



โครงการ

การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

ชื่อโครงการ การเตรียมแมงกานีสไดออกไซด์จากแบตเตอรี่อัลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วเพื่อใช้ในแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน

Preparation of MnO_2 from Spent Alkaline Battery for Zinc-ion Battery Application

ชื่อนิสิต นางสาว ญัฐวรรณ ดวงแก้ว เลขประจำตัว 6033230123

นางสาว พิไลพร พึ่งสันเทียะ เลขประจำตัว 6033254223

ภาควิชา วัสดุศาสตร์

ปีการศึกษา 2563

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

โครงการวิจัยระดับปริญญาตรี

เรื่อง

การเตรียมแมงกานีสไดออกไซด์จากแบตเตอรี่อัลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วเพื่อใช้ในแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน

Preparation of MnO_2 from Spent Alkaline Battery for Zinc-ion Battery Application

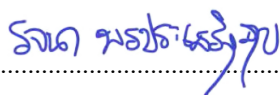
เสนอ

ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตามระเบียบการศึกษาหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาวัสดุศาสตร์

1. นางสาว ณิชววรรณ ดวงแก้ว เลขประจำตัว 6033230123
2. นางสาว พิไลพร พึ่งสันเทียะ เลขประจำตัว 6033254223

อนุมัติโดย



รศ.ดร. รจนา พรประเสริฐสุข

อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการ

ปีการศึกษา 2563

หัวข้องานวิจัย	การเตรียมแมงกานีสไดออกไซด์จากแบตเตอรี่อัลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วเพื่อใช้ในแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน
โดย	นางสาว ญัฐวรรณ ดวงแก้ว นางสาว พิไลพร พึ่งสันเทียะ
สาขาวิชา	วิทยาศาสตร์
แขนงวิชา	เซรามิกและวัสดุศาสตร์
อาจารย์ที่ปรึกษา	รศ.ดร. รจนา พรประเสริฐสุข
ปีการศึกษา	2563

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ผู้วิจัยต้องการศึกษาการกู้คืนของแมงกานีสในรูปของแมงกานีสไดออกไซด์จาก แบตเตอรี่อัลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้ว เพื่อจะนำไปใช้งานใหม่ในแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน โดยผู้วิจัยได้ ทำการชะละลายอัตราส่วนของผงขั้วแคโทดของแบตเตอรี่อัลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วซึ่งมีเฟส $Zn_xMn_{3-x}O_4$ ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักผงขั้วแคโทดต่อปริมาตรกรดซัลฟิวริกที่ 1:10, 1:15 และ 1:20 (g/ml) โดยพบว่ามีประสิทธิภาพการชะละลายที่ 52, 79 และ 103% ตามลำดับ ต่อมาผู้วิจัยนำสารละลายที่ได้จากการชะละลายด้วยกรดนำมาสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ในรูปของ เฟส α และ γ ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล ผลที่ได้พบว่าสามารถสังเคราะห์ผง α - MnO_2 และ γ - MnO_2 ที่มีลักษณะสัณฐานเป็นเส้นใย และผลึกรูปเข็มระดับนาโนเมตรเรียงตัวคล้ายหอยเม่น ตามลำดับ จากนั้นจึงได้นำที่อัตราส่วนผงขั้วแคโทดต่อกรดซัลฟิวริก 1:20 มาเตรียมเป็นวัสดุเชิงประกอบ MnO_2 /คาร์บอน โดยใช้คาร์บอนพูนแบบที่ได้รับโดยตรง (C) และแบบที่มีการปรับสภาพผิว (SC) พบว่า α - MnO_2 และ γ - MnO_2 โดย γ - MnO_2 จะสามารถเคลือบโดยรอบอนุภาคคาร์บอนได้ดีกว่า และจากการวิเคราะห์องค์ประกอบเคมีด้วยเทคนิค EDS พบเพียง Mn, O, และ C นอกจากนี้ยังสามารถเตรียม α - MnO_2 , α - MnO_2 /C, α - MnO_2 /SC, γ - MnO_2 , γ - MnO_2 /SC โดยมีประสิทธิภาพการกู้คืนแมงกานีสจากผงแคโทดของอัลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วอยู่ที่ 95.42 ± 22.76 , 68.63 , 57.63 , 46.01 ± 5.38 , 38.61 % ตามลำดับ

Title	Preparation of MnO ₂ from Spent Alkaline Battery for Zinc-ion Battery Application
Authors	Natthawan Duangkaew Pilaipron Puengsantia
Department	Materials Science
Fields	Ceramics and Materials Science
Advisor	Assoc. Prof. Dr. Rojana Pornprasertsuk
Academic Year	2020

Abstract

This research was aimed to recover manganese in a form of manganese dioxide from the cathode powder of spent alkaline batteries and reuse in the secondary zinc-ion application. The cathode powder in the spent alkaline batteries had a phase of Zn_xMn_{3-x}O₄. The leaching process was performed using the mass ratios of cathode powder to the volume of sulfuric acid at 1:10, 1:15 and 1:20 (g:ml), and the results showed the leaching efficiencies of 52, 79 and 103%, respectively. The manganese dioxide in the form of α and γ phases was subsequently synthesized by hydrothermal processes. The XRD and SEM results confirmed that α -MnO₂ and γ -MnO₂ phases nanofiber and nano-urchin structures were obtained, respectively. The leaching solution at ratio of cathode powder to sulfuric acid of 1:20 (g:ml) was then used to prepare MnO₂/porous carbon (MnO₂/C) and MnO₂/surface-treated porous carbon (MnO₂/SC). α -MnO₂ and γ -MnO₂ were successfully coated on porous carbon, and according to the EDS analysis, only Mn, O, and C were observed. Therefore, in this study, the α -MnO₂, α -MnO₂/C, α -MnO₂/SC, γ -MnO₂, γ -MnO₂/SC could be prepared, with Mn recovery efficiencies of 95.42 ± 22.76 , 68.63, 57.63, 46.01 ± 5.38 , 38.61%, respectively.

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์นี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดีเนื่องจาก ผู้วิจัยได้รับกำลังใจและความช่วยเหลือจากผู้มีพระคุณทุกท่านดังต่อไปนี้

- 1) รองศาสตราจารย์ ดร.รจนา พรประเสริฐสุข อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ผู้ที่ให้คำปรึกษาและคอยแนะนำในสิ่งที่เป็นประโยชน์กับผู้วิจัย
- 2) คณาจารย์และบุคลากรสาขาวิชาวัสดุศาสตร์ทุกท่าน ที่ให้คำแนะนำทางด้านวิชาการที่เป็นประโยชน์แก่ผู้วิจัย
- 3) คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่คอยสนับสนุนเงินทุนในงานวิจัย
- 4) ผู้วิจัยได้รับงบประมาณสนับสนุนจากสำนักงานนโยบายการอุดมศึกษา วิทยาศาสตร์ วิจัยและนวัตกรรมแห่งชาติ โดยหน่วยบริหารและจัดการทุนด้านการเพิ่มความสามารถในการแข่งขันของประเทศ ภายใต้โครงการ "วัสดุจากการรีไซเคิลแบตเตอรี่อีลคาไลน์และแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอนสำหรับยุคที่ใช้เป็นขั้วอิเล็กโทรดของแบตเตอรี่สังกะสีไอออน"
- 5) ท้ายนี้ขอขอบคุณพี่ๆ ในกลุ่มวิจัย พีธีรนนท์ แทนคำ พิภมพรพรณ มโนวิไลกุล พีชัชวรัช ไวยคณิ และบุคคลท่านอื่นที่ไม่ได้เอ่ยชื่อนาน เช่น พี่ประจำศูนย์เครื่องมือต่างๆ ที่คอยให้ความช่วยเหลือตลอดจนอำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือ รวมถึงกลุ่มคนที่คอยดูแลให้กำลังใจในการทำงานจนผู้วิจัยสามารถดำเนินการวิจัยจนสำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี

ณัฐวรรณ ดวงแก้ว

พิไลพร พิงสันเทียะ

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ข
กิตติกรรมประกาศ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญตาราง	ช
สารบัญรูปภาพ.....	ซ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ที่มาและความสำคัญ	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	3
บทที่ 2 ความรู้พื้นฐานและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
2.1 ชนิดของแบตเตอรี่.....	4
2.1.1 แบตเตอรี่ปฐมภูมิ	4
2.1.2 แบตเตอรี่ทุติยภูมิ (Secondary Battery).....	6
2.2 กระบวนการรีไซเคิล (Recycle Process)	10
2.2.1 กระบวนการแยกโลหะด้วยความร้อน (Pyrometallurgical Process).....	11
2.2.2 กระบวนการแยกโลหะด้วยน้ำ (Hydrometallurgy Process).....	12
2.2.3 การสังเคราะห์สารโดยวิธีไฮโดรเทอร์มัล (Hydrothermal synthesis).....	14
2.3 คาร์บอนพอร์น (porous carbon)	16
2.4 การปรับสภาพผิวของคาร์บอนพอร์น.....	16
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย	18

3.1 รูปแบบงานวิจัย.....	18
3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย.....	18
3.3 สารเคมี	19
3.4 วัสดุดิบ.....	19
3.5 ขั้นตอนการทดลอง.....	20
3.5.1 วิเคราะห์องค์ประกอบของแบตเตอรี่.....	20
3.5.2 วิเคราะห์ปริมาณโลหะและสัญญาณวิทยาของขั้วแคโทดในแบตเตอรี่.....	20
3.5.3 การล้างผงขั้วแคโทด.....	20
3.5.4 ศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมของการชะละลาย	20
3.5.5 กระบวนการไฮโดรเทอร์มัลเพื่อสังเคราะห์ผง α -MnO ₂	21
3.5.6 กระบวนการไฮโดรเทอร์มัลเพื่อสังเคราะห์ผง γ - MnO ₂	22
3.5.7 กระบวนการปรับสภาพผิวของผงคาร์บอนพูนจากกากกาแฟ (biomass energy).....	22
3.5.8 กระบวนการไฮโดรเทอร์มัลเพื่อสังเคราะห์ α -MnO ₂ /คาร์บอนพูน.....	22
3.5.9 กระบวนการไฮโดรเทอร์มัลเพื่อสังเคราะห์ α -MnO ₂ /คาร์บอนพูนที่ปรับสภาพผิว	23
3.5.10 กระบวนการไฮโดรเทอร์มัลเพื่อสังเคราะห์ γ -MnO ₂ /คาร์บอนพูนที่ปรับสภาพผิว	23
3.6 ระยะเวลาการดำเนินงาน.....	24
บทที่ 4 ผลการทดลอง	25
4.1 ส่วนประกอบของแบตเตอรี่อัลคาไลน์.....	25
4.2 ผลการชะละลายด้วยกรด.....	26
4.2.1 ผลการชะละลายแมงกานีสจากผงขั้วแคโทดที่ผ่านการใช้งานแล้วด้วยกรด	26
4.2.2 ผลการปรับสภาพผิวคาร์บอนพูนด้วยกรด	28
4.3 ผลการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลและวิเคราะห์สมบัติของแมงกานีสไดออกไซด์.....	29
4.3.1 ผลการสังเคราะห์ α -MnO ₂ ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล.....	29

4.3.2 ผลการสังเคราะห์ γ -MnO ₂ ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล	32
4.4 ผลการวิเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์บนคาร์บอนพรุนด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลและวิเคราะห์สมบัติของแมงกานีสไดออกไซด์	34
4.4.1 ผลการวิเคราะห์ α -MnO ₂ /C ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล	34
4.4.2 ผลการวิเคราะห์ α -MnO ₂ /SC (คาร์บอนพรุนปรับสภาพผิว) ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล ...	36
4.4.3 ผลการวิเคราะห์ γ -MnO ₂ /SC (คาร์บอนพรุนปรับสภาพผิว) ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล ...	37
4.5 ผลการเปรียบเทียบสมบัติของ α -MnO ₂ , γ -MnO ₂ , α -MnO ₂ /C, α -MnO ₂ /SC และ γ -MnO ₂ /SC	39
4.5.1 ผลการเปรียบเทียบเฟสและโครงสร้างจุลภาคของ α -MnO ₂ , α -MnO ₂ /C และ α -MnO ₂ /SC จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล.....	39
4.5.2 ผลของการเปรียบเทียบเฟสและโครงสร้างจุลภาคของ γ -MnO ₂ และ γ -MnO ₂ /SC จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล	41
4.5.3 เปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ α -MnO ₂ /C, α -MnO ₂ /SC และ γ -MnO ₂ /SC จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล.....	43
4.6 ผลแสดงประสิทธิภาพการกักเก็บแมงกานีสจากผงข้าวแคโทดของแบตเตอรี่อัลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้ว	44
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง	45
5.1 สรุปผลการวิจัย	45
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	46
บรรณานุกรม	47

สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 2.1 การเปลี่ยนแปลงปริมาตรของ MnO ₂ (หน่วยเป็น %) เมื่อไอออนของโลหะชนิดต่างๆ แทรกตัวในโครงสร้าง MnO ₂ ^[7]	8
ตารางที่ 2.2 ตารางแสดงจำนวนไอออนแคลเซียมทั้งหมดที่สามารถแลกเปลี่ยนกันได้ใน α -, β -, δ - และ λ -MnO ₂ ซึ่งเป็นค่ามาตรฐานสำหรับทั้งสองจำนวนหน่วยสูตร MnO ₂ และปริมาตรเซลล์ของหน่วยของแต่ละ Polymorph และความจุจำเพาะและปริมาตรของแต่ละแคโทด ^[7]	8
ตารางที่ 2.3 ลักษณะพื้นผิวของวัสดุต่างๆ ^[15]	15
ตารางที่ 3.1 ตารางแสดงสภาวะการชะละลายด้วยกรด	21
ตารางที่ 3.2 ตารางแสดงระยะเวลาดำเนินงาน	24
ตารางที่ 4.1 ตารางแสดงธาตุองค์ประกอบของผงขั้วแคโทดที่ผ่านการใช้งานแล้ว	26
ตารางที่ 4.2 ตารางแสดงความเข้มข้นของแมงกานีสไอออนที่ผ่านการชะละลายด้วยกรด	28
ตารางที่ 4.3 ตารางแสดงประสิทธิภาพการกักเก็บผง α -MnO ₂ ผงขั้วแคโทดของแบตเตอรี่อัลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้ว.....	31
ตารางที่ 4.4 ตารางแสดงประสิทธิภาพการกักเก็บผง γ -MnO ₂ ผงขั้วแคโทดของแบตเตอรี่อัลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้ว	34
ตารางที่ 4.5 ตารางแสดงประสิทธิภาพการกักเก็บผง α -MnO ₂ /C, α -MnO ₂ /SC และ γ -MnO ₂ /SC ผงขั้วแคโทดของแบตเตอรี่อัลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้ว	39
ตารางที่ 4.6 ตารางแสดงขนาดของเส้นใยแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล	42

สารบัญญรูปภาพ

หน้า

รูปที่ 2.1 โครงสร้างภายในของแบตเตอรี่อัลคาไลน์.....	5
รูปที่ 2.2 โครงสร้างของแบตเตอรี่สังกะสีไอออน ^[6]	7
รูปที่ 2.3 โครงสร้างผลึกของ α -, β -, γ -, λ - และ δ -MnO ₂ ^[6]	9
รูปที่ 2.4 โครงสร้างผลึกของ α -MnO ₂ ^[11]	10
รูปที่ 2.5 ขั้นตอนในกระบวนการแยกโลหะด้วยน้ำ (Hydrometallurgy).....	12
รูปที่ 2.6 อุปกรณ์ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล ^[19]	14
รูปที่ 2.7 ภาพ SEM วัสดุโครงสร้างนาโน: (a) α -MnO ₂ nanotubes, (b) α -MnO ₂ nanowires ^[20]	15
รูปที่ 2.8 a) แสดงขั้นตอนการดำเนินการ b) ผลโครงสร้างจุลภาคจากเทคนิค SEM ของ BPC/MnO ₂ มีรูพรุนที่เล็กลง และบนรูพรุนจะมีลักษณะเป็น nanowires และ nanosheets.....	17
รูปที่ 4.1 รูปส่วนประกอบของแบตเตอรี่อัลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้ว.....	25
รูปที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิค XRF จากผงขั้วแคโทดที่ผ่านการใช้งานแล้ว.....	26
รูปที่ 4.3 กราฟแสดงผลประสิทธิภาพการชะละลายแมงกานีสไอออนด้วยกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้น 0.5 mol/L ที่เติมตัวรีดิวซ์ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ความเข้มข้น 0.6 mol/L.....	27
รูปที่ 4.4 กราฟแสดงผลประสิทธิภาพการชะละลายแมงกานีสไอออนด้วยกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ที่เติมตัวรีดิวซ์ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ความเข้มข้น 0.6 mol/L อ้างอิงผลรายงานของคุณกมลพรรณ มโนวิไลกุล ^[20] และคุณชัยรัช ไวยคณี.....	27
รูปที่ 4.5 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิค SEM ของคาร์บอนพรุน ด้วยการแช่กรดไฮโดรคลอริก ความเข้มข้น 12 M เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 1 M เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ก,ข) คาร์บอนพรุน (C) กำลังขยาย 5000X และ 10000X ค,ง) คาร์บอนพรุนที่ผ่านการปรับสภาพ (SC) กำลังขยาย 5000X และ 10000X.....	29

รูปที่ 4.6 ผลการวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิค XRD ของ α -MnO₂ ของผงแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ ด้วย
 กระบวนการไฮโดรเทอร์มัลจากสารละลายที่ได้จากการชะละลายผงขี้แคะโทดด้วยกรดตามสภาวะดังตารางที่ 3.1
 30

รูปที่ 4.7 ผลการวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิค XRD ของ α -MnO₂ ของผงแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ ด้วย
 กระบวนการไฮโดรเทอร์มัลจากสารละลายที่ได้จากการชะละลายผงขี้แคะโทดด้วยกรด.....30

รูปที่ 4.8 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิค SEM ของผง ก,ข,ค) 1:10,1:15 และ 1:20 α -MnO₂
 กำลังขยาย 5000X ง,จ,ฉ) 1:10,1:15 และ 1:20 α -MnO₂ กำลังขยาย 10000X ที่สังเคราะห์ โดย
 กระบวนการไฮโดรเทอร์มัลจากสารละลายที่ได้จากการชะละลายผงขี้แคะโทดด้วยกรด 31

รูปที่ 4.9 ผลการวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิค XRD ของ γ -MnO₂ ของผงแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ ด้วย
 กระบวนการไฮโดรเทอร์มัลจากสารละลายที่ได้จากการชะละลายผงขี้แคะโทดด้วยกรดตามสภาวะดังตารางที่ 3.1
 32

รูปที่ 4.10 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิค SEM ของผง ก,ข,ค) 1:10,1:15 และ 1:20 γ -MnO₂
 กำลังขยาย 5000X ง,จ,ฉ) 1:10,1:15 และ 1:20 γ -MnO₂ กำลังขยาย 10000X ที่สังเคราะห์ โดย
 กระบวนการไฮโดรเทอร์มัลจากสารละลายที่ได้จากการชะละลายผงขี้แคะโทดด้วยกรด 33

รูปที่ 4.11 โครงสร้างจุลภาคของผง α -MnO₂ /C ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลจากสารละลาย
 ที่ได้จากการชะละลายผงขี้แคะโทดด้วยกรด.....34

รูปที่ 4.12 โครงสร้างจุลภาคและองค์ประกอบเคมีของผง α -MnO₂ /C ที่เตรียมด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์
 มัลจากสารละลายที่ได้จากการชะละลายผงขี้แคะโทดด้วยกรด 35

รูปที่ 4.13 โครงสร้างจุลภาคของผง α -MnO₂ /SC ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลจาก
 สารละลายที่ได้จากการชะละลายผงขี้แคะโทดด้วยกรด..... 36

รูปที่ 4.14 โครงสร้างจุลภาคและองค์ประกอบเคมีของผง α -MnO₂ /SC ที่เตรียมด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์
 มัลจากสารละลายที่ได้จากการชะละลายผงขี้แคะโทดด้วยกรด 37

รูปที่ 4.16 โครงสร้างจุลภาคและองค์ประกอบเคมีของผง γ -MnO₂ /SC ที่เตรียมด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์
 มัลจากสารละลายที่ได้จากการชะละลายผงขี้แคะโทดด้วยกรด 38

รูปที่ 4.17 ผลการวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิค XRD ของ α -MnO₂, α -MnO₂/C และ α -MnO₂/SC ของผงแมงกานีสไดออกไซด์ ที่เตรียมด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลจากสารละลายที่ได้จากการชะละลายผงขี้แคะโทดด้วยกรด..... 40

รูปที่ 4.18 โครงสร้างจุลภาคของผง ก) α -MnO₂ ข) α -MnO₂ /C และ ค) α -MnO₂ /SC ที่เตรียมด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลจากสารละลายที่ได้จากการชะละลายผงขี้แคะโทดด้วยกรด 40

รูปที่ 4.19 ผลการวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิค XRD ของ γ -MnO₂ และ γ -MnO₂ /SC ของผงแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ ที่เตรียมด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลจากสารละลายที่ได้จากการชะละลายผงขี้แคะโทดด้วยกรด..... 42

รูปที่ 4.20 โครงสร้างจุลภาคของผง ก) γ -MnO₂ และ ข) γ -MnO₂ /SC ที่เตรียมด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลจากสารละลายที่ได้จากการชะละลายผงขี้แคะโทดด้วยกรด 42

รูปที่ 4.21 โครงสร้างจุลภาคและองค์ประกอบเคมีของผง ก) α -MnO₂ /C ข) α -MnO₂ /SC และ ค) γ -MnO₂ /SC ที่เตรียมด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลจากสารละลายที่ได้จากการชะละลายผงขี้แคะโทดด้วยกรด..... 43

รูปที่ 4.22 แผนภาพแสดงประสิทธิภาพการกักเก็บผง Mn จากผงขี้แคะโทดของแบตเตอรี่อัลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้ว 44

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญ

ปัจจุบันเทคโนโลยีทางด้านพลังงานมีการพัฒนาอยู่ตลอดเวลา แบตเตอรี่ก็เป็นส่วนหนึ่งในการพัฒนาอย่างต่อเนื่องมาจนถึงปัจจุบัน โดยแบตเตอรี่ลิเธียมไอออน จะเป็นแบตเตอรี่ที่ได้รับความนิยมมากที่สุด แต่ก็ยังมีข้อจำกัดต่างๆมากมายในด้านของความจุพลังงานต้นทุนการผลิตที่สูง ปัญหาด้านความปลอดภัย รวมถึงผลกระทบจากส่วนประกอบที่ส่งผลเสียต่อสิ่งแวดล้อม เพื่อแก้ไขปัญหาเหล่านี้การพัฒนาแบตเตอรี่จึงมีต่อมาได้เรื่อยๆ มีการใช้เทคโนโลยีเข้ามาช่วยในการพัฒนาเพื่อแก้ไขข้อบกพร่อง เพื่อให้คุณภาพของแบตเตอรี่มีประสิทธิภาพดียิ่งขึ้นโดยการนำแบตเตอรี่สังกะสีไอออนซึ่งเป็นแบตเตอรี่ที่มีสังกะสีเป็นโลหะอยู่จำนวนมาก ต้นทุนต่ำ และมีความปลอดภัยในการใช้งาน

แบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนเป็นแบตเตอรี่ที่ผลิตกระแสไฟฟ้าซึ่งประกอบด้วยขั้วแอโนดเป็นโลหะสังกะสี อิเล็กโทรไลต์ที่มีสังกะสีไอออนเป็นส่วนประกอบ เช่น ซิงค์ซัลเฟต และขั้วแคโทดสำหรับไฮดรอกไซด์สังกะสีไอออน ซึ่งประกอบด้วยแมงกานีสไดออกไซด์และคาร์บอน โดยแมงกานีสไดออกไซด์จะสามารถรับและส่งสังกะสีไอออนออกจากโครงสร้างระหว่างการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า ซึ่งจะเกิดการเปลี่ยนแปลงออกซิเดชันขึ้นของไอออนของ Mn ระหว่างการเกิดปฏิกิริยาดังกล่าว ด้วยเหตุนี้จึงทำให้แบตเตอรี่สังกะสีไอออนสามารถเกิดปฏิกิริยาผันกลับ และนำมาใช้บรรจุพลังงานใหม่ได้

นอกจากนี้ยังพบว่าในแบตเตอรี่อัลคาไลน์ที่ใช้กันในปัจจุบันมีส่วนประกอบของสังกะสีและแมงกานีสไดออกไซด์ที่สามารถใช้เป็นวัสดุขั้วในการทำเป็นแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนได้ ทำให้การนำแบตเตอรี่อัลคาไลน์ที่หมดอายุสามารถนำวัสดุขั้วกลับมาใช้ใหม่ได้ จึงเป็นทางเลือกที่ดีต่อสิ่งแวดล้อม เพราะแบตเตอรี่อัลคาไลน์เมื่อหมดอายุการใช้งานจะมีสารที่อันตรายที่มาจากการทำแบตเตอรี่คือตะกั่ว แคดเมียม นิกเกิล ปรอท แม้ว่าปัจจุบันมีมาตรฐานการควบคุมปริมาณโลหะหนักในแบตเตอรี่ชนิดนี้แล้ว แต่เมื่อมีการสะสมปริมาณมาก หรือมีแบตเตอรี่ที่ไม่ได้มาตรฐาน ก็อาจจะเกิดการสะสมของโลหะหนักบางชนิดได้ สารพิษต่าง ๆ เหล่านี้หากไม่ได้มีการจัดการอย่างถูกวิธีโอกาสที่จะเกิดการปนเปื้อนต่อแหล่งน้ำ ผิวดิน พื้นดิน และบรรยากาศแล้วแพร่ไปสู่คน พืช และสัตว์ก็มีสูง ซึ่งในปัจจุบัน การกำจัดขยะประเภทนี้ยังคงใช้วิธีการฝังกลบ และการเผาซึ่งก่อให้เกิดอันตรายต่อสิ่งแวดล้อมและสิ่งมีชีวิต รวมถึงก่อให้เกิดค่าใช้จ่ายจำนวนมากในการจัดการปัญหานี้อีกด้วย

การนำสังกะสีและแมงกานีสไดออกไซด์สำหรับใช้ในแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนออกมาจากตัวแบตเตอรี่อัลคาไลน์กลับมาใช้ใหม่ สามารถทำได้โดย 2 กระบวนการ คือกระบวนการแยกด้วยน้ำ (Hydrometallurgy) นั้นใช้วิธีการชะล้างด้วยสารละลายกรดเพื่อเปลี่ยนสารโลหะให้กลายเป็นสารละลาย ซึ่งหลังจากนั้นจะใช้วิธีการตกตะกอนหรือแยกด้วยไฟฟ้าในการแยกโลหะออกมา ทำให้เหมาะกับการแยกโลหะในปริมาณที่ไม่มาก และนอกจากนี้ยังปลอดภัยต่อสิ่งแวดล้อมมากกว่า เนื่องจากไม่มีแก๊สพิษเกิดขึ้นในกระบวนการ และนำมาผ่านกระบวนการสังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มัล (Hydrothermal synthesis) เป็นวิธีการสังเคราะห์สารหรือการทำให้เกิดผลึก ในสภาวะที่ใช้อุณหภูมิ และความดันสูงในตัวทำละลายที่เป็นน้ำ (hydrothermal) ข้อดีของการสังเคราะห์สารหรือการปลูกผลึกด้วยวิธีนี้คือ สามารถควบคุมเฟสและขนาดผลึกได้โดยการปรับอัตราส่วนของสารเคมีที่เป็นส่วนประกอบ รวมถึงอุณหภูมิและความดัน

จากปัญหาและความสำคัญที่กล่าวมาข้างต้นจึงเป็นที่มาของงานวิจัยนี้ในการศึกษาและสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ และวัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอนพูน จากแบตเตอรี่อัลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้ว โดยกระบวนการแยกโลหะด้วยน้ำและกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล เพื่อนำกลับมาใช้ใหม่ในแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. เพื่อสังเคราะห์อนุภาคของแมงกานีสไดออกไซด์ และวัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอนพูน จากแบตเตอรี่อัลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้ว ด้วยกระบวนการแยกโลหะด้วยน้ำและกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล
2. เพื่อศึกษาผลของสภาวะการสังเคราะห์ต่อองค์ประกอบทางเคมี เฟส และขนาดอนุภาคของแมงกานีสไดออกไซด์ และวัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอนพูนที่เตรียมได้

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

งานวิจัยนี้จะทำการสังเคราะห์อนุภาคแมงกานีสไดออกไซด์ และวัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอนพูน ที่ได้จากขั้วแคโทดของแบตเตอรี่อัลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วด้วยกระบวนการแยกโลหะด้วยน้ำและกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล และศึกษาสมบัติองค์ประกอบทางเคมี เฟส และขนาดอนุภาคของแมงกานีสไดออกไซด์ที่เตรียมได้เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมต่อการนำสารไปใช้งานต่อในแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ได้อนุภาคแมงกานีสออกไซด์ และวัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอนพูน จากขี้แคะโหดของแบตเตอรี่อัลคาไลน์ที่ใช้แล้ว ที่เหมาะสมต่อการใช้งานในแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน
2. ผลการวิจัยที่ได้จะเป็นประโยชน์ต่อหน่วยงานที่เกี่ยวข้องใช้เป็นแนวทางในการวางแผนการปฏิบัติด้านการสังเคราะห์แมงกานีสออกไซด์ หรือนำไปใช้อ้างอิงเพื่อประโยชน์ในการศึกษาต่อไป

บทที่ 2

ความรู้พื้นฐานและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

บทนี้จะกล่าวถึงหลักการทำงานของแบตเตอรี่ ทฤษฎีและเนื้อหาที่ได้นำมาใช้ประโยชน์ในงานวิจัยครั้งนี้ โดยประกอบไปด้วยข้อมูลเกี่ยวกับแบตเตอรี่อัลคาไลน์ แบตเตอรี่โลหะ-ไอออนซึ่งเน้นส่วนของแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนเป็นหลัก กระบวนการและวิธีในการนำแบตเตอรี่ที่หมดอายุการใช้งานแล้วนำกลับมาใช้ใหม่

2.1 ชนิดของแบตเตอรี่

แบตเตอรี่เป็นอุปกรณ์ที่กักเก็บพลังงานไฟฟ้า โดยการแปลงพลังงานเคมีให้เป็นไฟฟ้าได้โดยตรงด้วยการใช้เซลล์กัลวานิก (galvanic cell) ที่ประกอบด้วยขั้วแอโนดและขั้วแคโทด พร้อมกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (electrolyte solution) แบตเตอรี่อาจประกอบด้วยเซลล์กัลวานิกเพียง 1 เซลล์หรือมากกว่าก็ได้^[1] โดยทั่วไป แบตเตอรี่จะแบ่งเป็นสองกลุ่มใหญ่ด้วยกัน คือ แบตเตอรี่ปฐมภูมิ และแบตเตอรี่ทุติยภูมิ

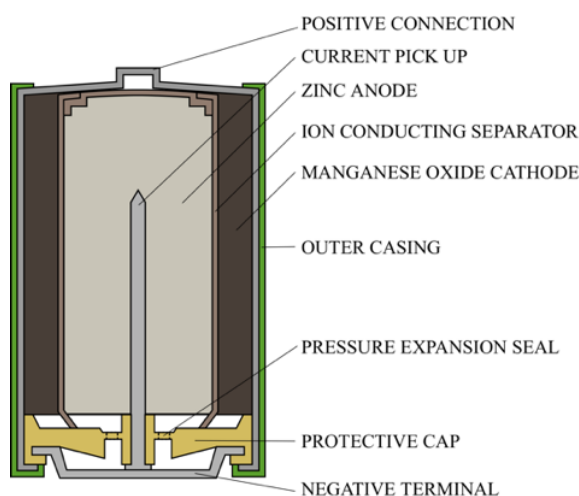
2.1.1 แบตเตอรี่ปฐมภูมิ

แบตเตอรี่ปฐมภูมิ เป็นแบตเตอรี่ที่เมื่อผ่านการใช้แล้วไม่สามารถนำกลับมาชาร์จประจุเพื่อกลับมาใช้ใหม่ได้ เช่น แบตเตอรี่อัลคาไลน์ และแบตเตอรี่ซิงก์คาร์บอน เป็นต้น แบตเตอรี่แบบนี้มีหลายขนาด ใช้ในวิทยุ นาฬิกา เก็บพลังงานได้สูง อายุการใช้งานสูง แต่เมื่อถูกใช้หมดจะกลายเป็นขยะอันตราย ซึ่งแบตเตอรี่อัลคาไลน์แบบใช้แล้วทิ้ง (Disposable alkaline cells) ได้เริ่มมีใช้ครั้งแรกในปี 1958 ซึ่งเมื่อแรกเริ่มนั้นเป็นที่นิยมกันมากเพราะสามารถให้พลังงานได้มากกว่าแบตเตอรี่ชนิดซิงก์คาร์บอน แต่ในระยะหลังเริ่มมีคนตระหนักถึงปัญหาทางด้านสิ่งแวดล้อมที่เนื่องมาจากการใช้แบตเตอรี่อัลคาไลน์แบบใช้แล้วทิ้งกันมากขึ้น เนื่องจากนี้มีสารปรอทเป็นส่วนประกอบ และเนื่องจากปริมาณการใช้งานที่นิยมกันมากจนทำให้เกิดปัญหาขยะอันตรายเพิ่มมากขึ้นทั่วโลก ดังนั้นผู้ผลิตจึงได้พยายามมากขึ้นที่จะพัฒนาแบตเตอรี่อัลคาไลน์ให้ไม่เป็นอันตรายต่อสภาพแวดล้อม ในช่วงปลายทศวรรษที่ 1980 ได้มีผู้ผลิตแบตเตอรี่อัลคาไลน์แบบที่มีสารปรอทต่ำออกมา และในปี 1990 ก็ได้มีแบตเตอรี่อัลคาไลน์แบบปลอดสารปรอทเกิดขึ้นแต่ถึงอย่างไรก็ตามการที่มีปริมาณการใช้งานแบตเตอรี่อัลคาไลน์จำนวนมากในปัจจุบันก็ยังคงก่อให้เกิดปัญหาเรื่องขยะพิษไปทั่วโลกอยู่ที่ข้อเสียที่สำคัญของแบตเตอรี่อัลคาไลน์แบบใช้แล้วทิ้งก็คือจะมีประสิทธิภาพลดลงอย่างมาก การใช้ปริมาณสารเคมีที่ใช้ในแบตเตอรี่อัลคาไลน์มากเกินไป^[1]

แบตเตอรี่อัลคาไลน์จัดเป็นเซลล์กัลวานิก (Galvanic cell) ที่เปลี่ยนแปลงพลังงานเคมีจากการเกิดปฏิกิริยาต่อกันของสารเคมีมาอยู่ในรูปของพลังงานไฟฟ้า โดยเซลล์ปฐมภูมิ ซึ่งใช้หลักการ

เช่นเดียวกับถ่านไฟฉาย ส่วนประกอบต่าง ๆ คล้ายกัน ต่างกันที่ใช้สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์แทนแอมโมเนียมคลอไรด์ จึงมีชื่อว่าเซลล์อัลคาไลน์ แปลว่าต่างหรือเบส ภาชนะที่ใช้เป็นโลหะสังกะสีทำให้ผู้กร่อนได้ง่าย^[2]

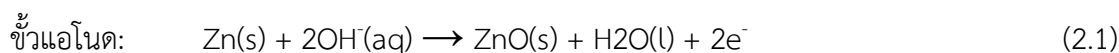
แบตเตอรี่อัลคาไลน์ที่ยังไม่ผ่านการใช้งานโดยทั่วไปมีโครงสร้างภายในตามรูปที่ 2.1 คือ ขั้วแอโนดทำด้วยสังกะสี ที่ขั้วแอโนดจะถูกล้อมรอบด้วยสารผสมระหว่างสังกะสีกับโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ มีลักษณะเป็นกาว (Paste) ที่ขั้วแคโทดมีสารผสมระหว่างแมงกานีส (IV) ออกไซด์กับแกรไฟต์ (C) สารละลายอิเล็กโทรไลต์คือโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) ปฏิกิริยาเคมีของเซลล์



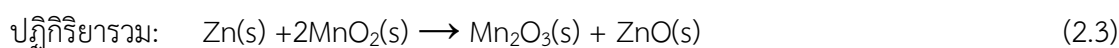
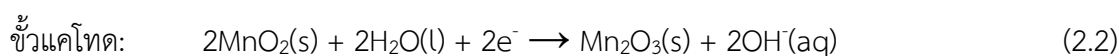
รูปที่ 2.1 โครงสร้างภายในของแบตเตอรี่อัลคาไลน์

ที่มา: https://en.wikipedia.org/wiki/Alkaline_battery

เมื่อนำแบตเตอรี่ดังกล่าวไปใช้งาน ที่ขั้วแอโนดหรือขั้วลบ จะเกิดปฏิกิริยา ออกซิเดชัน โดยสังกะสีจะทำปฏิกิริยากับ OH⁻ให้อิเล็กตรอนออกมาผ่านตัวนำไปยังคาร์บอนดังสมการต่อไปนี้



และขั้วแคโทดหรือขั้วบวก จะเกิดปฏิกิริยารีดักชัน โดย OH⁻ และ MnO₂ ซึ่งเป็นอิเล็กโทรไลต์ จะรับอิเล็กตรอน แล้วกลายเป็น Mn₂O₃, Mn₃O₄ หรือ ZnMn₂O₄ และ OH⁻ ซึ่ง OH⁻ จะนำกลับไปใช้ที่ แอโนดได้อีก ดังสมการ

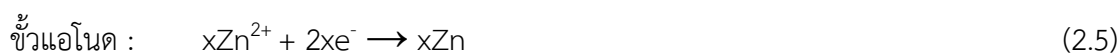


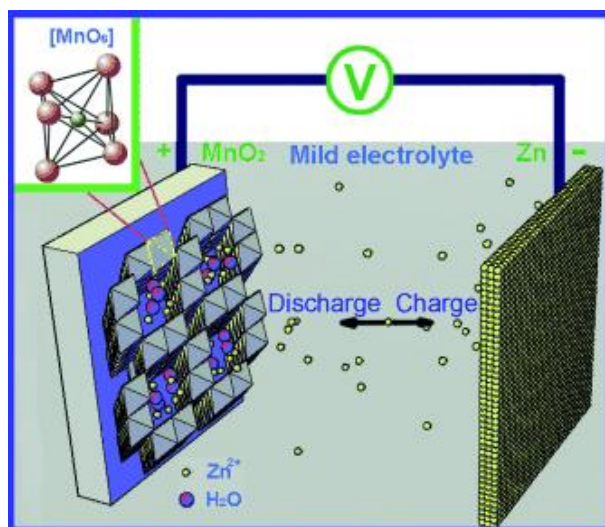


2.1.2 แบตเตอรี่ทุติยภูมิ (Secondary Battery)

แบตเตอรี่ทุติยภูมิเป็นแบตเตอรี่ที่เมื่อผ่านการใช้แล้วสามารถนำกลับมาชาร์จประจุเพื่อกลับมาใช้ใหม่ได้ เช่น แบตเตอรี่รถยนต์ แบตเตอรี่เครื่องคอมพิวเตอร์พกพา และแบตเตอรี่มือถือ เป็นต้น โดยชนิดที่นิยมใช้และรู้จักกันดี เช่น แบตเตอรี่ลิเทียมไอออน ซึ่งมีความหนาแน่นของการกักเก็บพลังงานที่สูง แต่ผลิตจากโลหะหายากราคาแพง และอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้มีความไวต่อความชื้นทำให้อาจเกิดอุบัติเหตุรุนแรงจากไฟฟ้าลัดวงจรหรือระเบิดได้^[3] แบตเตอรี่สังกะสีไอออนเป็นแบตเตอรี่ทุติยภูมิอีกชนิดหนึ่งที่กำลังเป็นที่น่าสนใจอย่างกว้างขวาง ด้วยการมีคุณสมบัติดังต่อไปนี้ : (i) ความหลากหลายของอิเล็กโทรไลต์ที่มีศักยภาพรวมทั้งอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นน้ำและไม่เป็นน้ำ (ii) ศักยภาพการรีดอกซ์ที่สูงขึ้นของสังกะสี (-0.763 V เทียบกับอิเล็กโทรดไฮโดรเจนมาตรฐาน [SHE]) ซึ่งสามารถทำให้แบตเตอรี่ทำงานในอิเล็กโทรไลต์ในน้ำได้ ซึ่งเป็นเรื่องยากที่จะรู้ได้สำหรับแบตเตอรี่ไอออนเคลื่อนที่อื่น ๆ (iii) ความปลอดภัยที่ดีขึ้นและความเป็นพิษที่ลดลงของแบตเตอรี่สังกะสีไอออน และ (iv) ความสามารถในการหลุดออกของ Zn โดยที่อิเล็กโทรไลต์ที่เป็นกลางหรือเป็นกรดเล็กน้อย (เช่น pH = 3.6–6.0) สามารถหลีกเลี่ยงการก่อตัวของสังกะสีเดนไดรต์และผลพลอยได้ ZnO ซึ่งแตกต่างจากกรณีของแบตเตอรี่แอลคาไลน์ (เช่น $\text{Zn} + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{ZnO} + 2\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$) ซึ่งสามารถยืดวงจรชีวิตของแบตเตอรี่ได้ (v) ความหนาแน่นของพลังงานเชิงปริมาตรที่สูงขึ้น (เช่น 5855 mA.h.cm⁻³ เมื่อเทียบกับ 2061 mA.h.cm⁻³ สำหรับ LIBs) สามารถทำได้เนื่องจากความหนาแน่นของ Zn สูงและความจริงที่ว่าอิเล็กตรอนสองตัวมีส่วนเกี่ยวข้องในปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี (vi) แบตเตอรี่สังกะสีไอออนสามารถใช้อิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำ เช่น สารละลายสังกะสีซัลเฟตที่มีราคาถูกลงและมีความปลอดภัย^[4-6]

แบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนจะขึ้นกับการถ่ายโอนของ Zn^{2+} ระหว่างขั้วแคโทดและแอโนด ประกอบด้วย ขั้วแอโนดเป็นสังกะสี และขั้วแคโทดมี MnO_2 เป็นตัวเร่งที่มีปฏิกิริยา^[1]





รูปที่ 2.2 โครงสร้างของแบตเตอรี่สังกะสีไอออน^[6]

โดยทั่วไป MnO_2 มีหลายพหุสัณฐาน (polymorph) เช่น α -, β -, γ -, λ - และ δ - MnO_2 เป็นต้น Mn^{4+} จะถูกล้อมรอบด้วยออกซิเจนหกตัวเพื่อสร้างโครงสร้างพื้นฐาน octahedral MnO_6 unit โดย α -, β - และ γ - MnO_2 จะมีโครงสร้างในลักษณะ 1 มิติ λ - MnO_2 เป็นโครงสร้างของ 3 มิติของ spinel และ δ - MnO_2 เป็นส่วนผสมของโครงสร้าง 2 มิติ ที่เรียงกันเป็นชั้นจากตารางที่ 2.1 โดย α -phase มีความน่าสนใจเป็นพิเศษเนื่องจากแคโทดมีการขยายตัวน้อยที่สุด ในขณะที่บางเฟสของ MnO_2 พบการเปลี่ยนแปลงของปริมาตรอย่างมากซึ่งต้องนำมาพิจารณาเมื่อสร้างแบตเตอรี่เพื่อหลีกเลี่ยงความเค้น และการแตกของแคโทดซึ่ง Juran และคณะ^[7] ได้ทำการศึกษากการแทรกตัวของไอออนของโลหะชนิดต่างๆ ในโครงสร้างของ MnO_2 รวมถึงการศึกษาความจุของการรับ Ca^{2+} เข้าในโครงสร้างของ MnO_2 เฟสต่างๆ ผลการทดลองที่ได้สรุปดังตารางที่ 2.2 ที่พบว่าเฟส β และ δ มีความจุไอออนของแคลเซียมต่อน้ำหนักและต่อปริมาตรสูงที่สุด นอกจากนี้ยังพบว่าการเปลี่ยนแปลงของปริมาตรเมื่อมีการแทรกไอออนของแคลเซียมเพิ่มเติมขึ้น ส่วนใหญ่จะน้อยกว่าเมื่อเทียบเคียงกับการเปลี่ยนปริมาตรเมื่อไอออนตัวแรกแทรกในโครงสร้าง เฟส α - MnO_2 มีการเปลี่ยนแปลงปริมาตรต่ำที่สุดเมื่อเกิดการแทรกของไอออนแคลเซียมน้อยที่สุดด้วยแคลเซียมอะตอมหนึ่งจะได้รับการเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยที่ 1.6% (เทียบกับ 0 Ca อะตอมที่มีการสลับกัน) เมื่อใส่ไอออนแคลเซียมตัวที่สอง ดังนั้น MnO_2 หลายเฟสแสดงคุณสมบัติที่แตกต่างกันและการเลือกเฟสที่เหมาะสมเพื่อนำไปใช้งานในแบตเตอรี่สังกะสีไอออนจึงต้องพิจารณาถึงความสามารถในการแทรกตัวของไอออนของสังกะสี และความเสถียรของโครงสร้างซึ่งจากงานวิจัยข้างต้นจะเห็นว่าเฟส α - MnO_2 มีการเปลี่ยนแปลงปริมาตรต่ำ

ที่สุดซึ่งน่าจะมีความเสถียรเมื่อใช้เป็นระยะเวลาานาน แม้ว่าความจุของไอออนต่ำกว่าเฟส β - และ γ - MnO_2 เฟส α แสดงสมดุลนี้ได้ดีที่สุด

ตารางที่ 2.1 การเปลี่ยนแปลงปริมาตรของ MnO_2 (หน่วยเป็น %) เมื่อไอออนของโลหะชนิดต่างๆ แทรกตัวในโครงสร้าง MnO_2 ^[7]

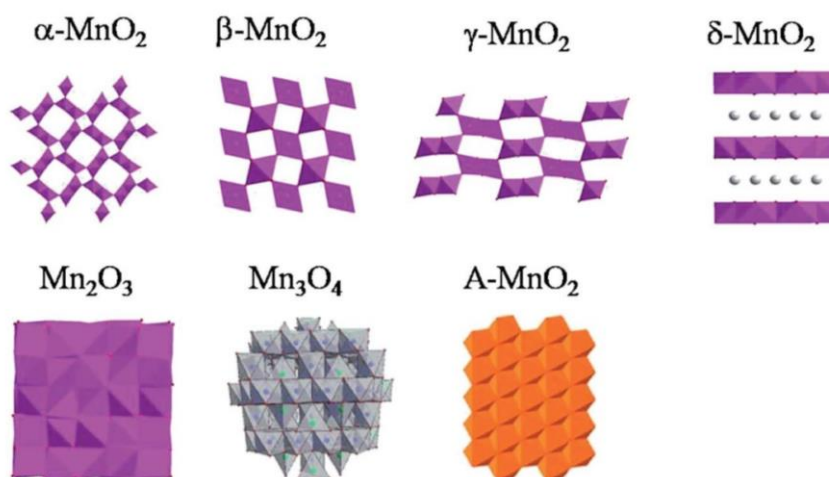
ion	α	β	δ	γ
ลิเทียม	-1	18	9	3
แมกนีเซียม	-2	43	12	8
แคลเซียม	0	68	37	34
อะลูมิเนียม	-2	32	21	12
สังกะสี	-1	44	22	9

ตารางที่ 2.2 ตารางแสดงจำนวนไอออนแคลเซียมทั้งหมดที่สามารถแลกเปลี่ยนกันได้ใน α -, β -, δ - และ λ - MnO_2 ซึ่งเป็นค่ามาตรฐานสำหรับทั้งสองจำนวนหน่วยสูตร MnO_2 และปริมาตรเซลล์ของหน่วยของแต่ละ Polymorph และความจุจำเพาะและปริมาตรของแต่ละแคโทด ^[7]

Polymorph	Ca ions	Ca ions (formula units)	Ca ions (\AA^3)	capacity (mAh/g)	capacity (mAh/cm ³)
α	3	0.375	0.014	197	801
β	2	1	0.036	422	1780
δ	2	1	0.029	422	1602
γ	2	0.5	0.015	251	979

การจัดเรียงตัวของ MnO_6 octahedra ในรูปแบบที่ต่างกันมีผลต่อช่องว่างในระหว่างชั้น รวมถึงสมบัติของ MnO_2 นอกจากนั้น MnO_2 จะให้ลักษณะสัณฐานที่แตกต่างกันไปเนื่องจากเงื่อนไขของการเกิดปฏิกิริยาที่แตกต่างกันเช่น nanowires, nanospheres, nanosheets, nanorods ฯลฯ

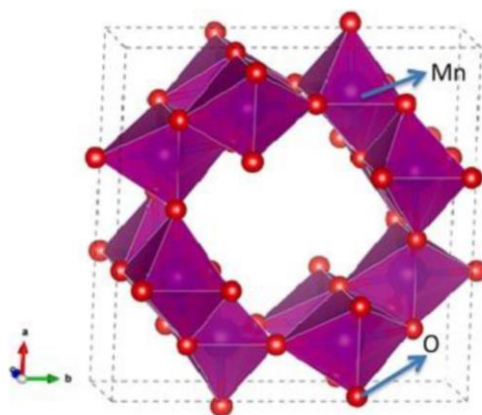
ซึ่งการแสดงสมบัติเฉพาะที่ต่างกันของ MnO_2 ทำให้มีผลต่อการนำไปใช้งานในแบตเตอรี่ดังต่อไปนี้^[8]



รูปที่ 2.3 โครงสร้างผลึกของ α -, β -, γ -, λ - และ δ - MnO_2 ^[6]

(1) $\alpha\text{-MnO}_2$

เป็นพหุสัณฐานของแมงกานีสไดออกไซด์ที่ได้รับความสนใจในการใช้เป็นวัสดุทางไฟฟ้าสำหรับแบตเตอรี่ เนื่องจากมี 2×2 tunnel ขนาดใหญ่อยู่ในตาข่ายผลึก (crystalline lattice) ของ $\alpha\text{-MnO}_2$ ทำให้อิออนสามารถเดินทางได้สะดวกมากขึ้นและ tunnel ขนาดใหญ่ยังสามารถเป็นที่พักของอิออนแทรกได้ด้วย^[16] ในปี 2018 Wu และคณะ [9] ได้สังเคราะห์ $\alpha\text{-MnO}_2$ แบบลวดนาโนบนกราฟีนด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล ทำปฏิกิริยาที่ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง พบว่ามีความจุไฟฟ้าสูงถึง 362.2 mAh/g ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 0.3 A/g หลังจากนั้นในปี 2019 Palaniandy และคณะ^[10] ได้ทำการศึกษา $\alpha\text{-MnO}_2$ แบบแท่งนาโนกับคาร์บอนสำหรับแบตเตอรี่สังกะสี-อิออน พบว่าประสิทธิภาพของวัสดุผสมระหว่าง $\alpha\text{-MnO}_2$ แบบแท่งนาโนกับคาร์บอนแสดงค่าความจุไฟฟ้าที่ 168 mAh/g ในขณะที่ $\alpha\text{-MnO}_2$ แบบแท่งนาโน แสดงค่าความจุไฟฟ้าที่ 104 mAh/g ผลเบื้องต้นเหล่านี้ แสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่าวัสดุผสมระหว่าง $\alpha\text{-MnO}_2$ กับคาร์บอนเป็นวัสดุผสมที่มีศักยภาพสำหรับการพัฒนาในแบตเตอรี่สังกะสี-อิออน ในปี 2020 Putro และคณะ^[11] ผลิตแบตเตอรี่สังกะสี-อิออนกึ่งสถานะของแข็งโดยอาศัยสัณฐานวิทยา $\alpha\text{-MnO}_2$ ที่สังเคราะห์โดยใช้กระบวนการไฮโดรเทอร์มัล และอิเล็กโทรไลต์แบบเจล แบตเตอรี่สังกะสี-อิออนเสมือนโซลิตสเตรทที่ผลิตขึ้นแสดงความสามารถในการคายประจุเริ่มต้นสูงถึง 321 mAh/g ที่ความหนาแน่นกระแส 33 mA/g และมีจำนวนรอบการอัดและคายประจุสูง



รูปที่ 2.4 โครงสร้างผลึกของ α -MnO₂^[11]

(2) γ -MnO₂

γ -MnO₂ แสดงประสิทธิภาพการคายประจุที่ค่อนข้างดีในแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนหรือในแบตเตอรี่อัลคาไลน์เนื่องจากแคโทดทำงานอยู่วัสดุในเซลล์ ZnMnO₂ อัลคาไลน์หลักที่ทำในห้องปฏิบัติการในปี 2020 Wang และคณะ^[12] ผลิตวัสดุผสม γ -MnO₂/graphene ที่เตรียมโดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลได้พิสูจน์แล้วว่าเป็นแคโทดประสิทธิภาพสูงสำหรับแบตเตอรี่ Zn /MnO₂ ในน้ำ โดยใช้อิเล็กโทรไลต์คือ ZnSO₄ 3 mol/L ดังนั้นแบตเตอรี่ที่ใช้แคโทด MnO₂/graphene นี้ให้ความสามารถในการคายประจุสูงถึง 301 mAh/g ที่ 0.5 A/g ความสามารถในการเก็บประจุสูง 95.8 mAh/g ที่ 10 A/g เช่นเดียวกับความทนทานในการใช้งานดีได้ถึง 64.1% หลังจาก 300 รอบ

2.2 กระบวนการรีไซเคิล (Recycle Process)

กระบวนการรีไซเคิลเป็นกระบวนการแปรรูปขยะหรือของเสีย รวมถึงวัสดุหรือผลิตภัณฑ์ที่ไม่ใช้แล้วกลับมาใช้ประโยชน์ใหม่ โดยอาจแปรรูปเป็นวัสดุหรือผลิตภัณฑ์เดิม หรือเป็นผลิตภัณฑ์ใหม่ หรือเป็นพลังงานทดแทนก็ได้ ซึ่งกระบวนการรีไซเคิลขยะหรือของเสียแต่ละชนิดจะมีรายละเอียดขั้นตอนที่แตกต่างกัน

กระบวนการรีไซเคิลสำหรับแบตเตอรี่สามารถแบ่งออกเป็น 3 กระบวนการ ได้แก่ กระบวนการแยกโลหะด้วยความร้อน (Pyrometallurgy) ต่อมาเป็นกระบวนการแยกโลหะด้วยน้ำ (Hydrometallurgy Process) จากนั้นนำมาผ่านกระบวนการสังเคราะห์สารโดยวิธีไฮโดรเทอร์มัล (Hydrothermal synthesis)

2.2.1 กระบวนการแยกโลหะด้วยความร้อน (Pyrometallurgical Process)

เป็นกระบวนการที่นิยมใช้ในการรีไซเคิลแบตเตอรี่โดยใช้ความร้อนทำให้เกิดปฏิกิริยาต่าง ๆ เช่น ทำให้เกิดการสลายตัวของสารประกอบ ปฏิกิริยารีดักชันและการระเหยของโลหะหรือสารประกอบ โดยหลักการที่สำคัญของกระบวนการนี้คือ การใช้ความร้อนระเหยให้โลหะหรือสารประกอบแยกตัวออกมาจากวัสดุที่มีจุดเดือดที่สูงกว่าโดยการควบแน่นอาศัยความสัมพันธ์ระหว่างความดันไอที่แปรผันตรงกับอุณหภูมิของจุดเดือดทำให้สารที่มีจุดเดือดสูงจะมีความดันไอที่ต่ำ และสารที่มีความดันไอต่ำจะมีจุดเดือดสูง ซึ่งสำหรับกระบวนการแยกโลหะด้วยความร้อนนี้จะประกอบด้วยขั้นตอนหลัก 2 ขั้นตอน ดังนี้^[13]

1. การทำให้เป็นไอ (Vaporization) คือการให้ความร้อนกับโลหะที่อยู่ในสภาพของแข็งให้เปลี่ยนเป็นแก๊ส โดยโลหะที่มีจุดเดือดต่ำจะเปลี่ยนสภาพเป็นแก๊สก่อนโลหะที่มีจุดเดือดสูง

2. การควบแน่น (Condensation) คือการให้ความเย็นกับโลหะที่อยู่ในสถานะแก๊สเพื่อทำให้ความดันไอของโลหะลดลงเปลี่ยนกลับมาเป็นของเหลวและปล่อยให้เย็นตัวลงจนเป็นของแข็งอีกครั้ง

กระบวนการ BATREC^[14] จากประเทศสวีเดนแลนด์เป็นหนึ่งในกระบวนการแยกโลหะด้วยความร้อนที่อุตสาหกรรมนิยมใช้ในการนำแคดเมียมออกมาจากแบตเตอรี่นิกเกิล-แคดเมียมโดยใช้อุณหภูมิ 900 °C ในการทำให้โลหะเกิดการระเหย แคดเมียมที่ได้จากกระบวนการนี้มีความบริสุทธิ์สูงที่ประมาณ 99.95% ในขณะที่เดียวกันกระบวนการนี้ยังสามารถแยกสังกะสี และปรอทจากแบตเตอรี่อัลคาไลน์และสังกะสีคาร์บอนได้ที่อุณหภูมิ 1500 °C แต่ไม่สามารถใช้วิธีนี้ในการแยกโลหะมีค่าอื่นๆ เช่น โคบอลต์และนิกเกิลจากแบตเตอรี่ได้

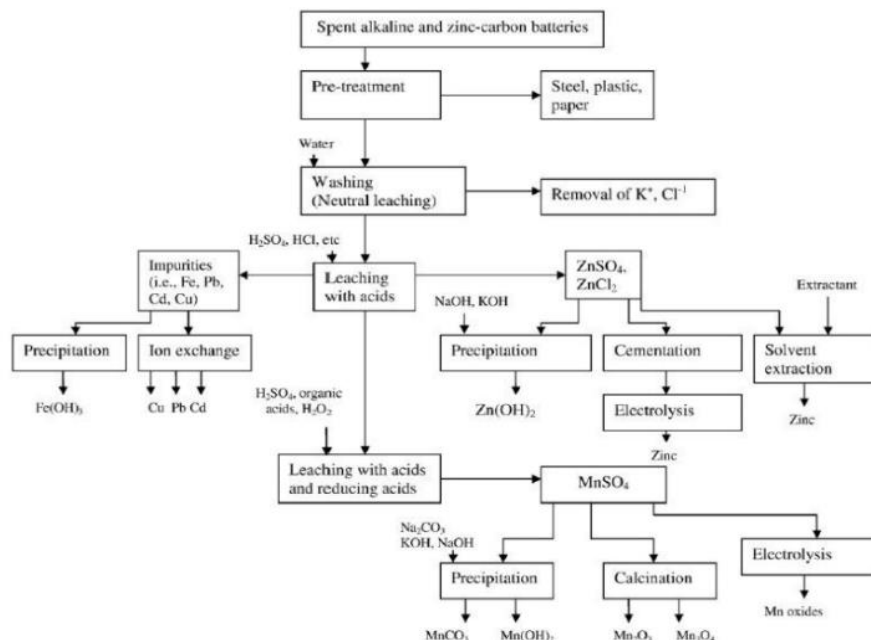
โลหะที่สกัดได้จากแบตเตอรี่ที่อุณหภูมิมากกว่า 920 °C ภายใต้ความดันบรรยากาศ คือ ออกไซด์ของสังกะสี (ZnO) และออกไซด์ของแมงกานีส (MnO_2, Mn_2O_3) เนื่องจากอุณหภูมิสูงกว่าจุดเดือดของสังกะสีจึงได้สังกะสีที่อยู่ในรูปของของเหลว ดังนั้น จึงต้องใช้อุณหภูมิที่สูงกว่า 920 °C ในการทำให้เกิดปฏิกิริยาเพื่อให้สังกะสีระเหยมากที่สุด ในขณะที่เดียวกันตลอดเวลาที่ กระบวนการดำเนินไปแมงกานีสยังคงอยู่ในรูปของของแข็ง ซึ่งเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นออกไซด์ของแมงกานีส (MnO_2, Mn_2O_3) จะเปลี่ยนไปรูปเป็น MnO เพิ่มขึ้น^[15]

กระบวนการแยกโลหะด้วยความร้อนสามารถทำได้โดยไม่ต้องแยกชิ้นส่วนแบตเตอรี่ นอกจากนี้ยังสามารถแยกโลหะสังกะสีและปรอทออกจากแบตเตอรี่ได้อย่างสมบูรณ์ แต่มีข้อเสียคือ ต้องใช้พลังงานในการทำให้เกิดความร้อนสูงและยังก่อให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม เนื่องจากแก๊สและฝุ่นที่ปล่อยออกมาระหว่างกระบวนการ

2.2.2 กระบวนการแยกโลหะด้วยน้ำ (Hydrometallurgy Process)

กระบวนการแยกโลหะด้วยน้ำเป็นกระบวนการทางเคมี ซึ่งใช้สารเคมีในการละลายองค์ประกอบที่ต้องการโดยเฉพาะโลหะต่างๆ ออกจากวัตถุหรือมลทินหรือสิ่งเจือปนที่ไม่ต้องการด้วยสารละลายที่เหมาะสมด้วยการชะละลาย (Leaching) เช่น กรดซัลฟิวริก กรดไนตริก เป็นต้น แล้วนำสารละลายที่มีโลหะละลายอยู่มาแยกออกจากสารละลาย โดยอาจใช้วิธีตกตะกอนด้วยสารเคมี (Chemical Precipitation) หรือวิธีแทนที่ด้วยโลหะ (Metal Replacement) หรือใช้กระบวนการโลหะวิทยาไฟฟ้า (Electrometallurgical Process) โดยส่วนใหญ่กระบวนการโลหะวิทยาสารละลายถูกนำไปประยุกต์ใช้ในการแยกสกัดโลหะหลายชนิดจากสินแร่ เช่น ทองคำ สังกะสี และยูเรเนียม เป็นต้น ข้อดีของกระบวนการนี้คือมีต้นทุนด้านพลังงานที่ต่ำ

กระบวนการแยกโลหะด้วยน้ำประกอบด้วยกระบวนการต่างๆ ได้แก่ กระบวนการชะละลายซึ่งเริ่มจากการชะละลายด้วยสารละลายที่เป็นกลางเพื่อกำจัดโพแทสเซียมหรือคลอไรด์ไอออน จากนั้นทำการชะละลายด้วยกรดเพื่อแยกโลหะสังกะสีและแมงกานีส แต่การชะละลายด้วยกรดแยกแมงกานีสได้ในปริมาณน้อยจึงต้องมีการเติมรีดิวซิงเอเจนต์เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการชะละลายแมงกานีส หลังจากผ่านกระบวนการชะละลายจะนำสารละลายโลหะที่ได้ไปผ่านกระบวนการตกตะกอน (Precipitation) การแยกด้วยไฟฟ้า (Electrolysis) หรือการสกัดด้วยการสารละลาย (Solvent Extraction) เพื่อแยกโลหะจากการละลาย ดังที่แสดงไว้ในรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.5 ขั้นตอนในกระบวนการแยกโลหะด้วยน้ำ (Hydrometallurgy)

ที่มา: Economic Feasibility of a Novel Alkaline Battery Recycling Process (2013)

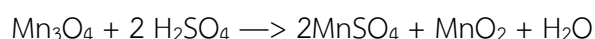
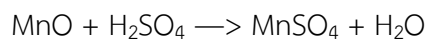
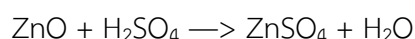
2.2.2.1 กระบวนการชะละลายทางเคมี

คือการใช้สารเคมีเป็นตัวชะละลายทำละลายโลหะแข็งให้อยู่ในรูปสารละลาย โดยกระบวนการชะละลายทางเคมีสำหรับแบตเตอรี่อัลคาไลน์ ทำได้โดยวิธีดังต่อไปนี้

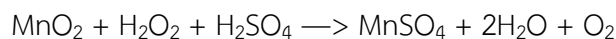
1. การชะละลายด้วยสารละลายที่เป็นกรด (Acidic Leaching)

ชนิดของกรดที่ใช้ในการละลาย ได้แก่ กรดซัลฟิวริก กรดไนตริก และกรดไฮโดรคลอริกซึ่งเป็นกรดแก่ที่สามารถแตกตัวได้ 100% จากการศึกษาพบว่ากรดทั้ง 3 ชนิด ให้ประสิทธิภาพที่ใกล้เคียงกัน แต่กรดซัลฟิวริกเป็นที่นิยมมากที่สุด เนื่องจากมีราคาถูก การชะล้างด้วยกรดนี้เป็นขั้นตอนที่จะเปลี่ยนผงโลหะแข็งให้กลายเป็นสารละลายเหลว^[16]

ในปี 2007 De Souza^[14] ได้ศึกษาการใช้กรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) เป็นตัวชะละลาย พบว่ากรดซัลฟิวริกมีประสิทธิภาพในการชะล้างสังกะสี 99% และแมงกานีส 21% ซึ่งปฏิกิริยาระหว่างสังกะสีกับกรดซัลฟิวริก และปฏิกิริยาระหว่างแมงกานีสออกไซด์กับกรดซัลฟิวริกเป็นไปตามสมการดังต่อไปนี้



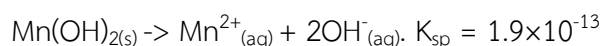
จากการศึกษาของ Buzatu และคณะในปี 2014 วิธีการชะด้วยกรดซัลฟิวริกสามารถกู้คืนประมาณได้ 96% ของสังกะสีที่มีอยู่ในแบตเตอรี่ที่ใช้งานแล้ว และด้วยวิธีนี้ได้แมงกานีสประมาณ 43.5% เท่านั้นที่สามารถกู้คืนได้ในสารละลายในซัลเฟตที่เป็นเช่นนั้นเพราะ Mn ส่วนหนึ่งอยู่ในรูปของ MnO_2 ซึ่งไม่ละลายในกรดซัลฟิวริก จึงได้มีการแก้ไขปัญหานี้โดยการใช้ H_2O_2 เป็นสารรีดิวซิงเอเจนต์ จึงทำให้ Mn^{4+} เปลี่ยนเป็น Mn^{2+} จะเกิดปฏิกิริยาดังนี้^[17]



2. การตกตะกอนแบบเลือก (Selective precipitation)

จากงานวิจัย Cheng และคณะ^[14] การทดลองจากการทดลองการตกตะกอนแบบเลือกนี้เป็นวิธีหนึ่งในการแยกโลหะให้บริสุทธิ์ โดยการละลายสารในค่า pH ที่แตกต่างกัน สามารถทำให้รู้ค่าคงที่การละลายของผลิตภัณฑ์ (K_{sp}) เพื่ออธิบายการอิมตัวของสารประกอบไอออนิกที่มีความสามารถในการ

การละลายค่อนข้างต่ำจะตกตะกอนออกมาได้ก่อนสารละลายที่มีค่าความสามารถในการละลายที่สูง แต่ถ้าสารละลายอิ่มตัวอยู่ในสภาวะสมดุลแบบไดนามิก จะทำให้สารละลายแยกส่วนออกจากของแข็งที่ไม่ละลายจึงทำให้การละลายเกิดขึ้นได้ยาก ดังนั้นโลหะไฮดรอกไซด์ที่มีค่าคงที่ของความสามารถในการละลายต่ำจึง ตกตะกอนออกมาก่อนทำให้สามารถแยกสารละลายที่อยู่ด้วยกันออกมาเป็นลำดับได้สำหรับค่าคงที่ของความสามารถในการละลายของซิงค์ไฮดรอกไซด์และแมงกานีสไฮดรอกไซด์แสดงไว้ดังนี้



2.2.3 การสังเคราะห์สารโดยวิธีไฮโดรเทอร์มัล (Hydrothermal synthesis)

การสังเคราะห์สารโดยวิธีไฮโดรเทอร์มัล เป็นวิธีการสังเคราะห์สารหรือการทำให้เกิดผลึกในสภาวะที่ใช้อุณหภูมิ และความดันสูงในตัวทำละลายที่เป็นน้ำ (hydrothermal) การปลูกผลึกโดยวิธีนี้จะใช้อุปกรณ์ที่เรียกว่า auto-calve or Teflon lined Hydrothermal Synthesis Autoclave Reactor โดยทั่วไป autoclave นี้จะประกอบด้วยกระบอกและฝาปิดอย่างหนาที่ทำด้วยสแตนเลสสตีล (Stainless steel) ซึ่งยึดกันด้วยเกลียวของฝาและกระบอกสแตนเลส หรือใช้น็อตทกเหลี่ยมที่มีเกลียวยึดฝา และกระบอกสแตนเลส ภายในกระบอกสแตนเลสจะมีภาชนะที่มีลักษณะเป็นกระบอกมีฝาปิดเช่นเดียวกัน ใช้สำหรับใส่สารเคมีและตัวทำละลายต่างๆ วัสดุที่ใช้จะต้องทนกรด-ด่าง รวมถึงทนความร้อนและความดันสูงได้ ซึ่งวัสดุนี้จะทำมาจากเทฟลอน (Teflon) และจะมียางที่ทนความร้อน (O-ring) ประกบระหว่างฝาปิดและกระบอกเทฟลอน เพื่อป้องกันไอของสารรั่วออกมา^[18]



รูปที่ 2.6 อุปกรณ์ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล^[19]

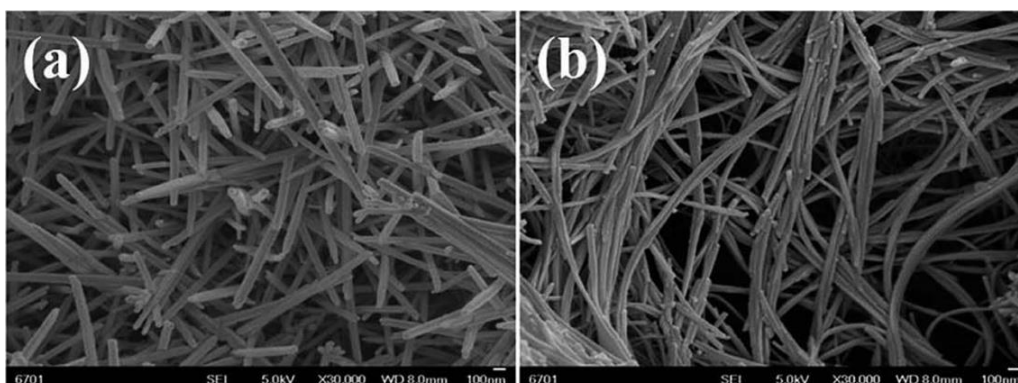
กระบวนการไฮโดรเทอร์มัลสามารถสังเคราะห์ α -MnO₂ ได้โดยแบ่งเป็น 2 วิธี คือ α -MnO₂ nanotubes ที่ใช้ KMnO₄ ถูกนำมาละลายและเพิ่มกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น และวิธีที่สองคือ α -MnO₂ nanowires ใช้ MnSO₄•H₂O และแอมโมเนียนำมาละลายในน้ำ จากการทดลองของ Liu และคณะ จะได้ว่าความสามารถในการดูดซับของ α -MnO₂ nanowires สูงกว่า α -MnO₂ nanotubes เนื่องจากการดูดซับส่วนใหญ่ขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวรวมถึงคุณสมบัติของรูพรุนโดยอ้างอิงผลจากตารางที่ 2.3 [20]

ตารางที่ 2.3 ลักษณะพื้นผิวของวัสดุต่างๆ [15]

Materials	Surface area (m ² g ⁻¹)	Pore volume (cm ³ g ⁻¹)	Pore size (nm)
α -MnO ₂ nanotubes	29.48	0.071	9.56
α -MnO ₂ nanowires	26.23	0.085	13.60

โดยจากงานวิจัย Liu และคณะ [15] ได้นำ MnSO₄•H₂O (1.352 g, 0.008 mol) และ (NH₄)₂S₂O₈ (1.826 g, 0.008 mol) ไปละลายน้ำ 35 ml ที่อุณหภูมิห้องและเพิ่ม (NH₄)₂SO₄ และทำให้เป็นเนื้อเดียวกัน หลังจากนั้นนำส่วนผสมที่เตรียมไว้ใส่ใน Teflon-lined stainless steel autoclave ที่อุณหภูมิ 140 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ปล่อยให้เย็นตัวที่อุณหภูมิห้อง ล้างด้วยน้ำและเอทานอลแล้วอบแห้งข้ามคืนที่อุณหภูมิ 60 °C

ข้อดีของการสังเคราะห์สารหรือการปลูกผลึกด้วยวิธีนี้ คือสามารถสังเคราะห์สารที่ผลึกไม่มีเสถียรภาพที่จุดหลอมเหลว ผลึกวัสดุที่มีความดันไอสูงใกล้เคียงกับจุดหลอมเหลวสามารถควบคุมขนาดผลึกให้เล็ก หรือใหญ่ได้ โดยการปรับอัตราส่วนของสารเคมีที่เป็นส่วนประกอบ และผลึกที่ได้ยังมีคุณภาพดีอีกด้วย



รูปที่ 2.7 ภาพ SEM วัสดุโครงสร้างนาโน: (a) α -MnO₂ nanotubes, (b) α -MnO₂ nanowires [20]

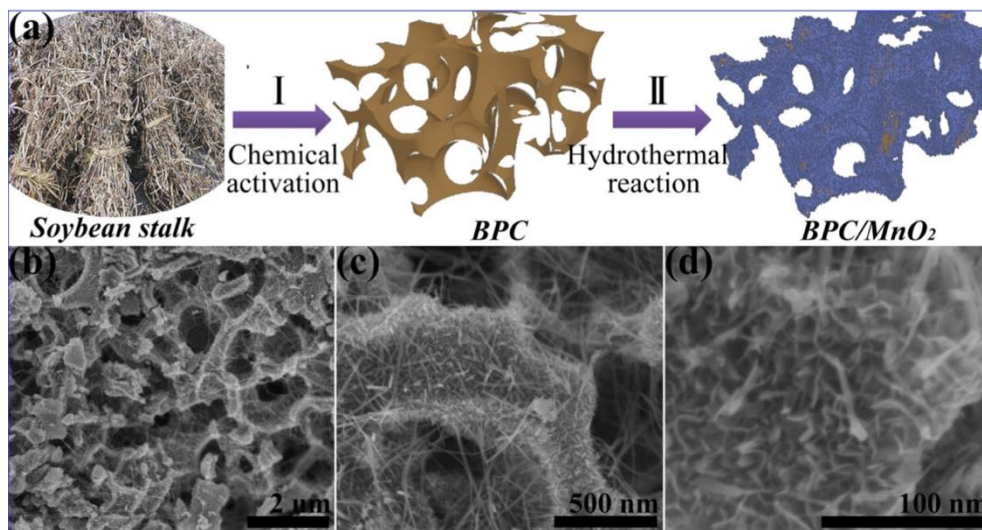
2.3 คาร์บอนพรุน (porous carbon)

คาร์บอนพรุน (porous carbon) จัดเป็นวัสดุอิเล็กทรอนิกส์ที่ใช้งานกันอย่างแพร่หลายลักษณะความพรุนทำให้เกิดการสัมผัสที่เพียงพอระหว่างอิเล็กโทรไลต์กับพื้นผิวของอิเล็กโทรด คาร์บอนพรุน (porous carbon) มีขนาดเล็กและมี porosity สูงกว่า carbon black porous carbon ที่ได้มีค่านำไฟฟ้าระดับหนึ่งแต่มีค่าการนำไฟฟ้าต่ำกว่า carbon black ซึ่งประโยชน์ของการใส่เข้าไปในแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน คือจะช่วยให้เพิ่มพื้นที่สัมผัสของ MnO_2 และคาร์บอนเพื่อช่วยในการนำไฟฟ้า และ คาร์บอนพรุน (porous carbon) อีกทั้งยังสามารถช่วยเสริมประสิทธิภาพแบตเตอรี่ได้โดยทำตัวเสมือนขั้วตัวเก็บประจุยิ่งยวด โดยจะช่วยเพิ่มการเก็บพลังงานไฟฟ้า

2.4 การปรับสภาพผิวของคาร์บอนพรุน (porous carbon)

ปี 2003 Chen และคณะ^[19] จากการทดสอบการปรับพื้นผิวของคาร์บอนด้วยกรด HCl จากนั้นนำไปแช่ในเบส NaOH ส่งผลทำให้คุณสมบัติของคาร์บอนเปลี่ยนแปลงอย่างมากในคุณสมบัติทางเคมี แต่สมบัติทางกายภาพยังไม่เปลี่ยนแปลง การใช้ NaOH ทำให้ปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลเพิ่มขึ้น และ HCl ส่งผลให้ปริมาณออกซิเจนที่มีพันธะเดี่ยวเพิ่มขึ้น เช่น Phenols, Ethers และ Lactones ซึ่งช่วยทำให้ประจุบริเวณหน้าผิวมีประจุเป็นลบ

จากการศึกษาของ Chen และคณะ^[18] (2018) การสร้างวัสดุ heterostructured electrode อย่างมีประสิทธิภาพที่เหนือกว่า ทำให้เป็นกลยุทธ์ที่น่าสนใจในการการผลิตแข่งกับคู่ค้ารายอื่น ความเป็น nanocomposite consisting ของก้านถั่วเหลืองที่มีความเป็นรูพรุน (Biomass porous carbon/BPC) และมีความเป็นผลึกต่ำ เมื่อนำ MnO_2 มาปลูกบนคาร์บอนโดยผ่านกระบวนการ chemical activation และ hydrothermal reaction จะได้ BPC/ MnO_2 ในลักษณะรูพรุนที่เล็กลง ได้ MnO_2 มีรูปร่าง nanowires และ nanosheets อยู่ด้วยกันบนผิวคาร์บอน ซึ่งเป็นผลทำให้ส่งผ่าน แลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนหรือไอออนได้ดี มีประสิทธิภาพในการทำงานที่ดียิ่งขึ้น ซึ่งมีความสามารถในความจุสูงที่ 384.9 F g^{-1} และเมื่อผ่านการใช้งานไปแล้ว 5000 รอบ ความสามารถในความจุลดลงเหลืออยู่ที่ 90.7% เมื่อนำไปเทียบกับผลวิจัยก่อนหน้านี้ นอกจากนี้ยังช่วยทำให้ pseudocapacitive kinetics มีประสิทธิภาพในการทำงานที่ดีขึ้น นั่นคือช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของ supercapacitors ด้วย ผลการศึกษานี้แสดงให้เห็นถึงศักยภาพที่ดีในการรวม biomass-derived porous carbon เข้ากับโลหะออกไซด์ ซึ่งเป็นผลดีเนื่องจากมีต้นทุนการผลิตที่ต่ำ และช่วยลดมลพิษ และขยะที่เกิดจากภาคการเกษตรกรรมได้ งานวิจัยนี้ถือว่าประสบความสำเร็จในการนำก้านถั่วเหลือง หรือ Biomass porous carbon มาใช้ในการรีไซเคิลอีกครั้ง



รูปที่ 2.8 a) แสดงขั้นตอนการดำเนินการ b) ผลโครงสร้างจุลภาคจากเทคนิค SEM ของ BPC/MnO₂ มีรูพรุนที่เล็กลง และบนรูพรุนจะมีลักษณะเป็น nanowires และ nanosheets

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 รูปแบบงานวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาเชิงทดลองในระดับห้องปฏิบัติการ เพื่อศึกษาสภาวะการเตรียมตัวอย่างประกอบทางเคมี เฟส และขนาดอนุภาคของสังกะสีและแมงกานีสออกไซด์ที่เตรียมได้

3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

1. เครื่องมือวิเคราะห์หาปริมาณธาตุในของแข็ง (X-Ray Fluorescence Spectroscopy, XRF)
2. เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-Ray Diffractometer, XRD)
3. Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS)
4. กล้องโทรทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)
5. เครื่องกวนแบบใช้แม่เหล็ก (Magnetic Stirrer)
6. แท่งแม่เหล็กกวนสาร (Magnetic bar)
7. เครื่องล้างความถี่สูง (Ultrasonic bath)
8. เครื่องบดแรงอัดสูง
9. ปีกเกอร์ (Beaker)
10. เครื่องชั่งน้ำหนัก
11. ตู้อบ
12. กระดาษกรอง
13. ขวดเก็บตัวอย่าง (Simple bottle)
14. ปิเปต (Pipette)
15. ลูกยาง (Rubber bulb)
16. กระจกตวง (Measuring cylinder)

17. ขวดปรับปริมาตร (Volumetric flask)
18. ขวดรูปชมพู่ (Conical flasks)
19. บิวเรต (Burette)
20. หลอดหยด (Dropper)
21. นาฬิกาจับเวลา
22. ถังมือยาง
23. หน้ากากกันสาร
24. แว่นตากันสาร
25. เครื่องมือวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้า

3.3 สารเคมี

1. แมงกานีสซัลเฟต ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)
2. แอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$
3. แอมโมเนียมซัลเฟต $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
4. เอทานอล ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)
5. ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2)
6. กรดซัลฟิวริก (H_2SO_4)
7. กรดไฮโดรคลอริก (HCl)
8. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH)
9. น้ำ (DI)

3.4 วัสดุดิบ

1. แบตเตอรี่อัลคาไลน์ใช้แล้ว

3.5 ขั้นตอนการทดลอง

3.5.1 วิเคราะห์องค์ประกอบของแบตเตอรี่

1. นำแบตเตอรี่อัลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วมาชั่งน้ำหนัก
2. แยกส่วนของขงขปลอกโลหะและพลาสติกออกจากแบตเตอรี่ และแยกส่วนประกอบของขงแบตเตอรี่ซึ่งสามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ส่วนคือ ขั้วแอโนด (ซิงค์ออกไซด์) ขั้วแคโทด (ซิงค์แมงกานีสออกไซด์และคาร์บอน) แผ่นกั้นภายในแบตเตอรี่ (Separator) และองค์ประกอบอื่นๆ (Other components) เช่น วงจรไฟฟ้า เป็นต้น
3. ชั่งน้ำหนักองค์ประกอบต่างๆ และบันทึกผล

3.5.2 วิเคราะห์ปริมาณโลหะและสัณฐานวิทยาของขั้วแคโทดในแบตเตอรี่

1. นำขั้วแคโทดมาอบให้แห้งในอุณหภูมิ 110 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
2. นำขั้วแคโทดที่อบแห้งแล้วไปบดโดยใช้เครื่องบดแรงอัดสูงเพื่อให้กลายเป็นผงละเอียด
3. นำผงขั้วแคโทดที่ผ่านการบดเรียบร้อยแล้วใส่ในตู้อบที่อุณหภูมิ 110 °C เพื่อไล่ความชื้น
4. คัดขนาดของผงขั้วแคโทดโดยใช้ตะแกรงร่อนขนาด 325 เมช (mesh)
5. นำผงขั้วแคโทดที่ผ่านการคัดขนาดแล้วไปวิเคราะห์ปริมาณโลหะและสัณฐานวิทยาด้วยเครื่อง XRF, XRD, SEM

3.5.3 การล้างขั้วแคโทด

1. เตรียมผงขั้วแคโทดที่ผ่านการอบแห้งและบดละเอียดชั่งน้ำหนัก 100 g.
2. เติมน้ำปราศจากไอออนในบีกเกอร์โดยคิดเป็นอัตราส่วนของแข็งต่อของเหลวเท่ากับ 1:5
3. นำบีกเกอร์ไปล้างด้วยเครื่องล้างความถี่สูง (Ultrasonic bath) เป็นเวลา 20 นาที
4. ล้างซ้ำทั้งหมด 3 รอบแล้วกรองสารโดยใช้กระดาษกรอง

3.5.4 ศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมของการชะละลาย

ศึกษาผลของการละลายด้วยกรดซัลฟิวริกร่วมกับการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

1. เตรียมสารละลายกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 0.5 mol/L ผสมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (30% wt H₂O₂) ปริมาณ 6 ml ต่อสารละลายกรดซัลฟิวริก 100 ml แล้วผสมให้เข้ากัน

2. ทำการชะละลายโดยใช้กรดผสมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่เตรียมไว้ในขั้นตอนที่ 1 ที่อุณหภูมิห้องโดยในใส่ขั้วแคโทด 5, 6.67, 10 g. ต่อสารละลายกรด 100 ml เป็นเวลา 60 นาที โดยควบคุมความเร็วรอบของการปั่นกวนที่ 200 rpm
3. นำสารละลายที่ได้ไปวิเคราะห์หาปริมาณแมงกานีสในสารละลายโดยเครื่อง AAS
4. เปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ที่ได้เพื่อหาอัตราส่วนของสารละลายกรดที่ผสมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่อขั้วแคโทดที่ทำให้การชะละลายมีประสิทธิภาพที่สุด นำผลการทดลองไปศึกษาหาสถานะที่เหมาะสมของการชะละลายต่อไป แสดงตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 ตารางแสดงสถานะการชะละลายด้วยกรด

ชุดการทดลองที่	สัดส่วนผงขั้วแคโทดต่อสารละลายกรด	ความเข้มข้นของกรด H ₂ SO ₄ (mol/L)	H ₂ O ₂ : กรด (vol:vol)	เวลาที่ใช้ (นาที)
1	1:5	0.5	6 : 100	60
2	1:10	0.5	6 : 100	60
3	1:15	0.5	6 : 100	60
4	1:20	0.5	6 : 100	60

3.5.5 กระบวนการไฮโดรเทอร์มัลเพื่อสังเคราะห์ผง α -MnO₂

ศึกษาอัตราส่วนที่เหมาะสมจากสารละลาย MnSO₄ ที่ได้จากการรีไซเคิล

1. นำ MnSO₄•H₂O (1.352 g, 0.008 mol) และใส่ (NH₄)₂S₂O₈ (1.826 g, 0.008 mol), (NH₄)₂SO₄ (1.982 g, 0.015 mol) ไปละลายน้ำ 35 ml ที่อุณหภูมิห้องทำให้เป็นเนื้อเดียวกัน
2. หลังจากนั้นนำส่วนผสมที่เตรียมไว้ใน Teflon-lined stainless steel auto-clave พร้อมให้อุณหภูมิ 140 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมงในอ่างน้ำมัน จากนั้นปล่อยให้เย็นตัวที่อุณหภูมิห้อง
3. ล้างด้วยน้ำและเอทานอล แล้วอบแห้งข้ามคืนที่อุณหภูมิ 60 °C
4. ทำการทดลองซ้ำโดยการเปลี่ยนอัตราส่วน Solid : Liquid ในกระบวนการสังเคราะห์

- นำตะกอนที่ผ่านการอบแล้วไปวิเคราะห์ห้องค์ประกอบทางเฟส ลักษณะอนุภาค และองค์ประกอบเบื้องต้นด้วยเครื่อง XRD และเครื่อง SEM

3.5.6 กระบวนการไฮโดรเทอร์มัลเพื่อสังเคราะห์ γ -MnO₂

ศึกษาอัตราส่วนที่เหมาะสมจากสารละลาย MnSO₄ ที่ได้จากการรีไซเคิล

- นำ MnSO₄•H₂O (1.352 g, 0.008 mol) และใส่ (NH₄)₂S₂O₈ (1.826 g, 0.008 mol) ไปละลายน้ำ 35 ml ที่อุณหภูมิห้องทำให้เป็นเนื้อเดียวกัน
- หลังจากนั้นนำส่วนผสมที่เตรียมไว้ใส่ใน Teflon-lined stainless steel auto-clave พร้อมให้อุณหภูมิ 140 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมงในอ่างน้ำมัน จากนั้นปล่อยให้เย็นตัวที่อุณหภูมิห้อง
- ล้างด้วยน้ำและเอทานอล แล้วอบแห้งข้ามคืนที่อุณหภูมิ 60 °C
- ทำการทดลองซ้ำโดยการเปลี่ยนอัตราส่วน Solid : Liquid ในกระบวนการสังเคราะห์
- นำตะกอนที่ผ่านการอบแล้วไปวิเคราะห์ห้องค์ประกอบทางเฟส ลักษณะอนุภาค และองค์ประกอบเบื้องต้นด้วยเครื่อง XRD และเครื่อง SEM

3.5.7 กระบวนการปรับสภาพผิวของผงคาร์บอนพูนจากกากกาแฟ (biomass energy)

ศึกษากระบวนการปรับสภาพผิวของผงคาร์บอนพูนจากกากกาแฟ (biomass energy)

- นำผงคาร์บอนมาแช่ในกรด HCl conc. (12 M) เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
- ล้างด้วยน้ำ DI ด้วยเครื่องปั่นเหวี่ยงตะกอน (centrifuge)
- นำไปแช่ด้วย NaOH (1 M) เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
- แล้วอบแห้งข้ามคืนที่อุณหภูมิ 60 °C
- นำไปหาลักษณะอนุภาคด้วยเครื่อง SEM

3.5.8 กระบวนการไฮโดรเทอร์มัลเพื่อสังเคราะห์ α -MnO₂/คาร์บอนพูน

- นำ MnSO₄•H₂O (1.352 g, 0.008 mol) และใส่ (NH₄)₂S₂O₈ (1.826 g, 0.008 mol), (NH₄)₂SO₄ (1.982 g, 0.015 mol) และผงคาร์บอนพูนจากกากกาแฟ 0.025 g ไปการละลายน้ำ 35 ml ที่อุณหภูมิห้องทำให้เป็นเนื้อเดียวกัน
- หลังจากนั้นนำส่วนผสมที่เตรียมไว้ใส่ใน Teflon-lined stainless steel auto-clave พร้อมให้อุณหภูมิ 140 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมงในอ่างน้ำมัน จากนั้นปล่อยให้เย็นตัวที่อุณหภูมิห้อง

3. ล้างด้วยน้ำและเอทานอล แล้วอบแห้งข้ามคืนที่อุณหภูมิ 60 °C
4. นำตะกอนที่ผ่านการอบแล้วไปวิเคราะห์องค์ประกอบทางเฟส ลักษณะอนุภาค และองค์ประกอบเบื้องต้นด้วยเครื่อง XRD และเครื่อง SEM

3.5.9 กระบวนการไฮโดรเทอร์มัลเพื่อสังเคราะห์ α -MnO₂/คาร์บอนพรุนที่ปรับสภาพผิว

1. นำ MnSO₄•H₂O (1.352 g, 0.008 mol) และใส่ (NH₄)₂S₂O₈ (1.826 g, 0.008 mol), (NH₄)₂SO₄ (1.982 g, 0.015 mol) และผงคาร์บอนจากกากกาแฟที่ปรับสภาพผิว (α -MnO₂:SC, 75:5, 0.0552 g.) ไปการละลายน้ำ 35 ml ที่อุณหภูมิห้องทำให้เป็นเนื้อเดียวกัน
2. หลังจากนั้นนำส่วนผสมที่เตรียมไว้ใส่ใน Teflon-lined stainless steel auto-clave พร้อมให้อุณหภูมิ 140 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมงในอ่างน้ำมัน จากนั้นปล่อยให้เย็นตัวที่อุณหภูมิห้อง
3. ล้างด้วยน้ำและเอทานอล แล้วอบแห้งข้ามคืนที่อุณหภูมิ 60 °C
4. นำตะกอนที่ผ่านการอบแล้วไปวิเคราะห์องค์ประกอบทางเฟส ลักษณะอนุภาค และองค์ประกอบเบื้องต้นด้วยเครื่อง XRD และเครื่อง SEM

3.5.10 กระบวนการไฮโดรเทอร์มัลเพื่อสังเคราะห์ γ -MnO₂/คาร์บอนพรุนที่ปรับสภาพผิว

1. นำ MnSO₄•H₂O (1.352 g, 0.008 mol) และใส่ (NH₄)₂S₂O₈ (1.826 g, 0.008 mol) และผงคาร์บอนพรุนจากกากกาแฟที่ปรับสภาพผิว (biomass energy) (γ -MnO₂:SC, 75:5, 0.0266 g.) การละลายน้ำ 35 ml ที่อุณหภูมิห้องทำให้เป็นเนื้อเดียวกัน
2. หลังจากนั้นนำส่วนผสมที่เตรียมไว้ใส่ใน Teflon-lined stainless steel auto-clave พร้อมให้อุณหภูมิ 140 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมงในอ่างน้ำมัน จากนั้นปล่อยให้เย็นตัวที่อุณหภูมิห้อง
3. ล้างด้วยน้ำและเอทานอล แล้วอบแห้งข้ามคืนที่อุณหภูมิ 60 °C
4. นำตะกอนที่ผ่านการอบแล้วไปวิเคราะห์องค์ประกอบทางเฟสลักษณะอนุภาคและองค์ประกอบเบื้องต้น ด้วยเครื่อง XRD และเครื่อง SEM

3.6 ระยะเวลาการดำเนินงาน

ขั้นที่ 1. เดือนที่ 1-3 ทบทวนวรรณกรรม เตรียมสารเคมี เตรียมการคัดแยก ล้าง บดผงแคโทดจาก แบตเตอรี่อัลคาไลน์ที่ใช้งานแล้ว

ขั้นที่ 2. เดือนที่ 4-6 ศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการชะละลายด้วยกรดโดยพยายามลดต้นทุนสารเคมี จากงานวิจัยก่อนหน้า

ขั้นที่ 3. เดือนที่ 7-10 สังเคราะห์ MnO_2 ด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มัลจากสารละลายที่ได้จากการชะละลายด้วยกรด

ตารางที่ 3.2 ตารางแสดงระยะเวลาดำเนินงาน

	ส.ค.	ก.ย.	ต.ค.	พ.ย.	ธ.ค.	ม.ค.	ก.พ.	มี.ค.	เม.ย.	พ.ค.
	63	63	63	63	63	64	64	64	64	64
ขั้นที่ 1										
ขั้นที่ 2										
ขั้นที่ 3										

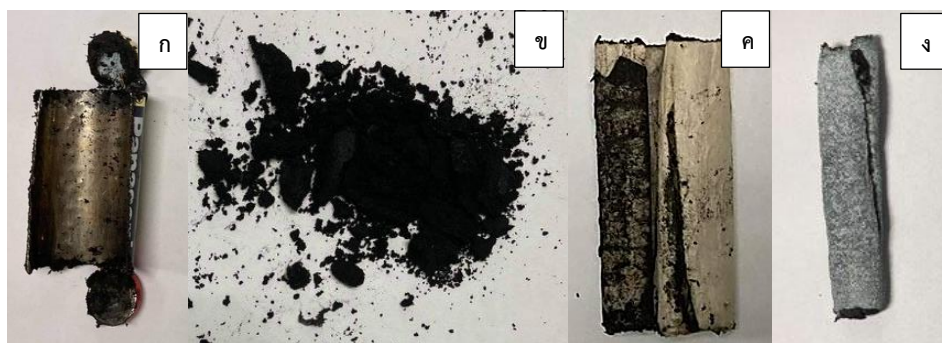
บทที่ 4

ผลการทดลอง

ในบทนี้กล่าวถึงผลการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์จากแบตเตอรี่อัลคาไลน์ และวัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอนพอร์น ที่ผ่านการใช้งานแล้วโดยมีขั้นตอนจาก การนำแบตเตอรี่อัลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วมาแยกส่วนประกอบและวิเคราะห์ผล จากนั้นนำผงขี้แคโทดมาชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริก และเติมกรดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ ของผงขี้แคโทดต่อปริมาณกรดซัลฟิวริก เพื่อหาปริมาณกรดที่น้อยที่สุดในการชะละลายผงขี้แคโทด และเพื่อเปรียบเทียบความเข้มข้นของแมงกานีสไอออนในสารละลายที่ได้จากการละลายด้วยกรดด้วยเทคนิค Atomic absorption spectroscopy (AAS) และผลการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์จากสารละลายที่เตรียมได้จากการชะละลายด้วยกรด ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล และศึกษาโครงสร้างทางจุลภาค เฟส องค์ประกอบเคมีและพื้นที่ผิวของแมงกานีสไดออกไซด์ด้วยเทคนิค Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) และ X-ray Diffraction (XRD) ตามลำดับ

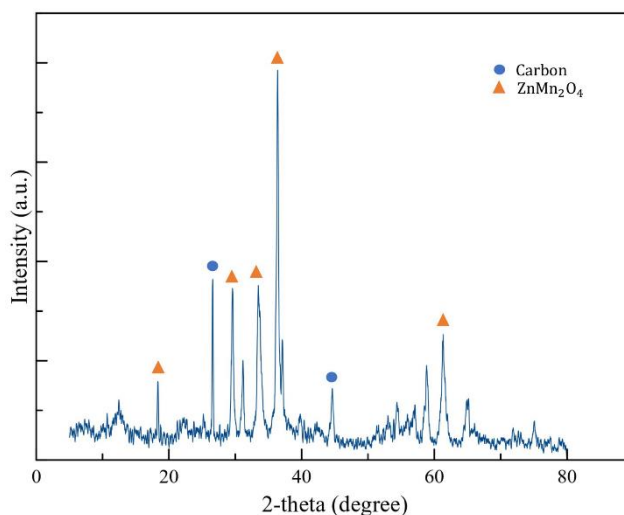
4.1 ส่วนประกอบของแบตเตอรี่อัลคาไลน์

ในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยได้เลือกแบตเตอรี่อัลคาไลน์ยี่ห้อ Panasonic ขนาด AA ที่ผ่านการใช้งานแล้ว มาทำการตัดส่วนหัวและท้ายออก จะสามารถแยกส่วนประกอบของแบตเตอรี่ออกเป็น ก) ปอก stainless steel ข) ผงขี้แคโทดคือ ซิงค์แมงกานีสไดออกไซด์และคาร์บอน และอิเล็กโทรไลต์คือ โปแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ค) แผ่นกั้นขี้ และ ง) ซิงค์ไดออกไซด์ที่เป็นขี้แอโนด (รูปที่ 4.1)



รูปที่ 4.1 รูปส่วนประกอบของแบตเตอรี่อัลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้ว

เมื่อนำมาวิเคราะห์เฟสและองค์ประกอบเคมีของผงขี้แคโทดของแบตเตอรี่อัลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วด้วยเทคนิค XRF พบธาตุประกอบด้วยแมงกานีส ซิงค์ และโปแทสเซียมเป็นหลัก (รูปที่ 4.2 และตารางที่ 4.1)



รูปที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิค XRF จากผงซั้วแคโทดที่ผ่านการใช้งานแล้ว

ตารางที่ 4.1 ตารางแสดงธาตุองค์ประกอบของผงซั้วแคโทดที่ผ่านการใช้งานแล้ว

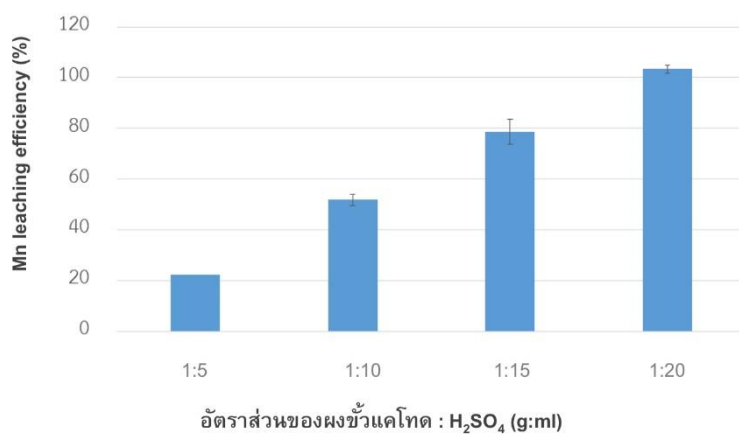
Mn	Zn	K	S	Si	Ti	Fe	sum
54.90%	14.90%	6.59%	0.40%	0.25%	0.22%	0.17%	77.44%

4.2 ผลการชะละลายด้วยกรด

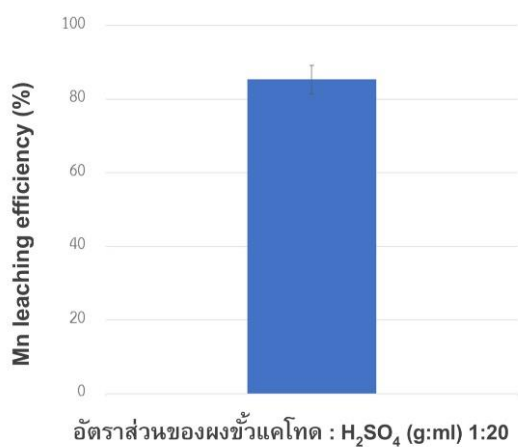
4.2.1 ผลการชะละลายแมงกานีสจากผงซั้วแคโทดที่ผ่านการใช้งานแล้วด้วยกรด

นำผงซั้วแคโทดจากแบตเตอรี่อัลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วมาชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) ที่ความเข้มข้น 0.5 mol/L ที่เติมตัวรีดิวซ์ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) 6 ml ต่อกรดซัลฟิวริก 100 ml ตามงานวิจัยของ Mihai Buzatu และคณะ^[17] โดยใช้เวลา 60 นาที ในอัตราส่วน solid : liquid (อัตราส่วนโดยน้ำหนักของผงซั้วแคโทดต่อปริมาตรสารละลายกรดซัลฟิวริก (g:ml)) แบ่งออกเป็น 1:5, 1:10, 1:15 และ 1:20 จากนั้นนำสารละลายที่ได้ไปมาวิเคราะห์ความเข้มข้นของแมงกานีสไอออนด้วยเทคนิค AAS ผลที่ได้พบว่าการชะละลายแมงกานีสมีแนวโน้มสูงขึ้นตามความเข้มข้นของกรดที่เพิ่มขึ้น โดยประสิทธิภาพการชะละลายแมงกานีสไอออนสูงที่สุดพบว่าที่อัตราส่วน 1:20 สามารถชะละลายแมงกานีสได้ 103% (รูปที่ 4.3)

จะเห็นได้ว่าที่อัตราส่วน 1:20 มีความเข้มข้นของแมงกานีสไอออน 103% ซึ่งส่วนนี้มีความคลาดเคลื่อนของเครื่องมือจากขั้นตอนการ dilute ของสารละลายที่ได้จากการชะละลายด้วยกรดก่อนนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค AAS ดังนั้นทางผู้วิจัยจึงอ้างอิงผลรายงานก่อนหน้าของ กมลพรรณ มโนวิไลกุล^[20] และชัยวัช ไวยคณิ ที่ทำที่ความเข้มข้นเดียวกัน(รูปที่ 4.4) เพื่อใช้ดูเป็นแนวโน้มในงานวิจัยครั้งนี้ โดยพบว่าที่อัตราส่วน 1:20 พบแมงกานีสไอออนได้ 85.33% ซึ่งยังเป็นอัตราส่วนที่สูง ที่สามารถชะละลายผงซั้วแคโทดได้แมงกานีสไอออนออกมาสูงเมื่อเปรียบเทียบกับอัตราส่วนต่างๆ



รูปที่ 4.3 กราฟแสดงผลประสิทธิภาพการชะละลายแมงกานีสไอออนด้วยกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้น 0.5 mol/L ที่เติมตัวรีดิวซ์ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ความเข้มข้น 0.6 mol/L



รูปที่ 4.4 กราฟแสดงผลประสิทธิภาพการชะละลายแมงกานีสไอออนด้วยกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ที่เติมตัวรีดิวซ์ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ความเข้มข้น 0.6 mol/L อ้างอิงผลรายงานของคุณกมลพรรณ มโนวิไลกุล^[20] และคุณชัยวัช ไวยคณี

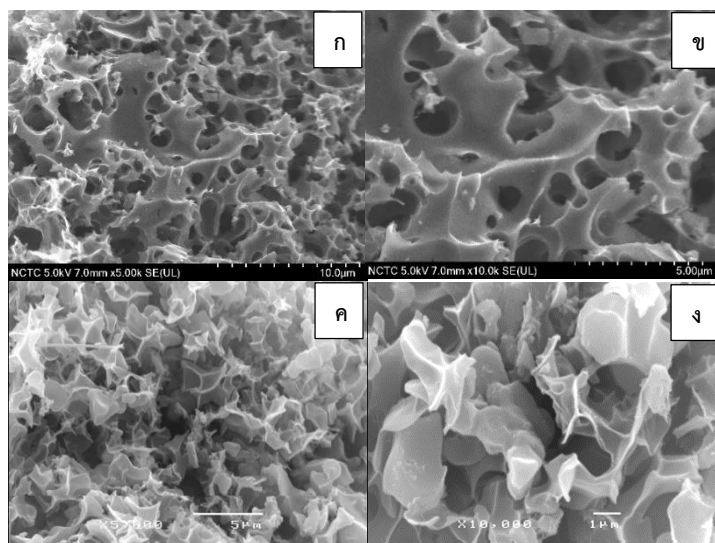
ซึ่งปริมาณของกรดมากพอที่จะทำปฏิกิริยาชะละลายผงซัลไฟด์ จึงสามารถทำปฏิกิริยาได้อย่างเพียงพอ เป็นผลทำให้ได้ความเข้มข้นของแมงกานีสไอออนที่สูง เมื่อลดปริมาณของกรดลงทำให้กรดมีไม่เพียงพอต่อการเกิดปฏิกิริยาชะละลาย จึงเหลือผงซัลไฟด์บางส่วนที่ไม่ได้ทำปฏิกิริยา เป็นผลทำให้มีความเข้มข้นแมงกานีสไอออนลดลง ดังแสดงตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 ตารางแสดงความเข้มข้นของแมงกานีสไอออนที่ผ่านการชะละลายด้วยกรด

อัตราส่วนของผงซัลไฟด์ : H ₂ SO ₄ (g:ml)	ประสิทธิภาพการชะละลาย Mn (%)
1:5	22.18
1:10	51.80 ±2.14
1:15	78.50 ±4.93
1:20	103.34 ±1.64

4.2.2 ผลการปรับสภาพผิวคาร์บอนพูนด้วยกรด

ผู้วิจัยได้ทำการปรับผิวของคาร์บอนพูนด้วยการแช่ด้วยกรดไฮโดรคลอริก ความเข้มข้น 12 M เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 1 M เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ตามสถานะของ Chen และคณะ^[19] และ Chen และคณะ^[18] และศึกษาโครงสร้างจุลภาคของผงคาร์บอนพูน โดยคาร์บอนพูนจะมี 2 รูปแบบ ในงานวิจัยนี้เป็นคาร์บอนพูนที่ได้โดยตรงจากสวทช. และคาร์บอนพูนผ่านการปรับสภาพผิว ซึ่งหลังจากการปรับสภาพผิวจะเห็นว่าตัวคาร์บอนพูนมีความเรียบของพื้นผิวมากขึ้น และอาจมีการเพิ่มของพื้นที่มากขึ้นด้วย (รูปที่ 4.5)



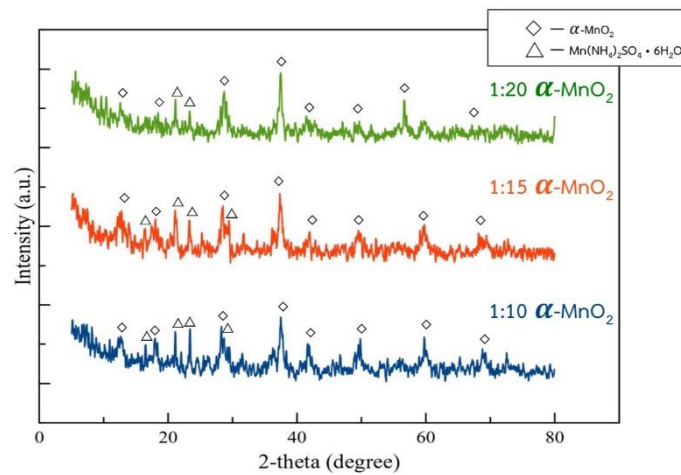
รูปที่ 4.5 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิค SEM ของคาร์บอนพรุน ด้วยการแทรกสอดไฮโดรคลอริก ความเข้มข้น 12 M เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 1 M เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ก,ข) คาร์บอนพรุน (C) ที่กำลังขยาย 5,000X และ 10,000X ค,ง) คาร์บอนพรุนที่ผ่านการปรับสภาพ (SC) ที่กำลังขยาย 5,000X และ 10,000X

4.3 ผลการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลและวิเคราะห์สมบัติของแมงกานีสไดออกไซด์

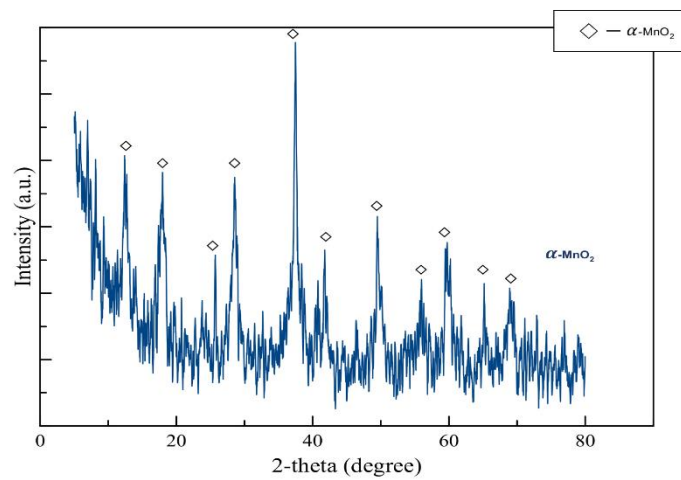
4.3.1 ผลการสังเคราะห์ α -MnO₂ ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล

การสังเคราะห์ α -MnO₂ ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลจากสารละลายที่ได้จากการชะละลายผงขี้เถ้าด้วยกรดได้อ่างอิงการสังเคราะห์จากรายงานวิจัยของ Yan Liu และคณะ^[15] ระยะเวลาที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล 24 ชั่วโมง ใช้อุณหภูมิความร้อนที่ 140°C โดยใช้อ่างน้ำมันไฟฟ้า ผลการวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิค XRD พบว่าเฟสของ α -MnO₂ (รูปที่ 4.6) ที่เตรียมได้มีเฟสอื่นนอกจาก α -MnO₂ นั่นคือ Mn(NH₄)SO₄•H₂O เนื่องจากการกรองและล้างทำความสะอาดไม่เพียงพอ จึงพบเฟสอื่นมาเจือปนด้วย ซึ่งทางผู้วิจัยได้ทำการแก้ไขในข้อผิดพลาดนี้ และได้เตรียม α -MnO₂ ซ้ำอีกครั้ง แต่เนื่องด้วยสถานการณ์โควิด-19 ทำให้มีเวลาจำกัด จึงเตรียมได้เพียงอัตราส่วน 1:20 ได้เฟส α -MnO₂ (รูปที่ 4.7) และศึกษาโครงสร้างจุลภาคของผง α -MnO₂ ที่เตรียมได้พบว่ามี

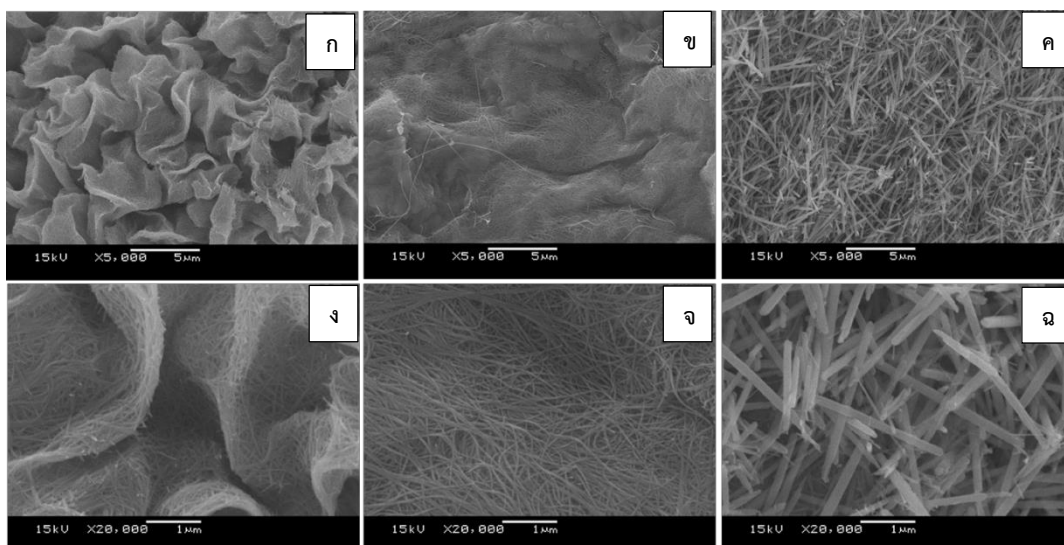
ขนาดเส้นใยที่เล็กลง เมื่อปริมาณของกรดเพิ่มขึ้น คาดว่าเกิดจากความแตกต่างของค่า pH และความเข้มข้นของสารละลายตั้งต้นมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาในสภาวะไฮโดรเทอร์มัล (รูปที่ 4.8)



รูปที่ 4.6 ผลการวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิค XRD ของ α -MnO₂ ของผงแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลจากสารละลายที่ได้จากการชะละลายผงขี้เถ้าโดยกรดตามสภาวะดังตารางที่ 3.1



รูปที่ 4.7 ผลการวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิค XRD ของ α -MnO₂ ของผงแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลจากสารละลายที่ได้จากการชะละลายผงขี้เถ้าโดยกรด



รูปที่ 4.8 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิค SEM ของผง ก,ข,ค) 1:10,1:15 และ 1:20 α -MnO₂ ที่กำลังขยาย 5,000X ง,จ,ฉ) 1:10,1:15 และ 1:20 α -MnO₂ ที่กำลังขยาย 10,000X ที่สังเคราะห์ โดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลจากสารละลายที่ได้จากการชะละลายผงขั้วแคโทดด้วยกรด

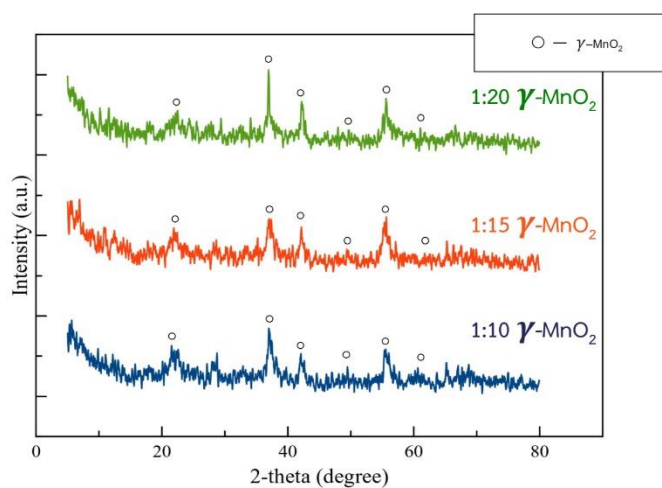
น้ำหนักเฉลี่ยของผง α -MnO₂ ที่เตรียมได้และประสิทธิภาพการกักเก็บของแมงกานีสที่อัตราส่วนต่างๆ พบว่าที่อัตราส่วนโดยปริมาตรของผงขั้วแคโทดต่อกรดซัลฟิวริกเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ประสิทธิภาพการกักเก็บแมงกานีสไดออกไซด์จะน้อยลง ซึ่งสอดคล้องกับผลที่ได้จากกระบวนการชะละลายด้วยกรด ผู้วิจัยคาดว่าอาจเนื่องจากประสิทธิภาพการชะละลายของผงขั้วแคโทดมีค่าสูงขึ้นเมื่อสัดส่วนของกรดซัลฟิวริกสูงขึ้น ดังนั้นประสิทธิภาพการกักเก็บจึงขึ้นกับสัดส่วนของแมงกานีสไอออนในสารละลายตั้งต้น ดังนั้นการใช้ผงขั้วแคโทดต่อปริมาตรของกรดซัลฟิวริกที่ 1:20 จึงมีประสิทธิภาพการกักเก็บสูงที่สุด

ตารางที่ 4.3 ตารางแสดงประสิทธิภาพการกักเก็บผง α -MnO₂ ผงขั้วแคโทดของแบตเตอรี่อัลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้ว

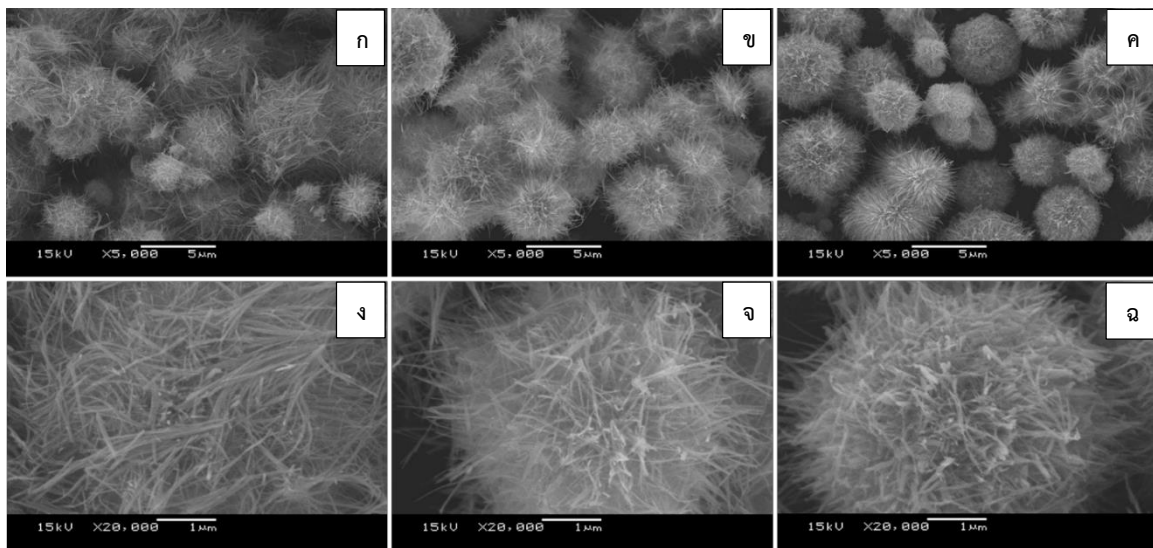
ผงขั้วแคโทด : กรดซัลฟิวริก (g:ml)	น้ำหนักของผง α -MnO ₂	ประสิทธิภาพการกักเก็บของ แมงกานีส (%)
1:10	1.1281	64.95
1:15	0.9074	78.33
1:20	0.8515	97.08

4.3.2 ผลการสังเคราะห์ γ -MnO₂ ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล

ต่อมาผู้วิจัยได้ดำเนินการศึกษาการเตรียมผง γ -MnO₂ โดยใช้สภาวะตั้งต้นจากงานวิจัยของ กมลพรรณ มโนวิไลกุล^[20] เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และใช้อุณหภูมิความร้อนที่ 90°C จากผลการวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิค XRD ดังรูปที่ 4.9 พบเฟส γ -MnO₂ ซึ่งเมื่อวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของผงตัวอย่างพบว่า มีลักษณะเป็นผลึกรูปเข็มในระดับนาโนเรียงตัวคล้ายหอยเม่น (nano-urchin) ดังแสดงในรูปที่ 4.10



รูปที่ 4.9 ผลการวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิค XRD ของ γ -MnO₂ ของผงแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลจากสารละลายที่ได้จากการชะละลายผงขั้วแคโทดด้วยกรดตามสภาวะดังตารางที่ 3.1



รูปที่ 4.10 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิค SEM ของผง ก,ข,ค) 1:10,1:15 และ 1:20 γ -MnO₂ ที่กำลังขยาย 5,000X ง,จ,ฉ) 1:10,1:15 และ 1:20 γ -MnO₂ ที่กำลังขยาย 10,000X ที่สังเคราะห์ โดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลจากสารละลายที่ได้จากการชะละลายผงขั้วแคโทดด้วยกรด

เมื่อพิจารณาน้ำหนักเฉลี่ยของผง γ -MnO₂ ที่เตรียมได้และประสิทธิภาพการกักเก็บของแมงกานีสที่อัตราส่วนต่างๆ พบว่าที่อัตราส่วนโดยปริมาตรของผงขั้วแคโทดต่อกรดซัลฟิวริกเพิ่มขึ้น (ตารางที่ 4.4) ส่งผลให้ประสิทธิภาพการกักเก็บแมงกานีสไดออกไซด์จะน้อยลง ซึ่งสอดคล้องกับผลที่ได้จากกระบวนการชะละลายด้วยกรด ผู้วิจัยคาดว่าอาจเนื่องจากสารตั้งต้นไม่เพียงพอในการเกิดปฏิกิริยาทำให้ไม่สามารถกักเก็บแมงกานีสกลับมาได้ทั้งหมด ซึ่งจากประสิทธิภาพการกักเก็บของแมงกานีสมีความใกล้เคียงกัน นั้นแสดงว่าความเข้มข้นของค่า pH ไม่มีผลในการทำให้เกิดปฏิกิริยา รวมถึงอุณหภูมิที่ใช้ในสภาวะไฮโดรเทอร์มัลอยู่ที่ 90 °C ทำให้การเกิด และเติบโตของผลึกช้าขึ้น เป็นผลทำให้ประสิทธิภาพการกักเก็บแมงกานีสกลับมาได้น้อย หากมีการเพิ่มอุณหภูมิมากกว่า 90 °C จะส่งผลให้ γ เกิดการเปลี่ยนแปลง ไม่ได้เฟสตามที่ต้องการ

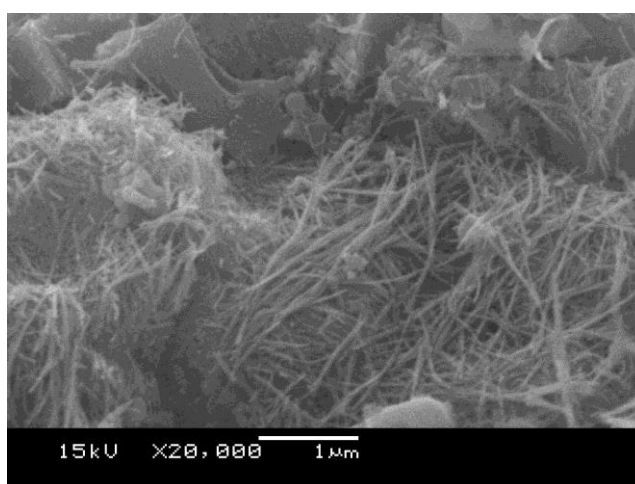
ตารางที่ 4.4 ตารางแสดงประสิทธิภาพการกักเก็บผง γ -MnO₂ ผงข้าวแคโทดของแบตเตอรี่อัลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้ว

ผงข้าวแคโทด : กรดซัลฟิวริก (g/ml)	น้ำหนักของผง γ -MnO ₂	ประสิทธิภาพการกักเก็บของ แมงกานีส (%)
1:10	0.4468	25.72
1:15	0.4445	38.37
1:20	0.3353	38.61

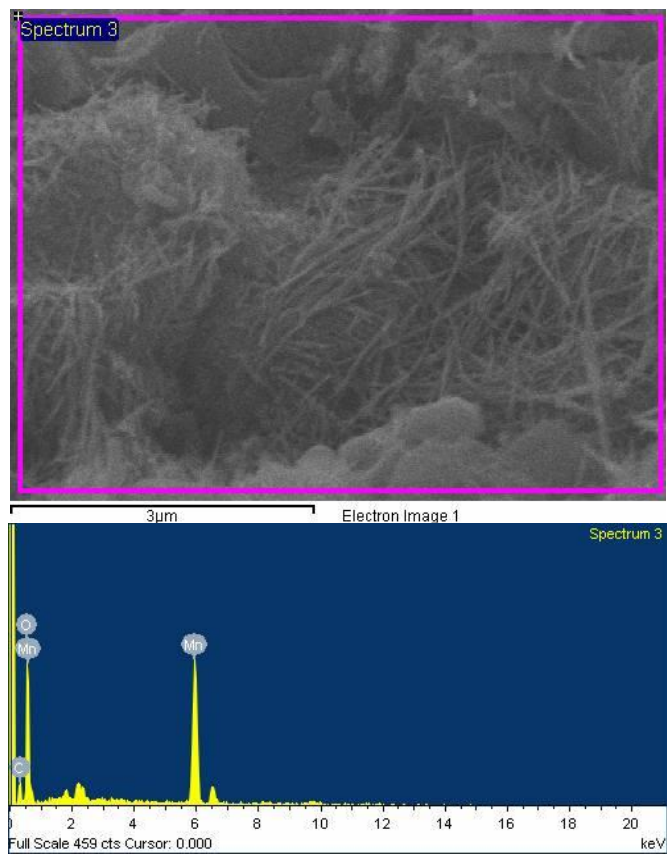
4.4 ผลการวิเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์บนคาร์บอนพูนด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลและวิเคราะห์สมบัติของแมงกานีสไดออกไซด์

4.4.1 ผลการวิเคราะห์ α -MnO₂ /C ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล

การสังเคราะห์ α -MnO₂ /C ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลจากสารละลายที่ได้จากการชะละลายด้วยกรดอัตราส่วนของผงข้าวแคโทดต่อกรดซัลฟิวริก (g/ml) ที่เหมาะสมคือ 1:20 โดยผู้วิจัยเริ่มจากเตรียม α -MnO₂ ต่อ C ด้วยอัตราส่วน 75:5 โดยน้ำหนัก และอ้างอิงสถานะตั้งต้นในการสังเคราะห์จากงานวิจัยของ Liu และคณะ^[15] ระยะเวลาที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล 24 ชั่วโมง ใช้อุณหภูมิความร้อนที่ 140°C ผลการวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิค XRD พบเฟสของ α -MnO₂ (รูปที่ 4.17) ศึกษาโครงสร้างจุลภาคของผง α -MnO₂ /C ที่เตรียมได้พบว่ามีเส้นใยเกาะอยู่บนผิวของคาร์บอนพูน (รูปที่ 4.11) วิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบด้วยเทคนิค EDS พบธาตุองค์ประกอบคือ แมงกานีส, ออกซิเจน และคาร์บอน ดังแสดงในรูปที่ 4.12



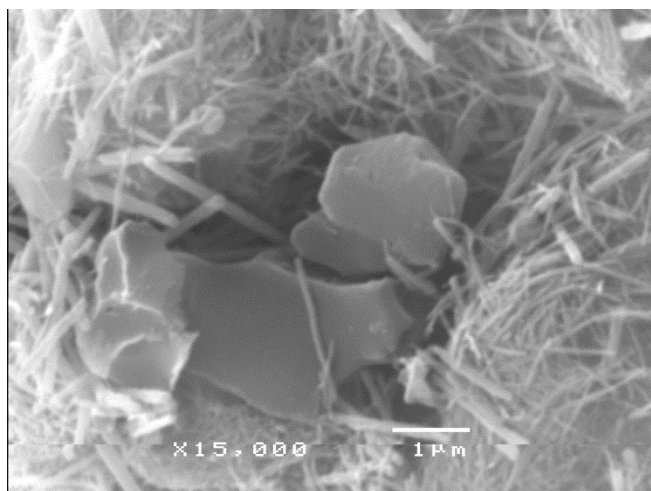
รูปที่ 4.11 โครงสร้างจุลภาคของผง α -MnO₂ /C ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลจากสารละลายที่ได้จากการชะละลายผงข้าวแคโทดด้วยกรด



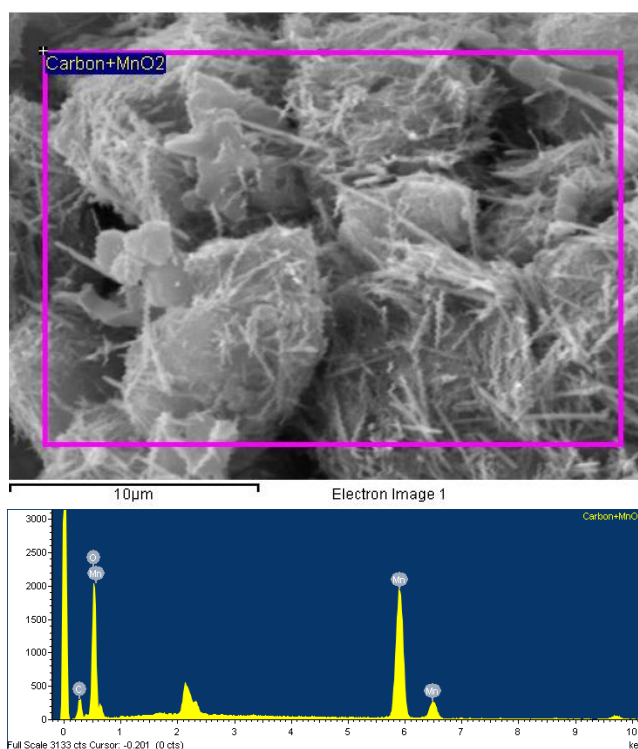
รูปที่ 4.12 โครงสร้างจุลภาคและองค์ประกอบเคมีของผง α -MnO₂ /C ที่เตรียมด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลจากสารละลายที่ได้จากการชะละลายผงขี้เถ้าโดยกรด

4.4.2 ผลการวิเคราะห์ α -MnO₂ /SC (คาร์บอนพรุนปรับสภาพผิว) ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล

ต่อมาผู้วิจัยได้ทำการสังเคราะห์ α -MnO₂ /SC ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล ซึ่งมีขั้นตอนการเตรียมเช่นเดียวกับวิธีในข้อ 4.3.1 และการสังเคราะห์อ้างอิงงานวิจัยของ Liu และคณะ^[15] เวลาที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล 24 ชั่วโมง ใช้อุณหภูมิความร้อนที่ 140°C ผลการวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิค XRD พบเฟสของ α -MnO₂ (รูปที่ 4.17) ศึกษาโครงสร้างจุลภาคของผง α -MnO₂ /SC ที่เตรียมได้พบว่ามีขนาดเส้นใยเกาะอยู่บนผิวของคาร์บอนพรุนที่ผ่านการปรับสภาพผิว (รูปที่ 4.13) และวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบด้วยเทคนิค EDS พบธาตุองค์ประกอบคือ แมงกานีส, ออกซิเจน และคาร์บอน ดังแสดงในรูปที่ 4.14

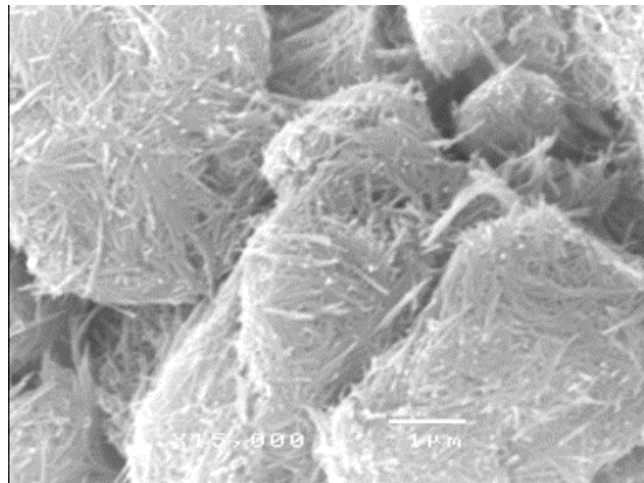


รูปที่ 4.13 โครงสร้างจุลภาคของผง α -MnO₂ /SC ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลจากสารละลายที่ได้จากการชะละลายผงซัลไฟด์แคโทดด้วยกรด

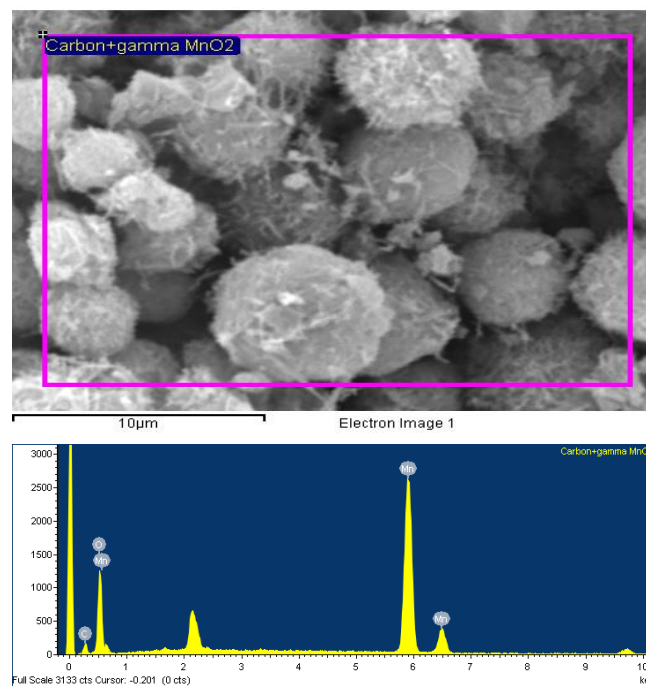


รูปที่ 4.14 โครงสร้างจุลภาคและองค์ประกอบเคมีของผง α -MnO₂/SC ที่เตรียมด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลจากสารละลายที่ได้จากการชะละลายผงขี้แคโทดด้วยกรด

4.4.3 ผลการวิเคราะห์ γ -MnO₂/SC (คาร์บอนพรุนปรับสภาพผิว) ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล การสังเคราะห์ γ -MnO₂/SC ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล ซึ่งมีขั้นตอนการเตรียม เช่นเดียวกับวิธีในข้อ 4.3.1 โดยใช้สภาวะตั้งต้นจากงานวิจัยของกมลวรรณ มโนวิไลกุล^[20] เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และใช้อุณหภูมิความร้อนที่ 90°C และวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิค XRD พบเฟสของ γ -MnO₂ (รูปที่ 4.19) ศึกษาโครงสร้างจุลภาคของผง γ -MnO₂/SC ที่เตรียมได้พบว่ามีเส้นใยในระดับนาโนเกาะอยู่บนผิวของคาร์บอนพรุนที่ผ่านการปรับสภาพผิว อย่างหนาแน่นมีผลทำให้โครงสร้างจุลภาคของ γ -MnO₂ ซึ่งจะอธิบายในหัวข้อ 4.5.2 (รูปที่ 4.15) และวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบด้วยเทคนิค EDS พบธาตุองค์ประกอบคือ แมงกานีส, ออกซิเจน และคาร์บอน ดังแสดงในรูปที่ 4.16



รูปที่ 4.15 โครงสร้างจุลภาคของผง γ -MnO₂ /SC ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลจากสารละลายที่ได้จากการชะละลายผงขี้แคโทดด้วยกรด



รูปที่ 4.16 โครงสร้างจุลภาคและองค์ประกอบเคมีของผง γ -MnO₂ /SC ที่เตรียมด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลจากสารละลายที่ได้จากการชะละลายผงขี้แคโทดด้วยกรด

น้ำหนักของผง α -MnO₂ /C, α -MnO₂ /SC และ γ -MnO₂ /SC ที่เตรียมได้และประสิทธิภาพการกักเก็บของแมงกานีส แสดงดังตารางที่ 4.5

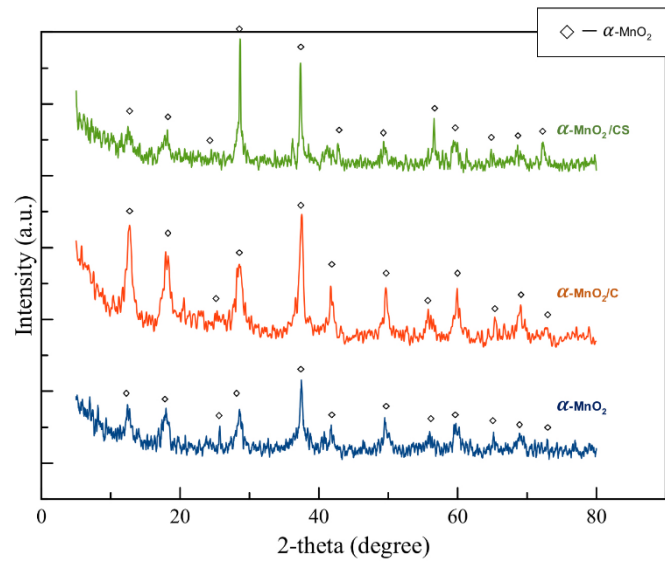
ตารางที่ 4.5 ตารางแสดงประสิทธิภาพการกักเก็บของ α -MnO₂ /C, α -MnO₂ /SC และ γ -MnO₂ /SC ผงขั้วแคโทดของแบตเตอรี่อัลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้ว

MnO ₂ : คาร์บอนพูน (g)	น้ำหนักของผง MnO ₂ /คาร์บอนพูน (g)	ประสิทธิภาพการกักเก็บของแมงกานีส (%)
75 : 5		
α -MnO ₂ /C	0.5960	68.63
α -MnO ₂ /SC	0.5557	57.63
γ -MnO ₂ /SC	0.3928	38.61

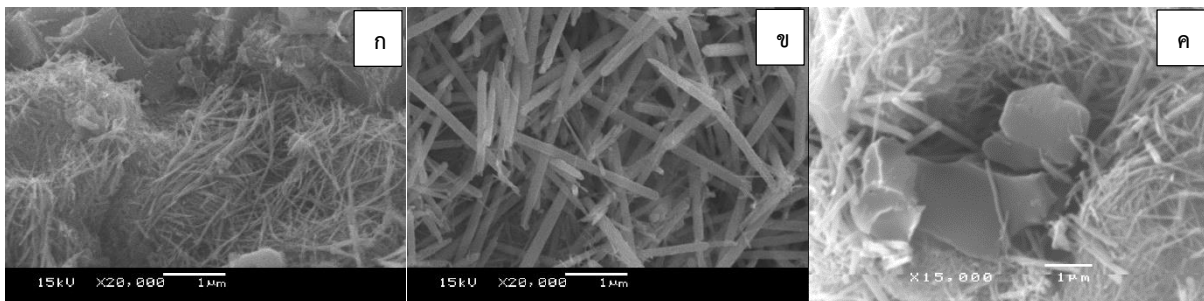
4.5 ผลการเปรียบเทียบสมบัติของ α -MnO₂, γ -MnO₂, α -MnO₂ /C, α -MnO₂ /SC และ γ -MnO₂ /SC

4.5.1 ผลการเปรียบเทียบเฟสและโครงสร้างจุลภาคของ α -MnO₂, α -MnO₂ /C และ α -MnO₂ /SC จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล

ผลการวิเคราะห์เฟสของผงตัวอย่างด้วยเทคนิค XRD พบเฟสของ α -MnO₂ ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบเฟสของผงตัวอย่างที่เตรียมด้วยสถานะเดียวกัน กับการเตรียม α -MnO₂ ต่อ C และ SC ด้วยอัตราส่วน 75:5 โดยน้ำหนัก ต่างกัน พบเฟสที่ได้เหมือนกัน (รูปที่ 4.17) และผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของผงตัวอย่างด้วยเทคนิค SEM พบว่าแมงกานีสไดออกไซด์ทั้ง 3 ตัวอย่าง มีลักษณะสัญญาณวิทยาที่เป็นเส้นใยขนาดเล็ก ในขณะที่วัสดุเชิงประกอบ α -MnO₂/C และ α -MnO₂/SC มีลักษณะการยึดติดของเส้นใยแมงกานีสไดออกไซด์บนคาร์บอนพูนที่มีลักษณะของทั้ง 2 ใกล้เคียงกัน โดยมีบางส่วนของคาร์บอนพูนที่ไม่พบเส้นใยแมงกานีสไดออกไซด์ (รูปที่ 4.18)



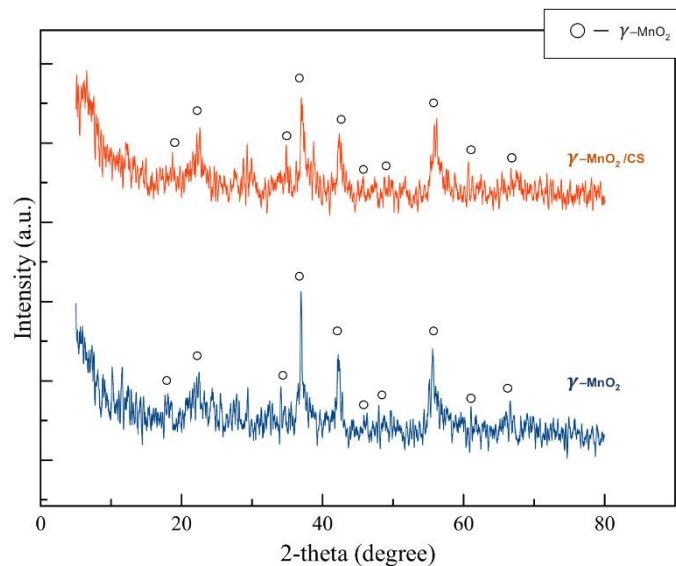
รูปที่ 4.17 ผลการวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิค XRD ของ α -MnO₂, α -MnO₂/C และ α -MnO₂/SC ของผงแมงกานีสไดออกไซด์ ที่เตรียมด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลจากสารละลายที่ได้จากการชะละลายผงขี้แคโทดด้วยกรด



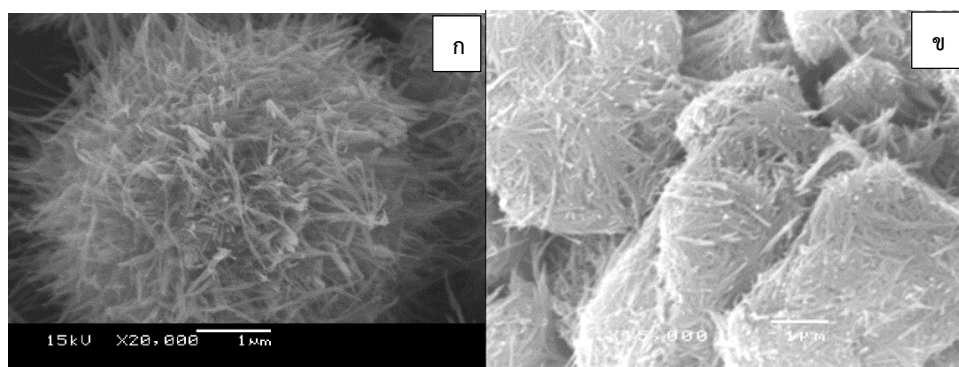
รูปที่ 4.18 โครงสร้างจุลภาคของผง ก) α -MnO₂ ข) α -MnO₂/C และ ค) α -MnO₂/SC ที่เตรียมด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลจากสารละลายที่ได้จากการชะละลายผงขี้แคโทดด้วยกรด

4.5.2 ผลของการเปรียบเทียบเฟสและโครงสร้างจุลภาคของ γ -MnO₂ และ γ -MnO₂/SC จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล

ผลการวิเคราะห์เฟสของผงตัวอย่างด้วยเทคนิค XRD พบเฟสของ γ -MnO₂ ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบเฟสของผงตัวอย่าง γ -MnO₂/SC พบว่ามีเฟสที่เหมือนกัน (รูปที่ 4.19) ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของผงตัวอย่างด้วยเทคนิค SEM พบว่าลักษณะสัณฐานวิทยาของผงแมงกานีสไดออกไซด์ของ γ -MnO₂ และ γ -MnO₂/SC ที่ต่างกัน โดย γ -MnO₂ มีโครงสร้างเป็นเส้นใยในระดับนาโนเรียงตัวคล้ายหอยเม่น (nano-urchin) ในขณะที่ γ -MnO₂/SC มีลักษณะการยึดติดของเส้นใยแมงกานีสไดออกไซด์ล้อมรอบผงคาร์บอนพรุน โดยพบว่าเส้นใยของแมงกานีสไดออกไซด์ยึดติดบนคาร์บอนพรุนอย่างทั่วถึงและสม่ำเสมอ (รูปที่ 4.20)



รูปที่ 4.19 ผลการวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิค XRD ของ γ -MnO₂ และ γ -MnO₂/SC ของผงแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ ที่เตรียมด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลจากสารละลายที่ได้จากการชะละลายผงซัลไฟด์ด้วยกรด



รูปที่ 4.20 โครงสร้างจุลภาคของผง ก) γ -MnO₂ และ ข) γ -MnO₂ /SC ที่เตรียมด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลจากสารละลายที่ได้จากการชะละลายผงขี้แคโทดด้วยกรด

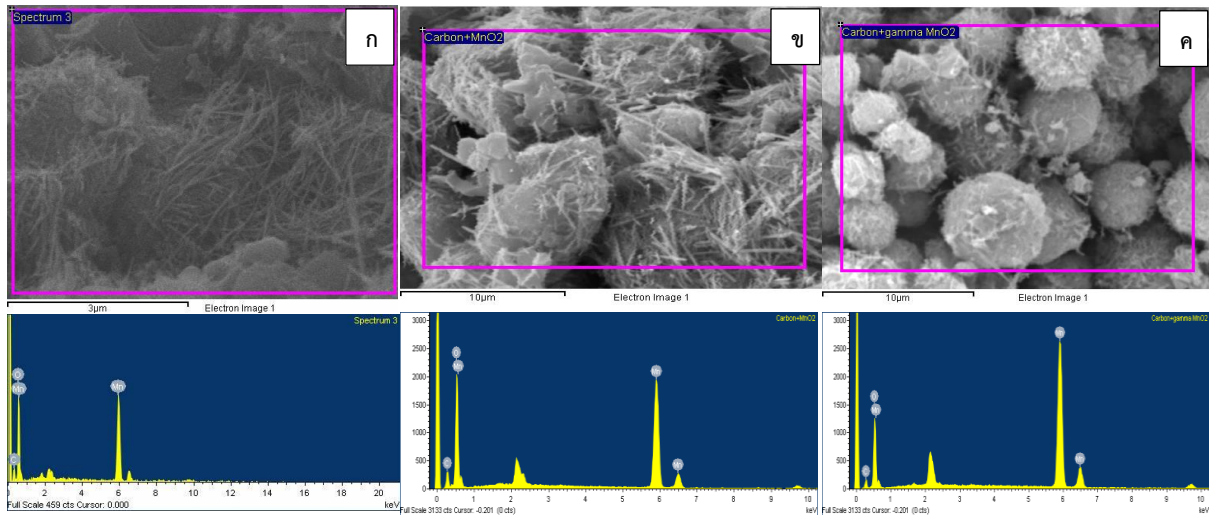
นอกจากนี้เมื่อนำขนาดความยาวและเส้นผ่านศูนย์กลางเส้นใยแมงกานีสไดออกไซด์ที่ได้เคราะห์ได้มาเปรียบเทียบกับกัน พบว่าคาร์บอนพอร์นสามารถเข้าไปอุดซึบกับสารตั้งต้นทำให้เกิดและเติบโตของเส้นใยเป็นไปได้ช้าขึ้น ซึ่งอาจเป็นปัจจัยทำให้ขนาดความยาวของเส้นใยที่มีคาร์บอนพอร์นมีขนาดเล็กลง ดังแสดงตารางที่ 4.6

ตารางที่ 4.6 ตารางแสดงขนาดของเส้นใยแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล

โครงสร้างจุลภาค	ความยาวเส้นใย (μm)	เส้นผ่านศูนย์กลางเส้นใย (nm)
α -MnO ₂	1.18 \pm 0.46	177.46 \pm 0.07
α -MnO ₂ /C	1.03 \pm 0.47	52.55 \pm 0.04
α -MnO ₂ /SC	1.31 \pm 0.48	74.71 \pm 0.09
γ -MnO ₂	0.92 \pm 0.42	42.69 \pm 0.02
γ -MnO ₂ /SC	0.88 \pm 0.27	44.75 \pm 0.01

4.5.3 เปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ α -MnO₂ /C, α -MnO₂ /SC และ γ -MnO₂ /SC จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล

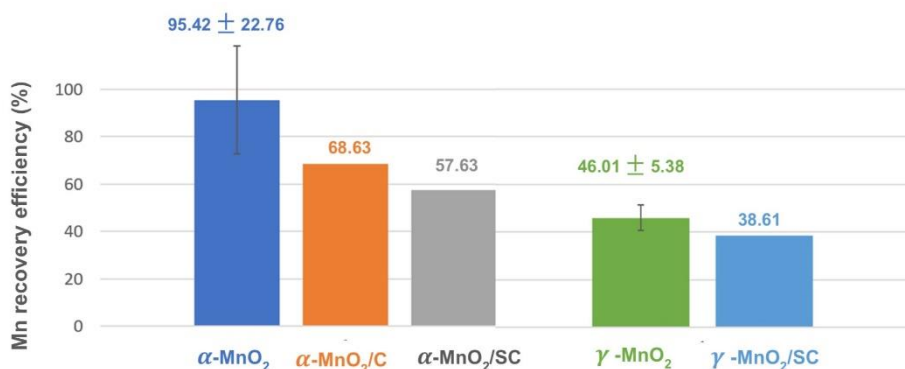
ผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบด้วยเทคนิค EDS ทั้ง 3 แบบ พบธาตุองค์ประกอบคือ แมงกานีส, ออกซิเจน และคาร์บอนเหมือนกัน ดังแสดงในรูปที่ 4.21



รูปที่ 4.21 โครงสร้างจุลภาคและองค์ประกอบเคมีของผง ก) α -MnO₂ /C ข) α -MnO₂ /SC และ ค) γ -MnO₂ /SC ที่เตรียมด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลจากสารละลายที่ได้จากการชะละลายผงขี้แคโทดด้วยกรด

4.6 ผลแสดงประสิทธิภาพการกู้คืนแมงกานีสจากผงขี้แคโทดของแบตเตอรี่อัลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้ว

ผลจากการคำนวณประสิทธิภาพการกู้คืนแมงกานีสของ α -MnO₂, α -MnO₂/C, α -MnO₂/SC, γ -MnO₂ และ γ -MnO₂/SC ได้แสดงดังนี้ 95.42%(±22.76), 68.63%, 57.63%, 46.01%(±5.38) และ 38.61% ตามลำดับ (รูปที่ 4.22) จะเห็นได้ว่าเมื่อมีการใส่คาร์บอนพอร์จะทำให้ประสิทธิภาพการกู้คืนกลับของแมงกานีสลดลง คาดว่าอาจเนื่องมาจากตัวคาร์บอนพอร์เข้าไปดูดซับสารตั้งต้นบางส่วน จึงทำให้การเกิดปฏิกิริยาได้ไม่เท่ากับการที่ยังไม่ใส่คาร์บอนพอร์ ในส่วนของเฟส γ ที่มีการเกิดปฏิกิริยาน้อยอยู่แล้ว จึงไม่ค่อยเห็นการเปลี่ยนแปลงที่ชัดเจน



รูปที่ 4.22 แผนภาพแสดงประสิทธิภาพการกู้คืน Mn จากผงขี้แคโทดของแบตเตอรี่อัลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้ว

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

5.1 สรุปผลการวิจัย

ในงานวิจัยนี้ทำการศึกษาการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ และวัสดุเชิงประกอบผงแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอนพอร์น จากผงขี้เถ้าโทดของแบตเตอรี่อัลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่ได้ในขี้เถ้าโทดของแบตเตอรี่สังกะสีไอออน โดยการศึกษาดังกล่าวประกอบไปด้วยขั้นตอนดังต่อไปนี้ (i) การชะละลายแมงกานีสด้วยกรด โดยการปรับอัตราส่วนโดยน้ำหนักผงขี้เถ้าโทดของแบตเตอรี่อัลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วต่อปริมาตรกรดซัลฟิวริก (ii) การสังเคราะห์ผงแมงกานีสไดออกไซด์จากสารละลายที่ได้จากการชะละลายด้วยกรดด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มัล เพื่อให้ได้ผงแมงกานีสไดออกไซด์เฟส α และ γ (iii) การเตรียมวัสดุเชิงประกอบของแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอนพอร์น เพื่อให้ได้ผงแมงกานีสไดออกไซด์เฟส α และ γ เคลือบบนผิวคาร์บอนพอร์น ซึ่งจากผลการทดลองใน 3 ขั้นตอนข้างต้นสามารถสรุปผลได้ดังนี้

1. การวิเคราะห์ผงขี้เถ้าโทดของแบตเตอรี่อัลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วประกอบไปด้วยเฟสของ $Zn_xMn_{3-x}O_4$ คาร์บอน และสารละลายโปแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นอิเล็กโทรไลต์
2. อัตราส่วนโดยน้ำหนักผงขี้เถ้าโทดของแบตเตอรี่อัลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วต่อปริมาตรกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้น 0.5 mol/L ที่เติมตัวรีดิวซ์ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) 6 ml ต่อกรดซัลฟิวริก 100 ml ที่อัตราส่วน 1:20 มีประสิทธิภาพการชะละลายแมงกานีสสูงถึง 85%
3. การสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์เฟส α - MnO_2 และ γ - MnO_2 ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลจากสารละลายตั้งต้นได้จากการชะละลายผงขี้เถ้าโทดจากแบตเตอรี่อัลคาไลน์ที่ใช้งานแล้วด้วยกรด สรุปผลการทดลองได้ดังนี้

อัตราส่วนที่มีประสิทธิภาพการกู้คืนแมงกานีสสูงที่สุดในการสังเคราะห์ α - MnO_2 และ γ - MnO_2 คือสารละลายที่ได้จากการชะละลายด้วยกรดที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักผงขี้เถ้าโทดของแบตเตอรี่อัลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วต่อปริมาตรกรดซัลฟิวริก 1:20 โดย α - MnO_2 มีลักษณะเป็นเส้นใยมีความยาว $1.18 \pm 0.46 \mu m$ และเส้นผ่านศูนย์กลาง $177.46 \pm 0.07 nm$ ในขณะที่ γ - MnO_2 มีลักษณะเป็นผลึกรูปเข็มในระดับนาโนเรียงตัวคล้ายหอยเม่น (nano-urchin) เส้นใยมีความยาว $0.92 \pm 0.42 \mu m$ และเส้นผ่านศูนย์กลางที่ $42.69 \pm 0.02 nm$

4. ลำดับประสิทธิภาพการกู้คืนของวัสดุเชิงประกอบด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลจากสารละลายที่เตรียมจากแบตเตอรี่อัลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งาน แสดงดังต่อไปนี้:

$$\alpha\text{-MnO}_2/\text{SC} (95\%) > \alpha\text{-MnO}_2/\text{C} (69\%) > \gamma\text{-MnO}_2/\text{SC} (46\%)$$

5. การเตรียมวัสดุเชิงประกอบของแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอนพรุน เพื่อให้ได้ผงแมงกานีสไดออกไซด์เฟส α และ γ เคลือบบนผิวคาร์บอนพรุน เมื่อเปรียบเทียบกับแล้วพบว่า γ -MnO₂/SC จะสามารถเคลือบโดยรอบอนุภาคคาร์บอนได้ดีกว่า α -MnO₂/SC, α -MnO₂/C ซึ่งประสิทธิภาพการทำงานของวัสดุเชิงประกอบของแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอนพรุน ขึ้นอยู่กับการทำไปทดสอบการขึ้นรูปแบตเตอรี่สังกะสีไอออน และใช้งานจริง

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ในการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มัลอาจทดลองเปลี่ยนอัตราส่วนสารตั้งต้นที่ใช้ เพื่อศึกษาผลของประสิทธิภาพการกักเก็บแมงกานีสไดออกไซด์ที่เปลี่ยนไป
2. สำหรับการเตรียมวัสดุเชิงประกอบของแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอนพรุน อาจต้องมีการนำไปขึ้นรูปเป็นแบตเตอรี่สังกะสีไอออน เพื่อทดสอบประสิทธิภาพการใช้งานเทียบกับแบตเตอรี่ทางการค้า

บรรณานุกรม

- [1] Jun Ming, Jing Guo, Chuan Xia, Wenxi Wang, Husam N Alshareef, (2018). Zinc-ion batteries: Materials, mechanisms, and applications, Materials Science & Engineering, 58-84
- [2] Jean Paul Miralda, (2013). Economic Feasibility of a Novel Alkaline Battery Recycling Process, Major Qualifying Projects
- [3] Wangwang Xu, Ying Wang, (2019). Recent Progress on Zinc-Ion Rechargeable Batteries: <https://link.springer.com/article/10.1007/s40820-019-0322-9>.
- [4] จอมยุทธ แห่งบ้านจอมยุทธ. (2000). เซลล์แอลคาไลน์ (Alkaline cell). : https://www.baanjom-yut.com/library_2/extension2/alkaline_cell/index.html.
- [5] Jing Zhang, Yingxue Cui, Guangcun Shan, (2019). Metal oxide nanomaterials for pseudo capacitors, Department of Energy and Materials Engineering, Dongguk University-Seoul.
- [6] ชีรวิฑูรย์ ตันนุกิจ, (2015). การประยุกต์ใช้เทคโนโลยีโลหะวิทยาและแต่งแร่เพื่อการออกแบบศูนย์เทคโนโลยีรีไซเคิล, กรุงเทพฯ: กลุ่มเทคโนโลยีอุตสาหกรรมพื้นฐาน สำนักอุตสาหกรรมพื้นฐาน กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่
- [7] ฉวีวรรณ จันทร์เณร, ศรการ อักษรแก้ว, (2018). การประยุกต์ใช้เทคโนโลยีการผลิตโลหะเป้าหมายจากแร่ที่อยู่ภายใต้การกำกับดูแลของกรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและเหมืองแร่เพื่อเป็นแนวทางในการ Recycle โลหะจากของเสียที่ศักยภาพ: กรณีศึกษาทองคำและสังกะสี, กรุงเทพฯ: กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่.
- [8] Author Archive, (2017). การสังเคราะห์สารโดยวิธีไฮโดรเทอร์มัล: <http://glasswarechemical.com/scientific-equipment>
- [9] Joe Ferron, (2002). The control of manganese in acidic leach liquors with special emphasis to laterite leach liquors, SGS minerals services technical paper
- [10] Skogstad Ellinore, Ornfeltd Louise, (2017). Recycling Zinc from Alkaline batteries: Recovering zinc from 1.5V AA alkaline batteries through hydrometallurgical techniques, (Bachelor's Thesis), Chalmers University of Technology, Division of Water Environmental Technology, Department of Civil and Environmental Engineering
- [11] Denise Crocche, Romano Espinosa, Marcelo Borges Mansur, (2012). Recycling batteries, Waste electrical and electronic equipment (WEEE) handbook, 365-384

- [12] Emine Sayilgan, T Kukrer, Gokhan Civelekoglu, Francesco Ferella, Ata Akcil, Francesco Veglio and Mehmet Kitis, (2009). A review of technologies for the recovery of metals from spent alkaline and zinc-carbon batteries, *Hydrometallurgy* 97, 158-166
- [13] ศุภกษัตริ์ สกกุลตั้ง, (2005). การนำโลหะกลับคืนจากแบตเตอรี่โทรศัพท์เคลื่อนที่โดยการชะละลายและตกตะกอน, *วิทยานิพนธ์ปริญญาโทบริหารธุรกิจ ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย*
- [14] Wei-Sheng Chen, Chin-Ting Liao, Kuan-Yan Lin (2017). Recovery Zinc and Manganese from Spent Battery Powder by Hydrometallurgical Route, *Energy Procedia* 107, 167-174
- [15] Yan Liu, Jie Wei, Yaxi Tian and Shiqiang Yan, (2015). The structure-property relationship of manganese oxides: highly efficient removal of methyl orange from aqueous solution, *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3, 19000-19010
- [16] Yijian Tang, Shasha Zheng, Yuxia Xu, Xiao Xiao, Huaiguo Xue and Huan Pang, (2018). Advanced batteries based on manganese dioxide and its composites, *Energy Storage Materials*, 284-309
- [17] Mihai Buzatu, (2017). Recovery of zinc and manganese from spent batteries by reductive leaching in acidic media, *Journal of Power Sources* 247, 612-617
- [18] Qiongyu Chen, (2018). Enhancing pseudocapacitive kinetics of nanostructured MnO₂ through anchoring onto biomass-derived porous carbon, *Applied Surface Science* 440, 1027-1036.
- [19] John Paul Shen, Shunnian Wu, (2004). Acid/Base-Treated Activated Carbon: Characterization of Functional Groups and Metal Adsorption Properties, *Langmuir*, 20, 6, 2233-2242
- [20] กมลพรรณ มโนวิไลกุล, (2020). การสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ที่ผ่านการใช้งานแล้วสำหรับการใช้งานในแบตเตอรี่สังกะสีไอออน, *วิทยานิพนธ์ปริญญาโทบริหารธุรกิจ ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย*