



## รายงานการวิจัย

การศึกษาเชิงทฤษฎีของสสารควบแน่นและการคำนวณวัสดุสำหรับอุปกรณ์

อิเล็กทรอนิกส์ยุคใหม่

(Theoretical study condensed matter and computational  
materials for novel electronics Materials)

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจาก

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว



## รายงานการวิจัย

การศึกษาเชิงทฤษฎีของสสารควบแน่นและการคำนวณวัสดุสำหรับอุปกรณ์  
อิเล็กทรอนิกส์ยุคใหม่  
(Theoretical study condensed matter and computational  
materials for novel electronics Materials)

คณะผู้วิจัย

หัวหน้าโครงการ

รองศาสตราจารย์ ดร. สิริโชค จิงถาวรณ

สาขาวิชาฟิสิกส์

สำนักวิชาวิทยาศาสตร์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ผู้ร่วมวิจัย

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุวิทย์ สุธีรากุล

ดร.อิทธิพล ฟองแก้ว

Yoshiyuki Kawazoe

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ พ.ศ. 2564

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว

กันยายน 2565

## สารบัญ

	หน้า
บทที่ 1 บทนำ.....	4
ความสำคัญและที่มาของปัญหาการวิจัย .....	4
2. วัตถุประสงค์ของการวิจัย .....	7
3. ขอบเขตของการวิจัย .....	7
4. ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย.....	8
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	9
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย .....	17
วิธีการดำเนินงาน โครงการวิจัยย่อยที่ 2.....	17
บทที่ 4 ผลการวิจัย .....	20
4.1 การศึกษาสมบัติอิเล็กทรอนิกส์และเทอร์โมไดนามิกส์ของความบกพร่องในลักษณะจุดในโครงสร้างวาเนเดียมเพนทอกไซด์โดยใช้หลักการคำนวณจากจุดเริ่มต้น (Electronic and thermodynamic properties of native point defects in $V_2O_5$ : a first-principles study).....	20
4.2 การส่งเสริมประสิทธิภาพไฟฟ้าเคมีของไททาเนียมคาร์ไบด์ออกไซด์เป็นวัสดุขั้วของแบตเตอรี่อัลคาไล-ไอออนโดยการเจือธาตุซัลเฟอร์ในโครงสร้างโดยใช้หลักการคำนวณทางทฤษฎี (Promoting Electrochemical Performance of $Ti_3C_2O_2$ MXene-Based Electrodes of Alkali-Ion Batteries via S Doping: Theoretical Insight).....	22
4.3 การปรับแต่งคุณสมบัติรอยต่อของอนุภาคนาโนและเสถียรภาพของโครงสร้างแบบคอร์เชลล์ในสาร $NiMoO_4@AWO_4$ ที่ถูกเจือด้วย Zn (Tuning the Nanoparticle Interfacial Properties and Stability of the Core-Shell Structure in Zn-Doped $NiMoO_4@AWO_4$ ).....	28
4.4 คุณสมบัติที่เกิดจากความเครียดและค่าการนำความร้อนของแลตทิซของ penta-BCN (Strain engineering and thermal conductivity of a penta-BCN monolayer: a computational study) .....	29
4.5 คุณสมบัติเพียโซอิเล็กทริกและอิเล็กทรอนิกส์ของ Hydrogenated Penta-BCN (Piezoelectric and electronic properties of hydrogenated penta-BCN: A computational study) .....	31
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย อภิปรายผล และข้อเสนอแนะ.....	29
สรุปผลลัพธ์ของโครงการ (ผลงานตีพิมพ์ในวารสารนานาชาติ จำนวน 8 เรื่อง).....	29
การนำไปใช้ประโยชน์ .....	31
บรรณานุกรม .....	45

# บทที่ 1

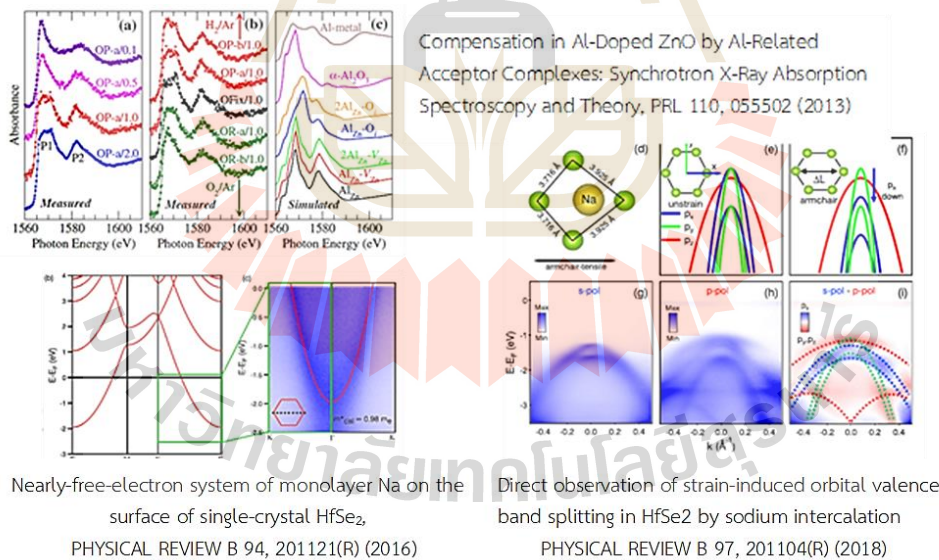
## บทนำ

### ความสำคัญและที่มาของปัญหาการวิจัย

การศึกษาทฤษฎีและการคำนวณสสารควบแน่น เป็นการวิจัยแบบสหวิทยาการซึ่งมีวัตถุประสงค์หลัก ได้แก่ การสร้างแบบจำลอง การทำนาย เพื่อความเข้าใจคุณสมบัติทางกายภาพของสสารควบแน่น และรวมถึงทฤษฎีในการวิศวกรรมคุณสมบัติทางกายภาพของวัสดุ มีส่วนสำคัญยิ่งต่อการพัฒนาและการประยุกต์ที่เกี่ยวข้องกับ พลังงานทดแทน วัสดุเก็บกักไฮโดรเจน อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ วัสดุโครงสร้างระดับนาโน การส่งผ่านและการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในสารเชิงควอนตัม (quantum transport) ทั้งนี้การศึกษาเชิงวัสดุเป็นสิ่งสำคัญอย่างมากในวงการวิจัย โดยเฉพาะปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นในวัสดุที่มีการจำกัดมิติในระดับอะตอม (Andre K. Geim and Kim 2008; Castro Neto et al. 2009; Andrey K. Geim and MacDonald 2007; K. Novoselov 2009; K. S. Novoselov et al. 2004) ซึ่งมีผลต่อคุณสมบัติเฉพาะของสถานะอิเล็กตรอน ความนำไฟฟ้า ตลอดจนความเป็นไปได้ในการนำไป พัฒนาอุปกรณ์ในปัจจุบันที่มีขนาดเล็กลงเรื่อย ๆ จากความชำนาญของกลุ่มวิจัยในการศึกษาคุณสมบัติ ในแง่ต่าง ๆ ของสารกึ่งตัวนำออกไซด์ซึ่งเป็นวัสดุสำคัญ รวมทั้งสารเพียโซอิเล็กทริก (Piezo electric) ที่มี คุณสมบัติควบเชิงกลับกับเชิงไฟฟ้า เช่น  $\text{BaTiO}_3$  และ  $\text{SrTiO}_3$  ที่เป็นสารสำคัญสำหรับอุปกรณ์โทรคมนาคม ทั้งนี้รอยต่อระหว่างสาร  $\text{SrTiO}_3/\text{LaTiO}_3$  (Fongkaew, Limpijumnong, and Lambrecht 2015; Ohtomo and Hwang 2004) ก็พบว่า มีสถานะของอิเล็กตรอน มีการเคลื่อนที่คล้ายคลึง กับระบบสองมิติการศึกษาสถานะของอิเล็กตรอนและคุณสมบัติการส่งผ่านเป็นสิ่งสำคัญยิ่ง และยังมีสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริก (thermoelectric) (Ohta et al. 2007) ที่น่าสนใจ งานวิจัยเน้น การศึกษาคุณสมบัติที่เกิดจาก โครงสร้างของระบบต่าง ๆ เช่น ระบบจำกัดมิติ ระบบสารผสม ระบบสารอสัณฐาน ระบบรอยต่อ และอันตรกิริยาระหว่างสารควบแน่นกับของไหล จากความรู้และเทคนิคของกลุ่มในระเบียบวิธีการคำนวณจะช่วยทำนายคุณสมบัติของระบบเพื่อใช้เป็นแนวทางในการสังเคราะห์สารและผลิตเป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ อีกทั้งการควบคุมคุณสมบัติของสาร เช่น การเจือสารด้วยสารอื่นๆ การปรับโครงสร้างของสาร และเข้าใจ สภาวะแวดล้อมที่มีผลต่อสาร

ตัวแปรและปัจจัยต่าง ๆ ในระบบสารสามารถจำลองได้อย่างสมจริงโดยเริ่มต้นจากการคำนวณในระดับอะตอมผ่านทฤษฎีควอนตัมและฟังก์ชันนัลของความหนาแน่น (density functional theory) (Kohn and Sham 1965; Hohenberg and Kohn 1964) ผลการวิจัยจะช่วยให้นักวิจัยเกิดองค์ความรู้ใหม่และเข้าใจความสัมพันธ์ของสถานะอิเล็กตรอนในเนื้อสารซึ่งมีผลต่อคุณสมบัติของสารนั้น ๆ คุณสมบัติเชิงพลศาสตร์ของสาร และสร้างความเข้าใจในผลการทดลองที่ลึกซึ้งซึ่งช่วยสร้างสรรค์และเพิ่มคุณค่าของผลงานวิจัยให้มีคุณภาพสูงขึ้นโดยร่วมมือกับการทดลองที่เกี่ยวข้องกับการวิเคราะห์ลักษณะการดูดกลืนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าของสาร ตั้งแต่ย่านรังสีใต้แดง (infrared, IR) ที่มีพลังงานต่ำจนถึงระดับพลังงานในย่านรังสีเอกซ์ (X-ray) โดยอาศัยการคำนวณด้วยคอมพิวเตอร์ประสิทธิภาพสูง (HPC) และซอฟต์แวร์เพื่อเปรียบเทียบโดยตรงกับเงื่อนไขการทดลอง อีกทั้งยังสามารถพัฒนาเทคนิคการคำนวณเพื่อช่วยในการวิเคราะห์ข้อมูลจากการทดลองให้แม่นยำ

และสะดวกมากขึ้น การค้นหาวัสดุที่มีคุณสมบัติตามที่ต้องการได้จากการพัฒนาอัลกอริทึมด้านปัญญาประดิษฐ์ (Artificial intelligence) และการเรียนรู้ของเครื่อง (Machine learning) ในปัจจุบัน นอกจากนี้การคำนวณวัสดุศาสตร์ยังมีข้อได้เปรียบอย่างยิ่งสำหรับการนำไปสู่การหาคำตอบและให้แนวทางในการค้นคว้าในห้องทดลอง จุดนี้มีความสำคัญอย่างมากโดยเฉพาะกับห้องปฏิบัติการสสารควบแน่นและวัสดุในประเทศของเรา ซึ่งมีการวิจัยสังเคราะห์วัสดุที่มีสมบัติแปลกใหม่และมีลักษณะเฉพาะอยู่มาก แต่อย่างไรก็ตามงานวิจัยเหล่านี้แทบจะไม่ได้รับการเติมเต็มด้วยการอธิบายทางทฤษฎีหรือจำลองและการคำนวณในระดับอะตอมที่น่าเชื่อถือ ซึ่งทำให้งานวิจัยเหล่านี้มีความสามารถในการตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติที่มีคุณภาพสูงได้ยาก นอกเหนือจากความสามารถในการให้ข้อมูลเชิงลึกทางทฤษฎีในระดับจุลภาคสำหรับที่มาทางกายภาพของระบบสสารควบแน่น การคำนวณวัสดุยังช่วยส่งเสริมงานวิจัยให้มีโอกาสเพิ่มมากขึ้นในการเผยแพร่ในวารสารระดับนานาชาติที่มีคุณภาพสูง นอกจากการเติมเต็มงานวิจัยที่สมบูรณ์แล้ว การคำนวณเชิงวัสดุยังช่วยลดต้นทุนในการทดลองและสิ้นเปลืองวัสดุในการทดสอบวัสดุในเงื่อนไขต่าง ๆ ได้ โดยสามารถใช้การจำลองทางทฤษฎีมาช่วยในการหาแนวทางและเงื่อนไขในการทดลอง ตัวอย่างจากงานวิจัยที่เป็นการทำงานร่วมกับการทดลองเช่น การศึกษาการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างของแถบพลังงานจากการเติมโซเดียมใน  $\text{HfSe}_2$  ที่ได้รับการวัดด้วยเทคนิค Photoemission and angle-resolved photoemission spectroscopy (Eknapakul et al. 2016; 2018) สามารถใช้การคำนวณด้วยทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่นในการหาสาเหตุของการเปลี่ยนโครงสร้างของแถบพลังงานได้ และการศึกษาการเปลี่ยนแปลงของสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของการเจือ Zn ใน  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (T-Thienprasert et al. 2013) ซึ่งส่งผลให้งานวิจัยตีพิมพ์ได้ในระดับ nature-index ได้



ดังนั้นการศึกษาทางทฤษฎีจึงมีความจำเป็นอย่างมากในการศึกษาวัสดุสำหรับการพัฒนาอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ในยุคใหม่ โดยงานวิจัยของมุ่งเน้นการศึกษาเชิงทฤษฎีอย่างหลากหลาย ครอบคลุมสารในกลุ่มออกไซด์ (oxide) และไนไตรด์ (nitride), 2D materials, Graphene และ Carbon-based materials, Transition-metal dichalcogenides, วัสดุเทอโมอิเล็กทริกซ์ วัสดุสำหรับแบตเตอรี่ยุคใหม่ และวัสดุที่มี

โครงสร้างซับซ้อนเช่น โลหะผสม (Alloy) โดยมีวัตถุประสงค์ เพื่อพัฒนาเทคนิคการคำนวณและทฤษฎีที่เหมาะสมในการศึกษาสมบัติและปรับปรุงวัสดุใหม่ในวัสดุพร้อมทั้งศึกษาและพัฒนาสมบัติทาง แสง ไฟฟ้า แม่เหล็ก หรือ การควบคุมระหว่างสมบัติเหล่านั้นของวัสดุที่เกี่ยวข้องเพื่อพัฒนาการทดลอง การคิดค้นวัสดุชนิดใหม่ๆ รวมถึงผลิตผลงานวิจัยที่ได้รับการยอมรับระดับนานาชาติ ซึ่งงานวิจัยในระดับสากลจะช่วยสร้างเครือข่ายความร่วมมือกับกลุ่มวิจัยที่เกี่ยวข้องต่าง ๆ มีการแลกเปลี่ยน บุคลากร ในภาพรวมจะช่วยพัฒนา กลไกการวิจัยสารควบแน่นของประเทศและนักวิจัยรุ่นใหม่ในด้านนี้



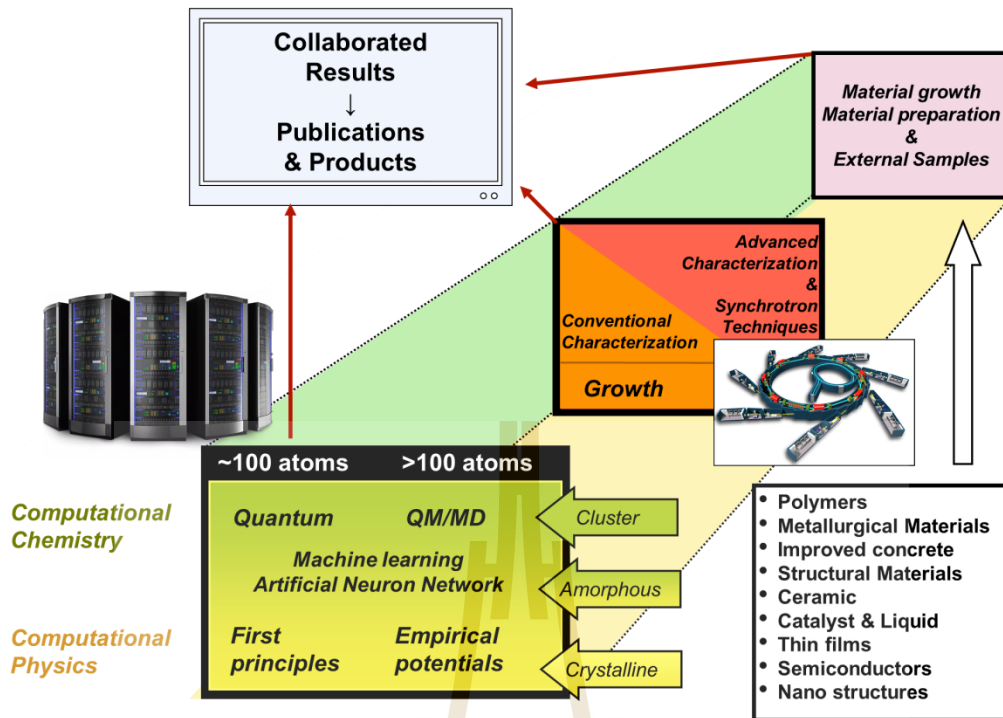
## 2. วัตถุประสงค์ของการวิจัย

- 2.1 พัฒนาเทคนิคการคำนวณและทฤษฎีที่เหมาะสมในการศึกษาสมบัติและปรับปรุงวัสดุใหม่ในกลุ่มโลหะออกไซด์ และวัสดุที่เกี่ยวข้อง
- 2.2 ศึกษาและพัฒนาสมบัติทาง แสง ไฟฟ้า แม่เหล็ก หรือ การควบคู่ระหว่างสมบัติเหล่านั้นของ วัสดุที่เกี่ยวข้อง
- 2.3 พัฒนาเทคนิคการวิเคราะห์ผลรวมกับการทดลองที่ได้จากการวัดด้วยเทคนิคการดูดกลืนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าของสสารตั้งแต่น่านรังสีใต้แดง (infrared, IR) ที่มีพลังงานต่ำจนไปถึงระดับพลังงานในย่านรังสีเอกซ์ (X-ray)
- 2.4 สร้างนักวิจัยรุ่นใหม่ และผลิตผลงานวิจัยที่ได้รับการยอมรับระดับนานาชาติ ในกรอบของ วัสดุที่ระบุในขอบเขตการวิจัย

## 3. ขอบเขตของการวิจัย

ในการวิจัยและพัฒนา นักวิจัยจะมุ่งเน้นการใช้เทคนิคการคำนวณเพื่อศึกษาวัสดุใหม่ โดยเทคนิคที่ใช้จะขึ้นกับความเหมาะสมของปัญหาวิจัย หัวข้อที่ศึกษา และ ขนาดของระบบที่จะศึกษา สำหรับระบบที่ขนาดไม่ใหญ่เกินไป (ขนาดของแบบจำลองไม่เกินกว่า 200 อะตอม) สามารถใช้การคำนวณแบบเฟิร์สพริ้นซิเพิล (first-principles calculations) สำหรับระบบที่ใหญ่ขึ้นอาจใช้การคำนวณแบบ Semi-empirical, Reactive potentials ตลอดจนกระบวนการ Artificial neuron network สำหรับระบบที่มีข้อมูลในการทดลองเป็นพื้นฐานมาก่อน และต้องการความรวดเร็วในการศึกษาเงื่อนไขการทดลอง และการคำนวณโดยวิธีเชิงวิเคราะห์ (Analytical method) ในการหาคำตอบเฉพาะกรณี

สำหรับวัสดุใหม่ที่มีศักยภาพสูง ในการศึกษาในโครงการนี้ครอบคลุมสสารในกลุ่มออกไซด์ (oxide) และไนไตรด์ (nitride) วัสดุสองมิติ (2D materials) ได้แก่ แกรฟีน (Graphene) และวัสดุเชิงคาร์บอน (Carbon-based materials) วัสดุกลุ่ม TMDC (Transition-metal dichalcogenides) วัสดุเทอโมอิเล็กทริกส์ วัสดุสำหรับแบตเตอรี่ยุคใหม่ และวัสดุที่มีโครงสร้างซับซ้อน เช่น โลหะผสม (Alloy) ที่มีความเป็นผลึก นอกจากนี้ยังจะมุ่งวิจัยหาแนวทางพัฒนาวัสดุเดิมให้มีสมบัติดีขึ้นร่วมกับการทดลองเช่นจากวิเคราะห์ด้วยแสงซินโครตรอน โดยเน้นการสร้างความเข้าใจเชิงลึกก่อนที่จะดำเนินการจำลอง เพื่อเสนอแนวทางการสังเคราะห์พัฒนาสารตัวอย่างของวัสดุและวิเคราะห์ผลการทดลอง เพื่อหาคำอธิบายและที่มาของความน่าสนใจในข่ายที่ผู้วิจัยมีศักยภาพในการศึกษาวิจัย



ภาพที่ 2 แผนภาพแนวทางการวิจัยในการนำการจำลองและทฤษฎีในการศึกษาและวิจัยสารควบแน่นร่วมกับการทดลองเพื่อนำไปสู่เป้าหมาย

#### 4. ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย

โดยงานวิจัยของมุ่งเน้นการศึกษาเชิงทฤษฎีอย่างหลากหลาย ครอบคลุมสารในกลุ่มออกไซด์ (oxide) และไนไตรด์ (nitride), 2D materials, Graphene และ Carbon-based materials, Transition-metal dichalcogenides, วัสดุเทอโมอิเล็กทริกซ์ วัสดุสำหรับแบตเตอรี่ยุคใหม่ และวัสดุที่มีโครงสร้างซับซ้อนเช่น โลหะผสม (Alloy) ทำให้ได้เทคนิคการคำนวณและทฤษฎีที่เหมาะสมในการศึกษาสมบัติและปรับปรุงวัสดุใหม่ในวัสดุพร้อมทั้งศึกษาและพัฒนาสมบัติทาง แสง ไฟฟ้า แม่เหล็ก หรือ การควบคุมระหว่างสมบัติเหล่านั้นของวัสดุที่เกี่ยวข้องเพื่อพัฒนาการทดลอง การคิดค้นวัสดุชนิดใหม่ๆ รวมไปถึงผลิตผลงานวิจัยที่ได้รับการยอมรับระดับนานาชาติ ซึ่งงานวิจัยในระดับสากลจะช่วยสร้างเครือข่ายความร่วมมือกับกลุ่มวิจัยที่เชี่ยวชาญต่าง ๆ มีการแลกเปลี่ยน บุคลากร ในภาพรวมจะช่วยพัฒนาการวิจัยสารควบแน่นของประเทศ และนักวิจัยรุ่นใหม่ในด้านนี้

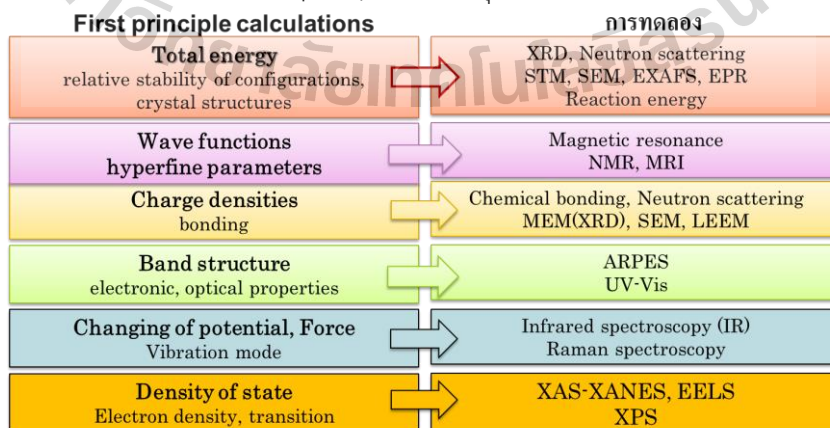


## บทที่ 2

### เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

การคำนวณแบบเฟิร์สพริ้นซิเพิล (first-principles calculations) (Brandt, Bernholc, and Binder 2000) เป็นทางเลือกหนึ่งที่สามารถใช้ในการศึกษาสมบัติของวัสดุได้ ที่อาศัยพื้นฐานการคำนวณของทฤษฎีกลศาสตร์ควอนตัม (Quantum mechanics theory) โดยไม่จำเป็นต้องใช้ข้อมูลจากการทดลอง เพียงเริ่มต้นจากการพิจารณาจำนวนอิเล็กตรอนและโปรตรอนที่สัมพันธ์กับธาตุที่เป็นองค์ประกอบของวัสดุในการคำนวณ แต่อย่างไรก็ตามในวัสดุจริงนั้นอิเล็กตรอนและโปรตรอนมีจำนวนมหาศาล ( $\sim 10^{24}$  อนุภาค) รวมไปถึงอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอน และอิเล็กตรอนกับนิวเคลียสมีความซับซ้อนเป็นอย่างมากซึ่งทำให้เราไม่สามารถแก้สมการชโรดิงเจอร์ (Schrödinger equation) โดยตรงได้ เพื่อลดความลดยความซับซ้อนนี้ ทำให้จำเป็นต้องมีการประมาณค่าบางอย่างเพื่อลดความซับซ้อนของอันตรกิริยาระหว่างหลายอนุภาคให้อยู่ในรูปแบบอย่างง่ายที่อยู่ในรูปของ อันตรกิริยาการแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ (exchange-correlation) ในเทอมของพลังงานศักย์ โดยทฤษฎีที่ใช้ในการประมาณเช่นนี้อยู่ในพื้นฐานของทฤษฎีที่เรียกว่า ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น (density functional theory หรือ DFT) จากการประมาณเทอมของอันตรกิริยาการแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ของอิเล็กตรอนผนวกเข้ากับทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น ทำให้เราสามารถลดสมการของระบบหลายอนุภาค (many-body problem) ให้อยู่ในรูปแบบที่เราสามารถคำนวณและหาผลเฉลยของสมการได้ ซึ่งจากผลเฉลยของสมการทำให้เราได้ฟังก์ชันคลื่นของสถานะพื้นของระบบ (ground state wave function) และสมพลังงานรวมของระบบ (total energy of system) รวมไปถึงโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ ที่สามารถนำไปวิเคราะห์สมบัติต่างของวัสดุและนำไปเปรียบเทียบกับผลการทดลองได้

อย่างไรก็ดีแม้ว่าเราสามารถลดความซับซ้อนของระบบในการคำนวณได้ แต่ก็ยังมีความซับซ้อนอยู่ในระดับที่ไม่สามารถคำนวณด้วยมือได้ การคำนวณด้วยคอมพิวเตอร์จึงกลายเป็นเครื่องมือสำคัญในการช่วยคำนวณค่าต่างในการศึกษาวัสดุ ในอดีตทรัพยากรคอมพิวเตอร์ยังมีค่อนข้างจำกัดส่งผลให้การศึกษาและคำนวณวัสดุที่เป็นผลึกสมบูรณ์ ทำได้เพียงในระบบที่มีเพียงไม่กี่อะตอมในยูนิตเซลล์ แต่ปัจจุบันคอมพิวเตอร์และชุดคำสั่งมีการพัฒนาขึ้นอย่างมากทำให้สามารถทำการคำนวณในระบบที่ใหญ่ขึ้นได้ และทำการจำลองระบบของวัสดุที่มีความบกพร่อง (defect) หรือมีสารเจือ (impurity) ได้ จากจุดนี้เปิดโอกาสให้เราสามารถคำนวณและจำลอง



ภาพที่ 3 แสดงการเปรียบเทียบผลที่ได้จากการการคำนวณแบบเฟิร์สพริ้นซิเพิล ที่สามารถนำไปใช้อธิบายผลจากการวัดจากเทคนิคต่าง ๆ จากการทดลองได้

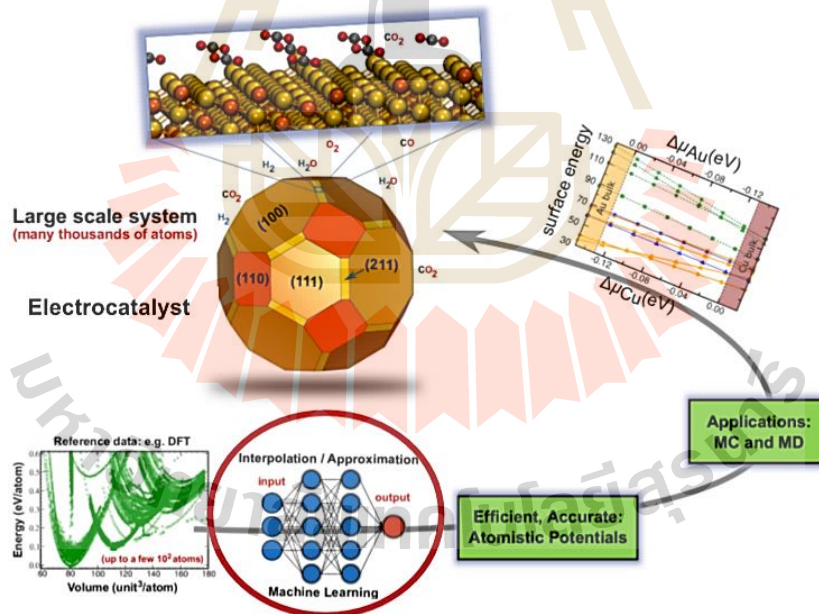
วัสดุที่มีความบกพร่องได้ใกล้เคียงกับวัสดุจริงมากขึ้นได้ซึ่งเป็นสิ่งสำคัญในการพัฒนาวัสดุสำหรับอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ในยุคใหม่เป็นอย่างมาก เนื่องจากปัจจุบันในการทดลองเราสามารถเปลี่ยนสมบัติหรือเพิ่มประสิทธิภาพบางประการของวัสดุและสารกึ่งตัวนำพื้นฐานด้วยการเจืออะตอมหรือทำให้เกิดความบกพร่องได้ เช่น การทำให้เกิดสารกึ่งตัวนำชนิดพี (p-type) หรือชนิดเอ็น (n-type) ที่ใช้ในชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์ หลอดแอลอีดี (LED) และโซลาร์เซลล์ (solar cell) และประสบความสำเร็จอย่างมากในการใช้ศึกษาความบกพร่องใน Si, Ge, GaAs, CdSe, GaN, AlN, InN, และ ZnO ซึ่งสารกลุ่มนี้ได้ถูกศึกษาอย่างลึกซึ้งและพัฒนาเป็นอย่างดีในปัจจุบัน (Mattila and Nieminen 1996; Stampfl and Van de Walle 1999; Northrup and Zhang 1993; T-Thienprasert et al. 2012; Van de Walle and Neugebauer 2004; Janotti and Van de Walle 2007) ยิ่งกว่านั้นเรายังสามารถใช้กระบวนการศึกษานี้ร่วมกับกระบวนการทางทฤษฎีอื่นๆ เพื่อขยายขอบเขตการศึกษาของระบบสารที่มีขนาดใหญ่ และมีกลไกที่ซับซ้อนเช่นในโปรตีนหรือวัสดุโลหะผสมต่างๆ โดยการคำนวณด้วยเทคนิค Molecular dynamics (Patodia 2014), Quantum molecular dynamics (Kresse and Hafner 1993), classical force fields (Hollingsworth and Dror 2018) และ semi-empirical method (Blyholder, Head, and Ruetter 1982; North, Phillips, and Mathews 1968) แต่อย่างไรก็ตามความแม่นยำของผลการคำนวณจะขึ้นอยู่กับกระบวนการ (Method) หรือทฤษฎีที่ใช้ที่ใช้อย่างไรก็ตาม

ในภาพที่ 4

Method	Atoms	Simulation Time
CI, CC, MP2, MP4, ...	10 - 100	0
Density Functional Theory	100 - 1000	100 ps
Semiempirical Methods Tight Binding	1000 - 10 000	1 ns
„Reactive Potentials“ EAM, Tersoff, ...	1000 - 100 000	10 ns
Classical Force Fields (LJ, harmonic, Coulomb)	1 000 000	1 ms

ภาพที่ 4 แสดงระดับความสามารถของแต่ละกระบวนการในการคำนวณในเชิงของประสิทธิภาพและความแม่นยำในการคำนวณ

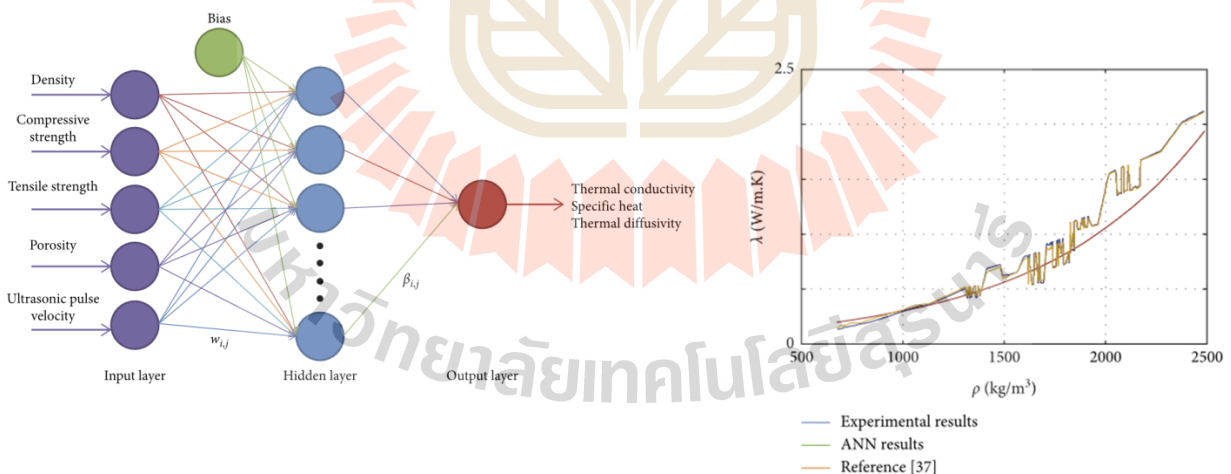
จากภาพที่ 4 จะเห็นได้ว่าการคำนวณด้วย กระจบวนการ Classical force fields และ Reactive potentials ประสิทธิภาพค่อนข้างดีและสามารถคำนวณในระบบหลายอะตอมขนาดใหญ่ได้เข้าใจวัสดุจริง แต่มีความแม่นยำต่ำเนื่องมาจากการประมาณอันตรกิริยาของระบบยังคิดในแบบดั้งเดิม (classical theory) ด้วยประสิทธิภาพของอัลกอริทึมทางคอมพิวเตอร์ในปัจจุบัน ทำให้เราสามารถทำการคำนวณด้วยกระจบวนการ classical force fields/ Reactive potentials แต่สามารถให้ความแม่นยำอยู่ในระดับควอนตัมของ กระจบวนการ DFT ได้โดยการใช้กระจบวนการ machine learning และ artificial neuron network เข้ามาช่วยในการคำนวณได้ โดยสามารถใช้กระจบวนการ artificial neuron network เรียนรู้และสร้าง force fields และ potentials จากการคำนวณระดับควอนตัมของกระจบวนการ DFT (Artrith and Urban 2016; Artrith, Urban, and Ceder 2017) จากนั้นคำนวณด้วยฟังก์ชัน force fields หรือ potentials ที่ได้จากการเรียนรู้จากอันตรกิริยาระดับควอนตัมของ DFT นั่นคือเราสามารถทำการศึกษาในระบบอะตอมที่มีจำนวนมาก (มากกว่า 1000 อะตอม) แต่มีความแม่นยำในระดับควอนตัมหรือ DFT ได้ ซึ่งการใช้เทคนิคนี้ทำให้เราศึกษา กระจบวนการที่จำเป็นในการจำลองขนาดใหญ่เช่น solid-liquid interfaces ที่ใช้ในการศึกษาปฏิกิริยาระหว่างของขั้วไฟฟ้ากับสารอิเล็กโทรไลต์ (electrolyte) ของแบตเตอรี่ได้ ระบบที่มีการก่อตัวและเกิดปฏิกิริยาบนผิวของวัสดุได้ และการเปลี่ยนเฟส (phase) ของโครงสร้างของแข็งอสัณฐานได้ (amorphous) (Artrith, Hiller, and Behler 2013; Jose, Artrith, and Behler 2012)



ภาพที่ 5 แผนภาพแสดงแนวทางการประยุกต์ใช้ artificial neuron network ในการช่วยคำนวณเพื่อรวม กระจบวนการ molecular dynamic กับ DFT ในการจำลองระบบขนาดใหญ่เพื่อความใกล้เคียงกับสภาวะ ทดลองจริง (Artrith and Kolpak 2014)

นอกจากนี้กระบวนการ artificial neuron network ยังสามารถนำมาประยุกต์ใช้ในการหาเงื่อนไขในการทดลองที่มีตัวแปรในการทดลองที่หลากหลาย โดยเราสามารถใช้อาตificial neuron network สร้างและศึกษาความสัมพันธ์ของตัวแปรต่างๆ ในการทดลองด้วยการใช้ผลการทดลองตัวอย่างเพียงไม่กี่เงื่อนไข ซึ่งจากความสัมพันธ์ที่ได้ทำให้เราสามารถหาเงื่อนไขที่ดีที่สุดที่ให้ผลการทดลองหรือสมบัติของวัสดุที่เราต้องการได้อย่างมีประสิทธิภาพ ตัวอย่างเช่น การศึกษาสมบัติการนำความร้อนในวัสดุ (ภาพที่ 6) (Ahmadloo and Azizi 2016; Fidan et al. 2019) โดยสามารถหาความสัมพันธ์ของค่าการนำความร้อนที่ขึ้นกับปัจจัยต่างๆ ของวัสดุนั้นๆ ในการทดลองได้เช่น ค่าความเป็นรูพรุน (porosity) ค่าความแข็งของวัสดุ (strength) และความหนาแน่น ซึ่งสามารถคาดการณ์ผลการทดลองได้อย่างมีประสิทธิภาพ จากจุดนี้จะเป็นส่วนช่วยอย่างมากสำหรับการวิเคราะห์การทดลองที่ซับซ้อน และต้องการหาเงื่อนไขในการเตรียมวัสดุอย่างรวดเร็วและมีประสิทธิภาพ นั่นคือเราสามารถสร้างความสัมพันธ์ทางฟิสิกส์จากตัวแปรใดๆ ในการทดลองซึ่งมีมากกว่าสมการทฤษฎีที่เรามีในปัจจุบันได้

จากแนวคิด กระบวนการ และทฤษฎีที่ได้กล่าวมานี้ คาดว่าจะทำให้เราสามารถศึกษาสารควบแน่น ได้อย่างครอบคลุมและมีเทคนิคการวิเคราะห์วัสดุอย่างมีประสิทธิภาพ พร้อมทั้งมีช่องทางในการพัฒนาเทคนิค และเรียนรู้จากการคำนวณต่างๆ อีกมากมาย และมีส่วนช่วยในการวิจัยและพัฒนากระบวนการทดลองของสารควบแน่นให้มีประสิทธิภาพมากขึ้น นอกจากนั้นเรายังสามารถใช้ทฤษฎีนี้ในการสร้างแบบจำลองและคำนวณเพื่อทำนายสมบัติวัสดุเพื่อลดต้นทุนในการทดลอง และสามารถทำนายหาวัสดุใหม่ๆ เงื่อนไขในการเตรียมวัสดุที่ให้สมบัติของวัสดุที่เราต้องการได้ รวมไปถึงมีผลงานที่มีมาตรฐานในระดับขั้นแนวหน้าหรือระดับนานาชาติได้ โดยมีวัสดุหรือสารควบแน่นสำหรับวัสดุใหม่ที่มีศักยภาพสูงที่เรามุ่งเน้นในการศึกษาได้แก่



ภาพที่ 6 ตัวอย่างแผนผังการสร้าง artificial neuron network (ANN) สำหรับการคาดการณ์สมบัติการนำความร้อนของวัสดุ (ซ้าย) และผลการคาดการณ์เทียบกับการทดลอง (ขวา)

## 1) การศึกษาสารกลุ่ม Graphene และ Carbon-based materials

เมื่อเร็วๆ นี้วัสดุที่มีชั้นของอะตอมคาร์บอนเพียงชั้นเดียวคล้ายกราฟีนแต่มีรูพรุนหรือที่เรียกว่า porous graphene ได้ถูกสังเคราะห์ขึ้นมาและถูกศึกษาอย่างกว้างขวางเนื่องจาก ขนาด รูปร่างและความหนาแน่นของรูพรุนรวมถึงคุณสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์สามารถถูกปรับเปลี่ยนได้ (Bieri et al. 2009) การศึกษาเชิงทฤษฎีคำนวณ DFT รายงานว่ากราฟีนที่มีรูพรุนมีศักยภาพในการนำไปใช้เป็น ตัวกรองแก๊สในระดับโมเลกุลได้ (Tang, Zhou, and Chen 2013; Jungthawan, Reunchan, and Limpijumnong 2013) เป็นสารกึ่งตัวนำแบบ direct gap (Du, Zhu, and Smith 2010) และ เป็นตัวกักเก็บ ไฮโดรเจนในรูปของ  $H_2$  ได้เมื่อถูกเคลือบด้วยอะตอมของโลหะ (Reunchan and Jhi 2011) ในแง่ที่ กราฟีนที่มีรูพรุนประพฤติ ตัวเป็นสารกึ่งตัวนำแบบ direct gap โดยมีความกว้างแถบพลังงาน (energy band-gap) ประมาณ 3.2 eV ทำให้มีคำถามว่าเราสามารถนำมาใช้เป็นสารกึ่งตัวนำแถบพลังงานกว้างได้หรือไม่ ดังเช่น GaN และ  $In_2O_3$  (Ellmer 2012; Morkoç et al. 1994) ซึ่งนำไปใช้ในอุปกรณ์เชิงแสง-ไฟฟ้าอย่างแพร่หลาย ทั้งนี้จำเป็นต้องทำให้พาหะตัวนำอิสระไม่ว่าจะเป็นอิเล็กตรอนหรือโฮลมีจำนวนมากพอเพื่อจะทำให้กราฟีนที่มีรูพรุนกลายเป็น n-type หรือ p-type ได้ ทั้งนี้อาจทำได้โดย (1) การเจือโดยให้อะตอมของสารเจือไปแทนที่คาร์บอน (2) การปรับเปลี่ยน functional group ให้เป็นโมเลกุลอื่น (3) การเคลือบด้วยอะตอมของสารเจือ (3) การเพิ่ม จำนวนชั้นของกราฟีน และผลของการเลื่อนหรือหมุนแผ่นกราฟีน นอกจากนี้การปรับเปลี่ยนโครงสร้าง ทางอิเล็กทรอนิกส์ของกราฟีนที่มีรูพรุนนี้ยังเปิดโอกาสในการปรับปรุงประสิทธิภาพของการนำไปใช้ใน แ่งการกักเก็บไฮโดรเจนโดยอาจให้อะตอมของโลหะยึดเหนี่ยวได้ดีขึ้น (Beheshti, Nojeh, and Servati 2011; Tozzini and Pellegrini 2012) และส่งผลให้ดึงดูด ไฮโดรเจนได้จำนวนมากขึ้นต่อหนึ่งหน่วยมวล การศึกษาแบบเฟสพริซิเพิลเป็นวิธีการหนึ่งใน การศึกษาปัญหาเหล่านี้ได้ถึงความเข้าใจในระดับอะตอมและมีประสิทธิภาพมากดังที่เห็นได้จาก รายงานวิจัยคุณภาพสูงในข้างต้น

## 2) การศึกษาสารกลุ่ม Transition-metal dichalcogenides

การศึกษาโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ของสารในกลุ่ม Transition-metal dichalcogenides (TMD) โดยศึกษาการปรับเปลี่ยนและควบคุมโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ของสาร  $WSe_2$ ,  $HfSe_2$ ,  $MoS_2$  และสารที่มีโครงสร้างลักษณะเดียวกัน ซึ่งเป็นสารที่มีโครงสร้างเป็นชั้น ๆ โดยแต่ละชั้นของสารจะยึดกัน ด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์ สารกลุ่มนี้มีความน่าสนใจในเชิงอิเล็กทรอนิกส์ โดยเฉพาะทำการระเหยอะตอม ของโลหะกลุ่มที่ 1 เช่น โพแทสเซียม หรือ โซเดียม พบว่าอะตอมของโลหะมีแนวโน้มในการแทรกตัวเข้าไปอยู่ระหว่าง โครงสร้างที่เป็นชั้นของโครงสร้างทำให้โครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ของวัสดุเปลี่ยนจากวัสดุเชิงปริมาตร เป็นวัสดุสองมิติ (Eknapakul et al. 2014; 2016; 2018) โดยกระบวนการแยกชั้นนี้ยังก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของช่องว่างแถบพลังงาน จาก indirect bandgap เป็น direct bandgap ซึ่งสามารถประยุกต์ใช้ได้หลายด้าน เช่น อุปกรณ์เซนเซอร์ อุปกรณ์เชิงอิเล็กทรอนิกส์ โดยเป้าหมายการวิจัยต้องการหาแนวโน้มและสาเหตุของการเปลี่ยนแปลง รวมทั้งสมบัติอื่นๆ ที่เกิดขึ้นเช่น สมบัติเชิงแสงและเทอร์โมอิเล็กทริกซ์ (thermoelectric) (Singh and Ahuja 2019) โครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ของวัสดุที่เกิดขึ้นในสารกลุ่มนี้เนื่องจากชนิดของโลหะที่แทรกเข้าไปอยู่ระหว่าง ชั้นของโครงสร้าง

### 3) การศึกษาวัสดุที่ใช้เป็นอิเล็กโทรดสำหรับแบตเตอรี่ยุคใหม่

ตลอดช่วงหลายปีที่ผ่านมา การพัฒนาเทคโนโลยีการกักเก็บพลังงานแบบแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออนได้รับความสนใจ และเป็นหัวใจสำคัญของการลดข้อจำกัดของรถยนต์พลังงานไฟฟ้า เช่น ระยะทางต่อรอบการประจุไฟฟ้า เวลาการประจุไฟฟ้า ราคา อายุการใช้งาน และความปลอดภัย (Thackeray, Wolverton, and Isaacs 2012; Xu et al. 2012) นอกเหนือจากแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออน แบตเตอรี่ลิเทียมชนิดอื่นซึ่งมีความหนาแน่นพลังงานสูงกว่า ได้แก่ Li-S (Xue et al. 2019; Shaibani et al. 2020) Li-air (O. L. Li and Ishizaki 2018) และ all-solid-state Li ion battery (Notohara et al. 2018) กำลังได้รับความสนใจในการวิจัยและพัฒนาเพื่อให้อาจใช้ในการค้าเช่นกัน แต่ทั้งสามเทคโนโลยีนี้ใช้ปริมาณ Li มากกว่า Li-ion batteries เมื่อเทียบแบตเตอรี่ที่มีกำลังการจ่ายไฟเท่ากัน อย่างไรก็ตาม ความท้าทายที่สำคัญคือการหาแหล่งแร่ Li เพื่อรองรับการขยายตัวของการใช้แบตเตอรี่ลิเทียมในอุตสาหกรรมขนาดใหญ่อย่างรถยนต์ไฟฟ้า (Olivetti et al. 2017) แนวคิดทางเลือกหนึ่งคือการทดแทน Li ด้วยโลหะชนิดอื่นที่สามารถหาได้ง่าย เช่น Na Mg Ca และ Al (Johansson, Rozier, and Rosa Palacín 2018; Ponrouch et al. 2019) ซึ่งโลหะในกลุ่มนี้มีโอกาสที่จะเกิด dendrite (internal short circuit) ได้น้อยและสามารถป้องกันด้วยการทำ electroplating จึงทำให้สามารถใช้ ขั้วโลหะ เป็น negative electrode ได้เลย (Davidson et al. 2019) ตรงข้ามกับ Li ที่โดยมากจะใช้ Li intercalated ใน graphite ซึ่งเป็นการลดขั้นตอนการ intercalate ของ ion และช่วยเพิ่มความหนาแน่นพลังงานของ negative electrode ยกตัวอย่างเช่น Mg โลหะ มีความหนาแน่นพลังงานเชิงมวล 2205 mA h g<sup>-1</sup> ซึ่งมากกว่า LiC<sub>6</sub> ที่มีความหนาแน่นพลังงานเชิงมวลเพียง 372 mA h g<sup>-1</sup> (Gautam et al. 2015) แต่ปัญหาหลักสำคัญอยู่ที่การเลือกหา positive electrode ที่เหมาะสมกับแต่ละชนิดไอออนของโลหะที่มีขนาดหรือประจุแตกต่างจากไอออนของ Li (Ponrouch et al. 2019) คำว่าเหมาะสมในที่นี้ หมายถึง 1) โครงสร้างของ electrode มีช่องว่างและสามารถบรรจุ cation ได้จำนวนมาก ส่งผลทำให้มีความหนาแน่นพลังงานที่สูง 2) cation สามารถเคลื่อนที่ในโครงสร้างได้รวดเร็วซึ่งส่งผลต่อกำลังการจ่ายและประจุไฟฟ้าของแบตเตอรี่ และ 3) โครงสร้าง electrode ต้องยังคงเสถียรพอที่จะเกิดกระบวนการเคลื่อนที่เข้าและออกของ cation ได้อย่างผันกลับได้

Vanadium pentoxide (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) มีลักษณะโครงสร้างเป็นชั้นคล้ายวัสดุ 2D โดยแต่ละชั้นยึดโยงกันด้วยแรงระหว่างโมเลกุลอย่างอ่อนชนิด van der Waals ส่งผลให้ระยะห่างระหว่างชั้นมากพอที่จะให้ cation ขนาดเล็ก เช่น Li เข้าไปแทรกอยู่ภายในได้ และอีกทั้ง V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> เป็นวัสดุที่มีราคาถูก สังเคราะห์ได้ง่าย และมีความหนาแน่นพลังงานในเชิงทฤษฎีสูง (X. Liu et al. 2018) จึงทำให้ V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ได้รับความสนใจ ที่จะนำมาใช้เป็น positive electrode ของ Li ion batteries (Baddour-Hadjean et al. 2008) แต่ปัญหาในวัสดุนี้คือความสามารถในการเคลื่อนที่ของ electron และ cation ในโครงสร้างที่ต่ำ นำไปสู่สมบัติเชิงไฟฟ้าเคมีที่ไม่ดีของแบตเตอรี่ [13] ซึ่งปัญหาเหล่านี้ถูกทำให้ลดลงไปได้โดยใช้เทคนิคในการสังเคราะห์ เช่น การลดขนาดอนุภาคของวัสดุให้อยู่ในระดับนาโน การเพิ่มการนำไฟฟ้าด้วยการเคลือบด้วยคาร์บอน และการเจือ (doping) (X. Liu et al. 2018; Yao et al. 2018) ไม่เพียงเฉพาะ Li<sup>+</sup> เท่านั้น ในการทดลองสามารถยืนยันได้ว่าไอออนของโลหะ เช่น Na<sup>+</sup> (Safrany Renard et al. 2017) Mg<sup>2+</sup> (Andrews et al. 2018; Sa et al. 2016) Ca<sup>2+</sup> (Murata et al. 2019) Zn<sup>2+</sup> (Zhang et al. 2018; F. Liu et al. 2019, 3) Al<sup>3+</sup> (Gu et al. 2017) สามารถ

แทรกเข้าไปอยู่ภายในโครงสร้างของ  $V_2O_5$  ได้และเป็นกระบวนการที่สามารถเกิดย้อนกลับได้ กล่าวคือ  $V_2O_5$  สามารถทำหน้าที่เป็น positive electrode ของ metal ion batteries ได้ อย่างไรก็ตามกลไกของการเคลื่อนที่ของ cation ในโครงสร้างหลักพร้อมกับการเกิดการเปลี่ยนเฟสของ  $V_2O_5$  ยังคงเป็นสิ่งที่อธิบายได้ยาก รวมถึงในการทดลองที่ใช้ไอเล็กโทรไลต์ชนิด aqueous พบว่าการ intercalation ของ cation เกาะกับโมเลกุลของน้ำ อยู่ในรูปของ hydrated form ดังเช่น ใน  $Ca^{2+}$  (Murata et al. 2019)  $Zn^{2+}$  (Zhang et al. 2018; F. Liu et al. 2019) ซึ่งเป็นกลไกที่แตกต่างจากการ intercalate ของ  $Li^+$  การศึกษาแบบเฟิร์สพริ้นซิเพิลโดยใช้ทฤษฎี DFT เป็นเครื่องมือหนึ่งเพื่อศึกษากลไกของ intercalation และ diffusion ใน multivalent cation เช่น  $Mg^{2+}$   $Ca^{2+}$   $Zn^{2+}$  ในระดับอะตอมและอิเล็กตรอน เพื่อนำไปสู่ความเข้าใจที่มากยิ่งขึ้น

#### 4) การศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยารววิวิธพันธุ์ สำหรับปฏิกิริยาการแปลงชีวมวลเป็นสารมูลค่าสูง

ประเทศไทยเป็นประเทศเกษตรกรรมที่มีชีวมวล (Biomass) จำนวนมากโดยเฉพาะอย่างยิ่งวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร เช่น ฟางข้าว แกลบ กากอ้อย กากใยมะพร้าว และทะลายปาล์ม ดังนั้นจึงมีงานวิจัยที่พยายามเปลี่ยนทรัพยากรชีวมวลที่มีราคาถูกและมีปริมาณมากให้เป็น พลังงานชีวภาพ หรือพลังงานชีวมวล รวมไปถึงผลิตภัณฑ์ที่มีมูลค่าเพิ่ม (ศักยภาพชีวมวลในประเทศไทย, 2020) เช่น ไฮดรอกซีเมทิลเฟออร์ฟูรัล (HMF) กรดฟูแรนไดคาร์บอกซิลิก (FDCA) กรดพิวโรอิก ไสโคลเพนทาโนน (CPO) ไดเมทิลฟูมาเรท (DMF) และอื่น ๆ (Kucherov et al. 2018)

ตัวเร่งปฏิกิริยาถือได้ว่ามีบทบาทที่สำคัญเป็นอย่างมากในการเปลี่ยนชีวมวลให้กลายเป็นเชื้อเพลิงและสารเคมีชนิดต่าง ๆ โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพจะต้องสามารถช่วยทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้น ทำให้ได้สารผลิตภัณฑ์สูง สามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้ ซึ่งจะสามารถช่วยลดต้นทุนในกระบวนการผลิตในเทคโนโลยีเคมีชีวภาพได้ (Wang et al. 2019) หลายทศวรรษที่ผ่านมาได้มีการศึกษาระบบตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous catalyst) และตัวเร่งปฏิกิริยารววิวิธพันธุ์ (Heterogeneous catalysis) ซึ่งพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ให้ผลตอบแทนสูงสำหรับกระบวนการทางชีวมวล อย่างไรก็ตามระบบตัวเร่งปฏิกิริยารววิวิธพันธุ์นั้นใช้ได้ดีกว่าระบบตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ เนื่องจากสามารถแยกสารผลิตภัณฑ์ และตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ได้สารผลิตภัณฑ์ที่บริสุทธิ์ได้ง่าย ตัวเร่งปฏิกิริยารววิวิธพันธุ์ชนิดต่าง ๆ เช่น โลหะ โลหะผสม หรือ อัลลอยโลหะ ออกไซด์ของโลหะ ได้รับการศึกษาสำหรับปฏิกิริยาในการแปลง ไฮดรอกซีเมทิลเฟออร์ฟูรัล (HMF) ซึ่งเป็นสารที่ได้จากกระบวนการชีวมวล เป็นสารมูลค่าสูง (Davis, Ide, and Davis 2013; Kong et al. 2018; H. Li et al. 2016) ตัวอย่างเช่นออกไซด์ที่ใช้วาเนเดียม (เช่น  $V_2O_5$   $VOHPO_4$  และ  $(VO)_2P_2O_7$ ) ถูกนำมาใช้ในปฏิกิริยาออกซิเดชันของ HMF เป็น มาเลอิกแอนไฮไดรด์ (MA) (X. Li and Zhang 2016) นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่ม ออกไซด์ของโลหะ เช่น  $MnO_2$   $CuO$   $Co_3O_4$   $Ni-MnO_x$   $Co-MnO_x$  และ  $Fe-MnO_x$  ถูกนำมาศึกษาในปฏิกิริยาออกซิเดชันของ HMF เป็น กรดฟูแรนไดคาร์บอกซิลิก (FDCA) (Hayashi et al. 2017; Ren et al. 2018; Yu et al. 2018) ซึ่งเป็นสารตั้งต้นในการผลิตโพลีเอทิลีนฟูแรนโนเอท (PEF) ในอุตสาหกรรมพลาสติก เนื่องจากตัวเร่งในกลุ่มนี้มีความเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ราคาถูก สามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้

ดังนั้นเพื่อพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีประสิทธิภาพสูง สำหรับปฏิกิริยาการแปลงชีวมวล ในปัจจุบันจะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยารววิวิธพันธุ์ (Heterogeneous catalysis) โดยเฉพาะออกไซด์ของโลหะได้รับความสนใจเป็น

อย่างมากในการศึกษา ทั้งในด้านการทดลองและการศึกษาทางเคมีคำนวณ เพื่อให้เข้าใจข้อมูลเชิงลึกในหลาย ๆ ส่วนซึ่งเป็นเรื่องที่สำคัญสำหรับการออกแบบและพัฒนาระบบตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงในการใช้งานจริงในสเกลที่ใหญ่ขึ้น ซึ่งเป็นหนึ่งในความท้าทายในอุตสาหกรรมเชื้อเพลิงชีวภาพและเคมีชีวภาพ







ทั้งนี้หัวใจหลักสำคัญในการคำนวณของโครงการวิจัยนี้จะตั้งอยู่บนพื้นฐานของทฤษฎีฟังก์ชันนัลของความหนาแน่นเพื่อศึกษาคุณสมบัติเชิงควอนตัมของระบบ และมีการพัฒนาโปรแกรมหรือการเขียนสคริปต์ภาษาไพธอน (Python) เพื่อพัฒนาเครื่องมือขึ้นเองในกลุ่มวิจัย และแบ่งปันให้กับกลุ่มวิจัยในเครือข่าย โดยการคำนวณจะเกี่ยวข้องกับทฤษฎีต่าง ๆ ดังนี้

- Density-functional theory
- projector-augmented-wave method
- molecular dynamics
- GW approximation

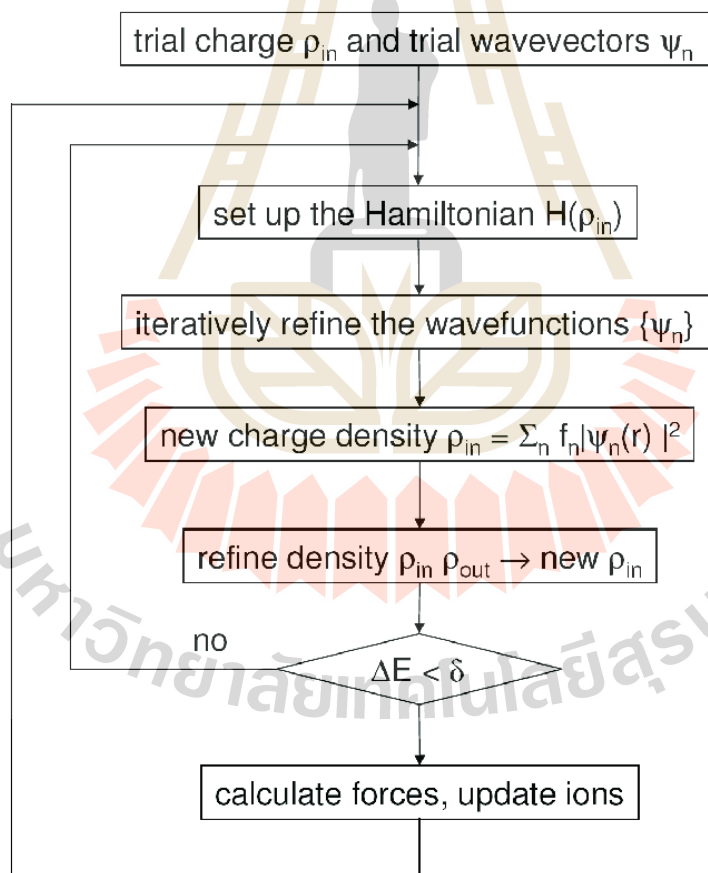
จากนั้นจะเป็นกระบวนการทำ minimization เพื่อคำนวณสถานะอิเล็กทรอนิกส์ที่เป็นสถานะพื้นของระบบ (Electronic minimization) โดยใช้อัลกอริธึม Davidson, RMM-DIIS, Conjugate-gradient, preconditioning, density mixing, เป็นต้น

ผลลัพธ์ของการคำนวณจะให้คุณสมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์ที่เป็นสถานะพื้นของระบบ เช่น Band structure, density of states, โครงสร้างผลึก เป็นต้น ซึ่งในการคำนวณสามารถศึกษาคุณสมบัติที่ได้นี้ ร่วมกับการปรับเปลี่ยนฟังก์ชันนัล Exchange-correlation functionals ในแบบต่าง ๆ อาทิ LDA, GGA, meta-GGA, DFT+U, hybrid functionals, van der Waals functionals ที่จะให้ข้อมูลเชิงลึกของสถานะอิเล็กทรอนิกส์ในระบบ อันเป็นพื้นฐานสำคัญในการปรับเปลี่ยนคุณสมบัติของวัสดุ หรือระบบที่ศึกษาเพื่อพัฒนาไปสู่การประยุกต์ใช้วัสดุนั้น ๆ ในเชิงพาณิชย์ หรือแก้โจทย์ปัญหาของภาคการผลิตในอุตสาหกรรมสารกึ่งตัวนำที่มีอิทธิพลอย่างสูงในการพัฒนาเศรษฐกิจของประเทศและประเทศต่าง ๆ

นอกจากการศึกษาคุณสมบัติของวัสดุจากเทคนิคการคำนวณที่ใช้แล้ว กลุ่มวิจัยยังได้ปลูกฝังและพัฒนารัพยากรบุคคลที่เป็นกำลังสำคัญในการศึกษาวัสดุศาสตร์เชิงคำนวณ ที่นอกจากจะใช้เครื่องมือเป็นแล้ว ยังมีความรู้ความเข้าใจในทฤษฎีอย่างถ่องแท้และลึกซึ้งอีกด้วย โดยการคำนวณจะมีการคำนึงถึงโครงสร้างและสมมาตรของระบบซึ่งเป็นคณิตศาสตร์ขั้นสูงที่เป็นตัวกำหนดสถานะอิเล็กทรอนิกส์ของสรรพสิ่งต่าง ๆ โดยหัวข้อที่ได้มีการสอนและฝึกฝนในกลุ่มวิจัย มีดังนี้

- Symmetry and structure โดยพิจารณา Crystal symmetry, reciprocal space, surfaces, pair-correlation function for liquids, etc.
- Ionic minimization เพื่อใช้ศึกษาโครงสร้างของวัสดุ Structure optimization, ionic-minimization methods, forces, etc.
- Molecular dynamics เพื่อศึกษาพลศาสตร์เชิงกลของอะตอม Barostats, thermostats, ensembles, etc.
- คุณสมบัติเชิงกลศาสตร์สถิติ (Ensemble properties) เพื่อศึกษา Monitoring geometric parameters, pair-correlation function, etc.
- การทำกลุ่มตัวอย่าง Advanced molecular-dynamics sampling

- การสร้างสนามของแรงโดยใช้กระบวนการเรียนรู้ของเครื่อง (Machine-learned force fields) เพื่อสร้างข้อมูลเพื่อใช้ฝึกเครื่องและนำไปสู่การประยุกต์ (Training and application of force fields)
- การศึกษาโฟนอน (Phonons) ได้แก่ Lattice vibrations, electron-phonon interactions.
- Response theory เพื่อเทียบผลการคำนวณกับผลที่ได้จากวัดด้วยเทคนิคต่าง ๆ ได้แก่ Static and frequency- dependent dielectric properties, Berry phases, spectroscopy (UV, VIS, X-ray), phonons, etc.
- Many-body perturbation theory
- Localized basis and projection
- การศึกษาประสิทธิภาพในการคำนวณแบบขนาน Performance Parallelization, memory management, profiling, etc.



ภาพแสดง แผนผังการคำนวณ

(ที่มา [https://www.vasp.at/wiki/index.php/The\\_VASP\\_Manual](https://www.vasp.at/wiki/index.php/The_VASP_Manual))

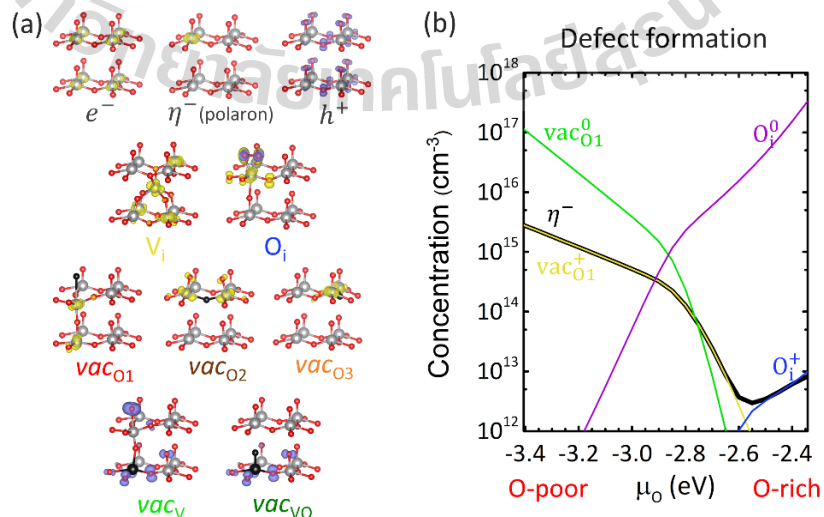
## บทที่ 4

### ผลการวิจัย

ในโครงการย่อยที่ 2 ผลงานวิจัยดังต่อไปนี้

#### 4.1 การศึกษาสมบัติอิเล็กทรอนิกส์และเทอร์โมไดนามิกส์ของความบกพร่องในลักษณะจุดในโครงสร้างวาเนเดียมเพนทอกไซด์โดยใช้หลักการคำนวณจากจุดเริ่มต้น (Electronic and thermodynamic properties of native point defects in $V_2O_5$ : a first-principles study)

การเกิดความบกพร่องในโครงสร้างผลึกของวัสดุนั้นอาจส่งผลอย่างมากต่อสมบัติต่าง ๆ ของวัสดุที่เกี่ยวข้องกับอิเล็กทรอนิกส์ เช่น การดูดกลืนแสง การนำไฟฟ้า และอื่น ๆ อย่างไรก็ตามสำหรับการศึกษาความบกพร่องในผลึกวาเนเดียมเพนทอกไซด์ ( $V_2O_5$ ) นั้นโดยมากจะกล่าวถึงแค่ชนิดจุดว่างของออกซิเจน (oxygen vacancy) เท่านั้น ดังนั้นในงานนี้ได้ใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น (density functional theory) เพื่อศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์และเชิงพลังงานของการเกิดความบกพร่องในลักษณะจุด (intrinsic point defect) ที่สามารถเกิดขึ้นได้ในโครงสร้างผลึกวาเนเดียมเพนทอกไซด์ ( $V_2O_5$ ) โดยได้พิจารณาความบกพร่องในลักษณะจุดประเภทต่าง ๆ ได้แก่ 1) อิเล็กทรอนิกส์ (electronic defects) ของทั้งอิเล็กตรอนอิสระ อิเล็กตรอนโพลาרון โฮลอิสระ 2) การแทรกในที่ว่าง (interstitial defects) ของวาเนเดียมหรือออกซิเจน และ 3) จุดว่าง (vacancy defects) ของออกซิเจน วาเนเดียม หรือวาเนดิล ดังแสดงในแบบจำลองโครงสร้างผลึกในรูปที่ 4.1(a) โดยโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์และพลังงานของการเกิดแต่ละความบกพร่องได้ถูกคำนวณและเปรียบเทียบในสภาวะการสังเคราะห์ที่แตกต่างกัน จากผลการคำนวณโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์พบว่า จุดว่างของหมู่วาเนดิลนั้นทำให้เกิดสถานะพลังงานว่างที่ใกล้กับขอบของแถบพลังงานวาเลนซ์ (valence band) ส่งผลให้เกิดโฮลกับระบบได้และจะทำให้เกิดการนำไฟฟ้า อย่างไรก็ตามความบกพร่องดังกล่าวไม่เสถียรมากพอเมื่อเทียบกับการเกิดจุดว่างของออกซิเจนหรือการแทนที่ของออกซิเจนในช่องว่าง ซึ่งตรงกันข้ามความบกพร่องดังกล่าวอาจจะให้อิเล็กตรอนกับระบบแต่ระดับสถานะพลังงานอยู่ต่ำกว่าแถบพลังงานการนำ (conduction band) มาก

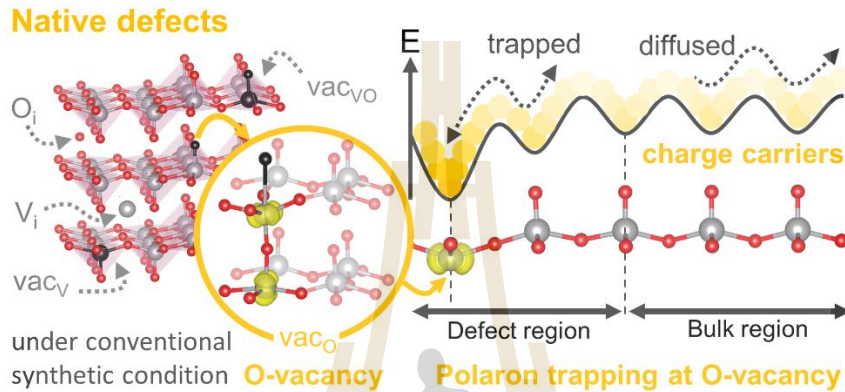


**รูปที่ 4.1** แสดงความบกพร่องในลักษณะจุด (point defects) ที่ศึกษาในงานวิจัยนี้ (a) โครงสร้างผลึกของความบกพร่องในลักษณะจุดทั้งหมดที่พิจารณาได้แก่ ประเภทอิเล็กทรอนิกส์ (electronic defects) ประเภทแทรกในที่ว่าง (interstitial defects) และจุดว่าง (vacancy defects) โดยกลุ่มหมอกที่ล้อมรอบอะตอมแสดงความหนาแน่นประจุลบ (เหลือ) หรือประจุบวก (น้ำเงิน) และ (b) ความหนาแน่นของความบกพร่องในลักษณะจุดในสภาวะการสังเคราะห์แบบต่าง ๆ ตั้งแต่สภาวะขาดออกซิเจน (O-poor) จนถึงสภาวะมีออกซิเจนเกินพอ (O-rich)

จากนั้นพลังงานการเกิดความบกพร่องถูกนำมาใช้เป็นข้อมูลขาเข้าสำหรับแบบจำลองทางสถิติบนพื้นฐานของสมการอาเรเนียสและเงื่อนไขความเป็นกลางทางไฟฟ้าของวัสดุ เพื่อใช้ในการประมาณความหนาแน่นของความบกพร่องในแต่ละรูปแบบที่สภาวะการสังเคราะห์แบบต่าง ๆ (ศักย์ของออกซิเจน) ดังแสดงในรูปที่ 4.1(b) โดยตัวแปรอุณหภูมิสำหรับแบบจำลองทางสถิตินี้ถูกกำหนดไว้ที่ 723 K ในขั้นตอนการสังเคราะห์วัสดุและถูกทำให้เย็นลงอย่างรวดเร็วที่ 300 K จากผลการคำนวณพบว่าจุดว่างของออกซิเจนเป็นความบกพร่องหลักเพียงชนิดเดียวเมื่อวัสดุถูกสังเคราะห์ในสภาวะขาดออกซิเจน (O-poor) และหากสภาวะในการสังเคราะห์มีศักย์ของออกซิเจนเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ จะเกิดความบกพร่องชนิดการแทนที่ของออกซิเจนในที่ว่างแทน จนถึงในสภาวะออกซิเจนเกิน (O-rich) อย่างไรก็ตามโดยทั่วไปนั้นการสังเคราะห์วาเนเดียมเพนทอกไซด์มักเกิดขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ 673 – 773 K ในความดันบรรยากาศ ซึ่งทำให้ศักย์ของออกซิเจนนั้นอยู่ใกล้เคียงหรือสูงกว่าสภาวะขาดออกซิเจนเพียงเล็กน้อย กล่าวคือการสังเคราะห์วาเนเดียมเพนทอกไซด์โดยปกติมักจะทำให้เกิดจุดว่างของออกซิเจนที่ความหนาแน่นประมาณ  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  และเป็นความบกพร่องหลักในวัสดุดังกล่าว

จุดว่างของออกซิเจนในสภาวะที่เป็นกลางนั้นประกอบด้วยจุดศูนย์กลางของความบกพร่องที่ออกซิเจนหายไปและอิเล็กตรอนโพลาโรนจำนวน 2 อนุภาคที่ตำแหน่ง 2 วาเนเดียมอะตอมบนและล่าง ดังแสดงด้วยกลุ่มหมอกสีเหลืองบริเวณอะตอมสีเทาในรูปที่ 2 การนำไฟฟ้าของวัสดุวาเนเดียมเพนทอกไซด์นี้อาจเกิดจากอิเล็กตรอนโพลาโรนเป็นพาหะหลักเนื่องจากความหนาแน่นของอิเล็กตรอนอิสระค่อนข้างน้อยกว่าโพลาโรน ดังนั้นเราจึงทำการศึกษาลักษณะที่ต้องใช้ในการเกิดปรากฏการณ์การเคลื่อนที่ของโพลาโรน (polaron hopping) หนีออกจากศูนย์กลางของจุดว่างออกซิเจน เป็นไปตามที่คาดไว้อิเล็กตรอนโพลาโรนทั้งสองอนุภาคซึ่งมีประจุเป็นลบถูกตรึงไว้ด้วยแรงทางไฟฟ้าที่เกิดจากจุดว่างของออกซิเจนที่มีประจุบวก โดยโพลาโรนตัวด้านล่างสามารถหนีออกจากกำแพงพลังงานศักย์นี้ได้ง่ายกว่าโดยต้องข้ามกำแพงพลังงานศักย์ประมาณ 0.6 eV การหนีออกบริเวณศูนย์กลางความบกพร่องเกิดขึ้นได้ยากเมื่อเปรียบเทียบกับเคลื่อนที่ของโพลาโรนที่เคลื่อนที่ในโครงสร้างผลึกที่ไม่มีจุดว่างที่มีกำแพงพลังงานศักย์ที่ 0.2 eV (เนื่องจากความน่าจะเป็นในการเคลื่อนที่ขึ้นอยู่กับเอกโปเนนเชียลของกำแพงพลังงานศักย์) แต่หากข้ามกำแพงศักย์ที่ 0.6 eV นี้ไปได้แล้วก็จะเปรียบเสมือนโพลาโรนอิสระที่ทำหน้าที่เป็นพาหะของการนำไฟฟ้าได้ เพื่อให้เปรียบเทียบได้ชัดเจนขึ้นโมเดลทางสถิติที่ชื่อว่า kinetic Monte Carlo ถูกนำมาใช้ในการประมาณความสามารถในการเคลื่อนที่ของโพลาโรน ซึ่งพบว่าโพลาโรนที่เกิดจากจุดว่างของออกซิเจนนั้นเคลื่อนที่ได้ช้ากว่าโพลาโรนอิสระมากที่สุด 10,000 เท่า อย่างไรก็ตามด้วยข้อจำกัดของแบบจำลอง Monte Carlo ที่เราใช้ทำให้ความหนาแน่นของจุดว่าง

ออกซิเจนมากกว่าความเป็นจริง ซึ่งจากแนวโน้มแล้วโพลารอนดังกล่าวน่าจะเคลื่อนที่ได้เร็วกว่านี้ในสภาวะความเป็นจริง และถึงแม้การเคลื่อนที่ของโพลารอนที่เกิดจากจุดว่างออกซิเจนนี้จะเคลื่อนที่ได้ช้าแต่ก็มีส่วนที่ทำให้เกิดพาหะในระบบ เพราะเมื่อเทียบกับระบบที่เป็นโครงสร้างผลึกที่สมบูรณ์แล้วโพลารอนอิสระที่เกิดจากการกระตุ้นด้วยพลังงานความร้อนเกิดได้ในความหนาแน่นที่ต่ำมากที่  $10^4 \text{ cm}^{-3}$  ที่ 300 K เมื่อเทียบกับความหนาแน่นของจุดว่างออกซิเจนและโพลารอนที่ถูกตรึงไว้ที่ความหนาแน่นประมาณ  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  ดังนั้นจุดว่างของออกซิเจนจึงทำหน้าที่เพิ่มความหนาแน่นของพาหะ ถึงแม้ว่าจะทำให้พาหะเคลื่อนที่ได้ช้าลงเล็กน้อย แต่โดยรวมจะทำให้การนำไฟฟ้าของวัสดุดีขึ้นเมื่อมีการเกิดความบกพร่องดังกล่าว

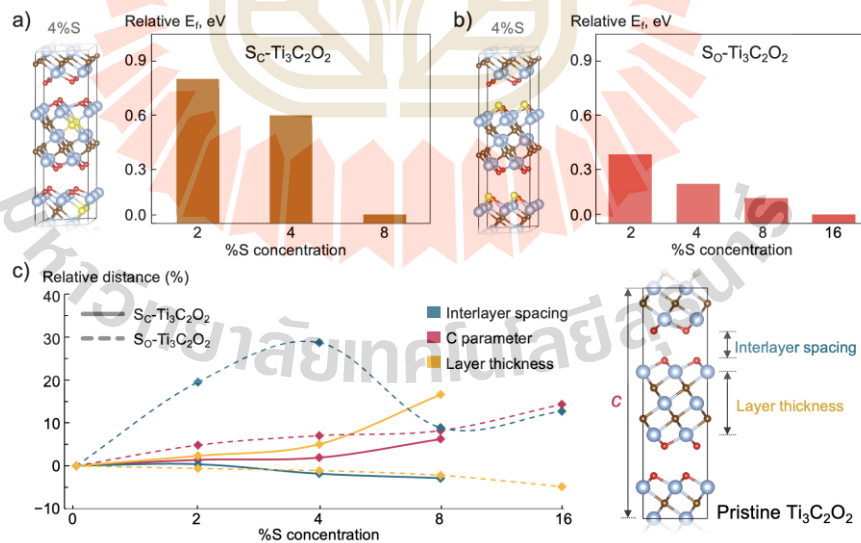


**รูปที่ 4.2** แสดงความบกพร่องในลักษณะจุดชนิดจุดว่างของออกซิเจน (oxygen vacancy) ที่ตำแหน่งของ O1 หรือวาเนดิลออกซิเจน และกลุ่มหมอกสีเหลืองสองกลุ่มแสดงอิเล็กตรอนโพลารอนซึ่งถูกกักขังไว้ที่บริเวณของความบกพร่อง โดยถ้าหากอิเล็กตรอนโพลารอนมีพลังงานมากพอจนสามารถเอาชนะกำแพงพลังงานศักย์นี้ได้ก็จะสามารถเคลื่อนที่ต่อไปได้จนเกิดกระบวนการนำไฟฟ้าของวัสดุ

#### 4.2 การส่งเสริมประสิทธิภาพไฟฟ้าเคมีของไททานเนียมคาร์ไบด์เป็นวัสดุขั้วของแบตเตอรี่อัลคาไล-ไอออนโดยการเจือธาตุซัลเฟอร์ในโครงสร้างโดยใช้หลักการคำนวณทางทฤษฎี (Promoting Electrochemical Performance of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$ MXene-Based Electrodes of Alkali-Ion Batteries via S Doping: Theoretical Insight)

โครงสร้างของ  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$  MXene มีสมมาตรแบบ hexagonal โดยโครงสร้างของหน่วยย่อยมีความกว้างและความยาวเท่ากับ 6.04 Å และความสูงเท่ากับ 18.73 Å เมื่อนำโครงสร้างหน่วยย่อยมาประกอบกันเป็นโครงสร้าง  $2 \times 2 \times 1$  ซุปเปอร์เซลล์ ที่ประกอบด้วยเลเยอร์เดี่ยวที่เทียบเท่ากันสองตัวที่มีรูปแบบการเรียงซ้อนแบบ AB ชั้นเหล่านี้ถูกยึดเข้าด้วยกันโดยแรง Van der Waals ที่อ่อนแอ ซึ่งค่าการคำนวณพารามิเตอร์ต่าง ๆ ในงานนี้สอดคล้องกับการทดลอง และการคำนวณในงานอื่น ๆ ที่มีความคลาดเคลื่อนน้อยกว่า 6.03 % เพื่อให้ได้โครงสร้าง S-doped  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$  ทางนักวิจัยได้ทำการแทนที่ซัลเฟอร์ที่ตำแหน่งอะตอมคาร์บอน ( $\text{S}_\text{C}-\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$ ) และออกซิเจน ( $\text{S}_\text{O}-\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$ ) ดังแสดงในรูปที่ 4.3 นอกจากนี้ยังได้มีการศึกษาผลของความเข้มข้นของซัลเฟอร์ที่เจือเข้าไปตั้งแต่ 2% ถึง 16% ความเสถียรของ  $\text{S}_\text{C}-\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$  และ  $\text{S}_\text{O}-\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$  ที่ความเข้มข้นของซัลเฟอร์ต่างกันถูกอธิบายด้วยการเปรียบเทียบพลังงานการเกิดต่ออะตอม (formation energies,  $E_f$ ) จากรูปที่ 1a จะเห็นได้ว่าค่า  $E_f$  สัมพัทธ์ของระบบ  $\text{S}_\text{C}-\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$  มีแนวโน้มลดลงเมื่อความเข้มข้นของ S เพิ่มขึ้นซึ่งบ่งชี้ว่าความ

เข้มข้นของ S ที่ค่อนข้างสูงสามารถพบได้ในตัวอย่าง  $S_C\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$  แต่ทว่าถ้าความเข้มข้นของ S มากกว่า 8% จะทำให้โครงสร้างเกิดการสร้างใหม่ (reconstruction) ดังนั้นและโครงสร้างดังกล่าวจะไม่ถูกนำมาศึกษาต่อ ในทางตรงกันข้าม ความเข้มข้นสูงที่ต้องการดังกล่าวมีโอกาสพบน้อยมากในการเจือซัลเฟอร์เข้าไปที่อะตอม ออกซิเจน ( $S_O\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$ ) ดังแสดงในรูป 4.3b การคำนวณของเราสนับสนุนการค้นพบจากการทดลองว่าการ เจือ S ที่อะตอม C มีปริมาณ S มากกว่าการแทนที่ S บนพื้นผิว ประมาณ 2.91 % นอกจากนี้ยังพบว่าการเจือ ซัลเฟอร์ไปอยู่ที่ตำแหน่งใกล้เคียงกันจะทำให้พลังงานต่ำกว่าการเจือซัลเฟอร์ที่ตำแหน่งใกล้เคียงกันอย่างน้อย 0.30 eV สำหรับ 4%S ใน  $S_C\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$  และ 0.09 eV และ 0.03 eV สำหรับ 4%S และ 8%S ใน  $S_O\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$  ตามลำดับ หมายความว่า การรวมตัวกันของซัลเฟอร์มีแนวโน้มที่จะเกิดในระบบ  $S_C$  มากกว่า โดยผลลัพธ์ที่คำนวณได้นั้น ตรงกันข้ามกับผลจากการทดลอง ทั้งนี้อาจเป็นเพราะความเข้มข้นของ S ที่ต่ำโดยประมาณ 1.10 – 4.01 at.% ซึ่งอาจตรวจพบการรวมตัวของกำมะถันไม่ชัดเจน จากการสำรวจผลกระทบของการเติม S ต่อการเปลี่ยนแปลง ทางโครงสร้าง หลังจากเจือซัลเฟอร์เข้าไปในโครงสร้างพบว่าโครงสร้างมีการขยายตัวในทิศทาง c เพิ่มขึ้นถึง 6 % เมื่อเทียบกับโครงสร้างบริสุทธิ์ สำหรับระบบ  $S_C\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$  และ 14 % สำหรับระบบ  $S_O\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$  ในขณะที่ การเปลี่ยนแปลงในทิศทาง a และ b นั้นมีการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย (น้อยกว่า 3% สำหรับทั้งสองระบบ) อย่างไรก็ตาม ที่มาของพารามิเตอร์ c ที่ขยายใหญ่ขึ้นสำหรับระบบ  $S_C\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$  และ  $S_O\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$  นั้นแตกต่างกัน ดังแสดงในรูปที่ 1c พารามิเตอร์ c ที่เพิ่มขึ้นของระบบ  $S_C\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$  นั้นมาจากความหนาของชั้นที่เพิ่มขึ้น ในช่วงระหว่าง 0.12 Å ถึง 0.85 Å ซึ่งสอดคล้องกับ 1.38 – 6.25% เนื่องจากการแทนที่ของอะตอม C ด้วย อะตอม S ที่ใหญ่กว่า ทำให้เกิดพันธะ Ti-S ที่ยาวขึ้น ในทางกลับกัน การแทนที่อะตอม S ที่ตำแหน่งอะตอม O ของบริเวณพื้นผิวส่งผลให้เกิดแรงผลักระหว่างชั้น MXene สองชั้นซึ่งนำไปสู่การขยายตัวของระยะห่างระหว่าง ชั้นที่ 0.22 – 1.24 Å หรือ 8.90 – 28.70 % (รูปที่ 4.3c)



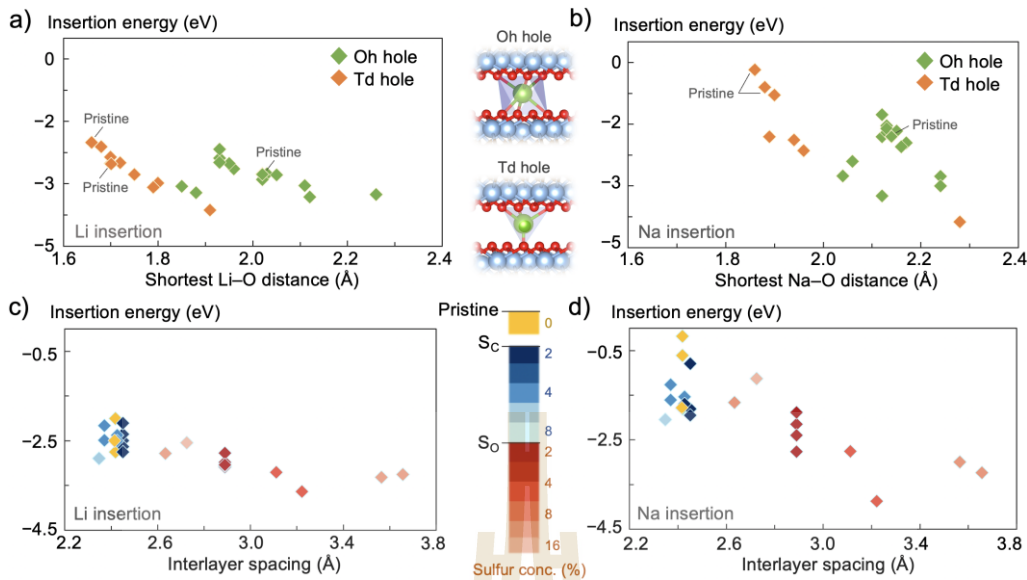
รูปที่ 4.3 พลังงานการก่อตัวสัมพัทธ์ของ (a)  $S_C\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$  (b)  $S_O\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$  และ (c) การเปลี่ยนแปลง (%) ของพารามิเตอร์ c ความหนาของชั้น และระยะห่างระหว่างชั้นของโครงสร้าง S-doped เมื่อเปรียบเทียบกับโครงสร้างบริสุทธิ์  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$

เพื่อให้ได้ข้อมูลเชิงลึกเพิ่มเติมเกี่ยวกับผลกระทบของการเจือซัลเฟอร์ ต่อคุณสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของ  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$  MXene นักวิจัยได้คำนวณและวิเคราะห์ projected density of states (PDOS) ของระบบที่เลือก ซึ่งรวมถึง  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$  และ 2% S-doped  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$  ผลคำนวณ PDOS ได้เผยให้เห็นว่าทุกระบบมีคุณสมบัติเป็นโลหะ เนื่องจากที่ระดับ Fermi ( $E_F$ ) อยู่ในแถบความถี่ซึ่งสอดคล้องกับการศึกษาเชิงคำนวณและการทดลองอื่นๆ โดยที่ลักษณะของ PDOS ทั้งสามระบบมีความคล้ายคลึงกัน โดยที่สถานะใกล้กับระดับ Fermi ส่วนใหญ่ถูกล้อมคลุมโดยอะตอม Ti 3d ส่วนสถานะของอะตอม C 2p นั้นสังเกตเห็นได้น้อยมาก หมายความว่าสถานะของ C 2p ไม่ได้เกี่ยวข้องกับการนำไฟฟ้าที่น่าสนใจคือ S-doped  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$  เพิ่มความหนาแน่นของสถานะ Ti 3d ที่ระดับ Fermi ซึ่งรวมจำนวนอิเล็กตรอนในช่วงพลังงานความร้อนที่อุณหภูมิห้อง ( $\pm 0.025$  eV) ของ  $S_C\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$  ( $5.9 \times 10^{-4}$  e) และ  $S_O\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$  ( $5.9 \times 10^{-4}$  e) มีมากกว่าของ  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$  ( $4.2 \times 10^{-4}$  e) ทั้งนี้เนื่องจากอะตอม S มีจำนวนอิเล็กตรอนที่มีโพลาไรซ์สูงสามารถให้อิเล็กตรอนกับอะตอม Ti ที่ใกล้เคียงได้ และเพิ่มความหนาแน่นของสถานะ Ti 3d ซึ่งอาจส่งผลให้การนำไฟฟ้าทางอิเล็กทรอนิกส์ของ MXenes ดีขึ้น

เพื่อศึกษาการแทรกสอดของไอออนใน  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$  ที่บริสุทธิ์และเจือด้วย งานวิจัยฉบับนี้ใช้ระบบซูเปอร์เซลล์ขนาด  $4 \times 4 \times 1$  ที่ใหญ่ พฤติกรรมการแทรกของไอออนและการแพร่ของไอออนถูกตรวจสอบโดยการคำนวณพลังงานการแทรก และอุปสรรคการแพร่ที่ความเข้มข้นของไอออนเท่ากับ 0.45% อันดับแรกอะตอม Li และ Na ถูกแทรกระหว่างชั้น MXene ที่ตำแหน่งต่างๆ เพื่อหาตำแหน่งการแทรกที่เสถียรที่สุด โดยจะมีสองตำแหน่งที่พิจารณา คือ เตตระฮีดรอล (Td) และออกตะฮีดรอล (Oh) ช่องของการแทรกไอออนแบบออกตะฮีดรอล (Oh) ทำหน้าที่เป็นตำแหน่งการแทรกที่เสถียรกว่าอย่างน้อย 0.24 eV มากกว่าช่องแบบเตตระฮีดรอล (Td) สำหรับระบบ  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$  เนื่องจากขนาดของ Oh มีขนาดใหญ่กว่า ทำให้มีพื้นที่ที่เหมาะสมสำหรับให้ไอออนอยู่ นอกจากนี้จะเห็นได้ว่าการแทรกไอออนเข้าไปในช่องแบบ Oh ส่งผลให้ระยะ Li-O ที่สั้นที่สุด ( $d_{\text{Li-O}}$ ) เท่ากับ 2.02 Å ซึ่งยาวกว่าระยะในช่อง Td อย่างเห็นได้ชัด ( $d_{\text{Li-O}} = 1.66$  Å) ขนาดของช่องที่มีผลเด่นชัดกว่าต่อความเสถียรของไอออนขนาดใหญ่เช่น Na โดยที่พลังงานการสอดแทรกที่ตำแหน่ง Oh ( $d_{\text{Li-O}} = 2.14$  Å) คือ 1.62 eV เสถียรกว่าช่องช่อง Td ( $d_{\text{Li-O}} = 1.86$  Å) ซึ่งจะเห็นได้ว่าการแทรกในช่องแบบ Oh มีแนวโน้มที่จะมีเสถียรภาพมากกว่าในช่องแบบ Td ทั้งไอออน Li และ Na

ต่อมาได้ศึกษาผลกระทบของการเติม S ต่อพฤติกรรมการแทรกของไอออน โดยเปรียบเทียบพลังงานการแทรกไอออนของ S-doped  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$  กับโครงสร้าง  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$  บริสุทธิ์ ดังแสดงในรูปที่ 4.4 พลังงานการแทรกที่คำนวณมีความสัมพันธ์กับระยะห่างระหว่างชั้นของ MXenes ยิ่งระยะห่างระหว่างชั้นมากขึ้นเท่าใด ก็ยิ่งสังเกตการแทรกของไอออนที่เสถียรมากขึ้นเท่านั้น นอกจากนี้จะเห็นว่าการแทรก Li และ Na ในระบบ  $S_C\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$  นั้นเสถียรน้อยกว่าในระบบที่ยังไม่เจือซัลเฟอร์ เนื่องมาจากระยะห่างระหว่างชั้นที่แคบกว่าของโครงสร้าง  $S_C\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$  อย่างไรก็ตามแม้ว่าโครงสร้างเจือซัลเฟอร์ที่ความเข้มข้น 8% (เครื่องหมายสีน้ำเงินอ่อน) จะมีช่องว่างระหว่างเลเยอร์ที่เล็กกว่า แต่พลังงานการแทรกของ Li (-2.90 eV) และ Na (-2.05 eV) นั้นต่ำกว่าของระบบที่เจือซัลเฟอร์ 4 % และโครงสร้างบริสุทธิ์ จากการวิเคราะห์โครงสร้างพบว่าอะตอม Ti ที่อยู่ใต้ตำแหน่งของการแทรกไอออนนั้นมีการเคลื่อนที่ต่ำลงมาจากพื้นทีบนบริเวณพื้นผิวประมาณ 0.61 Å สำหรับ Li และ 0.72 Å สำหรับ Na ซึ่งเกิดจากพันธะ Ti-S ที่อ่อนกว่าและมีความยืดหยุ่นมากกว่าพันธะ Ti-C ดังเดิม ดังนั้นพันธะจึงยืดหยุ่นได้ง่ายเพื่อรองรับการแทรกของไอออน



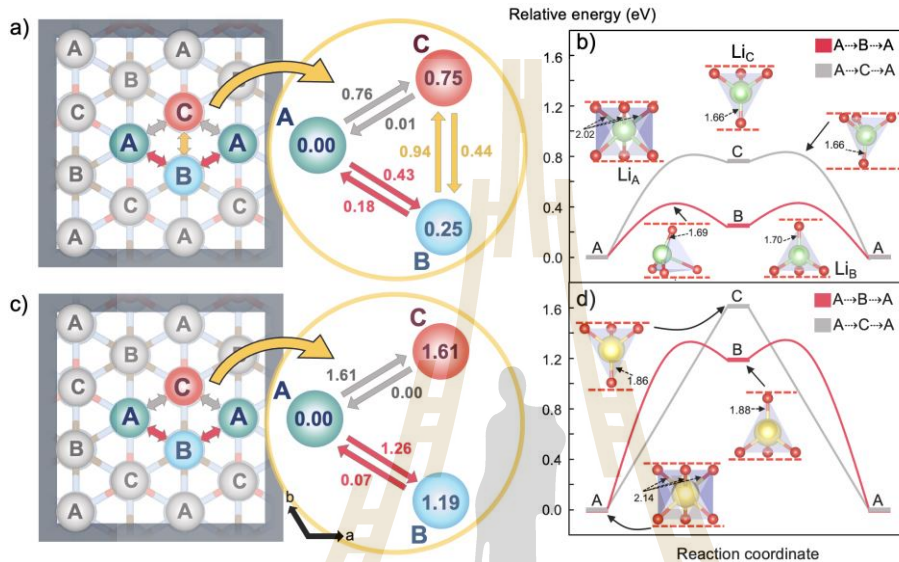


**รูปที่ 4.4** ความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานแทรกของ (a) Li และ (b) Na และระยะพันธะ ion-O ในช่องเตตระฮีดรอล (Td) และช่องออกเตฮีดรอล (Oh) ผลกระทบของการเติมซัลเฟอร์ต่อพลังงานการแทรกนั้นแสดงให้เห็นโดยความสัมพันธ์ระหว่างระยะห่างระหว่างชั้นที่คำนวณได้และ (c) พลังงานการแทรก Li และ (d) พลังงานการแทรก Na โดยที่แถบสีแสดงความเข้มข้นของซัลเฟอร์ที่เจือเข้าไป

ในทางตรงกันข้ามผลการเจือซัลเฟอร์ที่อะตอมออกซิเจน ( $S_0$ - $Ti_3C_2O_2$ ) ช่วยเพิ่มความเสถียรของการแทรกไอออน เนื่องจากจะขยายระยะห่างระหว่างชั้น และพื้นที่ที่มีมากขึ้นทำให้รองรับการแทรกของไอออนได้ดีขึ้น โดยการเจือซัลเฟอร์ที่ความเข้มข้นสูงถึง 4% ให้พลังงานการแทรกของ Li และ Na ที่ต่ำหรือเสถียร คือ  $-3.64$  eV และ  $-3.88$  eV ตามลำดับ แต่เมื่อความเข้มข้นของ S สูงขึ้น (มากกว่า 4%) มีแนวโน้มที่จะขัดขวางการแทรกของไอออน โดยเฉพาะอย่างยิ่งที่ความเข้มข้น S สูงที่ 16% พลังงานการแทรกมีค่าค่อนข้างสูงสำหรับทั้ง Li และ Na คือ  $0.21$  eV และ  $0.67$  eV น้อยกว่าในระบบที่ยังไม่มีการเจือซัลเฟอร์ ตามลำดับ การแทรกที่ไม่เสถียรดังกล่าวเกิดขึ้นจากการเว้นระยะห่างระหว่างชั้นที่จำกัดซึ่งเกิดจากการเจือซัลเฟอร์ แบบเต็มบนบริเวณพื้นผิว ผลลัพธ์โดยรวมเผยให้เห็นว่า การเจือซัลเฟอร์ที่ความเข้มข้นน้อย ๆ ช่วยเพิ่มความเสถียรของการแทรกไอออนอย่างมาก อันเนื่องมาจากระยะห่างระหว่างชั้นที่เพิ่มขึ้นเมื่อซัลเฟอร์ถูกแทนที่ที่อะตอมออกซิเจน ในทางตรงกันข้ามสำหรับการแทนที่ซัลเฟอร์ที่อะตอมคาร์บอนนำไปสู่ระยะห่างระหว่างชั้นที่แคบลงซึ่งจะทำให้การแทรกไอออนไม่เสถียร

ในการสำรวจผลกระทบของซัลเฟอร์ต่อการขนส่งไอออน เราใช้วิธี CI-NEB เพื่อหาพลังงานการแพร่ในระบบ S-doped และระบบดั้งเดิม โดยจะพิจารณาเฉพาะความเข้มข้นที่เจือซัลเฟอร์ต่ำที่ 2% ในระบบ  $S_0$ - $Ti_3C_2O_2$  ส่วนระบบ  $S_C$ - $Ti_3C_2O_2$  จะไม่ถูกศึกษาในส่วนนี้ เนื่องจากผลของการลดลงของระยะห่างระหว่างชั้นซึ่งนำไปสู่การแทรกไอออนที่เสถียรน้อยกว่า ตามที่กล่าวไว้ในหัวข้อก่อนหน้านี้ ชั้นแรก สำหรับการเคลื่อนที่ของ Li ในระบบที่ยังไม่มีการเจือซัลเฟอร์ Li สามารถเคลื่อนที่ระหว่างตำแหน่งที่เสถียรที่สุดในช่องออกเตฮีดรอล (จุด A) ผ่านจุด B หรือ C ดังแสดงในรูปที่ 4.5a และ 4.5b การคำนวณแสดงให้เห็นว่าการแพร่กระจาย

ผ่านจุด B นั้นเร็วกว่าผ่านจุด C ทั้งนี้เป็นเพราะการแทรกเข้าไปในรูช่องเตตระฮีดรอล C ซึ่งค่อนข้างแคบกว่า โดยที่ระยะ Li-O คือ 1.66 Å สั้นกว่าของ B (1.70 Å) พลังงานที่สูงของการแทรกไอออนที่ช่อง C นั้นเป็นสาเหตุทำให้เส้นทาง  $A \rightarrow C \rightarrow A$  (0.76 eV) มีพลังงานการแพร่ที่ค่อนข้างสูง เส้นทาง การแพร่กระจายที่ต้องการผ่านจุด B แสดงอุปสรรคที่มีประสิทธิภาพ 0.43 eV โดยที่โครงสร้าง TS จะผ่อนคลายมากขึ้นด้วยระยะห่าง Li-O ที่สั้นที่สุดที่ 1.69 Å โปรดทราบว่าอุปสรรคการแพร่ที่คำนวณได้ของ  $B \rightarrow C$  (0.94 eV) นั้นสูงกว่าเส้นทางอื่นที่พิจารณา ซึ่งบ่งชี้ว่าเส้นทาง การแพร่กระจายที่ดีที่สุดคือ  $A \rightarrow B \rightarrow A$  ในขณะที่การแพร่กระจาย  $B \rightarrow C$  ไม่น่าเป็นไปได้



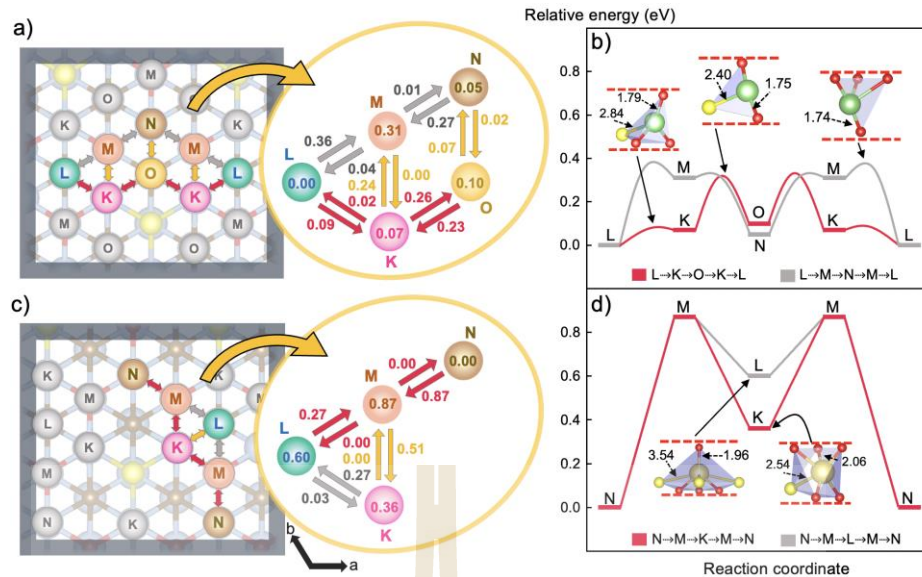
**รูปที่ 4.5** แผนผังแสดงเส้นทางการเคลื่อนที่ของไอออนและแผนภาพพลังงานที่สอดคล้องกันสำหรับ (a,b) Li และ (c,d) การเคลื่อนที่ของ Na ใน  $Ti_3C_2O_2$  ตัวเลขที่ติดฉลากที่ตำแหน่งการแทรกจะระบุถึงพลังงานที่สัมพันธ์กันซึ่งสัมพันธ์กับตำแหน่งที่เสถียรที่สุด ในขณะที่ตัวเลขที่อยู่ถัดจากลูกศรบ่งชี้ถึงค่าพลังงานการข้ามสิ่งกีดขวางและพลังงานทั้งหมดอยู่ในหน่วย eV

พฤติกรรมที่คล้ายคลึงกันถูกทำนายไว้สำหรับการเคลื่อนที่ของ Na ในระบบที่บริสุทธิ์ซึ่ง เส้นทาง การแพร่ที่ดีที่สุดคือผ่านทางช่อง B ดังแสดงในรูปที่ 4.5c และ 4.5d อย่างไรก็ตาม อุปสรรคที่มีประสิทธิภาพที่ 1.26 eV นั้นสูงกว่าค่าการเคลื่อนที่ของ Li (0.43 eV) อย่างมาก เนื่องจาก Na ไอออนมีขนาดใหญ่กว่า ซึ่งนำไปสู่การแทรกที่เสถียรน้อยกว่า โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อไอออนเข้าไปในรูช่องเตตระฮีดรอลขนาดเล็กที่ตำแหน่ง B และ C ส่งผลให้มีอุปสรรคการแพร่สูงขึ้นมาก การแพร่กระจายผ่านจุด C นั้นไม่เอื้ออำนวยอย่างยิ่ง เนื่องจากการแทรก เนื่องจากระยะ Na-O ที่สั้นที่สุดอยู่ที่ 1.86 Å ซึ่งเล็กกว่าของตำแหน่ง B (1.88 Å) ดังที่แสดงไว้ในรูปที่ 3d งานวิจัยนี้ไม่พบโครงสร้าง TS ของ  $A \rightarrow C$  และ  $B \rightarrow C$  ดังนั้น จลนพลศาสตร์การแพร่สามารถกำหนดได้โดยอุปสรรคพลังของการแทรกไอออนที่จุด C โดยรวมแล้ว เห็นได้ชัดว่าการแพร่ของ Li นั้นเร็วกว่าอย่างเห็นได้ชัด (0.43 เทียบกับ 1.26 eV)

ต่อมาจะเป็นการศึกษาผลของการเจือซัลเฟอร์ต่อพฤติกรรมของการแพร่ของไอออนในระบบ  $S_0-Ti_3C_2O_2$  แผนผังของเส้นทางการเคลื่อนที่และแผนภาพพลังงานที่เกี่ยวข้องแสดงไว้ในรูปที่ 4.6 จากผลการคำนวณพบว่ากระบวนการแพร่มีความซับซ้อนมากขึ้นเมื่อมีสารเจือปน ซึ่งไอออน Li สามารถเคลื่อนที่ระหว่าง

จุดแทรกที่เสถียรที่สุด (L) ดังที่แสดงในรูปที่ 4.6a และเพื่อแสดงให้เห็นอย่างชัดเจนถึงสถานการณ์การแพร่ของไอออน นักวิจัยจึงเลือกเส้นทางการแพร่ที่แตกต่างกันสองเส้นทางมาเปรียบเทียบกัน ดังแสดงในรูปที่ 4.6b จะเห็นได้ว่า Li สามารถแพร่ผ่านเส้นทาง  $L \rightarrow M \rightarrow N \rightarrow M \rightarrow L$  โดยที่ต้องผ่านบริเวณช่องเตตระฮีดรอลที่มีความเสถียรน้อยกว่า M ซึ่งนำไปสู่โครงสร้างสถานะการเปลี่ยนแปลงที่ค่อนข้างเสถียรน้อยกว่าด้วยระยะ Li-O ที่สั้นที่สุดที่ 1.74 Å ซึ่งโครงสร้างสถานะการเปลี่ยนแปลงที่ไม่เสถียรดังกล่าวส่งผลให้เกิดอุปสรรคที่มีค่าพลังงานที่ค่อนข้างสูงที่ 0.36 eV อีกเส้นทางหนึ่ง Li สามารถแพร่กระจายผ่านเส้นทางพลังงานที่ต่ำกว่าของ  $L \rightarrow K \rightarrow O \rightarrow K \rightarrow L$  โดยจะแสดงอุปสรรคที่มีประสิทธิภาพต่ำกว่า 0.32 eV ดังแสดงในรูปที่ 4.6b เส้นทางการแพร่กระจายนี้เกี่ยวข้องกับการเคลื่อนไหวในบริเวณใกล้เคียงของอะตอมซัลเฟอร์ ซึ่งลักษณะโครงสร้างสถานะการเปลี่ยนแปลงจะเสถียรมากขึ้น นี่เป็นเพราะการเจือด้วยซัลเฟอร์เข้าไปที่อะตอมออกซิเจน โครงสร้างสถานะการเปลี่ยนแปลงของเส้นทาง  $L \rightarrow K$  และ  $K \rightarrow O$  แสดงระยะทาง Li-O ที่สั้นที่สุดที่ 1.79 และ 1.75 Å ตามลำดับ ซึ่งมากกว่า  $L \rightarrow M$  (1.74 Å) นอกจากนี้ โครงสร้างสถานะการเปลี่ยนแปลงของเส้นทาง  $K \rightarrow O$  นั้นเสถียรมากกว่าโครงสร้าง TS ที่เสถียรน้อยที่สุดของเส้นทางที่ดีที่สุดในระบบที่บริสุทธิ์ด้วยพันธะ Li-O ที่สั้นที่สุดคือ 1.75 Å เทียบกับ 1.69 Å ผลการคำนวณพบว่าอุปสรรคที่มีประสิทธิภาพของการแพร่ Li ลดลงจาก 0.43 eV สำหรับระบบที่ไม่มีการเจือด้วยซัลเฟอร์ ลงมาอยู่ที่ 0.32 eV เมื่อเจือด้วยซัลเฟอร์

สำหรับผลกระทบของการเจือด้วยซัลเฟอร์ต่อการเคลื่อนที่ของไอออน Na พลังงานการข้ามผ่านสิ่งกีดขวางลดลงจาก 1.26 eV สำหรับของระบบบริสุทธิ์ เป็น 0.87 eV ดังแสดงในรูปที่ 4.6c การคำนวณจะพิจารณาการแพร่ของ Na ระหว่างตำแหน่งที่เสถียรที่สุด N และจากรูปที่ 4.6d จะเห็นได้ว่าเส้นทางการแพร่ที่สำคัญทั้งสองทิศทางที่เลือกมาแสดงนั้นมีลักษณะที่คล้ายคลึงกัน โดยมีพลังงานการแพร่ข้ามผ่านสิ่งกีดขวางที่มีประสิทธิภาพที่ 0.87 eV ซึ่งดีกว่าของระบบบริสุทธิ์มากเนื่องจากโครงสร้างการแทรกที่เสถียรมากขึ้น การแทรก Na ที่ตำแหน่ง M (ตำแหน่งการแทรกที่เสถียรน้อยที่สุด) แสดงระยะ Na-O ที่สั้นที่สุดที่ 1.94 Å ซึ่งมากกว่าระยะห่างของโครงสร้างสถานะการเปลี่ยนแปลงที่เสถียรน้อยที่สุดในเส้นทางที่ดีที่สุดสำหรับการแพร่กระจายของ Na ในระบบบริสุทธิ์ (1.88 Å) โดยรวมแล้ว จะเห็นได้ชัดจากผลการคำนวณที่การเจือซัลเฟอร์ช่วยขยายระยะห่างระหว่างชั้นของ MXene ทำให้มีพื้นที่มากขึ้นสำหรับการแทรกและการแพร่ของไอออน ผลกระทบของลักษณะช่องของการแทรกไอออนดังกล่าวปรับปรุงจลนพลศาสตร์การแพร่กระจายไอออนในวัสดุอย่างมีนัยสำคัญ แม้ว่ามันน่าจะเป็นเหตุผลที่การเจือซัลเฟอร์เข้าไปใน MXene ปรับปรุงจลนพลศาสตร์ของอิเล็กโทรด  $Ti_3C_2T_x$  MXene ตามที่สังเกตได้ในการทดลอง



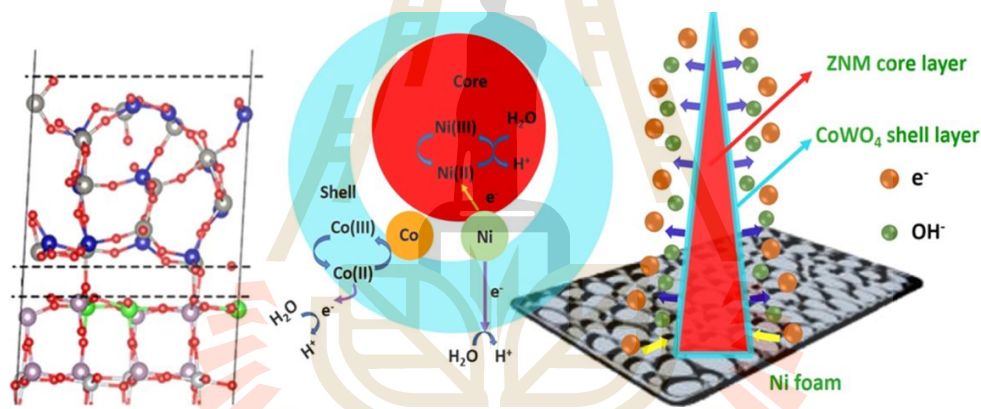
รูปที่ 4.6 แผนผังแสดงเส้นทางการเคลื่อนที่ของไอออนและแผนภาพพลังงานที่สอดคล้องกันสำหรับ (a,b) Li และ (c,d) การเคลื่อนที่ของ Na ใน S-doped  $Ti_3C_2O_2$  ตัวเลขที่ติดฉลากที่ตำแหน่งการแทรกจะระบุถึงพลังงานที่สัมพันธ์กันซึ่งสัมพันธ์กับตำแหน่งที่เสถียรที่สุด ในขณะที่ตัวเลขที่อยู่ถัดจากลูกศรบ่งชี้ถึงค่าพลังงานการข้ามสิ่งกีดขวาง และพลังงานทั้งหมดอยู่ในหน่วย eV

แม้ว่าผล DFT แสดงให้เห็นชัดเจนว่า S doping ช่วยลดอุปสรรคที่มีประสิทธิภาพของการแพร่กระจายไอออนโดยการขยายระยะห่างระหว่างชั้นของ MXene อะตอม S ที่แปลกปลอมสามารถปิดกั้นเส้นทางการแพร่กระจายบางอย่างซึ่งอาจทำให้จลนศาสตร์การเคลื่อนที่ลดลง ในการพิจารณาการแพร่อย่างแม่นยำนั้นจำเป็นต้องมีอัตราการแพร่ของวิธีที่เป็นไปได้ทั้งหมดด้วยการเก็บตัวอย่างทางสถิติภายในการจำลองจลนพลศาสตร์ของมอนติคาร์โล (kMC) ซึ่งค่าสัมประสิทธิ์การแพร่โดยประมาณของ Li นั้นสูงกว่าค่าของ Na มากสำหรับทั้งระบบที่บริสุทธิ์และ S-doped เพราะขนาดไอออนที่เล็กกว่าของ Li การแพร่ของไอออนสามารถนำมาใช้ในการคำนวณพลังงานกระตุ้นโดยใช้สมการ Arrhenius จากผลการคำนวณพบว่าพลังงานกระตุ้นที่คำนวณได้สอดคล้องกับอุปสรรคที่มีประสิทธิภาพที่คำนวณได้จาก DFT นอกจากนี้ยังพบว่าทั้งระบบ  $Ti_3C_2O_2$  ที่เจือและไม่เจือซัลเฟอร์มีจลนพลศาสตร์การขนส่ง ( $D_L$ ) ที่เร็วกว่าระบบกราฟไฟต์ที่ได้จากการทดลอง ( $\sim 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) และการคำนวณ ( $\sim 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ )

#### 4.3 การปรับแต่งคุณสมบัติรอยต่อของอนุภาคนาโนและเสถียรภาพของโครงสร้างแบบคอร์เชลล์ในสาร $NiMoO_4@AWO_4$ ที่ถูกเจือด้วย Zn (Tuning the Nanoparticle Interfacial Properties and Stability of the Core-Shell Structure in Zn-Doped $NiMoO_4@AWO_4$ )

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาถึงความเป็นไปได้ของการปรับแต่งคุณสมบัติบริเวณรอยต่อ (Interfacial Properties) ของอนุภาคนาโน เพื่ออธิบายเสถียรภาพและคุณสมบัติเชิงพื้นผิวของสาร ซึ่งในงานวิจัยนี้เราได้ใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น (Density-functional Theory) ในการศึกษาและจำลองแบบของโครงสร้าง  $NiMoO_4@AWO_4$  (ZNM@AW) (โดยที่ A = Co หรือ Mg) ที่ถูกเจือด้วย Zn และอภิปรายถึงการเกิดขึ้นใหม่

ของพื้นผิว (-110) และ (-202) ในชั้น AW ที่ซึ่งตรวจพบการเสื่อมสภาพของพื้นผิว ZNM@MW(-110) จากผลการจำลองแบบทางทฤษฎีได้แสดงให้เห็นถึงความขัดกันของประสิทธิภาพด้านเคมีไฟฟ้าของการศึกษาในตัวนำยิ่งยวด เพื่อตรวจสอบเราได้ทำการสังเคราะห์ชั้นของ ZNM@AW ในระดับอนุภาคนาโนบนสารตัวนำชนิดโพรมของนิเกิลด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal) คุณสมบัติเชิงโครงสร้างสัณฐานวิทยา และเคมี และเคมีไฟฟ้าของสารดังกล่าวได้ถูกวิเคราะห์อย่างลึกซึ้ง ซึ่งเราพบว่าประสิทธิภาพของโครงสร้างแบบคอร์เชลล์ (Core-Shell structure) นั้นได้รับอิทธิพลมาจากคุณสมบัติที่แท้จริงของโลหะออกไซด์ที่เราเลือกใช้ และยังให้ประสิทธิภาพที่สูงกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับโครงสร้างเชิงเดี่ยว (single-component) ในตัวนำยิ่งยวด ซึ่งสาร NiMoO<sub>4</sub>@CoWO<sub>4</sub> (ZNM@CW)||activated carbon ที่ถูกเจือด้วย Zn ที่ได้ทำการศึกษานี้ มีคุณสมบัติเสมือนเป็นตัวเก็บประจุที่มีค่าความจุสูงถึง 0.892 F cm<sup>-2</sup> ที่ความหนาแน่นกระแส 2 mA cm<sup>-2</sup> และมียังมีความเสถียรถึง 96% ในวงรอบของกระบวนการอัด-คายประจุจำนวน 1000 รอบ โดยความรู้จากการศึกษาทั้งเชิงทฤษฎีและเชิงทดลองในการศึกษาสมบัติบริเวณรอยต่อของอนุภาคระดับนาโนนี้สามารถที่จะใช้ในการอธิบายคุณสมบัติเชิงความจุของสารกลุ่มนี้ได้เป็นอย่างดี

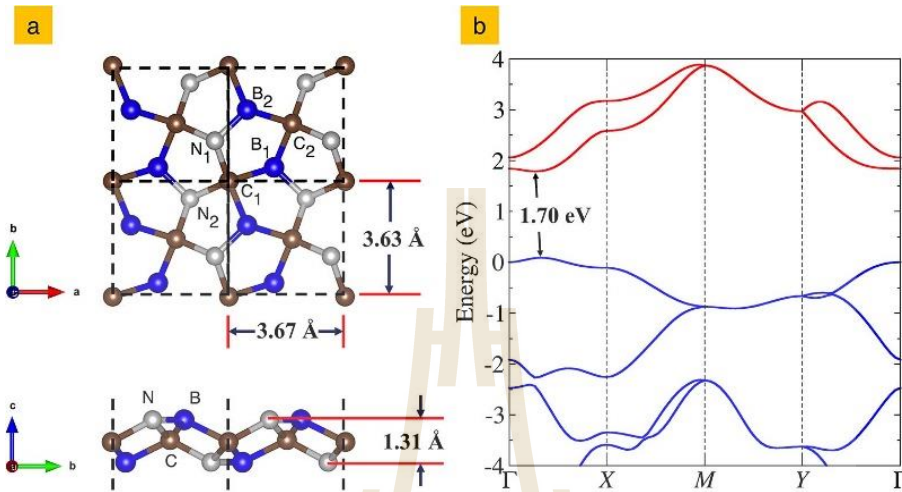


รูปที่ 4.7 แผนผังแสดงแบบจำลองโครงสร้างและคุณสมบัติบริเวณรอยต่อระหว่าง NiMoO<sub>4</sub>@AWO<sub>4</sub> (ZNM@AW) (โดยที่ A = Co หรือ Mg) ที่ถูกเจือด้วย Zn

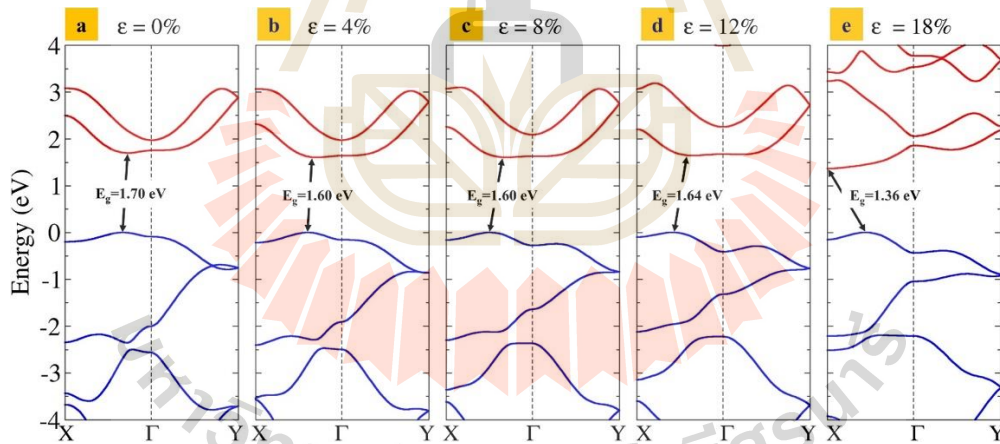
#### 4.4 คุณสมบัติที่เกิดจากความเครียดและค่าการนำความร้อนของแลตทิซของ penta-BCN (Strain engineering and thermal conductivity of a penta-BCN monolayer: a computational study)

โครงสร้างสองมิติชนิดห้าเหลี่ยม ได้รับความสนใจจากงานวิจัยในด้านคุณสมบัติการขนส่งทางอิเล็กทรอนิกส์ ทางแสง ทางกล และทางความร้อน โดย penta-BCN เป็นวัสดุสองมิติชนิดห้าเหลี่ยมที่มีศักยภาพที่ยอดเยี่ยมสำหรับวัสดุเพียโซอิเล็กทรอนิกส์ อีกทั้งยังมีเสถียรภาพทั้งเชิงกลและเชิงความร้อนและมีแถบช่องว่างพลังงานอยู่ที่ 1.7 eV อย่างไรก็ตามผลกระทบของความเครียดที่มีต่อคุณสมบัติของ penta-BCN ยังไม่ได้รับการอธิบายอย่างชัดเจน ในการศึกษาครั้งนี้เราได้ตรวจสอบผลกระทบของความเครียดที่เกิดจากการขยาย

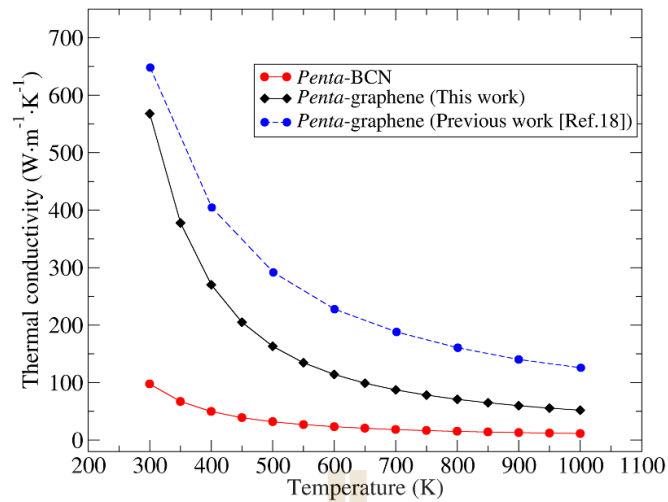
ออกแบบสมมาตรและสม่ำเสมอ โดยพบว่าแผ่นของ penta-BCN มีจุดครากอยู่ที่ 18.4% ของการขยายออก โดยค่าแถบช่องว่างพลังงานสามารถปรับเปลี่ยนได้ตั้งแต่ 1.36 – 1.70 eV ภายใต้ความเครียดนี้ แต่เมื่อให้ความเครียดชนิดกดพบว่าแผ่นของ penta-BCN มีความไม่เสถียรภายใต้ความเครียด -4% นอกจากนี้เรายังได้คำนวณค่าการนำความร้อนแลตทิซ โดย penta-BCN มีค่าดังกล่าวอยู่ที่ 97 m-1K-1 ที่อุณหภูมิห้องและจะมีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น



รูปที่ 4.8 แสดง (a) โครงสร้างสองมิติแบบห้าเหลี่ยมของ penta-BCN (b) โครงสร้างแถบพลังงานของ penta-BCN



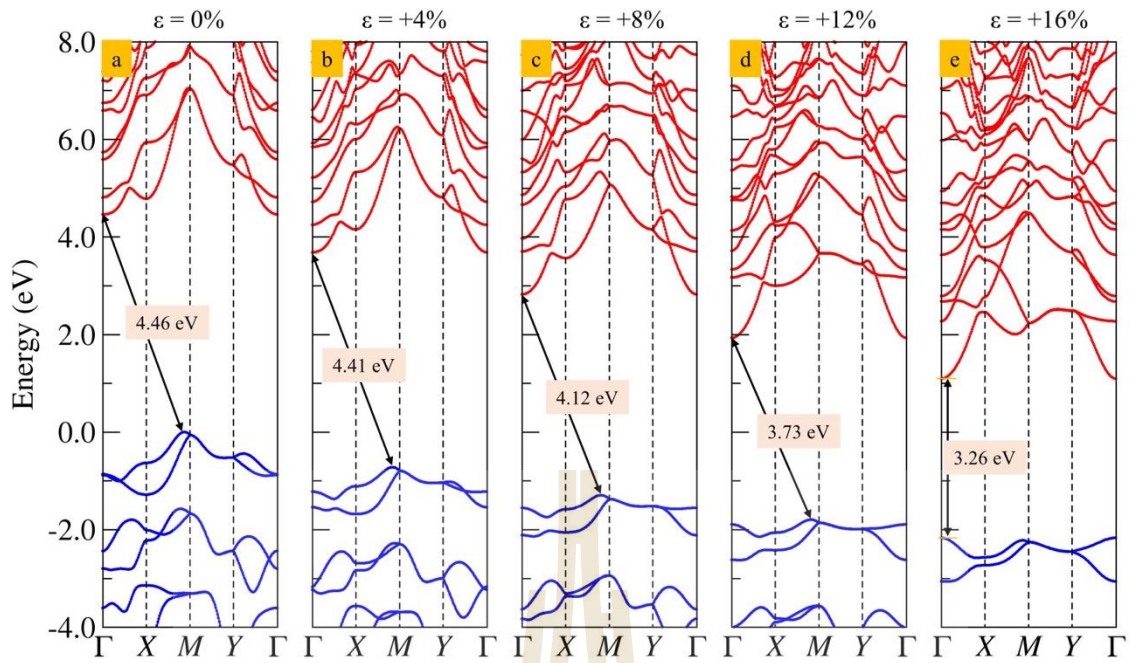
รูปที่ 4.9 แสดงโครงสร้างแถบพลังงานของ penta-BCN ภายใต้ความเครียดที่เกิดจากการขยายออกแบบสมมาตรและสม่ำเสมอ (a) 0%, (b) 4%, (c) 8%, (d) 12% และ (e) 18%



รูปที่ 3 แสดงค่าการนำความร้อนแลตทิซของ penta-BCN ตามฟังก์ชันของอุณหภูมิ

#### 4.5 คุณสมบัติเพียโซอิเล็กทริกและอิเล็กทรอนิกส์ของ Hydrogenated Penta-BCN (Piezoelectric and electronic properties of hydrogenated penta-BCN: A computational study)

หลังจากที่งานวิจัยของสารสองมิติแบบห้าเหลี่ยม penta-BCN ได้ถูกเผยแพร่ออกมา เราจึงได้นำโครงสร้างดังกล่าวมาแต่งเติมด้วยอะตอมของไฮโดรเจนด้วยสูตรทางเคมีคือ BCNH<sub>2</sub> จากการศึกษาพบว่า penta-BCN ที่เติมไฮโดรเจน (penta-HBCN) เข้าไปมีเสถียรภาพทั้งเชิงกล เชิงความร้อนและเชิงไดนามิก โดยสารดังกล่าวแสดงคุณสมบัติของสารกึ่งตัวนำที่มีค่าแถบช่องว่างพลังงานกว้างอยู่ที่ 4.46 eV ซึ่งเปลี่ยนไปจาก penta-BCN ที่มีค่าแถบช่องว่างพลังงานอยู่ที่ 1.70 eV นอกจากนี้สาร penta-HBCN ยังมีเสถียรภาพเชิงกล และ spontaneous polarization สูงกว่า penta-BCN อีกด้วย และเรายังได้คำนวณผลของความเครียดต่อแผ่น penta-HBCN พบว่าค่าแถบช่องว่างพลังงานมีค่าลดลงตามความเครียดที่เพิ่มขึ้น โดยแผ่นสามารถทนความเครียดได้ถึง 16%



รูปที่ 4.10 แสดงโครงสร้างแถบพลังงานของ H-BCN ภายใต้ความเครียดที่เกิดจากการขยายออกแบบสมมาตร และสม่ำเสมอ (a) 0%, (b) +4%, (c) +8%, (d) +12% และ (e) +16%



## บทที่ 5

### สรุปผลการวิจัย อภิปรายผล และข้อเสนอแนะ

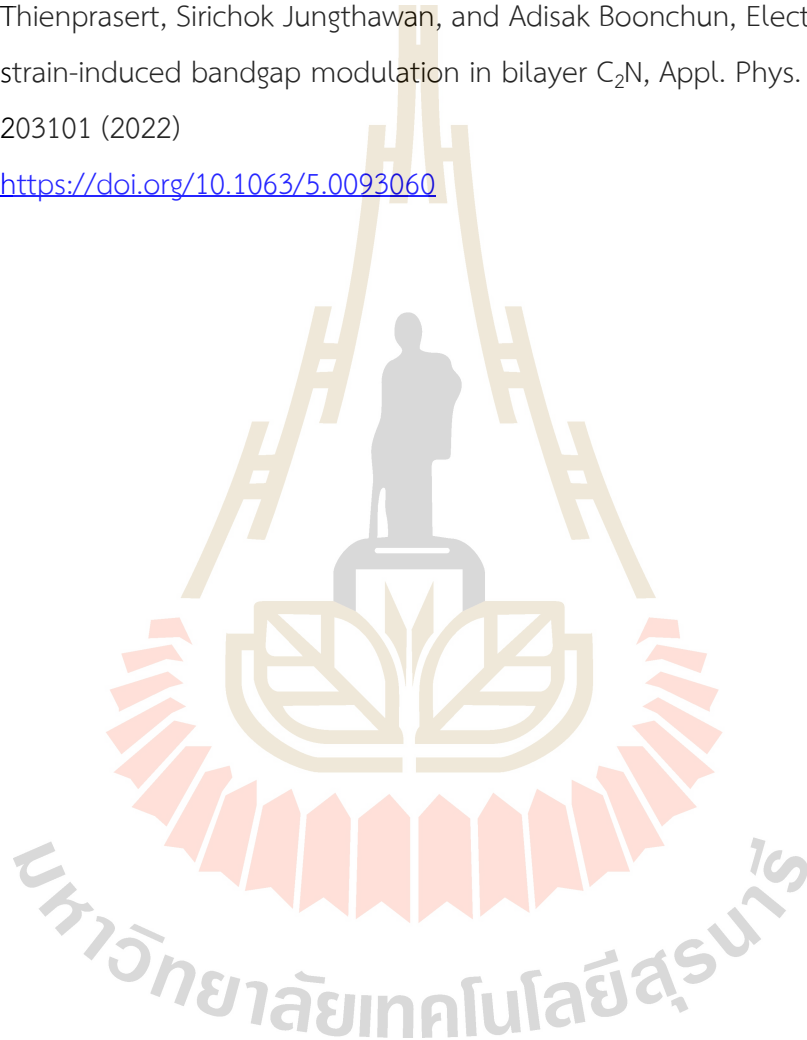
สรุปผลลัพธ์ของโครงการ (ผลงานตีพิมพ์ในวารสารนานาชาติ จำนวน 8 เรื่อง)

1. Thanasee Thanasarnsurapong, Klichchupong Dabsamut, Tosapol Maluangnont, Jiraroj T-Thienprasert, Sirichok Jungthawan, and Adisak Boonchun, Piezoelectric and electronic properties of hydrogenated penta-BCN: A computational study, *Journal of Applied Physics* **129**, 095101 (2021)  
<https://doi.org/10.1063/5.0043450>
2. Klichchupong Dabsamut, Thanasee Thanasarnsurapong, Tosapol Maluangnont, Jiraroj T-Thienprasert, Sirichok Jungthawan, and Adisak Boonchun, Strain engineering and thermal conductivity of a penta-BCN monolayer: A computational study, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **54**, 355301 (2021)  
<https://doi.org/10.1088/1361-6463/ac0929>
3. Lappawat Ngamwongwan, Ittipon Fongkaew, Sirichok Jungthawan, Pussana Hirunsit, Sukit Limpijumnong, and Suwit Suthirakun, Electronic and thermodynamic properties of native point defects in  $V_2O_5$ : a first-principles study, *Physical Chemistry Chemical Physics* **23**, 11374 (2021)  
<https://doi.org/10.1039/D0CP06002J>
4. Pratigya Sharma, Manickam Minakshi Sundaram, Teeraphat Watcharatharapong, Sirichok Jungthawan, and Rajeev Ahuja, Tuning the Nanoparticle Interfacial Properties and Stability of the Core–Shell Structure in Zn-Doped  $NiMoO_4@AWO_4$ , *ACS Appl. Mater. Interfaces* **47**, 56116–56130 (2021)  
<https://doi.org/10.1021/acsami.1c16287>
5. Paratee Komen, Lappawat Ngamwongwan, Sirichok Jungthawan, Anchalee Junkaew, and Suwit Suthirakun, Promoting Electrochemical Performance of  $Ti_3C_2O_2$  MXene-Based Electrodes of Alkali-Ion Batteries via S Doping: Theoretical Insight, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **48**, 57306–57316 (2021)  
<https://doi.org/10.1021/acsami.1c17802>
6. Wutthigrai Sailuam, Ittipon Fongkaew, Sukit Limpijumnong, Kanoknan Phacheerak, A first principles investigation on the structural, elastic, and mechanical properties of MAX phase  $M_3AlC_2$  ( $M= Ta, Ti, V$ ) as a function of

pressure, Computational Condensed Matter **30**, e00638 (2022)


<https://doi.org/10.1016/j.cocom.2021.e00638>

7. Siwakorn Sukharon, Adisak Boonchun, Pakpoom Reunchan, Sirichok Jungthawan, Sukit Limpijumnong, Jiraroj T-Thienprasert, Effect of native point defects on the photocatalytic performance of  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ , Physica B: Condensed Matter **630**, 413674 (2021)  
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2022.413674>
8. Klichchupong Dabsamut, Tosapol Maluangnont, Pakpoom Reunchan, Jiraroj T-Thienprasert, Sirichok Jungthawan, and Adisak Boonchun, Electric field- and strain-induced bandgap modulation in bilayer  $\text{C}_2\text{N}$ , Appl. Phys. Lett. **120**, 203101 (2022)  
<https://doi.org/10.1063/5.0093060>





## การนำไปใช้ประโยชน์

แม้ว่างานวิจัยของโครงการจะเป็นงานวิจัยขั้นพื้นฐานที่เกิดขึ้นในช่วงปี 2021-2022 แต่ก็มี การนำไปใช้ประโยชน์ หรือ ต่อยอดในงานวิจัยอื่น ๆ ดังปรากฏในข้อมูล citation ของงานวิจัยดังนี้  
ผลงานลำดับที่ 1 ถูกนำไปใช้อ้างอิง จำนวน 7 ครั้ง (และยังถูกอ้างอิงต่อไปอีก)

	Document title	Authors	Year	Source	Cited by
<input type="checkbox"/> 1	Penta-OsP <sub>2</sub> and penta-Rhs <sub>2</sub> sheets derived from marcasite and pyrite with low lattice thermal conductivity	Shen, Y., Sun, J., Chen, Y., (...), Kawazoe, Y., Wang, Q.	2022	Journal of Materials Chemistry A 10(40), pp. 21356-21367	0
	<a href="#">View abstract</a> <a href="#">View at Publisher</a> <a href="#">Related documents</a>				
<input type="checkbox"/> 2	Enhanced optoelectronic and elastic responses in fluorinated penta-BCN	Sharma, S.B., Santosh, K.C., Paudyal, D.	2022	Applied Surface Science 593,153239	2
	<a href="#">View abstract</a> <a href="#">View at Publisher</a> <a href="#">Related documents</a>				
<input type="checkbox"/> 3	Optoelectronic and photocatalytic properties of stable pentagonal B <sub>2</sub> S and B <sub>2</sub> Se monolayers	Katoch, N., Kumar, J., Kumar, A., Ahluwalia, P.K., Pandey, R.	2022	Computational Materials Science 211,111524	0
	<a href="#">View abstract</a> <a href="#">View at Publisher</a> <a href="#">Related documents</a>				
<input type="checkbox"/> 4	Pentagon-based 2D materials: Classification, properties and applications	Shen, Y., Wang, Q.	2022	Physics Reports 964, pp. 1-42	8
	<a href="#">View abstract</a> <a href="#">View at Publisher</a> <a href="#">Related documents</a>				
<input type="checkbox"/> 5	Band gap modulation of penta-BCN through different ways	Wei, M., Zhou, L., Xiao, K., (...), Jiang, G., Du, J.	2022	Diamond and Related Materials 126,109114	0
	<a href="#">View abstract</a> <a href="#">View at Publisher</a> <a href="#">Related documents</a>				
<input type="checkbox"/> 6	Strain dependent electronic and optical responses of penta-BCN monolayer <i>Open Access</i>	Sharma, S.B., Bhatta, R., Adhikari, R., Paudyal, D.	2022	Carbon Trends 7,100162	4
	<a href="#">View abstract</a> <a href="#">View at Publisher</a> <a href="#">Related documents</a>				
<input type="checkbox"/> 7	Two-Dimensional Penta-NiPS Sheets: Two Stable Polymorphs <i>Open Access</i>	Dabsamut, K., Thanasarnsurapong, T., Chatratin, I., (...), Jungthawan, S., Boonchun, A.	2022	Journal of Physical Chemistry C  Article in Press	0
	<a href="#">View abstract</a> <a href="#">View at Publisher</a> <a href="#">Related documents</a>				

ผลงานลำดับที่ 2 ถูกนำไปใช้อ้างอิง จำนวน 6 ครั้ง (และยังถูกอ้างอิงต่อไปอีก)

	Document title	Authors	Year	Source	Cited by
<input type="checkbox"/>	1 Large Negative Poisson's Ratio and Anisotropic Mechanics in New Penta-PBN Monolayer <i>Open Access</i>	Sharma, S.B., Qattan, I.A., Kc, S., Alsaad, A.M.	2022	ACS Omega 7(41), pp. 36235-36243	1
	View abstract <input type="checkbox"/> View at Publisher Related documents				
<input type="checkbox"/>	2 Enhanced mechanical, electronic, magnetic, and optical properties of penta-BCN by Ni-doping	Sharma, S.B., Qattan, I.A.	2022	Applied Surface Science 599,153997	1
	View abstract <input type="checkbox"/> View at Publisher Related documents				
<input type="checkbox"/>	3 Enhanced optoelectronic and elastic responses in fluorinated penta-BCN	Sharma, S.B., Santosh, K.C., Paudyal, D.	2022	Applied Surface Science 593,153239	2
	View abstract <input type="checkbox"/> View at Publisher Related documents				
<input type="checkbox"/>	4 Pentagon-based 2D materials: Classification, properties and applications	Shen, Y., Wang, Q.	2022	Physics Reports 964, pp. 1-42	8
	View abstract <input type="checkbox"/> View at Publisher Related documents				
<input type="checkbox"/>	5 Two-Dimensional Penta-NiPS Sheets: Two Stable Polymorphs <i>Open Access</i>	Dabsamut, K., Thanasarnsurapong, T., Chatratin, I., (...), Jungthawan, S., Boonchun, A.	2022	Journal of Physical Chemistry C  Article in Press	0
	View abstract <input type="checkbox"/> View at Publisher Related documents				
<input type="checkbox"/>	6 Penta-SiCN: A Highly Auxetic Monolayer	Sharma, S.B., Qattan, I.A., Jaishi, M., Paudyal, D.	2022	ACS Applied Electronic Materials  Article in Press	4
	View abstract <input type="checkbox"/> View at Publisher Related documents				

ผลงานลำดับที่ 3 ถูกนำไปใช้อ้างอิง จำนวน 7 ครั้ง (และยังถูกอ้างอิงต่อไปอีก)

	Document title	Authors	Year	Source	Cited by
<input type="checkbox"/> 1	Ab initio study of electron mobility in $V_2O_5$ via polaron hopping	Defrance, R., Sklénard, B., Guillaumont, M., Li, J., Freyss, M.	2022	Solid-State Electronics 198,108455	0
	View abstract <a href="#">View at Publisher</a> Related documents				
<input type="checkbox"/> 2	Delocalization of dark and bright excitons in flat-band materials and the optical properties of $V_2O_5$ <i>Open Access</i>	Gorelov, V., Reining, L., Feneberg, M., (...), Lambrecht, W.R.L., Gatti, M.	2022	npj Computational Materials 8(1),94	0
	View abstract <a href="#">View at Publisher</a> Related documents				
<input type="checkbox"/> 3	Insight into the Effect of Oxygen Vacancies on Ion Intercalation and Polaron Conduction in $LiV_3O_8$ Cathodes of Li-Ion Batteries	Chotsawat, M., Ngamwongwan, L., Komen, P., (...), Junkaew, A., Suthirakun, S.	2022	Journal of Physical Chemistry C 126(43), pp. 18216-18228	0
	View abstract <a href="#">View at Publisher</a> Related documents				
<input type="checkbox"/> 4	Vanadium pentoxide nanosheets with rich oxygen vacancies as a high-performance electrode for supercapacitors	Zhu, S., Chen, S., Zhang, H., (...), Chen, W., Xu, C.	2022	Ionic 28(6), pp. 2931-2942	0
	View abstract <a href="#">View at Publisher</a> Related documents				
<input type="checkbox"/> 5	Oxygen Vacancies Enhance Lithium-Ion Storage Properties of $TiO_2$ Hierarchical Spheres	Li, Z., Peng, Y., Zhang, X., (...), Ji, D., Cao, G.	2021	Batteries and Supercaps 4(12), pp. 1874-1880	6
	View abstract <a href="#">View at Publisher</a> Related documents				
<input type="checkbox"/> 6	Fabrication of a Mesoporous Multimetallic Oxide-based Ion-Sensitive Field Effect Transistor for pH Sensing <i>Open Access</i>	Rao, T., Li, J., Cai, W., (...), Zhou, Y., Liao, W.	2021	ACS Omega 6(47), pp. 32297-32303	4
	View abstract <a href="#">View at Publisher</a> Related documents				
<input type="checkbox"/> 7	Ultrathin 2D-oxides: A perspective on fabrication, structure, defect, transport, electron, and phonon properties <i>Open Access</i>	Radha, S.K., Crowley, K., Holler, B.A., (...), Pachuta, K.G., Sehrliglu, A.	2021	Journal of Applied Physics 129(22),220903	9
	View abstract <a href="#">View at Publisher</a> Related documents				

ผลงานลำดับที่ 4 ถูกนำไปใช้อ้างอิง จำนวน 11 ครั้ง (และยังถูกอ้างอิงต่อไปอีก)

	Document title	Authors	Year	Source	Cited by
<input type="checkbox"/> 1	Sulfur Nanoparticle-Decorated Nickel Cobalt Sulfide Hetero-Nanostructures with Enhanced Energy Storage for High-Performance Supercapacitors <i>Open Access</i>	Anil Kumar, Y., Yadav, A.A., Al-Asbahi, B.A., Kang, S.-W., Moniruzzaman, M.	2022	Molecules 27(21),7458	0
	View abstract <a href="#">View at Publisher</a> Related documents				
<input type="checkbox"/> 2	Suppressing the voltage failure by twinned heterostructure for high power sodium-ion capacitor	Tao, S., Luo, Z., Momen, R., (...), Zou, G., Ji, X.	2022	Chemical Engineering Journal 446,137070	2
	View abstract <a href="#">View at Publisher</a> Related documents				
<input type="checkbox"/> 3	Two-Dimensional Core-Shell Structure of Cobalt-Doped@MnO <sub>2</sub> Nanosheets Grown on Nickel Foam as a Binder-Free Battery-Type Electrode for Supercapacitor Application <i>Open Access</i>	Moniruzzaman, M., Anil Kumar, Y., Pallavolu, M.R., (...), Alzahmi, S., Obaidat, I.M.	2022	Nanomaterials 12(18),3187	1
	View abstract <a href="#">View at Publisher</a> Related documents				
<input type="checkbox"/> 4	Conductive PPy@cellulosic Paper Hybrid Electrodes with a Redox Active Dopant for High Capacitance and Cycling Stability <i>Open Access</i>	Yang, S., Qian, X.	2022	Polymers 14(13),2634	1
	View abstract <a href="#">View at Publisher</a> Related documents				
<input type="checkbox"/> 5	Highly stretchable, durable, and breathable thermoelectric fabrics for human body energy harvesting and sensing	He, X., Shi, J., Hao, Y., (...), Wang, L., Yu, J.	2022	Carbon Energy 4(4), pp. 621-632	10
	View abstract <a href="#">View at Publisher</a> Related documents				

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

- |   |    |   |  |      |   |    |
|---|----|---|--|------|---|----|
| <input type="checkbox"/>  | 6  | Polyaniline inside the pores of high surface area mesoporous silicon as composite electrode material for supercapacitors<br><i>Open Access</i>  | Nawaz, S., Khan, Y., Abdelmohsen, S.A.M., (...), Rasheed, M.A., Siddiq, M.     | 2022 | RSC Advances 12(27), pp. 17228-17236          | 1  |
| View abstract <a href="#">View at Publisher</a> Related documents |    |   |  |      |   |    |
| <input type="checkbox"/>  | 7  | Advances in Engineered Metal Oxide Thin Films by Low-Cost, Solution-Based Techniques for Green Hydrogen Production<br><i>Open Access</i>  | Rodríguez-Gutiérrez, I., Bedin, K.C., Mouriño, B., Junior, J.B.S., Souza, F.L. | 2022 | Nanomaterials 12(12),1957                     | 1  |
| View abstract <a href="#">View at Publisher</a> Related documents |    |   |  |      |   |    |
| <input type="checkbox"/>  | 8  | Successful Manufacturing Protocols of N-Rich Carbon Electrodes Ensuring High ORR Activity: A Review<br><i>Open Access</i>   | Skorupska, M., Ilnicka, A., Lukaszewicz, J.P.                                  | 2022 | Processes 10(4),643                           | 1  |
| View abstract <a href="#">View at Publisher</a> Related documents |    |   |  |      |   |    |
| <input type="checkbox"/>  | 9  | Fabrication of Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -CeO <sub>2</sub> -rGO as Nanocatalyst for Electro-Oxidation of Methanol<br><i>Open Access</i>  | Askari, M.B., Rozati, S.M., Di Bartolomeo, A.                                  | 2022 | Nanomaterials 12(7),1187                      | 14 |
| View abstract <a href="#">View at Publisher</a> Related documents |    |   |  |      |   |    |
| <input type="checkbox"/>  | 10 | Non-aqueous synthesis of high-quality Prussian blue analogues for Na-ion batteries  | Geng, W., Zhang, Z., Yang, Z., Tang, H., He, G.                                | 2022 | Chemical Communications 58(28), pp. 4472-4475 | 2  |
| View abstract <a href="#">View at Publisher</a> Related documents |    |   |  |      |   |    |
| <input type="checkbox"/>  | 11 | Electrochemical Behavior of Symmetric Electrical Double-Layer Capacitors and Pseudocapacitors and Identification of Transport Anomalies in the Interconnected Ionic and Electronic Phases Using the Impedance Technique<br><i>Open Access</i> | Nunes, W.G., Pascon, A.M., Freitas, B., (...), Zanin, H., Da Silva, L.M.       | 2022 | Nanomaterials 12(4),676                       | 0  |
| View abstract <a href="#">View at Publisher</a> Related documents |    |   |  |      |   |    |

ผลงานลำดับที่ 5 ถูกนำไปใช้อ้างอิง จำนวน 8 ครั้ง (และยังถูกอ้างอิงต่อไปอีก)

	Document title	Authors	Year	Source	Cited by
<input type="checkbox"/>	1 First-principles calculations study of $\text{TiS}_2/\text{Ti}_2\text{CS}_2$ heterostructure as an anode material for Li/Na/K-ion batteries	Zhang, Z., Yuan, X., Peng, Y., Zhao, S., Zhou, N.	2022	Computational Materials Science 215,111784	0
	View abstract <a href="#">View at Publisher</a> Related documents				
<input type="checkbox"/>	2 Anionic Activity in Fast-Charging Batteries: Recent Advances, Prospects, and Challenges	Xu, S., Peng, B., Pang, X., Huang, F.	2022	ACS Materials Letters 4(11), pp. 2195-2209	0
	View abstract <a href="#">View at Publisher</a> Related documents				
<input type="checkbox"/>	3 Insight into the Effect of Oxygen Vacancies on Ion Intercalation and Polaron Conduction in $\text{LiV}_3\text{O}_8$ Cathodes of Li-Ion Batteries	Chotsawat, M., Ngamwongwan, L., Komen, P., (...), Junkaew, A., Suthirakun, S.	2022	Journal of Physical Chemistry C 126(43), pp. 18216-18228	0
	View abstract <a href="#">View at Publisher</a> Related documents				
<input type="checkbox"/>	4 A novel silicon-doped 2D $\text{Ti}_2\text{C}$ MXene monolayer as high capacity stable anode material for lithium ion batteries: Insight from density functional theory study	Das, S., Shamim, S.U.D., Hossain, M.K., (...), Hossain, M.A., Rahman, M.O.	2022	Applied Surface Science 600,154173	0
	View abstract <a href="#">View at Publisher</a> Related documents				
<input type="checkbox"/>	5 Erdite $\text{NaFeS}_2$ as a New Anode Material for Lithium-Ion Batteries	Zhang, J., Li, T., Li, B., (...), Wu, Y., Han, J.	2022	ACS Sustainable Chemistry and Engineering 10(32), pp. 10666-10674	0
	View abstract <a href="#">View at Publisher</a> Related documents				
<input type="checkbox"/>	6 Unraveling the Anchoring Effect of MXene-Supported Single Atoms as Cathodes for Aluminum-Sulfur Batteries	Wang, Z., Zheng, X., Chen, A., (...), Wei, L., Li, J.	2022	ACS Materials Letters 4(8), pp. 1436-1445	0
	View abstract <a href="#">View at Publisher</a> Related documents				
<input type="checkbox"/>	7 Layered iron dichalcogenides with high ion mobility and capacity as promising anode materials for alkali metal-ion batteries: A first-principles study	Wang, Y., Xie, Q., Zhang, J., (...), Liu, Y., Tao, X.	2022	Computational Materials Science 211,111523	0
	View abstract <a href="#">View at Publisher</a> Related documents				
<input type="checkbox"/>	8 N,S co-doped $\text{V}_3\text{Nb}_{17}\text{O}_{50}$ @C fibers used for lithium-ion storage	Fu, H., Duan, Q., Lian, Y., (...), Zhao, J., Zhang, H.	2022	Chemical Communications 58(41), pp. 6080-6083	2
	View abstract <a href="#">View at Publisher</a> Related documents				



ผลงานลำดับที่ 6 ถูกนำไปใช้อ้างอิง จำนวน 2 ครั้ง (และยังถูกอ้างอิงต่อไปอีก)

	Document title	Authors	Year	Source	Cited by
<input type="checkbox"/>	1 DFT insights into the new Hf-based chalcogenide MAX phase Hf <sub>2</sub> SeC <i>Open Access</i>	Ali, M.A., Qureshi, M.W.	2022	Vacuum 201,111072	2
	View abstract <input type="checkbox"/> View at Publisher Related documents				
<input type="checkbox"/>	2 The Principal Component Analysis as a tool for predicting the mechanical properties of Perovskites and Inverse Perovskites	Boubchir, M., Boubchir, R., Aourag, H.	2022	Chemical Physics Letters 798,139615	1
	View abstract <input type="checkbox"/> View at Publisher Related documents				

#### ความร่วมมือกับนักวิจัยจากสถาบันในประเทศ

1. มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
2. มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี วิทยาเขตขอนแก่น
3. มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
4. ศูนย์ความเป็นเลิศด้านฟิสิกส์
5. ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ
6. สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

#### ความร่วมมือกับนักวิจัยจากสถาบันในต่างประเทศ

1. College of Science, Health, Engineering & Education, Murdoch University, Perth, WA 6150, Australia
2. Condensed Matter Theory Group, Material's Theory Division, Department of Physics and Astronomy, Uppsala University, Box 530, Uppsala SE-751 21, Sweden

#### สรุปผลภาพรวมของโครงการ

หัวใจหลักสำคัญในการคำนวณของโครงการวิจัยนี้จะตั้งอยู่บนพื้นฐานของทฤษฎีฟังก์ชันนัลของความหนาแน่นเพื่อศึกษาคุณสมบัติเชิงควอนตัมของระบบ และมีการพัฒนาโปรแกรมหรือการเขียนสคริปต์ภาษาไพธอน (Python) เพื่อพัฒนาเครื่องมือขึ้นเองในกลุ่มวิจัย และแบ่งปันให้กับกลุ่มวิจัยในเครือข่าย โดยการคำนวณได้นำไปใช้ศึกษาคุณสมบัติของวัสดุได้ในระบบต่าง ๆ ดังผลลัพธ์งานวิจัยทั้ง 8 ของโครงการ ซึ่งเป็นผลงานที่เกี่ยวข้องกับทฤษฎีต่าง ๆ ดังนี้

- Density-functional theory
- projector-augmented-wave method
- molecular dynamics

## □ GW approximation

ผ่านกระบวนการทำ minimization เพื่อคำนวณสถานะอิเล็กทรอนิกส์ที่เป็นสถานะพื้นของระบบ (Electronic minimization) โดยใช้ อัลกอริทึม Davidson, RMM-DIIS, Conjugate-gradient, preconditioning, density mixing, เป็นต้น

ผลลัพธ์ของการคำนวณจะให้คุณสมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์ที่เป็นสถานะพื้นของระบบ เช่น Band structure, density of states, โครงสร้างผลึก เป็นต้น ซึ่งในการคำนวณสามารถศึกษาคุณสมบัติที่ได้นี้ ร่วมกับการปรับเปลี่ยนฟังก์ชันนัล Exchange-correlation functionals ในแบบต่าง ๆ อาทิ LDA, GGA, meta-GGA, DFT+U, hybrid functionals, van der Waals functionals ที่จะให้ข้อมูลเชิงลึกของสถานะอิเล็กทรอนิกส์ในระบบ อันเป็นพื้นฐานสำคัญในการปรับเปลี่ยนคุณสมบัติของวัสดุ หรือระบบที่ศึกษาเพื่อพัฒนาไปสู่การประยุกต์ใช้วัสดุนั้น ๆ ในเชิงพาณิชย์ หรือแก้โจทย์ปัญหาของภาคการผลิตในอุตสาหกรรม สารกึ่งตัวนำที่มีอิทธิพลอย่างสูงในการพัฒนาเศรษฐกิจของประเทศและประเทศต่าง ๆ โดยหัวข้องานวิจัยมี รายละเอียด ดังนี้

### 5.1 การศึกษาสมบัติอิเล็กทรอนิกส์และเทอร์โมไดนามิกส์ของความบกพร่องในลักษณะจุดในโครงสร้าง วานเนเดียมเพนทอกไซด์โดยใช้หลักการคำนวณจากจุดเริ่มต้น (Electronic and thermodynamic properties of native point defects in $V_2O_5$ : a first-principles study)

งานนี้ได้ทำการศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์และเชิงพลังงานของการเกิดความบกพร่องในลักษณะจุดรูปแบบต่าง ๆ ในโครงสร้างผลึกวานเนเดียมเพนทอกไซด์ ( $V_2O_5$ ) โดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นร่วมกับแบบจำลองทางสถิติจากโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ของจุดว่างของหมู่วานาเดียมที่สามารถทำให้เกิดโฮลกับระบบได้และนำไปสู่การนำไฟฟ้าที่ดี แต่อย่างไรก็ตามความบกพร่องดังกล่าวไม่เสถียรมากพอเมื่อเทียบกับการเกิดจุดว่างของออกซิเจนหรือการแทนที่ของออกซิเจนในช่องว่าง ที่สังเคราะห์ในสภาวะขาดออกซิเจนหรือสภาวะมีออกซิเจนเกินตามลำดับ แต่การสังเคราะห์โดยทั่วไปที่อุณหภูมิประมาณ 673 – 773 K ในความดันบรรยากาศ ทำให้เกิดความบกพร่องแบบจุดว่างของออกซิเจนเป็นหลัก โดยความบกพร่องนี้เกิดขึ้นพร้อมกับอิเล็กตรอนโพลารอน หากโพลารอนนี้เคลื่อนที่ผ่านกำแพงพลังงานศักย์ที่ 0.6 eV จะสามารถเป็นพาหะการนำไฟฟ้าได้ ถึงแม้จุดว่างออกซิเจนจะดึงดูดโพลารอนไว้ส่งผลให้โพลารอนเคลื่อนที่ได้ช้าลง แต่ช่วยเพิ่มความหนาแน่นของโพลารอนหรือพาหะได้ทำให้การนำไฟฟ้าของวัสดุเกิดขึ้นได้ผ่านกระบวนการเคลื่อนที่ของโพลารอน

### 5.2 การส่งเสริมประสิทธิภาพไฟฟ้าเคมีของไททานเนียมคาร์ไบด์ออกไซด์เป็นวัสดุขั้วของแบตเตอรี่อัลคาไล-ไอออนโดยการเจือธาตุซัลเฟอร์ในโครงสร้างโดยใช้หลักการคำนวณทางทฤษฎี (Promoting Electrochemical Performance of $Ti_3C_2O_2$ MXene-Based Electrodes of Alkali-Ion Batteries via S Doping: Theoretical Insight)

ในงานนี้ เราใช้วิธี first-principles และวิธีจลนศาสตร์มอนติคาร์โลเพื่อศึกษาผลกระทบของการเจือซัลเฟอร์ (S) ต่อพฤติกรรมของการแทรกของไอออน Li และ Na ในวัสดุ  $Ti_3C_2O_2$  MXene ที่ใช้เป็นอิเล็กโทรด

ในแบตเตอรี่ เราได้ศึกษาโครงสร้างและอิเล็กทรอนิกส์ของ  $Ti_3C_2T_x$  จากการเติมสาร S จากผลการทดลองของงานอื่นพบว่า S สามารถรวมเข้าไปแทนที่ได้ทั้งอะตอม C ( $S_C$ ) หรืออะตอม O ( $S_O$ ) ขึ้นอยู่กับขั้นตอนการสังเคราะห์ เราพบว่าทั้งสองกรณีนี้ที่กล่าวข้างต้นทำให้เกิดความหนาแน่นของสถานะ (DOS) ที่เพิ่มขึ้นที่ระดับ Fermi ส่งผลให้ค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุดีขึ้น นอกจากนี้ทั้ง  $S_C$  และ  $S_O$  ช่วยทำให้โครงสร้างทางด้าน c ของ supercell ขยาย อย่างไรก็ตามการแทนที่ตำแหน่ง C ส่งผลให้เกิดความหนาแน่นของชั้นที่ขยายออก ในขณะที่การเติมที่ตำแหน่ง O จะขยายระยะห่างระหว่างชั้น การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างดังกล่าวส่งผลกระทบอย่างมากต่อความเสถียรและจลนพลศาสตร์ของการแทรกของไอออนตามที่คาดไว้ พลังงานการแทรกที่คำนวณได้ทำให้เห็นว่าระยะห่างระหว่างชั้นที่ขยายใหญ่ขึ้นในระบบเจือแบบ  $S_O$  รองรับการแทรกไอออนได้ดีกว่าระยะห่างที่จำกัดในระบบแบบบริสุทธิ์และแบบ  $S_C$  ระยะห่างระหว่างชั้นที่ขยายใหญ่ขึ้นจากการเติม  $S_O$  ยังช่วยปรับปรุงจลนพลศาสตร์การขนส่งไอออน โดยที่อุปสรรคการแพร่ที่คำนวณโดย DFT นั้นต่ำกว่าระบบที่ยังไม่มีการเจือซัลเฟอร์ และจากผลของวิธีจลนศาสตร์มอนติคาร์โลยังพบว่าค่าสัมประสิทธิ์การแพร่กระจายโดยประมาณและพลังงานกระตุ้นแสดงให้เห็นอย่างชัดเจนถึงจลนศาสตร์การเคลื่อนย้ายที่เหนือกว่าของระบบเจือ  $S_O$  โดยรวมแล้ว มีการระบุอย่างชัดเจนจากการศึกษาเชิงคำนวณของเราว่าการแทนที่ S ไม่เพียงแต่เพิ่มการนำไฟฟ้าของวัสดุเท่านั้น แต่ยังช่วยปรับปรุงการแทรกและการแพร่ไอออนด้วยการขยายระยะห่างระหว่างชั้นของ  $Ti_3C_2O_2$  MXene อีกด้วย

### 5.3 การปรับแต่งคุณสมบัติรอยต่อของอนุภาคนาโนและเสถียรภาพของโครงสร้างแบบคอร์เชลล์ในสาร $NiMoO_4@AWO_4$ ที่ถูกเจือด้วย Zn (Tuning the Nanoparticle Interfacial Properties and Stability of the Core-Shell Structure in Zn-Doped $NiMoO_4@AWO_4$ )

โครงสร้างแบบลำดับชั้นของ core@shell ของ  $ZNM@CW$  ที่ถูกสังเคราะห์ขึ้นบนโพลีเมอร์ของนิเกิลโดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal) สามารถให้คุณสมบัติเชิงเคมีไฟฟ้าที่ดีกว่าโครงสร้างแบบเชิงเดี่ยว และสูงกว่าสาร  $ZNM@MW$  ซึ่งมีสาเหตุมาจากการทำงานร่วมกันของสารที่เป็น core และ shell ความเสถียรของโครงสร้าง  $ZNM@CW$  ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของการแพร่กระจาย-การส่งผ่าน ในอุปกรณ์ ซึ่งเป็นผลมาจากอิทธิพลของสารที่เจือเข้าไป นอกจากนี้  $ZNM@CW$  ยังให้ค่าความจุสูงถึง  $5.57 F cm^{-2}$  ที่ความหนาแน่นกระแส  $2 mA cm^{-2}$  โดยความรู้จากการศึกษาทั้งเชิงทฤษฎีและเชิงทดลองในการศึกษาสมบัติบริเวณรอยต่อของอนุภาคระดับนาโนนี้สามารถที่จะใช้ในการอธิบายคุณสมบัติเชิงความจุของสารกลุ่มนี้ได้เป็นอย่างดี

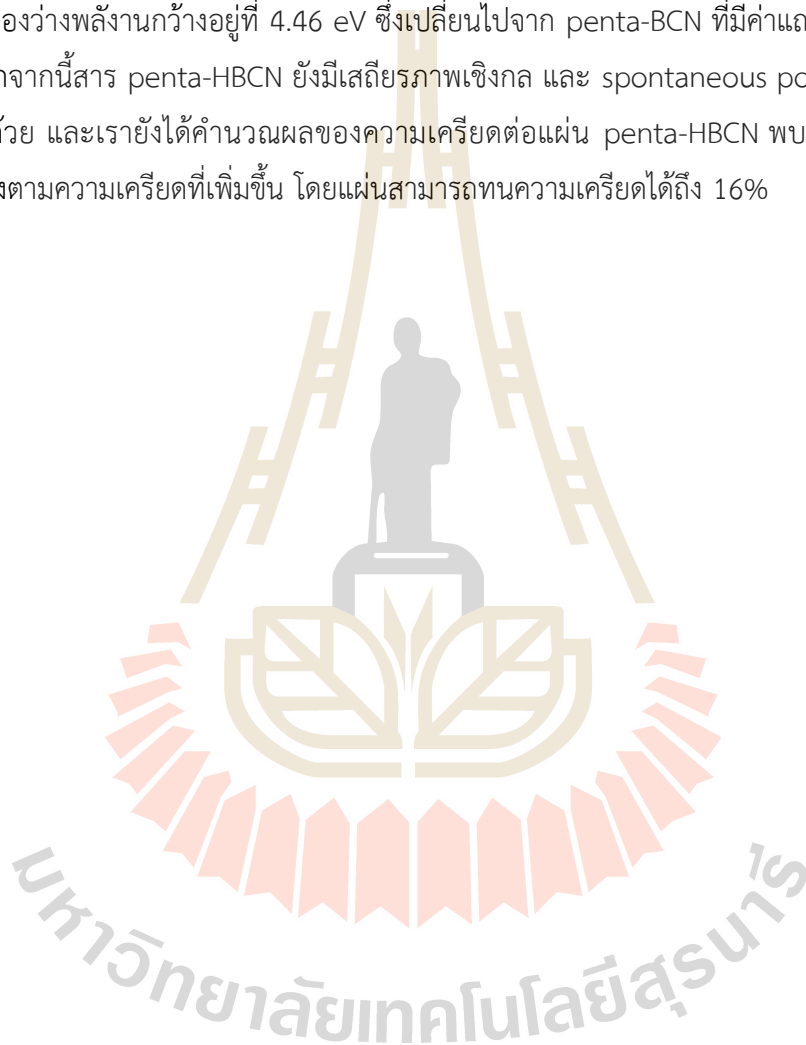
### 5.4 คุณสมบัติที่เกิดจากความเครียดและค่าการนำความร้อนของแลตทิซของ penta-BCN (Strain engineering and thermal conductivity of a penta-BCN monolayer: a computational study)

งานนี้ได้ทำการศึกษาอิทธิพลของความเครียดที่ผลต่อสมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์ของสารที่มีโครงสร้างสองมิติแบบห้าเหลี่ยม penta-BCN โดยอาศัยการคำนวณแบบเฟอร์สพริชเชิล ผลการคำนวณพบว่าแผ่นของ penta-BCN มีจุดครากอยู่ที่ 18.4% ของการขยายออก โดยค่าแถบช่องว่างพลังงานสามารถปรับเปลี่ยนได้

ตั้งแต่ 1.36 – 1.70 eV ภายใต้ความเครียดนี้ แต่เมื่อให้ความเครียดชนิดกดพบว่าแผ่นของ penta-BCN มีความไม่เสถียรภายใต้ความเครียด -4% นอกจากนี้เรายังได้คำนวณค่าการนำความร้อนแลตทิซ โดย penta-BCN มีค่าดังกล่าวอยู่ที่ 97 m-1K-1 ที่อุณหภูมิห้องและจะมีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น

### 5.5 คุณสมบัติเพียโซอิเล็กทริกและอิเล็กทรอนิกส์ของ Hydrogenated Penta-BCN (Piezoelectric and electronic properties of hydrogenated penta-BCN: A computational study)

งานนี้ได้แสดงให้เห็นว่าสาร penta-BCN ที่แต่งเติมด้วยอะตอมไฮโดรเจนเข้าไป (Hydrogenated Penta-BCN) มีเสถียรภาพทั้งเชิงกล เชิงความร้อนและเชิงไดนามิก โดยสารดังกล่าวแสดงคุณสมบัติของสารกึ่งตัวนำที่มีค่าแถบช่องว่างพลังงานกว้างอยู่ที่ 4.46 eV ซึ่งเปลี่ยนไปจาก penta-BCN ที่มีค่าแถบช่องว่างพลังงานอยู่ที่ 1.70 eV นอกจากนี้สาร penta-HBCN ยังมีเสถียรภาพเชิงกล และ spontaneous polarization สูงกว่า penta-BCN อีกด้วย และเรายังได้คำนวณผลของความเครียดต่อแผ่น penta-HBCN พบว่าค่าแถบช่องว่างพลังงานมีค่าลดลงตามความเครียดที่เพิ่มขึ้น โดยแผ่นสามารถทนความเครียดได้ถึง 16%



## บรรณานุกรม

- Ahmadloo, Ebrahim, and Sadra Azizi. 2016. *International Communications in Heat and Mass Transfer* 74 (May): 69–75.
- Andrews, Justin L., Arijita Mukherjee, Hyun Deog Yoo, Abhishek Parija, Peter M. Marley, Sirine Fakra, David Prendergast, Jordi Cabana, Robert F. Klie, and Sarbajit Banerjee. 2018. *Chem* 4 (3): 564–85.
- Artrith, Nongnuch, Björn Hiller, and Jörg Behler. 2013. *Physica Status Solidi (b)* 250 (6): 1191–1203.
- Artrith, Nongnuch, and Alexie M. Kolpak. 2014. *Nano Letters* 14 (5): 2670–76.
- Artrith, Nongnuch, and Alexander Urban. 2016. *Computational Materials Science* 114 (March): 135–50.
- Artrith, Nongnuch, Alexander Urban, and Gerbrand Ceder. 2017. *Physical Review B* 96 (1): 014112.
- Baddour-Hadjean, R., J. P. Pereira-Ramos, C. Navone, and M. Smirnov. 2008. *Chemistry of Materials* 20 (5): 1916–23.
- Beheshti, Elham, Alireza Nojeh, and Peyman Servati. 2011. *Carbon* 49 (5): 1561–67.
- Bieri, Marco, Matthias Treier, Jinming Cai, Kamel Ait-Mansour, Pascal Ruffieux, Oliver Gröning, Pierangelo Gröning, et al. 2009. *Chemical Communications*, no. 45 (November): 6919–21.
- Blyholder, George, John Head, and Fernando Ruetter. 1982. *Theoretica Chimica Acta* 60 (5): 429–44.
- Brandt, Achi, Jerzy Bernholc, and K. Binder, eds. 2000. NATO Science Series, v. 177. Amsterdam □; Washington, DC: IOS Press.
- Castro Neto, A. H., F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim. 2009. *Reviews of Modern Physics* 81 (1): 109–62.
- Davidson, Rachel, Ankit Verma, David Santos, Feng Hao, Coleman Fincher, Sisi Xiang, Jonathan Van Buskirk, et al. 2019. *ACS Energy Letters* 4 (2): 375–76.
- Davis, Sara E., Matthew S. Ide, and Robert J. Davis. 2013. *Green Chem.* 15 (1): 17–45.
- Du, Aijun, Zhonghua Zhu, and Sean C. Smith. 2010. *Journal of the American Chemical Society* 132 (9): 2876–77.
- Eknapakul, T., I. Fongkaew, S. Siriroj, W. Jindata, S. Chaiyachad, S.-K. Mo, S. Thakur, et al. 2018. *Physical Review B* 97 (20): 201104.

- Eknapakul, T., I. Fongkaew, S. Siriroj, R. Vidyasagar, J. D. Denlinger, L. Bawden, S.-K. Mo, et al. 2016. *Physical Review B* 94 (20): 201121.
- Eknapakul, T., P. D. C. King, M. Asakawa, P. Buaphet, R.-H. He, S.-K. Mo, H. Takagi, et al. 2014. *Nano Letters* 14 (3): 1312–16.
- Ellmer, Klaus. 2012. *Nature Photonics* 6 (12): 809–17.
- Fidan, Sehmus, Hasan Oktay, Suleyman Polat, and Sarper Ozturk. 2019. *Advances in Materials Science and Engineering* 2019 (April): 1–13.
- Fongkaew, Ittipon, Sukit Limpijumnong, and Walter R. L. Lambrecht. 2015. *Physical Review B* 92 (15): 155416.
- Gautam, Gopalakrishnan Sai, Pieremanuele Canepa, Rahul Malik, Miao Liu, Kristin Persson, and Gerbrand Ceder. 2015. *Chemical Communications* 51 (71): 13619–22.
- Geim, Andre K., and Philip Kim. 2008. *Scientific American* 298 (4): 90–97.
- Geim, Andrey K., and Allan H. MacDonald. 2007. *Physics Today* 60 (8): 35–41.
- Gu, Sichen, Huali Wang, Chuan Wu, Ying Bai, Hong Li, and Feng Wu. 2017. *Energy Storage Materials* 6 (January): 9–17.
- Hayashi, Eri, Tasuku Komanoya, Keigo Kamata, and Michikazu Hara. 2017. *ChemSusChem* 10 (4): 654–58.
- Hohenberg, P., and W. Kohn. 1964. *Physical Review* 136 (3B): B864–71.
- Hollingsworth, Scott A., and Ron O. Dror. 2018. *Neuron* 99 (6): 1129–43.
- Janotti, Anderson, and Chris G. Van de Walle. 2007. *Physical Review B* 76 (16): 165202.
- Johansson, Patrik, Patrick Rozier, and M. Rosa Palaci n. 2018. In *Series on Chemistry, Energy and the Environment*, by Laure Monconduit and Laurence Croguennec, 4:161–235. WORLD SCIENTIFIC.
- Jose, K. V. Jovan, Nongnuch Artrith, and Jörg Behler. 2012. *The Journal of Chemical Physics* 136 (19): 194111.
- Jungthawan, Sirichok, Pakpoom Reunchan, and Sukit Limpijumnong. 2013. *Carbon* 54 (April): 359–64.
- Kohn, W., and L. J. Sham. 1965. *Physical Review* 140 (4A): A1133–38.
- Kong, Xiao, Yifeng Zhu, Zhen Fang, Janusz A. Kozinski, Ian S. Butler, Lujiang Xu, He Song, and Xiaojie Wei. 2018. *Green Chemistry* 20 (16): 3657–82.
- Kresse, G., and J. Hafner. 1993. *Physical Review B* 48 (17): 13115–18.
- Kucherov, Fedor A., Leonid V. Romashov, Konstantin I. Galkin, and Valentine P. Ananikov. 2018. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 6 (7): 8064–92.

- Li, Hu, Song Yang, Anders Riisager, Ashok Pandey, Rajender S. Sangwan, Shunmugavel Saravanamurugan, and Rafael Luque. 2016. *Green Chemistry* 18 (21): 5701–35.
- Li, Oi Lun, and Takahiro Ishizaki. 2018. In *Emerging Materials for Energy Conversion and Storage*, 115–52. Elsevier.
- Li, Xiukai, and Yugen Zhang. 2016. *Green Chemistry* 18 (3): 643–47.
- Liu, Fei, Zixian Chen, Guozhao Fang, Ziqing Wang, Yangsheng Cai, Boya Tang, Jiang Zhou, and Shuquan Liang. 2019. *Nano-Micro Letters* 11 (1): 25.
- Liu, Xuyan, Jiahuan Zeng, Huinan Yang, Kai Zhou, and Deng Pan. 2018. *RSC Advances* 8 (8): 4014–31.
- Mattila, null, and null Nieminen. 1996. *Physical Review. B, Condensed Matter* 54 (23): 16676–82.
- Morkoç, H., S. Strite, G. B. Gao, M. E. Lin, B. Sverdlov, and M. Burns. 1994. *Journal of Applied Physics* 76 (3): 1363–98.
- Murata, Yoshiaki, Shoki Takada, Tomohiro Obata, Tomohiro Tojo, Ryoji Inada, and Yoji Sakurai. 2019. *Electrochimica Acta* 294 (January): 210–16.
- North, A. C. T., D. C. Phillips, and F. S. Mathews. 1968. *Acta Crystallographica Section A* 24 (3): 351–59.
- Northrup, John E., and S. B. Zhang. 1993. *Physical Review B* 47 (11): 6791–94.
- Notohara, Hiroo, Koki Urita, Hideyuki Yamamura, and Isamu Moriguchi. 2018. *Scientific Reports* 8 (1): 8747.
- Novoselov, K. S., A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov. 2004. *Science* 306 (5696): 666–69.
- Novoselov, Kostya. 2009. *Physics World* 22 (08): 27–30.
- Ohta, Hiromichi, SungWng Kim, Yoriko Mune, Teruyasu Mizoguchi, Kenji Nomura, Shingo Ohta, Takashi Nomura, et al. 2007. *Nature Materials* 6 (2): 129–34.
- Ohtomo, A., and H. Y. Hwang. 2004. *Nature* 427 (6973): 423–26.
- Olivetti, Elsa A., Gerbrand Ceder, Gabrielle G. Gaustad, and Xinkai Fu. 2017. *Joule* 1 (2): 229–43.
- Patodia, Sachin. 2014. *Journal of Physical Chemistry & Biophysics* 4 (6).
- Ponrouch, A., J. Bitenc, R. Dominko, N. Lindahl, P. Johansson, and M.R. Palacin. 2019. *Energy Storage Materials* 20 (July): 253–62.
- Ren, Jun, Kai-he Song, Zhenhuan Li, Qiang Wang, Jun Li, Yingxiong Wang, Debao Li, and Chan Kyung Kim. 2018. *Applied Surface Science* 456 (October): 174–83.
- Reunchan, Pakpoom, and Seung-Hoon Jhi. 2011. *Applied Physics Letters* 98 (9): 093103.

- Sa, Niya, Hao Wang, Danielle L. Proffit, Albert L. Lipson, Baris Key, Miao Liu, Zhenxing Feng, et al. 2016. *Journal of Power Sources* 323 (August): 44–50.
- Safrany Renard, Marianne, Nicolas Emery, Rita Baddour-Hadjean, and Jean-Pierre Pereira-Ramos. 2017. *Electrochimica Acta* 252 (October): 4–11.
- Shaibani, Mahdokht, Meysam Sharifzadeh Mirshekarloo, Ruhani Singh, Christopher D. Easton, M. C. Dilusha Cooray, Nicolas Eshraghi, Thomas Abendroth, et al. 2020. *Science Advances* 6 (1): eaay2757.
- Singh, Deobrat, and Rajeev Ahuja. 2019. *ACS Applied Energy Materials* 2 (9): 6891–6903.
- Stampfl, C., and C. G. Van de Walle. 1999. *Physical Review B* 59 (8): 5521–35.
- Tang, Qing, Zhen Zhou, and Zhongfang Chen. 2013. *Nanoscale* 5 (11): 4541–83.
- Thackeray, Michael M., Christopher Wolverton, and Eric D. Isaacs. 2012. *Energy & Environmental Science* 5 (7): 7854.
- Tozzini, Valentina, and Vittorio Pellegrini. 2012. *Physical Chemistry Chemical Physics* 15 (1): 80–89.
- T-Thienprasert, J., S. Limpijumnonng, M. -H. Du, and D. J. Singh. 2012. *Physica B: Condensed Matter*, 26th International Conference on Defects in Semiconductors, 407 (15): 2841–45.
- T-Thienprasert, J., S. Rujirawat, W. Klysubun, J. N. Duenow, T. J. Coutts, S. B. Zhang, D. C. Look, and S. Limpijumnonng. 2013. *Physical Review Letters* 110 (5): 055502.
- Van de Walle, Chris G., and Jörg Neugebauer. 2004. *Journal of Applied Physics* 95 (8): 3851–79.
- Wang, Haiyong, Changhui Zhu, Dan Li, Qiyang Liu, Jin Tan, Chenguang Wang, Chiliu Cai, and Longlong Ma. 2019. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 103 (C): 227–47.
- Xu, Bo, Danna Qian, Ziyang Wang, and Ying Shirley Meng. 2012. *Materials Science and Engineering: R: Reports* 73 (5–6): 51–65.
- Xue, Weijiang, Zhe Shi, Liumin Suo, Chao Wang, Ziqiang Wang, Haozhe Wang, Kang Pyo So, et al. 2019. *Nature Energy* 4 (5): 374–82.
- Yao, Jinhuan, Yanwei Li, Robert C. Massé, Evan Uchaker, and Guozhong Cao. 2018. *Energy Storage Materials* 11 (March): 205–59.
- Yu, Kai, Yaqi Liu, Da Lei, Yuanzhi Jiang, Yanbing Wang, Yajun Feng, Lan-Lan Lou, Shuangxi Liu, and Wuzong Zhou. 2018. *Catalysis Science & Technology* 8 (9): 2299–2303.
- Zhang, Ning, Yang Dong, Ming Jia, Xu Bian, Yuanyuan Wang, Mande Qiu, Jianzhong Xu, Yongchang Liu, Lifang Jiao, and Fangyi Cheng. 2018. *ACS Energy Letters* 3 (6): 1366–72.



กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน (พพ.) กระทรวงพลังงาน. 2020. กรมพัฒนาพลังงานทดแทน  
และอนุรักษ์พลังงาน (พพ.) กระทรวงพลังงาน.

