



โครงการ
การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

ชื่อโครงการ ผลกระทบของอิเล็กโทรไลต์ต่างชนิดในแบตเตอรี่สังกะสีไอออน
Effects of liquid electrolytes in Zn-ion batteries

ชื่อนิสิต	นายชยุต	ทัศนโพธิ์	เลขประจำตัว	5932913523
	นายธนิช	เลิศนพสกุล	เลขประจำตัว	5932928023
ภาควิชา	เคมีวิศวกรรม			
ปีการศึกษา	2562			

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รายงาน SENIOR PROJECT

เรื่อง

ผลของอิเล็กโทรไลต์ในแบตเตอรี่สังกะสีไอออน

Effects of liquid electrolytes in Zn-ion batteries

จัดทำโดย

นายชยุต	ทัศนโพธิ์	รหัสนิสิต	5932913523
นายธนิก	เลิศนพสกุล	รหัสนิสิต	5932928023

อาจารย์ที่ปรึกษา

อาจารย์ ดร. มนัสวี สุทธิพงษ์

อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

อาจารย์ ดร. จิตติ เกษมชัยนันท์

รายงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของรายวิชา 2306499 SENIOR PROJECT

ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2562

ชื่อโครงการ ผลของอิเล็กโทรไลต์ในแบตเตอรี่สังกะสีไอออน
 ชื่อนิติผู้ทำโครงการ นายชยุต ทศนโพธิ์ 5932913523
 นายธนิก เลิศนพสกุล 5932928023
 อาจารย์ที่ปรึกษา อาจารย์ ดร. มนัสวี สุทธิพงษ์
 อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม อาจารย์ ดร. จิตติ เกษมชัยนันท์
 ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2562


บทคัดย่อ

แนวโน้มของการพัฒนาแบตเตอรี่สังกะสีไอออน (Zn-ion batteries) แทนแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน (Li-ion batteries) เพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญเนื่องจากแบตเตอรี่สังกะสีไอออนมีต้นทุนการผลิตต่ำกว่าและมีความปลอดภัยสูงกว่า งานวิจัยจำนวนมากได้ศึกษาและพัฒนาแบตเตอรี่สังกะสีไอออนเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการทำงาน อย่างไรก็ตามความเข้าใจพื้นฐานการเคลื่อนที่ของสังกะสีไอออน (Zn^{2+}) ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (electrolytes) มีอยู่อย่างจำกัด การเคลื่อนที่ของ Zn^{2+} ส่งผลต่อค่าการนำไฟฟ้า (conductivity) ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์และส่งผลต่อเนื่องไปที่สมรรถนะของแบตเตอรี่ งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาการจัดเรียงตัวและการเคลื่อนที่ของ Zn^{2+} ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่าง ๆ ด้วยการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล (molecular dynamics simulations) ตัวแปรที่ศึกษา ได้แก่ ความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ [ซิงค์ซัลเฟต (zinc sulfate : $ZnSO_4$) ที่ความเข้มข้น 0.1, 0.5, 1, 2 และ 3 M] และชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ [$ZnSO_4$, ซิงค์ไตรฟลูออโรโรมีเทนเนลซัลโฟเนต (zinc trifluoromethylsulfonate : $Zn(OTf)_2$) และซิงค์คลอไรด์ (zinc chloride : $ZnCl_2$) ที่ความเข้มข้น 1 M ผลการจำลองพบว่าความเข้มข้นและชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์มีผลต่อการจัดเรียงตัวและการเคลื่อนที่ของ Zn^{2+} เมื่อความเข้มข้นของ $ZnSO_4$ สูงขึ้น ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ (diffusion coefficient) ของ Zn^{2+} มีค่าลดลง เนื่องจากการเคลื่อนที่ของ Zn^{2+} ถูกจำกัดด้วยปริมาณไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มากขึ้น นอกจากนี้ที่ความเข้มข้น 2 M และ 3 M พบว่ามีการรวมตัวกันเป็นกลุ่มของไอออน ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $Zn(OTf)_2$ ซึ่งที่ประกอบด้วยไอออนลบขนาดใหญ่คือ $(CF_3SO_3)^-$ พบว่าการเคลื่อนที่ของ Zn^{2+} ลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับระบบของ $ZnSO_4$ และ $ZnCl_2$ จากการศึกษาพบว่าลักษณะการจัดเรียงตัวของโมเลกุลและการจับคู่กันของไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ส่งผลต่อการเคลื่อนที่ของ Zn^{2+} ข้อมูลเชิงลึกดังกล่าวเป็นพื้นฐานความเข้าใจการเคลื่อนที่ของไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์และอาจช่วยในการพัฒนาแบตเตอรี่ให้มีสมรรถนะสูงขึ้น รวมทั้งเป็นแนวทางในออกแบบระบบแบตเตอรี่สังกะสีไอออนหรือแบตเตอรี่ประเภทอื่นได้ในอนาคต

คำสำคัญ: แบตเตอรี่, สังกะสีไอออน, การแพร่, การจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล

ภาควิชาเคมีเทคนิค

ลายมือชื่อนิติ





สาขาวิชาเคมีวิศวกรรม

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา



Title Effects of liquid electrolytes in Zn-ion batteries

Names of Students Mr. Chayut Tassanapo
Mr. Thanik Lertnopsakul

Advisor Dr. Manaswee Suttipong

Co-Advisor Dr. Jitti Kasemchainan

**Department of Chemical Technology, Faculty of Science, Chulalongkorn University,
Academic Year 2019**

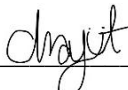

ABSTRACT

Zn-ion batteries are one of the most actively developing rechargeable batteries that are alternatives to Li-ion batteries. It is due to their low cost and high safety. Many researches have been conducted to develop Zn-ion batteries so as to increase their performance. However, fundamental understanding of the transport mechanisms of Zn ion (Zn^{2+}) in electrolytes that affect conductivity, subsequently in performance is not well-established. The aim of this study is to elucidate structure and dynamic properties of Zn^{2+} in different electrolytes using molecular dynamics simulation. Effects of concentration [zinc sulfate (ZnSO_4) at 0.1, 0.5, 1, 2 and 3 M] and electrolyte types [ZnSO_4 , zinc trifluoromethylsulfonate ($\text{Zn}(\text{OTf})_2$) and zinc chloride (ZnCl_2) at 1 M] on structure and dynamic properties of Zn^{2+} were investigated. When the concentration of ZnSO_4 increased, the diffusion coefficient of Zn^{2+} decreased. This is because the number of ions in aqueous solution increased, causing dense system, and thus diffusion of Zn^{2+} was limited. It was also found the agglomeration of ions at very high concentrations, i.e., at 2 M and 3 M. When the electrolyte size increased, i.e., the system of $\text{Zn}(\text{OTf})_2$, the diffusion coefficient of Zn^{2+} decreased. The results obtained provide fundamental understanding of the role of electrolyte diffusion, perhaps provide guideline for designing Zn-ion battery system.

Keywords: Batteries, Zn-ion, Diffusion, Molecular dynamics

Department of Chemical Technology

Student's signature

Major: Chemical Engineering

Advisor's signature

กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยนี้เป็นส่วนหนึ่งของการเรียนการสอนในวิชา 2306499 SENIOR PROJECT ระดับปริญญาตรีเพื่อสร้างเสริมประสบการณ์ประจำปีการศึกษา 2562 ของภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย การดำเนินโครงการงานวิจัยนี้สามารถสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดีด้วยความอนุเคราะห์จากบุคคลหลายท่าน

ท่านแรกที่คณะผู้วิจัยขอขอบพระคุณคือ อาจารย์ ดร. มนัสวี สุทธิพงษ์ อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการวิจัย และอาจารย์ ดร. จิตติ เกษมชัยนันท์ที่ปรึกษาร่วมโครงการวิจัยที่คอยให้คำแนะนำและแก้ไขข้อบกพร่องต่าง ๆ ด้วยความเอาใจใส่ทุกขั้นตอน เพื่อให้การทำวิจัยฉบับนี้สมบูรณ์

ทางคณะผู้วิจัยต้องขอขอบพระคุณนายณัฐพงษ์ ธนธนานนท์ ที่คอยให้ความช่วยเหลือและคำแนะนำในการดำเนินงานวิจัย

สุดท้ายนี้ทางคณะผู้วิจัยขอขอบพระคุณ คุณขจรศักดิ์ ปิยงกร ที่ให้ความช่วยเหลือในการใช้งานระบบคอมพิวเตอร์สมรรถนะสูง (High Performance Computer, HPC) และศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ (National Electronics and Computer Technology Center, NECTEC) ที่ได้ให้ความอนุเคราะห์ชั่วโมงในการคำนวณด้วยคอมพิวเตอร์สมรรถนะสูง

คณะผู้วิจัย

สารบัญ

เรื่อง	หน้า
บทคัดย่อ	ก
ABSTRACT	ข
กิตติกรรมประกาศ	ค
สารบัญ	Error! Bookmark not defined.
สารบัญรูปภาพ	ฉ
สารบัญตาราง	ญ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจในการเสนอโครงการ	Error! Bookmark not defined.
1.2 วัตถุประสงค์	Error! Bookmark not defined.
1.3 สมมติฐาน	Error! Bookmark not defined.
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	Error! Bookmark not defined.
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	1
2.1 แบตเตอรี่สังกะสีไอออน	Error! Bookmark not defined.
2.1.1 ส่วนประกอบของแบตเตอรี่สังกะสีไอออน	4
2.1.2 ข้อดีของแบตเตอรี่สังกะสีไอออน	Error! Bookmark not defined.
2.2 ปัจจัยที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพของแบตเตอรี่	Error! Bookmark not defined.
2.2.1 ค่า pH ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์	Error! Bookmark not defined.
2.2.2 ชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์	7
2.2.3 ความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์	Error! Bookmark not defined.
2.2.4 อัตราส่วนตัวทำละลายในสารละลายอิเล็กโทรไลต์	Error! Bookmark not defined.
2.3 การจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล (Molecular dynamics simulation)Error!	Bookmark not defined.
2.3.1 การคำนวณที่เกี่ยวข้อง	Error! Bookmark not defined.

2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	Error! Bookmark not defined.
2.4.1 งานวิจัยเชิงทดลอง	Error! Bookmark not defined.
2.4.2 งานวิจัยเชิง MD simulations	Error! Bookmark not defined.
บทที่ 3 วิธีดำเนินงานวิจัย	19
3.1 โปรแกรมจำลอง	19
3.2 วิธีการดำเนินงานวิจัย	20
3.2.1 องค์ประกอบในระบบการจำลอง	20
3.2.2 ระบบการจำลอง	22
3.3 ขั้นตอนการดำเนินงาน	23
บทที่ 4 ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล	30
4.1 ผลของความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่อสมบัติของ Zn^{2+} ในระบบ	30
4.1.1 สมบัติเชิงโครงสร้าง	30
4.1.2 สมบัติที่เกี่ยวข้องกับการเคลื่อนที่	34
4.2 ผลของโครงสร้างของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่อสมบัติของ Zn^{2+} ในระบบ	38
4.2.1 สมบัติเชิงโครงสร้าง	38
4.2.2 สมบัติที่เกี่ยวข้องกับการเคลื่อนที่	40
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย	42
ภาคผนวก	43
เอกสารอ้างอิง	49

สารบัญรูปภาพ

เรื่อง	หน้า
รูปที่ 1.1 โครงสร้างทางเคมีของสารละลายอิเล็กโทรไลต์	2
รูปที่ 2.1 องค์ประกอบของแบตเตอรี่	4
รูปที่ 2.2 ลักษณะการเข้าคู่กันของไอออน	7
รูปที่ 2.3 การจัดเรียงโมเลกุลแบบซิสและทรานส์ของไดคลอโรอีเทน	8
รูปที่ 2.4 ความสัมพันธ์ระหว่างแรงที่กระทำระหว่างอนุภาคกับระยะห่างระหว่างอนุภาค	9
รูปที่ 2.5 นิยามฟังก์ชัน Radial distribution function (RDF)	11
รูปที่ 2.6 ผลของความเข้มข้นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่อการนำไฟฟ้าของโมล	12
รูปที่ 2.7 ผลของความเข้มข้นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่อการนำไฟฟ้าไอออน	12
รูปที่ 2.8 กระแสไฟฟ้าของขั้วสังกะสีในสารละลายอิเล็กโทรไลต์	13
รูปที่ 2.9 ประสิทธิภาพในการอัด-คายประจุ (Coulombic efficiency) ของแบตเตอรี่ เมื่อใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่างความเข้มข้น	14
รูปที่ 2.10 ผลของความเข้มข้นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่อประสิทธิภาพของแบตเตอรี่	14
รูปที่ 2.11 ผลของความเข้มข้นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่อการนำไฟฟ้าไอออน	16
รูปที่ 2.12 ผลของความเข้มข้นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่อค่าสัมประสิทธิ์การแพร่	17
รูปที่ 2.13 ผลของความเข้มข้นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่อโครงสร้างของโพลียิเล็กโทรไลต์	17
รูปที่ 2.14 ผลของความเข้มข้นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่อคุณสมบัติต่าง ๆ	18
รูปที่ 3.1 องค์ประกอบของระบบจำลองในงานวิจัย	21
รูปที่ 3.2 ตัวอย่างระบบการจำลอง	22
รูปที่ 3.3 ตัวอย่าง Init.gro จากระบบจำลองที่ 6	23
รูปที่ 3.4 ตัวอย่าง Index.ndx จากระบบจำลองที่ 6	24
รูปที่ 3.5 ตัวอย่าง Force field ของซิงค์ไอออนจากระบบจำลองที่ 6	24

รูปที่ 3.6 ตัวอย่าง Force field ของโมเลกุลน้ำจากระบบจำลองที่ 6	25
รูปที่ 3.7 ตัวอย่าง Force field ของ Non-bounded function จากระบบจำลองที่ 6	25
รูปที่ 3.8 ตัวอย่าง Force field ของ Bounded function จากระบบจำลองที่ 6	25
รูปที่ 3.9 ตัวอย่าง Input.mdp จากระบบจำลองที่ 6	26
รูปที่ 3.10 ตัวอย่าง Input.mdp จากระบบจำลองที่ 6	26
รูปที่ 3.11 ตัวอย่าง Input.mdp จากระบบจำลองที่ 6	27
รูปที่ 3.12 ตัวอย่าง Input.mdp จากระบบจำลองที่ 6	27
รูปที่ 3.13 ตัวอย่าง Input.mdp จากระบบจำลองที่ 6	28
รูปที่ 3.14 ตัวอย่าง Script file จากระบบจำลองที่ 6	28
รูปที่ 4.1 VMD snapshot ของสารละลาย ZnSO ₄ ที่ความเข้มข้น a) 0.1 M, b) 0.5 M, c) 1 M, d) 2 M และ e) 3 M	31
รูปที่ 4.2 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง Radial distribution function (RDF) กับ ระยะ (r) ของ Zn ²⁺ - Zn ²⁺ ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO ₄ ที่ความเข้มข้น 0.1, 0.5, 1, 2 และ 3 M	32
รูปที่ 4.3 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง Radial distribution function (RDF) กับ ระยะ (r) ของ Zn ²⁺ - Zn ²⁺ ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO ₄ ที่ความเข้มข้น 0.5, 1, 2 และ 3 M	33
รูปที่ 4.4 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างระยะทางเฉลี่ยกำลังสองกับ เวลาของระบบจำลองของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO ₄ ที่ความเข้มข้น 0.1, 0.5, 1, 2 และ 3 M	34
รูปที่ 4.5 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของ Zn ²⁺ (สีดำ) และ SO ₄ ²⁻ (สีแดง) กับความเข้มข้นของสารละลาย ZnSO ₄ ที่ความเข้มข้น 0.1, 0.5, 1, 2 และ 3 M	36
รูปที่ 4.6 VMD snapshot ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์	38

a) $ZnSO_4$, b) $Zn(OTf)_2$ และ c) $ZnCl_2$

รูปที่ 4.7 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง radial distribution function (RDF) กับ ระยะ (r) ของ Zn^{2+} - Zn^{2+} ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $ZnSO_4$, $Zn(OTf)_2$ และ $ZnCl_2$ ที่ความเข้มข้น 1 M	39
รูปที่ 4.8 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างระยะทางเฉลี่ยกำลังสองกับเวลาของสารละลาย อิเล็กโทรไลต์ $ZnSO_4$, $Zn(OTf)_2$ และ $ZnCl_2$ ที่ความเข้มข้น 1 M	40
ภาพที่ ก1 กราฟระหว่าง radial distribution function (RDF) เทียบกับระยะ (r) ของระบบจำลองของสารละลายชนิด $ZnSO_4$ ที่ความเข้มข้น 0.1 M	43
ภาพที่ ก2 กราฟระหว่าง radial distribution function (RDF) เทียบกับระยะ (r) ของระบบจำลองของสารละลายชนิด $ZnSO_4$ ที่ความเข้มข้น 0.5 M	43
ภาพที่ ก3 กราฟระหว่าง radial distribution function (RDF) เทียบกับระยะ (r) ของระบบจำลองของสารละลายชนิด $ZnSO_4$ ที่ความเข้มข้น 1 M	44
ภาพที่ ก4 กราฟระหว่าง radial distribution function (RDF) เทียบกับระยะ (r) ของระบบจำลองของสารละลายชนิด $ZnSO_4$ ที่ความเข้มข้น 2 M	44
ภาพที่ ก5 กราฟระหว่าง radial distribution function (RDF) เทียบกับระยะ (r) ของระบบจำลองของสารละลายชนิด $ZnSO_4$ ที่ความเข้มข้น 3 M	45
ภาพที่ ข1 กราฟระหว่าง radial distribution function (RDF) เทียบกับระยะ (r) ของระบบจำลองของสารละลายชนิด $ZnSO_4$ ที่ความเข้มข้น 1 M	45
ภาพที่ ข2 กราฟระหว่าง radial distribution function (RDF) เทียบกับระยะ (r) ของระบบจำลองของสารละลายชนิด $Zn(OTf)_2$ ที่ความเข้มข้น 1 M	46
ภาพที่ ข3 กราฟระหว่าง radial distribution function (RDF) เทียบกับระยะ (r) ของระบบจำลองของสารละลายชนิด $ZnCl_2$ ที่ความเข้มข้น 1 M	46
รูปที่ ค ตัวอย่างคำนวณค่า mean-square displacement (MSD) และ diffusion coefficient (D)	47

รูปที่ ๑ ตัวอย่างคำนวณค่า radial distribution function (RDF) ฟังก์ชันการแจกแจงเชิงรัศมี

สารบัญตาราง

เรื่อง	หน้า
ตารางที่ 3.1 ระบบการจำลองที่ใช้ในงานวิจัย	22
ตารางที่ 3.2 ระบบการจำลองการศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ชนิด $ZnSO_4$	29
ตารางที่ 3.3 ระบบการจำลองการศึกษาผลของโครงสร้างของสารละลายอิเล็กโทรไลต์	29
ตารางที่ 4.1 สัมประสิทธิ์การแพร่ของ Zn^{2+} และ SO_4^{2-} ที่ความเข้มข้น 0.1, 0.5, 1, 2 และ 3 M	35
ตารางที่ 4.2 สัมประสิทธิ์การแพร่ของ Zn^{2+} และ anion ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $ZnSO_4$, $Zn(OTf)_2$ และ $ZnCl_2$ ที่ความเข้มข้น 1 M	41

บทที่ 1

บทนำ

1.1. ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจในการเสนอโครงการ

พลังงานไฟฟ้าเป็นหนึ่งในแหล่งพลังงานที่มนุษย์ใช้เป็นประจำในชีวิตประจำวัน ในพื้นที่ที่ห่างไกลและมีความต้องการใช้พลังงานไฟฟ้าสูงจำเป็นต้องมีการใช้พลังงานชนิดอื่นมาทดแทนพลังงานไฟฟ้า เช่น พลังงานลม พลังงานน้ำ พลังงานแสงอาทิตย์ เป็นต้น อย่างไรก็ตามพลังงานเหล่านั้นอาจจะไม่เพียงพอต่อความต้องการใช้พลังงาน ดังนั้นแหล่งกักเก็บพลังงาน เช่น แบตเตอรี่ (batteries) จึงถูกนำมาใช้มากขึ้น แบตเตอรี่ที่นิยมใช้อยู่ในปัจจุบันคือแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน (Li-ion batteries) ทั้งนี้แบตเตอรี่ลิเทียมไอออนมีข้อเสียคือมีต้นทุนในการผลิตสูงและมีปัญหาด้านความปลอดภัยในการใช้งาน เนื่องจากโลหะลิเทียมมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยากับน้ำ จึงต้องใช้ตัวทำละลายที่เป็นสารอินทรีย์แทนซึ่งมีความอันตรายมากกว่า

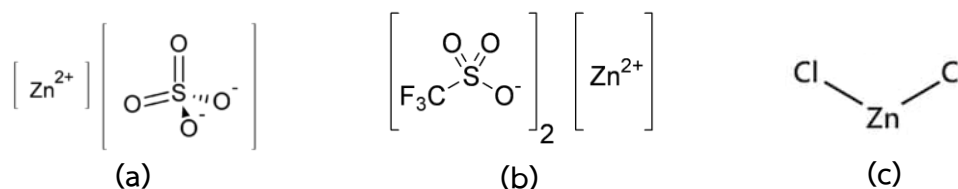
ปัจจุบันแนวโน้มการพัฒนาแบตเตอรี่สังกะสีไอออน (Zn-ion batteries) เพิ่มขึ้น เนื่องจากแบตเตอรี่สังกะสีไอออนมีต้นทุนในการผลิตที่ต่ำกว่า ไม่ก่อให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม มีความปลอดภัยสูง ไม่ระเบิดหรือติดไฟ และมีความจุไฟฟ้าสูงระดับหนึ่ง ทำให้สามารถใช้งานได้นานต่อการชาร์จ 1 ครั้ง [1] แบตเตอรี่สังกะสีไอออนมีส่วนประกอบหลัก 4 ส่วน คือ ขั้วแคโทด (cathode) เป็นขั้วที่ในขณะที่แบตเตอรี่จ่ายไฟเกิดการรับอิเล็กตรอนจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี หรือเรียกว่าปฏิกิริยารีดักชัน เช่น $\text{MnO}_2 + \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{ZnMnO}_2(\text{s})$; ขั้วแอโนด (anode) เป็นขั้วที่ในขณะที่แบตเตอรี่จ่ายไฟเกิดการให้อิเล็กตรอนจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี หรือเรียกว่าปฏิกิริยาออกซิเดชัน เช่น $\text{Zn}(\text{s}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$; แฉกกั้น (separator) เป็นส่วนที่ป้องกันไม่ให้ขั้วแคโทดสัมผัสกับขั้วแอโนดซึ่งทำให้เกิดการลัดวงจรของกระแส และสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (electrolyte) เป็นสารที่นำไฟฟ้าได้ โดยยอมให้แคตไอออน (Zn^{2+}) และแอนไอออน (ไอออนลบ) เคลื่อนผ่านได้

งานวิจัยจำนวนมากศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อสมรรถนะของแบตเตอรี่ เช่น การใช้ขั้วแอโนดของแบตเตอรี่เป็นโลหะโซเดียม [3] หรือโลหะโพแทสเซียม [4] เนื่องจากโลหะแต่ละชนิดที่ใช้ทำขั้วแอโนดมีคุณสมบัติที่ส่งผลต่อค่าความจุไฟฟ้า ความปลอดภัยในการใช้งาน และมีเสถียรภาพไม่เหมือนกัน; ขั้วแคโทดของแบตเตอรี่สังกะสีไอออนที่มีการวิจัยและพัฒนาโดยทั่วไปคือโลหะออกไซด์ 2 ชนิด ได้แก่ แมงกานีสออกไซด์ (MnO_2) และวานาเดียมออกไซด์ (V_2O_5) [5] เนื่องจากเสถียรภาพของขั้วแคโทดขึ้นอยู่กับเลขออกซิเดชันและโครงสร้างผลึกของโลหะซึ่งส่งผลต่อสมรรถนะของแบตเตอรี่; การใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ในแบตเตอรี่สังกะสีไอออนเป็นซิงค์ซัลเฟต (ZnSO_4) กับซิงค์ไตรฟลูออโรโบรมิเทนซัลโฟเนต ($\text{Zn}(\text{OTf})_2$) เนื่องจากมีผลต่อการเคลื่อนที่ของ Zn^{2+} ซึ่งนำไปสู่ค่าการนำไฟฟ้าของแบตเตอรี่ [6]

งานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าหนึ่งในปัจจัยที่ส่งผลต่อสมรรถนะของแบตเตอรี่สังกะสีไอออนคือการเคลื่อนที่หรือการแพร่ (diffusion) ของ Zn^{2+} ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ กล่าวคือเมื่อ Zn^{2+} ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์

เคลื่อนที่ได้ดีและกระจายตัวสม่ำเสมอในสารละลายอิเล็กโทรไลต์จะส่งผลให้ค่าการนำไฟฟ้าสูงขึ้นและมีความจุไฟฟ้ามากขึ้น [7] การพัฒนาแบตเตอรี่สังกะสีไอออนเพื่อให้ได้สมรรถนะสูงนั้นต้องใช้ความรู้ความเข้าใจพื้นฐานทั้งกระบวนการทางไฟฟ้าเคมีและการแพร่ของ Zn^{2+} ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ดังนั้นการสร้างแบบจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล (molecular dynamics simulation) เพื่อวิเคราะห์ข้อมูลเชิงลึกเกี่ยวกับการเคลื่อนที่ของ Zn^{2+} ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์จึงสำคัญและจำเป็นต่อการพัฒนาแบตเตอรี่สังกะสีไอออนให้มีสมรรถนะ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการแพร่ของ Zn^{2+} ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ด้วยวิธีการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล ปัจจัยของความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ [ซิงค์ซัลเฟต (zinc sulfate: $ZnSO_4$) ที่ความเข้มข้น 0.1, 0.5, 1, 2 และ 3 M] และชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ [$ZnSO_4$, ซิงค์ไตรฟลูออโรเมทิลซัลโฟเนต (zinc trifluoromethylsulfonate: $Zn(OTf)_2$) และซิงค์คลอไรด์ (zinc chloride: $ZnCl_2$) ที่ความเข้มข้น 1 M] ได้ถูกนำมาศึกษา รูปที่ 1.1 แสดงโครงสร้างทางเคมีของ $ZnSO_4$, $Zn(OTf)_2$ และ $ZnCl_2$



รูปที่ 1.1 โครงสร้างทางเคมีของ (a) $ZnSO_4$, (b) $Zn(OTf)_2$ และ (c) $ZnCl_2$ [22-24]

1.2. วัตถุประสงค์

- 1.2.1. ศึกษาผลของความเข้มข้นของ $ZnSO_4$ ที่ 0.1, 0.5, 1, 2 และ 3 M ที่ส่งผลต่อการแพร่ของ Zn^{2+} ในแบตเตอรี่สังกะสีไอออน
- 1.2.2. ศึกษาผลของชนิดสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ได้แก่ $ZnSO_4$, $Zn(OTf)_2$ และ $ZnCl_2$ ที่ 1 M ที่ส่งผลต่อการแพร่ของ Zn^{2+} ในแบตเตอรี่สังกะสีไอออน

1.3. สมมติฐาน

ผลของแต่ละปัจจัยที่มีต่อการแพร่ของ Zn^{2+} ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์

- 1.3.1. ความเข้มข้นของ $ZnSO_4$ ที่ 3 M จะทำให้ Zn^{2+} แพร่ได้น้อยที่สุด เนื่องจากจำนวน Zn^{2+} ในสารละลายมาจากขั้วแอโนดและสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ส่วนจำนวนของแอนไอออน (SO_4^{2-}) มาจากสารละลายอิเล็กโทรไลต์เท่านั้น ดังนั้นเมื่อความเข้มข้นสูงขึ้น ปริมาณ Zn^{2+} และ SO_4^{2-} ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์เพิ่มขึ้น ส่งผลให้ช่องว่างในสารละลายลดลง การแพร่จะเกิดได้ยากขึ้น

1.3.2. Zn^{2+} ในสารละลาย $Zn(OTf)_2$ แพร่ได้ดีที่สุด เนื่องจากแอนไอออนของสารละลาย $Zn(OTf)_2$ คือ $(CF_3SO_3)^-$ มีขนาดใหญ่ เมื่อจับคู่กับ Zn^{2+} จะทำให้โมเลกุลของน้ำจับกับ Zn^{2+} ได้น้อยลง ดังนั้น Zn^{2+} น่าจะเคลื่อนที่ได้ง่ายขึ้น

1.4. ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1. ทราบถึงผลของความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีต่อการแพร่ของ Zn^{2+} ในแบตเตอรี่สังกะสีไอออน

1.4.2. ทราบถึงผลของชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีต่อการแพร่ของ Zn^{2+} ในแบตเตอรี่สังกะสีไอออน

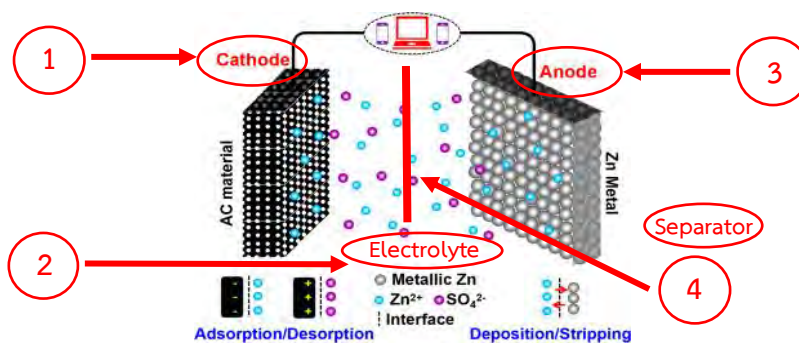
บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1. แบตเตอรี่สังกะสีไอออน (Zn-ion batteries)

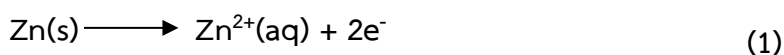
2.1.1. ส่วนประกอบของแบตเตอรี่สังกะสีไอออน [5,8]

แบตเตอรี่สังกะสีไอออนเป็นเซลล์ไฟฟ้าแบบทุติยภูมิ (secondary cell) หรือเรียกอีกชื่อหนึ่งว่า storage battery ซึ่งเป็นแบตเตอรี่ที่สามารถนำมาประจุไฟใหม่ได้โดยมีปฏิกิริยาเกิดซ้ำเป็นวงรอบระหว่างการประจุไฟและจ่ายไฟ ทำให้สามารถใช้งานได้เป็นระยะเวลานาน แบตเตอรี่สังกะสีไอออนมีส่วนประกอบหลัก 4 ส่วน ดังแสดงในรูป 2.1

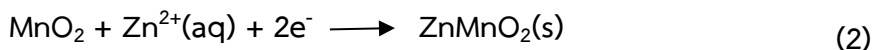


รูปที่ 2.1 องค์ประกอบของแบตเตอรี่ [2]

ขั้วแอโนด (anode) ทำมาจากโลหะสังกะสี ขณะแบตเตอรี่จ่ายไฟทำหน้าที่ให้อิเล็กตรอนในปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี เรียกปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ขั้วแอโนดว่า ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation) แสดงในสมการที่ (1) ในระหว่างที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันขึ้นที่ขั้วแอโนดโลหะสังกะสีจะค่อย ๆ เกิดการสึกกร่อนเกิดเป็นสังกะสีไอออน (Zn^{2+}) ละลายลงไปในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีสังกะสีไอออนและแอนไอออนอยู่ อิเล็กตรอนที่ถูกสร้างขึ้นจากปฏิกิริยาออกซิเดชันจะถูกถ่ายโอนไปยังขั้วแคโทดผ่านวงจรภายนอก



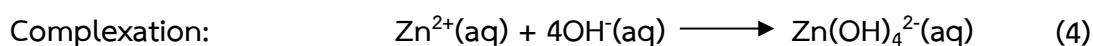
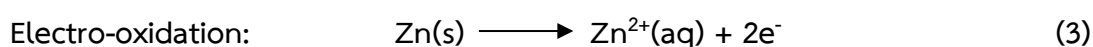
ขั้วแคโทด (cathode) ทำมาจากสารประกอบที่มีค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐาน (standard reduction potential) สูงกว่าโลหะสังกะสี เนื่องจากขณะแบตเตอรี่จ่ายไฟขั้วแคโทดต้องทำหน้าที่รับอิเล็กตรอนที่เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน เรียกปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ขั้วแคโทดว่า ปฏิกิริยารีดักชัน (reduction) แสดงในสมการที่ (2) สังกะสีไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ได้รับอิเล็กตรอนจากปฏิกิริยาออกซิเดชันทำให้เกิดเป็นโลหะสังกะสีเกาะอยู่ที่ผิวของขั้วแคโทด

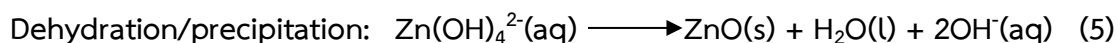


ตัวอย่างขั้วแคโทดที่ใช้ในแบตเตอรี่สังกะสีไอออน ได้แก่ ขั้วแคโทดที่มีแมงกานีสเป็นองค์ประกอบ (manganese-based cathodes) ซึ่งมีประสิทธิภาพและความเสถียรของขั้วแมงกานีสออกไซด์ขึ้นอยู่กับโครงสร้างผลึก เนื่องจากแมงกานีสมีสถานะออกซิเดชัน (oxidation state) ได้หลายค่า เช่น Mn^{2+} , Mn^{3+} และ Mn^{4+} ปัจจุบันนิยมใช้แมงกานีสออกไซด์ (Mn^{4+}O_2) ในการศึกษาแบตเตอรี่สังกะสีไอออนเนื่องจากมีความจุเชิงทฤษฎีสูงสุด คือ 308 มิลลิแอมแปร์ชั่วโมงต่อกรัม และขั้วแคโทดที่มีวานาเดียมเป็นองค์ประกอบ (vanadium-based cathodes) ที่มีข้อดีกว่าการใช้ขั้วแคโทดที่มีแมงกานีสเป็นองค์ประกอบคือมีความเสถียรและโครงสร้างหลากหลายกว่า แมงกานีสออกไซด์มีโครงสร้างผลึกเป็นทรงแปดหน้า ในขณะที่วานาเดียมออกไซด์สามารถเกิดได้หลายโครงสร้าง ไม่ว่าจะเป็นทรงสี่หน้า ทรงปิรามิดคู่ฐานสามเหลี่ยมและทรงแปดหน้า ซึ่งขึ้นกับเลขออกซิเดชันของวานาเดียม ในปัจจุบันนิยมใช้ไดวาเนเดียมเพนออกไซด์ (V_2O_5)

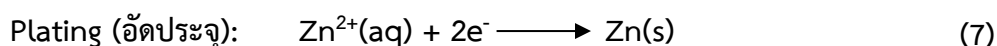
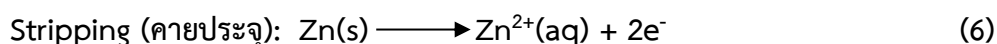
แผ่นกั้น (separator) เป็นส่วนที่ป้องกันไม่ให้ขั้วแคโทดสัมผัสกับขั้วแอโนดจนเกิดการลัดวงจรของกระแส โดยสารที่เป็นตัวฉนวนต้องไม่ขัดขวางการเคลื่อนที่ของไอออนขณะเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีภายในแบตเตอรี่

สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีเกลือสังกะสีเป็นองค์ประกอบ (zinc-containing electrolyte) โดยทั่วไป สารละลายที่ใช้น้ำเป็นตัวทำละลายและนำไฟฟ้าได้เนื่องจากมีแคตไอออนคือ สังกะสีไอออน (Zn^{2+}) และแอนไอออนเคลื่อนที่ที่อยู่ในสารละลาย ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่างกันจะส่งผลให้แบตเตอรี่สังกะสีไอออนมีสมบัติเชิงไฟฟ้าเคมีแตกต่างกัน โดยทั่วไปโลหะสังกะสีจะถูกออกซิไดซ์เป็นสังกะสีไอออน ปฏิกิริยานี้เรียกว่า electro-oxidation อิเล็กตรอนที่ถูกสร้างขึ้นจะถูกถ่ายโอนไปยังขั้วแคโทดผ่านวงจรภายนอก โดยค่า pH ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์จะเป็นตัวกำหนดว่าจะเกิดอะไรขึ้นต่อไป ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นต่าง Zn^{2+} จะเกิดปฏิกิริยา complexation เป็นสารประกอบเชิงซ้อน zincate ($\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$) เนื่องจากไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) จำนวนมากบริเวณขั้วแอโนด ไอออนของ zincate จะกระจายตัวทั่วสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ไม่กระจายอยู่เพียงแค่วัสดุพื้นผิวของขั้วแอโนด เนื่องจากมีผลต่างของความเข้มข้น (concentration gradient) ส่งผลให้วัสดุที่ใช้ทำงานเกิดความเสียหายและเกิดซิงค์ออกไซด์ (ZnO) จากปฏิกิริยาการคายน้ำและตกตะกอน (dehydration/precipitation) ตกตะกอนอยู่ในสารละลาย เมื่อถึงขีดจำกัดการละลายของ zincate การตกตะกอนเหล่านี้ส่งผลให้ฟิล์มสังกะสีเกิดการหดตัวทำให้ความสามารถในการชาร์จประจุของแบตเตอรี่ต่ำลง ปฏิกิริยาที่กล่าวมาข้างต้นถูกแสดงไว้ดังต่อไปนี้





ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นกรด (ค่า pH 4-6) ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นไม่มี complexation และ dehydration/precipitation ซึ่งตรงข้ามกับในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นด่าง การใช้เกลือ เช่น ซิงค์ซัลเฟต (ZnSO_4) หรือ ซิงค์ไตรฟลูออโรโบรมิเทนซัลโฟเนต (Zn(OTf)_2) ที่มีสภาพเป็นกรดอ่อนทำให้การชุบ/ลอกสังกะสี (plating/stripping) เกิดขึ้นได้ง่าย เนื่องจากไม่เกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียง เช่น zincate และซิงค์ออกไซด์ โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นถูกแสดงไว้ดังต่อไปนี้



ดังนั้นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่นิยมใช้ในปัจจุบันจึงเป็นกรดอ่อน เช่น ZnSO_4 , Zn(OTf)_2 , ซิงค์คลอไรด์ (ZnCl_2), ซิงค์ไนเตรต ($\text{Zn(NO}_3)_2$) เป็นต้น

2.1.2. ข้อดีของแบตเตอรี่สังกะสีไอออน [9]

แบตเตอรี่สังกะสีไอออนมีขั้วแอโนดที่ทำมาจากสังกะสีเป็นส่วนประกอบหลัก ซึ่งสังกะสีเป็นธาตุที่ให้ประจุ $2+$ ทำให้แบตเตอรี่สังกะสีไอออนมีความหนาแน่นของพลังงานสูงเทียบเท่ากับแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนที่ใช้อยู่ในปัจจุบัน กล่าวคือเป็นแบตเตอรี่สังกะสีไอออนเป็นแบตเตอรี่ที่มีความจุต่อปริมาตรและความจุต่อน้ำหนักสูง (มีความจุพลังงานสูงในขณะที่น้ำหนักของแบตเตอรี่เบา) ทำให้รถยนต์สามารถวิ่งได้ไกลขึ้น นอกจากนี้สังกะสีเป็นแร่ธาตุที่มีการถลุงมากเป็นอันดับสี่ของโลกจึงทำให้ราคาต้นทุนของสังกะสีต่ำ อีกทั้งยังมีความปลอดภัยในการใช้งานสูงเนื่องจากสามารถใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์เป็นน้ำซึ่งมีเกลือผสมอยู่และนำไฟฟ้าได้ดี อีกทั้งสารละลายอิเล็กโทรไลต์แบบนี้มีอายุการใช้งานที่นาน สามารถทนต่อการประจุไฟเกินและคายประจุ มีราคาถูก อย่างไรก็ตามยังพบว่ามีความเสี่ยงคือต้องดูแลรักษาแบตเตอรี่และต้องเติมน้ำกลั่นอยู่เสมอเนื่องจากสารละลายแบบนี้ อาจมีการระเหยหรือมีโอกาสที่จะรั่วหกได้

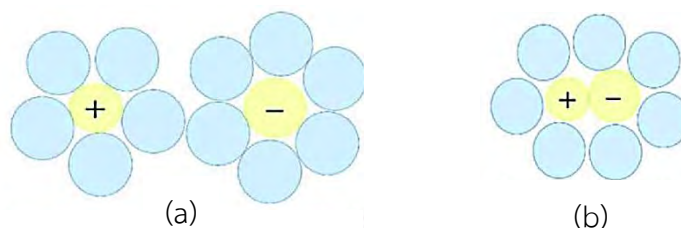
2.2. ปัจจัยที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ [10]

2.2.1. ค่า pH ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์

จากที่กล่าวมาข้างต้นสรุปได้ว่าการใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีฤทธิ์เป็นด่างจะทำให้ในปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีเกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงขึ้น ซึ่งส่งผลให้แบตเตอรี่มีประสิทธิภาพลดลง ดังนั้นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีฤทธิ์เป็นกรดอ่อนมีค่า pH อยู่ระหว่าง 4-6 เป็นสภาวะที่เหมาะสมในการใช้งานในแบตเตอรี่มากที่สุด

2.2.2. ชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์

ชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์มีผลต่อประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ โดยหากโมเลกุลของสารละลายมีขนาดใหญ่จะส่งผลให้ประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ลดลงเนื่องจากโมเลกุลของสารละลายจะเข้าไปขวางการเคลื่อนที่ของสังกะสีไอออน ทำให้สังกะสีไอออนมีช่องว่างในการเคลื่อนที่น้อยลง ส่งผลให้ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ลดลง จนนำไปสู่ค่าความนำไฟฟ้าส่งผลให้ประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ลดลงตามลำดับ นอกจากนี้เรื่องขนาดของโมเลกุลในสารละลายแล้วอีกหนึ่งปัจจัยที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพของแบตเตอรี่คือการเข้าคู่กันของไอออนสังกะสีและไอออนลบในสารละลาย ถ้าไอออนทั้งสองแยกออกจากกันได้ง่ายจะถูกจัดอยู่ในประเภท solvent-separated ion pairs (SSIPs) กล่าวคือ มีพื้นที่ให้ตัวทำละลายมาล้อมรอบไอออนทั้งสองมากขึ้น ทำให้การละลายเกิดขึ้นได้ดีขึ้น ส่งผลต่อค่าความนำไฟฟ้าที่มากขึ้นตามลำดับ แต่หากทั้งสังกะสีไอออนและแอนไอออนชอบอยู่รวมกลุ่มกันจะถูกจัดอยู่ในประเภท contact ion pair (CIP) ทำให้การละลายเกิดได้น้อยลงเป็นผลให้ค่าความนำไฟฟ้าลดลงตามลำดับ ดังนั้นการเลือกใช้นชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต้องพิจารณาถึงขนาดของสารละลายและการจับคู่กันของไอออนควบคู่กัน



รูปที่ 2.2 ลักษณะการเข้าคู่กันของไอออน:

(a) solvent-separated ion pairs (SSIPs) และ (b) contact ion pair (CIP) [25]

2.2.3. ความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์

ความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์เป็นสิ่งที่บอกถึงจำนวนโมเลกุลและไอออนในสารละลาย เมื่อความเข้มข้นของสารละลายสูง จำนวนไอออนของสารละลายจะมีจำนวนมาก ซึ่งไอออนเหล่านั้นจะขัดขวางการเคลื่อนที่ของสังกะสีไอออน ทำให้สังกะสีไอออนเคลื่อนที่ได้ช้าลง ส่งผลต่อค่าความนำไฟฟ้าที่ลดลง

2.2.4. อัตราส่วนตัวทำละลายในสารละลายอิเล็กโทรไลต์

ในแบตเตอรี่บางชนิดตัวทำละลายที่ใช้ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์อาจไม่ใช่น้ำแต่เป็นตัวทำละลายอินทรีย์ ในบางกรณีมีการใช้ตัวทำละลายเป็นสารผสมอินทรีย์ เนื่องจากต้องการสมบัติบางประการจากสารอินทรีย์ทั้งสองจึงต้องทำการผสม โดยที่การผสมกันนั้นต้องคำนึงถึงอัตราส่วนของตัวทำละลายที่ใช้เพื่อ

ไม่ให้เกิดการสั่นเปลี่ยนในการผสมและเกิดการรวมกลุ่มของตัวทำละลายกับสังกะสีไอออน อย่างไรก็ตามต้องมีการวิเคราะห์โครงสร้างในระดับโมเลกุลต่อไป

2.3. การจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล (Molecular dynamics simulation)

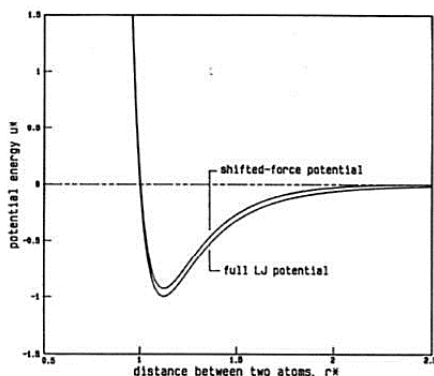
การจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลเป็นหนึ่งในรูปแบบของการจำลองทางคอมพิวเตอร์เพื่อศึกษาการเคลื่อนที่ของอะตอมหรือโมเลกุล โดยอะตอมหรือโมเลกุลเกิดอันตรกิริยาระหว่างกันในช่วงเวลาหนึ่ง มีสมการพื้นฐานที่ใช้ในการคำนวณการเคลื่อนที่ของอะตอมหรือโมเลกุลในระบบคือสมการการเคลื่อนที่ (equations of motion) ซึ่งเป็นไปตามกฎการเคลื่อนที่ข้อที่สองของนิวตัน [12] แสดงในสมการที่ (8)

$$\vec{F} = m \frac{d\vec{v}}{dt} = m\vec{a} \quad (8)$$

แรงที่ใช้ในการเคลื่อนที่ของอะตอมหรือโมเลกุลในระบบแบ่งออกเป็น 2 ส่วน คือ แรงกระทำที่เกี่ยวข้องกับพันธะ (bonded interactions) ประกอบไปด้วย พันธะ (bond) มุมระหว่างพันธะ (angle) และมุมไดฮีดรัล (dihedral) ซึ่งเป็นมุมที่เกิดขึ้นเมื่อโมเลกุลมีการจัดเรียงตัวเป็นแบบซิส (cis) หรือทรานส์ (trans) แสดงในรูปที่ 2.3 อีกส่วนหนึ่งเป็นแรงกระทำที่ไม่เกี่ยวกับพันธะ (non-bonded interactions) ประกอบด้วยแรงคูลอมบ์ (coulomb force) เป็นแรงกระทำทางไฟฟ้า และศักย์ระหว่างโมเลกุลแบบเลนนาร์ด-โจนส์ (Lennards-Jones potential) เป็นศักย์ระหว่างอนุภาคที่เป็นกลางทางไฟฟ้า โดยจะมีแรงกระทำ 2 แบบซึ่งขึ้นกับระยะห่างระหว่างอนุภาคดังแสดงในรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.3 การจัดเรียงโมเลกุลแบบซิสและทรานส์ของไดคลอโรอีเทน (Dichloroethane) [13]



รูปที่ 2.4 ความสัมพันธ์ระหว่างแรงที่กระทำระหว่างอนุภาคกับระยะห่างระหว่างอนุภาค [14]

สำหรับแบบจำลองสารละลายอิเล็กโทรไลต์เป็นการศึกษาปฏิสัมพันธ์ในระดับอะตอม งานวิจัยนี้ใช้ class II force-field model ดังแสดงในสมการที่ 9

$$\begin{aligned}
 V(r) = & \sum_{\text{bonds}} k_b(b - b_0) \\
 & + \sum_{\text{angles}} k_\theta(\theta - \theta_0) \\
 & + \sum_{\text{dihedral}} k_\phi(1 + \cos(n\phi - \phi)) \\
 & + \sum_{\text{impropers}} k_\omega(\omega - \omega_0) \\
 & + \sum_{\text{bonds-bend}} \frac{1}{2} k_{ba}((r - r_0) + (r' - r_0'))(\theta - \theta_0) \\
 & + \sum_{\text{bonds-bond}} 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \sum_{\text{comlomb}} \frac{q_i q_j}{\epsilon r_{ij}} \quad (9)
 \end{aligned}$$

โดยที่พจน์ที่ (1) ถึง (4) มีไว้สำหรับคำนวณ (1) ระยะการยืดออกหรือหดตามแกนของพันธะระหว่างอะตอม (2) ปฏิกิริยาการดัดโค้งด้วยมุม (3) dihedral torsions (4) nonplanar torsions (improper) และแรงคู่ควบที่เกิดจากการเคลื่อนไหวของระยะพันธะและมุมสำหรับพจน์ที่ (5) และ (6) ตามลำดับ [17]

2.3.1. การคำนวณที่เกี่ยวข้อง

2.3.1.1. ระยะทางเฉลี่ยกำลังสอง (Mean square displacement: MSD) [11]

ระยะทางเฉลี่ยกำลังสองเป็นปริมาณสำคัญที่ถูกใช้วิเคราะห์ว่าพลศาสตร์ของอนุภาคที่เราสนใจว่ามีลักษณะการเคลื่อนที่เป็นอย่างไรและสามารถแปลผลออกมาทางกายภาพและชีวภาพได้อย่างไร เช่น อนุภาคเคลื่อนอย่างอิสระ, เคลื่อนที่โดยถูกหน่วง, เคลื่อนที่แบบมีจังหวะเวลาหน่วงอัน

เนื่องปัจจัยภายนอกหรือปฏิสัมพันธ์ของอนุภาคเอง เป็นต้น โดยค่าระยะทางเฉลี่ยกำลังสองเป็นการวัดความเบี่ยงเบนของตำแหน่งของอนุภาคที่เทียบเท่ากับตำแหน่งอ้างอิงเมื่อเวลาเปลี่ยนแปลงไป ดังแสดงในสมการที่ (10) โดยค่าระยะทางเฉลี่ยกำลังสองที่คำนวณได้จะถูกนำไปใช้ต่อในการคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์การแพร่

$$\text{MSD} \equiv \langle |\mathbf{x}(t) - \mathbf{x}_0|^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |\mathbf{x}^{(i)}(t) - \mathbf{x}^{(i)}(0)|^2 \quad (10)$$

โดยที่ N คือ จำนวนอนุภาคที่ทำการเฉลี่ย, เวกเตอร์ $\mathbf{x}^{(i)}(0) = \mathbf{x}_0^{(i)}$ คือ ตำแหน่งของอนุภาคอ้างอิง i ที่เวลาเริ่มต้น และ เวกเตอร์ $\mathbf{x}^{(i)}(t)$ คือ ตำแหน่งของอนุภาค i ที่เวลา t ใดๆ

2.3.1.2. ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ [10]

ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่เป็นค่าที่บอกถึงความสามารถในการเคลื่อนที่ของไอออนหรือโมเลกุลที่เราสนใจ โดยค่าสัมประสิทธิ์การแพร่จะเกี่ยวข้องกับค่าการนำไฟฟ้า กล่าวคือถ้าค่าสัมประสิทธิ์การแพร่มีค่ามาก ไอออนหรือโมเลกุลนั้นจะสามารถเคลื่อนที่ได้เร็วในสารละลาย เป็นผลให้ค่าการนำไฟฟ้ามีค่ามาก ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของโมเลกุลในแบบจำลองสามารถคำนวณได้จากความสัมพันธ์ของระยะทางเฉลี่ยกำลังสอง (r) ดังแสดงในสมการที่ (11)

$$D_{\text{MD}} = \lim_{\Delta t \rightarrow \infty} \frac{\langle r^2(\Delta t) \rangle}{6\Delta t} \quad (11)$$

2.3.1.3. Center-of-mass radial distribution function (RDF) [10]

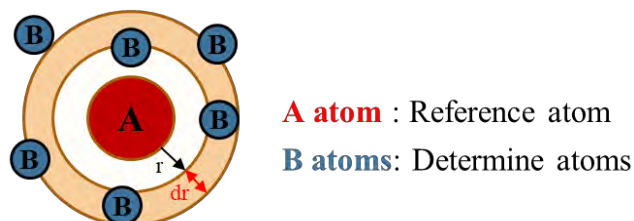
Center-of-mass radial distribution function (RDF) เป็นสิ่งที่บอกว่าเมื่อเรากวาดระยะทาง r จากไอออน โมเลกุลหรืออะตอมที่เราสนใจเป็นทรงกลม เราจะพบโมเลกุลหรือไอออนล้อมรอบอยู่ทั้งหมดจำนวนเท่าไร สามารถคำนวณได้จากสมการที่ (12) RDF ใช้ดูความสามารถในการรวมกลุ่มกันของไอออน (Solvation) โดยจุดสูงสุดแรกของกราฟจะเป็นจุดที่บอกถึงระยะทางที่มีความหนาแน่นของโมเลกุลรอบไอออน โมเลกุลหรืออะตอมที่เราสนใจมากที่สุด ยิ่งค่าระยะทางมีค่าน้อยหมายความว่าสารละลายที่ใช้สามารถสร้างพันธะกับไอออน โมเลกุลหรืออะตอมที่เราสนใจได้ดี ทำให้เกิดการรวมกลุ่มกันของไอออนดี ส่งผลต่อการละลายและการนำไฟฟ้าตามลำดับ

$$g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho^{\text{bulk}}} \quad (12)$$

โดยที่ $\rho(r)$ คือ ความหนาแน่นของระบบ และ ρ^{bulk} คือ ความหนาแน่นบัลค์

2.3.1.4. Radial distribution function (RDF) [20]

Radial distribution function (RDF) เป็นฟังก์ชันความน่าจะเป็นในการค้นหาอะตอมหรือไอออนที่ระยะทางต่าง ๆ ล้อมรอบอะตอมหรือไอออนที่เราสนใจ ดังแสดงในรูปที่ 2.5 และสามารถคำนวณได้จากสมการ (13)



รูปที่ 2.5 แสดงถึงนิยามฟังก์ชัน Radial distribution function (RDF) [20]

$$RDF = \frac{\rho_r}{\rho_t} = \frac{\frac{n_B}{4\pi r^2 \Delta r}}{\frac{N_B}{V}} \quad (13)$$

โดยที่ ρ_r = ความหนาแน่นของอะตอมของอะตอมที่กำหนดที่ระยะทาง (r)

ρ_t = ความหนาแน่นของอะตอมทั้งหมดของอะตอมที่กำหนด

n_B = จำนวนของอะตอมที่กำหนดในช่วง Δr

N_B = จำนวนของอะตอมที่กำหนดทั้งหมดในระยะ (r)

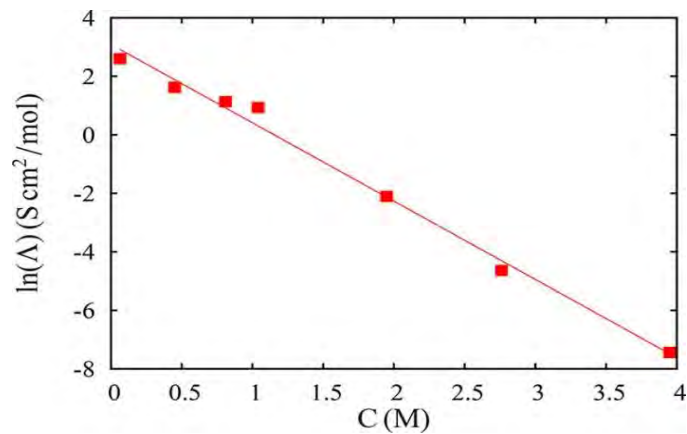
V = ปริมาตรของรัศมีทรงกลม (r) ที่วัดจากอะตอมอ้างอิง

2.3.1.5. ค่าการนำไฟฟ้า (Conductivity) [18]

อัตราการชาร์จและการคายประจุเป็นตัวแปรที่สำคัญในการออกแบบแบตเตอรี่เนื่องจากเป็นตัวกำหนดสมรรถนะของแบตเตอรี่ว่าสามารถทำงานได้ตามที่ผู้สร้างคาดหวังไว้ใหม่ ซึ่งการนำไฟฟ้ามีผลต่ออัตราการชาร์จและการคายประจุของแบตเตอรี่ ยิ่งการนำไฟฟ้ามีค่าสูง หมายความว่า การชาร์จและคายประจุจะเกิดขึ้นได้ การนำไฟฟ้าไอออนิก (σ_c) คือความสามารถในการส่งผ่านไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ การนำไฟฟ้าไอออนิกในสารละลายสามารถคำนวณได้จากการนำไฟฟ้าของโมล (Λ) ที่ได้จากความสัมพันธ์ของ Einstein ดังแสดงในสมการ (14)

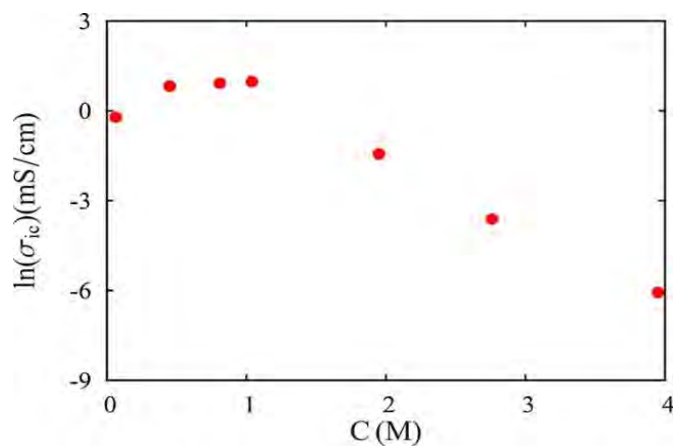
$$\Lambda = \frac{N_A e^2}{6nk_B T} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \sum_i \sum_j Z_i Z_j (\Delta r_i \cdot \Delta r_j) \quad (14)$$

โดยให้	N_A	=	เลขของอะโวกาโด
	e	=	หมายถึงประจุอิเล็กตรอน
	n	=	จำนวนไอออนทั้งหมด
	k_B	=	ค่าคงที่ Boltzmann
	Z_i	=	ประจุของไอออน
	Δr_i	=	การกระจัดของไอออน



รูปที่ 2.6 ผลของความเข้มข้นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่อการนำไฟฟ้าของโมล (Λ) [18]

จากรูปที่ 2.6 พบว่าค่าการนำไฟฟ้าของสารละลายมีแนวโน้มคล้ายกับค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออน โดยที่กราฟในรูปที่ 2.6 ถูกแสดงในรูปแบบกราฟฟังก์ชันเอกซ์โพเนนเชียลซึ่งเป็นฟังก์ชันลดกับความเข้มข้นของสารละลาย สรุปได้ว่าการนำไฟฟ้าแปรผกผันกับความเข้มข้นของสารละลาย



รูปที่ 2.7 ผลของความเข้มข้นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่อการนำไฟฟ้าไอออน (σ_{ic}) [18]

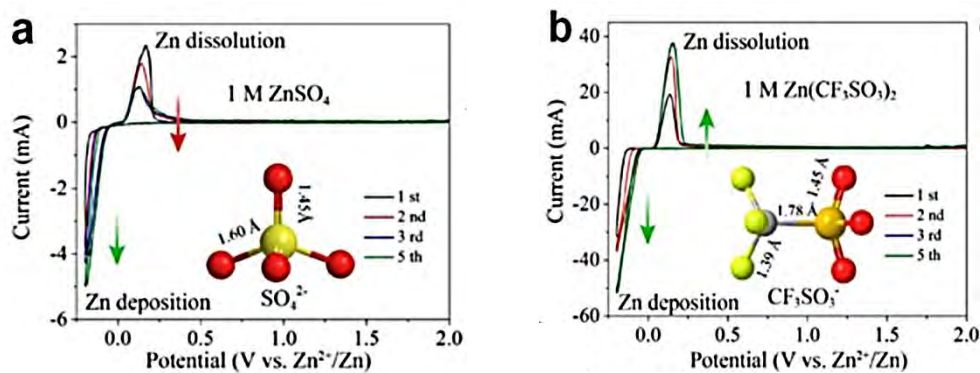
การนำไฟฟ้าไอออนิก สามารถคำนวณได้จากสมการ $\sigma_{ic} = C\Lambda$ จากรูปที่ 2.7 พบว่าค่าการนำไฟฟ้าไอออนิกมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นจนถึงความเข้มข้นค่าหนึ่งและจะลดลงอย่างรวดเร็วหลังจากค่าความเข้มข้นนั้น

2.4. งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.4.1. งานวิจัยเชิงทดลอง

2.4.1.1. ความก้าวหน้าและมุมมองล่าสุดเกี่ยวกับแบตเตอรี่สังกะสีแบบชาร์จได้ที่ใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์แบบน้ำ [15]

Zeng และคณะทำการวิจัยศึกษาเกี่ยวกับความก้าวหน้าของแบตเตอรี่สังกะสี โดยมุ่งเน้นไปที่ผลของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่อสมรรถนะของแบตเตอรี่ Zeng และคณะทำการทดลองโดยมีตัวแปรต้น 2 ตัวแปรคือ โครงสร้างของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (ซิงค์ไตรฟลูออโรโบรมิเทนซัลโฟเนต ($Zn(CF_3SO_3)_2$) และซิงค์ซัลเฟต ($ZnSO_4$) และความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (1, 2, 3 และ 4 M ของ $ZnSO_4$) จากการทดลองพบว่าโครงสร้างของสารละลายอิเล็กโทรไลต์มีผลต่อสมรรถนะของแบตเตอรี่ แสดงในรูปที่ 2.8

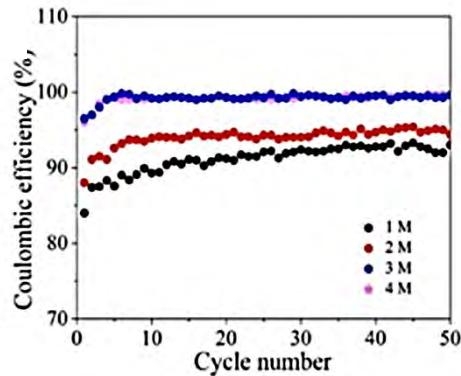


รูปที่ 2.8 กระแสไฟฟ้าของขั้วสังกะสีในสารละลายอิเล็กโทรไลต์

a) $ZnSO_4$ และ b) $(Zn(CF_3SO_3)_2$ [15]

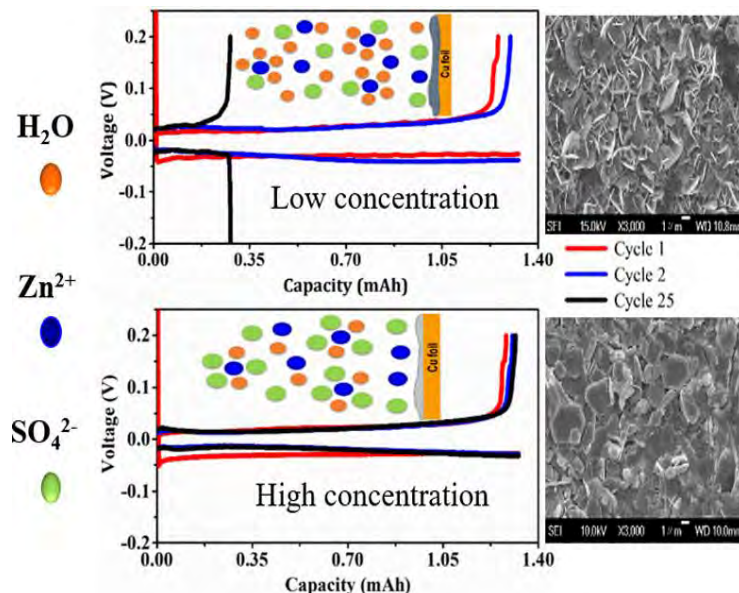
จากรูปที่ 2.8 พบว่าการใช้ซิงค์ไตรฟลูออโรโบรมิเทนซัลโฟเนตเป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ กระแสไฟฟ้าที่ได้รับมีปริมาณมากกว่าการใช้ซิงค์ซัลเฟตเป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เนื่องจากแอนไอออนของซิงค์ไตรฟลูออโรโบรมิเทนซัลโฟเนตมีขนาดใหญ่กว่าแอนไอออนของซิงค์ซัลเฟต ทำให้โมเลกุลของน้ำที่อยู่ล้อมรอบสังกะสีไอออนมีจำนวนลดลงจนเป็นผลให้การเคลื่อนที่ของสังกะสีไอออนเกิดได้ดีขึ้น กระแสไฟฟ้าจึงมีปริมาณสูง ผลจากความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ แสดงในรูปที่ 2.9

พบว่าเมื่อความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์เพิ่มขึ้น ทำให้สมรรถนะในการอัด-คายประจุเพิ่มขึ้น เนื่องจากที่ความเข้มข้นสูงมีจำนวนโมเลกุลน้ำน้อย ทำให้ผลกระทบและปฏิกิริยาข้างเคียงที่เกิดจากน้ำมีน้อยลง



รูปที่ 2.9 สมรรถนะในการอัด-จ่ายประจุ (Coulombic efficiency) ของแบตเตอรี่เมื่อใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่างความเข้มข้น [15]

2.4.1.2. การเติมสารเติมแต่งเพื่อเพิ่มสมรรถนะของแบตเตอรี่สังกะสีไอออนที่ใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ความเข้มข้นสูง [21]



รูปที่ 2.10 ผลของความเข้มข้นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่อสมรรถนะของแบตเตอรี่ [21]

Olbasa และคณะทำการวิจัยศึกษาเกี่ยวกับสมรรถนะของแบตเตอรี่ที่ลดลงเมื่อใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ความเข้มข้นสูง โดยมุ่งเน้นไปที่ผลของการเติมสารเติมแต่งต่อสมรรถนะของ

แบตเตอรี่ Olbasa และคณะทำการทดลองโดยใช้ความเข้มข้นของสารละลาย $ZnSO_4$ ที่ 2 M – 4.5 M และผสมสารเติมแต่ง $MnSO_4$ ที่ความเข้มข้น 0.1 M ในทุกระบบ พบว่าผลจากความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์และสารเติมแต่งมีผลต่อสมรรถนะของแบตเตอรี่ แสดงในรูปที่ 2.10

จากรูปที่ 2.10 พบว่า SEM ของระบบที่ความเข้มข้นต่ำ (2 M $ZnSO_4$ + 0.1 M $MnSO_4$) จะพบการเกิดสังกะสีเดนไดรต์มากกว่าระบบความเข้มข้นสูง (4.5 M $ZnSO_4$ + 0.1 M $MnSO_4$) โดยมีค่าเฉลี่ยสมรรถนะในการอัด-คายประจุ (ACE) สูงถึง 99.21% และรอบการใช้งาน 1,000 ชั่วโมงที่ 0.2 mA/cm² ในขณะที่ความเข้มข้นต่ำมีค่าเฉลี่ยสมรรถนะในการอัด-คายประจุ (ACE) 97.54% และรอบการใช้งานที่ค่อนข้างสั้น นอกจากนี้ความเข้มข้นของอิเล็กโทรไลต์ที่ศึกษาพร้อมกับคู่อิออนที่เหมาะสมแสดงถึงผลกระทบจากกระบวนการ solvation/desolvation ที่เพิ่มขึ้น การป้องกันไฟฟ้าสถิตและหลักการของ Le Chatelier ดังนั้นสารเติมแต่งจะยับยั้ง dendrites Zn และการละลาย Mn^{2+} จากแคโทด MnO_2 เซลล์ $Zn || MnO_2$ ที่มีความเสถียรสูงและสามารถย้อนกลับได้มีความสามารถในการเก็บรักษาประจุ 88.37% หลังจากรอบการใช้งานมานานกว่า 1,200 รอบ ที่ความหนาแน่นกระแส 938 mA/g

2.4.2. งานวิจัยเชิง MD simulations

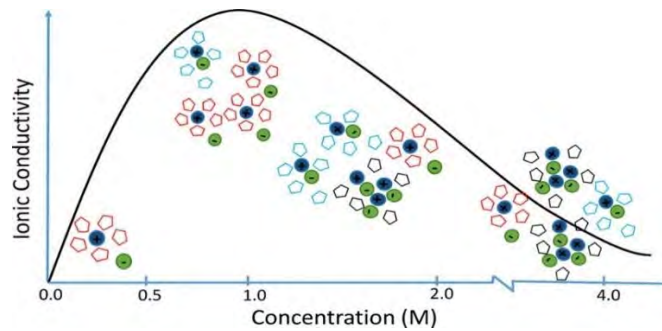
2.4.2.1. การจำลองระดับโมเลกุลของโครงสร้างและพลศาสตร์ของอิเล็กโทรไลต์ในตัวทำละลายแบตเตอรี่ลิเทียม-ซัลเฟอร์ [10]

Chanbum และคณะสร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์สำหรับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ในแบตเตอรี่ลิเทียม-ซัลเฟอร์โดยใช้โปรแกรม GROMACS เวอร์ชัน 5.1 เพื่อใช้จำลองระบบ 6 ระบบ เพื่อศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้างและสมบัติเชิงพลวัต โดยระบบ I (ตัวทำละลายบริสุทธิ์ (1,2-dimethoxyethane (DME)/1,3-dioxolane (DOL)) และ III (คู่อิออนลิเทียมไอออนกับ TFSI⁻ 25 คู่ในตัวทำละลาย DME บริสุทธิ์ 500 โมเลกุลและตัวทำละลาย DOL บริสุทธิ์ 500 โมเลกุล) ถูกใช้ในการตรวจสอบความแม่นยำของ Force fields ของตัวทำละลายและความแม่นยำของแบบจำลองที่สร้างขึ้น โดยเปรียบเทียบกับข้อมูลการทดลองที่มีมาก่อนหน้านี้ พบว่า Force fields และแบบจำลองที่สร้างมามีความแม่นยำและน่าเชื่อถือ โดยสัมประสิทธิ์การแพร่ของระบบตัวทำละลาย DME บริสุทธิ์มีค่ามากกว่าระบบตัวทำละลาย DOL บริสุทธิ์ เป็นผลเนื่องมาจากโมเลกุล DME มีโครงสร้างเป็นเส้นตรง ทำให้โมเลกุล DME มีความหนืดน้อยกว่าโมเลกุล DOL ที่มีโครงสร้างเป็นวง และเนื่องจากการที่สัมประสิทธิ์การแพร่ของระบบตัวทำละลาย DME บริสุทธิ์มีค่ามากกว่าของระบบ ตัวทำละลาย DOL บริสุทธิ์ จึงทำให้การนำไฟฟ้าของระบบตัวทำละลาย DME บริสุทธิ์เกิดขึ้นได้ดีกว่าระบบตัวทำละลาย DOL บริสุทธิ์ และจากระบบ II (ลิเทียมไอออนเดี่ยวหรือคู่อิออนในตัวทำละลายผสม DME/DOL) สรุปได้ว่าสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีความเหมาะสมที่จะใช้ในแบตเตอรี่ลิเทียม-ซัลเฟอร์

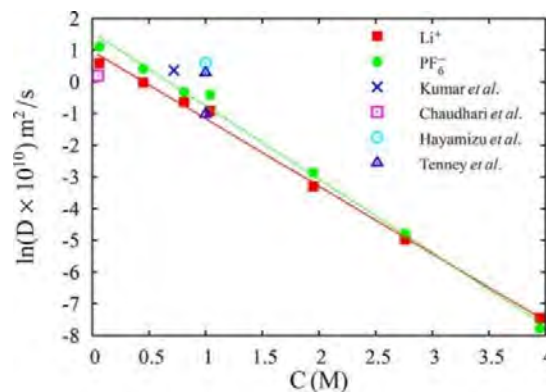
คือ เกลือ LiTFSI ในของผสมที่มีอัตราส่วน 1:1 ของตัวทำละลายอินทรีย์ 1,2-dimethoxyethane (DME) และ 1,3-dioxolane (DOL) ซึ่งสอดคล้องกับการทดลองที่มีมาก่อนหน้านี้ โดยที่ถึงแม้ว่า TFSI⁻ จะมีขนาดไอออนที่ใหญ่จนไปขวางการเคลื่อนที่ของลิเทียมไอออน แต่ TFSI⁻ มีสมบัติชอบแยกตัวออกจากลิเทียมไอออนมากกว่าจึงถูกจัดอยู่ในประเภท solvent-separated ion pairs (SSIPs) ซึ่งทำให้เกิดการละลายได้ดีกว่า NO₃⁻ ที่มีขนาดเล็กกว่า แต่เกิดการรวมกลุ่มกับลิเทียมไอออนได้ง่ายและถูกจัดอยู่ในประเภท contact ion pair (CIP) จากงานวิจัยนี้สรุปได้ว่าการเลือกใช้เกลือลิเทียมต้องดูถึงข้อมูลเชิงลึกในระดับโมเลกุลของสาร ได้แก่ การจับคู่กันของไอออนควบคู่กับขนาดไอออน ซึ่งจะส่งผลต่อสมบัติเชิงพลวัต เช่น การนำไฟฟ้า เป็นต้น ดังนั้นการสร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์เพื่อใช้ศึกษาแบตเตอรี่จึงเป็นสิ่งสำคัญที่ช่วยในการอธิบายสมบัติของสารในระดับโมเลกุลที่เกิดขึ้น

2.4.2.2. ผลของความเข้มข้นของเกลือต่อสมบัติของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ในแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน

Ravikumar และคณะสร้างแบบจำลอง All-atom classical molecular dynamics (MD) simulations โดยใช้ Class II force-field model และค่าพารามิเตอร์ต่าง ๆ จาก CFF93 force-field จำลองพลวัตเชิงโมเลกุล (molecular dynamics simulations) ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ LiPF₆ – EC ในช่วงความเข้มข้น 0.06 – 4 M เพื่อศึกษาโครงสร้างและการเคลื่อนที่ของอิเล็กโทรไลต์ โครงสร้างโมเลกุลของ EC และ LiPF₆ สร้างขึ้นโดยใช้โปรแกรม Materials Studio และใช้ในการสร้างไฟล์ configuration เริ่มต้นของระบบบรรจุสำหรับกลศาสตร์โมเลกุลจำลอง (PACKMOL) การจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล (MD) จะดำเนินการโดยใช้ (LAMMPS) ระบบจะถูกจำลองที่อุณหภูมิ 330 K และความดัน 1 atm โครงสร้างเชิงโมเลกุลของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ขึ้นอยู่กับความเข้มข้น ที่ความเข้มข้นต่ำเกลือ LiPF₆-EC มีรูปแบบ solvent separated ion pairs (SSIPs) กล่าวคือ ไอออน Li⁺ และไอออน PF₆⁻ แยกออกจากกันโดยตัวทำละลาย EC เข้าล้อมรอบไอออน Li⁺ จากงานวิจัยนี้สรุปได้ว่าเมื่อความเข้มข้น ของสารละลายเพิ่มขึ้น รูปแบบ SSIP ลดลงและเกิดการรวมกลุ่ม (aggregates) มากขึ้น ซึ่งส่งผลต่อสมบัติการเคลื่อนที่ของอิเล็กโทรไลต์ ข้อมูลเชิงลึกดังกล่าวเป็นพื้นฐานความเข้าใจอันจะช่วยในการพัฒนาแบตเตอรี่ให้มีสมรรถนะ รวมทั้งเป็นแนวทางในการออกแบบระบบสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีความเข้มข้นสูง



รูปที่ 2.11 ผลของความเข้มข้นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่อการนำไฟฟ้าไอออน [18]

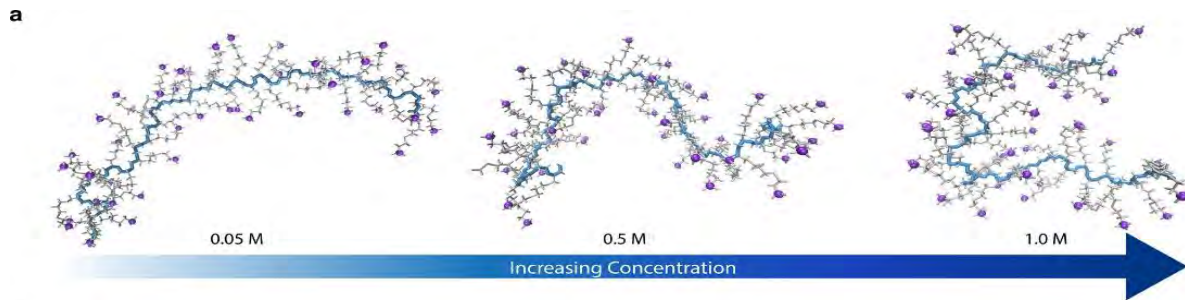


รูปที่ 2.12 ผลของความเข้มข้นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่อค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ [18]

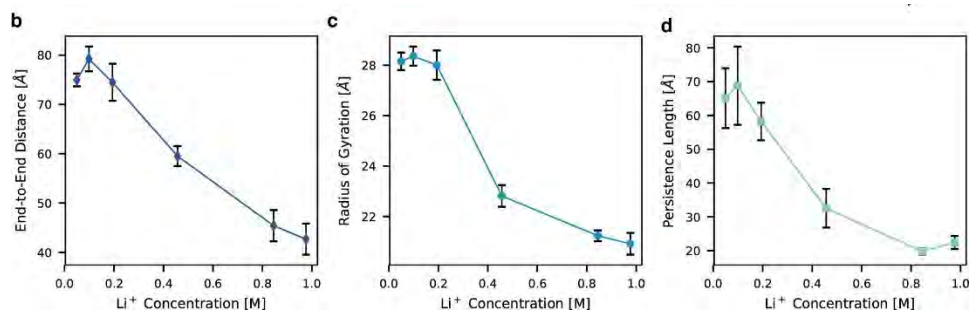
2.4.2.3. การขนส่งไอออนและจำนวนการแลกเปลี่ยนที่แท้จริงในสารละลายโพลีอิเล็กโทรไลต์ของแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน

Fong และคณะสร้างแบบจำลอง All-atom classical molecular dynamics (MD) simulations โดยใช้ (LAMMPS) สำหรับสารละลายโพลีอิเล็กโทรไลต์ (allyl glycidyl ether-lithium sulfonate) ในตัวทำละลาย dimethyl sulfoxide (DMSO) ในช่วงความเข้มข้น 0.05 – 1 M เพื่อศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้างและสมบัติเชิงพลวัต โมเลกุลของการจำลองแต่ละแบบถูกบรรจุลงในกล่องลูกบาศก์โดยใช้ PACKMOL ภายใต้เงื่อนไข isothermal – isobaric (NPT) ที่ความดัน 1 atm และอุณหภูมิ 298 K สำหรับ 40 ns และใช้ OPLS_2005 force field สำหรับทุกค่าพารามิเตอร์ในระบบ การวิเคราะห์เชิงโครงสร้างทำให้ทราบถึงว่าโครงสร้างโมเลกุลของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ขึ้นอยู่กับความเข้มข้น เมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้นจะพบรูปแบบ solvent separated ion pairs (SSIPs) มากขึ้น แต่การวิเคราะห์เชิงโครงสร้างไม่สามารถอธิบายแนวโน้มการนำไฟฟ้าได้อย่างเต็มที่ จากงานวิจัยนี้สรุปได้ว่าการนำไฟฟ้าขึ้นกับความสัมพันธ์ระหว่างประจุบวกกับประจุลบและประจุลบกับ

ประจุลบในระบบกล่าวคือ polyelectrolyte solution สามารถช่วยแก้ไขปัญหาคือเมื่อความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์เพิ่มขึ้น ข้อมูลเชิงลึกดังกล่าวเป็นพื้นฐานความเข้าใจสมบัติของสารในระดับโมเลกุลอื่นจะช่วยให้การพัฒนาออกแบบแบตเตอรี่ให้มีสมรรถนะ



รูปที่ 2.13 ผลของความเข้มข้นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่อโครงสร้างของโพลีอิเล็กโทรไลต์ [19]



รูปที่ 2.14 ผลของความเข้มข้นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่อคุณสมบัติต่าง ๆ [19]
 a) End-to-end distance, b) radius of gyration และ c) persistence length

บทที่ 3

วิธีดำเนินงานวิจัย

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์ศึกษาปัจจัยของความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์และโครงสร้างของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีผลต่อการแพร่ของสังกะสีไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ โดยใช้การจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล (molecular dynamics simulation) ข้อมูลโปรแกรมการจำลอง วิธีการดำเนินงานวิจัย และขั้นตอนการดำเนินงาน จะกล่าวในหัวข้อ 3.1, 3.2 และ 3.3 ตามลำดับ

3.1. โปรแกรมจำลอง (Simulation Software)

ระบบการจำลองทั้งหมดในงานวิจัยนี้ใช้โปรแกรม GROMACS รุ่น 5.0.4 ในการศึกษา โปรแกรม GROMACS ถูกติดตั้งและจำลองผ่านระบบเครื่องคอมพิวเตอร์ที่มีประสิทธิภาพสูง (HPC) ของศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ (NECTEC)

3.1.1. GROMACS package, version 5.0.4

GROningen MAchine for Chemical Simulations (GROMACS) เป็นภายในพลศาสตร์ระดับโมเลกุล ส่วนใหญ่ใช้ในงานวิจัยเกี่ยวกับการจำลองโมเลกุลชีวเคมีเช่นโปรตีน ไขมันและกรดนิวคลีอิกที่มีปฏิสัมพันธ์ที่ซับซ้อน ดั้งเดิมถูกพัฒนาขึ้นในแผนกเคมีชีวฟิสิกส์ของมหาวิทยาลัยในประเทศเนเธอร์แลนด์และปัจจุบันได้รับการบำรุงรักษาโดยผู้มีส่วนร่วมในมหาวิทยาลัยและศูนย์วิจัยทั่วโลก GROMACS เป็นหนึ่งในชุดซอฟต์แวร์ที่เร็วที่สุดและได้รับความนิยมมากที่สุดและสามารถเรียกใช้หน่วยประมวลผลกลาง (CPU) และหน่วยประมวลผลกราฟิก (GPUs) ซอฟต์แวร์ฟรีโอเพนซอร์สที่เผยแพร่ภายใต้ใบอนุญาตสาธารณะทั่วไป (GNU Lesser Public License) (LGPL) ตั้งแต่เวอร์ชัน 4.6

3.1.2. High-performance computer connected software (HPC)

งานวิจัยนี้ต้องใช้ระบบคอมพิวเตอร์ที่มีประสิทธิภาพในการคำนวณสูงเพื่อจำลองระบบทั้งหมด นอกจากนี้จำเป็นต้องใช้สองซอฟต์แวร์ร่วมด้วย คือ WinSCP และ PuTTY เพื่อใช้จัดการข้อมูลระหว่างคอมพิวเตอร์ส่วนตัวหรือแล็ปท็อปกับระบบคอมพิวเตอร์ที่มีประสิทธิภาพในการคำนวณสูง WinSCP เป็นซอฟต์แวร์ฟรีสำหรับ Windows และมีความสามารถในการจัดการไฟล์โดยใช้โปรแกรมควบคุมเครื่อง

คอมพิวเตอร์ระยะไกล PuTTY ใช้สนับสนุนซอฟต์แวร์ WinSCP ในการถ่ายโอนไฟล์และการรับคำสั่งส่งให้ระบบคอมพิวเตอร์ที่มีประสิทธิภาพในการคำนวณสูงโดยตรง

3.1.3. Molecular building software

Material studio 2017 เป็นโปรแกรมพื้นฐานสำหรับการเขียนและการสร้างโมเลกุลบน Windows และผลจากการจำลองโมเลกุลด้วยโปรแกรม Material studio 2017 สามารถใช้ในการศึกษาการจำลองพลศาสตร์เชิงโมเลกุล เช่น ความยาวพันธะและพันธะโคออร์ดิเนชัน

3.1.4. Molecular dynamics visualized software

Visual Molecular dynamics (VMD) เป็นโปรแกรมที่ใช้เพื่อแสดงภาพเคลื่อนไหวและวิเคราะห์โมเลกุลในการจำลองพลศาสตร์เชิงโมเลกุล

3.1.5. Edit pad lite 7

Edit pad lite 7 เป็นโปรแกรมแก้ไขข้อความที่มีประสิทธิภาพที่สนับสนุนเฉพาะบน Windows โปรแกรมนี้ถูกใช้เพื่อสร้างไฟล์ทั้งหมดที่จำเป็นสำหรับการจำลองพลศาสตร์โมเลกุล

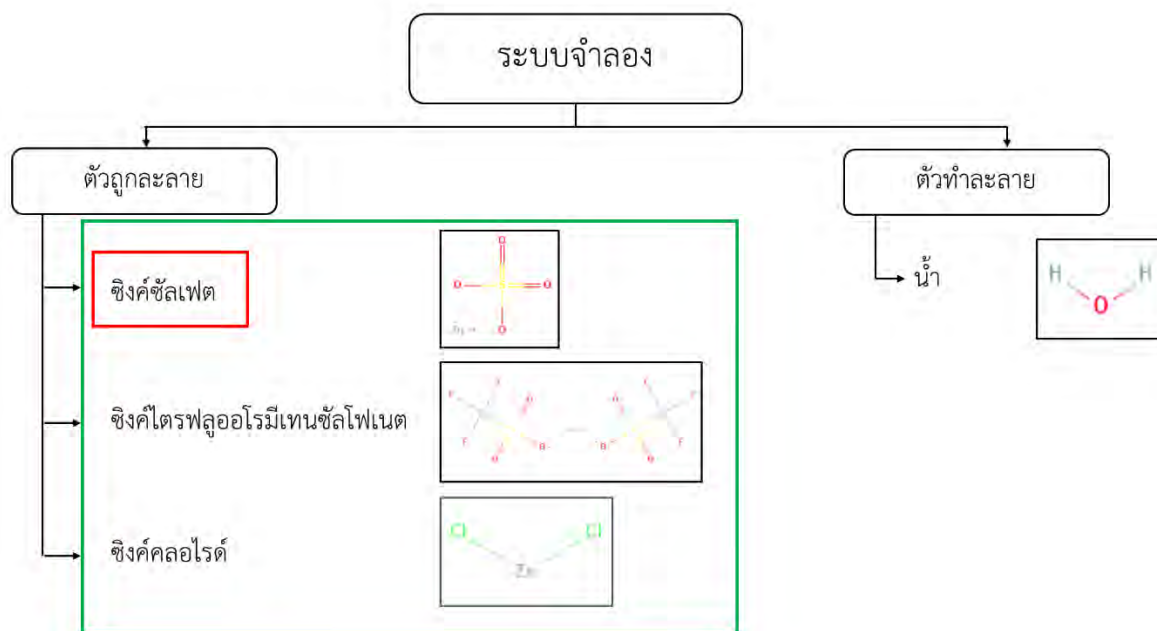
3.2. วิธีการดำเนินงานวิจัย

งานวิจัยนี้มีการออกแบบแบบจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลเพื่อใช้ในการศึกษา โดยแบ่งการศึกษาออกเป็น 2 ตอน ตอนที่ 1 ศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $ZnSO_4$ ต่อการแพร่ของ Zn^{2+} ในสารละลาย อิเล็กโทรไลต์ และตอนที่ 2 ศึกษาผลของชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่อการแพร่ของ Zn^{2+} ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ โดยรายละเอียดขององค์ประกอบในระบบจำลอง ระบบการจำลอง และ force fields จะอธิบายในหัวข้อ 3.2.1, 3.2.2 และ 3.2.3 ตามลำดับ

3.2.1. องค์ประกอบในระบบการจำลอง

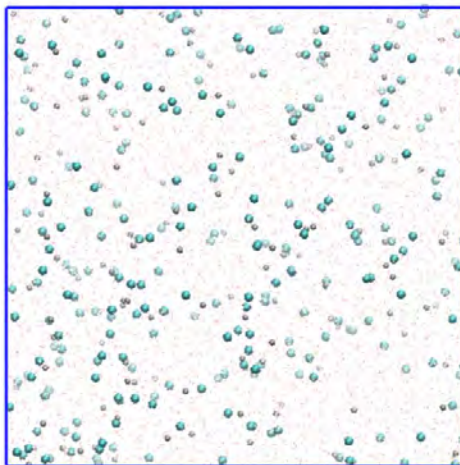
ทุกระบบการจำลองในงานวิจัยนี้ถูกพัฒนามาจากงานวิจัยก่อนหน้านี้ที่ศึกษาเกี่ยวกับแบตเตอรี่ Zn^{2+} [4,9] โดยพบว่าสารละลายอิเล็กโทรไลต์เป็นปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ Zn^{2+} แต่กลไกการแพร่ของ Zn^{2+} ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ยังไม่สามารถอธิบายได้ชัดเจน ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงใช้จำลองพลวัตเชิงโมเลกุล เพื่อศึกษาผลของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่อสมบัติเชิงพลวัตของโมเลกุล ได้แก่ การแพร่ของ Zn^{2+} โดยภายในระบบจำลองประกอบไปด้วยสององค์ประกอบ คือ ตัวถูกละลายและตัวทำละลาย ซึ่งตัวถูก

ละลายที่ใช้ศึกษาในตอนที 1 คือ $ZnSO_4$ แต่ในการศึกษาตอนที 2 มีตัวถูกละลาย 3 โครงสร้าง ได้แก่ $ZnSO_4$, $Zn(OTf)_2$ และ $ZnCl_2$ ดังแสดงในรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 องค์ประกอบของระบบจำลองในงานวิจัย

จากรูปที่ 3.1 กรอบสีแดงแสดงถึงตอนที 1 ศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $ZnSO_4$ ต่อการแพร่ของ Zn^{2+} ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ และกรอบสีเขียวแสดงถึงตอนที 2 ศึกษาผลของชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่อการแพร่ของ Zn^{2+} ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ตัวอย่างของระบบจำลองถูกแสดงในรูปที่ 3.2 เป็นระบบจำลองของตอนที 2 การศึกษาผลของชนิดสารละลายอิเล็กโทรไลต์ โดยตัวอย่างที่แสดงคือระบบ $ZnCl_2$ ที่ความเข้มข้น 1 M ในกล่องจำลองขนาด $6.0 \times 6.0 \times 6.0$ ลูกบาศก์นาโนเมตร เริ่มแรกบรรจุ Zn^{2+} (สีเทา) 65 โมเลกุลลงในกล่องจำลอง ถัดมาบรรจุ Cl^- (สีเขียว) 130 โมเลกุลลงในกล่องจำลอง สุดท้ายบรรจุโมเลกุล H_2O (สีแดง) จนเต็มกล่องจำลองเท่ากับ 6628 โมเลกุล (density = 953.967 g/l)



รูปที่ 3.2 ตัวอย่างระบบการจำลองระบบที่ 7 ลิโมเลกุล: สีเขียวสำหรับโมเลกุล Cl^- , สีเทาสำหรับโมเลกุล Zn^{2+} และ สีแดงสำหรับโมเลกุล H_2O

3.2.2. ระบบการจำลอง (Simulated systems)

ทุกระบบการจำลองใช้เวลาในการจำลอง (simulation times) 6 ns สรุปในตารางที่ 3.1

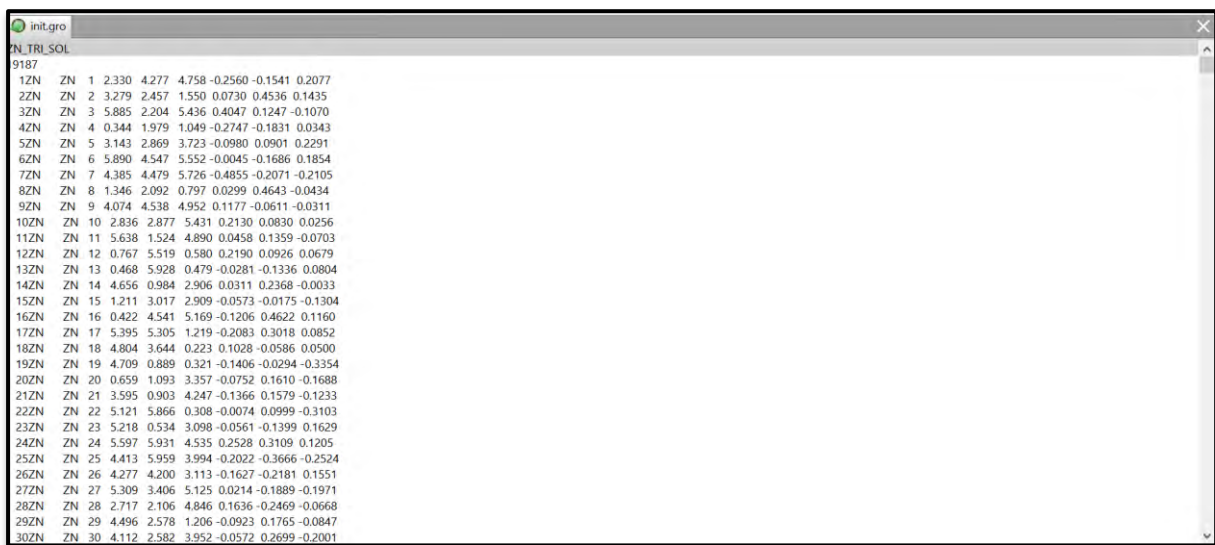
ตารางที่ 3.1 ระบบการจำลองที่ใช้ในงานวิจัย

ระบบที่	สารละลายอิเล็กโทรไลต์	Solvent	ความเข้มข้น สารละลายอิเล็กโทรไลต์ (M)
1	ZnSO_4	H_2O	0.1
2			0.5
3			1
4			2
5			3
6	$\text{Zn}(\text{OTf})_2$		1
7	ZnCl_2		1
8	H_2O		

3.3. ขั้นตอนการดำเนินงาน

ในการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล ต้องมี input files ดังนี้ Initial configuration (init.gro), Index file (index.ndx), Force fields (topol.top), Input parameter (input.mdp) และ Script file (script.sh)

3.3.1. Initial configuration (init.gro) เป็นข้อมูลโครงสร้างเรียงลำดับของโมเลกุลที่จำลองอยู่ในระบบ โดยงานวิจัยนี้ใช้โปรแกรม Material Studio 2017 ในการสร้างโมเลกุลจำลอง เพื่อให้ได้พิกัดของแต่ละอะตอมในโมเลกุลและสามารถปรับย้ายตำแหน่งของอะตอมให้เหมาะสมด้วยโปรแกรม Edit pad lite 7 สุดท้ายบันทึกไฟล์เป็นนามสกุล .gro



```

init.gro
N_TRI_SOL
9187
1ZN  ZN  1  2.330  4.277  4.758 -0.2560 -0.1541  0.2077
2ZN  ZN  2  3.279  2.457  1.550  0.0730  0.4536  0.1435
3ZN  ZN  3  5.885  2.204  5.436  0.4047  0.1247 -0.1070
4ZN  ZN  4  0.344  1.979  1.049 -0.2747 -0.1831  0.0343
5ZN  ZN  5  3.143  2.869  3.723 -0.0980  0.0901  0.2291
6ZN  ZN  6  5.890  4.547  5.552 -0.0045 -0.1686  0.1854
7ZN  ZN  7  4.385  4.479  5.726 -0.4855 -0.2071 -0.2105
8ZN  ZN  8  1.346  2.092  0.797  0.0299  0.4643 -0.0434
9ZN  ZN  9  4.074  4.538  4.952  0.1177 -0.0611 -0.0311
10ZN ZN 10 2.836  2.877  5.431  0.2130  0.0830  0.0256
11ZN ZN 11 5.638  1.524  4.890  0.0458  0.1359 -0.0703
12ZN ZN 12 0.767  5.519  0.580  0.2190  0.0926  0.0679
13ZN ZN 13 0.468  5.928  0.479 -0.0281 -0.1336  0.0804
14ZN ZN 14 4.656  0.984  2.906  0.0311  0.2368 -0.0033
15ZN ZN 15 1.211  3.017  2.909 -0.0573 -0.0175 -0.1304
16ZN ZN 16 0.422  4.541  5.169 -0.1206  0.4622  0.1160
17ZN ZN 17 5.395  5.305  1.219 -0.2083  0.3018  0.0852
18ZN ZN 18 4.804  3.644  0.223  0.1028 -0.0586  0.0500
19ZN ZN 19 4.709  0.889  0.321 -0.1406  0.0294 -0.3354
20ZN ZN 20 0.659  1.093  3.357 -0.0752  0.1610 -0.1688
21ZN ZN 21 3.595  0.903  4.247 -0.1366  0.1579 -0.1233
22ZN ZN 22 5.121  5.866  0.308 -0.0074  0.0999 -0.3103
23ZN ZN 23 5.218  0.534  3.098 -0.0561 -0.1399  0.1629
24ZN ZN 24 5.597  5.931  4.535  0.2528  0.3109  0.1205
25ZN ZN 25 4.413  5.959  3.994 -0.2022 -0.3666 -0.2524
26ZN ZN 26 4.277  4.200  3.113 -0.1627 -0.2181  0.1551
27ZN ZN 27 5.309  3.406  5.125  0.0214 -0.1889 -0.1971
28ZN ZN 28 2.717  2.106  4.846  0.1636 -0.2469 -0.0668
29ZN ZN 29 4.496  2.578  1.206 -0.0923  0.1765 -0.0847
30ZN ZN 30 4.112  2.582  3.952 -0.0572  0.2699 -0.2001

```

รูปที่ 3.3 ตัวอย่าง Init.gro จากระบบจำลองที่ 6

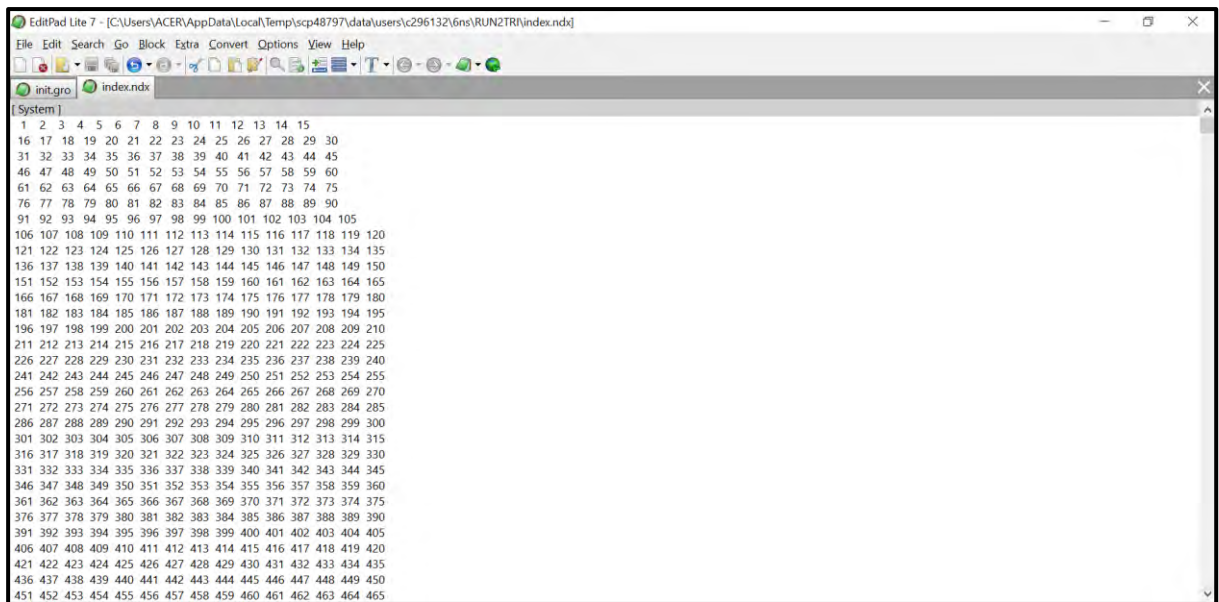
3.3.2. Index file (index.ndx) เป็นข้อมูลระบุอะตอมหรือโมเลกุลในระบบ โดยข้อมูลนี้ได้จากการนำไฟล์ Init.gro เข้าโปรแกรม PuTTY และเขียนคำสั่งเพื่อให้คอมพิวเตอร์ที่มีประสิทธิภาพในการคำนวณสูงแปลงไฟล์ให้เป็นนามสกุล .ndx

ตัวอย่างคำสั่ง

```

gmx make_ndx [-f [<.gro/.g96/...>]] [-n [<.ndx> [...]]] [-o [<.ndx>]]
[-natoms <int>] [-[no]twin]

```



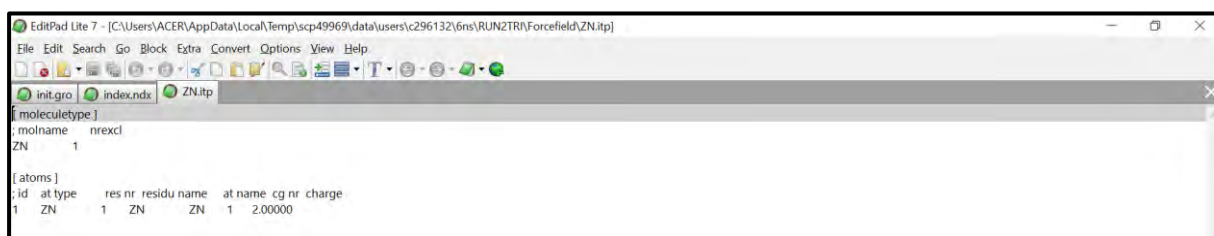
```

[System ]
1  2  3  4  5  6  7  8  9  10 11 12 13 14 15
16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30
31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45
46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60
61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75
76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90
91 92 93 94 95 96 97 98 99 100 101 102 103 104 105
106 107 108 109 110 111 112 113 114 115 116 117 118 119 120
121 122 123 124 125 126 127 128 129 130 131 132 133 134 135
136 137 138 139 140 141 142 143 144 145 146 147 148 149 150
151 152 153 154 155 156 157 158 159 160 161 162 163 164 165
166 167 168 169 170 171 172 173 174 175 176 177 178 179 180
181 182 183 184 185 186 187 188 189 190 191 192 193 194 195
196 197 198 199 200 201 202 203 204 205 206 207 208 209 210
211 212 213 214 215 216 217 218 219 220 221 222 223 224 225
226 227 228 229 230 231 232 233 234 235 236 237 238 239 240
241 242 243 244 245 246 247 248 249 250 251 252 253 254 255
256 257 258 259 260 261 262 263 264 265 266 267 268 269 270
271 272 273 274 275 276 277 278 279 280 281 282 283 284 285
286 287 288 289 290 291 292 293 294 295 296 297 298 299 300
301 302 303 304 305 306 307 308 309 310 311 312 313 314 315
316 317 318 319 320 321 322 323 324 325 326 327 328 329 330
331 332 333 334 335 336 337 338 339 340 341 342 343 344 345
346 347 348 349 350 351 352 353 354 355 356 357 358 359 360
361 362 363 364 365 366 367 368 369 370 371 372 373 374 375
376 377 378 379 380 381 382 383 384 385 386 387 388 389 390
391 392 393 394 395 396 397 398 399 400 401 402 403 404 405
406 407 408 409 410 411 412 413 414 415 416 417 418 419 420
421 422 423 424 425 426 427 428 429 430 431 432 433 434 435
436 437 438 439 440 441 442 443 444 445 446 447 448 449 450
451 452 453 454 455 456 457 458 459 460 461 462 463 464 465

```

รูปที่ 3.4 ตัวอย่าง Index.ndx จากระบบจำลองที่ 6

3.3.3. Force fields (topol.top) เป็นข้อมูลที่บอกค่าพลังงานภายในระบบ Force field เป็นข้อมูลที่สำคัญสำหรับการจำลองเพื่อให้ได้พารามิเตอร์ที่ต้องการทั้งหมดประกอบไปด้วยแรงกระทำที่เกี่ยวข้องกับพันธะ (Bond interactions) และแรงกระทำที่ไม่เกี่ยวกับพันธะ (Non-bond interactions) ดังนั้นการเลือก force field ที่เหมาะสมเป็นสิ่งสำคัญที่จะทำให้ข้อมูลการจำลองมีความน่าเชื่อถือและมีความแม่นยำ งานวิจัยนี้ใช้ amber99 force field ที่นำเสนอโดยซันดาและคณะ ฯ เป็นพารามิเตอร์อ้างอิงสำหรับ $Zn(OTf)_2$ ดังนั้นสำหรับ $ZnSO_4$ และ $ZnCl_2$ ใช้ amber99 force field [16] และโมเลกุลจำลองของ H_2O ใช้แบบจำลอง transferable intermolecular potential with three points (TIP3P) [17]



```

[moleculetype]
; molname nrexcl
ZN      1

[atoms]
; id  at type   res nr  residu name  at name  cg nr  charge
1    ZN      1    ZN      ZN      1    2.00000

```

รูปที่ 3.5 ตัวอย่าง Force field ของซิงค์ไอออนจากระบบจำลองที่ 6

```

EditPad Lite 7 - [C:\Users\ACER\AppData\Local\Temp\scp49535\data\users\c296132\6ns\RUN2TRI\Forcefield\tip3p.itp]
File Edit Search Go Block Extra Convert Options View Help
init.gro index.ndx ZN.itp tip3p.itp
[moleculetype]
;molname nrexcl
SOL 2

[atoms]
;id at type res nr res name at name cg nr charge mass
1 OW 1 SOL OW 1 -0.834 16.00000
2 HW 1 SOL HW1 1 0.417 1.00800
3 HW 1 SOL HW2 1 0.417 1.00800

#ifndef FLEXIBLE

[settles]
;OW funct doh dhh
1 1 0.09572 0.15139

[exclusions]
1 2 3
2 1 3
3 1 2

#else

[bonds]
; i j funct length force.constant
1 2 1 0.09572 502416.0 0.09572 502416.0
1 3 1 0.09572 502416.0 0.09572 502416.0

[angles]
; i j k funct angle force.constant

```

รูปที่ 3.6 ตัวอย่าง Force field ของโมเลกุลน้ำจากระบบจำลองที่ 6

```

EditPad Lite 7 - [C:\Users\ACER\AppData\Local\Temp\scp49661\data\users\c296132\6ns\RUN2TRI\Forcefield\ffnonbondedZnTRI.itp]
File Edit Search Go Block Extra Convert Options View Help
init.gro index.ndx ZN.itp tip3p.itp ffnonbondedZnTRI.itp
#define _FF_AMBER
#define _FF_AMBER99

[defaults]
;nbfunc comb-rule gen-pairs fudgeLJ fudgeQQ
1 2 yes 0.5 0.8333

[Atomtypes]
;Atom nr mass charge ptype Sigma(nm) Epsilon (KJ)
S 32.000 0.000 A 0.356 0.01046
O 16.000 0.000 A 0.296 0.87864
OS 16.000 0.000 A 0.300 0.71128
C 12.010 0.000 A 0.339 0.35982
CS 16.000 0.000 A 0.300 0.71128
CF 16.000 0.000 A 0.300 0.71128
F 19.000 0.000 A 0.312 0.25522
ZN 65.400 0.000 A 0.196 0.05230
OW 16.00000 0.000 A 0.3166 0.650194 3.1660 0.1554
HW 1.00800 0.000 A 0.0000 0.000000 0.0000 0.0000

```

รูปที่ 3.7 ตัวอย่าง Force field ของ Non-bounded function จากระบบจำลองที่ 6

```

EditPad Lite 7 - [C:\Users\ACER\AppData\Local\Temp\scp49198\data\users\c296132\6ns\RUN2TRI\Forcefield\fbbondedTRI.itp]
File Edit Search Go Block Extra Convert Options View Help
init.gro index.ndx ZN.itp tip3p.itp ffnonbondedZnTRI.itp fbbondedTRI.itp
[moleculetype]
;molname nrexcl
TRI 3

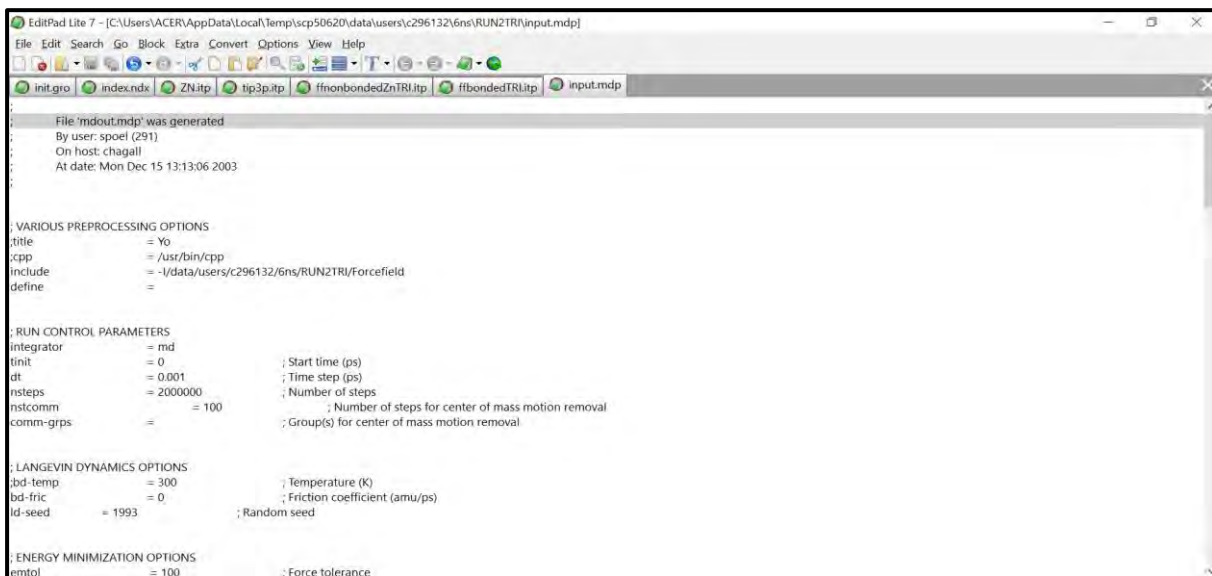
[atoms]
;nr type resnr resid atom cgnr charge
1 S 1 TRI S1 1 1.3700
2 O 1 TRI O1 2 -0.7900
3 O 1 TRI O2 3 -0.7900
4 O 1 TRI O3 4 -0.7900
5 C 1 TRI C1 5 0.3600
6 F 1 TRI F1 6 -0.1200
7 F 1 TRI F2 7 -0.1200
8 F 1 TRI F3 8 -0.1200
9 S 1 TRI S2 9 1.3700
10 O 1 TRI O4 10 -0.7900
11 O 1 TRI O5 11 -0.7900
12 O 1 TRI O6 12 -0.7900
13 C 1 TRI C2 13 0.3600
14 F 1 TRI F4 14 -0.1200
15 F 1 TRI F5 15 -0.1200
16 F 1 TRI F6 16 -0.1200

[bonds]
;Atom i Atom j Func r (nm) K (KJ mol-1 nm-2)
1 2 1 0.14400 585760 ;S-O
1 3 1 0.14400 585760 ;S-O
1 4 1 0.14400 585760 ;S-O
1 5 1 0.18100 185769 ;S-C
5 6 1 0.13320 307105 ;C-F

```

รูปที่ 3.8 ตัวอย่าง Force field ของ Bounded function จากระบบจำลองที่ 6

3.3.4. Input parameter (input.mdp) เป็นพารามิเตอร์และสมการที่ใช้จำลองการเคลื่อนที่ของโมเลกุล โดยการเคลื่อนที่ของโมเลกุลนั้นใช้ทฤษฎี Leap-frog algorithm เป็นฟังก์ชันที่ใช้ อินทิเกรตสมการการเคลื่อนที่ ความเร็ว และความเร่ง โดยมีการรันในรูปแบบ md โดยเริ่มรัน start time เท่ากับ 0 ps Time step เท่ากับ 0.001 ps และ Number of steps เท่ากับ 2,000,000 step คิดเป็นเวลา 2 ns ทุกระบบใช้อุณหภูมิเดียวกันที่ 300 K และเป็นอุณหภูมิมาตรฐาน โดยใช้ Nose-Hoover thermostat นอกจากนี้มี cutoff-scheme เป็น Verlet มี coulomb type เป็น PME และ rcoulomb เป็น 0.9



```

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

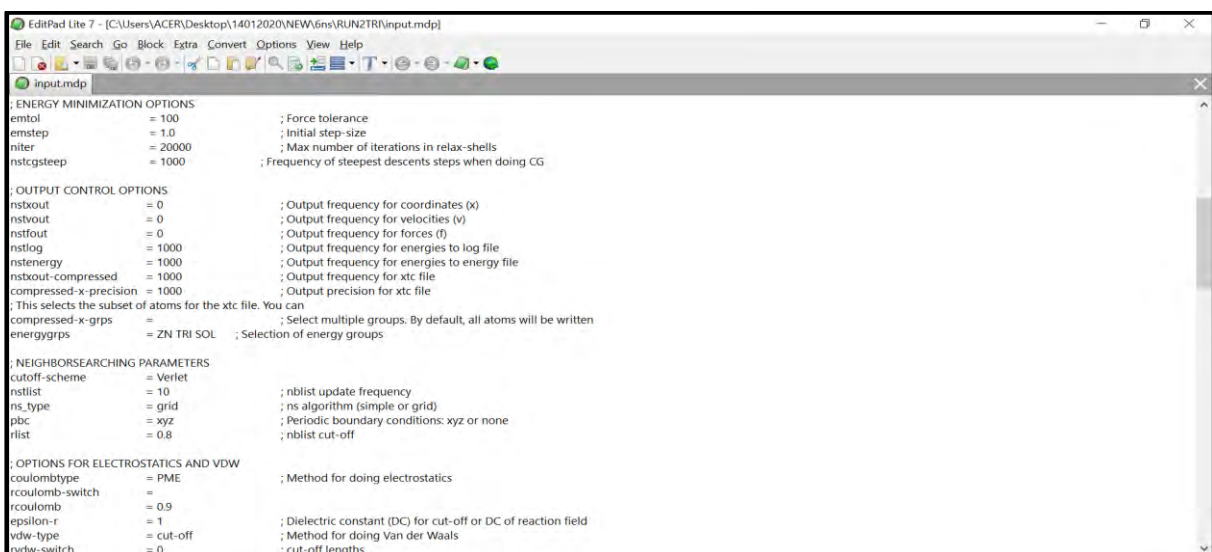
; VARIOUS PREPROCESSING OPTIONS
title                = Yo
cpp                  = Just/bin/cpp
include              = -I/data/users/c296132/6ns/RUN2TR/Forcefield
define               =

; RUN CONTROL PARAMETERS
integrator           = md
tinit                = 0                ; Start time (ps)
dt                   = 0.001           ; Time step (ps)
nsteps               = 2000000         ; Number of steps
nstcomm              = 100             ; Number of steps for center of mass motion removal
comm-grps            =                 ; Group(s) for center of mass motion removal

; LANGEVIN DYNAMICS OPTIONS
ld-temp              = 300             ; Temperature (K)
ld-fric              = 0               ; Friction coefficient (amu/ps)
ld-seed              = 1993           ; Random seed

; ENERGY MINIMIZATION OPTIONS
emtol                = 100             ; Force tolerance
  
```

รูปที่ 3.9 ตัวอย่าง Input.mdp จากระบบจำลองที่ 6



```

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

; OUTPUT CONTROL OPTIONS
nstxout              = 0             ; Output frequency for coordinates (x)
nstvout              = 0             ; Output frequency for velocities (v)
nstfout              = 0             ; Output frequency for forces (f)
nstlog               = 1000          ; Output frequency for energies to log file
nstenergy            = 1000          ; Output frequency for energies to energy file
nstout-compressed    = 1000          ; Output frequency for xtc file
compressed-x-precision = 1000        ; Output precision for xtc file
; This selects the subset of atoms for the xtc file. You can
compressed-x-grps    =                 ; Select multiple groups. By default, all atoms will be written
energygrps          = ZN TRI SOL     ; Selection of energy groups

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

; OPTIONS FOR ELECTROSTATICS AND VDW
coulombtype          = PME           ; Method for doing electrostatics
rcoulomb-switch      =               ;
rcoulomb             = 0.9           ;
epsilon-r            = 1             ; Dielectric constant (DC) for cut-off or DC of reaction field
vdw-type             = cut-off       ; Method for doing Van der Waals
ndw-switch           = 0             ; cut-off lengths
  
```

รูปที่ 3.10 ตัวอย่าง Input.mdp จากระบบจำลองที่ 6


```

EditPad Lite 7 - [C:\Users\ACER\Desktop\14012020\NEW\6ns\RUN2TR\input.mdp]
File Edit Search Go Block Extra Convert Options View Help
input.mdp
rvdw = 0.9
DispCorr = EnerPres ; Apply long range dispersion corrections for Energy and Pressure
fourierspacing = 0.12 ; Spacing for the PME/PPPM FFT grid
fourier_nx = 0 ; FFT grid size, when a value is 0 fourierspacing will be used
fourier_ny = 0
fourier_nz = 0

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

; OPTIONS FOR WEAK COUPLING ALGORITHMS
Tcoupl = nose-hoover ; Temperature coupling
tc-grps = System ; Groups to couple separately
tau_t = 0.1 ; Time constant (ps)
ref_t = 300 ; Reference temperature (K)
Pcoupl = no ; Pressure coupling: Parrinello-Rahman
Pcoupltype = semiisotropic
tau_p = 0.5 ; Time constant (ps)
compressibility = 4.5e-5 ; Compressibility (1/bar)
ref_p = 1.0 ; Reference P (bar)

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

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

```

รูปที่ 3.11 ตัวอย่าง Input.mdp จากระบบจำลองที่ 6

```

EditPad Lite 7 - [C:\Users\ACER\Desktop\14012020\NEW\6ns\RUN2TR\input.mdp]
File Edit Search Go Block Extra Convert Options View Help
input.mdp
; OPTIONS FOR BONDS
constraints = hbonds
constraint-algorithm = Lincs ; Type of constraint algorithm
continuation = no ; Do not constrain the start configuration
shake-tol = 1e-04 ; Relative tolerance of shake
lincs-order = 8 ; Highest order in the expansion of the constraint coupling matrix
lincs-warnangle = 30 ; Lincs will write a warning to the stderr if in one step a bond rotates over more degrees than
morse = no ; Convert harmonic bonds to morse potentials

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

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

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

```

รูปที่ 3.12 ตัวอย่าง Input.mdp จากระบบจำลองที่ 6

```

input.mdp
sc-alpha      = 0
sc-sigma      = 0.3

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

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

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

```

รูปที่ 3.13 ตัวอย่าง Input.mdp จากระบบจำลองที่ 6

3.3.5. Script file (script.sh) เป็นข้อมูลที่เกี่ยวข้องกับชุดคำสั่งที่จะส่งไปยังระบบ supercomputer โดยข้อมูลชุดคำสั่งนี้ได้จากศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ (NECTEC)

```

script_S1.sh
##### PBS Part #####
#PBS -N script_S1
#PBS -q test
#PBS -l nodes=1:ppn=1
##### End Part #####

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

cd /data/users/c296132/6ns/RUN2TRI
cat $PBS_NODEFILE > machines.txt

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

```

รูปที่ 3.14 ตัวอย่าง Script file จากระบบจำลองที่ 6

เมื่อระบบคอมพิวเตอร์ที่มีประสิทธิภาพในการคำนวณสูงประมวลผล output แบ่งออกเป็น 2 ส่วนหลักคือ 1) final.gro และ 2) trajectory.xtc โดย trajectory.xtc เป็นข้อมูลการเคลื่อนที่จะถูกนำไปใช้คำนวณต่อ เช่น ระยะทางเฉลี่ยกำลังสอง (Mean-square displacement: MSD) และข้อมูลจาก final.gro บ่งบอกถึงระบบโครงสร้างที่สามารถนำมาศึกษาด้วยโปรแกรม Visual Molecular Dynamics (VMD)

ตารางที่ 3.2 ระบบการจำลองการศึกษามลของความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ชนิด $ZnSO_4$

ความเข้มข้นของ สารละลายอิเล็กโทรไลต์ (M)	Zn^{2+} (molecule)	SO_4^{2-} (molecule)	H_2O (molecule)
0.1	5	5	7040
0.5	65	65	6829
1	130	130	6564
2	260	260	6000
3	390	390	5460

ตารางที่ 3.3 ระบบการจำลองการศึกษามลของชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์

ชนิดสารละลายอิเล็กโทรไลต์	Zn^{2+} (molecule)	Anion (molecule)	H_2O (molecule)
$ZnSO_4$	130	130	6564
$Zn(OTf)_2$	130	130	6968
$ZnCl_2$	130	260	6628

บทที่ 4

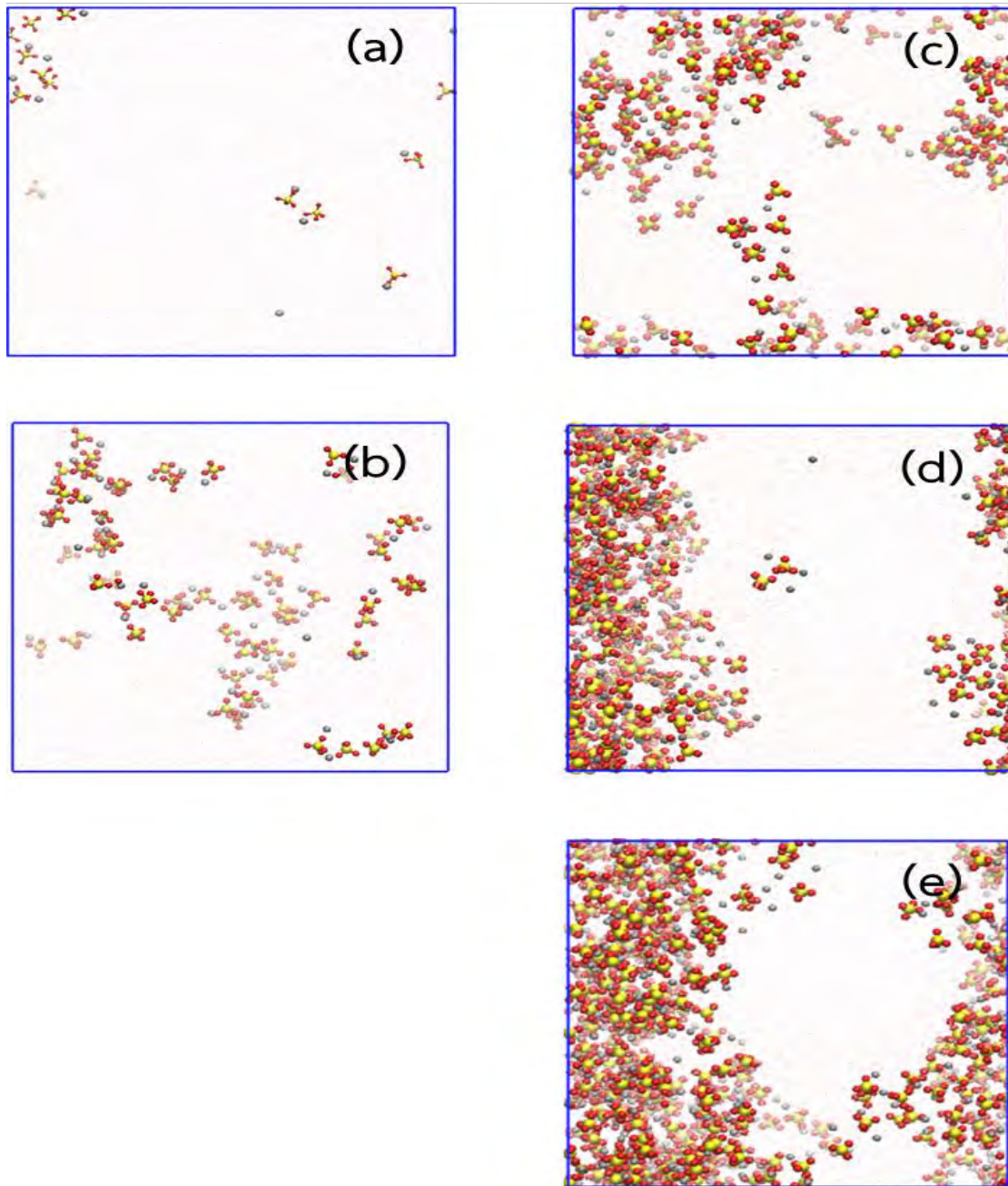
ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล

ในบทนี้กล่าวถึงผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล ได้แก่ การจัดเรียงตัวของไอออน เช่น simulation snapshot และ radial distribution function (RDF) และสมบัติที่เกี่ยวข้องกับการเคลื่อนที่ของ Zn^{2+} ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เช่น ค่าระยะทางเฉลี่ยกำลังสองและค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออน

4.1. ผลของความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่อการจัดเรียงตัวและสมบัติที่เกี่ยวข้องกับการเคลื่อนที่ของ Zn^{2+}

4.1.1. การจัดเรียงตัวของไอออน

4.1.1.1. Simulation snapshot



รูปที่ 4.1 VMD snapshot ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $ZnSO_4$ ที่ความเข้มข้น

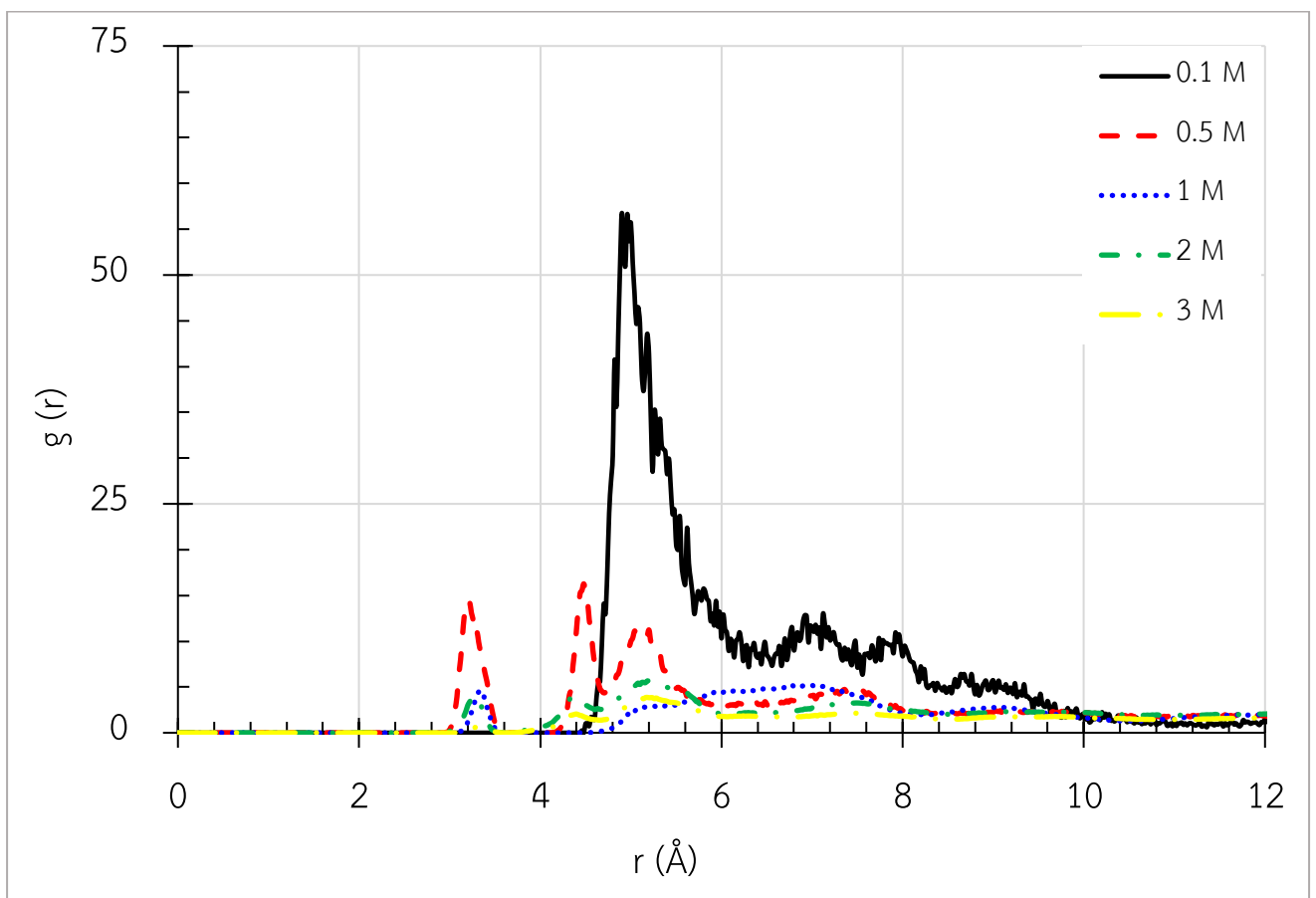
a) 0.1 M, b) 0.5 M, c) 1 M, d) 2 M และ e) 3 M

จากรูปที่ 4.1 พบว่าในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีความเข้มข้นต่ำ เช่น ที่ความเข้มข้น 0.1, 0.5 และ 1 M จะมีช่องว่างระหว่างไอออนมากทำให้ไอออนเคลื่อนที่ได้ง่ายกว่าในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีความเข้มข้นสูง เช่น ที่ 2 และ 3 M เนื่องจากจำนวนของโมเลกุลหรือ

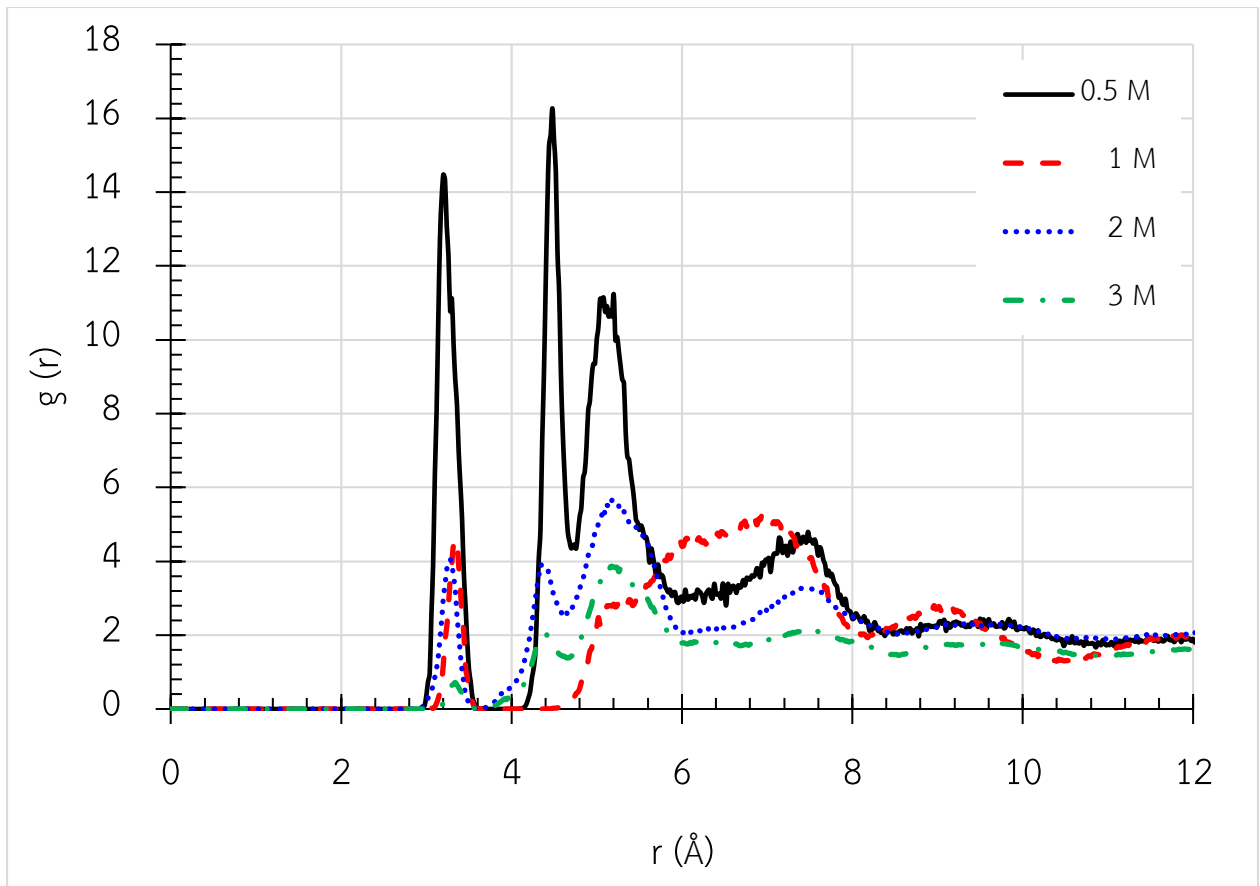
ไอออนทั้งหมดในระบบมีน้อยกว่า นอกจากนี้ที่ความเข้มข้น 2 M และ 3 M พบว่ามีการรวมตัวกันเป็นกลุ่มของไอออน

4.1.1.2. Radial distribution function (RDF)

Radial distribution function (RDF) ใช้ในการวิเคราะห์ผลของความเข้มข้นของสารละลายต่อการจัดเรียงตัวของไอออนในระบบ โดยคำนวณระยะทางระหว่าง Zn^{2+} ที่สนใจกับ Zn^{2+} อื่นๆ ในระบบ RDF ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $ZnSO_4$ ที่ความเข้มข้น 0.1, 0.5, 1, 2 และ 3 M แสดงในรูปที่ 4.2



รูปที่ 4.2 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง radial distribution function (RDF) กับระยะ (r) ของ $Zn^{2+} - Zn^{2+}$ ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $ZnSO_4$ ที่ความเข้มข้น 0.1, 0.5, 1, 2 และ 3 M



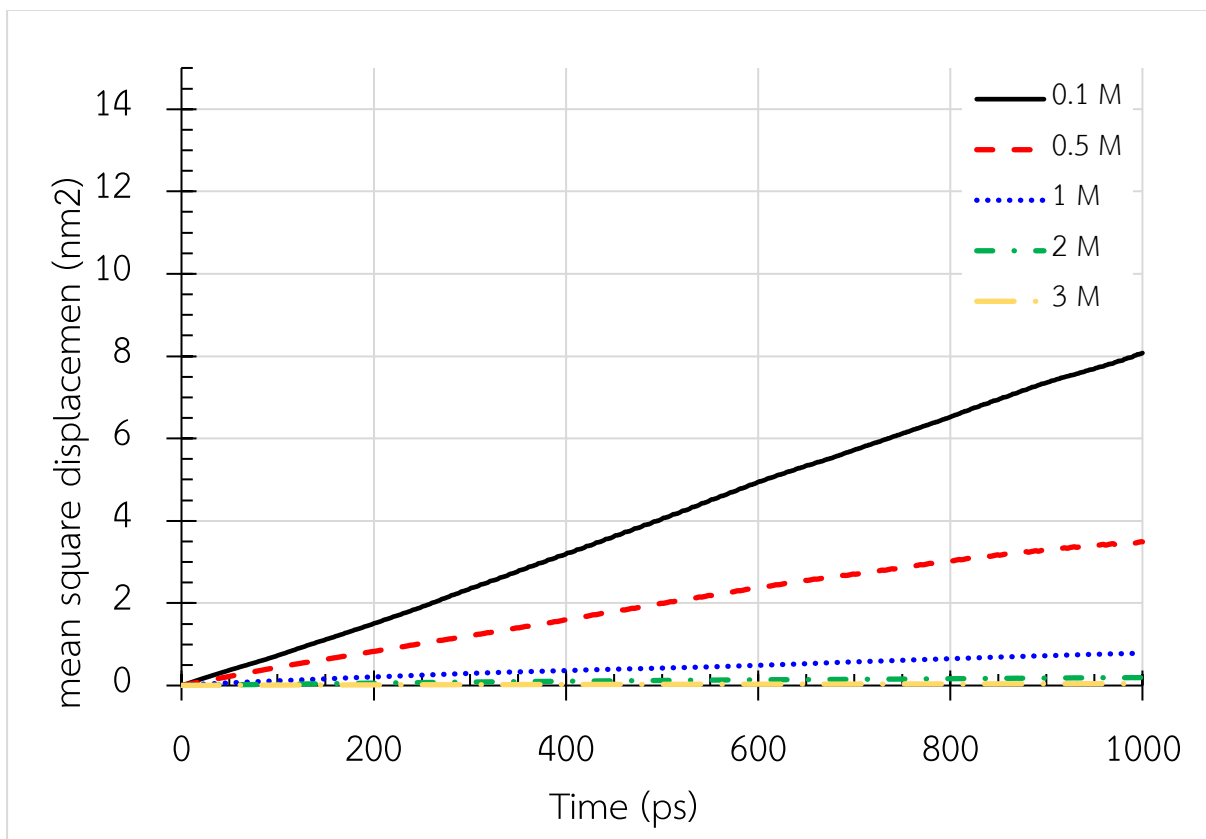
รูปที่ 4.3 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง radial distribution function (RDF) กับ ระยะ (r) ของ $Zn^{2+} - Zn^{2+}$ ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $ZnSO_4$ ที่ความเข้มข้น 0.5, 1, 2 และ 3 M

จากรูปที่ 4.2 และ 4.3 พบว่าสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $ZnSO_4$ ที่ความเข้มข้น 0.1 M มีจุดสูงสุดของกราฟเพียง 1 จุดที่ระยะ $r = 5 \text{ \AA}$ และเมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้นจะพบจุดสูงสุด 3 จุด ที่ระยะ $r = 3.3 \text{ \AA}$, 4.4 \AA และ 5.2 \AA ตามลำดับ ดังนั้นจะพบ Zn^{2+} มีระยะใกล้กันที่สุดคือ 3.3 \AA โดยสังเกตจากจุดสูงสุดแรกของกราฟ แต่สารละลาย $ZnSO_4$ ที่ความเข้มข้น 0.1 M พบจุดสูงสุดของกราฟเพียง 1 จุด ซึ่งไม่เป็นไปตามแนวโน้มเดียวกับที่ความเข้มข้นอื่น ๆ อาจเป็นเพราะจำนวนของโมเลกุลของ Zn^{2+} ในระบบมีจำนวนน้อย ทำให้ภายในสารละลายอิเล็กโทรไลต์มีพื้นที่มาก Zn^{2+} จึงเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระ

4.1.2 สมบัติที่เกี่ยวข้องกับการเคลื่อนที่

4.1.2.1 Mean-square displacement (MSD)

ระยะทางเฉลี่ยกำลังสองสามารถคำนวณได้จากสมการ (10) ที่กล่าวในหัวข้อที่ 2.3.1 ค่าระยะทางเฉลี่ยกำลังสองของ Zn^{2+} ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $ZnSO_4$ ที่ความเข้มข้น 0.1, 0.5, 1, 2 และ 3 M แสดงในรูปที่ 4.4



รูปที่ 4.4 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างระยะทางเฉลี่ยกำลังสองกับเวลาของระบบจำลองของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $ZnSO_4$ ที่ความเข้มข้น 0.1, 0.5, 1, 2 และ 3 M

จากรูปที่ 4.4 สารละลายอิเล็กโทรไลต์ $ZnSO_4$ ความเข้มข้น 0.1 M (เส้นสีดำ) มีความชันสูงสุดและความชันของกราฟมีแนวโน้มลดลงเมื่อความเข้มข้นของ $ZnSO_4$ มีค่าเพิ่มขึ้น กล่าวคือจำนวนของโมเลกุลหรือไอออนในระบบ (ความเข้มข้น) มีผลต่อการเคลื่อนที่ของไอออนในระบบ เนื่องจากเมื่อความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์มากขึ้น ส่งผลให้

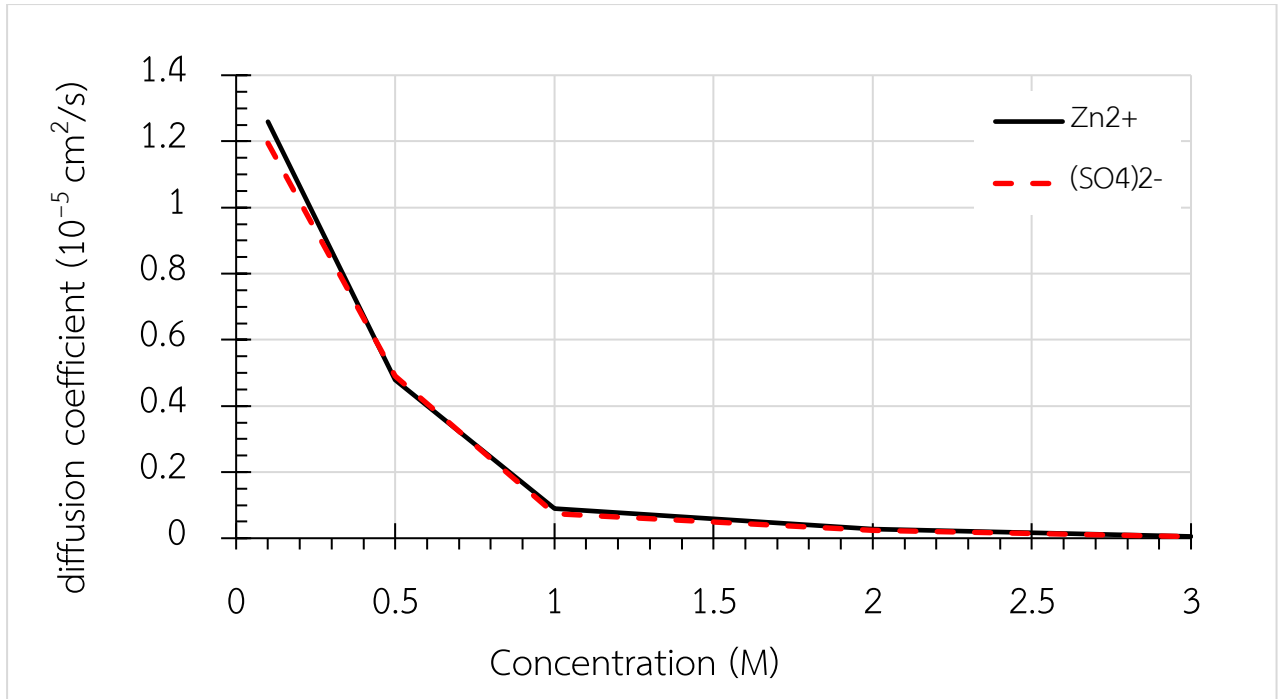
จำนวนโมเลกุลหรือไอออนภายในระบบมีมากขึ้น ไอออนไม่สามารถเคลื่อนที่ได้อิสระ ส่งผลให้ค่า MSD ในระบบมีค่าลดลง

4.1.2.2 สัมประสิทธิ์การแพร่ (diffusion coefficient: D)

ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนในแบบจำลองสามารถคำนวณได้จากความสัมพันธ์ของระยะทางเฉลี่ยกำลังสองดังสมการ (11) ที่กล่าวในหัวข้อ 2.3.1 โดยข้อมูลในตารางที่ 4.1 ได้มาจากการส่งชุดคำสั่งการคำนวณหาระยะทางเฉลี่ยกำลังสอง (รูปที่ 4.4) และได้ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของสารละลายในระบบ สำหรับการวิเคราะห์ผลของความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $ZnSO_4$ ที่ความเข้มข้น 0.1, 0.5, 1, 2 และ 3 M ต่อสัมประสิทธิ์การแพร่ของ Zn^{2+} และ SO_4^{2-} ถูกแสดงในตารางที่ 4.1 และรูปที่ 4.5

ตารางที่ 4.1 สัมประสิทธิ์การแพร่ของ Zn^{2+} และ SO_4^{2-} ที่ความเข้มข้นในช่วง 0.1 - 3 M

ระบบที่	สารละลายอิเล็กโทรไลต์	ความเข้มข้น (M)	D ของ Zn^{2+} ($\times 10^{-5}$ cm ² /s)	D ของ SO_4^{2-} ($\times 10^{-5}$ cm ² /s)
1	$ZnSO_4$	0.1	1.2594	1.1946
2	$ZnSO_4$	0.5	0.4790	0.4900
3	$ZnSO_4$	1	0.0895	0.0737
4	$ZnSO_4$	2	0.0284	0.0242
5	$ZnSO_4$	3	0.0054	0.0047



รูปที่ 4.5 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของ Zn^{2+} (สีดำ) และ SO_4^{2-} (สีแดง) กับความเข้มข้นของสารละลายละลาย $ZnSO_4$ ที่ความเข้มข้น 0.1, 0.5, 1, 2 และ 3 M

จากตารางที่ 4.1 และรูปที่ 4.5 พบว่าค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของ Zn^{2+} และ SO_4^{2-} มีค่าลดลงเมื่อความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์มีค่าเพิ่มขึ้น ทั้งนี้เป็นผลมาจากค่าระยะทางเฉลี่ยกำลังสองที่นำมาใช้คำนวณ กล่าวคือ การที่สารละลายอิเล็กโทรไลต์มีความเข้มข้นสูง ทำให้มีจำนวนโมเลกุลของสารละลายจำนวนมากขัดขวางการเคลื่อนที่ของไอออนทั้งสองในสารละลาย แนวโน้มของค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนทั้งสองจึงมีค่าลดลงเมื่อความเข้มข้นของสารละลายมากขึ้น อีกทั้งยังพบว่าที่ความเข้มข้นเดียวกันค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของ Zn^{2+} และ SO_4^{2-} มีค่าแตกต่างกันเล็กน้อย โดยที่ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของ Zn^{2+} (เส้นสีดำ) มีค่าสูงกว่าค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของ SO_4^{2-} (เส้นสีแดง) เล็กน้อย เนื่องจาก Zn^{2+} มีขนาดเล็กกว่า SO_4^{2-} ทำให้สามารถเคลื่อนที่ในสารละลายได้ดีกว่า

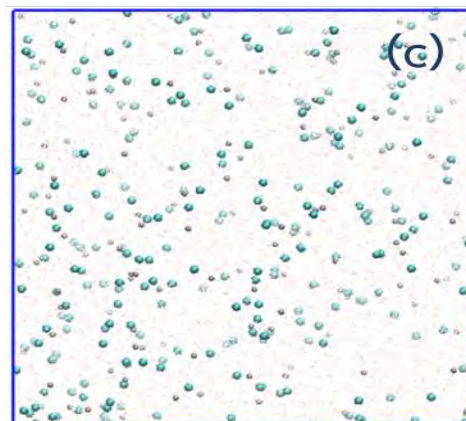
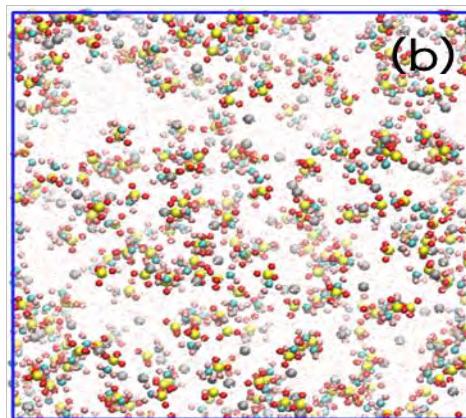
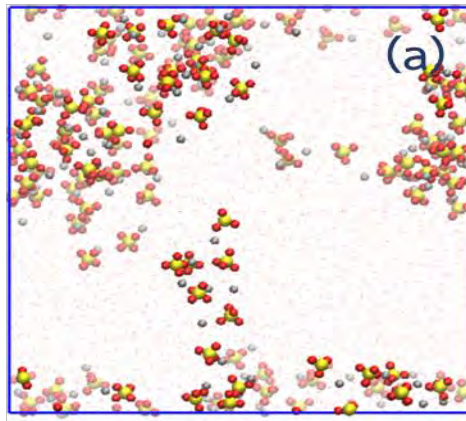
4.1.2.3 ค่าการนำไฟฟ้า (Conductivity)

จากงานวิจัยของ Ravikumar และคณะ ฯ [18] พบว่าค่าการนำไฟฟ้ามีแนวโน้มเดียวกับค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออน คือค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนและค่าการนำไฟฟ้าลดลงเมื่อความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์มีค่าเพิ่มขึ้น ในงานวิจัยนี้มีค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนลดลงเมื่อความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์เพิ่มขึ้น อาจกล่าวได้ว่าสมบัติทางไฟฟ้าของแบตเตอรี่ มีแนวโน้มลดลงเมื่อความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์เพิ่มขึ้นอย่างไรก็ตามควรทำการศึกษาเพิ่มเติมเกี่ยวกับการนำไฟฟ้าของสารละลายเพราะค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนอย่างเดียวไม่สามารถอธิบายผลของความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่อคุณสมบัติทางไฟฟ้าได้ การศึกษาเกี่ยวกับการนำไฟฟ้าไอออนิกจะทำให้ทราบถึงค่าความเข้มข้นที่เหมาะสมที่สุดในการออกแบบสารละลายอิเล็กโทรไลต์ในแบตเตอรี่งานวิจัยนี้จึงไม่สามารถสรุปได้ว่าที่ความเข้มข้นใดมีค่าการนำไฟฟ้าไอออนิกที่สูงที่สุด

4.2 ผลของชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่อสมบัติเชิงโครงสร้างและสมบัติที่เกี่ยวข้องกับการเคลื่อนที่ของ Zn^{2+}

4.2.1 การจัดเรียงตัวของไอออน

4.2.1.1 Simulation snapshot

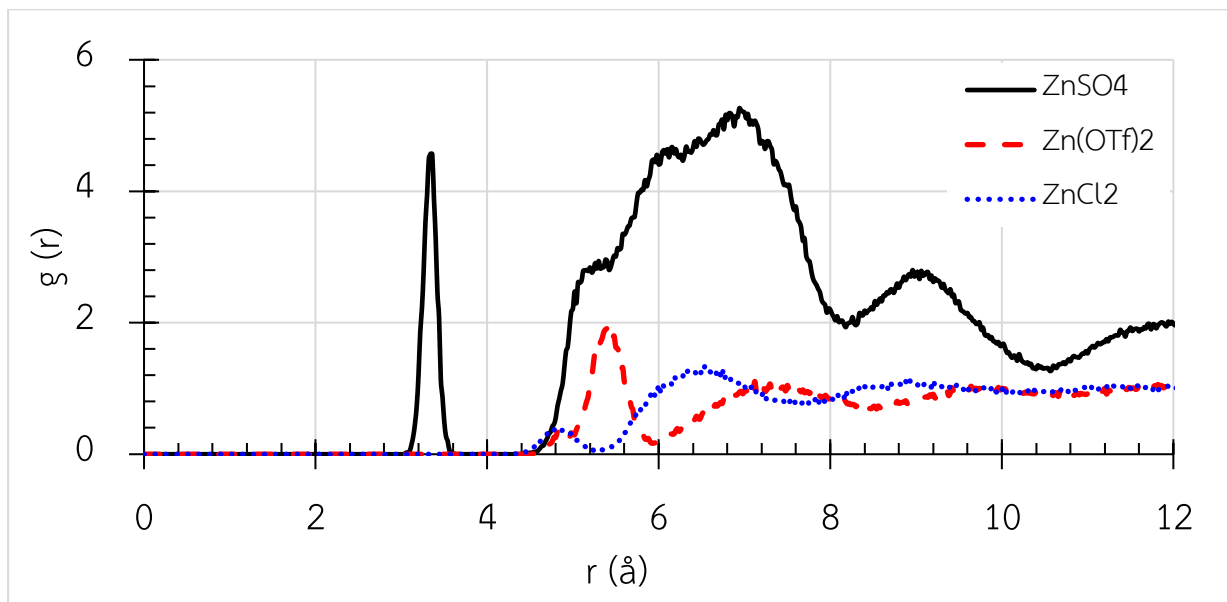


รูปที่ 4.6 VMD snapshot ของสารละลายไอเล็กโตรไลต์

a) $ZnSO_4$, b) $Zn(OTf)_2$ และ c) $ZnCl_2$

จากรูปที่ 4.6 พบว่าในสารละลาย $ZnCl_2$ มีช่องว่างให้อิออนเคลื่อนที่มากกว่าในสารละลายอีก 2 ชนิดและมีการกระจายตัวของอิออนดีสุด เนื่องจาก Cl^- มีขนาดเล็กและเป็นอิออนเดี่ยวจึงมีแรงพันธะที่กระทำกับ Zn^{2+} น้อย ส่งผลให้อิออนในสารละลายเกิดการกระจายตัวได้ดี

4.2.1.2 Radial distribution function (RDF)



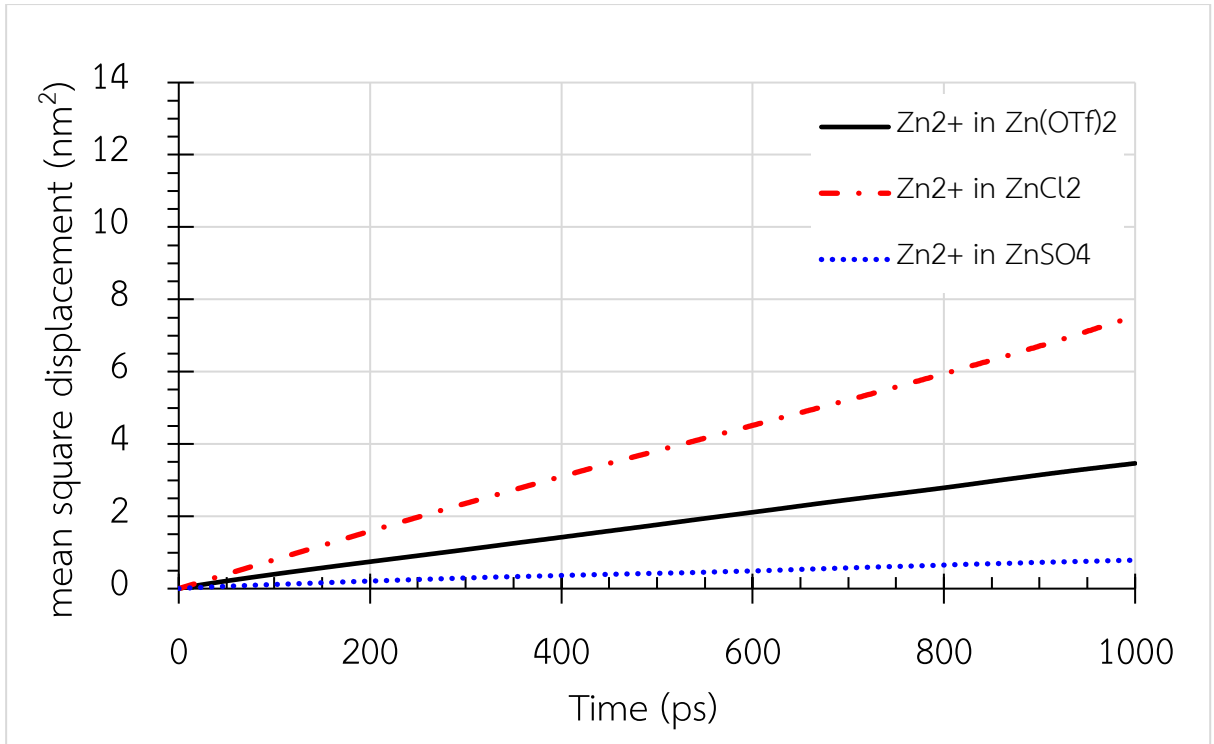
รูปที่ 4.7 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง radial distribution function (RDF) กับ ระยะ (r) ของ $Zn^{2+} - Zn^{2+}$ ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $ZnSO_4$, $Zn(OTf)_2$ และ $ZnCl_2$ ที่ความเข้มข้น 1 M

จากรูปที่ 4.7 พบว่าสารละลาย $ZnSO_4$ (เส้นสีดำ) มีจุดสูงสุดแรกของกราฟที่ระยะ $r = 3.3$ Å สารละลาย $Zn(OTf)_2$ (เส้นสีแดง) มีจุดสูงสุดแรกของกราฟที่ระยะ $r = 5.4$ Å และ สารละลาย $ZnCl_2$ (เส้นสีน้ำเงิน) มีจุดสูงสุดแรกของกราฟที่ระยะ $r = 4.8$ Å จะพบว่า Zn^{2+} ใน สารละลาย $ZnSO_4$ มีระยะใกล้กว่า Zn^{2+} ในสารละลาย $ZnCl_2$ เนื่องจาก SO_4^{2-} มีขนาดใหญ่กว่า Cl^- ทำให้ Zn^{2+} มีพื้นที่ในการเคลื่อนที่ต่ำ แต่ที่กราฟเส้นสีแดงหรือสารละลาย $Zn(OTf)_2$ กลับมี จุดสูงสุดแรกของกราฟที่ระยะ $r = 5.4$ Å ซึ่งเป็นระยะสูงกว่าสารละลายอีก 2 ชนิด ทั้ง ๆ ที่มี $(CF_3SO_3)^-$ ซึ่งมีขนาดใหญ่ ทั้งนี้อาจเป็นเพราะผลของการจัดเรียงโครงสร้างภายในระบบหรือการ เกิดพันธะระหว่างไอออนในระบบที่ส่งผลต่อพื้นที่ว่างและระยะในการเคลื่อนที่ของไอออน

4.2.2 สมบัติที่เกี่ยวข้องกับการเคลื่อนที่

4.2.2.1 Mean-square displacement (MSD)

ค่าระยะทางเฉลี่ยกำลังสองของ Zn^{2+} ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $ZnSO_4$, $Zn(OTf)_2$ และ $ZnCl_2$ ที่ความเข้มข้น 1 M แสดงในรูปที่ 4.8



รูปที่ 4.8 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างระยะทางเฉลี่ยกำลังสองกับเวลาของสารละลายละลาย อิเล็กโทรไลต์ไลต์ $ZnSO_4$, $Zn(OTf)_2$ และ $ZnCl_2$ ที่ความเข้มข้น 1 M

จากรูปที่ 4.8 พบว่าสารละลาย $ZnCl_2$ (เส้นสีแดง) ความเข้มข้น 1 M มีความชันของกราฟมากที่สุด รองลงมาคือสารละลาย $Zn(OTf)_2$ (เส้นสีดำ) และสารละลาย $ZnSO_4$ (เส้นสีน้ำเงิน) มีความชันของกราฟลดลงตามลำดับ ดังนั้นสรุปได้ว่าโครงสร้างของสารละลายอิเล็กโทรไลต์มีผลต่อช่องว่างในสารละลายและระยะในการเคลื่อนที่ของไอออนในระบบ โดยโครงสร้างของสารละลาย $ZnCl_2$ มีขนาดเล็กที่สุด ใหญ่ขึ้นมาคือสารละลาย $ZnSO_4$ และโครงสร้างใหญ่ที่สุดสารละลาย $Zn(OTf)_2$ ดังนั้นสารละลาย $ZnCl_2$ จะมีระยะในการเคลื่อนที่มากที่สุด แต่โครงสร้างของสารละลายชนิด $ZnSO_4$ ที่มีขนาดเล็กกว่าสารละลาย ($Zn(OTf)_2$) แต่มีความชันของกราฟน้อยกว่า ซึ่งไม่ตรงตามทฤษฎีที่กล่าวมาข้างต้น ทั้งนี้อาจเป็นผลของการจัดเรียงโครงสร้างภายในระบบหรือการเกิดพันธะระหว่างไอออนในระบบที่ส่งผลต่อช่องว่างและระยะในการเคลื่อนที่ของไอออน

4.2.2.2 สัมประสิทธิ์การแพร่ (diffusion coefficient: D)

สำหรับการวิเคราะห์ผลของชนิดของสารละลายละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO_4 , $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ และ ZnCl_2 ที่ความเข้มข้น 1 M ต่อสัมประสิทธิ์การแพร่ของ Zn^{2+} และ Anion ถูกแสดงในตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 สัมประสิทธิ์การแพร่ของ Zn^{2+} และ anion ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO_4 , $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ และ ZnCl_2 ที่ความเข้มข้น 1 M

สารละลายอิเล็กโทรไลต์	D ของ Zn^{2+} ($\times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$)	D ของ anion ($\times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$)
ZnSO_4	0.0895	0.0737
$\text{Zn}(\text{OTf})_2$	0.5024	0.771
ZnCl_2	1.2584	1.9203

จากตารางที่ 4.2 พบว่าค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของ Zn^{2+} และ ไอออนลบของสารละลาย ZnSO_4 มีค่าน้อยที่สุด ถัดมาคือสารละลาย $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ และสารละลาย ZnCl_2 มีค่ามากขึ้นมาตามลำดับ ดังนั้นผลที่ได้ไม่มีแนวโน้มเดียวกับทฤษฎีที่ว่าโมเลกุลขนาดใหญ่จะมีค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ที่ต่ำเนื่องจากโมเลกุลขนาดใหญ่ขัดขวางการเคลื่อนที่ของ Zn^{2+} อย่างไรก็ตามผลการทดลองสอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้าของ Zeng และคณะ ฯ [15] โดยพบว่าสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ มีค่ากระแสไฟฟ้าที่เป็นผลมาจากค่าสัมประสิทธิ์การแพร่มากกว่าค่าของสารละลาย ZnSO_4 เนื่องจาก anion ของสารละลาย $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ มี $(\text{CF}_3\text{SO}_3)^-$ ที่ขนาดใหญ่ที่สุด ส่งผลให้จำนวนของโมเลกุลน้ำรอบไอออนบวกลดลงไอออนบวกจึงเคลื่อนที่ได้สะดวกขึ้น

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาผลของความเข้มข้นและชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีต่อการแพร่ของสังกะสีไอออน (Zn^{2+}) โดยใช้แบบจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล (molecular dynamics simulations) ผลจากการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลแบ่งออกเป็น 2 ส่วน ได้แก่ สมบัติเชิงโครงสร้าง เช่น simulation snapshot และ radial distribution function และสมบัติที่เกี่ยวข้องกับการเคลื่อนที่ เช่น ค่าเฉลี่ยระยะทางกำลังสอง และสัมประสิทธิ์การแพร่

ความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์มีผลต่อโครงสร้างและสมบัติที่เกี่ยวข้องกับการเคลื่อนที่ของ Zn^{2+} โดยที่เมื่อความเข้มข้นของระบบมากขึ้น จำนวนไอออนและโมเลกุลในระบบจะมีค่ามากขึ้น ส่งผลให้ช่องว่างที่ Zn^{2+} สามารถเคลื่อนที่ได้มีจำนวนน้อยลงและโมเลกุลเกิดการรวมกลุ่มกันมากขึ้น ทำให้ระยะทางในการเคลื่อนที่ของ Zn^{2+} มีค่าลดลง ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าเมื่อความเข้มข้นของระบบสูงขึ้น ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่และการนำไฟฟ้าจะมีค่าลดลง ซึ่งสอดคล้องตามสมมติฐานที่ตั้งไว้

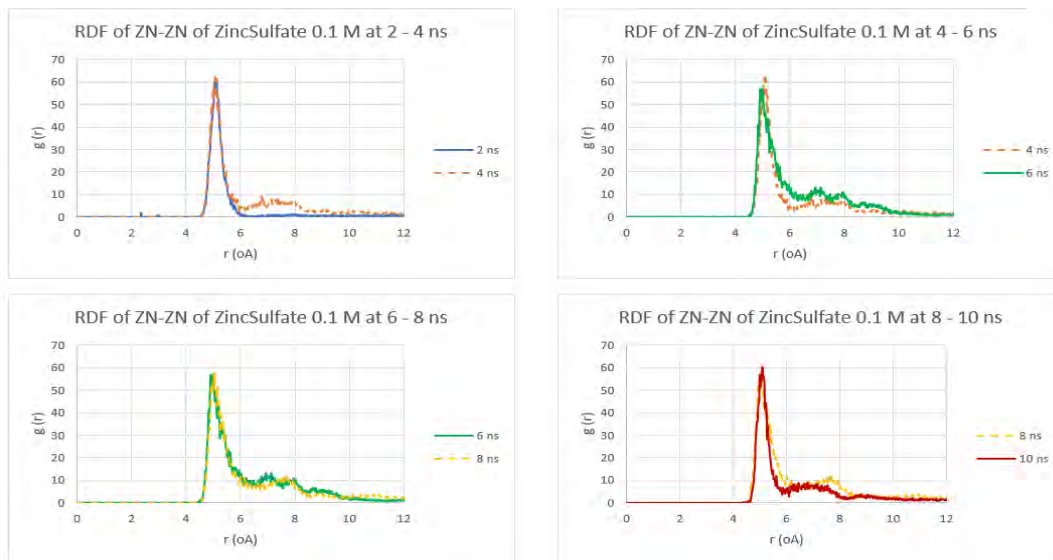
ถัดมาเป็นผลของชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่อโครงสร้างและสมบัติที่เกี่ยวข้องกับการเคลื่อนที่ของ Zn^{2+} พบว่าสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $ZnSO_4$ มีค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ที่น้อยที่สุด ถัดมาคือสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $Zn(OTf)_2$ และ $ZnCl_2$ ซึ่งมีความเข้มข้นตามลำดับ ผลการทดลองที่ได้ไม่เป็นไปตามทฤษฎีกล่าวคือเมื่อไอออนลบของตัวถูกละลายมีขนาดใหญ่จะมีค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ต่ำ เนื่องจากไอออนลบของตัวถูกละลายจะไปขัดขวางการเคลื่อนที่ของ Zn^{2+} แต่ผลการทดลองเป็นไปตามสมมติฐานที่กล่าวไว้ว่าสารละลาย $Zn(OTf)_2$ มีค่ากระแสไฟฟ้าที่เป็นผลมาจากค่าสัมประสิทธิ์การแพร่มากกว่าค่าของสารละลาย $ZnSO_4$ เนื่องจากไอออนลบของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $Zn(OTf)_2$ คือ $(CF_3SO_3)^-$ ซึ่งมีขนาดใหญ่ที่สุด ส่งผลให้จำนวนของโมเลกุลน้ำรอบ Zn^{2+} ลดลง ทำให้ Zn^{2+} เคลื่อนที่ได้สะดวกขึ้น ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์มีผลต่อการแพร่ของ Zn^{2+}

หากแบบจำลองที่สร้างขึ้นถูกต้องและพัฒนาอาจจะสามารถนำไปใช้เป็นพื้นฐานในการออกแบบระบบแบตเตอรี่สังกะสีไอออนหรือแบตเตอรี่ที่เกี่ยวข้องต่อไป

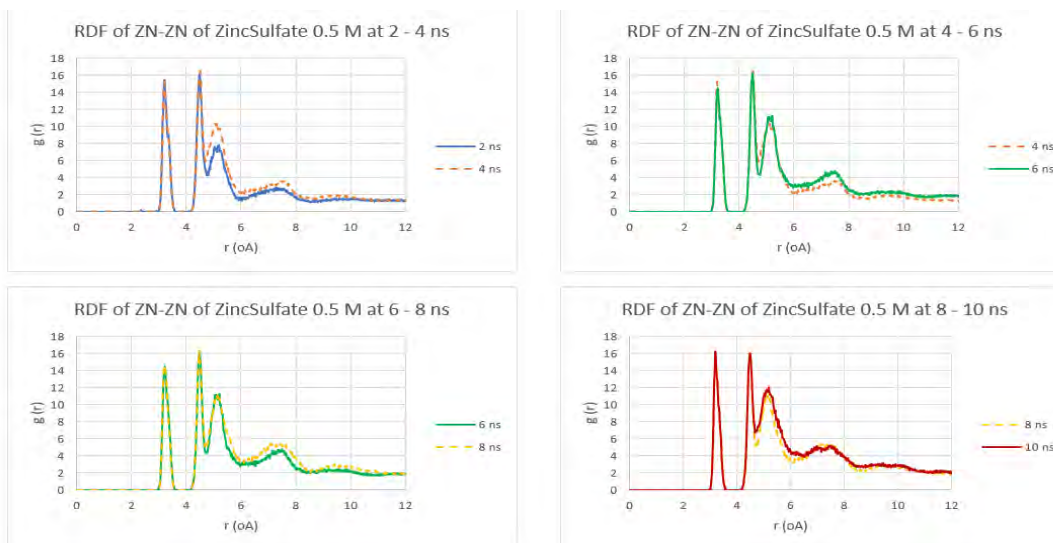
ภาคผนวก

1. การหาจุดสมดุลของทุกระบบที่ศึกษาในงานวิจัย

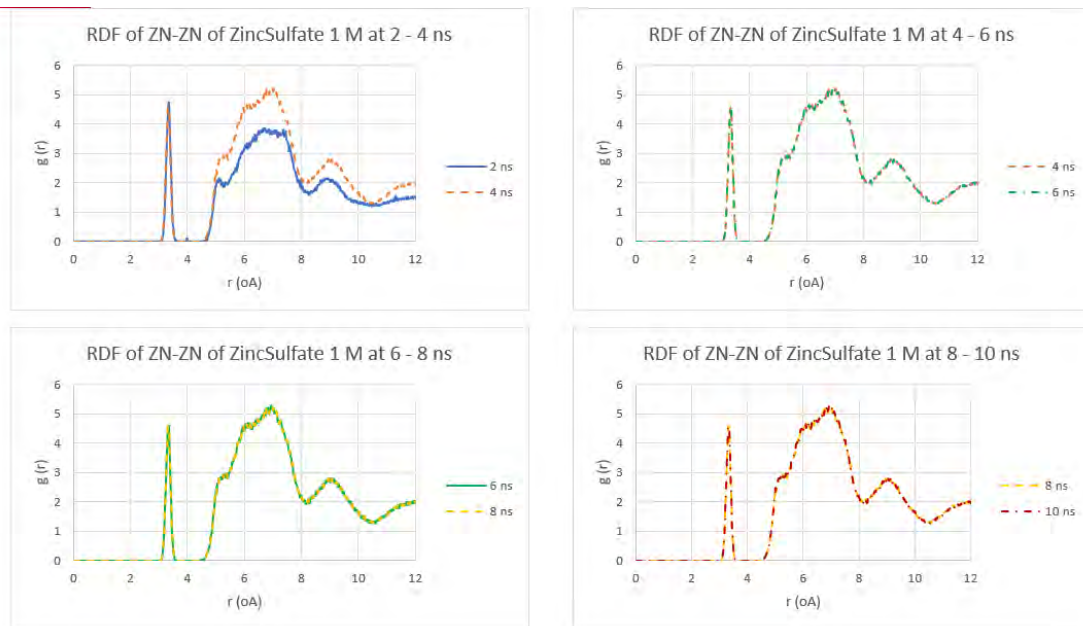
1.1. การหาจุดสมดุลของทุกระบบของผลของความเข้มข้นของสารละลายที่มีความสัมพันธ์ของ Zn^{2+} ในระบบ



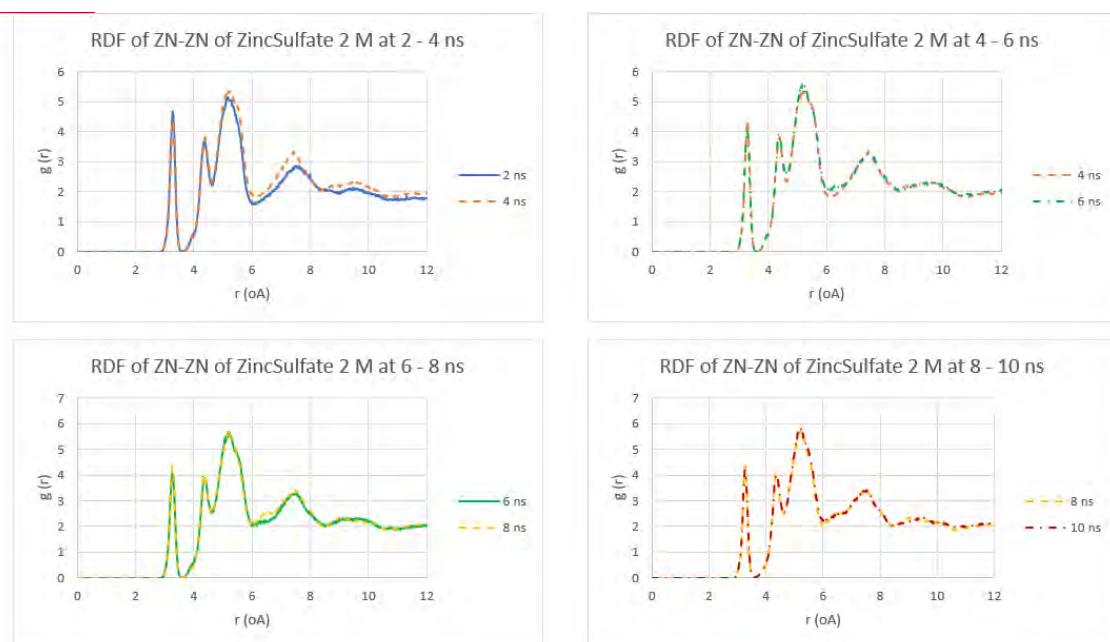
ภาพที่ ก1 กราฟระหว่าง Radial distribution function (RDF) เทียบกับระยะ (r) ของระบบจำลองของสารละลายละลาย $ZnSO_4$ ความเข้มข้น 0.1 M



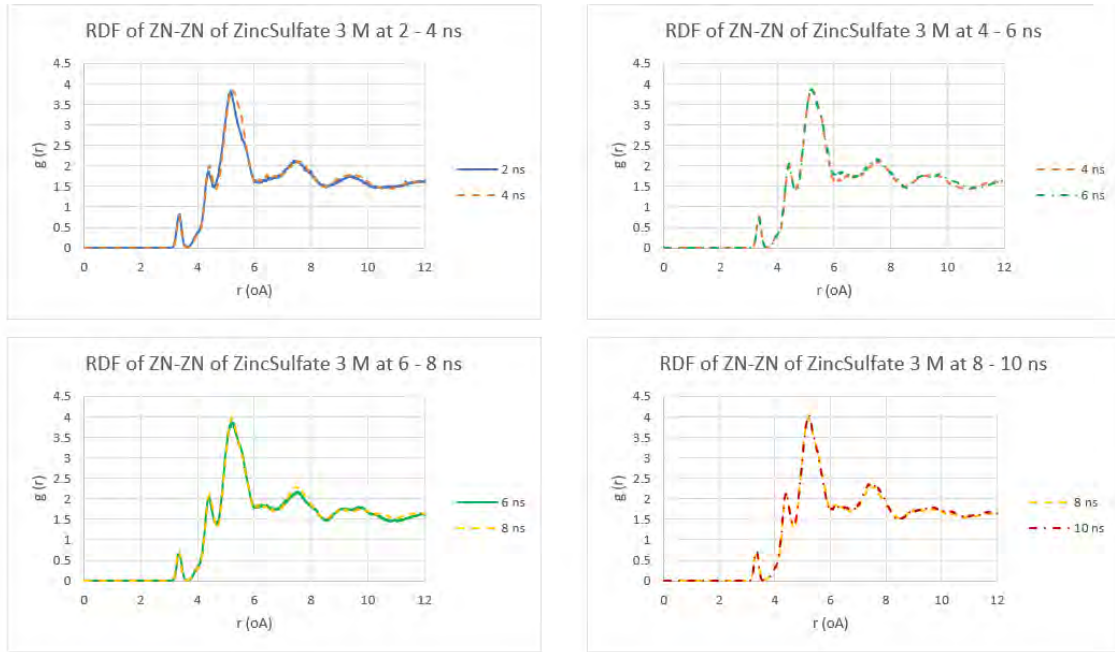
ภาพที่ ก2 กราฟระหว่าง Radial distribution function (RDF) เทียบกับระยะ (r) ของระบบจำลองของสารละลายละลาย $ZnSO_4$ ที่ความเข้มข้น 0.5 M



ภาพที่ 3 กราฟระหว่าง Radial distribution function (RDF) เทียบกับระยะ (r) ของระบบจำลองของสารละลายละลาย ZnSO₄ ความเข้มข้น 1 M

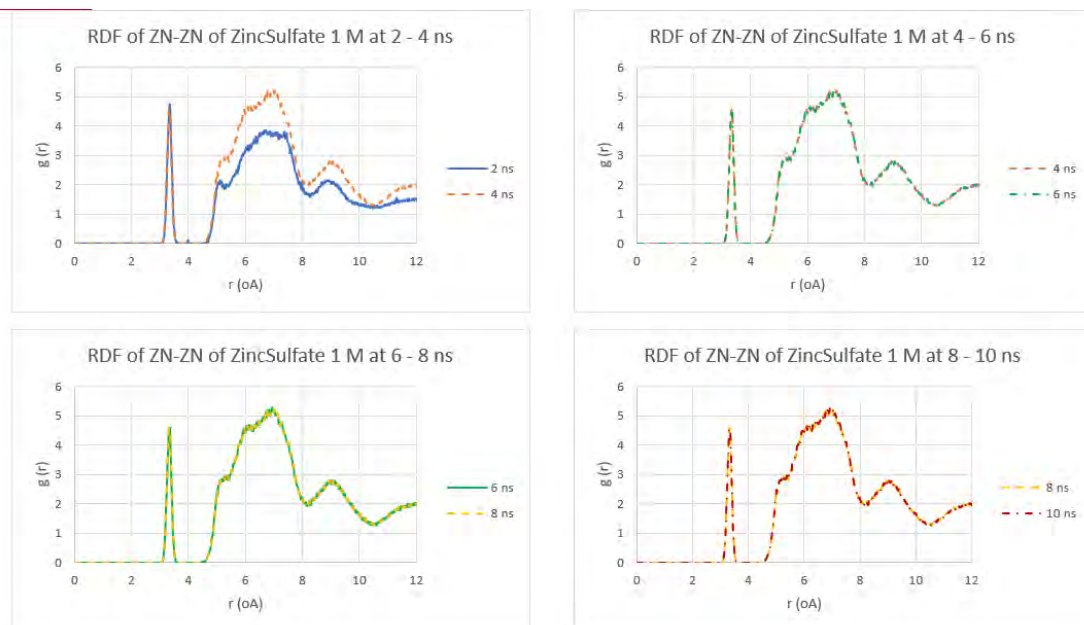


ภาพที่ 4 กราฟระหว่าง Radial distribution function (RDF) เทียบกับระยะ (r) ของระบบจำลองของสารละลายละลาย ZnSO₄ ความเข้มข้น 2 M

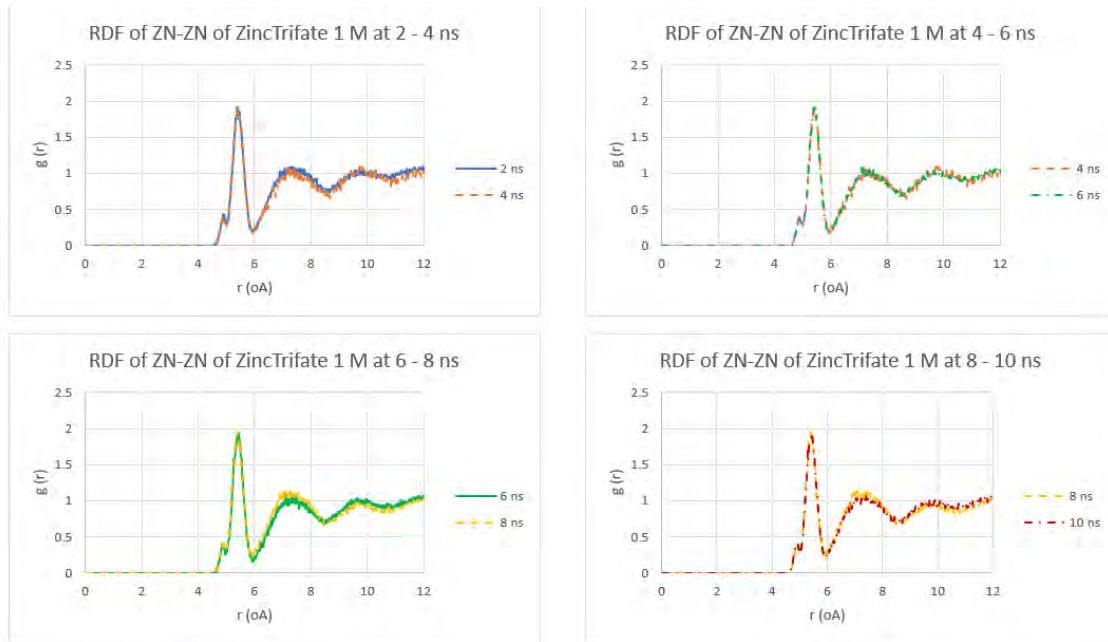


ภาพที่ ก5 กราฟระหว่าง Radial distribution function (RDF) เทียบกับระยะ (r) ของระบบจำลองของสารละลายละลาย $ZnSO_4$ ความเข้มข้น 3 M

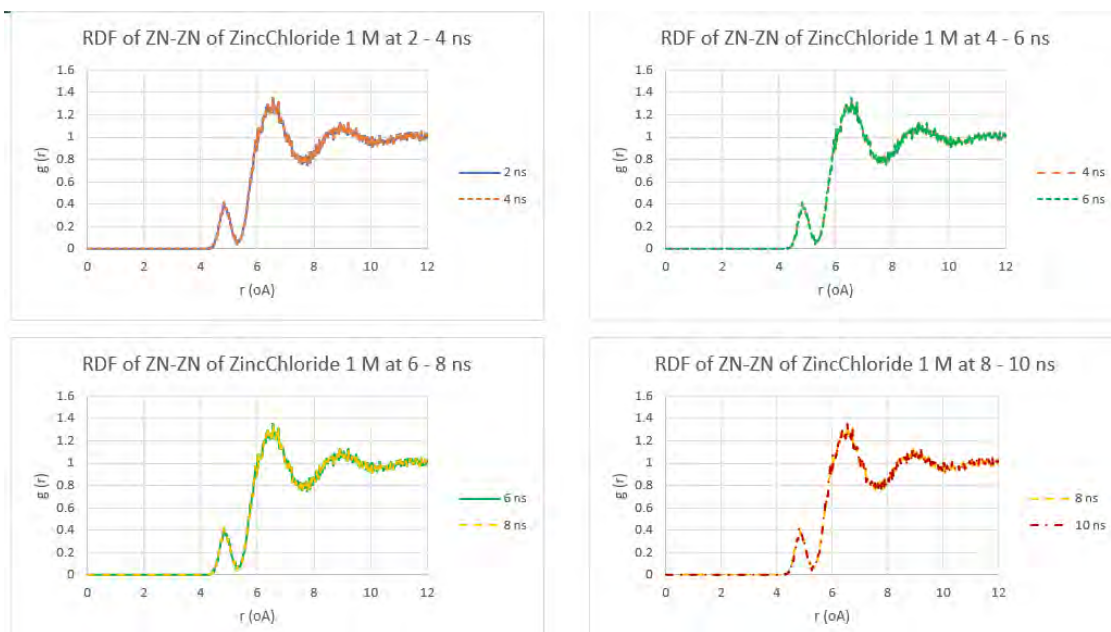
1.2. การหาจุดสมดุลของทุกระบบของผลของชนิดของสารละลายที่มีผลต่อสมบัติของ Zn^{2+} ในระบบ



ภาพที่ ข1 กราฟระหว่าง Radial distribution function (RDF) เทียบกับระยะ (r) ของระบบจำลองของสารละลายละลาย $ZnSO_4$ ที่ความเข้มข้น 1 M



ภาพที่ ๒ กราฟระหว่าง Radial distribution function (RDF) เทียบกับระยะ (r) ของระบบจำลองของสารละลายละลาย $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ ที่ความเข้มข้น 1 M



ภาพที่ ๓ กราฟระหว่าง Radial distribution function (RDF) เทียบกับระยะ (r) ของระบบจำลองของสารละลายละลาย ZnCl_2 ที่ความเข้มข้น 1 M

2. ตัวอย่างคำสั่งที่ใช้หาค่าระยะทางเฉลี่ยกำลังสองและค่าสัมประสิทธิ์การแพร่

แสดงตัวอย่างของระบบที่ 3 โดยใช้คำสั่งคำนวณหาค่าระยะทางเฉลี่ยกำลังสองและค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของสารละลายในระบบ

- `gmx_mpi msd -f init.xtc -s initout.tpr -n index.ndx -o outputZn.xvg`

```

c296132@krypton:~/6ns/RUN1SUL
the Royal Institute of Technology, Sweden.
check out http://www.gromacs.org for more information.

GROMACS is free software; you can redistribute it and/or modify it
under the terms of the GNU Lesser General Public License
as published by the Free Software Foundation; either version 2.1
of the License, or (at your option) any later version.

GROMACS:      gmx msd, VERSION 5.0.4
Executable:   /data/programs/gromacs-5.0.4/bin/gmx_mpi
Library dir:  /data/programs/gromacs-5.0.4/share/gromacs/top
Command line:
  gmx_mpi msd -f init.xtc -s initout.tpr -n index.ndx -o outputZn.xvg

Reading file initout.tpr, VERSION 5.0.4 (single precision)
Reading file initout.tpr, VERSION 5.0.4 (single precision)

Select a group to calculate mean squared displacement for:
Group 0 ( System) has 20274 elements
Group 1 ( Ion) has 130 elements
Group 2 ( ZN) has 130 elements
Group 3 ( SUL) has 650 elements
Group 4 ( Other) has 650 elements
Group 5 ( ZN) has 130 elements
Group 6 ( SUL) has 650 elements
Group 7 ( Water) has 19494 elements
Group 8 ( SOL) has 19494 elements
Group 9 ( non-Water) has 780 elements
Group 10 ( Water_and_ions) has 19624 elements
Select a group: 5
Selected 5: 'ZN'
Last frame      2000 time 2000.000

Used 201 restart points spaced 10 ps over 2000 ps
Fitting from 200 to 1800 ps
D[      ZN] 0.0895 (+/- 0.0736) 1e-5 cm^2/s

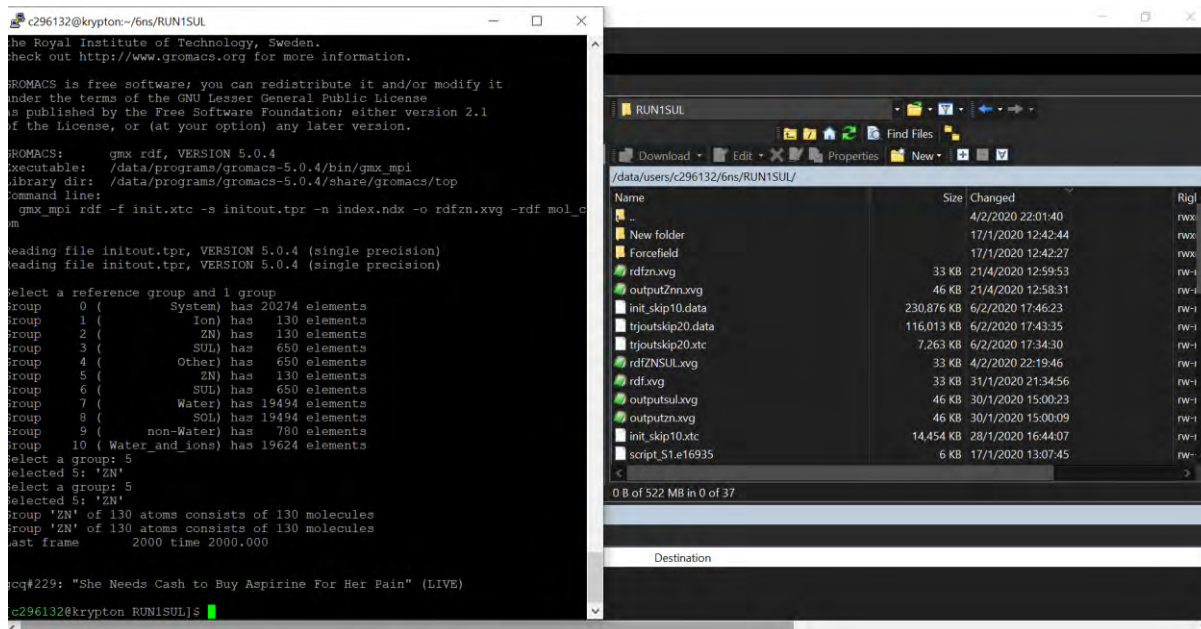
gogol315: "Screw a Lightbulb in your Head" (Gogol Bordello)
[c296132@krypton RUN1SUL]$
  
```

รูปที่ ค ตัวอย่างคำนวณค่าระยะทางเฉลี่ยกำลังสองและค่าสัมประสิทธิ์การแพร่

3. ตัวอย่างคำสั่งที่ใช้หาค่า radial distribution function (RDF)

แสดงตัวอย่างของระบบที่ 3 โดยคำนวณหาค่า radial distribution function (RDF) ของสารละลายใน ระบบ

- `gmx_mpi rdf -f init.xtc -s initout.tpr -n index.ndx -o rdfzn.svg -rdf mol_com`



รูปที่ 3 ตัวอย่างคำนวณค่า radial distribution function (RDF)

เอกสารอ้างอิง

- [1] Li, Hongfei, Longtao Ma, Cuiping Han, Zifeng Wang, Zhuoxin Liu, Zijie Tang, and Chunyi Zhi. "Advanced Rechargeable Zinc-Based Batteries: Recent Progress and Future Perspectives." *Nano Energy* 62 (2019): 550-87.
- [2] Dong, Liubing, Xinpei Ma, Yang Li, Ling Zhao, Wenbao Liu, Junye Cheng, Chengjun Xu, *et al.* "Extremely Safe, High-Rate and Ultralong-Life Zinc-Ion Hybrid Supercapacitors." *Energy Storage Materials* 13 (2018): 96-102.
- [3] Han, Man Huon, Elena Gonzalo, Gurpreet Singh, and Teófilo Rojo. "A Comprehensive Review of Sodium Layered Oxides: Powerful Cathodes for Na-Ion Batteries." *Energy & Environmental Science* 8 (2015): 81-102.
- [4] Pramudita, James C., Divya Sehwat, Damian Goonetilleke, and Neeraj Sharma. "An Initial Review of the Status of Electrode Materials for Potassium-Ion Batteries." *Advanced Energy Materials* 7, no. 24 (2017/12/01 2017): 1602911.
- [5] Ming, Jun, Jing Guo, Chuan Xia, Wenxi Wang, and Husam N. Alshareef. "Zinc-Ion Batteries: Materials, Mechanisms, and Applications." *Materials Science and Engineering: R: Reports* 135 (2019): 58-84.
- [6] Zeng, Xiaohui, Junnan Hao, Zhijie Wang, Jianfeng Mao, and Zaiping Guo. "Recent Progress and Perspectives on Aqueous Zn-Based Rechargeable Batteries with Mild Aqueous Electrolytes." *Energy Storage Materials* 20 (2019): 410-37.
- [7] Lourenço, Tuanan, Yong Zhang, Luciano Costa, and Edward Maginn. "A Molecular Dynamics Study of Lithium-Containing Aprotic Heterocyclic Ionic Liquid Electrolytes." *The Journal of Chemical Physics* 148 (05/21 2018): 193834.
- [8] Shin, Jaeho, Jimin Lee, Youngbin Park, and Jang Wook Choi. "Aqueous Zinc Ion Batteries: Focus on Zinc Metal Anodes." *Chemical Science* 11 (2020): 2028-44.
- [9] สมรรถนะของแบตเตอรี่. [online]. Available from: <https://www.bangkokbiznews.com/news/detail/824080> (accessed 19 เมษายน 2563).
- [10] P. Chanbum, K. Matej, C. Richard, R. Arne, R. Sebastian, B. Matthias, D. Joacahim. Molecular simulations of electrolyte structure and dynamics in lithium–sulfur battery solvents. *Journal of Power Sources* (2018): 70-78.

- [11] Michalet, Xavier. "Mean Square Displacement Analysis of Single-Particle Trajectories with Localization Error: Brownian Motion in an Isotropic Medium." [In eng]. *Physical review. E, Statistical, nonlinear, and soft matter physics* 82 (2010): 041914-14
- [12] Hollingsworth, Scott A., and Ron O. Dror. "Molecular Dynamics Simulation for All." [In eng]. *Neuron* 99 (2018): 1129-43.
- [13] การจัดเรียงโมเลกุลแบบซิสและทรานส์ของไดคลอโรอีเทน. [online]. Available from: [https://chem.libretexts.org/Courses/Eastern_Mennonite_University/EMU%3A_Chemistry_for_the_Life_Sciences_\(Cessna\)/13%3A_Unsaturated_and_Aromatic_Hydrocarbons/13.2%3A_Cis-Trans_Isomers_\(Geometric_Isomers\)](https://chem.libretexts.org/Courses/Eastern_Mennonite_University/EMU%3A_Chemistry_for_the_Life_Sciences_(Cessna)/13%3A_Unsaturated_and_Aromatic_Hydrocarbons/13.2%3A_Cis-Trans_Isomers_(Geometric_Isomers)) (accessed 19 เมษายน 2563).
- [14] Paul, Wolfgang 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* 5 (1993): 223-24.
- [15] Zeng, Xiaohui, Junnan Hao, Zhijie Wang, Jianfeng Mao, and Zaiping Guo. "Recent Progress and Perspectives on Aqueous Zn-Based Rechargeable Batteries with Mild Aqueous Electrolytes." *Energy Storage Materials* 20 (2019): 410-37
- [16] Canongia Lopes, José N., and Agílio A. H. Pádua. "Molecular Force Field for Ionic Liquids Composed of Triflate or Bistriflylimide Anions." *The Journal of Physical Chemistry B* 108 (2004): 16893-98.
- [17] Price, Daniel J., and Charles L. Brooks. "A Modified Tip3p Water Potential for Simulation with Ewald Summation." *The Journal of Chemical Physics* 121 (2004): 10096-103.
- [18] Ravikumar, Bharath, Mahesh Mynam, and Beena Rai. "Effect of Salt Concentration on Properties of Lithium Ion Battery Electrolytes: A Molecular Dynamics Study." *The Journal of Physical Chemistry C* 122 (2018): 8173-81.
- [19] Fong, Kara D., Julian Self, Kyle M. Diederichsen, Brandon M. Wood, Bryan D. McCloskey, and Kristin A. Persson. "Ion Transport and the True Transference Number in Nonaqueous Polyelectrolyte Solutions for Lithium Ion Batteries." *ACS Central Science* 5 (2019): 1250-60.
- [20] McCarthy, C., and T. Vaughan. "14 - Micromechanical Failure Analysis of Advanced Composite Materials." In *Numerical Modelling of Failure in Advanced Composite Materials*, edited by Pedro P. Camanho and Stephen R. Hallett (2015): 379-409
- [21] Olbasa, Bizuallem Wakuma, Fekadu Wubatu Fenta, Shuo-Feng Chiu, Meng-Che Tsai, Chen-Jui Huang, Bikila Alemu Jote, Tamene Tadesse Beyene, *et al.* "High-Rate and

Long-Cycle Stability with a Dendrite-Free Zinc Anode in an Aqueous Zn-Ion Battery Using Concentrated Electrolytes." *ACS Applied Energy Materials* (2020)

- [22] รูปโครงสร้างของสารละลายซิงค์ซัลเฟต. [online].Available from: https://en.wikipedia.org/wiki/Zinc_sulfate (accessed 21 พฤษภาคม 2563).
- [23] รูปโครงสร้างของสารละลายซิงค์ไตรฟลูออโรโบรมิเทนเนลซัลโฟเนต . [online].Available from: https://en.wikipedia.org/wiki/Zinc_triflate (accessed 21 พฤษภาคม 2563).
- [24] รูปโครงสร้างของสารละลายซิงค์คลอไรด์. [online].Available from: <https://www.shutterstock.com/th/image-illustration/zinc-chloride-formula-zncl2-cl2zn-white-769733368> (accessed 21 พฤษภาคม 2563).
- [25] ลักษณะการเข้าคู่กันของไอออน. [online].Available from: https://www.researchgate.net/figure/Schematic-representation-of-the-contact-ion-pair-CIP-solvent-assisted-ion-pair-SAIP_fig2_320742817 (accessed 21 พฤษภาคม 2563).