



โครงการ  
การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

ชื่อโครงการ โครงสร้างและสมบัติการเคลื่อนที่ของอิเล็กโทรไลต์ในแบตเตอรี่สังกะสีไอออนฐานน้ำ  
Structure and Transport Properties of Electrolytes in Aqueous Zinc-Ion Batteries

ชื่อนิสิต นางสาวณัฐวรรณ แสงนวกิจ เลขประจำตัว 6032918123  
นางสาวศิริพร ตีระบูรณะพงษ์ เลขประจำตัว 6032962723

ภาควิชา เคมีเทคนิค

ปีการศึกษา 2563

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ชื่อโครงการ โครงสร้างและสมบัติการเคลื่อนที่ของอิเล็กโทรไลต์ในแบตเตอรี่สังกะสีไอออนฐานน้ำ  
ชื่อนิติผู้ทำโครงการ นางสาวณัฐวรรณ แสงนวกิจ 6032918123  
นางสาวศิริพร ตีระบุรณะพงษ์ 6032962723  
อาจารย์ที่ปรึกษา อาจารย์ ดร. มนัสวี สุทธิพงษ์  
ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2563


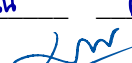
### บทคัดย่อ

แบตเตอรี่สังกะสีไอออน (zinc-ion batteries, ZIBs) ประกอบด้วยสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (electrolytes) ซึ่งนำพาไอออนระหว่างแคโทดกับแอโนด ความเข้าใจพื้นฐานและข้อมูลเชิงลึกในระดับโมเลกุลเกี่ยวกับพฤติกรรมและกลไกการเคลื่อนที่ของไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์มีความสำคัญต่อการเลือกและออกแบบองค์ประกอบของสารละลายอิเล็กโทรไลต์เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของแบตเตอรี่สังกะสีไอออน โครงการวิจัยนี้ใช้การจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล (molecular dynamics simulations, MD) ศึกษาสมบัติการเคลื่อนที่และโครงสร้างการละลายของไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำ เกลือของสังกะสีที่ศึกษา ได้แก่ ซิงค์ไตรฟลิไมด์ (zinc triflimide หรือ zinc di[bis(trifluoromethylsulfonyl)imide],  $Zn(TFSI)_2$ ) และซิงค์ไตรฟเลต (zinc triflate หรือ zinc trifluoromethanesulfonate,  $Zn(OTf)_2$ ) การจำลองอยู่ภายใต้อุณหภูมิห้อง ผลการจำลองพบว่าสมบัติการเคลื่อนที่และโครงสร้างการละลายของไอออนสังกะสี  $Zn^{2+}$  ขึ้นกับความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์และชนิดไอออนลบ การนำไฟฟ้าของไอออน (ionic conductivity) ในระบบ  $Zn(TFSI)_2$  มีค่าสูงสุดที่ความเข้มข้น 1 M เมื่อความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์เพิ่มขึ้น สัมประสิทธิ์การแพร่ (diffusivity) ของไอออนสังกะสี  $Zn^{2+}$  และไอออนลบ  $TFSI^-$  ลดลง ส่งผลให้การนำไฟฟ้าของไอออนลดลง โครงสร้างการละลายของไอออนสังกะสี  $Zn^{2+}$  ที่ความเข้มข้น 2 M ต่างจากระบบที่ความเข้มข้นต่ำกว่า โดยไอออนสังกะสี  $Zn^{2+}$  ถูกล้อมรอบด้วยน้ำ ~5 โมเลกุล และเกิดอันตรกิริยากับไอออนลบ  $TFSI^-$  ส่งผลให้เกิดโครงสร้างแบบคู่อิออนที่ติดกัน การนำไฟฟ้าของไอออนในระบบ  $Zn(OTf)_2$  ที่ความเข้มข้น 1 M มีค่ามากกว่าระบบ  $Zn(TFSI)_2$  ที่ความเข้มข้นเดียวกัน โมเลกุลของไอออนลบ  $TFSI^-$  ที่มีขนาดใหญ่และเกาะทำให้ไอออนสังกะสี  $Zn^{2+}$  เข้าใกล้ไอออนลบ  $TFSI^-$  ได้ยาก ส่งผลให้อันตรกิริยาระหว่างไอออน  $Zn^{2+}-TFSI^-$  มีความแรงน้อยกว่า  $Zn^{2+}-OTf^-$

คำสำคัญ: แบตเตอรี่, อิเล็กโทรไลต์, การนำไฟฟ้าของไอออน, โครงสร้างการละลาย, พลวัตเชิงโมเลกุล

ภาควิชาเคมีเทคนิค  
สาขาวิชาเคมีวิศวกรรม

ลายมือชื่อนิติ  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา

ณัฐวรรณ      ศิริพร  
      



**Title** Structure and Transport Properties of Electrolytes in Aqueous Zinc-Ion Batteries

**Names of Students** Miss Nutthawan Sangnawakit Student ID: 6032918123

Miss Siriporn Teeraburanapong Student ID: 6032962723

**Advisor** Dr. Manaswee Suttipong

**Department of Chemical Technology, Faculty of Science, Chulalongkorn University,  
Academic Year 2020**

### ABSTRACT

Recently, zinc-ion batteries (ZIBs) have emerged as a promising candidate to lithium-ion batteries (LIBs), especially for grid-scale applications, owing to high compatibility with aqueous electrolytes, further providing the system with low cost, high safety, and environmental friendliness. The system performance of aqueous ZIBs depends on the electrolytes. Efficient and accurate molecular simulations are significant importance not only to elucidate electrolyte behavior and transport mechanism, but also for fundamental molecular insights and rational guidance of experimental developments. In this work, a molecular dynamics (MD) was employed to investigate structural features and transport properties of ions in aqueous electrolytes: zinc (II) triflimide ( $\text{Zn}(\text{TFSI})_2$ ) and zinc (II) triflate ( $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ ). All simulations were carried out at ambient conditions. When the concentration of  $\text{Zn}(\text{TFSI})_2$  electrolyte increases, the  $\text{Zn}^{2+}$  diffusivity decreases, leading to lower the ionic conductivity. At concentration of 1 M, the ionic conductivity is maximum. At 2 M  $\text{Zn}(\text{TFSI})_2$  concentration, the  $\text{Zn}^{2+}$  ions are surrounded by ~5 water molecules and the salt-water complexes like contact ion pairs are dominant. Furthermore, for 1 M concentration, the  $\text{Zn}(\text{OTf})_2$  ionic conductivity is higher than that obtained from  $\text{Zn}(\text{TFSI})_2$  system. The results suggest that the  $\text{Zn}^{2+}$  ions have stronger interaction with  $\text{OTf}^-$  than  $\text{TFSI}^-$  because of the bulky  $\text{TFSI}^-$  anions.

**Keywords: Battery, Electrolyte, Ionic conductivity, Solvation structure, Molecular dynamics**

Department of Chemical Technology

Student's signature

Nutthawan S. Siriporn T.

Major: Chemical Engineering

Advisor's signature



## กิตติกรรมประกาศ

รายงานโครงการวิทยาศาสตร์ฉบับนี้สำเร็จได้ด้วยดีจากความกรุณาของ อาจารย์ ดร. มนัสวี สุทธิพงษ์ อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการวิจัย ที่ได้ให้คำปรึกษา แนะนำ ตลอดจนปรับปรุงแก้ไขข้อบกพร่องต่าง ๆ ด้วยความเอาใจใส่อย่างดียิ่ง คณะผู้วิจัยตระหนักถึงความตั้งใจและความทุ่มเทของอาจารย์ จึงขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ (National Electronics and Computer Technology Center, NECTEC) ที่ได้ให้ความอนุเคราะห์ชั่วโมงใช้งานระบบคอมพิวเตอร์สมรรถนะสูง (high-performance computing, HPC) ขอขอบคุณ คุณขจรศักดิ์ ปิยักร และผู้ที่เกี่ยวข้อง ที่ให้ความช่วยเหลือในการเข้าใช้งานระบบคอมพิวเตอร์สมรรถนะสูง

อนึ่ง คณะผู้วิจัยหวังว่ารายงานโครงการวิทยาศาสตร์ฉบับนี้จะเป็นประโยชน์ไม่มากนักแก่ผู้ที่สนใจ คณะผู้วิจัยขอมอบส่วนดีทั้งหมดนี้ให้แก่คณาจารย์ที่ได้ประสิทธิ์ประสาทวิชา จนทำให้โครงการวิทยาศาสตร์ฉบับนี้เสร็จสมบูรณ์ และขอมอบความกตัญญูตเวทิตาคุณแด่ มารดา บิดา ครูอาจารย์ รวมทั้งผู้มีพระคุณทุกท่าน หากมีข้อผิดพลาดประการใด คณะผู้วิจัยยินดีรับฟังคำแนะนำจากทุกท่านที่ได้ศึกษารายงานโครงการวิทยาศาสตร์ฉบับนี้ เพื่อเป็นประโยชน์ในการพัฒนาวิจัยต่อไป

คณะผู้วิจัย

พฤษภาคม 2564

## สารบัญ

เรื่อง	หน้า
บทคัดย่อ.....	2
ABSTRACT.....	3
<b>บทที่ 1 บทนำ.....</b>	<b>10</b>
1.1. ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจในการเสนอโครงการ.....	10
1.2. วัตถุประสงค์ของโครงการ.....	11
1.3. สมมติฐาน.....	12
1.4. ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	12
<b>บทที่ 2 ทฤษฎีและโครงการวิจัยที่เกี่ยวข้อง .....</b>	<b>13</b>
2.1. แบตเตอรี่สังกะสีไอออน (zinc-ion battery, ZIBs).....	14
2.2. ส่วนประกอบของแบตเตอรี่.....	15
2.3. กลไกการเคลื่อนที่ของไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์.....	17
2.4. ปัจจัยที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพของแบตเตอรี่.....	18
2.5. การจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล .....	20
2.6. การคำนวณโดยใช้การจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล .....	21
2.7. งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง .....	24
<b>บทที่ 3 วิธีดำเนินโครงการวิจัย .....</b>	<b>29</b>
3.1. โปรแกรมจำลอง .....	29
3.2. ระบบจำลอง .....	30
3.3. ข้อมูลการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล .....	33
3.4. Input files ที่ใช้.....	33
3.5. วิธีการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล .....	35
<b>บทที่ 4 ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล.....</b>	<b>37</b>
4.1. ผลของความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $Zn(TFSI)_2$ ต่อสมบัติการเคลื่อนที่และโครงสร้างการ ละลายของไอออน.....	37
4.2. สารละลายอิเล็กโทรไลต์ $Zn(TFSI)_2$ และ $Zn(OTf)_2$ ที่ความเข้มข้น 1 M.....	43

บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย.....	47
เอกสารอ้างอิง.....	48
ภาคผนวก ก.....	51
ภาคผนวก ข.....	52

## สารบัญรูปภาพ

รูป	หน้า
รูป 1.1.	โครงสร้างทางเคมีของ (a) $Zn(TFSI)_2$ และ (b) $Zn(OTf)_2$ ..... 11
รูป 2.1.	องค์ประกอบของแบตเตอรี่และกลไก (a) การอัดประจุ และ (b) การคายประจุ ..... 15
รูป 2.2.	การจัดเรียงโมเลกุลของสารละลายลิเทียมเฮกซะฟลูออโรฟอสเฟส (lithium hexafluorophosphate, $LiPF_6$ ) ในเอทิลีนคาร์บอเนต (ethylene carbonate, EC) ..... 17
รูป 2.3.	โครงสร้างการล้อมรอบโมเลกุลและการแจกแจงเชิงรัศมีของไอออนแมกนีเซียม $Mg^{2+}$ ของระบบแมกนีเซียมไตรฟลิไมด์ (magnesium (II) triflimide, $Mg(TFSI)_2$ ) ในไดเอทิลีนไกลคอลไดเมทิลอีเทอร์ (bis(2-methoxyethyl)ether, diglyme)..... 22
รูป 2.4.	ความต่างศักย์ไฟฟ้าในระหว่างการอัด/คายประจุของแคโทด (a) รอบแรก (b) รอบที่ 10 ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า $0.1 A g^{-1}$ ใน $Zn(OTf)_2$ ที่ความเข้มข้น $0.1 M$ โดยใช้ตัวทำละลายต่างชนิดกัน 25
รูป 2.5.	Cyclic voltammograms ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (a) $Zn(OTf)_2$ และ (b) $ZnSO_4$ ..... 26
รูป 2.6.	ประสิทธิภาพการอัด/คายประจุกับจำนวนรอบการใช้งานของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $Zn(OTf)_2$ ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ..... 26
รูป 2.7.	การนำไฟฟ้าของไอออนของ $Zn(TFSI)_2$ และ $Zn(OTf)_2$ (a) ในตัวทำละลายชนิดต่าง ๆ ที่ความเข้มข้น $0.1 M$ ที่อุณหภูมิ $20^\circ C$ และ (b) ในตัวทำละลาย AN และ PC ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ (ค่าความคาดเคลื่อนได้จากการทดลองซ้ำที่อุณหภูมิ $20^\circ C$ ) ..... 27
รูป 2.8.	ผลของความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่อ (a) สัมประสิทธิ์การแพร่ของ $Li^+$ และ $PF_6^-$ (b) การนำไฟฟ้าของไอออน..... 28
รูป 3.1.	ระบบจำลองของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำ $Zn(TFSI)_2$ ที่ความเข้มข้น (a) $0.1 M$ (b) $0.5 M$ (c) $1 M$ และ (d) $2 M$ ..... 32
รูป 3.2.	ระบบจำลองของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำ $Zn(OTf)_2$ ที่ความเข้มข้น $1 M$ ..... 32
รูป 4.1.	ค่าเฉลี่ยกำลังสองของระยะทางการเคลื่อนที่ (mean square displacement: MSD) ของ (a) ไอออนสังกะสี $Zn^{2+}$ และ (b) ไอออนลบ $TFSI^-$ ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $Zn(TFSI)_2$ ที่ความเข้มข้น $0.1 M$ (เส้นทึบ-สีดำ), $0.5 M$ (เส้นประ-สีน้ำเงิน), $1 M$ (เส้นจุด-สีเขียว) และ $2 M$ (เส้นประผสมจุด-สีแดง) ..... 37

- รูป 4.2. สัมประสิทธิ์การแพร่ (diffusion coefficient:  $D$ ) ของไอออนสังกะสี  $Zn^{2+}$  และไอออนลบ TFSI<sup>-</sup> ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ สัมประสิทธิ์การแพร่แสดงในหน่วย ( $\times 10^{-9}$ )  $m^2/s$  แถบความคลาดเคลื่อน (error bars) แสดงการจำลองระบบหลายครั้ง เส้นทึบ-สีดำแทนไอออนสังกะสี  $Zn^{2+}$  และเส้นประ-สีแดงแทนไอออนลบ TFSI<sup>-</sup> ..... 38
- รูป 4.3. การนำไฟฟ้าของไอออน (ionic conductivity:  $\sigma$ ) ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์  $Zn(TFSI)_2$  ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ การนำไฟฟ้าของไอออนแสดงในหน่วย  $mS/cm$  แถบความคลาดเคลื่อน (error bars) แสดงการจำลองระบบหลายครั้ง..... 39
- รูป 4.4. เลขทรานสเฟอเรนซ์ (transference number) ของไอออนสังกะสี  $Zn^{2+}$  (หรือ  $t^+$ ) และไอออนลบ TFSI<sup>-</sup> (หรือ  $t^-$ ) ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ แถบความคลาดเคลื่อน (error bars) แสดงการจำลองระบบหลายครั้ง เส้นทึบ-สีดำแทนไอออนสังกะสี  $Zn^{2+}$  และเส้นประ-สีแดงแทนไอออนลบ TFSI<sup>-</sup> ..... 40
- รูป 4.5. (a) การแจกแจงเชิงรัศมี (radial distribution function: RDF) และ (b) เลขโคออร์ดิเนชัน (coordination number: CN) ระหว่างไอออนสังกะสี  $Zn^{2+}$  กับอะตอมออกซิเจนของน้ำ ( $Zn^{2+}$ -O(water)) ใน  $Zn(TFSI)_2$  ที่ความเข้มข้น 0.1 M (เส้นทึบ-สีดำ), 0.5 M (เส้นประ-สีน้ำเงิน), 1 M (เส้นจุด-สีเขียว) และ 2 M (เส้นประผสมจุด-สีแดง) ..... 41
- รูป 4.6. ภาพจำลอง first solvation shell ของไอออนสังกะสี  $Zn^{2+}$  ที่ความเข้มข้น 1 M ..... 42
- รูป 4.7. (a) การแจกแจงเชิงรัศมี (radial distribution function: RDF) และ (b) เลขโคออร์ดิเนชัน (coordination number: CN) ระหว่างไอออนสังกะสีกับไอออนลบ ( $Zn^{2+}$ -TFSI<sup>-</sup>) ใน  $Zn(TFSI)_2$  ที่ความเข้มข้น 0.1 M (เส้นทึบ-สีดำ), 0.5 M (เส้นประ-สีน้ำเงิน), 1 M (เส้นจุด-สีเขียว) และ 2 M (เส้นประผสมจุด-สีแดง)..... 42
- รูป 4.8. (a) การแจกแจงเชิงรัศมี (radial distribution function: RDF) และ (b) เลขโคออร์ดิเนชัน (coordination number: CN) ระหว่างไอออนสังกะสี  $Zn^{2+}$  กับอะตอมออกซิเจนของน้ำ ( $Zn^{2+}$ -O(water)) ใน  $Zn(TFSI)_2$  และ  $Zn(OTf)_2$  ที่ความเข้มข้น 1 M เส้นทึบ-สีดำแทนระบบ  $Zn(TFSI)_2$  และเส้นประ-สีแดงแทนระบบ  $Zn(OTf)_2$ ..... 44
- รูป 4.9. (a) การแจกแจงเชิงรัศมี (radial distribution function: RDF) และ (b) เลขโคออร์ดิเนชัน (coordination number: CN) ระหว่างไอออนสังกะสี  $Zn^{2+}$  กับไอออนลบใน  $Zn(TFSI)_2$  และ  $Zn(OTf)_2$  ที่ 1 M เส้นทึบ-สีดำแทนระบบ  $Zn(TFSI)_2$  และเส้นประ-สีแดงแทนระบบ  $Zn(OTf)_2$  ..... 45

## สารบัญตาราง

ตาราง	หน้า	
ตาราง 2.1.	องค์ประกอบและคุณสมบัติของแบตเตอรี่สังกะสีไอออนฐานน้ำ Zn-MnO <sub>2</sub> แบตเตอรี่สังกะสีไอออนฐานน้ำชนิดอื่น และแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน [5].....	14
ตาราง 2.2.	ข้อดีและข้อจำกัดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ในตัวทำละลายอินทรีย์และสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำ .....	18
ตาราง 2.3.	ข้อดีและข้อเสียของเกลือสังกะสีชนิดต่าง ๆ .....	19
ตาราง 3.1.	องค์ประกอบของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ .....	31
ตาราง 3.2.	ระบบการจำลองต่าง ๆ ที่ศึกษา.....	31
ตาราง 3.3.	พารามิเตอร์ที่ใช้ใน input.mdp .....	35
ตาราง 4.1.	สัมประสิทธิ์การแพร่ (diffusion coefficient: D) การนำไฟฟ้าของไอออน (ionic conductivity: $\sigma$ ) และเลขทรานสเฟอเรนซ์ของไอออน (transference number) ของไอออนใน Zn(TFSI) <sub>2</sub> และ Zn(OTf) <sub>2</sub> ที่ 1 M.....	43

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1. ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจในการเสนอโครงการ

การพัฒนาเทคโนโลยีการกักเก็บพลังงาน (energy storage technology) ได้รับความสนใจอย่างต่อเนื่อง โดยเฉพาะอย่างยิ่งแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน (lithium-ion batteries, LIBs) ซึ่งมีความหนาแน่นพลังงานสูง อัตราการคายประจุต่ำ และอายุการใช้งานยาวนาน [1] จึงนิยมใช้ในอุปกรณ์พกพาต่าง ๆ อย่างไรก็ตาม แบตเตอรี่ลิเทียมไอออนมีข้อจำกัดของต้นทุนการผลิตที่สูงและปัญหาความปลอดภัยจากการใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ (electrolyte) ที่เป็นพิษ ซึ่งส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม [2] การวิจัยและพัฒนาแบตเตอรี่ชนิดอื่นที่มีความปลอดภัย ราคาถูก มีอายุการใช้งานที่ยาวนาน และมีความหนาแน่นพลังงานสูงจึงมีความจำเป็น ปัจจุบันแบตเตอรี่สังกะสีไอออน (zinc-ion batteries, ZIBs) ได้รับความสนใจจากนักวิจัย เนื่องจากแร่สังกะสีมีราคาถูก อีกทั้งประเทศไทยมีปริมาณสำรองแร่สังกะสีมากเป็นอันดับต้นของโลก นอกจากนี้แบตเตอรี่สังกะสีไอออนสามารถใช้อิเล็กโทรไลต์ที่แตกตัวได้ดีในน้ำ จึงมีความปลอดภัยสูง เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม และสะดวกต่อการใช้งาน [3]

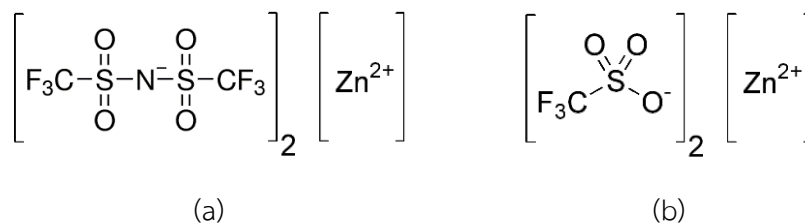
แบตเตอรี่สังกะสีไอออนประกอบด้วยแคโทด (cathode) แอโนด (anode) ตัวคั่น (separator) และสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (electrolyte) หรือเกลือสังกะสี (zinc salt) ที่แคโทดเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (reduction reaction) เช่น  $Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^- + 2MnO_2 \leftrightarrow ZnMn_2O_4(s)$  ในขณะที่แอโนดเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation reaction) เช่น  $Zn_{(s)} \leftrightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^-$  ทั้งปฏิกิริยารีดักชันและปฏิกิริยาออกซิเดชันเป็นปฏิกิริยาผันกลับได้จึงทำให้แบตเตอรี่สังกะสีไอออนประจุไฟและนำกลับมาใช้ใหม่ได้ ในส่วนของตัวคั่นนั้นช่วยป้องกันไม่ให้แคโทดสัมผัสกับแอโนด ซึ่งทำให้เกิดการลัดวงจรของกระแส เมื่ออิเล็กโทรไลต์หรือเกลือสังกะสีละลายในน้ำจะนำไฟฟ้าได้ เนื่องจากมีไอออนบวกและไอออนลบเคลื่อนที่อยู่ในสารละลาย สารอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้อาจเป็นสารละลายที่มีความเป็นกรดอ่อนซึ่งช่วยลดการเกิดสังกะสีเดนไดรต์ (zinc dendrite) [4, 5]

ปัจจัยที่ส่งผลต่อสมรรถนะของแบตเตอรี่ถูกนำมาศึกษาอย่างแพร่หลาย เช่น ชนิดของโลหะที่ใช้ทำแอโนด [6] เลขออกซิเดชันและโครงสร้างผลึกของโลหะที่มีผลต่อเสถียรภาพของแคโทด [7] ความเข้มข้น ชนิด และองค์ประกอบของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ [8] เป็นต้น งานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าการนำไฟฟ้าของไอออน (ionic conductivity) ของแบตเตอรี่สังกะสีไอออนขึ้นกับการแพร่ (diffusivity) ของไอออนสังกะสี  $Zn^{2+}$  ในสารละลาย



อิเล็กทรอนิกส์ การนำไฟฟ้าของไอออนมีค่าสูงขึ้นเมื่อไอออนสังกะสี  $Zn^{2+}$  เคลื่อนที่ได้ดีและกระจายตัวสม่ำเสมอในสารละลายอิเล็กทรอนิกส์

การพัฒนาแบตเตอรี่สังกะสีไอออนเพื่อให้มีการนำไฟฟ้าของไอออนสูงนั้นต้องอาศัยความรู้และความเข้าใจพื้นฐาน อาทิ กระบวนการทางไฟฟ้าเคมี สมบัติการเคลื่อนที่หรือการนำพา สมบัติเชิงโครงสร้างของไอออนสังกะสี  $Zn^{2+}$  ในสารละลายอิเล็กทรอนิกส์ เป็นต้น การประยุกต์ใช้แบบจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล (molecular dynamics simulations, MD) มีสำคัญอย่างยิ่งเพื่อให้ได้มายังข้อมูลเชิงลึกเกี่ยวกับพฤติกรรมและสมบัติต่าง ๆ ของไอออนในสารละลายอิเล็กทรอนิกส์ โครงการวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาโครงสร้างการละลายและการเคลื่อนที่ของไอออนในสารละลายอิเล็กทรอนิกส์ฐานน้ำด้วยแบบจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล รวมทั้งคำนวณการนำไฟฟ้าของไอออนในสารละลายอิเล็กทรอนิกส์ เกลือสังกะสีที่ศึกษา ได้แก่ ซิงค์ไตรฟลิไมด์ (zinc triflimide หรือ zinc di[bis(trifluoromethylsulfonyl)imide],  $Zn(TFSI)_2$ ) ที่ความเข้มข้น 0.1, 0.5, 1 และ 2 M และซิงค์ไตรเฟรต (zinc triflate หรือ zinc trifluoromethanesulfonate,  $Zn(OTf)_2$ ) ที่ความเข้มข้น 1 M รูป 1.1 (a) และ (b) แสดงโครงสร้างทางเคมีของ  $Zn(TFSI)_2$  และ  $Zn(OTf)_2$  ตามลำดับ



รูป 1.1. โครงสร้างทางเคมีของ (a)  $Zn(TFSI)_2$  และ (b)  $Zn(OTf)_2$

## 1.2. วัตถุประสงค์ของโครงการ

- 1.2.1. ศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กทรอนิกส์ซิงค์ไตรฟลิไมด์  $Zn(TFSI)_2$  ที่มีต่อสมบัติการเคลื่อนที่และโครงสร้างการละลายของไอออนสังกะสีด้วยการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล
- 1.2.2. ศึกษาผลของชนิดไอออนลบ ได้แก่ ไอออนลบไตรฟลิไมด์  $TFSI^-$  และไอออนลบไตรเฟรต  $OTf^-$  ที่มีต่อสมบัติการเคลื่อนที่และโครงสร้างการละลายของไอออนสังกะสีด้วยการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล

### 1.3. สมมติฐาน

- 1.3.1. การเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์  $Zn(TFSI)_2$  ทำให้ระบบมีจำนวนโมเลกุลของไอออนสังกะสี  $Zn^{2+}$  และไอออนลบ  $TFSI^-$  มากขึ้น การเกิดโครงสร้างแบบคู่อิออนที่ติดกันหรือการรวมกลุ่มระหว่างไอออนสังกะสี  $Zn^{2+}$  กับไอออนลบ  $TFSI^-$  จึงมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้น ส่งผลให้สัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนสังกะสี  $Zn^{2+}$  และการนำไฟฟ้าของไอออนลดลง
- 1.3.2. เนื่องจากไอออนลบ  $TFSI^-$  มีขนาดใหญ่และมีความเกะกะ ทำให้จับกับไอออนสังกะสี  $Zn^{2+}$  ได้ยากหรือมีอันตรกิริยาระหว่างไอออน  $Zn^{2+}-TFSI^-$  ที่ไม่แข็งแรง ไอออนสังกะสี  $Zn^{2+}$  ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์  $Zn(TFSI)_2$  จึงสามารถเคลื่อนที่ได้ดีกว่าไอออนสังกะสี  $Zn^{2+}$  ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์  $Zn(OTf)_2$  ส่งผลให้สัมประสิทธิ์การแพร่และการนำไฟฟ้าของไอออนในระบบ  $Zn(TFSI)_2$  มีค่ามากกว่าระบบ  $Zn(OTf)_2$

### 1.4. ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1.4.1. ทราบถึงผลของความเข้มข้นและผลของชนิดไอออนลบที่มีต่อสมบัติการเคลื่อนที่และโครงสร้างการละลายของไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำสำหรับแบตเตอรี่สังกะสีไอออน

## บทที่ 2

### ทฤษฎีและโครงการวิจัยที่เกี่ยวข้อง

แบตเตอรี่เป็นแหล่งสะสมพลังงานไฟฟ้า โดยสามารถแปลงพลังงานเคมีเป็นพลังงานไฟฟ้าได้โดยตรง แบตเตอรี่ประกอบด้วยเซลล์ไฟฟ้าเคมี (electrochemical cells) และอาศัยปฏิกิริยารีดอกซ์ (redox reaction) ในการทำงาน แบตเตอรี่สามารถจำแนกเป็นสองประเภทตามลักษณะการใช้งาน ได้แก่ แบตเตอรี่ปฐมภูมิ (primary battery) และแบตเตอรี่ทุติยภูมิ (secondary battery) แบตเตอรี่ปฐมภูมิเป็นแบตเตอรี่ที่เก็บพลังงานได้สูง เมื่อผ่านการใช้งานแล้วไม่สามารถนำกลับไปประจุไฟใหม่ได้อีกครั้ง (non-rechargeable battery) จึงกลายเป็นขยะมลพิษ เช่น ถ่านแบบอัลคาไลน์ ถ่านลิเทียมสำหรับใช้ในวิทยุ นาฬิกา หรือรีโมทโทรทัศน์ เป็นต้น ส่วนแบตเตอรี่ทุติยภูมิเป็นแบตเตอรี่ที่เมื่อผ่านการใช้งานแล้วสามารถนำไปประจุไฟเพื่อใช้งานใหม่ได้ (rechargeable battery) แบตเตอรี่ทุติยภูมิจึงมีความสำคัญทางด้านพลังงานอย่างมาก ในปัจจุบันแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออน (lithium-ion battery, LIBs) เป็นแบตเตอรี่ทุติยภูมิที่นิยมใช้เป็นอุปกรณ์กักเก็บพลังงานหลักสำหรับอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ชนิดพกพาต่าง ๆ เช่น โทรศัพท์มือถือ รวมถึงเป็นส่วนที่สำคัญสำหรับยานยนต์ไฟฟ้าที่จะมีการใช้งานอย่างแพร่หลายในอนาคต

แบตเตอรี่ลิเทียมไอออนประกอบด้วยแคโทด ซึ่งทำจากโลหะออกไซด์ และแอโนด ซึ่งทำจากแกรไฟต์ กระบวนการอัด/คายประจุเป็นผลจากช่องว่างระหว่างชั้นอะตอมของอิเล็กโทรด แบตเตอรี่ลิเทียมไอออนมีความหนาแน่นพลังงานสูง (200 Wh/Kg) และมีความหนาแน่นจำเพาะสูง (250 Wh/L) ทำให้แบตเตอรี่ลิเทียมไอออนมีขนาดเบาบาง เหมาะกับอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ชนิดพกพาต่าง ๆ อย่างไรก็ตาม แบตเตอรี่ลิเทียมไอออนมีข้อจำกัด เช่น สารละลายอิเล็กโทรไลต์ต้องใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ ซึ่งมีความดันไอสูงและติดไฟง่าย [9] ปัญหาด้านความปลอดภัย รวมถึงทรัพยากรโลหะลิเทียมที่มีอยู่อย่างจำกัดและราคาสูง เป็นต้น ข้อจำกัดเหล่านี้เป็นแรงขับเคลื่อนให้นักวิจัยสนใจที่จะศึกษาและพัฒนาระบบกักเก็บพลังงานทางเลือกอื่น ๆ เช่น แบตเตอรี่สังกะสีไอออน (zinc-ion battery, ZIBs) เพื่อพัฒนาประสิทธิภาพการทำงานของแบตเตอรี่และตอบสนองต่อประเด็นปัญหาทางด้านสิ่งแวดล้อม ความท้าทายหลักในการพัฒนาแบตเตอรี่คือการเลือกใช้วัสดุที่เหมาะสมเพื่อให้แบตเตอรี่มีความหนาแน่นพลังงานสูง ความจุจำเพาะสูง และอายุการใช้งานที่ยาวนาน นอกจากนี้ แบตเตอรี่ควรมีราคาถูก ปลอดภัย เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม และสามารถผลิตได้อย่างยั่งยืน [9] องค์ประกอบและคุณสมบัติของแบตเตอรี่สังกะสีไอออนฐานน้ำ Zn-MnO<sub>2</sub> แบตเตอรี่สังกะสีไอออนฐานน้ำชนิดอื่น และแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน แสดงดังตาราง

#### 2.1

ตาราง 2.1. องค์ประกอบและคุณสมบัติของแบตเตอรี่สังกะสีไอออนฐานน้ำ Zn-MnO<sub>2</sub> แบตเตอรี่สังกะสีไอออนฐานน้ำชนิดอื่น และแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน [5]

	แบตเตอรี่สังกะสีไอออน ฐานน้ำ Zn-MnO <sub>2</sub>	แบตเตอรี่สังกะสีไอออน ฐานน้ำชนิดอื่น	แบตเตอรี่ลิเทียมไอออน
แคโทด	แมงกานีสออกไซด์	วานาเดียมเป็นหลัก MFe(CN) <sub>6</sub> ·nH <sub>2</sub> O Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	LiCoO <sub>2</sub> LiNi <sub>1-x</sub> M <sub>x</sub> O <sub>2</sub> LiNi <sub>x</sub> Mn <sub>y</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
แอโนด	โลหะสังกะสี	โลหะสังกะสี	แกรไฟต์
ตัวทำละลายในสารละลาย อิเล็กโทรไลต์	อินทรีย์	อินทรีย์	อินทรีย์
ศักย์ไฟฟ้า (V)	1.2–2.8	0.6–1.8	3–5
สมรรถนะ (mAh g <sup>-1</sup> )	100–600	65–400	80–200
ความหนาแน่นพลังงาน (Wh kg <sup>-1</sup> )	70–400	100–200	150–260
ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า (W kg <sup>-1</sup> )	100–10000	10–20000	150–2000
ความปลอดภัย	สูง	กลาง	ต่ำ
เสถียรภาพ	สูง	กลาง	ต่ำ
ราคา (บาท kWh <sup>-1</sup> )	< 20	< 130	< 442

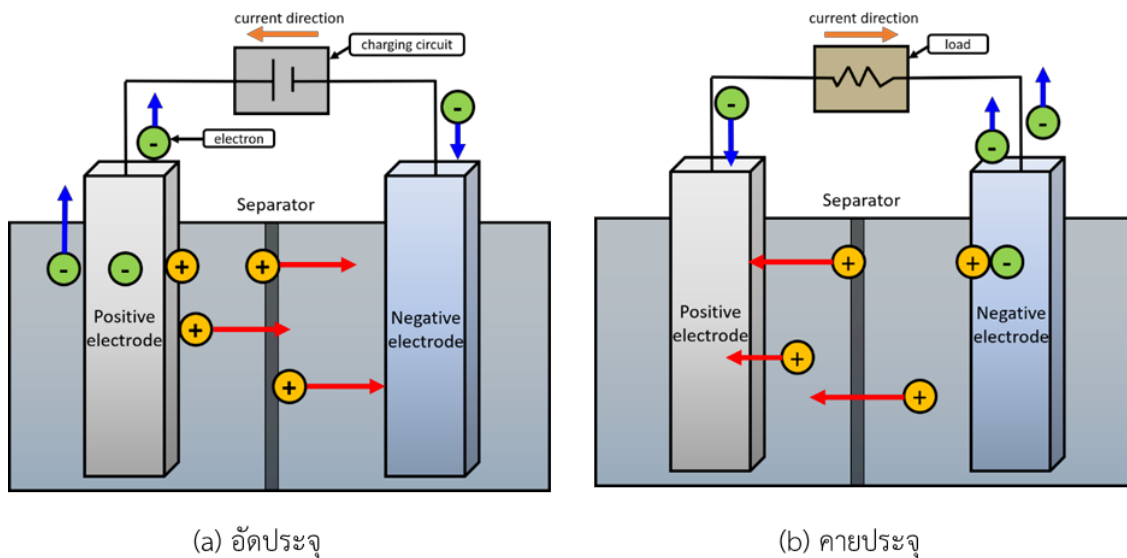
## 2.1. แบตเตอรี่สังกะสีไอออน (zinc-ion battery, ZIBs)

แบตเตอรี่สังกะสีไอออนใช้โลหะสังกะสีเป็นแอโนด สามารถใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีน้ำเป็นตัวทำละลายได้ แบตเตอรี่สังกะสีไอออนมีข้อดีคือโลหะสังกะสีมีราคาถูกและหาได้ง่าย นอกจากนี้การใช้ตัวทำละลายฐานน้ำไม่เป็นพิษ และมีเสถียรภาพทางเคมีเมื่อเปรียบเทียบกับโลหะอัลคาไลน์ เช่น ลิเทียม หรือโซเดียม การใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีความเป็นกรดอ่อน (pH = 4–6) ทำให้โลหะสังกะสีถูกออกซิไดซ์เป็นไอออนสังกะสี Zn<sup>2+</sup> ปราศจากการสร้างเฟสระหว่างกลาง (intermediate phase) และยับยั้งการเกิดศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินสำหรับการเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไฮโดรเจน (hydrogen evolution reaction, HER) เมื่อพิจารณาช่วงค่าเสถียรภาพไฟฟ้าเคมี (narrow electrochemical stability window) สามารถเกิดการสังเคราะห์แก๊สไฮโดรเจน

(H<sub>2</sub>) และแก๊สออกซิเจน (O<sub>2</sub>) ในน้ำได้ แบตเตอรี่สังกะสีไอออนเหมาะกับการใช้งานที่ศักย์ไฟฟ้ารีดอกซ์ -0.76 V เทียบกับขั้วไฮโดรเจนมาตรฐาน ในทางทฤษฎีแบตเตอรี่สังกะสีไอออนมีความจุ 820 mAhg<sup>-1</sup> หรือ 5854 mAhL<sup>-1</sup> ในขณะที่สังกะสีอยู่ในสถานะโลหะ [4] ปัญหาของการทำงานช่วงค่าเสถียรภาพไฟฟ้าเคมีในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำที่แอโนด เช่น การเกิดสังกะสีเดนไดรต์ (zinc dendrite) การกัดกร่อน (corrosion) เป็นต้น และที่แคโทด เช่น การละลายของแคโทด ความยากในการแลกเปลี่ยนไอออนสังกะสี เป็นต้น ประเด็นปัญหาเหล่านี้เป็นความท้าทายในการพัฒนาแบตเตอรี่สังกะสีไอออน ด้วยเหตุนี้จึงมีความจำเป็นที่ต้องทำการศึกษาวิจัยและพัฒนาเพื่อให้ได้มายังข้อมูลเชิงลึกและความเข้าใจพื้นฐานของพฤติกรรมและกลไกที่เกี่ยวข้องในระบบแบตเตอรี่สังกะสีไอออน [3]

## 2.2. ส่วนประกอบของแบตเตอรี่

แบตเตอรี่มีองค์ประกอบหลัก คือ แคโทด แอโนด ตัวคั่น และสารละลายอิเล็กโทรไลต์ แบตเตอรี่ที่ใช้ซ้ำได้จะถูกอัดประจุจากการผันกลับของกระบวนการคายประจุด้วยแรงขับเคลื่อนจากภายนอก (external driving force) ในระหว่างกระบวนการอัด/คายประจุ การทำงานของอิเล็กโทรด (electrode) ภายในแบตเตอรี่จะสลับเปลี่ยนกัน แสดงดังรูป 2.1



รูป 2.1. องค์ประกอบของแบตเตอรี่และกลไก (a) การอัดประจุ และ (b) การคายประจุ

แอโนด หรือขั้วลบ ทำหน้าที่ให้อิเล็กตรอน และถูกออกซิไดซ์ระหว่างการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีขณะ แบตเตอรี่คายประจุ แบตเตอรี่สังกะสีไอออนมีโลหะสังกะสีเป็นแอโนด

แคโทด หรือขั้วบวก ทำหน้าที่รับอิเล็กตรอนและถูกรีดิวซ์ระหว่างการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีขณะ แบตเตอรี่ คายประจุ [9] การศึกษาประสิทธิภาพการทำงานแบตเตอรี่สังกะสีไอออนมักใช้แคโทดที่ทำจากวัสดุฐานแมงกานีส (Mn-based cathode materials) หรือวัสดุฐานวานาเดียม (V-based cathode materials)

ปฏิกิริยารีดอกซ์ที่เกิดขึ้น ณ แคโทดและแอโนดผันกลับได้ ดังสมการ 2.1 และ 2.2 ตามลำดับ ทำให้ แบตเตอรี่สังกะสีไอออนสามารถนำกลับไปใช้ใหม่ได้ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแบ่งออกเป็นสองช่วง ได้แก่ ช่วงคายประจุ (stripping) และช่วงอัดประจุ (plating) ช่วงคายประจุเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (reduction reaction) ที่แคโทด และ ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation reaction) ที่แอโนด ในขณะที่ช่วงอัดประจุเกิดปฏิกิริยาผันกลับ [5]



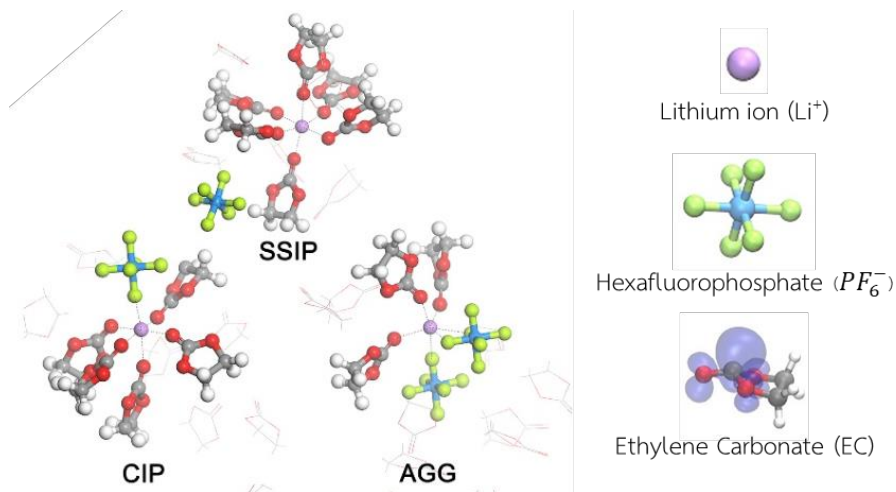
ตัวคั่นเป็นแผ่นวัสดุเมมเบรนที่มีรูพรุนขนาดเล็ก (microporous membrane) ทำหน้าที่ป้องกันไม่ให้ แคโทดสัมผัสกับแอโนดและป้องกันการลัดวงจรของกระแส นอกจากนี้ตัวคั่นทำหน้าที่เป็นเยื่อเลือกผ่านให้ สารละลายอิเล็กโทรไลต์เคลื่อนที่ผ่านรูพรุนของตัวเนื้อวัสดุได้

สารละลายอิเล็กโทรไลต์มีหน้าที่ในการขนส่งหรือนำพาไอออนจากขั้วหนึ่งไปอีกขั้วหนึ่ง หรือระหว่าง แอโนดกับแคโทด สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ดีควรช่วยให้ไอออนเคลื่อนที่ได้เร็วและมีประสิทธิภาพ การนำไฟฟ้า ของไอออน (ionic conductivity) แสดงถึงประสิทธิภาพการเคลื่อนที่ของไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ [9] ดังนั้นการเลือกและ/หรือออกแบบองค์ประกอบสารละลายอิเล็กโทรไลต์จึงมีส่วนสำคัญในปรับปรุงประสิทธิภาพ การทำงานของแบตเตอรี่สังกะสีไอออน การศึกษาชนิดตัวทำละลาย ชนิดเกลือสังกะสี ความเข้มข้นของ สารละลายอิเล็กโทรไลต์ ตลอดจนการเติมสารเติมแต่งที่มีผลต่อประสิทธิภาพของแบตเตอรี่จึงมีความสำคัญใน การพัฒนาแบตเตอรี่สังกะสีไอออน [3]

### 2.3. กลไกการเคลื่อนที่ของไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์

การถ่ายโอนมวลในเซลล์ไฟฟ้าเคมี (mass transport in electrochemical cells) เป็นกระบวนการหลักที่เป็นข้อจำกัดของเซลล์ไฟฟ้าเคมี สารละลายอิเล็กโทรไลต์มีบทบาทสำคัญโดยเป็นตัวกลางสำหรับการถ่ายโอนไอออน ซึ่งสัมพันธ์กับการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในการเชื่อมเครื่องเซลล์ภายใต้เงื่อนไขเสถียรภาพทางไฟฟ้าเคมี การถ่ายโอนมวลเกิดจากสามกลไกร่วมกัน ได้แก่ (1) การเคลื่อนที่ของอนุภาคที่มีประจุจากอิทธิพลของสนามไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้า (2) การแพร่ของไอออนหรือโมเลกุลเนื่องจากความแตกต่างของความเข้มข้น และ (3) ความเร็วเชิงอุทกพลศาสตร์ (hydrodynamic velocity) เนื่องจากการไหลของของไหล

เมื่อพิจารณาการล้อมรอบตัวถูกละลายด้วยตัวทำละลาย (ionic solvation) และการรวมกลุ่มของไอออน (ionic association) ที่ความเข้มข้นสูงมากเกินไปเกลืออาจจะไม่แยกตัวกันโดยสมบูรณ์ หรืออาจเกาะกลุ่มใกล้กันมากขึ้น สารละลายอิเล็กโทรไลต์ชนิดต่าง ๆ มีลักษณะการจัดเรียงโมเลกุลในรูปแบบที่ต่างกัน ซึ่งเกิดจากแรงดึงดูดระหว่างตัวทำละลายกับเกลือ โดยสามารถแบ่งออกเป็นสามรูปแบบ ได้แก่ (1) คู่ไอออนที่ถูกแยกด้วยตัวทำละลาย (solvent separated ion pair,SSIP) (2) คู่ไอออนที่ติดกัน (contact ion pair, CIP) กล่าวคือมีลักษณะการจัดเรียงโมเลกุลของไอออนลบหนึ่งโมเลกุลดึงดูดกับไอออนบวกหนึ่งโมเลกุล โดยไอออนลบเป็นส่วนหนึ่งในการล้อมรอบไอออนบวก และ (3) การรวมกลุ่มของไอออน (aggregate, AGG) โดยมีไอออนมากกว่าสองไอออนขึ้นไปดึงดูดกันโดยตรง หรือไอออนถูกล้อมรอบกันโดยตรง [9] รูปแบบการจัดเรียงโมเลกุลดังกล่าวแสดงดังรูป 2.2



รูป 2.2. การจัดเรียงโมเลกุลของสารละลายลิเทียมเฮกซะฟลูออโรฟอสเฟต (lithium hexafluorophosphate, LiPF<sub>6</sub>) ในเอทิลีนคาร์บอเนต (ethylene carbonate, EC) [10]

## 2.4. ปัจจัยที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพของแบตเตอรี่

### 2.4.1. ตัวทำละลาย

งานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าการใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ในตัวทำละลายอินทรีย์ (organic electrolytes) ทำให้เกิดปฏิกิริยาผันกลับ (zinc plating/stripping) ได้ดีกว่าเมื่อใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำ (aqueous electrolytes) อย่างไรก็ตามการใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำทำให้การนำไฟฟ้าของไอออนสูงกว่า 2-3 เท่า ลดการสูญเสียพลังงานจากกระบวนการกำจัดตัวทำละลาย (desolvation) และมีประสิทธิภาพเชิงไฟฟ้าเคมีของเซลล์ที่ดีกว่า เนื่องจากโมเลกุลน้ำสามารถล้อมรอบได้ทั้งไอออนบวกและไอออนลบ ทำให้เกิดการแตกตัวของเกลือง่ายขึ้น รัศมีของไอออนที่มีโมเลกุลน้ำล้อมรอบเล็กกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับเกลือที่ล้อมรอบด้วยโมเลกุลที่เป็นตัวทำละลายอินทรีย์ นำไปสู่การแทรกตัวเชื่อมโยงกันระหว่างไอออนสังกะสีกับโมเลกุลน้ำ ทำให้ลดการสูญเสียพลังงานจากกระบวนการกำจัดตัวทำละลายได้ นอกจากนี้การใช้น้ำเป็นตัวทำละลายยังสนับสนุนนโยบายเศรษฐกิจสีเขียวที่กำลังเป็นที่สนใจอีกด้วย สารละลายอิเล็กโทรไลต์ในตัวทำละลายอินทรีย์และสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำมีทั้งข้อดีและข้อจำกัด ซึ่งแสดงดังตาราง 2.2 อย่างไรก็ตามการเลือกใช้ชนิดของตัวทำละลายนั้นควรคำนึงถึงการประยุกต์ใช้งานเป็นสำคัญ

ตาราง 2.2. ข้อดีและข้อจำกัดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ในตัวทำละลายอินทรีย์และสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำ

สารละลายอิเล็กโทรไลต์	ข้อดี	ข้อจำกัด
ในตัวทำละลายอินทรีย์	<ul style="list-style-type: none"><li>- ช่วงเสถียรภาพทางไฟฟ้าเคมีกว้าง</li><li>- การละลายและการซบสังกะสีผันกลับได้</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>- การนำไฟฟ้าของไอออนต่ำ</li><li>- รัศมีการล้อมรอบโมเลกุลกว้าง</li><li>- ความเป็นพิษสูง</li><li>- ราคาสูง</li></ul>
ฐานน้ำ	<ul style="list-style-type: none"><li>- ความสามารถในการล้อมรอบไอออนบวกและไอออนลบ</li><li>- การนำไฟฟ้าของไอออนสูง</li><li>- รัศมีการล้อมรอบโมเลกุลแคบ</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>- ช่วงค่าเสถียรภาพไฟฟ้าเคมี</li><li>- การกัดกร่อนโดยน้ำ</li></ul>



## 2.4.2. ชนิดไอออนลบ

Chen และคณะ [3] ศึกษาผลของโครงสร้างไอออนลบในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำซิงค์ไตรเฟรต (zinc (II) triflate,  $Zn(OTf)_2$ ) และซิงค์ซัลเฟต (zinc sulfate,  $ZnSO_4$ ) พบว่าความเกาะกัของไตรเฟรตไอออน  $OTf^-$  ทำให้เลขโคออดิเนชันของไอออนสังกะสีที่ถูกล้อมรอบด้วยน้ำลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับซัลเฟตไอออน  $SO_4^{2-}$  ที่มีประจุ (-2) และการกระจายประจุของโมเลกุลไอออนลบ  $OTf^-$  ทำให้แรงดึงดูดระหว่างไอออนสังกะสี  $Zn^{2+}$  กับไอออนลบ  $OTf^-$  อ่อนลง นอกจากนี้ผลการทดลองในระบบสารละลายอิเล็กโทรไลต์ซิงค์ไตรฟลิไมด์ (zinc (II) triflimide,  $Zn(TFSI)_2$ ) และซิงค์ซัลเฟตในตัวทำละลายอินทรีย์ยืนยันว่าความเกาะกัและการกระจายประจุของไตรฟลิไมด์ไอออน  $TFSI^-$  เมื่อเปรียบเทียบกับซัลเฟตไอออน  $SO_4^{2-}$  ที่มีประจุ (-2) ส่งผลต่อการล้อมรอบโมเลกุลและแรงดึงดูดระหว่างไอออนบวกกับไอออนลบ กล่าวคือโครงสร้างของไอออนลบมีผลต่อประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ ตาราง 2.3 สรุปข้อดีและข้อเสียของเกลือสังกะสีชนิดต่าง ๆ

ตาราง 2.3. ข้อดีและข้อเสียของเกลือสังกะสีชนิดต่าง ๆ

เกลือ	ข้อดี	ข้อเสีย
$ZnCl_2$	- ราคาถูก - ค่าการละลายสูง	- เสถียรภาพของแอโนดต่ำ
$Zn(NO_3)_2$	- ราคาถูก	- เสถียรภาพของแอโนดต่ำ
$Zn(ClO_4)_2$	- ราคาถูก	- จำเป็นต้องเพิ่มศักย์ไฟฟ้าให้มากขึ้นเพื่อให้เกิดปฏิกิริยา - ต้องคำนึงถึงความอันตรายและความปลอดภัยเป็นหลัก
$ZnSO_4$	- ราคาถูก - เสถียรภาพของแอโนดสูง	- เกิดปฏิกิริยาผันกลับได้ระหว่าง $ZnSO_4$ กับสารประกอบ zinc hydroxide sulfate
$Zn(OAc)_2$	- ราคาถูก	- แตกตัวเป็น $OH^-$ น้อย
$Zn(OTf)_2$	- เสถียรภาพของแอโนดสูง - ผลของการล้อมรอบโมเลกุลตัวถูกละลายด้วยโมเลกุลตัวทำละลายน้อยลง	- ราคาสูง
$Zn(TFSI)_2$	- เสถียรภาพของแอโนดสูง - ผลของการล้อมรอบโมเลกุลตัวถูกละลายด้วยโมเลกุลตัวทำละลายน้อยลง	- ราคาสูง

### 2.4.3. ความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์

เมื่อความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์เพิ่มขึ้นจะเกิดการสะสมของตัวถูกละลายบนผิวหน้าของโลหะสังกะสี ลดการเกิดสังกะสีเดนไดรต์ จำนวนโมเลกุลน้ำที่เกาะบนผิวหน้าของโลหะสังกะสีและโมเลกุลน้ำอิสระในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ลดลงสามารถช่วยป้องกันการกัดกร่อนและป้องกันการแยกตัวของน้ำเป็น  $H_2$  และ  $O_2$  รวมทั้งช่วยลดการละลายของแคโทด [3] อย่างไรก็ตามที่ความเข้มข้นต่ำนั้นแรงดึงดูดระหว่างตัวทำละลายกับเกลือในลักษณะคู่อิออนที่ถูกแยกด้วยตัวทำละลายจะพบได้มาก เมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้นจะพบคู่อิออนที่ติดกันและการรวมกลุ่มของไอออนมากขึ้น เนื่องจากขนาดของกลุ่มไอออนใหญ่ขึ้นและปริมาณการพาประจุต่อไอออนลดลง การรวมกลุ่มของไอออนทำให้ความสามารถในการเคลื่อนที่ของไอออนลดลง ซึ่งเป็นสาเหตุให้การนำไฟฟ้าของไอออนเชิงโมล (molar ionic conductivity) ลดลงด้วย [11]

### 2.5. การจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล

การจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล (molecular dynamics simulations, MD) เป็นการจำลองทางคอมพิวเตอร์รูปแบบหนึ่ง โดยสามารถใช้ศึกษาโครงสร้าง สมบัติการเคลื่อนที่ และสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ของอนุภาครวมทั้งอธิบายและทำนายกระบวนการสำคัญในระดับอะตอม/โมเลกุล แต่ละอนุภาคในระบบจะเคลื่อนที่ที่เป็นไปตามกฎข้อที่สองของนิวตัน (Newton's equations of motion) [12] ดังสมการ 2.3

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

$$F = \sum_{bonds} k_b(b - b_0) + \sum_{angles} k_\theta(\theta - \theta_0) + \sum_{dihedral} k_\phi(1 + \cos(n\phi - \phi)) + \sum_{vdW} 4 \epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \sum_{Coulomb} \frac{q_i q_j}{\epsilon r_{ij}} \quad (2.4)$$

แรงแต่ละอนุภาคในระบบมาจากสองส่วน คือ อันตรกิริยาภายในโมเลกุลหรือแรงที่เกิดจากพันธะ (bonded interactions) ซึ่งประกอบด้วยพันธะ (bond) มุมระหว่างพันธะ (angle) และมุมไดฮีดรัล (dihedral)

โดยเป็นมุมที่เกิดขึ้นเมื่อโมเลกุลมีการจัดเรียงตัวแบบซิส (cis) หรือ ทรานส์ (trans) แรงอีกส่วนหนึ่งเป็นอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลหรือแรงที่ไม่ได้เกิดจากพันธะ (non-bonded interactions) ซึ่งประกอบด้วยศักย์แบบเลนนาร์ด-โจนส์ (Lennard-Jones potential) ซึ่งเป็นศักย์ระหว่างอนุภาคที่เป็นกลางทางไฟฟ้าแรงและคูลอมบ์ (Coulomb force) ซึ่งเป็นแรงกระทำระหว่างประจุ [13] ดังสมการ 2.4

## 2.6. การคำนวณโดยใช้การจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล

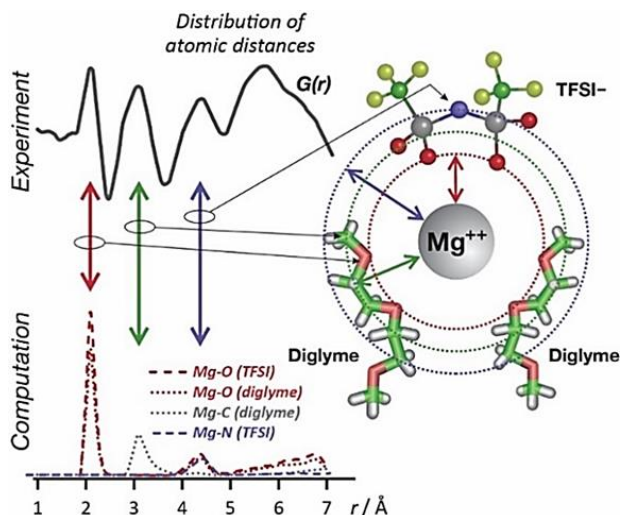
### 2.6.1. โครงสร้างการละลายของไอออน

การเกิดคู่อิออนและโครงสร้างที่ซับซ้อนทำให้ความสามารถในการเคลื่อนที่และการพาประจุต่อหน่วยลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับไอออนอิสระของสารละลายเจือจาง การศึกษาโครงสร้างโมเลกุลของสารละลายโดยการอธิบายการล้อมรอบตัวถูกละลายด้วยตัวทำละลาย การรวมกลุ่มของไอออน และการวิเคราะห์การกระจายตัวของโมเลกุลสามารถใช้อธิบายผลของความเข้มข้นของสารละลายต่อสมบัติการเคลื่อนที่ของไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์

การแจกแจงเชิงรัศมี (radial distribution function, RDF) สามารถใช้อธิบายโครงสร้างการละลายของไอออน (ionic solvation) และการรวมกลุ่มของไอออน (ionic association) ดังแสดงในรูป 2.3 โดยคำนวณจากสมการ 2.5

$$g_{x,y}(r) = \frac{n(r)}{4\pi r^2 dr \rho} \quad (2.5)$$

เมื่อ	$g_{x,y}(r)$	คือ	การแจกแจงเชิงรัศมีของคู่อนุภาค x-y
	$n(r)$	คือ	จำนวนอนุภาค y ที่ล้อมรอบอนุภาค x ในระยะรัศมี r
	$4\pi r^2 dr$	คือ	ปริมาตรทรงกลมที่ห่ออนุภาค y ล้อมรอบอนุภาค x ในระยะรัศมี r ด้วยความหนา dr
	$\rho$	คือ	ความหนาแน่นรวมของอนุภาค y



รูป 2.3. โครงสร้างการล้อมรอบโมเลกุลและการแจกแจงเชิงรัศมีของไอออนแมกนีเซียม  $Mg^{2+}$  ของระบบแมกนีเซียมไตรฟลิไมด์ (*magnesium (II) triflimide,  $Mg(TFSI)_2$* ) ในไดเอทิลีนไกลคอลไดเมทิลอีเทอร์ (*bis(2-methoxyethyl)ether, diglyme*) [14]

เลขโคออร์ดิเนชัน (coordination number, CN) แสดงถึงจำนวนโมเลกุลของตัวทำละลายหรือจำนวนโมเลกุลไอออนลบที่พบในบริเวณการล้อมรอบไอออนบวก ซึ่งคำนวณจากการหาปริพันธ์ของการแจกแจงเชิงรัศมี ดังสมการ 2.6 [11]

$$N_{x,y}(r) = \int_0^R g_{x,y}(r) dr \quad (2.6)$$

เมื่อ  $N_{x,y}(r)$  คือ จำนวนอนุภาค y ทั้งหมดที่ล้อมรอบอนุภาค x ภายในระยะรัศมี R

### 2.6.2. สมบัติการเคลื่อนที่ของไอออน

ค่าเฉลี่ยกำลังสองของระยะทางการเคลื่อนที่ (mean square displacement, MSD) แสดงถึงระยะทางเฉลี่ยที่โมเลกุลเคลื่อนที่ในระยะเวลาการจำลองการเคลื่อนที่ของไอออนในระบบ ดังสมการ 2.7

$$MSD(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle [r_i^{com}(t) - r_i^{com}(0)]^2 \rangle \quad (2.7)$$

สัมประสิทธิ์การแพร่ (diffusion coefficient, D) แสดงถึงความสามารถในการเคลื่อนที่ของไอออนบวกและไอออนลบในระบบ สัมประสิทธิ์การแพร่สามารถคำนวณจากความชันของกราฟความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างระยะเฉลี่ยกำลังสอง (MSD) กับเวลา (t) ตามหลักการกำลังสองน้อยที่สุด (least squares) จากสมการของ Einstein ดังสมการ 2.8 [1, 15]

$$D = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} [\text{MSD}(t)] \quad (2.8)$$

เลขทรานสเฟอเรนซ์ของไอออน (transference number) เป็นค่าที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างการเคลื่อนที่ของไอออนบวกกับไอออนลบในการถ่ายเทกระแสไฟฟ้าทั้งหมดในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ สำหรับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีสัดส่วนจำนวนไอออนบวกต่อไอออนลบเป็น 1:2 (dicationic ionic liquids, DILs) เลขทรานสเฟอเรนซ์ของไอออนบวก ( $t_+$ ) และไอออนลบ ( $t_-$ ) สามารถคำนวณจากสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนบวก ( $D_+$ ) และไอออนลบ ( $D_-$ ) ดังสมการ 2.9

$$t_+ = \frac{D_+}{D_+ + 2D_-}, \quad t_- = \frac{2D_-}{D_+ + 2D_-} \quad (2.9)$$

เมื่อ  $t_+ < 0.3$  และ  $t_- > 0.7$  ไอออนลบจะถ่ายเทกระแสไฟฟ้าในสารละลายอิเล็กโทรไลต์เป็นส่วนใหญ่ เนื่องจากสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนลบมากกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับไอออนบวก [16]

สัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนช่วยให้เข้าใจความสามารถในการเคลื่อนที่ของไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ อย่างไรก็ตามสัมประสิทธิ์การแพร่เพียงอย่างเดียวไม่สามารถอธิบายผลของความเข้มข้นต่อการถ่ายโอนประจุได้ จึงจำเป็นต้องคำนวณการนำไฟฟ้าของไอออนเพื่ออธิบายความสามารถในการถ่ายโอนประจุของสารละลายอิเล็กโทรไลต์

การนำไฟฟ้าของไอออน (ionic conductivity,  $\sigma_{ic}$ ) คือ อัตราการนำประจุของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีอิทธิพลต่ออัตราการอัด/คายประจุของแบตเตอรี่ อัตราการถ่ายโอนประจุเป็นปัจจัยที่สำคัญในการเลือกและออกแบบระบบของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เมื่อการนำไฟฟ้าสูงขึ้นทำให้อัตราการการถ่ายโอนประจุดีขึ้น การนำ

ไฟฟ้าของไอออน ( $\sigma_{ic}$ ) และการนำไฟฟ้าของไอออนเชิงโมล ( $\Lambda$ ) สามารถคำนวณจากสมการของ Nernst-Einstein (NE) ดังสมการ 2.10 และ 2.11 ตามลำดับ [1, 11]

$$\sigma_{NE} = \frac{N_{pair}e^2}{Vk_B T} (q_+^2 D_+ + q_-^2 D_-) \quad (2.10)$$

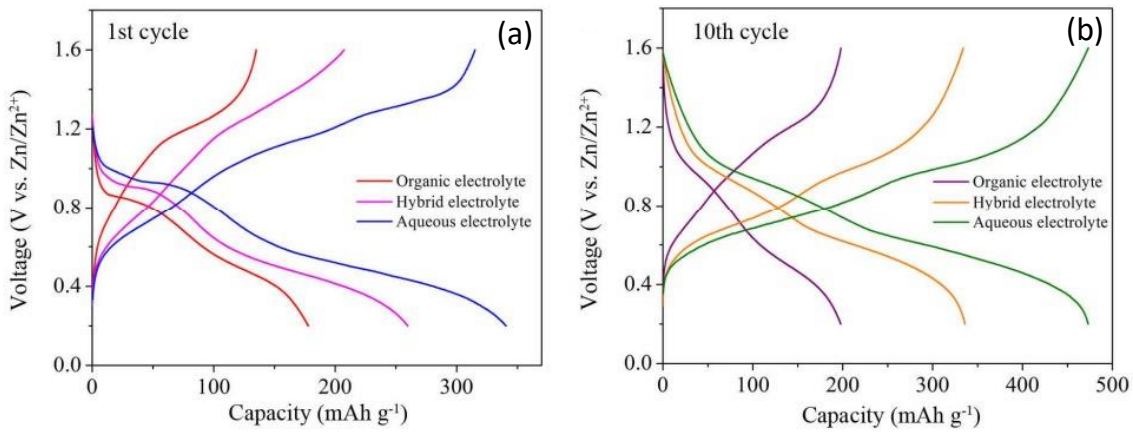
$$\sigma_{ic} = c\Lambda \quad (2.11)$$

เมื่อ	$N_{pair}$	คือ จำนวนคู่ไอออน
	$e$	คือ ค่าประจุของอิเล็กตรอน เท่ากับ $1.602 \times 10^{-19}$ Coulomb
	$q_+$ และ $q_-$	คือ ประจุมวลของไอออนบวกและไอออนลบ ตามลำดับ
	$D_+$ และ $D_-$	คือ สัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนบวกและไอออนลบ ตามลำดับ
	$V$	คือ ปริมาตรของกล่องจำลอง
	$k_B$	คือ ค่าคงที่ของโบลทซ์มานน์ เท่ากับ $1.38 \times 10^{-23}$ m <sup>2</sup> kg s <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup>
	$T$	คือ อุณหภูมิ

## 2.7. งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

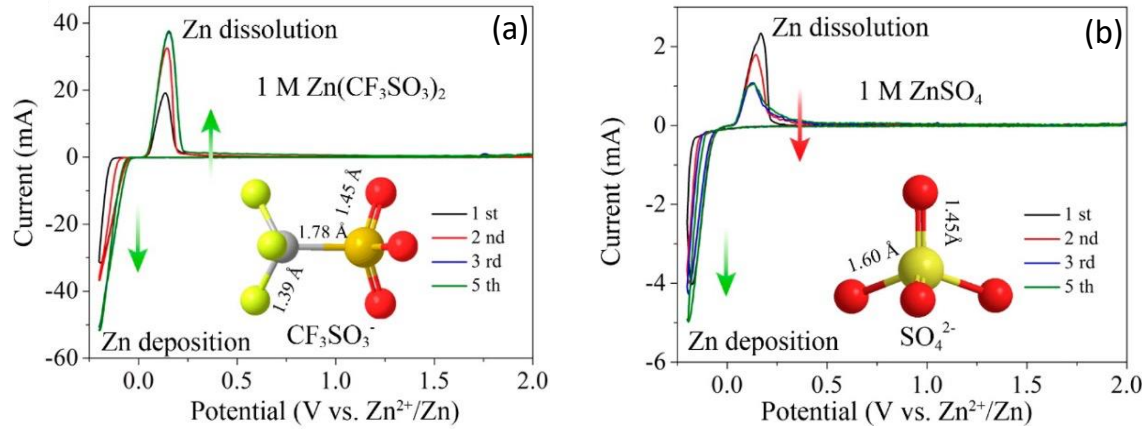
Zhang และคณะ [17] ทำการทดลองเพื่อศึกษาประสิทธิภาพของแบตเตอรี่สังกะสีไอออนที่มีวานาเดียมออกไซด์ (vanadium oxide) เป็นแคโทด โลหะสังกะสีเป็นแอโนด ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ซิงค์ไตรเฟรต (zinc triflate, Zn(OTf)<sub>2</sub>) ในตัวทำละลายชนิดต่าง ๆ ได้แก่ อะซิโตนไนไตรล์ (acetonitrile, AN) น้ำ และตัวทำละลายผสมระหว่างอะซิโตนไนไตรล์กับน้ำอัตราส่วน 1:1 โดยปริมาตร ผลการทดลองพบว่าแบตเตอรี่สังกะสีไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำ Zn(OTf)<sub>2</sub> ที่ความเข้มข้น 3 M มีประสิทธิภาพสูง โดยมีความจุที่สามารถผันกลับได้ 470 mAh g<sup>-1</sup> หรือ 0.2 Ag<sup>-1</sup> ความหนาแน่นพลังงานสูงถึง 274 Whkg<sup>-1</sup> หรือ 7100 Wkg<sup>-1</sup> โดยอ้างอิงจากแคโทด และมีเสถียรภาพของจำนวนรอบของการอัดประจุในระยะยาว 91.1% ของความจุของแบตเตอรี่คงเหลือหลังจากผ่านการอัดประจุ 4000 รอบ หรือ 5 Ag<sup>-1</sup> เนื่องจากไอออนสังกะสีสามารถแทรกตัวในชั้นของโครงสร้างวานาเดียมออกไซด์ และสามารถดำเนินปฏิกิริยาย้อนกลับโดยหลุดออกจากชั้นของโครงสร้างวานาเดียมออกไซด์ได้เป็นอย่างดี ในขณะที่เดียวกันน้ำสามารถรวมและแทรกตัวร่วมกับไอออนสังกะสีได้ดี ทำให้ขัดขวางปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีระหว่างไอออนสังกะสี Zn<sup>2+</sup> กับไอออนลบ วานาเดียมออกไซด์มีความเป็นรูพรุนมากขึ้น ซึ่งแปรผันตรงตาม

ระยะเวลาการใช้งาน เนื่องจากการแทรกตัวและหลุดออกของไอออนสังกะสี แคโทดวานาเดียมออกไซด์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำมีความจุสูงกว่าและมีศักย์ไฟฟ้าส่วนเกิน (over potential) น้อยกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ชนิดอื่น ๆ แสดงดังรูป 2.4

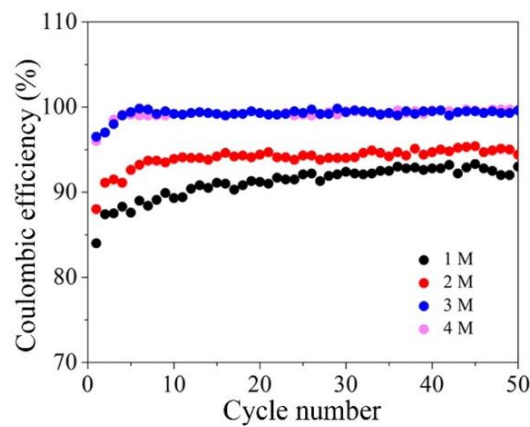


รูป 2.4. ความต่างศักย์ไฟฟ้าในระหว่างการอัด/คายประจุของแคโทด (a) รอบแรก (b) รอบที่ 10 ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า  $0.1 \text{ A g}^{-1}$  ใน  $\text{Zn}(\text{OTf})_2$  ที่ความเข้มข้น  $0.1 \text{ M}$  โดยใช้ตัวทำละลายต่างชนิดกัน [17]

Zeng และคณะ [8] ศึกษาผลของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่อประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ ตัวแปรที่ศึกษาได้แก่ ชนิดสารละลายอิเล็กโทรไลต์: ซิงค์ไตรเฟรต (zinc (II) triflate,  $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ ) และซิงค์ซัลเฟต (zinc sulfate,  $\text{ZnSO}_4$ ) และความเข้มข้นของ  $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ : 1, 2, 3 และ 4 M รูป 2.5 แสดง cyclic voltammograms ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์  $\text{Zn}(\text{OTf})_2$  และ  $\text{ZnSO}_4$  ที่ความเข้มข้น 1 M โดยใช้ความต่างศักย์ที่เพิ่มขึ้นในอัตรา  $0.5 \text{ mVs}^{-1}$  จากรูปพบว่าสารละลายอิเล็กโทรไลต์  $\text{Zn}(\text{OTf})_2$  ให้กระแสสูงกว่าสารละลายอิเล็กโทรไลต์  $\text{ZnSO}_4$  กล่าวคือ การสะสม/การละลายของไอออนสังกะสี  $\text{Zn}^{2+}$  และปฏิกิริยาผันกลับในสารละลายอิเล็กโทรไลต์  $\text{Zn}(\text{OTf})_2$  เกิดได้ดีกว่าในสารละลายอิเล็กโทรไลต์  $\text{ZnSO}_4$  เนื่องจากไอออนลบ  $\text{OTf}^-$  มีขนาดใหญ่กว่าไอออนลบ  $\text{SO}_4^{2-}$  ทำให้โมเลกุลน้ำที่ล้อมรอบไอออนสังกะสี  $\text{Zn}^{2+}$  ลดลง ส่งผลให้ไอออนสังกะสีเคลื่อนที่ได้ดีขึ้น จากรูป 2.6 เมื่อความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์  $\text{Zn}(\text{OTf})_2$  เพิ่มขึ้น ประสิทธิภาพการอัด/คายประจุเพิ่มขึ้น เนื่องจากเมื่อความเข้มข้นสูงขึ้น สัดส่วนโมเลกุลน้ำลดลง ทำให้ปฏิกิริยาข้างเคียงที่เกิดจากน้ำน้อยลง



รูป 2.5. Cyclic voltammograms ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (a)  $Zn(OTf)_2$  และ (b)  $ZnSO_4$  [8]

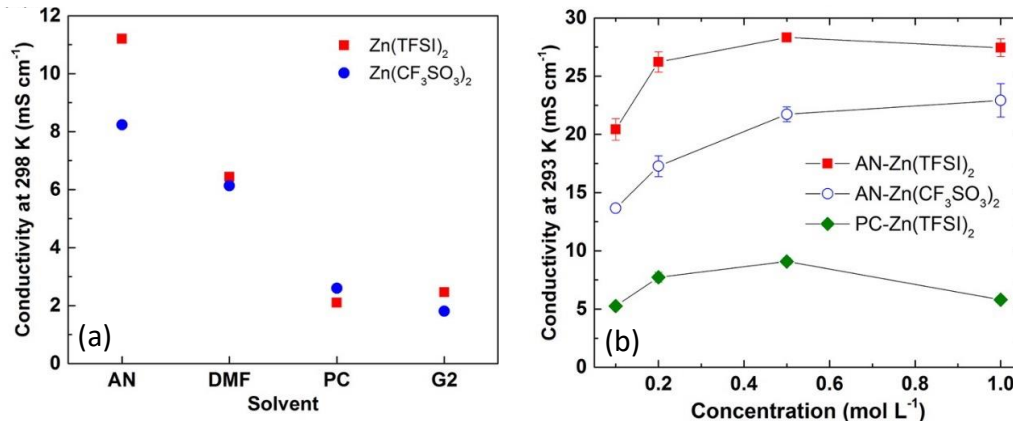


รูป 2.6. ประสิทธิภาพการอัด/คายประจุกับจำนวนรอบการใช้งานของสารละลายอิเล็กโทรไลต์  $Zn(OTf)_2$  ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ [8]

Han และคณะ [1] ใช้แบบจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล (molecular dynamics simulations, MD) ศึกษาโครงสร้างการละลายและการรวมกลุ่มของไอออน เพื่อให้ได้มายังความเข้าใจเชิงลึกของสมบัติการเคลื่อนที่ โครงสร้าง และสมบัติไฟฟ้าเคมีของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ซิงค์ไตรฟลิไมด์ (zinc triflimide,  $Zn(TFSI)_2$ ) และซิงค์ไตรเฟรต (zinc triflate,  $Zn(OTf)_2$ ) ในตัวทำละลายชนิดต่าง ๆ ได้แก่ อะซิโตไนไตรล์ (acetonitrile, AN) ไดเมทิลฟอร์มมาร์ไมด์ (N,N-dimethylformamide, DMF) โพรพิลีน คาร์บอเนต (propylene carbonate, PC) และ ไดเอทิลีนไกลคอลไดเมทิลอีเทอร์ (diglyme, G2) ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ จากผลการจำลองพบว่าอะซิโตไนไตรล์ช่วย

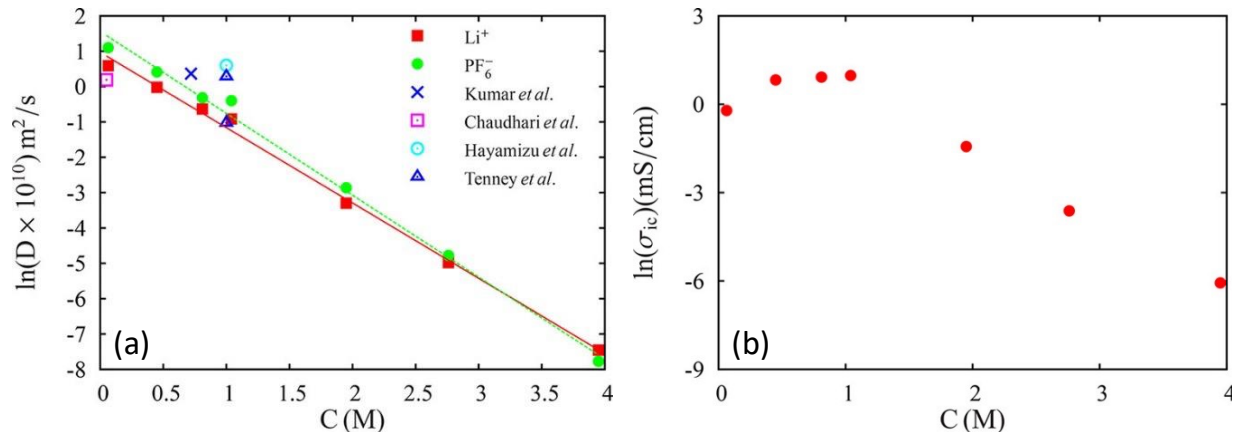


ให้เกิดโครงสร้างที่ซับซ้อน มีขนาดใหญ่ และสามารถในการเคลื่อนที่ได้ดี สัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนสังกะสีในระบบ  $Zn(TFSI)_2$  มีค่ามากกว่าระบบของ  $Zn(OTf)_2$  เนื่องจากไอออนสังกะสี  $Zn^{2+}$  กับไตรฟลิไมด์ไอออน  $TFSI^-$  แยกตัวออกจากกันได้ดีในอะซิโตนไตรเรล ส่งผลให้มีการนำไฟฟ้าของไอออนใน  $Zn(TFSI)_2$  สูงกว่า แสดงดังรูป 2.7



รูป 2.7. การนำไฟฟ้าของไอออนของ  $Zn(TFSI)_2$  และ  $Zn(OTf)_2$  (a) ในตัวทำละลายชนิดต่าง ๆ ที่ความเข้มข้น 0.1 M ที่อุณหภูมิ 20°C และ (b) ในตัวทำละลาย AN และ PC ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ (ค่าความคาดเคลื่อนได้จากการทดลองซ้ำที่อุณหภูมิ 20°C) [1]

Ravikumar และคณะ [11] ศึกษาผลของความเข้มข้นที่มีต่อสมบัติการเคลื่อนที่และโครงสร้างการละลายของไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ลิเทียมเฮกซะฟลูออโรโรฟอสเฟต (lithium hexafluorophosphate,  $LiPF_6$ ) ในเอทิลีนคาร์บอเนต (ethylene carbonate, EC) ที่ช่วงความเข้มข้น 0.06 ถึง 4 M โดยใช้การจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลด้วยโปรแกรม LAMMPS ที่อุณหภูมิ 330 K และความดัน 1 atm จากผลการจำลองพบว่าโครงสร้างโมเลกุลของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ขึ้นกับความเข้มข้น ที่ความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์มีค่าน้อย เกลือ  $LiPF_6-EC$  มีรูปแบบคู่อิออนที่ถูกแยกด้วยตัวทำละลาย (solvent-separated ion pairs,SSIP) กล่าวคือ ไอออนลิเทียม  $Li^+$  และเฮกซะฟลูออโรโรฟอสเฟตไอออน  $PF_6^-$  แยกจากกันโดยมีตัวทำละลาย EC ล้อมรอบ เมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้น รูปแบบคู่อิออนที่ถูกแยกด้วยตัวทำละลาย (SSIP) ลดลง และเกิดการรวมกลุ่ม (aggregate) มากขึ้น ส่งผลให้สัมประสิทธิ์การแพร่ของ  $Li^+$  และ  $PF_6^-$  ลดลง โดยการนำไฟฟ้าของไอออนมีค่าสูงสุดที่ความเข้มข้น 1 M การนำไฟฟ้าของไอออนเป็นผลมาจากสัมประสิทธิ์การแพร่ของทั้ง  $Li^+$  และ  $PF_6^-$  แสดงดังรูป 2.8



รูป 2.8. ผลของความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่อ (a) สัมประสิทธิ์การแพร่ของ  $\text{Li}^+$  และ  $\text{PF}_6^-$   
 (b) การนำไฟฟ้าของไอออน [11]

## บทที่ 3

### วิธีดำเนินโครงการวิจัย

โครงการวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์หลักเพื่อศึกษาผลของความเข้มข้นและผลของชนิดไอออนลบต่อการนำไฟฟ้าของสารละลายอิเล็กโทรไลต์สำหรับแบตเตอรี่สังกะสีไอออนฐานน้ำ รวมทั้งวิเคราะห์สมบัติการเคลื่อนที่และโครงสร้างการละลายของไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ด้วยการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล (molecular dynamics simulations) โดยใช้โปรแกรม GROMACS โปรแกรมดังกล่าวถูกติดตั้งและดำเนินการผ่านระบบเครื่องคอมพิวเตอร์ที่มีประสิทธิภาพสูง (high performance computing, HPC) ของศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ (National Electronics and Computer Technology Center, NECTEC)

คณะผู้วิจัยสรุปวิธีดำเนินโครงการวิจัยตามหัวข้อดังต่อไปนี้

#### 3.1. โปรแกรมจำลอง

##### 3.1.1. ระบบเครื่องคอมพิวเตอร์ที่มีประสิทธิภาพสูง (high performance computing, HPC)

ระบบเครื่องคอมพิวเตอร์ที่มีประสิทธิภาพสูงเป็นการทำงานร่วมกันของกลุ่มคอมพิวเตอร์เป็นจำนวนมาก ทำให้สามารถประมวลผลด้วยประสิทธิภาพสูง ทำการคำนวณที่ซับซ้อน จัดการข้อมูลที่มีปริมาณมากและประมวลผลตามคำสั่งในระยะเวลาอันน้อยลง รวมถึงเครื่องคอมพิวเตอร์เหล่านี้มี GPU หรือ Co-processor ที่ช่วยในการประมวลผล ทำให้ประหยัดเวลาในการทำงานมากขึ้น

##### 3.1.2. GROMACS package, version 5.0.4

GROningen MACHine for Chemical Simulations (GROMACS) เป็นโปรแกรมสำหรับการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลที่ทำงานด้วยชุดคำสั่ง GROMACS สนับสนุนรูปแบบการจำลอง force field อย่างหลากหลาย สามารถจำลองระบบที่ประกอบด้วยโมเลกุลจำนวนมากได้ อีกทั้งยังประมวลผลเป็นตำแหน่งของอนุภาคซึ่งสามารถนำไปอธิบายลักษณะการเคลื่อนที่ของอะตอม ณ เวลาใด ๆ ได้ โดย GROMACS ติดตั้งอยู่ในระบบเครื่องคอมพิวเตอร์ที่มีประสิทธิภาพสูงของศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ

### 3.1.3. PuTTY

โปรแกรม Telnet ใช้ส่งชุดคำสั่งแบบ command line จากเครื่องคอมพิวเตอร์หรือแล็ปท็อปทั่วไปไปยังเครื่องคอมพิวเตอร์ระยะไกล เพื่อประมวลผลโดยเครื่องคอมพิวเตอร์ระยะไกล โดยโปรแกรมนี้ใช้สำหรับส่งชุดคำสั่งการทำงานจากคอมพิวเตอร์ของผู้วิจัยไปยังระบบเครื่องคอมพิวเตอร์ที่มีประสิทธิภาพสูงของศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ

### 3.1.4. WinSCP

โปรแกรม FTP หรือ SFTP SCP ใช้เชื่อมต่อข้อมูล สามารถใช้รับส่งไฟล์ระหว่างเครื่องคอมพิวเตอร์หรือแล็ปท็อปทั่วไปกับเครื่องคอมพิวเตอร์ระยะไกล ใช้ทำงานร่วมกับโปรแกรม PuTTY โดยโปรแกรมนี้ใช้สำหรับรับส่งข้อมูลระหว่างคอมพิวเตอร์ของผู้วิจัยกับระบบเครื่องคอมพิวเตอร์ที่มีประสิทธิภาพสูงของศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ

### 3.1.5. EditPad Lite 8

โปรแกรมที่ใช้แก้ไขข้อความที่มีประสิทธิภาพสูง สามารถอ่านและจัดการข้อมูลที่มีปริมาณมากและใช้งานกับไฟล์ได้หลากหลายประเภท โดยโปรแกรมนี้นำมาใช้สำหรับเตรียม Input files และอ่านข้อมูล Output files

### 3.1.6. Visual Molecular Dynamics, VMD version 1.9.3

โปรแกรมที่ใช้แสดงภาพนิ่ง/ภาพเคลื่อนไหวของโมเลกุลในระบบจำลอง

## 3.2. ระบบจำลอง


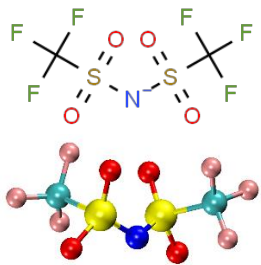
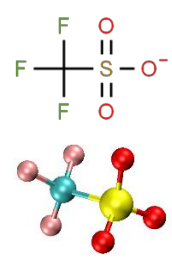

### 3.2.1. องค์ประกอบในระบบจำลอง

**ตาราง 3.1** แสดงองค์ประกอบในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ซิงค์ไตรฟลิไมด์ (zinc triflimide หรือ zinc di[bis(trifluoromethylsulfonyl)imide], Zn(TFSI)<sub>2</sub>) และซิงค์ไตรเฟรต (zinc triflate หรือ zinc trifluoromethanesulfonate, Zn(OTf)<sub>2</sub>) โดยไอออนสังกะสี Zn<sup>2+</sup> และไอออนลบ TFSI<sup>-</sup> หรือไอออนลบ OTf<sup>-</sup> จะละลายอยู่ในตัวทำละลายฐานน้ำ

### 3.2.2. ระบบการจำลองสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ศึกษา

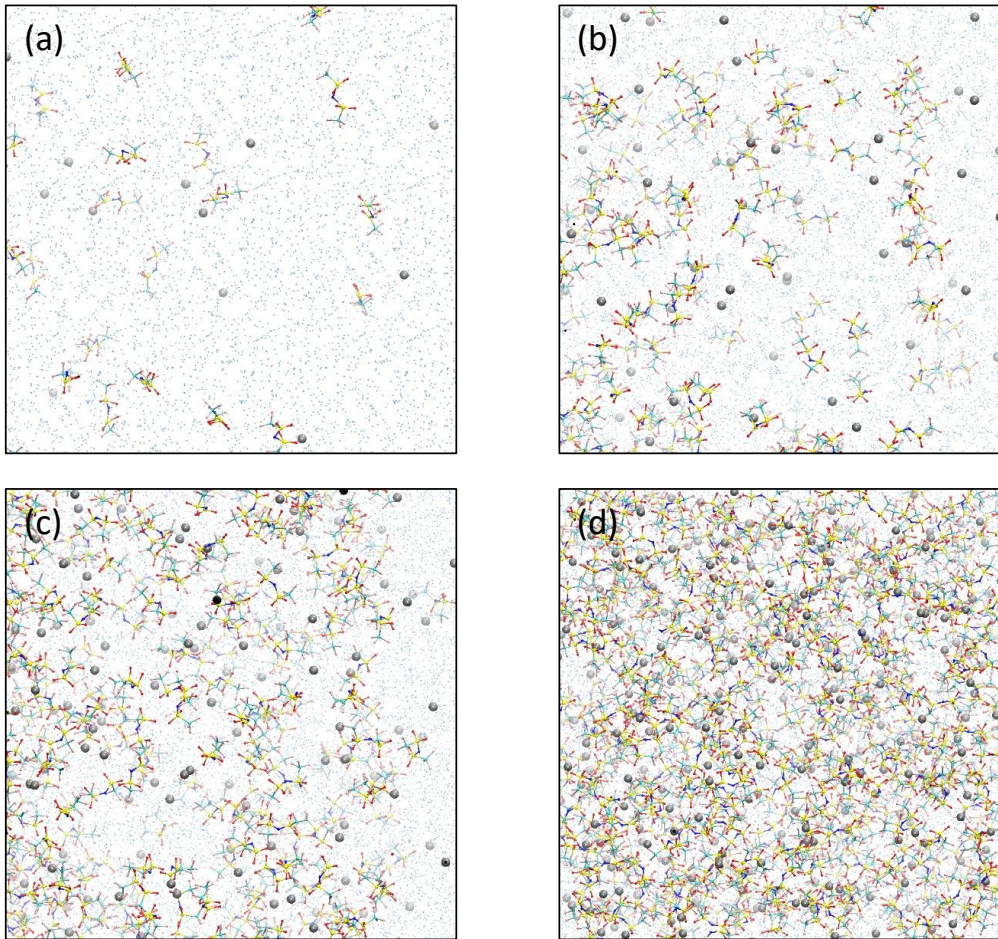
ตาราง 3.2 แสดงระบบการจำลองและจำนวนโมเลกุลในแต่ละระบบ ระบบที่ 1 ถึง 4 คือสารละลายอิเล็กโทรไลต์  $Zn(TFSI)_2$  ที่ความเข้มข้น 0.1, 0.5, 1 และ 2 M ตามลำดับ และระบบที่ 5 คือสารละลายอิเล็กโทรไลต์  $Zn(OTf)_2$  ที่ความเข้มข้น 1 M การสร้างระบบจำลองเริ่มจากสร้างชุดข้อมูลที่ระบุตำแหน่งของไอออนสังกะสีและไอออนลบ จากนั้นใช้ชุดคำสั่งเพื่อเพิ่มจำนวนโมเลกุลของไอออนสังกะสีและไอออนลบตามจำนวนโมเลกุลที่ระบุในตาราง 3.2 และใช้ชุดคำสั่งเพื่อเติมโมเลกุลน้ำจนกระทั่งเต็มกล่องระบบจำลอง ขนาด  $6 \times 6 \times 6 \text{ nm}^3$  สุดท้ายจะได้ระบบจำลองเริ่มต้น ดังรูป 3.1 และ รูป 3.2

ตาราง 3.1. องค์ประกอบของสารละลายอิเล็กโทรไลต์

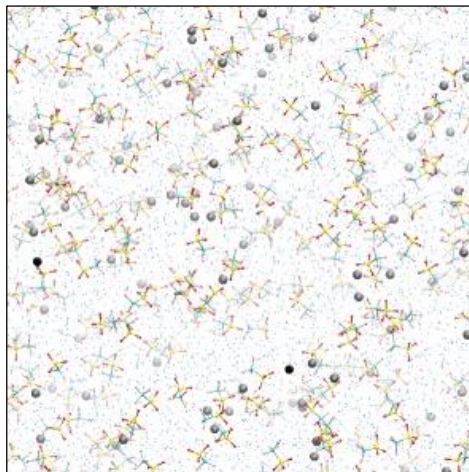
สารละลายอิเล็กโทรไลต์		$Zn(TFSI)_2$	$Zn(OTf)_2$
ตัวถูกละลาย	ไอออนบวก	ไอออนสังกะสี $Zn^{2+}$ 	
	ไอออนลบ	ไอออนลบไตรฟลิไมด์ $TFSI^-$ 	ไอออนลบไตรเฟรต $OTf^-$ 
ตัวทำละลาย		น้ำ 	

ตาราง 3.2. ระบบการจำลองต่าง ๆ ที่ศึกษา

ระบบที่	สารละลายอิเล็กโทรไลต์	ความเข้มข้น (M)	จำนวนโมเลกุล (โมเลกุล)		
			$Zn^{2+}$	$TFSI^- / OTf^-$	น้ำ
1	$Zn(TFSI)_2$	0.1	13	26	6863
2		0.5	65	130	5987
3		1	130	260	5959
4		2	260	520	4485
5	$Zn(OTf)_2$	1	130	260	6509



รูป 3.1. ระบบจำลองของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำ  $Zn(TFSI)_2$  ที่ความเข้มข้น  
(a) 0.1 M (b) 0.5 M (c) 1 M และ (d) 2 M



รูป 3.2. ระบบจำลองของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำ  $Zn(OTf)_2$  ที่ความเข้มข้น 1 M

### 3.3. ข้อมูลการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล

ระบบของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำ  $Zn(TFSI)_2$  ที่ความเข้มข้น 0.1, 0.5, 1 และ 2 M และสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำ  $Zn(OTf)_2$  ที่ความเข้มข้น 1 M ถูกจำลองด้วยโปรแกรม GROMACS ในกล่องขนาด  $6 \times 6 \times 6 \text{ nm}^3$  ที่มีขอบเขตไม่จำกัด (periodic boundary condition) ในทิศทาง XYZ ก่อนการดำเนินไปของการจำลอง ระบบจะถูกจำลองเพื่อลดพลังงานของระบบให้ต่ำที่สุด (energy minimization) จากนั้นระบบถูกจำลองให้อยู่ในภาวะอุณหภูมิและความดันมาตรฐาน เพื่อที่จะได้ความหนาแน่นของสารละลายที่แท้จริง เป็นเวลา 1 ns ภายใต้เงื่อนไขอุณหภูมิและความดันคงที่ (isothermal-isobaric ensemble, NPT) ที่อุณหภูมิ 298 K ความดัน 1 bar โดยใช้วิธี Berendsen thermostat ด้วยเวลาคงที่ 0.1 ps เพื่อควบคุมอุณหภูมิ และ Parrinello-Rahman barostat รูปแบบ isotropic ด้วยเวลาคงที่ 2 ps เพื่อควบคุมความดัน จากนั้นการเพิ่มอุณหภูมิของระบบและจำลองการเคลื่อนที่เป็นเวลา 1 ns ภายใต้เงื่อนไขอุณหภูมิและปริมาตรคงที่ (canonical ensemble, NVT) ที่อุณหภูมิ 500 K โดยใช้วิธี Nose-Hoover thermostat ด้วยเวลาคงที่ 0.1 ps เพื่อควบคุมอุณหภูมิ และรูปแบบ semiisotropic ด้วยเวลาคงที่ 0.5 ps เพื่อควบคุมปริมาตร การเพิ่มอุณหภูมินั้นใช้การจัดการลดอุณหภูมิและการจัดเรียงโมเลกุลจากการจำลองระบบในขั้นเริ่มต้น จากนั้นทำการลดอุณหภูมิและจำลองการเคลื่อนที่ที่ 298 K ด้วย time step เท่ากับ 0.001 ps เป็นเวลา 4 ns จนกระทั่งระบบจำลองเข้าสู่สมดุล การคำนวณสมบัติต่าง ๆ จากการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลอ้างอิงที่อุณหภูมิ 298 K และความดัน 1 bar โครงการวิจัยนี้ใช้ cutoff-scheme ด้วยวิธี Verlet ในการทำนายตำแหน่งของอนุภาคจากตำแหน่งและความเร็วของอนุภาคที่เวลา  $t$  และตำแหน่งของอนุภาคที่เวลา  $(t-\Delta t)$  หลักการแรงดึงดูดเลนาร์ด-โจนส์ (Lenard-Jones interaction) และแรงคูลอมบ์ (Coulomb interaction) สำหรับพิจารณาแรงแวนเดอร์วาลส์ระหว่างอะตอมกลางกับอนุภาคใกล้เคียงที่มีนัยสำคัญ ด้วยวิธี cut-off ที่ระยะ 10 Å โครงการวิจัยนี้ใช้หลักการในการคำนวณแรงไฟฟ้าสถิตหรือแรงผลักระหว่างประจุ (electrostatic interaction) ด้วยวิธี Particle-Mesh-Ewald (PME) ด้วยความละเอียดที่  $10^{-5}$

### 3.4. Input files ที่ใช้

#### 3.4.1. Initial configuration (init.gro)

เป็นข้อมูลโครงสร้างของอนุภาคในระบบ ซึ่งระบุในระนาบแกน XYZ ในโครงการวิจัยนี้จัดเตรียม init.gro จากชุดคำสั่ง `gmx_mpi insert-molecules` และ `gmx_mpi solvate`

### 3.4.2. Index file (index.ndx)

เป็นข้อมูลการจัดกลุ่มอนุภาคทั้งหมดในระบบจากชุดข้อมูล init.gro ไฟล์ index.ndx เตรียมโดยใช้ชุดคำสั่ง make\_ndx\_mpi

### 3.4.3. Force field (topol.top)

เป็นข้อมูลอันตรกิริยาในการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล ประกอบด้วยแรงกระทำที่เกี่ยวข้องกับพันธะ (bonded interactions) และแรงกระทำที่ไม่เกี่ยวข้องกับพันธะ (non-bonded interactions) ไฟล์ force field ที่ใช้ในโครงการวิจัยนี้ประกอบด้วย (1) ffbonded.itp (2) Zn.itp และ (3) spce.itp ซึ่งสัมพันธ์กับประจุและพันธะภายในไอออนลบ ไอออนบวก โมเลกุลน้ำ ตามลำดับ และ (4) ffnonbonded.itp ซึ่งสัมพันธ์กับแรงระหว่างโมเลกุลที่ยึดเหนี่ยวกันด้วยแรงอ่อน ๆ หรือ แรงแวนเดอร์วาลส์ การเลือก force field ที่เหมาะสมมีความสำคัญอย่างยิ่งต่อการทำให้ระบบการจำลองมีความน่าเชื่อถือและแม่นยำ ในโครงการวิจัยนี้ใช้แบบจำลองอันตรกิริยา orthogonal partial least squares all-atom (OPLS-AA) สำหรับไอออนลบ TFSI<sup>-</sup> และไอออนลบ OTf<sup>-</sup> ซึ่งนำเสนอโดย Lopes และ Padua [18] การใช้ OPLS-AA นั้นเหมาะกับอันตรกิริยาชนิด extended simple point charge model (SPC/E) ของโมเลกุลน้ำ ผู้วิจัยได้ตรวจสอบความน่าเชื่อถือของ force field ของโมเลกุลน้ำ โดยเปรียบเทียบกราฟความสัมพันธ์ระหว่างการแจกแจงเชิงรัศมี (radial distribution function, RDF) ระหว่างอะตอมของออกซิเจน (O(water)-O(water)) กับระยะรัศมี พบว่าผลการจำลองสอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้าที่ถูกวิเคราะห์โดย Mark และ Nilsson [19]

### 3.4.4. Input parameter (input.mdp)

เป็นพารามิเตอร์หรือตัวแปรที่ใช้จำลอง ในการเคลื่อนที่ของโมเลกุลนั้นใช้ทฤษฎี leap frog ซึ่งเป็นฟังก์ชันเพื่อใช้อินทิเกรตสมการการเคลื่อนที่ ในกระบวนการการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลแต่ละขั้นตอนมีการควบคุมภาวะของระบบต่างกัน ซึ่งกำหนดพารามิเตอร์ตามเงื่อนไขของ Langevin dynamics และทฤษฎี weak coupling โดยสรุปในตาราง 3.3



ตาราง 3.3. พารามิเตอร์ที่ใช้ใน input.mdp

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

#### 3.4.5. Script file (script.sh)

เป็นการระบุตำแหน่งชุดข้อมูลและชุดคำสั่งให้ระบบเครื่องคอมพิวเตอร์ที่มีประสิทธิภาพสูงประมวลผล

### 3.5. ขั้นตอนการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล

- 3.5.1. เตรียม Input files ได้แก่ โครงสร้างเริ่มต้น (init.gro) กลุ่มของโมเลกุล (index.ndx) อันตรกิริยา หรือ force field (topol.top) ตัวแปรป้อนเข้า (input.mdp) และชุดคำสั่งการทำงานของระบบเครื่องคอมพิวเตอร์ที่มีประสิทธิภาพสูง (script.sh)
- 3.5.2. ใช้คำสั่ง qsub เพื่อส่งระบบจำลองที่ต้องการศึกษาไปยังเครื่องคอมพิวเตอร์ที่มีประสิทธิภาพสูง และตรวจสอบสถานะของการดำเนินไปของระบบจำลองโดยใช้คำสั่ง qstat
- 3.5.3. เมื่อระบบคอมพิวเตอร์ที่มีประสิทธิภาพสูงประมวลผลระบบจำลองเสร็จจะได้ output files เช่น โครงสร้างสุดท้าย (final.gro) ตำแหน่งอนุภาคในแต่ละ step time (trajectory.xtc) พลังงานที่เกี่ยวข้อง (init.ener.edr) เป็นต้น

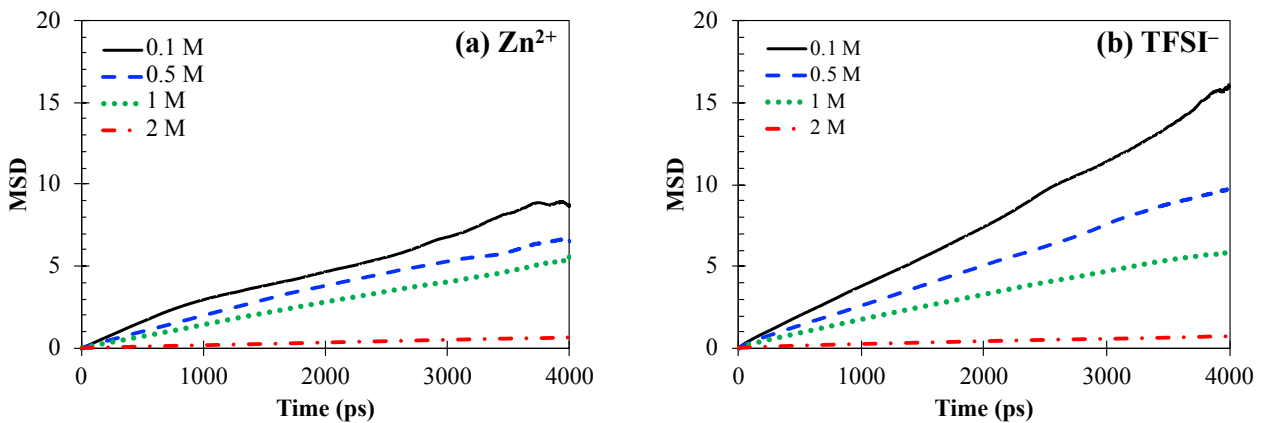
- 3.5.4. ตรวจสอบ output files ก่อนที่จะจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลในช่วงเวลาถัดไป โดยเปิด final.gro และ trajectory.xtc ด้วยโปรแกรม Visual Molecular Dynamics (VMD) เพื่อตรวจสอบโครงสร้างและการเคลื่อนที่ของโมเลกุลเบื้องต้น
- 3.5.5. ตรวจสอบคุณสมบัติของระบบว่าไม่เปลี่ยนแปลงตามเวลาหรืออาจเรียกได้ว่าระบบเข้าสู่ภาวะสมดุล โดยคำนวณการแจกแจงเชิงรัศมี (radial distribution function, RDF) ด้วยชุดคำสั่ง gmx\_mpi rdf
- 3.5.6. วิเคราะห์ผลการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลจาก output files ของระบบที่เข้าสู่ภาวะสมดุลแล้ว โดยคำนวณโครงสร้างการละลายของไอออนและคำนวณสมบัติการเคลื่อนที่ ได้แก่ การหาค่าเฉลี่ยกำลังสองของระยะทางการเคลื่อนที่ (mean square displacement, MSD) และสัมประสิทธิ์การแพร่ (diffusion coefficient) ด้วยชุดคำสั่ง g\_msd\_mpi

เมื่อคำนวณการแจกแจงเชิงรัศมีและเปรียบเทียบจากการเคลื่อนที่ของไอออนทุก ๆ 1 ns พบว่าในทุก ระบบจำลองของช่วงเวลา 2-3 ns และ 3-4 ns การแจกแจงเชิงรัศมีค่าเท่ากัน การวิเคราะห์การล้อมรอบตัวถูกละลายด้วยตัวทำละลายและการรวมกลุ่มของไอออนจึงใช้ข้อมูลการจำลองที่ 3-4 ns ส่วนค่าเฉลี่ยกำลังสองของระยะทางการเคลื่อนที่ สัมประสิทธิ์การแพร่ และการนำไฟฟ้าของไอออน ใช้ข้อมูลจากการจำลองในระยะเวลา ตั้งแต่เริ่มต้นถึง 4 ns

## บทที่ 4

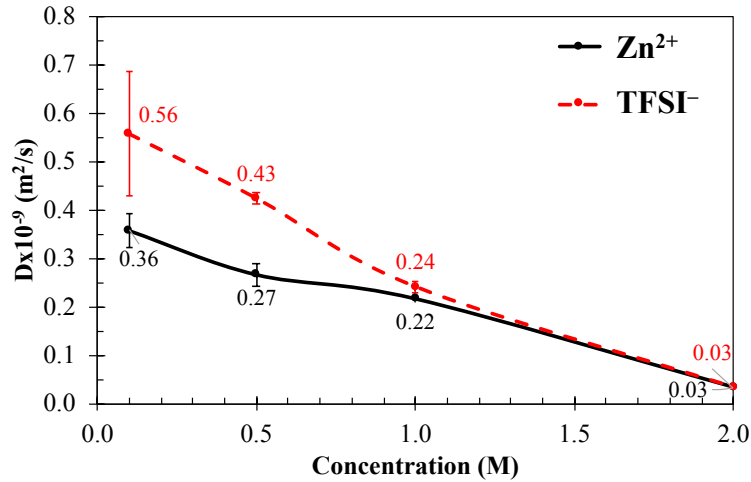
### ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล

#### 4.1. ผลของความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $Zn(TFSI)_2$ ต่อสมบัติการเคลื่อนที่และโครงสร้างการละลายของไอออน



รูป 4.1. ค่าเฉลี่ยกำลังสองของระยะทางการเคลื่อนที่ (mean square displacement: MSD) ของ (a) ไอออนสังกะสี  $Zn^{2+}$  และ (b) ไอออนลบ  $TFSI^-$  ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์  $Zn(TFSI)_2$  ที่ความเข้มข้น 0.1 M (เส้นทึบ-สีดำ), 0.5 M (เส้นประ-สีน้ำเงิน), 1 M (เส้นจุด-สีเขียว) และ 2 M (เส้นประผสมจุด-สีแดง)

รูป 4.1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าเฉลี่ยกำลังสองของระยะทางการเคลื่อนที่กับเวลาของไอออนสังกะสี  $Zn^{2+}$  และไอออนลบ  $TFSI^-$  ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำ  $Zn(TFSI)_2$  ที่ความเข้มข้น 0.1, 0.5, 1 และ 2 M จากการจำลองพบว่าไอออนสังกะสี  $Zn^{2+}$  และไอออนลบ  $TFSI^-$  เคลื่อนที่โดยมีการกระจายตัวสม่ำเสมอ (การแพร่) ในช่วงเวลาเริ่มต้น  $\sim 1$  ns (1000 ps) ถึง  $\sim 3.5$  ns (3500 ps) ที่ทุก ๆ ความเข้มข้น สัมประสิทธิ์การแพร่สามารถคำนวณจากความสัมพันธ์ของ Einstein โดยนำกราฟระหว่างค่าเฉลี่ยกำลังสองของระยะทางการเคลื่อนที่กับเวลาในช่วงที่เป็นเส้นตรง (1000 ถึง 3500 ps) ไปหาความชันแล้วหารด้วย 6 ดังสมการ 2.8 สัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนลบ  $TFSI^-$  คำนวณจากจุดศูนย์กลางมวล (center of mass, COM)



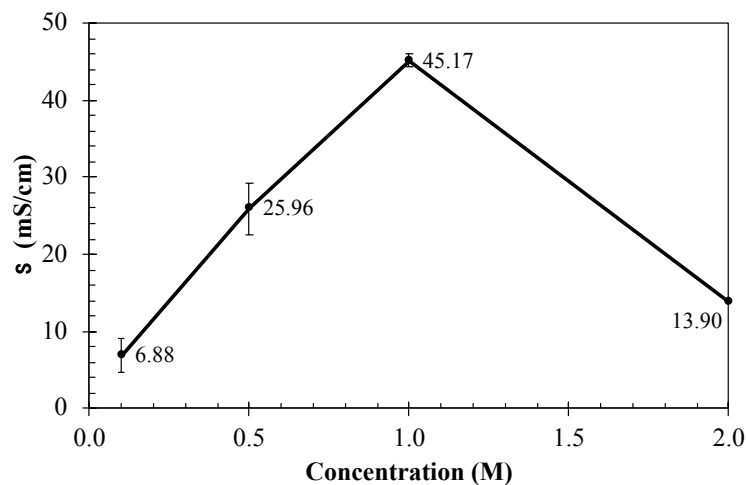
**รูป 4.2.** สัมประสิทธิ์การแพร่ (diffusion coefficient:  $D$ ) ของไอออนสังกะสี  $Zn^{2+}$  และไอออนลบ  $TFSI^-$  ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ สัมประสิทธิ์การแพร่แสดงในหน่วย ( $\times 10^{-9}$ )  $m^2/s$  แถบความคลาดเคลื่อน (error bars) แสดงการจำลองระบบหลายครั้ง เส้นทึบ-สีดำแทนไอออนสังกะสี  $Zn^{2+}$  และเส้นประ-สีแดงแทนไอออนลบ  $TFSI^-$

**รูป 4.2** แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์  $Zn(TFSI)_2$  กับสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนสังกะสี  $Zn^{2+}$  และไอออนลบ  $TFSI^-$  จากรูป 4.2 พบว่าเมื่อความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์  $Zn(TFSI)_2$  เพิ่มขึ้น ผลการจำลองที่ได้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Ravikumar B. และคณะ [11] สัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนทั้งสองชนิดมีค่าลดลงซึ่งเป็นไปตามสมมติฐาน เนื่องจากความเข้มข้นที่เพิ่มขึ้นทำให้ความหนืดของสารละลาย (viscosity) เพิ่มขึ้น ไอออนในระบบจึงเคลื่อนที่ได้ช้า นอกจากนี้ที่ความเข้มข้นสูง ๆ อาจมีการเกิดโครงสร้างของคู่อิออนที่ซับซ้อน เช่น โครงสร้างแบบคู่อิออนที่ติดกัน หรือการรวมกลุ่มระหว่างไอออนสังกะสี ส่งผลให้ไอออนเคลื่อนที่หรือแพร่ได้ช้า

ผลต่างระหว่างสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนสังกะสี  $Zn^{2+}$  กับไอออนลบ  $TFSI^-$  มีค่าสูงสุดที่ความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์  $Zn(TFSI)_2$  มีค่าเท่ากับ 0.1 M เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ  $Zn(TFSI)_2$  ผลต่างระหว่างสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนสังกะสี  $Zn^{2+}$  กับไอออนลบ  $TFSI^-$  มีแนวโน้มลดลง ที่ความเข้มข้น 2 M สัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนสังกะสี  $Zn^{2+}$  และไอออนลบ  $TFSI^-$  มีค่าเท่ากัน แสดงให้เห็นว่าไอออนทั้งสองชนิดอาจแพร่ไปด้วยกัน หรือเกิดโครงสร้างแบบคู่อิออนที่ติดกัน ที่ความเข้มข้นสูงสุด 2 M นี้ โครงสร้างการละลายชั้นแรก (first solvation shell) ของไอออนสังกะสี  $Zn^{2+}$  มีจำนวนโมเลกุลของน้ำที่ล้อมรอบลดลง (อธิบายในหัวข้อถัดไป) สำหรับที่ความเข้มข้นต่ำ/ปานกลาง ไอออนสังกะสี  $Zn^{2+}$  มีแนวโน้มเคลื่อนที่ได้ช้ากว่าไอออนลบ

TFSI<sup>-</sup> เนื่องจากไอออนสังกะสี Zn<sup>2+</sup> ถูกล้อมรอบด้วยโมเลกุลน้ำจำนวนมาก ทำให้เกิดกลุ่มโครงสร้างที่มีขนาดใหญ่กว่าไอออนลบ TFSI<sup>-</sup> (อธิบายในหัวข้อถัดไป)

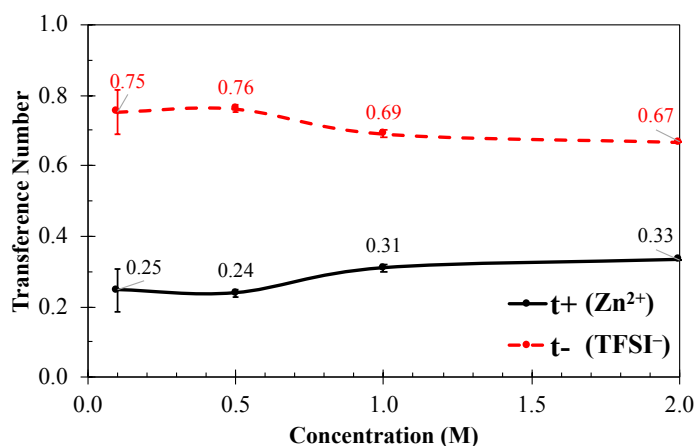
การคำนวณสัมประสิทธิ์การแพร่ข้างต้นสามารถใช้อธิบายพฤติกรรมเคลื่อนที่ของไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำ อย่างไรก็ตามสัมประสิทธิ์การแพร่เพียงอย่างเดียวไม่สามารถอธิบายผลของความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ Zn(TFSI)<sub>2</sub> ต่อการถ่ายโอนประจุได้ การถ่ายโอนประจุนั้นส่งผลต่ออัตราการอัด/คายประจุ (charge/discharge) และการทำงานของแบตเตอรี่ [11] ฉะนั้นจึงจำเป็นต้องคำนวณการนำไฟฟ้าของไอออน (ionic conductivity) และเลขทรานสเฟอเรนซ์ของไอออน (transference number) เพื่อใช้ประกอบการอธิบายการถ่ายโอนประจูดังกล่าว



**รูป 4.3.** การนำไฟฟ้าของไอออน (ionic conductivity:  $\sigma$ ) ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ Zn(TFSI)<sub>2</sub> ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ การนำไฟฟ้าของไอออนแสดงในหน่วย mS/cm แถบความคลาดเคลื่อน (error bars) แสดงการจำลองระบบหลายครั้ง

**รูป 4.3** แสดงผลของความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ Zn(TFSI)<sub>2</sub> ต่อการนำไฟฟ้าของไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำ Zn(TFSI)<sub>2</sub> เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ Zn(TFSI)<sub>2</sub> การนำไฟฟ้าของไอออนมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น จนถึงความเข้มข้น 1 M หลังจากนั้นการนำไฟฟ้าของไอออนลดลง สำหรับระบบการจำลองทั้งหมดที่ศึกษาพบว่าสารละลายอิเล็กโทรไลต์ Zn(TFSI)<sub>2</sub> ให้การนำไฟฟ้าของไอออนสูงสุดที่ความเข้มข้น 1 M โดยมีค่าเท่ากับ 45.17 mS/cm

เลขทรานสเฟอร์เรนซ์ของไอออนสามารถใช้อธิบายการเคลื่อนที่ของไอออน ซึ่งพิจารณาโดยเปรียบเทียบกับ การเคลื่อนที่ของไอออนชนิดอื่นในระบบ เลขทรานสเฟอร์เรนซ์ของไอออนคำนวณจากสัมประสิทธิ์การแพร่ของทั้ง ไอออนสังกะสี  $Zn^{2+}$  และไอออนลบ  $TFSI^-$  รูป 4.4 แสดงเลขทรานสเฟอร์เรนซ์ของไอออนสังกะสี  $Zn^{2+}$  (หรือ  $t^+$ ) และไอออนลบ  $TFSI^-$  (หรือ  $t^-$ ) ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์  $Zn(TFSI)_2$  ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ โดยเลขทรานสเฟอร์เรนซ์ของไอออนสังกะสี  $Zn^{2+}$  มีค่าอยู่ในช่วง 0.20–0.35 ส่วนเลขทรานสเฟอร์เรนซ์ของไอออนลบ  $TFSI^-$  มีค่าอยู่ในช่วง 0.65–0.75 จากผลการคำนวณแสดงให้เห็นว่าความเข้มข้นส่งผลต่อเลขทรานสเฟอร์เรนซ์ของไอออนเพียง เล็กน้อย

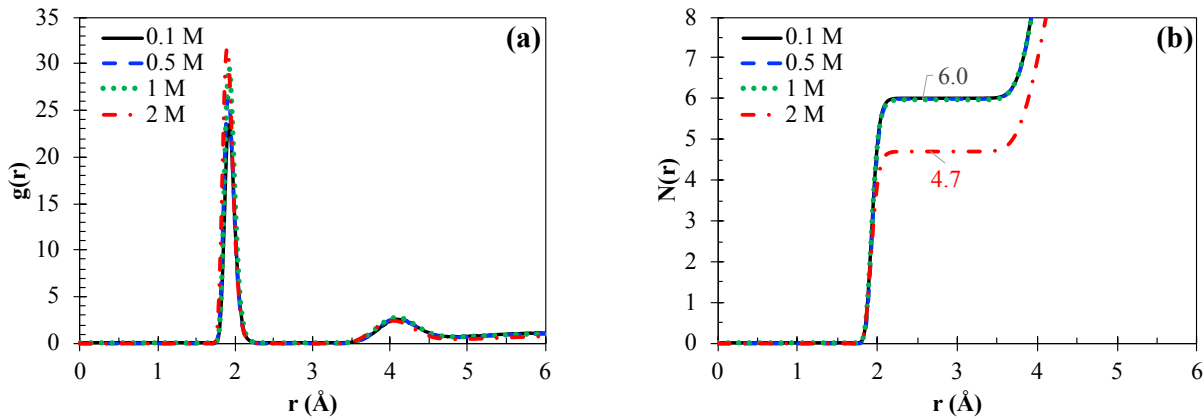


รูป 4.4. เลขทรานสเฟอร์เรนซ์ (transference number) ของไอออนสังกะสี  $Zn^{2+}$  (หรือ  $t^+$ ) และไอออนลบ  $TFSI^-$  (หรือ  $t^-$ ) ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ แถบความคลาดเคลื่อน (error bars) แสดงการจำลองระบบหลายครั้ง เส้นทึบ-สีดำแทนไอออนสังกะสี  $Zn^{2+}$  และเส้นประ-สีแดงแทนไอออนลบ  $TFSI^-$

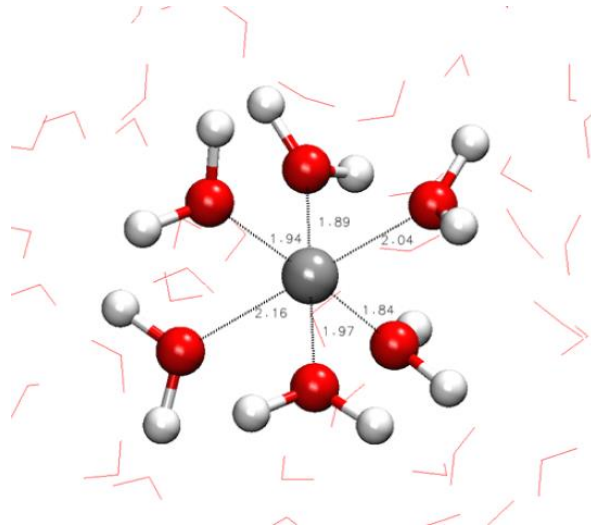
เกลือสังกะสี  $Zn(TFSI)_2$  แตกตัวเป็นไอออนสังกะสี  $Zn^{2+}$  และไอออนลบ  $TFSI^-$  ในตัวทำละลายฐานน้ำ ไอออนทั้งสองถูกล้อมรอบด้วยโมเลกุลน้ำ รูป 4.5 (a) แสดงผลการคำนวณ RDF ของ  $Zn^{2+}$ -O(water) ซึ่งอธิบาย การจัดเรียงตัวของโมเลกุลในสารละลายอิเล็กโทรไลต์  $Zn(TFSI)_2$  จาก RDF ที่ได้พบว่าความเข้มข้นของ สารละลายอิเล็กโทรไลต์  $Zn(TFSI)_2$  ไม่ส่งผลต่อระยะระหว่างไอออนสังกะสี  $Zn^{2+}$  กับโมเลกุลน้ำ โดยตำแหน่ง สูงสุดแรกอยู่ที่  $\sim 2$  Å กล่าวคือ โมเลกุลน้ำที่ล้อมรอบไอออนสังกะสี  $Zn^{2+}$  ใน first solvation shell อยู่ที่ระยะ 2 Å การปรากฏจุดยอดสูงสุดและตกกลับลงจุดต่ำสุดของกราฟบ่งชี้ว่าโมเลกุลน้ำล้อมรอบไอออนสังกะสี  $Zn^{2+}$  อย่างมี

เสถียรภาพ ตำแหน่งสูงสุดถัดไปพบที่ระยะ  $\sim 4 \text{ \AA}$  ซึ่งสัมพันธ์กับโครงสร้างการละลายในชั้นที่สอง (second solvation shell) ของโมเลกุลน้ำที่ล้อมรอบไอออนสังกะสี  $\text{Zn}^{2+}$

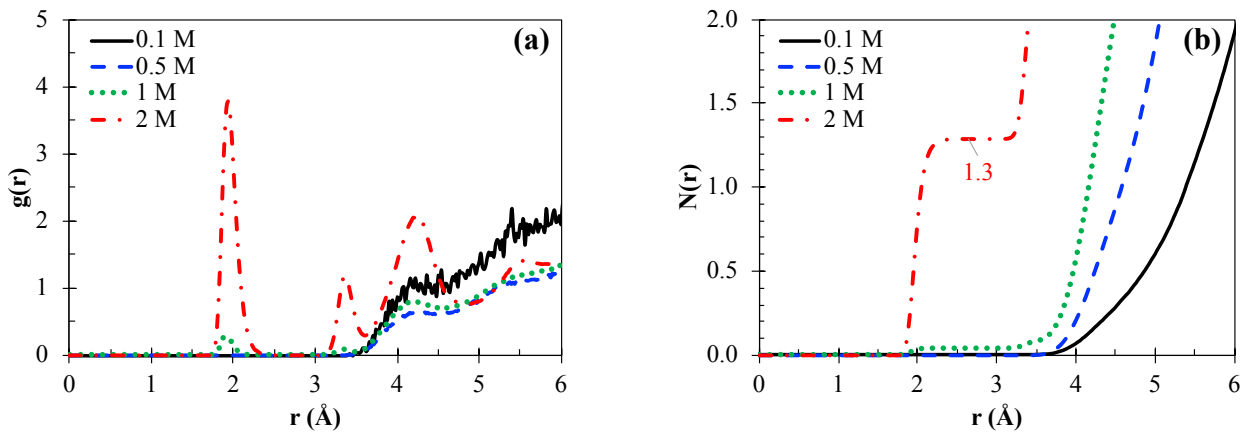
**รูป 4.5 (b)** แสดงผลการคำนวณเลขโคออร์ดิเนชัน:  $N(r)$  ระหว่างไอออนสังกะสี  $\text{Zn}^{2+}$  กับอะตอมออกซิเจนของโมเลกุลน้ำ ( $\text{O}(\text{water})$ ) ที่ความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่าง ๆ ที่ความเข้มข้นต่ำ/ปานกลาง (ได้แก่ 0.1, 0.5 และ 1 M) เลขโคออร์ดิเนชันของ  $\text{Zn}^{2+}-\text{O}(\text{water})$  เท่ากับ 6 กล่าวคือ ใน first solvation shell ของไอออนสังกะสี  $\text{Zn}^{2+}$  ประกอบด้วยโมเลกุลน้ำ จำนวน 6 โมเลกุล (**รูป 4.6**) ที่ความเข้มข้น 2 M เลขโคออร์ดิเนชันมีค่าลดลง โดยมีค่าประมาณ 5 โมเลกุล ทั้งนี้เนื่องจากจำนวนโมเลกุลไอออนสังกะสี  $\text{Zn}^{2+}$  และไอออนลบ  $\text{TFSI}^-$  เพิ่มขึ้น ทำให้โมเลกุลน้ำไม่เพียงพอต่อการสร้าง first solvation shell ในลักษณะเดียวกับที่ความเข้มข้นที่ต่ำกว่า



**รูป 4.5.** (a) การแจกแจงเชิงรัศมี (radial distribution function: RDF) และ (b) เลขโคออร์ดิเนชัน (coordination number: CN) ระหว่างไอออนสังกะสี  $\text{Zn}^{2+}$  กับอะตอมออกซิเจนของน้ำ ( $\text{Zn}^{2+}-\text{O}(\text{water})$ ) ใน  $\text{Zn}(\text{TFSI})_2$  ที่ความเข้มข้น 0.1 M (เส้นทึบ-สีดำ), 0.5 M (เส้นประ-สีน้ำเงิน), 1 M (เส้นจุด-สีเขียว) และ 2 M (เส้นประผสมจุด-สีแดง)



รูป 4.6. ภาพจำลอง first solvation shell ของไอออนสังกะสี  $Zn^{2+}$  ที่ความเข้มข้น 1 M



รูป 4.7. (a) การแจกแจงเชิงรัศมี (radial distribution function: RDF) และ (b) เลขโคออร์ดิเนชัน (coordination number: CN) ระหว่างไอออนสังกะสีกับไอออนลบ ( $Zn^{2+}-TFSI^-$ ) ใน  $Zn(TFSI)_2$  ที่ความเข้มข้น 0.1 M (เส้นทึบ-สีดำ), 0.5 M (เส้นประ-สีน้ำเงิน), 1 M (เส้นจุด-สีเขียว) และ 2 M (เส้นประผสมจุด-สีแดง)

รูป 4.7 แสดงผลการคำนวณ RDF ของระหว่างไอออนสังกะสี  $Zn^{2+}$  กับไอออนลบ  $TFSI^-$  ในสารละลาย อิเล็กโทรไลต์  $Zn(TFSI)_2$  ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ จากกราฟพบว่าที่ความเข้มข้นต่ำ/ปานกลาง (ได้แก่ 0.1, 0.5 และ 1 M) ไม่ปรากฏจุดยอดในระยะที่น้อยกว่า 4 Å ซึ่งอาจอธิบายได้ว่าไอออนสังกะสี  $Zn^{2+}$  และไอออนลบ  $TFSI^-$  แยกจากกันด้วยการล้อมของโมเลกุลน้ำรอบ ๆ ไอออนสังกะสี  $Zn^{2+}$  เมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้น โดยเฉพาะที่ความเข้มข้น



2 M ตำแหน่งของจุดยอดปรากฏชัดเจนที่ระยะ 2, 3.5 และ 4.5 Å ซึ่งแสดงให้เห็นว่าที่ความเข้มข้น 2 M โครงสร้างการละลายของไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์แตกต่างจากที่ความเข้มข้นต่ำ/ปานกลาง กล่าวคือ ไอออนสังกะสี  $Zn^{2+}$  มีแนวโน้มเกิดอันตรกิริยา (interaction) กับไอออนลบ TFSI<sup>-</sup> ที่แข็งแรง ซึ่งอาจเป็นผลจากไอออนสังกะสี  $Zn^{2+}$  มีจำนวนโมเลกุลน้ำที่ล้อมรอบต่ำกว่า จึงจับกับไอออนลบ TFSI<sup>-</sup> ได้ง่ายกว่า

#### 4.2. สารละลายอิเล็กโทรไลต์ $Zn(TFSI)_2$ และ $Zn(OTf)_2$ ที่ความเข้มข้น 1 M

**ตาราง 4.1.** สัมประสิทธิ์การแพร่ (diffusion coefficient:  $D$ ) การนำไฟฟ้าของไอออน (ionic conductivity:  $\sigma$ ) และเลขทรานสเฟอเรนซ์ของไอออน (transference number) ของไอออนใน  $Zn(TFSI)_2$  และ  $Zn(OTf)_2$  ที่ 1 M

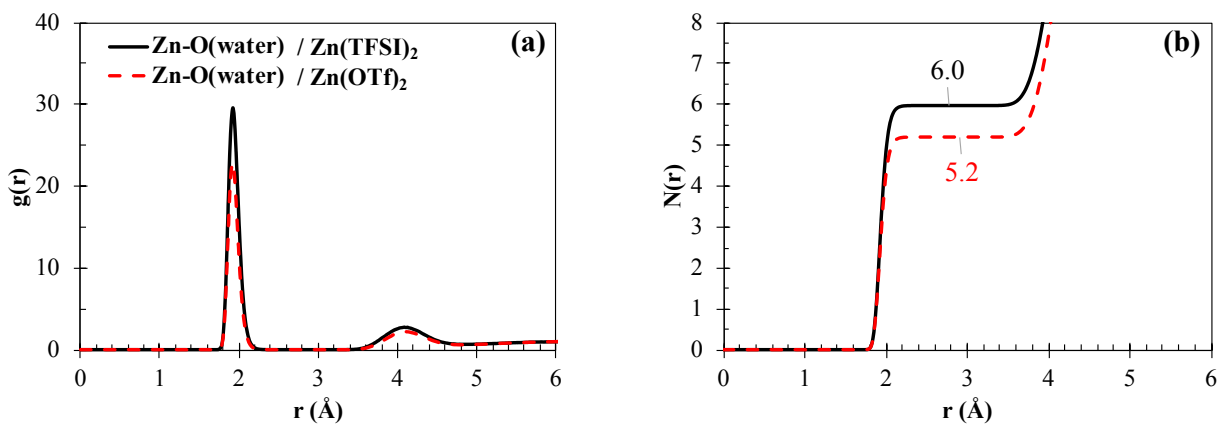
		$Zn(TFSI)_2$	$Zn(OTf)_2$
$D$ ( $\times 10^{-9}$ m <sup>2</sup> /s)	$Zn^{2+}$ ions	0.2167	0.2500
	Anions	0.2333	0.3500
$\sigma$ (mS/cm)		45.7761	49.1414
Transference number	$Zn^{2+}$ ions	0.3170	0.2632
	Anions	0.6830	0.7368

หมายเหตุ: ข้อมูลที่แสดงในตารางที่ 4.1 มาจากการจำลอง 1 ระบบ

**ตาราง 4.1** แสดงสมบัติการเคลื่อนที่ของไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำ  $Zn(TFSI)_2$  และ  $Zn(OTf)_2$  ที่ความเข้มข้น 1 M สมบัติการเคลื่อนที่ของไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่พิจารณา ได้แก่ สัมประสิทธิ์การแพร่ การนำไฟฟ้าของไอออน และเลขทรานสเฟอเรนซ์ของไอออน จากผลการจำลองพบว่าไอออนสังกะสี  $Zn^{2+}$  ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์  $Zn(TFSI)_2$  และสารละลายอิเล็กโทรไลต์  $Zn(OTf)_2$  แพร่ได้ช้ากว่าไอออนลบ TFSI<sup>-</sup> และไอออนลบ OTf<sup>-</sup> เนื่องจากไอออนสังกะสี  $Zn^{2+}$  ถูกล้อมรอบด้วยโมเลกุลน้ำ (อธิบายในหัวข้อถัดไป) เมื่อเปรียบเทียบระหว่างระบบ  $Zn(TFSI)_2$  กับระบบ  $Zn(OTf)_2$  พบว่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนสังกะสี  $Zn^{2+}$  และไอออนลบ TFSI<sup>-</sup> ในระบบ  $Zn(TFSI)_2$  มีค่าน้อยกว่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนสังกะสี  $Zn^{2+}$  และไอออนลบ OTf<sup>-</sup> ในระบบ  $Zn(OTf)_2$  ซึ่งอาจเป็นผลจากไอออนสังกะสี  $Zn^{2+}$  ในระบบ  $Zn(TFSI)_2$  ถูกล้อมรอบด้วยจำนวนโมเลกุลน้ำที่มากกว่า จึงแพร่ได้ช้ากว่า (อธิบายในหัวข้อถัดไป) นอกจากนี้พบว่าลักษณะโครงสร้างโมเลกุลที่มีขนาดใหญ่และมีความเกะกะของไอออนลบ TFSI<sup>-</sup> ส่งผลให้ไอออนลบ TFSI<sup>-</sup> แพร่ได้ช้ากว่าไอออนลบ OTf<sup>-</sup>

สำหรับการนำไฟฟ้าของไอออน พบว่า ระบบ  $\text{Zn}(\text{TFSI})_2$  มีการนำไฟฟ้าของไอออนที่น้อยกว่าระบบ  $\text{Zn}(\text{OTf})_2$  เล็กน้อย ซึ่งสอดคล้องกับการแพร่ที่ช้ากว่าของไอออนสังกะสี  $\text{Zn}^{2+}$  ในระบบ  $\text{Zn}(\text{TFSI})_2$

ในการศึกษาผลของชนิดไอออนลบต่อเลขทรานสเฟอร์เรนซ์ของไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์  $\text{Zn}(\text{TFSI})_2$  และสารละลายอิเล็กโทรไลต์  $\text{Zn}(\text{OTf})_2$  พบว่า เลขทรานสเฟอร์เรนซ์ของไอออนลบ  $\text{TFSI}^-$  และไอออนลบ  $\text{OTf}^-$  มีค่ามากกว่าไอออนสังกะสี  $\text{Zn}^{2+}$  โดยเลขทรานสเฟอร์เรนซ์ของไอออนสังกะสี  $\text{Zn}^{2+}$  ในระบบ  $\text{Zn}(\text{TFSI})_2$  เท่ากับ 0.3170 (มากกว่าระบบ  $\text{Zn}(\text{OTf})_2$  ซึ่งเท่ากับ 0.2632) และเลขทรานสเฟอร์เรนซ์ของไอออนลบ  $\text{TFSI}^-$  เท่ากับ 0.6830 (น้อยกว่าไอออนลบ  $\text{OTf}^-$  ซึ่งเท่ากับ 0.7368) เลขทรานสเฟอร์เรนซ์ของไอออนสังกะสี  $\text{Zn}^{2+}$  ที่มากกว่า 0.3 และเลขทรานสเฟอร์เรนซ์ของไอออนลบ  $\text{TFSI}^-$  ที่น้อยกว่า 0.7 บ่งบอกถึงไอออนสังกะสี  $\text{Zn}^{2+}$  สามารถถ่ายเทกระแสไฟฟ้าในสารละลายอิเล็กโทรไลต์เป็นส่วนใหญ่ และแพร่ได้ดีใกล้เคียงกับไอออนลบ

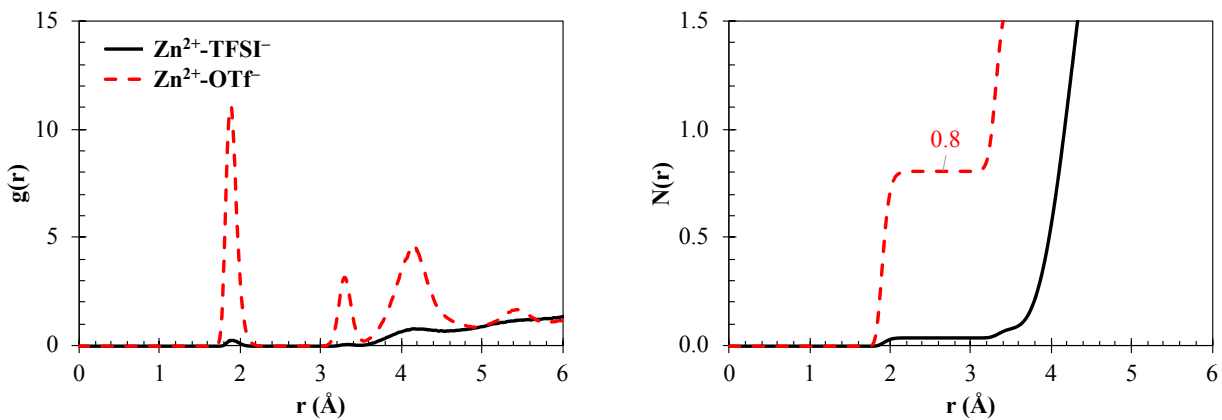


**รูป 4.8.** (a) การแจกแจงเชิงรัศมี (radial distribution function: RDF) และ (b) เลขโคออร์ดิเนชัน (coordination number: CN) ระหว่างไอออนสังกะสี  $\text{Zn}^{2+}$  กับอะตอมออกซิเจนของน้ำ ( $\text{Zn}^{2+}-\text{O}(\text{water})$ ) ใน  $\text{Zn}(\text{TFSI})_2$  และ  $\text{Zn}(\text{OTf})_2$  ที่ความเข้มข้น 1 M เส้นทึบ-สีดำแทนระบบ  $\text{Zn}(\text{TFSI})_2$  และเส้นประ-สีแดงแทนระบบ  $\text{Zn}(\text{OTf})_2$

**รูป 4.8** (a) แสดงผลการคำนวณ RDF ระหว่างสังกะสีไอออน  $\text{Zn}^{2+}$  กับอะตอมออกซิเจนของโมเลกุลน้ำ  $\text{O}(\text{water})$  ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์  $\text{Zn}(\text{TFSI})_2$  และสารละลายอิเล็กโทรไลต์  $\text{Zn}(\text{OTf})_2$  ที่ความเข้มข้น 1 M จาก RDF ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ทั้งสองชนิดพบว่าจุดยอดตำแหน่งแรก ( $\sim 2$  Å) และตำแหน่งที่สอง ( $\sim 4$  Å) ปรากฏที่ตำแหน่งเดียวกัน กล่าวคือ ชนิดไอออนลบไม่ส่งผลต่อระยะระหว่างไอออนสังกะสี  $\text{Zn}^{2+}$  กับโมเลกุลน้ำใน

first solvation shell จากกราฟแสดงให้เห็นว่าจุดยอดของ first solvation shell ในระบบ  $\text{Zn}(\text{TFSI})_2$  สูงกว่าในระบบ  $\text{Zn}(\text{OTf})_2$  เล็กน้อย กล่าวคือ ไอออนสังกะสี  $\text{Zn}^{2+}$  ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์  $\text{Zn}(\text{TFSI})_2$  ถูกล้อมรอบด้วยโมเลกุลน้ำอย่างมีประสิทธิภาพมากกว่าระบบของสารละลายอิเล็กโทรไลต์  $\text{Zn}(\text{OTf})_2$

**รูป 4.8 (b)** แสดงผลของชนิดไอออนลบต่อเลขโคออร์ดิเนชัน:  $N(r)$  จากผลการคำนวณพบว่าใน first solvation shell ไอออนสังกะสี  $\text{Zn}^{2+}$  ของระบบ  $\text{Zn}(\text{TFSI})_2$  ถูกล้อมรอบด้วยโมเลกุลน้ำจำนวน 6 โมเลกุล ซึ่งมากกว่าในระบบ  $\text{Zn}(\text{OTf})_2$  ที่ไอออนสังกะสี  $\text{Zn}^{2+}$  ถูกล้อมรอบด้วยโมเลกุลน้ำ ~5 โมเลกุล ไอออนสังกะสี  $\text{Zn}^{2+}$  ในระบบ  $\text{Zn}(\text{TFSI})_2$  จึงเคลื่อนที่หรือแพร่ได้ช้ากว่าไอออนสังกะสี  $\text{Zn}^{2+}$  ในระบบ  $\text{Zn}(\text{OTf})_2$  จากข้อมูลดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าโครงสร้างการละลายของไอออนขึ้นกับชนิดของไอออนลบ ซึ่งสัมพันธ์กับการเคลื่อนที่ของไอออนสังกะสี  $\text{Zn}^{2+}$  ในระบบ



**รูป 4.9.** (a) การแจกแจงเชิงรัศมี (radial distribution function: RDF) และ (b) เลขโคออร์ดิเนชัน (coordination number: CN) ระหว่างไอออนสังกะสี  $\text{Zn}^{2+}$  กับไอออนลบใน  $\text{Zn}(\text{TFSI})_2$  และ  $\text{Zn}(\text{OTf})_2$  ที่ 1 M เส้นทึบ-สีดำแทนระบบ  $\text{Zn}(\text{TFSI})_2$  และเส้นประ-สีแดงแทนระบบ  $\text{Zn}(\text{OTf})_2$

**รูป 4.9 (a)** แสดง RDF ของ  $\text{Zn}^{2+}-\text{TFSI}^-$  และ RDF ของ  $\text{Zn}^{2+}-\text{OTf}^-$  ที่ความเข้มข้น 1 M จากผลการคำนวณพบว่า RDF ของ  $\text{Zn}^{2+}-\text{TFSI}^-$  ในระบบ  $\text{Zn}(\text{TFSI})_2$  ไม่ปรากฏจุดยอดที่มีนัยสำคัญ ซึ่งแสดงถึงไอออนสังกะสี  $\text{Zn}^{2+}$  ไม่มีอันตรกิริยากับไอออนลบ TFSI<sup>-</sup> กล่าวคือ ไอออนสังกะสี  $\text{Zn}^{2+}$  แยกจากไอออนลบ TFSI<sup>-</sup> ด้วยการล้อมรอบของโมเลกุลน้ำใน first solvation shell ในขณะที่ระบบ  $\text{Zn}(\text{OTf})_2$  ปรากฏจุดยอดของกราฟที่ระยะประมาณ 2, 3.5 และ 4.5 Å ตามลำดับ ซึ่งอาจหมายถึงการรวมกลุ่มระหว่างไอออนสังกะสี  $\text{Zn}^{2+}$  กับไอออนลบ

OTf<sup>-</sup> การเกิดโครงสร้างการรวมกลุ่มของไอออนในระบบ Zn(OTf)<sub>2</sub> นี้อาจไม่ได้ส่งผลต่อการเคลื่อนที่ของไอออนอย่างมีนัยสำคัญ เนื่องจากการนำไฟฟ้าของระบบ Zn(OTf)<sub>2</sub> ยังคงมากกว่าระบบ Zn(TFSI)<sub>2</sub> ซึ่งคู่ไอออน Zn<sup>2+</sup>-TFSI<sup>-</sup> ถูกแยกด้วยโมเลกุลน้ำ

**รูป 4.9 (b)** แสดงเลขโคออร์ดิเนชัน: N(r) ของ Zn<sup>2+</sup>-TFSI<sup>-</sup> และ Zn<sup>2+</sup>-OTf<sup>-</sup> ที่ความเข้มข้น 1 M จากกราฟพบว่าเลขโคออร์ดิเนชันของ Zn<sup>2+</sup>-TFSI<sup>-</sup> มีค่าเข้าใกล้ 0 ส่วนเลขโคออร์ดิเนชันของ Zn<sup>2+</sup>-OTf<sup>-</sup> มีค่าเท่ากับ 0.8 กล่าวคือ จำนวนไอออนลบ TFSI<sup>-</sup> ที่ล้อมรอบไอออนสังกะสี Zn<sup>2+</sup> น้อยกว่าจำนวนไอออนลบ OTf<sup>-</sup> ที่ล้อมรอบไอออนสังกะสี Zn<sup>2+</sup> ข้อมูลนี้แสดงให้เห็นว่าโครงสร้างและความเกาะเกาะของไอออนลบส่งผลต่อการรวมกลุ่มระหว่างไอออนสังกะสี Zn<sup>2+</sup> กับไอออนลบ TFSI<sup>-</sup>

## บทที่ 5

### สรุปผลการวิจัย

โครงการวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาผลของความเข้มข้นและชนิดไอออนลบที่มีต่อสมบัติการเคลื่อนที่ (transport properties) และโครงสร้างการละลาย (solvation structure) ของไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำด้วยการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล (molecular dynamics simulations) เกือบของสังกะสีหรืออิเล็กโทรไลต์ที่ศึกษา ได้แก่ ซิงค์ไตรฟลิไมด์ (zinc (II) triflimide,  $\text{Zn}(\text{TFSI})_2$ ) ที่ความเข้มข้น 0.1, 0.5, 1 และ 2 M และซิงค์ไตรเฟรต (zinc (II) triflate,  $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ ) ที่ความเข้มข้น 1 M

ความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์  $\text{Zn}(\text{TFSI})_2$  ส่งผลต่อการนำพาไอออน เมื่อความเข้มข้นสูงขึ้นสัมประสิทธิ์การแพร่ (diffusivity) ของไอออนสังกะสี  $\text{Zn}^{2+}$  และไอออนลบ  $\text{TFSI}^-$  ลดลง โดยสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนบวกและไอออนลบส่งผลต่อค่าการนำไฟฟ้า (ionic conductivity) และเลขทรานสเฟอเรนซ์ (transference number) ของไอออนในระบบ การนำไฟฟ้าของไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์  $\text{Zn}(\text{TFSI})_2$  มีค่าสูงสุดที่ความเข้มข้น 1 M โครงสร้างการละลายของไอออนขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ โดยที่ความเข้มข้น 2 M จำนวนโมเลกุลน้ำที่ล้อมรอบไอออนสังกะสี  $\text{Zn}^{2+}$  ใน first solvation shell ลดลง ในขณะที่ไอออนสังกะสี  $\text{Zn}^{2+}$  กับไอออนลบ  $\text{TFSI}^-$  เข้าใกล้กันมากขึ้น

ชนิดไอออนลบส่งผลต่อสมบัติการเคลื่อนที่และโครงสร้างการละลายของไอออน จากผลการจำลองพบว่าไอออนสังกะสี  $\text{Zn}^{2+}$  ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์  $\text{Zn}(\text{TFSI})_2$  ที่ความเข้มข้น 1 M ถูกล้อมรอบด้วยโมเลกุลน้ำจำนวนมากว่าในระบบ  $\text{Zn}(\text{OTf})_2$  ที่ความเข้มข้นเดียวกัน ส่งผลให้สัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนสังกะสี  $\text{Zn}^{2+}$  ในระบบ  $\text{Zn}(\text{TFSI})_2$  มีค่าน้อยกว่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนสังกะสี  $\text{Zn}^{2+}$  ในระบบ  $\text{Zn}(\text{OTf})_2$  การนำไฟฟ้าของไอออนในระบบ  $\text{Zn}(\text{TFSI})_2$  จึงน้อยกว่าการนำไฟฟ้าของไอออนในระบบ  $\text{Zn}(\text{OTf})_2$  อย่างไรก็ตามจากการศึกษาเลขทรานสเฟอเรนซ์ของไอออนพบว่าสารละลายอิเล็กโทรไลต์  $\text{Zn}(\text{TFSI})_2$  มีเลขทรานสเฟอเรนซ์ของไอออนสังกะสี  $\text{Zn}^{2+}$  มากกว่า 0.3 และเลขทรานสเฟอเรนซ์ของไอออนลบ  $\text{TFSI}^-$  น้อยกว่า 0.7 ซึ่งแสดงถึงไอออนสังกะสี  $\text{Zn}^{2+}$  ในระบบ  $\text{Zn}(\text{TFSI})_2$  อาจถ่ายเทกระแสไฟฟ้าในสารละลายอิเล็กโทรไลต์เป็นส่วนใหญ่ เนื่องจากไอออนสังกะสี  $\text{Zn}^{2+}$  สามารถแพร่ได้ดีใกล้เคียงกับไอออนลบ  $\text{TFSI}^-$  โดยสรุปการเลือกองค์ประกอบของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เหมาะสมเพื่อนำไปสู่การทำงานของแบตเตอรี่ที่มีประสิทธิภาพสูงสุดจำเป็นต้องพิจารณาทั้งสมบัติการเคลื่อนที่และโครงสร้างการละลายของไอออนร่วมกัน

## เอกสารอ้างอิง

1. Han, S.-D., et al., *Origin of Electrochemical, Structural, and Transport Properties in Nonaqueous Zinc Electrolytes*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016. **8**(5): p. 3021–3031.
2. เตือนทรานนท์, ด.อ. จริงหรือ...แบตเตอรี่อะลูมิเนียมไอออนเหนือกว่าลิเทียมไอออน. 2563; Available from: [https://www.bangkokbiznews.com/news/detail/8722?utm\\_source=category&utm\\_medium=internal\\_referral&utm\\_campaign=innovation](https://www.bangkokbiznews.com/news/detail/8722?utm_source=category&utm_medium=internal_referral&utm_campaign=innovation).
3. Ye, Z., et al., *Advances in Zn-ion batteries via regulating liquid electrolyte*. Energy Storage Materials, 2020. **32**: p. 290–305.
4. Shin, J., et al., *Aqueous Zinc Ion Batteries: Focus on Zinc Metal Anodes*. Chemical Science, 2020. **11**.
5. Xue, T. and H.J. Fan, *From aqueous Zn-ion battery to Zn-MnO<sub>2</sub> flow battery: A brief story*. Journal of Energy Chemistry, 2021. **54**: p. 194–201.
6. Han, M., et al., *A Comprehensive Review of Sodium Layered Oxide: Powerful Cathode for Na-ion Battery*. Energy Environ. Sci., 2014. **8**.
7. Ming, J., et al., *Zinc-ion batteries: Materials, mechanisms, and applications*. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2019. **135**: p. 58–84.
8. Zeng, X., et al., *Recent progress and perspectives on aqueous Zn-based rechargeable batteries with mild aqueous electrolytes*. Energy Storage Materials, 2019. **20**: p. 410–437.

9. Aguilera, L., *Molecular structure, interactions, and dynamics of novel Li–battery electrolytes*. 2016.
10. Hou, T., et al., *The influence of FEC on the solvation structure and reduction reaction of LiPF<sub>6</sub>/EC electrolytes and its implication for solid electrolyte interphase formation*. *Nano Energy*, 2019. **64**.
11. Ravikumar, B., M. Mynam, and B. Rai, *Effect of Salt Concentration on Properties of Lithium Ion Battery Electrolytes: A Molecular Dynamics Study*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018. **122**(15): p. 8173–8181.
12. Hollingsworth, S.A. and R.O. Dror, *Molecular Dynamics Simulation for All*. *Neuron*, 2018. **99**(6): p. 1129–1143.
13. Price, D.J. and C.L. Brooks, 3rd, *A modified TIP3P water potential for simulation with Ewald summation*. (0021–9606 (Print)).
14. Lapidus, S.H., et al., *Solvation structure and energetics of electrolytes for multivalent energy storage*. *Phys Chem Chem Phys*, 2014. **16**(40): p. 21941–5.
15. Kowsari, M.H. and M. Fakhraee, *Influence of Butyl Side Chain Elimination, Tail Amine Functional Addition, and C2 Methylation on the Dynamics and Transport Properties of Imidazolium–Based [Tf<sub>2</sub>N<sup>-</sup>] Ionic Liquids from Molecular Dynamics Simulations*. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2015. **60**(3): p. 551–560.
16. Khakan, H. and S. Yeganegi, *Molecular Dynamics Simulations of Amide Functionalized Imidazolium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide Dicationic Ionic Liquids*. *J Phys Chem B*, 2017. **121**(31): p. 7455–7463.

17. Zhang, N., et al., *Rechargeable Aqueous Zn–V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Battery with High Energy Density and Long Cycle Life*. ACS Energy Letters, 2018. **3**(6): p. 1366–1372.
18. Canongia Lopes, J.N. and A.A.H. Pádua, *Molecular Force Field for Ionic Liquids Composed of Triflate or Bistriflylimide Anions*. The Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**(43): p. 16893–16898.
19. Mark, P. and L. Nilsson, *Structure and Dynamics of the TIP3P, SPC, and SPC/E Water Models at 298 K*. The Journal of Physical Chemistry A, 2001. **105**(43): p. 9954–9960.



## ภาคผนวก ก

ตัวอย่างคำสั่งที่ใช้ในการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล ดังนี้

### 1. ตัวอย่างคำสั่ง qsub และ qstat

```
[p3311so@krypton ~]$ cd /data/users/p3311so/Tri/OTf_1M/298K_MD
[p3311so@krypton 298K_MD]$ qsub < script_npt.sh
39319.krypton.e-science.in.th
[p3311so@krypton 298K_MD]$ qstat -au p3311so
```

*รูป ก1 ตัวอย่างคำสั่ง qsub และ qstat*

### 2. ตัวอย่างคำสั่ง gmx\_mpi rdf

```
[p3311so@krypton ~]$ export GROMACS_EXE=/data/programs/gromacs-5.0.4/bin
[p3311so@krypton ~]$ export OPENMPI_EXE=/data/programs/openmpi-4.0.0/bin
[p3311so@krypton ~]$ cd /data/users/p3311so/Tri/OTf_1M/298K_1ns
[p3311so@krypton 298K_1ns]$ $GROMACS_EXE/gmx_mpi rdf -f init.xtc -n index.ndx -o rdf_Zn_O.xvg -cn
cn_Zn_O.xvg -b 0 -e 1000
```

*รูป ก2 ตัวอย่างคำสั่ง gmx\_mpi rdf*

### 3. ตัวอย่างคำสั่ง g\_msd\_mpi

```
[p3311so@krypton ~]$ export GROMACS_EXE=/data/programs/gromacs-5.0.4/bin
[p3311so@krypton ~]$ export OPENMPI_EXE=/data/programs/openmpi-4.0.0/bin
[p3311so@krypton ~]$ cd /data/users/p3311so/Tri/OTf_1M/298K_4ns
[p3311so@krypton 298K_4ns]$ $GROMACS_EXE/g_msd_mpi -f init.xtc -s initout.tpr -o msd_Zn.xvg
```

*รูป ก3 ตัวอย่างคำสั่ง g\_msd\_mpi*

## ภาคผนวก ข

ตัวอย่าง Input files ที่ใช้ในการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล ดังนี้

### 1. ตัวอย่างคำสั่งที่ใช้ในการเตรียม Initial configuration (init.gro)

```
[p3311so@krypton ~]$ export GROMACS_EXE=/data/programs/gromacs-5.0.4/bin
[p3311so@krypton ~]$ export OPENMPI_EXE=/data/programs/openmpi-4.0.0/bin
[p3311so@krypton ~]$ cd /data/users/p3311so/Tri/OTf_1M/Init_config
[p3311so@krypton Init_config]$ $GROMACS_EXE/gmx_mpi insert-molecules -ci OTf_1mlc.gro -o OTf.gro
-nmol 260 -box 6.2 6.2 6.2
```

*รูป ข1 ตัวอย่างคำสั่ง gmx\_mpi insert-molecules*

```
[p3311so@krypton ~]$ export GROMACS_EXE=/data/programs/gromacs-5.0.4/bin
[p3311so@krypton ~]$ export OPENMPI_EXE=/data/programs/openmpi-4.0.0/bin
[p3311so@krypton ~]$ cd /data/users/p3311so/Tri/OTf_1M/Init_config
[p3311so@krypton Init_config]$ $GROMACS_EXE/gmx_mpi insert-molecules -f OTf.gro -ci Zn_1mlc.gro -
o Zn_OTf.gro -nmol 130 -box 6.2 6.2 6.2
```

*รูป ข2 ตัวอย่างคำสั่ง gmx\_mpi insert-molecules*

```
[p3311so@krypton ~]$ export GROMACS_EXE=/data/programs/gromacs-5.0.4/bin
[p3311so@krypton ~]$ export OPENMPI_EXE=/data/programs/openmpi-4.0.0/bin
[p3311so@krypton ~]$ cd /data/users/p3311so/Tri/OTf_1M/Init_config
[p3311so@krypton Init_config]$ $GROMACS_EXE/gmx_mpi solvate -cp Zn_OTf.gro -cs -o init.gro
```

*รูป ข3 ตัวอย่างคำสั่ง gmx\_mpi solvate*

```

OTf
21737
 1OTf  S1  1  2.889  3.391  3.302
 1OTf  O1  2  2.886  3.498  3.404
 1OTf  O2  3  2.790  3.389  3.200
 1OTf  O3  4  2.896  3.263  3.369
 1OTf  C1  5  3.047  3.420  3.223
 1OTf  F1  6  3.025  3.547  3.185
 1OTf  F2  7  3.145  3.420  3.310
 1OTf  F3  8  3.070  3.334  3.119
 2OTf  S1  9  3.514  4.245  4.131
 2OTf  O1 10  3.383  4.212  4.190
 2OTf  O2 11  3.600  4.140  4.091
 2OTf  O3 12  3.582  4.338  4.217
 2OTf  C1 13  3.466  4.334  3.982
 2OTf  F1 14  3.390  4.237  3.927
 2OTf  F2 15  3.388  4.436  4.011

```

รูป ข4 ตัวอย่าง `init.gro`

## 2. ตัวอย่างคำสั่งที่ใช้ในการเตรียม Index file (`index.ndx`)

```

[p3311so@krypton ~]$ export GROMACS_EXE=/data/programs/gromacs-5.0.4/bin
[p3311so@krypton ~]$ export OPENMPI_EXE=/data/programs/openmpi-4.0.0/bin
[p3311so@krypton ~]$ cd /data/users/p3311so/Tri/OTf_1M/Init_config
[p3311so@krypton Init_config]$ $GROMACS_EXE/make_ndx_mpi -f init.gro

```

รูป ข5 ตัวอย่างคำสั่ง `make_ndx_mpi`

```

[ System ]
 1  2  3  4  5  6  7  8  9 10 11 12 13 14 15
16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30
31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45
46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60
61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75
76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90
91 92 93 94 95 96 97 98 99 100 101 102 103 104 105
106 107 108 109 110 111 112 113 114 115 116 117 118 119 120
121 122 123 124 125 126 127 128 129 130 131 132 133 134 135
136 137 138 139 140 141 142 143 144 145 146 147 148 149 150
151 152 153 154 155 156 157 158 159 160 161 162 163 164 165
166 167 168 169 170 171 172 173 174 175 176 177 178 179 180
181 182 183 184 185 186 187 188 189 190 191 192 193 194 195
196 197 198 199 200 201 202 203 204 205 206 207 208 209 210
211 212 213 214 215 216 217 218 219 220 221 222 223 224 225

```

รูป ข6 ตัวอย่าง `index.ndx`

### 3. ตัวอย่าง force field (topol.top)

```
[ 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
```

รูป ข7 ตัวอย่าง force field ของไอออนสังกะสี

```
[ moleculetype ]
; molname      nrexcl
SOL            2

[ atoms ]
; nr  type  resnr  residue  atom  cgnr  charge  mass
  1   OW    1     SOL    OW    1     -0.8476
  2   HW    1     SOL    HW1   1     0.4238
  3   HW    1     SOL    HW2   1     0.4238

#ifdef FLEXIBLE
[ settles ]
; OW  funct  doh    dhh
1    1      0.1    0.16330

[ exclusions ]
1    2      3
2    1      3
3    1      2
#else
[ bonds ]
; i    j      funct  length  force.c.
1     2      1      0.1     345000  0.1    345000
1     3      1      0.1     345000  0.1    345000

[ angles ]
; i    j      k      funct  angle  force.c.
2     1      3      1      109.47 383    109.47 383
#endif
```

รูป ข8 ตัวอย่าง force field ของโมเลกุลน้ำ

```
[ moleculetype ]
```

```
; name nrexcl
```

```
OTf 3
```

```
[ atoms ]
```

```
; nr type resnr resid atom cgnr charge
```

```
1 S 1 OTf S1 1 1.02
```

```
2 O 1 OTf O1 1 -0.63
```

```
3 O 1 OTf O2 1 -0.63
```

```
4 O 1 OTf O3 1 -0.63
```

```
5 C 1 OTf C1 1 0.35
```

```
6 F 1 OTf F1 1 -0.16
```

```
7 F 1 OTf F2 1 -0.16
```

```
8 F 1 OTf F3 1 -0.16
```

รูป ๗๑ ตัวอย่าง *ffbonded.itp* ของ  $OTf^-$

[ bonds ]										
; ai	aj	funct	c0	c1						
1	2	1	0.1442	533100						
1	3	1	0.1442	533100						
1	4	1	0.1442	533100						
5	1	1	0.1818	197000						
5	6	1	0.1323	369700						
5	7	1	0.1323	369700						
5	8	1	0.1323	369700						
[ angles ]										
; ai	aj	ak	funct	c0	c1					
6	5	7	1	107.1	781					
6	5	8	1	107.1	781					
7	5	8	1	107.1	781					
1	5	6	1	111.8	694					
1	5	7	1	111.8	694					
1	5	8	1	111.8	694					
5	1	2	1	102.6	870					
5	1	3	1	102.6	870					
5	1	4	1	102.6	870					
2	1	3	1	115.3	969					
2	1	4	1	115.3	969					
3	1	4	1	115.3	969					
[ dihedrals ]										
; ai	aj	ak	al	funct	c0	c1	c2	c3	c4	c5
6	5	1	2	3	0.7255	2.1765	0	-2.902	0	0
7	5	1	2	3	0.7255	2.1765	0	-2.902	0	0
8	5	1	2	3	0.7255	2.1765	0	-2.902	0	0
6	5	1	3	3	0.7255	2.1765	0	-2.902	0	0
7	5	1	3	3	0.7255	2.1765	0	-2.902	0	0
8	5	1	3	3	0.7255	2.1765	0	-2.902	0	0
6	5	1	4	3	0.7255	2.1765	0	-2.902	0	0
7	5	1	4	3	0.7255	2.1765	0	-2.902	0	0
8	5	1	4	3	0.7255	2.1765	0	-2.902	0	0

รูป ข10 ตัวอย่าง ffbonded.itp ของ OTf<sup>-</sup>

[moleculetype]

; molname nrexcl

BIS 3

[atoms]

;nr	type	resnr	resid	atom	cgnr	charge
1	S	1	BIS	S1	1	1.0200
2	O	1	BIS	O1	2	-0.5300
3	O	1	BIS	O2	3	-0.5300
4	C	1	BIS	C1	4	0.3500
5	F	1	BIS	F1	5	-0.1600
6	F	1	BIS	F2	6	-0.1600
7	F	1	BIS	F3	7	-0.1600
8	N	1	BIS	N1	8	-0.6600
9	S	1	BIS	S2	9	1.0200
10	O	1	BIS	O3	10	-0.5300
11	O	1	BIS	O4	11	-0.5300
12	C	1	BIS	C2	12	0.3500
13	F	1	BIS	F4	13	-0.1600
14	F	1	BIS	F5	14	-0.1600
15	F	1	BIS	F6	15	-0.1600

[ bonds ]

;Atom i	Atom j	Func	r (nm)	K (KJ mol <sup>-1</sup> nm <sup>-2</sup> )	
1	2	1	0.14420	369700	;S-O
1	3	1	0.14420	369700	;S-O
8	1	1	0.15700	311300	;N-S
4	1	1	0.18180	197000	;C-S
4	5	1	0.13230	369700	;C-F
4	6	1	0.13230	369700	;C-F
4	7	1	0.13230	369700	;C-F
9	10	1	0.14420	533100	;S-O
9	11	1	0.14420	533100	;S-O
8	9	1	0.15700	311300	;N-S
12	9	1	0.18180	197000	;C-S
12	13	1	0.13230	369700	;C-F
12	14	1	0.13230	369700	;C-F
12	15	1	0.13230	369700	;C-F

[ angles ]

;Atom i	Atom j	Atom k	Func	ANGLE	K (KJ MOL <sup>-1</sup> RAD <sup>-2</sup> )	
2	1	3	1	118.500	969.0000	;O-S-O
4	1	2	1	102.600	870.0000	;C-S-O
4	1	3	1	102.600	870.0000	;C-S-O
4	1	8	1	100.200	816.0000	;C-S-N
2	1	8	1	113.600	789.0000	;O-S-N

รูป ข11 ตัวอย่าง ffbonded.itp ของ TFSI<sup>-</sup>





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

```
[ atomtypes ]
; name      mass      charge ptype Sigma[nm] Epsilon[kJ/mol]
Zn  65.40000 0.0000 A    0.195998  0.05230
S   32.06500 0.000  A    0.355     1.04600
O   15.99940 0.000  A    0.296     0.87864
C   12.01070 0.000  A    0.350     0.27614
F   18.99840 0.000  A    0.295     0.22175
OW  15.99940 0.000  A    0.315061  0.636386
HW  1.000000 0.000  A    0.000     0.000000
```

รูป ข13 ตัวอย่าง *ffnonbonded.itp* ของระบบการจำลองของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำ  $Zn(OTf)_2$

```
[ 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    0.355  1.04600
O             16.000  0.000  A    0.296  0.87864
C             12.000  0.000  A    0.350  0.27614
F             19.000  0.000  A    0.295  0.22175
N             14.000  0.000  A    0.325  0.71128
ZN            65.400  0.000  A    0.195998  0.052300
OW            15.99940 0.000  A    0.315061  0.636386
HW            1.00800  0.000  A    0.0000  0.000000
```

รูป ข14 ตัวอย่าง *ffnonbonded.itp* ของระบบการจำลองของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำ  $Zn(TFSI)_2$

```
#include "ffnonbonded_Zn_OTf.itp"
#include "spce.itp"
#include "Zn.itp"
#include "ffbonded_Zn_OTf.itp"
```

```
[ system ]
Zn_OTf_SOL
```

```
[ molecules ]
OTf  260
Zn   130
SOL  6509
```

รูป ข15 ตัวอย่าง *topol.top*

#### 4. ตัวอย่าง Input parameter (input.mdp)

```
;      File 'mdout.mdp' was generated
;      By user: spoel (291)
;      On host: chagall
;      At date: Mon Dec 15 13:13:06 2003
;
; VARIOUS PREPROCESSING OPTIONS
;title          = Yo
;cpp            = /usr/bin/cpp
;include        = -I/data/users/p3311so/Forcefield
;define         =

; RUN CONTROL PARAMETERS
integrator      = md
tinit          = 0                ; Start time (ps)
dt             = 0.001            ; Time step (ps)
nsteps         = 1000000          ; Number of steps
nstcomm        = 100              ; Number of steps for center of mass motion
              removal
comm-grps      =                  ; Group(s) for center of mass motion removal

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

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

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

รูป ข16 ตัวอย่าง input.mdp

```

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

; OPTIONS FOR ELECTROSTATICS AND VDW
coulombtype        = PME               ; Method for doing electrostatics
rcoulomb-switch    =                   ;
rcoulomb           = 1
epsilon-r          = 1                 ; Dielectric constant (DC) for cut-off or DC of reaction
      field
vdw-type           = cut-off           ; Method for doing Van der Waals
rvdw-switch        = 0                 ; cut-off lengths
rvdw               = 1
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              = 298               ; Reference temperature (K)
Pcoupl             = no                ; Pressure coupling: Parrinello-Rahman
Pcoupltype         = semiisotropic
tau_p              = 0.5               ; Time constant (ps)
compressibility     = 4.5e-5            ; Compressibility (1/bar)
ref_p              = 1.0               ; Reference P (bar)

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

; GENERATE VELOCITIES FOR STARTUP RUN
gen_vel            = no
gen_temp           = 298
gen_seed           = 1993

```

รูป ข17 ตัวอย่าง 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
nstdisreout        = 100           ; Output frequency for pair distances to energy file

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

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

; 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                =

```

รูป ข18 ตัวอย่าง input.mdp

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

*รูป ข19 ตัวอย่าง input.mdp*

## 5. ตัวอย่าง Script file (script.sh)

```
#### PBS Part ####
#PBS -N OTf_1M_NPT
#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/p3311so/Tri/OTf_1M/298K_MD
cat $PBS_NODEFILE > machines.txt

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

*รูป ข20 ตัวอย่าง script.sh*