

ผลของตัวทำละลายต่อการขนส่งไอออนและสภาพแวดล้อมการละลาย
สำหรับแบตเตอรี่สังกะสีไอออน



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2565
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

SOLVENT EFFECTS ON IONIC TRANSPORT AND SOLVATION ENVIRONMENT
FOR ZINC-ION BATTERIES



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

Department of Chemical Technology

FACULTY OF SCIENCE

Chulalongkorn University

Academic Year 2022

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	ผลของตัวทำละลายต่อการขนส่งไอออนและสภาพแวดล้อม การละลายสำหรับแบตเตอรี่สังกะสีไอออน
โดย	น.ส.วรัญญา ชาระวงศ์
สาขาวิชา	เคมีเทคนิค
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	ดร.มนัสวี สุทธิพงษ์
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	ดร.จิตติ เกษมชัยนันท์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

.....	คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.พลกฤษณ์ แสงวณิช)	
คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์	ประธานกรรมการ
.....	
(รองศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ)	อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
.....	
(ดร.มนัสวี สุทธิพงษ์)	อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม
.....	
(ดร.จิตติ เกษมชัยนันท์)	กรรมการ
.....	
(รองศาสตราจารย์ ดร.นิสิต ตันทวีเชษฐ)	กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
.....	
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธีรภัทร วัชรธรรมาพงศ์)	

วรัญญา ชาระวงศ์ : ผลของตัวทำละลายต่อการขนส่งไอออนและสภาพแวดล้อมการละลายสำหรับแบตเตอรี่สังกะสีไอออน. (SOLVENT EFFECTS ON IONIC TRANSPORT AND SOLVATION ENVIRONMENT FOR ZINC-ION BATTERIES) อ.ที่ปรึกษาหลัก : ดร.มนัสวี สุทธิพงษ์, อ.ที่ปรึกษาร่วม : ดร.จิตติ เกษมชัยนันท์

งานวิจัยนี้ใช้การจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลศึกษาผลของตัวทำละลายอินทรีย์เดี่ยว ตัวทำละลายอินทรีย์ผสม และโครงสร้างส่วนต่อประสานระหว่างของแข็งกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (solid electrolyte interphase, SEI) ที่มีต่อสมบัติการขนส่งและสภาพแวดล้อมการละลายของไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์สำหรับแบตเตอรี่สังกะสีไอออน สารละลายอิเล็กโทรไลต์ประกอบด้วยเกลือซิงค์ไตรฟลูออโรโบรมิเทนซัลโฟเนตหรือซิงค์ไตรเฟลต ($Zn(OTf)_2$) ความเข้มข้น 1 M ในตัวทำละลายเอทิลีนคาร์บอนเนต (EC) โพรพิลีนคาร์บอนเนต (PC) ไดเมทิลฟอร์มาไมด์ (DMF) และไดเมทิลคาร์บอนเนต (DMC) ชนิดตัวทำละลายมีผลต่อการนำพาไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์อย่างมาก ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของ Zn^{2+} และ OTf^- ใน DMC สูงกว่าระบบที่ใช้ DMF, PC และ EC เป็นตัวทำละลาย ตามลำดับ โดย $Zn(OTf)_2$ ใน DMC ให้ค่าการนำไฟฟ้าของไอออนสูงสุด 7.14 mS/cm ชั้นการละลายแรกของ Zn^{2+} ในตัวทำละลายทั้ง 4 ชนิดมีลักษณะคล้ายกัน โดย Zn^{2+} ถูกล้อมรอบด้วยตัวทำละลาย 3-4 โมเลกุล และดึงดูดกับ OTf^- 1 โมเลกุล ในระบบตัวทำละลายผสม EC:DMC = 1:2 ค่าการนำไฟฟ้าของไอออนเพิ่มขึ้น ~5.3 เท่า เมื่อเปรียบเทียบกับระบบตัวทำละลายเดี่ยว EC เนื่องจาก DMC ช่วยลดความหนืดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์และอันตรกิริยาระหว่างคู่ไอออน โครงสร้าง SEI มีผลต่อการนำพา Zn^{2+} ไปยังขั้วอิเล็กโทรด ในโครงสร้าง SEI ชนิดซิงค์ออกไซด์ (ZnO) Zn^{2+} เกิดอันตรกิริยาที่แข็งแกร่งกับอะตอมออกซิเจนของ ZnO ทำให้การสะสม Zn^{2+} ณ บริเวณรอยต่อระหว่างขั้วอิเล็กโทรดกับ SEI มีปริมาณน้อยกว่าโครงสร้างชนิดซิงค์เมทอกไซด์ ($Zn(OCH_3)_2$) ซิงค์คาร์บอนเนต ($ZnCO_3$) และซิงค์ฟลูออไรด์ (ZnF_2)

สาขาวิชา เคมีเทคนิค

ปีการศึกษา 2565

ลายมือชื่อนิสิต

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาร่วม

6370084223 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORD: zinc-ion batteries, organic solvents, zinc triflate, ionic conductivity,
solid-electrolyte interphase, molecular dynamics

Waranya Charawong : SOLVENT EFFECTS ON IONIC TRANSPORT AND
SOLVATION ENVIRONMENT FOR ZINC-ION BATTERIES. Advisor: MANASWEE
SUTTIPONG, Ph.D. Co-advisor: JITTI KASEMCHAINAN, Ph.D.

Molecular dynamics (MD) simulations were performed for a series of bulk electrolytes based on zinc trifluoromethanesulfonate or zinc triflate ($\text{Zn}(\text{OTf})_2$) salt and ethylene carbonate (EC), propylene carbonate (PC), N, N-dimethylformamide (DMF), and dimethyl carbonate (DMC) as organic solvents. Diffusion coefficients and ionic conductivities of the electrolytes were estimated from MD trajectories. Structural properties were assessed through the analysis of radial distribution functions and coordination numbers. The diffusion coefficients and ionic conductivities depended mainly on the solvents, and decreased in the order $\text{DMC} > \text{DMF} > \text{PC} > \text{EC}$. The highest ionic conductivity was obtained from 1 M $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ in DMC, with the value of 7.14 mS/cm. In each organic solvent, Zn^{2+} was surrounded by 3-4 solvent molecules and coordinated with 1 OTf. The ionic conductivity of 1 M $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ in EC:DMC = 1:2 was increased by ~5.3 times, as compared to 1 M $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ in pure EC. The presence of DMC could reduce electrolyte viscosity and ion-pair interactions. Moreover, the Zn^{2+} mobility was affected by solid electrolyte interphase (SEI). The SEI modelled by zinc oxide (ZnO) resulted in low accumulation of Zn^{2+} at the electrode-SEI interface due to a strong interaction between Zn^{2+} and oxygen atom within the ZnO structure.

Field of Study: Chemical Technology

Student's Signature

Academic Year: 2022

Advisor's Signature

Co-advisor's Signature

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยความอนุเคราะห์จากอาจารย์ที่ปรึกษาหลัก อาจารย์ ดร. มนัสวี สุทธิพงษ์ และอาจารย์ที่ปรึกษาร่วม อาจารย์ ดร. จิตติ เกษมชัยนันท์ ที่ให้คำปรึกษา ชี้แนะแนวทางในการทำงานวิจัย ตรวจสอบและแก้ไขข้อบกพร่องด้วยความเอาใจใส่ จนวิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จสมบูรณ์ ผู้วิจัยขอขอบคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

ผู้วิจัยขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร. นิสิต ตัณฑวิเชษฐ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ภายใน และดร. อธิภัทร วัชรธाराพงศ์ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์จากภายนอกมหาวิทยาลัย ที่สละเวลาเป็นกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และให้ข้อคิดเห็นในประเด็นต่าง ๆ เพื่อปรับปรุงให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้มีความสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ผู้วิจัยขอขอบคุณ ศูนย์ความเป็นเลิศด้านเทคโนโลยีปิโตรเคมีและวัสดุ (Center of Excellence on Petrochemical & Materials Technology, PETROMAT) สนับสนุนเงินอุดหนุนการศึกษา ชั่วโมงในการใช้งานคอมพิวเตอร์สมรรถนะสูงได้รับการสนับสนุนจากศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ (National Electronics & Computer Technology Center, NECTEC) ผู้วิจัยจึงขอขอบคุณมา ณ โอกาสนี้

ผู้วิจัยขอขอบคุณนายพัทธ์พศิน สัมประสิทธิ์ นางสาวศิริพร ตีระบูรณะพงษ์ รุ่นพี่-รุ่นน้องผู้ให้คำปรึกษาและให้ความช่วยเหลือในการทำงานวิจัยมาโดยตลอด นางสาวสุณิศษา ทองกล้า เพื่อน ๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิค บิดา มารดา และทุกคนในครอบครัว ที่คอยสนับสนุนและเป็นกำลังใจสำคัญ ที่ทำให้การวิจัยและวิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี

สุดท้ายนี้ผู้วิจัยมีความซาบซึ้งในความกรุณาของทุกท่าน ทั้งที่ได้กล่าวถึงและผู้ที่ไม่ได้เอ่ยนามในที่นี้ ที่ได้มีส่วนช่วยเหลือในการสนับสนุน ให้กำลังใจด้วยดีตลอดเสมอมา ตั้งแต่เริ่มต้นจนสำเร็จ ผู้ทำวิจัยจึงขอกราบขอบพระคุณทุกท่าน จากใจจริง ด้วยความเคารพอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

วรัญญา ชาระวงศ์

สารบัญ

	หน้า
.....	ค
บทคัดย่อภาษาไทย	ค
.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ง
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญรูปภาพ	ช
สารบัญตาราง.....	ฅ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1. ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา	1
1.2. วัตถุประสงค์.....	3
1.3. ขอบเขตงานวิจัย	4
1.4. คำจำกัดความที่ใช้ในงานวิจัย.....	4
1.5. ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	5
1.6. วิธีดำเนินงานวิจัย	5
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	6
2.1. แบตเตอรี่สังกะสีไอออน (zinc-ion batteries, ZIBs).....	6
2.2. ปัจจัยที่ส่งผลต่อการทำงานของแบตเตอรี่.....	9
2.3. สารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานอินทรีย์.....	12
2.4. โครงสร้างส่วนต่อประสานระหว่างของแข็งกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (solid electrolyte interphase, SEI)	17

2.5. การจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล (molecular dynamics simulations, MD)	22
2.6. การคำนวณโดยใช้การจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล.....	26
2.7. งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	29
บทที่ 3 วิธีดำเนินงานวิจัย	37
3.1. ระบบจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล	37
3.2. ข้อมูลในการดำเนินการจำลอง.....	40
3.3. ขั้นตอนการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล.....	42
บทที่ 4 ผลการทดลองและการอภิปรายผล	44
4.1. การตรวจสอบความถูกต้องของสนามแรง (force field) ของตัวทำละลาย	44
4.2. ผลของตัวทำละลายเดี่ยว (single solvent effects).....	45
4.3. ผลของตัวทำละลายผสม (mixed solvent effects).....	55
4.4. ส่วนต่อประสานระหว่างของแข็งกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (solid electrolyte interphase, SEI)	64
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย.....	69
ภาคผนวก ก โปรแกรมที่ใช้ในการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล.....	71
ภาคผนวก ข ฟังก์ชันการแจกแจงเชิงรัศมี (radial distribution function, RDF) ของตัวทำละลาย	73
ภาคผนวก ค ตัวอย่างคำสั่งที่ใช้ในการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล	77
ภาคผนวก ง ตัวอย่างไฟล์ป้อนเข้าที่ใช้ในการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล	78
บรรณานุกรม	88
ประวัติผู้เขียน.....	96

สารบัญรูปภาพ

หน้า

รูปที่ 2.1	องค์ประกอบของแบตเตอรี่และกลไก (a) การอัดประจุ และ (b) การคายประจุ [4].....	8
รูปที่ 2.2	การจัดเรียงโมเลกุลของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งประกอบด้วยเกลือซิงค์ไตรฟลิไมด์ (zinc triflimide, Zn(TFSI) ₂) ในตัวทำละลายอะซิตาไมด์ (acetamide, Ace) [18]	10
รูปที่ 2.3	การเข้าคู่กันระหว่างไอออนบวกและไอออนลบของเกลือลิเทียมในตัวทำละลายเอทิลีนคาร์บอเนต (ethylene carbonate, EC) [20].....	11
รูปที่ 2.4	ไซคลิกโวลแทมเมทรี (cyclic voltammetry, CV) ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีเกลือ Zn(TFSI) ₂ ความเข้มข้น 0.1-1.0 M ในตัวทำละลาย PC [19]	14
รูปที่ 2.5	การทดสอบการอัด/คายประจุ (galvanostatic charge/discharge test) ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของเกลือ Zn(TFSI) ₂ ในตัวทำละลาย PC และ TEP และสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำของเกลือ ZnSO ₄ และ Zn(OTf) ₂ [30]	15
รูปที่ 2.6	(a) ผลการทดสอบการอัด/คายประจุ (galvanostatic charge/discharge test) และ (b) ภาพวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยาของเซลล์ Zn/Zn ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (scanning electron microscopy, SEM) ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของเกลือ Zn(OTf) ₂ ในตัวทำละลาย DMF (ขวา) โดยเปรียบเทียบกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำ (ซ้าย) [31]	16
รูปที่ 2.7	(a) ช่วงความเสถียร (b) ไซคลิกโวลแทมเมทรี (cyclic voltammetry, CV) (c) การทดสอบความไวไฟของเกลือ Zn(OTf) ₂ ในตัวทำละลายเดี่ยว PC ตัวทำละลายเดี่ยว TEP และในตัวทำละลายผสม TEP:PC = 1:3, 1:2, 1:1 และ 2:1 [32].....	17
รูปที่ 2.8	(I) อะตอมทั้งหมดภายในระบบ (มุมมองด้านหน้า) (II) อะตอมของลิเทียม (มุมมองด้านหน้า) (III) อะตอมของลิเทียม (มุมมองด้านข้าง) ของระบบจำลองสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของเกลือ Zn(OTf) ₂ ในตัวทำละลาย 1,4-ไดออกเซน (1,4-dioxane) ที่เวลา 2 ns [35].....	19
รูปที่ 2.9	ปฏิกิริยาการสลายตัวปฐมภูมิของ (a) EC และ (b) DMC ที่มีอันตรกิริยากับอะตอมลิเทียม (เส้นประแทนการแตกพันธะ) อะตอม Li, C, H และ O แทนด้วยสีเทา (ใหญ่) สีเทา (เล็ก) สีขาว และสีแดง ตามลำดับ [38].....	20
รูปที่ 2.10	ปฏิกิริยาการสลายตัวทุติยภูมิของส่วนประกอบ SEI โดย (a) การก่อตัวของ LiEDC และโมเลกุล C ₂ H ₄ จาก LiOCO ₂ C ₂ H ₄ 2 โมเลกุล (b) Li ₂ CO ₃ 2 โมเลกุล และ C ₂ H ₄ ที่ก่อตัวจาก	

โมเลกุล LiEDC ซึ่งทำปฏิกิริยากับอะตอมลิเทียม (c) Li_2O 2 โมเลกุล และ CO ที่ก่อตัวจาก Li_2CO_3 (d) โมเลกุล LiOCH_3 และ CO ที่ก่อตัวจาก OCOCH_3 (เส้นประแทนการแตกพันธะ) อะตอมของ Li C H และ O แทนด้วยสีเทา (ใหญ่) สีเทา (เล็ก) สีขาว และสีแดงตามลำดับ [38]..... 20

รูปที่ 2.11 การกระโดดข้ามของความเร็วและตำแหน่งที่เวลาต่าง ๆ [43]..... 24

รูปที่ 2.12 เงื่อนไขขอบเขตระยะในระนาบ 2 มิติ [43] 25

รูปที่ 2.13 การแจกแจงเชิงรัศมีของไอออนในระนาบรัศมี r [22] 28

รูปที่ 2.14 (c) ประสิทธิภาพคูลอมป์ (coulombic efficiency, CE) และ (d) ค่าแรงดันไฟฟ้าของเซลล์ Zn/Ti เมื่อใช้ TMP และน้ำเป็นตัวทำละลายที่กระแส 0.2 mA/cm^2 [7]..... 29

รูปที่ 2.15 ประสิทธิภาพคูลอมป์ (coulombic efficiency, CE) ของเกลือสังกะสี $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ ซึ่งละลายในตัวทำละลาย TMP, AN และน้ำ [5]..... 30

รูปที่ 2.16 (a) ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ (b) ค่าการนำไฟฟ้าของไอออนสังกะสี Zn^{2+} ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของเกลือ $\text{Zn}(\text{TFSI})_2$ และ $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ ในตัวทำละลาย AN, DMF, PC และ G2 และ (c) ค่าการนำไฟฟ้าของไอออนสังกะสี Zn^{2+} ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของเกลือ $\text{Zn}(\text{TFSI})_2$ ในตัวทำละลาย AN และ PC และเกลือ $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ ในตัวทำละลาย AN ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ [19]..... 31

รูปที่ 2.17 (a) แรงดันไฟฟ้าในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่าง ๆ และ (b) ช่วงศักย์ไฟฟ้าเคมีของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่าง ๆ (แถบสีดำและแกน x ด้านบน) [46] 32

รูปที่ 2.18 (c) ผลการทดสอบประสิทธิภาพการใช้งานของแบตเตอรี่ในตัวทำละลายที่ต่างกัน (d) ผลการทดสอบประสิทธิภาพการใช้งานของแบตเตอรี่ที่อัตรา C/10 และ C/30 ของสารละลายเกลือ NaClO_4 ซึ่งละลายในตัวทำละลาย PC และตัวทำละลายผสม EC:PC [47]..... 32

รูปที่ 2.19 ผลการทดสอบประสิทธิภาพการใช้งานของแบตเตอรี่ในตัวทำละลายผสมที่ต่างกัน [48] 33

รูปที่ 2.20 ค่าเฉลี่ยกำลังสองของระยะทางการเคลื่อนที่ (mean squared displacement, MSD) ของไอออนลิเทียม Li^+ ในตัวทำละลาย EDC (ซ้าย) และ EC (ขวา) [52] 34

รูปที่ 2.21 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นของตัวทำละลาย EC (ρ_n) กับพื้นผิวขั้วกราไฟต์ในระนาบ z โดยใช้เกลือ LiPF_6 1 M ในตัวทำละลายอินทรีย์ผสม EC:DMC = 50:50 ที่เวลา τ

(a) 20 ps, (b) 100 ps, (c) 500 ps และ (d-f) เกลือ LiPF_6 1 M ในตัวทำละลายอินทรีย์ผสม EC:DMC = 25:75 ที่เวลา τ เดียวกัน [53].....	35
รูปที่ 2.22 สเปกตรัม XPS ของอะตอมฟลูออไรด์ (F) และอะตอมคาร์บอน (C) ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำที่มีเกลือ $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ ความเข้มข้น 4 M โดยผสมกับสารเติมแต่ง Me_3EtNOTf ความเข้มข้น 0.5 M สำหรับโลหะสังกะสีที่ผ่านการสะสม/ละลาย 50 รอบ ที่ความหนาแน่นกระแส 0.5 mA/cm^2 ที่เวลา (a) 0 นาที (b) 2 นาที และ (c) 10 นาที [54]	36
รูปที่ 3.1 โครงสร้างไอออนสังกะสี Zn^{2+} ไอออนลบ OTf และโมเลกุลของตัวทำละลายต่าง ๆ สีของอะตอม: เทา = สังกะสี (Zn) เหลือง = ซัลเฟอร์ (S) แดง = ออกซิเจน (O) ชมพู = ฟลูออรีน (F) ฟ้า = คาร์บอน (C) น้ำเงิน = ไนโตรเจน (N) และ ขาว = ไฮโดรเจน (H)....	37
รูปที่ 3.2 ตัวอย่างระบบจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลของระบบสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของเกลือ $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ ความเข้มข้น 1 M ในตัวทำละลาย DMF.....	38
รูปที่ 3.3 โครงสร้างโมเลกุลของสารประกอบอินทรีย์ที่ใช้สร้างแบบจำลอง SEI.....	39
รูปที่ 3.4 ตัวอย่างระบบจำลองบริเวณโครงสร้าง SEI ชนิด ZnO	40
รูปที่ 4.1 (a) ความหนาแน่น (density, g/cm^3) (b) ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ (diffusion coefficient, m^2/s) และ (c) รัศมีโมเลกุลของตัวทำละลาย (radius of solvent molecule, nm) ที่คำนวณจากการจำลอง MD และจากการทดลองของ Saitoh และคณะ [58] เส้นประ-สีน้ำเงินแสดงความสอดคล้องของข้อมูล.....	44
รูปที่ 4.2 ค่าเฉลี่ยกำลังสองของระยะทางการเคลื่อนที่ (mean squared displacement, MSD) ของ(a) ไอออนสังกะสี Zn^{2+} และ (b) ไอออนลบ OTf ในตัวทำละลายเดี่ยว PC (เส้นทึบ-สีดำ) EC (เส้นทึบ-สีแดง) DMF (เส้นทึบ-สีน้ำเงิน) และ DMC (เส้นทึบ-สีเขียว)	46
รูปที่ 4.3 ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ (diffusion coefficient, D) ของไอออนสังกะสี Zn^{2+} และไอออนลบ OTf ที่ได้จกสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ ความเข้มข้น 1 M ในตัวทำละลาย DMC DMF PC และ EC ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่แสดงในหน่วย ($\times 10^{-7}$) cm^2/s แถบความคลาดเคลื่อน (error bars) แสดงการจำลองระบบหลายครั้ง สัญลักษณ์สี่เหลี่ยม-สีดำแทนไอออนสังกะสี Zn^{2+} และสัญลักษณ์วงกลม-สีแดงแทนไอออนลบ OTf.....	47
รูปที่ 4.4 ค่าการนำไฟฟ้าของไอออน (ionic conductivity, σ) ในหน่วย mS/cm ของเกลือ $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ ความเข้มข้น 1 M ในตัวทำละลาย DMC DMF PC และ EC.....	48

- รูปที่ 4.5** เลขทรานสเฟอเรนซ์ (transference number) ของไอออนสังกะสี Zn^{2+} (t_+) และไอออนลบ OTf (t_-) ของ $Zn(OTf)_2$ ในตัวทำละลาย DMC DMF PC และ EC สี่เหลี่ยม-สีดำแทนไอออนสังกะสี Zn^{2+} และวงกลม-สีแดงแทนไอออนลบ OTf 49
- รูปที่ 4.6** (a) ฟังก์ชันการแจกแจงเชิงรัศมี (radial distribution function, RDF) และ (b) เลขโคออร์ดิเนชัน (coordination number, CN) ระหว่างไอออนสังกะสี Zn^{2+} กับอะตอมออกซิเจนของตัวทำละลาย (Zn^{2+} -O (solvent)) ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $Zn(OTf)_2$ ความเข้มข้น 1 M ในตัวทำละลาย PC (เส้นทึบ-สีดำ) EC (เส้นทึบ-สีแดง) DMF (เส้นทึบ-สีน้ำเงิน) และ DMC (เส้นทึบ-สีเขียว)..... 50
- รูปที่ 4.7** ภาพจำลองสุดท้ายของขั้นการละลายแรกของไอออนสังกะสี Zn^{2+} ในตัวทำละลาย (a) EC (b) PC (c) DMC และ (d) DMF 52
- รูปที่ 4.8** (a) ฟังก์ชันการแจกแจงเชิงรัศมี (radial distribution function, RDF) และ (b) เลขโคออร์ดิเนชัน (coordination number: CN) ระหว่างไอออนสังกะสี Zn^{2+} กับไอออนลบ OTf (Zn^{2+} -OTf) ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ประกอบด้วยเกลือ $Zn(OTf)_2$ ความเข้มข้น 1 M ในตัวทำละลาย PC (เส้นทึบ-สีดำ) EC (เส้นทึบ-สีแดง) DMF เส้นทึบ-สีน้ำเงิน) และ DMC (เส้นทึบ-สีเขียว)..... 53
- รูปที่ 4.9** (a) ฟังก์ชันการแจกแจงเชิงรัศมี (radial distribution function, RDF) และ (b) เลขโคออร์ดิเนชัน (coordination number: CN) ระหว่างไอออนลบ OTf กับอะตอมออกซิเจนของตัวทำละลาย (OTf- O (solvent)) ความเข้มข้น 1 M ในตัวทำละลาย PC (เส้นทึบ-สีดำ) EC (เส้นทึบ-สีแดง) DMF เส้นทึบ-สีน้ำเงิน) และ DMC (เส้นทึบ-สีเขียว)..... 54
- รูปที่ 4.10** ค่าเฉลี่ยกำลังสองของระยะทางการเคลื่อนที่ (mean squared displacement, MSD) ของ (a) ไอออนสังกะสี Zn^{2+} และ (b) ไอออนลบ OTf ในตัวทำละลาย EC (เส้นประ-สีแดง) ตัวทำละลาย DMC (เส้นประ-สีเขียว) และตัวทำละลายผสม EC:DMC = 2:1 (เส้นทึบ-สีส้ม) 1:1 (เส้นทึบ-สีน้ำเงิน) และ 1:2 (เส้นทึบ-สีดำ) 56
- รูปที่ 4.11** ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ (diffusion coefficient, D) ของไอออนสังกะสี Zn^{2+} และไอออนลบ OTf ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $Zn(OTf)_2$ ความเข้มข้น 1 M ในตัวทำละลาย EC ตัวทำละลาย DMC ตัวทำละลายผสม EC:DMC = 2:1, 1:1 และ 1:2 ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่แสดงในหน่วย ($\times 10^{-7}$) cm^2/s แถบความคลาดเคลื่อน (error bars) แสดงการจำลองระบบหลายครั้ง สัญลักษณ์สี่เหลี่ยม-สีดำแทนไอออนสังกะสี Zn^{2+} และวงกลม-สีแดงแทนไอออนลบ OTf 56

- รูปที่ 4.12** ค่าการนำไฟฟ้าของไอออน (ionic conductivity, σ) ในหน่วย mS/cm ของเกลือ Zn(OTf)₂ ความเข้มข้น 1 M ในตัวทำละลาย EC ตัวทำละลาย DMC ตัวทำละลายผสม EC:DMC = 2:1, 1:1 และ 1:2..... 57
- รูปที่ 4.13** เลขทรานสเฟอเรนซ์ (transference number) ของไอออนสังกะสี Zn²⁺ (t₊) และ ไอออนลบ OTf (t₋) ของเกลือ Zn(OTf)₂ ความเข้มข้น 1 M ในตัวทำละลาย EC ตัวทำละลาย DMC และตัวทำละลายผสม EC:DMC = 2:1, 1:1 และ 1:2 สัญลักษณ์สี่เหลี่ยม-สีดำแทนไอออนสังกะสี Zn²⁺ และสัญลักษณ์วงกลม-สีแดงแทนไอออนลบ OTf 59
- รูปที่ 4.14** (a) ฟังก์ชันการแจกแจงเชิงรัศมี (radial distribution function, RDF) และ (b) เลขโคออร์ดิเนชัน (coordination number: CN) ระหว่างไอออนสังกะสี Zn²⁺ กับไอออนลบ OTf (Zn²⁺ -OTf) ในเกลือ Zn(OTf)₂ ความเข้มข้น 1 M ในตัวทำละลาย EC (เส้นประ-สีแดง) ตัวทำละลาย DMC (เส้นประ-สีเขียว) และตัวทำละลายผสม EC:DMC = 2:1 (เส้นทึบ-สีส้ม) 1:1 (เส้นทึบ-สีน้ำเงิน) และ 1:2 (เส้นทึบ-สีดำ)..... 60
- รูปที่ 4.15** (ซ้าย) ฟังก์ชันการแจกแจงเชิงรัศมี (radial distribution function: RDF) และ (ขวา) เลขโคออร์ดิเนชัน (coordination number: CN) ระหว่างไอออนสังกะสี Zn²⁺ กับอะตอมออกซิเจนของตัวทำละลาย (บน) EC และ (ล่าง) DMC ซึ่งได้จากสารละลายอิเล็กโทรไลต์ Zn(OTf)₂ ความเข้มข้น 1 M ในตัวทำละลาย EC (เส้นประ-สีแดง) ตัวทำละลาย DMC (เส้นประ-สีเขียว) และตัวทำละลายผสม EC:DMC = 2:1 (เส้นทึบ-สีส้ม) 1:1 (เส้นทึบ-สีน้ำเงิน) และ 1:2 (เส้นทึบ-สีดำ) 61
- รูปที่ 4.16** ภาพจำลองชั้นการละลายแรกของไอออนสังกะสี Zn²⁺ ในตัวทำละลายผสม EC:DMC = (a) 2:1 (b) 1:1 และ (c) 1:2 62
- รูปที่ 4.17** (ซ้าย) ฟังก์ชันการแจกแจงเชิงรัศมี (radial distribution function: RDF) และ (ขวา) เลขโคออร์ดิเนชัน (coordination number: CN) ระหว่างไอออนลบ OTf กับอะตอมออกซิเจนของตัวทำละลาย (บน) EC และ (ล่าง) DMC ซึ่งได้จากสารละลายอิเล็กโทรไลต์ Zn(OTf)₂ ความเข้มข้น 1 M ในตัวทำละลาย EC (เส้นประ-สีแดง) ตัวทำละลาย DMC (เส้นประ-สีเขียว) และตัวทำละลายผสม EC:DMC = 2:1 (เส้นทึบ-สีส้ม) 1:1 (เส้นทึบ-สีน้ำเงิน) และ 1:2 (เส้นทึบ-สีดำ) 63
- รูปที่ 4.18** โครงสร้างส่วนต่อประสานระหว่างของแข็งกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (solid electrolyte interphase, SEI) 4 ชนิด ได้แก่ (a) ZnO, (b) Zn(OCH₃)₂, (c) ZnCO₃ และ (d) ZnF₂ ที่ความหนาแน่น 1 g/cm³ 64

รูปที่ 4.19 ภาพจำลองการเคลื่อนที่ของไอออนสังกะสี Zn^{2+} ผ่านโครงสร้าง SEI ที่มีส่วนประกอบเป็น (a) ZnO, (b) $Zn(OCH_3)_2$, (c) $ZnCO_3$ และ (d) ZnF_2 ที่เวลา $t = 0$ ps (บน) $t > 1.6$ ps (กลาง) และ $t > 5.6$ ps (ล่าง) 65

รูปที่ 4.20 ภาพจำลองของไอออนสังกะสี Zn^{2+} บริเวณโครงสร้าง SEI ที่มีส่วนประกอบเป็น (a) ZnO, (b) $Zn(OCH_3)_2$, (c) $ZnCO_3$ และ (d) ZnF_2 ที่ภาวะสมดุลเมื่อ $t > 1$ ns 66

รูปที่ 4.21 แผนภาพความหนาแน่น 2 มิติของไอออนสังกะสี Zn^{2+} บริเวณโครงสร้าง SEI ที่มีส่วนประกอบเป็น (a) ZnO, (b) $Zn(OCH_3)_2$, (c) $ZnCO_3$ และ (d) ZnF_2 ที่สภาวะสมดุลเมื่อ $t > 1$ ns 66

รูปที่ ข.1 โครงสร้างโมเลกุลตัวทำละลายต่าง ๆ สีของอะตอม: แดง = อะตอมออกซิเจน (O), ฟ้า = อะตอมคาร์บอน (C), น้ำเงิน = อะตอมไนโตรเจน (N) และขาว = อะตอมไฮโดรเจน (H) 73

รูปที่ ข.2 ฟังก์ชันการแจกแจงเชิงรัศมี (radial distribution function, RDF) ระหว่าง (a) อะตอมออกซิเจน - อะตอมออกซิเจน (O - O) และ (b) อะตอมออกซิเจน - อะตอมไนโตรเจน (O - N) ของตัวทำละลาย DMF 73

รูปที่ ข.3 ฟังก์ชันการแจกแจงเชิงรัศมี (radial distribution function, RDF) ระหว่าง (a) อะตอมออกซิเจน - อะตอมออกซิเจน (O - O) (b) อะตอมออกซิเจน - อะตอมคาร์บอน (O - C) และอะตอมคาร์บอน - อะตอมคาร์บอน (C -C) ของตัวทำละลาย EC 74

รูปที่ ข.4 ฟังก์ชันการแจกแจงเชิงรัศมี (radial distribution function, RDF) ระหว่าง (a) อะตอมออกซิเจน - อะตอมออกซิเจน (O - O) (b) อะตอมออกซิเจน - อะตอมคาร์บอน (O - C) และอะตอมคาร์บอน - อะตอมคาร์บอน (C -C) ของตัวทำละลาย PC 75

รูปที่ ข.5 ฟังก์ชันการแจกแจงเชิงรัศมี (radial distribution function, RDF) ระหว่าง (a) อะตอมออกซิเจน - อะตอมออกซิเจน (OC - OC) (b) อะตอมออกซิเจน - อะตอมคาร์บอน (OC - CT) และอะตอมคาร์บอน - อะตอมคาร์บอน (CT -CT) ของตัวทำละลาย DMC 76

รูปที่ ค.1 ตัวอย่างคำสั่ง qsub และ qstat 77

รูปที่ ค.2 ตัวอย่างคำสั่ง gmx_mpi rdf 77

รูปที่ ค.3 ตัวอย่างคำสั่ง g_msd_mpi 77

รูปที่ ง.1 ตัวอย่างคำสั่ง gmx_mpi insert-molecules สำหรับโมเลกุล Zn^{2+} 78

รูปที่ ง.2 ตัวอย่างคำสั่ง gmx_mpi insert-molecules สำหรับโมเลกุล OTf 78

รูปที่ ง.3 ตัวอย่างคำสั่ง gmx_mpi insert-molecules สำหรับโมเลกุล DMF.....	78
รูปที่ ง.4 ตัวอย่าง init.gro	79
รูปที่ ง.5 ตัวอย่างคำสั่ง make_ndx_mpi.....	80
รูปที่ ง.6 ตัวอย่าง index.ndx.....	80
รูปที่ ง.7 ตัวอย่าง topol.top.....	81
รูปที่ ง.8 ตัวอย่าง input.mdp	81
รูปที่ ง.9 ตัวอย่าง input.mdp (ต่อ).....	82
รูปที่ ง.10 ตัวอย่าง input.mdp (ต่อ).....	83
รูปที่ ง.11 ตัวอย่าง input.mdp (ต่อ).....	84
รูปที่ ง.12 ตัวอย่าง input.mdp (ต่อ).....	85
รูปที่ ง.13 ตัวอย่าง input.mdp (ต่อ).....	86
รูปที่ ง.14 ตัวอย่าง script.sh.....	87

สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 2.1 คุณสมบัติของ ZIBs และ LIBs 7

ตารางที่ 2.2 ความดันไอ จุดเดือด และจุดวาบไฟของตัวทำละลายอินทรีย์ 13

ตารางที่ 3.1 ระบบจำลองของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานอินทรีย์ 38

ตารางที่ 3.2 ระบบจำลองของโครงสร้าง SEI 39

ตารางที่ 3.3 ตัวแปรป้อนเข้าที่ใช้ 39



บทที่ 1

บทนำ

1.1. ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ระบบกักเก็บพลังงานด้วยแบตเตอรี่ (battery energy storage system, BESS) มีความจำเป็นอย่างมากในการกักเก็บพลังงานจากแหล่งพลังงานหมุนเวียน เช่น พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานลม พลังงานคลื่น พลังงานน้ำขึ้นน้ำลง หรือพลังงานความร้อนใต้พิภพ เนื่องจากพลังงานเหล่านี้เกิดขึ้นเป็นระยะ ๆ โดยธรรมชาติ ทำให้เกิดความไม่ต่อเนื่องของพลังงาน [1] แม้ว่าแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน (lithium-ion batteries, LIBs) ที่มีความหนาแน่นพลังงานเชิงมวลและแรงดันไฟฟ้าสูงถูกนำมาใช้งานอย่างแพร่หลาย อย่างไรก็ตาม LIBs มีข้อจำกัดด้านความปลอดภัย ความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม และต้นทุนการผลิต [2] การวิจัยและพัฒนา BESS ในอนาคตจึงมุ่งเน้นไปที่ระบบแบตเตอรี่ที่มีประสิทธิภาพ มีความปลอดภัย และราคาถูก เช่น แบตเตอรี่เมทัลแอร์ (metal-air batteries) แบตเตอรี่มัลติวาเลนต์ (multivalent batteries) และแบตเตอรี่ลิเทียมซัลเฟอร์ (lithium-sulfur batteries) เป็นต้น

แบตเตอรี่สังกะสีไอออน (zinc-ion batteries, ZIBs) เป็นหนึ่งในแบตเตอรี่มัลติวาเลนต์ที่มีศักยภาพและน่าสนใจ เนื่องจากขั้วโลหะสังกะสีมีความจุพลังงานเชิงปริมาตรทางทฤษฎีสูง (820 mAh/g หรือ 5,854 mAh/cm³) มีศักย์ไฟฟ้าต่ำ (-0.763 V เทียบกับ standard hydrogen electrode [SHE]) ส่งผลให้สามารถเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ (redox reaction) หรือการถ่ายเทอิเล็กตรอนของสังกะสีที่สูงขึ้น [1] ปริมาณของทรัพยากรสังกะสีมีอยู่มากและมีราคาถูกกว่าลิเทียมหลายเท่าตัว ระบบ ZIBs สามารถใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ได้ทั้งฐานน้ำ (electrolytes) และฐานอินทรีย์ แม้ว่าระบบสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำมีความปลอดภัยสูง แต่ก็มักเกิดปัญหา เช่น เดนไดรต์ (dendrite) โดยสังกะสีจะพอกพูนแบบกิ่งก้าน จนในที่สุดทะลุแผ่นกั้นและเกิดการลัดวงจร (short circuit) การเกิดก๊าซไฮโดรเจน (hydrogen evolution reaction, HER) การกัดกร่อน (corrosion) เป็นต้น ทำให้ประสิทธิภาพคูลอมป์ (coulombic efficiency, CE) และรอบการใช้งาน (cycles) ของ ZIBs ต่ำ [3] ปัญหาดังกล่าวมักเกี่ยวข้องกับไฮโดรเจนไอออนหรือโปรตอน (H⁺) ที่มา

จากการสลายตัว (dissociation) ของโมเลกุลน้ำในระบบ ดังนั้นการใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานอินทรีย์จึงมีความสำคัญเพื่อปรับปรุงให้ระบบ ZIBs มีความเสถียรและมีอายุการใช้งานที่ยาวนาน

สารละลายอิเล็กโทรไลต์มีบทบาทสำคัญในการเคลื่อนที่ (mobility) หรือการถ่ายโอน (transport) ของไอออนสังกะสี Zn^{2+} ระหว่างขั้วไฟฟ้าในช่วงกระบวนการอัด/คายประจุ (charge/discharge) กล่าวคือ เมื่อไอออนสังกะสี Zn^{2+} เคลื่อนที่ได้ดีและกระจายตัวสม่ำเสมอในสารละลายอิเล็กโทรไลต์หรือสารละลายแบบบัลค์ (bulk electrolyte) ค่าการนำไฟฟ้าของไอออน (ionic conductivity) จะสูงขึ้น [4] งานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานอินทรีย์ โดยเฉพาะสารประกอบจำพวกคาร์บอเนต (carbonates) และเอไมด์ (amides) มีการใช้งานอย่างแพร่หลายเนื่องจากให้ช่วงศักย์ไฟฟ้าเคมีที่กว้างและมีความเสถียรทางอุณหพลศาสตร์ (thermodynamics) ของสังกะสีที่สูงขึ้นส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation reaction) หรือปฏิกิริยาที่มีการให้อิเล็กตรอน และปฏิกิริยารีดักชัน (reduction reaction) หรือปฏิกิริยาที่มีการรับอิเล็กตรอนของสังกะสีและไอออนสังกะสี Zn^{2+} ตามลำดับ สูงขึ้นด้วย ซึ่งสามารถเพิ่ม CE ของกระบวนการอัด/คายประจุ ส่งผลให้ ZIBs มีสมรรถนะและประสิทธิภาพสูงขึ้น นอกจากนี้ สารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานอินทรีย์ไม่ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการ เช่น ซิงค์ออกไซด์ (zinc oxide, ZnO) หรือซิงค์ไฮดรอกไซด์ (zinc hydroxide, $Zn(OH)_2$) ซึ่งพบมากในระบบ ZIBs ฐานน้ำ [5]

นอกจากไอออนสังกะสี Zn^{2+} มีการเคลื่อนที่หรือถ่ายโอนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์แบบบัลค์ ไอออนสังกะสี Zn^{2+} ยังสามารถถ่ายโอน ณ บริเวณส่วนต่อประสานระหว่างของแข็งกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (solid electrolyte interphase, SEI) ที่ขั้วแอโนด (anode) โดย SEI ก่อตัวขึ้นในระหว่างกระบวนการอัด/คายประจุจากปฏิกิริยาระหว่างขั้วไฟฟ้า ไอออน หรือตัวทำละลาย แล้วเกิดเป็นโครงสร้างชั้นฟิล์มแบบพาสซีฟ (passive film) บริเวณขั้วแอโนด โครงสร้าง SEI เกิดได้หลายลักษณะทั้งสารประกอบอินทรีย์ (organic compounds) และสารประกอบอนินทรีย์ (inorganic compounds) สารประกอบอนินทรีย์อนุญาตให้เฉพาะไอออนสังกะสี Zn^{2+} เคลื่อนที่ผ่านไปยังขั้วแอโนดได้เท่านั้น [6] โครงสร้าง SEI มีความซับซ้อนอย่างมาก การศึกษาปรากฏการณ์หรือพฤติกรรมของไอออนสังกะสี Zn^{2+} ณ บริเวณดังกล่าวจึงถูกจำกัดด้วยเทคนิคการทดลอง

การศึกษาทั้งการทดลองและการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล (molecular dynamics simulations, MD) ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์แบบบัลค์และบริเวณ SEI สำหรับระบบ LIBs มีอยู่

มาก ในขณะที่การศึกษาในระบบ ZIBs โดยเฉพาะระบบที่ใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานอินทรีย์ รวมถึงปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นบริเวณ SEI มีอยู่จำกัด ข้อมูลเชิงลึกเกี่ยวกับโครงสร้างและพฤติกรรมของไอออนมีความสำคัญต่อการสร้างความเข้าใจของอันตรกิริยา (interactions) ต่าง ๆ ในระบบและเชื่อมโยงข้อมูลในระดับโมเลกุลสู่สมบัติของระบบในระดับมหภาค [7] ตลอดจนประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมีของแบตเตอรี่ นอกจากนี้อาจใช้เป็นแนวทางในการพิจารณาเลือกและ/หรือออกแบบระบบสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ให้ประสิทธิภาพของ ZIBs สูงสุด

งานวิจัยนี้ประยุกต์ใช้เทคนิค MD ศึกษาผลของตัวทำละลายอินทรีย์เดี่ยว (single organic solvents) ตัวทำละลายอินทรีย์ผสม (mixed organic solvents) และโครงสร้าง SEI ที่มีต่อสมบัติการขนส่งและสภาพแวดล้อมการละลายของไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์สำหรับ ZIBs สารละลายอิเล็กโทรไลต์ประกอบด้วยเกลือซิงค์ไตรฟลูออโรโรมีเทนซัลโฟเนต (zinc trifluoromethanesulfonate) หรือซิงค์ไตรเฟลต (zinc triflate, $\text{Zn}(\text{OTf})_2$) ความเข้มข้น 1 M ในตัวทำละลายเอทิลีนคาร์บอเนต (ethylene carbonate, EC) โพรพิลีนคาร์บอเนต (propylene carbonate, PC) ไดเมทิลฟอร์มมาไมด์ (N,N-dimethylformamide, DMF) และไดเมทิลคาร์บอเนต (dimethyl carbonate, DMC) ระบบตัวทำละลายผสมที่พิจารณา คือ EC:DMC = 1:2, 1:1 และ 2:1 โครงสร้าง SEI 4 ชนิดที่ศึกษา ได้แก่ ซิงค์ฟลูออไรด์ (zinc fluoride, ZnF_2) ซิงค์คาร์บอเนต (zinc carbonate, ZnCO_3) ซิงค์ออกไซด์ (zinc oxide, ZnO) และซิงค์เมทอกไซด์ (zinc methoxide, $\text{Zn}(\text{OCH}_3)_2$)

1.2. วัตถุประสงค์

- 1.2.1 ศึกษาผลของตัวทำละลายอินทรีย์เดี่ยวและตัวทำละลายอินทรีย์ผสมต่อสมบัติเชิงพลวัตและเชิงโครงสร้างของไอออนสังกะสี Zn^{2+} ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์แบบบัลค์โดยใช้การจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล
- 1.2.2 ศึกษาผลของโครงสร้างส่วนต่อประสานระหว่างของแข็งกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่อการนำพาไอออนสังกะสี Zn^{2+} ไปยังขั้วแอโนด

1.3. ขอบเขตงานวิจัย

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นไปที่การศึกษาเชิงลึกในระดับโมเลกุลด้วยแบบจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล (molecular dynamics simulations, MD) โดยใช้โปรแกรม GROMACS เวอร์ชัน 5.0.4 การจำลองดำเนินการที่อุณหภูมิห้อง เริ่มต้นระบบจำลองถูกควบคุมภายใต้เงื่อนไขจำนวนโมเลกุล ความดัน และอุณหภูมิคงที่ (isothermal-isobaric ensemble, NPT) ตามด้วยเงื่อนไขจำนวนโมเลกุล ปริมาตร และอุณหภูมิคงที่ (canonical ensemble, NVT) จนกระทั่งได้ข้อมูลชั้นการละลายแรก (first solvation shell) ของไอออนที่ไม่เปลี่ยนแปลงตามเวลา กล่าวคือ ระบบเข้าสู่สภาวะสมดุล (equilibrium) ในงานวิจัยนี้เกลือสังกะสีที่ใช้ คือ $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ ความเข้มข้น 1 M ตัวแปรที่ศึกษา ได้แก่ ชนิดตัวทำละลายอินทรีย์เดี่ยว สัดส่วนตัวทำละลายอินทรีย์ผสม และโครงสร้างส่วนต่อประสานระหว่างของแข็งกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ หรือ SEI ตัวทำละลายอินทรีย์เดี่ยว 4 ชนิด ได้แก่ EC, PC, DMF และ DMC สำหรับระบบตัวทำละลายอินทรีย์ผสมพิจารณาตัวทำละลายผสม EC:DMC = 1:2, 1:1 และ 2:1 โครงสร้าง SEI 4 ชนิดที่ศึกษา ได้แก่ ZnF_2 , ZnCO_3 , ZnO และ $\text{Zn}(\text{OCH}_3)_2$ ข้อมูลที่ได้จากการจำลองประกอบด้วย (1) การถ่ายโอนของไอออน ซึ่งแสดงด้วยค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ (diffusion coefficient หรือ diffusivity, D) (2) ค่าการนำไฟฟ้าของไอออน (ionic conductivity, σ) (3) เลขทรานสเฟอเรนซ์ (transference number) ของไอออน และ (4) โครงสร้างการละลายของไอออน ซึ่งแสดงด้วยภาพจำลองสุดท้าย (final simulation snapshot) ฟังก์ชันการแจกแจงเชิงรัศมี (radial distribution function, RDF) และเลขโคออร์ดิเนชัน (coordination number, CN)

1.4. คำจำกัดความที่ใช้ในงานวิจัย

แบตเตอรี่สังกะสีไอออน, ตัวทำละลายอินทรีย์, ซิงค์ไตรเฟลต, ค่าการนำไฟฟ้าของไอออน, ส่วนต่อประสานระหว่างของแข็งกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์, พลวัตเชิงโมเลกุล

1.5. ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

องค์ความรู้ผลของชนิดตัวทำละลายอินทรีย์เดี่ยว สัดส่วนตัวทำละลายอินทรีย์ผสม และโครงสร้างส่วนต่อประสานระหว่างของแข็งกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่อการนำพาและโครงสร้างการละลายของไอออนสังกะสี Zn^{2+} สำหรับ ZIBs ฐานอินทรีย์

1.6. วิธีดำเนินงานวิจัย

- 1.6.1 ศึกษาค้นคว้าทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง
- 1.6.2 ดำเนินการขอใช้งานบริการทรัพยากรคอมพิวเตอร์สมรรถนะสูง (High Performance Computing, HPC) ติดตั้งโปรแกรม และศึกษาการใช้งาน GROningen Machine for Chemical Simulations (GROMACS)
- 1.6.3 สร้างระบบจำลองของสารละลายอิเล็กโทรไลต์แบบบัลค์และที่ส่วนต่อประสานระหว่างของแข็งกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ โดยเตรียมไฟล์ป้อนเข้า (input files) ทั้งหมด 5 ไฟล์ ได้แก่ โครงสร้างเริ่มต้น (initial configuration, init.gro) ดรรชนีโครงสร้างเริ่มต้น (index file, index.ndx) สนามแรง (force fields, topol.top) ตัวแปรป้อนเข้า (input parameter, input.mdp) และชุดคำสั่ง (script file, script.sh)
- 1.6.4 จำลองระบบสารละลายอิเล็กโทรไลต์แบบบัลค์และที่ส่วนต่อประสานระหว่างของแข็งกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์
- 1.6.5 รวบรวมผลการจำลอง คำนวณสมบัติเชิงพลวัตและเชิงโครงสร้างของไอออน โดยสมบัติเชิงพลวัต ได้แก่ ระยะทางเฉลี่ยกำลังสอง (mean squared displacement, MSD) ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออน ค่าการนำไฟฟ้าของไอออน และเลขทราวนสเฟอเรนซ์ของไอออน สมบัติเชิงโครงสร้าง ได้แก่ ฟังก์ชันการแจกแจงเชิงรัศมี และเลขโคออร์ดิเนชัน
- 1.6.6 สรุปผลการทดลอง เขียนวิทยานิพนธ์และบทความวิชาการ

บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1. แบตเตอรี่สังกะสีไอออน (zinc-ion batteries, ZIBs)

แบตเตอรี่เป็นแหล่งสะสมพลังงานไฟฟ้าโดยสามารถแปลงพลังงานเคมีเป็นพลังงานไฟฟ้าได้โดยตรง แบตเตอรี่ประกอบด้วยเซลล์ไฟฟ้าเคมี (electrochemical cells) และอาศัยปฏิกิริยารีดอกซ์ (redox reaction) ในการทำงาน แบตเตอรี่สามารถจำแนกเป็น 2 ประเภทตามลักษณะการใช้งาน คือ แบตเตอรี่ปฐมภูมิ (primary battery) และแบตเตอรี่ทุติยภูมิ (secondary battery) แบตเตอรี่ปฐมภูมิสามารถเก็บพลังงานได้สูง (high energy density) เมื่อผ่านการใช้งานแล้วไม่สามารถนำกลับไปประจุไฟใหม่ได้อีก (non-rechargeable battery) ในขณะที่แบตเตอรี่ทุติยภูมิเมื่อผ่านการใช้งานแล้วสามารถนำไปประจุไฟเพื่อใช้งานใหม่ได้ แบตเตอรี่ทุติยภูมิจึงมีความสำคัญทางด้านพลังงานอย่างมากและถือเป็นระบบกักเก็บพลังงานขั้นสูงสำหรับการกักเก็บพลังงานจากแหล่งพลังงานหมุนเวียนส่วนใหญ่ เช่น พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานลม พลังงานคลื่น พลังงานน้ำขึ้นน้ำลง และความร้อนใต้พิภพ เป็นต้น [8-10]

ในปัจจุบันแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน (lithium-ion batteries, LIBs) มีการใช้งานอย่างแพร่หลายเนื่องจากมีความหนาแน่นของพลังงานเชิงมวลสูง (100-250 Wh/kg) และมีแรงดันไฟฟ้าสูง (3.6 V) เมื่อเปรียบเทียบกับแบตเตอรี่ประเภทอื่น ๆ อย่างไรก็ตาม LIBs มีข้อจำกัด คือ ปัญหาความปลอดภัยในการใช้งาน ความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม และต้นทุนในการผลิตสูง (ราคาโลหะลิเทียม 16.5 ดอลลาร์ต่อ 1 กิโลกรัม) [2] ดังนั้นจึงมีการวิจัยและพัฒนาเทคโนโลยีแบตเตอรี่ทางเลือกอื่นมากขึ้น

แบตเตอรี่สังกะสีไอออน (zinc-ion batteries, ZIBs) ซึ่งใช้โลหะสังกะสี (zinc metal) เป็นขั้วแอโนดได้รับความสนใจอย่างมาก เนื่องจาก ZIBs (1) สามารถใช้กับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (electrolyte) ที่หลากหลาย ทั้งสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำ (aqueous electrolyte) และสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานอินทรีย์ (organic based electrolyte) (2) ศักยภาพการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ของสังกะสีสูงขึ้น (-0.763 V เทียบกับ standard hydrogen electrode [SHE]) (3) ความปลอดภัยที่มากขึ้นและลดความเป็นพิษ (4) กระบวนการอัด/คายประจุ (charge/discharge) ที่สารละลายอิเล็กโทรไลต์เป็นกลางหรือเป็นกรดเล็กน้อย เช่น pH = 3.6-6.0 สามารถหลีกเลี่ยงการก่อตัวของเดนไดรต์ (dendrite) และผลพลอยได้ของซิงค์ออกไซด์ (zinc oxide,

ZnO) ส่งผลให้มีรอบการใช้งานที่ยาวนาน และ (5) ความจุพลังงานเชิงปริมาตรทางทฤษฎีที่สูงขึ้น (5854 mAh/cm^3 เมื่อเปรียบเทียบกับ LIBs ซึ่งมีความจุพลังงานเชิงปริมาตรทางทฤษฎี 2061 mAh/cm^3) เนื่องจากความหนาแน่นพลังงานเชิงมวลที่สูงของสังกะสี (398 Wh/kg) และขั้วโลหะสังกะสีสามารถเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนอิเล็กตรอนได้สองอิเล็กตรอนในระหว่างปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation reaction) หรือปฏิกิริยาที่มีการให้อิเล็กตรอน และปฏิกิริยารีดักชัน (reduction reaction) หรือปฏิกิริยาที่มีการรับอิเล็กตรอนของสังกะสีและไอออนสังกะสี Zn^{2+} ตามลำดับ [1] คุณสมบัติของ ZIBs และ LIBs สรุปในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 คุณสมบัติของ ZIBs และ LIBs

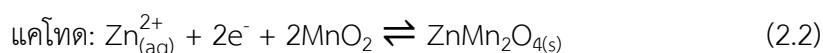
คุณสมบัติ	ZIBs	LIBs
แรงดันไฟฟ้า	1.4 V	3.6 V
การขนส่งอิเล็กตรอน	$2 e^-$	$1 e^-$
ความหนาแน่นพลังงานเชิงมวล (Wh/kg)	398	100-250
ความจุพลังงานเชิงปริมาตร (mAh/cm^3)	5,854	2,061
ศักย์ไฟฟ้า (V vs. SHE)	-0.76	-3.04
ราคา (\$/kg)	2	16.5

ไฟฟ้าจากแบตเตอรี่เป็นพลังงานประเภทหนึ่งที่เกิดจากการไหลของอิเล็กตรอนในเซลล์ไฟฟ้าเคมี อิเล็กตรอนถูกผลิตขึ้นโดยปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นที่ขั้วไฟฟ้าหนึ่ง จากนั้นอิเล็กตรอนจะไหลผ่านไปยังขั้วไฟฟ้าอื่นที่มีการใช้จนหมด โดยทั่วไปแบตเตอรี่มีองค์ประกอบหลัก คือ ขั้วไฟฟ้า (แคโทดและแอโนด) แผ่นกั้น และสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ดังรูปที่ 2.1

2.1.1 ขั้วไฟฟ้า (electrode)

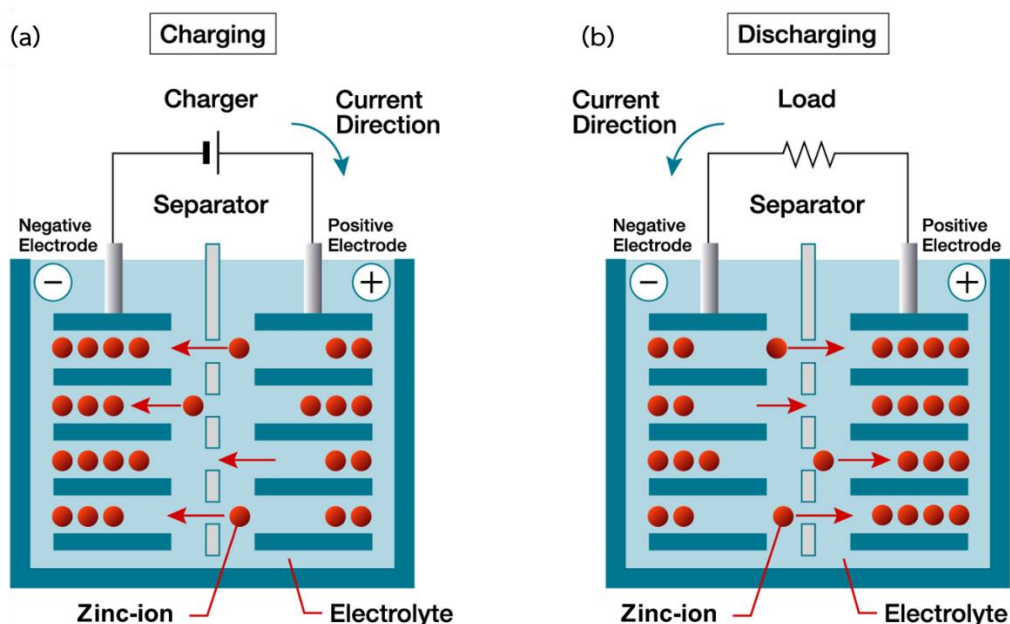
อิเล็กตรอนจะไหลจากขั้วไฟฟ้าหนึ่งซึ่งเรียกว่า แอโนด (negative electrode) ไปยังขั้วไฟฟ้าอื่นซึ่งเรียกว่า แคโทด (positive electrode) ปฏิกิริยารีดอกซ์ที่เกิดขึ้น ณ แคโทดและแอโนดผันกลับได้

ดังสมการ 2.1 และ 2.2 ตามลำดับ [11] ทำให้ ZIBs สามารถนำกลับไปใช้ใหม่ได้ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแบ่งออกเป็นสองช่วง ได้แก่ ช่วงคายประจุ (stripping) และช่วงอัดประจุ (plating) ช่วงคายประจุเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (reduction reaction) ที่แคโทดและปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation reaction) ที่แอโนด ในขณะที่ช่วงอัดประจุจะเกิดปฏิกิริยาผันกลับได้



2.1.2 แผ่นกั้น (separator)

เป็นส่วนที่ป้องกันไม่ให้แคโทดสัมผัสกับแอโนดจนเกิดการลัดวงจร รวมถึงทำหน้าที่เป็นเยื่อเลือกผ่านให้สารละลายอิเล็กโทรไลต์เคลื่อนที่ผ่านแผ่นกั้นได้ มักมีลักษณะเป็นแผ่นวัสดุเมมเบรนที่มีรูพรุนขนาดเล็ก (microporous membrane)



รูปที่ 2.1 องค์ประกอบของแบตเตอรี่และกลไก (a) การอัดประจุ และ (b) การคายประจุ [4]

2.1.3 สารละลายอิเล็กโทรไลต์ (electrolyte)

ช่วยในการเคลื่อนที่ (mobility) หรือการถ่ายโอน (transport) ของไอออนสังกะสี Zn^{2+} ระหว่างขั้วไฟฟ้า กล่าวคือ สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ดีจะช่วยให้ไอออนสามารถเคลื่อนที่ได้เร็ว ซึ่งส่งผลให้เกิดกระบวนการอัด/คายประจุที่รวดเร็วหรือสามารถประจุไฟได้เร็ว (fast charge) รวมถึงมีค่าการนำไฟฟ้า (conductivity) ที่สูงขึ้นได้ [4]

2.2. ปัจจัยที่ส่งผลต่อการทำงานแบตเตอรี่

2.2.1 ตัวถูกละลาย

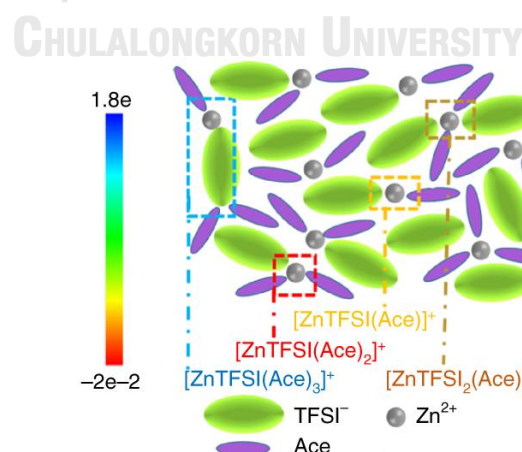
จากงานวิจัยที่ผ่านมามีการใช้เกลือสังกะสีหลายชนิดในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เช่น ซิงค์ซัลเฟต (zinc sulfate, $ZnSO_4$) ซิงค์ไนเตรต (zinc nitrate, $Zn(NO_3)_2$) ซิงค์อะซิเตท (zinc acetate, $Zn(CH_3COO)_2$) ซิงค์คลอไรด์ (zinc chloride, $ZnCl_2$) ซิงค์เตตระฟลูออโรโบเรต (zinc tetrafluoroborate, $Zn(BF_4)_2$) และซิงค์ไตรฟลูออโรมีเทนซัลโฟเนต (zinc trifluoro methane sulfonate) หรือซิงค์ไตรเฟลต (zinc triflate, $Zn(OTf)_2$) Zhang และคณะ [12] พบว่าการใช้เกลือ $Zn(OTf)_2$ ที่มีไอออนลบ OTf^- ซึ่งมีขนาดใหญ่เมื่อเปรียบเทียบกับไอออนลบ SO_4^{2-} ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $ZnSO_4$ ช่วยปรับปรุงประสิทธิภาพของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ โดยเกลือ $Zn(OTf)_2$ สามารถลดจำนวนโมเลกุลของน้ำที่อยู่รอบ ๆ ไอออนสังกะสี Zn^{2+} กล่าวคือ ลดผลกระทบของตัวทำละลายน้ำ ซึ่งช่วยเพิ่มความสามารถในการเคลื่อนที่ของไอออนสังกะสี Zn^{2+} รวมถึงอัตราการถ่ายโอนประจุ ส่งผลให้สามารถยับยั้งการก่อตัวของเดนไดรต์ เพิ่มพลังงานจลน์ของกระบวนการอัด/คายประจุของไอออนสังกะสี Zn^{2+} และเกิดปฏิกิริยาผันกลับได้ดีกว่า นอกจากนี้เกลือ $Zn(OTf)_2$ สามารถขยายช่วงศักย์ไฟฟ้าเคมีในการใช้งานของแบตเตอรี่ด้วย [13]

2.2.2 ตัวทำละลาย

ตัวทำละลายในสารละลายอิเล็กโทรไลต์มีบทบาทสำคัญในการเคลื่อนที่ของไอออนสังกะสี Zn^{2+} และทำให้ขั้วไฟฟ้ามีเสถียรภาพ แม้ว่าสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำมีราคาถูกและปลอดภัยเมื่อเปรียบเทียบกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานอินทรีย์ แต่ระบบฐานน้ำมักประสบปัญหา เช่น (1) การเกิดก๊าซไฮโดรเจน (hydrogen evolution reaction, HER) ส่งผลให้ประสิทธิภาพกระบวนการอัด/คายประจุลดลง รวมถึงทำให้แรงดันภายในแบตเตอรี่มากเกินไป [14] (2) การเกิดเดนไดรต์ ณ

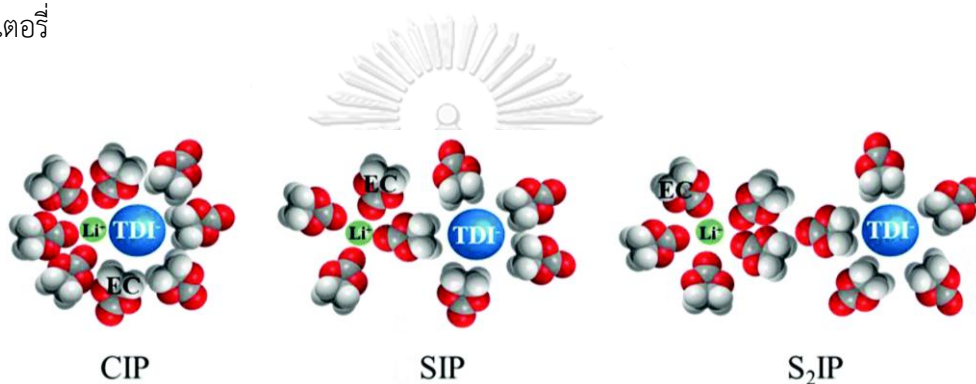
บริเวณที่มีการกระจายตัวของสนามไฟฟ้าอย่างไม่สม่ำเสมอเหนือขั้วไฟฟ้า โดยสังกะสีจะพอกพูนแบบกึ่งก้าน จนในที่สุดทะลุแผ่นกันและเกิดการลัดวงจร (short circuit) [15] (3) การกัดกร่อนที่ขั้ว (corrosion) และ (4) ช่วงศักย์ไฟฟ้าเคมีที่แคบ เป็นต้น ส่งผลให้ประสิทธิภาพคูลอมป์ (coulombic efficiency, CE) และรอบการใช้งานต่ำ จากการพิจารณาประเด็นเหล่านี้ สารละลายอิเล็กโทรไลต์ทางเลือกหรือสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ไม่ใช้ฐานน้ำ (nonaqueous electrolytes) จึงได้รับความสนใจเพื่อหลีกเลี่ยงผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการ เช่น ซิงค์ออกไซด์ (zinc oxide, ZnO) หรือซิงค์ไฮดรอกไซด์ (zinc hydroxide, Zn(OH)₂) ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่พบทั่วไปในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำ และเพิ่มโอกาสในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันของสังกะสีและไอออนสังกะสี Zn²⁺ ตามลำดับ ที่สูงขึ้นด้วย ซึ่งส่งผลต่อประสิทธิภาพคูลอมป์ของกระบวนการคาย/อัดประจุ ที่สำคัญกว่านั้นคือความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีที่ดีขึ้น ณ พื้นผิวขั้วโลหะสังกะสี

โดยทั่วไป ตัวทำละลายที่ไม่ใช้ฐานน้ำ (nonaqueous solvents) สามารถแบ่งเป็น 3 ชนิด ได้แก่ ตัวทำละลายของเหลวไอออนิก (ionic liquids, ILs) ตัวทำละลายยูเทคติก (deep eutectic solvents, DESs) และตัวทำละลายอินทรีย์ (organic solvents) ของเหลวไอออนิกถูกนำมาใช้เป็นตัวทำละลายเนื่องจากคุณสมบัติด้านความดันไอต่ำ รวมถึงมีความเสถียรทางความร้อน ความเสถียรทางเคมี และความเสถียรทางกายภาพสูงมาก นักวิจัยได้ใช้ของเหลวไอออนิกเป็นตัวทำละลายใน ZIBs เพื่อให้ได้การสะสม/การละลายของไอออนสังกะสีและการเกิดปฏิกิริยาผันกลับได้ดีที่ต่ำกว่า นอกจากนี้ยังสามารถยับยั้งการเกิดก๊าซไฮโดรเจนได้ [16]



รูปที่ 2.2 การจัดเรียงโมเลกุลของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งประกอบด้วยเกลือซิงค์ไตรฟลิไมด์ (zinc triflimide, Zn(TFSI)₂) ในตัวทำละลายอะซิตาไมด์ (acetamide, Ace) [18]

ตัวทำละลายยูเทคติกทำให้ชั้นการสะสมไอออนสังกะสี Zn^{2+} บนผิวขั้วไฟฟ้ามีโครงสร้างผลึกขนาดเล็ก [17] Cui และคณะ [18] ศึกษากระบวนการละลายอิเล็กโทรไลต์ของเกลือซิงค์ไตรฟลิไมด์ (zinc triflimide, $Zn(TFSI)_2$) ในตัวทำละลายอะซิตาไมด์ (acetamide, Ace) โดยพบว่าไอออนสังกะสี Zn^{2+} ไอออนลบ $TFSI^-$ และตัวทำละลาย Ace จับตัวเป็นโครงสร้างที่หลากหลาย คือ $[ZnTFSI_m(Ace)_n]^{(2-m)+}$ ($m = 1-2, n = 1-3$) ดังแสดงในรูปที่ 2.2 โครงสร้างนี้เหนี่ยวนำให้เกิดการสลายตัวของเกลือบริเวณพื้นผิวของขั้วแอโนดเกิดเป็นโครงสร้างส่วนต่อประสานระหว่างของแข็งกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (solid electrolyte interphase, SEI) ในระหว่างรอบการใช้งานของแบตเตอรี่



รูปที่ 2.3 การเข้าคู่กันระหว่างไอออนบวกและไอออนลบของเกลือลิเทียมในตัวทำละลายเอทิลีนคาร์บอนेट (ethylene carbonate, EC) [20]

ความเสถียรทางอุณหพลศาสตร์ (thermodynamics) ของสังกะสีที่สูงขึ้นในตัวทำละลายอินทรีย์เมื่อเปรียบเทียบกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันของสังกะสีและไอออนสังกะสี Zn^{2+} ที่สูงขึ้น ประสิทธิภาพการลอมป์ของกระบวนการอัด/คายประจุจึงสูงขึ้นด้วย ที่สำคัญกว่าคือการมีช่วงศักย์ไฟฟ้าเคมีที่กว้างเมื่อเปรียบเทียบกับระบบของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำ [19] สารละลายอิเล็กโทรไลต์มีลักษณะการจัดเรียงโมเลกุลในรูปแบบที่ต่างกัน ซึ่งเกิดจากแรงดึงดูดระหว่างตัวทำละลายกับตัวถูกละลาย ดังรูปที่ 2.3 การจัดเรียงโมเลกุลสามารถแบ่งออกเป็น 3 รูปแบบ ได้แก่ (1) โครงสร้าง (M^+X^-) หรือคู่ไอออนสัมผัส (contact ion pair, CIP) (2) โครงสร้าง (M^+SX^-) หรือคู่ไอออนสัมผัสที่ใช้ตัวทำละลายร่วมกัน (solvent shared ion-pairs, SIP) และ (3) โครงสร้าง (M^+SSX^-) หรือคู่ไอออนที่แยกจากกันด้วยตัวทำละลาย (solvent separated ion pair, S_2IP) [20] โดยสัญลักษณ์ M^+ X^- และ S แทนไอออนบวก ไอออนลบ และตัวทำละลาย ตามลำดับ จากรูปจะเห็นได้ว่าลักษณะการจัดเรียงโมเลกุลระหว่างตัวทำละลายกับ

ตัวถูกละลายนั้นมีความซับซ้อน ข้อมูลโครงสร้างการละลายของไอออนจึงมีอยู่อย่างจำกัด วิธีการที่สามารถตรวจสอบข้อมูลโครงสร้างและพฤติกรรมของโมเลกุลในสารละลายอิเล็กโทรไลต์จึงเป็นสิ่งสำคัญและจำเป็นเพื่อให้ได้มายังข้อมูลเชิงลึกดังกล่าว

2.2.3 ความหนืดของตัวทำละลาย

ตัวทำละลายความหนืดต่ำมีแนวโน้มให้การเคลื่อนของไอออนที่ดี Han และคณะ [19] ศึกษาผลของชนิดตัวทำละลายและตัวถูกละลายในการสะสม/การละลายของไอออนสังกะสี Zn^{2+} โดยพบว่าอันตรกิริยา (interactions) ที่ไม่แข็งแรงระหว่างไอออนสังกะสี Zn^{2+} กับตัวทำละลายอะซิโตไนไตรล์ (acetonitrile, AN) ซึ่งมีความหนืดต่ำ ทำให้ไอออนบวกและไอออนลบในสารละลายอิเล็กโทรไลต์เคลื่อนที่ได้ดี ซึ่งอาจกล่าวได้ว่าตัวทำละลายที่ดีควรลดความต้านทานการเคลื่อนที่ของไอออนเพื่อนำไปสู่ค่าการนำไฟฟ้าของไอออนของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่สูงขึ้น [21] ความหนืดของตัวทำละลายจึงเป็นปัจจัยที่สำคัญในการพิจารณาเลือกชนิดตัวทำละลายที่ใช้ในงานวิจัยนี้

เมื่อความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์หรือจำนวนการรวมกลุ่มของไอออนในสารละลายเพิ่มขึ้นจะพบคู่ไอออนที่สัมพันธ์กันหรือการรวมกลุ่มของไอออนในลักษณะ CIP มากขึ้น เนื่องจากอันตรกิริยาระหว่างคู่ไอออนมีความแข็งแรง ส่งผลให้ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ (diffusion coefficient หรือ diffusivity, D) และค่าการนำไฟฟ้าของไอออนเชิงโมล (molar ionic conductivity) ลดลง หากความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่ำ แรงดึงดูดระหว่างตัวทำละลายกับเกลือในลักษณะ S_2IP จะพบได้มาก ซึ่งอาจส่งผลให้ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่และค่าการนำไฟฟ้าของไอออนเชิงโมลลดลงด้วยเช่นกัน [22] ความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เหมาะสมจึงมีความสำคัญต่อการพัฒนาประสิทธิภาพของสารละลายอิเล็กโทรไลต์

2.3. สารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานอินทรีย์

จากที่กล่าวมาข้างต้นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีสารอินทรีย์เป็นตัวทำละลายสามารถเพิ่มความเสถียรของขั้วไฟฟ้าและลดโอกาสของการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง ส่งผลให้มีค่าประสิทธิภาพคูลอมป์สูง รวมถึงยับยั้งการเกิดเดนไดรต์ [3, 23-25] นอกจากนี้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานอินทรีย์ติดไฟยาก เมื่อเราใช้งานแบตเตอรี่ความร้อนที่เกิดขึ้นอาจส่งผลให้เกิดการระเหยของตัวทำละลายที่มีจุดเดือดต่ำ ซึ่งเป็นสาเหตุของการไหม้หรือการระเบิด [26] คุณสมบัติที่เกี่ยวข้องกับความเสถียรทางความร้อน

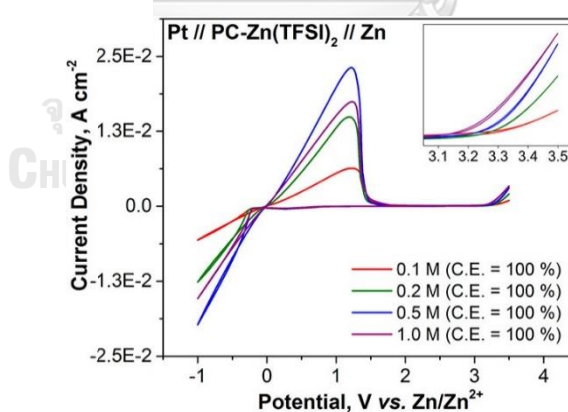
ของตัวทำละลาย เช่น ความดันไอ (vapor pressure) จุดเดือด (boiling point) และจุดวาบไฟ (flash point) เป็นต้น จึงเป็นสิ่งที่ควรพิจารณาในการเลือกชนิดตัวทำละลายในสารละลาย อิเล็กโทรไลต์ฐานอินทรีย์ ตารางที่ 2.2 แสดงข้อมูลความดันไอ จุดเดือด และจุดวาบไฟของตัวทำละลายอินทรีย์ จากตารางจะเห็นได้ว่า AN มีความดันไอสูงที่อุณหภูมิห้อง จุดเดือดและจุดวาบไฟของ AN มีค่าต่ำกว่าตัวทำละลายอินทรีย์อื่น ๆ แม้ว่าสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ AN เป็นตัวทำละลายมีคุณสมบัติทางไฟฟ้าเคมีที่ดีแต่ความคงตัวทางความร้อนที่ไม่ดีจะเป็นอุปสรรคต่อการนำไปใช้งานในทางปฏิบัติได้ [27, 28] ตัวทำละลายอินทรีย์ที่มีความดันไต่ำ เช่น ความดันไอ < 1.0 mmHg จำพวกโพรพิลีนคาร์บอเนต (propylene carbonate, PC) ไตรเอทิลฟอสเฟต (triethyl phosphate, TEP) ไตรเมทิลฟอสเฟต (trimethyl phosphate, TMP) เตตระเอทิลีนไกลคอลไดเมทิลอีเทอร์ (tetraethylene glycol dimethyl ether, TEGDME) และไดเมทิลซัลฟอกไซด์ (dimethyl sulfoxide, DMSO) จึงปลอดภัยมากกว่า สารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานอินทรีย์สำหรับ ZIBs ส่วนใหญ่มักจะเป็นสารประกอบจำพวกคาร์บอเนต (carbonate) เอไมด์ (amide) และตัวทำละลายผสม

ตารางที่ 2.2 ความดันไอ จุดเดือด และจุดวาบไฟของตัวทำละลายอินทรีย์

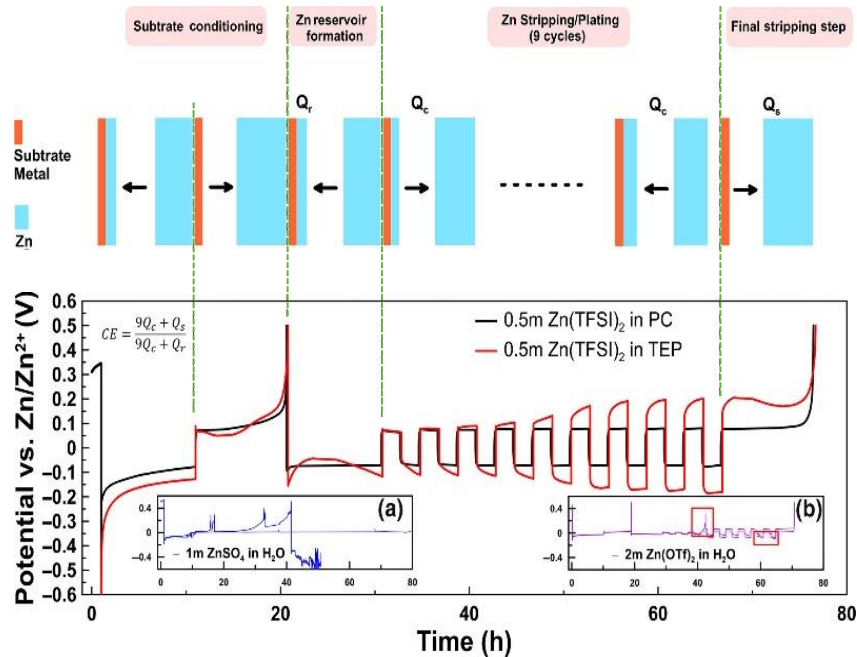
ตัวทำละลาย	ความดันไอ (mmHg)	จุดเดือด (°C)	จุดวาบไฟ (°C)
อะซิโตนไนไตรล์ (AN)	88.8	81.6	5.55
โพรพิลีนคาร์บอเนต (PC)	0.04	242	135
ไดเมทิลฟอร์มาไมด์ (DMF)	3.87	153	58
ไตรเอทิลฟอสเฟต (TEP)	0.39	215	115
ไตรเมทิลฟอสเฟต (TMP)	0.85	197.2	150
เตตระเอทิลีนไกลคอลไดเมทิลอีเทอร์ (TEGDME)	0.0019	272-277	141
ไดเมทิลซัลฟอกไซด์ (DMSO)	0.6	189	95
เตตระไฮโดรฟูแรน (THF)	162	65	-14.5

ตัวทำละลายอินทรีย์คาร์บอเนต เช่น เอทิลีนคาร์บอเนต (ethylene carbonate, EC) ไดเมทิลคาร์บอเนต (dimethyl carbonate, DMC) ไดเอทิลคาร์บอเนต (diethyl carbonate, DEC) เอทิล

เมทิลคาร์บอเนต (ethyl methyl carbonate, EMC) และโพรพิลีนคาร์บอเนต (propylene carbonate, PC) ถูกใช้อย่างกว้างขวางในระบบ LIBs [29] Guerfi และคณะ [24] พบว่าการใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานอินทรีย์ในระบบ ZIBs โดยมีเกลือ Zn(TFSI)_2 ความเข้มข้น 0.3 M ในตัวทำละลาย PC ช่วยเพิ่มเสถียรภาพของรอบการใช้งานและการเกิดปฏิกิริยาผันกลับได้ของ ZIBs Han และคณะ [19] พบว่าสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีเกลือ Zn(TFSI)_2 และ Zn(OTf)_2 ในตัวทำละลาย PC ให้ประสิทธิภาพคุลอมป์ ~ 100 % รวมถึงให้แรงดันไฟฟ้า 3.3 V ดังแสดงในรูปที่ 2.4 Ma และคณะ [30] พบว่าสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีเกลือ Zn(TFSI)_2 ความเข้มข้น 0.5 M ในตัวทำละลายอินทรีย์คาร์บอเนตให้ประสิทธิภาพคุลอมป์สูงถึง 99.1, 99.0, 98.8 และ 98.0 % ที่ความหนาแน่นกระแส 0.25, 0.5, 1.0, 2.5 mA/cm^2 ตามลำดับ ในขณะที่สารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำที่มีเกลือ ZnSO_4 และ Zn(OTf)_2 ให้ผลการทดสอบการอัด/คายประจุที่ไม่ดีถึงแม้จะมีประสิทธิภาพคุลอมป์สูง ดังแสดงในรูปที่ 2.5 นอกจากนี้ Chen และคณะ [66] พบว่า ZIBs ที่ใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ของเกลือซิงค์เพอคลอไรด์ (zinc perchlorate, $\text{Zn(ClO}_4)_2$) ในตัวทำละลาย PC สามารถทดสอบการอัด/คายประจุ (galvanostatic charge/discharge test) ได้ถึง 5,000 รอบที่กระแสไฟฟ้าสูง 10 A/g ซึ่งบ่งชี้ถึงความสามารถของขั้วโลหะสังกะสีภายในระบบสารละลายอิเล็กโทรไลต์นี้

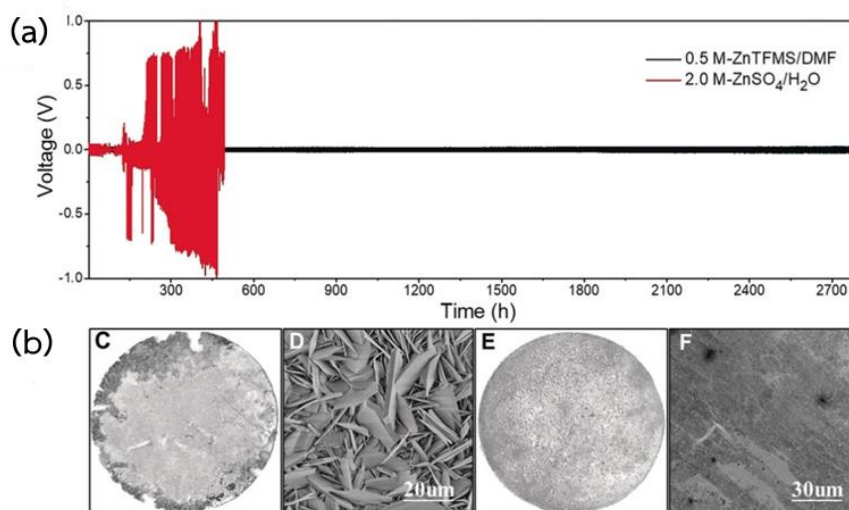


รูปที่ 2.4 ไชคลิกโวลแทมเมทรี (cyclic voltammetry, CV) ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีเกลือ Zn(TFSI)_2 ความเข้มข้น 0.1-1.0 M ในตัวทำละลาย PC [19]



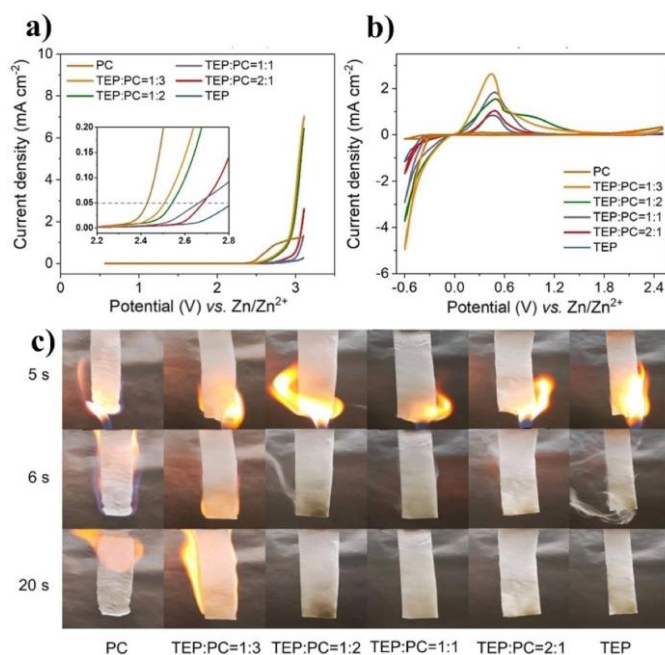
รูปที่ 2.5 การทดสอบการอัด/คายประจุ (galvanostatic charge/discharge test) ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของเกลือ Zn(TFSI)_2 ในตัวทำละลาย PC และ TEP และสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำของเกลือ ZnSO_4 และ Zn(OTf)_2 [30]

เกลือสังกะสีหลายชนิด เช่น Zn(TFSI)_2 , Zn(OTf)_2 และ $\text{Zn(BF}_4)_2$ สามารถละลายในตัวทำละลายไดเมทิลฟอร์มมาไมด์ (N,N-dimethylformamide, DMF) จากการศึกษาก่อนของ Wang และคณะ [31] พบว่าเซลล์สังกะสี/สังกะสี (zinc/zinc, Zn/Zn) ที่ใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ของเกลือ Zn(OTf)_2 ความเข้มข้น 0.5 M ในตัวทำละลาย DMF ให้การทดสอบการอัด/คายประจุที่ความหนาแน่นกระแส 1.0 mA/cm^2 เป็นระยะเวลาอย่างน้อย 2800 ชั่วโมง ดังรูปที่ 2.6 (a) เมื่อทดสอบเซลล์สังกะสี/สแตนเลส (zinc/stainless steel, Zn/SS) พบว่าสารละลายอิเล็กโทรไลต์ดังกล่าวสามารถให้ประสิทธิภาพคูลอมป์ $> 99.8 \%$ ซึ่งบ่งชี้ถึงความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับได้ที่ดินนอกจากนี้เมื่อตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (scanning electron microscopy, SEM) พบว่าไม่มีการก่อตัวของเดนไดรต์ในระหว่างรอบการใช้งาน ดังรูปที่ 2.6 (b)



รูปที่ 2.6 (a) ผลการทดสอบการอัด/คายประจุ (galvanostatic charge/discharge test) และ (b) ภาพวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยาของเซลล์ Zn/Zn ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (scanning electron microscopy, SEM) ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของเกลือ $Zn(OTf)_2$ ในตัวทำละลาย DMF (ขวา) โดยเปรียบเทียบกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำ (ซ้าย) [31]

การผสมตัวทำละลายเป็นอีกหนึ่งวิธีที่นิยมนำมาใช้ปรับปรุงคุณสมบัติของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ Qiu และคณะ [32] พบว่าตัวทำละลาย PC มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (dielectric constant) สูง แต่ความสามารถในการละลายเกลือ $Zn(OTf)_2$ ต่ำมาก การเติมตัวทำละลายที่ให้อิเล็กตรอนสูง เช่น TEP ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์สามารถเพิ่มความสามารถในการแตกตัวของเกลือ $Zn(OTf)_2$ สารละลายอิเล็กโทรไลต์ $Zn(OTf)_2$ ความเข้มข้น 0.08-0.5 M ที่อัตราส่วน TEP:PC = 1:2 มีค่าการนำไฟฟ้าของไอออน 1.2-9.9 mS/cm นอกจากนี้ยังพบว่าสารละลายอิเล็กโทรไลต์ดังกล่าวหน่วงการติดไฟด้วย ดังรูปที่ 2.7 (a) และ (c) เมื่อทดสอบไซคลิกโวลแทมเมตรี (cyclic voltammetry, CV) พบว่าตัวทำละลายผสม TEP:PC ให้ความหนาแน่นกระแสที่สูงกว่าตัวทำละลายเดี่ยว TEP และ PC โดยอัตราส่วนตัวทำละลายผสม TEP:PC = 1:2 เป็นอัตราส่วนที่ดีที่สุด ดังรูปที่ 2.7 (b) เซลล์ Zn/Zn ให้การอัด/คายประจุเป็นระยะเวลาอย่างน้อย 2600 ชั่วโมงที่ความหนาแน่นกระแส 0.5 mA/cm² เมื่อทดสอบเซลล์ Zn/SS พบว่าสารละลายอิเล็กโทรไลต์ให้ประสิทธิภาพคูลอมป์สูงถึง 97.7% และ 99.7% ที่ความหนาแน่นกระแส 0.1 และ 5 mA/cm² ตามลำดับ



รูปที่ 2.7 (a) ช่วงความเสถียร (b) ไซคลิกโวลแทมเมทรี (cyclic voltammetry, CV) (c) การทดสอบความไวไฟของเกลือ Zn(OTf)₂ ในตัวทำละลายเดี่ยว PC ตัวทำละลายเดี่ยว TEP และในตัวทำละลายผสม TEP:PC = 1:3, 1:2, 1:1 และ 2:1 [32]

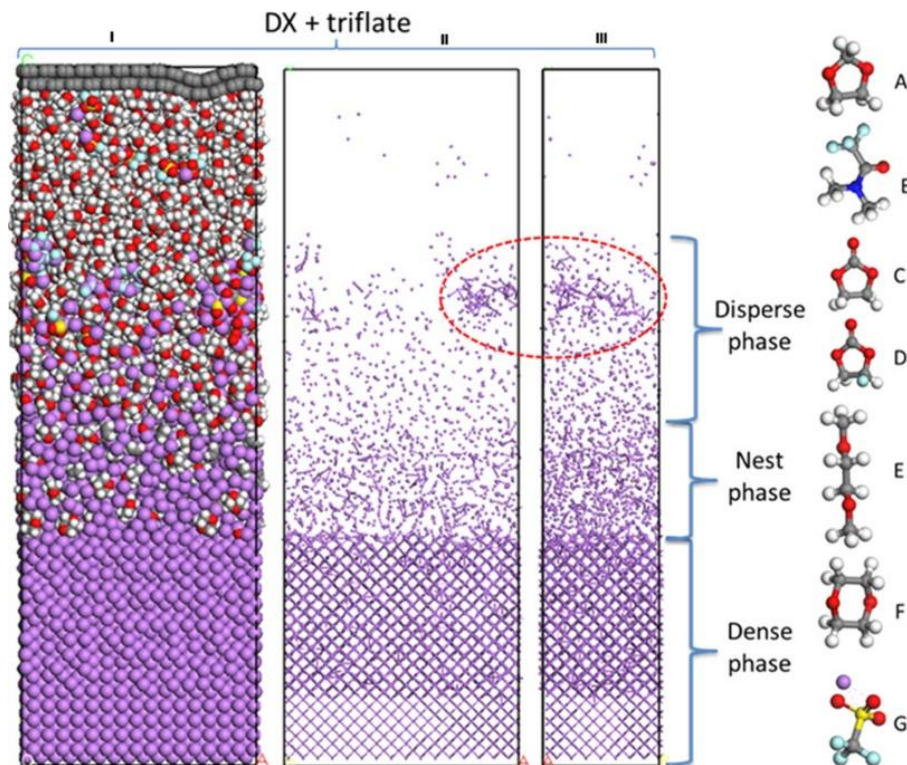
ในการปรับปรุงคุณสมบัติของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ประกอบด้วยเกลือ Zn(OTf)₂ ในตัวทำละลายผสม TMP:DMC พบว่าที่อัตราส่วน 1:1 สารละลายอิเล็กโทรไลต์มีความหนืดลดลงและมีค่าการนำไฟฟ้าของไอออนเพิ่มขึ้นในช่วง 4.58-4.90 mS/cm การใช้ตัวทำละลายผสมสามารถปรับปรุงทั้งเสถียรภาพของรอบการใช้งานและความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาผันกลับได้ใน ZIBs นอกจากนี้การเพิ่มประสิทธิภาพของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของเกลือ Zn(OTf)₂ ในตัวทำละลาย TMP สามารถทำได้โดยผสมตัวทำละลาย DMF ที่อัตราส่วน TMP:DMF = 1:1 ซึ่งผลที่ได้ใกล้เคียงกับระบบของตัวทำละลายผสม TMP และ DMC [5]

2.4. โครงสร้างส่วนต่อประสานระหว่างของแข็งกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (solid electrolyte interphase, SEI)

แบตเตอรี่มักมีความจุที่ลดลงอย่างมากหลังจากการอัด/คายประจุเพียงไม่กี่ครั้ง สาเหตุหลักมาจากการก่อตัวของโครงสร้างส่วนต่อประสานระหว่างของแข็งกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (solid electrolyte interphase, SEI) บริเวณขั้วแอโนด ส่งผลให้ค่าการนำไฟฟ้าของไอออนและ

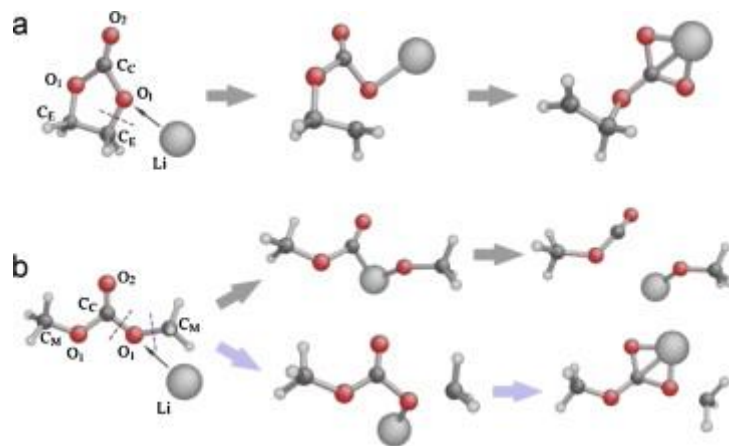
ความสามารถในการเคลื่อนที่ของไอออนสังกะสี Zn^{2+} ผ่านไปยังขั้วแอโนดลดลง [33] การก่อตัวของโครงสร้าง SEI เกิดจากปฏิกิริยาระหว่างขั้วไฟฟ้า ไอออน และตัวทำละลาย เกิดเป็นโครงสร้างที่มีส่วนประกอบของทั้งสารอินทรีย์และอนินทรีย์ ความหนาโดยทั่วไปของโครงสร้าง SEI อยู่ระหว่าง 0-90 nm [34] ลักษณะโครงสร้างของ SEI ที่ดีสามารถยับยั้งการเกิดเดนไดรต์และทำให้แบตเตอรี่มีประสิทธิภาพการทำงานที่ดี

Balbuena และคณะ [35] ใช้การจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล (molecular dynamics simulations, MD) ศึกษาการก่อตัวของโครงสร้าง SEI ด้วยสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของเกลือ $Zn(OTf)_2$ ความเข้มข้น 1 M ในตัวทำละลายที่มีขั้วต่างกัน จากการจำลองพบว่าพื้นผิวขั้วโลหะทำปฏิกิริยากับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ทันทีที่สัมผัสกัน เกิดเป็นโครงสร้างที่มีรูพรุนคล้ายโครงสร้างตาข่าย ดังรูปที่ 2.8 โครงสร้างดังกล่าวอนุญาตให้โมเลกุลของไอออนและตัวทำละลายที่ไม่ทำปฏิกิริยาผ่านได้ โดยอะตอมของโลหะที่มีเลขออกซิเดชันสูงมักจะเกิดโครงสร้างของ SEI ขึ้น ผลการวิจัยที่ผ่านมาได้เสนอไว้ว่าบริเวณ SEI ประกอบด้วยโครงสร้างชั้นนอก (outer structure) และชั้นใน (inner structure) ซึ่งโครงสร้างชั้นนอกเป็นสารประกอบอินทรีย์ (organic compounds) เช่น ไดลิเทียมเอทิลีนไดคาร์บอเนต (dilithium ethylene decarbonate, Li_2EDC) และไดลิเทียมบิวทิลีนไดคาร์บอเนต (dilithium butylene dicarbonate, Li_2BDC) ก่อตัวเป็นโครงสร้างที่มีรูพรุน โดยโมเลกุลของไอออนและตัวทำละลายสามารถเคลื่อนที่ผ่านได้ ในขณะที่โครงสร้างชั้นในเป็นสารประกอบอนินทรีย์ (inorganic compounds) เช่น ลิเทียมออกไซด์ (lithium oxide, Li_2O) ลิเทียมฟลูออไรด์ (lithium fluoride, LiF) และลิเทียมคาร์บอเนต (lithium carbonate, Li_2CO_3) ก่อตัวเป็นโครงสร้างที่หนาแน่นกว่า ส่งผลให้มีเพียงไอออนเท่านั้นที่สามารถเคลื่อนที่ผ่านได้ [36, 37] ดังนั้นอาจสันนิษฐานได้ว่าโครงสร้างของ SEI บริเวณชั้นในมีบทบาทสำคัญต่อการเคลื่อนที่ของไอออนสังกะสี Zn^{2+} เพื่อผ่านไปยังขั้วแอโนด

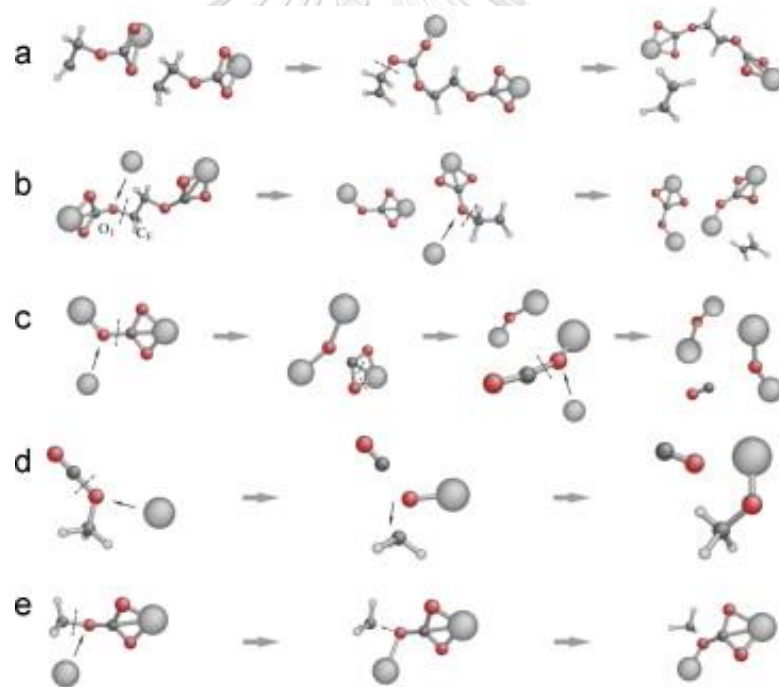


รูปที่ 2.8 (I) อะตอมทั้งหมดภายในระบบ (มุมมองด้านหน้า) (II) อะตอมของลิเทียม (มุมมองด้านหน้า) (III) อะตอมของลิเทียม (มุมมองด้านข้าง) ของระบบจำลองสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของเกลือ $Zn(OTf)_2$ ในตัวทำละลาย 1,4-ไดออกเซน (1,4-dioxane) ที่เวลา 2 ns [35]

Sang และคณะ [38] ศึกษาโครงสร้าง SEI ที่เกิดจากการสลายตัวของตัวทำละลาย EC และ DMC รูปที่ 2.9 (a) แสดงปฏิกิริยาการสลายตัวปฐมภูมิระหว่างอะตอมลิเทียมกับโมเลกุลตัวทำละลาย EC ซึ่งได้สารประกอบลิเทียมเอทิลคาร์บอเนต (lithiumethyl carbonate, $LiOCO_2C_2H_4$) ที่เกิดจากการแตกพันธะ C_E-O_1 ในกรณีของปฏิกิริยาการสลายตัวปฐมภูมิระหว่างอะตอมลิเทียมกับโมเลกุลตัวทำละลาย DMC แสดงในรูปที่ 2.9 (b) จากรูปสามารถเกิดสารประกอบ คือ (1) ลิเทียมเมทออกไซด์ (lithium methoxide, $LiOCH_3$) ที่เกิดขึ้นจากการแตกพันธะ C_C-O_1 และ (2) ลิเทียมเมทิลคาร์บอเนต (lithiummethyl carbonate, $LiOCO_2CH_3$) ที่เกิดจากการแตกพันธะ C_M-O_1 โดยโมเลกุลที่ได้คือเมทิลคาร์บอเนต (methyl carbonate, $OCOCH_3$) โมเลกุล $OCOCH_3$ เป็นสารตั้งต้นของการเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ (carbon monoxide, CO) และ $LiOCH$



รูปที่ 2.9 ปฏิกริยาการสลายตัวปฐภูมิของ (a) EC และ (b) DMC ที่มีอันตรกิริยากับอะตอมลิเทียม (เส้นประแทนการแตกพันธะ) อะตอม Li C H และ O แทนด้วยสีเทา (ใหญ่) สีเทา (เล็ก) สีขาว และ สีแดง ตามลำดับ [38]



รูปที่ 2.10 ปฏิกริยาการสลายตัวทุติยภูมิของส่วนประกอบ SEI โดย (a) การก่อตัวของ LiEDC และ โมเลกุล C_2H_4 จาก $LiOCO_2C_2H_4$ 2 โมเลกุล (b) Li_2CO_3 2 โมเลกุล และ C_2H_4 ที่ก่อตัวจากโมเลกุล LiEDC ซึ่งทำปฏิกริยากับอะตอมลิเทียม (c) Li_2O 2 โมเลกุล และ CO ที่ก่อตัวจาก Li_2CO_3 (d) โมเลกุล $LiOCH_3$ และ CO ที่ก่อตัวจาก $OCOCH_3$ (เส้นประแทนการแตกพันธะ) อะตอมของ Li C H และ O แทนด้วยสีเทา (ใหญ่) สีเทา (เล็ก) สีขาว และสีแดง ตามลำดับ [38]

โครงสร้างที่กล่าวข้างต้นจะเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวทุติยภูมิ ดังรูปที่ 2.10 (a) โดยโมเลกุลของ $\text{LiOCO}_2\text{C}_2\text{H}_4$ 2 โมเลกุลสลายตัวให้ไดลิเทียมเอทิลีนไกลคอลไดคาร์บอเนต (dilithium ethylene glycol dicarbonate, LiEDC) และเอทิลีน (ethylene, C_2H_4) โดยทั่วไป LiEDC ถือเป็นองค์ประกอบหลักของ SEI ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มี EC เป็นตัวทำละลาย [39, 40] อย่างไรก็ตาม โมเลกุลนี้สลายตัวได้ง่ายเมื่อมีอะตอมของลิเทียม ดังแสดงในรูปที่ 2.10 (b) อะตอมลิเทียมจะทำลายพันธะ $\text{O}_1\text{-C}_E$ ใน LiEDC เกิดเป็น Li_2CO_3 และ $\text{LiOCO}_2\text{C}_2\text{H}_4$ ซึ่ง $\text{LiOCO}_2\text{C}_2\text{H}_4$ สามารถทำปฏิกิริยาต่อกับอะตอมของลิเทียมเพื่อสร้าง Li_2CO_3 2 โมเลกุล และ C_2H_4 ในที่สุด จากนั้น Li_2CO_3 จะทำปฏิกิริยากับอะตอมลิเทียม ดังรูปที่ 2.10 (c) ซึ่งได้ Li_2O และ CO หนึ่งในโครงสร้างหลักที่เกิดจากปฏิกิริยาระหว่างอะตอมลิเทียมกับตัวทำละลาย DMC คือ OCOCH_3 รูปที่ 2.10 (d) แสดงปฏิกิริยาระหว่างอะตอมลิเทียมกับ OCOCH_3 ซึ่งให้ CO และ LiOCH_3 รูปที่ 2.10 (e) แสดงกลไกการก่อตัวของโมเลกุล Li_2CO_3 จาก $\text{LiOCO}_2\text{CH}_3$

โครงสร้าง SEI มีความซับซ้อนอย่างมาก การศึกษาปรากฏการณ์หรือพฤติกรรมของไอออนสังกะสี Zn^{2+} ณ บริเวณดังกล่าวจึงมักถูกจำกัดด้วยเทคนิคการทดลอง ข้อมูลเชิงลึกระดับโมเลกุลที่ได้จาก MD เช่น การแพร่ของไอออนในโครงสร้าง SEI (D_{SEI}) เป็นต้น จึงอาจใช้เป็นแนวทางในการสร้างความเข้าใจดังกล่าวและอาจใช้เป็นแนวทางในการเลือกและ/หรือออกแบบสารละลายอิเล็กโทรไลต์ Merinov และคณะ [41] ศึกษาการแพร่ของไอออนของลิเทียม Li^+ ที่ส่วนต่อประสานระหว่างพื้นผิวโลหะลิเทียมกับสารละลายของเหลวไอออนิก [Pyr14][TFSI] 2 ระบบ ดังนี้ (1) ระบบขนาดเล็กประกอบด้วยอะตอมลิเทียม 83 โมเลกุล และไอออนลบ [TFSI]⁻ 2 โมเลกุล และ (2) ระบบขนาดใหญ่ประกอบด้วยอะตอมลิเทียม 164 โมเลกุล และ [TFSI]⁻ 4 โมเลกุล จากการวิเคราะห์พบว่าการแพร่ของไอออนในโครงสร้าง SEI อาศัยตำแหน่งว่าง โดยปกติอะตอมฟลูออรีนใน SEI อาจจับคู่กับอะตอมลิเทียม 3 หรือ 4 โมเลกุล ในขณะที่อะตอมออกซิเจนใน SEI อาจจับคู่กับอะตอมลิเทียม 4-6 โมเลกุล เช่น กลุ่ม Li_4O มีตำแหน่งว่างสองตำแหน่งที่จะรับอะตอมลิเทียม และมีโอกาสที่อะตอมลิเทียมจากกลุ่ม Li_nX อื่น ($\text{X} = \text{S}, \text{F}, \text{N}, \text{C}$ และ O) จะเข้าไปยังตำแหน่งว่างเหล่านี้ระหว่างการสั่นเนื่องจากความร้อน ส่งผลให้ตำแหน่งว่างใหม่ในกลุ่ม Li_nX อื่นถูกเติมเต็มโดยอะตอมลิเทียม

การศึกษาเชิงทดลองและเชิงคำนวณในสารละลายอิเล็กโทรไลต์และโครงสร้าง SEI ของระบบ LIBs มีอยู่มาก ในขณะที่การศึกษาของระบบ ZIBs มีอยู่อย่างจำกัด โดยเฉพาะระบบที่ใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานอินทรีย์ รวมถึงพฤติกรรมของไอออนบริเวณ SEI ปัจจุบันทฤษฎีฟังก์ชันนอลความ

หนาแน่นควอนตัม (quantum density functional theory, QDFT) ถูกนำมาใช้ศึกษาปรากฏการณ์ที่ซับซ้อนดังกล่าว อย่างไรก็ตาม QDFT ทำนายได้เพียงพลังงานยึดเหนี่ยว (binding energy) และกำแพงพลังงาน (energy barrier) ในกระบวนการขนส่ง นอกจากนี้ยังพบว่าเป็นเรื่องยากสำหรับ QDFT ในการคำนวณสมบัติการเคลื่อนที่ของไอออนเนื่องจากความร้อน การจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล (molecular dynamics simulations, MD) ซึ่งเป็นเทคนิคการคำนวณเพื่อหาเส้นทางการเคลื่อนที่ของอนุภาคในสนามแรงด้วยหลักการกลศาสตร์เชิงสถิติจึงเป็นวิธีการที่เหมาะสมเพื่อให้ได้มาซึ่งข้อมูลเชิงโครงสร้างและพฤติกรรมของไอออนที่มีความซับซ้อนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์และบริเวณโครงสร้าง SEI ข้อมูลที่ได้จากการจำลองสามารถสร้างความเข้าใจอันตรกิริยาต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องในระบบและเชื่อมโยงข้อมูลในระดับโมเลกุลสู่สมบัติของระบบในระดับมหภาค [7] ตลอดจนประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมีของแบตเตอรี่ นอกจากนี้อาจใช้เป็นแนวทางในการพิจารณาเลือกและ/หรือออกแบบระบบสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ให้ประสิทธิภาพของ ZIBs สูงสุด

2.5. การจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล (molecular dynamics simulations, MD)

2.5.1 สมการการเคลื่อนที่ (equations of motion) และพลังงานศักย์ (potential energy)

การจำลองพลศาสตร์ระดับโมเลกุลเป็นเทคนิคการคำนวณเพื่อหาเส้นทางการเคลื่อนที่ของอนุภาคในสนามแรงด้วยหลักการกลศาสตร์เชิงสถิติ โดยเชื่อมโยงข้อมูลของอนุภาคในระดับนาโนสู่สมบัติของระบบในระดับมหภาค ซึ่งสามารถใช้ศึกษาข้อมูลของโครงสร้างและพฤติกรรมของโมเลกุลที่มีความซับซ้อน การเคลื่อนที่ของอนุภาคในระบบเป็นไปตามกฎการเคลื่อนที่ข้อที่สองของนิวตัน (Newton's equations of motion) ดังสมการ 2.3

$$\vec{F} = m \frac{d\vec{v}}{dt} = m\vec{a} \quad (2.3)$$

เมื่อ	\vec{F}	คือ แรงกระทำสุทธิ (N หรือ $\text{kg}\cdot\text{m}/\text{s}^2$)
	m	คือ มวล (kg)
	\vec{v}	คือ ความเร็ว (m/s)
	t	คือ เวลา (s)
	\vec{a}	คือ ความเร่ง (m/s^2)

พลังงานศักย์ (potential energy, U) ของอนุภาคในระบบจำลองอธิบายด้วยสนามแรง (force fields) โดยแบ่งเป็น 2 ส่วน คือ (1) อันตรกิริยาภายในโมเลกุลหรือแรงที่เกิดจากพันธะ (bonded interactions) ประกอบด้วยพันธะ (bond) มุมระหว่างพันธะ (angle) และมุมไดฮีดรัล (dihedral) และ (2) อันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลหรือแรงที่ไม่ได้เกิดจากพันธะ (non-bonded interactions) ประกอบด้วยศักย์แบบเลนนาร์ด-โจนส์ (Lennard-Jones potential) ซึ่งเป็นศักย์ระหว่างอนุภาคที่เป็นกลางทางไฟฟ้า และแรงคูลอมบ์ (Coulomb force) ซึ่งเป็นแรงกระทำระหว่างประจุ [42] ดังสมการ 2.4

$$\begin{aligned}
 U = & \sum_{bonds} K_r (r - r_0)^2 \\
 & + \sum_{angles} K_\theta (\theta - \theta_0)^2 \\
 & + \sum_{dihedrals} K_{\theta,n} [1 + \cos(n\theta - \gamma)] \\
 & + \sum_{i < j} 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \sum_{i < j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (2.4)
 \end{aligned}$$

- เมื่อ K_r, K_θ และ $K_{\theta,n}$ คือ ค่าคงที่ของแรง
- r_0 คือ ระยะห่างระหว่างพันธะที่สมดุล (Å)
- θ_0 คือ มุมระหว่างพันธะที่สมดุล (degree)
- n และ γ คือ จำนวนรอบ และมุมเฟส (degree) สำหรับมุมไดฮีดรัล
- $\epsilon_{i,j}$ คือ พลังงานศักย์ต่ำสุด (kcal)
- σ_{ij} คือ เส้นผ่านศูนย์กลางระหว่างอะตอม i และ j (Å)
- q คือ ประจุของอะตอม

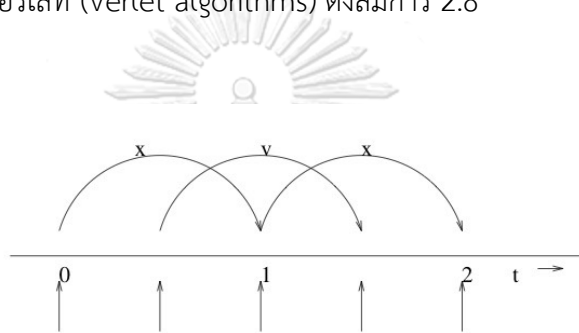
สำหรับศักย์แบบเลนนาร์ด-โจนส์ของชนิดอะตอมที่แตกต่างกัน $\epsilon_{i,j}$ และ σ_{ij} คำนวณจากกฎของ Lorentz-Berthelot ดังสมการที่ 2.5 และ 2.6 ตามลำดับ

$$\epsilon_{i,j} = \sqrt{\epsilon_{i,i}\epsilon_{j,j}} \quad (2.5)$$

$$\sigma_{i,j} = \frac{\sigma_{i,i} + \sigma_{j,j}}{2} \quad (2.6)$$

2.5.2 ทฤษฎี Leap-frog

การรวมสมการเคลื่อนที่ของอนุภาคในระบบจำลองใช้ทฤษฎี Leap-frog โดยตำแหน่ง r ที่เวลา t และความเร็ว v ที่เวลา $t - \frac{1}{2}\Delta t$ ดังรูปที่ 2.11 การเปลี่ยนตำแหน่งและความเร็วจะสัมพันธ์กับฟังก์ชันของแรง $F(t)$ ที่เวลา t ใด ๆ ดังสมการ 2.7 การเคลื่อนที่ของอนุภาคในระบบจำลองจะสัมพันธ์กับทฤษฎีของเวอร์เลท (Verlet algorithms) ดังสมการ 2.8



รูปที่ 2.11 การกระโดดข้ามของความเร็วและตำแหน่งที่เวลาต่าง ๆ [43]

$$v\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) = v\left(t - \frac{1}{2}\Delta t\right) + \frac{\Delta t}{m}F(t) \quad (2.7)$$

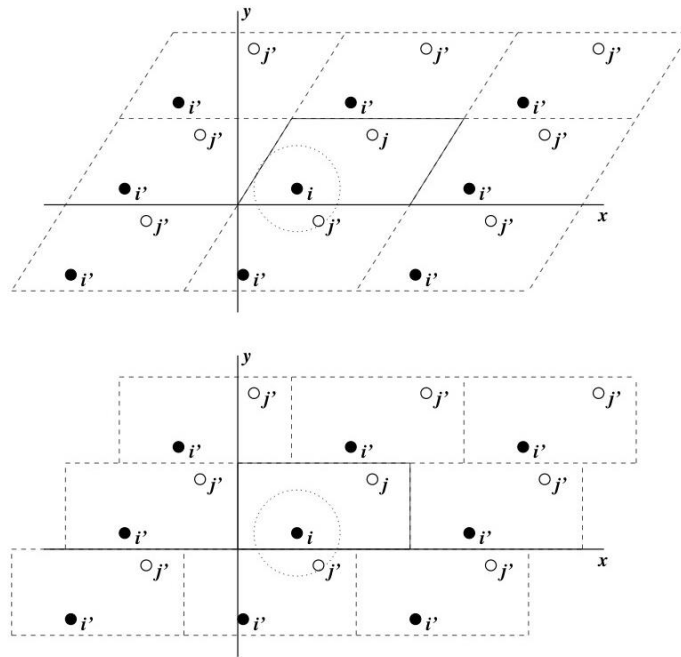
$$r(t + \Delta t) = r(t) + \Delta t v\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right)$$

$$r(t + \Delta t) = 2r(t) - r(t - \Delta t) + \frac{1}{m}F(t)\Delta t^2 + O(\Delta t^4) \quad (2.8)$$

2.5.3 เงื่อนไขขอบเขตระยะ (periodic boundary conditions)

ผลกระทบจากขอบเขตที่มีขนาดจำกัดในระบบจำลองสามารถหลีกเลี่ยงได้โดยใช้เงื่อนไขขอบเขตระยะ อนุภาคที่ใช้คำนวณอยู่ในกล่องจำลอง (กล่องคำนวณ) ซึ่งถูกล้อมรอบด้วยกล่องจำลองที่เป็นสำเนาของกล่องคำนวณ ดังรูปที่ 2.12 กล่าวคือกล่องจำลองที่พิจารณาไม่มีขอบเขตจำกัด เงื่อนไขขอบเขตระยะมักใช้ร่วมกับการตัดทอนอย่างง่ายที่ระยะตัด (cut-off) เพื่อประหยัดเวลาและค่าใช้จ่ายในการคำนวณปฏิสัมพันธ์ของอนุภาค ซึ่งประกอบด้วยระยะใกล้และระยะไกล สำหรับระยะใกล้

สามารถคำนวณได้ในพื้นที่จริง ในขณะที่ระยะไกลสามารถคำนวณด้วยวิธี Fourier-based particle-mesh Ewald (PME)



รูปที่ 2.12 เงื่อนไขขอบเขตระยะในระนาบ 2 มิติ [43]

กล่องจำลองถูกกำหนดโดยเวกเตอร์ a , b และ c ซึ่งเป็นไปตามเงื่อนไขต่อไปนี้ สมการ (2.9) ใช้สำหรับการหมุนกล่องจำลอง ส่วนสมการ (2.10) และ (2.11) ใช้สำหรับการเพิ่มและลบเวกเตอร์ของกล่องจำลอง

$$a_x = b_y = c_z \quad (2.9)$$

$$a_x > 0, \quad b_y > 0, \quad c_z > 0 \quad (2.10)$$

$$|b_x| \leq \frac{1}{2} a_x, \quad |c_x| \leq \frac{1}{2} a_x, \quad |c_y| \leq \frac{1}{2} b_y, \quad (2.11)$$

2.6. การคำนวณโดยใช้การจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล

2.6.1 การเคลื่อนที่ของไอออน

ค่าเฉลี่ยกำลังสองของระยะทางการเคลื่อนที่ (mean squared displacement, MSD) แสดงถึงระยะทางเฉลี่ยที่อนุภาคเคลื่อนที่เทียบกับตำแหน่งอ้างอิงเมื่อเวลาเปลี่ยนแปลงไป ดังสมการ 2.12

$$MSD = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |x^{(i)}(t) - x^{(i)}(0)|^2 \quad (2.12)$$

เมื่อ $x^{(i)}(t)$ คือ ตำแหน่งของอนุภาคที่เวลา t

$x^{(i)}(0)$ คือ ตำแหน่งของอนุภาคที่เวลาเริ่มต้น

ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ (diffusion coefficient, D) แสดงถึงความสามารถในการเคลื่อนที่ของอนุภาคในระบบ เช่น ไอออนบวก ไอออนลบ ตัวทำละลาย เป็นต้น ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่คำนวณจากความชันของกราฟความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างค่าเฉลี่ยกำลังสองของระยะทางการเคลื่อนที่กับตามหลักการกำลังสองน้อยที่สุด (least squares) โดยใช้ความสัมพันธ์ของไอน์ชไตน์ (Einstein's relation) [44] ดังสมการ 2.13 ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนช่วยให้เข้าใจความสามารถในการเคลื่อนที่ของไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ อย่างไรก็ตาม ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่เพียงอย่างเดียวไม่สามารถอธิบายผลของตัวทำละลายต่อการถ่ายโอนประจุได้ จึงจำเป็นต้องคำนวณค่าการนำไฟฟ้าของไอออนเพื่ออธิบายความสามารถในการถ่ายโอนประจุของสารละลายอิเล็กโทรไลต์

$$D = \lim_{\Delta t \rightarrow \infty} \frac{\langle MSD \rangle}{6t} \quad (2.13)$$

ค่าการนำไฟฟ้าของไอออน (ionic conductivity, σ) คืออัตราการนำประจุของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีอิทธิพลต่ออัตราการอัด/คายประจุของแบตเตอรี่ อัตราการถ่ายโอนประจุเป็นปัจจัยที่สำคัญในการเลือกและ/หรือออกแบบระบบของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เมื่อค่าการนำไฟฟ้าของไอออนสูงขึ้นอัตราการถ่ายโอนประจุจะดีขึ้นด้วย ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่สามารถนำมาใช้ในการ

คำนวณหาค่าการนำไฟฟ้าของไอออนผ่านความสัมพันธ์เนิสต์-ไอน์สไตน์ (Nernst–Einstein) ดังสมการ 2.14 ซึ่งเป็นค่าเฉลี่ยของไอออนทั้งหมดในทุกกรอบเวลาของการจำลอง

$$\sigma = \frac{N_{pair}e^2}{Vk_B T} (q_+^2 D_+ + q_-^2 D_-) \quad (2.14)$$

- เมื่อ N_{pair} คือ จำนวนคู่ไอออน
 e คือ ค่าประจุไฟฟ้า (c)
 V คือ ปริมาตรของกล่องจำลอง (l)
 k_B คือ ค่าคงที่ของบ็อลทซ์มันเท่ากับ 1.380×10^{-23} (J/K)
 T คือ อุณหภูมิ (K)
 q_+, q_- คือ ประจุมวลของไอออนบวกและไอออนลบ ตามลำดับ
 D_+, D_- คือ ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนบวกและไอออนลบ ตามลำดับ

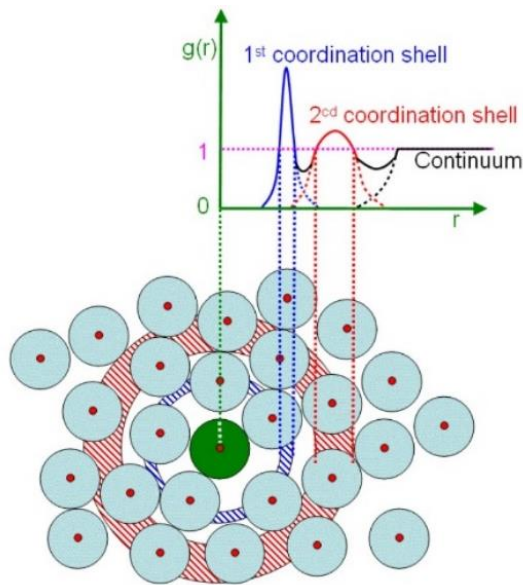
เลขทรานสเฟอเรนซ์ (transference number) ของไอออนเป็นค่าที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างการเคลื่อนที่ของไอออนบวกกับไอออนลบในการถ่ายเทกระแสไฟฟ้าในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ สำหรับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีสัดส่วนจำนวนไอออนบวกต่อไอออนลบเป็น 1:2 (dicationic ionic liquids, DILs) เลขทรานสเฟอเรนซ์ของไอออนบวก (t_+) และไอออนลบ (t_-) คำนวณจากค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนบวก (D_+) และไอออนลบ (D_-) ดังสมการ 2.15 โดยทั่วไปจะพบว่า $t_+ < 0.3$ และ $t_- > 0.7$ กล่าวคือไอออนลบจะถ่ายเทกระแสไฟฟ้าในสารละลายอิเล็กโทรไลต์เป็นส่วนใหญ่เนื่องจากค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนลบมากกว่าไอออนบวก [45]

$$t_+ = \frac{D_+}{D_+ + 2D_-}, \quad t_- = \frac{2D_-}{D_+ + 2D_-} \quad (2.15)$$

- เมื่อ D_+ คือ ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนบวก (m^2/s)
 D_- คือ ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนลบ (m^2/s)

2.6.2 โครงสร้างการละลายของไอออน

ฟังก์ชันการแจกแจงเชิงรัศมี (radial distribution function, RDF) แสดงถึงความหนาแน่นของอนุภาคที่ระยะต่าง ๆ จากอนุภาคอ้างอิง [22] สามารถใช้อธิบายโครงสร้างการละลายของไอออน (ionic solvation) และการรวมกลุ่มของไอออน (ionic association) ดังแสดงในรูป 2.13 ฟังก์ชันการแจกแจงเชิงรัศมีคำนวณจากสมการ 2.16



รูปที่ 2.13 การแจกแจงเชิงรัศมีของไอออนในระยะรัศมี r [22]

$$g_{x,y}(r) = \frac{n(r)}{4\pi r^2 dr \rho} \quad (2.16)$$

เมื่อ $n(r)$ คือ จำนวนอนุภาค y รอบอนุภาค x ในระยะรัศมี r

$4\pi r^2 dr$ คือ ปริมาตรทรงกลมที่พบอนุภาค y รอบอนุภาค x ในระยะรัศมี r ความหนา dr

ρ คือ ความหนาแน่นรวมของอนุภาค y

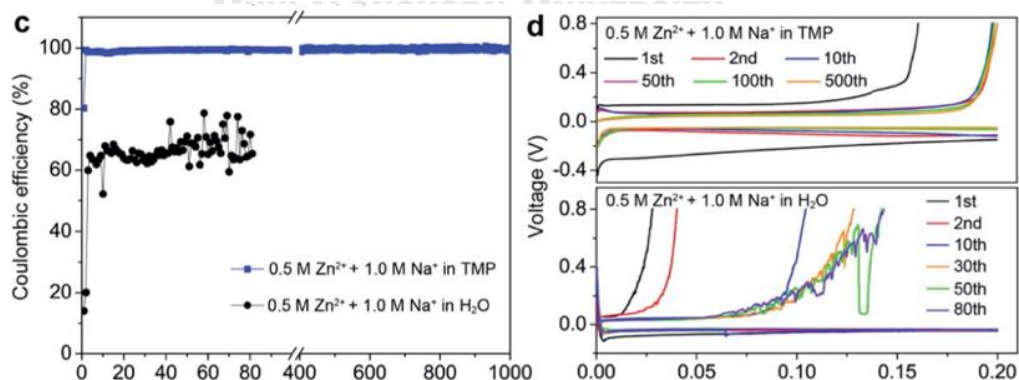
จากการหาปริพันธ์ของฟังก์ชันการแจกแจงเชิงรัศมีจะได้เลขโคออร์ดิเนชัน (coordination number, CN) ซึ่งแสดงถึงจำนวนโมเลกุลของตัวทำละลายหรือจำนวนโมเลกุลไอออนลบที่พบในบริเวณการล้อมรอบไอออนบวกที่ระยะทางต่าง ๆ ดังแสดงในสมการ 2.17

$$N(r) = \int_0^R g_{x,y}(r) dr \quad (2.17)$$

เมื่อ $N(r)$ คือ จำนวนอนุภาค y ทั้งหมดที่ล้อมรอบอนุภาค x ในระยะรัศมี R

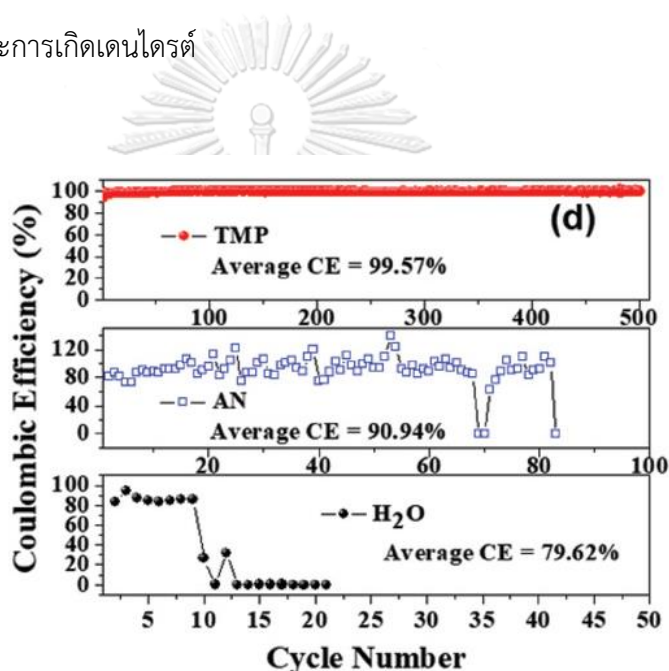
2.7. งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Yang และคณะ [7] พัฒนาระบบสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานอินทรีย์สำหรับเซลล์สังกะสี/ไทเทเนียม (zinc/titanium, Zn/Ti) ที่มีเกลือไอออนสังกะสี Zn^{2+} ความเข้มข้น 0.5 M และไอออนโซเดียม Na^+ ความเข้มข้น 1.0 M ในตัวทำละลายน้ำ และตัวทำละลายอินทรีย์ TMP จากรูปที่ 2.14 (c) พบว่าระบบที่ใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานอินทรีย์ TMP มีประสิทธิภาพคูลอมป์ 99.8% เมื่อทำซ้ำ 1,000 รอบ ที่ความหนาแน่นกระแส 0.2 mA/cm^2 แสดงให้เห็นถึงความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาผันกลับได้ดี ในขณะที่ระบบสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำให้ประสิทธิภาพคูลอมป์ค่อนข้างต่ำและไม่เสถียร ซึ่งส่วนใหญ่เกิดจากปฏิกิริยาข้างเคียงระหว่างน้ำและโลหะสังกะสีที่ใช้เป็นขั้วแอโนด นอกจากนี้รูปที่ 2.14 (d) ยังแสดงถึงการสะสมและการสลายตัวของสังกะสีในเซลล์ไฟฟ้าเคมี โดยพบว่าในระบบของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ TMP เป็นตัวทำละลายมีรูปแบบของค่าแรงดันไฟฟ้าที่เสถียรและมีค่าศักย์ไฟฟ้าเกินตัว (overpotential) เล็กน้อย ประมาณ 105 mV ในขณะที่ระบบของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำแสดงรูปแบบของค่าแรงดันไฟฟ้าที่ไม่เสถียร



รูปที่ 2.14 (c) ประสิทธิภาพคูลอมป์ (coulombic efficiency, CE) และ (d) ค่าแรงดันไฟฟ้าของเซลล์ Zn/Ti เมื่อใช้ TMP และน้ำเป็นตัวทำละลายที่กระแส 0.2 mA/cm^2 [7]

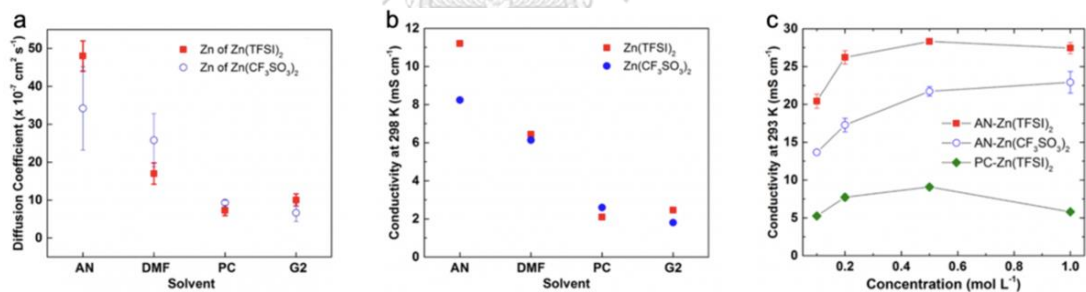
Naveed และคณะ [5] ศึกษาการเกิดเดนไดรต์และปฏิกิริยาระหว่างพื้นผิวที่ส่งผลต่อขั้วแอโนดสำหรับเซลล์ Zn/SS ที่มีเกลือ $Zn(OTf)_2$ ละลายในตัวทำละลาย TMP, AN และน้ำ จากการทดลองพบว่าตัวทำละลาย TMP ให้ประสิทธิภาพคูลอมป์เฉลี่ยที่สูงอย่างมีนัยสำคัญถึง 99.57% เมื่อเปรียบเทียบกับตัวทำละลาย AN และน้ำ รูปที่ 2.15 แสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่าตัวทำละลาย AN ให้ประสิทธิภาพคูลอมป์ที่ผันผวนสูง โดยมีสาเหตุหลักมาจากการเกิดเดนไดรต์ ส่งผลให้เกิดการลัดวงจรหลังจากใช้งานผ่านไป 34 รอบ ในกรณีของตัวทำละลายน้ำพบว่ามีประสิทธิภาพคูลอมป์เฉลี่ยที่ต่ำมาก คือ 79.62% ในช่วง 10 รอบแรกและเกิดไฟฟ้าลัดวงจรขึ้น เนื่องจากปฏิกิริยาตอบสนองที่รุนแรงและการเกิดเดนไดรต์



รูปที่ 2.15 ประสิทธิภาพคูลอมป์ (coulombic efficiency, CE) ของเกลือสังกะสี $Zn(OTf)_2$ ซึ่งละลายในตัวทำละลาย TMP, AN และน้ำ [5]

จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่ามีข้อมูลน้อยมากเกี่ยวกับกลไกของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีตัวทำละลายเป็นสารอินทรีย์ Han และคณะ [19] ศึกษาความสัมพันธ์การแพร่และการนำไฟฟ้าของไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งประกอบด้วยเกลือ $Zn(TFSI)_2$ และ $Zn(OTf)_2$ ในตัวทำละลายอินทรีย์ PC, AN, DMF และไดโกลคอลลเมทิลอีเทอร์ (diglycol methyl ether, G2) ที่ความเข้มข้น 0.1-0.5 M ด้วยการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล อุณหภูมิ 25 °C เวลา 10 ns ผลการจำลองพบว่าเกลือ $Zn(TFSI)_2$ และ $Zn(OTf)_2$ ที่ใช้ AN เป็นตัวทำละลายมีค่าสัมประสิทธิ์การแพร่สูงกว่าตัวทำละลายอื่น

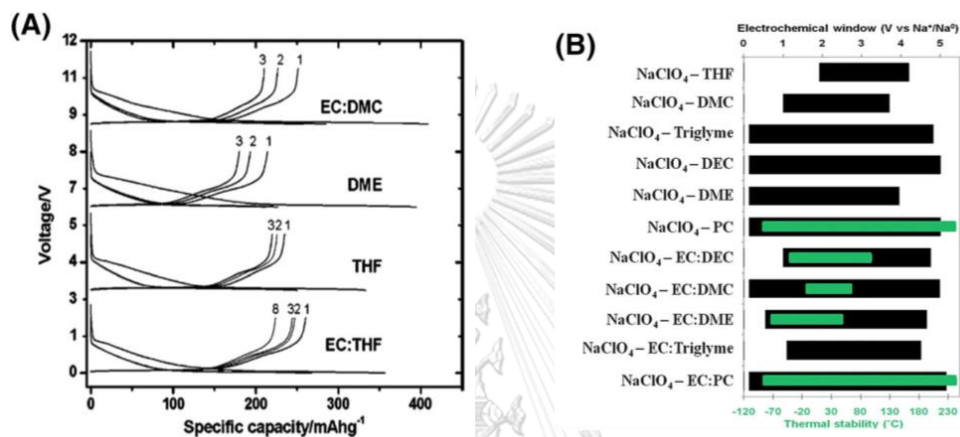
ดังแสดงในรูปที่ 2.16 (a) เนื่องจากตัวทำละลาย AN มีความหนืดต่ำ ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนสังกะสี Zn^{2+} ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของเกลือ $Zn(TFSI)_2$ มีค่าสูงกว่าระบบเกลือ $Zn(OTf)_2$ เพราะไอออนลบ $TFSI^-$ มีความอิสระสูง อีกทั้งโมเลกุลของตัวทำละลายที่ล้อมรอบไอออนสังกะสี Zn^{2+} ลดลง ส่งผลให้การขนส่งไอออนสังกะสี Zn^{2+} สำหรับค่าการนำไฟฟ้าของไอออนของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของเกลือทั้งสองชนิด ที่ความเข้มข้น 0.1 M พบว่าระบบที่ใช้ตัวทำละลาย $AN > DMF > PC \geq G2$ ดังรูปที่ 2.16 (b) ซึ่งสอดคล้องกับค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนสังกะสี Zn^{2+} กล่าวคือเมื่อค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนสังกะสี Zn^{2+} สูงขึ้น ค่าการนำไฟฟ้าของไอออนจะเพิ่มขึ้น รูปที่ 2.16 (c) แสดงค่าการนำไฟฟ้าไอออนที่ความเข้มข้นระหว่าง 0.2-1.0 M พบว่าค่าการนำไฟฟ้าของไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของเกลือ $Zn(TFSI)_2$ ในตัวทำละลาย AN มีค่าสูงสุด ซึ่งสอดคล้องกับค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนสังกะสี Zn^{2+} นอกจากนี้ค่าการนำไฟฟ้าของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ทั้งสามระบบมีค่าสูงสุดที่ความเข้มข้น 0.5 M เนื่องจากความสามารถในการละลายลดลง



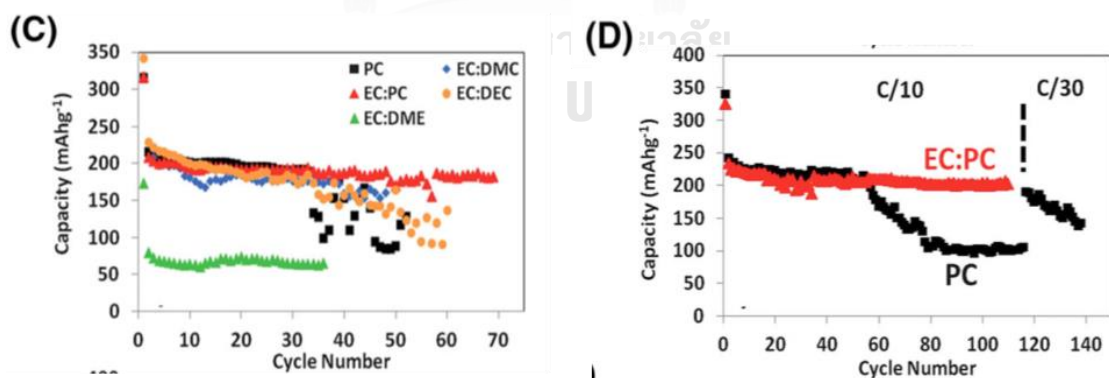
รูปที่ 2.16 (a) ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ (b) ค่าการนำไฟฟ้าของไอออนสังกะสี Zn^{2+} ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของเกลือ $Zn(TFSI)_2$ และ $Zn(OTf)_2$ ในตัวทำละลาย AN, DMF, PC และ G2 และ (c) ค่าการนำไฟฟ้าของไอออนสังกะสี Zn^{2+} ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของเกลือ $Zn(TFSI)_2$ ในตัวทำละลาย AN และ PC และเกลือ $Zn(OTf)_2$ ในตัวทำละลาย AN ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ [19]

การศึกษาในปัจจุบันส่วนใหญ่มุ่งเน้นไปที่การเพิ่มประสิทธิภาพของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ หนึ่งในนั้นคือการศึกษาเสถียรภาพทางไฟฟ้าเคมีของแบตเตอรี่ที่ใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ของเกลือโซเดียมเพอคลอไรด์ (sodium perchlorate, $NaClO_4$) ในตัวทำละลายไดเมทิลอีเทอร์ (dimethyl ether, DME) เตตระไฮโดรฟูราน (tetrahydrofuran, THF) ตัวทำละลายผสม EC:DMC และ

EC:THF Alcántara และคณะ [46] พบว่าการใช้ตัวทำละลาย THF โดยเฉพาะเมื่อใช้ร่วมกับตัวทำละลาย EC สามารถปรับปรุงความจุของแบตเตอรี่ (รูปที่ 2.17 (a)) ได้อย่างมีนัยสำคัญ แม้มีช่วงความต่างศักย์ไฟฟ้าเคมีที่แคบ (2 ถึง 4 V เทียบกับ Na^+/Na) และความไม่เสถียรทางความร้อนของตัวทำละลาย THF ดังแสดงในรูปที่ 2.17 (b) อย่างไรก็ตามระบบสารละลายอิเล็กโทรไลต์ดังกล่าวไม่เหมาะสมสำหรับใช้งานจริง

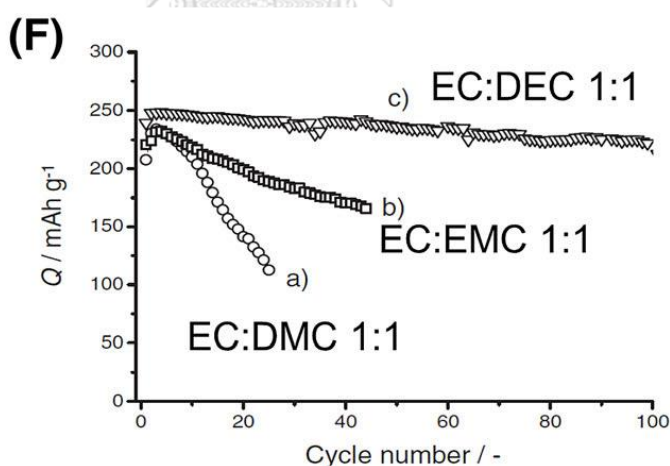


รูปที่ 2.17 (a) แรงดันไฟฟ้าในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่าง ๆ และ (b) ช่วงศักย์ไฟฟ้าเคมีของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่าง ๆ (แถบสีดำและแกน x ด้านบน) [46]



รูปที่ 2.18 (c) ผลการทดสอบประสิทธิภาพการใช้งานของแบตเตอรี่ในตัวทำละลายที่ต่างกัน (d) ผลการทดสอบประสิทธิภาพการใช้งานของแบตเตอรี่ที่อัตรา C/10 และ C/30 ของสารละลายเกลือ NaClO_4 ซึ่งละลายในตัวทำละลาย PC และตัวทำละลายผสม EC:PC [47]

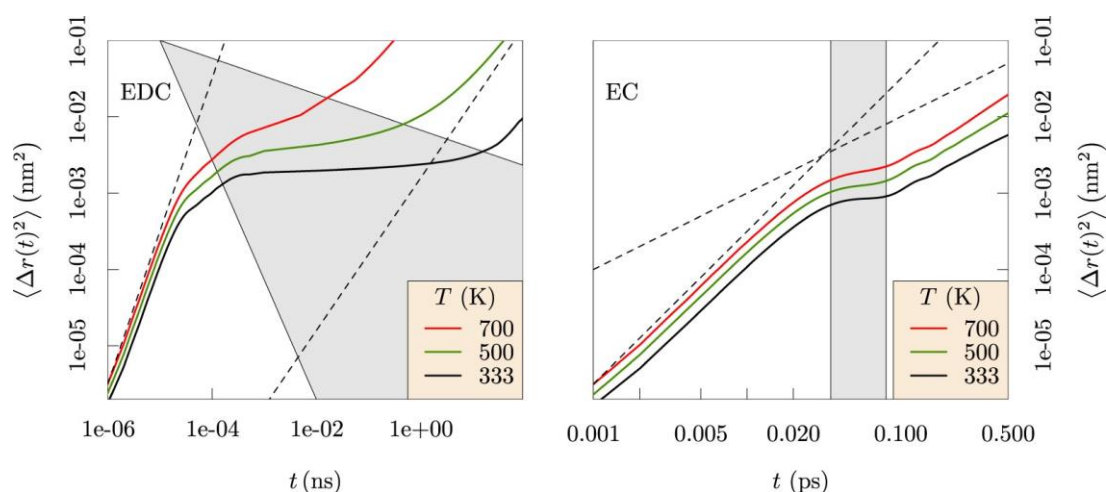
Ponrouch และคณะ [47] ทำการทดลองระบบสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีเกลือโซเดียมละลายในตัวทำละลายผสม โดยศึกษาความหนืด ค่าการนำไฟฟ้าของไอออน และเสถียรภาพทางความร้อน โดยพบว่าตัวทำละลายผสม EC:PC เป็นตัวเลือกที่เหมาะสมที่สุด ซึ่งสามารถปรับปรุงให้แบตเตอรี่ทำงานได้อย่างมีประสิทธิภาพ ดังแสดงในรูปที่ 2.18 (c) และ (d) จากงานวิจัยที่กล่าวมาข้างต้นนำไปสู่การเติมตัวทำละลาย DMC ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีตัวทำละลายผสม EC:PC ซึ่งส่งผลให้แบตเตอรี่มีรอบการใช้งานที่มากขึ้น กล่าวคือความหนืดที่ลดลงเมื่อเพิ่มตัวทำละลาย DMC ส่งผลให้สารละลายอิเล็กโทรไลต์มีค่าการนำไฟฟ้าของไอออนที่ดีขึ้นด้วย อย่างไรก็ตาม การผสมตัวละลาย DMC ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ไม่ได้ให้ผลที่ดีเสมอไป จากการศึกษาของ Komaba และคณะ [48] ในระบบตัวทำละลายผสม EC:DMC EC:DEC และ EC:EMC ที่ความเข้มข้นของเกลือ NaClO_4 1 M พบว่าในตัวทำละลายผสม EC:DMC นั้นมีรอบการใช้งานที่ต่ำเมื่อเปรียบเทียบกับระบบที่ใช้ตัวทำละลายชนิดอื่น (รูปที่ 2.19) เนื่องจากการสลายตัวของ DMC และความไม่เข้ากันของตัวทำละลาย DMC กับขั้วไฟฟ้า



รูปที่ 2.19 ผลการทดสอบประสิทธิภาพการใช้งานของแบตเตอรี่ในตัวทำละลายผสมที่ต่างกัน [48]

สำหรับการศึกษาที่บริเวณ SEI Qian และคณะ [49] ใช้การจำลองด้วย MD ควบคู่กับการทดลองศึกษาการเพิ่มความเสถียรและรอบการใช้งานของ LIBs โดยพบว่าสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของเกลือ LiTFSI ในตัวทำละลาย DME ความเข้มข้น 4 M สามารถให้โครงสร้าง SEI ที่ดีและเป็นระบบที่เหมาะสมที่สุดในการปรับปรุงรอบการใช้งานของ LIBs Ryan และคณะ [50] ได้นำเสนอสนามแรง

สำหรับสารละลายเกลือลิเทียมเฮกซะฟลูออโรฟอสเฟต (lithium hexafluorophosphate, LiPF_6) ในตัวทำละลาย EC และใช้การจำลอง MD ตรวจสอบโครงสร้างของ SEI Leung และคณะ [51] ใช้การจำลอง MD และวิธีการคำนวณทางอุณหพลศาสตร์ศึกษาสมบัติการขนส่งไอออนลิเทียม Li^+ จากขั้วแอโนดไปยังบริเวณสารละลายอิเล็กโทรไลต์แบบบัลค์ผ่านบริเวณ SEI พบว่าประจุที่บริเวณ SEI เป็นกุญแจสำคัญในการขนส่งไอออนลิเทียม Li^+

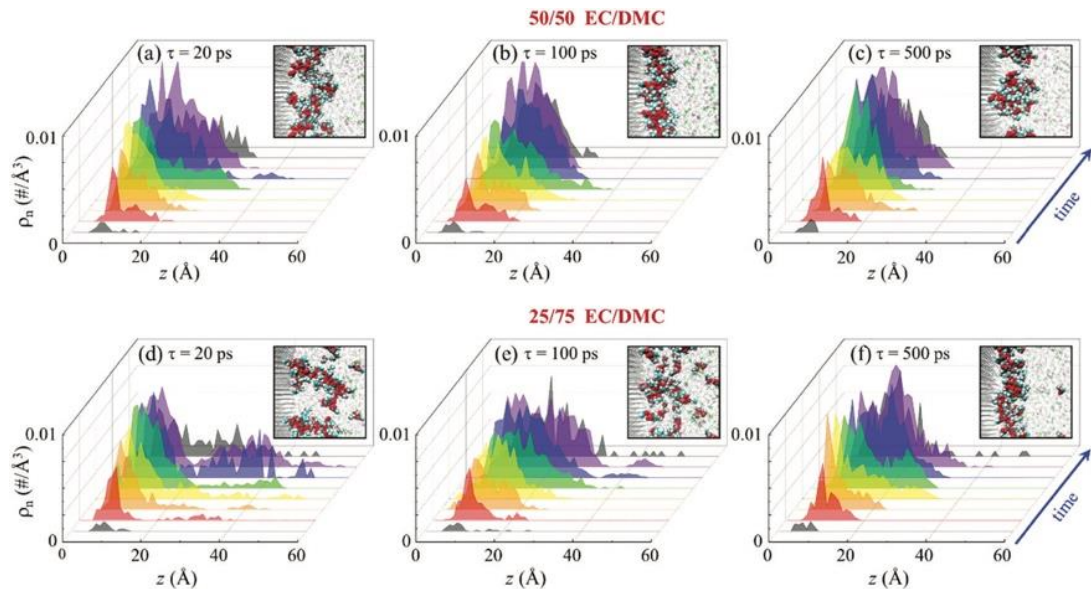


รูปที่ 2.20 ค่าเฉลี่ยกำลังสองของระยะทางการเคลื่อนที่ (mean squared displacement, MSD) ของไอออนลิเทียม Li^+ ในตัวทำละลาย EDC (ซ้าย) และ EC (ขวา) [52]

Ajay และคณะ [52] ศึกษาโครงสร้างและการเคลื่อนที่ของไอออนบริเวณ SEI ด้วย MD โดยทำการคำนวณ MSD ของไอออนลิเทียม Li^+ ในตัวทำละลาย EDC และ EC ที่เวลาต่าง ๆ (รูปที่ 2.20) โดยการเคลื่อนที่ของไอออนเป็นออก 3 ช่วง คือ (1) การเคลื่อนที่ของไอออนไปยังบริเวณ SEI (ballistic at short times) (2) การเกาะของไอออนบริเวณ SEI (trapping at intermediate times) และ (3) การเคลื่อนที่ผ่านบริเวณ SEI (diffusive at long times) จากผลการจำลองพบว่า MSD ของไอออนลิเทียม Li^+ ขึ้นกับชนิดของตัวทำละลายที่ใช้ นอกจากนี้การเพิ่มอุณหภูมิสามารถเพิ่ม MSD ได้ด้วย

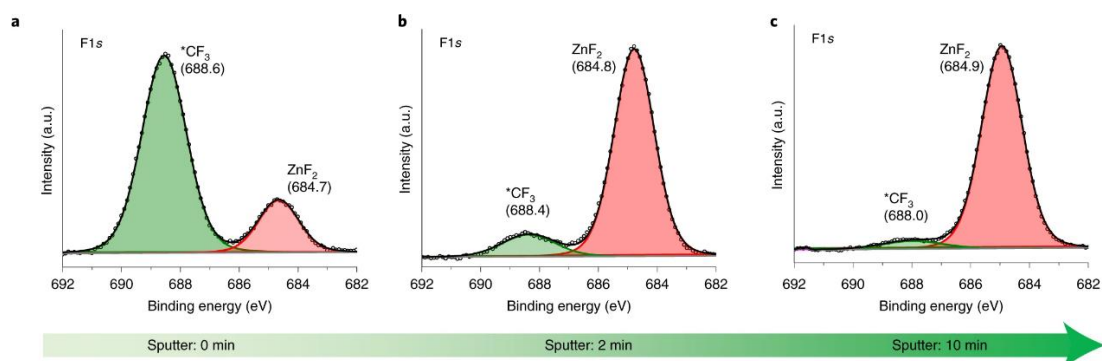
Mathew และคณะ [53] ศึกษาการแพร่ของไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ซึ่งประกอบด้วยเกลือ LiPF_6 ในตัวทำละลายอินทรีย์ผสม EC:DMC = 50:50 และ 25:75 ณ บริเวณขั้วแอโนดด้วยการจำลอง MD จากรูปที่ 2.21 พบว่าเมื่อเวลา τ มากขึ้น ความหนาแน่นและสัดส่วนของ EC ที่บริเวณ

ผิวขั้วแอโนดเพิ่มขึ้นในทั้งสองระบบ ที่อัตราตัวทำละลาย EC:DMC = 25:75 แสดงการกระจายตัวของ EC มากกว่าที่อัตราส่วนตัวทำละลาย EC:DMC = 50:50



รูปที่ 2.21 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นของตัวทำละลาย EC (ρ_n) กับพื้นผิวขั้วกราฟไฟต์ใน ระยะ z โดยใช้เกลือ LiPF_6 1 M ในตัวทำละลายอินทรีย์ผสม EC:DMC = 50:50 ที่เวลา τ (a) 20 ps, (b) 100 ps, (c) 500 ps และ (d-f) เกลือ LiPF_6 1 M ในตัวทำละลายอินทรีย์ผสม EC:DMC = 25:75 ที่เวลา τ เดียวกัน [53]

Longsheng และคณะ [54] ศึกษากระบวนการละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำที่มีเกลือ $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ ความเข้มข้น 4 M และสารเติมแต่งไตรเมทิลเอทิลแอมโมเนียมไตรฟลูออโรโรมีเทนซัลโฟเนต (trimethylethyl ammonium trifluoromethanesulfonate, Me_3EtNOTF) ความเข้มข้น 0.5 M โดยพบว่าเกลือ $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ มีการสลายตัวเป็นสารประกอบอินทรีย์ซิงค์ฟลูออไรด์ (zinc fluoride, ZnF_2) ที่บริเวณ SEI และยืนยันโครงสร้างดังกล่าวด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีโฟโตอิเล็กตรอนด้วยรังสีเอ็กซ์ (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) รูปที่ 2.22 แสดงการพบ ZnF_2 ที่ตำแหน่งพลังงานยึดเหนี่ยว ~ 684.7 eV และอัตราส่วนของฟลูออรีนอินทรีย์ (ZnF_2) ต่อฟลูออรีนอินทรีย์ (CF_3) เพิ่มขึ้นเมื่อเวลามากขึ้น โครงสร้างนี้สามารถยับยั้งการเติบโตของเดนไดรต์ ส่งผลให้แบตเตอรี่มีรอบการใช้งานที่สูงถึง 6,000 รอบ



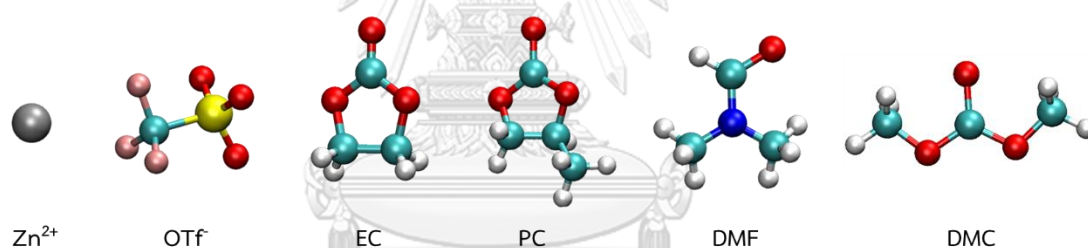
รูปที่ 2.22 สเปกตรัม XPS ของอะตอมฟลูออไรด์ (F) และอะตอมคาร์บอน (C) ของสารละลาย อิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำที่มีเกลือ $\text{Zn}(\text{OTF})_2$ ความเข้มข้น 4 M โดยผสมกับสารเติมแต่ง Me_3EtNOTF ความเข้มข้น 0.5 M สำหรับโลหะสังกะสีที่ผ่านการสะสม/ละลาย 50 รอบ ที่ความหนาแน่นกระแส 0.5 mA/cm^2 ที่เวลา (a) 0 นาที (b) 2 นาที และ (c) 10 นาที [54]

บทที่ 3 วิธีดำเนินงานวิจัย

3.1. ระบบจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล

3.2.1 สารละลายอิเล็กโทรไลต์แบบบัลค์ (bulk electrolyte)

ระบบจำลองในสารละลายอิเล็กโทรไลต์แบบบัลค์ประกอบด้วยเกลือซิงค์ไตรฟลูออโรเมเทนซัลโฟเนต (zinc trifluoromethanesulfonate) หรือซิงค์ไตรเฟลต (zinc triflate, $Zn(OTf)_2$) ความเข้มข้น 1 M โดยเกลือ $Zn(OTf)_2$ แยกตัวให้อิออนซิงค์ Zn^{2+} และไอออนลบ OTf^- ในตัวทำละลายอินทรีย์เดี่ยว 4 ชนิด ได้แก่ เอทิลีนคาร์บอเนต (ethylene carbonate, EC) โพรพิลีนคาร์บอเนต (propylene carbonate, PC) ไดเมทิลฟอร์มามาไมด์ (N, N-dimethylformamide, DMF) และ ไดเมทิลคาร์บอเนต (dimethylcarbonate, DMC) ดังรูปที่ 3.1

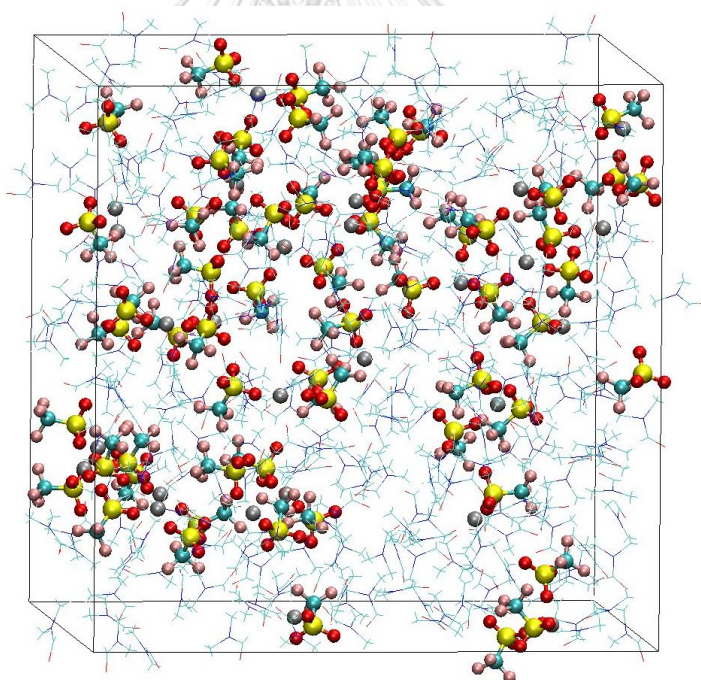


รูปที่ 3.1 โครงสร้างไอออนซิงค์ Zn^{2+} ไอออนลบ OTf^- และโมเลกุลของตัวทำละลายต่าง ๆ สีของอะตอม: เทา = สังกะสี (Zn) เหลือง = ซัลเฟอร์ (S) แดง = ออกซิเจน (O) ชมพู = ฟลูออรีน (F) ฟ้า = คาร์บอน (C) น้ำเงิน = ไนโตรเจน (N) และ ขาว = ไฮโดรเจน (H)

ตัวแปรในสารละลายอิเล็กโทรไลต์แบบบัลค์ในงานวิจัยนี้ คือ ตัวทำละลายอินทรีย์เดี่ยว (single organic solvents) และตัวทำละลายอินทรีย์ผสม (mixed organic solvents) ตารางที่ 3.1 สรุประบบจำลองของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานอินทรีย์ทั้งหมด ซึ่งประกอบด้วยเกลือ $Zn(OTf)_2$ ความเข้มข้น 1 M ในตัวทำละลายอินทรีย์เดี่ยว ได้แก่ EC, PC, DMF และ DMC (ระบบที่ 1-4 ตามลำดับ) ระบบตัวทำละลายอินทรีย์ผสมที่พิจารณา คือ EC:DMC = 1:2 1:1 และ 2:1 (ระบบที่ 5-7 ตามลำดับ)

ตารางที่ 3.1 ระบบจำลองของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานอินทรีย์

ระบบที่	จำนวนโมเลกุล (โมเลกุล)				
	เกลือ $Zn(OTf)_2$	ตัวทำละลายอินทรีย์			
		EC	PC	DMF	DMC
1	30	300	-	-	-
2		-	300	-	-
3		-	-	300	-
4		-	-	-	300
5		200	-	-	100
6		150	-	-	150
7		100	-	-	200



รูปที่ 3.2 ตัวอย่างระบบจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลของระบบสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของเกลือ $Zn(OTf)_2$ ความเข้มข้น 1 M ในตัวทำละลาย DMF

การสร้างระบบจำลองเริ่มจากสร้างชุดข้อมูลที่ระบุตำแหน่งของไอออนสังกะสี Zn^{2+} และไอออนลบ OTf^- จากนั้นใช้ชุดคำสั่งเพื่อเพิ่มจำนวนโมเลกุลของไอออนสังกะสี Zn^{2+} และไอออนลบตาม

จำนวนโมเลกุลที่ระบุในตารางที่ 3.1 และใช้ชุดคำสั่งเพื่อเติมโมเลกุลตัวทำสายอินทรีย์จนกระทั่งเต็มกล่องระบบจำลอง ขนาด $3 \times 3 \times 3 \text{ nm}^3$ สุดท้ายจะได้ระบบจำลองเริ่มต้น ดังรูปที่ 3.2

3.2.2 โครงสร้างส่วนต่อประสานระหว่างของแข็งกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (solid electrolyte interphase, SEI)

ระบบจำลองของโครงสร้าง SEI ประกอบด้วยซัลโฟลอสังกะสี ไอออนสังกะสี Zn^{2+} และโครงสร้าง SEI โครงสร้างของ SEI นั้นจำลองบนฐานของสารประกอบอนินทรีย์ 4 ชนิด ได้แก่ ซิงค์ฟลูออไรด์ (zinc fluoride, ZnF_2) ซิงค์คาร์บอเนต (zinc carbonate, ZnCO_3) ซิงค์ออกไซด์ (zinc oxide, ZnO) และซิงค์เมทอกไซด์ (zinc methoxide, $\text{Zn}(\text{OCH}_3)_2$) ที่ความหนาแน่น 1 g/cm^3 ดังรูปที่ 3.3 ตารางที่ 3.2 สรุประบบจำลองของโครงสร้าง SEI ที่ใช้ในงานวิจัยครั้งนี้



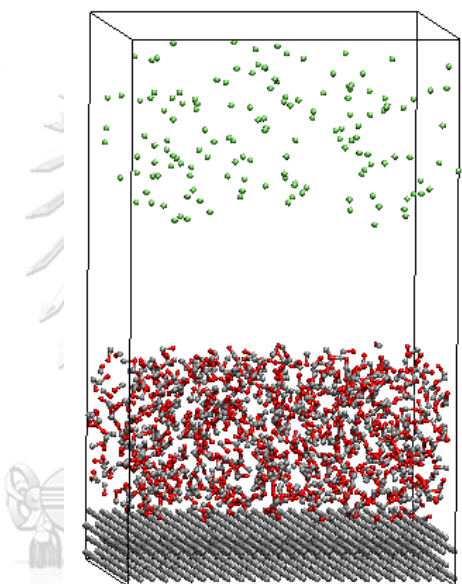
รูปที่ 3.3 โครงสร้างโมเลกุลของสารประกอบอนินทรีย์ที่ใช้สร้างแบบจำลอง SEI

ตารางที่ 3.2 ระบบจำลองของโครงสร้าง SEI

ระบบที่	จำนวนโมเลกุล (โมเลกุล)				
	ไอออนสังกะสี Zn^{2+}	โครงสร้าง SEI			
		ZnF_2	ZnCO_3	ZnO	$\text{Zn}(\text{OCH}_3)_2$
1	150	630	-	-	-
2		-	493	-	-
3		-	-	800	-
4		-	-	-	506

การสร้างระบบจำลองของโครงสร้าง SEI คล้ายกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เริ่มจากสร้างชุดข้อมูลที่ระบุตำแหน่งของซัลโฟลอสังกะสี ไอออนสังกะสี Zn^{2+} และโครงสร้าง SEI จากนั้นใช้ชุดคำสั่ง

เพื่อเพิ่มจำนวนโมเลกุลของไอออนสังกะสี Zn^{2+} และโครงสร้าง SEI ตามจำนวนโมเลกุลที่ระบุในตารางที่ 3.2 โดยมีการใส่ประจุลบบริเวณผิวของขั้วโลหะสังกะสีเพื่อจำลองสนามไฟฟ้าในกระบวนการอัดประจุของแบตเตอรี่ จากนั้นใช้ชุดคำสั่งเพื่อเติมโมเลกุลของโครงสร้าง SEI ที่ด้านล่างใกล้ขั้วโลหะสังกะสีและเติมโมเลกุลไอออนสังกะสี Zn^{2+} ที่ด้านบนของกล่องระบบจำลอง ซึ่งอยู่ห่างจากโครงสร้าง SEI ในระยะ 4 nm โมเลกุลทั้งหมดถูกเติมในกล่องระบบจำลองขนาด $6 \times 6 \times 10 \text{ nm}^3$ สุดท้ายจะได้ระบบจำลองเริ่มต้นดังรูปที่ 3.4



รูปที่ 3.4 ตัวอย่างระบบจำลองบริเวณโครงสร้าง SEI ชนิด ZnO

3.2 ข้อมูลในการดำเนินการจำลอง

ระบบจำลองในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ประกอบด้วยโมเลกุลของเกลือ $Zn(OTf)_2$ 30 โมเลกุล โมเลกุลของตัวทำละลายอินทรีย์ 300 โมเลกุล ซึ่งแทนความเข้มข้นของเกลือ $Zn(OTf)_2$ 1 M การจำลองดำเนินการด้วยโปรแกรม GROMACS เวอร์ชัน 5.0.4 ในกล่องที่มีขอบเขตไม่จำกัด (periodic boundary condition, PBC) ในทิศทาง XYZ เริ่มต้นระบบจะถูกจำลองเพื่อลดพลังงานให้ต่ำที่สุด (energy minimization) จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิของระบบและจำลองการเคลื่อนที่เป็นเวลา 1 ns ภายใต้เงื่อนไขจำนวนอนุภาค ปริมาตร และอุณหภูมิคงที่ (canonical ensemble, NVT) ที่ 500 K ด้วย Nose-Hoover thermostat เพื่อควบคุมอุณหภูมิ และด้วย semiisotropic เพื่อ

ควบคุมปริมาตร การเพิ่มอุณหภูมิจะกำจัดการจดจำลักษณะการจัดเรียงโมเลกุลของการจำลองระบบ ในขั้นเริ่มต้น จากนั้นทำการลดอุณหภูมิลงและดำเนินการจำลองระบบที่ 298 K เป็นเวลา 1 ns แล้ว จึงจำลองให้อยู่ภายใต้เงื่อนไขจำนวนอนุภาค ความดัน และอุณหภูมิคงที่ (isothermal-isobaric ensemble, NPT) ที่ 1 bar และ 298 K เป็นเวลา 2 ns เพื่อให้ได้ความหนาแน่นของสารละลายที่ แท้จริง ตัวแปร Parrinello-Rahman barostat ใช้ควบคุมความดัน และ Berendsen thermostat ใช้ควบคุมอุณหภูมิ จากนั้นทำการจำลองภายใต้เงื่อนไข NVT ที่อุณหภูมิ 298 K เป็นเวลา 10 ns จนกระทั่งระบบจำลองเข้าสู่สมดุล งานวิจัยนี้ใช้ cutoff-scheme ด้วยวิธี Verlet ในการทำนาย ตำแหน่งของอนุภาคจากตำแหน่งและความเร็วของอนุภาคที่เวลา t และตำแหน่งของอนุภาคที่เวลา $(t-\Delta t)$ ในการพิจารณาแรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals force) ระหว่างอะตอมกลางกับอนุภาค ใกล้เคียงใช้ cut-off ที่ระยะ 10 Å และใช้หลักการในการคำนวณแรงไฟฟ้าสถิตหรือแรงผลักระหว่าง ประจุ (electrostatic interaction) ด้วยวิธี Particle-Mesh-Ewald (PME) ด้วยความละเอียดที่ 10^{-5} สำหรับระบบจำลองบริเวณ SEI โมเลกุลของซัลโฟลีนและโพลีเอทิลีนออกไซด์และโครงสร้าง SEI ถูกกำหนดให้ไม่ เคลื่อนที่ การจำลองดำเนินการภายใต้เงื่อนไข NVT ที่ 298 K เป็นเวลา 4 ns จนกระทั่งระบบจำลอง เข้าสู่สมดุล

ในการจำลอง MD เตรียมไฟล์ป้อนเข้า (input files) ดังนี้ (1) โครงสร้างเริ่มต้น (initial configuration, init.gro) เป็นข้อมูลโครงสร้างและตำแหน่งอนุภาคที่อยู่ในระบบจำลอง ระบุใน ระนาบ XYZ ในงานวิจัยนี้จัดเตรียม init.gro จากชุดคำสั่ง `gmx_mpi insert-molecules` (2) ดรรชนีโครงสร้างเริ่มต้น (index file, index.ndx) เป็นข้อมูลการจัดกลุ่มอนุภาคทั้งหมดในระบบจาก ชุดข้อมูล init.gro ไฟล์ index.ndx เตรียมโดยใช้ชุดคำสั่ง `make_ndx_mpi` (3) สนามแรง (force field, topol.top) เป็นข้อมูลอันตรกิริยาในการจำลอง MD ซึ่งประกอบด้วยแรงกระทำที่เกี่ยวข้องกับ พันธะ (bonded interactions) และแรงกระทำที่ไม่เกี่ยวข้องกับพันธะ (non-bonded interactions) ในงานวิจัยนี้ใช้แบบจำลองอันตรกิริยา orthogonal partial least squares all-atom (OPLS-AA) ซึ่งนำเสนอโดย Kovrega และคณะ [55], Sun และคณะ [56] และ Behnam และคณะ [57] การเลือกสนามแรงที่เหมาะสมมีความสำคัญอย่างยิ่งต่อความน่าเชื่อถือและแม่นยำของผลการจำลอง (4) ตัวแปรป้อนเข้า (input parameter, input.mdp) เป็นพารามิเตอร์หรือตัวแปรที่ใช้จำลอง การเคลื่อนที่ของอนุภาคในระบบใช้ทฤษฎี leap frog ซึ่งเป็นฟังก์ชันอินทิเกรตหรือการรวมสมการ การเคลื่อนที่ ในกระบวนการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลแต่ละขั้นตอนมีการควบคุมภาวะของระบบ

ต่างกัน ซึ่งกำหนดพารามิเตอร์ตามเงื่อนไขของ Langevin dynamics และทฤษฎี weak coupling สรุปในตารางที่ 3.3 และ (5) ชุดคำสั่ง (script file, script.sh) เป็นการระบุตำแหน่งชุดข้อมูลและชุดคำสั่งจากเครื่องคอมพิวเตอร์หรือแล็ปท็อปทั่วไปเพื่อเชื่อมต่อไปยังเครื่องคอมพิวเตอร์ประสิทธิภาพสูงประมวลผล

ตารางที่ 3.3 ตัวแปรป้อนเข้าที่ใช้

ตัวแปร	การควบคุมภาวะของระบบ		
	อุณหภูมิและความดันคงที่ (NPT)	อุณหภูมิและปริมาตรคงที่ (NVT)	
bd-temp (K)	298	500	298
Tcoupl	berendsen	nose-hoover	
Pcoupl	Parrinello-Rahman	No	
Pcoupltype	isotropic	semiisotropic	
tau_p (ps)	2	0.5	

3.3. ขั้นตอนการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล

ขั้นตอนการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลประกอบด้วย (1) เตรียมไฟล์ป้อนเข้าทั้ง 5 ไฟล์ ได้แก่ โครงสร้างเริ่มต้น โครงสร้างเริ่มต้น สนามแรง ตัวแปรป้อนเข้า และชุดคำสั่ง (2) ใช้คำสั่ง qsub อัปโหลดไฟล์ระบบจำลองที่ต้องการศึกษาไปยังเครื่องคอมพิวเตอร์ประสิทธิภาพสูงเพื่อทำการจำลองด้วยโปรแกรม GROMACS รุ่น 5.0.4 และตรวจสอบสถานะของการดำเนินไปของระบบจำลองโดยใช้คำสั่ง qstat (3) เมื่อระบบคอมพิวเตอร์ประสิทธิภาพสูงประมวลผลระบบจำลองจะได้ไฟล์ส่งออก (output files) ได้แก่ โครงสร้างสุดท้าย (final.gro) ข้อมูลการเคลื่อนที่ของโมเลกุล (trajectory.xtc) และพลังงานที่เกี่ยวข้อง (init.ener.edr) (4) ตรวจสอบ output files ก่อนที่จะจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลในช่วงเวลาถัดไป โดยเปิด final.gro และ trajectory.xtc ด้วยโปรแกรม Visual Molecular Dynamics (VMD) เพื่อตรวจสอบ โครงสร้างและการเคลื่อนที่ของโมเลกุลเบื้องต้น (5) ตรวจสอบคุณสมบัติของระบบว่าไม่เปลี่ยนแปลงตามเวลาหรืออาจเรียกได้ว่าระบบเข้าสู่ภาวะสมดุล โดยคำนวณฟังก์ชันการแจกแจงเชิงรัศมี (radial distribution function, RDF) ด้วยชุดคำสั่ง gmx_mpi rdf และ (6) วิเคราะห์ผลการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลจาก output files ของระบบที่เข้าสู่ภาวะสมดุลแล้ว โดยคำนวณโครงสร้างการละลายของไอออนและคำนวณสมบัติการเคลื่อนที่ ได้แก่ การหาค่าเฉลี่ย

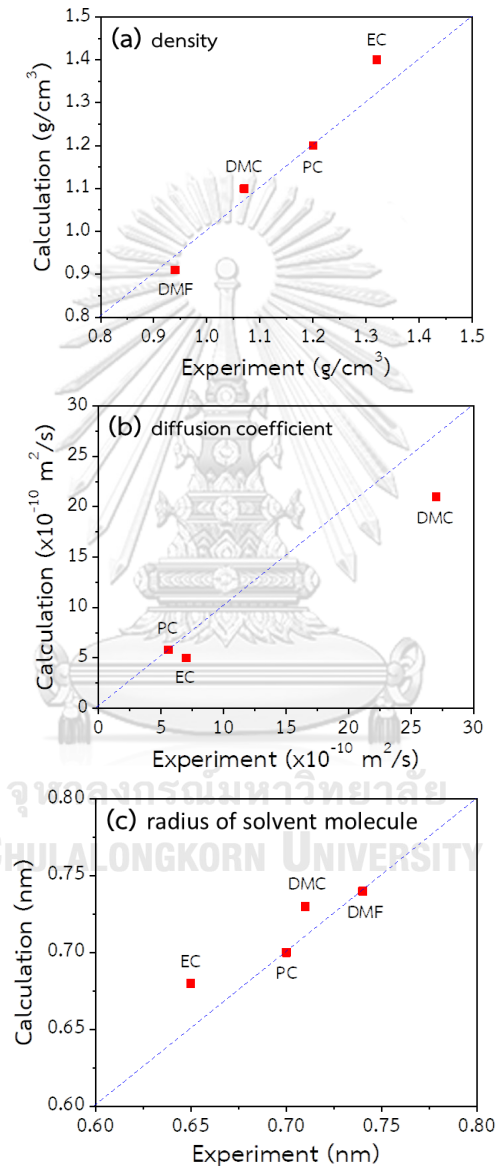
กำลังสองของระยะทางการเคลื่อนที่ (mean squared displacement, MSD) และค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ (diffusion coefficient) ด้วยชุดคำสั่ง `g_msd_mpi`



บทที่ 4

ผลการทดลองและการอภิปรายผล

4.1. การตรวจสอบความถูกต้องของสนามแรง (force field) ของตัวทำละลาย



รูปที่ 4.1 (a) ความหนาแน่น (density, g/cm³) (b) ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ (diffusion coefficient, m²/s) และ (c) รัศมีโมเลกุลของตัวทำละลาย (radius of solvent molecule, nm) ที่คำนวณจากการจำลอง MD และจากการทดลองของ Saitoh และคณะ [58] เส้นประ-สีน้ำเงินแสดงความสอดคล้องของข้อมูล

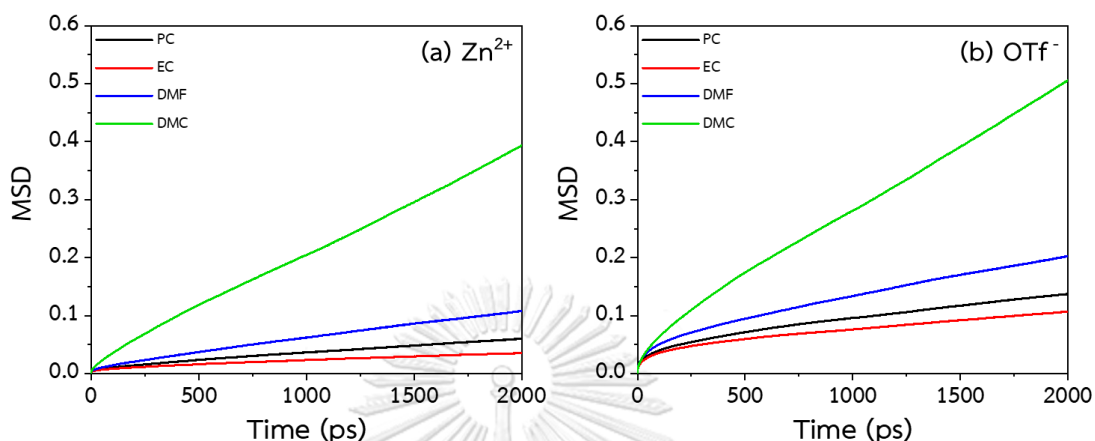
ระบบจำลองสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานอินทรีย์ประกอบด้วยเกลือซิงค์ไตรฟลูออโรมีเทนซัลโฟเนต (zinc trifluoromethanesulfonate) หรือซิงค์ไตรเฟลต (zinc triflate, $Zn(OTf)_2$) ความเข้มข้น 1 M ในตัวทำละลายอินทรีย์ 4 ชนิด ได้แก่ เอทิลีนคาร์บอเนต (ethylene carbonate, EC) โพรพิลีนคาร์บอเนต (propylene carbonate, PC) ไดมethylฟอร์มมาไมด์ (N,N-dimethylformamide, DMF) และไดเมทิลคาร์บอเนต (dimethyl carbonate, DMC) ผู้วิจัยได้ตรวจสอบความถูกต้องของสนามแรง (force field) ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ โดยเปรียบเทียบกับผลการทดลองก่อนหน้า ซึ่งนำเสนอโดย Saitoh และคณะ การตรวจสอบความถูกต้องของสนามแรงมีความสำคัญต่อความน่าเชื่อถือของผลการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล (molecular dynamic simulations, MD) และการคำนวณคุณสมบัติต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้อง ทั้งสมบัติเชิงพลวัตและเชิงโครงสร้างของไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ รูปที่ 4.1 แสดงความสัมพันธ์ของ (a) ความหนาแน่น (density, g/cm^3) (b) ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ (diffusion coefficient, m^2/s) และ (c) รัศมีโมเลกุลของตัวทำละลาย (radius of solvent molecule, nm) ที่คำนวณจากการจำลอง MD โดยเปรียบเทียบกับผลการทดลองที่อุณหภูมิห้อง [58] จากรูปพบว่าข้อมูลจากการจำลอง MD และการทดลองมีความสอดคล้องกัน แม้ว่าจะมีความคลาดเคลื่อนเล็กน้อย การจำลอง MD นั้นเป็นการศึกษาเชิงสถิติของอนุภาคในระบบในระยะเวลา 10 ns จึงอาจมีความผันผวนของข้อมูล นอกจากนี้ ผู้วิจัยได้คำนวณฟังก์ชันการแจกแจงเชิงรัศมี (radial distribution function, RDF) ของตัวทำละลาย ซึ่ง RDF แสดงถึงความหนาแน่นของอนุภาคที่สนใจในรัศมี r จากอนุภาคอ้างอิง เมื่อเปรียบเทียบ RDF ของตัวทำละลาย (ภาคผนวก ข) กับงานวิจัยก่อนหน้าพบว่ามี ความสอดคล้อง [59-61] จึงสรุปได้ว่าสนามแรงที่เลือกใช้มีความน่าเชื่อถือ สมบัติเชิงพลวัตและเชิงโครงสร้างที่คำนวณได้จากการจำลองสามารถใช้อธิบายปรากฏการณ์หรือพฤติกรรมของไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ได้

4.2. ผลของตัวทำละลายเดี่ยว (single solvent effects)

4.2.1 ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ (diffusion coefficient, D)

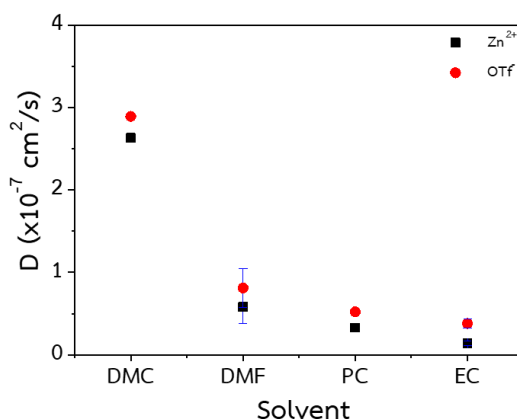
การถ่ายโอนหรือขนส่งของไอออนสังกะสี Zn^{2+} และไอออนลบ OTf ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์สามารถอธิบายได้ด้วยค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ ซึ่งคำนวณจากค่าเฉลี่ยกำลังสองของระยะทางการเคลื่อนที่ (mean squared displacement, MSD) ของไอออน ตามสมการ 2.13 รูปที่ 4.2 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าเฉลี่ยกำลังสองของระยะทางการเคลื่อนที่กับเวลาของไอออนสังกะสี Zn^{2+} และไอออนลบ OTf ในตัวทำละลายเดี่ยว 4 ชนิด ได้แก่ EC PC DMF และ DMC จากการจำลอง

พบว่าไอออนสังกะสี Zn^{2+} และไอออนลบ OTf เคลื่อนที่โดยมีการกระจายตัวหรือการแพร่สม่ำเสมอ เป็นเส้นตรงในช่วงเวลาเริ่มต้น ~ 0.5 ns (500 ps) ถึง ~ 2 ns (2000 ps) ในทุกระบบ



รูปที่ 4.2 ค่าเฉลี่ยกำลังสองของระยะทางการเคลื่อนที่ (mean squared displacement, MSD) ของ(a) ไอออนสังกะสี Zn^{2+} และ (b) ไอออนลบ OTf ในตัวทำละลายเดี่ยว PC (เส้นทึบ-สีดำ) EC (เส้นทึบ-สีแดง) DMF (เส้นทึบ-สีน้ำเงิน) และ DMC (เส้นทึบ-สีเขียว)

รูปที่ 4.3 แสดงค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนสังกะสี Zn^{2+} และไอออนลบ OTf ในตัวทำละลายเดี่ยวทั้ง 4 ชนิด จากรูปพบว่าค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนสังกะสี Zn^{2+} และไอออนลบ OTf ในตัวทำละลาย DMC มีค่ามากที่สุด รองลงมาเป็นระบบของตัวทำละลาย DMF PC และ EC ตามลำดับ เนื่องจาก DMC มีความหนืดที่ต่ำกว่า DMF PC และ EC ความหนืดของตัวทำละลายเรียงลำดับได้ดังนี้ $DMC = 0.664 < DMF = 0.79 < EC = 1.93 < PC = 2.5$ cP รวมถึง DMC มีอันตรกิริยาที่ไม่แข็งแรงกับไอออนสังกะสี Zn^{2+} (กล่าวภายหลังในหัวข้อโครงสร้างการละลาย) ส่งผลให้ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนทั้งสองมากกว่าในระบบตัวทำละลายอื่น ผลการจำลองที่ได้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Han และคณะ [19] ในระบบตัวทำละลาย EC ที่มีความหนืดต่ำกว่า PC แต่ให้ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนสังกะสี Zn^{2+} และไอออนลบ OTf ที่ต่ำกว่าระบบตัวทำละลาย PC ทั้งนี้อาจเป็นผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการจำลอง 298 K ตัวทำละลาย EC มีจุดหลอมเหลวสูง จึงส่งผลอย่างมากต่อการเคลื่อนที่ของไอออนในระบบโดยเคลื่อนที่ได้ช้า [61]



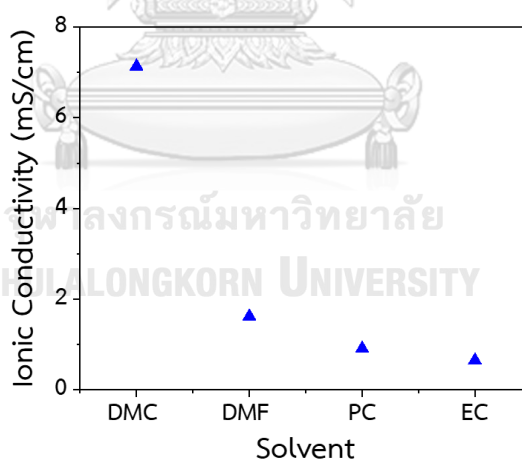
รูปที่ 4.3 ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ (diffusion coefficient, D) ของไอออนสังกะสี Zn^{2+} และไอออนลบ OTf ที่ได้จากระบบสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $Zn(OTf)_2$ ความเข้มข้น 1 M ในตัวทำละลาย DMC DMF PC และ EC ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่แสดงในหน่วย ($\times 10^{-7}$) cm^2/s แถบความคลาดเคลื่อน (error bars) แสดงการจำลองระบบหลายครั้ง สัญลักษณ์สี่เหลี่ยม-สีดำแทนไอออนสังกะสี Zn^{2+} และสัญลักษณ์วงกลม-สีแดงแทนไอออนลบ OTf

เมื่อเปรียบเทียบค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ระหว่างไอออนสังกะสี Zn^{2+} กับไอออนลบ OTf พบว่า ไอออนสังกะสี Zn^{2+} เคลื่อนที่ได้ช้ากว่าไอออนลบ OTf เนื่องจากไอออนสังกะสี Zn^{2+} ไม่ได้กระจายตัวในตัวทำละลายอย่างอิสระในลักษณะของไอออนเดี่ยว แต่ในขั้นการละลายแรก (first solvation shell) ของไอออนสังกะสี Zn^{2+} มีโมเลกุลตัวทำละลาย 3-4 โมเลกุลล้อมรอบ [19] จำนวนโมเลกุลตัวทำละลายในขั้นการละลายแรกขึ้นอยู่กับลักษณะโครงสร้างของโมเลกุลตัวทำละลาย เช่น วงแหวน กิ่ง หรือเส้นตรง เป็นต้น ไอออนสังกะสี Zn^{2+} จึงเคลื่อนที่ได้ช้ากว่าไอออนลบ OTf นอกจากนี้ ไอออนลบ OTf มีอันตรกิริยาที่ไม่แข็งแรงกับโมเลกุลตัวทำละลายจึงเคลื่อนที่ได้เร็ว สำหรับโครงสร้างการละลายของไอออนในระบบสารละลายอิเล็กโทรไลต์จะอธิบายอย่างละเอียดในส่วนถัดไป

การคำนวณค่าสัมประสิทธิ์การแพร่สามารถใช้อธิบายพฤติกรรมเคลื่อนที่ของไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ตัวทำละลายต่างชนิดกันได้ อย่างไรก็ตามค่าสัมประสิทธิ์การแพร่เพียงอย่างเดียวไม่สามารถอธิบายผลของตัวทำละลายต่อการถ่ายโอนประจุได้ การถ่ายโอนประจุนั้นส่งผลโดยตรงต่ออัตราการอัด/คายประจุ (charge/discharge) ซึ่งสัมพันธ์กับประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ ผู้วิจัยจึงคำนวณค่าการนำไฟฟ้าของไอออน (ionic conductivity) และเลขทรานสเฟอเรนซ์ (transference number) ของไอออน เพื่อประกอบการอธิบายการถ่ายโอนประจุ

4.2.2 ค่าการนำไฟฟ้าของไอออน (ionic conductivity)

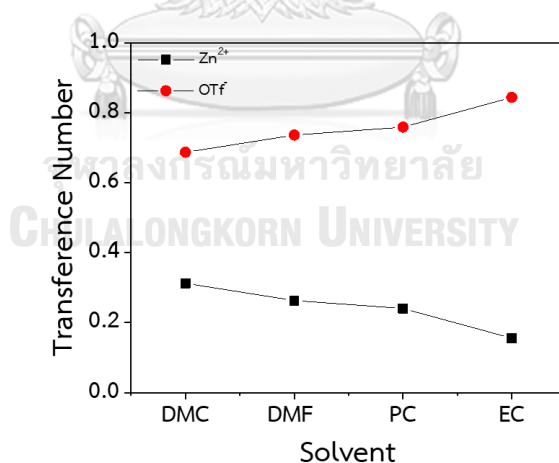
ค่าการนำไฟฟ้าของไอออนในตัวทำละลายคำนวณได้จากความสัมพันธ์ของเนิสต์-ไอน์สไตน์ (Nernst-Einstein) ตามสมการ 2.14 ค่าการนำไฟฟ้าของไอออนแปรผันตามประจุของคู่อิออน จำนวนไอออนในระบบ และค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ แต่แปรผกผันกับปริมาตรของระบบจำลองและอุณหภูมิ ในงานวิจัยนี้ ตัวแปรปริมาตรและอุณหภูมิควบคุมให้คงที่ รูปที่ 4.4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการนำไฟฟ้าของไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $Zn(OTf)_2$ ความเข้มข้น 1 M ในตัวทำละลาย DMC DMF PC และ EC จากรูปพบว่าระบบของเกลือ $Zn(OTf)_2$ ในตัวทำละลาย DMC มีค่าการนำไฟฟ้าสูงสุด เท่ากับ 7.14 mS/cm เมื่อเทียบกับระบบอิเล็กโทรไลต์ที่มี DMF PC และ EC เป็นตัวทำละลาย ซึ่งให้ค่าการนำไฟฟ้าเท่ากับ 1.62 0.91 และ 0.65 mS/cm ตามลำดับ ค่าที่ได้มีแนวโน้มเช่นเดียวกับค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนสังกะสี Zn^{2+} และไอออนลบ OTf^- ดังที่ได้กล่าวมาแล้ว เนื่องจากค่าการนำไฟฟ้าของไอออนแปรผันตรงกับค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออน



รูปที่ 4.4 ค่าการนำไฟฟ้าของไอออน (ionic conductivity, σ) ในหน่วย mS/cm ของเกลือ $Zn(OTf)_2$ ความเข้มข้น 1 M ในตัวทำละลาย DMC DMF PC และ EC

เลขทรานสเฟอเรนซ์ (transference number) ของไอออนใช้อธิบายการถ่ายเทกระแสไฟฟ้า (electric current) ทั้งหมดในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งพิจารณาโดยเปรียบเทียบอัตราส่วนระหว่างจำนวนกระแสไฟฟ้าที่ไอออนชนิดใดชนิดหนึ่งนำติดตัวไป กับจำนวนกระแสไฟฟ้าทั้งหมดที่

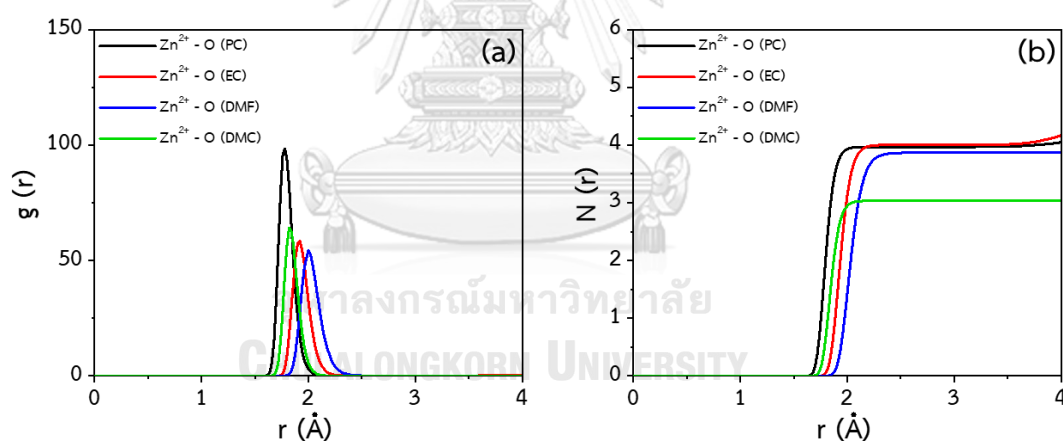
ไอออนทั้งสองชนิดนำติดตัวไป สามารถคำนวณจากค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนสังกะสี Zn^{2+} และไอออนลบ OTf ตามสมการ 2.15 รูปที่ 4.5 แสดงเลขทรานสเฟอร์เรนซ์ของไอออนสังกะสี Zn^{2+} (t_+) และไอออนลบ OTf (t_-) ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $Zn(OTf)_2$ ความเข้มข้น 1 M ในตัวทำละลาย DMC DMF PC และ EC จากรูปสามารถเรียงลำดับเลขทรานสเฟอร์เรนซ์ของไอออนสังกะสี Zn^{2+} ในตัวทำละลายต่าง ๆ ดังนี้ $DMC > DMF > PC > EC$ ระบบเกลือ $Zn(OTf)_2$ ในตัวทำละลาย DMC มีเลขทรานสเฟอร์เรนซ์ของไอออนสังกะสี Zn^{2+} สูงสุด โดยมีค่าเท่ากับ 0.31 ซึ่งอาจกล่าวได้ว่าระบบดังกล่าวมีการถ่ายเทกระแสไฟฟ้าผ่านไอออนสังกะสี Zn^{2+} ที่ดีกว่าระบบที่ใช้ DMF PC และ EC เป็นตัวทำละลาย จากผลการจำลองจะเห็นได้ว่าเลขทรานสเฟอร์เรนซ์ของไอออนสังกะสี Zn^{2+} มีแนวโน้มเช่นเดียวกับค่าการนำไฟฟ้าของไอออนสังกะสี Zn^{2+} เมื่อพิจารณาเลขทรานสเฟอร์เรนซ์ของไอออนลบ OTf พบว่าเลขทรานสเฟอร์เรนซ์ของไอออนลบ OTf มีค่ามากกว่าเลขทรานสเฟอร์เรนซ์ของไอออนสังกะสี Zn^{2+} ทั้งนี้เป็นผลมาจากค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนลบ OTf ที่สูงกว่าค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนสังกะสี Zn^{2+} บ่งชี้ได้ว่าไอออนลบส่งผลต่อการถ่ายเทกระแสไฟฟ้ามากกว่าไอออนสังกะสี Zn^{2+}



รูปที่ 4.5 เลขทรานสเฟอร์เรนซ์ (transference number) ของไอออนสังกะสี Zn^{2+} (t_+) และไอออนลบ OTf (t_-) ของ $Zn(OTf)_2$ ในตัวทำละลาย DMC DMF PC และ EC สีเหลี่ยม-สีดำแทนไอออนสังกะสี Zn^{2+} และวงกลม-สีแดงแทนไอออนลบ OTf

4.2.3 โครงสร้างการละลาย (solvation structure)

โดยทั่วไปเกลือ $Zn(OTf)_2$ จะแตกตัวให้อิออนสังกะสี Zn^{2+} และอิออนลบ OTf^- ในตัวทำละลายและถูกล้อมรอบด้วยโมเลกุลของตัวทำละลาย รูปที่ 4.6 (a) และ (b) แสดงฟังก์ชันการแจกแจงเชิงรัศมี (radial distribution function, RDF) และเลขโคออร์ดิเนชัน (coordination number, CN) ระหว่างอิออนสังกะสี Zn^{2+} กับอะตอมออกซิเจนของตัวทำละลาย ตามลำดับ ฟังก์ชันการแจกแจงเชิงรัศมี หรือ RDF อธิบายความหนาแน่นของอนุภาคที่สนใจในระยะ r จากอนุภาคอ้างอิง และเลขโคออร์ดิเนชัน หรือ CN อธิบายจำนวนอนุภาคที่พบ จากผล RDF พบว่าชนิดตัวทำละลายที่ใช้ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์มีผลต่อระยะระหว่างอิออนสังกะสี Zn^{2+} กับตัวทำละลาย โดยตำแหน่งจุดยอดแรก (first peak) ในตัวทำละลาย PC ปรากฏที่ระยะ ~ 1.7 Å กล่าวคือโมเลกุลของตัวทำละลาย PC ที่ล้อมรอบอิออนสังกะสี Zn^{2+} ในชั้นการละลายแรกอยู่ที่ระยะ ~ 1.7 Å การปรากฏจุดยอดสูงสุดและตกกลับลงจุดต่ำสุดของกราฟบ่งชี้ว่าตัวทำละลายล้อมรอบอิออนสังกะสี Zn^{2+} อย่างมีเสถียรภาพ สำหรับตัวทำละลาย DMC EC และ DMF ปรากฏตำแหน่งจุดยอดแรกที่ระยะ 1.8, 1.9 และ 2.1 Å ตามลำดับ ค่า RDF ดังกล่าวสอดคล้องกับการจำลองและผลการทดลองในงานวิจัยก่อนหน้า [19]

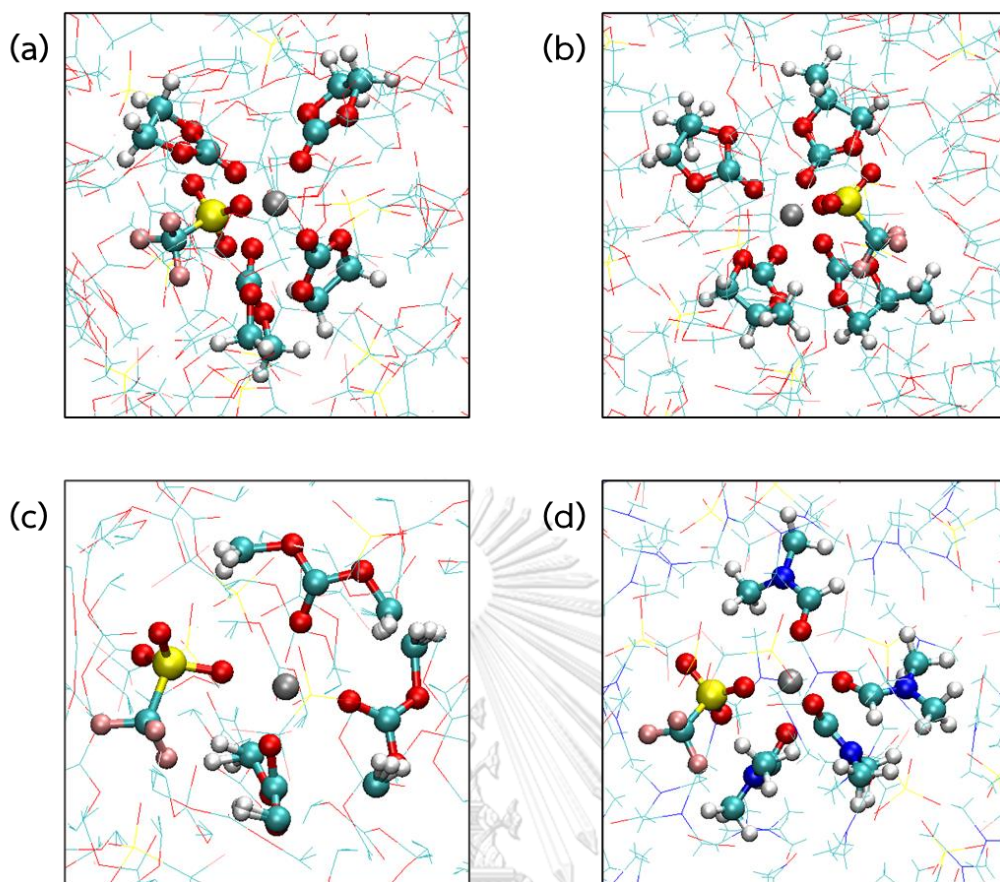


รูปที่ 4.6 (a) ฟังก์ชันการแจกแจงเชิงรัศมี (radial distribution function, RDF) และ (b) เลขโคออร์ดิเนชัน (coordination number, CN) ระหว่างอิออนสังกะสี Zn^{2+} กับอะตอมออกซิเจนของตัวทำละลาย (Zn^{2+} -O (solvent)) ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $Zn(OTf)_2$ ความเข้มข้น 1 M ในตัวทำละลาย PC (เส้นทึบ-สีดำ) EC (เส้นทึบ-สีแดง) DMF (เส้นทึบ-สีน้ำเงิน) และ DMC (เส้นทึบ-สีเขียว)

เมื่อเปรียบเทียบตำแหน่งจุดยอดแรกระหว่างอิออนสังกะสี Zn^{2+} กับอะตอมออกซิเจนของตัวทำละลายทั้ง 4 ชนิด สามารถเรียงลำดับได้ ดังนี้ $PC < DMC < EC < DMF$ กล่าวคืออิออนสังกะสี Zn^{2+} ถูกล้อมรอบด้วยตัวทำละลาย PC ในระยะที่ใกล้กว่าตัวทำละลายอื่น ทำให้โครงสร้างการละลาย

นี้มีความเสถียรมาก นอกจากนี้ยังพบว่าความสูงของจุดยอดแรกในตัวทำละลาย PC มีค่าสูงสุด แสดงให้เห็นถึงอันตรกิริยา (interaction) ระหว่างไอออนสังกะสี Zn^{2+} กับตัวทำละลาย PC ที่แข็งแรง ทั้งนี้ อาจเป็นผลจากโมเมนต์ขั้วคู่ของตัวทำละลาย PC มีค่าการก่อดั้วเป็นโมเมนต์ขั้วคู่ (dipole moment) ที่มาก ($PC = 4.81 > DMC \approx EC = 4.5 > DMF = 3.86$ D) ส่งผลให้มีแรงไอออนขั้วคู่ (ion-dipole forces) มาก [62] ถึงแม้ว่าตัวทำละลาย DMC และ EC จะมีค่าการก่อดั้วเป็นโมเมนต์ขั้วคู่ที่ใกล้เคียงกัน แต่เนื่องด้วยขนาดของโมเมนต์ที่แตกต่างกัน ส่งผลให้จุดยอดแรกปรากฏที่ตำแหน่งแตกต่างกัน จากการศึกษาของ ken และคณะ [58] พบว่าในระหว่างการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล หนึ่งในโมเมนต์ขั้วคู่ของตัวทำละลาย DMC สามารถเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเพื่อให้ชั้นการละลายแรกมีระยะที่น้อยกว่าตัวทำละลาย EC จึงสรุปได้ว่าการล้อมรอบของไอออนสังกะสี Zn^{2+} ด้วยตัวทำละลายขึ้นอยู่กับลักษณะโครงสร้างของโมเมนต์ขั้วคู่ของตัวทำละลายอย่างมาก

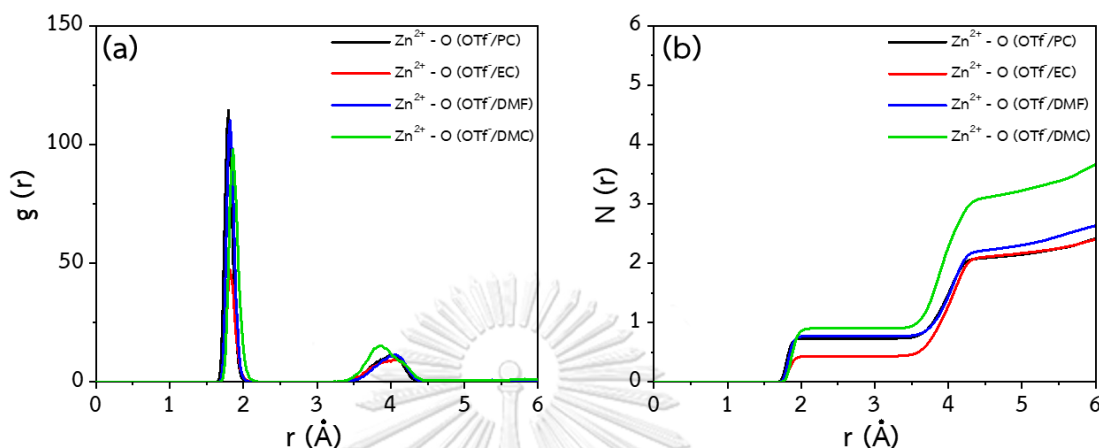
ตำแหน่งจุดยอดแรกของ RDF สามารถใช้คำนวณ CN ระหว่างไอออนสังกะสี Zn^{2+} กับตัวทำละลาย ($Zn^{2+}-O$ (solvent)) ซึ่งเป็นผลรวม (integration) ของ RDF ที่ระยะ $r=0$ ถึง r_{min} โดย r_{min} เป็นค่าต่ำสุดแรกใน RDF รูปที่ 4.6 (b) แสดงจำนวนโมเลกุลเฉลี่ยของตัวทำละลายที่ล้อมรอบไอออนสังกะสี Zn^{2+} ในชั้นการละลายแรก เมื่อพิจารณา CN ที่คำนวณได้ในตัวทำละลาย PC EC และ DMF มีค่าเท่ากับ 4 กล่าวคือในชั้นการละลายแรกของไอออนสังกะสี Zn^{2+} ประกอบด้วยโมเลกุลของตัวทำละลายจำนวน 4 โมเลกุล ในขณะที่ตัวทำละลาย DMC มี CN ที่คำนวณได้เพียง 3 เนื่องจาก EC และ PC มีโครงสร้างวงแหวน DMF มีโครงสร้างกึ่ง โมเลกุลของตัวทำละลาย 3 ชนิดนี้มีขนาดเล็กกว่า DMC ที่มีโครงสร้างเส้นตรง ตัวทำละลาย EC PC และ DMF จึงสามารถจัดเรียงตัวล้อมรอบไอออนสังกะสี Zn^{2+} ด้วยจำนวนโมเลกุลที่มากกว่า DMC ผลการทำนายนี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Ong และคณะ [63] ที่กล่าวว่าโมเลกุลเส้นตรงมีแนวโน้มขัดขวางโมเลกุลอื่น ๆ ที่จะเข้าไปล้อมรอบไอออนบวก ผลการคำนวณ CN ยืนยันจากภาพจำลองสุดท้ายที่รูปที่ 4.7 (a)-(d)



รูปที่ 4.7 ภาพจำลองสุดท้ายของชั้นการละลายแรกของไอออนสังกะสี Zn^{2+} ในตัวทำละลาย (a) EC (b) PC (c) DMC และ (d) DMF

นอกจากตัวทำละลายที่ล้อมรอบไอออนสังกะสี Zn^{2+} ในโครงสร้างการละลายชั้นแรก จากรูปที่ 4.7 สามารถพบไอออนลบ OTf จำนวน 1 โมเลกุลที่เข้าคู่กับไอออนสังกะสี Zn^{2+} ในลักษณะไอออนสัมผัสกัน (contact ion pair, CIP) ในทุกระบบของตัวทำละลาย โครงสร้างการละลายดังกล่าวยืนยันได้จากการคำนวณ RDF และ CN ระหว่างไอออนสังกะสี Zn^{2+} กับไอออนลบ OTf แสดงในรูปที่ 4.8 (a) และ (b) ตามลำดับ จากรูปที่ 4.8 (a) พบว่าความสูงของจุดยอดแรกระหว่างไอออนสังกะสี Zn^{2+} กับไอออนลบ OTf ในแต่ละระบบไม่แตกต่างกันมากนัก กล่าวคืออันตรกิริยาระหว่างไอออนสังกะสี Zn^{2+} กับไอออนลบ OTf ซึ่งเป็นแรงไฟฟ้าสถิต (electrostatic force) ไม่เปลี่ยนแปลงตามชนิดตัวทำละลาย ตำแหน่งจุดยอดแรกระหว่างไอออนสังกะสี Zn^{2+} กับไอออนลบ OTf อยู่ที่ระยะ ~ 2 Å นอกจากนี้ยังพบว่ายังมีจุดยอดปรากฏที่ตำแหน่งสูงสุดถัดไปที่ระยะ ~ 4 Å ซึ่งสัมพันธ์กับ

โครงสร้างการละลายชั้นที่สอง (second solvation shell) ของโมเลกุลไอออนลบ OTf ที่ล้อมรอบไอออนสังกะสี Zn^{2+}

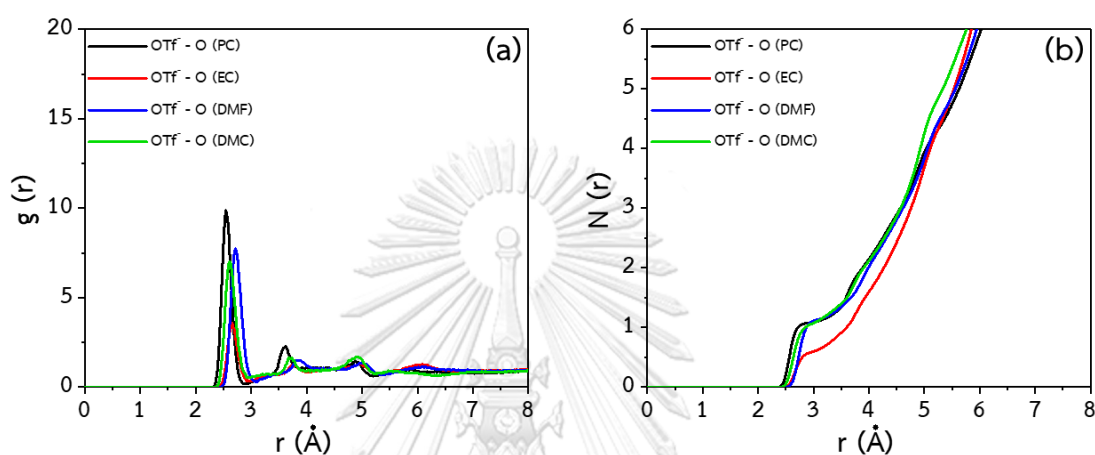


รูปที่ 4.8 (a) ฟังก์ชันการแจกแจงเชิงรัศมี (radial distribution function, RDF) และ (b) เลขโคออร์ดิเนชัน (coordination number: CN) ระหว่างไอออนสังกะสี Zn^{2+} กับไอออนลบ OTf ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ประกอบด้วยเกลือ $Zn(OTf)_2$ ความเข้มข้น 1 M ในตัวทำละลาย PC (เส้นทึบ-สีดำ) EC (เส้นทึบ-สีแดง) DMF เส้นทึบ-สีน้ำเงิน) และ DMC (เส้นทึบ-สีเขียว)

รูปที่ 4.8 (b) แสดงจำนวนโมเลกุลเฉลี่ยของไอออนลบ OTf ที่ล้อมรอบไอออนสังกะสี Zn^{2+} ในชั้นการละลายแรก เมื่อพิจารณา CN ที่คำนวณได้ในตัวทำละลาย DMC PC DMF และ EC มีค่าเท่ากับ 1.0 0.8 0.8 และ 0.5 ตามลำดับ กล่าวคือในชั้นการละลายแรกของไอออนสังกะสี Zn^{2+} ประกอบด้วยโมเลกุลของไอออนลบ OTf จำนวน 1 โมเลกุล ทั้งนี้เมื่ออยู่ในตัวทำละลาย EC โมเลกุลของไอออนลบ OTf ลดลงเหลือ 0.5 โมเลกุล ซึ่งอาจเป็นผลมาจากค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (dielectric constant) ที่มากของ EC โดย DMC DMF PC และ EC มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริก 3.11 38.3 64.92 และ 89.78 ส่งผลให้อันตรกิริยาระหว่างไอออนสังกะสี Zn^{2+} และไอออนลบ OTf มีค่าลดลงและมีโอกาสแยกออกจากกัน (dissociation) ได้มากกว่า [64]

รูปที่ 4.9 (a) แสดงผลการคำนวณ RDF ระหว่างไอออนลบ OTf กับอะตอมออกซิเจนของตัวทำละลาย (OTf-O (solvent)) จากกราฟพบว่าจุดยอดแรกในระบบ PC มีค่าสูงกว่าระบบตัวทำละลาย DMF และ DMC เล็กน้อย ในขณะที่ตัวทำละลาย EC มีค่าความสูงน้อยสุด ความสูงของจุดยอดแรก

ในตัวทำละลายชนิดต่าง ๆ มีค่าต่ำมากเมื่อเทียบกับ RDF ของไอออนสังกะสีกับตัวทำละลาย เนื่องจากอันตรกิริยาระหว่างไอออนลบ OTf กับโมเลกุลตัวทำละลายไม่แข็งแรง ตำแหน่งจุดยอดแรกระหว่างไอออนลบ OTf กับตัวทำละลายปรากฏที่ระยะ ~ 2.8 Å นอกจากนี้ที่ระยะ 3.5-6 Å ยังพบจุดยอดขนาดเล็ก แสดงถึงโอกาสที่พบไอออนลบ OTf กระจายอยู่ทั่วไปในตัวทำละลาย



รูปที่ 4.9 (a) ฟังก์ชันการแจกแจงเชิงรัศมี (radial distribution function, RDF) และ (b) เลขโคออร์ดิเนชัน (coordination number: CN) ระหว่างไอออนลบ OTf กับอะตอมออกซิเจนของตัวทำละลาย (OTf - O (solvent)) ความเข้มข้น 1 M ในตัวทำละลาย PC (เส้นทึบ-สีดำ) EC (เส้นทึบ-สีแดง) DMF เส้นทึบ-สีน้ำเงิน) และ DMC (เส้นทึบ-สีเขียว)

จากข้อมูลข้างต้นทำให้ทราบว่าไอออนลบ OTf และตัวทำละลายมีแนวโน้มที่จะแยกจากกันในตัวทำละลายทั้งหมด ซึ่งสอดคล้องกับค่า CN ของไอออนลบ OTf และตัวทำละลายดังแสดงในรูปที่ 4.9. (b) ค่า CN ที่คำนวณได้มีค่าเท่ากับ 1 ในตัวทำละลาย PC DMF และ DMC ในขณะที่ตัวทำละลาย EC มีค่า CN เท่ากับ 0.5 เนื่องจากความสามารถในการแยกไอออนสังกะสี Zn^{2+} และไอออนลบ OTf ที่ดีของ EC ซึ่งกล่าวไว้แล้วก่อนหน้านี้ คู่ไอออนจะสัมผัสกันและใช้ตัวทำละลายร่วมกัน หรืออยู่ในโครงสร้าง M^+SX^- (solvent shared ion-pairs, SIP) ประกอบกับการมีอันตรกิริยาระหว่างไอออนลบ OTf กับโมเลกุลตัวทำละลายที่ไม่แข็งแรง จึงส่งผลให้มีจำนวนโมเลกุลตัวทำละลาย EC ที่ล้อมรอบไอออนลบ OTf ลดลง พฤติกรรมนี้ตรงกันข้ามกับตัวทำละลายชนิดอื่น โดยคู่ไอออนสัมผัสกันถึงแม้ว่าจะมีอันตรกิริยาระหว่างไอออนลบ OTf กับโมเลกุลตัวทำละลายไม่แข็งแรง แต่ด้วยอิทธิพล

ของคู่อิออนที่ยังสัมพันธ์กันจึงส่งผลให้มีจำนวนโมเลกุลตัวทำละลายที่ล้อมรอบไอออนลบ OTf ได้มากกว่า

4.3. ผลของตัวทำละลายผสม (mixed solvent effects)

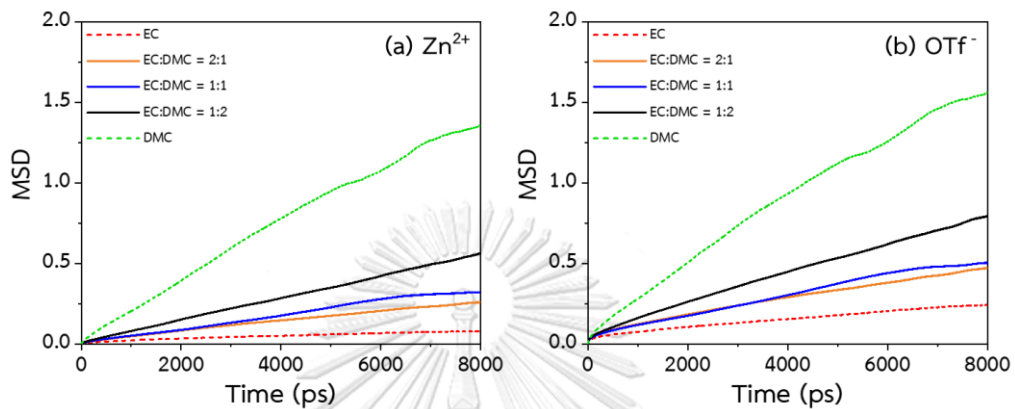
ปัจจุบันตัวทำละลายผสมนำมาใช้ปรับปรุงการละลายของเกลือและความหนืดของตัวทำละลายระบบจำลองสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของเกลือ $Zn(OTf)_2$ ความเข้มข้น 1 M ในตัวทำละลายผสมระหว่าง EC และ DMC พิจารณาที่สัดส่วนตามตารางที่ 3.1 จากผลการจำลองในหัวข้อที่ผ่านมาพบว่าตัวทำละลาย EC มีคุณสมบัติที่เหมาะสมใช้เป็นตัวทำละลาย เนื่องจาก EC มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูง ส่งผลให้มีความสามารถในการแยกคู่อิออนได้ดี แต่ EC มีความหนืดสูงที่อุณหภูมิห้องเนื่องจากจุดหลอมเหลวสูง ส่งผลให้มีค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนในตัวทำละลาย EC ต่ำ จึงเป็นข้อจำกัดในการใช้งานจริง ดังนั้นการผสม EC ด้วยตัวทำละลายอื่นที่มีความหนืดต่ำ เช่น DMC เป็นต้น จึงนำไปสู่การปรับปรุงประสิทธิภาพของสารละลายอิเล็กโทรไลต์และแบตเตอรี่ให้ดียิ่งขึ้นได้ [64]

4.3.1 ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ (diffusion coefficient, D)

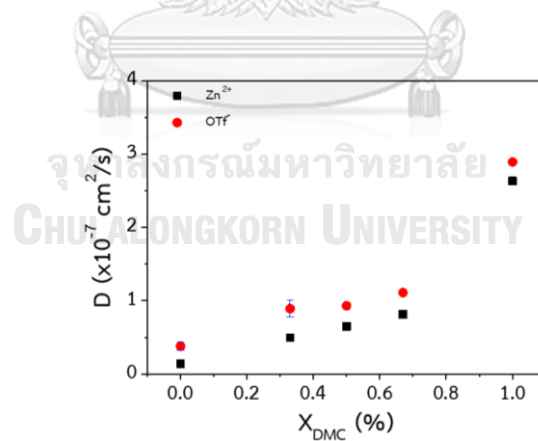
รูปที่ 4.10 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าเฉลี่ยกำลังสองของระยะทางการเคลื่อนที่กับเวลาของไอออนสังกะสี Zn^{2+} และไอออนลบ OTf ในตัวทำละลายผสม EC:DMC = 1:2, 1:1 และ 2:1 โดยเปรียบเทียบกับระบบของตัวทำละลายเดี่ยว EC และ DMC จากการจำลองพบว่าไอออนสังกะสี Zn^{2+} และไอออนลบ OTf เคลื่อนที่โดยมีการกระจายตัวหรือการแพร่สม่ำเสมอในช่วงเวลาเริ่มต้น ~0.5 ns (500 ps) ถึง ~8 ns (8000 ps) ในทุกระบบของตัวทำละลายผสม

รูปที่ 4.11 แสดงค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนสังกะสี Zn^{2+} และไอออนลบ OTf ในตัวทำละลายผสมที่อัตราส่วนต่าง ๆ จากรูปพบว่าเมื่อเพิ่มอัตราส่วนของตัวทำละลาย DMC ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนสังกะสี Zn^{2+} และไอออนลบ OTf มีค่ามากขึ้น โดยที่อัตราส่วน EC:DMC = 1:2 ให้ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนทั้งสองมากที่สุด รองลงมาเป็นระบบตัวทำละลายผสม EC:DMC = 1:1 และ 2:1 ตามลำดับ ที่อัตราส่วน 1:2 ขั้นการละลายแรกของไอออนสังกะสี Zn^{2+} ประกอบด้วยโมเลกุลของตัวทำละลาย DMC 2 โมเลกุล ซึ่งมากกว่าที่อัตราส่วนอื่น ๆ (กล่าวภายหลังในหัวข้อโครงสร้างการละลาย) ประกอบกับตัวทำละลาย DMC มีความหนืดที่ต่ำกว่าตัวทำละลาย EC

โดยความหนืด DMC และ EC เท่ากับ 0.664 และ 1.93 cP ตามลำดับ ดังนั้นการเพิ่มจำนวนโมเลกุลของ DMC จึงส่งผลให้ความหนืดของตัวทำละลายผสมลดลงและส่งผลให้ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนเพิ่มขึ้น ผลการจำลองที่ได้มีแนวโน้มคล้ายกับงานวิจัยของ Kumar และคณะ [65]

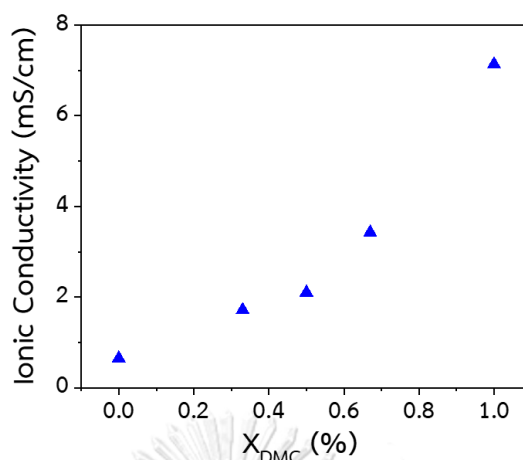


รูปที่ 4.10 ค่าเฉลี่ยกำลังสองของระยะทางการเคลื่อนที่ (mean squared displacement, MSD) ของ (a) ไอออนสังกะสี Zn²⁺ และ (b) ไอออนลบ OTf⁻ ในตัวทำละลาย EC (เส้นประ-สีแดง) ตัวทำละลาย DMC (เส้นประ-สีเขียว) และตัวทำละลายผสม EC:DMC = 2:1 (เส้นทึบ-สีส้ม) 1:1 (เส้นทึบ-สีน้ำเงิน) และ 1:2 (เส้นทึบ-สีดำ)



รูปที่ 4.11 ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ (diffusion coefficient, D) ของไอออนสังกะสี Zn²⁺ และไอออนลบ OTf⁻ ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ Zn(OTf)₂ ความเข้มข้น 1 M ในตัวทำละลาย EC ตัวทำละลาย DMC ตัวทำละลายผสม EC:DMC = 2:1, 1:1 และ 1:2 ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่แสดงในหน่วย ($\times 10^{-7}$) cm²/s แถบความคลาดเคลื่อน (error bars) แสดงการจำลองระบบหลายครั้ง สัญลักษณ์สี่เหลี่ยม-สีดำแทนไอออนสังกะสี Zn²⁺ และวงกลม-สีแดงแทนไอออนลบ OTf⁻

4.3.2 ค่าการนำไฟฟ้าของไอออน (ionic conductivity)



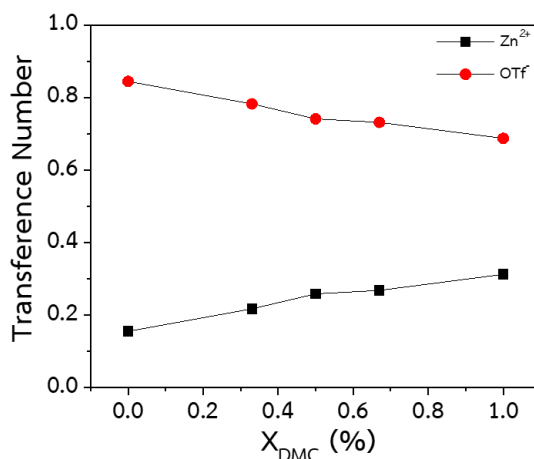
รูปที่ 4.12 ค่าการนำไฟฟ้าของไอออน (ionic conductivity, σ) ในหน่วย mS/cm ของเกลือ Zn(OTf)₂ ความเข้มข้น 1 M ในตัวทำละลาย EC ตัวทำละลาย DMC ตัวทำละลายผสม EC:DMC = 2:1, 1:1 และ 1:2

รูปที่ 4.12 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการนำไฟฟ้าของไอออนของเกลือ Zn(OTf)₂ ความเข้มข้น 1 M ในตัวทำละลาย EC ตัวทำละลาย DMC และตัวทำละลายผสม EC:DMC = 2:1, 1:1 และ 1:2 จากรูปพบว่าค่าการนำไฟฟ้าของไอออนในระบบตัวทำละลายผสมมีค่าเพิ่มขึ้น ระบบตัวทำละลายผสม EC:DMC = 1:2 ให้ค่าการนำไฟฟ้าของไอออน 3.43 mS/cm ซึ่งสูงกว่าระบบตัวทำละลายเดี่ยว EC 5.28 เท่า (ค่าการนำไฟฟ้าของไอออนใน EC = 0.65 mS/cm) ทั้งนี้เป็นผลของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงของ EC โดย DMC และ EC มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริก 3.11 และ 89.78 ตามลำดับ ส่งผลให้อันตรกิริยาระหว่างไอออนสังกะสี Zn²⁺ และไอออนลบ OTf ลดลง ซึ่งช่วยส่งเสริมค่าการนำไฟฟ้าของไอออนให้มากขึ้น ค่าการนำไฟฟ้าของไอออนมีแนวโน้มเช่นเดียวกับค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนสังกะสี Zn²⁺ และไอออนลบ OTf ดังที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น (รูปที่ 4.11) เนื่องจากค่าการนำไฟฟ้าของไอออนแปรผันตรงกับค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออน

โดยสรุป ผลการจำลองแสดงให้เห็นว่าค่าการนำไฟฟ้าของไอออนขึ้นอยู่กับ 2 ปัจจัยหลัก ได้แก่ ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของตัวทำละลายและอันตรกิริยาระหว่างไอออนสังกะสี Zn²⁺ และไอออนลบ OTf ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของตัวทำละลายที่มาร่วมกับอันตรกิริยาระหว่างไอออนสังกะสี Zn²⁺ และไอออนลบ OTf ที่ไม่แข็งแรง ไอออนสังกะสี Zn²⁺ และไอออนลบ OTf ในสารละลาย

อิเล็กโทรไลต์สามารถเคลื่อนที่ได้มาก ค่าการนำไฟฟ้าของไอออนจึงมากขึ้น อย่างไรก็ตามปัจจัยของอันตรกิริยาระหว่างไอออนสังกะสี Zn^{2+} และไอออนลบ OTf จะมีผลน้อยมากในกรณีที่ตัวทำละลายนั้นมีความหนืดที่สูงหรืออีกนัยหนึ่งคือค่าสัมประสิทธิ์การแพร่มีค่าน้อย ดังนั้นในระบบตัวทำละลายผสม EC:DMC = 1:2 ซึ่งมีโมเลกุลของตัวทำละลาย EC และ DMC ล้อมรอบไอออนสังกะสี Zn^{2+} จำนวนอย่างละ 2 โมเลกุล จึงช่วยเพิ่มค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของตัวทำละลาย และลดอันตรกิริยาระหว่างไอออนสังกะสี Zn^{2+} และไอออนลบ OTf ได้ในเวลาเดียวกัน ส่งผลให้มีค่าการนำไฟฟ้าของไอออนที่มาก

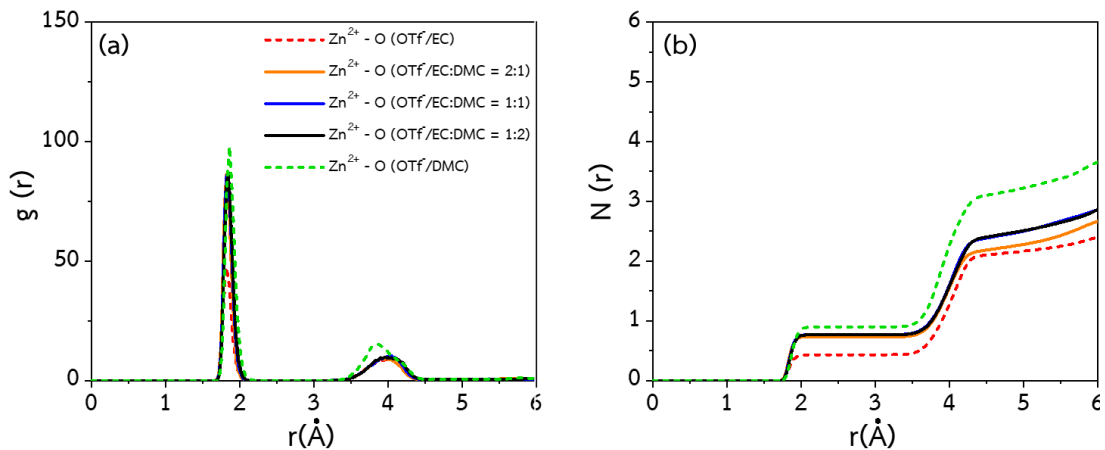
รูปที่ 4.13 แสดงเลขทรานสเฟอร์เรนซ์ของไอออนสังกะสี Zn^{2+} (t_+) และไอออนลบ OTf (t_-) ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $Zn(OTf)_2$ ความเข้มข้น 1 M ในตัวทำละลาย EC ตัวทำละลาย DMC และตัวทำละลายผสม EC:DMC = 2:1, 1:1 และ 1:2 จากรูปพบว่าเลขทรานสเฟอร์เรนซ์ของไอออนสังกะสี Zn^{2+} เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอัตราส่วนของตัวทำละลาย DMC ในระบบตัวทำละลายผสม EC:DMC = 1:2 เลขทรานสเฟอร์เรนซ์ของไอออนสังกะสี Zn^{2+} เท่ากับ 0.27 ซึ่งสูงกว่าค่าที่ได้จากระบบตัวทำละลายเดี่ยว EC ซึ่งให้เลขทรานสเฟอร์เรนซ์ของไอออนสังกะสี Zn^{2+} เท่ากับ 0.16 แสดงถึงการถ่ายเทกระแสไฟฟ้าผ่านไอออนสังกะสี Zn^{2+} ที่มากขึ้นในระบบตัวทำละลายผสม จากผลการจำลองจะเห็นได้ว่าเลขทรานสเฟอร์เรนซ์ของไอออนมีแนวโน้มเช่นเดียวกับค่าการนำไฟฟ้าของไอออนสังกะสี Zn^{2+} เมื่อพิจารณาเลขทรานสเฟอร์เรนซ์ของไอออนลบ OTf พบว่ามีค่ามากกว่าเลขทรานสเฟอร์เรนซ์ของไอออนสังกะสี Zn^{2+} ทั้งนี้เป็นผลมาจากค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนลบ OTf ที่สูงกว่าค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนสังกะสี Zn^{2+} หรืออาจกล่าวได้ว่าไอออนลบ OTf ส่งผลต่อการถ่ายเทกระแสไฟฟ้ามากกว่าไอออนสังกะสี Zn^{2+}



รูปที่ 4.13 เลขทรานสเฟอร์เรนซ์ (transference number) ของไอออนสังกะสี Zn^{2+} (t_+) และไอออนลบ OTf (t_-) ของเกลือ $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ ความเข้มข้น 1 M ในตัวทำละลาย EC ตัวทำละลาย DMC และตัวทำละลายผสม EC:DMC = 2:1, 1:1 และ 1:2 สัญลักษณ์สี่เหลี่ยม-สีดำแทนไอออนสังกะสี Zn^{2+} และสัญลักษณ์วงกลม-สีแดงแทนไอออนลบ OTf

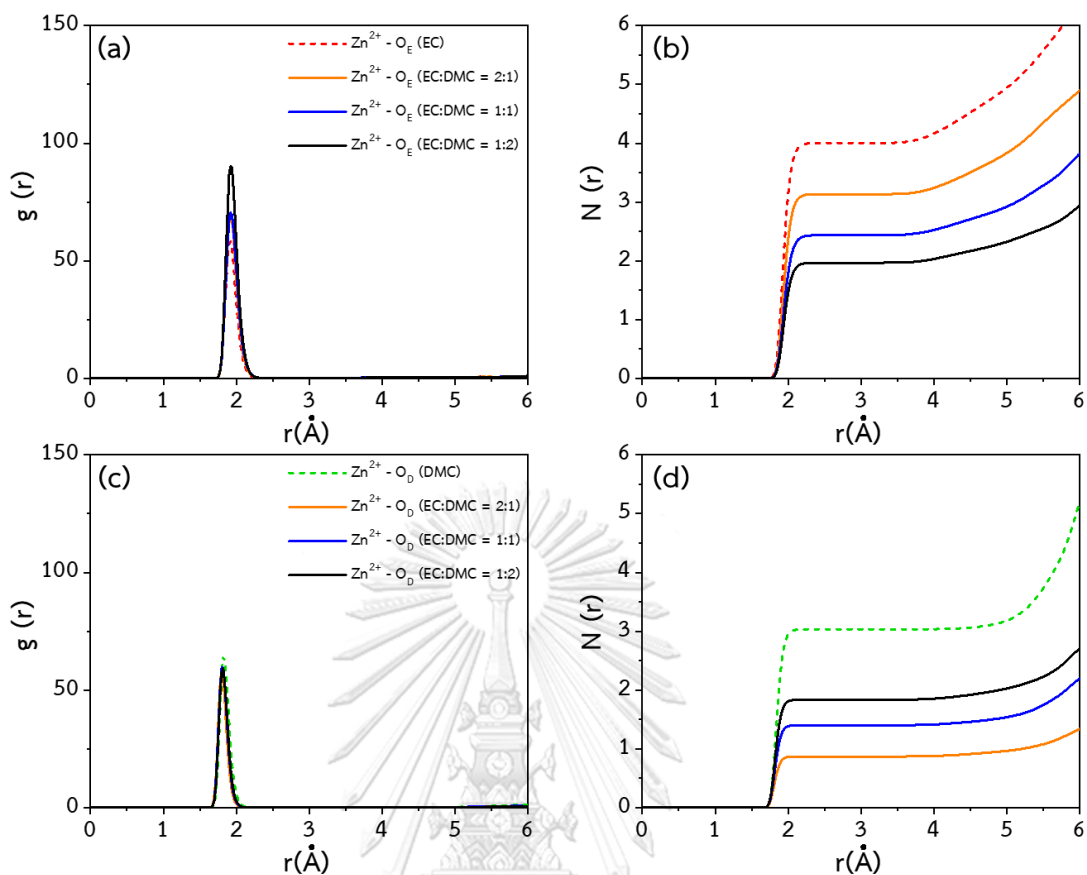
4.3.3 โครงสร้างการละลาย (solvation structure)

รูปที่ 4.14 (a) แสดง RDF ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ ในตัวทำละลายผสมที่อัตราส่วนต่าง ๆ โดยเปรียบเทียบกับตัวทำละลายเดี่ยว EC และ DMC จากรูปพบว่าความสูงของจุดยอดแรกระหว่างไอออนสังกะสี Zn^{2+} กับไอออนลบ OTf ในระบบตัวทำละลายผสมมีค่าลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับระบบตัวทำละลายเดี่ยว DMC กล่าวคืออันตรกิริยาระหว่างไอออนสังกะสี Zn^{2+} กับไอออนลบ OTf ในระบบตัวทำละลายผสม EC:DMC ลดลง ตำแหน่งจุดยอดแรกที่ $\sim 2 \text{ \AA}$ แสดงถึงระยะห่างระหว่างไอออนสังกะสี Zn^{2+} กับไอออนลบ OTf จุดยอดที่สองปรากฏที่ระยะ $\sim 4 \text{ \AA}$ ซึ่งมีความเข้มของจุดยอดที่ต่ำกว่าจุดแรกมาก แสดงถึงไอออนลบ OTf การกระจายตัวอยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ แต่ไม่ได้มีอันตรกิริยาที่แข็งแกร่งกับไอออนสังกะสี Zn^{2+} มากนัก รูปที่ 4.14 (b) แสดงจำนวนโมเลกุลเฉลี่ยของไอออนลบ OTf ที่ล้อมรอบไอออนสังกะสี Zn^{2+} ในขั้นการละลายแรก เมื่อพิจารณา CN ที่คำนวณได้ในระบบตัวทำละลายผสม EC:DMC = 2:1, 1:1 และ 1:2 พบว่ามีค่าเท่ากับ 0.8 กล่าวคือในขั้นการละลายแรกของไอออนสังกะสี Zn^{2+} ประกอบด้วยโมเลกุลของไอออนลบ OTf จำนวน 0.8 โมเลกุล ระบบตัวทำละลายผสม EC:DMC สามารถลดการเข้าคู่ของไอออนได้เล็กน้อย



รูปที่ 4.14 (a) ฟังก์ชันการแจกแจงเชิงรัศมี (radial distribution function, RDF) และ (b) เลขโคออร์ดิเนชัน (coordination number: CN) ระหว่างไอออนสังกะสี Zn^{2+} กับไอออนลบ OTf (Zn^{2+} -OTf) ในเกลือ $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ ความเข้มข้น 1 M ในตัวทำละลาย EC (เส้นประ-สีแดง) ตัวทำละลาย DMC (เส้นประ-สีเขียว) และตัวทำละลายผสม EC:DMC = 2:1 (เส้นทึบ-สีส้ม) 1:1 (เส้นทึบ-สีน้ำเงิน) และ 1:2 (เส้นทึบ-สีดำ)

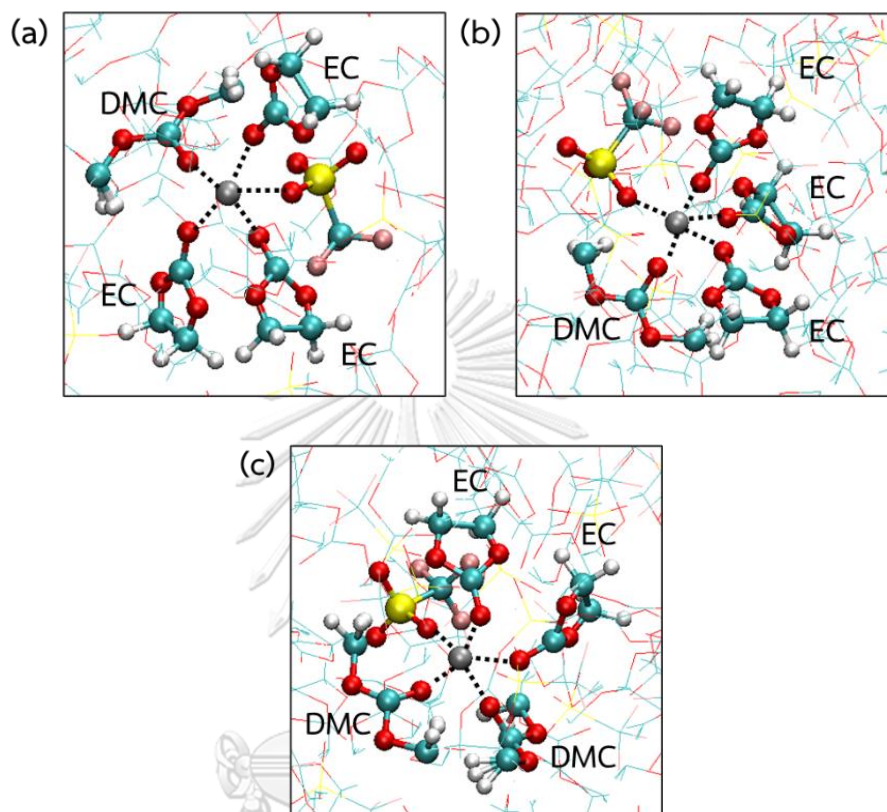
รูปที่ 4.15 (a, c) แสดงผลการคำนวณ RDF ระหว่างไอออนสังกะสี Zn^{2+} กับตัวทำละลายของระบบตัวทำละลายผสม EC:DMC โดยเปรียบเทียบกับระบบตัวทำละลายเดี่ยว EC และ DMC เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของ DMC ในตัวทำละลาย EC พบว่าจุดยอดแรกระหว่างไอออนสังกะสี Zn^{2+} กับตัวทำละลาย EC และ DMC ไม่เปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ กล่าวคือระบบตัวทำละลายผสมไม่ได้ส่งผลต่ออันตรกิริยาระหว่างไอออนสังกะสี Zn^{2+} กับตัวทำละลาย EC หรือ DMC นอกจากนี้ยังพบว่าการเพิ่มอัตราส่วนของ DMC ไม่ส่งผลต่อระยะระหว่างไอออนสังกะสี Zn^{2+} กับตัวทำละลาย EC หรือ DMC โดยตำแหน่งจุดยอดแรกระหว่างไอออนสังกะสี Zn^{2+} กับตัวทำละลาย EC และ DMC ปรากฏที่ระยะ 1.9 \AA



รูปที่ 4.15 (ซ้าย) ฟังก์ชันการแจกแจงเชิงรัศมี (radial distribution function: RDF) และ (ขวา) เลขโคออร์ดิเนชัน (coordination number: CN) ระหว่างไอออนสังกะสี Zn^{2+} กับอะตอมออกซิเจนของตัวทำละลาย (บน) EC และ (ล่าง) DMC ซึ่งได้จากสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $Zn(OTf)_2$ ความเข้มข้น 1 M ในตัวทำละลาย EC (เส้นประ-สีแดง) ตัวทำละลาย DMC (เส้นประ-สีเขียว) และตัวทำละลายผสม EC:DMC = 2:1 (เส้นทึบ-สีส้ม) 1:1 (เส้นทึบ-สีน้ำเงิน) และ 1:2 (เส้นทึบ-สีดำ)

รูปที่ 4.15 (b) และ (d) แสดงจำนวนโมเลกุลเฉลี่ยของตัวทำละลาย EC และ DMC ที่ล้อมรอบไอออนสังกะสี Zn^{2+} ตามลำดับ เมื่อพิจารณาระบบตัวทำละลายผสม EC:DMC = 2:1, 1:1 และ 1:2 พบว่า CN ระหว่างไอออนสังกะสี Zn^{2+} กับตัวทำละลาย EC มีค่าเท่ากับ 3, 2.5 และ 2 ตามลำดับ กล่าวคือเมื่อตัวทำละลาย DMC เพิ่มขึ้น โมเลกุลตัวทำละลาย EC จะเข้าไปล้อมรอบไอออนสังกะสี Zn^{2+} ได้ลดลง สัมพันธ์กับ CN ระหว่างไอออนสังกะสี Zn^{2+} กับตัวทำละลาย DMC ที่เพิ่มขึ้น ซึ่งเท่ากับ 1, 1.5 และ 2 สำหรับระบบตัวทำละลายผสม EC:DMC = 2:1, 1:1 และ 1:2 ตามลำดับ ผลการคำนวณสอดคล้องกับภาพจำลองสุดท้ายที่ได้จากการจำลองสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $Zn(OTf)_2$

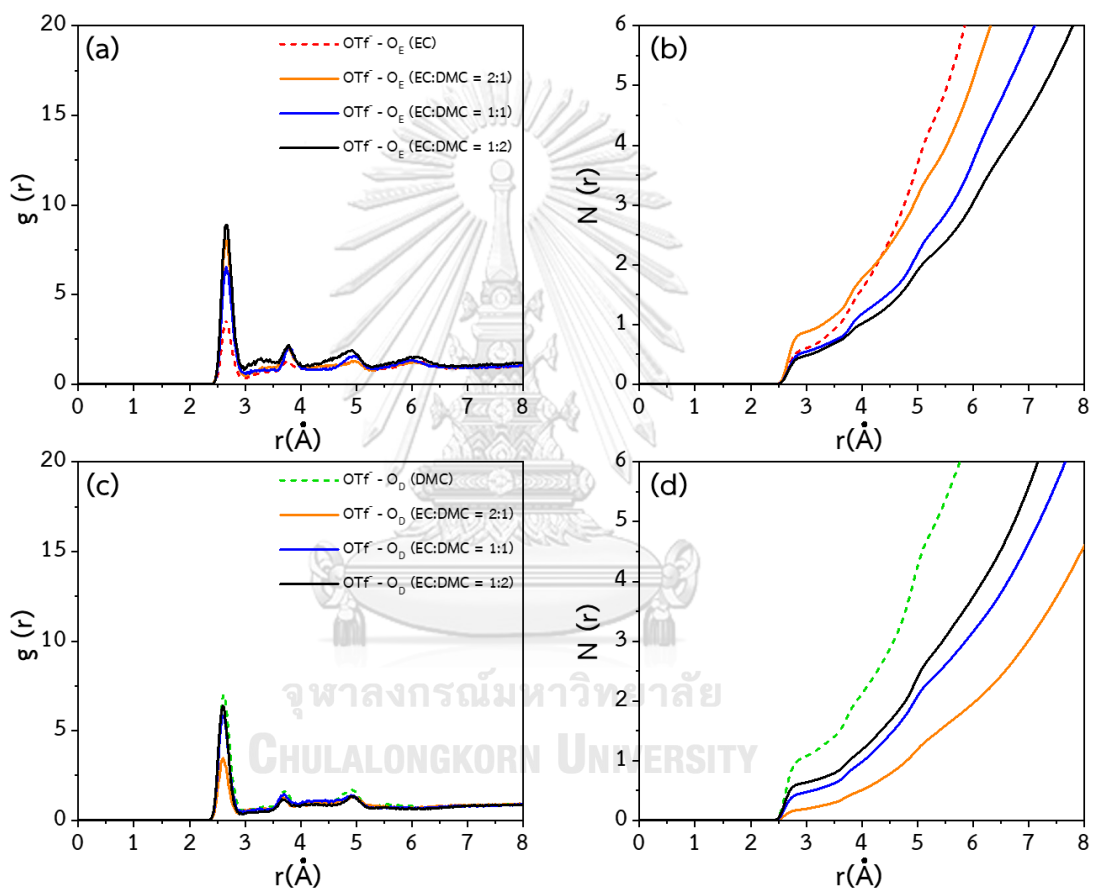
ความเข้มข้น 1 M ในตัวทำละลายผสม EC:DMC = 2:1, 1:1 และ 1:2 ดังที่แสดงในรูปที่ 4.16 (a)-(c) ตามลำดับ



รูปที่ 4.16 ภาพจำลองชั้นการละลายแรกของไอออนสังกะสี Zn^{2+} ในตัวทำละลายผสม EC:DMC = (a) 2:1 (b) 1:1 และ (c) 1:2

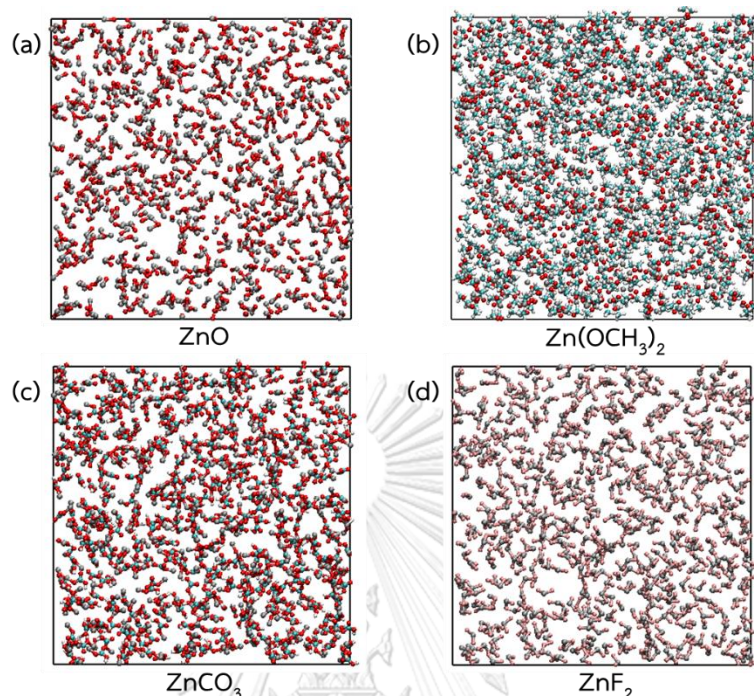
รูปที่ 4.17 (a, c) แสดงผลการคำนวณ RDF ระหว่างไอออนลบ OTf กับตัวทำละลายในระบบตัวทำละลายผสม EC:DMC โดยเปรียบเทียบกับระบบตัวทำละลายเดี่ยว EC และ DMC เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของ DMC ในตัวทำละลายผสมพบว่าจุดยอดแรกของ RDF ไม่ได้เปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ กล่าวคืออันตรกิริยาระหว่างไอออนลบ OTf กับตัวทำละลาย EC หรือ DMC คงเดิม ความสูงของจุดยอดแรกในระบบตัวทำละลายผสมที่อัตราส่วนต่าง ๆ มีค่าต่ำมากเมื่อเปรียบเทียบกับ RDF ของไอออนสังกะสี Zn^{2+} กับตัวทำละลายเดี่ยว ทั้งนี้เป็นผลของอันตรกิริยาที่ไม่แข็งแรงระหว่างไอออนลบ OTf กับโมเลกุลตัวทำละลาย จากข้อมูล RDF พบว่าการเพิ่มอัตราส่วนของ DMC

ไม่ส่งผลต่อระยะห่างระหว่างไอออนลบ OTf กับตัวทำละลาย ไหล่ของกราฟในช่วง 4-6 Å แสดงถึงโอกาสที่จะพบไอออนลบ OTf กระจายอยู่ทั่วไปในตัวทำละลาย จากข้อมูลข้างต้นทำให้ทราบว่า ไอออนลบ OTf และตัวทำละลายในระบบของตัวทำละลายผสมมีแนวโน้มที่จะแยกจากกัน สอดคล้องกับ CN ของไอออนลบ OTf กับตัวทำละลาย EC และ DMC แสดงใน รูปที่ 4.17 (b) และ (d) ตามลำดับ



รูปที่ 4.17 (ซ้าย) ฟังก์ชันการแจกแจงเชิงรัศมี (radial distribution function: RDF) และ (ขวา) เลขโคออร์ดิเนชัน (coordination number: CN) ระหว่างไอออนลบ OTf กับอะตอมออกซิเจนของตัวทำละลาย (บน) EC และ (ล่าง) DMC ซึ่งได้จากสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $Zn(OTf)_2$ ความเข้มข้น 1 M ในตัวทำละลาย EC (เส้นประ-สีแดง) ตัวทำละลาย DMC (เส้นประ-สีเขียว) และตัวทำละลายผสม EC:DMC = 2:1 (เส้นทึบ-สีส้ม) 1:1 (เส้นทึบ-สีน้ำเงิน) และ 1:2 (เส้นทึบ-สีดำ)

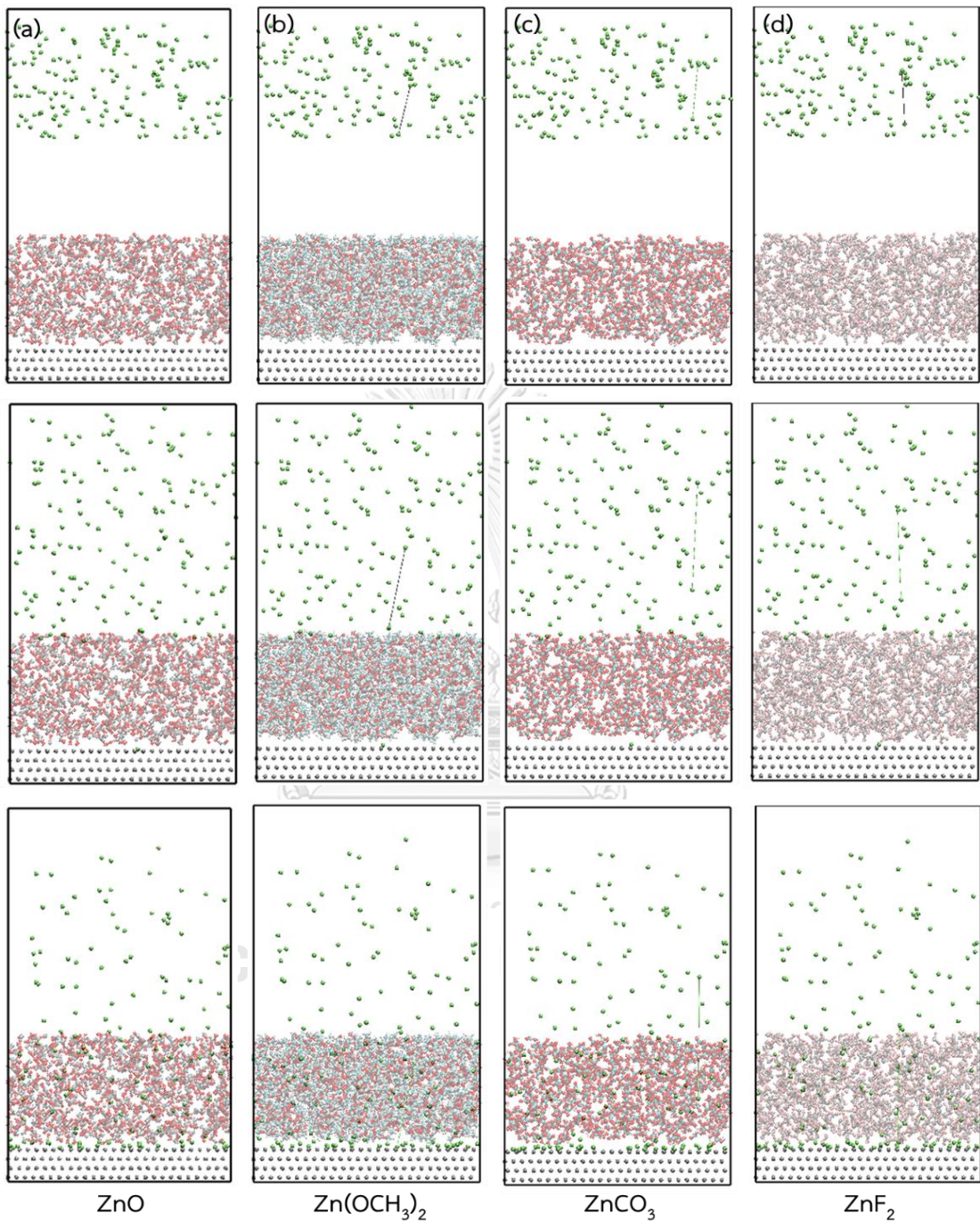
4.4. ส่วนต่อประสานระหว่างของแข็งกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (solid electrolyte interphase, SEI)



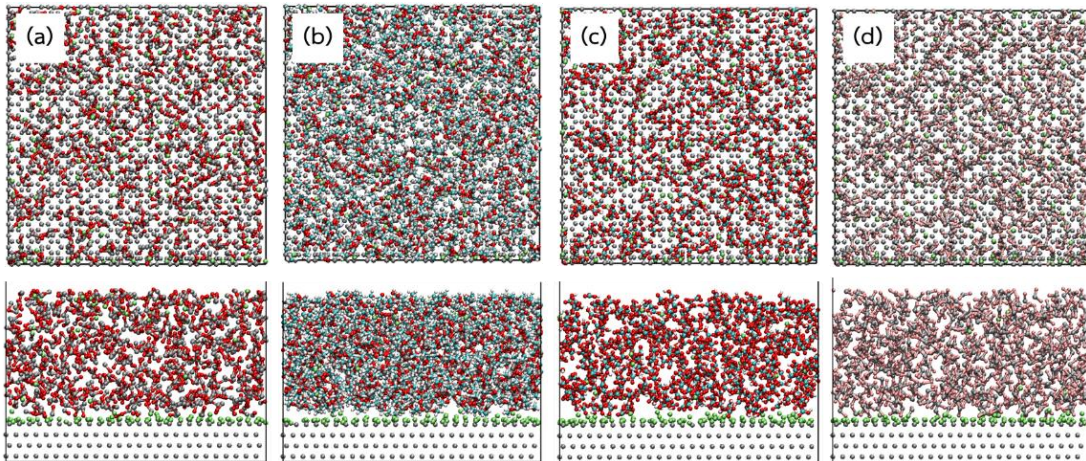
รูปที่ 4.18 โครงสร้างส่วนต่อประสานระหว่างของแข็งกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (solid electrolyte interphase, SEI) 4 ชนิด ได้แก่ (a) ZnO, (b) $\text{Zn}(\text{OCH}_3)_2$, (c) ZnCO_3 และ (d) ZnF_2 ที่ความหนาแน่น 1 g/cm^3

ส่วนต่อประสานระหว่างของแข็งกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ หรือ SEI เกิดจากปฏิกิริยาระหว่างขั้วไฟฟ้า ไอออน และตัวทำละลาย [34] โดยโครงสร้าง SEI เป็นได้ทั้งสารประกอบอินทรีย์และอนินทรีย์ โครงสร้าง SEI ที่เป็นสารประกอบอนินทรีย์มักก่อตัวเป็นโครงสร้างที่หนาแน่นใกล้ขั้วไฟฟ้าและอนุญาตให้เฉพาะไอออนบวกเท่านั้นเคลื่อนที่ผ่านได้ [36] ซึ่งอาจกล่าวได้ว่าโครงสร้าง SEI ที่เกิดจากสารประกอบอินทรีย์มีบทบาทสำคัญต่อการเคลื่อนที่หรือพาไอออนสังกะสี Zn^{2+} ไปขั้วแอโนด งานวิจัยนี้พิจารณาโครงสร้าง SEI ที่เป็นสารประกอบอนินทรีย์ 4 ชนิด ได้แก่ ซิงค์ฟลูออไรด์ (zinc fluoride, ZnF_2) ซิงค์คาร์บอเนต (zinc carbonate, ZnCO_3) ซิงค์ออกไซด์ (zinc oxide, ZnO) และซิงค์เมทอกไซด์ (zinc methoxide, $\text{Zn}(\text{OCH}_3)_2$) ในการจำลองได้กำหนดให้ความหนาแน่นของโครงสร้าง SEI ทั้ง 4 ชนิดมีค่าคงที่ 1 g/cm^3 รูปที่ 4.18 แสดงโครงสร้าง SEI ที่เป็นสารประกอบอนินทรีย์ทั้ง 4 ชนิด

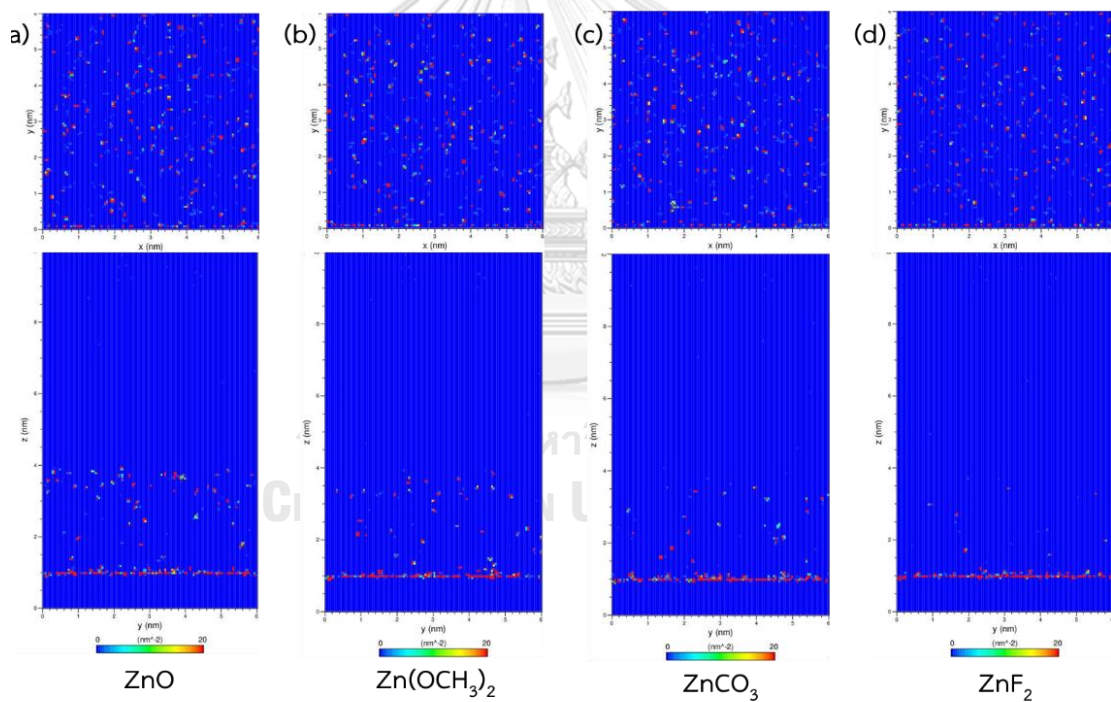
4.4.1 ภาพการจำลอง



รูปที่ 4.19 ภาพจำลองการเคลื่อนที่ของไอออนสังกะสี Zn^{2+} ผ่านโครงสร้าง SEI ที่มีส่วนประกอบเป็น (a) ZnO, (b) $\text{Zn}(\text{OCH}_3)_2$, (c) ZnCO_3 และ (d) ZnF_2 ที่เวลา $t = 0$ ps (บน) $t > 1.6$ ps (กลาง) และ $t > 5.6$ ps (ล่าง)



รูปที่ 4.20 ภาพจำลองของไอออนสังกะสี Zn^{2+} บริเวณโครงสร้าง SEI ที่มีส่วนประกอบเป็น (a) ZnO, (b) $Zn(OCH_3)_2$, (c) $ZnCO_3$ และ (d) ZnF_2 ที่ภาวะสมดุลเมื่อ $t > 1$ ns



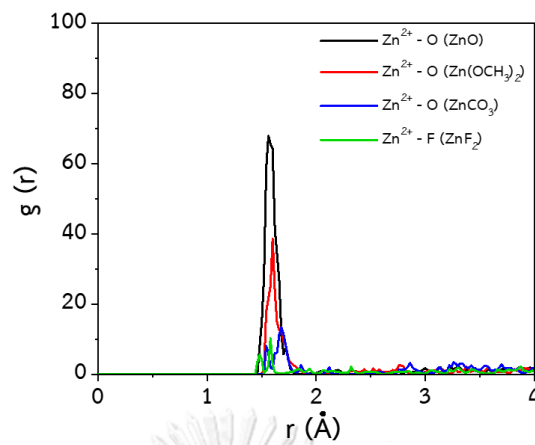
รูปที่ 4.21 แผนภาพความหนาแน่น 2 มิติของไอออนสังกะสี Zn^{2+} บริเวณโครงสร้าง SEI ที่มีส่วนประกอบเป็น (a) ZnO, (b) $Zn(OCH_3)_2$, (c) $ZnCO_3$ และ (d) ZnF_2 ที่ภาวะสมดุลเมื่อ $t > 1$ ns

ส่วนประกอบของโครงสร้าง SEI ที่ต่างกัน มีบทบาทสำคัญต่อสมบัติการเคลื่อนที่ของไอออนสังกะสี Zn^{2+} รูปที่ 4.19 แสดงการเคลื่อนที่ของไอออนสังกะสี Zn^{2+} ผ่านโครงสร้าง SEI ที่มีส่วนประกอบแตกต่างกัน โดยพบว่าเมื่อ $t > 1.6$ ps ไอออนสังกะสี Zn^{2+} เริ่มมีการเคลื่อนที่เข้าใกล้ SEI จากนั้นไอออนสังกะสี Zn^{2+} จะเคลื่อนที่ผ่านโครงสร้าง SEI เข้าสู่บริเวณพื้นผิวของขั้วแอโนดที่ $t > 5.6$ ps และเข้าสู่สภาวะสมดุลเมื่อ $t > 1$ ns ดังแสดงในรูปที่ 4.20 และ 4.21

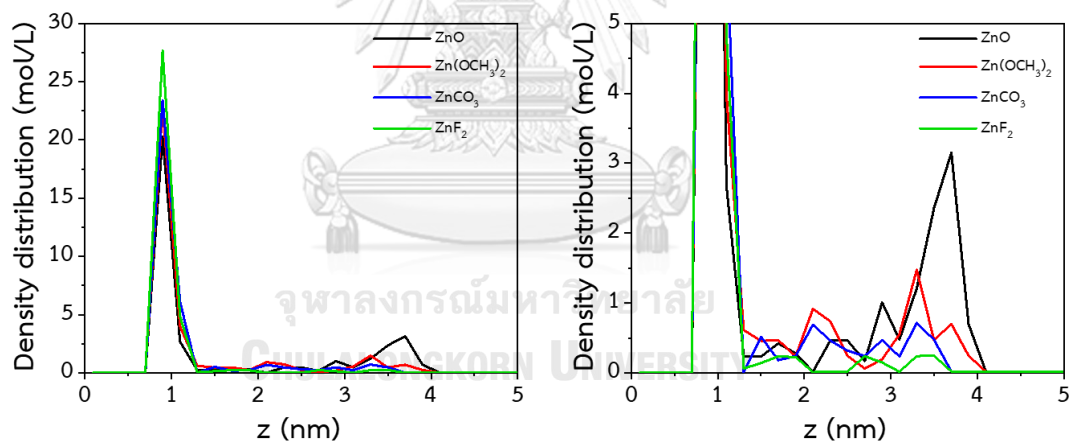
4.4.2 อันตรกิริยาภายในโครงสร้าง SEI

รูปที่ 4.22 แสดงผลการคำนวณ RDF ระหว่างไอออนสังกะสี Zn^{2+} กับอะตอมออกซิเจน หรืออะตอมฟลูออรีนของโครงสร้าง SEI ซึ่งบ่งชี้อันตรกิริยาระหว่างไอออนสังกะสี Zn^{2+} กับโครงสร้าง SEI แต่ละชนิด จาก RDF พบว่าส่วนประกอบของ SEI ที่ต่างกันส่งผลต่อระยะระหว่างไอออนสังกะสี Zn^{2+} กับโครงสร้าง SEI โดย SEI ที่มีส่วนประกอบเป็น ZnO ปรากฏจุดยอดแรกทีระยะ ~ 1.7 Å และมีความสูงของจุดยอดมากกว่าโครงสร้าง SEI ที่มีส่วนประกอบเป็น $Zn(OCH_3)_2$, $ZnCO_3$ และ ZnF_2 ตามลำดับ กล่าวคือไอออนสังกะสี Zn^{2+} กับอะตอมออกซิเจนของ ZnO มีอันตรกิริยาระหว่างกันที่แข็งแรง ส่งผลให้การสะสมของไอออนสังกะสี Zn^{2+} ณ บริเวณรอยต่อระหว่างขั้วแอโนดกับ SEI มีปริมาณน้อย ซึ่งสอดคล้องกับรูปที่ 4.20 และ 4.21

รูปที่ 4.23 แสดงการแจกแจงเชิงความหนาแน่น (density distribution) ของไอออนสังกะสี Zn^{2+} บริเวณโครงสร้าง SEI ที่ระยะต่าง ๆ เพื่อให้เข้าใจการเคลื่อนที่และการสะสมของไอออนสังกะสี Zn^{2+} มากขึ้น จากรูปพบว่าไอออนสังกะสี Zn^{2+} สามารถเคลื่อนที่ผ่านโครงสร้าง SEI ชนิด ZnO ได้น้อยที่สุด ซึ่งสังเกตจากปริมาณไอออนสังกะสี Zn^{2+} ที่สะสมบริเวณรอยต่อระหว่างขั้วแอโนดกับ SEI น้อยที่สุด ในขณะที่โครงสร้าง SEI ที่มีส่วนประกอบเป็น $Zn(OCH_3)_2$, $ZnCO_3$ และ ZnF_2 จะอนุญาตให้ไอออนสังกะสี Zn^{2+} เคลื่อนที่ผ่านบริเวณโครงสร้าง SEI มากขึ้น ตามลำดับ โดยสามารถสังเกตจากการลดลงของ peak ที่ระยะ 4 nm สัมพันธ์กับอันตรกิริยาระหว่างไอออนสังกะสี Zn^{2+} กับอะตอมออกซิเจนหรือฟลูออรีนของ SEI ดังที่กล่าวไว้ก่อนหน้านี้ การสะสมไอออนสังกะสี Zn^{2+} ภายในโครงสร้าง SEI ที่ลดลงจะทำให้จำนวนไอออนสังกะสี Zn^{2+} ที่บริเวณรอยต่อระหว่างขั้วแอโนดกับ SEI เพิ่มขึ้น บ่งบอกถึงความสามารถในการเคลื่อนที่ของไอออนสังกะสี Zn^{2+} ผ่านบริเวณโครงสร้าง SEI ได้ดี



รูปที่ 4.22. ฟังก์ชันการแจกแจงเชิงรัศมี (radial distribution function: RDF) ระหว่างไอออนสังกะสี Zn^{2+} กับอะตอมออกซิเจนหรือฟลูออรีนภายในโครงสร้าง SEI ของสารประกอบ ZnO (เส้นทึบ-สีดำ), $Zn(OCH_3)_2$ (เส้นทึบ-สีแดง), $ZnCO_3$ (เส้นทึบ-สีน้ำเงิน) และ ZnF_2 (เส้นทึบ-สีเขียว)



รูปที่ 4.23. การแจกแจงเชิงความหนาแน่น (density distribution) ของไอออนสังกะสี Zn^{2+} ที่รอยต่อระหว่างขั้วแอโนดกับ SEI และภายในโครงสร้าง SEI ที่มีส่วนประกอบเป็น ZnO (เส้นทึบ-สีดำ), $Zn(OCH_3)_2$ (เส้นทึบ-สีแดง), $ZnCO_3$ (เส้นทึบ-สีน้ำเงิน) และ ZnF_2 (เส้นทึบ-สีเขียว)

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ประยุกต์ใช้การจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล (molecular dynamics simulations, MD) ศึกษาผลของตัวทำละลายอินทรีย์เดี่ยว (single organic solvents) ตัวทำละลายอินทรีย์ผสม (mixed organic solvents) และโครงสร้างส่วนต่อประสานระหว่างของแข็งกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (solid electrolyte interphase, SEI) มีต่อสมบัติการขนส่ง (transport properties) โครงสร้างการละลาย (solvation structure) รวมถึงค่าการนำไฟฟ้าของไอออน (ionic conductivity) สำหรับแบตเตอรี่สังกะสีไอออน (zinc-ion batteries, ZIBs) ที่ใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานอินทรีย์ เกลือของสังกะสีหรืออิเล็กโทรไลต์ที่ศึกษา คือ ซิงค์ไตรฟลูออโรมีเทนซัลโฟเนต หรือ ซิงค์ไตรเฟลต (zinc trifluoromethanesulfonate หรือ zinc triflate, $Zn(OTf)_2$) ความเข้มข้น 1 M ในตัวทำละลายอินทรีย์เดี่ยว 4 ชนิด ได้แก่ เอทิลีนคาร์บอนเนต (ethylene carbonate, EC) โพรพิลีนคาร์บอนเนต (propylene carbonate, PC) ไดเมทิลฟอร์มมาไมด์ (N,N-dimethylformamide, DMF) ไดเมทิลคาร์บอนเนต (dimethyl carbonate, DMC) ระบบตัวทำละลายอินทรีย์ผสมที่พิจารณา คือ EC:DMC ในอัตราส่วน 1:2, 1:1 และ 2:1 สำหรับโครงสร้าง SEI ที่ศึกษาเป็นสารประกอบอนินทรีย์ ได้แก่ ซิงค์ฟลูออไรด์ (zinc fluoride, ZnF_2) ซิงค์คาร์บอนเนต (zinc carbonate, $ZnCO_3$) ซิงค์ออกไซด์ (zinc oxide, ZnO) และซิงค์เมทอกไซด์ (zinc methoxide, $Zn(OCH_3)_2$) ที่มีความหนาแน่นของโครงสร้าง 1 g/cm^3

ผลการจำลองพบว่าชนิดตัวทำละลายมีผลต่อการขนส่งไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์อย่างมาก ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ (diffusion coefficient) ของไอออนสังกะสี Zn^{2+} และไอออนลบ OTf ในตัวทำละลาย DMC มีค่าสูงกว่าระบบที่ใช้ตัวทำละลาย EC, PC และ DMF ส่งผลให้ค่าการนำไฟฟ้าของไอออน (ionic conductivity) ของระบบ $Zn(OTf)_2/DMC$ มีค่าสูงสุด นอกจากนี้ชนิดตัวทำละลายยังมีผลต่อชั้นการละลายแรก (first solvation shell) ของไอออนสังกะสี Zn^{2+} ค่าการก่อดัชนีโพลาไรซ์ (dipole moment) ที่มากของตัวทำละลาย PC ส่งผลให้สามารถล้อมรอบไอออนสังกะสี Zn^{2+} อย่างมีประสิทธิภาพและมีอันตรกิริยา (interaction) ระหว่างไอออนสังกะสี Zn^{2+} กับอะตอมออกซิเจนของตัวทำละลาย PC ที่แข็งแรง การถูกล้อมรอบของไอออนสังกะสี Zn^{2+} ด้วย

ตัวทำละลายชนิดต่าง ๆ ขึ้นอยู่กับรูปร่างโมเลกุลของตัวทำละลาย ผลการคำนวณฟังก์ชันการแจกแจงเชิงรัศมี (radial distribution function, RDF) และเลขโคออร์ดิเนชัน (coordination number, CN) แสดงให้เห็นว่าไอออนสังกะสี Zn^{2+} ถูกล้อมรอบด้วยโมเลกุลตัวทำละลาย 3-4 โมเลกุล และดึงดูดกับไอออนลบ OTf 1 โมเลกุลโดยเฉลี่ย ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่และค่าการนำไฟฟ้าของไอออนมีค่าเพิ่มขึ้นในระบบตัวทำละลายร่วม โดยเฉพาะระบบตัวทำละลายผสม EC:DMC = 1:2 เนื่องจากการใช้ตัวทำละลายผสมนั้นช่วยลดความหนืดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์และอันตรกิริยาระหว่างคู่ไอออน นอกจากนี้ ผลการจำลองได้ทำนายพฤติกรรมของไอออนสังกะสี Zn^{2+} ที่บริเวณโครงสร้าง SEI โดยพบว่าชนิดของสารประกอบอินทรีย์ภายในโครงสร้างมีผลต่อการนำพาไอออนสังกะสี Zn^{2+} อย่างเห็นได้ชัด จากผลการจำลองสามารถเรียงลำดับความสามารถในการเคลื่อนที่ผ่านบริเวณ SEI ดังนี้ $ZnF_2 > ZnCO_3 > Zn(OCH_3)_2 > ZnO$ โครงสร้าง SEI ชนิด ZnO ให้การสะสมไอออนสังกะสี Zn^{2+} บริเวณ SEI สูงสุด เนื่องจากไอออนสังกะสี Zn^{2+} กับอะตอมออกซิเจนของ ZnO มีอันตรกิริยาที่แข็งแรงระหว่างกัน โครงสร้าง SEI ชนิดนี้จึงเป็นโครงสร้างที่ไม่เหมาะสมต่อการนำพาไอออนสังกะสี Zn^{2+}

ภาคผนวก ก

โปรแกรมที่ใช้ในการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล

1. ระบบเครื่องคอมพิวเตอร์ที่มีประสิทธิภาพสูง (high performance computing, HPC)

เป็นการทำงานร่วมกันของกลุ่มคอมพิวเตอร์เป็นจำนวนมาก ทำให้สามารถประมวลผลด้วยประสิทธิภาพสูง ทำการประมวลผลทางคณิตศาสตร์ที่ซับซ้อน จัดการข้อมูลที่มีปริมาณมาก และประมวลผลตามคำสั่งในระยะเวลาอันน้อยลง รวมถึงเครื่องคอมพิวเตอร์เหล่านี้มี GPU หรือ Co-processor ที่ช่วยในการประมวลผล ทำให้ประหยัดเวลาในการทำงานมากขึ้น

2. GROningen Machine for Chemical Simulations (GROMACS)

เป็นโปรแกรมสำหรับการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลที่ทำงานด้วยชุดคำสั่ง GROMACS สนับสนุนรูปแบบการจำลอง force field อย่างหลากหลาย สามารถจำลองระบบที่ประกอบด้วยโมเลกุลจำนวนมากได้ อีกทั้งยังประมวลผลเป็นตำแหน่งของอนุภาค ซึ่งสามารถนำไปอธิบายลักษณะการเคลื่อนที่ของอะตอม ณ เวลาใด ๆ ได้ โดย GROMACS จะติดตั้งอยู่ในระบบเครื่องคอมพิวเตอร์ที่มีประสิทธิภาพสูง (HPC) ของศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ

3. Material studio

เป็นโปรแกรมสำหรับการสร้างแบบจำลอง เพื่อใช้ทำนายความสัมพันธ์ของโครงสร้างอะตอมและโมเลกุลของวัสดุ รวมถึงคุณสมบัติและพฤติกรรมของวัสดุ มักจะใช้ในการจำลองวัสดุต่าง ๆ เช่น โพลีเมอร์, ท่อนาโนคาร์บอน, ตัวเร่งปฏิกิริยา, โลหะ, เซรามิก, และอื่น ๆ

4. WinSCP

โปรแกรม FTP หรือ SFTP SCP ใช้ในการจัดการไฟล์ข้อมูล สามารถรับส่งไฟล์ระหว่างเครื่องคอมพิวเตอร์หรือแล็ปท็อปทั่วไประบบคอมพิวเตอร์ระยะไกล โดยโปรแกรมนี้ใช้สำหรับรับส่งข้อมูลระหว่างคอมพิวเตอร์ของผู้วิจัยกับระบบเครื่องคอมพิวเตอร์ที่มีประสิทธิภาพสูง (HPC) ของศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ

5. PuTTY

โปรแกรม Telnet ใช้ส่งชุดคำสั่งแบบ command line จากเครื่องคอมพิวเตอร์หรือแล็ปท็อปทั่วไปไปยังเครื่องคอมพิวเตอร์ระยะไกล เพื่อประมวลผลโดยเครื่องคอมพิวเตอร์ระยะไกล

6. EditPad Lite 8

โปรแกรมที่ใช้แก้ไขข้อความที่มีประสิทธิภาพสูง สามารถอ่านและจัดการข้อมูลที่มีปริมาณมาก รวมถึงใช้งานกับไฟล์ได้หลากหลายประเภท โดยโปรแกรมนี้นำมาใช้สำหรับเตรียม Input files และอ่านข้อมูล Output files

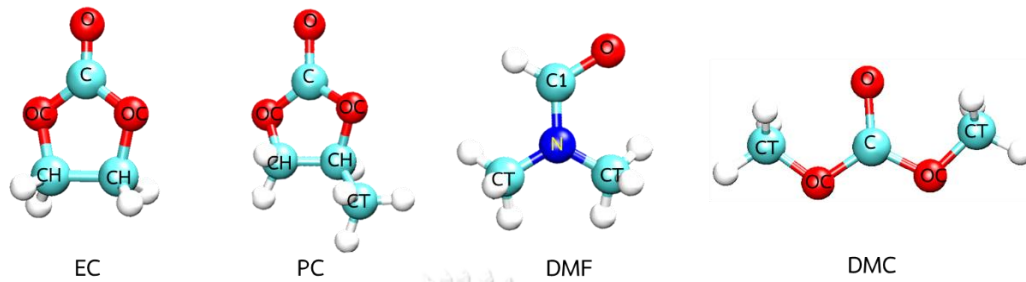
7. Visual Molecular Dynamics (VMD)

โปรแกรมที่ใช้แสดงภาพนิ่ง/ภาพเคลื่อนไหวของโมเลกุลในระบบจำลองระดับโมเลกุล รวมถึงวิเคราะห์ผลลัพธ์ในการจำลองพลศาสตร์เชิงโมเลกุล

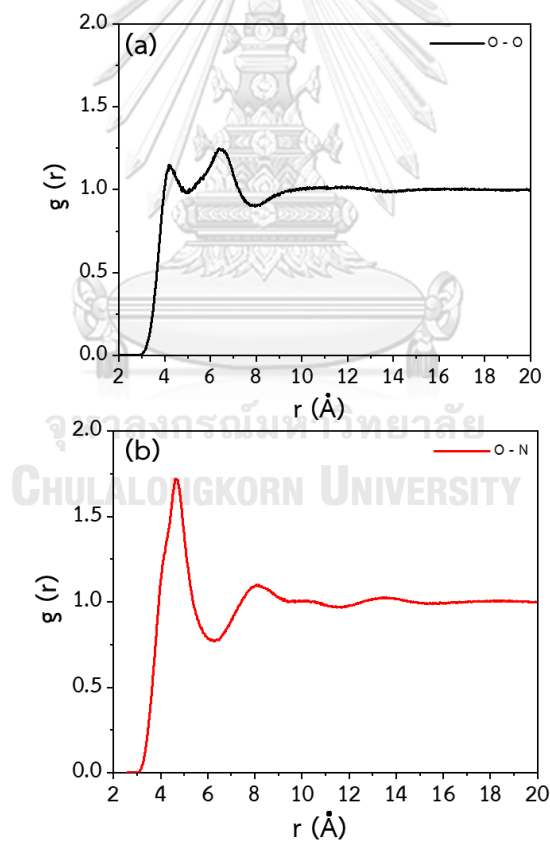


ภาคผนวก ข

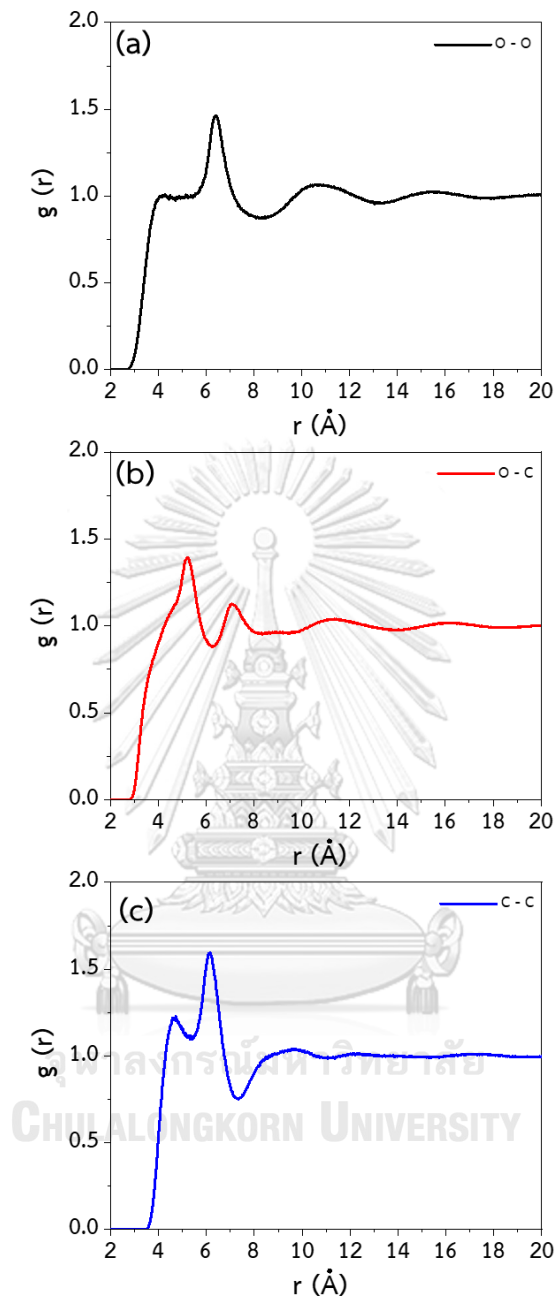
ฟังก์ชันการแจกแจงเชิงรัศมี (radial distribution function, RDF) ของตัวทำละลาย



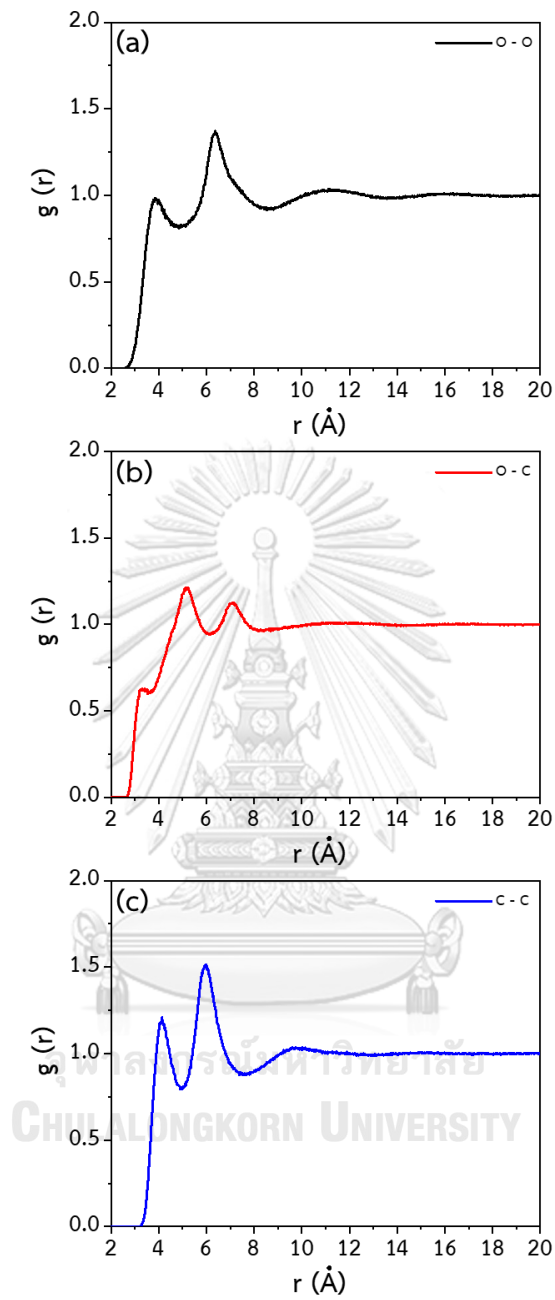
รูปที่ ข.1 โครงสร้างโมเลกุลตัวทำละลายต่าง ๆ สีของอะตอม: แดง = อะตอมออกซิเจน (O), ฟ้ำ = อะตอมคาร์บอน (C), น้ำเงิน = อะตอมไนโตรเจน (N) และขาว = อะตอมไฮโดรเจน (H)



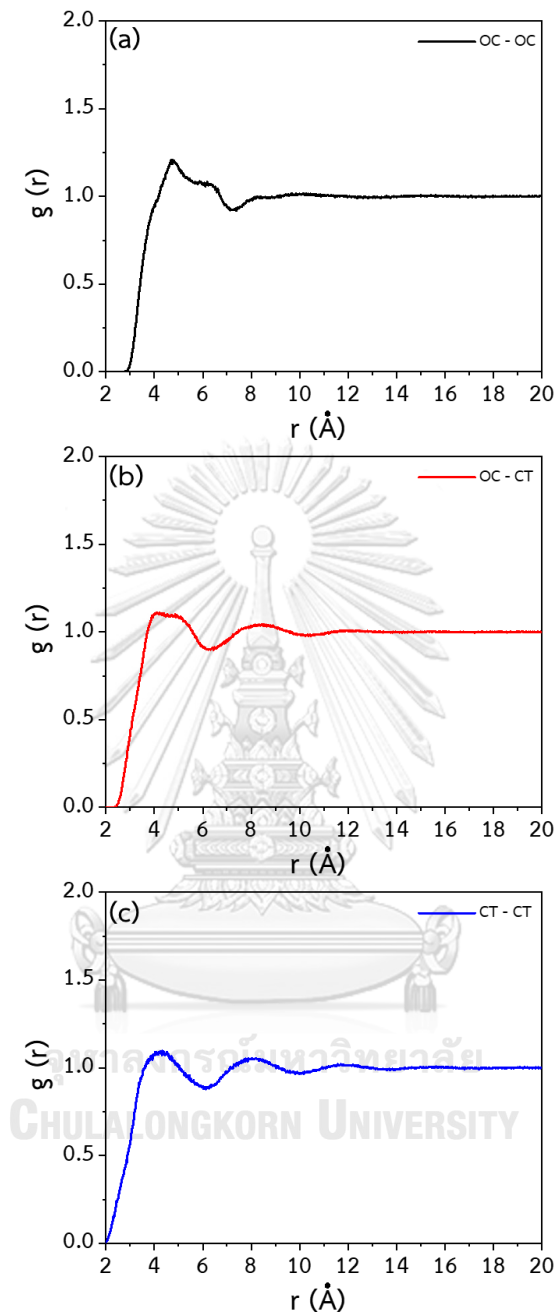
รูปที่ ข.2 ฟังก์ชันการแจกแจงเชิงรัศมี (radial distribution function, RDF) ระหว่าง (a) อะตอมออกซิเจน - อะตอมออกซิเจน (O - O) และ (b) อะตอมออกซิเจน - อะตอมไนโตรเจน (O - N) ของตัวทำละลาย DMF



รูปที่ ข.3 ฟังก์ชันการแจกแจงเชิงรัศมี (radial distribution function, RDF) ระหว่าง (a) อะตอมออกซิเจน - อะตอมออกซิเจน (O - O) (b) อะตอมออกซิเจน - อะตอมคาร์บอน (O - C) และอะตอมคาร์บอน - อะตอมคาร์บอน (C - C) ของตัวทำละลาย EC



รูปที่ ข.4 ฟังก์ชันการแจกแจงเชิงรัศมี (radial distribution function, RDF) ระหว่าง (a) อะตอมออกซิเจน - อะตอมออกซิเจน (O - O) (b) อะตอมออกซิเจน - อะตอมคาร์บอน (O - C) และอะตอมคาร์บอน - อะตอมคาร์บอน (C - C) ของตัวทำละลาย PC



รูปที่ ข.5 ฟังก์ชันการแจกแจงเชิงรัศมี (radial distribution function, RDF) ระหว่าง (a) อะตอมออกซิเจน - อะตอมออกซิเจน (OC - OC) (b) อะตอมออกซิเจน - อะตอมคาร์บอน (OC - CT) และ อะตอมคาร์บอน - อะตอมคาร์บอน (CT -CT) ของตัวทำละลาย DMC

ภาคผนวก ค

ตัวอย่างคำสั่งที่ใช้ในการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล

1. ตัวอย่างคำสั่ง qsub และ qstat

```
[p3391t4@krypton ~]$ export GROMACS_EXE=/data/programs/gromacs-5.0.4/bin
[p3391t4@krypton ~]$ export OPENMPI_EXE=/data/programs/openmpi-4.0.0/bin
[p3391t4@krypton ~]$ cd /data/users/p3391t4/Organic_mlc/OTf_PC/NVT
[p3391t4@krypton NVT]$ qsub < script.sh
81546.krypton.e-science.in.th
[p3391t4@krypton NVT]$ qstat -au p3391t4
```

รูปที่ ค.1 ตัวอย่างคำสั่ง qsub และ qstat

2. ตัวอย่างคำสั่ง gmx_mpi rdf

```
[p3391t4@krypton ~]$ export GROMACS_EXE=/data/programs/gromacs-5.0.4/bin
[p3391t4@krypton ~]$ export OPENMPI_EXE=/data/programs/openmpi-4.0.0/bin
[p3391t4@krypton ~]$ cd /data/users/p3391t4/Organic_mlc/OTf_PC/NVT
[p3391t4@krypton NVT]$ $GROMACS_EXE/gmx_mpi rdf -f init.xtc -n index.ndx -o rdf_zn.xvg -cn
cn_zn.xvg -b 0 -e 1000
```

รูปที่ ค.2 ตัวอย่างคำสั่ง gmx_mpi rdf

3. ตัวอย่างคำสั่ง g_msd_mpi

```
[p3391t4@krypton ~]$ export GROMACS_EXE=/data/programs/gromacs-5.0.4/bin
[p3391t4@krypton ~]$ export OPENMPI_EXE=/data/programs/openmpi-4.0.0/bin
[p3391t4@krypton ~]$ cd /data/users/p3391t4/Organic_mlc/OTf_PC/NVT
[p3391t4@krypton NVT]$ $GROMACS_EXE/g_msd_mpi -f init.xtc -s initout -o msd_zn.xvg
```

รูปที่ ค.3 ตัวอย่างคำสั่ง g_msd_mpi

ภาคผนวก ง

ตัวอย่างไฟล์ป้อนเข้าที่ใช้ในการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล

1. ตัวอย่างคำสั่งที่ใช้ในการเตรียมไฟล์โครงสร้างเริ่มต้น (init.gro)

```
[p3391t4@krypton ~]$ export GROMACS_EXE=/data/programs/gromacs-5.0.4/bin
[p3391t4@krypton ~]$ export OPENMPI_EXE=/data/programs/openmpi-4.0.0/bin
[p3391t4@krypton ~]$ cd /data/users/p3391t4/Organic_mlc/OTf_PC/EM
[p3391t4@krypton EM]$ $GROMACS_EXE/gmx_mpi insert-molecules -ci ZN_1mlc.gro -o
ZN_30mlc.gro -nmol 30 -box 6 6 6
```

รูปที่ ง.1 ตัวอย่างคำสั่ง gmx_mpi insert-molecules สำหรับโมเลกุล Zn²⁺

```
[p3391t4@krypton ~]$ export GROMACS_EXE=/data/programs/gromacs-5.0.4/bin
[p3391t4@krypton ~]$ export OPENMPI_EXE=/data/programs/openmpi-4.0.0/bin
[p3391t4@krypton ~]$ cd /data/users/p3391t4/Organic_mlc/OTf_PC/EM
[p3391t4@krypton EM]$ $GROMACS_EXE/gmx_mpi insert-molecules -f ZN_30mlc.gro -ci
OTf_1mlc.gro -o OTf_60mlc.gro -nmol 60 -box 6 6 6
```

รูปที่ ง.2 ตัวอย่างคำสั่ง gmx_mpi insert-molecules สำหรับโมเลกุล OTf

```
[p3391t4@krypton ~]$ export GROMACS_EXE=/data/programs/gromacs-5.0.4/bin
[p3391t4@krypton ~]$ export OPENMPI_EXE=/data/programs/openmpi-4.0.0/bin
[p3391t4@krypton ~]$ cd /data/users/p3391t4/Organic_mlc/OTf_PC/EM
[p3391t4@krypton EM]$ $GROMACS_EXE/gmx_mpi insert-molecules -f OTf_60mlc.gro -ci
PC_1mlc.gro -o init.gro -nmol 60 -box 6 6 6
```

รูปที่ ง.3 ตัวอย่างคำสั่ง gmx_mpi insert-molecules สำหรับโมเลกุล DMF


```

OTf_PC
4410
  1ZN  ZN  1  2.700  3.158  3.018
  2ZN  ZN  2  5.912  2.791  3.243
  3ZN  ZN  3  3.274  4.006  3.780
  4ZN  ZN  4  5.140  2.399  3.968
31OTf  S1  31  4.095  0.531  4.133
31OTf  O1  32  3.991  0.604  4.059
31OTf  O2  33  4.220  0.594  4.157
31OTf  O3  34  4.113  0.400  4.074
31OTf  C1  35  4.016  0.507  4.293
31OTf  F1  36  3.993  0.637  4.320
31OTf  F2  37  3.900  0.446  4.280
31OTf  F3  38  4.098  0.445  4.383
390PC  O1S 4398  1.824  0.857  4.906
390PC  C1S 4399  1.854  0.973  4.998
390PC  O2S 4400  1.806  1.112  4.967
390PC  C2S 4401  1.897  1.184  5.064
390PC  H1S 4402  2.001  1.191  5.017
390PC  H2S 4403  1.860  1.287  5.091
390PC  C3S 4404  1.905  1.089  5.185
390PC  H3S 4405  1.802  1.084  5.233
390PC  C4S 4406  2.011  1.132  5.288
390PC  H4S 4407  2.013  1.057  5.374
390PC  H5S 4408  1.983  1.235  5.329
390PC  H6S 4409  2.113  1.136  5.239
390PC  O3S 4410  1.935  0.954  5.123
6.00000 6.00000 6.00000

```

รูปที่ ง.4 ตัวอย่าง init.gro

2. ตัวอย่างคำสั่งที่ใช้ในการเตรียมไฟล์กลุ่มของโมเลกุล (index.ndx)

```
[p3391t4@krypton ~]$ export GROMACS_EXE=/data/programs/gromacs-5.0.4/bin
[p3391t4@krypton ~]$ export OPENMPI_EXE=/data/programs/openmpi-4.0.0/bin
[p3391t4@krypton ~]$ cd /data/users/p3391t4/Organic_mlc/OTf_PC/EM
[p3391t4@krypton EM]$ $GROMACS_EXE/make_ndx_mpi -f init.gro
```

รูปที่ ง.5 ตัวอย่างคำสั่ง make_ndx_mpi

```
[ System ]
  1  2  3  4  5  6  7  8  9 10 11 12 13 14 15
16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30
31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45
46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60
61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75
76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90
91 92 93 94 95 96 97 98 99 100 101 102 103 104 105
106 107 108 109 110 111 112 113 114 115 116 117 118 119 120
121 122 123 124 125 126 127 128 129 130 131 132 133 134 135
136 137 138 139 140 141 142 143 144 145 146 147 148 149 150
151 152 153 154 155 156 157 158 159 160 161 162 163 164 165
166 167 168 169 170 171 172 173 174 175 176 177 178 179 180
181 182 183 184 185 186 187 188 189 190 191 192 193 194 195
196 197 198 199 200 201 202 203 204 205 206 207 208 209 210
211 212 213 214 215 216 217 218 219 220 221 222 223 224 225
226 227 228 229 230 231 232 233 234 235 236 237 238 239 240
241 242 243 244 245 246 247 248 249 250 251 252 253 254 255
256 257 258 259 260 261 262 263 264 265 266 267 268 269 270
271 272 273 274 275 276 277 278 279 280 281 282 283 284 285
286 287 288 289 290 291 292 293 294 295 296 297 298 299 300
301 302 303 304 305 306 307 308 309 310 311 312 313 314 315
316 317 318 319 320 321 322 323 324 325 326 327 328 329 330
331 332 333 334 335 336 337 338 339 340 341 342 343 344 345
346 347 348 349 350 351 352 353 354 355 356 357 358 359 360
```

รูปที่ ง.6 ตัวอย่าง index.ndx

3. ตัวอย่างไฟล์อันตรกิริยาหรือ force field (topol.top)

```
#include "ffnon-bonded_OTf_PC.itp"
#include "ffbonded_Zn.itp"
#include "ffbonded_OTf.itp"
#include "ffbonded_PC.itp"

[ system ]
ZN_OTf_PC

[ molecules ]
ZN      30
OTf     60
PC      300
```

รูปที่ ง.7 ตัวอย่าง topol.top

4. ตัวอย่างไฟล์ตัวแปรป้อนเข้า (input.mdp)

```
;      File 'mdout.mdp' was generated
;      By user: spoel (291)
;      On host: chagall
;      At date: Mon Dec 15 13:13:06 2003
;

; VARIOUS PREPROCESSING OPTIONS
;title                = Yo
;cpp                  = /usr/bin/cpp
include               = -I/data/users/p3391t4/Forcefield
define                =
```

รูปที่ ง.8 ตัวอย่าง input.mdp

```

; RUN CONTROL PARAMETERS
integrator          = md
tinit              = 0                ; Start time (ps)
dt                 = 0.001           ; Time step (ps)
nsteps             = 4000000         ; Number of steps
nstcomm            = 100             ; Number of steps for center of
mass motion removal
comm-grps          =                 ; Group(s) for center of mass motion
removal

; LANGEVIN DYNAMICS OPTIONS
;bd-temp           = 298             ; Temperature (K)
bd-fric            = 0               ; Friction coefficient (amu/ps)
ld-seed            = 1993           ; Random seed

; ENERGY MINIMIZATION OPTIONS
emtol              = 100             ; Force tolerance
emstep             = 1.0             ; Initial step-size
niter              = 20000           ; Max number of iterations in relax-shells
nstcgsteep         = 1000           ; Frequency of steepest descents steps when
doing CG

; OUTPUT CONTROL OPTIONS
nstxout            = 0               ; Output frequency for coordinates (x)
nstvout            = 0               ; Output frequency for velocities (v)
nstfout            = 0               ; Output frequency for forces (f)
nstlog             = 1000           ; Output frequency for energies to log file
nstenergy          = 1000           ; Output frequency for energies to energy
file
nstxout-compressed = 1000           ; Output frequency for xtc file

```

รูปที่ ๙.๑ ตัวอย่าง input.mdp (ต่อ)

```

compressed-x-precision = 1000 ; Output precision for xtc file
; This selects the subset of atoms for the xtc file. You can
compressed-x-grps = ; Select multiple groups. By default, all
atoms will be written
energygrps = ZN OTf PC ; Selection of energy groups

; NEIGHBORSEARCHING PARAMETERS
cutoff-scheme = Verlet
nstlist = 10 ; nblast update frequency
ns_type = grid ; ns algorithm (simple or grid)
pbc = xyz ; Periodic boundary conditions: xyz or
none
rlist = 0.8 ; nblast cut-off

; OPTIONS FOR ELECTROSTATICS AND VDW
coulombtype = PME ; Method for doing electrostatics
rcoulomb-switch =
rcoulomb = 1.0
epsilon-r = 1 ; Dielectric constant (DC) for cut-off or DC
of reaction field
vdw-type = cut-off ; Method for doing Van der Waals
rvdw-switch = 0 ; cut-off lengths
rvdw = 1.0
DispCorr = EnerPres ; Apply long range dispersion corrections for Energy
and Pressure
fourierspacing = 0.12 ; Spacing for the PME/PPPM FFT grid
fourier_nx = 0 ; FFT grid size, when a value is 0
fourierspacing will be used
fourier_ny = 0
fourier_nz = 0

```

รูปที่ ง.10 ตัวอย่าง input.mdp (ต่อ)

```

; EWALD/PME/PPPM parameters
pme_order           = 4
ewald_rtol          = 1e-05
epsilon_surface     = 0

; OPTIONS FOR WEAK COUPLING ALGORITHMS
Tcoupl              = nose-hoover           ; Temperature coupling
tc-grps             = System                ; Groups to couple separately
tau_t               = 0.1                  ; Time constant (ps)
ref_t               = 298                  ; Reference temperature (K)
Pcoupl              = no                   ; Pressure coupling: Parrinello-Rahman
Pcoupltype          = semiisotropic
tau_p               = 0.5                  ; Time constant (ps)
compressibility      = 4.5e-5              ; Compressibility (1/bar)
ref_p               = 1.0                  ; Reference P (bar)

; SIMULATED ANNEALING CONTROL
annealing           = no
;zero-temp-time     = 0                    ; Time at which temperature should be
zero (ps)

; GENERATE VELOCITIES FOR STARTUP RUN
gen_vel             = no
gen_temp            = 300
gen_seed            = 1993

; OPTIONS FOR BONDS
constraints         = hbonds
constraint-algorithm = Lincs                ; Type of constraint algorithm
continuation        = no                    ; Do not constrain the start configuration
shake-tol           = 1e-04                ; Relative tolerance of shake
lincs-order         = 8                    ; Highest order in the expansion of the
constraint coupling matrix

```

รูปที่ ง.11 ตัวอย่าง input.mdp (ต่อ)

```

lincs-warnangle      = 30                ; Lincs will write a warning to the stderr if
in one step a bond rotates over more degrees than
morse                = no                ; Convert harmonic bonds to morse
potentials

; NMR refinement stuff
disre                = No                ; Distance restraints type: No,
Simple or Ensemble
disre-weighting      = Equal            ; Force weighting of pairs in one distance
restraint: Equal or Conservative
disre-mixed          = no                ; Use sqrt of the time averaged times the
instantaneous violation
disre-fc             = 1000
disre-tau            = 0
nstdisreout          = 100              ; Output frequency for pair distances to
energy file

; Free energy control stuff
free-energy           = no
init-lambda          = 0
delta-lambda         = 0
sc-alpha             = 0
sc-sigma             = 0.3

; Non-equilibrium MD stuff
acc-grps             =
accelerate           =
freezegrps           =
freezedim            =
cos-acceleration     = 0
energygrp-excl       =                  ; Pairs of energy groups for which all non-
bonded interactions are excluded

```

รูปที่ ง.12 ตัวอย่าง input.mdp (ต่อ)

```

; Electric fields
; Format is number of terms (int) and for all terms an amplitude (real) and a phase angle
(real)
E-x          =
E-xt         =
E-y          =
E-yt         =
E-z          =
E-zt         =

; User defined things
user1-grps   =
user2-grps   =
userint1     = 0
userint2     = 0
userint3     = 0
userint4     = 0
userreal1    = 0
userreal2    = 0
userreal3    = 0
userreal4    = 0

```

รูปที่ ง.13 ตัวอย่าง input.mdp (ต่อ)

5. ตัวอย่างไฟล์ชุดคำสั่งการทำงาน (script.sh)

```
##### PBS Part #####
#PBS -N OTf_PC
#PBS -q short
#PBS -l nodes=1:ppn=32
##### End Part #####

export GROMACS_EXE=/data/programs/gromacs-5.0.4/bin
export OPENMPI_EXE=/data/programs/openmpi-4.0.0/bin

cd /data/users/p3391t4/Organic_mlc/OTf_PC/NVT
cat $PBS_NODEFILE > machines.txt

$OPENMPI_EXE/mpirun -machinefile machines.txt -np 1
$GROMACS_EXE/gmx_mpi grompp -f input_nvt.mdp -c init.gro -p topol.top -n index.ndx -o
initout.tpr -maxwarn 4
$GROMACS_EXE/mdrun_mpi -ntomp 1 -s initout.tpr -o init.trr -x init.xtc -c Final.gro -e init.ener
-g init.log -cpi state.cpt
```

รูปที่ ง.14 ตัวอย่าง script.sh



บรรณานุกรม

1. Ming, J., et al., *Zinc-ion batteries: Materials, mechanisms, and applications*. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2019. 135: p. 58-84.
2. Fang, G., et al., *Recent Advances in Aqueous Zinc-Ion Batteries*. ACS Energy Letters, 2018. 3(10): p. 2480-2501.
3. Pan, C., R.G. Nuzzo, and A.A. Gewirth, *ZnAl_xCo_{2-x}O₄ Spinels as Cathode Materials for Non-Aqueous Zn Batteries with an Open Circuit Voltage of ≤ 2 V*. Chemistry of Materials, 2017. 29(21): p. 9351-9359.
4. Jia, H., et al., *Recent advances in zinc anodes for high-performance aqueous Zn-ion batteries*. Nano Energy, 2020. 70: p. 104523.
5. Naveed, A., et al., *A Highly Reversible Zn Anode with Intrinsically Safe Organic Electrolyte for Long-Cycle-Life Batteries*. Advanced Materials, 2019. 31(36): p. 1900668.
6. Chaudhari, M.I., et al., *Assessment of Simple Models for Molecular Simulation of Ethylene Carbonate and Propylene Carbonate as Solvents for Electrolyte Solutions*. Topics in Current Chemistry, 2018. 376(2): p. 7.
7. Dong, Y., et al., *Nonaqueous electrolyte with dual-cations for high-voltage and long-life zinc batteries*. Journal of Materials Chemistry A, 2020. 8(6): p. 3252-3261.
8. Li, G., et al., *Research and current status of the solar photovoltaic water pumping system - A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017. 79: p. 440-458.
9. Kelly-Richards, S., et al., *Governing the transition to renewable energy: A review of impacts and policy issues in the small hydropower boom*. Energy Policy, 2017. 101: p. 251-264.
10. Ren, G., et al., *Overview of wind power intermittency: Impacts, measurements, and mitigation solutions*. Applied Energy, 2017. 204: p. 47-65.
11. Xue, T. and H.J. Fan, *From aqueous Zn-ion battery to Zn-MnO₂ flow battery: A brief story*. Journal of Energy Chemistry, 2021. 54: p. 194-201.

12. Zhang, N., et al., *Cation-Deficient Spinel ZnMn₂O₄ Cathode in Zn(CF₃SO₃)₂ Electrolyte for Rechargeable Aqueous Zn-Ion Battery*. Journal of the American Chemical Society, 2016. 138(39): p. 12894-12901.
13. Zhang, N., et al., *Rechargeable aqueous zinc-manganese dioxide batteries with high energy and power densities*. Nature Communications, 2017. 8(1): p. 405.
14. Kao-ian, W., et al., *Highly stable rechargeable zinc-ion battery using dimethyl sulfoxide electrolyte*. Materials Today Energy, 2021. 21: p. 100738.
15. Liu, H., et al., *Understanding and Controlling the Nucleation and Growth of Zn Electrodeposits for Aqueous Zinc-Ion Batteries*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021. 13(28): p. 32930-32936.
16. Xu, M., et al., *Electrochemical behavior of Zn/Zn(II) couples in aprotic ionic liquids based on pyrrolidinium and imidazolium cations and bis(trifluoromethanesulfonyl)imide and dicyanamide anions*. Electrochimica Acta, 2013. 89: p. 756-762.
17. Smith, E.L., A.P. Abbott, and K.S. Ryder, *Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications*. Chemical Reviews, 2014. 114(21): p. 11060-11082.
18. Qiu, H., et al., *Zinc anode-compatible in-situ solid electrolyte interphase via cation solvation modulation*. Nature Communications, 2019. 10(1): p. 5374.
19. Han, S.-D., et al., *Origin of Electrochemical, Structural, and Transport Properties in Nonaqueous Zinc Electrolytes*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016. 8(5): p. 3021-3031.
20. Berhaut, Christopher L., et al., *Ionic association analysis of LiTDI, LiFSI and LiPF₆ in EC/DMC for better Li-ion battery performances*. RSC Advances, 2019. 9(8): p. 4599-4608.
21. Lin, Z., et al., *Recent research progresses in ether- and ester-based electrolytes for sodium-ion batteries*. InfoMat, 2019. 1(3): p. 376-389.
22. Ravikumar, B., M. Mynam, and B. Rai, *Effect of Salt Concentration on Properties of Lithium Ion Battery Electrolytes: A Molecular Dynamics Study*. The Journal of Physical Chemistry C, 2018. 122(15): p. 8173-8181.

23. Senguttuvan, P., et al., *A High Power Rechargeable Nonaqueous Multivalent Zn/V₂O₅ Battery*. *Advanced Energy Materials*, 2016. 6(24): p. 1600826.
24. Guerfi, A., et al., *High cycling stability of zinc-anode/conducting polymer rechargeable battery with non-aqueous electrolyte*. *Journal of Power Sources*, 2014. 248: p. 1099-1104.
25. Chae, M.S., et al., *Organic electrolyte-based rechargeable zinc-ion batteries using potassium nickel hexacyanoferrate as a cathode material*. *Journal of Power Sources*, 2017. 337: p. 204-211.
26. Roth, E.P. and C.J. Orendorff, *How Electrolytes Influence Battery Safety*. *The Electrochemical Society Interface*, 2012. 21(2): p. 45.
27. Xu, Z., et al., *Stable cycling of Prussian blue/Zn battery in a nonflammable aqueous/organic hybrid electrolyte*. *RSC Advances*, 2021. 11(48): p. 30383-30391.
28. Etman, A.S., et al., *Acetonitrile-Based Electrolytes for Rechargeable Zinc Batteries*. *Energy Technology*, 2020. 8(9): p. 2000358.
29. Li, Q., et al., *Progress in electrolytes for rechargeable Li-based batteries and beyond*. *Green Energy & Environment*, 2016. 1(1): p. 18-42.
30. Ma, L., et al., *Critical Factors Dictating Reversibility of the Zinc Metal Anode*. *ENERGY & ENVIRONMENTAL MATERIALS*, 2020. 3(4): p. 516-521.
31. Wang, N., et al., *Zinc-Organic Battery with a Wide Operation-Temperature Window from -70 to 150 °C*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020. 59(34): p. 14577-14583.
32. Qiu, X., et al., *A High-Voltage Zn-Organic Battery Using a Nonflammable Organic Electrolyte*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021. 60(38): p. 21025-21032.
33. Ein-Eli, Y., et al., *The dependence of the performance of Li-C intercalation anodes for Li-ion secondary batteries on the electrolyte solution composition*. *Electrochimica Acta*, 1994. 39(17): p. 2559-2569.
34. Zheng, J., et al., *3D visualization of inhomogeneous multi-layered structure and Young's modulus of the solid electrolyte interphase (SEI) on silicon anodes for*

- lithium ion batteries*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014. 16(26): p. 13229-13238.
35. Bertolini, S. and P.B. Balbuena, *Buildup of the Solid Electrolyte Interphase on Lithium-Metal Anodes: Reactive Molecular Dynamics Study*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018. 122(20): p. 10783-10791.
 36. Aurbach, D., et al., *New insights into the interactions between electrode materials and electrolyte solutions for advanced nonaqueous batteries*. *Journal of Power Sources*, 1999. 81-82: p. 95-111.
 37. Cheng, H., et al., *Emerging Era of Electrolyte Solvation Structure and Interfacial Model in Batteries*. *ACS Energy Letters*, 2022. 7(1): p. 490-513.
 38. Kim, S.-P., A.C.T.v. Duin, and V.B. Shenoy, *Effect of electrolytes on the structure and evolution of the solid electrolyte interphase (SEI) in Li-ion batteries: A molecular dynamics study*. *Journal of Power Sources*, 2011. 196(20): p. 8590-8597.
 39. Zhuang, G.V., et al., *Lithium Ethylene Dicarboxylate Identified as the Primary Product of Chemical and Electrochemical Reduction of EC in 1.2 M LiPF₆/EC:EMC Electrolyte*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005. 109(37): p. 17567-17573.
 40. Aurbach, D., et al., *Failure and Stabilization Mechanisms of Graphite Electrodes*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1997. 101(12): p. 2195-2206.
 41. Cheng, T., et al., *Quantum Mechanics Reactive Dynamics Study of Solid Li-Electrode/Li₆PS₅Cl-Electrolyte Interface*. *ACS Energy Letters*, 2017. 2(6): p. 1454-1459.
 42. Tenney, C.M. and R.T. Cygan, *Analysis of Molecular Clusters in Simulations of Lithium-Ion Battery Electrolytes*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013. 117(47): p. 24673-24684.
 43. Abraham, M.J., et al., *GROMACS: High performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers*. *SoftwareX*, 2015. 1-2: p. 19-25.

44. Tong, J., et al., *The Effect of Concentration of Lithium Salt on the Structural and Transport Properties of Ionic Liquid-Based Electrolytes*. *Frontiers in Chemistry*, 2020. 7.
45. Khakan, H. and S. Yeganegi, *Molecular Dynamics Simulations of Amide Functionalized Imidazolium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide Dicationic Ionic Liquids*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2017. 121(31): p. 7455-7463.
46. Alcántara, R., et al., *Carbon Microspheres Obtained from Resorcinol-Formaldehyde as High-Capacity Electrodes for Sodium-Ion Batteries*. *Electrochemical and Solid State Letters*, 2005. 8.
47. Ponrouch, A., et al., *Towards high energy density sodium ion batteries through electrolyte optimization*. *Energy & Environmental Science*, 2013. 6(8): p. 2361-2369.
48. Komaba, S., et al., *Electrochemical Na Insertion and Solid Electrolyte Interphase for Hard-Carbon Electrodes and Application to Na-Ion Batteries*. *Advanced Functional Materials*, 2011. 21(20): p. 3859-3867.
49. Qian, J., et al., *High rate and stable cycling of lithium metal anode*. *Nature Communications*, 2015. 6(1): p. 6362.
50. Jorn, R., et al., *Atomistic Modeling of the Electrode-Electrolyte Interface in Li-Ion Energy Storage Systems: Electrolyte Structuring*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013. 117(8): p. 3747-3761.
51. Leung, K. and C.M. Tenney, *Toward First Principles Prediction of Voltage Dependences of Electrolyte/Electrolyte Interfacial Processes in Lithium Ion Batteries*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013. 117(46): p. 24224-24235.
52. Muralidharan, A., et al., *Molecular Dynamics of Lithium Ion Transport in a Model Solid Electrolyte Interphase*. *Scientific Reports*, 2018. 8(1): p. 10736.
53. Boyer, M.J. and G.S. Hwang, *Molecular dynamics investigation of reduced ethylene carbonate aggregation at the onset of solid electrolyte interphase formation*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2019. 21(40): p. 22449-22455.
54. Cao, L., et al., *Fluorinated interphase enables reversible aqueous zinc battery*

- chemistries*. Nature Nanotechnology, 2021. 16(8): p. 902-910.
55. Koverga, V.A., et al., *Local structure and hydrogen bonding in liquid γ -butyrolactone and propylene carbonate: A molecular dynamics simulation*. Journal of Molecular Liquids, 2019. 287: p. 110912.
 56. Sun, Q. and R. Faller, *Molecular Dynamics of a Polymer in Mixed Solvent: Atactic Polystyrene in a Mixture of Cyclohexane and N,N-Dimethylformamide*. The Journal of Physical Chemistry B, 2005. 109(33): p. 15714-15723.
 57. Ghalami Choobar, B., et al., *Multiscale Investigation on Electrolyte Systems of [(Solvent + Additive) + LiPF₆] for Application in Lithium-Ion Batteries*. The Journal of Physical Chemistry C, 2019. 123(36): p. 21913-21930.
 58. Saitoh, K.-i., et al. *Optimization of LIB Electrolyte and Exploration of Novel Compounds via the Molecular Dynamics Method*. Batteries, 2022. 8, DOI: 10.3390/batteries8030027.
 59. Gontrani, L., et al., *An energy dispersive x-ray scattering and molecular dynamics study of liquid dimethyl carbonate*. The Journal of Chemical Physics, 2009. 131(24): p. 244503.
 60. Basma, N., et al., *The liquid structure of the solvents dimethylformamide (DMF) and dimethylacetamide (DMA)*. Molecular Physics, 2019. 117(22): p. 3353-3363.
 61. Soetens, J.-C., et al., *Molecular dynamics simulation and X-ray diffraction studies of ethylene carbonate, propylene carbonate and dimethyl carbonate in liquid phase*. Journal of Molecular Liquids, 2001. 92(3): p. 201-216.
 62. Peruzzi, N., et al., *The Solvation of Anions in Propylene Carbonate*. Journal of Solution Chemistry, 2015. 44(6): p. 1224-1239.
 63. Ong, M.T., et al., *Lithium Ion Solvation and Diffusion in Bulk Organic Electrolytes from First-Principles and Classical Reactive Molecular Dynamics*. The Journal of Physical Chemistry B, 2015. 119(4): p. 1535-1545.
 64. Ponrouch, A., et al., *In search of an optimized electrolyte for Na-ion batteries*. Energy & Environmental Science, 2012. 5(9): p. 8572-8583.
 65. Kumar, G., T.R. Kartha, and B.S. Mallik, *Novelty of Lithium Salt Solution in Sulfone*

and Dimethyl Carbonate-Based Electrolytes for Lithium-Ion Batteries: A Classical Molecular Dynamics Simulation Study of Optimal Ion Diffusion. The Journal of Physical Chemistry C, 2018. 122(46): p. 26315-26325.





จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	วรัญญา ชาระวงศ์
วัน เดือน ปี เกิด	4 ตุลาคม 2540
สถานที่เกิด	มุกดาหาร
วุฒิการศึกษา	มหาวิทยาลัยศิลปากร วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาปิโตรเคมีและวัสดุพอลิเมอร์ (เกียรตินิยมอันดับสอง)
ที่อยู่ปัจจุบัน	9/24 ซอย พลธีราช ถนน ชยางกูร ก ตำบล มุกดาหาร อำเภอ เมือง มุกดาหาร จังหวัด มุกดาหาร 4900
ผลงานตีพิมพ์	1) Proceeding: The 25th International Annual Symposium on Computational Science and Engineering (ANSCSE25) Charawong, W. and Suttipong, M. SOLVENT EFFECTS ON IONIC TRANSPORT AND SOLVATION ENVIRONMENT FOR ZINC-ION BATTERIES