

การเตรียมวัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอนจากแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งาน  
แล้วสำหรับการประยุกต์ในแบตเตอรี่สังกะสีไอออน



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาเทคโนโลยีเซรามิก ภาควิชาวัสดุศาสตร์  
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
ปีการศึกษา 2565  
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

PREPARATION OF MANGANESE DIOXIDE/CARBON COMPOSITES FROM SPENT 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 2022

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การเตรียมวัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอนจากแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วสำหรับการประยุกต์ในแบตเตอรี่สังกะสีไอออน
โดย	น.ส.กীরติพร เยาหะรี
สาขาวิชา	เทคโนโลยีเซรามิก
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	รองศาสตราจารย์ ดร.รจนา พรประเสริฐสุข
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ฉัตร ปณิธิพงศ์วุฒิ โควอนสซี

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

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

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

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

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

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ฉัตร ปณิธิพงศ์วุฒิ โควอนสซี)

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

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

กิริติพร เยาะห์รี : การเตรียมวัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอนจาก  
 แบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วสำหรับการประยุกต์ในแบตเตอรี่สังกะสี  
 ไอออน. ( PREPARATION OF MANGANESE DIOXIDE/CARBON COMPOSITES  
 FROM SPENT ALKALINE BATTERIES FOR ZINC-ION BATTERY APPLICATION) อ.  
 ที่ปรึกษาหลัก : รศ. ดร.รจนา พรประเสริฐสุข, อ.ที่ปรึกษาร่วม : ผศ. ดร.ฉัตร ปณิธิพงศ์  
 วุฒิ โควอนสซี

ในงานวิจัยนี้จะมุ่งเน้นไปที่การกู้คืนแมงกานีสและคาร์บอนในผงขี้แบตเตอรี่แอลคาไลน์  
 ที่ผ่านการใช้งานแล้ว เพื่อที่จะนำไปสังเคราะห์เป็นวัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอน  
 และนำไปใช้งานเป็นวัสดุสำหรับขั้วแคโทดของแบตเตอรี่สังกะสีไอออน โดยขั้นตอนการสังเคราะห์  
 ประกอบด้วยการชะละลายผงขี้แบตเตอรี่แอลคาไลน์ด้วยกรด ซึ่งจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารละลายที่  
 ประกอบไปด้วย  $MnSO_4$  และกากคาร์บอน ซึ่งใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์แมงกานีสได  
 ออกไซด์เฟสแอลฟา, เบตาและแกมมา และวัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอน ที่มี  
 อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ C:MnO<sub>2</sub> ที่ 1:75-15:75 (หรือ MnO<sub>2</sub>/C1-MnO<sub>2</sub>/C15 ตามลำดับ) ผล  
 การทดลองพบว่าสามารถสังเคราะห์  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> และ  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> ที่มีความบริสุทธิ์ได้ในขณะที่  $\gamma^{\alpha}$ -  
 MnO<sub>2</sub> จะพบเฟสแกมมาเป็นเฟสหลักและมีเฟสแอลฟาผสมซึ่งพบเฟสดังกล่าวเช่นเดียวกันใน  
 MnO<sub>2</sub>/C1- MnO<sub>2</sub>/C15 เมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพการกู้คืนแมงกานีสจะพบว่า  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> >  
 $\beta$ -MnO<sub>2</sub> >  $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub> และเมื่อพิจารณาผลของอัตราส่วนคาร์บอนต่อประสิทธิภาพการกู้คืน  
 แมงกานีสพบว่า MnO<sub>2</sub>/C1 ของทุกเฟสมีประสิทธิภาพการกู้คืนสูงที่สุด คาดว่าเกิดจากการที่  
 คาร์บอนทำตัวเป็นนิวเคลียสแบบวิวิธพันธ์ของ MnO<sub>2</sub> จากนั้นเมื่อนำวัสดุรีไซเคิลที่ได้ไปใช้ในขั้ว  
 แคโทดในแบตเตอรี่สังกะสีไอออนแบบเซลล์มาตรฐาน CR2025 พบว่า เฟสและอัตราส่วนของ  
 คาร์บอนส่งผลต่อค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะที่ได้ อัตราส่วนของกากคาร์บอนที่ให้ค่าความจุจำเพาะสูง  
 ที่สุดของแต่ละเฟส คือ  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/C1,  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>/C5 และ  $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub>/C15 โดย  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>/C5 มีค่า  
 ความจุไฟฟ้าจำเพาะที่สูงที่สุดที่ 368 mAh/g ที่การดิงกระแส 0.1 A/g และสูงที่สุดในทุกเฟสไป  
 จนถึงประมาณรอบที่ 200

สาขาวิชา เทคโนโลยีเซรามิก

ปีการศึกษา 2565

ลายมือชื่อนิสิต .....

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก .....

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาร่วม .....

# # 6370053823 : MAJOR CERAMIC TECHNOLOGY

KEYWORD: Alkaline batteries, Zinc-ion batteries, Manganese dioxide, Carbon

Keeratipron Yoaharee : PREPARATION OF MANGANESE DIOXIDE/CARBON COMPOSITES FROM SPENT ALKALINE BATTERIES FOR ZINC-ION BATTERY APPLICATION. Advisor: Assoc. Prof. ROJANA PORNPRASERTSUK, Ph.D. Co-advisor: Asst. Prof. Chatr Panithipongwut Kowalski, Ph.D.

This research focused on the recovery of Mn and carbon in mixed electrode powder of spent alkaline batteries in forms of  $\text{MnO}_2/\text{C}$  composites, which are subsequently used as cathode materials in Zn-ion batteries. The Mn and carbon powder were recovered via an acid leaching process and used as the primary ingredients of  $\text{MnO}_2/\text{C}$  composites. The obtained carbon and the leaching solutions containing  $\text{MnSO}_4$  were used as the precursors for  $\text{MnO}_2$  with  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$  phases and  $\text{MnO}_2$  composites with the C: $\text{MnO}_2$  weight ratios of 1:75-15:75 (referred to as  $\text{MnO}_2/\text{C1-C15}$ , respectively). The phase analysis results showed that the  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  and  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  samples were successfully obtained, while  $\gamma^\alpha$ - $\text{MnO}_2$  contained the primary  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  phase with  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  as the secondary phase. The same  $\text{MnO}_2$  phases were observed in  $\text{MnO}_2/\text{C1-MnO}_2/\text{C15}$ .  $\text{MnO}_2/\text{C1}$  showed the highest Mn recovery, which may be caused by carbon acting as heterogeneous nucleation sites during synthesis process. The recycled  $\text{MnO}_2$  and  $\text{MnO}_2/\text{C}$  composites were then subsequently used as active cathode materials for CR2025 Zn-ion batteries. The galvanostatic charge/discharge testing results showed that the phases and the carbon ratios strongly affected the obtained specific capacity.  $\alpha$ - $\text{MnO}_2/\text{C1}$ ,  $\beta$ - $\text{MnO}_2/\text{C5}$  and  $\gamma^\alpha$ - $\text{MnO}_2/\text{C15}$  showed the highest specific capacity of each phase, while  $\beta$ - $\text{MnO}_2/\text{C5}$  had the highest overall specific capacity of 368 mAh/g.

Field of Study: Ceramic Technology

Student's Signature .....

Academic Year: 2022

Advisor's Signature .....

Co-advisor's Signature .....

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์เล่มนี้สำเร็จลุล่วงด้วยดีด้วยความกรุณาของ รศ. ดร. รจนา พรประเสริฐสุข อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ และ ผศ. ดร. ฉัตร ปณิธิพงศ์วุฒิ โควอนสซี อาจารย์ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ร่วม ที่คอยให้คำแนะนำ ให้ความรู้ คำปรึกษา และความช่วยเหลือในการดำเนินงานและการแก้ไขปัญหาต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นในระหว่างดำเนินการวิจัย ตลอดจนตรวจสอบแก้ไขข้อบกพร่องต่าง ๆ ของงานวิจัยนี้จนสำเร็จเรียบร้อย

ขอขอบคุณกรรมการในการสอบ ผศ.ดร. ประสิทธิ์ พัฒนะนุวัฒน์ และ รศ. ดร. ราเชิธี์ เตชไพศาลเจริญกิจ ประธานในการสอบ ผศ. ดร. กานต์ เสรีวัลย์สถิตย์ ที่ให้ข้อคิด ความรู้ และช่วยเหลือในการแก้ไขเล่มวิทยานิพนธ์ให้มีความสมบูรณ์มากขึ้น ขอขอบคุณทุนการศึกษาจากภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ทุนจาก GAICCE ที่สนับสนุนค่าตอบแทนนิสิตช่วยงานและค่าใช้จ่ายในการไปสัมมนา ทุนจาก CAMPUS ASIA Nagoya University สำหรับการเดินทางไปสัมมนาที่ต่างประเทศ ทุนวิจัยจากศูนย์ความเชี่ยวชาญเฉพาะทางวัสดุขั้นสูงสำหรับกักเก็บพลังงานจาก จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และทุนจากสำนักงานบริหารกองทุนเพื่อส่งเสริมการอนุรักษ์พลังงาน

ขอขอบคุณ ผศ.ดร. ประสิทธิ์ พัฒนะนุวัฒน์ และ รศ.ดร. สุรเทพ เขียวหอม ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการให้ใช้เครื่องมือสำหรับเตรียมแบตเตอรี่สังกะสีไอออนและในการใช้เครื่องทดสอบแบตเตอรี่ และขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ประจำเครื่องมือวิจัย คุณวิรพงษ์ ครพนม เจ้าหน้าที่ผู้ดูแลประจำเครื่อง XRD และ SEM, คุณปลุกคพ เหมพันธุ์พิรุฬห์ เจ้าหน้าที่ผู้ดูแลประจำเครื่อง BET และเจ้าหน้าที่ท่านอื่นที่ให้ความช่วยเหลือข้าพเจ้า

ขอขอบคุณ น.ส. กมลพรรณ มโนวิไลกุล และนายชัยวัช ไวยคณิ พีปอนด์ พีจอยและทุก ๆ ท่านที่คอยให้ความช่วยเหลือและให้คำปรึกษาตลอดการดำเนินงานวิจัยนี้

สุดท้ายนี้ขอขอบคุณภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ และสถาบันวิจัยโลหะและวัสดุที่ให้ความอนุเคราะห์ในการใช้สถานที่ตลอดระยะเวลาในการดำเนินงานวิจัย

กิริติพร เกาหะรี

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....ค	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....ง	ง
กิตติกรรมประกาศ.....จ	จ
สารบัญ.....ฉ	ฉ
สารบัญตาราง.....ญ	ญ
สารบัญภาพ.....ฎ	ฎ
บทที่ 1 บทนำ..... 1	1
1.1 ที่มาและความสำคัญ..... 1	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย..... 2	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย..... 2	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ..... 3	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัย..... 4	4
2.1 แบตเตอรี่ปฐมภูมิ..... 4	4
2.2 กระบวนการชะละลายผงรวมขั้วแบตเตอรี่แอลคาไลน์ด้วยกรด..... 6	6
2.3 การสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์และวัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอนด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มัล..... 8	8
2.4 แบตเตอรี่สังกะสีไอออน..... 11	11
บทที่ 3 วิธีดำเนินงานวิจัย..... 20	20
3.1 การเตรียมผงรวมขั้วของแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้ว..... 20	20
3.2 ขั้นตอนการชะละลายผงรวมขั้วของแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วด้วยกรดซัลฟิวริก..... 20	20

3.3	ขั้นตอนการเตรียมและการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของคาร์บอนที่ได้จากกากขยะละลายด้วยกรด.....	21
3.4	ขั้นตอนการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์จากการละลายที่ได้จากการขยะละลายด้วยกรดโดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล .....	21
3.5	ขั้นตอนการสังเคราะห์วัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอนจากสารละลายที่ได้จากการขยะละลายด้วยกรดและกากคาร์บอน.....	23
3.6	การวิเคราะห์สมบัติของแมงกานีสไดออกไซด์ และวัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอน.....	24
3.7	การคำนวณประสิทธิภาพการกักเก็บแมงกานีส.....	25
3.8	ขั้นตอนการเตรียมแบตเตอรี่สังกะสีไอออนโดยใช้แมงกานีสไดออกไซด์และวัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอนที่สังเคราะห์ได้จากการรีไซเคิลเป็นขั้วแคโทด.....	25
3.8.1	ขั้นตอนการขึ้นรูปขั้วแคโทดของแบตเตอรี่สังกะสีไอออน.....	25
3.8.2	ขั้นตอนการประกอบแบตเตอรี่แบบเซลล์มาตรฐาน CR2025 และการทดสอบประสิทธิภาพการใช้งานของแบตเตอรี่สังกะสีไอออน.....	27
3.9	แผนผังการทดลอง .....	28
3.9.1	ขั้นตอนการเตรียมผงรวมขั้วของแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ใช้งานแล้ว .....	28
3.9.2	ขั้นตอนการเตรียมและการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของกากคาร์บอนที่ได้จากการขยะละลายด้วยกรด.....	29
3.9.3	ขั้นตอนการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์และการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพ .....	30
3.9.4	ขั้นตอนการสังเคราะห์วัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอนและการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพ.....	31
3.9.5	ขั้นตอนการเตรียมขั้วแคโทดและการประกอบเซลล์มาตรฐาน CR2025.....	32
บทที่ 4	ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล.....	33
4.1	ผลการเตรียมผงรวมขั้วอิเล็กโทรดของแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วและการตรวจสอบคุณสมบัติทางกายภาพ .....	33



4.1.1 การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี, เฟส, โครงสร้างจุลภาคและองค์ประกอบทางเคมี ของผงรวมซัลไฟด์ของแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ใช้งานแล้ว.....	33
4.1.2 การชะละลายผงรวมซัลไฟด์ของแบตเตอรี่แอลคาไลน์ด้วยกรด การวิเคราะห์สมบัติทาง กายภาพของกากคาร์บอนและการสรุปผลการวิเคราะห์.....	36
4.2 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของ $\alpha$ -MnO <sub>2</sub> , $\beta$ -MnO <sub>2</sub> และ $\gamma^{\alpha}$ -MnO <sub>2</sub> .....	39
4.3 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและประสิทธิภาพการกักเก็บแมงกานีสของ $\alpha$ -MnO <sub>2</sub> /C, $\beta$ -MnO <sub>2</sub> /C และ $\gamma^{\alpha}$ -MnO <sub>2</sub> /C .....	43
4.4 ประสิทธิภาพการกักเก็บแมงกานีส.....	50
4.5 สรุปผลการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและประสิทธิภาพการกักเก็บแมงกานีสของแมงกานีส ไดออกไซด์และวัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอน .....	52
4.6 ผลการทดสอบสมรรถนะของแบตเตอรี่สังกะสีไอออนที่เตรียมได้จาก $\alpha$ -MnO <sub>2</sub> , $\beta$ -MnO <sub>2</sub> , และ $\gamma^{\alpha}$ -MnO <sub>2</sub> .....	56
4.7 ผลการทดสอบสมรรถนะของแบตเตอรี่สังกะสีไอออนที่เตรียมได้จากวัสดุเชิงประกอบ $\alpha$ -MnO <sub>2</sub> /C, $\beta$ -MnO <sub>2</sub> /C, และ $\gamma^{\alpha}$ -MnO <sub>2</sub> /C.....	58
4.7.1 $\alpha$ -MnO <sub>2</sub> /C .....	58
4.7.2 $\beta$ -MnO <sub>2</sub> /C .....	60
4.7.3 $\gamma^{\alpha}$ -MnO <sub>2</sub> /C.....	62
4.8 สรุปผลการทดสอบและวิเคราะห์สมรรถนะของแบตเตอรี่สังกะสีไอออนที่เตรียมได้ .....	64
บทที่ 5 สรุปการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	70
5.1 สรุปการวิจัย .....	70
5.1.1 ผลการเตรียมผงรวมซัลไฟด์ของแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วและ การตรวจสอบคุณสมบัติทางกายภาพ .....	70
5.1.2 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของแมงกานีสไดออกไซด์และวัสดุเชิงประกอบ แมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอน ที่สังเคราะห์ได้จากสารละลายที่ได้จากการชะละลาย ด้วยกรด .....	70

5.1.3 ผลการทดสอบสมรรถนะของแบตเตอรี่สังกะสีไอออนที่เตรียมได้จากแมงกานีสไดออกไซด์และวัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอน.....	72
5.2 ข้อเสนอแนะ .....	72
บรรณานุกรม .....	73
ประวัติผู้เขียน .....	78



## สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 2.1 พารามิเตอร์ในการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์เฟสต่าง ๆ โดยมีเทคนิคไฮโดรเทอร์มัลเป็นกระบวนการให้ความร้อน.....	9
ตารางที่ 2.2 ตารางแสดงจำนวนแคลเซียมไอออนที่สามารถแทรกตัวอยู่ในแมงกานีสไดออกไซด์เฟสต่าง ๆ ได้, จำนวนแคลเซียมไอออนต่อหนึ่งหน่วยสูตร, ปริมาตรของแคลเซียมไอออนและค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะ .....	15
ตารางที่ 2.3 ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะของแมงกานีสไดออกไซด์เฟสต่าง ๆ ที่ใช้ในแบตเตอรี่สังกะสีไอออน .....	18
ตารางที่ 2.4 ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะของวัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอนที่ใช้ในแบตเตอรี่สังกะสีไอออน.....	19
ตารางที่ 3.1 ตารางสรุปสถานะที่ใช้ในการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์เฟสต่าง ๆ โดยใช้กระบวนการไฮโดรเทอร์มัล .....	22
ตารางที่ 3.2 สรุปชื่อตัวอย่างของแมงกานีสไดออกไซด์, ชนิดของแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอนและอัตราส่วนโดยน้ำหนักของภาคคาร์บอนต่อแมงกานีสไดออกไซด์.....	24
ตารางที่ 4.1 องค์ประกอบทางเคมีของแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วจากเทคนิค XRF..	33
ตารางที่ 4.2 องค์ประกอบทางเคมีของแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วจากเทคนิค EDS..	35
ตารางที่ 4.3 องค์ประกอบทางเคมีที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS ของผงรวมขั้วแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วและภาคคาร์บอนที่ได้จากการชะละลายด้วยกรด .....	38
ตารางที่ 4.4 องค์ประกอบทางเคมีที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS ของแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้.....	41
ตารางที่ 4.5 องค์ประกอบทางเคมีที่ทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS ของวัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ .....	47
ตารางที่ 4.6 อัตราส่วนของคาร์บอนในวัสดุเชิงประกอบ $\alpha$ -MnO <sub>2</sub> /C วิเคราะห์ด้วยเทคนิค CHNS/O Analyzer.....	47

ตารางที่ 4.7 ตารางสรุปผลการวิเคราะห์สมบัติกายภาพของแมงกานีสไดออกไซด์และวัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอน .....56

ตารางที่ 4.8 ตารางสรุป พื้นที่ผิวจำเพาะ ประสิทธิภาพการกักเก็บแมงกานีสและค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะของแมงกานีสไดออกไซด์และวัสดุเชิงประกอบ  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>,  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> และ  $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub>.....69



## สารบัญภาพ

	หน้า
รูปที่ 2.1 แบตเตอรี่แอลคาไลน์และส่วนประกอบของแบตเตอรี่ <sup>[5]</sup> .....	6
รูปที่ 2.2 แผนผังแสดงกลไกการทำงานในแบตเตอรี่สังกะสีไอออน <sup>[23]</sup> .....	11
รูปที่ 2.3 รูปแสดงเฟสและการจัดเรียงโครงสร้างของแมงกานีสไดออกไซด์เฟสต่าง ๆ <sup>[32]</sup> .....	16
รูปที่ 2.4 รูปแสดงการเปลี่ยนโครงสร้างของ $\beta$ -MnO <sub>2</sub> ไปเป็นแบบ Zn-buserite <sup>[33]</sup> .....	17
รูปที่ 3.1 กระบวนการการชะละลายด้วยกรดและกากคาร์บอนจากการชะละลาย .....	21
รูปที่ 3.2 การสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ด้วยกระบวนการให้ความร้อนด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลในอ่างน้ำมัน .....	23
รูปที่ 3.3 การกวนและกระจายผงคาร์บอนด้วยเครื่องอัลตราโซนิกโพรบ .....	24
รูปที่ 3.4 เครื่องเคลือบใบมีดปาดและการขึ้นขั้วแคโทดด้วยเครื่องเคลือบใบมีดปาด .....	26
รูปที่ 3.5 แผ่นขั้วแคโทดที่สังเคราะห์ได้และขั้นตอนการตัดแผ่นขั้วแคโทดที่สังเคราะห์ได้ด้วยเครื่องตัดเซลล์เหรียญ .....	26
รูปที่ 3.6 ส่วนประกอบของเซลล์มาตรฐาน CR2025 .....	27
รูปที่ 3.7 รูปเครื่องทดสอบแบตเตอรี่หือ Neware BTS4000 .....	28
รูปที่ 4.1 เฟสของผงรวมขั้วแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้ว .....	34
รูปที่ 4.2 โครงสร้างจุลภาคของผงรวมขั้วแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้ว .....	35
รูปที่ 4.3 เฟสของ (ก) ผงรวมขั้วแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ใช้งานแล้ว (เส้นสีแดง) (ข) กากคาร์บอนจากการชะละลายด้วยกรด (เส้นสีดำ) .....	36
รูปที่ 4.4 โครงสร้างจุลภาคของ (ก) ผงรวมขั้วแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้ว (ข) กากคาร์บอนจากการชะละลายด้วยกรด .....	37
รูปที่ 4.5 ขนาดอนุภาคของกากคาร์บอนที่ทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DLS .....	38
รูปที่ 4.6 เฟสของแมงกานีสไดออกไซด์ $\alpha$ -MnO <sub>2</sub> , $\beta$ -MnO <sub>2</sub> และ $\gamma^{\alpha}$ -MnO <sub>2</sub> .....	39

รูปที่ 4.7 โครงสร้างจุลภาคของแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากแบตเตอรี่แอลคาไลน์  
 (ก)  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> (ข)  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> (ค)  $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub>.....40

รูปที่ 4.8 กราฟแสดงขนาดอนุภาคของ  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>,  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> และ  $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub>.....42

รูปที่ 4.9 เฟสของวัสดุเชิงประกอบ  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/C1, C5 ,  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>/C1, C5 และ  $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub>/C1, C5  
 .....43

รูปที่ 4.10 เฟสของวัสดุเชิงประกอบ  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/C15 ,  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>/C10,C15 และ  $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub>/C15..44

รูปที่ 4.11 โครงสร้างจุลภาคของวัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอน (ก)  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>  
 (ข)  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> (ค)  $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub> (ง)  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/C1 (จ)  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>/C1 (ฉ)  $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub>/C1 (ช)  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/C5  
 (ซ)  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>/C5 (ฌ)  $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub>/C5 (ญ)  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/C15 (ฎ)  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>/C15 (ฏ)  $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub>/C15 .45

รูปที่ 4.12 โครงสร้างจุลภาคของ  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> และ  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>/C (ก)  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> (ข)  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>/C1  
 (ค)  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>/C5 (ง)  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>/C10 (จ)  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>/C15 (ฉ)  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> + C5 .....46

รูปที่ 4.13 กราฟแสดงขนาดอนุภาคแมงกานีสไดออกไซด์และวัสดุเชิงประกอบ (ก) ตัวอย่างกลุ่ม  
 $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> (ข) ตัวอย่างกลุ่ม  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> (ค) ตัวอย่างกลุ่ม  $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub> และ (ง) สรุปรวมขนาดอนุภาค .49

รูปที่ 4.14 กราฟแสดงพื้นที่ผิวจำเพาะของแมงกานีสไดออกไซด์และวัสดุเชิงประกอบแมงกานีส  
 ไดออกไซด์/คาร์บอน .....50

รูปที่ 4.15 ประสิทธิภาพการกักเก็บแมงกานีสจากการสังเคราะห์  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>,  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> และ  $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub>  
 .....51

รูปที่ 4.16 ประสิทธิภาพการกักเก็บแมงกานีสจากแมงกานีสไดออกไซด์และวัสดุเชิงประกอบแมงกานีส  
 ไดออกไซด์/คาร์บอน .....52

รูปที่ 4.17 ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะที่รอบการใช้งานที่ 1-60 และประสิทธิภาพโคลอมบิกของ  
 $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>,  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> และ  $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub> ที่เฉลี่ยจาก 3 เซลล์ .....57

รูปที่ 4.18 ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะที่รอบการใช้งานที่ 1-300 และประสิทธิภาพโคลอมบิกของ  
 $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>,  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> และ  $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub> ที่เฉลี่ยจาก 3 เซลล์ .....58

รูปที่ 4.19 ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะและประสิทธิภาพโคลอมบิกของของ  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> และวัสดุเชิง  
 ประกอบ  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/C ที่เฉลี่ยจาก 3 เซลล์ (ก) ที่ 1-60 รอบ (ข) ที่ 1-300 รอบ.....59

รูปที่ 4.20 ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะและประสิทธิภาพคุลอมบิกของของ $\beta$ -MnO <sub>2</sub> และวัสดุเชิงประกอบ $\beta$ -MnO <sub>2</sub> /C ที่เฉลี่ยจาก 3 เซลล์ (ก) ที่ 1-60 รอบ (ข) ที่ 1-300 รอบ.....	61
รูปที่ 4.21 ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะและประสิทธิภาพคุลอมบิกของของ $\gamma^{\alpha}$ -MnO <sub>2</sub> และวัสดุเชิงประกอบ $\gamma^{\alpha}$ -MnO <sub>2</sub> /C ที่เฉลี่ยจาก 3 เซลล์ (ก) ที่ 1-60 รอบ (ข) ที่ 1-300 รอบ.....	63
รูปที่ 4.22 ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะที่รอบการใช้งานที่ 1-60 และประสิทธิภาพคุลอมบิกของ $\alpha$ -MnO <sub>2</sub> /C, $\beta$ -MnO <sub>2</sub> /C และ $\gamma^{\alpha}$ -MnO <sub>2</sub> /C ที่เฉลี่ยจาก 3 เซลล์ (ก) ที่อัตราส่วนกากคาร์บอนที่ C5 (ข) ที่อัตราส่วนกากคาร์บอนที่ C15 .....	65
รูปที่ 4.23 ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะที่รอบการใช้งานที่ 1-60 และประสิทธิภาพคุลอมบิกของแมงกานีสไดออกไซด์และวัสดุเชิงประกอบ $\alpha$ -MnO <sub>2</sub> , $\beta$ -MnO <sub>2</sub> และ $\gamma^{\alpha}$ -MnO <sub>2</sub> ที่เฉลี่ยจาก 3 เซลล์ .....	66
รูปที่ 4.24 ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะที่รอบการใช้งานที่ 1-300 และประสิทธิภาพคุลอมบิกของแมงกานีสไดออกไซด์และวัสดุเชิงประกอบ $\alpha$ -MnO <sub>2</sub> , $\beta$ -MnO <sub>2</sub> และ $\gamma^{\alpha}$ -MnO <sub>2</sub> ที่เฉลี่ยจาก 3 เซลล์ .....	66
รูปที่ 4.25 ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะที่รอบการใช้งานที่ 1-60 และประสิทธิภาพคุลอมบิกของ $\beta$ -MnO <sub>2</sub> , $\beta$ -MnO <sub>2</sub> /C5 และ $\beta$ -MnO <sub>2</sub> + C5 ที่เฉลี่ยจาก 3 เซลล์.....	68
รูปที่ 4.26 ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะที่รอบการใช้งานที่ 1-300 และประสิทธิภาพคุลอมบิกของ $\beta$ -MnO <sub>2</sub> , $\beta$ -MnO <sub>2</sub> /C5 และ $\beta$ -MnO <sub>2</sub> + C5 ที่เฉลี่ยจาก 3 เซลล์.....	68

## บทที่ 1

### บทนำ

#### 1.1 ที่มาและความสำคัญ

แบตเตอรี่ประเภทปฐมภูมิ เช่น แบตเตอรี่แอลคาไลน์ จัดเป็นแบตเตอรี่ประเภทใช้แล้วทิ้งที่ได้รับความนิยมอย่างแพร่หลายในปัจจุบัน ทั้งการใช้ในชีวิตประจำวัน เช่น รีโมทคอนโทรล ไฟฉาย เครื่องคิดเลข กล้องถ่ายรูป จอยคอนโทรลเลอร์ แต่เนื่องจากแบตเตอรี่ชนิดนี้ไม่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ และการได้รับการนิยมนำมาใช้งานอย่างมกนั้นทำให้เกิดปัญหาการทิ้งขยะตามมา ขยะแบตเตอรี่แอลคาไลน์จัดเป็นขยะอิเล็กทรอนิกส์ที่มักกำจัดด้วยการฝังกลบที่จะส่งผลเสียต่อสิ่งแวดล้อมโดยรอบ และเป็นการสิ้นเปลืองทรัพยากรไปโดยเปล่าประโยชน์ เนื่องจากไม่มีการนำกลับมาใช้ใหม่ ดังนั้นจึงควรมีการนำวัสดุหลังการใช้งานของแบตเตอรี่แอลคาไลน์นั้นกลับมาใช้ใหม่

แบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้ว ขั้วแคโทดประกอบด้วยสปีเนลสังกะสีแมงกานีสออกไซด์ ( $ZnMn_2O_4$ ) และคาร์บอนประเภทแกรไฟต์ ในขั้วแอโนดประกอบด้วย สังกะสีออกไซด์ และมีโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ และมีตัวแผ่นกั้นขั้ว ปอลอกและขั้วโลหะเป็นส่วนประกอบ และกระบวนการนำแมงกานีสจากขั้วแคโทดที่ผ่านการใช้งานแล้วกลับมาใช้ใหม่ทำได้โดยนำขั้วแคโทดรวมทั้งแอโนดและแคโทดมาทำการชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริก รวมถึงการเติมตัวรีดิวซ์ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการชะละลายด้วยกรดให้ได้แมงกานีสไอออน โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้จะเป็นสารละลายที่ประกอบไปด้วยแมงกานีสซัลเฟต ( $MnSO_4$ ) และ สังกะสีซัลเฟต ( $ZnSO_4$ ) เป็นองค์ประกอบหลักและโลหะซัลเฟตอื่น ๆ

งานวิจัยจากนักวิจัยก่อนหน้านั้นได้ทำการศึกษาการนำแมงกานีสจากขั้วแคโทดจากแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ใช้แล้วกลับมาใช้ใหม่ในรูปของแมงกานีสไดออกไซด์เฟสต่าง ๆ เช่น เฟสแอลฟา เบตา และแกมมา เพื่อนำมาใช้งานเป็นขั้วแคโทดในแบตเตอรี่สังกะสีไอออน แต่ยังไม่มีการศึกษาการนำคาร์บอนเหลือทิ้งกลับมาใช้ใหม่ในขั้วแคโทดดังกล่าว งานวิจัยนี้จึงศึกษาวิธีการนำแมงกานีสและคาร์บอนที่ได้จากแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วนำกลับมาใช้งานใหม่ด้วยการชะละลายด้วยกรด เพื่อนำไปสังเคราะห์เป็นแมงกานีสไดออกไซด์และวัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอนด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มัล



จากนั้นผู้วิจัยจะทำการวิเคราะห์และเปรียบเทียบสมบัติทางกายภาพและเคมีของแมงกานีสไดออกไซด์และวัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอนที่เตรียมได้เพื่อนำไปใช้ในงานต่อไปในแบตเตอรี่สังกะสีไอออน

แบตเตอรี่สังกะสีไอออน เป็นหนึ่งในแบตเตอรี่ประเภททุติยภูมิซึ่งสามารถนำกลับมาอัดประจุซ้ำได้ และมีส่วนประกอบดังนี้ (1) ขั้วแคโทดประกอบด้วยผงโลหะทรานซิชันออกไซด์เช่น แมงกานีสไดออกไซด์หรือวาเนเดียมออกไซด์ที่ผสมกับคาร์บอนและตัวเชื่อมประสาน (2) ขั้วแอโนดทำจากแผ่นหรือผงสังกะสี (3) อิเล็กโทรไลต์เช่นสารละลายสังกะสีซัลเฟต และ (4) แผ่นกั้นขั้วที่เป็นกลาสไฟเบอร์

โดยในงานวิจัยนี้ ผู้วิจัยได้เลือกนำแมงกานีสไดออกไซด์และวัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอน ที่สังเคราะห์ได้จากแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้ว นำมาทำเป็นขั้วแคโทดของแบตเตอรี่สังกะสีไอออน และทำการทดสอบการอัดและคายประจุไฟฟ้าเพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพระหว่างแมงกานีสไดออกไซด์เฟสต่าง ๆ กับวัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอนที่ใช้อัตราส่วนของแมงกานีสไดออกไซด์ต่อคาร์บอนต่าง ๆ

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1. เพื่อศึกษาวิธีการรีไซเคิลและสมบัติของคาร์บอนจากแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้ว

1.2.2. เพื่อสังเคราะห์วัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอนเพื่อนำกลับมาใช้เป็นขั้วแคโทดในแบตเตอรี่สังกะสีไอออน

## 1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1.3.1 ทำการชะละลายผงแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วให้อยู่ในรูปของสารละลายแมงกานีสซัลเฟตด้วยกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้น 0.5 M ปริมาณ 100 mL และเติมตัวรีดิวซ์ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ 0.6 M ปริมาณ 6 mL แยกสารละลายที่ได้ออกจากกากที่เหลือจากการชะละลายด้วยกรด

1.3.2 สังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์เฟสแอลฟา เบตาและแกมมา จากสารละลายแมงกานีสซัลเฟตโดยใช้กระบวนการไฮโดรเทอร์มัล ตรวจสอบเฟส โครงสร้างจุลภาค ขนาดอนุภาค และพื้นที่ผิวจำเพาะของแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้

1.3.3 สังเคราะห์วัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอนเฟสแอลฟา เบตาและแกมมา จากสารละลายแมงกานีสซัลเฟตที่ผสมด้วยกากคาร์บอนที่ได้จากการชะละลายในอัตราส่วนต่าง ๆ โดยใช้กระบวนการไฮโดรเทอร์มัล ตรวจสอบเฟส โครงสร้างจุลภาค ขนาดอนุภาคและพื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอนที่สังเคราะห์ได้

1.3.4 เตรียมชิ้นชั่วคราวของแบตเตอรี่สังกะสีไอออนโดยใช้แมงกานีสไดออกไซด์และวัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ และการทดสอบสมรรถนะของแบตเตอรี่สังกะสีไอออนในรูปแบบของแบตเตอรี่แบบเซลล์มาตรฐาน CR2025 ด้วยเทคนิคกัลวานอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จ (GCD)

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้วัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอน จากแบตเตอรี่ปฐมภูมิที่ผ่านการใช้งานแล้วเพื่อใช้เป็นชั่วคราวของแบตเตอรี่สังกะสีไอออน

## บทที่ 2

### ทฤษฎีและงานวิจัย

ในบทนี้จะอธิบายและกล่าวถึงแบตเตอรี่ปฐมภูมิ กระบวนการชะละลายด้วยกรด กากคาร์บอนที่ได้จากการชะละลายด้วยกรด โครงสร้างผลึกของแมงกานีสไดออกไซด์ การสังเคราะห์วัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอน แบตเตอรี่สังกะสีไอออน และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

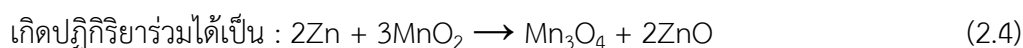
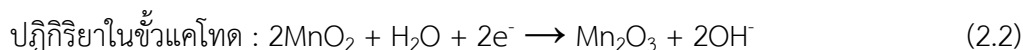
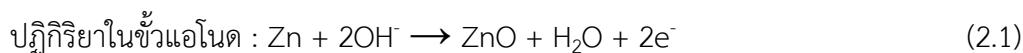
#### 2.1 แบตเตอรี่ปฐมภูมิ

แบตเตอรี่คืออุปกรณ์ที่กักเก็บพลังงานเคมีเพื่อเปลี่ยนเป็นพลังงานไฟฟ้า โดยในแบตเตอรี่จะประกอบไปด้วยอิเล็กโทรด 2 ขั้วคือขั้วแคโทด (ขั้วบวก) และขั้วแอโนด (ขั้วลบ) ที่แช่อยู่ในอิเล็กโทรไลต์และแยกกันด้วยแผ่นเยื่อ<sup>[1]</sup> โดยหลักการทำงานของแบตเตอรี่ระหว่างการคายประจุคือการเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่ขั้วแคโทด และเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ขั้วแอโนด เมื่อเชื่อมต่อเข้ากับวงจรภายนอก ระหว่างการใช้งาน (ดีสชาร์จ) อิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ผ่านวงจรภายนอกจากขั้วแอโนดไปยังขั้วแคโทด และภายในแบตเตอรี่จะมีการแลกเปลี่ยนของไอออนเกิดขึ้นระหว่างขั้วทั้งสอง โดยเดินทางผ่านอิเล็กโทรไลต์

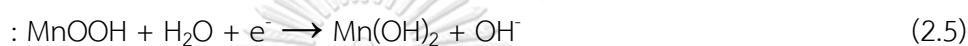
แบตเตอรี่ปฐมภูมิ คือ แบตเตอรี่แบบกัลวานิกเซลล์ที่ใช้ได้แค่ครั้งเดียว ไม่สามารถนำกลับมาอัดประจุซ้ำได้ แบตเตอรี่ชนิดนี้สามารถกักเก็บพลังงานสำหรับการใช้งานที่สะดวก โดยมีอายุการเก็บรักษาที่ยาวนาน เช่น แบตเตอรี่สังกะสี-คาร์บอน หรือแบตเตอรี่แอลคาไลน์ เมื่อผ่านการใช้งานแล้วแบตเตอรี่ปฐมภูมิมักจะถูกกำจัดด้วยวิธีการฝังกลบ หรือนำไปแปรรูปใหม่เพื่อประหยัดต้นทุนและวัสดุ<sup>[2]</sup>

แบตเตอรี่แอลคาไลน์ ถือเป็นหนึ่งในแบตเตอรี่ประเภทปฐมภูมิที่เมื่อใช้แล้วไม่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ และเนื่องจากการที่ประเทศไทยยังคงกำจัดขยะประเภทนี้ด้วยการฝังกลบ ทำให้เกิดการสะสมของขยะในปริมาณมาก และเป็นการสูญเสียทรัพยากรโดยเปล่าประโยชน์ แบตเตอรี่แอลคาไลน์นั้นถูกคิดค้นโดย Lewis Urry ในรูปแบบเซลล์กระดุมในปี ค.ศ. 1949 ก่อนจะพัฒนาอยู่ในรูปแบบของเซลล์ทรงกระบอกที่เป็นที่นิยมใช้เป็นอย่างมากในปัจจุบัน<sup>[3]</sup> โดยเว็บไซต์ Technavio<sup>[4]</sup> ได้คาดการณ์ไว้ว่าในปี ค.ศ. 2021-2025 ตลาดของแบตเตอรี่แอลคาไลน์จะโตได้ถึง 642.07 ล้านดอลลาร์สหรัฐเนื่องจากผลของไวรัส COVID-19 ทำให้ผู้ใช้มีความต้องการใช้มากขึ้น ส่วนประกอบของแบตเตอรี่แอลคาไลน์จะแสดงองค์ประกอบคร่าว ๆ ดังในรูปที่ 2.1 โดยก่อนใช้งานนั้นขั้วแอโนดของแบตเตอรี่แอลคาไลน์จะประกอบด้วยผงสังกะสี ส่วนขั้วแคโทดจะประกอบด้วยแมงกานีสไดออกไซด์ เฟสแกมมาผสมกับคาร์บอนประเภทแกรไฟต์โดยทำการอัดขึ้นรูปในรูปแบบแท่ง อิเล็กโทรไลต์เป็น

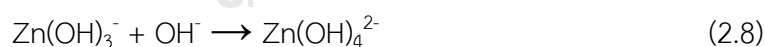
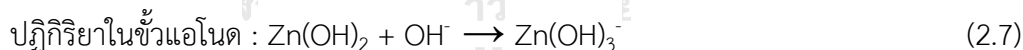
โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ โดยมีการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าของแบตเตอรี่แอลคาไลน์ระหว่างการใช้งาน ดังนี้



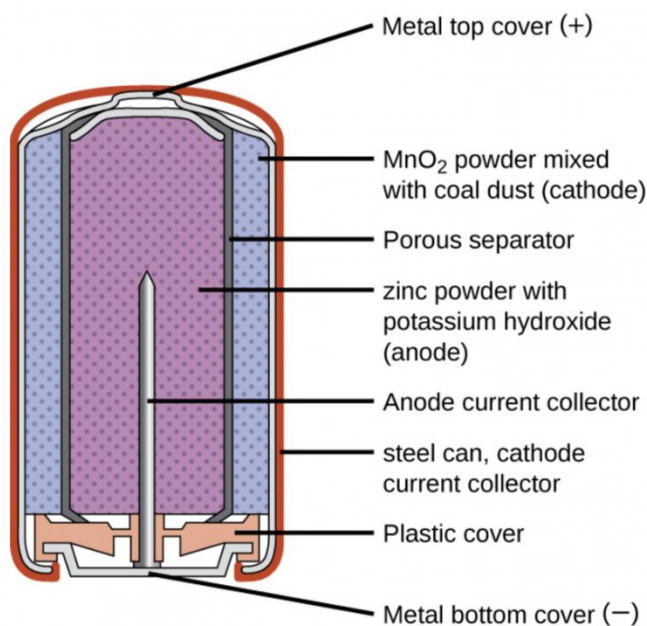
หรือปฏิกิริยารวมที่อาจเกิดได้ในขั้วแคโทด



และจากงานวิจัยของ Takamura<sup>[3]</sup> พบว่าในขั้วแคโทดแบตเตอรี่แอลคาไลน์ เมื่อเริ่มใช้งาน Mn(IV) ในแมงกานีสไดออกไซด์จะถูกรีดิวซ์กลายเป็น Mn(III) ในรูป  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  และจะได้  $\text{OH}^-$  เป็นผลิตภัณฑ์ผลพลอยได้ (สมการที่ 2.2)  $\text{OH}^-$  สามารถเกิดปฏิกิริยา Mn(III) ทำให้เกิดเป็นสารประกอบแมงกานีสออกซีไฮดรอกไซด์และแมงกานีสไดออกไซด์ (สมการที่ 2.6) และในระหว่างการใช้งาน ในขั้วแอโนด  $\text{Zn(OH)}_3^-$  (สมการที่ 2.7) จะทำปฏิกิริยากับ  $\text{OH}^-$  เกิดเป็น  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$  (สมการที่ 2.8) ที่ซึ่งละลายผ่านอิเล็กโทรไลต์ไปยังขั้วแคโทด และทำปฏิกิริยากับ MnOOH (สมการที่ 2.9) เกิดเป็น  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  ขึ้นในขั้วแคโทด โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะมีดังนี้



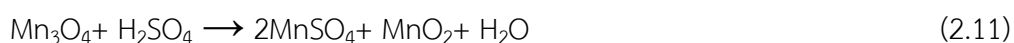
นั่นจึงเป็นเหตุผลที่พบสปีเนลสังกะสีแมงกานีสออกไซด์ ( $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ ) ในแผงแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้ว<sup>[2]</sup>



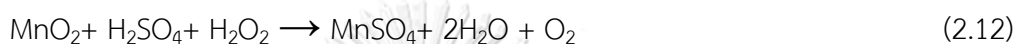
รูปที่ 2.1 แบตเตอรี่แอลคาไลน์และส่วนประกอบของแบตเตอรี่<sup>[5]</sup>

## 2.2 กระบวนการชะละลายผงรวมขี้แบตเตอรี่แอลคาไลน์ด้วยกรด

ในงานวิจัยนี้ต้องการนำแมงกานีสและคาร์บอนในแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วกลับมาใช้ใหม่ โดยเตรียมให้อยู่ในรูปของวัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอน โดยจะเริ่มต้นที่ขั้นตอนแรกคือการชะละลายโลหะในผงขี้แบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วด้วยกรด โดยจากงานวิจัยของ Petranikova และคณะ<sup>[6]</sup> ได้ทำการทดลองชะละลายแมงกานีสจากผงแบตเตอรี่ที่ใช้งานแล้วด้วยกรดซัลฟิวริก พบว่าประสิทธิภาพในการชะละลาย (leaching efficiency) ของแมงกานีสอยู่ที่ 40% และไม่ได้เพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญเมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิจาก 25-60 องศาเซลเซียส และได้ผลเช่นเดียวกันกับการเพิ่มความเข้มข้นของกรดจาก 0.5-2 M และยังพบว่าอัตราการละลายตัวของผงแบตเตอรี่จะละลายตัวได้ดีในอัตราส่วนโดยมวลของของแข็งต่อของเหลวที่ 1:50 และ 1:20 ในงานวิจัยของ Chen และคณะ<sup>[7]</sup> ได้มีการศึกษาการนำแมงกานีสกลับมาใช้ใหม่จากผงแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้ว พบว่าเมื่อทำการชะละลายผงแบตเตอรี่กับกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้น 0-5 mol/L ที่เวลา 3 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส พบว่าประสิทธิภาพการชะละลายของแมงกานีสอยู่ที่ประมาณ 60% แม้เพิ่มความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกมากถึง 5 mol/L โดยสามารถอธิบายกระบวนการการชะละลายได้ดังสมการเคมีดังต่อไปนี้



จึงได้มีการศึกษาการเติมตัวรีดิวซ์คือกรดแอสคอร์บิก กรดซิตริก และกรดออกซาลิก โดยพบว่าการใช้กรดแอสคอร์บิกนั้นได้ผลที่ดีที่สุดคือ สามารถเพิ่มปริมาณการละลายของแมงกานีสเป็นถึง 98 % เมื่อละลายด้วยกรดซัลฟิวริกที่มีความเข้มข้น 0.5 mol/L และยังพบคาร์บอนอยู่ในสารที่เหลือจากผงแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ชะละลายด้วยกรด เนื่องจากคาร์บอนไม่ละลายในกรดซัลฟิวริก และจากงานวิจัยของ Buzatu และคณะ<sup>[8]</sup> พบว่าเมื่อเติมตัวรีดิวซ์ที่เป็นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่มีความเข้มข้น 30% ในอัตราส่วน 0–6% โดยปริมาตร ประสิทธิภาพการชะละลายของแมงกานีสจะเพิ่มขึ้นจาก 43.5% เป็น 97.54% โดยปฏิกิริยาเคมีของการชะละลายด้วยกรดของแมงกานีสเมื่อมีตัวรีดิวซ์เป็นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จะเกิดขึ้นดังนี้ คือ



งานวิจัยของ กมลพรรณ มโนวิไลกุล<sup>[9]</sup> พบว่าเมื่อเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่มีความเข้มข้น 0.6 mol/L ที่ปริมาณ 6 mL ลงในกรดซัลฟิวริกที่มีความเข้มข้น 0.5 mol/L ปริมาณ 100 mL และใช้อัตราส่วนโดยมวลของผงแบตเตอรี่ต่อกรดซัลฟิวริกที่ 1:20 พบว่าประสิทธิภาพในการชะละลายของแมงกานีสเพิ่มขึ้นจาก 47% เป็น 93% และจากงานวิจัยของ ชัยธวัช ไวยคุณ<sup>[10]</sup> ที่ได้เติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ 6% เป็นตัวรีดิวซ์ผสมในกรดซัลฟิวริกที่มีความเข้มข้น 0.5 mol/L ปริมาณ 100 mL ในขณะที่ทำการชะละลายผงแบตเตอรี่ด้วยกรด ประสิทธิภาพในการชะละลายของแมงกานีสจะอยู่ที่ 78%

การศึกษางานวิจัยข้างต้นที่ได้กล่าวถึงวิธีการและผลจากการชะละลายผงแบตเตอรี่ที่ใช้งานแล้วด้วยกรด ข้อดีและข้อเสียต่าง ๆ ในงานวิจัยนี้จึงได้นำความรู้ที่ได้จากงานวิจัยก่อนหน้ามาประยุกต์ใช้ โดยงานวิจัยนี้ได้เลือกกระบวนการชะละลายด้วยกรดเป็นกรดซัลฟิวริกที่มีความเข้มข้น 0.5 mol/L ใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่มีความเข้มข้น 0.6 mol/L มีอัตราส่วนของผงแบตเตอรี่ที่ใช้ในงานแล้วต่อกรดเป็น 1:20 ใช้เวลาในการกวนสารเป็นเวลา 60 นาที ตามงานวิจัยของ Petranikova และคณะ<sup>[6]</sup>, Buzatu และคณะ<sup>[8]</sup>, กมลพรรณ มโนวิไลกุล<sup>[9]</sup> และ ชัยธวัช ไวยคุณ<sup>[10]</sup> และเลือกนำเอากากคาร์บอนที่เหลือ มาทำการทดลองสังเคราะห์วัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอน

คาร์บอนที่พบในแบตเตอรี่แอลคาไลน์เป็นคาร์บอนประเภทแกรไฟต์<sup>[11]</sup> ซึ่งนิยมนำมาใช้ในขั้วแคโทดโดยเฉพาะแกรไฟต์สังเคราะห์ ลักษณะของแกรไฟต์สังเคราะห์ที่นิยมใช้ในแบตเตอรี่คือแบบที่มีลักษณะเป็นแผ่นหรือเกล็ด เนื่องจากมีความบริสุทธิ์สูงและสามารถปรับเปลี่ยนรูปร่างได้หลากหลายและขึ้นรูปได้ง่าย แกรไฟต์ที่กล่าวถึง สามารถเตรียมได้โดยเทคนิคออกซิเดชันแบบเปียก (wet oxidation) ตามด้วยการใช้กรรมวิธีทางความร้อน (heat treatment) การใช้แกรไฟต์สังเคราะห์นั้นยังช่วยลดการใส่สารเติมแต่งเมื่อเทียบกับแกรไฟต์ธรรมชาติและ อะเซทีลีนแบล็ก

เนื่องจากการขึ้นรูปที่ง่าย ทำให้สามารถลดปริมาณสารเติมแต่งที่ต้องใส่เพิ่มเติม ทำให้สามารถมีที่ว่างเพื่อเพิ่มปริมาณของแมงกานีสไดออกไซด์ที่ใส่ได้มากขึ้นมากกว่า 10% โดยน้ำหนักสำหรับการขึ้นรูปแม่พิมพ์แคโทดแบบวงแหวน ขนาดของแกรไฟต์สังเคราะห์อยู่ที่ประมาณ 25-30 ไมโครเมตร มีพื้นที่ผิวจำเพาะอยู่ที่ประมาณ  $3 \text{ m}^2/\text{g}$ <sup>[12]</sup> และมีค่าการนำไฟฟ้าอยู่ที่ประมาณ  $10^4 \text{ S/cm}$ <sup>[13]</sup>

ผู้วิจัยพบว่าในภาคที่เหลือจากขั้นตอนการชะละลายด้วยกรดของแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานเป็นกากของคาร์บอน ที่ยังไม่ค่อยมีงานวิจัยที่ทำการทดลองนำกลับมาใช้ใหม่จึงต้องการสังเคราะห์วัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอนที่ใช้กากคาร์บอนที่ได้จากภาคชะละลาย เนื่องจากคาร์บอนช่วยในการนำไฟฟ้า จึงคาดหวังว่าจะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการนำไฟฟ้าของแมงกานีสไดออกไซด์ให้ดีขึ้น โดยจะนำวัสดุเชิงประกอบที่สังเคราะห์ได้ไปทำเป็นขั้วแคโทดในแบตเตอรี่สังกะสีไอออนต่อไป ซึ่งผู้วิจัยหวังว่าจะสามารถเพิ่มค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะในแบตเตอรี่ได้มากขึ้นอีกทั้งการนำกากคาร์บอนที่ได้จากการชะละลายด้วยกรดมาใช้ สามารถช่วยลดการสิ้นเปลืองของวัสดุโดยเปล่าประโยชน์

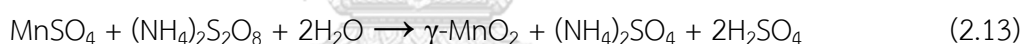
## 2.3 การสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์และวัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอนด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มัล

การสังเคราะห์ด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มัล คือ กระบวนการที่สารละลายหรือสารแขวนลอยเกิดปฏิกิริยาภายใต้อุณหภูมิและแรงดันที่สูง ในตัวกลางที่เป็นน้ำในสภาวะใต้จุดวิกฤต (subcritical water) ที่อุณหภูมิมากกว่า 100 องศาเซลเซียสและที่ความดันมากกว่า 1 บาร์ โดยเหตุผลที่ใช้น้ำเป็นตัวกลางเนื่องจากการเกิดความดันต่ออุณหภูมิที่มากและมีแรงดันที่สูง การสังเคราะห์ด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มัลในห้องปฏิบัติการนิยมใช้หม้อนิ่งความดันในการสังเคราะห์ เนื่องจากสามารถทนต่อแรงดันที่เป็นองค์ประกอบหลักในการสังเคราะห์ได้ โดยเฉพาะหม้อนิ่งแรงดันที่มีการเคลือบเพปลอนที่ทำให้ทนอุณหภูมิได้สูงถึง 200 องศาเซลเซียสและทนแรงดันที่ 200 บาร์<sup>[14]</sup> การสังเคราะห์ด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มัลนั้นยังเป็นวิธีการที่นิยมในการสังเคราะห์วัสดุนาโน ที่สามารถสังเคราะห์วัสดุนาโนได้ตั้งแต่ที่อุณหภูมิห้องจนถึงที่อุณหภูมิสูง สามารถควบคุมลักษณะโครงสร้างของสารที่ต้องการได้โดยการควบคุมความดันที่ใช้ ข้อดีของการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มัลคือสามารถสังเคราะห์วัสดุนาโนได้ที่อุณหภูมิไม่สูงมาก สูญเสียสารตั้งต้นน้อย และสามารถควบคุมองค์ประกอบและโครงสร้างของวัสดุได้ดี<sup>[15]</sup>

Liu และคณะ<sup>[16]</sup> ได้ทำการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ที่มีลักษณะโครงสร้างผลึกและคุณสมบัติต่าง ๆ ที่แตกต่างกันได้แก่ การสังเคราะห์  $\alpha\text{-MnO}_2$  ที่มีลักษณะโครงสร้างเป็นแบบท่อและแบบเส้นใยนาโน,  $\beta\text{-MnO}_2$  ที่มีลักษณะเป็นแท่งนาโนและ  $\gamma\text{-MnO}_2$  ที่มีลักษณะแบบเม่นทะเลด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มัล โดยมีรายละเอียดของสารตั้งต้น อุณหภูมิ เวลาที่ใช้ และผลิตภัณฑ์ที่ได้ ดัง

ตารางที่ 2.1 ในสภาวะที่ 1 และ 2 โดยได้มีการวิเคราะห์เฟส, โครงสร้างทางจุลภาค, และพื้นที่ผิวจำเพาะด้วยเทคนิค X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscope – Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM), และ Brunauer-Emmett-Teller (BET) โดยพบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะของ  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>,  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>, และ  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> จะอยู่ที่ 26.23, 16.23, และ 20.44 m<sup>2</sup>/g ตามลำดับ

งานวิจัยของ Cheng<sup>[17]</sup> ได้ทำการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์เฟส  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>,  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>, และ  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> ด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มัลโดยทำการสังเคราะห์  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> ด้วยการใช้สารละลายตั้งต้น Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ที่ความเข้มข้น 0.1-4.0 M จากนั้นใส่ในหม้ออัดแรงดันขนาด 50 mL ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 160-180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3-72 ชั่วโมง สังเคราะห์เฟส  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> โดยการใช้สารละลายตั้งต้น MnSO<sub>4</sub>•H<sub>2</sub>O ที่ 0.2 g กับ KMnO<sub>4</sub> 0.5 g ผสมกับน้ำกลั่นปริมาณ 35 mL ใส่หม้ออัดแรงดันขนาด 50 mL และให้ความร้อนที่ 140 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 ชั่วโมง และสังเคราะห์  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> โดยการผสม MnSO<sub>4</sub>•H<sub>2</sub>O กับ (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> ความเข้มข้น 0.008 mol/L กับน้ำกลั่น 35 mL ใส่หม้ออัดแรงดันขนาด 50 mL และให้ความร้อนที่ 90 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง มีรายละเอียดของสารตั้งต้น อุณหภูมิ เวลาที่ใช้ และผลิตภัณฑ์ที่ได้ ดังที่แสดงในตารางที่ 2.1 ในสภาวะที่ 3 และสามารถแสดงสมการการเกิดปฏิกิริยาในการสังเคราะห์  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> ได้ดังนี้



ตารางที่ 2.1 พารามิเตอร์ในการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์เฟสต่าง ๆ โดยมีเทคนิคไฮโดรเทอร์มัลเป็นกระบวนการให้ความร้อน

ภาวะที่	สารตั้งต้น	อุณหภูมิ (°C)	เวลา (h)	ผลิตภัณฑ์	เอกสารอ้างอิง
1	MnSO <sub>4</sub> •H <sub>2</sub> O + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	140	12	$\alpha$ -MnO <sub>2</sub>	[16]
2	MnSO <sub>4</sub> •H <sub>2</sub> O + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	140	12	$\beta$ -MnO <sub>2</sub>	[16]
3	MnSO <sub>4</sub> •H <sub>2</sub> O + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	90	24	$\gamma$ -MnO <sub>2</sub>	[17]



ในงานของผู้วิจัยก่อนหน้า<sup>[9]</sup> ที่ได้นำผงขี้แบตเตอร์อัลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วมาทำการชะละลายเพื่อนำเอาสารละลายแมงกานีสซัลเฟต ด้วยการใส่กรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 0.5 M และมีตัวรีดิวซ์เป็นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 0.6 M มาสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์เฟส  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>,  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>, และ  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> ด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มัล โดยมีการปรับปรุงสภาวะในการสังเคราะห์จากงานวิจัยของ Liu และคณะ<sup>[16]</sup> และ Cheng และคณะ<sup>[17]</sup> ดังในตารางที่ 2.1 รวมทั้งได้มีการยืนยันเฟสที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD พบว่าตรงกับรายงานจากงานวิจัยและยังพบว่ารูปร่างลักษณะสัญญาณของแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ เฟส  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> มีลักษณะเป็นเส้นใยนาโน เฟส  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> มีลักษณะเป็นแท่งนาโนและเฟส  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> พบรูปร่างแบบเม่นทะเลนาโน

งานวิจัยนี้นอกจากการนำแมงกานีสกลับมาใช้งานใหม่โดยการสังเคราะห์ให้เป็นแมงกานีสไดออกไซด์แล้ว ยังต้องการนำกากคาร์บอนเหลือทิ้งจากกระบวนการชะละลายด้วยการรดกลับมาใช้งานใหม่เพื่อสังเคราะห์เป็นวัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอนด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มัล โดยจากการศึกษาของงานวิจัยของ Ates และคณะ<sup>[18]</sup> ได้สังเคราะห์วัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอนแบล็ก โดยคาร์บอนแบล็กมีขนาดอนุภาคอยู่ที่ช่วง 0.2 – 2.0 ไมโครเมตรและมีพื้นที่ผิวจำเพาะเท่ากับ 120 m<sup>2</sup>/g โดยการผสมคาร์บอนแบล็ก 0.006 g ลงในน้ำปราศจากไอออนปริมาณ 100 mL ทำการอัลตราโซนิกเป็นเวลา 1 ชม. จากนั้นเติมแมงกานีสไดออกไซด์ 0.6 g โดยทำให้กระจายตัวอยู่ในสารละลาย 30 นาที อบด้วยไมโครเวฟ 180 W เป็นเวลา 10 นาที ผลที่ได้พบว่าสารที่สังเคราะห์ได้มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะอยู่ที่ 72.412 m<sup>2</sup>/g และจากการศึกษาด้วยไซคลิกโวลแทมเมตรีที่สารละลายกรดซัลฟิวริก 1 M มีค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะที่ 27.75 F/g ในงานวิจัยของ Liu และคณะ<sup>[19]</sup> พบว่าการเติมคาร์บอนในการสังเคราะห์วัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอน ช่วยให้ค่าการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้น

งานวิจัยของ Wen และคณะ<sup>[20]</sup> สังเคราะห์วัสดุเชิงประกอบ  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/ถ่านกัมมันต์ ด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มัล โดยใช้แมงกานีสซัลเฟตเป็นสารตั้งต้น พบว่าค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะอยู่ที่ 374.5 F/g ที่ความหนาแน่นกระแส 3 mA/cm<sup>2</sup> และมีความเสถียรโดยสามารถรักษาค่าการเก็บประจุได้ถึง 95% จากค่าเริ่มต้นหลังผ่านการใช้งานครบ 1000 รอบ

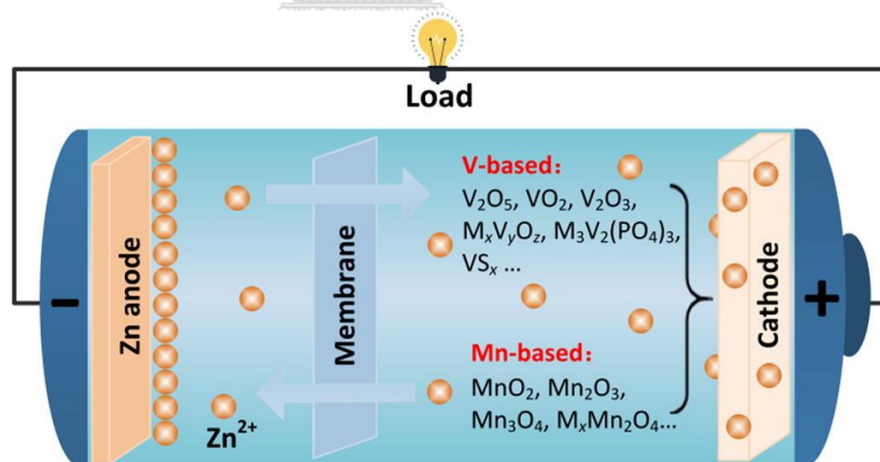
งานวิจัยของ Yang และคณะ<sup>[21]</sup> ได้สังเคราะห์วัสดุเชิงประกอบ  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/ซูเปอร์พี (คาร์บอนแบล็ก) โดยผสมโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต 12 mmol โพแทสเซียมฟลูออไรด์ไฮเดรต 4 mmol และผงซูเปอร์พี 0.1 g ลงในสารละลาย 70 mL จากนั้นเติมกรดซัลฟิวริกเจือจางแล้วลงไป 6 หยด เติสารละลายที่ได้ลงในหม้อน้ำความดันไอน้ำสแตนเลส ให้ความร้อนที่ 120 องศาเซลเซียสเป็น

เวลา 1 ชม. เมื่อทดสอบการอัดและคายประจุด้วยเทคนิคัลวาโนสแตติกชาร์จ/ดิสชาร์จ พบว่าสามารถรักษาความสามารถในการคายประจุไว้ได้ที่ 47% หลังการทดสอบครบ 1000 รอบ (180 mAh/g ในรอบแรกและ 84.6 mAh/g ในรอบสุดท้าย) โดยพบว่าคาร์บอนเข้าไปเป็นวัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอนนั้นจะทำให้แนวโน้มของค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะเพิ่มขึ้นเพราะคาร์บอนจะช่วยเพิ่มความสามารถในการนำไฟฟ้าของแมงกานีสไดออกไซด์ให้ดีขึ้น

งานวิจัยนี้จึงได้เลือกสภาวะในการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์เฟส  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ ,  $\beta$ - $\text{MnO}_2$ , และ  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  และในการสังเคราะห์วัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอน ดังตารางที่ 2.1 ที่ได้จาก กมลพรรณ มโนวิไลกุล<sup>[9]</sup> โดยนำผงแบตเตอรี่รวมขั้วที่ได้จากการรีไซเคิลแบตเตอรี่แอลคาไลน์มาสังเคราะห์ เพื่อใช้งานเป็นขั้วแคโทดในแบตเตอรี่สังกะสีไอออนที่อัดประจุซ้ำได้

#### 2.4 แบตเตอรี่สังกะสีไอออน

แบตเตอรี่ทุติยภูมิคือแบตเตอรี่ที่สามารถนำมาอัดประจุซ้ำได้ โดยในขั้วแอโนดจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเมื่อเกิดการใช้งานและรีดักชันเมื่อมีการอัดประจุไฟฟ้าเข้าไปใหม่โดยจะเรียกว่าขั้วลบ ส่วนขั้วแคโทดนั้นจะเกิดปฏิกิริยารีดักชันเมื่อใช้งานและเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเมื่ออัดประจุไฟฟ้าใหม่ และเรียกขั้วนี้ว่าขั้วบวก<sup>[22]</sup> โดยมีตัวอย่างแผนผังกลไกการทำงานของแบตเตอรี่ทุติยภูมิแบบแบตเตอรี่สังกะสีไอออนดังแสดงในรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 แผนผังแสดงกลไกการทำงานของแบตเตอรี่สังกะสีไอออน<sup>[23]</sup>

แบตเตอรี่สังกะสีไอออนจัดเป็นหนึ่งในแบตเตอรี่ทุติยภูมิที่มีความน่าสนใจอย่างมาก เนื่องจากเป็นแบตเตอรี่ที่ใช้งานง่าย มีความปลอดภัยสูงและมีต้นทุนในการผลิตที่ต่ำกว่าเมื่อเทียบกับแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน มีค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะในทางทฤษฎีได้สูงถึง 820 mAh/g<sup>[24]</sup> แบตเตอรี่สังกะสีไอออนมีหลักการทำงานแบบการแทรกตัวแบบผันกลับได้ (reversible intercalation) คล้ายกับการ

ทำงานของแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน โดยระหว่างการคายประจุขั้วแอโนดของแบตเตอรี่สังกะสีไอออน แผ่นสังกะสีจะกลายเป็นสังกะสีไอออน (สมการที่ 2.14) ละลายเข้าไปอยู่ในอิเล็กโทรไลต์ (โดยทั่วไปคือสารละลาย  $ZnSO_4$ ) ขั้วแคโทดเป็นส่วนผสมระหว่างตัวเชื่อมประสานคือ poly(vinylidene fluoride) หรือ PVDF กับคาร์บอนนำไฟฟ้าและแมงกานีสไดออกไซด์หรือออกไซด์ของโลหะทรานซิชัน เช่น วาเนเดียมออกไซด์ เพื่อมาเป็นตัวโฮสต์ให้กับ  $Zn^{2+}$  ที่รับมาจากขั้วแอโนด และมีแผ่นกั้นขั้วระหว่างขั้วแคโทดและแอโนด เพื่อป้องกันไม่ให้ขั้วทั้งสองมาสัมผัสกันเพื่อไม่ให้เกิดไฟฟ้าลัดวงจร ในระหว่างการใช้งานขั้วแคโทดจะกักเก็บสังกะสีไอออนเหล่านั้นเอาไว้ในชั้นของโครงสร้าง ในขณะที่อิเล็กตรอนจะวิ่งผ่านขั้วแอโนดไปยังขั้วแคโทด เกิดเป็นกระแสไฟฟ้าขึ้น โดยมีอิเล็กโทรไลต์ทำหน้าที่เป็นตัวกลางในการไหลผ่านของไอออน และเมื่อเกิดการอัดประจุไฟฟ้าเข้าไปในแบตเตอรี่ ขั้วแคโทดและขั้วแอโนดจะเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ<sup>[25]</sup> (สมการที่ 2.14-2.16) โดยทั่วไปแบตเตอรี่สังกะสีไอออนที่มีแมงกานีสไดออกไซด์เป็นขั้วแคโทดจะมีการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าดังนี้



งานวิจัยที่เกี่ยวกับการพัฒนาแบตเตอรี่สังกะสีไอออนนั้น มักจะแบ่งออกเป็น 4 หัวข้อ ใหญ่ ๆ คือ การพัฒนาประสิทธิภาพขั้วแอโนด การพัฒนาประสิทธิภาพของขั้วแคโทด การพัฒนาอิเล็กโทรไลต์ และการหาวัสดุใหม่ ๆ ที่ใช้เป็นวัสดุขั้วแคโทดนอกเหนือจากแมงกานีสไดออกไซด์และวาเนเดียมออกไซด์ โดยในการพัฒนาประสิทธิภาพของขั้วแอโนดนั้น มักเป็นการแก้ปัญหาการเกิดเดนไดรต์ (dendrite) ของสังกะสีในระหว่างการใช้งานและการอัดประจุไฟฟ้า ส่วนการพัฒนาของขั้วแคโทดคือการหาวัสดุที่มีความเสถียรในการรับส่งไอออน การอัดและการคายประจุ เช่นวัสดุเชิงประกอบของแมงกานีสไดออกไซด์กับคาร์บอนรูปแบบต่าง ๆ หรือวัสดุเชิงประกอบของวาเนเดียมออกไซด์ โดยปัญหาหลักของขั้วแคโทดคือการละลายของแมงกานีสลงในอิเล็กโทรไลต์ ทำให้ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะลดลง สำหรับการพัฒนาอิเล็กโทรไลต์ มีการผสมอิเล็กโทรไลต์หลายแบบเข้าด้วยกันเพื่อเพิ่มค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะ เช่นการเติม  $MnSO_4$  ลงในอิเล็กโทรไลต์  $ZnSO_4$  หรือมีการหาอิเล็กโทรไลต์ใหม่ ๆ เช่น  $Zn(CF_3SO_3)_2$  เป็นต้น โดยวัสดุใหม่อาจจะมีการใช้วัสดุพวก Polyanionic จำพวก NASICON-typed เช่น  $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$  (NVPF) ที่มีโครงสร้างที่แข็งแรง มีความเสถียรสูง เพราะมีช่องว่างขนาดใหญ่ที่มีพื้นที่ว่างที่สามารถรองรับ  $Zn^{2+}$  ได้ดี<sup>[26]</sup>

งานวิจัยของ Poyraz และคณะ<sup>[27]</sup> ได้ทำการทดสอบผลของความเข้มข้นของอิเล็กโทรไลต์ที่ใส่ในแบตเตอรี่สังกะสีไอออนต่ออายุการใช้งานและค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะโดยใช้วัสดุขั้วแคโทดเป็น

$\alpha$ -MnO<sub>2</sub> ในรูปแท่งนาโน ทำการสังเคราะห์โดยการใส่ KMnO<sub>4</sub> 18.5 mmol ละลายในน้ำ DI 60 mL แยกสารละลายไว้เป็นสารละลาย A จากนั้นละลาย MnSO<sub>4</sub>•H<sub>2</sub>O ปริมาณ 27.5 mmol และใส่ HNO<sub>3</sub> 2 mL ในน้ำ DI เป็นสารละลาย B หยดสารละลาย A ลงในสารละลาย B ที่อุณหภูมิห้องใน ปีกเกอร์ที่มีการกวนสาร จากนั้นนำสารละลายไปรีฟลักซ์ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำสารที่ตกตะกอนได้มารอง ล้าง และอบข้ามคืนที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส จากนั้นทำ การทดสอบทางไฟฟ้าด้วยการผสมผง  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> 60 wt% กับคาร์บอนซูปเปอร์พี 30 wt%, PFTE 10 wt% และเอทานอล 0.5 mL เมื่อได้เป็นของผสมเทลงบนแผ่นเหล็กสแตนเลส และอบให้แห้งใน เตาที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 6 ชั่วโมง จากนั้นนำแผ่นขั้วที่แห้งแล้วไปอัดด้วยเครื่อง ไฮโดรลิกที่ 10 atm เป็นเวลา 1 นาที ทำการประกอบ split coin cell ด้วยแผ่นสังกะสีเป็นขั้ว แคโทด แผ่นใยแก้วเป็นแผ่นกั้นขั้ว ขั้วแคโทดคือ  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> ที่สังเคราะห์ได้มี อิเล็กโทรไลต์คือ สารละลาย ZnSO<sub>4</sub> ในช่วงความเข้มข้น 0.05-2.0 M จากการทดสอบทางไฟฟ้าที่กระแส 0.3 A/g พบว่าที่อิเล็กโทรไลต์ความเข้มข้น 2.0 M มีค่าความจุไฟฟ้าอยู่ที่ 243 mAh/g ในรอบแรก และลดลง มาที่ 48 mAh/g ในรอบที่ 100 ในขณะที่ความเข้มข้นที่สารละลาย ZnSO<sub>4</sub> ความเข้มข้นต่ำ ในช่วง 0.05-0.1 M ค่าความจุไฟฟ้าอยู่ที่ 61-62 mAh/g ในรอบแรก และที่ 107-103 mAh/g ในรอบที่ 100 โดย พบว่าแมงกานีสไดออกไซด์จะมีความเสถียรที่ความเข้มข้นของอิเล็กโทรไลต์ที่ต่ำ <0.2M ทำให้การ ละลายของแมงกานีสลดลง แต่ความเข้มข้นของอิเล็กโทรไลต์ที่ต่ำจะทำให้ค่าความจุไฟฟ้าน้อยในการ ทดสอบรอบแรก แต่จะค่อย ๆ เพิ่มค่ามากขึ้นในรอบถัด ๆ มา และจากงานวิจัยนี้ทางผู้วิจัยจึงได้ เลือกลูกอิเล็กโทรไลต์เป็นสารละลาย ZnSO<sub>4</sub> ที่ความเข้มข้น 2 M เนื่องจากต้องให้ค่าความจุไฟฟ้าที่สูง เพื่อที่จะสามารถนำไปใช้งานได้ในระยะเวลานานต่อการชาร์จหนึ่งรอบ

งานวิจัยของ Liu และคณะ<sup>[28]</sup> ได้ทำการสังเคราะห์  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/carbon nanotubes (CNTs) โดยการสังเคราะห์  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> ที่มีลักษณะโครงสร้างเป็นเส้นใยนาโนมาผสมกับ CNTs และ poly(acrylic acid) ในอัตราส่วน 88:10:2 ในน้ำ DI จากนั้นนำสารผสมมาพ่นให้เป็นเม็ดด้วยเครื่อง พ่นที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส ที่ความดัน 2 บาร์ เมื่อทำการทดสอบพื้นที่ผิวจำเพาะของ  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/CNTs, พบว่ามีค่าสูงถึง 119.3 m<sup>2</sup>/g จากนั้นนำมาขึ้นขั้วแคโทดด้วยการผสม  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/CNTs, อะเซทิลีนแบล็ก, PVDF ในสารละลาย NMP ในอัตราส่วน 80:10:10 จากนั้นทำ การขึ้นขั้วบนแผ่นสแตนเลสสตีล และทำการประกอบแบตเตอรี่สังกะสีไอออน โดยมีแผ่นสังกะสีเป็น ขั้วแอโนด มีแผ่นใยแก้วเป็นแผ่นกั้นขั้ว อิเล็กโทรไลต์คือ ZnSO<sub>4</sub> ความเข้มข้น 2 M และเมื่อทดสอบ ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะจะได้ค่าอยู่ที่ 296 mAh/g ที่กระแส 0.2 A/g

งานวิจัยของ Xu และคณะ<sup>[29]</sup> ทำการสังเคราะห์วัสดุเชิงประกอบนาโนของ MnO<sub>2</sub>/ a-CNT ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมของ KMnO<sub>4</sub>, Manganese(II) acetate tetrahydrate, และ CNT เมื่อได้

ผลิตภัณฑ์มาแล้วทำการเตรียมขั้วแคโทดด้วยการผสม  $\text{MnO}_2/\text{CNT}$ , คาร์บอนแบล็ก, กาวน้ำ และ CMC ในอัตราส่วน 70:20:8:2 จากนั้นนำขึ้นขั้วบนแผ่นเหล็กอบที่ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 ชั่วโมง และทำการขึ้นแบตเตอรี่ในรูปแบบเหรียญ CR2032 โดยมีขั้วแอโนดเป็นวัสดุผสมระหว่าง สังกะสี, คาร์บอน, กาวน้ำ และ CMC อิเล็กโทรไลต์คือ  $\text{ZnSO}_4$  ความเข้มข้น 2 M และมีแผ่นเยื่อ ซัลโฟเนตเป็นแผ่นกั้นขั้ว เมื่อทำการทดสอบค่าความจุไฟฟ้า พบว่ามีค่าอยู่ที่ 655 mAh/g เมื่อถึง กระแสที่ 0.1 A/g

งานวิจัยของ ชัยธวัช ไวยคณิ<sup>[10]</sup> ได้ทำการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ที่ได้จากการ รีไซเคิลแบตเตอรี่แอลคาไลน์และแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอน โดยมีการเปรียบเทียบประสิทธิภาพของ แมงกานีสไดออกไซด์ที่กู้คืนได้กับชนิดของสารรีดิวซ์ที่ใช้ในขั้นตอนการชะละลายด้วยกรด ระหว่าง ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) และโซเดียมซัลไฟด์ ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) โดยพบว่า เมื่อทำการทดสอบค่าความจุ ไฟฟ้าจำเพาะแล้ว  $\alpha\text{-MnO}_2$  ที่ได้จากการรีไซเคิลด้วยแบตเตอรี่แอลคาไลน์และมีไฮโดรเจน เปอร์ออกไซด์ความเข้มข้น 0.6 M เป็นตัวรีดิวซ์มีค่าความจุไฟฟ้ามากที่สุด โดยมีค่าสูงสุดอยู่ที่ 463 mAh/g,  $\beta\text{-MnO}_2$  มีค่าอยู่ที่ 359 mAh/g และใน  $\gamma\text{-MnO}_2$  มีค่าอยู่ที่ 380 mAh/g ที่ความหนาแน่น กระแส 0.1 A/g

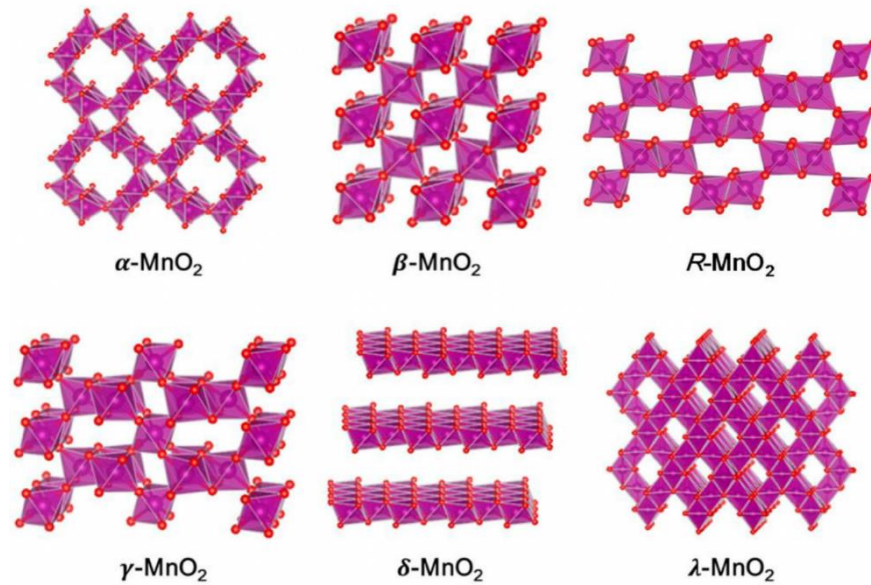
งานวิจัยก่อนหน้าของ กมลพรรณ มโนวิไลกุล<sup>[9]</sup> ได้มีการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์จาก แบตเตอรี่ที่ผ่านการใช้งานแล้วเช่นกัน โดยการนำผงแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วมาทำ การชะละลายด้วยกรด และทำการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มัล ก่อนจะ นำแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ไปขึ้นขั้วแคโทดใช้ในแบตเตอรี่สังกะสีไอออน โดยได้ทำการ ทดสอบประสิทธิภาพค่าความจุไฟฟ้าโดยมีผลดังนี้  $\alpha\text{-MnO}_2$  ที่ได้จากการรีไซเคิลมีความความจุไฟฟ้า อยู่ 213 mAh/g,  $\beta\text{-MnO}_2$  ที่ 316 mAh/g และ  $\gamma\text{-MnO}_2$  ที่ 341 mAh/g

งานวิจัยของ Juran และคณะ<sup>[30]</sup> ได้ทำการจำลองการแทรกตัวของลิเทียม, แมกนีเซียม, แคลเซียม, สังกะสี และอลูมิเนียมไอออน เข้าไปในโครงสร้างของแมงกานีสไดออกไซด์โดย โดยพบว่า แคลเซียมสามารถให้ค่าแรงดันไฟฟ้าที่สูงในช่วงที่เหมาะสม จึงได้เลือกนำแคลเซียมมาศึกษาเพิ่มเติม ดังตารางที่ 2.2 โดยพบว่าใน  $\beta\text{-MnO}_2$  แคลเซียมไอออนสามารถแทรกตัวเข้าไปได้มากที่สุด ในขณะที่  $\alpha\text{-MnO}_2$  แคลเซียมไอออนกลับแทรกตัวได้น้อยที่สุดเมื่อเทียบกับขนาดที่ใหญ่ของ  $\alpha\text{-MnO}_2$  ซึ่งส่งผล สอดคล้องกับค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะที่ได้โดย  $\beta\text{-MnO}_2$  มีค่ามากที่สุดที่ 422 mAh/g

ตารางที่ 2.2 ตารางแสดงจำนวนแคลเซียมไอออนที่สามารถแทรกตัวอยู่ในแมงกานีสไดออกไซด์เฟสต่าง ๆ ได้, จำนวนแคลเซียมไอออนต่อหนึ่งหน่วยสูตร, ปริมาตรของแคลเซียมไอออนและค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะ

Polymorph	Ca ions	Ca ions (formula units)	Ca ions (Å <sup>3</sup> )	Capacity (mAh/g)	Capacity (mAh/cm <sup>3</sup> )
$\alpha$ -MnO <sub>2</sub>	3	0.375	0.014	197	801
$\beta$ -MnO <sub>2</sub>	2	1	0.036	422	1780
$\gamma$ -MnO <sub>2</sub>	3	0.5	0.015	251	979

จากงานวิจัยที่กล่าวมาทั้งหมดพบว่าแมงกานีสไดออกไซด์นั้นเป็นวัสดุขั้วแคโทดที่ได้รับความนิยมและมีประสิทธิภาพที่ดี และการผสมคาร์บอนเข้าไปเป็นวัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอน ส่งผลให้ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะของแบตเตอรี่สังกะสีไอออนมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น โดยจากการรวบรวมงานวิจัยของ Fang และคณะ<sup>[31]</sup> พบว่าออกไซด์ที่มีแมงกานีสเป็นพื้นฐานนั้นมีข้อดีอยู่มากคือ มีราคาถูก พบได้มากในธรรมชาติ ไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม และมีพิษน้อย โดยแมงกานีสที่นักวิจัยสนใจศึกษาอย่างมากคือ แมงกานีสไดออกไซด์ เนื่องจากมีโครงสร้างเป็นอนุโม่งค์หรือแบบเลเยอร์ดังแสดงในรูปที่ 2.3 ทำให้ Zn<sup>2+</sup> สามารถแทรกตัวเข้าไปในโครงสร้างได้ง่าย โครงสร้างของแมงกานีสไดออกไซด์ที่แตกต่างกัน ย่อมส่งผลต่อประสิทธิภาพของขั้วแคโทดและของแบตเตอรี่สังกะสีไอออนที่แตกต่างกัน โดยจะยกตัวอย่างแมงกานีสไดออกไซด์ที่ได้รับความนิยมในการศึกษาคุณสมบัติอยู่ 3 เฟสคือ  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>,  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> และ  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>



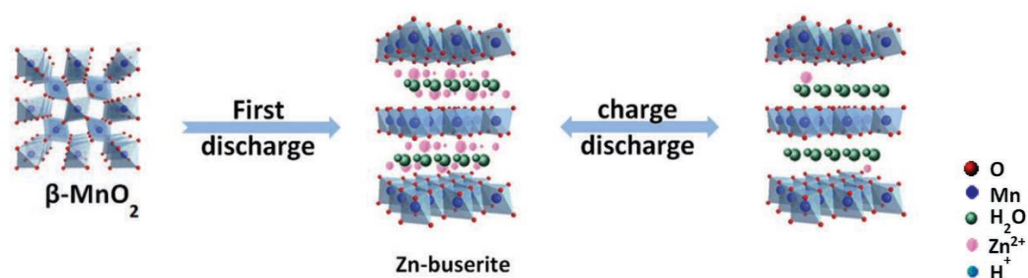
รูปที่ 2.3 รูปแสดงเฟสและการจัดเรียงโครงสร้างของแมงกานีสไดออกไซด์เฟสต่าง ๆ [32]

### 1. $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>

เป็นแมงกานีสไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นจากการเชื่อมโยงระหว่าง MnO<sub>6</sub> เป็นทรงแปดเหลี่ยม ที่เชื่อมกันด้วยการแชร์มุมคู่ในโซ่ ที่ลักษณะเป็นอุโมงค์ขนาด [2x2] ที่สามารถรองรับไอออนได้หลายชนิด โดยพบว่ามีค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะมากกว่า 200 mAh/g<sup>[31]</sup>

### 2. $\beta$ -MnO<sub>2</sub>

เป็นแมงกานีสไดออกไซด์เฟสที่โครงสร้างเสถียรที่สุด โดยประกอบด้วย MnO<sub>6</sub> ประกอบกันเป็นสายโซ่เดี่ยวรูปแปดเหลี่ยมที่มีการแบ่งจุดยอดรวมกัน มีลักษณะเป็นอุโมงค์ขนาด [1x1] โดยลักษณะโครงสร้างเป็นอุโมงค์ที่แคบนั้นทำให้การรับและคายไอออนทำได้ยาก เมื่อศึกษาต่อมาจึงพบว่า การรับและคาย Zn<sup>2+</sup> นั้นสามารถทำได้โดยผ่านการเปลี่ยนเฟสเป็นเลเยอร์ของ Zn-buserite (B-Zn<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O) ที่แสดงในรูปที่ 2.4 ในระหว่างการคายประจุครั้งแรก โดยแมงกานีสไดออกไซด์เฟสเบตามีค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะ อยู่ที่ 225 mAh/g<sup>[31]</sup>



รูปที่ 2.4 รูปแสดงการเปลี่ยนโครงสร้างของ  $\beta\text{-MnO}_2$  ไปเป็นแบบ Zn-buserite <sup>[33]</sup>

### 3. $\gamma\text{-MnO}_2$

มีลักษณะโครงสร้างแบบอุโมงค์ที่ไม่สมมาตร [1x2] แต่เป็นแมงกานีสไดออกไซด์เฟสที่มีค่าความจุไฟฟ้าสูงที่สุดใน 3 เฟสคือที่ 285 mAh/g ที่ค่าความหนาแน่นกระแสที่ 0.05 mA/cm<sup>2</sup> <sup>[31]</sup>

งานวิจัยของ Huang และคณะ <sup>[34]</sup> พบว่าแมงกานีสไดออกไซด์นั้นมีการนำไฟฟ้าที่ต่ำ มีค่าการนำไฟฟ้าประมาณ  $10^{-5} - 10^{-6}$  S/cm และเชื่อว่าการที่นำคาร์บอนแบล็กเข้าไปผสมกับแมงกานีสไดออกไซด์จะทำให้ค่าการนำไฟฟ้าเพิ่มมากขึ้น

จากการศึกษางานวิจัยของ Fang และคณะ <sup>[31]</sup> และ Li และคณะ <sup>[26]</sup> สามารถสรุปค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะของแมงกานีสไดออกไซด์เฟสต่าง ๆ ออกมาเป็นตารางได้ดังนี้



ตารางที่ 2.3 ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะของแมงกานีสไดออกไซด์เฟสต่าง ๆ ที่ใช้ในแบตเตอรี่สังกะสีไอออน

วัสดุแคโทด	อิเล็กโทรไลต์	ความหนาแน่นกระแส	ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะ (mAh/g)	เอกสารอ้างอิง
$\alpha$ -MnO <sub>2</sub>	1 M ZnSO <sub>4</sub>	0.021 A/g	210	[31]
$\alpha$ -MnO <sub>2</sub>	1 M ZnSO <sub>4</sub>	0.050 A/g	255	[31]
$\alpha$ -MnO <sub>2</sub>	2 M ZnSO <sub>4</sub> + 0.1 M MnSO <sub>4</sub>	0.060 A/g	302	[31]
$\alpha$ -MnO <sub>2</sub>	2 M ZnSO <sub>4</sub> + 0.2 M MnSO <sub>4</sub>	0.090 A/g	290	[31]
$\alpha$ -MnO <sub>2</sub>	2 M ZnSO <sub>4</sub> + 0.2 M MnSO <sub>4</sub>	0.300 A/g	382	[26]
$\alpha$ -MnO <sub>2</sub> (recycled)	2 M ZnSO <sub>4</sub>	0.100 A/g	463	[10]
$\alpha$ -MnO <sub>2</sub> (recycled)	2 M ZnSO <sub>4</sub>	0.100 A/g	213	[9]
$\alpha$ -MnO <sub>2</sub> (nanowire)	2 M ZnSO <sub>4</sub> + 0.2 M MnSO <sub>4</sub>	0.300 A/g	382	[26]
$\beta$ -MnO <sub>2</sub> (nanorod)	1 M ZnSO <sub>4</sub> + 0.1 M MnSO <sub>4</sub>	0.100 A/g	270	[26]
$\beta$ -MnO <sub>2</sub> (recycled)	2 M ZnSO <sub>4</sub>	0.100 A/g	359	[10]
$\beta$ -MnO <sub>2</sub> (recycled)	2 M ZnSO <sub>4</sub>	0.100 A/g	316	[9]
$\gamma$ -MnO <sub>2</sub>	1 M ZnSO <sub>4</sub>	0.00005 A/cm <sup>2</sup>	285	[31]
$\gamma$ -MnO <sub>2</sub> (recycled)	2 M ZnSO <sub>4</sub>	0.100 A/g	380	[10]
$\gamma$ -MnO <sub>2</sub> (recycled)	2 M ZnSO <sub>4</sub>	0.100 A/g	341	[9]

ตารางที่ 2.4 ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะของวัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอนที่ใช้ในแบตเตอรี่สังกะสีไอออน

วัสดุแคโทด	อิเล็กโทรไลต์	ความหนาแน่นกระแส	ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะ (mAh/g)	เอกสารอ้างอิง
$\alpha$ -MnO <sub>2</sub> /graphene	2 M ZnSO <sub>4</sub> + 0.2 M MnSO <sub>4</sub>	0.300 A/g	362.2	[31]
$\alpha$ -MnO <sub>2</sub> /CNT	2 M ZnSO <sub>4</sub> + 0.1 M MnSO <sub>4</sub>	0.100 A/g	665	[26]
$\alpha$ -MnO <sub>2</sub> /CNTs	2 M ZnSO <sub>4</sub>	0.200 A/g	296	[28]
$\alpha$ -MnO <sub>2</sub> /SuperP	2 M ZnSO <sub>4</sub>	0.300 A/g	243	[27]
$\alpha$ -MnO <sub>2</sub> /SuperP	2 M ZnSO <sub>4</sub>	1.00 A/g	180	[21]

จากผลการทดลองในงานวิจัยข้างต้น ที่ได้เปรียบเทียบค่าความจุไฟฟ้าของแมงกานีสไดออกไซด์และวัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอนเฟสต่าง ๆ ที่ใช้ในแบตเตอรี่สังกะสีไอออน (ตารางที่ 2.3 และ 2.4) ผู้วิจัยจึงคาดหวังว่าจะสามารถสังเคราะห์วัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอน จากการรีไซเคิลผงแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วและใช้กากคาร์บอนที่ได้จากการชะละลายด้วยกรด มาเตรียมเป็นวัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอนในอัตราส่วนของคาร์บอนต่าง ๆ จากนั้นเตรียมขั้วแคโทด โดยการผสมผงแมงกานีสไดออกไซด์และวัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ กับผงคาร์บอนทางการค้าชนิด BP2000 และตัวเชื่อมประสานชนิด PVDF ที่ละลายในสารละลาย NMP และทดสอบประสิทธิภาพของแบตเตอรี่สังกะสีไอออนแบบเซลล์มาตรฐาน CR2025 ที่เตรียมได้ เทียบกับขั้วแคโทดที่เตรียมจากแมงกานีสไดออกไซด์รีไซเคิลเพียงอย่างเดียว

### บทที่ 3

#### วิธีดำเนินงานวิจัย

ในบทนี้จะกล่าวถึงขั้นตอนการทำวิจัย โดยจะแบ่งออกเป็น 3 ขั้นตอนหลักได้แก่ ขั้นตอนที่ 1. กระบวนการเตรียมผงรวมตัวของแบดเตอร์แอลคาไลน์ที่ใช้งานแล้วเพื่อนำมาใช้ในกระบวนการชะละลายด้วยกรด, การชะละลายผงแบดเตอร์ที่ทำความสะอาดแล้วด้วยกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้น 0.5 M และเติมตัวรีดิวซ์คือไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ความเข้มข้นคงที่ที่ 6% โดยปริมาตร การเก็บ, ทำความสะอาด กากคาร์บอนที่ได้จากกากชะละลายและการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของกากคาร์บอน ขั้นตอนที่ 2. คือการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์และวัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอนจากสารละลายแมงกานีสซัลเฟต ( $MnSO_4$ ) ที่ได้จากการชะละลายด้วยกรดเป็นองค์ประกอบและกากคาร์บอนที่ได้ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล ขั้นตอนที่ 3. กระบวนการเตรียมแมงกานีสไดออกไซด์และวัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอนเฟสต่าง ๆ ที่สังเคราะห์ได้เพื่อขึ้นขั้วแคโทดสำหรับการใช้ในแบดเตอร์สังกะสีไอออน และการทดสอบประสิทธิภาพการใช้งานของแบดเตอร์สังกะสีไอออนที่สังเคราะห์ได้

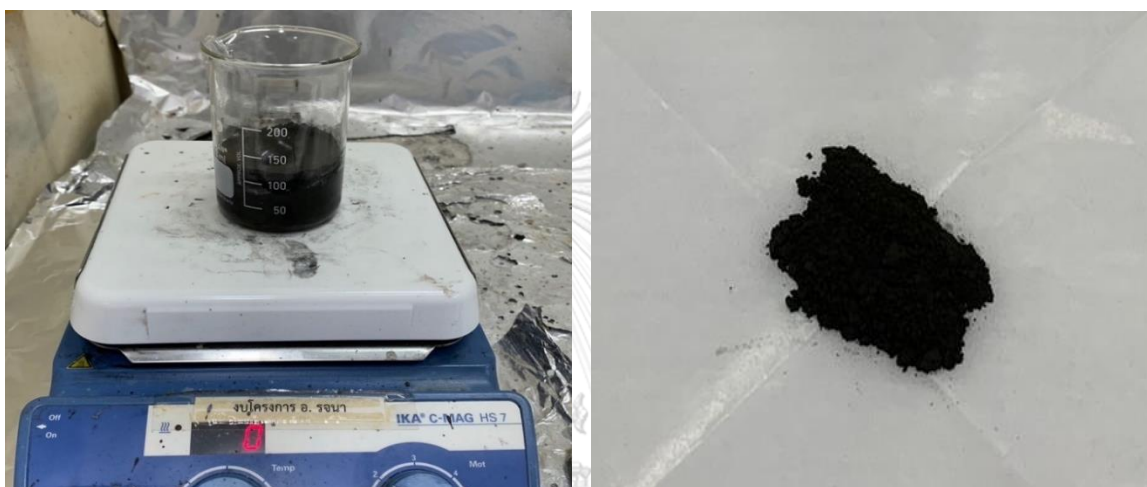
#### 3.1 การเตรียมผงรวมตัวของแบดเตอร์แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้ว

แบดเตอร์แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วจะถูกนำมาคัดแยกผงแบดเตอร์แบบรวมขั้วออกจากส่วนประกอบอื่น ๆ โดยการนำผงแบดเตอร์รวมขั้วที่ได้มาบดโดยใช้เครื่องบด vibratory double disc mill และกรองด้วยตะแกรงร่อนขนาด 200 mesh จากนั้นล้างผงแบดเตอร์รวมขั้วด้วยน้ำปราศจากไอออนในอัตราส่วนโดยมวลของของแข็งต่อของเหลวที่ 1:5 ด้วยเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 20 นาที ทำซ้ำ 3 ครั้ง อบแห้งที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชม. ตรวจสอบสมบัติทางกายภาพต่าง ๆ ได้แก่ วิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิค XRD วิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคและวิเคราะห์องค์ประกอบเคมีด้วยเทคนิค SEM-EDS และการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค X-ray fluorescence Spectroscopy (XRF)

#### 3.2 ขั้นตอนการชะละลายผงรวมตัวของแบดเตอร์แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วด้วยกรดซัลฟิวริก

ขั้นตอนในการชะละลายผงรวมขั้วด้วยกรดซัลฟิวริก ทางผู้วิจัยได้เลือกดำเนินการตามงานของผู้วิจัยก่อนหน้าในการเลือกการใช้ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกที่ 0.5 M อัตราส่วนโดยมวลของของแข็งต่อของเหลวที่ 1:20 ใช้เวลา 60 นาที และมีการเติมตัวรีดิวซ์เป็นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้นคงที่ที่ 6% โดยปริมาตร โดยพบว่าประสิทธิภาพการชะละลายของแมงกานีสที่ศึกษาจากงานของผู้วิจัยก่อนหน้าจะอยู่ที่ 93%<sup>[9]</sup>, 78%<sup>[10]</sup>, 98%<sup>[8]</sup> ตามลำดับ ซึ่งการชะละลายสามารถแสดงดังในรูปที่ 3.1 คือการนำผงแบดเตอร์รวมขั้วที่ล้างและอบแห้งแล้ว 5 g มาทำการชะละลายด้วยกรด

ซัลฟิวริกความเข้มข้น 0.5 M ปริมาณ 100 mL มีอัตราส่วนโดยมวลของของแข็งต่อของเหลวที่ 1:20 จากนั้นเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ความเข้มข้นคงที่ที่ 6% ต่อปริมาตรลงไป ผสมด้วยเครื่องกวนสารเป็นเวลา 60 นาทีที่อุณหภูมิห้อง ทำการกรองกากคาร์บอนที่เหลือจากกระบวนการชะละลายด้วยกระดาษกรอง Whatman เบอร์ 41 และเก็บสารละลายและแยกกากคาร์บอนที่ได้จากการชะละลายที่ได้ไว้สำหรับการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์และดำเนินการในขั้นตอนต่อไป



รูปที่ 3.1 กระบวนการการชะละลายด้วยกรดและกากคาร์บอนจากการชะละลาย

3.3 ขั้นตอนการเตรียมและการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของคาร์บอนที่ได้จากกากชะละลายด้วยกรด

นำกากคาร์บอนที่เก็บไว้จากขั้นตอนก่อนหน้ามาทำการล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนปริมาณ 100 mL ทำซ้ำ 3 ครั้ง จากนั้นอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชม. จากนั้นนำมาบดและร่อนด้วยตะแกรงร่อนขนาด 325 mesh เพื่อวิเคราะห์เฟส โครงสร้างจุลภาคและองค์ประกอบทางเคมี ขนาดอนุภาค และพื้นที่ผิวจำเพาะ ด้วยเทคนิค XRD, SEM-EDS, Dynamic Light Scattering (DLS) และ BET

3.4. ขั้นตอนการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์จากการละลายที่ได้จากการชะละลายด้วยกรดโดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล

ในงานวิจัยนี้จะทำการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์จากสารละลายที่ได้จากการชะละลายด้วยกรด โดยใช้พารามิเตอร์ในการสังเคราะห์ดังตารางที่ 2.1 ในการสังเคราะห์  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  จะเริ่มด้วย

การละลายแอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต 0.008 mol และแอมโมเนียมซัลเฟต 0.015 mol ในน้ำปราศจากไอออนปริมาณ 15 mL และสำหรับการสังเคราะห์  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> และ  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> จะสังเคราะห์ด้วยการละลายแอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต 0.008 mol ในน้ำปราศจากไอออนปริมาณ 15 mL เช่นเดียวกัน จากนั้นกวนสารให้เข้ากันด้วยเครื่องกวนสารเป็นเวลา 5 นาทีที่อุณหภูมิห้อง หลังจากนั้นผสมสารละลายที่ได้กับสารละลายที่ได้จากการชะละลายผงแบดเตอรีด้วยกรดที่มี MnSO<sub>4</sub> อยู่ปริมาณ 20 mL กวนสารให้เข้ากันอีกครั้ง จากนั้นเทสารละลายที่ได้ลงในหม้อนึ่งความดันไอน้ำสแตนเลส ให้ความร้อนในอ่างน้ำมันดังรูปที่ 3.2 ที่อุณหภูมิและเวลาดังในตารางที่ 3.1 เมื่อสังเคราะห์เสร็จแล้วรอให้หม้อน้ำมันเย็นที่อุณหภูมิห้อง ก่อนจะกรองแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยกระดาษกรอง Whatman เบอร์ 41 ล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนปริมาณ 100 mL และเอทานอลปริมาณ 100 mL ทำซ้ำ 3 ครั้ง จากนั้นอบแห้งที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชม.

ตารางที่ 3.1 ตารางสรุปสถานะที่ใช้ในการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์เฟสต่าง ๆ โดยใช้กระบวนการไฮโดรเทอร์มัล

สถานะที่	สารตั้งต้น	อุณหภูมิ (°C)	เวลา (h)	เฟสของ MnO <sub>2</sub> ที่คาดว่าจะสังเคราะห์ได้
1	สารละลายที่ได้จากการชะละลายด้วยกรด 20 mL + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 0.008 mol + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.0015 mol + DI water 15 mL	140	24	$\alpha$ -MnO <sub>2</sub>
2	สารละลายที่ได้จากการชะละลายด้วยกรด 20 mL + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 0.008 mol + DI water 15 mL	140	24	$\beta$ -MnO <sub>2</sub>
3	สารละลายที่ได้จากการชะละลายด้วยกรด 20 mL + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 0.008 mol + DI water 15 mL	90	24	$\gamma$ -MnO <sub>2</sub>



รูปที่ 3.2 การสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ด้วยกระบวนการให้ความร้อนด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลในอ่างน้ำมัน

3.5 ขั้นตอนการสังเคราะห์วัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอนจากสารละลายที่ได้จากการชะละลายด้วยกรดและกากคาร์บอน

ในการสังเคราะห์วัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอน จะเริ่มโดยการนำกากคาร์บอนที่ล้างทำความสะอาด อบแห้งและร้อนด้วยตะแกรงร้อนขนาด 325 mesh แล้ว ในอัตราส่วนโดยน้ำหนักของกากคาร์บอนต่อแมงกานีสไดออกไซด์ที่ใช้ในชั่วโมงแคโทดโนแบตเตอรีสังกะสีไอออนที่ 1:75 -15:75 หรือที่ 1.3 – 20 % โดยน้ำหนักนำมาเตรียมไว้ ผสมสารละลายตั้งต้นในการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ดังตารางที่ 2.1 ให้เข้ากันด้วยเครื่องกวนสารเป็นเวลา 5 นาที ก่อนจะเติมกากคาร์บอนที่เตรียมไว้ตามอัตราส่วนข้างต้นลงไปในสารละลาย จากนั้นกระจายกากคาร์บอนด้วยการใช้เครื่องอัลตราโซนิกโพรบดังรูปที่ 3.3 เป็นเวลา 5 นาที เติมสารละลายที่ได้จากการชะละลายผงแบตเตอรีด้วยกรดปริมาณ 20 mL ลงไปและทำการกวนสารอีกครั้ง และเทสารละลายที่ได้ลงในหม้อนึ่งความดันไอน้ำสเตนเลส ให้ความร้อนและเวลาเหมือนกับขั้นตอนการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ก่อนหน้า เมื่อสังเคราะห์เสร็จแล้ว ตั้งไว้ให้หม้อน้ำมันเย็นที่อุณหภูมิห้อง กรองวัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ด้วยกระดาษกรอง ล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนปริมาณ 100 mL และเอทานอลปริมาณ 100 mL ทำซ้ำ 3 ครั้ง จากนั้นอบแห้งที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชม. โดยวัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอนที่สังเคราะห์ได้จะแสดงดังตารางที่ 3.2



รูปที่ 3.3 การกวนและกระจายผงคาร์บอนด้วยเครื่องอัลตราโซนิกโพรบ

ตารางที่ 3.2 สรุปชื่อตัวอย่างของแมงกานีสไดออกไซด์, ชนิดของแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอนและอัตราส่วนโดยน้ำหนักของกากคาร์บอนต่อแมงกานีสไดออกไซด์

อัตราส่วน Carbon:MnO <sub>2</sub>	$\alpha$ -MnO <sub>2</sub>	$\beta$ -MnO <sub>2</sub>	$\gamma^{\alpha}$ -MnO <sub>2</sub>
0:75	$\alpha$ -MnO <sub>2</sub>	$\beta$ -MnO <sub>2</sub>	$\gamma^{\alpha}$ -MnO <sub>2</sub>
1:75	$\alpha$ -MnO <sub>2</sub> /C1	$\beta$ -MnO <sub>2</sub> /C1	$\gamma^{\alpha}$ -MnO <sub>2</sub> /C1
5:75	$\alpha$ -MnO <sub>2</sub> /C5	$\beta$ -MnO <sub>2</sub> /C5	$\gamma^{\alpha}$ -MnO <sub>2</sub> /C5
10:75	-	$\beta$ -MnO <sub>2</sub> /C10	-
15:75	$\alpha$ -MnO <sub>2</sub> /C15	$\beta$ -MnO <sub>2</sub> /C15	$\gamma^{\alpha}$ -MnO <sub>2</sub> /C15
+ 5:75		$\beta$ -MnO <sub>2</sub> + C5	

3.6 การวิเคราะห์สมบัติของแมงกานีสไดออกไซด์ และวัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอน

ผงแมงกานีสไดออกไซด์และวัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอนที่สังเคราะห์ได้จะนำมาล้างทำความสะอาด อบแห้ง ทำการร่อนด้วยตะแกรกร่อนขนาด 325 mesh เพื่อใช้ในการวิเคราะห์สมบัติกายภาพดังนี้ (i) การวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิค XRD ด้วยเครื่อง Bruker D8, (ii) การวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคและองค์ประกอบเคมีด้วยเทคนิค SEM-EDS ด้วยเครื่อง JEOL JSM-6480LV สำหรับการวิเคราะห์ด้วย SEM และเครื่อง Oxford Instruments INCA x-sight 7573 สำหรับการวิเคราะห์ EDS, (iii) การวิเคราะห์ขนาดอนุภาคด้วยเทคนิค DLS ด้วยเครื่อง Mastersizer 2000, (vi) การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะด้วยเทคนิค BET ด้วยเครื่อง Micromeritics 3Flex (vii) การ

วิเคราะห์อัตราส่วนคาร์บอนด้วยเครื่อง CHNS/O Analyzer, Thermo Scientific TM Model FLASH 2000

### 3.7 การคำนวณประสิทธิภาพการกู้คืนแมงกานีส

ประสิทธิภาพการกู้คืนแมงกานีสคำนวณได้ดังสมการที่ 3.1 โดย  $W_{Mn}$  จะได้จากน้ำหนักของแมงกานีสไดออกไซด์ที่รีไซเคิลได้เมื่อใช้สารละลายกรด 100 mL โดยในการสังเคราะห์ 1 หม้อจะใช้ปริมาณสารละลายกรด 20 mL ดังนั้นในการหา  $W_{Mn}$  จะนำน้ำหนักของแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มาหาค่าเฉลี่ย (จากน้ำหนักของแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ 3 หม้อขึ้นไป) และคูณด้วย 5 เพื่อหาค่าแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากสารละลายกรด 100 mL จากนั้นนำค่าที่ได้มาหารด้วยมวลสูตรของแมงกานีสไดออกไซด์ (87 g/mol) และคูณด้วยมวลอะตอมของแมงกานีส (55 g/mol) เพื่อให้ได้ค่า  $W_{Mn}$

$$\text{Mn recovery efficiency} = \frac{W_{Mn} \text{ (g/100 mL)}}{\%Mn \times W_{\text{electrode}} \text{ (g/100 mL)}} \times 100\% \quad (3.1)$$

$$W_{Mn} = \text{น้ำหนักของแมงกานีสในแมงกานีสไดออกไซด์ที่รีไซเคิลได้เมื่อใช้สารละลายกรด 100 mL (g/100 mL)}$$

$$\%Mn = \text{เปอร์เซ็นต์ของแมงกานีสในผงรวมขั้วที่ได้จากการศึกษาด้วยเทคนิค XRF (\%)}$$

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

CHULALONGKORN UNIVERSITY

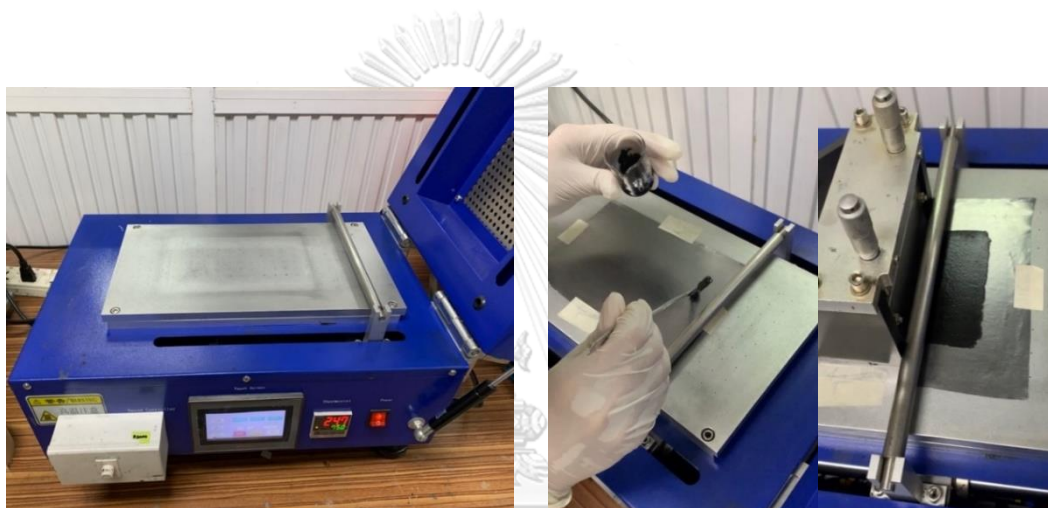
3.8 ขั้นตอนการเตรียมแบตเตอรี่สังกะสีไอออนโดยใช้แมงกานีสไดออกไซด์และวัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอนที่สังเคราะห์ได้จากการรีไซเคิลเป็นขั้วแคโทด

#### 3.8.1 ขั้นตอนการขึ้นรูปขั้วแคโทดของแบตเตอรี่สังกะสีไอออน

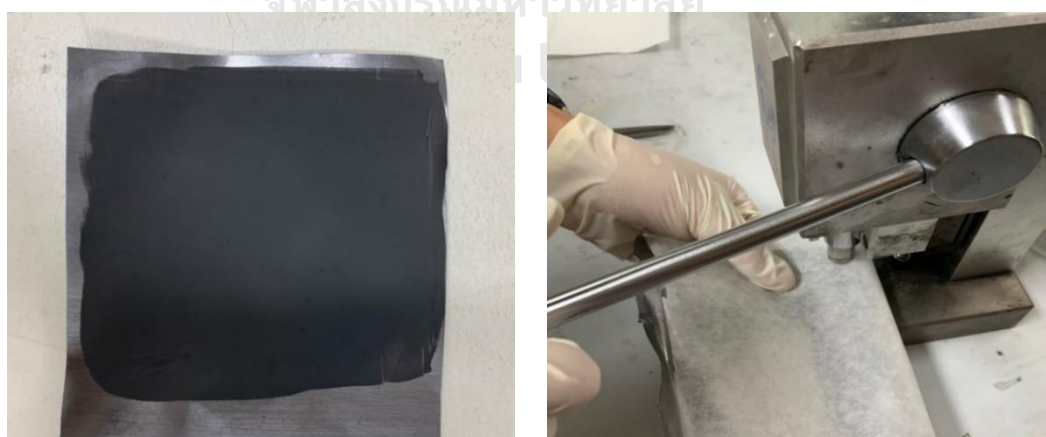
การขึ้นรูปขั้วแคโทดเริ่มจากนำผงแมงกานีสไดออกไซด์และวัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอนที่ทำการบดและร่อนที่ 325 mesh แล้วมาทำการขึ้นรูปขั้วแคโทด โดยใช้แมงกานีสไดออกไซด์และวัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอน ผสมกับคาร์บอนนำไฟฟ้า (BP2000) และวัสดุเชื่อมประสานพอลิไวนิลิดีนฟลูออไรด์ (Polyvinylidene fluoride ; PVDF) ความเข้มข้น 10% ที่ละลายในสารละลายเอ็นเมทิลไพร์โรลิโดน (N-Methyl-2-pyrrolidone ; NMP) ในอัตราส่วนโดยน้ำหนักที่ 62.5:11.25:26.25 ตามลำดับ ทำการชั่งสารโดยกำหนดน้ำหนักรวมของสารที่



0.25 g ผสมสารในปิกเกอร์ก่อนจะปิดให้สนิทด้วยพาราฟิล์มกวนให้เข้ากันด้วยเครื่องกวนสารเป็นเวลา 15 นาที และทำการกระจายอนุภาคด้วยการสั่นด้วยเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 5 นาที ทำซ้ำ 3 ครั้ง หลังจากนั้นนำสารที่กวนเสร็จแล้วมาเคลงบนแผ่นแกรไฟต์ฟอยล์ที่มีความหนา 0.1 mm ด้วยกระบวนการหล่อแถบ (tape casting) โดยทำการปาดสารด้วยใบมีดปาด (doctor blade) ดังรูปที่ 3.4 ให้มีความหนาของสาร 0.25 mm อบสารในเตาอบที่ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชม. เนื่องจากเซลล์มาตรฐาน CR2025 ที่เลือกใช้มีความกว้าง 20 mm และมีความหนา 2.5 mm ดังนั้นเมื่ออบแผ่นขั้วแคโทดเสร็จแล้ว จึงทำการตัดแผ่นขั้วด้วยเครื่องตัดเซลล์เหรียญในรูปแบบที่ 3.5 ให้เป็นวงกลมที่ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 14 mm



รูปที่ 3.4 เครื่องเคลือบใบมีดปาดและการขึ้นขั้วแคโทดด้วยเครื่องเคลือบใบมีดปาด



รูปที่ 3.5 แผ่นขั้วแคโทดที่สังเคราะห์ได้และขั้นตอนการตัดแผ่นขั้วแคโทดที่สังเคราะห์ได้ด้วยเครื่องตัดเซลล์เหรียญ

3.8.2 ขั้นตอนการประกอบแบตเตอรี่แบบเซลล์มาตรฐาน CR2025 และการทดสอบประสิทธิภาพการใช้งานของแบตเตอรี่สังกะสีไอออน

ในขั้นตอนการประกอบแบตเตอรี่ในรูปแบบเซลล์มาตรฐาน CR2025 ดังแสดงส่วนประกอบในรูปที่ 3.6 โดยฝั่งขั้วแอโนดประกอบด้วย เคสฝั่งแอโนด แผ่นสังกะสีฟอยด์ที่มีความหนา 0.01 mm อิเล็กโทรไลต์คือ สารละลายสังกะสีซัลเฟตความเข้มข้น 2 M ปริมาตร 40  $\mu\text{L}$  แผ่นกั้นขั้วเป็นแผ่นใยแก้วที่ผ่านการแช่ในสารละลายสังกะสีซัลเฟตเข้มข้น 2 M เป็นเวลา 20 นาทีแล้ว ฝั่งขั้วแคโทดคือ ขั้วที่ประกอบด้วยแมงกานีสไดออกไซด์และวัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอนที่เตรียมได้จากขั้นตอนที่ 3.8.1 กับเคสฝั่งขั้วแคโทด ทำการประกอบและนำไปอัดด้วยเครื่องอัดเซลล์แบบเหรียญด้วยแรงอัด 1000 MPa เป็นเวลา 15 วินาที แบตเตอรี่สังกะสีไอออนที่เตรียมได้ จะถูกนำไปทดสอบสมรรถนะของแบตเตอรี่สังกะสีไอออนด้วยเทคนิค Galvanostatic Charge-Discharge คือทดสอบการอัดและคายประจุเป็นจำนวน 300 รอบ ด้วยเครื่องทดสอบแบตเตอรี่ดังรูปที่ 3.7 ที่ความหนาแน่นกระแส 0.12, 0.24, 0.36, 0.48 และ 0.60 A/g โดยจะทดสอบการอัดและคายประจุจำนวน 10 รอบต่อหนึ่งค่ากระแส หลังจากนั้นจะคงกระแสที่ 0.36 A/g จบครบ 300 รอบ และทำการเปรียบเทียบประสิทธิภาพของขั้วแคโทดระหว่างแมงกานีสไดออกไซด์และวัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ โดยตัวอย่างของแมงกานีสไดออกไซด์ที่เลือกและอัตราส่วนของคาร์บอนที่ใช้จะแสดงไว้ในตารางที่ 3.2



รูปที่ 3.6 ส่วนประกอบของเซลล์มาตรฐาน CR2025



รูปที่ 3.7 รูปเครื่องทดสอบแบตเตอรี่หือ Neware BTS4000

### 3.9 แผนผังการทดลอง

#### 3.9.1 ขั้นตอนการเตรียมผงรวมขั้วของแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ใช้งานแล้ว

การตัด แยก คัดส่วนประกอบของแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งาน

ผงรวมขั้วแบตเตอรี่

บดและร่อนด้วยตะแกรงร่อนขนาด 200 mesh ล้างด้วยน้ำ DI ทำซ้ำ 3 ครั้ง อบให้แห้งที่ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชม.

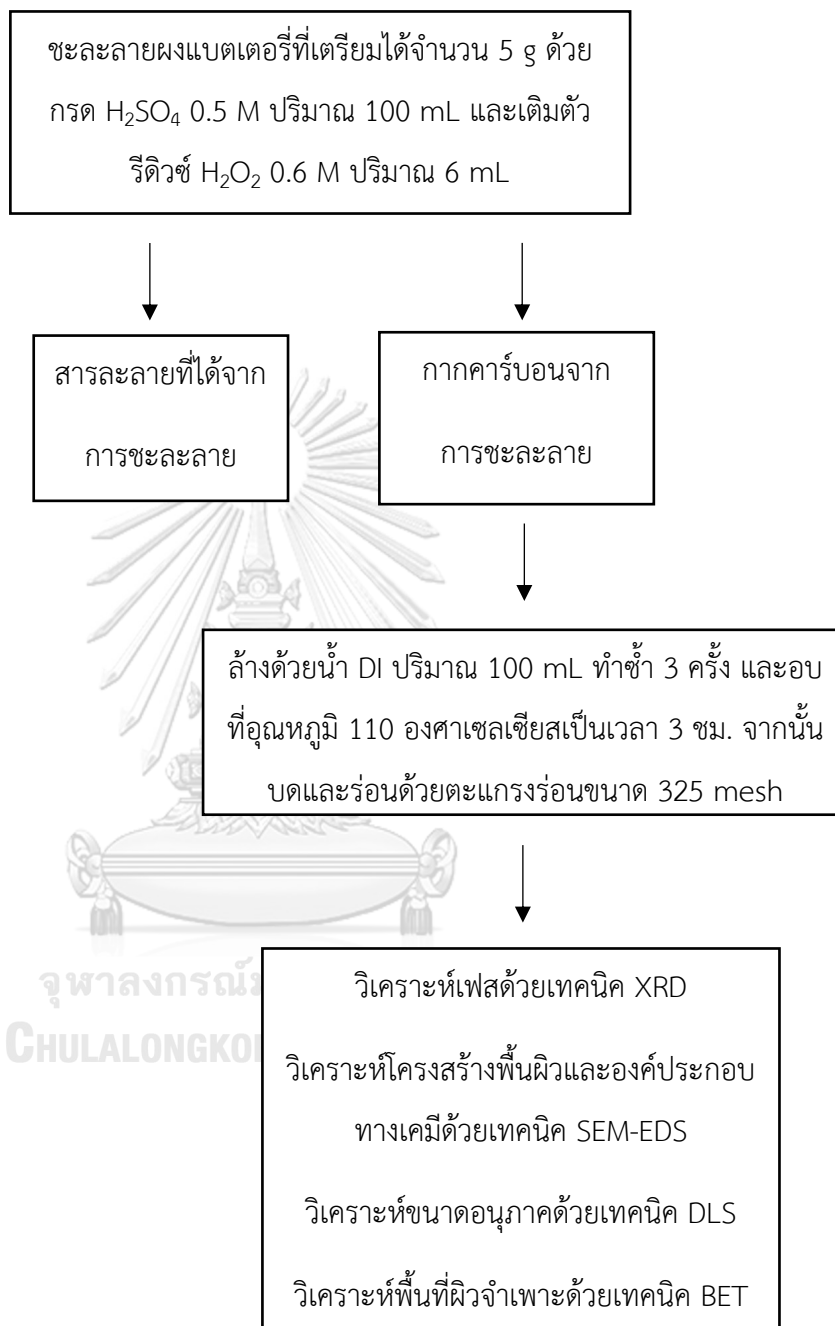
วิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค XRF

วิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิค XRD

วิเคราะห์โครงสร้างพื้นผิวและวิเคราะห์

องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค SEM-EDS

3.9.2 ขั้นตอนการเตรียมและการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของกากคาร์บอนที่ได้จากการชะละลายด้วยกรด



## 3.9.3 ขั้นตอนการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์และการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพ

ผสมสารละลาย  $\text{MnSO}_4$  ที่ได้จากการชะละลาย ปริมาณ 20 mL  
กับ  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  0.008 mol และ/หรือ  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  0.015 mol  
และน้ำ DI 15 mL กวนสารให้เข้ากัน



สังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ ด้วยกระบวนการ  
ไฮโดรเทอร์มัล เป็นเวลา 24 ชม. โดย  
 $\alpha\text{-MnO}_2$  ใช้อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส  
 $\beta\text{-MnO}_2$  ใช้อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส  
 $\gamma\text{-MnO}_2$  ใช้อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส



ล้างด้วยน้ำ DI และเอทานอล ปริมาณ 100 mL ทำซ้ำ 3 ครั้ง  
และอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชม. จากนั้น  
บดและร่อนด้วยตะแกรงร่อนขนาด 325 mesh

CHULALONGKORN UNIVERSITY



วิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิค XRD  
วิเคราะห์โครงสร้างพื้นผิวและองค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค SEM-EDS  
วิเคราะห์ขนาดอนุภาคด้วยเทคนิค DLS  
วิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะด้วยเทคนิค BET  
วิเคราะห์อัตราส่วนคาร์บอนด้วยเครื่อง CHNS/O Analyzer  
และคำนวณประสิทธิภาพการกักเก็บแมงกานีส

3.9.4 ขั้นตอนการสังเคราะห์วัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอนและการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพ

ผสมสารละลาย  $MnSO_4$  ที่ได้จากการชะละลาย ปริมาณ 20 mL กับ  $(NH_4)_2S_2O_8$  0.008 mol และ/หรือ  $(NH_4)_2SO_4$  0.015 mol และน้ำ DI 15 mL กวนสารให้เข้ากัน

ทำการเติมกากคาร์บอนในอัตราส่วนของคาร์บอนต่อแมงกานีสไดออกไซด์ที่ 1:75 – 15:75 ลงในสารละลายที่ได้ กระจายคาร์บอนที่เติมด้วยเครื่องอัลตราโซนิกโพรบ จากนั้นทำการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล เป็นเวลา 24 ชม. โดย

$\alpha$ - $MnO_2/C1$  - 15 ใช้อุณหภูมิตั้งที่ 140 องศาเซลเซียส

$\beta$ - $MnO_2/C1$  - 15 ใช้อุณหภูมิตั้งที่ 140 องศาเซลเซียส

$\gamma^{\alpha}$ - $MnO_2/C1$  - 15 ใช้อุณหภูมิตั้งที่ 90 องศาเซลเซียส

ล้างด้วยน้ำ DI และเอทานอล ปริมาณ 100 mL ทำซ้ำ 3 ครั้ง และอบที่อุณหภูมิตั้งที่ 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชม. จากนั้นบดและร่อนด้วยตะแกรงร่อนขนาด 325 mesh

วิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิค XRD

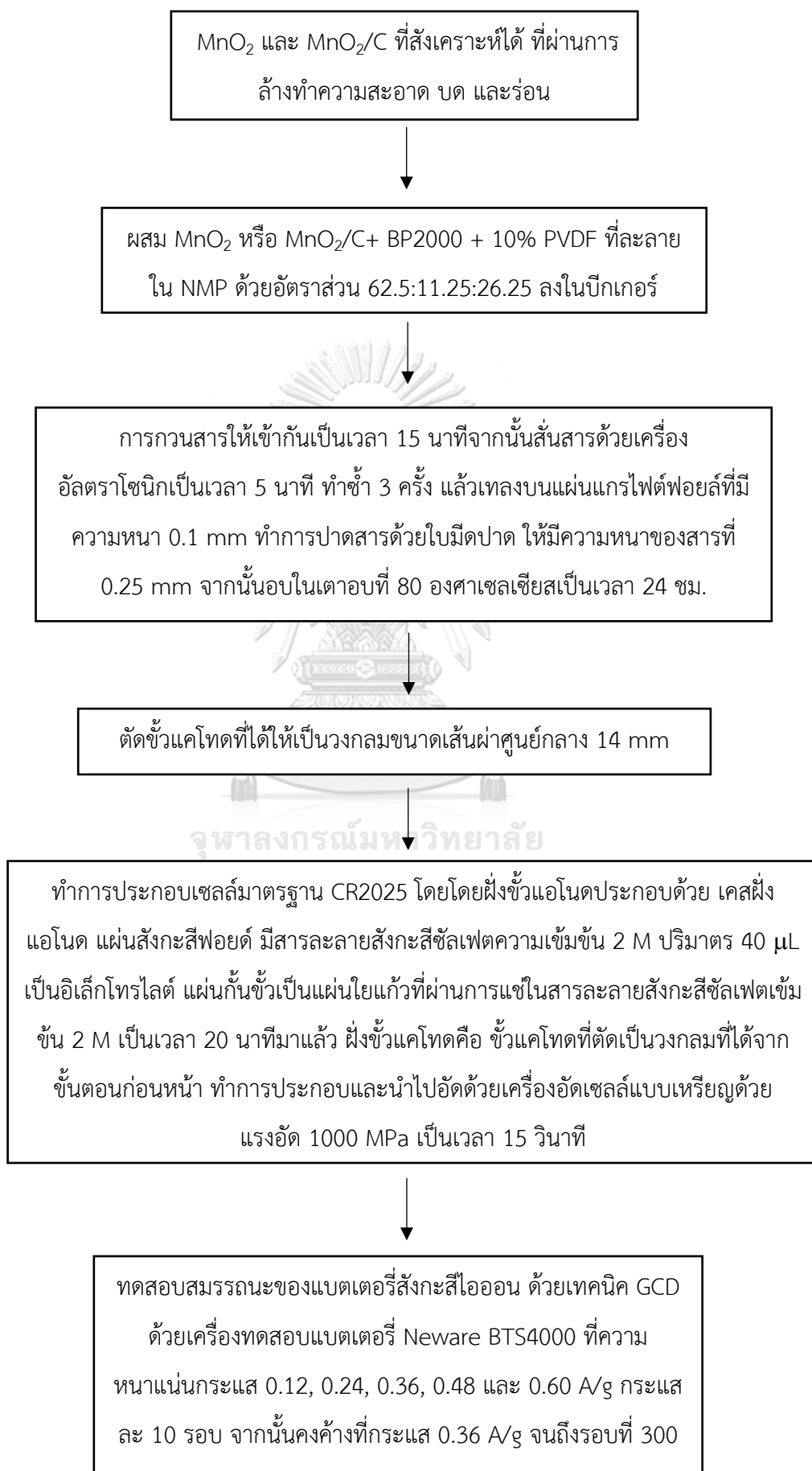
วิเคราะห์โครงสร้างพื้นผิวและองค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค SEM-EDS

วิเคราะห์ขนาดอนุภาคด้วยเทคนิค DLS

วิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะด้วยเทคนิค BET

และคำนวณประสิทธิภาพการกักเก็บแมงกานีส

### 3.9.5 ขั้นตอนการเตรียมขั้วแคโทดและการประกอบเซลล์มาตรฐาน CR2025



## บทที่ 4

### ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล

ในบทนี้จะกล่าวถึงผลการทดลองที่ได้ โดยแบ่งออกเป็น 3 ส่วนหลักคือ ส่วนที่ 1. ผลการเตรียมผงรวมตัวของแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้ว การชะละลายด้วยกรดและการตรวจสอบคุณสมบัติทางกายภาพของผงรวมตัวแบตเตอรี่ด้วยการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี เฟส โครงสร้างจุลภาคและองค์ประกอบทางเคมี และการตรวจสอบคุณสมบัติทางกายภาพของกากคาร์บอนที่ได้จากการชะละลาย ได้แก่การวิเคราะห์เฟส โครงสร้างจุลภาคและองค์ประกอบทางเคมี ขนาดอนุภาค พื้นที่ผิวจำเพาะและค่านวณประสิทธิภาพการกักเก็บแอมโมเนีย ส่วนที่ 2. ผลการสังเคราะห์แอมโมเนียไดออกไซด์และวัสดุเชิงประกอบแอมโมเนียไดออกไซด์/คาร์บอนจากแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้ว โดยจะทำการวิเคราะห์ เฟส โครงสร้างจุลภาคและองค์ประกอบทางเคมี ขนาดอนุภาคพื้นที่ผิวจำเพาะ และค่านวณประสิทธิภาพการกักเก็บแอมโมเนีย ในส่วนที่ 3. การเตรียมขั้วแคโทดจากผงแอมโมเนียไดออกไซด์และผงวัสดุเชิงประกอบแอมโมเนียไดออกไซด์/คาร์บอน และผลการทดสอบสมรรถนะของแบตเตอรี่สังกะสีไอออน

4.1 ผลการเตรียมผงรวมตัวอิเล็กโทรดของแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วและการตรวจสอบคุณสมบัติทางกายภาพ

4.1.1 การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี, เฟส, โครงสร้างจุลภาคและองค์ประกอบทางเคมีของผงรวมตัวอิเล็กโทรดของแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ใช้งานแล้ว

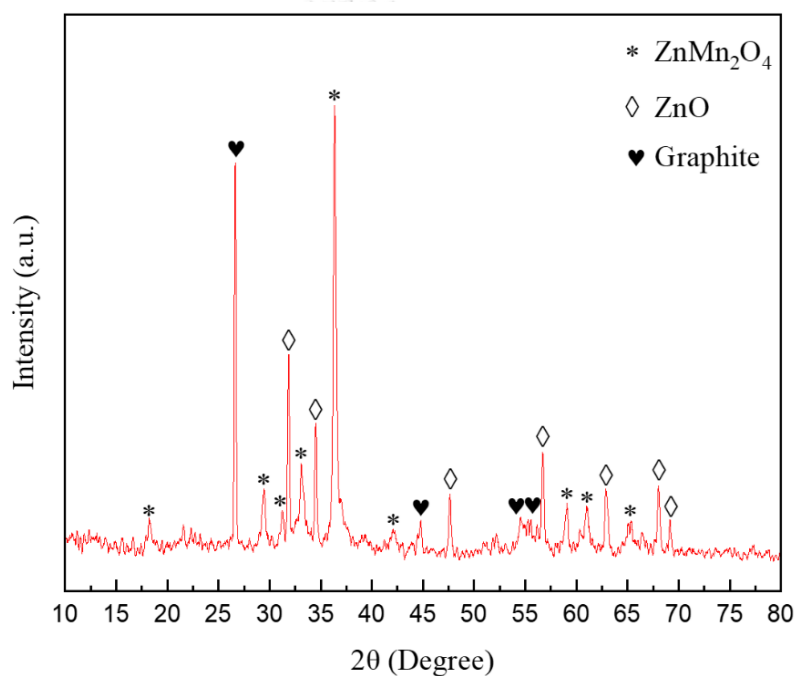
ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ใช้งานแล้วที่ได้จากเทคนิค XRF ดังแสดงในตารางที่ 4.1 ผงรวมตัวแบตเตอรี่ที่บด, ร้อนและล้างทำความสะอาดด้วยน้ำปราศจากไอออนเป็นเวลา 20 นาที ทำซ้ำ 3 ครั้งและทำการอบให้แห้ง พบว่าองค์ประกอบหลักคือธาตุแอมโมเนียและสังกะสีที่มีปริมาณ 51.20% และ 14.00% โดยน้ำหนัก ตามลำดับ โดยมีปริมาณของโลหะธาตุอื่น ๆ อีกเล็กน้อยคือ โพแทสเซียม ไทเทเนียม กำมะถัน และเหล็ก

ตารางที่ 4.1 องค์ประกอบทางเคมีของแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วจากเทคนิค XRF

องค์ประกอบทางเคมี (wt%)					
Mn	Zn	K	Ti	S	Fe
51.20	14.00	4.33	0.20	0.18	0.14



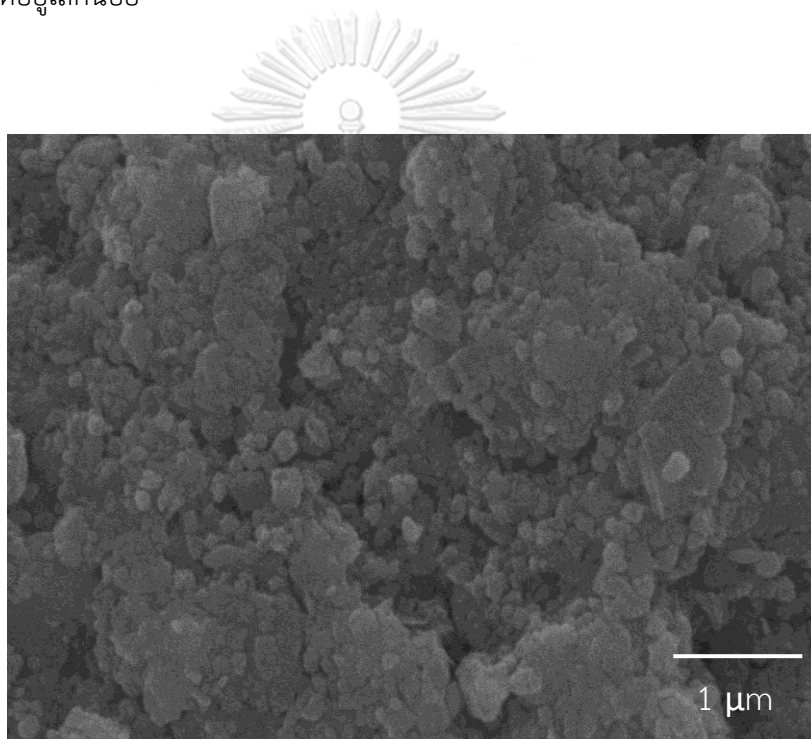
การวิเคราะห์เฟสของผงรวมตัวของแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วด้วยเทคนิค XRD พบเฟสหลักเป็นเฟสของสปิเนลสังกะสีแมงกานีสออกไซด์ ( $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ ) มีแกรไฟต์ (Graphite) เป็นเฟสรอง และพบเฟสของสังกะสีออกไซด์ ( $\text{ZnO}$ ) เพียงเล็กน้อย โดยเหตุผลที่เฟสของสปิเนลสังกะสีแมงกานีสออกไซด์และแกรไฟต์ มีอัตราส่วนที่สูงกว่าสังกะสีออกไซด์ นั้นมาจากในผงรวมตัวของแบตเตอรี่แอลคาไลน์ในข้อนี้ มีอัตราส่วนปริมาณที่มากกว่าขั้วแอโนด ทำให้เฟสของสปิเนลสังกะสีแมงกานีสออกไซด์และแกรไฟต์มีอัตราส่วนที่มากกว่าดังรูปที่ 4.1



รูปที่ 4.1 เฟสของผงรวมตัวของแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้ว

การวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคและองค์ประกอบทางเคมีของแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วด้วยเทคนิค SEM-EDS พบว่าโครงสร้างจุลภาคส่วนใหญ่ประกอบด้วยอนุภาคที่มีลักษณะทรงกลมเป็นส่วนมากและมีลักษณะแบนเป็นส่วนน้อย ดังแสดงในรูปที่ 4.2 โดยคาดว่าอนุภาคทรงกลมคือสปิเนลสังกะสีแมงกานีสออกไซด์และลักษณะแบนคือแกรไฟต์ ซึ่งรูปร่างและลักษณะโครงสร้างพื้นผิวของสปิเนลสังกะสีแมงกานีสออกไซด์และแกรไฟต์นั้นตรงกับงานวิจัยที่ได้ศึกษาก่อนหน้า<sup>[35,36]</sup> ในส่วนของการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค EDS ได้ผลดังตารางที่ 4.2 ซึ่งสอดคล้องกับการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค XRF คือพบว่าในผงแบตเตอรี่รวม

ขี้มีธาตุแมงกานีสมากที่สุดคือ 66.98% โดยน้ำหนักและธาตุสังกะสีเป็นอันดับรองลงมาที่ 11.06% นอกจากนั้นยังพบธาตุโพแทสเซียมที่คาดว่ามาจากอิเล็กทรอนิกส์ ออกซิเจนและคาร์บอนที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักที่ 3.77%, 3.06%, และ 15.12% ตามลำดับ จากการวิเคราะห์องค์ประกอบเคมีทั้ง 2 เทคนิคสามารถสรุปได้ว่าในผงรวมขี้แบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ใช้งานแล้วมีองค์ประกอบของธาตุแมงกานีสมากที่สุด มีธาตุคาร์บอนรองลงมา มีสังกะสีและธาตุโลหะอื่น ๆ เป็นส่วนน้อย นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบผลจากการวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิค XRD จะพบว่าในแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วจะพบสปีเนลสังกะสีแมงกานีสออกไซด์เป็นเฟสหลักและพบแกรไฟต์เป็นเฟสรองโดยมีสังกะสีออกไซด์อยู่เล็กน้อย



รูปที่ 4.2 โครงสร้างจุลภาคของผงรวมขี้แบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้ว

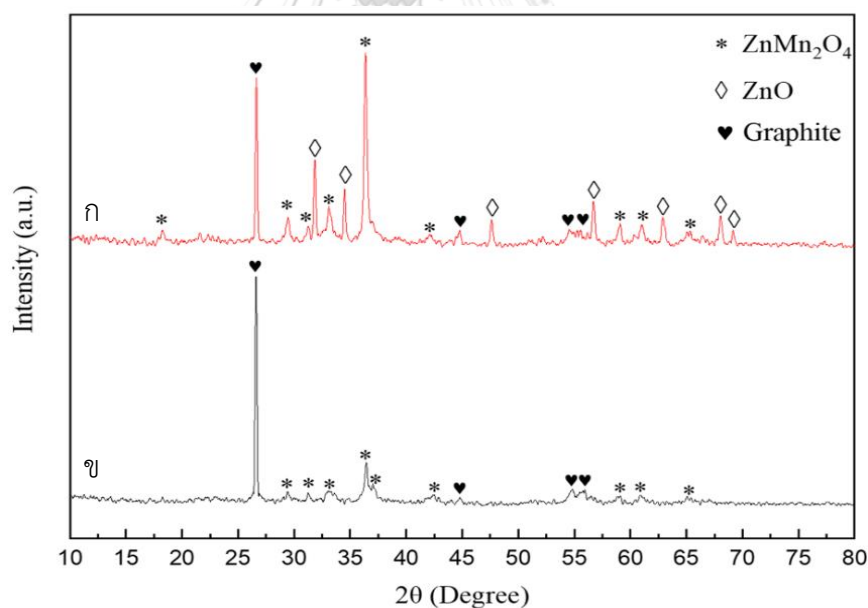
ตารางที่ 4.2 องค์ประกอบทางเคมีของแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วจากเทคนิค EDS

องค์ประกอบทางเคมี (wt%)				
Mn	Zn	K	O	C
66.98	11.06	3.77	3.06	15.12

#### 4.1.2 การชะละลายผงรวมตัวของแบตเตอรี่แอลคาไลน์ด้วยกรด การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของกากคาร์บอนและการสรุปผลการวิเคราะห์

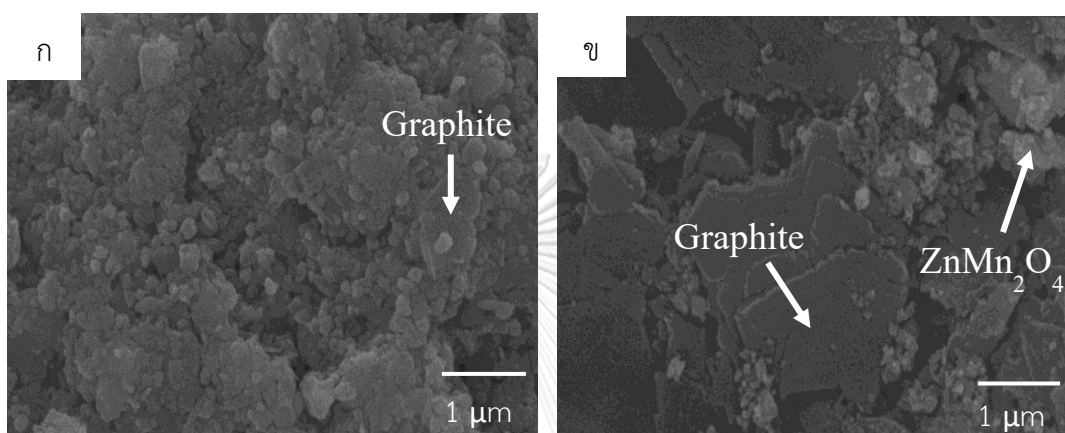
ขั้นตอนของการชะละลายด้วยกรดซัลฟิวริก ทางผู้วิจัยได้เลือกดำเนินการตามงานของผู้วิจัยก่อนหน้า<sup>[6,8,9,10]</sup> และเมื่อชะละลายด้วยกรดแล้วยังพบว่ามีกากชะละลายเหลืออยู่ ผู้วิจัยจึงได้ล้างทำความสะอาดและทำการวิเคราะห์กากคาร์บอนที่ได้จากการชะละลายเพิ่มเติม

การวิเคราะห์เฟสของกากคาร์บอนที่ได้จากการชะละลายเมื่อเปรียบเทียบกับผงรวมตัวของแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วด้วยเทคนิค XRD ในรูปที่ 4.3 (ก) พบว่าผงรวมตัวประกอบด้วยเฟสหลักเป็นสปีเนลสังกะสีแมงกานีสออกไซด์ โดยมีเฟสรองเป็นแกรไฟต์และมีเฟสของสังกะสีออกไซด์อยู่เพียงเล็กน้อย ในขณะที่เมื่อผ่านการชะละลายด้วยกรดแล้วในรูปที่ 4.3 (ข) พบว่ากากคาร์บอนมีเฟสหลักเป็นแกรไฟต์ และมีเฟสรองเป็นสปีเนลสังกะสีแมงกานีสออกไซด์ และไม่พบเฟสของสังกะสีออกไซด์เลย ซึ่งคาดว่าเนื่องจากสังกะสีออกไซด์ได้ทำปฏิกิริยากับกรดซัลฟิวริกกลายเป็นสังกะสีซัลเฟตซึ่งละลายน้ำ



รูปที่ 4.3 เฟสของ (ก) ผงรวมตัวของแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ใช้งานแล้ว (เส้นสีแดง) (ข) กากคาร์บอนจากการชะละลายด้วยกรด (เส้นสีดำ)

การวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคและองค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค SEM-EDS ของกากคาร์บอนที่ได้จากการชะละลายนั้นเมื่อเปรียบเทียบกับผงรวมขี้ในรูปที่ 4.4 พบสัญญาณทรงกลมของสปีเนลสังกะสีแมงกานีสออกไซด์ในอัตราส่วนที่ลดลงอย่างมาก และพบสัญญาณแบบแผ่นของแกรไฟต์เป็นหลักซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิค XRD



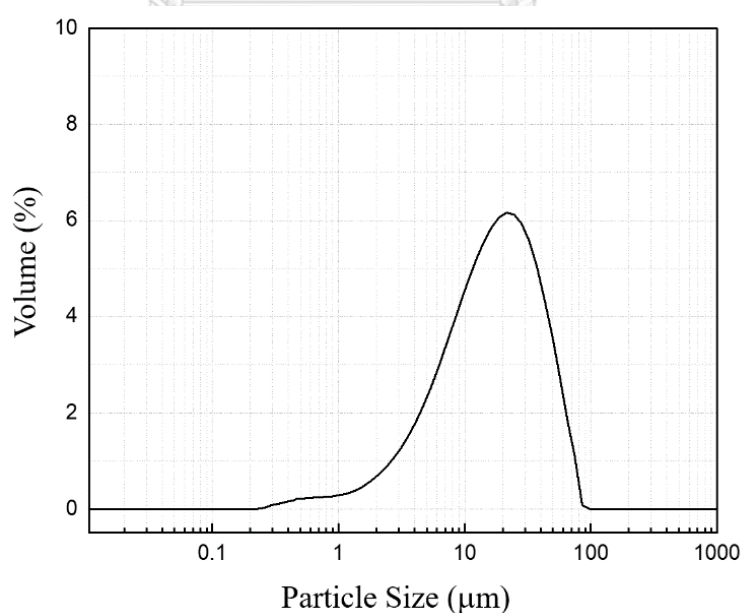
รูปที่ 4.4 โครงสร้างจุลภาคของ (ก) ผงรวมขี้แบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้ว  
(ข) กากคาร์บอนจากการชะละลายด้วยกรด

การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค EDS ในผงรวมขี้แบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วมีการพบธาตุหลักคือแมงกานีส, คาร์บอนและพบสังกะสีในอัตราส่วนที่น้อยในทางกลับกันเมื่อผ่านการชะละลายด้วยกรดแล้ว พบว่าธาตุหลักคือคาร์บอนและมีแมงกานีสและสังกะสีเป็นธาตุรอง ดังตารางที่ 4.3 โดยจากการวิเคราะห์นี้สามารถสรุปได้ว่า แบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วมีสปีเนลสังกะสีแมงกานีสออกไซด์เป็นเฟสหลักและมีแกรไฟต์เป็นเฟสรอง ซึ่งสอดคล้องกับผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ในขณะที่เมื่อผ่านการชะละลายด้วยกรดแล้วพบว่าคาร์บอนที่ไม่ละลายในกรดเป็นเฟสหลักและมีสังกะสีแมงกานีสไดออกไซด์ที่ละลายในกรดไม่หมดเป็นเฟสรอง

ตารางที่ 4.3 องค์ประกอบทางเคมีที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS ของผงรวมข้าวแบดเตอร์ี แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วและกากคาร์บอนที่ได้จากการชะละลายด้วยกรด

ชื่อตัวอย่าง	องค์ประกอบทางเคมี (wt%)				
	ธาตุ				
	Mn	Zn	K	O	C
ผงรวมข้าวแบดเตอร์ีแอลคาไลน์ที่ใช้งานแล้ว	66.98	11.06	3.77	3.06	15.12
กากคาร์บอนที่ได้จากการชะละลายด้วยกรด	17.64	10.02	-	4.31	67.78

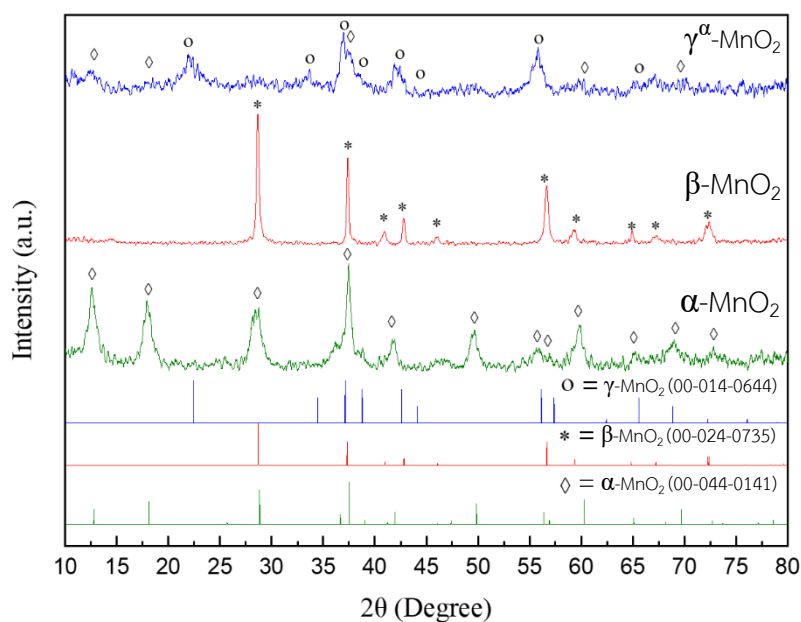
การวิเคราะห์ขนาดอนุภาคด้วยเทคนิค DLS จากรูปที่ 4.5 แสดงขนาดอนุภาคในรูปแบบ log scale พบว่าผงกากคาร์บอนมีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 0.22 – 74.3 ไมโครเมตรซึ่งมีขนาดอยู่ในช่วงเดียวกับงานวิจัยก่อนหน้าทำที่วิเคราะห์ขนาดอนุภาคของแกรไฟต์สังเคราะห์, คาร์บอนแบล็ก และคาร์บอนการค้ำที่ขนาดของคาร์บอนอยู่ในช่วง 25-30<sup>[12]</sup>, 0.2-2<sup>[18]</sup> และ 0-75<sup>[37]</sup> ไมโครเมตร ตามลำดับและในการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะด้วยเทคนิค BET กากคาร์บอนที่ได้จากการชะละลายมีพื้นที่ผิวจำเพาะอยู่ที่ 54 m<sup>2</sup>/g ซึ่งถือว่าอยู่ในช่วงเดียวกับในงานวิจัยก่อนหน้าที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะของคาร์บอนอยู่ในช่วงตั้งแต่ 3 - 1000 m<sup>2</sup>/g<sup>[12,18, 37]</sup>



รูปที่ 4.5 ขนาดอนุภาคของกากคาร์บอนที่ทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DLS

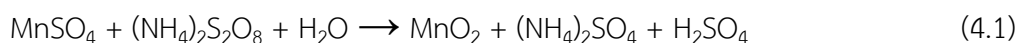
#### 4.2 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของ $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>, $\beta$ -MnO<sub>2</sub> และ $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub>

ผลของการตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิค XRD ของ  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>,  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> และ  $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub> ที่สังเคราะห์ได้จากผงรวมตัวของแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้ว แสดงให้เห็นดังรูปที่ 4.6



รูปที่ 4.6 เฟสของแมงกานีสไดออกไซด์  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>,  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> และ  $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub>

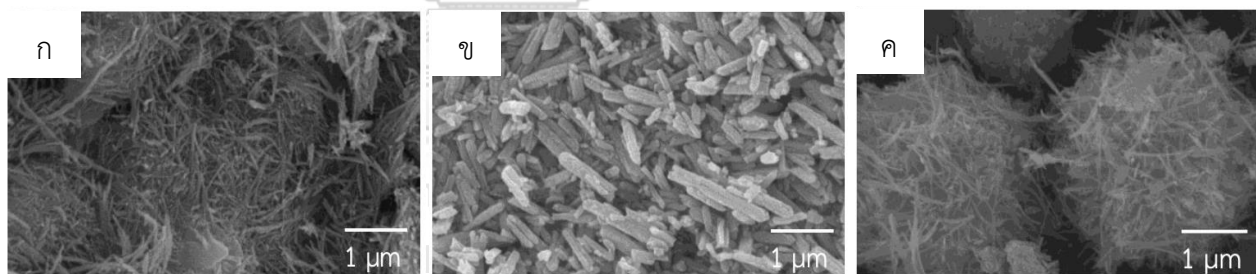
ผลการวิเคราะห์เฟสของแมงกานีสไดออกไซด์แสดงให้เห็นว่าสามารถสังเคราะห์  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> และ  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> ที่เป็นเฟสบริสุทธิ์และเป็นเฟสหลักเฟสเดียว ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้า<sup>[9,10,16,17]</sup> แต่ใน  $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub> พบการเกิดเฟส  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> เป็นเฟสหลัก และมีเฟสรองเป็น  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> โดยพบว่าเฟส  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> มีโครงสร้างที่เสถียรกว่าเฟส  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> แต่เนื่องจากในอุณหภูมิ, ความเป็นกรดที่ต่ำ<sup>[10]</sup> และการที่ในการสังเคราะห์เฟส  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> จะได้สารประกอบแอมโมเนียมซัลเฟตเป็นผลิตภัณฑ์ร่วมที่มีส่วนช่วยอย่างมากในการเกิดเฟส  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> ทำให้  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> กลายเป็นเฟสหลักและ  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> เป็นเฟสรอง โดยในการสังเคราะห์เฟส  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> มีปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นดังแสดงในสมการที่ 4.1



งานวิจัยก่อนหน้าของ Wang และคณะ<sup>[38]</sup> ที่พบว่า  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> และ  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> นั้นมีโครงสร้างที่เสถียรทำให้ออกตัวได้ง่ายกว่า  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> และแอมโมเนียมซัลเฟตเป็นกุญแจสำคัญในการเกิด  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> เนื่องจากช่วยให้โครงสร้างของ  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> เกิดได้ง่ายขึ้น นอกจากนั้นยังกล่าวว่าการเกิดเฟส

โครงสร้างต่าง ๆ ของแมงกานีสไดออกไซด์ขึ้นอยู่กับทั้งอุณหภูมิ ความดัน และความเข้มข้นของไอออน

การวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคกับองค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค SEM-EDS พบว่าจากรูปที่ 4.7 แสดงโครงสร้างจุลภาคของตัวอย่าง  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>,  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> และ  $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub> ที่สังเคราะห์ได้จากแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วที่ผ่านการบดและร่อนที่ 325 mesh รูปที่ 4.7 (ก)  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> แสดงโครงสร้างแบบกลุ่มก้อนของเส้นใยนาโนของ  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> เพียงแบบเดียว จึงสามารถสรุปได้จากทั้งผล XRD และ SEM ว่าสามารถสังเคราะห์  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> ที่เป็นเฟสบริสุทธิ์ได้ รูปที่ 4.8 (ข)  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> พบลักษณะโครงสร้างจุลภาคแบบแท่งนาโนของ  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> เป็นรูปทรงแท่งขนาดสั้น ๆ แบบเดียวกัน ทำให้สรุปได้ว่าสามารถสังเคราะห์  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> ที่เป็นเฟสบริสุทธิ์ได้เช่นเดียวกันและรูปที่ 4.8 (ค)  $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub> พบโครงสร้างกลุ่มก้อนทรงกลมแบบเม่นทะเลนาโนของ  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> ผสมด้วยโครงสร้างแบบเส้นใยนาโนของ  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> สอดคล้องกับผล XRD ที่พบ  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> เป็นเฟสรองใน  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> ที่สังเคราะห์ได้ โดยจากการเปรียบเทียบกับงานวิจัยก่อนหน้า<sup>[16,9,10]</sup> พบว่าสามารถสังเคราะห์  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> และ  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> ได้มีลักษณะโครงสร้างจุลภาคที่ตรงกันแต่ใน  $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub> ที่พบเฟสของ  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> เป็นเฟสหลักและ  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> เป็นเฟสรอง



รูปที่ 4.7 โครงสร้างจุลภาคของแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากแบตเตอรี่แอลคาไลน์

(ก)  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> (ข)  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> (ค)  $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub>

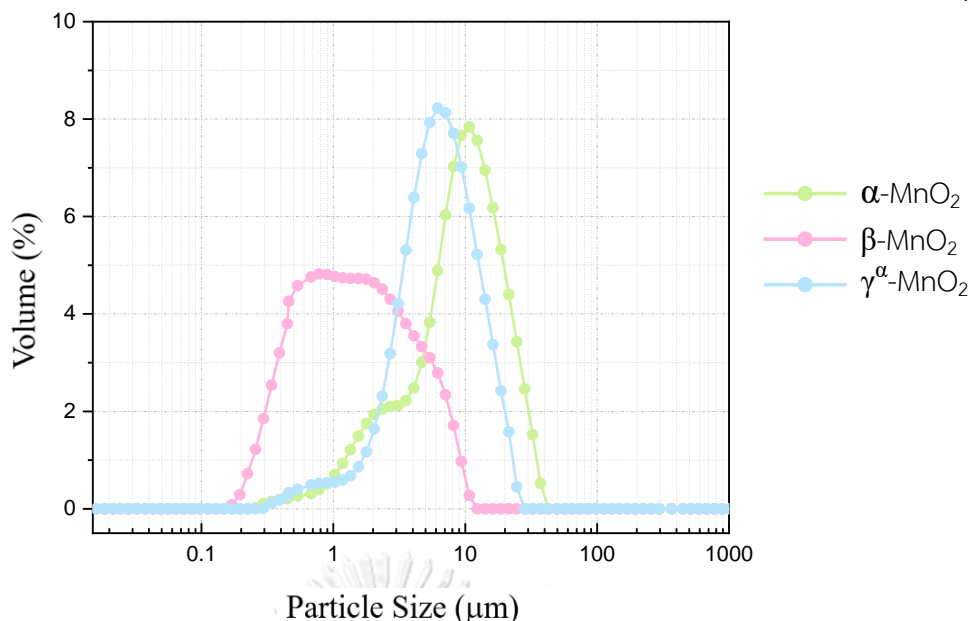
ผลการวิเคราะห์สารประกอบด้วยเทคนิค EDS ดังแสดงในตารางที่ 4.4 พบว่าสามารถสังเคราะห์  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>,  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>, และ  $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub> ได้โดยไม่พบการเจือปนของธาตุอื่น

ตารางที่ 4.4 องค์ประกอบทางเคมีที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS ของแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้

ชื่อตัวอย่าง	องค์ประกอบทางเคมี (wt%)	
	Mn	O
$\alpha$ -MnO <sub>2</sub>	61.62	38.38
$\beta$ -MnO <sub>2</sub>	58.89	41.11
$\gamma^{\alpha}$ -MnO <sub>2</sub>	77.62	22.38

การวิเคราะห์ขนาดอนุภาคของแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ในรูปแบบที่ 4.8 พบว่าอนุภาคของ  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคแบบ bimodal คือที่ช่วงประมาณ 0.25 – 2.35 ไมโครเมตรและที่ช่วงประมาณ 2.35 – 37.2 ไมโครเมตร โดยเมื่อวิเคราะห์ผลพร้อมกับรูป SEM ทำให้เห็นได้ว่าขนาดอนุภาคของ  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> ช่วงที่มีขนาดใหญ่ขึ้นอาจเกิด agglomeration ของเส้นใยนาโนส่วนในช่วงที่มีขนาดเล็กอาจจะเป็นขนาดอนุภาคของเส้นใยนาโนที่ไม่ได้รวมกลุ่มกัน  $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub> มีลักษณะการกระจายตัวของขนาดอนุภาคแบบ bimodal เช่นเดียวกับ  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> และมีขนาดอนุภาคโดยรวมอยู่ในช่วง 0.29 -24.6 ไมโครเมตร ส่วน  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> มีขนาดอนุภาคอยู่ระหว่างช่วง 0.17 - 10.14 ไมโครเมตรโดยมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคอย่างต่อเนื่องแสดงให้เห็นว่าโครงสร้างแบบแท่งนาโนมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่ต่ำกว่าเส้นใยนาโนและเม่นทะเลนาโน และเมื่อนำทั้งสามตัวอย่างมาเปรียบเทียบกันจะสามารถเรียงลำดับช่วงขนาดอนุภาคโดยเฉลี่ยจากมากไปน้อยได้ดังนี้  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>  $\approx$   $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub> >  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> โดยเหตุผลหลักที่ทำให้ช่วงขนาดอนุภาคของแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีขนาดใหญ่คือจากการรวมตัวของอนุภาคแมงกานีสไดออกไซด์เป็นหลัก





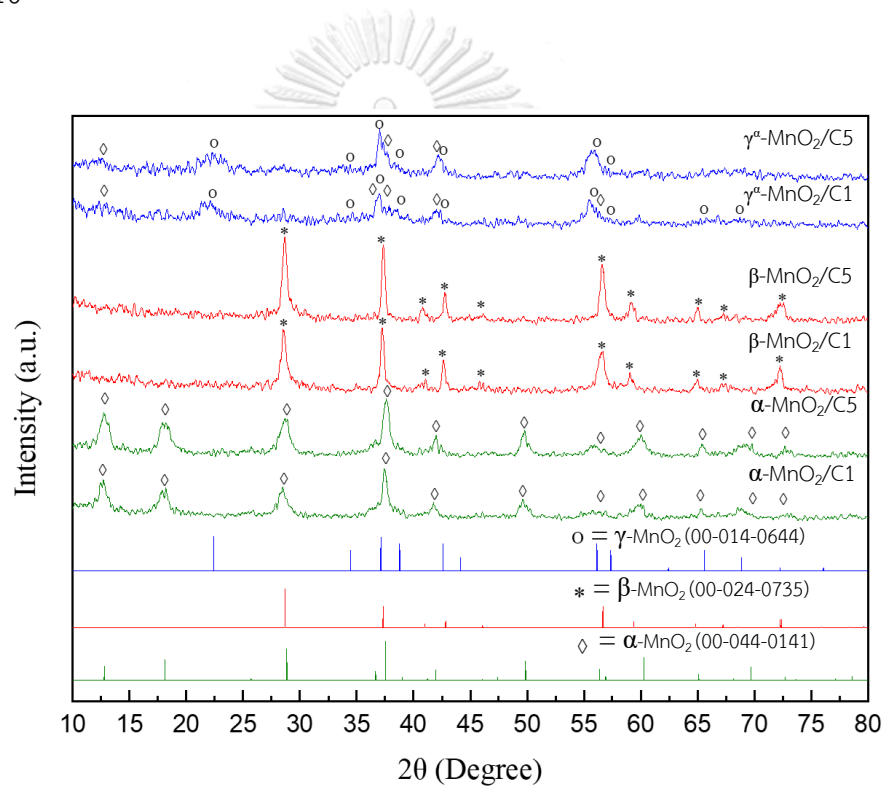
รูปที่ 4.8 กราฟแสดงขนาดอนุภาคของ  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>,  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> และ  $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub>

การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะของแมงกานีสไดออกไซด์ด้วยเทคนิค BET พบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะของ  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>,  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>, และ  $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub> มีค่าอยู่ที่ 82.96 m<sup>2</sup>/g, 11.08 m<sup>2</sup>/g, และ 76.91 m<sup>2</sup>/g ตามลำดับ โดยพบว่า  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงที่สุดแม้ว่าจะเกิดการรวมตัวกันของเส้นใย แต่เนื่องจากเส้นใยนาโนที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง แม้มีการรวมตัวกันของเส้นใยนาโนก็ยังส่งผลให้มีพื้นที่ผิวจำเพาะที่สูงเช่นเดียวกับ  $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub> ที่มีโครงสร้างจุลภาคแบบเม่นทะเลนาโนผสมกับเส้นใยนาโน สำหรับ  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> ที่แม้ว่าจะมีการกระจายของอนุภาคที่ดีกว่าแต่เนื่องจากโครงสร้างแบบแท่งนาโนมีพื้นที่ผิวจำเพาะของแต่ละอนุภาคโดยรวมต่ำกว่า จึงทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะมีค่าต่ำกว่าแมงกานีสไดออกไซด์ในเฟสอื่น ๆ

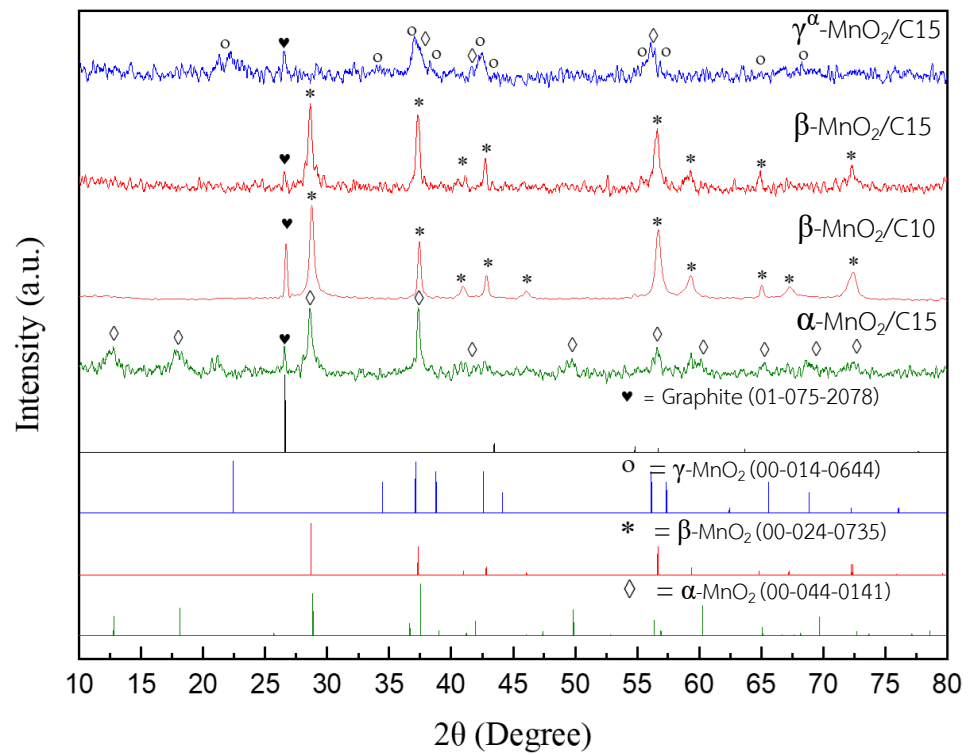
เมื่อเปรียบเทียบกับผู้วิจัยก่อนหน้า กมลพรรณ มโนวิไลกุล<sup>[9]</sup> ที่ได้ทำการสังเคราะห์  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>,  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> และ  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> ที่มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะอยู่ที่ 76.5, 13.3 และ 61.9 m<sup>2</sup>/g, ชัยรัชช ไวยคณี<sup>[10]</sup> ที่ทำการสังเคราะห์  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>, และ  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะอยู่ที่ 75.98 และ 100.63 m<sup>2</sup>/g และในงานวิจัยของ Su และคณะ<sup>[39]</sup> ที่สังเคราะห์  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> ที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะอยู่ที่ 14.99 m<sup>2</sup>/g โดยพบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะของแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากงานวิจัยนี้มีค่าอยู่ในช่วงใกล้เคียงกับของงานวิจัยที่ผ่านมาที่ใช้กระบวนการไฮโดรเทอร์มัลและสารตั้งต้นที่ใกล้เคียงกัน ในการสังเคราะห์

#### 4.3 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและประสิทธิภาพการกักเก็บแมงกานีสของ $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/C, $\beta$ -MnO<sub>2</sub>/C และ $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub>/C

ผลการวิเคราะห์เฟสของวัสดุเชิงประกอบ  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/C,  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>/C และ  $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub>/C ด้วยเทคนิค XRD รูปที่ 4.9 – 4.10 แสดงเฟสของวัสดุเชิงประกอบ  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/C1- C5,  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>/C1 - C5 และ  $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub>/C1- C5 เช่นเดียวกับ  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>,  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> และ  $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub> ตามลำดับ เนื่องจากการใส่คาร์บอนในอัตราส่วนที่ต่ำจึงไม่พบเฟสของแกรไฟต์ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD แต่เมื่อเพิ่มอัตราส่วนคาร์บอนตั้งแต่ C10 เป็นต้นไปจะเริ่มพบเฟสแกรไฟต์ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ดังรูปที่ 4.10

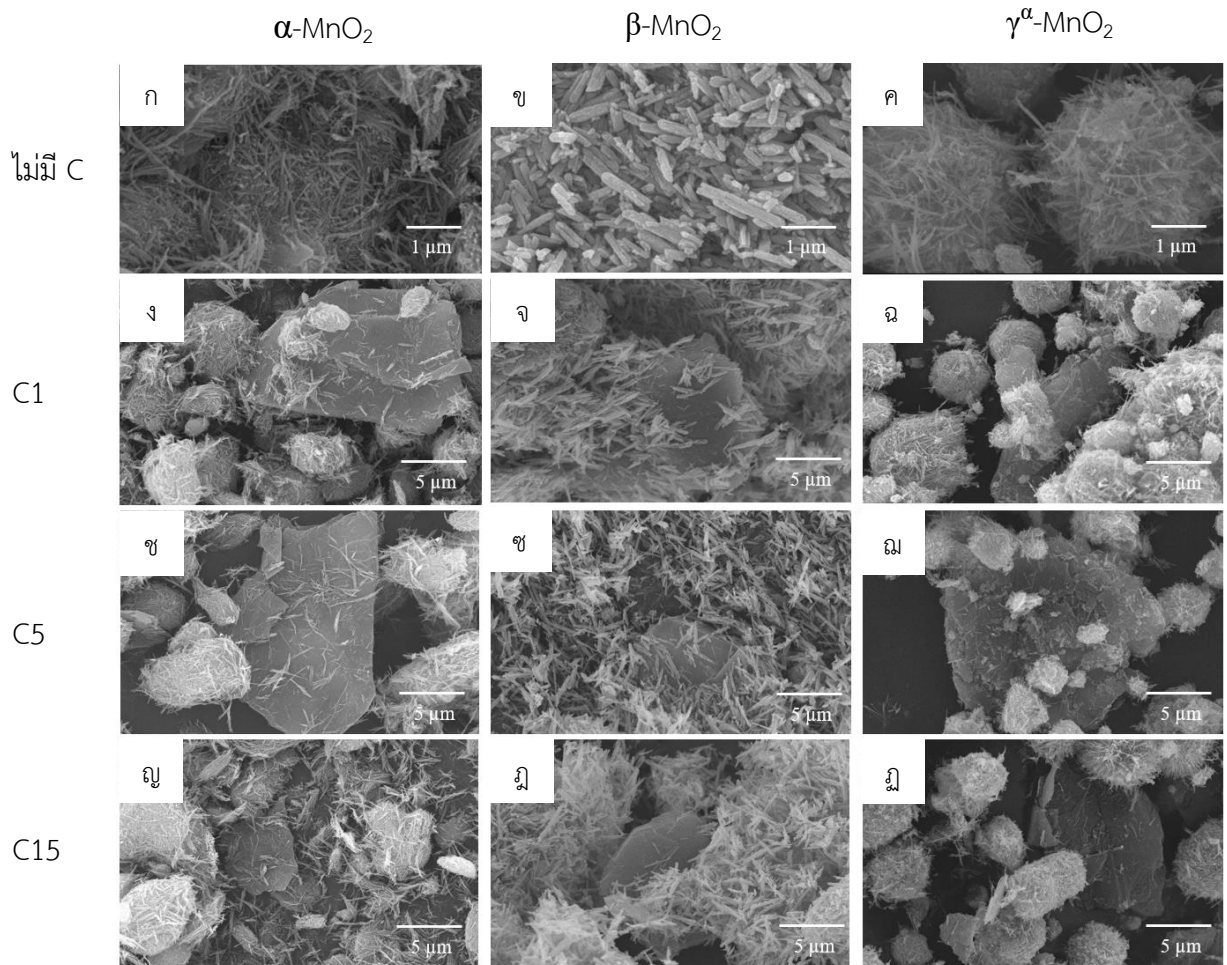


รูปที่ 4.9 เฟสของวัสดุเชิงประกอบ  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/C1, C5 ,  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>/C1, C5 และ  $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub>/C1, C5



รูปที่ 4.10 เฟสของวัสดุเชิงประกอบ  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/C15 ,  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>/C10,C15 และ  $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub>/C15

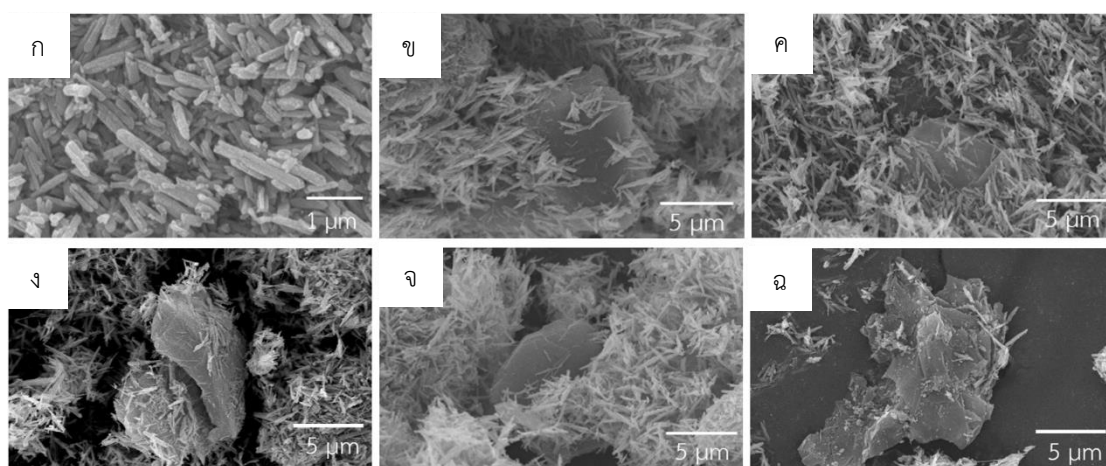
การวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคและองค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค SEM-EDS ของแมงกานีสไดออกไซด์และวัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอน ในอัตราส่วนผสมคาร์บอน C1 - C15 แสดงดังรูปที่ 4.11



รูปที่ 4.11 โครงสร้างจุลภาคของวัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอน (ก)  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> (ข)  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> (ค)  $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub> (ง)  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/C1 (จ)  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>/C1 (ฉ)  $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub>/C1 (ช)  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/C5 (ซ)  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>/C5 (ฌ)  $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub>/C5 (ญ)  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/C15 (ฎ)  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>/C15 (ฏ)  $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub>/C15

ในรูปที่ 4.11 (ก)-(ค) แสดงภาพโครงสร้างจุลภาคของ  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>,  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> และ  $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub> ของแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้เพื่อเปรียบเทียบกับวัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอนในรูปที่ 4.11 (ง)-(ฏ) พบว่าการผสมกาคาร์บอนจะส่งผลให้อนุภาคของแมงกานีสไดออกไซด์เกิดการกระจายตัวมากขึ้น โดยอนุภาคของ  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/C,  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>/C และ  $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub>/C จะประกอบไปด้วย 2 ส่วนคือ 1. อนุภาควัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์บนกาคาร์บอน 2. อนุภาคของแมงกานีสไดออกไซด์ที่เกิดอย่างอิสระ

ในรูปที่ 4.12 แสดงโครงสร้างจุลภาคโดยเฉพาะของ  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  และ  $\beta$ - $\text{MnO}_2/\text{C}$  ซึ่งพบว่าลักษณะของโครงสร้างจุลภาคแบบแท่งนาโนในรูปที่ 4.12 (ก) เมื่อเปรียบเทียบกับรูป 4.12 (ข)-(จ) จะพบว่าอนุภาคของ  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  ในตัวอย่าง  $\beta$ - $\text{MnO}_2/\text{C}$  มีการกระจายตัวของอนุภาคที่ดีกว่า  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  ในอัตราส่วนคาร์บอนที่ C1-C10 ดังรูปที่ 4.12 (ข)-(ง) แต่เมื่อมีอัตราส่วนของกากคาร์บอนที่สูงถึง C15 ดังตัวอย่างที่ 4.12 (จ) จะพบว่ามีการกระจายตัวของอนุภาค  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  จะลดต่ำลง



รูปที่ 4.12 โครงสร้างจุลภาคของ  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  และ  $\beta$ - $\text{MnO}_2/\text{C}$  (ก)  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  (ข)  $\beta$ - $\text{MnO}_2/\text{C}1$  (ค)  $\beta$ - $\text{MnO}_2/\text{C}5$  (ง)  $\beta$ - $\text{MnO}_2/\text{C}10$  (จ)  $\beta$ - $\text{MnO}_2/\text{C}15$  (ฉ)  $\beta$ - $\text{MnO}_2 + \text{C}5$

การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค EDS พบว่าสามารถสังเคราะห์วัสดุเชิงประกอบ  $\alpha$ - $\text{MnO}_2/\text{C}$ ,  $\beta$ - $\text{MnO}_2/\text{C}$  และ  $\gamma^{\text{II}}$ - $\text{MnO}_2/\text{C}$  มีความบริสุทธิ์สูงโดยไม่พบธาตุอื่นเจือปน ดังที่แสดงในตารางที่ 4.5 แต่จากผลการวิเคราะห์ EDS ไม่สามารถใช้ในการประมาณอัตราส่วนของคาร์บอนในวัสดุเชิงประกอบได้อย่างแม่นยำ เนื่องจากอัตราส่วนของคาร์บอนขึ้นอยู่กับบริเวณที่ใช้วิเคราะห์และมีการใช้แผ่นเทปคาร์บอนในอุปกรณ์วิเคราะห์เช่นกัน ทางผู้วิจัยจึงตั้งสมมุติฐานว่าคาร์บอนที่ใส่ไม่เกิดการสูญสลายในขั้นตอนไฮโดรเทอร์มัล ทำให้น้ำหนักของคาร์บอนที่ใส่ก่อนสังเคราะห์ด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มัลและหลังสังเคราะห์มีปริมาณเท่าเดิม

ตารางที่ 4.5 องค์ประกอบทางเคมีที่ทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS ของวัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอนที่สังเคราะห์ได้

ตัวอย่าง	องค์ประกอบทางเคมี (wt%)		
	Mn	O	C
$\alpha$ -MnO <sub>2</sub> /C1	59.33	33.82	6.85
$\alpha$ -MnO <sub>2</sub> /C5	61.18	31.78	7.04
$\alpha$ -MnO <sub>2</sub> /C15	14.43	33.52	52.05
$\beta$ -MnO <sub>2</sub> /C1	66.07	30.60	3.33
$\beta$ -MnO <sub>2</sub> /C5	49.20	36.96	13.84
$\beta$ -MnO <sub>2</sub> /C10	23.05	38.51	38.44
$\beta$ -MnO <sub>2</sub> /C15	42.91	27.04	30.05
$\gamma^{\alpha}$ -MnO <sub>2</sub> /C1	49.18	29.64	21.18
$\gamma^{\alpha}$ -MnO <sub>2</sub> /C5	68.28	26.67	5.05
$\gamma^{\alpha}$ -MnO <sub>2</sub> /C15	30.63	42.14	27.23

ผู้วิจัยได้นำตัวอย่างกลุ่ม  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/C ได้แก่ตัวอย่าง  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/C1,  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/C5 และ  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/C15 ไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง CHNS/O Analyzer โดยสามารถสรุปผลของอัตราส่วนคาร์บอนในวัสดุเชิงประกอบ  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/C ดังตารางที่ 4.6 ซึ่งจะเห็นได้ว่าอัตราส่วนของคาร์บอนที่วัดได้มีค่าใกล้เคียงหรือน้อยกว่าอัตราส่วนที่ใส่ลงไป ซึ่งอาจมาจากการสูญเสียคาร์บอนหลังขั้นตอนการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มัลที่มีการล้างทำความสะอาดและกรองด้วยกระดาษกรอง ซึ่งอาจส่งผลให้สูญเสียคาร์บอนไปบางส่วนเนื่องจากมีอัตราส่วนที่น้อย

ตารางที่ 4.6 อัตราส่วนของคาร์บอนในวัสดุเชิงประกอบ  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/C วิเคราะห์ด้วยเทคนิค CHNS/O Analyzer

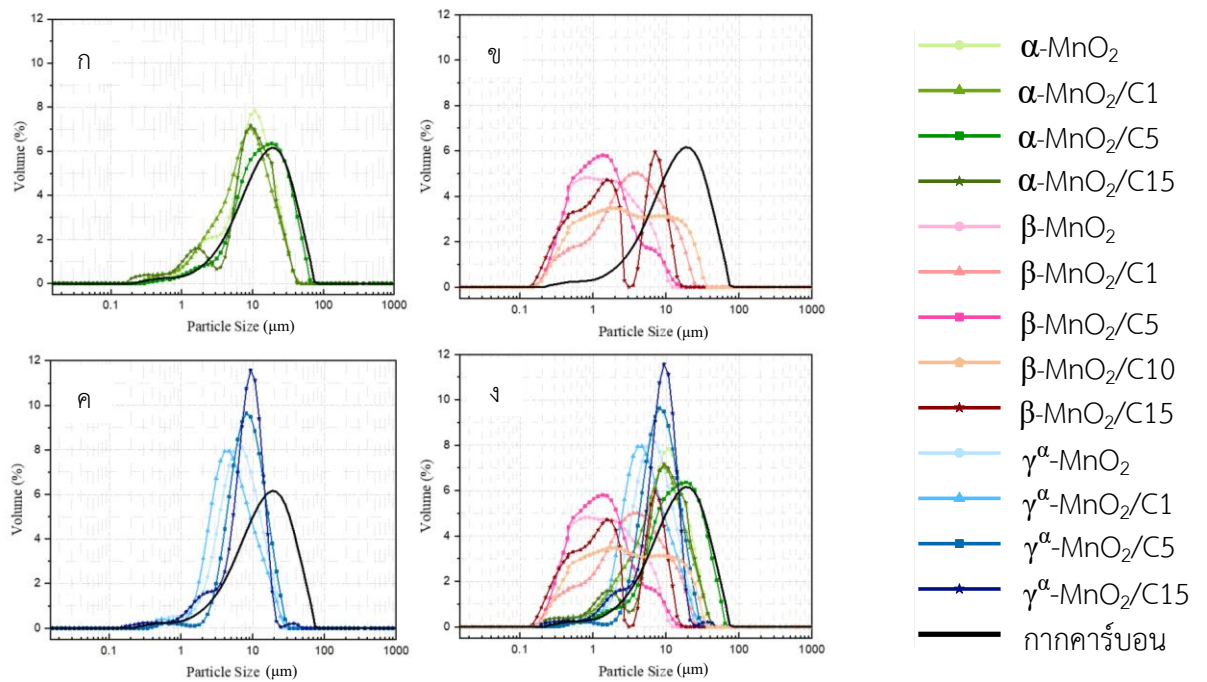
ชื่อตัวอย่าง	Carbon (wt%) (As prepared)	Carbon (wt%) (From CHNS/O Analyzer)
$\alpha$ -MnO <sub>2</sub> /C1	1.14	1.10
$\alpha$ -MnO <sub>2</sub> /C5	5.61	2.56
$\alpha$ -MnO <sub>2</sub> /C15	17.07	5.55

การวัดขนาดอนุภาคด้วยเทคนิค DLS ดังแสดงในรูป 4.13 อนุภาคของ  $\alpha\text{-MnO}_2$  และวัสดุเชิงประกอบ  $\alpha\text{-MnO}_2/\text{C}$  จะมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่ใกล้เคียงกันในรูปที่ 4.13 (ก) และการผสมภาคคาร์บอนไม่ได้เปลี่ยนขนาดอนุภาคของ  $\alpha\text{-MnO}_2/\text{C}$  อย่างมีนัยสำคัญ โดยพบว่า  $\alpha\text{-MnO}_2/\text{C}$  มีการกระจายขนาดอนุภาคแบบ bimodal ที่อยู่ในช่วง 0.17- 2.35 ไมโครเมตร และในช่วง 2.69 – 64.7 ไมโครเมตร ขนาดอนุภาคในช่วงแรกคือขนาดอนุภาคของ  $\alpha\text{-MnO}_2$  ที่กระจายตัวอยู่ และในช่วงหลังที่ขนาดอนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้นนั้น คาดว่าเกิดจากการรวมตัวของอนุภาคของ  $\alpha\text{-MnO}_2$  เกิดบนแผ่นคาร์บอนผสมกับขนาดอนุภาคของ  $\alpha\text{-MnO}_2$  ที่รวมกลุ่มกันซึ่งจะมีขนาดที่ใกล้เคียงกับขนาดอนุภาคของภาคคาร์บอน (ที่มี  $\alpha\text{-MnO}_2$  เกาะบนผิว)

เนื่องจาก  $\beta\text{-MnO}_2$  มีการกระจายตัวของอนุภาคที่ดีและมีอัตราส่วนในช่วงอนุภาคขนาดเล็ก (0.17-2.35 ไมโครเมตร) สูงกว่าเฟสอื่น เมื่อเพิ่มภาคคาร์บอนที่มีช่วงขนาดอนุภาคที่ใหญ่กว่าขนาดอนุภาคโดยรวมของ  $\beta\text{-MnO}_2$  รูปที่ 4.13 (ข) จึงพบว่าการเพิ่มขึ้นของปริมาณภาคคาร์บอนจะส่งผลให้อัตราส่วนของอนุภาคในช่วงที่มีขนาดใหญ่ค่อย ๆ เพิ่มขึ้น

อนุภาคของ  $\gamma^{\alpha}\text{-MnO}_2$  มีการรวมตัวกันเช่นเดียวกับ  $\alpha\text{-MnO}_2$  ทำให้พบว่าอัตราส่วนอนุภาคส่วนใหญ่อยู่ในช่วง 4.08-10.74 ไมโครเมตรเมื่อเพิ่มภาคคาร์บอนที่อัตราส่วน C1 อาจทำให้มีการกระจายตัวของ  $\gamma^{\alpha}\text{-MnO}_2$  ได้ดีขึ้นเล็กน้อยสังเกตได้จากช่วงขนาดอนุภาคของ  $\gamma^{\alpha}\text{-MnO}_2/\text{C1}$  ที่มีขนาดเล็กน้อยกว่า  $\gamma^{\alpha}\text{-MnO}_2$  ในขณะที่เมื่อผสมภาคคาร์บอนมากขึ้นจะทำให้อนุภาคเริ่มรวมตัวกันมากขึ้น ซึ่งเห็นได้จากการเคลื่อนที่ของพีคไปทางขวาในรูปที่ 4.13 (ค) เนื่องจากมีปริมาณอัตราส่วนคาร์บอนที่เพิ่มมากขึ้น

ในรูปที่ 4.13 (ง) แสดงช่วงขนาดอนุภาครวมของทุกตัวอย่าง โดยพบว่า  $\beta\text{-MnO}_2$  และ  $\beta\text{-MnO}_2/\text{C}$  มีช่วงอัตราส่วนอนุภาคที่อยู่ในช่วงอนุภาคขนาดเล็กกว่า 3 ไมโครเมตรอยู่มากที่สุด  $\gamma^{\alpha}\text{-MnO}_2$  และ  $\gamma^{\alpha}\text{-MnO}_2/\text{C}$  มีอัตราส่วนของอนุภาคในช่วงดังกล่าวรองลงมา  $\alpha\text{-MnO}_2$  และ  $\alpha\text{-MnO}_2/\text{C}$  มีช่วงขนาดอนุภาคใหญ่ที่สุดซึ่งแสดงว่าเกิดการรวมกลุ่มกันของแมงกานีสไดออกไซด์



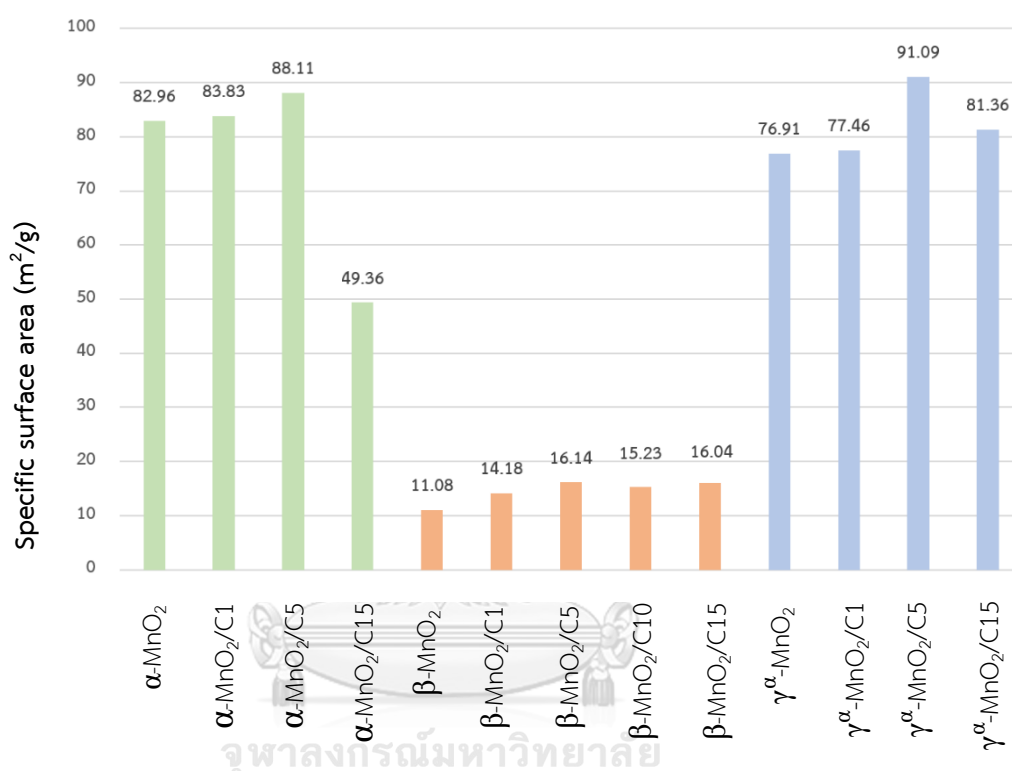
รูปที่ 4.13 กราฟแสดงขนาดอนุภาคแมงกานีสไดออกไซด์และวัสดุเชิงประกอบ (ก) ตัวอย่างกลุ่ม  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> (ข) ตัวอย่างกลุ่ม  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> (ค) ตัวอย่างกลุ่ม  $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub> และ (ง) สรุปรวมขนาดอนุภาค

การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะด้วยเทคนิค BET ดังรูปที่ 4.14 ทำให้เห็นว่าการผสมกากคาร์บอนในวัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอน ส่งผลต่อค่าพื้นที่ผิวจำเพาะที่วัดได้ โดยจะเห็นว่าในตัวอย่าง  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> และ  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/C การผสมกากคาร์บอนที่อัตราส่วน C1 - C5 มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะที่ใกล้เคียงกัน เนื่องจากไม่พบการกระจายตัวของอนุภาคที่แตกต่างกันจากการวิเคราะห์ขนาดอนุภาคด้วยเทคนิค DLS แต่เมื่อผสมกากคาร์บอนที่อัตราส่วน C15 พบว่าค่าพื้นที่ผิวจำเพาะจะลดลง คาดว่าเกิดจากอัตราส่วนของคาร์บอนที่เพิ่มขึ้นในขณะที่อัตราส่วนของแมงกานีสไดออกไซด์น้อยลง ทำให้ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะที่ได้เริ่มมีค่าใกล้เคียงกับค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของคาร์บอน โดยพื้นที่ผิวจำเพาะของคาร์บอนมีค่าอยู่ที่ 53.83 m<sup>2</sup>/g ในขณะที่  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> มีพื้นที่ผิวจำเพาะอยู่ที่ 82.96 m<sup>2</sup>/g

ส่วนในตัวอย่างที่  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> และ  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>/C ซึ่งพบว่า การใส่กากคาร์บอนทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะของ  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>/C เพิ่มขึ้นเล็กน้อย ทั้งนี้เกิดจากพื้นที่ผิวจำเพาะของคาร์บอนที่สูงกว่า  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> การเพิ่มอัตราส่วนของกากคาร์บอน จึงส่งผลให้พื้นที่ผิวจำเพาะโดยรวมเพิ่มขึ้น ในขณะที่  $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub>/C มีพื้นที่ผิวจำเพาะมากกว่า  $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub> และมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อกากคาร์บอนเพิ่มขึ้นในช่วง C1-C5



แสดงให้เห็นว่า การใส่กากคาร์บอนที่อัตราส่วนดังกล่าวอาจช่วยในการกระจายตัวของอนุภาค  $\gamma^{\alpha}$ - $\text{MnO}_2$  ได้ดีขึ้น ซึ่งสามารถเห็นได้จากกราฟขนาดอนุภาคในรูปที่ 4.13 (ค) และสังเกตได้จากรูปถ่ายโครงสร้างจุลภาคในรูปที่ 4.11 ที่พบว่ากลุ่มอนุภาคเม่นทะเลเลนาโนของ  $\gamma^{\alpha}$ - $\text{MnO}_2$  จะมีการกระจายตัวที่ดีขึ้นเมื่อผสมกากคาร์บอนที่ C1 และ C5 แต่เมื่อเพิ่มอัตราส่วนคาร์บอนเป็น C15 จะพบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะลดลงเล็กน้อยเนื่องจากอัตราส่วนของคาร์บอนที่มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะต่ำกว่าเพิ่มมากขึ้น

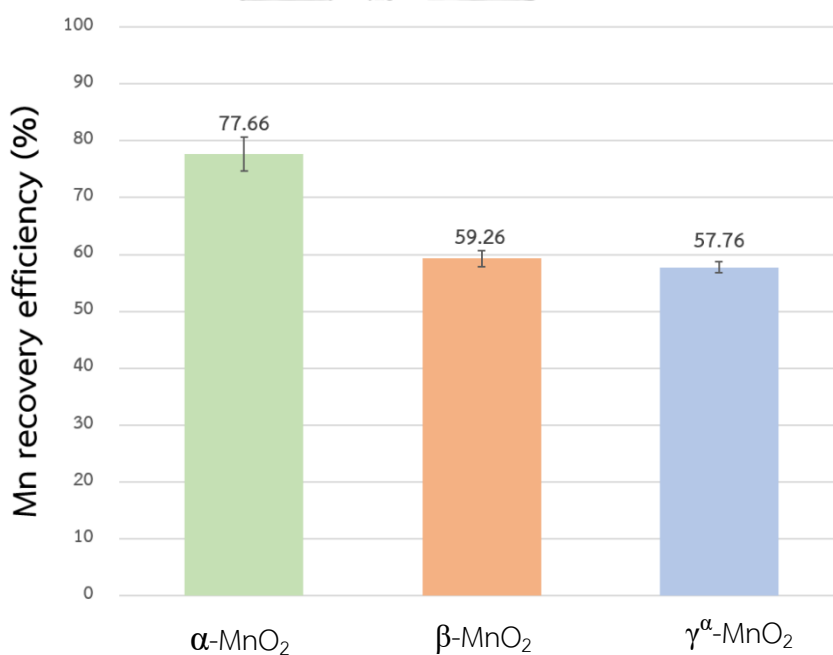


รูปที่ 4.14 กราฟแสดงพื้นที่ผิวจำเพาะของแมงกานีสไดออกไซด์และวัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอน

#### 4.4 ประสิทธิภาพการกักเก็บแมงกานีส

รูปที่ 4.15 แสดงประสิทธิภาพการกักเก็บแมงกานีสของ  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ ,  $\beta$ - $\text{MnO}_2$ , และ  $\gamma^{\alpha}$ - $\text{MnO}_2$  ซึ่งคำนวณได้จากสมการที่ 3.1 และสามารถเรียงลำดับประสิทธิภาพการกักเก็บแมงกานีสจากมากไปน้อยได้ดังนี้  $\alpha$ - $\text{MnO}_2 > \beta$ - $\text{MnO}_2 > \gamma^{\alpha}$ - $\text{MnO}_2$  โดยมีค่าเฉลี่ยอยู่ที่ 77.66, 59.26 และ 57.76 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ สาเหตุที่  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  มีประสิทธิภาพการกักเก็บแมงกานีสได้ดีที่สุดเพราะ  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  สามารถเกิดได้ดีในสารละลายที่มีค่าความเข้มข้นของกรดและอุณหภูมิที่สูง ทำให้ช่วยเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาและอัตราการโตของผลึก อีกทั้งแอมโมเนียมไอออนจากการใส่แอมโมเนียมซัลเฟตมีส่วน

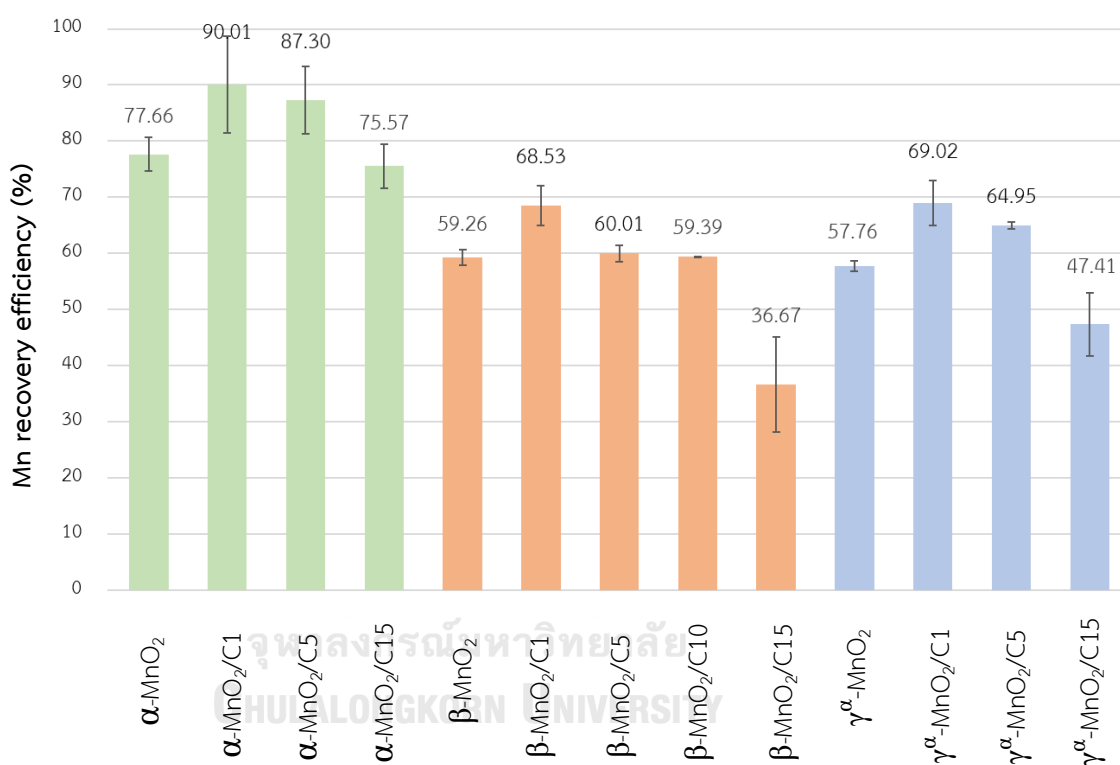
ช่วยอย่างมากในการทำให้  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> เกิดได้ง่ายขึ้นโดยจะช่วยให้โครงสร้างของ  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> มีความเสถียรมากขึ้น<sup>[35,38]</sup> ในขณะที่ประสิทธิภาพการกักเก็บแมงกานีสของ  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> และ  $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub> มีประสิทธิภาพใกล้เคียงกันโดย  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> มีประสิทธิภาพการกักเก็บแมงกานีสที่ต่ำกว่าเล็กน้อยเนื่องจาก  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> มีการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิสูงเช่นเดียวกับ  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> ในขณะที่  $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub> นั้นมีประสิทธิภาพในการกักเก็บแมงกานีสเป็นอันดับสุดท้ายเนื่องจาก  $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub> มีการสังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิที่ต่ำกว่าทำให้เกิดแมงกานีสไดออกไซด์ได้น้อยกว่า และมี  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> เป็นเฟสรอง ซึ่งพบว่าเนื่องจากเฟส  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> มีโครงสร้างที่เสถียรกว่าเฟส  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> จึงก่อตัวขึ้นได้ในการระหว่างสังเคราะห์เฟส  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> แต่เนื่องจากเฟส  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> มักจะเกิดได้ดีที่อุณหภูมิและค่าความเป็นกรดที่สูง ทำให้พบ  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> ได้น้อยกว่า  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> เฟส  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> จึงเป็นเฟสหลักและ  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> เป็นเฟสรอง<sup>[10,38]</sup>



รูปที่ 4.15 ประสิทธิภาพการกักเก็บแมงกานีสจากการสังเคราะห์  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>,  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> และ  $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub>

ผลการศึกษาประสิทธิภาพการกักเก็บแมงกานีสของแมงกานีสไดออกไซด์และวัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอน แสดงในรูปที่ 4.16 โดยในส่วนของตัวอย่าง  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> มีค่าอยู่ที่ 77.66% และพบว่าตัวอย่าง  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/C1 มีประสิทธิภาพการกักเก็บแมงกานีสสูงที่สุดคือที่ 90.01% และเมื่อเพิ่มอัตราส่วนคาร์บอนที่ใส่มากขึ้นเป็น C5 พบว่าประสิทธิภาพการกักเก็บแมงกานีสน้อยลงเป็น 87.30% และเมื่อผสมคาร์บอนในอัตราส่วน C15 จะมีประสิทธิภาพการกักเก็บของแมงกานีสต่ำที่สุดที่ 75.57% ซึ่งน้อยกว่า  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> ซึ่งการเกิดลักษณะนี้เป็นไปในทิศทางเดียวกันทั้งกับ  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>/C และ

$\gamma^{\alpha}$ - $\text{MnO}_2/\text{C}$  ซึ่งสามารถอธิบายได้จากงานวิจัยของ Wu และคณะ<sup>[40]</sup> ที่กล่าวถึงปัจจัยในการเกิดนิวเคลียสและการโตของโครงสร้างผลึก คือการที่มีภาคคาร์บอนเป็น Heterogeneous nucleation site ให้สารละลายตั้งต้นมาเกาะเพื่อทำปฏิกิริยาและเกิดเป็นนิวเคลียส ภาคคาร์บอนช่วยให้อัตราการเกิดนิวเคลียสและการโตของแมงกานีสไดออกไซด์สูงขึ้น ส่งผลให้ได้ผลผลิตเป็นแมงกานีสไดออกไซด์ในปริมาณที่มากขึ้น แต่การใส่คาร์บอนที่มากเกินไปจะทำให้นิวเคลียสของแมงกานีสไดออกไซด์กระจายตัวมากขึ้นและมีขนาดไม่ถึงรัศมีวิกฤตที่จะสามารถเกิดเป็นนิวเคลียสของแมงกานีสไดออกไซด์ที่เสถียรได้ จึงสลายตัวกลับไปเป็นสารละลายแทน ทำให้เกิดแมงกานีสไดออกไซด์ได้น้อยลง



รูปที่ 4.16 ประสิทธิภาพการกู้คืนแมงกานีสจากแมงกานีสไดออกไซด์และวัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอน

4.5 สรุปผลการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและประสิทธิภาพการกู้คืนแมงกานีสของแมงกานีสไดออกไซด์และวัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอน

รูปที่ 4.6 แสดงเฟสที่สังเคราะห์ได้ของแมงกานีสไดออกไซด์ พบว่าสามารถสังเคราะห์  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  และ  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  ที่เป็นเฟสบริสุทธิ์ได้ แต่ใน  $\gamma^{\alpha}$ - $\text{MnO}_2$  พบเฟสผสมระหว่าง  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  กับ

$\alpha$ -MnO<sub>2</sub> โดยพบว่าเฟสของแมงกานีสไดออกไซด์จะขึ้นอยู่กับความดัน, ความเข้มข้นของไอออน (NH<sub>4</sub><sup>+</sup> กับ SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) และค่า pH เป็นหลัก โดยพบว่าเหตุผลที่พบเฟส  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> ในการสังเคราะห์  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> นั้นเป็นเพราะว่าในระหว่างการสังเคราะห์เฟส  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> ดังสมการที่ 4.1 จะได้สารประกอบแอมโมเนียมซัลเฟตเป็นผลิตภัณฑ์ร่วมที่มีส่วนช่วยอย่างมากในการเกิดเฟส  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> ทำให้พบเฟส  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> ร่วมอยู่ด้วยในการสังเคราะห์เฟส  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> แต่เหตุผลที่พบ  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> น้อยกว่า  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> นั้นเป็นเพราะ  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> จะเกิดได้ดีในอุณหภูมิและความเข้มข้นของกรดที่สูง จึงทำให้  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> เป็นเฟสหลักและ  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> เป็นเฟสรองและในส่วนของรูปที่ 4.9 จะแสดงเฟสของวัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอน ที่อัตราส่วนผสมคาร์บอนที่ C1-C5 ที่พบเฟสของแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้เหมือนกับกรณีที่ไม่ใส่กากรคาร์บอน อันเนื่องมาจากอัตราส่วนการใส่คาร์บอนในอัตราส่วนที่ต่ำทำให้ไม่พบเฟสของแกรไฟต์เมื่อทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD แต่เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของคาร์บอนเป็นตั้งแต่ C10 เป็นต้นไปพบว่าพบเฟสของแกรไฟต์ได้ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ดังแสดงในรูปที่ 4.10

การวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคในรูปที่ 4.7 พบว่าสามารถสังเคราะห์  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> และ  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> เป็นเฟสบริสุทธิ์ได้โดยไม่พบสารอื่นเจือปน แต่ในส่วนของ  $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub> จะพบ  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> เป็นเฟสหลักและ  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> เป็นเฟสรอง โดยสอดคล้องกับผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วย XRD และในส่วนของ  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/C,  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>/C และ  $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub>/C ที่สังเคราะห์ได้นั้น สามารถยืนยันผลนอกเหนือจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD คือการพบแผ่นของแกรไฟต์ในตัวอย่าง  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/C1 - C5,  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>/C1 - C5 และ  $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub>/C1 - C5 โดยพบว่าเมื่อผสมกากรคาร์บอนจะส่งผลให้อุณหภูมิของแมงกานีสไดออกไซด์เกิดการกระจายตัวมากขึ้นเช่นเดียวกับในตัวอย่าง  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/C15 ในขณะที่ในตัวอย่าง  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>/C15 และ  $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub>/C15 จะพบว่าอัตราส่วนคาร์บอนที่มากขึ้นทำให้อุณหภูมิของแมงกานีสไดออกไซด์เกิดการรวมตัวกันมากขึ้นดังแสดงในรูปที่ 4.11 ส่วนในรูปที่ 4.12 นั้นจะแสดงโครงสร้างจุลภาคของตัวอย่าง  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> และ  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>/C5 โดยพบว่ากากรใส่คาร์บอนในอัตราส่วนที่ C1-C10 จะส่งผลให้การกระจายตัวของอนุภาค  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> ดีขึ้นในขณะที่เมื่อใส่กากรคาร์บอนมากขึ้นเป็นที่ C15 การกระจายตัวจะแย่ง ในส่วนขององค์ประกอบทางเคมี (ตารางที่ 4.4 และ 4.5) ยืนยันได้ว่าสามารถการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์และวัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอนที่มีความบริสุทธิ์สูงโดยไม่มีธาตุอื่นเจือปน แต่อัตราส่วนคาร์บอนที่พบนั้นไม่สามารถนำมาใช้ในการประมาณอัตราส่วนคาร์บอนได้อย่างแม่นยำ เมื่อวิเคราะห์คาร์บอนด้วยเครื่อง CHNS/O Analyzer พบว่าที่กลุ่มตัวอย่าง  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/C อัตราส่วนคาร์บอนที่วัดได้มีค่าใกล้เคียงในอัตราส่วนที่ C1 และมีค่า

น้อยกว่าอัตราส่วนคาร์บอนที่ใส่ในอัตราส่วนที่ C5 และ C15 ซึ่งผู้วิจัยคาดว่าอาจมาจากการสูญเสียคาร์บอนบางส่วนจากการล้างทำความสะอาดและการกรองด้วยกระดาษกรอง จึงทำให้อัตราส่วนคาร์บอนที่วัดได้หลังจากการสังเคราะห์วัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอน มีค่าน้อยลง และเพราะเหตุนี้ทางผู้วิจัยจึงได้ตั้งสมมุติฐานว่าปริมาณคาร์บอนที่ใส่ก่อนขั้นตอนไฮโดรเทอร์มัลและหลังไฮโดรเทอร์มัลนั้นไม่เปลี่ยนแปลง ทำให้อัตราส่วนคาร์บอนที่ได้ควรมีค่าเท่าเดิม

รูปที่ 4.8 แสดงช่วงขนาดอนุภาคของแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ โดยสามารถเรียงลำดับช่วงขนาดของอนุภาคได้ดังนี้  $\alpha\text{-MnO}_2 \approx \gamma^\alpha\text{-MnO}_2 > \beta\text{-MnO}_2$  โดยพบว่าในช่วงขนาดอนุภาคของ  $\alpha\text{-MnO}_2$  และ  $\gamma^\alpha\text{-MnO}_2$  มีช่วงขนาดเล็กและขนาดใหญ่ที่นี้อาจเกิดจากขนาดอนุภาคของแมงกานีสไดออกไซด์ที่ไม่ได้รวมกลุ่มกันในช่วงขนาดเล็กอนุภาค และอนุภาคของแมงกานีสไดออกไซด์ที่รวมตัวกันในช่วงขนาดใหญ่ และพบว่าโครงสร้างแบบแท่งนาโนของ  $\beta\text{-MnO}_2$  มีการกระจายตัวของอนุภาคที่ดีที่สุด และเมื่อเพิ่มอัตราส่วนของกาบคาร์บอนที่ใส่ในรูปที่ 4.13 ในตัวอย่าง  $\alpha\text{-MnO}_2/\text{C}$  และ  $\beta\text{-MnO}_2/\text{C}$  พบว่ากาบคาร์บอนไม่ได้ส่งผลต่อช่วงขนาดอนุภาคอย่างมีนัยสำคัญ ในขณะที่ในตัวอย่าง  $\gamma^\alpha\text{-MnO}_2/\text{C}$  กลับพบว่า การเพิ่มคาร์บอนในอัตราส่วน C1 ช่วยในการกระจายตัวของ  $\gamma^\alpha\text{-MnO}_2$  ได้ดีขึ้นกว่าเมื่อไม่ได้ใส่กาบคาร์บอน และเมื่อคาร์บอนมากขึ้นแนวโน้มขนาดอนุภาคจะใหญ่ขึ้น โดยพบว่าปัจจัยหลักที่ทำให้ช่วงขนาดอนุภาคมีขนาดใหญ่คือการรวมตัวกันของอนุภาคของแมงกานีสไดออกไซด์ในตัวอย่าง  $\alpha\text{-MnO}_2$ ,  $\beta\text{-MnO}_2$  และ  $\gamma^\alpha\text{-MnO}_2$  และในตัวอย่าง  $\alpha\text{-MnO}_2/\text{C}$ ,  $\beta\text{-MnO}_2/\text{C}$  และ  $\gamma^\alpha\text{-MnO}_2/\text{C}$  คือการรวมตัวกันของอนุภาคของวัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอน

การวิเคราะห์ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะในรูปที่ 4.14 พบว่าในตัวอย่างแมงกานีสไดออกไซด์  $\alpha\text{-MnO}_2$  มีพื้นที่ผิวจำเพาะมากที่สุดเนื่องจากมีโครงสร้างจุลภาคแบบเส้นใยนาโน ในขณะที่  $\gamma^\alpha\text{-MnO}_2$  มีพื้นที่ผิวจำเพาะรองลงมา และ  $\beta\text{-MnO}_2$  มีพื้นที่ผิวจำเพาะต่ำที่สุดเนื่องจากมีโครงสร้างจุลภาคแบบแท่งนาโนที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะน้อย ถึงแม้ว่าจะมีการกระจายตัวของอนุภาคที่ดีกว่า ในส่วนของวัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอนนั้น พบว่าปริมาณของกาบคาร์บอนที่ใส่นั้นส่งผลต่อพื้นที่ผิวจำเพาะโดยรวม ดังเช่นในตัวอย่าง  $\alpha\text{-MnO}_2/\text{C1-C5}$  จะมีพื้นที่ผิวจำเพาะที่ใกล้เคียงกับ  $\alpha\text{-MnO}_2$  เนื่องจากการกระจายขนาดอนุภาคใกล้เคียงกัน แต่เมื่อผสมคาร์บอนที่อัตราส่วน C15 ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะจะลดลง ซึ่งคาดว่าเป็นเพราะอัตราส่วนของคาร์บอนที่มากขึ้น และในตัวอย่าง  $\beta\text{-MnO}_2$  ที่การใส่กาบคาร์บอนที่มากขึ้นนั้น ส่งผลให้พื้นที่ผิวจำเพาะของ  $\beta\text{-MnO}_2/\text{C}$  มากขึ้นเล็กน้อย เนื่องจากพื้นที่ผิวจำเพาะของคาร์บอนมากกว่า  $\beta\text{-MnO}_2$  ขณะที่ใน  $\gamma^\alpha\text{-MnO}_2$  คาร์บอนอาจจะช่วยให้

การกระจายตัวของ  $\gamma^{\alpha}$ - $\text{MnO}_2$  ในช่วง C1-C5 โดยช่วยในการกระจายตัวของอนุภาค  $\gamma^{\alpha}$ - $\text{MnO}_2$  แต่เมื่อใส่กากคาร์บอนที่อัตราส่วน C15 จะทำให้ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะลดลงเนื่องจากอัตราส่วนของคาร์บอนที่มากขึ้น

ประสิทธิภาพการกักเก็บแมงกานีสไดออกไซด์ในรูปที่ 4.15 สามารถสรุปได้ว่า  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  มีประสิทธิภาพการกักเก็บแมงกานีสที่ดีที่สุดที่ 77.66% ในการสังเคราะห์  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ ,  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  และ  $\gamma^{\alpha}$ - $\text{MnO}_2$  และในรูปที่ 4.16 พบว่าในการสังเคราะห์วัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอน เมื่อผสมกากคาร์บอนในอัตราส่วนที่ C1 จะทำให้ตัวอย่างนั้น ๆ มีค่าประสิทธิภาพการกักเก็บแมงกานีสมากที่สุดในเฟสนั้น โดยพบว่าตัวอย่าง  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ /C1 มีประสิทธิภาพการกักเก็บแมงกานีสที่ดีที่สุดคือ 90.01% และประสิทธิภาพการกักเก็บแมงกานีสนั้นจะลดลงเรื่อย ๆ ตามอัตราส่วนคาร์บอนที่มากขึ้น และประสิทธิภาพการกักเก็บแมงกานีสจะน้อยที่สุดที่อัตราส่วนคาร์บอนที่ C15 โดยสามารถสรุปชื่อของตัวอย่าง, น้ำหนักของแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้, น้ำหนักของกากคาร์บอนที่ใส่, อัตราส่วนของกากคาร์บอนต่อแมงกานีสไดออกไซด์, ช่วงขนาดอนุภาค, พื้นที่ผิวจำเพาะ และประสิทธิภาพการกักเก็บแมงกานีสได้ดังตารางที่ 4.7

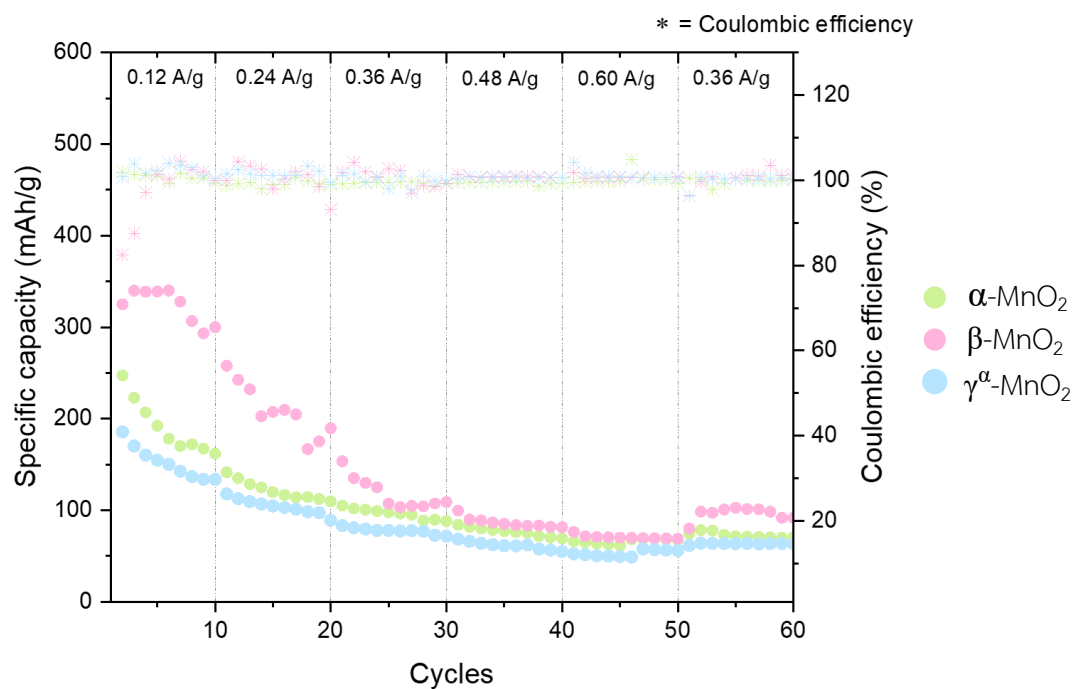
ตารางที่ 4.7 ตารางสรุปผลการวิเคราะห์สมบัติกายภาพของแมงกานีสไดออกไซด์และวัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอน

ชื่อตัวอย่างของ MnO <sub>2</sub>	น้ำหนักที่ได้ (mg)	น้ำหนัก Carbon (mg)	อัตราส่วน C:MnO <sub>2</sub> จากสารตั้งต้น (mg)	ช่วงขนาดอนุภาค (μm)	พื้นที่ผิวจำเพาะ (m <sup>2</sup> /g)	ประสิทธิภาพการกักเก็บแมงกานีส (%)
α-MnO <sub>2</sub>	629 ± 24	-	0:75	0.25-37.24	82.96	77.66 ± 2.95
α-MnO <sub>2</sub> /C1	738 ± 55	8.4	0.86:75	0.25-42.76	83.83	90.01 ± 8.63
α-MnO <sub>2</sub> /C5	749 ± 64	42	4.46:75	0.29-64.71	88.11	87.30 ± 5.99
α-MnO <sub>2</sub> /C15	738 ± 31	126	15.44:75	0.17-42.76	49.36	75.75 ± 3.91
β-MnO <sub>2</sub>	480 ± 11	-	0:75	0.17-10.74	11.08	59.26 ± 1.36
β-MnO <sub>2</sub> /C1	561 ± 28	6.4	0.86:75	0.17-24.60	14.18	68.53 ± 3.48
β-MnO <sub>2</sub> /C5	518 ± 2	32	4.94:75	0.17-16.25	16.14	60.01 ± 1.49
β-MnO <sub>2</sub> /C10	545 ± 14	64	9.98:75	0.17-32.44	15.23	59.39 ± 0.01
β-MnO <sub>2</sub> /C15	393 ± 3	96	24.24:75	0.14-16.25	16.04	36.67 ± 8.49
γ <sup>α</sup> -MnO <sub>2</sub>	468 ± 7	-	0:75	0.29-24.60	76.91	57.76 ± 0.90
γ <sup>α</sup> -MnO <sub>2</sub> /C1	565 ± 32	6.2	0.83:75	0.29-38.35	77.46	69.02 ± 3.91
γ <sup>α</sup> -MnO <sub>2</sub> /C5	557 ± 5	31	4.42:75	0.39-28.25	91.09	64.95 ± 0.63
γ <sup>α</sup> -MnO <sub>2</sub> /C15	477 ± 45	93	18.16:75	0.14-42.76	81.36	47.41 ± 5.62

4.6 ผลการทดสอบสมรรถนะของแบตเตอรี่สังกะสีไอออนที่เตรียมได้จาก α-MnO<sub>2</sub>, β-MnO<sub>2</sub>, และ γ<sup>α</sup>-MnO<sub>2</sub>

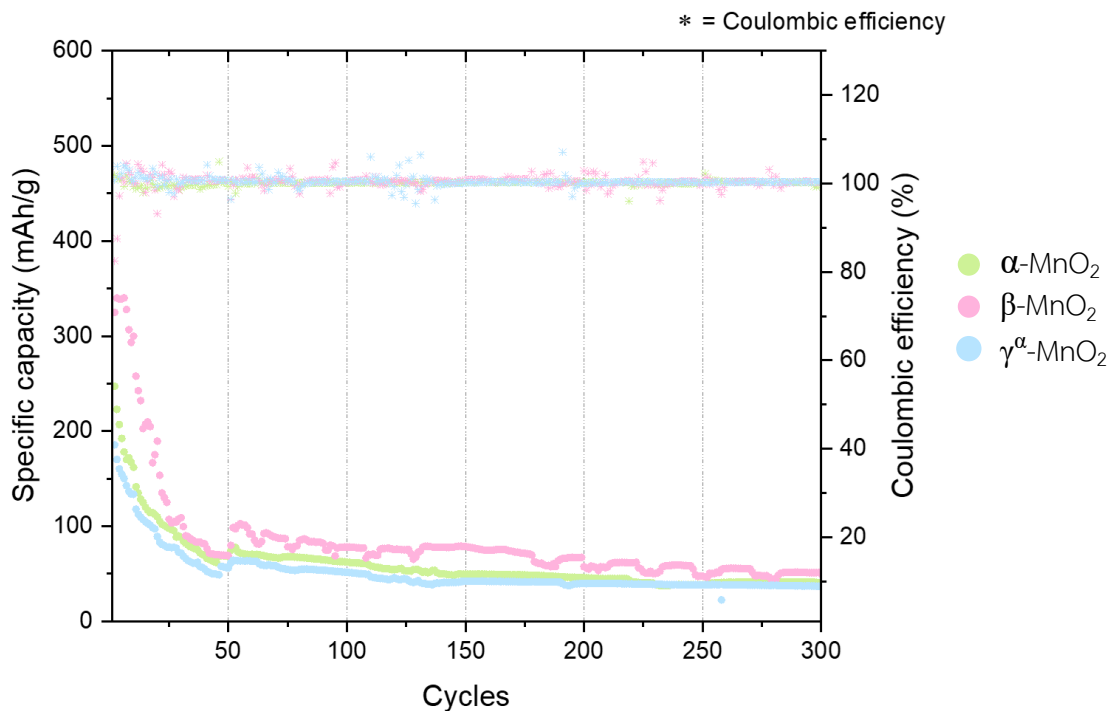
การทดสอบสมรรถนะของแบตเตอรี่สังกะสีไอออน จากรูปที่ 4.17 ที่ความหนาแน่นของกระแส 0.12 – 0.60 A/g พบว่า β-MnO<sub>2</sub> มีค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะที่สูงที่สุดคือที่ 325, 68 และ 49 mAh/g เมื่อผ่านการใช้งานในรอบที่ 1, 50 และ 300 รอบ ตามลำดับ โดยมี α-MnO<sub>2</sub> เป็นอันดับรองลงมาที่ 247, 67 และ 40 mAh/g และ γ<sup>α</sup>-MnO<sub>2</sub> เป็นอันดับสุดท้ายที่ 185, 56 และ 36 mAh/g ตามลำดับ โดยเหตุผลที่ β-MnO<sub>2</sub> จะมีค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะที่สูงกว่าตัวอย่างเฟสอื่นสามารถอิงจากตารางที่ 2.2 ที่พบว่า β-MnO<sub>2</sub> มีการแลกเปลี่ยนไอออนและค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะสูงสุดเนื่องจากโครงสร้างของ β-MnO<sub>2</sub> ที่มีที่ว่างให้ Zn<sup>2+</sup> แทรกตัวอยู่ใน Interstitial site ของ β-MnO<sub>2</sub> ได้มาก ส่งผลให้ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะสูงขึ้น ในขณะที่ α-MnO<sub>2</sub> และ γ<sup>α</sup>-MnO<sub>2</sub> ที่ค่าความจุไฟฟ้า

จำเพาะที่ใกล้เคียงกัน แต่เนื่องจาก  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> มีโครงสร้างจุลภาคเป็นแบบเส้นใยนาโนที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะมากทำให้ช่วยเพิ่มโอกาสที่พื้นที่ผิวของ  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> จะสัมผัสกับและคาร์บอนการค้ำที่ใส่ (BP2000) และอิเล็กโทรไลต์ได้มากกว่า ซึ่งทำให้เพิ่มความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาและการรับ-ส่ง Zn<sup>2+</sup> จากอิเล็กโทรไลต์<sup>[21]</sup> ได้ดีกว่า  $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub> จึงส่งผลให้ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะของ  $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub> มีค่าที่ต่ำสุดเมื่อเทียบกับตัวอย่างอื่น แม้ว่าจากในตารางที่ 2.2 จะพบว่า  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> มีค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะที่สูงกว่า  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> แต่ด้วยเนื่องจาก  $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub> เป็นเฟสผสมระหว่าง  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> กับ  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> และเมื่อเกิดการรวมตัวกันของอนุภาค จึงอาจทำให้ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะที่ได้ต่ำกว่าค่าของ  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> ในตารางที่ 2.2 แต่เมื่อผ่านการใช้งานแล้วที่ช่วง 60-300 รอบดังแสดงในรูปที่รูปที่ 4.18 พบว่าค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะของ  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> และ  $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub> มีค่าที่ใกล้เคียงกัน โดยพบว่าปัจจัยหลักที่ทำให้ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะสูง ขึ้นอยู่กับเฟสของแมงกานีสไดออกไซด์เป็นหลักซึ่งมีข้อสรุปใกล้เคียงกับในงานวิจัยที่ผ่านมา<sup>[10, 30,31]</sup>



รูปที่ 4.17 ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะที่รอบการใช้งานที่ 1-60 และประสิทธิภาพคูลอมบิกของ  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>,  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> และ  $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub> ที่เฉลี่ยจาก 3 เซลล์



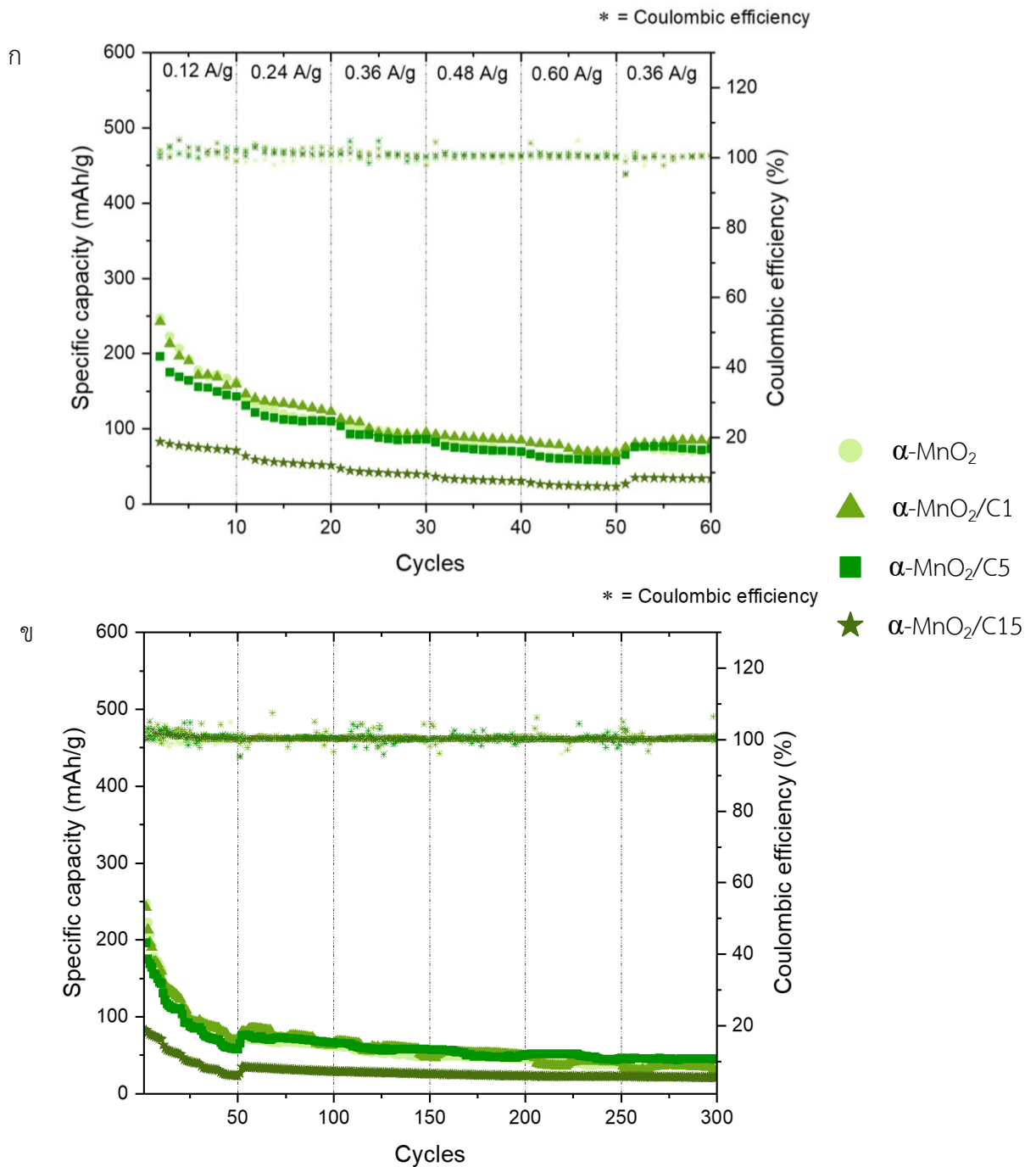


รูปที่ 4.18 ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะที่รอบการใช้งานที่ 1-300 และประสิทธิภาพคูลอมบิกของ  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>,  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> และ  $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub> ที่เฉลี่ยจาก 3 เซลล์

4.7 ผลการทดสอบสมรรถนะของแบตเตอรี่สังกะสีไอออนที่เตรียมได้จากวัสดุเชิงประกอบ  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/C,  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>/C, และ  $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub>/C

#### 4.7.1 $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/C

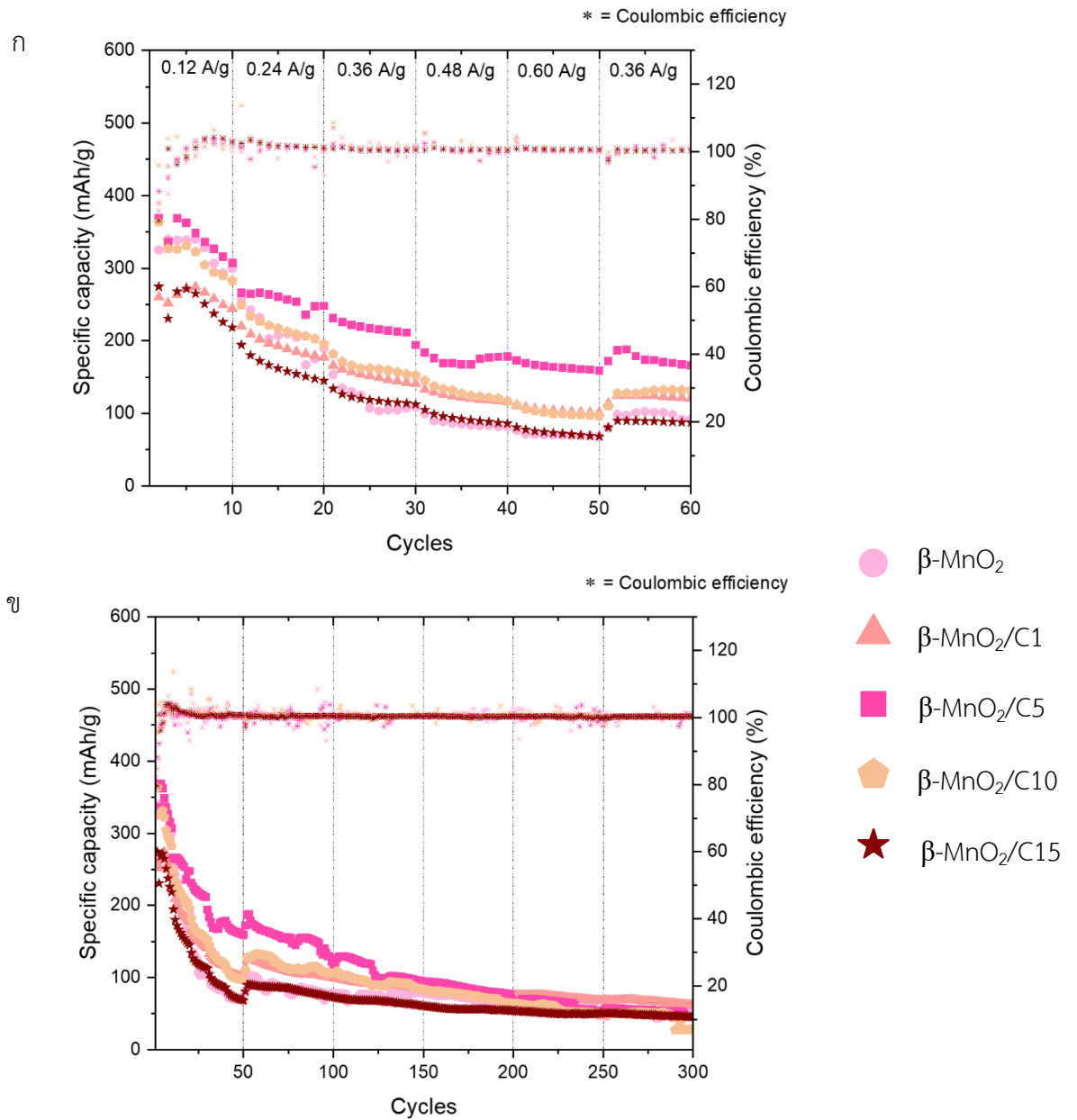
การเปรียบเทียบค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะของ  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> และวัสดุเชิงประกอบ  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/C แสดงให้เห็นดังรูปที่ 4.19 (ก) และ (ข) จะเห็นว่าค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะของ  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>,  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/C1 และ  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/C5 มีค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะที่ใกล้เคียงกัน แต่เมื่อเพิ่มการผสมภาคคาร์บอนเป็นที่ C15 จะพบว่าค่าความจุไฟฟ้าลดลงอย่างเห็นได้ชัด ซึ่งสามารถอธิบายได้จากค่าพื้นที่ผิวจำเพาะที่พบว่าใน  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/C15 นั้นมีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะน้อยกว่าตัวอย่าง  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/C ตัวอย่างอื่น ๆ และเนื่องด้วยอัตราส่วนของคาร์บอนที่มากขึ้นทำให้อัตราส่วนของแมงกานีสไดออกไซด์ต่อน้ำหนักน้อยลง จึงเป็นเหตุผลว่าทำไมค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะของ  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/C15 ถึงมีค่าต่ำที่สุด และยังสามารถบอกได้ว่าค่าของพื้นที่ผิวจำเพาะและอัตราส่วนของคาร์บอนเป็นปัจจัยที่ส่งผลต่อค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะของ  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> และ  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/C



รูปที่ 4.19 ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะและประสิทธิภาพคูลอมบิกของของ  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> และวัสดุเชิงประกอบ  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/C ที่เฉลี่ยจาก 3 เซลล์ (ก) ที่ 1-60 รอบ (ข) ที่ 1-300 รอบ

#### 4.7.2 $\beta$ -MnO<sub>2</sub>/C

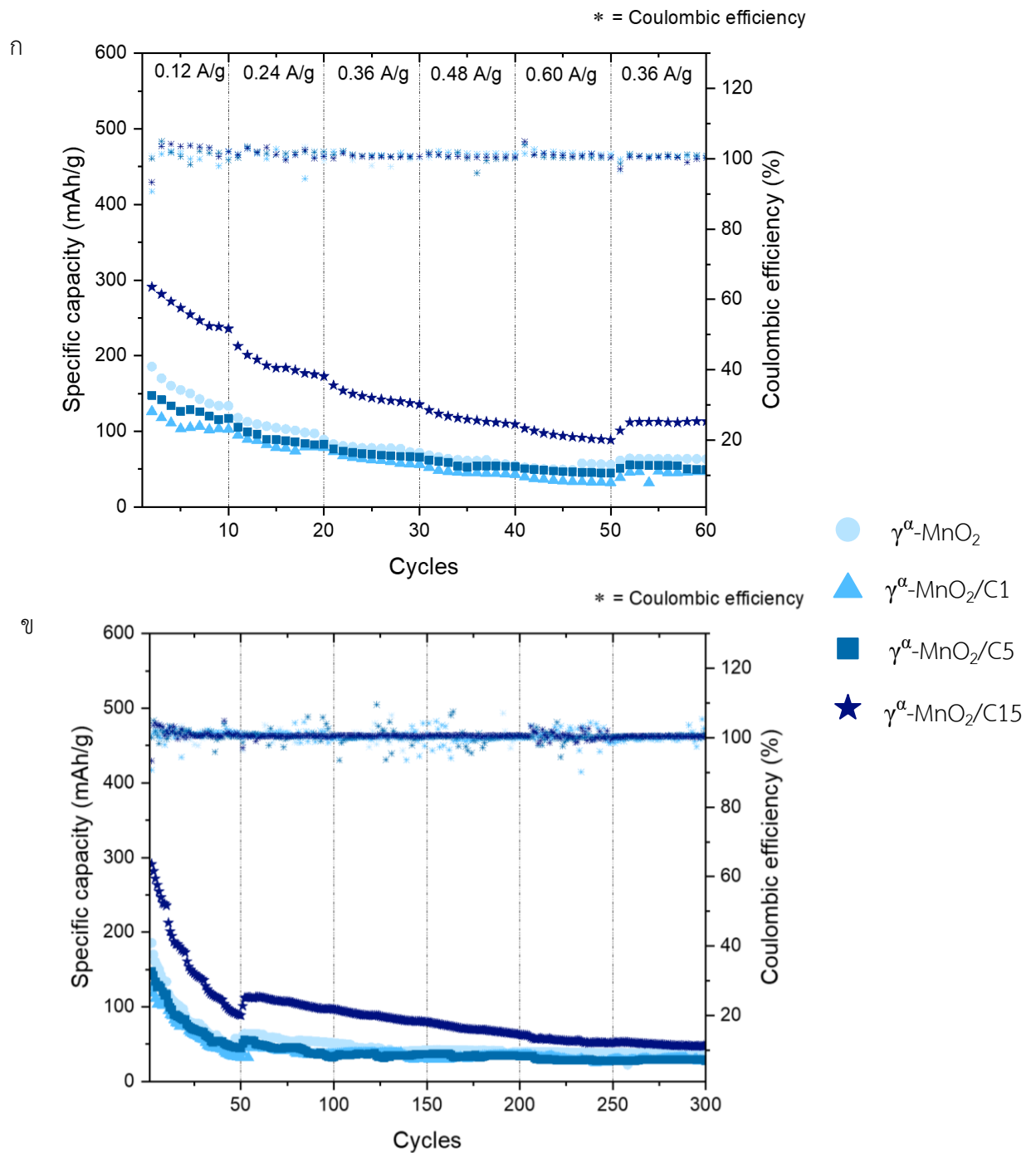
รูปที่ 4.20 (ก) และ (ข) แสดงการเปรียบเทียบค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะของ  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> และวัสดุเชิงประกอบ  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>/C จากผลการทดสอบจะพบว่าเมื่อมีการใส่กากคาร์บอนในอัตราส่วน C1-C5 พบว่าค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะสูงขึ้น เพราะพื้นที่ในช่วง Active site คือพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างแมงกานีสไดออกไซด์, คาร์บอน และอิเล็กโทรไลต์มากขึ้นทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยารับส่งอิเล็กตรอนได้ดีขึ้น ส่งผลให้ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะสูงขึ้น และยังพบว่าคาร์บอนที่ใส่อาจจะไปเพิ่มความจุไฟฟ้าจำเพาะจากกลไกการเก็บประจุ โดยอาจทำตัวเป็น hybrid ระหว่าง supercapacitor กับแบตเตอรี่ โดยจากงานวิจัยก่อนหน้านี้พบว่าคาร์บอนสามารถเป็น supercapacitor ที่ดีได้ ด้วยเนื่องจากมีความพรุนตัวที่สูง มีพื้นที่ผิวมาก มีค่าการต้านไฟฟ้าที่ต่ำและมีค่าการนำไฟฟ้าที่ดี คาร์บอนนั้นช่วยเพิ่มความจุไฟฟ้าจำเพาะและค่าความหนาแน่นของกระแส และยังช่วยเพิ่มความสามารถในการอัดและคายประจุและความเสถียรของรอบการใช้งาน<sup>[41]</sup> และจากงานวิจัยของ Ragupathi และคณะ<sup>[42]</sup> ที่ได้ทำการสังเคราะห์เปรียบเทียบระหว่าง  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> กับ  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>/CNT เพื่อใช้งานในตัวของ supercapacitor ผลที่ได้พบว่า  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>/CNT มีค่าความจุต่อน้ำหนักของตัวเก็บประจุยิ่งยวด (specific capacitance) อยู่ที่ 263.8 F/g ที่การดึงกระแสที่ 0.5 mA cm<sup>-2</sup> มีค่าความต้านทานการส่งผ่านประจุ (Charge transfer resistance, R<sub>ct</sub>) ที่ 10  $\Omega$  ในขณะที่  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> มีค่าความจุต่อน้ำหนักของตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่ 197.5 F/g และค่าความต้านทานการส่งผ่านประจุที่ 22  $\Omega$  จึงสามารถบอกได้ว่าการใส่คาร์บอนช่วยเพิ่มความสามารถในการเพิ่มความจุต่อน้ำหนักของตัวเก็บประจุยิ่งยวดและลดค่าความต้านทานการส่งผ่านประจุลง เนื่องจากคาร์บอนที่การนำไฟฟ้าที่ดีกว่า MnO<sub>2</sub> และจากตัวอย่างกลุ่ม  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> และ  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>/C พบว่าการผสมกากคาร์บอนช่วยเพิ่มความจุไฟฟ้าจำเพาะในรูปแบบไฮบริดของแบตเตอรี่และตัวเก็บประจุยิ่งยวดในช่วง 1-200 รอบของตัวอย่าง  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>/C5 ให้มีค่าสูงที่สุด แต่การใส่กากคาร์บอนในอัตราส่วน C10-15 จะทำให้ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะมีแนวโน้มลดต่ำลง เนื่องจากอัตราส่วนของแมงกานีสไดออกไซด์น้อยลง จึงลดจำนวนของตำแหน่งตัวแทรกที่ Zn<sup>2+</sup> สามารถเข้าไปในโครงสร้างได้ และพบว่าที่อัตราส่วน  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>/C1 นั้นเป็นตัวอย่างที่มีค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะสูงที่สุดในรอบสุดท้าย เมื่อผ่านการใช้งานครบ 300 รอบซึ่งคาดว่าอัตราส่วนคาร์บอนที่ใส่มีความเหมาะสม ที่ช่วยเพิ่มความจุไฟฟ้าจำเพาะและความเสถียรของรอบการใช้งานทำให้ยังคงค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะในรอบสุดท้ายได้สูงกว่าตัวอย่างอื่น



รูปที่ 4.20 ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะและประสิทธิภาพคูลอมบิกของของ  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> และวัสดุเชิงประกอบ  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>/C ที่เฉลี่ยจาก 3 เซลล์ (ก) ที่ 1-60 รอบ (ข) ที่ 1-300 รอบ

#### 4.7.3 $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub>/C

การเปรียบเทียบค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะของ  $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub> และวัสดุเชิงประกอบ  $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub>/C ในรูปที่ 4.21 (ก) และ (ข) จะเห็นว่าค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะของ  $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub>,  $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub>/C1 และ  $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub>/C5 มีค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะที่ใกล้เคียงกัน แต่ที่ตัวอย่าง  $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub>/C15 นั้นพบว่ามีความจุไฟฟ้าจำเพาะที่สูงที่สุด เนื่องมาจากในกรณีใกล้เคียงกับในตัวอย่าง  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>/C ที่ทำการคาร์บอนที่ใส่ในอัตราส่วน C15 จะช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสในช่วง Active site ให้มากขึ้น และเช่นเดียวกับตัวอย่าง  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>/C ที่คาร์บอนช่วยเพิ่มความจุไฟฟ้าจำเพาะในรูปแบบไฮบริดและจากงานวิจัยของ Wang และ คณะ<sup>[43]</sup> ที่ได้ทำการสังเคราะห์  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>/SWCNT สำหรับการทำเป็น supercapacitor โดยมีการผสมคาร์บอน SWCNT ในอัตราส่วนโดยน้ำหนักของคาร์บอนต่อ  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> ที่ 5-20% จากผลที่ได้พบว่า  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>/SWCNT-15 มีค่าความจุต่อน้ำหนักของตัวเก็บประจุยิ่งยวดสูงที่สุดถึง 764 mF cm<sup>-2</sup> ที่การดิงกระแสที่สูงถึง 10 mA cm<sup>-2</sup> และมีอัตราการรักษาความจุ (capacity retention rate) อยู่ที่ 81% ซึ่งสูงกว่า  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> ที่มีค่าความจุต่อน้ำหนักของตัวเก็บประจุยิ่งยวดอยู่ที่ประมาณ 400 mF cm<sup>-2</sup> และอัตราการรักษาความจุที่ 73% ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยนี้ซึ่งจะเห็นว่าคาร์บอนนั้นช่วยเพิ่มความจุไฟฟ้าจำเพาะและช่วยคงอัตราการรักษาความจุ



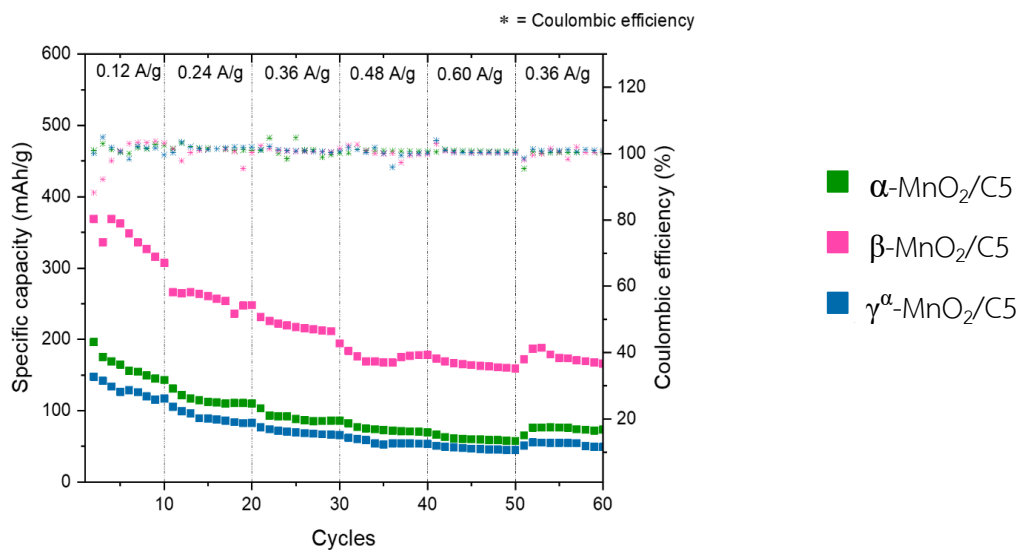
รูปที่ 4.21 ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะและประสิทธิภาพคูลอมบิกของของ  $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub> และวัสดุเชิงประกอบ  $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub>/C ที่เฉลี่ยจาก 3 เซลล์ (ก) ที่ 1-60 รอบ (ข) ที่ 1-300 รอบ

#### 4.8 สรุปผลการทดสอบและวิเคราะห์สมรรถนะของแบตเตอรี่สังกะสีไอออนที่เตรียมได้

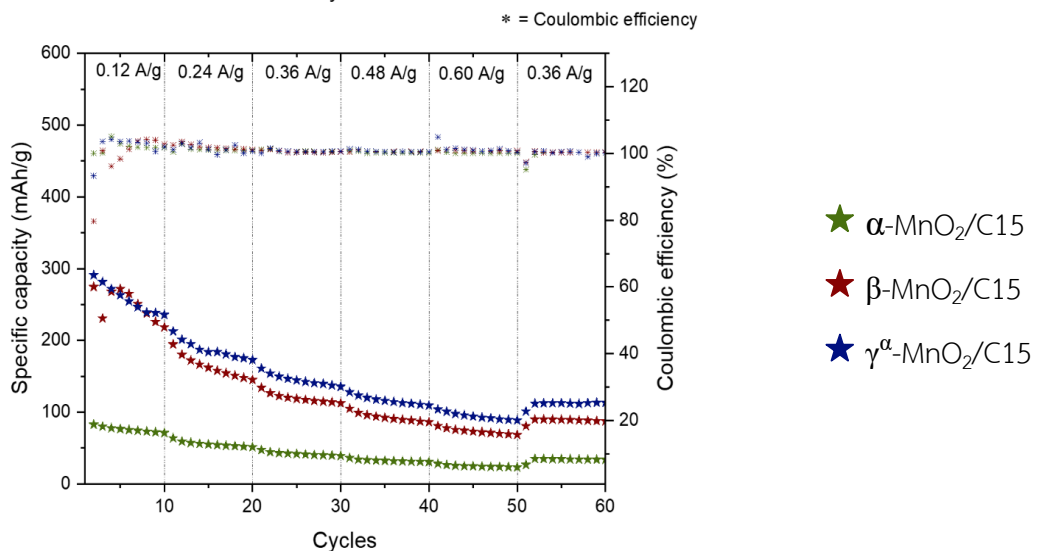
การทดสอบค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะของแมงกานีสไดออกไซด์จะพบว่าเฟสและโครงสร้างของแมงกานีสไดออกไซด์เป็นปัจจัยหลักที่ทำให้ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะมีค่าสูงหรือต่ำ โดยจากการทดสอบสมรรถนะของแบตเตอรี่สังกะสีไอออนจะได้ว่าตัวอย่างที่มีค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะสูงสุดคือ  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> โดยมีตัวอย่าง  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> และ  $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub> มีค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะรองลงมาเป็นอันดับที่ 2 และ 3 ตามลำดับในขณะที่ในวัสดุเชิงประกอบ  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/C,  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>/C, และ  $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub>/C ที่แสดงผลดังรูปที่ 4.22, 4.23 และ 4.24 จะเห็นได้ว่าในรูป 4.22 (ก) ที่แสดงค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะของ  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/C5,  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>/C5, และ  $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub>/C5 จะพบว่าตัวอย่างที่มีค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะสูงที่สุดก็ยังคงเป็น  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>/C5 และมี  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/C5 และ  $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub>/C5 รองลงมาเป็นอันดับที่ 2 และ 3 เช่นกันกับในตัวอย่างที่ไม่ใส่ผสมกากรคาร์บอน ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเฟสก็ยังคงเป็นปัจจัยหลักในการทำให้ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะที่ค่าสูงในกลุ่มตัวอย่างนี้ ในขณะที่ในรูป 4.22 (ข) ที่แสดงค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะที่อัตราส่วน C15 กลับพบว่าตัวอย่างที่มีค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะสูงที่สุดกลายเป็นตัวอย่าง  $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub>/C15 โดยมี  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>/C5 และ  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/C5 รองลงมาเป็นอันดับที่ 2 และ 3 โดยจากการทดสอบนี้ แสดงให้เห็นว่าที่อัตราส่วนที่ C15 อัตราส่วนของคาร์บอนเป็นปัจจัยหลักที่ทำให้ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะมีค่าสูง และยังสามารถบอกได้ถึงสาเหตุที่ตัวอย่าง  $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub> มีค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะที่ต่ำ ซึ่งเป็นเพราะว่า  $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub> มีการนำไฟฟ้าที่ไม่ดี โดยค่าการนำไฟฟ้าของแมงกานีสไดออกไซด์จะมีค่าอยู่ในช่วงประมาณ  $10^{-5} - 10^{-6} \text{ S/cm}$ <sup>[34]</sup> ในขณะที่แกรไฟต์จะมีค่าอยู่ที่ประมาณ  $10^4 \text{ S/cm}$ <sup>[13]</sup> ดังนั้นเมื่อเราเพิ่มกากรคาร์บอนที่ช่วยในการนำไฟฟ้าเข้าไป จึงทำให้การนำไฟฟ้าของ  $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub>/C ดีขึ้น และเหตุผลที่ต้องเพิ่มกากรคาร์บอนถึงอัตราส่วน C15 ก็เพราะว่าพื้นที่ผิวสัมผัสของ  $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub> กับคาร์บอนนั้นสัมผัสกันได้น้อยเนื่องจากโครงสร้างเม้นทะเลกับโครงสร้างแบบแผ่น จึงต้องใช้ปริมาณที่มากเพียงพอเพื่อทำให้พื้นที่ผิวสัมผัสเพิ่มขึ้น และในรูปที่ 4.23 และรูปที่ 4.24 พบว่าตัวอย่างที่มีค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะสูงที่สุด 3 อันดับแรกคือตัวอย่างจากกลุ่มตัวอย่าง  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> ซึ่งสอดคล้องกับผลจากงานวิจัยก่อนหน้า<sup>[30]</sup> ที่พบว่าเฟส  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> จะมีค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะสูงที่สุด และเมื่อใช้งานผ่านครบ 300 รอบ พบว่ายังคงมีค่าประสิทธิภาพคุลอมบิกที่ยังอยู่ในช่วง 100% และเมื่อแบ่งการทดสอบเป็นแต่ละกลุ่มเฟสของตัวอย่าง พบว่าในตัวอย่าง  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> และ  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/C มีอัตราส่วนของคาร์บอนเป็นปัจจัยหลักที่ทำให้ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะมีค่าต่ำ โดยพบว่าเมื่อใส่คาร์บอนมากขึ้นจะทำให้ความจุไฟฟ้าจำเพาะลดลง ส่วนของตัวอย่าง  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> และ  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>/C จะพบว่าอัตราส่วนของกากรคาร์บอนที่ใส่เป็นปัจจัยหลักที่ทำให้ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะสูงขึ้นหรือต่ำ โดย

การใส่ในอัตราส่วนที่พอดีในตัวอย่าง C5 จะเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสของ Active site ที่ทำให้ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยารับส่งอิเล็กตรอนได้ดีขึ้น และการเพิ่มภาคคาร์บอนทำให้แบตเตอรี่มีการเก็บประจุในรูปแบบไฮบริดระหว่าง supercapacitor และแบตเตอรี่ ส่งผลให้ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะสูงขึ้น แต่การใส่ภาคคาร์บอนในอัตราส่วนที่มากเกินไปจะทำค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะลดลง ในขณะที่ตัวอย่าง  $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub> และ  $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub>/C นั้นพบว่าอัตราส่วนของภาคคาร์บอนที่ใส่เป็นปัจจัยหลักที่ช่วยเพิ่มหรือลดค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะเช่นเดียวกันกับใน  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>/C โดยพบว่าเมื่อมีอัตราส่วนคาร์บอนที่ C15 จะช่วยเพิ่มความสามารถในการนำไฟฟ้าของ  $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub>/C ส่งผลให้ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะสูงขึ้น

ก

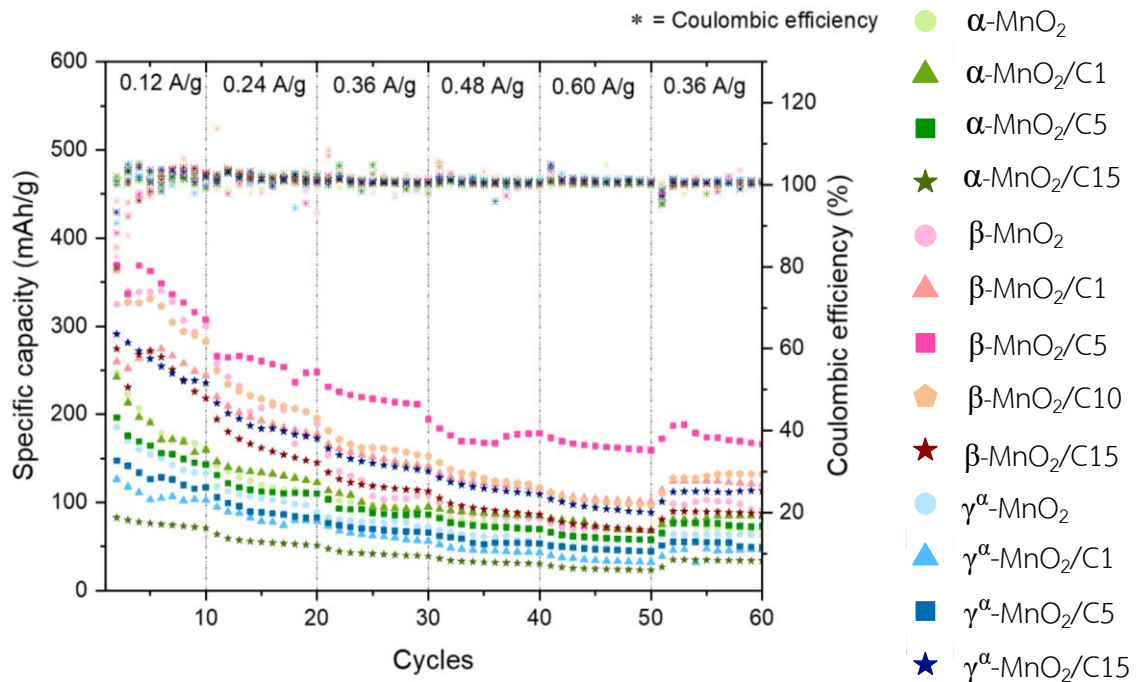


ข

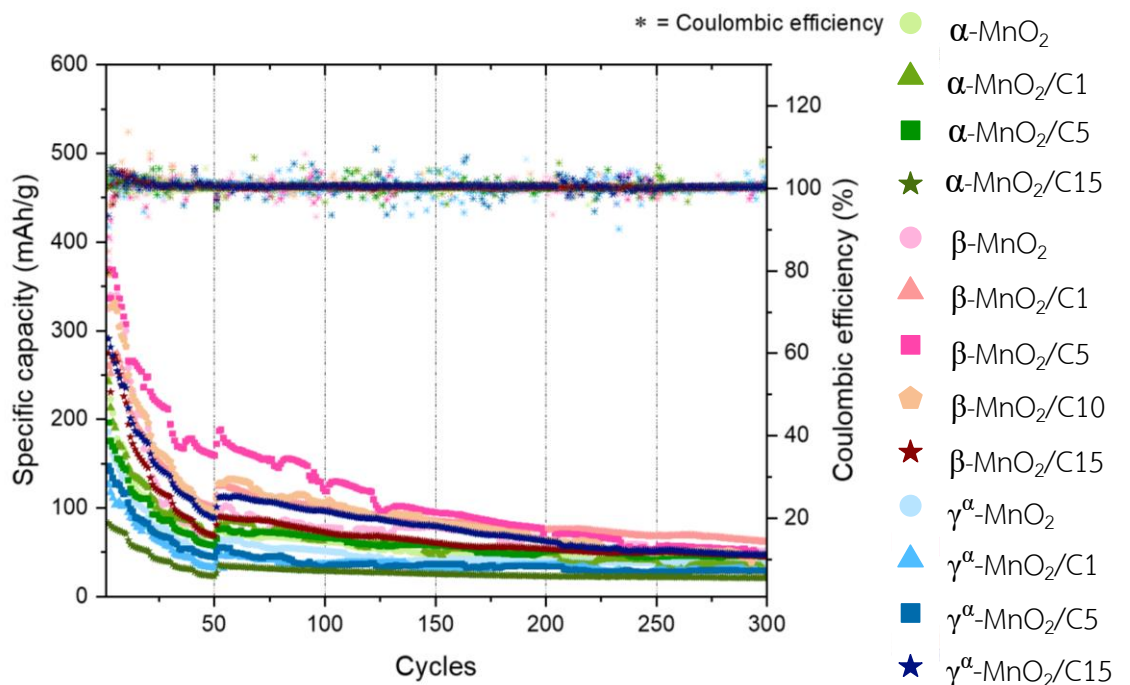


รูปที่ 4.22 ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะที่รอบการใช้งานที่ 1-60 และประสิทธิภาพคูลอมบิกของ  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/C,  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>/C และ  $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub>/C ที่เฉลี่ยจาก 3 เซลล์ (ก) ที่อัตราส่วนภาคคาร์บอนที่ C5 (ข) ที่อัตราส่วนภาคคาร์บอนที่ C15



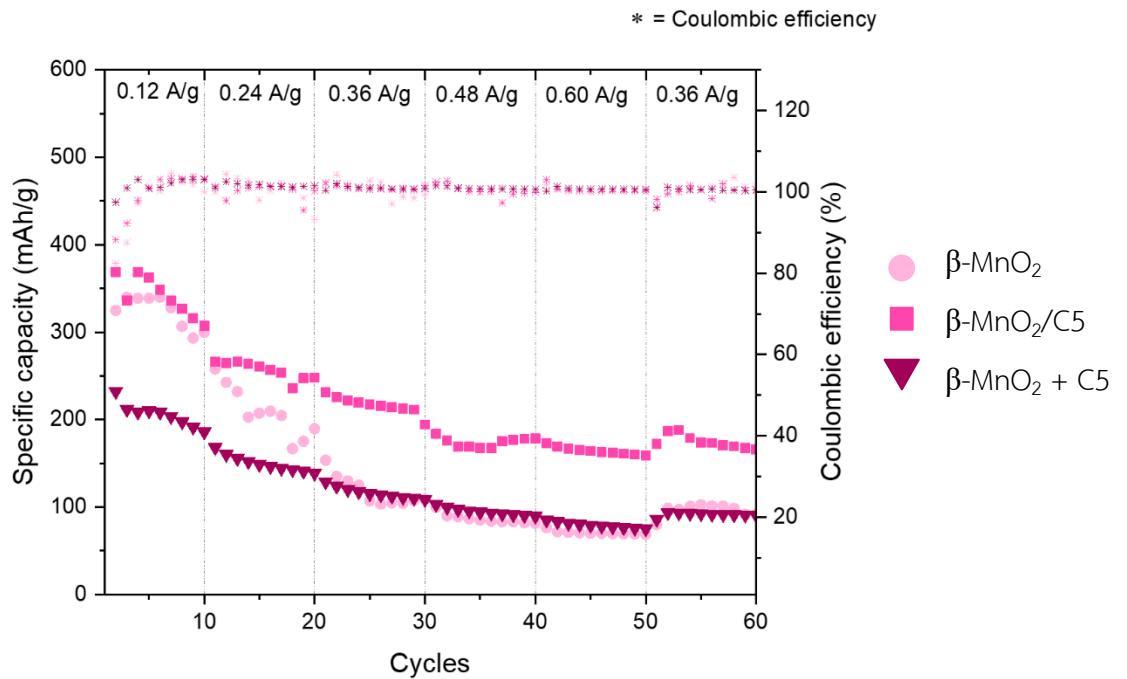


รูปที่ 4.23 ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะที่รอบการใช้งานที่ 1-60 และประสิทธิภาพคูลอมบิกของแมงกานีสไดออกไซด์และวัสดุเชิงประกอบ  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>,  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> และ  $\gamma^i$ -MnO<sub>2</sub> ที่เฉลี่ยจาก 3 เซลล์

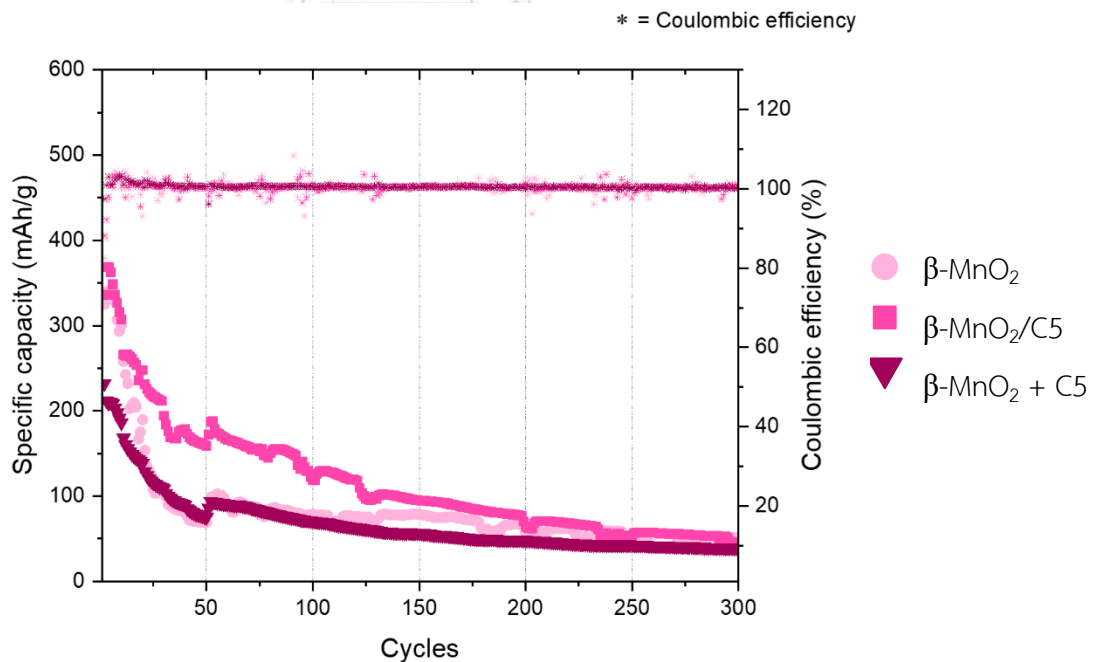


รูปที่ 4.24 ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะที่รอบการใช้งานที่ 1-300 และประสิทธิภาพคูลอมบิกของแมงกานีสไดออกไซด์และวัสดุเชิงประกอบ  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>,  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> และ  $\gamma^i$ -MnO<sub>2</sub> ที่เฉลี่ยจาก 3 เซลล์

ตัวอย่าง  $\beta\text{-MnO}_2/\text{C5}$  นั้นถึงแม้ว่าจะมีค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะที่สูงที่สุด แต่ก็ได้สร้างข้อสงสัยว่าความจุไฟฟ้าจำเพาะที่เพิ่มขึ้นมาจากการเกิดเป็นวัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอนหรือเกิดจากการเพิ่มขึ้นของคาร์บอนเพียงอย่างเดียว ทางผู้วิจัยจึงนำ  $\beta\text{-MnO}_2$  ที่สังเคราะห์แล้วด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล มาผสมกับผงกากคาร์บอนในอัตราส่วนเดียวกับคาร์บอนที่ผสมใน  $\beta\text{-MnO}_2/\text{C5}$  และจะเรียกวัสดุผสมนี้ว่า  $\beta\text{-MnO}_2 + \text{C5}$  โดยแสดงลักษณะโครงสร้างจุลภาคดังรูปที่ 4.12 (ฉ) และทำการทดสอบสมรรถนะของแบตเตอรี่สังกะสีไอออนเพื่อเปรียบเทียบกับ  $\beta\text{-MnO}_2$  และ  $\beta\text{-MnO}_2/\text{C5}$  โดยพบว่าจากรูปที่ 4.25 และ 4.26 วัสดุเชิงประกอบ  $\beta\text{-MnO}_2/\text{C5}$  มีค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะที่สูงกว่า  $\beta\text{-MnO}_2 + \text{C5}$  อย่างเห็นได้ชัดในขณะที่  $\beta\text{-MnO}_2$  จะมีค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะที่สูงกว่า  $\beta\text{-MnO}_2 + \text{C5}$  ในช่วง 1-20 รอบการใช้งานแรก จากนั้นจะมีช่วงค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะที่แทบจะเป็นช่วงเดียวกันกับตัวอย่าง  $\beta\text{-MnO}_2$  โดยสามารถอธิบายได้ว่ากากคาร์บอนที่มาจากการผสมคาร์บอนหลังจากที่ทำการสังเคราะห์  $\beta\text{-MnO}_2$  นั้นไม่ได้ช่วยเพิ่มค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะของแบตเตอรี่และเหตุผลที่ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะของ  $\beta\text{-MnO}_2 + \text{C5}$  ต่ำกว่า  $\beta\text{-MnO}_2$  เนื่องจากอัตราส่วนของแมงกานีสไดออกไซด์ในวัสดุผสมในการทำขั้วที่น้อยกว่า จึงส่งผลให้ความจุไฟฟ้าจำเพาะต่ำลงไปด้วย และสามารถสรุปได้ว่าการใส่กากคาร์บอนในการสังเคราะห์วัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอนที่อัตราส่วน C5 มีส่วนช่วยในการเพิ่มค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะของตัวอย่างกลุ่ม  $\beta\text{-MnO}_2$  ให้สูงขึ้น ซึ่งคาดว่าเกิดจากการเพิ่มผิวสัมผัสของแมงกานีสไดออกไซด์และกากคาร์บอนระหว่างการสังเคราะห์ และการเพิ่มการกระจายตัวของแมงกานีสไดออกไซด์ทำให้มี active site ของการเกิดปฏิกิริยาได้มากขึ้น และคาร์บอนยังสามารถทำตัวเป็นวัสดุ hybrid ที่ช่วยในการเพิ่มความความจุไฟฟ้าจำเพาะและยังช่วยให้สามารถใช้งานแบตเตอรี่ได้ยาวนานยิ่งขึ้น และสามารถใช้ได้ดีในการดึงกระแสที่สูง<sup>[44,45]</sup> และสามารถสรุป พื้นที่ผิวจำเพาะ, ประสิทธิภาพการกักเก็บแมงกานีสและค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะของแมงกานีสไดออกไซด์แล้ววัสดุเชิงประกอบ  $\alpha\text{-MnO}_2$ ,  $\beta\text{-MnO}_2$  และ  $\gamma\text{-MnO}_2$  ที่รอบการทดสอบที่ 1, 50 และ 300 ได้ดังตารางที่ 4.8



รูปที่ 4.25 ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะที่รอบการใช้งานที่ 1-60 และประสิทธิภาพคูลอมบิกของ  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>,  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>/C5 และ  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> + C5 ที่เฉลี่ยจาก 3 เซลล์



รูปที่ 4.26 ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะที่รอบการใช้งานที่ 1-300 และประสิทธิภาพคูลอมบิกของ  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>,  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>/C5 และ  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> + C5 ที่เฉลี่ยจาก 3 เซลล์

ตารางที่ 4.8 ตารางสรุป พื้นที่ผิวจำเพาะ ประสิทธิภาพการกักเก็บแมงกานีสและค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะของแมงกานีสไดออกไซด์แล่วัสดุเชิงประกอบ  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>,  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> และ  $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub>

ตัวอย่าง MnO <sub>2</sub>	พื้นที่ผิวจำเพาะ (m <sup>2</sup> /g)	ประสิทธิภาพการกักเก็บแมงกานีส (%)	ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะ (mAh/g) รอบที่		
			1	50	300
$\alpha$ -MnO <sub>2</sub>	82.96	77.66 ± 2.95	247	67	40
$\alpha$ -MnO <sub>2</sub> /C1	83.83	90.01 ± 8.63	242	68	28
$\alpha$ -MnO <sub>2</sub> /C5	88.11	87.30 ± 5.99	196	57	44
$\alpha$ -MnO <sub>2</sub> /C15	49.36	75.75 ± 3.91	82	23	20
$\beta$ -MnO <sub>2</sub>	11.08	59.26 ± 1.36	325	68	49
$\beta$ -MnO <sub>2</sub> /C1	14.18	68.53 ± 3.48	260	100	61
$\beta$ -MnO <sub>2</sub> /C5	16.14	60.01 ± 1.49	368	159	44
$\beta$ -MnO <sub>2</sub> /C10	15.23	59.39 ± 0.01	363	96	28
$\beta$ -MnO <sub>2</sub> /C15	16.04	36.67 ± 8.49	274	68	45
$\beta$ -MnO <sub>2</sub> + C5	-	-	232	75	39
$\gamma^{\alpha}$ -MnO <sub>2</sub>	76.91	57.76 ± 0.90	185	56	36
$\gamma^{\alpha}$ -MnO <sub>2</sub> /C1	77.46	69.02 ± 3.91	126	32	27
$\gamma^{\alpha}$ -MnO <sub>2</sub> /C5	91.09	64.95 ± 0.63	147	44	27
$\gamma^{\alpha}$ -MnO <sub>2</sub> /C15	81.36	47.41 ± 5.62	290	88	47

## บทที่ 5

### สรุปการวิจัยและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการวิจัย

5.1.1 ผลการเตรียมผงรวมขั้วอิเล็กโทรดของแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วและการตรวจสอบคุณสมบัติทางกายภาพ

ผงรวมขั้วของแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วประกอบด้วยเฟสหลักเป็นสปีเนลสังกะสีแมงกานีสออกไซด์ มีแกรไฟต์เป็นเฟสรอง และพบเฟสของสังกะสีออกไซด์เล็กน้อย โดยมีธาตุหลักคือแมงกานีส ธาตุรองเป็นคาร์บอน มีสังกะสีและธาตุอื่นๆผสมอยู่เล็กน้อยเช่น โพแทสเซียม ไทเทเนียม กำมะถัน และเหล็ก ในขณะที่เมื่อผ่านการชะละลายด้วยกรดแล้ว พบว่ากากชะละลายที่ได้มีเฟสหลักเป็นคาร์บอนที่อยู่ในรูปของแกรไฟต์และมีเฟสรองคือสังกะสีแมงกานีสออกไซด์ โดยไม่พบเฟสของสังกะสีออกไซด์เหลืออยู่ โดยเมื่อทำการทดสอบเพิ่มเติมพบว่ากากคาร์บอนที่ได้จะมีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 0.22 – 74.3 ไมโครเมตร และมีพื้นที่ผิวจำเพาะอยู่ที่ 54 m<sup>2</sup>/g

5.1.2 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของแมงกานีสไดออกไซด์และวัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอน ที่สังเคราะห์ได้จากสารละลายที่ได้จากการชะละลายด้วยกรด

ผลการวิเคราะห์เฟสและโครงสร้างจุลภาคของแมงกานีสไดออกไซด์และวัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์พบว่าที่ตัวอย่าง  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> และ  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> สามารถสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์เฟสที่มีเฟสหลักเพียงเฟสเดียวได้ ในขณะที่  $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub> พบว่าจะได้เป็นเฟสผสมที่มี  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> เป็นเฟสหลักและ  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> เป็นเฟสรอง เนื่องจาก  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> มีโครงสร้างที่เสถียรกว่าเฟส  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> แต่เนื่องจากในอุณหภูมิและความเป็นกรดที่ต่ำทำให้  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> ก่อตัวได้ไม่ได้ จึงกลายเป็นเฟสรองที่มี  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> เป็นเฟสหลัก ในขณะที่ในการสังเคราะห์วัสดุเชิงประกอบ  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/C,  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>/C และ  $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub>/C ที่อัตราการใส่กากคาร์บอนที่ C1 และ C5 ไม่พบเฟสของแกรไฟต์ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD แต่พบได้ในภาพถ่ายแสดงโครงสร้างจุลภาค ในขณะที่ในตัวอย่างที่ใส่คาร์บอนที่ C10 และ C15 สามารถพบเฟสแกรไฟต์ได้ทั้งจากการวิเคราะห์ด้วย XRD และจากผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิค SEM โดยเมื่อพิจารณาเรื่องของเฟส พบว่าทั้งตัวอย่าง  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/C,  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>/C และ  $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub>/C มีเฟสที่สังเคราะห์ได้เหมือนกันกับตัวอย่าง  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>,  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> และ  $\gamma^{\alpha}$ -MnO<sub>2</sub>

ผลการวิเคราะห์ขนาดอนุภาคและพื้นที่ผิวจำเพาะ พบว่าสามารถเรียงขนาดอนุภาคของแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์จากมากไปน้อยได้ดังนี้  $\alpha\text{-MnO}_2 \approx \gamma^{\alpha}\text{-MnO}_2 > \beta\text{-MnO}_2$  โดยพบว่าในช่วงขนาดอนุภาคที่เล็กนั้นเกิดจากอนุภาคของแมงกานีสไดออกไซด์ที่ไม่ได้รวมกลุ่มกัน และในช่วงที่ขนาดใหญ่ขึ้นเกิดจากอนุภาคของแมงกานีสไดออกไซด์ที่รวมตัวกัน และพบว่า  $\beta\text{-MnO}_2$  มีการกระจายตัวของอนุภาคได้ดีที่สุดเนื่องจากมีโครงสร้างแบบแท่งนาโน และเมื่อเพิ่มอัตราส่วนของกาบคาร์บอนที่ใส่พบว่าไม่ได้ส่งผลต่อช่วงขนาดอนุภาคอย่างมีนัยสำคัญในตัวอย่าง  $\alpha\text{-MnO}_2/\text{C}$  และ  $\beta\text{-MnO}_2/\text{C}$  ในขณะที่ตัวอย่าง  $\gamma^{\alpha}\text{-MnO}_2/\text{C}$  กลับพบว่าการเพิ่มคาร์บอนในอัตราส่วน C1 ช่วยให้การกระจายตัวของ  $\gamma^{\alpha}\text{-MnO}_2$  ดีขึ้น และพบว่าเมื่ออัตราส่วนคาร์บอนมากขึ้นแนวโน้มขนาดอนุภาคของ  $\gamma^{\alpha}\text{-MnO}_2$  จะใหญ่ขึ้น และปัจจัยที่ทำให้ช่วงขนาดอนุภาคมีขนาดใหญ่คือ การรวมตัวกันของอนุภาคของแมงกานีสไดออกไซด์และอนุภาคของวัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์บนแผ่นคาร์บอน

ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะของแมงกานีสไดออกไซด์สามารถเรียงลำดับค่าพื้นที่ผิวจำเพาะจากมากไปน้อยได้ดังนี้  $\alpha\text{-MnO}_2 > \gamma^{\alpha}\text{-MnO}_2 > \beta\text{-MnO}_2$  โดย  $\alpha\text{-MnO}_2$  มีพื้นที่ผิวจำเพาะมากที่สุดเนื่องจากมีโครงสร้างแบบเส้นใยนาโน และในส่วนของค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอน จะพบว่าอัตราส่วนของกาบคาร์บอนเป็นปัจจัยหลักที่ส่งผลต่อพื้นที่ผิวจำเพาะโดยรวม ดังเช่นในตัวอย่าง  $\alpha\text{-MnO}_2/\text{C1-C5}$  จะมีพื้นที่ผิวจำเพาะที่ใกล้เคียงกับ  $\alpha\text{-MnO}_2$  แต่เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของกาบคาร์บอนมากขึ้นเป็นที่ C15 พบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะลดลง ในขณะที่กาบคาร์บอนทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะในตัวอย่าง  $\beta\text{-MnO}_2/\text{C}$  มากขึ้นเมื่อมีอัตราส่วนที่มากขึ้น ส่วนในตัวอย่าง  $\gamma^{\alpha}\text{-MnO}_2$  คาร์บอนอาจจะช่วยให้การกระจายตัวของ  $\gamma^{\alpha}\text{-MnO}_2$  ในช่วง C1-C5 ได้ดีขึ้นส่งผลให้พื้นที่ผิวจำเพาะมากขึ้น แต่เมื่อใส่กาบคาร์บอนที่อัตราส่วน C15 จะทำให้ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะลดลง

ผลจากการคำนวณประสิทธิภาพการกักเก็บแมงกานีสจะเห็นว่าในตัวอย่างที่ไม่ได้ผสมกาบคาร์บอนจะสามารถเรียงลำดับประสิทธิภาพการกักเก็บจากมากไปน้อยได้ดังนี้  $\alpha\text{-MnO}_2 > \beta\text{-MnO}_2 > \gamma^{\alpha}\text{-MnO}_2$  ในขณะที่เมื่อเทียบกับวัสดุเชิงประกอบ  $\alpha\text{-MnO}_2/\text{C}$ ,  $\beta\text{-MnO}_2/\text{C}$  และ  $\gamma^{\alpha}\text{-MnO}_2/\text{C}$  พบว่าที่อัตราส่วนผสมของคาร์บอน C1 ดังตัวอย่าง  $\alpha\text{-MnO}_2/\text{C1}$  จะให้ค่าประสิทธิภาพการกักเก็บแมงกานีสมากที่สุด และเมื่ออัตราส่วนคาร์บอนเพิ่มขึ้นมากกว่า C1 ประสิทธิภาพการกักเก็บแมงกานีสจะลดลง

5.1.3 ผลการทดสอบสมรรถนะของแบตเตอรี่สังกะสีไอออนที่เตรียมได้จากแมงกานีสไดออกไซด์และวัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอน

ผลการวิเคราะห์สมรรถนะของแบตเตอรี่สังกะสีไอออนในรูปแบบของเซลล์มาตรฐาน CR2025 พบว่าตัวอย่างที่มีค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะสูงที่สุดคือตัวอย่าง  $\beta\text{-MnO}_2/\text{C5}$  ที่มีค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะที่ 368 mAh/g ที่การดิงกระแส 0.1 A/g และยิ่งพบว่า เมื่อเปรียบเทียบระหว่างเฟสของแมงกานีสไดออกไซด์พบว่า  $\beta\text{-MnO}_2$  มีการแลกเปลี่ยนไอออนและค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะมีสูงที่สุด เนื่องจากโครงสร้างสามารถรับไอออน  $\text{Zn}^{2+}$  ได้มากที่สุดเมื่อเทียบกับเฟสอื่น ในขณะที่เมื่อเปรียบเทียบในกลุ่มตัวอย่างเฟสเดียวกัน พบว่าอัตราส่วนของคาร์บอนที่ใส่เป็นปัจจัยหลักในการช่วยในการนำไฟฟ้าที่ส่งผลต่อค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะ และเมื่อเปรียบเทียบระหว่างตัวอย่าง  $\beta\text{-MnO}_2$ ,  $\beta\text{-MnO}_2/\text{C5}$  และ  $\beta\text{-MnO}_2 + \text{C5}$  จะพบว่าตัวอย่างที่  $\beta\text{-MnO}_2 + \text{C5}$  มีค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะที่น้อยกว่า  $\beta\text{-MnO}_2/\text{C5}$  อย่างเห็นได้ชัด ในขณะที่มีค่าใกล้เคียงกันหลังรอบการใช้งานที่ 20 กับตัวอย่าง  $\beta\text{-MnO}_2$  และสามารถสรุปได้ว่าการใส่กาบคาร์บอนในอัตราส่วน C5 ในวัสดุเชิงประกอบ  $\beta\text{-MnO}_2/\text{C5}$  มีส่วนช่วยในการเพิ่มค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะของตัวอย่างกลุ่ม  $\beta\text{-MnO}_2$  สูงขึ้นจากการมีพื้นที่ผิวสัมผัสของ active site ที่มากขึ้น ทำให้การกระจายตัวของอนุภาคแมงกานีสไดออกไซด์ดีขึ้น และการเพิ่มกาบคาร์บอนช่วยเพิ่มความจุไฟฟ้าจำเพาะในรูปแบบ hybrid ของ supercapacitor และแบตเตอรี่ กาบคาร์บอนจึงช่วยเพิ่มค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะ, เพิ่มอัตรารักษาประจุ, ช่วยลดค่าการต้านทานการส่งผ่านประจุ เนื่องจากการนำไฟฟ้าที่ดี และยังช่วยเพิ่มความสามารถในการอัดและคายประจุและความเสถียรของรอบการใช้งาน ส่งผลให้  $\beta\text{-MnO}_2/\text{C5}$  มีค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะที่สูงที่สุดในช่วง 1-200 รอบ และสามารถรักษาประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ได้ดีแม้ผ่านการใช้งานถึง 300 รอบ

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 ควรมีการทดสอบเพิ่มเติมด้วยการทดสอบ Cyclic Voltammetry (CV) เพื่อดูปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันที่เกิดขึ้นของแมงกานีสไดออกไซด์และเปรียบเทียบเมื่อมีการใส่กาบคาร์บอนลงไป และการทดสอบด้วยเทคนิค Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) เพื่อวัดความต้านทานไฟฟ้าและเปรียบเทียบความแตกต่างของตัวอย่างแมงกานีสไดออกไซด์และวัสดุเชิงประกอบแมงกานีสไดออกไซด์/คาร์บอน

## บรรณานุกรม

- (1) Viswanathan, B. Batteries. In *Energy Sources*, 2017; pp 263-313.
- (2) Kordesch, K.; Mautner, T. W. Primary batteries In *History | Primary Batteries*, 2009; pp 555-564.
- (3) Takamura, T. Alkaline manganese–zinc. In *Primary Batteries – Aqueous Systems*, 2009; pp 28-42.
- (4) TECHNAVIO. *Alkaline battery market by product and geography - forecast and analysis 2021-2025*. 2021, 2021. <https://www.technavio.com/request-report?path=alkaline-battery-market-industryanalysis> (accessed 2022).
- (5) University, T. P. S. 17.5 Batteries and fuel cells. *Chemistry 112- Chapters 12-17 of Openstax General Chemistry*.
- (6) Petranikova, M.; Ebin, B.; Mikhailova, S.; Steenari, B.-M.; Ekberg, C. 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*, 1195-1205. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.09.238.
- (7) Chen, W.-S.; Liao, C.-T.; Lin, K.-Y. Recovery zinc and manganese from spent battery powder by hydrometallurgical route. *Energy Procedia* **2017**, *107*, 167-174. DOI: 10.1016/j.egypro.2016.12.162.
- (8) Buzatu, M.; Săceanu, S.; Petrescu, M. I.; Ghica, G. V.; Buzatu, T. Recovery of zinc and manganese from spent batteries by reductive leaching in acidic media. *Journal of Power Sources* **2014**, *247*, 612-617. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.09.001.
- (9) มโนวิไลกุล, ก. การสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์จากแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ใช้งานแล้วสำหรับการใช้งานในแบตเตอรี่สังกะสีไอออนและตัวเก็บประจุยิ่งยวด. จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2020.
- (10) ไวยคณี, ช. การสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์จากแบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอนและแบตเตอรี่แอลคาไลน์ที่ผ่านการใช้งานแล้วสำหรับการใช้งานในแบตเตอรี่สังกะสีไอออน. จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2022.
- (11) Takamura, T. Carbon In *Chemistry, Electrochemistry, and Electrochemical Applications | Carbon*, 2009; pp 709-743.
- (12) Baklanova, O. N.; Drozdov, V. A.; Lavrenov, A. V.; Vasilevich, A. V.; Muromtsev, I. V.; Trenikhin, M. V.; Arbuzov, A. B.; Likholobov, V. A.; Gorbunova, O. V. Mechanical



activation of graphite in air: a way to advanced carbon nanomaterials. *Journal of Alloys and Compounds* **2015**, *646*, 145-154. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.05.090.

(13) Yemata, T. A.; Ye, Q.; Zhou, H.; Kyaw, A. K. K.; Chin, W. S.; Xu, J. Conducting polymer-based thermoelectric composites. In *Hybrid Polymer Composite Materials*, 2017; pp 169-195.

(14) Hare, D. Hydrothermal synthesis. In *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 2001; pp 1-4.

(15) Gan, Y. X.; Jayatissa, A. H.; Yu, Z.; Chen, X.; Li, M. Hydrothermal synthesis of nanomaterials. *Journal of Nanomaterials* **2020**, *2020*, 1-3. DOI: 10.1155/2020/8917013.

(16) Liu, Y.; Wei, J.; Tian, Y.; Yan, S. The structure–property relationship of manganese oxides: highly efficient removal of methyl orange from aqueous solution. *Journal of Materials Chemistry A* **2015**, *3* (37), 19000-19010. DOI: 10.1039/c5ta05507e.

(17) Cheng, F.; Zhao, J.; Song, W.; Li, C.; Ma, H.; Chen, J.; Shen, P. Facile controlled synthesis of MnO<sub>2</sub> nanostructures of novel shapes and their application in batteries. *Inorganic Chemistry* **2006**, *45*, 2038-2044.

(18) Ates, M.; Kuzgun, O. Modified carbon black, CB/MnO<sub>2</sub> and CB/MnO<sub>2</sub>/PPy nanocomposites synthesised by microwave-assisted method for energy storage devices with high electrochemical performances. *Plastics, Rubber and Composites* **2020**, *49* (8), 342-356. DOI: 10.1080/14658011.2020.1753336.

(19) Liu, T.-T.; Shao, G.-J.; Ji, M.-T.; Ma, Z.-P. Research progress in nano-structured MnO<sub>2</sub> as electrode materials for supercapacitors. *Asian Journal of Chemistry* **2013**, *25* (13), 7065-7070. DOI: 10.14233/ajchem.2013.14548.

(20) Wen, Z.; Liu, Y.; Hu, Z.; Wu, Y.; Liu, A.; Wang, C.; Xu, X. Preparation and electrochemical performance of thin layer crystal  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/AC composite electrode materials. *Acta Chimica Sinica* **2010**, *68*, 1473-1480.

(21) Yang, C.; Wu, Q.; Cao, Y.; Gao, Y.; Li, A.; Liu, X.; Zhang, X.; Tian, Z.; Liu, R.  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/super-P with conductive carbon network for rechargeable aqueous zinc ion batteries. *Materials Letters* **2021**, *302*. DOI: 10.1016/j.matlet.2021.130419.

(22) Burheim, O. S. Secondary batteries. In *Engineering Energy Storage*, 2017; pp 111-145.

- (23) Liu, N.; Li, B.; He, Z.; Dai, L.; Wang, H.; Wang, L. Recent advances and perspectives on vanadium- and manganese-based cathode materials for aqueous zinc ion batteries. *Journal of Energy Chemistry* **2021**, *59*, 134-159. DOI: 10.1016/j.jechem.2020.10.044.
- (24) Wu, L.; Dong, Y. Recent progress of carbon nanomaterials for high-performance cathodes and anodes in aqueous zinc ion batteries. *Energy Storage Materials* **2021**, *41*, 715-737. DOI: 10.1016/j.ensm.2021.07.004.
- (25) Caroline, S. C.; Madhusudanan, S. P.; Dalapati, G. K.; Batabyal, S. K. Energy storage technologies for sustainable development. In *Sulfide and Selenide Based Materials for Emerging Applications*, 2022; pp 583-606.
- (26) Li, C.; Zhang, X.; He, W.; Xu, G.; Sun, R. Cathode materials for rechargeable zinc-ion batteries: from synthesis to mechanism and applications. *Journal of Power Sources* **2020**, *449*. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2019.227596.
- (27) Poyraz, A. S.; Laughlin, J.; Zec, Z. Improving the cycle life of cryptomelane type manganese dioxides in aqueous rechargeable zinc ion batteries: The effect of electrolyte concentration. *Electrochimica Acta* **2019**, *305*, 423-432. DOI: 10.1016/j.electacta.2019.03.093.
- (28) Liu, Y.; Chi, X.; Han, Q.; Du, Y.; Huang, J.; Liu, Y.; Yang, J.  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanofibers/carbon nanotubes hierarchically assembled microspheres: approaching practical applications of high-performance aqueous Zn-ion batteries. *Journal of Power Sources* **2019**, *443*. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2019.227244.
- (29) Xu, D.; Li, B.; Wei, C.; He, Y.-B.; Du, H.; Chu, X.; Qin, X.; Yang, Q.-H.; Kang, F. Preparation and characterization of MnO<sub>2</sub>/acid-treated CNT nanocomposites for energy storage with zinc ions. *Electrochimica Acta* **2014**, *133*, 254-261. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.04.001.
- (30) Juran, T. R.; Young, J.; Smeu, M. Density functional theory modeling of MnO<sub>2</sub> polymorphs as cathodes for multivalent ion batteries. *The Journal of Physical Chemistry C* **2018**, *122* (16), 8788-8795. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b00918.
- (31) Fang, G.; Zhou, J.; Pan, A.; Liang, S. Recent advances in aqueous zinc-ion batteries. *ACS Energy Letters* **2018**, *3* (10), 2480-2501. DOI: 10.1021/acsenergylett.8b01426.
- (32) Shin, J.; Seo, J. K.; Yaylian, R.; Huang, A.; Meng, Y. S. A review on mechanistic

understanding of MnO<sub>2</sub> in aqueous electrolyte for electrical energy storage systems.

*International Materials Reviews* **2019**, *65* (6), 356-387. DOI:

10.1080/09506608.2019.1653520.

(33) Jiang, Y.; Ba, D.; Li, Y.; Liu, J. Noninterference revealing of "layered to layered" zinc storage mechanism of delta-MnO<sub>2</sub> toward neutral Zn-Mn batteries with superior performance. *Adv Sci (Weinh)* **2020**, *7* (6), 1902795. DOI: 10.1002/advs.201902795 From NLM PubMed-not-MEDLINE.

(34) Huang, M.; Li, F.; Dong, F.; Zhang, Y. X.; Zhang, L. L. MnO<sub>2</sub>-based nanostructures for high-performance supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A* **2015**, *3* (43), 21380-21423. DOI: 10.1039/c5ta05523g.

(35) Wei, X. Q.; Wang, Y. L.; Guo, N.; Deng, X. L.; Xu, X. J. Effect of growing temperature on structure and electrochemical performance of ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanospheres. *Ionics* **2017**, *23* (9), 2443-2448. DOI: 10.1007/s11581-017-2082-1.

(36) Kamali, A. R.; Fray, D. J. Large-scale preparation of graphene by high temperature insertion of hydrogen into graphite. *Nanoscale* **2015**, *7* (26), 11310-11320. DOI: 10.1039/c5nr01132a From NLM PubMed-not-MEDLINE.

(37) URFER, A.; LAWRENCE, G. A.; SWINKELS, D. A. J. The role of particle size in cathode optimization in alkaline primary batteries. *Journal of Applied Electrochemistry* **2001**, *31*, 341-347.

(38) Wang, X.; Li, Y. Synthesis and formation mechanism of manganese dioxide nanowires/nanorods. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9* (1), 300-306.

(39) Su, D.; Ahn, H.-J.; Wang, G.  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> nanorods with exposed tunnel structures as high-performance cathode materials for sodium-ion batteries. *NPG Asia Materials* **2013**, *5* (11), e70-e70. DOI: 10.1038/am.2013.56.

(40) Wu, K.-J.; Tse, E. C. M.; Shang, C.; Guo, Z. Nucleation and growth in solution synthesis of nanostructures – from fundamentals to advanced applications. *Progress in Materials Science* **2022**, *123*. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2021.100821.

(41) Wu, D.; Xie, X.; Zhang, Y.; Zhang, D.; Du, W.; Zhang, X.; Wang, B. MnO<sub>2</sub>/carbon composites for supercapacitor: synthesis and electrochemical performance. *Frontiers in Materials* **2020**, *7*. DOI: 10.3389/fmats.2020.00002.

- (42) Ragupathi, H.; Arockiaraj M, A.; Choe, Y. A novel  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> and carbon nanotube composite with potent electrochemical properties synthesized using a microwave-assisted method for use in supercapacitor electrodes. *New Journal of Chemistry* **2022**, *46* (32), 15358-15366. DOI: 10.1039/d2nj02579e.
- (43) Wang, L.; Huang, M.; Chen, S.; Kang, L.; He, X.; Lei, Z.; Shi, F.; Xu, H.; Liu, Z.-H.  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> nanofiber/single-walled carbon nanotube hybrid film for all-solid-state flexible supercapacitors with high performance. *Journal of Materials Chemistry A* **2017**, *5* (36), 19107-19115. DOI: 10.1039/c7ta04712f.
- (44) Appiah, E. S.; Mensah-Darkwa, K.; Agyemang, F. O.; Agbo, P.; Nashiru, M. N.; Andrews, A.; Adom-Asamoah, M. Performance evaluation of waste tyre-activated carbon as a hybrid supercapacitor electrode. *Materials Chemistry and Physics* **2022**, *289*. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2022.126476.
- (45) Laforgue, A.; Simon, P.; Fauvarque, J. F.; Mastragostino, M.; Soavi, F.; Sarrau, J. F.; Lailier, P.; Conte, M.; Rossi, E.; Saguatti, S. Activated carbon/conducting polymer hybrid supercapacitors. *Journal of The Electrochemical Society* **2003**, *150* (5). DOI: 10.1149/1.1566411.

## ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	น.ส. กীরติพร เยาหะรี
วัน เดือน ปี เกิด	29 กันยายน 2537
สถานที่เกิด	กรุงเทพ
วุฒิการศึกษา	วิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาอัญมณีและเครื่องประดับ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ ปีการศึกษา 2560
ที่อยู่ปัจจุบัน	365/242 หมู่บ้านศรีมณฑล ถนนพุทธมณฑลสาย 4 เขตทวีวัฒนา แขวงทวี วัฒนา กรุงเทพฯ 10170
ผลงานตีพิมพ์	นำเสนอผลงานวิชาการระดับนานาชาติแบบ Poster presentation เรื่อง "The synthesis of manganese dioxide/carbon composite from spent alkaline batteries" ในงานประชุมทางวิชาการ The pure and Applied Chemistry International Conference 2022 (PACCON2022) ในระหว่างวันที่ 30 มิถุนายน - 1 กรกฎาคม พ.ศ. 2565 และได้รับการ ตีพิมพ์ผลงานในรูปแบบ E-proceedings นำเสนอผลงานวิชาการรูปแบบ Oral presentation เรื่อง "Synthesis of Manganese Dioxide/Carbon Composites from Spent Alkaline Battery for Rechargeable Zn-ion Battery Application" ในงานประชุม วิชาการ The 2nd Symposium on Socio-technical Innovation for Zero Carbon in Asian Countries ณ Korea Maritime and Ocean University, Busan, South Korea ในระหว่างวันที่ 16-18 มกราคม พ.ศ. 2566