

逢甲大學學生報告 ePaper

過渡金屬量子電容的 DFT 計算及空位摻雜  $\text{Sc}_2\text{CF}_2$  Mxene

超級電容器之應用

**DFT computation of quantum capacitance of transition-  
metals and vacancy doped  $\text{Sc}_2\text{CF}_2$  Mxene for supercapacitor  
applications**

作者：陳妍蓁

系級：材料三甲

學號：D1065767

開課老師：駱榮富教授

課程名稱：專題討論

開課系所：材料科學與工程學系

開課學年：112 學年度 第 2 學期



## 中文摘要

Mxenes 被視為是超級電容器中潛在的電極材料。研究表明可以透過摻雜、缺陷改變電極材料的電子結構，進而改善量子電容。此篇文獻研究摻雜不同的過渡金屬(TM)的 MXenes 之量子電容，透過理論計算量子電容  $C_Q$  以及儲存電荷  $Q$ ，一共 13 種包含 3d、4d、5d 的過渡金屬摻雜以及空位摻雜 Sc<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>，分別命名為 TM@PS 以及 VS。研究發現 3d TM 原子的摻雜可以有效的調節原始 Sc<sub>2</sub>CF<sub>2</sub> 的磁性，並且改進了 Sc<sub>2</sub>CF<sub>2</sub> 基材料的  $C_Q$  及  $Q$ ，更進一步的改變電極材料的電極類型。在水性以及離子/有機系統，PS、VS、Y@PS、Mn@PS 適合當作非對稱超級電容器的陰極材料。而在離子/有機系統中，V@PS、Zr@PS、Nb@PS、Hf@PS、Ta@PS 適合作為陽極材料。Fe@PS 在水性系統中適合作為對稱超級電容器電極材料，但在離子/有機系統中適合非對稱超級電容器之陰極材料。

### 關鍵字：

- 量子電容
- 空位摻雜
- 過渡金屬摻雜
- 密度泛函理論
- MXene 超級電容器

## Abstract

MXenes are considered potential electrode materials in supercapacitors. Research indicates that modifying the electronic structure of electrode materials through doping and defects can enhance quantum capacitance. This study investigates the quantum capacitance ( $C_Q$ ) and charge storage ( $Q$ ) of MXenes doped with different transition metals (TM), including 3d, 4d, and 5d TMs, and vacancy-doped Sc<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>, labeled as TM@PS and VS, respectively. The research finds that doping with 3d transition metal atoms effectively tunes the magnetism of pristine Sc<sub>2</sub>CF<sub>2</sub> and improves its  $C_Q$  and  $Q$ , thereby further altering the electrode type of the material. In aqueous and ion/organic systems, Mn@PS serves as an excellent cathode material, while PS, VS, and Y@PS are suitable as cathode materials for asymmetric supercapacitors. In ion/organic systems, V@PS, Zr@PS, Nb@PS, Hf@PS, and Ta@PS are suitable as anode materials. Fe@PS is suitable as an electrode material for symmetric supercapacitors in aqueous systems but functions as a cathode material for asymmetric supercapacitors in ion/organic systems.

## Keyword :

- Density Functional Theory (DFT)
- MXene Supercapacitors
- Quantum Capacitance
- Transition-Metal Doping
- Vacancy Doping

## 目錄

1、研究背景與現況.....	1
2、實驗構想.....	1
3、基本理論.....	2
4、實驗方法.....	2
5、結果與討論.....	3
6、本研究的應用潛力與未來發展.....	15
7、對本篇論文的觀察與學習心得.....	16
8、結論.....	17
9、Q&A 問答集.....	17
參考文獻.....	21

## 1、研究背景與現況

現代由於電子設備以及電動車等儲能需求，因此需要更有效率、更高能量密度的可持續能源儲存元件。超級電容器具有能量高、快速充放電等優異特性，因此被認為是非常有潛力的材料，其中電雙層電容器(EDLC)是一種具有高功率密度、長壽命和快速充放電的超級電容器。石墨烯是一種單子層的二維材料，被認為是電雙層電容器(EDLC)的潛在電極，但因為無間隙特性、低量子電容以及體、表面積較差，阻礙了其在工業上的應用。因此研究人員致力於研發新的高性能超級電容器之電極材料，而 MXenes 是一種新興的二維過渡金屬(TM)氮化物及碳化物家族材料，有較高的體積電容以及層狀結構帶來的大表面積，更因其官能基化以及導電性，展現了在超級電容器中電極材料的潛在應用。MXenes 是通過 MAX 相中蝕刻 A 層而製成的，通式為 M<sub>n+1</sub>X<sub>n</sub>T<sub>x</sub>(n=1-3)，其中 M 為早期過渡金屬，X 是 C 或 N，T 是官能基，例如 OH、F。多價和有機離子的摻雜可以使超級電容器具有高功率，從而使 MXenes 具有更好的效能。

## 2、實驗構想

電極材料的總電容 C<sub>T</sub> 被定義為： $\frac{1}{C_T} = \frac{1}{C_Q} + \frac{1}{C_{EDL}}$ ，C<sub>EDL</sub> 為電雙層電容器的電容，C<sub>Q</sub> 為量子電容。C<sub>Q</sub> 在低微電極為主要影響 C<sub>T</sub> 的因素，並且與費米能階的電子態密度很深的關聯，因此改善 C<sub>Q</sub> 對於提升總電 C<sub>T</sub> 非常重要。理論以及實驗研究表明可以透過摻雜、缺陷和功能化改變電極材料的電子結構，並以此提高量子電容 C<sub>Q</sub>。作者認為石墨烯基電極的 C<sub>Q</sub> 受到摻雜劑的很大影響，因此也可以透過摻雜 MXenes 基電極修飾其電子結構，進一步提升其量子電容。可以使用高濃度的 HF 溶液合成具有 F 末端的 MXenes，在其中 Sc<sub>2</sub>CF<sub>2</sub> 是經典的 MXenes 材料，因此本研究使用其作為 MXenes 基來進行空位缺陷以及摻雜 3d、4d、5d 過渡金屬元素。

### 3、基本理論

所有實驗皆基於 ab-initio 中的密度泛函理論(Density Functional Theory, DFT) 計算，密度泛函理論是以材料的電荷密度取代電子波函數來當作基本量，透過電子密度來描述材料的性質並計算，體系的總能量可以透過電子的泛函來表示。ab-initio 是一種計算材料物性的方法，其基本思想是使用量子力學基本原理計算材料中每個原子的電子結構和物理性質，然後通過這些微觀信息推導出材料的宏觀性質。其所使用的基本理論包括量子力學、波函數理論和密度泛函理論等。在不用依賴經驗參數以及實驗數據的情況下計算出材料的各種物理性質，具有高度的精確性，非常適用於難以通過實驗研究的材料。

### 4、實驗方法

使用 Vienna ab-initio Simulation Package (VASP)程式碼進行密度泛函理論。

使用 GGA-PBE 近似用於交換相關函數。

#### 4-1 條件設定

- (1)能量截止為 500eV。
- (2)採用原始 Sc<sub>2</sub>CF<sub>2</sub> 的 3×3×1 的超級晶胞。
- (3)沿 z 方向設定 25Å 的真空空間，避免層間的相互作用。
- (4)使用 5 × 5 × 1 和 13 × 13 × 1 網格。
- (5)設定總能量為 10<sup>-6</sup> eV 及力的收斂精度為 0.01eV/Å。

摻雜原子共有 13 種，包括：3d (Ti、V、Cr、Mn、Fe)、4d (Y、Zr、Nb、Mo) 和 5d (Hf、Ta、W、Re) 元素。這十三種摻雜系統被描述為 Cr@PS、Fe@PS、Hf@PS、Mn@PS、Mo@PS、Nb@PS、Re@PS、Ta@PS、Ti@PS、V@PS、W@PS、Y@PS、和 Zr@PS。

#### 4-2 使用公式(以下公式皆輸入在軟體中)

$$\text{結合能量 } E_b : E_b = E_{total} - E_{TM} - E_{VS}$$

$$\text{內聚能 } E_{coh} : E_{coh} = 1/n - E_{TMcrystal} - E_{TM}$$

$$\Delta E_b = E_b - E_{coh}$$

$$\text{量子電容 } C_Q : C_Q = \frac{d\sigma}{d\varphi_G} = e^2 DOS(-Ve)$$

$$\text{超額電荷 } \Delta Q : \Delta Q = \int_{-\infty}^{+\infty} D(E)[f(E) - f(E - e\psi_G)]dE$$

$$\text{二維材料之 } C_Q : C_Q = e^2 \int_{-\infty}^{+\infty} D(E)F_T(E - e\psi_G)dE$$

$$\text{熱展寬函數 : } F_T(E) = (4kBT)^{-1} \text{sech}^2\left(\frac{E}{2kBT}\right) \quad k_B : \text{Boltzmann 常數} / T : 300K$$

$$\text{儲存電荷 } Q : Q = \int_0^{\psi_G} C_Q d\psi$$

## 5、結果與討論

### 5-1 結構穩定性

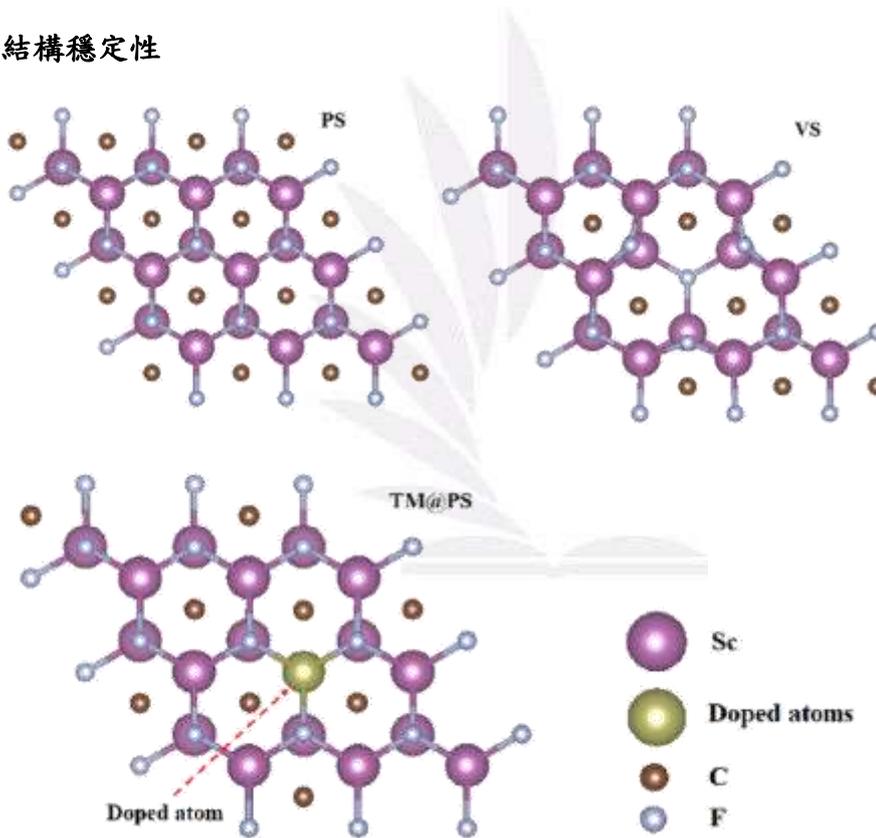


圖 1.PS、VS、TM@PS 系統的最佳化結構。

通過軟體計算，圖 1 展示了 PS、VS 和 TM@PS 的最佳化結構，接下來的運算均以此結構進行計算。

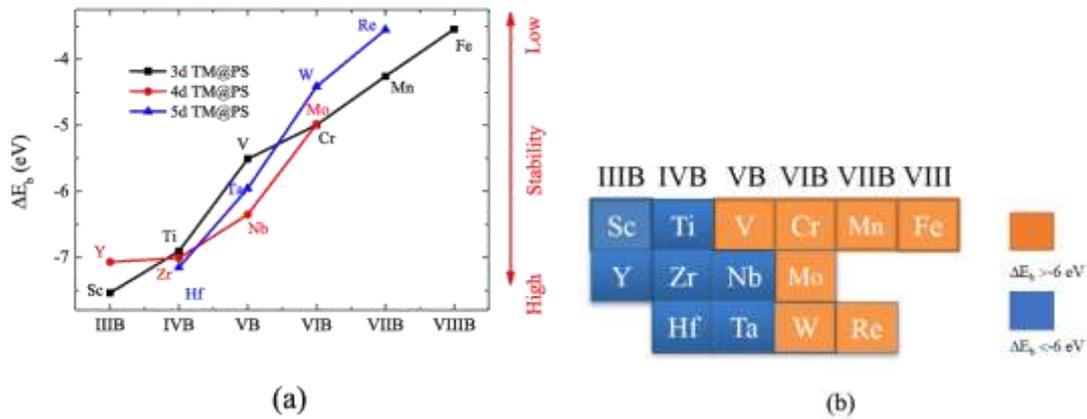


圖 2. TM@PS 系統的穩定性(a) $E_b$  和  $E_{coh}$  之間的差異  $\Delta E_b$  (b)元素週期表中 TM@PS 系統的穩定性。藍色表示穩定性較高，黃色表示穩定性較低。

圖 2 展現了 TM@PS 系統的穩定性，所有 TM@PS 系統都具有負值的  $\Delta E_b$ ，範圍從 -7.9~-14.3eV，這表明所有 TM@PS 系統結構穩定。 $\Delta E_b$  越負代表結構更加穩定。摻雜 3d TM 原子的 TM@PS 系統的  $\Delta E_b$  通常大於摻雜 4d、5d TM 原子的 TM@PS 系統，這表示摻雜 4d、5d TM 原子的 TM@PS 系統比摻雜 3d TM 原子的 TM@PS 系統更穩定。從(a)可以看出，PS 系統具有最小值的  $\Delta E_b$ ，表明 PS 比所有的 TM@PS 系統都來的穩定。Ti、V、Cr、Mn、Fe 為 3d TM 同一週期原子，可以發現  $\Delta E_b$  隨著原子序的增加而增加。其原因是因為摻雜的 TM 原子具有不同的金屬豐度，導致這些系統中的電荷分布不同。摻雜 4d、5d 原子 TM 原子的系統也有類似的分析結果。為了反映系統的穩定性，在(b)中我們將 13 種摻雜系統分為兩組，藍色表示其穩定性較高。

### 5-2.PS 和 VS 系統

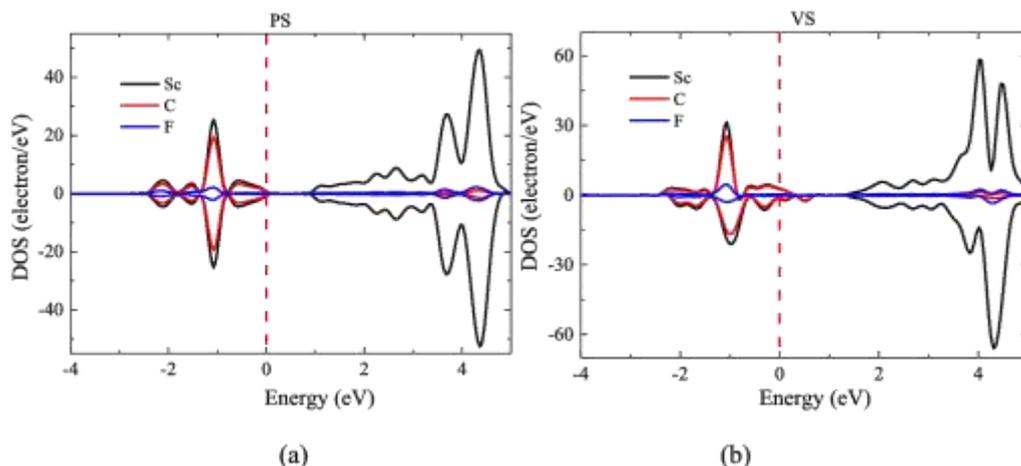


圖 3. PS(a)和 VS(b)系統的部分態密度。

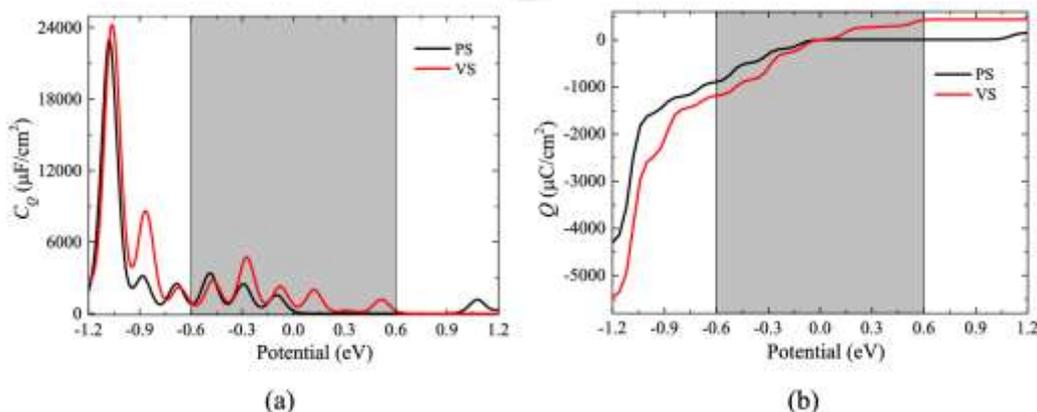


圖 4. PS 和 VS 系統的量子電容 C<sub>Q</sub>(a)和表面儲存電荷 Q(b)。

圖 3 表明 PS 系統具有半導體的特性，能隙為 1.017eV。而 VS 系統具有金屬性質，這是因為引入了 Sc 空位，表現出高導電率並出現磁性。圖 4(a)中的灰色區域為水性系統範圍(-0.6V~0.6V)，PS 系統以及 VS 系統的 C<sub>Q</sub> 呈現非對稱，而 PS 及 VS 系統在負偏壓下具有最大的 C<sub>Q</sub> 值，PS 在 -0.48 V 時有最大 C<sub>Q</sub> 為 3595.30 μF/cm<sup>2</sup>，而 VS 系統在 -0.24 V 時有最大 C<sub>Q</sub> 為 4669.30 μF/cm<sup>2</sup>。可以發現引入 Sc 空位提升了負偏壓下的 C<sub>Q</sub> 值。通過圖 4(b)可發現 PS 系統的 Q 值在正偏壓下隨著電壓增強而逐漸趨於常數 (8.24 μC/cm<sup>2</sup>)，其為一個蠻低的 Q 值。而水性系統範圍內，負偏壓下系統的最高 Q 從 889.9 μC/cm<sup>2</sup> 增加到 1181.4 μC/cm<sup>2</sup>，可以

看出 Sc 空位的引入增加了 PS 系統在正偏壓及負偏壓下的 Q 值。我們可以知道 Sc 空位的引入大幅提升了負偏壓下 Q 值。因此兩者適合作為的非對稱超級電容器的陰極材料。結合圖 3，C<sub>Q</sub> 隨著費米能階附近 DOS 的增加而增加，這表明 C<sub>Q</sub> 與 DOS 成正比。

表 1. 水性系統的最大 C<sub>Q</sub> (μF/cm<sup>2</sup>)、Q (μF/cm<sup>2</sup>) 和電極材料的優選類型。陽極和陰極的最大 C<sub>Q</sub> 分別由 C<sub>Qa</sub> 和 C<sub>Qc</sub> 表示。陽極和陰極的 Q 分別由 Q<sub>a</sub> 和 Q<sub>c</sub> 表示。

System	C <sub>Qc</sub>	C <sub>Qa</sub>	C <sub>Qa</sub> /C <sub>Qc</sub>	Q <sub>c</sub>	Q <sub>a</sub>	Q <sub>a</sub>  / Q <sub>c</sub>	Electrode type
PS	3295.30	82.20	0.02	889.85	8.24	0.01	Cathode
VS	4669.30	1902.6	0.41	1181.42	425.59	0.36	Cathode
Ti@PS	1638.88	1968.83	1.02	155.22	440.23	2.84	Anode
V@PS	616.44	3193.21	5.18	172.26	605.61	3.52	Anode
Cr@PS	546.02	1531.50	2.80	102.95	264.59	2.57	Anode
Mn@PS	442.39	2369.51	5.36	49.89	567.22	11.37	Anode
Fe@PS	3275.21	3008.96	0.92	656.19	687.21	1.05	Symmetric
Y@PS	6020.42	0.20	3.32E-05	975.22	0.05	5.1E-05	Cathode
Zr@PS	1061.52	1960.64	1.85	135.14	541.85	4.01	Anode
Nb@PS	1761.22	2599.72	1.48	190.51	576.58	3.03	Anode
Mo@PS	6917.88	1447.33	0.21	857.36	424.10	0.49	Cathode

Hf@PS	1199.96	1550.25	1.29	133.81	485.03	3.62	Anode
Ta@PS	1518.91	1662.18	1.09	172.27	494.69	2.87	Anode
W@PS	1527.11	1833.15	1.20	319.31	440.86	1.38	Anode
Re@PS	1481.41	913.00	0.62	318.91	172.10	0.54	Cathode

類型定義:陽極材料的  $Q_a/Q_c > 1.05$ ，陰極材料的  $Q_a/Q_c < 0.95$ ，對稱性材料  $0.95 < Q_a/Q_c < 1.05$ 。

此表條列出了十三種系統的詳細數據，聽過表 1 表明 PS、VS 皆適合作為水性系統中的陰極材料，而 VS 系統又具有更高的  $C_Q$  以及儲存電荷  $Q$ ，表示空位缺陷提升了材料的性能，證實缺陷可以有效修飾材料的電子結構。

表 2. 離子/有機系統的最大  $C_Q(\mu F/cm^2)$ 、 $Q(\mu F/cm^2)$ 和電極材料的優選類型。陽極和陰極的最大  $C_Q$  由  $C_{Qa}$  和  $C_{Qc}$  表示。陽極和陰極的  $Q$  由  $Q_a$  和  $Q_c$  表示。

System	$C_{Qc}$	$C_{Qa}$	$C_{Qa}/C_{Qc}$	$ Q_c $	$ Q_a $	$ Q_a / Q_c $	Electrode type
PS	16503.50	1357.96	0.08	4300.55	149.64	0.03	Cathode
VS	25329.40	2327.84	0.09	5462.45	435.39	0.08	Cathode

表 2 列出擴大電壓範圍至 -1.2V~1.2V 範圍內的數據，此為離子/有機系統。表 2 中表明電壓的擴大不會改變 PS、VS 系統的電極類型，而 Sc 空位的引入大幅度提升了系統的  $C_Q$  以及  $Q$  值。

### 5-3. 3d TM 原子摻雜系統

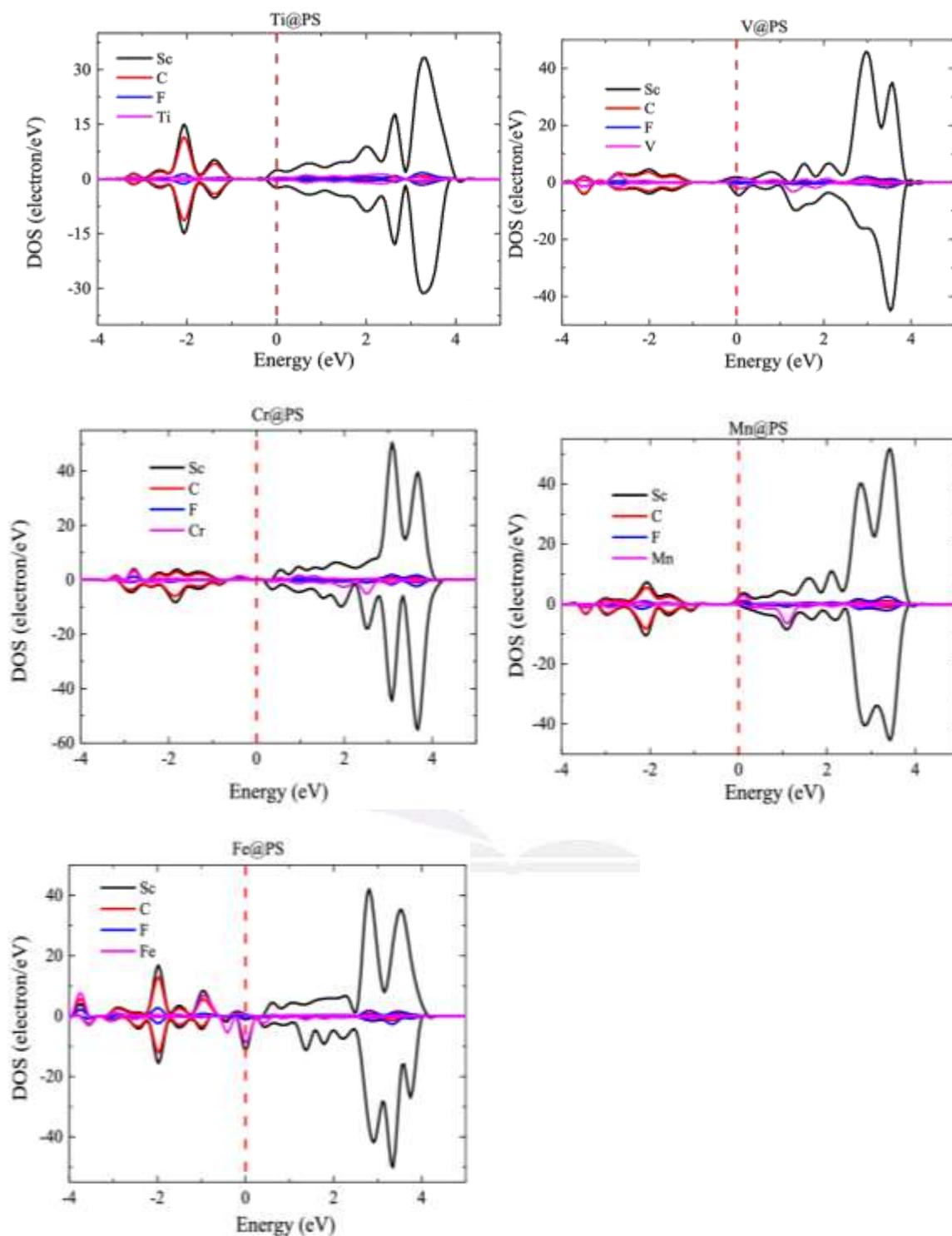


圖 5. 摻雜 3d TM 系統的部分態密度。

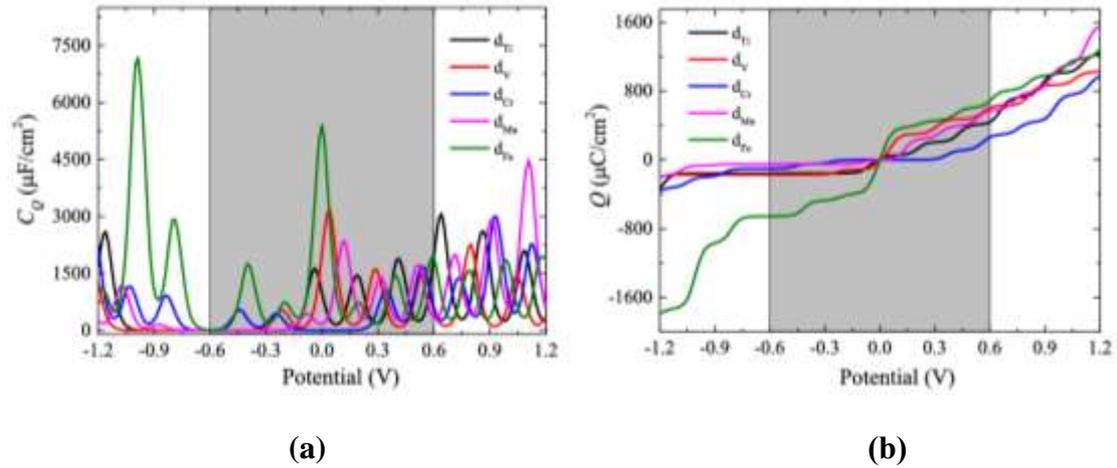


圖 6. 摻雜 3d TM 原子系統的量子電容  $C_Q$ (a)和表面儲存電荷  $Q$ (b)。

圖 5 表明出部分 3d TM 原子的摻雜會使原始 PS 系統出現磁性，V、Cr、Fe、Mn 原子摻雜的自旋向上和自旋向下狀態的不匹配表明磁性的出現，而 Ti@PS 並未發現磁性。Ti、V、Mn、Fe 原子的摻雜導致 PS 系統的金屬性。而 Cr@PS 摻雜系統則保留原始 PS 系統的半導體特性。圖 6(a)可以看出，在水性系統(-0.6V~0.6V)下，Fe@PS 摻雜系統呈現對稱性，在 0V 時的最大  $C_Q$  為  $5407.6 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ，可以作為對稱性超級電容器之電極材料。而水性系統範圍的 Ti@PS、V@PS、Cr@PS、Mn@PS 摻雜系統，在負偏壓下，Ti@PS、V@PS、Cr@PS 和 Mn@PS 系統的最大  $C_Q$  分別為 -0.04V 時的  $1638.88 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 、-0.04V 時的  $616.44 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 、-0.44V 時的  $546.02 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  和 -0.08 V 時的  $442.39 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ，其相較於原始 PS 在負偏壓下的量子電容還低。正偏壓下，Ti@PS 系統的最大  $C_Q$  為 0.6 V 時的  $1968.83 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ，V@PS 系統為 0.04V 時的  $3193.31 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ，Cr@PS 系統為 0.52 V 時的  $1531.50 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ，Mn@PS 系統為 0.12 V 時的  $2369.51 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 。因此可以發現 Ti、V、Cr、Mn 原子摻雜提高正偏壓下的  $C_Q$ ，但降低了負偏壓下的  $C_Q$ ，因此適合作為非對稱超級電容器之陽極材料。從圖 6 (b) 可以看出，負偏壓下，Ti@PS、V@PS、Cr@PS、Mn@PS 和 Fe@PS 系統的最大 Q 分別為 -0.6 V 時的 155.22、172.26、102.95、49.89 和  $656.19 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。正偏壓下，它們的最大 Q 分別為 0.6 V 時的 440.23、605.61、264.59、567.22 和  $687.21 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。結合圖 5，可以注意

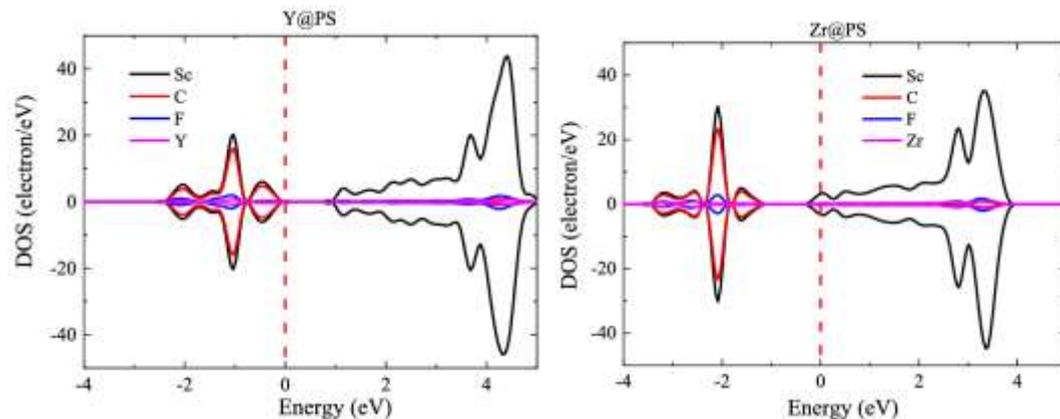
到 C<sub>Q</sub> 隨著費米能階附近 DOS 的增加而增加，更進一步證實 C<sub>Q</sub> 與 DOS 成正比。

表 2. 離子/有機系統的最大 C<sub>Q</sub>(μF/cm<sup>2</sup>)、Q(μF/cm<sup>2</sup>)和電極材料的優選類型。

System	C <sub>Qc</sub>	C <sub>Qa</sub>	C <sub>Qa</sub> /C <sub>Qc</sub>	Q <sub>c</sub>	Q <sub>a</sub>	Q <sub>a</sub>   Q <sub>c</sub>	Electrode type
Ti@PS	2604.56	3069.91	1.18	333.74	1229.41	3.68	Anode
V@PS	1322.12	3193.31	2.42	195.53	1026.47	5.25	Anode
Cr@PS	2255.59	2955.31	1.31	362.77	976.46	2.69	Anode
Mn@PS	1170.24	4303.71	3.68	191.61	1555.20	8.12	Anode
Fe@PS	7005.51	3008.96	0.43	1787.34	1282.81	0.72	Cathode

表 2 列出擴大電壓範圍至-1.2V~1.2V 範圍內的數據，此為離子/有機系統。值得注意的是 Ti@PS、V@PS、Cr@PS、Mn@PS 摻雜系統不會因電壓的擴大而改變電極類型，可以作為非對稱超級電容器的陽極材料。Fe@PS 摻雜系統則會從對稱性電極材料轉變為非對稱超級電容器的陰極材料。

#### 5-4. 4d TM 原子摻雜系統



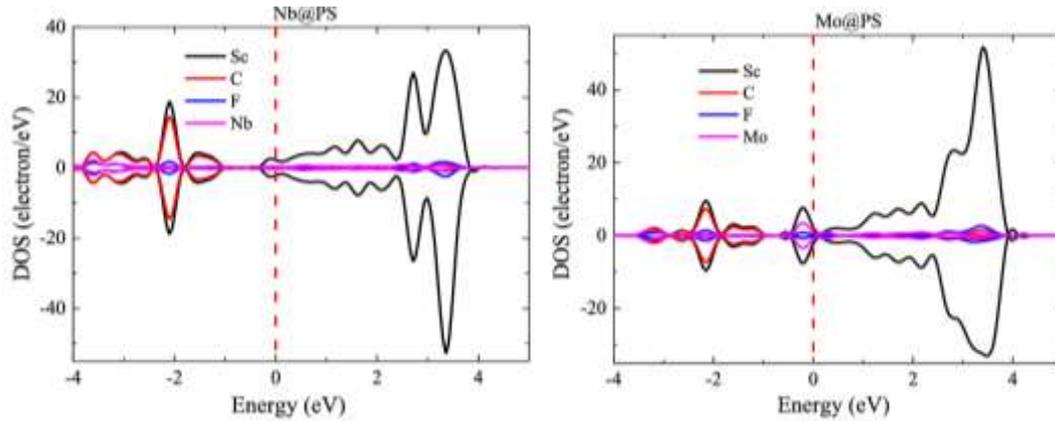


圖 7. 摻雜 4d TM 系統的部分態密度。

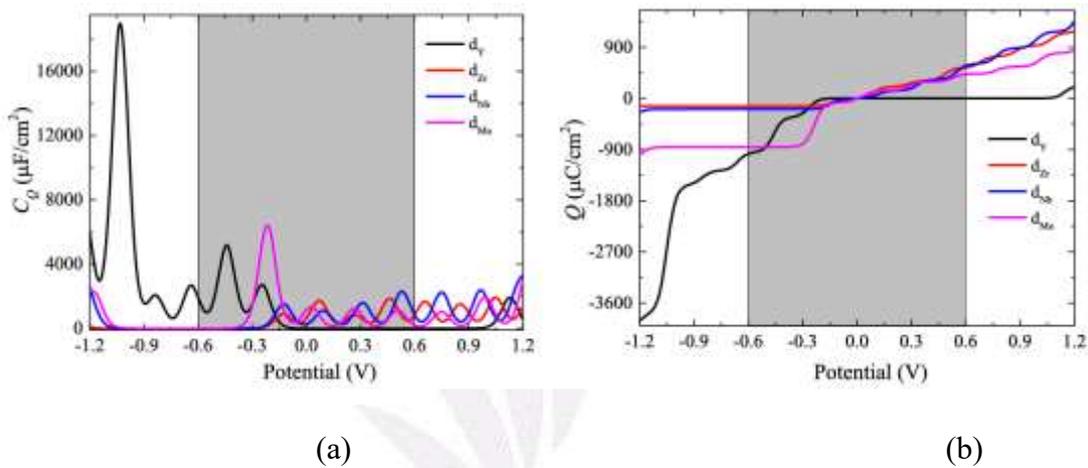


圖 8. 摻雜 4d TM 原子系統的量子電容  $C_Q$ (a)和表面儲存電荷  $Q$ (b)。

圖 7 中費米能階附近的態密度徒刑，表明出 Y@PS 具有半導體特性，其能隙為 1.02eV，Zr@PS、Nb@PS、Mo@PS 系統則具有金屬性。5d TM 摻雜系統皆未發現明顯的磁性。摻雜元素和相鄰的 C 原子混成較強，導致 TM-C 鍵的減少以及 TM-F 的增加。而 Zr@PS、Nb@PS、Mo@PS 摻雜系統在費米能階附近態密度的增加則是來自於 Sc 原子。圖 8(a)表明在水性系統(-0.6V~0.6V)中，Y@PS、Mo@PS 在負偏壓有較高的  $C_Q$  值，Y@PS 和 Mo@PS 系統在負偏壓下的最大  $C_Q$  分別為-0.44 V 時的 6020.42  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  和-0.2 V 時的 6917.88  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ，但是 Y@PS 在正偏壓的  $C_Q$  值幾乎為 0。Y@PS、Mo@PS 相較於原始 PS 系統，大幅提高了負偏壓下的  $C_Q$ ，但降低了正偏壓下的  $C_Q$  值。而 Zr@PS、Nb@PS 在正偏壓下有較大的  $C_Q$  值，最大  $C_Q$  分別為 Zr@PS 系統在 0.08 V 時的 1960.64  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ，Nb@PS

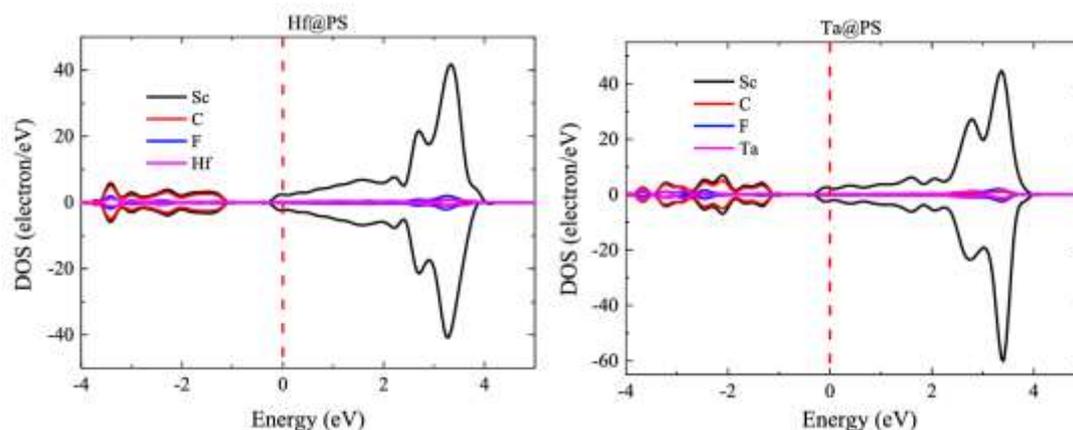
系統在 0.52 V 時的 2599.72  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ，相較於原始 PS 系統大幅提高了正偏壓下的  $C_Q$ 。圖 8(b) 表明 Y@PS、Mo@PS 在負偏壓下有最大的儲存電荷 Q 值，而 Zr@PS、Nb@PS 在正偏壓下有最大的 Q 值。Y@PS 和 Mo@PS 系統在負偏壓下的最大 Q 分別為 975.22  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  和 857.36  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，而在正偏壓下，Zr@PS、Nb@PS 和 Mo@PS 系統的最大 Q 分別為 541.85、576.58 和 424.10  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。而 Y@PS 在正偏壓下的 Q 幾乎為零，這與其  $C_Q$  以及 DOS 相關。根據  $|Q_a|/|Q_c|$  的比值，Y@PS、Mo@PS 可以作為非對稱超級電容器潛在的陰極材料，而 Zr@PS、Nb@PS 則較適用於陽極材料。

表 2. 離子/有機系統的最大  $C_Q(\mu\text{F}/\text{cm}^2)$ 、 $Q(\mu\text{F}/\text{cm}^2)$  和電極材料的優選類型。

System	$C_{Qc}$	$C_{Qa}$	$C_{Qa}/C_{Qc}$	$ Q_c $	$ Q_a $	$ Q_a / Q_c $	Electrode type
Y@PS	21525.70	2180.81	0.10	3913.46	206.25	0.05	Cathode
Zr@PS	1061.52	2182.02	2.06	136.36	1174.12	8.61	Anode
Nb@PS	2623.72	3330.55	1.27	244.10	1332.20	5.46	Anode
Mo@PS	6917.88	3034.69	0.44	997.3	849.09	8.87	Cathode

由表 2 可知在離子/有機系統(-1.2V~1.2V)中，Y、Mo 原子摻雜系統適用於陰極材料，而 Zr、Nb 原子摻雜系統適用陽極材料，因此擴大電壓範圍不會改變 4d TM 摻雜系統的電極類型。

### 5-5. 5d TM 原子摻雜系統



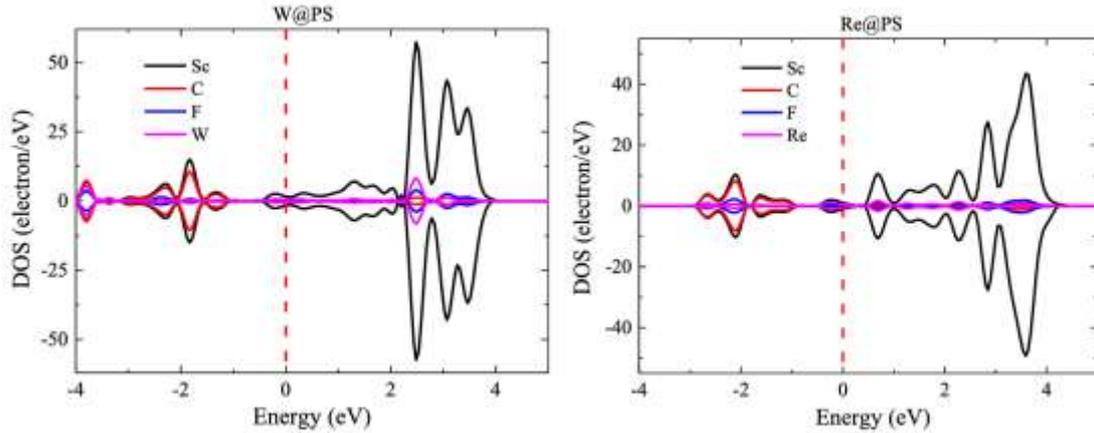


圖 9. 摻雜 5d TM 系統的部分態密度。

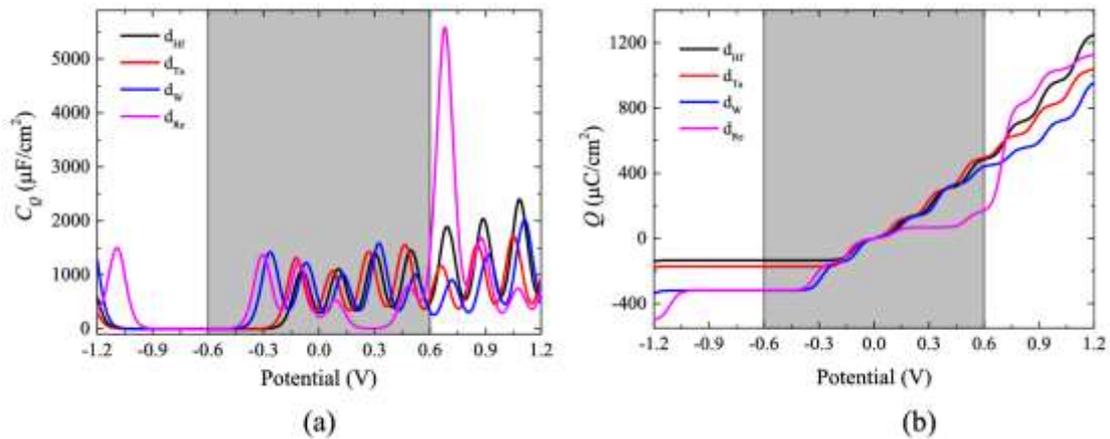


圖 10. 摻雜 5d TM 原子系統的量子電容  $C_Q$ (a)和表面儲存電荷  $Q$ (b)。

圖 9 表明所有摻雜的 5d 過渡金屬使 PS 系統具有金屬性，沒有出現磁性，而費米能級附近的總態密度主要來自 Sc 原子。圖 10(a)說明在水性系統(-0.6V~0.6V)中，在正偏壓下 Hf@PS、Ta@PS、W@PS 和 Re@PS 系統的最大  $C_Q$  分別為  $1550.25 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  (在 0.48 V)、 $1662.18 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  (在 0.48 V)、 $1833.15 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  (在 0.32 V) 和  $913.00 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  (在 0.48 V)，皆大於原始 PS 系統在正偏壓的  $C_Q$ 。這代表所有摻雜 5d TM 原子的系統皆提升了 PS 系統在正偏壓下的  $C_Q$ ，而結合圖 9，Re@PS、Hf@PS、Ta@PS 和 W@PS 系統的  $C_Q$  增加證明了  $C_Q$  與 DOS 成正比。圖 10(b)表明相比於 PS 系統，5d TM 原子摻雜系統在正偏壓下儲存更多電荷，Hf@PS、Ta@PS、W@PS 和 Re@PS 系統在正偏壓下的最大  $Q$  分別為 485.03、

494.69、440.86 和 172.10  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，高於原始 PS 的儲存電荷 Q 值，這主要來自於費米能級附近的額外態。在水性系統(-0.6V~0.6V)中 Hf@PS、Ta@PS 和 W@PS 系統適合作為陽極材料，而 Re@PS 系統適合作為陰極材料。這是因為 Re@PS 系統在正偏壓下有一段 Q 值趨近於 0 的數值，因此其較適合作為陰極材料。

表 2. 離子/有機系統的最大 C<sub>Q</sub>( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )、Q( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )和電極材料的優選類型。

System	C <sub>Qc</sub>	C <sub>Qa</sub>	C <sub>Qa</sub> /C <sub>Qc</sub>	Q <sub>c</sub>	Q <sub>a</sub>	Q <sub>a</sub>   Q <sub>c</sub>	Electrode type
Hf@PS	1199.96	2768.49	2.31	141.04	1250.81	8087	Anode
Ta@PS	1518.91	1664.11	1.10	175.68	1040.62	5.92	Anode
W@PS	1527.11	2265.89	1.48	337.51	956.69	2.83	Anode
Re@PS	1669.73	6493.12	3.89	498.86	1129.14	2.26	Anode

由表 2 可知在離子/有機系統(-1.2V~1.2V)中，所有 5d TM 摻雜系統都適用於陽極材料，因此擴大電壓範圍不會改變 Hf@PS、Ta@PS、W@PS 摻雜系統的電極類型。但是 Re@PS 不適用於離子/有機系統，這是由於其在-1.2V~1.2V 電壓範圍中態密度的不均勻變化。

### 5-6.陽極和陰極電極材料之分類

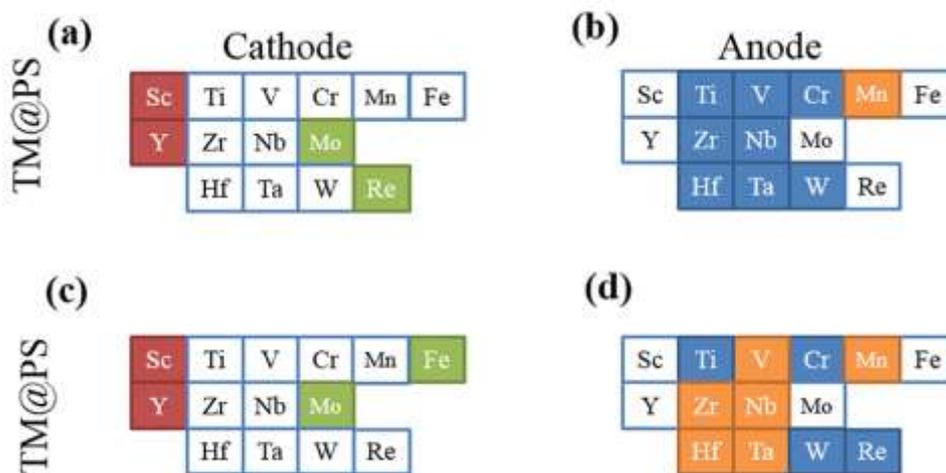


圖 11.基於 Q 所有材料的電極類型，(a)和(b)表示 TM@PS 系統作為水性系統中的陰極和陽極；(c)和(d)表示 TM@PS 系統表示為離子/有機系統中的陰極和陽極。

在電極材料的應用中，表面儲存電荷  $Q$  扮演著關鍵的角色。這一部分主要使用  $Q$  來評估最適合作為陽極和陰極的電極材料。將 13 種 TM@PS 系統分成四個組： $Q_a/Q_c \geq 5$ ， $5 > Q_a/Q_c > 1$ ， $1 \geq Q_a/Q_c > 0.2$ ， $0.2 \geq Q_a/Q_c > 0$ 。在水性系統和離子/有機系統中，陽極材料中， $Q_a/Q_c \geq 5$  和  $5 > Q_a/Q_c > 1$  的系統分別被標記為橙色和藍色，把陽極材料分成兩類，橙色更適用於不對稱超級電容的陽極材料，因為其比值較高，代表其在陽極的儲存電荷較多。而對於陰極材料， $0.2 \geq Q_a/Q_c > 0$  和  $1 \geq Q_a/Q_c > 0.2$  的系統分別被標記為紅色和綠色，把陰極材料分成兩類，紅色更適用於不對稱超級電容的陰極材料，因為其比值較低，代表其在陰極的儲存電荷較多。圖 11 呈現了最適合的電極材料。從圖 11 (a) 和 (c) 中可見，PS 和 Y@PS 系統在水系統和離子/有機系統中更適合作為非對稱超級電容器的陰極材料。從圖 11 (b) 和 (d) 中可以看出，Mn@PS 系統在水性系統和離子/有機系統中更適合作為非對稱超級電容器的陽極材料。對於離子/有機系統，V@PS、Zr@PS、Nb@PS、Hf@PS 和 Ta@PS 更適合作為非對稱超級電容器的陽極材料。Fe@PS 系統在水性系統中適合作為對稱超級電容器的電極材料，但在離子/有機系統中則適合作為非對稱超級電容器的正極材料。

## 6、本研究的應用潛力與未來發展

研究中提到的過渡金屬和空位摻雜的 MXene 具有優異的量子電容性能，這些材料可能成為高性能超級電容器的關鍵元件。除了 Sc<sub>2</sub>CF<sub>2</sub> MXene，還可以尋找其他具有類似結構和性質的材料進行研究，像是不同的過渡金屬 MXene 再摻雜其他過渡金屬及空位、或者連結其他官能基以進行電化學性能的計算等。可以通過密度泛函理論 (DFT) 計算，預測新材料的電容性能，若預測為良好電極材料可以再加以實驗合成和性能測試，這樣可以節省許多試錯的金錢和時間成本，並且 DFT 計算也可以適用於一些難以通過實驗研究的材料，幫助開啟新的研究方向。此研究為超級電容器的工業應用提供新的材料類型和設計思路，有助於提供其他學者有關二維材料的重要的理論以及計算基礎。未來，這些高性能超級電容器可以應用於電動汽車動力系統、再生能源儲能系統、穩定電源等領域，以實現高效、可持續的能源轉換和儲存。

## 7、對本篇期刊論文的觀察與學習心得

透過本篇論文，我學習到超級電容器的電極材料對於效能的重要性，以及摻雜還有缺陷對於電子結構的影響。並且我對於態密度、費米能階以及量子電容等有更深的了解，二維材料可以透過引入空位或摻雜其他過渡金屬元素而大幅改變材料的量子電容，可以發現某些摻雜系統的數據相當亮眼，像是優選陽極材料的 Mn@PS 以及陰極材料 PS、Y@PS，因此我更加明白密度泛函理論以及 VASP 軟體計算可以為新材料的開發帶來一個基礎，使用材料模擬設計出各種不同的二維材料並且計算出理想值去推測實際實驗的結果，比起直接實驗可以更加快速便利的得到一個初步的結果，之後再針對一些具有潛力的材料做後續的開發，這樣可以省下許多試錯的時間與成本。

我從對論文的閱讀中得到許多快速瀏覽的技巧，使我可以不用逐字逐句的細看也可以快速掌握文章的重點，也認得更多的專有名詞，並且熟悉使用網路上的資源查找自己不熟悉的知識點和參考資料，這次的課程讓我學習到了很多可以應用在未來工作或者課業上的訣竅以及態度。

這次的課程並不是報告一篇論文這麼簡單，要先將論文中的內容吸收並內化，再用自己理解的方式報告給大家，我認為在這次課程中最讓我印象深刻的一句話是「複雜的東西簡單化，簡單的東西細節化」，也因此我才能呈現最後的報告成果。如果想讓大家更快的理解自己報告的內容，老師教我們必須對於內容作前導，以前在實驗室報告不會特別做這麼多的前置作業，也因此我在查找資料的時候才可以吸收更多知識。老師也跟我們談論了許多在未來研究所或者工作上該有的態度和能力，像是可以每天聽一場英文演講來增加能力等等。我也在同學身上學到簡報的排版以及上台的台風必須沉穩，有很多同學都做了十足的準備，因為我是最後一個上台報告，所以我聆聽同學報告的時候，看到同學的優點及特色就回家修改自己的簡報以及講稿內容，才能一步一步完善自己最後的演說。

## 8、結論

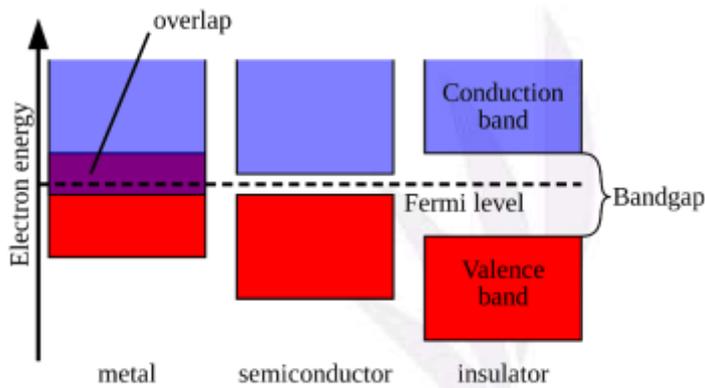
該研究利用理論計算探究了摻雜 13 種 3d、4d 和 5d 過渡金屬(TM)和空位的 Sc<sub>2</sub>CF<sub>2</sub> 電極材料的量子電容特性。結果表明，所有 TM@PS 系統皆穩定，且結合能隨原子序數遞增。而且其 C<sub>Q</sub> 隨著費米能階附近 DOS 的增加而增加，這表明 C<sub>Q</sub> 與 DOS 成正比。PS、VS 和 Y@PS 適合作水性系統和離子/有機系統的不對稱超級電容器陰極材料。對於 3d TM 摻雜體系，電壓範圍擴展可使 Fe@PS 由對稱超級電容器電極材料轉變為不對稱超級電容器陰極材料，而對其他系統的電極類型無影響。4d TM 摻雜體系中，電壓範圍擴展不影響 Y@PS 和 Mo@PS 的陰極類型以及 Zr@PS 和 Nb@PS 的陽極類型。5d TM 摻雜體系中，除 Re@PS 外，所有體系均適合作水性系統和離子/有機系統的陽極材料，但 Re@PS 在離子/有

機體系中並不適用，因為其受限於其 1.2 V 至 -1.2 V 電壓範圍內的 DOS 變化不均勻。

## 9、Q&A 問答集

Q1:如何從 DOS 圖判斷系統是半導體還是導體？

A1:取決於系統是否具有能隙(band gap)。若費米能階(0 eV)具有電子密度，也就是圖形通過費米能階，代表系統是導體，不具有能隙，金屬的導電性取決於價帶與傳導帶之間流動的自由電子。如果系統在費米能階上沒有電子密度，其能隙不超過 3 eV，則為半導體。



資料來源:維基百科

Q2:如何判斷系統具有磁性？

A2:態密度圖自旋向上以及自旋向下的圖形不對稱，代表系統具有磁性。

Q3:水性系統與離子/有機系統的區別？

A3:水性系統中使用水溶液當作電解質材料，成本較低且環保；離子/有機系統使用有機溶劑或者離子液體當作電解質，所有可以熔融而不分解或者氣化的鹽類都可以作為離子液體，具有較高的能量密度。

Q4:為何結合能越負越穩定？

A4:將結合能看成多個粒子結合成更大的微粒所釋放的能量，或者是微粒分解成多個粒子所需要的能量。結合能越負代表放熱越多，傾向形成穩定系統；結合能越大則能障越大，會使系統難以形成。本篇所有摻雜系統都具有負的結合能這表示結構穩定。

Q5:什麼是電雙層電容器(EDLC)？

A5:超級電容分為擬電容以及電雙層電容器。電雙層電容器的原理是當電解溶液中插入金屬電極時，它的表面會產生相反的過剩電荷。如果繼續施加一個小於電解質的電壓，那麼電解液中的正負離子都會往兩極迅速移動，這樣會在電極表面形成一層緊密的電荷層，這就是電雙層。不像傳統電池在使用時單方面的放能，相反它不僅能放能，儲能的過程也是可逆的。

Q6:集電器在超級電容中的用途？

A6:集電器是一種導電性載體，其可以連接電極與外部電路，使電荷能夠在電極與外部電路之間自由流動。還可以收集以及傳遞電荷、降低超級電容的內阻並且提高循環穩定性。

Q7:22 頁量子電容圖中 Re@PS 有一個特別突出的峰值，這是為什麼？

A7:量子電容與態密度成正比關係，Re@PS 在約 0.7 eV 有一個較高的峰值是因為來自 Sc 原子的電子密度，相較於其他 5d TM 摻雜系統，它的態密度峰值也較高。

Q8:什麼是熱展寬函數？

A8:熱展寬函數是一種費米狄拉克分布函數，費米狄拉克分佈函數描述了電子在熱平衡狀態下的分佈情況，但在有限的溫度下這種函數沒

辦法計算出很精確的分佈情形，所以熱展寬函數是用來修正在不同溫度下電子的分佈情形，使結果更加精確。而我們這篇論文使用的溫度是 300K。

Q9:不同網格的大小對計算有什麼影響？

A9:KPOINT 其代表的意義是將倒空間晶格切成  $5*5*1$  和  $13*13*1$  的網格，不同的數值會影響 DOS 的品質，但切成越小的將網格計算時間也會大幅上升。我們自己在做實驗有取到  $48*48*1$ 。

Q10:為什麼 24 頁的 Re@PS 在離子/有機系統的值不平均？

A10:Re@PS 在負偏壓下有一段數值趨近為 0 的量子電容值，因此不適用在離子/有機系統中。

Q11:14 頁 Fe 摻雜系統的綠色曲線為何明顯和其他不同？

A11:因為在水性範圍中 Fe 摻雜系統具有對稱的量子電容，其他 3d TM 摻雜系統則是不對稱的量子電容，並且相較於其餘 3d TM 摻雜系統它也具有較好的  $C_Q$  以及 Q 值。

Q12:多少大小或性質的電容器可以拿來實際應用？

A12:超級電容器的電容值通常以法拉 (Farad, F) 為單位來表示。一般來說，市面上的超級電容器的電容值可以從微法 ( $\mu\text{F}$ ) 到幾千法 (F) 不等。需根據具體應用需求來決定，例如小型應用大約幾十微法 ( $\mu\text{F}$ ) 到幾百微法 ( $\mu\text{F}$ )，而中型應用則是幾百微法 ( $\mu\text{F}$ ) 到幾千微法 ( $\mu\text{F}$ )，大型應用甚至可以幾千微法 ( $\mu\text{F}$ ) 到幾千法 (F)。

Q13:半導體和導體對電容值的影響？

A13:由於量子電容與態密度成正比，導體在費米能階附近有較高的電子密度，因此其在水性系統中通常會比起半導體具有更好的電容值。

### 參考文獻

- (1) Zhang, B.; Peng, Z.; Song, L.; Wu, X.; Fu, X. Computational Screening toward Quantum Capacitance of Transition-Metals and Vacancy Doped/Co-Doped Graphene as Electrode of Supercapacitors. *Electrochimica Acta* **2021**, *385*, 138432.
- (2) Zhang, R.-Z.; Cui, X.-H.; Li, S.-S.; Li, X.-H.; Cui, H.-L. DFT Computation of Quantum Capacitance of Transition-Metals and Vacancy Doped Sc<sub>2</sub>CF<sub>2</sub> MXene for Supercapacitor Applications. *J. Mol. Liq.* **2022**, *345*, 118263.
- (3) Hirunsit, P.; Liangruksa, M.; Khanchaitit, P. Electronic Structures and Quantum Capacitance of Monolayer and Multilayer Graphenes Influenced by Al, B, N and P Doping, and Monovacancy: Theoretical Study. *Carbon* **2016**, *108*, 7–20.
- (4) Zhou, Q.; Wang, L.; Ju, W.; Yong, Y.; Dong, Z.; Chi, S.; Yao, J. Exploring of the Quantum Capacitance of MoS<sub>2</sub>/Graphene Heterostructures for Supercapacitor Electrodes. *FlatChem* **2023**, *38*, 100471.
- (5) Li, X.-H.; Li, S.-S.; Cui, X.-H.; Zhang, R.-Z.; Cui, H.-L. First-Principle Study of Electronic Properties and Quantum Capacitance of Lithium Adsorption on Pristine and Vacancy-Defected O-Functionalized Ti<sub>2</sub>C MXene. *Appl. Surf. Sci.* **2021**, *563*, 150264.
- (6) Yan, H.-T.; Zhang, R.-Z.; Li, X.-H.; Cui, H.-L. Quantum Capacitance of Supercapacitor Electrodes Based on M<sub>2</sub>C MXenes with Pure -O and Mixed Termination: A First-Principles Study. *J. Electroanal. Chem.* **2023**, *941*, 117529.
- (7) Hu, R.; Shang, J. Quantum Capacitance of Transition Metal and Nitrogen Co-Doped Graphenes as Supercapacitors Electrodes: A DFT Study. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, *496*, 143659.

(8) Yang Guang-Min; Xu Qiang; Li Bing; Zhang Han-Zhuang; He Xiao-Guang.  
Quantum Capacitance Performance of Different Nitrogen Doping Configurations of Graphene. *Acta Phys. Sin.* **2015**, *64* (12), 127301–127301.

