

สารละลายอิเล็กโทรไลต์สูตรใหม่ที่มีผลต่อสมรรถนะและประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ลิเทียม-
ไอออน: การจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2565
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

NEW ELECTROLYTE FORMULATION INFLUENCING PERFORMANCE AND EFFICIENCY OF
LITHIUM-ION BATTERIES: MOLECULAR DYNAMICS SIMULATIONS



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

Department of Chemical Technology

FACULTY OF SCIENCE

Chulalongkorn University

Academic Year 2022

Copyright of Chulalongkorn University

ศิริพร ตีระบุรณะพงษ์ : สารละลายอิเล็กโทรไลต์สูตรใหม่ที่มีผลต่อสมรรถนะและประสิทธิภาพของ
 แบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออน: การจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล. (NEW ELECTROLYTE FORMULATION
 INFLUENCING PERFORMANCE AND EFFICIENCY OF LITHIUM-ION
 BATTERIES: MOLECULAR DYNAMICS SIMULATIONS) อ.ที่ปรึกษาหลัก : ดร.มนัสวี สุทธิพงษ์, อ.
 ที่ปรึกษาร่วม : ดร.จิตติ เกษมชัยนันท์

งานวิจัยนี้ใช้การจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลศึกษาผลของปริมาณและชนิดตัวทำละลายร่วมที่มีต่อ
 โครงสร้างการละลาย พลวัต และสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของสารละลายอิเล็กโทรไลต์สำหรับแบตเตอรี่ลิเทียม-
 ไอออน เกลือลิเทียมที่ใช้คือลิเทียมเฮกซะฟลูออโรฟอสเฟต (LiPF_6) ที่ความเข้มข้น 1.0 M ในตัวทำละลายอินทรีย์
 ฐานคาร์บอนผสมระหว่างเอทิลีนคาร์บอนเนต (EC) กับไดเมทิลคาร์บอนเนต (DMC) ในอัตราส่วน 1:1 ตัวทำ
 ละลายร่วม 4 ชนิดที่ศึกษา ได้แก่ เตตระเมทิลซิลโฟน (TMS) ไดเมทิลซัลโฟไซด์ (DMSO) ฟลูออโรเอทิลีน
 คาร์บอนเนต (FEC) และซิกซ์โนไนไต์ (SN) ที่ปริมาณ 0, 10, 25, 50, 75 และ 100 wt.% การนำพาไอออน
 ลิเทียม Li^+ ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ขึ้นกับปริมาณและชนิดตัวทำละลายร่วมอย่างมาก ในทุกระบบการจำลอง
 การเติมตัวทำละลายร่วมที่ 25 wt.% ให้เลขทรานสเฟอร์เรนซ์ของไอออนลิเทียม Li^+ สูงสุด ค่าสัมประสิทธิ์การ
 แพร่ของไอออนลิเทียม Li^+ และไอออนลบ PF_6^- ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เติมตัวทำละลายร่วม DMSO สูงกว่า
 ระบบที่เติม TMS, FEC และ SN ตามลำดับ เกลือ LiPF_6 ในตัวทำละลายผสม EC:DMC = 1:1 โดยเติม DMSO
 25 wt.% ให้ค่าการนำไฟฟ้าของไอออนสูงสุดที่ 14.13 mS/cm และเลขทรานสเฟอร์เรนซ์ของไอออนลิเทียม Li^+
 สูงสุดที่ 0.47 ในระบบดังกล่าวชั้นการละลายแรกของไอออนลิเทียม Li^+ ไม่พบการแทรกตัวของไอออนลบ PF_6^-
 เนื่องจากตัวทำละลายร่วม DMSO ซึ่งมีเลขโคเนอร์สูงสามารถล้อมรอบไอออนลิเทียม Li^+ ได้ดีกว่า TMS, FEC
 และ SN ส่งผลให้อันตรกิริยาระหว่างคู่อิออนลดลง ผลการจำลองที่ได้อาจใช้เป็นแนวทางในการเลือกและ/หรือ
 ออกแบบสารละลายอิเล็กโทรไลต์สำหรับแบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออนที่มีประสิทธิภาพและความปลอดภัย

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
 CHULALONGKORN UNIVERSITY

สาขาวิชา เคมีเทคนิค
 ปีการศึกษา 2565

ลายมือชื่อนิสิต
 ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก
 ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาร่วม

6470141423 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORD: lithium-ion batteries, molecular dynamics, ionic conductivity, electrolyte, transference number

Siriporn Teeraburanapong : NEW ELECTROLYTE FORMULATION INFLUENCING PERFORMANCE AND EFFICIENCY OF LITHIUM-ION BATTERIES: MOLECULAR DYNAMICS SIMULATIONS. Advisor: Manaswee Suttipong, Ph.D. Co-advisor: JITTI KASEMCHAINAN, Ph.D.

Molecular dynamics (MD) simulations were employed to investigate the effect of contents and types of co-solvents on the solvation structure and transport properties and of lithium ions (Li^+) in electrolyte. Lithium hexafluorophosphate (LiPF_6) at concentration of 1.0 M in carbonate-based solvent of ethylene carbonate (EC) and dimethyl carbonate (DMC) with the mixing ratio of 1:1 was considered. The co-solvents, namely tetramethylene sulfone (TMS), dimethyl sulfoxide (DMSO), fluoroethylene carbonate (FEC), and succinonitrile (SN) were added into the electrolytes at different contents: 0, 10, 25, 50, 75, and 100 wt.%. The dynamics of Li^+ depended strongly on the contents and types of co-solvents. The transference number of Li^+ was highest. When 25 wt.% each co-solvent was added into the electrolytes. The highest ionic conductivity (14.13 mS/cm) and transference number of Li^+ (0.47) were obtained from the system of 1.0 M LiPF_6 in EC:DMC = 1:1 with the addition of 25 wt.% DMSO. In this system, the PF_6^- anion did not participate in the Li^+ first solvation shell. This is due to the higher donor number (DN) of DMSO molecule, compared to TMS, FEC, and SN, induce weakening of the electrostatic interaction. The simulation results develop fundamental understanding of the principles that govern the properties of bulk electrolytes, and perhaps provide guidance for design of electrolytes with improved performance and safety of lithium-ion batteries.

Field of Study: Chemical Technology

Academic Year: 2022

Student's Signature

Advisor's Signature

Co-advisor's Signature

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จได้ด้วยดีจากความกรุณาของ อาจารย์ ดร. มนัสวี สุทธิพงษ์ อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก และอาจารย์ ดร. จิตติ เกษมชัยนันท์ อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ที่ได้ให้คำปรึกษา แนะนำ ตลอดจนปรับปรุงแก้ไข ข้อบกพร่องต่าง ๆ ด้วยความเอาใจใส่อย่างดียิ่ง ผู้วิจัยตระหนักถึงความตั้งใจและความทุ่มเทของอาจารย์ จึงขอกราบ ขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

ผู้วิจัยขอขอบพระคุณ ศาสตราจารย์ ดร. ขวลิต งามจรัสศรีวิชัย ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ศาสตราจารย์ ดร. พรพจน์ เปี่ยมสมบูรณ์ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ภายใน และศาสตราจารย์ ดร. ศิริพร จิ่งสุทธิวงษ์ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ภายนอกมหาวิทยาลัย ที่สละเวลาเป็นกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ให้คำแนะนำ และ ข้อคิดเห็นในประเด็นต่าง ๆ เพื่อปรับปรุงวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ให้มีความสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ผู้วิจัยขอขอบคุณทุนอุดหนุนการศึกษาระดับบัณฑิตศึกษาจาก บัณฑิตวิทยาลัยจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เพื่อเฉลิมฉลองวโรกาสที่พระบาทสมเด็จพระเจ้าอยู่หัวภูมิพลอดุลยเดชทรงเจริญพระชนมายุครบ ๗๒ พรรษา (The Scholarship from the Graduate School, Chulalongkorn University to commemorate the 72th anniversary of his Majesty King Bhumibol Adulyadej) และภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์ มหาวิทยาลัย

ผู้วิจัยขอขอบคุณศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ (National Electronics & Computer Technology Center, NECTEC) ที่ได้ให้ความอนุเคราะห์ชั่วโมงในการใช้งานคอมพิวเตอร์สมรรถนะสูง (high-performance computing, HPC) ขอขอบคุณนายพัทธ์พิศิน สัมประสิทธิ์ นางสาวรัญญา ชารวงค์ และเพื่อน ๆ พี่ ๆ น้อง ๆ ที่ให้คำปรึกษาและความช่วยเหลือในการทำวิจัยมาโดยตลอด ขอขอบคุณมารดา บิดา และทุกคนใน ครอบครัว ที่คอยสนับสนุนและเป็นกำลังใจที่สำคัญที่ทำให้การทำวิจัยและวิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี

สุดท้ายนี้ผู้วิจัยมีความซาบซึ้งในความกรุณาของทุกท่าน ทั้งที่ได้กล่าวถึงและไม่ได้กล่าวถึงในที่นี้ ที่ได้มีส่วน ช่วยเหลือ สนับสนุน และให้กำลังใจด้วยดีเสมอมา ตั้งแต่เริ่มต้นจนสำเร็จ ผู้วิจัยจึงขอกราบขอบพระคุณทุกท่านจากใจ จริง ด้วยความเคารพอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

อนึ่ง ผู้วิจัยหวังว่าวิทยานิพนธ์ฉบับนี้จะเป็นประโยชน์ไม่มากนักแก่ผู้ที่สนใจ ผู้วิจัยขอมอบส่วนดีทั้งหมด ให้แก่คณาจารย์ที่ได้ประสิทธิประสาทวิชา จนทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้เสร็จสมบูรณ์ และขอมอบความกตัญญูทเวทิตา คุณแต่มารดา บิดา ครูอาจารย์ รวมทั้งผู้มีพระคุณทุกท่าน หากมีข้อผิดพลาดประการใด ผู้วิจัยยินดีรับฟังคำแนะนำจาก ทุกท่านเพื่อเป็นประโยชน์ในการพัฒนาวิจัยต่อไป

ศิริพร ตีระบูรณะพงษ์

สารบัญ

	หน้า
.....	ค
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ค
.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ง
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ช
สารบัญภาพ.....	ฌ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1. ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2. วัตถุประสงค์.....	4
1.3. ขอบเขตงานวิจัย.....	4
1.4. คำจำกัดความที่ใช้ในงานวิจัย.....	4
1.5. ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	5
1.6. วิธีดำเนินงานวิจัย.....	5
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	6
2.1. แบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออน.....	6
2.2. ส่วนประกอบและหลักการทำงานของแบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออน.....	9
2.3. สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ในแบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออน.....	10
2.4. การจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล (molecular dynamics simulations, MD).....	25
2.5. อัลซัมเบิล (ensemble).....	29

2.6. การคำนวณโดยใช้การจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล	32
2.7. งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	36
บทที่ 3 วิธีดำเนินงานวิจัย	46
3.1. ระบบจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล	46
3.2. รายละเอียดการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล	49
3.3. ขั้นตอนการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล	50
บทที่ 4 ผลการทดลองและการอภิปรายผล	52
4.1. การตรวจสอบความถูกต้องของสนามแรง (force field) ของเกลือและตัวทำละลาย	52
4.2. ผลของปริมาณตัวทำละลายร่วมต่อโครงสร้างการละลายของไอออนลิเทียม สมบัติทางพลวัต และสมบัติทางไฟฟ้าเคมี	54
4.3. ผลของชนิดตัวทำละลายร่วมต่อโครงสร้างการละลายของไอออนลิเทียม สมบัติทางพลวัต และ สมบัติทางไฟฟ้าเคมี	65
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย	76
5.1. สรุปผลการวิจัย	76
5.2. ข้อเสนอแนะ	77
ภาคผนวก ก โปรแกรมที่ใช้ในการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล	79
ภาคผนวก ข ตัวอย่างคำสั่งที่ใช้ในการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล	81
ภาคผนวก ค ตัวอย่างไฟล์ป้อนเข้าที่ใช้ในการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล	83
ภาคผนวก ง ตัวอย่างการคำนวณ	106
ภาคผนวก ฉ ข้อมูลเพิ่มเติม (supporting information)	110
บรรณานุกรม	113
ประวัติผู้เขียน	121

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 ตารางเปรียบเทียบวัสดุขั้วบวกและขั้วลบเพื่อให้เหมาะแก่การใช้งาน [21]	8
ตารางที่ 2.2 การจำแนกประเภทและคุณสมบัติพื้นฐานของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ไม่ติดไฟสำหรับแบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออน [39]	18
ตารางที่ 2.3 สมบัติทางกายภาพของตัวทำละลายอินทรีย์ฐานคาร์บอนेट [40].....	20
ตารางที่ 2.4 สมบัติทางกายภาพของสารประกอบออร์กาโน-ซิลเฟออร์ [44].....	24
ตารางที่ 3.1 ระบบจำลองทั้งหมดและจำนวนโมเลกุลในแต่ละระบบการจำลอง	48
ตารางที่ 3.2 ตัวแปรป้อนเข้า	49
ตารางที่ 4.1 ตำแหน่งสูงสุดแรก (r_{max}) และฟังก์ชันการแจกแจงแบบรัศมี ($g(r)$) ที่คำนวณได้จากระบบของเกลือ $LiPF_6$ ในตัวทำละลาย EC/DMC = 1:1 เติมตัวทำละลายร่วม TMS/ DMSO/ FEC/ SN ที่ปริมาณ 0, 10, 25, 50, 75 และ 100 wt.%	54

สารบัญภาพ

หน้า

รูปที่ 2.1 ความสามารถในการกักเก็บพลังงานไฟฟ้าของแบตเตอรี่ชนิดต่าง ๆ [20]	7
รูปที่ 2.2 ส่วนประกอบและหลักการทำงาน (a) การอัดประจุ (charging) (b) การคายประจุ (discharging) ของแบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออน [24].....	10
รูปที่ 2.3 ผลของความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่อ (a) สัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออน Li^+ และไอออนลบ PF_6^- (b) ค่าการนำไฟฟ้าของไอออน [25]	12
รูปที่ 2.4 รูปแบบการจัดเรียงโมเลกุลรอบไอออนบวก [26]	13
รูปที่ 2.5 ไอออนลบของเกลือลิเทียมที่นิยมใช้: (a) AsF_6^- (b) PF_6^- (c) ClO_4^- (d) BF_4^- (e) $SO_3CF_3^-$ และ (f) $N(SO_2CF_3)_2^-$ หรือ TFSI ⁻ (โครงสร้าง C1 (ซิส) และ C2 (ทรานส์)) (B – ซมพู, C – เทา, N – ม่วงอ่อน, O – แดง, F – เขียวอ่อน, P – ส้ม, S – เหลือง, Cl – เขียวเข้ม, As – ม่วงเข้ม) [37].....	16
รูปที่ 2.6 ความสัมพันธ์ระหว่างออร์บิทัลเชิงโมเลกุลกับระดับพลังงาน [42]	22
รูปที่ 2.7 อันตรกิริยาภายในโมเลกุล (bonded interactions) และอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุล (non-bonded interactions).....	27
รูปที่ 2.8 การกระโดดข้ามของความเร็วและตำแหน่งที่เวลาต่าง ๆ [48]	28
รูปที่ 2.9 เงื่อนไขขอบเขตระยะในระนาบ 2 มิติ [48].....	29
รูปที่ 2.10 จำนวนอนุภาค (N) ปริมาตร (V) และพลังงาน (E) คงที่	30
รูปที่ 2.11 จำนวนอนุภาค (N) ปริมาตร (V) และอุณหภูมิ (T) คงที่.....	31
รูปที่ 2.12 จำนวนอนุภาค (N) ความดัน (P) และอุณหภูมิ (T) คงที่	31
รูปที่ 2.13 การแจกแจงรัศมีของไอออนในระยะรัศมี r [49].....	32
รูปที่ 2.14 เปลวไฟของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ประกอบด้วยตัวทำละลายดั้งเดิม (ซ้าย) และตัวทำละลายชนิดใหม่ (ขวา) [55]	37
รูปที่ 2.15 การทดสอบ SET ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ EE (บน) และ FD37 (ล่าง) [56].....	37
รูปที่ 2.16 การทดสอบเพื่อเปรียบเทียบความปลอดภัย (a) SN-based electrolyte และ (b) สารละลายอิเล็กโทรไลต์แบบดั้งเดิม (เชิงพาณิชย์) [57]	38

รูปที่ 2.17 (a) ค่าการนำไฟฟ้าของระบบสารละลายอิเล็กโทรไลต์ LP30-based (b) ค่าการนำไฟฟ้าของระบบสารละลายอิเล็กโทรไลต์ LP71-based และ (c) สภาวะความไวไฟของ LP30 LP30/IL-30 และ LP30/IL-50 [58].....39

รูปที่ 2.18 ภาพการจำลอง (snapshots) ของ (a) $\text{Li}(\text{DMC})_3\text{PF}_6$ ระบบ DMC/TMS; 2:1 (b) $\text{Li}(\text{TMS})(\text{DMC})_2\text{PF}_6$ ระบบ DMC/TMS; 1:1 และ (c) $[\text{Li}(\text{TMS})_2(\text{DMC})_2]^+$ ระบบ DMC/TMS; 1:2 [59].....40

รูปที่ 2.19 ฟังก์ชันการแจกแจงแบบเบรตมีระหว่างไอออนลิเทียมกับ (a) อะตอมออกซิเจนของ TFSI และ (b) อะตอมออกซิเจนของ TMP [60]41

รูปที่ 2.20 ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของ (a) ไอออนลิเทียม และ (b) ไอออนลบ TFSI [60].....41

รูปที่ 2.21 ความสัมพันธ์ระหว่างรัศมีโมเลกุลตัวทำละลายกับความสามารถในการแตกตัวของเกลือ [61].....42

รูปที่ 2.22 (a) ความสัมพันธ์ระหว่างรัศมีโมเลกุลตัวทำละลายกับค่าการนำไฟฟ้าของไอออน และ (b) การแจกแจงแบบเบรตมีรอบไอออนลิเทียม [61].....43

รูปที่ 2.23 (a) ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนลิเทียมและไอออน PF_6^- และ (b) เลขทรานสเฟอร์เนอซ์ของไอออนลิเทียมและไอออน PF_6^- [62]44

รูปที่ 2.24 เซลล์ลิเทียม-ไอออนหลังการทดสอบแรงกระแทก (impact test) (a) 0% FEC หรือ ไม่มี FEC (b) 10% FEC (c) 25% FEC (d) 50% FEC และ (e) 100% FEC [62]45

รูปที่ 3.1 ไอออนและโมเลกุลที่ใช้ในการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล: (a) Li^+ (b) PF_6^- (c) EC (d) DMC (e) TMS (f) DMSO (i) FEC และ (j) SN สีของอะตอม: ชมพู = ลิเทียม (Li) เขียว = ฟอสฟอรัส (P) ส้ม = ฟลูออรีน (F) แดง = ออกซิเจน (O) ฟ้า = คาร์บอน (C) ขาว = ไฮโดรเจน (H) เหลือง = ซัลเฟอร์ (S) และ น้ำเงิน = ไนโตรเจน (N).....47

รูปที่ 3.2 ตัวอย่างระบบการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลเริ่มต้น ระบบ-A2 ประกอบด้วย เกลือ LiPF_6 30 โมเลกุล ตัวทำละลาย EC 151 โมเลกุล DMC 155 โมเลกุล และตัวทำละลายรวม TMS 76 โมเลกุล47

รูปที่ 4.1 (a) ความหนาแน่น (density, g/cm^3) (b) ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ (diffusion coefficient, $\times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$) และ (c) รัศมีโมเลกุลของตัวทำละลาย (radius of solvent molecule, nm) ที่คำนวณจากการจำลอง MD เปรียบเทียบกับเอกสารอ้างอิง [68-71] เส้นประสีน้ำเงินแสดงความสอดคล้องของข้อมูล52

รูปที่ 4.2 ฟังก์ชันการแจกแจงแบบรัศมี (radial distribution function, RDF) ระหว่างไอออนลิเทียม Li^+ กับไอออนลบ PF_6^- ($\text{Li}^+ - \text{PF}_6^-$) ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ LiPF_6 ความเข้มข้น 1.0 M ในตัวทำละลาย EC/DMC และเติมตัวทำละลายร่วม (a) TMS (b) DMSO (c) FEC และ (d) SN ในปริมาณต่าง ๆ ได้แก่ 10 (เส้นสีน้ำเงิน) 25 (เส้นสีเขียว) 50 (เส้นสีเหลือง) 75 (เส้นสีชมพู) และ 100 (เส้นสีน้ำเงิน) wt.%56

รูปที่ 4.3 เลขโคออร์ดิเนชัน (coordination number, CN) ระหว่างไอออนลิเทียม Li^+ กับไอออนลบ PF_6^- (เส้นสีชมพู), ไอออนลิเทียม Li^+ กับอะตอมออกซิเจนของตัวทำละลาย EC (เส้นสีม่วง), ไอออนลิเทียม Li^+ กับอะตอมออกซิเจนของตัวทำละลาย DMC (เส้นสีฟ้า), ไอออนลิเทียม Li^+ กับอะตอมของตัวทำละลายร่วม (เส้นสีเขียว) ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ LiPF_6 ความเข้มข้น 1.0 M ในตัวทำละลาย EC/DMC และเติมตัวทำละลายร่วม (a) TMS (b) DMSO (c) FEC และ (d) SN ในปริมาณต่าง ๆ ได้แก่ 10, 25, 50, 75 และ 100 wt.%58

รูปที่ 4.4 ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ (diffusion coefficient, D) ของไอออนลิเทียม Li^+ (เส้นทึบ) และไอออนลบ PF_6^- (เส้นประ) ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ LiPF_6 ความเข้มข้น 1.0 M ในตัวทำละลาย EC/DMC และเติมตัวทำละลายร่วม (a) TMS (b) DMSO (c) FEC และ (d) SN ในปริมาณต่าง ๆ ได้แก่ 10, 25, 50, 75 และ 100 wt.%60

รูปที่ 4.5 ค่าการนำไฟฟ้าของไอออน (ionic conductivity) ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ LiPF_6 ความเข้มข้น 1.0 M ในตัวทำละลาย EC/DMC และเติมตัวทำละลายร่วม (a) TMS (b) DMSO (c) FEC และ (d) SN ในปริมาณต่าง ๆ ได้แก่ 10, 25, 50, 75 และ 100 wt.%62

รูปที่ 4.6 เลขทรานสเฟอเรนซ์ (transference number) ของไอออนลิเทียม Li^+ (t_+) และไอออนลบ PF_6^- (t_-) ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ LiPF_6 ความเข้มข้น 1.0 M ในตัวทำละลาย EC/DMC และเติมตัวทำละลายร่วม (a) TMS (b) DMSO (c) FEC และ (d) SN ในปริมาณต่าง ๆ ได้แก่ 10, 25, 50, 75 และ 100 wt.%63

รูปที่ 4.7 ภาพการจำลองสุดท้าย (final simulation snapshots) แสดงชั้นการละลายแรกรอบไอออนลิเทียม Li^+ ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ LiPF_6 ความเข้มข้น 1.0 M ในตัวทำละลาย EC/DMC และเติมตัวทำละลายร่วม (a) ไม่เติมตัวทำละลายร่วม: $\text{Li}(\text{DMC})_2(\text{EC})_3\text{PF}_6$ (b) TMS: $\text{Li}(\text{DMC})(\text{EC})_2(\text{TMS})_2\text{PF}_6$ (c) DMSO: $\text{Li}(\text{EC})(\text{DMSO})_5$ (d) FEC: $\text{Li}(\text{DMC})(\text{EC})_3(\text{FEC})\text{PF}_6$ และ (e) SN: $\text{Li}(\text{DMC})(\text{EC})_3(\text{SN})\text{PF}_6$ 65

รูปที่ 4.8 ฟังก์ชันการแจกแจงแบบรัศมี (radial distribution function, RDF) (เส้นทึบ) และเลขโคออร์ดิเนชัน (coordination number, CN) (เส้นประ) ระหว่าง (a) ไอออนลิเทียมกับอะตอม

ออกซิเจนของตัวทำละลาย EC ($\text{Li}^+ - \text{O}(\text{EC})$) และ (b) ไอออนลิเทียมกับอะตอมออกซิเจนของตัวทำละลาย DMC ($\text{Li}^+ - \text{O}(\text{DMC})$) ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ LiPF_6 ความเข้มข้น 1.0 M ในตัวทำละลาย EC/DMC และตัวทำละลายร่วม TMS (เส้นสีแดง) DMSO (เส้นสีเหลือง) FEC (เส้นสีน้ำเงิน) และ SN (เส้นสีเขียว)66

รูปที่ 4.9 ฟังก์ชันการแจกแจงแบบรัศมี (radial distribution function, RDF) (เส้นทึบ) และ เลขโคออร์ดิเนชัน (coordination number, CN) (เส้นประ) ระหว่างไอออนลิเทียมกับอะตอมออกซิเจนของตัวทำละลายร่วม TMS ($\text{Li}^+ - \text{O}(\text{TMS})$) (เส้นสีแดง), DMSO ($\text{Li}^+ - \text{O}(\text{DMSO})$) (เส้นสีเหลือง), FEC ($\text{Li}^+ - \text{O}(\text{FEC})$) (เส้นสีน้ำเงิน) และไอออนลิเทียมกับอะตอมไนโตรเจนของตัวทำละลายร่วม SN ($\text{Li}^+ - \text{N}(\text{SN})$) (เส้นสีเขียว) ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ LiPF_6 ความเข้มข้น 1.0 M ในตัวทำละลาย EC/DMC และตัวทำละลายร่วมต่างชนิด68

รูปที่ 4.10 ฟังก์ชันการแจกแจงแบบรัศมี (radial distribution function, RDF) ระหว่างไอออนลิเทียม Li^+ กับไอออนลบ PF_6^- ($\text{Li}^+ - \text{PF}_6^-$) ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ LiPF_6 ที่ความเข้มข้น 1.0 M ในตัวทำละลาย EC/DMC และตัวทำละลายร่วม TMS (เส้นสีแดง) DMSO (เส้นสีเหลือง) FEC (เส้นสีน้ำเงิน) และ SN (เส้นสีเขียว).....69

รูปที่ 4.11 ฟังก์ชันการแจกแจงแบบรัศมี (radial distribution function, RDF) (เส้นทึบ) และ เลขโคออร์ดิเนชัน (coordination number, CN) (เส้นประ) ระหว่างไอออนลิเทียม Li^+ กับไอออนลบ PF_6^- ($\text{Li}^+ - \text{PF}_6^-$) (เส้นสีชมพู) ไอออนลิเทียม Li^+ กับอะตอมออกซิเจนของตัวทำละลาย EC ($\text{Li}^+ - \text{O}(\text{EC})$) (เส้นม่วง) ไอออนลิเทียม Li^+ กับอะตอมออกซิเจนของตัวทำละลาย DMC ($\text{Li}^+ - \text{O}(\text{DMC})$) (เส้นสีฟ้า) และไอออนลิเทียม Li^+ กับอะตอมของตัวทำละลายร่วม (เส้นสีเขียว) ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ LiPF_6 ความเข้มข้น 1.0 M ในตัวทำละลาย EC/DMC และตัวทำละลายร่วม (a) TMS (b) DMSO (c) FEC และ (d) SN.....71

รูปที่ 4.12 ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ (diffusion coefficient, D) ของไอออนลิเทียม (สีทึบ) และ ไอออนลบ PF_6^- (สีลายจุด) ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ LiPF_6 ความเข้มข้น 1.0 M ในตัวทำละลาย EC/DMC และเติมตัวทำละลายร่วม TMS (สีแดง) DMSO (สีเหลือง) FEC (สีน้ำเงิน) และ SN (สีเขียว)72

รูปที่ 4.13 ค่าการนำไฟฟ้าของไอออน (ionic conductivity) ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ LiPF_6 ความเข้มข้น 1.0 M ในตัวทำละลาย EC/DMC และเติมตัวทำละลายร่วม TMS (สีแดง) DMSO (สีเหลือง) FEC (สีน้ำเงิน) และ SN (สีเขียว)73

รูปที่ 4.14 เลขทรานสเฟอร์เรนซ์ (transference number) ของไอออนลิเทียม Li^+ (t₊) (สีทึบ) และ ไอออนลบ PF_6^- (t₋) (สีลายจุด) ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ LiPF_6 ความเข้มข้น 1.0 M ในตัวทำละลาย EC/DMC และเติมตัวทำละลายร่วม TMS (สีแดง) DMSO (สีเหลือง) FEC (สีน้ำเงิน) และ SN (สีเขียว)..... 74



บทที่ 1

บทนำ

1.1.ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ความต้องการใช้พลังงานของโลกที่เพิ่มขึ้นอย่างมหาศาลและผลกระทบจากสภาวะโลกร้อน ส่งผลให้ทั่วโลกตระหนักถึงความจำเป็นในการใช้พลังงานจากแหล่งพลังงานหมุนเวียน (renewable energy) ซึ่งเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม เช่น พลังงานแสงอาทิตย์ ลม และน้ำ เป็นต้น การใช้พลังงานหมุนเวียนอย่างมีประสิทธิภาพจำเป็นต้องอาศัยระบบกักเก็บพลังงาน (electrical energy storage, EES) ที่ดี เช่น แบตเตอรี่ ในปัจจุบันแบตเตอรี่เข้ามามีบทบาทในชีวิตประจำวันของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่าง ๆ ทั้งโทรศัพท์มือถือและเครื่องคอมพิวเตอร์แบบพกพา [1] หรือในอนาคตอันใกล้ที่ยานยนต์ไฟฟ้าจะเข้ามาแทนที่ยานพาหนะแบบใช้เครื่องยนต์สันดาปภายใน [2] การวิจัยและพัฒนาทางด้านวัสดุสำหรับใช้ทำส่วนประกอบต่าง ๆ ของแบตเตอรี่จึงมีความสำคัญอย่างยิ่ง แบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออน (lithium-ion batteries, LIBs) เป็นตัวเลือกที่ได้รับความนิยมอย่างมากในฐานะการใช้เป็นระบบกักเก็บพลังงานหมุนเวียนหรือเป็นแหล่งพลังงานไฟฟ้าเคมีของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์และยานยนต์ดังกล่าว เนื่องจากมีคุณสมบัติที่ดี ดังนี้ (1) ความหนาแน่นของพลังงาน (energy density) สูง (100-265 Wh/kg หรือ 250-670 Wh/L) (2) แรงดันไฟฟ้า (cell voltage) สูง (3.6 โวลต์) กล่าวคือ สามารถจ่ายกระแสไฟได้ในปริมาณมาก [3] (3) ไม่เกิดปรากฏการณ์ความจำ (memory effect) และ (4) มีอัตราการสูญเสียประจุระหว่างไม่ใช้งาน (self-discharge rate) ต่ำ ซึ่งมีค่าประมาณ 1.5-2 % ต่อเดือน [4]

แบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออนประกอบด้วย 4 ส่วนที่สำคัญ [5] ได้แก่ (1) ขั้วไฟฟ้าหรืออิเล็กโทรด (electrode) ซึ่งประกอบด้วยขั้วแคโทด (cathode) และขั้วแอโนด (anode) ความสามารถในการกักเก็บพลังงานของแบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออนขึ้นอยู่กับชนิดและคุณสมบัติของวัสดุที่นำมาใช้ทำขั้วแคโทดและขั้วแอโนดเป็นสำคัญ โดยวัสดุต่างชนิดกัน โครงสร้างต่างกันจะมีความสามารถในการกักเก็บพลังงานได้ต่างกัน (2) แผ่นกั้น (separator) ทำหน้าที่ป้องกันไม่ให้ขั้วแคโทดสัมผัสกับขั้วแอโนดจนเกิดการลัดวงจรของกระแส (3) ตัวรับกระแสหรือโลหะตัวนำ (current collector) ทำหน้าที่ให้อิเล็กตรอนไหลผ่านออกสู่วงจรภายนอกและนำพลังงานไฟฟ้าไปใช้ประโยชน์ และ (4) สารละลายอิเล็กโทรไลต์ (electrolyte) เป็นสารละลายที่มีเกลือของลิเทียม (lithium salt) และ

ตัวทำละลาย (solvent) ผสมอยู่ ทำหน้าที่เป็นตัวนำที่ยอมให้อิออนลิเทียม (Li^+) ไหลผ่าน สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ต้องพิจารณาคคุณสมบัติหลายประการร่วมกัน ทั้งความหนืด (viscosity) จุดหลอมเหลว (melting point) จุดเดือด (boiling point) การนำไฟฟ้าของไอออน (ionic conductivity) เลขทรานสเฟอร์เรนซ์ของไอออนลิเทียม (Li^+ transference number) ความเป็นพิษ (toxicity) ความปลอดภัย (safety) ราคา (cost) รวมไปถึงความเข้ากันได้กับอิเล็กโทรด [6] การเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางกายภาพและคุณสมบัติทางเคมีใด ๆ ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์จะส่งผลกระทบต่อสมรรถนะและประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออนอย่างมีนัยสำคัญ

สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้โดยทั่วไปในแบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออนอยู่ในสถานะของเหลว โดยเป็นของผสมระหว่างตัวทำละลายอินทรีย์ฐานคาร์บอเนต (organic carbonate-based solvents) เช่น เอทิลีนคาร์บอเนต (ethylene carbonate, EC) โพรพิลีนคาร์บอเนต (propylene carbonate, PC) ไดเมทิลคาร์บอเนต (dimethyl carbonate, DMC) ไดเอทิลคาร์บอเนต (diethyl carbonate, DEC) 1,2-ไดเมทอกซีอีเทน (1,2 dimethoxyethane, DME) กับเกลือของลิเทียม เช่น ลิเทียมเฮกซะฟลูออโรฟอสเฟต (lithium hexafluorophosphate, LiPF_6) ลิเทียมเปอร์คลอเรต (lithium perchlorate: LiClO_4) ลิเทียมเตตระฟลูออโรโบเรต (lithium tetrafluoroborate, LiBF_4) และ ลิเทียมไบส(ไตรฟลูอโรมีเทนซัลโฟนิล)อิมิด (lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, LiTFSI) เป็นต้น [7] แม้ว่าสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ประกอบด้วยตัวทำละลายอินทรีย์ฐานคาร์บอเนตกับเกลือลิเทียม จะแสดงความเหมาะสมในด้านประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมีและต้นทุนในการผลิต อย่างไรก็ตาม สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ฐานคาร์บอเนตดังกล่าวยังคงมีความไวไฟและเสื่อมสภาพหรือสลายตัวได้ง่าย เมื่อเซลล์แบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออนอยู่ภายใต้ภาวะทางกล (mechanical conditions) ภาวะทางความร้อน (thermal conditions) หรือภาวะทางไฟฟ้า (electrical conditions) ที่รุนแรง สามารถลุกติดไฟได้ [8] ดังนั้นจึงเป็นข้อกังวลที่สำคัญต่อความปลอดภัยในการใช้งาน การจัดเก็บ และการขนส่งของแบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออน

งานวิจัยจำนวนหนึ่งได้กล่าวถึงการพัฒนาสารละลายอิเล็กโทรไลต์เพื่อความปลอดภัย โดยไม่ติดไฟและมีเสถียรภาพทางความร้อนและทางไฟฟ้าเคมี สารละลายอิเล็กโทรไลต์ใช้ตัวทำละลายผสมระหว่างตัวทำละลายอินทรีย์ฐานคาร์บอเนตกับสารจำพวกไวนิลีน (vinylene) ซัลฟอน (sulfone) ซิลอกเซน (siloxane) และฟลูออรีน (fluorine) เป็นต้น [9-11] นอกจากนี้อาจมีการเติมสารเติมแต่ง (additives) เช่น ลิเทียมฟอสโฟโรไดฟลูออไรด์ (lithium phosphorodifluoridate,

LiPO_2F_2 ลิเทียมไดฟลูออโร ออกซาลเตบอเรต (lithium-difluoro-oxalate-borate, LiDFOB) และ ลิเทียมบิสออกซาลเตบอเรต (lithium bis(oxalate) borate, LiBOB) เพื่อช่วยเพิ่มประสิทธิภาพ และ/หรือความปลอดภัยให้แบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออน [12, 13] ทั้งนี้โดยมากมักไม่เปิดเผยข้อมูล ขึ้นอยู่กับบริษัทผู้ผลิต สารละลายอิเล็กโทรไลต์สูตรใหม่เหล่านี้มีเสถียรภาพที่สูงขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ชนิดที่ใช้กันอยู่ทั่วไป

การเลือกและ/หรือออกแบบขององค์ประกอบสารละลายอิเล็กโทรไลต์ไม่มีหลักการที่ เฉพาะเจาะจง มีความซับซ้อนและยุ่งยาก เนื่องจากต้องพิจารณาสมบัติหลายประการร่วมกัน อีกทั้งมี สารประกอบหลายชนิดที่สามารถเลือกใช้เป็นเกลือและตัวทำละลายได้ [14] ทำให้การทดลองมี จำนวนมาก สิ้นเปลืองเวลาและทรัพยากร ด้วยเหตุนี้การสร้างแบบจำลองด้วยคอมพิวเตอร์หรือ การจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล (molecular dynamics simulations, MD) [15] เพื่อศึกษาคุณสมบัติ พื้นฐานของสารละลายอิเล็กโทรไลต์สูตรใหม่ เช่น โครงสร้างการละลาย (solvation structure) สัมประสิทธิ์การแพร่ (diffusion coefficient) การนำไฟฟ้าของไอออน (ionic conductivity) และ เลขทรานสเฟอเรนซ์ (transference number) เป็นต้น จะช่วยย่นระยะเวลาและประหยัดทรัพยากร ทำให้สามารถออกแบบสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีคุณสมบัติเหมาะสมก่อนนำไปประกอบเป็นเซลล์ แบตเตอรี่เพื่อทดสอบประสิทธิภาพด้วยเทคนิคการทดลองแบบต่าง ๆ ต่อไป การจำลองพลวัตเชิง โมเลกุลจะช่วยสร้างความเข้าใจเชิงลึกเกี่ยวกับปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ อธิบายผลของอันตรกิริยาพื้นฐาน โครงสร้างการละลายและสมบัติทางพลวัตของไอออน หากสามารถ เข้าใจและอธิบายผลของคุณสมบัติดังกล่าวของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่อประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ จะทำให้เกิดองค์ความรู้ที่นำไปสู่การปรับปรุงและพัฒนาแบตเตอรี่ที่มีประสิทธิภาพและ ความปลอดภัยสูงได้

งานวิจัยนี้ประยุกต์ใช้เทคนิค MD ศึกษาผลของปริมาณและชนิดตัวทำละลายร่วม (co-solvent) ที่มีต่อโครงสร้างการละลาย พลวัตของไอออนลิเทียม และสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของ สารละลายอิเล็กโทรไลต์สำหรับ LIBs สารละลายอิเล็กโทรไลต์ประกอบด้วยเกลือลิเทียมเฮกซะฟลู- ออโรฟอสเฟต (lithium hexafluorophosphate, LiPF_6) ที่ความเข้มข้น 1.0 M ในตัวทำละลาย อินทรีย์ฐานคาร์บอนผสม 2 ชนิด ได้แก่ เอทิลีนคาร์บอนเนต (ethylene carbonate, EC) และ ไดเมทิลคาร์บอนเนต (dimethyl carbonate, DMC) ในอัตราส่วน 1:1 ในแต่ละระบบเติมตัวทำละลาย ร่วมต่างชนิดกัน ได้แก่ เตตระเมทิลซัลโฟน (tetramethylene sulfone, TMS), ไดเมทิลซัลโฟก-

ไซต์ (dimethyl sulfoxide, DMSO), ฟลูออโรเอทิลีนคาร์บอเนต (fluoroethylene carbonate, FEC) และซัคซิโนไนไตร์ (succinonitrile, SN) ปริมาณ 0, 10, 25, 50, 75 และ 100 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (wt.%) ตามลำดับ

1.2. วัตถุประสงค์

- 1.2.1. พัฒนาสารละลายอิเล็กโทรไลต์สูตรใหม่สำหรับแบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออน โดยใช้การจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล
- 1.2.2. ศึกษาผลกระทบขององค์ประกอบสารละลายอิเล็กโทรไลต์สูตรใหม่ที่มีต่อโครงสร้างการละลายของไอออนลิเทียม สมบัติทางพลวัต และสมบัติทางไฟฟ้าเคมี

1.3. ขอบเขตงานวิจัย

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นไปที่การศึกษาเชิงลึกด้วยการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล (molecular dynamics, MD) ด้วยโปรแกรม GROningen Machine for Chemical Simulations (GROMACS) เวอร์ชัน 5.0.4 แบบจำลองอันตรกิริยา all-atom optimized potentials for liquid simulations (OPLS-AA) นำมาใช้อธิบายอันตรกิริยาระหว่างอนุภาคต่าง ๆ ในระบบ ในแต่ละระบบจำลองประกอบด้วย การจำลองดำเนินการที่ภาวะ NPT (จำนวนโมเลกุล ความดัน และอุณหภูมิคงที่) ตามด้วยภาวะ NVT (จำนวนโมเลกุล ปริมาตร และอุณหภูมิคงที่) โดยความดันและอุณหภูมิที่ใช้คือ 1 bar และ 300 K ตามลำดับ เมื่อระบบจำลองเข้าสู่ภาวะสมดุล ข้อมูลการเคลื่อนที่ของอนุภาคในระบบที่เวลาใด ๆ จะถูกนำไปใช้คำนวณโครงสร้างการละลาย (solvation structure) สมบัติทางพลวัต (dynamical properties) และสมบัติทางไฟฟ้าเคมี (electrochemical properties)

1.4. คำจำกัดความที่ใช้ในงานวิจัย

แบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออน (lithium-ion batteries), สารละลายอิเล็กโทรไลต์ (electrolyte), พลวัตเชิงโมเลกุล (molecular dynamics), ค่าการนำไฟฟ้าของไอออน (ionic conductivity), เลขทรานสเฟอร์เรนซ์ (transference number)

1.5. ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้องค์ความรู้ผลขององค์ประกอบสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่อโครงสร้างการละลายของไอออนลิเทียม สมบัติทางพลวัต และสมบัติทางไฟฟ้าเคมี ซึ่งสามารถใช้เป็นแนวทางในการเลือกและ/หรือออกแบบระบบสารละลายอิเล็กโทรไลต์สำหรับ LIBs ที่ปลอดภัยและมีประสิทธิภาพ

1.6. วิธีดำเนินงานวิจัย

- 1.6.1. ทบทวนวรรณกรรม
- 1.6.2. สร้างระบบสารละลายอิเล็กโทรไลต์สูตรใหม่โดยใช้การจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลไฟล์ข้อมูลป้อนเข้า (input files) ที่จำเป็น ได้แก่ โครงสร้างเริ่มต้นของอนุภาคในระบบ (initial configuration, init.gro) ดัชนีของอนุภาค (index file, index.ndx) สนามแรง (force fields, topol.top) ตัวแปรดำเนินการ (run parameters, input.mdp) และชุดคำสั่ง (script file, script.sh)
- 1.6.3. ดำเนินการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลด้วยซอฟต์แวร์ GROningen Machine for Chemical Simulations (GROMACS) เวอร์ชัน 5.0.4 บนระบบคอมพิวเตอร์ประสิทธิภาพสูง (high performance computing, HPC) ผ่านโปรแกรม WinSCP และ PuTTY
- 1.6.4. คำนวณและวิเคราะห์ผลการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล ได้แก่
 - 1.6.4.1. โครงสร้างการละลาย (solvation structure) เช่น ฟังก์ชันการแจกแจงแบบรัศมี (radial distribution function, RDF) เลขโคออร์ดิเนชัน (coordination number, CN) เป็นต้น
 - 1.6.4.2. สมบัติทางพลวัต (dynamical properties) เช่น ระยะทางเฉลี่ยกำลังสอง (mean square displacement, MSD) สัมประสิทธิ์การแพร่ (diffusion coefficient, D) เป็นต้น
 - 1.6.4.3. สมบัติทางไฟฟ้าเคมี (electrochemical properties) เช่น การนำไฟฟ้าของไอออน (ionic conductivity) เลขทรานสเฟอเรนซ์ (transference number) เป็นต้น
- 1.6.5. สรุป เขียนเล่มวิทยานิพนธ์ และบทความทางวิชาการ

บทที่ 2

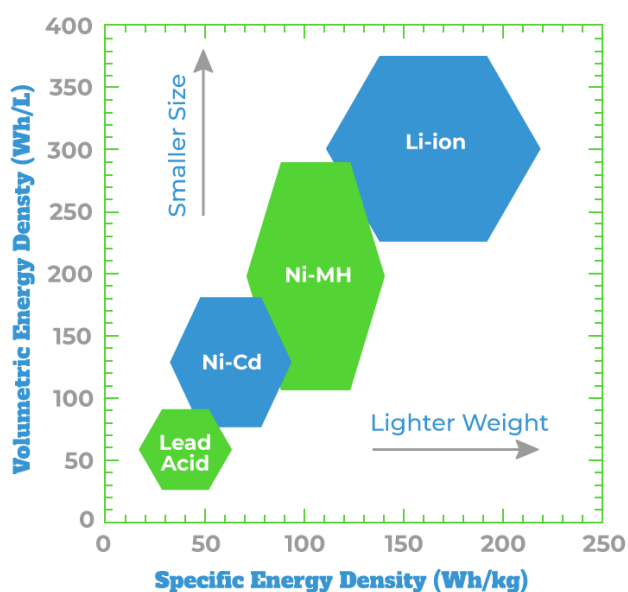
ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1. แบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออน

แบตเตอรี่เป็นแหล่งสะสมพลังงานโดยสามารถแปลงพลังงานเคมีเป็นพลังงานไฟฟ้าได้โดยตรง แบตเตอรี่ประกอบด้วยเซลล์ไฟฟ้าเคมี (electrochemical cells) และอาศัยปฏิกิริยารีดอกซ์ (redox reaction) ในการทำงาน [16] แบตเตอรี่สามารถจำแนกเป็น 2 ประเภทตามลักษณะการใช้งาน คือ แบตเตอรี่ปฐมภูมิ (primary battery) และแบตเตอรี่ทุติยภูมิ (secondary battery) แบตเตอรี่ปฐมภูมิสามารถเก็บพลังงานได้สูง (high energy density) เมื่อผ่านการใช้งานแล้วไม่สามารถนำกลับไปประจุไฟใหม่ได้อีก (non-rechargeable battery) จึงกลายเป็นขยะมลพิษ เช่น ถ่านแบบอัลคาไลน์ ถ่านลิเทียมสำหรับใช้ในวิทยุ นาฬิกา หรือรีโมทโทรทัศน์ เป็นต้น ในขณะที่แบตเตอรี่ทุติยภูมิ เมื่อผ่านการใช้งานแล้วสามารถนำไปประจุไฟเพื่อใช้งานใหม่ได้ (rechargeable battery) [17]

จากปัญหาความต้องการใช้พลังงานของประชากรโลกที่เพิ่มมากขึ้นอย่างรวดเร็วและกำลังการผลิตที่ไม่เพียงพอกับความต้องการพลังงานนั้น แบตเตอรี่ชนิดประจุไฟใหม่ได้จึงเป็นอุปกรณ์กักเก็บพลังงานที่เป็นตัวแปรสำคัญในการช่วยทำให้ของวางระหวางความต้องการใช้พลังงานและความสามารถในการผลิตพลังงานลดลง [18] โดยเฉพาะการผลิตพลังงานไฟฟ้าจากแหล่งพลังงานหมุนเวียน (renewable energy) หรือพลังงานสะอาด เช่น พลังงานแสงอาทิตย์ ลม และน้ำ เป็นต้น แบตเตอรี่ยังช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการใช้งานอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์แบบพกพา เช่น กล้องถ่ายรูป ดิจิตอล โทรศัพท์มือถือ และคอมพิวเตอร์แบบพกพา เป็นต้น [19] แบตเตอรี่ชนิดประจุไฟใหม่ได้แบ่งได้หลายประเภทตามลักษณะทางเคมี เช่น แบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออน (lithium-ion battery, LIBs) แบตเตอรี่ตะกั่ว-กรด (lead acid battery) แบตเตอรี่นิกเกิล-แคดเมียม (nickel cadmium battery) และแบตเตอรี่นิกเกิล-เมทัลไฮไดรด์ (nickel-metal hydride (NiMH) battery) เป็นต้น ความหลากหลายของวัสดุที่ใช้เกิดจากวัตถุประสงค์ของการใช้งาน ต้นทุนการผลิต ความหนาแน่นของพลังงาน (energy density) อายุการใช้งาน (cycle life) ความปลอดภัย ขนาด และรูปร่าง ในบรรดาแบตเตอรี่ชนิดประจุไฟใหม่ได้นี้ แบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออนเป็นชนิดที่ได้รับความนิยมอย่างสูง เพราะมีความสามารถในการกักเก็บพลังงานไฟฟ้าได้สูงทั้งเชิงมวล (gravimetric energy density)

และเชิงปริมาตร (volumetric energy density) ดังแสดงในรูปที่ 2.1 ส่งผลให้สามารถออกแบบผลิตภัณฑ์ที่มีขนาดเล็ก น้ำหนักเบา และใช้งานได้นานโดยไม่ต้องประจุไฟใหม่อีกครั้ง รวมทั้งมีแรงดันไฟฟ้าสูง ไม่เกิดปรากฏการณ์ความจำ และมีอัตราการสูญเสียประจุระหว่างไม่ใช้งาน (self-discharge rate) ต่ำเมื่อเทียบกับแบตเตอรี่ชนิดประจุไฟใหม่ได้อีกชนิดอื่น [20]



รูปที่ 2.1 ความสามารถในการกักเก็บพลังงานไฟฟ้าของแบตเตอรี่ชนิดต่าง ๆ [20]

แบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออนที่ใช้ในปัจจุบันแบ่งเป็น 6 ประเภท [21] โดยทั่วไปจะแบ่งตามวัสดุที่ใช้ทำขั้วบวก ส่วนขั้วลบทำจากแกรไฟต์เป็นหลัก แต่จะมีประเภท LTO (lithium titanate) ที่แตกต่างออกไป คือขั้วลบทำจากลิเทียมไททาเนต ทั้งนี้เนื่องจากแบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออนแต่ละประเภทมีสมบัติแตกต่างกันจึงเหมาะสมต่อการใช้งานที่แตกต่างกัน ดังแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ตารางเปรียบเทียบวัสดุขั้วบวกและขั้วลบเพื่อให้เหมาะแก่การใช้งาน [21]

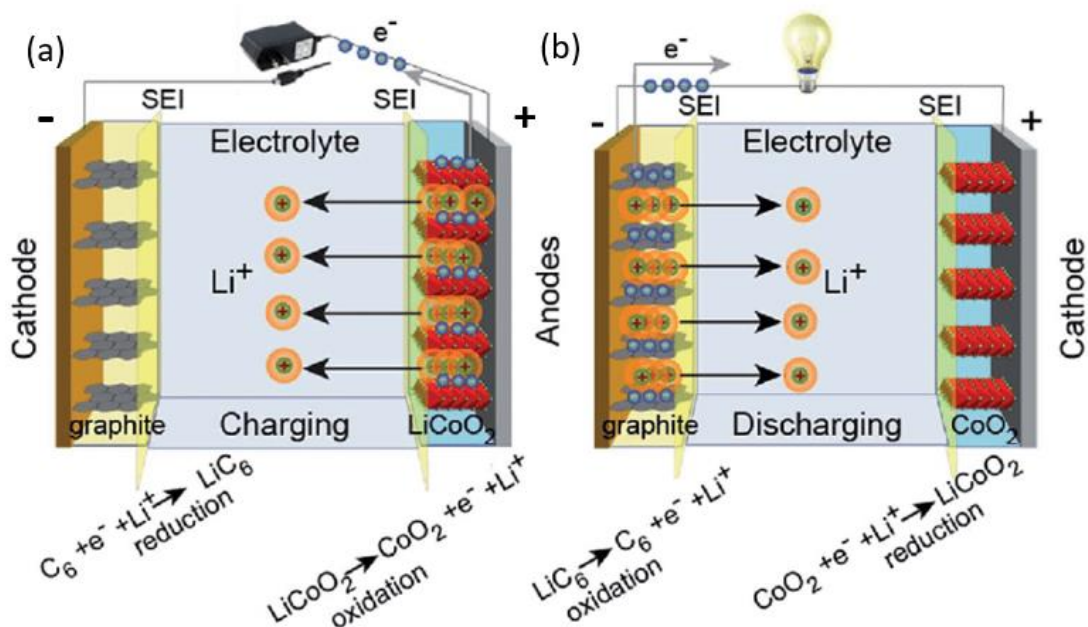
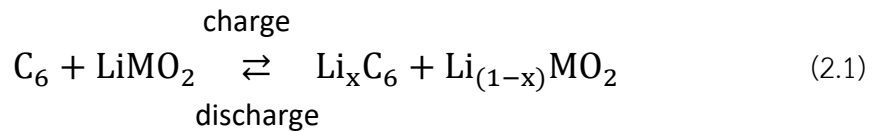
ประเภทที่	วัสดุขั้วบวก	วัสดุขั้วลบ	การใช้งาน
1	ลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ (lithium cobalt oxide, LCO, LiCoO_2)		โทรศัพท์มือถือ, แท็บเล็ต, แล็ป- ท็อป, กล้องดิจิทัล
2	ลิเทียมแมงกานีสออกไซด์ (lithium manganese oxide, LMO, LiMn_2O_2)		เครื่องมือไฟฟ้า (power tools), อุปกรณ์การแพทย์, ระบบส่งกำลัง ในยานพาหนะไฟฟ้า
3	ลิเทียมนิกเกิลแมงกานีส โคบอลต์ออกไซด์ (lithium nickel manganese cobalt oxide, NMC, $\text{Li}(\text{Ni},\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2$)	แกรไฟต์	จักรยานไฟฟ้า, อุปกรณ์ การแพทย์, ระบบส่งกำลังใน ยานพาหนะไฟฟ้า (มักใช้ในรถ ไฮบริด), ระบบสำรองไฟฟ้า
4	ลิเทียมนิกเกิลโคบอลต์ อะลูมิเนียมออกไซด์ (lithium nickel cobalt aluminum oxide, NCA, $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Al})\text{O}_2$)		อุปกรณ์การแพทย์, ระบบส่งกำลัง ในยานพาหนะไฟฟ้า (เช่น ที่พบ ใน Tesla Model S), ระบบ สำรองไฟฟ้า
5	ลิเทียมไอรอนฟอสเฟต (Lithium Iron Phosphate, LFP, LiFePO_4)		ระบบส่งกำลังในยานพาหนะ ไฟฟ้าหรือแท่นแบตเตอรี่กรด- ตะกั่วในรถยนต์, ระบบที่ต้องการ กระแสและความทนทานสูง
6	แกรไฟต์ หรือ LMO	ลิเทียมไททาเนต (lithium titanate, LTO, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)	ระบบสำรองไฟฟ้า, ระบบส่งกำลัง ในยานพาหนะไฟฟ้า

2.2. ส่วนประกอบและหลักการทำงานของแบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออน

แบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออน มีส่วนประกอบที่สำคัญ 4 อย่าง [5] ได้แก่ (1) ขั้วไฟฟ้า (electrode) ประกอบด้วยขั้วแคโทด (cathode) ทำหน้าที่รับอิเล็กตรอนและถูกรีดิวซ์ระหว่างการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีขณะแบตเตอรี่คายประจุ และขั้วแอโนด (anode) ทำหน้าที่ให้อิเล็กตรอนและถูกออกซิไดซ์ระหว่างการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีขณะแบตเตอรี่คายประจุ (2) แผ่นกั้น (separator) ป้องกันไม่ให้ขั้วแคโทดสัมผัสกับขั้วแอโนด จนเกิดการลัดวงจรของกระแส รวมถึงทำหน้าที่เป็นเยื่อเลือกผ่านให้สารละลายอิเล็กโทรไลต์เคลื่อนที่ผ่านแผ่นกั้นได้ มักมีลักษณะเป็นแผ่นวัสดุเมมเบรนที่มีรูพรุนขนาดเล็ก (microporous membrane) (3) ตัวรับกระแส (current corrector) เป็นส่วนโลหะตัวนำที่ทำหน้าที่ยอมให้อิเล็กตรอนไหลผ่านออกสู่วงจรภายนอกและนำพลังงานไฟฟ้าไปใช้ประโยชน์ต่าง ๆ และ (4) สารละลายอิเล็กโทรไลต์ (electrolyte) เป็นสารละลายที่มีเกลือของลิเทียมและตัวทำละลายผสมอยู่ เป็นตัวนำไฟฟ้าที่ยอมให้ไอออนไหลผ่านแต่ไม่ยอมให้อิเล็กตรอนไหลผ่าน จึงเป็นตัวนำไอออนที่ดีแต่เป็นตัวนำอิเล็กตรอนที่ไม่ดี [22] สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ดีควรช่วยให้ไอออนลิเทียม (Li^+) เคลื่อนที่ได้เร็ว ความสามารถในการเคลื่อนที่ของไอออนลิเทียมในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เชื่อมโยงถึงประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออน [23]

แบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออน ทำงานโดยอาศัยหลักการทางไฟฟ้าเคมี โดยขณะที่ประจุไฟ (อัดประจุ, charge) พลังงานไฟฟ้าที่ประจุไฟเข้าไป จะทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมีภายในแบตเตอรี่ ซึ่งจะบังคับให้ไอออนลิเทียม (Li^+) ไหลออกจากโครงสร้างของวัสดุที่ใช้ทำขั้วแคโทดไหลผ่านสารละลายอิเล็กโทรไลต์และแผ่นกั้น เข้าไปสอดตัว (intercalate) อยู่ในโครงสร้างของวัสดุที่ใช้ทำขั้วแอโนด ดังแสดงในรูปที่ 2.2 (a) ผลของปฏิกิริยานี้จะทำให้วัสดุที่ใช้ทำขั้วแคโทด เช่น LiMO_2 , LiM_2O_2 , LiMPO_4 และวัสดุที่ใช้ทำขั้วแอโนด เช่น C, Sn, Si อยู่ในสภาวะไม่เสถียร ในการอัดประจุ ขั้วบวกจะเรียกว่าขั้วแอโนด ซึ่งเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (ให้อิเล็กตรอน) และขั้วลบเรียกว่าขั้วแคโทด ซึ่งเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (รับอิเล็กตรอน) ส่วนในขณะใช้งานหรือการคายประจุ (discharge) ปฏิกิริยาเคมีในแบตเตอรี่จะสามารถเกิดขึ้นได้เอง (spontaneous reaction) กล่าวคือไอออนลิเทียมที่ไหลออกจากโครงสร้างของวัสดุที่ใช้ทำขั้วแคโทดและไปแทรกตัวอยู่ที่ขั้วแอโนดนั้นจะไหลออกจากวัสดุที่ใช้ทำขั้วแอโนดและกลับเข้าไปอยู่ในโครงสร้างของวัสดุที่ใช้ทำขั้วแคโทดตามเดิม ดังแสดงในรูปที่ 2.2 (b) ทำให้ระบบมีสภาพเสถียรอีกครั้ง พร้อมทั้งให้อิเล็กตรอนผ่านวงจรไฟฟ้า โดยอิเล็กตรอนจะไหลผ่านตัวรับกระแสและให้พลังงานไฟฟ้าออกมา เมื่อไอออนลิเทียมไหลกลับไปเต็มหมด ปฏิกิริยาจะ

สิ้นสุดลงหรือถ่านหมด หากต้องการนำแบตเตอรี่ไปใช้ใหม่ ต้องประจุไฟอีกครั้งและเกิดเป็นเช่นนี้ ต่อเนื่องไปจนกว่าแบตเตอรี่จะหมดสภาพหรืออายุการใช้งาน [22] ปฏิกริยารีดอกซ์ที่เกิดขึ้นผ่นกลับ ได้ ดังสมการที่ 2.1

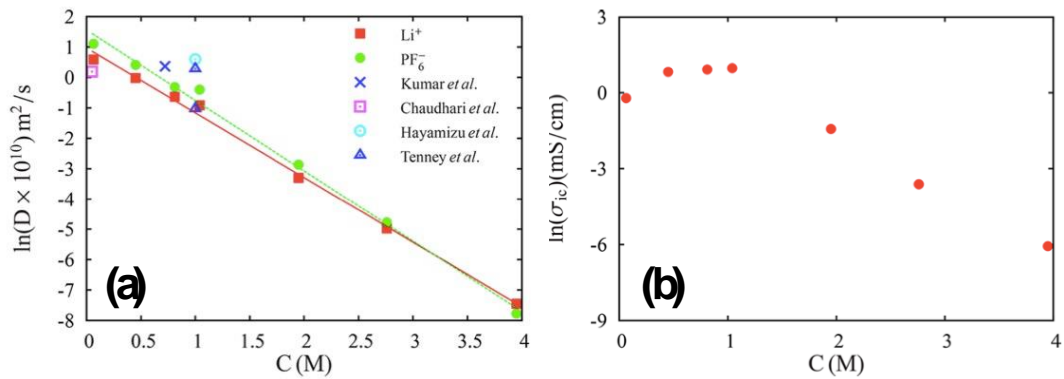


รูปที่ 2.2 ส่วนประกอบและหลักการทำงาน (a) การอัดประจุ (charging) (b) การคายประจุ (discharging) ของแบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออน [24]

2.3. สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ในแบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออน

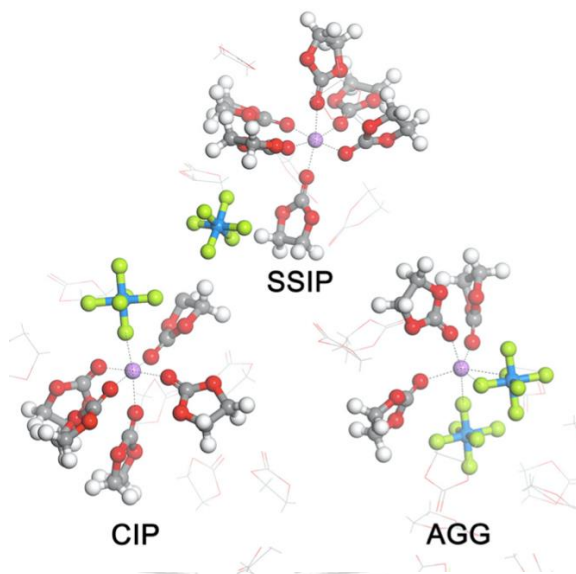
สารละลายอิเล็กโทรไลต์เป็นตัวกลางในการเคลื่อนที่ (mobility) หรือการถ่ายโอน (transport) ไอออนระหว่างขั้วแคโทดและขั้วแอโนด ประกอบด้วยเกลือลิเทียม (lithium salt) และตัวทำละลาย (solvent) ในบางครั้งอาจมีการเติมสารเติมแต่ง (additive) เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพและ/หรือความปลอดภัย การเลือกและ/หรือออกแบบองค์ประกอบสารละลายอิเล็กโทรไลต์มีส่วนสำคัญในการปรับปรุงประสิทธิภาพและความปลอดภัยของแบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออน

ลักษณะของเกลือ เช่น ชนิดไอออนลบ ขนาดไอออนลบ ค่าประจุของไอออน และลักษณะของตัวทำละลาย เช่น ความหนืด (viscosity) ค่าคงตัวไดอิเล็กทริก (dielectric constant) แสดงความสามารถในการทำให้เกลือแตกตัว เลขโดเนอร์ (donor number) แสดงความสามารถในการเข้าล้อมรอบไอออนบวก ส่งผลต่อโครงสร้างการละลาย (solvation structure) ของไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์และส่งผลต่อปฏิกิริยาทางพลวัตของไอออนลิเทียม (dynamical properties) พฤติกรรมของไอออนลิเทียมในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เชื่อมโยงกับคุณสมบัติทางไฟฟ้าเคมี (electrochemical properties) ของแบตเตอรี่ หากไอออนลิเทียมและไอออนลบมีอันตรกิริยา (electrostatic interaction) ระหว่างกันที่แข็งแรง ไอออนลิเทียมจะเคลื่อนที่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ได้ช้า ค่าการนำไฟฟ้าของไอออน (ionic conductivity) จึงต่ำหรืออาจกล่าวได้ว่าแบตเตอรี่ไม่มีประสิทธิภาพ นอกจากลักษณะของเกลือและตัวทำละลายที่ได้กล่าวไปข้างต้น ความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ก็ส่งผลต่อประสิทธิภาพของแบตเตอรี่เช่นกัน สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีความเข้มข้นต่ำเกินไปอาจทำให้การนำไฟฟ้าไม่สามารถเกิดขึ้นได้และเกิดปัญหาการผันกลับของปฏิกิริยาออกซิเดชันและปฏิกิริยารีดักชัน ในกรณีที่ความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์สูงมาก ๆ อาจทำให้ไอออนไม่มีอิสระในการเคลื่อนที่ เนื่องจากอนุภาคในระบบจัดเรียงตัวอย่างหนาแน่น Ravikumar และคณะ [25] ศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่อโครงสร้างการละลายและสมบัติทางพลวัตของไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ประกอบด้วยเกลือลิเทียมเฮกซะฟลูออโรฟอสเฟต (lithium hexafluorophosphate, LiPF_6) ในเอทิลีนคาร์บอนเนต (ethylene carbonate, EC) ที่ช่วงความเข้มข้น 0.06 ถึง 4.0 M โดยใช้การจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลผ่านโปรแกรม LAMMPS ที่อุณหภูมิ 330 K และความดัน 1 บรรยากาศ จากการจำลองพบว่าโครงสร้างการละลายและสมบัติทางพลวัตของไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์เปลี่ยนแปลงตามความเข้มข้น ที่ความเข้มข้นต่ำ เกลือ $\text{LiPF}_6 - \text{EC}$ มีรูปแบบคู่อิออนที่ถูกแยกด้วยตัวทำละลาย (solvent separated ion pair,SSIP) กล่าวคือ ไอออนลิเทียม Li^+ และไอออนลบ PF_6^- แยกจากกันโดยมีตัวทำละลาย EC ล้อมรอบ เมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้น รูปแบบคู่อิออนที่แยกด้วยตัวทำละลาย (SSIP) จะลดลง และเกิดการรวมกลุ่ม (aggregate) มากขึ้น ส่งผลให้สัมประสิทธิ์การแพร่ (diffusion coefficient) ของไอออน Li^+ และไอออนลบ PF_6^- ลดลง แสดงดังรูปที่ 2.3 (a) และเมื่อคำนวณค่าการนำไฟฟ้าของไอออน (ionic conductivity) พบว่ามีค่าสูงสุดที่ความเข้มข้น 1.0 M แสดงดังรูปที่ 2.3 (b)



รูปที่ 2.3 ผลของความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่อ (a) สัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออน Li^+ และไอออนลบ PF_6^- (b) ค่าการนำไฟฟ้าของไอออน [25]

เมื่อพิจารณาโครงสร้างการละลายรอบไอออนลิเทียม Li^+ พบว่าในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่างชนิดกัน จะมีลักษณะการจัดเรียงโมเลกุลในรูปแบบที่แตกต่างกัน ซึ่งเกิดจากลักษณะเฉพาะของเกลือและตัวทำละลายในแต่ละระบบ โดยแบ่งการจัดเรียงโมเลกุลได้เป็น 3 รูปแบบ [26] ได้แก่ (1) คู่ไอออนที่ถูกแยกด้วยตัวทำละลาย (solvent separated ion pair,SSIP) ชั้นการละลายแรก รอบไอออนบวกเป็นตัวทำละลายทั้งหมด (2) คู่ไอออนที่ติดกัน (contact ion pair, CIP) ไอออนลบเป็นส่วนหนึ่งในชั้นการละลายแรกรอบไอออนบวก และ (3) การรวมกลุ่มของไอออน (aggregate, AGG) พบไอออนลบมากกว่าหนึ่งในชั้นการละลายแรกรอบไอออนบวก รูปแบบการจัดเรียงโมเลกุลดังกล่าว แสดงดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 รูปแบบการจัดเรียงโมเลกุลรอบไอออนบวก [26]

2.3.1. เกลือลิเทียม (lithium salts)

เกลือลิเทียมที่ดีต้องเป็นไปตามคุณลักษณะ ดังนี้

(1) การนำไฟฟ้าของไอออน (ionic conductivity) [27]

เมื่ออัตราการขนส่งไอออนลิเทียมสูง ทำให้ปฏิกิริยาของแบตเตอรี่เกิดขึ้นในอัตราสูง ส่งผลให้ได้พลังงานสูง (high density) ชนิดไอออนลบส่งผลต่อการนำไฟฟ้าของไอออนเป็นอย่างมาก เนื่องจากเมื่อใช้ไอออนลบต่างชนิดกันจะส่งผลให้ชั้นการละลายแรกรอบไอออนลิเทียมและอันตรกิริยาระหว่างไอออนลิเทียมกับไอออนลบแตกต่างกัน ค่าการนำไฟฟ้าของไอออนเป็นสมบัติที่ได้รับ การพิจารณาบ่อย แต่เลขทรานเฟอร์เรนซ์ของไอออนลิเทียมมักไม่ถูกรายงานเนื่องจากไม่สามารถหาได้จากการทดลอง

(2) ความสามารถในการละลายของเกลือ (salt solubility) [28]

ความสามารถในการละลายของเกลือในตัวทำละลายในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มากเพียงพอ เป็นสิ่งจำเป็นเพื่อให้มีตัวพาประจุ (charge carriers) ที่เพียงพอสำหรับการนำไฟฟ้าของไอออนที่รวดเร็ว ตลอดจนป้องกันการตกตะกอนของเกลือ

(3) ความเสถียร (stability) [29]

โดยทั่วไปสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต้องมีความเสถียรกล่าวคือไม่ทำปฏิกิริยากับส่วนประกอบอื่น ๆ ของเซลล์แบตเตอรี่ ภายในหน้าต่างศักย์ไฟฟ้าเคมี (electrochemical potential window) หรือช่วงที่เกิดปฏิกิริยาการอัด/คายประจุ

(4) การก่อตัวของส่วนต่อประสานระหว่างชั้นกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (solid electrolyte interphase, SEI) [30]

SEI เป็นชั้นที่เกิดขึ้นระหว่างพื้นผิวอิเล็กโทรดกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ โดยทั่วไปชั้น SEI ที่เกิดขึ้นจะป้องกันไม่ให้เกิดปฏิกิริยาระหว่างอิเล็กโทรดและสารละลายอิเล็กโทรไลต์ และยอมให้อิออนลิเทียม Li^+ สามารถเคลื่อนที่ผ่านได้อย่างง่าย เกลือลิเทียมที่ละลายอยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ มีอิทธิพลอย่างมากต่อองค์ประกอบ คุณสมบัติ และความเสถียรของ SEI

(5) การกัดกร่อนอลูมิเนียม (Al corrosion) [31]

อลูมิเนียม (Al) เป็นตัวรับกระแสด้านแคโทด (cathode current collector) ในแบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออนเชิงพาณิชย์ที่แพร่หลาย สารละลายอิเล็กโทรไลต์ต้องเข้ากับส่วนต่อประสานระหว่างสารละลายอิเล็กโทรไลต์กับ Al เพื่อป้องกันการกัดกร่อนตัวรับกระแสระหว่างการใช้งานแบบวนรอบของเซลล์ (cell cycling) จนถึงศักย์ไฟฟ้าสูง ($> 3.6 \text{ V}$ เทียบกับ Li/Li^+)

คุณลักษณะอื่น ๆ ที่ต้องการ เช่น ต้นทุนต่ำและความเป็นพิษต่ำ เป็นต้น อย่างไรก็ตาม นอกจากชนิดเกลือลิเทียมแล้ว คุณสมบัติที่ได้กล่าวไปข้างต้นก็ขึ้นกับองค์ประกอบอื่น ๆ อีกมาก เช่น ความเข้มข้นของเกลือ ชนิดตัวทำละลาย และสารเติมแต่ง เป็นต้น ดังนั้นการปรับแต่งองค์ประกอบสารละลายอิเล็กโทรไลต์ให้เหมาะสมกับการใช้งานหรือความต้องการที่เฉพาะเจาะจงของแบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออนเป็นสิ่งจำเป็น

ตัวอย่างเกลือลิเทียมที่มีการศึกษาอย่างแพร่หลาย

(1) ลิเทียมเปอร์คลอเรต (lithium perchlorate, LiClO_4) [32]

เกลือ LiClO_4 ถูกนำมาใช้อย่างแพร่หลายในการวิจัยเกี่ยวกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์สำหรับแบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออนในทศวรรษที่ 1970 และ 1980 เนื่องจากมีค่าการนำไฟฟ้าของไอออนสูง มีความสามารถในการละลายสูง มีความเสถียรทางความร้อน/เคมีไฟฟ้าสูง และมีคุณสมบัติในการสร้าง SEI ที่เสถียร อย่างไรก็ตามสถานะออกซิเดชันสูงของอะตอม Cl^{VII} จะทำให้ไอออนลบเป็นสารออกซิแดนต์ที่รุนแรงทำให้เกลือมีโอกาสระเบิดได้ ด้วยเหตุนี้จึงมีการห้ามใช้เกลือ LiClO_4 สำหรับแบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออนเชิงพาณิชย์

(2) ลิเทียมเฮกซะฟลูออโรโรอาซิเนต (lithium hexafluoroarsenate, LiAsF_6) [33]

เกลือ LiAsF_6 ถูกใช้อย่างแพร่หลายในการวิจัยเกี่ยวกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์สำหรับแบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออนในทศวรรษที่ 1970 และ 1980 เช่นเดียวกับเกลือ LiClO_4 เกลือ LiAsF_6 ช่วยปรับปรุงประสิทธิภาพของการชุบ/ลอกโลหะลิเทียม (Li metal plating/stripping) อย่างไรก็ตามแม้ว่าสถานะของออกซิเดชันของ As^{V} ไม่เป็นพิษ แต่สถานะ As^{III} และ As^0 ซึ่งเกิดขึ้นจากปฏิกิริยารีดักชันมีความเป็นพิษสูง จึงเป็นปัญหาสำหรับการใช้งานในแบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออนเชิงพาณิชย์ เช่นเดียวกับเกลือ LiClO_4

(3) ลิเทียมเฮกซะฟลูออโรฟอสเฟต (lithium hexafluorophosphate, LiPF_6) [34]

เกลือ LiPF_6 นิยมใช้ในแบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออนเชิงพาณิชย์ เกลื่อนี้แสดงความสมดุลที่ดีระหว่างคุณสมบัติที่จำเป็นสำหรับเกลือที่ใช้ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์สำหรับแบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออน เกลือ LiPF_6 ให้ค่าการนำไฟฟ้าของไอออนสูง สร้างส่วนต่อประสานที่เสถียรกับตัวรับกระแส Al ที่ความต่างศักย์ไฟฟ้าสูง และสร้าง SEI ที่เสถียรระหว่างสารละลายอิเล็กโทรไลต์กับขั้วแกรไฟต์ อย่างไรก็ตามเกลือ LiPF_6 มีความเสถียรทางความร้อนค่อนข้างต่ำ และการก่อกวนของไฮโดรฟลูออริก-เอซิด (hydrofluoric acid, HF) ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้เกลือ LiPF_6 ส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพของเซลล์ เป็นหนึ่งในปัญหาหลักที่เกิดจากการใช้เกลือชนิดนี้

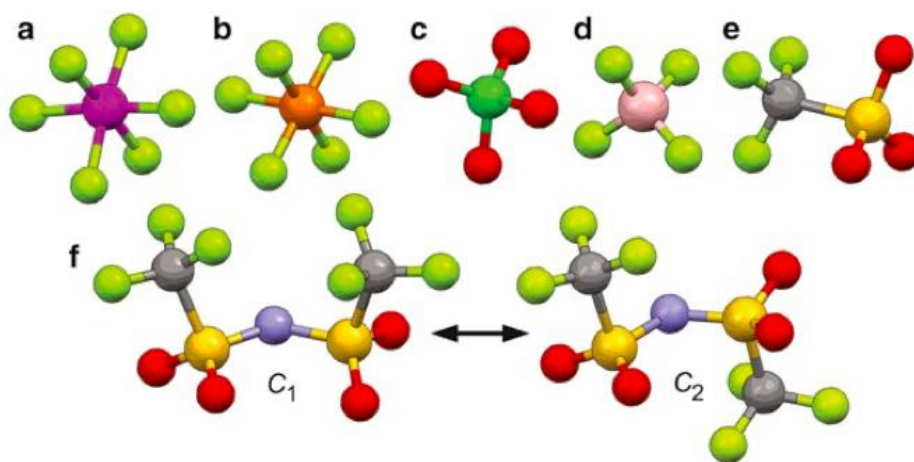
(4) ลิเทียมเตตระฟลูออโรโบเรต (lithium tetrafluoroborate, LiBF_4) [35]

เกลือ LiBF_4 ใช้ค่าการนำไฟฟ้าของไอออนต่ำกว่าเกลือ LiPF_6 มาก ซึ่งเป็นปัญหาสำคัญต่อการใช้งานในแบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออนเชิงพาณิชย์ อย่างไรก็ตามแรงพันธะระหว่าง B – F น้อยกว่าแรงพันธะระหว่าง P – F ดังนั้นเกลือ LiBF_4 จึงมีความไวต่อปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสน้อยกว่าและมี

ความเสถียรทางความร้อนมากกว่าเกลือ LiPF_6 แม้เกลือชนิดนี้จะให้ค่าการนำไฟฟ้าของไอออนต่ำ แต่แสดงประสิทธิภาพการใช้งานแบบวนรอบ (cell cycling) ที่ดี เมื่อเปรียบเทียบกับเกลือ LiPF_6 เนื่องจากการก่อตัวของชั้น SEI ที่มีความต้านทานน้อยกว่า เกลือ LiBF_4 จึงอาจเป็นสารเติมแต่งที่มีประโยชน์สำหรับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ประกอบด้วยเกลือ LiPF_6 และทำให้สามารถใช้ แกมมา-บิวทีโรแลคโตน (γ - butyrolactone) เป็นตัวทำละลาย (ซึ่งไม่เสถียรกับเกลือ LiPF_6) ได้

(5) ลิเทียมไตรฟลูออโรมีเทนซัลโฟเนต (lithium trifluoromethanesulfonate or triflate, LiSO_3CF_3) [36]

เกลือ LiSO_3CF_3 มีความเสถียรทางความร้อนสูงและเฉื่อยต่อการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส เนื่องจากความเสถียรของพันธะ C - F อย่างไรก็ตามสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ประกอบด้วยเกลือชนิดนี้มีค่าการนำไฟฟ้าของไอออนน้อยกว่าสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ประกอบด้วยเกลือ LiPF_6 และกัดกร่อนตัวรับกระแส Al เมื่อใช้ศักย์ไฟฟ้าสูง ดังนั้น แม้เกลือชนิดนี้จะถูกใช้อย่างกว้างขวางเพื่อวัตถุประสงค์ในการวิจัย แต่ไม่ได้นำไปใช้ในแบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออนเชิงพาณิชย์



รูปที่ 2.5 ไอออนลบของเกลือลิเทียมที่นิยมใช้: (a) AsF_6^- (b) PF_6^- (c) ClO_4^- (d) BF_4^- (e) SO_3CF_3^- และ (f) $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ หรือ TFSI^- (โครงสร้าง C1 (ซิส) และ C2 (ทรานส์)) (B - ชมพู, C - เทา, N - ม่วงอ่อน, O - แดง, F - เขียวอ่อน, P - ส้ม, S - เหลือง, Cl - เขียวเข้ม, As - ม่วงเข้ม) [37]

(6) ลิเทียมบิสไตรฟลูออโรมีเทนซัลโฟนิลอิมได์ (lithium bis(trifluoromethane sulfonyl)imide, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ หรือ LiTFSI) [36]

เกลือ LiTFSI ให้ค่าการนำไฟฟ้าของไอออนสูงกว่าสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ประกอบด้วยเกลือ LiPF_6 ไอออนลบ TFSI มีความเสถียรทางความร้อนสูงและเฉื่อยต่อการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส เช่นเดียวกับเกลือ LiSO_3CF_3 เนื่องจากมีพันธะ C – F ที่เสถียรมาก อย่างไรก็ตามสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ประกอบด้วยเกลือ LiTFSI กัดกร่อนตัวรับกระแส Al ที่ศักย์ไฟฟ้าสูงอย่างรุนแรง ซึ่งเป็นปัญหาหลักต่อการใช้งานในแบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออนเชิงพาณิชย์

2.3.2 ตัวทำละลาย (solvents)

แบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออน (lithium-ion batteries, LIBs) ได้รับการพัฒนาให้เป็นแหล่งพลังงานไฟฟ้าขั้นสูงสำหรับอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์แบบพกพา เช่น โทรศัพท์มือถือ แล็ปท็อป และกล้องวิดีโอ เป็นต้น ปัจจุบันแบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออน ถูกพิจารณาให้ใช้ในอุปกรณ์ขนาดใหญ่ เช่น รถยนต์ไฟฟ้า (electric vehicle, EV) และระบบกักเก็บพลังงาน (energy storage system, ESS) เนื่องจากมีความหนาแน่นของพลังงาน (energy density) และกำลัง (power) สูง และอายุการใช้งานยาวนาน (long cycle life) ความสนใจจำนวนมากมุ่งเน้นไปที่ความปลอดภัยของ LIBs เนื่องจากความหนาแน่นของแบตเตอรี่ที่เพิ่มขึ้นและมีการใช้งานกันอย่างแพร่หลายมากขึ้น [37] สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ประกอบด้วยตัวทำละลายอินทรีย์ฐานคาร์บอนेटที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในปัจจุบันมีความสามารถในการติดไฟสูง ซึ่งเป็นปัญหาด้านความปลอดภัย มีการนำเสนอวิธีการต่าง ๆ เพื่อสร้างสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีความปลอดภัยมากขึ้น [38] เช่น สารละลายอิเล็กโทรไลต์แบบของแข็งโพลิเมอร์ (polymeric solid electrolyte) สารละลายอิเล็กโทรไลต์แบบเจลโพลิเมอร์ สารละลายอิเล็กโทรไลต์แบบของเหลวไอออนิกที่อุณหภูมิห้อง (room-temperature ionic liquids, RTIL) ซึ่งประกอบด้วยตัวทำละลายที่ไม่ติดไฟ สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เติมตัวทำละลายร่วมหรือสารเติมแต่งที่ทนไฟ (flame-retardant) และ/หรือสารประกอบเอสเทอร์ที่มีอะตอมฟอสฟอรัส สารประกอบเอสเทอร์/อีเทอร์ที่มีอะตอมฟลูออรีน เป็นต้น ตารางที่ 2.2 แสดงการจำแนกประเภทและคุณสมบัติพื้นฐานของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ไม่ติดไฟ (nonflammable electrolyte) [39] อย่างไรก็ตามวิธีการเหล่านี้มักพบปัญหาเกี่ยวกับความเข้ากันได้กับเซลล์แบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออน คือเมื่อใช้

สารละลายอิเล็กโทรไลต์ประเภทที่ได้กล่าวไปข้างต้นมีแนวโน้มที่จะทำให้ความสามารถในการอัด/คายประจุลดลง ซึ่งส่งผลให้ประสิทธิภาพแบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออนลดลงด้วย



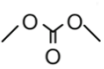
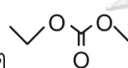
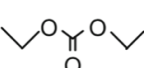
ตารางที่ 2.2 การจำแนกประเภทและคุณสมบัติพื้นฐานของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ไม่ติดไฟสำหรับแบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออน [39]

ประเภท	องค์ประกอบ	ตัวอย่าง	คุณสมบัติพื้นฐาน
สารละลายอิเล็กโทรไลต์อินทรีย์ (ที่ประกอบด้วยตัวทำละลายไม่ติดไฟ)	ตัวทำละลายร่วม (co-solvent) หรือ สารเติมแต่ง (additives) ที่ไม่ติดไฟ	สารประกอบอินทรีย์ที่มี ฟอสฟอรัส ฟลูออรีน เอสเตอร์ (fluorinated esters)	ค่าการนำไฟฟ้าของไอออนสูง: หาความสมดุล (trade-off) ระหว่างการไม่ติดไฟกับประสิทธิภาพของขั้วอิเล็กโทรด
สารละลายอิเล็กโทรไลต์แบบของแข็งโพลิเมอร์	โพลิเมอร์ที่ซับซ้อนกับเกลือลิเทียม (LiX)	LiX/Poly(ethylene oxide) หรือ PEO LiX/PEO-grafted polymer	ค่าการนำไฟฟ้าของไอออนต่ำที่อุณหภูมิห้อง, เลขทรานสเฟอร์เรนซ์ของไอออนลิเทียมต่ำ
สารละลายอิเล็กโทรไลต์แบบเจลโพลิเมอร์	โพลิเมอร์และสารละลายอินทรีย์	LiX/alkylcarbonate/PEO กับองค์ประกอบที่ไม่ติดไฟ	ค่าการนำไฟฟ้าของไอออนสูง: หาความสมดุล (trade-off) ระหว่างการไม่ติดไฟกับประสิทธิภาพของขั้วอิเล็กโทรด
สารละลายอิเล็กโทรไลต์แบบของเหลวไอออนิก	เกลือลิเทียม (LiX) ละลายในของเหลวไอออนิก	LiX/IL, IL: 1-ethyl-3methylimidazolium fluorosulfonylamide (EMIFSA)	ค่าการนำไฟฟ้าของไอออนสูง, ประสิทธิภาพของขั้วอิเล็กโทรดต่ำ

สารละลายอิเล็กโทรไลต์ส่วนใหญ่ที่ใช้ในแบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออนเชิงพาณิชย์ประกอบด้วยเกลือลิเทียมเฮกซะฟลูออโรฟอสเฟส (lithium hexafluorophosphate, LiPF_6) ที่ความเข้มข้น 1.0 M ละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ฐานคาร์บอนेटผสมระหว่างตัวทำละลายคาร์บอนेटที่เป็นวง (cyclic carbonates) เช่น เอทิลีนคาร์บอนेट (ethylene carbonate, EC) หรือโพรพิลีนคาร์บอนेट (propylene carbonate) และตัวทำละลายคาร์บอนेटที่เป็นเส้น (linear carbonate) เช่น ไดเมทิลคาร์บอนेट (dimethyl carbonate, DMC) เอทิลเมทิลคาร์บอนेट (ethyl methyl carbonate, EMC) และไดเอทิลคาร์บอนेट (diethyl carbonate, DEC) เป็นต้น สมบัติทางกายภาพ (physical properties) ของตัวทำละลายอินทรีย์ฐานคาร์บอนेटแสดงดังตารางที่ 2.3 [40] ตัวทำละลายอินทรีย์มีจำนวนมาก อย่างไรก็ตามมีตัวทำละลายอินทรีย์จำนวนจำกัดที่เป็นไปตามลักษณะของตัวทำละลายที่ดี

ในปัจจุบันตลาดแบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออนที่ต้องการพลังงานสูง (high energy density) กำลังไฟสูง (high power) และความปลอดภัยสูง (high safety) นี้ ต้องการตัวทำละลายชนิดใหม่เพื่อปรับปรุงเซลล์แบตเตอรี่ให้มีทั้งประสิทธิภาพและความปลอดภัย ตัวทำละลายอินทรีย์ชนิดใหม่ที่ประกอบด้วยเฮเทอโรอะตอม (new heteroatom-containing organic solvents) ได้แก่ ฟลูออรีน (fluorine) โบรอน (boron) ฟอสฟอรัส (phosphorous) และซัลเฟอร์ (sulfur) ถูกนำไปใช้กับเซลล์ลิเทียมเพื่อปรับปรุงปัญหาด้านความปลอดภัยในช่วงไม่กี่ปีที่ผ่านมา

ตารางที่ 2.3 สมบัติทางกายภาพของตัวทำละลายอินทรีย์ฐานคาร์บอเนต [40]

ตัวทำละลาย (solvent)	ϵ_r	η_0 (mPa s)	mp (°C)	bp (°C)	fp (°C)
เอทิลีนคาร์บอเนต  (ethylene carbonate, EC)	90	1.9	36	238	143
โพรพิลีนคาร์บอเนต  (propylene carbonate, PC)	65	2.5	-49	242	138
ไดเมทิลคาร์บอเนต  (dimethyl carbonate, DMC)	3.1	0.59	5	90	17
เอทิลเมทิลคาร์บอเนต  (ethyl methyl carbonate, EMC)	3.0	0.65	-53	108	23
ไดเอทิลคาร์บอเนต  (diethyl carbonate, DEC)	2.8	0.75	-74	127	25

หมายเหตุ ϵ_r คือค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant), η_0 คือความหนืด (viscosity), mp คือจุดหลอมเหลว (melting point), bp คือจุดเดือด (boiling point), fp คือจุดวาบไฟ (flash point)

2.3.2.1. ตัวทำละลายอินทรีย์ที่ประกอบด้วยฟลูออรีน (fluorine-containing organic solvents) [41]

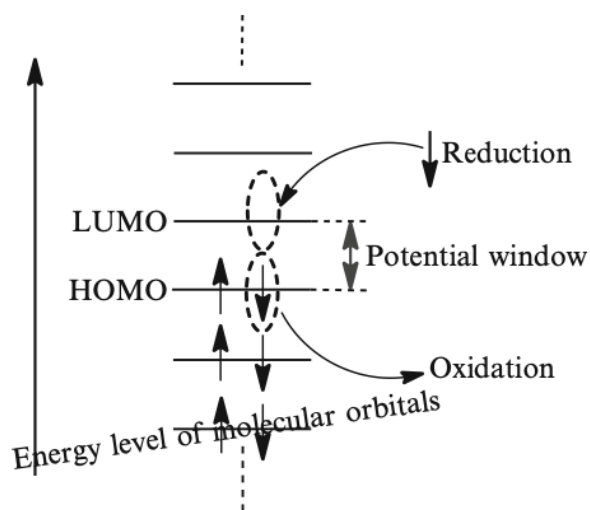
วิธีการล่าสุดที่ถูกเสนอเพื่อใช้เป็นแนวทางในการค้นหาตัวทำละลายชนิดใหม่สำหรับแบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออน คือการที่โมเลกุลของตัวทำละลายประกอบด้วยอะตอมฟลูออรีน ตัวทำละลายอินทรีย์ที่ประกอบด้วยอะตอมฟลูออรีนจะแสดงคุณสมบัติทางกายภาพที่แตกต่างจากตัวทำละลายอินทรีย์ทั่วไปมาก เนื่องจากฟลูออรีนมีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตี (electronegativity) สูงและความสามารถในการเกิดขั้วต่ำ ซึ่งช่วยปรับปรุงคุณสมบัติทางไฟฟ้าเคมีต่าง ๆ เช่น ความมีขั้วของตัวทำละลาย (solvent polarity) ความทนต่อการเกิดออกซิเดชัน (oxidation durability) ช่วง

อุณหภูมิของของเหลว (liquids temperature range) และความสามารถในการไม่ติดไฟ (nonflammability) ส่งผลให้เซลล์แบตเตอรี่ทำงานมีประสิทธิภาพและปลอดภัยขึ้น อย่างไรก็ตามความสามารถในการละลายของเกลือลิเทียมในตัวทำละลายอินทรีย์ที่ประกอบด้วยอะตอมฟลูออรีนจะลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับระบบที่ใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ฐานคาร์บอนดั้งเดิม

การปรับปรุงทั้งความหนาแน่นของพลังงานและความปลอดภัย เป็นสิ่งสำคัญสำหรับแบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออนที่ใช้ในรถยนต์ไฟฟ้าและระบบกักเก็บพลังงานขนาดใหญ่ ดังนั้นตัวทำละลายอินทรีย์ที่ประกอบด้วยฟลูออรีนจึงอาจจะเป็นตัวทำละลายที่ดีสำหรับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ในแบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออนในอนาคต ตัวอย่างตัวทำละลายอินทรีย์ที่ประกอบด้วยอะตอมฟลูออรีน เช่น แกมมา-บิวทีโรแลคโตน (γ -butyrolactone, GBL) และฟลูออโรเอทิลีนคาร์บอเนต (fluoroethylene carbonate, FEC) เป็นต้น

2.3.2.2. ตัวทำละลายอินทรีย์ที่ประกอบด้วยโบรอน (boron-containing organic solvents) [42]

Tanaka และคณะ [42] ออกแบบตัวทำละลายและเกลือ โดยใช้วิธีออร์บิทัลเชิงโมเลกุล (molecular orbital) ด้วยโปรแกรมเกาส์เซียน (Gaussian) วิธีออร์บิทัลเชิงโมเลกุลจะคำนวณโครงสร้างที่เสถียรที่สุด ตลอดจนออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่มีระดับพลังงานสูงที่สุด (highest occupied molecular orbital, HOMO) และออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่ไม่มีอิเล็กตรอนบรรจุที่มีระดับพลังงานต่ำที่สุด (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) รูปที่ 2.6 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างออร์บิทัลเชิงโมเลกุลกับระดับพลังงาน เมื่อเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน อิเล็กตรอนจะหลุดออกจากชั้น HOMO เมื่อเกิดปฏิกิริยารีดักชัน อิเล็กตรอนจะแทรกเข้าไปในชั้น LUMO ดังนั้นระดับ HOMO ที่ต่ำกว่าแสดงถึงศักยภาพในการเกิดออกซิเดชันที่สูงขึ้น และระดับ LUMO ที่สูงขึ้นแสดงถึงศักยภาพในการเกิดรีดักชันที่ต่ำลง ความแตกต่างที่กว้างขึ้นของระดับ HOMO-LUMO แสดงถึงหน้าต่างศักย์ไฟฟ้าเคมี (electrochemical potential window) ที่กว้างขึ้น นักวิจัยสามารถใช้วิธีออร์บิทัลเชิงโมเลกุลในการค้นหาสารประกอบอินทรีย์ก่อนที่จะสังเคราะห์ อย่างไรก็ตามสารประกอบอินทรีย์โดยทั่วไปมีหน้าต่างไฟฟ้าเคมีค่อนข้างแคบ



รูปที่ 2.6 ความสัมพันธ์ระหว่างออร์บิทัลเชิงโมเลกุลกับระดับพลังงาน [42]

โบรอน (boron) เป็นธาตุที่มีความอุดมสมบูรณ์ในเปลือกโลก ผลิตภัณฑ์ของสารประกอบโบรอน เช่น บอแรกซ์ (borax, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) มีประมาณหนึ่งล้านตันต่อปี โบรอนจึงเป็นสารที่หาได้ง่าย เกลือ LiBF_4 มีความเสถียรทางความร้อนและไม่ไวต่อความชื้นมากเมื่อเปรียบเทียบกับเกลือ LiPF_6 เกลือ LiPF_6 ทำปฏิกิริยากับน้ำได้ง่าย ปล่อย HF และสลายตัวที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส อย่างไรก็ตามค่าการนำไฟฟ้าของไอออนของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ประกอบด้วยเกลือ LiPF_6 มากกว่าเกลือ LiBF_4 เนื่องจากมีความสามารถในการแตกตัว (dissociation) มากกว่า ในอดีตเกลือลิเทียมบิส(ออกซาเลต)บอเรต (lithium bis(oxalate)borate, LiBOB) ได้รับความสนใจในฐานะเกลือลิเทียมที่ดี แต่เมื่อไม่นานมานี้ถูกพิจารณาเป็นเกลือลิเทียมน้อยลงและเป็นสารเติมแต่งมากขึ้น เนื่องจากมีความสามารถในการละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ต่ำ และทำให้มีความบริสุทธิ์ยาก

โบรอนเป็นอะตอมที่น่าสนใจสำหรับใช้ออกแบบเกลือ ตัวทำละลายและ/หรือสารเติมแต่ง เนื่องจากโมเลกุลที่ประกอบด้วยโบรอน มีคุณสมบัติทางกายภาพและไฟฟ้าเคมีแตกต่างจากโมเลกุลที่ประกอบด้วยอะตอมคาร์บอน ไนโตรเจน และออกซิเจนค่อนข้างมาก ดังนั้นโมเลกุลที่มีอะตอมโบรอนอาจเป็นตัวเลือกที่น่าสนใจสำหรับใช้เป็นตัวทำละลายในแบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออน

2.3.2.3. ตัวทำละลายอินทรีย์ที่ประกอบด้วยฟอสฟอรัส (phosphorous-containing organic solvents) [43]

สารประกอบออร์กาโนฟอสฟอรัส (organophosphorous) หลายชนิด โดยเฉพาะในกลุ่ม อัลคิลฟอสเฟต (alkylphosphates) เช่น ไตรเมทิลฟอสเฟต (trimethylphosphate, TMP) ได้รับการตรวจสอบว่าเป็นตัวทำละลายร่วมหรือสารเติมแต่งที่หน่วงการติดไฟ (flame-retardant) สำหรับ แบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออน สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีส่วนประกอบที่หน่วงการติดไฟเป็นอีกทางเลือกหนึ่งในการผลิตแบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออนที่มีประสิทธิภาพและความปลอดภัยมากขึ้น ความสามารถในการไม่ติดไฟ (nonflammability) และความสามารถในการดับไฟเอง (self-extinguishing) ขึ้นกับ อัตราส่วนอะตอมฟอสฟอรัสต่อคาร์บอน (P/C) อย่างมาก ดังนั้นอัตราส่วน P/C ที่สูงขึ้นมีแนวโน้มที่จะส่งเสริมการไม่ติดไฟ อย่างไรก็ตาม ขั้วลบแกรไฟต์มีประสิทธิภาพลดลงตามอัตราส่วน P/C ที่เพิ่มขึ้น

2.3.2.4. ตัวทำละลายอินทรีย์ที่ประกอบด้วยกำมะถัน (sulfur-containing organic solvents) [44]

กำมะถันเป็นองค์ประกอบสำคัญในตัวทำละลายอินทรีย์สำหรับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ในแบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออน ตัวทำละลายอินทรีย์ที่ประกอบด้วยกำมะถัน เช่น ไดมethyl ซัลฟอกไซด์ (dimethyl sulfoxide, DMSO) และเตตระเมทิลีนซัลโฟนหรือซัลโฟเรน (tetramethylene sulfone/sulfolane, TMS) เป็นตัวทำละลายที่ได้รับความนิยม เนื่องจาก DMSO มีเลขไดโพลสูง และช่วงอุณหภูมิของของเหลว (liquids temperature range) กว้าง สารประกอบออร์กาโน-ซัลเฟอร์ (organo-sulfur compounds) ถูกจัดประเภทเป็นซัลไฟด์ (sulfide) ซัลฟอกไซด์ (sulfoxide) ซัลโฟน (sulfone) ซัลไฟต์ (sulfite) ซัลโฟเนต (sulfonate) และซัลเฟต (sulfate) ขึ้นกับจำนวนและชนิดอะตอมออกซิเจน สมบัติทางกายภาพของสารอินทรีย์ที่ประกอบด้วยกำมะถันที่เป็นเส้นตรง (acyclic) และเป็นวง (cyclic) แสดงดังตารางที่ 2.4 โดยที่ ϵ_r , η_0 , mp, bp และ fp คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant), ความหนืด (viscosity), จุดหลอมเหลว (melting point), จุดเดือด (boiling point) และจุดวาบไฟ (flash point) ตามลำดับ

ตัวทำละลายมีหลายชนิดดังที่ได้กล่าวไปข้างต้น ซึ่งแต่ละชนิดมีข้อดีและข้อเสียแตกต่างกัน ดังนั้นหลักในการเลือกและ/หรือออกแบบสารละลายอิเล็กโทรไลต์เบื้องต้น คือการนำตัวทำละลาย

ต่างชนิดที่มีข้อดีแตกต่างกันมาผสมกัน หรือวิธี synergistic effect เพื่อให้ได้คุณสมบัติของสารละลายอิเล็กทรอนิกส์โพลีโพลีเมอร์ตรงตามที่ต้องการมากที่สุด

ตารางที่ 2.4 สมบัติทางกายภาพของสารประกอบออร์กาโน-ซัลเฟอร์ [44]

ตัวทำละลาย (solvent)	ϵ_r	η_0 (mPa s)	mp (°C)	bp (°C)	fp (°C)
<i>Acyclic:</i>					
ไดเมทิลซัลไฟด์ (dimethyl sulfide)			-98	38	-37
ไดเมทิลซัลฟอกไซด์ (dimethyl sulfoxide, DMSO)	46.5	1.99	18	189	85
ไดเมทิลซัลโฟน (dimethyl sulfone)	47.4	1.37	108	238	143
<i>Cyclic:</i>					
เตตระเมทิลีนซัลไฟด์ (tetramethylene sulfide)			-96	119	13
เตตระเมทิลีนซัลฟอกไซด์ (tetramethylene sulfoxide)	42.9	5.25	-41	236	110
เตตระเมทิลีนซัลโฟน (tetramethylene sulfone, TMS)	43.3	10.28	28	287	166

2.4. การจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล (molecular dynamics simulations, MD)

พลศาสตร์ระดับโมเลกุลเป็นรูปแบบหนึ่งของการจำลองทางคอมพิวเตอร์ โดยให้อะตอมหรือโมเลกุลเกิดอันตรกิริยาระหว่างกันในช่วงเวลาหนึ่ง เพื่อศึกษาการเคลื่อนที่ของอะตอม เนื่องจากในระบบประกอบด้วยอนุภาคจำนวนมากจึงเป็นไปได้ที่จะหาสมบัติของระบบที่ซับซ้อนโดยวิธีการวิเคราะห์ที่ละอนุภาค การทำพลศาสตร์ระดับโมเลกุลจึงใช้วิธีการเชิงตัวเลขในการหาสมบัติของระบบ การทำ MD เพื่อคำนวณสมบัติต่าง ๆ ของระบบ สามารถดำเนินการได้ด้วยจำนวนอนุภาคหรือโมเลกุลในช่วง $10^2 - 10^6$ อนุภาค โดยการติดตามพลวัตการเคลื่อนที่ของอนุภาคด้วยสมการการเคลื่อนที่ (equations of motion) ผ่านสนามแรง (force field) ถึงแม้การทำ MD จะเป็นการคำนวณสมบัติของระบบบนพื้นฐานของจำนวนอนุภาคน้อยมาก แต่จากการศึกษาของนักวิจัยจำนวนมากพบว่าผลที่ได้ไม่มีความแตกต่างกันมากนักเมื่อเปรียบเทียบกับสมบัติของระบบในระดับมหภาค ดังนั้นการใช้เทคนิคการจำลองทางคอมพิวเตอร์จึงสามารถเชื่อมโยงไปสู่สมบัติในระดับมหภาคได้

กระบวนการ MD เริ่มต้นด้วยการกำหนดตำแหน่งและความเร็วของอนุภาคในระบบ การกำหนดความเร็วของอนุภาคเป็นการกำหนดแบบสุ่มโดยให้ความเร็วของอนุภาคมีการกระจายตัวแบบแมกซ์เวลล์ (Maxwell distribution) เนื่องจากการกระจายตัวแบบแมกซ์เวลล์จะมีการแปรผันตามอุณหภูมิของระบบ ซึ่งมีความใกล้เคียงกับการกระจายตัวของความเร็วของอนุภาคในธรรมชาติมากกว่าการกระจายตัวแบบเกาส์เซียน (Gaussian distribution) จากนั้นจึงให้อนุภาคเคลื่อนที่ไประยะเวลาหนึ่งเพื่อลดผลกระทบที่เกิดจากการจัดเรียงอนุภาคในตอนเริ่มต้น ซึ่งมีผลต่อสมบัติของระบบที่คำนวณได้ โดยมีการปรับแก้ค่าความเร็วของอนุภาคเพื่อรักษาอุณหภูมิของระบบให้เท่ากับอุณหภูมิของระบบที่กำหนดไว้ จากนั้นจึงเข้าสู่ขั้นตอนการเก็บข้อมูลเพื่อนำไปคำนวณสมบัติต่าง ๆ ของระบบ โดยให้อนุภาคในระบบเคลื่อนที่ไปเรื่อย ๆ เพื่อเก็บข้อมูลของอนุภาคที่เวลาต่าง ๆ สำหรับการติดตามเส้นทางการเคลื่อนที่ของอนุภาคเหล่านี้ในระบบสามารถทำได้โดยการแก้สมการการเคลื่อนที่ของอนุภาคโดยวิธีการเชิงตัวเลขเพื่อหาตำแหน่งและความเร็วของอนุภาคที่เวลาใด ๆ ซึ่งตำแหน่งและความเร็วของอนุภาค รวมถึงแรงที่กระทำกับอนุภาคจะนำไปใช้ในการคำนวณสมบัติของระบบ เช่น สัมประสิทธิ์การแพร่ เป็นต้น [45]

2.4.1. สมการการเคลื่อนที่ (equations of motion) และพลังงานศักย์ (potential energy)

การเคลื่อนที่ของอนุภาคในระบบเป็นไปตามกฎการเคลื่อนที่ข้อที่สองของนิวตัน (newton's equations of motion) [46] ดังสมการที่ 2.2

$$\vec{F} = m \frac{d\vec{v}}{dt} = m\vec{a} \quad (2.2)$$

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

พลังงานศักย์ (potential energy, U) ของอนุภาคในระบบจำลองอธิบายด้วยสนามแรง (force fields) โดยแบ่งเป็น 2 ส่วน คือ (1) อันตรกิริยาภายในโมเลกุลหรือแรงที่เกิดจากพันธะ (bonded interactions) ประกอบด้วยพันธะ (bond) มุมระหว่างพันธะ (angle) และ มุมไดฮีดรัล (dihedral) และ (2) อันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลหรือแรงที่ไม่ได้เกิดจากพันธะ (non-bonded interactions) ประกอบด้วยพลังงานศักย์แบบเลนาร์ด-โจนส์ (lennard-Jones potential) ซึ่งเป็นศักย์ระหว่างอนุภาคที่เป็นกลางทางไฟฟ้า และแรงคูลอมบ์ (coulomb force) ซึ่งเป็นแรงกระทำระหว่างประจุ [47] ดังสมการที่ 2.3 และรูปที่ 2.7

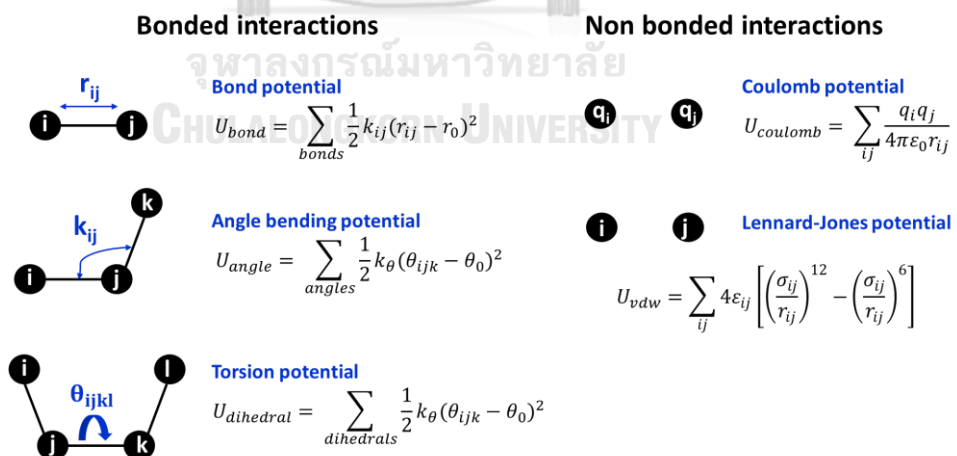
$$U = U_{bond} + U_{angle} + U_{dihedral} + U_{vdw} + U_{coulomb}$$

$$U = \sum_{bonds} \frac{1}{2} k_{ij} (r_{ij} - r_0)^2 + \sum_{angles} \frac{1}{2} k_{\theta} (\theta_{ijk} - \theta_0)^2$$

$$+ \sum_{dihedral} \frac{V_n}{2} (1 + \cos(n_i \theta_{ijkl} + \delta))$$

$$+ \sum_{ij} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_{ij} 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.3)$$

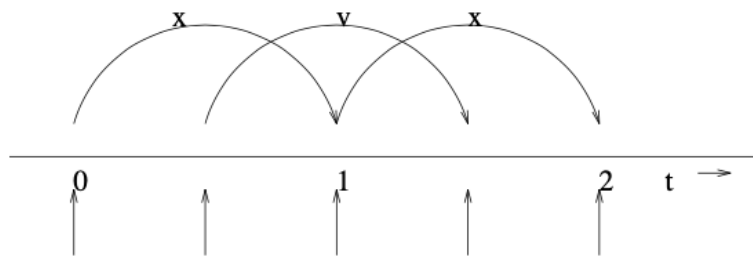
เมื่อ	k_{ij}, k_θ และ V_n	คือ ค่าคงที่ของแรง (force constants)
	r_{ij}	คือ ระยะห่างระหว่างอะตอม i กับอะตอม j
	θ_{ijk}	คือ มุมระหว่างอะตอม i, j และ k
	θ_{ijkl}	คือ มุมไดฮีดรอลระหว่างอะตอม i, j, k และ l
	r_0	คือ พันธะอ้างอิง (reference bond)
	θ_0	คือ ค่ามุมอ้างอิง (reference angle)
	n_i	คือ จำนวนรอบสำหรับมุมไดฮีดรอล
	δ	คือ มุมเฟสชดเชย (phase offset)
	ϵ_0	คือ ค่าคงที่ permittivity
	q_i และ q_j	คือ ประจุของอะตอม i และอะตอม j
	ϵ_{ij}	คือ พลังงานศักย์ต่ำสุด (kcal)
	σ_{ij}	คือ เส้นผ่านศูนย์กลางกลางระหว่างอะตอม i กับอะตอม j



รูปที่ 2.7 อันตรกิริยาภายในโมเลกุล (bonded interactions) และอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุล (non-bonded interactions)

2.4.2. ทฤษฎี Leap-frog

การรวมสมการการเคลื่อนที่ของอนุภาคในระบบจำลองใช้ทฤษฎี Leap-frog โดยตำแหน่ง r ที่เวลา t และความเร็ว v ที่เวลา $t = \frac{1}{2}\Delta t$ ดังรูปที่ 2.7 การเปลี่ยนตำแหน่งและความเร็วจะสัมพันธ์กับฟังก์ชันของแรง $F(t)$ ที่เวลา t ใด ๆ ดังสมการที่ 2.4 การเคลื่อนที่ของอนุภาคในระบบจำลองจะสัมพันธ์กับทฤษฎีของเวอร์เลท (verlet algorithms) ดังสมการที่ 2.5 [48]



รูปที่ 2.8 การกระโดดข้ามของความเร็วและตำแหน่งที่เวลาต่าง ๆ [48]

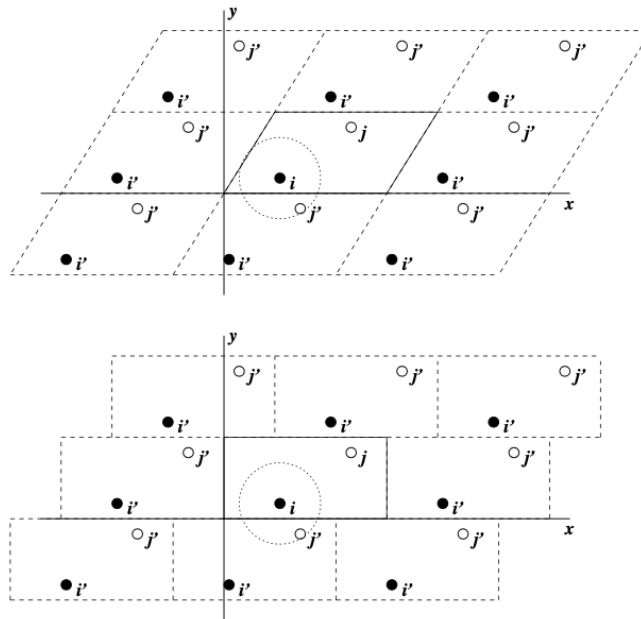
$$v\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) = v\left(t - \frac{1}{2}\Delta t\right) + \frac{\Delta t}{m}F(t)$$

$$r(t + \Delta t) = r(t) + \Delta t v\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) \quad (2.4)$$

$$r(t + \Delta t) = 2r(t) - r(t - \Delta t) + \frac{1}{m}F(t)\Delta t^2 + O(\Delta t^4) \quad (2.5)$$

2.4.3. เงื่อนไขขอบเขตระยะ (periodic boundary conditions)

ผลกระทบจากขอบเขตที่มีขนาดจำกัดในระบบจำลองสามารถหลีกเลี่ยงได้โดยใช้เงื่อนไขขอบเขตระยะ อนุภาคที่ใช้คำนวณอยู่ในกล่องจำลอง (กล่องคำนวณ) ซึ่งถูกล้อมรอบด้วยกล่องจำลองที่เป็นสำเนาของกล่องคำนวณ ดังรูปที่ 2.8 กล่าวคือกล่องจำลองที่พิจารณาไม่มีขอบเขตจำกัด เงื่อนไขขอบเขตระยะมักใช้ร่วมกับการตัดทอนอย่างง่ายที่ระยะตัด (cut-off) เพื่อประหยัดเวลาและค่าใช้จ่ายในการคำนวณปฏิสัมพันธ์ของอนุภาค ซึ่งประกอบด้วยระยะใกล้และระยะไกล สำหรับระยะใกล้สามารถคำนวณได้ในพื้นที่จริง ในขณะที่ระยะไกลสามารถคำนวณด้วยวิธี Fourier-based particle-mesh Ewald (PME) [48]



รูปที่ 2.9 เงื่อนไขขอบเขตระยะในระนาบ 2 มิติ [48]

กล่องจำลองถูกกำหนดโดยเวกเตอร์ a , b และ c ซึ่งเป็นไปตามเงื่อนไขต่อไปนี้ สมการที่ 2.6 ใช้สำหรับการหมุนกล่องจำลอง ส่วนสมการที่ 2.7 และ 2.8 ใช้สำหรับการเพิ่มและลบเวกเตอร์ของกล่องจำลอง

$$a_x = b_y = c_z \quad (2.6)$$

$$a_x > 0, b_y > 0, c_z > 0 \quad (2.7)$$

$$|b_x| \leq \frac{1}{2}a_x, |c_x| \leq \frac{1}{2}a_x, |c_y| \leq \frac{1}{2}b_y \quad (2.8)$$

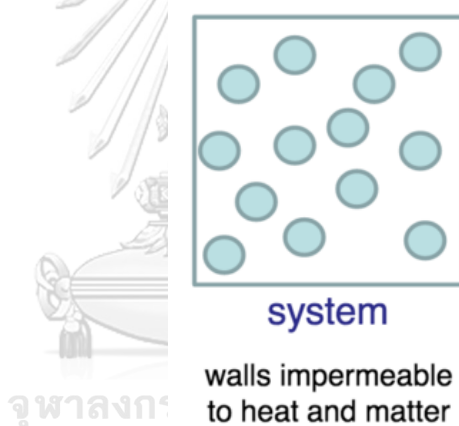
2.5. อัลซัมเบิล (ensemble)

การจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล (molecular dynamics simulation, MD) เป็นการจำลองระบบ N-Body ซึ่งประกอบด้วยอะตอมและโมเลกุล ในการจำลอง MD องค์กรประกอบภายในระบบจะเกิดอันตรกิริยาระหว่างกันภายในช่วงเวลาที่กำหนดไว้และมีการตรวจสอบคุณสมบัติของระบบ โดยคุณสมบัติเหล่านั้นจะแบ่งเป็น 2 ประเภท ได้แก่ สมบัติระดับมหภาค (macroscopic properties) เช่น ปริมาตร (volume, V) ความดัน (pressure, P) และอุณหภูมิ (temperature, T) และสมบัติระดับจุลภาค (microscopic properties) เช่น ความเร็ว (velocities, v_i) และตำแหน่ง (position, r_i) เป็นต้น การจำลอง MD สามารถดำเนินการภายใต้เงื่อนไขต่าง ๆ เรียกว่า อัลซัมเบิล (ensemble)

การเลือกใช้อัลซัมเบิลขึ้นกับปัญหาเฉพาะและเงื่อนไขที่ต้องการจำลอง ผลลัพธ์ของการจำลองอยู่ในรูปแบบชุดเฟรม (ensemble of frames) ในหนึ่งเฟรมจะมีสมบัติระดับมหภาคเหมือนกันแต่สมบัติระดับจุลภาคอาจแตกต่างกัน แต่ละเฟรมแสดงถึงระบบ ณ เวลาใดเวลาหนึ่ง

2.5.1. Microcanonical ensemble (NVE)

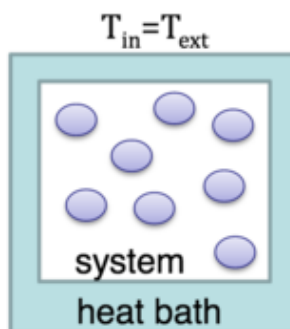
NVE แสดงถึงระบบที่แยกออกจากสิ่งแวดล้อมโดยสิ้นเชิง (isolated system) พลังงานของระบบมีค่าคงที่ ไม่มีการแลกเปลี่ยนมวลหรือจำนวนอนุภาค (N) ปริมาตร (V) และพลังงาน (E) กับสภาพแวดล้อมภายนอก ผลที่ได้คือมีการอนุรักษ์พลังงานทั้งหมด (E_{tot}) ไว้ แต่ยังมีการแปรเปลี่ยนระหว่างพลังงานศักย์ (potential energy, V) กับพลังงานจลน์ (kinetic energy, K) ($E_{\text{tot}} = K + V$) การจำลอง MD ทั่วไป เริ่มต้นจากโครงสร้างเริ่มต้นที่ไม่เสถียรซึ่งมีพลังงานศักย์สูง จึงจำเป็นต้องลดขนาดให้เหลือน้อยที่สุด ผลที่ตามมาคือพลังงานจลน์เพิ่มขึ้น เนื่องจากจำเป็นต้องอนุรักษ์พลังงานทั้งหมด การเพิ่มขึ้นของพลังงานจลน์ส่งผลให้อุณหภูมิสูงขึ้นด้วย



รูปที่ 2.10 จำนวนอนุภาค (N) ปริมาตร (V) และพลังงาน (E) คงที่

2.5.2. Canonical ensemble (NVT)

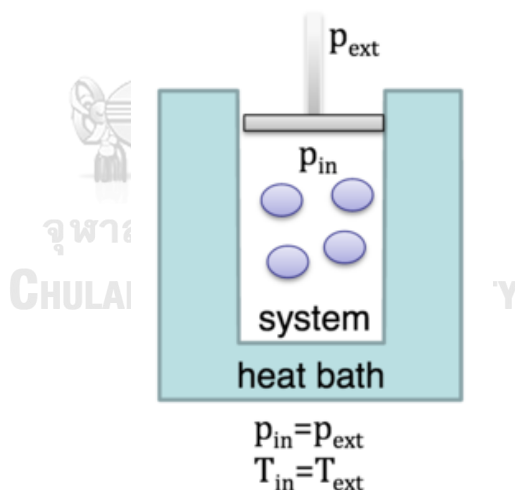
ระบบมีการแลกเปลี่ยนพลังงานกับสิ่งแวดล้อมได้ แต่อุณหภูมิคงที่ คุณสมบัติ 3 อย่างที่คงที่ตลอดการจำลอง ได้แก่ จำนวนอนุภาค (N) ปริมาตร (V) และอุณหภูมิ (T) เงื่อนไขนี้ดำเนินการโดยการปรับความเร็วของอนุภาคภายในระบบหรือหมายถึงพลังงานจลน์เปลี่ยนแปลง อุณหภูมิจึงเปลี่ยนแปลง หากอุณหภูมิต่ำเกินไปต้องเพิ่มความเร็วของอนุภาคในระบบ ระบบจะถ่ายเทความร้อนกับสิ่งแวดล้อม จนอยู่ในภาวะสมดุลทางความร้อน โดยทั่วไปจะใช้ชุดเงื่อนไข NVT ในการจำลองเพื่อเลียนแบบระบบที่อุณหภูมิคงที่



รูปที่ 2.11 จำนวนอนุภาค (N) ปริมาตร (V) และอุณหภูมิ (T) คงที่

2.5.3. Isothermal-isobaric ensemble (NPT)

ระบบมีจำนวนอนุภาค (N) คงที่ อุณหภูมิคงที่ (isothermal) และความดันคงที่ (isobaric) การจำลองภายใต้เงื่อนไขนี้มีความยืดหยุ่นมากกว่าการจำลองภายใต้เงื่อนไขอื่น ๆ ระบบสามารถแลกเปลี่ยนความร้อนกับสิ่งแวดล้อมได้ และในขณะเดียวกันระบบสามารถปรับปริมาตรเพื่อให้ความดันคงที่ได้ ดังนั้นความดันจึงถูกควบคุมโดยการปรับปริมาตรของกล่องจำลองอย่างต่อเนื่อง ชุดเงื่อนไข NPT ใช้เพื่อปรับความหนาแน่นของระบบการจำลองให้ถูกต้องตามสภาพความเป็นจริง



รูปที่ 2.12 จำนวนอนุภาค (N) ความดัน (P) และอุณหภูมิ (T) คงที่

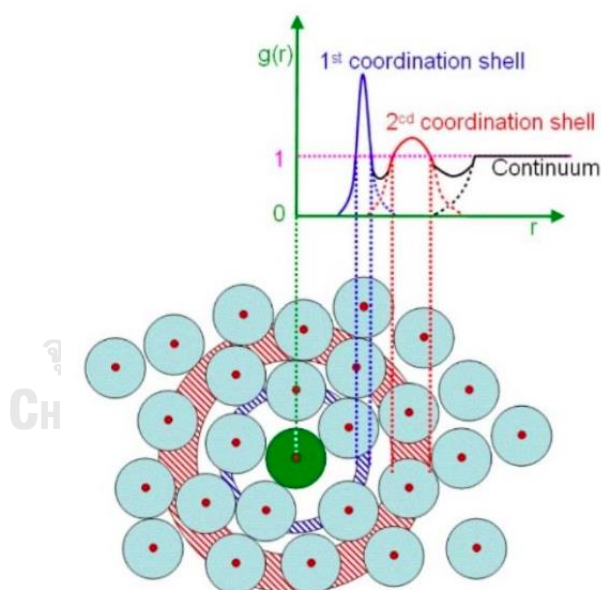
ขั้นตอนการจำลอง MD ไม่ได้ดำเนินการภายใต้ชุดเงื่อนไขเดียว แต่ประกอบด้วยวิธีการจำลองที่แตกต่างกันซึ่งดำเนินการภายใต้ชุดเงื่อนไขการจำลองที่แตกต่างกัน ในโปรแกรม GROMACS สามารถระบุชุดเงื่อนไขการจำลองที่ต้องการโดยกำหนดพารามิเตอร์ที่เหมาะสมในไฟล์ run parameter (input.mdp) ผู้วิจัยเริ่มการจำลอง MD โดยใช้ชุดเงื่อนไข NVT (ที่อุณหภูมิสูง) เพื่อทำ

ให้ระบบไม่จดจำลักษณะที่ถูกตั้งค่าไว้ในตอนเริ่มต้น และจำลองภายใต้ชุดเงื่อนไข NVT อีกครั้งเพื่อให้ระบบมีอุณหภูมิที่ต้องการ ตามด้วยการจำลองภายใต้ชุดเงื่อนไข NPT เพื่อให้ระบบมีความหนาแน่นถูกต้องตามสถานะในห้องปฏิบัติการ หลังจากนั้นจะดำเนินการภายใต้ชุดเงื่อนไข NVT อีกครั้ง (production run) และนำข้อมูลที่ได้ออกไปวิเคราะห์ต่อไป (อธิบายอย่างละเอียดในหัวข้อ 3.1.2)

2.6. การคำนวณโดยใช้การจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล

2.6.1. โครงสร้างการละลายของไอออน (solvation structure)

ฟังก์ชันการแจกแจงแบบรัศมี (radial distribution function, RDF) แสดงถึงความหนาแน่นของอนุภาคที่ระยะต่าง ๆ จากอนุภาคอ้างอิง [49] สามารถใช้อธิบายโครงสร้างการละลายของไอออน (ion solvation) และการรวมกลุ่มของไอออน (ion association) ดังแสดงในรูปที่ 2.9 ฟังก์ชันการแจกแจงแบบรัศมีคำนวณจากสมการที่ 2.9



รูปที่ 2.13 การแจกแจงรัศมีของไอออนในระยะรัศมี r [49]

$$g_{x-y}(r) = \frac{n(r)}{4\pi r^2 dr \rho} \quad (2.9)$$

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

$4\pi r^2 dr$ คือ ปริมาตรทรงกลมที่ห่ออนุภาค y รอบอนุภาคอ้างอิง x ในระยะรัศมี r
ความหนา dr

ρ คือ ความหนาแน่นรวมของอนุภาค y

จากการหาปริพันธ์ของฟังก์ชันการแจกแจงแบบรัศมีจะได้เลขโคออร์ดิเนชัน (coordination number, CN) ซึ่งแสดงถึงจำนวนโมเลกุลของตัวทำละลาย ตัวทำละลายร่วม และ/หรือจำนวนไอออนลบที่พบในบริเวณการล้อมรอบไอออนบวกที่ระยะต่าง ๆ [50] ดังแสดงในสมการที่ 2.10

$$N_{x-y}(r) = \int_0^{r_{min}} g_{x-y}(r) dr \quad (2.10)$$

เมื่อ $N_{x-y}(r)$ คือ จำนวนอนุภาค y ทั้งหมดที่ล้อมรอบอนุภาคอ้างอิง x ในระยะรัศมี r

2.6.2. สมบัติทางพลวัตและไฟฟ้าเคมี (dynamical and electrochemical properties)

ระยะทางเฉลี่ยกำลังสอง (mean square displacement, MSD) แสดงถึง ระยะทางเฉลี่ยที่อนุภาคเคลื่อนที่เทียบกับตำแหน่งอ้างอิงเมื่อเวลาเปลี่ยนแปลงไป ดังสมการที่ 2.11

$$MSD = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |x^{(i)}(t) - x^{(i)}(0)|^2 \quad (2.11)$$

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

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

สัมประสิทธิ์การแพร่ (diffusion coefficient, D) แสดงถึงความสามารถในการเคลื่อนที่ของอนุภาคในระบบ เช่น ไอออนบวก ไอออนลบ และตัวทำละลาย เป็นต้น ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่คำนวณจากความชันของกราฟความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างระยะทาง

เฉลี่ยกำลังสองกับเวลา ตามหลักการกำลังสองน้อยที่สุด (least square) โดยใช้ความสัมพันธ์ของไอน์สไตน์ (Einstein's relation) [51] ดังสมการที่ 2.12 ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ช่วยให้เข้าใจความสามารถในการเคลื่อนที่ของไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ อย่างไรก็ตามค่าสัมประสิทธิ์การแพร่เพียงอย่างเดียวไม่สามารถอธิบายผลของตัวทำละลายร่วมต่อการถ่ายโอนประจุได้ จึงจำเป็นต้องคำนวณค่าการนำไฟฟ้าของไอออนเพื่ออธิบายความสามารถในการถ่ายโอนประจุของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ [52]

$$D = \lim_{\Delta t \rightarrow \infty} \frac{\langle MSD \rangle}{6t} \quad (2.12)$$

เมื่อ D คือ ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ (cm^2/s) การนำไฟฟ้าของไอออน (ionic conductivity, σ) คืออัตราการนำประจุของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งมีอิทธิพลต่ออัตราการอัด/คายประจุของแบตเตอรี่ อัตราการถ่ายโอนประจุเป็นปัจจัยที่สำคัญในการเลือกและ/หรือออกแบบองค์ประกอบของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เมื่อค่าการนำไฟฟ้าของไอออนสูง นั้นหมายถึงอัตราการถ่ายโอนประจุสูงด้วยค่าการนำไฟฟ้าของไอออนสามารถคำนวณได้จากค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ผ่านความสัมพันธ์เนิสต์-ไอน์สไตน์ (Nernst-Einstein) ดังสมการที่ 2.13 ซึ่งเป็นค่าเฉลี่ยของไอออนทั้งหมดในทุกรอบเวลาของการจำลอง [53]

$$\sigma = \frac{N_{pair} e^2}{V k_B T} (D_+ + D_-) \quad (2.13)$$

เมื่อ σ คือ ค่าการนำไฟฟ้าของไอออน (mS/cm)

N_{pair} คือ จำนวนคู่ไอออน

e คือ ค่าประจุไฟฟ้า เท่ากับ 1.6×10^{-19} C

V คือ ปริมาตรของกล่องจำลอง (nm^3)

k_B คือ ค่าคงที่ของโบลต์ซมันน์ (Boltzmann) เท่ากับ 1.380×10^{-23} K^{-1} $\text{kg m}^2 \text{s}^{-2}$

T คือ อุณหภูมิ (K)

D_+, D_- คือ ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนบวกและไอออนลบ (cm^2/s)

เลขทรานสเฟอเรนซ์ (transference number) ของไอออนเป็นค่าที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างการเคลื่อนที่ของไอออนบวกหรือไอออนลบในการถ่ายเทกระแสไฟฟ้าในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ สำหรับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีสัดส่วนไอออนบวกต่อไอออนลบเป็น 1:1 เลขทรานสเฟอเรนซ์ของไอออนบวก (t_+) และไอออนลบ (t_-) คำนวณจากค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนบวก (D_+) และไอออนลบ (D_-) ดังสมการที่ 2.14 โดยทั่วไปสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ฐานคาร์บอนेटจะมีค่า t_+ อยู่ในช่วง 0.2 - 0.4 กล่าวคือ การถ่ายเทกระแสไฟฟ้าเกิดจากการเคลื่อนที่ของไอออนลบเป็นหลัก เนื่องจากไอออนลิเทียม Li^+ ถูกล้อมรอบด้วยตัวทำละลายที่ชั้นการละลายแรก (first solvation shell, FSS) ทำให้มีขนาดใหญ่และเกะกะ จึงมีความสามารถในการเคลื่อนที่น้อยกว่าไอออนลบ [54]

$$t_+ = \frac{D_+}{D_+ + D_-} ; t_- = \frac{D_-}{D_+ + D_-} \quad (2.14)$$

เมื่อ D_+ คือ ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนบวก (cm^2/s)

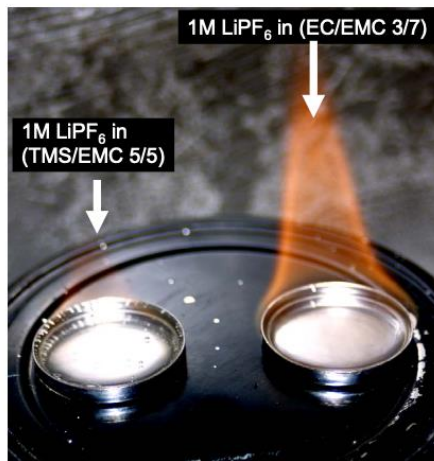
D_- คือ ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนลบ (cm^2/s)

CHULALONGKORN UNIVERSITY

2.7. งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

การสลายตัวของอิเล็กโทรดและการเกิดความร้อนต่อเนื่องแบบกู่ไม่กลับ (thermal runaway) ในแบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออน เนื่องจากความสามารถในการติดไฟของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ประกอบด้วยตัวทำละลายอินทรีย์ฐานคาร์บอนเนต ยังคงเป็นความกังวลอย่างมากในการใช้งาน ดังนั้นการพัฒนาสารละลายอิเล็กโทรไลต์โดยใช้ตัวทำละลายผสม และ/หรือการใส่สารเติมแต่ง เพื่อป้องกันปัญหาดังกล่าวและรักษาหรือเพิ่มประสิทธิภาพของแบตเตอรี่จึงมีส่วนสำคัญในการวิจัยและพัฒนาแบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออนอย่างยิ่ง Abouimrane และคณะ [55] ศึกษาผลของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้เตตระเมทิลีนซัลโฟน (tetramethylene sulfone, TMS) เป็นตัวทำละลายต่อความปลอดภัยของแบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออน โดยใช้ขั้วบวกแรงดันสูง เช่น สปิเนล (spinel) LiMn_2O_4 ทดสอบการติดไฟ (flammability test) สารละลายอิเล็กโทรไลต์ประกอบด้วยเกลือลิเทียมเฮกซะฟลูออโรฟอสเฟต (lithium hexafluorophosphate, LiPF_6) ความเข้มข้น 1.0 M ในตัวทำละลายดั้งเดิมคือ EC:EMC = 3:7 เปรอร์เซ็นต์โดยปริมาตร และในตัวทำละลายชนิดใหม่คือ TMS:EMC = 5:5 เปรอร์เซ็นต์โดยปริมาตร จากการทดสอบพบว่าสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ตัวทำละลายชนิดใหม่ติดไฟได้น้อยกว่าหรือสามารถดับไฟได้เอง แสดงดังรูปที่ 2.10 ผู้วิจัยเสนอว่าตัวทำละลาย TMS มีแนวโน้มช่วยเพิ่มความปลอดภัยสำหรับการใช้งานแบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออน Ouyang และคณะ [56] ศึกษาผลของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ตัวทำละลายที่มีฟลูออรีนต่อความปลอดภัยของแบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออน ตัวทำละลายที่มีฟลูออรีนได้รับความสนใจอย่างมากเนื่องจากมีคุณสมบัติที่ดี ดังนี้ จุดวาบไฟสูง จุดเดือดสูง และศักยภาพในการออกซิเดชันสูง สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ศึกษา ได้แก่ เกลือ LiPF_6 ที่ความเข้มข้น 1.0 M ในตัวทำละลายผสมฟลูออโรเอทิลีนคาร์บอนเนต (fluoroethylene carbonate, FEC) กับไดเมทิลคาร์บอนเนต (dimethyl carbonate, DMC) ในอัตราส่วน = 3:7 เปรอร์เซ็นต์โดยปริมาตร (FD37) เปรียบเทียบกับเกลือ LiPF_6 ที่ความเข้มข้น 1.0 M ในตัวทำละลายดั้งเดิม EC/EMC = 3:7 เปรอร์เซ็นต์โดยปริมาตร (EE) จากการทดสอบความสามารถในการดับไฟเอง (self-extinguishing time, SET) แสดงดังรูปที่ 2.11 พบว่าสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ฐานคาร์บอนเนตแบบดั้งเดิม (EE) ติดไฟได้ง่ายและการเผาไหม้จะดำเนินต่อไปจนกว่าสารละลายอิเล็กโทรไลต์จะถูกใช้จนหมด สำหรับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ FD37 ติดไฟได้ยากกว่ามาก และสามารถดับไฟได้ด้วยตนเองเมื่อสารละลายอิเล็กโทรไลต์ถูกเผาไหม้ไปเพียง 0.5 มิลลิลิตร หรืออาจกล่าวได้ว่าสารละลายอิเล็กโทรไลต์ FD37 ไม่ได้ถูกเผาไหม้ทั้งหมด การทดสอบ SET แสดงให้เห็น

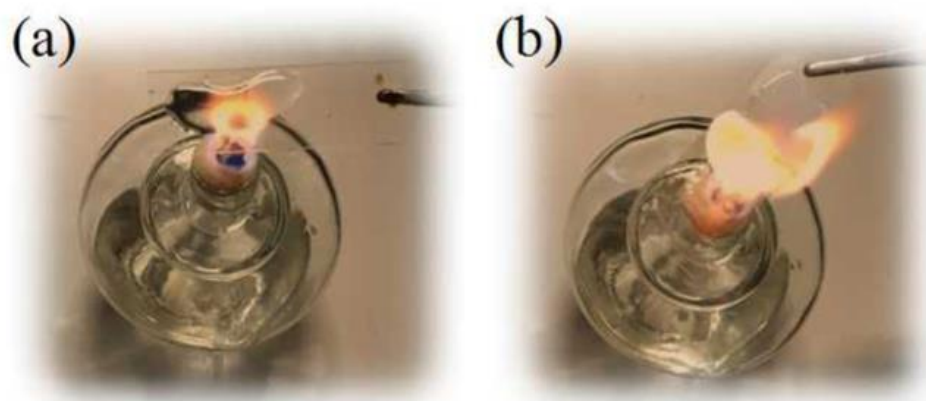
ว่าสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ประกอบด้วยตัวทำละลายที่มีฟลูออรีน (fluorinated based-electrolyte) สามารถช่วยปรับปรุงปัญหาด้านความปลอดภัยของแบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออน นอกจากนี้ Qingqing และคณะ [57] ทดสอบการเผาไหม้เพื่อเปรียบเทียบความสามารถในการติดไฟระหว่างสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ตัวทำละลายที่ประกอบด้วยซัคซิโนไนล์ (SN-based electrolyte) กับสารละลายอิเล็กโทรไลต์แบบดั้งเดิมซึ่งใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ฐานคาร์บอนเนต จากการทดสอบพบว่าสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ตัวทำละลายที่ประกอบด้วยซัคซิโนไนล์มีความสามารถในการติดไฟต่ำกว่าหรือแทบไม่ติดไฟเลย แสดงดังรูปที่ 2.12 (a) ในทางตรงกันข้าม สารละลายอิเล็กโทรไลต์แบบดั้งเดิมติดไฟได้สูงกว่า แสดงดังรูปที่ 2.12 (b)



รูปที่ 2.14 เปลวไฟของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ประกอบด้วยตัวทำละลายดั้งเดิม (ซ้าย) และตัวทำละลายชนิดใหม่ (ขวา) [55]



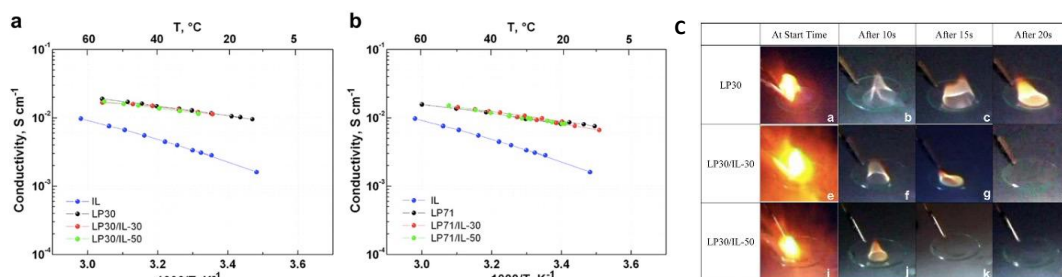
รูปที่ 2.15 การทดสอบ SET ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ EE (บน) และ FD37 (ล่าง) [56]



รูปที่ 2.16 การทดสอบเพื่อเปรียบเทียบความปลอดภัย (a) SN-based electrolyte และ (b) สารละลายอิเล็กโทรไลต์แบบดั้งเดิม (เชิงพาณิชย์) [57]

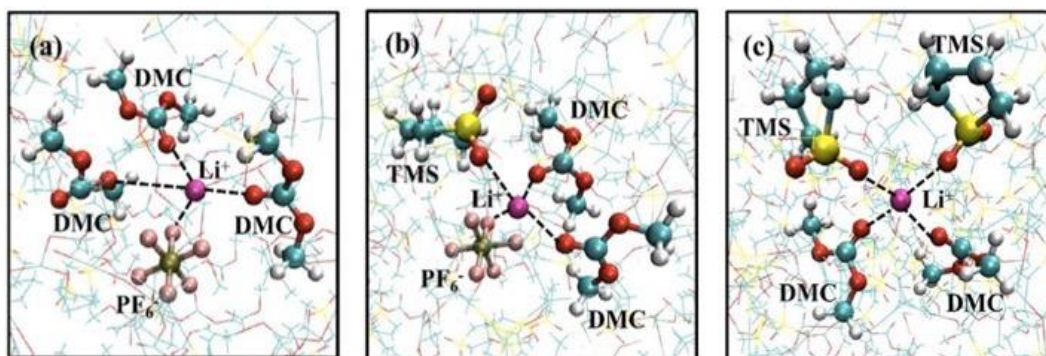
Lucia และคณะ [58] ศึกษาผลของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ตัวทำละลายแบบผสมต่อประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมีและความปลอดภัยของแบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออน โดยเตรียมสารละลายอิเล็กโทรไลต์จากของเหลวไอออนิกคือ N-butyl-N-ethyl pyrrolidinium N,N-bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ($\text{Py}_{24}\text{TFSI}$) ปริมาณมาก (30-50% โดยน้ำหนัก) ลงในตัวทำละลายอินทรีย์ผสม ได้แก่ เอทิลีนคาร์บอเนต (ethylene carbonate, EC) ไดเมทิลคาร์บอเนต (dimethyl carbonate, DMC) และไดเอทิลคาร์บอเนต (diethyl carbonate, DEC) ที่มีเกลือลิเทียม LiPF_6 1 M ละลายอยู่ ระบบที่ศึกษาทั้งหมดมี 4 ระบบ ได้แก่ (1) LiPF_6 1 M ใน EC:DMC 1:1 wt/wt (LP30) และเติม $\text{Py}_{24}\text{TFSI}$ 30% (2) LiPF_6 1 M ใน EC:DMC 1:1 wt/wt (LP30) และเติม $\text{Py}_{24}\text{TFSI}$ 50% (3) LiPF_6 1 M ใน EC:DMC:DEC (LP71) 1:1:1 wt/wt และเติม $\text{Py}_{24}\text{TFSI}$ 30% และ (4) LiPF_6 1 M ใน EC:DMC:DEC (LP71) 1:1:1 wt/wt และเติม $\text{Py}_{24}\text{TFSI}$ 50% จากการทดลอง พบว่า การเติมของเหลวไอออนิกในปริมาณต่าง ๆ ลงในสารละลายอิเล็กโทรไลต์แบบดั้งเดิม (ตัวทำละลายอินทรีย์ผสม) (1) ไม่ส่งผลต่อค่าการนำไฟฟ้า (ionic conductivity) ดังรูปที่ 2.13 (a,b) (2) ช่วยเพิ่มความกว้างของช่วงเสถียรภาพทางไฟฟ้าเคมี (electrochemical stability window) และ (3) ช่วยลดเวลาที่ไฟสามารถดับด้วยตนเอง (self-extinguish time, SET) เมื่อสัมผัสกับเปลวไฟอิสระ รูปที่ 2.13 (c) แสดงสถานะความไวไฟของสารละลายอิเล็กโทรไลต์แบบดั้งเดิม (LP30) แบบเติมของเหลวไอออนิก 30% และ 50% (LP30/IL-30 และ LP30/IL-50) ที่เวลาต่าง ๆ โดยพบว่า LP 30 ยังคงเผาไหม้เมื่อเวลาผ่านไป 20 วินาที ในขณะที่ LP30/IL-30 และ LP30/IL-50

สามารถดับไฟได้ด้วยตนเองภายในเวลา 20 วินาที และ 15 วินาที ตามลำดับ การเพิ่มปริมาณของ $\text{Py}_{24}\text{TFSI}$ จาก 30% เป็น 50% ส่งผลให้เวลาที่ไฟสามารถดับด้วยตนเองลดลง เนื่องจาก $\text{Py}_{24}\text{TFSI}$ ไม่ติดไฟ ส่งผลให้แบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออนมีความปลอดภัยมากยิ่งขึ้น



รูปที่ 2.17 (a) ค่าการนำไฟฟ้าของระบบสารละลายอิเล็กโทรไลต์ LP30-based (b) ค่าการนำไฟฟ้าของระบบสารละลายอิเล็กโทรไลต์ LP71-based และ (c) สถานะความไวไฟของ LP30 LP30/IL-30 และ LP30/IL-50 [58]

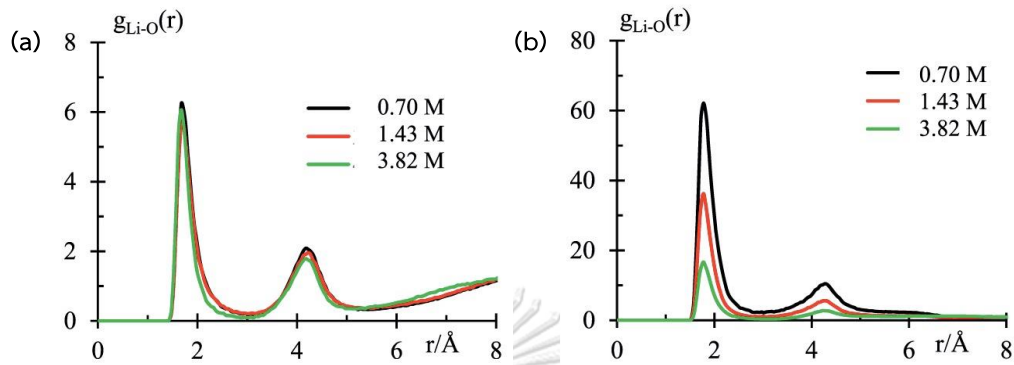
Gaurav และคณะ [59] ใช้การจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล (molecular dynamics simulations, MD) ศึกษาผลของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ประกอบด้วยตัวทำละลายผสมระหว่าง ไดเมทิลคาร์บอเนต (dimethyl carbonate, DMC) กับเตตระเมทิลซัลโฟน (tetramethylene sulfone, TMS) ในอัตราส่วนต่าง ๆ และเกลือ LiPF_6 ความเข้มข้น 1.0 M ต่อโครงสร้างการละลายและสมบัติทางพลวัต ได้แก่ สัมประสิทธิ์การแพร่ (diffusion coefficient) และค่าการนำไฟฟ้า (ionic conductivity) จากการจำลองพบว่า (1) เมื่อเพิ่มจำนวนโมเลกุล TMS ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ไอออนบวกหรือไอออนลิเทียม (Li^+) กับไอออนลบ (PF_6^-) แยกจากกันมากขึ้น เนื่องจากไอออนลิเทียมเกิดอันตรกิริยากับ TMS มากกว่า ซึ่งทำให้ระบบมีความเสถียรทางโครงสร้างมากขึ้น เมื่อ DMC:TMS เท่ากับ 1:2 ไม่พบไอออนลรอบชั้นการละลายแรก (first solvation shell) ของไอออนลิเทียม ดังรูปที่ 2.14 (2) เมื่อเพิ่มจำนวนโมเลกุล DMC ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ผสม ค่าการนำไฟฟ้าจะมากขึ้น เนื่องจากสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนใน DMC มีค่ามากกว่าใน TMS (TMS มีความหนืดสูง) จากผลการจำลองดังกล่าวช่วยอธิบายถึงโครงสร้างการละลายและความสามารถในการเคลื่อนที่ของไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งสามารถใช้เป็นฐานข้อมูลในการออกแบบสารละลายอิเล็กโทรไลต์เพื่อปรับปรุงและพัฒนาแบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออนให้มีประสิทธิภาพและความปลอดภัยที่สูงขึ้นได้



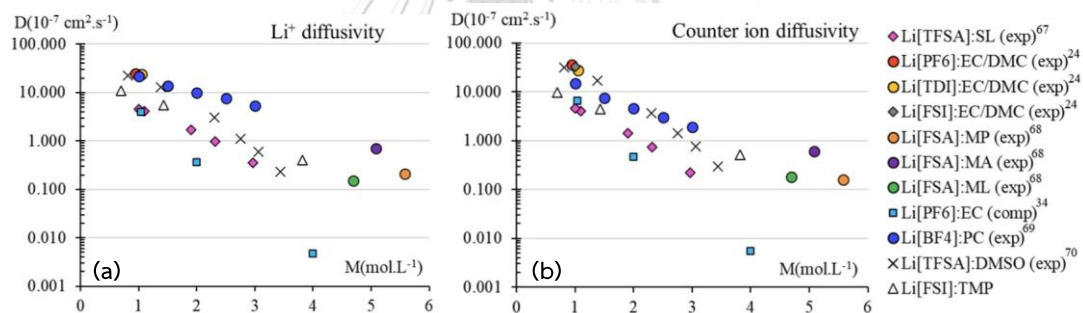
รูปที่ 2.18 ภาพการจำลอง (snapshots) ของ (a) $\text{Li}(\text{DMC})_3\text{PF}_6$ ระบบ DMC/TMS; 2:1 (b) $\text{Li}(\text{TMS})(\text{DMC})_2\text{PF}_6$ ระบบ DMC/TMS; 1:1 และ (c) $[\text{Li}(\text{TMS})_2(\text{DMC})_2]^+$ ระบบ DMC/TMS; 1:2 [59]

Diego และคณะ [60] ใช้เทคนิคการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล (molecular dynamics simulations, MD) ศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ประกอบด้วยเกลือลิเทียมบิส(ฟลูออโรซัลโฟนิล)อิมไนด์ (lithium bis(fluorosulfonyl)imide, LiTFSI) และตัวทำละลายไตรเมทิลฟอสเฟต (trimethyl phosphate, TMP) ที่ความเข้มข้น 0.7, 1.43 และ 3.82 M ต่อโครงสร้างการละลายและการเคลื่อนที่ของไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ TMP เป็นสารอินทรีย์ที่ประกอบด้วยฟอสฟอรัส ซึ่งมีคุณสมบัติในการหน่วงการติดไฟได้ดี จากการจำลองพบว่าฟังก์ชันการแจกแจงแบบรัศมี (radial distribution function, RDF) ระหว่างไอออนลิเทียมกับอะตอมออกซิเจนของไอออนลบ TFSI พบจุดสูงสุดแรกขึ้นที่ระยะ $\sim 2 \text{ \AA}$ และไม่เปลี่ยนแปลงตามความเข้มข้น แสดงดังรูปที่ 2.15 (a) เมื่อพิจารณาระยะห่างระหว่างไอออนลิเทียมกับอะตอมออกซิเจนของ TMP พบระยะ $r_{\text{max}} = 1.95 \text{ \AA}$ โดยไม่เปลี่ยนแปลงตามความเข้มข้น อย่างไรก็ตามความสูงของจุดสูงสุดแรกเปลี่ยนแปลงตามความเข้มข้น คือเมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้น จุดสูงสุดแรกจะต่ำลง ซึ่งแสดงถึงความเสถียรในการล้อมรอบไอออนลิเทียมของ TMP ที่ลดลงแสดงดังรูปที่ 2.15 (b) จาก RDF พบว่าความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์เป็นตัวกำหนดอัตราส่วนระหว่างตัวทำละลาย TMP และไอออนลบ TFSI ที่ชั้นการละลายแรกรอบไอออนลิเทียม เมื่อพิจารณาการเคลื่อนที่ของไอออน พบว่าเมื่อความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์เพิ่มขึ้น ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของทั้งไอออนลิเทียมและไอออนลบ TFSI จะลดลง แสดงดังรูปที่ 2.16 (a,b) เนื่องจากที่ชั้นการละลายแรกรอบไอออนลิเทียม

พบตัวทำละลาย TMP ลดลงและเกิดอันตรกิริยาระหว่างคู่ไอออนมากขึ้น นอกจากนั้นค่าการนำไฟฟ้าของไอออนก็ลดลงเมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้นเช่นเดียวกับสัมประสิทธิ์การแพร่



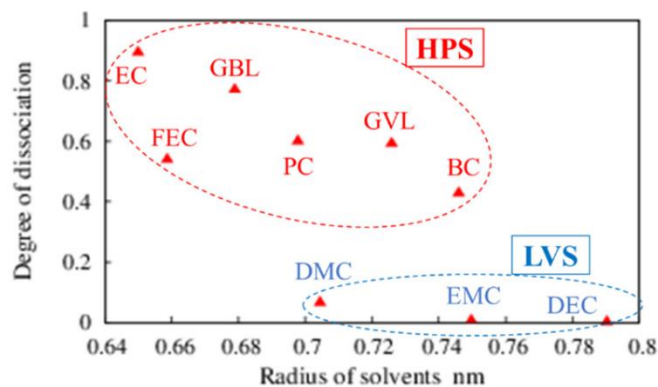
รูปที่ 2.19 ฟังก์ชันการแจกแจงแบบรัศมีระหว่างไอออนลิเทียมกับ (a) อะตอมออกซิเจนของ TFSI และ (b) อะตอมออกซิเจนของ TMP [60]



รูปที่ 2.20 ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของ (a) ไอออนลิเทียม และ (b) ไอออนลบ TFSI [60]

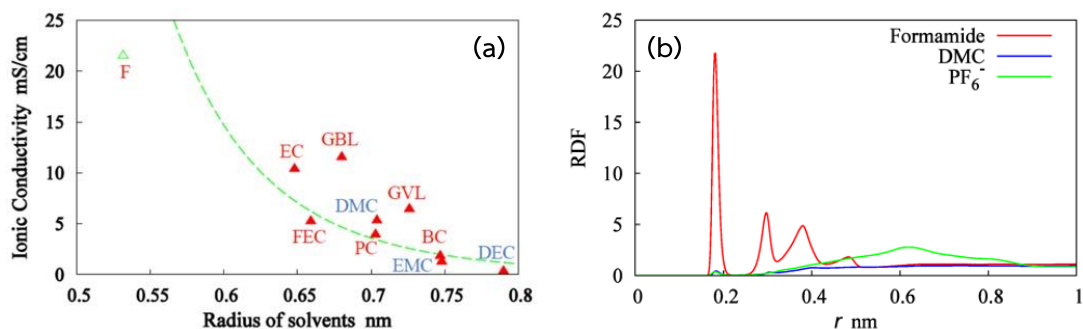
Ken-ichi และคณะ [61] ใช้การจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลตรวจสอบสมบัติทางกายภาพและโครงสร้างการละลายของสารละลายอิเล็กโทรไลต์เพื่อค้นหาสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เหมาะสมสำหรับ LIBs สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ศึกษาประกอบด้วยเกลือ LiPF_6 ความเข้มข้น 1.0 M ตัวทำละลายแบ่งเป็น 2 กลุ่ม คือ (1) กลุ่มที่มีความสามารถในการทำให้เกลือแตกตัวได้ดีแต่มีความหนืดสูง (high permittivity solvent, HPS) ได้แก่ EC, FEC, PC, EC, GBL, GVL, DMC, EMC, DEC และ พอร์มาไมด์ (2) กลุ่มที่มีความหนืดต่ำแต่ทำให้เกลือแตกตัวได้ไม่ดี (low viscosity solvent, LVS) ได้แก่ DMC, EMC และ DEC จากการจำลองพบว่าขนาดของโมเลกุลตัวทำละลายส่งผลต่อความสามารถในการแตกตัวของเกลือ แสดงดังรูปที่ 2.17 ความสามารถในการแตกตัวของเกลือจะ

มากขึ้นเมื่อโมเลกุลตัวทำละลายมีขนาดเล็ก เนื่องจากตัวทำละลายที่มีโมเลกุลขนาดเล็กสามารถสร้างอันตรกิริยากับไอออนลิเทียมได้ง่ายเมื่อเปรียบเทียบกับตัวทำละลายที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่



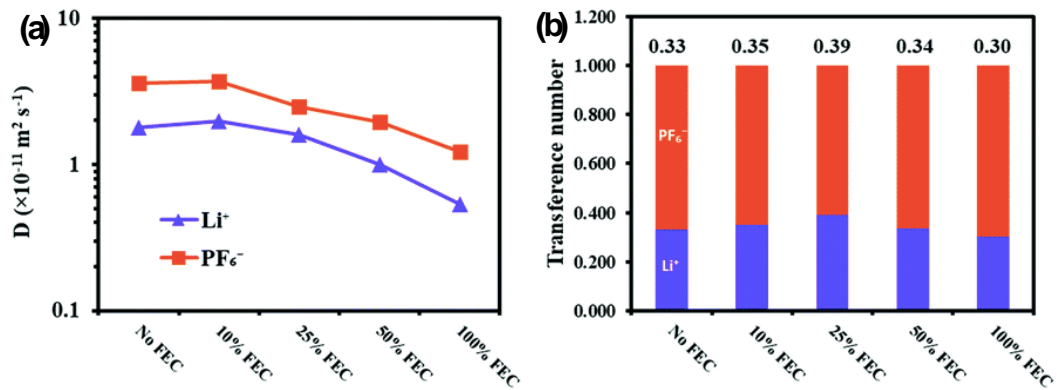
รูปที่ 2.21 ความสัมพันธ์ระหว่างรัศมีโมเลกุลตัวทำละลายกับความสามารถในการแตกตัวของเกลือ [61]

นอกจากนั้นผู้วิจัยได้ออกแบบสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ประกอบด้วยเกลือ LiPF_6 ที่ความเข้มข้น 1.0 M ในตัวทำละลายผสม DMC กับฟอร์มามาไมด์ (formamide, F) ในอัตราส่วน 7:3 เปอร์เซ็นโดยปริมาตร ฟอร์มามาไมด์เป็นสารที่มีขนาดโมเลกุลค่อนข้างเล็กและมีค่าคงที่ไดโพลิกทริกสูง (ทำให้เกลือแตกตัวได้ดี) จากการจำลองพบว่าสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ตัวทำละลายที่มีฟอร์มามาไมด์ผสมให้ค่าการนำไฟฟ้าของไอออนมากกว่าสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ตัวทำละลาย EC บริสุทธิ์มากขึ้นถึง 2 เท่า แสดงดังรูปที่ 2.18 (a) และรูปที่ 2.18 (b) แสดง RDF ของไอออนลิเทียมกับ F, DMC และไอออนลบ PF_6^- พบว่าชั้นการละลายแรกรอบไอออนลิเทียมเป็น F ที่เสถียร (เส้นสีแดง) จึงอาจสรุปได้ว่า ตัวทำละลาย HPS ขนาดเล็ก เช่น ฟอร์มามาไมด์ ช่วยปรับปรุงค่าการนำไฟฟ้าของไอออนได้อย่างมีประสิทธิภาพ ความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติทางกายภาพและโครงสร้างการละลาย ช่วยให้ค้นพบสารอื่น ๆ ที่สามารถพิจารณาเป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ดีขึ้นในอนาคต



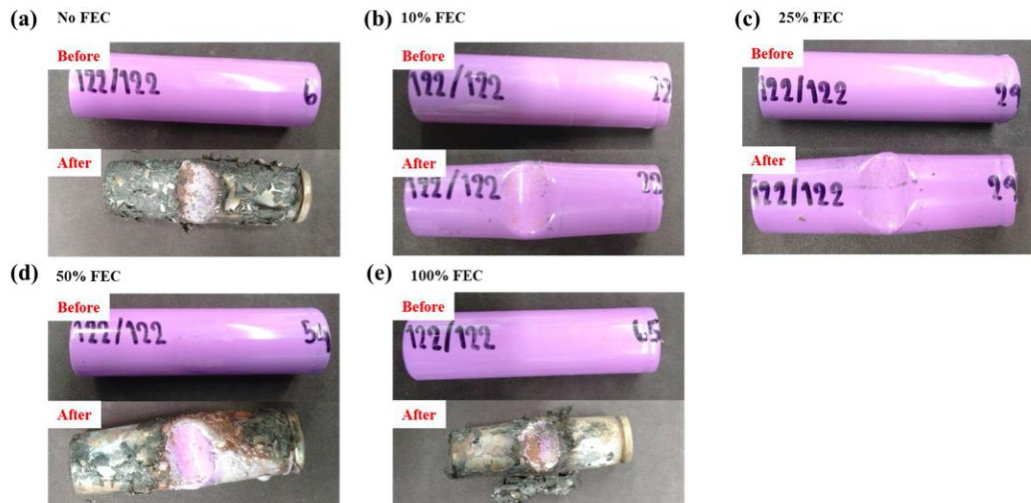
รูปที่ 2.22 (a) ความสัมพันธ์ระหว่างรัศมีโมเลกุลตัวทำละลายกับค่าการนำไฟฟ้าของไอออน และ (b) การแจกแจงแบบรัศมีรอบไอออนลิเทียม [61]

Salatan และคณะ [62] ศึกษาผลของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ตัวทำละลายประกอบด้วย FEC ต่อสมบัติการเคลื่อนที่ของไอออนและความปลอดภัยของแบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออน โดยใช้เทคนิคการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลและการทดลอง สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ศึกษาประกอบด้วยเกลือ LiPF₆ ความเข้มข้น 1.0 M ในตัวทำละลายผสมระหว่าง EC/EMC/DEC = 1:1:1 เปรอร์เซ็นต์โดยปริมาตร และเติม FEC เป็นตัวทำละลายร่วมในปริมาณต่าง ๆ คือ 0 (ไม่มี FEC), 10, 25, 50 และ 100 (FEC บริสุทธิ์) เปรอร์เซ็นต์โดยปริมาตร จากการจำลอง พบว่าค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนลิเทียมกับไอออน PF₆⁻ ไม่มีความสัมพันธ์โดยตรง (ไม่แปรผันตรง) กับปริมาณตัวทำละลายร่วม FEC ที่เติมลงไป ที่น่าสนใจคือค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนลิเทียมลดลงเพียงเล็กน้อยเมื่อเติม FEC เพิ่มจาก 10 เป็น 25 เปรอร์เซ็นต์โดยปริมาตร แสดงดังรูปที่ 2.19 (a) แสดงให้เห็นว่าความหนืดที่สูงขึ้นของระบบอาจไม่ส่งผลต่อสมบัติการเคลื่อนที่ของไอออนลิเทียมอย่างมีนัยยะสำคัญ หากเติมตัวทำละลายร่วม FEC ในปริมาณที่เหมาะสม นอกจากค่าสัมประสิทธิ์การแพร่แล้ว เลขทรานสเฟอร์เรนซ์ของไอออนลิเทียมก็เป็นอีกตัวแปรที่สำคัญในการประเมินการเคลื่อนที่ของไอออนลิเทียมเทียบกับไอออนอื่น ๆ ในระบบ รูปที่ 2.19 (b) แสดงเลขทรานสเฟอร์เรนซ์ พบว่าเมื่อเติมตัวทำละลายร่วม FEC 25 เปรอร์เซ็นต์โดยปริมาตร เลขทรานสเฟอร์เรนซ์ของไอออนลิเทียมเพิ่มจาก 0.33 เป็น 0.39 เนื่องจากไอออนลิเทียมเคลื่อนที่เร็วขึ้นและ/หรือไอออน PF₆⁻ เคลื่อนที่ช้าลง สิ่งนี้ยืนยันว่าโมเลกุลตัวทำละลายร่วม FEC ต้องมีส่วนร่วมในขั้นการละลายแรกเพื่อลดอิทธิพลของไอออน PF₆⁻



รูปที่ 2.23 (a) ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนลิเทียมและไอออน PF_6^- และ (b) เลขทรานสเฟอเรนซ์ของไอออนลิเทียมและไอออน PF_6^- [62]

จากรูปที่ 2.20 แสดงให้เห็นว่าเซลล์ลิเทียม-ไอออนที่สารละลายอิเล็กโทรไลต์ประกอบด้วยตัวทำละลายร่วม FEC 10 และ 25 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักสามารถป้องกันความอันตรายเมื่อเซลล์ได้รับแรงกระแทกอย่างมีประสิทธิภาพ (ไม่ระเบิด) ในขณะที่เซลล์ลิเทียม-ไอออนที่สารละลายอิเล็กโทรไลต์ไม่มี FEC หรือประกอบด้วยตัวทำละลายร่วม FEC 50 และ 100 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เซลล์ลิเทียม-ไอออนจะเกิดการระเบิดและลุกไหม้ทันทีหลังได้รับแรงกระแทก ผลลัพธ์นี้บ่งชี้ว่าปริมาณตัวทำละลายร่วม FEC ที่เหมาะสมสามารถยับยั้งความอันตรายจากการลัดวงจรหรือการระเบิดของเซลล์ลิเทียม-ไอออนได้ ผลลัพธ์นี้สอดคล้องกับสมบัติการเคลื่อนที่ของไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ดังนั้นเซลล์ที่มีสมบัติการเคลื่อนที่ของไอออนที่ดีจึงมีแนวโน้มที่จะทนต่อแรงกระแทกจากภายนอกได้ดีกว่า และมีความปลอดภัยมากกว่า



รูปที่ 2.24 เซลล์ลิเทียม-ไอออนหลังการทดสอบแรงกระแทก (impact test) (a) 0% FEC หรือ ไม่มี FEC (b) 10% FEC (c) 25% FEC (d) 50% FEC และ (e) 100% FEC [62]

บทที่ 3

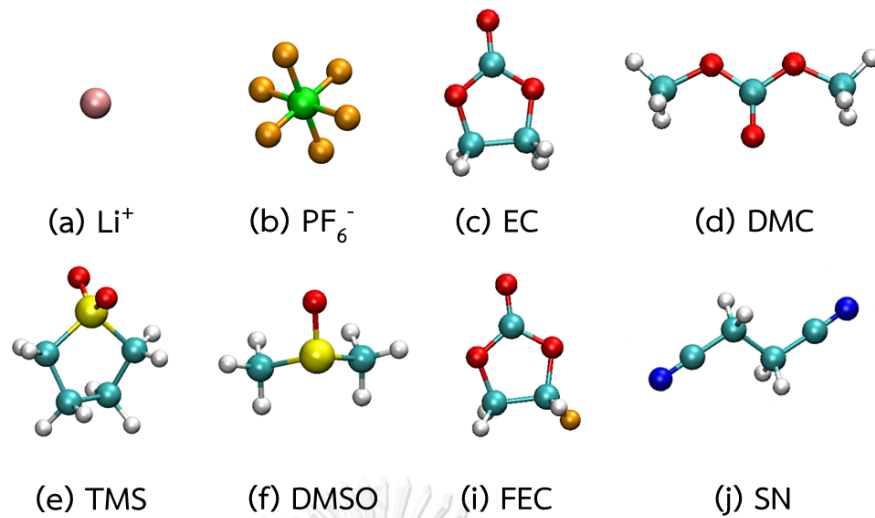
วิธีดำเนินงานวิจัย

3.1. ระบบจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล

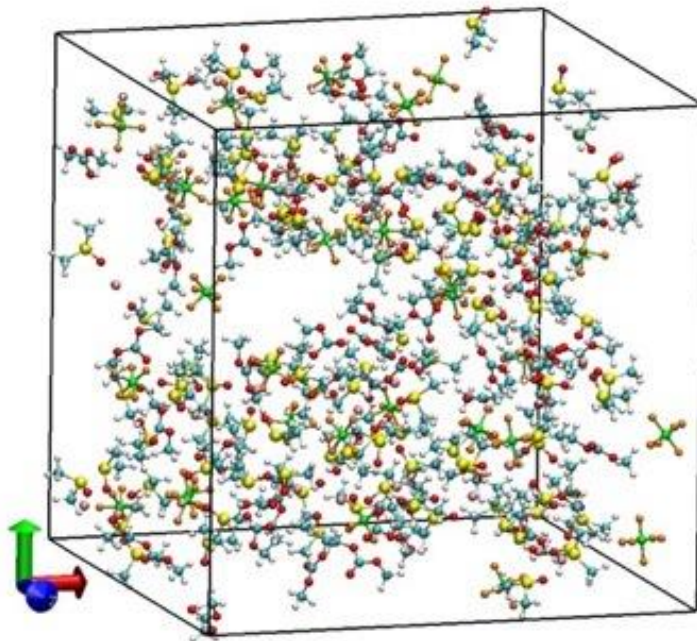
ระบบจำลองในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ประกอบด้วยเกลือลิเทียมเฮกซะฟลูออโรฟอสเฟต (lithium hexafluorophosphate, LiPF_6) ความเข้มข้น 1.0 M โดยเกลือ LiPF_6 แยกตัวให้อิออนลิเทียม Li^+ และอิออนลบ PF_6^- ในตัวทำละลายอินทรีย์ฐานคาร์บอนผสม 2 ชนิด ได้แก่ เอทิลีนคาร์บอเนต (ethylene carbonate, EC) และไดเมทิลคาร์บอเนต (dimethyl carbonate, DMC) ในอัตราส่วน 1:1 เปรอร์เซ็นโดยน้ำหนัก ในแต่ละระบบเติมตัวทำละลายร่วม (co-solvent) ต่างชนิด ได้แก่ เตตระเมทิลีนซัลโฟน (tetramethylene sulfone, TMS), ไดเมทิลซัลฟอกไซด์ (dimethyl sulfoxide, DMSO), ฟลูออโรเอทิลีนคาร์บอเนต (fluoroethylene carbonate, FEC) และซัคซิโนไนไทรล์ (succinonitrile, SN) ปริมาณ 0, 10, 25, 50, 75 และ 100 เปรอร์เซ็นโดยน้ำหนัก การเลือกระบบจำลองได้แนวทางจากงานวิจัยก่อนหน้า (หัวข้อ 2.7) โดยพบว่าการใช้ตัวทำละลายร่วม เช่น TMS, DMSO, FEC และ SN ซึ่งโมเลกุลของตัวทำละลายร่วมเหล่านี้ประกอบด้วยเฮเทอโรอะตอม เช่น ซัลเฟอร์ (S) ฟลูออรีน (F) หรือไนโตรเจน (N) เป็นต้น ช่วยเพิ่มความปลอดภัยให้แก่เตอริลิเทียม-ไอออนได้ ไอออนลิเทียม Li^+ ไอออนลบ PF_6^- โมเลกุลตัวทำละลาย และโมเลกุลตัวทำละลายร่วมแสดงดังรูปที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 แสดงระบบจำลองทั้งหมดและจำนวนโมเลกุลในแต่ละระบบการจำลอง ซึ่งประกอบด้วยเกลือ LiPF_6 ความเข้มข้น 1.0 M ในตัวทำละลายอินทรีย์ฐานคาร์บอนผสม ได้แก่ EC และ DMC ในอัตราส่วน 1:1 เปรอร์เซ็นโดยน้ำหนัก และเติมตัวทำละลายร่วมในปริมาณ 10, 25, 50, 75 และ 100 เปรอร์เซ็นโดยน้ำหนัก ตัวทำละลายร่วมที่ใช้ศึกษาในงานวิจัยนี้ ได้แก่ TMS (ระบบที่ A1-5), DMSO (ระบบที่ B1-5), FEC (ระบบที่ C1-5) และ SN (ระบบที่ D1-5) ตามลำดับ

การสร้างระบบจำลองเริ่มจากการสร้างชุดข้อมูลที่ระบุตำแหน่งของไอออนลิเทียม Li^+ ไอออนลบ PF_6^- โมเลกุลตัวทำละลาย และโมเลกุลตัวทำละลายร่วม อย่างละ 1 ตัว จากนั้นใช้ชุดคำสั่งเพื่อเพิ่มจำนวนไอออนและโมเลกุลตามจำนวนที่ระบุในตารางที่ 3.1 โดยขนาดของกล่องจำลองเริ่มต้นที่ $6 \times 6 \times 6 \text{ nm}^3$ และกล่องจะถูกปรับให้ได้ขนาดตามความหนาแน่นที่ถูกต้องหลังการจำลอง NPT ตัวอย่างระบบการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลเริ่มต้น แสดงดังรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.1 ไอออนและโมเลกุลที่ใช้ในการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล: (a) Li^+ (b) PF_6^- (c) EC (d) DMC (e) TMS (f) DMSO (i) FEC และ (j) SN สีของอะตอม: ชมพู = ลิเทียม (Li) เขียว = ฟอสฟอรัส (P) ส้ม = ฟลูออรีน (F) แดง = ออกซิเจน (O) ฟ้า = คาร์บอน (C) ขาว = ไฮโดรเจน (H) เหลือง = ซัลเฟอร์ (S) และ น้ำเงิน = ไนโตรเจน (N)



รูปที่ 3.2 ตัวอย่างระบบการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลเริ่มต้น ระบบ-A2 ประกอบด้วย เกลือ LiPF_6 30 โมเลกุล ตัวทำละลาย EC 151 โมเลกุล DMC 155 โมเลกุล และตัวทำละลายร่วม TMS 76 โมเลกุล

ตารางที่ 3.1 ระบบจำลองทั้งหมดและจำนวนโมเลกุลในแต่ละระบบการจำลอง

ระบบ	%wt. ของตัวทำ ละลาย รวม	จำนวนโมเลกุล (โมเลกุล)							
		เกลือ LiPF ₆	ตัวทำละลาย		ตัวทำละลายรวม				
			EC	DMC	TMS	DMSO	FEC	SN	
00	0	30	199	203	-	-	-	-	
A	1	10		180	184	30	-	-	-
	2	25		151	155	76	-	-	-
	3	50	30	102	105	153	-	-	-
	4	75		52	53	233	-	-	-
	5	100		-	-	316	-	-	-
B	1	10		178	182	-	46	-	-
	2	25		146	150	-	112	-	-
	3	50	30	96	98	-	221	-	-
	4	75		47	48	-	324	-	-
	5	100		-	-	-	424	-	-
C	1	10		183	188	-	-	35	-
	2	25		158	162	-	-	90	-
	3	50	30	112	114	-	-	190	-
	4	75		59	60	-	-	300	-
	5	100		-	-	-	-	420	-
D	1	10		176	180	-	-	-	44
	2	25		143	146	-	-	-	107
	3	50	30	91	93	-	-	-	204
	4	75		43	44	-	-	-	291
	5	100		-	-	-	-	-	368

หมายเหตุ มวลโมเลกุล (molecular weight) ของเกลือ LiPF₆, ตัวทำละลาย EC, DMC, TMS, DMSO, FEC และ SN มีค่าเท่ากับ 151.90, 88.06, 90.08, 120.17, 78.13, 106.05 และ 80.09 g/mol ตามลำดับ

3.2. รายละเอียดการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล

ระบบจำลองสารละลายอิเล็กโทรไลต์ประกอบด้วยโมเลกุลของเกลือ LiPF_6 30 โมเลกุล (ความเข้มข้น 1.0 M) โมเลกุลของตัวทำละลายอินทรีย์ฐานคาร์บอน EC และ DMC ในอัตราส่วน 1:1 เปรอร์เซ็นโดยน้ำหนัก และโมเลกุลของตัวทำละลายร่วม TMS, DMSO, FEC และ SN ปริมาณ 10, 25, 50, 75 และ 100 เปรอร์เซ็นโดยน้ำหนัก ตามลำดับ การจำลองดำเนินการด้วยโปรแกรม GROMACS [63] เวอร์ชัน 5.0.4 ในกล่องที่มีขอบเขตไม่จำกัด (periodic boundary condition, PBC) ในทิศทาง XYZ เริ่มต้นระบบจะถูกจำลองเพื่อลดพลังงานให้ต่ำที่สุด (energy minimization, EM) จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิของระบบและจำลองการเคลื่อนที่เป็นเวลา 2 ns ภายใต้เงื่อนไขจำนวนอนุภาค ปริมาตร และอุณหภูมิคงที่ (canonical ensemble, NVT) ที่อุณหภูมิ 500 K ด้วย Nose-Hoover thermostat เพื่อควบคุมอุณหภูมิ และด้วย semiisotropic เพื่อควบคุมปริมาตร การเพิ่มอุณหภูมิจะกำจัดการจลจลลักษณะการจลเรียงโมเลกุลของการจำลองระบบในขั้นต้นเริ่มต้น จากนั้นทำการลดอุณหภูมิลงและดำเนินการจำลองระบบที่อุณหภูมิ 300 K เป็นเวลา 2 ns แล้วจึงจำลองให้อยู่ภายใต้เงื่อนไขจำนวนอนุภาค ความดัน และอุณหภูมิคงที่ (isothermal-isobaric ensemble, NPT) ที่ความดัน 1 bar และอุณหภูมิ 300 K เป็นเวลา 2 ns เพื่อให้ได้ความหนาแน่นที่แท้จริงของระบบ ตัวแปร Parrinello-Rahman barostat ใช้ควบคุมความดัน และ Barendsen thermostat ใช้ควบคุมอุณหภูมิ จากนั้นทำการจำลองภายใต้เงื่อนไข NVT ที่อุณหภูมิ 300 K เป็นเวลา 10 ns จนกระทั่งระบบจำลองเข้าสู่สมดุล

ตารางที่ 3.2 ตัวแปรป้อนเข้า

ตัวแปร	การควบคุมภาวะของระบบ	
	อุณหภูมิและความดันคงที่ (NPT)	อุณหภูมิและปริมาตรคงที่ (NVT)
Bd-temp (K)	300	500 followed by 300
Tcoupl	Barendsen	Nose-hoover
Pcoupl	Parrinello-Rahman	No

3.3. ขั้นตอนการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล

ขั้นตอนการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลประกอบด้วย

(1) เตรียมไฟล์ป้อนเข้า (input files) ทั้งหมด 5 ไฟล์ ได้แก่ 1) โครงสร้างเริ่มต้นของอนุภาคในระบบ (initial configuration, init.gro) เป็นข้อมูลโครงสร้างและตำแหน่งของอนุภาคที่อยู่ในระบบจำลอง ระบบในระนาบ XYZ ในงานวิจัยนี้จัดเตรียม init.gro โดยใช้โปรแกรม avogadro สร้างโมเลกุลเริ่มต้น 1 โมเลกุลและใช้ชุดคำสั่ง gmx insert-molecules [64] เพื่อเพิ่มจำนวนโมเลกุลในระบบการจำลองตามตารางที่ 3.1 2) ดัชนีของอนุภาค (index file, index.ndx) เป็นข้อมูลการจัดกลุ่มของอนุภาคทั้งหมดในระบบจากชุดข้อมูล init.gro ไฟล์ index.ndx เตรียมโดยใช้ชุดคำสั่ง gmx make_ndx [64] 3) สนามแรง (force field, topol.top) เป็นข้อมูลอันตรกิริยาของอนุภาคในระบบจำลอง ซึ่งประกอบด้วยแรงกระทำที่เกี่ยวกับพันธะ (bonded interactions) และแรงกระทำที่ไม่เกี่ยวกับพันธะ (non-bonded interactions) ในงานวิจัยนี้ใช้แบบจำลองอันตรกิริยา all-atom optimized potentials for liquid simulations (OPLS-AA) [65] สำหรับตัวทำละลายและตัวทำละลายร่วมทั้งหมด ใช้แบบจำลองอันตรกิริยาที่นำเสนอโดย Lee และคณะ [66] สำหรับไอออนลิเทียม Li^+ และใช้แบบจำลองอันตรกิริยาที่นำเสนอโดย Balasubramanian และคณะ [67] สำหรับไอออนลบ PF_6^- การเลือกสนามแรงที่เหมาะสมมีความสำคัญอย่างยิ่งต่อความน่าเชื่อถือและความแม่นยำของผลการจำลอง 4) ตัวแปรดำเนินการ (run parameter, input.mdp) เป็นตัวแปรและเงื่อนไขที่ใช้จำลอง การเคลื่อนที่ของอนุภาคในระบบใช้ทฤษฎี leap frog ซึ่งเป็นฟังก์ชันอินทิเกรตหรือการรวมสมการการเคลื่อนที่ ในกระบวนการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลแต่ละขั้นตอนมีการควบคุมภาวะของระบบต่างกัน (อธิบายไว้ในหัวข้อ 3.1.2. และตารางที่ 3.2) ซึ่งกำหนดพารามิเตอร์ตามเงื่อนไขของ Langevin dynamics และทฤษฎี weak coupling และ 5) ชุดคำสั่ง (script file, script.sh) เป็นการระบุตำแหน่งชุดข้อมูลและชุดคำสั่งเพื่อเชื่อมเครื่องคอมพิวเตอร์ของเราเข้ากับเครื่องคอมพิวเตอร์ประสิทธิภาพสูง

(2) ส่งไฟล์ป้อนเข้าทั้งหมดไปยังคอมพิวเตอร์ประสิทธิภาพสูง โดยใช้ชุดคำสั่ง qsub เพื่อทำการจำลองระบบที่ศึกษาด้วยโปรแกรม GROMACS เวอร์ชัน 5.0.4 และตรวจสอบสถานะการดำเนินไปของระบบจำลองด้วยชุดคำสั่ง qstat

(3) ระบบคอมพิวเตอร์ประสิทธิภาพสูงทำการประมวลผลจนระบบเข้าสู่ภาวะสมดุล (พิจารณาจากการใช้ชุดคำสั่ง gmx energy [64] เพื่อหาสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ของระบบ ถ้า

คงที่หมายถึงระบบเข้าสู่ภาวะสมดุลแล้ว) จะได้ไฟล์ส่งออก (output files) ได้แก่ 1) โครงสร้างสุดท้าย (final.gro) แสดงตำแหน่ง XYZ สุดท้ายของแต่ละอนุภาคในระบบจำลอง 2) ข้อมูลการเคลื่อนที่ของอนุภาค (trajectory.xtc) แสดงตำแหน่ง XYZ ของแต่ละอนุภาคในระบบจำลองทุก ๆ time step และ 3) พลังงานที่เกี่ยวข้อง (init.ener.edr)

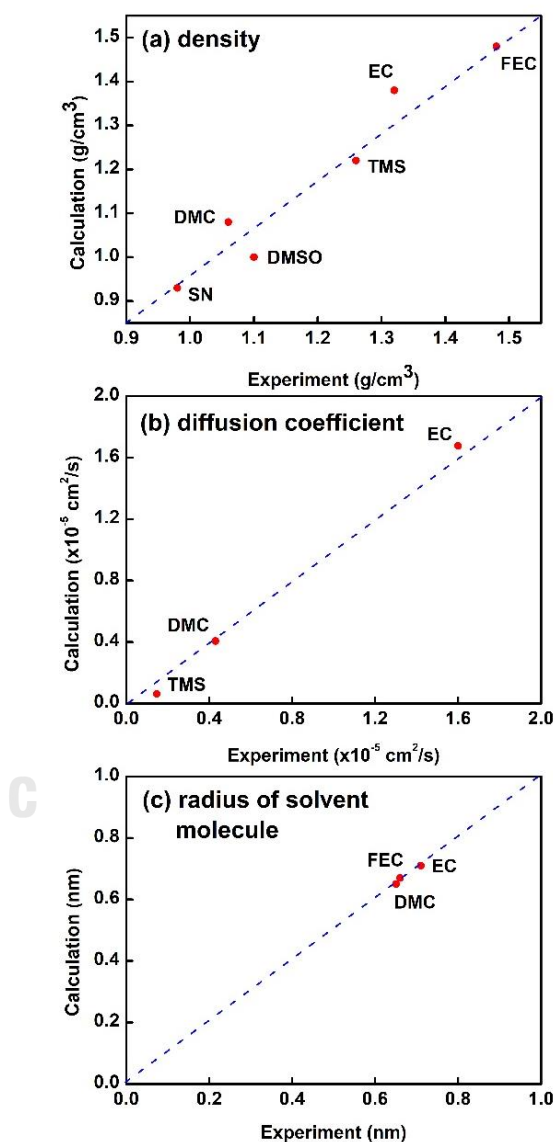
(4) วิเคราะห์ผลการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล โดยใช้ชุดคำสั่งต่าง ๆ ได้แก่ gmx rdf [64] เพื่อคำนวณฟังก์ชันการแจกแจงแบบรัศมี (radial distribution function, RDF) และเลขโคออร์ดิเนชัน (coordination number, CN) gmx msd [64] เพื่อคำนวณระยะทางเฉลี่ยกำลังสอง (mean square displacement, MDS) และสัมประสิทธิ์การแพร่ (diffusion coefficient, D)



บทที่ 4

ผลการทดลองและการอภิปรายผล

4.1. การตรวจสอบความถูกต้องของสนามแรง (force field) ของเกลือและตัวทำละลาย



รูปที่ 4.1 (a) ความหนาแน่น (density, g/cm³) (b) ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ (diffusion coefficient, x 10⁻⁵ cm²/s) และ (c) รัศมีโมเลกุลของตัวทำละลาย (radius of solvent molecule, nm) ที่คำนวณจากการจำลอง MD เปรียบเทียบกับเอกสารอ้างอิง [68-71] เส้นประสีน้ำเงินแสดงความสอดคล้องของข้อมูล

ระบบจำลองสารละลายอิเล็กโทรไลต์ประกอบด้วยเกลือลิเทียมเฮกซะฟลูออโรฟอสเฟต (lithium hexafluorophosphate, LiPF_6) ที่ความเข้มข้น 1.0 M ในตัวทำละลายอินทรีย์ฐานคาร์บอนผสม ได้แก่ เอทิลีนคาร์บอน (ethylene carbonate, EC) และไดเมทิลคาร์บอน (dimethyl carbonate, DMC) และตัวทำละลายร่วม (co-solvent) 4 ชนิด ได้แก่ เตตระเมทิลซัลโฟน (tetramethylene sulfone, TMS) ไดเมทิลซัลฟอกไซด์ (dimethyl sulfoxide, DMSO) ฟลูออโรเอทิลีนคาร์บอน (fluoroethylene carbonate, FEC) และซัคซิโนไนล์ (succinonitrile, SN) ผู้วิจัยตรวจสอบความถูกต้องและความแม่นยำของสนามแรง (force field) ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ โดยคำนวณสมบัติทางกายภาพของตัวทำละลายแต่ละชนิดและเปรียบเทียบกับผลการทดลองก่อนหน้า [68-71] การตรวจสอบความถูกต้องของสนามแรงมีความสำคัญต่อความน่าเชื่อถือของผลการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลและการคำนวณคุณสมบัติต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้อง

รูปที่ 4.1 (a), (b) และ (c) แสดงการเปรียบเทียบสมบัติทางกายภาพ ได้แก่ ความหนาแน่น ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ และรัศมีโมเลกุลของตัวทำละลาย ตามลำดับ ที่ได้จากการจำลอง MD ในงานวิจัยนี้และจากผลการทดลองในเอกสารอ้างอิง จากรูปพบว่าสมบัติต่าง ๆ ที่คำนวณได้จากการจำลอง MD มีความสอดคล้องกับผลการทดลอง แม้ยังมีความคลาดเคลื่อนอยู่บ้าง เนื่องจากการจำลอง MD เป็นการศึกษาเชิงสถิติของอนุภาคจำนวนจำกัดในขนาดเวลา (time scale) สั้น ๆ โดยที่จำนวนอนุภาคในระบบจำลองจำกัดที่ 99,999 อะตอมและขนาดเวลาที่ใช้ในการจำลองอยู่ที่ 1 ns ถึง 200-300 ns ขึ้นอยู่กับระบบที่พิจารณา จึงอาจเกิดความผันผวนของข้อมูล อย่างไรก็ตามค่าที่ได้ไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยยะสำคัญในระดับอันดับของขนาด (order of magnitude) นอกจากนี้ผู้วิจัยได้คำนวณฟังก์ชันการแจกแจงแบบรัศมี (radial distribution function, RDF) ของเกลือ LiPF_6 ในตัวทำละลาย TMS บริสุทธิ์แสดงดังรูปที่ ๑1 (ภาคผนวก) พบว่าระยะของจุดสูงสุดแรก (r_{max}) ระหว่างไอออนลิเทียม Li^+ กับไอออนลบ PF_6^- สอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้าที่ถูกวิเคราะห์โดย Gaurav และคณะ [59] ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าสนามแรงของตัวทำละลายและเกลือที่ใช้ในงานวิจัยนี้มีความน่าเชื่อถือเพียงพอ ข้อมูลโครงสร้างการละลาย สมบัติทางพลวัต และสมบัติทางไฟฟ้าเคมีที่คำนวณได้จากการจำลอง MD สามารถใช้อธิบายปรากฏการณ์หรือพฤติกรรมของไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์

4.2. ผลของปริมาณตัวทำละลายร่วมต่อโครงสร้างการละลายของไอออนลิเทียม สมบัติทางพลวัต และสมบัติทางไฟฟ้าเคมี

4.2.1. โครงสร้างการละลาย (solvation structure)

ตารางที่ 4.1 ตำแหน่งสูงสุดแรก (r_{\max}) และฟังก์ชันการแจกแจงแบบรัศมี ($g(r)$) ที่คำนวณได้จากระบบของเกลือ LiPF_6 ในตัวทำละลาย EC/DMC = 1:1 เติมตัวทำละลายร่วม TMS/ DMSO/ FEC/ SN ที่ปริมาณ 0, 10, 25, 50, 75 และ 100 wt.%

Ion Pair		No co-solvent	EC/DMC + TMS (wt.%)				
			10	25	50	75	100
$\text{Li}^+ - \text{PF}_6^-$	r_{\max}	2.4 Å			2.4 Å		
	$g(r)$	10.57	7.02	7.85	8.48	9.18	9.92
$\text{Li}^+ - \text{O}(\text{EC})$	r_{\max}	2.4 Å			2.4 Å		
	$g(r)$	38.99	29.35	25.59	22.65	20.07	-
$\text{Li}^+ - \text{O}(\text{DMC})$	r_{\max}	2.3 Å			2.3 Å		
	$g(r)$	24.58	18.29	15.50	9.66	9.51	
$\text{Li}^+ - \text{O}(\text{TMS})$	r_{\max}	-			2.4 Å		
	$g(r)$	-	32.43	31.02	25.81	22.89	19.61

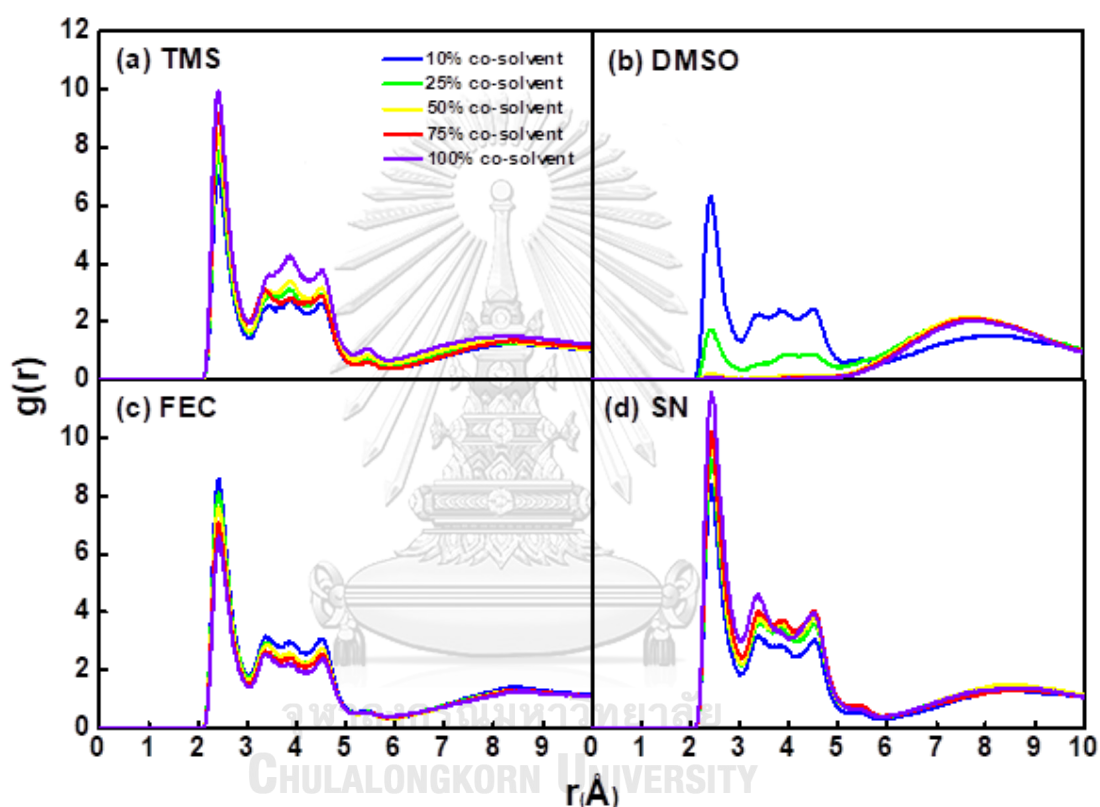
Ion Pair		No co-solvent	EC/DMC + DMSO (wt.%)				
			10	25	50	75	100
$\text{Li}^+ - \text{PF}_6^-$	r_{\max}	2.4 Å			2.4 Å		
	$g(r)$	10.57	6.34	1.72	0.20	0.09	0.08
$\text{Li}^+ - \text{O}(\text{EC})$	r_{\max}	2.4 Å			2.4 Å		
	$g(r)$	38.99	24.45	14.44	3.82	1.28	-
$\text{Li}^+ - \text{O}(\text{DMC})$	r_{\max}	2.3 Å			2.3 Å		
	$g(r)$	24.58	15.61	8.14	2.74	1.04	-
$\text{Li}^+ - \text{O}(\text{DMSO})$	r_{\max}	-			2.2 Å		
	$g(r)$	-	107.82	106.53	81.33	57.91	45.58

Ion Pair		No co-solvent	EC/DMC + FEC (wt.%)				
			10	25	50	75	100
Li ⁺ – PF ₆ ⁻	r _{max}	2.4 Å			2.4 Å		
	g(r)	10.57	8.55	8.09	7.60	7.08	6.60
Li ⁺ – O(EC)	r _{max}	2.4 Å			2.4 Å		
	g(r)	38.99	30.71	35.08	36.56	38.82	-
Li ⁺ – O(DMC)	r _{max}	2.3 Å			2.3 Å		
	g(r)	24.58	18.82	19.93	26.36	31.05	-
Li ⁺ – O(FEC)	r _{max}	-			2.4 Å		
	g(r)	-	18.47	22.72	22.80	23.66	24.52

Ion Pair		No co-solvent	EC/DMC + SN (wt.%)				
			10	25	50	75	100
Li ⁺ – PF ₆ ⁻	r _{max}	2.4 Å			2.4 Å		
	g(r)	10.57	8.42	9.30	10.02	10.21	11.59
Li ⁺ – O(EC)	r _{max}	2.4 Å			2.4 Å		
	g(r)	38.99	32.92	35.03	35.96	37.77	-
Li ⁺ – O(DMC)	r _{max}	2.3 Å			2.3 Å		
	g(r)	24.58	20.59	22.23	23.09	28.92	-
Li ⁺ – N(SN)	r _{max}	-			2.5 Å		
	g(r)	-	9.21	9.30	10.14	10.18	10.22

โดยทั่วไปเกลือ LiPF₆ จะแตกตัวในตัวทำละลายให้ไอออนลิเทียม Li⁺ กับไอออนลบ PF₆⁻ โดยจะถูกล้อมรอบด้วยโมเลกุลของตัวทำละลาย ตารางที่ 4.1 แสดงตำแหน่งสูงสุดแรก (r_{max}) และความสูงของจุดยอดหรือฟังก์ชันการแจกแจงแบบรัศมี (radial distribution function, RDF or g(r)) ระหว่างไอออนลิเทียม Li⁺ กับไอออนลบ PF₆⁻ (Li⁺ – PF₆⁻), ไอออนลิเทียม Li⁺ กับอะตอมออกซิเจนของตัวทำละลาย EC (Li⁺ – O(EC)), ไอออนลิเทียม Li⁺ กับอะตอมออกซิเจนของตัวทำละลาย DMC (Li⁺ – O(DMC)) และไอออนลิเทียม Li⁺ กับอะตอมของตัวทำละลายร่วม (co-solvent) ได้แก่ อะตอมออกซิเจนของตัวทำละลายร่วม TMS (Li⁺ – O(TMS)), อะตอมออกซิเจนของตัวทำละลายร่วม

DMSO ($\text{Li}^+ - \text{O}(\text{DMSO})$), อะตอมออกซิเจนของตัวทำละลายร่วม FEC ($\text{Li}^+ - \text{O}(\text{FEC})$) และอะตอมไนโตรเจนของตัวทำละลายร่วม SN ($\text{Li}^+ - \text{N}(\text{SN})$) ตามลำดับ โดยตำแหน่งสูงสุดแรก (r_{max}) บ่งบอกถึงระยะห่างจากอนุภาคอ้างอิงที่พบความหนาแน่นของอนุภาคที่สนใจ และความสูงของจุดยอด (RDF หรือ $g(r)$) บ่งบอกถึงความแข็งแรงหรือเสถียรภาพของอันตรกิริยาระหว่างอนุภาคอ้างอิงกับอนุภาคที่สนใจ

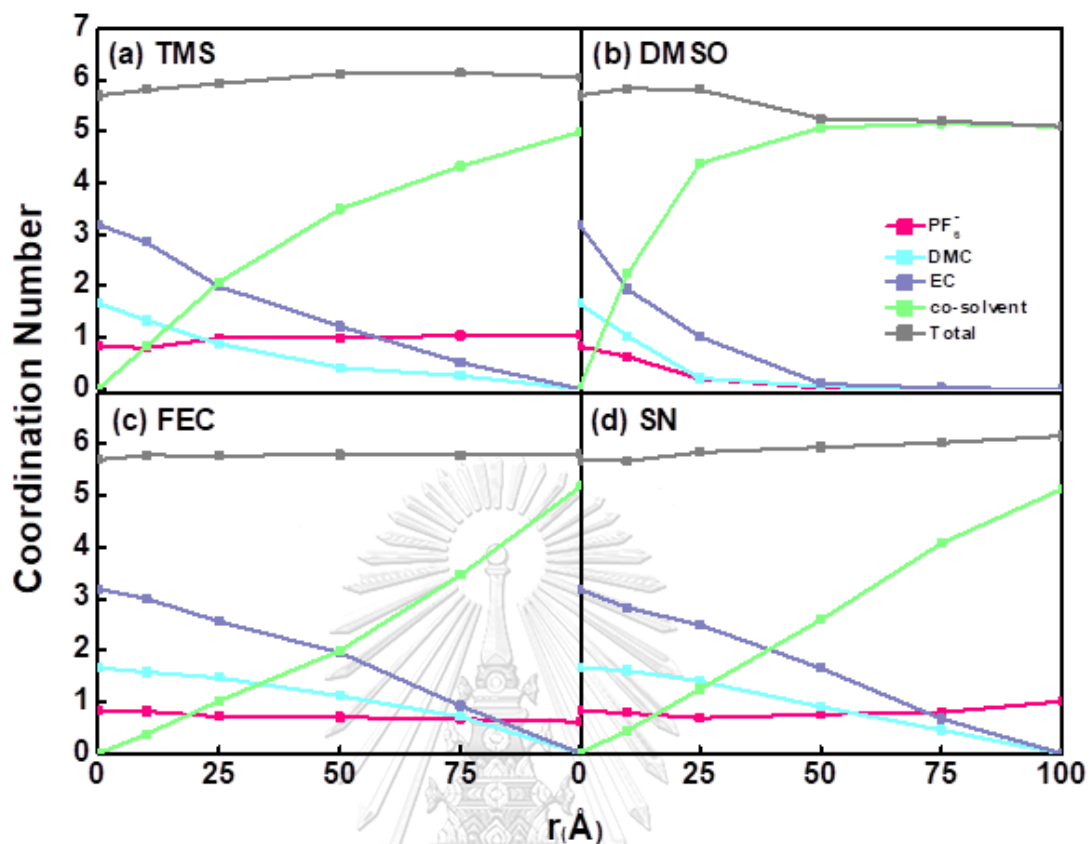


รูปที่ 4.2 ฟังก์ชันการแจกแจงแบบรัศมี (radial distribution function, RDF) ระหว่างไอออนลิเทียม Li^+ กับไอออนลบ PF_6^- ($\text{Li}^+ - \text{PF}_6^-$) ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ LiPF_6 ความเข้มข้น 1.0 M ในตัวทำละลาย EC/DMC และเติมตัวทำละลายร่วม (a) TMS (b) DMSO (c) FEC และ (d) SN ในปริมาณต่าง ๆ ได้แก่ 10 (เส้นสีน้ำเงิน) 25 (เส้นสีเขียว) 50 (เส้นสีเหลือง) 75 (เส้นสีชมพู) และ 100 (เส้นสีน้ำเงิน) wt.%

จากตารางที่ 4.1 พบว่าปริมาณตัวทำละลายร่วม (co-solvent) ไม่ส่งผลต่อตำแหน่งสูงสุดแรก (r_{max}) โดยตำแหน่งสูงสุดแรกระหว่างไอออนลิเทียม Li^+ กับไอออนลบ PF_6^- ปรากฏที่ระยะ 2.4 Å กล่าวคือโมเลกุลไอออนลบ PF_6^- ที่ล้อมรอบไอออนลิเทียม Li^+ ในชั้นการละลายแรกอยู่ที่ระยะ

2.4 Å สำหรับ $\text{Li}^+ - \text{O}(\text{EC})$, $\text{Li}^+ - \text{O}(\text{DMC})$, $\text{Li}^+ - \text{O}(\text{TMS})$, $\text{Li}^+ - \text{O}(\text{DMSO})$, $\text{Li}^+ - \text{O}(\text{FEC})$ และ $\text{Li}^+ - \text{N}(\text{SN})$ ปรากฏตำแหน่งสูงสุดแรกที่ระยะ 2.4, 2.3, 2.4, 2.2, 2.4 และ 2.5 Å ตามลำดับ สรุปได้ว่าชั้นการละลายแรกรอบไอออนลิเทียมอยู่ที่ระยะ $\sim 2.2 - 2.5$ Å เปลี่ยนแปลงตามชนิดตัวทำละลายร่วม

รูปที่ 4.2 แสดงตำแหน่งสูงสุดแรกและความสูงของจุดยอดแรกระหว่างไอออนลิเทียม Li^+ กับไอออนลบ PF_6^- ($\text{Li}^+ - \text{PF}_6^-$) ในระบบที่เติมตัวทำละลายร่วม TMS และ SN พบว่าเมื่อเติมตัวทำละลายร่วมมากขึ้น ความสูงของจุดยอดแรกจะเพิ่มขึ้น ซึ่งบ่งบอกว่าอันตรกิริยาระหว่างไอออนลิเทียม Li^+ กับไอออนลบ PF_6^- มีความแข็งแรงหรือเสถียรมากขึ้น ในทางตรงกันข้ามระบบที่เติมตัวทำละลายร่วม DMSO พบว่าเมื่อเติมตัวทำละลายร่วม DMSO มากขึ้น ความสูงของจุดยอดแรกจะลดลงอย่างมีนัยยะสำคัญ โดยเมื่อเติมตัวทำละลายร่วมมากกว่า 25 wt.% ความสูงของจุดยอดแรกจะลดลงจนมีค่าประมาณศูนย์ หมายถึงไม่เกิดอันตรกิริยาระหว่างไอออนลิเทียม Li^+ กับไอออนลบ PF_6^- สำหรับระบบที่เติมตัวทำละลายร่วม FEC ความสูงของจุดยอดแรกจะลดลงเพียงเล็กน้อย จากข้อสังเกตที่ได้กล่าวไป สรุปได้ว่าระบบที่เติมตัวทำละลายร่วม DMSO ปริมาณตัวทำละลายร่วมส่งผลต่อความสูงของจุดยอดแรกระหว่างไอออนลิเทียม Li^+ กับไอออนลบ PF_6^- อย่างมีนัยสำคัญ ส่วนระบบที่เติมตัวทำละลายร่วม TMS, FEC และ SN ปริมาณตัวทำละลายร่วมส่งผลต่อความสูงของจุดยอดแรกเพียงเล็กน้อย เมื่อพิจารณา RDF หรือความสูงของจุดยอดแรกระหว่างไอออนลิเทียม Li^+ กับอะตอมของตัวทำละลายและตัวทำละลายร่วม ดังแสดงในตารางที่ 4.1 พบว่าระบบที่เติมตัวทำละลายร่วม TMS และ DMSO อันตรกิริยาระหว่างไอออนลิเทียม Li^+ กับอะตอมออกซิเจนของตัวทำละลาย ($\text{O}(\text{EC})$ และ $\text{O}(\text{DMC})$) และตัวทำละลายร่วม ($\text{O}(\text{TMS})$ หรือ $\text{O}(\text{DMSO})$) ลดลงเมื่อเติมตัวทำละลายร่วมมากขึ้น ในทางตรงกันข้ามระบบที่เติมตัวทำละลายร่วม FEC และ SN อันตรกิริยาระหว่างไอออนลิเทียม Li^+ กับอะตอมออกซิเจนของตัวทำละลาย ($\text{O}(\text{EC})$ และ $\text{O}(\text{DMC})$) และตัวทำละลายร่วม ($\text{O}(\text{FEC})$ หรือ $\text{N}(\text{SN})$) มากขึ้นเมื่อเติมตัวทำละลายร่วมมากขึ้น ความสูงของจุดยอดแรก (RDF หรือ $g(r)$) ระหว่างไอออนลิเทียม Li^+ กับตัวทำละลายและไอออนลิเทียม Li^+ กับตัวทำละลายร่วมเปลี่ยนแปลงตามปริมาณตัวทำละลายร่วม



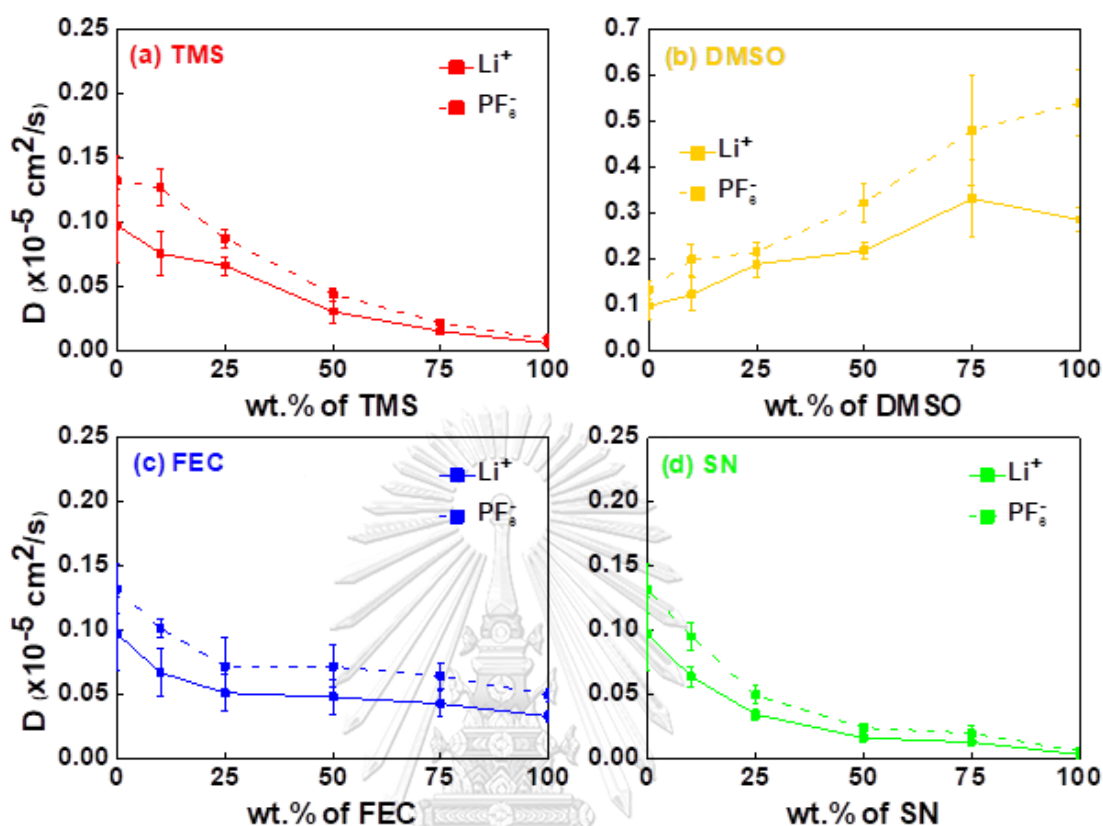
รูปที่ 4.3 เลขโคออร์ดิเนชัน (coordination number, CN) ระหว่างไอออนลิเทียม Li^+ กับไอออนลบ PF_6^- (เส้นสีชมพู), ไอออนลิเทียม Li^+ กับอะตอมออกซิเจนของตัวทำละลาย EC (เส้นสีม่วง), ไอออนลิเทียม Li^+ กับอะตอมออกซิเจนของตัวทำละลาย DMC (เส้นสีฟ้า), ไอออนลิเทียม Li^+ กับอะตอมของตัวทำละลายร่วม (เส้นสีเขียว) ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ LiPF_6 ความเข้มข้น 1.0 M ในตัวทำละลาย EC/DMC และเติมตัวทำละลายร่วม (a) TMS (b) DMSO (c) FEC และ (d) SN ในปริมาณต่าง ๆ ได้แก่ 10, 25, 50, 75 และ 100 wt.%

ตำแหน่งต่ำสุดแรกของ RDF สามารถใช้คำนวณเลขโคออร์ดิเนชัน (coordination number, CN) ซึ่งเป็นผลรวม (integration) ของ RDF ที่ระยะ $r=0$ ถึงตำแหน่งต่ำสุดแรก (r_{\min}) รูปที่ 4.3 แสดงจำนวนโมเลกุลที่ล้อมรอบไอออนลิเทียม Li^+ ในชั้นการละลายแรก (first solvation shell, FSS) พบว่าระบบที่เติมตัวทำละลายร่วม TMS, FEC และ SN ไอออนลิเทียม Li^+ 1 ตัว ถูกล้อมรอบด้วยไอออนและโมเลกุลทั้งหมด 6 ตัว ประกอบด้วยตัวทำละลายและตัวทำละลายร่วม 5 ตัว และไอออนลบ PF_6^- 1 ตัว จำนวนไอออนและโมเลกุลทั้งหมดที่ล้อมรอบไอออนลิเทียม Li^+ ไม่เปลี่ยนแปลงตามปริมาณตัวทำละลายร่วม (เส้นสีเทา) แต่ชนิดตัวทำละลายที่ล้อมรอบไอออนลิเทียม Li^+ เปลี่ยนแปลง

คือเมื่อเติมตัวทำละลายร่วมเพิ่มขึ้น จำนวนโมเลกุล EC และ DMC ที่ล้อมรอบไอออนลิเทียม Li^+ ในขั้นการละลายแรกจะลดลง (เส้นสีม่วงและสีฟ้า) แต่จำนวนโมเลกุลตัวทำละลายร่วม (เส้นสีเขียว) จะเพิ่มขึ้น และจำนวนไอออนลบ PF_6^- คงที่คือ 1 ตัว กล่าวคือตัวทำละลายเดิม (EC และ DMC) บางตัว ถูกแทนที่ด้วยตัวทำละลายร่วมที่เติมลงไป สิ่งที่น่าสนใจคือระบบที่เติมตัวทำละลายร่วม DMSO เมื่อเติมตัวทำละลายร่วม DMSO น้อยกว่าหรือเท่ากับ 25 wt.% ไอออนลิเทียม Li^+ 1 ตัว ถูกล้อมรอบด้วยตัวทำละลายและตัวทำละลายร่วมทั้งหมด 6 ตัว โดยไม่พบไอออนลบ PF_6^- ในขั้นการละลายแรก และเมื่อเติมตัวทำละลายร่วม DMSO มากกว่า 25 wt.% ไอออนลิเทียม Li^+ 1 ตัว ถูกล้อมรอบด้วยตัวทำละลายและตัวทำละลายร่วมทั้งหมด 5 ตัว โดยไม่พบไอออนลบ PF_6^- เช่นกัน ทำให้โครงสร้างการละลายรอบไอออนลิเทียม Li^+ เปลี่ยนจากแบบคู่ไอออนสัมผัส (contact ion-pair, CIPs) เป็นแบบคู่ไอออนที่แยกจากกันด้วยตัวทำละลาย (solvent separated ion-pair,SSIPs)



4.2.2. ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ (diffusion coefficient, D)



รูปที่ 4.4 ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ (diffusion coefficient, D) ของไอออนลิเทียม Li⁺ (เส้นทึบ) และไอออนลบ PF₆⁻ (เส้นประ) ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ LiPF₆ ความเข้มข้น 1.0 M ในตัวทำละลาย EC/DMC และเติมตัวทำละลายร่วม (a) TMS (b) DMSO (c) FEC และ (d) SN ในปริมาณต่าง ๆ ได้แก่ 10, 25, 50, 75 และ 100 wt.%

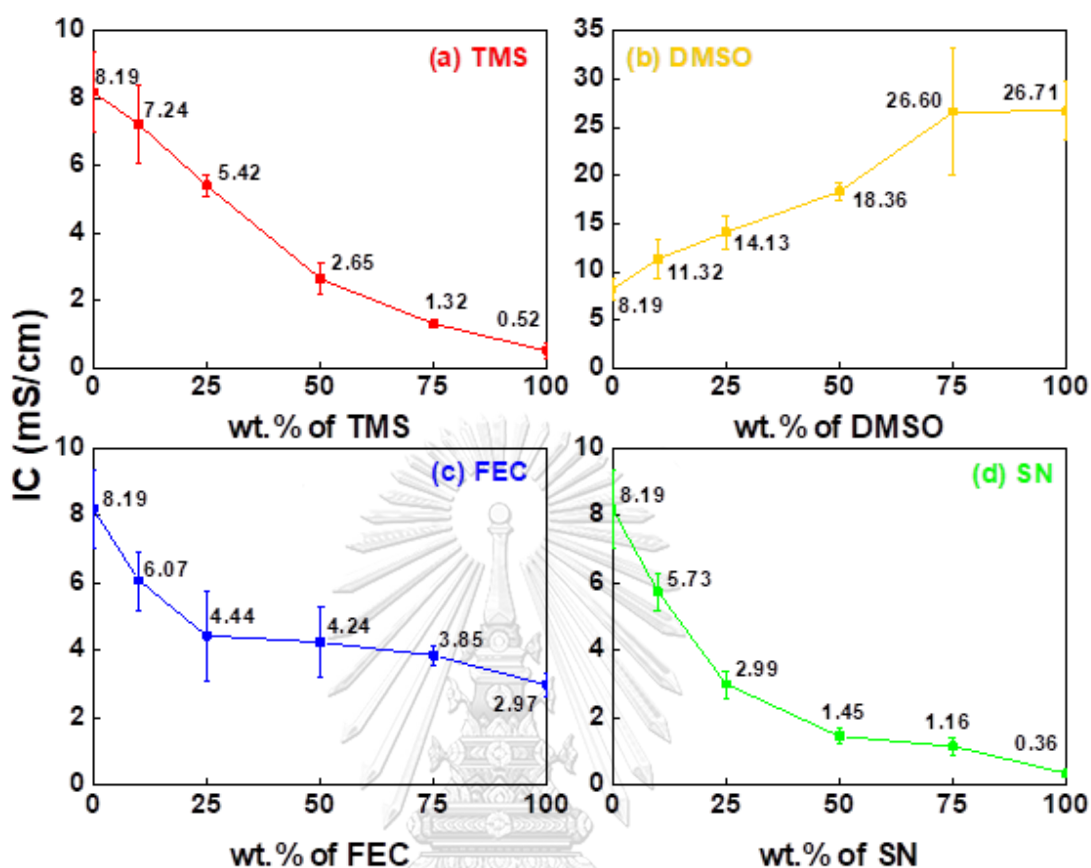
การถ่ายโอนหรือขนส่งไอออนลิเทียม Li⁺ และไอออนลบ PF₆⁻ ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์สามารถอธิบายได้ด้วยค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ ซึ่งคำนวณจากระยะทางเฉลี่ยกำลังสอง (mean squared displacement, MSD) ตามสมการที่ 2.11 รูปที่ 4.4 แสดงค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนลิเทียม Li⁺ และไอออนลบ PF₆⁻ พบว่าระบบที่เติมตัวทำละลายร่วม TMS, FEC และ SN ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของทั้งไอออนลิเทียม Li⁺ และไอออนลบ PF₆⁻ ลดลงเมื่อเติมตัวทำละลายร่วมมากขึ้น เนื่องจากในระบบมีจำนวนโมเลกุลมากหรือความหนาแน่นมาก ไอออนในระบบจึงเคลื่อนที่ได้ช้าลง ในทางกลับกันระบบที่เติมตัวทำละลายร่วม DMSO ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของทั้งไอออนลิเทียม Li⁺ และไอออนลบ PF₆⁻ มากขึ้นเมื่อเติมตัวทำละลายร่วม DMSO มากขึ้น เพราะ DMSO มีเลขโคออร์ดิเนชัน

(donor number) สูง กล่าวคือ DMSO มีความสามารถในการล้อมรอบไอออนลิเทียม Li^+ สูงส่งผลให้อันตรกิริยาทางไฟฟ้า (electrostatic interaction) ระหว่างไอออนลิเทียมกับไอออนลบ PF_6^- น้อย

สัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนลิเทียม Li^+ (เส้นทึบ) มีค่าน้อยกว่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนลบ PF_6^- (เส้นประ) ในทุกระบบที่ศึกษา เนื่องจากการก่อดัวที่ขึ้นการละลายแรกที่ใหญ่และเสถียรรอบไอออนลิเทียม Li^+ ในทางตรงกันข้ามไอออนลบ PF_6^- มีอันตรกิริยาที่ไม่แข็งแรงกับโมเลกุลตัวทำละลายจึงเคลื่อนที่ได้เร็ว รูปที่ ๑๒ (ภาคผนวก) แสดงสัมประสิทธิ์การแพร่ของโมเลกุลตัวทำละลายและตัวทำละลายร่วมพบว่า DMC มีค่ามากที่สุด (เส้นสีฟ้า) > EC (เส้นสีม่วง) > co-solvent (เส้นสีเขียว) ในทุกระบบที่ศึกษา เนื่องจาก DMC มีความหนืด (viscosity) ต่ำที่สุด โดยความหนืดของตัวทำละลายและตัวทำละลายร่วม เรียงลำดับได้ดังนี้ DMC = 0.59 < EC = 1.90 < DMSO = SN = 2.00 < FEC = 4.10 < TMS = 10.28

การคำนวณสัมประสิทธิ์การแพร่สามารถใช้อธิบายการเคลื่อนที่ของไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ได้ อย่างไรก็ตามสัมประสิทธิ์การแพร่เพียงอย่างเดียวไม่สามารถอธิบายความสามารถในการถ่ายโอนประจุได้ ซึ่งการถ่ายโอนประจุส่งผลโดยตรงต่ออัตราการอัด/คายประจุ ซึ่งสัมพันธ์กับประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ ผู้วิจัยจึงคำนวณค่าการนำไฟฟ้าของไอออน (ionic conductivity) และเลขทรานสเฟอเรนซ์ของไอออน (transference number) เพื่อใช้อธิบายการถ่ายโอนประจุดังกล่าว

4.2.3. ค่าการนำไฟฟ้าของไอออน (ionic conductivity)

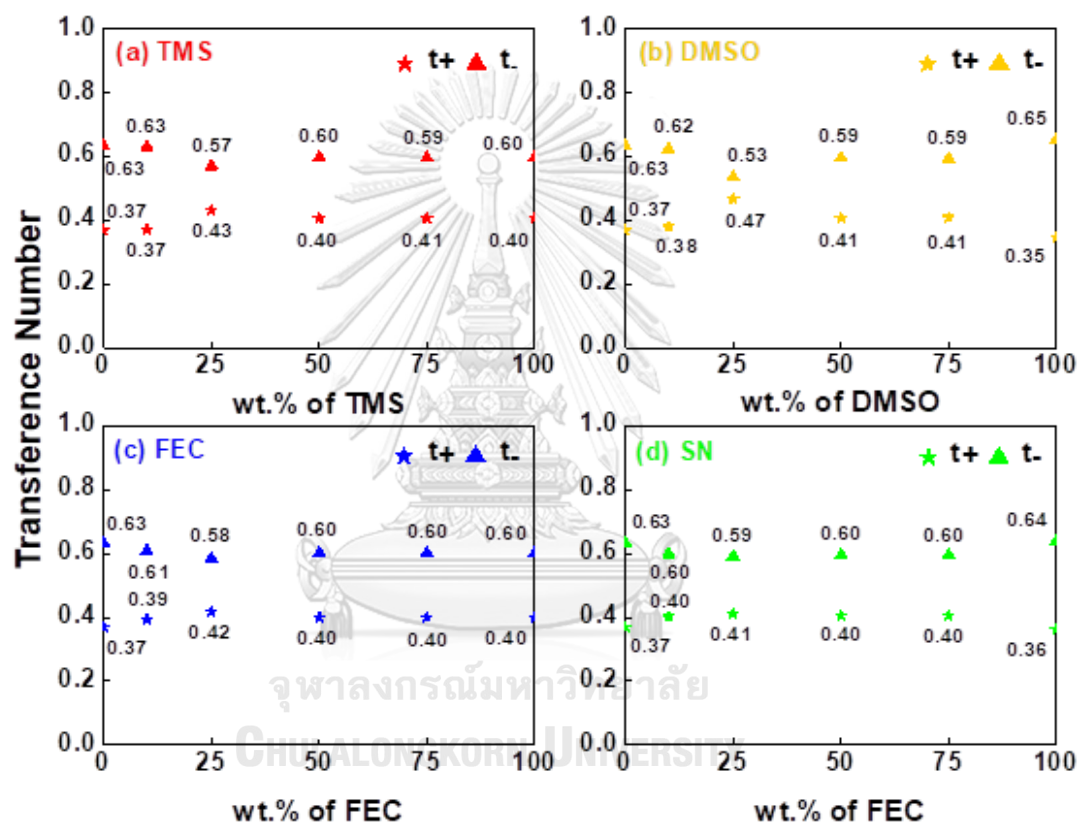


รูปที่ 4.5 ค่าการนำไฟฟ้าของไอออน (ionic conductivity) ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ LiPF_6 ความเข้มข้น 1.0 M ในตัวทำละลาย EC/DMC และเติมตัวทำละลายร่วม (a) TMS (b) DMSO (c) FEC และ (d) SN ในปริมาณต่าง ๆ ได้แก่ 10, 25, 50, 75 และ 100 wt.%

ค่าการนำไฟฟ้าของไอออนคำนวณได้จากความสัมพันธ์ของเนิสต์-ไอน์สไตน์ (Nernst-Einstein) ตามสมการที่ 2.13 ค่าการนำไฟฟ้าของไอออนแปรผันตามจำนวนคู่อิออนในระบบและค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ แต่แปรผกผันกับปริมาตรของกล่องจำลองและอุณหภูมิ โดยงานวิจัยนี้ควบคุมปริมาตรและอุณหภูมิให้คงที่ รูปที่ 4.5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการนำไฟฟ้าของไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ LiPF_6 ที่ความเข้มข้น 1.0 M ในตัวทำละลาย EC/DMC และเติมตัวทำละลายร่วม TMS (รูป a) DMSO (รูป b) FEC (รูป c) และ SN (รูป d) จากรูปพบว่าเมื่อเติมตัวทำละลายร่วม TMS, FEC และ SN มากขึ้น ค่าการนำไฟฟ้าของไอออนจะลดลง เนื่องจากในระบบมีจำนวนโมเลกุลมากขึ้น ไอออนเคลื่อนที่ได้ช้าลง ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ลดลง จึงส่งผลให้ค่าการนำ

ไฟฟ้าของไอออนลดลง ในทางตรงกันข้ามเมื่อเติมตัวทำละลายร่วม DMSO มากขึ้น ค่าการนำไฟฟ้าของไอออนจะเพิ่มขึ้นด้วยเหตุผลเช่นเดียวกับค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ ค่าการนำไฟฟ้าของไอออนมีแนวโน้มเดียวกับค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนลิเทียม Li^+ และไอออนลบ PF_6^- เนื่องจากค่าการนำไฟฟ้าของไอออนแปรผันตรงกับค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออน

4.2.4. เลขทรานสเฟอร์เรนซ์ (transference number)



รูปที่ 4.6 เลขทรานสเฟอร์เรนซ์ (transference number) ของไอออนลิเทียม Li^+ (t_+) และไอออนลบ PF_6^- (t_-) ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ LiPF_6 ความเข้มข้น 1.0 M ในตัวทำละลาย EC/DMC และเติมตัวทำละลายร่วม (a) TMS (b) DMSO (c) FEC และ (d) SN ในปริมาณต่าง ๆ ได้แก่ 10, 25, 50, 75 และ 100 wt.%

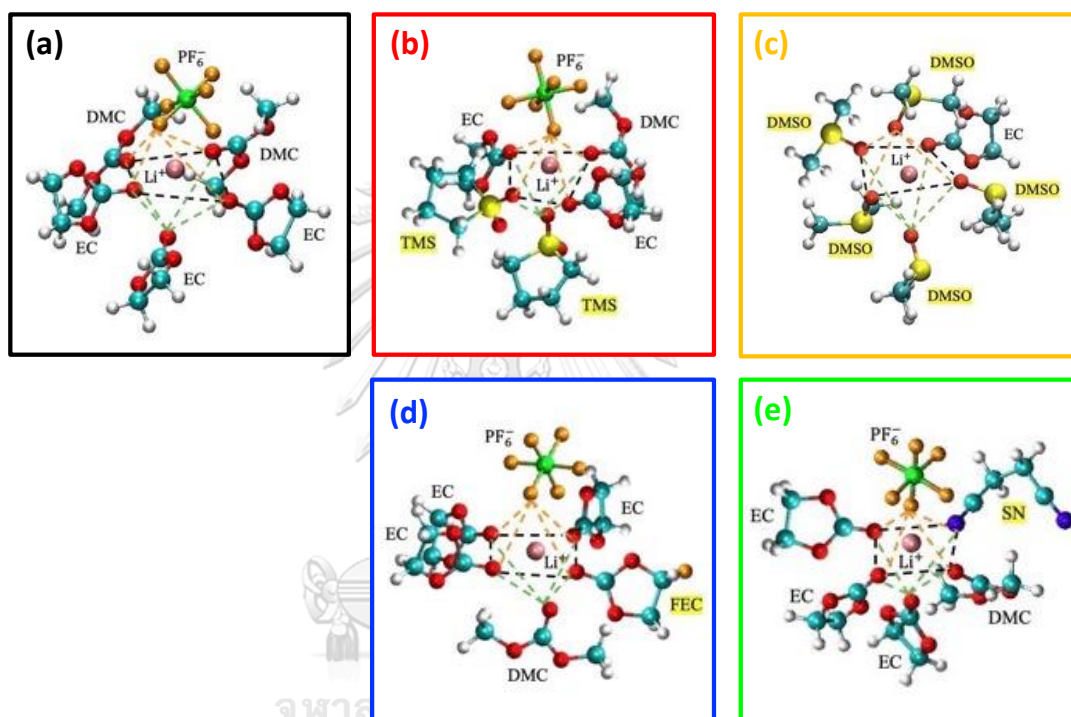
เลขทรานสเฟอร์เรนซ์ (transference number) ของไอออนใช้อธิบายการถ่ายเทกระแสไฟฟ้า (electric current) ทั้งหมดในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งพิจารณาโดยเปรียบเทียบอัตราส่วนระหว่างจำนวนกระแสไฟฟ้าที่ไอออนชนิดใดชนิดหนึ่งนำติดตัวไปกับจำนวนกระแสไฟฟ้าทั้งหมดที่

ไอออนทั้งสองชนิดนำติดตัวไป โดยสามารถคำนวณได้จากค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนลิเทียม Li^+ และไอออนลบ PF_6^- ตามสมการที่ 2.13 รูปที่ 4.6 แสดงเลขทรานสเฟอร์เรนซ์ของไอออนลิเทียม Li^+ (t_+) และไอออนลบ PF_6^- (t_-) ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ LiPF_6 ที่ความเข้มข้น 1.0 M ในตัวทำละลาย EC/DMC และเติมตัวทำละลายร่วมต่าง ๆ จากรูปพบว่าเลขทรานสเฟอร์เรนซ์ของไอออนลิเทียม Li^+ (t_+) มีค่าสูงสุดเมื่อเติมตัวทำละลายร่วม 25 wt.% ในทุกระบบที่ศึกษา กล่าวคือเมื่อเติมตัวทำละลายร่วม 25 wt.% ไอออนลิเทียม Li^+ เคลื่อนที่ได้ดีที่สุดในเมื่อเปรียบเทียบกับไอออนอื่น ๆ ทั้งหมดในระบบ จึงสรุปได้ว่าปริมาณตัวทำละลายร่วม (co-solvent) ที่เหมาะสมคือ 25 wt.% นอกจากนี้จากผลการจำลองพบว่าเมื่อเติมตัวทำละลายร่วม เลขทรานสเฟอร์เรนซ์ของไอออนลิเทียม Li^+ มีค่า ~ 0.35 - 0.45 ซึ่งมากกว่าเลขทรานสเฟอร์เรนซ์ของไอออนลิเทียม Li^+ ในระบบที่ไม่ได้เติมตัวทำละลายร่วมซึ่งมีค่า ~ 0.2 - 0.4 ขึ้นกับสมบัติของเกลือและตัวทำละลาย จึงอาจกล่าวได้ว่าการเติมตัวทำละลายร่วมช่วยส่งเสริมการเคลื่อนที่ของไอออนลิเทียม Li^+ หรือยับยั้งการเคลื่อนที่ของไอออนลบ PF_6^- ซึ่งเป็นผลดีต่อการเพิ่มประสิทธิภาพ (performance) แบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออน เมื่อพิจารณาเลขทรานสเฟอร์เรนซ์ของไอออนลบ PF_6^- พบว่าเลขทรานสเฟอร์เรนซ์ของไอออนลบ PF_6^- มีค่ามากกว่าเลขทรานสเฟอร์เรนซ์ของไอออนลิเทียม Li^+ ทั้งนี้เป็นผลมาจากค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนลบ PF_6^- ที่สูงกว่าค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนลิเทียม Li^+

4.3. ผลของชนิดตัวทำละลายร่วมต่อโครงสร้างการละลายของไอออนลิเทียม สมบัติทางพลวัต และสมบัติทางไฟฟ้าเคมี

หัวข้อนี้พิจารณาสารละลายอิเล็กโทรไลต์ LiPF_6 ที่ความเข้มข้น 1.0 M ในตัวทำละลาย EC/DMC และตัวทำละลายร่วมต่างชนิด ซึ่งได้แก่ TMS, DMSO, FEC และ SN ที่ 25 wt.% เพื่อเปรียบเทียบผลของชนิดตัวทำละลายร่วม

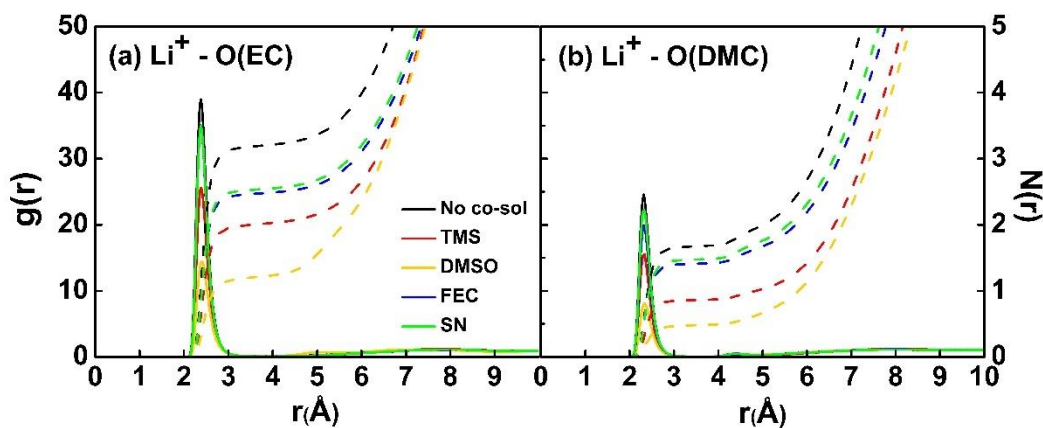
4.3.1. โครงสร้างการละลาย (solvation structure)



รูปที่ 4.7 ภาพการจำลองสุดท้าย (final simulation snapshots) แสดงชั้นการละลายแรกรอบไอออนลิเทียม Li^+ ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ LiPF_6 ความเข้มข้น 1.0 M ในตัวทำละลาย EC/DMC และเติมตัวทำละลายร่วม (a) ไม่เติมตัวทำละลายร่วม: $\text{Li}(\text{DMC})_2(\text{EC})_3\text{PF}_6$ (b) TMS: $\text{Li}(\text{DMC})(\text{EC})_2(\text{TMS})_2\text{PF}_6$ (c) DMSO: $\text{Li}(\text{EC})(\text{DMSO})_5$ (d) FEC: $\text{Li}(\text{DMC})(\text{EC})_3(\text{FEC})\text{PF}_6$ และ (e) SN: $\text{Li}(\text{DMC})(\text{EC})_3(\text{SN})\text{PF}_6$

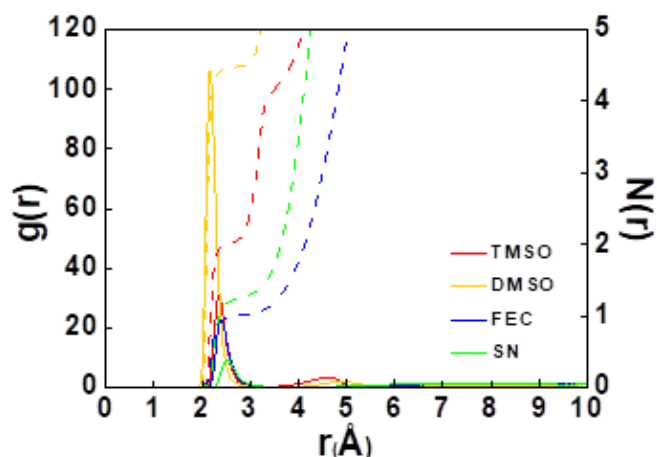
โครงสร้างการละลายเป็นปัจจัยหนึ่งที่สำคัญ ในการเชื่อมโยงสมบัติในระดับอะตอม/โมเลกุล ไปสู่สมบัติของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ในระดับมหภาค เช่น สมบัติการแพร่ ค่าการนำไฟฟ้าของไอออน และเลขทรานสเฟอร์เรนซ์ เป็นต้น รูปที่ 4.7 แสดงภาพการจำลองสุดท้าย (final simulation snapshots) ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ LiPF_6 ที่ความเข้มข้น 1.0 M ในตัวทำละลาย

EC/DMC และตัวทำละลายร่วมที่ต่างกัน 4 ชนิด ผลจากการจำลองพบว่าระบบที่ไม่ได้เติมตัวทำละลายร่วมและระบบที่เติมตัวทำละลายร่วม TMS, FEC และ SN ไอออนลิเทียม Li^+ 1 ตัวถูกล้อมรอบด้วย 6 โมเลกุล ซึ่งประกอบด้วยไอออนลบ PF_6^- ตัวทำละลาย และตัวทำละลายร่วม โครงสร้างการละลายรอบไอออนลิเทียม Li^+ เป็นแบบคู่อิออนสัมผัส (contact ion-pair, CIPs) ส่วนระบบที่เติมตัวทำละลายร่วม DMSO ไอออนลิเทียม Li^+ 1 ตัวถูกล้อมรอบด้วย 6 โมเลกุลเช่นเดียวกัน แต่มีเฉพาะตัวทำละลายและตัวทำละลายร่วมเท่านั้น ไม่พบไอออนลบ PF_6^- ในชั้นการละลายแรก โครงสร้างการละลายรอบไอออนลิเทียมจึงเป็นแบบคู่อิออนที่แยกจากกันด้วยตัวทำละลาย (solvent separated ion-pair, SSIPs) เมื่อเติมตัวทำละลายร่วม 25 wt.% โมเลกุล EC และ DMC ในแต่ละระบบจะถูกแทนที่ด้วยตัวทำละลายร่วม TMS 2 โมเลกุล DMSO 5 โมเลกุล FEC 1 โมเลกุล และ SN 1 โมเลกุล (เปรียบเทียบกับระบบที่ไม่ได้เติมตัวทำละลายร่วม) ตัวทำละลายร่วมทุกชนิดเป็นส่วนหนึ่งในชั้นการละลายแรกรอบไอออนลิเทียม โดยเฉพาะระบบที่เติมตัวทำละลายร่วม DMSO ชั้นการละลายแรกรอบไอออนลิเทียมถูกกำหนดโดยโมเลกุลตัวทำละลายร่วม DMSO เป็นหลัก



รูปที่ 4.8 ฟังก์ชันการแจกแจงแบบรัศมี (radial distribution function, RDF) (เส้นทึบ) และเลขโคออร์ดิเนชัน (coordination number, CN) (เส้นประ) ระหว่าง (a) ไอออนลิเทียมกับอะตอมออกซิเจนของตัวทำละลาย EC ($\text{Li}^+ - \text{O}(\text{EC})$) และ (b) ไอออนลิเทียมกับอะตอมออกซิเจนของตัวทำละลาย DMC ($\text{Li}^+ - \text{O}(\text{DMC})$) ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ LiPF_6 ความเข้มข้น 1.0 M ในตัวทำละลาย EC/DMC และตัวทำละลายร่วม TMS (เส้นสีแดง) DMSO (เส้นสีเหลือง) FEC (เส้นสีน้ำเงิน) และ SN (เส้นสีเขียว)

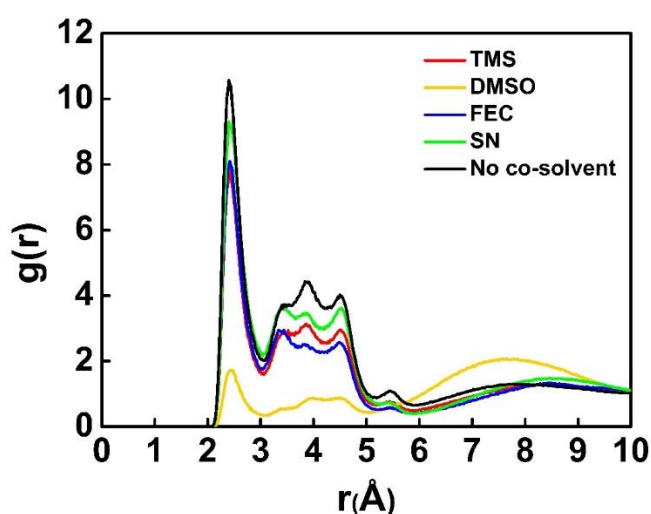
เพื่ออธิบายโครงสร้างการละลายแบบเชิงลึก ผู้วิจัยได้วิเคราะห์ฟังก์ชันการแจกแจงแบบรัศมี (radial distribution function, RDF) และเลขโคออร์ดิเนชัน (coordination, CN) RDF แสดงถึงความหนาแน่นของอนุภาคที่ระยะต่าง ๆ จากอนุภาคอ้างอิงและ CN แสดงถึงจำนวนโมเลกุลที่พบรอบไอออนบวกที่ระยะต่าง ๆ รูปที่ 4.8 แสดงผลการคำนวณ RDF (เส้นทึบ) และ CN (เส้นประ) ระหว่างไอออนลิเทียม Li^+ กับอะตอมออกซิเจนของตัวทำละลาย EC ($\text{Li}^+ - \text{O}(\text{EC})$) และไอออนลิเทียม Li^+ กับอะตอมออกซิเจนของตัวทำละลาย DMC ($\text{Li}^+ - \text{O}(\text{DMC})$) จากรูปพบตำแหน่งสูงสุดแรก (r_{max}) ระหว่างไอออนลิเทียม Li^+ กับอะตอมออกซิเจนของตัวทำละลาย EC และ DMC ที่ระยะ 2.4 Å และ 2.3 Å ตามลำดับ ตำแหน่งสูงสุดแรกไม่เปลี่ยนแปลงตามชนิดตัวทำละลายร่วม แต่ความสูงของจุดยอดแรก (RDF หรือ $g(r)$) ซึ่งแสดงถึงความแข็งแรงของอันตรกิริยาระหว่างไอออนลิเทียม Li^+ กับอะตอมออกซิเจนของตัวทำละลายเปลี่ยนแปลงตามชนิดตัวทำละลายร่วม ดังนี้ $\text{SN} > \text{FEC} > \text{TMS} > \text{DMSO}$ ตามลำดับ กล่าวคือระบบที่เติมตัวทำละลายร่วม DMSO ไอออนลิเทียม Li^+ ถูกล้อมรอบด้วยอะตอมออกซิเจนของ EC และ DMC ด้วยอันตรกิริยาที่อ่อนที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับระบบที่เติมตัวทำละลายร่วมชนิดอื่น เมื่อพิจารณาเลขโคออร์ดิเนชัน พบว่าระบบที่เติมตัวทำละลายร่วม DMSO มีตัวทำละลาย EC และ DMC ล้อมรอบไอออนลิเทียม Li^+ น้อยที่สุด (เส้นประสีเหลืองต่ำที่สุด) จำนวนโมเลกุลตัวทำละลาย EC และ DMC ที่ล้อมรอบไอออนลิเทียม Li^+ ในแต่ละระบบที่เติมตัวทำละลายร่วมต่างชนิดกัน สามารถเรียงลำดับได้ดังนี้ $\text{SN} > \text{FEC} > \text{TMS} > \text{DMSO}$ ตามลำดับ ผลการคำนวณสอดคล้องกับภาพการจำลองสุดท้าย (แสดงในหัวข้อ 4.3.1) คือตัวทำละลายร่วม DMSO ซึ่งมีเลขโคออร์ดิเนชันสูงสามารถแทนที่ EC และ DMC ได้มากกว่าตัวทำละลายร่วมชนิดอื่น จึงมีตัวทำละลาย EC และ DMC ล้อมรอบไอออนลิเทียมน้อย



รูปที่ 4.9 ฟังก์ชันการแจกแจงแบบรัศมี (radial distribution function, RDF) (เส้นทึบ) และเลขโคออร์ดิเนชัน (coordination number, CN) (เส้นประ) ระหว่างไอออนลิเทียมกับอะตอมออกซิเจนของตัวทำละลายร่วม TMS ($\text{Li}^+ - \text{O}(\text{TMS})$) (เส้นสีแดง), DMSO ($\text{Li}^+ - \text{O}(\text{DMSO})$) (เส้นสีเหลือง), FEC ($\text{Li}^+ - \text{O}(\text{FEC})$) (เส้นสีน้ำเงิน) และไอออนลิเทียมกับอะตอมไนโตรเจนของตัวทำละลายร่วม SN ($\text{Li}^+ - \text{N}(\text{SN})$) (เส้นสีเขียว) ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ LiPF_6 ความเข้มข้น 1.0 M ในตัวทำละลาย EC/DMC และตัวทำละลายร่วมต่างชนิด

รูปที่ 4.9 แสดงผลการคำนวณ RDF (เส้นทึบ) และ CN (เส้นประ) ระหว่างไอออนลิเทียม Li^+ กับอะตอมออกซิเจนของตัวทำละลายร่วม TMS, DMSO และ FEC ($\text{Li}^+ - \text{O}(\text{TMS})$, $\text{Li}^+ - \text{O}(\text{DMSO})$, $\text{Li}^+ - \text{O}(\text{FEC})$) และไอออนลิเทียม Li^+ กับอะตอมไนโตรเจนของตัวทำละลายร่วม SN ($\text{Li}^+ - \text{N}(\text{SN})$) จากกราฟพบตำแหน่งสูงสุดแรก (r_{max}) ระหว่างไอออนลิเทียม Li^+ กับอะตอมออกซิเจนของตัวทำละลายร่วม TMS และ FEC ที่ระยะ 2.4 Å, ไอออนลิเทียม Li^+ กับอะตอมออกซิเจนของตัวทำละลายร่วม DMSO ที่ระยะ 2.2 Å และไอออนลิเทียม Li^+ กับอะตอมไนโตรเจนของตัวทำละลายร่วม SN ที่ระยะ 2.5 Å กล่าวคือตัวทำละลายร่วม DMSO ล้อมรอบไอออนลิเทียม Li^+ ใกล้ที่สุดที่ระยะ 2.2 Å และตัวทำละลายร่วม SN อยู่ห่างจากไอออนลิเทียม Li^+ มากที่สุดที่ระยะ 2.5 Å เปรียบเทียบกับตัวทำละลายร่วมชนิดอื่น เมื่อเปรียบเทียบความสูงของจุดยอดแรก (RDF หรือ $g(r)$) พบว่าเปลี่ยนแปลงตามชนิดตัวทำละลายร่วม ดังนี้ $\text{DMSO} > \text{TMS} > \text{FEC} > \text{SN}$ ตามลำดับ จาก RDF สรุปได้ว่าตัวทำละลายร่วม DMSO มีความสามารถในการเข้าล้อมรอบไอออนลิเทียม Li^+ สูง (ตำแหน่งสูงสุดแรกมีค่าน้อย ~ 2.2 Å) และอันตรกิริยาระหว่างไอออนลิเทียม Li^+ กับอะตอมออกซิเจนของตัวทำละลายร่วม DMSO มีความแข็งแรงหรือมีเสถียรภาพ (จุดยอดแรกสูง) เนื่องจาก DMSO มี

เลขโคออร์ดิเนชัน (donor number) สูงและมีประจุลบ (negative charge) ที่อะตอมออกซิเจน (O(DMSO) สูง เมื่อพิจารณาเลขโคออร์ดิเนชัน พบว่าไอออนลิเทียม Li^+ ถูกล้อมรอบด้วยตัวทำละลายร่วม DMSO มากที่สุด (~5 โมเลกุล) รองลงมาเป็น TMS (~2 โมเลกุล) FEC (~1 โมเลกุล) และ SN (~1 โมเลกุล) ผลการคำนวณสอดคล้องกับภาพการจำลองสุดท้าย (แสดงในหัวข้อ 4.3.1)



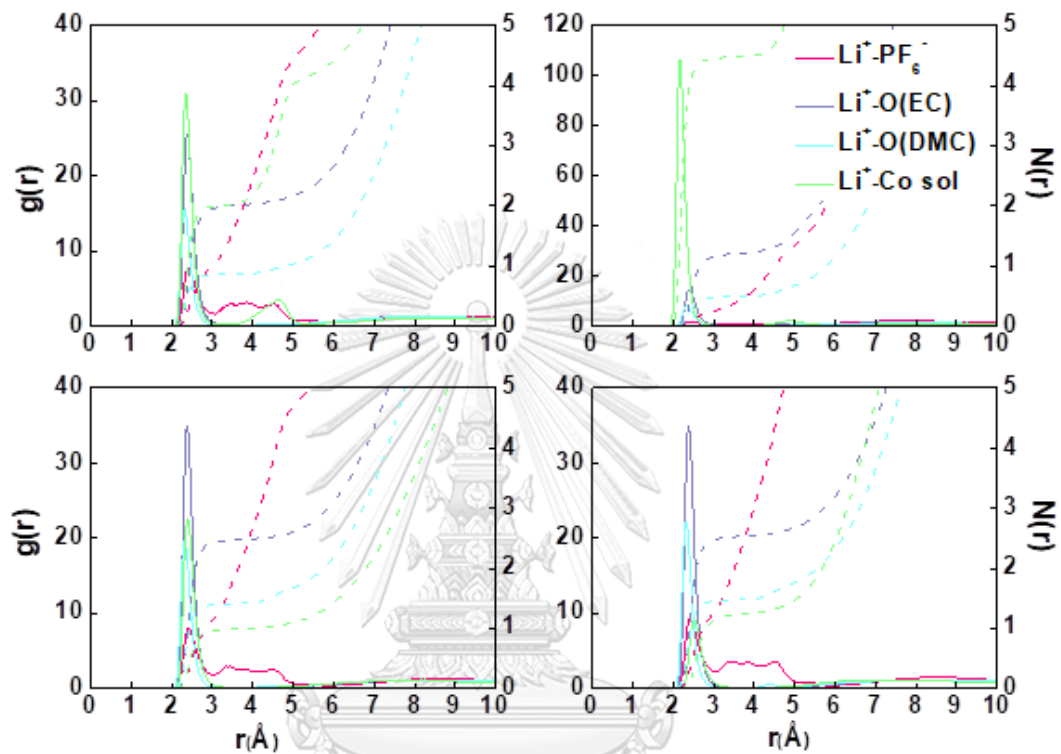
รูปที่ 4.10 ฟังก์ชันการแจกแจงแบบรัศมี (radial distribution function, RDF) ระหว่างไอออนลิเทียม Li^+ กับไอออนลบ PF_6^- ($\text{Li}^+ - \text{PF}_6^-$) ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ LiPF_6 ที่ความเข้มข้น 1.0 M ในตัวทำละลาย EC/DMC และตัวทำละลายร่วม TMS (เส้นสีแดง) DMSO (เส้นสีเหลือง) FEC (เส้นสีน้ำเงิน) และ SN (เส้นสีเขียว)

รูปที่ 4.10 แสดงฟังก์ชันการแจกแจงแบบรัศมี (radial distribution function, RDF) และตำแหน่งสูงสุดแรก (r_{max}) ระหว่างไอออนลิเทียม Li^+ กับไอออนลบ PF_6^- ($\text{Li}^+ - \text{PF}_6^-$) ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ LiPF_6 ในตัวทำละลาย EC/DMC และตัวทำละลายร่วม TMS (เส้นสีแดง) DMSO (เส้นสีเหลือง) FEC (เส้นสีน้ำเงิน) และ SN (เส้นสีเขียว) ตำแหน่งจุดยอดแรก (r_{max}) ในทุกระบบที่ศึกษาปรากฏที่ระยะ ~2.4 Å กล่าวคือโมเลกุลไอออนลบ PF_6^- ที่ล้อมรอบไอออนลิเทียม Li^+ ในชั้นการละลายแรกอยู่ที่ระยะ ~2.4 Å โดยไม่ขึ้นกับชนิดตัวทำละลายร่วม การปรากฏจุดยอดสูงสุดและตกลงกลับจุดต่ำสุดของกราฟบ่งชี้ว่าไอออนลบ PF_6^- ล้อมรอบไอออนลิเทียม Li^+ ด้วยอันตรกิริยาที่แข็งแรงหรือมีเสถียรภาพ ความสูงของจุดยอดแรก (RDF หรือ $g(r)$) ในระบบที่เติมตัวทำละลายร่วม DMSO (เส้นสีเหลือง) มีค่าต่ำมากเมื่อเทียบกับระบบที่เติมตัวทำละลายร่วมชนิดอื่น โดยระบบที่เติม

ตัวทำละลายร่วม TMS, DMSO, FEC และ SN ปรากฏความสูงของจุดยอดแรกเท่ากับ 7.85, 1.72, 8.09 และ 9.30 ตามลำดับ ความสูงของจุดยอดแรกสามารถเรียงลำดับได้ ดังนี้ $DMSO < TMS < FEC < SN$ กล่าวคือระบบที่เติมตัวทำละลายร่วม DMSO ไอออนลิเทียม Li^+ ถูกล้อมรอบด้วยไอออนลบ PF_6^- ด้วยอันตรกิริยาทางไฟฟ้า (electrostatic interaction) อย่างอ่อนที่สุด เป็นผลมาจาก DMSO มีเลขโดเนอร์ (donor number) สูงที่สุด ($DMSO = 29.8 > TMS = 14.8 > SN = 14.0 > FEC = 9.1$ kcal/mol) ซึ่งหมายถึงมีความสามารถในการล้อมรอบไอออนลิเทียม Li^+ ได้ดี ไอออนลิเทียม Li^+ กับไอออนลบ PF_6^- จึงมีอันตรกิริยาที่ไม่แข็งแรง แม้เลขโดเนอร์ของ SN จะมากกว่า FEC แต่ความสูงของจุดยอดระหว่างไอออนลิเทียม Li^+ กับไอออนลบ PF_6^- ของ SN มากกว่า FEC (อันตรกิริยาทางไฟฟ้าแข็งแรงกว่า) เนื่องจากอาจมีผลของสมบัติอื่น ๆ เกี่ยวข้อง เช่น ขนาดหรือรูปร่างโมเลกุล ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant) และความหนืด (viscosity) เป็นต้น

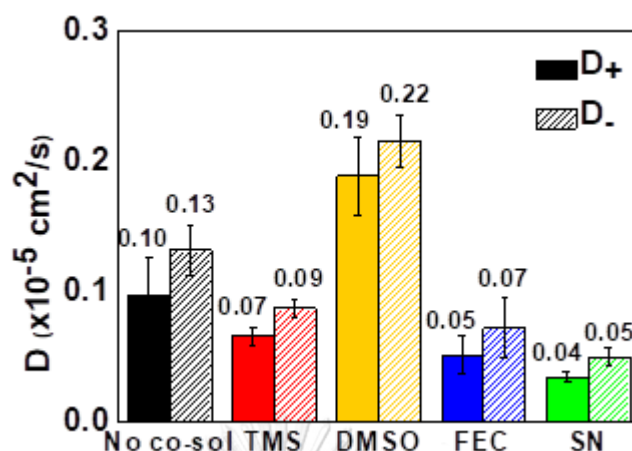
รูปที่ 4.11 แสดงฟังก์ชันการแจกแจงแบบรัศมี (เส้นทึบ) และเลขโคออร์ดิเนชัน (เส้นประ) ระหว่างไอออนลิเทียม Li^+ กับไอออนลบ PF_6^- , ไอออนลิเทียม Li^+ กับอะตอมออกซิเจนของตัวทำละลาย EC, ไอออนลิเทียม Li^+ กับอะตอมออกซิเจนของตัวทำละลาย DMC และไอออนลิเทียม Li^+ กับอะตอมของตัวทำละลายร่วมในแต่ละระบบที่เติมตัวทำละลายร่วมต่างชนิด ปริมาณ 25 wt.% จากการจำลองพบว่าระบบที่เติมตัวทำละลายร่วม TMS และ DMSO ความสูงของจุดยอดแรก (RDF หรือ $g(r)$) ระหว่างไอออนลิเทียม Li^+ กับอะตอมออกซิเจนของตัวทำละลายร่วม TMS ($Li^+ - O(TMS)$) และไอออนลิเทียม Li^+ กับอะตอมออกซิเจนของตัวทำละลายร่วม DMSO ($Li^+ - O(DMSO)$) (เส้นสีเขียว) สูงกว่าไอออนลิเทียม Li^+ กับอะตอมออกซิเจนของตัวทำละลาย EC ($Li^+ - O(EC)$) (เส้นสีม่วง) และไอออนลิเทียม Li^+ กับอะตอมออกซิเจนของตัวทำละลาย DMC ($Li^+ - O(DMC)$) (เส้นสีฟ้า) หมายถึงไอออนลิเทียม Li^+ มีอันตรกิริยาที่แข็งแรงกับโมเลกุลตัวทำละลายร่วม TMS และ DMSO มากกว่า เมื่อพิจารณาในระบบที่เติมตัวทำละลายร่วม FEC และ SN พบว่าความสูงของจุดยอดแรกระหว่างไอออนลิเทียม Li^+ กับอะตอมออกซิเจนของตัวทำละลายร่วม FEC ($Li^+ - O(FEC)$) และไอออนลิเทียม Li^+ กับอะตอมไนโตรเจนของตัวทำละลายร่วม SN ($Li^+ - N(SN)$) (เส้นสีเขียว) ต่ำกว่าไอออนลิเทียม Li^+ กับอะตอมออกซิเจนของตัวทำละลาย EC ($Li^+ - O(EC)$) (เส้นสีม่วง) หมายถึงไอออนลิเทียม Li^+ มีอันตรกิริยาที่แข็งแรงกับโมเลกุลตัวทำละลาย EC มากกว่า เนื่องจากอะตอมออกซิเจนของตัวทำละลายร่วม TMS และ DMSO มีค่าประจุลบ (negative charge) มากกว่าอะตอมออกซิเจนของตัวทำละลาย EC และ DMC ในทางกลับกันอะตอมออกซิเจนของตัวทำละลายร่วม

FEC และอะตอมไนโตรเจนของตัวทำละลายร่วม SN มีค่าประจุลบน้อยกว่าอะตอมออกซิเจนของตัวทำละลาย EC โดยค่าประจุลบเรียงลำดับได้ ดังนี้ $O(\text{DMSO}) = -0.570 > O(\text{TMS}) = -0.518 > O(\text{EC}) = -0.508 > O(\text{DMC}) = -0.502 > O(\text{FEC}) = -0.480 > N(\text{SN}) = -0.360$



รูปที่ 4.11 ฟังก์ชันการแจกแจงแบบรัศมี (radial distribution function, RDF) (เส้นทึบ) และเลขโคออร์ดิเนชัน (coordination number, CN) (เส้นประ) ระหว่างไอออนลิเทียม Li^+ กับไอออนลบ PF_6^- ($\text{Li}^+ - \text{PF}_6^-$) (เส้นสีชมพู) ไอออนลิเทียม Li^+ กับอะตอมออกซิเจนของตัวทำละลาย EC ($\text{Li}^+ - \text{O}(\text{EC})$) (เส้นม่วง) ไอออนลิเทียม Li^+ กับอะตอมออกซิเจนของตัวทำละลาย DMC ($\text{Li}^+ - \text{O}(\text{DMC})$) (เส้นสีฟ้า) และไอออนลิเทียม Li^+ กับอะตอมของตัวทำละลายร่วม (เส้นสีเขียว) ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ LiPF_6 ความเข้มข้น 1.0 M ในตัวทำละลาย EC/DMC และตัวทำละลายร่วม (a) TMS (b) DMSO (c) FEC และ (d) SN

4.3.2. ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ (Diffusion coefficient)

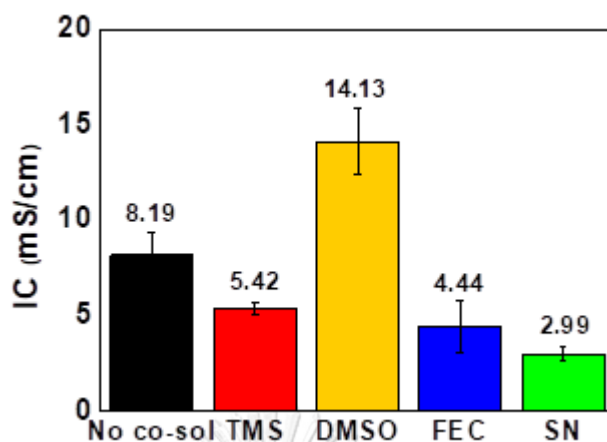


รูปที่ 4.12 ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ (diffusion coefficient, D) ของไอออนลิเทียม (สีทึบ) และไอออนลบ PF_6^- (สีลายจุด) ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ LiPF_6 ความเข้มข้น 1.0 M ในตัวทำละลาย EC/DMC และเติมตัวทำละลายร่วม TMS (สีแดง) DMSO (สีเหลือง) FEC (สีน้ำเงิน) และ SN (สีเขียว)

รูปที่ ๓ (ภาคผนวก) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างระยะทางเฉลี่ยกำลังสองกับเวลาของไอออนลิเทียม Li^+ กับไอออนลบ PF_6^- ในตัวทำละลาย EC/DMC และเติมตัวทำละลายร่วม TMS, DMSO, FEC และ SN 25 wt.% จากการจำลองพบว่าไอออนลิเทียม Li^+ และไอออนลบ PF_6^- เคลื่อนที่โดยมีการกระจายตัวหรือการแพร่สม่ำเสมอในช่วงเวลาเริ่มต้น $\sim 6 \text{ ns}$ (6000 ps) ถึง $\sim 10 \text{ ns}$ (10000 ps) ในทุกระบบการจำลอง

รูปที่ 4.12 แสดงค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนลิเทียม Li^+ และไอออนลบ PF_6^- ในตัวทำละลาย EC/DMC และเติมตัวทำละลายร่วม TMS, DMSO, FEC และ SN 25 wt.% ระบบที่เติมตัวทำละลายร่วม DMSO ให้ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนทั้งสองมากที่สุด รองลงมาเป็นระบบที่เติมตัวทำละลายร่วม TMS, FEC และ SN ตามลำดับ ระบบที่เติมตัวทำละลายร่วม DMSO ชั้นการละลายแรรอบไอออนลิเทียม Li^+ ประกอบด้วยตัวทำละลายและตัวทำละลายร่วม ไม่พบไอออนลบ PF_6^- โครงสร้างการละลายรอบไอออนลิเทียม Li^+ จึงเป็นแบบคู่ไอออนที่แยกจากกันด้วยตัวทำละลาย (solvent separated ion-pair, SSIPs) (ดังที่กล่าวไปในหัวข้อ 4.3.1) เนื่องจากตัวทำละลายร่วม DMSO มีเลขไดโพลสูงกว่าตัวทำละลายร่วมชนิดอื่น ซึ่งหมายถึงมีความสามารถในการล้อมรอบไอออนลิเทียม Li^+ ทำให้อันตรกิริยาทางไฟฟ้าระหว่างไอออนลิเทียม Li^+ กับไอออนลบ PF_6^- อ่อนลง ไอออนลิเทียม Li^+ และไอออนลบ PF_6^- จึงเคลื่อนที่ได้ดี ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่สูง

4.3.3. ค่าการนำไฟฟ้าของไอออน (ionic conductivity)



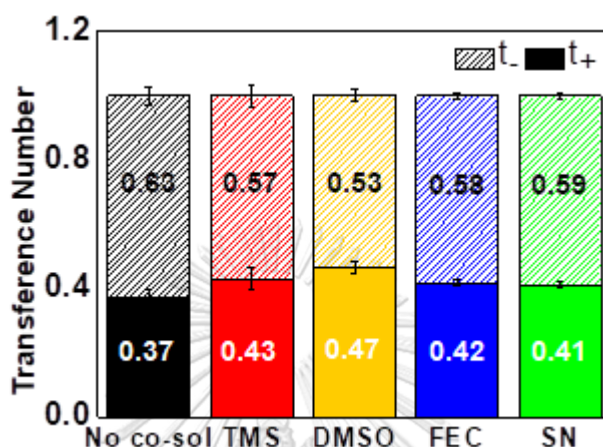
รูปที่ 4.13 ค่าการนำไฟฟ้าของไอออน (ionic conductivity) ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ LiPF_6 ความเข้มข้น 1.0 M ในตัวทำละลาย EC/DMC และเติมตัวทำละลายร่วม TMS (สีแดง) DMSO (สีเหลือง) FEC (สีน้ำเงิน) และ SN (สีเขียว)

รูปที่ 4.13 แสดงค่าการนำไฟฟ้าของไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ LiPF_6 ที่ความเข้มข้น 1.0 M ในตัวทำละลาย EC/DMC และเติมตัวทำละลายร่วม TMS, DMSO, FEC และ SN 25 wt.% จากรูปพบว่าระบบที่เติมตัวทำละลายร่วม DMSO ให้ค่าการนำไฟฟ้าของไอออนมากที่สุด เท่ากับ 14.13 mS/cm ค่าการนำไฟฟ้าของไอออนในระบบที่เติมตัวทำละลายร่วม TMS, FEC และ SN เท่ากับ 5.42, 4.44 และ 2.99 mS/cm ตามลำดับ ค่าการนำไฟฟ้าของไอออนมีแนวโน้มเช่นเดียวกับค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนลิเทียม Li^+ และไอออนลบ PF_6^- ดังที่กล่าวในหัวข้อ 4.3.2 เนื่องจากค่าการนำไฟฟ้าของไอออนแปรผันตรงกับค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนดังสมการที่ 2.13

โดยสรุปค่าการนำไฟฟ้าของไอออนขึ้นกับค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออน ซึ่งจากผลการจำลองพบว่า ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนขึ้นกับอันตรกิริยาระหว่างไอออนลิเทียม Li^+ กับไอออนลบ PF_6^- และอันตรกิริยาระหว่างไอออนลิเทียม Li^+ กับไอออนลบ PF_6^- หรืออันตรกิริยาทางไฟฟ้าขึ้นกับสมบัติทางกายภาพของตัวทำละลายร่วม โดยตัวทำละลายร่วมที่มีเลขโดเนออร์ (donor number) และค่าประจุลบ (negative charge) สูง เช่น DMSO จะส่งผลให้ไม่เกิดอันตรกิริยาระหว่างไอออนลิเทียม Li^+ กับไอออนลบ PF_6^- หรืออันตรกิริยาทางไฟฟ้า (electrostatic interaction) ไอออนลิเทียม Li^+ และไอออนลบ PF_6^- ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์จึงเคลื่อนที่ได้ดี

สัมประสิทธิ์การแพร่ของทั้งไอออนลิเทียม Li^+ และไอออนลบ PF_6^- มีค่าสูง ส่งผลให้มีค่าการนำไฟฟ้าของไอออนมากที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับระบบที่เติมตัวทำละลายร่วมชนิดอื่น

4.3.4. เลขทรานสเฟอร์เรนซ์ (Transference number)



รูปที่ 4.14 เลขทรานสเฟอร์เรนซ์ (transference number) ของไอออนลิเทียม Li^+ (t_+) (สีทึบ) และไอออนลบ PF_6^- (t_-) (สีลายจุด) ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ LiPF_6 ความเข้มข้น 1.0 M ในตัวทำละลาย EC/DMC และเติมตัวทำละลายร่วม TMS (สีแดง) DMSO (สีเหลือง) FEC (สีน้ำเงิน) และ SN (สีเขียว)

รูปที่ 4.14 แสดงเลขเลขทรานสเฟอร์เรนซ์ของไอออนลิเทียม Li^+ (t_+) และไอออนลบ PF_6^- (t_-) ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ LiPF_6 ความเข้มข้น 1.0 M ในตัวทำละลาย EC/DMC และเติมตัวทำละลายร่วม TMS (สีแดง) DMSO (สีเหลือง) FEC (สีน้ำเงิน) และ SN (สีเขียว) จากรูปพบว่าเลขทรานสเฟอร์เรนซ์ของไอออนลิเทียม (t_+) ในระบบที่เติมตัวทำละลายร่วม DMSO มีค่าสูงสุด เท่ากับ 0.47 ซึ่งมากกว่าระบบที่เติมตัวทำละลายร่วม TMS, FEC และ SN ซึ่งมีค่าเท่ากับ 0.43, 0.42 และ 0.41 ตามลำดับ เลขทรานสเฟอร์เรนซ์ของไอออนลิเทียมที่มากแสดงถึงความสามารถในการเคลื่อนที่ของไอออนลิเทียม Li^+ ที่มากเมื่อเปรียบเทียบกับไอออนชนิดอื่นในระบบ จากผลการจำลองจะเห็นว่าเลขทรานสเฟอร์เรนซ์ของไอออนลิเทียม Li^+ มีแนวโน้มเช่นเดียวกับค่าการนำไฟฟ้าของไอออน เมื่อพิจารณาเลขทรานสเฟอร์เรนซ์ของไอออนลบ ซึ่งแสดงถึงความสามารถในการเคลื่อนที่ของไอออนลบเมื่อเปรียบเทียบกับไอออนชนิดอื่นในระบบ พบว่ามีค่ามากกว่าเลขทรานสเฟอร์เรนซ์ของไอออน

ลิเทียม ทั้งนี้เป็นผลมาจากค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนลบ PF_6^- ที่สูงกว่าค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนลิเทียม Li^+



บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย

5.1. สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ประยุกต์ใช้การจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล (molecular dynamics simulations, MD) ศึกษาผลของปริมาณ (contents) และชนิด (types) ตัวทำละลายร่วม (co-solvent) ที่มีต่อโครงสร้างการละลาย (solvation structure) ของไอออนลิเทียม Li^+ สมบัติทางพลวัต (dynamical properties) และสมบัติทางไฟฟ้าเคมี (electrochemical properties) ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์สำหรับแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน (lithium-ion batteries, LIBs) สารละลายอิเล็กโทรไลต์ประกอบด้วยเกลือลิเทียมเฮกซะฟลูออโรฟอสเฟต (lithium hexafluorophosphate, LiPF_6) ความเข้มข้น 1.0 M ในตัวทำละลายอินทรีย์ฐานคาร์บอนผสม 2 ชนิด ได้แก่ เอทิลีนคาร์บอนเอต (ethylene carbonate, EC) และไดเมทิลคาร์บอนเอต (dimethyl carbonate, DMC) ในอัตราส่วน 1:1 ในแต่ละระบบเติมตัวทำละลายร่วมต่างชนิด ได้แก่ เตตระเมทิลีนซัลโฟน (tetramethylene sulfone, TMS), ไดเมทิลซัลโฟกไซด์ (dimethyl sulfoxide, DMSO), ฟลูออโรเอทิลีนคาร์บอนเอต (fluoroethylene carbonate, FEC) และซัคซิโนไนล์ (succinonitrile, SN) ปริมาณ 0, 10, 25, 50, 75 และ 100 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (wt.%) ตามลำดับ

ผลการจำลองพบว่าระบบที่เติมตัวทำละลายร่วม TMS, FEC และ SN ปริมาณตัวทำละลายร่วมส่งผลต่อโครงสร้างการละลายของไอออนลิเทียมเพียงเล็กน้อย ในทางกลับกันระบบที่เติมตัวทำละลายร่วม DMSO ปริมาณตัวทำละลายร่วมส่งผลต่อโครงสร้างการละลายของไอออนลิเทียมอย่างมีนัยสำคัญ ระบบที่เติมตัวทำละลายร่วม TMS, FEC และ SN ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ (diffusion coefficient) ของทั้งไอออนลิเทียม Li^+ และไอออนลบ PF_6^- ลดลงเมื่อเติมตัวทำละลายร่วมมากขึ้น เนื่องจากในระบบมีจำนวนโมเลกุลมากหรือมีความหนาแน่นมาก ส่วนระบบที่เติมตัวทำละลายร่วม DMSO ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของทั้งไอออนลิเทียม Li^+ และไอออนลบ PF_6^- มากขึ้นเมื่อเติมตัวทำละลายร่วมมากขึ้น เนื่องจากอันตรกิริยาทางไฟฟ้า (electrostatic interaction) ระหว่างไอออนลิเทียมกับไอออนลบ PF_6^- ลดลงอย่างมาก ค่าการนำไฟฟ้าของไอออน (ionic conductivity) มีแนวโน้มเดียวกับค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนลิเทียม Li^+ และไอออนลบ PF_6^- เนื่องจากแปรผันตรง จากผลการจำลองพบว่าเลขทรานสเฟอร์เรนซ์ของไอออนลิเทียม Li^+ (t_+) มี

ค่าสูงสุดเมื่อเติมตัวทำละลายร่วม 25 wt.% ในทุกระบบที่ศึกษา จึงสรุปได้ว่าปริมาณตัวทำละลายร่วมที่เหมาะสมคือ 25 wt.%

ชนิดตัวทำละลายร่วมส่งผลต่อการละลายแรก (first solvation shell, FSS) รอบไอออนลิเทียม Li^+ และส่งผลต่อการขนส่งไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์อย่างมาก ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนลิเทียม Li^+ และไอออนลบ PF_6^- ในระบบที่ใช้ตัวทำละลายร่วม DMSO มีค่าสูงกว่าระบบที่ใช้ตัวทำละลายร่วม TMS, FEC และ SN ส่งผลให้ค่าการนำไฟฟ้าของไอออนและเลขทรานสเฟอร์เรนซ์ของไอออนลิเทียมสูงที่สุดด้วย เนื่องจากตัวทำละลายร่วม DMSO มีเลขโคเนออร์ (donor number) และค่าประจุลบ (negative charge) สูง ส่งผลให้มีความสามารถในการล้อมรอบไอออนลิเทียม Li^+ ได้ดีและลดอันตรกิริยาระหว่างไอออนลิเทียม Li^+ กับไอออนลบ PF_6^- หรืออันตรกิริยาทางไฟฟ้า ภาพการจำลองสุดท้าย (final simulation snapshot) และผลการคำนวณฟังก์ชันการแจกแจงแบบรัศมี (radial distribution function, RDF) และเลขโคออร์ดิเนชัน (coordination number) แสดงให้เห็นว่าระบบที่เติมตัวทำละลายร่วม TMS, FEC และ SN ไอออนลิเทียม Li^+ 1 ตัวถูกล้อมรอบด้วยไอออนลบ PF_6^- 1 ตัวและตัวทำละลายกับตัวทำละลายร่วม 5 ตัว โครงสร้างการละลายเป็นแบบคู่อิออนสัมผัส (contact ion-pair, CIPs) ส่วนระบบที่เติมตัวทำละลายร่วม DMSO ไอออนลิเทียม Li^+ 1 ตัวถูกล้อมรอบด้วยตัวทำละลาย EC 1 ตัวและตัวทำละลายร่วม DMSO 5 ตัว โดยไม่พบไอออนลบ PF_6^- ในชั้นการละลายแรก โครงสร้างการละลายจึงเป็นแบบคู่อิออนที่แยกจากกันด้วยตัวทำละลาย (solvent separated ion-pair, SSIPs) ผลการจำลองที่ได้อาจใช้เป็นแนวทางในการเลือกและ/หรือออกแบบสารละลายอิเล็กโทรไลต์สำหรับแบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออนที่มีทั้งประสิทธิภาพและความปลอดภัย

5.2. ข้อเสนอแนะ

การจำลอง MD สามารถให้ข้อมูลเชิงลึกในระดับโมเลกุลของโครงสร้างการละลายและพลวัตของสารละลายอิเล็กโทรไลต์สูตรใหม่ จากผลการจำลองสารละลายอิเล็กโทรไลต์สูตรใหม่ที่ให้ทั้งประสิทธิภาพและความปลอดภัย คือเกลือ LiPF_6 ที่ความเข้มข้น 1.0 M ในตัวทำละลายผสม EC/DMC = 1:1 ที่เติม DMSO 25 wt.% อย่างไรก็ตาม หากมีการทดลองจริงจะส่งผลให้ผลการจำลองมีความน่าเชื่อถือมากยิ่งขึ้น ผู้วิจัยจึงมีข้อเสนอแนะ ดังนี้ (1) นำสารละลายอิเล็กโทรไลต์สูตรใหม่ไปทดสอบเพื่อหาจุดวบไฟ หากค่าที่ได้มากกว่าจุดวบไฟของสารละลายอิเล็กโทรไลต์แบบ

ดั้งเดิม หมายถึง LIBs มีความปลอดภัยสูงขึ้น และ (2) ประกอบเซลล์แบตเตอรี่โดยใช้สารละลาย อิเล็กโทรไลต์สูตรใหม่ เพื่อนำไปทดสอบประสิทธิภาพด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี (cyclic voltammetry, CV) และกัลวานอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จ (galvanostatic charge-discharge, GCD) เป็นต้น



ภาคผนวก ก

โปรแกรมที่ใช้ในการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล

1. ระบบเครื่องคอมพิวเตอร์ที่มีประสิทธิภาพสูง (high performance computing, HPC)

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

2. GROningen Machine for Chemical Simulations (GROMACS)

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

3. WinSCP

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

4. PuTTY

โปรแกรม Telnet ใช้ส่งชุดคำสั่งแบบ command line จากเครื่องคอมพิวเตอร์หรือแล็ปท็อปทั่วไประยะไกล เพื่อประมวลผลโดยเครื่องคอมพิวเตอร์ระยะไกล

5. EditPad Lite 8

โปรแกรมที่ใช้แก้ไขข้อความที่มีประสิทธิภาพสูง สามารถอ่านและจัดการข้อมูลที่มีปริมาณมาก รวมถึงใช้งานกับไฟล์ได้หลากหลายประเภท โดยโปรแกรมนี้นำมาใช้สำหรับเตรียม Input files และอ่านข้อมูล Output files

6. Visual Molecular Dynamics, VMD version 1.9.3

โปรแกรมที่ใช้แสดงภาพนิ่ง/ภาพเคลื่อนไหวของโมเลกุลในระบบจำลองระดับโมเลกุล รวมถึงวิเคราะห์ผลลัพธ์เบื้องต้นสำหรับการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล

7. Avogadro

โปรแกรมที่ใช้สร้างแบบจำลองโมเลกุล 2D และ 3D ใช้แก้ไขโมเลกุลขั้นสูง ถูกออกแบบมาสำหรับการใช้งานข้ามแพลตฟอร์มในสาขาต่าง ๆ เช่น เคมีเชิงคำนวณ, การสร้างแบบจำลองโมเลกุลชีวสารสนเทศศาสตร์ วัสดุศาสตร์ และสาขาที่เกี่ยวข้อง เป็นต้น สามารถใช้เครื่องมือวัดความยาวพันธะ และมุมระหว่างพันธะ

ภาคผนวก ข

ตัวอย่างคำสั่งที่ใช้ในการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล

1. ตัวอย่างคำสั่ง qsub ใช้เพื่อส่งไฟล์ป้อนเข้าไปทำการจำลอง และ qstat ใช้เพื่อตรวจสอบสถานะการจำลอง

```
[p3311sn@krypton ~]$ cd /data/users/
p3311sn/THESIS/Run5/systemA/systemA1/5.NVT_0to10ns
[p3311sn@krypton 5.NVT_0to10ns]$ qsub < script_S1.sh
39319.krypton.e-science.in.th
[p3311sn@krypton 5.NVT_0to10ns]$ qstat -au p3311sn
```

รูปที่ ข1 ตัวอย่างคำสั่ง qsub และ qstat

2. ตัวอย่างคำสั่ง gmx energy ใช้เพื่อหาความหนาแน่นของระบบการจำลอง

```
[p3311sn@krypton ~]$ export GROMACS_EXE=/data/programs/gromacs-5.0.4/bin
[p3311sn@krypton ~]$ export OPENMPI_EXE=/data/programs/openmpi-4.0.0/bin
[p3311sn@krypton ~]$ cd /data/users/p3311sn/THESIS/Run5/systemA/systemA1/4.NPT
[p3311sn@krypton 4.NPT]$ $GROMACS_EXE/gmx mpi energy -f init.ener.edr -o density.xvg
```

รูปที่ ข2 ตัวอย่างคำสั่ง gmx energy

3. ตัวอย่างคำสั่ง gmx rdf ใช้เพื่อหาฟังก์ชันการแจกแจงแบบรัศมี (radial distribution function) และเลขโคออร์ดิเนชัน (coordination number, CN)

```
[p3311sn@krypton ~]$ export GROMACS_EXE=/data/programs/gromacs-5.0.4/bin
[p3311sn@krypton ~]$ export OPENMPI_EXE=/data/programs/openmpi-4.0.0/bin
[p3311sn@krypton ~]$ cd
/data/users/p3311sn/THESIS/Run5/systemA/systemA1/5.NVT_0to10ns
[p3311sn@krypton 5.NVT_0to10ns]$ $GROMACS_EXE/g_rdf_mpi -f init.xtc -n index.ndx -cn
CN_LiPF6.xvg -o rdf_LiPF6.xvg
```

รูปที่ ข3 ตัวอย่างคำสั่ง gmx rdf

4. ตัวอย่างคำสั่ง `gmx msd` ใช้เพื่อหาระยะทางเฉลี่ยกำลังสอง (mean square displacement, MSD) และสัมประสิทธิ์การแพร่ (diffusion coefficient, D)

```
[p3311sn@krypton ~]$ export GROMACS_EXE=/data/programs/gromacs-5.0.4/bin
[p3311sn@krypton ~]$ export OPENMPI_EXE=/data/programs/openmpi-4.0.0/bin
[p3311sn@krypton ~]$ cd
/data/users/p3311sn/THESIS/Run5/systemA/systemA1/5.NVT_0to10ns
[p3311sn@krypton NVT_0to10ns]$ $GROMACS_EXE/g_msd_mpi -f init.xtc -s initout.tpr -o
msd_Li.xvg
```

รูปที่ ข4 ตัวอย่างคำสั่ง `gmx msd`



ภาคผนวก ค

ตัวอย่างไฟล์ป้อนเข้าที่ใช้ในการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล

1. **Initial configuration (init.gro):** เป็นข้อมูลโครงสร้างและตำแหน่งของอนุภาคที่อยู่ในระบบจำลอง ระบุในระนาบ XYZ ในโครงการวิจัยนี้จัดเตรียม init.gro จากชุดคำสั่ง gmx insert-molecules

```
[p3311sn@krypton ~]$ export GROMACS_EXE=/data/programs/gromacs-5.0.4/bin
[p3311sn@krypton ~]$ export OPENMPI_EXE=/data/programs/openmpi-4.0.0/bin
[p3311sn@krypton ~]$ cd /data/users/p3311sn/THESIS/Run5/systemA/systemA1/gen_init
[p3311sn@krypton gen_init]$ $GROMACS_EXE/gmx_mpi insert-molecules -f Li_30mlc.gro -ci
PF6_1mlc.gro -o LiPF6.gro -box 6 6 6 -nmol 30
```

รูปที่ ค1 ตัวอย่างคำสั่ง gmx insert-molecules

```
LI
4658
 1LI  LI  1  2.700  3.158  3.018
 2LI  LI  2  5.912  2.791  3.243
 3LI  LI  3  3.274  4.006  3.780
 4LI  LI  4  5.140  2.399  3.968
 5LI  LI  5  3.900  0.400  4.059
 6LI  LI  6  0.773  3.388  1.322
 7LI  LI  7  2.941  2.184  1.606
 8LI  LI  8  1.361  3.182  1.686
 9LI  LI  9  0.311  5.060  3.999
10LI  LI 10  5.505  4.227  1.844
11LI  LI 11  1.067  3.777  1.627
12LI  LI 12  2.486  3.508  1.878
13LI  LI 13  0.877  0.963  0.247
14LI  LI 14  4.594  2.888  3.628
15LI  LI 15  4.086  4.214  4.920
16LI  LI 16  2.733  0.522  4.689
17LI  LI 17  1.638  4.703  3.531
18LI  LI 18  3.402  5.123  0.041
19LI  LI 19  1.413  0.431  3.064
```

รูปที่ ค2 ตัวอย่าง init.gro

2. **Index file (index.ndx):** เป็นข้อมูลการจัดกลุ่มของอนุภาคทั้งหมดในระบบจากชุดข้อมูล

init.gro ไฟล์ index.ndx เตรียมโดยใช้ชุดคำสั่ง make_ndx

```
[p3311sn@krypton ~]$ export GROMACS_EXE=/data/programs/gromacs-5.0.4/bin
[p3311sn@krypton ~]$ export OPENMPI_EXE=/data/programs/openmpi-4.0.0/bin
[p3311sn@krypton ~]$ cd /data/users/p3311sn/THESIS/Run5/systemA/systemA1/gen_init
[p3311sn@krypton gen_init]$ $GROMACS_EXE/make_ndx_mpi -f init.gro
```

รูปที่ ค3 ตัวอย่างคำสั่ง make_ndx

```
[ 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
```

รูปที่ ค4 ตัวอย่าง index.ndx

3. **Force field (topol.top):** เป็นข้อมูลอันตรกิริยาของอนุภาคในระบบจำลอง ไฟล์ force field

ที่ใช้ในโครงการวิจัยนี้ประกอบด้วย (1) ff_Li.itp (2) ffbonded_PF6.itp (3) ffbonded_EC.itp (4) ffbonded_DMC.itp (5) ffbonded_TMS.itp (6) ffbonded_DMSO.itp (7) ffbonded_FEC.itp และ (8) ffbonded_SN.itp ซึ่งสัมพันธ์กับประจุและพันธะภายในไอออนลิเทียม Li⁺ ไอออนลบ PF₆⁻ โมเลกุล EC, DMC, TMS, DMSO, FEC และ SN ตามลำดับ และ (9) ffnonbonded.itp

```
[moleculetype]
;molname nrexcl
LI 1

[atoms]
;id at type res nr residu name at name cg nr charge
1 LI 1 1 LI LI 1 1.00000
```

รูปที่ ค5 ตัวอย่าง ff_Li.itp

```
[moleculetype]
;molname nrexcl
PF6 3

[atoms]
;nr type resnr res atom cgnr charge mass ; qtot
;residue 1, PF6
1 P 1 PF6 P 1 1.340000 30.974000 ; qtot 0.228000
2 F 1 PF6 F 2 -0.390000 18.998000 ; qtot -0.079000
3 F 1 PF6 F 3 -0.390000 18.998000 ; qtot -0.386000
4 F 1 PF6 F 4 -0.390000 18.998000 ; qtot -0.693000
5 F 1 PF6 F 5 -0.390000 18.998000 ; qtot -1.000000
6 F 1 PF6 F 6 -0.390000 18.998000 ; qtot -1.000000
7 F 1 PF6 F 7 -0.390000 18.998000 ; qtot -1.000000

[bonds]
;ai aj funct r k
1 2 1 0.1606 3.100E+05 ; P-F
1 3 1 0.1606 3.100E+05 ; P-F
1 4 1 0.1606 3.100E+05 ; P-F
1 5 1 0.1606 3.100E+05 ; P-F
1 6 1 0.1606 3.100E+05 ; P-F
1 7 1 0.1606 3.100E+05 ; P-F

[angles]
;ai aj ak funct theta cth
2 1 3 1 0.1800E+03 0.2910E+03 ; F-P-F
2 1 4 1 0.0900E+03 1.165E+03 ; F-P-F
2 1 5 1 0.0900E+03 1.165E+03 ; F-P-F
2 1 6 1 0.0900E+03 1.165E+03 ; F-P-F
2 1 7 1 0.0900E+03 1.165E+03 ; F-P-F
3 1 4 1 0.0900E+03 1.165E+03 ; F-P-F
3 1 5 1 0.0900E+03 1.165E+03 ; F-P-F
3 1 6 1 0.0900E+03 1.165E+03 ; F-P-F
3 1 7 1 0.0900E+03 1.165E+03 ; F-P-F
4 1 5 1 0.1800E+03 0.2910E+03 ; F-P-F
4 1 6 1 0.0900E+03 1.165E+03 ; F-P-F
4 1 7 1 0.0900E+03 1.165E+03 ; F-P-F
```

รูปที่ ค6 ตัวอย่าง ffbonded_PF6.itp

```

; molname      nrexcl
EC             3

[atoms]
;nr  type  resnr  resid  atom  cgnr  charge  mass
1    C3    1      EC    C3    1     0.060822  12.011
2    C3    1      EC    C3    2     0.060822  12.011
3    C4    1      EC    C4    3     0.686723  12.011
4    H2    1      EC    H2    4     0.088298  1.00800
5    H2    1      EC    H2    5     0.088298  1.00800
6    H2    1      EC    H2    6     0.088298  1.00800
7    H2    1      EC    H2    7     0.088298  1.00800
8    O3    1      EC    O3    8     -0.326465  15.99940
9    O3    1      EC    O3    9     -0.326465  15.99940
10   O4    1      EC    O4    10    -0.508629  15.99940

[ bonds ]
;Atom i Atom j Func  r (nm)  K (KJ mol-1 nm-2)
6      2      1      0.1090  284512      ;H2-C3
7      2      1      0.1090  284512      ;H2-C3
2      1      1      0.1529  224262      ;C3-C3
1      4      1      0.1090  284512      ;H2-C3
1      5      1      0.1090  284512      ;H2-C3
1      8      1      0.1090  284512      ;C3-O3
8      3      1      0.1327  179075      ;O3-C4
3      10     1      0.1229  476076      ;C4-O4
3      9      1      0.1327  179075      ;C4-O3
9      2      1      0.1090  284512      ;C3-O3

[ angles ]
;Atom i Atom j Atom k Func  ANGLE  K (KJ MOL-1 RAD-2)
6      2      7      1      107.800  276.144      ;H2-C3-H2
6      2      9      1      109.500  292.880      ;H2-C3-O3
6      2      1      1      110.700  313.800      ;H2-C3-C3
7      2      9      1      109.500  292.880      ;H2-C3-O3
7      2      1      1      110.700  313.800      ;H2-C3-C3
2      1      4      1      110.700  313.800      ;H2-C3-C3
2      1      5      1      110.700  313.800      ;H2-C3-C3
2      1      8      1      109.500  418.400      ;C3-C3-O3
4      1      5      1      107.800  276.144      ;H2-C3-H2
4      1      8      1      109.500  292.880      ;H2-C3-O3
5      1      8      1      109.500  292.880      ;H2-C3-O3
1      8      3      1      116.900  694.544      ;C3-O3-C4
8      3      9      1      118.180  584.923      ;O3-C4-O3
8      3      10     1      123.400  694.544      ;O3-C4-O4
10     3      9      1      123.400  694.544      ;O3-C4-O4
3      9      2      1      116.900  694.544      ;C3-O3-C4
9      2      1      1      109.500  418.400      ;C3-C3-O3

```

รูปที่ ค7 ตัวอย่าง ffbonded_EC.itp

[dihedrals]										
;Atom i	Atom j	Atom k	Atom l	Func	C0	C1	C2	C3	C4	C5
6	2	1	4	3	0.628	1.883	0.000	-2.510	0.000	0.000
6	2	1	5	3	0.628	1.883	0.000	-2.510	0.000	0.000
6	2	1	8	3	0.979	2.937	0.000	-3.916	0.000	0.000
7	2	1	4	3	0.628	1.883	0.000	-2.510	0.000	0.000
7	2	1	5	3	0.628	1.883	0.000	-2.510	0.000	0.000
7	2	1	8	3	0.979	2.937	0.000	-3.916	0.000	0.000
2	1	8	3	3	-2.197	5.201	0.527	-3.531	0.000	0.000
4	1	8	3	3	0.414	1.243	0.000	-1.657	0.000	0.000
5	1	8	3	3	0.414	1.243	0.000	-1.657	0.000	0.000
1	8	3	10	3	21.439	0.000	-21.439	0.000	0.000	0.000
1	8	3	9	3	31.206	-9.768	-21.439	0.000	0.000	0.000
8	3	9	2	3	31.206	-9.768	-21.439	0.000	0.000	0.000
10	3	9	2	3	21.439	0.000	-21.439	0.000	0.000	0.000
3	9	2	6	3	0.414	1.243	0.000	-1.657	0.000	0.000
3	9	2	7	3	0.414	1.243	0.000	-1.657	0.000	0.000
3	9	2	1	3	-2.197	5.201	0.527	-3.531	0.000	0.000
9	2	1	4	3	0.979	2.937	0.000	-3.916	0.000	0.000
9	2	1	5	3	0.979	2.937	0.000	-3.916	0.000	0.000
9	2	1	8	3	-1.151	1.151	0.000	0.000	0.000	0.000

รูปที่ ค8 ตัวอย่าง ffbonded_EC.itp

```

[moleculetype]
; molname      nrexcl
DMC           3

[atoms]
;nr   type   resnr   resid   atom   cgnr   charge   mass
1     C1     1       DMC    C1     1      0.7750  12.011
2     O1     1       DMC    O1     2      -0.502  15.99940
3     O2     1       DMC    O2     3      -0.392  15.99940
4     O2     1       DMC    O2     4      -0.392  15.99940
5     C2     1       DMC    C2     5      -0.061  12.011
6     H1     1       DMC    H1     6      0.0940  1.00800
7     H1     1       DMC    H1     7      0.0940  1.00800
8     H1     1       DMC    H1     8      0.0940  1.00800
9     C2     1       DMC    C2     9      -0.061  12.011
10    H1     1       DMC    H1     10     0.0940  1.00800
11    H1     1       DMC    H1     11     0.0940  1.00800
12    H1     1       DMC    H1     12     0.0940  1.00800

[ bonds ]
;Atom i Atom j Func   r (nm)   K (KJ mol-1 nm-2)
5       6     1     0.1090  284512   ;C2-H1
5       7     1     0.1090  284512   ;C2-H1
5       8     1     0.1090  284512   ;C2-H1
5       4     1     0.1410  267776   ;C2-O2
4       1     1     0.1327  179075   ;C1-O2
1       2     1     0.1229  476976   ;C1-O1
1       3     1     0.1327  179075   ;C1-O2
3       9     1     0.1410  267776   ;C2-O2
9       10    1     0.1090  284512   ;C2-H1
9       11    1     0.1090  284512   ;C2-H1
9       12    1     0.1090  284512   ;C2-H1

[ angles ]
;Atom i Atom j Atom k Func   ANGLE   K (KJ MOL-1 RAD-2)
6       5     7     1     107.800 276.144 ;H1-C2-H1
6       5     8     1     107.800 276.144 ;H1-C2-H1
6       5     4     1     109.500 292.880 ;H1-C2-O2
8       5     7     1     107.800 276.144 ;H1-C2-H1
8       5     4     1     109.500 292.880 ;H1-C2-O2
7       5     4     1     109.500 292.880 ;H1-C2-O2
5       4     1     1     116.900 694.544 ;C2-O2-C1
4       1     2     1     123.400 694.544 ;O2-C1-O1
4       1     3     1     107.500 325.5152 ;O2-C1-O2
2       1     3     1     123.400 694.544 ;O1-C1-O2
1       3     9     1     116.900 694.544 ;C1-O2-C2
3       9     10    1     109.500 292.880 ;O2-C2-H1
3       9     11    1     109.500 292.880 ;O2-C2-H1
3       9     12    1     109.500 292.880 ;O2-C2-H1
10      9     11    1     107.800 276.144 ;H1-C2-H1

```

รูปที่ ค9 ตัวอย่าง ffbonded_DMC.itp


```

[moleculetype]
; molname      nrexcl
TMS           3

[atoms]
;nr  type  resnr  resid  atom  cgnr  charge  mass
1    S1    1      TMS    S1    1      1.229800  32.06000
2    O8    1      TMS    O8    2      -0.5703015.99940
3    O8    1      TMS    O8    3      -0.5703015.99940
4    C10   1      TMS    C10   4      -0.4667512.01100
5    C10   1      TMS    C10   5      -0.4667512.01100
6    C11   1      TMS    C11   6      -0.1610512.01100
7    C11   1      TMS    C11   7      -0.1610512.01100
8    H7    1      TMS    H7    8      0.167400    1.008000
9    H7    1      TMS    H7    9      0.167400    1.008000
10   H7    1      TMS    H7    10     0.167400    1.008000
11   H7    1      TMS    H7    11     0.167400    1.008000
12   H8    1      TMS    H8    12     0.124200    1.008000
13   H8    1      TMS    H8    13     0.124200    1.008000
14   H8    1      TMS    H8    14     0.124200    1.008000
15   H8    1      TMS    H8    15     0.124200    1.008000

[ bonds ]
;Atom i  Atom j  Func  r (nm)  K (KJ mol-1 nm-2)
1         2         1      0.1440  585760    ;S-O
1         3         1      0.1440  585760    ;S-O
1         5         1      0.1770  284512    ;S-C
1         4         1      0.1770  284512    ;S-C
5         7         1      0.1529  224262.4  ;C-C
7         6         1      0.1529  224262.4  ;C-C
6         4         1      0.1529  224262.4  ;C-C
5         10        1      0.1090  284512    ;C-H
5         11        1      0.1090  284512    ;C-H
7         14        1      0.1090  284512    ;C-H
7         15        1      0.1090  284512    ;C-H
6         12        1      0.1090  284512    ;C-H
6         13        1      0.1090  284512    ;C-H
4         8         1      0.1090  284512    ;C-H
4         9         1      0.1090  284512    ;C-H

[ angles ]
;Atom i  Atom j  Atom k  Func  ANGLE      K (KJ MOL-1 RAD-2)
2         1         3         1      119.000  870.272    ;O-S-O
2         1         5         1      108.900  619.232    ;O-S-C
3         1         5         1      108.900  619.232    ;O-S-C
4         1         2         1      108.900  619.232    ;O-S-C
4         1         3         1      108.900  619.232    ;O-S-C
10        5         7         1      110.700  313.800    ;H-C-C
11        5         7         1      110.700  313.800    ;H-C-C

```

รูปที่ ค11 ตัวอย่าง ffbonded_TMS.itp

14	7	6	13	3	0.628	1.883	0.000	-2.510	-0.000	0.000
15	7	6	12	3	0.628	1.883	0.000	-2.510	-0.000	0.000
15	7	6	13	3	0.628	1.883	0.000	-2.510	-0.000	0.000
12	6	4	8	3	0.628	1.883	0.000	-2.510	-0.000	0.000
12	6	4	9	3	0.628	1.883	0.000	-2.510	-0.000	0.000
13	6	4	8	3	0.628	1.883	0.000	-2.510	-0.000	0.000
13	6	4	9	3	0.628	1.883	0.000	-2.510	-0.000	0.000
10	5	7	6	3	0.628	1.883	0.000	-2.510	-0.000	0.000
11	5	7	6	3	0.628	1.883	0.000	-2.510	-0.000	0.000
14	7	6	4	3	0.628	1.883	0.000	-2.510	-0.000	0.000
15	7	6	4	3	0.628	1.883	0.000	-2.510	-0.000	0.000
5	7	6	12	3	0.628	1.883	0.000	-2.510	-0.000	0.000
5	7	6	13	3	0.628	1.883	0.000	-2.510	-0.000	0.000
7	6	4	8	3	0.628	1.883	0.000	-2.510	-0.000	0.000
7	6	4	9	3	0.628	1.883	0.000	-2.510	-0.000	0.000
5	7	6	4	3	2.301	-1.464	0.837	-1.674	-0.000	0.000
7	6	4	1	3	2.784	0.278	0.828	-3.891	-0.000	0.000
1	5	7	6	3	0.946	2.837	0.000	-3.782	-0.000	0.000
12	6	4	1	3	0.946	2.837	0.000	-3.782	-0.000	0.000
13	6	4	1	3	0.946	2.837	0.000	-3.782	-0.000	0.000
1	5	7	14	3	0.946	2.837	0.000	-3.782	-0.000	0.000
1	5	7	15	3	0.946	2.837	0.000	-3.782	-0.000	0.000
6	4	1	5	3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
4	1	5	7	3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
6	4	1	2	3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
6	4	1	3	3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

รูปที่ ค13 ตัวอย่าง ffbonded_TMS.itp

2	1	5	7	3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
3	1	5	7	3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
8	4	1	5	3	0.732	2.197	0.000	-2.929	-0.000	0.000
9	4	1	5	3	0.732	2.197	0.000	-2.929	-0.000	0.000
4	1	5	10	3	0.732	2.197	0.000	-2.929	-0.000	0.000
4	1	5	11	3	0.732	2.197	0.000	-2.929	-0.000	0.000

รูปที่ ค14 ตัวอย่าง ffbonded_TMS.itp



```

[ moleculetype ]
;name          nrexcl
DMSO          3

[ atoms ]
; nr type resi res atom cgnr  charge  mass
1      S3   1    1    DMSO  S3   1    0.307524  32.06000
2      O11  1    1    DMSO  O11  2    -0.517787  16.00000
3      C15  1    1    DMSO  C15  3    -0.262450  12.01000
4      C15  1    1    DMSO  C15  4    -0.262450  12.01000
5      H14  1    1    DMSO  H14  5    0.122527  1.008000
6      H14  1    1    DMSO  H14  6    0.122527  1.008000
7      H14  1    1    DMSO  H14  7    0.122527  1.008000
8      H14  1    1    DMSO  H14  8    0.122527  1.008000
9      H14  1    1    DMSO  H14  9    0.122527  1.008000
10     H14  1    1    DMSO  H14  10   0.122527  1.008000

[ bonds ]
; ai  aj funct  r          k
6     3     1    0.1110  142260    ;H-C
5     3     1    0.1110  142260    ;H-C
7     3     1    0.1110  142260    ;H-C
8     4     1    0.1110  142260    ;H-C
9     4     1    0.1110  142260    ;H-C
10    4     1    0.1110  142260    ;H-C
3     1     1    0.1810  94980     ;C-S
4     1     1    0.1810  94980     ;C-S
1     2     1    0.1530  238490    ;S-O

[ angles ]
; ai  aj  ak  funct  theta  cth
6     3   5   1    109.500  146.400    ;H-C-H
6     3   7   1    109.500  146.400    ;H-C-H
5     3   7   1    109.500  146.400    ;H-C-H
8     4   9   1    109.500  146.400    ;H-C-H
8     4  10   1    109.500  146.400    ;H-C-H
9     4  10   1    109.500  146.400    ;H-C-H
6     3   1   1    109.500  209.200    ;H-C-S
5     3   1   1    109.500  209.200    ;H-C-S
7     3   1   1    109.500  209.200    ;H-C-S
8     4   1   1    109.500  209.200    ;H-C-S
9     4   1   1    109.500  209.200    ;H-C-S
10    4   1   1    109.500  209.200    ;H-C-S
3     1   2   1    106.750  334.700    ;C-S-O
4     1   2   1    106.750  334.700    ;C-S-O
3     1   4   1    97.4000  259.400    ;C-S-C

```

รูปที่ ค15 ตัวอย่าง ffbonded_DMSO.itp

```

[ dihedrals ] ; propers
; treated as RBs in GROMACS to use combine multiple AMBER torsions per quartet
6      3      1      2      3      0.60436 1.81307 0.000 -2.41742 0.000
6      3      1      4      3      0.60436 1.81307 0.000 -2.41742 0.000
5      3      1      2      3      0.60436 1.81307 0.000 -2.41742 0.000
5      3      1      4      3      0.60436 1.81307 0.000 -2.41742 0.000
7      3      1      2      3      0.60436 1.81307 0.000 -2.41742 0.000
7      3      1      4      3      0.60436 1.81307 0.000 -2.41742 0.000
3      1      4      8      3      0.60436 1.81307 0.000 -2.41742 0.000
3      1      4      9      3      0.60436 1.81307 0.000 -2.41742 0.000
3      1      4      10     3      0.60436 1.81307 0.000 -2.41742 0.000
2      1      4      8      3      0.60436 1.81307 0.000 -2.41742 0.000
2      1      4      9      3      0.60436 1.81307 0.000 -2.41742 0.000
2      1      4      10     3      0.60436 1.81307 0.000 -2.41742 0.000

```

รูปที่ ค16 ตัวอย่าง ffbonded_DMSO.itp



```

[moleculetype]
; molname      nrexcl
FEC           3

[atoms]
;nr   type   resnr   resid   atom   cgnr   charge   mass
1     C5     1       FEC     C5     1       0.292489  12.011
2     C6     1       FEC     C6     2       0.090921  12.011
3     C7     1       FEC     C7     3       0.673751  12.011
4     H3     1       FEC     H3     4       0.139541  1.00800
5     H4     1       FEC     H4     5       0.122246  1.00800
6     H5     1       FEC     H5     6       0.094305  1.00800
7     O5     1       FEC     O5     7       -0.343630 15.99940
8     O6     1       FEC     O6     8       -0.317311 15.99940
9     O7     1       FEC     O7     9       -0.482368 15.99940
10    F2     1       FEC     F2     10      -0.269945 18.99800

[ bonds ]
;Atom i Atom j Func   r (nm)  K (KJ mol-1 nm-2)
6       2       1       0.1090  284512      ;H5-C6
5       2       1       0.1090  284512      ;H4-C6
2       1       1       0.1529  224262      ;C6-C5
4       1       1       0.1090  284512      ;H3-C5
10      1       1       0.1360  307105      ;F2-C5
1       7       1       0.1410  267776      ;C5-O5
7       3       1       0.1327  179075      ;O5-C7
3       9       1       0.1229  476976      ;C7-O7
3       8       1       0.1327  179075      ;C7-O6
8       2       1       0.1410  267776      ;C6-O6

[ angles ]
;Atom i Atom j Atom k Func   ANGLE      K (KJ MOL-1 RAD-2)
6       3       5       1       107.800 276.144      ;H5-C6-H4
6       2       1       1       110.700 313.800      ;H5-C6-H5
5       2       1       1       110.700 313.800      ;H4-C6-H5
2       1       4       1       110.700 313.800      ;C6-H5-H3
2       1       7       1       109.500 418.400      ;C6-C5-O5
2       1       10      1       109.500 418.400      ;C6-C5-F2
4       1       10      1       107.000 334.720      ;H3-C5-F2
4       1       7       1       109.500 292.880      ;H3-C5-O5
10      1       7       1       110.580 432.207      ;F2-C5-O5
1       7       3       1       116.900 694.544      ;C5-O5-C7
7       3       9       1       123.400 694.544      ;O5-C7-O7
7       3       8       1       118.180 584.923      ;O5-C7-O6
9       3       8       1       123.400 694.544      ;O7-C7-O6
3       8       2       1       116.900 694.544      ;C7-O6-C6
8       2       6       1       109.500 292.880      ;O6-C6-H5
8       2       5       1       109.500 292.880      ;O6-C6-H4
8       2       1       1       109.500 418.400      ;O6-C6-C5

```

รูปที่ ๑๗ ตัวอย่าง ffbonded_FEC.itp

[dihedrals]										
;Atom i	Atom j	Atom k	Atom l	Func	C0	C1	C2	C3	C4	C5
6	2	1	4	3	0.628	1.883	0.000	-2.510	0.000	0.000
6	2	1	10	3	0.837	2.510	0.000	3.347	0.000	0.000
6	2	1	7	3	0.979	2.937	0.000	-3.916	0.000	0.000
5	2	1	4	3	0.628	1.883	0.000	-2.510	0.000	0.000
5	2	1	10	3	0.837	2.510	0.000	3.347	0.000	0.000
5	2	1	7	3	0.979	2.937	0.000	-3.916	0.000	0.000
2	1	7	3	3	-2.197	5.201	0.527	-3.531	0.000	0.000
4	1	7	3	3	0.414	1.243	0.000	-1.657	0.000	0.000
10	1	7	3	3	0.414	1.243	0.000	-1.657	0.000	0.000
1	7	3	9	3	21.439	0.000	-21.439	0.000	0.000	0.000
1	7	3	8	3	31.206	-9.768	-21.439	0.000	0.000	0.000
7	3	8	2	3	31.206	-9.768	-21.439	0.000	0.000	0.000
9	3	8	2	3	21.439	0.000	-21.439	0.000	0.000	0.000
3	8	2	1	3	-2.197	5.201	0.527	-3.531	0.000	0.000
3	8	2	5	3	0.414	1.243	0.000	-1.657	0.000	0.000
3	8	2	6	3	0.414	1.243	0.000	-1.657	0.000	0.000
8	2	1	4	3	0.979	2.937	0.000	-3.916	0.000	0.000
8	2	1	10	3	1.130	3.389	0.000	-4.519	0.000	0.000
8	2	1	7	3	-1.151	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

รูปที่ ค18 ตัวอย่าง ffbonded_FEC.itp

```

[moleculetype]
; molname      nrexcl
SN            3

[atoms]
;nr  type  resnr  resid  atom  cgnr  charge  mass
1    C8    1      SN    C8    1     -0.07   12.011
2    C9    1      SN    C9    2     0.116   12.011
3    H6    1      SN    H6    3     0.144   1.00800
4    H6    1      SN    H6    4     0.144   1.00800
5    C9    1      SN    C9    5     0.116   12.011
6    H6    1      SN    H6    6     0.144   1.00800
7    H6    1      SN    H6    7     0.144   1.00800
8    C8    1      SN    C8    8     -0.07   12.011
9    N1    1      SN    N1    9     -0.335  14.00670
10   N1    1      SN    N1    10    -0.335  14.00670

[ bonds ]
;Atom i  Atom j  Func  r (nm)  K (KJ mol-1 nm-2)
9        8        1      0.1327  543920      ;N1-C8
8        5        1      0.1470  326352      ;C8-C9
5        6        1      0.1090  284512      ;C9-H6
5        7        1      0.1090  284512      ;C9-H6
5        2        1      0.1529  224262      ;C9-C9
2        3        1      0.1090  284512      ;C9-H6
2        4        1      0.1090  284512      ;C9-H6
2        1        1      0.1470  326352      ;C9-C8
1        10       1      0.1327  543920      ;C8-N1

[ angles ]
;Atom i  Atom j  Atom k  Func  ANGLE  K (KJ MOL-1 RAD-2)
9        8        5        1      180.000 1255.200      ;N1-C8-C9
8        5        6        1      108.500 292.880      ;C8-C9-H6
8        5        7        1      108.500 292.880      ;C8-C9-H6
8        5        2        1      112.700 488.273      ;C8-C9-C9
7        5        6        1      107.800 276.144      ;H6-C9-H6
7        5        2        1      110.700 313.800      ;H6-C9-C9
6        5        2        1      110.700 313.800      ;H6-C9-C9
5        2        3        1      110.700 313.800      ;H6-C9-C9
5        2        4        1      110.700 313.800      ;H6-C9-C9
5        2        1        1      112.700 488.273      ;C8-C9-C9
3        2        4        1      107.800 276.144      ;H6-C9-H6
3        2        1        1      108.500 292.880      ;C8-C9-H6
4        2        1        1      108.500 292.880      ;C8-C9-H6
2        1        10       1      180.000 1255.200      ;N1-C8-C9

```

รูปที่ ค19 ตัวอย่าง ffbonded_SN.itp

[dihedrals]										
;Atom i	Atom j	Atom k	Atom l	Func	C0	C1	C2	C3	C4	C5
9	8	5	6	3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
9	8	5	7	3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
9	8	5	2	3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
8	5	2	3	3	0.766	2.297	0.000	-3.063	0.000	0.000
8	5	2	4	3	0.766	2.297	0.000	-3.063	0.000	0.000
8	5	2	1	3	-2.720	0.000	2.720	0.000	0.000	0.000
7	5	2	3	3	0.628	1.883	0.000	-2.510	0.000	0.000
7	5	2	4	3	0.628	1.883	0.000	-2.510	0.000	0.000
6	5	2	3	3	0.628	1.883	0.000	-2.510	0.000	0.000
6	5	2	4	3	0.628	1.883	0.000	-2.510	0.000	0.000
7	5	2	1	3	0.628	1.883	0.000	-2.510	0.000	0.000
6	5	2	1	3	0.628	1.883	0.000	-2.510	0.000	0.000
5	2	1	10	3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
3	2	1	10	3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
4	2	1	10	3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

รูปที่ ค20 ตัวอย่าง ffbonded_SN.itp

```

[ 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)
Li            6.941000      0.000   A      0.2340  0.670000
P             0.000000      0.000   A      0.3740  0.836800
F            0.000000      0.000   A      0.3118  0.255200
C1           0.000000      0.000   A      0.3500  0.290000
O1           0.000000      0.000   A      0.2900  0.580000
O2           0.000000      0.000   A      0.2900  0.870000
C2           0.000000      0.000   A      0.3500  0.270000
H1           0.000000      0.000   A      0.2500  0.120000
C3           0.000000      0.000   A      0.3500  0.276144
C4           0.000000      0.000   A      0.3550  0.292880
H2           0.000000      0.000   A      0.2500  0.125520
O3           0.000000      0.000   A      0.2900  0.585760
O4           0.000000      0.000   A      0.2960  0.878640
C5           0.000000      0.000   A      0.3500  0.276144
C6           0.000000      0.000   A      0.3500  0.276144
C7           0.000000      0.000   A      0.3550  0.292880
H3           0.000000      0.000   A      0.2500  0.125520
H4           0.000000      0.000   A      0.2500  0.125520
H5           0.000000      0.000   A      0.2500  0.125520
O5           0.000000      0.000   A      0.2900  0.585760
O6           0.000000      0.000   A      0.2900  0.585760
O7           0.000000      0.000   A      0.2960  0.878640
F2           0.000000      0.000   A      0.2900  0.251040
C8           0.000000      0.000   A      0.3300  0.276144
C9           0.000000      0.000   A      0.3500  0.276144
H6           0.000000      0.000   A      0.2500  0.125520
N1           0.000000      0.000   A      0.3200  0.711280
S1           0.000000      0.000   A      0.3550  1.046000
O8           0.000000      0.000   A      0.2960  0.711200
C10          0.000000      0.000   A      0.3500  0.276100
C11          0.000000      0.000   A      0.3500  0.276100
H7           0.000000      0.000   A      0.2500  0.122500
H8           0.000000      0.000   A      0.2500  0.122500

```

รูปที่ ค21 ตัวอย่าง ffnonbonded.itp

```
#include "ffnonbonded.itp"  
#include "ff_Li.itp"  
#include "ffbonded_PF6.itp"  
#include "ffbonded_DMC.itp"  
#include "ffbonded_EC.itp"
```

```
[ system ]  
LIPF6_TMS
```

```
[ molecules ]  
LI      30  
PF6     30  
DMC    199  
EC     203
```

รูปที่ ค22 ตัวอย่าง topol.top



4. Run parameter (input.mdp): เป็นตัวแปรและเงื่อนไขที่ใช้ในการจำลอง

```

;      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/p3311sn/THESIS/Forcefield
define         =

; RUN CONTROL PARAMETERS
integrator      = md
tinit          = 0                ; Start time (ps)
dt             = 0.001            ; Time step (ps)
nsteps         = 10000000         ; 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       = 300              ; 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     = LI PF6 DMC EC    ; Selection of energy groups

```

รูปที่ ค23 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           = 1.2
epsilon-r          = 1.2              ; Dielectric constant (DC) for cut-off or DC
                    of reaction field
vdw-type           = cut-off          ; Method for doing Van der Waals
rvdw-switch        = 1.2              ; cut-off lengths
rvdw               = 1.2
DispCorr           = EnerPres         ; Apply long range dispersion corrections for Energy and Pressure
fourierspacing     = 0.25            ; Spacing for the PME/PPPM FFT grid
fourier_nx         = 0                ; FFT grid size, when a value is 0
                    fourierspacing will be used
fourier_ny         = 0
fourier_nz         = 0

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

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

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

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

```

รูปที่ ค24 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                =

```

รูปที่ ค25 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

```

รูปที่ ค26 ตัวอย่าง input.mdp

5. Script file (script.sh): เป็นการระบุตำแหน่งชุดข้อมูลและชุดคำสั่งเพื่อเชื่อมเครื่องคอมพิวเตอร์ของเราเข้ากับเครื่องคอมพิวเตอร์ประสิทธิภาพสูง

```

##### PBS Part #####
#PBS -N SystemA1_NVT
#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/p3311sn/THESIS/Run5/systemA/systemA1/5.NVT_0to10ns
cat $PBS_NODEFILE > machines.txt

$OPENMPI_EXE/mpirun -machinefile machines.txt -np 1
$GROMACS_EXE/gmx_mpi grompp -f input_300K.mdp -c init.gro -p topol.top -n index.ndx -o
initout.tpr -maxwarn 4
$GROMACS_EXE/mdrun_mpi -ntomp 1 -s initout.tpr -o init.trr -x init.xtc -c Final.gro -e init.ener
-g init.log -cpi state.cpt

```

รูปที่ ค27 ตัวอย่าง script.sh

ภาคผนวก ง

ตัวอย่างการคำนวณ

ง.1 การคำนวณจำนวนโมเลกุลในระบบ

ตัวอย่างระบบจำลอง A2 สารละลายอิเล็กโทรไลต์ LiPF_6 ความเข้มข้น 1.0 M ในตัวทำละลายอินทรีย์ฐานคาร์บอนผสม EC/DMC ในอัตราส่วน 1:1 เปรอร์เซ็นโดยน้ำหนัก และเติมตัวทำละลายร่วม TMS 25 เปรอร์เซ็นโดยน้ำหนัก

กำหนด เลขอโวกาโด = 6.02×10^{23} molecules/mol

มวลโมเลกุล EC = 88.06 g/mol, ความหนาแน่น EC = 1.32 g/ml

มวลโมเลกุล DMC = 90.08 g/mol, ความหนาแน่น DMC = 1.06 g/ml

มวลโมเลกุล TMS = 120.17 g/mol, ความหนาแน่น TMS = 1.26 g/ml

มวลโมเลกุลเกลือ LiPF_6 = 151.9 g/mol

สารละลายปริมาตร 100 ml

- ตัวอย่างระบบจำลอง A2 เติมตัวทำละลายร่วม TMS 25 wt.% ดังนั้นจะมี EC และ DMC รวมกันเท่ากับ 75 wt.% (EC = 37.5 wt.% และ DMC = 37.5 wt.% หรือ EC/DMC = 1:1 wt.%)
- ความหนาแน่น = $(1.32 \times \frac{37.5}{100}) + (1.06 \times \frac{37.5}{100}) + (1.26 \times \frac{25}{100}) = 1.2075 \text{ g/ml}$
- มวลตัวทำละลาย (EC+DMC+TMS) = $1.2075 \frac{\text{g}}{\text{ml}} \times 100 \text{ ml} = 120.75 \text{ g}$
- มวลเกลือต่อสารละลาย 100 ml (ความเข้มข้น 1 M) = 15.19 g
- มวลสารละลาย = มวลตัวทำละลาย + มวลเกลือ = 120.75 + 15.19 = 135.94 g
- เปรอร์เซ็นโดยน้ำหนัก (เกลือ + ตัวทำละลาย)
 - เกลือ $\text{LiPF}_6 = \frac{15.19}{135.94} \times 100 = 11.174 \text{ wt.}\%$
 - ตัวทำละลาย EC = DMC = $\frac{37.5}{100} \times \frac{120.75}{135.94} \times 100 = 33.310 \text{ wt.}\%$

- ตัวทำละลายร่วม TMS = $\frac{25}{100} \times \frac{120.75}{135.94} \times 100 = 22.206 \text{ wt.}\%$
- มวล
 - เกลือ $\text{LiPF}_6 = \frac{11.174}{100} \times 135.94 = 15.19 \text{ g}$
 - ตัวทำละลาย EC = DMC = $\frac{33.31}{100} \times 135.94 = 45.28 \text{ g}$
 - ตัวทำละลายร่วม TMS = $\frac{22.206}{100} \times 135.94 = 30.15 \text{ g}$
- โมล
 - เกลือ $\text{LiPF}_6 = \frac{15.19}{151.9} = 0.100 \text{ mol}$
 - ตัวทำละลาย EC = $\frac{45.28}{88.06} = 0.5142 \text{ mol}$
 - ตัวทำละลาย EC = $\frac{45.28}{90.08} = 0.5027 \text{ mol}$
 - ตัวทำละลายร่วม TMS = $\frac{30.15}{120.17} = 0.2512 \text{ mol}$
- จำนวนโมลในระบบสารละลายอิเล็กโทรไลต์ LiPF_6 ความเข้มข้น 1 M ในตัวทำละลาย EC/DMC 1:1 wt.% และตัวทำละลายร่วม 25 wt.% (multiplier = 5×10^{-22} Unit หรือระบบมีปริมาตร $50 \times 10^{-27} \text{ nm}^3$)
 - ไอออนลิเทียม Li^+ = ไอออนลบ $\text{PF}_6^- = 0.1 \times (5 \times 10^{-22}) = 5 \times 10^{-23} \text{ mol}$
 - ตัวทำละลาย EC = $0.5142 \times (5 \times 10^{-22}) = 2.57 \times 10^{-22} \text{ mol}$
 - ตัวทำละลาย DMC = $0.5027 \times (5 \times 10^{-22}) = 2.51 \times 10^{-22} \text{ mol}$
 - ตัวทำละลายร่วม TMS = $0.2512 \times (5 \times 10^{-22}) = 1.26 \times 10^{-22} \text{ mol}$
- จำนวนโมเลกุล
 - ไอออนลิเทียม Li^+ = ไอออนลบ $\text{PF}_6^- = (5 \times 10^{-23} \text{ mol}) \times (6.02 \times 10^{23} \frac{\text{molecules}}{\text{mol}}) = 30 \text{ molecules}$
 - ตัวทำละลาย EC = $(2.57 \times 10^{-22} \text{ mol}) \times (6.02 \times 10^{23} \frac{\text{molecules}}{\text{mol}}) = 155 \text{ molecules}$

- ตัวทำละลาย DMC =

$$(2.51 \times 10^{-22} \text{ mol}) \times (6.02 \times 10^{23} \frac{\text{molecules}}{\text{mol}}) = 151 \text{ molecules}$$

- ตัวทำละลายร่วม TMS =

$$(1.26 \times 10^{-22} \text{ mol}) \times (6.02 \times 10^{23} \frac{\text{molecules}}{\text{mol}}) = 76 \text{ molecules}$$

ง.2 การคำนวณความเข้มข้นที่แท้จริงของระบบ

ตัวอย่างระบบจำลอง A2 สารละลายอิเล็กโทรไลต์ LiPF₆ ความเข้มข้น 1.0 M ในตัวทำละลายอินทรีย์ฐานคาร์บอนเตผสม EC/DMC ในอัตราส่วน 1:1 เเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และเติมตัวทำละลายร่วม TMS 25 เเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ระบบการจำลองประกอบด้วยไอออนลิเทียม Li⁺ จำนวน 30 โมเลกุล ไอออนลบ PF₆⁻ จำนวน 30 โมเลกุล ปริมาตรของระบบ (หลังการจำลอง NPT) มีค่าเท่ากับ 51.1 × 10⁻²⁷ nm³

$$\begin{aligned} \text{ความเข้มข้นที่แท้จริง} &= \frac{30 \times 10^{-3}}{(6.02 \times 10^{-23}) \times (51.1 \times 10^{-27})} \\ &= 0.98 \text{ M} \end{aligned}$$

ง.3 การคำนวณค่าการนำไฟฟ้าของไอออน (ionic conductivity, σ)

การคำนวณค่าการนำไฟฟ้าของไอออนใช้สมการ 2.13 ตัวอย่างระบบจำลอง A2 (ที่แสดงในภาคผนวกเป็นของการจำลอง 1 ครั้ง ที่แสดงในบทที่ 4 เป็นค่าเฉลี่ยจากการจำลอง 3 ครั้ง) สารละลายอิเล็กโทรไลต์ LiPF₆ ความเข้มข้น 1.0 M ในตัวทำละลายอินทรีย์ฐานคาร์บอนเตผสม EC/DMC ในอัตราส่วน 1:1 เเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และเติมตัวทำละลายร่วม TMS 25 เเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ระบบการจำลองประกอบด้วยไอออนลิเทียม Li⁺ จำนวน (N_{pair}) 30 โมเลกุล ไอออนลบ PF₆⁻ จำนวน 30 โมเลกุล ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนลิเทียม Li⁺ (D₊) มีค่าเท่ากับ 0.066 × 10⁻⁵ cm²/s ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนลบ PF₆⁻ (D₋) มีค่าเท่ากับ 0.096 × 10⁻⁵ cm²/s และปริมาตรของระบบ (V) มีค่าเท่ากับ 5.11 × 10⁻²³ dm³ ดำเนินการจำลองที่อุณหภูมิ (T) 300 K

$$\begin{aligned}\sigma &= \frac{N_{pair} \cdot e^2}{v k_B T} (D_+ + D_-) \\ &= \frac{30 \times (1.6 \times 10^{-19})^2}{(5.11 \times 10^{-23}) \times (1.38 \times 10^{-23}) \times 300} (0.066 \times 10^{-5} + 0.096 \times 10^{-5}) \\ &= 5.58 \text{ mS/cm}\end{aligned}$$

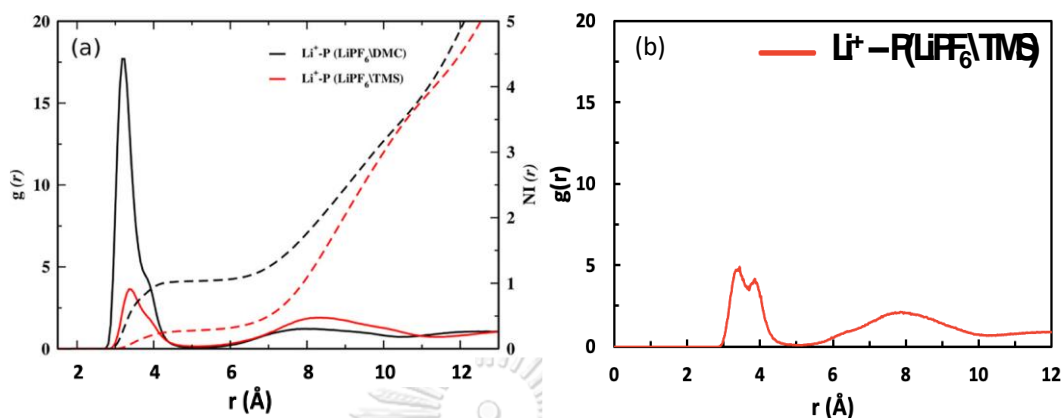
ง.4 การคำนวณเลขทรานสเฟอเรนซ์ (transference number)

การคำนวณค่าเลขทรานสเฟอเรนซ์ใช้สมการ 2.14 ตัวอย่างระบบจำลอง A2 (ที่แสดงในภาคผนวกเป็นของการจำลอง 1 ครั้ง ที่แสดงในบทที่ 4 เป็นค่าเฉลี่ยจากการจำลอง 3 ครั้ง) สารละลายอิเล็กโทรไลต์ LiPF_6 ความเข้มข้น 1.0 M ในตัวทำละลายอินทรีย์ฐานคาร์บอนผสม EC/DMC ในอัตราส่วน 1:1 เปรอร์เซ็นโดยน้ำหนัก และเติมตัวทำละลายร่วม TMS 25 เปรอร์เซ็นโดยน้ำหนัก ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนลิเทียม Li^+ (D_+) มีค่าเท่ากับ $0.066 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนลบ PF_6^- (D_-) มีค่าเท่ากับ $0.096 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$

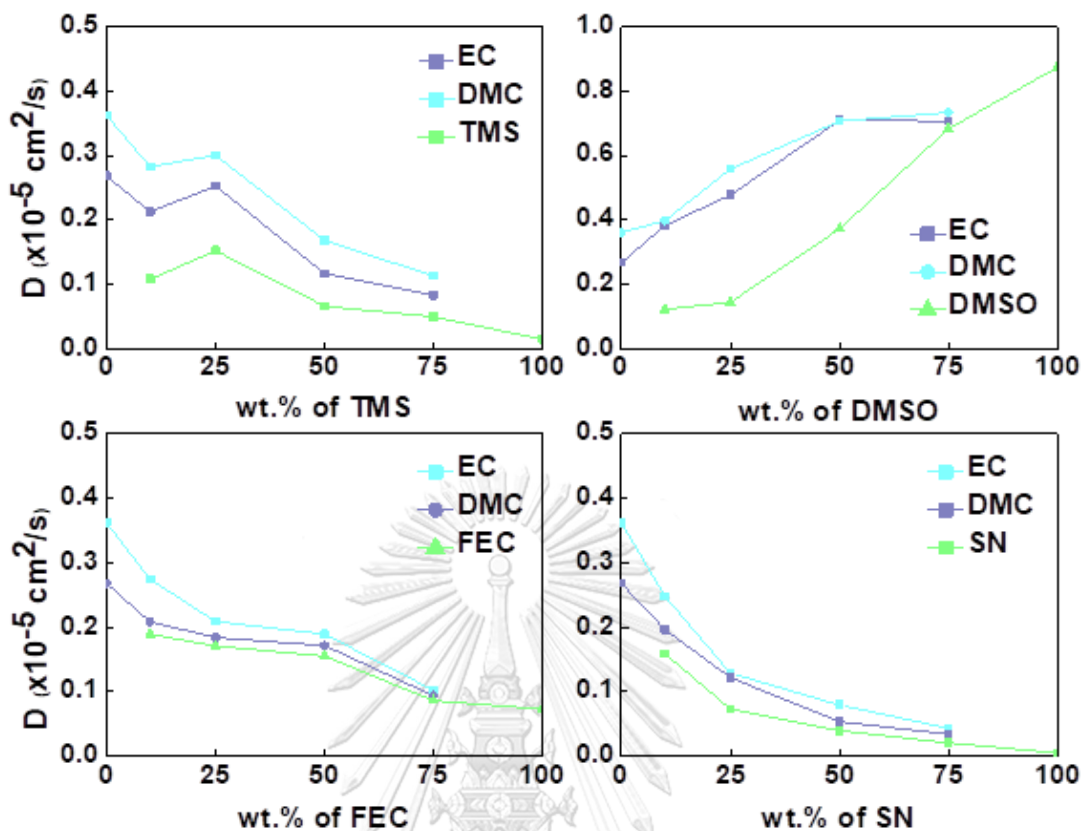
$$\begin{aligned}t_+ &= \frac{D_+}{D_+ + D_-} \\ &= \frac{0.066 \times 10^{-5}}{(0.066 \times 10^{-5}) + (0.096 \times 10^{-5})} \\ &= 0.40 \\ t_- &= \frac{D_-}{D_+ + D_-} \\ &= \frac{0.096 \times 10^{-5}}{(0.066 \times 10^{-5}) + (0.096 \times 10^{-5})} \\ &= 0.60\end{aligned}$$

ภาคผนวก ฉ

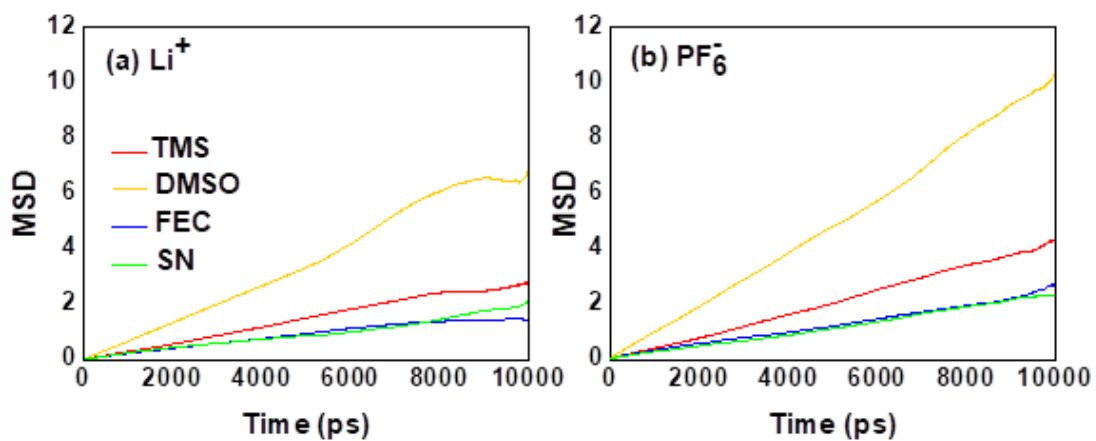
ข้อมูลเพิ่มเติม (supporting information)



รูปที่ ฉ1 (a) ฟังก์ชันการแจกแจงแบบรัศมี (radial distribution function, RDF) (เส้นทึบ) และเลขโคออร์ดิเนชัน (coordination number, CN) (เส้นประ) ระหว่างไอออนลิเทียมกับอะตอมฟอสฟอรัสในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ LiPF_6 ความเข้มข้น 1.0 M ในตัวทำละลาย DMC บริสุทธิ์ (เส้นสีดำ) และตัวทำละลาย TMS บริสุทธิ์ (เส้นสีแดง) จากงานวิจัยของ Gaurav และคณะ (b) ฟังก์ชันการแจกแจงแบบรัศมี (radial distribution function, RDF) ระหว่างไอออนลิเทียมกับอะตอมฟอสฟอรัสในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ LiPF_6 ความเข้มข้น 1.0 M ในตัวทำละลาย TMS บริสุทธิ์ จากการจำลอง MD ในงานวิจัยนี้



รูปที่ ๑2 ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ (diffusion coefficient, D) ของ EC (เส้นสีม่วง) DMC (เส้นสีฟ้า) และตัวทำละลายร่วม (เส้นสีเขียว) ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ LiPF_6 ความเข้มข้น 1.0 M ในตัวทำละลาย EC/DMC และเติมตัวทำละลายร่วม (a) TMS (b) DMSO (c) FEC และ (d) SN ในปริมาณต่าง ๆ ได้แก่ 10, 25, 50, 75 และ 100 wt.%



รูปที่ ๓3 ความสัมพันธ์ระหว่างระยะทางเฉลี่ยกำลังสองกับเวลาของ (a) ไอออนลิเทียม Li^+ และ (b) ไอออนลบ PF_6^- ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ LiPF_6 ความเข้มข้น 1.0 M ในตัวทำละลาย EC/DMC และเติมตัวทำละลายร่วม TMS (สีแดง) DMSO (สีเหลือง) FEC (สีน้ำเงิน) และ SN (สีเขียว)

บรรณานุกรม

1. Bhatt, M.D. and C. O'Dwyer, *Recent progress in theoretical and computational investigations of Li-ion battery materials and electrolytes*. Physical chemistry chemical physics, 2015. **17**(7): p. 4799-4844.
2. Miao, Y., et al., *Current Li-ion battery technologies in electric vehicles and opportunities for advancements*. Energies, 2019. **12**(6): p. 1074.
3. Haregewoin, A.M., A.S. Wotango, and B.-J. Hwang, *Electrolyte additives for lithium ion battery electrodes: progress and perspectives*. Energy & Environmental Science, 2016. **9**(6): p. 1955-1988.
4. Saeidnia, S. and M. Abdollahi, *Concerns on the growing use of lithium: The pros and cons*. Iranian Red Crescent Medical Journal, 2013. **15**(8): p. 629.
5. Wandt, J., *Operando characterization of fundamental reaction mechanisms and degradation processes in lithium-ion and lithium-oxygen batteries*. 2017, Technische Universität München.
6. Wang, Q., et al., *Progress of enhancing the safety of lithium ion battery from the electrolyte aspect*. Nano Energy, 2019. **55**: p. 93-114.
7. Kim, T., et al., *Lithium-ion batteries: outlook on present, future, and hybridized technologies*. Journal of materials chemistry A, 2019. **7**(7): p. 2942-2964.
8. Marcinek, M., et al., *Electrolytes for Li-ion transport-Review*. Solid State Ionics, 2015. **276**: p. 107-126.
9. Guerfi, A., et al., *Improved electrolytes for Li-ion batteries: Mixtures of ionic liquid and organic electrolyte with enhanced safety and electrochemical performance*. Journal of Power Sources, 2010. **195**(3): p. 845-852.
10. Montanino, M., et al., *Mixed organic compound-ionic liquid electrolytes for lithium battery electrolyte systems*. Journal of Power Sources, 2014. **269**: p. 608-615.
11. Xu, K., *Electrolytes and interphases in Li-ion batteries and beyond*. Chemical reviews, 2014. **114**(23): p. 11503-11618.
12. Zhang, S.S., *A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries*. Journal

- of Power Sources, 2006. **162**(2): p. 1379-1394.
13. Lv, W., et al., *High performance of low-temperature electrolyte for lithium-ion batteries using mixed additives*. Chemical Engineering Journal, 2021. **418**: p. 129400.
 14. Tan, S., et al., *Recent progress in research on high-voltage electrolytes for lithium-ion batteries*. ChemPhysChem, 2014. **15**(10): p. 1956-1969.
 15. Hollingsworth, S.A. and R.O. Dror, *Molecular dynamics simulation for all*. Neuron, 2018. **99**(6): p. 1129-1143.
 16. Van Noorden, R., *A better battery*. Nature, 2014. **507**(7490): p. 26.
 17. Sun, K. and Q. Shu. *Overview of the types of battery models*. in *Proceedings of the 30th Chinese Control Conference*. 2011. IEEE.
 18. Gutsch, M. and J. Leker, *Global warming potential of lithium-ion battery energy storage systems: A review*. Journal of Energy Storage, 2022. **52**: p. 105030.
 19. Jongerden, M.R. and B.R. Haverkort, *Which battery model to use?* IET software, 2009. **3**(6): p. 445-457.
 20. Li, M., et al., *30 years of lithium-ion batteries*. Advanced Materials, 2018. **30**(33): p. 1800561.
 21. Blomgren, G.E., *The development and future of lithium ion batteries*. Journal of The Electrochemical Society, 2016. **164**(1): p. A5019.
 22. Manthiram, A., *An outlook on lithium ion battery technology*. ACS central science, 2017. **3**(10): p. 1063-1069.
 23. Kalhoff, J., et al., *Safer electrolytes for lithium-ion batteries: state of the art and perspectives*. ChemSusChem, 2015. **8**(13): p. 2154-2175.
 24. Gulzar, U., et al., *Next-generation textiles: from embedded supercapacitors to lithium ion batteries*. Journal of Materials Chemistry A, 2016. **4**(43): p. 16771-16800.
 25. 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.
 26. Hou, T., et al., *The influence of FEC on the solvation structure and reduction*

- reaction of LiPF₆/EC electrolytes and its implication for solid electrolyte interphase formation.* Nano Energy, 2019. **64**: p. 103881.
27. Jow, T.R., et al., *Electrolytes for lithium and lithium-ion batteries.* Vol. 58. 2014: Springer.
 28. Park, C.-K., et al., *Variables study for the fast charging lithium ion batteries.* Journal of power sources, 2007. **165**(2): p. 892-896.
 29. Bruce, P.G. and C.A. Vincent, *Steady state current flow in solid binary electrolyte cells.* Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry, 1987. **225**(1-2): p. 1-17.
 30. Ue, M., et al., *Electrochemical properties of quaternary ammonium salts for electrochemical capacitors.* Journal of the Electrochemical Society, 1997. **144**(8): p. 2684.
 31. Ryou, M.-H., et al., *Effects of lithium salts on thermal stabilities of lithium alkyl carbonates in SEI layer.* Electrochimica acta, 2012. **83**: p. 259-263.
 32. Iwakura, C., et al., *Electrochemical characterization of various metal foils as a current collector of positive electrode for rechargeable lithium batteries.* Journal of power sources, 1997. **68**(2): p. 301-303.
 33. Marom, R., et al., *Revisiting LiClO₄ as an electrolyte for rechargeable lithium-ion batteries.* Journal of the Electrochemical Society, 2010. **157**(8): p. A972.
 34. Ein-Eli, Y., et al., *Li-ion battery electrolyte formulated for low-temperature applications.* Journal of the Electrochemical Society, 1997. **144**(3): p. 823.
 35. Kanamura, K., et al., *Electrochemical behavior of Al current collector of rechargeable lithium batteries in propylene carbonate with LiCF₃SO₃, Li(CF₃SO₂)₂N, or Li(CF₃SO₂)₂(CF₃SO₂)_n.* Journal of the Electrochemical Society, 2002. **149**(2): p. A185.
 36. Ding, M.S. and T.R. Jow, *How Conductivities and Viscosities of PC-DEC and PC-EC Solutions of LiBF₄, LiPF₆, LiBOB, Et₄NBF₄, and Et₄NPF₆ Differ and Why.* Journal of The Electrochemical Society, 2004. **151**(12): p. A2007.
 37. Vallée, A., S. Besner, and J. Prud'Homme, *Comparative study of poly (ethylene oxide) electrolytes made with LiN (CF₃SO₂)₂, LiCF₃SO₃ and LiClO₄: Thermal*

- properties and conductivity behaviour*. *Electrochimica acta*, 1992. **37**(9): p. 1579-1583.
38. Rey, I., et al., *Spectroscopic and theoretical study of (CF₃SO₂)₂N-(TFSI-) and (CF₃SO₂)₂NH (HTFSI)*. *The Journal of Physical Chemistry A*, 1998. **102**(19): p. 3249-3258.
39. Lisbona, D. and T. Snee, *A review of hazards associated with primary lithium and lithium-ion batteries*. *Process safety and environmental protection*, 2011. **89**(6): p. 434-442.
40. Ue, M., *Electrolytes: nonaqueous in encyclopedia of electrochemical power sources*. Elsevier BV, 2009: p. 71-84.
41. Xu, N., et al., *Research progress of fluorine-containing electrolyte additives for lithium ion batteries*. *Journal of Power Sources Advances*, 2021. **7**: p. 100043.
42. Tanaka, Y., et al., *Electrochemical properties of a mixed boric ester as a novel electrolyte solvent*. *Electrochemistry*, 2010. **78**(5): p. 397-399.
43. MORITA, M., et al., *Nonflammable organic electrolyte solution based on perfluoro-ether solvent for lithium ion batteries*. *Electrochemistry*, 2003. **71**(12): p. 1067-1069.
44. Kumar, T.P., et al., *Conductivity and viscosity studies of dimethyl sulfoxide (DMSO)-based electrolyte solutions at 25 C*. *Journal of power sources*, 1994. **50**(3): p. 283-294.
45. Rapaport, D.C. and D.C.R. Rapaport, *The art of molecular dynamics simulation*. 2004: Cambridge university press.
46. Brenedsen, H. and W. van Gunsteren, *Molecular dynamics simulations: Techniques and approaches*. *Molecular liquids, dynamics and interactions*. NATO ASI Series C. **135**: p. 475-600.
47. Tenney, C.M. and R.T. Cygan, *Analysis of molecular clusters in simulations of lithium-ion battery electrolytes*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013. **117**(47): p. 24673-24684.
48. Abraham, M.J., et al., *GROMACS: High performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers*. *SoftwareX*, 2015. **1**: p. 19-25.

49. Kirkwood, J.G. and E.M. Boggs, *The radial distribution function in liquids*. The Journal of Chemical Physics, 1942. **10**(6): p. 394-402.
50. Pinson, D., et al., *Coordination number of binary mixtures of spheres*. Journal of Physics D: Applied Physics, 1998. **31**(4): p. 457.
51. Tong, J., et al., *The effect of concentration of lithium salt on the structural and transport properties of ionic liquid-based electrolytes*. Frontiers in Chemistry, 2020. **7**: p. 945.
52. Hui, S.R., et al., *A brief review of the ionic conductivity enhancement for selected oxide electrolytes*. Journal of Power Sources, 2007. **172**(2): p. 493-502.
53. 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 [Tf2N-] ionic liquids from molecular dynamics simulations*. Journal of Chemical & Engineering Data, 2015. **60**(3): p. 551-560.
54. Khakan, H. and S. Yeganegi, *Molecular dynamics simulations of amide functionalized imidazolium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide dicationic ionic liquids*. The Journal of Physical Chemistry B, 2017. **121**(31): p. 7455-7463.
55. Xu, K. and C.A. Angell, *Sulfone-based electrolytes for lithium-ion batteries*. Journal of The Electrochemical Society, 2002. **149**(7): p. A920.
56. Ouyang, D., et al., *Fluoroethylene carbonate as co-solvent for Li (Ni0. 8Mn0. 1Co0. 1) O2 lithium-ion cells with enhanced high-voltage and safety performance*. Journal of Power Sources, 2022. **542**: p. 231780.
57. Zhang, Q., et al., *Safety-reinforced succinonitrile-based electrolyte with interfacial stability for high-performance lithium batteries*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017. **9**(35): p. 29820-29828.
58. Lombardo, L., et al., *Mixtures of ionic liquid-Alkylcarbonates as electrolytes for safe lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources, 2013. **227**: p. 8-14.
59. Kumar, G., T.R. Kartha, and B.S. Mallik, *Novelty of lithium salt solution in sulfone and dimethyl carbonate-based electrolytes for lithium-ion batteries: A classical molecular dynamics simulation study of optimal ion diffusion*. The Journal of Physical Chemistry C, 2018. **122**(46): p. 26315-26325.
60. Galvez-Aranda, D.E. and J.M. Seminario, *Ion pairing, clustering and transport in a*

- LiFSI-TMP electrolyte as functions of salt concentration using molecular dynamics simulations.* Journal of The Electrochemical Society, 2021. **168**(4): p. 040511.
61. Saitoh, K.-i., et al., *Optimization of LIB Electrolyte and Exploration of Novel Compounds via the Molecular Dynamics Method.* Batteries, 2022. **8**(3): p. 27.
62. Duangdangchote, S., et al., *Effect of fluoroethylene carbonate on the transport property of electrolytes towards Ni-rich Li-ion batteries with high safety.* Chemical Communications, 2021. **57**(55): p. 6732-6735.
63. Van Der Spoel, D., et al., *GROMACS: fast, flexible, and free.* Journal of computational chemistry, 2005. **26**(16): p. 1701-1718.
64. Abraham, M., et al., *GROMACS user manual version 5.0. 4.* The GROMACS Development Team at the Royal Institute of Technology and Uppsala University, Sweden, 2014.
65. Kaminski, G. and W.L. Jorgensen, *Performance of the AMBER94, MMFF94, and OPLS-AA force fields for modeling organic liquids.* The Journal of Physical Chemistry, 1996. **100**(46): p. 18010-18013.
66. Lee, S.H. and J.C. Rasaiah, *Molecular dynamics simulation of ion mobility. 2. Alkali metal and halide ions using the SPC/E model for water at 25 C.* The Journal of Physical Chemistry, 1996. **100**(4): p. 1420-1425.
67. Bhargava, B. and S. Balasubramanian, *Refined potential model for atomistic simulations of ionic liquid [bmim][PF 6].* The Journal of chemical physics, 2007. **127**(11): p. 114510.
68. LeBel, R. and D. Goring, *Density, Viscosity, Refractive Index, and Hygroscopicity of Mixtures of Water and Dimethyl Sulfoxide.* Journal of Chemical and Engineering Data, 1962. **7**(1): p. 100-101.
69. Jannelli, L., A. Lopez, and S. Saiello, *Thermodynamic and physical properties of binary mixtures involving sulfolane. excess volumes and dielectric constants of benzonitrile-sulfolane and acetonitrile-sulfolane systems.* Journal of Chemical and Engineering Data, 1980. **25**(3): p. 259-263.
70. Ohtake, M., et al. *Physical properties of fluorinated cyclic carbonates for secondary lithium batteries.* in *214th ECS Meeting.* 2008. Citeseer.

71. Suleman, M., Y. Kumar, and S. Hashmi, *Structural and electrochemical properties of succinonitrile-based gel polymer electrolytes: role of ionic liquid addition*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2013. **117**(24): p. 7436-7443.





จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	ศิริพร ตีระบูรณะพงษ์
วัน เดือน ปี เกิด	5 ตุลาคม 2541
สถานที่เกิด	กรุงเทพฯ ประเทศไทย
วุฒิการศึกษา	วิทยาศาสตรบัณฑิต จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย (เกียรตินิยมอันดับสอง)
ที่อยู่ปัจจุบัน	180/140 ซ.เสนาวัฒนา ถ.พหลโยธิน50 แขวงคลองถนน เขตสายไหม กรุงเทพฯ 10220
ผลงานตีพิมพ์	1) Proceeding: The 32nd Thai Institute of Chemical Engineering and Applied Chemistry Conference (TICChE 2023) Teeraburanapong, S. and Suttipong, M. MOLECULAR DYNAMICS STUDIES OF LIPF6 IN CARBONATE/SULFOLANE FOR HIGH SAFETY LITHIUM-ION BATTERIES
รางวัลที่ได้รับ	-