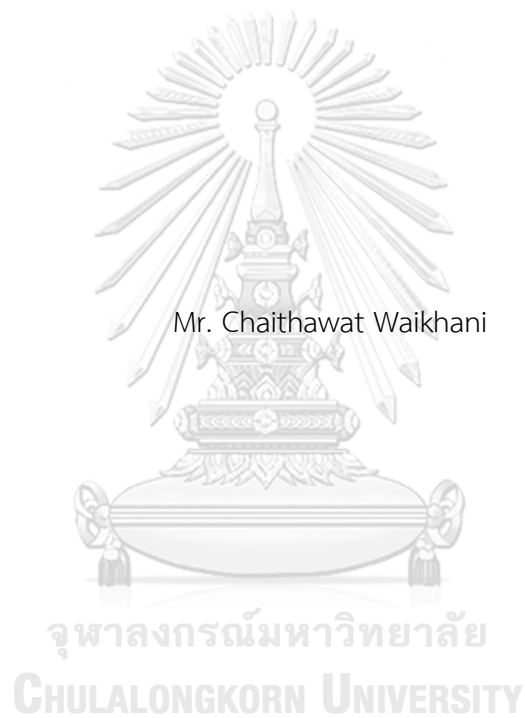


การสังเคราะห์แก๊สไดออกไซด์จากแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอนและแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการ
ใช้งานแล้วสำหรับการใช้งานในแบตเตอรี่สังกะสีไอออน



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเทคโนโลยีเซรามิก ภาควิชาวัสดุศาสตร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2564
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

SYNTHESIS OF MANGANESE DIOXIDE FROM SPENT ZINC CARBON AND ALKALINE
BATTERIES FOR ZINC-ION BATTERY APPLICATION



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

Department of Materials Science

FACULTY OF SCIENCE

Chulalongkorn University

Academic Year 2021

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์จากแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอนและแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วสำหรับการใช้งานในแบตเตอรี่สังกะสีไอออน
โดย	นายชัยรัช ไวยคณี
สาขาวิชา	เทคโนโลยีเซรามิก
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	รองศาสตราจารย์ ดร.รจนา พรประเสริฐสุข

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.พลกฤษณ์ แสงวณิช)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.กานต์ เสรีวัลย์สถิตย์)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(รองศาสตราจารย์ ดร.รจนา พรประเสริฐสุข)

..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ประสิทธิ์ พัฒนะนุวัฒน์)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(รองศาสตราจารย์ ดร.ราชธีร์ เตชไพศาลเจริญกิจ)

ชัยวัช ไวยคณิ : การสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์จากแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอนและ
 แบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วสำหรับการใช้งานในแบตเตอรี่สังกะสีไอออน. (
 SYNTHESIS OF MANGANESE DIOXIDE FROM SPENT ZINC CARBON AND
 ALKALINE BATTERIES FOR ZINC-ION BATTERY APPLICATION) อ.ที่ปรึกษาหลัก :
 รศ. ดร.รจนา พรประเสริฐสุข

งานวิจัยนี้จะเน้นศึกษาการกู้คืนแมงกานีสที่อยู่ในผงอิเล็กทรอนิกส์ของแบตเตอรี่ชนิดปฐมภูมิ
 ชนิดแบตเตอรี่แอลคาไลน์และแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอนที่ใช้งานแล้ว ให้กลับมาใช้ใหม่โดยใช้วิธีการ
 ชะละลายด้วยกรด ซึ่งได้มีการปรับสภาวะในการชะละลาย ได้แก่ อุณหภูมิการชะละลาย
 (อุณหภูมิห้องและ 80 °C) สัดส่วนของแข็งต่อของเหลวโดยน้ำหนัก (1:20 – 1:5) ความเข้มข้นกรด
 ซัลฟิวริก (0.5 M-10 M) และการเติมตัวรีดิวซ์เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการชะละลายแมงกานีส
 (ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และ โซเดียมซัลไฟด์) ผลของประสิทธิภาพการชะละลายแมงกานีสด้วย
 กรด (LE) พบว่ามีค่าอยู่ในช่วง 15-78 % ในกรณีของแบตเตอรี่แอลคาไลน์ และ 27-88 % ในกรณี
 ของแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอน โดยค่า LE สูงที่สุดของแบตเตอรี่ทั้งสองชนิดคือ การชะละลายใน
 สภาวะการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ความเข้มข้น 0.6 M จากนั้นจะใช้สารละลายที่ได้จาก
 การชะละลายด้วยกรดเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ด้วยกระบวนการไฮโดร
 เทอร์มัลที่สภาวะต่างๆ พบว่าประสิทธิภาพของการกู้คืนแมงกานีสโดยรวม (OE) ในทุกสภาวะจะอยู่
 ในช่วง 8-85% และสภาวะการชะละลายจะส่งผลต่อเฟสและโครงสร้างจุลภาคของแมงกานีสได
 ออกไซด์ที่เตรียมได้ ซึ่งค่า OE สูงที่สุดจะได้รับการสังเคราะห์ด้วยโดยใช้สารละลายที่ได้จาก
 การชะละลายด้วยการใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวรีดิวซ์ เติมแอมโมเนียมซัลเฟตและ
 แอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟตที่อุณหภูมิ 140 °C เป็นเวลา 24 h ซึ่งได้แมงกานีสไดออกไซด์เฟส α -
 MnO_2 เมื่อนำแมงกานีสไดออกไซด์จากการรีไซเคิลไปใช้ในขั้วแคโทดของแบตเตอรี่สังกะสีไอออน
 แบบเซลล์มาตรฐาน CR2025 พบว่าเฟสและโครงสร้างจุลภาคของแมงกานีสไดออกไซด์ส่งผลต่อ
 ความจุไฟฟ้าจำเพาะ โดยพบว่าแมงกานีสไดออกไซด์เฟส γ^{α} - MnO_2 ที่รีไซเคิลจากแบตเตอรี่แอล
 คาไลน์จะให้ความจุไฟฟ้าจำเพาะสูงที่สุด

สาขาวิชา เทคโนโลยีเซรามิก

ลายมือชื่อนิสิต

ปีการศึกษา 2564

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก

6270189423 : MAJOR CERAMIC TECHNOLOGY

KEYWORD: Alkaline batteries, Zn-C batteries, Manganese dioxide, Zn-ion batteries

Chaithawat Waikhani : SYNTHESIS OF MANGANESE DIOXIDE FROM SPENT ZINC CARBON AND ALKALINE BATTERIES FOR ZINC-ION BATTERY APPLICATION. Advisor: Assoc. Prof. ROJANA PORNPRASERTSUK, Ph.D.

This research focuses on Mn recovery from spent primary batteries (i.e. alkaline and Zn-C batteries) by leaching process as the first step. The leaching conditions were optimized by adjusting the following parameters: (i) leaching temperature (room temperature and 80 °C), (ii) solid to liquid weight ratio (1:20 – 1:5) and (iii) reducing agent (H₂O₂ and Na₂S). The leaching efficiencies (LE) of 15-78 % and 27-84% were achieved for the leaching of alkaline battery and Zn-C battery electrode powders, respectively. The highest LE was observed when leaching with 0.5 M sulfuric acid with the addition of 0.6 M H₂O₂. The leaching solutions at various leaching conditions were subsequently used as precursors for MnO₂ synthesis by hydrothermal process. The results show that Mn overall recovery efficiencies (OE) of 8-85 % were achieved at various leaching conditions. The highest OE was observed when α -MnO₂ was synthesized under the leaching solutions from (NH₄)₂S₂O₈ and with the addition of (NH₄)₂SO₄ at 140 °C for 24 h. The recycled MnO₂ samples at various synthesis and leaching conditions were subsequently used in the cathode of Zn-ion batteries CR2025-type coin cells. Phase and morphology of the recycled MnO₂ crucially affected the specific capacity. The highest specific capacity was achieved when γ^{α} -MnO₂ with high surface area was utilized.

Field of Study: Ceramic Technology

Student's Signature

Academic Year: 2021

Advisor's Signature

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ สำเร็จลุล่วงได้ ด้วยความกรุณาจาก รศ.ดร. รจนา พรประเสริฐสุข อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ผู้ซึ่งคอยให้ความรู้ คำแนะนำ ให้ความช่วยเหลือชี้แนะแนวทางในการดำเนินงาน และแก้ปัญหาต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นในระหว่างการทำนิพนธ์วิจัย ตลอดจนการตรวจสอบแก้ไขข้อบกพร่องต่าง ๆ ในงานวิจัยนี้จนสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี ผู้จัดทำขอขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

ขอขอบคุณทุนการศึกษาจากศูนย์ความเป็นเลิศด้านเทคโนโลยีปิโตรเคมีและวัสดุ (PETROMAT) โครงการGAICCE Research Grant from ASEAN University Network/Southeast Asia Engineering Education Development Network (AUN/SEED-net) และคำปรึกษาในส่วนของขั้นตอนการขะละลายและการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์จาก บริษัท สยามฟริท จำกัด

ขอขอบคุณ ผศ.ดร. ประสิทธิ์ พัฒนะนุวัฒน์ และ รศ.ดร. สุรเทพ เขียวหอม ที่ให้ความอนุเคราะห์ ช่วยเหลือ ในการใช้เครื่องมือสำหรับเตรียมแบตเตอรี่สังกะสีไอออนและเครื่องทดสอบแบตเตอรี่ รวมทั้งคณาจารย์ ภาควิชาวัสดุศาสตร์ สำหรับความรู้ ความช่วยเหลือในทุก ๆ ด้าน ทำให้ข้าพเจ้ารู้สึกอบอุ่นใจที่ได้เข้ามาศึกษาในระดับปริญญาโทที่ภาควิชาวัสดุศาสตร์แห่งนี้

ขอขอบคุณ ดร. อธิวัฒน์ แทนคำ และนางสาวกมลพรรณ มโนวิไลกุล รวมถึงพี่จ้อย พี่เหลียง และพี่ ๆ ทุกคน ที่ให้ความรู้ และความช่วยเหลือตลอดการดำเนินงานวิจัยนี้

ท้ายที่สุดนี้ ขอขอบพระคุณบิดา มารดา ญาติพี่น้อง และเพื่อน ๆ ทุกคนที่คอยให้ความรัก คอยให้กำลังใจ และส่งเสริมสนับสนุนในทุก ๆ ตลอดช่วงเวลาที่ได้รับการศึกษาที่นี้ จนกระทั่งวิทยานิพนธ์สำเร็จลงได้

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ชัยรัช ไวยคณี

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ง
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญรูปภาพ.....	ฎ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ที่มาและความสำคัญ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	2
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัย.....	3
2.1 แบตเตอรี่ปฐมภูมิ.....	3
2.1.1 แบตเตอรี่แอลคาไลน์.....	3
2.1.2 แบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอน.....	4
2.2 กระบวนการชะละลายผงขี้แบตเตอรี่ปฐมภูมิด้วยกรด.....	5
2.3 การสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล.....	8
2.4 แบตเตอรี่สังกะสีไอออน.....	10
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย.....	16
3.1 ขั้นตอนการชะละลายผงอิเล็กโทรดของแบตเตอรี่แอลคาไลน์และแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอนที่ ใช้งานแล้วด้วยกรดซัลฟิวริก.....	16

3.1.1 การเตรียมผงอิเล็กทรอนิกส์ของแบตเตอรี่แอลคาไลน์และแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอนที่ใช้งานแล้ว.....	16
3.1.2 การชะละลายผงอิเล็กทรอนิกส์ของแบตเตอรี่แอลคาไลน์ด้วยกรดซัลฟิวริก	16
3.1.3 การชะละลายผงอิเล็กทรอนิกส์ของแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอนด้วยกรดซัลฟิวริก	18
3.1.4 การคำนวณประสิทธิภาพการชะละลายแมงกานีสไอออนในสภาวะการชะละลายด้วยกรดต่าง ๆ.....	18
3.2 ขั้นตอนการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์จากสารละลายที่ได้จากการชะละลายด้วยกรด .	19
3.2.1 ขั้นตอนการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์สภาวะ S1 จากสารละลายที่ได้จากการชะละลายด้วยกรด	20
3.2.2 ขั้นตอนการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์สภาวะ S2 จากสารละลายที่ได้จากการชะละลายด้วยกรด	20
3.2.3 ขั้นตอนการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์สภาวะ S3 จากสารละลายที่ได้จากการชะละลายด้วยกรด	21
3.3 ขั้นตอนการเตรียมแบตเตอรี่สังกะสีไอออนโดยใช้แมงกานีสไดออกไซด์จากการรีไซเคิลเป็นขั้วแคโทด.....	22
3.3.1 ขั้นตอนการเตรียมขั้วแคโทดที่ใช้แมงกานีสไดออกไซด์จากการรีไซเคิล	22
3.3.2 ขั้นตอนการประกอบแบตเตอรี่สังกะสีไอออนแบบเซลล์กระดุมและทดสอบสมรรถนะของแบตเตอรี่.....	23
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผล.....	26
4.1 ผลการเตรียมและวิเคราะห์สมบัติผงอิเล็กทรอนิกส์เพื่อใช้ในกระบวนการชะละลายด้วยกรด	26
4.1.1 องค์ประกอบทางเคมีของแบตเตอรี่ที่ใช้งานแล้ว	26
4.1.2 เฟสของผงอิเล็กทรอนิกส์ในแบตเตอรี่แอลคาไลน์และแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอนหลังล้าง	27
4.1.3 โครงสร้างจุลภาคและองค์ประกอบเคมีของผงอิเล็กทรอนิกส์ในแบตเตอรี่แอลคาไลน์และแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอนที่ใช้งานแล้ว	28
4.2 ผลการศึกษาประสิทธิภาพการชะละลายแมงกานีสจากผงอิเล็กทรอนิกส์ในแบตเตอรี่ปฐมภูมิด้วยกรด	30

4.2.1 ผลการศึกษาประสิทธิภาพการชะละลายแมงกานีสจากผงอิเล็กทรอนิกส์ในแบตเตอรี่แอลคาไลน์.....	30
4.2.2 ผลการศึกษาประสิทธิภาพการชะละลายแมงกานีสจากผงอิเล็กทรอนิกส์แบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอน.....	33
4.3 ผลการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ที่จากแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ใช้งานแล้วด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล.....	36
4.3.1 ผลการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ที่จากแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ใช้งานแล้วด้วยสภาวะ S1.....	36
4.3.2 ผลการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ที่จากแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ใช้งานแล้วด้วยสภาวะ S2.....	45
4.3.3 ผลการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ที่จากแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ใช้งานแล้วด้วยสภาวะ S3.....	48
4.4 ผลการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์จากสารละลายที่ได้จากชะละลายด้วยกรดของแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอนที่ผ่านการใช้งานแล้ว.....	57
4.4.1 ผลการวิเคราะห์เฟสและโครงสร้างจุลภาคของแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ ...	57
4.4.2 ผลการคำนวณประสิทธิภาพของการกู้คืนแมงกานีสจากการสังเคราะห์ (SE) และประสิทธิภาพของการกู้คืนแมงกานีสโดยรวม (OE).....	60
4.5 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะแบบ BET ของแมงกานีสไดออกไซด์.....	64
4.6 ผลการทดสอบสมรรถนะของแบตเตอรี่สังกะสีไอออนที่เตรียมจากแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้.....	66
บทที่ 5 สรุปการวิจัยและข้อเสนอแนะ	73
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	73
5.1.1 ผลการชะละลายแมงกานีสจากผงอิเล็กทรอนิกส์แบตเตอรี่แอลคาไลน์และแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอนด้วยกรด	73
5.1.2 ผลการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์จากสารละลายที่ได้จากการชะละลายด้วยกรดโดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล	73

5.1.3 ผลการวิเคราะห์สมรรถนะในแบตเตอรี่สังกะสีไอออนจากแมงกานีสไดออกไซด์ที่ สังเคราะห์ได้	74
5.2 ข้อเสนอแนะ	74
บรรณานุกรม.....	75
ประวัติผู้เขียน.....	81



สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 2.1 พารามิเตอร์ที่ใช้ในการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์เฟสต่างๆ โดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล และการให้ความร้อน	9
ตารางที่ 2.2 สรุบบัญญัติต่าง ๆ ที่ส่งผลต่อสมรรถนะในแบตเตอรี่สังกะสีไอออน.....	14
ตารางที่ 3.1 สภาวะที่ใช้ในการปรับอุณหภูมิ สัดส่วนของแข็งต่อของเหลวและความเข้มข้นที่ใช้ในการชะละลาย.....	17
ตารางที่ 3.2 สภาวะที่ใช้ในการชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริกด้วยการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์....	17
ตารางที่ 3.3 สภาวะที่ใช้ในการชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริกด้วยการเติมเติมโซเดียมซัลไฟด์.....	17
ตารางที่ 3.4 สภาวะที่ใช้ในการชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริกของผงอิเล็กโทรดในแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอน.....	18
ตารางที่ 3.5 ตารางสรุปสภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์โดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลและการให้ความร้อน	21
ตารางที่ 3.6 สรุปชนิดของแมงกานีสไดออกไซด์ที่เลือกมาใช้ในการเป็นขั้วแคโทดสำหรับการทดสอบแบตเตอรี่	24
ตารางที่ 4.1 องค์ประกอบทางเคมีของแบตเตอรี่แอลคาไลน์จากเทคนิค XRF.....	27
ตารางที่ 4.2 องค์ประกอบทางเคมีของแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอน จากเทคนิค XRF.....	27
ตารางที่ 4.3 องค์ประกอบทางเคมีของแบตเตอรี่แอลคาไลน์และแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอนที่ใช้งานแล้วจากเทคนิค EDS.....	30
ตารางที่ 4.4 ตารางสรุปประสิทธิภาพการชะละลายแมงกานีสจากผงอิเล็กโทรดในแบตเตอรี่แอลคาไลน์ด้วยกรดที่สภาวะต่างๆ.....	32
ตารางที่ 4.5 ประสิทธิภาพการชะละลายแมงกานีสจากผงอิเล็กโทรดแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอนเปรียบเทียบกับผงอิเล็กโทรดแบตเตอรี่แอลคาไลน์	35
ตารางที่ 4.6 สรุปสภาวะการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์และชนิดของสารละลายตั้งต้นที่ได้จากการชะละลายด้วยกรดที่สภาวะต่าง ๆ	36

ตารางที่ 4.7 ผลการวิเคราะห์เฟสของแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากสภาวะ S1 เมื่อใช้สารละลายที่ได้จากการชะละลายที่สภาวะต่าง ๆ	41
ตารางที่ 4.8 องค์ประกอบทางเคมีของแมงกานีสไดออกไซด์สภาวะ S1	44
ตารางที่ 4.9 ผลการวิเคราะห์เฟสของแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากสภาวะ S2 โดยใช้สารละลายที่ได้จากการชะละลายด้วยกรดที่สภาวะต่าง ๆ	46
ตารางที่ 4.10 องค์ประกอบทางเคมีของแมงกานีสไดออกไซด์สภาวะ S2	48
ตารางที่ 4.11 ผลการวิเคราะห์เฟสแมงกานีสไดออกไซด์จากการสังเคราะห์ด้วยสภาวะ S3	49
ตารางที่ 4.12 ประสิทธิภาพการกู้คืนแมงกานีสจากแบตเตอรี่แอลคาไลน์โดยคำนวณจากผงอิเล็กโทรดและสารละลายที่ได้จากการชะละลายด้วยกรด	56
ตารางที่ 4.13 ผลการวิเคราะห์เฟสแมงกานีสไดออกไซด์จากสภาวะ S1	57
ตารางที่ 4.14 องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค EDS ของแมงกานีสไดออกไซด์สภาวะ S1	59
ตารางที่ 4.15 ผลการวิเคราะห์เฟสแมงกานีสไดออกไซด์จากสภาวะ S2	59
ตารางที่ 4.16 ประสิทธิภาพการกู้คืนแมงกานีสจากแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอน	64
ตารางที่ 4.17 ผลวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะจำเพาะแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้	65
ตารางที่ 4.18 สรุปพื้นที่ผิวจำเพาะจำเพาะ เฟส และประสิทธิภาพการกู้คืนโดยรวมของแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์จากสภาวะต่างๆ	65
ตารางที่ 4.19 สรุปพื้นที่ผิวจำเพาะจำเพาะ เฟส ประสิทธิภาพการกู้คืนโดยรวม และความจุไฟฟ้าจำเพาะ	72

สารบัญรูปภาพ

	หน้า
รูปที่ 2.1 แบตเตอรี่แอลคาไลน์และส่วนประกอบของแบตเตอรี่แอลคาไลน์	4
รูปที่ 2.2 แบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอนและส่วนประกอบของแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอน	5
รูปที่ 2.3 แบตเตอรี่สังกะสีไอออน [15]	12
รูปที่ 3.1 กระบวนการชะละลายด้วยกรดและการชะละลายด้วยกรดที่อุณหภูมิสูง	19
รูปที่ 3.2 การสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลและการให้ความร้อนใน อ่างน้ำมัน	22
รูปที่ 3.3 การเตรียมขั้วแคโทดด้วยเครื่อง doctor-blade coater	23
รูปที่ 3.4 เครื่องตัดเซลล์กระดุม ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.5 cm	23
รูปที่ 3.5 เครื่องทดสอบสมรรถนะแบตเตอรี่	24
รูปที่ 3.6 แผนผังสรุปขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย	25
รูปที่ 4.1 เฟสองค์ประกอบของผงอิเล็กโทรดในแบตเตอรี่ที่ใช้งานแล้วของแบตเตอรี่ปฐมภูมิชนิด (ก) แบตเตอรี่แอลคาไลน์ และ (ข) แบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอน	28
รูปที่ 4.2 โครงสร้างจุลภาคของผงอิเล็กโทรดในแบตเตอรี่ที่ใช้งานแล้วของแบตเตอรี่ปฐมภูมิชนิด (ก) แบตเตอรี่แอลคาไลน์ และ (ข) แบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอน	29
รูปที่ 4.3 ประสิทธิภาพการชะละลายแมงกานีสด้วยกรดของผงอิเล็กโทรดแบตเตอรี่แอลคาไลน์	33
รูปที่ 4.4 ประสิทธิภาพการชะละลายแมงกานีสด้วยกรดของผงอิเล็กโทรดแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอน	34
รูปที่ 4.5 ประสิทธิภาพการชะละลายแมงกานีสด้วยกรดของแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอน	35
รูปที่ 4.6 เฟสของแมงกานีสไดออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยสภาวะ S1 ที่สภาวะการชะละลาย ที่อุณหภูมิ 80 °C	37
รูปที่ 4.7 เฟสของแมงกานีสไดออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยสภาวะ S1 ที่สภาวะการเติม ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวรีดิวซ์	38

รูปที่ 4.8 เฟสของแมงกานีสไดออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยสภาวะ S1 ที่สภาวะการเติมโซเดียมซัลไฟด์เป็นตัวรีดิวซ์.....	39
รูปที่ 4.9 เฟสของแมงกานีสไดออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยสภาวะ S1	40
รูปที่ 4.10 เฟสของแมงกานีสไดออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยสภาวะ S1 โดยทดลองปรับความเข้มข้นของสารตั้งต้น	41
รูปที่ 4.11 โครงสร้างจุลภาคของแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้สารละลายที่ได้จากการชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริกที่สภาวะ (ก) ใช้กรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 M ที่อุณหภูมิห้อง (ข) ใช้กรดซัลฟิวริกเข้มข้น 1 M ที่อุณหภูมิ 80°C (ค) ใช้กรดซัลฟิวริกเข้มข้น 2 M (ง) ใช้กรดซัลฟิวริกเข้มข้น 5 M (จ) ใช้กรดซัลฟิวริกเข้มข้น 10 M.....	42
รูปที่ 4.12 โครงสร้างจุลภาคของแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้สารละลายที่ได้จากการชะละลายที่สภาวะ (ก) เติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 0.1 M (ข) เติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 0.3 M (ค) เติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 0.6 M (ง) เติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 0.6 M (ไม่บดและคัดขนาด) ...	43
รูปที่ 4.13 โครงสร้างจุลภาคของแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้สารละลายที่ได้จากการชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริกโดยใช้ตัวรีดิวซ์โซเดียมซัลไฟด์ที่ความเข้มข้น (ก) 0.1 M (ข) 0.3 M.....	44
รูปที่ 4.14 เฟสของแมงกานีสไดออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยสภาวะ S2	45
รูปที่ 4.15 โครงสร้างจุลภาคของแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ในสภาวะ S2 โดยใช้สภาวะการชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริกที่สภาวะ (ก) กรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 M ที่อุณหภูมิห้อง (ข) กรดซัลฟิวริกเข้มข้น 1 M ที่อุณหภูมิ 80 °C (ค) กรดซัลฟิวริกเข้มข้น 2 M ที่อุณหภูมิ 80 °C	47
รูปที่ 4.16 โครงสร้างจุลภาคของแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ในสภาวะ S2 โดยใช้สภาวะการชะละลายด้วยกรดแบบเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวรีดิวซ์ที่ความเข้มข้น (ก) 0.1 M (ข) 0.3 M (ค) 0.6 M.....	47
รูปที่ 4.17 โครงสร้างจุลภาคของแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ในสภาวะ S2 โดยใช้สภาวะการชะละลายด้วยกรดแบบเติมโซเดียมซัลไฟด์เป็นตัวรีดิวซ์ที่ความเข้มข้น (ก) 0.1 M (ข) 0.3 M	48
รูปที่ 4.18 เฟสของแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์จากสภาวะ S3.....	49
รูปที่ 4.19 ประสิทธิภาพการกู้คืนแมงกานีสจากการสังเคราะห์ (SE) แมงกานีสไดออกไซด์ด้วยสภาวะ S1 โดยใช้สารละลายที่ได้จากการชะละลายด้วยกรดที่สภาวะต่าง ๆ เป็นสารตั้งต้น.....	51

รูปที่ 4.20 ประสิทธิภาพการกักเก็บแรงแม่เหล็กจากโดยรวม (OE) ด้วยสภาวะ S1 โดยใช้สารละลายที่ได้จากการชะละลายด้วยกรดที่สภาวะต่าง ๆ เป็นสารตั้งต้น.....	52
รูปที่ 4.21 ประสิทธิภาพการกักเก็บแรงแม่เหล็กจากการสังเคราะห์ (SE) แม่เหล็กไนสไดออกไซด์ด้วยสภาวะ S2 โดยใช้สารละลายที่ได้จากการชะละลายด้วยกรดที่สภาวะต่างๆ เป็นสารตั้งต้น.....	53
รูปที่ 4.22 ประสิทธิภาพการกักเก็บแรงแม่เหล็กจากโดยรวม (OE) ด้วยสภาวะ S2 โดยใช้สารละลายที่ได้จากการชะละลายด้วยกรดที่สภาวะต่าง ๆ เป็นสารตั้งต้น.....	53
รูปที่ 4.23 ประสิทธิภาพการกักเก็บแรงแม่เหล็กจากการสังเคราะห์ (SE) แม่เหล็กไนสไดออกไซด์ด้วยสภาวะ S3 โดยใช้สารละลายที่ได้จากการชะละลายด้วยกรดที่สภาวะต่างๆ เป็นสารตั้งต้น.....	54
รูปที่ 4.24 ประสิทธิภาพการกักเก็บแรงแม่เหล็กจากโดยรวม (OE) ด้วยสภาวะ S3 โดยใช้สารละลายที่ได้จากการชะละลายด้วยกรดที่สภาวะต่างๆ เป็นสารตั้งต้น.....	55
รูปที่ 4.25 เฟสของแม่เหล็กไนสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์จากสภาวะ S1 ในกรณีแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอน.....	58
รูปที่ 4.26 โครงสร้างจุลภาคของแม่เหล็กไนสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์กรณีแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอนโดยใช้สภาวะการชะละลาย (ก) การชะละลายที่อุณหภูมิห้องโดยไม่เติมตัวรีดิวซ์ (ข) การเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวรีดิวซ์ (ค) การเติมโซเดียมซัลไฟด์เป็นตัวรีดิวซ์.....	58
รูปที่ 4.27 เฟสของแม่เหล็กไนสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์จากสภาวะ S2 ในกรณีแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอน.....	60
รูปที่ 4.28 ประสิทธิภาพการกักเก็บแรงแม่เหล็กจากการสังเคราะห์ (SE) ด้วยสภาวะ S1 กรณีแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอน.....	61
รูปที่ 4.29 ประสิทธิภาพการกักเก็บแรงแม่เหล็กจากโดยรวม (OE) ด้วยสภาวะ S1 กรณีแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอน.....	62
รูปที่ 4.30 ประสิทธิภาพการกักเก็บแรงแม่เหล็กจากการสังเคราะห์ (SE) ด้วยสภาวะ S2 กรณีแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอน.....	63
รูปที่ 4.31 ประสิทธิภาพการกักเก็บแรงแม่เหล็กจากโดยรวม (OE) ด้วยสภาวะ S2 กรณีแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอน.....	63
รูปที่ 4.32 ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะต่อรอบการใช้งานสภาวะ S1.....	67
รูปที่ 4.33 ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะต่อรอบการใช้งานสภาวะ S2.....	68

รูปที่ 4.34 ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะต่อรอบการใช้งานสภาวะ S1-3 69

รูปที่ 4.35 ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะต่อรอบการใช้งานรวมสภาวะ 60 รอบ (ก) เซลล์แบตเตอรี่ที่ใช้
 แฉงกานีสไดออกไซด์จากการรีไซเคิล (ข) เซลล์แบตเตอรี่ที่ใช้แฉงกานีสไดออกไซด์จากสารตั้งต้นทาง
 การค้า [13] 70

รูปที่ 4.36 ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะต่อรอบการใช้งานที่ 0-1000 รอบ 71



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญ

ในปัจจุบันที่อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์และเครื่องใช้ไฟฟ้าต่าง ๆ ได้เข้ามามีบทบาทเป็นอย่างมากในชีวิตประจำวันของมนุษย์ เช่น โทรศัพท์มือถือ ไฟฉาย กล้องถ่ายรูป นาฬิกา เป็นต้น สิ่งต่าง ๆ เหล่านี้ล้วนจำเป็นต้องใช้พลังงานจากแบตเตอรี่ ซึ่งเป็นอุปกรณ์ชนิดหนึ่งที่มีความสามารถในการนำพลังงานเคมีที่กักเก็บไว้เป็นพลังงานไฟฟ้า ประกอบด้วยเซลล์ตั้งแต่ 2 เซลล์ขึ้นไปมาประกอบกัน คือ ขั้วแอโนด และขั้วแคโทด สามารถต่อกันแบบอนุกรมหรือแบบขนานก็ได้ มีสารละลายเกลือ กรดหรือเบส ทำหน้าที่เป็นอิเล็กโทรไลต์ โดยที่อิเล็กตรอนจะสะสมอยู่ที่ขั้วแอโนดของแบตเตอรี่ เมื่อมีการต่อเชื่อมระหว่างอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่าง ๆ เข้ากับขั้วแอโนดและขั้วแคโทดของแบตเตอรี่ จะเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าขึ้นซึ่งที่ขั้วแอโนดจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันอิเล็กตรอนจะถูกถ่ายโอนผ่านทางวงจรภายนอกและที่ขั้วแคโทดเกิดปฏิกิริยารีดักชันซึ่งเป็นการรับอิเล็กตรอนเข้ามา และเปลี่ยนเป็นพลังงานเคมีเป็นพลังงานไฟฟ้าโดยตรง แต่ด้วยความต้องการใช้งานของแบตเตอรี่ที่เพิ่มสูงขึ้น ส่งผลทำให้โรคัดแยกขยะได้มีการพบขยะอิเล็กทรอนิกส์จำพวกแบตเตอรี่เป็นจำนวนมาก และที่พบส่วนใหญ่ คือ แบตเตอรี่ชนิดปฐมภูมิ เช่น แบตเตอรี่แอลคาไลน์ และแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอน ซึ่งแบตเตอรี่ชนิดนี้เมื่อผ่านการใช้งานแล้วจะไม่สามารถนำกลับมาใช้งานซ้ำได้ แม้ปัจจุบันทางบริษัทผู้ผลิตแบตเตอรี่ส่วนใหญ่จะพยายามเลือกใช้วัสดุที่ไม่ส่งผลเสียต่อสิ่งแวดล้อม เช่น การทำแบตเตอรี่ที่ปราศจากสารปรอท แต่ด้วยการจัดการกับขยะเหล่านี้ด้วยวิธีการฝังกลบยังคงส่งผลทำให้สูญเสียทรัพยากรโดยเปล่าประโยชน์

ในงานวิจัยนี้ได้สนใจที่จะกู้คืนแมงกานีสที่อยู่ในส่วนของผงอิเล็กโทรดในแบตเตอรี่ชนิดปฐมภูมิชนิดแบตเตอรี่แอลคาไลน์และแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอนที่ใช้งานแล้ว ให้กลับมาใช้ใหม่โดยใช้วิธีการชะละลายด้วยกรดเพื่อให้แมงกานีสที่ผงอิเล็กโทรดในแบตเตอรี่ที่ใช้งานแล้วถูกชะออกมาในรูปของแมงกานีสไอออน ซึ่งได้มีการปรับสภาวะในการชะละลาย ได้แก่ การชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้นในช่วง 0.5-10 M ที่อุณหภูมิ 80 °C และการเติมตัวรีดิวซ์ (ได้แก่ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และโซเดียมซัลไฟด์) ที่ความเข้มข้นในช่วง 0.1-0.6 M จากนั้นสารละลายที่ได้จากการชะละลายด้วยกรดจะถูกนำไปสังเคราะห์เป็นแมงกานีสไดออกไซด์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล แมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จะถูกนำไปใช้งานในส่วนของขั้วแคโทดของแบตเตอรี่สังกะสีไอออน ซึ่งแบตเตอรี่ชนิดนี้

สามารถนำกลับมาใช้งานซ้ำได้โดยการอัดประจุ โดยคาดหวังว่าจะสามารถสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ที่มีความบริสุทธิ์สูง เฟส และโครงสร้างจุลภาคเหมาะสมต่อการนำไปใช้งานในแบตเตอรี่สังกะสีไอออน และให้สรรณณะของแบตเตอรี่ที่ใกล้เคียงกับการใช้แมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์จากสารตั้งต้นทางการค้า

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1 เพื่อศึกษาผลของความเข้มข้น ชนิดของตัวเติมและอุณหภูมิในกระบวนการชะละลายด้วยกรดต่อประสิทธิภาพการชะละลายแมงกานีสไอออนของผงขี้แคโทดในแบตเตอรี่แอลคาไลน์และแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอน

1.2.2 เพื่อสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์จากสารละลายที่ได้จากการชะละลายด้วยกรดเพื่อนำไปใช้งานในแบตเตอรี่สังกะสีไอออน

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1.3.1 ทำการชะละลายแมงกานีสจากแบตเตอรี่แอลคาไลน์และแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอนที่ใช้งานแล้วให้อยู่ในรูปของแมงกานีสซัลเฟตด้วยวิธีการชะละลายด้วยกรด โดยชะละลายที่อุณหภูมิ 25-80 °C ด้วยการปรับความเข้มข้นและสัดส่วนของแข็งต่อของเหลว รวมไปถึงการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ 0.1-0.6 M และเติมโซเดียมซัลไฟด์ที่ 0.1-0.6 M

1.3.2 สังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์สภาวะ S1 S2 และ S3 จากสารละลายที่ได้จากการชะละลายด้วยกรด โดยใช้กระบวนการไฮโดรเทอร์มัล จากนั้นตรวจสอบเฟส โครงสร้างจุลภาค และขนาดอนุภาคของผงแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้

1.3.3 เตรียมขี้แคโทดของแบตเตอรี่สังกะสีไอออนโดยใช้แมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ และทดสอบสมรรถนะของแบตเตอรี่สังกะสีไอออนแบบเซลล์มาตรฐาน CR2025

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้อนุภาคแมงกานีสไดออกไซด์จากการชะละลายผงขี้แคโทดในแบตเตอรี่แอลคาไลน์และแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอนที่เหมาะสมต่อการนำไปใช้งานในแบตเตอรี่สังกะสีไอออนที่สามารถอัดประจุซ้ำได้

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัย

ในบทนี้จะกล่าวถึง ทฤษฎี โดยจะอธิบายเกี่ยวกับ แบตเตอรี่ (ชนิดปฐมภูมิและทุติยภูมิ) กระบวนการชะละลายด้วยกรด แมงกานีสไดออกไซด์อิเล็กโทรด รวมไปถึงงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 แบตเตอรี่ปฐมภูมิ

แบตเตอรี่ คือ อุปกรณ์ชนิดหนึ่งซึ่งสามารถให้พลังงานไฟฟ้าจากแหล่งพลังงานเคมี โดยที่แหล่งพลังงานจำเป็นต้องมีวัสดุที่สามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันขึ้นเองเพื่อเปลี่ยนพลังงานเคมีเป็นพลังงานไฟฟ้า [1] แบตเตอรี่แบบเซลล์เดี่ยวจะประกอบด้วยขั้วไฟฟ้า 2 ขั้ว คือขั้วแคโทด และขั้วแอโนด และอิเล็กโทรไลต์ เมื่อต่อเข้ากับวงจรภายนอก ขั้วแอโนดจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน และขั้วแคโทดจะเกิดปฏิกิริยารีดักชัน จากนั้นอิเล็กตรอนจะถูกถ่ายโอนออกผ่านทางวงจรรภายนอกจากขั้วแอโนด ไปยังขั้วแคโทด และมีการเคลื่อนที่ของไอออนภายในอิเล็กโทรไลต์ของเซลล์แบตเตอรี่เพื่อให้เกิดการนำไฟฟ้าแบบครบวงจร

แบตเตอรี่ปฐมภูมิ คือ แบตเตอรี่ที่เป็นเซลล์กวานิกแบบใช้ครั้งเดียว หรือก็คือเมื่อผ่านการใช้งานแล้วจะไม่สามารถทำการอัดประจุเพื่อนำกลับมาใช้งานใหม่ได้ แบตเตอรี่ชนิดนี้มักมีอายุการเก็บรักษาที่ยาวนานเนื่องจากการรั่วไหลของพลังงานที่ค่อนข้างน้อย [1] เช่น แบตเตอรี่แอลคาไลน์ และแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอน

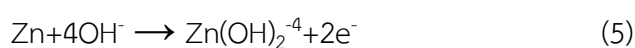
2.1.1 แบตเตอรี่แอลคาไลน์

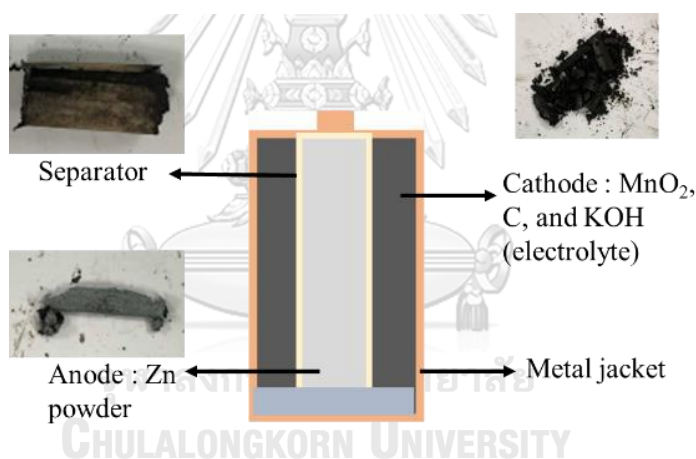
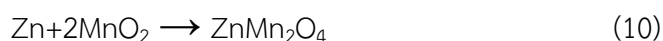
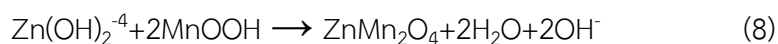
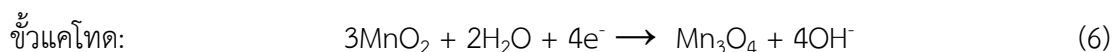
แบตเตอรี่แอลคาไลน์ มีส่วนประกอบหลักก่อนการใช้งานคือ ขั้วแอโนด(สังกะสี) แผ่นกั้นขั้ว อิเล็กโทรไลต์(โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์) และขั้วแคโทด(แมงกานีสไดออกไซด์ผสมคาร์บอนแกรไฟต์) และเมื่อหลังจากใช้งานแล้วจะมีการพบ Mn_2O_3 Mn_3O_4 หรือ $ZnMn_2O_4$ [2] โดยทั่วไปแล้วการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าของแบตเตอรี่แอลคาไลน์หลังผ่านการใช้งานแสดงได้ดังสมการต่อไปนี้[3]

ปฏิกิริยาของแบตเตอรี่แอลคาไลน์



นอกเหนือจากนี้ยังคงมีปฏิกิริยาที่ให้ผลิตภัณฑ์หลังใช้งานแบบอื่นด้วยเช่นกัน



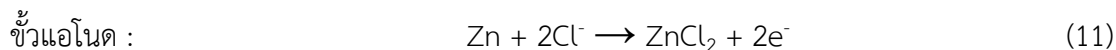


รูปที่ 2.1 แบตเตอรี่แอลคาไลน์และส่วนประกอบของแบตเตอรี่แอลคาไลน์

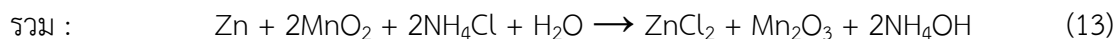
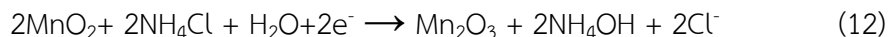
2.1.2 แบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอน

โดยทั่วไปแล้วแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอน มีองค์ประกอบโดยรวมใกล้เคียงกับแบตเตอรี่แอลคาไลน์ เพียงแต่มีความแตกต่างกันในส่วนของการออกแบบส่วนประกอบภายในของแบตเตอรี่ และอิเล็กโทรไลต์ของแบตเตอรี่ชนิดนี้มักจะถูกใช้อิเล็กโทรไลต์เป็นแอมโมเนียมคลอไรด์ หรือซิงค์คลอไรด์ [21,5] หลังจากการใช้งานปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าของแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอนแสดงดังสมการต่อไปนี้

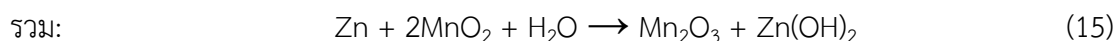
ปฏิกิริยาของแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอน



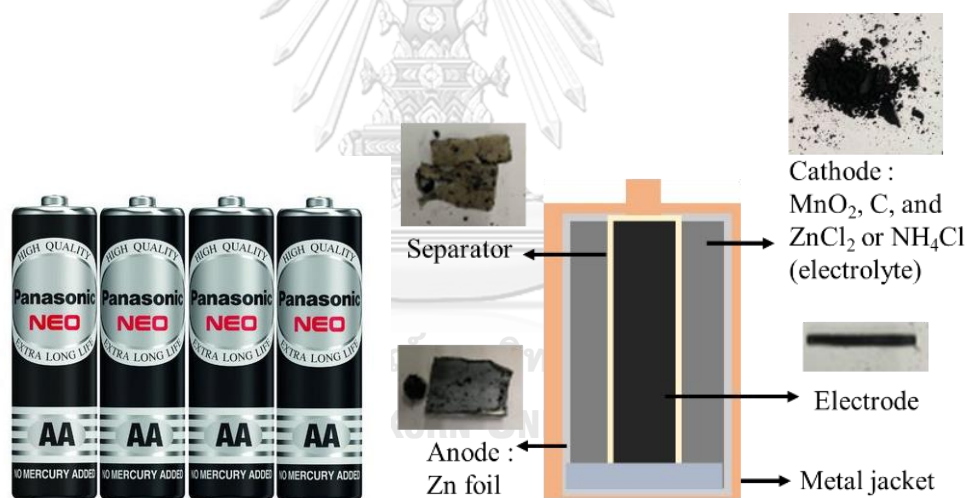
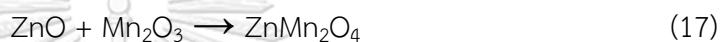
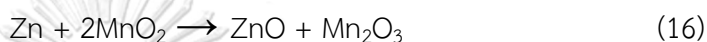
ขั้วแคโทด (เมื่อใช้ขั้วเล็กโทรไลต์เป็นแอมโมเนียมคลอไรด์):



ขั้วแคโทด (เมื่อใช้ขั้วเล็กโทรไลต์เป็นซิงค์คลอไรด์):



และในการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง Zn และ MnO_2 แบบอื่นด้วยเช่นกันดังสมการที่ 16-17 [5]

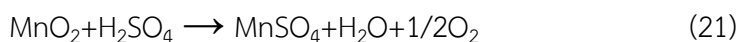
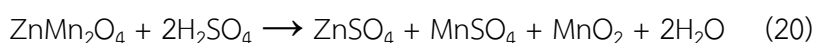
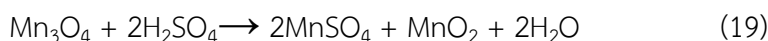


รูปที่ 2.2 แบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอนและส่วนประกอบของแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอน

2.2 กระบวนการชะละลายผงขั้วแบตเตอรี่ปรุ้มนกมิตัวกรด

กระบวนการชะละลายด้วยกรดเป็นกระบวนการแบบหนึ่งที่ใช้สารละลายกรดชะละลายไอออนของโลหะออกจากของแข็งให้ออกมาในรูปของเหลว [7] ในงานวิจัยนี้จะกล่าวถึงการใชกรดซัลฟิวริกในการชะละลายแมงกานีสที่อยู่ในผงขั้วเล็กโทรดของแบตเตอรี่ชนิดปรุ้มนกมิตัวกรดที่ใช้งานแล้ว โดยมีปฏิกิริยาแสดงดังสมการที่ 18-21 [8]





จากสมการข้างต้น จะเห็นได้ว่าในกระบวนการชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริกจะมีการเกิดแมงกานีสไดออกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้ (สมการที่ 18-20) ซึ่งปกติแล้วไม่สามารถชะละลายด้วยกรดตามสมการที่ 21 ได้อย่างมีประสิทธิภาพ จึงจำเป็นต้องมีการเติมตัวรีดิวซ์ เช่น ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ โซเดียมซัลไฟด์ เป็นต้น เพื่อช่วยรีดิวซ์และชะละลายแมงกานีสในแมงกานีสไดออกไซด์ให้เป็นแมงกานีสซัลเฟต

ปฏิกิริยาการชะละลายแมงกานีสไดออกไซด์ที่เกิดจากการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวรีดิวซ์อธิบายได้ดังสมการที่ 22



ปฏิกิริยาการชะละลายแมงกานีสไดออกไซด์ที่เกิดจากการเติมโซเดียมซัลไฟด์เป็นตัวรีดิวซ์อธิบายได้ดังสมการที่ 23



จากสมการที่ 17-18 จะเห็นว่าเมื่อมีการเติมตัวรีดิวซ์จะส่งผลทำให้แมงกานีสไดออกไซด์ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้นั้นถูกชะละลายออกมาในรูปของแมงกานีสซัลเฟต

M. Petranikova และคณะ [9] ได้นำแบตเตอรี่แอลคาไลน์และแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอนที่ใช้แล้วมาผสมรวมกันจากนั้นทำการเผาที่อุณหภูมิ 300-950 °C และทำการชะละลายด้วยกรดที่ความเข้มข้น 0.5, 1 และ 2 M ในสัดส่วนของแข็งต่อของเหลวที่ 1:10, 1:15, 1:20 และ 1:50 โดยน้ำหนัก จากงานวิจัยนี้พบว่าที่ความเข้มข้นที่มากกว่า 0.5 M และสัดส่วนตั้งแต่ 1:20 โดยน้ำหนัก ขึ้นไปจะส่งผลไม่ต่างกันแบบมีนัยสำคัญในประสิทธิภาพการชะละลายแมงกานีส ซึ่งมีค่าอยู่ที่ประมาณ 40%

M. K. Sinha และคณะ [20] ได้กล่าวถึงการชะละลายแมงกานีสด้วยกรดซัลฟิวริกที่ 1.5 M โดยเติมเฟอร์รัสซัลเฟตเป็นตัวรีดิวซ์ และทำการชะละลายที่ 90 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ส่งผลทำให้ค่าประสิทธิภาพการชะละลายแมงกานีสสูงกว่า 90% แต่ในการใช้เฟอร์รัสซัลเฟตนั้นจะทำให้เกิดธาตุเหล็กขึ้นมาในสารละลายได้ตามสมการที่ 24



M. Buzatu และคณะ [8] ได้นำแบตเตอรี่แอลคาไลน์และสังกะสีคาร์บอน มาทำการชะละลาย ด้วยที่ความเข้มข้น 0.5, 1, 2 และ 4 M ที่เวลา 30-180 นาที และเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์สำหรับเป็นตัวรีดิวซ์ ซึ่งมีประสิทธิภาพในการชะละลายเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นจนถึงที่ความเข้มข้น 2 M สำหรับเวลาที่เพิ่มขึ้นมากกว่า 60 นาที จะให้ผลไม่ต่างกันอย่างมีนัยสำคัญและการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ 6 v/v% ส่งผลทำให้ประสิทธิภาพการชะละลายเพิ่มขึ้นสูงถึง 97%

A. Shahnazi และคณะ [14] ได้ทำการชะละลายผงอาร์เซนิกไตรออกไซด์ (As_2O_3) โดยใช้โซเดียมซัลไฟด์เข้มข้น 100 g/L ในสัดส่วนของแข็งต่อของเหลว 0.163 g/mL ที่อุณหภูมิ 80 °C พบประสิทธิภาพการชะละลายอยู่ที่ 89%

K. Gu และคณะ [10] ได้ทำการหาประสิทธิภาพการชะละลายพลวงจากผงอาร์เซนิกไตรออกไซด์ ด้วยโซเดียมซัลไฟด์เข้มข้น 2.75 M ทำการชะละลายในสัดส่วนของแข็งต่อของเหลว 1:10 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 95 °C พบประสิทธิภาพการชะละลายอยู่ที่ 97.01%

B. Andak และคณะ [11] ได้นำแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ใช้แล้วมาทำการชะละลายแมงกานีสด้วยกรดที่สัดส่วนต่อน้ำ 2:1 โดยปริมาตร โดยได้ปรับอุณหภูมิในการชะละลาย เป็น 50 และ 80 °C และได้ปรับสัดส่วนของแข็งต่อของเหลว 1:10, 1:7 และ 1:5 โดยน้ำหนัก พบว่าประสิทธิภาพการชะละลายแมงกานีสเพิ่มขึ้นจาก 51% ที่อุณหภูมิ 50 °C เป็น 61% ที่อุณหภูมิ 80 °C ในสัดส่วน 1:5 และยังได้ปรับใส่ส่วนของเวลาในการชะละลายซึ่งพบว่าการใช้เวลาในการชะละลายที่สูงกว่า 60 นาที ไม่ส่งผลต่อประสิทธิภาพการชะละลายแมงกานีสที่ได้ อย่างมีนัยสำคัญ

จากงานวิจัยข้างต้นที่ได้กล่าวถึงผลของการชะละลายด้วยกรดจากวิธีต่าง ๆ ในงานวิจัยนี้จึงได้นำองค์ความรู้จากงานวิจัยต่าง ๆ ก่อนหน้ามาปรับปรุงกระบวนการชะละลายด้วยกรดในงานวิจัยนี้ ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้เลือกใช้กระบวนการชะละลายโดยใช้กรดซัลฟิวริก ที่ความเข้มข้น 0.5 M [9,13] สัดส่วนของแข็งต่อของเหลวที่ 1:20 เป็นเวลา 60 นาที [8,13] ตามงานวิจัยของ **M. Buzatu** [8], **M. Petranikova** [9] และ **กมลพรรณ มโนวิไลกุล** [13] โดยจะศึกษาผลของพารามิเตอร์ที่ใช้ในการชะละลายด้วยกรดต่อประสิทธิภาพการชะละลายแมงกานีสเพิ่มเติมดังต่อไปนี้ (i) ผลของการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ความเข้มข้นในช่วง 0.1-0.6 M (ii) ผลของการเติมโซเดียมซัลไฟด์เป็นตัวรีดิวซ์ที่ความเข้มข้นในช่วง 0.1-0.6 M (iii) ผลของการชะละลายด้วยกรดที่อุณหภูมิ 80 °C โดยไม่เติมตัวรีดิวซ์ โดยมีการปรับสัดส่วนของแข็งต่อของเหลวในช่วง 1:20-1:5 โดยคาดหวังว่าผลจากการศึกษาสถานะของกระบวนการชะละลายด้วยกรดจากงานวิจัยนี้จะเป็นประโยชน์และแนวทางในการลดต้นทุนการชะละลายแมงกานีสด้วยกรดเพื่อการขยายขนาดกระบวนการชะละลายด้วยกรดในระดับที่ใหญ่ขึ้น

2.3 การสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล

กระบวนการไฮโดรเทอร์มัล คือ กระบวนการที่ใช้สารละลายหรือสารแขวนลอยของสารตั้งต้นในน้ำ ทำปฏิกิริยาที่สภาวะใต้จุดวิกฤต (Subcritical water) อุณหภูมิที่ใช้ปกติแล้วจะอยู่ในช่วง 100-374 °C และความดัน 1.5-15 MPa [36] ซึ่งโดยปกติการเลือกใช้สภาวะจะขึ้นอยู่กับความเสถียรของเฟส อุณหภูมิและความดันนั้น ๆ กระบวนการนี้มีจุดเด่นคือสามารถสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์จากสารตั้งต้นที่เป็นของเหลวที่ต้องใช้อุณหภูมิสูง และความดันที่มากกว่าความดันปกติ

Y. Khan และคณะ [17] ได้ทำการศึกษาผลเวลาในการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลโดยใช้สารตั้งต้นคือ $MnSO_4$ 1 g และ $KClO_3$ 1.5 g ละลายในน้ำกลั่น 60 mL กวนด้วยแท่งกวนแม่เหล็ก (Magnetic stirrer) เมื่อสารละลายเป็นเนื้อเดียวกันแล้ว นำไปใส่ในกระบอกเทฟลอน (Teflon liner) และอโต้เครฟ (Auto cave) จากนั้นทำการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 160 °C เป็นเวลา 16-24 h จากการศึกษาพบว่าที่เวลาในการสังเคราะห์ที่ 16 h พบ γ - MnO_2 ที่มีรูปร่างเป็นหอยเม่นนาโน ในขณะที่เวลาในการสังเคราะห์ถูกเพิ่มไปเป็น 24 h ได้มีการพบ α - MnO_2 ที่มีลักษณะเป็นเส้นใยนาโน จากงานวิจัยนี้จึงสรุปได้ว่าเวลาที่เพิ่มขึ้นส่งผลต่อการเปลี่ยนเฟสและรูปร่างทางสัณฐานของแมงกานีสไดออกไซด์

S. Zhao และคณะ [21] ได้ทำการสังเคราะห์ α - MnO_2 ที่มีรูปร่างสัณฐานเป็นหอยเม่นด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล โดยได้ใช้สารตั้งต้นเป็น $MnSO_4$ 0.025 M ละลายในน้ำกลั่น 40 mL จากนั้นเติม $(NH_4)_2S_2O_8$ 0.005 M และกวนเป็นเวลา 20 min เมื่อสารละลายเป็นเนื้อเดียวกันแล้วทำการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 80 110 และ 140 °C เป็นเวลา 4 h จากผลการวิจัยได้พบว่าการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ทั้ง 3 สภาวะพบเฟส α - MnO_2 และที่โครงสร้างจุลภาคได้พบรูปร่างสัณฐานคล้ายคลึงหอยเม่นในอุณหภูมิการสังเคราะห์ที่ 80 และ 110 °C สำหรับอุณหภูมิการสังเคราะห์ที่ 140 °C ได้มีการพบว่ารูปร่างหอยเม่นเริ่มมีการเปลี่ยนกลายเป็นเส้นใยนาโน

Y. Liu และคณะ [12] ได้ทำการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ที่มีลักษณะสัณฐานวิทยาและโครงสร้างผลึกที่ต่างกัน ได้แก่ α - MnO_2 แบบเส้นใยนาโน, β - MnO_2 และ γ - MnO_2 เป็นต้น ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลและการให้ความร้อน โดยมีรายละเอียดดังตารางที่ 2.1 จากนั้นนำไปวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพต่าง ๆ คือ ยืนยันเฟสด้วยเทคนิค X-ray diffractometer (XRD) โครงสร้างจุลภาคพบ α - MnO_2 มีรูปร่างเป็นเส้นใยนาโน สำหรับ β - MnO_2 พบรูปร่างเป็นแท่งนาโน

และพบรูปร่างดอกนาโนใน γ -MnO₂ สำหรับพื้นผิวนั้น α -MnO₂ > γ -MnO₂ > β -MnO₂ โดยจะอยู่ที่ 29.48 20.44 และ 16.23 m²/g ตามลำดับ

ตารางที่ 2.1 พารามิเตอร์ที่ใช้ในการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์เฟสต่างๆ โดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล และการให้ความร้อน

สถานะที่	สารตั้งต้น	อุณหภูมิ (°C)	เวลา (h)	ผลิตภัณฑ์
1	MnSO ₄ ·H ₂ O + (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ + (NH ₄) ₂ SO ₄	140	12	α -MnO ₂
2	MnSO ₄ ·H ₂ O + (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	140	12	β -MnO ₂
3	MnSO ₄ ·H ₂ O + (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	80	4	γ -MnO ₂

นอกจากนี้ในงานวิจัยก่อนหน้า **กมลพรรณ มโนวิไลกุล** [13] ยังได้นำสารละลายแมงกานีสซัลเฟตที่ได้จากกระบวนการชะละลายด้วยกรดจากผงขี้แควโทดของแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ใช้งานแล้วด้วยการใช้กรดซัลฟิวริก 0.5 M และเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวรีดิวซ์ที่ 0.6 M สารละลายที่ได้ถูกนำมาใช้ในการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่สถานะ α -MnO₂, β -MnO₂ และ γ -MnO₂ โดยได้มีการปรับปรุงสถานะการสังเคราะห์ในส่วนของอุณหภูมิและเวลาในการสังเคราะห์ จากตารางที่ 2.1 โดยใน α -MnO₂ ได้เลือกใช้อุณหภูมิและเวลาในการสังเคราะห์ที่ 140 °C เป็นเวลา 24 h, β -MnO₂ 140 °C เป็นเวลา 24 h และ γ -MnO₂ ที่ 90 °C เป็นเวลา 24 h จากนั้นได้ทำการยืนยันเฟสของแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ซึ่งทั้ง 3 ซึ่งจากการวิเคราะห์เฟสพบว่าแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ มีเฟสตรงตามสถานะในการสังเคราะห์ และประสิทธิภาพการกักเก็บแมงกานีสอยู่ที่ 85% ใน α -MnO₂, β -MnO₂ 64% และ 59% ใน γ -MnO₂ สำหรับโครงสร้างจุลภาค พบรูปร่างสัณฐานมีลักษณะเป็นเส้นใยนาโนใน α -MnO₂ สำหรับ β -MnO₂ พบรูปร่างแบบแท่งนาโน และ γ -MnO₂ พบรูปร่างเป็นแบบหอยเม่นนาโน

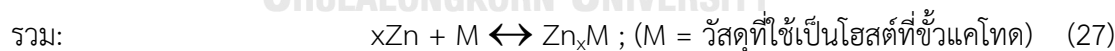
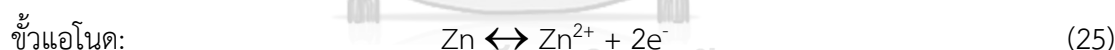
ในงานวิจัยนี้จึงได้ทำการเลือกใช้สถานะการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์จากสารละลายที่ได้จากกระบวนการชะละลายด้วยกรดโดยใช้สถานะการสังเคราะห์จากงานวิจัยก่อนหน้าของ **กมลพรรณ มโนวิไลกุล** [13] โดยเลือกสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์สถานะ S1 S2 และ S3 เนื่องจากสารละลายที่ได้จากการชะละลายด้วยกรดจะมีองค์ประกอบหลักคือแมงกานีสซัลเฟต ซึ่งตรงกับสถานะที่ใช้ในงานวิจัยก่อนหน้า ในงานวิจัยนี้ได้มีการศึกษาเพิ่มเติมในส่วนของผลของสารละลาย

แมงกานีสที่ได้จากการชะละลายด้วยกรดที่สภาวะต่าง ๆ ต่อโครงสร้างจุลภาคและเฟสของแมงกานีสไดออกไซด์รวมถึงประสิทธิภาพการกักเก็บแมงกานีส

2.4 แบตเตอรี่สังกะสีไอออน

แบตเตอรี่สังกะสีไอออน เป็นแบตเตอรี่ทุติยภูมิชนิดหนึ่ง ที่ในปัจจุบันได้รับการศึกษาวิจัยเป็นอย่างมาก เพราะใช้สังกะสีที่มีราคาถูก มีค่าความจุจำเพาะทางทฤษฎีอยู่ที่ 820 mAh/g และใช้อิเล็กโทรไลต์ที่ไม่เกิดการลุกติดไฟ [6] โดยแบตเตอรี่สังกะสีไอออน มีส่วนประกอบหลักคือ สังกะสีเป็นขั้วแอโนด ขั้วแคโทดจะใช้วัสดุสำหรับเป็นโฮสต์ (host) เช่น แมงกานีสไดออกไซด์ ผสมกับวัสดุนำไฟฟ้า เช่น คาร์บอนแบล็ค (Carbon black) เพื่อมีหน้าที่รับและคายสังกะสีไอออน อิเล็กโทรไลต์ เช่น $ZnSO_4$ และ $Zn(CF_3SO_2)_2$ เป็นต้น ที่สามารถให้ไอออนของสังกะสีแพร่ผ่าน และแผ่นกั้นขั้ว (Separator)

กลไกในการทำงานของแบตเตอรี่ชนิดนี้ค่อนข้างคล้ายคลึงกับแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน ในระหว่างการคายประจุ (Discharge) ที่ขั้วแอโนดจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสังกะสีเป็นสังกะสีไอออน สังกะสีไอออนจะเคลื่อนตัวผ่านอิเล็กโทรไลต์ไปที่ขั้วแคโทดและเข้ามาอยู่ในโครงสร้างของโฮสต์ โลหะทรานซิชันในโฮสต์จะเกิดปฏิกิริยารีดักชันขึ้น สำหรับการอัดประจุ (Charge) ปฏิกิริยาจะเกิดในทิศทางตรงกันข้าม โดยขั้วแคโทดปฏิกิริยาออกซิเดชันและคายสังกะสีไอออนออกจากโฮสต์ ดังสมการที่ 25-27



อย่างไรก็ตามงานวิจัยเกี่ยวกับแบตเตอรี่สังกะสีไอออนนั้น งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับขั้วแอโนดมักจะถูกพัฒนาในส่วนการปกกันการเกิดเดนไดรต์ (Dendrite) ซึ่งส่วนใหญ่ที่ขั้วแอโนดจะมีการทำงานเป็นไปตามสมการที่ 25 ในขณะที่ขั้วแคโทดจะเน้นการเลือกใช้วัสดุที่ความเสถียรระหว่างการอัดและคายประจุ โดยวัสดุที่นิยมนำมาใช้เป็นขั้วแคโทด ได้แก่ วานาเดียมออกไซด์ (เช่น V_2O_5 , VO_2 , V_2O_3 , V_6O_{13}) และแมงกานีสออกไซด์ (เช่น α - MnO_2 , β - MnO_2 , γ - MnO_2 , ϵ - MnO_2 , δ - MnO_2) [4]

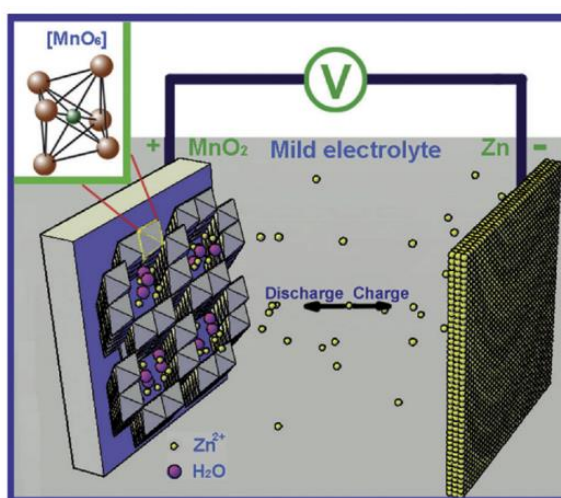
A.S. Poyraz [23] ได้ทำการวิเคราะห์ประสิทธิภาพของแบตเตอรี่สังกะสีไอออนภายใต้สภาวะความเข้มข้นของอิเล็กโทรไลต์ที่ต่างกัน โดยได้เตรียมวัสดุแคโทดเป็น α - MnO_2 , Super P carbon,

PTFE ในอัตราส่วน 6:3:1 และใช้เอทานอลในปริมาณ 0.5 ml ผสมให้เข้ากันโดยใช้เบลคมิลโฮโมจีไนเซอร์ (Bead mill homogenizer) จากนั้นนำไปฉาบลงบนแผ่นตะข่ายสแตนเลส (Stainless steel gauze circle; เส้นผ่านศูนย์กลาง 1.25 cm) แล้วอบที่ 80 °C เป็นเวลา 6 h ขั้วแคโทดที่ได้ถูกนำไปอัดด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิก (Hydraulic press) ที่แรงดัน 10 atm เป็นเวลา 1 min เมื่อได้ขั้วแคโทดที่น้ำหนักโดยเฉลี่ยอยู่ที่ประมาณ 2.0 mg เรียบร้อยแล้ว จะทำการขึ้นแบตเตอรี่สังกะสีไอออนแบบเซลล์กระดุม โดยใช้ขั้วแคโทดที่เตรียมขึ้นมา สำหรับขั้วแอโนดเป็นแผ่นฟอยล์สังกะสี แผ่นกั้นขั้วถูกใช้เป็นแผ่นใยแก้วไฟเบอร์ (Fiber glass filter paper) และอิเล็กโทรไลต์เป็นแมงกานีสซัลเฟตที่ความเข้มข้นตั้งแต่ 0.05 0.1 0.2 0.5 1.0 และ 2.0 M แล้วทำการทดสอบสมรรถนะของแบตเตอรี่สังกะสีไอออนโดยใช้กระแสที่ 0.3 A/g ซึ่งจากผลการทดลองพบว่า ที่รอบการใช้งานแรกการใช้อิเล็กโทรไลต์ที่ความเข้มข้น 2.0 M มีค่าความจุจำเพาะสูงที่สุดซึ่งจะอยู่ที่ 243 mAh/g แต่เมื่อใช้งานไปจนถึงรอบการใช้งานที่ 100 การใช้อิเล็กโทรไลต์ที่ 0.2 M ให้ค่าความจุจำเพาะสูงที่สุดอยู่ที่ 114 mAh/g

C. Wang และคณะ [24] ได้เตรียม γ -MnO₂ และ γ -MnO₂ ผสมแกรฟีน (Graphene) ขึ้นมาสำหรับนำไปใช้เป็นวัสดุขั้วแคโทดในแบตเตอรี่สังกะสีไอออน โดยได้นำ γ -MnO₂ และ γ -MnO₂ ผสมแกรฟีน (Graphene) ที่เตรียมได้นั้นนำไปผสมกับคาร์บอน (Carbon) และ Polyvinylidene fluoride(PVDF) ในอัตราส่วน 7:2:1 สารละลายที่ได้ถูกนำไปฉาบลงบนแผ่นคาร์บอน (Carbon paper) จากนั้นอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 80 °C เมื่อได้แผ่นขั้วแคโทดแล้วจะถูกนำไปขึ้นเซลล์แบตเตอรี่สังกะสีไอออนแบบเซลล์กระดุมโดยใช้ แผ่นฟอยล์สังกะสี (0.25 mm) เป็นขั้วแอโนด อิเล็กโทรไลต์ถูกใช้เป็น ZnSO₄ 2 M ผสม MnSO₄ 0.4 M จากนั้นแบตเตอรี่สังกะสีไอออนที่เตรียมได้ถูกนำไปทดสอบสมรรถนะต่อไป ซึ่งจากผลการทดลองพบว่าการใช้ γ -MnO₂ ผสมแกรฟีน (Graphene) ให้ค่าความจุจำเพาะที่สูงกว่า γ -MnO₂ โดยมีค่าสูงถึง 301 mAh/g

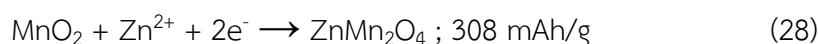
กมลพรรณ มโนวิไลกุล [13] ได้ใช้สารละลายแมงกานีสซัลเฟตที่ได้จากกระบวนการชะละลายด้วยกรดจากผงขั้วแคโทดของแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ใช้งานแล้ว นำมาใช้ในการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่สภาวะ α -MnO₂, β -MnO₂ และ γ -MnO₂ โดยได้มีการปรับปรุงสภาวะการสังเคราะห์ในส่วนของอุณหภูมิและเวลาในการสังเคราะห์ จากตารางที่ 2.1 จากนั้นนำแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มาใช้ในการเตรียมขั้วแคโทดสำหรับใช้ในแบตเตอรี่สังกะสีไอออนโดยการนำไปผสมกับ Carbon BP2000 และ Polyvinylidene fluoride(PVDF) ในสัดส่วน 75:15:10 โดยน้ำหนัก จากนั้นนำไปประกอบขั้วเซลล์ CR2025 โดยใช้ซิงค์ซัลเฟตเป็นอิเล็กโทรไลต์ในการทดสอบสมรรถนะของแบตเตอรี่สังกะสีไอออนผลการทดลองที่ได้พบว่า γ -MnO₂ ให้ความจุ

ไฟฟ้าจำเพาะสูงที่สุดในช่วงแรก (ความหนาแน่นกระแส 0.1 A/g) โดยอยู่ที่ประมาณ 440 mAh/g ใน ส่วนของ α -MnO₂ และ β -MnO₂ มีค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะอยู่ที่ประมาณ 390 mAh/g และ 320 mAh/g ตามลำดับ อย่างไรก็ตามในรอบที่ 60 (ความหนาแน่นกระแส 0.3 A/g) γ -MnO₂ และ β -MnO₂ มีค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะใกล้เคียงกัน อยู่ที่ประมาณ 160 mAh/g ส่วน α -MnO₂ มีค่าอยู่ที่ประมาณ 120 mAh/g



รูปที่ 2.3 แบตเตอรี่สังกะสีไอออน [15]

จากที่กล่าวมาจะเห็นว่าแมงกานีสไดออกไซด์ เป็นวัสดุชนิดหนึ่งที่น่าจะใช้เป็นวัสดุแคโทดใน แบตเตอรี่เป็นอย่างมากโดยเฉพาะในแบตเตอรี่สังกะสีไอออน เพราะ ไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม มีค่า ความจุจำเพาะทางทฤษฎีสูงถึง 1370 F/g และ 308 mAh/g ซึ่งคิดจากจุดเริ่มต้นของปฏิกิริยา แสดง ดังสมการ 28-29 [15]



นอกจากนี้แมงกานีสไดออกไซด์ยังคงมีความหลากหลายของผลึกที่ต่างกัน ซึ่งความหลากหลายทาง ผลึกซึ่งเมื่อนำมาใช้ในงานในแบตเตอรี่จะให้ค่าความจุไฟฟ้าต่างที่แตกต่างกันถึงจะมีองค์ประกอบทาง เคมีเหมือนกันก็ตาม ซึ่งได้มีปัจจัยต่าง ๆ ที่ส่งผลต่อค่าความจุไฟฟ้าของแมงกานีสไดออกไซด์ที่ใช้เป็น ขั้วแคโทด หลักๆ คือ 1. เฟส 2. โครงสร้างจุลภาค 3. พื้นที่ผิวจำเพาะ

1. เฟส - เนื่องจากวัสดุแคโทดจะทำหน้าที่รับไอออนของสังกะสี (Zn^{2+}) ให้แทรกเข้ามาในโครงสร้าง ซึ่งแมงกานีสไดออกไซด์ที่มีเฟสต่างกันจะมีค่าความจุไฟฟ้าที่ต่างกันด้วย เนื่องจากจะมี

พื้นที่ว่างสำหรับให้อิออนของสังกะสีแทรกตัวเข้ามาที่ต่างกัน ด้วยเหตุนี้จึงส่งผลทำให้สมรรถนะของแบตเตอรี่สังกะสีไอออนต่างกันด้วยเช่นกัน ซึ่งได้มีงานวิจัยก่อนหน้าของ T. R. Juran และคณะ [45] ที่ศึกษาเกี่ยวกับการแทรกตัวของ Ca^{2+} เข้าไปในโครงสร้างของแมงกานีสไดออกไซด์เพื่อทดสอบความสามารถในการรับประจุ $2+$ โดยได้เตรียมแมงกานีสไดออกไซด์เฟส $\alpha\text{-MnO}_2$ $\beta\text{-MnO}_2$ $\gamma\text{-MnO}_2$ $\delta\text{-MnO}_2$ $\lambda\text{-MnO}_2$ และ R-MnO_2 และผลที่ได้คือแมงกานีสไดออกไซด์เฟสที่ให้ค่าความจุไฟฟ้าสูงที่สุดคือ $\beta\text{-MnO}_2$ และ $\delta\text{-MnO}_2$ แต่เมื่อมีการให้ Ca^{2+} เพิ่มขึ้น กลับพบว่าเฟส $\alpha\text{-MnO}_2$ และ $\lambda\text{-MnO}_2$ กลับมีความเสถียรที่สูงที่สุดเนื่องจากมีการเปลี่ยนแปลงของปริมาตรที่น้อยมากเมื่อใส่ไอออนตัวที่ 2 เข้าไป (1.6 %) และยังมีงานวิจัยของ Y. Liao และคณะ [44] ได้ศึกษาผลของแมงกานีสไดออกไซด์เฟสต่าง ๆ ต่อสมรรถนะของแบตเตอรี่สังกะสีไอออน ซึ่งได้พบว่าเฟส $\beta\text{-MnO}_2$ จะมีสมรรถนะที่สูงที่สุด และรองลงมาตามลำดับคือ $\alpha\text{-MnO}_2 > \lambda\text{-MnO}_2 > (\gamma\text{-MnO}_2, \delta\text{-MnO}_2, \text{R-MnO}_2, \epsilon\text{-MnO}_2)$

2. โครงสร้างจุลภาค - เนื่องจากความหลากหลายทางโครงสร้างของแมงกานีสไดออกไซด์ จึงทำให้มีลักษณะสัญญาณที่แตกต่างกันตามเฟสที่ต่างกันด้วยเช่นกัน และเฟสที่เหมือนกันมีลักษณะสัญญาณที่ไม่เหมือนกัน รวมไปถึงขนาดที่ต่างกันด้วย ซึ่งลักษณะที่ต่างกันนี้จะทำให้ความสามารถในการรับไอออนของสังกะสีต่างกันด้วย ซึ่งได้มีงานวิจัยก่อนหน้าของ X. Wu และคณะ [47] ที่ได้เตรียมแมงกานีสไดออกไซด์เฟสต่าง ๆ และที่เฟส $\alpha\text{-MnO}_2$ มีลักษณะสัญญาณที่ต่างกันคือ แบบเส้นใยนาโน และดอกไม้นาโน ซึ่งได้พบว่าลักษณะสัญญาณของดอกไม้ไมโครจะมีค่าความจุไฟฟ้าที่สูงกว่า นอกจากนี้เปรียบเทียบกับลักษณะสัญญาณแบบแกนวิชานาโน (R-MnO_2) และแท่งนาโน ($\beta\text{-MnO}_2$) และเรียงได้ดังนี้ ดอกไม้นาโน > เส้นใยนาโน > แกนวิชานาโน > แท่งนาโน ซึ่งพบว่าลักษณะสัญญาณแบบดอกไม้นาโนจะให้ค่าความจุไฟฟ้าที่สูงที่สุด และงานวิจัยของ E. Umeshbabu และคณะ [46] ที่ได้รายงานถึงแมงกานีสไดออกไซด์เฟส $\beta\text{-MnO}_2$ ที่มีลักษณะสัญญาณแบบเข็มนาโน และแบบหอยเม่น ซึ่งพบว่าลักษณะแบบเข็มนาโนจะมีค่าความจุไฟฟ้าที่สูงกว่า และยังคงมีงานวิจัยของ J. Wu และคณะ [49] ที่ได้เปรียบเทียบลักษณะสัญญาณแบบ หอยเม่นนาโน แผ่นนาโน และเส้นใยนาโน ในแมงกานีสไดออกไซด์เฟส $\alpha\text{-MnO}_2$ ซึ่งได้พบว่า แผ่นนาโน > หอยเม่นนาโน > เส้นใยนาโน ทั้งนี้เนื่องจากการมีลักษณะสัญญาณที่แตกต่างกันจะทำให้มีพื้นที่สำหรับรับไอออนที่ต่างกัน และได้สรุปปัจจัยของลักษณะสัญญาณดังนี้ ดอกไม้นาโน > เข็มนาโน, แผ่นนาโน > หอยเม่นนาโน > เส้นใยนาโน > แกนวิชานาโน > แท่งนาโน

3. ขนาดอนุภาคและพื้นที่ผิวจำเพาะ – เป็นอีกปัจจัยสำคัญในการวิเคราะห์ความจุไฟฟ้าของแมงกานีสไดออกไซด์ เพราะถ้าหากมีพื้นที่ผิวจำเพาะมาก จะสามารถรับไอออนของสังกะสีได้มากขึ้นด้วยเช่นกัน โดยทั่วไปแล้วจะมีความสอดคล้องกับโครงสร้างจุลภาคแต่เนื่องจากอนุภาคของแมงกานีสไดออกไซด์อาจมีขนาดไม่เท่ากันถึงแม้จะมีลักษณะสัณฐานและเฟสที่เหมือนกันก็ตาม จากงานวิจัยของ J.H. Moon และคณะ [41] ที่ได้สังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์เฟสต่าง ๆ และพบว่าที่แมงกานีสไดออกไซด์เฟสเดียวกันเมื่อมีพื้นที่ผิวจำเพาะที่ต่างกันจะทำให้มีค่าความจุไฟฟ้าที่ต่างกัน และ γ -MnO₂ (พื้นที่ผิวจำเพาะ 42.7 m²/g, ค่าความจุไฟฟ้า 195 mAh/g) ที่ปกติแล้วจะมีค่าความจุไฟฟ้าที่ต่ำ เมื่อมีพื้นที่ผิวจำเพาะมาก ก็สามารถมีค่าความจุไฟฟ้าที่สูงกว่า β -MnO₂ (พื้นที่ผิวจำเพาะ 12.4 m²/g, ค่าความจุไฟฟ้า 150 mAh/g) ที่ปกติแล้วจะเป็นเฟสที่มีค่าความจุไฟฟ้าที่สูง และในงานวิจัยของ M. H. Alfatuqi และคณะ [48] ที่ได้สังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์เฟส α -MnO₂ แบบแท่งนาโนที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะ 153 m²/g และได้มีค่าความจุไฟฟ้าสูงถึง 323 mAh/g ที่ความหนาแน่นกระแส 16 mA/g แม้ว่าลักษณะสัณฐานแบบแท่งนาโนปกติแล้วจะมีค่าความจุไฟฟ้าที่น้อย แต่จะเห็นว่าการมีพื้นที่ผิวจำเพาะที่สูงจะสามารถทำให้ค่าความจุไฟฟ้าสูงขึ้นได้

ตารางที่ 2.2 สรุปปัจจัยต่าง ๆ ที่ส่งผลต่อสมรรถนะในแบตเตอรี่สังกะสีไอออน

ปัจจัยที่ส่งผลต่อสมรรถนะในแบตเตอรี่สังกะสีไอออน	สรุปผลของปัจจัยต่าง ๆ
เฟส	β -MnO ₂ > α -MnO ₂ > λ -MnO ₂ > (γ -MnO ₂ , δ -MnO ₂ , R-MnO ₂ , ϵ -MnO ₂)
โครงสร้างจุลภาค	ดอกไม้นาโน > เข็มนาโน, แผ่นนาโน > หอยเม่นนาโน > เส้นใยนาโน > แชนวิชนาโน > แท่งนาโน
ขนาดอนุภาคและพื้นที่ผิวจำเพาะ	พื้นที่ผิวจำเพาะที่สูงจะทำให้ค่าความจุไฟฟ้าสูง

จากที่ข้อมูลข้างต้น ในงานวิจัยนี้จึงได้ทำการศึกษาสมรรถนะของแบตเตอรี่สังกะสีไอออนโดยได้เตรียมวัสดุขั้วแคโทดโดยการนำแมงกานีสไดออกไซด์เฟสต่าง ๆ ที่สังเคราะห์ได้มาทำการผสมกับ Carbon BP2000 และ Polyvinylidene fluoride (PVDF) ในสัดส่วน 75:15:10 โดยน้ำหนัก [13] จากนั้นนำไปประกอบขั้วเซลล์กระดุม CR2025 ซึ่งได้เลือกใช้อิเล็กโทรไลต์เป็นซิงค์ซัลเฟต (ZnSO₄) ที่ความเข้มข้น 2.0 M [13,23] และทำการทดสอบสมรรถนะที่ความหนาแน่นกระแส 0.1-0.5 A/g โดย

ทดสอบจนถึงรอบการใช้งานที่ 1000 รอบ เพื่อวิเคราะห์ผลที่ได้จากการทดสอบสมรรถนะของแบตเตอรี่สังกะสีไอออนโดยการใช้แมงกานีสไดออกไซด์เฟสต่าง ๆ ที่สังเคราะห์ได้จากการรีไซเคิลผงอิเล็กทรอนิกส์แอคคาไลน์และแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอนที่ใช้งานแล้วในสภาวะการชะละลายที่แตกต่างกัน และเปรียบเทียบกับผลสมรรถนะของแบตเตอรี่สังกะสีไอออนที่สังเคราะห์โดยใช้สารตั้งต้นที่เป็นวัสดุทางการค้า



บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

ในงานบทนี้จะกล่าวถึงขั้นตอนในงานวิจัย โดยจะแบ่งออกเป็น 3 ขั้นตอนหลัก ได้แก่ (i) ขั้นตอนที่ 1 กระบวนการชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริกด้วยสภาวะต่าง ๆ ได้แก่ การชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้นในช่วง 0.5-10 M ที่อุณหภูมิ 80 °C และการเติมตัวรีดิวซ์ (ได้แก่ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และโซเดียมซัลไฟด์) ที่ความเข้มข้นในช่วง 0.1-0.6 M (ii) ขั้นตอนที่ 2 การเตรียมสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์จากสารละลายที่ได้จากการชะละลายด้วยกรดในขั้นตอนที่ 1 ด้วยเทคนิคไฮดรเทอร์มัลและการให้ความร้อนที่สภาวะต่างๆ และ (iii) ขั้นตอนที่ 3 การเตรียมขั้วแคโทด การประกอบแบตเตอรี่สังกะสีไอออน และการทดสอบสมรรถนะของแบตเตอรี่สังกะสีไอออนที่ใช้แมงกานีสไดออกไซด์ที่ได้จากขั้นตอนที่ 2 เป็นวัสดุขั้วแคโทด

3.1 ขั้นตอนการชะละลายผงอิเล็กโทรดของแบตเตอรี่แอลคาไลน์และแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอนที่ใช้งานแล้วด้วยกรดซัลฟิวริก

3.1.1 การเตรียมผงอิเล็กโทรดของแบตเตอรี่แอลคาไลน์และแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอนที่ใช้งานแล้ว

แบตเตอรี่แอลคาไลน์และแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอนที่ใช้งานแล้วจะถูกนำมาคัดแยกเพื่อนำผงอิเล็กโทรดออกมา และทำการผสมให้เข้ากันและบดให้ละเอียดโดยใช้เครื่องบด จากนั้นล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนโดยใช้เครื่อง อัลตราโซนิก เป็นเวลา 20 นาที ทำซ้ำ 3 ครั้ง และอบให้แห้ง จากนั้นตรวจสอบสมบัติทางกายภาพต่าง ๆ ได้แก่ องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) โครงสร้างจุลภาคด้วย Scanning electron microscopy (SEM) เฟสองค์ประกอบด้วยเทคนิค และ X-ray diffractometer (XRD)

3.1.2 การชะละลายผงอิเล็กโทรดของแบตเตอรี่แอลคาไลน์ด้วยกรดซัลฟิวริก

การชะละลายผงอิเล็กโทรดของแบตเตอรี่แอลคาไลน์มีขั้นตอนดังต่อไปนี้ ใช้ผงอิเล็กโทรด 5 กรัมชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) ปริมาตร 100 mL เป็นเวลา 60 นาที โดยปรับสภาวะดังต่อไปนี้ (ก) การปรับอุณหภูมิ (อุณหภูมิห้องและ 80°C) สัดส่วนของแข็งต่อของเหลว (1:20-1:5) และความเข้มข้นกรดที่ใช้ในการชะละลาย (0.5-10 M) (ข) การเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) ที่ความเข้มข้นในช่วง 0.1-0.8 M (ค) เติมโซเดียมซัลไฟด์ (Na_2S) ที่ความเข้มข้นในช่วง 0.1-0.6 M แสดงดังตารางที่ 3.1-3.3

ตารางที่ 3.1 สภาวะที่ใช้ในการปรับอุณหภูมิ สัดส่วนของแข็งต่อของเหลวและความเข้มข้นที่ใช้ในการชะละลาย

ความเข้มข้นกรด (M)	อุณหภูมิ (°C)	สัดส่วนของแข็งต่อของเหลวโดยน้ำหนัก
0.5	อุณหภูมิห้อง	1:20
0.5	80	1:20
1	80	1:10
2	80	1:5
5	80	1:5
10	80	1:5

ตารางที่ 3.2 สภาวะที่ใช้ในการชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริกด้วยการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

ความเข้มข้นกรด (M)	ความเข้มข้น H_2O_2 (M)	สัดส่วนของแข็งต่อของเหลวโดยน้ำหนัก
0.5	0.1	1:20
0.5	0.3	1:20
0.5	0.6	1:20
0.5	0.7	1:20
0.5	0.8	1:20

ตารางที่ 3.3 สภาวะที่ใช้ในการชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริกด้วยการเติมโซเดียมซัลไฟด์

ความเข้มข้นกรด (M)	ความเข้มข้น Na_2S (M)	สัดส่วนของแข็งต่อของเหลวโดยน้ำหนัก
0.5	0.1	1:20
0.5	0.3	1:20
0.5	0.6	1:20

3.1.3 การชะละลายผงอิเล็กโทรดของแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอนด้วยกรดซัลฟิวริก

นำผงอิเล็กโทรดมาทำการชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) ที่ 100 mL เป็นเวลา 60 นาที โดยปรับสภาวะดังนี้ (ก) เติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) (ข) เติมโซเดียมซัลไฟด์ (Na_2S) สภาวะต่าง ๆ จะแสดงดังตารางที่ 3.4

ตารางที่ 3.4 สภาวะที่ใช้ในการชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริกของผงอิเล็กโทรดในแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอน

ความเข้มข้นกรด (M)	ชนิดของตัวรีดิวซ์	ความเข้มข้นของตัวรีดิวซ์(M)	สัดส่วนของแข็งต่อของเหลว
0.5	-	-	1:20
0.5	H_2O_2	0.6	1:20
0.5	Na_2S	0.3	1:20

3.1.4 การคำนวณประสิทธิภาพการชะละลายแมงกานีสไอออนในสภาวะการชะละลายด้วยกรดต่าง ๆ

การคำนวณประสิทธิภาพการชะละลายแมงกานีสไอออนในสภาวะการชะละลายด้วยกรดจะคำนวณจากความเข้มข้นของแมงกานีสไอออนที่อยู่ในสารละลายที่ได้เทียบกับปริมาณแมงกานีสในผงอิเล็กโทรดตั้งต้น โดยนำสารละลายที่ได้จากการชะละลายด้วยกรดตามสภาวะในหัวข้อ 3.1.3 และ 3.1.4 ปริมาตร 40 μL ไปเจือจางในน้ำปราศจากไอออน 100 mL และทำการวิเคราะห์หาความเข้มข้นของแมงกานีสไอออนด้วยเทคนิค Atomic Absorption Spectroscopy (AAS) เพื่อคำนวณหาประสิทธิภาพการชะละลายแมงกานีส (Mn leaching efficiency, LE) โดยแสดงดังสมการที่ 30

$$\text{Mn leaching efficiency (LE)} = \frac{C_{Mn} (\text{g}/100\text{mL})}{\%Mn \times W_{\text{electrode}} (\text{g}/100\text{mL})} \times 100\% \quad (30)$$

LE = ประสิทธิภาพการชะละลายแมงกานีสด้วยกรด (%)

C_{Mn} = ความเข้มข้นของแมงกานีสไอออนในสารละลายที่ได้จากเทคนิค AAS (g/100mL)

%Mn = ร้อยละของแมงกานีสในผงอิเล็กโทรดที่ได้จากเทคนิค XRF (%)

$W_{\text{electrode}} = \text{น้ำหนักของผงอิเล็กโทรดที่ใช้ในกระบวนการชะละลายด้วยกรด}$
(g/100mL)



รูปที่ 3.1 กระบวนการชะละลายด้วยกรดและการชะละลายด้วยกรดที่อุณหภูมิสูง

3.2 ขั้นตอนการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์จากสารละลายที่ได้จากการชะละลายด้วยกรด

ในขั้นตอนนี้จะเป็นการเตรียมแมงกานีสไดออกไซด์สภาวะ S1 S2 S3 จากสารละลายที่ได้จากการชะละลายด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล โดยการใช้สารละลายตั้งต้นที่อ้างอิงจากงานวิจัยของ Y. Liu [12] ร่วมกับสารละลายที่ได้จากการชะละลายด้วยกรดที่ใช้แทนที่สารละลาย MnSO_4 โดยไม่ใช้สารเคมีชนิดอื่นเพิ่มเติม จากนั้นวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิค X-ray diffractometer (XRD) โครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิค Scanning electron microscopy (SEM) องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค Energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS) และ ขนาดอนุภาคด้วยเทคนิค Surface area and porosity analyzer (BET) และคำนวณหาประสิทธิภาพการกู้คืนแมงกานีสจากการสังเคราะห์ (Mn synthesis recovery efficiency, SE) (สมการที่ 31) และประสิทธิภาพการกู้คืนแมงกานีสโดยรวม (Mn overall recovery efficiency, OE) (สมการที่ 32) ซึ่งรวมส่วนของการชะละลายด้วยกรดและการสังเคราะห์) ทั้งนี้เพื่อเลือกพารามิเตอร์ที่เหมาะสมในการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ที่มีคุณสมบัติเหมาะสมต่อการนำไปใช้ในขั้วแคโทดของแบตเตอรี่สังกะสีไอออนต่อไป

$$\text{Mn synthesis recovery efficiency (SE)} = \frac{W_{\text{Mn}} (\text{g}/100\text{mL})}{C_{\text{Mn}} (\text{g}/100\text{mL})} \times 100\% \quad (31)$$

$$\text{Mn overall recovery efficiency (OE)} = \frac{W_{\text{Mn}} (\text{g}/100\text{mL})}{\% \text{Mn} \times W_{\text{electrode}} (\text{g}/100\text{mL})} \times 100\% \quad (32)$$

OE = ประสิทธิภาพของการกู้คืนแมงกานีสโดยคิดจากผงอิเล็กโทรด (%)

SE = ประสิทธิภาพของการกู้คืนแมงกานีสโดยคิดจากสารละลายที่ได้จากการชะละลาย (%)

W_{Mn} = น้ำหนักแมงกานีสในแมงกานีสออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้โดยการใช้สารละลายที่ได้จากการชะละลายที่ 100 mL (g/100mL)

%Mn = ร้อยละของแมงกานีสในผงอิเล็กโทรดที่ได้จากเทคนิค XRF (%)

$W_{\text{electrode}}$ = น้ำหนักของผงอิเล็กโทรดที่ใช้ในกระบวนการชะละลายด้วยกรด (g/100mL)

C_{Mn} = ความเข้มข้นของแมงกานีสไอออนในสารละลายที่ได้จากเทคนิค AAS (g/100mL)

3.2.1 ขั้นตอนการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์สภาวะ S1 จากสารละลายที่ได้จากการชะละลายด้วยกรด

จากงานวิจัยของกมลพรรณ มโนวิทย์กุล [13] ได้ทำการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์เฟสแกมมา ($\gamma\text{-MnO}_2$) จากการใช้สารละลายที่ได้จากการชะละลายผงขั้วแคโทดของแบตเตอรี่แอลคาไลน์ด้วยกรดเป็นสารตั้งต้นที่สภาวะการสังเคราะห์ S1 ในตารางที่ 3.4 ดังนั้นในงานวิจัยนี้ จึงใช้สารละลายที่ได้จากกระบวนการชะละลายผงขั้วอิเล็กโทรดของแบตเตอรี่แอลคาไลน์ด้วยกรดที่ปริมาตร 20 mL ผสมกับแอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$; 0.008 mol, 1.826 g) ที่ละลายในน้ำปราศจากไอออนปริมาณ 15 mL (ตารางที่ 3.4) กวนผสมให้เป็นเนื้อเดียวกันโดยใช้แท่งกวนแม่เหล็ก (Magnetic stirrer) แล้วนำสารละลายใส่ในหม้อนึ่งความดัน (Autoclave) ขนาด 50 mL จากนั้นนำไปใส่ในอ่างน้ำมัน (Oil bath) และใช้อุณหภูมิที่ 90 °C เป็นเวลา 24 h

3.2.2 ขั้นตอนการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์สภาวะ S2 จากสารละลายที่ได้จากการชะละลายด้วยกรด

อ้างอิงจากงานวิจัยของกมลพรรณ มโนวิทย์กุล[13] ได้ทำการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์เฟสแอลฟา ($\alpha\text{-MnO}_2$) จากการใช้สารละลายที่ได้จากการชะละลายผงขั้วแคโทดของแบตเตอรี่แอลคาไลน์ด้วยกรดเป็นสารตั้งต้นที่สภาวะการสังเคราะห์ S2 ในตารางที่ 3.4 งานวิจัยนี้จึง

ใช้เป็นสารละลายที่ได้จากกระบวนการชะละลายผงซัลไฟด์ของแบดเตอร์แอลคาไลน์ด้วยกรดในปริมาณ 20 mL ผสมกับแอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต ((NH₄)₂S₂O₈; 0.008 mol, 1.826 g) ละลายในน้ำปราศจากไอออน 15 mL กวนผสมให้เป็นเนื้อเดียวกันโดยใช้แท่งกวนแม่เหล็ก (Magnetic stirrer) จากนั้นใส่แอมโมเนียมซัลเฟต ((NH₄)₂SO₄; 0.015 mol, 1.982 g) เมื่อกวนสารละลายจนเป็นเนื้อเดียวกันแล้ว นำสารละลายที่ได้ใส่ในหม้อนึ่งความดัน (Autoclave) ขนาด 50 mL จากนั้นทำการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลในอ่างน้ำมัน (Oil bath) ที่อุณหภูมิ 140 °C เป็นเวลา 24 h

3.2.3 ขั้นตอนการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์สภาวะ S3 จากสารละลายที่ได้จากการชะละลายด้วยกรด

จากงานวิจัยของกมลพรรณ มโนวิทย์กุล [13] ได้ทำการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์เฟสเบตา (β -MnO₂) จากการใช้สารละลายที่ได้จากการชะละลายผงซัลไฟด์ของแบดเตอร์แอลคาไลน์ด้วยกรดเป็นสารตั้งต้นที่สภาวะการสังเคราะห์ S3 ในตารางที่ 3.4 ซึ่งวิธีการเตรียมสารละลายตั้งต้นจะเหมือนกับสภาวะ S1 ในหัวข้อ 3.2.1 ยกเว้นการให้ความร้อนจะเพิ่มอุณหภูมิเป็น 140 °C เป็นเวลา 24 h

ตารางที่ 3.5 ตารางสรุปสภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์โดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลและการให้ความร้อน

สภาวะที่	สารตั้งต้น	อุณหภูมิ (°C)	เวลา (h)	ผลิตภัณฑ์ที่คาดว่าจะได้รับ
S1	สารละลายจากการชะละลายด้วยกรด 20 mL + (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ 1.826 g + น้ำปราศจากไอออน 15 mL	90	24	γ -MnO ₂
S2	สารละลายจากการชะละลายด้วยกรด 20 mL + (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ 1.826 g + (NH ₄) ₂ SO ₄ 1.982 g + น้ำปราศจากไอออน 15 mL	140	24	α -MnO ₂
S3	สารละลายจากการชะละลายด้วยกรด 20 mL + (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ 1.826 g + น้ำปราศจากไอออน 15 mL	140	24	β -MnO ₂



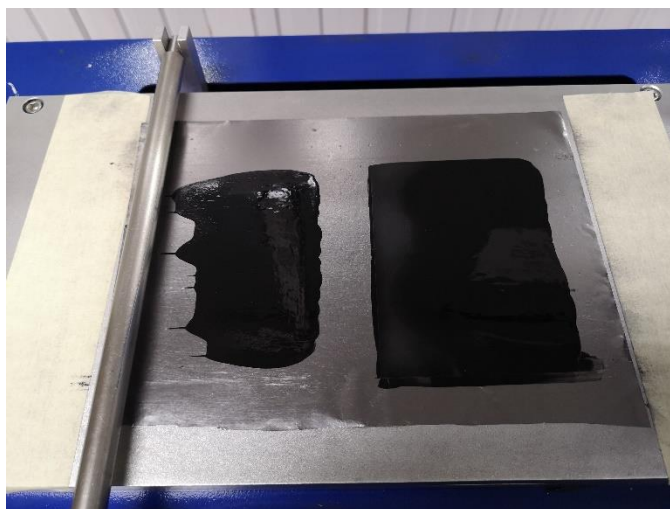
รูปที่ 3.2 การสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลและการให้ความร้อนในอ่างน้ำมัน

3.3 ขั้นตอนการเตรียมแบดเตอร์สังกะสีไอออนโดยใช้แมงกานีสไดออกไซด์จากการรีไซเคิลเป็นขั้วแคโทด

3.3.1 ขั้นตอนการเตรียมขั้วแคโทดที่ใช้แมงกานีสไดออกไซด์จากการรีไซเคิล

ในส่วนของการเตรียมขั้วแคโทด จะเริ่มจากการนำแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ (ตารางที่ 3.5) นำมาผสมกับคาร์บอนนำไฟฟ้าและวัสดุเชื่อมประสาน (binder) ในงานวิจัยนี้เลือกใช้คาร์บอน บีพี 2000 (BP2000) เป็นคาร์บอนนำไฟฟ้า และสารละลายโพลีไวนิลลิดีนฟลูออไรด์ (Polyvinylidene fluoride; PVDF) ในตัวทำละลายชนิดเอ็นเมทิลไพร์โรลิโดน (N methyl pyrrolidone; NMP) ที่ความเข้มข้น 10 wt% เป็นวัสดุเชื่อมประสาน โดยผสมแมงกานีสไดออกไซด์: คาร์บอนไฟฟ้า: สารละลาย PVDF ในสัดส่วนโดยน้ำหนักที่ 75:15:10 ตามลำดับ โดยใช้น้ำหนักรวมของของผสมขั้วแคโทดที่ 0.25 mg ผสมในบีกเกอร์ปิดให้สนิทด้วยพาราฟิล์มและกวนเป็นเวลา 15 นาที จากนั้นกระจายอนุภาคด้วยเครื่องอัลตราโซนิก 3 ครั้ง ครั้งละ 5 นาที

การเคลือบขั้วแคโทดลงบนกราฟไฟต์พอยล์จะใช้เทคนิค tape casting โดยควบคุมความหนาของวัสดุขั้วแคโทดที่ 0.25 μm เคลือบบนกราฟไฟต์พอยล์ที่มีความหนา 0.5 mm จากนั้นนำชิ้นงานที่ได้ไปอบในบรรยากาศปกติที่ 50 °C เป็นเวลา 1 h และอบในเตาอบสุญญากาศที่ 80 °C เป็นเวลา 24 h สำหรับการเตรียมขั้วแคโทดสำหรับเซลล์มาตรฐาน CR2025 จะนำแผ่นขั้วแคโทดที่ได้มาตัดเป็นรูปวงกลมโดยใช้เครื่องตัดเซลล์กระดุม ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.5 cm



รูปที่ 3.3 การเตรียมขั้วแคโทดด้วยเครื่อง doctor-blade coater



รูปที่ 3.4 เครื่องตัดเซลล์กระดุม ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.5 cm

3.3.2 ขั้นตอนการประกอบแบตเตอรี่สังกะสีไอออนแบบเซลล์กระดุมและทดสอบสมรรถนะของแบตเตอรี่

ในขั้นตอนนี้จะทำการประกอบแบตเตอรี่สังกะสีไอออนในรูปของเซลล์กระดุม โดยใช้เซลล์มาตรฐาน CR2025 และมีส่วนประกอบคือ เคสอิเล็กโทรดฝั่งขั้วแอโนด แผ่นสปริงปรับความหนา (ขนาด 0.5 mm) แผ่นสังกะสีพอยล์สำหรับเป็นขั้วแอโนด (ขนาด 1.0 mm) อิเล็กโทรไลต์ถูกใช้เป็นซิงค์ซัลเฟต 2 M (ปริมาตรรวม 60 μL) แผ่นกั้นขั้วทำจากโพลีไวนิลแอลกอฮอล์เป็นแผ่นเซลลูโลสชุบด้วยสารละลายซิงค์ซัลเฟตเข้มข้น 2 M สำหรับขั้วแคโทดจะถูกเลือกใช้เป็นขั้วแคโทดที่เตรียมได้จาก

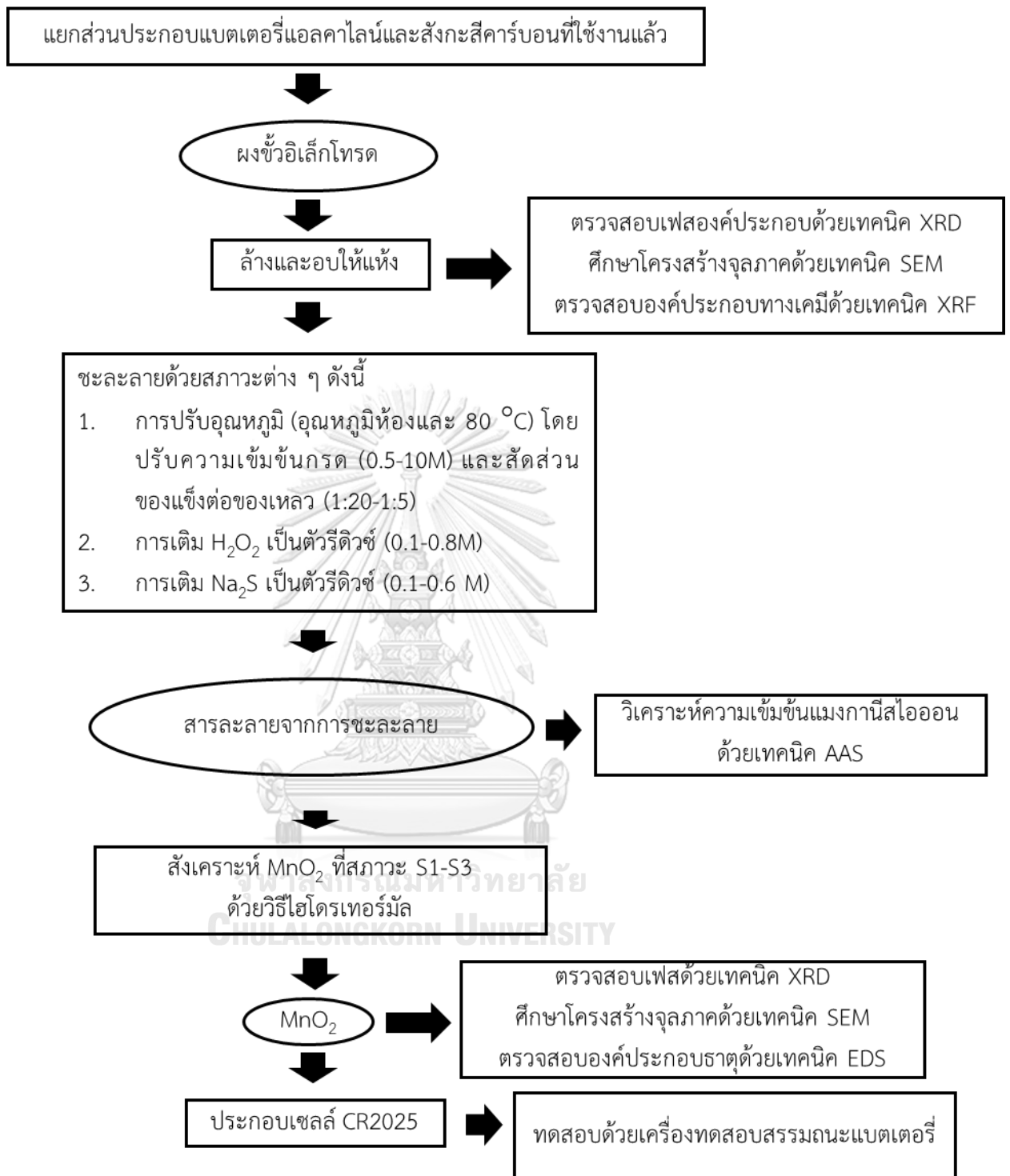
ขั้นตอนที่ 3.3.1 และปิดด้วยเคสฝั่งขั้วแคโทด จากนั้นนำไปอัดด้วยเครื่องอัดเซลล์แบตเตอรี่แบบเซลล์ กระดุม ด้วยแรงอัด 1000 MPa แบตเตอรี่สังกะสีไอออนที่เตรียมได้จะถูกนำไปทดสอบสมรรถนะด้วย เทคนิค Galvanostatic charge-discharge (GCV) สำหรับแมงกานีสไดออกไซด์ที่เลือกมาใช้ในการ เป็นขั้วแคโทดสำหรับทดสอบแบตเตอรี่สังกะสีไอออนแสดงดังตารางที่ 3.6

ตารางที่ 3.6 สรุปชนิดของแมงกานีสไดออกไซด์ที่เลือกมาใช้ในการเป็นขั้วแคโทดสำหรับการทดสอบ แบตเตอรี่

ชื่อรหัส	แบตเตอรี่ที่ใช้รีไซเคิล	สถานะในการสังเคราะห์	สถานะในการชะละลาย
A_S1	แอลคาไลน์	S1	2 M H ₂ SO ₄ (80 °C)
A_S1-H ₂ O ₂	แอลคาไลน์	S1	0.5 M H ₂ SO ₄ + 0.6 M H ₂ O ₂
A_S1-Na ₂ S	แอลคาไลน์	S1	0.5 M H ₂ SO ₄ + 0.3 M Na ₂ S
Z-S1-H ₂ O ₂	สังกะสีคาร์บอน	S1	0.5 M H ₂ SO ₄ + 0.6 M H ₂ O ₂
A_S2-H ₂ O ₂	แอลคาไลน์	S2	0.5 M H ₂ SO ₄ + 0.6 M H ₂ O ₂
A_S2-Na ₂ S	แอลคาไลน์	S2	0.5 M H ₂ SO ₄ + 0.3 M Na ₂ S
A_S3-H ₂ O ₂	แอลคาไลน์	S3	0.5 M H ₂ SO ₄ + 0.6 M H ₂ O ₂



รูปที่ 3.5 เครื่องทดสอบสมรรถนะแบตเตอรี่



รูปที่ 3.6 แผนผังสรุปขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิเคราะห์ผล

ในบทนี้จะกล่าวถึงผลการทดลองที่ได้ โดยจะแบ่งออกเป็น 3 ส่วนหลัก ได้แก่ ส่วนที่ 1 จะกล่าวถึงผลการเตรียมผงอิเล็กทรอนิกส์และกระบวนการชะละลายด้วยกรด โดยจะพูดถึงผลของสมบัติทางกายภาพต่าง ๆ ของผงอิเล็กทรอนิกส์ที่ใช้เป็นสารตั้งต้น ได้แก่ องค์ประกอบทางเคมี โครงสร้างจุลภาค และเฟส รวมถึงประสิทธิภาพการชะละลายแมงกานีสด้วยกรด ในส่วนที่ 2 จะกล่าวถึงผลจากการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลและการให้ความร้อน โดยจะอธิบายถึงเฟส โครงสร้างจุลภาค องค์ประกอบเคมี และประสิทธิภาพการกักเก็บแมงกานีส และส่วนที่ 3 จะกล่าวถึงผลจากการเตรียมขั้วแคโทดโดยใช้ผงแมงกานีสไดออกไซด์ที่ได้จากการรีไซเคิล และผลการทดสอบสมรรถนะของแบตเตอรี่สังกะสีไอออนที่ใช้ขั้วแคโทดดังกล่าว

4.1 ผลการเตรียมและวิเคราะห์สมบัติผงอิเล็กทรอนิกส์เพื่อใช้ในกระบวนการชะละลายด้วยกรด

4.1.1 องค์ประกอบทางเคมีของแบตเตอรี่ที่ใช้งานแล้ว

องค์ประกอบทางเคมีที่ได้จาก XRF ผงอิเล็กทรอนิกส์ทั้งก่อนล้างและหลังล้างของแบตเตอรี่แอลคาไลน์และสังกะสีคาร์บอนที่ใช้งานแล้วแสดงดังตารางที่ 4.1-4.2 ก่อนล้างได้มีการพบปริมาณธาตุแมงกานีสอยู่ที่ 54.90 % โดยน้ำหนักในแบตเตอรี่แอลคาไลน์ และ 39.60 % โดยน้ำหนักในแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอน เมื่อทำการล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน 20 นาที 3 ครั้ง ในเครื่องอัลตราโซนิกแล้วนั้น มีการพบปริมาณธาตุแมงกานีสในแบตเตอรี่แอลคาไลน์และแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอนที่ใช้งานแล้วอยู่ที่ 51.2 % และ 31.53 % ตามลำดับ นอกจากนี้ ผลที่ได้ยังคงมีการพบธาตุโลหะอื่น ๆ ผสมรวมอยู่ในผงอิเล็กทรอนิกส์ที่ปริมาณเล็กน้อย เช่น K Cl Ti S Fe

จากผลการวิเคราะห์องค์ประกอบเคมีที่ได้จะเห็นว่ากระบวนการล้างจะทำให้ปริมาณ Mn ลดลง เนื่องจากในขั้นตอนการล้างนั้น ระยะเวลาที่เปลี่ยนน้ำอาจทำให้ผงอิเล็กทรอนิกส์บางส่วนถูกเทออกไปด้วย ซึ่งสัดส่วนของ Mn ที่มีค่อนข้างสูงจึงเห็นการลดลงอย่างชัดเจน ในขณะที่ Zn มีสัดส่วนใกล้เคียงเดิม เนื่องจากสัดส่วนของ Zn ที่ไม่สูงมากนัก จึงไม่พบการลดลงของ Zn อย่างมีนัยสำคัญ ในขณะที่แบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอนซึ่งมีสัดส่วนของ Zn ที่สูงใกล้เคียงกับสัดส่วนของ Mn หลังจากการล้างจึงพบว่าทั้ง Mn และ Zn มีสัดส่วนลดลงเนื่องจากการเปลี่ยนถ่ายน้ำ

ตารางที่ 4.1 องค์ประกอบทางเคมีของแบตเตอรี่แอลคาไลน์จากเทคนิค XRF

แบตเตอรี่แอลคาไลน์	องค์ประกอบทางเคมี (wt%)					
	Mn	Zn	K	Ti	S	Fe
ก่อนล้าง	54.90	14.90	6.59	0.22	0.40	0.17
หลังล้าง	51.2	14.00	4.33	0.20	0.18	0.14

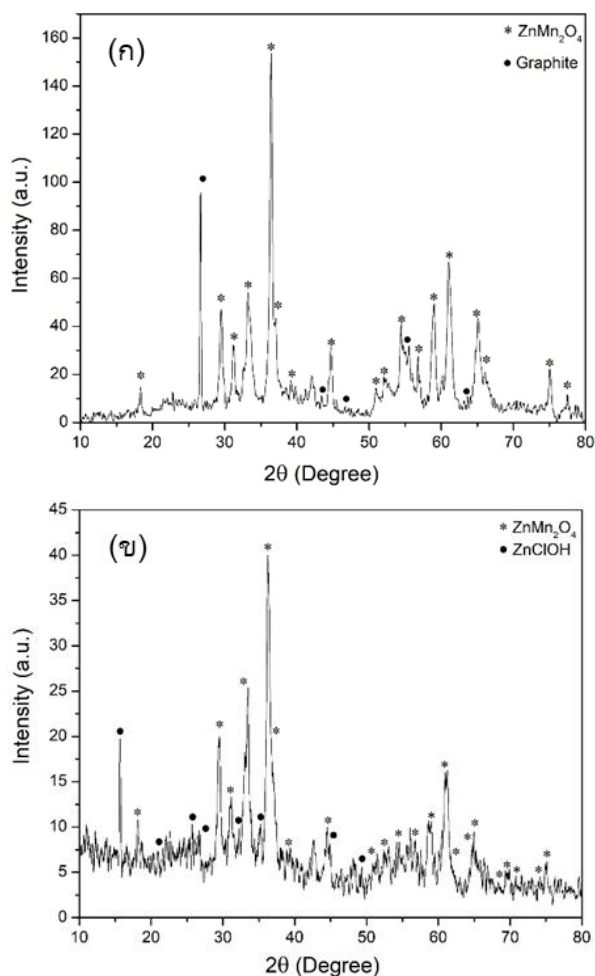
ตารางที่ 4.2 องค์ประกอบทางเคมีของแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอน จากเทคนิค XRF

แบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอน	องค์ประกอบทางเคมี (wt%)					
	Mn	Zn	Cl	Ti	S	Fe
ก่อนล้าง	39.60	29.50	8.74	0.28	0.23	0.22
หลังล้าง	31.53	20.17	9.00	0.23	0.18	0.18

4.1.2 เฟสของผงอิเล็กโทรดในแบตเตอรี่แอลคาไลน์และแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอนหลังล้าง

จากการวิเคราะห์เฟสของผงอิเล็กโทรดในแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วด้วยเทคนิค XRD พบเฟสของ $ZnMn_2O_4$ และ กราไฟต์ (Graphite) อย่างไรก็ตามการที่ผงซั้วแคโทดมีปริมาณที่สูงกว่าส่วนของผงของซั้วแอโนดเป็นอย่างมาก โดยมีสัดส่วนน้ำหนักอยู่ที่ 3:1 อาจเป็นเหตุทำให้ไม่พบเฟสของ ZnO ขึ้นในผลการวิเคราะห์เฟสองค์ประกอบดังกล่าว

ในส่วนของแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอนเมื่อผ่านการใช้งานแล้วนั้นจะพบเฟสของ $ZnMn_2O_4$ และ $ZnClOH$ จากผลการวิเคราะห์นี้จึงสรุปได้ว่าเมื่อผ่านการใช้งานแล้วผงอิเล็กโทรดของแบตเตอรี่ทั้ง 2 ชนิด มีการพบเฟสหลักของ Mn ที่ใกล้เคียงกันคือ $ZnMn_2O_4$ ในขณะที่เฟสหลักของสังกะสีจะมีความแตกต่างกัน อย่างไรก็ตาม ไม่มีการพบเฟสของคาร์บอน เนื่องจากแบตเตอรี่ชนิดนี้มีรายงานการใช้คาร์บอนชนิดอะเซทิลีน แบล็ค (acetylene black) [32,33] ซึ่งมีโครงสร้างอสัณฐาน จึงไม่สามารถวิเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคนี้

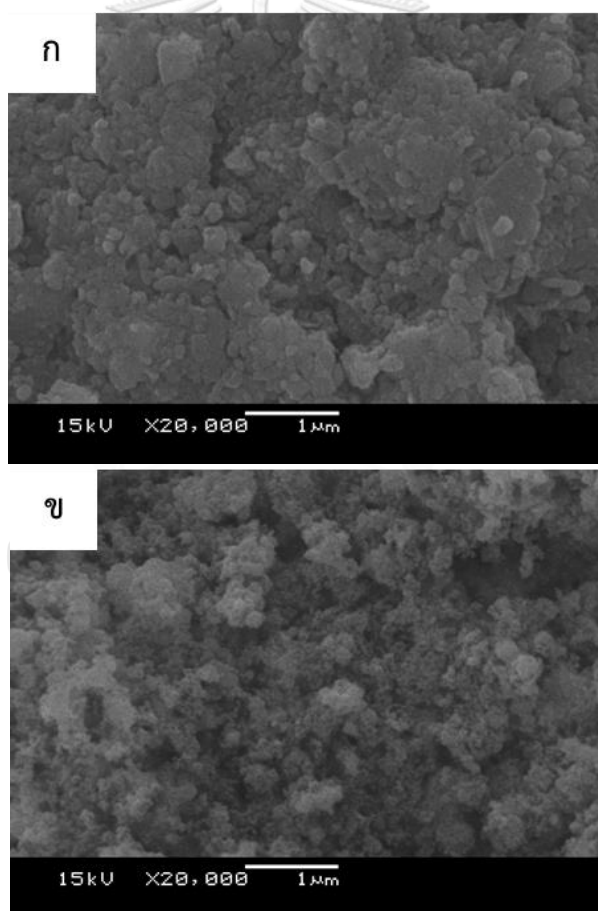


รูปที่ 4.1 เฟสองค์ประกอบของผงอิเล็กทรอนิกส์ในแบตเตอรี่ที่ใช้งานแล้วของแบตเตอรี่ปฐมภูมิชนิด (ก) แบตเตอรี่แอลคาไลน์ และ (ข) แบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอน

4.1.3 โครงสร้างจุลภาคและองค์ประกอบเคมีของผงอิเล็กทรอนิกส์ในแบตเตอรี่แอลคาไลน์และแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอนที่ใช้งานแล้ว

จากการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของผงอิเล็กทรอนิกส์ในแบตเตอรี่แอลคาไลน์และแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอนที่ใช้งานแล้วด้วยเทคนิค SEM ที่แบตเตอรี่แอลคาไลน์ (รูปที่ 4.2ก) พบลักษณะโดยรวมเป็นการปะปนกันของอนุภาคที่มีสัณฐานแบบคล้ายทรงกลม และแบบแผ่น ซึ่งคาดว่าป็น ZnMn₂O₄ และกราฟไฟต์ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้า [29-31] สำหรับแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอน (รูปที่ 4.2ข) พบลักษณะแบบทรงกลมที่มีขนาดต่างกันปะปนกัน ซึ่งคาดว่าจะป็นผงคาร์บอนชนิดอะเซทิลีน แบล็ค (acetylene black) [32,33] ผสมกับอนุภาคของ ZnMn₂O₄ และ ZnClOH ซึ่งอะเซทิลีนแบล็คเป็นคาร์บอนที่มีการจัดเรียงตัวแบบอสัณฐาน จึงไม่พบพีคของคาร์บอนชนิดนี้ในผล

การวิเคราะห์เฟสในหัวข้อที่ 4.1.2 ซึ่งสอดคล้องกับผลในงานวิจัยก่อนหน้า [5] และในผลการวิเคราะห์เฟสในหัวข้อที่ 4.1.2 ดังนั้นจากข้อมูลการวิเคราะห์สมบัติผงอิเล็กทรอนิกส์ที่ได้จะเห็นว่าการพบผลิตภัณฑ์หลังใช้งานเป็น $ZnMn_2O_4$ ที่เหมือนกัน แต่ต่างกันในส่วนของชนิดคาร์บอนที่ใช้ และเมื่อเปรียบเทียบจากตารางที่ 4.3 จะเห็นว่าในแบตเตอรี่แอลคาไลน์มีการพบสัดส่วนของ Mn ที่สูงกว่าในแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอน ซึ่งสอดคล้องกับผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF ในข้อที่ 4.1.1 ในขณะที่สัดส่วนของคาร์บอนที่พบในแบตเตอรี่แอลคาไลน์จะต่ำกว่าแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอน แต่อย่างไรก็ตามเนื่องจากเทคนิค EDS เป็นการวิเคราะห์องค์ประกอบเคมีในพื้นที่จำกัด ในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้ผลของสัดส่วนของ Mn ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF ในการคำนวณประสิทธิภาพการชะละลายแมงกานีสด้วยกรด และประสิทธิภาพการกักเก็บแมงกานีสโดยรวม



รูปที่ 4.2 โครงสร้างจุลภาคของผงอิเล็กทรอนิกส์ในแบตเตอรี่ที่ใช้งานแล้วของแบตเตอรี่ปฐมภูมิชนิด (ก) แบตเตอรี่แอลคาไลน์ และ (ข) แบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอน

ตารางที่ 4.3 องค์ประกอบทางเคมีของแบตเตอรี่แอลคาไลน์และแบตเตอรี่สังกะสีคาบอนที่ใช้งานแล้วจากเทคนิค EDS

ผงอิเล็กทรอนิกส์ใน แบตเตอรี่	องค์ประกอบทางเคมี (wt%)					
	Mn	Zn	K	Cl	O	C
แอลคาไลน์	66.98	11.06	3.77	-	3.08	15.12
สังกะสีคาร์บอน	21.52	20.29	-	4.45	17.02	36.73

4.2 ผลการศึกษาประสิทธิภาพการชะละลายแมงกานีสจากผงอิเล็กทรอนิกส์ในแบตเตอรี่ปฐมภูมิด้วยกรด

4.2.1 ผลการศึกษาประสิทธิภาพการชะละลายแมงกานีสจากผงอิเล็กทรอนิกส์ในแบตเตอรี่แอลคาไลน์

ในการศึกษาประสิทธิภาพการชะละลายแมงกานีส ได้แบ่งออกเป็น 3 ส่วนหลัก คือ (i) ผลของการปรับอุณหภูมิ สัดส่วนของแข็งต่อของเหลวและความเข้มข้นกรดที่ใช้ในการชะละลาย (ii) ผลของการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และ (iii) ผลของการเติมโซเดียมซัลไฟด์

1. ผลของการปรับความเข้มข้นกรดที่ใช้ในการชะละลาย สัดส่วนของแข็งต่อของเหลวและอุณหภูมิ อ้างอิงจากงานวิจัยก่อนหน้าของกมลพรรณ มโนวิไลกุล [13] ที่พบว่าความเข้มข้นกรดซัลฟิวริกที่ 0.5-1.5 M และระยะเวลาในการชะละลาย 15-180 นาที โดยใช้สัดส่วนของแข็งต่อของเหลวที่ 1:20 ไม่ได้เพิ่มประสิทธิภาพการชะละลายแมงกานีสจากผงอิเล็กทรอนิกส์ให้สูงขึ้น ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงใช้การชะละลายแมงกานีสด้วยกรดซัลฟิวริกที่ 0.5 M และระยะเวลาการชะละลายที่ 60 นาที เป็นสถานะตั้งต้น จากนั้นจึงเพิ่มอุณหภูมิการชะละลายเป็น 80 °C [11] และทำการปรับความเข้มข้นกรด (0.5-2 M) ร่วมกับสัดส่วนของแข็งต่อของเหลว (1:20-1:5 โดยน้ำหนัก) โดยให้มีสัดส่วนโมลของ H₂SO₄ ต่อของแข็งคงที่ เพื่อดูแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงประสิทธิภาพการชะละลาย ซึ่งพบว่า การชะละลายที่อุณหภูมิ 80 °C ไม่ส่งผลต่อประสิทธิภาพการชะละลายอย่างมีนัยสำคัญ และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นกรดไปจนถึง 10 M ที่สัดส่วนของแข็งต่อของเหลว 1:5 โดยน้ำหนัก พบว่าค่าประสิทธิภาพการชะละลายยังคงอยู่ที่ประมาณ 9-15 % (ตารางที่ 4.4 และ รูปที่ 4.3) โดยสรุปการปรับอุณหภูมิ สัดส่วนของแข็งต่อของเหลวและความเข้มข้นกรดไม่ส่งผลการเพิ่มขึ้นของประสิทธิภาพการชะละลายอย่างมีนัยสำคัญ ทั้งนี้จากงานวิจัยก่อนหน้าได้อธิบายเหตุผลของประสิทธิภาพการชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริกที่ต่ำเนื่องจากการชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริกมักจะทำให้เกิด Mn⁴⁺ เป็นผลิตภัณฑ์

พลอยได้ตามที่ได้กล่าวในสมการที่ 18-21 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการเพิ่มความเข้มข้นกรดและอุณหภูมิไม่สามารถช่วยเพิ่มการชะละลาย Mn^{4+} ในผลิตภัณฑ์พลอยได้

2. ผลการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) เป็นตัวรีดิวซ์

การเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) เป็นตัวรีดิวซ์ – เมื่อทำการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ 0.1 M พบว่าประสิทธิภาพการชะละลายแมงกานีสมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเป็น 23% เปรียบเทียบกับ 12 % เมื่อไม่ใส่ตัวรีดิวซ์และเมื่อเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในปริมาณที่เพิ่มมากขึ้นจะส่งผลทำให้ประสิทธิภาพการชะละลายแมงกานีสมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นจนถึงความเข้มข้นที่ 0.6 M ที่มีประสิทธิภาพการชะละลายแมงกานีสที่ 78.06 % แต่เมื่อเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในที่มีความเข้มข้นสูงขึ้นไป 0.7-0.8 M จะส่งผลทำให้ประสิทธิภาพการชะละลายลดลงที่ 46 และ 52 % ตามลำดับ (ตารางที่ 4.4 และ รูปที่ 4.3) จากงานวิจัยที่ผ่านมา[20,35] การเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในความเข้มข้นที่สูงกว่า 0.6 M จะให้ผลลัพธ์ที่ไม่ต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ แต่ในกรณีนี้ผู้วิจัยคาดว่าอาจจะเกิดจาก H_2O_2 ที่ความเข้มข้นสูงอาจจะไปทำปฏิกิริยากับโลหะหรือส่วนประกอบอื่นในผงอิเล็กทรอนิกส์ ส่งผลให้มีประสิทธิภาพการชะละลายแมงกานีสต่ำลง ตัวอย่างเช่น มีรายงานการสลายตัวของ H_2O_2 บนผิวของถ่านกัมมันต์ (activated carbon) ภายใต้สภาวะกรด[37] อย่างไรก็ตามจะต้องมีการยืนยันสมมติฐานดังกล่าวเพิ่มเติมจากการวิเคราะห์ความเข้มข้นของไอออนชนิดอื่นที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาข้างเคียงดังกล่าวเพิ่มเติม ซึ่งจะเป็นส่วนที่นอกเหนือขอบเขตงานวิจัยนี้ จึงสรุปเบื้องต้นได้ว่าการชะละลายโดยมีการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวรีดิวซ์ที่ 0.6 M จะให้ประสิทธิภาพการชะละลายด้วยกรดสูงที่สุด ซึ่งอยู่ที่ 78 %

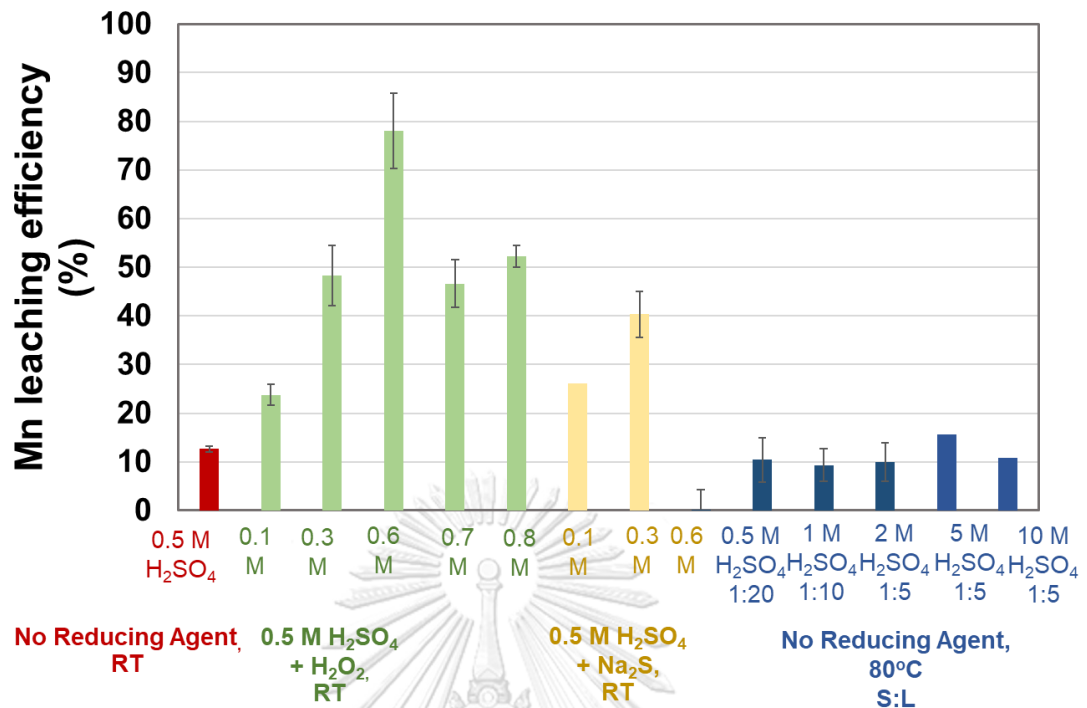
3. ผลของการเติมโซเดียมซัลไฟด์ (Na_2S) เป็นตัวรีดิวซ์

ในการเติมโซเดียมซัลไฟด์เป็นตัวรีดิวซ์ที่ 0.1 M จะให้ค่าประสิทธิภาพการชะละลายอยู่ที่ 26 % และเมื่อทำการเพิ่มปริมาณในการเติมโซเดียมซัลไฟด์เป็น 0.3 M ส่งผลทำให้ประสิทธิภาพการชะละลายเพิ่มขึ้นเป็น 40 % ซึ่งจะเห็นว่าโดยรวมการเติมโซเดียมซัลไฟด์เป็นตัวรีดิวซ์นั้นจะให้ประสิทธิภาพการชะละลายที่ใกล้เคียงกับการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เมื่อเปรียบเทียบที่ความเข้มข้นเท่ากัน (ตารางที่ 4.4 และ รูปที่ 4.3) อย่างไรก็ตามการเติมโซเดียมซัลไฟด์ในปริมาณที่สูงกว่า 0.3 M จะให้ค่าประสิทธิภาพการชะละลายเข้าใกล้ 0 % หรือก็คือไม่สามารถชะละลายแมงกานีสออกมาได้ เนื่องจากการเติมโซเดียมซัลไฟด์ในความเข้มข้นที่สูงจะส่งผลทำให้สารละลายอยู่ในสถานะที่เป็นเบส ซึ่งโดยปกติแล้วแมงกานีสจะถูกชะละลายออกมาได้ดีในสถานะที่มีความเป็นกรดสูง และชะ

ละลายออกมาได้ไม่ดีในสถานะที่เป็นมีความเป็นกรดต่ำ [28] สำหรับในกรณีการเติม Na_2S ที่ความเข้มข้น 0.6 M นั้นได้มีการตรวจวัดค่า pH ในสารละลาย ซึ่งมีค่าอยู่ที่ 13 ซึ่งมีความเป็นเบสที่ค่อนข้างสูง ส่งผลให้ไม่เกิดการชะละลายแมงกานีสที่มีความเข้มข้นดังกล่าว

ตารางที่ 4.4 ตารางสรุปประสิทธิภาพการชะละลายแมงกานีสจากผงอิเล็กทรอนิกส์ในแบตเตอรี่แอลคาไลน์ด้วยกรดที่สภาวะต่างๆ

สภาวะที่ใช้ในการชะละลาย	ค่าเฉลี่ยของความเข้มข้นของแมงกานีสไอออนในสารละลายที่ได้จากการชะละลายด้วยกรด (g/100 mL)	LE (%)
0.5 M H_2SO_4	0.35 (\pm 0.00)	12.67 (\pm 0.61)
สภาวะเมื่อปรับความเข้มข้นกรดที่ใช้ในการชะละลาย สัดส่วนของแข็งต่อของเหลว และอุณหภูมิ		
0.5 M H_2SO_4 1:20 (80 °C)	0.29 (\pm 0.12)	10.41 (\pm 4.46)
1 M H_2SO_4 1:10 (80 °C)	0.51 (\pm 0.21)	9.31 (\pm 3.91)
2 M H_2SO_4 1:5 (80 °C)	1.09 (\pm 0.47)	9.94 (\pm 4.26)
5 M H_2SO_4 1:5 (80 °C)	1.72 (\pm 0.35)	15.69 (\pm 3.17)
10 M H_2SO_4 1:5 (80 °C)	1.18 (\pm 0.64)	10.77 (\pm 3.95)
สภาวะเมื่อใช้ H_2O_2 เป็นตัวรีดิวซ์		
0.5 M H_2SO_4 + 0.1 M H_2O_2	0.65 (\pm 0.35)	23.75 (\pm 2.19)
0.5 M H_2SO_4 + 0.3 M H_2O_2	1.32 (\pm 0.81)	48.25 (\pm 6.14)
0.5 M H_2SO_4 + 0.6 M H_2O_2	2.14 (\pm 0.20)	78.06 (\pm 7.79)
0.5 M H_2SO_4 + 0.7 M H_2O_2	1.19 (\pm 0.14)	46.63 (\pm 5.63)
0.5 M H_2SO_4 + 0.8 M H_2O_2	1.34 (\pm 0.04)	52.19 (\pm 4.97)
สภาวะเมื่อใช้ Na_2S เป็นตัวรีดิวซ์		
0.5 M H_2SO_4 + 0.1 M Na_2S	0.72 (\pm 0.12)	26.17 (\pm 4.89)
0.5 M H_2SO_4 + 0.3 M Na_2S	1.10 (\pm 0.06)	40.30 (\pm 2.23)
0.5 M H_2SO_4 + 0.6 M Na_2S	0.00 (\pm 0.00)	0.01 (\pm 0.00)

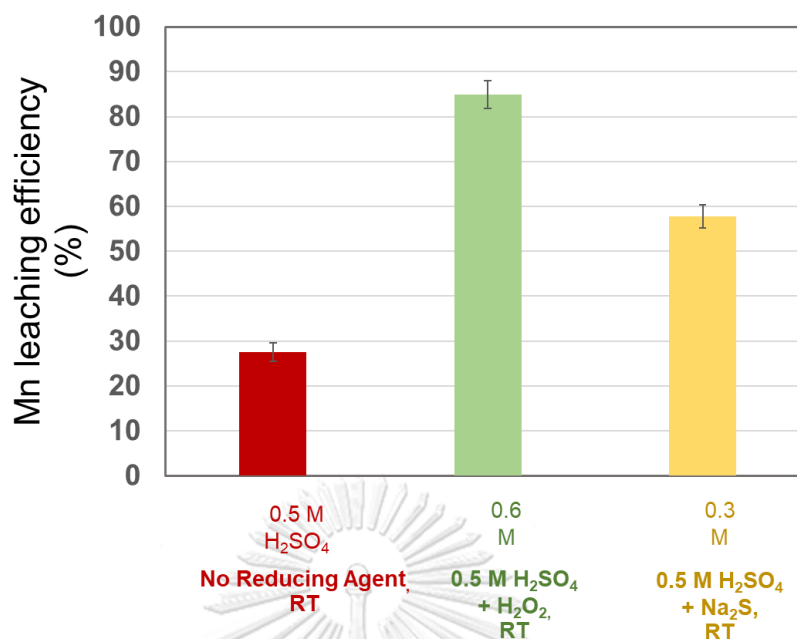


รูปที่ 4.3 ประสิทธิภาพการชะละลายแมงกานีสด้วยกรดของผงอิเล็กโทรดแบตเตอรี่แอลคาไลน์

4.2.2 ผลการศึกษาประสิทธิภาพการชะละลายแมงกานีสจากผงอิเล็กโทรดแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอน

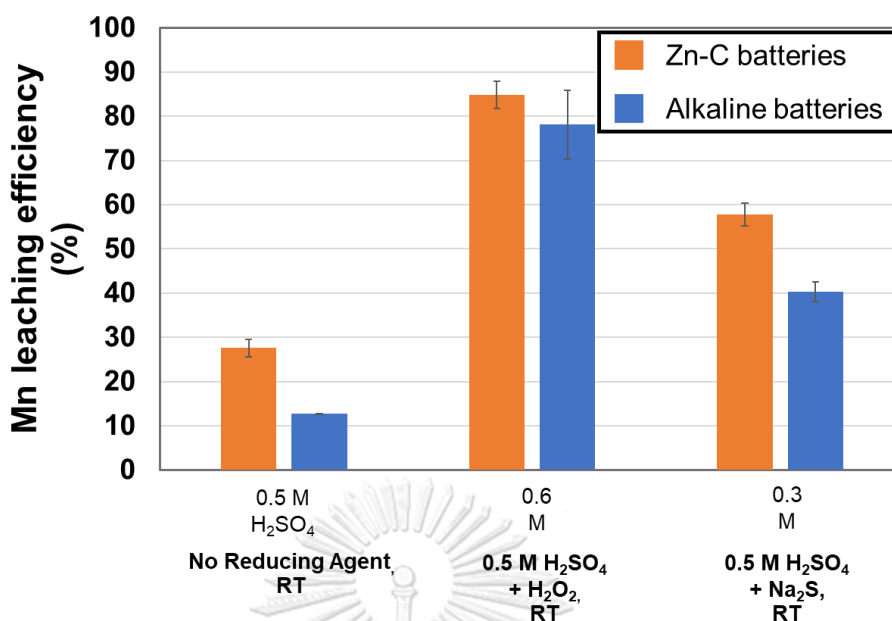
ในการคำนวณประสิทธิภาพการชะละลายแมงกานีสในส่วนของแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอนนั้น ผู้วิจัยได้เลือกสภาวะที่ให้ประสิทธิภาพการชะละลายแมงกานีสจากผงอิเล็กโทรดแบตเตอรี่แอลคาไลน์สูงที่สุดในแต่ละรูปแบบการชะละลายจากหัวข้อที่ 4.2.1 มาใช้ในการศึกษา ซึ่งได้แก่ (1) การชะละลายที่อุณหภูมิห้องโดยไม่เติมตัวรีดิวซ์ (2) การเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวรีดิวซ์ที่ 0.6 M และ (3) การเติมโซเดียมซัลไฟด์เป็นตัวรีดิวซ์ที่ 0.3 M เนื่องการชะละลายที่อุณหภูมิ 80 °C ไม่ส่งผลต่อประสิทธิภาพของการชะละลายอย่างมีนัยสำคัญ จึงไม่ถูกเลือกมาศึกษาในส่วนนี้

จากค่าประสิทธิภาพการชะละลายในแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอน เมื่อไม่มีการเติมตัวรีดิวซ์พบว่าค่าประสิทธิภาพการชะละลายอยู่ที่ 27 % และเมื่อเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และโซเดียมซัลไฟด์เป็นตัวรีดิวซ์พบว่า มีค่าประสิทธิภาพการชะละลายเพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับสภาวะการชะละลายโดยไม่เติมตัวรีดิวซ์ ซึ่งมีค่าประสิทธิภาพการชะละลายอยู่ที่ 84 และ 57 % ตามลำดับ (รูปที่ 4.4)



รูปที่ 4.4 ประสิทธิภาพการชะละลายแมงกานีสด้วยกรดของผงอิเล็กโทรดแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอน

ประสิทธิภาพการชะละลายแมงกานีสจากผงอิเล็กโทรดของแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอนเมื่อเปรียบเทียบกับกรณีของแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่สภาวะและความเข้มข้นเดียวกัน แสดงดังรูปที่ 4.5 และตารางที่ 4.5 ผลการทดลองที่ได้สรุปได้ว่าการชะละลายแมงกานีสจากผงอิเล็กโทรดในแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอนนั้น จะให้ค่าประสิทธิภาพการชะละลายแมงกานีสที่สูงกว่าการชะละลายแมงกานีสจากผงอิเล็กโทรดแบตเตอรี่แอลคาไลน์ในทุกสภาวะ ทั้งนี้อาจเป็นไปได้ว่าเป็นเพราะในแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอนที่ใช้คาร์บอนชนิด acetylene black ซึ่งเมื่อดูจากผลในข้อที่ 4.1.1 แล้วนั้น จะเห็นว่าคาร์บอนที่ใช้ในแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอนจะมีลักษณะเป็นผง จึงทำให้กรดแทรกตัวเข้าไปทำการชะละลายแมงกานีสได้ดีกว่า และสัดส่วนของแมงกานีสในแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอนที่น้อยกว่าอาจทำให้กรดเข้าไปทำปฏิกิริยาได้ทั่วถึงกว่า



รูปที่ 4.5 ประสิทธิภาพการชะละลายแมงกานีสด้วยกรดของแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอน

ตารางที่ 4.5 ประสิทธิภาพการชะละลายแมงกานีสจากผงอิเล็กโทรดแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอน
เปรียบเทียบกับผงอิเล็กโทรดแบตเตอรี่แอลคาไลน์

สถานะที่ใช้ในการ ชะละลาย	แบตเตอรี่แอลคาไลน์			แบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอน		
	ค่าเฉลี่ยของความ เข้มข้นของ แมงกานีสไอออนใน สารละลายที่ได้จาก การชะละลายด้วย กรด (g/100 mL)	LE (%)	ค่า pH ของ สารละลาย จากการชะ ละลายด้วย กรด	ค่าเฉลี่ยของความ เข้มข้นของแมงกานีส ไอออนในสารละลายที่ ได้จากการชะละลาย ด้วยกรด (g/100 mL)	LE (%)	ค่า pH ของ สารละลาย จากการชะ ละลายด้วย กรด
0.5 M H ₂ SO ₄	0.35 (± 0.00)	12.67 (± 0.61)	2	0.55 (± 0.04)	27.54 (± 2.00)	2
0.5 M H ₂ SO ₄ + 0.6 M H ₂ O ₂	2.14 (± 0.20)	78.06 (± 7.79)	2	1.68 (± 0.23)	84.89 (± 3.09)	2
0.5 M H ₂ SO ₄ + 0.3 M Na ₂ S	1.10 (± 0.06)	40.30 (± 2.23)	3	1.14 (± 0.15)	57.70 (± 2.57)	3

จากผลของประสิทธิภาพการชะละลายแมงกานีสที่ได้กล่าวในข้างต้น ผู้วิจัยจึงเลือกใช้สภาวะการชะละลายด้วยกรดดังตารางที่ 4.6 เพื่อใช้ในการเตรียมสารละลายสารตั้งต้นในการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ โดยใช้สภาวะการสังเคราะห์ตามตารางที่ 3.4 เนื่องจากในงานวิจัยก่อนหน้าของ **กมลพรรณ มโนวิไลกุล** [13] พบว่าสภาวะ S1 สามารถสังเคราะห์ γ - MnO_2 ที่มีค่าความจุไฟฟ้าของแบตเตอรี่สังกะสีไอออนสูงที่สุด และสภาวะ S2 เป็นสภาวะการสังเคราะห์ที่ให้ประสิทธิภาพการกักเก็บแมงกานีสสูงที่สุด ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงเน้นเปรียบเทียบประสิทธิภาพการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์สภาวะ S1 และ S2 และใช้สภาวะ S3 เป็นข้อมูลเพื่อการเปรียบเทียบ

ตารางที่ 4.6 สรุปสภาวะการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์และชนิดของสารละลายตั้งต้นที่ได้จากการชะละลายด้วยกรดที่สภาวะต่าง ๆ

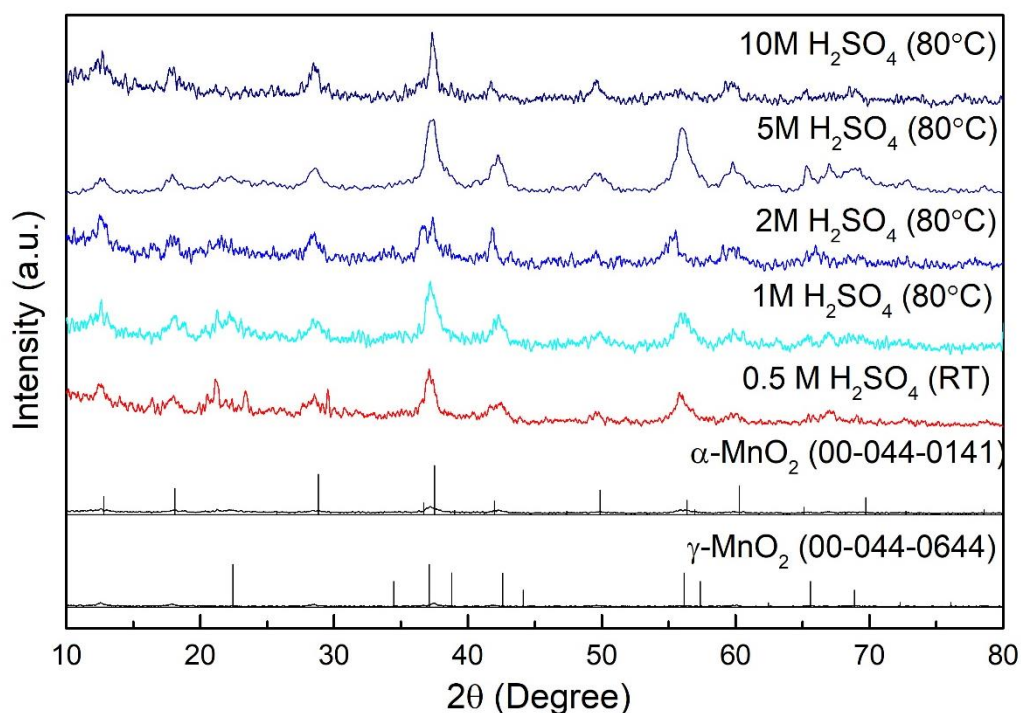
สภาวะการสังเคราะห์	สภาวะการชะละลาย	แบตเตอรี่แอลคาไลน์	แบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอน
S1	การเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์	0.1-0.6 M	0.6 M
	การเติมโซเดียมซัลไฟด์	0.1-0.3 M	0.3 M
	การใช้อุณหภูมิโดยปรับความเข้มข้น	0.5-10 M	-
S2	การเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์	0.1-0.6 M	0.6 M
	การเติมโซเดียมซัลไฟด์	0.1-0.3 M	0.3 M
	การใช้อุณหภูมิโดยปรับความเข้มข้น	0.5-2 M	-
S3	การเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์	0.6 M	-
	การเติมโซเดียมซัลไฟด์	0.3 M	-
	การใช้อุณหภูมิโดยปรับความเข้มข้น	-	-

4.3 ผลการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ที่จากแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ใช้งานแล้วด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล

4.3.1 ผลการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ที่จากแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ใช้งานแล้วด้วยสภาวะ S1

- (1) ผลของตัวอย่างที่เตรียมจากสารละลายที่ได้จากการชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริกที่อุณหภูมิ 80 °C จากผลการวิเคราะห์เฟสของแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากการใช้สารละลายจากการชะละลายที่อุณหภูมิห้องและอุณหภูมิ 80 °C โดยรวมพบเฟสของ γ - MnO_2 เป็นเฟสหลัก และ α -

MnO₂ เป็นเฟสรอง เมื่อใช้ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกที่ (0.5-5 M) แต่สัดส่วนของแต่ละเฟสจะมีความแตกต่างกัน แต่เมื่อความเข้มข้นกรดซัลฟิวริกสูงขึ้นจนถึง 10 M จะเห็นว่าสัดส่วนของเฟส α -MnO₂ เพิ่มขึ้นจนกลายเป็นเฟสหลัก และ γ -MnO₂ เป็นเฟสรอง โดยสังเกตได้จากความสูงของพีค ซึ่งอาจสรุปได้ว่าเฟส α -MnO₂ มีความเสถียรต่อความเป็นกรดที่สูง

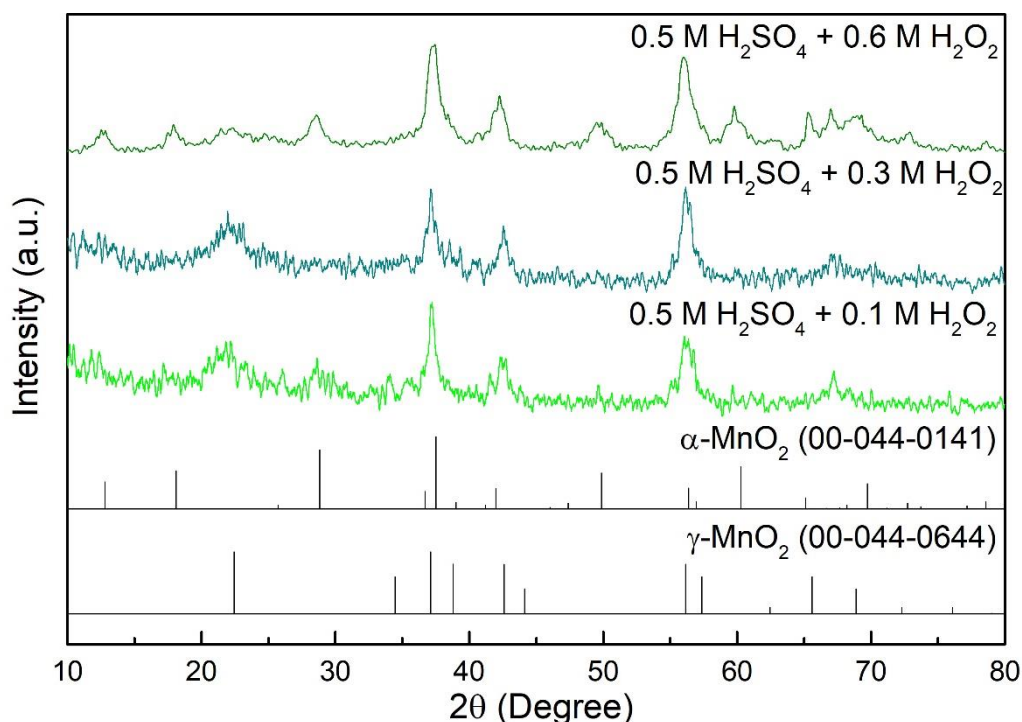


รูปที่ 4.6 เฟสของแมงกานีสไดออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยสภาวะ S1 ที่สภาวะการชะละลายที่อุณหภูมิ 80 °C

(2) ผลของตัวอย่างที่เตรียมจากสารละลายที่ได้จากการชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริกแบบเติม H₂O₂ เป็นตัวรีดิวซ์

จากผลการเฟสของแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากการใช้สารละลายจากการชะละลายที่สภาวะการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ยังคง พบเฟส γ -MnO₂ เป็นเฟสหลัก และ α -MnO₂ เป็นเฟสรอง สำหรับความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่เพิ่มขึ้นจนถึง 0.3 M พบเพียงเฟส γ -MnO₂ เนื่องจากการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ความเข้มข้นสูงขึ้นไม่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงค่า pH จึงคาดว่าอาจจะเกิดจากความเข้มข้นของไอออนที่เปลี่ยนไป ในขณะที่ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ 0.6 M พบการเกิดเฟส α -MnO₂ ที่สูงขึ้น โดยสังเกตจากความสูงของพีคที่

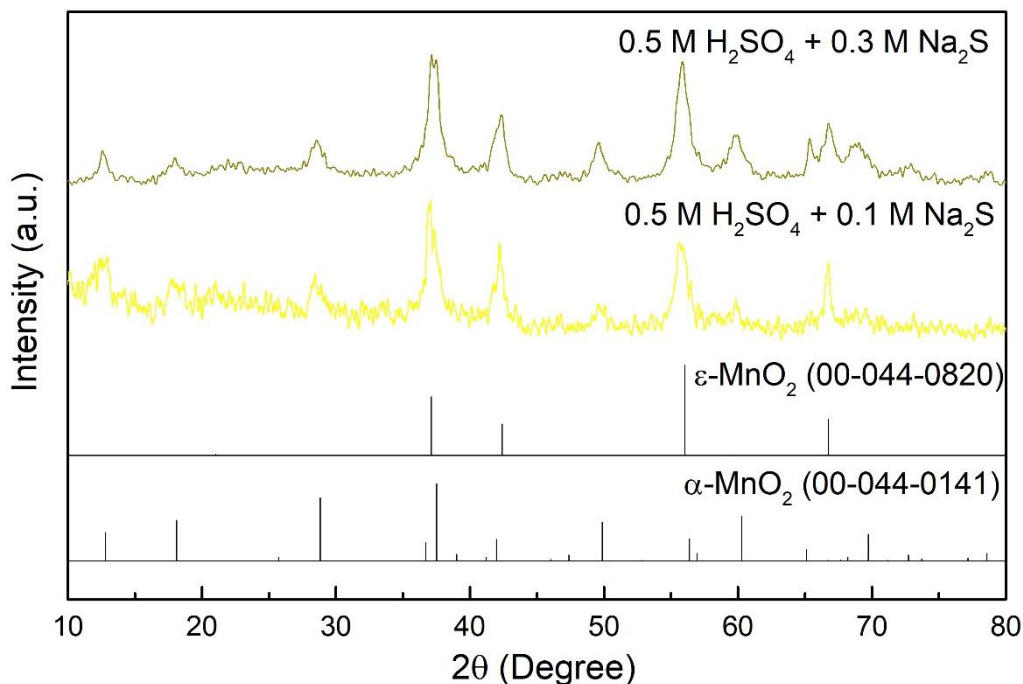
ตำแหน่ง 50 60 69 ซึ่งคาดว่าเป็นเพราะความเข้มข้นของไอออนที่เพิ่มขึ้นซึ่งได้มีรายงานงานวิจัยก่อนหน้า ของ D. Gangwar [25] และ X. Duan [26] ที่รายงานถึงผลของสัดส่วนความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่ต่างกันจะส่งผลทำให้เกิดเฟสของแมงกานีสไดออกไซด์ที่ต่างกันได้



รูปที่ 4.7 เฟสของแมงกานีสไดออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยสภาวะ S1 ที่สภาวะการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวรีดิวซ์

(3) ผลของตัวอย่างที่เตรียมจากสารละลายที่ได้จากการชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริกแบบเติม Na_2S เป็นตัวรีดิวซ์

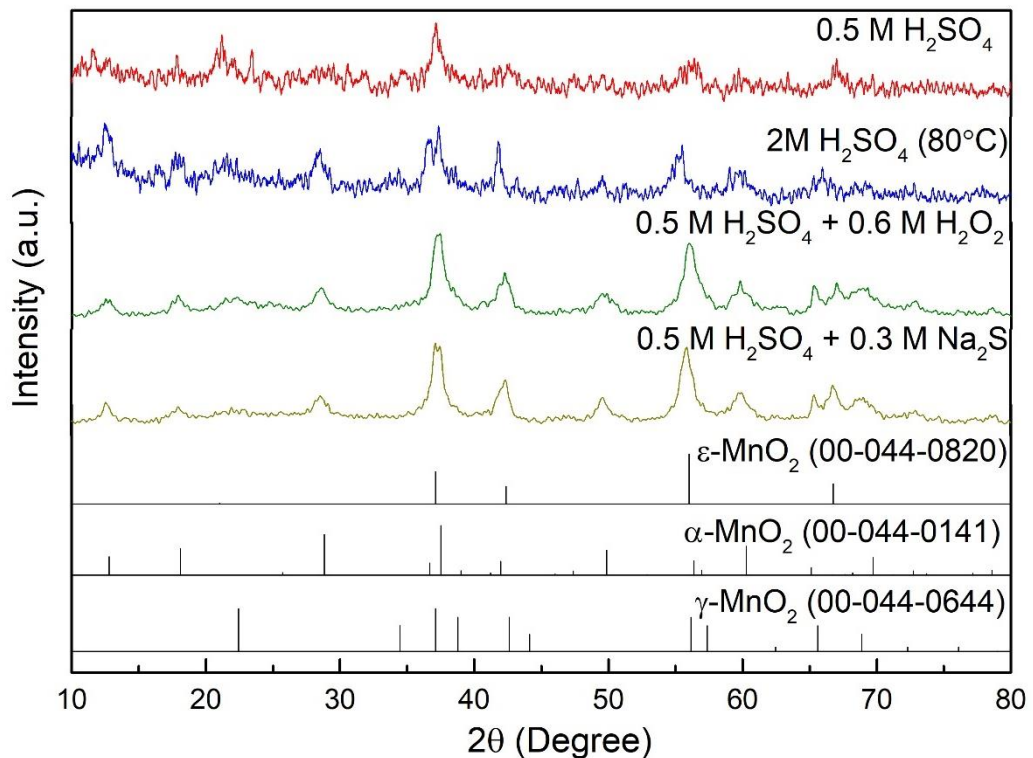
จากผลการวิเคราะห์เฟสของแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากการใช้สารละลายจากการชะละลายที่สภาวะการเติมโซเดียมซัลไฟด์ พบเฟส $\alpha\text{-MnO}_2$ เป็นเฟสหลัก และ $\epsilon\text{-MnO}_2$ เป็นเฟสรอง และเมื่อสังเกตที่พีค ตำแหน่ง 50 60 69 ซึ่งเป็นพีคของเฟส $\alpha\text{-MnO}_2$ จะเห็นว่าความเข้มข้นของโซเดียมซัลไฟด์ที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้มีการเกิดเฟส $\alpha\text{-MnO}_2$ ที่เพิ่มขึ้น เนื่องจาก Na_2S มีผลทำให้เกิดความเป็นเบสที่สูงขึ้น จึงคาดว่าความเป็นเบสจะส่งผลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสซึ่งได้มีงานวิจัยก่อนหน้าที่ได้รายงานถึงการปรับค่า pH ในการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์แล้วพบว่าค่า pH ส่งผลต่อเฟสของแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ [38]



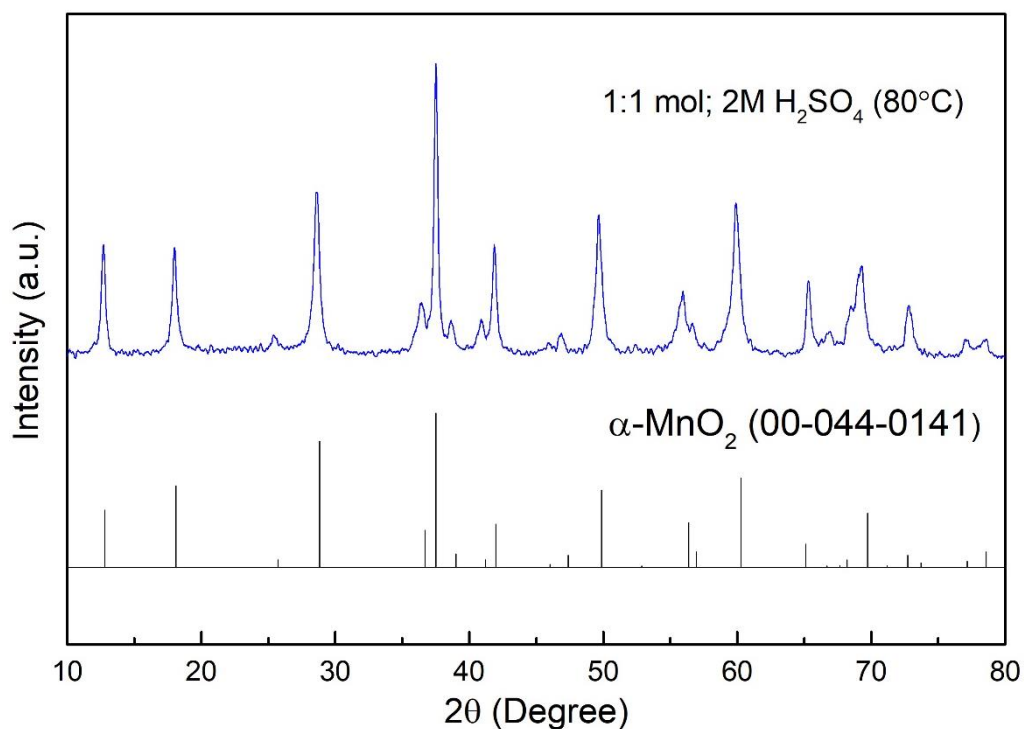
รูปที่ 4.8 เฟสของแมงกานีสไดออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยสภาวะ S1 ที่สภาวะการเติมโซเดียมซัลไฟด์เป็นตัวรีดิวซ์

จากการวิเคราะห์เฟสของแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์จากสภาวะ S1 พบว่าสภาวะที่ใช้ในการชะละลายด้วยกรดส่งผลต่อความเข้มข้นของไอออนของโลหะในสารตั้งต้นที่ใช้และเฟสของแมงกานีสไดออกไซด์ที่เตรียมได้ โดยสารละลายตั้งต้นที่เตรียมจากการชะละลายด้วยกรดที่อุณหภูมิห้องแบบไม่เติมตัวรีดิวซ์ การชะละลายด้วยกรดที่เติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวรีดิวซ์ และการชะละลายที่อุณหภูมิ 80°C จะมีพบ γ -MnO₂ เป็นเฟสหลัก และพบเฟส α -MnO₂ เกิดขึ้นเป็นเฟสรอง แต่เมื่อปรับตัวรีดิวซ์เป็นโซเดียมซัลไฟด์ จะพบเฟส ϵ -MnO₂ เป็นเฟสหลักและมีเฟส α -MnO₂ เกิดเป็นเฟสรอง แสดงดังตารางที่ 4.7 และรูปที่ 4.9 ซึ่งเป็นไปได้ว่าในกรณีที่ใช้สารละลายตั้งต้นจากการชะละลายด้วยกรดโดยใช้โซเดียมซัลไฟด์เป็นตัวรีดิวซ์จะมี pH ที่แตกต่างออกไปจากกรณีอื่นๆ เล็กน้อย ซึ่งอาจจะส่งผลต่อเฟสของแมงกานีสไดออกไซด์ที่เตรียมได้ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ C. Liu [38] พบว่าค่า pH ที่ต่างกันจะส่งผลต่อเฟสที่พบด้วยเช่นกัน นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยของ D. Gangwar [25] และ X. Duan [26] ที่พบว่าความเข้มข้นของไอออนในสารละลายตั้งต้นสามารถส่งผลต่อเฟสของแมงกานีสไดออกไซด์ที่เตรียมได้ ซึ่งเฟสที่พบเกี่ยวข้องกับจำนวนนิวคลีโอของแมงกานีสไดออกไซด์ในช่วงเริ่มต้นของการเกิดนิวคลีโอ และอัตราการสลายตัวของแมงกานีสไอออน นอกจากนี้ทางผู้วิจัยได้ทดลองโดยการปรับเพิ่มปริมาณของสารละลายที่ได้จากการชะละลายในการ

สังเคราะห์โดยควบคุมสารตั้งต้นให้มี mmol ของแอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต และสารละลายจากการชะละลาย (สภาวะการชะละลายที่อุณหภูมิ 80 °C ที่ความเข้มข้นกรด 2 M) เท่ากันแล้วพบว่าเกิดการเปลี่ยนเฟสจาก γ -MnO₂ เฟสหลัก และ α -MnO₂ เฟสรอง ไปเป็นเฟส α -MnO₂ (รูปที่ 4.10) ซึ่งแสดงว่าถ้าความเข้มข้นที่ต่างกันมากพอจะสามารถพบเฟสที่ต่างกันได้ ดังนั้นแสดงว่าผลของค่า pH และความเข้มข้นของไอออนในสารละลายตั้งต้นเป็นปัจจัยสำคัญที่ทำให้เกิดเฟสแมงกานีสไดออกไซด์ที่ต่างกันระหว่างสารละลายตั้งต้น



รูปที่ 4.9 เฟสของแมงกานีสไดออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยสภาวะ S1



รูปที่ 4.10 เฟสของแมงกานีสไดออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยสภาวะ S1 โดยทดลองปรับความเข้มข้นของสารตั้งต้น

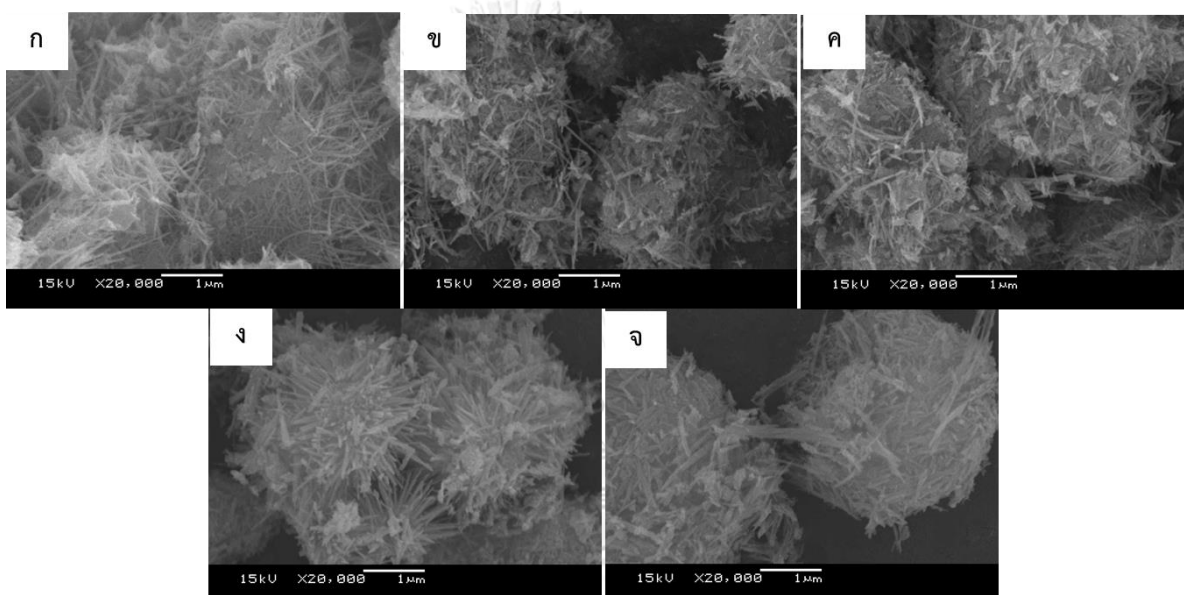
ตารางที่ 4.7 ผลการวิเคราะห์เฟสของแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากสภาวะ S1 เมื่อใช้สารละลายที่ได้จากการชะละลายที่สภาวะต่าง ๆ

สภาวะที่ใช้ในการชะละลาย	เฟสของแมงกานีสไดออกไซด์ที่พบ			
	เฟสหลัก	เฟสรอง	สัญลักษณ์	ค่า pH ของสารตั้งต้น
0.5 M H ₂ SO ₄	γ	α	γ ^α	5
0.5 M H ₂ SO ₄ + 0.6 M H ₂ O ₂	γ	α	γ ^α	5
0.5 M H ₂ SO ₄ + 0.3 M Na ₂ S	α	ε	α ^ε	6
2 M H ₂ SO ₄ 1:5 (80 °C)	γ	α	γ ^α	2

ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของผงแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ผ่านการบดและคัดขนาดด้วยตะแกรงร่อนเบอร์ 325 ด้วยเทคนิค SEM แสดงดังนี้

- (1) ผลของตัวอย่างที่เตรียมจากสารละลายที่ได้จากการชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริกที่อุณหภูมิ 80 °C

จากผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากการใช้สารละลายจากการชะละลายที่อุณหภูมิ 80 °C แสดงดังรูปที่ 4.11 ตัวอย่างแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ทั้งหมด มีลักษณะเป็นหอยเม่นแบบนาโนซึ่งตรงกับลักษณะพื้นฐานของแมงกานีสไดออกไซด์ γ -MnO₂ [12,17] และมีเส้นใยนาโนซึ่งเป็นลักษณะพื้นฐานของแมงกานีสไดออกไซด์ α -MnO₂ ปะปนอยู่ [12,17] ซึ่งสอดคล้องกับผลที่ได้จากการวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิค XRD สำหรับความเข้มข้นกรดที่เพิ่มขึ้นไม่ส่งผลต่อลักษณะทางสัณฐานที่เกิดขึ้นอย่างชัดเจน ทั้งนี้คาดว่าเกิดจากความเข้มข้นของแมงกานีสไอออนที่ใกล้เคียงกันในทุกกรณี

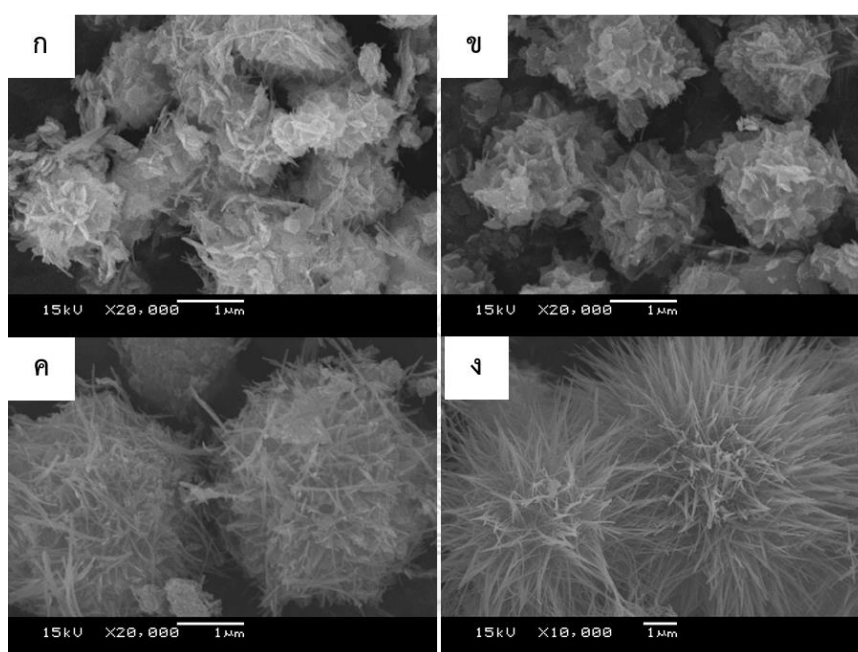


รูปที่ 4.11 โครงสร้างจุลภาคของแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้สารละลายที่ได้จากการชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริกที่สภาวะ (ก) ใช้กรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 M ที่อุณหภูมิห้อง (ข) ใช้กรดซัลฟิวริกเข้มข้น 1 M ที่อุณหภูมิ 80°C (ค) ใช้กรดซัลฟิวริกเข้มข้น 2 M (ง) ใช้กรดซัลฟิวริกเข้มข้น 5 M (จ) ใช้กรดซัลฟิวริกเข้มข้น 10 M

(2) ผลของตัวอย่างที่เตรียมจากสารละลายที่ได้จากการชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริกแบบเต็ม H₂O₂ เป็นตัวรีดิวซ์

ผงแมงกานีสไดออกไซด์ที่ได้จะมีโครงสร้างสัณฐานหลักของแมงกานีสไดออกไซด์ที่มีลักษณะคล้ายหอยเม่นแบบนาโน (nano-urchin) โดยสังเกตได้ชัดเจนในรูปที่ 4.12(ง) ซึ่งไม่มีการบิดและคดขนาดอนุภาค ซึ่งสอดคล้องกับผลงานวิจัยก่อนหน้านี้ที่รายงานโครงสร้างสัณฐานของแมงกานีสไดออกไซด์เฟสแกมมาดังกล่าว [12,17] นอกจากนี้ยังพบเส้นใยนาโนซึ่งเป็นลักษณะสัณฐานของ

แมงกานีสไดออกไซด์เฟสแอลฟา [12,17] เกาะอยู่ เช่นเดียวกับกรณีการชะละลายแบบไม่เติมตัวรีดิวซ์ เมื่อมีการบดและคัดขนาด (รูปที่ 4.12(ก-ค)) จะเห็นได้ว่าอนุภาคเกิดการเสียรูปทรงในส่วนของหนามหอยเม่นนาโน นอกจากนี้จากผลการทดลองจะเห็นว่าการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์จากสารละลายตั้งต้นที่ได้จากการชะละลายด้วยกรดที่ใช้ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่เพิ่มขึ้นส่งผลทำให้อนุภาคแมงกานีสไดออกไซด์ที่ได้มีขนาดที่ใหญ่ขึ้น คาดว่าเกิดจากความเข้มข้นของไอออนที่สูงขึ้นจะส่งเสริมและเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาจึงทำให้การโตของผลึกต่อเนื่องนานขึ้น

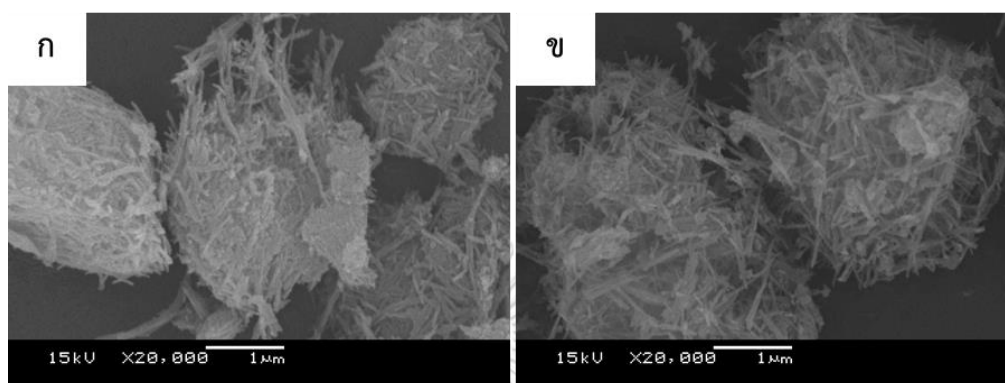


รูปที่ 4.12 โครงสร้างจุลภาคของแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้สารละลายที่ได้จากการชะละลายที่สภาวะ (ก) เติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 0.1 M (ข) เติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 0.3 M (ค) เติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 0.6 M (ง) เติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 0.6 M (ไม่บดและคัดขนาด)

(3) ผลของตัวอย่างที่เตรียมจากสารละลายที่ได้จากการชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริกแบบเติม Na₂S เป็นตัวรีดิวซ์

จากผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากการใช้สารละลายจากการเติมโซเดียมซัลไฟด์เป็นตัวรีดิวซ์แสดงดังรูปที่ 4.13 ตรวจพบลักษณะคล้ายเส้นใยนาโนเกาะอยู่กับอนุภาคทรงกลม จากงานวิจัยก่อนหน้าพบว่า E-MnO₂ จะมีสัณฐานคล้ายไขปลา [18,19] ซึ่งอาจจะเกิดเกาะกันของอนุภาคขนาดเล็กรวมตัวเป็นอนุภาคกึ่งทรงกลมดังที่พบในงานวิจัยนี้ และเมื่อเมื่อศึกษาผลของความเข้มข้นของ Na₂S ที่ใช้เป็นตัวรีดิวซ์ในขั้นตอนการชะละลายด้วย

กรดส่งผลต่อโครงสร้างจุลภาคของแมงกานีสไดออกไซด์ที่เตรียมได้พบว่าความเข้มข้นของโซเดียมซัลไฟด์ที่เพิ่มขึ้นจะทำให้มีปริมาณเส้นใยที่เกาะอยู่กับอนุภาคทรงกลมเพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับผลวิเคราะห์เฟสที่พบสัดส่วนของ α -MnO₂ ที่เพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของโซเดียมซัลไฟด์สูงขึ้น



รูปที่ 4.13 โครงสร้างจุลภาคของแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้สารละลายที่ได้จากการชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริกโดยใช้ตัวรีดิวซ์โซเดียมซัลไฟด์ที่ความเข้มข้น (ก) 0.1 M (ข) 0.3 M

สำหรับองค์ประกอบทางเคมีจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS แสดงดังตารางที่ 4.8 โดยรวมแล้วการสังเคราะห์ด้วยสภาวะ S1 พบปริมาณ Mn โดยรวมอยู่ในช่วง 51-62 % และ O อยู่ที่ 37-48 % และอนุภาคแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ ไม่มีการตรวจพบสิ่งเจือปนอื่นในทุกสภาวะการชะละลาย

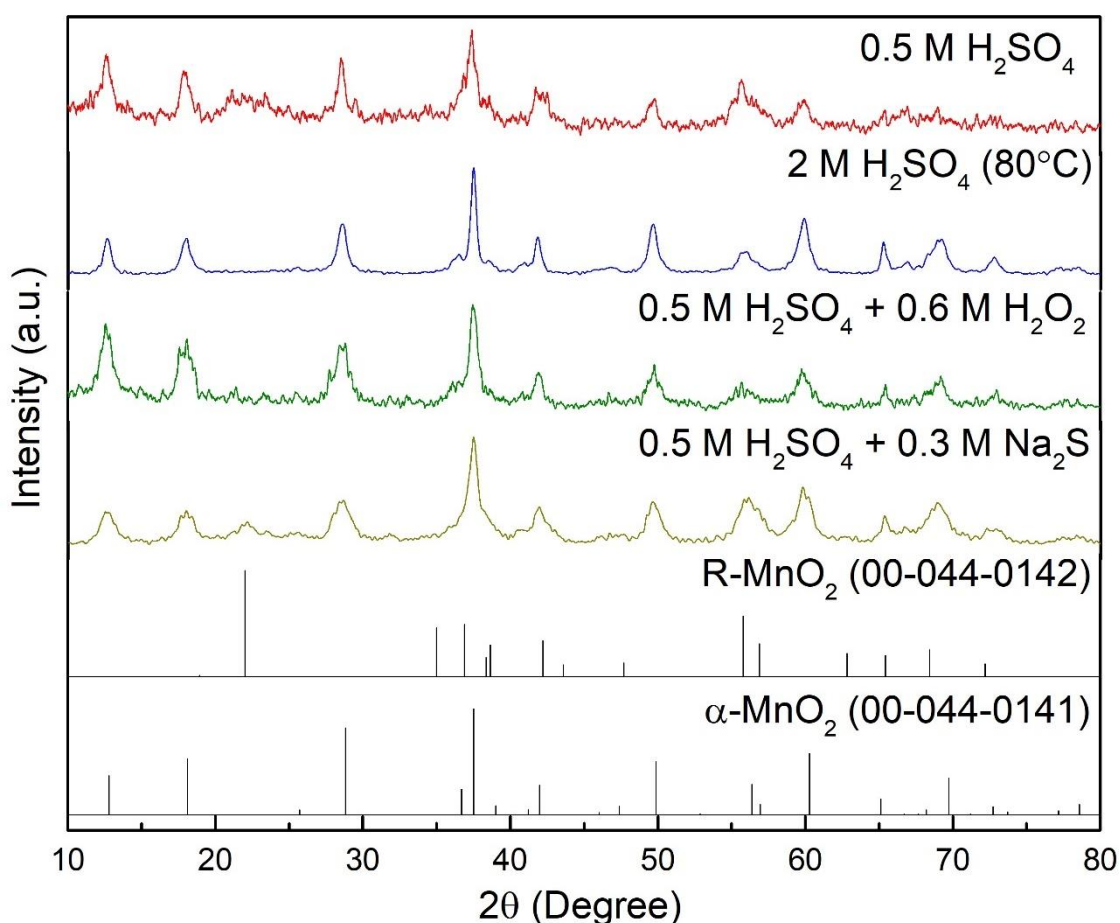
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 4.8 องค์ประกอบทางเคมีของแมงกานีสไดออกไซด์สภาวะ S1

สภาวะการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์	สภาวะที่ใช้ในการชะละลาย	องค์ประกอบทางเคมี (%wt)	
		Mn	O
S1	2 M H ₂ SO ₄ 1:5 (80 °C)	58.09	41.91
	0.5 M H ₂ SO ₄ + 0.6 M H ₂ O ₂	51.63	48.37
	0.5 M H ₂ SO ₄ + 0.3 M Na ₂ S	62.09	37.91

4.3.2 ผลการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ที่จากแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ใช้งานแล้วด้วยสภาวะ S2

ในการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ด้วยสภาวะ S2 ซึ่งในการการชะละลายที่อุณหภูมิห้องโดยไม่เติมตัวรีดิวซ์และการเติมโซเดียมซัลไฟด์ จะพบ α -MnO₂ โดยมี R-MnO₂ สำหรับการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และชะละลายที่อุณหภูมิ 80 °C จะมีการพบเฟส α -MnO₂ สำหรับการพบเฟสที่ต่างกันนี้อาจเป็นผลมาจากความแตกต่างเข้มข้นของสารตั้งต้นที่ใช้ ตามงานวิจัยก่อนหน้า [25,26] ที่ได้มีการปรับความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ซึ่งส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงเฟสของแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ และผลจากค่า pH ที่ต่างกันส่งผลต่อเฟสที่พบด้วยเช่นกัน [38] ผลที่ได้แสดงดังตารางที่ 4.9 และรูปที่ 4.14



รูปที่ 4.14 เฟสของแมงกานีสไดออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยสภาวะ S2

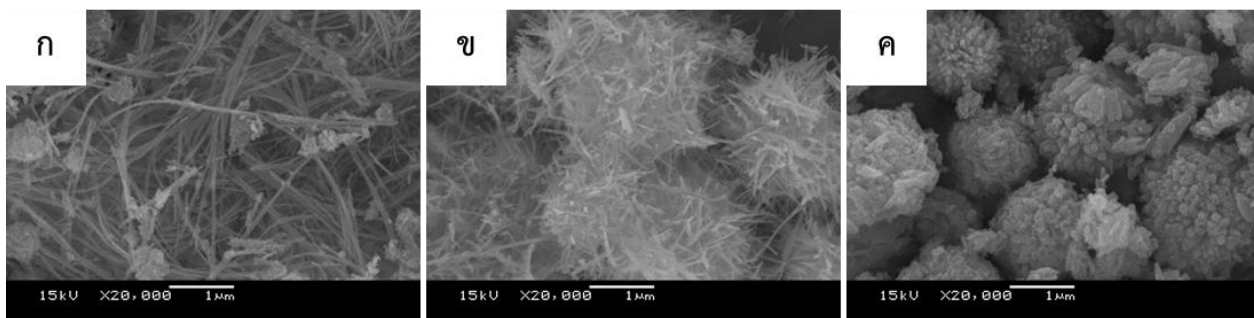
ตารางที่ 4.9 ผลการวิเคราะห์เฟสของแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากสภาวะ S2 โดยใช้สารละลายที่ได้จากการชะละลายด้วยกรดที่สภาวะต่าง ๆ

สภาวะที่ใช้ในการชะละลาย	เฟสของแมงกานีสไดออกไซด์ที่พบ		
	เฟสหลัก	เฟสรอง	สัญลักษณ์
0.5 M H ₂ SO ₄	α	R	α^R
0.5 M H ₂ SO ₄ + 0.6 M H ₂ O ₂	α	-	α
0.5 M H ₂ SO ₄ + 0.3 M Na ₂ S	α	R	α^R
2 M H ₂ SO ₄ 1:5 (80 °C)	α	-	α

ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิค SEM ของผงแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยสภาวะ S2 ได้ผ่านการบดและคัดขนาดด้วยตัวตะแกรงร่อนเบอร์ 325 แสดงดังนี้

1. ผลของตัวอย่างที่เตรียมจากสารละลายที่ได้จากการชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริกที่อุณหภูมิ 80 °C

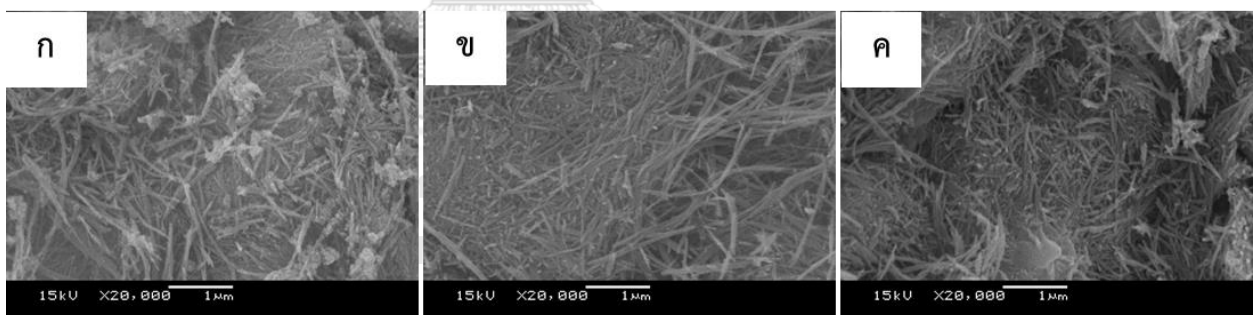
จากผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากสภาวะ S2 โดยการใช้สารละลายจากการชะละลายที่อุณหภูมิ 80 °C แสดงดังรูปที่ 4.15(ง)-(จ) โดยที่ความเข้มข้นกรด 1 M รูปร่างทางสัณฐานเป็นเส้นใยนาโนซึ่งเป็นรูปร่างโดยปกติของ α -MnO₂ สำหรับการใช้กรดที่ความเข้มข้น 2 M กลับพบรูปร่างสัณฐานเป็นก้อนกลมคล้ายคลึงหอยเม่นของ γ -MnO₂ แต่ได้มีงานวิจัยก่อนหน้า[21] ที่กล่าวถึงแมงกานีสไดออกไซด์เฟส α -MnO₂ ที่มีลักษณะเป็นหอยเม่นเช่นกัน และจากผลวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ที่ยังคงยืนยันได้ถึงการเป็นเฟส α -MnO₂ นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยที่พบว่าค่า pH ส่งผลทำให้เกิดเปลี่ยนแปลงลักษณะสัณฐานด้วยเช่นกัน [38,40] จึงคาดว่า การที่พบเฟส α -MnO₂ ในลักษณะของหอยเม่น อาจเกิดจากผลของค่า pH ซึ่งสังเกตได้จากการที่ความเข้มข้นกรดเพิ่มขึ้นจะเริ่มพบการเกาะตัวกันของเส้นใย (รูปที่ 4.15(ข)) และมีลักษณะเป็นหอยเม่นต่อมา (รูปที่ 4.15(ค))



รูปที่ 4.15 โครงสร้างจุลภาคของแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ในสภาวะ S2 โดยใช้สภาวะการชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริกที่สภาวะ (ก) กรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 M ที่อุณหภูมิห้อง (ข) กรดซัลฟิวริกเข้มข้น 1 M ที่อุณหภูมิ 80 °C (ค) กรดซัลฟิวริกเข้มข้น 2 M ที่อุณหภูมิ 80 °C

2. ผลของตัวอย่างที่เตรียมจากสารละลายที่ได้จากการชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริกแบบเติม H_2O_2 เป็นตัวรีดิวซ์

จากผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากสภาวะ S2 แสดงดังรูปที่ 4.12 (ก)-(ค) พบว่าแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นเส้นใยนาโนซึ่งตรงกับรูปร่างพื้นฐานของ α - MnO_2 อย่างไรก็ตาม ไม่มีการพบผลของความเข้มข้นของ H_2O_2 ต่อการเปลี่ยนแปลงลักษณะพื้นฐานที่ได้

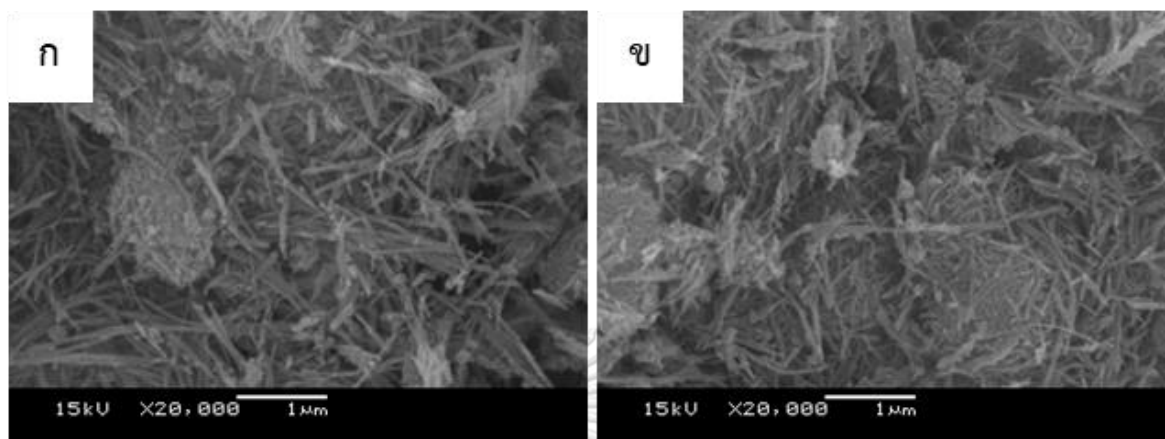


รูปที่ 4.16 โครงสร้างจุลภาคของแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ในสภาวะ S2 โดยใช้สภาวะการชะละลายด้วยกรดแบบเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวรีดิวซ์ที่ความเข้มข้น (ก) 0.1 M (ข) 0.3 M (ค) 0.6 M

3. ผลของตัวอย่างที่เตรียมจากสารละลายที่ได้จากการชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริกแบบเติม Na_2S เป็นตัวรีดิวซ์

จากผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ในสภาวะ S2 จากการใช้สารละลายจากการเติมโซเดียมซัลไฟด์เป็นตัวรีดิวซ์แสดงดังรูปที่ 4.13 ตรวจสอบรูปร่างส่วนใหญ่เป็นเส้นใยนาโน และการเกาะตัวของก้อนเล็กๆ ซึ่งอาจเป็นไปได้ว่าเป็นรูปร่างของ $R-MnO_2$ [34] และ

ในการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค EDS แสดงดังตารางที่ 4.11 ไม่มีการพบสิ่งเจือปนในผลิตภัณฑ์แมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้



รูปที่ 4.17 โครงสร้างจุลภาคของแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ในสภาวะ S2 โดยใช้สภาวะการชะละลายด้วยกรดแบบเติมโซเดียมซัลไฟด์เป็นตัวรีดิวซ์ที่ความเข้มข้น (ก) 0.1 M (ข) 0.3 M

สำหรับองค์ประกอบทางเคมีจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS แสดงดังตารางที่ 4.10 โดยรวมแล้วการสังเคราะห์ด้วยสภาวะ S2 พบปริมาณ Mn โดยรวมอยู่ในช่วง 56-57 % และ O อยู่ที่ 42-43 % และไม่มีการพบสิ่งเจือปนอื่นในอนุภาคแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้

ตารางที่ 4.10 องค์ประกอบทางเคมีของแมงกานีสไดออกไซด์สภาวะ S2

สภาวะการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์	สภาวะที่ใช้ในการชะละลาย	องค์ประกอบทางเคมี (%wt)	
		Mn	O
S2	0.5 M H ₂ SO ₄ + 0.6 M H ₂ O ₂	56.40	43.60
	0.5 M H ₂ SO ₄ + 0.3 M Na ₂ S	57.55	42.45

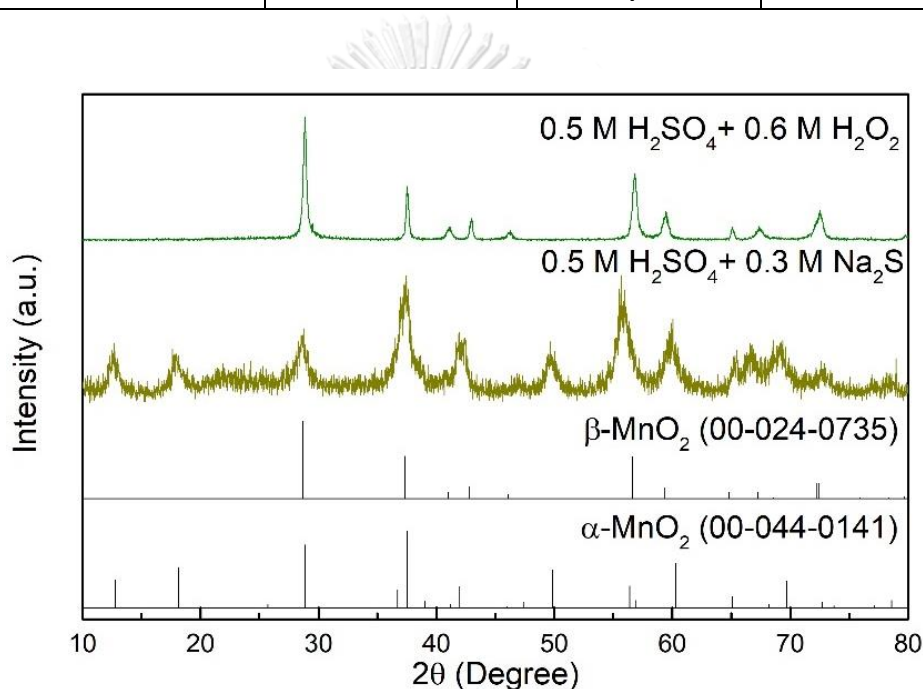
4.3.3 ผลการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ที่จากแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ใช้งานแล้วด้วยสภาวะ S3

ผลการวิเคราะห์เฟสของแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์จากสภาวะ S3 แสดงดังรูปที่ 4.14 และตารางที่ 4.11 เฟสของแมงกานีสไดออกไซด์ที่ใช้สารตั้งต้นที่ได้จากการชะละลายโดยการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวรีดิวซ์จะพบ เฟส β -MnO₂ เพียงเฟสเดียว ในขณะที่เมื่อเปลี่ยนชนิดของตัวรีดิวซ์เป็นโซเดียมซัลไฟด์จะพบเฟส α -MnO₂ เป็นเฟสหลักและ β -MnO₂ เป็นเฟสรอง

สำหรับการพบเฟสที่ต่างกันอาจเกิดได้จากความเข้มข้นที่ต่างกัน [25,26] และผลจากค่า pH ซึ่งสอดคล้องกับในงานวิจัยก่อนหน้า[38]

ตารางที่ 4.11 ผลการวิเคราะห์เฟสของแมงกานีสไดออกไซด์จากการสังเคราะห์ด้วยสภาวะ S3

สภาวะที่ใช้ในการชะละลาย	เฟสของแมงกานีสไดออกไซด์ที่พบ		
	เฟสหลัก	เฟสรอง	สัญลักษณ์
0.5 M H ₂ SO ₄ + 0.6 M H ₂ O ₂	β	-	β
0.5 M H ₂ SO ₄ + 0.3 M Na ₂ S	α	β	α^β



รูปที่ 4.18 เฟสของแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์จากสภาวะ S3

4.3.3 ผลการคำนวณประสิทธิภาพของการกู้คืนแมงกานีสจากการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ที่สภาวะต่างๆ

ประสิทธิภาพของการกู้คืนแมงกานีสจะพิจารณาแบ่งออกเป็น 2 ส่วนคือ (1) ประสิทธิภาพการกู้คืนแมงกานีสจากการสังเคราะห์ (SE) เป็นการคำนวณการกู้คืนแมงกานีสที่อยู่ในแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้เทียบกับปริมาณแมงกานีสที่อยู่ในสารละลายตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ โดยคำนวณได้จากสมการที่ 31 และ (2) ประสิทธิภาพการกู้คืนแมงกานีสโดยรวม (OE) เป็นการคำนวณการกู้คืนแมงกานีสที่อยู่ในแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้เทียบกับปริมาณแมงกานีสที่อยู่ในผงอิเล็กโทรดตั้งต้น ซึ่ง OE จะเป็นผลคูณของ SE และ LE โดยคำนวณได้จาก

สมการที่ 32 โดยจะเปรียบเทียบที่ประสิทธิภาพการกักเก็บแอมงานีสที่สภาวะการสังเคราะห์ S1-S3 เมื่อใช้สารละลายที่ได้จากการชะละลายด้วยกรดที่สภาวะต่างๆ (ตารางที่ 4.12 และรูปที่ 4.19-4.24)

4.3.3.1 ประสิทธิภาพของการกักเก็บแอมงานีสโดยการสังเคราะห์แอมงานีสไดออกไซด์ การสังเคราะห์ด้วยสภาวะ S1

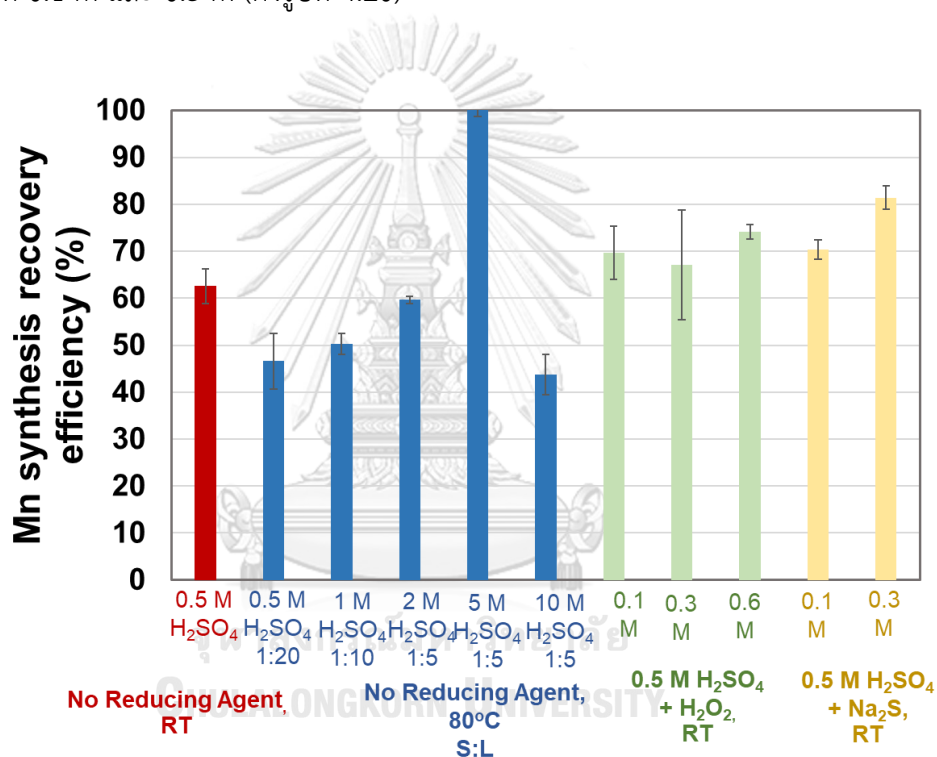
ผลของประสิทธิภาพของการกักเก็บแอมงานีสจากการสังเคราะห์แอมงานีสไดออกไซด์ด้วยสภาวะ S1 เมื่อใช้สารละลายที่ได้จากการชะละลายด้วยกรดในสภาวะต่างๆ สรุปได้ดังนี้

1. การชะละลายที่อุณหภูมิ 80 °C – เมื่อพิจารณาค่า SE โดยใช้สารละลายตั้งต้นจากการชะละลายด้วยกรดที่มีความเข้มข้น 0.5-2 M ที่อุณหภูมิ 80 °C (รูปที่ 4.19 ตารางที่ 4.12) พบค่า SE อยู่ที่ 46-59 % เมื่อเทียบกับการชะละลายด้วยกรดที่มีความเข้มข้น 0.5 M อุณหภูมิห้อง ที่มีค่า SE ที่ 62.55% จะเห็นว่าการเพิ่มความเข้มข้นของกรดและอุณหภูมิ 80 °C ในช่วงความเข้มข้นดังกล่าว ไม่ได้ช่วยให้ค่า SE สูงขึ้นจากสภาวะตั้งต้น

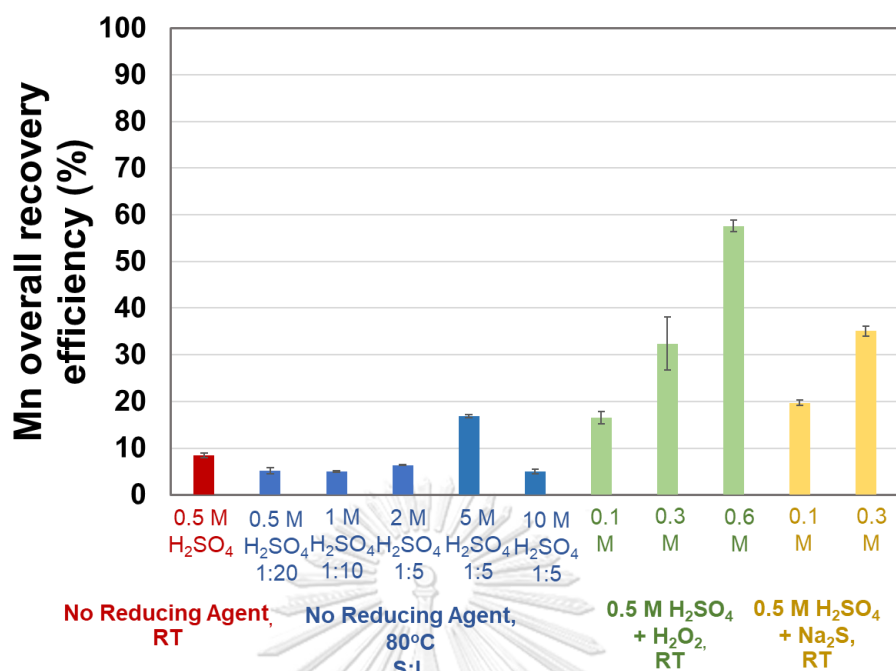
เมื่อใช้กรดที่มีความเข้มข้น 5 M โดยคงสัดส่วนของแข็งต่อของเหลวที่ 1:5 พบค่า SE เพิ่มขึ้นเป็น 100% และเมื่อพิจารณาค่า pH ของสารละลายตั้งต้นจะเห็นว่าค่า pH ลดลงอย่างมาก (รูปที่ 4.19 ตารางที่ 4.12) ซึ่งแสดงว่า SE จะขึ้นอยู่กับ pH ของสารละลายตั้งต้น จึงคาดว่าในช่วงความเข้มข้นกรดที่ 5 M อาจเกิดส่งเสริมการทำปฏิกิริยาตามสมการที่ 21 ให้เกิดได้เร็วขึ้น

2. การเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) เป็นตัวรีดิวซ์ – โดยรวมแล้วค่า SE เมื่อใช้สภาวะการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์นั้นมีค่าไม่ต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ โดยมีค่าอยู่ที่ 69-74 % (รูปที่ 4.19 ตารางที่ 4.12) เมื่อพิจารณาค่า pH ของสารละลายตั้งต้นก็จะไม่มี ความแตกต่างมากนัก ในขณะที่ค่า OE พบว่ามีแนวโน้มแบบเดียวกันกับ LE คือเมื่อมีการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จะทำให้ค่า LE เพิ่มขึ้น จึงส่งผลให้ค่า OE เพิ่มขึ้นจาก 8 % เป็น 57 % (รูปที่ 4.20 ตารางที่ 4.12) โดยมีค่าสูงสุดเมื่อเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้น 0.6 M จะมีค่า OE ที่ 57% ซึ่งจะบ่งบอกได้ถึงกรณีที่แนวโน้มของค่า OE ที่สภาวะการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เพิ่มขึ้นนั้นเกิดจากความเข้มข้นของแอมงานีสในสารละลายที่ได้จากการชะละลายด้วยกรดเพิ่มขึ้น ซึ่งถูกใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์แอมงานีสไดออกไซด์ต่อมา
3. การเติมโซเดียมซัลไฟด์ (Na_2S) เป็นตัวรีดิวซ์ - ในการเติมโซเดียมซัลไฟด์เป็นตัวรีดิวซ์ที่ 0.1 M มีค่า SE ที่ 70 % และที่ 0.3 M จะมีค่า SE ที่ 81 % (รูปที่ 4.19 ตารางที่ 4.12) โดยจะ

เห็นว่ามีความเปลี่ยนแปลงไปเมื่อ pH ของสารละลายตั้งต้นมีการเปลี่ยนแปลงจากประมาณ 5 เป็น 6 (ตารางที่ 4.12) ซึ่งในวิจัยก่อนหน้านี้ ที่ได้อธิบายถึงผลของค่า pH ต่อการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ [38] นอกจากนี้ผู้วิจัยคาดว่า การเกิด Na_2SO_4 ในสารละลายที่ได้จากการชะละลายด้วยกรด (สมการที่ 23) ซึ่งมีความเป็นเบสอาจช่วยในการยับยั้งการลดลงของค่า pH ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาได้จึงเป็นผลทำให้ค่า SE เพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของโซเดียมซัลไฟด์เพิ่มขึ้น เมื่อพิจารณาว่า OE จะพบว่ามีค่าอยู่ที่ 19 % และ 35 % ที่ความเข้มข้นของ Na_2S ที่ 0.1 M และ 0.3 M ตามลำดับ ซึ่งจะใกล้เคียงกับสภาวะการเติม H_2O_2 ที่ 0.1 M และ 0.3 M (ดังรูปที่ 4.20)



รูปที่ 4.19 ประสิทธิภาพการกู้คืนแมงกานีสจากการสังเคราะห์ (SE) แมงกานีสไดออกไซด์ด้วยสภาวะ S1 โดยใช้สารละลายที่ได้จากการชะละลายด้วยกรดที่สภาวะต่าง ๆ เป็นสารตั้งต้น



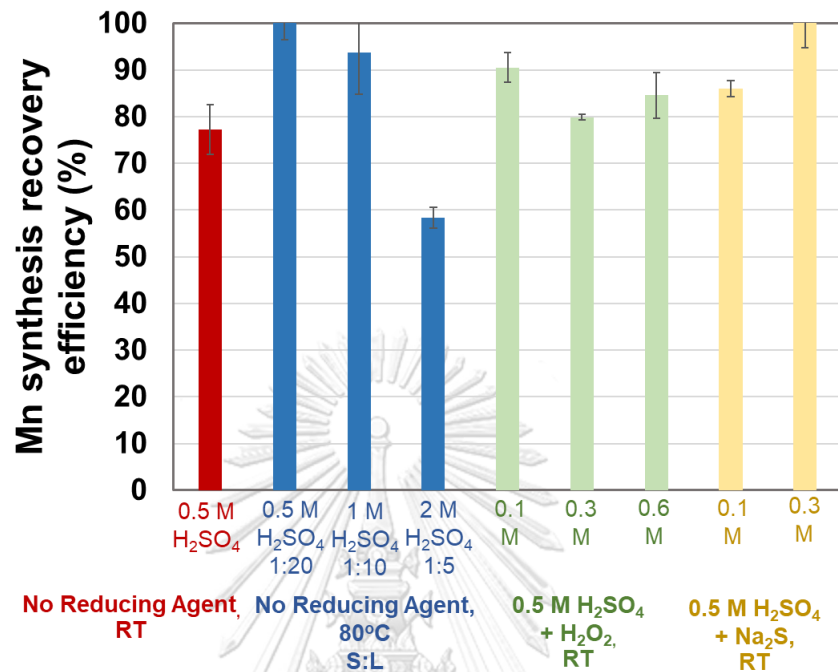
รูปที่ 4.20 ประสิทธิภาพการกู้คืนแมงกานีสจากโดยรวม (OE) ด้วยสภาวะ S1 โดยใช้สารละลายที่ได้จากการชะละลายด้วยกรดที่สภาวะต่าง ๆ เป็นสารตั้งต้น

4.3.3.2 ประสิทธิภาพของการกู้คืนแมงกานีสโดยการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ การสังเคราะห์ด้วยสภาวะ S2

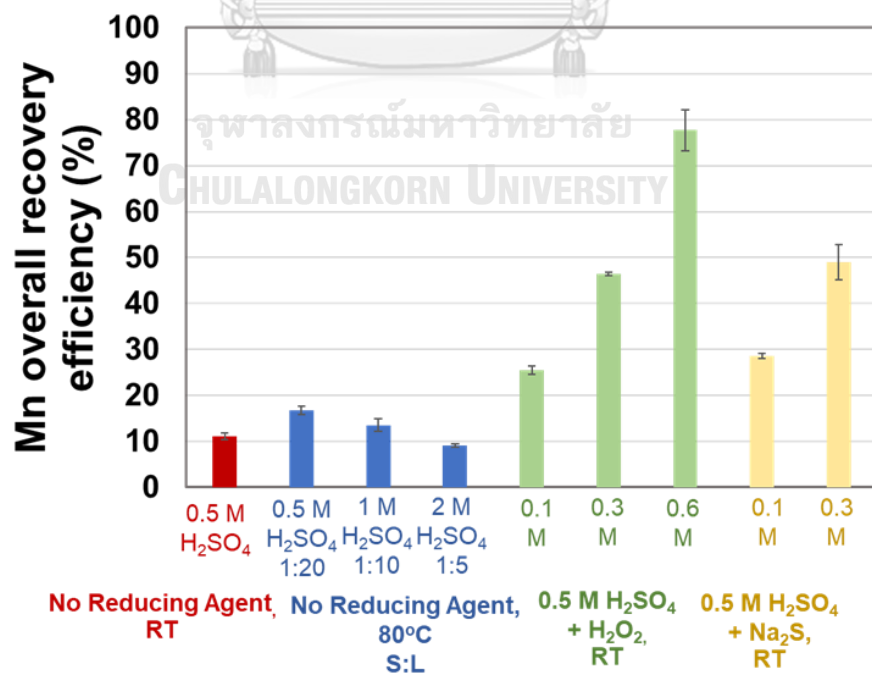
ผลของประสิทธิภาพของการกู้คืนแมงกานีสจากการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ ด้วยสภาวะ S2 เมื่อใช้สารละลายที่ได้จากการชะละลายด้วยกรดในสภาวะต่าง ๆ สรุปได้ดังนี้

1. การชะละลายที่อุณหภูมิ 80 °C – โดยรวมพบค่า SE ที่ช่วง 58-101 % (รูปที่ 4.21 และ ตารางที่ 4.12) จะสังเกตว่าเมื่อความเข้มข้นกรดเพิ่มขึ้น ค่า SE จะมีแนวโน้มลดลง เนื่องจากค่าจากค่า pH ที่ลดลงซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้า[38] จึงทำให้ค่า OE ลดลง ซึ่งมีค่าอยู่ที่ช่วง 9-16 % (รูปที่ 4.22 และตารางที่ 4.12)
2. การเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H₂O₂) เป็นตัวรีดิวซ์ – เมื่อพิจารณาที่ SE มีค่าอยู่ที่ช่วง 79-90 % (รูปที่ 4.21 และตารางที่ 4.12) ซึ่งไม่ต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ค่า OE ที่พบจึงเป็นผลมาจากค่า LE มากกว่า โดยมีค่าอยู่ที่ช่วง 25-77 % (รูปที่ 4.22 และ ตารางที่ 4.12)
3. การเติมโซเดียมซัลไฟด์ (Na₂S) เป็นตัวรีดิวซ์ - ในการเติมโซเดียมซัลไฟด์เป็นตัวรีดิวซ์ที่ 0.1 มีค่า SE อยู่ที่ 85 % และที่ 0.3 M จะมีค่า SE อยู่ที่ 103 % (รูปที่ 4.21 และตารางที่ 4.12) สาเหตุของการที่ค่า SE เพิ่มขึ้นนั้นเนื่องจากการที่ความเข้มข้นของโซเดียมซัลไฟด์เพิ่มขึ้นจะทำให้ค่า

pH สูงขึ้น ซึ่งเป็นไปตามงานวิจัยของ C. Liu [38] จึงสรุปได้ว่า OE ที่ลดลงเป็นผลมาจากค่า SE ซึ่งมีค่า OE อยู่ที่ช่วง 28-48 % (รูปที่ 4.22 และตารางที่ 4.12)



รูปที่ 4.21 ประสิทธิภาพการกู้คืนแมงกานีสจากการสังเคราะห์ (SE) แมงกานีสไดออกไซด์ด้วยสภาวะ S2 โดยใช้สารละลายที่ได้จากการชะละลายด้วยกรดที่สภาวะต่างๆ เป็นสารตั้งต้น

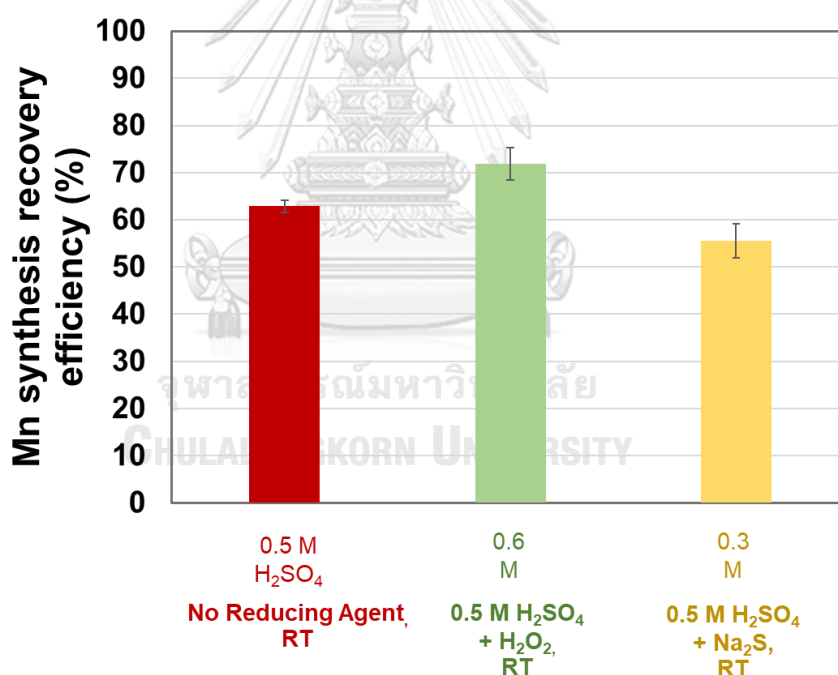


รูปที่ 4.22 ประสิทธิภาพการกู้คืนแมงกานีสจากโดยรวม (OE) ด้วยสภาวะ S2 โดยใช้สารละลายที่ได้จากการชะละลายด้วยกรดที่สภาวะต่าง ๆ เป็นสารตั้งต้น

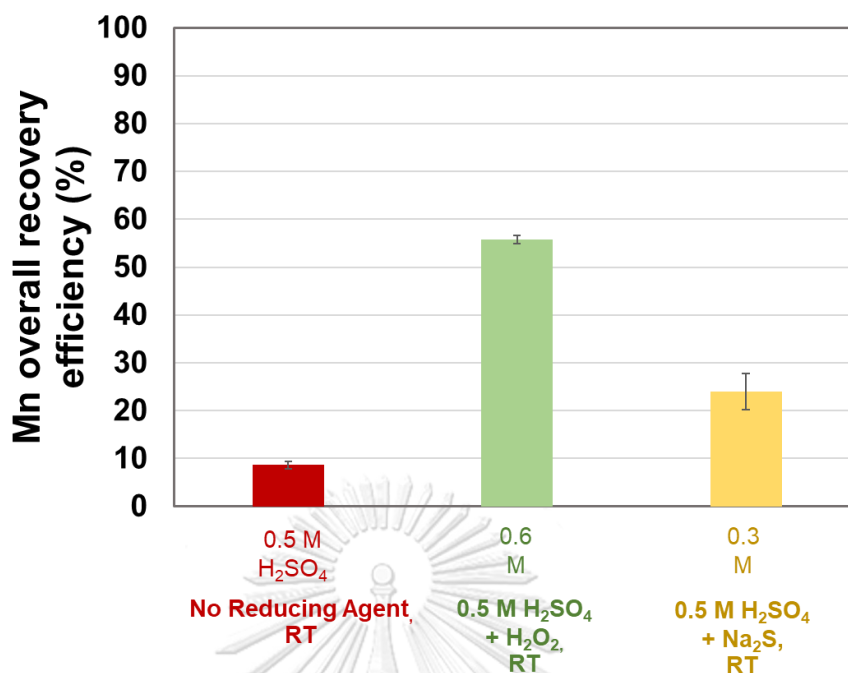
4.3.3.3 ประสิทธิภาพของการกู้คืนแมงกานีสโดยการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ การสังเคราะห์ด้วยสภาวะ S3

ผลของประสิทธิภาพของการกู้คืนแมงกานีสจากการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ด้วยสภาวะ S3 เมื่อใช้สารละลายที่ได้จากการชะละลายด้วยกรดในสภาวะต่าง ๆ สรุปได้ดังนี้

สำหรับการสังเคราะห์ด้วยสภาวะ S3 พิจารณาที่ SE สภาวะการชะละลายที่อุณหภูมิห้องและการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ โดยรวมจะมีค่า SE ที่ใกล้เคียงกับสภาวะ S1 ซึ่งมีค่าอยู่ที่ 62 % และ 71 % ในขณะที่สภาวะการเติมโซเดียมซัลไฟด์จะมีค่า SE ที่ต่างกัน โดยมีค่าอยู่ที่ 55% เนื่องจากสภาวะ S3 จะใช้อุณหภูมิที่สูงกว่า และในขณะเดียวกันได้มีงานวิจัยก่อนหน้าของ N. Zikalala [39] ที่กล่าวถึงการที่ Na_2SO_4 จะสามารถเปลี่ยนสถานะเป็นน้ำเกลือได้ที่อุณหภูมิสูงขึ้น จึงเป็นไปได้ว่าการสังเคราะห์ด้วยสภาวะ S3 ที่ใช้อุณหภูมิ 140 °C อาจทำให้เกิดปฏิกิริยาบางอย่างกับ Na_2SO_4 ซึ่งมีผลทำให้ค่า pH ลดลง ค่า SE จึงต่ำกว่าที่สภาวะ S1 แม้จะใช้สารตั้งต้นเหมือนกัน



รูปที่ 4.23 ประสิทธิภาพการกู้คืนแมงกานีสจากการสังเคราะห์ (SE) แมงกานีสไดออกไซด์ด้วยสภาวะ S3 โดยใช้สารละลายที่ได้จากการชะละลายด้วยกรดที่สภาวะต่างๆ เป็นสารตั้งต้น



รูปที่ 4.24 ประสิทธิภาพการกู้คืนแมงกานีสจากโดยรวม (OE) ด้วยสภาวะ S3 โดยใช้สารละลายที่ได้จากการชะละลายด้วยกรดที่สภาวะต่างๆ เป็นสารตั้งต้น

เมื่อเปรียบเทียบการค่าประสิทธิภาพการกู้คืนแมงกานีสประสิทธิภาพการกู้คืนแมงกานีสจากแบตเตอรี่แอลคาไลน์ทั้ง SE และ OE จะเห็นว่าทั้งสภาวะ S1 S2 และ S3 ค่า SE จะมีผลโดยตรงต่อค่า OE เมื่อใช้สภาวะการชะละลายที่อุณหภูมิ 80 °C และการเติมโซเดียมซัลไฟด์ ในขณะที่สภาวะการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ซึ่งเป็นผลมาจากค่า LE มากกว่า และเมื่อเปรียบเทียบทุกสภาวะการสังเคราะห์ จะเห็นว่าสภาวะ S2 จะมีค่า SE ที่สูงที่สุด ทั้งนี้อาจเป็นผลมาจากการสังเคราะห์สภาวะ S2 นั้นมีส่วนที่แตกต่างจากสภาวะ S1 และ S3 คือ จะมีการเติมแอมโมเนียมซัลเฟต ซึ่งอาจเป็นไปได้ว่าแอมโมเนียมซัลเฟตส่งผลต่อ pH ของสารละลายตั้งต้น ผลการเปรียบเทียบประสิทธิภาพการกู้คืนแมงกานีสจากแบตเตอรี่แอลคาไลน์ทั้ง SE และ OE แสดงดังตารางที่ 4.12

ตารางที่ 4.12 ประสิทธิภาพการกู้คืนแมงกานีสจากแบตเตอรี่แอลคาไลน์โดยคำนวณจากผง
อิเล็กโทรดและสารละลายที่ได้จากการชะละลายด้วยกรด

ตัวอย่าง สารละลาย	LE (%)	SE (%)			OE (%)			ค่า pH สารตั้งต้น		
		S1	S2	S3	S1	S2	S3	S1	S2	S3
0.5 M H ₂ SO ₄	12.67 (± 0.61)	62.55 (± 3.68)	77.28 (± 5.28)	62.85 (± 1.23)	8.47 (± 0.50)	11.11 (± 0.76)	8.62 (± 0.76)	5	1	5
0.5 M H ₂ SO ₄ 1:20 (80 °C)	10.41 (± 4.46)	46.58 (± 5.86)	101.76 (± 5.31)	-	5.18 (± 0.65)	16.74 (± 0.87)	-	5	1	-
1 M H ₂ SO ₄ 1:10 (80 °C)	9.31 (± 3.91)	50.20 (± 2.23)	93.81 (± 9.02)	-	5.00 (± 0.22)	13.56 (± 0.67)	-	5	1	-
2 M H ₂ SO ₄ 1:5 (80 °C)	9.94 (± 4.26)	59.64 (± 0.72)	58.33 (± 2.23)	-	6.34 (± 0.07)	9.07 (± 0.16)	-	2	0	-
5 M H ₂ SO ₄ 1:5 (80 °C)	15.69 (± 3.17)	100.64 (± 2.01)	-	-	16.90 (± 0.33)	-	-	0	-	-
10 M H ₂ SO ₄ 1:5 (80 °C)	10.77 (± 3.95)	43.75 (± 4.33)	-	-	5.04 (± 0.49)	-	-	-	-	-
สภาวะการชะละลายเมื่อเติม H ₂ O ₂ เป็นตัวรีดิวซ์										
0.5 M H ₂ SO ₄ + 0.1 M H ₂ O ₂	23.75 (± 2.19)	69.65 (± 5.62)	90.54 (± 3.12)	-	16.54 (± 1.33)	25.45 (± 0.88)	-	5	1	-
0.5 M H ₂ SO ₄ + 0.3 M H ₂ O ₂	48.25 (± 6.14)	67.12 (± 11.67)	79.87 (± 0.64)	-	32.39 (± 5.63)	46.50 (± 3.77)	-	5	1	-
0.5 M H ₂ SO ₄ + 0.6 M H ₂ O ₂	78.06 (± 7.79)	74.12 (± 1.59)	84.55 (± 4.85)	71.79 (± 3.46)	57.62 (± 1.23)	77.71 (± 2.34)	55.80 (± 2.47)	5	1	5
สภาวะการชะละลายเมื่อเติม Na ₂ S เป็นตัวรีดิวซ์										
0.5 M H ₂ SO ₄ + 0.1 M Na ₂ S	46.63 (± 5.63)	70.38 (± 2.08)	85.92 (± 1.71)	-	19.71 (± 0.58)	28.56 (± 0.57)	-	5	1	-
0.5 M H ₂ SO ₄ + 0.3 M Na ₂ S	52.19 (± 4.97)	81.40 (± 2.50)	103.06 (± 8.33)	55.54 (± 3.61)	35.10 (± 1.07)	48.94 (± 3.79)	23.95 (± 3.78)	6	1	-

4.4 ผลการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์จากสารละลายที่ได้จากชะละลายด้วยกรดของแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอนที่ผ่านการใช้งานแล้ว

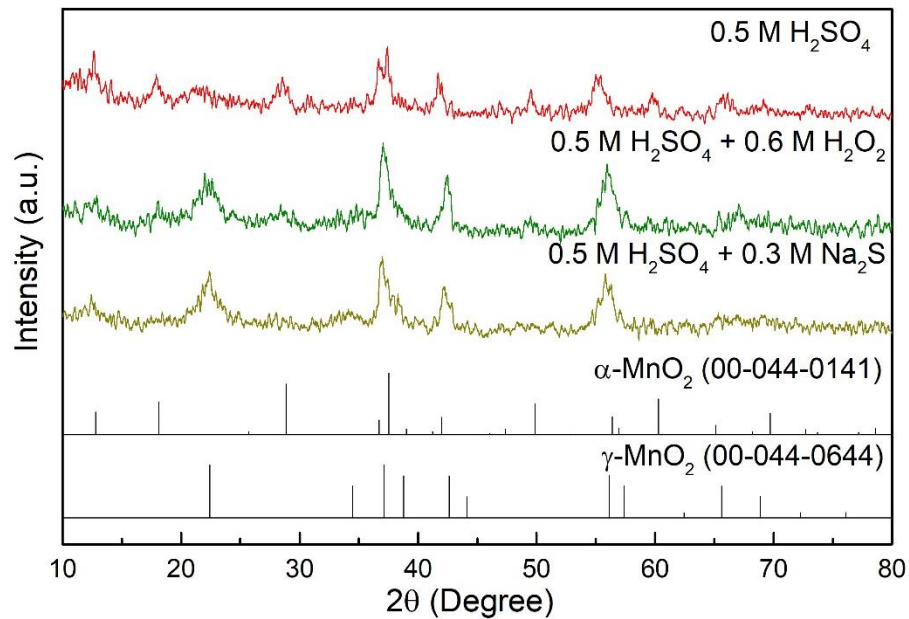
4.4.1 ผลการวิเคราะห์เฟสและโครงสร้างจุลภาคของแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้

1. ผลของการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์จากสถานะ S1

เฟสของแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์จากสถานะ S1 พบว่าเมื่อสังเคราะห์สังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์เมื่อใช้สารละลายที่ได้จากการชะละลายด้วยกรดของแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอน โดยรวมแล้วมีการพบเฟสที่เหมือนกันในทุกสถานะการชะละลายด้วยกรด ทั้งการชะละลายที่อุณหภูมิห้องโดยไม่เติมตัวรีดิวซ์ การเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวรีดิวซ์ และการเติมโซเดียมซัลไฟด์เป็นตัวรีดิวซ์ พบเฟส γ -MnO₂ เป็นเฟสหลัก โดยมีเฟส α -MnO₂ เป็นเฟสรอง สำหรับกรณีของแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอนที่ไม่มีการพบเฟสที่ต่างกันในสถานะ S1 เหมือนกับกรณีของแบตเตอรี่แอลคาไลน์ ซึ่งได้มีงานวิจัยก่อนหน้านี้ [40] ที่ได้อธิบายถึงการที่ใช้สารเคมีที่ต่างกันในการปรับค่า pH ในสารละลายแล้วพบว่าสารเคมีที่ใช้ส่งผลต่อการเกิดเฟสด้วยเช่นกัน ในกรณีนี้จึงคาดว่าอาจเกิดจากในสารละลายที่ได้จากการชะละลายด้วยกรดซึ่งถูกใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ ในกรณีของแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอนนั้นมีสารเจือปนที่แตกต่างกับกรณีของแบตเตอรี่แอลคาไลน์ แสดงดังตารางที่ 4.13 และรูปที่ 4.25

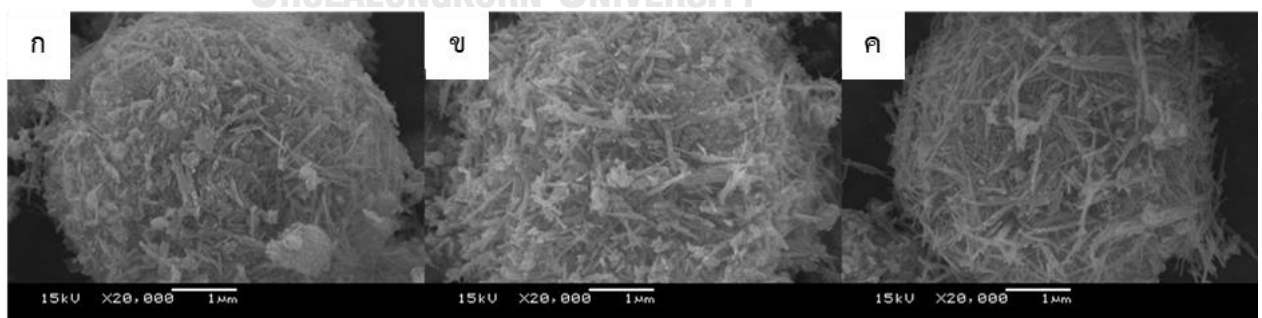
ตารางที่ 4.13 ผลการวิเคราะห์เฟสแมงกานีสไดออกไซด์จากสถานะ S1

สถานะที่ใช้ในการชะละลาย	เฟสของแมงกานีสไดออกไซด์ที่พบ			
	เฟสหลัก	เฟสรอง	สัญลักษณ์	ค่า pH ของสารตั้งต้น
0.5 M H ₂ SO ₄	γ	α	γ^α	5
0.5 M H ₂ SO ₄ + 0.6 M H ₂ O ₂	γ	α	γ^α	5
0.5 M H ₂ SO ₄ + 0.3 M Na ₂ S	γ	α	γ^α	6



รูปที่ 4.25 เฟสของแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์จากสภาวะ S1 ในกรณีแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอน

จากรูปที่ 4.26 เนื่องจากการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ที่สภาวะ S1 ในกรณีของแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอนนั้น ให้ผลที่เหมือนกันทุกสภาวะการชะละลาย โดยในทุกสภาวะการชะละลายได้มีการพบรูปร่างพื้นฐานเป็นแบบหอยเม่นนาโนเป็นหลัก และมีการเกาะตัวของเส้นใยนาโนติดอยู่กับโครงสร้างของหอยเม่น ซึ่งจะสอดคล้องกับผลที่ได้จากการวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิค XRD ที่มีการพบเฟสหลัก γ -MnO₂ และมี α -MnO₂ เป็นเฟสรอง



รูปที่ 4.26 โครงสร้างจุลภาคของแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์กรณีแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอนโดยใช้สภาวะการชะละลาย (ก) การชะละลายที่อุณหภูมิห้องโดยไม่เติมตัวรีดิวซ์ (ข) การเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวรีดิวซ์ (ค) การเติมโซเดียมซัลไฟด์เป็นตัวรีดิวซ์

จากผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากสถานะ S1 ในกรณีของแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอนนั้น พบสัดส่วนของ Mn ที่ 59 % และ O ที่ 40 % นอกจากนี้ยังไม่มีพบสิ่งเจือปนอื่นในแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ แสดงดังตารางที่ 4.14

ตารางที่ 4.14 องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค EDS ของแมงกานีสไดออกไซด์สถานะ S1

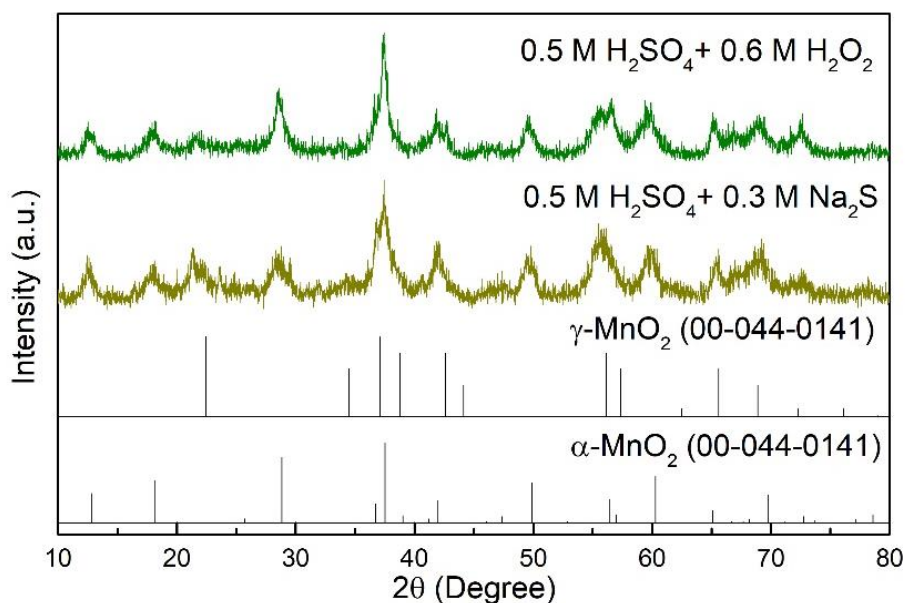
สถานะที่ใช้ในการชะละลาย	องค์ประกอบทางเคมี (%wt)	
	Mn	O
0.5 M H ₂ SO ₄ + 0.6 M H ₂ O ₂	59.32	40.68

2. ผลของการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์จากสถานะ S2

เฟสของแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์จากสถานะ S2 มีการพบเฟสดังนี้ การเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวรีดิวซ์ พบเฟส α -MnO₂ ในส่วนของการเติมโซเดียมซัลไฟด์เป็นตัวรีดิวซ์ มีการพบเฟส α -MnO₂ และมีฟิสิกของเฟส γ -MnO₂ เป็นเฟสรอง ในการที่เกิดเฟสรองขึ้น คาดว่าเกิดจากผลของความเข้มข้นของสารตั้งต้น [25,26] และค่า pH ซึ่งสอดคล้องกับผลของงานวิจัยก่อนหน้า [38] ผลที่ได้แสดงดังรูปที่ 4.27 และตารางที่ 4.15

ตารางที่ 4.15 ผลการวิเคราะห์เฟสแมงกานีสไดออกไซด์จากสถานะ S2

สถานะที่ใช้ในการชะละลาย	เฟสของแมงกานีสไดออกไซด์ที่พบ			
	เฟสหลัก	เฟสรอง	สัญลักษณ์	ค่า pH ของสารตั้งต้น
0.5 M H ₂ SO ₄ + 0.6 M H ₂ O ₂	α	-	α	1
0.5 M H ₂ SO ₄ + 0.3 M Na ₂ S	α	γ	α^γ	1



รูปที่ 4.27 เฟสของแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์จากสภาวะ S2 ในกรณีแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอน

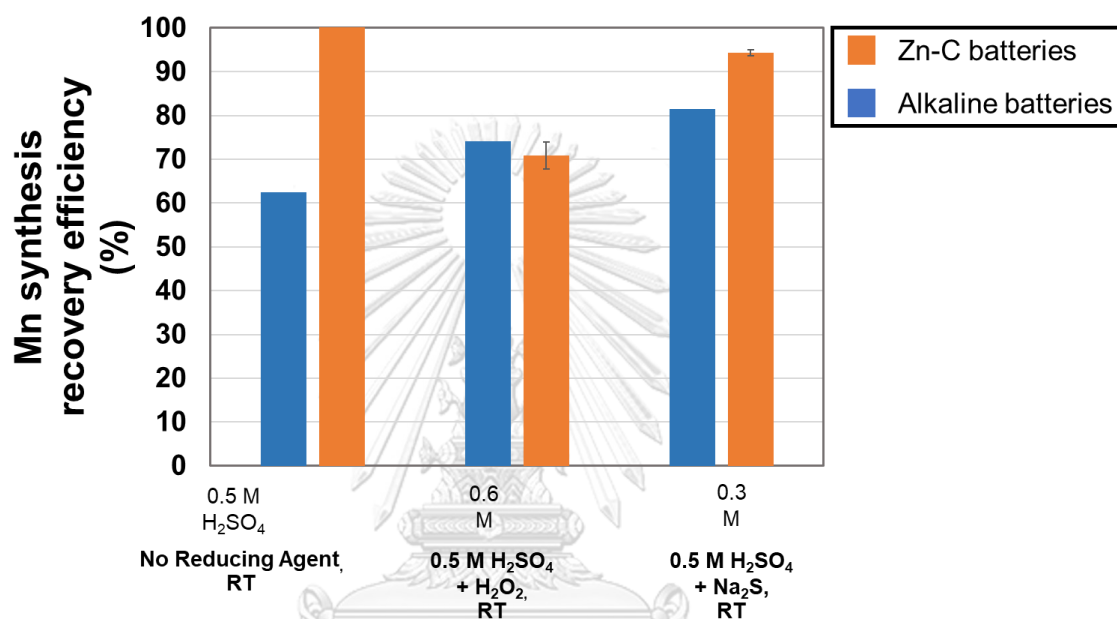
4.4.2 ผลการคำนวณประสิทธิภาพของการกักเก็บแมงกานีสจากการสังเคราะห์ (SE) และประสิทธิภาพของการกักเก็บแมงกานีสโดยรวม (OE)

สำหรับการหาประสิทธิภาพของการกักเก็บแมงกานีสในกรณีของแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอน ยังคงใช้วิธีการเดียวกับกรณีของแบตเตอรี่แอลคาไลน์คือ จะแบ่งออกเป็น 2 ส่วน คือ ประสิทธิภาพการกักเก็บจากการสังเคราะห์(SE) คำนวณโดยใช้สมการที่ 31 และ ประสิทธิภาพการกักเก็บโดยรวม (OE) คำนวณโดยใช้สมการที่ 32 และผลการสรุปค่าประสิทธิภาพการกักเก็บแมงกานีสแสดงดังตารางที่ 4.16 และรูปที่ 4.28-4.31

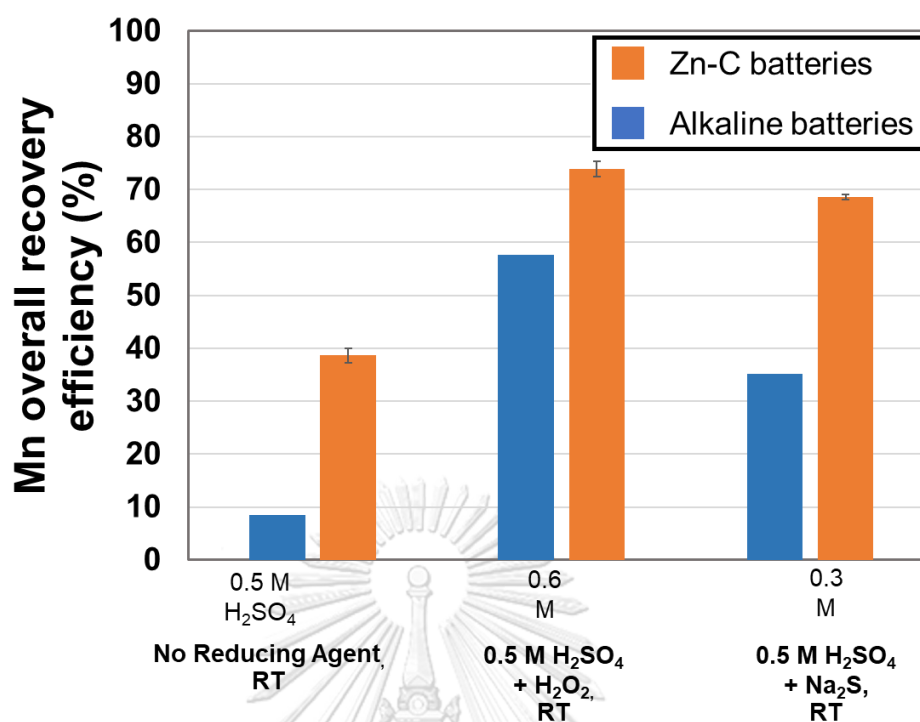
4.4.2.1 ประสิทธิภาพของการกักเก็บแมงกานีสจากการสังเคราะห์ (SE) และ ประสิทธิภาพการกักเก็บโดยรวม (OE) ที่สภาวะ S1 กรณีของแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอน

ผลการวิเคราะห์พบว่าที่การสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ที่สภาวะ S1 ในกรณีของแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอน การชะละลายที่อุณหภูมิห้องโดยไม่เติมตัวรีดิวซ์ มีค่า SE อยู่ที่ประมาณ 100 % (รูปที่ 4.28 และตารางที่ 4.16) การที่ค่า SE มีค่าสูงกว่ากรณีของแบตเตอรี่แอลคาไลน์อาจจะเกิดจากชนิดของสารเจือปนที่อยู่ในสารละลายที่ได้จากการชะละลายด้วยกรด และคาดว่าค่า pH ในระหว่างการทำปฏิกิริยาที่อาจจะแตกต่างกัน เนื่องจากแบตเตอรี่แอลคาไลน์ใช้ KOH เป็นอิเล็กโทร

ไลต์ซึ่งจะส่งผลทำให้ pH ในระหว่างทำปฏิกิริยาอาจสูงกว่าในการถลุงแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอน สำหรับที่สภาวะการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวรีดิวซ์และการเติมโซเดียมซัลไฟด์ จะมีค่า SE ที่ใกล้เคียงกับกรณีของแบตเตอรี่แอลคาไลน์ ซึ่งมีค่าอยู่ที่ 69 % และ 94 % ซึ่งแสดงว่าการที่ค่า OE ของกรณีแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอน สูงกว่ากรณีแบตเตอรี่แอลคาไลน์ เป็นผลมาจากค่า LE มากกว่า (รูปที่ 4.29 และตารางที่ 4.16)



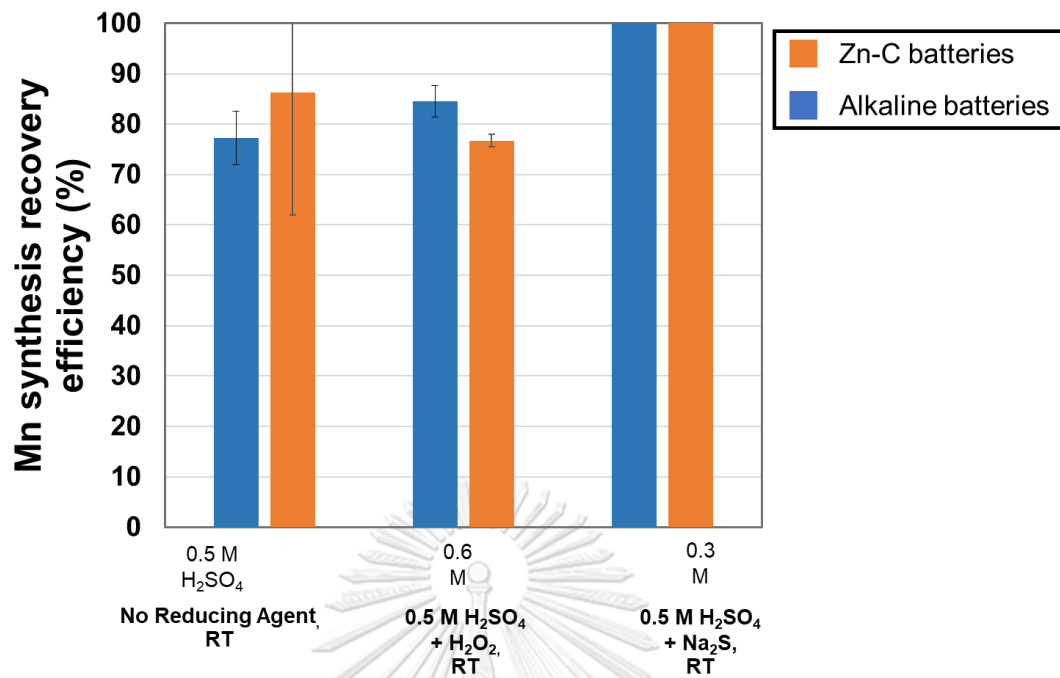
รูปที่ 4.28 ประสิทธิภาพการกู้คืนแมงกานีสจากการสังเคราะห์ (SE) ด้วยสภาวะ S1 กรณีแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอน



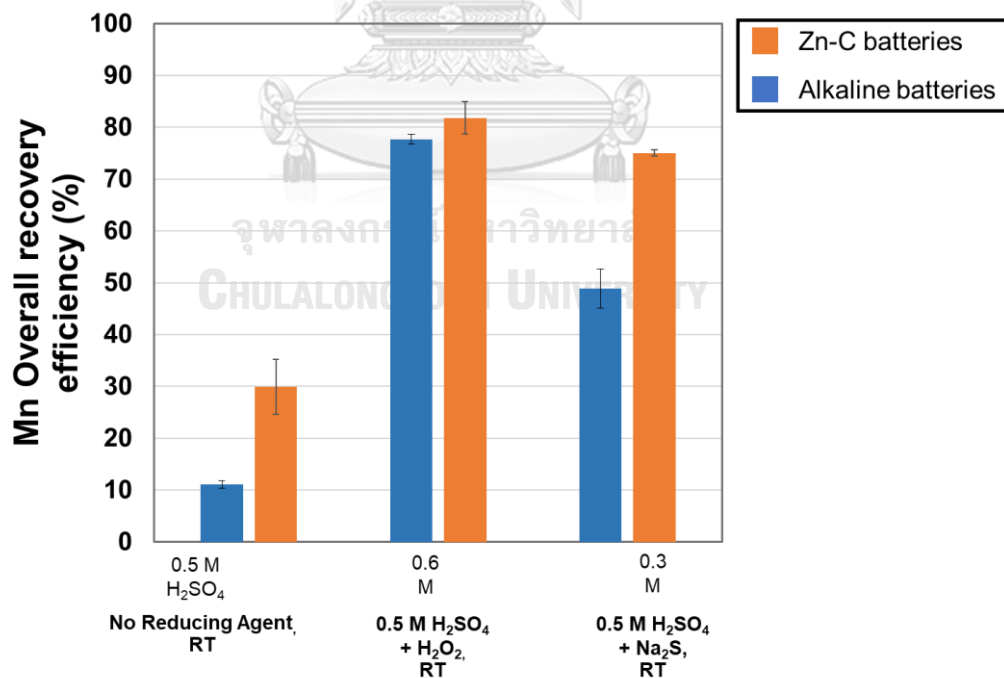
รูปที่ 4.29 ประสิทธิภาพการกู้คืนแมงกานีสจากโดยรวม (OE) ด้วยสภาวะ S1 กรณีแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอน

4.4.2.2 ประสิทธิภาพของการกู้คืนแมงกานีสจากการสังเคราะห์ (SE) และ ประสิทธิภาพการกู้คืนโดยรวม (OE) ที่สภาวะ S2 กรณีของแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอน

พบว่าที่การสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ที่สภาวะ S2 ในกรณีของแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอน พบว่าสภาวะการชะละลายที่อุณหภูมิห้อง การเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ การเติมโซเดียมซัลไฟด์ มีค่า SE อยู่ที่ 86 % 76 % และ 102 % ค่า SE มีแนวโน้มที่คล้ายกับสภาวะ S1 (รูปที่ 4.30 และตารางที่ 4.16) ซึ่งสรุปได้ว่าค่า OE ที่สภาวะ S2 (รูปที่ 4.31 และตารางที่ 4.16) เป็นผลมาจากค่า LE ที่มากกว่าค่า SE เช่นเดียวกับสภาวะ S1



รูปที่ 4.30 ประสิทธิภาพการกู้คืนแมงกานีสจากการสังเคราะห์ (SE) ด้วยสภาวะ S2 กรณีแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอน



รูปที่ 4.31 ประสิทธิภาพการกู้คืนแมงกานีสจากโดยรวม (OE) ด้วยสภาวะ S2 กรณีแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอน

เมื่อเปรียบเทียบ สภาวะ S1 และ S2 จะเห็นว่าโดยรวมแล้วสภาวะ S2 OE ที่สูงกว่าสภาวะ S1 เนื่องจากผลของค่า SE และเมื่อเปรียบเทียบกับกรณีของแบตเตอรี่แอลคาไลน์ พบว่าแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอนจะมีค่า OE ที่สูงกว่ากรณีของแบตเตอรี่แอลคาไลน์ เนื่องจากค่า LE ที่สูงกว่า

ตารางที่ 4.16 ประสิทธิภาพการกักเก็บแมงกานีสจากแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอน

ตัวอย่างสารละลาย	LE (%)	SE (%)		OE (%)		ค่า pH ของสารตั้งต้น	
		S1	S2	S1	S2	S1	S2
0.5 M H ₂ SO ₄	27.54 (± 2.00)	111.66 (± 3.85)	86.36 (± 24.42)	38.63 (± 1.34)	29.87 (± 8.45)	5	1
0.5 M H ₂ SO ₄ + 0.6 M H ₂ O ₂	84.89 (± 3.09)	69.32 (± 1.38)	76.72 (± 1.23)	73.91 (± 1.48)	81.80 (± 1.31)	5	1
0.5 M H ₂ SO ₄ + 0.3 M Na ₂ S	57.70 (± 2.57)	94.21 (± 0.72)	102.92 (± 1.78)	68.57 (± 0.53)	75.05 (± 1.29)	6	1

จากผลการทดลองข้างต้น จึงได้มีความสนใจเลือกตัวอย่างแมงกานีสไดออกไซด์สำหรับเป็นขั้วแคโทดในแบตเตอรี่สังกะสีไอออนโดย เลือกจากการพบเฟสที่ต่างกันเพื่อทดสอบประสิทธิภาพของเฟสที่พบต่อสมรรถนะในแบตเตอรี่สังกะสีไอออน และที่ประสิทธิภาพการกักเก็บเนื่องจากความคุ้มค่าหากนำมาขยายขอบเขตงานวิจัยจึงได้เลือกตัวอย่างแมงกานีสตามตารางที่ 3.5

4.5 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะแบบ BET ของแมงกานีสไดออกไซด์

จากตารางที่ 4.17 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะจำเพาะด้วยเทคนิค BET ซึ่งได้เลือกใช้พื้นที่ผิวจำเพาะจำเพาะแบบ BET (S_{BET}) และปริมาตรรูพรุนแบบ BJH เนื่องจากเป็นชนิดที่ใช้โดยทั่วไปในการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะจำเพาะของแมงกานีสไดออกไซด์ [19,48] พบว่าตัวอย่างแมงกานีสไดออกไซด์รหัสตัวอย่าง A_S1-Na₂S มีพื้นที่ผิวจำเพาะ (S_{BET}) ที่สูงที่สุดซึ่งมีค่าอยู่ที่ 115.7425 m²/g และต่อมาโดยการเรียงลำดับจากมากไปน้อยคือ A_S1-H₂O₂ > A_S1 > Z-S1-H₂O₂ > A_S2-H₂O₂ > A_S2-Na₂S > A_S3-H₂O₂ ซึ่งมีค่าอยู่ที่ 100.63, 85.32, 77.53, 75.98, 60.93 และ 13.3 m²/g ตามลำดับ ซึ่งสำหรับพื้นที่ผิวจำเพาะที่ต่างกันโดยปกติแล้วจะเป็นผลมาจากเฟสและขนาดอนุภาคของ

แมงกานีสไดออกไซด์ที่ต่างกัน เนื่องจากเฟสที่ต่างกันจะทำให้มีโครงสร้างที่ต่างกันด้วย แต่ยังคงมีปัจจัยอื่น ๆ จากงานวิจัยก่อนหน้านี้ เช่น มีงานวิจัยที่อธิบายถึงผลของค่า pH ของสารละลายตั้งต้นที่สูงขึ้นจะส่งผลต่อพื้นที่ผิวจำเพาะจำเพาะของแมงกานีสไดออกไซด์ที่ได้ในบางสภาวะการเคราะห์ [41] และยังคงมีรายงานการเกี่ยวกับผลของสารตั้งต้นที่ต่างกันก็ทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะจำเพาะของแมงกานีสที่สังเคราะห์ได้แตกต่างกันด้วยเช่นกัน [42]

ตารางที่ 4.17 ผลวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะจำเพาะแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้

ชื่อรหัสตัวอย่าง	สภาวะในการชะละลาย	สภาวะในการสังเคราะห์	พื้นที่ผิวจำเพาะจำเพาะ S_{BET} (m^2/g)	ปริมาตรรูพรุนแบบ BJH (cm^3/g)
A_S1	2 M H_2SO_4 (80 °C)	S1	85.32	0.02
A_S1- H_2O_2	0.5 M H_2SO_4 + 0.6 M H_2O_2	S1	100.63	0.03
A_S1- Na_2S	0.5 M H_2SO_4 + 0.3 M Na_2S	S1	115.74	0.03
Z-S1- H_2O_2	0.5 M H_2SO_4 + 0.6 M H_2O_2	S1	77.53	0.02
A_S2- H_2O_2	0.5 M H_2SO_4 + 0.6 M H_2O_2	S2	75.98	0.35
A_S2- Na_2S	0.5 M H_2SO_4 + 0.3 M Na_2S	S2	60.93	0.36
A_S3- H_2O_2	0.5 M H_2SO_4 + 0.6 M H_2O_2	S3	13.3*	-

*หมายเหตุ : A_S3- H_2O_2 เป็นผลวิเคราะห์จากงานวิจัยก่อนหน้านี้ของ กมลพรรณ มโนวิไลกุล [13]

ตารางที่ 4.18 สรุปลักษณะพื้นที่ผิวจำเพาะจำเพาะ เฟส และประสิทธิภาพการกักเก็บโดยรวมของแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์จากสภาวะต่างๆ

ชื่อรหัสตัวอย่าง	สภาวะในการชะละลาย	พื้นที่ผิวจำเพาะจำเพาะ S_{BET} (m^2/g)	เฟส	ประสิทธิภาพการกักเก็บโดยรวม (OE)
A_S1	2 M H_2SO_4 (80 °C)	85.32	γ^{α}	6.34 (\pm 0.07)
A_S1- H_2O_2	0.5 M H_2SO_4 + 0.6 M H_2O_2	100.63	γ^{α}	57.62 (\pm 1.23)
A_S1- Na_2S	0.5 M H_2SO_4 + 0.3 M Na_2S	115.74	α^{ϵ}	35.10 (\pm 1.07)
Z-S1- H_2O_2	0.5 M H_2SO_4 + 0.6 M H_2O_2	77.53	γ^{α}	73.91 (\pm 1.48)
A_S2- H_2O_2	0.5 M H_2SO_4 + 0.6 M H_2O_2	75.98	α	77.71 (\pm 2.34)
A_S2- Na_2S	0.5 M H_2SO_4 + 0.3 M Na_2S	60.93	α^R	49.93 (\pm 3.79)
A_S3- H_2O_2	0.5 M H_2SO_4 + 0.6 M H_2O_2	13.3*	β	55.80 (\pm 2.47)

*หมายเหตุ : A_S3- H_2O_2 เป็นผลวิเคราะห์งานวิจัยก่อนหน้านี้ของ กมลพรรณ มโนวิไลกุล [13]

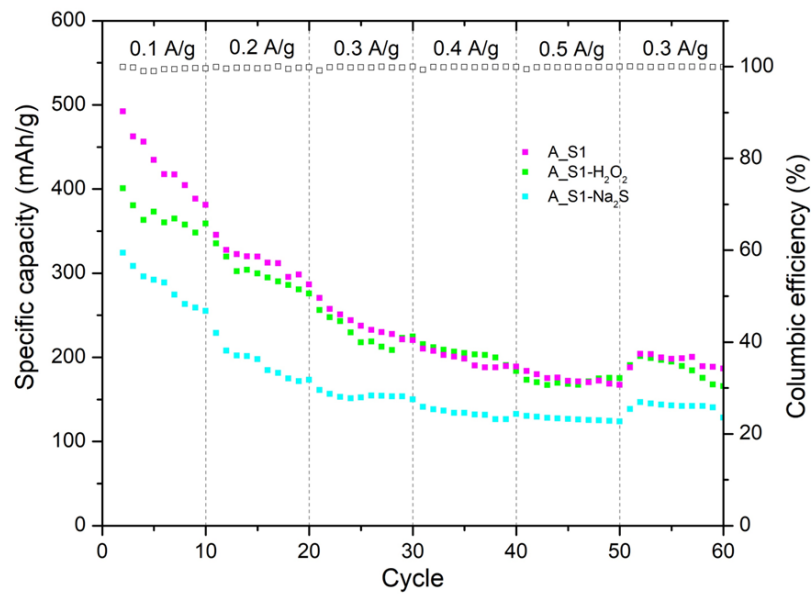
4.6 ผลการทดสอบสมรรถนะของแบตเตอรี่สังกะสีไอออนที่เตรียมจากแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้

ในส่วนนี้ได้ทำการเลือกแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้สำหรับนำไปใช้เป็นวัสดุขั้วแคโทดเพื่อใช้ในแบตเตอรี่สังกะสีไอออน จากความแตกต่างของเฟสที่พบในแมงกานีสไดออกไซด์ เพื่อวิเคราะห์หาเฟสที่เหมาะสมต่อการนำไปใช้ในแบตเตอรี่สังกะสีไอออน สำหรับตัวอย่างที่นำมาใช้งานในส่วนนี้ได้แสดงดังตารางที่ 3.5 จากนั้นจึงนำไปเตรียมขั้วแคโทดและประกอบแบตเตอรี่สังกะสีไอออนแบบเซลล์มาตรฐาน CR2025 และทำการทดสอบสมรรถนะของแบตเตอรี่สังกะสีไอออนที่เตรียมได้

(1) ผลการทดสอบสมรรถนะของแบตเตอรี่สังกะสีไอออนที่เตรียมจากแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยสภาวะ S1

จากผลการทดสอบสมรรถนะของแบตเตอรี่สังกะสีไอออนที่เตรียมจากแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยสภาวะ S1 ในรูปที่ 4.32 จะเห็นว่าในช่วงแรก A_S1 จะให้ค่าความจุไฟฟ้าที่สูงที่สุดซึ่งมีค่าอยู่ที่ 492 mAh/g ต่อมาที่ A_S1-H₂O₂ จะให้ค่าความจุไฟฟ้าอยู่ที่ 380 mAh/g และเมื่อใช้งานไปจนถึงรอบที่ 20 เป็นต้นไป จะเห็นค่าทั้ง A_S1 และ A_S1-H₂O₂ ให้ค่าความจุไฟฟ้าที่ไม่ต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งจะมีค่าอยู่ที่ 270 และ 255 mAh/g ตามลำดับ เนื่องจากเซลล์แบตเตอรี่ทั้ง 2 ใช้แมงกานีสไดออกไซด์ที่มีการพบเฟสที่เหมือนกัน

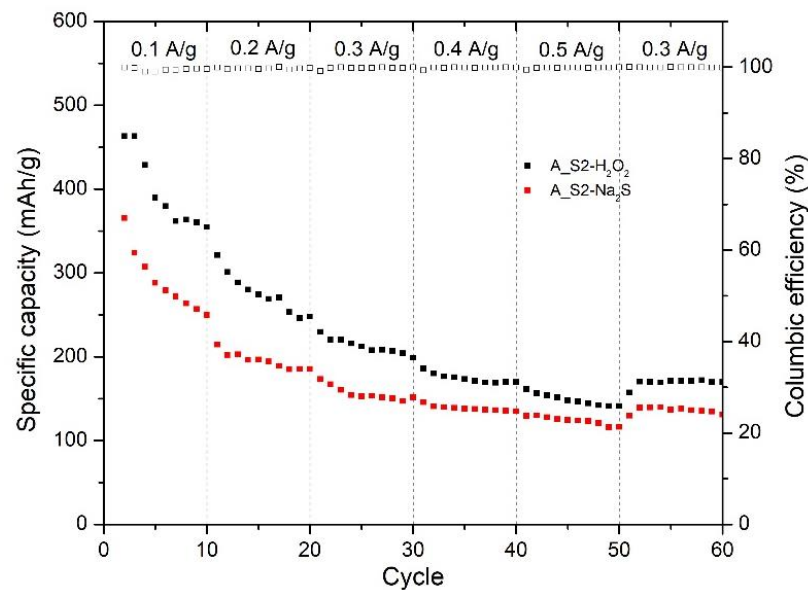
ในส่วนของ A_S1-Na₂S ให้ค่าความจุไฟฟ้าในรอบการใช้งานแรกอยู่ที่ 324 mAh/g ซึ่งน้อยกว่า A_S1-H₂O₂ และ A_S1 แสดงถึงการใช้ α^E -MnO₂ จะให้ความจุไฟฟ้าน้อยกว่าการใช้ γ^A -MnO₂ ถึงแม้ว่าจากผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะจำเพาะ A_S1-Na₂S จะมีพื้นที่ผิวจำเพาะจำเพาะที่สูงกว่า A_S1 และ A_S1-H₂O₂ ก็ตาม แต่ด้วยปัจจัยอื่น เช่น γ -MnO₂ จะมีความจุจำเพาะของสังกะสีไอออนที่ดีกว่า α -MnO₂ [42] และในส่วนของ ϵ -MnO₂ ลักษณะสัญญาณที่เป็นเป็นไขปลาทรงกลมขนาดเล็กมากนั้น แต่ได้มีงานวิจัยของ Y. Laio [44] ทดลองนำแมงกานีสไดออกไซด์เฟสต่าง ๆ ใช้ในแบตเตอรี่สังกะสีไอออนแล้วพบว่าเฟส ϵ -MnO₂ ให้ค่าความจุไฟฟ้าน้อยกว่าเฟส α -MnO₂ จึงอาจมีส่วนทำให้ค่าความจุไฟฟ้าน้อยลง จึงคาดว่าด้วยส่วนนี้เซลล์ A_S1-Na₂S จึงมีค่าความจุไฟฟ้าน้อยกว่าเซลล์ A_S1 และ A_S1-H₂O₂ เนื่องจากปัจจัยของเฟสเป็นหลัก



รูปที่ 4.32 ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะต่อรอบการใช้งานสภาวะ S1

(2) ผลการทดสอบสมรรถนะของแบตเตอรี่สังกะสีไอออนที่เตรียมจากแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยสภาวะ S2

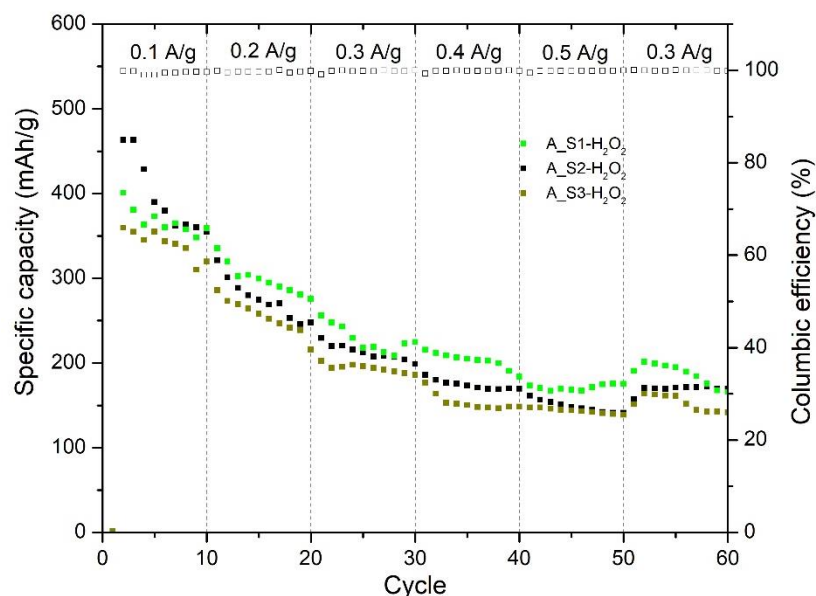
จากผลการทดสอบสมรรถนะของแบตเตอรี่สังกะสีไอออนที่เตรียมจากแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยสภาวะ S1 ในรูปที่ 4.32 จะเห็นว่าเซลล์ A_S2-H₂O₂ จะให้ค่าความจุไฟฟ้าที่สูงกว่า A_S2-Na₂S อย่างชัดเจน โดย A_S2-H₂O₂ จะมีค่าความจุไฟฟ้าที่รอบการใช้งานแรกอยู่ที่ 463 mAh/g ในขณะที่ A_S2-Na₂S จะมีค่าความจุไฟฟ้าอยู่ที่ 323 mAh/g ซึ่งแสดงถึงการที่ α -MnO₂ จะให้ค่าความจุไฟฟ้าที่สูงกว่าการใช้ α^R -MnO₂ เนื่องจากเมื่อเปรียบเทียบพื้นที่ผิวจำเพาะจำเพาะพบว่า A_S2-H₂O₂ มีพื้นที่ผิวจำเพาะจำเพาะที่มากกว่า A_S2-Na₂S จึงส่งผลให้ความจุไฟฟ้าจำเพาะของ A_S2-H₂O₂ สูงกว่า A_S2-Na₂S อย่างชัดเจน แสดงถึงการมีอยู่ของเฟส R ทำให้ค่าความจุไฟฟ้าลดลงเนื่องจากพื้นที่ผิวจำเพาะจำเพาะของเฟส α -MnO₂ ลดลง และได้มีงานวิจัยของ Y. Liao [44] ที่ได้นำแมงกานีสไดออกไซด์เฟสต่าง ๆ มาทดลองใช้ในแบตเตอรี่สังกะสีไอออนก็ได้พบว่าเฟส R-MnO₂ มีค่าความจุที่ต่ำกว่าเฟส α -MnO₂



รูปที่ 4.33 ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะต่อรอบการใช้งานสภาวะ S2

(3) ผลการทดสอบสมรรถนะของแบตเตอรี่สังกะสีไอออนที่เตรียมจากแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยสภาวะ S3

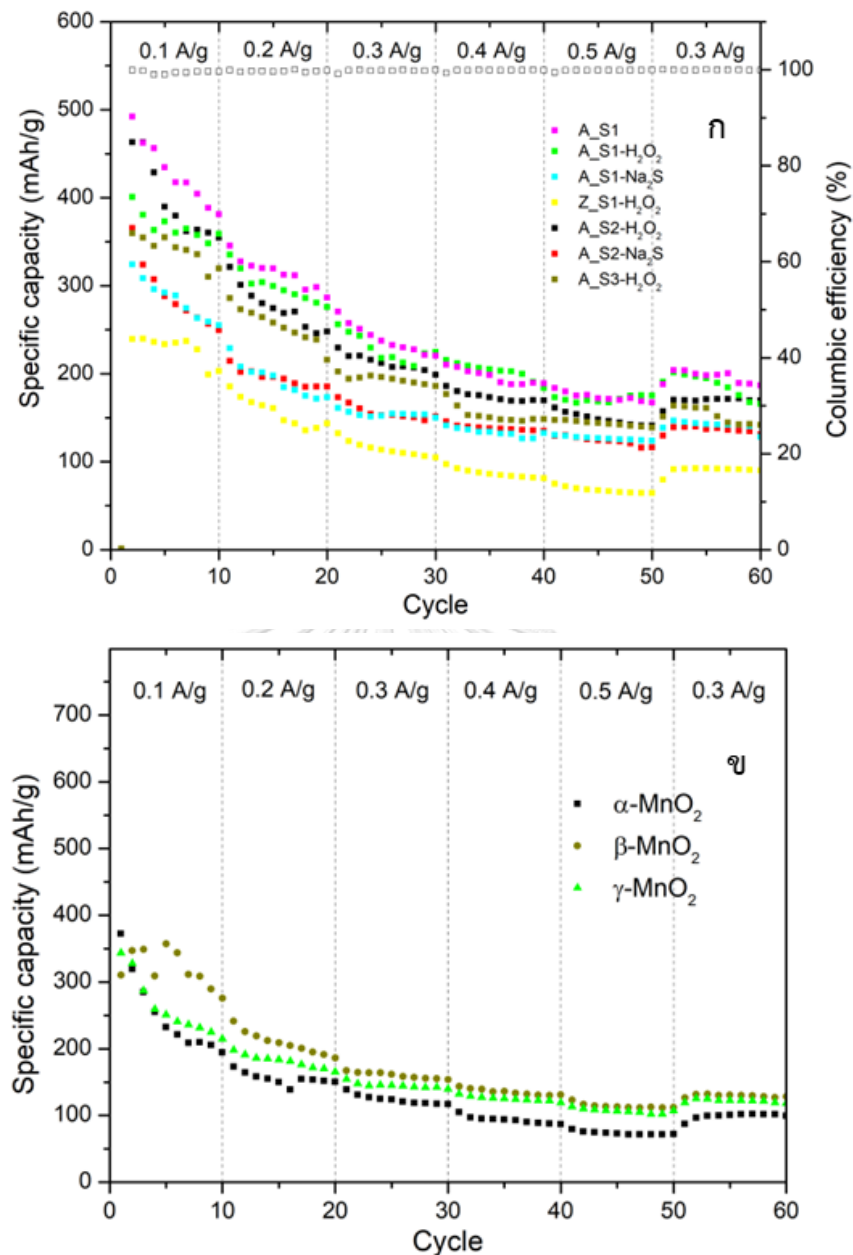
เซลล์ A_S3-H₂O₂ พบค่าความจุไฟฟ้าที่รอบการใช้งานแรกที่อยู่ 359 mAh/g ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับ A_S1-H₂O₂ และ A_S2-H₂O₂ ที่มีค่าความจุไฟฟ้า 380 และ 463 mAh/g แสดงถึงการใช้ β -MnO₂ จะมีค่าความจุไฟฟ้าที่น้อยกว่าการใช้ γ^{α} -MnO₂ และ α -MnO₂ แม้ว่าจากงานวิจัยของ Y. Liao [44] พบว่า β -MnO₂ มีความจุสังกะสีไอออนค่อนข้างสูง แต่เนื่องจากอนุภาคของ β -MnO₂ ที่สังเคราะห์ได้มีพื้นที่ผิวจำเพาะจำเพาะที่ต่ำที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับตัวอย่างอื่นๆ จึงส่งผลให้ A_S3-H₂O₂ มีค่าความจุไฟฟ้าต่ำกว่า กับ A_S1-H₂O₂ และ A_S2-H₂O₂ แต่เมื่อเปรียบเทียบผลค่าความจุไฟฟ้า (รูปที่ 4.34) กับพื้นที่ผิวจำเพาะ (ตารางที่ 4.17) จะเห็นว่าเซลล์ A_S3-H₂O₂ ที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะที่น้อยมากเมื่อเทียบกับเซลล์ A_S1-H₂O₂ และ A_S2-H₂O₂ แต่มีค่าความจุไฟฟ้าที่น้อยกว่าเพียงเล็กน้อย ในส่วนนี้อาจสรุปได้ว่าปัจจัยของเฟสมีอิทธิพลต่อค่าความจุไฟฟ้ามากกว่าปัจจัยของพื้นที่ผิวจำเพาะ



รูปที่ 4.34 ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะต่อรอบการใช้งานสภาวะ S1-3

จากที่กล่าวมาข้างต้น จะเห็นว่าการใช้แมงกานีสไดออกไซด์ที่เตรียมจากสารละลายตั้งต้นที่ใช้สภาวะการชะละลายด้วยกรดโดยใช้ H_2O_2 เป็นตัวรีดิวซ์จะให้ค่าความจุไฟฟ้าที่สูงกว่าการใช้ Na_2S เป็นตัวรีดิวซ์ทั้งในสภาวะ S1 และสภาวะ S2 และเมื่อเปรียบเทียบกรณีที่ใช้แมงกานีสไดออกไซด์จากสภาวะการชะละลายด้วยกรดโดยใช้ H_2O_2 เป็นตัวรีดิวซ์จะพบว่าแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยสภาวะ S1 จะให้สมรรถนะของแบตเตอรี่สังกะสีไอออนที่สูงกว่าแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยสภาวะ S2 และ S3 ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้า[44]

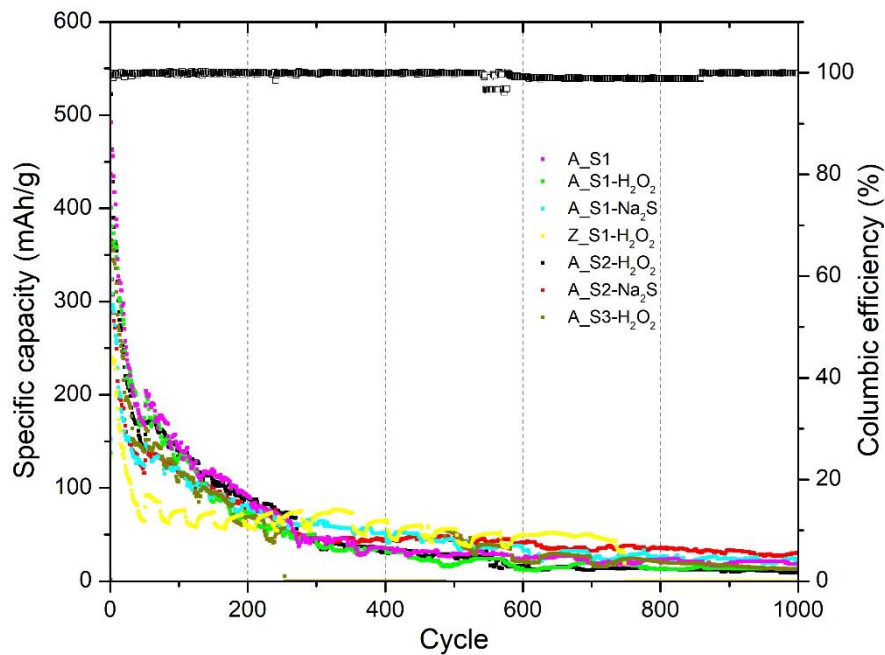
ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าการใช้เซลล์เซลล์ A_S1 และ A_S1- H_2O_2 ที่ใช้แมงกานีสไดออกไซด์จากการรีไซเคิลเฟส γ - MnO_2 จะให้สมรรถนะที่สูงที่สุดเมื่อนำมาทดสอบในแบตเตอรี่สังกะสีไอออนแบบเซลล์มาตรฐาน CR2025 แต่ในกรณีของ Z_S1- H_2O_2 ที่มี γ - MnO_2 เหมือนกันแต่กลับมีค่าความจุที่น้อยนั้น เป็นผลมาจากอนุภาคแมงกานีสไดออกไซด์ที่มีขนาดใหญ่กว่าและพื้นที่ผิวจำเพาะจำเพาะต่ำกว่าแมงกานีสไดออกไซด์ที่ใช้ในเซลล์ A_S1 และ A_S1- H_2O_2 อย่างไรก็ตามเมื่อเปรียบเทียบกับเซลล์ที่ใช้แมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์จากสารตั้งต้นทางการค้าในงานวิจัยก่อนหน้าเฟส α - MnO_2 β - MnO_2 และ γ - MnO_2 ซึ่งมีค่าความจุไฟฟ้าที่รอบการใช้งานแรกที่ 372 310 และ 343 mAh/g ตามลำดับ [13] ซึ่งทำให้สรุปได้ว่าแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากการรีไซเคิล มีสมรรถนะที่เทียบเท่าหรือดีกว่าเซลล์ที่ใช้แมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์จากสารตั้งต้นทางการค้า



รูปที่ 4.35 ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะต่อรอบการใช้งานรวมสภาวะ 60 รอบ (ก) เซลล์แบตเตอรี่ที่ใช้แมงกานีสไดออกไซด์จากการรีไซเคิล (ข) เซลล์แบตเตอรี่ที่ใช้แมงกานีสไดออกไซด์จากสารตั้งต้นทางการค้า [13]

จากรูปที่ 4.35 เมื่อทำการทดสอบสมรรถนะของแบตเตอรี่สังกะสีไอออนจนถึงรอบการใช้งานที่ 1000 รอบ ด้วยการดึงกระแสที่ 0.3 A/g แล้วนั้น พบว่าเซลล์ A_S2-Na₂S ให้ค่าความจุไฟฟ้าที่ 28 mAh/g สำหรับเซลล์ A_S2-H₂O₂ A_S1-H₂O₂ A_S1-Na₂S และ A_S1 ให้ค่าความจุไฟฟ้าที่ไม่ต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งมีค่าอยู่ในช่วงที่ 12-16 mAh/g สำหรับเซลล์ A_S3-H₂O₂ ให้ค่าความจุ

ไฟฟ้าที่น้อยที่สุด ซึ่งมีค่าอยู่ที่ 3 mAh/g และในส่วนของเซลล์ Z_S1- H₂O₂ นั้นไม่สามารถทำการทดสอบได้ถึงรอบที่ 1000 เนื่องจากตัวแบตเตอรี่ได้เกิดการหมดรอบการใช้งานในรอบที่ 748 ซึ่งมีความจุไฟฟ้าอยู่ที่ 18 mAh/g



รูปที่ 4.36 ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะต่อรอบการใช้งานที่ 0-1000 รอบ

จากผลการวิจัยในข้างต้น จะเห็นว่าปัจจัยหลักที่ส่งผลต่อค่าความจุไฟฟ้าส่วนใหญ่จะมาจากพื้นที่ผิวจำเพาะจำเพาะ แต่ก็ยังคงมีปัจจัยของเฟสและโครงสร้างจุลภาคด้วยเช่นกัน ซึ่งแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ในงานวิจัยนี้จะมีค่าความจุไฟฟ้าเรียงลำดับจากสูงไปต่ำ γ^{α} -MnO₂ > α -MnO₂ > β -MnO₂ > α^E -MnO₂ > α^R -MnO₂ โดยปัจจัยหลักส่วนใหญ่จะมาจากพื้นที่ผิวจำเพาะจำเพาะซึ่งจะเห็นจากการกรณีแมงกานีสไดออกไซด์ที่ได้จากแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอนจะมีค่าความจุน้อยเมื่อเทียบกับเฟสเดียวกัน และเมื่อทดสอบจนที่รอบที่ 500 ขึ้นไปทุกเซลล์จะมีค่าความจุไฟฟ้าที่ไม่ต่างกันอย่างน้อยสำคัญเนื่องจากเมื่อผ่านการใช้งานหลายรอบจะทำให้โครงสร้างของแมงกานีสเสื่อมสภาพลงอย่างไรก็ตามจะเห็นว่าหากต้องการนำแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์จากวัสดูรีไซเคิลไปใช้การนั้น การสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ที่สภาวะ S2 จะมีความคุ้มค่าที่สุดเมื่อใช้ต้นทุนการผลิตเป็นปัจจัยหลัก แต่หากเลือกใช้ด้วยปัจจัยด้านค่าความจุไฟฟ้าสภาวะ S1 โดยใช้สภาวะการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จะมีสมรรถนะที่สูงที่สุด แต่สรุปผลต่าง ๆ แสดงดังตารางที่ 4.19

ตารางที่ 4.19 สรุปลักษณะผิวจำเพาะจำเพาะ เฟส ประสิทธิภาพการกู้คืนโดยรวม และความจุไฟฟ้าจำเพาะ

ชื่อรหัสตัวอย่าง	สภาวะในการชะละลาย	พื้นที่ผิวจำเพาะจำเพาะ (m ² /g)	เฟส	ประสิทธิภาพการกู้คืนโดยรวม (OE)	ความจุไฟฟ้าจำเพาะรอบที่ 50, 500, 1000
A_S1	2 M H ₂ SO ₄ (80 °C)	85.32	γ^{α}	6.34±0.07	167, 29, 18
A_S1-H ₂ O ₂	0.5 M H ₂ SO ₄ + 0.6 M H ₂ O ₂	100.63	γ^{α}	57.62±1.23	175, 17, 13
A_S1-Na ₂ S	0.5 M H ₂ SO ₄ + 0.3 M Na ₂ S	115.74	α^{ϵ}	35.10±1.07	123, 43, 21
Z-S1-H ₂ O ₂	0.5 M H ₂ SO ₄ + 0.6 M H ₂ O ₂	77.53	γ^{α}	73.91±1.48	54, 55, 0
A_S2-H ₂ O ₂	0.5 M H ₂ SO ₄ + 0.6 M H ₂ O ₂	75.98	α	77.71±2.34	140, 28, 9
A_S2-Na ₂ S	0.5 M H ₂ SO ₄ + 0.3 M Na ₂ S	60.93	α^R	49.93±3.79	115, 46, 30
A_S3-H ₂ O ₂	0.5 M H ₂ SO ₄ + 0.6 M H ₂ O ₂	13.3	β	55.80±2.47	138, 51, 12

บทที่ 5

สรุปการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

5.1.1 ผลการชะละลายแมงกานีสจากผงอิเล็คโทรดแบบเตอรีแอลคาไลน์และแบบเตอรีสังกะสีคาร์บอนด้วยกรด

ค่าประสิทธิภาพการชะละลาย (LE) สูงที่สุดทั้งในแบบเตอรีแอลคาไลน์และแบบเตอรีสังกะสีคาร์บอน ที่ 78 % ในแบบเตอรีแอลคาไลน์ และ 84 % ในแบบเตอรีสังกะสีคาร์บอน คือ ที่สภาวะการชะละลายโดยใช้กรดซัลฟิวริก 0.5 M และการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวรีดิวซ์ที่ 0.6 M สำหรับสภาวะการเติมโซเดียมซัลไฟด์เป็นตัวรีดิวซ์จะมีแนวโน้มที่เหมือนกับสภาวะการเติมโซเดียมซัลไฟด์ และที่ความเข้มข้นเดียวกันจะมี LE ที่ไม่ต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ เพียงแต่เมื่อใช้ในความเข้มข้นที่มากกว่า 0.3 M จะไม่สามารถชะละลายแมงกานีสออกมาได้ และที่สภาวะชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริกที่อุณหภูมิ 80 °C ที่ทุกความเข้มข้นจะไม่ส่งผลต่อการเพิ่มขึ้นของ LE อย่างมีนัยสำคัญเมื่อเปรียบเทียบกับการชะละลายที่อุณหภูมิห้อง

5.1.2 ผลการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์จากสารละลายที่ได้จากการชะละลายด้วยกรดโดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล

ผลการวิเคราะห์เฟสและโครงสร้างจุลภาคของแมงกานีสไดออกไซด์จากสารละลายที่ได้จากการชะละลายด้วยกรดโดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลพบว่าสภาวะการชะละลายด้วยกรดส่งผลต่อเฟสและโครงสร้างจุลภาคของแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ในสภาวะ S1 S2 และ S3

จากผลการคำนวณประสิทธิภาพการกู้คืนแมงกานีสโดยรวม (OE) ส่วนใหญ่จะเห็นว่าขึ้นอยู่กับประสิทธิภาพการชะละลาย (LE) มากกว่าประสิทธิภาพการกู้คืนจากการสังเคราะห์ (SE) แต่อย่างไรก็ตาม ในกรณีของค่า SE เริ่มส่งผลต่อค่า OE ในกรณีของการใช้สารละลายตั้งต้นจากการชะละลายที่อุณหภูมิ 80 °C และการเติมโซเดียมซัลไฟด์

เมื่อเปรียบเทียบ SE และ OE ของสภาวะ S1 S2 และ S3 จะพบว่าสภาวะ S2 จะมีค่า SE และ OE สูงที่สุดทั้งกรณีของแบบเตอรีแอลคาไลน์และแบบเตอรีสังกะสีคาร์บอน และค่า SE และ OE สูงที่สุดพบในสภาวะการชะละลายที่มีการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ 0.6 M ซึ่งมีค่า SE ที่ 84 %

และ OE ที่ 77 % ในแบตเตอรี่แอลคาไลน์ และ SE ที่ 76 % และ OE ที่ 81 % ในแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอน

5.1.3 ผลการวิเคราะห์สมรรถนะในแบตเตอรี่สังกะสีไอออนจากแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้

จากผลการวิเคราะห์สมรรถนะในแบตเตอรี่สังกะสีไอออนในรูปแบบเซลล์กระดุม โดยใช้เซลล์มาตรฐาน CR2025 พบว่าโดยรวม เซลล์ A_S1 จะมีสมรรถนะที่สูงที่สุดในทุกช่วงการดิงกระแส ซึ่งมีค่าความจุไฟฟ้าอยู่ที่ 492 mAh/h ในการใช้งานรอบแรก และตั้งแต่ว่ารอบที่ 20 เป็นต้นไปเซลล์ A_S1 และ A_S1-H₂O₂ ที่มีเฟส γ^α เหมือนกันจะมีค่าความจุไฟฟ้าที่ไม่ต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ และเมื่อเปรียบเทียบกับ A_S1-H₂O₂ A_S2-H₂O₂ และ A_S3-H₂O₂ จะบอกได้ถึงผลของเฟสแมงกานีสไดออกไซด์ต่อค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะในแบตเตอรี่สังกะสีไอออนอย่างชัดเจน คือ $\gamma^\alpha > \alpha > \beta$ และสมรรถนะของแบตเตอรี่สังกะสีไอออนนั้นยังมีผลที่ขึ้นกับการรีไซเคิลผงอิเล็กโทรดในแบตเตอรี่ปฐมภูมิต่างชนิดกัน ซึ่งเซลล์ที่มาจากแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอนนั้นจะมีค่าความจุไฟฟ้าที่ต่ำกว่าเซลล์ที่มาจากแบตเตอรี่แอลคาไลน์อย่างชัดเจน เนื่องจากแมงกานีสไดออกไซด์ที่ได้จะมีพื้นที่ผิวจำเพาะจำเพาะที่ต่ำกว่า และเซลล์ที่มาจากตัวสภาวะการเติมโซเดียมซัลไฟด์เป็นตัวรีดิวซ์นั้นจะมีค่าความจุไฟฟ้าที่ต่ำกว่าสภาวะการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เนื่องจากการเกิดเฟสที่มีการให้ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะที่ต่ำกว่า

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 ควรมีการตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีของสารละลายที่ได้จากการชะละลายด้วยกรดเพื่อหาวิธีทำให้การเกิดเฟสของแมงกานีสไดออกไซด์มีความเสถียร

5.2.2 ในการเตรียมขั้วแคโทดสำหรับใช้ในแบตเตอรี่สังกะสีไอออนนั้น อาจมีความคลาดเคลื่อนอันเนื่องมาจากการควบคุมเนื้อสารและเทสารเพื่อฉาบขั้วยังคงใช้การควบคุมด้วยมือ

5.2.3 ควรมีการวัด Cyclic Voltammetry (CV) และ Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) เพิ่มเติม

บรรณานุกรม

1. Liu, H., et al., Rechargeable aqueous zinc-ion batteries: Mechanism, design strategies and future perspectives. *Materials today*, 2021. 42: p. 73-98.
2. Ingale, N.D., et al., Rechargeability and economic aspects of alkaline zinc–manganese dioxide cells for electrical storage and load leveling. *Journal of power sources*, 2015. 276: p. 7-18.
3. Collins, J., G. Gourdin, and D. Qu, Modern applications of green chemistry. *Green chemistry*. 2018. p. 771-860.
4. Chen, D., et al., Recent advances in energy storage mechanism of aqueous zinc-ion batteries. *Journal of energy chemistry*, 2021. 54: p. 712-726.
5. Farzana, R., et al., Thermal nanosizing: novel route to synthesize manganese oxide and zinc oxide nanoparticles simultaneously from spent Zn–C battery. *Journal of cleaner production*, 2018. 196: p. 478-488.
6. Sundén, B., Battery technologies. *Hydrogen, batteries and fuel cells*. 2019. p. 57-79.
7. พิมพ์เพ็ญ พรเฉลิมพงศ์ และนิธิยา รัตนาปนนท์. “leaching/การชะละลาย” [ระบบออนไลน์]. แหล่งที่มา: <https://www.foodnetworksolution.com..>
8. Buzatu, M., et al., Recovery of zinc and manganese from spent batteries by reductive leaching in acidic media. *Journal of power sources*, 2014. 247: p. 612-617.
9. Petranikova, M., et al., Investigation of the effects of thermal treatment on the leachability of Zn and Mn from discarded alkaline and Zn C batteries. *Journal of cleaner production*, 2018. 170: p. 1195-1205.
10. Gu, K., et al., Arsenic and antimony extraction from high arsenic smelter ash with alkaline pressure oxidative leaching followed by Na₂S leaching. *Separation and purification technology*, 2019. 222: p. 53-59.
11. Andak, B., et al., Recovery of zinc and manganese from spent zinc-carbon and alkaline battery mixtures via selective leaching and crystallization processes.

- Journal of environmental chemical engineering, 2019. 7(5).
12. Liu, Y., et al., The structure–property relationship of manganese oxides: highly efficient removal of methyl orange from aqueous solution. *Journal of materials chemistry A*, 2015. 3(37): p. 19000-19010.
 13. กมลพรรณ มโนวิไลกุล. (2563). การสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์จากแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ใช้งานแล้ว สำหรับการใช้งานในแบตเตอรี่สังกะสีไอออนและตัวเก็บประจุยิ่งยวด. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
 14. Shahnazi, A., et al., Selective leaching of arsenic from copper converter flue dust by Na_2S and its stabilization with $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. *Transactions of nonferrous metals society of china*, 2020. 30(6): p. 1674-1686.
 15. Ming, J., et al., Zinc-ion batteries: Materials, mechanisms, and applications. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2019. 135: p. 58-84.
 16. Julien, C.M. and A. Mauger, Nanostructured MnO_2 as electrode materials for energy storage. *Nanomaterials (Basel)*, 2017. 7(11).
 17. Khan, Y., et al., Mild hydrothermal synthesis of γ - MnO_2 nanostructures and their phase transformation to α - MnO_2 nanowires. *Journal of materials research*, 2011. 26(17): p. 2268-2275.
 18. Lin, M. and Z. Chen, A facile one-step synthesized epsilon- MnO_2 nanoflowers for effective removal of lead ions from wastewater. *Chemosphere*, 2020. 250: p. 126329.
 19. Revathi, C. and R.T.R. Kumar, Electro Catalytic Properties of α , β , γ , ϵ - MnO_2 and γ - MnOOH nanoparticles: role of polymorphs on enzyme free H_2O_2 sensing. *Electroanalysis*, 2017. 29(5): p. 1481-1489.
 20. Sinha, M.K. and W. Purcell, Reducing agents in the leaching of manganese ores: A comprehensive review. *Hydrometallurgy*, 2019. 187: p. 168-186.
 21. Zhao, S., et al., Hydrothermal synthesis of urchin-like MnO_2 nanostructures and its electrochemical character for supercapacitor. *Applied surface science*, 2015. 351: p. 862-868.
 22. Chen, W.-S., C.-T. Liao, and K.-Y. Lin, Recovery zinc and manganese from spent battery powder by hydrometallurgical route. *Energy procedia*, 2017. 107: p. 167-174.

23. Poyraz, A.S., et al., Improving the cycle life of cryptomelane type manganese dioxides in aqueous rechargeable zinc ion batteries: The effect of electrolyte concentration. *Electrochimica acta*, 2019. 305: p. 423-432.
24. Wang, C., et al., γ -MnO₂ nanorods/graphene composite as efficient cathode for advanced rechargeable aqueous zinc-ion battery. *Journal of energy chemistry*, 2020. 43: p. 182-187.
25. Gangwar, D. and C. Rath, Structural, optical and magnetic properties of α - and β -MnO₂ nanorods. *Applied surface science*, 2021. 557.
26. Duan, X., et al., Controllable hydrothermal synthesis of manganese dioxide nanostructures: shape evolution, growth mechanism and electrochemical properties. *CrystEngComm*, 2012. 14(12).
27. Banerjee, H.W.N.A.D., Interpretation of XPS Mn(2p) spectra of Mn oxyhydroxides and constraints on the mechanism of MnO₂ precipitation. *American mineralogist*, 1997. 83: p. 305-315.
28. Chutima Klongsamran. (2557). Effect of pH on heavy metal leaching from waste rock in Phu Thap Fah gold mining. *Proceedings of 52nd kasetsart university annual conference: science, natural resources and environment*, 52, 410-417.
29. Kommu, P., G.P. Singh, and A.S. Bhattacharyya, Sol gel thermolysis process for the synthesis of nano ZnMn₂O₄ by using PVA with combustion fuel and their electrochemical properties. *Journal of energy storage*, 2018. 16: p. 156-159.
30. Guo, N., et al., Synthesis and property of spinel porous ZnMn₂O₄ microspheres. *Applied surface science*, 2015. 356: p. 1127-1134.
31. F Arif, N., N Prastomo, Shobih, The influence of carbon counter electrode composition on the performance of monolithic dye-sensitized solar cells. *Journal of physics*, 2019.
32. Enos, D.G., et al., Understanding function and performance of carbon additives in lead-acid batteries. *Journal of the electrochemical society*, 2017. 164(13): p. A3276-A3284.
33. Tang, J., et al., Oxidation of acetylene black by nitric acid in hermetically sealed condition. *Microporous and mesoporous materials*, 2014. 193: p. 54-60.

34. Wang, S.Q., et al., Maximizing performance of a hybrid MnO₂/Ni electrochemical actuator through tailoring lattice tunnels and cation vacancies. *ACS appl mater interfaces*, 2022. 14(7): p. 9281-9291.
35. El Hazek, M.N., et al., Reductive leaching of manganese from low grade Sinai ore in HCl using H₂O₂ as reductant. *Hydrometallurgy*, 2006. 84(3-4): p. 187-191.
36. พัชรีย์ เพิ่มพูน. (2559). การสังเคราะห์เม็ดสียเทอร์โมโครมิกระดับนาโน เพื่อใช้เป็นสีสำหรับประหยัดพลังงาน. วิทยานิพนธ์ปริญญาคุชฎบัณฑิต ภาควิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.
37. Aguinaco, A., et al., Decomposition of hydrogen peroxide in the presence of activated carbons with different characteristics. *Journal of chemical technology & biotechnology*, 2011. 86(4): p. 595-600.
38. Liu, C.X., et al., Effect of pH on formation of γ -MnO₂ from Zn-bearing MnSO₄ solution. *Journal of physics: conference series*, 2012. 339(1).
39. Zikalala, N., et al., Treatment of sulphate wastewater by freeze desalination. *Desalination and water treatment*, 2017. 79: p. 93-102.
40. Ji, Z.-H., et al., The effect of pH and anions on the anisotropic growth of MnO₂. *Materials research bulletin*, 2012. 47(11): p. 3377-3382.
41. Moon, J.-H., et al., Hydrothermal synthesis of manganese dioxide nanoparticles as cathode material for rechargeable batteries. *Electrochemistry*, 2013. 81(1): p. 2-6.
42. Wang, L., et al., Hydrothermally controlled synthesis of α -MnO₂, γ -MnOOH, and Mn₃O₄ nanomaterials with enhanced electrochemical properties. *Journal of alloys and compounds*, 2018. 752: p. 123-132.
43. Tseng, L.T., et al., Magnetic properties in alpha-MnO₂ doped with alkaline elements. *Scientific reports*, 2015. 5: p. 9094.
44. Liao, Y., et al., Unveiling performance evolution mechanisms of MnO₂ polymorphs for durable aqueous zinc-ion batteries. *Energy storage materials*, 2022. 44: p. 508-516.
45. Juran, T.R., J. Young, and M. Smeu, Density functional theory modeling of MnO₂ polymorphs as cathodes for multivalent ion batteries. *The journal of physical chemistry C*, 2018. 122(16): p. 8788-8795.
46. Umeshbabu, E., et al., Tuning the surface morphology and pseudocapacitance

- of MnO_2 by a facile green method employing organic reducing sugars. *ACS applied energy materials*, 2018. 1(8): p. 3654-3664.
47. Wu, X., et al., Controllable synthesis of MnO_2 with different structures for supercapacitor electrodes. *Journal of electroanalytical chemistry*, 2019. 848.
48. Alfaruqi, M.H., et al., A high surface area tunnel-type α - MnO_2 nanorod cathode by a simple solvent-free synthesis for rechargeable aqueous zinc-ion batteries. *Chemical physics letters*, 2016. 650: p. 64-68.
49. Wu, J., et al., Electrochemical characterization of hollow urchin-like MnO_2 as high-performance cathode for aqueous zinc ion batteries. *Journal of electroanalytical chemistry*, 2020. 871.





จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	ชัยวัช ไวยคณี
วัน เดือน ปี เกิด	16 พฤศจิกายน 2540
สถานที่เกิด	กรุงเทพมหานคร
วุฒิการศึกษา	วิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี ปีการศึกษา 2562
ที่อยู่ปัจจุบัน	19/385 หมู่.1 ต.คูคต อ.ลำลูกกา จ.ปทุมธานี 12130
ผลงานตีพิมพ์	การนำเสนอผลงานวิชาการแบบ Oral presentation เรื่อง "EFFECT OF TEMPERATURE AND REDUCING AGENT CONCENTRATION ON THE Mn RECOVERY FROM SPENT ALKALINE AND Zn-C BATTERIES" ในงานประชุมวิชาการ The 47th International Congress on Science, Technology, Technology-Based Innovation (STT 47th) ระหว่างวันที่ 5-7 ตุลาคม พ.ศ. 2564