

การศึกษาเชิงทดลองและการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลของอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำสำหรับแบตเตอรี่
สังกะสีไอออน



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2564
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

EXPERIMENTAL STUDY AND MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION OF AQUEOUS
ELECTROLYTES 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 2021

Copyright of Chulalongkorn University

| | |
|---------------------------------|---|
| หัวข้อวิทยานิพนธ์ | การศึกษาเชิงทดลองและการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลของอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำสำหรับแบตเตอรี่สังกะสีไอออน |
| โดย | นายพัทธ์พศิน สัมประสิทธิ์ |
| สาขาวิชา | เคมีเทคนิค |
| อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก | อาจารย์ ดร.มนัสวี สุทธิพงษ์ |
| อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม | อาจารย์ ดร.จิตติ เกษมชัยนันท์ |

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

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

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(อาจารย์ ดร.มนัสวี สุทธิพงษ์)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม
(อาจารย์ ดร.จิตติ เกษมชัยนันท์)

..... กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.นิสิต ตันทวีเชษฐ)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ดร.พิมพ์ ลิ้มทองกุล)

พหุศาสตร์ สัมประสิทธิ์ : การศึกษาเชิงทดลองและการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลของอิเล็ก
โทรไลต์ฐานน้ำสำหรับแบตเตอรี่สังกะสีไอออน. (EXPERIMENTAL STUDY AND
MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION OF AQUEOUS ELECTROLYTES FOR
ZINC-ION BATTERIES) อ.ที่ปรึกษาหลัก : อ. ดร.มนัสวี สุทธิพงษ์, อ.ที่ปรึกษาร่วม : อ.
ดร.จิตติ เกษมชัยนันท์

งานวิจัยนี้ใช้การจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลาย
อิเล็กโทรไลต์ ชนิดเกลือ และสารเติมแต่งที่มีต่อโครงสร้างการละลายและการถ่ายโอนของไอออน
รวมทั้งค่าการนำไฟฟ้าของไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำสำหรับแบตเตอรี่สังกะสี
ไอออน เกลือสังกะสีที่ศึกษา ได้แก่ ซิงค์ซัลเฟต ($ZnSO_4$) ซิงค์ไตรฟลูออโรโบรมิเทนซัลโฟเนต
($Zn(CF_3SO_3)_2$ หรือ $Zn(OTf)_2$) และ ซิงค์ บิส ไตร ฟ ลู อ อ โร มิ เทน ซัล โฟ นิ ล อ มิ ด์
($Zn(C_2F_6NO_4S_2)_2$ หรือ $Zn(TFSI)_2$) ที่ความเข้มข้น 0.1, 0.5, 1.0 และ 2.0 M ผลการจำลอง
พบว่าชั้นการละลายแรกของไอออนสังกะสี Zn^{2+} ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลาย
อิเล็กโทรไลต์และชนิดเกลือ ที่ความเข้มข้น 0.1 M Zn^{2+} มีน้ำล้อมรอบ 6 โมเลกุล
หรือ $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ เมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้น จำนวนโมเลกุลน้ำที่ล้อมรอบ Zn^{2+} ลดลง ในชั้นการ
ละลายแรกของ Zn^{2+} ที่ความเข้มข้น 0.1, 0.5 และ 1.0 M พบว่ามีไอออนลบ SO_4^{2-} หรือ OTf^-
ในขณะที่ไอออนลบ TFSI⁻ ซึ่งมีโครงสร้างขนาดใหญ่ไม่เกิดการรวมตัวกันของคู่อิออน การใส่
สารเติมแต่งแมงกานีสซัลเฟต ($MnSO_4$) ความเข้มข้น 0.1 M ใน $ZnSO_4$ มีผลทำให้อันตรกิริยา
ระหว่าง Zn^{2+} กับ SO_4^{2-} อ่อนลง นอกจากนี้เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลาย
อิเล็กโทรไลต์ สัมประสิทธิ์การแพร่และค่าการนำไฟฟ้าของไอออนลดลง โดย $Zn(OTf)_2$ ที่ความ
เข้มข้น 1.0 M ให้ค่าการนำไฟฟ้าสูงสุด แนวโน้มของค่าการนำไฟฟ้าที่ได้จากการจำลองสอดคล้อง
กับผลการทดลอง สำหรับข้อแนะนำในการออกแบบระบบสารละลายอิเล็กโทรไลต์คือการเลือก
ความเข้มข้น ชนิดเกลือ และการใช้สารเติมแต่งที่ลดโอกาสการเกิดโมเลกุลน้ำที่ว่องไวในชั้นการ
ละลายแรกและการรวมตัวกันของคู่อิออน

สาขาวิชา เคมีเทคนิค

ปีการศึกษา 2564

ลายมือชื่อนิสิต

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาร่วม

6270148723 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORD: Zinc-ion batteries; Electrolytes; Solvation; Ionic conductivity; Molecular dynamics

Phatpasin Samprasit : EXPERIMENTAL STUDY AND MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION OF AQUEOUS ELECTROLYTES FOR ZINC-ION BATTERIES. Advisor: Dr. MANASWEE SUTTIPONG Co-advisor: Dr. JITTI KASEMCHAINAN

Electrolytes which enable the transport of ions between the electrodes play an important role in the operation of aqueous zinc-ion batteries. Classical molecular dynamics (MD) simulations were employed to investigate effects of electrolyte compositions (i.e., electrolyte concentration, salt type, and addition of electrolyte additive) on solvation structure, dynamic, and conductivity of ions. Three water-based electrolytes were considered involving zinc sulfate (ZnSO_4), zinc trifluoromethanesulfonate ($(\text{Zn}(\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2)_2$ or $\text{Zn}(\text{OTf})_2$) and zinc(II) bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ($(\text{Zn}(\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2)_2$ or $\text{Zn}(\text{TFSI})_2$) at concentrations of 0.1, 0.5, 1.0 and 2.0 M. At very low concentration, e.g., 0.1 M, the first solvation shell of Zn^{2+} ions was composed of six water molecules, $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. With increasing the salt concentration, the coordination number between Zn^{2+} ions and water molecules decreased. The solvation structure showed that large and bulky TFSI⁻ anions weakly coordinated with the Zn^{2+} ions. The presence of Mn^{2+} ions in ZnSO_4 electrolyte resulted in weaker Zn^{2+} - SO_4^{2-} interactions, compared to the systems of pure ZnSO_4 . It was evident that not only the salt association but also the formation of salt aggregates at high concentration affected the transport properties, and thus the ionic conductivity. The conductivity of ions was maximum at 1.0 M concentration of aqueous $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ electrolyte. Overall, the trend in ionic conductivity was in accordance with experimental results.

Field of Study: Chemical Technology

Student's Signature

Academic Year: 2021

Advisor's Signature

Co-advisor's Signature

กิตติกรรมประกาศ

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

ผู้วิจัยขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร.นิสิต ตันตวิเชษฐ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และ ดร.พิมพ์ ลิ้มทองกุล กรรมการสอบวิทยานิพนธ์จากภายนอกมหาวิทยาลัย ที่สละเวลาเป็นกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และให้ข้อคิดเห็นในประเด็นต่าง ๆ เพื่อปรับปรุงให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้มีความสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ผู้วิจัยขอขอบคุณ ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ความอนุเคราะห์เงินทุนสนับสนุนเงินอุดหนุนการศึกษา งานวิจัยในวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ได้รับการสนับสนุนเงินบางส่วนจากศูนย์ความเป็นเลิศด้านเทคโนโลยีปิโตรเคมีและวัสดุ (Center of Excellence on Petrochemical & Materials Technology, PETROMAT) และส่วนหนึ่งจากโครงการพัฒนาศักยภาพงานวิจัยระดับบัณฑิตศึกษา คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ชั่วโมงในการใช้งานคอมพิวเตอร์สมรรถนะสูงในการทำวิจัยได้รับการสนับสนุนจากศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ (National Electronics & Computer Technology Center, NECTEC) ผู้วิจัยจึงขอขอบคุณมา ณ โอกาสนี้

ผู้วิจัยขอขอบคุณ นิสิตรุ่นพี่-รุ่นน้อง ในความดูแลของ อาจารย์ ดร. มนัสวี และอาจารย์ ดร. จิตติ ที่ให้ความช่วยเหลือและคำแนะนำในการทำงานวิจัย เพื่อน ๆ รุ่นพี่-รุ่นน้อง ในภาควิชาเคมีเทคนิค ที่ให้คำปรึกษาและให้กำลังใจ รวมทั้งเจ้าหน้าที่ของภาควิชาเคมีเทคนิคที่ช่วยอำนวยความสะดวกในเรื่องต่าง ๆ

สุดท้ายนี้ ขอกราบขอบพระคุณมารดาบิดา ที่ได้อบรมสั่งสอน ให้ความเมตตา และเป็นกำลังใจสำคัญ ที่ทำให้งานวิจัยและวิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี

พัทธ์พศิน สัมประสิทธิ์

สารบัญ

| | หน้า |
|---|------|
| | ค |
| บทคัดย่อภาษาไทย..... | ค |
| | ง |
| บทคัดย่อภาษาอังกฤษ..... | ง |
| กิตติกรรมประกาศ..... | จ |
| สารบัญ..... | ฉ |
| สารบัญรูป..... | ญ |
| สารบัญตาราง..... | ต |
| บทที่ 1 บทนำ..... | 1 |
| 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา..... | 1 |
| 1.2 วัตถุประสงค์..... | 4 |
| 1.3 ขอบเขตงานวิจัย..... | 5 |
| 1.4 คำจำกัดความที่ใช้ในงานวิจัย..... | 6 |
| 1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ..... | 6 |
| 1.6 วิธีดำเนินงานวิจัยโดยสรุป..... | 6 |
| บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง..... | 8 |
| 2.1 แบตเตอรี่..... | 8 |
| 2.2 แบตเตอรี่สังกะสีไอออน..... | 9 |
| 2.3 สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ในแบตเตอรี่สังกะสีไอออน..... | 11 |
| 2.4 การจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล..... | 14 |
| 2.4.1 สมการการเคลื่อนที่และพลังงานศักย์..... | 14 |

| | |
|---|----|
| 2.4.2 ทฤษฎี leap frog..... | 17 |
| 2.4.3 เงื่อนไขการคำนวณอันตรกิริยาที่ไม่เกี่ยวกับพันธะ..... | 18 |
| 2.4.5 เงื่อนไขขอบเขตระยะ..... | 19 |
| 2.4.6 ตัวควบคุมอุณหภูมิ..... | 20 |
| 2.5 การคำนวณสมบัติเชิงโครงสร้าง สมบัติเชิงพลวัต และค่าการนำไฟฟ้าของไอออน..... | 20 |
| 2.5.1 ฟังก์ชันการกระจายเชิงรัศมี..... | 20 |
| 2.5.2 เลขโคออดิเนชัน..... | 21 |
| 2.5.3 สัมประสิทธิ์การแพร่..... | 21 |
| 2.5.4 เลขทรานสเฟอร์เรนซ์..... | 23 |
| 2.5.4 ค่าการนำไฟฟ้าของไอออน..... | 24 |
| 2.5 ค่าการนำไฟฟ้าของไอออนที่ได้จากการทดลอง..... | 25 |
| 2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง..... | 26 |
| บทที่ 3 วิธีดำเนินงานวิจัย..... | 39 |
| 3.1 การจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล..... | 39 |
| 3.1.1 ระบบจำลอง..... | 39 |
| 3.1.2 โปรแกรมที่ใช้ในการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล..... | 42 |
| 3.1.3 ขั้นตอนการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล..... | 42 |
| 3.2 การทดลองในห้องปฏิบัติการ..... | 44 |
| 3.2.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง..... | 44 |
| 3.2.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง..... | 44 |
| 3.2.3 ขั้นตอนการทดลอง..... | 45 |
| 3.3 ตัวแปรที่ศึกษา..... | 48 |
| 3.3.1 ความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์..... | 48 |
| 3.3.2 ชนิดเกลือ..... | 48 |

| | |
|--|----|
| 3.3.3 สารเติมแต่ง..... | 49 |
| บทที่ 4 ผลการทดลองและการอภิปรายผล..... | 50 |
| 4.1 ผลของความเข้มข้นและชนิดเกลือ..... | 50 |
| 4.1.1 ภาพการจำลอง..... | 50 |
| 4.1.2 โครงสร้างการละลาย..... | 52 |
| 4.1.3 สัมประสิทธิ์การแพร่..... | 59 |
| 4.1.4 เลขทรานสเฟอร์เรนซ์ของไอออน..... | 61 |
| 4.1.5 การนำไฟฟ้าของไอออน..... | 63 |
| 4.2 ผลของสารเติมแต่ง..... | 67 |
| 4.2.1 ภาพการจำลอง..... | 67 |
| 4.2.2 โครงสร้างการละลาย..... | 68 |
| 4.2.3 สัมประสิทธิ์การแพร่..... | 71 |
| 4.2.4 เลขทรานสเฟอร์เรนซ์ของไอออน..... | 72 |
| 4.2.5 ค่าการนำไฟฟ้าของไอออน..... | 73 |
| บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย..... | 76 |
| ภาคผนวก..... | 79 |
| ภาคผนวก ก ตัวอย่างการคำนวณ..... | 80 |
| ก.1 การคำนวณจำนวนโมเลกุลในระบบ..... | 80 |
| ก.2 การคำนวณสนามของแรง..... | 80 |
| ก.3 การคำนวณค่าการนำไฟฟ้าของไอออน (ionic conductivity, σ)..... | 82 |
| ภาคผนวก ข ตัวอย่างคำสั่ง..... | 83 |
| ข.1 การสร้าง initial configuration (init.gro)..... | 83 |
| ข.2 การสร้าง index file (index.ndx)..... | 83 |

ข.3 การหาค่าระยะทางเฉลี่ยกำลังสอง (mean squared displacement, **MSD**) และการ
หาค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ (diffusion coefficient หรือ diffusivity, **D**) 83

ข.4 ฟังก์ชันการแจกแจงเชิงรัศมี (radial distribution function, RDF) และเลขโคออดิเนชัน
(coordination number, CN)..... 84

ภาคผนวก ค ข้อมูลผลการทดลองและการจำลอง..... 85

บรรณานุกรม..... 88

ประวัติผู้เขียน..... 95



สารบัญรูป

รูปที่ 2.1 (a) กระบวนการคายประจุ และ (b) กระบวนการอัดประจุของแบตเตอรี่ 8

รูปที่ 2.2 กระบวนการอัด-คายประจุของแบตเตอรี่สังกะสีไอออน 10

รูปที่ 2.3 สารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำสำหรับขั้วแอโนดสังกะสี 11

รูปที่ 2.4 รูปแบบการรวมตัว (association) ของคู่อิออนในตัวทำละลายที่พบในระบบแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน (a) solvent-separated ion pair (b) solvent-shared ion pair (c) solvent-assisted ion pair และ (d) contact ion pair 14

รูปที่ 2.5 การกระโดดข้ามของความเร็วและตำแหน่งที่เวลาต่าง ๆ 18

รูปที่ 2.6 เงื่อนไขขอบเขตระยะของกล่องจำลอง 19

รูปที่ 2.7 (a) RDF ในระยะ r และ (b) ตัวอย่างผลการวิเคราะห์ RDF 21

รูปที่ 2.8 (a) สัมประสิทธิ์การแพร่ และ (b) ค่าการนำไฟฟ้าของไอออน ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ PC-LiPF₆ ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ที่อุณหภูมิ 313 K และ 373 K 26

รูปที่ 2.9 ภาพจำลองสุดท้าย (final simulation snapshots) ของ LiPF₆ ในตัวทำละลาย EC ที่ความเข้มข้น (a) 0.45 M (b) 1.95 M และ (c) 3.95 M 27

รูปที่ 2.10 ผลของความเข้มข้นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่อ (a) สัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนลิเทียม Li⁺ และไอออนลบ PF₆⁻ (b) ค่าโมลการนำไฟฟ้าของสารละลาย และ (c) ค่าการนำไฟฟ้าไอออน 28

รูปที่ 2.11 (a) สัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนสังกะสี Zn²⁺ (b) ค่าการนำไฟฟ้าของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ Zn(TFSI)₂ และ Zn(OTf)₂ ในตัวทำละลาย AN, DMF, PC และ G2 และ (c) ค่าการนำไฟฟ้าของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ AN-Zn(TFSI)₂, AN-Zn(OTf)₂, และ PC-Zn(TFSI)₂ ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ 29

รูปที่ 2.12 (a) ภาพการจำลองสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ไม่มี EG (b) ภาพการจำลองระบบสารละลายที่มี EG (c) RDF ของระบบ EG0 (d) CN ของระบบ EG0 (e) RDF ของระบบ EG60 (f) CN ของระบบ EG60 (g) CN และสัมประสิทธิ์การแพร่ที่อัตราส่วน EG ต่อ น้ำต่าง ๆ (h) กลไกการละลายของ Zn²⁺-EG 31

รูปที่ 2.13 (a) น้ำหนักของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เหลืออยู่เทียบกับเวลาที่ความเข้มข้นของเกลือ LiTFSI ต่าง ๆ และ (b) ประสิทธิภาพในการอัด-คายประจุและความจุของแบตเตอรี่คงเหลือในสารละลายผสม Zn(TFSI)₂ 1 m + LiTFSI 20 m..... 32

รูปที่ 2.14 Cyclic voltammogram ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (a) Zn(OTf)₂ หรือ Zn(CF₃SO₃)₂ (1 M, pH = 4.0) และ (b) ZnSO₄ (1 M, pH = 4.9)..... 33

รูปที่ 2.15 (a) ประสิทธิภาพการอัด-คายประจุเทียบกับจำนวนรอบการใช้งานเมื่อใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ Zn(OTf)₂ ที่มีความเข้มข้น 1, 2, 3, และ 4 M และ (b) ค่าการนำไฟฟ้าของไอออนกับความหนืดที่ความเข้มข้น 1, 2, 3, และ 4 M..... 33

รูปที่ 2.16 โครงสร้างการละลายของไอออนสังกะสี Zn²⁺ ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำที่มีไอออนลบ TFSI⁻..... 34

รูปที่ 2.17 (a) Specific capacity (b) Cyclic voltammetry ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO₄, Zn(ClO₄)₂ และ Zn(OTf)₂ (หรือ Zn(CF₃SO₃)₂)..... 35

รูปที่ 2.18 Cycling performance ที่ (a) 0.2 A/g และ (b) 5 A/g และ (c) เดนไดรต์ (จุดสีดำ) บนแผ่นสังกะสีพอยล์..... 35

รูปที่ 2.19 ค่าการนำไฟฟ้าของไอออนจากการทดลองและแบบจำลองของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ LiCl ที่อุณหภูมิ (a) 20°C และ (b) 50°C และ เลขการถ่ายโอนของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ LiCl ที่อุณหภูมิ (a) 20°C และ (d) 50°C..... 37

รูปที่ 2.20 โครงสร้างสารละลายในระหว่างการชุบ Zn บนพื้นผิว Cu โดยใช้ (a) LZSAE และ (b) CZSAE..... 37

รูปที่ 2.21 กระบวนการเกิดโครงสร้างการละลายของไอออนสังกะสี Zn²⁺ และปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบริเวณรอยต่อระหว่างสารละลายอิเล็กโทรไลต์กับขั้วไฟฟ้าสังกะสี..... 38

รูปที่ 3.1 ไอออนที่ใช้ในการจำลองและโมเลกุลน้ำ สีเทาคืออะตอมสังกะสี (Zn) สีส้มคืออะตอมแมงกานีส (Mn) สีเหลืองคืออะตอมซัลเฟอร์ (S) สีแดงคืออะตอมออกซิเจน (O) สีฟ้าคืออะตอมคาร์บอน (C) สีชมพูคืออะตอมฟลูออรีน (F) สีน้ำเงินคืออะตอมไนโตรเจน (N) สีขาวคืออะตอมไฮโดรเจน (H)..... 40

รูปที่ 3.2 ตัวอย่างระบบจำลองของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำ ZnSO₄ ที่ความเข้มข้น 2.0 M สีของอะตอมเหมือนรูปที่ 3.1 เส้นประสีน้ำเงินแทนพันธะไฮโดรเจนของน้ำ..... 40

| | | |
|------------|---|----|
| รูปที่ 3.3 | Interface 1010E Potentiostat ยี่ห้อ Gamry..... | 45 |
| รูปที่ 3.4 | ตัวอย่างสารละลายอิเล็กโทรไลต์..... | 46 |
| รูปที่ 3.5 | เซลล์ไฟฟ้าที่ใช้ในการทดลอง..... | 47 |
| รูปที่ 3.6 | ตัวอย่างการวัดค่าความต้านทานด้วยเครื่อง Interface 1010E Potentiostat | 48 |
| รูปที่ 4.1 | ภาพการจำลองสุดท้าย (final simulation snapshots) ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำ ZnSO ₄ ที่ความเข้มข้น (a) 0.1 M (b) 0.5 M (c) 1.0 M และ (d) 2.0 M โมเลกุลน้ำไม่ได้แสดงเพื่อความชัดเจน สีของอะตอมเหมือนรูปที่ 3.1 | 51 |
| รูปที่ 4.2 | ภาพการจำลองสุดท้าย (final simulation snapshots) ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำ Zn(OTf) ₂ ที่ความเข้มข้น (a) 0.1 M (b) 0.5 M (c) 1.0 M และ (d) 2.0 M โมเลกุลน้ำไม่ได้แสดงเพื่อความชัดเจน สีของอะตอมเหมือนรูปที่ 3.1 | 51 |
| รูปที่ 4.3 | ภาพการจำลองสุดท้าย (final simulation snapshots) ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำ Zn(TFSI) ₂ ที่ความเข้มข้น (a) 0.1 M (b) 0.5 M (c) 1.0 M และ (d) 2.0 M โมเลกุลน้ำไม่ได้แสดงเพื่อความชัดเจน สีของอะตอมเหมือนรูปที่ 3.1 | 52 |
| รูปที่ 4.4 | ฟังก์ชันการแจกแจงเชิงรัศมี (radial distribution function, RDF) (แกนซ้าย) และเลขโคออดิเนชัน (coordination number, CN) (แกนขวา) กับระยะ r (r อยู่ในหน่วยอังสตรอม Å) ระหว่างไอออนสังกะสี Zn ²⁺ กับอะตอมออกซิเจนของน้ำ (Zn ²⁺ -Ow) (รูปซ้าย) และระหว่างอะตอมออกซิเจนของไอออนลบกับอะตอมออกซิเจนของน้ำ (O(anion)-Ow) (รูปขวา) โดยคำนวณจากระบบของ (a,d) ZnSO ₄ , (b,e) Zn(OTf) ₂ และ (c,f) Zn(TFSI) ₂ ที่ความเข้มข้น 0.1, 0.5, 1.0 และ 2.0 M | 56 |
| รูปที่ 4.5 | ฟังก์ชันการแจกแจงเชิงรัศมี (radial distribution function, RDF) (แกนซ้าย) และเลขโคออดิเนชัน (coordination number, CN) (แกนขวา) กับระยะ r (r อยู่ในหน่วยอังสตรอม Å) ระหว่างไอออนสังกะสี Zn ²⁺ กับอะตอมออกซิเจนของไอออนลบ (Zn ²⁺ -O(anion)) โดยคำนวณจากระบบของ (a) ZnSO ₄ , (b) Zn(OTf) ₂ และ (c) Zn(TFSI) ₂ ที่ความเข้มข้น 0.1, 0.5, 1.0 และ 2.0 M | 57 |
| รูปที่ 4.7 | เลขทรานสเฟอเรนซ์ (transference number) ของไอออนบวก t ₊ และเลขทรานสเฟอเรนซ์ของไอออนลบ t ₋ ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (a) ZnSO ₄ , (b) Zn(OTf) ₂ และ (c) Zn(TFSI) ₂ ที่ความเข้มข้น 0.1, 0.5, 1.0 และ 2.0 M..... | 62 |
| รูปที่ 4.8 | ค่าการนำไฟฟ้าของไอออน (ionic conductivity) ที่คำนวณจากผลการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลของ ZnSO ₄ , Zn(OTf) ₂ และ Zn(TFSI) ₂ ที่ความเข้มข้น 0.1, 0.5, 1.0 และ 2.0 M แถบข้อผิดพลาด (error bar) แสดงการจำลองซ้ำหลายครั้ง | 64 |

รูปที่ 4.9 ค่าอิมพีแดนซ์ (impedance) ของไอออนบวกและไอออนลบในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (a) $ZnSO_4$, (b) $Zn(OTf)_2$ และ (c) $Zn(TFSI)_2$ ที่ความเข้มข้น 0.1, 0.5, 1.0 และ 2.0 M..... 65

รูปที่ 4.10 ค่าการนำไฟฟ้าของไอออน (ionic conductivity) ที่คำนวณจากผลการทดลองของ $ZnSO_4$, $Zn(OTf)_2$ และ $Zn(TFSI)_2$ ที่ความเข้มข้น 0.1, 0.5, 1.0 และ 2.0 M แถบข้อผิดพลาด (error bar) แสดงการทดลองซ้ำหลายครั้ง..... 66

รูปที่ 4.11 ภาพการจำลองสุดท้าย (final simulation snapshots) ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำ $ZnSO_4$ ที่ความเข้มข้น (a) 0.1 M (b) 0.5 M (c) 1.0 M และ (d) 2.0 M โดยเติม $MnSO_4$ ความเข้มข้น 0.1 M ($ZnSO_4 + 0.1 M MnSO_4$) โมเลกุลน้ำไม่ได้แสดงเพื่อความชัดเจน สีของอะตอมเหมือนรูปที่ 3.1..... 68

รูปที่ 4.12 ฟังก์ชันการแจกแจงเชิงรัศมี (radial distribution function, RDF) (แกนซ้าย) และเลขโคออดิเนชัน (coordination number, CN) (แกนขวา) กับระยะ r (r อยู่ในหน่วยอังสตรอม Å) ระหว่างไอออนสังกะสี Zn^{2+} กับอะตอมออกซิเจนของน้ำ (Zn^{2+} -Ow) (รูปบน) อะตอมออกซิเจนของไอออนลบกับอะตอมออกซิเจนของน้ำ (O(anion)-Ow) (รูปกลาง) และไอออนสังกะสี Zn^{2+} กับอะตอมออกซิเจนของไอออนลบ (Zn^{2+} -O(anion)) (รูปล่าง) โดยคำนวณจากระบบของ $ZnSO_4$ และ $ZnSO_4$ ที่เติม $MnSO_4$ ความเข้มข้น 0.1 M ($ZnSO_4 + 0.1 M MnSO_4$) ความเข้มข้นของ $ZnSO_4$ ที่ศึกษาคือ 0.1, 0.5, 1.0 และ 2.0 M..... 70

รูปที่ 4.13 สัมประสิทธิ์การแพร่ (diffusion coefficient) ของ (a) ไอออนสังกะสี Zn^{2+} และ (b) ไอออนลบ โดยคำนวณจากระบบของ $ZnSO_4$ และ $ZnSO_4$ ที่เติม $MnSO_4$ ความเข้มข้น 0.1 M ($ZnSO_4 + 0.1 M MnSO_4$) ความเข้มข้นของ $ZnSO_4$ ที่ศึกษาคือ 0.1, 0.5, 1.0 และ 2.0 M แถบข้อผิดพลาด (error bar) แสดงการทดลองซ้ำหลายครั้ง 71

รูปที่ 4.14 เลขทรานสเฟอเรนซ์ (transference number) ของไอออนบวก t_+ และเลขทรานสเฟอเรนซ์ของไอออนลบ t_- ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $ZnSO_4$ ที่เติม $MnSO_4$ ความเข้มข้น 0.1 M ($ZnSO_4 + 0.1 M MnSO_4$) ความเข้มข้นของ $ZnSO_4$ ที่ศึกษาคือ 0.1, 0.5, 1.0 และ 2.0 M..... 72

รูปที่ 4.15 ค่าการนำไฟฟ้าของไอออน (ionic conductivity) ที่คำนวณจากผลการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลของ $ZnSO_4$ และ $ZnSO_4$ ที่เติม $MnSO_4$ ความเข้มข้น 0.1 M ($ZnSO_4 + 0.1 M MnSO_4$) ความเข้มข้นของ $ZnSO_4$ ที่ศึกษาคือ 0.1, 0.5, 1.0 และ 2.0 M แถบข้อผิดพลาด (error bar) แสดงการทดลองซ้ำหลายครั้ง..... 73

รูปที่ 4.16 ค่าอิมพีแดนซ์ (impedance) ของไอออนบวกและไอออนลบของระบบสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO_4 ที่เติม MnSO_4 ความเข้มข้น 0.1 M ($\text{ZnSO}_4 + 0.1 \text{ M MnSO}_4$) ความเข้มข้นของ ZnSO_4 ที่ศึกษาคือ 0.1, 0.5, 1.0 และ 2.0 M..... 74

รูปที่ 4.17 ค่าการนำไฟฟ้าของไอออน (ionic conductivity) ที่คำนวณจากผลการทดลองของ ZnSO_4 และ ZnSO_4 ที่เติม MnSO_4 ความเข้มข้น 0.1 M ($\text{ZnSO}_4 + 0.1 \text{ M MnSO}_4$) ความเข้มข้นของ ZnSO_4 ที่ศึกษาคือ 0.1, 0.5, 1.0 และ 2.0 M แถบข้อผิดพลาด (error bar) แสดงการทดลองซ้ำหลายครั้ง..... 75



สารบัญตาราง

ตารางที่ 2.1 ปฏิกริยาในกระบวนการอัด-คายประจุของแบตเตอรี่สังกะสีไอออน..... 10

ตารางที่ 3.1 ระบบจำลองทั้งหมด ความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์และจำนวนไอออน/โมเลกุลในระบบ 41

ตารางที่ ค 1. ข้อมูลค่าความต้านทานทางไฟฟ้าจากการทดลอง.....85

ตารางที่ ค 2. ฟังก์ชันการกระจายแบบเบรต์สม์และเลขโคออดิเนชันจากการจำลองในระบบสารละลาย ZnSO₄, Zn(OTf)₂, Zn(TFSI)₂ และสารละลายผสม ZnSO₄ กับ 0.1 M MnSO₄..... 86

ตารางที่ ค 3. สัมประสิทธิ์การแพร่ในระบบสารละลาย ZnSO₄, Zn(OTf)₂, Zn(TFSI)₂ และสารละลายผสม ZnSO₄ กับ 0.1 M MnSO₄..... 87



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ความต้องการของพลังงานทั่วโลกมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น 45% ภายในปี พ.ศ. 2573 และคาดการณ์ว่าจะเพิ่มขึ้นมากกว่า 300% ภายในสิ้นศตวรรษ [1] ประกอบกับพลังงานเชื้อเพลิงฟอสซิลก่อให้เกิดปัญหามลพิษทางอากาศและนำไปสู่การเปลี่ยนแปลงสภาพภูมิอากาศหรือภาวะโลกร้อน พลังงานหมุนเวียน (renewable energy) เช่น พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานลม พลังงานน้ำ เป็นต้น จึงเป็นทางเลือกที่จะช่วยลดการใช้พลังงานเชื้อเพลิงฟอสซิล อย่างไรก็ตามความสามารถในการอนุรักษ์พลังงานหมุนเวียนที่ไม่ต่อเนื่องดังกล่าวจำเป็นต้องอาศัยอุปกรณ์หรือระบบกักเก็บพลังงาน (energy storage systems, ESSs) ดังนั้นการพัฒนาเทคโนโลยีระบบกักเก็บพลังงาน อาทิ แบตเตอรี่ จึงเป็นกุญแจสำคัญที่จะทำให้การกักเก็บพลังงานหมุนเวียนประสบความสำเร็จ

แม้ว่าแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน (lithium-ion batteries, LIBs) นำมาใช้ในระบบกักเก็บพลังงานขนาดใหญ่อย่างแพร่หลาย แต่ความกังวลเกี่ยวกับปัญหาด้านความปลอดภัยและราคา รวมทั้งโลหะลิเทียมเป็นทรัพยากรที่มีจำกัดและหายาก ทำให้มีการวิจัยและพัฒนาเทคโนโลยีระบบกักเก็บพลังงานทางเลือกอื่น แบตเตอรี่สังกะสีไอออนฐานน้ำ (aqueous zinc-ion batteries, ZIBs) เป็นตัวเลือกที่มีศักยภาพเนื่องด้วย ZIBs ฐานน้ำมีความปลอดภัยสูง มีกรรมวิธีการขึ้นรูปของโลหะสังกะสีและกระบวนการผลิตที่ไม่ซับซ้อน โลหะสังกะสีราคาถูกส่งผลให้ต้นทุนการผลิตต่ำ [2] ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation) และปฏิกิริยารีดักชัน (reduction) ชั่วไฟฟ้าโลหะสังกะสีถ่ายโอนอิเล็กตรอนได้สองอิเล็กตรอนจึงทำให้มีความหนาแน่นของพลังงาน (energy density) และความจุทางทฤษฎี (theoretical capacity) สูง [3] รวมทั้งยังให้ค่าการนำไฟฟ้าของไอออน (ionic

conductivity) สูงอีกด้วย อย่างไรก็ตามโครงสร้างการละลาย (solvation) ของไอออนสังกะสี Zn^{2+} มักประกอบด้วยโมเลกุลของน้ำจำนวน 6 โมเลกุล หรือ $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ เมื่อเกิดการสูญเสียโครงสร้างของตัวทำละลาย (desolvation) โมเลกุลน้ำที่ล้อมรอบไอออนสังกะสี Zn^{2+} ดังกล่าวมีความว่องไว (active water) ซึ่งสามารถเกิดการสลายตัว (dissociation) เป็นไฮโดรเจนไอออน (H^+) และไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) ส่งผลให้ระบบ ZIBs ฐานน้ำเผชิญปัญหาการเกิดแก๊สไฮโดรเจน (hydrogen evolution reaction, HER) การกัดกร่อน (corrosion) ของขั้วไฟฟ้า การเกิดเดนไดรต์ (dendrite) และผลิตภัณฑ์พลอยได้ [4]

สารละลายอิเล็กโทรไลต์ (electrolyte) เป็นส่วนประกอบหลักใน ZIBs โดยมีหน้าที่เป็นตัวกลางในการเคลื่อนที่ (mobility) หรือการถ่ายโอน (transport) ของไอออนระหว่างขั้วแคโทด (cathode) กับขั้วแอโนด (anode) สารละลายอิเล็กโทรไลต์มีผลต่อคุณสมบัติทางไฟฟ้าเคมี (electrochemical properties) เช่น ช่วงศักย์ไฟฟ้าเคมีที่เสถียร (electrochemically stable potential window, ESPW) การย้อนกลับได้ของกระบวนการพอกพูน/การหลุดลอกของสังกะสี (reversibility of zinc plating/stripping) กลไกการเกิดปฏิกิริยา (reaction mechanisms) ค่าการนำไฟฟ้าของไอออน เป็นต้น คุณสมบัติเหล่านี้ส่งผลต่อสมรรถนะของแบตเตอรี่อย่างมาก [5,6]

สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ใน ZIBs ฐานน้ำมีหลายชนิด งานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าสารละลายอิเล็กโทรไลต์ zinc sulfate ($ZnSO_4$) ที่นิยมใช้ในระบบ ZIBs ฐานน้ำมีข้อเสียในการอัด-คายประจุในช่วงแรก [7,8] สารละลายอิเล็กโทรไลต์ zinc nitrate ($Zn(NO_3)_2$) ให้ไอออนลบไนเตรต (NO_3^-) ซึ่งเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation) ที่รุนแรงกับโลหะสังกะสี ส่งผลให้โลหะสังกะสีผุกร่อน [8,9] ในขณะที่สารละลายอิเล็กโทรไลต์ zinc perchlorate ($Zn(ClO_4)_2$) เมื่อสัมผัสกับโลหะสังกะสีก่อให้เกิดเดนไดรต์ [9] สารละลายอิเล็กโทรไลต์ zinc acetate ($Zn(CH_3COO)_2$) เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ทั้งนี้ไม่สามารถรองรับการใช้งานได้อย่างกว้างขวาง [10] สารละลายอิเล็กโทรไลต์ zinc fluoride (ZnF_2) มี

ความสามารถในการละลายน้ำต่ำ [11] สารละลายอิเล็กโทรไลต์ zinc trifluoromethanesulfonate ($\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ หรือ $\text{Zn}(\text{OTf})_2$) ให้ความหนาแน่นของกระแสที่สูงกว่าระบบของ ZIBs ที่ใช้ ZnSO_4 เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ โดยการพอกพูน/การหลุดลอกของสังกะสีแบบผันกลับได้เกิดขึ้นดีกว่า [12] การใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ zinc(II) bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ($\text{Zn}(\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2)_2$ หรือ $\text{Zn}(\text{TFSI})_2$) ที่ความเข้มข้น 1 M ร่วมกับ lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (LiTFSI) ที่ความเข้มข้นมากกว่า 20 M สามารถลดการเกิดอนุมูลไฮดรอกไซด์ (OH^-) และเดนไดรต์ [13] การใส่สารเติมแต่ง (additive) ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์พบว่าสามารถช่วยปรับปรุงประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ เช่น การเพิ่มแรงดันไฟฟ้า (voltage) และประสิทธิภาพความจุ (capacity performance) ของขั้วแคโทดผ่านกลไกการแทรกไอออนแบบไฮบริด (hybrid ions insertion) [6,14,15] สารเติมแต่งไอออนโซเดียม Na^+ [15] และสารเติมแต่งไอออนแมงกานีส Mn^{2+} [16] สามารถเพิ่มค่าการนำไฟฟ้าของไอออน นอกจากนี้สารเติมแต่งไอออนแมงกานีส Mn^{2+} ยังช่วยปกป้องขั้วแคโทดโดยการปรับสมดุลการละลาย [17] เพิ่มความจุและความเสถียรของแบตเตอรี่ได้อีกด้วย [18]

การศึกษาและการวิจัยเชิงทดลองของสารละลายอิเล็กโทรไลต์มีอยู่มาก อย่างไรก็ตามข้อมูลเชิงลึกในระดับอะตอมหรือโมเลกุลของโครงสร้างและพฤติกรรมของไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เช่น โครงสร้างการละลายของไอออน การถ่ายโอนของไอออน รวมทั้งอันตรกิริยา (interaction) ที่เกี่ยวข้องมีอยู่อย่างจำกัด ข้อมูลเหล่านี้มีความสำคัญต่อการสร้างความเข้าใจและเชื่อมโยงข้อมูลในระดับโมเลกุลสู่สมบัติของระบบในระดับมหภาคและประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมีของแบตเตอรี่ ตลอดจนอาจใช้เป็นแนวทางในการพิจารณาเลือกหรือออกแบบสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ให้ประสิทธิภาพของแบตเตอรี่สูงสุด การจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล (molecular dynamics simulation, MD) เป็นเทคนิคหนึ่งในการจำลองทางคอมพิวเตอร์ โดยสามารถใช้ศึกษาปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ข้อมูลเชิงลึกในระดับโมเลกุลที่ได้จากการ

จำลองพลวัตเชิงโมเลกุล เช่น อุณหพลศาสตร์ (thermodynamics) ของระบบ สมบัติเชิงโครงสร้าง (structural properties) ของไอออน และสมบัติเชิงพลวัต (dynamical properties) ของไอออน เป็นต้น นอกจากนี้ยังสามารถทำนายค่าการนำไฟฟ้าของไอออนด้วย [19,20]

งานวิจัยนี้ประยุกต์ใช้เทคนิคการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลเพื่อศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ชนิดเกลือ และสารเติมแต่ง ที่มีต่อโครงสร้างการละลายและการถ่ายโอนของไอออน รวมทั้งคำนวณค่าการนำไฟฟ้าของไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำสำหรับแบตเตอรี่สังกะสีไอออน ค่าการนำไฟฟ้าของไอออนที่ได้จากการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลนำมาเปรียบเทียบกับค่าการนำไฟฟ้าที่ได้จากการทดลองด้วยเทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปีเชิงไฟฟ้าเคมี (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) เกลือสังกะสี 3 ชนิดที่ศึกษาในงานวิจัยนี้ได้แก่ $ZnSO_4$, $Zn(OTf)_2$ และ $Zn(TFSI)_2$ ที่ความเข้มข้น 0.1, 0.5, 1.0 และ 2.0 M สารเติมแต่งที่ใช้คือ manganese sulfate ($MnSO_4$) ที่ความเข้มข้น 0.1 M โดยสารเติมแต่ง $MnSO_4$ ใช้ในระบบของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำ $ZnSO_4$ เท่านั้น

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

1.2 วัตถุประสงค์

- ศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ชนิดเกลือ และสารเติมแต่ง ต่อโครงสร้างการละลาย และการถ่ายโอนของไอออน รวมทั้งค่าการนำไฟฟ้าของไอออน โดยใช้เทคนิคการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล
- เปรียบเทียบค่าการนำไฟฟ้าที่ได้จากการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลกับผลการทดลอง

1.3 ขอบเขตงานวิจัย

การจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล (molecular dynamics simulation, MD) ดำเนินการด้วยโปรแกรม Gromacs เวอร์ชัน 5.0.4 ที่อุณหภูมิต้อง ระบบจำลองถูกควบคุมภายใต้เงื่อนไข canonical ensemble หรือ NVT กล่าวคือ จำนวนโมเลกุล ปริมาตร และอุณหภูมิคงที่ การจำลองดำเนินการจนกระทั่งระบบเข้าสู่สภาพสมดุล (equilibrium) โดยมีชั้นการละลายแรก (first solvation shell) ของไอออนที่ไม่เปลี่ยนแปลงตามเวลา สารละลายอิเล็กโทรไลต์มีน้ำเป็นตัวทำละลาย ตัวแปรที่ศึกษา ได้แก่ ความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ชนิดเกลือ และสารเติมแต่งเกลือสังกะสี 3 ชนิดที่ศึกษา ได้แก่ ZnSO_4 , $\text{Zn}(\text{OTf})_2$, และ $\text{Zn}(\text{TFSI})_2$ ความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่พิจารณาคือ 0.1, 0.5, 1.0 และ 2.0 M สารเติมแต่งที่ใช้คือ MnSO_4 ที่ความเข้มข้น 0.1 M สารเติมแต่งนำมาใช้ในระบบของเกลือ ZnSO_4 เท่านั้น ข้อมูลที่ได้จากการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลประกอบด้วย (1) โครงสร้างการละลายของไอออน ซึ่งแสดงด้วยภาพจำลอง (simulation snapshot) ผลการคำนวณฟังก์ชันการกระจายแบบรัศมี (radial distribution function, RDF) และผลการคำนวณเลขโคออร์ดิเนชัน (coordination number, CN) (2) การถ่ายโอนของไอออน ซึ่งแสดงด้วยผลการคำนวณสัมประสิทธิ์การแพร่ (diffusion coefficient หรือ diffusivity, D) และ (3) ค่าการนำไฟฟ้าของไอออน (ionic conductivity, σ) ในการทดลองของเซลล์ไฟฟ้า ชั่วไฟฟ้าที่ใช้เป็นเหล็กกล้าไร้สนิม (stainless steel) สองแผ่นประกบกับแผ่นกั้นพอลิโพรพิลีน (polypropylene separator) ที่อึดด้วยสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโตรสโกปีเชิงไฟฟ้าเคมี (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) นำมาใช้วัดค่าความต้านทานเชิงซ้อนในวงจรไฟฟ้าหรืออิมพีแดนซ์ (impedance) ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่าง ๆ ค่าความต้านทานนี้ใช้คำนวณค่าการนำไฟฟ้าของไอออนที่ได้จากการทดลอง

1.4 คำจำกัดความที่ใช้ในงานวิจัย

แบตเตอรี่สังกะสีไอออน (zinc-ion batteries) สารละลายอิเล็กโทรไลต์ (electrolytes) การละลาย (solvation) ค่าการนำไฟฟ้าของไอออน (ionic conductivity) พลวัตเชิงโมเลกุล (molecular dynamics)

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

องค์ความรู้เกี่ยวกับผลของความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ชนิดเกลือ และสารเติมแต่ง ต่อโครงสร้างการละลาย และการถ่ายโอนของไอออน รวมทั้งค่าการนำไฟฟ้าของไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำสำหรับแบตเตอรี่สังกะสีไอออน

1.6 วิธีดำเนินงานวิจัยโดยสรุป

1.6.1 ศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

1.6.2 การจำลองระบบด้วยเทคนิคการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล

- สร้างระบบจำลองของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำ ZnSO_4 , $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ และ $\text{Zn}(\text{TFSI})_2$ ที่ความเข้มข้น 0.1, 0.5, 1.0 และ 2.0 M และสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำ ZnSO_4 กับสารเติมแต่ง MnSO_4 ที่ความเข้มข้น 0.1 M
- เตรียมไฟล์ป้อนเข้า (input files) ของระบบจำลองแต่ละระบบ ซึ่งประกอบด้วย (1) องค์กรประกอบเริ่มต้น (initial configuration, init.gro) (2) ดัชนีอ้างอิงองค์กรประกอบ (index file, index.ndx) (3) สนามของแรง (force fields, topol.top) (4) ตัวแปรเริ่มต้น (input parameters, input.mdp) และ (5) ชุดคำสั่ง (script file, script.sh)
- จำลองระบบทั้งหมด

- วิเคราะห์ผลการจำลอง โดยคำนวณสมบัติเชิงโครงสร้าง สมบัติเชิงพลวัต และค่าการนำไฟฟ้าของไอออน

1.6.3 การทดลองในห้องปฏิบัติการ

- เตรียมวัสดุและสารเคมีที่ใช้เซลล์ไฟฟ้า ได้แก่ แผ่นเหล็กกล้าไร้สนิม แผ่นกั้นพอลิพรพิลีน สารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำ $ZnSO_4$, $Zn(OTf)_2$ และ $Zn(TFSI)_2$ ที่ความเข้มข้น 0.1, 0.5, 1.0 และ 2.0 M และสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $ZnSO_4$ กับสารเติมแต่ง $MnSO_4$ ที่ความเข้มข้น 0.1 M
- ประกอบเซลล์ไฟฟ้า โดยนำแผ่นเหล็กกล้าไร้สนิมสองแผ่นประกบแผ่นกั้นพอลิพรพิลีน หยอดสารละลายอิเล็กโทรไลต์บนแผ่นกั้นพอลิพรพิลีน จากนั้นต่อเส้นลวดทองแดงเข้ากับแผ่นเหล็กกล้าไร้สนิม และปิดเซลล์ไฟฟ้าด้วยเครื่องซีลสุญญากาศ (vacuum sealer)
- วัดค่าความต้านทานด้วยเครื่อง Gamry interface 1010E potentiostat
- คำนวณค่าการนำไฟฟ้าของไอออน

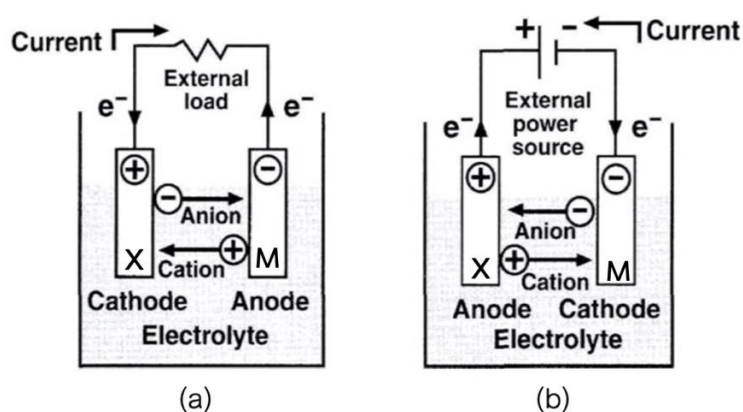
1.6.4 เปรียบเทียบค่าการนำไฟฟ้าที่ได้จากการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลกับผลการทดลอง

1.6.5 สรุปผล เขียนวิทยานิพนธ์ และตีพิมพ์ผลงานวิจัย

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 แบตเตอรี่



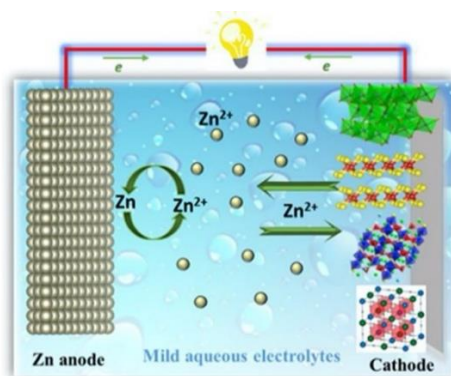
รูปที่ 2.1 (a) กระบวนการคายประจุ และ (b) กระบวนการอัดประจุของแบตเตอรี่ [21]

แบตเตอรี่เป็นอุปกรณ์กักเก็บพลังงานไฟฟ้าที่สามารถแปลงพลังงานเคมีให้เป็นพลังงานไฟฟ้าโดยอาศัยปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีที่เกิดขึ้นที่ขั้วไฟฟ้า แบตเตอรี่สามารถจำแนกออกเป็น 2 ประเภทหลักคือ แบตเตอรี่ปฐมภูมิ (primary batteries) และแบตเตอรี่ทุติยภูมิ (rechargeable batteries) แบตเตอรี่ทุติยภูมินั้นสามารถเกิดปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ โดยทั่วไปแบตเตอรี่ประกอบด้วย 4 องค์ประกอบหลัก ดังรูปที่ 2.1 คือ (1) ขั้วไฟฟ้าลบ (negative electrode) โดยขั้วไฟฟ้าลบเป็นแผ่นตัวนำที่จุ่มในสารละลายอิเล็กโทรไลต์แล้วต่อกับเซลล์ไฟฟ้าหรือแบตเตอรี่ ในกระบวนการคายประจุ (discharge) บริเวณที่ธาตุโลหะ M เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation) $[M \rightarrow M^+ + e^-]$ เรียกว่าขั้วแอโนด (anode) โดย e^- แทนอิเล็กตรอน (รูปที่ 2.1 (a)) หากอยู่ในกระบวนการอัดประจุ (charge) ธาตุโลหะ M จะรับอิเล็กตรอน e^- หรือเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (reduction) ซึ่งเรียกว่า

ขั้วแคโทด (cathode) (รูปที่ 2.1 (b)) (2) ขั้วไฟฟ้าบวก (positive electrode) โดยขั้วไฟฟ้าบวกเป็นแผ่นตัวนำที่จุ่มในสารละลายอิเล็กโทรไลต์แล้วต่อกับเซลล์ไฟฟ้าหรือแบตเตอรี่ ในกระบวนการคายประจุขั้วไฟฟ้าจะรับอิเล็กตรอน e^- และเกิดปฏิกิริยารีดักชัน $[X + e^- \rightarrow X^-]$ เรียกว่า ขั้วแคโทด (รูปที่ 2.1 (a)) หากอยู่ในกระบวนการอัดประจุจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน เรียกว่า ขั้วแอโนด (รูปที่ 2.1 (b)) (3) แผ่นกั้น (separator) โดยแผ่นกั้นเป็นองค์ประกอบที่ป้องกันไม่ให้ขั้วไฟฟ้าลบสัมผัสกับขั้วไฟฟ้าบวกจนเกิดการลัดวงจร และ (4) สารละลายอิเล็กโทรไลต์ (electrolyte) เป็นสารละลายที่นำไฟฟ้าได้เนื่องจากมีไอออนบวกและไอออนลบ สารละลายอิเล็กโทรไลต์เป็นตัวกลางในการเคลื่อนที่ของไอออนบวกและไอออนลบไปยังขั้วไฟฟ้าตรงกันข้าม [21]

2.2 แบตเตอรี่สังกะสีไอออน

แบตเตอรี่สังกะสีไอออน (zinc-ion batteries, ZIBs) ใช้โลหะสังกะสีเป็นขั้วแอโนด รูปที่ 2.2 แสดงกระบวนการอัด-คายประจุของแบตเตอรี่สังกะสีไอออน หากอยู่ในกระบวนการคายประจุขั้วแอโนดจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ไอออนสังกะสี Zn^{2+} จากปฏิกิริยาออกซิเดชันและจากสารละลายอิเล็กโทรไลต์จะเคลื่อนที่ผ่านสารละลายอิเล็กโทรไลต์เพื่อแทรกตัวที่ขั้วแคโทด เนื่องจากปฏิกิริยาออกซิเดชันสามารถผันกลับเป็นปฏิกิริยารีดักชันได้ ไอออนสังกะสี Zn^{2+} จะเคลื่อนที่ผ่านสารละลายอิเล็กโทรไลต์กลับไปยังขั้วแอโนดอีกครั้ง ทำให้แบตเตอรี่สังกะสีไอออนเข้าสู่กระบวนการอัดประจุและนำกลับมาใช้ใหม่ได้ [22,23]



รูปที่ 2.2 กระบวนการอัด-คายประจุของแบตเตอรี่สังกะสีไอออน [23]

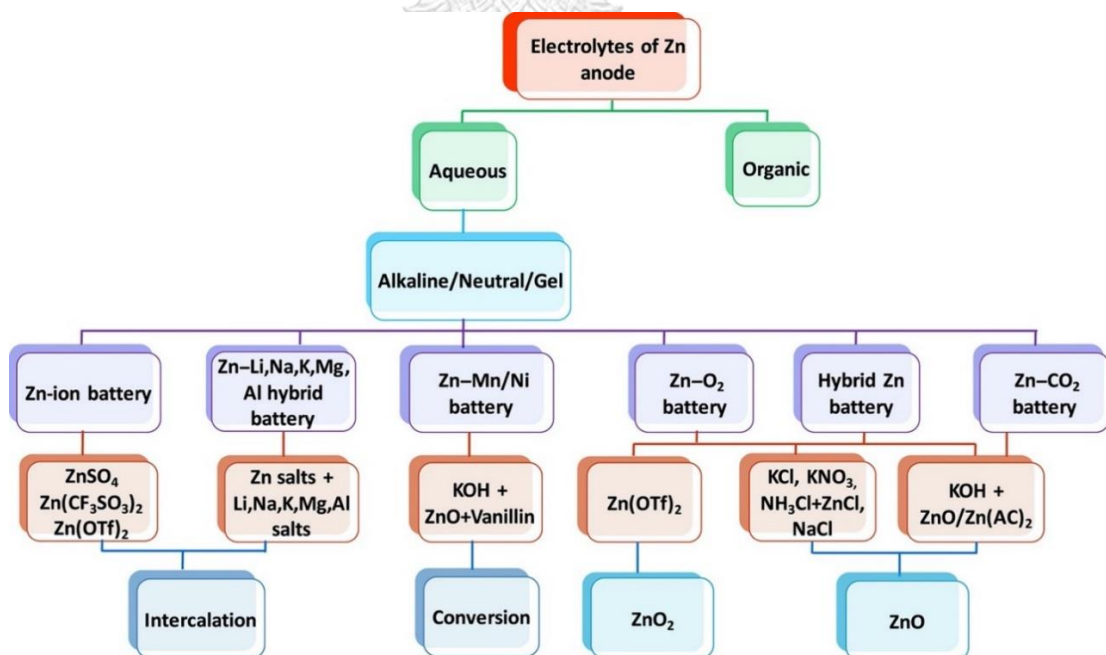
ปฏิกิริยาในกระบวนการอัด-คายประจุของแบตเตอรี่สังกะสีไอออน แสดงดังตารางที่ 2.1 ในกระบวนการอัดประจุหรือการต่อแหล่งจ่ายไฟเข้ากับแบตเตอรี่ ชั่วแอนด์ (ความต่างศักย์สูง) จะดึงอิเล็กตรอน e^- ออกจากอะตอมของสังกะสี (สมการ 2.1) จากนั้นอิเล็กตรอน e^- จะไหลผ่านขดลวดไปยังขั้วแคโทด (ความต่างศักย์ต่ำ) ส่วนสังกะสีไอออน Zn^{2+} จากขั้วแอนด์จะไหลผ่านแผ่นกั้นไปยังขั้วแคโทด (zinc-ion deintercalation) (สมการ 2.3) ในกระบวนการคายประจุ ชั่วแอนด์หรือสังกะสี (ความต่างศักย์ต่ำ) จะจ่ายอิเล็กตรอน e^- (สมการ 2.2) จากนั้นอิเล็กตรอน e^- จะไหลผ่านวงจรภายนอกไปยังขั้วแคโทด (ความต่างศักย์สูง) และสังกะสีไอออน Zn^{2+} จะเคลื่อนที่ผ่านแผ่นกั้นไปแทรกตัวในโครงสร้างของขั้วแคโทด (zinc intercalation) (สมการ 2.4)

ตารางที่ 2.1 ปฏิกิริยาในกระบวนการอัด-คายประจุของแบตเตอรี่สังกะสีไอออน

| กระบวนการอัดประจุ | กระบวนการคายประจุ |
|---|---|
| Anode: | Anode: |
| $ZnMn_2O_4 \rightarrow 2MnO_2 + Zn^{2+} + 2e^-$ (2.1) | $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ (2.2) |
| Cathode: | Cathode: |
| $Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$ (2.3) | $2MnO_2 + Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow ZnMn_2O_4$ (2.4) |

2.3 สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ในแบตเตอรี่สังกะสีไอออน

สารละลายอิเล็กโทรไลต์เป็นตัวกลางในการเคลื่อนที่ (mobility) หรือการถ่ายโอน (transport) ของไอออนระหว่างขั้วแอโนดและขั้วแคโทด สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ในแบตเตอรี่สังกะสีไอออนสามารถจำแนกเป็น 2 กลุ่มหลัก คือ สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ไม่ใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย (nonaqueous electrolyte) เช่น solid polymer electrolyte (SPE) และ gel polymer electrolyte (GPE) [24] และสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย หรือเรียกว่า สารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำ (aqueous electrolyte) เช่น สารละลายอิเล็กโทรไลต์อัลคาไลน์ (aqueous electrolyte alkaline) สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นกลาง (aqueous electrolyte neutral) สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นเจล (aqueous electrolyte gel) ซึ่งสามารถจำแนกได้อีกหลายชนิด [22] ดังแสดงในรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 สารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำสำหรับขั้วแอโนดสังกะสี [22]

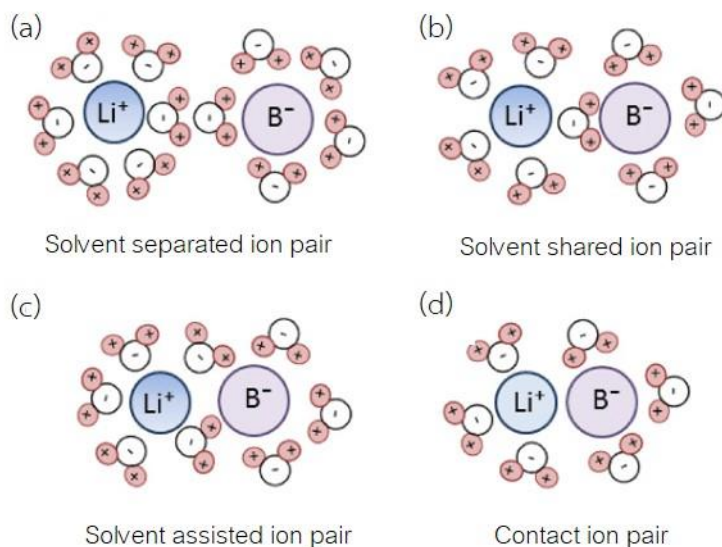
สารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำเป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีศักยภาพเนื่องจากมีต้นทุนการผลิตต่ำ มีความปลอดภัยสูง มีความไวไฟต่ำ เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม และมีค่าการนำไฟฟ้าของไอออน (ionic conductivity) สูง อย่างไรก็ตาม สารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำมักเผชิญปัญหาปฏิกิริยาการเกิดแก๊สไฮโดรเจน (hydrogen evolution reaction, HER) การกัดกร่อน (corrosion) ที่ขั้วไฟฟ้า การเกิดเดนไดรต์ (dendrite) และช่วงศักย์ไฟฟ้าเคมีทางอุณหพลศาสตร์น้ำที่จำกัด สำหรับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ไม่ใช่น้ำเป็นตัวทำละลายสามารถลดปัญหาดังกล่าวได้ แต่ข้อเสียคือต้นทุนการผลิตสูง ความไวไฟสูง ความเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม และค่าการนำไฟฟ้าของไอออนต่ำ [4]

สารละลายอิเล็กโทรไลต์มีผลต่อพฤติกรรมของไอออนในระบบ ซึ่งเชื่อมโยงกับคุณสมบัติทางเคมีไฟฟ้า (electrochemical properties) ธรรมชาติของเกลือในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เช่น ขนาดของไอออน ค่าประจุของไอออน เป็นต้น มีผลทำให้ไอออนบวกและไอออนลบเกิดการรวมตัว (association) ในกรณีที่ไอออนทั้งสองมีอันตรกิริยา (interaction) ระหว่างกันที่แข็งแรง การรวมกลุ่มของไอออนส่งผลให้การเคลื่อนที่ในสารละลายเกิดได้ช้า ค่าการนำไฟฟ้าของไอออน (ionic conductivity) จึงลดลงไปด้วย ชนิดเกลือที่ใช้ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์จึงเป็นปัจจัยหนึ่งที่สำคัญ นอกจากนี้ยังต้องคำนึงถึงความมีเสถียรภาพของเกลือ รวมทั้งความเข้ากันได้ระหว่างเกลือกับตัวทำละลายและระหว่างเกลือกับขั้วไฟฟ้าด้วย [4]

สำหรับปัจจัยความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์พบว่าสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีความเข้มข้นต่ำเกินไปอาจทำให้การนำไฟฟ้าไม่สามารถเกิดขึ้นได้และเกิดปัญหาในการผันกลับของปฏิกิริยาออกซิเดชันและปฏิกิริยารีดักชัน ในกรณีที่ความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์สูงมาก ๆ อาจทำให้ไอออนไม่มีอิสระในการเคลื่อนที่ เนื่องจากอนุภาคในระบบจัดเรียงตัวอย่างหนาแน่น การมีอยู่ของไอออนจำนวนมากสามารถเหนี่ยวนำให้เกิดการรวมกลุ่ม (aggregation) ของไอออนได้ [25] รูปที่ 2.4 แสดงรูปแบบการรวมตัวของไอออนบวกและไอออนลบในตัวทำละลายที่พบในแบตเตอรี่ลิเทียม

ไอออน (lithium ion batteries, LIBs) ได้แก่ (1) solvent-separated ion pair โดยในโครงสร้างการละลายชั้นแรกของไอออนบวกและไอออนลบมีตัวทำละลายล้อมรอบ ซึ่งทำให้คู่อิออนแยกออกจากกัน (2) solvent-shared ion pair โดยไอออนบวกและไอออนลบใช้โมเลกุลตัวทำละลายร่วมกันในโครงสร้างการละลายชั้นแรก (3) solvent-assisted ion pair โครงสร้างนี้ไอออนบวกและไอออนลบสัมผัสกันโดยมีตัวทำละลายเล็กน้อย (4) contact ion pair โดยคู่อิออนบวกและไอออนลบสัมผัสกันทางกายภาพ ไอออนลบเป็นส่วนหนึ่งในการล้อมรอบไอออนบวก ลักษณะการรวมตัวของไอออนทั้งสองพบว่าส่งผลอย่างมากต่อการถ่ายโอนไอออนระหว่างขั้วไฟฟ้า [26]

สารเติมแต่งเป็นองค์ประกอบหนึ่งที่ใช้ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ โดยมีบทบาทในการปรับปรุงประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ เช่น ลดการเกิดเดนไดรต์ที่ขั้วแอโนด เพิ่มแรงดันไฟฟ้า ส่งเสริมการเคลื่อนที่ของไอออน เพิ่มประสิทธิภาพความจุ ปรับปรุงค่าการนำไฟฟ้า ปรับปฏิกิริยาสมดุลการละลายที่ขั้วแคโทด เพิ่มเสถียรภาพของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ช่วยให้ปฏิกิริยาผันกลับเกิดขึ้นได้ง่าย ยืดอายุการใช้งานของแบตเตอรี่ เป็นต้น [6] งานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าสารเติมแต่งไอออนโซเดียม Na^+ [15] และสารเติมแต่งไอออนแมงกานีส Mn^{2+} [16] สามารถเพิ่มค่าการนำไฟฟ้าของไอออน นอกจากนี้ สารเติมแต่งไอออนแมงกานีส Mn^{2+} ยังช่วยปกป้องขั้วแคโทดโดยการปรับสมดุลการละลาย [17] เพิ่มความจุและความเสถียรของแบตเตอรี่ได้อีกด้วย [18]



รูปที่ 2.4 รูปแบบการรวมตัว (association) ของคู่อิออนในตัวทำละลายที่พบในระบบแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน (a) solvent-separated ion pair (b) solvent-shared ion pair (c) solvent-assisted ion pair และ (d) contact ion pair [26]

2.4 การจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล

2.4.1 สมการการเคลื่อนที่และพลังงานศักย์

พลวัตเชิงโมเลกุล (molecular dynamics, MD) เป็นวิธีการจำลองด้วยคอมพิวเตอร์เพื่อวิเคราะห์โครงสร้าง (structure) อุณหพลศาสตร์ (thermodynamics) และพลศาสตร์ (dynamics) ของระบบโมเลกุลด้วยหลักกลศาสตร์เชิงสถิติและการแก้สมการการเคลื่อนที่จากอันตรกิริยา (interaction) ระหว่างโมเลกุลด้วยสมการการเคลื่อนที่ของนิวตัน (Newton's equations of motion) [27,28] ดังสมการ 2.5 แรงแรงระหว่างอนุภาคและพลังงานศักย์คำนวณโดยใช้ศักย์ระหว่างอะตอม (interatomic potential) หรือสนามของแรงกล (mechanics force field) ของโมเลกุล

$$\vec{F}_i = m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2}, \quad \vec{v}_i = \frac{d\vec{r}_i}{dt} \quad (2.5)$$

เมื่อ \vec{F}_i คือ แรงกระทำสุทธิของอะตอม i (N หรือ $\text{kg}\cdot\text{m}/\text{s}^2$)

m_i คือ มวลของอะตอม i (kg)

\vec{r}_i คือ ตำแหน่งของอะตอม i (m)

\vec{v}_i คือ ความเร็วของอะตอม i (m/s)

สนามของแรง (force field) [29] เป็นนิพจน์ทางคณิตศาสตร์ที่อธิบายพลังงานศักย์ (potential energy, U) ของระบบบนพิกัดของอนุภาค โดยสนามของแรงได้มาจากเกรเดียนต์ (gradient) ของฟังก์ชันพลังงานศักย์ $\vec{F}_i = -\nabla_{\vec{r}_i} U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ พลังงานศักย์ $U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ ประกอบด้วยพลังงานศักย์ภายในโมเลกุล (intramolecular potential energy) ที่มาจากแรงกระทำที่เกี่ยวกับพันธะ (bonded interactions, U_{bonds}) และพลังงานศักย์ภายนอกโมเลกุล (intermolecular potential energy) ที่เกิดจากแรงกระทำที่ไม่เกี่ยวกับพันธะ (non-bonded interactions, $U_{non-bonds}$) ดังสมการ 2.6

$$U(\vec{r}) = U_{bonds}(\vec{r}) + U_{non-bonds}(\vec{r}) \quad (2.6)$$

พลังงานศักย์แรงภายในโมเลกุล (intramolecular potential, U_{bond}) เกิดจากพลังงานที่เกี่ยวกับพันธะ ซึ่งอธิบายพฤติกรรมการยืด-หด และการดัด-บิดของพันธะระหว่างอะตอม โดยประกอบด้วยแรงพันธะ (bonds) มุมระหว่างพันธะ (angles) และมุมไดฮีดรัลหรือทอร์ชัน (torsions) แสดงดังสมการ 2.7

$$\begin{aligned} U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) & \quad (2.7) \\ &= \sum_{bonds} \frac{k_{b_i}}{2} (r_i - r_{i0})^2 + \sum_{angles} \frac{k_{a_i}}{2} (\theta_i - \theta_{i0})^2 \\ &+ \sum_{torsions} \frac{k_{\phi_i}}{2} [1 + \cos(n\omega_i - \gamma_i)] \end{aligned}$$

เมื่อ k_{b_i} คือ ค่าคงที่การยืดของพันธะ (kcal/mol.Å²)

r_i คือ ระยะห่างระหว่างพันธะ (Å)

- r_{i0} คือ ระยะห่างระหว่างพันธะที่สมดุล (Å)
- k_{α_i} คือ ค่าคงที่ของมุมคด (kcal/mol.degree²)
- θ_i คือ มุมระหว่างพันธะ (degree)
- θ_{i0} คือ มุมระหว่างพันธะที่สมดุล (degree)
- k_{ϕ_i} คือ ค่าคงที่ torsional barrier (degree/mol)
- n คือ จำนวนรอบ
- ω_i คือ มุมไดฮีดรัล (degree)
- γ_i คือ มุมเฟส (degree)

พลังงานศักย์แรงภายนอกโมเลกุล (intermolecular potential, $U_{non-bond}$) เกิดจากพลังงานที่ไม่เกี่ยวกับพันธะ ซึ่งประกอบด้วยพลังงานวานเดอร์วาลส์ (van der Waals interaction energy) และพลังงานอันตรกิริยาไฟฟ้าสถิต (electrostatic interaction energy) แสดงดังสมการ

2.8

$$U_{non-bonds}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{atom\ pairs} 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \sum_{atom\ pairs} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r_{ij}} \quad (2.8)$$

- เมื่อ ϵ_{ij} คือ พลังงานศักย์ต่ำสุด (kcal)
- σ_{ij} คือ เส้นผ่านศูนย์กลางระหว่างอะตอม i และ j (Å)
- r_{ij} คือ ระยะห่างระหว่างอะตอม i และ j (Å)
- q_i คือ ประจุของอะตอม i
- q_j คือ ประจุของอะตอม j

ϵ_0 คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant) ของสุญญากาศ

ϵ_r คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสัมพัทธ์ (relative dielectric constant) ระหว่าง

อะตอม i และ j

เมื่อนำสมการ 2.7 และ 2.8 แทนในสมการ 2.6 จะได้สนามพลังของระบบดังนี้

$$\begin{aligned}
 U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) & \quad (2.9) \\
 &= \sum_{bonds} \frac{k_{bi}}{2} (r_i - r_{i0})^2 + \sum_{angles} \frac{k_{ai}}{2} (\theta_i - \theta_{i0})^2 \\
 &+ \sum_{torsions} \frac{k_{\phi_i}}{2} [1 + \cos(n\omega_i - \gamma_i)] \\
 &+ \sum_{atom\ pairs} 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \\
 &+ \sum_{atom\ pairs} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r_{ij}}
 \end{aligned}$$

2.4.2 ทฤษฎี leap frog

การเคลื่อนที่ของอะตอมในการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลได้ใช้ทฤษฎี leap frog [30,31] โดย

ตำแหน่ง ความเร็ว และความเร่งสามารถหาได้จากสมการ 2.10 และ 2.11

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \Delta t \vec{v}_i \left(t + \frac{1}{2} \Delta t \right) \quad (2.10)$$

$$\vec{v}_i \left(t + \frac{1}{2} \Delta t \right) = \vec{v}_i \left(t - \frac{1}{2} \Delta t \right) + \Delta t \vec{a}_i(t) \quad (2.11)$$

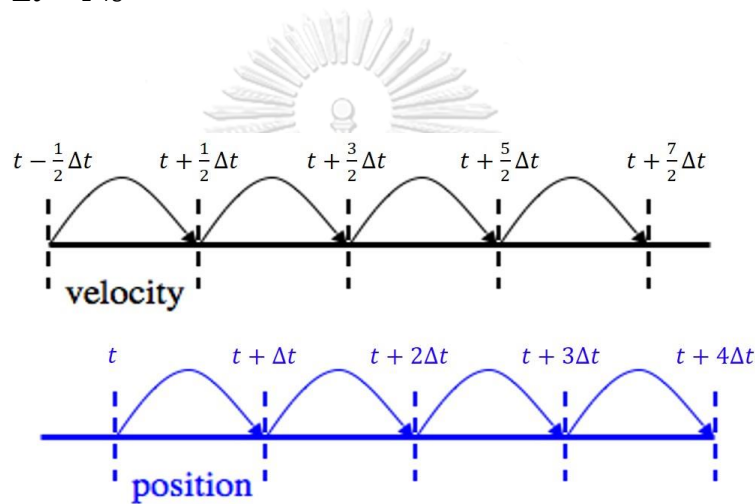
ทฤษฎี leap frog คำนวณความเร็วครั้งแรก $\vec{v}_i \left(t + \frac{1}{2} \Delta t \right)$ ที่เวลา $t - \frac{1}{2} \Delta t$ และความเร่ง $\vec{a}_i(t)$

ที่เวลา t สำหรับตำแหน่ง $\vec{r}_i(t + \Delta t)$ ถูกอนุมานจากความเร็วที่คำนวณร่วมกับตำแหน่ง ณ เวลา t

โดยความเร็ว ณ เวลา t สามารถคำนวณได้จากสมการ 2.12

$$\vec{v}_i(t) = \frac{1}{2} \left[\vec{v}_i \left(t + \frac{1}{2} \Delta t \right) + \vec{v}_i \left(t - \frac{1}{2} \Delta t \right) \right] \quad (2.12)$$

ดังนั้นความเร็วจะกระโดดข้ามตำแหน่ง ซึ่งให้ค่าความเร็วที่ $t + \frac{1}{2}\Delta t$ ส่วนตำแหน่งจะกระโดดข้ามความเร็ว ณ เวลา $t + \Delta t$ ดังรูปที่ 2.5 สำหรับขั้นตอนเวลา (time step, Δt) ถูกกำหนดโดยผู้ใช้งาน การใช้ขั้นตอนเวลาที่ใหญ่เกินไปทำให้การจำลองไม่เสถียรเนื่องจากพลังงานเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ในขณะที่การใช้ขั้นตอนเวลาที่เล็กเกินไปต้องใช้เวลาในการคำนวณเป็นอย่างมาก ตัวเลือกที่ดีที่สุดของขั้นตอนเวลาควรมีขนาดเล็กกว่าช่วงเวลาที่เราเร็วที่สุดในระบบประมาณสิบเท่า ในงานวิจัยนี้ใช้ขั้นตอนเวลา $\Delta t = 1$ fs



รูปที่ 2.5 การกระโดดข้ามของความเร็วและตำแหน่งที่เวลาต่าง ๆ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CIVIL ENGINEERING UNIVERSITY

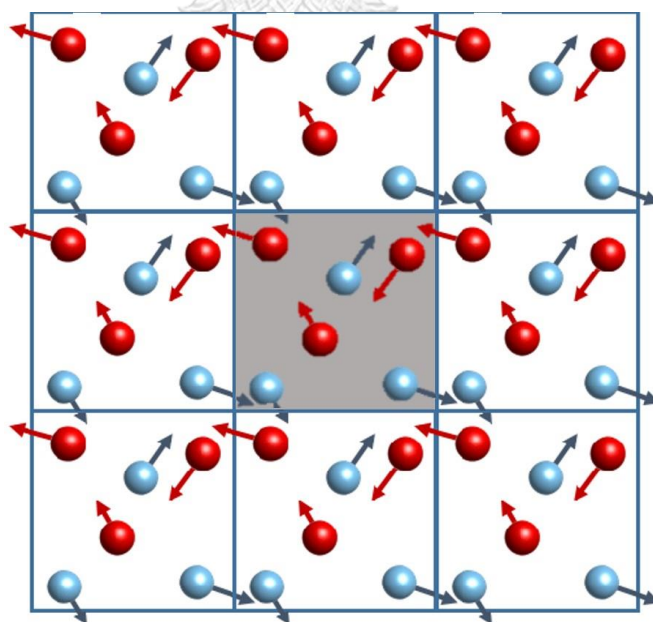
2.4.3 เงื่อนไขการคำนวณอันตรกิริยาที่ไม่เกี่ยวกับพันธะ

การคำนวณอันตรกิริยาที่ไม่เกี่ยวกับพันธะ ซึ่งได้แก่ แรงที่เกิดจากแรงแวนเดอร์วาลส์และแรงไฟฟ้าสถิต เป็นการคำนวณปฏิสัมพันธ์ของทุกคู่อะตอมในระบบทำให้สิ้นเปลืองเวลาในการจำลองอย่างมาก เพื่อประหยัดเวลาและค่าใช้จ่ายในการคำนวณสามารถประมาณได้โดยใช้ระยะตัด (cut-off) กล่าวคือปฏิสัมพันธ์ระหว่างคู่ของอะตอมที่แยกจากกันด้วยระยะที่มากกว่าระยะตัดที่กำหนดจะไม่ถูกนำมาคำนวณ วิธีนี้เหมาะสำหรับแรงที่เกิดจากแรงแวนเดอร์วาลส์ ซึ่งจะลดลงอย่างรวดเร็วในระยะที่ไกลขึ้น อย่างไรก็ตามแรงไฟฟ้าสถิตจะลดลงอย่างช้า ๆ ตามระยะที่ไกล หากคำนวณโดยใช้

ระยะตัดอาจเกิดข้อผิดพลาด ทฤษฎีที่ใช้ในการประมาณแรงไฟฟ้าสถิตได้รับการพัฒนาเพื่อลดข้อผิดพลาดนี้ โดยเทคนิคหนึ่งคือการแบ่งแรงไฟฟ้าสถิตออกเป็น 2 ส่วน ประกอบด้วยระยะใกล้ที่คำนวณได้ในระยะทางจริง ในขณะที่ระยะไกลสามารถคำนวณด้วยวิธี Fourier-based particle-mesh Ewald (PME) [32,33]

2.4.5 เงื่อนไขขอบเขตระยะ

เงื่อนไขขอบเขตระยะ (periodic boundary conditions) มักใช้ในการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลเพื่อลดผลกระทบจากขอบเขตที่มีขนาดจำกัด รูปที่ 2.6 แสดงเงื่อนไขขอบเขตระยะ ซึ่งกล่องจำลองจะล้อมรอบด้วยกล่องจำลองที่อะตอมเคลื่อนที่คล้ายกัน อะตอมที่อยู่ใกล้ขอบเขตของกล่องจำลองมีปฏิสัมพันธ์กับอะตอมอื่น ๆ ในกล่องจำลองที่อยู่ติดกัน ทำให้ไม่มีผลขอบเขตทางกายภาพสำหรับการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลของระบบทั้งหมดมีการใช้เงื่อนไขขอบเขตระยะในทุกทิศทาง



รูปที่ 2.6 เงื่อนไขขอบเขตระยะของกล่องจำลอง

2.4.6 ตัวควบคุมอุณหภูมิ

อุณหภูมิของระบบจำลองถูกควบคุมด้วยตัวควบคุมอุณหภูมิ (thermostat) ของ Nose-Hoover ซึ่งมีประสิทธิภาพในการทำให้ระบบเข้าสู่อุณหภูมิที่ใช้ในการจำลอง [31] สมการตัวควบคุมอุณหภูมิของ Nose-Hoover ดังสมการ 2.13

$$d^2\vec{r}_i/dt^2 = \{(\vec{F}_i/m_i) - [(p\xi/Q)(d\vec{r}_i/dt)]\} \quad (2.13)$$

เมื่อ ξ คือ ปริมาณไดนามิกที่ขัดขวางหรือเร่งอนุภาค

Q คือ ความผ่อนคลายของไดนามิกของแรงเสียดทาน

$p\xi$ คือ โมเมนตัม ที่กำหนดโดย $dp\xi/dt = (T - T_0)$

2.5 การคำนวณสมบัติเชิงโครงสร้าง สมบัติเชิงพลวัต และค่าการนำไฟฟ้าของไอออน

2.5.1 ฟังก์ชันการกระจายเชิงรัศมี

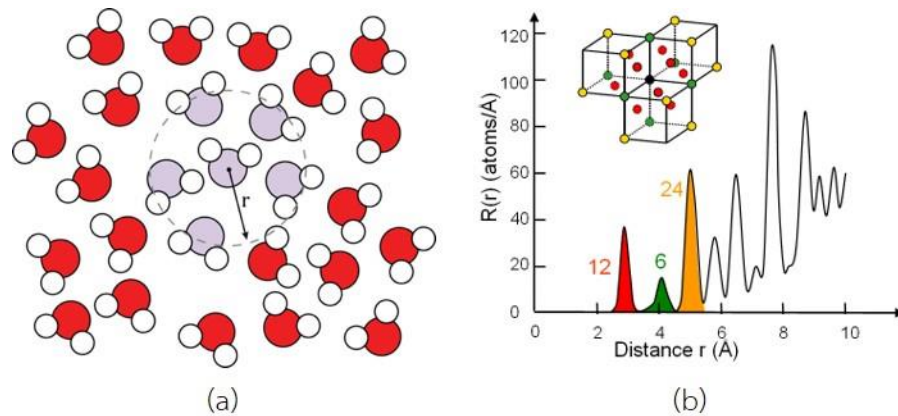
ฟังก์ชันการแจกแจงเชิงรัศมี (radial distribution function, RDF) เป็นฟังก์ชันที่ใช้ตรวจสอบความน่าจะเป็น (probability) ที่จะพบอนุภาคที่ระยะ r ห่างจากอนุภาคอ้างอิงที่กำหนด เช่น ระหว่างอะตอม x กับอะตอม y ดังรูปที่ 2.7 RDF ใช้อธิบายโครงสร้างการละลาย (solvation structure) ของไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งคำนวณจากสมการ 2.14

$$g_{x,y}(r) = \frac{n(r)}{4\pi r^2 dr \rho} \quad (2.14)$$

เมื่อ $n(r)$ คือ จำนวนอะตอม y ที่ระยะทาง r จากตำแหน่งอะตอม x

r คือ ระยะทางระหว่างอะตอม x กับอะตอม y

ρ คือ ความหนาแน่นรวมของระบบ



รูปที่ 2.7 (a) RDF ในระยะ r และ (b) ตัวอย่างผลการวิเคราะห์ RDF

2.5.2 เลขโคออดิเนชัน

เลขโคออดิเนชัน (coordination number, CN) แสดงจำนวนของอนุภาคข้างเคียงที่อยู่ใกล้กับอนุภาคอ้างอิงที่กำหนดที่ระยะ r CN หาได้จากผลรวม (integration) ของ RDF ดังสมการ 2.15

$$CN_{x,y}(r) = \int_0^{r_{min}} g_{x,y}(r) dr \quad (2.15)$$

เมื่อ r_{min} คือ ระยะทางที่สั้นที่สุดของจุดสูงสุดใน RDF

2.5.3 สัมประสิทธิ์การแพร่

สัมประสิทธิ์การแพร่ (diffusion coefficient หรือ diffusivity, D) ใช้อธิบายการเคลื่อนที่หรือการถ่ายโอนของอนุภาคในระบบ [34] ซึ่งในที่นี้คือไอออนสังกะสี Zn^{2+} และไอออนลบ โดยทั่วไปการแพร่ของโมเลกุลในของเหลวเป็นการเคลื่อนที่แบบไม่เป็นระเบียบ (random motion) สัมประสิทธิ์การแพร่ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นเนื่องจากความหนืดที่เปลี่ยนแปลงและพฤติกรรมที่เบี่ยงเบนไปจากสารละลายอุดมคติ (ideal solution) ถ้าสัมประสิทธิ์การแพร่มีค่ามาก ไอออนหรือโมเลกุลนั้นจะสามารถเคลื่อนที่ได้เร็วในสารละลาย สัมประสิทธิ์การแพร่สามารถคำนวณโดยใช้ความสัมพันธ์ของ

ไอน์สไตน์ (Einstein's relation) การแพร่ใน 1 มิติสามารถอธิบายโดยใช้กฎของฟิค (Fick's law) ดังสมการที่ 2.16

$$\dot{N}x = -D \frac{\partial N}{\partial x} \quad (2.16)$$

เมื่อ $\dot{N}x$ คือ ค่าฟลักซ์ (atom·m⁻²·s⁻¹)

N คือ จำนวนอนุภาคต่อหน่วยปริมาตรที่ตำแหน่ง x เวลา t (atom·m⁻³·s⁻¹)

D คือ สัมประสิทธิ์การแพร่ (m²·s⁻¹)

ดังนั้น ฟลักซ์จากการดลมวลสารที่ตำแหน่ง x จะได้สมการ

$$\frac{\partial N}{\partial t} + \frac{\partial \dot{N}x}{\partial x} = 0 \quad (2.17)$$

เมื่อแทนสมการ 2.16 ใน 2.17 จะได้

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N}{\partial x^2} \quad (2.18)$$

ทำการแก้สมการหาค่าของ $N(x, t)$ โดยกำหนดให้ $N(0,0) = N_0$ เมื่อทำการแก้สมการจะได้

$$N(x, t) = \frac{N_0}{\sqrt{2\pi Dt}} \exp\left[-\frac{x^2}{4Dt}\right] \quad (2.19)$$

เนื่องจากที่เวลา $t > 0$ อนุภาคจะมีการกระจายตัวแบบเกาส์เซียน (Gaussian normal distribution) รอบจุดเริ่มต้น เมื่อเวลาเพิ่มขึ้นอนุภาคจะแพร่ออกจากจุดเริ่มต้นส่งผลให้เกิดการ

สูญเสียการกระจายตัวดังกล่าว ทำให้การกระจายตัวของอนุภาคจะอยู่ในรูปของค่าเฉลี่ยกำลังสอง

$$\langle [x(t) - x(0)]^2 \rangle = \frac{1}{N_0} \int x^2 N(x, t) dx \quad (2.20)$$

แทนสมการ 2.19 ในสมการ 2.20 จัดรูปแล้วอินทิเกรต

$$\langle [x(t) - x(0)]^2 \rangle = 2Dt \quad (2.21)$$

จากสมการ 2.21 สามารถนำมาประยุกต์โดยให้ช่วงเวลา t มีขนาดใหญ่เมื่อเทียบกับเวลาเฉลี่ยระหว่างการชนกันของอนุภาคและพิจารณาในแบบ 3 มิติจะได้สมการ (

$$D = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\langle [r(t) - r(0)]^2 \rangle}{6t} \quad (2.22)$$

ระยะทางเฉลี่ยกำลังสองหรือ *MSD* เป็นการวัดทางสถิติของปริมาณที่ใช้วิเคราะห์ว่าพลศาสตร์ของอนุภาคมีลักษณะการเคลื่อนที่เป็นอย่างไรโดยแปลผลออกมาทางกายภาพ เช่น อนุภาคเคลื่อนอย่างอิสระ เคลื่อนที่โดยถูกหน่วง เคลื่อนที่แบบมีจังหวะเวลาหน่วงจากปัจจัยภายนอก หรือปฏิสัมพันธ์ของอนุภาคเอง เป็นต้น *MSD* คำนวณได้จากความเบี่ยงเบนของตำแหน่งของอนุภาคที่เทียบกับตำแหน่งอ้างอิงเมื่อเวลาเปลี่ยนแปลงไป ดังสมการ 2.23

$$MSD(t) = [r(t) - r(0)]^2 \quad (2.23)$$

เมื่อ $r(t)$ คือ ตำแหน่งของอนุภาคที่เวลา t และ $r(0)$ คือ ตำแหน่งของอนุภาคที่เวลาเริ่มต้น

2.5.4 เลขทรานสเฟอเรนซ์

เลขทรานสเฟอเรนซ์ (transference number) ของไอออนบวก (t_+) และเลขทรานสเฟอเรนซ์ของไอออนลบ (t_-) เป็นอัตราส่วนการนำพา (mobility) ของไอออนบวก (หรือของไอออนลบในกรณีของ t_-) ต่อการนำพาของไอออนทั้งหมดในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ [35] ดังสมการ 2.24 และ 2.25 โดยผลรวมของ t_+ และ t_- มีค่าเท่ากับ 1 ดังสมการ 2.26

$$t_+ = \frac{\mu_+}{\mu_+ + \mu_-} = \frac{\sigma_+}{\sigma_+ + \sigma_-} = \frac{D_+}{D_+ + D_-} \quad (2.24)$$

$$t_- = \frac{\mu_-}{\mu_+ + \mu_-} = \frac{\sigma_-}{\sigma_+ + \sigma_-} = \frac{D_-}{D_+ + D_-} \quad (2.25)$$

$$t_+ + t_- = 1 \quad (2.26)$$

เมื่อ μ_+ คือ การนำพาของไอออนบวก

μ_- คือ การนำพาของไอออนลบ

σ_+ คือ ค่าการนำไฟฟ้าของไอออนบวก (S/m)

σ_- คือ ค่าการนำไฟฟ้าของไอออนลบ (S/m)

D_+ คือ สัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนบวก (m^2/s)

D_- คือ สัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนลบ (m^2/s)

ในกรณีที่สารละลายอิเล็กโทรไลต์มีอัตราส่วนของจำนวนไอออนบวกต่อไอออนลบเป็น 1:2 (dicationic ionic liquids, DILs) เลขทรานสเฟอร์เรนซ์ของไอออนบวก t_+ และเลขทรานสเฟอร์เรนซ์ของไอออนลบ t_- สามารถคำนวณได้ดังสมการ 2.27 [36]

$$t_+ = \frac{D_+}{D_+ + 2D_-} \quad \text{และ} \quad t_- = \frac{2D_-}{D_+ + 2D_-} \quad (2.27)$$

โดยทั่วไปเลขทรานสเฟอร์เรนซ์ของไอออนบวก t_+ มีค่าน้อยกว่าเลขทรานสเฟอร์เรนซ์ของไอออนลบ t_- เนื่องจากขั้นตอนการละลายแรกของไอออนบวกมีตัวทำละลายล้อมรอบ โครงสร้างการละลายของไอออนบวกจึงมีขนาดใหญ่กว่าโครงสร้างการละลายของไอออนลบ ส่งผลให้เคลื่อนที่ได้ช้า

2.5.4 ค่าการนำไฟฟ้าของไอออน

การนำไฟฟ้าของไอออน (ionic conductivity, σ) มีความสำคัญต่อประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ทั้งด้านเคมีและวิศวกรรมเคมี โดยวัดความสามารถในการส่งผ่านกระแสไฟฟ้าของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ การนำไฟฟ้าจะเกิดขึ้นได้เมื่อไอออนเคลื่อนที่หรือถ่ายโอนไปยังขั้วที่มีประจุตรงข้ามกับประจุไอออน ความสามารถในการเคลื่อนที่ของไอออนขึ้นอยู่กับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ โดยทั่วไปสารละลายที่มีไอออนที่สามารถเคลื่อนที่ได้เร็ว สารละลายนั้นมักนำไฟฟ้าได้ดี [37,38] ค่าการนำไฟฟ้าของไอออนจากการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลคำนวณได้จากสมการของเนินสต์-ไอน์สไตน์ (Nernst-Einstein) ดังสมการ 2.28

$$\sigma = \frac{e^2}{Vk_B T} (n_+ q_+^2 D_+ + n_- q_-^2 D_-) \quad (2.28)$$

เมื่อ σ คือ ค่าการนำไฟฟ้าของไอออนในสารละลาย (S/m)

e คือ ค่าประจุไฟฟ้า (C)

- V คือ ปริมาตรของกล่องจำลอง (l)
- k_B คือ ค่าคงที่ของบ็อลทซ์มันเท่ากับ 1.380×10^{-23} (J/K)
- T คือ อุณหภูมิ (K)
- n_+ คือ จำนวนไอออนบวก
- n_- คือ จำนวนไอออนลบ
- q_+ คือ ประจุของไอออนบวก (C)
- q_- คือ ประจุของไอออนลบ (C)
- D_+ คือ สัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนบวก (m^2/s)
- D_- คือ สัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนลบ (m^2/s)

2.5 ค่าการนำไฟฟ้าของไอออนที่ได้จากการทดลอง

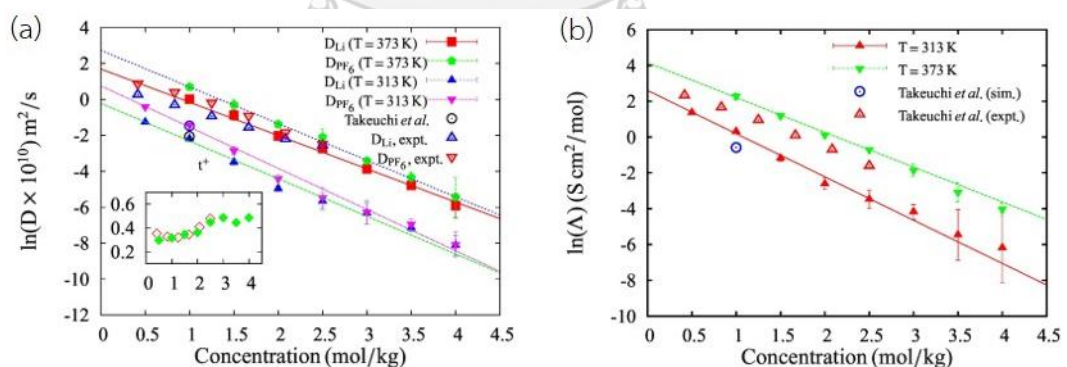
ค่าการนำไฟฟ้าของไอออนที่ได้จากการทดลองสามารถคำนวณจากค่าความต้านทานในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ได้จากการทดลองด้วยเทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปีเชิงไฟฟ้าเคมี (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) ดังสมการ 2.29

$$\sigma = \frac{l}{AR} \quad (2.29)$$

- เมื่อ σ คือ ค่าการนำไฟฟ้าของไอออนในสารละลาย (S/m)
- l คือ ระยะห่างระหว่างขั้วไฟฟ้าหรือความหนาของแผ่นกั้น (m)
- A คือ พื้นที่หน้าตัดของขั้วไฟฟ้า (m^2)
- R คือ ค่าความต้านทาน (Ω)

2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

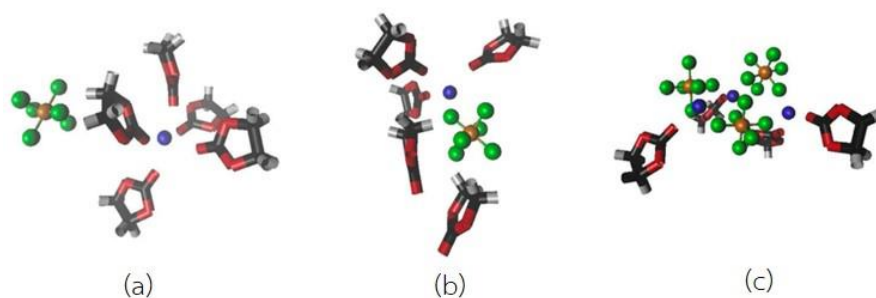
Mynam และคณะ [39] ศึกษาผลของความเข้มข้นต่อโครงสร้างการละลายและสมบัติการเคลื่อนที่ จากการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ lithium hexafluorophosphate (LiPF_6) ในตัวทำละลาย propylene carbonate (PC) ของแบตเตอรี่ลิเทียม ไอออนที่มีความเข้มข้น 0.5 ถึง 4.0 mol/kg อุณหภูมิ 313 K และ 373 K จากรูปที่ 2.8 (a) พบว่าเมื่อความเข้มข้นสารละลายอิเล็กโทรไลต์เพิ่มขึ้น สัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนลิเทียม Li^+ และไอออนลบ PF_6^- ลดลง ทั้งสองอุณหภูมิ ซึ่งสอดคล้องกับการทดลองของ Takeuchi และคณะ [40] จากรูปที่ 2.8 (b) เมื่อความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์เพิ่มขึ้น ค่าการนำไฟฟ้าของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ลดลง เนื่องจากความหนืดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์เพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนลิเทียม Li^+ และไอออนลบ PF_6^- ส่งผลให้ประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ลดลง



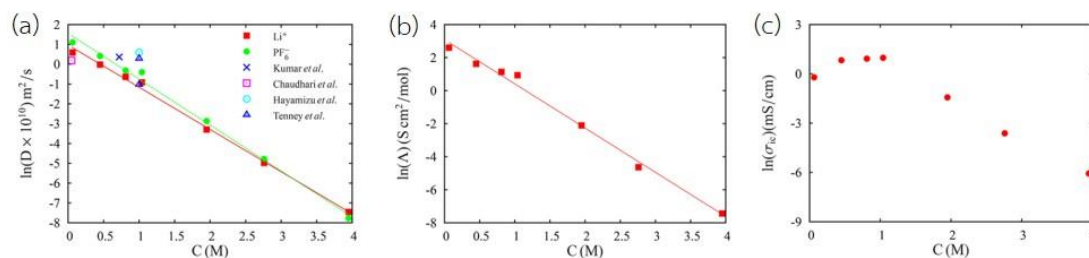
รูปที่ 2.8 (a) สัมประสิทธิ์การแพร่ และ (b) ค่าการนำไฟฟ้าของไอออน ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ PC- LiPF_6 ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ที่อุณหภูมิ 313 K และ 373 K [39]

Ravikumar และคณะ [19] ศึกษาผลของความเข้มข้นต่อโครงสร้างการละลายและการถ่ายโอนของไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ด้วยเทคนิคการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล โดยโปรแกรมที่ใช้

คือ large-scale atomic/molecular massively parallel simulator (LAMMPS) สารละลาย อิเล็กโทรไลต์ประกอบด้วยเกลือ LiPF_6 ในตัวทำละลาย ethylene carbonate (EC) ที่ความเข้มข้น 0.06-4 M อุณหภูมิ 330 K และความดัน 1 atm จากการจำลองพบว่าโครงสร้างการละลายของ ไอออนลิเทียม Li^+ ขึ้นอยู่กับความเข้มข้น ที่ความเข้มข้นเกลือต่ำ ๆ LiPF_6 -EC มีการรวมตัว (association) ของคู่อิออนแบบ solvent-separated ion pair โดยไอออนลิเทียม Li^+ และไอออนลบ PF_6^- แยกจากกัน โดยมีตัวทำละลาย EC ล้อมรอบ เมื่อความเข้มข้นสูงขึ้น การรวมตัวของคู่อิออนแบบ solvent-separated ion pair ลดลง และเกิดการรวมกลุ่ม (aggregation) ของไอออน ดังรูปที่ 2.9 ความเข้มข้นที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้สัมประสิทธิ์การแพร่ของทั้ง ไอออนลิเทียม Li^+ และ ไอออนลบ PF_6^- ลดลง ดังรูปที่ 2.10 (a) นอกจากนี้ยังส่งผลให้ค่าโมลการนำไฟฟ้าของสารละลาย (molar ionic conductivity) และค่าการนำไฟฟ้าของไอออนลดลง ดังรูปที่ 2.10 (b) และ (c) ตามลำดับ ความเข้มข้น 1 M การนำไฟฟ้าของไอออนมีค่าสูงสุด



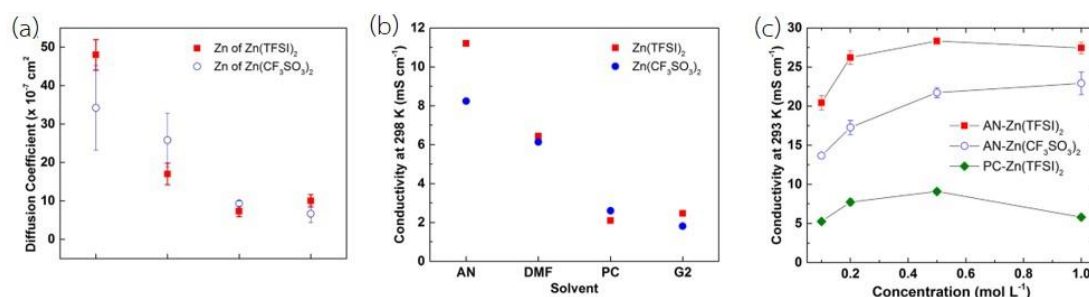
รูปที่ 2.9 ภาพจำลองสุดท้าย (final simulation snapshots) ของ LiPF_6 ในตัวทำละลาย EC ที่ ความเข้มข้น (a) 0.45 M (b) 1.95 M และ (c) 3.95 M [19]



รูปที่ 2.10 ผลของความเข้มข้นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่อ (a) สัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนลิเทียม Li^+ และไอออนลบ PF_6^- (b) ค่าโมลการนำไฟฟ้าของสารละลาย และ (c) ค่าการนำไฟฟ้าไอออน [19]

Han และคณะ [41] ศึกษาโครงสร้างการละลาย สัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนสังกะสี Zn^{2+} และค่าการนำไฟฟ้าของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ โดยใช้แบบจำลอง MD ที่สภาวะ canonical ensemble (NVT) อุณหภูมิ 25°C เป็นเวลา 10 ns สารละลายอิเล็กโทรไลต์ ประกอบด้วย zinc di[bis(trifluoromethylsulfonyl)imide] ($\text{Zn}(\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2)_2$ หรือ $\text{Zn}(\text{TFSI})_2$) และ zinc trifluoromethanesulfonate ($\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ หรือ $\text{Zn}(\text{OTf})_2$) ในตัวทำละลายอินทรีย์ diglyme (G2), PC, acetonitrile (AN) และ N, N-dimethylformamide (DMF) ที่ความเข้มข้น 0.1-0.5 M ผลการจำลองพบว่าเกลือสังกะสี $\text{Zn}(\text{TFSI})_2$ และ $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ ในตัวทำละลาย AN มีสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนสังกะสี Zn^{2+} สูงกว่าตัวทำละลายอื่น ดังรูปที่ 2.11 (a) เนื่องจาก AN มีความหนืดต่ำ นอกจากนี้สัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนสังกะสี Zn^{2+} ในสารละลาย $\text{Zn}(\text{TFSI})_2$ มีค่าสูงกว่าสารละลาย $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ เนื่องจากไอออนสังกะสี Zn^{2+} กับไอออนลบ TFSI^- แยกกันได้ดีในตัวทำละลาย AN ทำให้การถ่ายโอนของไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ดีกว่าเมื่อเทียบกับไอออนลบ OTf^- ส่วนค่าการนำไฟฟ้าของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ความเข้มข้น 0.1 M พบว่าตัวทำละลาย $\text{AN} > \text{DMF} > \text{PC} \geq \text{G2}$ ดังรูปที่ 2.11 (b) ซึ่งสอดคล้องกับสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนสังกะสี Zn^{2+} สำหรับรูปที่ 2.11 (c) แสดงค่าการนำไฟฟ้าของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $\text{AN-Zn}(\text{TFSI})_2$, $\text{AN-Zn}(\text{OTf})_2$, และ

PC-Zn(TFSI)₂ ที่ความเข้มข้นระหว่าง 0.1 – 1.0 M โดยพบว่าค่าการนำไฟฟ้าไอออนของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ AN-Zn(TFSI)₂ มีค่าสูงสุด ซึ่งสอดคล้องกับสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนสังกะสี Zn²⁺

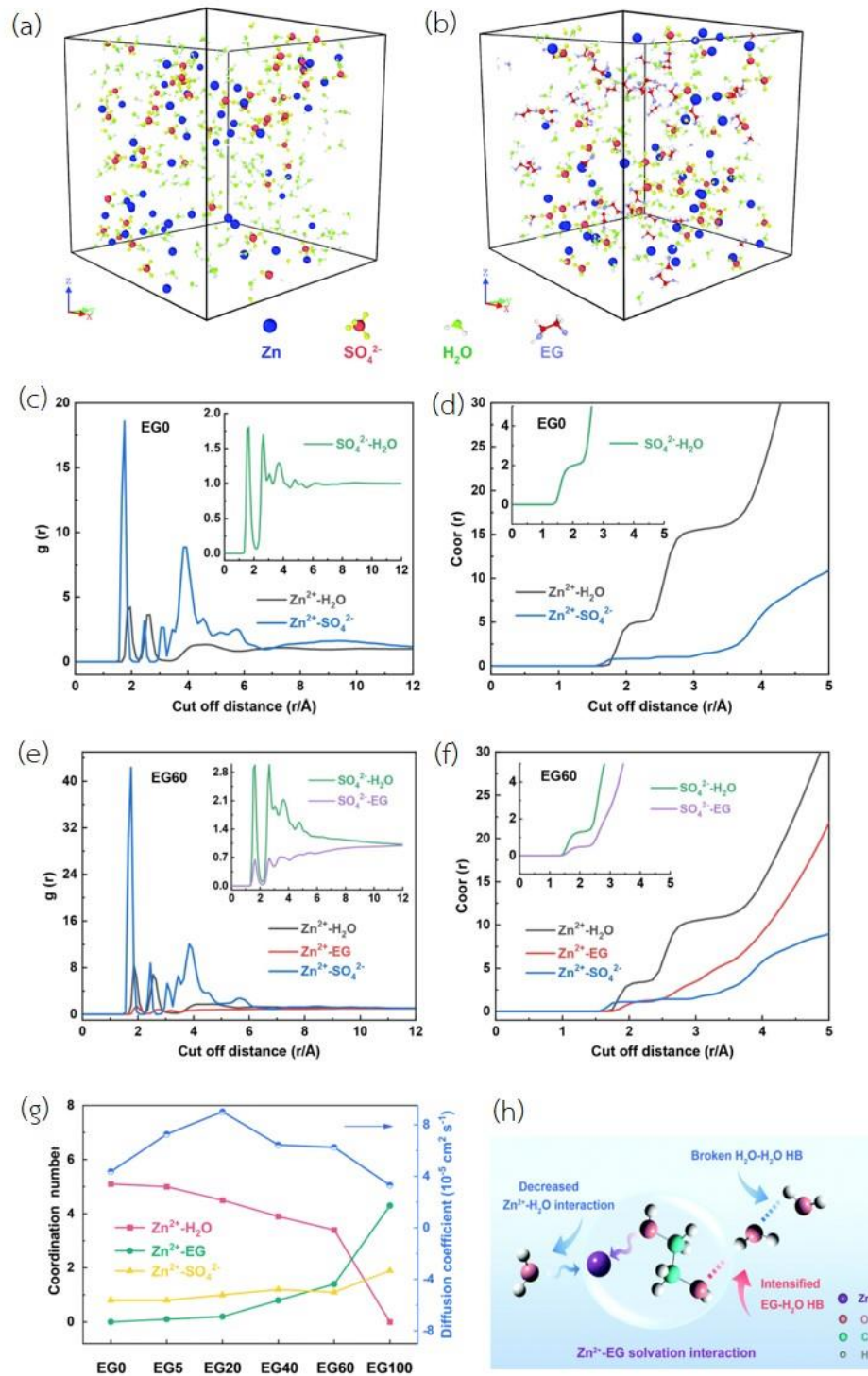


รูปที่ 2.11 (a) สัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนสังกะสี Zn²⁺ (b) ค่าการนำไฟฟ้าของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ Zn(TFSI)₂ และ Zn(OTf)₂ ในตัวทำละลาย AN, DMF, PC และ G2 และ (c) ค่าการนำไฟฟ้าของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ AN-Zn(TFSI)₂, AN-Zn(OTf)₂, และ PC-Zn(TFSI)₂ ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ [41]

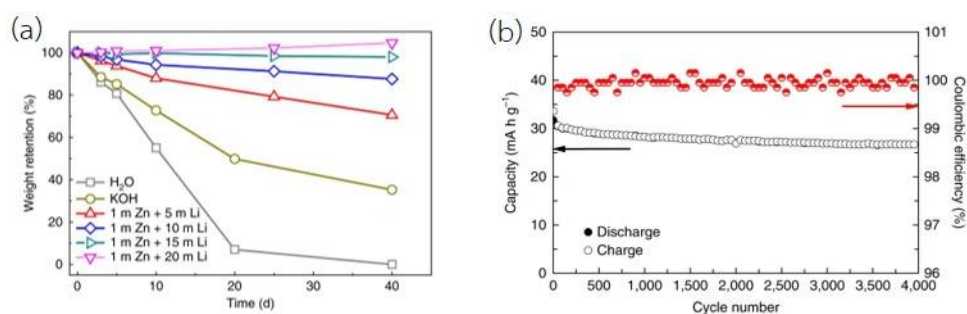
Chang และคณะ [11] ศึกษาสารละลายอิเล็กโทรไลต์ไฮบริดฐานน้ำที่ประกอบด้วย zinc sulfate (ZnSO₄) ที่ความเข้มข้น 2 M และน้ำ (H₂O) ผสม ethylene glycol (EG) ในอัตราส่วน 0% (EG0), 5% (EG5), 20% (EG20), 40% (EG40), 60% (EG60), และ 100% (EG100) รูปที่ 2.12 (a) และ (b) แสดงภาพการจำลองสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ไม่ผสมและผสม EG ตามลำดับ รูปที่ 2.12 (c) และ (e) แสดง RDF ของระบบสารละลายที่ไม่มี EG (EG0) และผสม EG 60% (EG60) ตามลำดับ RDF ของ Zn²⁺-SO₄²⁻ ของระบบ EG60 ปรากฏจุดยอดแรกที่สูงกว่าระบบ EG0 ซึ่งบ่งชี้ว่าการเพิ่มสารผสม EG ส่งผลให้อันตรกิริยาระหว่างไอออนสังกะสี Zn²⁺ กับไอออนลบ SO₄²⁻ เพิ่มขึ้น รูปที่ 2.12 (d) และ (f) แสดง CN ของระบบ EG0 และ EG60 ตามลำดับ การเพิ่มของ EG ในระบบ EG60 ส่งผลให้ CN ของ Zn²⁺-H₂O และ CN ของ SO₄²⁻-H₂O ลดลง บ่งชี้ว่าจำนวนน้ำในโครงสร้างการละลายของไอออนสังกะสี Zn²⁺ ลดลง รูปที่ 2.12 (g) แสดง CN และสัมประสิทธิ์การแพร่ของระบบ

ZnSO₄ ในอัตราส่วน EG ต่อน้ำที่ต่างกัน พบว่าอัตราส่วน EG เพิ่มขึ้น ทำให้ CN ของ Zn²⁺-EG เพิ่มขึ้น และ CN ของ Zn²⁺-H₂O ลดลง บ่งชี้ว่าโมเลกุล EG สามารถจัดเรียงตัวในชั้นการละลายแรกของ Zn²⁺ แทนที่โมเลกุลน้ำได้ สัมประสิทธิ์การแพร่ที่อัตราส่วน EG20 มีค่าสูงสุดเมื่อเทียบกับอัตราส่วนอื่น ๆ อย่างไรก็ตามอัตราส่วน EG ที่เพิ่มขึ้นจะมีผลกระทบต่อชั้นการละลายแรกระหว่างไอออนสังกะสี Zn²⁺ กับน้ำ ดังรูปที่ 2.12 (h)

งานวิจัยเชิงทดลองได้รายงานผลของชนิดสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่ออายุการใช้งานของแบตเตอรี่สังกะสี ประสิทธิภาพการอัด-คายประจุ และความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นกับค่าการนำไฟฟ้า Wang และคณะ [42] ศึกษาการปรับปรุงประสิทธิภาพขั้วไฟฟ้าแอโนดของโลหะสังกะสีในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำ โดยใช้เกลือ Zn(TFSI)₂ ที่ความเข้มข้น 1 m โดยที่ m คือ โมลาริตี (molarity, ในหน่วย mol/kg) และ เกลือ lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (LiTFSI) ที่ความเข้มข้น 5, 10, 15, 20 m รูปที่ 2.13 (a) แสดงน้ำหนักที่เหลืออยู่ (weight retention) ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ผสม Zn(TFSI)₂ ที่ความเข้มข้น 1 m และ LiTFSI ที่ความเข้มข้น 5, 10, 15, 20 m จากรูปพบว่าสารละลาย LiTFSI ที่ความเข้มข้นสูง มีน้ำหนักของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เหลืออยู่มากกว่าที่ความเข้มข้นต่ำ สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีความเข้มข้น 20 m ไม่เพียงแต่จะรักษาน้ำหนักของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ แต่ยังมีน้ำหนักเพิ่มขึ้นเล็กน้อย บ่งชี้ได้ว่าสารละลายอิเล็กโทรไลต์ LiTFSI สามารถป้องกันการสูญเสียน้ำในแบตเตอรี่ ช่วยให้แบตเตอรี่มีความทนทานมากขึ้น นอกจากนี้ไม่ทำให้เกิดเดนไดรต์ ทำให้ประสิทธิภาพในการอัด-คายประจุ (coulombic efficiency) ใกล้เคียงร้อยละ 100 และยังมีความจุของแบตเตอรี่คงเหลือ (capacity retention) ร้อยละ 80 ที่ 4000 รอบ ดังรูปที่ 2.13 (b)



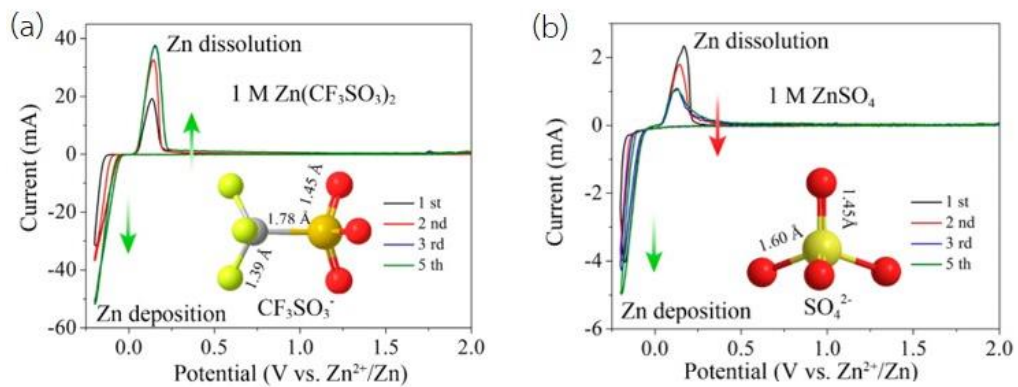
รูปที่ 2.12 (a) ภาพการจำลองสารละลายไอเล็กโทรไลต์ที่ไม่มี EG (b) ภาพการจำลองระบบสารละลายที่มี EG (c) RDF ของระบบ EG0 (d) CN ของระบบ EG0 (e) RDF ของระบบ EG60 (f) CN ของระบบ EG60 (g) CN และสัมประสิทธิ์การแพร่ที่อัตราส่วน EG ต่อน้ำต่าง ๆ (h) กลไกการละลายของ Zn²⁺-EG [11]



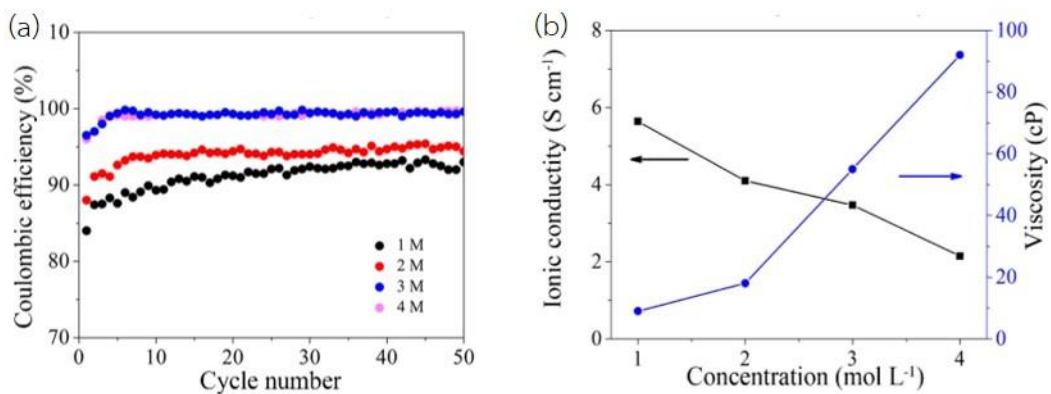
รูปที่ 2.13 (a) น้ำหนักของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เหลืออยู่เทียบกับเวลาที่ความเข้มข้นของเกลือ LiTFSI ต่าง ๆ และ (b) ประสิทธิภาพในการอัด-คายประจุและความจุของแบตเตอรี่คงเหลือในสารละลายผสม Zn(TFSI)₂ 1 m + LiTFSI 20 m [42]

Zeng และคณะ [12] ศึกษาผลของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่อประสิทธิภาพการอัด-คายประจุของแบตเตอรี่สังกะสีไอออน สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ศึกษา ได้แก่ สารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO₄ และ Zn(OTf)₂ โดยใช้ความเข้มข้นของสารละลาย Zn(OTf)₂ ที่ 1.0, 2.0, 3.0 และ 4.0 M ในแบตเตอรี่สังกะสีไอออนโดยใช้ ZnMn₂O₄/carbon เป็นวัสดุแคโทด รูปที่ 2.14 แสดง cyclic voltammograms ของ Zn(OTf)₂ และ ZnSO₄ ที่ความเข้มข้น 1.0 M ในอัตราความต่างศักย์ที่เพิ่มขึ้น 0.5 mVs⁻¹ สารละลายอิเล็กโทรไลต์ Zn(OTf)₂ ให้กระแสสูงกว่าสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO₄ แสดงให้เห็นว่าสารละลายอิเล็กโทรไลต์ Zn(OTf)₂ มีการสะสม/การละลายของสังกะสีและปฏิกิริยาผันกลับดีกว่าสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO₄ เนื่องจากไอออนลบ OTf⁻ มีขนาดใหญ่กว่าไอออนลบ SO₄²⁻ ทำให้โมเลกุลของน้ำที่อยู่ล้อมรอบไอออนสังกะสี Zn²⁺ มีจำนวนลดลง ส่งผลให้การเคลื่อนที่ของไอออนสังกะสี Zn²⁺ ดีขึ้น เมื่อความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ Zn(OTf)₂ เพิ่มขึ้น ประสิทธิภาพการอัด-คายประจุเพิ่มขึ้น ดังแสดงใน รูปที่ 2.15 (a) เนื่องจากที่ความเข้มข้นสูงมีสัดส่วนโมเลกุลน้ำลดลงทำให้ผลกระทบและปฏิกิริยาข้างเคียงที่เกิดจากน้ำน้อยลง อย่างไรก็ตามเมื่อความเข้มข้นสูงขึ้นทำให้ความหนืดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์เพิ่มขึ้น ค่าการนำไฟฟ้าของไอออนจึงลดลง ดังแสดงในรูปที่ 2.15 (b) นอกจากนี้ยังได้วิเคราะห์เกี่ยวกับโครงสร้างการละลายของ

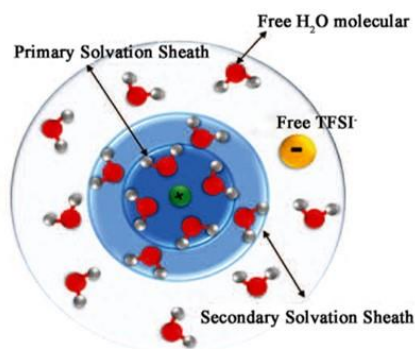
สารละลายอิเล็กโทรไลต์ $\text{Zn}(\text{TFSI})_2$ การมีไอออนลบ TFSI^- ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์จำนวนมากสามารถลดจำนวนโมเลกุลของน้ำที่ล้อมรอบไอออนสังกะสี Zn^{2+} ซึ่งช่วยลดการเกิดโครงสร้างการละลายที่ว่องไวของโมเลกุลน้ำในขั้นการละลายแรกของไอออนสังกะสีได้ ดังรูปที่ 2.16



รูปที่ 2.14 Cyclic voltammogram ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (a) $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ หรือ $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (1 M, pH = 4.0) และ (b) ZnSO_4 (1 M, pH = 4.9) [12]



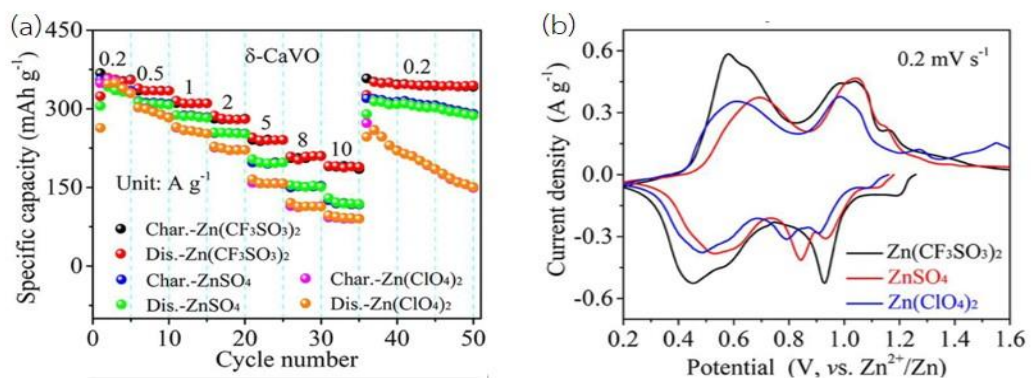
รูปที่ 2.15 (a) ประสิทธิภาพการอัด-คายประจุเทียบกับจำนวนรอบการใช้งานเมื่อใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ ที่มีความเข้มข้น 1, 2, 3, และ 4 M และ (b) ค่าการนำไฟฟ้าของไอออนกับความหนืดที่ความเข้มข้น 1, 2, 3, และ 4 M [12]



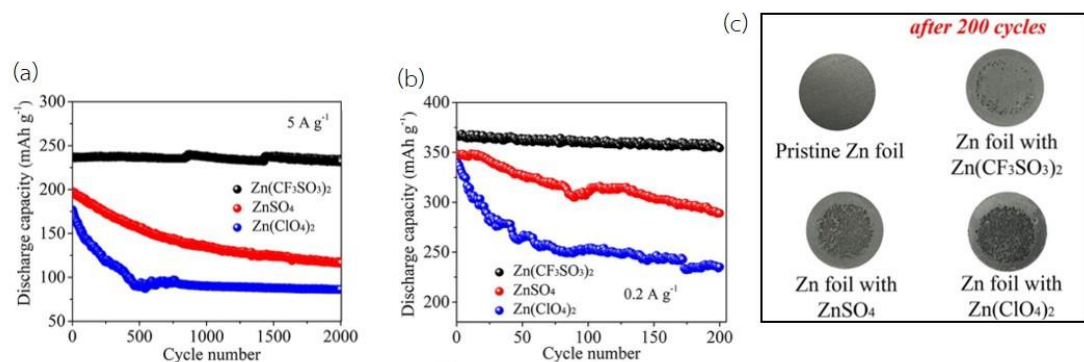
รูปที่ 2.16 โครงสร้างการละลายของไอออนสังกะสี Zn^{2+} ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำที่มีไอออนลบ $TFSI^-$ [12]

Zhou และคณะ [43] ศึกษาประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมีของเซลล์เหรียญโดยใช้ขั้วไฟฟ้าแอโนดเป็นแผ่นฟอยล์โลหะสังกะสี ขั้วแคโทดเป็นแคลเซียมวานาเดตไฮเดรต ($Ca_{0.23}V_2O_5 \cdot 0.95H_2O$) และสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ คือ $ZnSO_4$, $Zn(OTf)_2$ และ $Zn(ClO_4)_2$ ที่ความเข้มข้น 3 M ความหนาแน่นกระแส (current density) อยู่ระหว่าง 0.2 ถึง 10 A/g รูปที่ 2.17 (a) แสดงให้เห็นว่า specific capacity เมื่อใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ $Zn(OTf)_2$ สูงกว่าระบบที่ใช้ $ZnSO_4$ และ $Zn(ClO_4)_2$ ที่ทุกความหนาแน่นกระแส ตั้งแต่รอบที่ 0 จนถึงรอบที่ 35 เมื่อป้อนความหนาแน่นกระแสกลับไปเป็น 0.2 A/g ในรอบที่ 36 จนถึงรอบที่ 50 พบว่า specific capacity ของ $Zn(OTf)_2$ ลดลงเพียงเล็กน้อย ในขณะที่การใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ $ZnSO_4$ และสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $Zn(ClO_4)_2$ ลดลงอย่างรวดเร็ว จากรูปที่ 2.17 (b) แสดง cyclic voltammetry ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $ZnSO_4$, $Zn(ClO_4)_2$ และ $Zn(OTf)_2$ จากรูปพบว่า $Zn(OTf)_2$ มีจุดยอดของความหนาแน่นกระแสต่ำสุดและสูงสุดเมื่อเปรียบเทียบกับสารละลายอื่น แสดงว่าเกิดปฏิกิริยารีดักชันและออกซิเดชันได้ดี ตามลำดับ นอกจากนี้ยังมีจุดยอดของการเกิดปฏิกิริยารีดักชันและออกซิเดชันที่ความต่างศักย์ใกล้เคียงกัน รวมทั้งพื้นที่รวมภายในกราฟของปฏิกิริยารีดักชันและออกซิเดชันมากที่สุด บ่งชี้ว่าการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับรวดเร็ว เนื่องจากโครงสร้างของไอออนลบ OTf^- สามารถช่วยลด

จำนวนโมเลกุลน้ำที่ล้อมรอบไอออนสังกะสี Zn^{2+} ส่งผลให้การถ่ายโอนประจุเพิ่มขึ้นและเร็วขึ้น จาก รูปที่ 2.18 (a) และรูปที่ 2.18 (b) แสดง cycling performances ที่ 5.0 A/g และ 2.0 A/g ตามลำดับ เมื่อจำนวนรอบการใช้งานเพิ่มขึ้น discharge capacity ของ $Zn(OTf)_2$ ลดลงเพียงเล็กน้อย ในทางตรงข้ามระบบของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $ZnSO_4$ และ $Zn(ClO_4)_2$ ลดลงอย่างรวดเร็ว เนื่องจาก เกิดเดนไดรต์บริเวณพื้นผิวของพอลิสังกะสี ดังรูปที่ 2.18 (c)



รูปที่ 2.17 (a) Specific capacity (b) Cyclic voltammetry ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $ZnSO_4$, $Zn(ClO_4)_2$ และ $Zn(OTf)_2$ (หรือ $Zn(CF_3SO_3)_2$) [43]

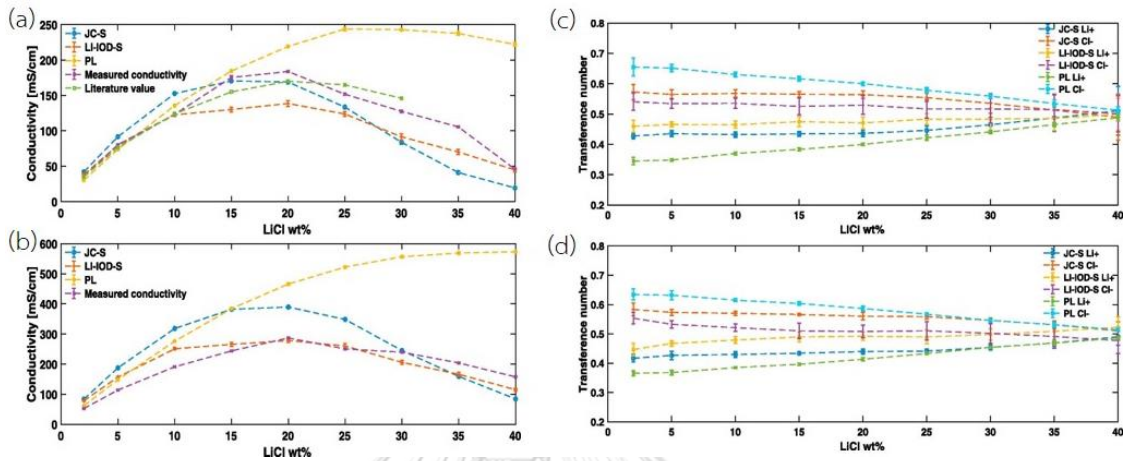


รูปที่ 2.18 Cycling performance ที่ (a) 0.2 A/g และ (b) 5 A/g และ (c) เดนไดรต์ (จุดสีดำ) บน แผ่นสังกะสีพอยล์ [43]

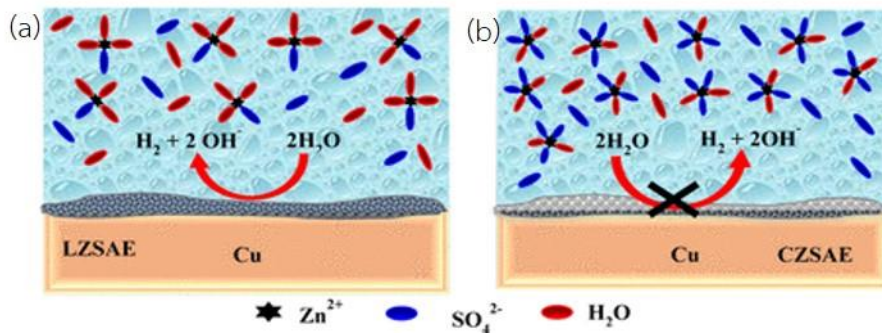
Yllö และคณะ [44] ศึกษาสนามของแรงลิเทียมคลอไรด์ (lithium chloride, LiCl) ที่แตกต่างกัน คือ JC-S, LI-IOD-S และ PL ในตัวทำละลายน้ำ SPC/E เพื่อคำนวณค่าการนำไฟฟ้าของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ LiCl ที่ความเข้มข้นระหว่างร้อยละ 2 ถึง 40 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 20°C และ 50°C และเปรียบเทียบผลการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลกับผลการทดลอง จากรูปที่ 2.19 พบว่า ที่อุณหภูมิ 20°C ค่าการนำไฟฟ้าของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ LiCl จากสนามของแรงชนิด JC-S มีค่าใกล้เคียงกับการทดลองและงานวิจัยของ J. R. Rumble [45] ในทุกช่วงความเข้มข้น ที่อุณหภูมิ 50°C สนามของแรงชนิด LI-IOD-S ให้ค่าการนำไฟฟ้าของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ LiCl ที่สอดคล้องกับผลการทดลอง สนามของแรงชนิด PL ที่ทั้งสองอุณหภูมิให้ค่าการนำไฟฟ้าของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ LiCl สูงเกินไป เนื่องจากในแบบจำลองไอออนลิเทียม Li^+ และไอออนคลอไรด์ Cl^- ถูกลดขนาดลง ทำให้ปฏิสัมพันธ์ระหว่างตัวถูกละลายกับตัวทำละลายไม่แข็งแรง นอกจากนี้ยังพบว่าค่าการถ่ายโอน (transference number) ของทั้ง Li^+ และ Cl^- มีค่าใกล้เคียงกันเมื่อความเข้มข้นสูงขึ้น และไม่ขึ้นกับชนิดสนามของแรงที่ใช้ในการจำลอง

Olbasa และคณะ [46] ปรับปรุงประสิทธิภาพ plating/stripping ของสังกะสีโดยใช้เซลล์ $\text{Zn}||\text{Cu}$ ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO_4 และสารเติมแต่ง MnSO_4 โดยเปรียบเทียบสารละลายอิเล็กโทรไลต์ความเข้มข้น $4.2 \text{ M ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 0.1 \text{ M MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (CZSAE) กับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ความเข้มข้น $2 \text{ M ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 0.1 \text{ M MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (LZSAE) ในการทดสอบใช้ทองแดงเปลือยเป็นตัวรับกระแส (current collector) ผลการทดลองพบว่า CZSAE มีรอบการใช้งานมากกว่า 1000 ชั่วโมง ค่าเฉลี่ยประสิทธิภาพในการอัด-คายประจุ (average coulombic efficiency, ACE) ประมาณ 99.21 % ในขณะที่ LZSAE มี ACE ประมาณ 97.54 % การใช้สารเติมแต่ง MnSO_4 ทำให้สารละลายอิเล็กโทรไลต์มีประสิทธิภาพมากขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจากการ

ทำงานร่วมกันของโครงสร้างการละลายที่เป็นเอกลักษณ์ร่วมกับการรวมกลุ่มของคู่ออน แสดงดังรูปที่ 2.20



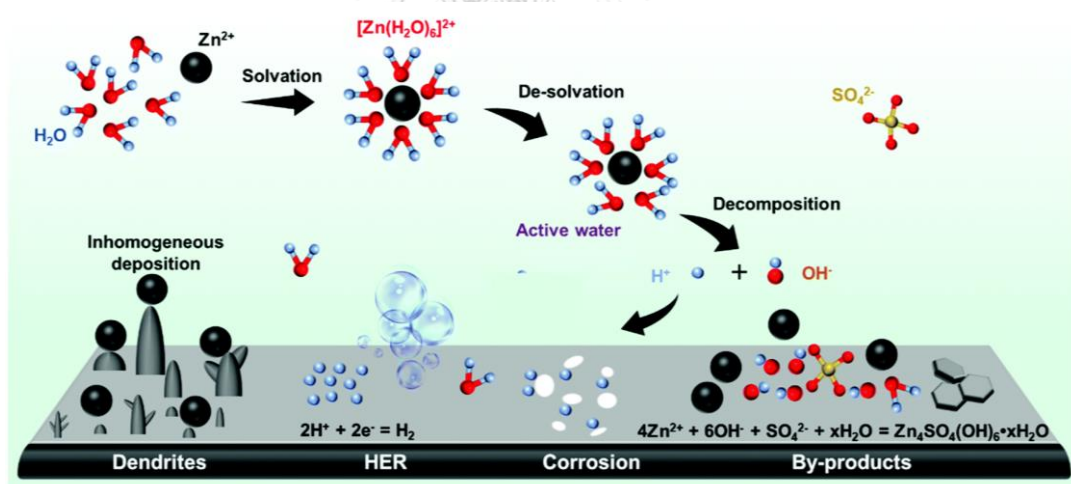
รูปที่ 2.19 ค่าการนำไฟฟ้าของไอออนจากการทดลองและแบบจำลองของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ LiCl ที่อุณหภูมิ (a) 20°C และ (b) 50°C และ เลขการถ่ายโอนของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ LiCl ที่อุณหภูมิ (a) 20°C และ (d) 50°C [44]



รูปที่ 2.20 โครงสร้างการละลายในระหว่างการชุบ Zn บนพื้นผิว Cu โดยใช้ (a) LZSAE และ (b) CZSAE [46]

Jin และ คณะ [4] ศึกษาโครงสร้างการละลายของไอออนสังกะสี Zn^{2+} ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์สำหรับ ZIBs จากการศึกษาพบว่าไอออนสังกะสี Zn^{2+} รวมกลุ่มกับโมเลกุลน้ำ 6 โมเลกุลเป็นโครงสร้างการละลาย เมื่อโครงสร้างการละลายของไอออนสังกะสี Zn^{2+} สูญเสียโมเลกุล

น้ำ (desolvation) โมเลกุลน้ำที่จัดเรียงตัวในชั้นการละลายแรกของไอออนสังกะสี Zn^{2+} จะมีความว่องไวและสามารถเกิดการสลายตัว (dissociation) เป็นไฮโดรเจนไอออน (H^+) และไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) ทำให้บริเวณรอยต่อ (interface) ระหว่างสารละลายอิเล็กโทรไลต์กับขั้วไฟฟ้าสังกะสี เกิดแก๊สไฮโดรเจน (hydrogen evolution reaction, HER) การกัดกร่อน (corrosion) ของขั้วไฟฟ้า การเกิดเดนไดรต์ (dendrite) หรือผลิตภัณฑ์พลอยได้ แสดงดังรูปที่ 2.21 การปรับเปลี่ยนโครงสร้างการละลายของไอออนสังกะสี Zn^{2+} ด้วยการใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีความเข้มข้นสูง การใช้ตัวทำละลายยูเทคติกแบบลึก (deep eutectic solvents) การใช้ของเหลวไอออนิก (ionic liquids) หรือการใส่สารเติมแต่ง เป็นต้น พบว่าสามารถช่วยลดปัญหาดังกล่าวได้ นอกจากนี้ยังช่วยเพิ่มเสถียรภาพของขั้วไฟฟ้าสังกะสี ประสิทธิภาพคุลอมบ์ และอายุการใช้งานของ ZIBs



รูปที่ 2.21 กระบวนการเกิดโครงสร้างการละลายของไอออนสังกะสี Zn^{2+} และปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบริเวณรอยต่อระหว่างสารละลายอิเล็กโทรไลต์กับขั้วไฟฟ้าสังกะสี [4]

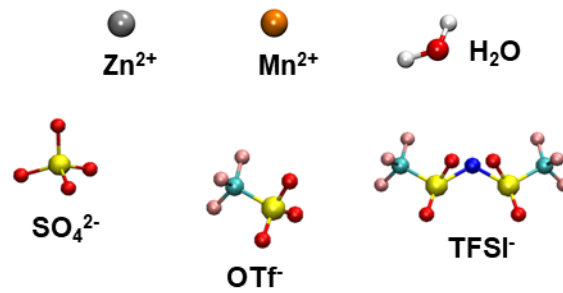
บทที่ 3

วิธีดำเนินงานวิจัย

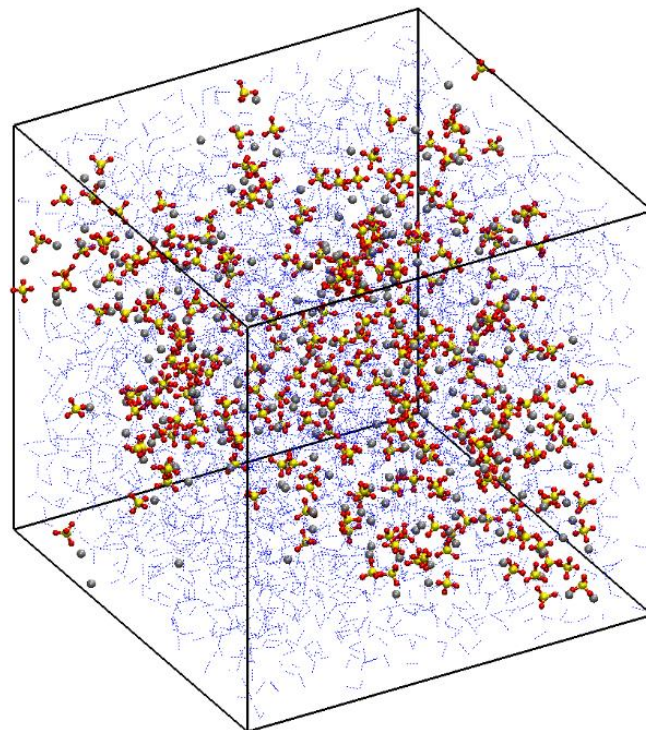
3.1 การจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล

3.1.1 ระบบจำลอง

เกลือสังกะสี 3 ชนิด ได้แก่ คือ zinc sulphate (ZnSO_4), zinc trifluoromethanesulfonate ($\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$) หรือ $\text{Zn}(\text{OTf})_2$, และ zinc(II) bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ($\text{Zn}(\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2)_2$ หรือ $\text{Zn}(\text{TFSI})_2$) สารเติมแต่งที่ใช้คือ manganese sulfate (MnSO_4) เมื่ออยู่ในตัวทำละลายน้ำ (H_2O) เกลือสังกะสี ZnSO_4 , $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ และ $\text{Zn}(\text{TFSI})_2$ แตกตัวให้อิออนบวกสังกะสี Zn^{2+} และอิออนลบ SO_4^{2-} , OTf^- และ TFSI^- ตามลำดับ สารเติมแต่ง MnSO_4 แตกตัวเป็นอิออนบวกแมงกานีส Mn^{2+} และอิออนลบ SO_4^{2-} ดังรูปที่ 3.1 การจำลองระบบสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำ ZnSO_4 , $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ และ $\text{Zn}(\text{TFSI})_2$ ดำเนินการที่ความเข้มข้น 0.1, 0.5, 1.0 และ 2.0 M เพื่อศึกษาผลของชนิดเกลือและความเข้มข้นที่มีต่อสมบัติเชิงโครงสร้าง (structural properties) สมบัติเชิงพลวัต (dynamic properties) และค่าการนำไฟฟ้าของอิออน (ionic conductivity) สำหรับผลของสารเติมแต่งต่อสมบัติดังกล่าวนั้นทำการจำลองในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำ ZnSO_4 เท่านั้น ความเข้มข้นของ MnSO_4 ที่ใช้คือ 0.1 M ตารางที่ 3.1 สรุประบบการจำลองที่ดำเนินการทั้งหมดในงานวิจัยนี้ รูปที่ 3.2 แสดงตัวอย่างระบบการจำลอง



รูปที่ 3.1 ไอออนที่ใช้ในการจำลองและโมเลกุลน้ำ สีเทาคืออะตอมสังกะสี (Zn) สีส้มคืออะตอมแมงกานีส (Mn) สีเหลืองคืออะตอมซัลเฟอร์ (S) สีแดงคืออะตอมออกซิเจน (O) สีฟ้าคืออะตอมคาร์บอน (C) สีชมพูคืออะตอมฟลูออรีน (F) สีน้ำเงินคืออะตอมไนโตรเจน (N) สีขาวคืออะตอมไฮโดรเจน (H)



รูปที่ 3.2 ตัวอย่างระบบจำลองของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำ ZnSO₄ ที่ความเข้มข้น 2.0 M สีของอะตอมเหมือนรูปที่ 3.1 เส้นประสีน้ำเงินแทนพันธะไฮโดรเจนของน้ำ

ตารางที่ 3.1 ระบบจำลองทั้งหมด ความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์และจำนวนไอออน/โมเลกุลในระบบ

| สารละลาย อิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำ | ความเข้มข้น (M) | จำนวนไอออน/โมเลกุล | | | |
|--|--------------------|--------------------|------------------|-------------------------------|------------------|
| | | Zn ²⁺ | Mn ²⁺ | SO ₄ ²⁻ | H ₂ O |
| ZnSO ₄ | 0.1 | 13 | 0 | 13 | 7,421 |
| | 0.5 | 65 | 0 | 65 | 7,463 |
| | 1.0 | 130 | 0 | 130 | 7,411 |
| | 2.0 | 260 | 0 | 260 | 7,271 |
| Zn(OTf) ₂ | 0.1 | 13 | 0 | 26 | 6,952 |
| | 0.5 | 65 | 0 | 130 | 6,449 |
| | 1.0 | 130 | 0 | 260 | 6,509 |
| | 2.0 | 260 | 0 | 520 | 5,712 |
| Zn(TFSI) ₂ | 0.1 | 13 | 0 | 26 | 6,863 |
| | 0.5 | 65 | 0 | 130 | 5,987 |
| | 1.0 | 130 | 0 | 260 | 5,959 |
| | 2.0 | 260 | 0 | 520 | 4,485 |
| ZnSO ₄ + 0.1 M MnSO ₄ | 0.1 | 13 | 13 | 26 | 6,958 |
| | 0.5 | 65 | 13 | 78 | 6,727 |
| | 1.0 | 130 | 13 | 143 | 6,411 |
| | 2.0 | 260 | 13 | 273 | 5,813 |

3.1.2 โปรแกรมที่ใช้ในการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล

- GROningen MAchine for Chemical Simulations (Gromacs) เป็นโปรแกรมที่ใช้จำลองพลศาสตร์ของโมเลกุลที่ได้รับความนิยม [47,48] ในงานวิจัยนี้ใช้ Gromacs รุ่น 5.0.4 ซึ่งถูกติดตั้งบนระบบคอมพิวเตอร์สมรรถนะสูง (high performance computer, HPC) HPC มีความสามารถในการประมวลผลแบบขนาน (parallel processing) และประมวลผลที่มีความซับซ้อนเชิงข้อมูลและตัวเลข
- Material studio เป็นโปรแกรมพื้นฐานสำหรับการสร้างแบบจำลอง
- WinSCP เป็นโปรแกรมเพื่อใช้ในการจัดการไฟล์ข้อมูล เช่น ถ่ายโอนข้อมูล คัดลอกไฟล์ข้อมูล อัปโหลด และดาวน์โหลดระหว่างคอมพิวเตอร์ของผู้วิจัยกับ HPC
- PuTTY เป็นโปรแกรมรับ-ส่งคำสั่งระหว่างคอมพิวเตอร์ของผู้วิจัยกับ HPC
- Visual molecular dynamics (VMD) เป็นโปรแกรมที่แสดงภาพและการเคลื่อนที่ของอนุภาคในระบบจำลอง
- Editpad Lite เป็นโปรแกรมแก้ไขข้อความอเนกประสงค์

3.1.3 ขั้นตอนการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล

- เตรียมไฟล์ป้อนเข้า (input files) 5 ไฟล์ ได้แก่ (1) องค์กรประกอบเริ่มต้น (initial configuration, init.gro) โดยเป็นข้อมูลลำดับอะตอมหรือโมเลกุล และตำแหน่งปริภูมิสามมิติ (x-y-z coordination) (2) ดัชนีอ้างอิงองค์กรประกอบ (index file, index.ndx) โดยเป็นข้อมูลที่รวมรวมการจัดกลุ่มของอะตอมหรือโมเลกุลในองค์กรประกอบเริ่มต้น (3) สนามของแรง (force field, topol.top) โดยเป็นชุดข้อมูลอันตรกิริยา (interaction) ของอนุภาคในระบบ ประกอบด้วยแรงกระทำที่เกี่ยวกับพันธะ (bonded interaction) และ

แรงกระทำที่ไม่เกี่ยวกับพันธะ (non-bonded interaction) การเลือกสนามของแรงที่เหมาะสมเป็นสิ่งสำคัญที่ทำให้ข้อมูลการจำลองมีความแม่นยำและความน่าเชื่อถือ งานวิจัยนี้ใช้สนามของแรง OPLS-AA สำหรับเกลือสังกะสีทุกชนิด [49,50,51,52] และสนามของแรง SCP/E สำหรับโมเลกุลน้ำ [53] (4) ตัวแปรเริ่มต้น (input parameter, input.mdp) โดยเป็นข้อมูลตัวแปรเริ่มต้นที่ใช้ในการจำลอง ในงานวิจัยนี้ใช้สมการการเคลื่อนที่ของโมเลกุลบนพื้นฐานทฤษฎี Leap frog ควบคุมอุณหภูมิโดยใช้ Nose-Hoover [31] และควบคุมความดันโดยใช้ Parrinello-Rahman [54,55] อันตรกิริยาทางไฟฟ้า (electrostatic interaction) สถิตคำนวณด้วยวิธี particle mesh Ewald (PME) [32,33] ที่ความละเอียด 10^{-5} อันตรกิริยาของ Lennard-Jones มีระยะตัด (cut-off) 8 Å การจำลองครั้งแรกดำเนินการที่ภาวะ isothermal-isobaric ensemble หรือ NPT โดยมีความดัน 1 atm เป็นเวลา 1 ns (time step = 0.001 ps, step = 1,000,000) ตามด้วยการจำลองที่ภาวะ canonical ensemble หรือ NVT โดยจำนวนโมเลกุล ปริมาตร และอุณหภูมิคงที่ (298 K) กระทั่งเข้าสู่สภาพสมดุล (equilibrium) สภาพสมดุลนั้นพิจารณาจากชั้นการละลายแรก (first solvation shell) ของไอออนไม่เปลี่ยนแปลงตามเวลา (5) ชุดคำสั่ง (script file, script.sh) เป็นชุดคำสั่งที่ส่งจากคอมพิวเตอร์ผู้วิจัยไปยัง HPC

- นำส่งไฟล์ป้อนเข้าทั้งหมดจากคอมพิวเตอร์ผู้วิจัยไปยัง HPC
- ดำเนินการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลของระบบ เมื่อการจำลองเสร็จสิ้นจะได้ไฟล์ส่งออก (output files) ซึ่งประกอบด้วยข้อมูลทางอุณหพลศาสตร์ของระบบ ข้อมูลตำแหน่งของอนุภาคในระบบที่เวลาใด ๆ งานวิจัยนี้ใช้ไฟล์ 2 ไฟล์ในการวิเคราะห์ข้อมูล คือ (1) องค์กรประกอบสุดท้าย (final configuration, final.gro) โดยเป็นข้อมูลลำดับและตำแหน่งของอะตอมหรือโมเลกุลที่เวลาสุดท้ายหลังจากการจำลองสิ้นสุด และ (2) วิถีเคลื่อนที่ของ

โมเลกุล (trajectory, trajectory.xtc) โดยเป็นข้อมูลตำแหน่งการเคลื่อนที่ของอะตอม หรือโมเลกุลในสามมิติที่เวลาใด ๆ

- วิเคราะห์ผลการจำลอง โดยคำนวณฟังก์ชันการแจกแจงเชิงรัศมี (radial distribution function, RDF) เลขโคออดิเนชัน (coordination number, CN) สัมประสิทธิ์การแพร่ (diffusivity หรือ diffusion coefficient, D) และค่าการนำไฟฟ้าของไอออน (ionic conductivity)

3.2 การทดลองในห้องปฏิบัติการ

3.2.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

- Zinc sulphate heptahydrate ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99 (Kemaus, Australia)
- Zinc trifluoromethanesulfonate ($Zn(CF_3SO_3)_2$ หรือ $Zn(OTf)_2$) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 98 (Aldrich, USA)
- Zinc(II) bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ($Zn(C_2F_5NO_2)_2$ หรือ $Zn(TSFI)_2$) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 95 (Sigma-Aldrich, Switzerland)
- Manganese(II) sulfate ($MnSO_4$) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 98 (Kemaus, Australia)
- น้ำกลั่น

3.2.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

- ขวดแก้วใสสารเคมี (laboratory glass)
- ปีกเกอร์ (beaker)

- กระจกบอทวง (cylinder)
- ไมโครปิเปตต์ (micropipette)
- เหล็กกล้าไร้สนิม (stainless steel)
- แผ่นกั้นโพลีโพรพิลีน (polypropylene separator)
- ลวดทองแดงลอกสารอาบน้ำยาเคลือบ
- ถังมือยาง
- ถุงซีลสุญญากาศ (vacuum sealer bag)
- เครื่องซีลสุญญากาศ
- คอมพิวเตอร์สำหรับวิเคราะห์ค่าทางไฟฟ้า
- Interface 1010E Potentiostat ยี่ห้อ Gamry แสดงในรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.3 Interface 1010E Potentiostat ยี่ห้อ Gamry

3.2.3 ขั้นตอนการทดลอง

- เตรียมสารละลาย ได้แก่ สารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำ $ZnSO_4$, $Zn(OTf)_2$ และ $Zn(TSFI)_2$ ความเข้มข้น 0.1, 0.5, 1.0 และ 2.0 M และสารละลาย $ZnSO_4$ ความเข้มข้น

0.1, 0.5, 1.0 และ 2.0 M ที่ใส่สารเติมแต่ง $MnSO_4$ ความเข้มข้น 0.1 M รูปที่ 3.4 แสดงตัวอย่างของสารละลายที่เตรียม



รูปที่ 3.4 ตัวอย่างสารละลายอิเล็กโทรไลต์

- ประกอบเซลล์ไฟฟ้า โดยผู้ทดลองสวมใส่ถุงมือตลอดระยะเวลาในการประกอบเซลล์ไฟฟ้า ขั้นตอนแรกนำเหล็กกล้าไร้สนิมจำนวน 2 แผ่น ตัดเป็นวงกลมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 12-16 mm ความหนา 1 mm จากนั้นนำเหล็กกล้าไร้สนิมไปกัดอัดให้เรียบเพื่อวัดพื้นที่หน้าตัดได้อย่างแม่นยำ ทำความสะอาดเหล็กกล้าไร้สนิม ขั้นตอนถัดไปเตรียมแผ่นกั้นโพลีพรพิลีนที่มีขนาดใหญ่กว่าเหล็กกล้าไร้สนิมหรือขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 16-20 mm ประกอบเซลล์ไฟฟ้าโดยนำแผ่นเหล็กกล้าไร้สนิม 2 แผ่น ประกบแผ่นกั้นโพลีพรพิลีนทั้งสองด้าน หยดสารละลายอิเล็กโทรไลต์ด้วยไมโครปิเปตต์บนแผ่นกั้นโพลีพรพิลีนในปริมาณที่มากเกินไป จากนั้นต่อเส้นลวดทองแดงที่ลอกสารอาบนํ้ายาเคลือบเข้ากับแผ่นเหล็กกล้าไร้สนิมทั้ง 2 ฝั่งของแผ่นกั้นโพลีพรพิลีน แล้วนำเซลล์ไฟฟ้าใส่ถุงซิลิโคนสุญญากาศ ขั้นตอนสุดท้ายปิดเซลล์ไฟฟ้าด้วยเครื่องซิลิโคนสุญญากาศ รูปที่ 3.5 แสดงเซลล์ไฟฟ้าที่เตรียม



รูปที่ 3.5 เซลล์ไฟฟ้าที่ใช้ในการทดลอง

- วัดค่าความต้านทาน [56,57] เทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปีเชิงไฟฟ้าเคมี (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) นำมาใช้หาความต้านทานเชิงซ้อนในวงจรไฟฟ้าหรืออิมพีแดนซ์ (impedance) ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ในงานวิจัยนี้ใช้เครื่อง Interface 1010E Potentiostat ยี่ห้อ Gamry ซึ่งต่อพ่วงกับคอมพิวเตอร์ นำสาย working electrode ของ Interface 1010E Potentiostat ต่อเข้ากับลวดทองแดงที่ลอกสารอาบนํ้ายาเคลือบ และนำสาย counter electrode ต่อเข้ากับลวดทองแดงที่ลอกสารอาบนํ้ายาเคลือบอีกด้านหนึ่ง (รูปที่ 3.6) จากนั้นเปิดโปรแกรม Gamry Framework™ เลือก experiment แล้วจึงเลือกวิธีทดสอบ EIS ตั้งค่าความถี่เริ่มต้น 1000kHz ถึงความถี่สุดท้าย 0.05 Hz กระแสไฟ AC เท่ากับ 10mV และ DC เท่ากับ 0 mV ที่อุณหภูมิที่ 298 K
- วิเคราะห์ค่าการนำไฟฟ้าที่ได้จากการทดลอง โดยนำค่าความต้านทานของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ได้ไปคำนวณหาค่าการนำไฟฟ้าตามสมการที่ 2.29



รูปที่ 3.6 ตัวอย่างการวัดค่าความต้านทานด้วยเครื่อง Interface 1010E Potentiostat

3.3 ตัวแปรที่ศึกษา

3.3.1 ความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์

ความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ศึกษา คือ 0.1, 0.5, 1.0 และ 2.0 M โดยความเข้มข้นเป็นตัวแปรที่สัมพันธ์กับจำนวนอนุภาคและความหนาแน่นของระบบ งานวิจัยก่อนหน้าพบว่าความเข้มข้นส่งผลต่อโครงสร้างการละลายของไอออนบวก [11] สัมประสิทธิ์การแพร่และค่าการนำไฟฟ้าของไอออน [19,39]

3.3.2 ชนิดเกลือ

ชนิดเกลือสังกะสีถูกกำหนดด้วยไอออนลบ สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ ZnSO_4 , $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ และ $\text{Zn}(\text{TFSI})_2$ แยกตัวให้ไอออนลบ SO_4^{2-} , OTf^- และ TFSI^- ตามลำดับ ธรรมชาติของไอออนลบ เช่น ขนาดโมเลกุล (molecular size) ประจุ (charge) การกระจายประจุ (charge distribution) บนโครงสร้าง เป็นต้น มีผลต่อโครงสร้างการละลายและการเคลื่อนที่ของไอออน งานวิจัยก่อนหน้าพบว่าชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ส่งผลต่อคุณสมบัติทางไฟฟ้าเคมีและประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ เช่น specific capacity, cyclic voltammetry, สัมประสิทธิ์การแพร่ และค่าการนำไฟฟ้า เป็นต้น [12,41]

3.3.3 สารเติมแต่ง

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของสารเติมแต่ง MnSO_4 ความเข้มข้น 0.1 M ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO_4 สารเติมแต่งเป็นตัวแปรหนึ่งในการช่วยปรับปรุงประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ เช่น ความจุ [6,14,15] ค่าการนำไฟฟ้าของไอออน [15,16] การปรับปรุงปฏิกิริยาสมดุลการละลายและความเสถียรที่ขั้วไฟฟ้าแคโทด [17,18]



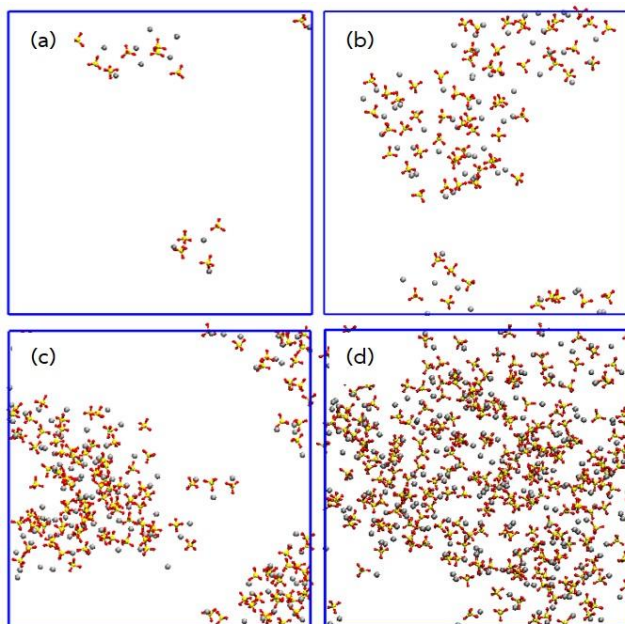
บทที่ 4

ผลการทดลองและการอภิปรายผล

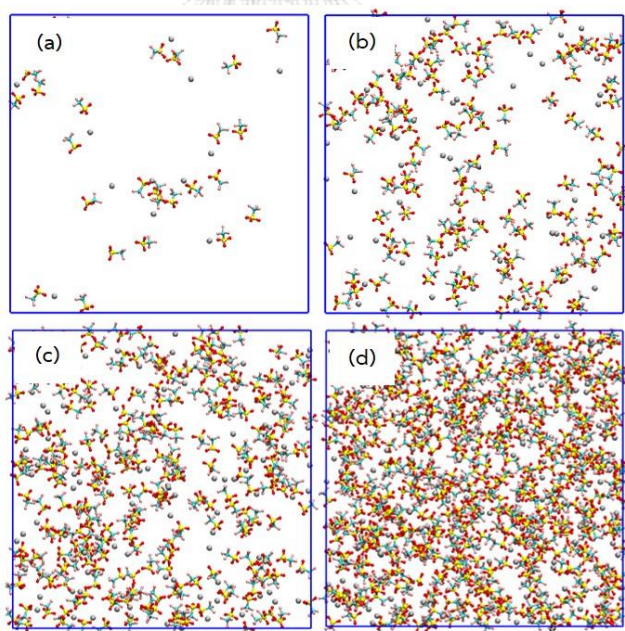
4.1 ผลของความเข้มข้นและชนิดเกลือ

4.1.1 ภาพการจำลอง

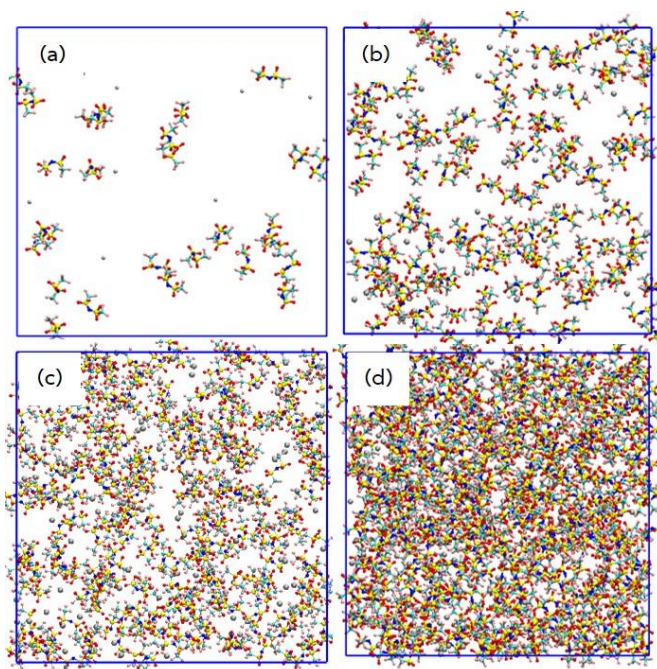
รูปที่ 4.1-4.3 แสดงภาพการจำลองสุดท้าย (final simulation snapshots) ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำ $ZnSO_4$, $Zn(OTf)_2$ และ $Zn(TFSI)_2$ ที่ความเข้มข้น (a) 0.1 M (b) 0.5 M (c) 1.0 M และ (d) 2.0 M ตามลำดับ เมื่อเกลือสังกะสี $ZnSO_4$, $Zn(OTf)_2$ และ $Zn(TFSI)_2$ ละลายในน้ำจะแตกตัวออกเป็นไอออนบวกสังกะสี Zn^{2+} และไอออนลบ ซึ่งได้แก่ SO_4^{2-} , OTf^- และ $TFSI^-$ ตามลำดับ ในแต่ละระบบของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ไอออนสังกะสี Zn^{2+} และไอออนลบ กระจายตัวอยู่ทั่วบริเวณของสารละลาย (หรือในกล่องจำลอง) โดยสามารถสังเกตเห็นการรวมตัวของเกลือ (salt association) ระหว่างไอออนบวก Zn^{2+} กับไอออนลบ SO_4^{2-} , OTf^- หรือ $TFSI^-$ เนื่องจากไอออนทั้งสองนี้มีแรงดึงดูดกันมาก ที่ความเข้มข้นต่ำมาก ๆ เช่น 0.1 M ดังแสดงในรูปที่ 4.1-4.3 (a) สารละลายมีพื้นที่ว่างให้ไอออนสังกะสี Zn^{2+} และไอออนลบเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระ นอกจากการรวมตัวกันของคู่อิออนยังสามารถพบการรวมกลุ่ม (aggregation) ของคู่อิออนด้วย เมื่อความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์เพิ่มขึ้น ไอออนทั้งสองจัดเรียงตัวชิดกัน รูปที่ 4.1-4.3 (d) แสดงการกระจายตัวอย่างหนาแน่นของไอออนสังกะสี Zn^{2+} และไอออนลบในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ความเข้มข้น 2.0 M การจัดเรียงตัวของไอออนที่หนาแน่นเกิดจากการรวมตัวของเกลือและการรวมกลุ่มทำให้สารละลายมีพื้นที่ว่างจำกัด ซึ่งส่งผลเชิงลบต่อการถ่ายโอนของไอออน กล่าวคือไอออนเคลื่อนที่ได้ช้าลง โดยเฉพาะระบบของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $Zn(TFSI)_2$ เนื่องจากไอออนลบ $TFSI^-$ มีขนาดใหญ่และเกาะมากกว่าไอออนลบ SO_4^{2-} และ OTf^- (อธิบายในหัวข้อถัดไป)



รูปที่ 4.1 ภาพการจำลองสุดท้าย (final simulation snapshots) ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำ ZnSO_4 ที่ความเข้มข้น (a) 0.1 M (b) 0.5 M (c) 1.0 M และ (d) 2.0 M โมเลกุลน้ำไม่ได้แสดงเพื่อความชัดเจน สีของอะตอมเหมือนรูปที่ 3.1



รูปที่ 4.2 ภาพการจำลองสุดท้าย (final simulation snapshots) ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำ $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ ที่ความเข้มข้น (a) 0.1 M (b) 0.5 M (c) 1.0 M และ (d) 2.0 M โมเลกุลน้ำไม่ได้แสดงเพื่อความชัดเจน สีของอะตอมเหมือนรูปที่ 3.1



รูปที่ 4.3 ภาพการจำลองสุดท้าย (final simulation snapshots) ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำ Zn(TFSI)_2 ที่ความเข้มข้น (a) 0.1 M (b) 0.5 M (c) 1.0 M และ (d) 2.0 M โมเลกุลน้ำไม่ได้แสดงเพื่อความชัดเจน สีของอะตอมเหมือนรูปที่ 3.1

4.1.2 โครงสร้างการละลาย

ประสิทธิภาพของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ขึ้นอยู่กับหลายปัจจัย เช่น โครงสร้างการละลาย (solvation structure) พลวัตของชั้นการละลาย (dynamics of solvation shell) เป็นต้น งานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าการก่อตัวของคู่อิออนแบบสัมผัส (contact ion pair, CIP) หรือการรวมตัวของเกลือทำให้ค่าการนำไฟฟ้าของไอออน (ionic conductivity) ลดลง [19,58] ความรู้เกี่ยวกับโครงสร้างการละลายและพลวัตของชั้นการละลายมีความสำคัญและเป็นประโยชน์ต่อการอธิบายกลไกพื้นฐานที่ควบคุมกระบวนการในระดับโมเลกุลและเชื่อมโยงไปสู่สมบัติของระบบในระดับมหภาค โครงสร้างการละลายในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำตรวจสอบได้โดยการคำนวณฟังก์ชันการแจกแจงเชิงรัศมี (radial distribution function, RDF) ระหว่างไอออนสังกะสี Zn^{2+} กับอะตอมออกซิเจนของน้ำ

(Zn^{2+} -Ow) และระหว่างอะตอมออกซิเจนของไอออนลบกับอะตอมออกซิเจนของน้ำ (O(anion)-Ow)

RDF ใช้อธิบายความเป็นไปได้ (probability) ที่จะพบอนุภาคที่สนใจในระยะ r จากอนุภาคอ้างอิง

รูปที่ 4.4 (แกนซ้าย) แสดงผลของความเข้มข้นและชนิดเกลือต่อ RDF ของ Zn^{2+} -Ow (รูปซ้าย) และ O(anion)-Ow (รูปขวา) โดย anion = SO_4^{2-} , OTf⁻ หรือ TFSI⁻ ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $ZnSO_4$, $Zn(OTf)_2$ และ $Zn(TFSI)_2$ RDF ของ Zn^{2+} -Ow (รูปที่ 4.4, รูปซ้าย, แกนซ้าย) ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์แต่ละชนิดแสดงจุดยอดแรก (first peak) ที่แหลมมากที่สุดที่ระยะ ~ 2.0 Å ค่าต่ำสุดแรก (first minima) ใน RDF กำหนดอย่างชัดเจนในช่วงระยะ 2.3-3.5 Å ซึ่งบ่งชี้ว่าโมเลกุลน้ำ (H_2O) มีการจัดเรียงตัวรอบไอออนสังกะสี Zn^{2+} ในชั้นการละลายแรก (first solvation shell) RDF ที่คำนวณได้สอดคล้องกับการจำลองและผลการทดลองในงานวิจัยก่อนหน้า [11,59] RDF ของ Zn^{2+} -Ow ทุกระบบปรากฏจุดยอดที่สอง (second peak) ใน RDF ของ Zn^{2+} -Ow ที่ระยะ ~ 4.1 Å จุดยอดที่สองมีขนาดเล็กมากเมื่อเปรียบเทียบกับจุดยอดแรก โดยหมายถึงไอออนสังกะสี Zn^{2+} กระจายอยู่ทั่วไปในสารละลาย

เมื่อความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $ZnSO_4$ เพิ่มขึ้น ความสูงของจุดยอดใน RDF ของ Zn^{2+} -Ow ลดลง ซึ่งตรงข้ามกับระบบของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $Zn(OTf)_2$ และ $Zn(TFSI)_2$ โดยความสูงของจุดยอดดังกล่าวเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของเกลือสังกะสีเพิ่มขึ้น การเปลี่ยนแปลงนี้แสดงให้เห็นว่าการเพิ่มความเข้มข้นของ $Zn(OTf)_2$ และ $Zn(TFSI)_2$ ทำให้อันตรกิริยา (interaction) ระหว่างไอออนสังกะสี Zn^{2+} กับโมเลกุลน้ำมีความแข็งแรง เมื่อเปรียบเทียบความสูงของจุดยอดใน RDF ของ Zn^{2+} -Ow ของเกลือทั้ง 3 ชนิดพบว่าสามารถเรียงตามลำดับ ดังนี้ $Zn(TFSI)_2 > Zn(OTf)_2 > ZnSO_4$ กล่าวโดยสรุปคือชนิดเกลือมีผลต่ออันตรกิริยาระหว่างไอออนสังกะสี Zn^{2+} กับโมเลกุลน้ำ โดยอันตรกิริยาระหว่างไอออนสังกะสี Zn^{2+} กับโมเลกุลน้ำในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $Zn(TFSI)_2$ มีความแข็งแรงมากที่สุด

RDF ของ O(anion)-Ow (รูปที่ 4.4, รูปขวา, แกนซ้าย) โดย anion = SO_4^{2-} , OTf⁻ หรือ TFSI⁻ ปรากฏจุดยอดแรกที่ระยะ ~ 2.7 Å ค่าต่ำสุดแรกใน RDF อยู่ที่ระยะ ~ 3.2 Å เมื่อเปรียบเทียบ RDF ของ

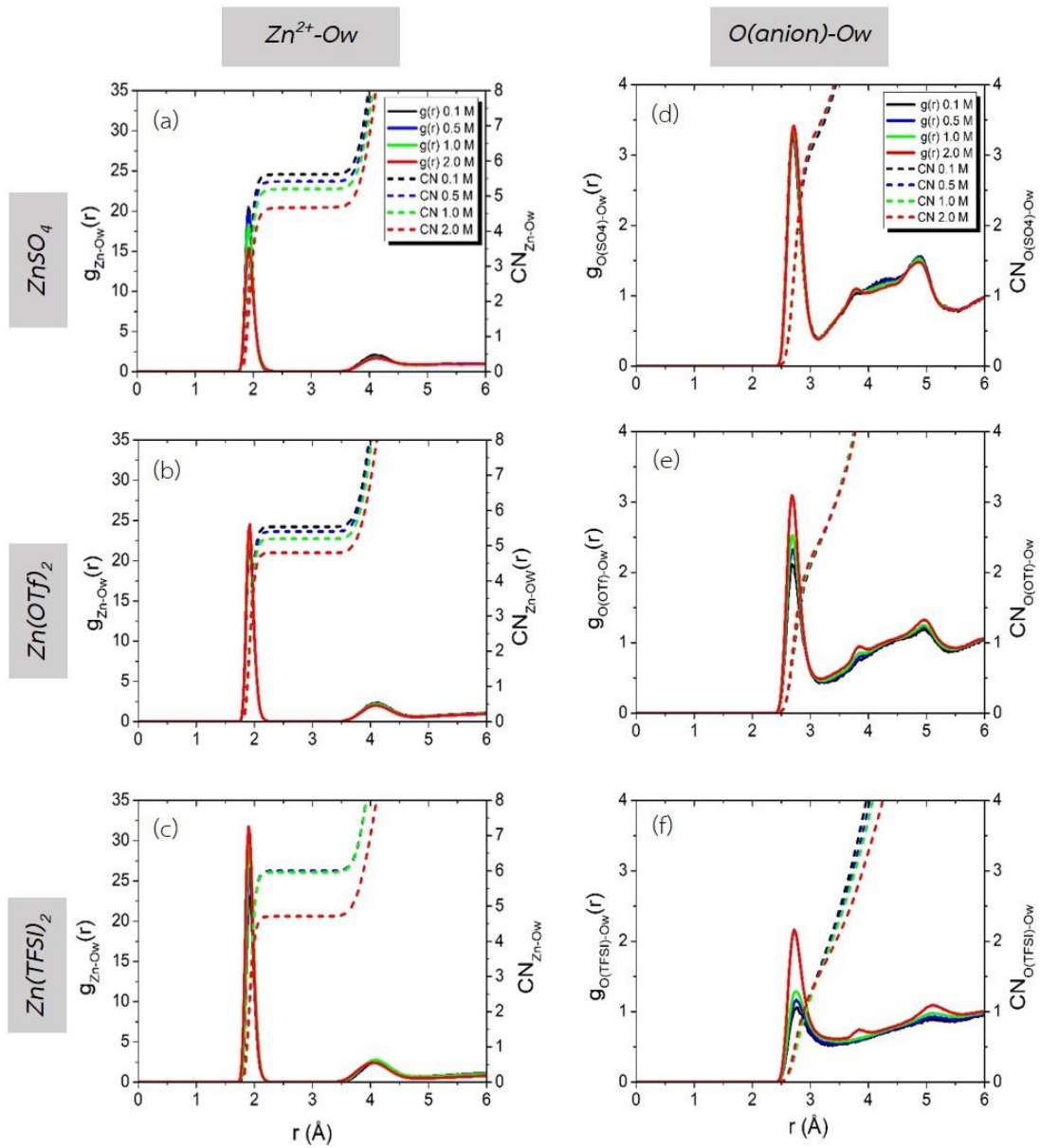
O(anion)-Ow กับ RDF ของ Zn^{2+} -Ow พบว่าความสูงของจุดยอดแรกมีค่าต่ำมากและมีรูปแบบของค่าต่ำสุดแรกต่างกัน เนื่องจากอันตรกิริยาระหว่างไอออนลบกับโมเลกุลน้ำไม่แข็งแรง หรืออาจกล่าวได้ว่าโมเลกุลน้ำไม่ได้จัดเรียงตัวล้อมรอบไอออนลบ RDF ของ O(anion)-Ow ยังปรากฏไหล่ของกราฟในช่วงระยะ 4-5 Å แสดงถึงโอกาสที่พบไอออนลบกระจายอยู่ทั่วไปในน้ำ

จาก RDF ของ O(anion)-Ow พบว่าการเพิ่มความเข้มข้นไม่มีผลต่ออันตรกิริยาระหว่างไอออนลบกับโมเลกุลน้ำในระบบของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $ZnSO_4$ แต่มีผลเล็กน้อยในกรณีของ $Zn(OTf)_2$ และ $Zn(TFSI)_2$ เช่น ที่ความเข้มข้นสูง ๆ (ความเข้มข้น 2.0 M) จุดยอดแรกและไหล่ของกราฟเพิ่มขึ้นเนื่องจากในระบบมีอนุภาคของเกลือมากขึ้น อันตรกิริยาระหว่างไอออนลบกับโมเลกุลน้ำจึงเพิ่มขึ้นด้วย เมื่อเปรียบเทียบ RDF ของ O(anion)-Ow ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ทั้ง 3 ชนิด พบว่าความสูงของจุดยอดแรกและไหล่ของกราฟลดลงเมื่อไอออนลบมีขนาดโมเลกุลที่ใหญ่ขึ้น ในที่นี้ชนิดเกลือสังกะสีถูกกำหนดด้วยธรรมชาติของไอออนลบ เช่น ประจุ (charge) การกระจายของประจุ (charge distribution) ขนาดโมเลกุล (molecular size) เป็นต้น ไอออนลบ SO_4^{2-} มีประจุ (-2) ในขณะที่ไอออนลบ OTf หรือ TFSI มีประจุ (-1) รัศมีของไอออนลบ SO_4^{2-} ประมาณ 2.4 Å [60] ไอออนลบ OTf มีความกว้างและความยาวของไอออนประมาณ 2.6 Å และ 2.7 Å ตามลำดับ สำหรับไอออนลบ TFSI ซึ่งลักษณะของโครงสร้างเป็นแบบสมมาตร ขนาดใหญ่ และมีความเกะกะ โดยมีความกว้างและความยาวของไอออนประมาณ 4.2 Å และ 7.2 Å ตามลำดับ [61] ดังนั้น ไอออนลบ SO_4^{2-} มีประจุ (-2) และมีขนาดโมเลกุลเล็กจึงมีอันตรกิริยาที่แข็งแรงกับโมเลกุลน้ำ ในขณะที่ไอออนลบ TFSI กับน้ำเกิดอันตรกิริยาที่ไม่แข็งแรงระหว่างกัน

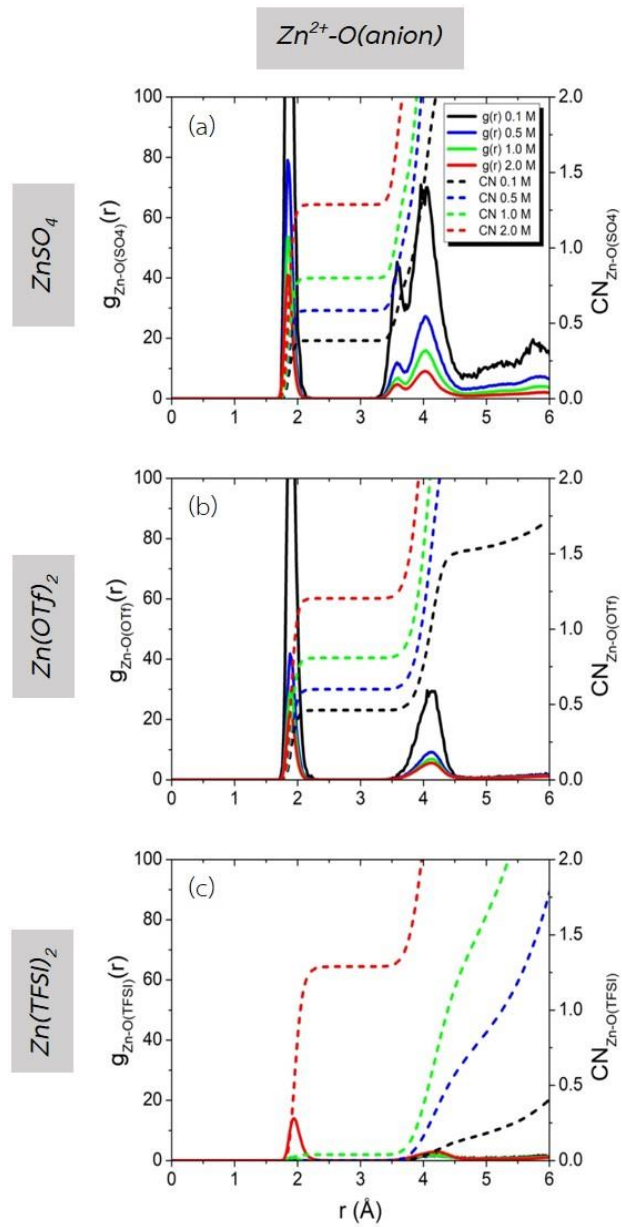
ข้อมูลโครงสร้างการละลายของไอออนยังวิเคราะห์ได้จากเลขโคออดิเนชัน (coordination number, CN) CN ของไอออนสามารถคำนวณจากผลรวม (integration) ของ RDF ที่ระยะ $r = 0$ ถึง r_{min} โดย r_{min} เป็นค่าต่ำสุดแรกใน RDF รูปที่ 4.4 (แกนขวา) แสดงผลของความเข้มข้นและชนิด

เกลือสังกะสีต่อ CN ของ Zn^{2+} -Ow (รูปซ้าย) และ O(anion)-Ow (รูปขวา) โดย anion = SO_4^{2-} , OTF⁻ หรือ TFSI⁻ ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $ZnSO_4$, $Zn(OTf)_2$ และ $Zn(TFSI)_2$ ตามลำดับ

รูปที่ 4.4 (รูปซ้าย, แกนขวา) พบว่า CN ของ Zn^{2+} -Ow ลดลงตามความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ซึ่งเป็นไปตามที่คาดการณ์ไว้ เนื่องจากการเพิ่มความเข้มข้นทำให้มีคู่ออนของเกลือในสารละลายมากขึ้น ในขณะที่จำนวนโมเลกุลน้ำลดลง ที่ความเข้มข้น 0.1 M ซึ่งเป็นความเข้มข้นที่ต่ำสุดที่พิจารณา CN ที่คำนวณได้ ~6 กล่าวคือ ในโครงสร้างการละลายขั้นแรกของไอออนสังกะสี Zn^{2+} ประกอบด้วยโมเลกุลน้ำ 6 โมเลกุล โครงสร้าง $Zn^{2+}-6(H_2O)$ ที่ได้จากการจำลองมีความสอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้า [62] อย่างไรก็ตาม การจัดเรียงตัวของโมเลกุลน้ำรอบไอออนสังกะสี Zn^{2+} ในลักษณะนี้ทำให้โมเลกุลน้ำมีความว่องไว (active water) โดยสามารถแตกตัวและเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่ต้องการได้ [63] เมื่อความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์เพิ่มขึ้น เช่น 1.0 M CN ของ Zn^{2+} -Ow ลดลงเล็กน้อย โดยมีค่าประมาณ 5.1-5.2 ยกเว้นระบบของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $Zn(TFSI)_2$ ที่ความเข้มข้น 0.1, 0.5 และ 1.0 M CN ของ Zn^{2+} -Ow มีค่าคงที่เท่ากับ 6 แต่ที่ความเข้มข้น 2.0 M CN ของ Zn^{2+} -Ow ลดลงอย่างมีนัยสำคัญ สาเหตุหลักที่ทำให้ขึ้นการละลายแรกของไอออนสังกะสี Zn^{2+} ในสารละลาย $Zn(TFSI)_2$ แตกต่างจากระบบของ $ZnSO_4$ และ $Zn(OTf)_2$ คือ ขนาดไอออนลบ TFSI⁻ ที่ใหญ่และเกาะ รวมทั้งมีการกระจายของประจุบนไอออนมากกว่า ส่งผลให้อันตรกิริยาหรือแรงดึงดูดระหว่างไอออนบวกสังกะสี Zn^{2+} กับไอออนลบ TFSI⁻ ไม่แข็งแรง



รูปที่ 4.4 ฟังก์ชันการแจกแจงเชิงรัศมี (radial distribution function, RDF) (แกนซ้าย) และเลขโคออดิเนชัน (coordination number, CN) (แกนขวา) กับระยะ r (r อยู่ในหน่วยอังสตรอม Å) ระหว่างไอออนสังกะสี Zn^{2+} กับอะตอมออกซิเจนของน้ำ (Zn^{2+} -Ow) (รูปซ้าย) และระหว่างอะตอมออกซิเจนของไอออนลบกับอะตอมออกซิเจนของน้ำ (O(anion)-Ow) (รูปขวา) โดยคำนวณจากระบบของ (a,d) $ZnSO_4$, (b,e) $Zn(OTf)_2$ และ (c,f) $Zn(TFSI)_2$ ที่ความเข้มข้น 0.1, 0.5, 1.0 และ 2.0 M



รูปที่ 4.5 ฟังก์ชันการแจกแจงเชิงรัศมี (radial distribution function, RDF) (แกนซ้าย) และเลขโคออดิเนชัน (coordination number, CN) (แกนขวา) กับระยะ r (r อยู่ในหน่วยอังสตรอม \AA) ระหว่างไอออนสังกะสี Zn^{2+} กับอะตอมออกซิเจนของไอออนลบ ($Zn^{2+}-O(\text{anion})$) โดยคำนวณจากระบบของ (a) $ZnSO_4$, (b) $Zn(OTf)_2$ และ (c) $Zn(TFSI)_2$ ที่ความเข้มข้น 0.1, 0.5, 1.0 และ 2.0 M

เมื่อความเข้มข้นของสารละลายเพิ่มสูงขึ้น เช่น ที่ความเข้มข้น 2.0 M จำนวนไอออนลบ TFSI⁻ มีมากพอที่รวมตัวกับไอออนบวก Zn²⁺ ส่งผลให้โมเลกุลน้ำที่ล้อมรอบไอออนสังกะสี Zn²⁺ ลดลงด้วย เมื่อพิจารณา CN ของ O(anion)-Ow ดังรูปที่ 4.4 (รูปขวา, แกนขวา) พบว่าทั้งความเข้มข้นและชนิดเกลือไม่มีผลต่อโครงสร้างการละลายของไอออนลบในระบบ

รูปที่ 4.5 แสดงผลของความเข้มข้นและชนิดเกลือต่อ RDF (แกนซ้าย) และ CN (แกนขวา) ของ Zn²⁺-O(anion) โดย anion = SO₄²⁻, OTf หรือ TFSI⁻ ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO₄, Zn(OTf)₂ และ Zn(TFSI)₂ ตามลำดับ จากรูปที่ 4.5 (แกนซ้าย) เมื่อ anion = SO₄²⁻ หรือ OTf RDF ของ Zn²⁺-O(anion) แสดงจุดยอดแรกที่แหลมที่ระยะ ~2.0 Å ค่าต่ำสุดแรกพบในช่วงระยะ 2.3-3.5 Å ซึ่งบ่งชี้ว่าไอออนลบ SO₄²⁻ หรือ OTf มีการจัดเรียงตัวรอบไอออนสังกะสี Zn²⁺ ในขั้นการละลายแรก เช่นเดียวกับโมเลกุลน้ำ หรืออาจกล่าวได้ว่าคู่ออนมีแนวโน้มรวมตัวกัน อันเป็นผลมาจากแรงดึงดูดที่แข็งแกร่งระหว่างกัน ชนิดเกลือซึ่งกำหนดโดยธรรมชาติของไอออนลบดังที่ได้กล่าวมาแล้วมีผลอย่างมากต่ออันตรกิริยาระหว่างคู่ออน จาก RDF ของ Zn²⁺-O(anion) เมื่อ anion = SO₄²⁻ พบว่าปรากฏจุดยอดคู่ (double peak) ที่ระยะ ~3.5 Å และ ~4.0 Å ในขณะที่ anion = OTf ปรากฏเพียงจุดยอดขนาดเล็กที่ ~4.0 Å เท่านั้น กล่าวคือโอกาสที่จะพบคู่ออนในสารละลาย ZnSO₄ มีมากกว่าในสารละลาย Zn(OTf)₂ อย่างไรก็ตาม RDF ของ Zn²⁺-O(anion) เมื่อ anion = TFSI⁻ ไม่ปรากฏจุดยอดแรกที่ระยะ ~2.0 Å ที่ความเข้มข้นต่ำถึงปานกลาง (ที่ความเข้มข้น 0.1, 0.5 และ 1.0 M) โดยเหตุผลหลักคือขนาดของไอออนลบ TFSI⁻ และการกระจายประจุบนโครงสร้างไอออนลบที่มากกว่าโครงสร้างไอออนที่มีขนาดเล็ก เช่น SO₄²⁻ หรือ OTf ดังนั้นอันตรกิริยาหรือแรงดึงดูดระหว่างคู่ออนไม่แข็งแกร่ง ที่ความเข้มข้น 2.0 M สารละลายอิเล็กโทรไลต์หนาแน่นไปด้วยไอออนสังกะสี Zn²⁺ และไอออนลบ TFSI⁻ โอกาสที่พบไอออนลบ TFSI⁻ ในขั้นการละลายแรกของไอออนสังกะสี Zn²⁺ จึงเพิ่มขึ้นด้วย สอดคล้องกับจุดยอดขนาดเล็กที่ ~2.0 Å ใน RDF ของ Zn²⁺-O(anion) เมื่อ anion = TFSI⁻

จากรูปที่ 4.5 (แกนขวา) CN ของ Zn^{2+} -O(anion) ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์และชนิดเกลืออย่างเห็นได้ชัด เมื่อความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์เพิ่มขึ้น CN ของ Zn^{2+} -O(anion) มีค่าเพิ่มขึ้นด้วย โดยเฉพาะที่ความเข้มข้นที่ 2.0 M กล่าวคือ ไอออนลบสามารถแทรกตัวไปจัดเรียงตัวในโครงสร้างการละลายของไอออนสังกะสี Zn^{2+} ผลที่ได้นี้สอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้า [64] โดยสรุปสามารถเรียงลำดับอันตรกิริยาระหว่างไอออนสังกะสี Zn^{2+} กับไอออนลบของเกลือในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ได้ดังนี้ $ZnSO_4 > Zn(OTf)_2 > Zn(TFSI)_2$

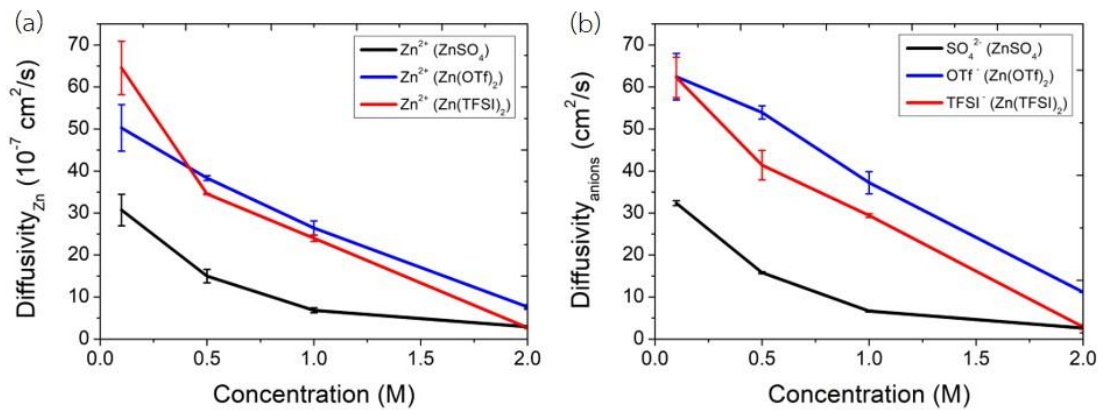
4.1.3 สัมประสิทธิ์การแพร่

ความสามารถในการเคลื่อนที่หรือถ่ายโอนของไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์สามารถอธิบายได้ด้วยสัมประสิทธิ์การแพร่ (diffusion coefficient หรือ diffusivity, D) ตามความสัมพันธ์ของไอน์สไตน์ (สมการ 2.22 ในบทที่ 2) รูปที่ 4.6 (a) และ (b) แสดงสัมประสิทธิ์การแพร่ของสังกะสีไอออนและไอออนลบของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $ZnSO_4$, $Zn(OTf)_2$, และ $Zn(TFSI)_2$ ตามลำดับ ที่ความเข้มข้น 0.1, 0.5, 1.0 และ 2.0 M

เมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้น สัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนสังกะสี Zn^{2+} (รูปที่ 4.6 (a)) และสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนลบ (รูปที่ 4.6 (b)) ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ทั้งสามชนิดลดลง การใส่เกลือสังกะสีเพิ่มเข้าไปในระบบจะลดพลวัตโดยรวมของสารละลายอิเล็กโทรไลต์หรือทำให้สารละลายอิเล็กโทรไลต์มีความหนืดเพิ่มขึ้น พฤติกรรมนี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Han S.D. และคณะ [65] ที่ใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ชนิดอินทรีย์ สัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนบวกและไอออนลบทั้งสองลดลงอย่างมากที่ความเข้มข้น 2.0 M ซึ่งแสดงว่าไอออนสังกะสี Zn^{2+} และไอออนลบเคลื่อนที่ได้ช้า ทั้งนี้เนื่องจากที่ความเข้มข้นสูง ระบบประกอบด้วยไอออนที่กระจายตัวอย่างหนาแน่น ไอออนเหล่านี้มีแนวโน้มของการรวมตัวของคู่อิออน อันเป็นผลของแรงระหว่างประจุไฟฟ้า รวมทั้งมีการรวมกลุ่มของไอออนอีกด้วย การเคลื่อนที่หรือการถ่ายโอนของไอออนในลักษณะดังกล่าว

สอดคล้องกับงานวิจัยในระบบแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน โดยพบว่าที่ความเข้มข้นสูง อนุภาคในสารละลายอิเล็กโทรไลต์เกิดการก่อตัวของโครงสร้างเป็นคู่อิออนและมีความซับซ้อน ความเร็วในการเคลื่อนที่ของไอออนจึงลดลง [39]

เมื่อเปรียบเทียบระหว่างสัมประสิทธิ์การแพร่ไอออนสังกะสี Zn^{2+} กับสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนลบพบว่าไอออนสังกะสี Zn^{2+} มีความสามารถในการเคลื่อนที่น้อยกว่าไอออนลบ เนื่องจากไอออนสังกะสีไม่ได้กระจายตัวอยู่ในน้ำอย่างอิสระในลักษณะของไอออนเดี่ยว แต่ในขั้นการละลายแรกประกอบด้วยโมเลกุลน้ำ 5-6 โมเลกุล (เช่น $Zn^{2+}-5(H_2O)$ หรือ $Zn^{2+}-6(H_2O)$) โดยจำนวนโมเลกุลน้ำในขั้นการละลายแรกขึ้นอยู่กับความเข้มข้น) จึงเคลื่อนที่ได้ช้ากว่าไอออนลบ ไอออนลบนั้นมีอันตรกิริยาที่ไม่แข็งแรงกับโมเลกุลน้ำ อย่างไรก็ตาม ในระบบของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $ZnSO_4$ พบว่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนบวก Zn^{2+} และไอออนลบ SO_4^{2-} มีค่าใกล้เคียงกัน สาเหตุหลักมาจากไอออนทั้งสองรวมตัวกันด้วยอันตรกิริยาที่แข็งแรง (แรงระหว่างประจุไฟฟ้า) และเคลื่อนที่ไปพร้อมกันในสารละลาย ในกรณีของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $Zn(TFSI)_2$ ที่ความเข้มข้น 0.1 M พบว่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนสังกะสี Zn^{2+} มีค่าสูงสุด โดยเป็นผลของขนาดโมเลกุลที่ใหญ่และเกาะของไอออนลบ $TFSI^-$ รวมทั้งไอออนขนาดใหญ่มีการกระจายประจุบนโครงสร้างที่มากกว่า ทำให้แรงดึงดูดระหว่างไอออนสังกะสี Zn^{2+} ในขั้นการละลายแรกกับ $TFSI^-$ เป็นไปอย่างอ่อน ๆ หรือไม่แข็งแรง ส่งผลให้การเคลื่อนที่ของโครงสร้างขั้นการละลายแรกของไอออนสังกะสี Zn^{2+} มีแนวโน้มอิสระในสารละลาย ที่ความเข้มข้น 0.5, 1.0 และ 2.0 M ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $Zn(OTf)_2$ ให้สัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนสังกะสี Zn^{2+} และไอออนลบ OTf^- สูงกว่าระบบอื่น ๆ แสดงให้เห็นถึงความสามารถในการถ่ายโอนของไอออนที่ดี ความสามารถในการถ่ายโอนของไอออนนี้ส่งผลต่อประสิทธิภาพการอัด-คายประจุของแบตเตอรี่ตามไปด้วย

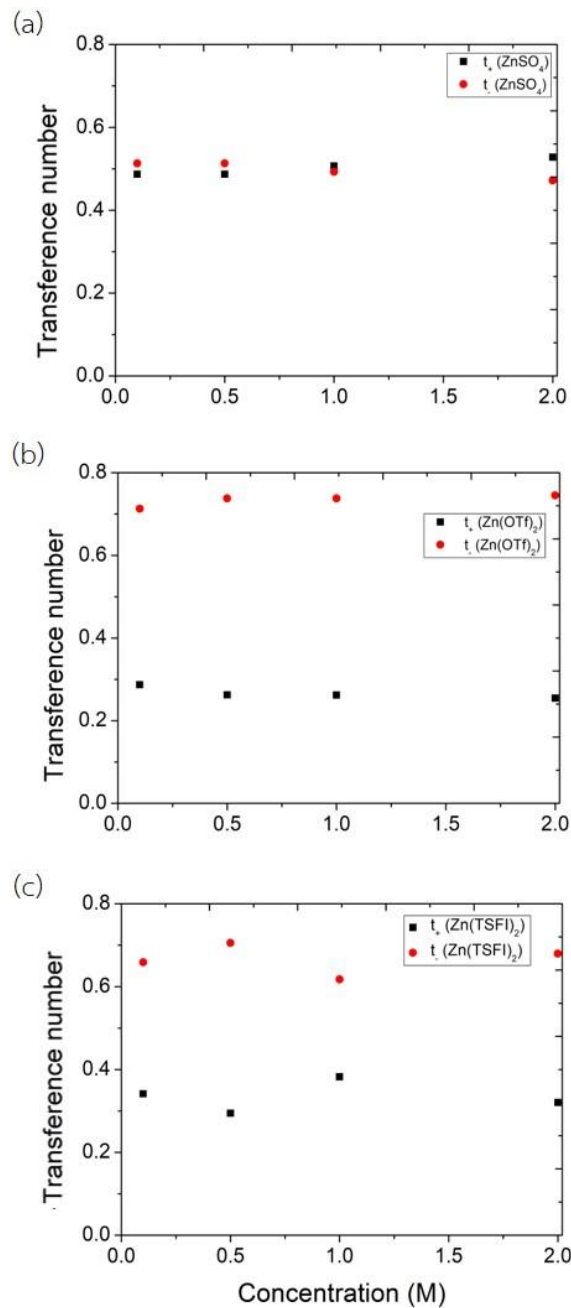


รูปที่ 4.6 สัมประสิทธิ์การแพร่ (diffusion coefficient) ของ (a) ไอออนสังกะสี Zn²⁺ และ (b) ไอออนลบ โดยคำนวณจากระบบของ ZnSO₄, Zn(OTf)₂ และ Zn(TFSI)₂ ที่ความเข้มข้น 0.1, 0.5, 1.0 และ 2.0 M แถบข้อผิดพลาด (error bar) แสดงการจำลองซ้ำหลายครั้ง

4.1.4 เลขทรานสเฟอร์เรนซ์ของไอออน

รูปที่ 4.7 (a)-(c) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเลขทรานสเฟอร์เรนซ์ของไอออนบวก t_+ และเลขทรานสเฟอร์เรนซ์ของไอออนลบ t_- กับความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO₄, Zn(OTf)₂ และ Zn(TFSI)₂ ตามลำดับ จากรูปที่ 4.7 (a) พบว่าเมื่อความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO₄ เพิ่มขึ้น เลขทรานสเฟอร์เรนซ์ของไอออนบวก t_+ เพิ่มขึ้นเล็กน้อย ซึ่งเป็นผลจากสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนสังกะสี Zn²⁺ ที่สูงกว่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนลบ SO₄²⁻ แนวโน้มนี้คล้ายกับงานวิจัยของ Takuya M. และคณะ [66] ที่ใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ LiTFSI ในตัวทำละลาย poly(diethylene oxide-alt-oxymethylene) (P(2EO-MO)) และตัวทำละลาย polyethylene oxide (PEO) ใน LIBs จากรูปที่ 4.7 (b) และ (c) พบว่าเมื่อความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์เพิ่มขึ้น เลขทรานสเฟอร์เรนซ์ของไอออนบวก t_+ และเลขทรานสเฟอร์เรนซ์ของไอออนลบ t_- เปลี่ยนแปลงเล็กน้อย โดยเลขทรานสเฟอร์เรนซ์ของไอออนลบ t_- มีค่ามากกว่าเลขทรานสเฟอร์เรนซ์

ของไอออนบวก t_+ ซึ่งบ่งชี้ว่าไอออนลบส่งผลกระทบต่อกระแสไฟฟ้า (electric current) มากกว่าไอออนบวกสังกะสี Zn^{2+} [36]



รูปที่ 4.7 เลขทรานสเฟอร์เรนซ์ (transference number) ของไอออนบวก t_+ และเลขทรานสเฟอร์เรนซ์ของไอออนลบ t_- ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (a) $ZnSO_4$, (b) $Zn(OTf)_2$ และ (c) $Zn(TFSI)_2$ ที่ความเข้มข้น 0.1, 0.5, 1.0 และ 2.0 M

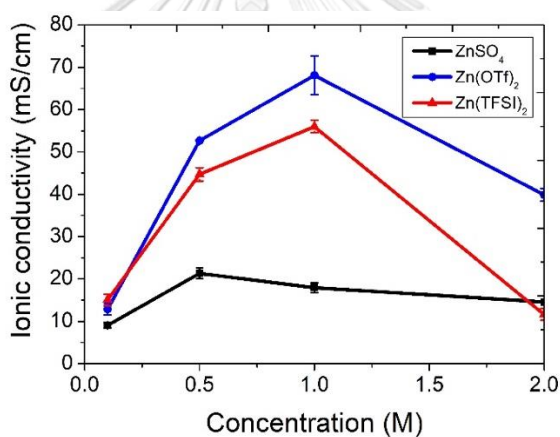
4.1.5 การนำไฟฟ้าของไอออน

รูปที่ 4.8 แสดงค่าการนำไฟฟ้า (ionic conductivity) ที่คำนวณจากการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำ $ZnSO_4$, $Zn(OTf)_2$ และ $Zn(TFSI)_2$ ที่ความเข้มข้น 0.1, 0.5, 1.0 และ 2.0 M ค่าการนำไฟฟ้าของไอออนสามารถคำนวณตามสมการความสัมพันธ์ของเนินสต์-ไอน์สไตน์ (สมการ 2.28 ในบทที่ 2) จากความสัมพันธ์พบว่าค่าการนำไฟฟ้าของไอออนแปรผันตามประจุของคู่อิออน จำนวนไอออนในระบบ และสัมประสิทธิ์การแพร่ แต่แปรผกผันกับปริมาตรของระบบจำลองและอุณหภูมิ ในงานวิจัยนี้ตัวแปรปริมาตรและอุณหภูมิถูกควบคุมให้คงที่ ดังนั้นระบบของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ประกอบด้วยไอออนจำนวนมาก เช่น ที่ความเข้มข้นสูง พร้อมกับมีสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนสูงจะให้ค่าการนำไฟฟ้าของไอออนสูงที่สุดด้วย

จากรูปที่ 4.8 พบว่าค่าการนำไฟฟ้าของไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ทั้งสามชนิดมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นที่ความเข้มข้นต่ำถึงปานกลาง เช่น ช่วงความเข้มข้น 0.1-1.0 M โดยไอออนในระบบส่วนมากยังสามารถเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระและมีอันตรกิริยาระหว่างคู่อิออนที่ไม่แข็งแรงมาก ที่ความเข้มข้นสูงมาก (ความเข้มข้น 2.0 M) พบว่าค่าการนำไฟฟ้าของไอออนลดลง เนื่องจากจำนวนไอออนในระบบที่มาก เมื่อระบบหนาแน่นไปด้วยไอออน การรวมตัวกันของคู่อิออนจึงมีความแข็งแรงไปด้วย ส่งผลให้สัมประสิทธิ์การแพร่ลดลงอย่างมาก ดังนั้นค่าการนำไฟฟ้าของไอออนจึงลดลงอย่างเห็นได้ชัด

สารละลายอิเล็กโทรไลต์ $ZnSO_4$ ให้ค่าการนำไฟฟ้าของไอออนสูงสุดที่ความเข้มข้น 0.5 M โดยมีค่าการนำไฟฟ้าเท่ากับ 21.3 mS/cm ซึ่งสัมพันธ์กับโครงสร้างการละลายของไอออนสังกะสี Zn^{2+} ที่มีน้ำล้อมรอบจำนวน 6 โมเลกุล และมีอันตรกิริยาหรือแรงดึงดูดกับไอออนลบ SO_4^{2-} อย่างอ่อน ๆ (CN = ~0.5) ที่ความเข้มข้น 1.0 M ค่าการนำไฟฟ้าของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $Zn(OTf)_2$ และ $Zn(TFSI)_2$ มีค่าสูงสุด โดยเท่ากับ 68.1 mS/cm และ 56.0 mS/cm ตามลำดับ

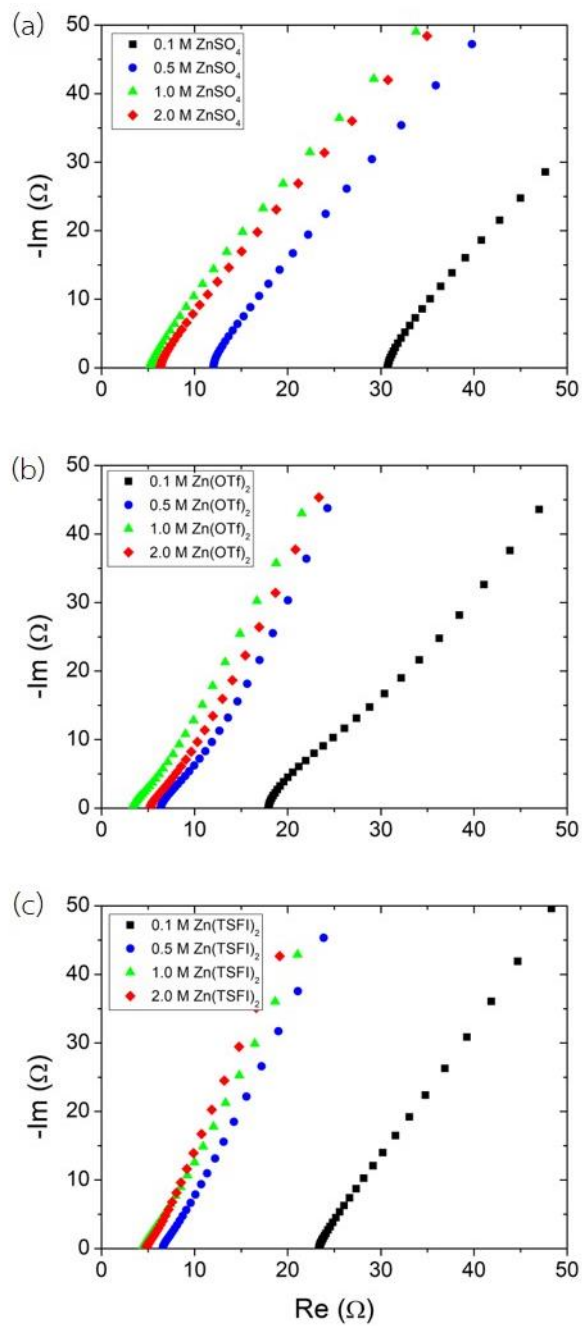
กล่าวโดยสรุปคือที่ความเข้มข้นต่ำ จำนวนไอออนมีอิทธิพลต่อค่าการนำไฟฟ้ามากกว่าสัมประสิทธิ์การแพร่ แต่เมื่อความเข้มข้นสูงขึ้น สัมประสิทธิ์การแพร่มีอิทธิพลต่อค่าการนำไฟฟ้ามากกว่าจำนวนไอออนที่เพิ่มขึ้นในระบบ กล่าวคือ ที่ความเข้มข้นสูงนั้น ไอออนในระบบมีจำนวนมาก จำนวนไอออนที่เพิ่มขึ้นในระบบจะส่งผลโดยตรงต่อค่าการนำไฟฟ้ามีค่าสูงขึ้น ในขณะที่เดียวกัน จำนวนไอออนที่เพิ่มขึ้น ส่งผลให้สัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนลดลงอย่างมาก ซึ่งปัจจัยหลังนี้มีผลมากกว่าที่ความเข้มข้นสูง แนวโน้มของค่าการนำไฟฟ้านี้สอดคล้องกับงานวิจัยของสารละลายอิเล็กโทรไลต์สำหรับขั้วไฟฟ้าลิเทียมของ Yllö และคณะ [20] และ Ravikumar และคณะ [34]



รูปที่ 4.8 ค่าการนำไฟฟ้าของไอออน (ionic conductivity) ที่คำนวณจากผลการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลของ ZnSO₄, Zn(OTf)₂ และ Zn(TFSI)₂ ที่ความเข้มข้น 0.1, 0.5, 1.0 และ 2.0 M แถบข้อผิดพลาด (error bar) แสดงการจำลองซ้ำหลายครั้ง

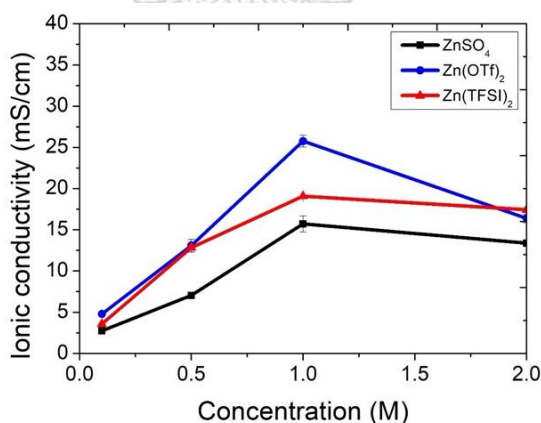
ค่าการนำไฟฟ้าของสารละลายอิเล็กโทรไลต์จากการทดลองในห้องปฏิบัติการศึกษาด้วยเทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโตรสโกปีเชิงไฟฟ้าเคมี (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) ซึ่งเป็นการวัดค่าความต้านทานเชิงซ้อนในวงจรไฟฟ้าหรืออิมพีแดนซ์ (impedance) ที่ประกอบด้วยส่วน

จริง คือ ความต้านทาน (resistance, R) และส่วนจินตภาพ คือ รีแอกแตนซ์ (reactance, X) จากรูป
ที่ 4.9 พบว่าสารละลายอิเล็กโทรไลต์ทั้งสามชนิดมีความต้านทานต่ำสุดที่ความเข้มข้น 1.0 M



รูปที่ 4.9 ค่าอิมพีแดนซ์ (impedance) ของไอออนบวกและไอออนลบในสารละลายอิเล็กโทรไลต์
(a) ZnSO_4 , (b) $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ และ (c) $\text{Zn}(\text{TFSI})_2$ ที่ความเข้มข้น 0.1, 0.5, 1.0 และ 2.0 M

การคำนวณค่าการนำไฟฟ้าของไอออนใช้ความต้านทานของอิมพีแดนซ์ตามสมการที่ 2.29 รูปที่ 4.10 แสดงค่าการนำไฟฟ้าที่คำนวณจากการทดลองของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำ $ZnSO_4$, $Zn(OTf)_2$ และ $Zn(TFSI)_2$ ที่ความเข้มข้น 0.1, 0.5, 1.0 และ 2.0 M ที่ความเข้มข้นต่ำถึงปานกลาง (ได้แก่ ความเข้มข้น 0.1, 0.5 และ 1.0 M) ค่าการนำไฟฟ้ามีแนวโน้มเพิ่มขึ้น สารละลายอิเล็กโทรไลต์ทั้งสามชนิดให้ค่าการนำไฟฟ้าสูงสุดที่ความเข้มข้น 1.0 M และเรียงลำดับได้ดังนี้ $Zn(OTf)_2 > Zn(TFSI)_2 > ZnSO_4$ โดยค่าการนำไฟฟ้าของไอออนมีค่าเท่ากับ 25.8, 19.2 และ 15.7 mS/cm ตามลำดับ อย่างไรก็ตาม เมื่อเพิ่มความเข้มข้นให้สูงขึ้นไปอีก (ความเข้มข้น 2.0 M) ค่าการนำไฟฟ้าของไอออนลดลง ซึ่งสอดคล้องตามทฤษฎี เมื่อความต้านทานของสารละลายอิเล็กโทรไลต์มีค่ามาก ค่าการนำไฟฟ้าของไอออนจะน้อย ในทางกลับกันหากความต้านทานของสารละลายอิเล็กโทรไลต์มีค่าน้อย ค่าการนำไฟฟ้าของไอออนจะมากขึ้น



รูปที่ 4.10 ค่าการนำไฟฟ้าของไอออน (ionic conductivity) ที่คำนวณจากผลการทดลองของ $ZnSO_4$, $Zn(OTf)_2$ และ $Zn(TFSI)_2$ ที่ความเข้มข้น 0.1, 0.5, 1.0 และ 2.0 M แถบข้อผิดพลาด (error bar) แสดงการทดลองซ้ำหลายครั้ง

ข้อสังเกตสำคัญของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $Zn(OTf)_2$ ที่ความเข้มข้น 1.0 M ซึ่งให้ค่าการนำไฟฟ้าของไอออนสูงกว่าระบบอื่นทั้งจากการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลและการทดลอง คือ (1) โครงสร้างการละลายของไอออนสังกะสี Zn^{2+} ล้อมรอบด้วยโมเลกุลน้ำ ~5 โมเลกุล และรวมตัวกับไอออนลบ OTf^- ด้วยอันตรกิริยาที่ไม่แข็งแรง และ (2) ขนาดโครงสร้างของไอออนลบ OTf^- ไม่ได้ใหญ่มากหรือเกาะเหมือนไอออนลบ $TFSI^-$ หากรวมตัวกับไอออนสังกะสี Zn^{2+} ก็ยังสามารถจะเคลื่อนที่หรือถ่ายโอนได้ดี ส่งผลเชิงบวกต่อค่าการนำไฟฟ้า

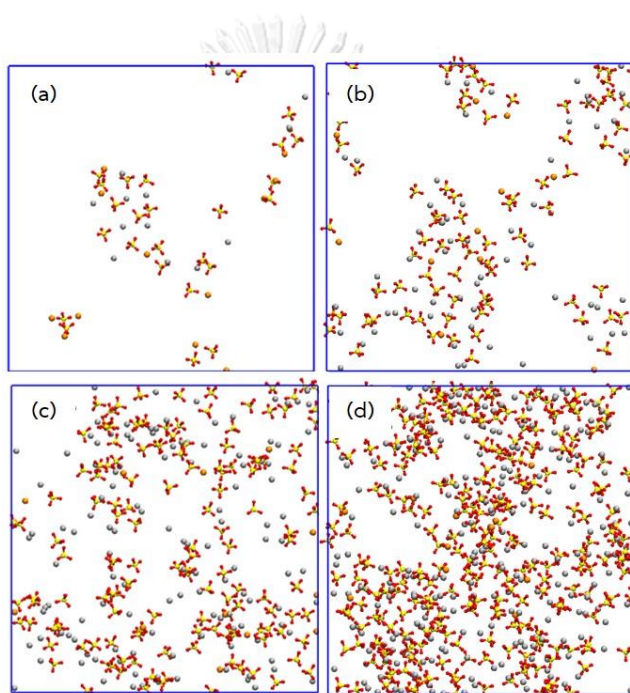
แม้ว่าค่าการนำไฟฟ้าของไอออนจากการจำลองและการทดลองมีแนวโน้มสอดคล้องกัน แต่ค่าที่ได้ยังมีความแตกต่างกันอยู่พอสมควร ทั้งนี้อาจเป็นผลมาจากความถูกต้องและแม่นยำของสนามของแรง (force fields) การเลือกแบบจำลองของโมเลกุลน้ำ ทิศทางของชั้นเวลาที่มาก (large convergence time) เป็นต้น ตัวแปรเหล่านี้ยังคงเป็นความท้าทายในการศึกษาระบบสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำ

4.2 ผลของสารเติมแต่ง

4.2.1 ภาพการจำลอง

รูปที่ 4.11 (a)-(d) แสดงภาพการจำลองสุดท้ายของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำ $ZnSO_4$ ที่ใส่สารเติมแต่ง $MnSO_4$ ความเข้มข้น 0.1 M ($ZnSO_4 + 0.1 M MnSO_4$) โดยความเข้มข้นของ $ZnSO_4$ คือ 0.1, 0.5, 1.0 และ 2.0 M ตามลำดับ เมื่อเกลือสังกะสี $ZnSO_4$ และสารเติมแต่ง $MnSO_4$ ละลายในน้ำจะแตกตัวออกเป็นไอออนบวก ได้แก่ ไอออนสังกะสี Zn^{2+} และไอออนแมงกานีส Mn^{2+} และไอออนลบ SO_4^{2-} จากภาพจำลองสุดท้ายพบว่าไอออนสังกะสี Zn^{2+} ไอออนแมงกานีส Mn^{2+} และไอออนลบ SO_4^{2-} กระจายตัวอยู่ทั่วบริเวณของสารละลาย สามารถสังเกตเห็นการรวมตัวของคู่ไอออนระหว่างไอออนบวก Zn^{2+} กับ SO_4^{2-} และระหว่างไอออนบวก Mn^{2+} กับ SO_4^{2-} เนื่องจาก

ไอออนมีแรงดึงดูดกันมาก ที่ความเข้มข้นต่ำ 0.1 M และ 0.5 M ของ ZnSO_4 ดังรูปที่ 4.11 (a) และ (b) ตามลำดับ สารละลายมีพื้นที่ว่างให้ไอออนเคลื่อนที่ แต่เมื่อความเข้มข้นของสารละลายสูงขึ้น ไอออนจัดเรียงตัวชิดกันและมีแนวโน้มการรวมกลุ่ม รูปที่ 4.11 (d) แสดงการจัดเรียงตัวอย่างหนาแน่นของไอออนสังกะสี Zn^{2+} ไอออนแมงกานีส Mn^{2+} และไอออนลบ SO_4^{2-} ที่ความเข้มข้น ZnSO_4 2.0 M



รูปที่ 4.11 ภาพการจำลองสุดท้าย (final simulation snapshots) ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำ ZnSO_4 ที่ความเข้มข้น (a) 0.1 M (b) 0.5 M (c) 1.0 M และ (d) 2.0 M โดยเติม MnSO_4 ความเข้มข้น 0.1 M ($\text{ZnSO}_4 + 0.1 \text{ M MnSO}_4$) โมเลกุลน้ำไม่ได้แสดงเพื่อความชัดเจน สีของอะตอมเหมือนรูปที่ 3.1

4.2.2 โครงสร้างการละลาย

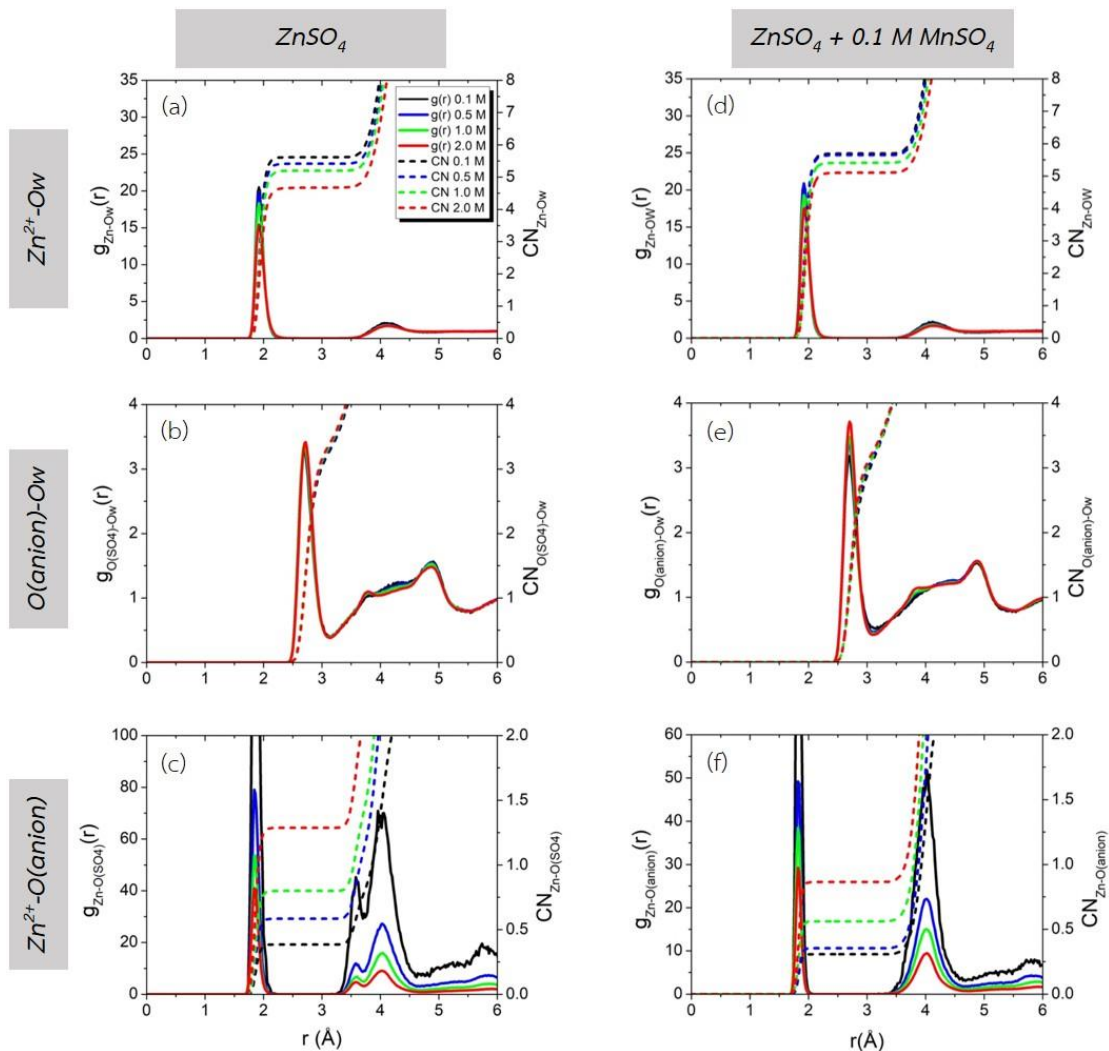
รูปที่ 4.12 ด้านซ้ายและด้านขวา แสดงการเปรียบเทียบ RDF (แกนซ้าย) และ CN (แกนขวา) ของ Zn^{2+} -Ow (บน), O(anion)-Ow (กลาง) และ Zn^{2+} -O(anion) (ล่าง) โดย anion = SO_4^{2-} ของระบบ

ZnSO₄ และระบบ ZnSO₄ + 0.1 M MnSO₄ ตามลำดับ ความเข้มข้นของสารละลาย ZnSO₄ ที่ใช้คือ 0.1, 0.5, 1.0 และ 2.0 M

RDF ของ Zn²⁺-Ow (รูปที่ 4.12, บน) ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO₄ และ ZnSO₄ + 0.1 M MnSO₄ แสดงจุดยอดแรกที่ระยะ ~2.0 Å และแสดงค่าต่ำสุดแรกใน RDF ที่เหมือนกัน ในช่วงระยะ 2.3-3.5 Å ค่าต่ำสุดแรกสัมพันธ์กับ CN ของ Zn²⁺-Ow โดยขั้นการละลายแรกของไอออนสังกะสี ประกอบด้วยโมเลกุลน้ำ 5-6 โมเลกุล จำนวนโมเลกุลของน้ำที่ล้อมรอบจะลดลงตามความเข้มข้นของระบบที่เพิ่มขึ้น จากผลของ RDF และ CN ของ Zn²⁺-Ow แสดงให้เห็นว่าการมีอยู่ของไอออนแมงกานีส Mn²⁺ ในสารละลายไม่ได้เปลี่ยนขั้นการละลายแรกของไอออนสังกะสี Zn²⁺ นอกจากนี้ยังพบว่าจุดยอดขนาดเล็กใน RDF ของ Zn²⁺-Ow ที่ระยะ ~4.1 Å แสดงถึงไอออนสังกะสี Zn²⁺ กระจายอยู่ในสารละลายของทั้งสองระบบ

จาก RDF และ CN ของ O(anion)-Ow (รูปที่ 4.12, กลาง) โดย anion = SO₄²⁻ พบว่าอันตรกิริยาระหว่างไอออนลบ SO₄²⁻ กับน้ำไม่ขึ้นกับการใส่สารเติมแต่ง MnSO₄ หรือการมีอยู่ของไอออนแมงกานีส Mn²⁺ RDF ของ O(anion)-Ow ที่คำนวณจากระบบ ZnSO₄ และระบบ ZnSO₄ + 0.1 M MnSO₄ ปรากฏจุดยอดแรกที่ระยะ ~2.7 Å และมีค่าต่ำสุดแรกใน RDF อยู่ที่ระยะ ~3.2 Å เหมือนกัน จากผลของ CN ของ O(anion)-Ow พบว่าโมเลกุลของน้ำไม่ได้จัดเรียงตัวล้อมรอบไอออนลบ

RDF และ CN ของ Zn²⁺-O(anion) แสดงในรูปที่ 4.12 (ล่าง) RDF ของ Zn²⁺-O(anion) ของระบบ ZnSO₄ และ ZnSO₄ + 0.1 M MnSO₄ แสดงจุดยอดแรกที่แหลม ที่ระยะ ~2.0 Å ค่าต่ำสุดแรกอยู่ที่ช่วงระยะ 2.3-3.5 Å ลักษณะของ RDF ที่แสดงสอดคล้องกับงานวิจัยของ Nienhuis ที่ใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO₄ ร่วมกับ K₂SO₄ [67] จุดยอดแรกและค่าต่ำสุดแรกบ่งชี้ว่าขั้นการละลายแรกของไอออนสังกะสี Zn²⁺ ประกอบด้วยไอออนลบ SO₄²⁻ กล่าวคือเกิดการรวมตัวของคู่อิออน ความเข้ม (intensity) ของจุดยอดแรกของระบบ ZnSO₄ มากกว่าระบบ ZnSO₄ + 0.1 M MnSO₄



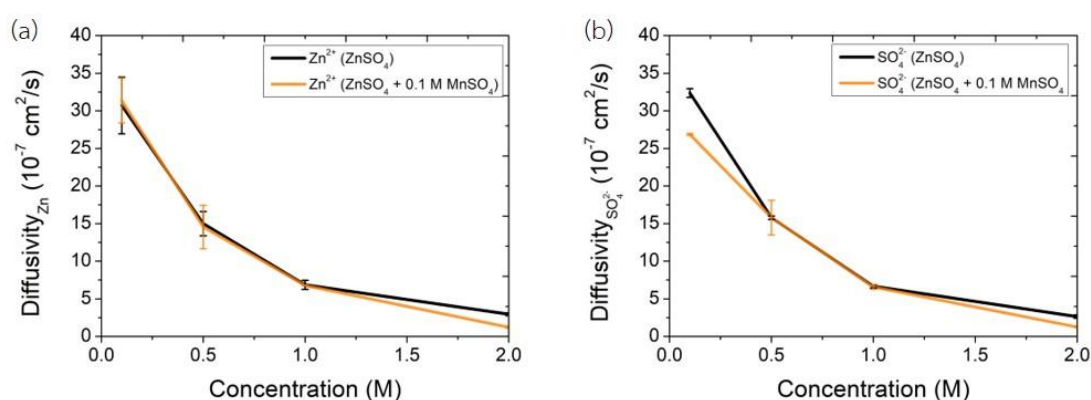
รูปที่ 4.12 ฟังก์ชันการแจกแจงเชิงรัศมี (radial distribution function, RDF) (แกนซ้าย) และเลขโคออดิเนชัน (coordination number, CN) (แกนขวา) กับระยะ r (r อยู่ในหน่วยอังสตรอม Å) ระหว่างไอออนสังกะสี Zn^{2+} กับอะตอมออกซิเจนของน้ำ (Zn^{2+} -Ow) (รูปบน) อะตอมออกซิเจนของไอออนลบกับอะตอมออกซิเจนของน้ำ (O(anion)-Ow) (รูปกลาง) และไอออนสังกะสี Zn^{2+} กับอะตอมออกซิเจนของไอออนลบ (Zn^{2+} -O(anion)) (รูปล่าง) โดยคำนวณจากระบบของ $ZnSO_4$ และ $ZnSO_4$ ที่เติม $MnSO_4$ ความเข้มข้น 0.1 M ($ZnSO_4 + 0.1 M MnSO_4$) ความเข้มข้นของ $ZnSO_4$ ที่ศึกษาคือ 0.1, 0.5, 1.0 และ 2.0 M

แสดงถึงการมีอยู่ของไอออนแมงกานีส Mn^{2+} ลดแรงดึงดูดระหว่างคู่อิออน Zn^{2+} กับ SO_4^{2-} นอกจากนี้ RDF ของ Zn^{2+} -O(anion) ยังแสดงให้เห็นถึงจุดยอดที่สองที่ระยะ ~ 3.5 ถึง 4.5 โดยระบบ

ZnSO₄ ปรากฏจุดยอดคู่ ในขณะที่ระบบ ZnSO₄ + 0.1 M MnSO₄ ปรากฏจุดยอดเดี่ยวที่มีความเข้มของจุดยอดที่ต่ำกว่า แสดงว่าไอออนแมงกานีส Mn²⁺ ส่งผลต่ออันตรกิริยาระหว่างคู่อิออนที่กระจายตัวอยู่ในสารละลายด้วย เมื่อพิจารณา CN ของ Zn²⁺-O(anion) พบว่าไอออนแมงกานีส Mn²⁺ สามารถลดอันตรกิริยาระหว่างคู่อิออน โดยเฉพาะที่ความเข้มข้น 2.0 M ของ ZnSO₄ เมื่อใส่สารเติมแต่ง MnSO₄ CN ของ Zn²⁺-O(anion) มีค่าประมาณ 0.8 (จากเดิมที่ไม่มีสารเติมแต่ง CN มีค่าเท่ากับ 1.3)

4.2.3 สัมประสิทธิ์การแพร่

รูปที่ 4.13 (a) และ (b) แสดงสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนสังกะสี Zn²⁺ และสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนลบ ตามลำดับ โดยคำนวณจากระบบของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO₄ และ ZnSO₄ ที่ใส่สารเติมแต่ง MnSO₄ ความเข้มข้น 0.1 M (ZnSO₄ + 0.1 M MnSO₄) โดยทั่วไปพบว่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนลดลงเมื่อความเข้มข้นของระบบเพิ่มขึ้น เนื่องจากที่ความเข้มข้นสูง สารละลายอิเล็กโทรไลต์มีไอออนกระจายตัวอยู่อย่างหนาแน่น ทำให้ความสามารถในการเคลื่อนที่ของไอออนลดลง (อธิบายแล้วในหัวข้อก่อนหน้า) เมื่อเปรียบเทียบสัมประสิทธิ์การแพร่ของระบบที่มีและไม่มี

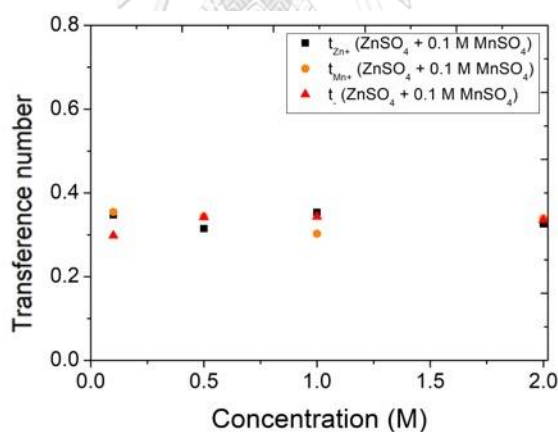


รูปที่ 4.13 สัมประสิทธิ์การแพร่ (diffusion coefficient) ของ (a) ไอออนสังกะสี Zn²⁺ และ (b) ไอออนลบ โดยคำนวณจากระบบของ ZnSO₄ และ ZnSO₄ ที่เติม MnSO₄ ความเข้มข้น 0.1 M (ZnSO₄ + 0.1 M MnSO₄) ความเข้มข้นของ ZnSO₄ ที่ศึกษาคือ 0.1, 0.5, 1.0 และ 2.0 M แถบข้อผิดพลาด (error bar) แสดงการทดลองซ้ำหลายครั้ง

สารเติมแต่งพบว่ามีแนวโน้มเดียวกันและมีค่าใกล้เคียงกัน สัมประสิทธิ์การแพร่ของระบบ $\text{ZnSO}_4 + 0.1 \text{ M MnSO}_4$ มีค่าต่ำกว่าระบบ ZnSO_4 เล็กน้อย โดยเป็นผลของจำนวนไอออนที่เพิ่มขึ้นจากองค์ประกอบ MnSO_4 ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์

4.2.4 เลขทรานสเฟอร์เรนซ์ของไอออน

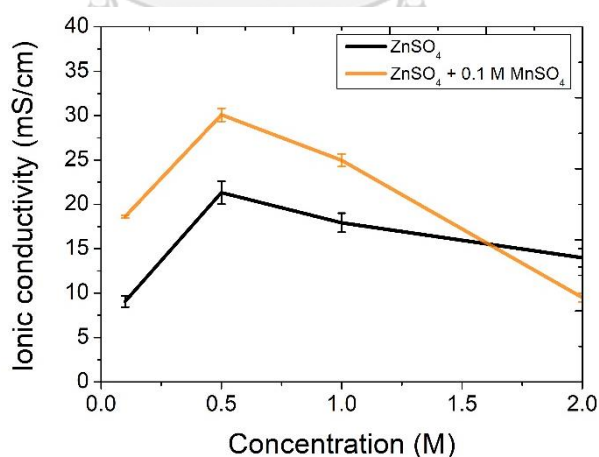
รูปที่ 4.14 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเลขทรานสเฟอร์เรนซ์ของไอออนบวก t_+ และ เลขทรานสเฟอร์เรนซ์ของไอออนลบ t_- กับความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO_4 ที่เติม MnSO_4 ความเข้มข้น 0.1 M โดยความเข้มข้นของ ZnSO_4 ที่ศึกษาคือ 0.1, 0.5, 1.0 และ 2.0 M จากรูปพบว่าเลขทรานสเฟอร์เรนซ์ของไอออน Zn^{2+} , SO_4^{2-} และ Mn^{2+} มีค่าประมาณ 0.30-0.36 ซึ่งบ่งชี้ว่าไอออนทั้งสามชนิดมีอิทธิพลต่อกระแสไฟฟ้าใกล้เคียงกัน



รูปที่ 4.14 เลขทรานสเฟอร์เรนซ์ (transference number) ของไอออนบวก t_+ และเลขทรานสเฟอร์เรนซ์ของไอออนลบ t_- ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO_4 ที่เติม MnSO_4 ความเข้มข้น 0.1 M ($\text{ZnSO}_4 + 0.1 \text{ M MnSO}_4$) ความเข้มข้นของ ZnSO_4 ที่ศึกษาคือ 0.1, 0.5, 1.0 และ 2.0 M

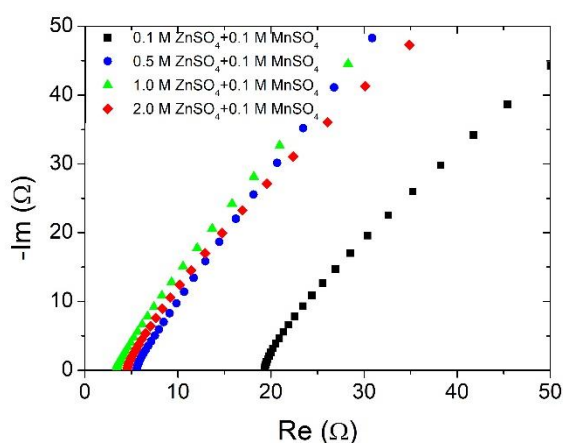
4.2.5 ค่าการนำไฟฟ้าของไอออน

รูปที่ 4.15 แสดงค่าการนำไฟฟ้าของไอออนที่คำนวณจากการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำ ZnSO_4 และ $\text{ZnSO}_4 + 0.1 \text{ MnSO}_4$ ที่ความเข้มข้นของ ZnSO_4 เท่ากับ 0.1, 0.5, 1.0 และ 2.0 M ค่าการนำไฟฟ้าของไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ทั้งสองระบบมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของสารละลายเพิ่มสูงขึ้น ระบบ ZnSO_4 ให้ค่าการนำไฟฟ้าของไอออนสูงสุดที่ความเข้มข้น 0.5 M ของ ZnSO_4 โดยมีค่าเท่ากับ 21.3 mS/cm ที่ความเข้มข้นเดียวกันนี้ การใส่สารเติมแต่ง MnSO_4 สามารถเพิ่มค่าการนำไฟฟ้าของไอออนเป็น 30.1 mS/cm อย่างไรก็ตาม เมื่อความเข้มข้นสูงขึ้นค่าการนำไฟฟ้าของไอออนทั้งสองระบบลดลง โดยเฉพาะอย่างยิ่งระบบของ $\text{ZnSO}_4 + 0.1 \text{ MnSO}_4$ ที่ความเข้มข้น 2.0 M ของ ZnSO_4 ซึ่งสัมพันธ์กับสัมประสิทธิ์การแพร่ ถึงแม้ระบบนี้จะประกอบด้วยไอออนจำนวนมากที่ส่งผลเชิงบวกต่อค่าการนำไฟฟ้า แต่การมีอยู่ของไอออนจำนวนมากทำให้ระบบมีความหนาแน่น การเคลื่อนที่ของไอออนจึงลดลง



รูปที่ 4.15 ค่าการนำไฟฟ้าของไอออน (ionic conductivity) ที่คำนวณจากผลการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลของ ZnSO_4 และ ZnSO_4 ที่เติม MnSO_4 ความเข้มข้น 0.1 M ($\text{ZnSO}_4 + 0.1 \text{ M MnSO}_4$) ความเข้มข้นของ ZnSO_4 ที่ศึกษาคือ 0.1, 0.5, 1.0 และ 2.0 M แถบข้อผิดพลาด (error bar) แสดงการทดลองซ้ำหลายครั้ง

รูปที่ 4.16 แสดงค่าความต้านทานเชิงซ้อนที่ศึกษาด้วยเทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโตรสโกปีเชิงไฟฟ้าเคมีของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO_4 ที่เติม MnSO_4 ความเข้มข้น 0.1 M โดยความเข้มข้นของ ZnSO_4 ที่ศึกษาคือ 0.1, 0.5, 1.0 และ 2.0 M จากรูปพบว่าที่ความเข้มข้น 1.0 M ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO_4 ที่เติม MnSO_4 มีความต้านทานต่ำสุด

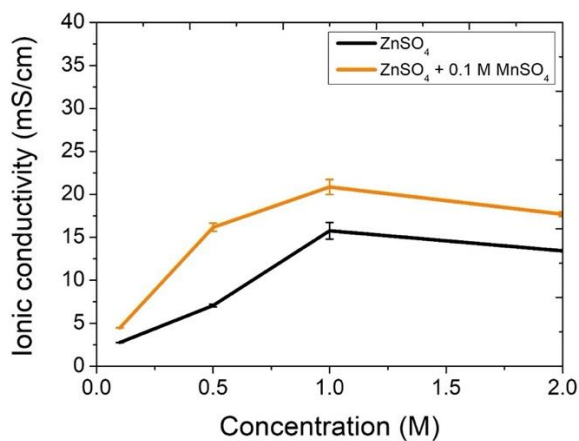


รูปที่ 4.16 ค่าอิมพีแดนซ์ (impedance) ของไอออนบวกและไอออนลบของระบบสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO_4 ที่เติม MnSO_4 ความเข้มข้น 0.1 M ($\text{ZnSO}_4 + 0.1 \text{ M MnSO}_4$) ความเข้มข้นของ ZnSO_4 ที่ศึกษาคือ 0.1, 0.5, 1.0 และ 2.0 M

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CHULALONGKORN UNIVERSITY

รูปที่ 4.17 แสดงค่าการนำไฟฟ้าของไอออนที่คำนวณจากการทดลองของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำ ZnSO_4 และ $\text{ZnSO}_4 + 0.1 \text{ MnSO}_4$ ความเข้มข้นของ ZnSO_4 คือ 0.1, 0.5, 1.0 และ 2.0 M จากรูปพบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้น ZnSO_4 ค่าการนำไฟฟ้าของไอออนในระบบของ ZnSO_4 และ $\text{ZnSO}_4 + 0.1 \text{ MnSO}_4$ มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นและสูงสุดที่ความเข้มข้นของ 1.0 M ของ ZnSO_4 โดยมีค่าเท่ากับ 15.7 และ 20.9 mS/cm ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบค่าการนำไฟฟ้าของไอออนที่ได้จากการทดลองและการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลพบว่ามีแนวโน้มสอดคล้องกัน



รูปที่ 4.17 ค่าการนำไฟฟ้าของไอออน (ionic conductivity) ที่คำนวณจากผลการทดลองของ ZnSO₄ และ ZnSO₄ ที่เติม MnSO₄ ความเข้มข้น 0.1 M (ZnSO₄ + 0.1 M MnSO₄) ความเข้มข้นของ ZnSO₄ ที่ศึกษาคือ 0.1, 0.5, 1.0 และ 2.0 M แถบข้อผิดพลาด (error bar) แสดงการทดลองซ้ำหลายครั้ง

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ใช้การจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล (molecular dynamics, MD) เพื่อศึกษาผลของความเข้มข้น ชนิดเกลือ และสารเติมแต่ง ที่มีต่อโครงสร้างการละลาย (solvation structure) และการถ่ายโอน (transport) ของไอออน รวมทั้งค่าการนำไฟฟ้าของไอออน (ionic conductivity) ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำ (aqueous electrolytes) สำหรับแบตเตอรี่สังกะสีไอออน (zinc-ion batteries) ค่าการนำไฟฟ้าของไอออนที่ได้จากการจำลองนำมาเปรียบเทียบกับผลการทดลองด้วยเทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโตรสโกปีเชิงไฟฟ้าเคมี (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) เกลือสังกะสีที่ศึกษา ได้แก่ ซิงค์ซัลเฟต (zinc sulphate, $ZnSO_4$) ซิงค์ไตรฟลูออโรมีเทนซัลโฟเนต (zinc trifluoromethanesulfonate, $(Zn(CF_3SO_3)_2$ หรือ $Zn(OTf)_2$) และซิงค์บิสไตรฟลูออโรมีเทนซัลโฟนิลอิไมด์ (zinc(II) bis(trifluoromethane sulfonyl)imide, $(Zn(C_2F_6NO_4S_2)_2$ หรือ $Zn(TFSI)_2$) ที่ความเข้มข้น 0.1, 0.5, 1.0 และ 2.0 M สารเติมแต่งที่ใช้คือ แมงกานีสซัลเฟต ($MnSO_4$) ที่ความเข้มข้น 0.1 M โดยสารเติมแต่งนำมาใช้ในระบบของเกลือ $ZnSO_4$ เท่านั้น ผลการจำลองพบว่าชั้นการละลายแรก (first solvation shell) ของไอออนสังกะสี Zn^{2+} ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นและชนิดเกลือ ที่ความเข้มข้น 0.1 M ของทุกสารละลาย ไอออนสังกะสี Zn^{2+} มีน้ำล้อมรอบ 6 โมเลกุล ($Zn^{2+}-6(H_2O)$) สอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้า การจัดเรียงตัวของโมเลกุลน้ำในลักษณะนี้ทำให้น้ำเกิดโครงสร้างที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่ต้องการ เมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้น จำนวนโมเลกุลน้ำที่ล้อมรอบ Zn^{2+} ลดลง ผลการจำลองแสดงให้เห็นถึงการรวมตัว (association) ของคู่อิออนที่ความเข้มข้นต่ำถึงปานกลาง (ความเข้มข้น 0.1, 0.5 และ 1.0 M) ของระบบสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $ZnSO_4$ และ $Zn(OTf)_2$ โดยพบไอออนลบ SO_4^{2-} หรือ OTf^- ในชั้นการละลายแรกของ

ไอออนสังกะสี Zn^{2+} ในขณะที่ไอออนลบ $TFSI^-$ ซึ่งมีโครงสร้างขนาดใหญ่และเกะกะ มีการกระจายตัวของประจุบนโครงสร้างที่มากกว่าไอออนลบขนาดเล็ก แรงดึงดูดระหว่างคู่อิออนแบบอ่อน ๆ การรวมตัวของคู่อิออนจึงไม่ส่งผลต่อการเคลื่อนที่หรือถ่ายโอนไอออนในระบบมากนัก การใส่สารเติมแต่ง $MnSO_4$ ความเข้มข้น 0.1 M ใน $ZnSO_4$ มีผลทำให้อันตรกิริยาระหว่างไอออนสังกะสี Zn^{2+} กับไอออนลบ SO_4^{2-} ลดลง ในขณะที่เดียวกันก็ส่งผลให้การเคลื่อนที่ของไอออนในระบบลดลงด้วย เนื่องจากจำนวนไอออนในระบบที่เพิ่มขึ้น ผลจากการจำลองแสดงให้เห็นว่าสัมประสิทธิ์การแพร่ (diffusivity) และค่าการนำไฟฟ้าของไอออนขึ้นอยู่กับการรวมตัวกันของคู่อิออนและการรวมกลุ่ม (aggregation) ของไอออนอย่างมาก ที่ความเข้มข้นสูง เช่น ความเข้มข้น 2.0 M แนวโน้มของการรวมตัวกันของคู่อิออนและการรวมกลุ่มมีมาก ความสามารถในการเคลื่อนที่ของไอออนจึงลดลง ส่งผลให้ค่าการนำไฟฟ้าของไอออนลดลงด้วย เมื่อพิจารณาค่าการนำไฟฟ้าสูงสุดของแต่ละระบบที่ได้จากการจำลองสามารถเรียงลำดับได้ดังนี้ $[1.0 \text{ M Zn(OTf)}_2] > [1.0 \text{ M Zn(TFSI)}_2] > [0.5 \text{ M ZnSO}_4 + 0.1 \text{ M MnSO}_4]$ แต่ผลการทดลองให้ค่าการนำไฟฟ้าสูงสุดที่ 1.0 M ของเกลือในทุกระบบ $> 0.5 \text{ M ZnSO}_4$ อย่างไรก็ตามแนวโน้มของค่าการนำไฟฟ้าที่ได้จากการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลและผลการทดลองสอดคล้องกัน โดยค่าการนำไฟฟ้าของไอออนเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นเกลือเพิ่มขึ้น และลดลงที่ความเข้มข้นสูงมาก ข้อสังเกตอีกประการหนึ่งคือค่าการนำไฟฟ้าของไอออนที่ได้ยังมีความแตกต่างกันพอสมควร ซึ่งอาจเป็นผลมาจากความถูกต้องและแม่นยำของสนามของแรง (force field) การเลือกแบบจำลองของโมเลกุลน้ำ ทิศทางของชั้นเวลาที่มาก (large convergence time) เป็นต้น ตัวแปรเหล่านี้ยังคงเป็นความท้าทายในการศึกษาระบบสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำ องค์ความรู้ที่ได้จากงานวิจัยนี้อาจใช้เป็นแนวทางในการออกแบบระบบสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำที่ใช้ในแบตเตอรี่สังกะสีไอออน โดยเลือกความเข้มข้น ชนิดเกลือ และสารเติมแต่งที่สามารถลดโอกาสในการ

เกิดโครงสร้างโมเลกุลน้ำในชั้นการละลายแรกที่มีความว่องไวและการรวมตัวกันของคู่อิออน ซึ่งจะส่งผลเชิงบวกต่อการถ่ายโอนของไอออนและค่าการนำไฟฟ้าในสารละลายอิเล็กโทรไลต์





ภาคผนวก ก

ตัวอย่างการคำนวณ

ก.1 การคำนวณจำนวนโมเลกุลในระบบ

จำนวนโมเลกุลในระบบแบบจำลองคำนวณได้จากสมการ ก.1

$$C = \frac{n}{V} \quad (\text{ก.1})$$

เมื่อ n คือ จำนวนโมล (mol)

C คือ ความเข้มข้น (mol/dm³)

V คือ ปริมาตรของระบบ (dm³)

ยกตัวอย่างเช่นกล่องจำลองของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO₄ ที่ความเข้มข้น 1.0 M มีขนาด 6 (กว้าง) × 6 (ยาว) × 6 (สูง) nm³ เท่ากับ 216 × 10⁻²⁷ m³ หรือเท่ากับ 216 × 10⁻²⁴ dm³

$$1 = \frac{n}{216 \times 10^{-24}}$$

$$n = 216 \times 10^{-24}$$

จาก International Union of Pure and Applied Chemistry หรือ IUPAC กำหนดว่า “สาร 1 โมล มีจำนวนอนุภาคเท่ากับ 6.02 × 10²³ อนุภาค” และเรียกจำนวนอนุภาคดังกล่าวว่า “เลขอาโวกาโดร” ดังนั้นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO₄ ความเข้มข้น 1.0 M มีจำนวนโมเลกุลเท่ากับ (216 × 10⁻²⁴) × (6.02 × 10²³) = 130 โมเลกุล

ก.2 การคำนวณสนามของแรง

การแปลงตัวแปรสนามของแรง OPLS-AA เป็นตัวแปรที่อยู่ในฟังก์ชันของ Ryckaert-Bellemans (RB) ใช้สมการ ก.2 ถึง สมการ ก.7

$$C_0 = V_2 + \frac{1}{2}(V_1 + V_3) \quad (\text{ก.2})$$

$$C_1 = \frac{1}{2}(-V_1 + 3V_3) \quad (\text{ก.3})$$

$$C_2 = -V_2 + 4V_4 \quad (\text{ก.4})$$

$$C_3 = -2V_3 \quad (\text{ก.5})$$

$$C_4 = -4V_4 \quad (\text{ก.6})$$

$$C_5 = 0 \quad (\text{ก.7})$$

สนามของแรงของเกลือสังกะสี Zn(TFSI)_2 นำมาจากงานวิจัยของ Jose และคณะ [52] ซึ่งอันตรกิริยาของกลุ่มอะตอม F - C - S - O คือ $V_1 = 0.000$, $V_2 = 0.000$ และ $V_3 = 1.451$ เมื่อแทนตามสมการข้างต้นจะได้ว่า

สมการ ก.2

$$\begin{aligned} C_0 &= V_2 + \frac{1}{2}(V_1 + V_3) \\ &= 0 + \frac{1}{2}(0 + 1.451) \\ &= 0.7255 \end{aligned}$$

สมการ ก.3

$$\begin{aligned} C_1 &= \frac{1}{2}(-V_1 + 3V_3) \\ &= \frac{1}{2}(-0 + 3(1.451)) \\ &= 2.1765 \end{aligned}$$

สมการ ก.4

$$\begin{aligned} C_2 &= -V_2 + 4V_4 \\ &= -0 + 4(0) \\ &= 0 \end{aligned}$$

สมการ ก.5

$$\begin{aligned} C_3 &= -2V_3 \\ &= -2(1.451) \\ &= -2.902 \end{aligned}$$

สมการ ก.6

$$\begin{aligned} C_4 &= -4V_4 \\ &= -4(0) \end{aligned}$$

สมการ ก.7

$$C_5 = 0$$

ก.3 การคำนวณค่าการนำไฟฟ้าของไอออน (ionic conductivity, σ)

การคำนวณค่าการนำไฟฟ้าของไอออนใช้สมการ 2.28 จากการจำลองของระบบสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO_4 ที่ความเข้มข้น 1.0 M ประกอบด้วยไอออนสังกะสี Zn^{2+} จำนวน 130 โมเลกุล และไอออนลบ SO_4^{2-} จำนวน 130 โมเลกุล ในระบบที่มีปริมาตร $2.45 \times 10^{-22} \text{ dm}^3$ จะให้ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของสังกะสีไอออน Zn^{2+} เท่ากับ $8.99 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ และไอออนซัลเฟต (SO_4^{2-}) เท่ากับ $9.02 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ เมื่อแทนค่าในสมการ 2.28 จะได้ว่า

$$\begin{aligned}\sigma &= \frac{e^2}{Vk_B T} (n_+ q_+^2 D_+ + n_- q_-^2 D_-) \\ \sigma &= \frac{(1.602 \times 10^{-19})^2}{(2.45 \times 10^{-22})(1.38 \times 10^{-23})(298)} \times \\ &\quad [(130 \times 2^2 \times 8.99 \times 10^{-7})(130 \times 2^2 \times 9.22 \times 10^{-7})] \\ \sigma &= 23.88 \quad \text{mS/cm}\end{aligned}$$

ค่าการนำไฟฟ้าของไอออนจากทดลองคำนวณจากสมการ 2.29 การทดลองของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO_4 ที่ความเข้มข้น 1.0 M โดยใช้เหล็กกล้าไร้สนิมที่มีลักษณะเรียบเป็นวงกลมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 19.14 mm หรือมีพื้นที่หน้าตัดเท่ากับ 2.878 cm^2 จำนวน 2 แผ่นประกบเข้ากับแผ่นกั้นโพลีโพรพิลีนที่มีความหนา 0.243 cm เมื่อทำการทดลองด้วยวิธี EIS พบว่าได้ค่าความต้านทานเฉลี่ย 5.37Ω เมื่อแทนในสมการ 2.29 จะได้ว่า

$$\begin{aligned}\sigma &= \frac{l}{AR} \\ &= \frac{0.243}{(2.878) \times (5.37)} \\ &= 0.0157 \quad \text{S/cm} \\ &= 15.7 \quad \text{mS/cm}\end{aligned}$$

ภาคผนวก ข

ตัวอย่างคำสั่ง

ข.1 การสร้าง initial configuration (init.gro)

- 1.1. สร้าง 1 โมเลกุล หรือ 1 อะตอม โดยใช้ material studio จากนั้นเพิ่มจำนวนโมเลกุล เพื่อให้ได้ความเข้มข้นตามต้องการ ในขนาดกล่องที่กำหนด

```
$GROMACS_EXE/gmx_mpi insert-molecules -ci (ชื่อไฟล์ 1 อนุภาค.gro) -o (ชื่อไฟล์ใหม่.gro) -nmol (จำนวนอนุภาค) -box (ขนาดกล่อง เช่น 6 6 6)
```

- 1.2. การเพิ่มจำนวนโมเลกุลหรืออะตอมชนิดอื่น

```
$GROMACS_EXE/gmx_mpi insert-molecules -f (ชื่อไฟล์ตั้งต้น.gro) -ci (ชื่อไฟล์อนุภาคใหม่ 1 อนุภาค.gro) -o (ชื่อไฟล์ที่ได้รับการเพิ่มชนิดอนุภาค.gro) -nmol 390 -box (ขนาดกล่อง เช่น 6 6 6)
```

- 1.3. การเติมน้ำในระบบ

```
$GROMACS_EXE/gmx_mpi solvate -cp (ชื่อไฟล์ตั้งต้น.gro) -cs -o (ชื่อไฟล์ที่ได้รับการเติมน้ำ.gro)
```

ข.2 การสร้าง index file (index.ndx)

```
$GROMACS_EXE/make_ndx_mpi -f (ชื่อไฟล์ที่ต้องการนำมาสร้าง index.gro)
```

ข.3 การหาค่าระยะทางเฉลี่ยกำลังสอง (mean squared displacement, *MSD*) และการหาค่า

สัมประสิทธิ์การแพร่ (diffusion coefficient หรือ diffusivity, *D*)

```
$GROMACS_EXE/g_msd_mpi -f init.xtc -s initout -o (ชื่อไฟล์วิเคราะห์ MSD และ D.xvg)
```

ข.4 ฟังก์ชันการแจกแจงเชิงรัศมี (radial distribution function, RDF) และเลขโคออดิเนชัน (coordination number, CN)

```
$GROMACS_EXE/gmx_mpi rdf -f init.xtc -n index.ndx -o (ชื่อไฟล์วิเคราะห์ RDF.xvg) -cn (ชื่อไฟล์วิเคราะห์ CN.xvg) -b 0 -e 1000
```



ภาคผนวก ค

ข้อมูลผลการทดลองและการจำลอง

ตารางที่ ค 1. ข้อมูลค่าความต้านทานทางไฟฟ้าจากการทดลอง

| การทดลองครั้งที่ | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|-----------------|--------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| อุณหภูมิ (K) | | 298 | 298 | 298 | 298 | 298 |
| ความดัน (atm) | | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| พื้นที่หน้าตัดเหล็กกล้าไร้สนิม (cm ²) | | 2.878 | 2.878 | 2.878 | 2.878 | 2.878 |
| ความหนาแผ่นกั้นโพลีโพรพิลีน (cm) | | 0.243 | 0.243 | 0.243 | 0.243 | 0.243 |
| ปริมาตรสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (μL) | | 600 | 600 | 600 | 600 | 600 |
| ช่วงความถี่ (kHz) | | 0.05- 1000 | 0.05- 1000 | 0.05- 1000 | 0.05- 1000 | 0.05- 1000 |
| กระแสไฟ AC (mV) | | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| สารละลาย | ความเข้มข้น (M) | ค่าความต้านทาน (Ω) | | | | |
| ZnSO ₄ | 0.1 | 30.840 | 30.570 | 30.560 | 30.560 | 30.590 |
| | 0.5 | 12.430 | 11.990 | 11.820 | 11.750 | 11.740 |
| | 1.0 | 5.045 | 5.201 | 5.766 | 5.145 | 5.712 |
| | 2.0 | 6.287 | 6.326 | 6.309 | 6.266 | 6.239 |
| Zn(OTf) ₂ | 0.1 | 16.640 | 17.840 | 17.820 | 17.840 | 17.890 |
| | 0.5 | 6.355 | 6.464 | 6.755 | 5.895 | 6.777 |
| | 1.0 | 3.196 | 3.303 | 3.182 | 3.409 | 3.255 |
| | 2.0 | 4.854 | 5.202 | 5.217 | 5.205 | 5.209 |
| Zn(TFSI) ₂ | 0.1 | 22.89 | 23.28 | 23.66 | 23.75 | 23.78 |
| | 0.5 | 6.493 | 6.520 | 6.675 | 6.583 | 6.558 |
| | 1.0 | 4.411 | 4.409 | 4.400 | 4.409 | 4.413 |
| | 2.0 | 4.802 | 4.814 | 4.863 | 4.825 | 4.813 |
| ZnSO ₄ + 0.1 M MnSO ₄ | 0.1 | 19.350 | 19.310 | 19.280 | - | - |
| | 0.5 | 5.479 | 5.585 | 5.830 | - | - |
| | 1.0 | 4.228 | 4.522 | 4.613 | - | - |
| | 2.0 | 5.191 | 5.253 | 5.092 | - | - |

ตารางที่ ค 2. ฟังก์ชันการกระจายแบบรัศมีและเลขโคออดิเนชันจากการจำลองในระบบสารละลาย
 $ZnSO_4$, $Zn(OTf)_2$, $Zn(TFSI)_2$ และสารละลายผสม $ZnSO_4$ กับ 0.1 M $MnSO_4$

| สภาวะดำเนินการ | | | | |
|---------------------------------|-----------------|---|--------------------------|----------------|
| อุณหภูมิ (K) | | 298 | | |
| ความดัน (atm) | | 1.0 | | |
| ตัวควบคุมอุณหภูมิ | | Nose-Hoover | | |
| ตัวควบคุมความดัน | | Parrinello-Rahman | | |
| สภาวะที่จำลอง | | NVT | | |
| เวลาในแต่ละครั้ง (ps) | | 0.001 | | |
| จำนวนครั้ง (ล้านครั้ง) | | 1 | | |
| สารละลาย | ความเข้มข้น (M) | radial distribution function (RDF) / coordination number (CN) | | |
| | | cation – H ₂ O | anion – H ₂ O | cation – anion |
| $ZnSO_4$ | 0.1 | 1.94 / 5.61 | 2.70 / 2.64 | 1.86 / 0.38 |
| | 0.5 | 1.92 / 5.41 | 2.68 / 2.62 | 1.84 / 0.58 |
| | 1.0 | 1.92 / 5.20 | 2.72 / 2.65 | 1.84 / 0.80 |
| | 2.0 | 1.90 / 4.67 | 2.72 / 2.69 | 1.84 / 1.29 |
| $Zn(OTf)_2$ | 0.1 | 1.92 / 5.54 | 2.68 / 2.57 | 1.90 / 0.46 |
| | 0.5 | 1.92 / 5.40 | 2.70 / 2.43 | 1.88 / 0.60 |
| | 1.0 | 1.92 / 5.19 | 2.72 / 2.38 | 1.90 / 0.81 |
| | 2.0 | 1.90 / 4.79 | 2.68 / 2.47 | 1.90 / 1.20 |
| $Zn(TFSI)_2$ | 0.1 | 1.92 / 6.00 | 2.70 / 1.80 | 4.16 / 0.01 |
| | 0.5 | 1.92 / 6.00 | 2.78 / 2.11 | 4.16 / 0.01 |
| | 1.0 | 1.92 / 5.96 | 2.74 / 2.31 | 4.08 / 0.04 |
| | 2.0 | 1.90 / 4.71 | 2.76 / 2.71 | 1.96 / 1.29 |
| $ZnSO_4$ + 0.1 M $MnSO_4$ | 0.1 | 1.92 / 5.69 | 2.72 / 2.64 | 1.82 / 0.31 |
| | 0.5 | 1.92 / 5.65 | 2.72 / 2.68 | 1.82 / 0.35 |
| | 1.0 | 1.92 / 5.41 | 2.70 / 2.84 | 1.84 / 0.56 |
| | 2.0 | 1.92 / 5.11 | 2.68 / 3.07 | 1.82 / 0.87 |

ตารางที่ ค 3. สัมประสิทธิ์การแพร่ในระบบสารละลาย ZnSO₄, Zn(OTf)₂, Zn(TFSI)₂ และ สารละลายผสม ZnSO₄ กับ 0.1 M MnSO₄

| สภาวะดำเนินการ | | | | | | | |
|--|-------------------|-------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------|-------------------------------|
| อุณหภูมิ (K) | 298 | | | | | | |
| ความดัน (atm) | 1.0 | | | | | | |
| ตัวควบคุมอุณหภูมิ | Nose-Hoover | | | | | | |
| ตัวควบคุมความดัน | Parrinello-Rahman | | | | | | |
| สภาวะที่จำลอง | NVT | | | | | | |
| เวลาในแต่ละครั้ง (ps) | 0.001 | | | | | | |
| จำนวนครั้ง (ล้านครั้ง) | 1 | | | | | | |
| สารละลาย | ความเข้มข้น (M) | สัมประสิทธิ์การแพร่ (D) | | | | | |
| | | การจำลองที่ 1 | | | การจำลองที่ 2 | | |
| ZnSO ₄ | ชนิดไอออน | Zn ²⁺ | SO ₄ ²⁻ | Zn ²⁺ | SO ₄ ²⁻ | | |
| | 0.1 | 28.05 | 31.96 | 33.38 | 32.78 | | |
| | 0.5 | 13.85 | 15.63 | 16.13 | 15.96 | | |
| | 1.0 | 7.28 | 6.82 | 8.99 | 9.02 | | |
| | 2.0 | 3.09 | 2.80 | 2.82 | 2.48 | | |
| Zn(OTf) ₂ | ชนิดไอออน | Zn ²⁺ | OTf ⁻ | Zn ²⁺ | OTf ⁻ | | |
| | 0.1 | 46.36 | 58.54 | 54.18 | 66.38 | | |
| | 0.5 | 38.73 | 52.82 | 37.95 | 55.03 | | |
| | 1.0 | 25.20 | 35.38 | 27.64 | 39.09 | | |
| | 2.0 | 7.26 | 11.26 | 8.04 | 11.12 | | |
| Zn(TFSI) ₂ | ชนิดไอออน | Zn ²⁺ | TFSI ⁻ | Zn ²⁺ | TFSI ⁻ | | |
| | 0.1 | 69.05 | 65.67 | 60.05 | 58.88 | | |
| | 0.5 | 34.44 | 38.92 | 34.66 | 43.89 | | |
| | 1.0 | 23.47 | 29.09 | 24.57 | 29.72 | | |
| | 2.0 | 2.58 | 2.50 | 2.88 | 3.29 | | |
| ZnSO ₄ + 0.1 M MnSO ₄ | ชนิดไอออน | Zn ²⁺ | Mn ²⁺ | SO ₄ ²⁻ | Zn ²⁺ | Mn ²⁺ | SO ₄ ²⁻ |
| | 0.1 | 23.98 | 48.31 | 37.34 | 29.25 | 34.97 | 26.77 |
| | 0.5 | 12.52 | 15.34 | 14.17 | 16.58 | 16.43 | 17.43 |
| | 1.0 | 6.78 | 5.11 | 6.34 | 6.74 | 6.44 | 6.79 |
| | 2.0 | 1.30 | 1.00 | 1.25 | 1.11 | 1.51 | 1.23 |

บรรณานุกรม

1. Hao, X.; Qi, H.; Gao, X., Evolution of the Exergy Flow Network Embodied in the Global Fossil Energy Trade: Based on Complex Network. *Applied Energy* **2015**, *162*.
2. Fang, G.; Zhou, J.; Pan, A.; Liang, S., Recent Advances in Aqueous Zinc-Ion Batteries. *ACS Energy Letters* **2018**, *3*, 2480-2501.
3. Song, M.; Tan, H.; Chao, D.; Fan, H. J., Recent Advances in Zn-Ion Batteries. *Advanced Functional Materials* **2018**, *28*, 1802564.
4. Yu, P.; Zeng, Y. X.; Zhang, H. Z.; Yu, M. H.; Tong, Y. X.; Lu, X., Flexible Zn-Ion Batteries: Recent Progresses and Challenges. *SMALL* **2019**, *15*.
5. Wang, Z. F.; Li, H. F.; Tang, Z. J.; Liu, Z. X.; Ruan, Z. H.; Ma, L. T.; Yang, Q.; Wang, D. H.; Zhi, C. Y., Hydrogel Electrolytes for Flexible Aqueous Energy Storage Devices. *ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS* **2018**, *28*.
6. Guo, S.; Qin, L.; Zhang, T.; Zhou, M.; Zhou, J.; Guozhao, F.; Liang, S., Fundamentals and Perspectives of Electrolyte Additives for Aqueous Zinc-Ion Batteries. *Energy Storage Materials* **2021**, *34*, 545-562.
7. Li, H.; Ma, L.; Han, C.; Wang, Z.; Liu, Z.; Tang, Z.; Zhi, C., Advanced Rechargeable Zinc-Based Batteries: Recent Progress and Future Perspectives. *Nano Energy* **2019**, *62*, 550-587.
8. Xu, C.; Li, B.; Du, H.; Kang, F., Energetic Zinc Ion Chemistry: The Rechargeable Zinc Ion Battery. *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, 933-935.
9. Kasiri, G.; Trócoli, R.; Bani Hashemi, A.; La Mantia, F., An Electrochemical Investigation of the Aging of Copper Hexacyanoferrate During the Operation in Zinc-Ion Batteries. *Electrochimica Acta* **2016**, *222*, 74-83.
10. Liu, Z.; Pulletikurthi, G.; Endres, F., A Prussian Blue/Zinc Secondary Battery with a Bio-Ionic Liquid-Water Mixture as Electrolyte. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2016**, *8*, 12158-12164.
11. Chang, N.; Li, T.; Li, R.; Wang, S.; Yin, Y.; Li, X., An Aqueous Hybrid Electrolyte for Low-Temperature Zinc-Based Energy Storage Devices. *Energy & Environmental Science* **2020**, *13*.

12. Zhang, N.; Cheng, F.; Liu, Y.; Zhao, Q.; Lei, K.; Chen, C.; Liu, X.; Chen, J., Cation-Deficient Spinel $ZnMn_2O_4$ Cathode in $Zn(CF_3SO_3)_2$ Electrolyte for Rechargeable Aqueous Zn-Ion Battery. *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138*, 12894-12901.
13. Hu, P.; Yan, M.; Zhu, T.; Wang, X.; Wei, X.; Li, J.; Liang, Z.; Li, Z.; Chen, L.; Mai, L., Zn/V₂O₅ Aqueous Hybrid-Ion Battery with High Voltage Platform and Long Cycle Life. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2017**, *9*.
14. Li, N.; Li, G.; Li, C.; Yang, H.; Qin, G.; Sun, X.; Li, F.; Cheng, H.-M., Bi-Cation Electrolyte for a 1.7 V Aqueous Zn Ion Battery. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2020**, *12*, 13790-13796.
15. Wan, F.; Zhang, L.; Dai, X.; Wang, X.; Niu, Z.; Chen, J., Aqueous Rechargeable Zinc/Sodium Vanadate Batteries with Enhanced Performance from Simultaneous Insertion of Dual Carriers. *Nature Communications* **2018**, *9*.
16. Zhang, N.; Cheng, F.; Liu, J.; Wang, L.; Long, X.; Liu, X.; Li, F.; Chen, J., Rechargeable Aqueous Zinc-Manganese Dioxide Batteries with High Energy and Power Densities. *Nature Communications* **2017**, *8*, 405.
17. Pan, H., et al., Reversible Aqueous Zinc/Manganese Oxide Energy Storage from Conversion Reactions. *Nature Energy* **2016**, *1*, 16039.
18. Palaniyandy, N.; Kebede, M. A.; Raju, K.; Ozoemena, K. I.; Le Roux, L.; Mathe, M. K.; Jayaprakasam, R., A-MnO₂ Nanorod/Onion-Like Carbon Composite Cathode Material for Aqueous Zinc-Ion Battery. 2019.
19. Ravikumar, B.; Mynam, M.; Rai, B., Effect of Salt Concentration on Properties of Lithium-Ion Battery Electrolytes: A Molecular Dynamics Study. *The Journal of Physical Chemistry C* **2018**, *122*.
20. Picálek, J.; Kolafa, J., Molecular Dynamics Study of Conductivity of Ionic Liquids: The Kohlrausch Law. *Journal of Molecular Liquids - J MOL LIQ* **2007**, *134*, 29-33.
21. Chapter 1 - Basic Battery Concepts. In *Batteries for Portable Devices*, Pistoia, G., Ed. Elsevier Science B.V.: Amsterdam, 2005; pp 1-15.
22. Wu, M.; Zhang, G.; Yang, H.; Liu, X.; Dubois, M.; Gauthier, M. A.; Sun, S., Aqueous Zn-Based Rechargeable Batteries: Recent Progress and Future Perspectives. *InfoMat* **2022**, *4*, e12265.

23. Zeng, X.; Hao, J.; Wang, Z.; Mao, J.; Guo, Z., Recent Progress and Perspectives on Aqueous Zn-Based Rechargeable Batteries with Mild Aqueous Electrolytes. *Energy Storage Materials* **2019**, *20*, 410-437.
24. Mainar, A. R.; Iruin, E.; Colmenares, L. C.; Kvasha, A.; de Meatza, I.; Bengoechea, M.; Leonet, O.; Boyano, I.; Zhang, Z.; Blazquez, J. A., An Overview of Progress in Electrolytes for Secondary Zinc-Air Batteries and Other Storage Systems Based on Zinc. *Journal of Energy Storage* **2018**, *15*, 304-328.
25. Park, C.; Kanduč, M.; Chudoba, R.; Ronneburg, A.; Risse, S.; Ballauff, M.; Dzubiella, J., Molecular Simulations of Electrolyte Structure and Dynamics in Lithium–Sulfur Battery Solvents. *Journal of Power Sources* **2018**, *373*, 70-78.
26. Barba, M. I.; Larrechi, M. S.; Coronas, A., Quantitative Analysis of the Hydration of Lithium Salts in Water Using Multivariate Curve Resolution of near-Infrared Spectra. *Analytica Chimica Acta* **2016**, *919*, 20-27.
27. Hospital, A.; Goñi, J. R.; Orozco, M.; Gelpí, J. L., Molecular Dynamics Simulations: Advances and Applications. *Adv Appl Bioinform Chem* **2015**, *8*, 37-47.
28. Paul, W. B., Molecular Dynamics Simulation, Elementary Methods. By J. M. Haile, Wiley, Chichester 1992, 489 Pp., Hardcover, £ 47.50, Isbn 0-471-81966-2. *Advanced Materials* **1993**, *5*, 223-224.
29. González, M. A., Force Fields and Molecular Dynamics Simulations. *JDN* **2011**, *12*, 169-200.
30. Elbeltagi, E.; Hegazy, T.; Grierson, D., Comparison among Five Evolutionary-Based Optimization Algorithms. *Adv. Eng. Inform.* **2005**, *19*, 43-53.
31. Van Der Spoel, D.; Lindahl, E.; Hess, B.; Groenhof, G.; Mark, A. E.; Berendsen, H. J. C., Gromacs: Fast, Flexible, and Free. *Journal of Computational Chemistry* **2005**, *26*, 1701-1718.
32. Darden, T.; York, D.; Pedersen, L., Particle Mesh Ewald: An N-Log(N) Method for Ewald Sums in Large Systems. *The Journal of Chemical Physics* **1993**, *98*, 10089-10092.
33. Essmann, U.; Perera, L.; Berkowitz, M. L.; Darden, T.; Lee, H.; Pedersen, L. G., A Smooth Particle Mesh Ewald Method. *The Journal of Chemical Physics* **1995**, *103*, 8577-8593.

34. Ravikumar, B.; Mynam, M.; Rai, B., Effect of Salt Concentration on Properties of Lithium Ion Battery Electrolytes: A Molecular Dynamics Study. *The Journal of Physical Chemistry C* **2018**, *122*, 8173-8181.
35. Fong, K. D.; Self, J.; Diederichsen, K. M.; Wood, B. M.; McCloskey, B. D.; Persson, K. A., Ion Transport and the True Transference Number in Nonaqueous Polyelectrolyte Solutions for Lithium Ion Batteries. *ACS Central Science* **2019**, *5*, 1250-1260.
36. Khakan, H.; Yeganegi, S., Molecular Dynamics Simulations of Amide Functionalized Imidazolium Bis(Trifluoromethanesulfonyl)Imide Dicationic Ionic Liquids. *The Journal of Physical Chemistry B* **2017**, *121*, 7455-7463.
37. Haberler, M. In *Computing the Static Conductivity of Ionic Liquids*, 2008.
38. France-Lanord, A.; Grossman, J. C., Correlations from Ion Pairing and the Nernst-Einstein Equation. *Physical Review Letters* **2019**, *122*, 136001.
39. Mynam, M.; Ravikumar, B.; Rai, B., Molecular Dynamics Study of Propylene Carbonate Based Concentrated Electrolyte Solutions for Lithium Ion Batteries. *Journal of Molecular Liquids* **2019**, *278*.
40. Takeuchi, M.; Kameda, Y.; Umabayashi, Y.; Ogawa, S.; Sonoda, T.; Ishiguro, S.-i.; Fujita, M.; Sano, M., Ion-Ion Interactions of Lipf6 and Libf4 in Propylene Carbonate Solutions. *Journal of Molecular Liquids* **2009**, *148*, 99-108.
41. Han, S.-D.; Rajput, N. N.; Qu, X.; Pan, B.; he, M.; Ferrandon, M.; Liao, C.; Persson, K.; Burrell, A., Origin of Electrochemical, Structural and Transport Properties in Non-Aqueous Zinc Electrolytes. *ACS applied materials & interfaces* **2016**, *8*.
42. Wang, F.; Borodin, O.; Gao, T.; Fan, X.; Sun, W.; Han, F.; Faraone, A.; Dura, J. A.; Xu, K.; Wang, C., Highly Reversible Zinc Metal Anode for Aqueous Batteries. *Nature Materials* **2018**, *17*, 543-549.
43. Zhou, W.; Chen, M.; Wang, A.; Huang, A.; Chen, J.; Xu, X.; Wong, C.-P., Optimizing the Electrolyte Salt of Aqueous Zinc-Ion Batteries Based on a High-Performance Calcium Vanadate Hydrate Cathode Material. *Journal of Energy Chemistry* **2021**, *52*, 377-384.
44. Yllö, A.; Zhang, C., Experimental and Molecular Dynamics Study of the Ionic Conductivity in Aqueous LiCl Electrolytes. *Chemical Physics Letters* **2019**, *729*, 6-10.

45. Rumble, J., Crc Handbook of Chemistry and Physics. **2017**.
46. Olbasa, B., et al., High Rate and Long-Cycle Stability with Dendritic Free Zinc Anode in Aqueous Zn-Ion Battery Using Concentrated Electrolytes. *ACS Applied Energy Materials* **2020**, XXXX.
47. Kutzner, C.; Van Der Spoel, D.; Fechner, M.; Lindahl, E.; Schmitt, U. W.; De Groot, B. L.; Grubmüller, H., Speeding up Parallel Gromacs on High-Latency Networks. *Journal of Computational Chemistry* **2007**, *28*, 2075-2084.
48. Hess, B.; Kutzner, C.; van der Spoel, D.; Lindahl, E., Gromacs 4: Algorithms for Highly Efficient, Load-Balanced, and Scalable Molecular Simulation. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2008**, *4*, 435-447.
49. Cannon, W. R.; Pettitt, B. M.; McCammon, J. A., Sulfate Anion in Water: Model Structural, Thermodynamic, and Dynamic Properties. *The Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98*, 6225-6230.
50. Canongia Lopes, J. N.; Pádua, A. A. H.; Shimizu, K., Molecular Force Field for Ionic Liquids Iv: Trialkylimidazolium and Alkoxy carbonyl-Imidazolium Cations; Alkylsulfonate and Alkylsulfate Anions. *The Journal of Physical Chemistry B* **2008**, *112*, 5039-5046.
51. Panteva, M. T.; Giambaşu, G. M.; York, D. M., Force Field for Mg²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺, and Cd²⁺ Ions That Have Balanced Interactions with Nucleic Acids. *The Journal of Physical Chemistry B* **2015**, *119*, 15460-15470.
52. Canongia Lopes, J. N.; Pádua, A. A. H., Molecular Force Field for Ionic Liquids Composed of Triflate or Bistriflylimide Anions. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 16893-16898.
53. Cygan, R. T.; Liang, J.-J.; Kalinichev, A. G., Molecular Models of Hydroxide, Oxyhydroxide, and Clay Phases and the Development of a General Force Field. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 1255-1266.
54. Parrinello, M.; Rahman, A., Polymorphic Transitions in Single Crystals: A New Molecular Dynamics Method. *Journal of Applied Physics* **1981**, *52*, 7182-7190.
55. Parrinello, M.; Rahman, A., Crystal Structure and Pair Potentials: A Molecular-Dynamics Study. *Physical Review Letters* **1980**, *45*, 1196-1199.

56. Benavente, J., Electrochemical Impedance Spectroscopy as a Tool for Electrical and Structural Characterizations of Membranes in Contact with Electrolyte Solutions. In *Recent Advances in Multidisciplinary Applied Physics*, Méndez-Vilas, A., Ed. Elsevier Science Ltd: Oxford, 2005; pp 463-471.
57. Mansfeld, F., Electrochemical Impedance Spectroscopy (Eis) as a New Tool for Investigating Methods of Corrosion Protection. *Electrochimica Acta* **1990**, *35*, 1533-1544.
58. Kumar, P.; Bharadwaj, M. D.; Yashonath, S., Effect of Interionic Interactions on the Structure and Dynamics of Ionic Solvation Shells in Aqueous Electrolyte Solutions. *RSC Advances* **2016**, *6*, 114666-114675.
59. Sun, W., et al., A Rechargeable Zinc-Air Battery Based on Zinc Peroxide Chemistry. *Science* **2021**, *371*, 46-51.
60. Marcus, Y., Ionic Radii in Aqueous Solutions. *Chemical Reviews* **1988**, *88*, 1475-1498.
61. Huang, Z., et al., Manipulating Anion Intercalation Enables a High-Voltage Aqueous Dual Ion Battery. *Nature Communications* **2021**, *12*, 3106.
62. Sun, P.; Ma, L.; Zhou, W.; Qiu, M.; Wang, Z.; Chao, D.; Mai, W., Simultaneous Regulation on Solvation Shell and Electrode Interface for Dendrite-Free Zn Ion Batteries Achieved by a Low-Cost Glucose Additive. *Angewandte Chemie International Edition* **2021**, *60*, 18247-18255.
63. Cao, J.; Zhang, D.; Zhang, X.; Zeng, Z.; Qin, J.; Huang, Y., Strategies of Regulating Zn²⁺ Solvation Structures for Dendrite-Free and Side Reaction-Suppressed Zinc-Ion Batteries. *Energy & Environmental Science* **2022**, *15*, 499-528.
64. Cao, L.; Li, D.; Hu, E.; Xu, J.; Deng, T.; Ma, L.; Wang, Y.; Yang, X.-Q.; Wang, C., Solvation Structure Design for Aqueous Zn Metal Batteries. *Journal of the American Chemical Society* **2020**, *142*, 21404-21409.
65. Han, S.-D.; Rajput, N. N.; Qu, X.; Pan, B.; He, M.; Ferrandon, M. S.; Liao, C.; Persson, K. A.; Burrell, A. K., Origin of Electrochemical, Structural, and Transport Properties in Nonaqueous Zinc Electrolytes. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2016**, *8*, 3021-3031.
66. Molinari, N.; Mailoa, J.; Kozinsky, B., Effect of Salt Concentration on Ion Clustering

and Transport in Polymer Solid Electrolytes: A Molecular Dynamics Study of Peo-Litfsi. *Chemistry of Materials* **2018**, 30.

67. Nienhuis, E. T.; Saleh, M.; Marcial, J.; Kriegsman, K.; Lonergan, J.; Lipton, A. S.; Guo, X.; McCloy, J. S., Structural Characterization of Znso₄-K₂so₄-Nacl Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2019**, 524, 119639.



ประวัติผู้เขียน

| | |
|-------------------|---|
| ชื่อ-สกุล | พัทธ์พศิน สัมประสิทธิ์ |
| วัน เดือน ปี เกิด | 23 ตุลาคม 2539 |
| สถานที่เกิด | ประเทศไทย |
| วุฒิการศึกษา | วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาปิโตรเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย |
| ที่อยู่ปัจจุบัน | หมู่บ้านพฤษภา11 ถนนเลียบคลองสาม ตำบลคลองสาม อำเภอคลองหลวง จ.ปทุมธานี 12120 |
| ผลงานตีพิมพ์ | 1) Proceeding: The 25th International Annual Symposium on Computational Science and Engineering (ANSCSE25) Sumprasit, P., Kasemchainan, J., and Suttipong, M. EFFECT OF MnSO ₄ ADDITIVE ON SOLVATION STRUCTURE AND TRANSPORT PROPERTIES OF IONS IN AQUEOUS ZnSO ₄ ELECTROLYTE: INSIGHT FROM MOLECULAR DYNAMICS |