรัมนิกเกิลในชั้น K (XANES) (ข) สเปกตรัมนิกเกิลในช่วง EXAFS (ค) สเปกตรัมโคบอลต์ในชั้น K (XANES) (ง) สเปกตรัมโคบอลต์ ในช่วง EXAFS (จ) สเปกตรัมแมงกานีสในชั้น K (XANES) (ช) สเปกตรัม แมงกานีสในช่วง EXAFS..... 88
4.7	ภาพจำลองแผนภาพการเกิดปฏิกิริยาโลหะออกไซด์กับสารละลาย H_2SO_4 89
4.8	ประสิทธิภาพการชะละลายโลหะในสารละลาย H_2SO_4 ที่ความเข้มข้น 0.5-3 M (ก) ลิเทียม (ข) แมงกานีส (ค) นิกเกิล (ง) โคบอลต์ (สภาวะการทดลอง: S/L 10 g/200 mL, อุณหภูมิ 30°C, เวลา 120 นาที)..... 90
4.9	ประสิทธิภาพการชะละลายโลหะอัตราส่วนของแข็งต่อของเหลวที่ 25 g/L, 50 g/L, และ 75 g/L (ก) ลิเทียม (ข) แมงกานีส (ค) นิกเกิล (ง) โคบอลต์ (สภาวะการทดลอง: H_2SO_4 1 M, อุณหภูมิ 30°C, เวลา 120 นาที)..... 92

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.10	ประสิทธิภาพการชะละลายโลหะที่อุณหภูมิ 30-70°C (ก) ลิเทียม (ข) แมงกานีส (ค) นิกเกิล (ง) โคบอลต์ (สภาวะการทดลอง: H ₂ SO ₄ 1 M, S/L 10 g/200 mL, เวลา 120 นาที)..... 94
4.11	ประสิทธิภาพการชะละลายโลหะของ H ₂ O ₂ ที่ความเข้มข้น 0.5-2% (ก) ลิเทียม (ข) แมงกานีส (ค) นิกเกิล (ง) โคบอลต์ (สภาวะการทดลอง: H ₂ SO ₄ 1 M, S/L 10 g/200 mL, อุณหภูมิ 30°C, เวลา 120 นาที)..... 95
4.12	ประสิทธิภาพการชะละลายโลหะที่อุณหภูมิ 30°C-70°C (ก) ลิเทียม (ข) แมงกานีส (ค) นิกเกิล (ง) โคบอลต์ (สภาวะการทดลอง: H ₂ SO ₄ 1 M, S/L 10 g/200 mL, H ₂ O ₂ 1%, เวลา 120 นาที)..... 97
4.13	ผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากขั้นตอนการชะละลาย (ก) สารละลายโลหะ (ข) ผงอิเล็กทรอนิกส์ที่ไม่ถูกชะละลาย..... 98
4.14	จลนพลศาสตร์การชะละลายโลหะเทียบกับเวลา กรณีไม่ H ₂ O ₂ (ก) ลิเทียม (ข) แมงกานีส (ค) นิกเกิล (ง) โคบอลต์ (จ) พล็อตสมการ Arrhenius 101
4.15	จลนพลศาสตร์การชะละลายโลหะเทียบกับเวลา กรณีใช้ H ₂ O ₂ (ก) ลิเทียม (ข) นิกเกิล (ค) โคบอลต์ (ง) พล็อตสมการ Arrhenius..... 102
4.16	สเปกตรัม XRD ตะกอนที่เหลือจากการชะละลาย เมื่อชะละลายด้วยเวลา 10 นาที 103
4.17	ผลวิเคราะห์ SEM-EDS ของตะกอนที่ไม่ถูกชะละลาย เมื่อชะละลาย ด้วยเวลา 10 นาที เติม H ₂ O ₂ (สภาวะการทดลอง: H ₂ SO ₄ 1 M, S/L 10 g/200 mL, อุณหภูมิ 60°C, H ₂ O ₂ 1%)..... 104
4.18	ผลวิเคราะห์ SEM-EDS ของตะกอนที่ไม่ถูกชะละลาย เมื่อชะละลาย ด้วยเวลา 60 นาที เติม H ₂ O ₂ (สภาวะการทดลอง: H ₂ SO ₄ 1 M, S/L 10 g/200 mL, อุณหภูมิ 60°C, H ₂ O ₂ 1%)..... 105
4.19	ผลวิเคราะห์ SEM-EDS ของตะกอนที่ไม่ถูกชะละลาย เมื่อชะละลาย ด้วยเวลา 10 นาที ไม่ได้เติม H ₂ O ₂ (สภาวะการทดลอง: H ₂ SO ₄ 1 M, S/L 10 g/200 mL, อุณหภูมิ 60°C)..... 106

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า	
4.20	ผลวิเคราะห์ SEM-EDS ของตะกอนที่ไม่ถูกชะละลาย เมื่อชะละลายด้วยเวลา 60 นาที ไม่ได้เติม H ₂ O ₂ (สภาวะการทดลอง: H ₂ SO ₄ 1 M, S/L 10 g/200 mL, อุณหภูมิ 60°C).....	107
5.1	แผนผังการตกตะกอนโลหะ.....	114
5.2	ประสิทธิภาพการตกตะกอนโลหะที่ pH 0-10.....	116
5.3	ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการกำจัดอะลูมิเนียม.....	117
5.4	ลักษณะการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของตะกอนที่ pH 7.....	118
5.5	ลักษณะการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของตะกอนที่ pH 7 หลังล้าง.....	118
5.6	ลักษณะการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของตะกอน Ni-Co-Al(OH) ₃	119
5.7	แผนภาพการกระจายตัวธาตุต่าง ๆ ของตะกอนที่ pH 7 ด้วยเทคนิค SEM-EDS.....	119
5.8	อิทธิพลของอัตราส่วนโมลาร์กรดออกซาลิกต่อประสิทธิภาพการตกตะกอนโลหะ (สภาวะการทดลอง: อุณหภูมิ 60°C และเวลาในการตกตะกอน 120 นาที).....	121
5.9	อิทธิพลของเวลาต่อประสิทธิภาพการตกตะกอนโลหะ (สภาวะการทดลอง: อัตราส่วนโมลของกรดออกซาลิกต่อนิกเกิลไอออน 1.5:1, อุณหภูมิ 60°C).....	122
5.10	ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการตกตะกอนด้วยกรดออกซาลิก (สภาวะการทดลอง: อัตราส่วนโมลกรดออกซาลิกต่อนิกเกิลไอออน 1.5:1 เวลา 30 นาที อุณหภูมิ 60°C).....	123
5.11	ลักษณะการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของตะกอน Ni ₆ CoMnC ₂ O ₄ ·2H ₂ O.....	124
5.12	ตัวอย่างลักษณะการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของตะกอนนิกเกิล-โคบอลต์-แมงกานีสออกซาลาเท.....	124
5.13	แผนภาพการกระจายตัวธาตุต่าง ๆ ด้วย SEM-EDS ของตะกอน Ni ₆ CoMnC ₂ O ₄ ·2H ₂ O (ก) ตะกอนหลังตกตะกอน (ข) ตะกอนหลังล้างน้ำ.....	125
5.14	ประสิทธิภาพการตกตะกอนแมงกานีสที่ pH 1.64-12.....	127
5.15	สารละลายหลังตกตะกอนแมงกานีสที่ pH ต่างกัน.....	128
5.16	ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการตกตะกอนด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ pH 11.....	129

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
5.17	ลักษณะการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของตะกอน pH 11 130
5.18	ลักษณะการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของ Mn_3O_4 130
5.19	แผนภาพการกระจายตัวธาตุต่าง ๆ ด้วยเทคนิค SEM-EDS ของตะกอน pH 11 (ก) ตะกอนหลังตกตะกอน (ข) ตะกอนหลังล้างน้ำ 131
5.20	อิทธิพลของอุณหภูมิและอัตราส่วนโมลของ Na_2HPO_4 ต่อประสิทธิภาพการตกตะกอนลิเทียม 134
5.21	ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการตกตะกอนด้วย Na_2HPO_4 (สภาวะการทดลอง: อัตราส่วนโมล $Na_2HPO_4:Li^+$ 6:1 อุณหภูมิ $90^{\circ}C$ เวลา 60 นาที) 135
5.22	ลักษณะการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของตะกอน Li_3PO_4 ก่อนและหลังล้างน้ำ ด้วยเทคนิค XRD 136
5.23	แผนภาพการกระจายตัวธาตุต่าง ๆ ด้วยเทคนิค SEM-EDS ของ Li_3PO_4 (ก) ตะกอนหลังตกตะกอน (ข) ตะกอนหลังล้างน้ำ 137
6.1	ผังการไหลตัวและสมดุลวัสดุสำหรับการรีไซเคิลแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน ที่ผ่านการเผาด้วยกระบวนการโลหวิทยาสารละลาย 145

สัญลักษณ์และคำย่อ

%	เปอร์เซ็นต์
°C	องศาเซลเซียส
A	แฟกเตอร์ความถี่
Å	อังสตรอม
AA	กรดแอสคอร์บิก
AAS	เครื่องวัดสเปกโตรสโกปีดูดกลืนอะตอม
Al	อะลูมิเนียม
Al(OH) ₃	อะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์
Al ₂ O ₃	อะลูมิเนียมออกไซด์หรืออะลูมินา
C	อัตราการปล่อยกระแสไฟที่ตรงกับความจุของแบตเตอรี่
CaO	แคลเซียมออกไซด์
Co	โคบอลต์
CO ₂	คาร์บอนไดออกไซด์
CoC ₂ O ₄	โคบอลต์ (II) ออกซาเลต
CoC ₂ O ₄ •H ₂ O	โคบอลต์ออกซาเลตโมโนไฮเดรต
Co-Ni-Cu-Fe alloy	โลหะผสมโคบอลต์-นิกเกิล-ทองแดง-เหล็ก
CoO	โคบอลต์ออกไซด์
(COOH) ₂ •2H ₂ O	กรดออกซาลิกไดไฮเดรต
CoSO ₄	โคบอลต์ซัลเฟต
Cu	ทองแดง
Cyanex 272	กรดฟอสฟอริกไดอัลคิล
D ₁₀	ค่าฐานนิยม
D2EHPA	กรดได-2-เอทิลเฮกซิลฟอสฟอริก
D ₅₀	มัธยฐาน
D ₉₀	การกระจายตัวของอนุภาคเฉลี่ย
DEC	ไดเอทิลคาร์บอนเนต
DI	น้ำปราศจากไอออน

DMC	ไดเมทิลคาร์บอเนต
e	ค่าคงที่ของออยเลอร์ (Euler's number)
E _a	พลังงานกระตุ้น
EC	เอทีลีนคาร์บอเนต
EMC	เอทิลเมทิลคาร์บอเนต
EV	ยานยนต์ไฟฟ้า (Electric vehicle)
EXAFS	โครงสร้างละเอียดจากการดูดกลืนรังสีเอกซ์แบบขยาย (Extended X-ray Absorption Fine Structure)
Fe	เหล็ก
g/L	กรัม/ลิตร
h	ชั่วโมง
H ⁺	โปรตอน
H ₂ O	น้ำ
H ₂ O ₂	ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์
H ₂ SO ₄	กรดซัลฟิวริก
H ₃ PO ₄	กรดฟอสฟอริก
HCl	กรดไฮโดรคลอริก
HEV	ยานพาหนะไฟฟ้าแบบผสม (Hybrid electric vehicle)
HNO ₃	กรดไนตริก
ICP-OES	เครื่องวิเคราะห์ปริมาณธาตุโดยอาศัยหลักการคายแสงของธาตุ (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry)
IEA	องค์การพลังงานระหว่างประเทศ (International Energy Agency)
IRENA	International Renewable Energy Agency
K	เคลวิน
K	ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยา
KJ/mol	กิโลจูล/โมล
kPa	กิโลพาสกาล
Li	ลิเทียม
Li ₂ CO ₃	ลิเทียมคาร์บอเนต
Li ₂ O	ลิเทียมออกไซด์
Li ₃ PO ₄	ลิเทียมฟอสเฟต

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LTO	ลิเทียมไททานาเทออกไซด์
LiAsF_6	ลิเทียมเฮกซะฟลูออโรโรอาเซเนต
LIB	แบตเตอรี่ลิเทียมไอออน (Lithium-ion battery)
LiCl	ลิเทียมคลอไรด์
LiClO_4	ลิเทียมเปอร์คลอเรต
LiCoO_2 , LCO	ลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์
LiFePO_4 , LFP	ลิเทียมเหล็กฟอสเฟต
LiMn_2O_4 , LMO	ลิเทียมแมงกานีสออกไซด์
LiNiCoAlO_2 , NCA	ลิเทียมนิกเกิลโคบอลต์อะลูมิเนียมออกไซด์
$\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$, NMC	ลิเทียม-นิกเกิล-แมงกานีส ออกไซด์
LiPF_6	ลิเทียมเฮกซะฟลูออโรฟอสเฟต
Li-S	ลิเทียมซัลเฟอร์
LOD	โลหะมีปริมาณต่ำกว่าค่าที่เครื่องตรวจวัดได้
M	โมลาร์
mAh/g	มิลลิแอมป์-ชั่วโมงต่อกรัม
Mn	แมงกานีส
Mn(OH)_2	แมงกานีส(II) ไฮดรอกไซด์
Mn_3O_4	แมงกานีส (III) ออกไซด์
MnC_2O_4	แมงกานีสออกซาลาเลท
MnO	แมงกานีส (II) ออกไซด์
MnSO_4	แมงกานีสซัลเฟต
MP-AES	การวิเคราะห์การแผ่รังสีอะตอมโดยใช้พลาสมาไมโครเวฟ (Microwave Plasma - Atomic Emission Spectroscopy)
n	ลำดับของปฏิกิริยา
Na_2CO_3	โซเดียมคาร์บอเนต
Na_2SO_3	โซเดียมซัลไฟต์
Na_2SO_4	โซเดียมซัลเฟต
Na_3PO_4	โซเดียมฟอสเฟต
NaCl	โซเดียมคลอไรด์
NaClO	โซเดียมไฮโปคลอไรต์
NaH_2PO_4	โซเดียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต

NaOH	โซเดียมไฮดรอกไซด์
$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	แอมโมเนียออกซาลาท
$\text{NH}_3\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4$	แอมโมเนียมซัลเฟต
Ni	นิกเกิล
$\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}(\text{OH})_2$	นิกเกิล-แมงกานีส-โคบอลต์ไฮดรอกไซด์
$\text{Ni-Co-Al}(\text{OH})_3$	นิกเกิล-โคบอลต์-อะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์
$\text{Ni}_6\text{CoMnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	นิกเกิล-โคบอลต์-แมงกานีสออกซาลาท ไดไฮเดรต
NiC_2O_4	นิกเกิลออกซาลาท
NiO	นิกเกิลออกไซด์
NiSO_4	นิกเกิลซัลเฟต
$\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z(\text{OH})_2$	ลิเทียม-นิกเกิล-โคบอลต์-แมงกานีส ไฮดรอกไซด์
$\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{C}_2\text{O}_4$	ลิเทียม-นิกเกิล-โคบอลต์-แมงกานีส ออกซาลาท
NMC 532	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$
PAN	โพลีอะครีโลไนไตรด์
PC	โพลีคาร์บอเนต
PC-88A	กรดฟอสฟอริก 2-เอทิลเฮกซิล
PE	โพลีเอทิลีน
PEO	โพลีเอทิลีนออกไซด์
pH	ความเป็นกรด-ด่างของสารละลาย
PMMA	โพลีเมทิลเมตาไครเลต
PP	โพลีโพรพิลีน
ppm	ส่วนในล้านส่วนหรือมิลลิกรัมต่อลิตร
PVDF	โพลีไวนิลโลดีนฟลูออไรด์
R	ค่าคงที่ของแก๊ส 8.314 J/Kmol
R ²	ค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์กำลังสอง (Coefficient of Determination)
S/L	อัตราส่วนของแข็งต่อของเหลว
SCM	แบบจำลองแกนหดตัว (Shrinking Core Model)
SEM-EDS	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดร่วมกับการวิเคราะห์ด้วยพลังงานกระจายรังสีเอกซ์ (Scanning Electron Microscope- Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)

SiO ₂	ซิลิกอนไดออกไซด์หรือซิลิกา
SOH	สถานะสุขภาพ (State of health)
<i>t</i>	เวลา (นาที)
<i>T</i>	อุณหภูมิสมบูรณ์
TOA	ตริออกทิลอะมีน (Trioctylamine)
V	โวลต์
vol%	เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร
w/v	น้ำหนัก/ปริมาตร
X	ประสิทธิภาพการชะละลายโลหะ
XANES	โครงสร้างการดูดกลืนรังสีเอกซ์ใกล้ขอบการดูดกลืน (X-ray Absorption Near Edge Structure)
XAS	เครื่องวิเคราะห์การดูดกลืนแสงรังสีเอกซ์ (X-ray Absorption Spectroscopy)
XRD	การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction)
θ	มุมการเลี้ยวเบน

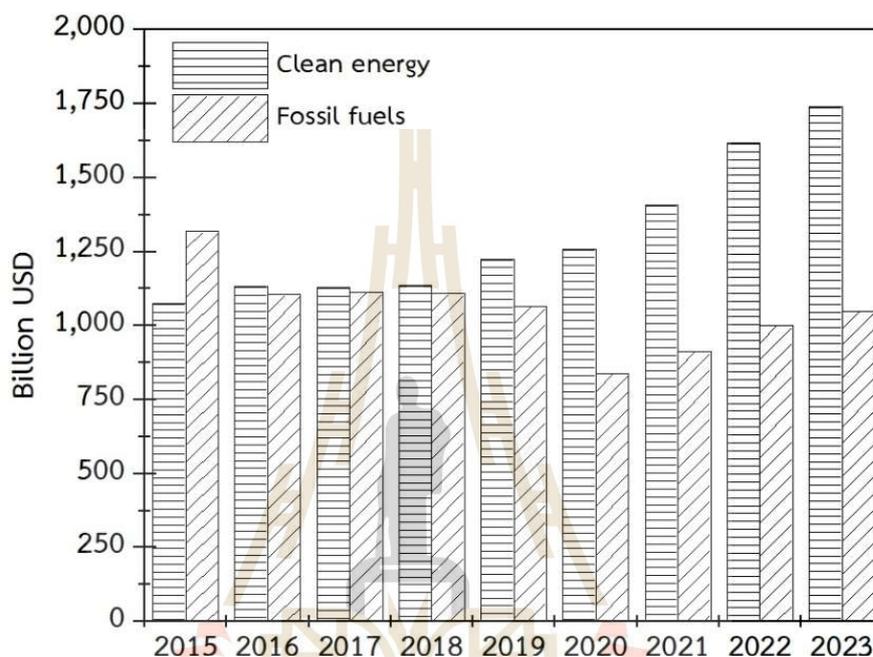
บทที่ 1

บทนำ

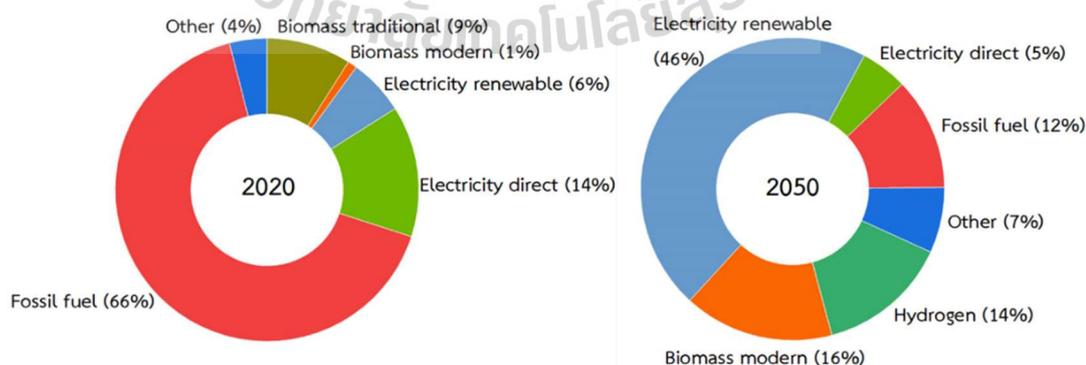
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาการวิจัย

ปัจจุบันมีการใช้แหล่งพลังงานที่หลากหลาย ซึ่งสามารถแบ่งแหล่งที่มาของพลังงานได้ 2 ประเภท ได้แก่ แหล่งพลังงานที่ไม่สามารถหมุนเวียนได้ (Non-Renewable Energy Sources) และแหล่งพลังงานหมุนเวียนได้ (Renewable Energy Sources) แหล่งพลังงานที่ไม่สามารถหมุนเวียนได้มีข้อจำกัดด้านทรัพยากรและไม่สามารถที่จะหาทรัพยากรมาทดแทนได้ในช่วงระยะเวลายาวนาน เช่น พลังงานเชื้อเพลิงฟอสซิล (ถ่านหิน น้ำมัน และก๊าซธรรมชาติ) และพลังงานนิวเคลียร์ เป็นต้น นอกจากนี้กระบวนการผลิตแหล่งพลังงานเหล่านี้ ยังส่งผลต่อปัญหาสิ่งแวดล้อมและเศรษฐกิจด้วยข้อจำกัดนี้ ส่งผลให้ทั่วโลกมีการเปลี่ยนแปลงด้านการใช้แหล่งพลังงาน โดยหันมาใช้แหล่งพลังงานหมุนเวียนมากขึ้น ซึ่งแหล่งพลังงานหมุนเวียนจัดเป็นพลังงานสะอาดที่ได้จากธรรมชาติ (แสงแดด ลม ฝน กระจกน้ำ คลื่น และความร้อนใต้พิภพ) มีการวิเคราะห์และคาดการณ์จากองค์การพลังงานระหว่างประเทศ (International Energy Agency: IEA) พบว่าการใช้ไฟฟ้าทั่วโลกเพิ่มขึ้นถึง 90% โดยส่วนใหญ่ยังคงมาจากกระบวนการผลิตที่ใช้ก๊าซธรรมชาติ น้ำมัน และถ่านหินเป็นหลัก (Guo et al., 2022) อย่างไรก็ตาม ด้วยสาเหตุนี้ ทั่วโลกจึงเริ่มหันมาใช้พลังงานสะอาดมากขึ้นตั้งแต่ปี ค.ศ. 2022 เป็นต้นมา อีกทั้งพลังงานหมุนเวียนสามารถแก้ไขปัญหาภาวะต่อสิ่งแวดล้อม และปัญหาความมั่นคงทางด้านพลังงานได้ ทำให้มีการคาดการณ์การลงทุนพลังงานสะอาดมากกว่าพลังงานจากฟอสซิลเกือบสองเท่าในปี ค.ศ. 2023 (Rana, 2023) ดังแสดงในรูปที่ 1.1 นอกจากนี้ องค์การพลังงานหมุนเวียนระหว่างประเทศ (International Renewable Energy Agency: IRENA) รายงานข้อมูลในปี ค.ศ. 2020 ว่าการใช้พลังงานทั่วโลกประกอบด้วยพลังงานจากเชื้อเพลิงฟอสซิล 66% และพลังงานไฟฟ้าหมุนเวียน 6% โดยมีการคาดการณ์ว่าในปี ค.ศ. 2050 สัดส่วนของพลังงานเชื้อเพลิงฟอสซิลลดลงเหลือ 12% ในขณะที่การใช้พลังงานหมุนเวียนเพิ่มขึ้น 46% (Stalmans, 2023) ดังแสดงในรูปที่ 1.2 จากข้อมูลดังกล่าวสะท้อนให้เห็นว่า ทั้งในปัจจุบันและอนาคตมีแนวโน้มการใช้แหล่งพลังงานหมุนเวียนหรือพลังงานสะอาดเพิ่มสูงขึ้นอย่างต่อเนื่อง อย่างไรก็ตาม การใช้พลังงานหมุนเวียน จำเป็นต้องมีอุปกรณ์สำหรับการจัดเก็บพลังงานไฟฟ้า ซึ่งในปัจจุบันแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออน (Lithium-ion battery: LIB) ถูกใช้งานอย่างแพร่หลายในด้านการจัดเก็บพลังงานจากแหล่งพลังงานหมุนเวียน รวมถึงในอุปกรณ์ต่าง ๆ ในชีวิตประจำวัน เช่น โทรศัพท์มือถือ โน้ตบุ๊ก แบตเตอรี่สำรอง และยานยนต์ไฟฟ้า จากข้อมูลกำลังผลิตทั่วโลกของแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออน

พบว่าในปี ค.ศ. 2010 มีกำลังการผลิต 0.5 กิโลวัตต์ต่อชั่วโมง และมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นประมาณ 526 กิโลวัตต์ต่อชั่วโมง ในปี ค.ศ. 2020 ซึ่งจะเห็นได้ว่าปริมาณกำลังการผลิตเพิ่มสูงขึ้นอย่างเห็นได้ชัด โดยคาดการณ์ว่ากำลังผลิตจะเพิ่มสูงถึง 9,300 กิโลวัตต์ต่อชั่วโมง ในปี ค.ศ. 2030 (Infographic, 2020)

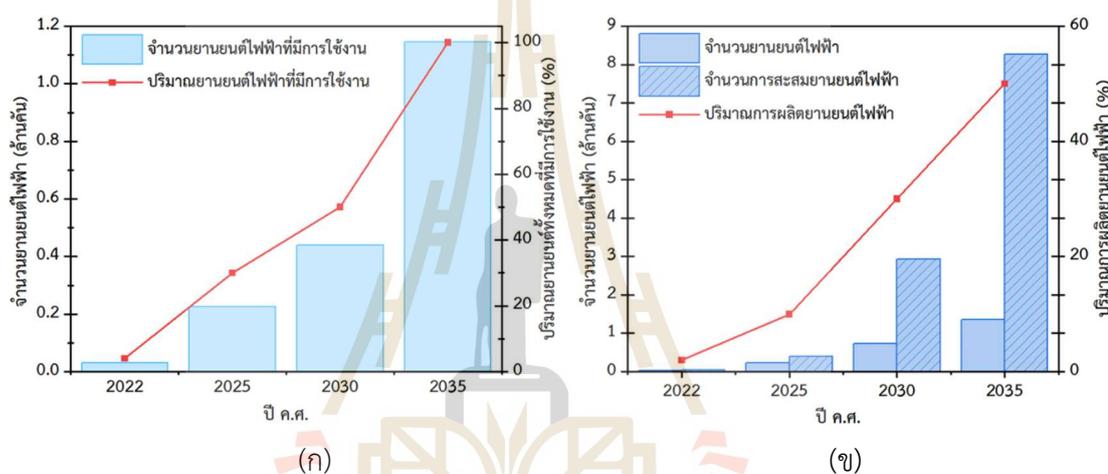


รูปที่ 1.1 การลงทุนพลังงานเชื้อเพลิงฟอสซิลและพลังงานสะอาดในปี ค.ศ. 2015-2023 (Rana, 2023)



รูปที่ 1.2 สัดส่วนการใช้พลังงานที่ไม่สามารถหมุนเวียนได้และพลังงานหมุนเวียนในปี ค.ศ. 2020 และ 2050 (Stalmans, 2023)

สำหรับปริมาณการใช้งานแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออนในประเทศไทยยังไม่มีข้อมูลที่เปิดเผยอย่างชัดเจน แต่มีการรายงานข้อมูลเกี่ยวกับปริมาณการใช้งานและกำลังผลิตยานยนต์ไฟฟ้าในประเทศไทย ซึ่งในปี ค.ศ. 2025 คาดการณ์ว่ามีการใช้งานยานยนต์ไฟฟ้าประมาณ 30% และมีกำลังผลิตยานยนต์ไฟฟ้าประมาณ 10% นอกจากนี้คาดการณ์ว่าในปี ค.ศ. 2035 การใช้งานยานยนต์ไฟฟ้าจะมีแนวโน้มการใช้งานเพิ่มขึ้นถึง 100% และกำลังการผลิตจะเพิ่มขึ้นเป็น 50% (Sinsadok, 2021) ดังแสดงในรูปที่ 1.3 ข้อมูลที่นำมาเปิดเผยนี้มีความสอดคล้องกับการใช้งานแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน ซึ่งจะช่วยให้สามารถคาดการณ์ปริมาณของเสียจากแบตเตอรี่ชนิดนี้ในประเทศไทยได้ในอนาคต



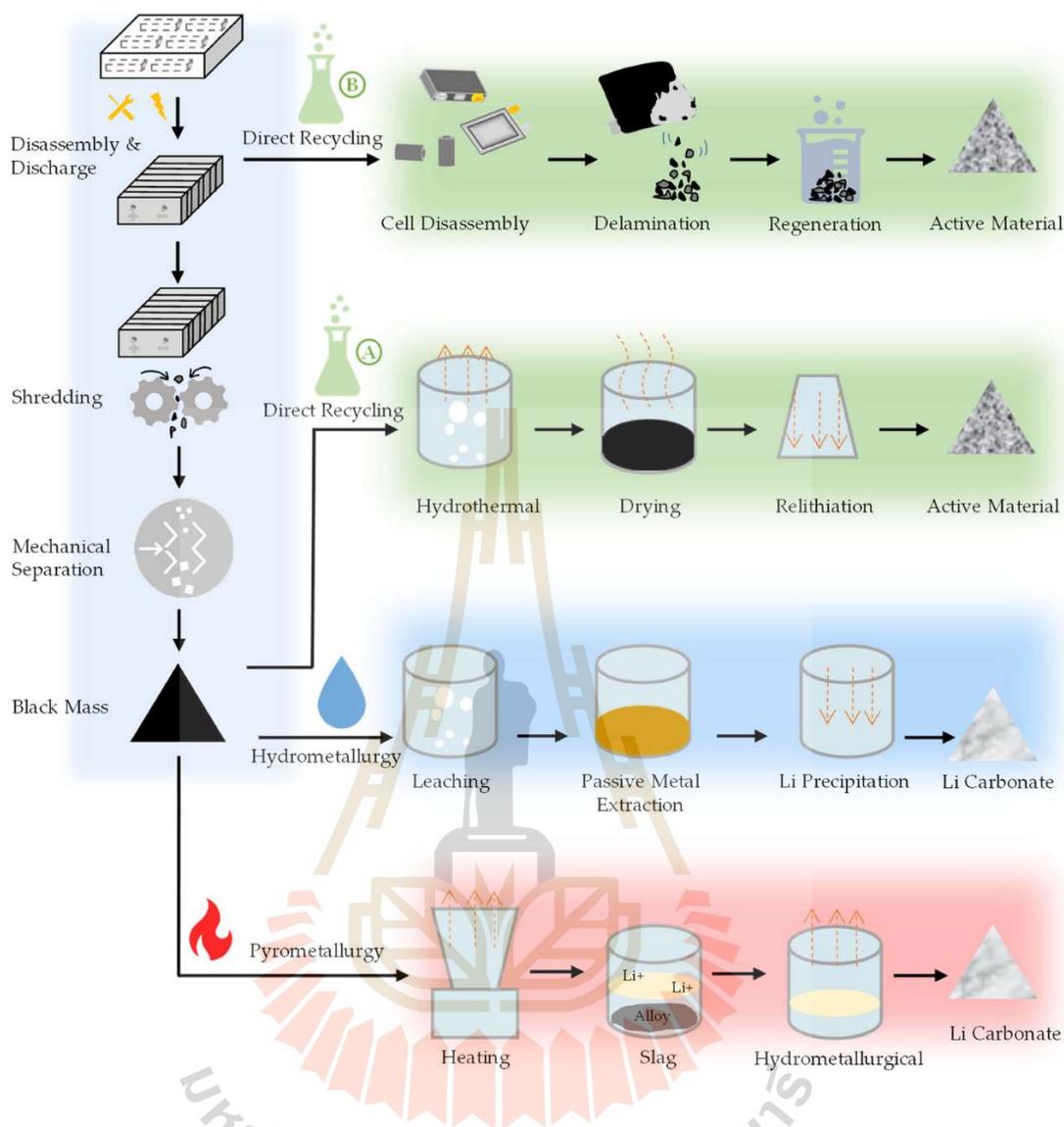
รูปที่ 1.3 การคาดการณ์การใช้งานและกำลังผลิตยานยนต์ไฟฟ้าในประเทศไทย ปี ค.ศ. 2022-2035
(ก) ปริมาณยานยนต์ไฟฟ้าที่มีการใช้งาน และ (ข) กำลังผลิตยานยนต์ไฟฟ้า (Sinsadok, 2021)

อย่างไรก็ตาม แบตเตอรี่ลิเทียมไอออนมีอายุการใช้งานที่จำกัด สำหรับแบตเตอรี่ในโทรศัพท์มือถือมีอายุเฉลี่ย 1-3 ปี ขณะที่แบตเตอรี่ในยานยนต์ไฟฟ้าและอุปกรณ์จัดเก็บไฟฟ้ามีอายุเฉลี่ย 8-10 ปี (Ma et al., 2021) หลังจากหมดอายุการใช้งานหรือเสื่อมสภาพ คาดการณ์ว่าจะมีของเสียเกิดขึ้นทั่วโลกประมาณ 11 ล้านตัน ในปี ค.ศ. 2030 (Padwal et al., 2022) แนวทางการจัดการของเสียชนิดนี้ในต่างประเทศมีการเก็บรวบรวมและใช้เทคโนโลยีการรีไซเคิลโดยเฉพาะ มีข้อมูลที่เปิดเผยถึงเทคโนโลยีการรีไซเคิลแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนค่อนข้างจำกัด การกำจัดของเสียชนิดนี้ค่อนข้างอันตราย เนื่องจากแบตเตอรี่ยังมีการกักเก็บไฟฟ้าไว้ซึ่ง อาจทำให้เกิดการลุกไหม้ได้ และวัสดุที่ใช้ผลิตแบตเตอรี่มีสารที่เป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อม เช่น โลหะหนัก และโลหะมีค่าซึ่งประกอบด้วย

ลิเทียม โคบอลต์ แมงกานีส นิกเกิล ทองแดง เหล็ก และอะลูมิเนียม เป็นต้น (Yoshio et al., 2009; Yu et al., 2022) สำหรับประเทศไทย แนวทางการจัดการของแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนส่วนใหญ่เป็นการเก็บรวบรวมและส่งออกต่างประเทศซึ่งทำให้สูญเสียแหล่งทรัพยากรที่มีค่า หากสามารถรีไซเคิลแบตเตอรี่ชนิดนี้ในประเทศได้ด้วยเทคโนโลยีที่เหมาะสม โดยนำโลหะมีค่ากลับมาใช้เป็นวัตถุดิบทดแทนและนำไปใช้ในอุตสาหกรรมที่เกี่ยวข้องได้ จะเพิ่มมูลค่าให้กับของเสียดังกล่าวตามหลักเศรษฐกิจหมุนเวียนซึ่งจะช่วยลดการพึ่งพาทรัพยากรจากแร่ธรรมชาติที่มีจำกัดในอนาคต

1.2 แนวทางการรีไซเคิลแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนที่เสื่อมสภาพ

การรีไซเคิลแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนที่เสื่อมสภาพในปัจจุบันเริ่มต้นด้วยการรวบรวม และจัดเก็บ จำแนกชนิดของแบตเตอรี่ จากนั้นทำการคายประจุไฟฟ้าเพื่อความปลอดภัยก่อนที่จะแยกเซลล์แบตเตอรี่ออกจากโมดูลหรือชุดแบตเตอรี่ เมื่อได้ปริมาณของเซลล์แบตเตอรี่ที่เพียงพอแล้ว เซลล์แบตเตอรี่จะถูกนำไปแยกส่วนประกอบออกจากกัน โดยแคโทดจะถูกแยกผงแคโทดออกจากแผ่นอะลูมิเนียมฟอยล์ หลังจากนั้นใช้กระบวนการรีไซเคิลในการสกัดโลหะมีค่า หรือใช้วิธีการแยกทางกายภาพ เช่น การตัด บด หรือลดขนาดของเซลล์แบตเตอรี่ โดยใช้เทคนิคต่าง ๆ เช่น การแยกด้วยการสั่น การแยกด้วยสมบัติแม่เหล็กไฟฟ้า หรือการแยกด้วยความหนาแน่นของวัสดุ (Dobó et al., 2023) ซึ่งจะได้ผงดำที่มีโลหะมีค่าเป็นองค์ประกอบหลัก อย่างไรก็ตาม ผงดำที่ได้จากกระบวนการคัดแยกนี้มักจะมีการปนเปื้อนด้วยวัสดุอื่น ๆ ทำให้มีความบริสุทธิ์ไม่เพียงพอต่อการนำไปใช้งาน โดยทั่วไปกระบวนการรีไซเคิลแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนมี 3 วิธี ดังแสดงในรูปที่ 1.4 ประกอบด้วย 1) กระบวนการโลหวิทยาความร้อน (Pyrometallurgy process) 2) กระบวนการโลหวิทยาสารละลาย (Hydrometallurgy process) 3) กระบวนการนำกลับมาใช้ใหม่โดยตรง (Direct process) (Bhar et al., 2023)



รูปที่ 1.4 กระบวนการรีไซเคิลแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออนที่เสื่อมสภาพ (Wu et al., 2023)

1.2.1 กระบวนการโลหวิทยาความร้อน (Pyrometallurgical process)

กระบวนการโลหวิทยาความร้อนเป็นกระบวนการแยกสกัดโลหะออกจากวัสดุด้วยความร้อนสูง (Harper et al., 2019) กระบวนการนี้ถูกนำมาใช้อย่างมากในอุตสาหกรรมการรีไซเคิลแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนที่เสื่อมสภาพ เนื่องจากสามารถควบคุมการผลิตและให้กำลังการผลิตที่สูง (Georgi-Maschler et al., 2012) แบตเตอรี่ลิเทียมไอออนที่เสื่อมสภาพจะถูกเก็บรวบรวมให้มีปริมาณเพียงพอสำหรับการเผาในเตาอุณหภูมิสูง ซึ่งจะทำให้ส่วนประกอบที่เป็นพลาสติกและแผ่นกั้นขั้วถูกกำจัดออกไป ในขณะที่เดียวกัน โลหะเกิดการหลอมเหลวและเกิดการแยกชั้นระหว่างโลหะและสแลก โดยผลิตภัณฑ์โลหะที่เกิดขึ้นจะเป็นโลหะผสมที่มีโคบอลต-นิกเกิล-เหล็ก-ทองแดง

เป็นองค์ประกอบหลัก หลังจากนั้น โลหะผสมนี้จะถูกนำมาสกัดให้มีความบริสุทธิ์มากขึ้น ด้วยกระบวนการโลหวิทยาสารละลาย ส่วนสแลกที่เกิดขึ้นประกอบด้วย ลิเทียม-อะลูมิเนียม-แมงกานีสเป็นองค์ประกอบหลัก จะถูกนำไปสกัดโลหะให้มีความบริสุทธิ์มากขึ้นด้วยกระบวนการโลหวิทยาสารละลายเช่นกัน (M. Chen et al., 2019; Lv et al., 2018)

การศึกษาการรีไซเคิลแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนที่เสื่อมสภาพด้วยกระบวนการโลหวิทยาความร้อนพบว่า การเผาอิเล็กทรอนิกส์ในบรรยากาศที่ไม่มีออกซิเจนที่อุณหภูมิสูง เช่น การหลอมถลุงด้วยระบบสแลก $\text{MnO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ โดยผลิตเป็นโลหะผสมโคบอลต์-นิกเกิล-ทองแดง-เหล็ก (Co-Ni-Cu-Fe alloy) สามารถกู้คืนโลหะโคบอลต์ 99.79% นิกเกิล 99.30% และทองแดง 99.30% โดยพบว่าสแลกที่เกิดขึ้นมีลิเทียมปนเปื้อนในสแลก อย่างไรก็ตาม สแลกที่เกิดขึ้นมีความบริสุทธิ์ต่ำ ดังนั้น จึงนำไปสกัดแยกโลหะให้มีความบริสุทธิ์เพิ่มสูงขึ้นด้วยกระบวนการโลหวิทยาสารละลาย พบว่าสามารถชะละลายลิเทียม (94.85%) และแมงกานีส (79.86%) ออกจากสแลกได้ การใช้กระบวนการเผาแบบรีดักชัน (Reduction roasting) โดยใช้วัตถุดิบแคโทดชนิดลิเทียม-นิกเกิล-แมงกานีส-โคบอลต์ออกไซด์ ($\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$, NMC) มีคาร์บอนที่ทำหน้าที่เป็นสารรีดิวซ์ ที่อุณหภูมิ 650°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นนำผงแคโทดมาชะละลายและใช้วิธีแยกสกัดด้วยตัวทำละลาย พบว่าสามารถกู้คืนลิเทียมได้ 85% และโลหะอื่น ๆ เช่น นิกเกิล โคบอลต์ และแมงกานีสได้มากกว่า 99% ซึ่งเกิดเป็นสารประกอบลิเทียมคาร์บอเนต (Li_2CO_3) นิกเกิลซัลเฟต (NiSO_4) โคบอลต์ซัลเฟต (CoSO_4) และ แมงกานีสซัลเฟต (MnSO_4) (Hu et al., 2017) การจำลองการเผาสแลกที่มีลิเทียมเป็นองค์ประกอบหลักในบรรยากาศแก๊สคลอรีน พบว่าสแลกเกิดการเปลี่ยนสถานะจากของแข็งกลายเป็นไอ และควบแน่นในบรรยากาศเป็นลิเทียมคลอไรด์ (LiCl) ซึ่งสามารถกู้คืนลิเทียมจากสแลกได้ 97.45% (Dang et al., 2018) การเผาผงแคโทดชนิด NMC 811 และ 111 ด้วยเตา InduRed ที่อุณหภูมิ $800\text{-}1000^\circ\text{C}$ พบว่าสามารถหลอมเหลวโลหะเกิดเป็นโลหะผสมนิกเกิล-โคบอลต์-แมงกานีสออกไซด์ (Ni-Co-Mn oxide alloy) และกำจัดลิเทียมออกจากโลหะออกไซด์ได้ 90% (Windisch-Kern et al., 2021) การใช้อิเล็กทรอนิกส์ที่เสื่อมสภาพเผาในบรรยากาศไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 350°C เป็นเวลา 1.5 ชั่วโมง จากนั้นนำผงอิเล็กทรอนิกส์ที่ผ่านการเผาชะละลายด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริก พบว่าลิเทียม นิกเกิล โคบอลต์ และแมงกานีสมีประสิทธิภาพการชะละลายมากกว่า 99% โดยไม่ใช้สารเร่งปฏิกิริยา (D. Wang et al., 2021) การสกัดลิเทียมออกจากสแลกโดยใช้สารโพแทสเซียมคาร์บอเนต (K_2CO_3) และโซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) ร่วมกันในกระบวนการเผาที่อุณหภูมิ 740°C เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นทำการชะละลายด้วยน้ำ พบว่าสามารถสกัดลิเทียมได้ถึง 93.87% (Dang et al., 2022) นอกจากนี้ การเผาผงแคโทดที่อุณหภูมิ 700°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ในเตาท่อ จากนั้นนำผงแคโทดแช่ในตัวทำละลาย N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เพื่อแยกอะลูมิเนียมออกจากผงแคโทด หลังจากนั้นนำผงแคโทดเผาในเตาท่อที่อุณหภูมิ 700°C

เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าโครงสร้างของผงแคโทดได้เกิดการเปลี่ยนแปลงกลายเป็นแคโทดชนิด NMC 532 (Jena et al., 2024) ดังแสดงในตารางที่ 1.1

ตารางที่ 1.1 ตัวอย่างงานวิจัยรีไซเคิลแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนด้วยกระบวนการโลหวิทยาความร้อน

กระบวนการโลหวิทยาความร้อน	ผลิตภัณฑ์ (-) / ประสิทธิภาพการกู้คืนโลหะ (•)
ระบบสแลก: $MnO-SiO_2-Al_2O_3$ สภาวะการหลอมโลหะ: 1,475°C, 30 นาที	- โลหะผสมโคบอลต์-นิกเกิล-ทองแดง-เหล็ก - ลิเทียมผสมในสแลกแมงกานีส • โคบอลต์ 99.79%, นิกเกิล 99.30%, ทองแดง 99.30%, แมงกานีส 79.86%, และลิเทียม 94.85%
ระบบสแลก: $SiO_2-CaO-Al_2O_3-Li_2O$ สภาวะการเผาแบบคลอรีน: 1,000°C, 90 นาที	- ลิเทียมคลอไรด์ (LiCl) • ลิเทียม 97.45%
สภาวะการเผาในบรรยากาศแบบสูญญากาศ (<1 kPa): 973 K, 30 นาที	- ลิเทียมคาร์บอเนต (Li_2CO_3) • ลิเทียม 81.90% และความบริสุทธิ์ 99.7%
สภาวะการเผาแบบรีดักชัน: 650°C, 3 ชั่วโมง, 19.9% carbon สภาวะการชะละลาย: ชะละลายด้วยคาร์บอเนตและกรด	- ลิเทียมคาร์บอเนต (Li_2CO_3), นิกเกิลซัลเฟต ($NiSO_4$), โคบอลต์ซัลเฟต ($CoSO_4$), และแมงกานีสซัลเฟต ($MnSO_4$)
สภาวะการเผาในเตา InduRed: อุณหภูมิ 800-1000°C	- โลหะผสมนิกเกิล-โคบอลต์-แมงกานีสออกไซด์ (Ni-Co-Mn oxide alloy)
สภาวะการเผาในบรรยากาศไนโตรเจน: อุณหภูมิ 350°C, 1.5 ชั่วโมง สภาวะการชะละลาย: ชะละลายด้วยกรด	- สารละลาย • ลิเทียม นิกเกิล โคบอลต์ และแมงกานีส มากกว่า 99%
สภาวะการเผา: K_2CO_3 และ Na_2CO_3 : 740°C สภาวะการชะละลาย: ชะละลายด้วยน้ำ	- สารละลาย • ลิเทียม 93.87%
สภาวะการเผา: ครั้งแรก 700°C, 5 ชั่วโมง ครั้งที่สอง 700°C, 2 ชั่วโมง	- แคโทดชนิด NMC 532

1.2.2 กระบวนการโลหวิทยาสารละลาย (Hydrometallurgical process)

กระบวนการโลหวิทยาสารละลายเป็นกระบวนการสกัดโลหะด้วยสารเคมีประเภทอินทรีย์หรืออินทรีย์เพื่อเพิ่มความบริสุทธิ์โลหะซึ่งมีความบริสุทธิ์สูงกว่ากระบวนการโลหวิทยาความร้อน (Harper et al., 2019) ขั้นตอนหลักในกระบวนการสกัดโลหะด้วยสารละลายประกอบด้วย (1) ขั้นตอนการชะละลาย (Leaching) เป็นขั้นตอนที่ทำให้โลหะเป้าหมายและ/หรือโลหะปนเปื้อนของแข็งให้อยู่ในรูปของสารละลาย โดยใช้ตัวทำละลายที่เป็นสารอินทรีย์ อินทรีย์ หรือแบคทีเรีย (Bioleaching) (2) ขั้นตอนการทำให้สารละลายมีความบริสุทธิ์ (Purification) โดยนำสารละลายที่ผ่านการชะละลายขจัดธาตุหรือสิ่งปนเปื้อนจากสารละลาย เพื่อให้สารละลายมีความบริสุทธิ์เพิ่มขึ้น ซึ่งขั้นตอนนี้สามารถทำได้หลายวิธี เช่น การแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange), การสกัดด้วยตัวทำละลาย (Solvent extraction), การตกตะกอน (Chemical precipitation), อิเล็กโทรลิซิส (Electrolysis), กระบวนการโซ-เจล (Sol-gel technology) เป็นต้น และ (3) ขั้นตอนการกู้คืนโลหะ (Metal recovery) เป็นการนำโลหะกลับมาจากสารละลายบริสุทธิ์ โดยใช้วิธีดังนี้ การตกตะกอน (Precipitation) อิเล็กโทรวินนิ่ง (Electrowinning) อิเล็กโทรรีไฟนนิ่ง (Electrorefining) เป็นต้น (Harper et al., 2019; Tawonezvi et al., 2023)

การรีไซเคิลแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนเสื่อมสภาพด้วยกระบวนการโลหวิทยาสารละลาย พบว่าการชะละลายแคโทดชนิด NMC ด้วยสารละลายแอมโมเนียและโซเดียมซัลไฟต์ ($\text{NH}_3\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_3$) สามารถชะละลายนิกเกิล โคบอลต์ แมงกานีส และลิเทียมได้ 94.8%, 88.4%, 6.34%, และ 96.7% ตามลำดับ (Zheng et al., 2017) การใช้ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ความเข้มข้น 0.75 M ส่งผลให้การชะละลายลิเทียม แมงกานีส และทองแดงเพิ่มขึ้น 98%, 98%, และ 92% ตามลำดับ ในขณะที่นิกเกิลมีประสิทธิภาพการชะละลายลดลงเหลือ 81% (Y. Chen et al., 2018) นอกจากการชะละลายด้วยสารละลายต่าง มีการศึกษาการชะละลายด้วยกรดอินทรีย์ เช่น การชะละลายด้วยกรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid, HCl) ในระดับห้องปฏิบัติการ สามารถชะละลายโคบอลต์ แมงกานีส และลิเทียมมากกว่า 95% (Barik et al., 2017) หรือการใช้สารละลายกรดซัลฟิวริก (Sulfuric acid, H_2SO_4) และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen peroxide, H_2O_2) ชะละลายผงอิเล็กโทรดลิเทียม LFP ที่อุณหภูมิ 60°C ระยะเวลาการชะละลาย 2 ชั่วโมง สามารถชะละลายลิเทียม 96.85% เหล็ก 0.027% และฟอสฟอรัส 1.95% (He et al., 2017) สารละลายที่มีไอออนลิเทียมเข้มข้นสามารถตกตะกอนลิเทียมฟอสเฟต (Li_3PO_4) ด้วยการใช้โซเดียมฟอสเฟต (Na_3PO_4) เป็นสารตกตะกอน โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้มีความบริสุทธิ์ 99.1% (Shin et al., 2022) การชะละลายผงแคโทดชนิด NMC 111 ด้วยสารละลาย H_2SO_4 และ H_2O_2 ให้อุณหภูมิการชะละลาย 70°C ระยะเวลา 4 ชั่วโมง สามารถชะละลายลิเทียมได้ 96.10% และตกตะกอนลิเทียมฟอสเฟตที่มีความบริสุทธิ์ 98.98% (Wongnaree et al., 2023) การชะละลายผงดำด้วยสารละลาย H_2SO_4 และ

H_2O_2 ร่วมกับการให้อุณหภูมิ $50^\circ C$ ระยะเวลา 120 นาที สามารถชะละลายโคบอลต์ ลิเทียม แมงกานีส และนิกเกิลได้ทั้งหมด (Vieceli et al., 2023) การศึกษาการชะละลายด้วยกรดอินทรีย์ เช่น การชะละลายด้วยกรดฟอร์มิก (Formic acid) ร่วมกับสารรีดิวซ์ H_2O_2 สามารถชะละลายลิเทียม ได้ 99.93% โดยสามารถตกตะกอนเป็น Li_2CO_3 ที่มีความบริสุทธิ์ 99.9% (Li et al., 2017) การชะละลายผงแคโทดที่ผ่านการเผาด้วยกรดซิตริก ($C_6H_8O_7$) 1.5 M และกรดซาลิซิลิก ($C_7H_6O_3$) 0.2 M ร่วมกับ H_2O_2 6% โดยปริมาตร อุณหภูมิในการชะละลาย $90^\circ C$ เป็นระยะเวลา 90 นาที สามารถชะละลายโคบอลต์ 99.5% และลิเทียม 97% (Xu et al., 2021) การชะละลายแคโทดชนิด LCO ด้วย $C_6H_8O_7$ ร่วมกับ H_2O_2 ให้อุณหภูมิในการชะละลาย $65^\circ C$ ระยะเวลา 2 ชั่วโมง สามารถตกตะกอนโคบอลต์ออกซาเลทที่มีความบริสุทธิ์มากกว่า 99.7% (Verma et al., 2021) การชะละลายผงแคโทดชนิด NMC ในอ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิ พบว่าอุณหภูมิ $40^\circ C$ สามารถชะละลายลิเทียมได้ 98% (Greil et al., 2024) การชะละลายด้วยเชื้อราสกุลแอสเพอร์จิลลัส (*Aspergillus niger*) สามารถกู้คืนทองแดงและลิเทียมได้ 100% แมงกานีส 77% โคบอลต์ 78% และอลูมิเนียม 75% (Bahaloo-Horeh & Mousavi, 2017; Chandakhiaw et al., 2024) งานวิจัยที่ศึกษาการสกัดโลหะออกจากสารละลายด้วยสารทำละลาย เช่น สารชะละลายซัลเฟตที่มีไอออนลิเทียม โคบอลต์ และแมงกานีส สามารถสกัดไอออนนิกเกิลด้วยตัวทำละลาย LIX 84-IC และแยกไอออนแมงกานีสด้วย D2EHPA หรือสกัดแมงกานีส โคบอลต์ และนิกเกิลร่วมกันด้วยตัวทำละลาย P507 (Choubey et al., 2021; Zhang et al., 2022) นอกจากนี้ การสกัดโลหะจากสารละลายแอมโมเนียที่มีไอออนลิเทียม นิกเกิล โคบอลต์ และทองแดง พบว่าการใช้ตัวทำละลาย Mextral สามารถสกัดนิกเกิลและทองแดงออกจากสารละลายได้มากกว่า 98% (J. Yu et al., 2023) ในส่วนของการสกัดลิเทียมมีการใช้ตัวทำละลาย HA (bifunctional, HA) ซึ่งสามารถสกัดลิเทียมได้ถึง 96% และตกตะกอนลิเทียมคาร์บอเนตด้วยสารละลาย Na_2CO_3 (X. Wang et al., 2024)

1.2.3 กระบวนการนำกลับมาใช้ใหม่โดยตรง (Direct recycling process)

กระบวนการเริ่มต้นจากคัดแยกทางกายภาพของส่วนประกอบแบตเตอรี่ ซึ่งใช้วิธีการคัดแยกได้หลากหลาย เช่น การใช้แม่เหล็ก การให้อุณหภูมิ หรือการใช้เครื่องมือทางกล เพื่อแยกส่วนประกอบที่สามารถนำกลับมาใช้ประโยชน์ หลังจากนั้นส่วนประกอบที่ผ่านการคัดแยกจะถูกนำไปปรับปรุงหรือซ่อมแซม เพื่อฟื้นฟูประสิทธิภาพและนำมาใช้งานได้อีกครั้ง (Harper et al., 2019; Fei et al., 2023; Pražanová et al., 2024) มีการศึกษาอย่างกว้างขวางสำหรับการปรับปรุงอิเล็กโทรดหรือวัสดุอื่น ๆ ให้นำกลับมาใช้ใหม่ได้ เช่น การศึกษาการปรับปรุงแคโทดชนิดลิเทียมเหล็กฟอสเฟต ($LiFePO_4$, LFP) ที่ผ่านการใช้งานแล้ว โดยการเติมลิเทียมฟอสเฟต (Li_2PO_4) ซึ่งทำให้แคโทดมีความจุจำเพาะ 134 mAh/g (S. Zhou et al., 2022) หรือการเติมซัลเฟอร์ร่วมกับแอมโมเนียเปอร์ซัลเฟต ($(NH_4)_2S_2O_8$) และเผาที่อุณหภูมิ $600^\circ C$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ซึ่งทำให้แคโทดสามารถมีความจุจำเพาะ

154 mAh/g (Liu et al., 2022) การศึกษาแคโทดชนิดลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ (LiCoO₂: LCO) โดยการนำผงแคโทดผสมร่วมกับลิเทียมอีทิลีนไกลโคเลต เบทาอิน และยูเรีย อบที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 10 ชั่วโมง ทำให้แคโทดมีความจุจำเพาะ 209 mAh/g (Fei et al., 2023) หรือการปรับปรุงแคโทดชนิด NCM 523 โดยนำผงแคโทดผสมกับลิเทียมไอออไรต์ (LiI) และลิเทียมไฮดรอกไซด์ (LiOH) ที่อุณหภูมิ 200°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 850°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ทำให้ผงแคโทดที่ได้มีความจุจำเพาะ 150 mAh/g (Ma et al., 2022) ดังแสดงในตารางที่ 1.2

ตารางที่ 1.2 ตัวอย่างค่าความจุจำเพาะแคโทดชนิดต่าง ๆ ที่ได้จากการกระบวนการนำกลับมาใช้ใหม่ โดยตรง

ชนิดแคโทด	สารเติมแต่ง	ความจุจำเพาะ
LFP	Li ₂ SO ₄	134 mAh/g
LFP	S, (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	154 mAh/g
LCO	ลิเทียมอีทิลีนไกลโคเลต, เบทาอิน และยูเรีย	209 mAh/g
NCM 523	LiI, LiOH	150 mAh/g

1.3 การรีไซเคิลแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนที่เสื่อมสภาพด้วยกระบวนการโลหวิทยา สารละลาย

จากการศึกษาเอกสารวิชาการต่าง ๆ พบว่าการรีไซเคิลแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนสามารถทำให้กระบวนการต่าง ๆ ที่ได้กลับมาใช้ในหัวข้อ 1.2 ซึ่งได้แก่ กระบวนการโลหวิทยาความร้อน กระบวนการโลหวิทยาสารละลาย และกระบวนการรีไซเคิลโดยตรง ในแต่ละกระบวนการมีข้อดีและข้อเสียที่แตกต่างกัน ดังแสดงในตารางที่ 1.3 งานวิจัยนี้ผู้วิจัยได้เลือกใช้กระบวนการโลหวิทยาสารละลาย เนื่องจากมีข้อได้เปรียบในด้านการสกัดแยกโลหะให้มีความบริสุทธิ์สูงจากวัสดุที่มีความซับซ้อน เช่น การปนเปื้อนของธาตุมลทิน การเปลี่ยนแปลงของส่วนผสมทางเคมี เลขออกซิเดชัน และข้อจำกัดด้านปริมาณวัสดุที่ใช้ นอกจากนี้ กระบวนการโลหวิทยาสารละลายยังสามารถควบคุมสภาวะการทดลองได้แม่นยำ เช่น อุณหภูมิ ความเข้มข้นของสารละลาย ค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลาย ระยะเวลาการทดลอง เป็นต้น ส่งผลให้สามารถกู้คืนโลหะได้อย่างมีประสิทธิภาพ

ตารางที่ 1.3 ข้อดีและข้อเสียของกระบวนการโลหวิทยาความร้อน โลหวิทยาสารละลาย และกระบวนการนำกลับมาใช้ใหม่โดยตรง (Zhou et al., 2020)

กระบวนการ	ข้อดี	ข้อเสีย
โลหวิทยา ความร้อน	<ul style="list-style-type: none"> - เป็นกระบวนการที่ควบคุมง่าย - ชนิดและขนาดของแบตเตอรี่ไม่ส่งผลต่อกระบวนการรีไซเคิล เช่น แบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออน และชนิดนิกเกิลเมทัลไฮไดรด์ สามารถนำมารีไซเคิลพร้อมกันได้ - สามารถกู้คืนโลหะมีค่าจากขั้วแคโทด และขั้วแอโนดได้ 	<ul style="list-style-type: none"> - เกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) และใช้พลังงานในกระบวนการหลอมถลุงสูง - ผลิตภัณฑ์โลหะผสมที่ได้จากกระบวนการหลอมถลุงจำเป็นต้องผ่านการปรับปรุงส่วนผสมทางเคมีและเพิ่มความบริสุทธิ์ของโลหะด้วยกระบวนการโลหวิทยาสารละลาย ซึ่งส่งผลให้ต้นทุนในกระบวนการรีไซเคิลเพิ่มสูงขึ้น - ไม่สามารถรีไซเคิลส่วนประกอบแบตเตอรี่ลิเทียมได้ทั้งหมด เช่น พลาสติก แกรไฟต์ และอะลูมิเนียม เป็นต้น เนื่องจากเกิดการสูญเสียส่วนประกอบเหล่านี้ในระหว่างกระบวนการหลอมถลุง
โลหวิทยา สารละลาย	<ul style="list-style-type: none"> - โลหะที่ได้มีความบริสุทธิ์สูงกว่ากระบวนการโลหวิทยาความร้อน - สามารถรีไซเคิลแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออนได้ทั้งหมด - ใช้อุณหภูมิในกระบวนการต่ำ - เกิด CO₂ น้อย 	<ul style="list-style-type: none"> - มีการแยกประเภทของวัสดุ - แยกธาตุบางประเภทออกจากสารละลายก่อน เช่น Co, Ni, Mn, Fe, Cu และ Al - ค่าใช้จ่ายในการกำจัดสารละลายหรือน้ำเสียมีราคาแพง
การนำ กลับมาใช้ ใหม่โดยตรง	<ul style="list-style-type: none"> - เป็นกระบวนการที่ง่ายต่อการจัดการ - หลังจากซ่อมวัสดุแล้วสามารถนำกลับมาใช้ประโยชน์ได้ - เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม 	<ul style="list-style-type: none"> - มีการคัดแยกวัสดุอย่างละเอียด - ต้องมีการรับประกันวัสดุหลังจากที่นำกลับมาใช้ประโยชน์ใหม่ - เป็นกระบวนการที่ทำเพียงในห้องปฏิบัติการ - เป็นกระบวนการที่ใช้เทคโนโลยีและอุปกรณ์เฉพาะ ซึ่งส่งผลให้ค่าใช้จ่ายในด้านการดำเนินการและการจัดการเพิ่มขึ้น

การศึกษาจลนพลศาสตร์ของการชะละลายมีความสำคัญอย่างยิ่ง เนื่องจากช่วยให้เข้าใจถึง อัตราการชะละลายและกลไกปฏิกิริยาระหว่างโลหะกับสารละลาย ซึ่งข้อมูลเหล่านี้จำเป็นต่อการ ออกแบบและปรับปรุงกระบวนการให้มีประสิทธิภาพที่ดีที่สุด (Ubal dini, 2021) โดยเฉพาะในกรณี ของแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนที่มีส่วนประกอบโลหะซับซ้อนและมีธาตุมลทินปนเปื้อน การศึกษา จลนพลศาสตร์ของการชะละลายช่วยให้สามารถกำหนดสภาวะที่เหมาะสม เช่น ชนิด และความ เข้มข้นของสารละลาย อุณหภูมิ ค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH) และระยะเวลาการทำปฏิกิริยา ซึ่งจะ ส่งผลโดยตรงต่อประสิทธิภาพในการสกัดโลหะและกลไกการชะละลาย อีกทั้งยังช่วยในการลดปริมาณ สารเคมี และพลังงานที่ใช้ในกระบวนการ (Clotilde Apua & Madiba, 2021)

ปัจจุบันการศึกษาจลนพลศาสตร์การชะละลายโลหะจากแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนที่ เสื่อมสภาพยังคงมีความจำกัด โดยงานวิจัยเหล่านี้เน้นการวิเคราะห์ประสิทธิภาพการชะละลายภายใต้ สภาวะการทดลองต่าง ๆ เช่น อุณหภูมิ ความเข้มข้นของสารละลาย ความเข้มข้นของสารเร่งปฏิกิริยา และเวลา งานวิจัยนี้ได้เลือกใช้ H_2SO_4 เป็นสารชะละลาย และ H_2O_2 เป็นสารออกซิไดซ์ โดยมีงานวิจัย ที่มีการศึกษา H_2SO_4 และ H_2O_2 ที่ทำหน้าที่เป็นสารรีดิวซ์หรือออกซิไดซ์ เพื่อศึกษาประสิทธิภาพการ ชะละลายผงแคโทดชนิดต่าง ๆ ดังแสดงในตารางที่ 1.4 ภายใต้สภาวะการทดลองดังนี้ ความเข้มข้น ของสารละลาย H_2SO_4 1-2 M ความเข้มข้นของ H_2O_2 1-10% โดยปริมาตร อัตราส่วนของแข็งต่อ ของเหลว (S/L) 30-100 g/L อุณหภูมิ 25-100°C และเวลาการชะละลาย 1-4 ชั่วโมง จากการทดลอง ชะละลายชนิดขั้วแคโทดที่แตกต่างกันด้วย H_2SO_4 และ H_2O_2 พบว่าประสิทธิภาพการ ชะละลายโลหะมีค่ามากกว่า 80% อย่างไรก็ตาม การศึกษาการชะละลายผงดำ (Black Mass) ที่ผ่าน การเผาด้วย H_2SO_4 และ H_2O_2 ยังคงมีการศึกษาน้อยในปัจจุบัน

ตารางที่ 1.4 งานวิจัยที่ศึกษาสภาวะการทดลองชะละลายโลหะลิเทียม โคบอลต์ นิกเกิล และแมงกานีส โดยใช้ H_2SO_4 ร่วมกับ H_2O_2

ชนิดแคโทด	H_2SO_4 (M)	H_2O_2 (vol%)	S/L (g/L)	อุณหภูมิ (°C)	เวลา (h)	ประสิทธิภาพ การชะละลาย
NMC 111 (He et al., 2017)	1	1	40	40	1	99.7% Li, Co, Mn, Ni
NMC (Kim et al., 2014)	2	5	100	60	2	99% Li, Co, Mn, Ni
NMC 811 (Vieceli et al., 2023)	2	3	50	50	1	100% Li, Co, Mn, Ni
LCO และ NMC 111 (Chen & Ho, 2018)	2	10	33	70	3	99.76% Li, 98.46% Co, 98.62% Mn, 98.56% Ni
Mixed LIBs (Nayl et al., 2017)	2	4	100	70	4	98.8% Li, 99.6% Co, 97.8% Mn, 99.4% Ni
NMC 111 (Chen et al., 2019b)	1.5	8	30	25	1	80.2% Li, 93.2% Co, 90.3% Mn, 91.5% Ni
LCO, $Li_2CoMn_3O_8$ และ $(Li_{0.85}Ni_{0.05})(NiO_2)$ (Meshram et al., 2016)	1	5	50	95	4	93.4% Li, 79.2% Co, 84.6% Mn, 96.3% Ni
NMC 111, LCO และ LMO (Chen et al., 2015)	2	2	50	80	1	81% Li, 98.2% Co, 97.1% Mn, 98.7% Ni

การศึกษาจลนพลศาสตร์การชะละลายได้มีการศึกษาแบบจำลองกลไกการชะละลายตามแบบจำลองแกนหดตัว (reacted shrinking core) และแบบจำลอง Avrami (Avrami models) ตัวอย่างงานวิจัยที่มีการศึกษาจลนพลศาสตร์การชะละลาย แสดงดังในตารางที่ 1.5 Sahu & Devi, (2023) ศึกษาการชะละลายแคโทดชนิด LCO โดยใช้กรดแอสคอร์บิกความเข้มข้น 0.8 mol/L อัตราส่วนของแข็งต่อของเหลวที่ 50 g/L ที่อุณหภูมิ 70°C เป็นเวลา 60 นาที พบว่าประสิทธิภาพการชะละลายโลหะลิเทียมและโคบอลต์ 100% และการชะละลายนี้สามารถอธิบายได้ด้วยแบบจำลองปฏิกิริยาเคมีบนพื้นผิว (Surface Chemical Reaction Model) ซึ่งมีค่าพลังงานกระตุ้น (E_a) ของโลหะลิเทียมและโคบอลต์ประมาณ 14 kJ/mol Yang et al., (2022) ได้ศึกษาการชะละลายแคโทดชนิด NMC โดยใช้สารละลาย H_2SO_4 2.5 mol/L กรดออกซาลิก 20 g/L และอัตราส่วนของแข็งต่อของเหลว ที่ 1 g/10 mL ที่อุณหภูมิ 85°C เป็นเวลา 100 นาที พบว่าสามารถชะละลายลิเทียม นิกเกิล แมงกานีส และโคบอลต์มากกว่า 96% ซึ่งการชะละลายลิเทียมถูกควบคุมโดยการแพร่ (Diffusion) ในขณะที่การชะละลาย นิกเกิล แมงกานีส และโคบอลต์ถูกควบคุมโดยปฏิกิริยาเคมีบนพื้นผิว โดยค่า E_a อยู่ในช่วง 31-48 kJ/mol Gao et al., (2018) ศึกษาการชะละลายผงแคโทดชนิด NMC โดยใช้ความเข้มข้นกรดอะซิติก 3.5 mol/L อุณหภูมิ 60°C และ H_2O_2 4% โดยปริมาตร โดย H_2O_2 ส่งผลให้กลไกการชะละลายดำเนินไปรวดเร็ว และมีประสิทธิภาพการชะละลายสูงสุด ซึ่งกลไกการชะละลายถูกควบคุมด้วยปฏิกิริยาเคมีบนพื้นผิว และค่า E_a ของโลหะลิเทียม นิกเกิล แมงกานีส และโคบอลต์อยู่ในช่วง 52-56 kJ/mol Meshram et al., (2015) ได้ศึกษาการชะละลายโลหะจากผงแคโทดที่ผ่านการเผา โดยใช้สารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 1 M และโซเดียมไบซัลเฟต ($NaHSO_3$) ความเข้มข้น 0.075 M ที่อุณหภูมิ 368 K อัตราส่วน S/L 20 g/L เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ทำให้ประสิทธิภาพการชะละลายลิเทียม นิกเกิล และโคบอลต์มากกว่า 90% ในขณะที่แมงกานีส 88% และกลไกการชะละลายถูกควบคุมด้วยปฏิกิริยาเคมีบนพื้นผิวและ ค่า E_a ของโลหะลิเทียม นิกเกิล แมงกานีส และโคบอลต์อยู่ในช่วง 20-27 kJ/mol การวิจัยเหล่านี้มุ่งเน้นศึกษาการชะละลายและจลนพลศาสตร์จากวัสดุขั้วแคโทดชนิดต่าง ๆ เช่น NMC, LCO, LMO และผงดำ โดยผงดำได้มาจากการเผาขั้วอิเล็กโทรดหรือวัสดุแคโทดที่ทั้งหมด เพื่อสลายสารประกอบอินทรีย์ และตัวเชื่อมประสาน เช่น polyvinylidene fluoride (PVDF) และ polytetrafluoroethylene (PTFE) การเผาทำให้สามารถแยกผงดำออกจากส่วนประกอบอื่นๆ (เช่น ตัวนำกระแสไฟฟ้า และเปลือกแคโทด) ได้อย่างมีประสิทธิภาพ (Babanejad et al., 2022) นอกจากนี้ ผงดำสามารถแยกจากวัสดุอื่น ๆ ด้วยการแยกทางกายภาพ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการสกัดโลหะให้มีประสิทธิภาพและมีความบริสุทธิ์ที่สูง (Bae & Kim, 2021; Jena et al., 2024)

ตารางที่ 1.5 ตัวอย่างสภาวะการทดลองการศึกษากลศาสตร์การชะละลายผงแคโทดแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน

ชนิดแคโทด	สภาวะการทดลอง	พลังงานกระตุ้น (E_a) KJ/mol	แบบจำลองกลไก
LCO (Sahu & Devi, 2023)	0.8 M Ascorbic acid, 70°C, 50 g/L, 60 min	13.5 Li, 13.7 Co	ปฏิกิริยาเคมีบน พื้นผิว
NMC 111 (He et al., 2017)	1 M H ₂ SO ₄ , 1 vol.% H ₂ O ₂ , 40°C, 40 g/L, 60 min	64.98 Li, 65.16 Mn, 66.04 Ni, 66.12 Co	ปฏิกิริยาเคมีบน พื้นผิว
NMC 111 (Gao et al., 2018)	3.5 M acetic acid, 4 vol.% H ₂ O ₂ , 60°C, 40 g/L, 60 min	41.33 Li, 41.47 Mn, 42.29 Ni, 41.20 Co	ปฏิกิริยาเคมีบน พื้นผิว
NMC 111 (Meng et al., 2020)	0.5 M citric acid, 90°C, 80 g/L, 80 min	52.04 Li, 55.68 Mn, 53.21 Ni, 54.22 Co	ปฏิกิริยาเคมีบน พื้นผิว
NMC 111 (Fan et al., 2020)	1.5 M malonic acid, 0.5 vol.% H ₂ O ₂ , 70°C, 20 g/L, 20 min	38.91 Li, 60.19 Mn, 48.34 Ni, 49.49 Co	การแพร่และ ปฏิกิริยาเคมีบน พื้นผิว
NMC 811 (Yang et al., 2022)	2.5 M H ₂ SO ₄ , 20 g/L Oxalic acid, 85°C, 1 g/10mL, 100 min	31.96 Li, 42.95 Mn, 41.01 Ni, 45.75 Co	การแพร่และ ปฏิกิริยาเคมีบน พื้นผิว
Calcined NMC (Meshram et al., 2015)	1 M H ₂ SO ₄ , 0.075 NaHSO ₃ , 95°C, 20 g/L, 4 h	20.4 Li, 21.7 Ni, 26.8 Co	การแพร่และ ปฏิกิริยาเคมีบน พื้นผิว
Calcined NMC 111 (Sun et al., 2018)	1.2 M DL-malic acid, 1.5 vol.% H ₂ O ₂ , 80°C, 40 g/L, 30 min	20.2 Li, 28.9 Co, 26.3 Ni, 25 Mn	การแพร่
Black mass (Gerold et al., 2024)	1 M C ₆ H ₁₀ O ₆ , 5 vol.% H ₂ O ₂ , 85°C, 25 g/L, 64 min	70.1 Ni, 28.2 Co	การแพร่และ ปฏิกิริยาเคมีบน พื้นผิว

ผงดำที่ใช้ในงานวิจัยนี้มาจากกระบวนการเผาแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนชนิด NMC 111 ที่อุณหภูมิการเผาประมาณ 500°C เพื่อกำจัดวัสดุอินทรีย์และตัวเชื่อมประสาน เช่น PVDF และ PTFE หลังจากเผาแล้ว ผงดำมีการปนเปื้อนสูงจากองค์ประกอบต่าง ๆ ได้แก่ อะลูมิเนียม (จากโครงสร้างแบตเตอรี่), คาร์บอน (จากขั้วแอโนด), ทองแดง (จากขั้วแคโทด), วัสดุอินทรีย์ที่สลายตัว และตัวเชื่อมประสาน ทำให้ผงดำมีการเปลี่ยนแปลงทั้งโครงสร้างและองค์ประกอบทางเคมีเมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยที่ผ่านมา ซึ่งมีผลต่อจลนพลศาสตร์ของการชะละลายและค่า E_a ทำให้กลไกการชะละลายผงดำมีความแตกต่างออกไปจากงานวิจัยก่อนหน้า ทั้งนี้ความแตกต่างเหล่านี้ถือเป็นข้อมูลสำคัญที่ช่วยให้งานวิจัยนี้มีความแตกต่าง และพัฒนาการรีไซเคิลแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนที่เสื่อมสภาพได้อย่างมีประสิทธิภาพ

1.4 ลักษณะการดำเนินงานวิจัย

งานวิจัยนี้มีลักษณะเฉพาะและแตกต่างจากงานวิจัยอื่นดังนี้:

1. การคัดแยกวัตถุดิบ วัตถุดิบในการทดลองของงานวิจัยนี้มีขั้นตอนการปรับสภาพและการคัดแยกที่แตกต่างจากงานวิจัยอื่น ๆ ทำให้ส่วนผสมและองค์ประกอบทางเคมีเกิดการเปลี่ยนแปลง ส่งผลให้จำเป็นต้องมีการปรับกระบวนการให้เหมาะสม เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการสกัดโลหะ ขณะที่งานวิจัยอื่น ๆ นิยมใช้ผงแคโทดที่เสื่อมสภาพหรือผงแคโทดบริสุทธิ์มาศึกษาทดลอง ซึ่งไม่ต้องผ่านกระบวนการเตรียมวัตถุดิบที่ซับซ้อนเหมือนกับงานวิจัยนี้

2. การเลือกใช้กระบวนการโลหวิทยาสารละลายในการสกัดโลหะลิเทียม นิกเกิล แมงกานีส และโคบอลต์จากแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนที่เสื่อมสภาพที่ผ่านการเผาในอุตสาหกรรม (สภาวะการเผา: อุณหภูมิ 500°C, บรรยากาศออกซิเจน) เป็นกระบวนการที่สามารถจัดการวัตถุดิบที่มีการปนเปื้อน และสามารถจัดธาตุมลทินออกได้อย่างมีประสิทธิภาพทำให้โลหะเป้าหมายมีความบริสุทธิ์เพิ่มขึ้น อีกทั้งสามารถปรับตัวแปรการทดลองให้เหมาะสมกับวัตถุดิบ ส่งผลให้การกู้คืนโลหะมีประสิทธิภาพสูงขึ้น นอกจากนี้ มีงานวิจัยที่ใช้กระบวนการโลหวิทยาสารละลายเช่นเดียวกัน แต่ด้วยสภาวะการทดลองและวัตถุดิบที่ใช้ในการศึกษาทำให้ตัวแปรและผลลัพธ์ที่ได้จากการทดลองแตกต่างจากงานวิจัยอื่น ๆ

3. การศึกษาจลนพลศาสตร์การชะละลายโลหะ งานวิจัยนี้มุ่งเน้นการศึกษาจลนพลศาสตร์การชะละลายโลหะมีค่า ทำให้เข้าใจถึงจลนพลศาสตร์และกลไกการชะละลายและสามารถปรับปรุงประสิทธิภาพของกระบวนการให้เหมาะสม จากการศึกษาข้อมูลและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง พบว่าในปัจจุบันยังไม่มีการศึกษาเกี่ยวกับกลไกการชะละลายโดยใช้วัตถุดิบชนิดนี้อย่างละเอียด โดยส่วนใหญ่

งานวิจัยมุ่งเน้นการศึกษาสารอนินทรีย์หรืออินทรีย์ในการชะละลายผงแคโทดที่บริสุทธิ์ และมีการกล่าวถึงกลไกการชะละลายเพียงเล็กน้อย ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้เลือกใช้สารละลายกรดซัลฟิวริกร่วมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เพื่อศึกษากลไกการชะละลายโลหะมีค่า

4. การศึกษากระบวนการตกตะกอนโลหะมีค่าแบบลำดับขั้น เพื่อให้ผลิตภัณฑ์มีความบริสุทธิ์ ซึ่งเป็นงานวิจัยที่มีความสำคัญ เนื่องจากในปัจจุบันมีงานวิจัยที่ศึกษากระบวนการนี้จากสารชะละลายแบบลำดับขั้นค่อนข้างน้อย ซึ่งทำให้ผู้วิจัยมีความสนใจที่จะศึกษาเพิ่มเติม วิธีการนี้จะช่วยให้เข้าใจถึงพฤติกรรมตกตะกอนของโลหะมีค่าแต่ละชนิด เมื่อใช้สารตกตะกอนที่แตกต่างกัน และสามารถวิเคราะห์ความบริสุทธิ์ของตะกอนที่เกิดขึ้น

1.5 วัตถุประสงค์การวิจัย

1.5.1 เพื่อศึกษาจลนพลศาสตร์ (แบบจำลองการแพร่ แบบจำลองปฏิกิริยาเคมีบนพื้นผิว และแบบจำลองอะรามิ) ของการชะละลายโลหะลิเทียม นิกเกิล โคบอลต์ และแมงกานีสจากผงอิเล็กโทรด โดยใช้สารละลาย H_2SO_4 เป็นสารชะละลาย และ H_2O_2 เป็นสารออกซิไดซ์

1.5.2 เพื่อศึกษาสภาวะที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการชะละลายโลหะลิเทียม นิกเกิล โคบอลต์ และแมงกานีสจากผงอิเล็กโทรด โดยพิจารณาจากปัจจัยต่าง ๆ ได้แก่ อุณหภูมิ ความเข้มข้นของสารละลาย ระยะเวลาในการชะละลาย อัตราส่วนของแข็งต่อของเหลว และการใช้สารออกซิไดซ์

1.5.3 เพื่อวิเคราะห์ประสิทธิภาพของการกู้คืนโลหะลิเทียม นิกเกิล โคบอลต์ และแมงกานีส และความบริสุทธิ์ของตะกอนที่เกิดจากกระบวนการตกตะกอน โดยพิจารณาจากปัจจัยต่าง ๆ ได้แก่ ค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลาย สารเคมีที่ใช้ในการตกตะกอน อุณหภูมิ และเวลา

1.5.4 เพื่อกู้คืนโลหะลิเทียม นิกเกิล โคบอลต์ และแมงกานีส จากสารชะละลายโดยใช้การตกตะกอนแบบลำดับขั้น เพื่อผลิตสารประกอบที่นำไปใช้ประโยชน์ได้ ได้แก่ นิกเกิล-โคบอลต์-แมงกานีสออกซาลาเลทไดไฮเดรต แมงกานีสออกไซด์ และลิเทียมฟอสเฟต

1.6 ขอบเขตการศึกษา

งานวิจัยนี้ศึกษาการชะละลายโลหะลิเทียม โคบอลต์ แมงกานีส และนิกเกิลจากผงอิเล็กโทรด (ผงอิเล็กโทรด คือผงที่ได้จากการแยกผงออกจากพ้อยล์ทองแดง) โดยเน้นถึงการศึกษาจลนพลศาสตร์ การชะละลาย และศึกษาการตกตะกอนของโลหะจากสารชะละลายเพื่อให้เกิดสารประกอบนิกเกิล-โคบอลต์-อะลูมิเนียม ไฮดรอกไซด์ โคบอลต์-นิกเกิล-แมงกานีสออกซาลาเลท แมงกานีสออกไซด์

และลิเทียมฟอสเฟต การศึกษานี้แบ่งออกเป็น 3 ขั้นตอนได้แก่ (1) การแยกส่วนประกอบ (2) การชะละลาย และ (3) การตกตะกอน

1.6.1 การแยกส่วนประกอบ

- คัดแยกประเภทวัสดุจากแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนที่เสื่อมสภาพที่ผ่านการเผา
- แยกผงอิเล็กทรอนิกส์ออกจากวัสดุอื่น ๆ

1.6.2 การชะละลายและศึกษาจลนพลศาสตร์

ชะละลายโลหะลิเทียม นิกเกิล โคบอลต์ และแมงกานีส โดยใช้สารละลายกรด ซัลฟิวริกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ โดยศึกษาตัวแปรและจลนพลศาสตร์ดังนี้:

ตัวแปรที่ศึกษา

- ความเข้มข้นสารละลายกรดซัลฟิวริก: 0.5 M, 1 M, 1.5 M, 2 M, 2.5 M, 3 M
- สัดส่วนของแข็งต่อของเหลว: 25 g/L, 50 g/L, 75 g/L
- ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์: 0.5%, 1%, 1.5%, 2%
- อุณหภูมิ: 30°C, 40°C, 50°C, 60°C, 70°C
- เวลาในการชะละลาย: 10-120 นาที

การวิเคราะห์จลนพลศาสตร์

- ศึกษาจลนพลศาสตร์ด้วยแบบจำลองแกนหดตัว (reacted shrinking core) และแบบจำลอง Avrami (Avrami models) เพื่อตรวจสอบกลไกการชะละลาย
- วิเคราะห์ประสิทธิภาพการชะละลายและหาค่าพลังงานกระตุ้น (Activation Energy, E_a) โดยใช้สมการ Arrhenius

1.6.3 การตกตะกอน

1. การขจัดอะลูมิเนียม

- ศึกษาค่าความเป็นกรด-ด่าง ของสารละลายเพื่อขจัดอะลูมิเนียมออกจากสารละลาย โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์

2. การตกตะกอนโคบอลต์-นิกเกิล-แมงกานีสออกไซด์ ไฮดรอกไซด์

- ศึกษาอัตราส่วนกรดออกซาลิกต่อไอออนนิกเกิลในสารละลาย และเวลา

3. การตกตะกอนแมงกานีสออกไซด์

- ศึกษาค่า pH ของสารละลายด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์

4. การตกตะกอนลิเทียมฟอสเฟต

- ศึกษาอัตราส่วนโซเดียมไฮเปอร์ฟอสเฟตต่อไอออนลิเทียมในสารละลาย อุณหภูมิและเวลาในการตกตะกอน

1.7 โครงสร้างวิทยานิพนธ์

วิทยานิพนธ์เล่มนี้ประกอบด้วยเนื้อหาทั้งหมด 6 บท ในแต่ละบทมีรายละเอียดโดยย่อ ดังนี้

- บทที่ 1 บทนำ กล่าวถึงความสำคัญและที่มาของปัญหาของงานวิจัยที่ศึกษา แนวทางการรีไซเคิล แบตเตอรี่ลิเทียมไอออนที่เสื่อมสภาพ การรีไซเคิลแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนที่เสื่อมสภาพด้วย กระบวนการโลหวิทยาสารละลาย ลักษณะการดำเนินงานวิจัย วัตถุประสงค์ของการวิจัย ขอบเขตการศึกษา และโครงสร้างวิทยานิพนธ์
- บทที่ 2 ปรีทัศน์วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง กล่าวถึงแนวคิด ทฤษฎี และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง กับแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนในยานยนต์ไฟฟ้า ส่วนผสมทางเคมี รูปร่างและโครงสร้างของ แบตเตอรี่ลิเทียมไอออน การชะละลายและจลนพลศาสตร์เคมีของการชะละลายลิเทียม นิกเกิล แมงกานีส และโคบอลต์จากแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนที่เสื่อมสภาพและการตกตะกอน โลหะลิเทียม นิกเกิล แมงกานีส และโคบอลต์จากสารละลายที่ผ่านการชะละลาย
- บทที่ 3 วิธีดำเนินงานวิจัย กล่าวถึง วัตถุประสงค์และสารเคมี เครื่องมือและอุปกรณ์การทดลอง เครื่องมือ และอุปกรณ์การวิเคราะห์ทางเคมีขั้นสูง และขั้นตอนการศึกษาวิจัย
- บทที่ 4 การศึกษาการชะละลายและจลนพลศาสตร์การชะละลายโลหะมีค่าจากแบตเตอรี่ที่ผ่านการ เเผา โดยมีการศึกษาตัวแปรที่เกี่ยวข้องได้แก่ ความเข้มข้นของสารละลายกรดซัลฟิวริก อัตราส่วนของแข็งต่อของเหลว อุณหภูมิ ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และเวลา
- บทที่ 5 การตกตะกอนของโลหะมีค่าจากสารชะละลาย โดยการปรับค่า pH เพื่อกำจัดอะลูมิเนียม ออก จากนั้นศึกษาอัตราส่วนของกรดออกซาลิกต่อไอออนนิกเกิล เพื่อให้ได้สารประกอบ โคบอลต์-นิกเกิล-แมงกานีสออกซาลาเลท ไดไฮเดรต สารละลายจะถูกนำมาปรับค่า pH ให้อยู่ ในช่วงที่เหมาะสมสำหรับการตกตะกอนแมงกานีสออกไซด์ และสุดท้ายศึกษาการตกตะกอน ลิเทียมโดยใช้อัตราส่วนของโซเดียมไฮโปฟอสเฟตต่อไอออนลิเทียม เพื่อให้เกิดสารประกอบ ลิเทียมฟอสเฟต
- บทที่ 6 สรุปและข้อเสนอแนะ กล่าวการสรุปผลการศึกษาวิจัย และข้อเสนอแนะเพิ่มเติมทั้งหมด

1.8 เอกสารอ้างอิง

- Babanejad, S., Ahmed, H., Andersson, C., Samuelsson, C., Lennartsson, A., Hall, B., & Arnerlöf, L. (2022). High-Temperature Behavior of Spent Li-Ion Battery Black Mass in Inert Atmosphere. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 8(1), 566–581. <https://doi.org/10.1007/s40831-022-00514-y>
- Bae, H., & Kim, Y. (2021). Technologies of lithium recycling from waste lithium ion batteries: A review. *Materials Advances*, 2(10), 3234–3250. <https://doi.org/10.1039/D1MA00216C>
- Bahaloo-Horeh, N., & Mousavi, S. M. (2017). Enhanced recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries through optimization of organic acids produced by *Aspergillus niger*. *Waste Management*, 60, 666–679. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.10.034>
- Barik, S. P., Prabakaran, G., & Kumar, L. (2017). Leaching and separation of Co and Mn from electrode materials of spent lithium-ion batteries using hydrochloric acid: Laboratory and pilot scale study. *Journal of Cleaner Production*, 147, 37–43. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.01.095>
- Bhar, M., Ghosh, S., Krishnamurthy, S., Kaliprasad, Y., & Martha, S. K. (2023). A review on spent lithium-ion battery recycling: From collection to black mass recovery. *RSC Sustainability*, 1(5), 1150–1167. <https://doi.org/10.1039/D3SU00086A>
- Chandakhiaw, T., Teaumroong, N., Piromyou, P., Songwattana, P., Tanthanuch, W., Tancharakorn, S., & Khumkoa, S. (2024). Efficiency of *Penicillium* sp. and *Aspergillus* sp. for bioleaching lithium cobalt oxide from battery wastes in potato dextrose broth and sucrose medium. *Results in Engineering*, 24, 103170. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2024.103170>
- Chen, M., Ma, X., Chen, B., Arsenault, R., Karlson, P., Simon, N., & Wang, Y. (2019). Recycling End-of-Life Electric Vehicle Lithium-Ion Batteries. *Joule*, 3(11), 2622–2646. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.09.014>
- Chen, W.-S., & Ho, H.-J. (2018). Recovery of Valuable Metals from Lithium-Ion Batteries NMC Cathode Waste Materials by Hydrometallurgical Methods. *Metals*, 8(5), 321. <https://doi.org/10.3390/met8050321>

- Chen, X., Xu, B., Zhou, T., Liu, D., Hu, H., & Fan, S. (2015). Separation and recovery of metal values from leaching liquor of mixed-type of spent lithium-ion batteries. *Separation and Purification Technology*, *144*, 197–205.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.02.006>
- Chen, Y., Liu, N., Hu, F., Ye, L., Xi, Y., & Yang, S. (2018). Thermal treatment and ammoniacal leaching for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries. *Waste Management*, *75*, 469–476.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.02.024>
- Choubey, P. K., Dinkar, O. S., Panda, R., Kumari, A., Jha, M. K., & Pathak, D. D. (2021). Selective extraction and separation of Li, Co and Mn from leach liquor of discarded lithium ion batteries (LIBs). *Waste Management*, *121*, 452–457.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.10.002>
- Clotilde Apua, M., & Madiba, M. S. (2021). Leaching kinetics and predictive models for elements extraction from copper oxide ore in sulphuric acid. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, *121*, 313–320.
<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2021.04.005>
- Dang, H., Chang, Z., Zhou, H., Ma, S., Li, M., & Xiang, J. (2022). Extraction of lithium from the simulated pyrometallurgical slag of spent lithium-ion batteries by binary eutectic molten carbonates. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, *29*(9), 1715–1721.
<https://doi.org/10.1007/s12613-021-2366-3>
- Dang, H., Wang, B., Chang, Z., Wu, X., Feng, J., Zhou, H., Li, W., & Sun, C. (2018). Recycled Lithium from Simulated Pyrometallurgical Slag by Chlorination Roasting. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, *6*(10), 13160–13167.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b02713>
- Dobó, Z., Dinh, T., & Kulcsár, T. (2023). A review on recycling of spent lithium-ion batteries. *Energy Reports*, *9*, 6362–6395.
<https://doi.org/10.1016/j.egyr.2023.05.264>
- Fan, E., Yang, J., Huang, Y., Lin, J., Arshad, F., Wu, F., Li, L., & Chen, R. (2020). Leaching Mechanisms of Recycling Valuable Metals from Spent Lithium-Ion Batteries by

- a Malonic Acid-Based Leaching System. *ACS Applied Energy Materials*, 3(9), 8532–8542. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c01166>
- Fei, Z., Su, Y., Meng, Q., Dong, P., & Zhang, Y. (2023). Direct regeneration of spent cathode materials by deep eutectic solvent. *Energy Storage Materials*, 60, 102833. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2023.102833>
- Gao, W., Song, J., Cao, H., Lin, X., Zhang, X., Zheng, X., Zhang, Y., & Sun, Z. (2018). Selective recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries – Process development and kinetics evaluation. *Journal of Cleaner Production*, 178, 833–845. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.01.040>
- Georgi-Maschler, T., Friedrich, B., Weyhe, R., Heegn, H., & Rutz, M. (2012). Development of a recycling process for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 207, 173–182. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.01.152>
- Gerold, E., Lerchhammer, R., & Antrekowitsch, H. (2024). Recovery of Cobalt, Nickel, and Lithium from Spent Lithium-Ion Batteries with Gluconic Acid Leaching Process: Kinetics Study. *Batteries*, 10(4), Article 4. <https://doi.org/10.3390/batteries10040120>
- Greil, R., Chai, J., Rudelstorfer, G., Mitsche, S., & Lux, S. (2024). Water as a Sustainable Leaching Agent for the Selective Leaching of Lithium from Spent Lithium-Ion Batteries. *ACS Omega*, 9(7), 7806–7816. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c07405>
- Guo, Y., Liu, Y., Guan, J., Chen, Q., Sun, X., Liu, N., Zhang, L., Zhang, X., Lou, X., & Li, Y. (2022). Global Trend for Waste Lithium-Ion Battery Recycling from 1984 to 2021: A Bibliometric Analysis. *Minerals*, 12(12), Article 12. <https://doi.org/10.3390/min12121514>
- Harper, G., Sommerville, R., Kendrick, E., Driscoll, L., Slater, P., Stolkin, R., Walton, A., Christensen, P., Heidrich, O., Lambert, S., Abbott, A., Ryder, K., Gaines, L., & Anderson, P. (2019). Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles. *Nature*, 575(7781), 75–86. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1682-5>
- He, L.-P., Sun, S.-Y., Song, X.-F., & Yu, J.-G. (2017). Leaching process for recovering valuable metals from the $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode of lithium-ion batteries. *Waste Management*, 64, 171–181.

<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.02.011>

Hu, J., Zhang, J., Li, H., Chen, Y., & Wang, C. (2017). A promising approach for the recovery of high value-added metals from spent lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, *351*, 192–199. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.03.093>

Infographic: High Demand for Lithium-Ion Batteries. (2020, December 18). Statista Daily Data. <https://www.statista.com/chart/23808/lithium-ion-battery-demand>

Jena, K. K., AlFantazi, A., Choi, D. S., Liao, K., & Mayyas, A. (2024). Recycling Spent Lithium Ion Batteries and Separation of Cathode Active Materials: Structural Stability, Morphology Regularity, and Waste Management. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *63*(8), 3483–3490.

<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.3c03673>

Kim, S., Yang, D., Rhee, K., & Sohn, J. (2014). Recycling process of spent battery modules in used hybrid electric vehicles using physical/chemical treatments. *Research on Chemical Intermediates*, *40*(7), 2447–2456.

<https://doi.org/10.1007/s11164-014-1653-2>

Li, H., Xing, S., Liu, Y., Li, F., Guo, H., & Kuang, G. (2017). Recovery of Lithium, Iron, and Phosphorus from Spent LiFePO₄ Batteries Using Stoichiometric Sulfuric Acid Leaching System. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, *5*(9), 8017–8024. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b01594>

Liu, Z., Zhang, C., Ye, M., Li, H., Fu, Z., Zhang, H., Wang, G., & Zhang, Y. (2022). Closed-Loop Regeneration of a Spent LiFePO₄ Cathode by Integrating Oxidative Leaching and Electrochemical Relithiation. *ACS Applied Energy Materials*, *5*(11), 14323–14334. <https://doi.org/10.1021/acsaem.2c02883>

Lv, W., Wang, Z., Cao, H., Sun, Y., Zhang, Y., & Sun, Z. (2018). A Critical Review and Analysis on the Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, *6*(2), 1504–1521.

<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b03811>

Ma, J., Wang, J., Jia, K., Liang, Z., Ji, G., Zhuang, Z., Zhou, G., & Cheng, H.-M. (2022). Adaptable Eutectic Salt for the Direct Recycling of Highly Degraded Layer Cathodes. *Journal of the American Chemical Society*, *144*(44), 20306–20314. <https://doi.org/10.1021/jacs.2c07860>

- Ma, X., Azhari, L., & Wang, Y. (2021). Li-ion battery recycling challenges. *Chem*, 7(11), 2843–2847. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2021.09.013>
- Meng, F., Liu, Q., Kim, R., Wang, J., Liu, G., & Ghahreman, A. (2020). Selective recovery of valuable metals from industrial waste lithium-ion batteries using citric acid under reductive conditions: Leaching optimization and kinetic analysis. *Hydrometallurgy*, 191, 105160. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.105160>
- Meshram, P., Abhilash, Pandey, B. D., Mankhand, T. R., & Deveci, H. (2016). Comparison of Different Reductants in Leaching of Spent Lithium Ion Batteries. *JOM*, 68(10), 2613–2623. <https://doi.org/10.1007/s11837-016-2032-9>
- Meshram, P., Pandey, B. D., & Mankhand, T. R. (2015). Hydrometallurgical processing of spent lithium ion batteries (LIBs) in the presence of a reducing agent with emphasis on kinetics of leaching. *Chemical Engineering Journal*, 281, 418–427. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.06.071>
- Nayl, A. A., Elkhashab, R. A., Badawy, S. M., & El-Khateeb, M. A. (2017). Acid leaching of mixed spent Li-ion batteries. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S3632–S3639. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.04.001>
- Padwal, C., Pham, H. D., Jadhav, S., Do, T. T., Nerkar, J., Hoang, L. T. M., Kumar Nanjundan, A., Mundree, S. G., & Dubal, D. P. (2022). Deep Eutectic Solvents: Green Approach for Cathode Recycling of Li-Ion Batteries. *Advanced Energy and Sustainability Research*, 3(1), 2100133. <https://doi.org/10.1002/aesr.202100133>
- Pražanová, A., Plachý, Z., Kočí, J., Fridrich, M., & Knap, V. (2024). Direct Recycling Technology for Spent Lithium-Ion Batteries: Limitations of Current Implementation. *Batteries*, 10(3), Article 3. <https://doi.org/10.3390/batteries10030081>
- Rana, S. (2023, December 28). *The Present and Future of Renewable Energy: A 2023 Update*. Earth.Org. <https://earth.org/the-present-and-future-of-renewable-energy-a-2023-update/>
- Sahu, S., & Devi, N. (2023). Two-step leaching of spent lithium-ion batteries and effective regeneration of critical metals and graphitic carbon employing hexuronic acid. *RSC Advances*, 13(11), 7193–7205.

<https://doi.org/10.1039/D2RA07926G>

- Shin, D. J., Joo, S.-H., Lee, D., & Shin, S. M. (2022). Precipitation of lithium phosphate from lithium solution by using sodium phosphate. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, *100*(12), 3760–3767. <https://doi.org/10.1002/cjce.24368>
- Sinsadok, S. (2021). *Thailand's EV growth brightening from 2022 onward*.
- Stalmans, R. (2023, May 1). Energy Transition Infographic: 2023 Update. *Ener8*. <https://www.ener8.com/energy-transition-infographic-2023/>
- Sun, C., Xu, L., Chen, X., Qiu, T., & Zhou, T. (2018). Sustainable recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries using DL-malic acid: Leaching and kinetics aspect. *Waste Management & Research: The Journal for a Sustainable Circular Economy*, *36*(2), 113–120. <https://doi.org/10.1177/0734242X17744273>
- Tawonezvi, T., Nomnqa, M., Petrik, L., & Bladergroen, B. J. (2023). Recovery and Recycling of Valuable Metals from Spent Lithium-Ion Batteries: A Comprehensive Review and Analysis. *Energies*, *16*(3), Article 3. <https://doi.org/10.3390/en16031365>
- Ubal dini, S. (Ed.). (2021). *Leaching Kinetics of Valuable Metals*. MDPI - Multidisciplinary Digital Publishing Institute. <https://doi.org/10.3390/books978-3-0365-0549-7>
- Verma, A., Corbin, D. R., & Shiflett, M. B. (2021). Lithium and cobalt recovery for lithium-ion battery recycle using an improved oxalate process with hydrogen peroxide. *Hydrometallurgy*, *203*, 105694. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105694>
- Vieceli, N., Benjamasutin, P., Promphan, R., Hellström, P., Paulsson, M., & Petranikova, M. (2023). Recycling of Lithium-Ion Batteries: Effect of Hydrogen Peroxide and a Dosing Method on the Leaching of LCO, NMC Oxides, and Industrial Black Mass. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, *11*(26), 9662–9673. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.3c01238>
- Wang, D., Li, W., Rao, S., Tao, J., Duan, L., Zhang, K., Cao, H., & Liu, Z. (2021). Oxygen-free calcination for enhanced leaching of valuable metals from spent lithium-ion batteries without a reductant. *Separation and Purification Technology*, *259*, 118212. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.118212>

- Wang, X., Zhou, Z., Si, X., Lu, Y., & Liu, Q. (2024). Efficient Recovery of Lithium from Spent Lithium Ion Batteries Effluent by Solvent Extraction Using 2-Ethylhexyl Hydrogen {[Bis(2-Ethylhexyl) Amino]methyl} Phosphonate Acid. *Metals*, 14(3), Article 3. <https://doi.org/10.3390/met14030345>
- Windisch-Kern, S., Holzer, A., Ponak, C., & Raupenstrauch, H. (2021). Pyrometallurgical Lithium-Ion-Battery Recycling: Approach to Limiting Lithium Slagging with the InduRed Reactor Concept. *Processes*, 9(1), Article 1. <https://doi.org/10.3390/pr9010084>
- Wongnaree, N., Sriklang, L., Kansomket, C., Chandakhiaw, T., Patcharawit, T., & Khumkoa, S. (2023). Precipitation of Lithium Phosphate from Cathode Materials of Spent Lithium-Ion Battery by Hydrometallurgy Process. *Materials Science Forum*, 1099, 175–180. <https://doi.org/10.4028/p-arh30R>
- Wu, S., Kaden, N., & Dröder, K. (2023). A Systematic Review on Lithium-Ion Battery Disassembly Processes for Efficient Recycling. *Batteries*, 9(6), Article 6. <https://doi.org/10.3390/batteries9060297>
- Xu, M., Kang, S., Jiang, F., Yan, X., Zhu, Z., Zhao, Q., Teng, Y., & Wang, Y. (2021). A process of leaching recovery for cobalt and lithium from spent lithium-ion batteries by citric acid and salicylic acid. *RSC Advances*, 11(44), 27689–27700. <https://doi.org/10.1039/D1RA04979H>
- Yang, C., Wang, J., Yang, P., He, Y., Wang, S., Zhao, P., & Wang, H. (2022). Recovery of Valuable Metals from Spent LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ Cathode Materials Using Compound Leaching Agents of Sulfuric Acid and Oxalic Acid. *Sustainability*, 14(21), 14169. <https://doi.org/10.3390/su142114169>
- Yoshio, M., Brodd, R. J., & Kozawa, A. (Eds.). (2009). *Lithium-Ion Batteries: Science and Technologies*. Springer New York. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-34445-4>
- Yu, J., Ma, B., Qiu, Z., Wang, C., & Chen, Y. (2023). Separation and Recovery of Valuable Metals from Ammonia Leaching Solution of Spent Lithium-Ion Batteries. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 11(26), 9738–9750. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.3c01714>

- Yu, X., Li, W., Gupta, V., Gao, H., Tran, D., Sarwar, S., & Chen, Z. (2022). Current Challenges in Efficient Lithium-Ion Batteries' Recycling: A Perspective. *Global Challenges*, 6(12), 2200099. <https://doi.org/10.1002/gch2.202200099>
- Zhang, K., Liang, H., Zhong, X., Cao, H., Wang, R., & Liu, Z. (2022). Recovery of metals from sulfate leach solutions of spent ternary lithium-ion batteries by precipitation with phosphate and solvent extraction with P507. *Hydrometallurgy*, 210, 105861. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2022.105861>
- Zheng, X., Gao, W., Zhang, X., He, M., Lin, X., Cao, H., Zhang, Y., & Sun, Z. (2017). Spent lithium-ion battery recycling – Reductive ammonia leaching of metals from cathode scrap by sodium sulphite. *Waste Management*, 60, 680–688. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.12.007>
- Zhou, L.-F., Yang, D., Du, T., Gong, H., & Luo, W.-B. (2020). The Current Process for the Recycling of Spent Lithium Ion Batteries. *Frontiers in Chemistry*, 8, 578044. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.578044>
- Zhou, S., Du, J., Xiong, X., Liu, L., Wang, J., Fu, L., Ye, J., Chen, Y., & Wu, Y. (2022). Direct recovery of scrapped LiFePO₄ by a green and low-cost electrochemical re-lithiation method. *Green Chemistry*, 24(16), 6278–6286. <https://doi.org/10.1039/D2GC01640K>

บทที่ 2

ปรัทัศน์วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

บทนี้กล่าวถึงการสกัดโลหะลิเทียม แมงกานีส นิกเกิล และโคบอลต์ จากแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนที่เสื่อมสภาพ บทนี้ประกอบด้วยหัวข้อต่าง ๆ ดังนี้ (1) แบตเตอรี่ลิเทียมไอออน (2) แนวทางการจัดการแบตเตอรี่รถยนต์ไฟฟ้าชนิดลิเทียมไอออนที่เสื่อมสภาพ (3) ขั้นตอนการคัดแยกแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนที่เสื่อมสภาพ (4) การกู้คืนโลหะมีค่าด้วยกระบวนการโลหวิทยาสารละลาย (5) จลนพลศาสตร์การชะละลาย (6) สรุปและมุมมองงานวิจัย

2.1 แบตเตอรี่ลิเทียมไอออน

แบตเตอรี่ลิเทียมไอออนเป็นส่วนประกอบสำคัญอย่างมากในอุตสาหกรรมยานยนต์ไฟฟ้า (Electric vehicle: EV) เมื่อเปรียบเทียบลักษณะและสมบัติต่าง ๆ ของแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน แบตเตอรี่ตะกั่ว และแบตเตอรี่นิกเกิล-เมทัลไฮไดรด์ ดังแสดงในตารางที่ 2.1 พบว่าแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนมีคุณสมบัติโดดเด่นด้านความหนาแน่นของพลังงาน ซึ่งมีค่าสูงกว่าแบตเตอรี่ชนิดอื่น ๆ ถึงสองเท่า (Choi & Rhee, 2020) อีกทั้งมีสมบัติที่เด่นด้านอื่น ๆ ดังนี้

1. น้ำหนักเบา ส่วนประกอบทางเคมีของวัสดุแคโทดเป็นสารประกอบลิเทียมซึ่งเป็นโลหะอัลคาไลน์ จึงทำให้แบตเตอรี่มีน้ำหนักเบา
2. อายุการใช้งานที่นาน เนื่องจากลิเทียมไอออนมีประจุไฟฟ้าที่สูงทำให้สามารถเก็บพลังงานไฟฟ้าได้นานกว่าแบตเตอรี่ชนิดอื่น
3. ชาร์จประจุไฟฟ้าได้เร็ว เนื่องจากส่วนประกอบของแบตเตอรี่เป็นสารประกอบลิเทียม เมื่อเกิดปฏิกิริยาแบบเซลล์ไฟฟ้าเคมีทำให้เกิดแรงดันไฟฟ้าสูง และเป็นพลังงานที่มีความเสถียร
4. เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม การใช้แบตเตอรี่ลิเทียมไอออนในยานยนต์ช่วยลดการปล่อยก๊าซเรือนกระจก ทำให้แบตเตอรี่ลิเทียมไอออนถูกผลิตและนำมาใช้งานอย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมยานยนต์ไฟฟ้า

ตารางที่ 2.1 เปรียบเทียบลักษณะของแบตเตอรี่ยานยนต์ไฟฟ้าแบบต่าง ๆ (Choi & Rhee, 2020)

ชนิด	แบตเตอรี่ตะกั่ว	แบตเตอรี่นิกเกิล-เมทัลไฮไดรด์	แบตเตอรี่ลิเทียมไอออน
ประเภทยานยนต์	น้ำมันแบบเชื้อเพลิง	ไฮบริด และปลั๊กอิน	ไฟฟ้า
ความหนาแน่นของพลังงาน (Wh/kg)	35-40	40-50	90-180
แคโทด	ตะกั่วออกไซด์	นิกเกิลไฮไดรด์	สารประกอบลิเทียม (LiMn ₂ O ₄ , LiFePO ₄ , LiNiMnCoO ₂ , อื่น ๆ)
แอโนด	แผ่นตะกั่วแบบรูพรุน	โลหะไฮไดรด์	คาร์บอน
อิเล็กโทรไลต์	กรดซัลฟิวริกเจือจาง	สารละลายต่าง	สารละลายเกลือลิเทียมหรือเจลพอลิเมอร์

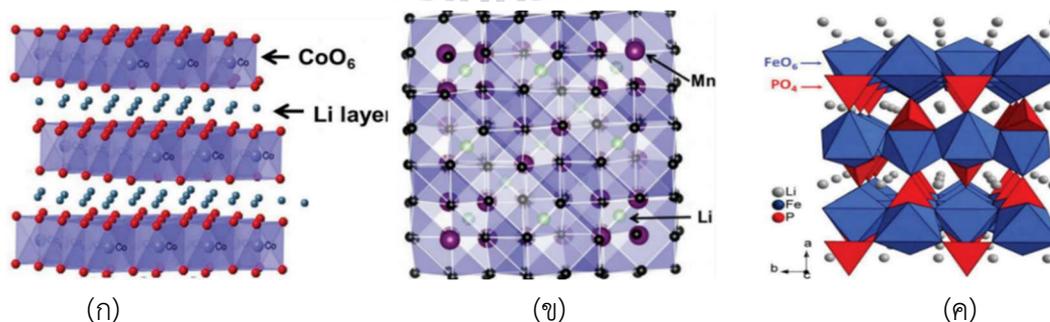
2.1.1 ส่วนประกอบของเซลล์แบตเตอรี่ลิเทียมไอออน

แบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออนใช้หลักการเปลี่ยนพลังงานเคมีให้เป็นพลังงานไฟฟ้า มีส่วนประกอบที่สำคัญ ได้แก่ (1) อิเล็กโทรด (electrode) หรือขั้วไฟฟ้า ประกอบด้วย แอโนด (anode) และแคโทด (cathode) (2) แผ่นกั้นขั้วในแบตเตอรี่ (separator) (3) อิเล็กโทรไลต์ (electrolyte) (4) ตัวรับกระแส (current collector) (Osiaik et al., 2014)

1. อิเล็กโทรดหรือขั้วไฟฟ้าทำมาจากวัสดุนำไฟฟ้า ที่ทำหน้าที่ให้กระแสไฟฟ้าไหลเข้าและออก ประกอบด้วยขั้วแคโทด (อิเล็กโทรดขั้วบวก) และขั้วแอโนด (อิเล็กโทรดขั้วลบ) ความสามารถในการนำไฟฟ้าและกักเก็บพลังงานของแบตเตอรี่ขึ้นอยู่กับโครงสร้างและชนิดสารประกอบของวัสดุขั้วแคโทดและแอโนด ขั้วแอโนดทำมาจากคาร์บอนที่อยู่ในรูปของแกรไฟต์ เคลือบลงแผ่นพอลิโพรพิลีนแดง ขั้วแคโทดทำจากสารประกอบลิเทียมโดยมีธาตุเจือที่แตกต่างกันถูกเคลือบบนแผ่นอะลูมิเนียมพอลิโพรพิลีน ดังแสดงในตารางที่ 2.2 โครงสร้างที่ขั้วแคโทดแบ่งออกได้ 3 โครงสร้าง ดังนี้ โครงสร้างแบบแผ่นชั้น (layered structure) โครงสร้างแบบสปินเนล (spinel structure) และโครงสร้างแบบโอลิวีน (olivine structure)) ดังแสดงในรูปที่ 2.1 แต่ละโครงสร้างให้สมบัติการนำไฟฟ้า การกักเก็บพลังงานไฟฟ้า และรอบการใช้งานที่ต่างกัน ดังแสดงในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.2 วัสดุและโลหะในแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออน (Winslow et al., 2018)

โลหะ/วัสดุ	ปริมาณของธาตุ/วัสดุ (wt.%) ของแคโทดชนิดต่างๆ				
	NCA	LMO	NMC	LCO	LFP
อะลูมิเนียม	21.9	21.7	22.72	5.2	6.5
โคบอลต์	2.3	0	8.45	17.3	0
ทองแดง	13.3	13.5	16.6	7.3	8.2
เหล็ก	0.1	0.1	8.79	16.5	43.2
ลิเทียม	1.9	1.4	1.28	2	1.2
แมงกานีส	0	10.7	5.86	0	0
นิกเกิล	12.1	0	14.84	1.2	0
อื่น ๆ					
ตัวประสาน	3.8	3.7	1.39	2.4	0.9
คาร์บอน	2.4	2.3	3.47	6	2.3
อิเล็กโทรไลต์และตัวทำละลาย	11.7	11.8	1.66	14	14.9
ฟลูออไรด์	-	-	4.99	-	-
กราฟไฟต์	16.5	16.3	-	23.1	13
ฉนวนความร้อน	1.2	1.2	-	-	-
ออกซิเจน	8.3	12.4	4.52	-	-
ฟอสฟอรัส	-	-	2.04	0	5.4
พลาสติก	4.2	4.5	3.29	4.8	4.4



รูปที่ 2.1 ประเภทโครงสร้างผลึกขั้วแคโทด ก) โครงสร้างผลึกแบบแผ่นชั้น ข) โครงสร้างผลึกสปิเนล ค) โครงสร้างผลึกโอลิวีน (Daniel et al., 2014)

ตารางที่ 2.3 สมบัติของขั้วแคโทดชนิดต่าง ๆ (Lyu et al., 2015)

สมบัติ	ลักษณะและสมบัติของแคโทดชนิดต่าง ๆ				
	LCO	NCM	NCA	LMO	LFP
โครงสร้าง	แผ่นชั้น	แผ่นชั้น	แผ่นชั้น	สปิเนล	โอลิวิน
โวลต์ (V)	3.7	3.6	3.6	3.8	3.4
ค่าความจุ (mAh/g)	140-200	160-190	180-200	100-120	150-165
รอบใช้งาน (รอบ)	500-1,000	500-3,000	500-2,000	500-3,000	1,000-2,0000
ราคา	แพง	ปานกลาง	แพง	ถูก	ถูก
ความปลอดภัย	ปานกลาง	ดี	ดี	ดี	ดีมาก
การใช้งาน	3C	3C, HEV, EV	EV, 3C	HEV, EV, พลังงาน สะอาด	HEV, EV, พลังงาน สะอาด

สารประกอบลิเทียม (Lithium Compounds) ชนิดที่นิยมใช้ในแบตเตอรี่สามารถแบ่งออกเป็น 7 ชนิด (Frith et al., 2023; Fu et al., 2023) ดังนี้

1.1 ลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ (Lithium Cobalt Oxide: LCO) คือ โครงสร้างผลึกแบบแผ่นชั้นประกอบด้วยชั้นของลิเทียมและโคบอลต์ออกไซด์ที่เรียงชั้นสลับกัน วัสดุแคโทดชนิดนี้มีจุดเด่นที่สามารถกักเก็บพลังงานได้มาก แต่อายุการใช้งานสั้น ไม่เหมาะสมที่จะใช้งานที่รับน้ำหนักมาก อุณหภูมิสูง และราคาสูง เนื่องจากมีโคบอลต์เป็นโลหะหายาก LCO นิยมใช้กับอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ขนาดเล็ก เช่น โทรศัพท์มือถือ กล้องดิจิทัล คอมพิวเตอร์แบบพกพา เป็นต้น

1.2 ลิเทียมแมงกานีสออกไซด์ (Lithium Manganese Oxide: LMO) คือ โครงสร้างผลึกแบบสปิเนล มีความซับซ้อนมากกว่าโครงสร้างผลึกแบบแผ่นชั้น ทำให้การไหลกระแสไฟฟ้าที่ขั้วบวกเพิ่มสูงขึ้นหรือความต้านทานต่ำ ใช้งานได้ที่อุณหภูมิไม่เกิน 80°C และเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม แต่มีข้อด้อยในด้านอายุการใช้งานสั้น และการกักเก็บพลังงานต่ำกว่า LCO อย่างไรก็ตาม วัสดุแคโทดประเภทนี้เหมาะกับการใช้งานด้านรถยนต์ไฟฟ้า เครื่องมือไฟฟ้า และอุปกรณ์การแพทย์

1.3 ลิเทียมนิเกิลแมงกานีสโคบอลต์ออกไซด์ (Lithium Nickel Manganese Cobalt Oxide: NMC) คือ วัสดุแคโทดที่มีการพัฒนาเพื่อแก้ไขข้อบกพร่องของ LMO พบว่าโครงสร้างผลึกแบบแผ่นชั้นที่มีการใช้นิเกิลร่วมกับแมงกานีสและโคบอลต์ส่งผลให้สามารถกักเก็บ

พลังงานเพิ่มขึ้น แต่น้อยกว่า LCO และอายุการใช้งานนานขึ้น ทำให้วัสดุแคโทดประเภทนี้เหมาะสำหรับรถยนต์ไฟฟ้า และจักรยานไฟฟ้า

1.4 ลิเทียมนิเกิลโคบอลต์อะลูมิเนียมออกไซด์ (Lithium Nickel Cobalt Aluminum Oxide: NCA) เป็นแคโทดที่ถูกพัฒนาขึ้นจาก NMC มีจุดเด่นกำลังไฟฟ้าสูง สามารถกักเก็บพลังงานได้มากเช่นเดียวกับ NMC และราคาถูก แต่มีข้อด้อยด้านอายุการใช้งานสั้น ซึ่งเป็นตัวเลือกสำหรับรถยนต์ไฟฟ้าได้เช่นกัน

1.5 ลิเทียมเหล็กฟอสเฟต (Lithium Iron Phosphate: LFP) คือ แคโทดที่มีโครงสร้างผลึกแบบโอลิวีน ซึ่งช่วยลดความต้านทานไฟฟ้าและเพิ่มประสิทธิภาพการนำไฟฟ้า LFP มีความโดดเด่นในด้านความทนทานต่ออุณหภูมิสูง มีความปลอดภัยสูง ป้องกันการลัดวงจรของกระแสไฟฟ้า และมีอายุการใช้งานที่ยาวนาน แม้จะมีน้ำหนักมากกว่าวัสดุแบตเตอรี่ชนิดอื่น แต่ด้วยคุณสมบัติด้านความปลอดภัยและความทนทาน ทำให้ลิเทียมเหล็กฟอสเฟตได้รับความนิยมในระบบส่งกำลังของยานพาหนะไฟฟ้า

1.6 ลิเทียมไททานเทอออกไซด์ (Lithium Titanate Oxide: LTO) มีจุดเด่นในด้านอายุการใช้งานนานถึง 3,000-7,000 รอบ มีความปลอดภัยในระหว่างการใช้งานเพราะเกิดความร้อนได้น้อย อย่างไรก็ตาม LTO ให้พลังงานน้อย การกักเก็บพลังงานต่ำและราคาแพง นิยมใช้งานกับนาฬิกาข้อมือ และรถไฟฟ้าบางรุ่น

1.7 ลิเทียมซัลเฟอร์ (Lithium Sulphur: LI-S) เป็นแบตเตอรี่ที่อยู่ในขั้นตอนการศึกษาวิจัย คาดว่าเป็นแบตเตอรี่ที่สามารถกักเก็บพลังงานได้สูงกว่าแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนที่ได้กล่าวมาข้างต้น แต่มีปัญหาด้านการเสื่อมสภาพและอายุการใช้งานสั้น

2. แผ่นกั้นขั้วในแบตเตอรี่ แผ่นกั้นขั้วมีลักษณะโครงสร้างเป็นรูพรุน แข็งแรง ทนต่อความร้อน และทนต่อสภาพเปียกได้สูง ทำมาจากพอลิเมอร์ชนิดโพลีเอมีน (PE) และโพลีโพรพิลีน (PP) แผ่นกั้นขั้วทำหน้าที่กั้นขั้วแคโทดขั้วแอโนดไม่ให้สัมผัสกัน และเป็นตัวดูดซับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เพื่อให้ลิเทียมไอออนเคลื่อนที่ได้ง่าย และป้องกันความเสียหายจากเซลล์แบตเตอรี่อุณหภูมิสูงเกิน เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นตัวแผ่นกั้นจะเกิดการหลอมละลายทำให้ลิเทียมไอออนไม่สามารถเคลื่อนที่ผ่านได้ และป้องกันไม่ให้เกิดไฟฟ้าลัดวงจร

3. อิเล็กโทรไลต์เป็นสารละลายระหว่างเกลือลิเทียมและสารทำละลายอินทรีย์ มีหน้าที่ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการเคลื่อนที่ประจุลิเทียมไอออน ส่งผลให้แบตเตอรี่มีประสิทธิภาพมากขึ้น โดยแบ่งออกเป็น 3 ประเภทดังนี้

3.1 กลุ่มเกลือลิเทียม ได้แก่ ลิเทียมเฮกซะฟลูออโรโรฟอสเฟต (LiPF_6) ลิเทียมเปอร์คลอเรต (LiClO_4) และลิเทียมเฮกซะฟลูออโรโรอาเซเนต (LiAsF_6)

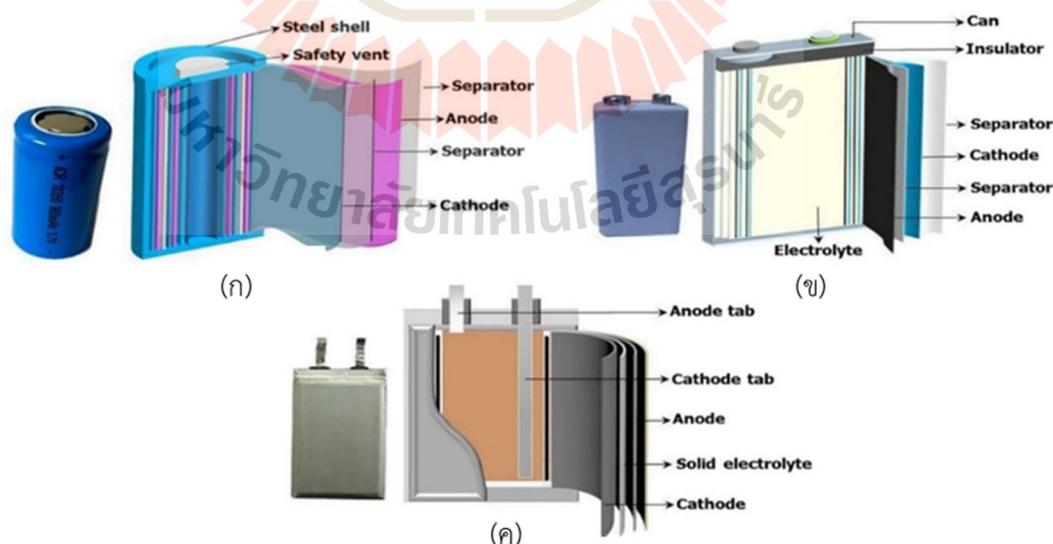
3.2 กลุ่มสารละลายอินทรีย์ ได้แก่ เอทิลเมทิลคาร์บอนเนต (EMC) โดเมทิลคาร์บอนเนต (DMC) ไดเอทิลคาร์บอนเนต (DEC) โฟสเฟนคาร์บอนเนต (PC) และเอทิลคาร์บอนเนต (EC)

3.3 กลุ่มวัสดุที่ใช้ในการผลิตอิเล็กโทรไลต์แบบเจล (สำหรับใช้งานในแบตเตอรี่ประเภทลิเทียมโพลิเมอร์) ได้แก่ โพลีเอทิลีนออกไซด์ (PEO) โพลีอะครีโลไนไตรด์ (PAN) โพลีไวนิลไคลด์ฟลูออไรด์ (PVDF) และโพลีเมทิลเมตาไซเลต (PMMA)

4. ตัวรับกระแส ทำหน้าที่ให้อิเล็กตรอนไหลผ่านและนำพลังงานมาใช้ประโยชน์ได้ โดยที่ตัวรับกระแสไม่ทำปฏิกิริยากับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เช่น โลหะอะลูมิเนียม โลหะทองแดง โลหะไทเทเนียม โลหะแพดตินัม โลหะนิกเกิล และโลหะแบเลียม เป็นต้น ตัวรับกระแสที่นิยมใช้รับกระแสไฟฟ้าที่ชั่วแคว้นมากที่สุดคือโลหะอะลูมิเนียม แอนโตนิยมใช้โลหะทองแดง

2.1.2 รูปร่างเซลล์แบตเตอรี่ลิเทียมไอออน

แบตเตอรี่ลิเทียมไอออนมีการออกแบบเซลล์ให้มีอิเล็กโทรดทับซ้อนกันไปมาเป็นคล้ายแซนด์วิช และมีการออกแบบรูปร่างภายนอกที่แตกต่างกัน สามารถแบ่งชนิดเซลล์ออกเป็น 3 ชนิด (รูปที่ 2.2) (Stalmans, 2023) ดังนี้

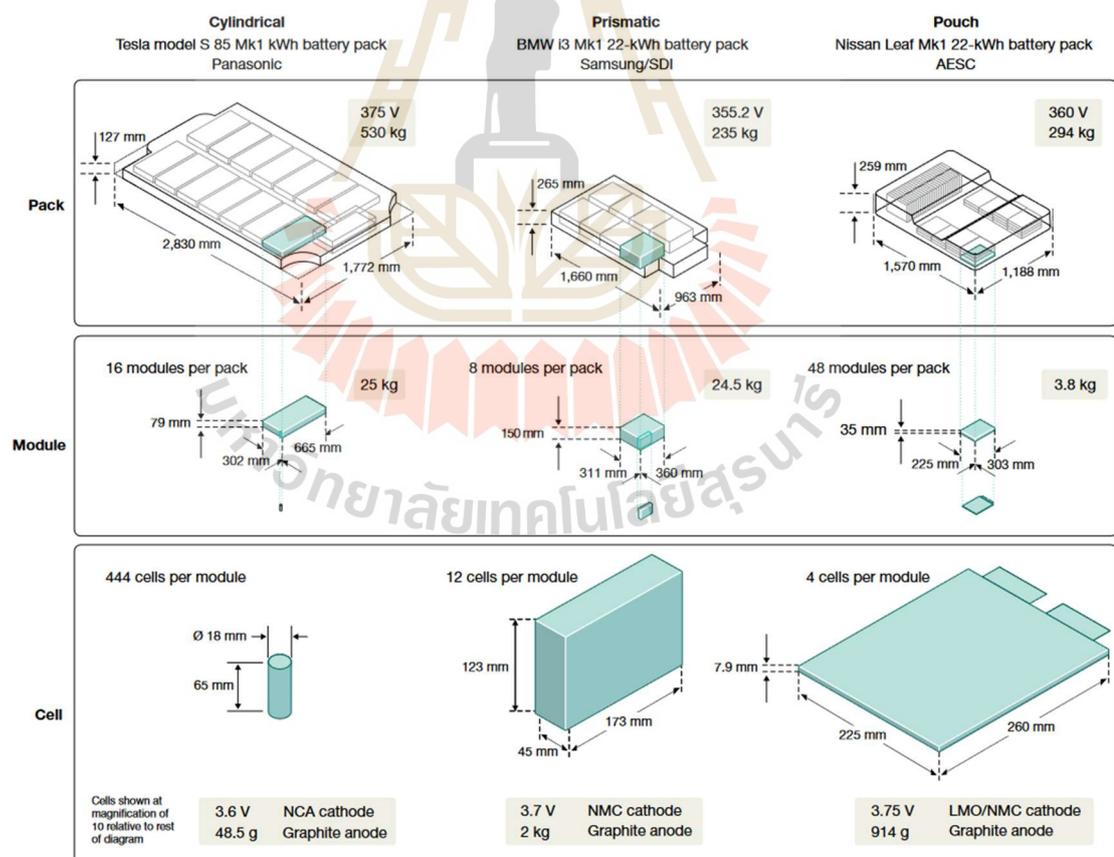


รูปที่ 2.2 ลักษณะรูปร่างเซลล์แบตเตอรี่ลิเทียมไอออน (ก) เซลล์ทรงกระบอก (ข) เซลล์ทรงปริซึม และ (ค) เซลล์แพช (Stalmans, 2023)

1. เซลล์ทรงกระบอก (Cylindrical cell) มีลักษณะเป็นทรงกระบอกคล้ายท่อ ภายนอกถูกห่อหุ้มด้วยโลหะเหล็กกล้าไร้สนิม
2. เซลล์ทรงปริซึม (Prismatic cell) มีลักษณะเป็นทรงสี่เหลี่ยมผืนผ้าถูกห่อหุ้มด้วยโลหะเหล็กกล้าไร้สนิมหรืออะลูมิเนียม
3. เซลล์พาส์ (Pouch cell) มีลักษณะเป็นกระเป๋าเหลี่ยมและมีวัสดุหุ้มเป็นอะลูมิเนียมพอยล์และพลาสติกซึ่งทำให้มีความยืดหยุ่นที่ดี

2.1.3 โครงสร้างแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนในยานยนต์ไฟฟ้า

แบตเตอรี่ลิเทียมไอออนที่ใช้ในยานยนต์ไฟฟ้า (EV) เกิดจากการต่อเซลล์ใหม่เข้าด้วยกันให้เป็นโมดูล (module) และนำโมดูลมาประกอบกันให้เป็นแพ็คแบตเตอรี่หรือแบตเตอรี่ชุด (Battery pack) (Harper et al., 2019) ตัวอย่างการประกอบแพ็คแบตเตอรี่และโมดูลที่แตกต่างกันที่ใช้ในรถยนต์ไฟฟ้าในปัจจุบันดังแสดงในรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 ตัวอย่างชุดแบตเตอรี่และโมดูลที่ใช้ในรถยนต์ไฟฟ้าในปัจจุบัน (Harper et al., 2019)

2.1.4 หลักการทำงานแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน

แบตเตอรี่ลิเทียมไอออนใช้หลักการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าแบบย้อนกลับได้ การชาร์จไฟแบตเตอรี่ส่งผลให้ภายในเซลล์เกิดการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจากขั้วแคโทดไปยังขั้วแอโนดผ่านวงจรภายนอก ในขณะที่เดียวกันประจุลิเทียมไอออนเคลื่อนที่ผ่านอิเล็กโทรไลต์และแผ่นกั้นขั้วไปยังขั้วแอโนด เรียกปฏิกิริยานี้ว่าปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation reaction) จากนั้นขั้วแอโนดทำหน้าที่รับประจุลิเทียมไอออน และเกิดปฏิกิริยาร่วมกับคาร์บอนกลายเป็นสารประกอบลิเทียมคาร์บอน ขณะเดียวกันขั้วแอโนดรับอิเล็กตรอนจากวงจรภายนอก ส่งผลให้ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าเพิ่มสูงขึ้น เรียกว่าปฏิกิริยานี้ว่าปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction reaction) ดังแสดงในสมการที่ (2.1) (2.2) และ (2.3) การเกิดปฏิกิริยาเช่นนี้ส่งผลให้เมื่อนำไปใช้งานเกิดความไม่เสถียรภายในเซลล์ ดังนั้นเมื่อนำไปใช้งานจะเกิดการคายประจุลิเทียมไอออนจากแอโนดไปยังแคโทด หรือการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับและอิเล็กตรอนไหลผ่านตัวรับกระแสและให้พลังงานไฟฟ้าออกมา ดังแสดงในรูปที่ 2.4 ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นขณะประจุไฟฟ้าและคายประจุไฟฟ้าจากขั้วแคโทด ขั้วแอโนด และปฏิกิริยารวมของแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออน (Chawla et al., 2019)

แคโทด:

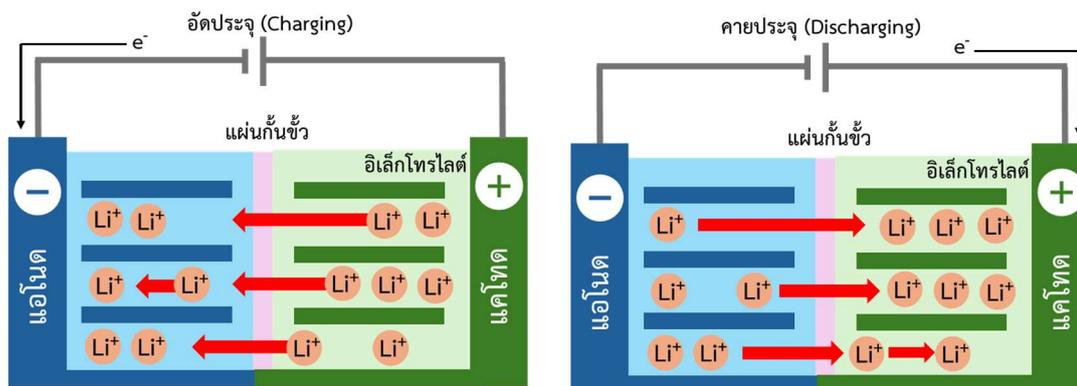


แอโนด:



ปฏิกิริยารวม:



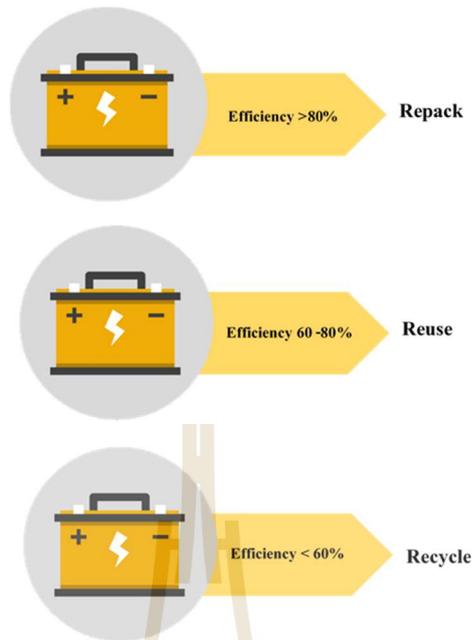


รูปที่ 2.4 แบบจำลองการทำงานแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน

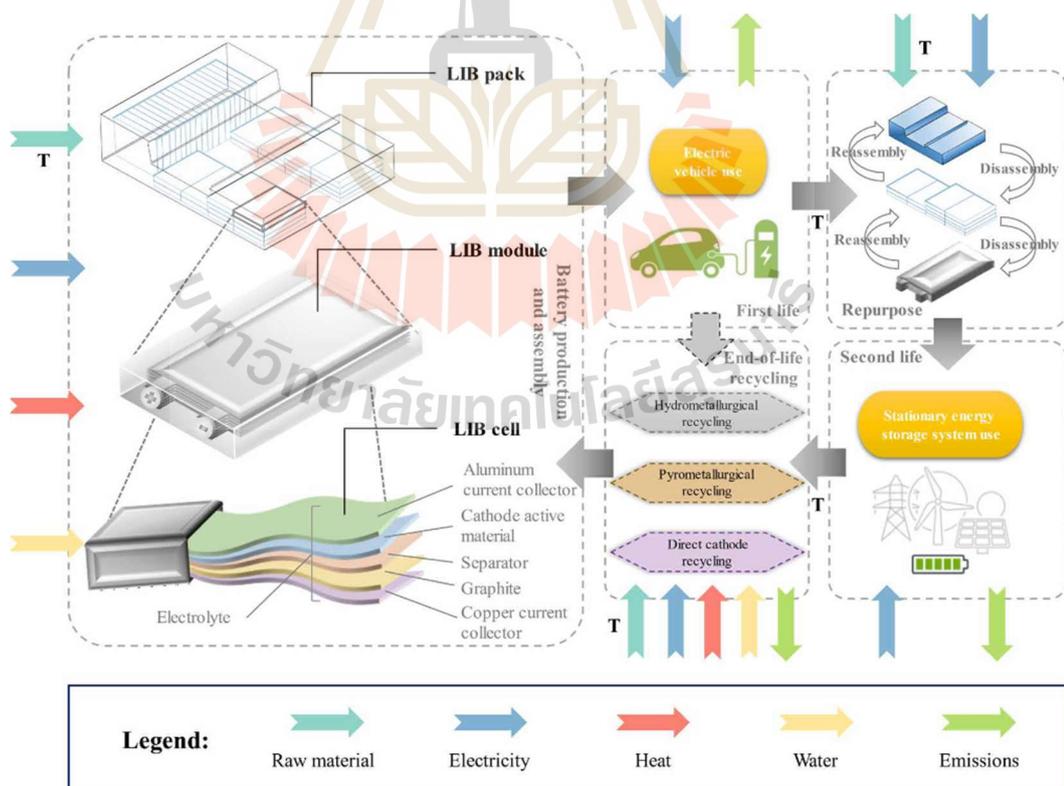
2.2 แนวทางการจัดการแบตเตอรี่รถยนต์ไฟฟ้าชนิดลิเทียมไอออนที่เสื่อมสภาพ

การจัดการแบตเตอรี่รถยนต์ไฟฟ้าที่เสื่อมสภาพสามารถแบ่งตามสถานะสุขภาพ (State of Health: SOH) ซึ่งเป็นการประเมินอายุการใช้งานของแบตเตอรี่ แบ่งได้ 3 แนวทาง (Harper et al., 2019) ดังนี้ (รูปที่ 2.5)

1. แบตเตอรี่มีประสิทธิภาพความจุมากกว่า 80% สามารถนำไปประกอบร่วมกับแบตเตอรี่โมดูลหรือเซลล์อื่น ๆ ที่ยังคงมีประสิทธิภาพมากกว่า 80% ด้วยกันได้ และสามารถนำไปใช้งานใหม่ได้อีกครั้ง เรียกกระบวนการนี้ว่าการประกอบแพ็คเกจใหม่ (Repack)
2. แบตเตอรี่มีประสิทธิภาพความจุมากกว่า 60-80% สามารถนำกลับมาใช้ซ้ำ (Reuse) ได้ โดยที่ชิ้นส่วนที่มีประสิทธิภาพต่ำไม่เหมาะนำไปใช้ในการประกอบแบตเตอรี่รถยนต์ไฟฟ้าใหม่ได้ ถูกนำมาใช้เป็นแบตเตอรี่จ่ายไฟสำรอง หรือแบตเตอรี่ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์
3. แบตเตอรี่มีประสิทธิภาพความจุน้อยกว่า 60% ไม่สามารถนำมาใช้งานในด้านแบตเตอรี่รถยนต์ไฟฟ้าได้ จึงนำไปรีไซเคิล (Recycle) เพื่อนำวัสดุมีค่ากลับมาใช้ประโยชน์ใหม่ โดยมีกระบวนการรีไซเคิลดังนี้ กระบวนการโลหวิทยาความร้อน (Pyrometallurgy) กระบวนการโลหวิทยาสารละลาย (Hydrometallurgy) และกระบวนการนำกลับมาใช้ใหม่โดยตรง (Direct recycling) (Tao et al., 2021) ดังแสดงในรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.5 การจัดการแบตเตอรี่รถยนต์ไฟฟ้าที่เสื่อมสภาพโดยพิจารณาจากสภาวะสุขภาพ



รูปที่ 2.6 แนวทางการจัดการแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนที่เสื่อมสภาพ (Tao et al., 2021)

2.3 ขั้นตอนการตัดแยกแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนที่เสื่อมสภาพ

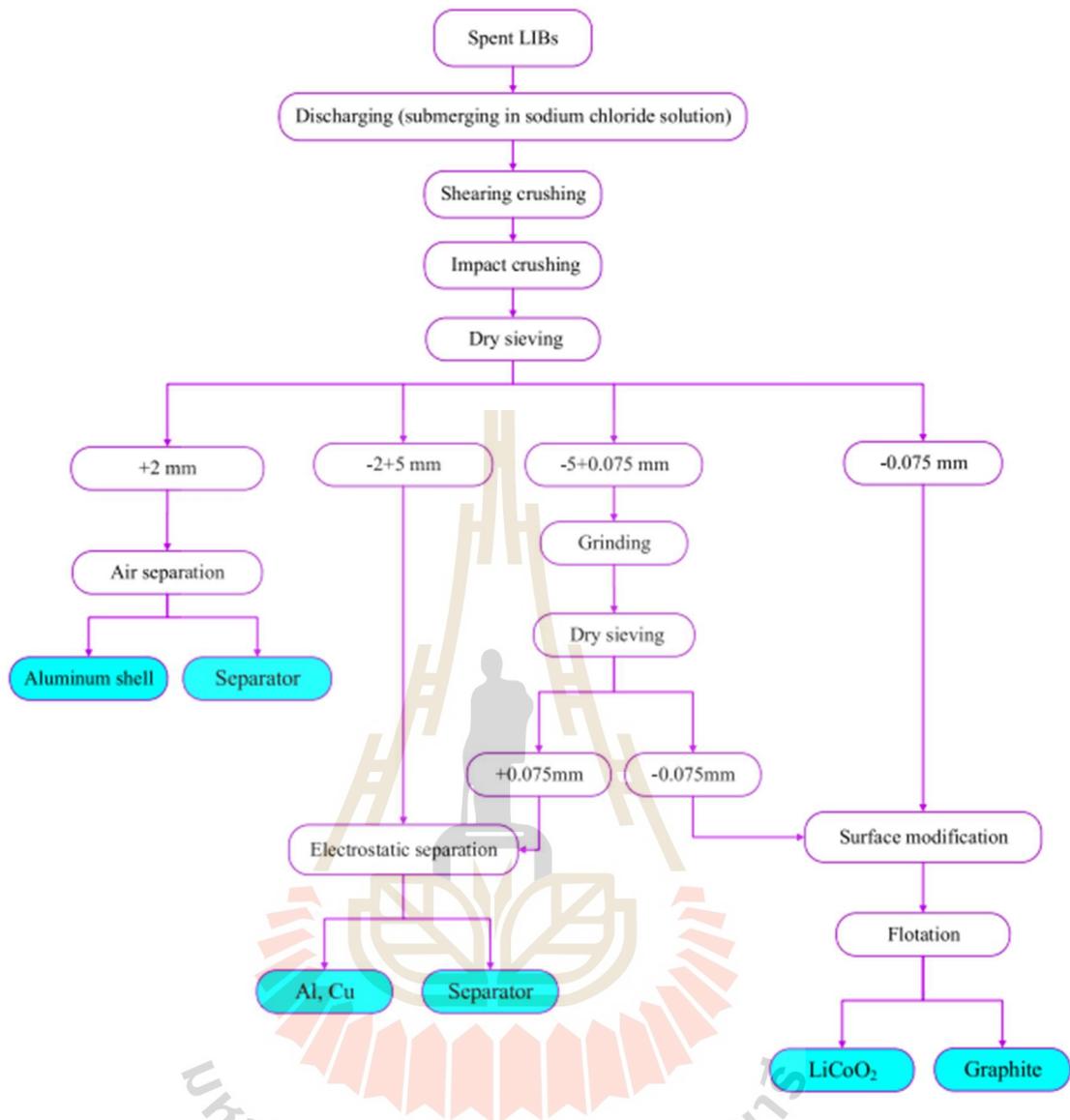
การตัดแยกแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนที่เสื่อมสภาพมีความสำคัญอย่างมากในการรีไซเคิลโลหะ ซึ่งส่งผลประสิทธิภาพและความบริสุทธิ์ของโลหะในขั้นตอนการชะละลายและการตกตะกอนโลหะ อีกทั้งยังลดปัญหามลพิษด้านสิ่งแวดล้อม (Bae & Kim, 2021; Mondal et al., 2024) โดยทั่วไป ขั้นตอนการตัดแยกแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนที่เสื่อมสภาพประกอบด้วย

1. การคายประจุไฟฟ้า เป็นขั้นตอนกำจัดประจุไฟฟ้าที่เหลืออยู่ในแบตเตอรี่ เพื่อป้องกันการเกิดไฟฟ้าลัดวงจรและการติดไฟ
2. การแยกส่วนประกอบ เมื่อคายประจุเสร็จสิ้น จะนำแบตเตอรี่ไปแยกส่วนประกอบด้วยวิธีการแยกด้วยมือหรือใช้เครื่องจักร
3. การตัด บด และลดขนาด เป็นขั้นตอนที่ทำให้แบตเตอรี่มีขนาดเล็กลง
4. การเผา เป็นขั้นตอนการกำจัดอิเล็กโทรไลต์และสารยึดเกาะออกจากวัสดุ
5. การตัดแยกประเภทวัสดุ โดยใช้หลักการทางฟิสิกส์ เช่น การแยกขนาดอนุภาคด้วยการ篩, การใช้แม่เหล็ก, การแยกด้วยความหนาแน่น เป็นต้น เพื่อแยกผงแคโทดหรือผงดำที่มีการปนเปื้อนธาตุอื่น ๆ เพื่อนำไปศึกษาต่อในกระบวนการโลหวิทยาสารละลาย

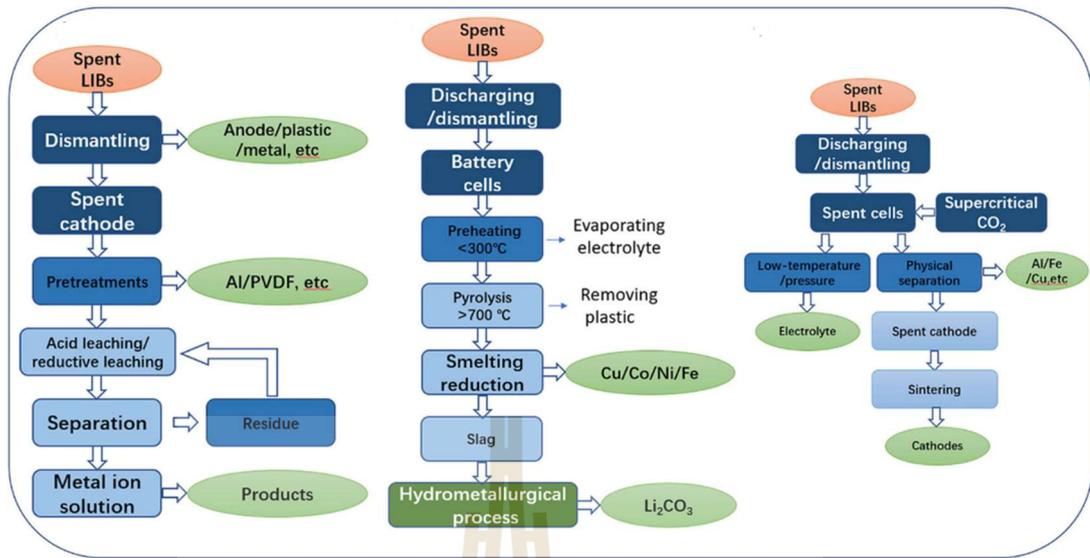
Khodadadmahmoudi et al. (2023) ได้เสนอให้คายประจุแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนที่เสื่อมสภาพ ด้วยสารละลายโซเดียมคลอไรด์ (NaCl) จากนั้นแบตเตอรี่จะถูกตัด บดให้มีขนาดเล็กลง ขั้นตอนต่อมาเป็นการคัดแยกอนุภาคโดยใช้วิธีการ篩 เพื่อปรับให้ได้ผงดำที่มีขนาดอนุภาคใกล้เคียงกันแต่แตกต่างกันในด้านสมบัติทางกายภาพ การคัดแยกประเภทผงดำสามารถทำได้หลายเทคนิค เช่น การเป่าลมเพื่อแยกวัสดุที่มีน้ำหนักเบา การใช้แม่เหล็กดูดวัสดุที่มีสมบัติแม่เหล็ก และการแยกด้วยความหนาแน่นเพื่อจัดประเภทวัสดุตามความแตกต่างด้านมวลและโครงสร้าง ดังแสดงในรูปที่ 2.7 Zhou et al. (2020) ได้รายงานการรีไซเคิลแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนที่เสื่อมสภาพด้วยกระบวนการโลหวิทยาสารละลาย มีขั้นตอนการปรับสภาพแบตเตอรี่ดังนี้ แยกแคโทดออกจากส่วนประกอบอื่น ๆ จากนั้นเผาแคโทดเพื่อกำจัดพอลิเมอร์และอะลูมิเนียมออกจากผงแคโทด และใช้สารละลายกรดสกัดโลหะมีค่าออกมา สำหรับกระบวนการโลหวิทยาความร้อนนำแบตเตอรี่มาคายประจุไฟฟ้า และทำการแยกเซลล์ออกจากส่วนประกอบอื่น ๆ เซลล์จะถูกนำมาเผาที่อุณหภูมิต่ำกว่า 300°C เพื่อกำจัดอิเล็กโทรไลต์ และนำไปเผาต่อที่อุณหภูมิมากกว่า 700°C เพื่อกำจัดพลาสติก จากนั้นหลอมโลหะและแยกสกัดโลหะให้มีความบริสุทธิ์ด้วยกระบวนการโลหวิทยาสารละลาย สำหรับกระบวนการทางตรงมีการปรับสภาพด้วยการคายประจุไฟฟ้าและแยกเซลล์ออกจากส่วนประกอบอื่น ๆ เช่นกัน จากนั้นใช้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์แยกอิเล็กโทรไลต์ออกจากเซลล์แบตเตอรี่ และแยกแคโทดออกจากเซลล์

แคโทดที่ได้ถูกนำมาบด และใช้การสั่นในการแยกขนาดอนุภาค ซึ่งจะได้ผงแคโทดที่มีองค์ประกอบทางเคมีที่เปลี่ยนแปลงไป ดังนั้น ผงแคโทดที่ได้ต้องปรับปรุงส่วนผสมและองค์ประกอบทางเคมีใหม่อีกครั้ง ดังแสดงในรูปที่ 2.8 Yang et al. (2023) ได้ศึกษาการแยกแคโทดออกจากส่วนประกอบอื่น ๆ ในเซลล์แบตเตอรี่ จากนั้นนำแคโทดแช่ในสารละลาย NaCl 15% เป็นเวลา 36 ชั่วโมง เพื่อกำจัดอิเล็กโทรไลต์ หลังจากนั้นล้างแคโทดด้วยไดเมทิลคาร์บอนเนตเพื่อกำจัด NaCl ที่เหลืออยู่ ต่อมาแคโทดจะถูกนำไปเผาในเตาแม่พิมพ์ที่อุณหภูมิ 750°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง เพื่อกำจัดคาร์บอนและสารประกอบอินทรีย์ หลังจากเผาแล้วแคโทดจะถูกบดและแยกขนาดอนุภาค ผงที่ได้นำไปสกัดโลหะด้วยกระบวนการโลหวิทยาสารละลาย Gao et al. (2018) ได้ทำการแยกแคโทดออกจากส่วนประกอบแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนด้วยมือ ตัดแคโทดขนาด 100 ตารางมิลลิเมตร และนำไปอบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำชะละลายแคโทด Ma et al. (2022) แยกแคโทดออกจากเซลล์ด้วยมือ ตัดแคโทดขนาด 100 ตารางเซนติเมตร และแช่ในสารละลาย NaOH 2 โมลาร์ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 1 นาที ทำให้อะลูมิเนียมฟอสเฟตเกิดการละลาย และผงแคโทดมีอะลูมิเนียมปนเปื้อนน้อย ดังแสดงในรูปที่ 2.9





รูปที่ 2.7 ขั้นตอนการคัดแยกแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนที่เสื่อมสภาพ โดย Khodadadmahmoudi et al., (2023)



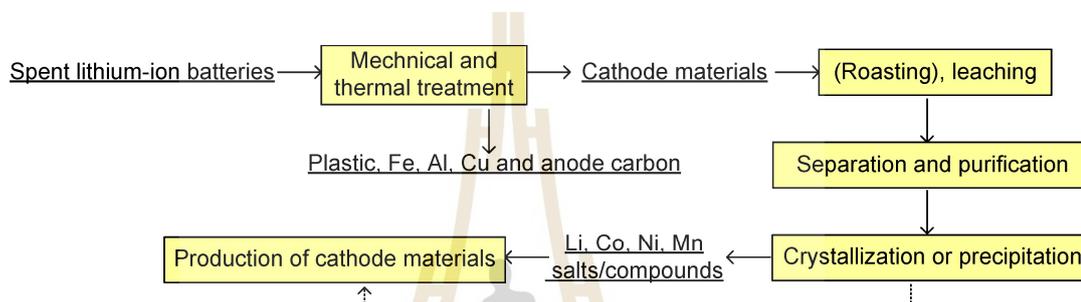
รูปที่ 2.8 ขั้นตอนการคัดแยกและการสกัดโลหะจากแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนที่เสื่อมสภาพด้วยกระบวนการโลหวิทยา (Zhou et al., 2020)



รูปที่ 2.9 ตัวอย่างผลการคัดแยกเซลล์แบตเตอรี่ลิเทียมไอออนชนิดเซลล์ทรงกระบอก (Ma et al., 2022)

2.4 การกู้คืนโลหะมีค่าด้วยกระบวนการโลหวิทยาสารละลาย

กระบวนการโลหวิทยาสารละลายถูกนำมาใช้ในการรีไซเคิลแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนที่เสื่อมสภาพอย่างแพร่หลาย เนื่องจากมีการใช้พลังงานและการปล่อยแก๊สเรือนกระจกที่ต่ำ มีประสิทธิภาพในการกู้คืนโลหะมีค่าและผลิตภัณฑ์ที่ได้มีความบริสุทธิ์สูง ซึ่งกระบวนการโลหวิทยาสารละลายมีขั้นตอนที่สำคัญประกอบด้วย การชะละลาย (Leaching) และการตกตะกอน (Precipitation) (Y. Ma et al., 2020; Yao et al., 2018) ดังแสดงในรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 ขั้นตอนการสกัดโลหะด้วยกระบวนการโลหวิทยาสารละลาย (Y. Ma et al., 2020)

2.4.1 การชะละลาย (Leaching)

การชะละลายเป็นขั้นตอนการสกัดโลหะของแข็งให้กลายเป็นสารละลายด้วยตัวทำละลาย เช่น กรด (H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , $H_2C_2O_4$ เป็นต้น) ด่าง ($NaOH$, Na_2CO_3 เป็นต้น) หรือสารละลายอื่น ๆ โดยมีการศึกษาตัวแปรที่เกี่ยวข้องดังนี้ ความเข้มข้นของตัวทำละลายและสารเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนของแข็งต่อของเหลว อุณหภูมิ และเวลา ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการชะละลายคือ ตะกอนที่ไม่ถูกชะละลาย (Residual) และสารละลายที่มีไอออนโลหะ (Solution) นำไปศึกษาในขั้นตอนถัดไป จากการศึกษาปรีทัศน์วรรณกรรมที่เกี่ยวข้องพบว่ามีการศึกษาการชะละลายแคโทดที่เสื่อมสภาพชนิด LCO NMC และแคโทดผสม ด้วยสารละลายกรดอินทรีย์ ดังแสดงในตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 การชะละลายแคโทดชนิด LCO NMC และแคโทดผสมที่เสื่อมสภาพด้วยกรดอินทรีย์
(Hua, 2023)

ชนิดแคโทด	กรด	สารเร่งปฏิกิริยา	สภาวะการทดลอง	ประสิทธิภาพการชะละลาย (%)
NMC	2.0 M H ₂ SO ₄	4.0 vol % H ₂ O ₂	50°C, 2 h, 5 g/L	98 Li, Ni, Co, Mn
NMC	1.25 M H ₂ SO ₄	0.1 M Na ₂ S ₂ O ₅	60°C, 2.5 h, 100 g/L	85 Li, 90 Ni, Co, Mn
NMC	2.5 M H ₂ SO ₄	0.8 M NH ₄ Cl	80°C, 1 h, 100 g/L	99.1 Li, 97.5 Ni, 97.6 Co, 97.3 Mn
NMC	1.0 M H ₂ SO ₄	1.0 vol % H ₂ O ₂	40°C, 1 h, 40 g/L	99.7% Li, Ni, Co, Mn
NMC	4.0 M H ₂ SO ₄	2 times of H ₂ O ₂	90°C 2 h, 125 g/L	98 Ni, 99 Co,
NMC	2.0 M H ₂ SO ₄	10 vol % H ₂ O ₂	70°C, 1.5 h, 33 g/L	84 Mn 99.8 Li, 98.6 Ni, 98.5 Co, 98.6 Mn
NMC	18.4 M H ₂ SO ₄	4.5 vol % H ₂ O ₂	80°C, 1 h, 800 g/L	100 Li, Ni, Co, Mn
NMC	1.8 M H ₂ SO ₄	9 g/L ginkgo biloba	80°C, 40 min, 15 g/L	100 Li, 98.7 Ni,
NMC	1.5 M H ₃ PO ₄	2.5 vol % H ₂ O ₂	95°C, 100 min, 25 g/L	95.4 Li, 99.8 Ni, 99.5 Co, 98.0 Mn
Mixed	2.0 M H ₂ SO ₄	4.0 vol % H ₂ O ₂	70°C, 2 h, 100 g/L	98.8 Li, 99.4 Ni, 99.6 Co, 97.8 Mn
Mixed	1.0 M H ₂ SO ₄	-	95°C, 4 h, 50 g/L	93.4 Li, 96.3 Ni, 66.2 Co, 50.2 Mn
Mixed	1.0 M H ₂ SO ₄	0.075 M NaHSO ₃	95°C, 4 h, 20 g/L	96.7 Li, 96.4 Ni, 91.6 Co, 87.9 Mn
Mixed	1.5 M H ₂ SO ₄	0.25 M L- ascorbic acid	60°C, 1 h, 66.7 g/L	99.7 Li, 99.6 Ni, 99.6 Co, 99.9 Mn
Mixed	2.0 M H ₂ SO ₄	6.0 vol % H ₂ O ₂	60°C, 1 h, 100 g/L	99 Co

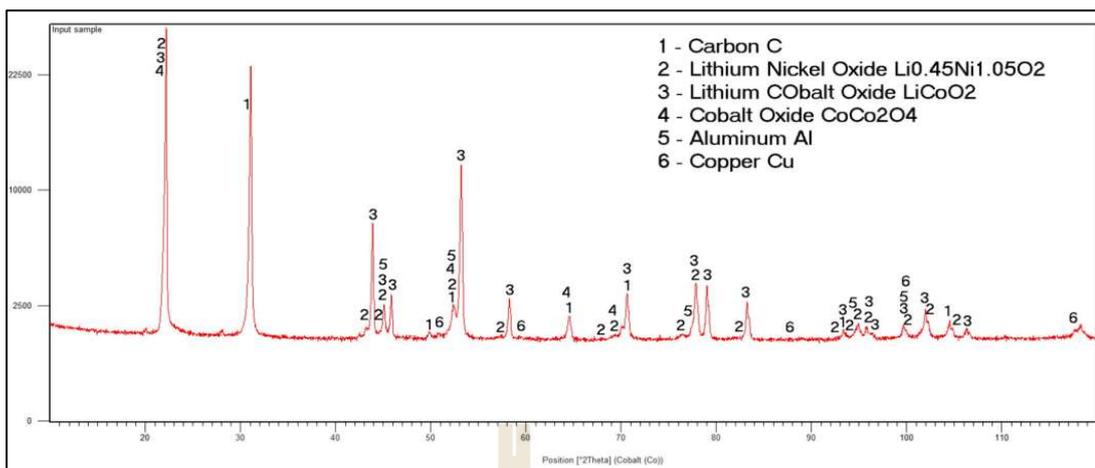
ตารางที่ 2.4 การชะละลายแคโทดชนิด LCO NMC และแคโทดผสมที่เสื่อมสภาพด้วยกรดอินทรีย์ (Hua, 2023) (ต่อ)

ชนิดแคโทด	กรด	สารเร่งปฏิกิริยา	สภาวะการทดลอง	ประสิทธิภาพการชะละลาย (%)
Mixed	4.0 M H ₂ SO ₄	10 vol % H ₂ O ₂	85°C, 2 h, 100 g/L	95 Co, 96 Li
Mixed	0.5 M H ₂ SO ₄	Electrochemical reduction	70°C, 2.0 V, 1.5 h,	99 Li, 97 Ni, Co, Mn
Mixed	0.88 M H ₃ PO ₄	-	80°C, 2 h, 30 g/L	99.6 Li, 99.1 Ni, 98.9 Co, 97.3 Mn
Mixed	4.0 M HCl	-	80°C, 1 h, 20 g/L	97.0 Li, 97.4 Ni, 96.9 Co, 98.2 Mn

2.4.2 การตกตะกอน (Precipitation)

การตกตะกอนเป็นขั้นตอนสำคัญในกระบวนการโลหวิทยาสารละลาย โดยมีวัตถุประสงค์เพื่อเปลี่ยนไอออนโลหะในสารละลายให้อยู่ในรูปของแข็ง กระบวนการนี้ใช้สาร เช่น NaOH, Na₂CO₃, H₂C₂O₄, CaCO₃, Na₂PO₄ เป็นต้น เพื่อปรับค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลาย ซึ่งส่งผลให้เกิดการตกตะกอนของโลหะที่ต้องการ กระบวนการตกตะกอนยังสามารถรวมกับวิธีการอื่น ๆ เช่น การระเหยน้ำออกจากสารละลาย หรือการตกตะกอนแบบแทนที่เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพ ดังนี้

Takacova et al. (2016) ได้ทดลองชะละลายแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออนที่ใช้งานแล้ว เพื่อสกัดโคบอลต์และลิเทียมให้อยู่ในรูปของสารละลาย เริ่มต้นด้วยการบด ลดขนาดด้วยตะแกรงร่อน จากนั้นอบไล่ความชื้นและวิเคราะห์ส่วนผสมทางเคมีด้วยเทคนิค AAS พบว่ามีโคบอลต์ 22.43% ลิเทียม 3.65% นิกเกิล 1.54% ทองแดง 1.33% อะลูมิเนียม 0.72% แมงกานีส 1.49% และเหล็ก 1.27% วัตถุดิบตั้งต้นเป็นสารประกอบโลหะออกไซด์ และคาร์บอนเป็นหลัก ดังแสดงในรูปที่ 2.11 จากนั้นชะละลายด้วย H₂SO₄ และ HCl ที่ความเข้มข้น 0.1, 0.5, 1 และ 2 โมลาร์ ให้อุณหภูมิในการชะละลาย 20-80°C ใช้สัดส่วนของเหลวต่อของแข็งที่ 50 ความเร็วรอบ 300 รอบต่อนาที และเวลาในการชะละลาย 90 นาที พบว่าสามารถชะละลายโคบอลต์ได้ 100% จากการใช้สารละลายกรดไฮโดรคลอริกที่ความเข้มข้น 2 โมลาร์ ให้อุณหภูมิ 80°C เวลาในการชะละลาย 90 นาที ในขณะที่ลิเทียมสามารถชะละลายได้ 100% ด้วยสารละลาย H₂SO₄ และ HCl ที่ความเข้มข้น 1 โมลาร์ อุณหภูมิ 80°C ใช้เวลาในการชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริก 20 นาที และกรดไฮโดรคลอริก 60 นาที



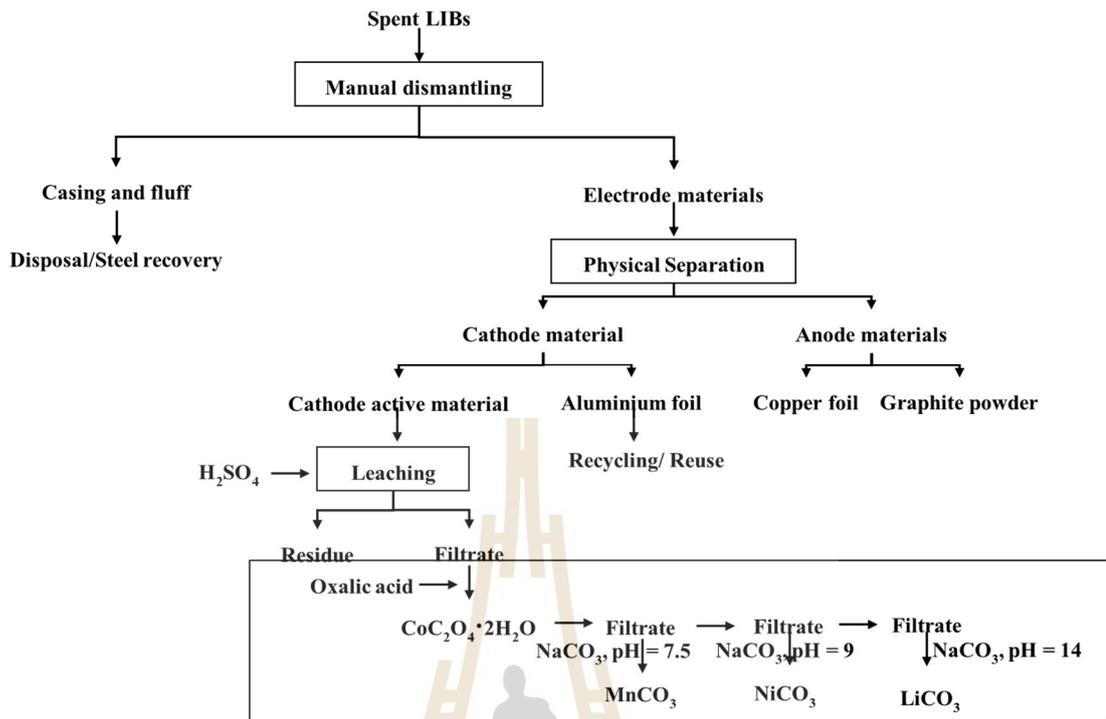
รูปที่ 2.11 ผลวิเคราะห์ผงดำด้วยเทคนิค XRD ของแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออนเสื่อมสภาพ (Takacova et al., 2016)

Meng et al. (2020) ได้ศึกษาพฤติกรรมการชะละลายโลหะ (ลิเทียม นิกเกิล แมงกานีส โคบอลต์ อะลูมิเนียม และทองแดง) ด้วยกรดซิตริก โดยนำแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออนเสื่อมสภาพคายประจุไฟฟ้า จากนั้นแยกส่วนประกอบที่เป็นพลาสติกและเหล็กออก และนำอิเล็กโทรด ตัวรับกระแสไฟ และอิเล็กโทรไลต์ไปบดให้ได้ขนาดอนุภาคเล็กกว่า 150 ไมครอน นำผงที่ได้วิเคราะห์ด้วยเทคนิค MP-AES พบว่ามีปริมาณโลหะดังแสดงในตารางที่ 2.5 ดังนี้ ลิเทียม 2.52% โคบอลต์ 7.01% นิกเกิล 6.76% แมงกานีส 6.81% ทองแดง 8.91% และอะลูมิเนียม 12.26% เมื่อนำไปชะละลายด้วยสภาวะการชะละลายที่มีความเข้มข้นต่างกัน (0.25-2 โมลาร์ต่อลิตร) สัดส่วนของแข็งต่อเหลว (20-100 กรัมต่อลิตร) อุณหภูมิ (50-90°C) เวลา (5-180 นาที) และสารรีดิวซ์ (ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 2 โดยปริมาตร และกรดแอสคอร์บิก (Ascorbic acid: AA) 0.03 M) พบว่าการทดลองที่ยังไม่ได้เติม H_2O_2 จะเกิดประสิทธิภาพที่ดีที่สุดในสภาวะการทดลองนี้ใช้กรดซิตริกที่ความเข้มข้น 0.5 M สัดส่วนของแข็งต่อของเหลว 80 กรัมต่อลิตร ให้อุณหภูมิ 90°C และเวลาในการชะละลาย 80 นาที โดยประสิทธิภาพการชะละลาย ลิเทียม นิกเกิลโคบอลต์ มากกว่า 90% แมงกานีส 89% ทองแดงและอะลูมิเนียมน้อยกว่า 27% สำหรับการทดลองที่มีการเติม H_2O_2 หรือกรดแอสคอร์เบทส่งผลให้ประสิทธิภาพการชะละลายของลิเทียม โคบอลต์ นิกเกิล แมงกานีส เพิ่มสูงประมาณ 95% และ 100% ตามลำดับ แต่ยังคงพบว่ากรดแอสคอร์เบทไม่สามารถชะละลายทองแดงได้

ตารางที่ 2.5 ผลวิเคราะห์ส่วนผสมทางเคมีผงวัตถุดิบ โดยการทดลองของ Meng et al., (2020)

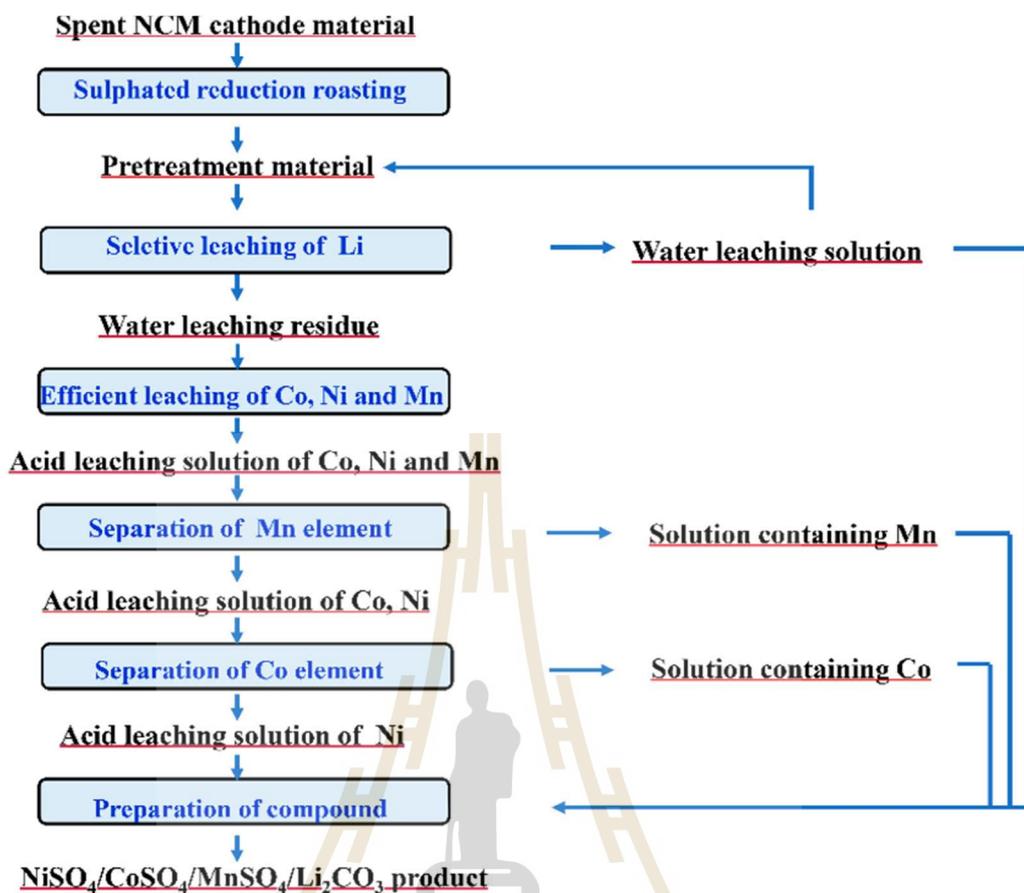
ธาตุ	Li	Co	Ni	Mn	Cu	Al	อื่น ๆ
wt.%	2.52	7.01	6.76	6.81	8.91	12.26	55.63

Meshram et al. (2015) ได้ศึกษาการกู้คืนโลหะลิเทียม โคบอลต์ แมงกานีส และนิกเกิลจากแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออนที่ใช้งานแล้ว โดยผลิตเป็นลิเทียมคาร์บอเนต แมงกานีสคาร์บอเนต นิกเกิลคาร์บอเนต และโคบอลต์ออกซาลาเลท ซึ่งมีขั้นตอนการทดลองดังนี้ นำแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออนที่หมดอายุการใช้งานมาคายประจุไฟฟ้า จากนั้นแยกส่วนประกอบเหล็ก พลาสติก และอิเล็กทรอนิกส์ โดยนำอิเล็กทรอนิกส์ทำการแยกขั้วแอโนดและแคโทดออกจากกัน ขั้วแอโนดได้ถูกนำมาแยกผงแกรไฟต์และพอยล์ทองแดง ขั้วแคโทดถูกนำมาเผาที่อุณหภูมิ 250-300°C เป็นเวลา 30 นาที พบว่าสามารถแยกผงแคโทดออกจากพอยล์อะลูมิเนียมออกไซด์ ผงแคโทดถูกนำไปสกัดโลหะด้วยกระบวนการโลหวิทยาสารละลาย พบว่าการชะละลายด้วย H_2SO_4 1 M ร่วมกับสารรีดิวซ์ไฮเดียมไบซัลไฟต์ ($NaHSO_3$) 0.075 M อัตราส่วนของแข็งต่อของเหลว 20 กรัมต่อลิตร ใช้อุณหภูมิ 90°C และใช้เวลาในการชะละลาย 4 ชั่วโมง พบว่าสามารถชะละลายลิเทียมได้ 96.7% โคบอลต์ 91.6% นิกเกิล 96.4% และแมงกานีส 87.9% จากนั้นนำสารละลายที่มีไอออนโลหะละลายอยู่มาตกตะกอนโดยการปรับค่า pH ที่ 1.5 ด้วยกรดออกซาลิก ที่อุณหภูมิ 50°C ใช้เวลา 2 ชั่วโมง ทำให้โคบอลต์ตกตะกอนออกมาเป็นโคบอลต์ออกซาลาเลทที่มีความบริสุทธิ์ 98% จากนั้นนำสารละลายที่เหลือตกตะกอนด้วยโซเดียมคาร์บอเนตที่ pH 7.5, 9 และ 14 ตามลำดับ จะทำให้แมงกานีส นิกเกิลและลิเทียมตกตะกอนออกมาในรูปสารประกอบคาร์บอเนตที่มีความบริสุทธิ์ประมาณ 90% ดังแสดงในรูปที่ 2.12



รูปที่ 2.12 แผนผังการรีไซเคิลแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนที่ใช้งานแล้ว โดย Meshram et al., (2015)

Liu et al. (2023) ได้ศึกษาการกู้คืนโลหะมีค่าจากแคโทดชนิด NMC532 โดยมีขั้นตอนการทดลองดังแสดงในรูปที่ 2.13 นำแผ่นแคโทดผสมกับคาร์บอน 26% และกรดซัลฟิวริก 0.85 M จากนั้นเผาที่อุณหภูมิ 800°C ระยะเวลา 90 นาที ซึ่งวัสดุที่เป็นพอลิเมอร์ถูกเผากำจัดออกไป ผงแคโทดที่ได้จากการเผาจะนำไปชะละลายด้วยน้ำ เพื่อชะละลายลิเทียมออกจากผงแคโทดโดยให้ประสิทธิภาพการชะละลายลิเทียม 98.6% จากนั้นนำสารละลายลิเทียมมาตกตะกอนด้วยโซเดียมคาร์บอเนตที่อุณหภูมิ 100°C จะเกิดผลิตภัณฑ์ลิเทียมคาร์บอเนตที่มีความบริสุทธิ์ 99.10% ผงแคโทดที่ไม่ถูกชะละลายด้วยน้ำได้ถูกนำไปชะละลายด้วยสารละลาย H_2SO_4 ความเข้มข้น 1 M อัตราส่วนของแข็งต่อของเหลว 1 ต่อ 20 อุณหภูมิในการชะละลาย 90°C เวลาในการชะละลาย 180 นาที และความเร็วรอบในการกวน 500 รอบต่อนาที พบว่าสามารถชะละลายนิกเกิล โคบอลต์ และแมงกานีสประมาณ 99% สารละลายที่ได้ถูกนำไปสกัดแยกโลหะแต่ละตัวออกจากกันโดยใช้กรดฟอสฟอริกและกรดฟอสโฟนิก จากนั้นทำให้เกิดการตกตะกอนเป็นสารประกอบซัลเฟตด้วยวิธีการควบแน่น ผลิตภัณฑ์ที่ได้คือนิกเกิลซัลเฟต (ความบริสุทธิ์ 99.95%) โคบอลต์ซัลเฟต (ความบริสุทธิ์ 98.95%) และแมงกานีสซัลเฟต (ความบริสุทธิ์ 99.40%)

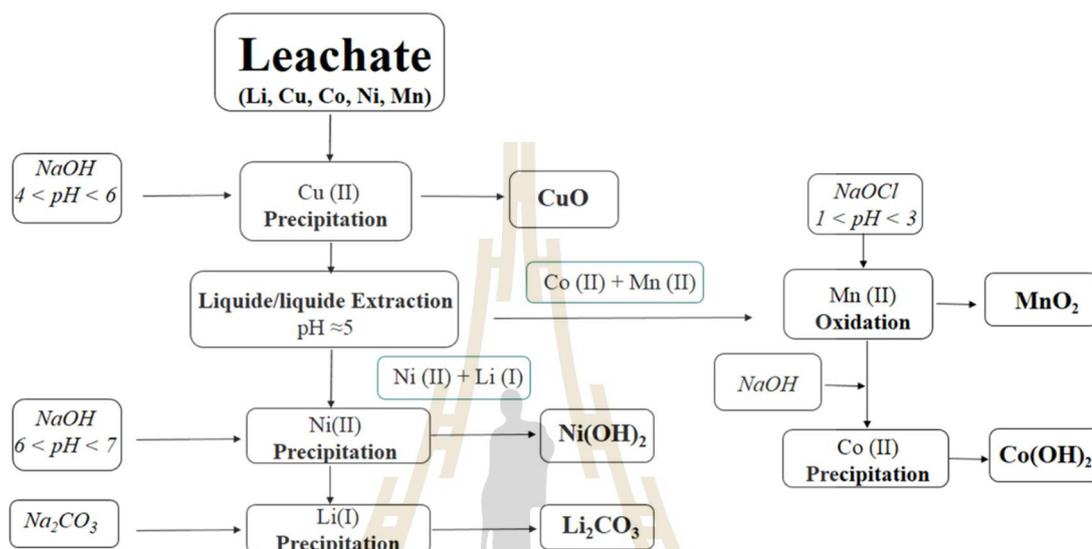


รูปที่ 2.13 แผนภาพกระบวนการกู้คืนโลหะนิกเกิล โคบอลต์ แมงกานีส และลิเทียม จากผงแคโทดชนิด NMC523 ที่เสื่อมสภาพ โดย Liu et al., (2023)

Djoudi et al. (2021) ได้ศึกษาแบบจำลองการตกตะกอนโลหะมีค่าจากสารละลายซัลเฟตที่มีไอออนลิเทียม ทองแดง โคบอลต์ นิกเกิล และแมงกานีสเป็นองค์ประกอบหลัก โดยมีส่วนผสมทางเคมีดังแสดงในตารางที่ 2.6 สารละลายซัลเฟตจะถูกตกตะกอนด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ช่วงค่า pH ที่ 4-6 ซึ่งทำให้เกิดทองแดงออกไซด์ขึ้น จากนั้นกรองสารละลายและใช้สาร Cyanex 272-(Organo phosphonic acid) แยกไอออนของโคบอลต์ แมงกานีส ออกจากไอออนนิกเกิลและลิเทียม สารละลายที่มีโคบอลต์และแมงกานีสจะถูกตกตะกอนแยกแมงกานีสออกก่อน โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรท์ปรับค่า pH ที่ 1-3 ซึ่งทำให้เกิดการตกตะกอนของแมงกานีสออกไซด์ขึ้น และสารละลายที่ยังมีไอออนของโคบอลต์จะถูกตกตะกอนด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ปรับค่า pH ที่ 3-4 เกิดการตกตะกอนโคบอลต์ไฮดรอกไซด์ขึ้น ส่วนสารละลายที่มีนิกเกิลและลิเทียมนำมาตกตะกอนนิกเกิลไฮดรอกไซด์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ช่วงค่า pH ที่ 6-7 และตกตะกอนลิเทียมคาร์บอเนตด้วยโซเดียมคาร์บอเนต ดังแสดงในรูปที่ 2.14

ตารางที่ 2.6 ปริมาณโลหะในสารละลายซัลเฟตในกระบวนการทดลอง โดย Djoudi et al., (2021)

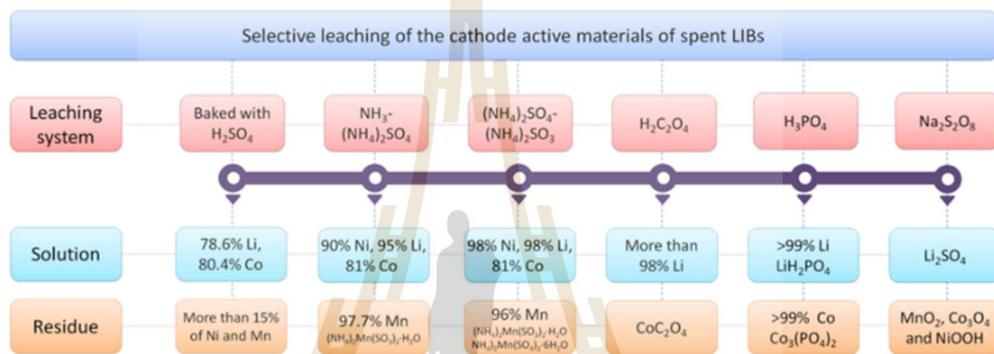
ธาตุ	ลิเทียม	ทองแดง	นิกเกิล	โคบอลต์	แมงกานีส
ความเข้มข้น (mol/L)	0.442	0.259	0.134	0.131	0.125



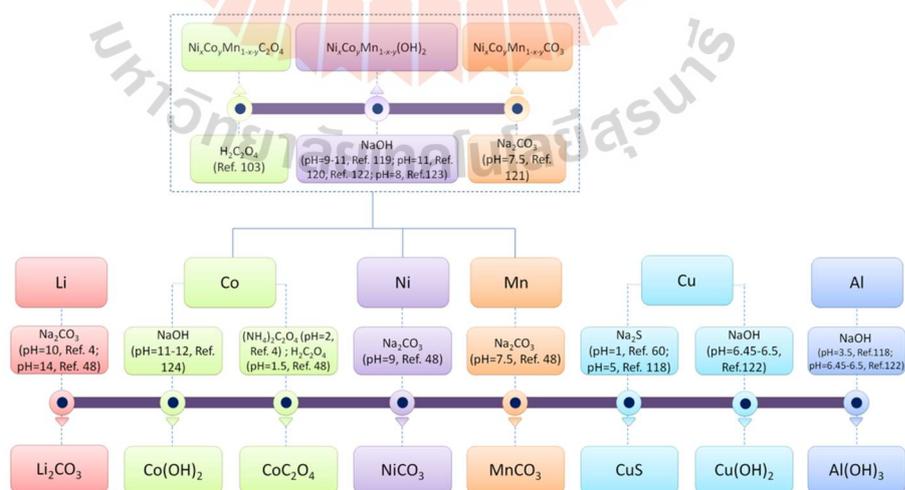
รูปที่ 2.14 การตกตะกอนโลหะมีค่าจากสารละลายซัลเฟต โดย Djoudi et al., (2021)

Yao et al. (2018) ได้ศึกษาและรวบรวมข้อมูลการเลือกใช้สารละลายโลหะมีค่าจากผงแคโทดของแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนที่เสื่อมสภาพซึ่งได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารละลายและตะกอนที่เหลือจากการชะละลาย จากการศึกษาค้นคว้าพบว่าสารละลาย H_2SO_4 ให้ประสิทธิภาพการชะละลายลิเทียม 78.6% โคบอลต์ 80.4% และตะกอนที่เหลือจากการชะละลายมีปริมาณของนิกเกิลและแมงกานีสมากกว่า 15% การใช้สารละลายแอมโมเนียมซัลเฟตและแอมโมเนียมซัลไฟต์ในการชะละลายพบว่าให้ประสิทธิภาพการชะละลายโลหะมากกว่าการใช้สารละลาย H_2SO_4 โดยที่ลิเทียมและนิกเกิลถูกชะละลายได้สูง 98% และโคบอลต์ 81% ส่วนตะกอนที่เหลือจากการชะละลายมีแมงกานีสเหลืออยู่ 96% ดังแสดงในรูปที่ 2.15 สารละลายที่ผ่านการชะละลายจะถูกนำมาตกตะกอนให้เกิดเป็นสารประกอบลิเทียม-นิกเกิล-โคบอลต์-แมงกานีส ออกซาลาเทท ($Ni_xCo_yMn_zC_2O_4$) ลิเทียม-นิกเกิล-โคบอลต์-แมงกานีส ไฮดรอกไซด์ ($Ni_xCo_yMn_z(OH)_2$) หรือลิเทียม-นิกเกิล-โคบอลต์-แมงกานีสคาร์บอเนต ($Ni_xCo_yMn_zCO_3$) โดยใช้สารละลายกรดออกซาลิก สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ และสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต ตามลำดับ ขั้นตอนการตกตะกอนแยกโลหะแต่ละตัวนั้นใช้สารในการตกตะกอนที่สภาวะการทดลองที่แตกต่างกันดังนี้ ตกตะกอนลิเทียมคาร์บอเนตด้วยสารละลาย

โซเดียมคาร์บอเนต ปรับค่า pH ที่ 10-14 ตกตะกอนโคบอลต์ไฮดรอกไซด์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ปรับค่า pH ที่ 11-12 หรือตกตะกอนให้เป็นโคบอลต์ออกซาเลทด้วยแอมโมเนียออกซาเลทหรือกรดออกซาลิกโดยควบคุมค่า pH ที่ 1.5-2 นอกจากนี้สามารถตกตะกอนนิกเกิลคาร์บอเนตและแมงกานีสคาร์บอเนตด้วยสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต โดย pH ที่ 9 และ 7.5 ตามลำดับ ซึ่งทองแดงสามารถตกตะกอนด้วยสาร 2 ชนิดคือ สารละลายโซเดียมซัลไฟด์และโซเดียมไฮดรอกไซด์ เกิดเป็นสารประกอบทองซัลไฟด์ และทองแดงไฮดรอกไซด์ และอะลูมิเนียมตกตะกอนด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ เกิดเป็นอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ ดังแสดงในรูปที่ 2.16

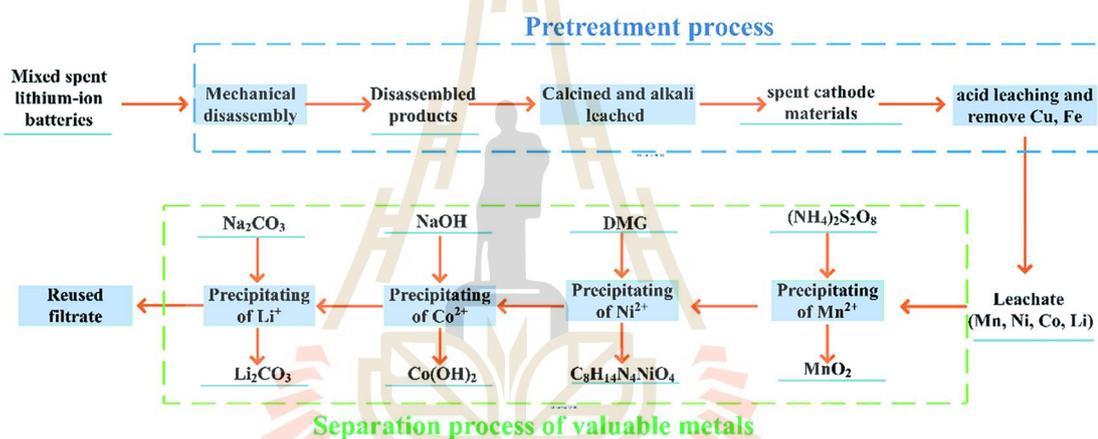


รูปที่ 2.15 การชะละลายผงแคโทดด้วยสารละลายอินทรีย์และอินทรีย์ในกระบวนการทดลอง โดย Yao et al., (2018)



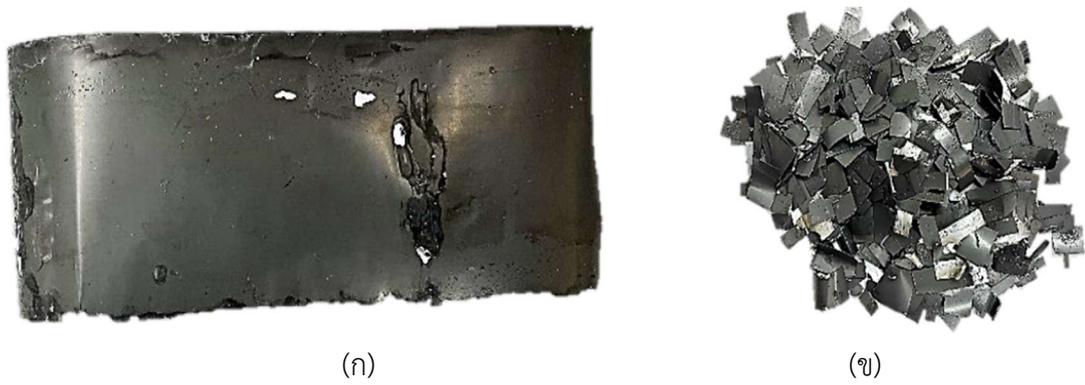
รูปที่ 2.16 การตกตะกอนโลหะจากสารละลายที่ผ่านการชะละลายในกระบวนการทดลอง โดย Yao et al., (2018)

Yang et al., (2020) ได้ศึกษากระบวนการตกตะกอนลำดับขั้น เพื่อกู้คืนโลหะมีค่าจากสารละลายที่ได้จากการชะละลายแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนที่เสื่อมสภาพ โดยเริ่มจากการตกตะกอนแมงกานีสออกไซด์ (MnO_2) ด้วยสาร แอมโมเนียมไฮโอซัลเฟต $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$ ปรับค่า pH ที่ 5.5 อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 90 นาที สามารถกู้คืนแมงกานีสได้ 99.5% จากนั้นแยกนิกเกิลออกจากสารละลายด้วยสาร DMG ($\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_4\text{NiO}_4$) โดยปรับ pH เป็น 6 อุณหภูมิ 30°C เป็นเวลา 20 นาที สามารถกู้คืนนิกเกิลได้ 99.6% สำหรับการตกตะกอนโคบอลต์ไฮดรอกไซด์ ($\text{Co}(\text{OH})_2$) สามารถตกตะกอนด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ปรับค่า pH ที่ 10 อุณหภูมิ 30°C เป็นเวลา 15 นาที พบว่ากู้คืนโคบอลต์ได้ 99.2% ขั้นตอนสุดท้ายตกตะกอนลิเทียมคาร์บอเนตด้วยโซเดียมคาร์บอเนตสามารถกู้คืนลิเทียมได้ 90% ดังแสดงในรูปที่ 2.17

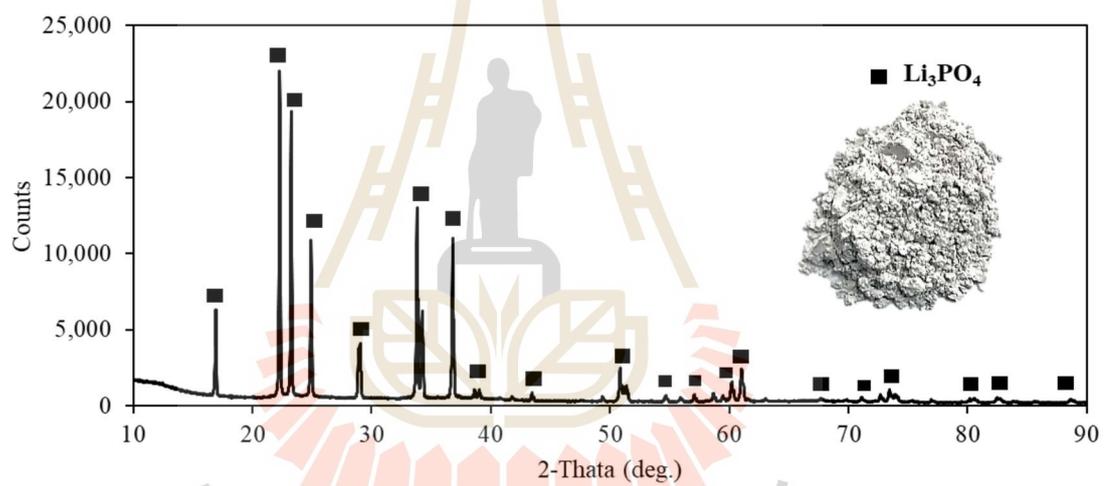


รูปที่ 2.17 กระบวนการรีไซเคิลแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนที่เสื่อมสภาพในกระบวนการทดลองโดย Yang et al., (2020)

Wongnaree et al., (2023) ได้ศึกษาการตกตะกอนลิเทียมฟอสเฟต (Li_3PO_4) จากขั้วแคโทดชนิด NMC ที่เสื่อมสภาพ เริ่มต้นนำแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนที่เสื่อมสภาพคายประจุแบตเตอรี่ ด้วยสารละลายโซเดียมคลอไรด์ จากนั้นแยกขั้วแคโทดออกจากส่วนประกอบอื่น ๆ ขั้วแคโทดที่ได้นำมาตัดให้มีขนาดเล็ก ดังแสดงในรูปที่ 2.18 และกำจัดอะลูมิเนียมฟอสเฟตด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ แคโทดที่ปราศจากอะลูมิเนียมจะถูกนำมาชะละลายด้วย H_2SO_4 2 M ร่วมกับ H_2O_2 8% โดยปริมาตร อัตราส่วนของแข็งต่อของเหลว 40 กรัมต่อลิตร ที่อุณหภูมิ 70°C และระยะเวลาการชะละลาย 4 ชั่วโมง พบว่าสามารถชะละลายลิเทียมได้ 96% และตกตะกอนเป็น Li_3PO_4 (ความบริสุทธิ์ 98.98%) ด้วยโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟต (Na_2HPO_4) เป็นสารตกตะกอนผลิตภัณฑ์ที่ได้นำไปวิเคราะห์เพื่อยืนยันชนิดของสารประกอบด้วยเทคนิค XRD ดังแสดงในรูปที่ 2.19



รูปที่ 2.18. ขั้วแคโทด (ก) แคโทดที่ได้จากการแยกออกจากวัสดุอื่น ๆ (ข) ตัดแคโทดให้เล็กลง
(Wongnaree et al., 2023)



รูปที่ 2.19 สเปกตรัม XRD และลักษณะตะกอน Li_3PO_4 จากการตกตะกอนในกระบวนการทดลอง
โดย Wongnaree et al., (2023)

2.5 จลนพลศาสตร์การชะละลาย

การศึกษาจลนพลศาสตร์การชะละลายในระดับห้องปฏิบัติการมีความสำคัญต่อการออกแบบและการกำหนดสภาวะการชะละลายในระดับอุตสาหกรรม การเข้าใจถึงกลไกของการชะละลายโลหะ จะช่วยในการออกแบบกระบวนการกู้คืนโลหะให้มีประสิทธิภาพและลดต้นทุนได้ (Ait Brahim et al., 2022)

2.5.1 หลักพื้นฐานจลนพลศาสตร์การชะละลาย

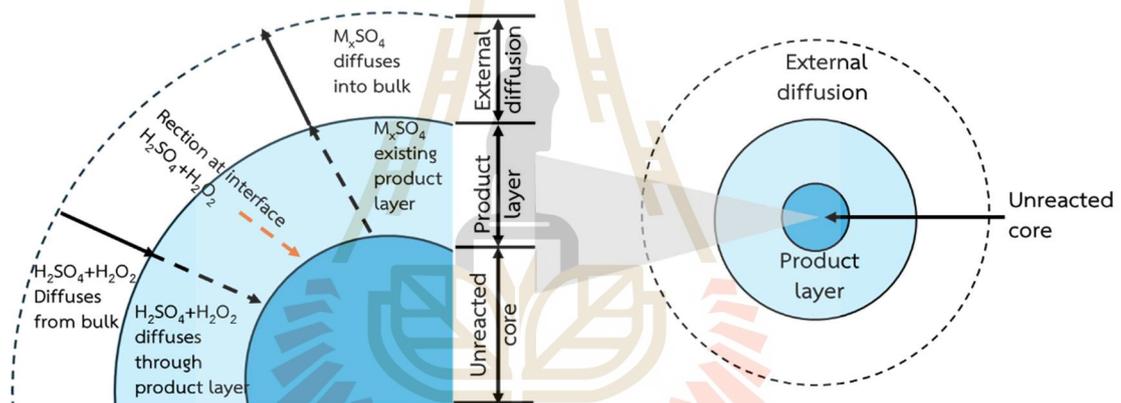
จลนพลศาสตร์การชะละลาย หมายถึงอัตราการเปลี่ยนแปลงสถานะของของแข็งเป็นของเหลว โดยที่ของแข็งคือวัสดุที่มีโลหะเป็นองค์ประกอบ และของเหลวคือตัวทำละลาย โดยมีหลักการ (Faraji et al., 2022) ดังนี้

1. กลไกการชะละลายที่ส่งผลต่ออัตราเร็วของการชะละลาย
 - การแพร่ (Diffusion) เป็นการเคลื่อนที่ของตัวทำละลายและสารละลายผ่านชั้นผิวออกไปยังพื้นผิวอนุภาคที่เป็นของแข็ง
 - ปฏิกิริยา (Reaction) เป็นปฏิกิริยาเคมีระหว่างอนุภาคของแข็งและตัวทำละลายที่บริเวณผิวของแข็ง-ของเหลว
 - การกำจัดผลิตภัณฑ์ (Product removal) เป็นการแพร่กระจายของไอออนโลหะออกจากพื้นผิวของแข็ง
2. ขั้นตอนกำหนดอัตรา (Rate-determining Step) เป็นขั้นตอนที่ช้าที่สุดในกระบวนการชะละลายที่บ่งชี้ถึงการควบคุมความเร็วของการชะละลาย ประกอบด้วย
 - ควบคุมการแพร่ (Diffusion-controlled) เป็นการแพร่ของสารตั้งต้นหรือผลิตภัณฑ์ผ่านชั้นผิวนอก
 - ควบคุมปฏิกิริยา (Reaction-controlled) เป็นการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่บริเวณผิวของแข็ง-ของเหลว
3. อัตราการชะละลาย (Leaching rate) เป็นการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารที่ถูกชะละลายเมื่อเวลาผ่านไป โดยได้รับอิทธิพลจากปัจจัยต่าง ๆ เช่น อุณหภูมิ ขนาดอนุภาค ความเข้มข้นของตัวทำละลาย เป็นต้น

2.5.2 แบบจำลองจลนพลศาสตร์การชะละลาย

กลไกของการชะละลายโลหะที่เกิดขึ้นสามารถอธิบายด้วยหลักการของแบบจำลองแกนหดตัว (Shrinking core models: SCM) เป็นกลไกของการชะละลายที่เกิดขึ้นที่พื้นผิวของอนุภาคที่เป็นของแข็ง เมื่อเวลาผ่านไปอนุภาคของแข็งจะเกิดการหดตัว หลักการของแบบจำลองนี้คือ

1) แกนกลางของอนุภาคไม่ทำปฏิกิริยา 2) ขอบอนุภาคเกิดปฏิกิริยากับสภาพแวดล้อม เช่น ความเข้มข้น อุณหภูมิ เป็นต้น และมีการเปลี่ยนแปลงสถานะ โดยที่ผิวของอนุภาคจะเคลื่อนที่เข้าไปยังแกนกลางทำให้อนุภาคมีขนาดเล็กลง แบบจำลองที่ถูกนำมาศึกษาคือ แบบจำลองควบคุมพื้นผิวเคมี (chemical surface control model) (สมการที่ 2.4) มุ่งเน้นการเกิดปฏิกิริยาเคมีบนพื้นผิวที่เกิดขึ้นระหว่างของแข็งและของเหลว และแบบจำลองการแพร่ (diffusion control model) (สมการที่ 2.5) มุ่งเน้นกระบวนการถ่ายโอนมวล โดยการแพร่กระจายของสารตั้งต้นผ่านชั้นผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นในระหว่างการทำปฏิกิริยา ดังแสดงในรูปที่ 2.20 นอกจากนี้ยังมีแบบจำลองสมการอเวรามิ (Avrami equation) อธิบายกลไกการชะละลายการเกิดปฏิกิริยาที่พื้นผิวและการแพร่กระจายร่วมกัน (สมการ 2.6) (Ait Brahim et al., 2022; Hua, 2023)



รูปที่ 2.20 แบบจำลองแกนหดตัว (Shrinking core models)

$$1-(1-X)^{1/3} = Kt \quad (2.4)$$

$$1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X) = Kt \quad (2.5)$$

$$\ln(-\ln(1-X)) = \ln K + n \ln t \quad (2.6)$$

โดยที่ X คือประสิทธิภาพการชะละลายโลหะ K คือ ค่าคงที่ของปฏิกิริยา t คือ เวลา (นาที) และ n คือ ลำดับของปฏิกิริยา ข้อมูลการทดลองจะถูกนำมาพล็อตกับสมการทั้งสาม เพื่อหาสมการที่เหมาะสม

ที่สุดที่สามารถอธิบายกลไกการเกิดปฏิกิริยาของโลหะ การประเมินความเหมาะสมการจากค่าสัมประสิทธิ์ (R^2) หากค่าสัมประสิทธิ์มีค่ามากบ่งชี้ได้ว่าสมการนั้นสอดคล้องกับข้อมูล และให้ความแม่นยำและความน่าเชื่อถือของผลการทดลองได้ดี อีกทั้งสามารถหาพลังงานกระตุ้น (activated energy, E_a) ของโลหะได้จากสมการอาร์เรเนียส (Arrhenius equation) ดังแสดงในสมการที่ (2.7) ซึ่งพลังงานกระตุ้นนี้เกี่ยวข้องกับอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ หากพลังงานกระตุ้นต่ำบ่งชี้ได้ว่าปฏิกิริยาสามารถเกิดขึ้นได้เร็วขึ้น

$$K = Ae^{-E_a/RT} \quad (2.7)$$

โดยที่ K คือ ค่าคงที่ของปฏิกิริยา A คือ แฟกเตอร์ความถี่ E_a คือ พลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยา (KJ/mol) R คือ ค่าคงที่ 8.314 J/Kmol T คือ อุณหภูมิสมบูรณ์ (K) (Faraji et al., 2022)

2.5.3 อิทธิพลของตัวแปรที่ส่งผลต่อจลนพลศาสตร์การชะละลาย

ตัวแปรที่ส่งผลต่อความเร็วของการเกิดปฏิกิริยาการชะละลาย และประสิทธิภาพการชะละลายของโลหะมีตัวแปรที่เกี่ยวข้องดังนี้ (Biswas & Davenport, 1994)

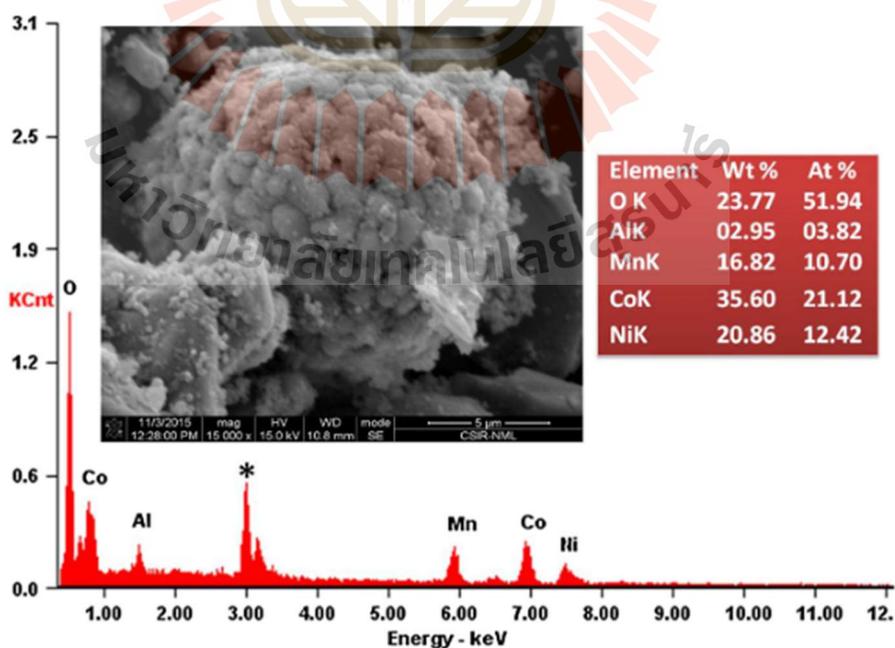
- ขนาดอนุภาคและพื้นที่ผิว อนุภาคขนาดเล็ก (มีพื้นที่ผิวจำเพาะมาก) สามารถชะละลายได้เร็ว เนื่องจากมีพื้นที่สัมผัสกับตัวทำละลายเพิ่มขึ้น
- อุณหภูมิ อุณหภูมิที่สูงขึ้นส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีและกระบวนการแพร่กระจายเร็วขึ้น
- การกวน ความเร็วรอบในการกวนที่มากขึ้นส่งผลให้อนุภาคของแข็งสัมผัสกับตัวทำละลาย และทำให้เกิดการถ่ายเทมวลเพิ่มสูงขึ้น อีกทั้งเพิ่มอัตราการชะละลายที่สูงขึ้น
- ความเข้มข้นของสารละลายที่สูงขึ้นสามารถเร่งอัตราการชะละลายโลหะได้มากขึ้น

2.5.4 การศึกษาจลนพลศาสตร์การชะละลายโลหะมีค่าจากแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนที่เสื่อมสภาพ

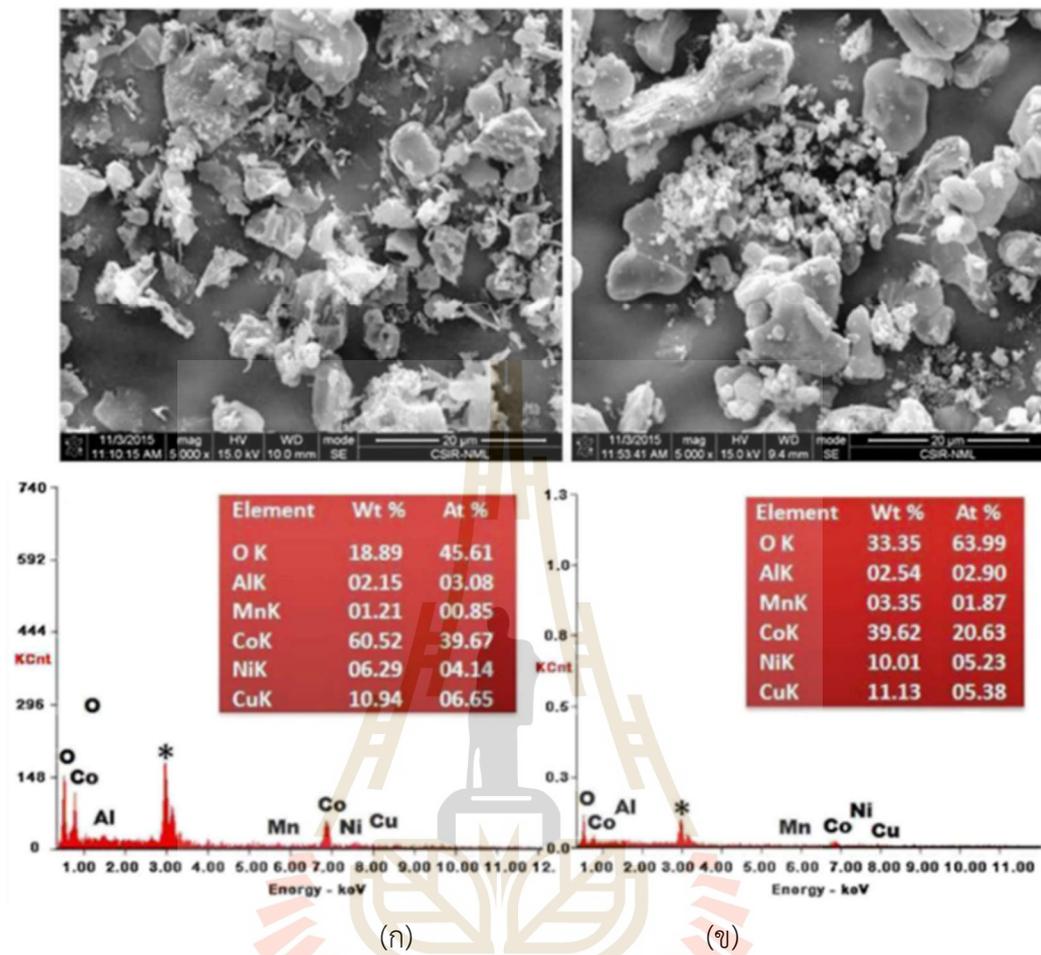
ขั้นตอนการชะละลายโลหะเป็นขั้นตอนสำคัญในกระบวนการโลหวิทยาสารละลาย เพื่อสกัดโลหะออกจากของแข็งด้วยตัวทำละลาย งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับจลนพลศาสตร์การชะละลายส่วนมากมุ่งเน้นไปที่ปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อการชะละลาย และแบบจำลองที่ใช้อธิบายกลไกการชะละลาย

Meshram et al. (2016) ได้ศึกษาการชะละลายโลหะจากแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนที่เสื่อมสภาพด้วยสารรีดิวซ์ที่แตกต่างกัน จากการศึกษาพบว่าสารละลาย H_2SO_4 1 M อัตราส่วน

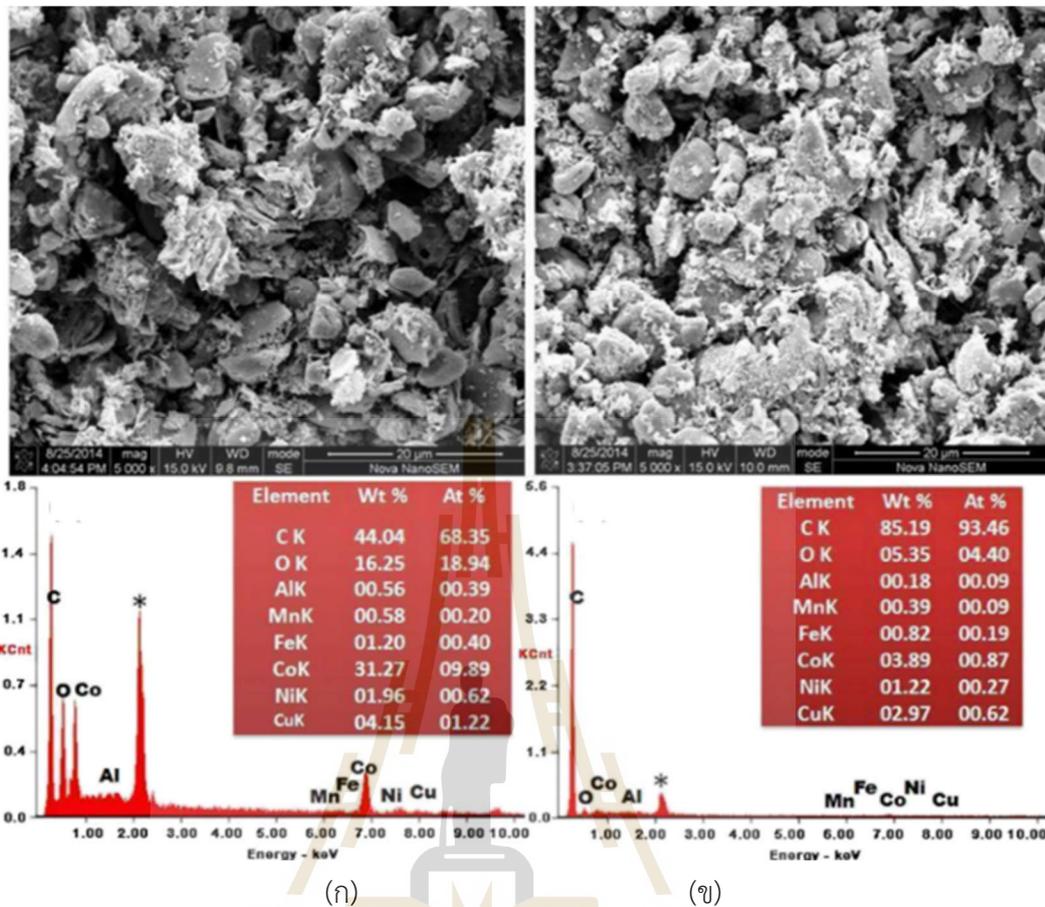
ของแข็งต่อของเหลว 50 กรัมต่อลิตร อุณหภูมิในการชะละลาย 95°C ระยะเวลา 240 นาที ให้ประสิทธิภาพการชะละลายลิเทียม 93.4% โคบอลต์ 66.2% นิกเกิล 96.3% และแมงกานีส 50.2% จะเห็นได้ว่าประสิทธิภาพการชะละลายของโคบอลต์และแมงกานีสต่ำ เนื่องจากโคบอลต์ (Co^{3+}) และแมงกานีส (Mn^{4+}) มีเลขออกซิเดชันที่สูง ทำให้การใช้สารละลายกรดอย่างเดียวไม่สามารถชะละลายได้ทั้งหมด ดังนั้น จึงมีการใช้สารรีดิวซ์เพื่อลดสถานะออกซิเดชันของโคบอลต์ (Co^{2+}) และแมงกานีส (Mn^{2+}) ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาสารรีดิวซ์ H_2O_2 และโซเดียมไบซัลเฟต (NaHSO_4) จากการศึกษาพบว่า เติมน้ำ H_2O_2 5% สามารถเพิ่มประสิทธิภาพของโคบอลต์และแมงกานีสได้ 79.2% และ 84.6% ตามลำดับ และทราบค่าของพลังงานกระตุ้นโลหะดังนี้ โลหะลิเทียม 30.7 KJ/mol โคบอลต์ 29.6 KJ/mol นิกเกิล 42.6 KJ/mol และแมงกานีส 43.9 KJ/mol การเติมน้ำ NaHSO_4 ที่ความเข้มข้น 0.075 M ส่งผลให้ประสิทธิภาพการชะละลายโลหะโคบอลต์ (91.6%) และแมงกานีส (87.9%) มากกว่าการใช้ H_2O_2 อีกทั้งสามารถระบุกลไกการชะละลายโลหะด้วยแบบจำลองสมการ Avrami (สมการ 2.6) และทราบพลังงานกระตุ้นของโลหะลิเทียม 20.4 KJ/mol โคบอลต์ 26.8 KJ/mol และนิกเกิล 21.7 KJ/mol ตะกอนที่เหลือจากการชะละลายพบว่าขนาดอนุภาคมีการเปลี่ยนแปลงรูปร่าง และมีขนาดที่เล็กลงเมื่อเวลาในการชะละลายเปลี่ยนแปลง อีกทั้งยังมีปริมาณโลหะลดน้อยลงเมื่อเวลาในการชะละลายเพิ่มมากขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.21-2.23



รูปที่ 2.21 ผลวิเคราะห์ด้วย SEM-EDS ของผงแคโทด โดย Meshram et al., (2016)



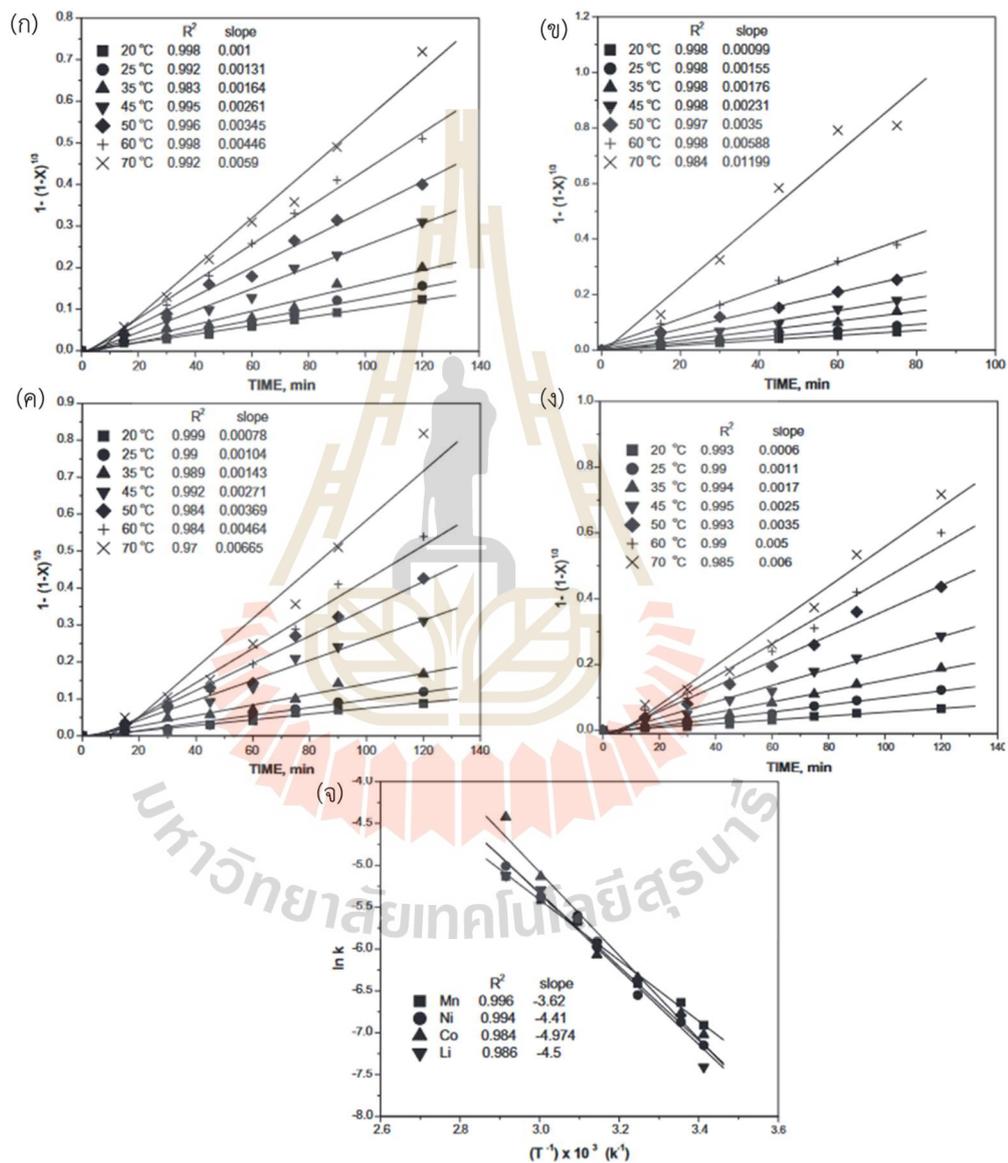
รูปที่ 2.22 ผลวิเคราะห์ด้วย SEM-EDS ของตะกอนที่เหลือจากการชะละลายโดยใช้สาร H_2O_2 ที่ระยะเวลา (ก) 1 ชั่วโมง (ข) 2 ชั่วโมง โดย Meshram et al., (2016)



รูปที่ 2.23 ผลวิเคราะห์ด้วย SEM-EDS ของตะกอนที่เหลือจากการชะละลายโดยใช้โซเดียมไบซัลเฟตออกไซด์ ที่ระยะเวลา (ก) 1 ชั่วโมง (ข) 2 ชั่วโมง โดย Meshram et al., (2016)

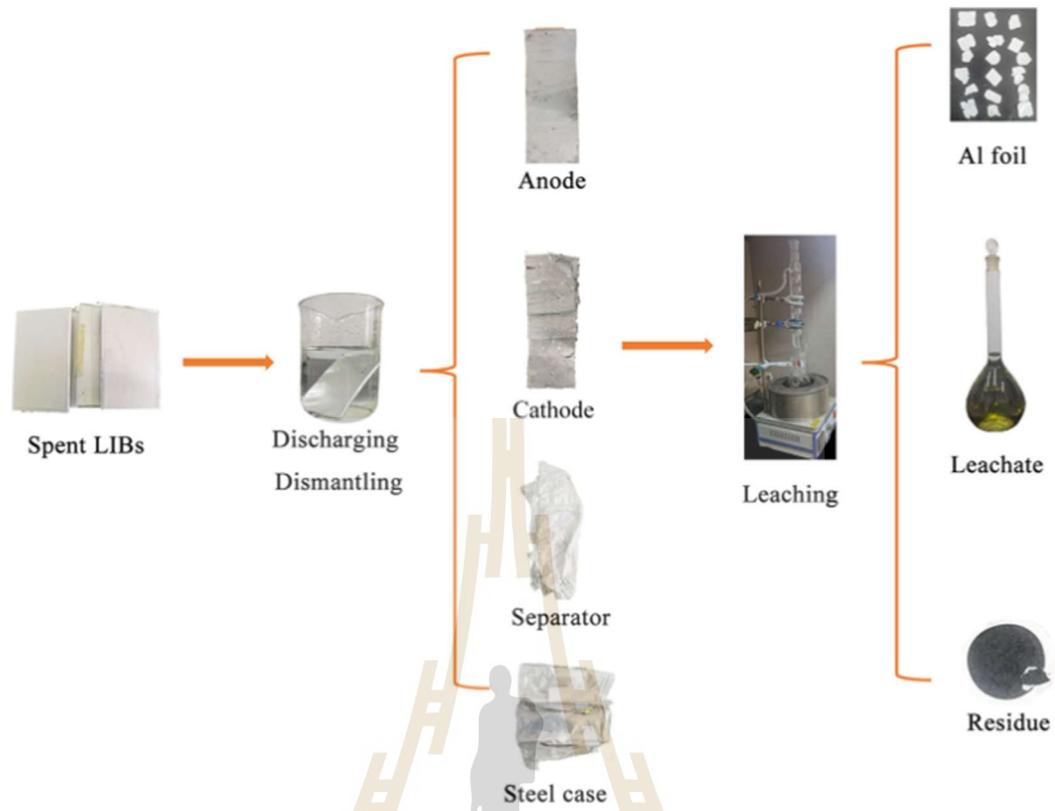
Nayl et al. (2017) ได้ศึกษาการชะละลายโลหะมีค่าจากผงแคโทดโดยใช้แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ในการทดลองได้แยกผงแคโทดออกจากแผ่นอะลูมิเนียมฟอยล์ จากนั้นชะละลายด้วยสารละลาย H_2SO_4 ความเข้มข้น 2 M ร่วมกับ H_2O_2 4% อัตราส่วนของแข็งต่อของเหลว 1 กรัมต่อ 10 ลิตร อุณหภูมิในการชะละลาย $70^\circ C$ เวลาในการชะละลาย 120 นาที ให้ประสิทธิภาพการชะละลายลิเทียม 98.8% แมงกานีส 97.8% นิกเกิล 99.4% และโคบอลต์ 99.6% และพบว่ากลไกการชะละลายถูกควบคุมด้วยสมการเคมีบนพื้นผิว ดังแสดงในรูปที่ 2.24 ก-ง ซึ่งมีค่า R^2 มากกว่า 0.90 และมีค่าพลังงานกระตุ้นของแมงกานีส 30.1 kJ/mol ของนิกเกิล 36.7 kJ/mol ของโคบอลต์ 41.4 kJ/mol และของลิเทียม 37.4 kJ/mol ดังแสดงในรูปที่ 2.24 จ จากนั้นนำสารละลายตกตะกอนตามลำดับดังนี้ ตกตะกอนแมงกานีสคาร์บอเนตด้วยสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตที่ pH 7.5 จากนั้นกรองแยกตะกอนและสารละลายออกจากกัน สารละลายจะถูกนำมาตกตะกอนรอบที่สอง

ด้วยสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตที่ pH 9 เกิดตะกอนนิกเกิลคาร์บอเนต กรองแยกของตะกอนและสารละลายออกจากกัน สารละลายนำมาตกตะกอนครั้งที่สามด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ pH 11-12 เกิดตะกอนโคบอลต์ไฮดรอกไซด์เกิดขึ้น กรองแยกตะกอนและสารละลายออกจากกัน และตกตะกอนสารละลายรอบสุดท้ายด้วยสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต เกิดตะกอนลิเทียมคาร์บอเนต

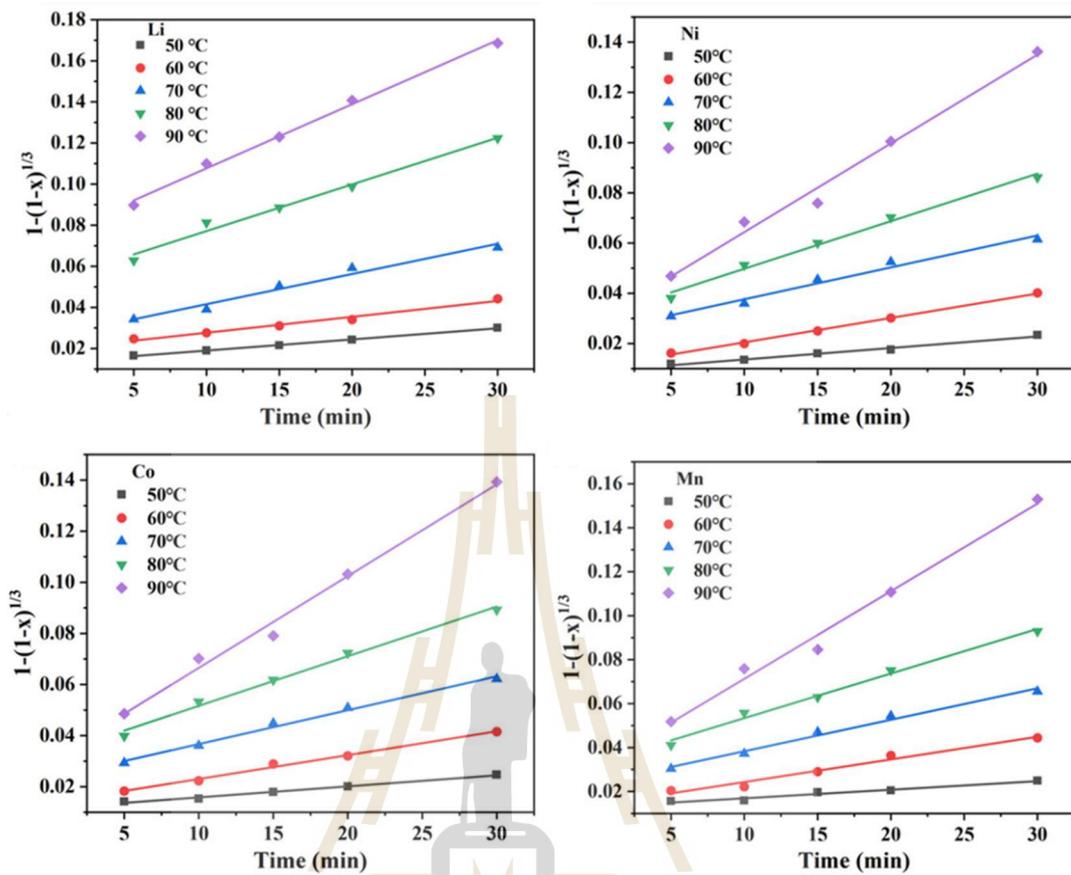


รูปที่ 2.24 กราฟแสดงการพล็อตสมการเคมีพื้นผิวต่อเวลา (ก) แมงกานีส (ข) โคบอลต์ (ค) นิกเกิล (ง) ลิเทียม (จ) พล็อตสมการ Arrhenius ในการทดลองโดย Nayl et al., (2017)

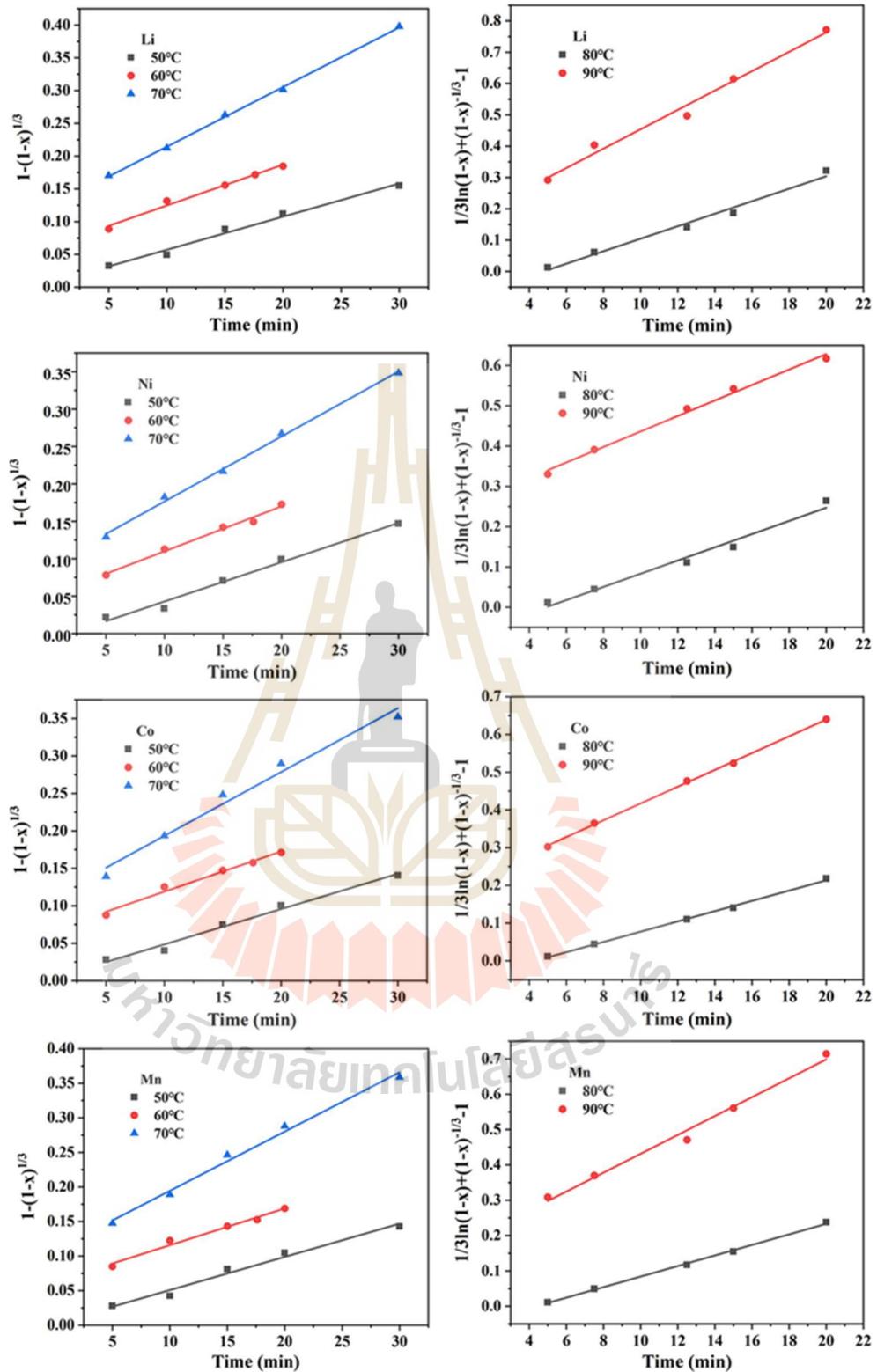
Cheng et al. (2022) ได้ศึกษากลไกการชะละลายโลหะจากผงแคโทดชนิด NMC622 ขั้นตอนการทดลองประกอบด้วย คายประจุแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนที่เสื่อมสภาพโดยการแช่ในสารละลาย NaCl ความเข้มข้น 1.5 M เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำแบตเตอรี่มาอบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 60°C ระยะเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นแยกวัสดุออกจากกัน ซึ่งจะทำให้ได้ขั้วแอโนด ขั้วแคโทด แผ่นกั้นเซลล์ และเคสโลหะเหล็ก ส่วนที่เป็นแคโทดนำไปศึกษาการชะละลายผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการชะละลายได้แก่ ฟลอยด์อะลูมิเนียม สารละลาย และตะกอนที่เหลือจากการชะละลาย ดังแสดงในรูปที่ 2.25 จากการศึกษาพบว่าสภาวะการชะละลายที่เหมาะสมคือ การใช้สารละลายกรดมาลิก 2 M ร่วมกับ H_2O_2 1.5% โดยปริมาตร อัตราส่วนของแข็งต่อของเหลว 30 กรัมต่อลิตร อุณหภูมิในการชะละลาย 90°C เวลาในการชะละลาย 20 นาที ให้ประสิทธิภาพการชะละลาย นิกเกิล 96.2% โคบอลต์ 97.1% แมงกานีส 97.6% และลิเทียม 98.1% ในกรณีที่ไม่ใช้สารรีดิวซ์ส่งผลให้ปฏิกิริยาดำเนินได้ช้าและประสิทธิภาพการชะละลายลดลง ทำให้กลไกการชะละลายถูกควบคุมด้วยสมการเคมีบนพื้นผิว ดังแสดงในรูปที่ 2.26 และเกิดพลังงานกระตุ้นของโลหะดังนี้ ลิเทียม 43.22 KJ/mol นิกเกิล 44.46 KJ/mol โคบอลต์ 47.27 KJ/mol และแมงกานีส 50.18 KJ/mol (รูปที่ 2.28) กรณีที่ใช้สารรีดิวซ์กลไกการชะละลายถูกควบคุมด้วยแบบจำลองสมการเคมีบนพื้นผิวและการแพร่ ดังแสดงในรูปที่ 2.27 และมีพลังงานกระตุ้นของโลหะลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับผลการทดลองที่ไม่ใช้สารรีดิวซ์ ดังนี้ ลิเทียม 37.51 KJ/mol นิกเกิล 35.86 KJ/mol โคบอลต์ 39.57 KJ/mol และแมงกานีส 43 KJ/mol เมื่อวิเคราะห์องค์ประกอบของตะกอนที่เหลือจากการชะละลายได้พบสเปกตรัมของคาร์บอนและมีปริมาณของอะลูมินาเพิ่มขึ้นเมื่อใช้ H_2O_2 ดังแสดงในรูปที่ 2.29 ในขณะที่ตะกอนที่เหลือจากการชะละลายที่ไม่ใช้ H_2O_2 ไม่พบสเปกตรัมของคาร์บอนและอะลูมินาเนื่องจากสเปกตรัมของ NMC มีความเข้มข้นสูงกว่า ดังแสดงในรูปที่ 2.29 ข อีกทั้งยังสอดคล้องกับผลวิเคราะห์ EDS ดังแสดงในรูปที่ 2.30 ซึ่งพบว่าการชะละลายด้วยสารละลายกรดร่วมกับสารรีดิวซ์ส่งผลให้ปริมาณโลหะนิกเกิล โคบอลต์ และแมงกานีสลดลง และมีปริมาณของคาร์บอนและอะลูมิเนียมเพิ่มสูงขึ้น (รูปที่ 2.30 ก-ค) สำหรับตะกอนที่ผ่านการชะละลายแบบไม่ใช้สารรีดิวซ์พบว่ามีปริมาณของโลหะที่เหลืออยู่มากกว่าการใช้สารรีดิวซ์ (รูปที่ 2.30 ง-จ) อีกทั้งพื้นที่ผิวของอนุภาคไม่มีการเปลี่ยนแปลงอย่างเห็นได้ชัด



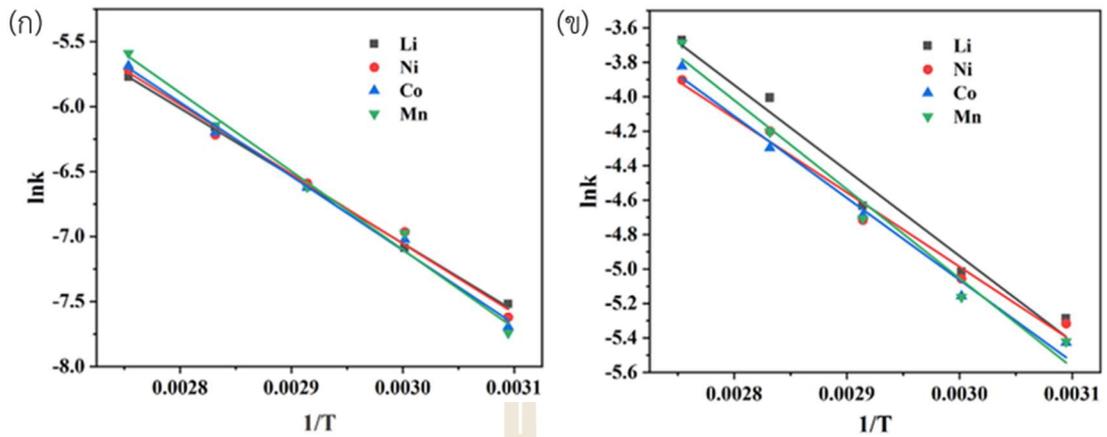
รูปที่ 2.25 ขั้นตอนการทดลองการชะละลายโลหะจากแคโทด โดย Cheng et al., (2022)



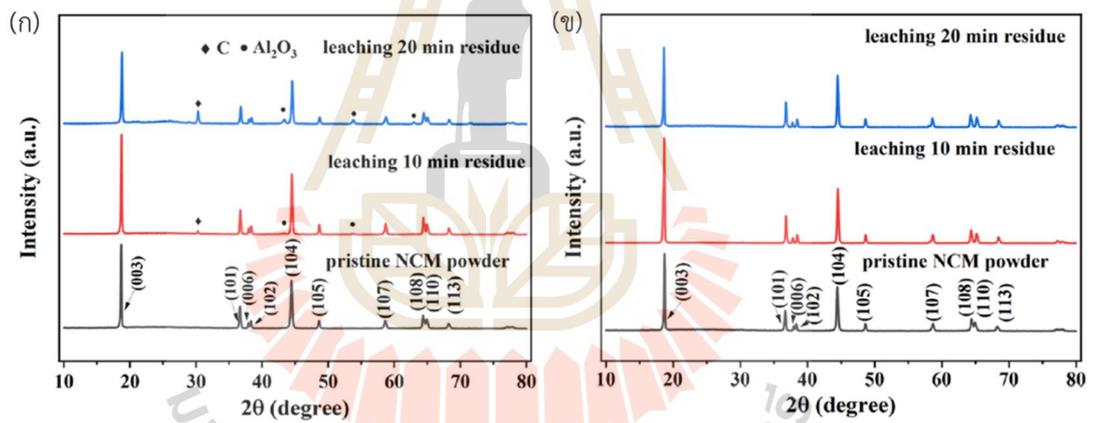
รูปที่ 2.26 กราฟแสดงการพล็อตสมการเคมีพื้นผิวในกรณีไม่ใช้ H_2O_2 ในการทดลองชะละลายแคโทด โดย Cheng et al., (2022)



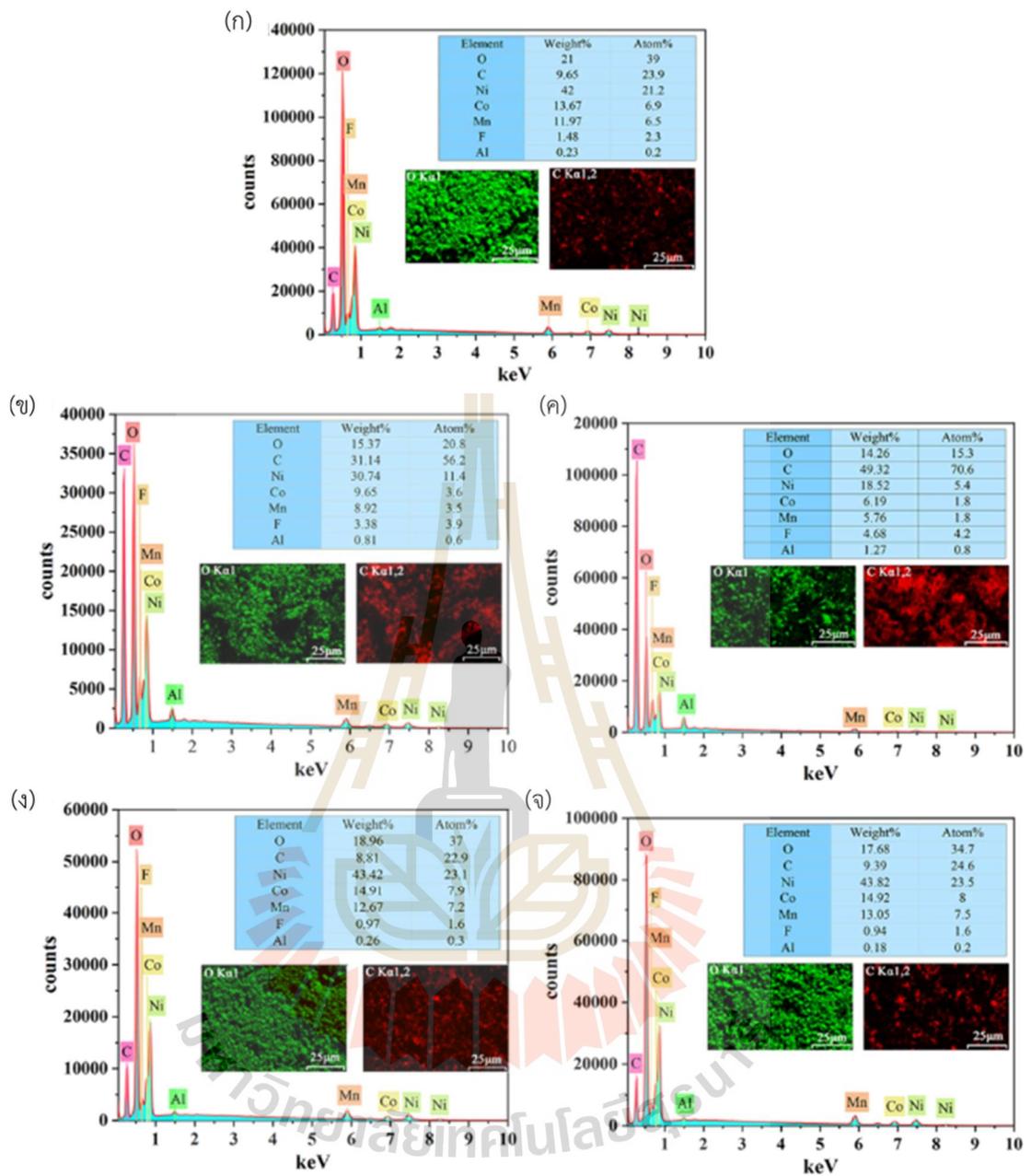
รูปที่ 2.27 กราฟแสดงการพล็อตสมการเคมีพื้นผิวและการแพร่ ในกรณีใช้ H_2O_2 ในการทดลอง
ชะละลายผงแคโทดโดย Cheng et al., (2022)



รูปที่ 2.28 กราฟแสดงการพล็อตสมการ Arrhenius (ก) ไม่ใช้ H_2O_2 (ข) ใช้ H_2O_2 ในการทดลอง
ชะละลายผงแคโทดโดย Cheng et al., (2022)



รูปที่ 2.29 ผลวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของตะกอนที่เหลือจากการชะละลาย (ก) ใช้ H_2O_2
(ข) ไม่ใช้ H_2O_2 โดย Cheng et al., (2022)



รูปที่ 2.30 ผลวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS ของตะกอนที่เหลือจากการชะละลาย (ก) ผง NMC; ใช้ H_2O_2 (ข) 10 นาที (ค) 20 นาที ;ไม่ใช้ H_2O_2 (ง) 15 นาที (จ) 30 นาที โดย Cheng et al., (2022)

Yang et al. (2022) ได้ศึกษาการชะละลายผงแคโทดชนิด NMC 811 โดยใช้สารละลาย H_2SO_4 ร่วมกับกรดออกซาลิก พบว่าสภาวะการชะละลายที่เหมาะสมคือ ความเข้มข้นสารละลาย H_2SO_4 2.5 M ความเข้มข้นสารละลายกรดออกซาลิก 20 กรัมต่อลิตร อัตราส่วนของแข็งต่อของเหลว 1 กรัมต่อ 10 มิลลิลิตร อุณหภูมิในการชะละลาย $85^{\circ}C$ เวลาในการชะละลาย 100 นาที ให้ประสิทธิภาพการชะละลายลิเทียม 99.26% นิกเกิล 98.41% โคบอลต์ 96.95% และแมงกานีส 97.54% ขั้นตอนการชะละลายโลหะลิเทียมถูกควบคุมด้วยการแพร่ และโลหะนิกเกิล โคบอลต์และแมงกานีสถูกควบคุมด้วยสมการเคมีพื้นผิวและมีค่าพลังงานกระตุ้นดังนี้ ลิเทียม 31.96 KJ/mol นิกเกิล 41.01 KJ/mol โคบอลต์ 47.57 KJ/mol และแมงกานีส 42.95 KJ/mol

Meng et al. (2020) ได้ศึกษาการชะละลายผงแคโทดชนิด NMC 111 โดยใช้สารละลายกรดซิตริกเข้มข้น 0.5 M อัตราส่วนของแข็งต่อของเหลว 80 กรัมต่อลิตร อุณหภูมิในการชะละลาย $90^{\circ}C$ เวลาในการชะละลาย 80 นาที จากการทดลองพบว่าประสิทธิภาพการชะละลายลิเทียม 91.0% นิกเกิล 94.1% โคบอลต์ 90.9% แมงกานีส 88.6% ทองแดง 19.5% และอะลูมิเนียม 26.9% ซึ่งกลไกการชะละลายของโลหะนี้ถูกควบคุมด้วยสมการเคมีพื้นผิว โดยมีค่าพลังงานกระตุ้นดังนี้ ลิเทียม 44.1 KJ/mol โคบอลต์ 56.3 KJ/mol นิกเกิล 48.6 KJ/mol แมงกานีส 55.7 KJ/mol ทองแดง 39 KJ/mol และอะลูมิเนียม 40.4 KJ/mol

Gao et al. (2018) ได้ศึกษาการชะละลายผงแคโทดจากแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนจากการทดลองพบว่า สภาวะการทดลองด้วยความเข้มข้นกรดแอสิตริก 3.5 M อัตราส่วนของแข็งต่อของเหลว 40 กรัมต่อลิตร อุณหภูมิในการชะละลาย $60^{\circ}C$ ความเข้มข้น H_2O_2 4% โดยปริมาตรระยะเวลา 60 นาที ให้อัตราการชะละลายโคบอลต์ 96.62% ลิเทียม 99.97% แมงกานีส 96.32% และนิกเกิล 92.67% กลไกการชะละลายโลหะเกิดขึ้นแบบการแพร่และปฏิกิริยาเคมีพื้นผิวพื้นผิว โดยมีค่าพลังงานกระตุ้นดังนี้ ลิเทียม 44.1 KJ/mol โคบอลต์ 41.33 KJ/mol นิกเกิล 42.29 KJ/mol แมงกานีส 41.47 KJ/mol

จากการศึกษาปริทรรศน์วรรณกรรมที่เกี่ยวข้องการรีไซเคิลโลหะด้วยการชะละลายโลหะจากแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนที่เสื่อมสภาพ ด้วยสารละลาย H_2SO_4 ร่วมกับ H_2O_2 ทำให้ประสิทธิภาพการชะละลายโลหะมากกว่า 90%

2.6 กรอบการดำเนินการวิจัย

งานวิจัยในด้านการรีไซเคิลแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนที่เสื่อมสภาพด้วยกระบวนการโลหะวิทยา สารละลายประกอบด้วยขั้นตอนสำคัญ ได้แก่ การคัดแยกวัสดุ การชะละลาย การศึกษาจลพลศาสตร์ และการตกตะกอน

2.6.1 ขั้นตอนการคัดแยก

แบบที่ 1: คายประจุไฟฟ้าแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนที่เสื่อมสภาพด้วยสารละลาย NaCl หรือเครื่องคายประจุไฟฟ้า จากนั้นแยกขั้วแคโทดออกจากวัสดุอื่น ๆ นำขั้วแคโทดที่ได้ชะละลายในขั้นตอนถัดไป

แบบที่ 2: คายประจุแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนที่เสื่อมสภาพ จากนั้นแยกขั้วแคโทดออกจากวัสดุอื่น ๆ ขั้วแคโทดที่ได้นำมาเผาเพื่อกำจัดพอลิเมอร์ และแยกผงแคโทดออกจากอะลูมิเนียมฟอยล์ ผงแคโทดที่ได้นำไปชะละลายในขั้นตอนถัดไป

แบบที่ 3: คายประจุแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนที่เสื่อมสภาพ จากนั้นนำแบตเตอรี่เผาที่อุณหภูมิช่วง 450-600°C เวลา 3-5 ชั่วโมง เพื่อกำจัดพอลิเมอร์ และอิเล็กโทรไลต์ ทำการแยกผงที่ผ่านการเผาออกจากวัสดุอื่น ๆ ด้วยวิธีการบด ร่อน วิธีการเป่าลม วิธีการดูดติดแม่เหล็ก เป็นต้น ผงที่ได้มีส่วนผสมทางเคมีของโลหะมีค่าเป็นองค์ประกอบหลักและมีการปนเปื้อนจากวัสดุอื่น ๆ จากนั้นนำผงชะละลายในขั้นตอนถัดไป

2.6.2 ขั้นตอนการชะละลาย

ใช้สารละลายกรดเป็นตัวทำละลาย เช่น กรดซัลฟิวริก หรือกรดซิงก์ ร่วมกับตัวรีดิวซ์ เช่น ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ หรือโซเดียมโบรไมด์ และมีการศึกษาตัวแปรที่เกี่ยวข้องดังนี้ ความเข้มข้นของสารละลาย ความเข้มข้นของสารรีดิวซ์ อัตราส่วนของแข็งต่อของเหลวอุณหภูมิ และเวลาในการชะละลาย เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการชะละลายโลหะ เมื่อครบเวลารองแยกสารละลายและของแข็งออกจากกัน สารละลายที่ได้มีไอออนโลหะเป็นองค์ประกอบจะถูกนำไปตกตะกอนของแข็งที่ได้คือผงที่ไม่ถูกชะละลายจะถูกนำไปวิเคราะห์หาปริมาณและสารประกอบที่ยังคงอยู่

2.6.3 ขั้นตอนศึกษาจลพลศาสตร์

เป็นการวิเคราะห์กลไกการชะละลายโลหะด้วยแบบจำลองกลไกการชะละลาย ดังนี้ แบบจำลองแกนหดตัว (แบบจำลองการแพร่ แบบจำลองปฏิกิริยาเคมีบนพื้นผิว) และแบบจำลอง Avrami นอกจากนี้สามารถหาค่าพลังงานกระตุ้นจากสมการอาร์เรเนียส โดยศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิต่อปฏิกิริยา เพื่อระบุพลังงานที่ใช้ในการดำเนินปฏิกิริยา ในการศึกษานี้ได้ตรวจสอบผงที่ไม่

ถูกชะละลายด้วยเทคนิค XRD และ SEM-EDS เพื่อตรวจสอบลักษณะของอนุภาค สารประกอบและองค์ประกอบทางเคมีที่มีการเปลี่ยนแปลง

2.6.4 ขั้นตอนการตกตะกอน

เป็นขั้นตอนที่สำคัญในการกู้คืนโลหะมีค่าออกจากสารละลาย นำสารละลายที่ได้จากการชะละลายมาตกตะกอนด้วยสารเคมี เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ โซเดียมคาร์บอเนต หรือกรดออกซาลิก เพื่อให้โลหะตกตะกอนออกมาเป็นของแข็งที่มีประสิทธิภาพการกู้คืนที่สูงและมีความบริสุทธิ์

การชะละลายด้วยสารละลาย H_2SO_4 ร่วมกับ H_2O_2 เป็นวิธีการที่ให้ประสิทธิภาพการชะละลายโลหะสูง นอกจากนี้ งานวิจัยที่เกี่ยวกับจลนพลศาสตร์ของการชะละลายช่วยให้เข้าใจถึงกลไกของกระบวนการและสามารถปรับตัวแปรต่าง ๆ เช่น อุณหภูมิ ความเข้มข้นของสารละลายกรด และสารเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนของแข็งต่อของเหลว และเวลาในการชะละลาย เพื่อลดพลังงานกระตุ้นและเพิ่มประสิทธิภาพการชะละลาย อย่างไรก็ตาม ยังต้องมีการศึกษาเพิ่มเติมเพื่อปรับปรุงการเลือกใช้สารละลายและตัวรีดิวซ์ให้เหมาะสมกับวัสดุดิบ และการตกตะกอนร่วมเป็นอีกหนึ่งขั้นตอนสำคัญที่ช่วยให้เข้าใจพฤติกรรมการแยกโลหะมีค่าและการกู้คืนโลหะออกจากสารละลายได้อย่างมีประสิทธิภาพมากขึ้น

2.7 เอกสารอ้างอิง

- Ait Brahim, J., Ait Hak, S., Achiou, B., Boulif, R., Beniazza, R., & Benhida, R. (2022). Kinetics and mechanisms of leaching of rare earth elements from secondary resources. *Minerals Engineering*, *177*, 107351. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107351>
- Bae, H., & Kim, Y. (2021). Technologies of lithium recycling from waste lithium ion batteries: A review. *Materials Advances*, *2*(10), 3234–3250. <https://doi.org/10.1039/D1MA00216C>
- Biswas, A. K., & Davenport, W. G. (1994). CHAPTER 18 - HYDROMETALLURGICAL COPPER EXTRACTION: INTRODUCTION AND LEACHING. In A. K. Biswas & W. G. Davenport (Eds.), *Extractive Metallurgy of Copper (Third Edition)* (pp. 358–382). Pergamon. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-042124-7.50024-7>
- Chawla, N., Bharti, N., & Singh, S. (2019). Recent Advances in Non-Flammable Electrolytes for Safer Lithium-Ion Batteries. *Batteries*, *5*(1), 19. <https://doi.org/10.3390/batteries5010019>
- Cheng, X., Guo, G., Cheng, Y., Liu, M., & Ji, J. (2022). Effect of Hydrogen Peroxide on the Recovery of Valuable Metals from Spent $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ Batteries. *Energy Technology*, *10*(4), 2200039. <https://doi.org/10.1002/ente.202200039>
- Choi, Y., & Rhee, S.-W. (2020). Current status and perspectives on recycling of end-of-life battery of electric vehicle in Korea (Republic of). *Waste Management*, *106*, 261–270. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.03.015>
- Daniel, C., Mohanty, D., Li, J., & Wood, D. L. (2014). Cathode materials review. *AIP Conference Proceedings*, *1597*(1), 26–43. <https://doi.org/10.1063/1.4878478>
- Djoudi, N., Le Page Mostefa, M., & Muhr, H. (2021). Hydrometallurgical Process to Recover Cobalt from Spent Li-Ion Batteries. *Resources*, *10*(6), 58. <https://doi.org/10.3390/resources10060058>
- Faraji, F., Alizadeh, A., Rashchi, F., & Mostoufi, N. (2022). Kinetics of leaching: A review. *Reviews in Chemical Engineering*, *38*(2), 113–148. <https://doi.org/10.1515/revce-2019-0073>

- Frith, J. T., Lacey, M. J., & Ulissi, U. (2023). A non-academic perspective on the future of lithium-based batteries. *Nature Communications*, 14(1), 420. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-35933-2>
- Fu, W., Wang, Y., Kong, K., Kim, D., Wang, F., & Yushin, G. (2023). Materials and Processing of Lithium-Ion Battery Cathodes. *Nanoenergy Advances*, 3(2), Article 2. <https://doi.org/10.3390/nanoenergyadv3020008>
- Gao, W., Song, J., Cao, H., Lin, X., Zhang, X., Zheng, X., Zhang, Y., & Sun, Z. (2018). Selective recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries – Process development and kinetics evaluation. *Journal of Cleaner Production*, 178, 833–845. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.01.040>
- Harper, G., Sommerville, R., Kendrick, E., Driscoll, L., Slater, P., Stolkin, R., Walton, A., Christensen, P., Heidrich, O., Lambert, S., Abbott, A., Ryder, K., Gaines, L., & Anderson, P. (2019). Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles. *Nature*, 575(7781), 75–86. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1682-5>
- Hua, Y. (2023). *Development of sustainable processes for recycling spent lithium-ion batteries* [PhD Thesis, The University of Queensland]. <https://doi.org/10.14264/37f086a>
- Khodadadmahmoudi, G., Javdan Tabar, K., Homayouni, A. H., & Chehreh Chelgani, S. (2023). Recycling spent lithium batteries – an overview of pretreatment flowsheet development based on metallurgical factors. *Environmental Technology Reviews*, 12(1), 2248559. <https://doi.org/10.1080/21622515.2023.2248559>
- Liu, D., Sun, S., & Li, D. (2023). A feasible process for recycling valuable metals from $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ cathode materials of spent Li-ion batteries. *Environmental Technology*, 1–13. <https://doi.org/10.1080/09593330.2023.2212845>
- Lyu, Y. C., Huang, J., & Li, H. (2015). Layered and Spinel Structural Cathodes. In Z. Zhang & S. S. Zhang (Eds.), *Rechargeable Batteries: Materials, Technologies and New Trends* (pp. 67–92). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-15458-9_3

- Ma, L., Xi, X., Zhang, Z., & Lyu, Z. (2022). Separation and Comprehensive Recovery of Cobalt, Nickel, and Lithium from Spent Power Lithium-Ion Batteries. *Minerals*, 12(4), 425. <https://doi.org/10.3390/min12040425>
- Ma, Y., Svärd, M., Xiao, X., Gardner, J. M., Olsson, R. T., & Forsberg, K. (2020). Precipitation and Crystallization Used in the Production of Metal Salts for Li-Ion Battery Materials: A Review. *Metals*, 10(12), Article 12. <https://doi.org/10.3390/met10121609>
- Meng, F., Liu, Q., Kim, R., Wang, J., Liu, G., & Ghahreman, A. (2020). Selective recovery of valuable metals from industrial waste lithium-ion batteries using citric acid under reductive conditions: Leaching optimization and kinetic analysis. *Hydrometallurgy*, 191, 105160. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.105160>
- Meshram, P., Abhilash, Pandey, B. D., Mankhand, T. R., & Deveci, H. (2016). Comparison of Different Reductants in Leaching of Spent Lithium Ion Batteries. *JOM*, 68(10), 2613–2623. <https://doi.org/10.1007/s11837-016-2032-9>
- Meshram, P., Pandey, B. D., & Mankhand, T. R. (2015). Hydrometallurgical processing of spent lithium ion batteries (LIBs) in the presence of a reducing agent with emphasis on kinetics of leaching. *Chemical Engineering Journal*, 281, 418–427. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.06.071>
- Mondal, A., Fu, Y., Gao, W., & Mi, C. C. (2024). Pretreatment of Lithium Ion Batteries for Safe Recycling with High-Temperature Discharging Approach. *Batteries*, 10(1), Article 1. <https://doi.org/10.3390/batteries10010037>
- Nayl, A. A., Elkhashab, R. A., Badawy, S. M., & El-Khateeb, M. A. (2017). Acid leaching of mixed spent Li-ion batteries. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S3632–S3639. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.04.001>
- Osiak, M., Geaney, H., Armstrong, E., & O'Dwyer, C. (2014). Structuring materials for lithium-ion batteries: Advancements in nanomaterial structure, composition, and defined assembly on cell performance. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(25), 9433. <https://doi.org/10.1039/c4ta00534a>
- Stalmans, R. (2023, May 1). Energy Transition Infographic: 2023 Update. *Ener8*. <https://www.ener8.com/energy-transition-infographic-2023/>

- Takacova, Z., Havlik, T., Kukurugya, F., & Orac, D. (2016). Cobalt and lithium recovery from active mass of spent Li-ion batteries: Theoretical and experimental approach. *Hydrometallurgy*, *163*, 9–17.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.03.007>
- Tao, Y., Rahn, C. D., Archer, L. A., & You, F. (2021). Second life and recycling: Energy and environmental sustainability perspectives for high-performance lithium-ion batteries. *Science Advances*, *7*(45), eabi7633.
<https://doi.org/10.1126/sciadv.abi7633>
- Winslow, K. M., Laux, S. J., & Townsend, T. G. (2018). A review on the growing concern and potential management strategies of waste lithium-ion batteries. *Resources, Conservation and Recycling*, *129*, 263–277.
<https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.11.001>
- Wongnaree, N., Sriklang, L., Kansomket, C., Chandakhiaw, T., Patcharawit, T., & Khumkoa, S. (2023). Precipitation of Lithium Phosphate from Cathode Materials of Spent Lithium-Ion Battery by Hydrometallurgy Process. *Materials Science Forum*, *1099*, 175–180. <https://doi.org/10.4028/p-arh30R>
- Yang, C., Wang, J., Yang, P., He, Y., Wang, S., Zhao, P., & Wang, H. (2022). Recovery of Valuable Metals from Spent LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ Cathode Materials Using Compound Leaching Agents of Sulfuric Acid and Oxalic Acid. *Sustainability*, *14*(21), 14169. <https://doi.org/10.3390/su142114169>
- Yang, X., Zhang, Y., Meng, Q., Dong, P., Ning, P., & Li, Q. (2020). Recovery of valuable metals from mixed spent lithium-ion batteries by multi-step directional precipitation. *RSC Advances*, *11*(1), 268–277.
<https://doi.org/10.1039/D0RA09297E>
- Yang, Z., Zhang, Y., Yu, H., Liu, L., Li, Y., Hao, T., Meng, Q., & Dong, P. (2023). Sodium sulfite roasting for preferential lithium extraction from cathode material of spent lithium-ion batteries. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *11*(3), 110060. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110060>
- Yao, Y., Zhu, M., Zhao, Z., Tong, B., Fan, Y., & Hua, Z. (2018a). Hydrometallurgical Processes for Recycling Spent Lithium-Ion Batteries: A Critical Review. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, *6*(11), 13611–13627.

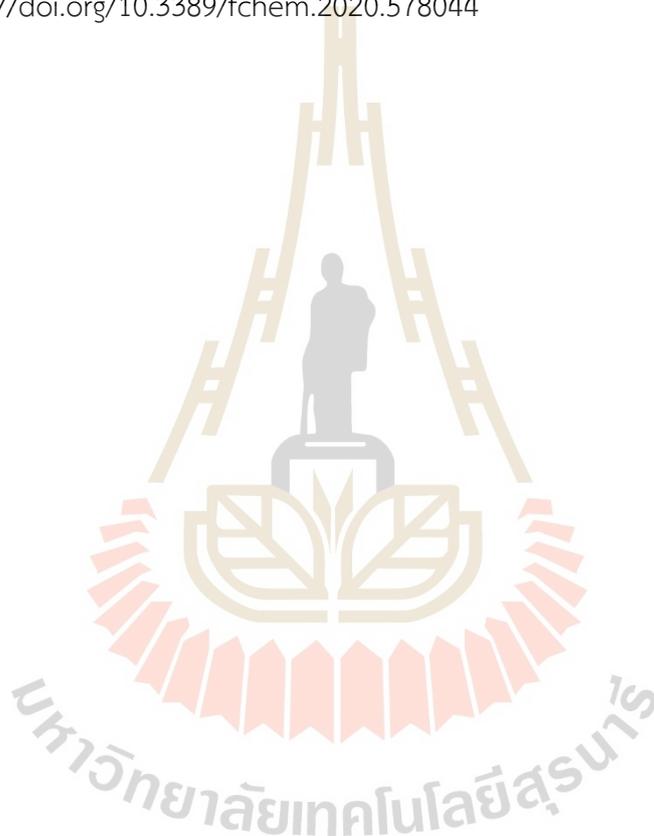
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b03545>

Yao, Y., Zhu, M., Zhao, Z., Tong, B., Fan, Y., & Hua, Z. (2018b). Hydrometallurgical Processes for Recycling Spent Lithium-Ion Batteries: A Critical Review. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(11), 13611–13627.

<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b03545>

Zhou, L.-F., Yang, D., Du, T., Gong, H., & Luo, W.-B. (2020). The Current Process for the Recycling of Spent Lithium Ion Batteries. *Frontiers in Chemistry*, 8, 578044.

<https://doi.org/10.3389/fchem.2020.578044>



บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

บทนี้กล่าวถึงวิธีดำเนินการวิจัย โดยแบ่งเป็นหัวข้อต่าง ๆ ดังนี้ 3.1) วัตถุดิบและสารเคมี 3.2) เครื่องมือและอุปกรณ์การวิเคราะห์เคมีขั้นสูง และ 3.3) ขั้นตอนการวิจัย

3.1 วัตถุดิบและสารเคมี

3.1.1 วัตถุดิบที่ใช้ในการทดลอง

วัตถุดิบ (Raw material) ที่ใช้ในการทดลองนี้คือผงอิเล็กทรอนิกส์ที่ได้จากการแยกวัสดุออกจากโมดูลแบตเตอรี่ยานยนต์ไฟฟ้าที่เสื่อมสภาพชนิดลิเทียมไอออนที่ผ่านการเผา ซึ่งได้รับความอนุเคราะห์จากกรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่โดยมีลักษณะกายภาพของผงเป็นสีดำ ดังแสดงในรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 ตัวอย่างลักษณะผงอิเล็กทรอนิกส์

3.1.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

สารเคมีที่ใช้ในการศึกษาจลพลศาสตร์การชะละลายประกอบด้วย H_2SO_4 ทำหน้าที่เป็นสารชะละลาย และ H_2O_2 ทำหน้าที่เป็นสารรีดิวซ์ สำหรับสารเคมีที่ใช้ในการศึกษาขั้นตอนการตกตะกอนโลหะประกอบด้วย สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 30% ถูกใช้ในขั้นตอนการกำจัดอะลูมิเนียมและตกตะกอนแมงกานีส กรดออกซาลิกถูกใช้ในขั้นตอนการตกตะกอนนิกเกิล โคบอลต์ และแมงกานีส และไดโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟตถูกใช้ในขั้นตอนการตกตะกอน

ลิเทียม นอกจากนี้ กรดไฮโดรคลอริกและกรดไนตริกยังถูกใช้สำหรับการย่อยและเตรียมตัวอย่างวิเคราะห์เพื่อหาปริมาณโลหะในของแข็งและสารละลาย ซึ่งรายละเอียดเพิ่มเติมเกี่ยวกับสารเคมีต่าง ๆ ที่ใช้ในการทดลองนี้ดังแสดงในตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการศึกษาวิจัย

สารเคมี	เกรดและ ความบริสุทธิ์	บริษัท
กรดซัลฟิวริก (Sulfuric acid: H_2SO_4)	AR, 98%	QReC
ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen peroxide: H_2O_2)	AR, 35%	QReC
กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid: HCl)	AR, 37%	QReC
กรดไนตริก (Nitric acid: HNO_3)	AR, 65%	QReC
โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide: NaOH)	AR, 99%	ACI Labscan
กรดออกซาลิก (Oxalic acid: $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$)	AR, 99%	KEAMUS
ไดโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟต (Disodium hydrogen phosphate: NaH_2PO_4)	AR, 99%	ACI Labscan

3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์การวิเคราะห์ทางเคมีขั้นสูง

เครื่องมือและอุปกรณ์วิเคราะห์ทางเคมี สำหรับการวิเคราะห์เชิงคุณภาพและการวิเคราะห์เชิงปริมาณมีรายละเอียด ดังนี้

3.2.1 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-Ray Diffractometer Spectrometer: XRD) ยี่ห้อ BRUKER รุ่น D2 PHASER เป็นเครื่องมือที่ใช้หลักการของแบรกก์ (Bragg's law) ในการวิเคราะห์วัสดุ เมื่อรังสีเอ็กซ์ที่มีความยาวคลื่นเดียวตกกระทบกับระนาบของอะตอมในผลึก จะเกิดการกระเจิงและการแทรกสอดของรังสีเอ็กซ์ หากรังสีเอ็กซ์ตรงกับมุมแบรกก์จะทำให้เกิดการแทรกสอดเสริมกันและทำให้ความเข้มของรังสีเพิ่มมากขึ้น การวิเคราะห์นี้ช่วยให้สามารถระบุโครงสร้างผลึกและตรวจสอบการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบของตัวอย่างได้อย่างแม่นยำ โดยตัวอย่างจะถูกจัดวางบนแผ่นกระจก และการวิเคราะห์เป็นแบบไม่ทำลาย จึงไม่ส่งผลต่อโครงสร้างหรือคุณสมบัติเดิมของตัวอย่าง

3.2.2 เครื่องวิเคราะห์ปริมาณธาตุโดยอาศัยหลักการคายแสงจากการกระตุ้นด้วยพลาสมา

เครื่องวิเคราะห์ปริมาณธาตุ (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer: ICP-OES) ยี่ห้อ PerkinElmer รุ่น Optima 800 ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณธาตุโดยอาศัยพลาสมาที่มีอุณหภูมิสูงถึง 10,000°C ซึ่งเกิดจากการปล่อยแก๊สอาร์กอนผ่านทอร์ช ทำให้เกิดสนามแม่เหล็กและกระแสไฟฟ้าที่สร้างพลาสมา ตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ในรูปสารละลายจะถูกเปลี่ยนเป็นละอองและส่งเข้าสู่พลาสมา เมื่ออะตอมในตัวอย่างได้รับพลังงานสูง จะเกิดการสลายตัวและปล่อยแสงในช่วงยูวี-วิสิเบิล แสงที่ปล่อยออกมาจะถูกแยกและตรวจวัดโดยดีเทคเตอร์เพื่อวิเคราะห์ชนิดและปริมาณธาตุในตัวอย่าง สำหรับการเตรียมตัวอย่าง ตัวอย่างสารละลายจะต้องมีการเจือจางด้วยกรดไนตริก 5% เพื่อให้ได้ความเข้มข้นที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์

3.2.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope: SEM) ยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM-6010LV ร่วมกับเทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (Energy Dispersive Spectrometry: EDS) ยี่ห้อ OXFORD INSTRUMENTS รุ่น X-MAXN เป็นเครื่องมือที่ใช้ลำแสงอิเล็กตรอนในการขยายพื้นที่ตัวอย่าง เมื่อมีการกระทบกันระหว่างลำแสงอิเล็กตรอนกับอะตอมในตัวอย่าง จะเกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนทุติยภูมิและอิเล็กตรอนแบบย้อนกลับ ซึ่งถูกตรวจจับและสร้างภาพ 3 มิติ นอกจากนี้ยังมีการปล่อยรังสีเอ็กซ์เฉพาะที่สามารถวิเคราะห์พื้นผิว และองค์ประกอบในตัวอย่างได้

3.2.4 เครื่องวิเคราะห์ขนาดอนุภาคโดยใช้เลเซอร์

เครื่องวิเคราะห์ขนาดอนุภาค (Laser Diffraction Particle Size Analyzer) ยี่ห้อ Horiba รุ่น LA-950V2 ใช้หลักการกระเจิงของแสงในการวัดขนาดและการกระจายตัวของตัวอย่าง โดยลำแสงเลเซอร์ตกกระทบกับอนุภาคในตัวอย่าง ทำให้เกิดการเลี้ยวเบน แสงที่ถูกกระเจิงจะถูกตรวจจับที่มุมต่าง ๆ และแปลงเป็นข้อมูลขนาดอนุภาคที่อยู่ในช่วง 0.01-300 ไมครอน เครื่องมือนี้ถูกใช้ในการวิเคราะห์ขนาดอนุภาคและการกระจายในตัวอย่าง

3.2.5 เครื่องวิเคราะห์การดูดกลืนแสงรังสีเอ็กซ์

เครื่องวิเคราะห์การดูดกลืนแสงรังสีเอ็กซ์ (X-Ray Absorption Spectroscopy: XAS) ใช้พลังงานแสงซินโครตรอนในช่วงรังสีเอ็กซ์เพื่อวิเคราะห์ตัวอย่าง โดยกระตุ้นอะตอมในตัวอย่าง ทำให้เกิดการเคลื่อนย้ายและปล่อยพลังงานในรูปของแสงที่สามารถวัดได้ แสงที่เกิดขึ้นจะถูกแยกด้วยเครื่องคัดเลือกพลังงานแสง (X-Ray monochromator) เพื่อสร้างกราฟสเปกตรัม XAS โดยมีโครงสร้างหลัก 2 ชนิด คือ X-Ray Absorption Near Edge Structure (XANES) ที่ให้ข้อมูลเกี่ยวกับสถานะออกซิเดชัน และ Extended X-Ray Absorption Fine Structure (EXAFS) ที่ให้ข้อมูลเกี่ยวกับโครงสร้างอะตอมและความยาวพันธะ การวิเคราะห์นี้ถูกใช้เพื่อตรวจสอบเลขออกซิเดชันและ

ลักษณะการจับตัวของอะตอมในผงอิเล็กโทรด ซึ่งช่วยให้สามารถระบุงค์ประกอบเชิงโครงสร้างที่อาจมีผลต่อการชะละลายโลหะจากผงอิเล็กโทรดได้ โดยเฉพาะอย่างยิ่งในกรณีที่ผงอิเล็กโทรดถูกนำไปใช้ในสภาวะที่มีกรดและสารเร่งปฏิกิริยา เทคนิคนี้จึงมีความสำคัญในการศึกษาสภาพเริ่มต้นของผงอิเล็กโทรด

3.3 ขั้นตอนศึกษาวิจัย

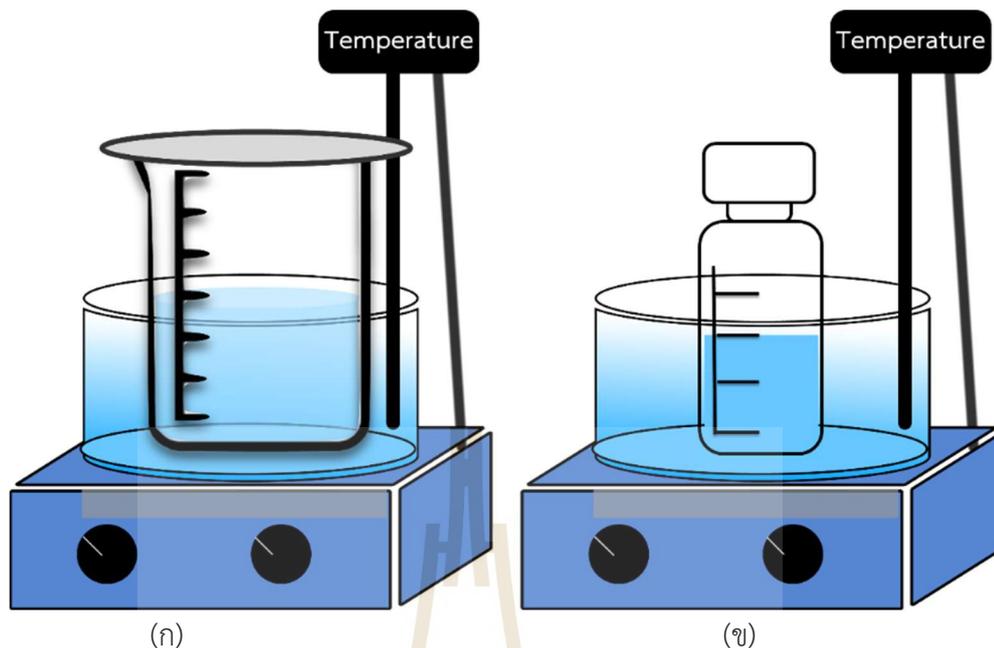
การศึกษาวิจัยแบ่งออกเป็น 3 ขั้นตอนหลักคือ (1) ขั้นตอนการเตรียมวัสดุ (2) ขั้นตอนการชะละลาย และ (3) ขั้นตอนการตกตะกอน โดยมีรายละเอียดดังนี้

3.3.1 ขั้นตอนการเตรียมวัสดุ

การคัดแยกวัสดุจากแบตเตอรี่ยานยนต์ไฟฟ้าที่เสื่อมสภาพชนิดลิเทียมไอออนที่ผ่านการเผาสามารถแยกได้ 9 ประเภท ได้แก่ ผงดำ (Black mass) (ผงดำ คือผงที่มีการปนเปื้อนธาตุมลทินสูง) ผงอิเล็กโทรด (Electrode powder) (ผงอิเล็กโทรด คือผงที่เกิดจากขั้วแคโทดและแอโนดผสมกัน) โลหะทองแดง ทองแดงฟอยล์ โลหะอะลูมิเนียม เศษผ้า นีออน และอื่น ๆ จากนั้นนำวัสดุแต่ละประเภทชั่งน้ำหนัก ซึ่งผงอิเล็กโทรดจะถูกนำไปวิเคราะห์ปริมาณโลหะด้วยเทคนิค ICP-OES วิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค XRD วิเคราะห์การกระจายตัวของอนุภาคด้วยเครื่องวัดขนาดอนุภาคด้วยเลเซอร์ วิเคราะห์การจับตัวของอนุภาคและการกระจายตัวของธาตุในอนุภาคตัวอย่างด้วยเทคนิค SEM-EDS และวิเคราะห์เลขออกซิเดชันและการจับตัวของอะตอมด้วยเทคนิค XAS จากนั้นผงอิเล็กโทรดจะถูกนำไปศึกษาในขั้นตอนการชะละลายต่อไป

3.3.2 ขั้นตอนการชะละลาย

นำสารละลายกรดซัลฟิวริกใส่ลงในบีกเกอร์ขนาด 250 mL จากนั้นนำบีกเกอร์ใส่ลงในอ่างน้ำ เพื่อควบคุมอุณหภูมิและกวนสารละลายอย่างต่อเนื่อง ดังแสดงในรูปที่ 3.2 เมื่ออุณหภูมิของสารละลายถึงอุณหภูมิที่กำหนด เติมผงอิเล็กโทรดลงในสารละลาย ตามด้วยการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ จากนั้นปิดบีกเกอร์ด้วยกระจกนาคีพร้อมกับการเริ่มจับเวลา ในระหว่างการชะละลายทำการเก็บตัวอย่างสารละลายเพื่อนำไปวิเคราะห์ปริมาณโลหะที่ถูกละลายด้วยเทคนิค ICP-OES เมื่อครบระยะเวลาที่กำหนดกรองแยกสารละลายและตะกอนออกจากกัน โดยตะกอนที่ได้นำไปอบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 90°C จากนั้นนำตะกอนไปวิเคราะห์ปริมาณโลหะด้วยเทคนิค ICP-OES ตรวจสอบการเปลี่ยนแปลงของสารประกอบด้วยเทคนิค XRD และองค์ประกอบทางเคมีที่เปลี่ยนแปลงด้วยเทคนิค SEM-EDS โดยสารละลายที่ได้จากการกรองจะนำไปศึกษาต่อในขั้นตอนถัดไป



รูปที่ 3.2 ภาพจำลองอุปกรณ์และวัสดุที่ใช้ในการทดลอง (ก) การชะละลายและการตกตะกอน และ (ข) การตกตะกอนลิเทียม

3.3.3 ขั้นตอนการตกตะกอน

นำสารละลายที่ได้จากขั้นตอนการชะละลายมาตกตะกอน โดยแบ่งการตกตะกอนออกเป็น 4 ขั้นตอน ดังนี้

การตกตะกอนครั้งที่ 1 เป็นการตกตะกอนเพื่อขจัดอลูมิเนียมออกจากสารละลาย โดยนำสารละลายที่ได้จากการชะละลายใส่ในบีกเกอร์ขนาด 500 mL และวางบนเครื่องกวน เพื่อกวนสารละลายอย่างต่อเนื่อง จากนั้นนำหัวโพรบสำหรับวัดค่า pH จุ่มลงในสารละลาย และค่อย ๆ หยดสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 30% จนกระทั่งถึงค่า pH ที่ต้องการ ในระหว่างการปรับค่า pH มีการเก็บตัวอย่างสารละลายเพื่อนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ICP-OES จากนั้นกรองแยกตะกอนและสารละลายออกจากกัน โดยสารละลายที่ได้จากการกรองจะถูกนำไปตกตะกอนต่อในขั้นตอนถัดไป ตะกอนที่ได้จะนำมาอบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 90°C และล้างตะกอนด้วยน้ำ DI โดยใช้อัตราส่วน 10 g/100 mL และกวนสารละลายอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นกรองสารละลายและของแข็งออกจากกัน ตะกอนก่อนและหลังล้างน้ำจะถูกนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD, SEM-EDS, ICP-OES และวัดขนาดอนุภาค

การตกตะกอนครั้งที่ 2 เป็นการตกตะกอนโคบอลต์และนิกเกิล เริ่มจากนำสารละลายที่ได้จากการขจัดอะลูมิเนียมใส่บีกเกอร์ขนาด 500 mL จากนั้นนำบีกเกอร์ใส่ในอ่างน้ำที่ให้

อุณหภูมิและใช้กระจกนาฬิกาปิดปากบีกเกอร์ เมื่ออุณหภูมิถึงค่าที่กำหนดเติมกรดออกซาลิกและเริ่มจับเวลา ในระหว่างการตกตะกอนมีการเก็บตัวอย่างสารละลายเพื่อนำไปวิเคราะห์ ICP-OES เมื่อครบเวลารองแยกตะกอนและสารละลายออกจากกัน โดยสารละลายจะถูกนำไปตกตะกอนต่อในขั้นตอนถัดไป ตะกอนที่ได้จะถูกนำไปอบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 90°C และล้างตะกอนด้วยน้ำ DI โดยใช้อัตราส่วน 10 g/100 mL และกวนสารละลายอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นกรองสารละลายและของแข็งออกจากกัน ตะกอนก่อนและหลังล้างน้ำจะถูกนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD, SEM-EDS, ICP-OES และวัดขนาดอนุภาค

การตกตะกอนครั้งที่ 3 เป็นการตกตะกอนแมงกานีส เริ่มจากการนำสารละลายที่ผ่านการตกตะกอนนิกเกิลและโคบอลต์ใส่บีกเกอร์พลาสติกขนาด 500 mL และวางบนเครื่องกวนเพื่อกวนสารละลายต่อเนื่อง จากนั้นค่อย ๆ หยดสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 30% ลงในสารละลายจนกระทั่งถึง pH ที่กำหนด ในระหว่างการตกตะกอนมีการเก็บตัวอย่างสารละลายเพื่อนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ICP-OES จากนั้นกรองสารละลายและตะกอนออกจากกัน โดยสารละลายจะถูกนำไปตกตะกอนต่อในขั้นตอนถัดไป ตะกอนที่ได้จะถูกนำไปอบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 90°C และล้างตะกอนด้วยน้ำ DI โดยใช้อัตราส่วน 10 g/100 mL กวนสารละลายอย่างต่อเนื่อง 1 ชั่วโมง จากนั้นกรองสารละลายและของแข็งออกจากกัน ตะกอนก่อนและหลังล้างน้ำจะถูกนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD, SEM-EDS, ICP-OES และวัดขนาดอนุภาค

การตกตะกอนครั้งที่ 4 เป็นการตกตะกอนลิเทียม เริ่มจากการนำสารละลายที่ผ่านการตกตะกอนแมงกานีสใส่ขวดพลาสติกชนิด PP ขนาด 500 mL (รูปที่ 3.2 ข) และวางลงในอ่างน้ำเพื่อควบคุมอุณหภูมิและทำการกวนสารละลายอย่างต่อเนื่อง เมื่ออุณหภูมิของสารละลายถึงค่าที่กำหนดใส่สาร NaH_2PO_4 ลงในสารละลาย จากนั้นปิดฝาขวดและจับเวลา ในระหว่างการตกตะกอนมีการเก็บตัวอย่างสารละลายเพื่อนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ICP-OES จากนั้นกรองสารละลายและตะกอนออกจากกัน ตะกอนที่ได้จะถูกนำไปอบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 90°C และล้างตะกอนด้วยน้ำ DI โดยใช้อัตราส่วน 10 g/100 mL กวนสารละลายอย่างต่อเนื่อง 1 ชั่วโมง จากนั้นกรองสารละลายและของแข็งออกจากกัน ตะกอนก่อนและหลังล้างน้ำจะถูกนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD, SEM-EDS, ICP-OES และวัดขนาดอนุภาค

บทที่ 4

การศึกษาการชะละลายและจลนพลศาสตร์การชะละลายโลหะมีค่า จากแบตเตอรี่ที่ผ่านการเผา

4.1 บทนำ

การชะละลาย (Leaching) เป็นขั้นตอนการสกัดโลหะที่มีค่าหรือโลหะเป้าหมาย เช่น ลิเทียม นิกเกิล โคบอลต์ และแมงกานีสออกจากวัสดุแบตเตอรี่ให้อยู่ในรูปของสารละลาย ขั้นตอนการชะละลายมีตัวแปรสำคัญที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพการชะละลาย ดังนี้ (1) ความเข้มข้นของสารละลาย กรดซัลฟิวริก (2) อัตราส่วนของแข็งต่อของเหลว (3) อุณหภูมิในการชะละลาย และ (4) ความเข้มข้นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

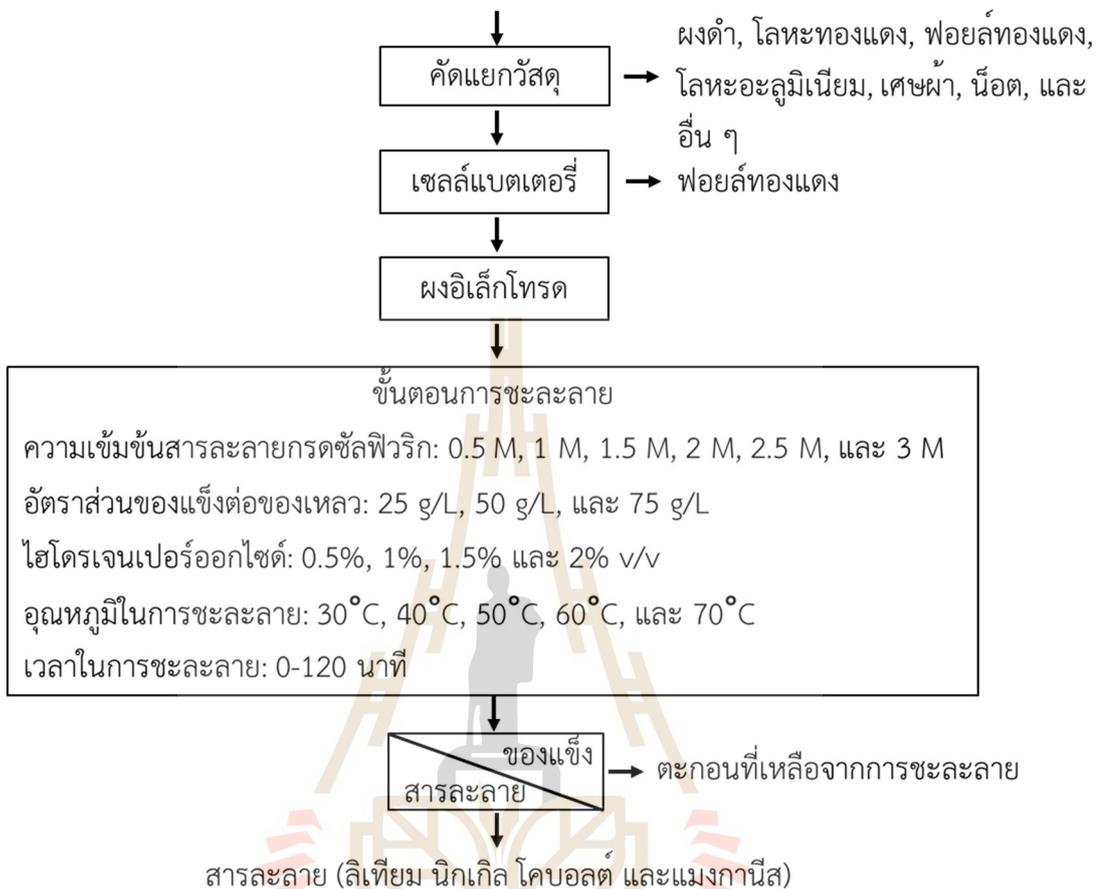
ตัวแปรที่ศึกษาในขั้นตอนการชะละลายโลหะเหล่านี้จะถูกนำมาวิเคราะห์ร่วมกับแบบจำลองจลนพลศาสตร์ของการชะละลาย ดังนี้ แบบจำลองควบคุมการแพร่ (Diffusion controlled model) แบบจำลองควบคุมเคมีบนพื้นผิว (Surface chemical reaction controlled model) และแบบจำลองอาร์รามิส (Avrami model) ซึ่งช่วยให้เข้าใจกลไกการชะละลายให้ดีขึ้น นอกจากนี้ การคำนวณพลังงานกระตุ้นของโลหะในขั้นตอนการชะละลายสามารถทำได้โดยใช้สมการอาร์เรเนียส (Arrhenius equation) ซึ่งจะช่วยระบุพลังงานที่จำเป็นสำหรับการเกิดปฏิกิริยาและการศึกษานี้จะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการชะละลายโลหะและออกแบบกระบวนการรีไซเคิลให้มีประสิทธิภาพมากขึ้น

4.2 ขั้นตอนการทดลอง

4.2.1 ขั้นตอนการชะละลาย

การชะละลายโลหะประกอบด้วยหลายขั้นตอน ดังแสดงในรูปที่ 4.1 โดยนำแบตเตอรี่ยานยนต์ไฟฟ้าเสื่อมสภาพชนิดลิเทียมไอออนที่ผ่านการเผานำมาตัดแยกเซลล์แบตเตอรี่ออกจากวัสดุอื่น ๆ จากนั้นแยกผงอิเล็กโทรดออกจากแผ่นทองแดงฟอยล์ ผงอิเล็กโทรดที่ได้ถูกนำไปใช้ในการทดลองศึกษาการชะละลาย โดยมีการศึกษาตัวแปรที่เกี่ยวข้อง ดังนี้

แบตเตอรี่ยานยนต์ไฟฟ้าเสื่อมสภาพชนิดลิเทียมไอออนที่ผ่านการเผา



รูปที่ 4.1 แผนภาพขั้นตอนการชะละลาย

1. ศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของ H_2SO_4 ที่ 0.5 M, 1 M, 1.5 M, 2 M, 2.5 M, และ 3 M โดยควบคุมสภาวะการทดลองดังนี้ อัตราส่วนของแข็งต่อของเหลว (S/L) 10 g/200 mL อุณหภูมิ 30°C เวลาในการชะละลาย 120 นาที และมีการเก็บตัวอย่างสารละลายทุก 10 นาที เพื่อนำไปวิเคราะห์หาปริมาณโลหะที่ถูกชะละลาย ด้วยเทคนิค ICP-OES และคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ประสิทธิภาพการชะละลายของโลหะจากสมการที่ 4.1 ปริมาณโลหะในสารละลายหลังชะละลายเทียบกับปริมาณโลหะในวัตถุดิบตั้งต้น คูณ 100 เมื่อครบเวลาทำการกรองแยกสารละลายและตะกอนที่ไม่ถูกชะละลายออกจากกัน

2. ศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนของแข็งต่อของเหลวที่เหมาะสมต่อการชะละลายโลหะ โดยใช้สภาวะการทดลองที่เหมาะสมจากขั้นตอนที่ 1 นำมาศึกษาอัตราส่วนของแข็งต่อของเหลวที่ 25 g/L, 50 g/L และ 75 g/L มีการควบคุมสภาวะการทดลองดังนี้ สารละลาย H_2SO_4 ที่ความ

เข้มข้น 1 M อุณหภูมิ 30°C เวลาในการชะละลาย 120 นาที และมีการเก็บตัวอย่างสารละลายทุก 10 นาที เพื่อหาปริมาณโลหะในสารละลายด้วยเทคนิค ICP-OES และคำนวณเปอร์เซ็นต์ประสิทธิภาพการชะละลายโลหะจากสมการที่ 4.1 เมื่อครบเวลาทำการกรองแยกสารละลายและตะกอนที่ไม่ถูกชะละลายออกจากกัน

3. ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิที่เหมาะสมต่อการชะละลาย โดยใช้สภาวะการทดลองที่เหมาะสมจากขั้นตอนที่ 2 นำมาศึกษาอุณหภูมิการชะละลายที่ 30, 40, 50, 60 และ 70°C มีการควบคุมสภาวะการทดลองดังนี้ สารละลาย H_2SO_4 ที่ความเข้มข้น 1 M อัตราส่วนของแข็งต่อของเหลว 10 g/200 mL เวลาในการชะละลาย 120 นาที และมีการเก็บตัวอย่างสารละลายทุก 10 นาที เพื่อหาปริมาณโลหะในสารละลายด้วยเทคนิค ICP-OES และคำนวณเปอร์เซ็นต์ประสิทธิภาพการชะละลายโลหะ (สมการที่ 4.1) เมื่อครบเวลาทำการกรองแยกสารละลายและตะกอนที่ไม่ถูกชะละลายออกจากกัน โดยตะกอนที่ไม่ถูกชะละลายถูกนำไปวิเคราะห์หาปริมาณโลหะที่คงเหลือด้วยเทคนิค ICP-OES รวมถึงตรวจสอบการเปลี่ยนแปลงขององค์ประกอบทางผลึกด้วยเทคนิค XRD และวิเคราะห์สัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค SEM-EDS

4. ศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ โดยใช้สภาวะการทดลองที่เหมาะสมจากขั้นตอนที่ 2 นำมาศึกษาความเข้มข้น H_2O_2 ที่ 0.5, 1, 1.5 และ 2% v/v มีการควบคุมสภาวะทดลองดังนี้ สารละลาย H_2SO_4 1 M อัตราส่วนของแข็งต่อของเหลว 10 g/200 mL อุณหภูมิการชะละลายที่ 30°C เวลาในการชะละลาย 120 นาที และมีการเก็บตัวอย่างสารละลายทุก 10 นาที เพื่อหาปริมาณโลหะในสารละลายด้วยเทคนิค ICP-OES และคำนวณเปอร์เซ็นต์ประสิทธิภาพการชะละลายโลหะ (สมการที่ 4.1) เมื่อครบเวลาทำการกรองแยกสารละลายและตะกอนที่ไม่ถูกชะละลายออกจากกัน โดยตะกอนที่ไม่ถูกชะละลายถูกนำไปวิเคราะห์หาปริมาณโลหะที่คงเหลือด้วยเทคนิค ICP-OES รวมถึงตรวจสอบการเปลี่ยนแปลงขององค์ประกอบทางผลึกด้วยเทคนิค XRD และวิเคราะห์สัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค SEM-EDS

5. ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิที่เหมาะสมต่อการชะละลาย โดยใช้สภาวะการทดลองที่เหมาะสมจากขั้นตอนที่ 4 นำมาศึกษาอุณหภูมิการชะละลายที่ 30, 40, 50, 60 และ 70°C มีการควบคุมสภาวะการชะละลายดังนี้ สารละลาย H_2SO_4 ที่ความเข้มข้น 1 M อัตราส่วนของแข็งต่อของเหลว 10 g/200 mL H_2O_2 1% v/v เวลาในการชะละลาย 120 นาที และมีการเก็บตัวอย่างสารละลายทุก 10 นาที เพื่อหาปริมาณโลหะในสารละลายด้วยเทคนิค ICP-OES และคำนวณเปอร์เซ็นต์ประสิทธิภาพการชะละลายโลหะ (สมการที่ 4.1) เมื่อครบเวลาทำการกรองแยกสารละลายและตะกอนที่ไม่ถูกชะละลายออกจากกัน โดยตะกอนที่ไม่ถูกชะละลายถูกนำไปวิเคราะห์หาปริมาณโลหะที่คงเหลือด้วยเทคนิค ICP-OES รวมถึงตรวจสอบการเปลี่ยนแปลงขององค์ประกอบทางผลึกด้วยเทคนิค XRD และวิเคราะห์สัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค SEM-EDS

4.2.2 การวิเคราะห์ประสิทธิภาพการชะละลายโลหะ

การวิเคราะห์ปริมาณโลหะในผงอิเล็กทรอนิกส์และตะกอนที่ไม่ถูกชะละลาย สามารถทำได้โดยการย่อยด้วยกรดกัดทอง (Aqua regia) (ประกอบด้วยอัตราส่วนกรดไฮโดรคลอริกต่อกรดไนตริก 3 ต่อ 1 จากนั้นเจือจางด้วยน้ำ DI และนำไปวิเคราะห์ ICP-OES นำค่าที่ได้จากการวิเคราะห์หาปริมาณโลหะในของแข็งจากสมการที่ 4.1 และสารละลายหลังชะละลายสามารถหาประสิทธิภาพการชะละลายโลหะได้จากสมการที่ 4.2

$$\text{ปริมาณโลหะในของแข็ง} = \frac{\text{ความเข้มข้นของโลหะที่วัดได้ (mg/L) \times \text{ปริมาตรสารละลาย (L)}}{\text{ปริมาณโลหะในผงอิเล็กทรอนิกส์ (g)}} \quad \text{สมการที่ (4.1)}$$

$$\text{ประสิทธิภาพการชะละลายโลหะ (\%)} = \frac{\text{ปริมาณโลหะที่ถูกชะละลาย (g)}}{\text{ปริมาณโลหะในผงอิเล็กทรอนิกส์ (g)}} \times 100 \quad \text{สมการที่ (4.2)}$$

จลนพลศาสตร์การชะละลายโลหะสามารถศึกษาได้จากค่าประสิทธิภาพการชะละลายที่ได้จากการทดลองในช่วงเวลาต่าง ๆ และที่อุณหภูมิแตกต่างกัน ซึ่งจะทำให้เข้าใจถึงกลไกการชะละลายของโลหะแต่ละชนิด โดยการเปรียบเทียบกับแบบจำลองที่เกี่ยวข้องเพื่อหาความเหมาะสมของแบบจำลองที่กำหนด การใช้ค่าสัมประสิทธิ์ (R^2) ในการประเมินความสอดคล้องระหว่างข้อมูลการทดลองกับแบบจำลอง หากค่า R^2 มีค่าสูง แสดงว่าแบบจำลองที่เลือกใช้สามารถอธิบายกระบวนการชะละลายโลหะได้อย่างน่าเชื่อถือ หากค่า R^2 มีค่าน้อย แสดงว่าแบบจำลองที่เลือกใช้ไม่สามารถอธิบายกระบวนการได้ดีเท่าที่ควร แบบจำลองที่เลือกใช้ในการทดลองมีดังนี้ แบบจำลองควบคุมปฏิกิริยาพื้นผิวเคมี (สมการที่ 2.4) แบบจำลองการแพร่ (สมการที่ 2.5) และแบบจำลอง Avrami (สมการที่ 2.6) เมื่อได้แบบจำลองที่เหมาะสมแล้วจะถูกนำไปพล็อตกับสมการอาร์เรเนียส (สมการที่ 2.7) เพื่อหาค่าพลังงานกระตุ้นของโลหะที่ศึกษา

4.2.3 การวิเคราะห์ทางเคมีของวัสดุและผลิตภัณฑ์

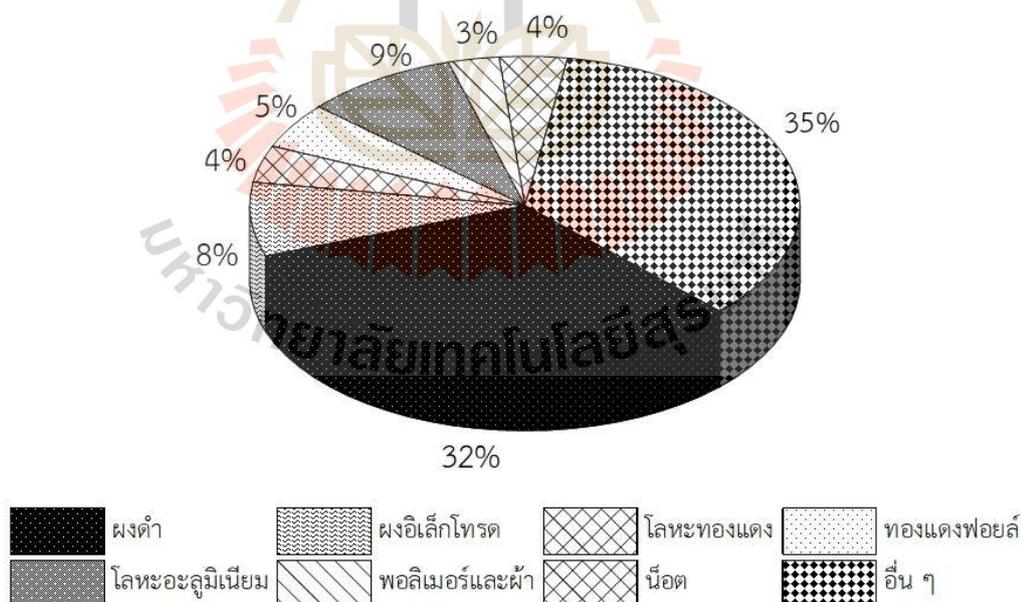
ผงอิเล็กทรอนิกส์และตะกอนที่เหลือจากการชะละลายถูกนำมาวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD โดยเลือกมุมสแกน 2θ ในช่วง $10-80^\circ$ ที่อัตราความเร็วในการสแกน 5° ต่อนาที วิเคราะห์ลักษณะสัญญาณวิทยาและการกระจายตัวของธาตุด้วย SEM-EDS โดยใช้แรงดันไฟฟ้า 15 กิโลโวลต์ และระยะห่างระหว่างพื้นผิวตัวอย่างกับเลนส์ของกล้องจุลทรรศน์ (Working distance, WD) ที่ 15 มิลลิเมตร วิเคราะห์ขนาดอนุภาคด้วยเลเซอร์โดยใช้น้ำ DI เป็นตัวกลาง นอกจากนี้การวิเคราะห์เลขออกซิเดชันและการจับตัวของอะตอมในผงอิเล็กทรอนิกส์วิเคราะห์ด้วยเทคนิค XAS โดยใช้ซอฟต์แวร์ Artemis และ Athena

4.3 ผลการวิจัยและอภิปราย

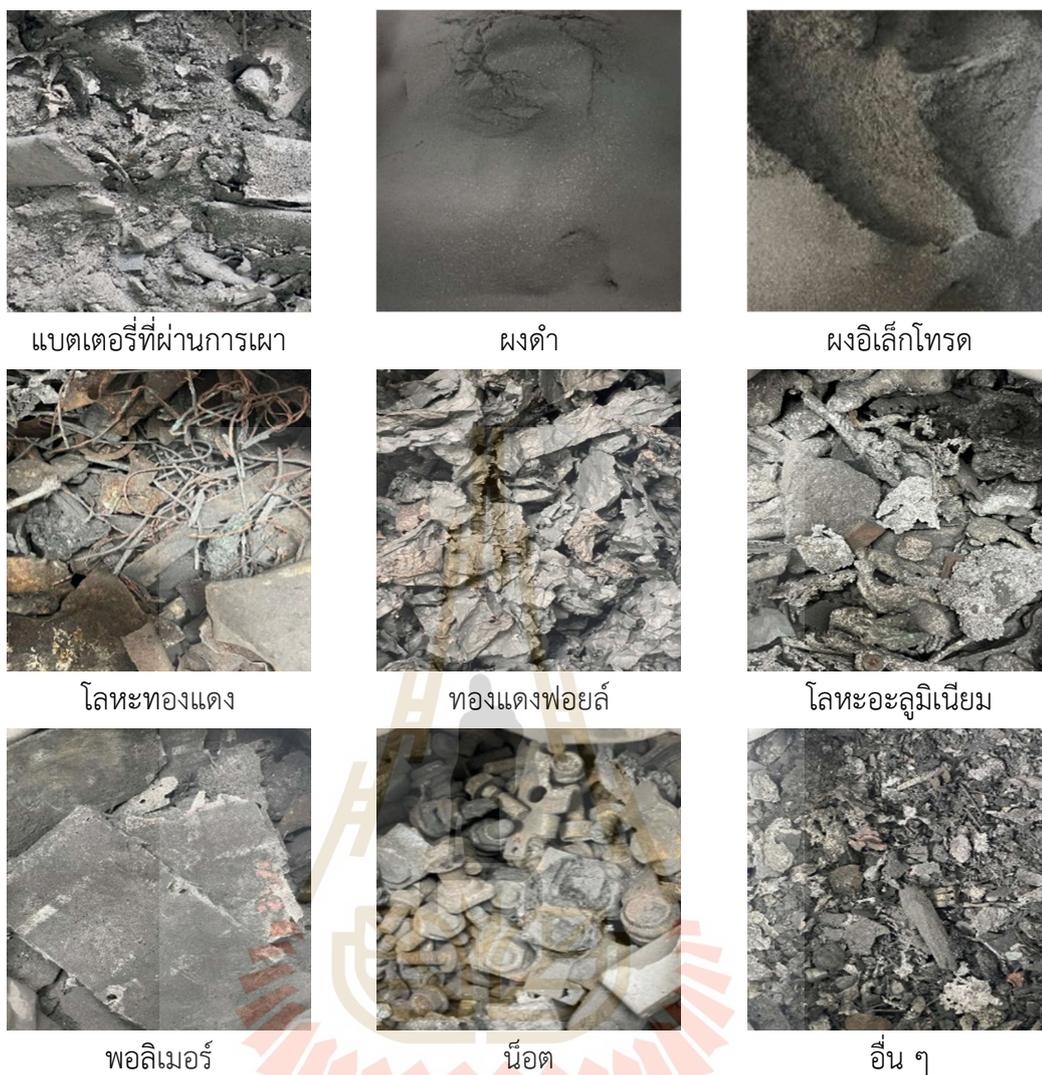
4.3.1 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางเคมีและทางกายภาพของวัสดุดิบ

4.3.1.1 ขั้นตอนการแยกส่วนประกอบแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออนที่ผ่านการเผา

การคัดแยกส่วนประกอบแบตเตอรี่ยานยนต์ไฟฟ้าที่เสื่อมสภาพชนิดลิเทียมไอออนที่ผ่านการเผา (อุณหภูมิ 500°C) ด้วยวิธีการคัดแยกด้วยมือ พบว่าสามารถแยกส่วนประกอบโดยน้ำหนักได้ดังนี้ ผงดำ คือผงซีเถ้าที่เหลือจากการเผาแบตเตอรี่ 32% ผงอิเล็กทรอนิกส์ คือผงของขั้วแคโทดและแอโนดที่ถูกแยกออกจากทองแดงฟอยล์ 8% โลหะอะลูมิเนียม 9% ทองแดงฟอยล์ 5% โลหะทองแดง 4% นีโอต 4% และอื่น ๆ 35% ดังแสดงในรูปที่ 4.2 และ 4.3 จากการวิเคราะห์ตัวอย่างผงดำและผงอิเล็กทรอนิกส์ด้วยเทคนิค ICP-OES พบว่าผงอิเล็กทรอนิกส์มีปริมาณโดยน้ำหนักของลิเทียม 3.47% โคบอลต์ 10.16% นิกเกิล 11.82% แมงกานีส 4.04% และอะลูมิเนียม 4.22% ในขณะที่ผงดำมีปริมาณโดยน้ำหนักของโลหะลิเทียม 1.59% โคบอลต์ 3.13% แมงกานีส 5.36% และอะลูมิเนียม 8.02% ดังแสดงในตารางที่ 4.1 ซึ่งจะเห็นได้ว่าผงอิเล็กทรอนิกส์มีปริมาณของโลหะลิเทียม โคบอลต์ นิกเกิลที่มากกว่าผงดำ และมีการปนเปื้อนธาตุมลทินที่น้อย ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงเลือกผงอิเล็กทรอนิกส์มาศึกษาในขั้นตอนการชะละลาย



รูปที่ 4.2 สัดส่วนน้ำหนักของส่วนประกอบที่ผ่านการคัดแยก



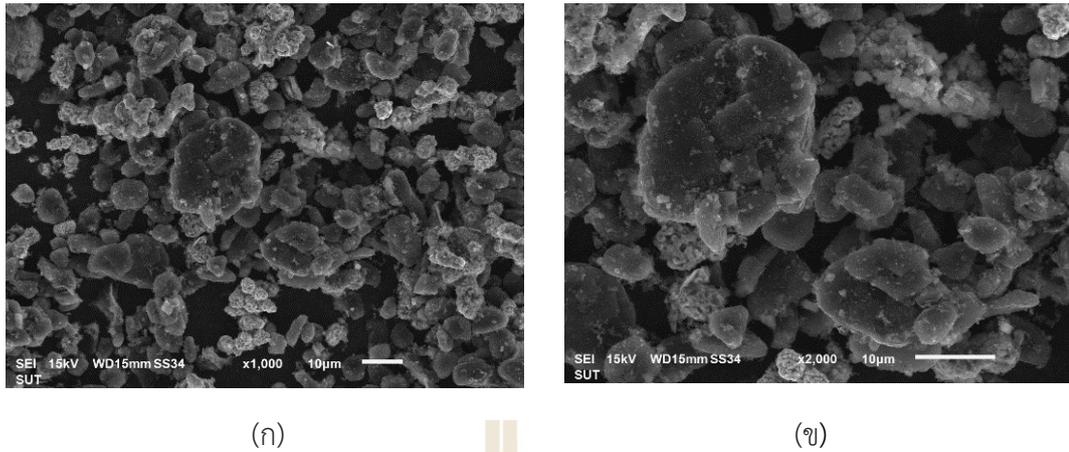
รูปที่ 4.3 ลักษณะวัสดุที่ถูกแยกออกจากแบตเตอรี่ยานยนต์ไฟฟ้าเสื่อมสภาพชนิดลิเทียมไอออน ที่ผ่านการเผา (สภาวะการเผา: อุณหภูมิ 500°C)

ตารางที่ 4.1 ส่วนผสมทางเคมีผงอเล็กโทรดและผงดำ (วิเคราะห์ด้วยเทคนิค ICP-OES)

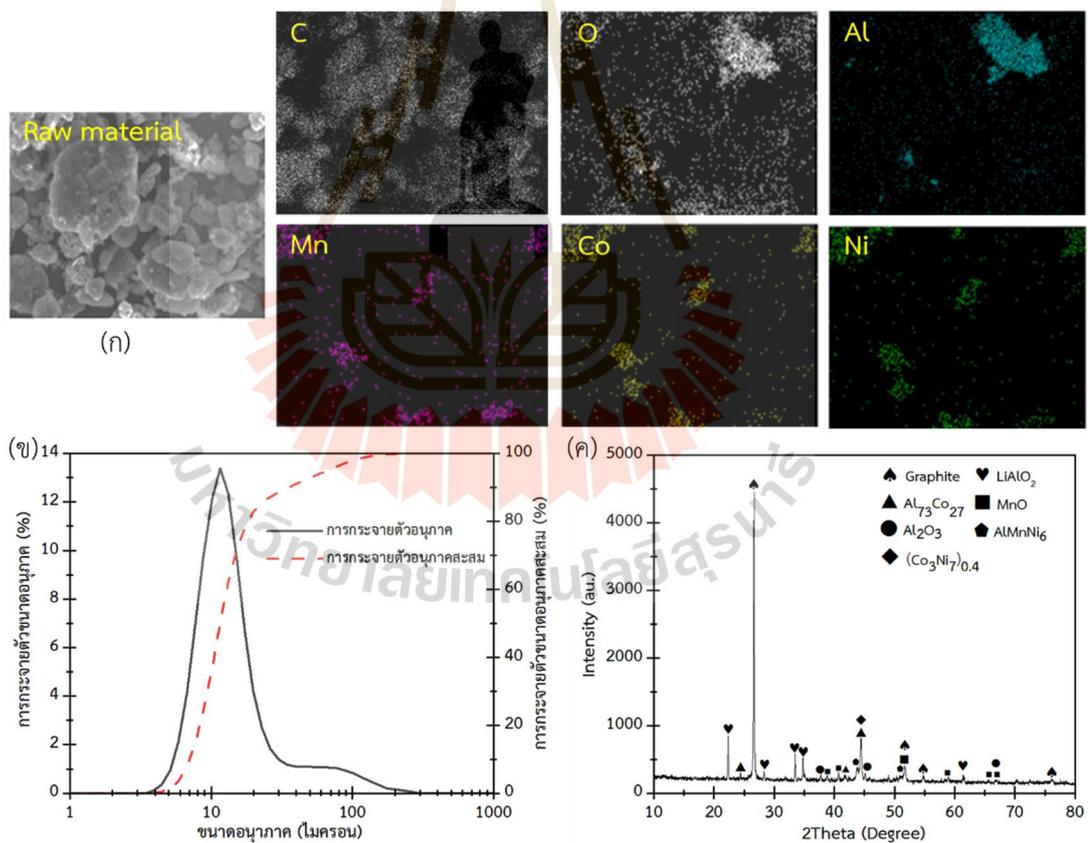
ตัวอย่าง	ปริมาณธาตุ (wt.%)					
	Li	Co	Ni	Mn	Al	other
ผงอเล็กโทรด	3.47	10.16	11.82	4.04	4.22	66.29
ผงดำ	1.59	3.13	5.21	5.36	8.02	76.69

4.3.1.2 องค์ประกอบทางเคมีของผงอิเล็กโทรด

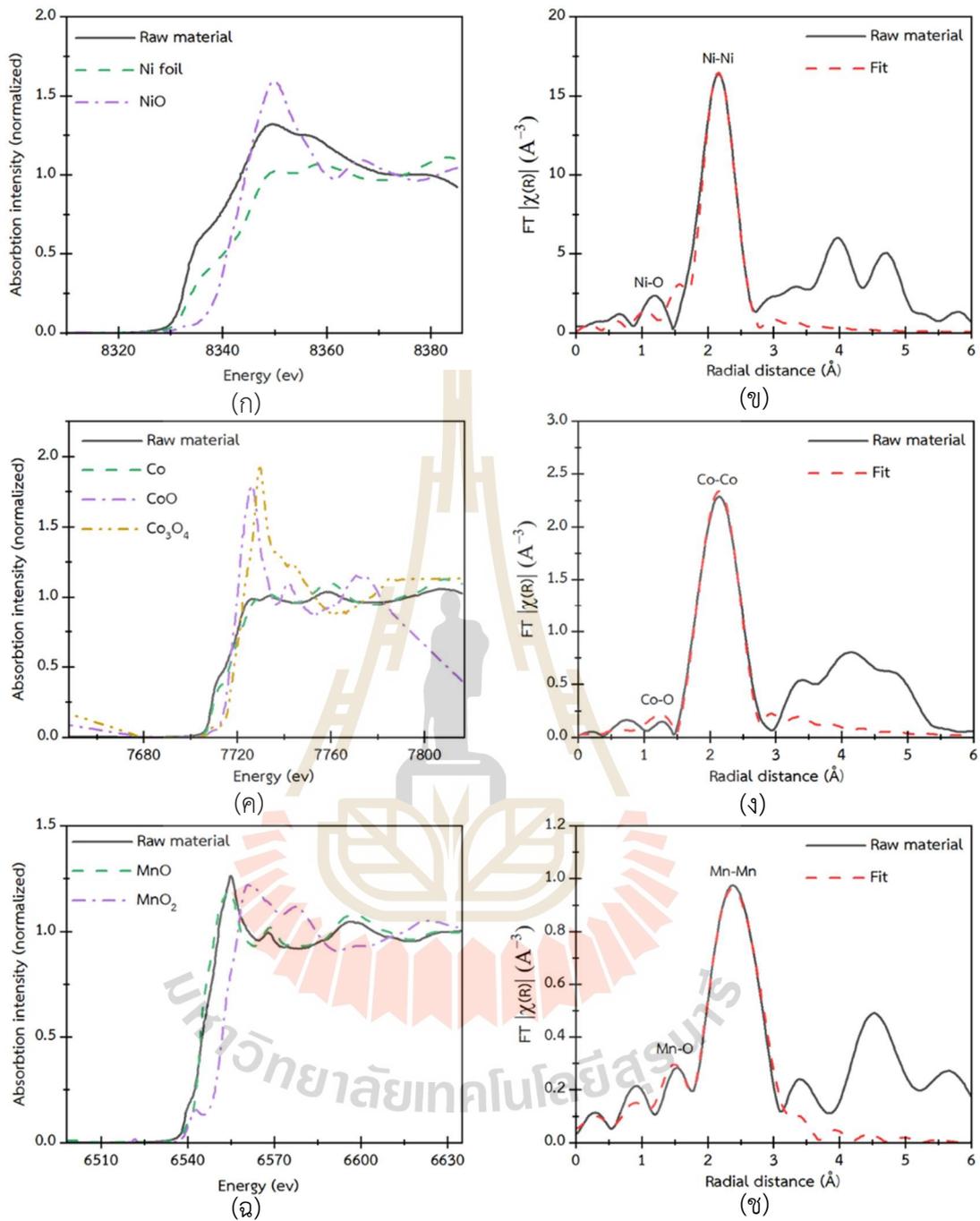
ผงอิเล็กโทรดที่ถูกแยกออกมาได้นำมาวิเคราะห์พื้นผิวและสัณฐานวิทยาของอนุภาคด้วยเทคนิค SEM ดังแสดงในรูปที่ 4.4 พบว่ารูปร่างของอนุภาคไม่สมมาตร และการกระจายตัวของอนุภาคไม่สม่ำเสมอ การวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุต่าง ๆ ที่พบบนพื้นผิวของอนุภาคด้วยเทคนิค EDS ดังแสดงในรูปที่ 4.5 ก พบว่ามีการกระจายตัวของออกซิเจน แมงกานีส โคบอลต์ และนิกเกิลในพื้นที่เดียวกัน และมีการกระจายตัวของธาตุอะลูมิเนียมร่วมกับออกซิเจน ซึ่งการกระจายตัวของอนุภาคเฉลี่ย (D_{90}) 40.556 ไมครอน ค่าฐานนิยม (D_{10}) 7.059 ไมครอน และค่ามัธยฐาน (D_{50}) 11.762 ไมครอน (รูปที่ 4.5 ข) และวิเคราะห์สารประกอบของผงอิเล็กโทรดด้วยเทคนิค XRD (รูปที่ 4.5 ค) พบสเปกตรัมของผงอิเล็กโทรดคือ คาร์บอน และสารประกอบลิเทียม-อะลูมิเนียมออกไซด์ อะลูมิเนียม-โคบอลต์ โคบอลต์-นิกเกิล และแมงกานีสออกไซด์ อีกทั้งได้มีการตรวจสอบเลขออกซิเดชันและพันธะของโลหะในผงอิเล็กโทรดด้วยเทคนิคการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (XAS) โดยสเปกตรัมของสัญญาณ XAS ประกอบด้วย X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) และ Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) ซึ่งให้ข้อมูลสถานะออกซิเดชัน โครงสร้างของอะตอม และความยาวพันธะที่สนใจได้ จากรูปที่ 4.6 ก) พบว่าการดูดกลืนรังสีของนิกเกิลมีค่ามากกว่าสารประกอบบริสุทธิ์ Ni foil และการดูดกลืนรังสีน้อยกว่าสารประกอบบริสุทธิ์ NiO แต่อย่างไรก็ตามหากดูแนวโน้มของพลังงานที่เกิดขึ้นมีค่าใกล้เคียงกับ Ni foil และ NiO ดังนั้นสถานะออกซิเดชันนิกเกิลในผงอิเล็กโทรดมีค่าอยู่ในช่วง 0 และ +2 จากรูปที่ 4.6 ข) พบสเปกตรัม EXAFS สัญญาณของพันธะ Ni-O ที่ระยะ ~ 1.2 Å ซึ่งแบบจำลองไม่สามารถฟิตข้อมูลได้ดีนัก ขณะที่ระยะ ~ 2.2 Å ซึ่งสอดคล้องกับพันธะ Ni-Ni แบบจำลองสามารถฟิตได้อย่างแม่นยำ แสดงถึงโครงสร้าง Ni-Ni ที่เด่นชัด ส่วนช่วงพันธะ 3–6 Å ข้อมูลไม่สอดคล้องกับแบบจำลอง อาจเกิดจากโครงสร้างระยะไกลหรือความไม่เป็นระเบียบที่แบบจำลองไม่ครอบคลุม จากรูปที่ 4.6 ค) พบว่าโคบอลต์มีสถานะเลขออกซิเดชัน 0 และมีบางส่วนที่เป็น +2 เนื่องจากผงอิเล็กโทรดมีการดูดกลืนรังสีและพลังงานใกล้เคียงกับสารประกอบบริสุทธิ์ของ Co ซึ่งแสดงให้เห็นถึงการมีอยู่ของโคบอลต์ทั้งในรูปแบบธาตุและสารประกอบออกไซด์ นอกจากนี้ยังพบว่าแบบจำลองสามารถฟิตได้อย่างแม่นยำระหว่าง Co-O และ Co-Co ที่ระยะพันธะ ~ 1.3 Å และ ~ 2.3 Å ตามลำดับ ส่วนช่วงพันธะ 3–6 Å ข้อมูลไม่สอดคล้องกับแบบจำลอง อาจเกิดจากโครงสร้างระยะไกลหรือความไม่เป็นระเบียบที่แบบจำลองไม่ครอบคลุม ดังแสดงในรูปที่ 4.6 ง) สำหรับแมงกานีสมีการดูดกลืนรังสีและพลังงานเหมือนกับสารประกอบบริสุทธิ์ MnO ซึ่งระบุได้ว่าสถานะออกซิเดชันคือ +2 ดังแสดงในรูปที่ 4.6 ฉ) และมีการสร้างพันธะ Mn-O และ Mn-Mn ที่ระยะพันธะ ~ 1.6 Å และ ~ 2.4 Å ตามลำดับ ส่วนช่วงพันธะ 3–6 Å ข้อมูลไม่สอดคล้องกับแบบจำลอง อาจเกิดจากโครงสร้างระยะไกลหรือความไม่เป็นระเบียบที่แบบจำลองไม่ครอบคลุม และ 4.6 ข)



รูปที่ 4.4 ตัวอย่างภาพถ่ายผงอิเล็กโทรดด้วยเทคนิค SEM ที่กำลังขยาย (ก) 1000x และ (ข) 2000x



รูปที่ 4.5 ผลวิเคราะห์ผงอิเล็กโทรด (ก) แผนภาพการกระจายตัวของธาตุต่าง ๆ ในผงอิเล็กโทรดด้วยเทคนิค EDS (ข) การกระจายตัวของอนุภาค (ค) ลักษณะการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

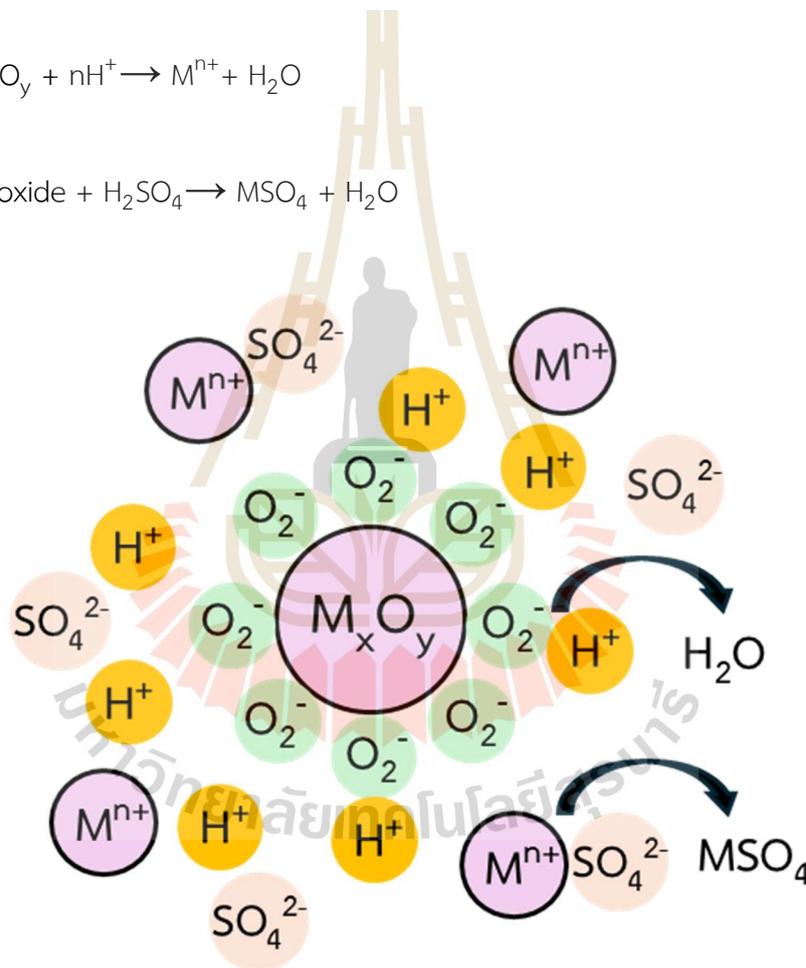


รูปที่ 4.6 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของตัวอย่างผงอิเล็กโทรด (XAS) (ก) สเปกตรัมนิเกิลในชั้น K (XANES) (ข) สเปกตรัมนิเกิลในช่วง EXAFS (ค) สเปกตรัมโคบอลต์ในชั้น K (XANES) (ง) สเปกตรัมโคบอลต์ในช่วง EXAFS (ฉ) สเปกตรัมแมงกานีสในชั้น K (XANES) (ช) สเปกตรัมแมงกานีสในช่วง EXAFS

4.3.2 ปัจจัยที่ส่งผลต่อการชะละลายลิเทียม แมงกานีส นิกเกิล และโคบอลต์

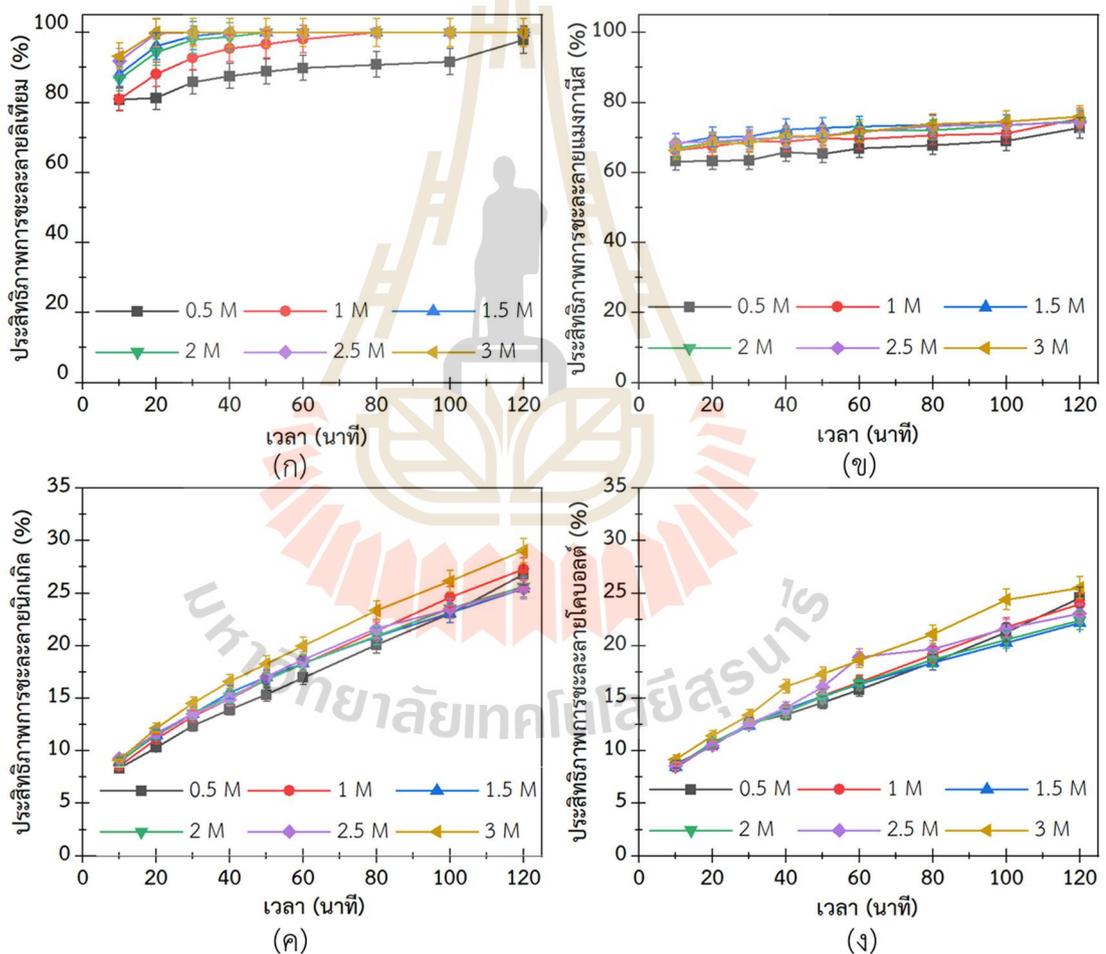
4.3.2.1 อิทธิพลของความเข้มข้นสารละลายกรดซัลฟิวริก

จากการศึกษาความเข้มข้นของสารละลาย H_2SO_4 ในช่วง 0.5-3 M พบว่า โลหะออกไซด์ (M_xO_y) ทำปฏิกิริยากับสารละลาย H_2SO_4 โดยที่ H_2SO_4 ทำหน้าที่ให้โปรตอน (H^+) แก่โลหะออกไซด์ ส่งผลให้โลหะออกไซด์เกิดการสลายตัวเป็นไอออนโลหะ (M^{n+}) และน้ำ (H_2O) ดังแสดงในสมการ 4.3 จากนั้นไอออนโลหะทำปฏิกิริยากับซัลเฟตในสารละลาย เกิดเป็นสารละลายโลหะซัลเฟต (MSO_4) ดังแสดงในสมการ 4.4 และรูปที่ 4.7



รูปที่ 4.7 ภาพจำลองการเกิดปฏิกิริยาโลหะออกไซด์กับสารละลาย H_2SO_4

ในสารละลาย H_2SO_4 ความเข้มข้น 0.5 M ที่ 10 นาที พบว่าลิเทียมถูกชะละลายออกจากผงอิเล็กโทรดได้ 80.76% และมีแนวโน้มถูกชะละลายเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องเมื่อครบเวลาชะละลาย 120 นาที ประสิทธิภาพการชะละลายลิเทียมเพิ่มขึ้นเป็น 97.86% นอกจากนี้เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลาย H_2SO_4 มากกว่า 0.5 M พบว่าลิเทียมถูกชะละลายออกจากผงอิเล็กโทรดได้ทั้งหมดและใช้เวลาในการชะละลายน้อยลง ดังแสดงในรูปที่ 4.8 เนื่องจากพันธะระหว่าง Li-O ในโครงสร้างของวัสดุแคโทดมีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ำที่สุดเมื่อเทียบกับโลหะอื่น ๆ ทำให้พันธะถูกทำลายได้ง่ายกว่าพันธะของโลหะอื่น ๆ และลิเทียมมีสมบัติในการถูกชะละลายได้ง่ายกว่าโลหะแมงกานีส นิกเกิล และโคบอลต์ (Yang et al., 2022)



รูปที่ 4.8 ประสิทธิภาพการชะละลายโลหะในสารละลาย H_2SO_4 ที่ความเข้มข้น 0.5-3 M (ก) ลิเทียม (ข) แมงกานีส (ค) นิกเกิล (ง) โคบอลต์ (สภาวะการทดลอง: S/L 10 g/200 mL, อุณหภูมิ 30°C, เวลา 120 นาที)

ประสิทธิภาพการชะละลายแมงกานีสในสารละลาย H_2SO_4 ที่ความเข้มข้น 0.5 M พบว่าในช่วง 10 นาทีแรก มีประสิทธิภาพการชะละลาย 63.27% และเพิ่มขึ้นเป็น 72.72% ที่เวลา 120 นาที เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ H_2SO_4 เป็น 1-3 M พบว่าประสิทธิภาพการชะละลายอยู่ที่ประมาณ 66-76% ตลอดระยะเวลาการทดลอง ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายกรดและเวลาการชะละลายส่งผลต่อการเพิ่มประสิทธิภาพการชะละลายเพียงเล็กน้อยเท่านั้น ดังนั้น การเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายกรดและระยะเวลาการชะละลายไม่ได้มีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อประสิทธิภาพการชะละลายแมงกานีส ดังที่แสดงในรูปที่ 4.8 ข

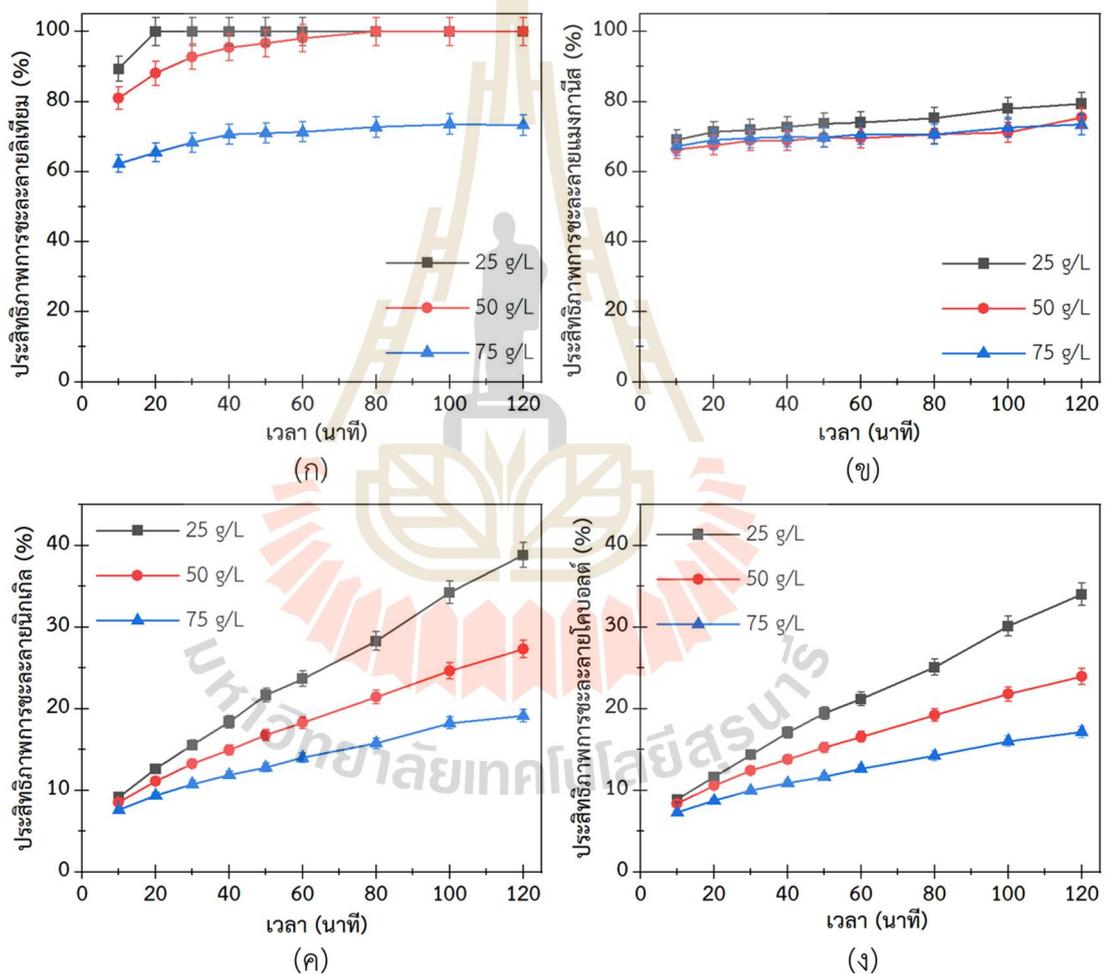
ประสิทธิภาพการชะละลายนิกเกิลและโคบอลต์ในช่วง 10 นาทีแรก พบว่าความเข้มข้นของสารละลาย H_2SO_4 ในช่วง 0.5-3 M ให้ประสิทธิภาพการชะละลายที่ต่ำกว่า 10% เมื่อเพิ่มระยะเวลาการชะละลายมากกว่า 10 นาที พบว่านิกเกิลและโคบอลต์ถูกชะละลายเพิ่มขึ้นเล็กน้อย อย่างไรก็ตาม ประสิทธิภาพการชะละลายยังคงต่ำกว่า 30% ในทุกความเข้มข้นของสารละลาย H_2SO_4 ที่ศึกษา ดังนั้น การเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายกรดและระยะเวลาการชะละลายไม่ได้มีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อประสิทธิภาพการชะละลายนิกเกิลและโคบอลต์ ดังแสดงในรูปที่ 4.8 ค และ 4.8 ง

จากการศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นสารละลาย H_2SO_4 ในช่วง 0.5-3 M พบว่าความเข้มข้นของสารละลายกรดที่เพิ่มขึ้นส่งผลต่อการชะละลายลิเทียมได้ดีที่สุด และใช้เวลาในการชะละลายลดลงเมื่อความเข้มข้นสารละลายกรดเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตาม การเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายกรดไม่ได้ส่งผลอย่างมีนัยสำคัญต่อการชะละลายแมงกานีส นิกเกิล และโคบอลต์ ดังนั้น สภาวะที่เหมาะสมในการชะละลายคือการชะละลายด้วยสารละลาย H_2SO_4 ที่ความเข้มข้น 1 M ระยะเวลาในการชะละลาย 120 นาที ซึ่งช่วยลดการใช้ปริมาณกรดและให้ประสิทธิภาพการชะละลายโลหะดังนี้ ลิเทียม 100% แมงกานีส 75.39% นิกเกิล 27.29% และโคบอลต์ 23.94%

4.3.2.2 อิทธิพลของอัตราส่วนของแข็งต่อของเหลว

จากการศึกษาอัตราส่วนของแข็งต่อของเหลว 25 g/L, 50 g/L, และ 75 g/L พบว่าอัตราส่วนของแข็งต่อของเหลวที่ 25 g/L และ 50 g/L สามารถชะละลายลิเทียมได้ทั้งหมด แต่เมื่ออัตราส่วนเพิ่มขึ้นที่ 75 g/L ส่งผลให้ประสิทธิภาพการชะละลายลิเทียมลดลงและคงที่ตลอดระยะเวลาในการชะละลาย ดังแสดงในรูปที่ 4.9 ก สำหรับการชะละลายแมงกานีส พบว่าอัตราส่วนของแข็งต่อของเหลวที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้ประสิทธิภาพการชะละลายแมงกานีสต่ำกว่า 80% ในทุกอัตราส่วนที่ศึกษา ดังแสดงในรูปที่ 4.9 ในกรณีของนิกเกิลและโคบอลต์มีแนวโน้มการชะละลายที่ความคล้อยคลึงกัน พบว่าประสิทธิภาพการชะละลายของโลหะทั้งสองลดลงเมื่ออัตราส่วนของแข็งต่อของเหลวเพิ่มขึ้นเช่นกัน ซึ่งประสิทธิภาพการชะละลายนิกเกิลและโคบอลต์ต่ำกว่า 40% ในทุกอัตราส่วนที่ศึกษาตลอดระยะเวลาการทดลอง ดังแสดงในรูปที่ 4.9 ค และ 4.9 ง สาเหตุที่ทำให้

ประสิทธิภาพการชะละลายโลหะลดลงเมื่ออัตราส่วนของแข็งต่อของเหลวเพิ่มขึ้น เนื่องจากปริมาณผงอิเล็กทรอนิกส์ในสารละลายมากขึ้น ส่งผลให้พื้นที่ผิวที่สัมผัสกับสารละลายกรดลดลง และความเข้มข้นของสารละลายลดลง ทำให้การทำปฏิกิริยาระหว่างโมเลกุลของกรดและโลหะลดลง อีกทั้งยังทำให้การใช้สารเคมีเพิ่มขึ้นโดยไม่เกิดประสิทธิภาพที่ดีขึ้น (Wang et al., 2022; Yang et al., 2022) ดังนั้น สภาวะการทดลองที่เหมาะสมของอัตราส่วนของแข็งต่อของเหลวคือ 50 g/L เวลาในการชะละลาย 120 นาที ให้ประสิทธิภาพการชะละลายโลหะดังนี้ ลิเทียม 100% แมงกานีส 75.39% นิกเกิล 27.29% และโคบอลต์ 23.94%

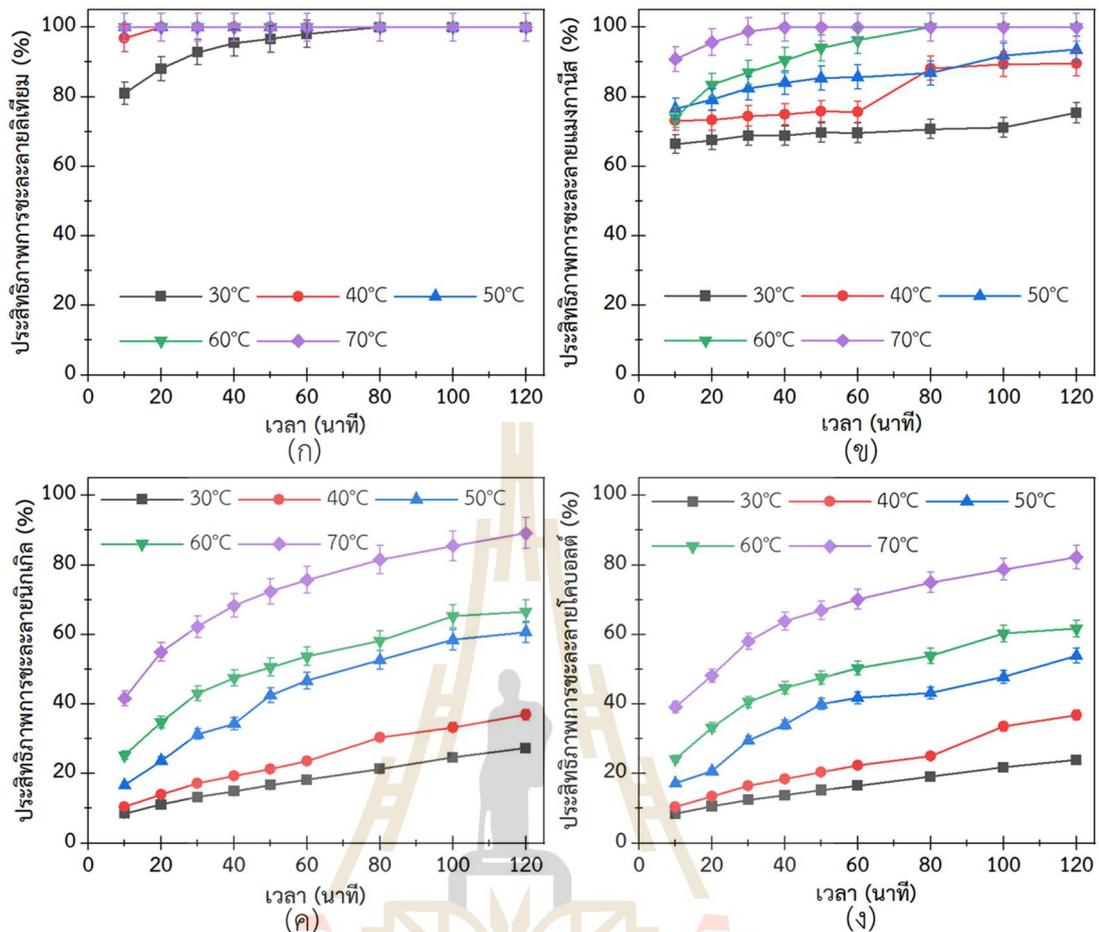


รูปที่ 4.9 ประสิทธิภาพการชะละลายโลหะอัตราส่วนของแข็งต่อของเหลวที่ 25 g/L, 50 g/L, และ 75 g/L (ก) ลิเทียม (ข) แมงกานีส (ค) นิกเกิล (ง) โคบอลต์ (สภาวะการทดลอง: H_2SO_4 1 M, อุณหภูมิ 30°C, เวลา 120 นาที)

4.3.2.3 อิทธิพลของอุณหภูมิ

จากการศึกษาอุณหภูมิช่วง 30-70°C พบว่าที่อุณหภูมิ 30°C ประสิทธิภาพการชะละลายลิเทียมเพิ่มขึ้นอย่างสม่ำเสมอตลอดระยะเวลาในการชะละลาย โดยลิเทียมถูกชะละลายได้ทั้งหมดภายในระยะเวลา 80 นาที หากอุณหภูมิเพิ่มขึ้นเป็น 40°C พบว่าเวลาในการชะละลาย 20 นาที สามารถชะละลายลิเทียมได้ทั้งหมด สำหรับอุณหภูมิที่สูงขึ้นในช่วง 50-70°C ลิเทียมเกิดปฏิกิริยาอย่างรวดเร็ว โดยระยะเวลาเพียง 10 นาที ลิเทียมถูกชะละลายได้ทั้งหมด 100% ดังแสดงในรูปที่ 4.10 ก ดังนั้น การเพิ่มอุณหภูมิส่งผลให้การชะละลายลิเทียมเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว แมงกานีสมีประสิทธิภาพการชะละลายเพิ่มสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 30°C โดยที่อุณหภูมิ 40°C และ 50°C ระยะเวลาในการชะละลาย 120 นาที ให้ประสิทธิภาพการชะละลายที่ 89.50% และ 93.56% ตามลำดับ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิมากกว่า 50°C พบว่าแมงกานีสมีการชะละลายเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง และสามารถชะละลายได้ทั้งหมด ดังแสดงในรูปที่ 4.10 ข

นิกเกิลและโคบอลต์มีพฤติกรรมการชะละลายคล้ายคลึงกัน โดยที่อุณหภูมิการชะละลาย 30°C และ 40°C ประสิทธิภาพการชะละลายนิกเกิลและโคบอลต์เพิ่มขึ้นเล็กน้อย ซึ่งถือว่าไม่มีนัยสำคัญมาก อย่างไรก็ตาม เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในช่วง 50-70°C ตลอดระยะเวลาในการชะละลาย ประสิทธิภาพการชะละลายของนิกเกิลและโคบอลต์เพิ่มขึ้น แต่ยังคงมีประสิทธิภาพการชะละลายต่ำกว่า 85% ตลอดระยะเวลาในการชะละลาย ดังแสดงในรูปที่ 4.10 ค และ 4.10 ง การที่เพิ่มอุณหภูมิส่งผลให้พลังงานจลน์ของโมเลกุลสารตั้งต้นเพิ่มขึ้น ทำให้ความถี่ของการชนกันระหว่างโมเลกุลสูงขึ้น ซึ่งส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาเคมีมากขึ้นและเร็วขึ้น ดังนั้นอุณหภูมิที่สูงขึ้นสามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการชะละลายได้ แต่นิกเกิลและโคบอลต์ยังคงมีประสิทธิภาพการชะละลายที่ต่ำกว่าลิเทียมและแมงกานีส เนื่องจากพลังงานยึดเหนี่ยวระหว่างพันธะในโครงสร้างของนิกเกิลและโคบอลต์สูงกว่า จึงทำให้การทำลายพันธะระหว่างโมเลกุลช้ากว่า (Fan et al., 2020; Yang et al., 2022) ดังนั้นสภาวะการทดลองที่เหมาะสมคือ การชะละลายที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 120 นาที ซึ่งให้ประสิทธิภาพการชะละลายลิเทียม 100% แมงกานีส 100% นิกเกิล 66.60% และโคบอลต์ 61.67%

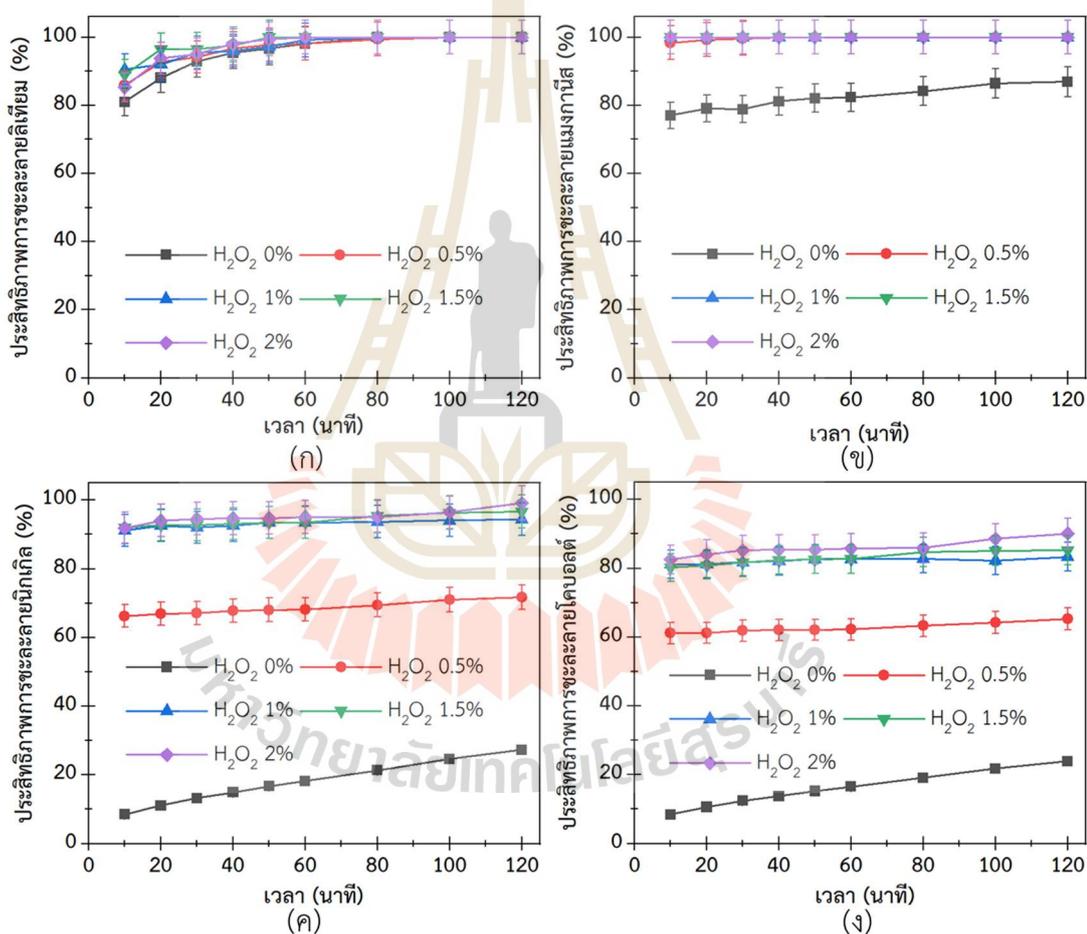


รูปที่ 4.10 ประสิทธิภาพการชะละลายโลหะที่อุณหภูมิ 30-70°C (ก) ลิเทียม (ข) แมงกานีส (ค) นิกเกิล (ง) โคบอลต์ (สภาวะการทดลอง: H_2SO_4 1 M, S/L 10 g/200 mL, เวลา 120 นาที)

4.3.2.4 อิทธิพลของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

การศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิในการชะละลายโลหะ (หัวข้อ 4.3.2.3) พบว่า เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการชะละลายถึง 70°C ลิเทียมและแมงกานีสถูกชะละลายได้ทั้งหมด แต่ประสิทธิภาพการชะละลายของนิกเกิลและโคบอลต์ยังคงต่ำกว่า 85% ซึ่งถือว่าไม่เพียงพอต่อความต้องการ ดังนั้น เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการชะละลายของนิกเกิลและโคบอลต์จึงได้ทำการศึกษาอิทธิพลของ H_2O_2 ในช่วงความเข้มข้น 0.5–2% การเพิ่มความเข้มข้นของ H_2O_2 ไม่ได้ส่งผลอย่างมีนัยสำคัญต่อประสิทธิภาพการชะละลายลิเทียมเมื่อเปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่เติม H_2O_2 โดยลิเทียมยังสามารถถูกชะละลายได้ทั้งหมดตามปกติ ดังแสดงในรูปที่ 4.11 ก การชะละลายแมงกานีสเกิดปฏิกิริยาการชะละลายอย่างรวดเร็วและสามารถชะละลายแมงกานีสออกจากผงอิเล็กโทรดได้ทั้งหมดภายใน 10

นาที่ ในทุกความเข้มข้นของ H_2O_2 ที่ศึกษา ดังแสดงในรูปที่ 4.11 ข สำหรับนิกเกิลการเติม H_2O_2 เพียง 0.5% ส่งผลให้ประสิทธิภาพการชะละลายนิกเกิลเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน โดยที่เวลา 120 นาที มีประสิทธิภาพการชะละลาย 71.79% และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ H_2O_2 มากกว่า 1% ประสิทธิภาพการชะละลายของนิกเกิลเพิ่มขึ้นมากกว่า 90% ในทุกช่วงเวลาที่ทำการศึกษา ดังแสดงในรูปที่ 4.11 ค สำหรับโคบอลต์มีประสิทธิภาพการชะละลายเพิ่มสูงขึ้นเมื่อเพิ่ม H_2O_2 0.5% ที่เวลา 120 นาที มีประสิทธิภาพการชะละลาย 65.39% และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ H_2O_2 มากกว่า 1% ประสิทธิภาพการชะละลายโคบอลต์เพิ่มสูงขึ้นมากกว่า 80% ดังแสดงในรูปที่ 4.11 ง



รูปที่ 4.11 ประสิทธิภาพการชะละลายโลหะของ H_2O_2 ที่ความเข้มข้น 0.5-2% (ก) ลิเทียม (ข) แมงกานีส (ค) นิกเกิล (ง) โคบอลต์ (สภาวะการทดลอง: H_2SO_4 1 M, S/L 10 g/200 mL, อุณหภูมิ 30°C, เวลา 120 นาที)

การที่ประสิทธิภาพการชะละลายโลหะเพิ่มสูงขึ้นอย่างชัดเจนเมื่อเทียบกับการไม่ใช้ H_2O_2 เป็นผลจากสมบัตินิกเกิลเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ (Redox reaction) โดย H_2O_2 สามารถทำหน้าที่เป็นทั้งสารออกซิไดซ์ (Oxidizing) และสารรีดิวซ์ (Reducing) ขึ้นอยู่กับสภาพแวดล้อมการชะละลายโดยการเลือกใช้ผงอิเล็กโทรดที่ผ่านการเผามีความสำคัญ เนื่องจากลักษณะสารประกอบและองค์ประกอบทางเคมีของวัสดุมีความแตกต่างจากวัสดุแคโทด ($LiNi_xMn_yCo_zO_2$) แบบเดิม โดยเฉพาะสถานะเลขออกซิเดชันของโลหะแต่ละชนิดมีความแตกต่างกัน (Vieceli et al., 2023; Zou et al., 2024) โดยผงอิเล็กโทรดในงานวิจัยนี้มีนิกเกิลที่มีสถานะออกซิเดชัน 0 และ 2+ โคบอลต์มีเลขสถานะออกซิเดชัน 0 เป็นหลัก และแมงกานีสมีสถานะออกซิเดชัน 2+ เป็นหลัก (รูปที่ 4.6) ดังนั้น H_2O_2 จึงทำหน้าที่เป็นสารออกซิไดซ์ ช่วยเพิ่มสถานะออกซิเดชันของโลหะเหล่านี้ให้กลายเป็นรูปแคทไอออน (cationic forms) ที่สามารถละลายน้ำได้ง่ายขึ้นและส่งผลให้การชะละลายมีประสิทธิภาพเพิ่มขึ้น ดังแสดงในสมการที่ 4.5 และ 4.6 (He et al., 2017) การเปลี่ยนแปลงสถานะออกซิเดชันไอออนของโลหะช่วยเร่งการสลายพันธะระหว่าง โลหะ-ออกซิเจน และ โลหะ-โลหะ ซึ่งส่งผลให้อัตราการชะละลายเพิ่มขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งประสิทธิภาพการชะละลายของนิกเกิลและโคบอลต์ที่เพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน (Sun et al., 2018)

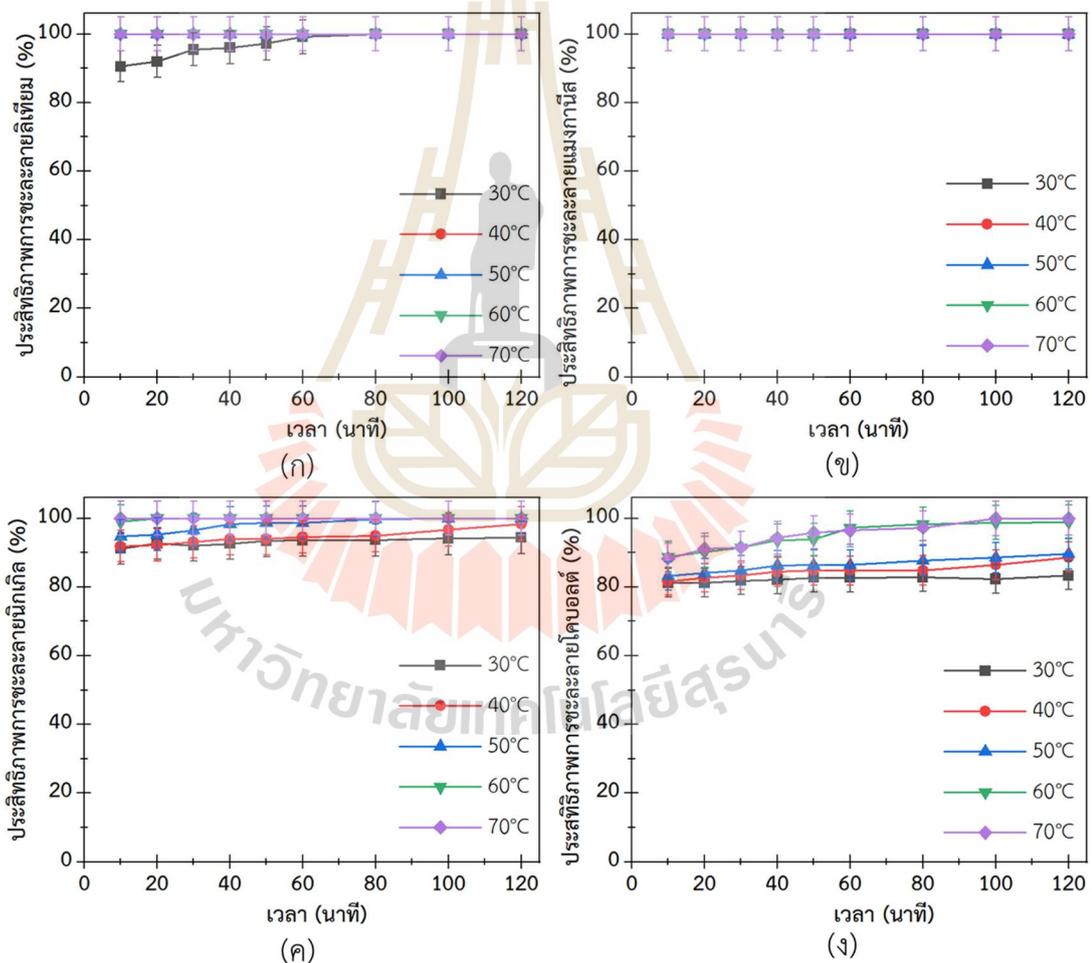


ดังนั้น สภาวะการทดลองที่เหมาะสมสำหรับการเติม H_2O_2 คือ 1% v/v ที่เวลา 120 นาทีให้ประสิทธิภาพการชะละลายโลหะดังนี้ ลิเทียม 100% แมงกานีส 100% นิกเกิล 94.39% และโคบอลต์ 83.36%

4.3.2.5 อิทธิพลของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และอุณหภูมิ

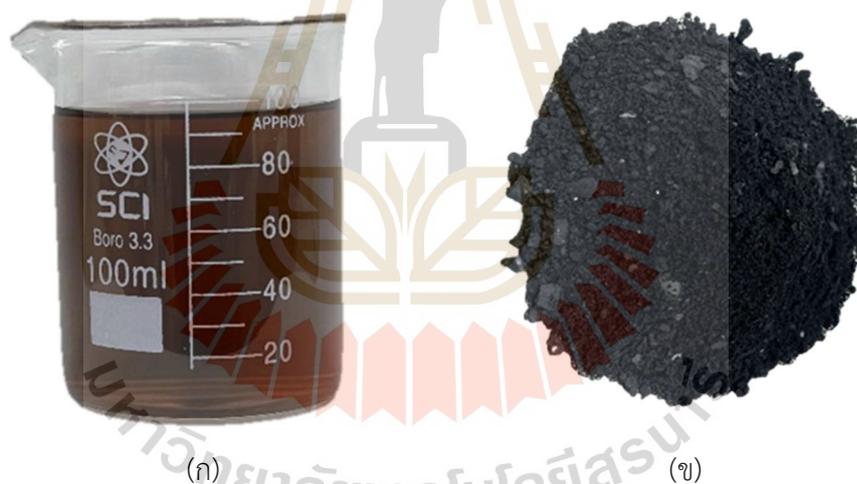
การเพิ่มประสิทธิภาพการชะละลายของโลหะนิกเกิลและโคบอลต์โดยใช้ H_2O_2 (หัวข้อ 4.3.2.4) พบว่าประสิทธิภาพการชะละลายนิกเกิลเพิ่มขึ้นมากกว่า 95% แต่ประสิทธิภาพการชะละลายโคบอลต์ยังต่ำกว่า 85% ดังนั้นเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการชะละลายโคบอลต์ให้สูงขึ้น ผู้วิจัยจึงศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิในช่วง 30°C - 70°C ร่วมกับการใช้ H_2O_2 ที่ความเข้มข้น 1% v/v จากการทดลองพบว่าการให้อุณหภูมิเพิ่มขึ้นส่งผลให้อะตอมมีพลังงานจลน์เพิ่มสูงขึ้น ทำให้อะตอมเกิดการเคลื่อนที่มากขึ้น และอะตอมเกิดการชนกันระหว่างอะตอมมากขึ้น ในขณะที่เดียวกันสารละลายกรดจะมีความหนืดต่ำจะแพร่ไปยังอะตอมของแข็งได้ง่ายขึ้น (Wang et al., 2022) ทำให้เกิดการแลกเปลี่ยนโปรตอนและถูกออกซิไดซ์ให้กลายเป็นไอออนที่สามารถละลายใน

สารละลายได้มากขึ้น นอกจากนี้ปฏิกิริยาเคมียังเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็ว ส่งผลให้ลิเทียมและแมงกานีสในทุกอุณหภูมิที่ศึกษาถูกชะละลายได้ทั้งหมด ดังแสดงในรูปที่ 4.12 ก และ ข สำหรับนิกเกิล พบว่าการให้อุณหภูมิที่สูงขึ้นส่งผลให้ประสิทธิภาพการชะละลายนิกเกิลสูงขึ้นและลดเวลาในการชะละลายลง ดังแสดงในรูปที่ 4.12 ค การการชะละลายโคบอลต์ในช่วงอุณหภูมิ 30°C-50°C ประสิทธิภาพการชะละลายเพิ่มขึ้นประมาณ 5% ขณะที่อุณหภูมิ 60°C และ 70°C มีประสิทธิภาพการชะละลายโคบอลต์เพิ่มขึ้นประมาณ 10% ทุกช่วงเวลาการศึกษา ดังแสดงในรูปที่ 4.12 ง ดังนั้นอุณหภูมิที่เหมาะสมคือ อุณหภูมิ 60°C ซึ่งให้ประสิทธิภาพการชะละลายลิเทียม แมงกานีส และนิกเกิลสูงที่สุด 100% และโคบอลต์ 97.17%



รูปที่ 4.12 ประสิทธิภาพการชะละลายโลหะที่อุณหภูมิ 30°C-70°C (ก) ลิเทียม (ข) แมงกานีส (ค) นิกเกิล (ง) โคบอลต์ (สภาวะการทดลอง: H_2SO_4 1 M, S/L 10 g/200 mL, H_2O_2 1%, เวลา 120 นาที)

จากการศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพการชะละลายโลหะลิเทียม แมงกานีส นิกเกิล และโคบอลต์ (หัวข้อ 4.3.2.1-4.3.2.5) พบว่าสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการชะละลายโลหะคือ สารละลาย H_2SO_4 ความเข้มข้น 1 M อัตราส่วนของแข็งต่อของเหลว 50 g/L ความเข้มข้นของ H_2O_2 1% v/v อุณหภูมิ $60^{\circ}C$ และเวลา 60 นาที ให้ประสิทธิภาพการชะละลาย ลิเทียม แมงกานีส และนิกเกิล 100% และโคบอลต์ 97.17% ผลิตรากซ์ที่เกิดขึ้นจากขั้นตอนการชะละลายคือ สารละลายและตะกอนที่ไม่ถูกชะละลาย (รูปที่ 4.13) สารละลายที่ได้มองด้วยตาเปล่าเป็นสีน้ำตาลเข้ม ดังแสดงในรูปที่ 4.13 โดยมีปริมาณโลหะมีค่าดังนี้ ลิเทียม 1.835 g/L แมงกานีส 2.504 g/L นิกเกิล 6.222 g/L โคบอลต์ 5.000 g/L และมีการปนเปื้อนของอะลูมิเนียม 3,675 g/L ซึ่งสารละลายโลหะซัลเฟตนี้จะถูกนำไปศึกษาต่อในขั้นตอนการตกตะกอน เพื่อกู้คืนโลหะมีค่ากลับมา และผงอิเล็กทรอนิกส์ที่ไม่ถูกชะละลายมองด้วยตาเปล่าเป็นสีดำ ดังแสดงในรูปที่ 4.13 ข จะถูกนำไปวิเคราะห์การเปลี่ยนโครงสร้างทางเคมี สันฐานวิทยาและปริมาณโลหะ ด้วยเทคนิค XRD และ SEM-EDS เพื่อตรวจสอบและยืนยันข้อมูลแบบจำลองกลไกการชะละลายที่ถูกเลือก



รูปที่ 4.13 ผลิตรากซ์ที่เกิดขึ้นจากขั้นตอนการชะละลาย ก) สารละลายโลหะ ข) ผงอิเล็กทรอนิกส์ที่ไม่ถูกชะละลาย

4.3.3 ผลการศึกษาจลนพลศาสตร์ของการชะละลายโลหะมีค่า

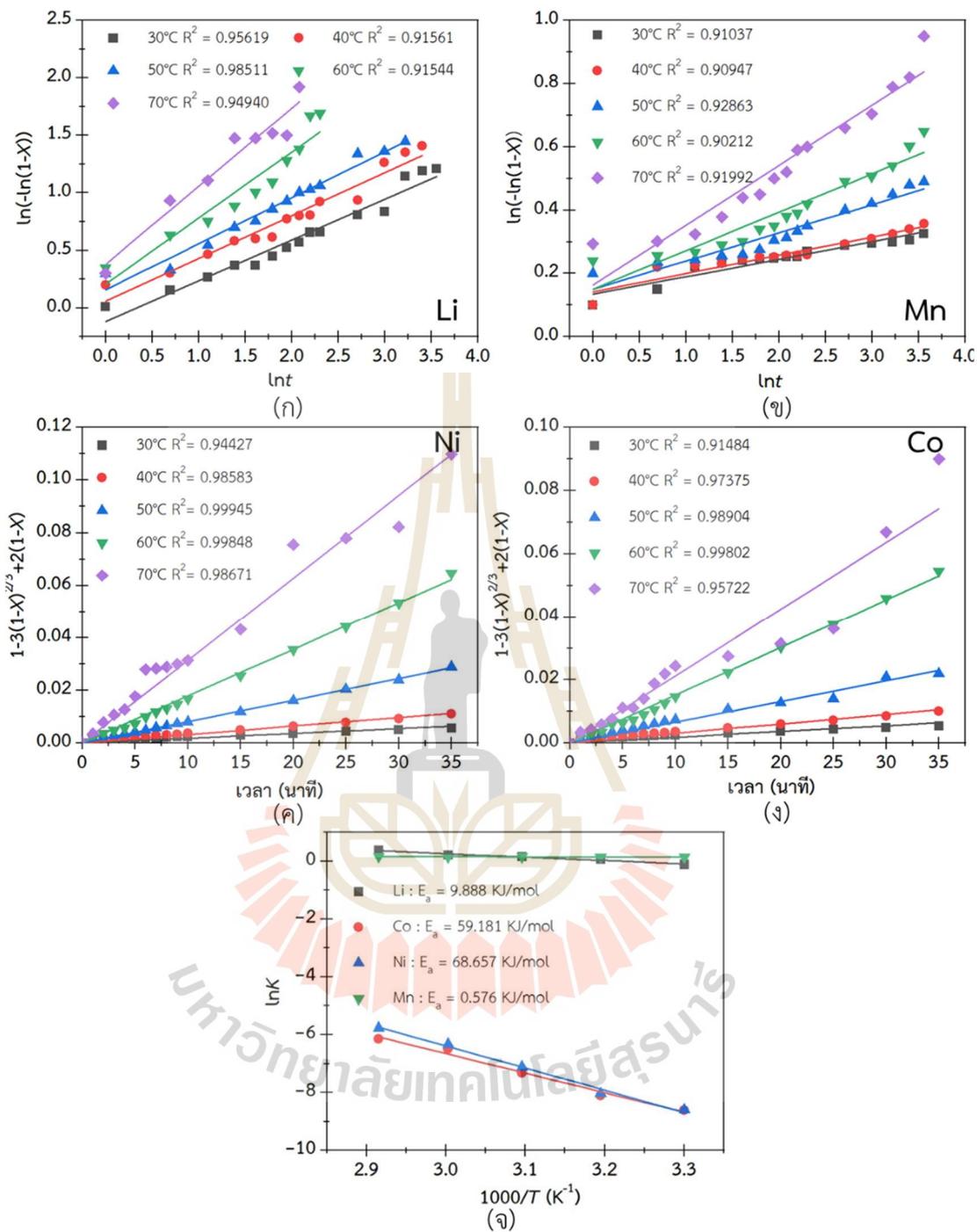
การศึกษาจลนพลศาสตร์ทางเคมีเป็นการศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีและปัจจัยที่ส่งผลต่อความเร็วของการเกิดปฏิกิริยา โดยการใช้สมการทางคณิตศาสตร์อธิบายถึงกลไกการชะละลายที่เกิดขึ้น (Larouche et al., 2023) ซึ่งข้อมูลที่ได้จากหัวข้อที่ 4.3.2.3 และ 4.3.2.5 นำมาพล็อตกับสมการที่กำหนด และสมการใดที่สอดคล้องกับข้อมูลสามารถระบุได้ว่ากลไกการชะละลายของโลหะถูกควบคุมโดยปฏิกิริยาเคมี หรือถูกควบคุมแบบการแพร่กระจาย หรือเกิดขึ้นทั้งสองแบบ อีกทั้งยังสามารถหาพลังงานกระตุ้น (activated energy) ที่เกิดขึ้นได้ของแต่ละโลหะ อย่างไรก็ตาม เพื่อให้ได้ข้อมูลที่แม่นยำมากขึ้น มีการตรวจสอบผงอิเล็กโทรดที่ไม่ทำปฏิกิริยาหรือไม่ถูกชะละลาย (residual) ด้วยเทคนิค XRD, ICP-OES, และ SEM-EDS เพื่อระบุองค์ประกอบทางเคมีที่เปลี่ยนแปลงโดยหัวข้อนี้แบ่งออกเป็น 3 หัวข้อหลัก ได้แก่ อิทธิพลของอุณหภูมิที่ส่งผลต่อจลนพลศาสตร์ในกรณีไม่ใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ อิทธิพลของอุณหภูมิที่ส่งผลต่อจลนพลศาสตร์ในกรณีการใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของผงอิเล็กโทรดที่ไม่ถูกชะละลาย

4.3.3.1 อิทธิพลของอุณหภูมิที่ส่งผลต่อจลนพลศาสตร์การชะละลายในกรณีไม่ใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

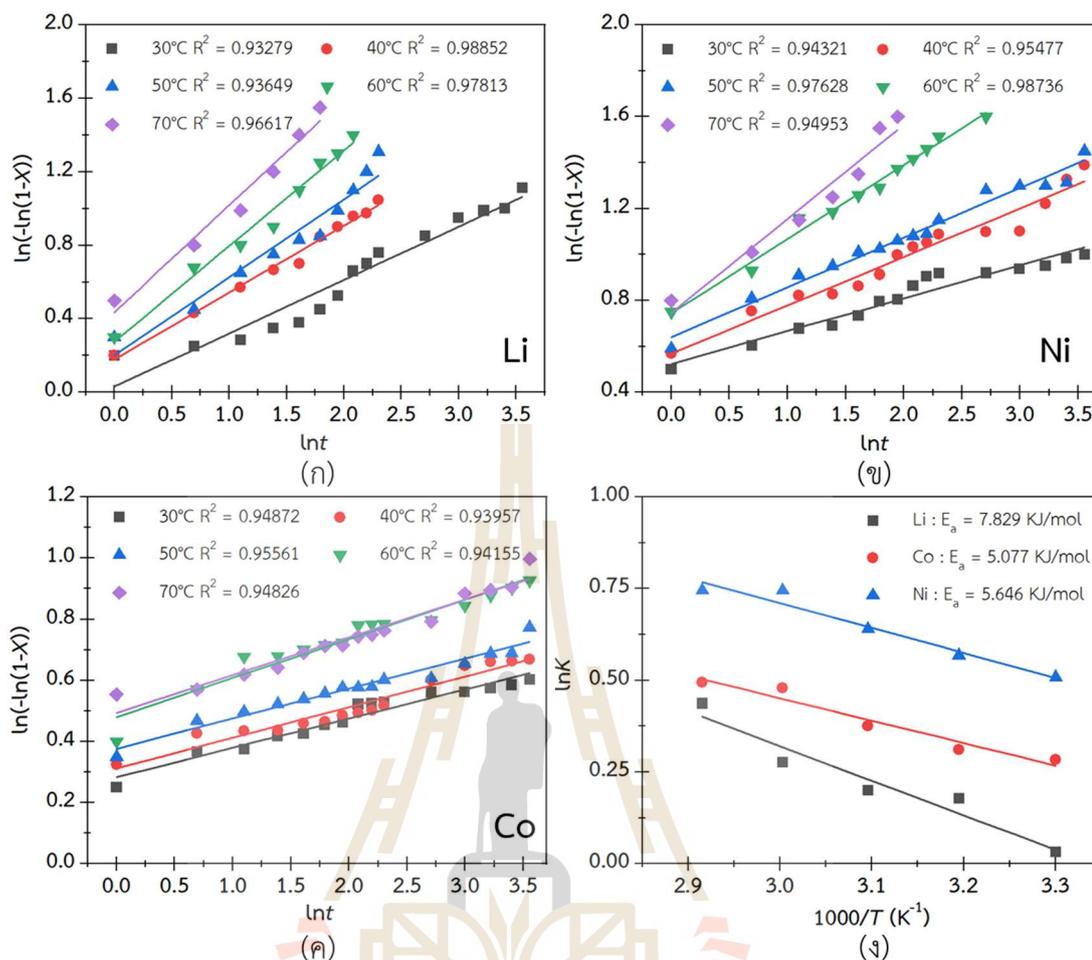
จากการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิที่ส่งผลต่อจลนพลศาสตร์ของการชะละลายโลหะโดยไม่ใช้ H_2O_2 พบว่าการชะละลายลิเทียมและแมงกานีสสามารถอธิบายได้ด้วยแบบจำลองสมการการ Avrami ได้ดี (สมการ 2.6) ซึ่งมีค่า R^2 มากกว่า 0.9 ดังแสดงในรูปที่ 4.14 ก และ 4.14 ข แบบจำลองสมการ Avrami ชี้ให้เห็นว่ากลไกการชะละลายของลิเทียมและแมงกานีสถูกควบคุมด้วยการแพร่และปฏิกิริยาเคมีบนพื้นผิวร่วมกัน สำหรับนิกเกิลและโคบอลต์ซึ่งมีเลขออกซิเดชัน 0 และ 2+ และมีพันธะที่แข็งแรงกว่า ส่งผลให้มีความเสถียรต่อการชะละลายในกรดและอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลง ข้อมูลที่ได้จึงสอดคล้องกับแบบจำลองสมการการควบคุมแบบการแพร่ (สมการที่ 2.5) โดยมีค่า R^2 มากกว่า 0.9 ดังแสดงในรูปที่ 4.14 ค และ ง เมื่อนำค่าความชันที่ได้จากรูปที่ 4.14 (ก-ง) มาพล็อตกับสมการอาร์เรเนียส (สมการที่ 2.7) พบว่าค่าพลังงานกระตุ้น (E_a) (รูปที่ 4.14 จ) ของโลหะมีดังนี้ คือ ลิเทียม 9.888 J/mol โคบอลต์ 59.151 J/mol นิกเกิล 68.657 J/mol และแมงกานีส 0.576 J/mol จากค่า E_a ที่ได้ พบว่าแมงกานีสมีค่า E_a ต่ำที่สุด ซึ่งแสดงให้เห็นว่าแมงกานีสสามารถเกิดปฏิกิริยาและทำลายพันธะเคมีได้ง่ายกว่าโลหะอื่น ๆ ในขณะที่โคบอลต์และนิกเกิลมีค่า E_a สูง แสดงถึงความเสถียรต่อการชะละลายที่สูงกว่า โดยต้องใช้พลังงานในการทำลายพันธะเคมีมากขึ้นเมื่อเทียบกับแมงกานีสและลิเทียม

4.3.3.2 อิทธิพลของอุณหภูมิที่ส่งผลต่อจลนพลศาสตร์การชะละลาย ในกรณีการใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

จากการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิที่ส่งผลต่อจลนพลศาสตร์ของการชะละลายโลหะโดยใช้ H_2O_2 (หัวข้อที่ 4.3.2.5) พบว่าลิเทียม นิกเกิล และโคบอลต์ให้ข้อมูลสอดคล้องกับแบบจำลองสมการ Avrami (สมการที่ 2.6) ซึ่งมีค่า R^2 มากกว่า 0.9 ดังแสดงในรูปที่ 4.15 การใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร่วมกับการให้อุณหภูมิส่งผลให้ประสิทธิภาพการชะละลายเพิ่มสูงขึ้นและปฏิกิริยาเคมีเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว เนื่องจากการชนกันของอะตอมโลหะเพิ่มขึ้น ทำให้เกิดการออกซิไดซ์โลหะและทำลายพันธะได้ง่ายขึ้น ส่งผลให้การชะละลายลิเทียม นิกเกิล และโคบอลต์ถูกควบคุมด้วยกลไกการแพร่และปฏิกิริยาเคมีบนพื้นผิวร่วมกัน เมื่อเปรียบเทียบค่า E_a พบว่าการใช้ H_2O_2 ช่วยลดค่าพลังงานกระตุ้นลงอย่างมีนัยสำคัญเมื่อเทียบกับกรณีที่ไม่ใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ดังนี้ ลิเทียม 7.829 J/mol นิกเกิล 5.646 J/mol และโคบอลต์ 5.077 J/mol (รูปที่ 4.15 ง) ค่า E_a ที่ลดลงชี้ให้เห็นว่าการใช้ H_2O_2 ทำให้โลหะเหล่านี้เกิดปฏิกิริยาได้ง่ายขึ้นและต้องการพลังงานน้อยลงในการทำลายพันธะ สำหรับแมงกานีส พบว่าเกิดปฏิกิริยาเคมีอย่างรวดเร็ว โดยสามารถถูกชะละลายได้อย่างสมบูรณ์ภายใน 5 นาที ดังนั้น ข้อมูลแมงกานีสไม่สามารถนำมาพล็อตตามสมการที่กำหนดได้ เนื่องจากข้อมูลไม่มีช่วงเวลาที่ยาวนานเพียงพอในการศึกษาแบบจำลองสมการนี้. (Meshram et al., 2015)



รูปที่ 4.14 จลนพลศาสตร์การชะละลายโลหะเทียบกับเวลา กรดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (ก) ลิเทียม (ข) แมงกานีส (ค) นิกเกิล (ง) โคบอลต์ (จ) พล็อตสมการ Arrhenius

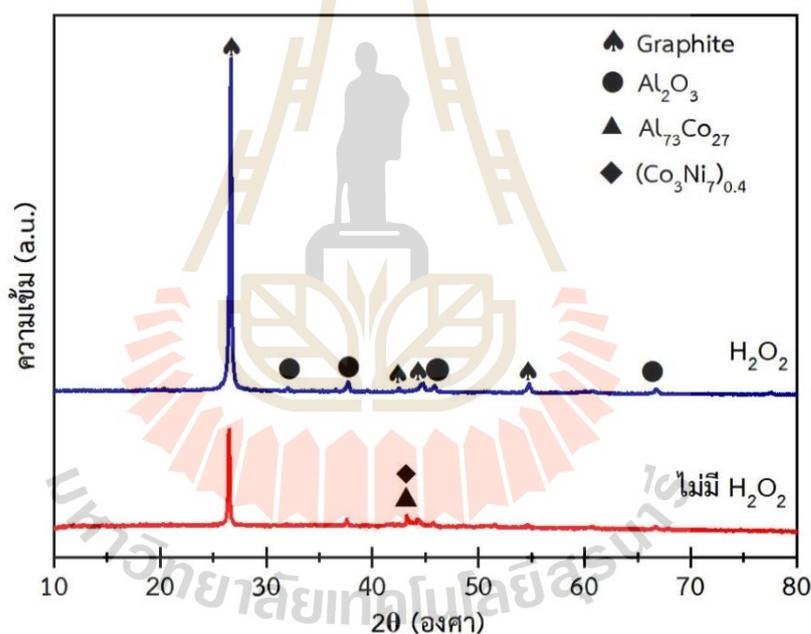


รูปที่ 4.15 จลนพลศาสตร์การชะละลายโลหะเทียบกับเวลา กรณีใช้ H_2O_2 (ก) ลิเทียม (ข) นิกเกิล (ค) โคบอลต์ (ง) พล็อตสมการ Arrhenius

4.3.3.3 วิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของผงอิเล็กโทรดที่ไม่ถูกชะละลาย

การศึกษากลไกการชะละลายผงอิเล็กโทรดทำให้เข้าใจถึงกระบวนการที่เกิดขึ้นในระหว่างการชะละลายโลหะ โดยผลจากการชะละลายพบว่าผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นคือสารละลายที่มีโลหะเป็นองค์ประกอบและเกิดของเสียคือตะกอนที่ไม่ถูกชะละลาย ซึ่งการวิเคราะห์ตะกอนที่ไม่ถูกชะละลายด้วยเทคนิค XRD และ EDS สามารถให้ข้อมูลเชิงลึกเกี่ยวกับประสิทธิภาพและกลไกการชะละลายโลหะ การใช้ H_2O_2 ร่วมกับอุณหภูมิ ส่งผลให้ปริมาณโลหะมีค่าที่เหลืออยู่ในตะกอนหลังการชะละลายลดน้อยลงอย่างมีนัยสำคัญ (รูปที่ 4.16) การวิเคราะห์สเปกตรัมของตะกอนที่ไม่ถูกชะละลายพบว่าปริมาณคาร์บอนสูง รวมถึงพบสารประกอบที่ไม่ถูกชะละลาย เช่น อะลูมินา อะลูมิเนียม-โคบอลต์ และอะลูมิเนียม-นิกเกิล

การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาและองค์ประกอบทางเคมีของตะกอนด้วยเทคนิค SEM-EDS พบว่าเวลาในการชะละลาย 10 นาที ขนาดของอนุภาคลดลงอย่างเห็นได้ชัด โดยเฉพาะอย่างยิ่งในกรณีการเติม H_2O_2 ซึ่งทำให้ปริมาณโลหะแมงกานีส โคบอลต์ และนิกเกิลลดลงอย่างมาก เมื่อเพิ่มเวลาในการชะละลายมากขึ้น แมงกานีสและนิกเกิลถูกชะละลายออกจากผงอิเล็กโทรดได้ทั้งหมด ยกเว้นโคบอลต์ คาร์บอน อะลูมิเนียม และซัลเฟอร์ที่ยังคงมีอยู่ ดังแสดงในรูปที่ 4.17 และ 4.18 ผลการวิเคราะห์เพิ่มเติมแสดงให้เห็นว่า เมื่อใช้ H_2O_2 ร่วมกับอุณหภูมิในการชะละลาย ปริมาณโลหะที่เหลือในตะกอนจะน้อยกว่ากรณีที่ไม่ได้ใช้ H_2O_2 โดยเฉพาะโคบอลต์ที่เหลืออยู่เพียง 0.29 wt% และอะลูมิเนียม 1.03 wt% ดังแสดงในตารางที่ 4.2 ในขณะที่ในกรณีที่ไม่ได้ใช้ H_2O_2 ยังพบว่ามีแมงกานีส นิกเกิล และโคบอลต์เหลืออยู่ในตะกอนในปริมาณมากกว่าการเติม H_2O_2 (รูปที่ 4.19 และ 4.20)

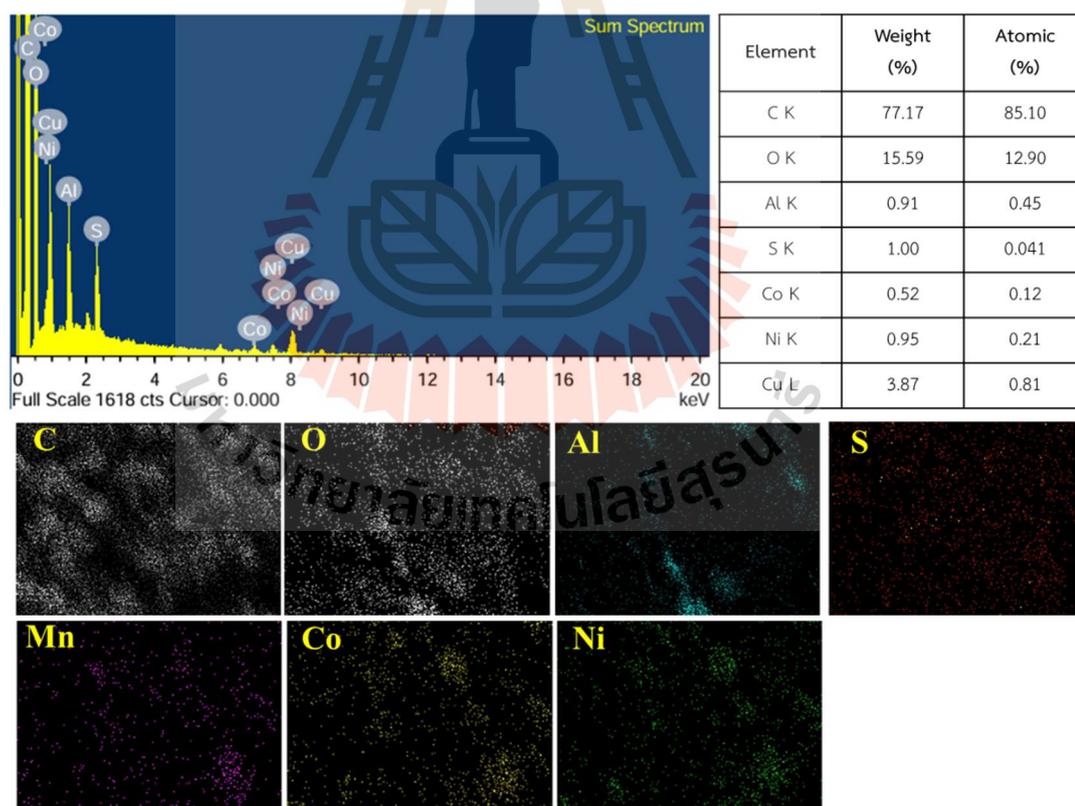


รูปที่ 4.16 สเปกตรัม XRD ตะกอนที่เหลือจากการชะละลาย เมื่อชะละลายด้วยเวลา 10 นาที

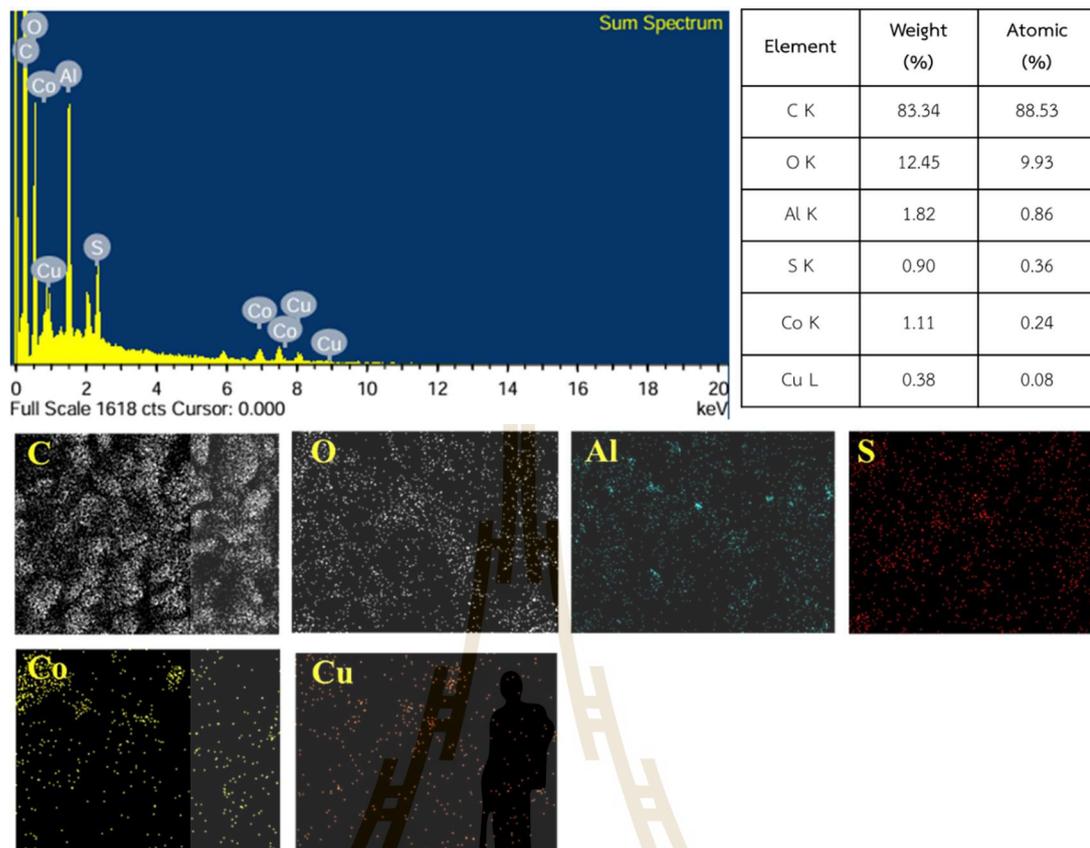
ตารางที่ 4.2 ผลวิเคราะห์ ICP-OES โลหะของตะกอนที่เหลือจากการชะละลายเมื่อชะละลายด้วยเวลา 60 นาที

ตัวอย่าง	ปริมาณธาตุ (wt.%)					
	Li	Co	Ni	Mn	Al	other
ตะกอนที่ไม่ถูกชะละลาย (ไม่เติม H ₂ O ₂) (สภาวะการทดลอง: H ₂ SO ₄ 1 M, S/L 10 g/200 mL, อุณหภูมิ 60°C)	n/a	4.570	4.550	n/a	2.438	90.730
ตะกอนที่เหลือการชะละลาย (เติม H ₂ O ₂) (สภาวะการทดลอง: H ₂ SO ₄ 1 M, S/L 10 g/200 mL, อุณหภูมิ 60°C, H ₂ O ₂ 1%)	n/a	0.290	n/a	n/a	1.306	98.400

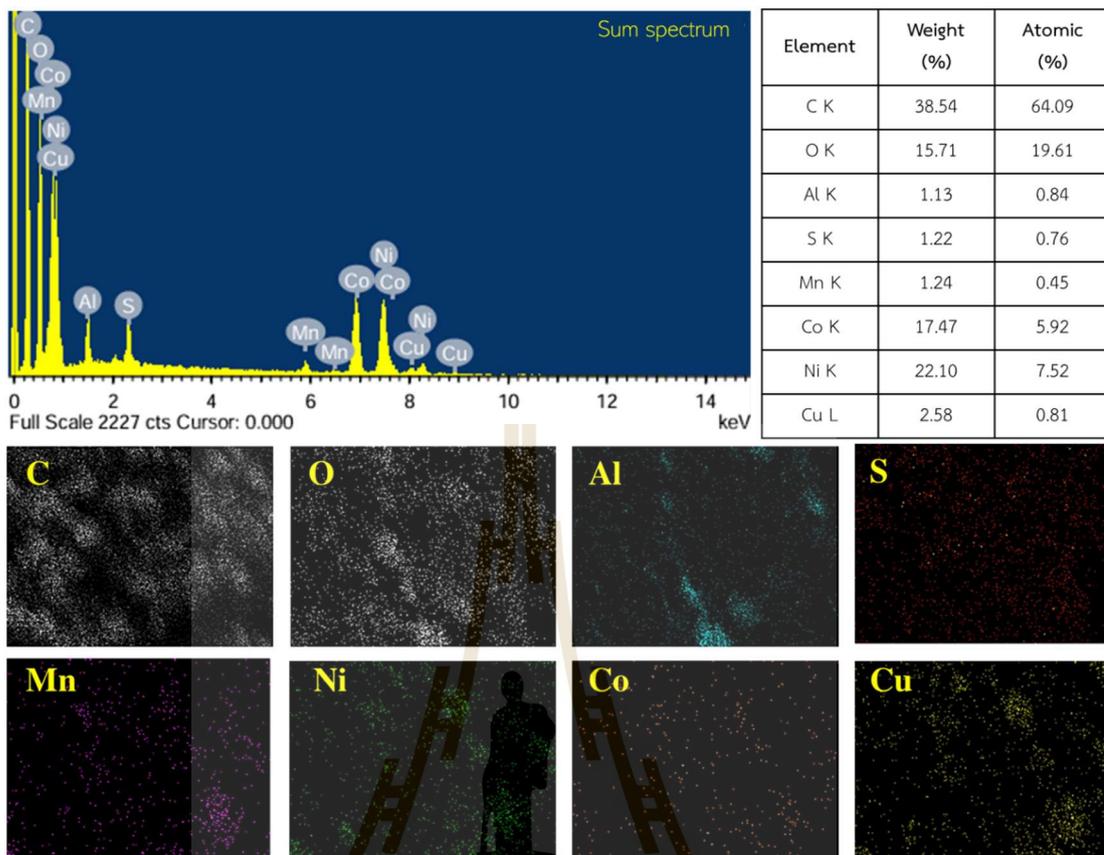
*n/a ไม่พบโลหะ



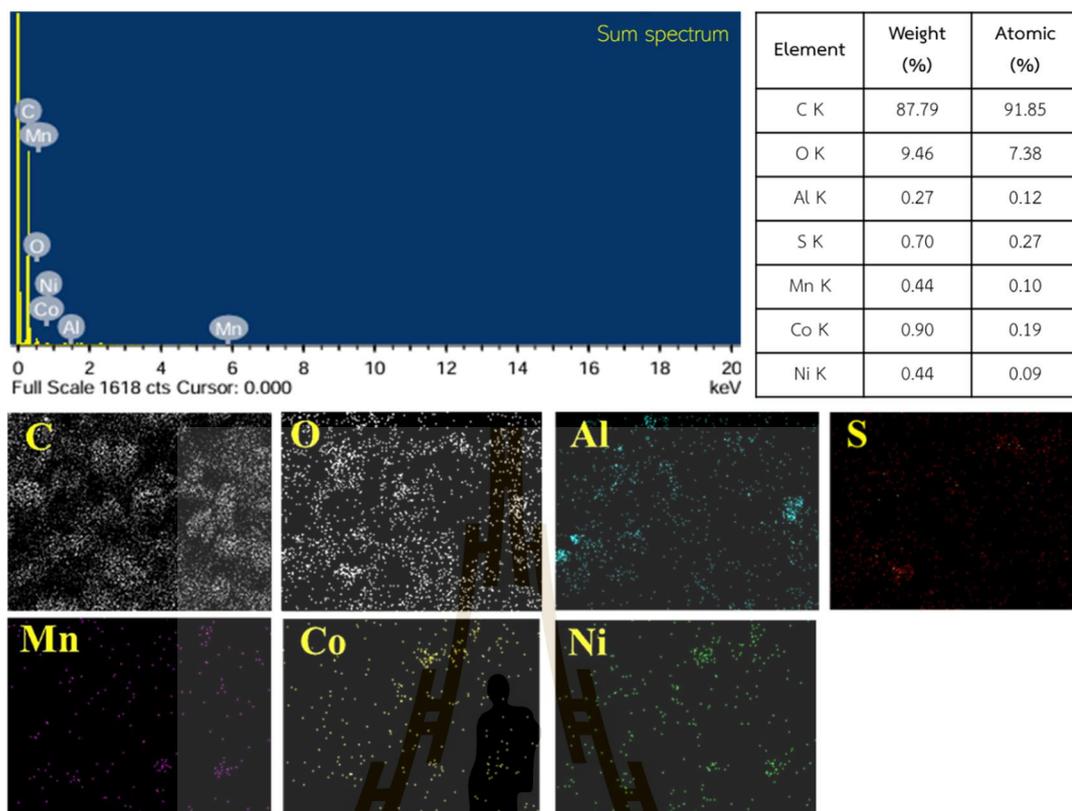
รูปที่ 4.17 ผลวิเคราะห์ SEM-EDS ของตะกอนที่ไม่ถูกชะละลาย เมื่อชะละลายด้วยเวลา 10 นาที เติม H₂O₂ (สภาวะการทดลอง : H₂SO₄ 1 M, S/L 10 g/200 mL, อุณหภูมิ 60°C, H₂O₂ 1%)



รูปที่ 4.18 ผลวิเคราะห์ SEM-EDS ของตะกอนที่ไม่ถูกชะละลาย เมื่อชะละลายด้วยเวลา 60 นาที เติม H_2O_2 (สภาวะการทดลอง: H_2SO_4 1 M, S/L 10 g/200 mL, อุณหภูมิ $60^\circ C$, H_2O_2 1%)



รูปที่ 4.19 ผลวิเคราะห์ SEM-EDS ของตะกอนที่ไม่ถูกชะละลาย เมื่อชะละลายด้วยเวลา 10 นาที ไม่ได้เติม H_2O_2 (สภาวะการทดลอง: H_2SO_4 1 M, S/L 10 g/200 mL, อุณหภูมิ $60^\circ C$)



รูปที่ 4.20 ผลวิเคราะห์ SEM-EDS ของตะกอนที่ไม่ถูกชะละลาย เมื่อชะละลายด้วยเวลา 60 นาที ไม่ได้เติม H_2O_2 (สภาวะการทดลอง: H_2SO_4 1 M, S/L 10 g/200 mL, อุณหภูมิ $60^\circ C$)

4.4 สรุปผลการชะละลายแคโทด

การศึกษากลไกการชะละลายและการกู้คืนโลหะลิเทียม แมงกานีส นิกเกิล และโคบอลต์จากผงอิเล็กทรอนิกส์ผ่านการเผา โดยมีการศึกษาอิทธิพลของตัวแปรที่ส่งผลต่อการชะละลายดังนี้ (1) ศึกษาอิทธิพลสารละลายกรดซัลฟิวริก (2) ศึกษาอิทธิพลสัดส่วนของแข็งต่อของเหลว (3) ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิ (4) ศึกษาอิทธิพลของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (5) ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิร่วมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และ (6) ศึกษาจลนพลศาสตร์การชะละลาย จากการทดลองภายใต้สภาวะการทดลองที่กำหนด สามารถสรุปได้ดังนี้

1. ความเข้มข้นสารละลาย H_2SO_4 ส่งผลต่อประสิทธิภาพการชะละลายโลหะ โดยลิเทียมและแมงกานีสมีประสิทธิภาพการชะละลายเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนเมื่อความเข้มข้นสารละลายกรดเพิ่มขึ้น นิกเกิลและโคบอลต์มีประสิทธิภาพการชะละลายต่ำกว่า 40% และการเพิ่มความเข้มข้นสารละลายกรดไม่ได้ส่งผลต่อประสิทธิภาพการชะละลายของโลหะทั้งสองอย่างมีนัยสำคัญ

2. การเพิ่มอัตราส่วนของแข็งต่อของเหลวมีผลต่อประสิทธิภาพการชะละลายโลหะ โดยที่อัตราส่วน 25 g/L และ 50 g/L ให้ประสิทธิภาพการชะละลายโลหะที่ใกล้เคียงกัน อย่างไรก็ตามการเพิ่มอัตราส่วนของแข็งต่อของเหลวเป็น 75 g/L ส่งผลให้การชะละลายโลหะลดลงอย่างชัดเจน

3. การเพิ่มอุณหภูมิในการชะละลายส่งผลให้ประสิทธิภาพการชะละลายของลิเทียมแมงกานีส นิกเกิล และโคบอลต์เพิ่มสูงขึ้นตลอดระยะเวลาการชะละลาย อย่างไรก็ตามประสิทธิภาพการชะละลายของนิกเกิลและโคบอลต์ยังคงต่ำกว่า 90%

4. การใช้ H_2O_2 เป็นสารออกซิไดซ์ช่วยให้ปฏิกิริยาเคมีการชะละลายของลิเทียมและแมงกานีสเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วในทุกช่วงของความเข้มข้นที่ศึกษา สำหรับนิกเกิลและโคบอลต์ การเพิ่มความเข้มข้น H_2O_2 มากกว่า 1 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร ส่งผลให้ประสิทธิภาพการชะละลายนิกเกิลเพิ่มขึ้น 90% แต่สำหรับโคบอลต์ประสิทธิภาพการชะละลายยังต่ำกว่า 90% เนื่องจากพันธะที่แข็งแรงและเลขออกซิเดชันที่เสถียร

5. การใช้อุณหภูมิร่วมกับการเติม H_2O_2 ส่งผลให้ลิเทียมและแมงกานีสเกิดปฏิกิริยาเคมีอย่างรวดเร็วและมีประสิทธิภาพการชะละลายสูงที่สุดในทุกช่วงอุณหภูมิที่ศึกษา สำหรับนิกเกิลมีประสิทธิภาพการชะละลายที่สูงที่สุดเมื่อให้อุณหภูมิการชะละลายมากกว่า $60^{\circ}C$ ในขณะที่โคบอลต์มีประสิทธิภาพการชะละลายเพิ่มขึ้นมากกว่า 90% เมื่อให้อุณหภูมิการชะละลายมากกว่า $60^{\circ}C$

6. อิทธิพลของอุณหภูมิที่ส่งผลต่อจลนพลศาสตร์ ในกรณีไม่ใช้ H_2O_2 พบว่ากลไกการชะละลายของลิเทียมและแมงกานีสสอดคล้องกับสมการ Avrami ซึ่งเป็นกลไกการชะละลายผสม (การแพร่ร่วมกับการควบคุมปฏิกิริยาเคมีบนพื้นผิว) นิกเกิลและโคบอลต์สอดคล้องกับแบบจำลองการแพร่ นอกจากนี้พลังงานงานกระตุ้น (E_a) ของลิเทียม 9.880 KJ/mol โคบอลต์ 59.181 KJ/mol และนิกเกิล 68.657 KJ/mol และแมงกานีส 0.576 KJ/mol

7. อิทธิพลของอุณหภูมิที่ส่งผลต่อจลนพลศาสตร์ ในกรณีการใช้ H_2O_2 พบว่ากลไกการชะละลายของโลหะลิเทียม นิกเกิล และโคบอลต์ สอดคล้องกับสมการ Avrami ซึ่งเป็นกลไกการชะละลายแบบผสมระหว่างการแพร่ร่วมกับการควบคุมปฏิกิริยาเคมีบนพื้นผิว พลังงานงานกระตุ้น (E_a) ของลิเทียม 7.829 KJ/mol โคบอลต์ 5.077 KJ/mol และนิกเกิล 5.646 KJ/mol ลดลงอย่างเห็นได้ชัดเมื่อเทียบกับกรณีที่ไม่ใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการใช้ H_2O_2 เป็นสารออกซิไดซ์ช่วยเร่งปฏิกิริยาชะละลายให้เกิดขึ้นได้เร็วขึ้น

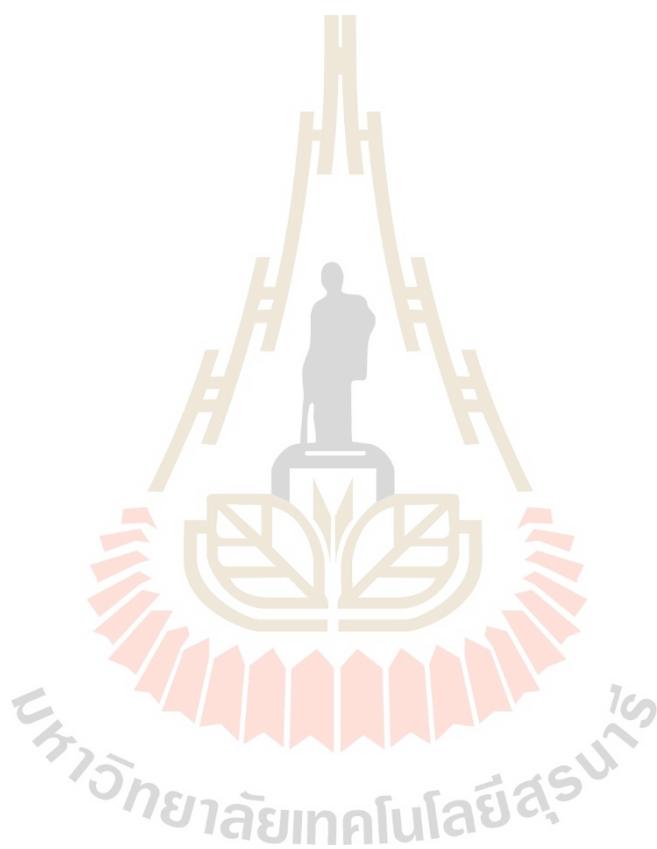
8. สภาวะการชะละลายที่เหมาะสมสำหรับการชะละลายผงอิเล็กโทรดที่ผ่านการเผา คือ สารละลาย H_2SO_4 1 M อัตราส่วนของแข็งต่อของเหลว 50 g/L ความเข้มข้น H_2O_2 1% v/v อุณหภูมิ $60^{\circ}C$ เวลา 60 นาที ส่งผลให้ประสิทธิภาพการชะละลายลิเทียม แมงกานีส และนิกเกิล 100% และโคบอลต์ 97.17%

4.5 เอกสารอ้างอิง

- Fan, E., Yang, J., Huang, Y., Lin, J., Arshad, F., Wu, F., Li, L., Chen, R., 2020. Leaching Mechanisms of Recycling Valuable Metals from Spent Lithium-Ion Batteries by a Malonic Acid-Based Leaching System. *ACS Appl. Energy Mater.* 3, 8532–8542. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c01166>
- He, L.-P., Sun, S.-Y., Song, X.-F., Yu, J.-G., 2017. Leaching process for recovering valuable metals from the $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode of lithium-ion batteries. *Waste Management* 64, 171–181. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.02.011>
- Larouche, F., Voisard, F., Amouzegar, K., Houlachi, G., Bouchard, P., Vijn, A., Demopoulos, G.P., 2023. Kinetics, Mechanism, and Optimization Modeling of a Green LFP Delithiation Process Developed for Direct Recycling of Lithium-Ion Batteries. *Ind. Eng. Chem. Res.* 62, 903–915. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c03552>
- Meshram, P., Pandey, B.D., Mankhand, T.R., 2015. Hydrometallurgical processing of spent lithium ion batteries (LIBs) in the presence of a reducing agent with emphasis on kinetics of leaching. *Chemical Engineering Journal* 281, 418–427. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.06.071>
- Sun, C., Xu, L., Chen, X., Qiu, T., Zhou, T., 2018. Sustainable recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries using DL-malic acid: Leaching and kinetics aspect. *Waste Manag Res* 36, 113–120. <https://doi.org/10.1177/0734242X17744273>
- Vieceli, N., Benjamasutin, P., Promphan, R., Hellström, P., Paulsson, M., Petranikova, M., 2023. Recycling of Lithium-Ion Batteries: Effect of Hydrogen Peroxide and a Dosing Method on the Leaching of LCO, NMC Oxides, and Industrial Black Mass. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 11, 9662–9673. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.3c01238>
- Wang, K., Zhang, G., Luo, M., 2022. Recovery of Valuable Metals from Cathode—Anode Mixed Materials of Spent Lithium-Ion Batteries Using Organic Acids. *Separations* 9, 259. <https://doi.org/10.3390/separations9090259>
- Yang, C., Wang, J., Yang, P., He, Y., Wang, S., Zhao, P., Wang, H., 2022. Recovery of Valuable Metals from Spent $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ Cathode Materials Using

Compound Leaching Agents of Sulfuric Acid and Oxalic Acid. Sustainability 14, 14169. <https://doi.org/10.3390/su142114169>

Zou, Y., Chernyaev, A., Ossama, M., Seisko, S., Lundström, M., 2024. Leaching of NMC industrial black mass in the presence of LFP. Sci Rep 14, 10818. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-61569-3>



บทที่ 5

การตกตะกอนของโลหะมีค่าจากสารละลาย

5.1 บทนำ

การตกตะกอนโลหะลิเทียม นิกเกิล โคบอลต์ และแมงกานีสจากสารละลายที่ผ่านการชะละลายเป็นขั้นตอนเปลี่ยนสภาพไอออนของโลหะให้เป็นสารบริสุทธิ์หรือสารประกอบในสภาพของแข็ง ปัจจัยที่ส่งผลต่อการตกตะกอนโลหะได้แก่ ค่า pH ของสารละลาย อุณหภูมิ และชนิดของสารตกตะกอน เนื่องจากโลหะแต่ละชนิดมีคุณสมบัติทางเคมีและความสามารถในการละลายที่แตกต่างกัน สารเคมีที่นิยมใช้ในการตกตะกอน ได้แก่ โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) โซเดียมคาร์บอเนต (Na₂CO₃) โซเดียมฟอสเฟต (Na₃PO₄) และกรดออกซาลิก (C₂H₂O₄) ซึ่งสามารถปรับค่า pH ให้เหมาะสมกับโลหะแต่ละชนิด เช่น การใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์และกรดออกซาลิกสำหรับตกตะกอนโคบอลต์ นิกเกิล และแมงกานีส ในขณะที่ลิเทียมสามารถตกตะกอนได้ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ โซเดียมคาร์บอเนต และโซเดียมฟอสเฟตเมื่อปรับค่า pH มากกว่า 10 และเพิ่มอุณหภูมิ ซึ่งขั้นตอนเหล่านี้ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการแยกโลหะออกจากสารละลายและเพิ่มความบริสุทธิ์ของผลิตภัณฑ์

5.2 ขั้นตอนการทดลอง

5.2.1 ขั้นตอนการตกตะกอน

การตกตะกอนเพื่อแยกโลหะมีค่าออกจากสารละลายที่ผ่านการชะละลายเป็นขั้นตอนที่มีความซับซ้อน เนื่องจากสมบัติทางเคมีของโลหะคล้ายคลึงกัน การตกตะกอนออกเป็น 4 ขั้นตอน ดังนี้ (1) ตกตะกอนกำจัดธาตุมลทิน (2) ตกตะกอนโคบอลต์ นิกเกิล และแมงกานีส (3) การตกตะกอนแมงกานีส และ (4) ขั้นตอนการตกตะกอนลิเทียม ดังแสดงในรูปที่ 5.1

1. การตกตะกอนกำจัดธาตุมลทิน นำสารละลายที่ได้จากขั้นตอนการชะละลายมาตกตะกอนกำจัดอะลูมิเนียมออกจากสารละลาย โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 30% เป็นสารตกตะกอน การทดลองนี้ได้ศึกษาช่วงค่า pH ตั้งแต่ 1-10 เพื่อหาค่า pH ที่เหมาะสมสำหรับการตกตะกอนอะลูมิเนียม ในระหว่างการทดลองได้มีการเก็บตัวอย่างสารละลายเพื่อนำไปวิเคราะห์ปริมาณโลหะในสารละลายด้วยเทคนิค ICP-OES คำนวณหาประสิทธิภาพการตกตะกอนโลหะและปริมาณโลหะในสารละลายได้จากสมการที่ 5.1 และ 5.2 เมื่อได้ค่า pH ตกตะกอนอะลูมิเนียมที่เหมาะสม สารละลายและตะกอนที่เกิดขึ้นจะถูกกรองแยกออกจากกัน โดยสารละลายจะถูกนำไป

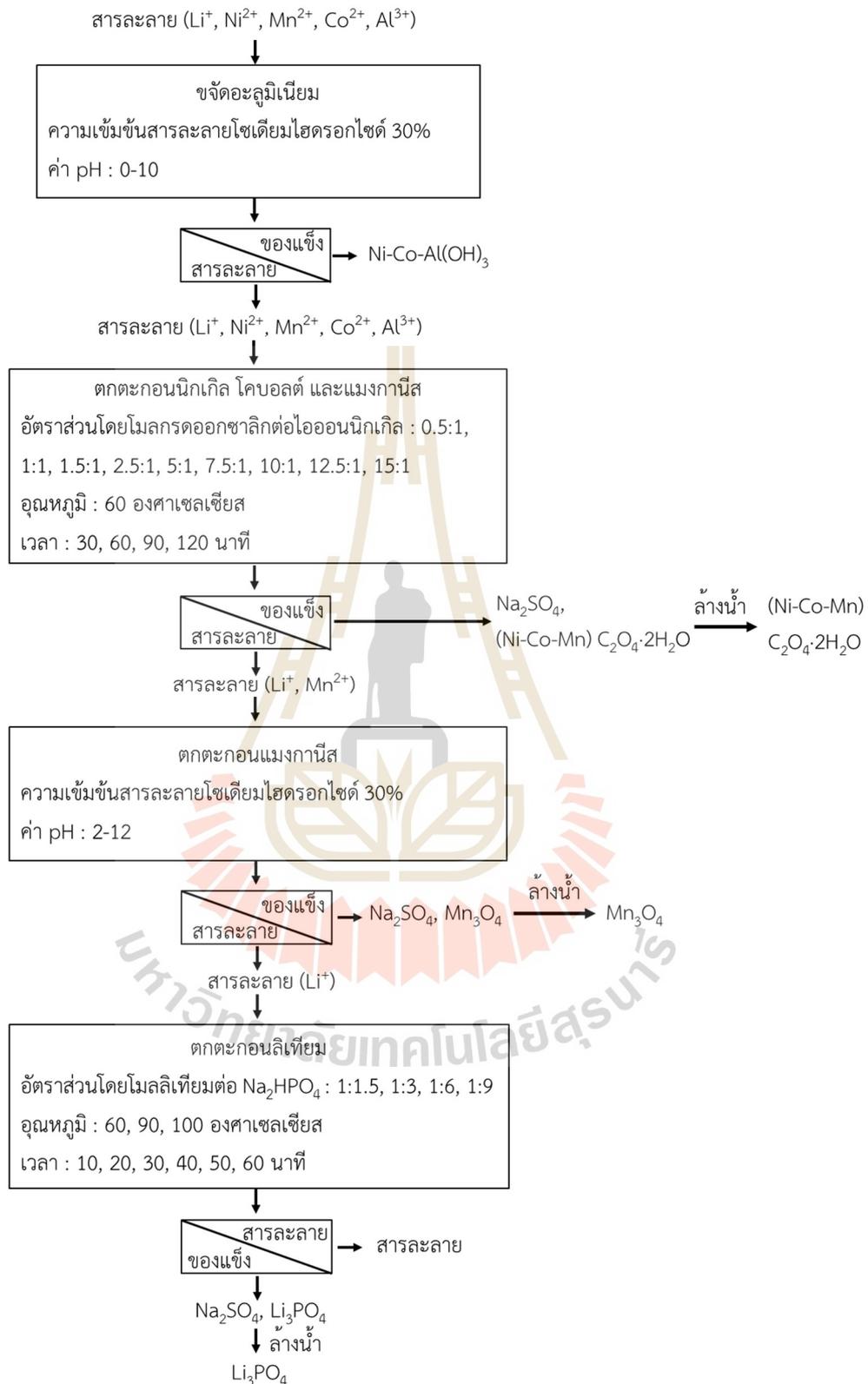
ตกตะกอนในขั้นตอนถัดไปเพื่อแยกโลหะอื่น ๆ ตะกอนที่เกิดขึ้นจะถูกนำไปล้างน้ำในอัตราส่วนของแข็งต่อของเหลวที่ 1 g/10 mL เพื่อกำจัดเกลือหรือสารเจือปน ทำให้ตะกอนมีความบริสุทธิ์เพิ่มขึ้น จากนั้นนำตะกอนที่ได้ไปวิเคราะห์ปริมาณโลหะด้วยเทคนิค ICP-OES และคำนวณเปอร์เซ็นต์ความบริสุทธิ์ของตะกอนด้วยสมการที่ 5.3 วิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตะกอนด้วยเทคนิค XRD และวิเคราะห์ขนาดอนุภาคตะกอนด้วยเครื่องวัดขนาดอนุภาคเลเซอร์

2. การตกตะกอนโคบอลต์ นิกเกิล และแมงกานีส นำสารละลายที่ผ่านการกำจัดอะลูมิเนียมมาตกตะกอนเพื่อแยกโคบอลต์ นิกเกิล และแมงกานีสออกจากสารละลาย โดยใช้กรดออกซาลิกเป็นสารตกตะกอน มีการศึกษาอัตราส่วนโดยโมลกรดออกซาลิกต่อไอออนนิกเกิลในสารละลายในอัตราส่วนต่าง ๆ ดังนี้ 0.5:1, 1:1, 1.5:1, 2.5:1, 5:1, 7.5:1, 10:1, 12.5:1 และ 15:1 โดยกำหนดอุณหภูมิในการตกตะกอน 60°C และศึกษาระยะเวลาในการตกตะกอนที่ 30, 60, 90 และ 120 นาที ในระหว่างการทดลองได้มีการเก็บตัวอย่างสารละลายเพื่อนำไปวิเคราะห์ปริมาณโลหะในสารละลายด้วยเทคนิค ICP-OES ซึ่งคำนวณหาประสิทธิภาพการตกตะกอนโลหะและปริมาณโลหะในสารละลายได้จากสมการที่ 5.1 และ 5.2 เมื่อได้สภาวะการตกตะกอนโคบอลต์ นิกเกิล และแมงกานีสที่เหมาะสม ทำการกรองแยกสารละลายและตะกอนที่เกิดขึ้น สารละลายที่ได้นำไปตกตะกอนในขั้นตอนถัดไป ตะกอนที่เกิดขึ้นนำไปล้างน้ำในอัตราส่วนของแข็งต่อของเหลวที่ 1 g/10 mL เพื่อกำจัดเกลือหรือสารเจือปน ทำให้ตะกอนมีความบริสุทธิ์เพิ่มขึ้น จากนั้นนำตะกอนที่ได้ไปวิเคราะห์ปริมาณโลหะด้วยเทคนิค ICP-OES และคำนวณเปอร์เซ็นต์ความบริสุทธิ์ของตะกอนด้วยสมการที่ 5.3 วิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตะกอนด้วยเทคนิค XRD วิเคราะห์สัณฐานวิทยาของตะกอนด้วยเทคนิค SEM-EDS และวิเคราะห์ขนาดอนุภาคตะกอนด้วยเครื่องวัดขนาดอนุภาคเลเซอร์

3. การตกตะกอนแมงกานีส นำสารละลายที่ผ่านการตกตะกอนโคบอลต์ นิกเกิล และแมงกานีสมาตกตะกอนแมงกานีสออกจากสารละลายอีกครั้ง โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 30% เป็นสารตกตะกอน ในการทดลองได้ศึกษาค่า pH ที่ 2-12 เพื่อหาค่า pH ที่เหมาะสมสำหรับการตกตะกอนแมงกานีส ในระหว่างการทดลองได้มีการเก็บตัวอย่างสารละลายเพื่อนำไปวิเคราะห์ปริมาณโลหะในสารละลายด้วยเทคนิค ICP-OES ซึ่งคำนวณหาประสิทธิภาพการตกตะกอนโลหะและปริมาณโลหะในสารละลายได้จากสมการที่ 5.1 และ 5.2 เมื่อได้ค่า pH ในการตกตะกอนที่เหมาะสม ทำการกรองแยกสารละลายและตะกอนออกจากกัน สารละลายที่ได้นำไปตกตะกอนในขั้นตอนถัดไป ตะกอนที่เกิดขึ้นนำไปล้างน้ำในอัตราส่วนของแข็งต่อของเหลวที่ 1 g/10 mL เพื่อกำจัดเกลือหรือสารเจือปน ทำให้ตะกอนมีความบริสุทธิ์เพิ่มขึ้น หลังจากล้างน้ำตะกอนที่ได้ไปวิเคราะห์ปริมาณโลหะด้วยเทคนิค ICP-OES และคำนวณเปอร์เซ็นต์ความบริสุทธิ์ของตะกอนด้วยสมการที่ 5.3 วิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตะกอนด้วยเทคนิค XRD วิเคราะห์สัณฐานวิทยาของตะกอนด้วยเทคนิค SEM-EDS และวิเคราะห์ขนาดอนุภาคตะกอนด้วยเครื่องวัดขนาดอนุภาคเลเซอร์

4. การตกตะกอนลิเทียม นำสารละลายที่ผ่านการตกตะกอนแมงกานีสมาตกตะกอนลิเทียมออกจากสารละลาย โดยใช้โซเดียมไบฟอสเฟตเป็นสารตกตะกอน มีการศึกษาอัตราส่วนโดยโมลไอออนลิเทียมต่อไอโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟต ดังนี้ 1:1.5, 1:3, 1:6, และ 1:9 พร้อมทั้งศึกษาอุณหภูมิในการตกตะกอนที่ 60°C, 90°C, และ 100°C และระยะเวลาในการตกตะกอน 10, 20, 30, 40, 50, และ 60 นาที ระหว่างการทดลองได้มีการเก็บตัวอย่างสารละลายเพื่อนำไปวิเคราะห์ปริมาณโลหะในสารละลายด้วยเทคนิค ICP-OES ซึ่งคำนวณประสิทธิภาพการตกตะกอนโลหะ และปริมาณโลหะในสารละลายได้จากสมการที่ 5.1 และ 5.2 เมื่อได้สภาวะการตกตะกอนลิเทียมที่เหมาะสม กรองแยกสารละลายและตะกอนออกจากกัน ตะกอนที่เกิดขึ้นจะถูกนำไปล้างน้ำในอัตราส่วนของแข็งต่อของเหลวที่ 1 g/10 mL เพื่อกำจัดเกลือหรือสารเจือปนทำให้ตะกอนมีความบริสุทธิ์เพิ่มขึ้น หลังจากล้างน้ำนำตะกอนที่ได้วิเคราะห์ปริมาณโลหะด้วยเทคนิค ICP-OES และคำนวณเปอร์เซ็นต์ความบริสุทธิ์ของตะกอนด้วยสมการที่ 5.3 วิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตะกอนด้วยเทคนิค XRD วิเคราะห์สัณฐานวิทยาของตะกอนด้วยเทคนิค SEM-EDS และวิเคราะห์ขนาดอนุภาคตะกอนด้วยเครื่องวัดขนาดอนุภาคเลเซอร์





รูปที่ 5.1 แผนผังการตกตะกอนโลหะ

5.2.2 การวิเคราะห์ความบริสุทธิ์ของผลิตภัณฑ์และปริมาณโลหะในสารละลาย

การวิเคราะห์ความบริสุทธิ์ของผลิตภัณฑ์ สามารถทำได้โดยการย่อยด้วยกรดกัดทอง (Aqua regia) ซึ่งเป็นสารละลายที่เตรียมจากการผสมกรดไฮโดรคลอริกและกรดไนตริก ในอัตราส่วน 3 ต่อ 1 จากนั้นเจือจางด้วยน้ำ DI และนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ICP-OES ผลการวิเคราะห์สามารถนำหาคำนวณประสิทธิภาพการตกตะกอนโลหะจากสมการที่ 5.1 ปริมาณโลหะในสารละลายจากสมการที่ 5.2 และความบริสุทธิ์ของผลิตภัณฑ์จากสมการที่ 5.3

$$\text{ประสิทธิภาพการตกตะกอนโลหะ (\%)} = 100 - \frac{\text{ปริมาณโลหะในสารละลาย (ppm)}}{\text{ปริมาณโลหะในสารละลายตั้งต้น}} \quad \text{สมการที่ (5.1)}$$

$$\text{ปริมาณโลหะในสารละลาย (ppm)} = \text{ความเข้มข้นของโลหะที่วัด (ppm)} \times \text{ปริมาตรสารละลาย (L)} \quad \text{สมการ (5.2)}$$

$$\text{ความบริสุทธิ์ของผลิตภัณฑ์ (\%)} = 100 - \text{มวลของธาตุมลทินทั้งหมด} \quad \text{สมการที่ (5.3)}$$

5.2.3 การวิเคราะห์ทางเคมีของผลิตภัณฑ์

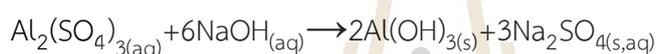
ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการตกตะกอนได้นำมาวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยเทคนิค XRD โดยเลือกมุมสแกน 2θ ในช่วง $10-80^\circ$ และใช้อัตราความเร็วในการสแกน 5° ต่อนาที สันฐานวิทยา และการกระจายตัวของธาตุถูกวิเคราะห์ด้วย SEM-EDS โดยใช้แรงดันไฟฟ้า 15 กิโลโวลต์ และกำหนดระยะระหว่างพื้นผิวตัวอย่างกับเลนส์ของกล้องจุลทรรศน์ (Working distance, WD) ที่ 15 มิลลิเมตร และวัดขนาดอนุภาคด้วยเลเซอร์โดยใช้น้ำ DI เป็นตัวกลาง

5.3 ผลการศึกษาปัจจัยต่าง ๆ ที่ส่งผลต่อการตกตะกอนโลหะมีค่า

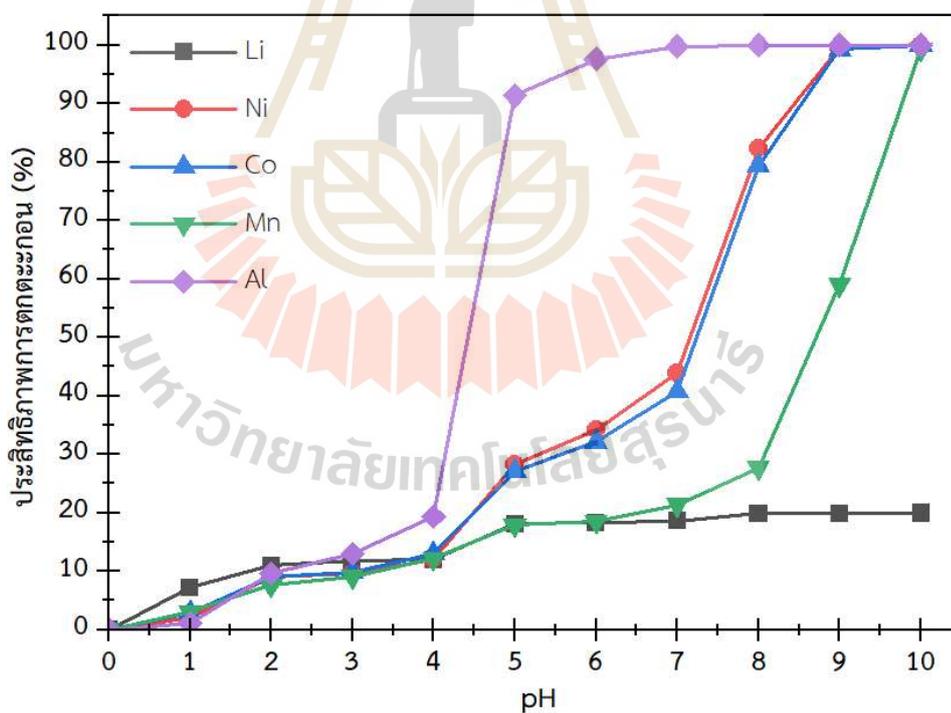
5.3.1 ขั้นตอนตกตะกอนกำจัดธาตุมลทิน

สารละลายที่ผ่านการชะละลายพบว่าปริมาณโลหะดังนี้ นิกเกิล 6,222 ppm โคบอลต์ 5,000 ppm แมงกานีส 2,504 ppm ลิเทียม 1,835 ppm และอะลูมิเนียม 3,675 ppm ซึ่งปริมาณอะลูมิเนียมสูงและส่งผลกระทบต่อความบริสุทธิ์ของสารละลาย ดังนั้นจึงมีความจำเป็นที่จะต้องกำจัดอะลูมิเนียมออกจากสารละลายก่อนที่จะดำเนินการตกตะกอนโลหะมีค่าอื่น ๆ ในการศึกษาี้เลือกใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 30% เพื่อปรับค่า pH ของสารละลายตั้งแต่ 1 ถึง 10 เพื่อศึกษาผลของค่า pH ต่อการตกตะกอนอะลูมิเนียม จากผลการทดลองพบว่า เมื่อค่า pH ของ

สารละลายมากกว่า 4 ไอออนอะลูมิเนียม (Al^{3+}) ในสารละลายอะลูมิเนียมซัลเฟต ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) จะทำปฏิกิริยากับโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) เกิดการตกตะกอนอะลูมิเนียมมากกว่า 90% ซึ่งเป็นสารประกอบแขวนลอยอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ ($\text{Al}(\text{OH})_3$) ที่ไม่ละลายน้ำและสารประกอบโซเดียมซัลเฟต (Na_2SO_4) ดังแสดงในสมการที่ 5.4 เมื่อค่า pH ของสารละลายเพิ่มขึ้นมากกว่า 7 พบว่า Al^{3+} ถูกกำจัดออกจากสารละลายเกือบทั้งหมด (>98%) ดังแสดงในรูปที่ 5.2 ซึ่งการปรับค่า pH ของสารละลายให้เป็น 7 ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นช่วงค่า pH ที่เหมาะสมที่สุดในการกำจัด Al^{3+} ออกจากสารละลาย เพื่อให้ได้สารละลายที่มีความบริสุทธิ์มากขึ้น อย่างไรก็ตาม การตกตะกอนนี้มีการสูญเสียโลหะมีค่าได้แก่ นิกเกิล 43.88% โคบอลต์ 40.78% แมงกานีส 21.37% และลิเทียม 15.37% การสูญเสียโลหะเหล่านี้เกิดขึ้นเนื่องจากบางส่วนของโลหะทำปฏิกิริยากับโซเดียมไฮดรอกไซด์ในสถานะที่ค่า pH เพิ่มขึ้น ส่งผลให้ตกตะกอนร่วมกับอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์



สมการที่ (5.4)



รูปที่ 5.2 ประสิทธิภาพการตกตะกอนโลหะที่ pH 0-10

สารละลายที่ pH 7 มีลักษณะเป็นตะกอนแขวนลอยสีม่วงเทา (รูปที่ 5.3 ก) เมื่อนำไปกรองแยกตะกอนและสารละลายออกจากกัน พบว่าสารละลายที่ได้มีลักษณะใสและมีสีส้ม (รูปที่ 5.3 ข) โดยผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของสารละลายพบว่ามีโลหะในปริมาณดังนี้ นิกเกิล 3,492 ppm โคบอลต์ 2,961 ppm แมงกานีส 1,969 ppm ลิเทียม 1,553 ppm และอะลูมิเนียม 67 ppm ตะกอนที่ได้จากการกรองและอบแห้งมีลักษณะสีเทาเข้ม (รูปที่ 5.3 ค และ ง) จากการวิเคราะห์ตะกอนด้วยเทคนิค XRD พบว่าสเปกตรัมที่ได้เป็นสารประกอบโซเดียมซัลเฟต ดังแสดงในรูปที่ 5.4 เมื่อนำตะกอนล้างน้ำ DI สามารถกำจัดโซเดียมซัลเฟตออกจากตะกอนได้ ส่งผลให้สเปกตรัมที่ได้หลังจากการล้างน้ำมีการเปลี่ยนแปลง ดังแสดงในรูปที่ 5.5 พบว่ามีพีคที่กว้างขึ้นซึ่งเป็นลักษณะของสารประกอบที่มีความเป็นผลึกต่ำ โดยนำผลวิเคราะห์ที่ได้เปรียบเทียบกับงานวิจัยอื่น (รูปที่ 5.6) ซึ่งยืนยันได้ว่าตะกอนที่ได้คือนิกเกิล-โคบอลต์-อะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ ($\text{Ni-Co-Al}(\text{OH})_3$) ที่มีการตกตะกอนร่วมกัน ดังแสดงในรูปที่ 5.7 และวิเคราะห์ปริมาณโลหะด้วยเทคนิค ICP-OES เพื่อยืนยันผลดังกล่าว ดังแสดงในตารางที่ 5.1 โดยตะกอนหลังล้างน้ำประกอบด้วย อะลูมิเนียม 10.880 wt.%, นิกเกิล 12.760 wt.%, โคบอลต์ 8.125 wt.%, แมงกานีส 0.855 wt.% ลิเทียม 0.302 wt.%



(ก) สารละลายหลังตกตะกอน



(ข) สารละลายหลังกรอง

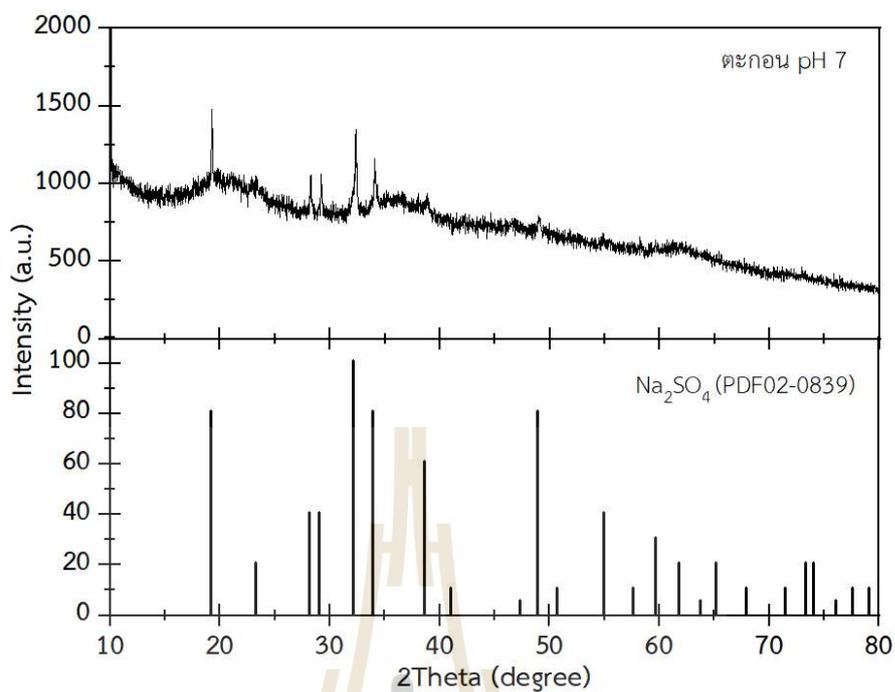


(ค) ตะกอนหลังกรอง

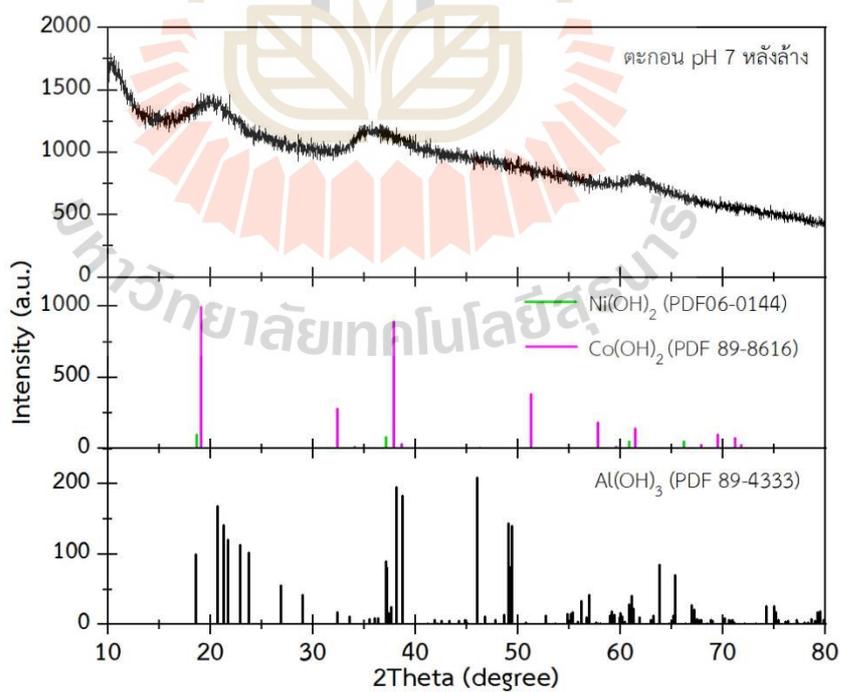


(ง) ตะกอนอบแห้งและบด

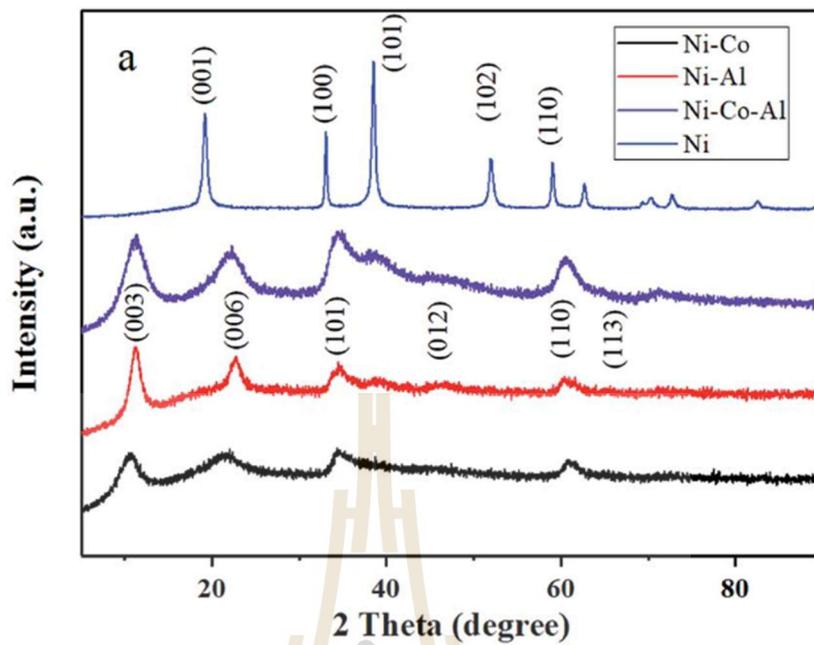
รูปที่ 5.3 ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการกำจัดอะลูมิเนียม



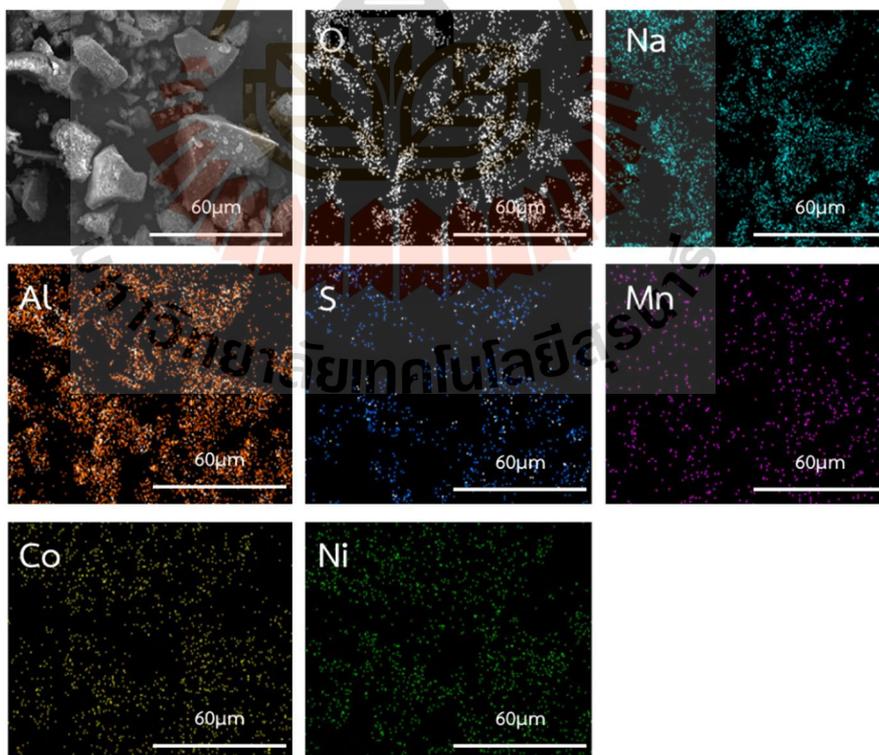
รูปที่ 5.4 ลักษณะการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของตะกอนที่ pH 7



รูปที่ 5.5 ลักษณะการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของตะกอนที่ pH 7 หลังล้าง



รูปที่ 5.6 ลักษณะการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของตะกอน Ni-Co-Al(OH)₃ (Gu et al., 2019)



รูปที่ 5.7 แผนภาพการกระจายตัวของธาตุต่าง ๆ ด้วยเทคนิค SEM-EDS ของตะกอนที่ pH 7

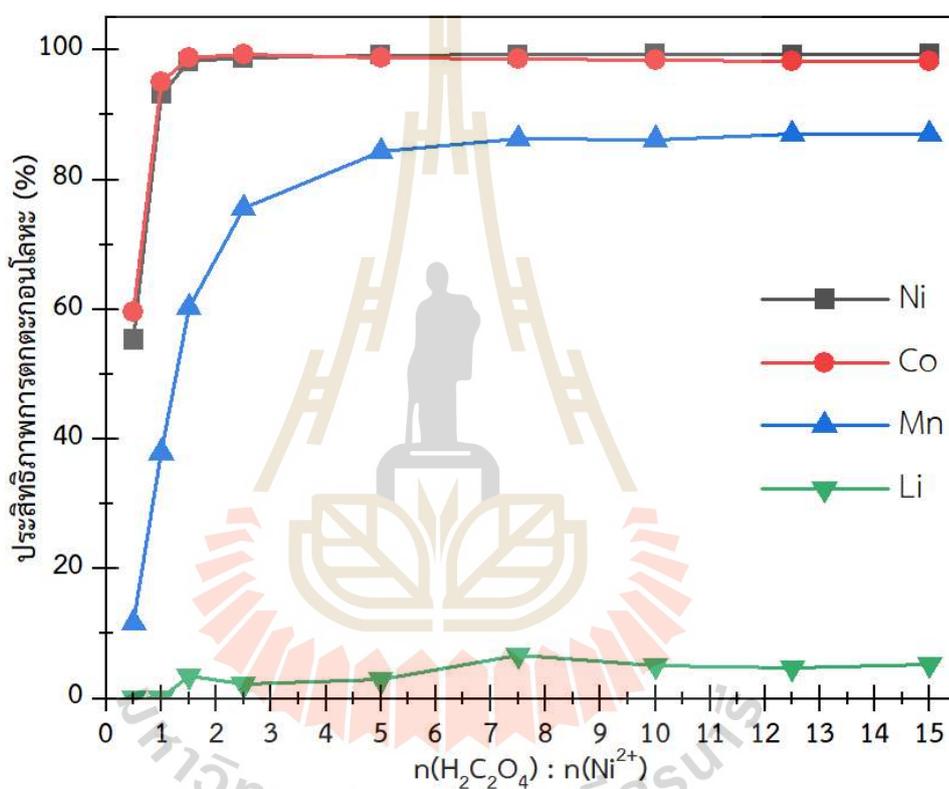
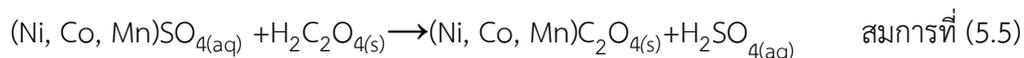
ตารางที่ 5.1 ผลวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ICP-OES ของตะกอนที่ pH 7

ธาตุ	ปริมาณธาตุในสารประกอบ Ni-Co-Al(OH) ₃ (wt.%)	
	ก่อนล้าง	หลังล้าง
Al	8.14	10.88
Ni	9.81	12.76
Co	6.30	8.13
Mn	1.29	0.86
Li	0.64	0.30
Si	0.05	0.04
Fe	0.09	0.14
S	9.08	LOD
Na	10.56	LOD
P	0.49	1.72
Other	53.58	65.18

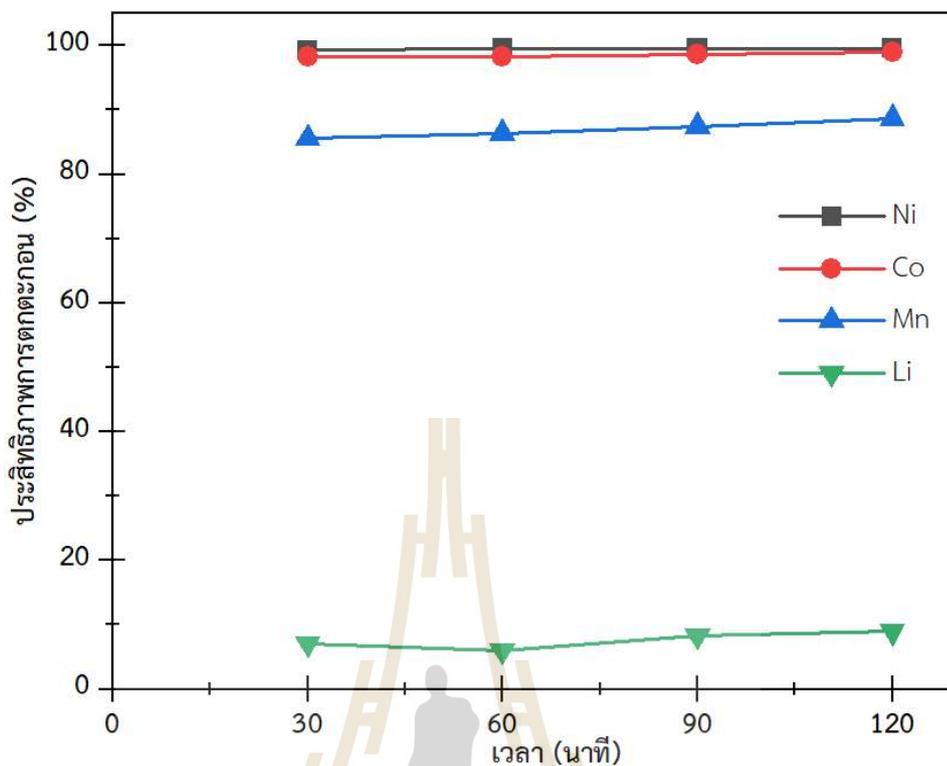
5.3.2 ผลการศึกษาการตกตะกอนนิกเกิล-โคบอลต์-แมงกานีส

สารละลายที่ได้จากการกำจัดตะกอนนิยมนำมาตกตะกอนต่อโดยใช้กรดออกซาลิก (Oxalic acid) เป็นสารตกตะกอน การทดลองนี้ศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนโมลาร์กรดออกซาลิกต่อไอออนนิกเกิลในสารละลายที่ส่งผลต่อการตกตะกอนนิกเกิล โคบอลต์ และแมงกานีส จากการทดลองพบว่า การใช้อัตราส่วนโมลาร์ของกรดออกซาลิกต่อไอออนนิกเกิลที่มากกว่า 1.5:1 ส่งผลให้นิกเกิลและโคบอลต์ตกตะกอนออกมาได้มากถึง 99% ในขณะที่แมงกานีสตกตะกอนออกมาได้ประมาณ 84% ดังแสดงในรูปที่ 5.8 เนื่องจากโลหะเหล่านี้เป็นโลหะในกลุ่มโลหะทรานซิชันซึ่งมีคุณสมบัติทางเคมีและมีเลขออกซิเดชัน (Ni^{2+} , Co^{2+} , และ Mn^{2+}) ที่คล้ายคลึงกัน ทำให้เกิดปฏิกิริยากับกรดออกซาลิกในลักษณะคล้ายกันและเกิดสารประกอบที่ละลายน้ำได้ยากได้แก่ NiC_2O_4 , CoC_2O_4 , MnC_2O_4 (สมการที่ 5.5) การตกตะกอนของโลหะทั้งสามจึงเกิดขึ้นพร้อมกันและแยกออกจากกันได้ยาก (Schmitz et al., 2024) สำหรับลิเทียมนั้นตกตะกอนออกมาในปริมาณน้อยกว่า 6% เนื่องจากลิเทียมเป็นโลหะในกลุ่มโลหะอัลคาไลน์ มีความสามารถในการละลายสูงกว่าโลหะในกลุ่มทรานซิชัน ส่งผลให้การตกตะกอนของลิเทียมในขั้นตอนนี้มีน้อยมากเมื่อเปรียบเทียบกับนิกเกิล โคบอลต์ และแมงกานีส ดังนั้นการตกตะกอนนิกเกิล โคบอลต์ และแมงกานีสด้วยอัตราส่วนโมลาร์กรดออกซาลิก

ต่อนิกเกิล 1.5 ต่อ 1 ให้ประสิทธิภาพการตกตะกอนที่เหมาะสม การศึกษาเวลาในการตกตะกอนพบว่านิกเกิล โคบอลต์เกิดการตกตะกอนออกจากสารละลายได้เกือบทั้งหมด (99%) ภายในเวลา 30 นาที และแมงกานีสมีการตกตะกอนร่วมด้วยประมาณ 83% ในขณะที่ลิเทียมตกตะกอนออกมาในปริมาณน้อยกว่า 5% ในทุกช่วงเวลาที่ทำการศึกษา ดังแสดงในรูปที่ 5.9



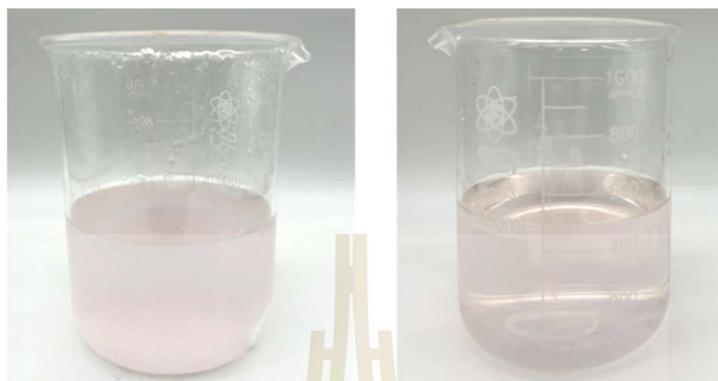
รูปที่ 5.8 อิทธิพลของอัตราส่วนโมลาร์กรดออกซาลิกต่อประสิทธิภาพการตกตะกอนโลหะ (สภาวะการทดลอง: อุณหภูมิ 60°C และเวลาในการตกตะกอน 120 นาที)



รูปที่ 5.9 อิทธิพลของเวลาต่อประสิทธิภาพการตกตะกอนโลหะ (สภาวะการทดลอง: อัตราส่วนโมลของกรดออกซาลิกต่อนิกเกิลไอออน 1.5:1, อุณหภูมิ 60°C)

สารละลายหลังตกตะกอนพบว่าการเกิดตะกอนสีชมพูเกิดขึ้น (รูปที่ 5.10 ก) หลังจากกรองแยกตะกอนและสารละลายออกจากกัน ได้สารละลายที่มีความใสและมีสีชมพูอ่อน (รูปที่ 5.10 ข) ซึ่งพบว่ามีปริมาณโลหะนิกเกิล 35.2 ppm โคบอลต์ 16.4 ppm แมงกานีส 777 ppm อะลูมิเนียม 11.7 ppm และลิเทียม 1533 ppm จะเห็นได้ว่าแมงกานีสยังคงมีปริมาณค่อนข้างมากในสารละลาย ดังนั้นสารละลายนี้จะถูกนำไปตกตะกอนเพื่อกำจัดแมงกานีสในขั้นตอนถัดไป ตะกอนที่ได้หลังจากกรองและอบแห้งมีลักษณะเป็นสีชมพู (รูปที่ 5.10 ค และ ง) เมื่อนำตะกอนที่ได้วิเคราะห์พบว่า เป็นสารประกอบนิกเกิล-โคบอลต์-แมงกานีสออกซาลेट ไดไฮเดรต ($\text{Ni}_6\text{CoMn}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ดังแสดงในรูปที่ 5.11 ซึ่งตะกอนที่ได้มีลักษณะการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ที่คล้ายคลึงกับการศึกษาในงานวิจัยของ Li et al. (2019) (รูปที่ 5.12) ซึ่งยืนยันผลได้ว่าตะกอนที่เกิดขึ้นคือ $\text{Ni}_6\text{CoMn}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ นอกจากนี้ มีการวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุด้วยเทคนิค SEM-EDS ดังแสดงในรูปที่ 5.13 ก พบว่านิกเกิล โคบอลต์ และแมงกานีสมีการกระจายตัวอยู่ในพื้นที่เดียวกัน ซึ่งเป็นการตกตะกอนผลึกร่วมกัน และมีการปนเปื้อนของโซเดียมและซิลเฟอร์ทำให้ความบริสุทธิ์ของสารประกอบอยู่ที่

98.792% หลังจากนำตะกอนไปล้างน้ำ พบว่าสามารถกำจัดโซเดียมและซัลเฟอร์ออกจากตะกอนได้ (รูปที่ 5.13 ข) ซึ่งส่งผลให้ความบริสุทธิ์ของสารประกอบเพิ่มขึ้นถึง 99.704% ดังแสดงในตารางที่ 5.2



(ก) สารละลายหลังตกตะกอน

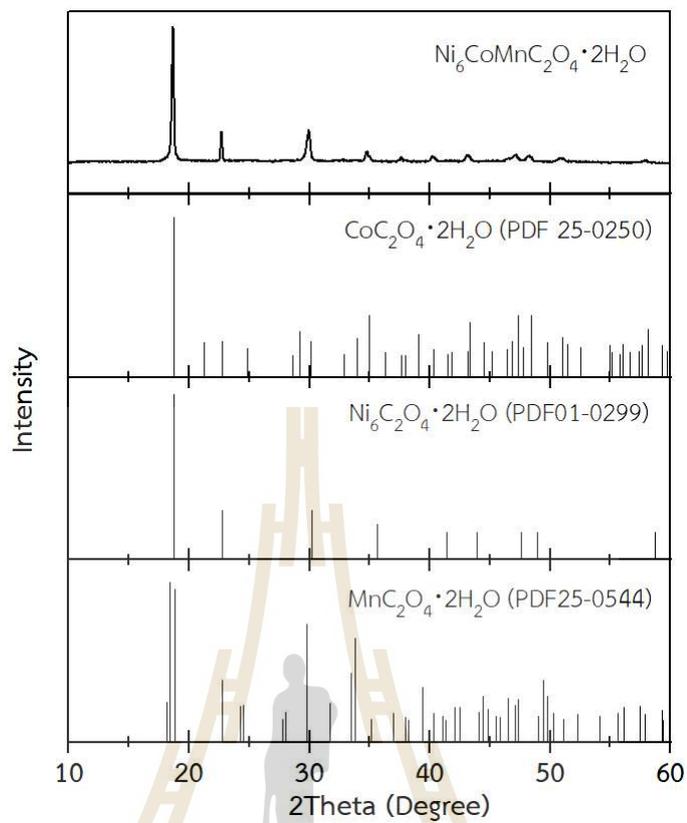
(ข) สารละลายหลังกรอง



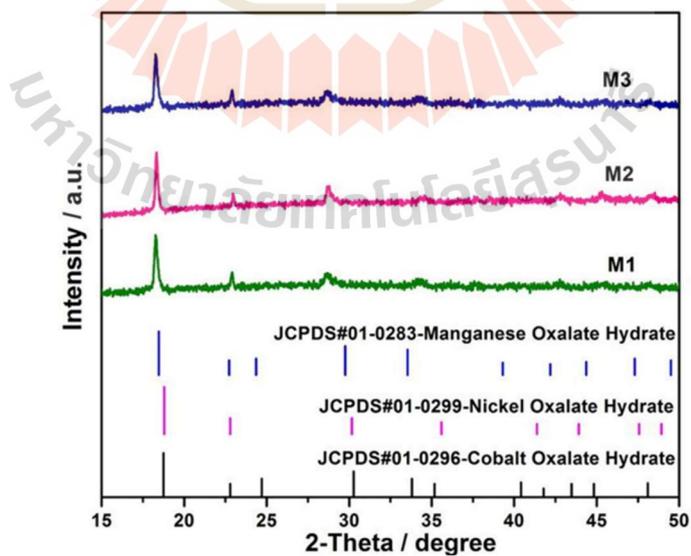
(ค) ตะกอนหลังกรอง

(ง) ตะกอนหลังอบแห้งและบด

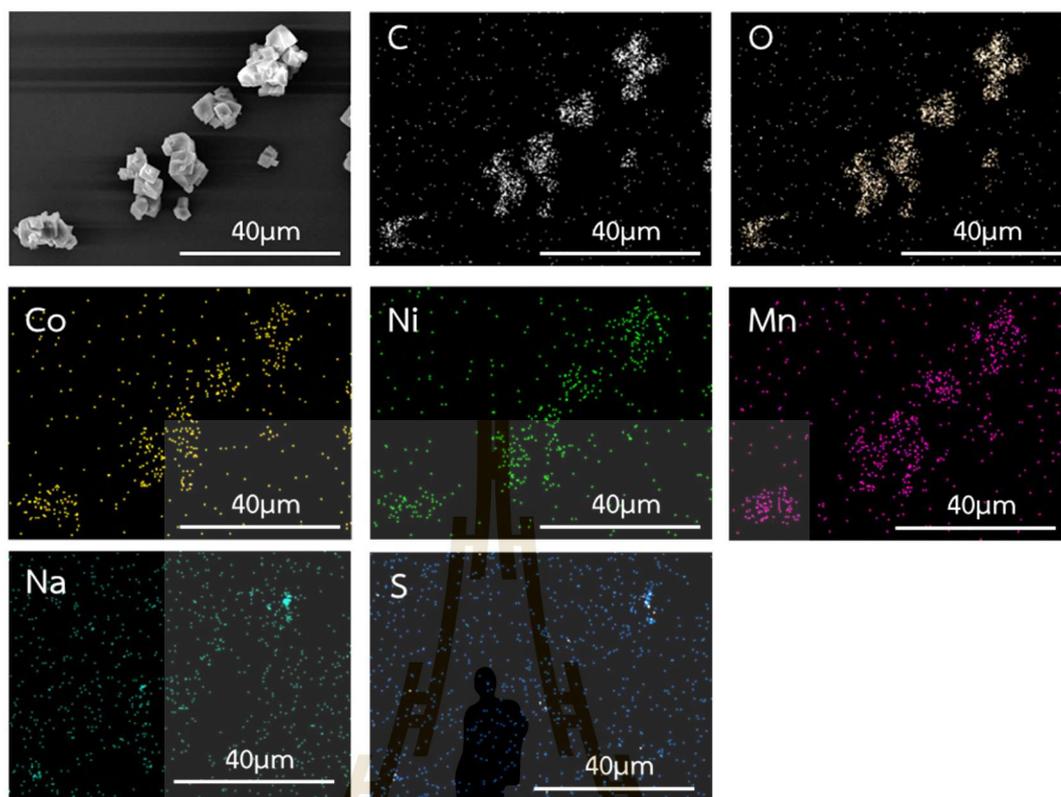
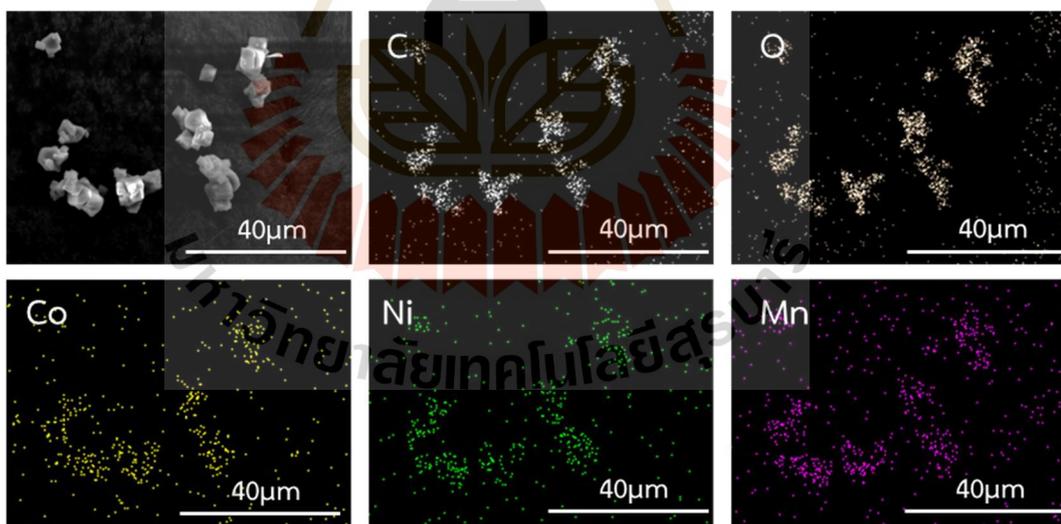
รูปที่ 5.10 ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการตกตะกอนด้วยกรดออกซาลิก (สภาวะการทดลอง: อัตราส่วนโมลกรดออกซาลิกต่อนิกเกิลไอออน 1.5:1 เวลา 30 นาที อุณหภูมิ 60°C)



รูปที่ 5.11 ลักษณะการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของตะกอน $\text{Ni}_6\text{CoMnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



รูปที่ 5.12 ตัวอย่างลักษณะการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของตะกอนนิกเกิล-โคบอลต์-แมงกานีสออกซาเลท โดย Li et al., (2019)

(ก) $\text{Ni}_6\text{CoMnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ข) $\text{Ni}_6\text{CoMnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ล้างน้ำ

รูปที่ 5.13 แผนภาพการกระจายตัวธาตุต่าง ๆ ด้วย SEM-EDS ของตะกอน $\text{Ni}_6\text{CoMnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 (ก) ตะกอนหลังตกตะกอน (ข) ตะกอนหลังล้างน้ำ

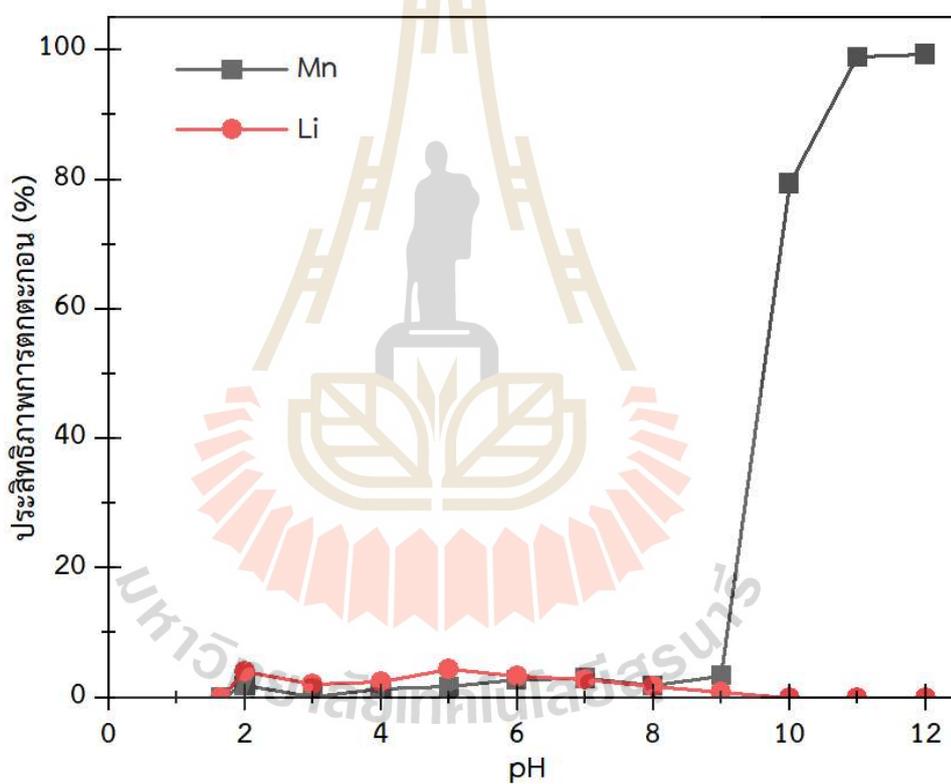
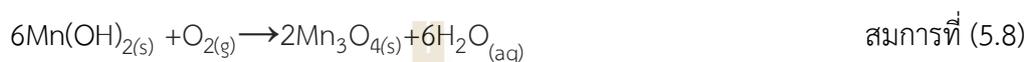
ตารางที่ 5.2 ผลวิเคราะห์ด้วย ICP-OES ของตะกอน $\text{Ni}_6\text{CoMnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

ธาตุ	ปริมาณธาตุในสารประกอบ $\text{Ni}_6\text{CoMnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (wt.%)	
	ก่อนล้าง	หลังล้าง
Ni	9.27	9.66
Co	9.37	9.87
Mn	6.92	7.16
Li	0.10	0.08
Al	0.01	LOD
Fe	0.01	0.01
S	0.47	LOD
Na	0.61	LOD
Cu	0.01	0.013
ความบริสุทธิ์ (%)	98.79	99.70

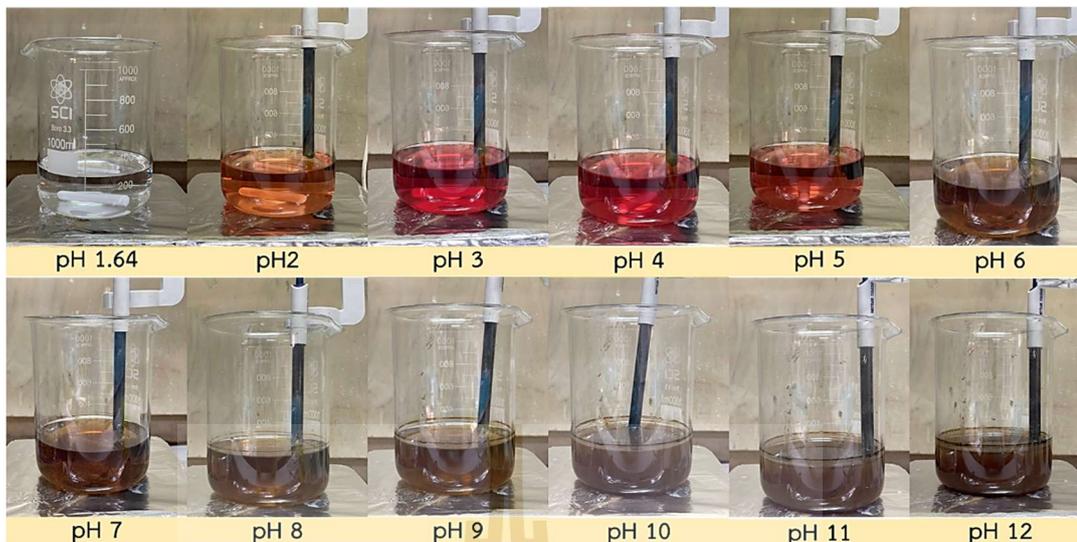
5.3.3 ผลการศึกษาการตกตะกอนแมงกานีส

สารละลายที่ได้จากตกตะกอนนิกเกิล โคบอลต์ และแมงกานีสนำมาตกตะกอนแมงกานีสอีกครั้ง โดยการใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 30% เพื่อปรับค่า pH ของสารละลายและศึกษาผลกระทบของค่า pH ต่อการตกตะกอนแมงกานีสในช่วงค่า pH ตั้งแต่ 1.64 ถึง 12 จากการทดลองพบว่า การตกตะกอนแมงกานีสมีประสิทธิภาพสูงสุดที่ค่า pH มากกว่า 11 ซึ่งสามารถตกตะกอนแมงกานีสมากกว่า 98% ขณะที่ลิเทียมยังคงอยู่ในสารละลายและไม่เกิดการตกตะกอนในช่วง pH ดังกล่าว ดังแสดงในรูปที่ 5.14 ดังนั้นที่ pH 11 เป็นสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการตกตะกอนแมงกานีส จากการทดลองสังเกตพบว่า สารละลายมีการเปลี่ยนแปลงสีเมื่อค่า pH เพิ่มขึ้น (รูปที่ 5.15) โดยในช่วง pH 2-5 การตกตะกอนเริ่มเกิดขึ้นและสีของสารละลายเปลี่ยนเป็นสีส้มและชมพู การเปลี่ยนแปลงสีของสารละลายนี้เกิดจากการออกซิไดซ์ของไอออน Mn^{2+} ให้กลายเป็น Mn^{3+} ซึ่งมีสีส้มถึงแดงในสารละลาย (สมการที่ 5.6) ในช่วง pH 6-9 ไอออน Mn^{3+} รีดิวซ์กลับเป็น Mn^{2+} และทำปฏิกิริยากับไฮดรอกไซด์ทำให้เริ่มเกิดการตกตะกอนของแมงกานีส (II) ไฮดรอกไซด์ (Mn(OH)_2) (สมการที่ 5.7) เมื่อค่า pH มากกว่า 9 สารละลายและตะกอนที่เกิดขึ้นสัมผัสกับอากาศซึ่งจะเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศทำให้ Mn(OH)_2 เกิดปฏิกิริยาเป็นสารประกอบแมงกานีส

ออกไซด์ (Mn_3O_4) ที่มีสีน้ำตาลเข้มหรือสีดำ (สมการที่ 5.8) (UNEP et al., 1981; Wang et al., 2023)



รูปที่ 5.14 ประสิทธิภาพการตกตะกอนแมงกานีสที่ pH 1.64-12



รูปที่ 5.15 สารละลายหลังตกตะกอนแมงกานีสที่ pH ต่างกัน

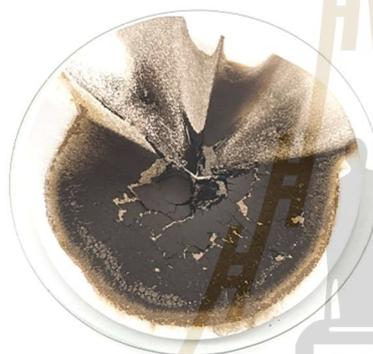
หลังจากการตกตะกอนแมงกานีสที่ pH 11 สารละลายและตะกอนที่เกิดขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 5.16 เมื่อทำการกรองแยกสารละลายและตะกอนออกจากกัน สารละลายที่ได้มี ลักษณะสีเหลืองใส (รูปที่ 5.16 ข) โดยพบว่ามีปริมาณแมงกานีสเหลืออยู่ 8 ppm และลิเทียม 1533 ppm ซึ่งสารละลายนี้จะถูกนำไปตกตะกอนในขั้นตอนถัดไป ตะกอนที่ได้หลังจากการกรองมีลักษณะ เป็นสีน้ำตาล (รูปที่ 5.16 ค) เมื่อนำไปอบไล่ความชื้น สีของตะกอนจะเปลี่ยนเป็นสีน้ำตาลเข้ม (รูปที่ 5.16 ง) จากนั้นวิเคราะห์ตะกอนด้วยเทคนิค XRD (รูปที่ 5.17) พบว่าตะกอนที่ pH 11 มีความเป็น ผลึกต่ำ เนื่องจากตะกอนที่เกิดขึ้นเป็นสารประกอบแมงกานีสไฮดรอกไซด์ ($Mn(OH)_2$) และแมงกานีส ออกไซด์ (Mn_3O_4) โดยแมงกานีสไฮดรอกไซด์มีความเป็นผลึกต่ำส่งผลให้สเปกตรัม XRD ปรากฏเป็น ลักษณะ อสัณฐาน (Moysiewicz et al., 2024) นอกจากนี้ยังพบการปนเปื้อนของโซเดียมซัลเฟตใน ตะกอน เพื่อเพิ่มความบริสุทธิ์และความเป็นผลึกของตะกอน ตะกอนดังกล่าวได้ถูกล้างน้ำ DI เพื่อ กำจัดโซเดียมซัลเฟตและช่วยให้แมงกานีสไฮดรอกไซด์สัมผัสกับออกซิเจนในอากาศมากขึ้น ส่งผลให้ เกิดการเปลี่ยนแปลงจากแมงกานีสไฮดรอกไซด์ไปเป็นแมงกานีสออกไซด์ (Mn_3O_4) ซึ่งมีความเป็นผลึก เพิ่มขึ้น โดยความบริสุทธิ์ของตะกอนหลังการล้างน้ำอยู่ที่ 96.316% (ตารางที่ 5.3) นอกจากนี้ มีการ เปรียบเทียบผลวิเคราะห์ XRD กับงานวิจัยของ Atique Ullah et al. (2017) พบว่าสเปกตรัมมีความ คล้ายคลึงกัน (รูปที่ 5.18) ซึ่งยืนยันได้ว่าตะกอนที่ตกออกมาเป็นสารประกอบแมงกานีสออกไซด์ และ วิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุด้วยเทคนิค SEM-EDS หลังตกตะกอนและหลังล้างน้ำ (รูปที่ 5.19) เพื่อยืนยันผลการกำจัดโซเดียมและซัลเฟต



(ก) สารละลายหลังตกตะกอน



(ข) สารละลายหลังกรอง

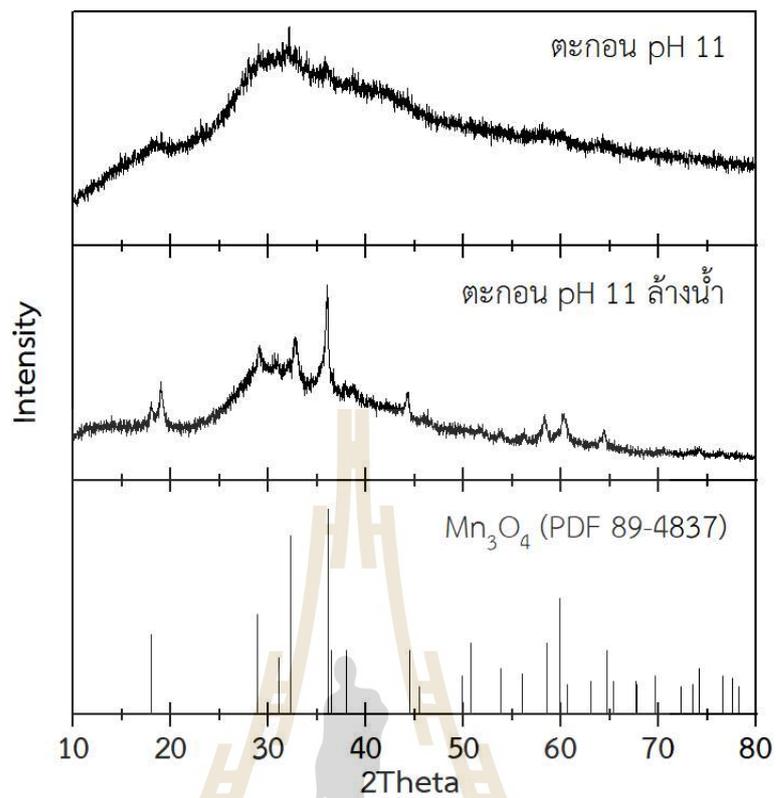


(ค) ตะกอนหลังกรอง

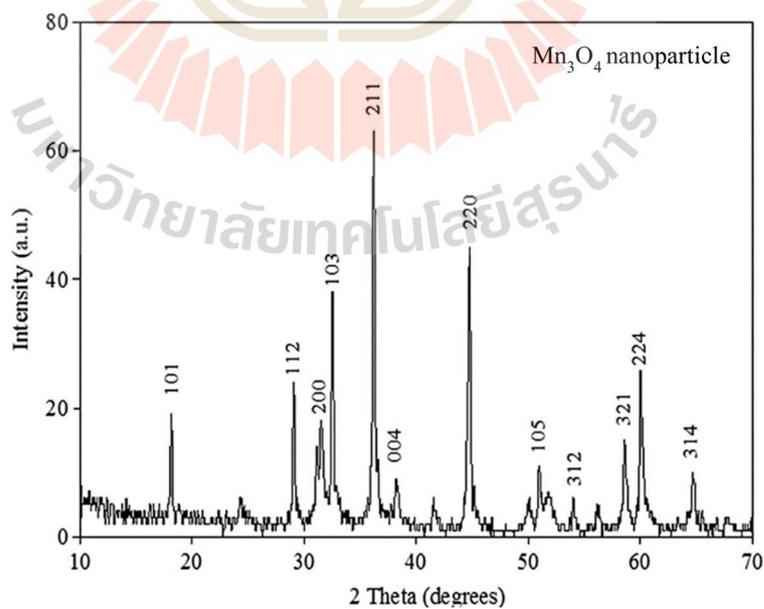


(ง) ตะกอนหลังอบแห้งและบด

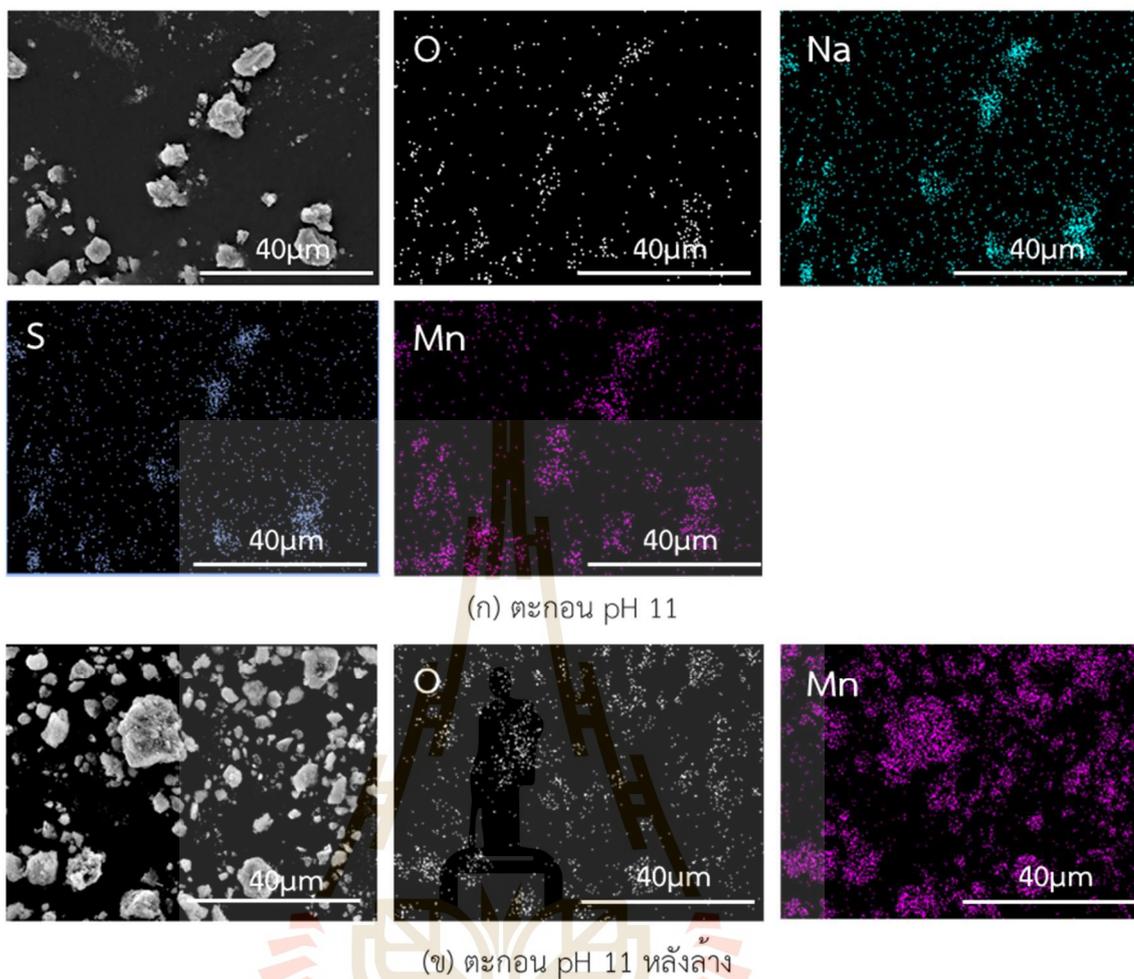
รูปที่ 5.16 ผลิตรักษณ์ที่ได้จากการตกตะกอนด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ pH 11



รูปที่ 5.17 ลักษณะการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของตะกอน pH 11



รูปที่ 5.18 ลักษณะการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของ Mn_3O_4 โดย Atique Ullah et al., (2017)



รูปที่ 5.19 แผนภาพการกระจายตัวธาตุต่าง ๆ ด้วยเทคนิค SEM-EDS ของตะกอน pH 11
 (ก) ตะกอนหลังตกตะกอน (ข) ตะกอนหลังล้างน้ำ

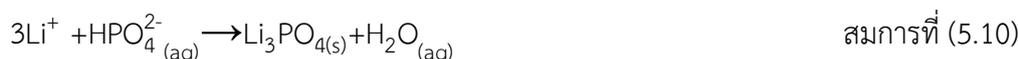
ตารางที่ 5.3 ผลวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ICP-OES ของตะกอน Mn_3O_4

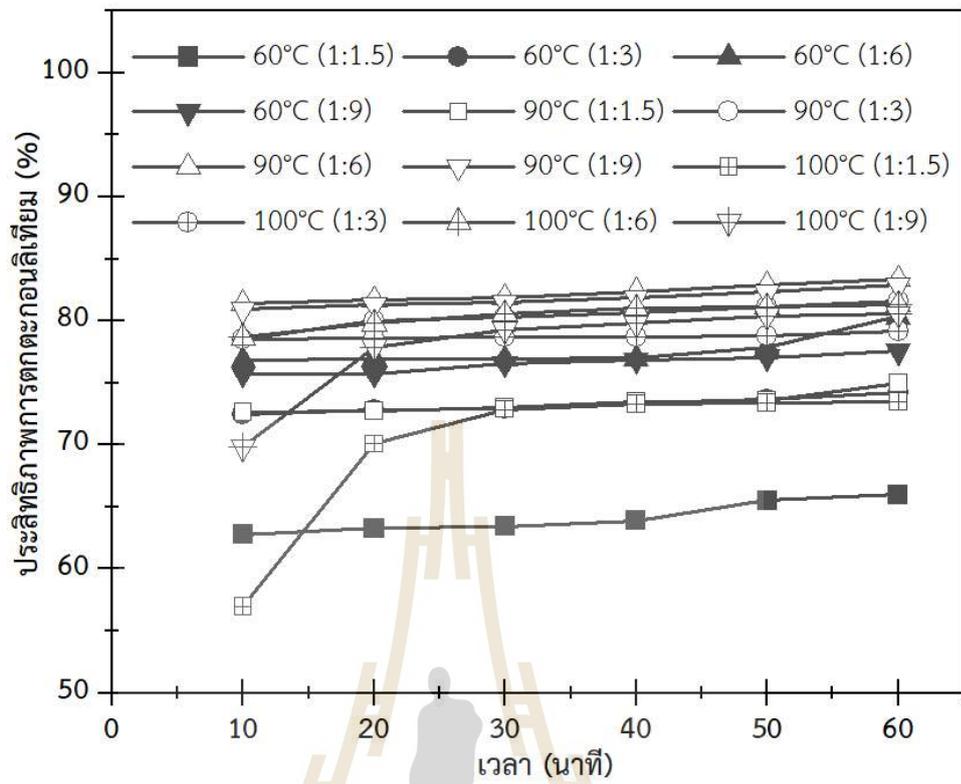
ธาตุ	ปริมาณธาตุในสารประกอบ Mn_3O_4 (wt.%)	
	ก่อนล้าง	หลังล้าง
Ni	1.27	1.39
Co	1.37	1.51
Mn	41.6	50.35
Li	0.34	0.15
Al	0.12	0.11
Si	0.1	0.17
Fe	0.08	0.08
Mg	0.16	0.18
S	5.49	LOD
Na	7.85	LOD
P	0.07	0.09
ความบริสุทธิ์ (%)	83.16	96.31



5.3.4 ผลการศึกษาการตกตะกอนลิเทียม

สารละลายที่ได้หลังจากการตกตะกอนแมงกานีสถูกนำมาตกตะกอนลิเทียมโดยใช้ ไดโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟต (Na_2HPO_4) เป็นสารตกตะกอน เป็นการศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อการตกตะกอนลิเทียม ได้แก่ อุณหภูมิ เวลา และอัตราส่วนโมลไดโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟตต่อไอออนลิเทียมในสารละลาย จากการศึกษาพบว่า ปฏิกริยาเคมีที่เกิดขึ้นของลิเทียมไอออน (Li^+) ในสารละลายกับไฮโดรเจนฟอสเฟตไอออน (HPO_4^{2-}) ที่เกิดจากการแตกตัวของโซเดียมไบฟอสเฟต (สมการที่ 5.9) เกิดเป็นสารประกอบลิเทียมฟอสเฟต (Li_3PO_4) ดังแสดงในสมการที่ 5.10 ซึ่งการเพิ่มอัตราส่วนโมลของไดโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟต ทำให้ประสิทธิภาพการตกตะกอนลิเทียมเพิ่มขึ้นในทุกอัตราส่วนที่ศึกษา และการเพิ่มอุณหภูมิในการตกตะกอนส่งผลอย่างมีนัยสำคัญต่อประสิทธิภาพการตกตะกอน โดยการเพิ่มอุณหภูมิจาก 60°C เป็น 90°C (อัตราส่วนโมล 1:6 และระยะเวลาในการตกตะกอน 60 นาที) ทำให้ประสิทธิภาพในการตกตะกอนลิเทียมเพิ่มขึ้นจาก 78% เป็น 83% อย่างไรก็ตาม เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นเป็น 100°C ประสิทธิภาพการตกตะกอนลิเทียมลดลง เนื่องจากลิเทียมฟอสเฟตที่ตกตะกอนออกมาโครงสร้างผลึกยังไม่สมบูรณ์ เมื่อโดนความร้อนจะสลายตัวและละลายกลับง่ายขึ้น ส่งผลให้ประสิทธิภาพการตกตะกอนลิเทียมลดลง ดังแสดงในรูปที่ 5.20. นอกจากนี้สารละลายที่ผ่านการตกตะกอนมาก่อนหน้านี้จะมีไอออนอื่นปนเปื้อนอยู่ ซึ่งเป็นการรบกวนการตกตะกอนลิเทียมในขั้นตอนสุดท้าย เช่น เกิดการสูญเสีย HPO_4^{2-} ซึ่งเป็นสารที่จำเป็นในการตกตะกอนลิเทียม ส่งผลให้ลิเทียมบางส่วนไม่สามารถตกตะกอนออกมาได้ (Shin et al., 2022) ดังนั้นสภาวะการตกตะกอนลิเทียมที่เหมาะสมคือ อัตราส่วนโมล 1:6 อุณหภูมิ 90°C ที่ระยะเวลา 60 นาที ให้ประสิทธิภาพการตกตะกอนลิเทียม 83%





รูปที่ 5.20 อิทธิพลของอุณหภูมิและอัตราส่วนโมลของ Na_2HPO_4 ต่อประสิทธิภาพการตกตะกอนลิเทียม

หลังจากตกตะกอนลิเทียมสารละลายที่ได้มีลักษณะสีขาว ดังแสดงในรูป 5.21 ก เมื่อกรองแยกตะกอนและสารละลายออกจากกันพบว่า สารละลายที่ได้มีลักษณะสีใสไม่มีสี ดังแสดงในรูปที่ 5.21 ข และตะกอนที่ได้หลังจากกรองและอบแห้งมีลักษณะสีขาว ดังแสดงในรูปที่ 5.21 ค และ สารละลายที่ได้จากการกรองมีปริมาณลิเทียมเหลืออยู่ 260 ppm ตะกอนที่ได้จากการตกตะกอนนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD พบว่าสเปกตรัมของสารประกอบที่ได้ประกอบด้วยลิเทียมฟอสเฟต และโซเดียมซัลเฟต เพื่อเพิ่มความบริสุทธิ์ให้กับสารประกอบลิเทียมฟอสเฟต นำตะกอนไปล้างน้ำ พบว่าสามารถกำจัดโซเดียมซัลเฟตออกได้ ดังแสดงในรูปที่ 5.22 นอกจากนี้ได้วิเคราะห์เพิ่มเติมด้วยแผนภาพกระจายตัวของธาตุหลังตกตะกอนและหลังล้างน้ำ จะเห็นได้ว่าตะกอนหลังล้างน้ำไม่พบโซเดียมและซัลเฟอร์ ซึ่งสอดคล้องกับผลวิเคราะห์ XRD ดังแสดงในรูปที่ 5.23 และความบริสุทธิ์ของลิเทียมฟอสเฟตที่ได้คือ 99.388% (ตารางที่ 5.4)

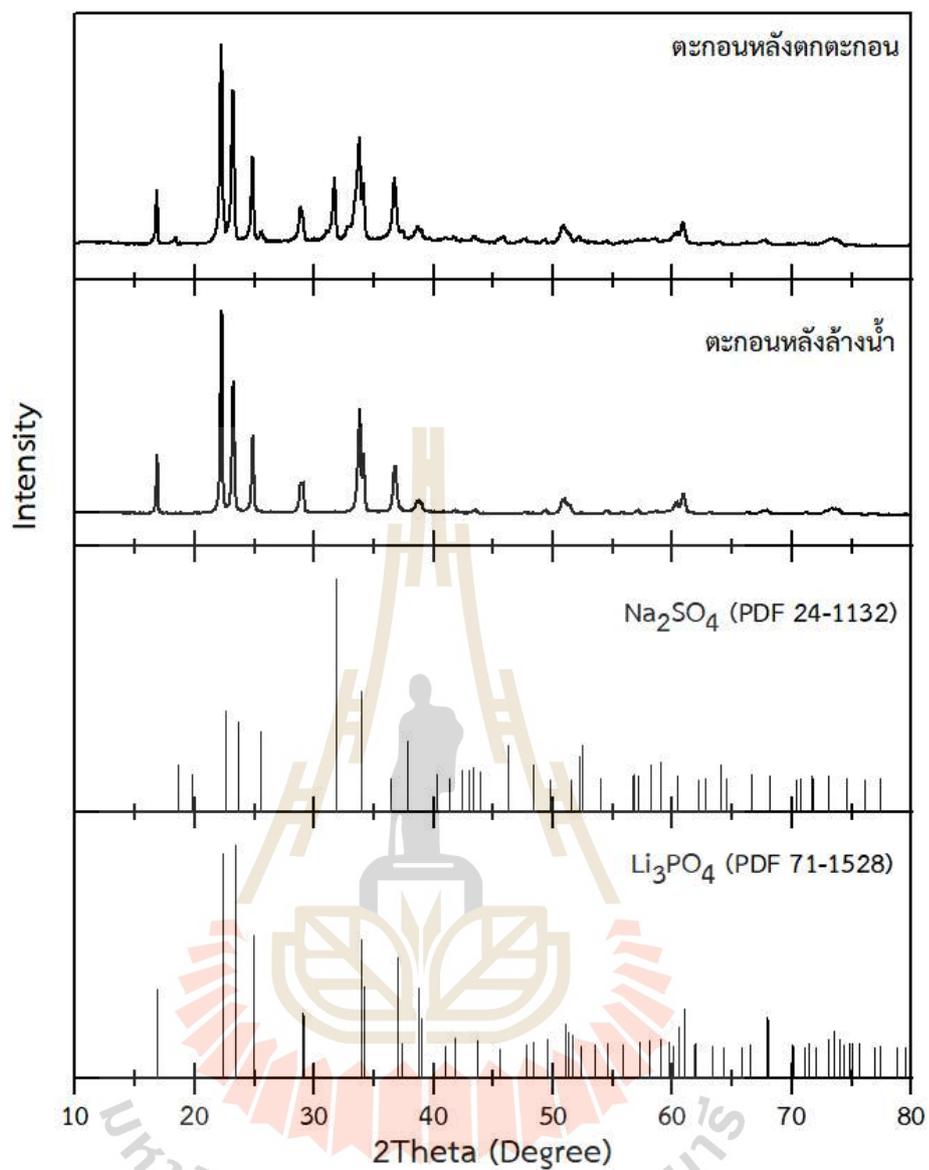


(ก) สารละลายหลังตกตะกอน (ข) สารละลายหลังกรอง

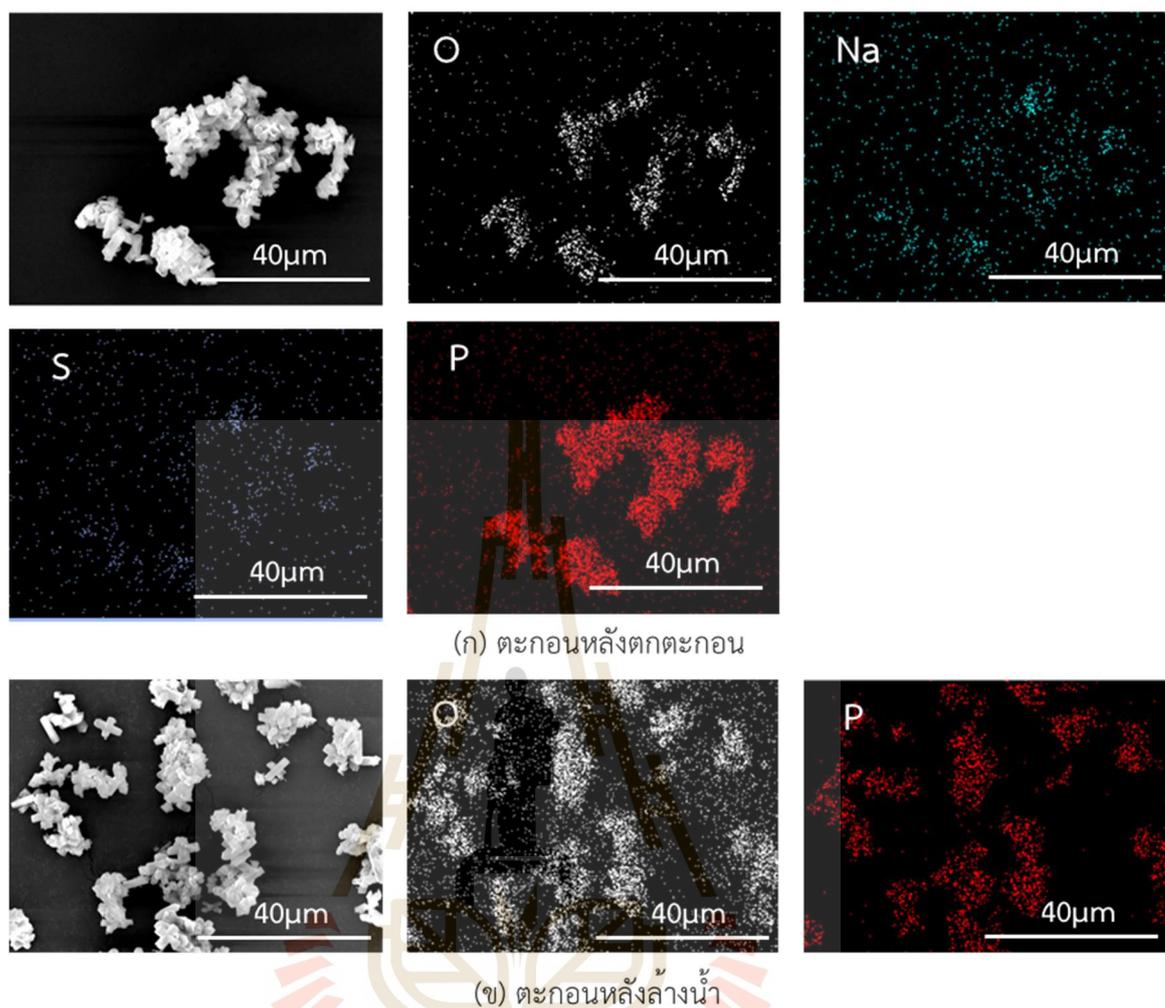


(ค) ตะกอนหลังกรอง (ง) ตะกอนหลังอบแห้งและบด

รูปที่ 5.21 ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการตกตะกอนด้วย Na_2HPO_4 (สภาวะการทดลอง: อัตราส่วนโมล $\text{Na}_2\text{HPO}_4:\text{Li}^+$ 6:1 อุณหภูมิ 90°C เวลา 60 นาที)



รูปที่ 5.22 ลักษณะการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของตะกอน Li_3PO_4 ก่อนและหลังล้างน้ำ ด้วยเทคนิค XRD



รูปที่ 5.23 แผนภาพการกระจายตัวธาตุต่าง ๆ ด้วยเทคนิค SEM-EDS ของ Li_3PO_4 (ก) ตะกอนหลังตกตะกอน (ข) ตะกอนหลังล้างน้ำ

ตารางที่ 5.4 ผลวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ICP-OES ของตะกอน Li_3PO_4

ธาตุ	ปริมาณธาตุในสารประกอบ Li_3PO_4 (wt.%)	
	ก่อนล้าง	หลังล้าง
Ni	0.06	0.06
Li	11.40	15.32
Al	0.15	0.14
Fe	0.06	0.06
Mg	LOD	0.05
S	2.27	LOD
Na	7.77	LOD
P	21.10	24.75
Cu	0.10	0.18
Ca	0.10	0.12
ความบริสุทธิ์ (%)	89.48	99.39

5.4 สรุปผลการตกตะกอนโลหะจากสารละลาย

การศึกษาอิทธิพลของตัวแปรต่าง ๆ ที่ส่งผลต่อการตกตะกอนโลหะมีค่าจากสารละลาย มีดังนี้ (1) อิทธิพลของค่า pH ของสารละลายที่ส่งผลต่อการขจัดอะลูมิเนียม (2) อิทธิพลของกรดออกซาลิกและเวลาที่ส่งผลต่อการตกตะกอนนิกเกิล โคบอลต์ และแมงกานีส (3) อิทธิพลของค่า pH ของสารละลายที่ส่งผลต่อการตกตะกอนแมงกานีส (4) อิทธิพลของโซเดียมไบฟอสเฟตและอุณหภูมิที่ส่งผลต่อการตกตะกอนลิเทียม สามารถสรุปได้ดังนี้

1. การขจัดอะลูมิเนียม การปรับค่า pH ของสารละลายด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ pH 7 สามารถกำจัดอะลูมิเนียมออกจากสารละลายได้มากกว่า 98% โดยมีการตกตะกอนโลหะมีค่าบางส่วนร่วมด้วยในรูปของสารประกอบนิกเกิล-โคบอลต์-อะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์

2. การตกตะกอนนิกเกิล โคบอลต์ และแมงกานีส ใช้อัตราส่วนโมลของไอออนนิกเกิลต่อกรดออกซาลิก 1 ต่อ 1.5 ที่อุณหภูมิ 60°C และเวลาในการตกตะกอน 30 นาที สามารถตกตะกอนนิกเกิลและโคบอลต์ได้ประมาณ 99% และตกตะกอนแมงกานีสร่วมด้วยประมาณ 60% เกิดเป็นสารประกอบนิกเกิล-โคบอลต์-แมงกานีสออกซาลेटไดไฮเดรตที่มีการปนเปื้อนโซเดียมซัลเฟต

การล้างน้ำสามารถกำจัดโซเดียมซัลเฟตและทำให้ความบริสุทธิ์ของผลิตภัณฑ์สูงขึ้น (ความบริสุทธิ์ 99.704%)

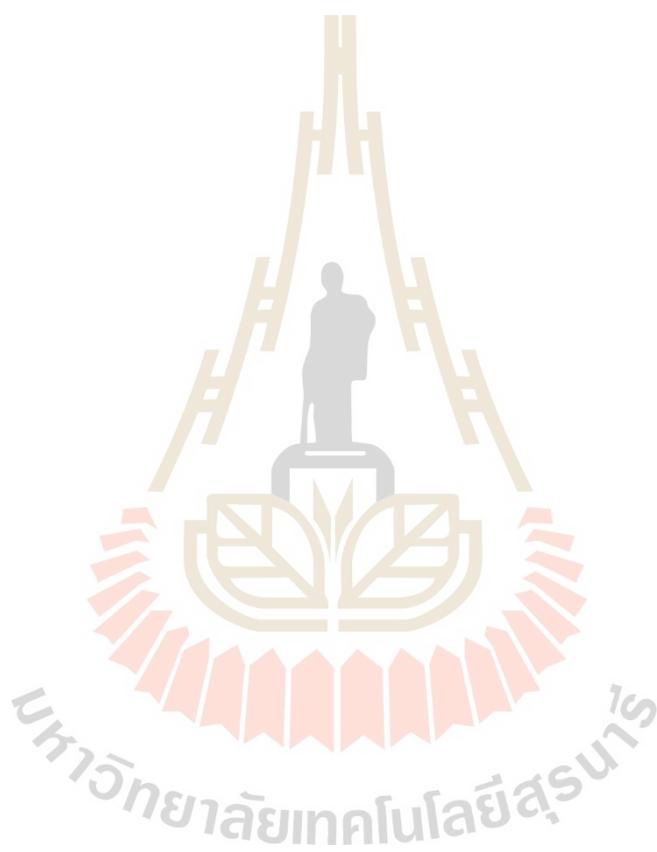
3. การตกตะกอนแมงกานีส ใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ปรับค่า pH สารละลายที่ 11 สามารถตกตะกอนแมงกานีสได้ประมาณ 99% ซึ่งเป็นสารประกอบแมงกานีสออกไซด์ที่มีการปนเปื้อนโซเดียมซัลเฟต การล้างน้ำสามารถกำจัดโซเดียมซัลเฟตและทำให้ความบริสุทธิ์ของผลิตภัณฑ์สูงขึ้น (ความบริสุทธิ์ 96.32%)

4. การตกตะกอนลิเทียม ใช้อัตราส่วนโมลของไอออนลิเทียมต่อไอโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟตที่ 1 ต่อ 6 อุณหภูมิ 90°C ระยะเวลาในการตกตะกอน 60 นาที สามารถตกตะกอนลิเทียมได้ประมาณ 83% เกิดเป็นสารประกอบลิเทียมฟอสเฟตที่มีการปนเปื้อนโซเดียมซัลเฟต การล้างน้ำสามารถกำจัดโซเดียมซัลเฟตและทำให้ความบริสุทธิ์ของผลิตภัณฑ์สูงขึ้น (ความบริสุทธิ์ 99.39%)

5.5 เอกสารอ้างอิง

- Atique Ullah, A.K.M., Fazle Kibria, A.K.M., Akter, M., Khan, M.N.I., Tareq, A.R.M., Firoz, S.H., 2017. Oxidative Degradation of Methylene Blue Using Mn₃O₄ Nanoparticles. *Water Conserv Sci Eng* 1, 249–256.
<https://doi.org/10.1007/s41101-017-0017-3>
- Gu, R., Li, X., Cheng, K., Wen, L., 2019. Application of micro-impinging stream reactors in the preparation of Co and Al co-doped Ni(OH)₂ nanocomposites for supercapacitors and their modification with reduced graphene oxide. *RSC Advances* 9, 25677–25689.
<https://doi.org/10.1039/C9RA03183A>
- Li, N., Li, Q., Yuan, M., Guo, X., Zheng, S., Pang, H., 2019. Synthesis of Co_{0.5}Mn_{0.1}Ni_{0.4}C₂O₄ · nH₂O Micropolyhedrons: Multimetal Synergy for High-Performance Glucose Oxidation Catalysis. *Chemistry – An Asian Journal* 14, 2259–2265.
<https://doi.org/10.1002/asia.201900361>
- Moyseowicz, Adam, Kordek-Khalil, K., Moyseowicz, Agata, 2024. Controlled preparation of carbon cloth decorated with nanostructured Mn(OH)₂/Mn₃O₄ electrodes for high-performance asymmetric supercapacitors. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification* 203, 109871.
<https://doi.org/10.1016/j.cep.2024.109871>
- Schmitz, D., Prasetyo, H., Birich, A., Yeetsorn, R., Friedrich, B., 2024. Co-Precipitation of Metal Oxalates from Organic Leach Solution Derived from Spent Lithium-Ion Batteries (LIBs). *Metals* 14, 80.
<https://doi.org/10.3390/met14010080>
- Shin, D.J., Joo, S.-H., Lee, D., Shin, S.M., 2022. Precipitation of lithium phosphate from lithium solution by using sodium phosphate. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 100, 3760–3767.
<https://doi.org/10.1002/cjce.24368>
- UNEP, United Nations Environment Programme, International Labour Organisation, World Health Organization (Eds.), 1981. Manganese, Environmental Health Criteria. World Health Organization, Geneva.

Wang, Hao, Wang, J., Wang, Haifeng, Wang, S., Dong, X., Hao, W., Lu, J., Lu, F., 2023.
Study and Property Characterization of LiMn_2O_4 Synthesized from Octahedral
 Mn_3O_4 . Sustainability 15, 13858.
<https://doi.org/10.3390/su151813858>



บทที่ 6

สรุปและข้อเสนอแนะ

6.1 สรุปผลการวิจัย

การรีไซเคิลแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนที่ผ่านการเผาเป็นกระบวนการสำคัญที่ช่วยลดปัญหาการจัดการแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนเสื่อมสภาพที่เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง ทั้งยังลดการพึ่งพาทรัพยากรแร่ธรรมชาติที่มีแนวโน้มกำลังลดลง และช่วยลดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมจากมลพิษ วิทยานิพนธ์นี้มุ่งเน้นการศึกษาเกี่ยวกับการรีไซเคิลแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนที่ผ่านการเผาโดยใช้กระบวนการโลหวิทยาสารละลาย ในการกู้คืนโลหะมีค่าดังนี้ ลิเทียม นิกเกิล โคบอลต์ และแมงกานีส จากผงอิเล็กทรอนิกส์ที่ผ่านการเผา โดยศึกษาอิทธิพลของตัวแปรที่ส่งผลต่อการชะละลายและการตกตะกอนโลหะ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการกู้คืนโลหะ

ผลการศึกษาพบว่า การเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายกรดซัลฟิวริกส่งผลให้ประสิทธิภาพการชะละลายของลิเทียมและแมงกานีสเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน ในขณะที่นิกเกิลและโคบอลต์ไม่ได้ส่งผลอย่างมีนัยสำคัญ อัตราส่วนของแข็งต่อของเหลวที่เหมาะสมที่สุดคือ 50 กรัมต่อลิตร เนื่องจากให้ประสิทธิภาพการชะละลายสูง การเพิ่มอุณหภูมิในการชะละลายทำให้ประสิทธิภาพการชะละลายของลิเทียม แมงกานีส นิกเกิล และโคบอลต์เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อใช้อุณหภูมิสูงกว่า 60°C การใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นสารรีดิวซ์แสดงให้เห็นถึงความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการชะละลาย โดยเฉพาะในกรณีของนิกเกิลและโคบอลต์ ซึ่งมีประสิทธิภาพการชะละลายเพิ่มขึ้นอย่างมากเมื่อใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ความเข้มข้นมากกว่า 1% นอกจากนี้ อิทธิพลของอุณหภูมิร่วมกับการใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ยังส่งผลต่อจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการชะละลาย โดยกลไกการชะละลายของลิเทียม นิกเกิล และโคบอลต์สามารถอธิบายได้ด้วยสมการ Avrami ซึ่งเป็นกลไกการแพร่ร่วมกับการควบคุมปฏิกิริยาบนพื้นผิว การใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ช่วยลดพลังงานกระตุ้น ทำให้ปฏิกิริยาการชะละลายเกิดขึ้นเร็วขึ้นและมีประสิทธิภาพมากกว่าการใช้อุณหภูมิสูงเพียงอย่างเดียวในการเร่งปฏิกิริยา

ผลการศึกษการตกตะกอนโลหะแสดงให้เห็นว่า การขจัดอะลูมิเนียมจากสารละลายทำได้โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 30% ปรับค่า pH ที่ 7 ซึ่งสามารถขจัดอะลูมิเนียมออกจากสารละลายได้เกือบทั้งหมด อย่างไรก็ตาม มีการารสูญเสียโลหะมีค่าบางส่วน โดยตะกอนที่เกิดขึ้นเป็นสารประกอบนิกเกิล-โคบอลต์-อะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ สำหรับการตกตะกอนนิกเกิลโคบอลต์ และแมงกานีสให้เป็นสารประกอบออกซาลेटไดไฮเดรต โดยใช้กรดออกซาลิกต่อไอออน

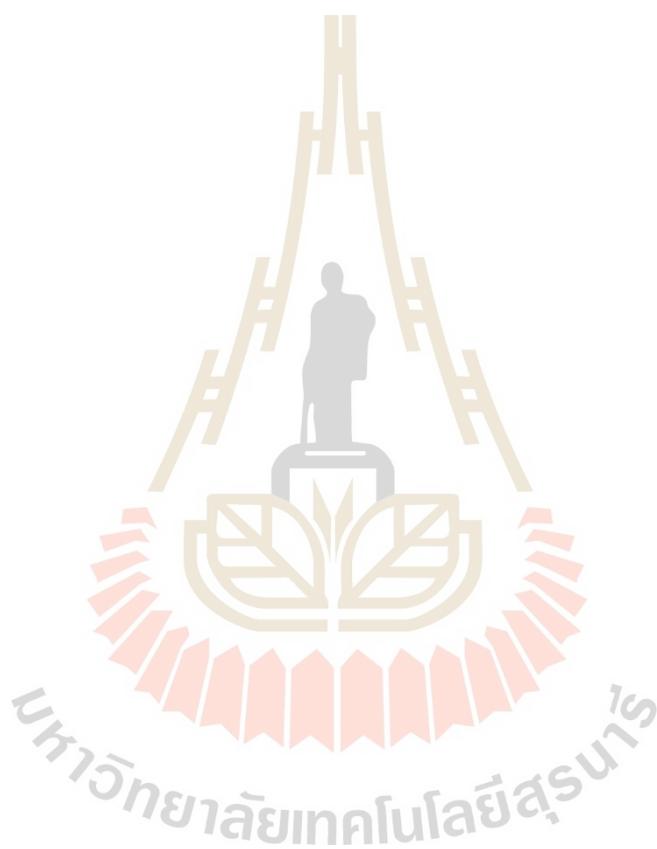
นิกเกิลในอัตราส่วนโมล 1.5 ต่อ 1 ที่อุณหภูมิ 60°C และเวลาการตกตะกอน 30 นาที สามารถตกตะกอนนิกเกิลและโคบอลต์ได้ถึง 99% และแมงกานีส 60% อย่างไรก็ตาม แมงกานีสส่วนหนึ่งยังคงเหลือในสารละลาย จึงจำเป็นต้องใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 30% ปรับค่า pH 11 เพื่อให้แมงกานีสตกตะกอนเป็นแมงกานีสออกไซด์ ในขั้นตอนสุดท้าย การตกตะกอนลิเทียมทำได้โดยใช้โซเดียมไฮดรเจนฟอสเฟตต่อลิเทียมไอออนในอัตราส่วนโมล 6 ต่อ 1 ที่อุณหภูมิ 90°C และเวลา 60 นาที สามารถตกตะกอนลิเทียมได้ 83% ผลิตภัณฑ์ที่จากการตกตะกอนทั้งหมดจะต้องนำไปล้างน้ำดีไอเพื่อกำจัดสารปนเปื้อนและเพิ่มความบริสุทธิ์ให้กับผลิตภัณฑ์

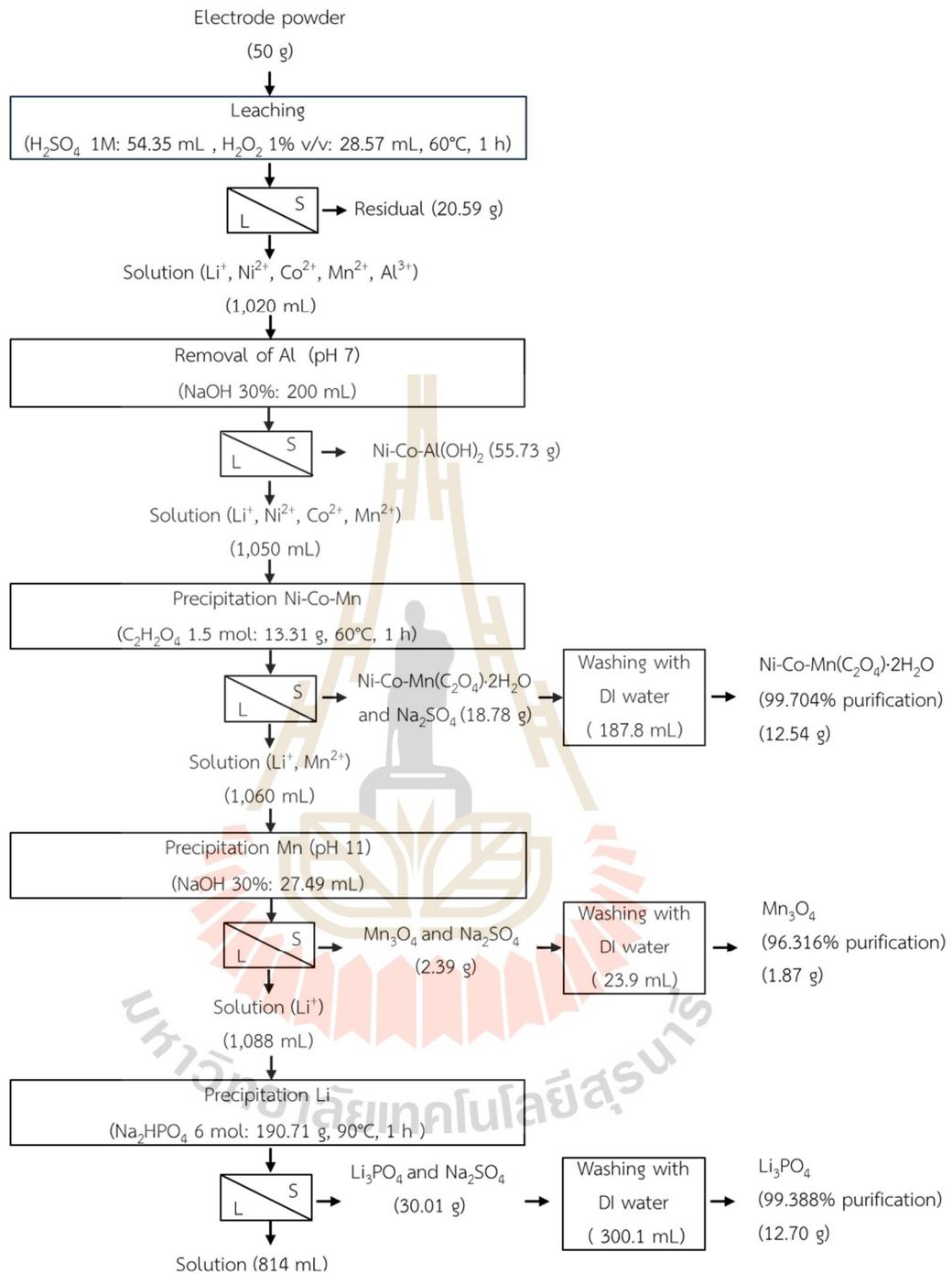
6.2 ผังการไหลตัวและสมดุลวัสดุของกระบวนการ

ผลการทดลองการรีไซเคิลแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนที่ผ่านการเผาด้วยกระบวนการโลหวิทยา สารละลายภายใต้สภาวะการทดลองที่เหมาะสม สามารถสรุปและอธิบายด้วยผังการไหลตัวและสมดุลวัสดุของกระบวนการทั้งหมด แสดงในรูปที่ 6.1 โดยผังการไหลจะช่วยแสดงให้เห็นภาพรวมของขั้นตอนต่าง ๆ ของกระบวนการรีไซเคิล ตั้งแต่การชะละลายโลหะ การตกตะกอนโลหะ และการเพิ่มความบริสุทธิ์ของผลิตภัณฑ์ รวมถึงปริมาณของวัตถุดิบและน้ำหนักผลิตภัณฑ์ที่เกี่ยวข้องในแต่ละขั้นตอน รายละเอียดมีดังนี้

วัตถุดิบตั้งต้นคือผงอิเล็กโทรดน้ำหนัก 50 กรัม ถูกนำมาชะละลายด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 1 โมลาร์ ปริมาณ 54.35 มิลลิลิตร อุณหภูมิในการชะละลาย 60°C เวลาในการชะละลาย 1 ชั่วโมง ผลิตภัณฑ์ที่ได้คือตะกอนที่ไม่ถูกชะละลายน้ำหนัก 20.59 กรัม และสารละลายปริมาตร 1,020 มิลลิลิตร สารละลายนี้ถูกนำไปตกตะกอนอะลูมิเนียมโดยการปรับค่า pH เป็น 7 ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 30% ปริมาณ 200 มิลลิลิตร เกิดผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบนิกเกิล-โคบอลต์-อะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์น้ำหนัก 55.73 กรัม และสารละลายหลังกรองปริมาตร 1,050 มิลลิลิตร จากนั้น สารละลายถูกนำไปตกตะกอนโลหะนิกเกิล โคบอลต์ และแมงกานีสด้วยกรดออกซาลิก 1.5 โมลาร์ ปริมาณ 13.31 กรัม ที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ผลิตภัณฑ์ที่ได้คือตะกอนนิกเกิล-โคบอลต์-แมงกานีสออกซาลेट ไดไฮเดรตและโซเดียมซัลเฟตน้ำหนัก 18.78 กรัม ตะกอนดังกล่าวถูกล้างด้วยน้ำ 187.8 มิลลิลิตร เพื่อกำจัดโซเดียมซัลเฟต ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีความบริสุทธิ์ 99.704% น้ำหนัก 12.54 กรัม ในขั้นตอนต่อมา สารละลายที่ผ่านการกรอง 1,060 มิลลิลิตร ถูกนำไปตกตะกอนแมงกานีสด้วยการใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 30% ปริมาณ 27.49 มิลลิลิตร ปรับค่า pH เป็น 11 ผลิตภัณฑ์ที่ได้คือตะกอนแมงกานีสออกไซด์และโซเดียมซัลเฟตน้ำหนัก 2.39 กรัม นำผลิตภัณฑ์ที่ได้ล้างด้วยน้ำ 23.9 มิลลิลิตร ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีความบริสุทธิ์ 96.32% น้ำหนัก 1.87 กรัม ในขั้นตอนสุดท้าย สารละลายปริมาตร 1,088 มิลลิลิตร ถูกนำไปตกตะกอนลิเทียมด้วยโซเดียมไฮดรเจนฟอสเฟต 6 โมลาร์ ปริมาณ 190.71 กรัม ตกตะกอนที่อุณหภูมิ 90°C เป็นเวลา 1

ชั่วโมง ได้ผลิตภัณฑ์ที่ได้คือตะกอนลิเทียมฟอสเฟตร่วมกับโซเดียมซิลเฟตน้ำหนัก 30.01 กรัม ตะกอนดังกล่าวถูกล้างด้วยน้ำ 300.1 มิลลิลิตร ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีความบริสุทธิ์ 99.39% น้ำหนัก 12.70 กรัม ส่วนสารละลายที่เหลือจากกระบวนการกรองในขั้นตอนสุดท้ายมีปริมาตร 814 มิลลิลิตร ซึ่งสามารถนำไปบำบัดหรือใช้หมุนเวียนผสมกับสารละลายในขั้นตอนการตกตะกอนลิเทียม





รูปที่ 6.1 ผังการไหลตัวและสมดุลวัสดุสำหรับการรีไซเคิลแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนที่ผ่านการเผาด้วยกระบวนการโลหวิทยาสารละลาย

6.3 ข้อเสนอแนะ

จากผลการศึกษาการรีไซเคิลแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนที่ผ่านการเผา พบว่าการใช้กระบวนการโลหวิทยาสารละลายเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพในการกู้คืนโลหะมีค่า เช่น ลิเทียม นิกเกิล โคบอลต์ และแมงกานีส จากผงอิเล็กทรอนิกส์ที่ผ่านการเผา โดยการชะละลายและการตกตะกอนเป็นขั้นตอนสำคัญที่ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการกู้คืนโลหะมีค่า การรีไซเคิลแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนมีการพัฒนาอย่างต่อเนื่อง เพื่อให้การรีไซเคิลมีประสิทธิภาพและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมมากขึ้น ดังนั้นข้อเสนอแนะสำหรับการวิจัยมีดังนี้

1. การแยกผงอิเล็กทรอนิกส์ออกจากส่วนประกอบอื่น ๆ ควรมีการศึกษาและพัฒนาเทคโนโลยีการบดและการคัดแยกประเภทวัสดุ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการแยกผงอิเล็กทรอนิกส์ลิเทียมไอออน โดยเน้นการใช้เทคโนโลยีที่ทันสมัย เช่น การคัดแยกด้วยวิธีแม่เหล็กหรือการแยกด้วยกระแสไฟฟ้าสถิต การแยกด้วยอนุภาคด้วยการสั่น ซึ่งมีประสิทธิภาพสูงในการคัดแยกวัสดุอย่างแม่นยำ และสามารถจัดการกับความหลากหลายของวัสดุในแบตเตอรี่ เพื่อลดการสูญเสียวัสดุมีค่าและผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมให้ต่ำที่สุด

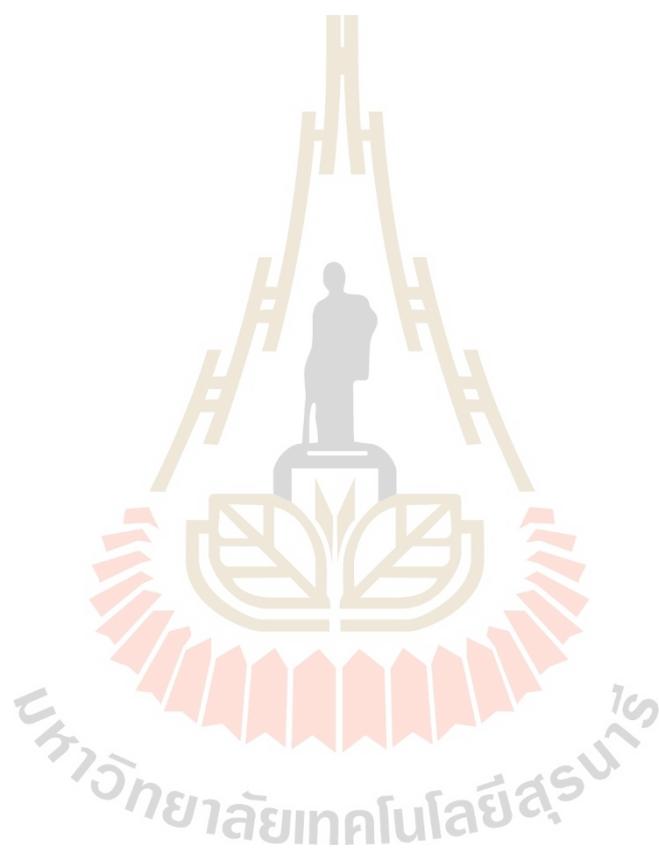
2. การปรับปรุงกระบวนการชะละลาย ควรมีการศึกษาและพัฒนาสารชะละลายและสารรีดิวซ์ที่ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการชะละลายของโลหะจากแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน โดยเลือกใช้สารที่มีความปลอดภัยและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมมากขึ้น นอกจากนี้ ควรพิจารณาการลดการใช้สารเคมีที่เป็นอันตราย เช่น กรดและสารออกซิไดซ์ที่มีความรุนแรง เพื่อให้กระบวนการรีไซเคิลเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมและมีความยั่งยืนมากยิ่งขึ้น

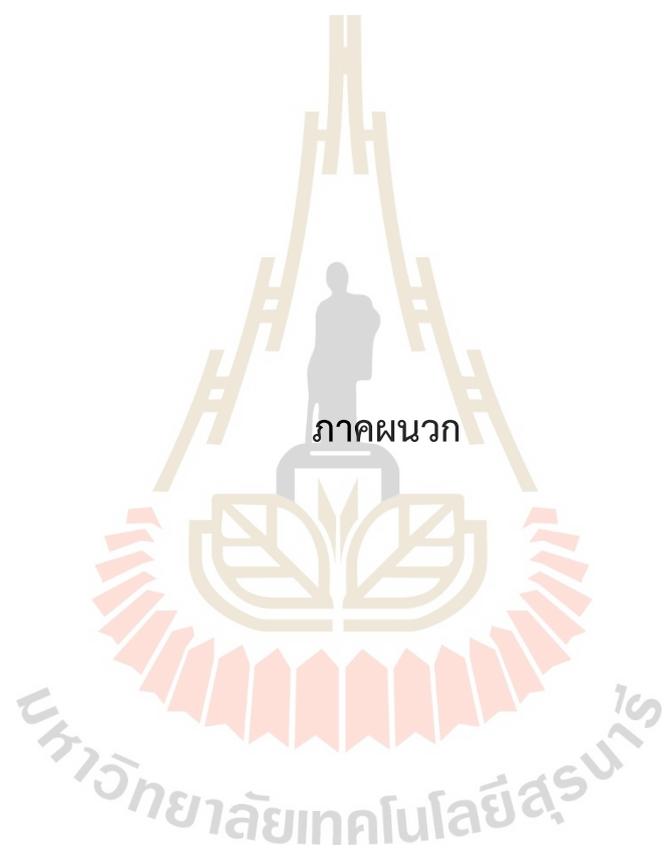
3. การปรับปรุงกระบวนการตกตะกอน ควรมีการศึกษาและพัฒนาสารตกตะกอนทางเลือกที่สามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการตกตะกอนโลหะได้ดีขึ้น โดยเน้นสารที่ช่วยลดการปนเปื้อนในผลิตภัณฑ์ขั้นสุดท้าย เช่น สารที่มีความจำเพาะต่อโลหะเป้าหมาย นอกจากนี้ ควรพิจารณาปรับสภาวะในกระบวนการ เช่น ค่า pH อุณหภูมิ และอัตราส่วนสารตกตะกอนต่อสารละลาย เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีความบริสุทธิ์สูงขึ้น ลดการใช้สาร และลดการสูญเสียของโลหะมีค่า

4. การวิเคราะห์ต้นทุนและความยั่งยืน ควรมีการศึกษาและวิเคราะห์ในเชิงเศรษฐศาสตร์เกี่ยวกับกระบวนการรีไซเคิลแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนในทุกขั้นตอน โดยเฉพาะการคำนวณต้นทุนรวมทั้งวัตถุดิบ สารเคมี พลังงาน และกระบวนการบำบัดของเสีย รวมถึงการประเมินผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม เช่น การปล่อยก๊าซเรือนกระจกและมลพิษทางน้ำ การศึกษานี้จะช่วยให้สามารถพัฒนากระบวนการที่มีประสิทธิภาพและความคุ้มค่าทางเศรษฐศาสตร์

5. การนำผลิตภัณฑ์มาใช้ประโยชน์ ควรมีการวิจัยและพัฒนาวิธีการนำผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการตกตะกอน เช่น ลิเทียมฟอสเฟต นิกเกิล-โคบอลต์-แมงกานีสออกไซด์ ไดไฮเดรต นิกเกิล-โคบอลต์-อะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ และแมงกานีสออกไซด์ มาใช้ใหม่ในอุตสาหกรรมที่เกี่ยวข้อง

เช่น การผลิตแบตเตอรี่ใหม่หรือในกระบวนการอุตสาหกรรมอื่น ๆ การนำผลิตภัณฑ์กลับมาใช้จะช่วยเพิ่มมูลค่าเชิงเศรษฐกิจ ลดความจำเป็นในการใช้ทรัพยากรใหม่ และเป็นแนวทางการศึกษาให้กับงานวิจัยอื่นได้







ภาคผนวก ก

ผลการทดลองเพิ่มเติม

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

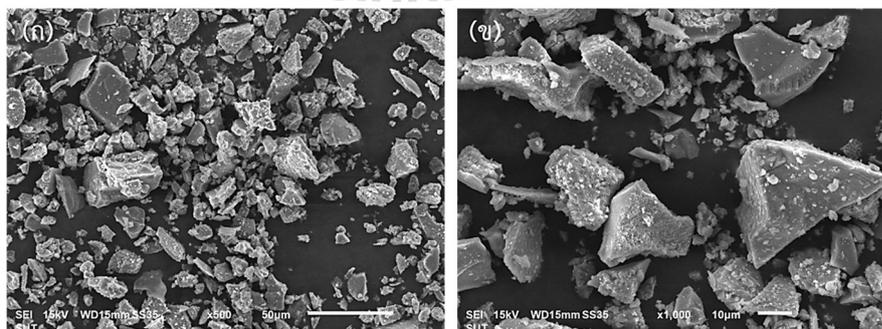
ภาคผนวก ก

ผลวิเคราะห์ปริมาณธาตุโดยน้ำหนักของตะกอนที่ไม่ถูกชะละลายในบทที่ 4 หัวข้อที่ 4.3.3.3 พบว่าที่เวลาชะละลาย 120 นาที การใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการชะละลายโลหะ โดยสามารถสกัดนิกเกิลออกได้อย่างสมบูรณ์และลดการตกค้างของโคบอลต์ในตะกอนให้น้อยลง ดังแสดงในตารางที่ ก-1

ตารางที่ ก-1 ตะกอนที่ไม่ถูกชะละลาย วิเคราะห์ด้วยเทคนิค ICP-OES

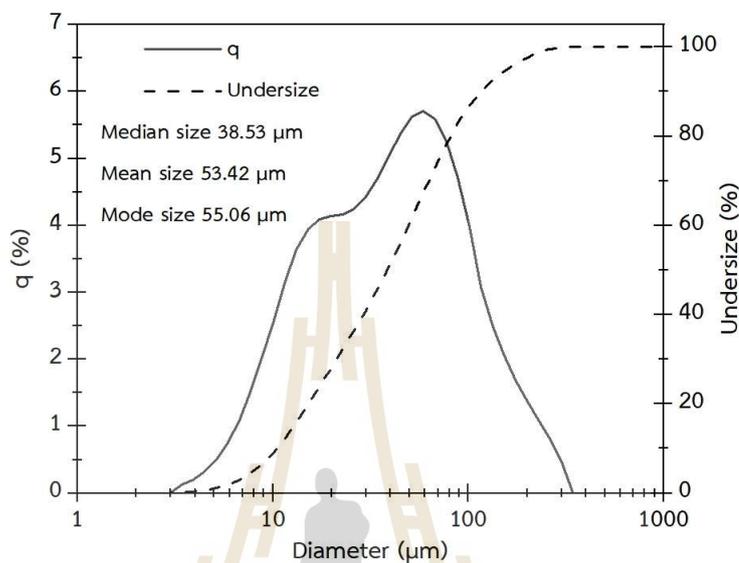
ตัวอย่าง	ธาตุ (wt.%)					
	Li	Co	Ni	Mn	Al	other
ตะกอนที่ไม่ถูกชะละลาย กรณีไม่ได้ใช้ H ₂ O ₂ (H ₂ SO ₄ 1 M, S/L 10g/200 mL, เวลา 120 นาที)	n/a	4.57	4.55	n/a	2.44	90.73
ตะกอนที่ไม่ถูกชะละลาย กรณีใช้ H ₂ O ₂ (สภาวะการทดลอง:H ₂ SO ₄ 1 M, S/L 10 g/200 mL, H ₂ O ₂ 1%, เวลา 120 นาที)	n/a	0.29	n/a	n/a	1.31	98.40

การตกตะกอนกำจัดธาตุมลทิน (หัวข้อที่ 5.3.1) เกิดสารประกอบ Ni-Co-Al(OH)₃ ซึ่งตะกอนที่เกิดขึ้นมีขนาดค่อนข้างใหญ่และไม่มีรูปร่างที่ชัดเจน ดังแสดงในรูปที่ ก-1



รูปที่ ก-1 พื้นที่ผิวของตะกอน pH 7 ด้วยเทคนิค SEM ที่กำลังขยาย (ก) 500 เท่า (ข) 1000 เท่า

การตกตะกอนกำจัดธาตุมลทิน (หัวข้อที่ 5.3.1) เกิดสารประกอบ $\text{Ni-Co-Al}(\text{OH})_3$ ที่มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 53.42 ไมครอน ดังแสดงในรูปที่ ก-2



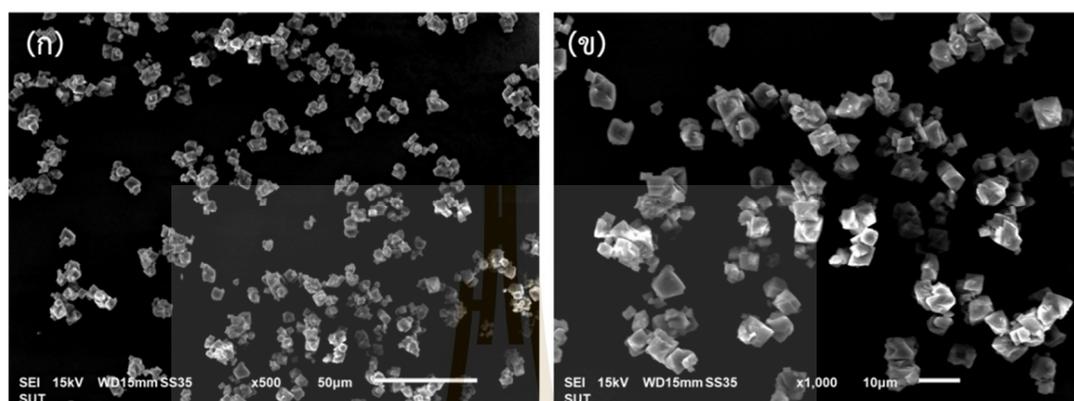
รูปที่ ก-2 ผลวิเคราะห์ขนาดอนุภาคตะกอน pH 7

การตกตะกอนนิกเกิล-โคบอลต์-แมงกานีส (หัวข้อที่ 5.3.2) ได้มีการศึกษาอัตราส่วนโมลาร์ของกรดออกซาลิกต่อไอออนนิกเกิลในช่วง 0.5-15:1 พบว่าสารละลายที่ผ่านการกรองมีลักษณะสีใสเมื่ออัตราส่วนกรดออกซาลิกมากกว่า 0.5 ดังแสดงในรูปที่ ก-3

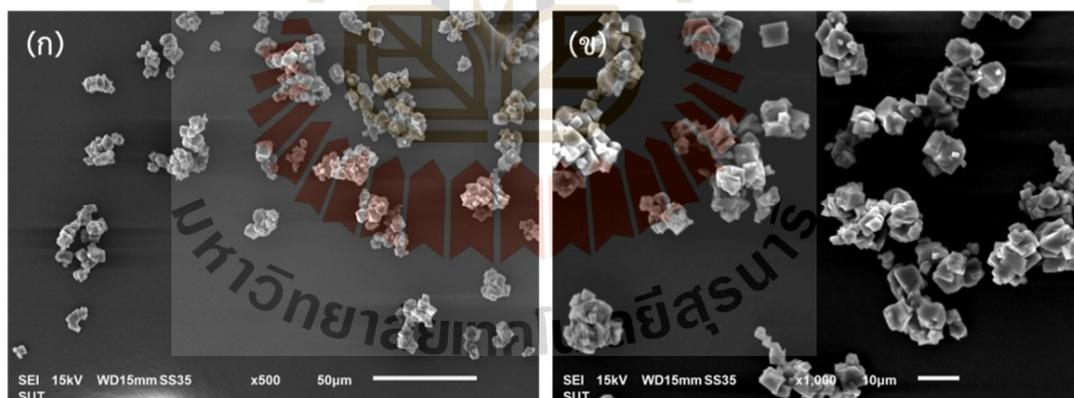


รูปที่ ก-3 สารละลายหลังตกตะกอนโคบอลต์-นิกเกิล-แมงกานีส

การตกตะกอนนิกเกิล-โคบอลต์-แมงกานีส (หัวข้อที่ 5.3.2) เกิดสารประกอบโคบอลต์-นิกเกิล-แมงกานีส ออกซาเลทไดไฮเดรต ซึ่งมีขนาดอนุภาคเล็กและลักษณะเป็นทรงสี่เหลี่ยม ดังแสดงในรูปที่ ก-4 และ ก-5

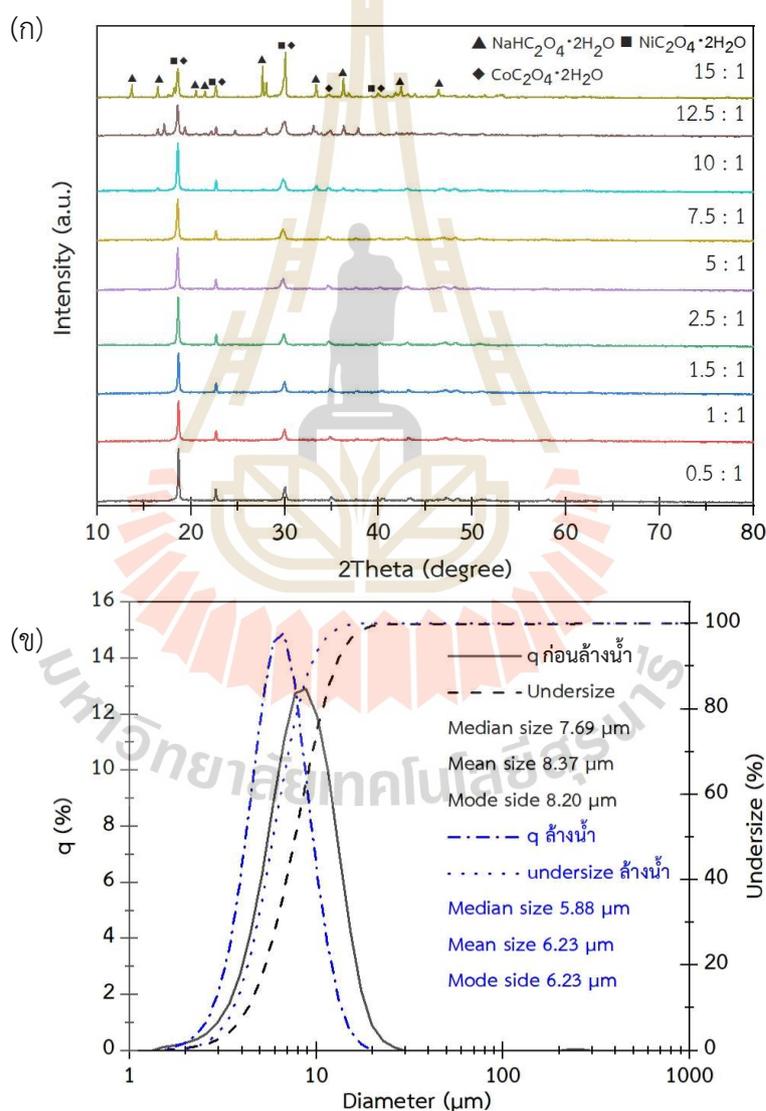


รูปที่ ก-4 ลักษณะพื้นผิวของตะกอนโคบอลต์-นิกเกิล-แมงกานีส ออกซาเลทไดไฮเดรต ด้วยเทคนิค SEM ที่กำลังขยาย (ก) 500 เท่า (ข) 1000 เท่า



รูปที่ ก-5 ลักษณะพื้นผิวของตะกอนโคบอลต์-นิกเกิล-แมงกานีส ออกซาเลท ไดไฮเดรต ที่ผ่านการล้างน้ำ ด้วยเทคนิค SEM ที่กำลังขยาย (ก) 500 เท่า (ข) 1000 เท่า

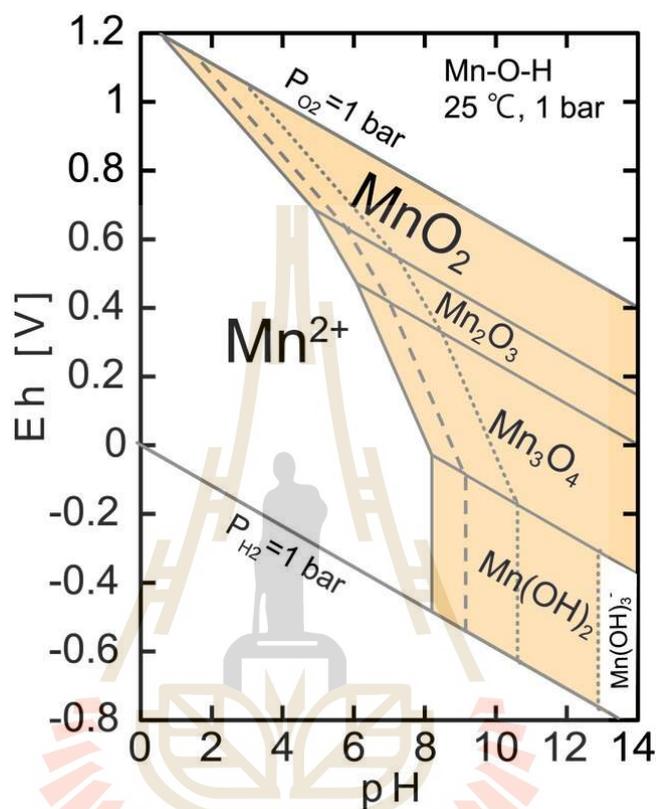
ผลการวิเคราะห์ XRD การตกตะกอนนิกเกิล-โคบอลต์-แมงกานีส (หัวข้อที่ 5.3.2) พบว่าเกิดสารประกอบโคบอลต์-นิกเกิล-แมงกานีส ออกซาเลท ไดไฮเดรต ในทุกอัตราส่วนของกรดออกซาลิกที่ศึกษา อย่างไรก็ตาม การเติมกรดออกซาลิกที่มากกว่าอัตราส่วน 7.5 จะเกิดโซเดียมออกซาเลท ไดไฮเดรตเกิดขึ้น ดังแสดงรูปที่ ก-6 จากการทดลองพบว่าอัตราส่วน 1.5 เป็นสภาวะการตกตะกอนนิกเกิล-โคบอลต์-แมงกานีสออกซาเลทไดไฮเดรตที่เหมาะสม ซึ่งขนาดอนุภาคก่อนล้างน้ำมีขนาดเฉลี่ย 8.37 ไมครอน เมื่อนำสารประกอบล้างน้ำพบว่าขนาดอนุภาคมีขนาดเล็กลงเหลือขนาดเฉลี่ย 6.23 ไมครอน ดังแสดงในรูปที่ ก-7



รูปที่ ก-6 ผลวิเคราะห์ขนาดอนุภาคตะกอนโคบอลต์-นิกเกิล ออกซาเลท ไดไฮเดรต (ก) XRD

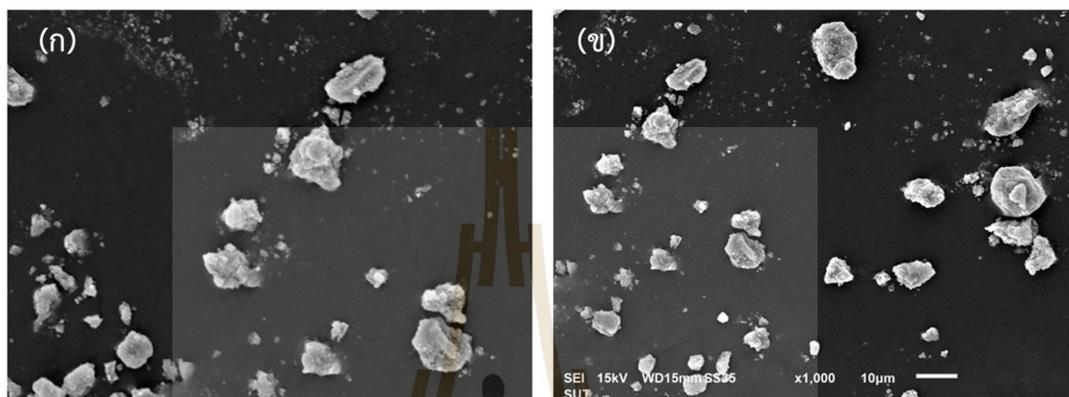
(ข) ขนาดอนุภาค

ในงานวิจัยนี้ศึกษาค่า pH ของการตกตะกอนแมงกานีส (หัวข้อ 5.3.3) ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ เพื่อให้เกิดการตกตะกอนแมงกานีสไฮดรอกไซด์และแมงกานีสออกไซด์ ซึ่งผลการศึกษาสอดคล้องกับแผนภาพ Eh-pH (รูปที่ ก-7)

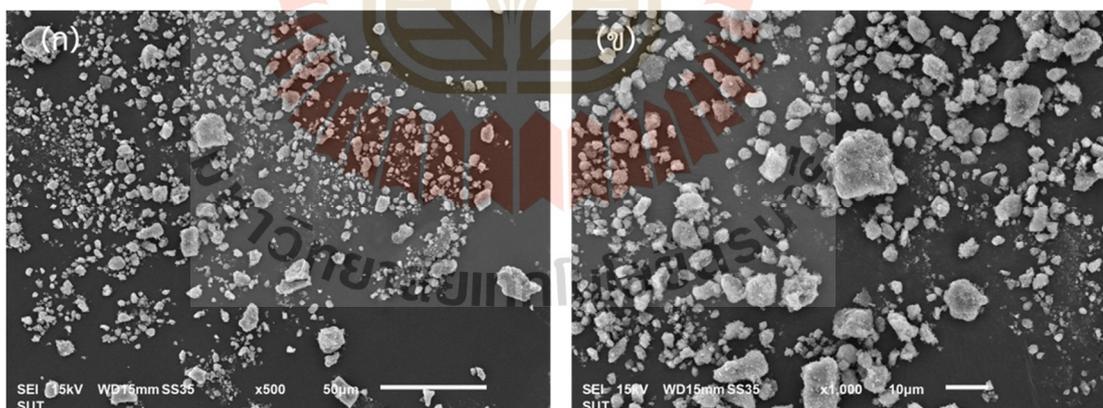


รูปที่ ก-7 แผนภาพ Eh-pH ของระบบ Mn-O-H (Noda et al., 2019)

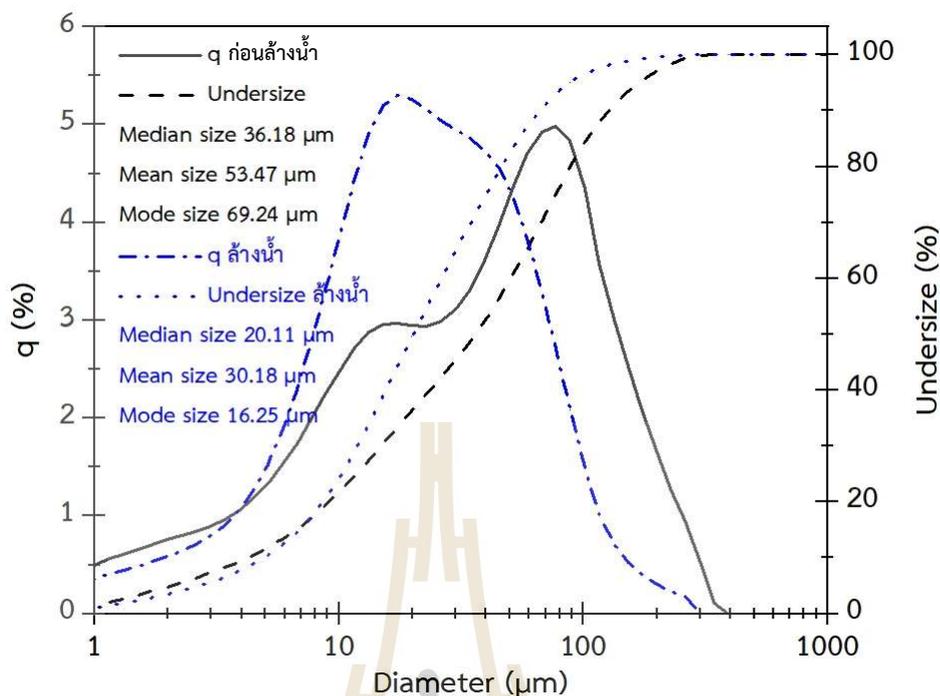
ในหัวข้อ 5.3.3 ศึกษาการตกตะกอนแมงกานีส ซึ่งพบว่าที่ pH 10 เกิดสารประกอบแมงกานีสออกไซด์ที่มีลักษณะรูปร่างไม่แน่นอน (รูปที่ ก-8 และ ก-9) และมีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 53.47 ไมครอน เมื่อนำตะกอนไปล้างน้ำพบว่าขนาดอนุภาคเล็กลงมีขนาดเฉลี่ย 30.18 ไมครอน ดังแสดงในรูปที่ ก-10



รูปที่ ก-8 ลักษณะพื้นผิวของตะกอนแมงกานีสออกไซด์ ด้วยเทคนิค SEM ที่กำลังขยาย (ก) 500 เท่า (ข) 1000 เท่า

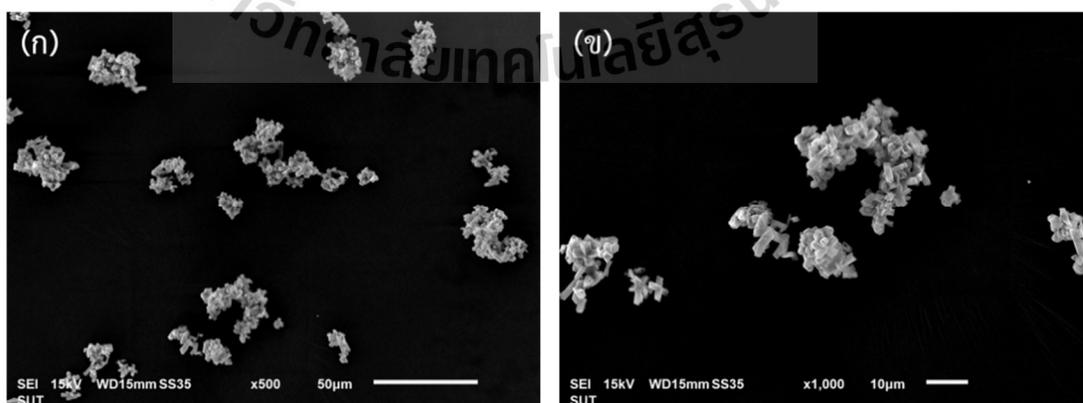


รูปที่ ก-9 ลักษณะพื้นผิวของตะกอนแมงกานีสออกไซด์ ที่ผ่านการล้างน้ำ ด้วยเทคนิค SEM ที่กำลังขยาย (ก) 500 เท่า (ข) 1000 เท่า

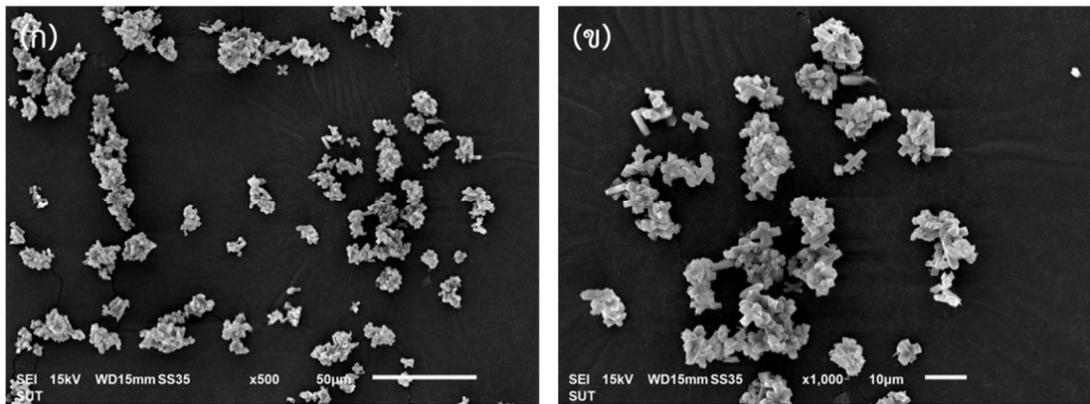


รูปที่ ก-10 ผลวิเคราะห์ขนาดอนุภาคตะกอนแมงกานีสออกไซด์

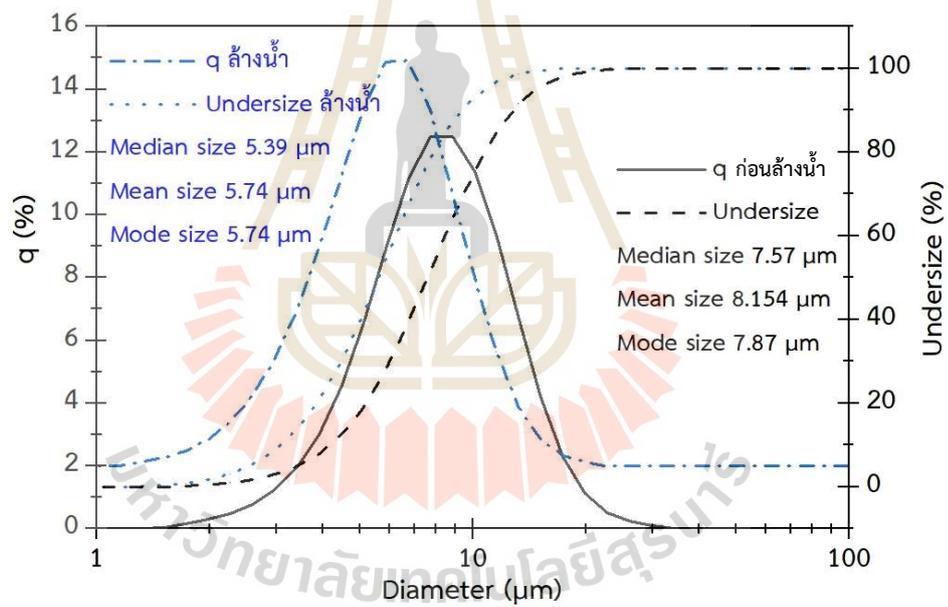
การตกตะกอนลิเทียมฟอสเฟต (หัวข้อที่ 5.3.4) โดยใช้อัตราส่วนโซเดียมไบฟอสเฟตต่อไอออนลิเทียม 6:1 พบว่าเกิดสารประกอบที่มีขนาดเล็กและมีลักษณะรูปทรงเป็นแท่งเหลี่ยม (รูปที่ ก-11 และ ก-12) และมีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 8.15 ไมครอน เมื่อนำตะกอนไปล้างน้ำพบว่าขนาดอนุภาคเล็กลงมีขนาดเฉลี่ย 5.74 ไมครอน ดังแสดงในรูปที่ ก-13



รูปที่ ก-11 ลักษณะพื้นผิวของตะกอนลิเทียมฟอสเฟต ด้วยเทคนิค SEM ที่กำลังขยาย (ก) 500 เท่า (ข) 1000 เท่า



รูปที่ ก-12 ลักษณะพื้นผิวของตะกอนลิเทียมฟอสเฟต ที่ผ่านการล้างน้ำ ด้วยเทคนิค SEM ที่กำลังขยาย (ก) 500 เท่า (ข) 1000 เท่า



รูปที่ ก-13 ผลวิเคราะห์ขนาดอนุภาคตะกอนลิเทียมฟอสเฟต

ภาคผนวก ข
บทความวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่ในระหว่างการศึกษา

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

บทความวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่ในระหว่างการศึกษา

Wongnaree, N., Yingnakorn, T., Ma-Ud, N., Sriklang, L., & Khumkoa, S. (2025). **Recovery of valuable metals from leached solutions of black mass through precipitation method.** *Results in Engineering*, 25, 104190.

<https://doi.org/10.1016/j.rineng.2025.104190>

Wongnaree, N., Patcharawit, T., Yingnakorn, T., & Khumkoa, S. (2024). **Leaching Kinetics of Valuable Metals from Calcined Material of Spent Lithium-Ion Batteries.** *ACS Omega*, 9(47), 46822–46833.

<https://doi.org/10.1021/acsomega.4c05086>

Wongnaree, N., Sriklang, L., Kansomket, C., Chandakhiaw, T., Patcharawit, T., & Khumkoa, S. (2023). **Precipitation of Lithium Phosphate from Cathode Materials of Spent Lithium-Ion Battery by Hydrometallurgy Process.** *Materials Science Forum*, 1099, 175–180.

<https://doi.org/10.4028/p-arh30R>

Patcharawit, T., Kansomket, C., Wongnaree, N., Kritsrikan, W., Yingnakorn, T., & Khumkoa, S. (2022). **Hybrid Recovery of Copper and Silver from PV Ribbon and Ag Finger of EOL Solar Panels.** *International Journal of Energy and Power Engineering*, 16(6).

Wongnaree, N., Kritsarikun, W., Ma-ud, N., Kansomket, C., Udomphol, T., & Khumkoa, S. (2020). **Recovery of Silver from Solar Panel Waste: An Experimental Study.** *Materials Science Forum*, 1009, 137–142.

<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.1009.137>

Laungsakulthai, K., Chandakhiaw, T., Wongnaree, N., Thampiriyanon, J., Kritsarikun, W., & Khumkoa, S. (2020). **Smelting Reduction of Spent Catalyst Containing Nickel: A Preliminary Study.** *Materials Science Forum*, 1009, 162–167.

<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.1009.162>



Contents lists available at ScienceDirect

Results in Engineering

journal homepage: www.sciencedirect.com/journal/results-in-engineering

Research paper

Recovery of valuable metals from leached solutions of black mass through precipitation method



Natcha Wongnaree , Tanongsak Yingnakorn, Natthicha Ma-Ud, Loeslakkhana Sriklang, Sakhob Khumkoa

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

ARTICLE INFO

Keywords:
Spent lithium-ion battery
Valuable metals
Calcined black mass
Leached Solution
Precipitation
Recovery

ABSTRACT

The increasing demand for lithium-ion batteries (LIBs) has raised significant concerns regarding the sustainable management of spent batteries, particularly recovering valuable metals. After the separation and leaching of black mass from spent batteries, the resulting pregnant solution served as the initial solution for valuable metals recovery in this investigation. The precipitation-based methods for separating and recovering Al, Ni, Co, Mn, and Li from the pregnant solution were investigated. Initially, Al ions were selectively removed using a NaOH solution, achieving approximately 98.18 % Al removal. Then, Ni, Co, and a part of Mn ions were selectively precipitated using oxalic acid, resulting in the recovery of approximately 99 % of Ni and Co and 84 % of Mn as Ni-Co-Mn oxalate dihydrate compound with a purity of 99.70 %. The remaining Mn ions were then separated using a NaOH solution, precipitating around 99 % of Mn as Mn_3O_4 with a purity of 96.32 %. Lastly, Li ions were selectively precipitated using disodium hydrogen phosphate, resulting in approximately 83 % recovery as Li_3PO_4 with a purity of 99.39 %. The comprehensive material balance for the proposed process was also evaluated in this study.

1. Introduction

Lithium-ion batteries (LIBs) are crucial for powering electric vehicles and electronic devices due to their performance, high energy density and high cell voltage, leading to increasing demand for LIBs consumption [1,2]. The LIB industry has experienced rapid growth in recent years and continues to drive lithium consumption. Lithium, which is one of the core elements that provides high reactivity and electrical conductivity [3,4] demand increased from 9760 tons in 2015 to an estimated 12,160 tons by 2020, with projections reaching 21,520 tons by 2025 [5,6]. In LIBs, the type of battery is identified by materials made in the cathode depending on the functional properties and application, such as Li (Ni/Mn/Co) O_2 (NMC), $LiMn_2O_2$ (LMO), $LiCoO_2$ (LCO), and $LiFePO_4$ (LFP) [7,2]. However, with a relatively short lifespan of 3 to 5 years, LIBs are expected to generate a substantial volume of waste batteries shortly. Improper disposal of spent LIBs poses significant environmental risks due to their high content of hazardous heavy metals and leads to resource waste. These end-of-life batteries contain valuable metals such

as Li, Ni, Co, and Mn. Therefore, recovering and reusing these metals conserves scarce resources and helps reduce environmental pollution [8–11].

In the recycling industry, spent LIBs are commonly categorised into two pathways: pyrometallurgical and hydrometallurgical processes (or a combination of methods). Pyrometallurgy involves melting batteries at high temperatures to extract valuable metals as mixed alloys and slag, while hydrometallurgy refers to using aqueous solutions to leach valuable metals and recover the target metals from the leached solution [12, 7]. Pretreatment of spent LIBs is required prior to the processes. Waste LIBs are necessary to discharge the residual electricity energy before separation to avoid the risk of self-ignition or short circuit [13,14]. The active cathode and anode materials, known as black mass, are then separated from other parts of the spent batteries by several methods, such as calcination treatment, mechanical separation, and solution treatment [7,15,16]. For example, calcination treatment can be employed in the temperature range of 150–700 °C to eliminate organic materials and pyrolysis binder (such as PVDF and PTFE) [3,15,1,1]

Abbreviations: LIBs, lithium-ion batteries; ICP-OES, inductively coupled plasma-optical emission spectrometer; XRD, X-ray diffraction; SEM-EDS, scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy.

* Corresponding author.

E-mail address: sakhob@sut.ac.th (S. Khumkoa).

<https://doi.org/10.1016/j.rineng.2025.104190>

Received 14 October 2024; Received in revised form 17 January 2025; Accepted 27 January 2025

Available online 28 January 2025

2590-1230/© 2025 The Author(s). Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

resulting in separation of black mass from current conductors (Al and Cu foils) and other parts.

Hydrometallurgy is one of the common methods for recovering valuable metals from spent LIBs. This approach involves a series of steps, including pretreatment, sulfuric acid leaching [17–19], impurity removal, solvent extraction, and chemical precipitation [20–22]. These combined techniques efficiently extract metals such as Li, Co, Ni, and Mn from the spent batteries [23,24]. Currently, most lithium-ion battery recycling efforts for electric vehicles focus on recovering metals from cathode materials, typically of the $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ type, where $x+y+z=1$ represents the stoichiometric ratio of Ni:Mn:Co [25,2]. Various methods have been developed to extract valuable metals from the leachate of spent lithium-ion batteries. According to existing studies, precipitation is commonly combined with solvent extraction (see examples of precipitation process in Table S1). These approaches aim to recover valuable metals as compound products such as lithium carbonate, lithium phosphate, nickel-manganese-cobalt oxalate dihydrate, cobalt hydroxide, cobalt oxide and manganese oxide [5,6,8,10,26–30].

This study presents the separation of metals by simple precipitation-based methods from a pregnant solution (containing multiple element ions, such as Li, Ni, Co, and Mn, including contamination of Al) obtained from aqueous sulfuric leaching of calcined black mass. This approach aims to optimise the precipitation and recovery efficiency from the pregnant solution, contributing to the conservation of metal resources for LIB technologies. Moreover, a simple calculation of the overall mass balance and cost analysis are evaluated to provide economic viability and the potential scaling up of the method.

2. Material and methods

2.1. Materials and reagents

The calcined black mass was obtained from a company in Thailand that consists of ca. 3.5 wt.% Li, 10 wt.% Co, 12 wt.% Ni, 4 wt.% Mn, and 4 wt.% Al. The chemicals used in the experiments were of analytical grade, including sulfuric acid (H_2SO_4 , QR C^{TM} , 98%), hydrogen peroxide (H_2O_2 , QR C^{TM} , 35%), sodium hydroxide (NaOH, ACI Labscan, 99%) and disodium hydrogen phosphate (Na_2HPO_4 , ACI Labscan, 99%), and oxalic acid ($(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Kemaus, 99%).

2.2. Precipitation method

In this study, a pregnant solution was utilised as the raw material. This solution was obtained through a leaching process of a calcined black mass under a controlled condition of $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, 1 %v/v H_2O_2 , a solid-to-liquid ratio (S/L) of 50 g L^{-1} , and a reaction time of 60 min at 60°C . The leaching procedure details and the raw material source were explained in our previous investigation [31]. The separation and recovery experiments were conducted in four sequential steps: removal of Al by adjusting the pH with NaOH solution, precipitation of Ni and Co by using oxalic acid powder, precipitation of Mn by pH adjustment with NaOH solution, and precipitation of Li using Na_2HPO_4 .

The Al ions impurity was eliminated by gradually adding a 30 wt.% NaOH aqueous solution to a volume of 1020 mL of the pregnant solution. The optimal pH range (from pH ca. 0 to 10) for Al removal via precipitation was identified at ambient conditions (ca. 30°C) to obtain aluminium hydroxide ($\text{Al}(\text{OH})_3$) as a product. Subsequently, the solid precipitate was isolated from the liquid phase through filtration.

Subsequent to Al removal, the solution was subjected to Ni-Co precipitation by the controlled addition of oxalic acid powder. The molar ratios of oxalic acid to Ni ions were systematically varied from 0.5:1 to 15:1 while maintaining a reaction temperature of 60°C and the reaction times between 30 and 120 min. The optimal conditions for Ni and Co recovery were evaluated based on the precipitation yields. Following the reaction, the solid precipitate was isolated from the liquid phase via filtration and washed to eliminate residual salts (ca. 1:10 S/L ratio).

The separated solution was then processed for the Mn precipitation steps. A 30 wt.% NaOH solution was added to adjust the pH between 1.64 and 12 at ambient temperature. Upon reaching the optimised condition, the solid Mn oxide precipitate was then isolated from the liquid phase through filtration and washed to remove residual salts (ca. 1:10 S/L ratio). The remaining solution was then prepared for subsequent precipitation stages.

Finally, the solution was precipitated for Li recovery by adding varying amounts of Na_2HPO_4 powder, with the molar ratio of Na_2HPO_4 to Li ions ranging from 1.5:1 to 9:1. The temperature varied between 60°C and 100°C , and the reaction times ranged from 10 to 60 min. The optimal conditions for Li recovery were determined based on the efficiency of Li precipitation. After the reaction, the mixture was filtered to separate the solid precipitate, which was then washed to remove any residual salts (ca. 1:10 S/L ratio).

The precipitation steps for aluminium removal and nickel-cobalt precipitation were conducted in a 500 mL glass beaker covered with a watch glass to minimise vapour loss. In contrast, Mn and Li precipitation experiments were performed in a 500 mL polypropylene (PP) bottle due to the highly alkaline conditions. The vial for all experiments was placed in a water bath on a magnetic stirrer with an electronic contact thermometer for precise temperature control. The purity of the precipitated powders was calculated from inductively coupled plasma–optical emission spectrometry (ICP–OES) results. The precipitation percentages were calculated using Eq. (1):

$$\text{Precipitation (\%)} = \frac{\text{Initial concentration of metal} - \text{Final concentration}}{\text{Initial concentration}} \times 100 \quad (1)$$

2.3. Analytical techniques

A Mettler Toledo SevenCompact pH/Ion meter was used to monitor and regulate the solution's pH during all precipitation reactions. After each precipitation process, a vacuum filtration system consisting of a flask, Büchner funnel, and vacuum pump was employed to separate the solid and liquid phases. The concentrations of metal ions in the solutions were quantitatively analysed using ICP–OES with an Optima 8000 instrument (PerkinElmer, Waltham, MA, USA). Prior to ICP–OES analysis for the solid samples, 1 g of the sample was digested in 40 mL of aqua regia (a 3:1 mixture of HCl and HNO_3) and heated to boiling for 10 min. After cooling, the solution was filtered into a 100 mL volumetric flask and diluted to the calibration range. Additionally, the precipitated solid samples were characterised using X-ray diffraction (XRD) with a D2 Phaser diffractometer (Bruker, Billerica, MA, USA) over a 2-theta range of 10° to 80° with the step size of 0.02° with DIFFRAC.EVA software for matching with reference peaks. Morphological characteristics and chemical compositions were also assessed through scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM–EDS) using a JSM-6010LV instrument (JEOL Ltd., Tokyo, Japan). Particle size distribution of the precipitated solid was analysed using laser diffraction particle size analysis conducted with an LA-950V2 instrument (Horiba, Kyoto, Japan).

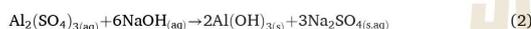
3. Results and discussion

The black mass was dissolved using an optimised leaching process condition from our previous study of $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, 1 %v/v H_2O_2 , 50 g L^{-1} S/L ratio, for 60 min at 60°C [31]. The resulting pregnant solution serving as the raw material for precipitation steps in this study, was characterised by ICP–OES. The initial solution volume of 1020 mL consists of ca. 1835 mg L^{-1} Li, 6222 mg L^{-1} Ni, 5000 mg L^{-1} Co, 2504 mg L^{-1} Mn, and 3675 mg L^{-1} Al. The presence of Al contamination was likely from Al foil, which is a common contamination in the black mass separation process [32–34]. Al removal is deemed essential to ensure the

production of high-purity precipitate products [35,36]. Four distinct separation processes are employed in this study to selectively recover metals from the pregnant solution in the form of their respective compounds, as shown in Fig. 1. Al is removed by adjusting the solution pH with an aqueous NaOH solution. Ni and Co (and a part of Mn) are subsequently precipitated using oxalic acid powder. Mn is then precipitated by pH adjustment aqueous NaOH solution. Finally, Li is recovered using Na_2HPO_4 as a precipitating agent.

3.1. Aluminium precipitation

The removal of Al from the solution was carried out using a 30 wt.% concentrated NaOH solution to adjust the pH of the solution. This process facilitates the precipitation of Al as aluminium hydroxide ($\text{Al}(\text{OH})_3$), which can be efficiently separated from the solution (Chernyaev et al., 2021). The results are shown in Fig. 2. The pH of the solution increased to 5; aluminium sulfate reacted with sodium hydroxide to form an $\text{Al}(\text{OH})_3$ compound in yields exceeding 90%, alongside sodium sulfate (Na_2SO_4), as indicated in Eq. (2) [37]. When the pH was further raised beyond 7, the removal of Al from the solution approached near-complete levels (ca. 100%).



Although the objective is to precipitate Al from the solution selectively, other metal ions, specifically Ni, Co, Mn, and Li, also precipitate when the pH increases [38,39]. However, it is necessary to remove Al impurity from the solution. A pH of 7 was selected as the optimal adjustment point for further experiments to minimise co-precipitation while achieving near-complete Al recovery. The solution precipitated at pH 7 exhibited a physical appearance of purple-grey colour (Fig. S1a). After filtering to separate the solution from the precipitate, the resulting solution appeared orange (Fig. S1b). The complex metal compounds precipitate obtained after filtration and drying was dark grey (Fig. S1c and d) with a particle size of ca. 53 μm . XRD analysis of the precipitate revealed the presence of Na_2SO_4 , as shown in Fig. 3a. The precipitate was then washed with DI water, which resulted in a broad peak spectrum, making it difficult to match with known compounds using the software. The researcher, therefore, compared the XRD analysis with other studies involving the precipitation of $\text{Al}(\text{OH})_3$ and other possible matching compounds [40]. It indicated the presence of $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, and $\text{Co}(\text{OH})_2$ as the predominant compounds, as shown in Fig. 3b. ICP-OES analysis of the precipitated metal compounds revealed a composition of approximately 5.78 wt.% Al, 9.81 wt.% Ni, 6.30 wt.% Co, 1.29 wt.% Mn, and 0.64 wt.% Li. However, this step showed a notable drawback in the significant co-precipitation of other metals,

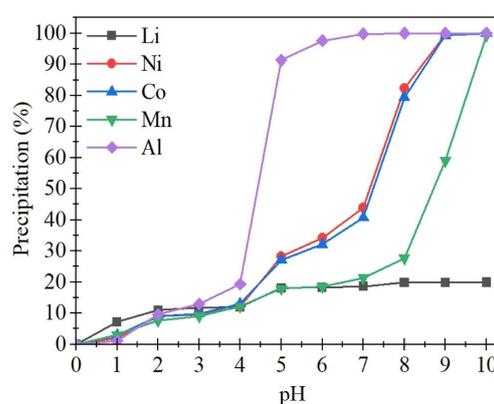


Fig. 2. The effect of pH value on the precipitation of various metals.

with about 40% loss of Ni and Co, 20% of Mn, and 15% of Li [38,39,41]. Therefore, further investigation to develop a more selective Al removal strategy or implement effective management of the co-precipitated metals is required [39,42].

3.2. Nickel and cobalt precipitation

The solution of 1050 mL obtained after Al precipitation, which contains ca. 3492 mg L^{-1} Ni, 2961 mg L^{-1} Co, 1969 mg L^{-1} Mn, 1553 mg L^{-1} Li, and 67 mg L^{-1} Al (ICP-OES result), is used for co-precipitation of Ni and Co with oxalic acid powder (precipitating agent) in this step by varying the molar ratios of oxalic acid to Ni ions from 0.5 to 15. As shown in Fig. 4a, the molar ratio greater than 1.5 results in ca. 99% precipitation of Ni and Co, while Mn precipitates at around 60.35%. This is because these metals, being transition metals with similar chemical properties and identical oxidation states (Ni^{2+} , Co^{2+} , and Mn^{2+}), tend to react with oxalic acid in a similar manner [43], forming poorly soluble compounds such as NiC_2O_4 , CoC_2O_4 , and MnC_2O_4 (Eq. (3)) [44]. These compounds share similar properties in terms of solubility and precipitation, which leads to simultaneous precipitation of the three metals and makes their separation challenging. In contrast, Li is an alkali metal with higher solubility compared to transition metals [45], resulting in the precipitation of Li being minimal (lower than 1.5%) compared to Ni, Co, and Mn under the condition. Therefore, using a 1.5



Fig. 1. Schematic diagram of metal recovery from pregnant solution in this study.

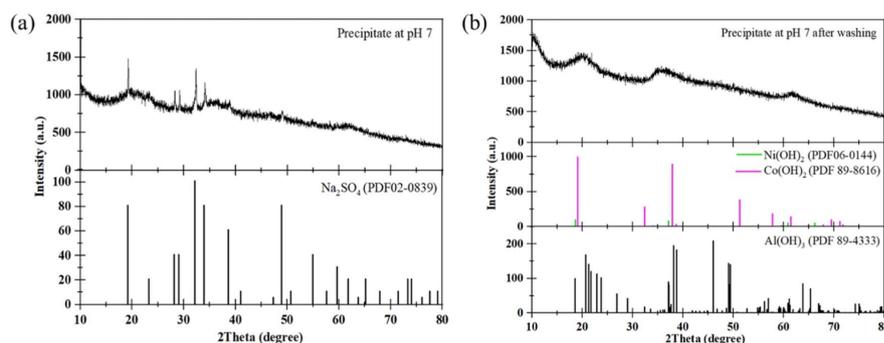


Fig. 3. XRD pattern of precipitate at pH 7 (a) before washing (b) after washing.

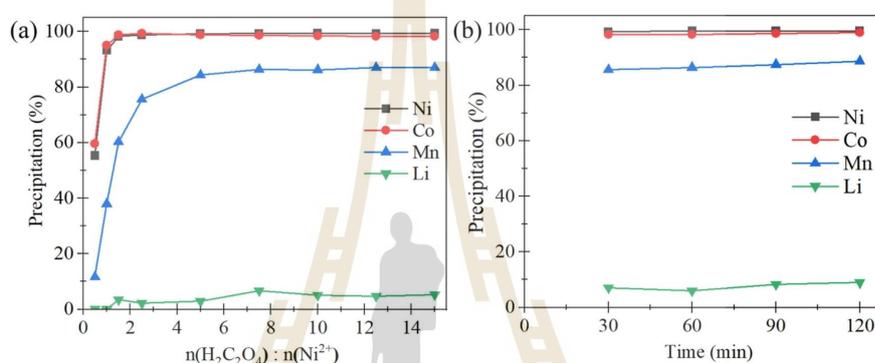
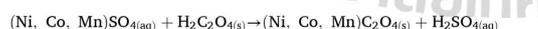


Fig. 4. Effect of (a) the influence of the oxalic acid molar ratio (experimental conditions: 60 °C, 120 min) and (b) the influence of time (experimental conditions: oxalic acid to nickel ion molar ratio of 1.5:1, 60 °C) on the metal precipitation efficiency.

molar ratio of oxalic acid to Ni ions yields effective precipitation of the targeted metals. Additionally, the study on precipitation time revealed that 30 min is sufficient for the precipitation of Ni and Co (with a portion of Mn), as shown in Fig. 4b. However, Mn cannot be precipitated entirely during this time, which requires further Mn recovery in the next step. The precipitated powder obtained after filtering and drying was pink in colour (Fig. S2a and b) with a particle size of ca. 6 μm . The analysis identified the precipitate as nickel-cobalt-manganese oxalate dihydrate (Ni, Co, Mn) $\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [46], as shown in Fig. 5a. Further, elemental distribution analysis using SEM-EDS (Fig. 5b) confirmed that Ni, Co, and Mn were distributed in the same area, indicating co-precipitation of these elements. Additionally, there was contamination with sodium and sulfur, resulting in a compound purity of 98.79%. Washing the precipitate with water effectively removes sodium and sulfur (Fig. 5b), increasing the purity of the compound to 99.70%.



3.3. Manganese precipitation

The solution after the co-precipitation of Ni and Co obtained a pink precipitate (Fig. S2c and d). This solution contained ca. 777 mg L^{-1} Mn and 1533 mg L^{-1} Li with small trace amounts of Ni, Co, and Al (<60 mg L^{-1}). The presence of significant Mn in the solution was then precipitated in this step by adding a 30% concentrated NaOH solution,

adjusting the pH from ca. 1.64 to 12, as shown in Fig. 6a. The observations during the experiment showed that the colour of the solution changed at different pH levels after manganese precipitation, as illustrated in Fig. 6b. The initial solution was clear, but precipitation began as the pH increased to between 2 and 5, and the solution turned orange and pink. This colour change was due to the oxidation of Mn^{2+} ions to Mn^{3+} , which appear orange to red in acidic solutions [47]. As the pH increased to the range of 6 to 9, Mn^{3+} ions were reduced back to Mn^{2+} , resulting in the precipitation of manganese (II) hydroxide ($\text{Mn}(\text{OH})_2$). At a pH higher than 9, where the solution and precipitate were exposed to air, they reacted with oxygen, causing $\text{Mn}(\text{OH})_2$ to convert into manganese oxide (Mn_3O_4) (Eq. (4)), which is dark brown or black [47–49], as shown in Eq. (4). The experimental results showed that Mn precipitation was most efficient at pH 11 and 12, where >98% of the Mn was precipitated. Meanwhile, lithium remained in the solution with no precipitating at this pH. Therefore, pH 11 is the optimal condition for manganese precipitation.



The separated Mn oxide, which was isolated from the alkaline precipitation process at pH 11 (shown in Fig. S3), was characterised by XRD and SEM-EDS analysis (Fig. 7). XRD analysis revealed that the precipitate powder at pH 11 (before water washing) exhibited low crystallinity due to contamination from other components. Elemental mapping of the pH 11 precipitate showed contamination with sodium and sulfur (Fig. 7b). However, after being washed with water to remove the sodium

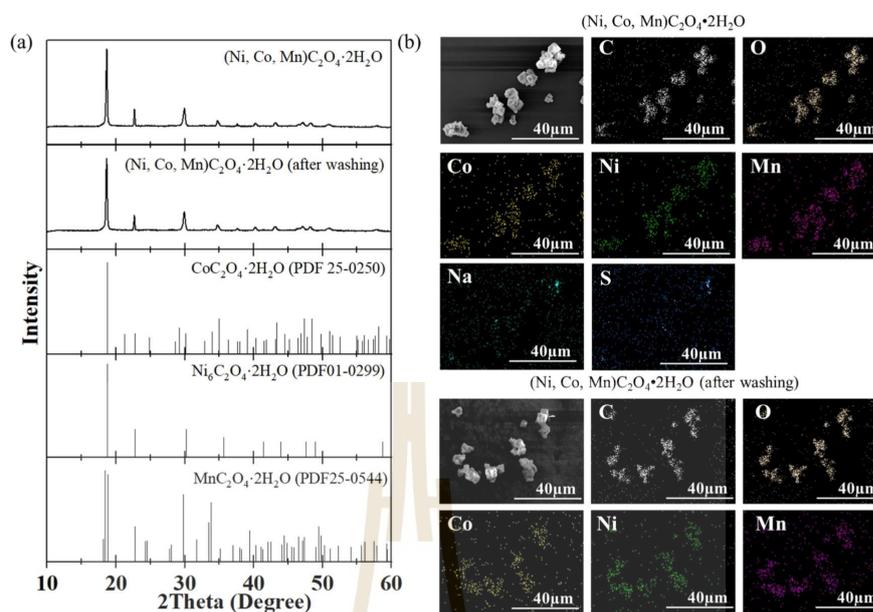


Fig. 5. Characterization of $(\text{Ni, Co, Mn})\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ precipitate: (a) XRD pattern (b) Elemental distribution map using SEM-EDS.

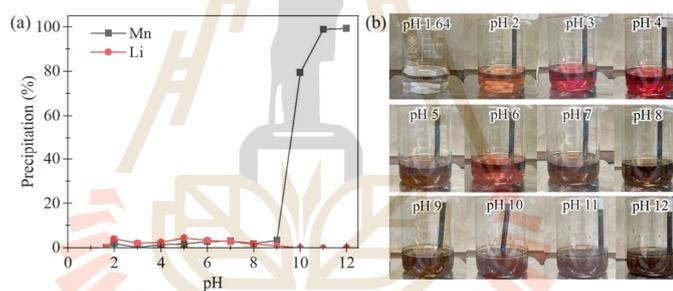


Fig. 6. The effect of (a) pH adjusting with aqueous NaOH solution and (b) colour of solution changing on the precipitation of Mn and Li.

and sulfur, the precipitate powder showed improved crystallinity [50]. The precipitate (after water washing) was identified as manganese oxide (Mn_3O_4) with a purity of 96.32 % and particle size of ca. 30 μm .

3.4. Lithium precipitation

Conventional lithium recovery from aqueous solutions involves carbonate precipitation. Typically, utilising saturated Na_2CO_3 is a conventional precipitant of the current technology used to precipitate Li_2CO_3 [7,51]. However, this process exhibits limitations, such as being ineffective for a low lithium concentration solution (lower than 20 g L^{-1}) and requiring large consumption of the Na_2CO_3 solution [51,52]. Moreover, the relatively high solubility product of Li_2CO_3 ($K_{\text{sp}} = 8.15 \times 10^{-4}$) in water potentially leads to significant Li_2CO_3 losses in the washing step to remove sodium impurities [53–55]. Consequently, this study explores phosphate precipitation as an alternative approach driven by economic viability and scientific advancement considerations [51,54].

The solution (contained ca. 1533 mg L^{-1} of Li) obtained after Mn precipitation was used for lithium precipitation using Na_2HPO_4 as the precipitating agent. Various factors influencing Li precipitation, including temperature, time, and the molar ratio of Na_2HPO_4 to Li ions in the solution were studied. The chemical reaction between Li ions in the solution and hydrogen phosphate (HPO_4^{2-}), which is produced from the dissociation of Na_2HPO_4 (Eqs. (5),(6)), results in the precipitation of lithium phosphate (Li_3PO_4), as shown in Eq. (7) [54]. Fig. 8 shows the effect of temperature and the molar ratio of Na_2HPO_4 to Li ions on Li precipitation efficiency. The study revealed that increasing the temperature from 60 °C to 90 °C, at the molar ratio of 1:6 and a precipitation time of 60 min, improved lithium precipitation efficiency from 78 % to 83 % (Fig. 8a). However, when the temperature was further raised to 100 °C, the Li precipitation efficiency decreased, causing the precipitated Li_3PO_4 re-dissolve [56]. Additionally, increasing the molar ratio of Na_2HPO_4 to Li ions led to a rise in Li precipitation efficiency and stayed constant after the molar ratio of 1:6 (Fig. 8b). Therefore, the optimal conditions for lithium precipitation were determined to be the Na_2HPO_4

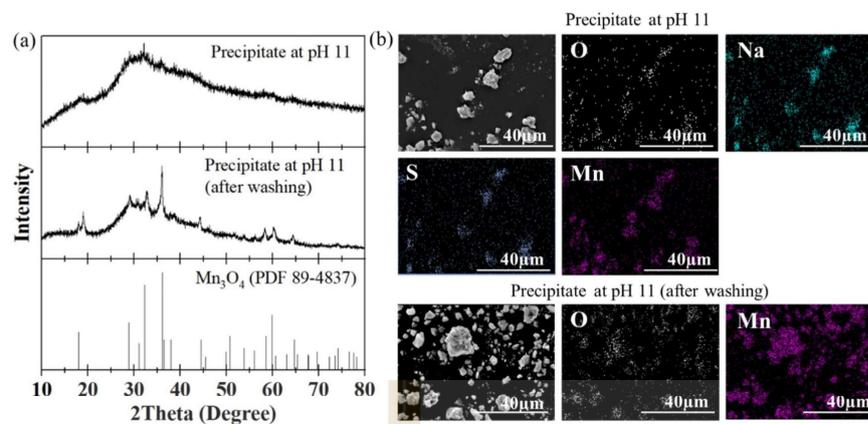


Fig. 7. Characterization of Mn precipitated powder at pH 11 by (a) XRD analysis (b) Elemental distribution map using SEM-EDS.

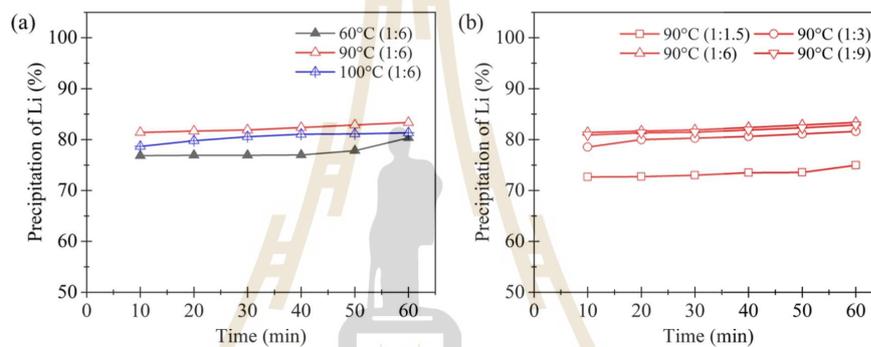
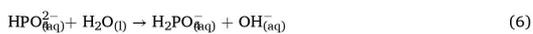


Fig. 8. The effect of (a) temperature (at 1:6 molar ratio of Na_2HPO_4 to Li ions) and (b) molar ratio of Na_2HPO_4 to Li ions (at 90°C) on Li precipitation efficiency (see full results of all Li precipitation condition in Fig. S5).

to Li ions molar ratio of 1:6, with a 60 min precipitation time and 90°C , achieving a lithium precipitation efficiency of 83 %. However, the Li precipitation efficiency is not 100 %. This may be attributed to several reasons, including the loss of PO_4^{3-} due to hydrolysis of dissociated PO_4^{3-} , which can hinder the reaction with Li. Additionally, competing side reactions involving hydrolysed HPO_4^{2-} and other ions can prevent the full conversion of the Li reaction. Furthermore, if side reactions consume PO_4^{3-} without consuming enough OH^- , excess Li may remain in the solution [54]. In addition, Li's precipitation efficiency is influenced by its concentration in solution; lower Li-ion concentrations can result in reduced precipitation efficiency due to a low number of Li-P nuclei [51]. While Na_2HPO_4 effectively precipitates Li_3PO_4 in conjunction with Na_3PO_4 , prior research has indicated that Na_3PO_4 can slightly improve precipitation efficiency [57]. Therefore, further investigation into utilising Na_3PO_4 as the sole precipitating agent may offer a potential avenue for enhancing overall precipitation efficiency.



After the Li precipitation, the precipitate was then separated from the

solution through filtration, resulting in a clear solution (Fig. S4) and a white precipitated powder. The solution contained a residual Li concentration of ca. 260 mg L^{-1} . The precipitate obtained from the Li precipitation was analysed using XRD, revealing a spectrum corresponding to Li_3PO_4 and Na_2SO_4 compounds [58]. To enhance the purity of the lithium phosphate, the precipitate was washed with water, effectively removing sodium sulfate, as shown in Fig. 9a. Further analysis of the elemental distribution before and after washing (Fig. 9b) demonstrated that the washed precipitated Li_3PO_4 powder contained no sodium or sulfur, consistent with the XRD results. The SEM micrographs of Li_3PO_4 precipitated particles from both before and after water washing show a rod-like morphology with a particle size of ca. $6 \mu\text{m}$. The purity of the obtained Li_3PO_4 compound was 99.39 %.

3.5. Material balance of the overall process

Fig. 10 presents a comprehensive material balance for the proposed process in this study, illustrating the overall input and output streams. An initial 50 g black mass underwent leaching, yielding approximately 1020 mL of pregnant leachate, which served as the initial solution for metals recovery by precipitation methods. Subsequent precipitation steps resulted in the recovery of various valuable metal compounds: ca. 55.7 g Al-Ni-Co-Mn hydroxide compounds, 7.5 g (Ni-Co-Mn)

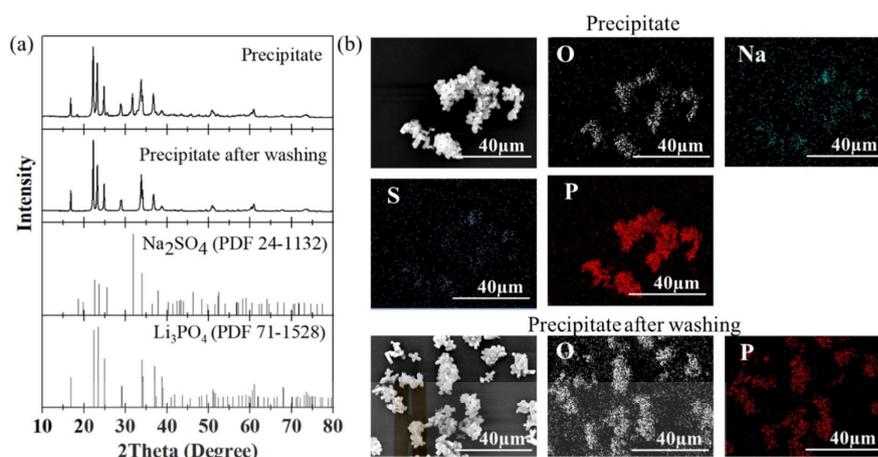


Fig. 9. Characterization of precipitated Li_3PO_4 before and after water washing: (a) XRD pattern and (b) Elemental distribution map using SEM-EDS.

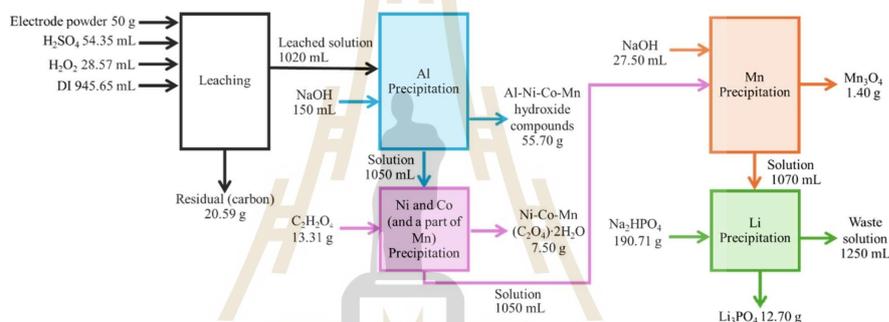


Fig. 10. The overall material balance for the proposed process in this study.

$\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 1.4 g Mn_2O_4 , and 12.7 g Li_3PO_4 . The diagram also details the chemical reagents utilised in each stage. Note that minor discrepancies in solution volumes may arise due to inherent losses encountered during the experimental procedure, such as filtration, collecting precipitated solids, and withdrawing aliquots for analysis. The recovered products must be reintegrated into industrial value chains. For instance, Li_3PO_4 is a critical component that can be used as a raw material for lithium-ion batteries [56]. Additionally, this compound finds applications in thin-film and glass-ceramic electrolytes, where it contributes to improved ionic conductivity and stability [59–61].

Even though the process can recover valuable metals from the pregnant leachate, it generates a secondary waste stream. This necessitates appropriate disposal strategies. The waste solution primarily comprises Na^+ ions originating from the sodium-based precipitating agents (NaOH and Na_2HPO_4) could be further processed to extract Na salt powder as a valuable byproduct to enhance the process's economic viability and minimise wastewater volume [62]. In addition, further investigating the utilising pressure leaching, which is a leaching process that leaching temperature exceeds the solution's boiling point in a closed autoclave, may improve the leaching efficiency and consequently increase the recovery percentages of the valuable metals [63–65].

4. Conclusions

The study successfully demonstrated a comprehensive process for recovering valuable metals from the leaching solutions of calcined black mass using precipitation techniques. The proposed method effectively recovers aluminium, nickel, cobalt, manganese, and lithium from the pregnant leachate, yielding high-purity products. The optimised conditions for each precipitation step and achieving efficient recovery can be concluded following:

1. Aluminium Removal: Approximately 98.18 % of the aluminium was removed using a 30 % sodium hydroxide solution at pH 7.
2. Nickel and Cobalt Precipitation: A molar ratio of oxalic acid to nickel 1.5:1 at 60 °C achieved over 99 % precipitation efficiency for nickel and cobalt, though some manganese was co-precipitated. Subsequent washing improved the product purity to 99.70 %.
3. Manganese Precipitation: Manganese was effectively precipitated at pH 11, with about 99 % removal, forming manganese oxide with purity of 96.32 %.
4. Lithium Precipitation: Lithium was precipitated using sodium biphosphate at a 6:1 molar ratio of Na_2HPO_4 to Li ions for 60 min at 90 °C, yielding an 83 % recovery rate and purity of 99.39 %.

While individual steps, such as Mn and Li separation, demonstrate

high recovery efficiencies for their respective compounds, the precipitation steps for Al, Ni, and Co encounter significant challenges. Achieving adequate separation of Al, Ni, and Co precipitates to produce pure products remains problematic. This limitation necessitates further optimisation strategies within each precipitation stage to offer a sustainable circular economy for battery recycling.

CRedit authorship contribution statement

Natcha Wongnaree: Writing – review & editing, Writing – original draft, Visualization, Methodology, Investigation, Formal analysis, Data curation, Conceptualization. **Tanongsak Yingnakorn:** Writing – review & editing, Writing – original draft, Visualization, Supervision. **Natthicha Ma-Ud:** Writing – review & editing, Visualization. **Loeslakhana Sriklang:** Investigation. **Sakhob Khumkoa:** Writing – review & editing, Supervision, Funding acquisition, Conceptualization.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgment

The authors would like to express their gratitude to the Innovative Processing and Recycling of Metal Research Center (IPRMC) School of Metallurgical Engineering, Institute of Engineering, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima, Thailand, for their supporting and providing outstanding facilities and services in this study.

Supplementary materials

Supplementary material associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.rineng.2025.104190.

Data availability

No data was used for the research described in the article.

References

- K.K. Jena, A. AlFantazi, D.S. Choi, K. Liao, A. Mayyas, Recycling spent lithium ion batteries and separation of cathode active materials: structural stability, morphology regularity, and waste management, *Ind. Eng. Chem. Res.* 63 (2024) 3483–3490, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.3c03673>.
- A. Zanoletti, E. Carena, C. Ferrara, E. Bontempi, A review of lithium ion battery recycling: technologies, sustainability, and open issues, *Batteries* 10 (2024) 38, <https://doi.org/10.3390/batteries10010038>.
- H. Bae, Y. Kim, Technologies of lithium recycling from waste lithium ion batteries: a review, *Mater. Adv.* 2 (2021) 3234–3250, <https://doi.org/10.1039/D1MA00216C>.
- M. Kaya, State-of-the-art lithium-ion battery recycling technologies, *Circ. Econ. Urban Min.* 1 (2022) 100015, <https://doi.org/10.1016/j.cec.2022.100015>.
- H. He, J. Feng, X. Gao, X. Fei, Selective separation and recovery of lithium, nickel, MnO₂, and Co₂O₃ from LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂ in spent battery, *Chemosphere* 286 (2022) 131897, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131897>.
- C. Peng, F. Liu, Z. Wang, B.P. Wilson, M. Lundström, Selective extraction of lithium (Li) and preparation of battery grade lithium carbonate (Li₂CO₃) from spent Li-ion batteries in nitrate system, *J. Power Sources* 415 (2019) 179–188, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.01.072>.
- Z. Dobó, T. Dính, T. Kőrösi, A review on recycling of spent lithium ion batteries, *Energy Rep.* 9 (2023) 6362–6395, <https://doi.org/10.1016/j.egyrs.2023.05.264>.
- X. Chen, Y. Chen, T. Zhou, D. Liu, H. Hu, S. Fan, Hydrometallurgical recovery of metal values from sulfuric acid leaching liquor of spent lithium-ion batteries, *Waste Manag.* 38 (2015) 349–356, <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.12.023>.
- M. He, P. Zhang, X. Duan, L. Teng, H. Li, F. Meng, Q. Liu, W. Liu, Selective recovery of lithium from spent lithium-ion battery by an emission-free sulfation roasting strategy, *Process Saf. Environ. Prot.* 177 (2023) 1035–1044, <https://doi.org/10.1016/j.psep.2023.07.065>.
- J. Li, X. Yang, Y. Fu, H. Huang, Z. Zhong, Y. Wang, Recovery of Fe, Mn, Ni and Co in sulfuric acid leaching liquor of spent lithium ion batteries for synthesis of lithium ion-sieve and Ni_xCo_yMn_{1-x-y}(OH)₂, *Hydrometallurgy* 190 (2019) 105190, <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.105190>.
- F. Meng, Q. Liu, R. Kim, J. Wang, G. Liu, A. Ghahreman, Selective recovery of valuable metals from industrial waste lithium-ion batteries using citric acid under reductive conditions: leaching optimization and kinetic analysis, *Hydrometallurgy* 191 (2020) 105160, <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.105160>.
- Z.J. Baum, R.E. Bird, X. Yu, J. Ma, Lithium-ion battery recycling—Overview of techniques and trends, *ACS Energy Lett.* 7 (2022) 712–719, <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.1c02602>.
- H. Ali, H.A. Khan, M. Pecht, Preprocessing of spent lithium-ion batteries for recycling: need, methods, and trends, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 168 (2022) 112809, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112809>.
- G. Khodadadmahmoudi, K. Javdan Tabar, A.H. Homayouni, S. Chehreh Chelgani, Recycling spent lithium batteries – an overview of pretreatment flowsheet development based on metallurgical factors, *Environ. Technol. Rev.* 12 (2023) 2248559, <https://doi.org/10.1080/21622515.2023.2248559>.
- L. Gao, P. Afreh, A. Sidhoum, W. Zhang, Optimization of high-temperature thermal pretreatment conditions for maximum enrichment of lithium and cobalt from spent lithium-ion polymer batteries, *Results Eng.* 23 (2024) 102802, <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2024.102802>.
- F. Mennik, N.I. Dinc, F. Burat, Selective recovery of metals from spent mobile phone lithium-ion batteries through froth flotation followed by magnetic separation procedure, *Results Eng.* 17 (2023) 100868, <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100868>.
- L.P. He, S.Y. Sun, X.F. Song, J.G. Yu, Leaching process for recovering valuable metals from the LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ cathode of lithium-ion batteries, *Waste Manag.* 64 (2017) 171–181, <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.02.011>.
- S. Kim, D. Yang, K. Rhee, J. Sohn, Recycling process of spent battery modules in used hybrid electric vehicles using physical/chemical treatments, *Res. Chem. Intermed.* 40 (2014) 2447–2456, <https://doi.org/10.1007/s11164-014-1653-2>.
- N. Viececi, P. Benjamasutin, R. Promphan, P. Hellström, M. Paulsson, M. Petrankova, Recycling of lithium-ion batteries: effect of hydrogen peroxide and a dosing method on the leaching of LCO, NMC oxides, and industrial black mass, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 11 (2023) 9662–9673, <https://doi.org/10.1021/acscchemeng.3c01238>.
- E. Gerold, S. Luidold, H. Antrekowitsch, Selective precipitation of metal oxalates from lithium ion battery leach solutions, *Metals* 10 (2020) 1435, <https://doi.org/10.3390/met10111435> (Basel).
- F. Liu, C. Peng, Q. Ma, J. Wang, S. Zhou, Z. Chen, B.P. Wilson, M. Lundström, Selective lithium recovery and integrated preparation of high-purity lithium hydroxide products from spent lithium-ion batteries, *Sep. Purif. Technol.* 259 (2021) 118181, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.118181>.
- P.G. Schiavi, P. Altimari, M. Branchi, R. Zanon, G. Simonetti, M.A. Navarra, F. Pagnanelli, Selective recovery of cobalt from mixed lithium ion battery wastes using deep eutectic solvent, *Chem. Eng. J.* 417 (2021) 129249, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129249>.
- X. Chang, M. Fan, C. Gu, W. He, Q. Meng, L. Wan, Y. Guo, Selective extraction of transition metals from spent LiNi_xCo_yMn_{1-x-y}O₂ cathode via regulation of coordination environment, *Angew. Chem. Int. Ed.* 61 (2022) e202202558, <https://doi.org/10.1002/anie.202202558>.
- M. Malik, K.H. Chan, G. Azimi, Review on the synthesis of LiNi_xMn_yCo_{1-x-y}O₂ (NMC) cathodes for lithium-ion batteries, *Mater. Today Energy* 28 (2022) 101066, <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2022.101066>.
- L. Gaines, Lithium-ion battery recycling processes: research towards a sustainable course, *Sustain. Mater. Technol.* 17 (2018) e00068, <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2018.e00068>.
- T. Chandakhiav, N. Teamroong, P. Piromyou, P. Songwattana, W. Tanthamuch, S. Tancharakom, S. Khumkoa, Efficiency of penicillium sp. and Aspergillus sp. for bioleaching lithium cobalt oxide from battery wastes in potato dextrose broth and sucrose medium, *Results Eng.* 24 (2024) 103170, <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2024.103170>.
- W.S. Chen, H.J. Ho, Recovery of valuable metals from lithium-ion batteries NMC cathode waste materials by hydrometallurgical methods, *Metals* 8 (2018) 321, <https://doi.org/10.3390/met8050321> (Basel).
- E. Gerold, S. Luidold, H. Antrekowitsch, Separation and efficient recovery of lithium from spent lithium-ion batteries, *Metals* 11 (2021) 1091, <https://doi.org/10.3390/met11071091> (Basel).
- R. Sattar, S. Iyas, S. Kousar, A. Khalid, M. Sajid, S.I. Bukhari, Recycling of end-of-life LiNi_xCo_yMn_zO₂ batteries for rare metals recovery, *Environ. Eng. Res.* 25 (2019) 88–95, <https://doi.org/10.4491/eeer.2018.392>.
- T. Zeng, C. Zhang, An effective way of co-precipitating Ni²⁺, Mn²⁺ and Co²⁺ by using ammonium oxalate as precipitant for Ni-rich Li-ion batteries cathode, *J. Mater. Sci.* 55 (2020) 11535–11544, <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04753-w>.
- N. Wongnaree, T. Patcharawit, T. Yingnakorn, S. Khumkoa, Leaching kinetics of valuable metals from calcined material of spent lithium-ion batteries, *ACS Omega* 9 (2024) 46822–46833, <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c05086>.
- K. Fink, P. Gasper, J. Major, R. Brow, M.C. Schulze, A.M. Colclasure, M.A. Keyser, Optimized purification methods for metallic contaminant removal from directly recycled Li-ion battery cathodes, *Front. Chem.* 11 (2023), <https://doi.org/10.3389/fchem.2023.1094198>.
- C. Wilke, A. Kaas, U.A. Peuker, Influence of the cell type on yield and composition of black mass deriving from a mechanical recycling process of automotive Lithium-ion batteries, *Next Sustain.* 4 (2024) 100050, <https://doi.org/10.1016/j.nxsust.2024.100050>.

- [34] A. Zorin, T. Song, D. Gastol, E. Kendrick, Acid-assisted separation of cathodic material from spent electric vehicle batteries for recycling, *Metals* 13 (2023) 1276, <https://doi.org/10.3390/met13071276> (Basel).
- [35] K. Davis, G. P. Demopoulos, Hydrometallurgical recycling technologies for NMC Li-ion battery cathodes: current industrial practice and new R&D trends, *RSC Sustain.* 1 (2023) 1932–1951, <https://doi.org/10.1039/D3SU00142C>.
- [36] T. Punt, S.M. Bradshaw, P. van Wyk, G. Akdogan, The efficiency of black mass preparation by discharge and alkaline leaching for LIB recycling, *Minerals* 12 (2022) 753, <https://doi.org/10.3390/min12060753>.
- [37] P. Atkins, Shriver and Atkins' *Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, 2010.
- [38] A. Chernyaev, J. Zhang, S. Seisko, M. Louhi-Kultanen, M. Lundström, Fe³⁺ and Al³⁺ removal by phosphate and hydroxide precipitation from synthetic NMC Li-ion battery leach solution, *Sci. Rep.* 13 (2023) 21445, <https://doi.org/10.1038/s41598-023-48247-6>.
- [39] W. Liu, Q. Qin, H. Zhang, X. Chen, L. Luo, G. Li, S. Zheng, P. Li, Novel technology for the removal of Fe and Al from spent Li-ion battery leaching solutions by a precipitation–Complexation process, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 10 (2022) 13702–13709, <https://doi.org/10.1021/acsschemeng.2c03743>.
- [40] R. Gu, X. Li, K. Cheng, L. Wen, Application of micro-impinging stream reactors in the preparation of Co and Al co-doped Ni(OH)₂ 2 nano-composites for supercapacitors and their modification with reduced graphene oxide, *RSC Adv.* 9 (2019) 25677–25689, <https://doi.org/10.1039/C9RA03183A>.
- [41] A. Chernyaev, B.P. Wilson, M. Lundström, Study on valuable metal incorporation in the Fe–Al precipitate during neutralization of LIB leach solution, *Sci. Rep.* 11 (2021) 23283, <https://doi.org/10.1038/s41598-021-02019-2>.
- [42] Y. Zou, A. Chernyaev, S. Seisko, J. Sainio, M. Lundström, Removal of iron and aluminum from hydrometallurgical NMC-LFP recycling process through precipitation, *Miner. Eng.* 218 (2024) 109037, <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2024.109037>.
- [43] Y.Z. Zhang, J. Zhao, J. Xia, L. Wang, W.Y. Lai, H. Pang, W. Huang, Room temperature synthesis of cobalt-manganese-nickel oxalates micropolyhedrons for high-performance flexible electrochemical energy storage device, *Sci. Rep.* 5 (2015) 8536, <https://doi.org/10.1038/srep08536>.
- [44] D. Schmitz, H. Prasetyo, A. Birich, R. Yeetsorn, B. Friedrich, Co-precipitation of metal oxalates from organic leach solution derived from spent lithium-ion batteries (LIBs), *Metals* 14 (2024) 80, <https://doi.org/10.3390/met14010080> (Basel).
- [45] A. Verma, D.R. Corbin, M.B. Shiflett, Lithium and cobalt recovery for lithium-ion battery recycle using an improved oxalate process with hydrogen peroxide, *Hydrometallurgy* 203 (2021) 105694, <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105694>.
- [46] N. Li, Q. Li, M. Yuan, X. Guo, S. Zheng, H. Pang, Synthesis of Co_{0.5}Mn_{0.1}Ni_{0.4}C₂O₄·nH₂O micropolyhedrons: multimetal synergy for high-performance glucose oxidation catalysis, *Chem. Asian J.* 14 (2019) 2259–2265, <https://doi.org/10.1002/asia.201900361>.
- [47] S.K. Gupta, R.M. Kadam, R. Gupta, M. Sahu, V. Natarajan, Evidence for the stabilization of manganese ion as Mn (II) and Mn (IV) in α-Zn₂P₂O₇: probed by EPR, luminescence and electrochemical studies, *Mater. Chem. Phys.* 145 (2014) 162–167, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.01.054>.
- [48] Z. Gui, R. Fan, X.H. Chen, Y.C. Wu, A simple direct preparation of nanocrystalline c-Mn₂O₃ at ambient temperature, *Inorg. Chem. Commun.* (2001).
- [49] R. Kusumaningrum, W.B. Widayatno, A.S. Wismogroho, D.W. Nugroho, N. T. Rochman, M.I. Amal, A. Noviyanto, Reactivity of Manganese sulphate from Sumbawa Manganese ore with precipitating agent: theoretical and experimental evaluation, *J. Phys. Conf. Ser.* 1191 (2019) 012052, <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1191/1/012052>.
- [50] A.K.M. Atique Ullah, A.K.M. Fazle Kibria, M. Akter, M.N.I. Khan, A.R.M. Tareq, S. H. Firoyz, Oxidative degradation of methylene blue using Mn₃O₄ nanoparticles, *Water Conserv. Sci. Eng.* 1 (2017) 249–256, <https://doi.org/10.1007/s41101-017-0017-3>.
- [51] L.V. Garcia, Y.C. Ho, M.M. Myo Thant, D.S. Han, J.W. Lim, Lithium in a sustainable circular economy: a comprehensive review, *Processes* 11 (2023) 418, <https://doi.org/10.3390/pr11020418>.
- [52] Y. Zhang, Y. Hu, L. Wang, W. Sun, Systematic review of lithium extraction from salt-lake brines via precipitation approaches, *Miner. Eng.* 139 (2019) 105868, <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.105868>.
- [53] C. Quintero, J.M. Dahlkamp, F. Fierro, T. Thennis, Y. Zhang, Á. Videla, R. Rojas, Development of a co-precipitation process for the preparation of magnesium hydroxide containing lithium carbonate from Li-enriched brines, *Hydrometallurgy* 198 (2020) 105515, <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105515>.
- [54] D.J. Shin, S.H. Joo, D. Lee, S.M. Shin, Precipitation of lithium phosphate from lithium solution by using sodium phosphate, *Can. J. Chem. Eng.* 100 (2022) 3760–3767, <https://doi.org/10.1002/cjce.24368>.
- [55] C. Zhao, Y. Zhang, H. Cao, X. Zheng, T. Van Gerven, Y. Hu, Z. Sun, Lithium carbonate recovery from lithium-containing solution by ultrasound assisted precipitation, *Ultrason. Sonochem.* 52 (2019) 484–492, <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.12.025>.
- [56] S. Tao, J. Li, L. Wang, L. Hu, H. Zhou, A method for recovering Li₃PO₄ from spent lithium iron phosphate cathode material through high-temperature activation, *Ionics* 25 (2019) 5643–5653, <https://doi.org/10.1007/s11581-019-03070-w> (Kiel).
- [57] A. Alsabbagh, S. Aljarrah, M. Almahasneh, Lithium enrichment optimization from Dead Sea end brine by chemical precipitation technique, *Miner. Eng.* 170 (2021) 107038, <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107038>.
- [58] J. Shin, J.M. Jeong, J.B. Lee, H.J. Cho, Y.H. Kim, T. Ryu, Preparation of lithium carbonate from waste lithium solution through precipitation and wet conversion methods, *Hydrometallurgy* 210 (2022) 105863, <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2022.105863>.
- [59] B. Huang, X. Yao, Z. Huang, Y. Guan, Y. Jin, X. Xu, Li₃PO₄-doped Li₇P₃S₁₁ glass-ceramic electrolytes with enhanced lithium ion conductivities and application in all solid state batteries, *J. Power Sources* 284 (2015) 206–211, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.02.160>.
- [60] V. Mereacre, N. Bohm, P. Stüble, L. Pfaffmann, J.R. Binder, Instantaneous surface Li₃PO₄ coating and Al–Ti doping and their effect on the performance of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ cathode materials, *ACS Appl. Energy Mater.* 4 (2021) 4271–4276, <https://doi.org/10.1021/acsaem.1c00160>.
- [61] S.Q. Zhang, S. Xie, C.H. Chen, Fabrication and electrical properties of Li₃PO₄-based composite electrolyte films, *Mater. Sci. Eng. B* 121 (2005) 160–165, <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2005.03.018>.
- [62] J. Zhang, J. Hu, Y. Liu, Q. Jing, C. Yang, Y. Chen, C. Wang, Sustainable and facile method for the selective recovery of lithium from cathode scrap of spent LiFePO₄ batteries, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 7 (2019) 5626–5631, <https://doi.org/10.1021/acsschemeng.9b00404>.
- [63] D. Wu, D. Wang, Z. Liu, S. Rao, K. Zhang, Selective recovery of lithium from spent lithium iron phosphate batteries using oxidation pressure sulfuric acid leaching system, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 32 (2022) 2071–2079, [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(22\)65931-4](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(22)65931-4).
- [64] C. Zheng, K. Jiang, Z. Cao, H. Wang, S. Liu, K.E. Waters, H. Ma, Pressure leaching behaviors of copper-cobalt sulfide concentrate from Congo, *Sep. Purif. Technol.* 309 (2023) 123010, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.123010>.
- [65] H. Zhou, Z. Cao, B. Ma, C. Wang, Y. Chen, Selective and efficient extraction of lithium from spodumene via nitric acid pressure leaching, *Chem. Eng. Sci.* 287 (2024) 119736, <https://doi.org/10.1016/j.ces.2024.119736>.

Leaching Kinetics of Valuable Metals from Calcined Material of Spent Lithium-Ion Batteries

Natcha Wongnaree, Tapany Patcharawit, Tanongsak Yingnakorn, and Sakhob Khumkoa*

Cite This: *ACS Omega* 2024, 9, 46822–46833

Read Online

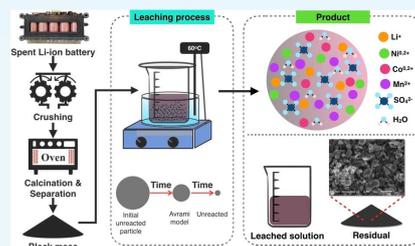
ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information

ABSTRACT: This study aimed to investigate the leaching kinetics of valuable metals contained in the calcined black mass derived from the incineration of spent lithium-ion battery (LIB) modules. The effects of sulfuric acid (H_2SO_4) concentration (0.5–3 M), hydrogen peroxide (H_2O_2) concentration (0.5–2.0 vol %), solid/liquid (S/L) ratio (25–75 g/L), leaching time (10–120 min), and leaching temperature (30 °C–70 °C) on metal leaching efficiency from black mass were investigated. The optimal leaching conditions were achieved with 1 M H_2SO_4 , 1 vol % H_2O_2 , and a S/L ratio of 50 g/L at 60 °C for 60 min. Under these conditions, Li, Ni, and Mn had leaching efficiencies of 100%, with Co at 97.17%, respectively. An investigation of the leaching kinetics utilizing H_2O_2 as an additive revealed that the Avrami model fits the metal leaching process. The results of this study suggested that diffusion and surface chemical reactions controlled the leaching mechanisms of these metals, with activation energies of 7.829, 5.646, and 5.077 kJ mol^{-1} for Li, Ni, and Co, respectively.



1. INTRODUCTION

Lithium-ion batteries (LIBs) are widely used in electronic devices such as mobile phones, laptops, cameras, and electric vehicles (EVs).^{1–3} The economic growth of EVs is expected to accelerate over the next 25 years, increasing from the forecasted 7 million in 2022 to 180 million in 2045.⁴ LIBs provide several distinct advantages over other battery types, notably, high specific energy density, high power density, lightweight construction, long cycle life, and rapid charging capability,^{5–7} thus playing a crucial role in various technological applications.

LIBs are structured with two electrical terminals: an anode (negative electrode) and a cathode (positive electrode). The anode is comprised of a copper foil substrate coated with graphite, while the cathode consists of an aluminum foil substrate coated with various lithiated mixed transition metal oxides such as LiCoO_2 (LCO), LiNiO_2 (LNO), LiMnO_2 (LMO), LiFePO_4 (LFP), and $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ (NMC) (where $x+y+z = 1$). Thus, the cathode contains valuable metals, such as Li, Ni, Co, and Mn.^{8–10} In addition, LIBs exhibit an average operational lifespan ranging from 8 to 10 years within the context of EVs, with a substantial escalation in the accumulation of spent LIBs projected to yield a volume of 4 million tons by 2024.¹¹ Spent LIBs are considered harmful to human, animal, and environmental health due to the presence of heavy metals and organic chemicals (electrolytes and separators). Therefore, recycling of spent LIBs can reduce these problems and facilitate the recovery of valuable metals.^{12,13}

Effective recycling methods for spent LIBs include pyrometallurgy, hydrometallurgy, and direct regeneration.^{14,15} The pyrometallurgical process consists of melting spent LIBs into an alloy. The alloy can be further refined into pure products via hydrometallurgy. However, pyrometallurgy requires high energy consumption, emits hazardous air pollutants, and has lower product purity than that achieved via alternative methods due to the formation of slag byproduct.^{16,17} By contrast, hydrometallurgy stands out as a prominent metallurgical process renowned for its environmental sustainability, lower energy consumption, production of high-purity metals, and high recovery efficiency.^{18–21} Leaching is a key step in the hydrometallurgical process. This process involves extracting metals from a solid substrate using inorganic (e.g., sulfuric (H_2SO_4), nitric (HNO_3), and hydrochloric (HCl) acids) or organic (e.g., oxalic, citric, and lactic acids) acids.^{22–24} Inorganic acids exhibit high leaching efficiency for certain metals (Li, Al, and Cu); however, Co, Ni, and Mn possess stable oxidation states (Co^{3+} , Ni^{3+} , and Mn^{4+}) that make them less soluble in such reagents. Consequently, metals with a high oxidation state must be

Received: May 30, 2024
Revised: October 31, 2024
Accepted: November 7, 2024
Published: November 12, 2024



Table 1. Experimental Variables and Results of Leaching Spent LIB Cathode Materials with H₂SO₄ and H₂O₂

Sample	H ₂ SO ₄ (M)	H ₂ O ₂ (vol %)	S/L (g/L)	Temp (°C)	Time (h)	Leaching efficiency	ref
NMC 111	1	1	40	40	1	99.7% Li/Co/Mn/Ni	27
NMC	2	5	100	60	2	99% Li/Co/Mn/Ni	28
NMC 811	2	3	50	50	1	100% Li/Co/Mn/Ni	29
LCO and NMC 111	2	10	33	70	3	99.76% Li, 98.46% Co, 98.62% Mn, 98.56% Ni	1
Mixed LIBs	2	4	100	70	4	98.8% Li, 99.6% Co, 97.8% Mn, 99.4% Ni	12
NMC 111	1.5	8	30	25	1	80.2% Li, 93.2% Co, 90.3% Mn, 91.5% Ni	30
LCO, Li ₂ CoMn ₃ O ₈ and (Li _{0.85} Ni _{0.05} (NiO ₂))	1	5	50	95	4	93.4% Li, 79.2% Co, 84.6% Mn, 96.3% Ni	31
NMC 111, LCO and LMO	2	2	50	80	1	81% Li, 98.2% Co, 97.1% Mn, 98.7% Ni	32

converted to a lower oxidation state (Co²⁺, Ni²⁺, and Mn²⁺) using a reducing agent such as hydrogen peroxide (H₂O₂), ascorbic acid, or sodium bisulfite.^{14,25,26}

The leaching of cathode materials composed of Li, Ni, Mn, and Co (NMC) using a combination of H₂SO₄ and H₂O₂ has been well studied, as shown in Table 1. These investigations focused on crucial parameters such as H₂SO₄ and H₂O₂ concentrations, solid-to-liquid (S/L) ratio, and leaching temperature and time. The results indicated that a H₂SO₄ concentration of 1–2 M, H₂O₂ concentration of 1–10 vol %, S/L ratio of 30–100 g/L, leaching temperature of 25 °C–100 °C, and leaching time of 1–4 h. These experimental conditions provided leaching efficiencies greater than 80% for Li, Ni, Mn, and Co metals from NMC.

Additionally, investigations have been conducted to determine the optimal leaching conditions for LIBs, with many researchers studying the leaching kinetics. Such studies have explained the leaching kinetics by fitting the reacted shrinking core and Avrami models.^{33–35} For example, Sahu et al. (2023) studied the leaching kinetics of LCO cathodes using 0.8 mol/L ascorbic acid and a S/L ratio of 50 g/L at 70 °C for 60 min.¹⁰ The results indicated high leaching efficiencies of nearly 100% for Li and Co. The low activation energy (*E_a*) values for these metals suggested a good match with the surface chemical reaction model. Additionally, Yang et al. (2022) investigated the leaching kinetics of NMC cathode powder using 2.5 mol/L H₂SO₄, 20 g/L oxalic acid, and a S/L ratio of 1 g/10 mL at 85 °C for 100 min. The leaching process resulted in high Li, Ni, Mn, and Co leaching efficiencies greater than 96%.³⁶ The leaching kinetics for these metals were well-described by the Avrami model, with *E_a* values ranging from 31 to 48 kJ/mol, indicating that leaching of Li was primarily controlled by diffusion, while Ni, Mn, and Co metal leaching were controlled by surface chemical reactions. The study conducted by Gao et al. (2018) examines the recycling of NMC using weak acidic leachate. Optimal leaching conditions are found to be at an acetic acid concentration of 3.5 mol/L, at 60 °C, and 4 vol % H₂O₂ as a reductant. The reductant shifts the rate-determining step from ion diffusion to surface chemical reactions, improving efficiencies (nearly 100 wt % of leaching rates). Kinetics analysis reveals activation energies for Li, Ni, Mn, and Co values ranging from 52 to 56 kJ/mol.²⁵ Research carried out by Meshram et al. (2015) investigated the recovery of valuable metals from spent LIBs using H₂SO₄ leaching and a reducing agent additive, sodium bisulfite (NaHSO₃). The optimal conditions were identified as 1 M H₂SO₄ and 0.075 M NaHSO₃ at 368 K, with a S/L ratio of 20 g/L for 4 h. Under these conditions, the leaching efficiency achieved was more than 90% for Li, Co, and Ni and 87.9% for

Mn. The dissolution kinetics of the metals followed a logarithmic rate law, suggesting a chemical control mechanism. *E_a* derived from Arrhenius plots values ranging from 20 to 27 kJ/mol (Li, Ni, and Co).²⁶ Previous research in this area has focused on the leaching and kinetics of spent LIB cathode materials such as NMC, LCO, LMO, and black mass. However, black mass separation can be isolated through various separation techniques, such as mechanical separation and calcination.^{37,38} The raw material black mass used in this study was obtained via a calcination treatment process at about 500 °C. This temperature regime effectively decomposes organic components and pyrolysis binders (e.g., polyvinylidene fluoride, polytetrafluoroethylene), thereby facilitating the separation of black mass from other components (e.g., current conductors and battery casing).^{37–39} Therefore, unlike previous studies, the incinerated black mass from spent LIBs in this study is heavily contaminated with aluminum compounds, carbon from the graphite anode, and decomposed organic and binder materials. The differences with this material, such as the complex chemical composition and crystal structures compared with those investigated in previous studies, could suggest a potential deviation in *E_a* values when observed under leaching kinetics analysis. The focus of this research is to study the leaching behavior of the material using sulfuric acid, with and without the addition of H₂O₂ as an additive, to determine the optimal combination of acid and the additive. By optimizing the use of acid and the additive, the recovery of NMC-based materials can be enhanced, minimizing the recycling costs and also reducing secondary waste generation. The experimental method was designed to investigate the effects that certain critical parameters have on the leaching process, such as reaction time, acid concentration, pulp density, amount of the additive, and temperature. Additionally, this study employs the unreacted shrinking core and Avrami models to investigate the leaching kinetics of LIB cathode material, thereby enhancing the understanding of the leaching process mechanism.

2. EXPERIMENTAL METHODS

2.1. Materials and Reagents. The black mass separated from the calcined materials of spent LIBs was used as the raw material for this study. The chemical reagents used in the leaching process were of analytical grade and procured from Quality Reagent Chemical Co. Ltd. (Mueang Chon Buri, Thailand), including HCl (37% purity), H₂SO₄ (98% purity), HNO₃ (69% purity), and H₂O₂ (35% purity). Dilution of chemical reagents was performed with deionized water to prepare any requisite solutions.

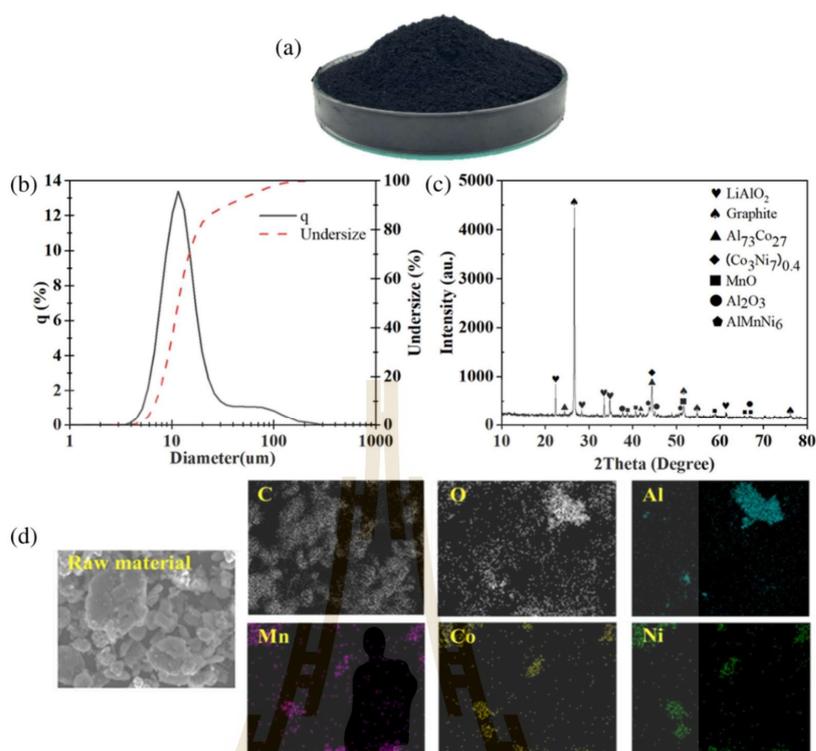


Figure 1. Analysis of black mass separated from calcined material of spent LIBs: (a) black mass sample, (b) particle size distribution of the black mass sample, (c) XRD pattern of the black mass sample, and (d) elemental map of elements in the black mass sample.

2.2. Leaching Method. The investigated parameters of this study included H_2SO_4 concentration (0.5–3 M), H_2O_2 concentration (0.5–2 vol %), S/L ratio (25–75 g/L), temperature (30 °C–70 °C), and leaching time (10–120 min). The leaching experiments were conducted under controlled conditions in a 600 mL beaker covered with a watch glass to regulate vapor loss. The solution volume was maintained at least 95% of the total volume, with a solution volume of 200 mL and a solid mass range of 5–15 g. A water bath, consisting of a crystalline dish equipped with an electronic contact thermometer, was employed for precise temperature control. The raw material and liquid mixture were continuously stirred using a magnetic stirrer until uniformity was achieved. Following the leaching process, a vacuum pump filter system was employed to separate the solid and liquid phases, including a flask, Büchner funnel, and vacuum pump. The leaching efficiency of the metals was calculated using eq 1:

$$\text{Leaching efficiency of metal (\%)} = \frac{\text{Metal dissolved in the leachant}}{\text{Total content of metal in the raw material}} \times 100 \quad (1)$$

2.3. Analytical Method. The metal ion concentrations in the raw material and leaching solutions were quantitatively analyzed via inductively coupled plasma–optical emission spectrometry (ICP–OES) using an Optima 8000 instrument (PerkinElmer, Waltham, MA, USA). Before ICP–OES analysis,

the solid samples were prepared by digesting 1 g of the sample in 40 mL of aqua regia (a 3:1 ratio of HCl and HNO_3) and heating to boiling for 40 min. After cooling to room temperature, the solution was filtered into a 100 mL volumetric flask, subsequently diluted to a final volume of 100 mL, and then diluted to the established calibration range. The solid compounds were characterized by X-ray diffraction (XRD) using a D2 Phaser diffractometer (Bruker, Billerica, MA, USA) within the 2-theta range of 10° – 80° at 0.02° step size. The morphological characteristics of the sample were assessed via scanning electron microscopy coupled with energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM–EDS) using a JSM-6010LV instrument (Jeol Ltd., Tokyo, Japan). The particle size distribution of the raw material was analyzed by laser diffraction particle size analysis performed using an LA-950 V2 instrument (Horiba, Kyoto, Japan). X-ray absorption spectroscopy (XAS) was utilized to gain insights into the local environment and electronic states of the elements present in the raw material.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Raw Material Characterization. The black mass separated from the calcined material of spent LIBs (obtained from a Thai company) was black in color and a coarse powder, as shown in Figure 1a. The calcination process was employed at about 500 °C. This temperature facilitated the decomposition of organic matter and binder,^{37,40} resulting in a

Table 2. Chemical Composition of Black Mass from Spent LIBs

Sample	Element (wt %)					
	Li	Co	Ni	Mn	Al	other
Raw material	3.47	10.16	11.82	4.04	4.22	66.29

sufficient separation. In contrast, the calcination at higher temperatures (e.g., 700 °C) led to several drawbacks, such as scraps exhibiting increased fragility, the active materials becoming contaminated with aluminum foils due to the metal's low melting point,³⁸ increased energy consumption, and altering the structure of metal compounds.⁴¹ The average mean size (D_{90}), mode size (D_{10}), and median size (D_{50}) of the black mass particles, as shown in Figure 1b, were 40.556, 7.059, and 11.762 μm , respectively. The XRD analysis revealed that the black mass was composed of graphite, Li–Al oxide, Al–Co, Co–Ni, Mn oxide, and other constituents, as shown in Figure 1c. These metal alloys and oxides were distributed throughout the bulk of the material, as demonstrated by EDS

mapping (Figure 1d). However, Li could not be identified due to its lightweight nature and the use of low X-ray energy in the analysis. The chemical composition of black mass (determined using ICP-OES) included 3.47 wt % Li, 10.16 wt % Co, 11.82 wt % Ni, 4.04 wt % Mn, and 4.22 wt % Al, with trace elements (Table 2).

XAS was employed to infer the metal oxidation states of the black mass, specifically using the K-edge X-ray absorption near edge structure (XANES) and extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) techniques, as shown in Figure 2. The Ni K-edge XANES spectrum of the black mass revealed similarities with that of the Ni foil reference, but the absorption intensity was greater for Ni foil and less for the NiO reference. This suggested that the Ni mean oxidation state in the studied material was within the range of 0 and +2, as shown in Figure 2a. The corresponding EXAFS spectrum in Figure 2b displays the radial distances. The first peak, at approximately 1.2 Å, was associated with Ni–O interactions, while the second peak, at approximately 2.2 Å, was correlated with Ni–Ni interactions. Figure 2c presents the XANES spectrum of Co in the black

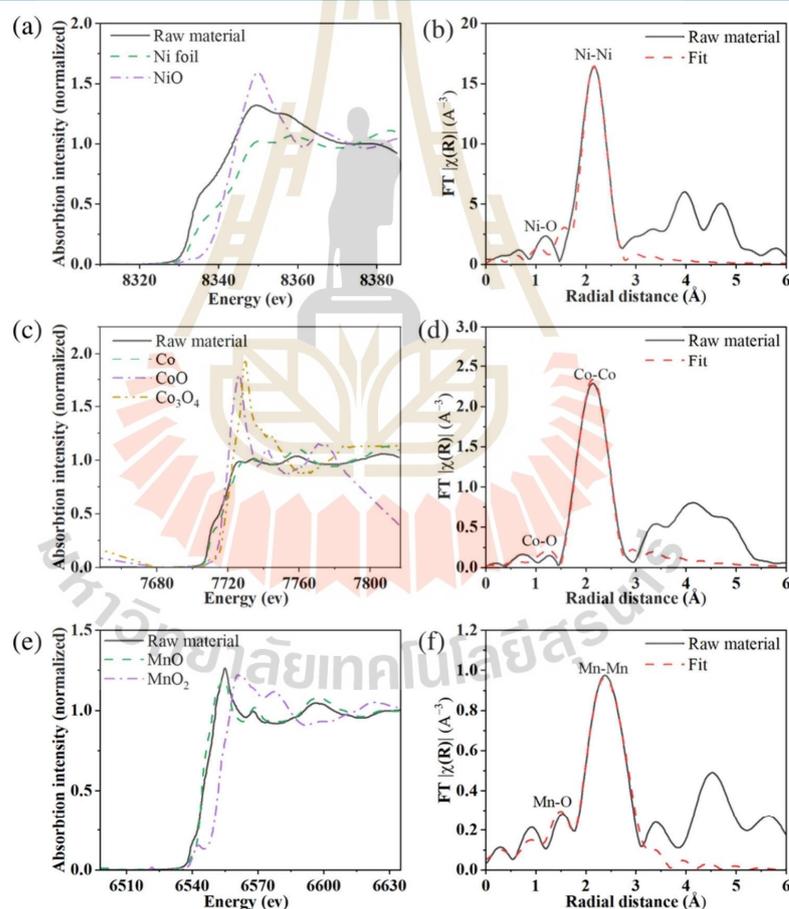


Figure 2. XAS analysis of black mass separated from calcined material of spent LIBs. (a) Ni K-edge XANAFS spectra. (b) FT EXAFS spectra of Ni. (c) Co K-edge XANAFS spectra. (d) FT EXAFS spectra of Co. (e) Mn K-edge XANAFS spectra. (f) FT EXAFS spectra of Mn.

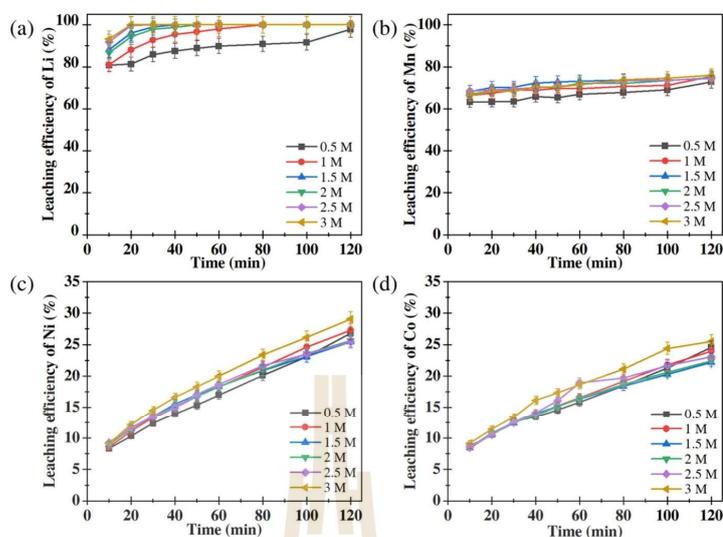


Figure 3. Leaching efficiency of metals with different H₂SO₄ concentrations and a S/L ratio of 50 g/L at 30 °C: (a) Li, (b) Mn, (c) Ni, and (d) Co.

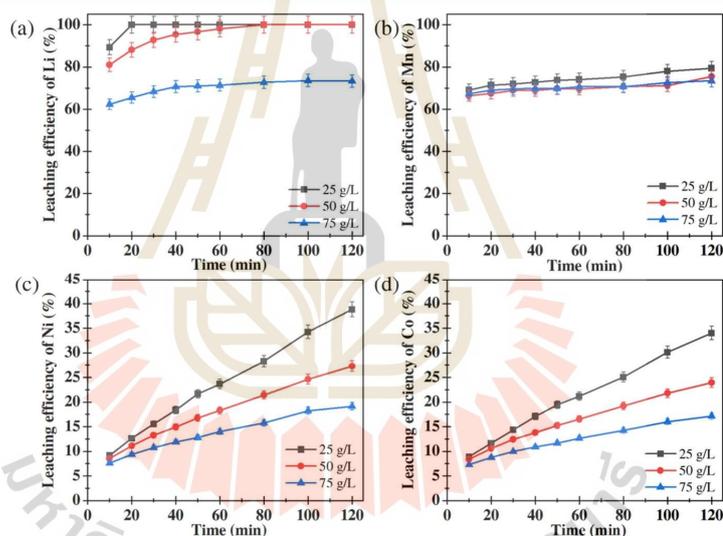


Figure 4. Leaching efficiency of metals with different S/L ratios and 1 M H₂SO₄ at 30 °C: (a) Li, (b) Mn, (c) Ni, and (d) Co.

mass compared with reference materials (Co, CoO, and Co₃O₄). The spectrum of Co in the black mass was similar to that of the Co reference, indicating that an oxidation state of 0 was most likely. However, it was not entirely 0, with some portions exhibiting an oxidation state of +2. The EXAFS spectrum, as shown in Figure 2d, indicated Co–O interactions at a radial distance of approximately 1.3 Å, and a second peak corresponded to Co–Co interactions at a radial distance of approximately 2.3 Å. As shown in Figure 2e, the XANES spectrum of Mn in the black mass was more similar to that of the MnO than MnO₂ reference materials, indicating a likely oxidation state of 2. The EXAFS data in Figure 2f indicated Mn–O and Mn–Mn bond distances of approximately 1.6 and

2.4 Å, respectively. The observed characteristics of the calcined black mass suggest a significant alteration in the chemical structure from the pretreated black mass (original compound).

3.2. Optimization of Black Mass Leaching. The black mass is a coarse powder containing valuable metals and graphite. However, it is difficult to solubilize all the valuable metals in black mass using standard acids without optimizing the leaching conditions. Thus, by optimizing the leaching conditions of the black mass, the valuable metals can be recovered from the black mass for further processing. This study investigated the influence of various leaching process parameters on the extraction of valuable metals (Li, Mn, Ni, and Co) from black mass, including H₂SO₄ concentration, S/L

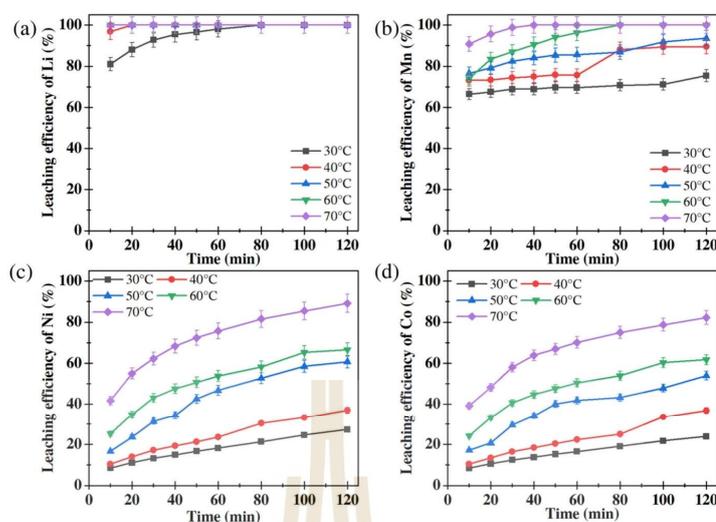


Figure 5. Leaching efficiency of metals at different temperatures with 1 M H₂SO₄ and a S/L ratio of 50 g/L: (a) Li, (b) Mn, (c) Ni, and (d) Co.

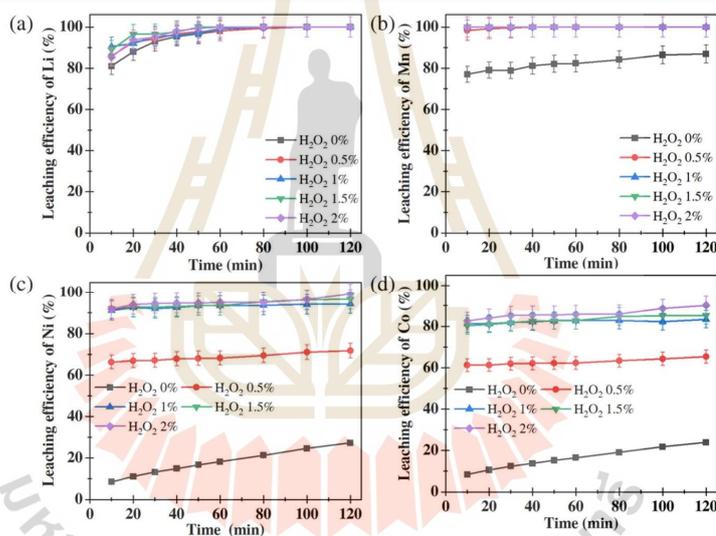


Figure 6. Leaching efficiency of metals with different H₂O₂ concentrations, 1 M H₂SO₄ and a S/L ratio of 50 g/L at 30 °C: (a) Li, (b) Mn, (c) Ni, and (d) Co.

ratio, temperature, and H₂O₂ concentration. To optimize the H₂SO₄ concentration, leaching experiments were conducted at a constant S/L ratio (50 g/L), temperature (30 °C), and leaching time (120 min), with the H₂SO₄ concentration varying between 0.5 and 3 M (Figure 3). The results revealed that 1–3 M H₂SO₄ led to a rapid initial Li leaching rate, with greater than 80% leaching efficiency achieved within the first 10 min, which approached 100% after 80 min. Conversely, a lower H₂SO₄ concentration (0.5 M) achieved a lower leaching efficiency within the duration of the experiment. Leaching of other metals (Mn, Ni, and Co) exhibited differing behaviors. While not completely dissolved, these metals achieved leaching

efficiencies of approximately 70% for Mn, 25% for Ni, and 20% for Co at 80 min, which remained relatively constant throughout the experiment. Consequently, 1 M H₂SO₄ was selected based on its capacity to achieve an optimal Li leaching efficiency of 100% while minimizing acid consumption.

Optimization of the S/L ratio was investigated from 25 to 75 g/L while maintaining constant conditions of 1 M H₂SO₄ and 30 °C (Figure 4). The results indicated that complete Li leaching was achieved within 80 min at S/L ratios of 25 and 50 g/L, whereas higher ratios induced leaching efficiencies less than 80%. Hence, a S/L ratio of 50 g/L was selected for subsequent experiments. However, complete leaching effi-

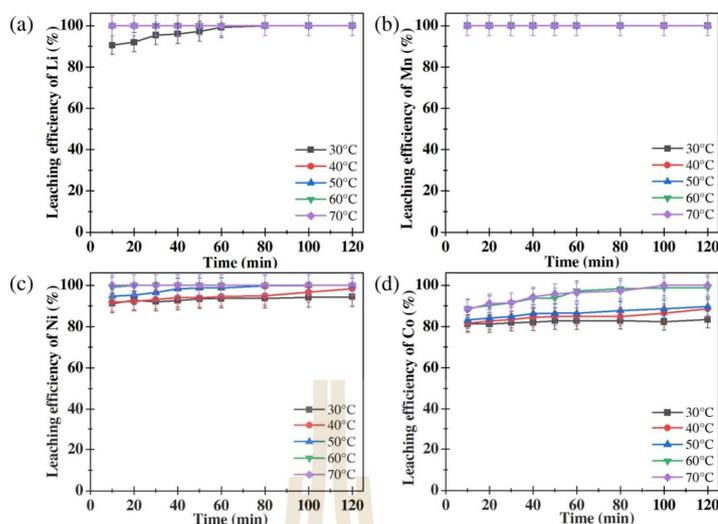


Figure 7. Leaching efficiency of metals at different temperatures with 1 M H_2SO_4 , S/L ratio of 50 g/L, and 1 vol % H_2O_2 : (a) Li, (b) Mn, (c) Ni, and (d) Co.

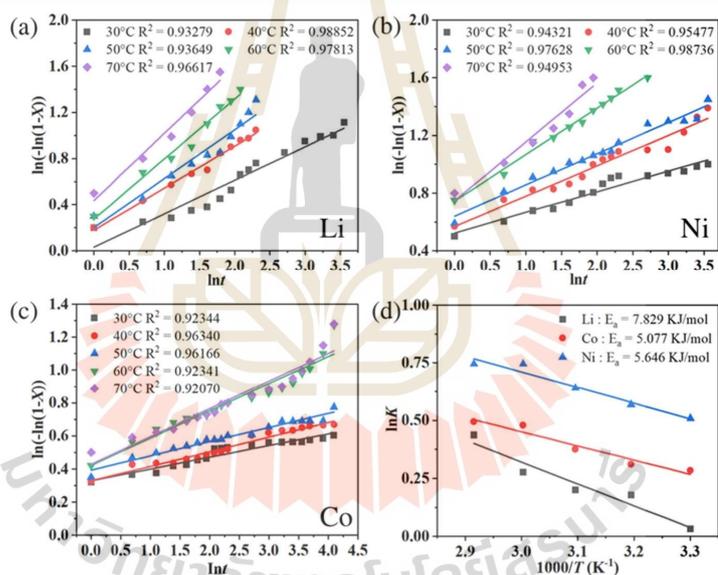


Figure 8. Fitting of the leaching kinetics data by the Avrami model in the presence of H_2O_2 : (a) Li, (b) Ni for initial 10 min, (c) Co for initial 60 min, and (d) Arrhenius plot.

ciency for Mn, Ni, and Co was not achieved under these conditions, necessitating an increase in temperature. As shown in Figure 5, increasing the temperature to 70 °C substantially enhanced Mn, Ni, and Co leaching efficiencies (>80%).

The effect of varying the H_2O_2 concentration from 0.5 to 2 vol % on metal leaching efficiency was investigated and explored. Experimental conditions (S/L ratio of 50 g/L and 1 M H_2SO_4 at 30 °C for 10–120 min) were maintained and kept constant throughout the experiment, as shown in Figure 6.

Rapid reactions were observed, with Li leaching efficiency approaching 100% at 60 min, as shown in Figure 6a. Mn leached the fastest, with nearly 100% leaching efficiency achieved within 10 min for 0.5–2 vol % H_2O_2 concentration (Figure 6b). Adding H_2O_2 had an overall effect in accelerating the reaction rate, with Mn being the most susceptible of all the other metals. Figure 6c demonstrates the Ni leaching efficiency. At 0.5 vol % H_2O_2 , the Ni leaching efficiency increased by approximately 60% within 10 min and continued

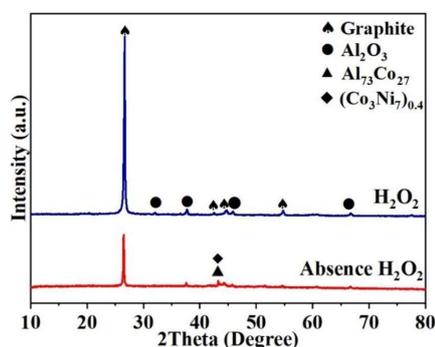


Figure 9. XRD patterns of leaching residues with 1 M H_2SO_4 and a S/L ratio of 10 g/200 mL at 60 °C for 120 min, with and without H_2O_2 .

to increase steadily, reaching 72% at 120 min. At higher H_2O_2 concentrations (1–2 vol %), the Ni leaching efficiency reached 90% within 10 min, slightly increasing to approximately 97% at 120 min. Figure 6d presents the Co leaching efficiency. At 0.5 vol % H_2O_2 , the Co leaching efficiency increased by 60% within 10 min and then slightly increased to approximately 65% at 120 min. At higher H_2O_2 concentrations (1–2 vol %), the Co leaching efficiency increased to 80% within 10 min and then slightly increased to approximately 83% at 120 min. Therefore, a higher H_2O_2 concentration (1–2 vol %) substantially enhanced the metal leaching efficiency compared to that in the absence of H_2O_2 . Adding H_2O_2 changed the valence states of the metal ions, breaking metal–oxygen and metal–metal bonds, thereby increasing the leaching rates and greatly improving Ni and Co leaching efficiencies.⁴² In general, H_2O_2 can exhibit dual redox behavior in acidic solutions, acting as an oxidizing and/or reducing agent, as illustrated in eqs 2 and 3.⁴³



However, the calcined black mass used in this study presents a unique redox profile compared to the original $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ cathode materials.^{29,44} For instance, Ni was

present in oxidation states ranging from 0 to 2+, Co predominantly existed in the 0 oxidation state, and Mn primarily resided in the 2+ oxidation state for the starting material (as confirmed by XAS analysis, Figure 2). In this context, H_2O_2 functions as an oxidizing agent, promoting the oxidation of these metals to their cationic forms, thereby enhancing the leaching process. The optimal conditions determined from these experiments was 1 vol % H_2O_2 for 120 min, resulting in Li, Mn, Ni, and Co leaching efficiencies of 100%, 100%, 94.39%, and 83.36%, respectively. However, the Co leaching efficiency remained less than 85%. Therefore, further investigation was conducted to determine the combined effect of H_2O_2 concentration and temperature on metal leaching efficiency.

The effect of changing the temperature of the leaching solution between 30 and 70 °C was investigated in order to optimize the leaching efficiency of black mass from the spent LIBs. Data was recorded at every interval of 10 °C, and H_2O_2 concentration was fixed at 1 vol %. The results showed that at 60 °C, the target metals were close to being completely leached (Li, Mn, and Ni, with Co approaching 100%), as depicted in Figure 7. Therefore, the optimal conditions for leaching the target metals from the black mass were 1 M H_2SO_4 , 1% H_2O_2 , and a S/L ratio of 50 g/L for 60 min, resulting in leaching efficiencies of 100% for Li, Mn, and Ni, and 97.17% for Co, respectively.

3.3. Kinetic Analysis of the Leaching Process.

3.3.1. Kinetic Analysis. This study investigated the leaching kinetics of Li, Ni, Mn, and Co from spent LIBs using 1 M H_2SO_4 with H_2O_2 added as the additive. Leaching experiments were conducted at various time intervals (0–35 min) and temperatures (30 °C–70 °C), with a fixed acid concentration (1 M H_2SO_4), H_2O_2 content (1 vol %), and S/L ratio (50 g/L). The resulting data were employed to evaluate and compare the fitting efficacies of the shrinking core and Avrami models to describe the metal leaching kinetics. The shrinking core model consists of two distinct equations: chemical reactions controlled by surface chemical reactions (eq 4) and diffusion (eq 5). The Avrami model (eq 6) is employed in the study of multi metal leaching, representing solid–liquid phase transformations or a mixed kinetic model that incorporates surface chemical reaction and diffusion control.^{45,46}

$$1 - (1 - X)^{1/3} = Kt \quad (4)$$

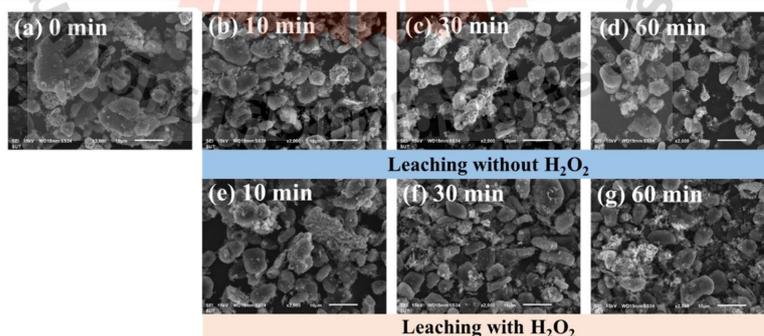


Figure 10. SEM images of leaching residues: without H_2O_2 at (a) 0 min, (b) 10 min, (c) 30 min, and (d) 60 min; with H_2O_2 at (e) 10 min, (f) 30 min, and (g) 60 min.

$$1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X) = Kt \quad (5)$$

$$\ln(-\ln(1 - X)) = \ln K + n \ln t \quad (6)$$

where X represents the metal leaching efficiency, K is the reaction constant, t is the reaction time (in min), and n is the reaction order. The experimental data were fitted to the kinetic models to assess their suitability. A lower coefficient of determination (R^2 value) indicated a poor fit, suggesting that the model did not accurately represent the data, whereas a higher R^2 value indicated a better fit, ensuring the precision and reliability of the experimental results.

The activation energy (E_a), as determined by the Arrhenius eq (eq 7), elucidates the correlation between the rate constant of a chemical reaction and temperature:

$$K = A e^{-E_a/(RT)} \quad (7)$$

where K is the rate constant of the chemical reaction, T is the temperature, A is the frequency factor, E_a is the activation energy, and R is the universal gas constant ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$). To experimentally determine E_a , the Arrhenius plot involves plotting $\ln K$ against $1/T$. The resulting linear slope from this plot is denoted as $-E_a/R$.

The leaching kinetics of Li, Ni, and Co at varying temperatures were analyzed using the shrinking core and Avrami models (Figure 8), focusing on the initial 10 min of leaching with H_2O_2 due to the potential for complete Li and Ni dissolution within this time frame. The Mn leaching data are omitted due to its rapid dissolution in the acidic media, which was attributed to the cubic arrangement of MnO (confirmed by XRD (Figure 1c) and XAS (Figure 2e)) facilitating high solubility and rapid reactions with the leaching and additives.⁴⁷ By contrast, Co leaching exhibited a slower process, necessitating data collection for up to 60 min. As shown in Figure 8a–c, the Avrami model effectively described the leaching mechanisms for Li, Co, and Ni, with R^2 values greater than 0.93, suggesting that surface layer diffusion and chemical reaction control played substantial roles in the leaching processes for all three metals. Figure 8d illustrates the apparent E_a values associated with the metal leaching process across different temperature ranges. Specifically, the apparent E_a values were determined to be approximately 7.83 kJ mol^{-1} for Li, 5.08 kJ mol^{-1} Co, and 5.65 kJ mol^{-1} for Ni. Compared to previous research in this field, our work explores the optimization of leaching conditions for the incinerated black mass. By varying the concentration of H_2SO_4 and H_2O_2 at different temperatures, our findings showed significantly lower activation energies than other studies (Table S2), indicating that surface chemical reactions and diffusion controls leaching.^{4,25–27,36,42,48–50} This disparity may be attributed to differences in the initial raw materials and metal oxidation states before leaching.

However, a comparison of the models applicable to the experimental data without H_2O_2 added as an additive, as illustrated in Figures S1 and S2, indicated that the kinetic behaviors of the metals presented notable disparities in the presence of H_2O_2 . The Avrami model exhibited excellent agreement ($R^2 > 0.90$) for Li and Mn leaching, suggesting rapid leaching kinetics that were potentially controlled by a combination of surface layer diffusion and chemical reactions. By contrast, the diffusion-controlled shrinking core model best described the Ni and Co leaching data ($R^2 > 0.90$). This observed difference could be attributed to the lower oxidation

states of Ni and Co, potentially leading to stronger bonding within the cathode material and, consequently, slower leaching rates compared to Li and Mn. Moreover, the E_a values for metal leaching without H_2O_2 were considerably higher than those obtained with H_2O_2 , with values of $9.888 \text{ kJ mol}^{-1}$ for Li, $59.181 \text{ kJ mol}^{-1}$ for Co, $68.657 \text{ kJ mol}^{-1}$ for Ni, and $0.576 \text{ kJ mol}^{-1}$ for Mn. The efficacy of H_2O_2 as an additive is notably evident in its ability to enhance target metal liberation from calcined black mass. This facilitates their subsequent recovery through established selective separation techniques. Several well-documented precipitation processes employing specific pH adjustments and precipitating agents can be effectively utilized for metal recovery from the leached solution. For instance, Ni precipitation can be achieved using either NaOH or Na_2CO_3 , while Co separation can be accomplished with oxalic acid or NaOH. Similarly, Mn recovery can be facilitated by Na_2CO_3 or KMnO_4 precipitation, and Li can be selectively precipitated with Na_2CO_3 or Na_3PO_4 .^{1,12,32,51}

3.3.2. Characterization of Residues from the Leaching Process. The residues from the leaching process were characterized by XRD analysis, and their morphological characteristics were investigated via SEM-EDS. Comparative analysis was performed on the leaching residues obtained with and without H_2O_2 . Figure 9 presents the XRD patterns of the leaching residues, revealing substantial changes in the spectral peaks. The spectral peaks attributed to LiAlO_2 , MnO, $\text{Al}_{17}\text{Co}_{27}$, $(\text{Co}_3\text{Ni}_7)_{0.4}$, and AlMnNi_6 (Figure 1c) disappeared in the spectra of the leaching residues compared to that of the initial material. Treatment with a leaching solution containing 1 vol % H_2O_2 caused gradual weakening and eventual disappearance of these spectral peaks. Nevertheless, those attributed to graphite and alumina persisted in the spectra of the leaching residues. The leaching process demonstrated selective extraction of valuable metals, while graphite and aluminum compounds were retained in the residual material. The chemical compositions of the residues assessed by ICP–OES, as shown in Table S1, indicated that Li, Mn, and Ni were absent in the leaching residues, suggesting that these elements had leached into the solution. This finding indicated that Li, Ni, Mn, and Co completely reacted with the leaching solution, and their maximum leaching rates were reached. The SEM image of the black mass before leaching showed a smooth surface and asymmetrical, agglomerated shapes (Figure 10a). However, the leaching residues exhibited a reduced particle size following leaching with H_2SO_4 at various intervals, as shown in Figure 10b–d. Upon reaction of the black mass with a leaching solution containing H_2SO_4 with H_2O_2 , metal ions were released into the solution. Figure 10e–g illustrates that H_2O_2 had a disruptive effect on the black mass surface, as the surface of the leaching residues exhibited more holes and defects than those without H_2O_2 treatment. The EDS analysis also confirmed a decrease in the particle size and reduced distribution of Ni, Mn, and Co in the leaching residues, as shown in Figures S3–S6. These results were consistent with the XRD results and further confirmed that leaching for 60 min was, in fact, the optimum leaching time. The XRD and SEM-EDS analysis results of the leaching residues further supported the applicability of the Avrami model to the black mass particles, suggesting that metal leaching was controlled by surface chemical reactions and diffusion.

4. CONCLUSION

This study investigated the leaching behavior of valuable metals (Li, Ni, Mn, Co) from calcined black mass derived from spent LIBs. The optimal leaching conditions using H_2SO_4 achieved high efficiencies for Li and Mn (100%), while Ni and Co exhibited moderate efficiencies (89.13% and 82.23%, respectively). Kinetic analysis revealed diffusion-controlled leaching for Ni and Mn, while Li and Mn followed the Avrami model. Significantly improved leaching efficiencies were achieved by incorporating H_2O_2 . Under these optimized conditions (lower temperature and shorter leaching time), complete leaching of Li, Mn, and Ni and near-complete leaching of Co (97.17%) were obtained. Kinetic studies indicated a shift toward the Avrami model for Li, Ni, and Co leaching with H_2O_2 , suggesting a change in the rate-limiting step. These findings demonstrate the effectiveness of H_2O_2 in enhancing the leaching process for recovering valuable metals from calcined black mass, offering a promising approach for LIB recycling. The enriched leachate obtained using H_2O_2 can be further processed for selective separation of target metals using appropriate techniques.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsomega.4c05086>.

Fitting of leaching kinetics data for (a) Li and (b) Mn by Avrami model, and (c) Ni and (d) Co by the diffusion-controlled shrinking core model (Figure S1); Arrhenius plot for leaching without H_2O_2 (Figure S2); chemical composition of leaching residues (Table S1); experimental conditions utilized to leach cathode active materials from LIBs (Table S2); EDS mapping analysis of elements in leaching residues without H_2O_2 at 60 °C for 10 min (Figure S3); EDS mapping analysis of elements in leaching residues without H_2O_2 at 60 °C for 60 min (Figure S4); EDS mapping analysis of elements in leaching residues with H_2O_2 at 60 °C for 10 min (Figure S5); EDS mapping analysis of elements in leaching residues with H_2O_2 at 60 °C for 60 min (Figure S6) (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

Sakhob Khumkoa – School of Metallurgical Engineering, Institute of Engineering, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima 30000, Thailand; Email: sakhob@sut.ac.th

Authors

Natcha Wongnaree – School of Metallurgical Engineering, Institute of Engineering, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima 30000, Thailand; orcid.org/0009-0008-0629-4456

Tapany Patcharawit – School of Metallurgical Engineering, Institute of Engineering, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima 30000, Thailand

Tanongsak Yingnakorn – School of Metallurgical Engineering, Institute of Engineering, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima 30000, Thailand

Complete contact information is available at:

<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsomega.4c05086>

Author Contributions

Natcha Wongnaree: conceptualization, methodology, analysis data, writing—original draft. Tapany Patcharawit: conceptualization. Tanongsak Yingnakorn: conceptualization, writing—original draft. Sakhob Khumkoa: conceptualization, methodology, supervision, writing—review and editing. All authors have approved the final version.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

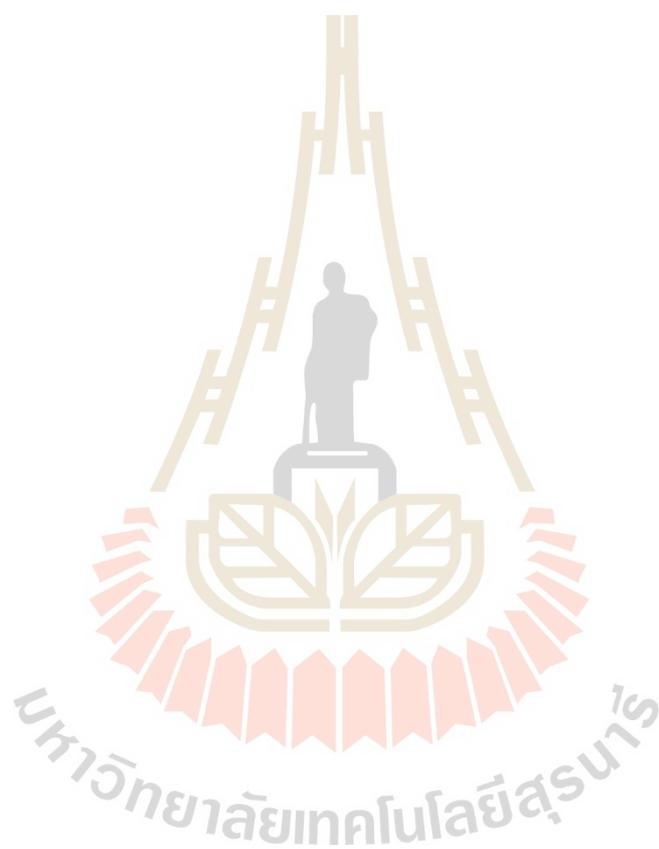
The authors would like to acknowledge the Synchrotron Light Research Institute, Thailand, for providing supportive synchrotron radiation facilities. Our gratitude also extends to the Innovative Processing and Recycling of Metal Research Center at Suranaree University of Technology for supporting this study and providing outstanding facilities and services.

■ REFERENCES

- (1) Chen, W.-S.; Ho, H.-J. Recovery of Valuable Metals from Lithium-Ion Batteries NMC Cathode Waste Materials by Hydrometallurgical Methods. *Metals* **2018**, *8* (5), 321.
- (2) Mossali, E.; Picone, N.; Gentilini, L.; Rodriguez, O.; Pérez, J. M.; Colledani, M. Lithium-Ion Batteries towards Circular Economy: A Literature Review of Opportunities and Issues of Recycling Treatments. *Journal of Environmental Management* **2020**, *264*, 110500.
- (3) Tang, X.; Guo, Q.; Zhou, M.; Zhong, S. Direct Regeneration of LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ Cathode Material from Spent Lithium-Ion Batteries. *Chinese Journal of Chemical Engineering* **2021**, *40*, 278–286.
- (4) Sahu, S.; Devi, N. Two-Step Leaching of Spent Lithium-Ion Batteries and Effective Regeneration of Critical Metals and Graphitic Carbon Employing Hexuronic Acid. *RSC Adv.* **2023**, *13* (11), 7193–7205.
- (5) Guzolu, J. S.; Gharabaghi, M.; Mobin, M.; Alilo, H. Extraction of Li and Co from Li-Ion Batteries by Chemical Methods. *J. Inst. Eng. India Ser. D* **2017**, *98* (1), 43–48.
- (6) Li, J.; Yang, X.; Fu, Y.; Huang, H.; Zhong, Z.; Wang, Y. Recovery of Fe, Mn, Ni and Co in Sulfuric Acid Leaching Liquor of Spent Lithium Ion Batteries for Synthesis of Lithium Ion-Sieve and Ni_xCo_yMn_{1-x-y}(OH)₂. *Hydrometallurgy* **2019**, *190*, 105190.
- (7) Prabakaran, G.; Barik, S. P.; Kumar, N.; Kumar, L. Electrochemical Process for Electrode Material of Spent Lithium Ion Batteries. *Waste Management* **2017**, *68*, 527–533.
- (8) Ferreira, D. A.; Prados, L. M. Z.; Majuste, D.; Mansur, M. B. Hydrometallurgical Separation of Aluminium, Cobalt, Copper and Lithium from Spent Li-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2009**, *187* (1), 238–246.
- (9) He, H.; Feng, J.; Gao, X.; Fei, X. Selective Separation and Recovery of Lithium, Nickel, MnO₂, and Co₂O₃ from Li-Ni_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂ in Spent Battery. *Chemosphere* **2022**, *286*, 131897.
- (10) Sahu, S.; Pati, S.; Devi, N. A Detailed Kinetic Analysis of the Environmentally Friendly Leaching of Spent Lithium-Ion Batteries Using Monocarboxylic Acid. *Metals* **2023**, *13* (5), 947.
- (11) Verma, A.; Corbin, D. R.; Shiflett, M. B. Lithium and Cobalt Recovery for Lithium-Ion Battery Recycle Using an Improved Oxalate Process with Hydrogen Peroxide. *Hydrometallurgy* **2021**, *203*, 105694.
- (12) Nayl, A. A.; Elkhatab, R. A.; Badawy, S. M.; El-Khateeb, M. A. Acid Leaching of Mixed Spent Li-Ion Batteries. *Arabian Journal of Chemistry* **2017**, *10*, S3632–S3639.
- (13) Zhang, X.; Cao, H.; Xie, Y.; Ning, P.; An, H.; You, H.; Nawaz, F. A Closed-Loop Process for Recycling LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ from the Cathode Scraps of Lithium-Ion Batteries: Process Optimization and Kinetics Analysis. *Sep. Purif. Technol.* **2015**, *150*, 186–195.
- (14) Chen, X.; Yang, C.; Yang, Y.; Ji, H.; Yang, G. Co-Precipitation Preparation of Ni-Co-Mn Ternary Cathode Materials by Using the

- Sources Extracting Directly from Spent Lithium-Ion Batteries. *J. Alloys Compd.* **2022**, *909*, 164691.
- (15) Padwal, C.; Pham, H. D.; Jadhav, S.; Do, T. T.; Nerkar, J.; Hoang, L. T. M.; Kumar Nanjundan, A.; Mundry, S. G.; Dubal, D. P. Deep Eutectic Solvents: Green Approach for Cathode Recycling of Li-Ion Batteries. *Adv. Energy and Sustain Res.* **2022**, *3* (1), 2100133.
- (16) Colledani, M.; Gentilini, L.; Mossali, E.; Picone, N. A Novel Mechanical Pre-Treatment Process-Chain for the Recycling of Li-Ion Batteries. *CIRP Annals* **2023**, *72* (1), 17–20.
- (17) Yi, C.; Zhou, L.; Wu, X.; Sun, W.; Yi, L.; Yang, Y. Technology for Recycling and Regenerating Graphite from Spent Lithium-Ion Batteries. *Chinese Journal of Chemical Engineering* **2021**, *39*, 37–50.
- (18) Chhabadiya, K.; Srivastava, R. R.; Pathak, P. Two-Step Leaching Process and Kinetics for an Eco-Friendly Recycling of Critical Metals from Spent Li-Ion Batteries. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2021**, *9* (3), 105232.
- (19) Jha, M. K.; Kumari, A.; Jha, A. K.; Kumar, V.; Hait, J.; Pandey, B. D. Recovery of Lithium and Cobalt from Waste Lithium Ion Batteries of Mobile Phone. *Waste Management* **2013**, *33* (9), 1890–1897.
- (20) Setiawan, H.; Petrus, H. T. B. M.; Perdana, I. Reaction Kinetics Modeling for Lithium and Cobalt Recovery from Spent Lithium-Ion Batteries Using Acetic Acid. *Int. J. Miner Metall Mater.* **2019**, *26* (1), 98–107.
- (21) Zhang, Y.-C.; Yu, W.-H.; Xu, S.-M. Enhanced Leaching of Metals from Spent Lithium-Ion Batteries by Catalytic Carbothermic Reduction. *Rare Met.* **2023**, *42* (8), 2688–2699.
- (22) Chen, H.; Liu, R.; Long, Q.; Liu, Z. Carbonation Precipitation of Manganese from Electrolytic Manganese Residue Treated by CO₂ with Alkaline Additives. In *Proceedings of the 2015 2nd International Conference on Machinery, Materials Engineering, Chemical Engineering and Biotechnology*; Atlantis Press: Chongqing, China, 2016; DOI: 10.2991/mmceeb-15.2016.142.
- (23) Djoudi, N.; Le Page Mostefa, M.; Muhr, H. Hydrometallurgical Process to Recover Cobalt from Spent Li-Ion Batteries. *Resources* **2021**, *10* (6), 58.
- (24) Zeng, G.; Yao, J.; Liu, C.; Luo, X.; Ji, H.; Mi, X.; Deng, C. Simultaneous Recycling of Critical Metals and Aluminum Foil from Waste LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ Cathode via Ethylene Glycol-Citric Acid System. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2021**, *9* (48), 16133–16142.
- (25) Gao, W.; Song, J.; Cao, H.; Lin, X.; Zhang, X.; Zheng, X.; Zhang, Y.; Sun, Z. Selective Recovery of Valuable Metals from Spent Lithium-Ion Batteries - Process Development and Kinetics Evaluation. *Journal of Cleaner Production* **2018**, *178*, 833–845.
- (26) Meshram, P.; Pandey, B. D.; Mankhand, T. R. Hydrometallurgical Processing of Spent Lithium Ion Batteries (LIBs) in the Presence of a Reducing Agent with Emphasis on Kinetics of Leaching. *Chemical Engineering Journal* **2015**, *281*, 418–427.
- (27) He, L.-P.; Sun, S.-Y.; Song, X.-F.; Yu, J.-G. Leaching Process for Recovering Valuable Metals from the LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ Cathode of Lithium-Ion Batteries. *Waste Management* **2017**, *64*, 171–181.
- (28) Kim, S.; Yang, D.; Rhee, K.; Sohn, J. Recycling Process of Spent Battery Modules in Used Hybrid Electric Vehicles Using Physical/Chemical Treatments. *Res. Chem. Intermed.* **2014**, *40* (7), 2447–2456.
- (29) Vieceli, N.; Benjamasutin, P.; Promphan, R.; Hellström, P.; Paulsson, M.; Petranikova, M. Recycling of Lithium-Ion Batteries: Effect of Hydrogen Peroxide and a Dosing Method on the Leaching of LCO, NMC Oxides, and Industrial Black Mass. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2023**, *11* (26), 9662–9673.
- (30) Chen, M.; Ma, X.; Chen, B.; Arsenaault, R.; Karlson, P.; Simon, N.; Wang, Y. Recycling End-of-Life Electric Vehicle Lithium-Ion Batteries. *Joule* **2019**, *3* (11), 2622–2646.
- (31) Meshram, P.; Abhilash; Pandey, B. D.; Mankhand, T. R.; Deveci, H. Comparison of Different Reductants in Leaching of Spent Lithium Ion Batteries. *JOM* **2016**, *68* (10), 2613–2623.
- (32) Chen, X.; Xu, B.; Zhou, T.; Liu, D.; Hu, H.; Fan, S. Separation and Recovery of Metal Values from Leaching Liquor of Mixed-Type of Spent Lithium-Ion Batteries. *Sep. Purif. Technol.* **2015**, *144*, 197–205.
- (33) Ebrahimzade, H.; Khayati, G. R.; Schaffie, M. Leaching Kinetics of Valuable Metals from Waste Li-Ion Batteries Using Neural Network Approach. *J. Mater. Cycles Waste Manag* **2018**, *20* (4), 2117–2129.
- (34) Pinna, E. G.; Drajlin, D. S.; Toro, N.; Rodriguez, M. H. Kinetic Modeling of the Leaching of LiCoO₂ with Phosphoric Acid. *Journal of Materials Research and Technology* **2020**, *9* (6), 14017–14028.
- (35) Wang, Y.; An, N.; Wen, L.; Wang, L.; Jiang, X.; Hou, F.; Yin, Y.; Liang, J. Recent Progress on the Recycling Technology of Li-Ion Batteries. *Journal of Energy Chemistry* **2021**, *55*, 391–419.
- (36) Yang, C.; Wang, J.; Yang, P.; He, Y.; Wang, S.; Zhao, P.; Wang, H. Recovery of Valuable Metals from Spent LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ Cathode Materials Using Compound Leaching Agents of Sulfuric Acid and Oxalic Acid. *Sustainability* **2022**, *14* (21), 14169.
- (37) Bae, H.; Kim, Y. Technologies of Lithium Recycling from Waste Lithium Ion Batteries: A Review. *Mater. Adv.* **2021**, *2* (10), 3234–3250.
- (38) Jena, K. K.; AlFantazi, A.; Choi, D. S.; Liao, K.; Mayyas, A. Recycling Spent Lithium Ion Batteries and Separation of Cathode Active Materials: Structural Stability, Morphology Regularity, and Waste Management. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2024**, *63* (8), 3483–3490.
- (39) Babanejad, S.; Ahmed, H.; Andersson, C.; Samuelsson, C.; Lennartsson, A.; Hall, B.; Arnerlöf, L. High-Temperature Behavior of Spent Li-Ion Battery Black Mass in Inert Atmosphere. *J. Sustain. Metall.* **2022**, *8* (1), 566–581.
- (40) Yang, Y.; Huang, G.; Xu, S.; He, Y.; Liu, X. Thermal Treatment Process for the Recovery of Valuable Metals from Spent Lithium-Ion Batteries. *Hydrometallurgy* **2016**, *165*, 390–396.
- (41) Kwon, O.; Sohn, I. Fundamental Thermokinetic Study of a Sustainable Lithium-Ion Battery Pyrometallurgical Recycling Process. *Resources, Conservation and Recycling* **2020**, *158*, 104809.
- (42) Sun, C.; Xu, L.; Chen, X.; Qiu, T.; Zhou, T. Sustainable Recovery of Valuable Metals from Spent Lithium-Ion Batteries Using DL-Malic Acid: Leaching and Kinetics Aspect. *Waste Manag Res.* **2018**, *36* (2), 113–120.
- (43) He, L.-P.; Sun, S.-Y.; Song, X.-F.; Yu, J.-G. Leaching Process for Recovering Valuable Metals from the LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ Cathode of Lithium-Ion Batteries. *Waste Management* **2017**, *64*, 171–181.
- (44) Zou, Y.; Chernyaev, A.; Ossama, M.; Seisko, S.; Lundström, M. Leaching of NMC Industrial Black Mass in the Presence of LFP. *Sci. Rep.* **2024**, *14* (1), 10818.
- (45) Wang, K.; Zhang, G.; Luo, M. Recovery of Valuable Metals from Cathode—Anode Mixed Materials of Spent Lithium-Ion Batteries Using Organic Acids. *Separations* **2022**, *9* (9), 259.
- (46) Xuan, W.; De Souza Braga, A.; Korbel, C.; Chagnes, A. New Insights in the Leaching Kinetics of Cathodic Materials in Acidic Chloride Media for Lithium-Ion Battery Recycling. *Hydrometallurgy* **2021**, *204*, 105705.
- (47) Sinha, M. K.; Purcell, W. Reducing Agents in the Leaching of Manganese Ores: A Comprehensive Review. *Hydrometallurgy* **2019**, *187*, 168–186.
- (48) Meng, F.; Liu, Q.; Kim, R.; Wang, J.; Liu, G.; Ghahreman, A. Selective Recovery of Valuable Metals from Industrial Waste Lithium-Ion Batteries Using Citric Acid under Reductive Conditions: Leaching Optimization and Kinetic Analysis. *Hydrometallurgy* **2020**, *191*, 105160.
- (49) Fan, E.; Yang, J.; Huang, Y.; Lin, J.; Arshad, F.; Wu, F.; Li, L.; Chen, R. Leaching Mechanisms of Recycling Valuable Metals from Spent Lithium-Ion Batteries by a Malonic Acid-Based Leaching System. *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, *3* (9), 8532–8542.
- (50) Gerold, E.; Lerchhammer, R.; Antrekowitsch, H. Recovery of Cobalt, Nickel, and Lithium from Spent Lithium-Ion Batteries with Gluconic Acid Leaching Process: Kinetics Study. *Batteries* **2024**, *10* (4), 120.
- (51) Wongnaree, N.; Sriklang, L.; Kansomket, C.; Chandakhiaw, T.; Patcharawit, T.; Khumkoa, S. Precipitation of Lithium Phosphate

from Cathode Materials of Spent Lithium-Ion Battery by Hydro-metallurgy Process. *MSF* 2023, 1099, 175–180.



Precipitation of Lithium Phosphate from Cathode Materials of Spent Lithium-Ion Battery by Hydrometallurgy Process

Natcha Wongnaree^{1,a}, Loeslakkhana Sriklang^{1,b}, Chatisa Kansomket^{1,c}
 Thanapon Chandakhiaw^{1,d} Tapany Patcharawit^{1,e} and Sakhob Khumkoa^{1,f,*}

¹School of Metallurgical Engineering, Institute of Engineering, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima, Thailand

^anatcha.wongnaree@outlook.com, ^bloeslakkhana.sk@hotmail.com, ^ck.chatisa@gmail.com,
^dthanapon2459@gmail.com, ^etapany@sut.ac.th, ^fsakhob@sut.ac.th

Keywords: Recycling, Hydrometallurgy, Lithium-ion battery, Lithium phosphate

Abstract. Spent lithium-ion batteries (LIBs) have significantly increased due to the high consumption of LIBs for automobile applications; therefore, the recovery of valuable materials to use as the second resource can bring economic benefits and reduce an environmental impact. This study investigated the production of lithium phosphate (Li_3PO_4), which can be used as a starting material for the synthesis of LIBs, from spent $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (NMC) cathodes. The experimental procedure started with discharging, dismantling the battery, and removing the aluminum foil, followed by the leaching of cathode material before precipitating the lithium phosphate from the solution. In the leaching stage, the parameters to optimize the process were studied. The results showed that the lithium leaching efficiency could be achieved at 96.10% using 2 M H_2SO_4 , 8 vol.% H_2O_2 , 40 g/L pulp density, and 4 hrs at 70°C. The final precipitate product of 98.98% purity of Li_3PO_4 was recovered from the solution using Na_2HPO_4 under the experimental condition.

Introduction

The pursuit of high-performance energy-stored sources with a reusable, sustainable, and friendly environment leads to a significantly increased consumption of lithium-ion batteries. Especially for the lithium-ion battery, which is predicted to use over 100% of lithium-ion batteries in electric vehicle industries in 2083-2087 [1]. On the contrary, spent lithium-ions are generated after approximately 10-12 years of use [2-4]. Moreover, spent lithium-ion batteries consist of valuable metals such as lithium, cobalt, nickel, manganese, copper, and aluminum, which require urgent of technology improvement for extraction of those metals to be used as secondary resources materials instead of mining [5].

The critical recycling path of lithium-ion batteries is the cathode electrode, which can be divided by chemical compositions of active materials that coat on an aluminum foil surface. This is for examples $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ (NMC111), $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (NMC532) and $\text{LiNi}_{0.83}\text{Mn}_{0.05}\text{Co}_{0.12}\text{O}_2$ (NMC811) [6], which costs about 65-70% of the materials in a cell [7]. Recently, the hydrometallurgical and direct recycling methods have attracted the attention of researchers because of the advantages of low energy consumption, less carbon dioxide emission, and can provide high purity of the final products [8-13].

Lithium compounds such as Li_2CO_3 , Li_3PO_4 , LiNO_3 , and LiOH , which are used as a lithium source to synthesize the active materials in lithium-ion batteries, have a dramatic demand and limited supply, leading to an increased cost of lithium compounds. Consequently, the strategies for recycling Li are economic benefits and attract people's attention. However, the Li-recovery technologies still need to be further improved [14]. Therefore, this study proposes the recovery of lithium from the spent NMC cathode by producing a Li_3PO_4 compound that can be used as a precursor to regenerate lithium iron phosphate (LFP) active material and can be applied to produce LiOH , which is used to synthesize the active material for Ni-rich cathode. In addition, removing Al foil from the cathode to separate the active material is operated, followed by studying leaching conditions with different H_2SO_4 concentrations and temperatures. Moreover, the Li_3PO_4 precipitation process and its purifying by washing with hot water are studied [15, 16].

Experimental

Material Preparation. The experiment started from discharging of a battery module in a 10 wt.% NaCl solution for 2 days, followed by physical and mechanical separation of the battery to wire, casing, metal, polymer, anode, and cathode. Then, the manually separated cathode was cut into a small size of $5 \times 5 \text{ mm}^2$, as shown in Fig. 1, which was used as the raw material of this experiment.



Fig. 1. Cathode material a) cathode b) reduced size of the cathode.

Methodology. The overall route of the experimental procedure in this study is shown in Fig. 2, which consisted of discharging the battery, mechanical/physical dismantling of the lithium-ion battery, removing the aluminum foil, and followed by hydrometallurgical processes to recover lithium. Firstly, aluminum foil of the cathode by dissolving in 2 M NaOH at a solid-liquid ratio of 50 g/L at 50°C for 30 min to separate the active materials that coated on the aluminum foil surface. Additionally, the stirring on the hot plate with a magnetic bar was applied in order to accelerate the leaching reactions. Then, the cathode material was leached at varied concentrations of H_2SO_4 from 1 M to 4 M, which a concentration of H_2O_2 , temperature, time, S/L ratio, and stirring speed were fixed at 8 vol.%, 70°C , 4 hrs, 50g/L, and 250 rpm., respectively. The leaching efficiency of lithium was calculated by Equation (1). In the lithium recovery step, the prepared solution of 300 g of NaOH in 1 L of deionized water was used to precipitate Co-Ni-Mn ions from the solution to form metal hydroxide compounds reaching pH 10. After that, the filtered solution was heated up to about 95°C before adding Na_2HPO_4 into the riches lithium solution with a 0.2:1 molar ratio of Na_2HPO_4 and lithium ion to precipitate Li_3PO_4 white powder. Finally, the precipitated Li_3PO_4 was washed in 95°C hot water to remove contamination Na.

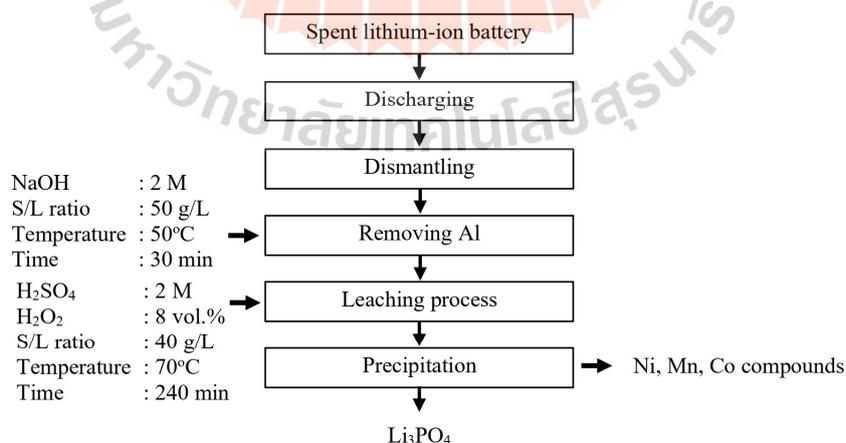


Fig. 2. Experimental flow chart.

$$\text{Leaching efficiency of Lithium (\%)} = \frac{\text{Amount of lithium in solution}}{\text{The initial amount of lithium in the active material}} \times 100 \quad (1)$$

Characterization. Crystal structures of the initial cathode material and precipitated Li_3PO_4 were examined by X-ray diffractometer (XRD) (Bruker D2 PHASER) using $\text{Cu K}\alpha$ radiation. The concentration of metal ions in the solution was analyzed by the inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES) (Optima 8000, Perkin Elmer). Comparison of Na content in Li_3PO_4 powder before and after washing with 90°C hot water was measured by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectroscopy (WDXRF) (PANalytical AXIOS).

Results and Discussion

Raw Material Characterization. Fig. 3 exhibits the X-ray diffraction pattern of the active material in the initial cathode, which can be matched with the standard pattern of $\text{Li}(\text{Mn}_{0.333}\text{Co}_{0.333}\text{Ni}_{0.333})\text{O}_2$, and also has the same appearance as NMC111 commercial grade XRD pattern [18]. Additionally, the carbon peak is detected in the XRD examination, which generally came from the carbon black mixed in the slurry before coating onto the aluminum foil step in the battery-producing process.

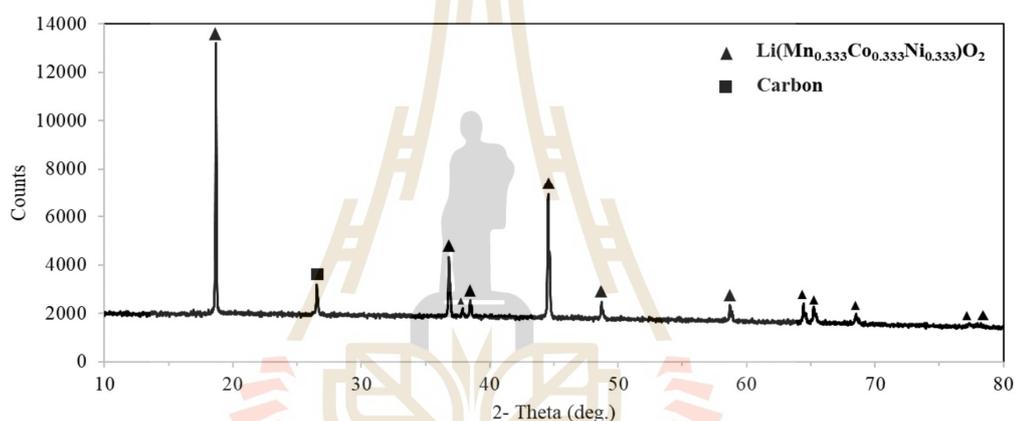


Fig. 3. X-ray pattern of the initial cathode material.

Removal of Aluminum

The cathode material that covered two sides of aluminum foil surfaces is separated by selectively dissolving an aluminum layer with 2 M NaOH solution. In this process, Li, Ni, Co, and Mn are not generally leached into the solution except the Al, which strongly reacts with the alkaline solution. The changing of chemical composition before and after the aluminum removal is shown in Table 1. It is apparently shown that the aluminum foil is completely removed from the cathode material.

Table 1. Chemical composition of initial cathode and after aluminum foil removing analyzed by ICP-OES.

Sample	Chemical composition (wt.%)					
	Li	Ni	Co	Mn	Al	Other
Initial cathode material	4.75	13.59	12.79	11.98	12.61	balanced
Cathode material after removing the aluminum foil	6.00	18.14	17.1	15.87	-	balanced

Leaching of Lithium. The leaching step is aimed at dissolving lithium into an H_2SO_4 solution, and H_2O_2 is used as an oxidant to accelerate chemical reactions. The lithium leaching efficiency is studied by varying the concentration of H_2SO_4 under constant condition control of temperature and time. According to the data as presented in Table 2, it can be seen that the lithium leaching efficiency with different concentrations of H_2SO_4 does not exhibit a significant difference at ambient

temperature, which the result shows about 67-72%. However, the effect of the leaching efficiency of metals is dramatically increased to approximately 96.10% at 70°C, as shown in Table 3. The lithium-ion concentration in the solution is 2.4 g/L, which will be further precipitated to recover the lithium metal in the form of lithium compound in the next stage.

Table 2. Leaching efficiency of lithium in different concentrations solution of H₂SO₄ at ambient temperature and 8 vol.% H₂O₂ for 240 min. and 40 g/L of solid and liquid ratio.

The concentration of H ₂ SO ₄ (M)	Leaching efficiency of lithium (%)
1	67.33
2	68.74
3	71.09
4	71.94

Table 3. Leaching efficiency of dissolved metals in 2 M of H₂SO₄ at 70°C with 8 vol.% H₂O₂ for 4 hrs and 40 g/L of solid and liquid ratio.

Metal	Li	Ni	Co	Mn
Leaching efficiency (%)	96.10	100.00	100.00	96.48

Precipitation of Li₃PO₄. There are two stages in the precipitation of metals from the solution: impurity metals removal and Li₃PO₄ precipitation. In the first stage, impurities metals that are cobalt, nickel, and manganese were removed by selective precipitation to be complex compounds with NaOH to pH 10. Then, the remained lithium solution is increased temperature and recovered by adding sodium hydrogen phosphate to obtain Li₃PO₄ powder, and the chemical reaction of Li₃PO₄ precipitation is expressed in Equation (2). At this stage, precipitated Li₃PO₄ still remains a high amount of Na (4.74 wt.%), which was contaminated by flocculants and needs to be removed by washing with hot water. The result before and after Na cleaning is shown in Table 4. It can be seen that single washing with hot water can significantly remove Na content (remaining 1.25 wt.%) in precipitated powder. Additionally, the Li₃PO₄ can be further purified to obtain the requirement of battery-grade materials by increasing the water washing time. It may result greater amount of wastewater, which indeed requires treatment. In this study, 98.69% purity of Li₃PO₄ powder is achieved according to the ICP-OES result, as shown in Table 5. Moreover, Fig. 4 represents the picture of a cleaned Li₃PO₄ particle and its XRD pattern, which can be perfectly matched with the Li₃PO₄ standard pattern and shows the same pattern as in other research papers [17, 18]. Therefore, it can be confirmed that the obtained powder is in the Li₃PO₄ form.

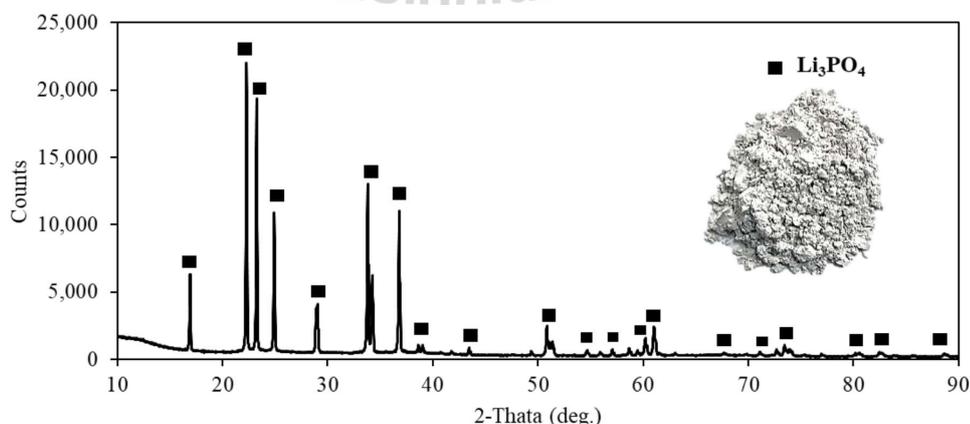


Fig. 4. XRD spectrum of precipitated Li₃PO₄ powder.

Table 4. Chemical composition of precipitated Li_3PO_4 powder before and after washing with water, which was analyzed with the XRF technique.

Element	Precipitate (wt.%)	washed precipitate (wt.%)
O	50.39	56.98
P	43.25	40.06
Na	4.74	1.35
Co	0.05	0.05
Mg	0.17	0.17
Al	0.03	0.03
Si	0.20	0.21
S	0.86	0.80
Cl	0.24	0.11
Ca	0.07	0.07

Table 5. Chemical composition of Li_3PO_4^* .

Element	Al	Si	Mg	Ca	Na
wt. %	0.170	0.105	0.102	0.055	0.880

* Calculated by 100 wt.% of impurity metals

Summary

This work aims to investigate the lithium recovery process from the spent lithium-ion battery, which the experiment started from dismantling NMC111 cathode, followed by removing the aluminum foil, leaching, and Li_3PO_4 precipitating steps. It can be noticed that cathode material could be entirely separated by selectively leaching aluminum foil under the condition of 50 g/L of S/L ratio, 2 M NaOH, and 30 min. at 50°C. Under the appropriate condition of the leaching process, lithium could be leached with a high leaching efficiency of 96.10% using 2 M of H_2SO_4 , 8 vol.% H_2O_2 , 40 g/L pulp density, and 4 hrs at 70°C. Finally, the purity of 98.69% Li_3PO_4 could be precipitated from the solution by selectively precipitation of undesired metals at pH 10, followed by Li_3PO_4 precipitation with Na_2HPO_4 at 95°C.

Acknowledgment

The authors would like to acknowledge the Department of Primary Industries and Mine (DPIM), Thailand, for supportive funding. Thanks, are also to the Innovative Processing and Recycling of Metal Reacher Center (IPRMRC), Suranaree University of Technology, for support of this study and outstanding facilities and services.

References

- [1] B. E. Murdock, K. E. Toghil and N. Tapia-Ruiz: A Perspective on the Sustainability of Cathode Materials used in Lithium-Ion Batteries, *Advanced Energy Materials*, Vol. 1, No. 39, 2102028, 2021.
- [2] D. Chung, E. Elgqvist, and S. Santhanagopalan: Automotive Lithium-ion Cell Manufacturing: Regional Cost Structures and Supply Chain Considerations, *Clean Energy Manufacturing Analysis Center (CEMAC)*, 2016.
- [3] M. Malik, K. H. Chan, and G. Azimi: Review on the synthesis of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ (NMC) cathodes for lithium-ion batteries, *Materials Today Energy*, Vol. 28, 101066, 2022.

-
- [4] Thailand Automotive Institute: Spent Battery Management Business Report, 2018.
- [5] M. Chen, X. Ma, B. Chen, R. Arsenault, P. Karlson, N. Simon, and Y. Wang: Recycling End-of-Life Electric Vehicle Lithium-Ion Batteries, *Joule*, Vol. 3, No. 11, 2019, pp. 2622–2646.
- [6] P. Liu, L. Xiao, Y. Tang, Y. Chen, L. Ye and Y. Zhu: Study on the reduction roasting of spent $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ lithium-ion battery cathode materials, *Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 147, No. 24, 2018, pp. 1323-1332.
- [7] D. L. Thompson, J. M. Hartley, S. M. Lambert, M. Shiref, G. D. J. Harper, E. Kendrick, P. Anderson, K. S. Ryder, L. Gaines and A. P. Abbott: The importance of design in lithium ion battery recycling - a critical review, *Green Chemistry*, Vol. 22, pp. 7585-7603, 2020.
- [8] D. A. Ferreira, L. M. Zimmer Prados, D. B. Majuste and M. B. Mansur: Hydrometallurgical separation of aluminium, cobalt, copper and lithium from spent Li-ion batteries, *Power Sources*, Vol. 187, No. 1, 2009 pp. 238-246.
- [9] N. Vieceli, R. Casasola, G. Lombardo, B. Ebin, and M. Petranikova: Hydrometallurgical recycling of EV lithium-ion batteries: Effects of incineration on the leaching efficiency of metals using sulfuric acid, *Waste Management*, Vol. 125, 2021, pp. 192-203.
- [10] C. Peng, F. Liu, Z. Wang, B. P. Wilson and M. Lundström: Selective extraction of lithium (Li) and preparation of battery grade lithium, *Power Sources*, Vol. 415, 2019, pp. 179-188.
- [11] X. Chen, Y. Chen, T. Zhou, D. Liu, H. Hu and S. Fan: Hydrometallurgical recovery of metal values from sulfuric acid leaching liquor of spent lithium-ion batteries, *Waste Management*, Vol. 38, 2015, pp. 349-356.
- [12] W. S. Chen and H. J. Ho: Recovery of Valuable Metals from Lithium-Ion Batteries NMC Cathode Waste Materials by Hydrometallurgical Methods, *Metals*, Vol. 8, No. 5, 321, 2018.
- [13] Q. Li, K. Yip Fung, and K. M. Ng: Separation of Ni, Co, and Mn from spent $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ Cathode Materials by Ammonia Dissolution, *ACS Sustainable Chemistry&Engineering*, Vol. 7, No. 15, 2019, pp. 12718-12725,
- [14] J. Kumar, X. Shen, B. Li, H. Liu, and J. Zhao: Selective recovery of Li and FePO_4 from spent LiFePO_4 cathode scraps, *Waste Management*, Vol. 113, 2020, pp. 32-40.
- [15] J. Li and Z.-Feng Ma: Past and Present of LiFePO_4 : From Fundamental Research to Industrial Applications, *Chem*, Vol. 5, No. 1, 2019, pp. 3-6.
- [16] D. J. Shin, S. H. Joo, D. Lee and S. M. Shin: Precipitation of lithium phosphate from lithium solution by using sodium phosphate, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 100, No. 12, 2021, pp. 1-8.
- [17] M. P. Do, J. J. Roy, B. Cao and M. Srinivasan: Green closed-loop cathode regeneration from spent NMC-based lithium-ion batteries through bioleaching, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, Vol. 10, No. 8, 2022, pp. 2634-2644.
- [18] S. Tao, J. Li, L. Wang, L. Hu and H. Zhou: A method for recovering Li_3PO_4 from spent lithium iron phosphate, *Ionics*, Vol. 25, 2019, pp. 5643-5653.

Hybrid Recovery of Copper and Silver from PV Ribbon and Ag Finger of EOL Solar Panels

T. Patcharawit, C. Kansomket, N. Wongnaree, W. Kritsrikan, T. Yingnakorn, S. Khumkoa

Abstract—Recovery of pure copper and silver from end-of-life photovoltaic (PV) panels was investigated in this paper using an effective hybrid pyro-hydrometallurgical process. In the first step of waste treatment, solar panel waste was first dismantled to obtain a PV sheet to be cut and calcined at 500 °C, to separate out PV ribbon from glass cullet, ash, and volatile while the silicon wafer containing silver finger was collected for recovery. In the second step of metal recovery, copper recovery from PV ribbon was via 1-3 M HCl leaching with SnCl₂ and H₂O₂ additions in order to remove the tin-lead coating on the ribbon. The leached copper band was cleaned and subsequently melted as an anode for the next step of electrorefining. Stainless steel was set as the cathode with CuSO₄ as an electrolyte, and at a potential of 0.2 V, high purity copper of 99.93% was obtained at 96.11% recovery after 24 hours. For silver recovery, the silicon wafer containing silver finger was leached using HNO₃ at 1-4 M in an ultrasonic bath. In the next step of precipitation, silver chloride was then obtained and subsequently reduced by sucrose and NaOH to give silver powder prior to oxy-acetylene melting to finally obtain pure silver metal. The integrated recycling process is considered to be economical, providing effective recovery of high purity metals such as copper and silver while other materials such as aluminum, copper wire, glass cullet can also be recovered to be reused commercially. Compounds such as PbCl₂ and SnO₂ obtained can also be recovered to enter the market.

Keywords—Electrorefining, leaching, calcination, PV ribbon, silver finger, solar panel.

I. INTRODUCTION

PV panels have been increasingly used for decades and in recent years have been recognized world-wide towards circular economy, not only in developed countries but also in developing and undeveloped countries due to energy dependence on economic growth. For renewable electricity generating capacity, solar cell is taking the lead, accounting for 57% of total renewable energy capacity, followed by wind, hydro and bio power. Installation of 22.5% (115 GW) was reported in 2019 [1], due to government support schemes and policies on the grid connection in most countries ranging from self-consumers to large scale systems. Despite the decline in China, India and Japan, Asian countries are the majority for new PV installation around 50% of the global addition. This indicates great amounts of end-of-life (EOL) PV panels piling up in the following 20-25 years.

T. Patcharawit, C. Kansomket, N. Wongnaree, and W. Kritsrikan are with the School of Metallurgical Engineering, Suranaree University of Technology, 111 University Avenue, Saranree Subdistrict, Muang, Nakhon Ratchasima, 30000, Thailand (phone: +66-4422-4483; fax: +66-4422-4482; e-mail: tapany@sut.ac.th, k.chatisa@gmail.com, Natcha.Wongnaree@outlook.com, m6200527@g.sut.ac.th).

T. Yingnakorn is with the School of Metallurgical Engineering, Suranaree

University of Technology, 111 University Avenue, Saranree Subdistrict, Muang, Nakhon Ratchasima, 30000, Thailand (phone: +66-4422-4480; fax: +66-4422-4482; e-mail: tanongsak@sut.ac.th).

S. Khumkoa is with the School of Metallurgical Engineering, Suranaree University of Technology, 111 University Avenue, Saranree Subdistrict, Muang, Nakhon Ratchasima, 30000, Thailand (phone: +66-4422-4485; fax: +66-4422-4482; e-mail: sakhob@sut.ac.th).

Directives concerning waste management and recycling of EOL solar panels have become effective across Europe and America, along with Asian countries particularly in Japan and China [2]-[5]. In Europe, first enforced in 2003, the WEEE directive has been the most comprehensive scheme especially in Germany and UK to drive EOL solar waste management through producer responsibility from the take back, recovery and recycling, regardless of manufacturing facility locations, along with environmental impact and public health safety [2]. The policies also encourage product development based on easy recycle with less raw materials used and simpler design for dismantling as well as boosting up awareness of cost factor on collection and recycling of EOL panels. In the USA, regulations for EOL solar wastes have been treated differently depending on each state such as California and Washington in particular [3]. Various schemes have been exercised to promote PV recycling awareness through all stakeholders. Japan's regulations include Specified Home Appliances Recycling Law (SHARL) and Law for Promotion of Effective Utilization of Resources, 2000, raising the awareness to increase recycling ratio of materials used for electrical and electronics devices. Japan's roadmap for PV recycling announced in 2016 [4], concerns guidelines for collection, dismantling, logistics, pretreatment and suitable recycling. In China, Waste Electrical Electronics Product Recycling Management Regulation has been mandatorily effective since 2011 [5] for collection and recycling by qualified institutions coupled with special rules and regulations for EOL PV panel recycling to boost up recycling rates. In Thailand, a new draft WEEE law approved by the cabinet in 2015 is based on a hybrid scheme of Extended Producer Responsibility: EPR and governmental-fund model through the Ministry of Finance [6]. If enacted, that would facilitate collection, dismantling and recycling of the PV waste more systematically by stakeholders involving governmental bodies, private partners and public participation. Besides, the PV waste is not yet clarified as hazardous waste according to the Notification of Ministry of Industry, Subject: List of hazardous substances B.E. 2556 (2013). With the Alternative Energy Development Plan: AEDP2015 to boost up PV installation in the Thailand being 2,983 MW in 2019 and to reach 6,000 MW in 2036, the annual installation since 2011 till 2019 has been fluctuated depending on government support

University of Technology, 111 University Avenue, Saranree Subdistrict, Muang, Nakhon Ratchasima, 30000, Thailand (phone: +66-4422-4480; fax: +66-4422-4482; e-mail: tanongsak@sut.ac.th).

S. Khumkoa is with the School of Metallurgical Engineering, Suranaree University of Technology, 111 University Avenue, Saranree Subdistrict, Muang, Nakhon Ratchasima, 30000, Thailand (phone: +66-4422-4485; fax: +66-4422-4482; e-mail: sakhob@sut.ac.th).

policies, giving the average annual installation of approximately 380 MW [7]-[9]. Hence, PV waste of significant value has been collected and accumulated gradually. Measures should therefore be undertaken in order to prevent PV waste to be end up in unauthorized recycle markets.

As the PV panel management and recycling schemes have not yet been fully developed or administrated in most Asian countries (except for Japan and China), it is also unlikely that EOL PV panels will be treated systematically and ecofriendly. Upon unawareness of local communities on solar panel recycling and perhaps related regulations have not yet come into effect, there is more chance of illegal household disposal and later where valuable materials such as aluminum frame is deliberately taken off and sold to the market, leaving behind the solar cell sheet to be ended up in the landfill. This will eventually cause economic-environmental issues within the countries. Therefore, in order to solve the foreseen problems, PV panel recycling scheme adaptable through local social context would help to lead the way towards sustainability, in complied with technological and economical feasibilities. This paper therefore focuses on solar panel recycling via hybrid - metallurgical process in order to obtain valuable metals such as copper and silver to circulate back for re-fabrication or other markets available domestically. The Department of Primary Industry and Mine (DPIM) collaborative with the Innovative Production and Recycling of Metals Research Center (IPRMRC) initiated the first sustainable recycling of EOL PV panels in order to motivate local producers, consumers and collectors involved in the scheme by the recovery of high valued metal such as pure copper and pure silver along with other materials such as aluminum and glass cullet that can enter back to the market. General steps of mechanical dismantling of the PV panel followed by thermal separation of the PV cells

[10] have been adopted in order to proceed to the recovery of copper and silver from PV cells. Selective acid leaching of similar kind of wastes from variable sources in many investigations relied on HNO_3 , HCl , and H_2SO_4 , depending on waste compositions (Ag, Cu, Sn, Pb containing wastes) followed by solvent extraction and precipitation processes [11]-[16], were generally found to be the case. In the purifying step, electrorefining [17]-[19] is considered to be effective to give electrical grade copper where high purity silver can be achieved by means of precipitation. Therefore, in this research, following the mechanical and thermal waste separation, hydrometallurgical process, electrochemical processes and precipitation were selected as the feasible means of metal and materials recycling with potential revenues, and sustainability.

II. EXPERIMENT

A. Waste Pretreatment

As the architecture of PV panel is rather complicated, as simplified in Fig. 1, one of the most important aspects of PV recycling to start with is to effectively dismantle the whole PV structure while still containing highly concentrated valuable wastes for subsequent recovery processes. Recycling of PV panels is known to start from mechanical dismantling to separate aluminum frame and corner joints used for encapsulating the PV cell sheet and these frame and joint can go directly to secondary markets. The cable (junction box) is then detached, leaving a PV cell sheet to be cut and processed in subsequent recycling route. The PV cell sheet consists of PV cells laminated with EVA layer on both sides, which were enclosed with tempered glass on the top layer and attached with protective backsheet on the bottom side.

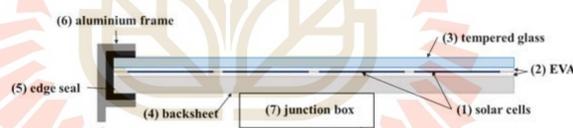


Fig. 1 Simplified architecture of PV panel (crystalline silicon)

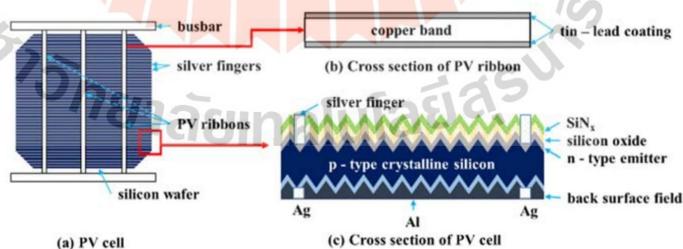


Fig. 2 PV cell architecture showing PV ribbon and Ag finger functioning as electricity harvesting components

According to a previous study [20], the whole EOL solar panel weighed 21.4 kg, for example, giving the laminated PV cell sheet of 19 kg (88.78 wt.%), aluminum frame of 2 kg (9.35

wt.%), aluminum joint of 0.2 kg (0.935 wt.%) and cable of 0.2 kg (0.935 wt.%). On the laminated PV cell sheet of interest, laid PV cells containing high valued metals and materials,

having architecture of PV ribbon and silver finger are as illustrated through Figs. 2 (a)-(c). On solar harvesting of electricity, photon reaction at the p-n junction once directing to the sunlight originates electrons traveling through fine parallel line metal finger, then crossed with the PV ribbon and through the bigger bands of busbars, heading for energy storage. The busbars are particularly of similar composition to that of PV ribbon but appears in a bigger size. Both are usually composed of electrical grade copper band coated with thin layer of soldering alloy such as Pb-Sn or lead free Sn-Ag for electrical contacts as shown in Fig. 2(b). Ag finger however appears as very tiny parallel lines running normal to the PV ribbon. The Ag finger is positioned on the spiky surfaces of multi-coated layers of crystalline silicon layer as illustrated in Fig. 2 (c). With the complicated structure of PV cells, each recovery step should be taken with care to conserve these valuable metals in order to achieve final recycling products of high purity and percentage recovery. Table I lists constituents in weight percentage after PV cell sheet calcination giving PV ribbon and busbar of 0.81 wt.%, along with Si wafer debris lined with Ag finger of 4.17 wt.%.

TABLE I
CONSTITUENTS AFTER PV CELL SHEET CALCINATION

Constituent	Weight	Weight %
PV ribbon and busbars	18.77	0.81
Ag containing Si wafer debris	96.41	4.17
Glass cullet	1,824.30	78.95
Ashes	38.48	1.67
Volatile	332.86	14.40
Total	2,310.82	100.00

The purpose of this research is the recovery of copper and silver of high purity from EOL PV panels through pyro-hydrometallurgical processing or a hybrid process. The EOL PV panels locally and regionally obtained were mechanically dismantled to separate the aluminum frames/joints and junction boxes, leaving the PV sheets to be cut into 15 cm x 15 cm pieces, designated as cut PV cells. The cut PV cells were calcined at 500 °C for 1 hour and the PV ribbon and busbar together with silicon wafer debris were retrieved from glass cullet and ashes. The PV ribbon and busbar are of similar composition, being the first type of waste to be recovered as pure copper. The silicon wafer debris lined with Ag finger are considered as the second type of waste to be recovered as pure silver and silicon fragments.

B. Copper Recovery from PV Ribbon

Acid leaching was first applied for Cu recovery, followed by anode melting and electrorefining of pure copper. The calcined PV ribbon obtained was subject to leaching using 1-3 M HCl at 70°C over 15, 30, 45 and 60 minutes, and 400 rpm stirring speed. The S/L ratio remained at 50 g/L, with additions of 2 wt.% H₂O₂ and SnCl₂ at 5 g Sn²⁺/L. After leaching, leached copper was sieved, rinsed with DI water and alcohol and blown dried. The leachate was subject to cooling at 5° C for PbCl₂ precipitation. After filtering, the precipitates were dried while the solution was subject to precipitation using NaOH in order

to obtain Sn(OH)₂ precipitates. Precipitates were heated above 105 °C to obtain tin oxides. Best selected leaching condition was employed for further refining of leached copper through electrorefining. Therefore, the leached copper was melted using oxy-acetylene around 1200°C and cast to prepare copper anode. The electrolytic cell was set up using cast copper as an anode and stainless-steel plate as the cathode while CuSO₄ solution was used as electrolyte. The applied voltage was in a range of 0.2-0.3 V for 24 hours to obtain the copper cathode of high purity. Characterization of the calcined, leaching and electrorefining products has been carried out via SEM coupled with EDS and EXD analyses. ICP-OES technique was utilized to obtain wet composition analysis of the leached copper and to confirm the purity of the copper cathode after electrorefining.

C. Silver Recovery from Silver Finger on Silicon cells

For Ag finger recovery, the silicon wafer debris containing Ag on its surface was subjected to HNO₃ leaching at concentration of 2-4 M with the applications of ultrasonic vibration using solid to liquid ratio at 100 g/L, 40-45 °C for 2 hours. Leaching by using magnetic stirring at 250 rpm, room temperature for 2 hours has also been performed for comparison. Precipitation using NaCl solution prepared at NaCl : H₂O at 300 g/L was carried out to achieve silver chloride (AgCl) prior to reduction using sucrose (C₆H₁₂O₆) and NaOH to obtain silver precipitate. Finally, recovery of pure silver was conducted through melting of the obtained silver precipitate via oxy-acetylene heating. ICP-OES was operated to analyze the purity of leached products, and silver after refining.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Calcination of PV Cell Sheets

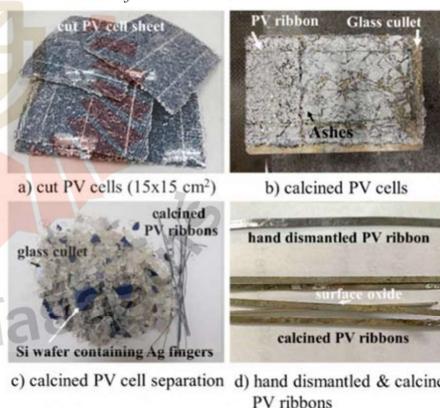


Fig. 3 Calcination of PV cells to obtain PV ribbon and silicon wafer debris lined with Ag finger

The first step of waste treatment included PV panel mechanical dismantling, PV sheet size reduction and finally, PV cell calcination, to obtain PV ribbon and silicon wafer

debris containing Ag finger on its surface as shown in Figs. 3 (a)-(d). The surface of calcined PV ribbon appeared rough and dull due to oxide formation during calcination, as compared with bright surface PV ribbon obtained by hand dismantling.

Cross sections of both calcined and hand dismantled PV ribbon are comparatively shown in Figs. 4 (a) and (b). It can be seen that the cross section of PV ribbon originally contains a thin layer of approximately 20-30 μm with Sn-Pb coating on Cu band of approximately 0.2 mm. Analyzed by SEM coupled with EDS, this section has changed into different interlayers after calcination due to thermal diffusion designated as cracked

Cu-Sn layer and Pb oxide at the outmost layer respectively. The thickness of the Cu band has also significantly reduced.

Silver fingers on the Si wafer substrate before and after calcination are compared, according to Figs. 5 (a)-(d). Ag finger underneath the fractured glass on top surface can be seen as very fine deposits lining in a parallel direction and crossing the PV ribbon in Fig 5 (a). Silicon wafer, found as debris after calcination, had the remaining Ag finger on its surface with contamination being observed as shown in SEM and EDS result, while the intact one showed clean surface of both Si wafer and Ag finger, as illustrated in Figs. 5 (b)-(d).

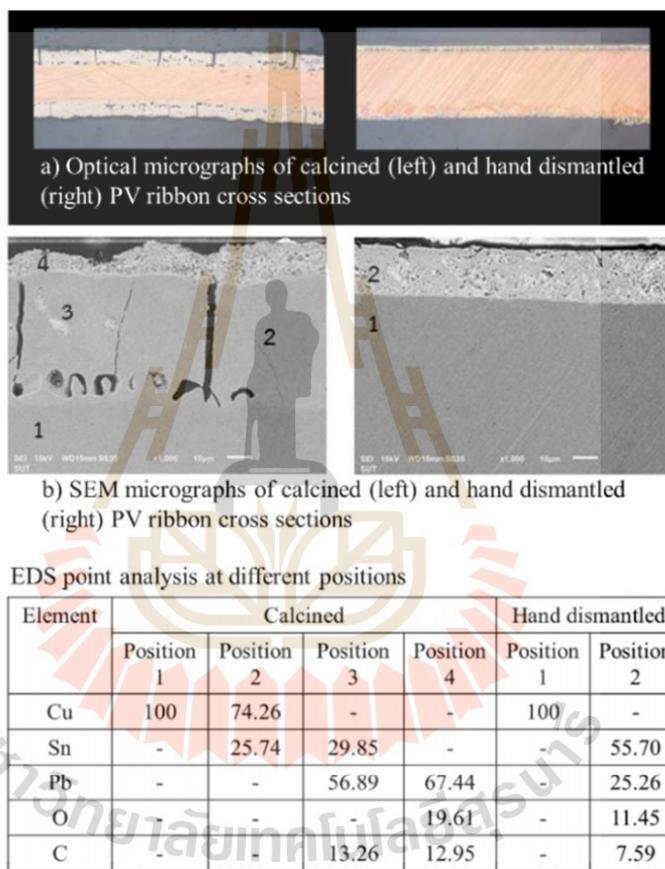


Fig. 4 Phase analysis of intact and calcined PV ribbon

Open Science Index, Energy and Power Engineering Vol:16, No:6, 2022 publications.waset.org/10012588/pdf

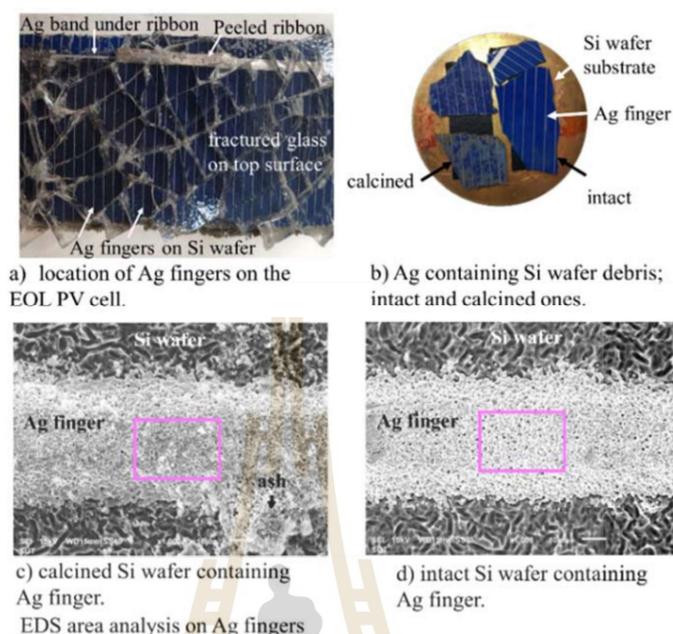


Fig. 5 Structure analysis of intact and calcined Ag finger on Si wafer

B. Recovery of Pure Copper from Calcined PV ribbon

1. Leaching of Calcined PV Ribbon

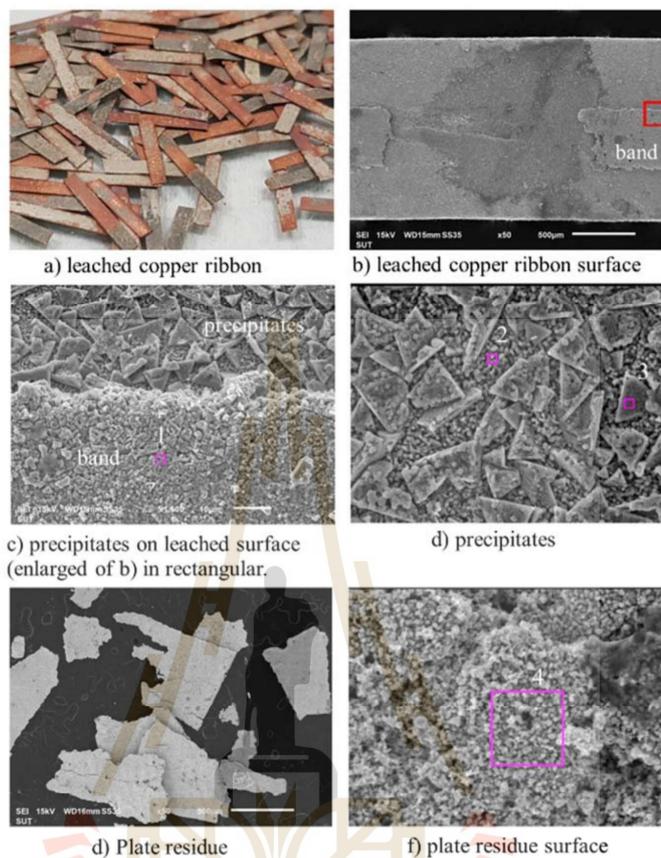
The oxide layer of Pb – Sn on the calcined PV ribbon was leached out by using HCl solutions at 0.5-3 M, leaving the Cu bands as shown in Fig. 6 (a), with some precipitate being clearly observed. SEM investigation, as demonstrated in Figs. 6 (b) and (c), shows different structures of precipitates and plate residue. EDS analyses showed spectrums 1-3 consisting of mainly copper with small traces of Sn and Pb. Plate residue as in spectrum 4 revealed composition being mainly of Ag. This silver band attached to the PV ribbon for electrical conduction has not been completely etched by HCl, leaving it in the form of Ag bands, which could be easily filtered out for further recovery.#

Influences of leaching time on leaching efficiency are demonstrated in Figs. 7 (a)-(c) for Pb, Sn and Cu, respectively. According to experimental results, rapid leaching was observed from the first 1-15 minutes and then became stable until 60 minutes. ICP-OES results showed that Cu has been leached out

giving the greatest concentration of metal left in the leached solution, followed by Sn and Pb while Ag has also been detected in minor amounts. Higher HCl concentration gave more leaching efficiency, as shown in Fig. 7 (d). However, leaching at the greatest HCl concentration of 3 M resulted in rough surfaces evident on the leached samples. SEM investigation revealed various leached products left as precipitates. Leaching at lower acid concentration offered cleaner copper surfaces. It is therefore appropriate to select 2 M HCl leaching as the optimum condition for further step of electrorefining.

As the leached solution contained Sn and Pb in significant amounts, it was then subjected to a low-temperature precipitation approaching 5 °C to obtain Cu and Pb chlorides in the flake-typed and needle-like morphologies, respectively, as demonstrated in Figs. 8 (a) and (b). XRD spectra confirmed the existing phases in Fig. 8 (c). The possible precipitation reactions can be explained according to (1)-(3) in the presence of H₂O₂ as an oxidant.

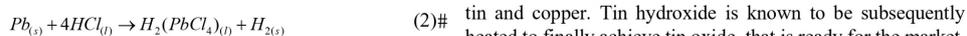
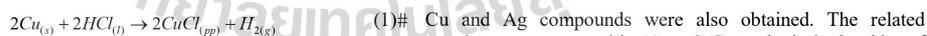
Open Science Index, Energy and Power Engineering Vol:16, No:6, 2022, publications.waset.org/10012588/pdf



EDS point and area analysis on leached products

Position	Cu	Ag	Sn	Pb	Cl	O
1	53.01	0.10	-	1.39	25.53	19.97
2	56.83	-	-	-	22.67	20.49
3	61.62	0.80	-	0.24	31.51	5.93
4	0.65	92.02	1.46	0.26	-	5.61

Fig. 6 Morphology and phase analysis of leached products



After filtering of the leached solution to get rid of precipitates previously mentioned, tin oxide can be further obtained via precipitation using NaOH at pH ~ 2.0-3.0. Other $Cu_{(aq)}^{2+} + 2OH_{(aq)}^- \rightarrow Cu(OH)_{2(s)}$ ## # # # (5)

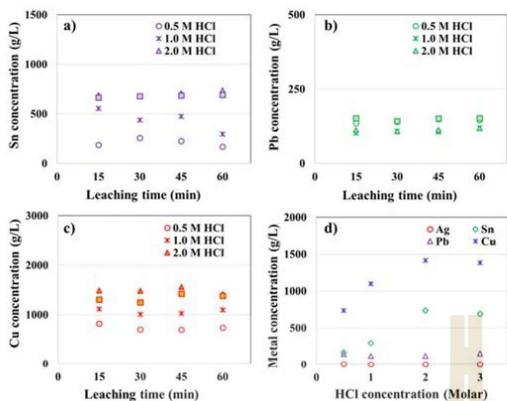


Fig. 7 Concentration of Pb, Sn and Cu in leached solution in (a), (b) and (c) respectively, and (d) effect of acid concentration on leaching of Ag, Pb, Sn and Cu for 60 min of leaching time

2. Electrorefining of Copper

The leached PV ribbon was subjected to melting to make Cu

anode for electrorefining and 304 stainless steel is for cathode. Electrolytic cell was set using CuSO_4 solution as electrolyte and controlled the potential at 0.2 and 0.3 V for 24 hours. Comparison was made between the calcined and the leached PV ribbon to study the effect of Sn-Pb oxide layer on the recovery and purity of copper in the step of electrorefining.

ICP-OES result of the deposited copper cathode is listed in Table II. Electrorefining of the calcined PV ribbon led to precipitation of PbSO_4 in the electrolyte, calling for a halt after proceeded for 20 hours. Recovery defined in (6) is obtained at 94.01%. On the other hand, electrorefining of the leached PV ribbon performed well and no precipitation was obtained, giving 96.11% recovery (%R) according to (6) when the potential was controlled at 0.2 V. Increasing potential to 0.3 V gave a little lower recovery at 96.03%. #

$$\%R = \left[\frac{W_{gc}}{W_{la}} \right] \times 100 \quad (6)$$

where W_{gc} is weight gained at cathode and W_{la} is weight loss at anode.

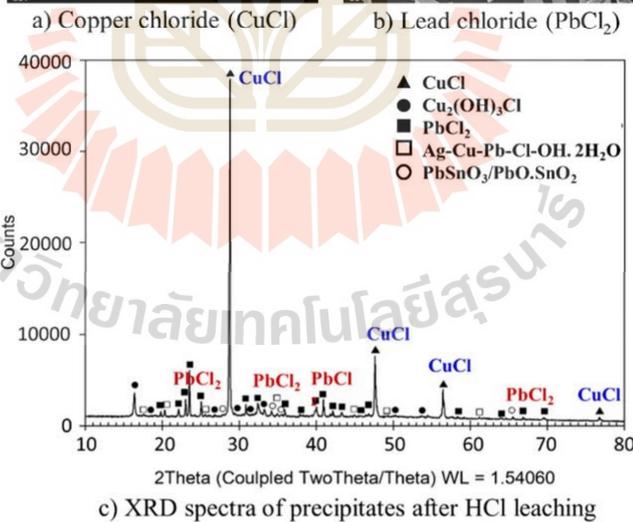
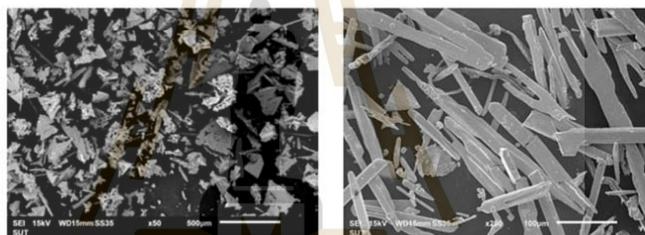


Fig. 8 SEM and XRD analyses of CuCl and PbCl_2 precipitated from leached solution

TABLE II
RECOVERY AND PURITY OF COPPER

Condition	Voltage (V)	Time (h)	% Recovery	% Purity
Leached PV ribbon	0.2	24	96.11	99.931
	0.3	24	96.03	99.917
Calcined	0.3	20	94.01	98.580

Purity of Cu deposited at the cathode analyzed by ICP-OES is summarized in Table III. Comparison has been made between the Cu cathodes after electrorefining using the calcined PV ribbons with and without acid leaching. When using cast calcined PV ribbon without leaching as the anode, elements such as Sn and As were found in greater amounts than the composition limit when compared with C10100 grade, yielding lower purity of 98.580%. This indicated that it is

TABLE III
COMPOSITION OF COPPER (METAL IMPURITY)

Condition	ICP – OES (% element)								
	Ag	Pb	Sn	Fe	Zn	Mn	As	Sb	Ni
Leached (0.2V)	0.000	0.000	0.011	0.045	-	-	0.000	-	0.013
Leached (0.3V)	0.015	0.000	0.010	0.053	-	-	0.000	-	0.014
Calcined (0.3V)	0.000	0.000	0.200	0.050	-	-	0.017	-	0.000
C10100	0.0025	0.0005	0.0002	0.0010	0.0001	0.0005	0.0005	0.0004	0.001

necessary to get rid of Sn – Pb oxide layer formed during calcination of the PV sheet via acid leaching prior to electrorefining. In the case of leached PV ribbon, electrorefining at 0.2 V potential gave the maximum copper purity of 99.931% whereas higher potential at 0.3 V led to deposition of Ag at the cathode, giving the purity of 99.917%. XRD and EDS analyses of Cu cathode recovered after electrorefining and anode slime are illustrated in Fig. 9. Only Cu peaks were detected for the obtained Cu cathode. Anode slime contained mainly Ag and Ag-Sn according to XRD results and consisted of around 89-95% of Ag analyzed by EDS. This Ag anode slime could then be subjected to further refining to achieve Ag of higher purity.

Open Science Index, Energy and Power Engineering Vol.16, No.6, 2022 publications.waset.org/10012588.pdf

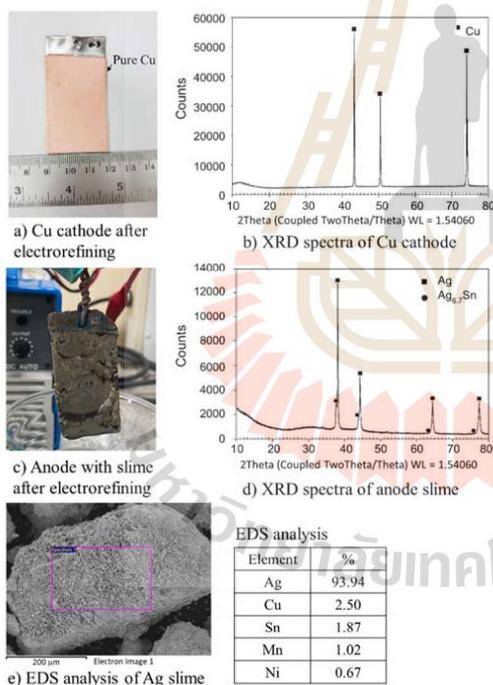


Fig. 9 Cu cathode recovered after electrorefining and anode slime with XRD and EDS analyses

C. Recovery of Pure Silver from Silicon Wafer Containing Silver Finger

1. Leaching of Ag from Si Wafer Containing Ag Finger

Concentrations of Ag along with other metals in the leached solution are listed in Table III. First, comparison of leaching via mechanical stirring and ultrasonic vibration was discussed when using 2 M HNO₃. Generally, ultrasonic vibration provided superior leaching efficiency to that of mechanical stirring. Greater amount of Ag at 89.23 g/L dissolved in the leached solution using ultrasonic vibration was evident in comparison to a value of 0.720 g/L attained from stir-leaching. Furthermore, ultrasonic vibration leaching showed Ag leaching efficiency dependence on acid concentration. HNO₃ concentration at 4 M gave the greatest amount of Ag in the leached solution at 110.73 g/L, and where Cu, Si and Pb were detected in much lesser amounts in the range of 1.56-4.84 g/L. It is also noted that Cu and Pb were leached out possibly from the remaining PV-ribbon still attached on the Si cell. Amount of Al is quite prevalent in this case as it was used as the back surface shield according to the PV cell architecture previously shown in Fig. 2.

TABLE IV
METAL CONCENTRATION IN NITRIC ACID LEACHED SOLUTION

Leaching technique	HNO ₃ concentration	Metal concentration (g/L) by ICP – OES				
		Ag	Al	Cu	Si	Pb
Stirring	2 M	0.720	38.86	1.52	1.62	3.22
	4 M	110.73	722.92	2.80	4.59	4.64
Ultrasonic vibration	2 M	89.23	640.58	3.18	3.65	4.18
	3 M	96.28	699.82	3.61	4.84	4.34

SEM investigation on the leached Si wafer surfaces also confirmed the leaching efficiency dependence on acid concentration mentioned previously, as illustrated in Figs. 10

(a)-(d). Lesser Ag left on the Si wafer was observed when using higher acid concentration. By using 2 M HNO₃, traces of unleached Ag finger were evident, while one using 4 M HNO₃ gave much less Ag left on the Si wafer surface and with very small Ag traces observed at high magnification. It is therefore appropriate to select the acid concentration at 4 M at this leaching step for further Ag recovery through precipitation and reduction.

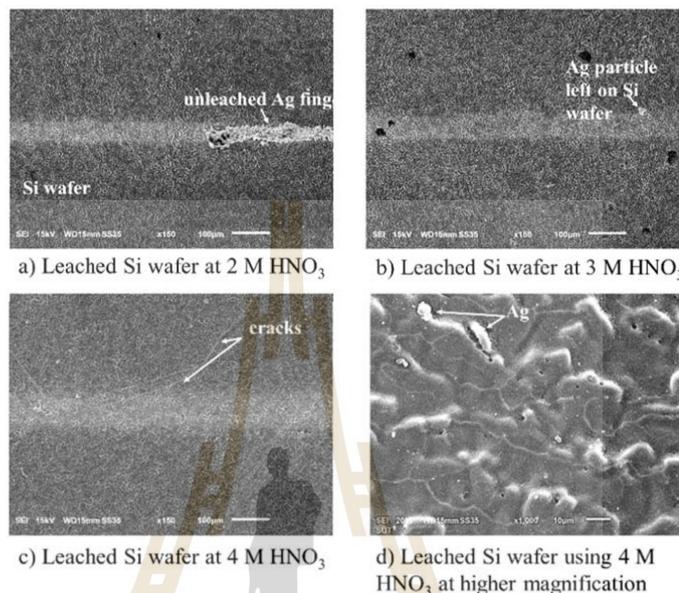
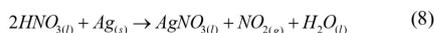
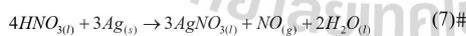


Fig. 10 Leached Si wafer using 2 - 4 M HNO₃ under SEM



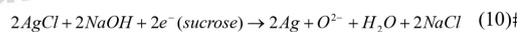
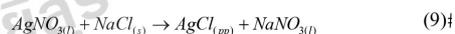
Fig. 11 Ag recovery; (a) ultrasonic leaching, (b) precipitation of AgCl and (c) Ag metal#

Related reactions are expressed in (7) and (8) for low and high acid concentrations respectively. #



2. Precipitation and Reduction of AgCl

After ultrasonic leaching, the leached solution containing silver nitrate (AgNO₃) was then subjected to precipitation using NaCl to produce AgCl appearing as opaque white precipitate, as shown in Figs. 11 (a) and (b) while the solution remained as sodium nitrate (NaNO₃). The related reaction is expressed in



NaOH together with sucrose (C₁₂H₂₂O₁₁) was used [21] in the later step to reduce AgCl to Ag powder. The reduction reaction is given in (10). Then the obtained NaCl can be reused in the previous step of precipitation. Further melting of Ag powder provided Ag metal of high purity. Composition of the recovered Ag by EDS analysis showed 100% purity.

IV. DISCUSSION

The recycling routes to recover Cu and Ag from PV ribbon and Si wafer containing Ag respectively can be summarized as follows and are illustrated in Fig.#2. In the first step, the process starts from PV panel dismantling to give aluminum frame and junction box for the recycling market. The PV sheet is then cut before calcination at 500 °C. Glass cullet can be separated and reused in small addition in the float glass industry while ash and volatile are collected and neutralized. Then in the later step of recovery, first in the case of copper recovery from PV ribbon (left hand side route), the calcined PV ribbon was leached using 4 M HCl with H₂O₂ and SnCl₂ prior to being filtered and cleaned to make anode material for electrorefining purification in the next step. The solution is then through 2-step precipitation; first, cooling to 5 °C to obtain PbCl₂ and CuCl, then followed by NaOH addition to precipitate out Sn(OH)₂ that requires heating > 105 °C to give SnO₂. The impure Cu is then set as the anode in electrorefining cell and stainless steel is used as the cathode in CuSO₄ electrolyte. The potential at 0.2 V was set for 24 hours to finally achieve Cu of 99.92% purity.

For Ag recovery (right hand side route) the Si wafer containing Ag finger is leached in 4 M HNO₃ for 2 hours in the ultrasonic bath. The leached solution is subjected to precipitation using NaCl to give AgCl, which is then reduced using sucrose and NaOH to finally obtain Ag powder. Via melting, the high purity of Ag metal is obtained. The leached Si wafer can be leached with NaOH to remove the remaining element and can be further reused.

Preliminary feasibility study for local investment on pure copper and silver recovery from EOL PV panel of 1,200 tons per year, will arrive at the breakeven point in 2 years with the internal rate of return or IRR of 100.37. By year 2060, local accumulated PV panel waste predicted due to AEDP2015 will be over 700,000 tons [22], [23]. Therefore, it is feasible via the integrated recycling technique employed to recover valuable copper and silver of high purity. The process can be sustained by using accumulated domestic waste within the country and also from neighboring countries. Collection centers should be decided where logistics cost is minimized. Furthermore, panel dismantling can be handled manually by local skilled laborers along with automated machines. Metal and material concentration in the waste can be increased and in turn raises the efficiency and recovery of those high valuable metals and materials.

V. CONCLUSION

According to the hybrid pyro-hydrometallurgical process, recovery of pure copper and silver can be achieved via the first step of waste preparation through dismantling and calcination of the PV sheet. In the second step, leaching of the PV ribbon by using 2 M HCl with H₂O₂ and SnCl₂ was found effective to recover pure copper of 99.93% via electrorefining. Pure silver was recovered from silicon wafer containing silver finger by HNO₃ leaching followed by AgCl precipitation and reduction to obtain Ag powder, and finally by melting.

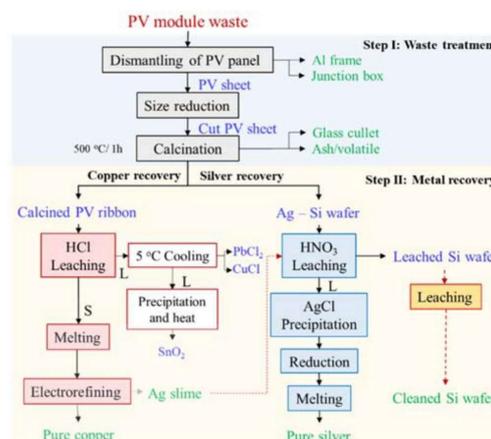


Fig. 12 Flow chart of EOL PV panels recycling to obtain Cu and Ag from PV ribbon and Ag finger

ACKNOWLEDGMENT

The authors would like to thank Suranaree University of Technology for great facilities and services. Thanks are also to the Department of Industrials and Mines (DPIM), Ministry of Industry, Thailand for supportive funding.

REFERENCES

- [1] Renewables 2020 Global Status Report, (Paris: REN21 Secretariat).# ISBN 978-3-948393-00-7.
- [2] Directive 2012/19/Eu of The European Parliament and of the Council of 4 July 2012 on waste electrical and electronic equipment (WEEE) (recast).
- [3] V. Fthenakis, "Management/Recycling –US Status" Columbia University and Brookhaven National Laboratory PV Waste, IEA-PVPS /IRENA PV End-of-Life Management Workshop EUPVSEC, Munich, June 22 2016.
- [4] A. Sharma, S. Pandey, M. Kolhe, "Global review of policies & guidelines for recycling of solar PV modules", *International Journal of Smart Grid and Clean Energy*, vol. 8, no. 5, pp. 597-610, Sep. 2019.
- [5] K. Komoto, PV Recycling in Japan, IEA PVPS Task12: Industry Workshop, 29 Nov. 2018.
- [6] P. Manomavibool, S. Vassanadumrongdee, "A hybrid law model for the management of waste electrical and electronic equipment: a case of the new draft law in Thailand", *Applied Environmental Research*, vol. 38, no. 1, 2016, pp. 1-10.
- [7] Performance on Alternative Energy Policy: October 2019 - September 2020 Report, Department of Alternative Energy Development and Efficiency, Ministry of Energy, Thailand.
- [8] Alternative Energy Development Plan: AEDP2015, Department of Alternative Energy Development and Efficiency, Ministry of Energy, Thailand.
- [9] Thailand PV status report 2016-2017, Department of Alternative Energy Development and Efficiency, Ministry of Energy, Thailand.
- [10] J. R. Bohland, Oregon; I. I. Anisimov *Recycling Silicon Photovoltaic Modules*, 6063995, United States Patent, 2000.
- [11] G. Moon, K. Yoo, "Separation of Cu, Sn, Pb from photovoltaic ribbon by hydrochloric acid leaching with stannic ion followed by solvent extraction", *Hydrometallurgy*, vol. 171, 2017, pp. 123-127.
- [12] W.-S. Chen, Y.-J. Chen and K.-C. Yueh, "Separation of valuable metal from waste photovoltaic ribbon through extraction and precipitation", *Journal of Korean Institute of Resources Recycling*, vol. 29, no. 2, 2020, pp. 69-77.
- [13] S. Kim, J.-chun Lee, K.-sek Lee, K. Yoo, R. D. Alorro, "Separation of tin, silver and copper from waste Pb-free solder using hydrochloric acid leaching with hydrogen peroxide", *Materials Transactions*, vol. 55, no.

- 12, 2014, pp. 1885-1889.
- [14] S.-hun Lee, K. Yoo, M. K. Jha, J.-chun Lee, "Separation of Sn from waste Pb-free Sn-Ag-Cu solder in hydrochloric acid solution with ferric chloride", *Hydrometallurgy*, vol. 157, 2015, pp. 184-187.
- [15] Y. K. Yi, H. S. Kim, T. Tran, S. K. Hong, M. J. Kim, "Recovering valuable metals from recycled photovoltaic modules", *Journal of the Air & Waste Management Association*, vol. 64, no. 7, 2014, pp. 797-807.
- [16] G. Rimaszeki, T. Kulcsar, T. Kekesi, "Application of HCl solutions for recovering the high purity metal from tin scrap by electrorefining", *Hydrometallurgy*, vol. 125-126, 2012, pp. 55-63.
- [17] M. Stelter, H. Bombach, "Process optimization in copper electrorefining", *Advanced Engineering Materials*, 2004, vol. 6, no. 7, pp. 558 - 562.
- [18] R. Marković, B. Friedrich, J. Stajić-Trošić, B. Jordović, B. Jugović, M. Gvozdenović, J. Stevanović, "Behaviour of non-standard composition copper bearing anodes from the copper refining process", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 182, 2010, pp. 55-63.
- [19] L.L. Martínez, M. Segarra, M. Fernández, F. Espiell, "Kinetics of the dissolution of pure silver and silver-gold alloys in nitric acid solution", *Metallurgical Transaction B*, Vol. 24, 1993, p. 827 - 837.
- [20] N. Wongnaree, W. Kritsarikun, N. Ma-ud, C. Kansomket, T. Patcharawit, and S. Khumkoa, "Recovery of Silver from Solar Panel Waste: An Experimental Study", *Materials Science Forum*, vol. 1009, 2020, pp. 137-142.
- [21] M.B. Mooiman, L. Simpson, "Refining of gold- and silver bearing doré, Gold processing", edited by M. D. Adams, Elsevier, 2016, p.595-615.
- [22] P. Rachdawong, et. al, Management of expired solar PV panels, Thailand Research Fund Report, 2016, pp.105.
- [23] S. Khumkoa, Recycling Technology Implementation Boost-up Project for Sustainably Renewable Resources towards the Development of an Eco-Industrial Town in ECC (Rayong, Chonburi and Prachinburi) Full Report, 2019, p.504.

Recovery of Silver from Solar Panel Waste: An Experimental Study

Natcha Wongnaree^{1,a}, Woranittha Kritsarikun^{1,b}, Natthicha Ma-ud^{1,c},
 Chatisa Kansomket^{1,d}, Tapany Patcharawit^{1,e} and Sakhob Khumkoa^{1,f}

¹School of Metallurgical Engineering, Institute of Engineering, Suranaree University of Technology,
 Nakhon Ratchasima, Thailand

^anan_of_yuya@hotmail.com, ^bworanittha1997@gmail.com, ^cnatthicha.12@gmail.com,
^dk.chatisa@gmail.com, ^etapany@sut.ac.th, ^fsakhob@sut.ac.th

Keywords: Solar panel waste, Recycling, Hydrometallurgy, Silver metal

Abstract. The aim of this study was to develop a recycling process to recover silver metal from solar panel waste. Experimental procedure consisted of mechanical/physical separation, leaching of silver from silicon wafer and precipitation to retrieve silver chloride (AgCl) precipitate. The precipitated AgCl was reduced to silver precipitate form which was subsequently heated up to produce silver metal. The leaching process was first conducted by using 4 M of nitric acid for 24 hrs. The silver-containing leached solution would then be added by sodium chloride solution to precipitate AgCl. The precipitate was filtrated out from the solution and was rinsed with water ready for further step. The rinsed precipitate was dissolved in water, then sucrose and sodium hydroxide were added to achieve precipitated silver. Finally, the precipitated silver was burned with acetylene gas to finally obtain silver metal. Base on the experiment the purity of silver metal of 99.98% can be achieved and by considering recycling of solar panel of 1,000 kg the recycling product of pure silver of 0.23 kg could be acquired.

Introduction

Electricity generation by solar cells is recognizably acceptable as clean renewable energy with no emission in services. Currently, there are three main types of solar cells available, crystalline silicon, thin film and new concept solar cells, Generally, a useful lifespan of solar cells/panels is up to 25 years. After service, when it fails to function efficiently, the end-of-life solar panel then becomes undesirable waste, and could be quite problematic if there is no appropriate waste management integration as shows in Fig. 1 will however result is an example of End-of-life solar panels become undesirable waste and can be quite problematic if there is no appropriate integrated management. Suitable recycling technology and management is however required not only to suppress burden cost on disposal and environmental issues, but also to give value added to the recycled products. Recycling of end-of-life solar cells can be conceptually divided into two distinct ways; i) recycling for reuse in the solar manufacturing process and ii) recycling for other purpose. The first concept aims for retrieving crystalline silicon to be reuse in the manufacturing process. This comprises long recycling steps such as 1) mechanical/physical separatio, i.e, crushing, magnetic separatio, floatation, 2) hydrometallurgy process including acid leaching and solvent extraction, 3) pyrometallurgy process including roasting, smelting, melting and slag forming, and 4) disposal [1-4]. In Thailand, 85% of solar panels are crystalline silicon typed and will account for cumulative amount of waste in great number. It is therefore worthy to aim for recycling of end-of-life crystalline silicon solar panels.

Recycling of end-of-life solar panel as shows in Fig. 2 starts with panel dismantling by mechanical/physical means, giving aluminium frame, bus bar and junction box as well as silicon wafer with plastic coating on the back end with glass laminate on the top. Aluminium frame and bus bar can be directly recycled/sold to the market, leaving the cells to be rid of glass cullet, which can again be directly recycled/sold .However, Plastic backsheet and EVA have to be rid of from the ripped cells in order to readily extract silver for recovery [5-6]. Experimentation on silver extraction from such solar cells involves mainly chemical precipitation. Research on extracton of silver from solar panel has been published [7-13], however, the purity of acquired silver has not been reported.

The objective of this research is to develop the recycling process and study its feasibility to extract silver from end-of-life solar panels.

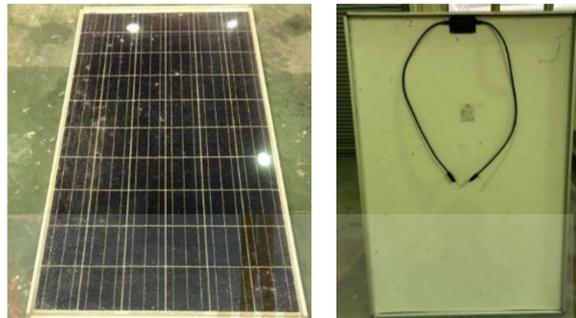


Fig. 1. Example of end-of-life of c-Si solar panel (front and back cover).

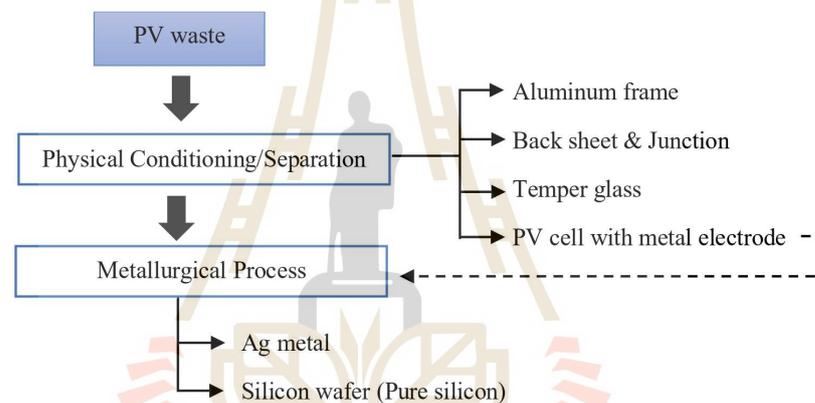


Fig. 2. Recycling process of solar panel.

Experimental

Experimental procedure consisted of mechanical/physical separation of the solar panel and metallurgical extraction of silver from solar cells. The later process consisted of leaching out of Ag from silicon wafer, precipitation of AgCl, reduction of AgCl and finally produce silver metal. The experiment flow chart is shown in Fig. 3. The solar panel waste used as raw material in this study was a c-Si type and was supported by a solar farm located nearby Suranaree University of Technology in Thailand.

The experiment started with the separation of aluminum frame, wire and glass from the solar cells, leaving the cells attached to EVA at one ends and plastic back-sheet at the other end. Then, EVA from the cells was separated by submerging in acetone. After EVA is removed, the cell was cut into the size of 1x1 cm². The sample was further leached with solid-leachate ratio of 200 g/L by 2-4 M of nitric acid at room temperature for 24 hrs. Stirring of leaching is required in order to accelerate the leaching reaction. The silver containing leached solution was then be subjected to further extraction.

The extraction of silver was performed by adding sodium chloride solution (300 g of NaCl in 1 L of water) to precipitate silver chloride (AgCl) seen as white precipitate. The ratio of silver leached solution to sodium chloride solution was 1:1. Then the mixing solution was filtrated and the precipitate was rinsed well with water. The rinsed precipitate of AgCl was then dissolved in water, then sucrose (C₁₂H₂₂O₁₁) and sodium hydroxide were subsequently added to finally achieve silver as dark precipitate. In this experiment the weight ratio of sucrose to AgCl precipitate was 2:1 and the weight ratio of NaOH to AgCl precipitate was 2.5:1. The solution containing dark precipitate was then filtrated to separate out the silver precipitate, which is then subjected to cleansing and drying.

The dried silver precipitate or silver powder was then burned with acetylene gas to finally obtain silver metal.

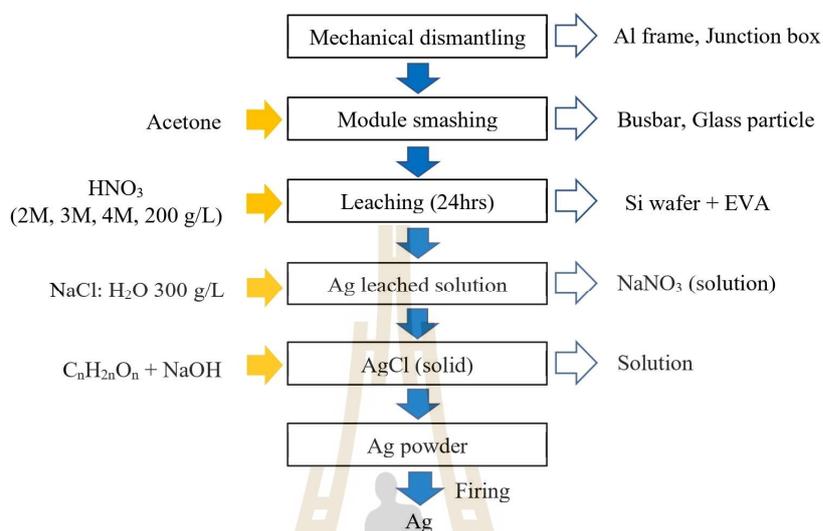


Fig. 3. Recovery process of silver from PV waste.

Results and discussion

Mechanical Dismantling. Recycling product of this experiment is shown in Fig.4. It was found based on this study that the main component of solar panel is glass weighing 16.2 kg of 21.4 kg of the whole panel and other product of mechanical separation is shown in Table 1.



Fig. 4. Recycling product in this study.

Table 1. Component of the solar panel.

Component	Weight (kg)
Glass	16.22
Aluminum frame	2.00
PV adhere back sheet	1.90
Cable	0.20
EVA	0.67
Bus bar	0.21
Aluminum joint	0.20
Total	21.40

Leaching of Silver. The chemical leaching of silver with nitric acid can be represented by chemical reaction as shown in eq. (1). For leaching process, silver from solar cell will be dissolved into the leached solution in the form of AgHNO_3 . The leaching accompanying with stirring was performed at room temperature for 24 hrs. The effect of acid concentration of 2 M, 3 M and 4 M on extraction of silver was investigated. It was found as shown in Table 2 that leaching with 4 M of nitric acid gave the better results than using 2 M and 3 M. Based on this study nitric acid of 4 M was proposed for leaching process.



Table 2. Effect of leaching concentration on extraction of silver from solar cell.

Concentration of HNO_3	Silver in solution (ppm)
2 M	12,348
3 M	134,176
4 M	208,040

Precipitation of AgCl. Extraction of silver from solution can be carried out by adding sodium chloride solution to obtain AgCl precipitate. The chemical reaction of AgCl precipitation can be represented in chemical reaction (2). From the reaction, the white AgCl precipitate is obtained. The NaCl solution was prepared by dissolving 300 g of NaCl in 1 L of water. In order to precipitate AgCl from AgNO_3 leached solution, the ratio of NaCl to AgNO_3 of 1:1 was used.



The precipitated AgCl was analyzed by using XRD technique. The analytical result is shown in Fig.5. It was found based on this experiment procedure that the precipitate composed of nearly 100% of AgCl.

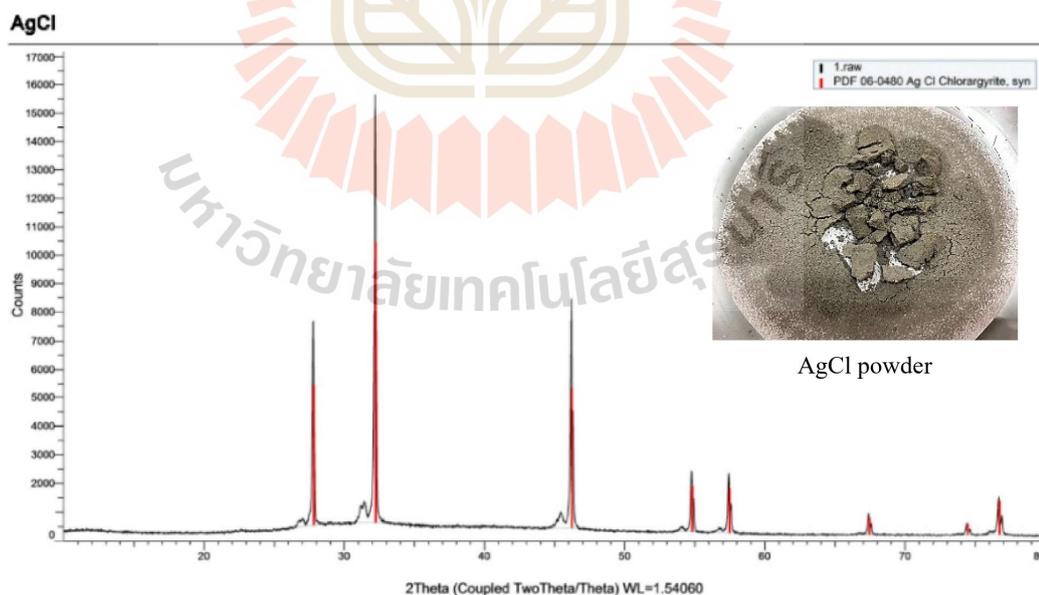


Fig. 5. XRD spectrum of AgCl powder.

Reduction of AgCl. The precipitated AgCl was rinsed with water and then dissolved in water. After dissolving in water, sucrose and NaOH was subsequently added to achieve silver powder. The chemical reactions of reduction of silver are shown in equation (3) and (4).



From reaction (4) the dark precipitate of silver will be achieved and contained in the solution. The dark silver was separated from solution by filtration and then was cleaned and dried. The silver powder was then burned with acetylene gas to finally obtain silver metal. The silver metal was analyzed by using XRD technique and the analytical results is shown in Fig. 6. It was indicated that the metal consisted mainly of silver. Moreover, it was confirmed by XRF analysis that the purity of silver was 99.98%. By considering recycling of one solar panel according to laboratory experimentation, silver weighing 4.9 g is obtained together with silicon wafer weighing 19.27 g.

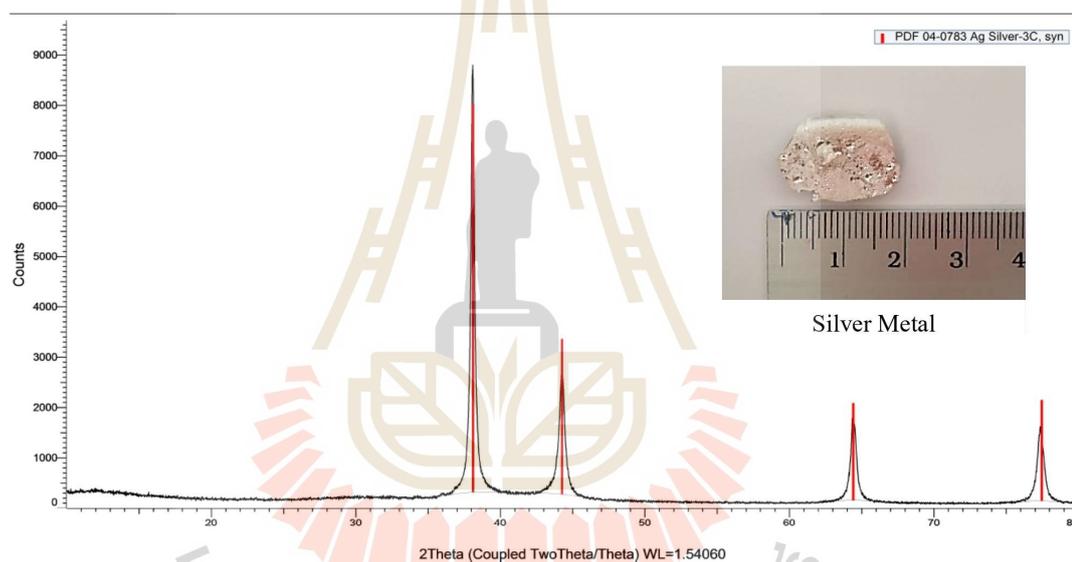


Fig. 6. XRD spectra of Ag powder.

By considering recycling of end-of-life solar panels of 1,000 kg, aluminum frame weighing 102.8 kg, copper wire of 9.35 kg, glass cullet of 757.8 kg as well as EVA 31.2 kg and bus bar of 9.77 kg will be obtained. The tedlar of 79.12 kg and silicon of 10.11 kg are also achievable. The desirable recycling product of pure silver metal weighing 0.230 kg is acquired.

Conclusions

The experiment of recycling of solar panel consisted of mechanical/physical separation, leaching of silver from silicon wafer, precipitation of AgCl and reduction of silver. It was found that leaching with 4 M of nitric acid gave the better results than using 2 M and 3 M. The precipitation of AgCl from the solution can be done by using NaCl. The reduction of AgCl to silver powder can be achieved by using sucrose and NaOH. Finally, the silver powder is burned to obtain silver metal with purity of 99.98%. By considering recycling of end-of-life solar panels of 1,000 kg, the silver metal of 0.23 kg can be acquired.

Acknowledgement

The authors would like to acknowledge the Department of Primary Industries and Mine (DPIM) Thailand and Innovative Processing and Recycling of Metal Reacher Center (IPRMRC) Suranaree University of Technology for support of this study under the recycling technology implementation boost-up project for sustainably renewable resources towards the development of an eco-industrial town.

References

- [1] F. Ardente, C.E.L. Latunssa and G.A. Blengini: Resource efficiency of critical and precious metals from waste silicon PV panel recycling. *Waste Management*, 91 (2019), pp.156-167.
- [2] R. Deng, N.L. Chang, Z. Ouyang and C.M. Chong: A techno-economic review of silicon photovoltaic module recycling. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 109 (2019), pp. 532-550.
- [3] M.F. Azeumo, C. Germana, N.M. Ippolito, M. Franco, P. Luigi and S. Settimio: Photovoltaic module recycling, a physical and a chemical recovery process. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 193 (2019), pp. 314-319
- [4] M. Chakankar, C.H. Su and H. Hocheng: Leaching of metals from end-of-life solar cells. *Environmental Science and Pollution Research*, 26 (2019), pp.29524-29531.
- [5] S. Kang, S. Yoo, J. Lee, B. Boo and H. Ryu: Experimental investigations for recycling of silicon and glass from waste photovoltaic modules. *Renewable Energy*, 47(11) (2012), pp. 152–159.
- [6] Y.K. Yi, H.S. Kim, T. Tran, S.K. Hong and M.J. Kim: Recovering valuable metals from recycled photovoltaic modules. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 64(7) (2014), pp.797–807.
- [7] J. Tao and S. Yu: Review on feasible recycling pathways and technologies of solar photovoltaic modules. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 141 (2015), pp. 108-124.
- [8] P. Dias, S. Javimczik, M. Benevit, H. Veit and A.M. Bernardes: Recycling WEEE: Extraction and concentratio of silver from waste crystalline silicon photovoltaic modules. *Waste Management*, 57 (2016), pp. 220–225.
- [9] E-H Yang, J-K Lee, J.-S. Lee, Y.-S. Ahn, G.-H Kang and C.-H Cho: Environmentally friendly recovery of Ag from end-of-life c-Si solar cell using organic acid and its electrochemical purification. *Hydrometallurgy*, 167 (2017), pp.129-133.
- [10] J. Shin, J. Park and N. Park: A method to recycle silicon wafer from end-of-life photovoltaic module and solar panels by using recycled silicon wafers. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 162 (2017), pp. 1-6.
- [11] A. Kuczyńska-Lażewska, E. Klugmann-Radziemska, Z. Sobczak and T. Klimczuk: Recovery of silver metallization from damaged silicon cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 176 (2018), pp. 190–195.
- [12] S. Yousef, M. Tatariants, J. Denafas, V. Makarevicius, S.-R. Lukošiuūtė and J. Kroupienė: Sustainable industrial technology for recovery of Al nanocrystals, Si microparticles and Ag from solar cells wafer production waste. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 191 (2019), pp. 493-501.
- [13] S.-Y. Cho, T.-Y. Kim and P.-P. Sun: Recovery of silver from leachate of silicon solar cells by solvent extraction with TOPO. *Separation and Purification Technology*, 215 (2019), pp.516-520.

Smelting Reduction of Spent Catalyst Containing Nickel: A Preliminary Study

Kitti Laungsakulthai^{1,a}, Thanapon Chandakhiaiw^{1,b}, Natcha Wongnaree^{1,c},
 Jiraprasa Thampiriyanon^{1,d}, Woranittha Kritsarikun^{1,e}
 and Sakhob Khumkoa^{1,f}

¹School of Metallurgical Engineering, Institute of Engineering, Suranaree University of Technology,
 Nakhon Ratchasima, Thailand

^aleo8055@hotmail.com, ^bthanapon2459@gmail.com, ^cD6200299@g.sut.ac.th,
^djiraprasa@gmail.com, ^eworanittha1997@gmail.com, ^fsakhob@sut.ac.th

Keywords: Ferronickel, Nickel alloy, Nickel catalyst, Mill scale, Smelting reduction

Abstract. The aim of this research was to study the recycling process and the feasibility to smelt the spent nickel catalyst for the production of nickel alloy or ferronickel. The smelting process was carried out in a laboratory induction furnace. The effects of SiO₂/CaO for slag forming on metal recovery and smelting time were investigated. Petroleum coke was used as reductant. Mill scale was used as an iron resource for ferro-alloy production, while CaO was used as slag forming agent. The raw materials were mixed together and put into a graphite crucible, which was then placed in the induction furnace. After the melt was completed, the melt was poured into a mold to solidify. The chemical composition of the product was analyzed by XRF and XRD. It was found that the smelting time was decreased with increasing SiO₂/CaO from 1.0 to 2.3. For nickel alloy production, increasing of SiO₂/CaO increased the weight of metal product. For the ferronickel production, however, the weight of metal product was found not to vary with different ratio of SiO₂/CaO.

Introduction

Nickel is commercially important as being mainly used as high performance alloys, key alloying element for stainless steel production and electroplating to improve tribological properties and decoration on many types of material surfaces. While nickel consumption is still in high demand, extraction of nickel from ore called 'laterite' however finds some drawback. The ore is classified to 'limonite' containing 0.8-1.5 wt.% Ni and 'sapolite' containing 1.8-3.0 wt.% Ni [1,2]. With such low content of nickel, the extraction requires high amount of ores and fluxing materials. Therefore, nickel recycling from industrial wastes offers alternative solutions for engineering applications and environmental issues.

One type of commercial catalysts used in sweeteners industry is nickel containing catalyst with its good performance for addition and removal of hydrogen in the hydrogenolysis to synthesis aspartame. After deteriorated in service by the formation of coke, which leads to deactivation [3], the deactivated nickel catalyst has to be eliminated as industrial waste. The spent catalyst contains significantly high amount of nickel of almost 30 wt% and some contains up to 40 wt.% of aluminium and some has 10 wt.% of silicon [4, 5]. Due to high nickel content in the spent catalyst, it is therefore suitable for recycling as the renewal resources with value-added, and can reduce disposal by incineration as hazardous waste and landfill. As a result, this study initiated recycling process to recover nickel from spent catalyst as nickel metal or ferronickel.

From the literature survey, extraction of nickel from spent nickel catalysts could be performed via hydrometallurgical and pyrometallurgical processes. The hydrometallurgy process involves acid leaching to obtain nickel in the solution prior to extraction by using different techniques, giving mostly nickel compounds [6-9]. Pyrometallurgical process involves smelting of the spent catalyst from the petroleum refinery resembling that of nickel smelting from ores in submerged arc reaction furnace in the iron ore smelting. The attained product is nickel in the form of ferroalloy [10]. In this work spent nickel catalysts waste from aspartame production were used in the smelting reduction

process via induction furnace to produce nickel alloy and ferronickel. In order to produce a ferronickel, mill scale waste from the hot rolling process of steel which mainly contains iron oxides was the source of iron.

Materials and methods

Raw materials. Spent nickel catalysts waste generated from aspartame Production Company in Thailand was used as one of the raw materials for smelting in this study. The chemical composition is shown in Table 1.

Table 1. Chemical composition of spent nickel catalyst.

Element	Ni	C	O	Si	Al	Fe	Mo	P	S	Other
mass%	22.3	22.1	40.2	11.3	1.8	0.32	0.33	0.4	0.06	balance

Calcium oxide was used as fluxing material. The addition of CaO is required depending on the content of SiO₂ contained in spent catalyst. However, the ratio of SiO₂/CaO of 1, 1.6 and 2.3 was adjusted. Petroleum coke with the chemical composition as shown in Table 2 was used as reductant. Petroleum coke is used at equivalent to amount required by stoichiometry. Petroleum coke is not required when the carbon content in the waste is sufficient high. In order to produce ferronickel, mill scale waste from the hot rolling process of steel was used as the resource of iron. Mill scale is added according to stoichiometry for the production of ferronickel of various commercial grades. In this study, ferronickel grade FeNi40 was taken into consideration. The chemical composition of mill scale composed of 80 wt.% of Fe₂O₃ and 20% of Fe₃O₄ is shown in Table 3.

Table 2. Properties of petroleum coke.

Type of reductant	Fixed carbon [%]	Moisture [%]	Volatile matter [%]	Ash [%]
Petroleum coke	98.72	0.08	0.43	0.85

Table 3 Chemical composition of mill scale.

Element	Fe	O	Si	Mn	Ca	Al	Other
[mass%]	70.43	27.45	0.41	0.32	0.29	0.14	balance

Analytical Methods. The chemical compositions of the raw materials and products were analyzed by WD-XRF technique (Rigaku model ZSX Primus IV, 10 mm. beam size, and scan time 18 min.). X-ray diffractometer was used to determine phases and compounds (Using Bruker model D8 ADVANCE Cu K α at condition 40 kV, 40mA).

Smelting Reduction Process. The smelting reduction of spent catalyst was carried out in laboratory induction furnace. All of the raw materials were crushed and ground with a jaw crusher machine to obtain particle size of 2-3 mm. Spent catalyst of 1 kg was used for each of smelting condition. The raw materials were mixed together according to the stoichiometry calculation (based on 1 kg of spent catalyst) and SiO₂/CaO ratios were specified for each condition before putting into a graphite crucible. Then, the graphite crucible was placed in induction furnace. The smelting reduction of raw materials took place during heating up the furnace. Smelting was completed in about 50-58 min. and the melt attained at temperatures of about 1500-1550°C. The melt was later poured into the steel mold. The solidified metal and slag were collected, weighed and analyzed. The experimental procedure flow chart is illustrated in Fig. 1.

Results and Discussion

SiO_2 and CaO are the common slag's components. These components determine the properties of slag, e.g. melting point and viscosity, which correspond to refining of the melt. High ratio of SiO_2/CaO results in lower melting temperature of slag. For this preliminary study, the ratio of SiO_2/CaO of 1, 1.6 and 2.3 was selected. Based on this study, the effect of SiO_2/CaO on the recovery of metal and smelting time were investigated. The chemical composition of metal product and slag would be discussed.

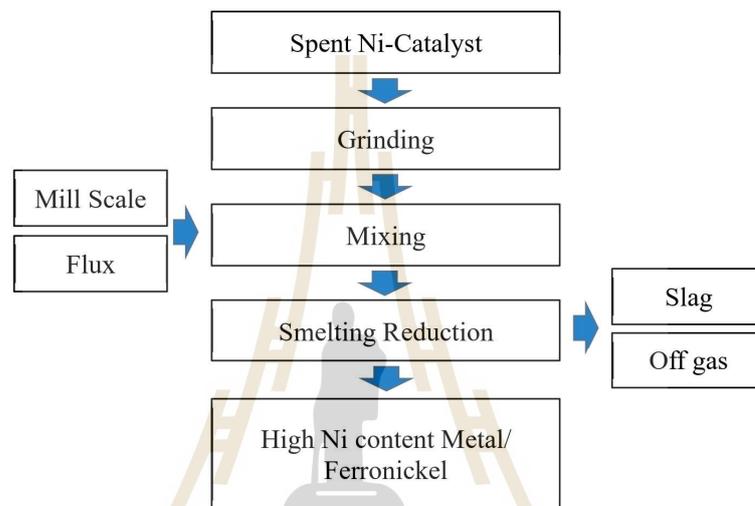


Fig. 1. Experimental flow chart of smelting reduction of spent nickel catalyst.

Effect of SiO_2/CaO on Metal Yield. The effect of SiO_2/CaO on weight of metal product is shown in Fig.2. It was found that the weight of ferronickel production grade FeNi40 was not effected by SiO_2/CaO ratio. For nickel alloy grade, increasing of SiO_2/CaO increased the weight of the metal product. However, the weight of metal product was not significantly different for SiO_2/CaO ratio at 1.6 and 2.3.

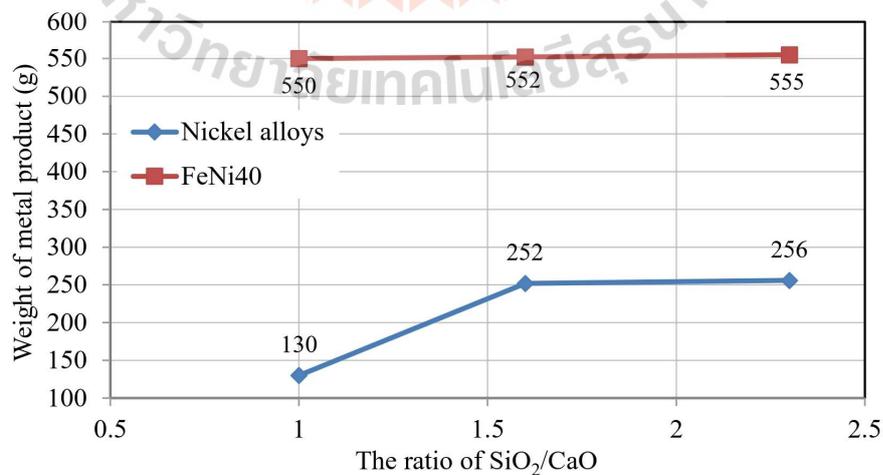


Fig. 2. Effect of SiO_2/CaO on weight of metal production.

Effect of SiO₂/CaO on Smelting Time. The effect of SiO₂/CaO on smelting time is shown in Fig.3. For both nickel alloy and ferronickel production, the smelting time decreased with increasing SiO₂/CaO. It may be therefore interpreted that high fraction of SiO₂ might influence the decreasing of slag melting point. That means, the smelting time of raw materials containing slag component with high SiO₂/CaO decreased. For nickel alloy production, the smelting temperature of 1480-1500°C was reached with the smelting time of 50 min. For ferronickel production the smelting temperature of 1500-1550°C was reached with the smelting time of 52 min.

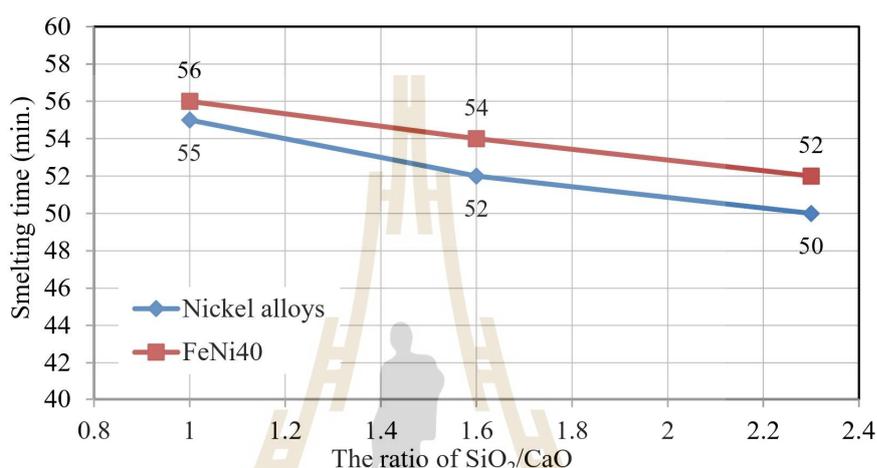


Fig. 3. Effect of SiO₂/CaO on smelting time.

Effect of SiO₂/CaO on refining of metal and slag. The chemical compositions of the metal product and slag were analyzed by the WD-XRF and shown in Table 4 and 5, respectively. For nickel alloy production as specified in, trial conditions 1-3, the high content of nickel of up to 89 wt.% was achieved. High nickel recovery increased with increasing SiO₂/CaO. For ferronickel grade FeNi40 production, as stated in trial conditions 4-6, the content of nickel contained in ferronickel alloy was approximately 40 wt.%, which is in good agreement with ferronickel grade FeNi40. Moreover, the recovery of nickel of more than 98% has received.

Table 4. Chemical compositions of the metal product of each smelting condition.

Conditions	Targets	Elements [mass %]									%recovery	
		Ni	Fe	C	Si	Al	Mo	P	S	Others	Ni	Fe
1	Ni	86.00	1.12	2.00	3.60	0.09	1.36	1.20	0.06	4.57	97.8	89.6
2	Ni	87.40	1.13	1.90	2.80	0.08	1.33	1.10	0.08	4.18	98.8	89.0
3	Ni	89.00	1.55	1.40	3.10	0.15	1.24	1.30	0.07	2.19	55.2	63.0
4	FeNi40	39.50	56.00	1.20	0.12	0.09	0.82	0.41	0.21	1.65	99.2	90.0
5	FeNi40	39.70	56.00	1.00	0.14	0.08	0.84	0.39	0.22	1.63	98.8	89.5
6	FeNi40	39.80	55.00	1.00	0.21	0.06	0.86	0.42	0.20	2.45	98.5	87.6

The slag composition of smelting reduction to produce nickel alloy and ferronickel is shown in Table 5. For nickel alloy production, trial conditions 1-3, the main slag system is SiO₂-CaO-Al₂O₃. Typical slag composition contained of approximately 41.6 %SiO₂, 42.3 %CaO, 11.0 %Al₂O₃, by weight with SiO₂/CaO = 0.98. Such a slag system has a 1350-1450°C melting range. For ferroalloy production, trial conditions 4-6, the main slag system is SiO₂-CaO-Fe₂O₃-Al₂O₃. Typical slag composition contained of approximately 38.6 %SiO₂, 27.4 %CaO, 18.2 %Fe₂O₃ and 10.5 %Al₂O₃, by weight with SiO₂/CaO = 1.41. The slag has a 1400-1450°C melting range.

Table 5. Chemical compositions of slag of each smelting condition.

Conditions	Elements [mass %]											
	Ni	Fe	Si	Ca	O	Al	Mg	Na	Mn	P	S	Others.
1	0.12	0.08	23.0	25.79	44.98	3.7	0.64	1.08	n/d	0.01	0.12	0.48
2	0.16	0.06	21.0	28.32	44.71	3.3	0.62	1.07	n/d	0.09	0.08	0.59
3	0.18	0.2	17.0	33.3	44.32	2.6	0.66	0.69	n/d	0.3	0.06	0.69
4	0.18	7.1	21.8	22.0	43.0	2.7	0.51	1.25	0.29	0.32	0.02	0.83
5	0.14	6.2	18.8	26.0	43.2	2.3	0.51	1.3	0.6	0.31	0.02	0.62
6	0.11	5.8	15.2	30.58	43.0	1.8	0.52	1.3	0.8	0.24	0.06	0.59

Morphologies of metal product and slag are shown in Fig. 4. The weight and amount of metal of nickel alloy were lesser than that of ferronickel due to the addition of iron concerted mill scale. The characteristic of slag was shiny black, dense, and brittle.



Fig. 4. Recycling product (a) nickel alloy production, (b) ferro-nickel production.

Conclusions

The experiment on smelting reduction of spent nickel catalyst to produce nickel alloy and ferronickel was carried out in laboratory induction furnace. Effect of SiO_2/CaO contained in raw materials on metal recovery and smelting time were investigated. It was found that increasing of the SiO_2/CaO ratio increased the weight and %recovery of the metal. In addition, smelting time decreased with increasing SiO_2/CaO . Based on this experiment, it was feasible to smelt nickel from spent nickel catalyst in the induction furnace to produce nickel alloy. Ferronickel can be produced when smelting spent nickel catalyst together with mill scale in the induction furnace.

Acknowledgement

The authors would like to acknowledge the Department of Primary Industries and Mine (DPIM) Thailand and Innovative Processing and Recycling of Metal Reacher Center (IPRMRC) Suranaree University of Technology for support of this study under the recycling technology implementation boost-up project for sustainably renewable resources towards the development of an eco-industrial town.

References

- [1] D.R. SWINBOURNE, Understanding ferronickel smelting from laterites through computational thermodynamics modelling, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 123(3) (2014), 127-140.
- [2] Z. WANG, M. CHU, Z. LIU, H. WANG, W. ZHAO, H. GAO, Preparing ferro-nickel alloy from low-grade laterite nickel ore based on metallized reduction - magnetic separation, *Metals*, 7(8) (2017), 313-327.
- [3] D.L. TRIMM, The formation and removal of coke from nickel catalyst, *Catalysis Reviews*, 16(1) (1977), 155-189.
- [4] F.F. WONG, C.-M. LIN, C.-P. CHANG, J.-R. HUANG, M.-Y. YEH, J.-J. HUANG, Recovery and reduction of spent nickel oxide catalyst via plasma sintering technique, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 26(6) (2006), 585-595.
- [5] E.A. ABDEL-AAL, M.M. RASHAD, Kinetic study on the leaching of spent nickel oxide catalyst with sulfuric acid, *Hydrometallurgy*, 74(3-4) (2004), 189-194.
- [6] N.M. AL-MANSI, N.M.A. MONEM, Recovery of nickel oxide from spent catalyst, *Waste Management*, 22 (2002), 85-90.
- [7] K.K. SAHU, A. AGARWAL, B.D. PANDEY, Nickel recovery from spent nickel catalyst. *Waste Management Research*, 23(2) (2005), 148-54.
- [8] R.N. OZA, N. SHAH, S. PATEL, Recovery of nickel from spent catalysts using ultrasonication-assisted leaching, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 86(10) (2011), 1276-1281.
- [9] K.R. VUYYURU, K.K. PANT, V.V. KRISHNAN, K.D.P. Nigam, Recovery of nickel from spent industrial catalysts using chelating agent, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49 (2010), 2014-2024.
- [10] J.-J. PAK, D.-H. KIM, M.-K. PAEK, Y.-D. KIM, Ferroalloy production from spent petroleum catalysts by reductive smelting and selective oxidation processes, *REWAS*, (2019), 167-175.

สัมมนาวิชาการ

The 14th Thailand Metallurgy Conference (TMETC14) ณ โรงแรมอมารี พัทยา ประเทศไทย ระหว่างวันที่ 21-23 พฤศจิกายน 2566 โดยมีวัตถุประสงค์ในการนำเสนอผลงานวิจัยในหัวข้อ Influence of Sulfuric Acid Concentration on Selective Leaching of Li, Co, Ni, and Mn from Spent Li-ion Batteries

The 7th International Conference on Material Engineering and Manufacturing (ICMEM 2023) ณ ชิเบะ ประเทศญี่ปุ่น ระหว่างวันที่ 7-10 เมษายน 2566 โดยมีวัตถุประสงค์ในการนำเสนอผลงานวิจัยในหัวข้อ Precipitation of Lithium Phosphate Cathode Materials of Spent Lithium-ion Battery by Hydrometallurgy Process

The 4th International Conference on Material Engineering and Manufacturing (ICMEM 2020) ซึ่งจัดขึ้นที่ โตเกียว ประเทศญี่ปุ่น ระหว่างวันที่ 10-13 เมษายน 2565 โดยมีวัตถุประสงค์ในการนำเสนอผลงานวิจัยในหัวข้อ Recovery of Silver from Solar Panel waste: An Experimental Study



14th Thailand Metallurgy Conference
ประกาศนียบัตรฉบับนี้ให้ไว้เพื่อแสดงว่า

NATCHA WONGNAREE

นำเสนอผลงาน ในการประชุมวิชาการทางโลหวิทยาแห่งประเทศไทย ครั้งที่ 14
เรื่อง

Influence of Sulfuric Acid Concentration on Selective Leaching of Li, Co, Ni, and Mn from Spent Li-ion Batteries

The 14th Thailand Metallurgy Conference
ระหว่างวันที่ 21 – 23 พฤศจิกายน 2566
ณ โรงแรมอมารี พัทยา ประเทศไทย



Assist. Prof. Nayot Kurukitkoson, Ph.D.
Dean of Faculty of Engineering



<https://e-sign.buu.ac.th/verify/>





ประวัติผู้เขียน

นางสาวนัชชา วงศ์นารี เกิดวันที่ 25 กุมภาพันธ์ พ.ศ. 2540 เริ่มต้นการศึกษาชั้นประถมศึกษาปีที่ 1-6 ที่โรงเรียนอนุบาลมุกดาหาร และศึกษาต่อในระดับมัธยมศึกษาปีที่ 1-6 ที่โรงเรียนมุกดาหาร จังหวัดมุกดาหาร สำเร็จการศึกษาระดับมัธยมศึกษาในปี พ.ศ. 2557 จากนั้นสำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรี สาขาวิศวกรรมโลหการ สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ด้วยเกียรตินิยมอันดับ 1 (เหรียญทอง) ในปี พ.ศ. 2561 จากนั้นได้รับทุนการศึกษาเรียนดีในระดับปริญญาเอก สาขาวิศวกรรมวัสดุ สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี จังหวัดนครราชสีมา ในปี พ.ศ. 2562 โดยได้ศึกษาในหัวข้อวิทยานิพนธ์เรื่อง การกู้คืนโลหะมีค่าจากแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนเสื่อมสภาพที่ผ่านการเผาด้วยกระบวนการโลหวิทยาสารละลาย ภายใต้การให้คำปรึกษาของ ผศ. ดร. สงบ คำค้อ ในระหว่างศึกษาได้รับมอบหมายให้ทำหน้าที่เป็นผู้ช่วยสอนรายวิชาปฏิบัติการสาขาวิศวกรรมโลหการ ดังนี้

รายวิชาปฏิบัติการที่ได้รับมอบหมายในการเป็นผู้ช่วยสอน

1. ปฏิบัติการโลหการเครื่องกล (MECHANICAL METALLURGY LABORATORY)
2. ปฏิบัติการโลหการกายภาพ (PHYSICAL METALLURGY LABORATORY)
3. ปฏิบัติการการโลหการเคมี (CHEMICAL METALLURGY LABORATORY)
4. ปฏิบัติการวิศวกรรมการหล่อโลหะ (FOUNDRY ENGINEERING LABORATORY)

นอกจากนี้ยังได้รับมอบหมายให้เป็นผู้ช่วยนักวิจัยเพื่อดำเนินงานวิจัยที่ได้รับการสนับสนุนจากกรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่ในหัวข้อวิจัย ดังนี้

1. การทดลองรีไซเคิล Mill Scale ที่เกิดจากการกระบวนการรีดเหล็กกล้า โดยการผลิตเป็นเหล็กดิบ
2. การทดลองรีไซเคิลตะกรันจากการหลอมถลุงตะกั่ว โดยการผลิตเป็นเหล็กดิบ
3. เทคโนโลยีรีไซเคิลแผงเซลล์แสงอาทิตย์ที่ชำรุดหรือหมดอายุโดยการผลิตเป็นเงินบริสุทธิ์
4. เทคโนโลยีรีไซเคิลตะกอนระบบบำบัดน้ำเสียที่มีทองแดงและนิกเกิลเป็นองค์ประกอบโดยการผลิตเป็นทองแดงบริสุทธิ์และตะกอนนิกเกิลความเข้มข้นสูง
5. เทคโนโลยีรีไซเคิลถ่านไฟฉายชนิดสังกะสีคาร์บอนที่ใช้งานแล้ว โดยการผลิตเป็นเฟอร์โรแมงกานีส

6. เทคโนโลยีรีไซเคิลแฉลบวดส่งกระแสไฟฟ้าในแผงเซลล์แสงอาทิตย์ที่ชำรุดหรือหมดอายุการใช้งาน โดยการผลิตเป็นทองแดงบริสุทธิ์
 7. เทคโนโลยีรีไซเคิลตะกอนแม่เหล็กสตรอนเชียมเฟอร์ไรต์โดยผลิตเป็นเฮมาไทต์และสตรอนเชียมคาร์บอเนต
 8. เทคโนโลยีรีไซเคิลแบตเตอรี่ยานยนต์ไฟฟ้าใช้งานแล้วเพื่อนำลิเทียมและสารประกอบโลหะในแบตเตอรี่กลับมาใช้เป็นวัตถุดิบตั้งต้นสำหรับการผลิตแบตเตอรี่ใหม่
 9. เทคโนโลยีรีไซเคิลถั่วลอยถ่านหินโดยการผลิตเป็นซีโอไลต์ฟูลาไซต์
- และยังได้ร่วมดำเนินงานวิจัยกับปิโตรเลียมแห่งประเทศไทย (ปตท.) ในหัวข้อการวิจัยเรื่อง “การกู้คืนโลหะมีค่าจากแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนที่เสื่อมสภาพ”

