

國立臺灣大學工學院化學工程學研究所

碩士論文

Department of Chemical Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

Master Thesis

以分子動態模擬研究奈米水溶液電雙層電容器

Aqueous Electrolyte Electrical Double Layer

Nanocapacitors via Molecular Dynamics Simulations



曾國源

Kuo-Yuan Tseng

指導教授：林祥泰 博士

Advisor: Shiang-Tai Lin, Ph.D.

中華民國 99 年 8 月

August, 2010

國立臺灣大學（碩）博士學位論文

口試委員會審定書

論文中文題目：

以分子動態模擬研究奈米水溶液電雙層電容器

論文英文題目：

Aqueous Electrolyte Electrical Double Layer
Nanocapacitors via Molecular Dynamics Simulations

本論文係 曾國源 君（學號 R97524008）在國立臺灣大學化學工程學系、所完成之碩士學位論文，於民國九十九年八月二日承下列考試委員審查通過及口試及格，特此證明

口試委員：

林祥泰

（簽名）

（指導教授）

鄧錦龍

顏聖德

系主任、所長

陳立仁

（簽名）

（是否須簽章依各院系所規定）

誌謝

能夠在完成這本碩士論文，我由衷地感謝我的指導教授，也是擔任我六年導師的林祥泰老師。能夠在求學階段的最後遇到老師，真是我覺得相當幸運的一件事。從老師身上學到不僅僅是課業或研究上的知識，在相處六年的一點一滴生活經驗與處事態度上，讓我學到如何圓融但嚴謹的面對自己的生活。我深信四年大學導生與兩年研究生活對我未來人生一定很有幫助。

還要再度感謝我的口試委員，郭錦龍教授與趙聖德教授，由於有你們認真指導我的論文提出意見和問題，才能讓我的論文更加完整。

從專題生到成為研究生前後待了三年半的研究室，總是有歡笑，有認真，有感情的研究同伴一路陪著我成長。感謝一進來教導我 matlab 與高分子的小剛，從你身上學到很多研究上的態度與知識，我相信你只要堅持下去，出國的夢一定會實現。謝謝教我分子模擬的小董，你的研究經驗對於我有很大的幫助，我也永遠不會忘記和你以及阿伯成功打敗大聯盟的那個夏天。還有阿竹以及 Kiwi，教導我關於這個题目的認識以及給我很大的幫助。還有舒潔、Boner、展嘉等學長以及早我一年畢業優秀的小廷廷、認真的少儂、信杰、乃元、阿光、書書等學弟，我相信你們以後也都會各自發光發熱，能夠與你們一同相處這段時光真的很開心。小學弟詠傑，你和佩紋要好好地將 MS 傳下去並且能夠超越我了解更多其功能。還有一起在這學期忙著畢業的大學長阿伯，沒有你，一個人畢業的我還真的會漏掉很多事情，和你一起畢業真是很幸福的事，祝你軍旅生活順利。謝謝在這碩士兩年陪我一起作研究、一起玩運彩、看球的小傑，如果少了你，日常生活的興趣也會覺得淡然無味，祝你能夠早日畢業還有和巧琪結婚。

還要感謝從大學一路陪著我到現在的澄安，謝謝妳有怨但無悔地忍受著我的缺點，並幫我處理很多事情，讓我最後關頭可以心無旁騖地專心完成學業，很開心能夠有妳陪著我一起成長。由衷地祝福妳在工作上有很順利的發展，以及美好

的未來。

最後，我要謝謝我的家人，你們一直都是我最好的肩膀並且給予我支持，感謝爸媽，沒有你們從小的栽培，我相信我不會有現在的成就，我愛你們。



摘要

電化學電雙層電容，俗稱超級電容器，是儲存電能的元件之一，且其儲存的電量是傳統電容的數十至數百倍。本研究以分子動態模擬研究不同電解質水溶液在平板間的電雙層結構，以及電容性質隨充電量與電解質種類與濃度的關係。一般來說，水的介電係數隨外加電場增加而下降，因此電容也降低。純水在極板施加高外加電場下，極板間水分子表現出介電飽和現象，並會呈現一個類似冰晶的結構變化。但在弱外加電場下，半電極電容與外加電場並非單調的遞減關係。透過數值微分電雙層電位差對表面電荷的函數，我們可計算電雙層的微分電容，並探討其電容值與離子種類以及溶液濃度的關係。從不同氯化鈉濃度的微分電容曲線，可以看出濃度的增加的確可以提升電雙層電容，從純水的最大值約 $8\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 增加到 4M 氯化鈉溶液約 $15\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 。不同陰陽離子大小的微分電容會出現半徑越大，電容值越高，和實驗相同的定性趨勢。透過多種不同分析方法，我們發現溶劑水分子對於微分電容值有相當大的影響力以及面對極板帶正電與負電會呈現不同微觀結構上的變化，並可以由此解釋微分電容曲線上不對稱的現象。

英文摘要

Electrochemical double layer capacitors(EDLCs), also known as the super-capacitor, is an electrical energy storage device whose capacitance can be tens or hundreds times higher than that of the conventional ones. The electric double layer (EDL) structure and capacitance have been studied using flat electrodes with different aqueous electrolytes via classical molecular dynamics simulation. The change in molecular structure and the electrical properties of the electrolyte solutions are investigated by applying different charges to the electrodes. The dielectric constant of water decrease with applied electric field. At high applied electric fields, the water molecules may even align into highly ordered layer structure. At low applied electric fields, the differential capacitance were calculated by numerical differentiation of the obtained surface charge density vs. double layer potential curve. The value of differential capacitance for water is about $8 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ and for 4M NaCl solution is $15 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. The maximum of differential capacitance increase with concentration and size of ion, which is in qualitatively good agreement with experimental observations. The structure of water layer near the flat electrode surface is affected by the sign of charge of the electrode. The structure of water has a great influence on its screening capability, leading to the asymmetry behavior in the differential capacitance curve.

圖索引

圖 1.1-1. 電腦模擬與理論和實驗的相互關係	5
圖 1.2-1. 三種理論模型示意圖(a. Helmholtz model , b. Gouy-Chapman model , c. Stern modification model)	7
圖 1.2-2. CGS 模型計算的微分電容曲線	8
圖 1.2-3. Parsons model(線)針對 Formamide 溶液與實驗點(圓點)比較[9]	9
圖 1.2-4. Parsons[9]描述的三種電解質溶液類型	9
圖 2.2-1. 分子位能計算示意圖	14
圖 2.2-2. 兩面角(dihedral angle)示意圖	15
圖 2.2-3. 指出平面角(Out-of-plane inversion angle)示意圖	16
圖 2.3-1. 電場值計算示意圖	20
圖 2.3-2. 電位值計算示意圖	21
圖 3.3-1. 三維周期性邊界模擬示意圖(3x3x1)	25
圖 3.3-2. 分子動態模擬計算流程圖	26
圖 3.4-1. 模擬電雙層電容器晶格二維分子結構圖	29
圖 3.4-2. 分子動態模擬各種電解質溶液模型	30
圖 4.1-1. 氧原子對不同陽離子大小的 RDF	32
圖 4.1-2. 氧原子對不同陰離子大小的 RDF	32
圖 4.1-3. 氮原子對不同陽離子大小的 RDF	33
圖 4.1-4. 鈉原子對不同陰離子大小的 RDF	33
圖 4.1-5. 鋰原子對溶液內不同原子的 RDF	34
圖 4.1-6. 鉀原子對溶液內不同原子的 RDF	34
圖 4.1-7. 氟原子對溶液內不同原子的 RDF	35
圖 4.1-8. 碘原子對溶液內不同原子的 RDF	35

圖 4.2-1.	純水系統在無外加電場時的密度分佈	37
圖 4.2-2.	純水系統在外加電場為 0.88,1.5,4.0volt/Å 時的密度分佈	38
圖 4.2-3.	純水系統在外加電場為 4.0volt/Å 時的密度分佈	38
圖 4.2-4.	純水系統無外加電場下的淨電荷分佈	40
圖 4.2-5.	純水系統在外加電場為 0.88volt/Å 下的淨電荷分佈	40
圖 4.2-6.	純水系統在 1.5volt/Å 下的淨電荷分佈	41
圖 4.2-7.	純水系統在 0.0 與 1.5volt/Å 外加電場下的氫鍵分佈	41
圖 4.2-8.	模擬時帶正電極板(0.0V/Å、0.88 與 4.0 V/Å)附近的水分子結構圖	42
圖 4.2-9.	模擬時帶負電極板(0.0V/Å、0.88 與 4.0V/Å)附近的水分子結構圖	42
圖 4.2-10.	純水系統在外加電場為 0.0volt/Å 時的電場分佈	43
圖 4.2-11.	純水系統在外加電場為 0.88volt/Å 時的電場分佈	43
圖 4.2-12.	純水系統在外加電場為 1.5volt/Å 時的電場分佈	44
圖 4.2-13.	純水系統在外加電場為 4.0volt/Å 時的電場分佈	45
圖 4.2-14.	純水系統中間電場強度分佈	46
圖 4.2-15.	純水系統介電常數值與文獻[24]比較	46
圖 4.2-16.	純水系統在外加電場為 0.0volt/Å 時的電位分佈	47
圖 4.2-17.	純水系統在外加電場為 0.88volt/Å 時的電位分佈	48
圖 4.2-18.	純水系統在外加電場為 1.5volt/Å 時的電位分佈	48
圖 4.2-19.	純水系統在外加電場為 4.0volt/Å 時的電位分佈	49
圖 4.2-20.	純水系統的電雙層電位差隨表面電荷變化	49
圖 4.2-21.	純水系統的微分電容隨表面電荷變化圖	50
圖 4.2-22.	真空鉑極板與加入純水溶液的電位分佈圖(近左極板)	51
圖 4.3-1.	NaCl 不同濃度在外加電場為 0.0volt/Å 時的溶液電場分佈	52
圖 4.3-2.	NaCl 不同濃度在外加電場為 0.88volt/Å 時的溶液電場分佈	53
圖 4.3-3.	NaCl 不同濃度在外加電場為 1.5volt/Å 時的溶液電場分佈	53

圖 4.3-4.	0.5M NaCl 系統中間電場強度分佈	54
圖 4.3-5.	6M NaCl 系統中間電場強度分佈	55
圖 4.3-6.	0M 與 0.5M 與 6M 中間電場強度平均值隨外加電場變化	55
圖 4.3-7.	0.5M 和 6MNaCl 在外加電場為 0.0volt/Å 時的電位分佈	56
圖 4.3-8.	0.5M 和 6MNaCl 在外加電場為 0.88volt/Å 時的電位分佈	57
圖 4.3-9.	0.5M 和 6MNaCl 在外加電場為 1.5volt/Å 時的電位分佈	57
圖 4.3-10.	0.5M 和 6MNaCl 在無外加電場下離子部份的淨電荷分佈	58
圖 4.3-11.	0.5M 和 6MNaCl 在無外加電場下純水部份的淨電荷分佈	59
圖 4.3-12.	0.5M 和 6MNaCl 在無外加電場下全溶液的淨電荷分佈	59
圖 4.3-13.	0.5M 和 6MNaCl 離子部份的淨電荷分佈(0.88volt/Å)	61
圖 4.3-14.	0.5M 和 6MNaCl 純水部份的淨電荷分佈(0.88volt/Å)	61
圖 4.3-15.	0.5M 和 6MNaCl 全溶液的淨電荷分佈(0.88volt/Å)	62
圖 4.3-16.	不同 NaCl 溶液的電雙層電位差隨表面電荷變化	62
圖 4.3-17.	不同 NaCl 濃度的微分電容隨表面電荷變化圖	63
圖 4.3-18.	0M 溶液水分子在不同外加電場強度下的 z 方向 dipole moment 分佈	65
圖 4.3-19.	0.5M 溶液水分子在不同外加電場強度下的 z 方向 dipole moment 分佈	65
圖 4.3-20.	6M 溶液水分子在不同外加電場強度下的 z 方向 dipole moment 分佈	66
圖 4.3-21.	Differential capacity of mercury electrode in contacts with KF+KOH solutions (a)0.05N(b)0.1N(c)0.15N(d)0.2N(e)0.25N from Holmqvist[42]	66
圖 4.3-22.	0.5M 氯化鈉在外加電場為 0.0volt/Å 時的離子數目分佈	68
圖 4.3-23.	0.5M 氯化鈉在外加電場為 0.88volt/Å 時的離子分佈	68

圖 4.3-24.	0.5M 氯化鈉在外加電場為 1.5volt/Å 時的離子分佈	69
圖 4.3-25.	6M 氯化鈉在外加電場為 0.0volt/Å 時的離子分佈	69
圖 4.3-26.	6M 氯化鈉在外加電場為 0.88volt/Å 時的離子分佈	70
圖 4.3-27.	6M 氯化鈉在外加電場為 1.5volt/Å 時的離子分佈	70
圖 4.4-1.	不同大小陽離子溶液在無外加電場下的電位分佈	72
圖 4.4-2.	不同大小陽離子溶液在外加電場為 0.88volt/Å 的電位分佈	73
圖 4.4-3.	不同大小陽離子溶液在外加電場為 1.5volt/Å 的電位分佈	74
圖 4.4-4.	不同大小陰離子溶液在無外加電場的電位分佈	75
圖 4.4-5.	不同大小陰離子溶液在外加電場為 0.88volt/Å 的電位分佈	76
圖 4.4-6.	不同大小陰離子溶液在外加電場為 1.5volt/Å 的電位分佈	77
圖 4.4-7.	2MLiCl 和 RbCl 離子部份的淨電荷分佈(無外加電場)	79
圖 4.4-8.	2MNaF 和 NaI 離子部份的淨電荷分佈(無外加電場)	79
圖 4.4-9.	2MLiCl 和 RbCl 溶液的溶液淨電荷分佈(無外加電場)	80
圖 4.4-10.	2MNaF 和 NaI 溶液的淨電荷分佈(無外加電場)	80
圖 4.4-11.	不同大小陽離子溶液的電雙層電位差隨表面電荷變化	81
圖 4.4-12.	不同大小陽離子溶液的電雙層電位差隨表面電荷變化 (弱外加電場下)	82
圖 4.4-13.	不同大小陰離子溶液的電雙層電位差隨表面電荷變化	82
圖 4.4-14.	不同大小陽離子溶液的微分電容隨表面電荷變化	83
圖 4.4-15.	不同大小陰離子溶液的微分電容隨表面電荷變化	83
圖 4.4-16.	Differential capacitance of the electrical double layer at a mercury electrode in 0.1M solution of the alkali metal chlorides in formamide at 25°C form Nancollas[43]	84
圖 4.4-17.	Differential capacitance curve in 0.1M fluoride ,chloride ,azide and bromide aqueous sodium solutions at 25°C form Moussa[41]	84

圖 4.4-18.	2MLiCl 在外加電場為 0.0volt/Å 時的離子分佈	86
圖 4.4-19.	2MLiCl 在外加電場為 0.88volt/Å 時的離子分佈	86
圖 4.4-20.	2MLiCl 在外加電場為 1.5volt/Å 時的離子分佈	87
圖 4.4-21.	2MNaCl 在外加電場為 0.0volt/Å 時的離子分佈	87
圖 4.4-22.	2MNaCl 在外加電場為 0.88volt/Å 時的離子分佈	88
圖 4.4-23.	2MNaCl 在外加電場為 1.5volt/Å 時的離子分佈	88
圖 4.4-24.	2MKCl 在外加電場為 0.0volt/Å 時的離子分佈	89
圖 4.4-25.	2MKCl 在外加電場為 0.88volt/Å 時的離子分佈	89
圖 4.4-26.	2MKCl 在外加電場為 1.5volt/Å 時的離子分佈	90
圖 4.4-27.	2MRbCl 在外加電場為 0.0volt/Å 時的離子分佈	90
圖 4.4-28.	2MRbCl 在外加電場為 0.88volt/Å 時的離子分佈	91
圖 4.4-29.	2MRbCl 在外加電場為 1.5volt/Å 時的離子分佈	91
圖 4.4-30.	2MNaF 在外加電場為 0.0volt/Å 時的離子分佈	92
圖 4.4-31.	2MNaF 在外加電場為 0.88volt/Å 時的離子分佈	92
圖 4.4-32.	2MNaF 在外加電場為 1.5volt/Å 時的離子分佈	93
圖 4.4-33.	2MNaI 在外加電場為 0.0volt/Å 時的離子分佈	93
圖 4.4-34.	2MNaI 在外加電場為 0.88volt/Å 時的離子分佈	94
圖 4.4-35.	2MNaI 在外加電場為 1.5volt/Å 時的離子分佈	94
圖 4.4-36.	2MNaCl 溶液的氫鍵個數分佈	95
圖 4.4-37.	2MNaF 溶液的氫鍵個數分佈	95
圖 6-1.	測試純水系統其外加電場間距與電雙層電位差	97
圖 6-2.	對 MD 計算點作六次多項式函數逼近	98
圖 6-3.	MD 計算點與六次多項式函數差值	99
圖 6-4.	純水系統利用差分法與多項式函數微分計算微分電容值	99
圖 6-5.	純水系統調整控溫參數的電位差對表面電荷圖	100

圖 6-6.	純水系統調整控溫參數的微分電容值對表面電荷圖	100
圖 6-7.	純水系統調整溶液厚度的電位差對表面電荷圖	101
圖 6-8.	純水系統調整溶液厚度的微分電容值對表面電荷圖	102
圖 6-9.	純水系統在外加電場為 0.88volt/\AA 的淨電荷分佈圖	103



表索引

表 1-1. 傳統電池和電容器的主要物理特性差別	2
表 1-2. 蒙地卡羅模擬與分子動態模擬	6
表 2-1. 鍵結原子位能參數	18
表 2-2. Lennard-Jones 12-6 位能參數	19
表 3-1. 氯化鈉電解質各濃度的 Debye length	28
表 3-2. 各種電解液與模擬時極板的外加電場強度	30
表 4-1. 各原子對氧原子的 RDF 峰值與文獻的比較	31
表 4-2. 各濃度於無外加電場時的電雙層電位差	58
表 4-3. 0.5M 與 6M 在 0.88 和 1.5volt/Å 下的近極板淨電荷值	65
表 4-4. 2M 不同陽離子溶液於無外加電場時的電雙層電位差	78
表 4-5. 2M 不同陰離子溶液於無外加電場時的電雙層電位差	78
表 6-1. 純水系統在外加電場為 0.88volt/ Å 下不同厚度的電位值	102

目錄

口試委員會審定書	I
誌謝	II
摘要	IV
英文摘要	V
圖索引	VI
表索引	XII
目錄	XIII
第一章 緒論	1
1.1 電容器介紹與發展	1
1.2 電腦分子模擬	4
1.3 文獻回顧	6
1.4 研究動機與概述	11
第二章 理論	12
2.1 分子動態模擬	12
2.2 位能、作用力與力場參數	13
2.3 分析方法介紹	19
2.3.1 計算平板電容器內的電場分佈	19
2.3.2 計算平板電容器內的電位分佈	21
2.3.3 由MD計算結果計算溶液的介電常數	22
2.3.4 由MD計算結果計算微分電容值	22
第三章 模擬計算細節	24
3.1 Accelrys Material Studio	24
3.2 LAMMPS	24

3.3	Method and Procedures	24
3.4	建立微觀模型	27
第四章	結果	31
4.1	離子力場測試-RDF 分析	31
4.2	純水系統	36
4.2.1	純水系統在不同外加電場下的結構變化	36
4.2.2	純水系統電場強度變化與介電常數計算	43
4.2.3	純水系統電雙層電位分佈與微分電容	47
4.3	氯化鈉水溶液不同濃度系統	52
4.3.1	不同離子濃度電場分佈與計算介電常數	52
4.3.2	氯化鈉各濃度的極板電位分佈與微分電容值比較	56
4.3.3	氯化鈉電解質各濃度的離子密度變化	67
4.4	不同離子大小水溶液系統	71
4.4.1	不同陰陽離子大小的極板電位分佈與微分電容	71
4.4.2	2M 不同大小離子溶液的離子分佈	85
第五章	結論	96
第六章	附錄	97
第七章	參考文獻	104

第一章 緒論

1.1 電容器介紹與發展

電化學是發展已久但在近百年來對其機制才逐漸明瞭的一門科學。在歷史上一般認為是伏特(Alessandro Volta)在西元 1800 年發明了世上第一個電池[1]。在此之後，開啟了能源與電力影響著人類的世代。近年來，由於石油能源的逐漸不足與環保意識的興起，伴隨著逐步攀升的高油價使得再生能源的研究與應用進入了蓬勃發展的高峰期。研發替代能源與能源儲存成為各國政府重點發展的項目之一。除了發展已久的太陽能、風力水力、潮汐以及生質能源等替代石油的再生能源相當重要外，能源儲存與發電的科技也一直在追求更高效率、高容量、高使用期限與低成本的目標。常見的能源儲存設備一般可分為電池及電容器兩種主流。電池從早期的碳鋅電池到二次電池的主要原理都是將電能轉成化學能儲存，而鋰電池與鎳氫電池的出現也帶動行動電子科技發展；燃料電池與太陽能電池的應用更加生活化和效率化。電容器的主要應用除了儲存電能外，還可以用做信號處理、濾波、整流等用途[2]。從下表 1.1 可以看出電池的優點是擁有高電能密度，缺點是充放電的時間較長，而且不利瞬間輸出高功率。電容就恰好相反，充放電速度極快，擁有很高的循環壽命，可惜可儲存的電能密度不高[3]。由於以上原因，過去，傳統電容器較常以輔助電池的角色存在，但在近十幾年來，新型電容器的出現，可望扭轉電容器傳統給人儲能不佳的印象。

表1-1. 傳統電池和電容器的主要物理特性差別

	Battery	Capacitor
Discharge time	0.3-3h	10^{-3} to 10^{-6} s
charge time	1-5h	10^{-3} to 10^{-6} s
Energy density(Wh/kg)	10-100	<0.1
Specific power(W/kg)	50-200	>10,000
cycle life	500-2000	>500,000

以下針對常見的電容器種類做介紹:

1.傳統電容:

傳統電容即為平板電容，其組成為兩金屬導電極板中間隔以不導電的介電質阻絕，用來當作電能的儲存，基本的充放電原理描述如下:當電池和電容作連結時，電流的流動也帶動電容近電池正極的一端電子被吸引往電池的正極，導致電子缺乏(electron deficiency)而稱電容正極；同理在負極我們則稱為電子過剩(electron surplus)，這樣的電子流動行為一直到兩極板的電位差和電池電壓相同為止，此過程稱為電容充電。當電池移去後，電子開始從負極板流出，這樣的行為稱為電容放電。從以上描述可知電容充放電原理和二次電池類似，所以也能當作電能儲存的元件使用。傳統電容器的電容值可從 $0.1\sim 1\mu\text{F}$ ，其操作電壓可從 $50\sim 400\text{V}$ [3]。從基本的平板電容公式Eq. (1.1-1)可知，

$$C = \varepsilon \varepsilon_0 \frac{A}{d} \quad (1.1-1)$$

C就是電容，A為極板表面積， ε 為介電質的介電常數， ε_0 是真空的電容率，d為兩極板間距離。

要提升電容值可從三個方向考慮，一為降低 d ，可是一般電容的極板距離受到操作電壓的影響很大，難以改變，所以只剩下提升表面積 A 和選用較高介電常數的介電質兩種方法。電容的介電質材料經過相當多種嘗試，如浸漬油紙張($\epsilon:1.2-2.6$)、聚苯乙烯($\epsilon:2.5-2.7$)、硫($\epsilon:2-4.2$)、水($\epsilon:80$)、雲母($\epsilon:5-7$)等，其中商業化很成功的應屬陶瓷電容這類。傳統的陶瓷電容多為圓型陶瓷片兩旁電鍍金屬薄膜當電極，多為銀或鈦，而電解質為鈦酸鋇(BaTiO_3)或鈦酸鎂(MgTiO_3)等，常見的兩分類為單層陶瓷電容(Single layer Ceramic Capacitor)與積層陶瓷電容(Multilayer Ceramic Capacitor)，差別在於MLCC是許多層陶瓷層和金屬電極層交錯相疊而成，再由外電路串起每個小平板電容，形成電容的並聯來加大電容值。積層陶瓷電容的特點在耐高電壓與溫度操作範圍廣，並且穩定性佳。

2. 電解電容:

電解電容已經是可商業化相當完善的被動元件，也是目前市面上最大量的電容使用種類，它在結構上與電池滿接近的，只不過正負電極都是採用相同材料製成。常見的製作電極原料有鋁、鈦兩金屬，而電解質也有液態和固態之分。典型的鋁液態電解電容為兩金屬薄膜間再以陽極氧化鋁當介電層和硼酸溶液當電解質，常見的用途為電腦、主機板及交通工具的儲電輔助元件。另外鈦電解電容在市面有的兩種型式分別為使用硫酸當電解液的濕式電解電容和使用二氧化錳或高分子當電解質的固態電容，鈦電解電容雖然成本較高，可是在高頻處理時的穩定度優於鋁質電解電容，且固態電容比液態電容還要好的一大特點就是在溫度操作範圍的提升，傳統鋁質電解電容在高溫時容易出現電解質揮發而導致電容爆炸的危險，固態電容可以容忍的操作溫度更高而且更穩定。一般電解電容的可能的電容值為 $0.1\sim 10\mu\text{F}$ ，其操作電壓從 $25\sim 50\text{V}$ 皆有。

3. 電化學電雙層電容

電化學電雙層電容(Electrochemical double layer capacitor,EC)，俗稱超級電容(super-capacitor)的出現提供了比傳統電容更高的電能儲存密度，也同樣保有比電池更高的電功率密度。可以說，電化學電雙層電容的出現跨越了電池和傳統電容間的鴻溝，現代科技更多功率和能量需求的元件都可望透過ECs來解決。計算超級電容器的電容值可再依儲電機制區分成電雙層電容(Electric Double layer capacitance)與偽電容(pseudo capacitance)兩種。

電雙層電容是藉由提供一外在電壓而造成極板兩端有電位差，溶液中的電解質受到靜電力的作用來改變電解質的離子分佈而將電能儲存在電極和電解質的介面裡，其常見的比電容值約在 $20-50\mu\text{F}/\text{cm}^2$ [3]。偽電容則是藉由電極與電解質介面所發生的氧化還原反應來提升電容值。這種電容又可稱呼為法拉第電容或擬電容，一般產生的比電容值可到 $500\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 。電化學電雙層電容常用的電極就是過渡金屬氧化物或一些混參高分子與活性碳的材料，其中已知可提供相當高的電容值的材料之一就是 RuO_2 。至於普通的電雙層電容器大多就是使用活性碳或是熱門的高表面積的奈米碳管來當電極以提升電容值[4]。

1.2 電腦分子模擬

數十年來，電腦使用的普及與計算能力的大幅提升，不僅僅改變了我們的日常生活，也大大改變了學術研究的傳統兩種方法：『實驗與理論』。電腦模擬與實驗和理論的關係可以用下圖來幫助我們了解，電腦模擬除了可以用來解釋實驗上所觀察到的現象，以及幫助修正理論模型更佳化外，還可以處理實驗上難以達到的條件(如超高壓高溫的危險操作條件)，也可以如同理論模型一樣預測實驗結果等廣大的用途都是電腦模擬帶來的影響，在與理論和實驗相互比較後得到的結果可信度更是大大提升。[5]

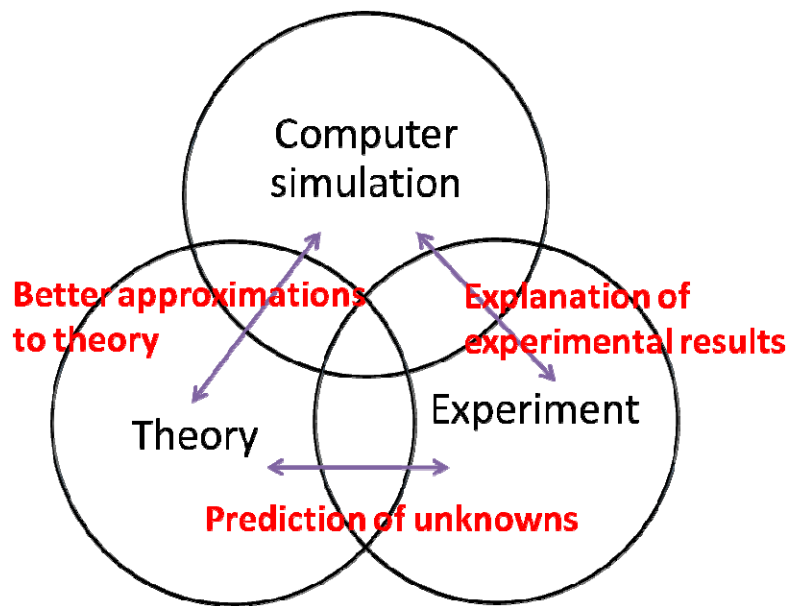


圖 1.1-1. 電腦模擬與理論和實驗的相互關係

分子模擬也是電腦模擬的其中一種，分子尺度上的模擬有助於我們發現理論無法考慮的現象，以及解釋實驗上的結果。分子模擬看似相當新的嘗試，其實也已經發展有數十年的歷史了，從最早期的蒙地卡羅模擬，到運用古典力學的分
子動態模擬，甚至是近期逐漸受到重視運用量化計算的CPMD，都是包含在分子模擬的範疇內。其中，蒙地卡羅模擬與分子動態模擬都是已經被廣泛運用的模擬技術。我們運用下表比較兩種分子模擬的差異：

表 1-2. 蒙地卡羅模擬與分子動態模擬

Molecular simulation	Principle	Application
Monte Carlo (MC)	Statistical mechanics	Equilibrium properties (thermodynamics)
Molecular Dynamics(MD)	Newton's equation of motion	Dynamics properties (transport properties)

蒙地卡羅模擬以統計力學為計算基礎，而與分子動態模擬除了計算原理不同外，主要之處在於由此法算出來系統的性質與模擬時間無關，即得到真實平衡後的性質，利用此法，能有機會觀察巨觀平衡後的微觀結構以及計算熱力學性質。

分子動態模擬則可以計算每一時間步長的性質，因此，特別適合觀察微觀結構隨時間的變化與計算質傳或動力學性質如：分子移動的擴散係數等，之後在理論章節會有更詳細的介紹。

1.3 文獻回顧

在十九世紀初從眾多實驗結果得到了一個結論，就是電解溶液傳導電子的行為在電極表面和溶液中不同，也就是接近極板的溶液會有其特殊介電性質[6]。這個現象一直到 1879 年，Helmholtz 提出了一個新觀念[1]，認為在帶有負電的表面會吸引溶液中正電荷靠近；同樣地，正電極板會吸引負電荷靠近，這樣會形成一固定的電雙層(double layer)出現，下圖 1.2.1-(a)就是 Helmholtz model。

在 1910 與 1913 年之間，這樣的想法被 Gouy[7]和 Chapman[8]兩人更進一步修正，他們提出 Helmholtz model 忽略了離子在電解質中的熱運動情形，不能完全解

釋電雙層電容與電極電位和濃度的相關性，於是提出波茲曼分佈(Boltzmann distribution)來描述離子行為。這樣的觀念更進一步引入了分散層(diffuse layer)，包含了離子和溶劑的部份，如圖 1.2.1 (b)所示

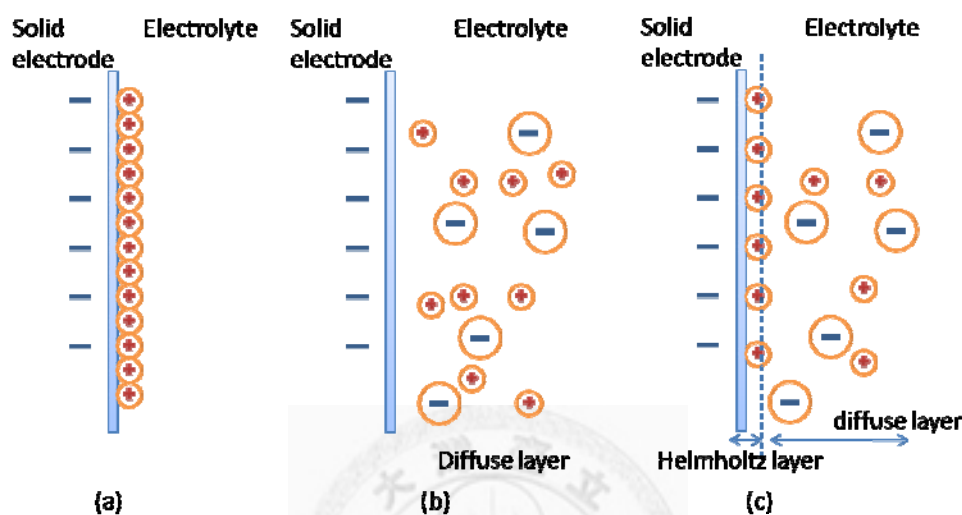


圖 1.2-1. 三種理論模型示意圖(a. Helmholtz model，b. Gouy-Chapman model，c. Stern modification model)

在 1924 年，Stern[9]將 Helmholtz model 和 Gouy-Chapman model 進行合併(如圖 1.2.1 (c))，溶液中一部份離子緊貼在電極表面上，形成厚度相當於電解質離子平均半徑的 Helmholtz layer，而其餘離子以遞減的電荷密度分佈於電極附近，同 diffuse layer 的觀念。這樣合併後的 model，稱為 Gouy-Chapman-Stern model (GCS)，此模型描述出來的微分電容曲線(見圖 1.2-2)可以成功敘述電解質濃度增加對電容值提升的貢獻，但是電容值對外加電壓呈對稱性，在實驗上常看到不一樣的現象，且電雙層電容值也比普遍實驗值高出不少。不過，GCS 模型對現今電雙層理論計算立下很好的基礎。

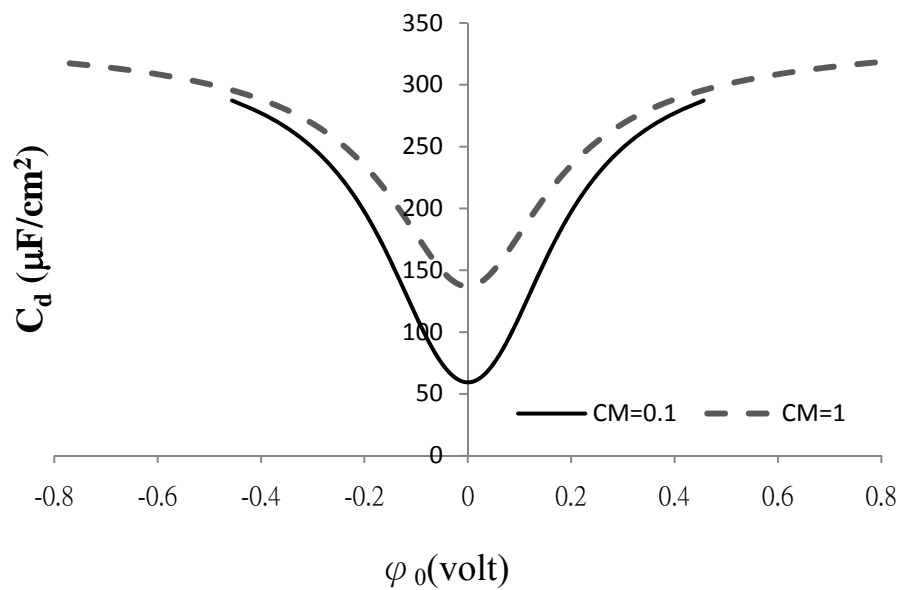


圖 1.2-2. CGS 模型[9]計算的微分電容曲線

上述理論模型都將溶劑當成介電連續體(dielectric continuum), 注重在離子上的表現。另外, Parsons[10-11]提出一個較不同以往的電雙層模型, 模型中以溶劑為主, 並且考慮了受極板電荷影響到的溶劑吸附層, 以及引入了溶劑介電常數會隨極板距離而變的觀念, 這些都是在之前模型無考慮到的部份。而其模型所計算出的微分電容與表面極板電荷的關係與實驗相比也有不錯的結果(見圖 1.2-3)。下圖 1.2-4 為 Parsons[11]所描述三種溶液類型的微分電容曲線, (a)為類水溶液, 這種圖型會有一個最高值和兩個最低值出現, 常見的溶液除了水之外, 尚有甲酰胺(formamide)等。(b)是(a)類型受到實驗上限制而呈現局部圖形, 就只有鐘形的部份比較明顯, 常見的有碳酸丙烯酯等環狀有機物。(c)這種兩端高中間低的圖形多出現在非水溶液間, 如酒精、甲酸、丙酮等有機溶劑。

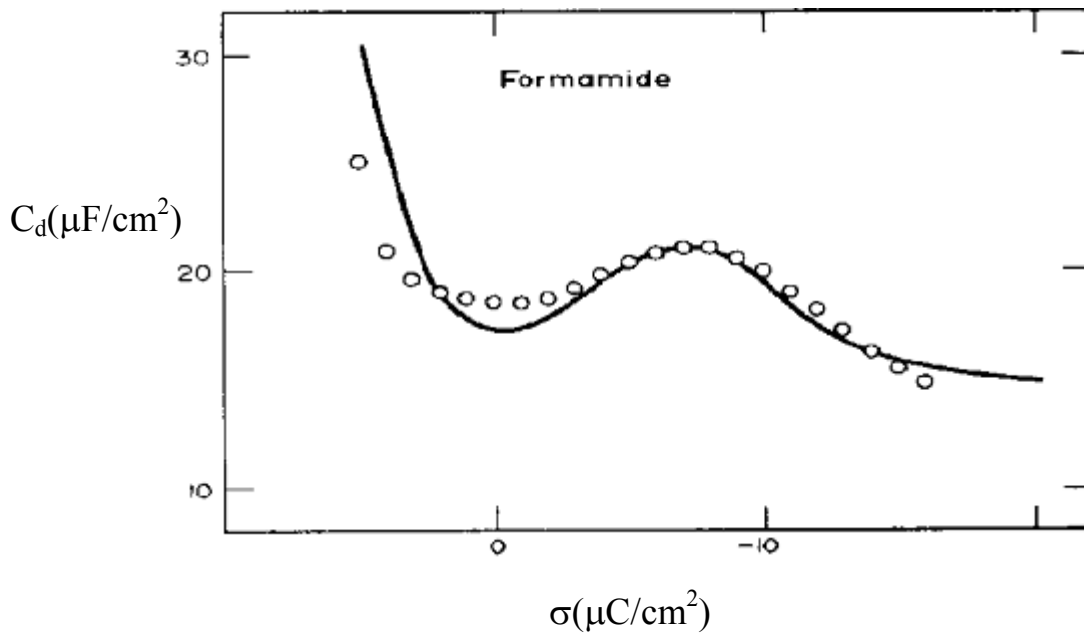


圖 1.2-3. Parsons model(線)針對 Formamide 溶液與實驗點(圓點)比較[11]

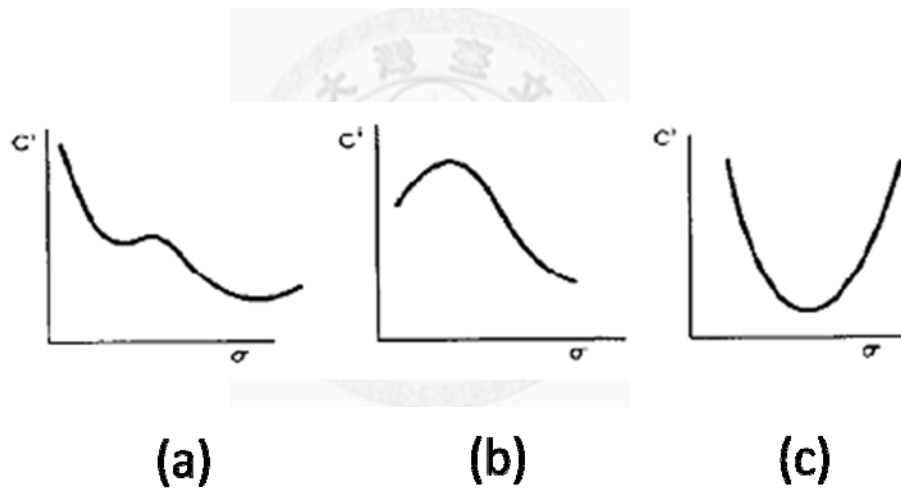


圖 1.2-4. Parsons[11]描述的三種電解質溶液類型

隨著電腦運算速度的進步與分子模擬逐漸受到研究注目，使用分子動態模擬 (Molecular Dynamics, MD) 來研究固液介面電化學性質的學者也越來越多。

Spohr 等人[12]在 1986 年首度嘗試使用分子動態模擬來研究水分子在兩固體鉑分子極板間的結構關係。他一開始使用 Lenard-Jones 位能和庫倫靜電力來計算原子間的作用力，鉑原子之間用簡諧彈簧來固定極板原子。從他的模擬結果可以清楚看到水分子在極板間的密度分佈是對稱但不均勻的，水分子會吸附在極板上

產生明顯的一層。隨後在 1988 年[13]又加入『Image charge model』的想法，給予極板一假想電荷來修正極板和水的作用力，加強水分子吸附層的影響。

Watanabe[14]於 1911 年計算 SPC(Simple Point Charge model)[15]的水分子在兩假想導電表面間的熱力學性質變化，他使用庫倫靜電力來控制外加電場強度，雖然其水層厚度只有 14 Å，不過可以得到介電常數隨外加電場強度的飽和現象。

Spohr[16-20]在 1996 年使用了一種模型來描述外加電場對溶液的影響，他採用一邊是金屬與溶液接觸的表面，另一邊是溶液與氣相接觸的表面。而藉由改變金屬上面的電荷來改變外加電場，從負電到正電像是實驗上面操作一樣。而系統電中性的就是利用電解質溶液裡頭正負離子數目差來中和。這種模型有個缺點就是外加電場強度受到系統大小與離子濃度影響不得任意更改，所以在電腦處理能力沒有提升時，需要很長的時間才能做出足夠的濃度與外加電場模擬。

Philpott[21-23]於 1995 年也是用類似的極板與離子電中和的概念來處理不同濃度(1M~3M)的電雙層模型。他的模型中可以看出不同濃度電解質對外加電場的屏蔽強度的差異。

Sutmann[24]和 Yeh[25-26]在 1998 年都對水分子在鉑極板間受到高外加電場(強度大於 2 Volt/Å)時，自由度逐漸下降而在結構上出現明顯規則排列作探討。Yeh[27]也利用外加電場與模型中間電場強度的比值來計算水的介電常數，也可以得到隨外加電場強度增加，介電常數下降的結果。

近年來，離子流體(Ionic Liquid)在平板電容器中電雙層的表現受到重視。Fedorov[28]2008 年使用分子動態模擬做出微分電容對電位差的特性曲線，發現是呈現中間高兩邊較低的鐘型，這和 Gouy-Chapman model 所得到的趨勢不同。且在極值發現的最大比電容值約 $15\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ，正負電壓所得到的電容值也會有不對稱的現象，而從實驗上[29]也會看到類似的現象。

Yang[30]於 2009 年使用 MD 計算單層奈米碳管的電雙層現象，而且嘗試使用圓柱座標系統計算離子電解質和有機溶劑系統的積分電容，其得到的積分電容值

約在 $6\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 上下。

Kislenko[31]2009 年嘗試模擬[BMIM][PF₆]的離子流體，其 model 極板表面嘗試使用石墨表面，不過表面電荷密度只計算了 $-8.2\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 和 $+8.2\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 兩組而計算的積分電容值結果為 $4.6\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 和 $3.7\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ，也可以看出離子不同而造成電雙層電容值不對稱的現象。

在 2010 年，Vatamanu[32]嘗試使用平板電極與奈米多孔電極來觀察熔融態的氯化鋰鹽類的電雙層特性。他的模型特色是使用分子動態模擬計算而且可以直接控制電位差，而不是傳統藉由改變極板上的電荷來得到系統的電位差的方法。從他計算的微分電容與電位差特性曲線得到是中間較低兩端較高的『U』型，而最低點靠近 Potential of zero charge(PZC)，即極板無外加電荷時的電雙層電位差。從他模擬結果另外也會發現微分電容值是負電位比較高的不對稱現象。

1.4 研究動機與概述

從前面的文獻回顧中可以發現，用分子動態模擬來研究溶液電雙層結構已經有相當基礎，而早先因為電腦資源的缺乏，系統大多都是較小的模型以及較短的模擬時間，所以要有足夠的統計數據以及計算出電雙層電容與極板外加電場的關係是相當困難的事情。而在近年已經開始有文獻可以計算出離子流體微分電容對電位差的特性曲線，所以，本研究首先想嘗試簡單的純水結構，並利用外加電場與中間電場的比值來探討水分子屏蔽效應的能力。

再者會嘗試使用分子動態模擬來研究鹽類水溶液的電雙層電容值隨外加電場改變的關係，看是否得到電容值對電位差不對稱的結果，並且與理論模型和實驗點來相互比較討論。此外，嘗試不同濃度鹽類與不同大小的陰陽離子來觀察電容值的變化效果，並探討微觀結構上的改變以找到造成電容值變化的原因。

第二章 理論

2.1 分子動態模擬 (Molecular dynamics simulation)

雖然分子動態模擬的計算深受到電腦運算演進速度的影響，可是分子動態模擬的理論也建立了已經有一段時間，而原理就是使用牛頓第二運動定律及相關方程式來計算出各原子或分子在任何時刻下的位置、速度與加速度。因為作用力場的精確度會深深影響到模擬的結果，所以力場的研究也是分子動態模擬很重要的一個領域。至於 MD 也從早期這種帶入半經驗式力場計算的古典分子動態模擬 (Classical Molecular Dynamics) 發展到不用給予外加力場而是使用量子力學計算的第一原理分子動態模擬 (Car-Parrinello Molecular Dynamics) 來預測分子或原子行為。

分子動態模擬的用來計算牛頓第二運動定律的演算法不少，這裡使用的演算法為 Verlet Algorithm，介紹如下：

將原子 i 的坐標 r 隨時間 t 的變化由下式泰勒展開式 Eq. (2.1-1) 與 Eq. (2.1-2) 表示：

$$\begin{aligned}\vec{r}_i(t + \Delta t) &= \vec{r}_i(t) + \frac{d(\vec{r}_i(t))}{dt} \Delta t + \frac{1}{2!} \frac{d^2(\vec{r}_i(t))}{dt^2} \Delta t^2 + \frac{1}{3!} \ddot{\vec{r}}_i(t) \Delta t^3 + o(\Delta t^4) \\ &= \vec{r}_i(t) + \vec{V}_i(t) \Delta t + \frac{1}{2!} \frac{\vec{f}_i(t)}{m_i} \Delta t^2 + \frac{1}{3!} \ddot{\vec{r}}_i(t) \Delta t^3 + o(\Delta t^4)\end{aligned}\quad (2.1-1)$$

$$\vec{r}_i(t - \Delta t) = \vec{r}_i(t) - \vec{V}_i(t) \Delta t + \frac{1}{2!} \frac{\vec{f}_i(t)}{m_i} \Delta t^2 - \frac{1}{3!} \ddot{\vec{r}}_i(t) \Delta t^3 + o(\Delta t^4)\quad (2.1-2)$$

其中 $V_i(t)$ 與 $f_i(t)$ 分別為原子 i 在 t 時刻時的速度與受到的合力。

將兩式相加可得下式 Eq. (2.1-3):

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t - \Delta t) + \frac{\vec{f}_i(t)}{m_i} \Delta t^2 + o(\Delta t^4) \quad (2.1-3)$$

兩式相減可得 Eq. (2.1-4):

$$\vec{V}(t) = \frac{\vec{r}_i(t + \Delta t) - \vec{r}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} + o(\Delta t^2) \quad (2.1-4)$$

在 Δt 很小的情況下，高次項(Δt^4)的貢獻可被忽略，所以只要我們有作用力及當下位置的表示方式經過計算就可以一直延伸到任何時刻下的速度和位置，而記錄原子模擬時每一時刻的位置就是軌跡檔(Trj Files)。

一般進行分子動態模擬會遇到常見的幾種保留的模擬規範:

1. NVE (固定系統內分子數、系統體積、系統能量)
2. NVT (固定系統內分子數、系統體積、系統溫度)
3. NPT (固定系統內分子數、系統壓力、系統溫度)
4. NPH (固定系統內分子數、系統壓力、系統內焓)

由於本研究所使用的模型是 X 與 Y 方向二維周期性但 Z 方向由於要施加電荷因此不能使用周期性邊界條件而用固定邊界，所以在模擬規範上選用的是控制系統分子數、體積與溫度的 NVT。

透過詳盡的分子動態模擬，分子在金屬介面上的動態模擬以及電化學相關機制都可作完整的研究，而經由實驗上要研究金屬和溶液介面的行為卻很困難，這也強調出電腦模擬在分子微觀研究的優點。

2.2 位能、作用力與力場參數

由上節知道原子的運動加速度受到原子質量與原子所受到的作用力之總合而

決定，而原子的受力主要是來自原子與原子之間的力場參數，使用的關係如 Eq. (2.2-1)表示：

$$-\frac{\partial U(t)}{\partial \vec{r}_i} = \vec{f}_i(t) = m_i \frac{d^2 \vec{r}_i(t)}{dt^2} \quad (2.2-1)$$

其中 $U(t)$ 為系統在 t 時刻下的總位能，而原子所受到的位能可以分成下列兩類：

1. 鍵結原子作用的位能：

包含的種類有下列四種，用以下示意圖來幫助了解其含意

- 鍵能 ：相鄰兩原子鍵結能，如原子 1 及原子 2 之化學鍵。
- 鍵角能 ：原子 12 及原子 23，兩化學鍵之鍵角能。
- 二面角能 ：原子 12 之鍵與原子 34 之鍵扭轉時的能量。
- 指出平面角能 ：原子 12 之鍵與原子 34 之鍵對於該平面的指向性的能量。

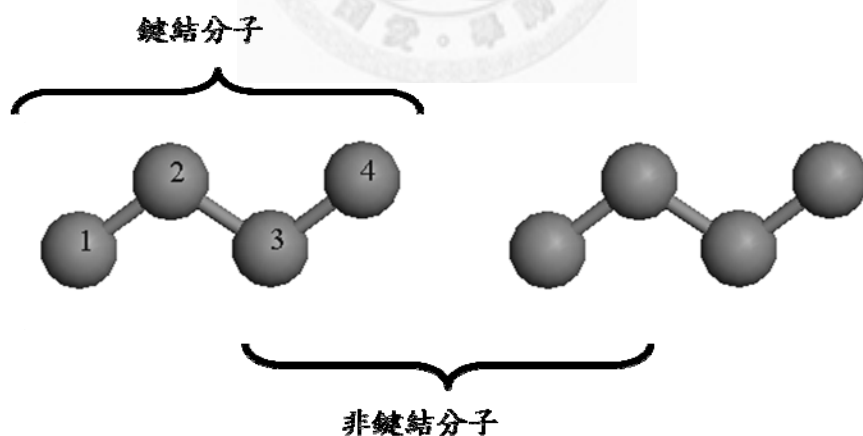


圖 2.2-1. 分子位能計算示意圖

以下再詳細分別介紹其計算方法：

- a. 鍵能(bond-stretch energy): 相鄰兩原子間鍵拉伸程度的能量，本模型使用 Harmonic bond.

$$U_b = \frac{1}{2} K_b (R - R_0)^2 \quad (2.2-2)$$

K_b 為常數， R 是原子坐標， R_0 是平衡時的鍵長。

- b. 鍵角能(Angle Energy): 控制兩化學鍵間角度的能量，這裡使用的是也是 Harmonic 的型式。

$$U_\theta = \frac{1}{2} K_\theta (\theta - \theta_0)^2 \quad (2.2-3)$$

K_θ 為常數， θ 是該分子的鍵角， θ_0 為平衡時的鍵角。

- c. 二面角能(Dihedral Angel Energy): 原子 12 之間的鍵與原子 34 之間的鍵扭轉時的能量，也常稱作 Torsion energy，常見的型式也是 Harmonic.

$$U_{torsion} = \sum_n \frac{1}{2} k [1 - d \cos(n\phi)] \quad (2.2-4)$$

其中， k 、 d 、 n 為兩面角特性常數， ϕ 為兩平面二面角平衡之弧度。

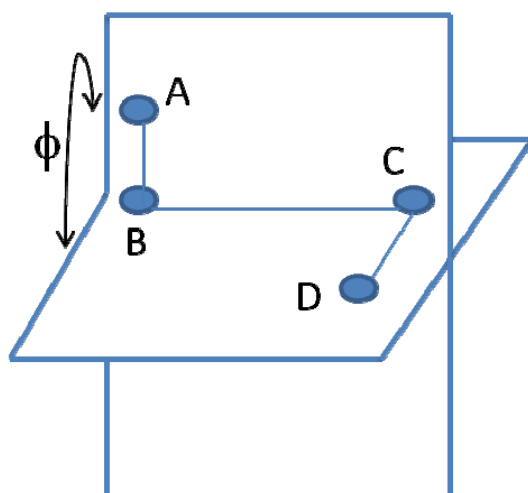


圖 2.2-2. 兩面角(dihedral angle)示意圖

- d. 指出平面角能(Out-of-plane inversion energy): 相鄰四原子間作用位能，常見的型式有 Umbrella.

$$U_{inversion} = \frac{K_w}{2 \sin^2 \omega_0} (\cos \omega - \cos \omega_0)^2 \quad (2.2-5)$$

K_w 為倒轉角特性常數， ω 為倒轉夾角之弧度， ω_0 為指出平面角平衡時之弧度。

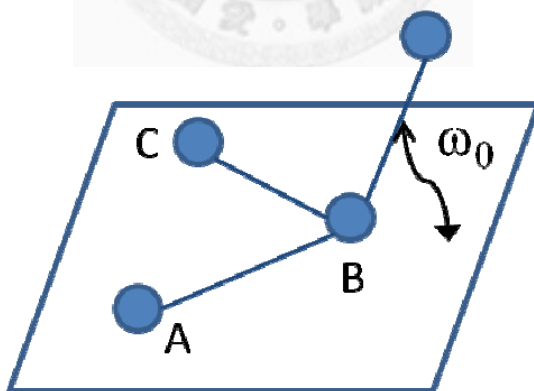


圖 2.2-3. 指出平面角(Out-of-plane inversion angle)示意圖

因為本研究是模擬水分子與氯化鈉等小分子，所以在鍵結分子位能上的計算只有水分子的鍵能與鍵角能納入考量。

2. 非鍵結原子之間的位能:

原子與非鍵結原子(或相鄰四個原子以上之原子)間的作用位能我們考慮下列兩項:

a. 凡得瓦爾作用位能(Van der waals Potential)

這裡使用 Lennard-Jones 12-6 Potential 描述凡得瓦爾作用位能。

$$U_{LJ} = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.2-6)$$

其中， $\varepsilon_{ij}, \sigma_{ij}$ ：分別為 Lennard-Jones 的位能與距離參數。

r_{ij} ：原子間的距離

b. 庫倫靜電位能(Electrostatic potential)

$$U_{coul} = \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} \quad (2.2-7)$$

其中， q_i, q_j 為原子所帶電荷

ε_0 為真空中的電容率 ($\varepsilon_0 = 8.854187 \times 10^{-12} \frac{F}{m}$)

r_{ij} ：原子間的距離

由於庫倫靜電力以二次方遞減，屬於長距離的作用項，傳統計算較好的方法是 Ewald summation[33]。但是因計算上所需時間較長，因此近年來有其他學者以網格狀劃分我們欲模擬的系統來加速長距離作用力的計算，即為 PPPM(Particle-Particle/Particle-Mesh)method[34]，以此方法作靜電力計算比 Ewald 方法快上許多且精確度也高，故在本研究中，長距離位能計算方法選用 PPPM。

在 Lennard-Jones12-6 作用位能項中，由於系統中有水分子，鉍原子，以及鹽類離子三種分子，所以力場上的選擇也就顯得格外重要。在水分子方面，我使用的是 SPC/E 的水力場[35]，此種 model 是三個固定點電荷的 rigid model，這方面的選擇與 Spohr[17]和 Yeh[27]相同。此力場是進一步對 SPC 力場做修正，改變的地方只在於氧原子和氫原子的點電荷作改變，原先 SPC 的水氧原子電荷是-0.82，更改為-0.8476；而氫原子原先是 0.41 更改為 0.4238。SPC/E 的特色是針對純水系統介電性質如偶極矩的計算與實驗值相當接近，在這力場中，水分子以三個點電荷來敘述，固定其原子所負荷的電量，而不隨外界環境有所變動。所以相對其他較複雜的水力場，這種簡單力場卻能快速且準確的計算純水的性質。

離子方面，鹼金族原子(鋰、鈉、鉀、銣)與鹵素族(氟、氯、碘)力場選用的是和 Fennell[36]在文獻中使用的相同，都是 Dang 等人研究的 force field model[36-39]，此種 model 的特色是與離子與水分子水合程度，用 RDF(Radial Distribution Function)分析和實驗值接近。至於鉍原子部份，在本 model 中採用 Universal[40]的力場，而沒有再額外作修正。下表是詳細使用的各力場參數。

表 2-1. 鍵結原子位能參數

Bond energy	K_b (Kcal/mol)	R_0 (Å)
	500	1
Angle energy	K_θ (Kcal/mol)	θ_0 (°)
	60	109.47

表 2-2. Lennard-Jones 12-6 位能參數

Atom type	ϵ_{ij} (Kcal/mol)	σ_{ij} (Å)	q(e)
Pt	0.08	2.453	0~0.08516
O	0.156	3.165	-0.8476
H	0	0	0.4238
Li	0.165	1.508	1
Na	0.1	2.587	1
K	0.1	3.334	1
Rb	0.1	3.530	1
F	0.18	3.120	-1
Cl	0.1	4.405	-1
I	0.1	5.170	-1

2.3 分析方法介紹

2.3.1 計算平板電容器內的電場分佈

帶電平板所形成的電場，從高斯定律[41]可以知道，其產生的電場方向會與平板垂直，而強度與平板所帶的表面電荷密度成正比，其值在真空中不隨極板間距而變為一定值。

$$E = \frac{\sigma}{2\epsilon_0} \quad (2.3-1)$$

E 為極板電場強度， σ 為極板所帶的電荷密度， ϵ_0 為真空的電容率。

從下圖的描述可以看出，以帶正電的極板為例，極板內視為導體其電場為零，而

在正極板的左邊，正極板發出的電場和負極板發出的電場會中和，同理在負極板右邊也是如此，所以兩平行帶電極板外的電場皆為零。而在兩平行帶電極板中間，帶正電與帶負電的極板由於電場方向一樣所以相加，值為 Eq. (2.3-1) 式的兩倍。

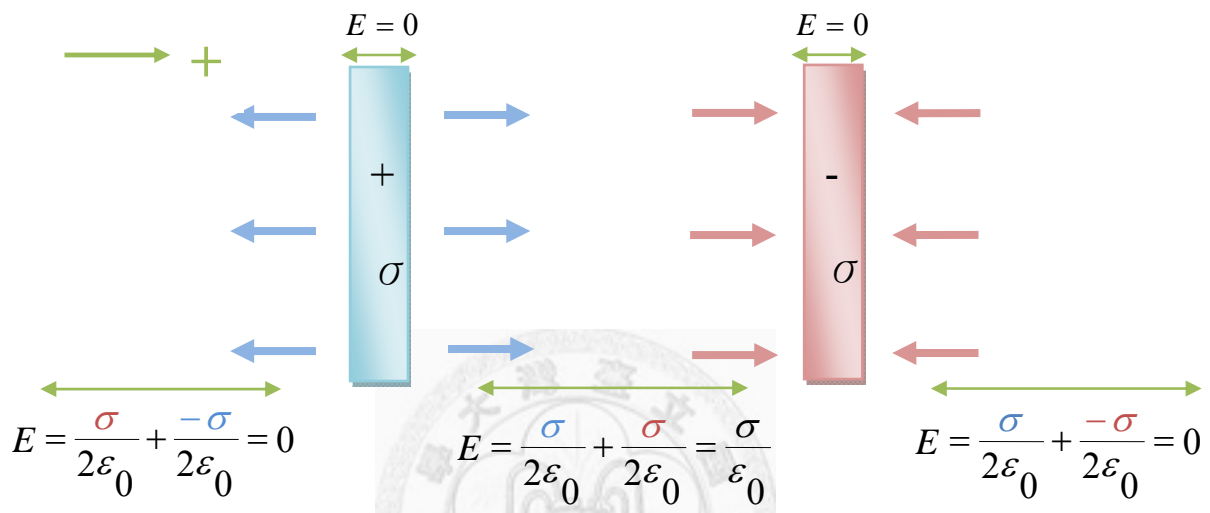


圖 2.3-1. 電場值計算示意圖

在進行分子動態模擬後，可以將所得的軌跡檔沿著垂直平板方向(以 z 方向為例)進行切片(slab)分析。分成各切片後得到各原子在每一切片內的分佈函數

$\rho_i(z)$ ，再帶入各原子所帶的電荷值 e_i ，便可得到各切片的電荷分佈函數 $\sigma_i(z)$ 。

這裡每一個切片當視為導體金屬板，因此由 Eq. (2.3-1) 可計算每切片發出的電場值，若 $\sigma_i(z)$ 為正，則電場方向指向外側，反之朝內。因此，切片 i 所感受到的周圍電場總合在考慮方向性後可用下式 Eq. (2.3-2) 表示：

$$E_i = \sum_{n=1}^N \frac{\sigma_n}{2\epsilon_0} \times \text{sign}(i-n) \quad (2.3-2)$$

N 為切片個數， $\text{sign}(i-n)$ 為取 $(i-n)$ 的正負值， $n=i$ 時無電場貢獻。 σ_n 為第 n 片切片的電荷密度值。

2.3.2 計算平板電容器內的電位分佈

由 2.3.1 得到各切片內的電場分佈後，要求兩切片間的電位差值就是計算兩切片間的電場所做的功。示意圖如下圖表示：

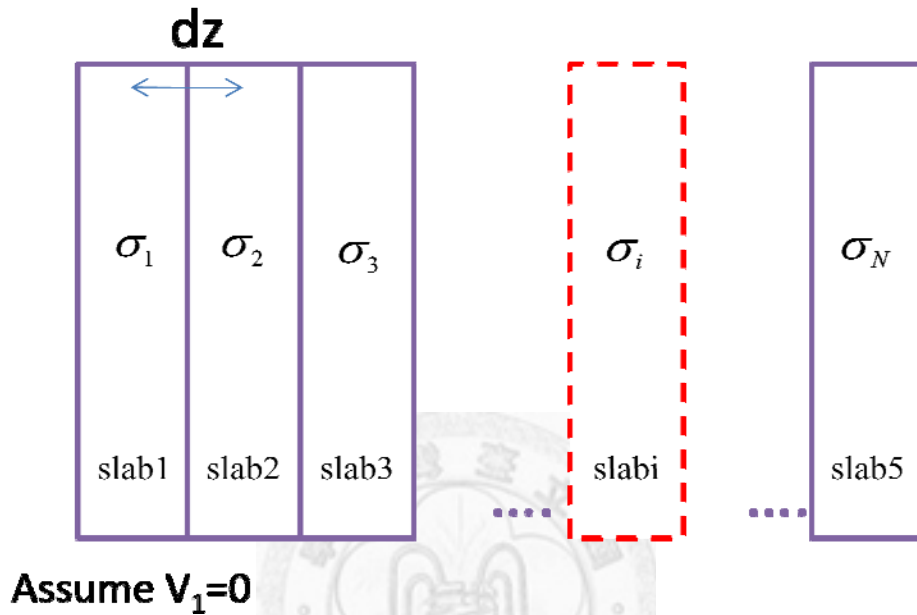


圖 2.3-2. 電位值計算示意圖

為了方便計算，設定第一片切片的電位值為零。則第一片切片與第二片切片間的電場強度與電位差值即可算出。

$$E_{1-2} = E_2 - \frac{\sigma_2}{2\epsilon_0} = E_1 + \frac{\sigma_1}{2\epsilon_0} \quad (2.3-3)$$

$$V_2 - V_1 = -E_{1-2} \times (2-1)dz = -\left(E_2 - \frac{\sigma_2}{2\epsilon_0}\right) \times (2-1)dz \quad (2.3-4)$$

其中， E_2 是切片 2 所感受到的電場值，可由 Eq. (2.3-1) 算出， dz 是薄片的厚度。

以同理可以推算出切片 i 的電位值如 Eq. (2.3-5) 表示：

$$V_i - V_1 = - \sum_{k=2}^i \left(E_k - \frac{\sigma_k}{2\epsilon_0} \right) \times dz \quad (2.3-5)$$

2.3.3 由 MD 計算結果計算溶液的介電常數

在所建立的 2D 電容器模型中，因為外加電場 E_0 的改變而導致水分子極化程度也有所改變，如同文獻[27]所使用的關係，溶液極化後的電場強度可以用下面的式子來表示：

$$E_p(z) = E(z) - E_0 \quad (2.3-6)$$

其中， $E(z)$ 為之前上小節所計算所得到的總電場分佈， E_0 則為無介電材料，即極板內為真空的電場強度。從 Helmholtz model 就可簡單推出介電材料的介電係數，可以由兩者間比例關係表示。

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = \frac{E_0}{E} \quad (2.3-7)$$

2.3.4 由 MD 計算結果計算系統的微分電容

利用分子模擬來建構電雙層模型並且計算其系統的微分電容值，在文獻 [28, 31-32, 42] 都可以看到其計算微分電容的方法。

$$C_{EDL}^d = \frac{d\sigma_{electrode}}{dV_{EDL}} \quad (2.3-8)$$

C_{EDL}^d 是電雙層的微分電容值， $\sigma_{electrode}$ 為極板所帶的電荷密度，而 V_{EDL} 是電雙層的電位差。定義上，

$$V_{EDL} = V_{electrode} - V_{bulk} \quad (2.3-9)$$

極板上的電位與 bulk 的電位都可以從 2.3.3 節所計算出的電位分佈來得到，而關於兩電極的總電位差，可由下式 Eq. (2.3-10) 看出：

$$\begin{aligned}
\Delta V &\equiv V_{\text{positive-electrode}} - V_{\text{negative-electrode}} \\
&= (V_{\text{positive-electrode}} - V_{\text{bulk}}) - (V_{\text{negative-electrode}} - V_{\text{bulk}}) \\
&= V_{\text{EDL-positive}} - V_{\text{EDL-negative}}
\end{aligned}
\tag{2.3-10}$$

因此，只要做足夠多的極板電荷以及計算其電位分佈，就可以得到電位差與極板電荷的關係圖，將其斜率計算出來就可以得到其微分電容值。



第三章 模擬計算細節

3.1 Accelrys Material Studio

Material Studio 是一套綜合性的材料建造模型與進形模擬的軟體，有單機版且可透過平行化處理加快計算速度，是 Accelrys 專為材料計算所開發的新一代軟體。圖形化介面與容易操作上手為其特點，除此之外，Material Studio 集合眾多材料計算工具，包括分子力學、分子動態、量子力學、Monte Carlo、統計力學等多種計算工具，它也提供相當廣的研究支援，包含藥物方面、化學催化劑、高分子材料、奈米原件等

3.2 LAMMPS

LAMMPS 為 Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator 的簡稱。LAMMPS 的開發始於 1990 年代中期，共同開發團隊為兩個 DOE(Design of Experiments)的實驗室(Sandia and LLNL)所組成。

LAMMPS 即為安裝於平行運算處理器上專對傳統分子動態模擬的系統所研發的程式語言，可以安裝在任何支援 Fortran90 的工作平台上，其應用範圍相當的廣，如模擬高分子(如生物分子，蛋白質，聚合物)，固態物質(金屬或半導體)，或是任何以 coarse-grain 方式描述的系統。

3.3 Method and Procedures

本研究利用 Material Studio 軟體來建構一個電雙層電容器系統，包含了兩邊鉑電極表面與不同的電解質溶液放置中間。建構好所要的 model 後，固定鉑極板原子並且進行分子力學中的能量優化，再轉至分子動態模擬軟體 LAMMPS 上，使用 LAMMPS 上相關指令來固定鉑原子，由於要探討電雙層的電化學現象，帶有電荷的極板不能進行三維方向的周期性邊界的分子動態模擬，因此在 LAMMPS 中使用

X與Y方向作周期性邊界，長度為 19.6195 \AA 。而電場方向的Z方向選擇固定邊界，長度為 51.95 \AA ，並且在Z方向上加入假想的真空晶格來將三維周期性晶格轉為二維周期性模擬。(見圖 3.3-1)長距離分子作用力的計算是選用 PPPM 而作用力 Cut-off 長度則是 10 \AA ，而凡得瓦爾作用力不同原子間計算方式是選用 Arithmetic mixing rule 方式。

進行分子動態 NVT 模擬所控制的溫度為 300K ，模擬的時間步長設定為 1.0fs ，每 1000 個模擬時間步長(1ps)記錄一次軌跡檔，模擬的時間總長為 10ns ，在模擬進行完後再將後 8ns 的分子軌跡檔作相關分析。

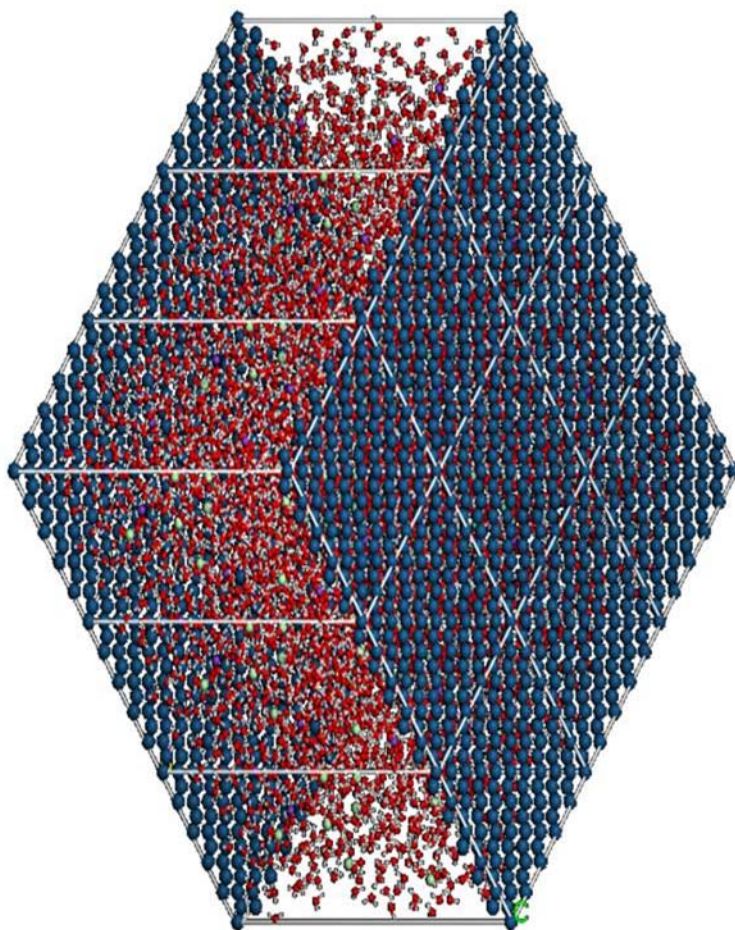


圖 3.3-1. 三維周期性邊界模擬示意圖(3x3x1)

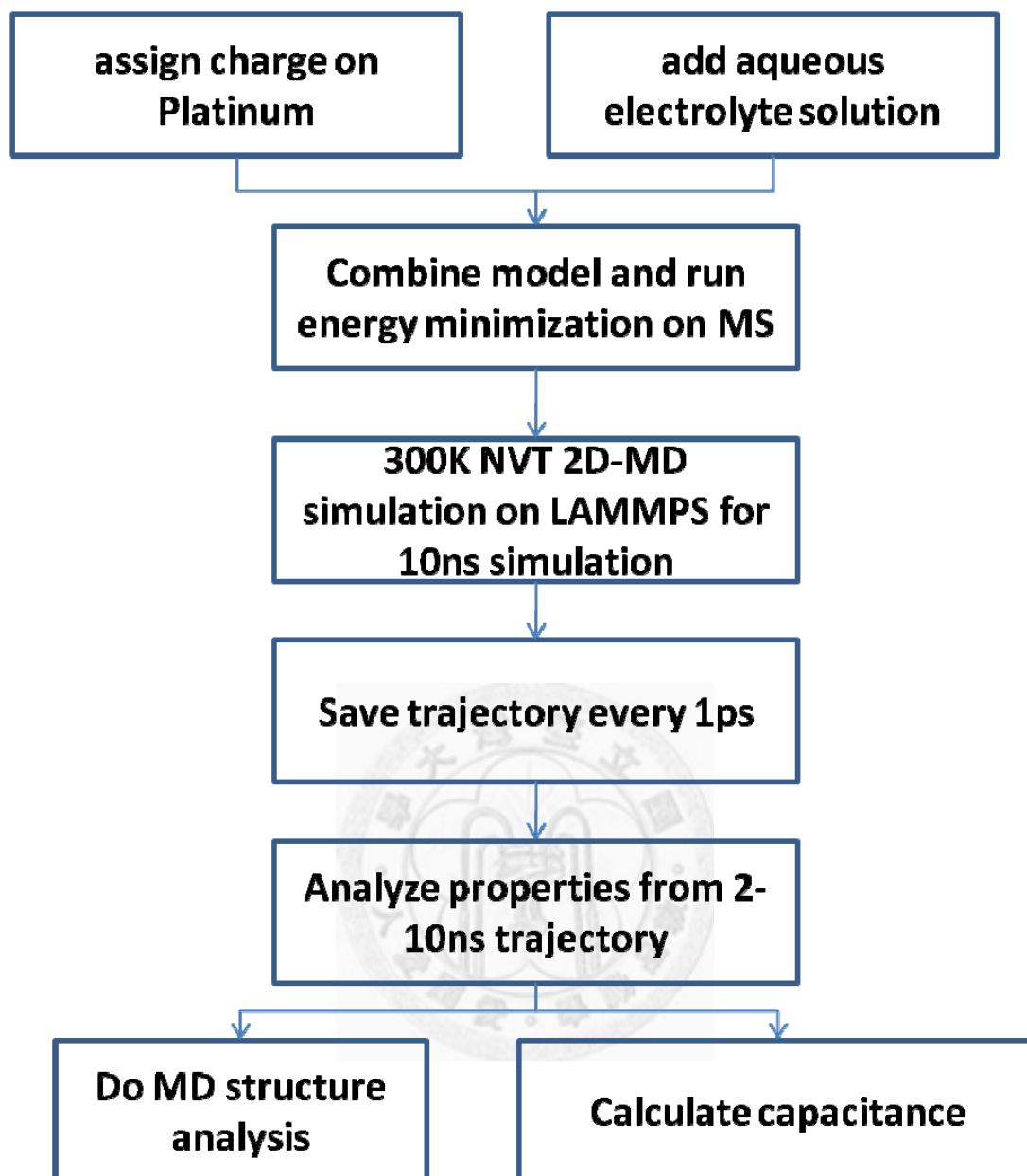


圖 3.3-2. 分子動態模擬計算流程圖

3.4 建立微觀模型

在建構整個電雙層模型時，必須考量到很重要的一點就是系統晶格的長度能否足夠表現出近電雙層的部份與中間未受極板影響的部份，因此，我們必須考慮電雙層的特性厚度。我們使用 Debye Length 來當作電雙層的特性厚度。其公式從解 Poisson Boltzmann equation 後得到如下：

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r kT}{2N_A e^2 I}} \quad (3.4-1)$$

K： 波茲曼常數

N_A ： 亞弗加厥常數

ϵ_0 ： 真空中的電容率

ϵ_r ： 介質的介電常數

T： 溫度 (K)

e： 基本電量

I： 離子強度，可由下式 Eq. (3.4-2) 得到：

$$I = \frac{1}{2} \sum Z_i^2 M_i \quad (3.4-2)$$

Z_i ： 離子電荷

M_i ： 離子濃度(M)

利用上式可以推算電解質在各濃度的電雙層特性厚度，製表如下：

表 3-1. 氯化鈉電解質各濃度的 Debye length

Concentration(M)	Debye length(Å)
1	3
0.1	9.6
0.01	30.4
0.001	96.2
0.0001	304

從表中可以知道以現今電腦計算的能力去評估，濃度在 0.1M 以上，垂直極板方向的厚度約要大於 10 Å 的模型大小是較可行的。

首先，在鉑極板選擇的晶向排列上，常見的金屬表面有(100)與(111)兩種，不同的排列方式會有不同的介面性質。在本研究中選擇使用(100)的表面，而長寬與厚度是 5X5X1 的單位晶格大小，暫時先不考慮極板排列對其電雙層的影響。

在建好的兩極板間放入電解質水溶液，因為電解質選用的都是鹼金族陽離子與鹵素族陰離子，所以先計算出 1MNaCl 的分子數量密度，其值在常溫下約為 1NaCl 分子對上 55.5 個水。因此先將此值放大 10 倍，即 555 個水分子放入極板間，並調整系統的厚度(z 方向)以使得在做分子動態模擬後的中間密度約為 1g/cm³。經過幾個測試後決定本研究的 model 長寬為 19.62 Å，厚度為 51.95 Å

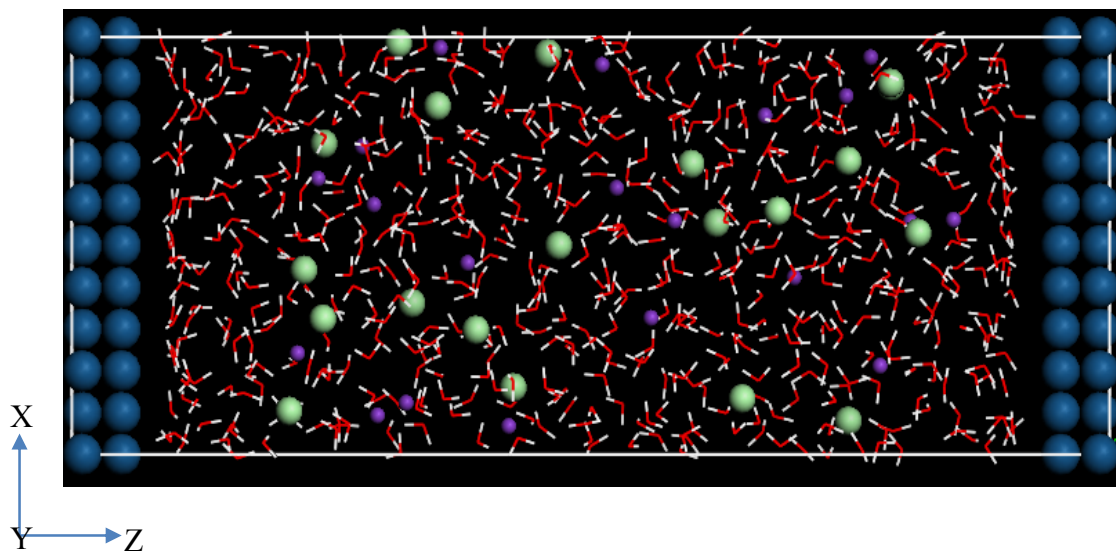


圖 3.4-1. 模擬電雙層電容器晶格二維分子結構圖

在建立純水模型後，再依濃度比例放入電解質陰陽離子，本研究針對電解質的部份有兩個部份：1.電解質的濃度效應，想要觀察當系統離子個數越多後，電雙層的電化學性質上的變化，以及對計算微分電容的影響，所以總共使用了 0M、0.5M、1M、2M、4M、6M 等 6 種濃度。2.陰陽離子的離子半徑大小效應，想嘗試不同離子大小對電雙層的影響，因此選用鹼金族陽離子中的鋰、鈉、鉀、銣四種；陰離子部份則是鹵素中的氟、氯與碘三種，而其濃度則是都選用 2M 來比較。

由於我們研究主要放在電雙層的研究而非單純只是看固液介面性質，因此給予極板電荷也是很重要的。為了要能夠得到外加電場的效果，藉由在極板表面的分子上負荷相對應的正電或負電來造成在溶液中感應的電場。因此，我們選定想要的外加電場來換算極板表面的電荷密度，再換成單位截面上的電子密度來平均分給表面上的金屬原子。

表 3-2 為本研究中各模型所進行的外加電場強度，0~0.88 volt/Å 之間選用每 0.08 個單位的原因是過小的電場變化會造成分析時誤差過大，在第六章會有更詳細比較。

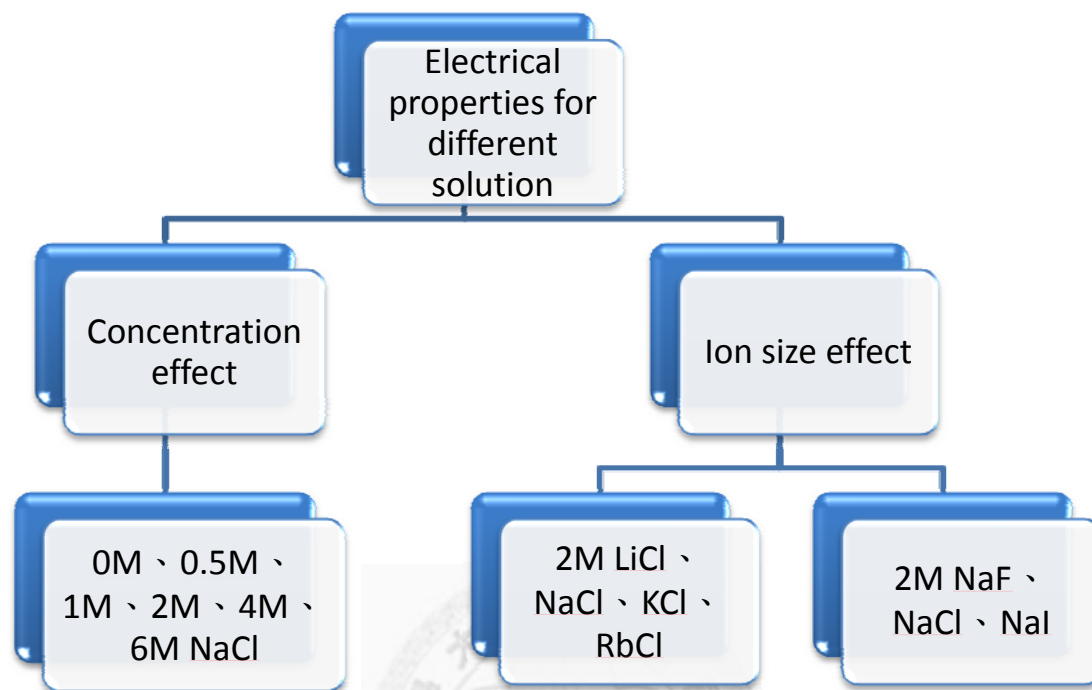


圖 3.4-2. 分子動態模擬各種電解質溶液模型

表 3-2. 各種電解液與模擬時極板的外加電場強度

<i>Electrolyte type</i>	<i>Assigned Electric field (volt/Å)</i>
0M pure water	0~0.88 per 0.08 and 1.0、1.25、1.5、1.75、2、3、4
0.5M、1M、2M、4M、6M NaCl	0~0.88 per 0.08 and 1.0、1.25、1.5、1.75、2
2M LiCl、NaCl、KCl、RbCl	0~0.88 per 0.08 and 1.0、1.25、1.5、1.75、2
2MNaF、NaCl、NaI	0~0.88 per 0.08 and 1.0、1.25、1.5、1.75、2

第四章 結果

4.1 離子力場測試-RDF 分析

為了測試離子力場於 LAMMPS 的操作是否正確，在放入極板之前，針對欲使用的力場做了簡單的三維 cubic box 水溶液系統測試。測試的系統是 555 個水然後加入 20 個陰陽離子組成 2M 溶液。不同的電解質陰陽離子配對(Li、Na、K、Rb 陽離子配 Cl 陰離子以及 F、Cl、I 陰離子配 Na 陽離子共六種組合)進行 300K 的 NVT 平衡 5ns，並取最後 3ns 來作 RDF(Radial Distribution Function)分析。下表為氧原子對各離子的 RDF 第一個與第二個最大值發生位置與文獻[36]作比較，發現其準確性相當高，這也代表測試力場在 LAMMPS 設定是沒問題的。

表 4-1. 各原子對氧原子的 RDF 峰值與文獻的比較

ion type	<i>RDF_first max R</i>		<i>RDF_second max R</i>	
	O-X(A)	ref[33]	O-X(A)	ref[33]
Li	1.95	1.95	4.15	4.1
Na	2.45	2.45	4.55	4.5
K	2.85	2.8	4.75	4.75
Rb	2.95	2.9	4.95	5.1
F	2.65	2.6	4.45	4.45
Cl	3.25	3.2	4.95	5
I	3.55	3.6	4.85	5.05
SPC/E_O	2.75	2.75	4.45	4.5

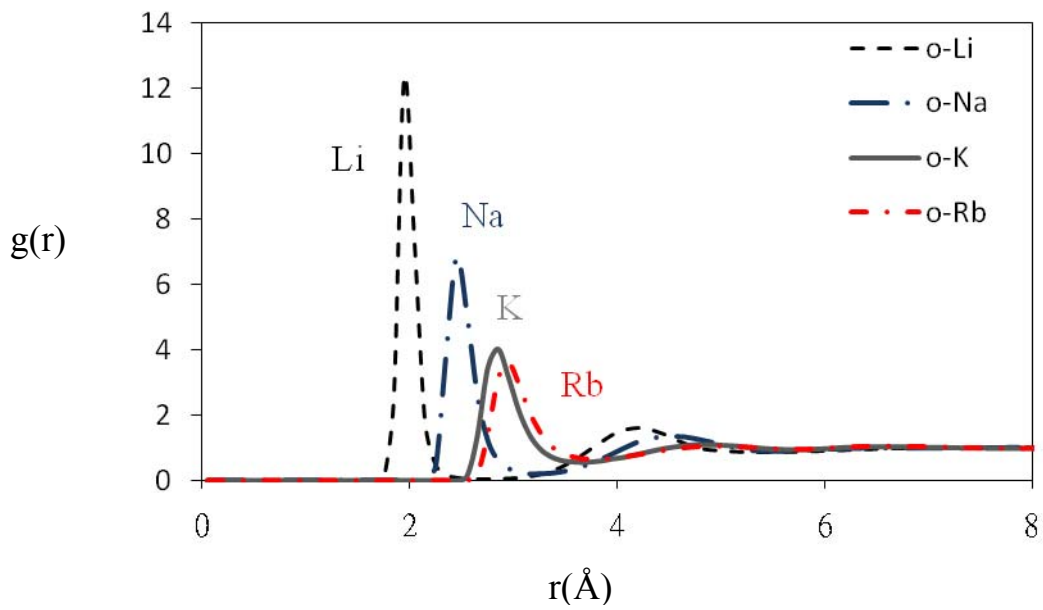


圖 4.1-1. 氧原子對不同陽離子大小的 RDF

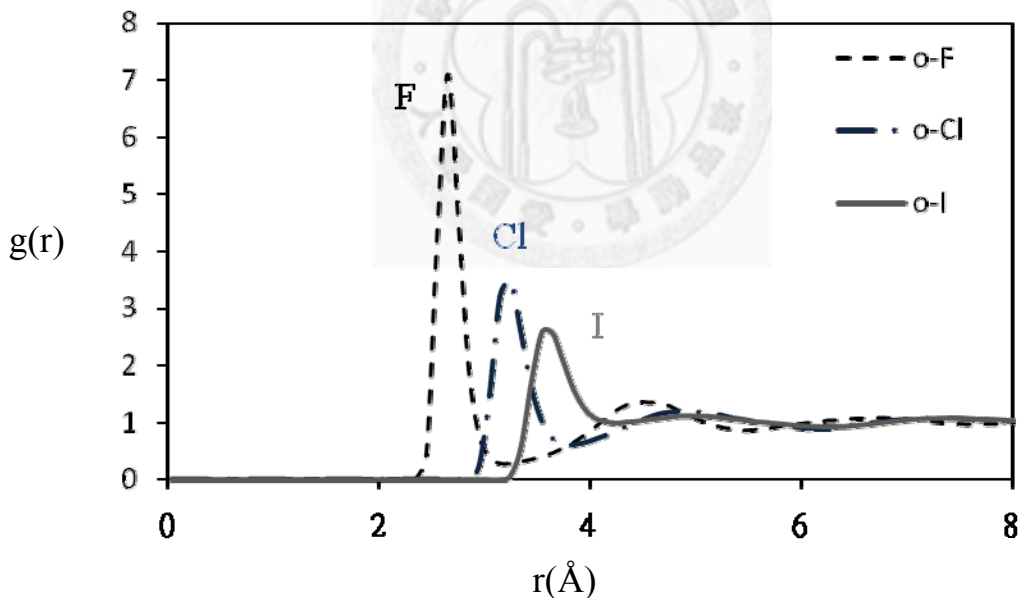


圖 4.1-2. 氧原子對不同陰離子大小的 RDF

我們對不同離子的 RDF 圖來觀察其水合現象，上面兩張圖是氧原子對不同陰陽離子的 RDF 分析。從中可以看到離子半徑小的陰陽離子(Li 和 F)水合程度較好，其峰值與位置隨離子半徑增加而越小與越遠，這點也符合物理上認知的結果。

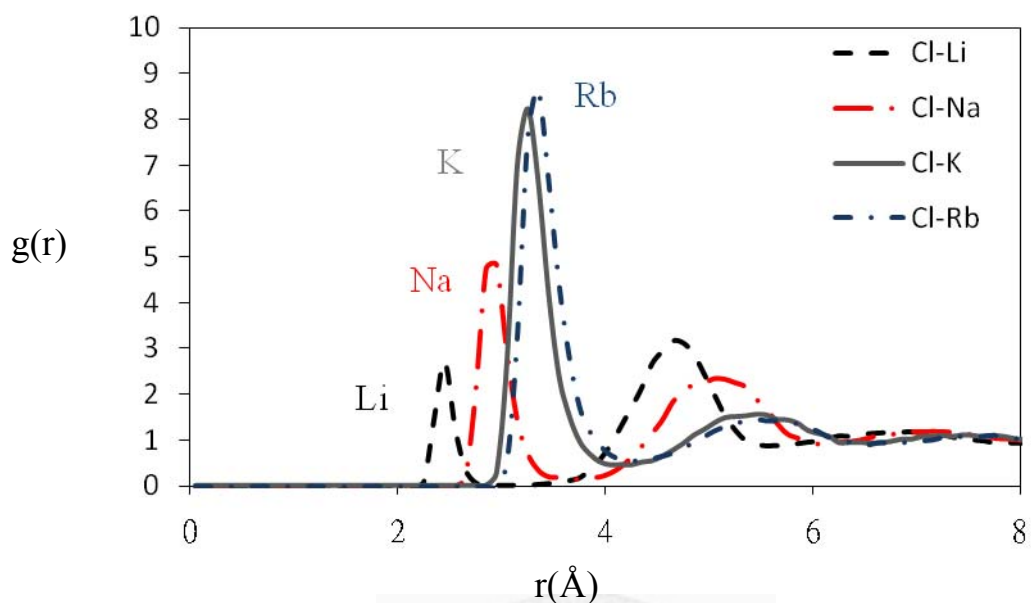


圖 4.1-3. 氯原子對不同陽離子大小的 RDF

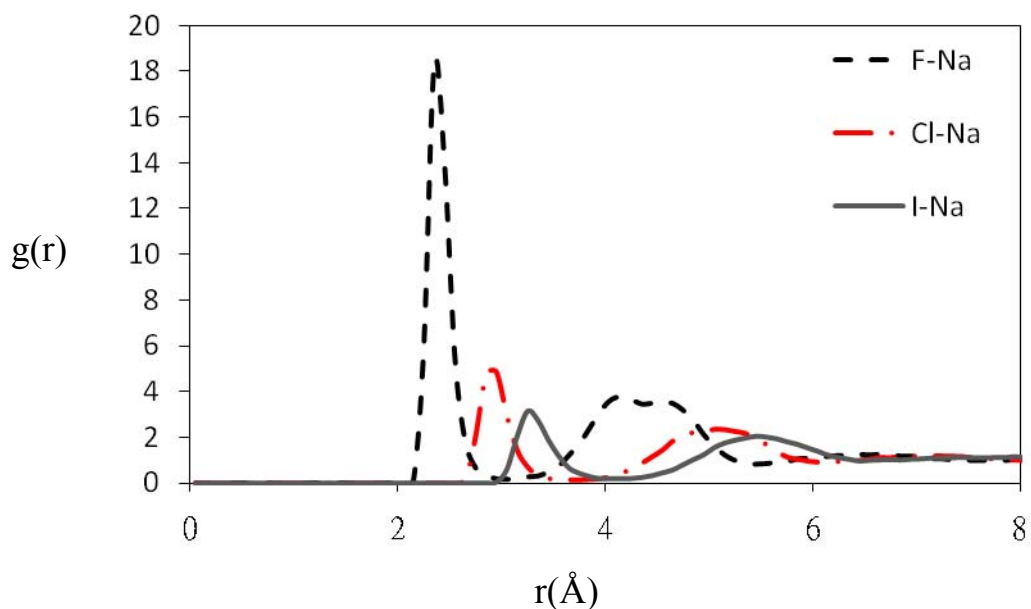


圖 4.1-4. 鈉原子對不同陰離子大小的 RDF

觀察完各離子的水合程度後，我們再來看六種組合中陰陽離子配對情形，這裡看氯離子對陽離子的趨勢是越大的離子峰值越高，而鈉離子對陰離子則是相反

的。而氯離子對鋰離子甚至第二峰值還比第一個大，這樣有趣的現象使得我針對最大最小的陰陽離子看他們在溶液中對所有原子的 RDF 分析。

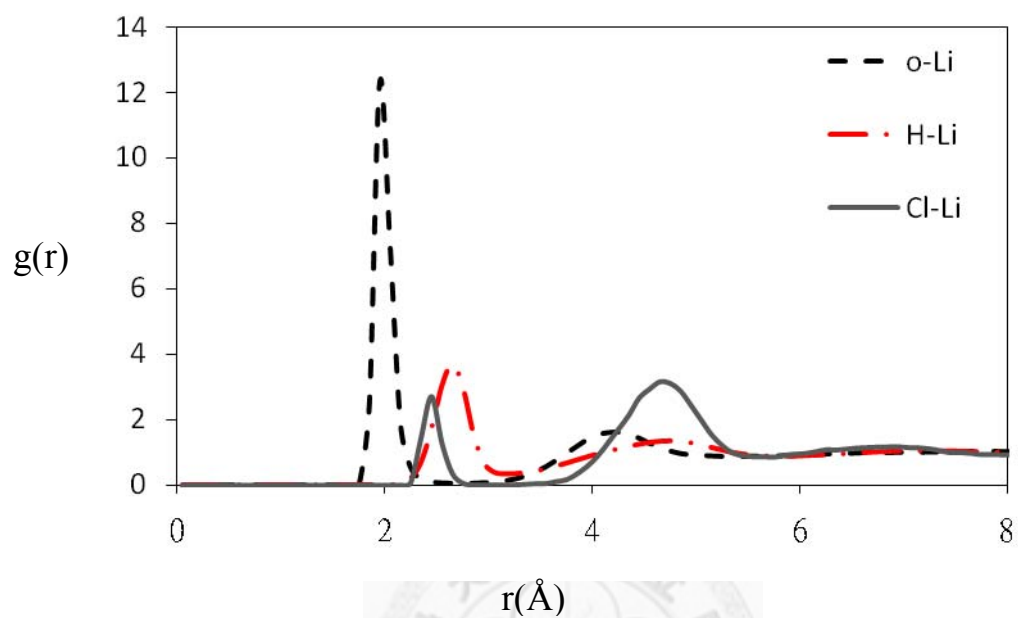


圖 4.1-5. 鋰原子對溶液內不同原子的 RDF

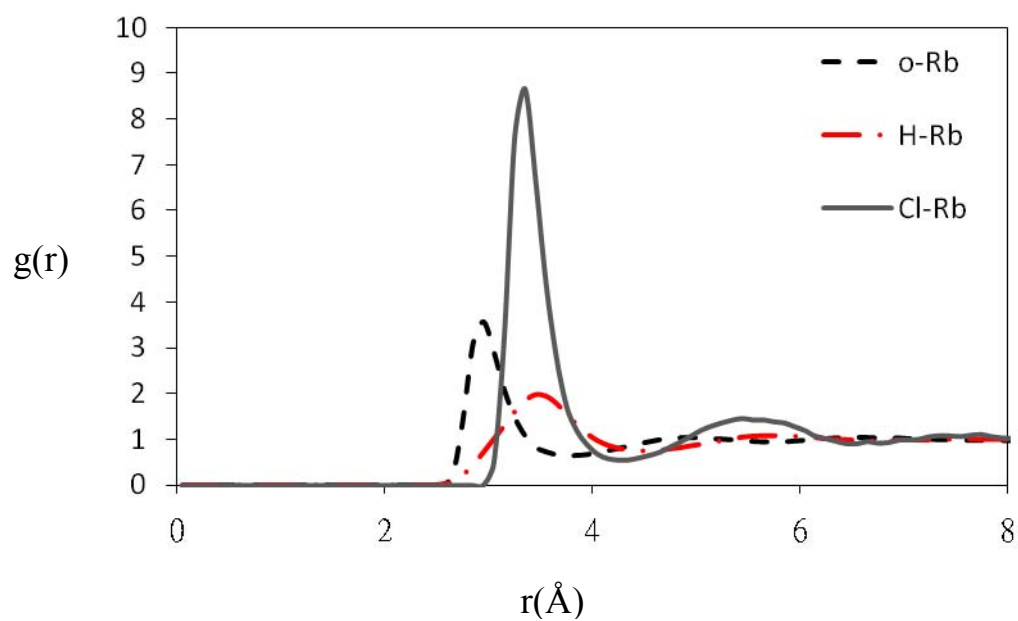


圖 4.1-6. 鉀原子對溶液內不同原子的 RDF

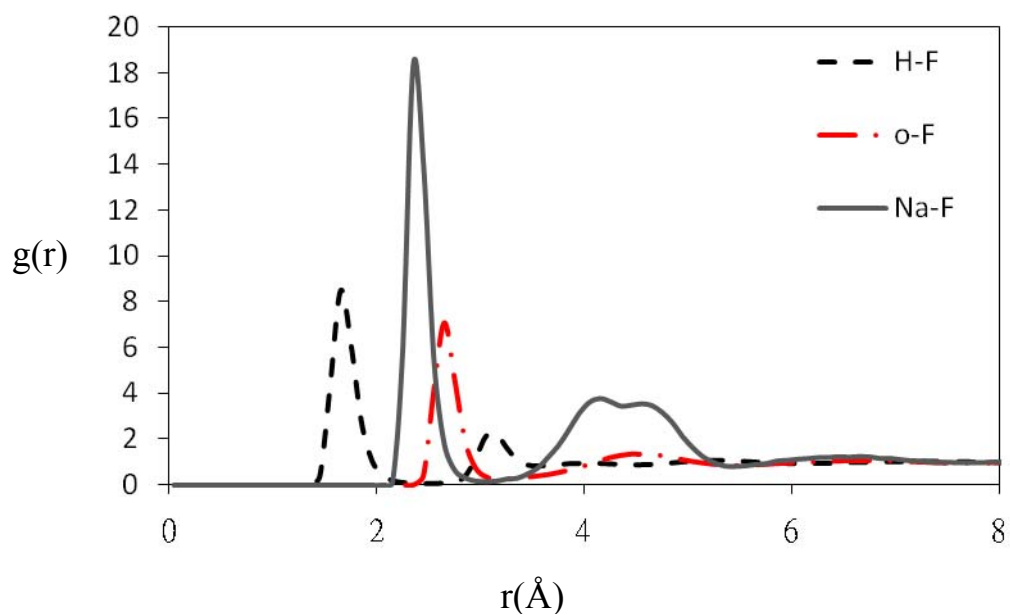


圖 4.1-7. 氟原子對溶液內不同原子的 RDF

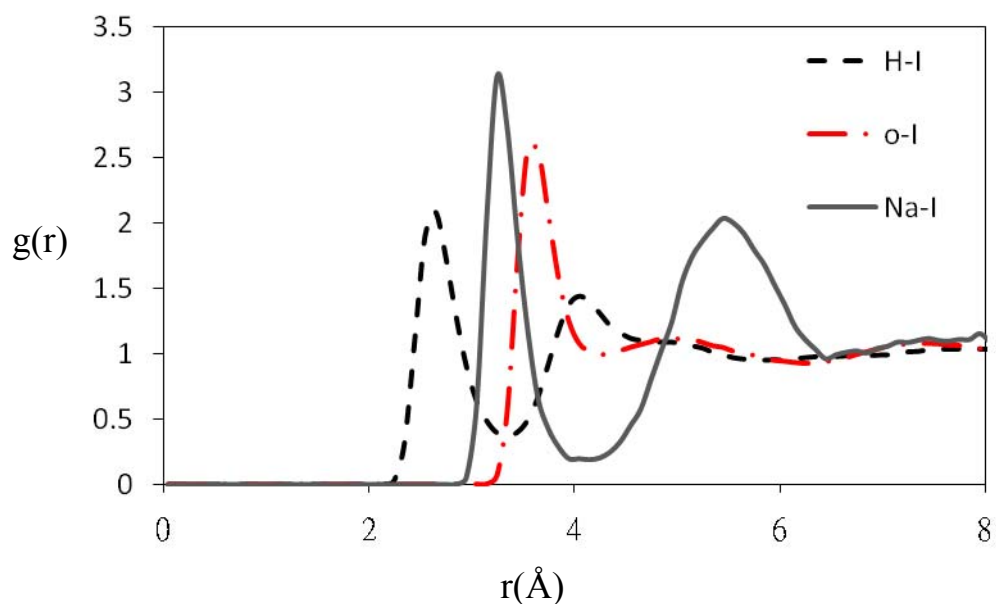


圖 4.1-8. 碘原子對溶液內不同原子的 RDF

從上面四張圖可以發現幾個結論：1 當原子半徑接近時，其 RDF 峰值會明顯高出其他原子，從上面四張圖可以看出這樣的結果。2 鋰對氯原子第二個峰值比第一個高的原因很有可能是因為鋰離子的水合程度太好，使得氯離子只能像隔一道牆般的接近鋰離子。3.使用 RDF 分析，可以觀察原子與原子在空間中的距離與配對關係，對我們了解微觀結構有很大的幫助。

本研究重要目的是計算電雙層電容與極板上外加電荷關係，並利用微觀結構上的變化來探討微分電容曲線不對稱的原因。主要用來分析的模型是(1).純水系統(2).氯化鈉水溶液濃度效應(3).不同離子大小水溶液系統。在本研究中會使用包含：密度分析、淨電荷分佈分析、電場分佈分析、氫鍵分析、電偶極矩分析以及電位分佈分析來計算微分電容值等不同分析方法，來幫助我們了解電雙層微觀結構裡的性質變化。

4.2 純水系統

4.2.1 純水系統在不同外加電場下的結構變化

一開始先驗證無離子時的純水系統，並觀察其結構隨極板外加電場增加時的變化。圖 4.2-1 是在無外加電場時水的密度分佈，兩端鉑極板的厚度是 2.45\AA ，可以發現靠近極板的水分子密度有上升的現象，其值約為 1.3g/cm^3 ，而中間水分子的密度維持在 1g/cm^3 。這說明了我們的 model 部份的確可以看出固液介面水分子的結構排列和中間純水的不同。

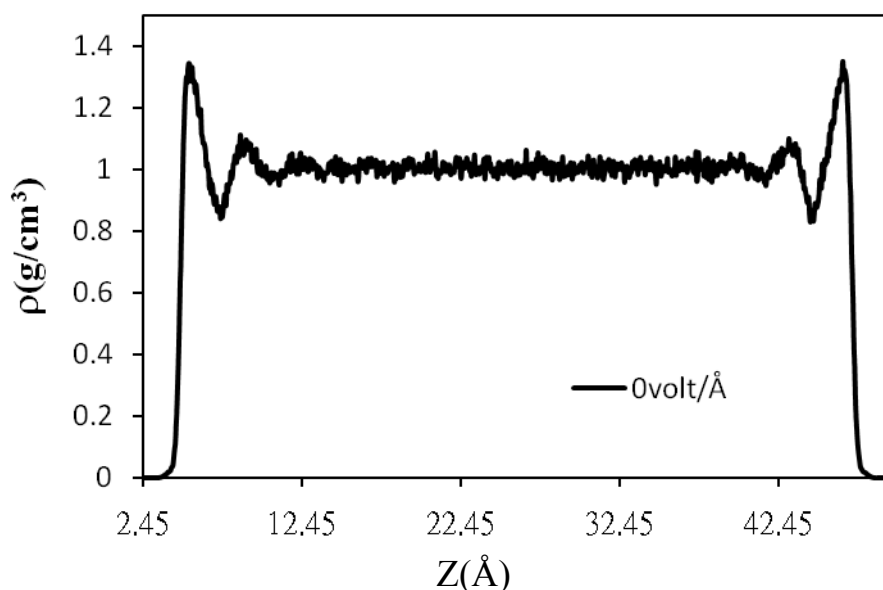


圖 4.2-1. 純水系統在無外加電場時的密度分佈

在本模型裡，左邊極板施加的是正電荷；右邊則是帶負電荷形成負電極板。從圖 4.2-2 會發現兩端近極板部份水分子密度會隨電場增加而增加，中間水分子還是維持密度差不多是 1，也就是極性分子的水幫忙屏蔽住了外加電場，而使得中間水分子依然不受兩邊電場影響。圖 4.2-2 可以發現在外加電場為 $0.88\text{volt}/\text{\AA}$ 時，近帶正電極板(圖左邊)部份的水分子比近負電(圖右邊)的水分子密度高出約 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ ，而當電場強度達到 $1.5\text{volt}/\text{\AA}$ 時，兩邊吸引水分子的量又變對稱。當電場強度增加到 $3.0\text{volt}/\text{\AA}$ 以上時，如圖 4.2-3，極強的外加電場導致水分子重新排列，水分子結構就無法再區分出近極板部份與不受影響的純水部份。從文獻[24-27]中也會發現極性分子的自由度會隨外加電場增加而逐漸下降，出現一種類似冰晶的結構排列。

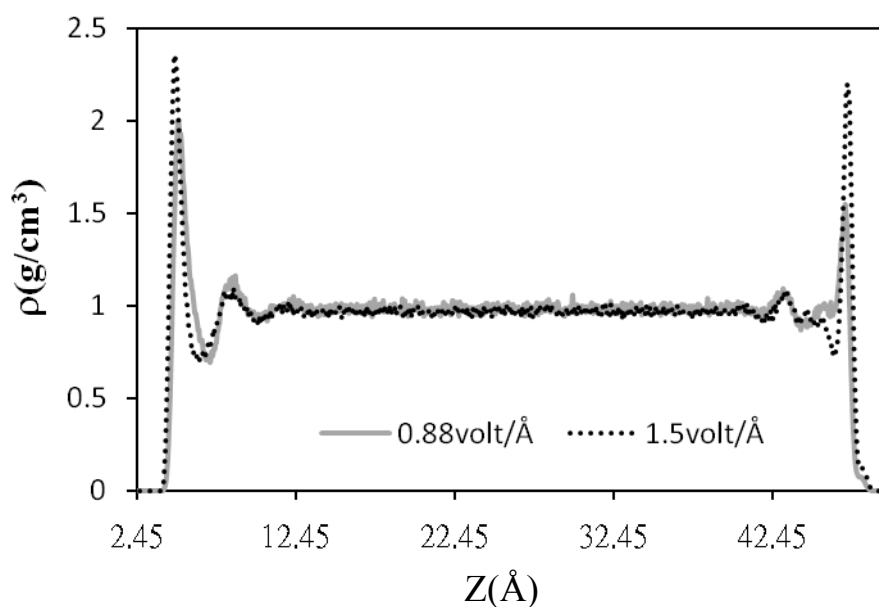


圖 4.2-2. 純水系統在外加電場為 0.88,1.5volt/Å 時的密度分佈

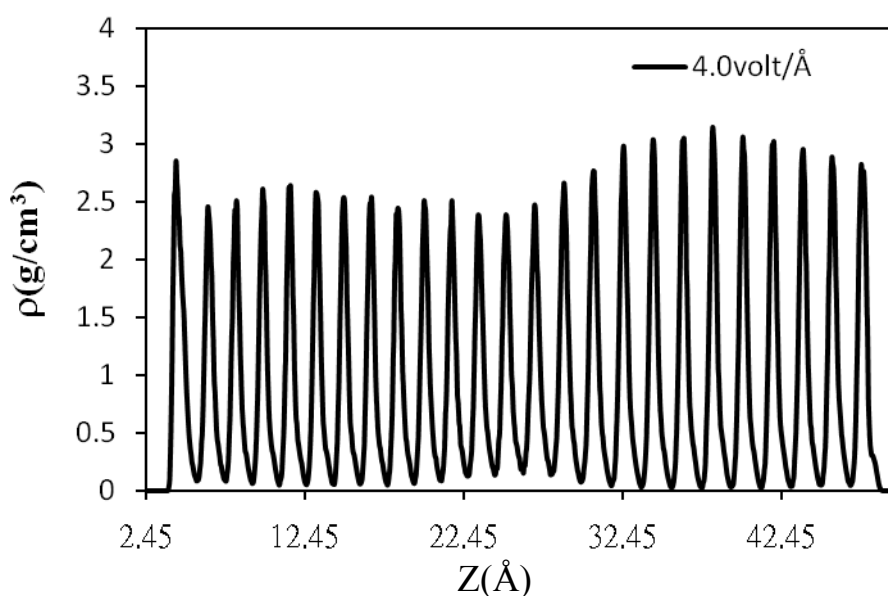


圖 4.2-3. 純水系統在外加電場為 4.0volt/Å 時的密度分佈

當一開始加入外加電場，近左邊正電極板的部份會吸引較多水分子靠近，造成這現象的原因是由於極性水分子對於屏蔽正電和負電的能力不同。我們使用淨

電荷分析來幫助我們比較屏蔽外加電荷的能力。圖 4.2-4 到圖 4.2-6 為不同外加電場強度下的淨電荷分佈圖，所謂的淨電荷分析，即是將每一切片(slab)的電荷總合忠實地表示出來，在對研究電雙層性質上的變化是很有用的一個分析方法。圖 4.2-4 可以看出在兩旁極板不帶電時，延 z 軸水分子的淨電荷分佈是先正電後負電，而且兩旁對稱，我們可以清楚知道這樣的現象即是因為水中帶正電的氫原子較帶兩倍負電的氧靠近的原因。這樣的現象在圖 4.2-5 下發現在正極板(圖左邊)的水分子淨電荷分佈發生改變，因為要屏蔽左邊極板上的正電荷，於是水分子分佈以帶負電的氧靠近中和，而帶正電的氫原子則用來屏蔽右邊極板上的負電荷。而從圖中可以清楚發現在右邊負電極板的第一層水分子淨電荷正負差較左邊正電極板的明顯，這代表極板上的電荷更不容易影響內層的水分子(即水分子在右邊負電極板的屏蔽效果較在左邊正極板為佳)，因此，利用淨電荷分析方法可幫助我們判斷系統屏蔽外加電場的能力。圖 4.2-5 與圖 4.2-6 說明了純水對於屏蔽極板正負外加電場的能力是不同的。即使我們從圖 4.2.2 觀察到靠近左邊正電極板的水分子密度較近負電極板高，可是以上分析會發現不能夠單從水分子密度多寡來判斷其屏蔽外加電荷的能力。我們接下來使用氫鍵分析來觀察水分子的結構排列，圖 4.2-7 會發現在強外加電場下(1.5volt/ Å)近右邊負電極板的氫鍵個數較左邊近正電極板的高出 2 左右，但在 0.88volt/ Å 下，因為從前面密度分析中知道此時近正電極板的水分子密度較高，因此，得到的氫鍵值會比右邊更高，氫鍵分析或許仍不足夠說明水分子排列對屏蔽外加電荷能力的影響。之後我們會再利用其他分析來探討水分子排列情況。

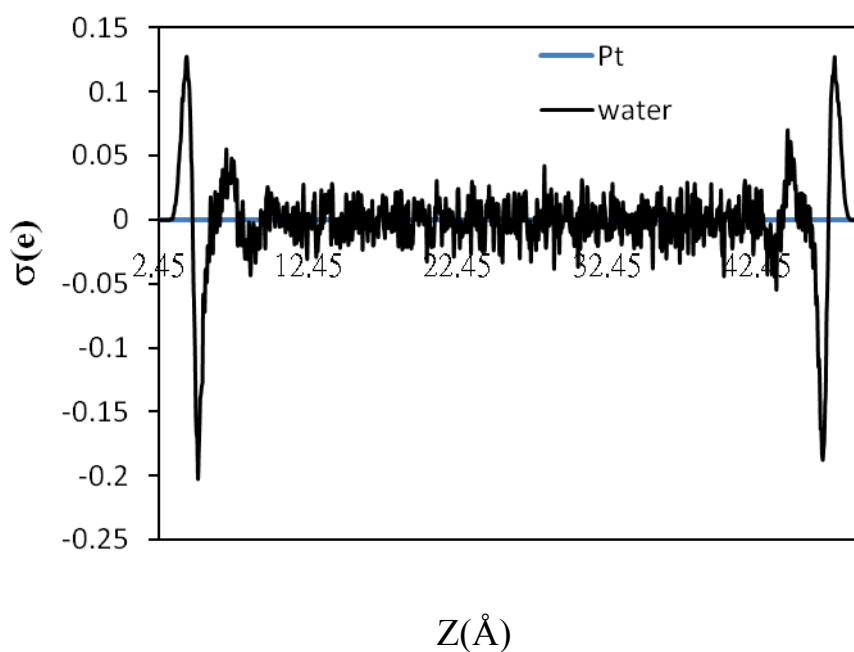


圖 4.2-4. 純水系統無外加電場下的淨電荷分佈

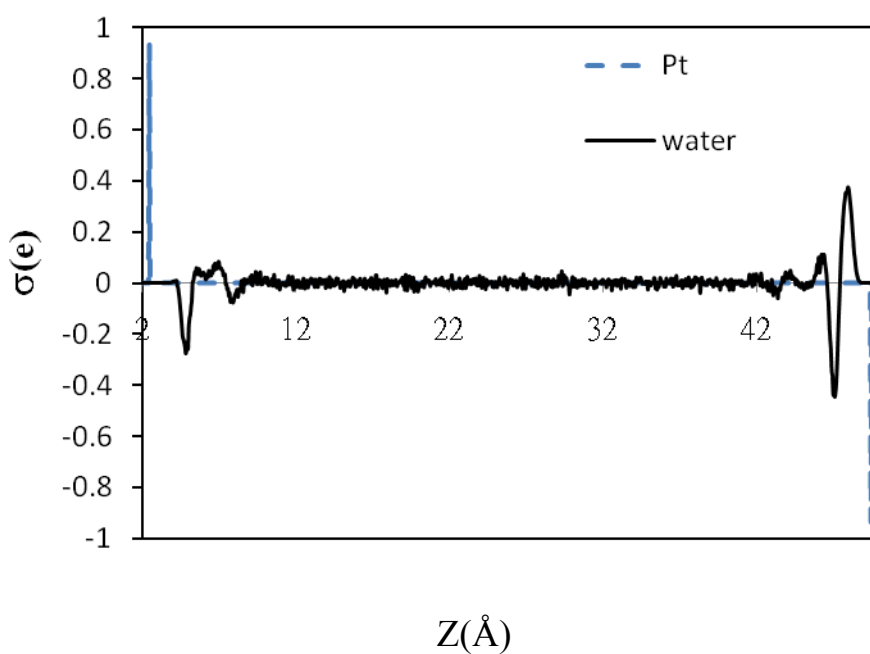


圖 4.2-5. 純水系統在外加電場為 0.88volt/Å 下的淨電荷分佈

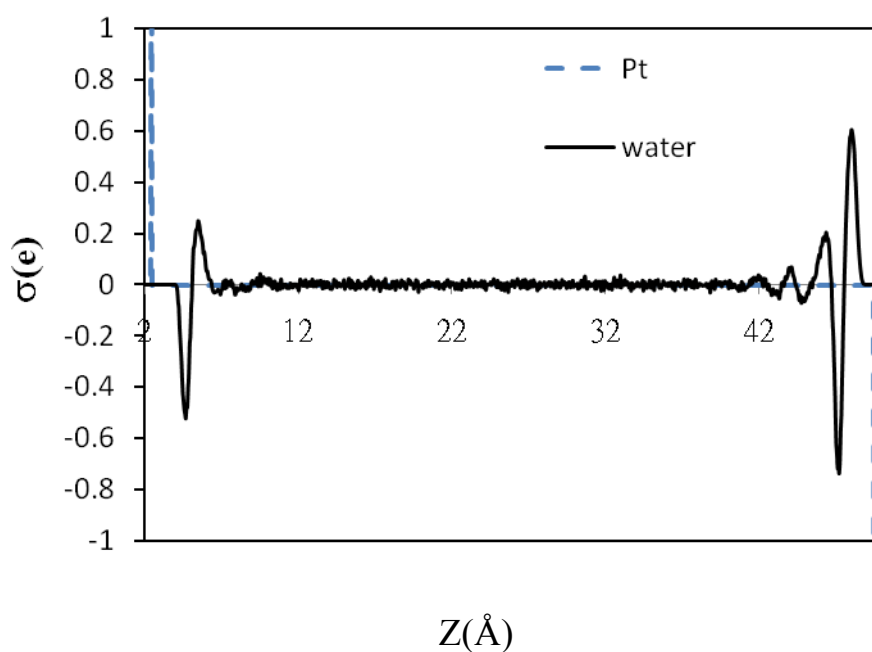
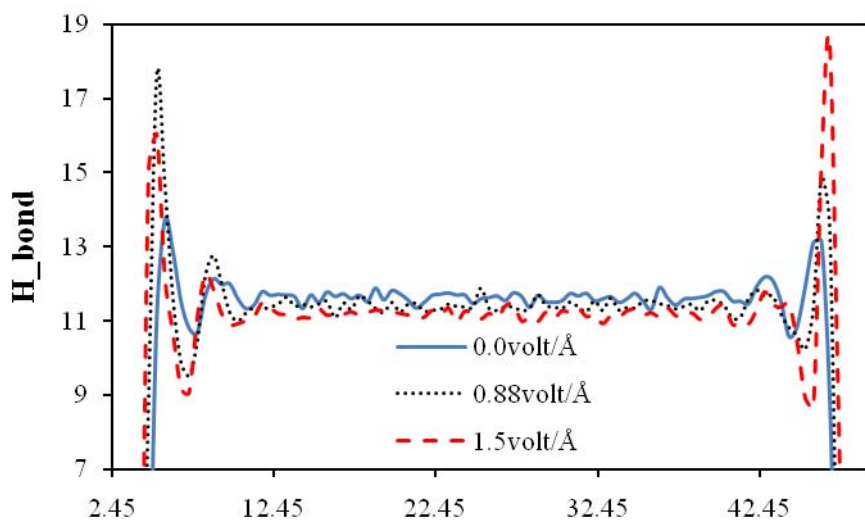


圖 4.2-6. 純水系統在 1.5volt/Å 下的淨電荷分佈



Z(Å)

圖 4.2-7. 純水系統在 0.0 與 1.5volt/Å 外加電場下的氫鍵分佈

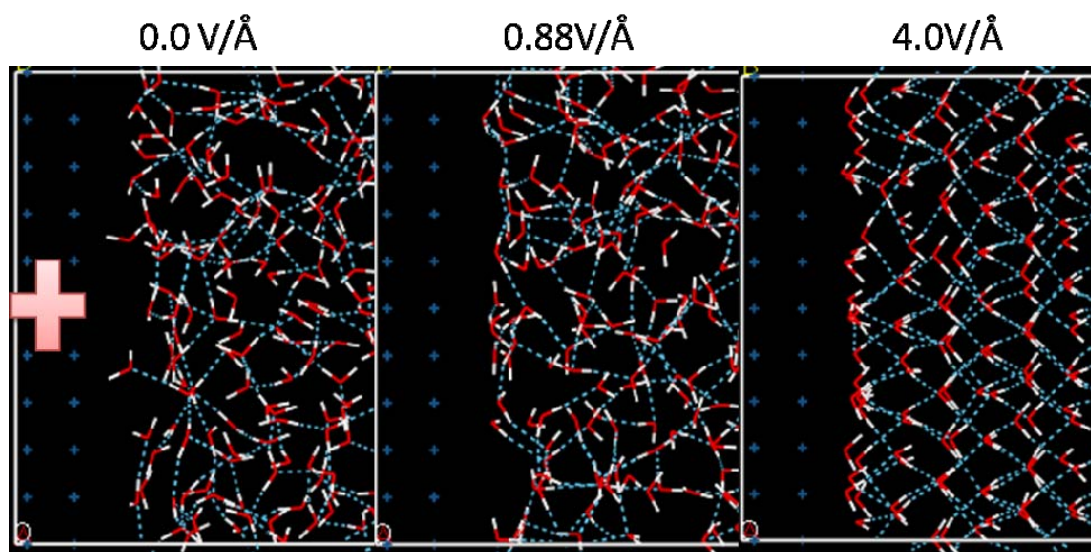


圖 4.2-8. 模擬時帶正電極板(0.0V/Å、0.88 與 4.0 V/Å)附近的水分子結構圖

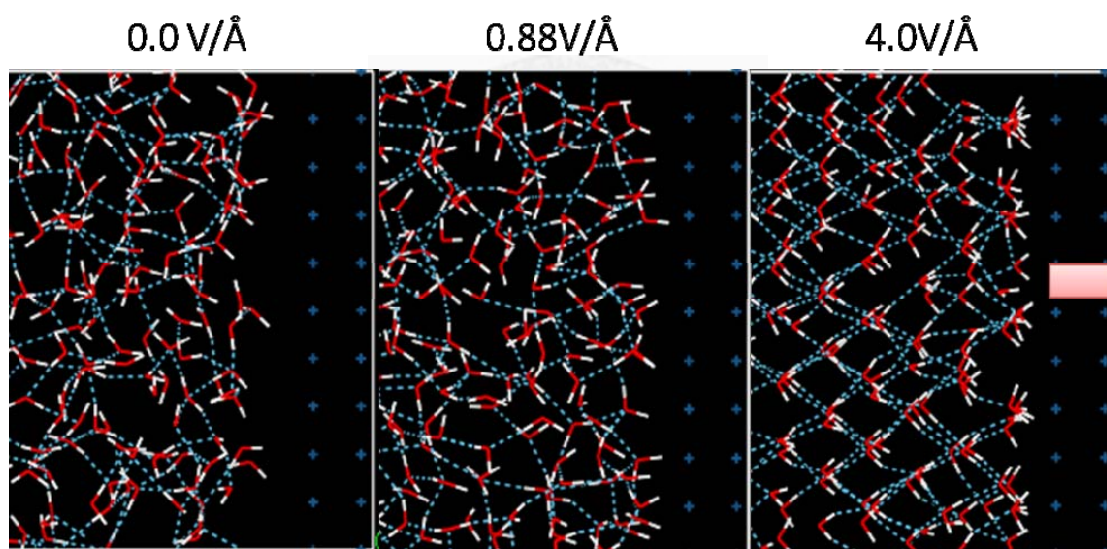


圖 4.2-9. 模擬時帶負電極板(0.0V/Å、0.88 與 4.0 V/Å)附近的水分子結構圖

從上面兩張分子模擬結構圖中，可以很清楚看出近正電極板與近負電極板隨電場強度加大的結構變化。一開始無外加電場時，兩端都是非晶相狀態。當電場強度加大到 0.88 V/Å 時，正極板附近出現較多的氧原子靠近，而負極板的附近更明顯出現了氫原子。當電場強度加強到 4.0 V/Å，即出現類冰結構排列時，也可以看出正負兩極板附近的水分子排列情況不同。

4.2.2 純水系統電場強度變化與介電常數計算

從 2.3.1 節分析方法中知道可計算系統的電場分佈並由此得到溶液的介電常數，因此從圖 4.2-10 至圖 4.2-13 幾張圖討論純水系統的電場分佈，未加外加電場從圖 4.2-10 看得出來電場分佈呈現左右對稱性，而中間電場強度則維持在 $0\text{volt}/\text{\AA}$ 左右。從其他圖可以看出，在鉑極板開始給予電荷時，左邊極板是帶正電，右邊是帶負電，靠近負極板的水層電場分佈所展現出的屏蔽外加電場的效果比正極板的水層來得好，這也造成電場分佈開始不對稱。一直到強電場時，中間的水分子也被極化使得整個水分子作很規則排列後，如圖 4.2-13 所示，整個水分子的電場分佈才會接近均一的震盪排列。

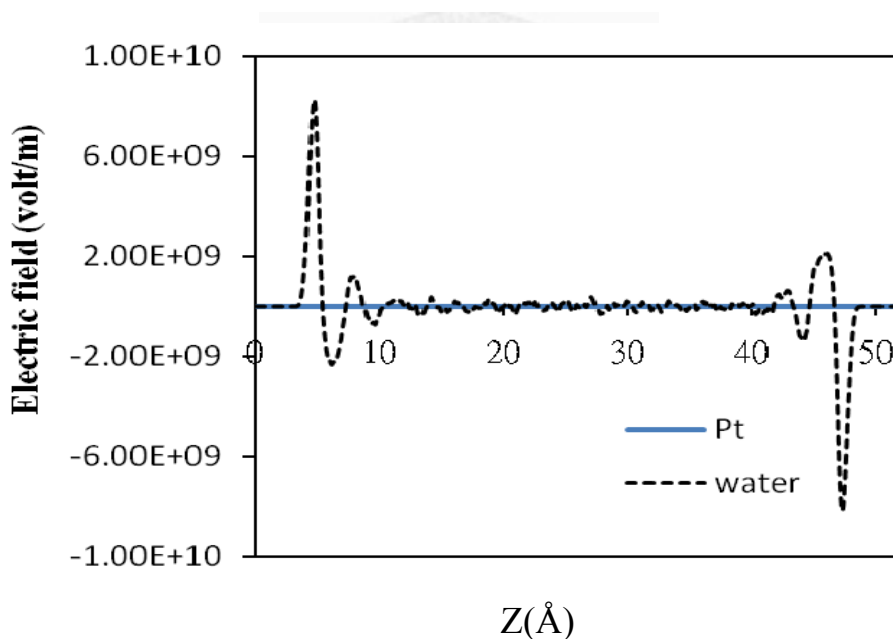


圖 4.2-10. 純水系統在外加電場為 $0.0\text{volt}/\text{\AA}$ 時的電場分佈

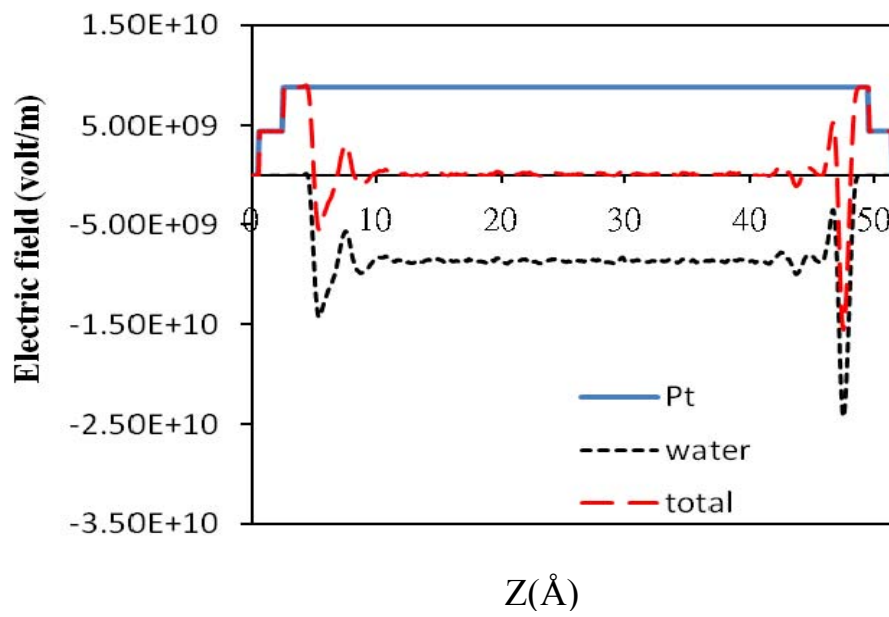


圖 4.2-11. 純水系統在外加電場為 $0.88 \text{ volt}/\text{\AA}$ 時的電場分佈

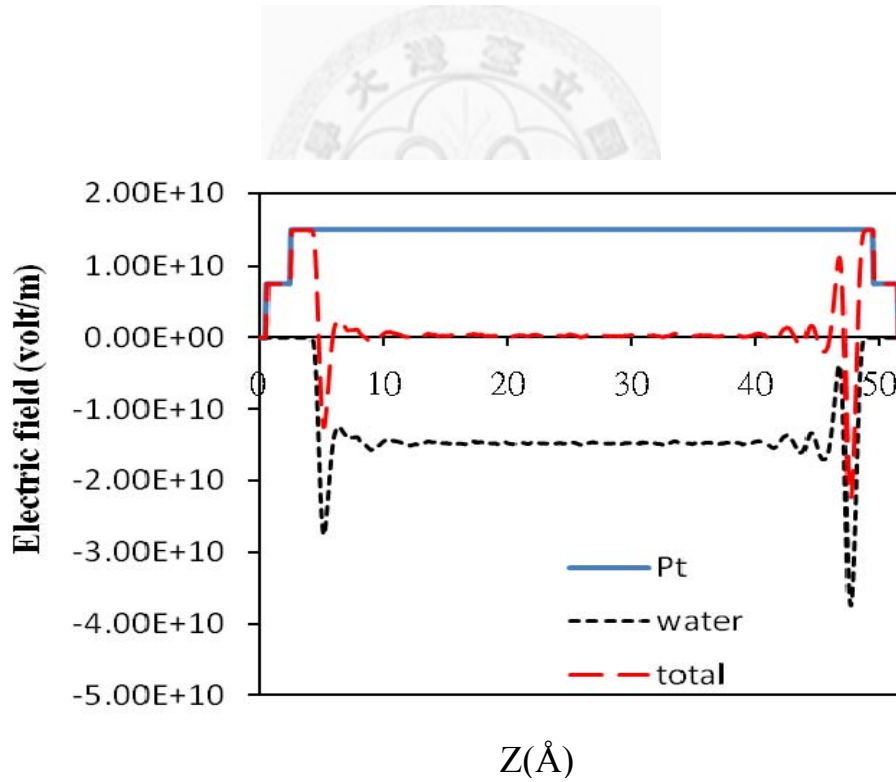


圖 4.2-12. 純水系統在外加電場為 $1.5 \text{ volt}/\text{\AA}$ 時的電場分佈

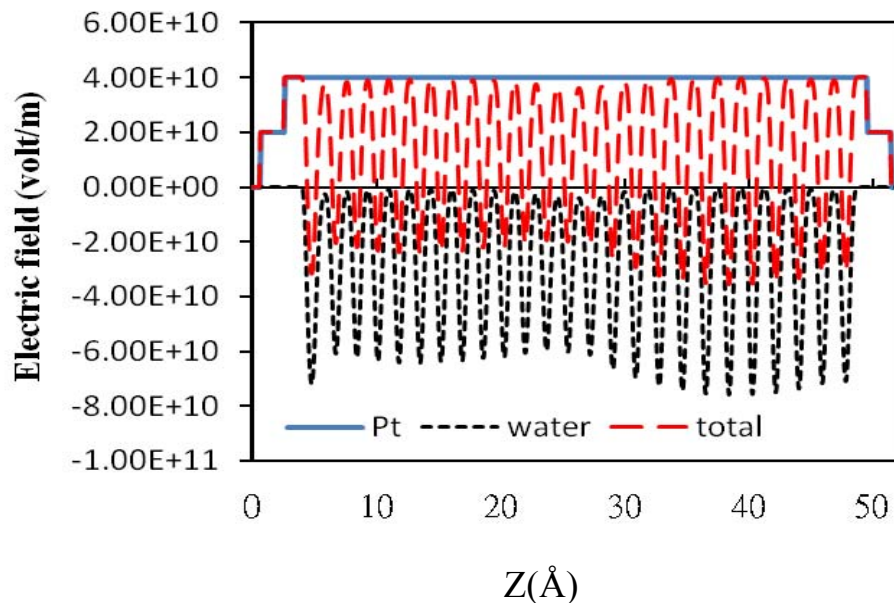


圖 4.2-13. 純水系統在外加電場為 4.0volt/Å 時的電場分佈

因為計算介電常數需要極板中間水層的電場強度，所以下圖 4.2-14 即可看出不同外加電場強度下整體中間電場強度分佈的變化，可發現隨著外加電場強度的增加，其整體水層仍然是受到影響，單靠近極板水分子屏蔽外加電場顯然不足以維持中間是不受影響的純水狀態，在下節會以加入電解質的系統繼續探討這部份的差異。

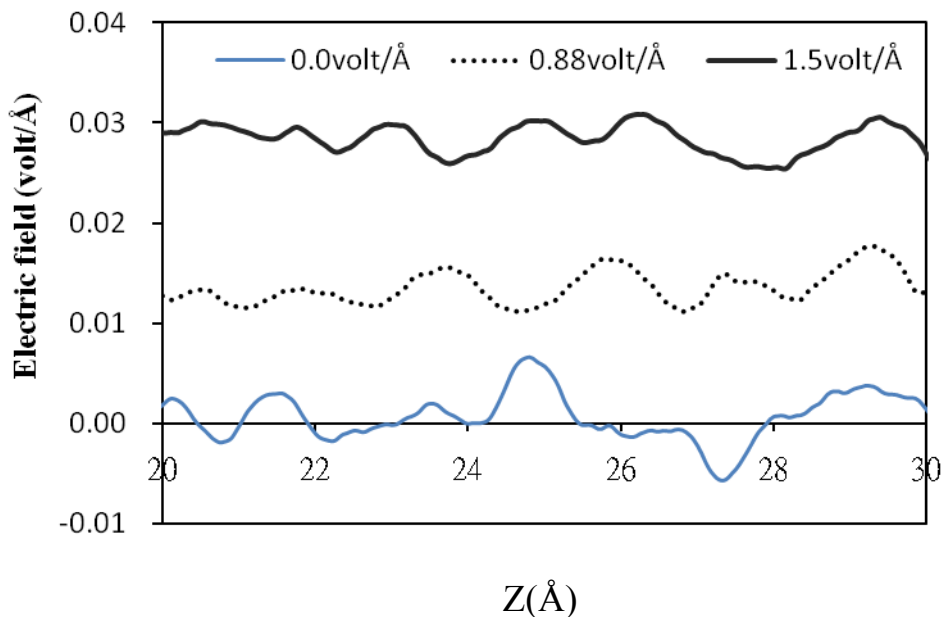


圖 4.2-14. 純水系統中間電場強度分佈

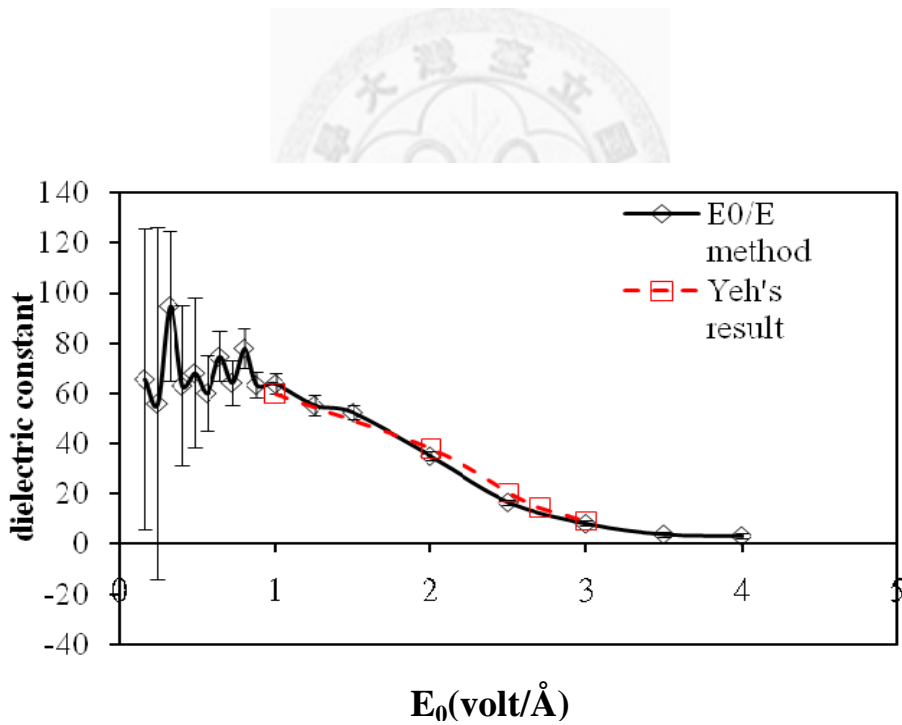


圖 4.2-15. 純水系統介電常數值與文獻[27]比較

圖 4.2-15 為使用 Eq. (2.3-7) 計算各點外加電場下的介電常數值，可以從中看出隨外加電場強度增加而極性分子自由度下降導致介電常數變低，這即是極性分子的介電飽合現象。而在低電場強度下，如 0.08-0.88 volt/Å (無外加電場時不能由此

式計算)，因為中間電場強度較接近零，所以誤差相當大。圖中有和文獻[27]作比較，Yeh 等人也是在高電場強度下($>1.0\text{volt}/\text{\AA}$)才使用此計算方法，而我們做出的結果和其比較也相當一致，再次證明我們模型的計算方式與結果有一定的可信度。

4.2.3 純水系統電雙層電位分佈與微分電容值計算

欲計算微分電容，如 Eq. (2.3-8)所示，很重要的一部份即了解電雙層電位的分佈，還要有足夠的計算點，得到的結果才會可信。因此，首先就純水系統來看電位分佈。圖 4.2-16 到圖 4.2-19 是以中間電位為零點，計算在 0.0 、 0.88 、 1.5 、 $4\text{ volt}/\text{\AA}$ 的極板電位分佈。從中可以看出在無外加電場下，兩端電位分佈接近對稱，而當外加電荷使加在極板上時，形成左邊電位高，右邊電位低的分佈。而當外加電場逐漸增強時，兩端電位差也就越來越明顯。欲利用電位差分佈來計算系統的電容值，首先，我們先決定兩極板電位要取的位置，參考文獻[32]中的作法，即是取最接近溶液的那兩層當作正極($z=2.45\text{\AA}$)與負極($z=49.45\text{\AA}$)。而中間電位則是取系統最中間 10\AA 的平均，利用這些電位值可由 Eq. (2.3-9)來計算帶電極板的電雙層電位差。

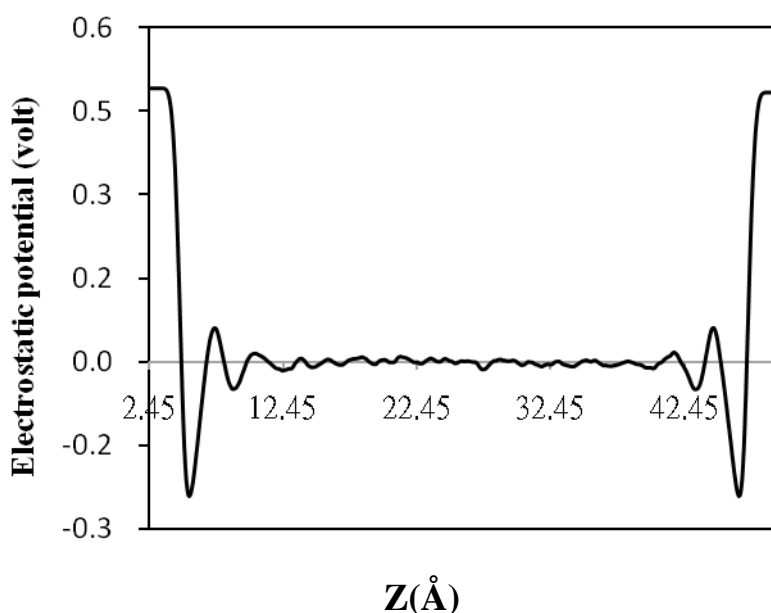


圖 4.2-16. 純水系統在外加電場為 $0.0\text{volt}/\text{\AA}$ 時的電位分佈

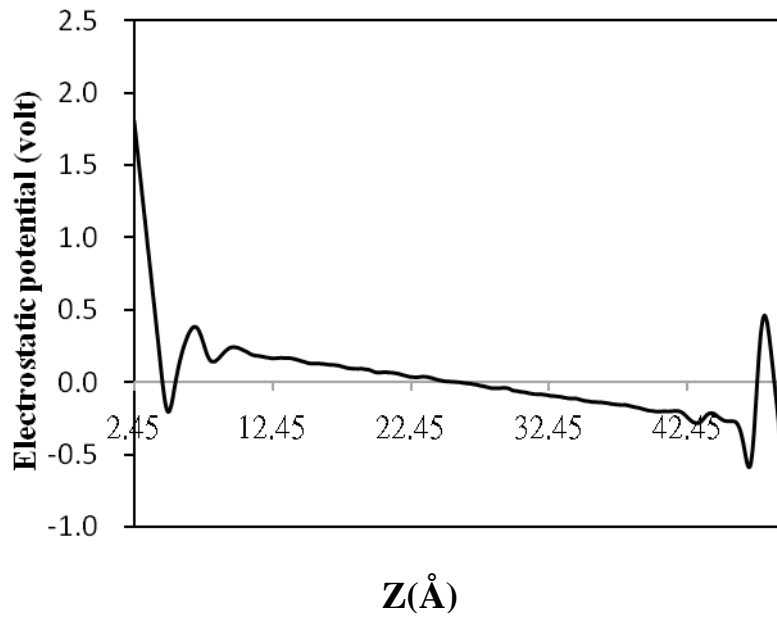


圖 4.2-17. 純水系統在外加電場為 0.88volt/Å 時的電位分佈

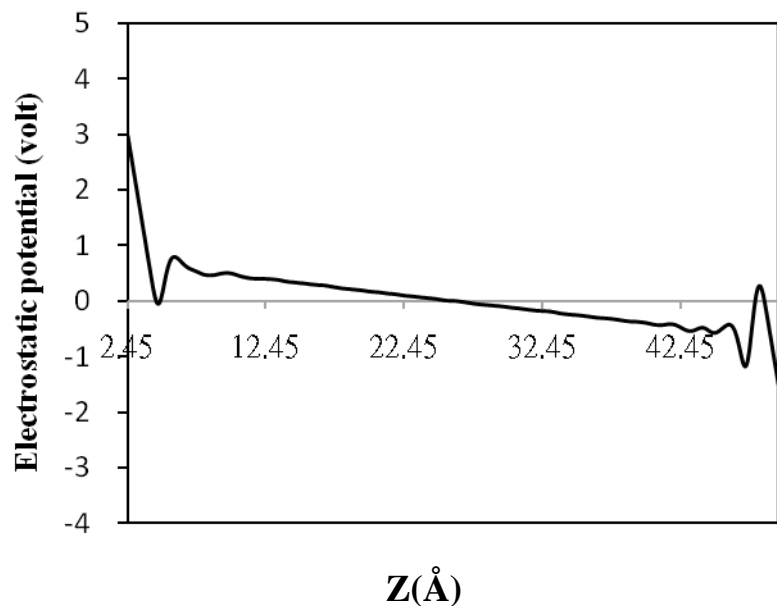


圖 4.2-18. 純水系統在外加電場為 1.5volt/Å 時的電位分佈

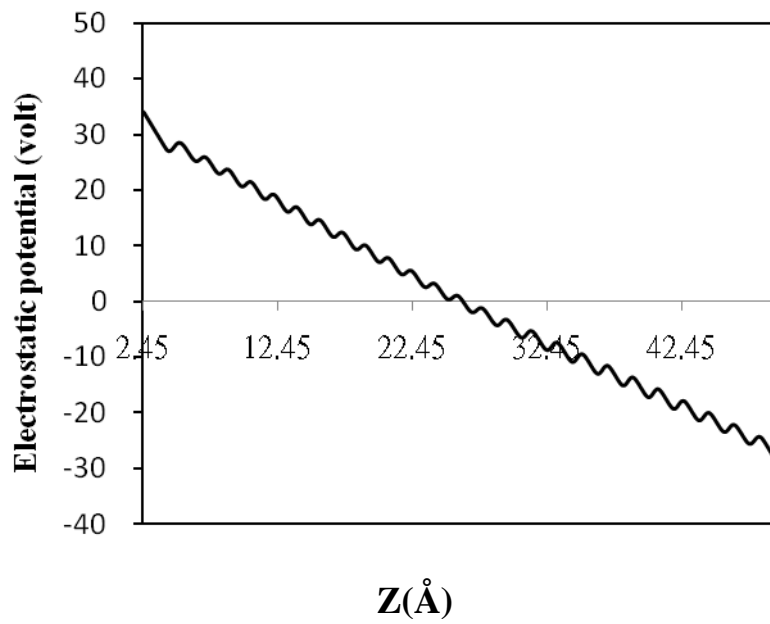


圖 4.2-19. 純水系統在外加電場為 4.0volt/Å 時的電位分佈

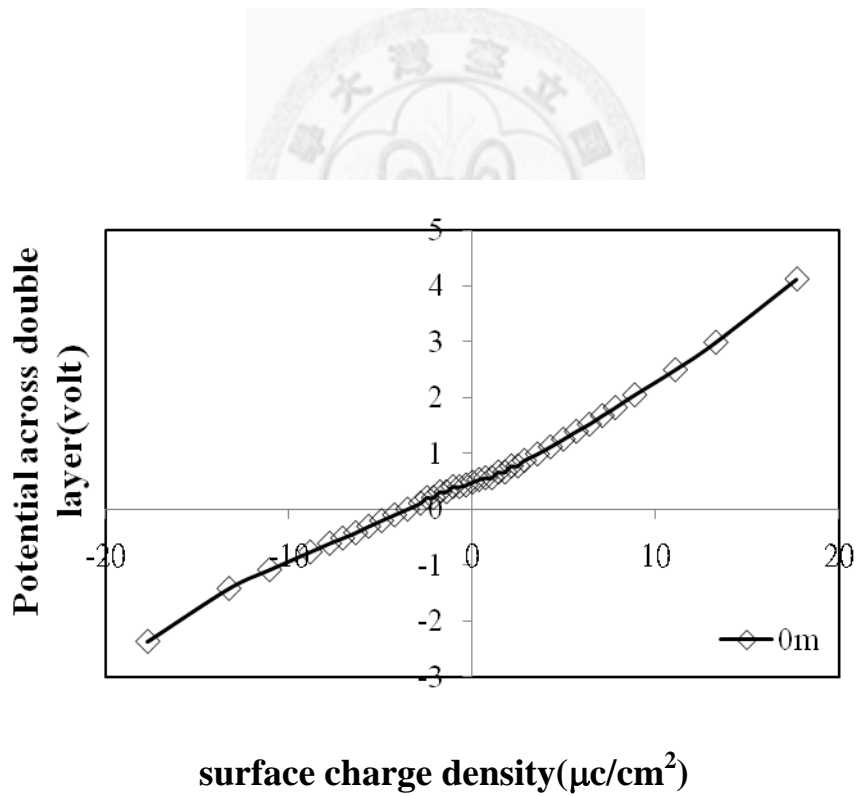


圖 4.2-20. 純水系統的電雙層電位差隨表面電荷變化

上圖 4.2-20 為純水系統在表面電荷+17.7~-17.7 間的電雙層電位差，我們利用了六次多項式函數來作逼近其值，並利用其多項式微分來得到微分電容值。下圖 4.2-21 即為利用此方法計算出純水系統的微分電容曲線。

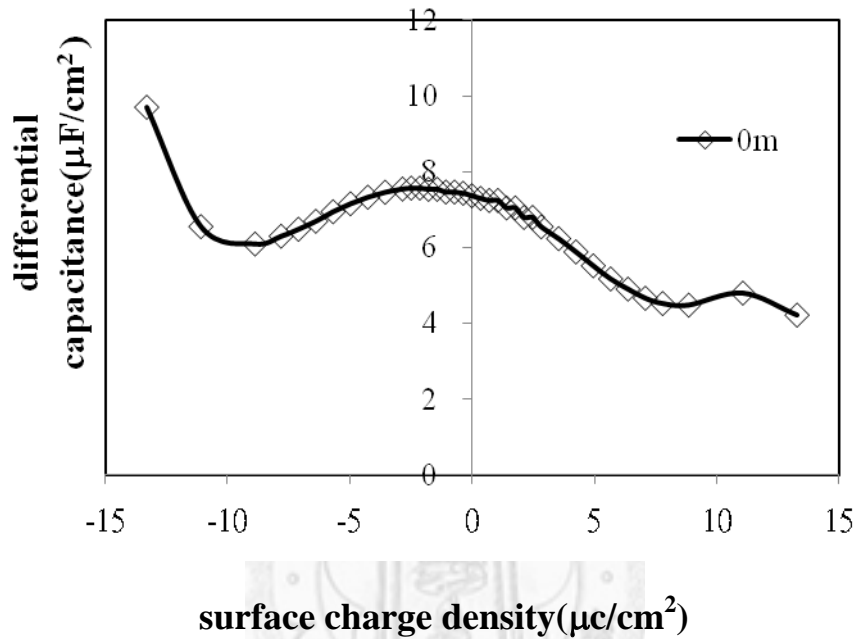


圖 4.2-21. 純水系統的微分電容隨表面電荷變化圖

其曲線會看出極板帶負電時的電容效果較正電時高，而均值大約在 6~8 之間，和幾個利用此方法模擬出的電容值差異不大[30-32]。而我們得到的曲線和 Parsons[11]敘述的類水溶液曲線相近，都是近 PZC(potential of zero charge, x 軸值為零處之位能)會有一相對高點，然後往兩旁加大電壓會下降，這也是因為極性分子的介電飽和現象(dielectric saturation)所造成的。

使用微分電容曲線可以看出極板帶不同電荷時儲存電能的差異，由圖 4.2-20 中可看出極板帶負電時的電位差較正電小，這也導致微分電容值充負電較充正電高的現象出現，充分顯示出我們的模型與計算方法是可以觀察到電雙層微分電容

不對稱的結果。而造成這現象的原因也就如同前面使用淨電荷分析與氫鍵分析得到的結論，就是因為在負電極板的水層排列較近正電極板的水層有規則，所以屏蔽外加電場能力較好，造成中間與極板的電位差降低，我們再次使用下圖 4.2-22 來清楚了解水分子受外加電場極化後系統的總電位差變化。未加入純水的真空極板的電位分佈是明顯一條等斜率的直線，其斜率轉換後即可得到真空的電容率，而加入純水當介電質的系統則可以清楚看到在 4.45 Å 前與真空無異，而之後由於加入純水的因素，使得電位差快速下降，而在近極板中央則沒有太大的變動，因此形成兩者明顯的差異。

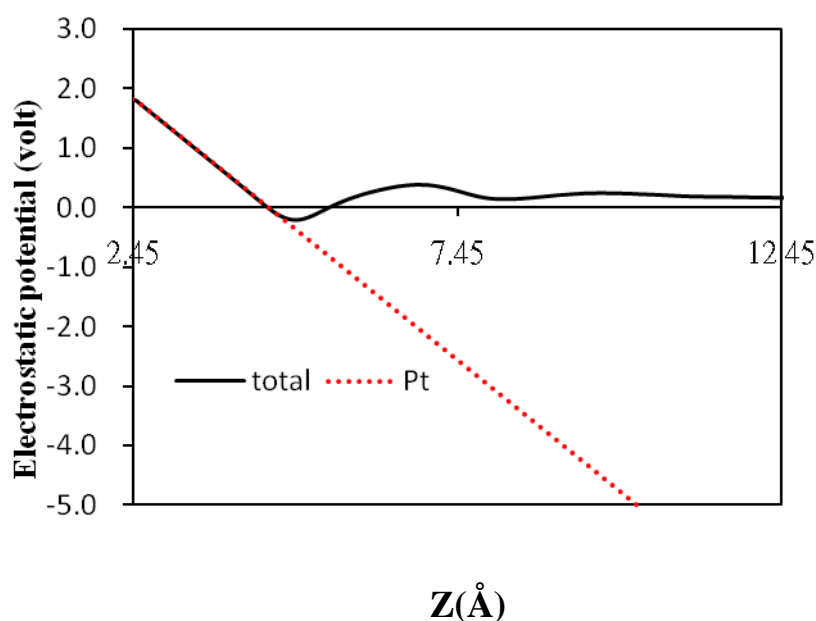


圖 4.2-22. 真空鉑極板與加入純水溶液的電位分佈圖(近左極板)

這一節利用各種不同的分析方法探討了純水系統受到極板電荷作用的效應，利用電場強度變化計算介電常數值必須在高外加電場強度時(>1volt/Å)其值才較有可信度，與文獻比較的結果也相當不錯。而利用電位差求微分電容值的方法就相當適合使用在低電場強度下的環境，並且我們由淨電荷分析幫助我們了解微觀結構上的變化以及微分電容值不對稱的現象。之後兩節，會再使用相關分析方法來

探討不同濃度與不同離子大小的電解質系統。

4.3 氯化鈉水溶液不同濃度系統

4.3.1 不同離子濃度電場分佈與計算介電常數

針對鹽類濃度作測試的系統，總共有六種濃度(0M、0.5M、1M、2M、4M、6M)，我選擇 0.5M、2M 與 6M 作溶液的電場分佈表示如下：圖 4.3-1 到圖 4.3-2 為在三種外加電場強度下(0.0volt/Å 和 0.88volt/Å 及 1.5volt/Å)的電場分佈關係，刻意不顯示鉑板的外加電場以更清楚地來作比較。

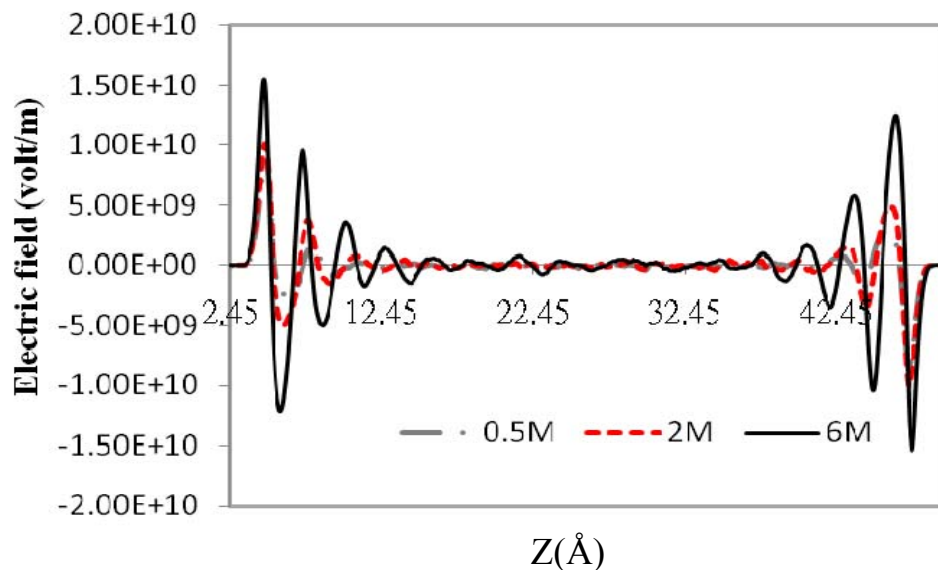


圖 4.3-1. NaCl 不同濃度在外加電場為 0.0volt/Å 時的溶液電場分佈

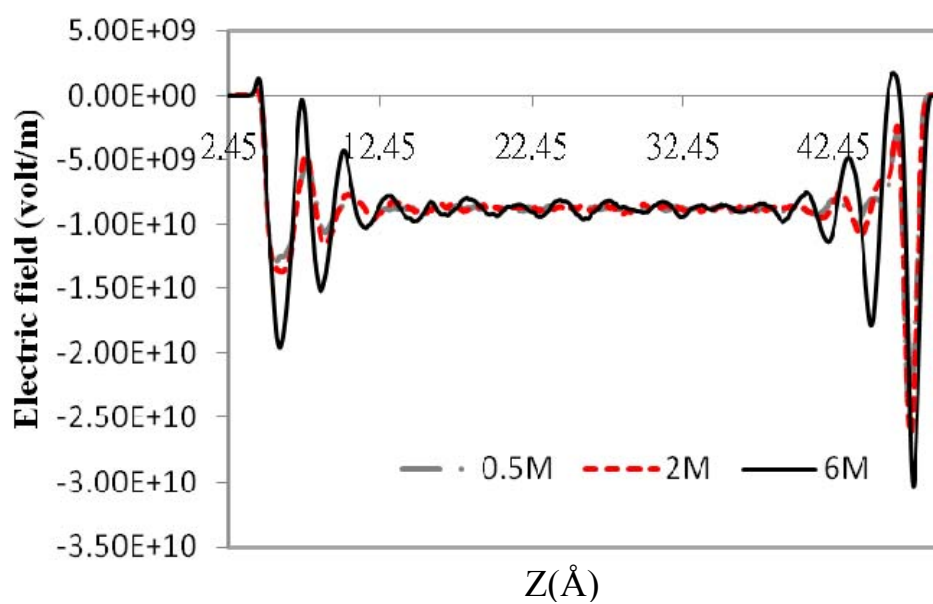


圖 4.3-2. NaCl 不同濃度在外加電場為 0.88volt/Å 時的溶液電場分佈

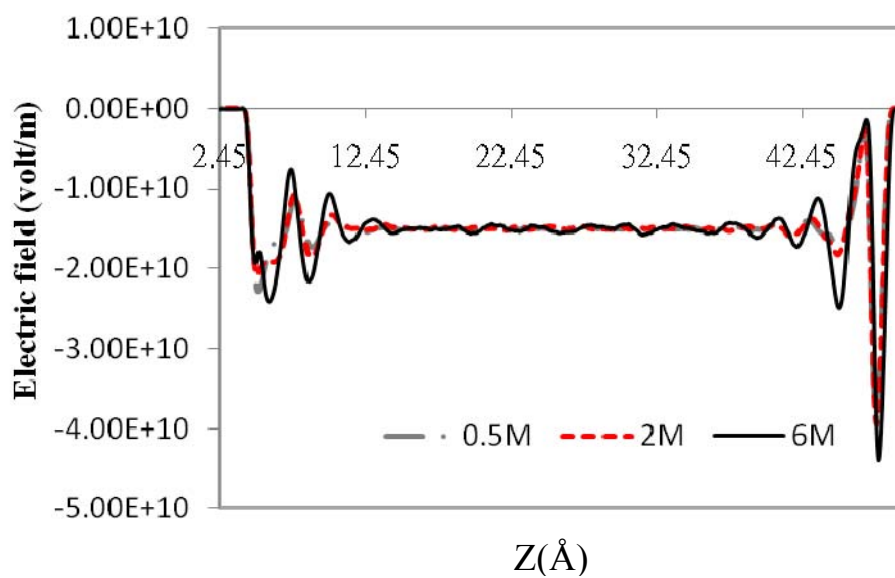


圖 4.3-3. NaCl 不同濃度在外加電場為 1.5volt/Å 時的溶液電場分佈

一開始無外加電場存在時(圖 4.3-1)，濃度較大的溶液其電場分佈震盪較大，可見離子的確有造成影響。即使是外加電場加大，都可以看出離子濃度較高的溶液震盪幅度較明顯，很有可能是因為離子個數多的時候更容易影響到電雙層溶劑水的分佈以及離子本身帶電所造成電場的變動。另外，由 Eq. (2.3-7) 計算介電常數值，中間電場強度會造成很大的影響，圖 4.3-4 到圖 4.3-6 即不同濃度的中間電場分佈，之前純水系統與加入電解質的差異在這邊可以清楚看出來：單純是純水的系統其屏蔽電場能力明顯因為不足所以中間電場部份也會被影響而其值增加；有鹽類存在的系統，在我操作的外加電場強度下(最高到 $1.5\text{volt}/\text{\AA}$)，都還看不出有提高中間電場的現象發生，即使是僅 0.5M 的系統也是如此，而濃度大的時候，其表現也只是震盪程度加大而已。這說明了溶液加入了電解質後，對於外加電場強度屏蔽的能力的確有很顯著的提升，形成近極板端的電雙層結構與不受外加電場強度影響的中間純水部份。

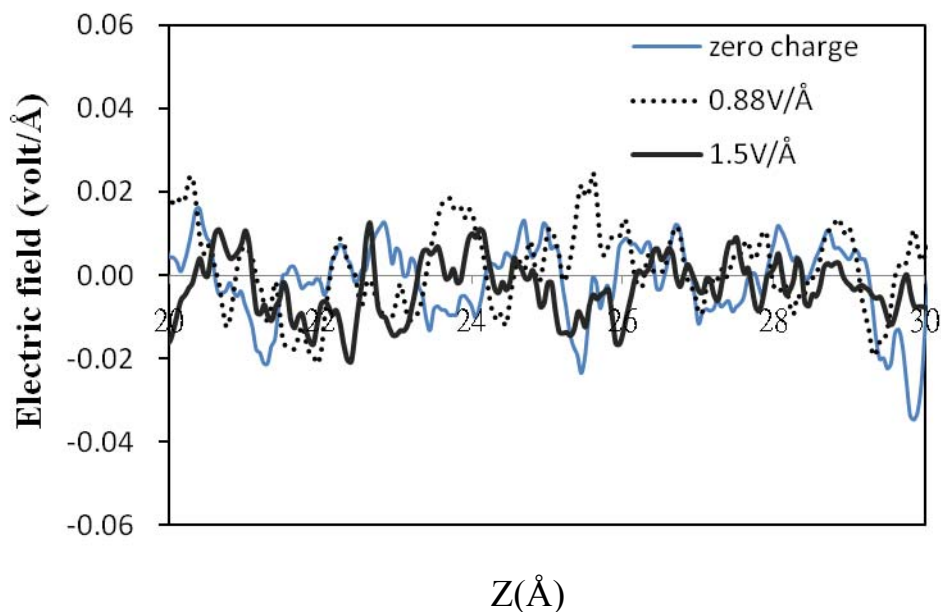


圖 4.3-4. 0.5M NaCl 系統中間電場強度分佈

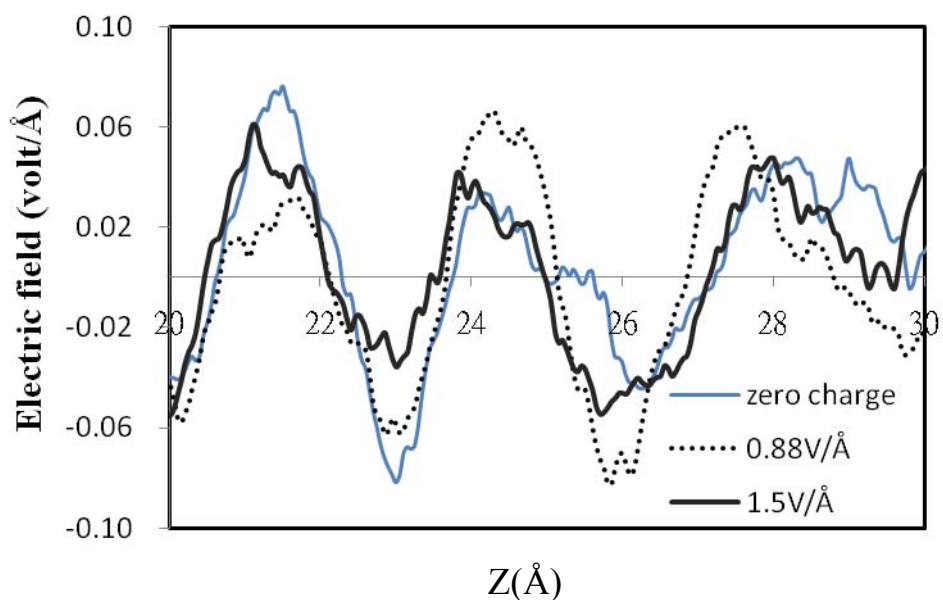


圖 4.3-5. 6M NaCl 系統中間電場強度分佈

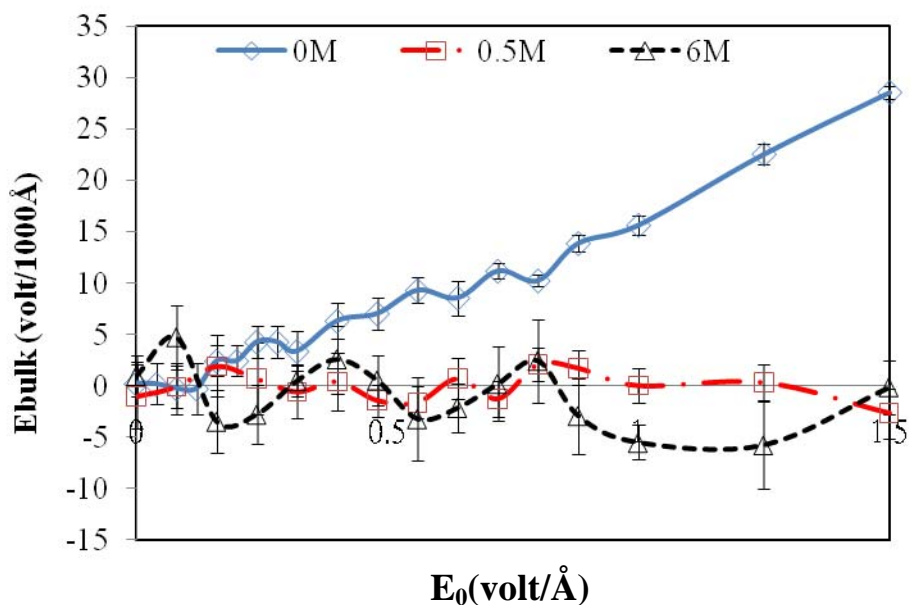


圖 4.3-6. 0M 與 0.5M 與 6M 中間電場強度平均值隨外加電場變化

即使在我們模擬系統裡的最低濃度(0.5M)，其中間電場強度都維持在零上下震盪，沒有如同純水一樣隨外加電場增加而提升，所以經由 Eq. (2.3-7)計算介電常數的方法就無法使用，因為得到的值沒有規律而且是正負數百到數千的隨機變化。

4.3.2 氯化鈉各濃度的極板電位分佈與微分電容值比較

上節無法使用電場強度變化來看電解質濃度的影響，而我們發現可以利用電位差來求得不同濃度的微分電容值，並藉此觀察濃度效應。下圖 4.3-7 到 4.3-9 為最低濃度和最高濃度在三個不同外加電場下的電雙層電位分佈。從中發現，離子濃度越高的時候，在無外加電場下，極板與中間電位差值下降，這說明了光靠極板表面與離子的吸引力變化，就足夠影響電位分佈。在施加外加電荷於極板時，雖然濃度差造成的電位分佈影響比較不明顯，仍然可以看出濃度大的電解質溶液其電雙層電位差較小。

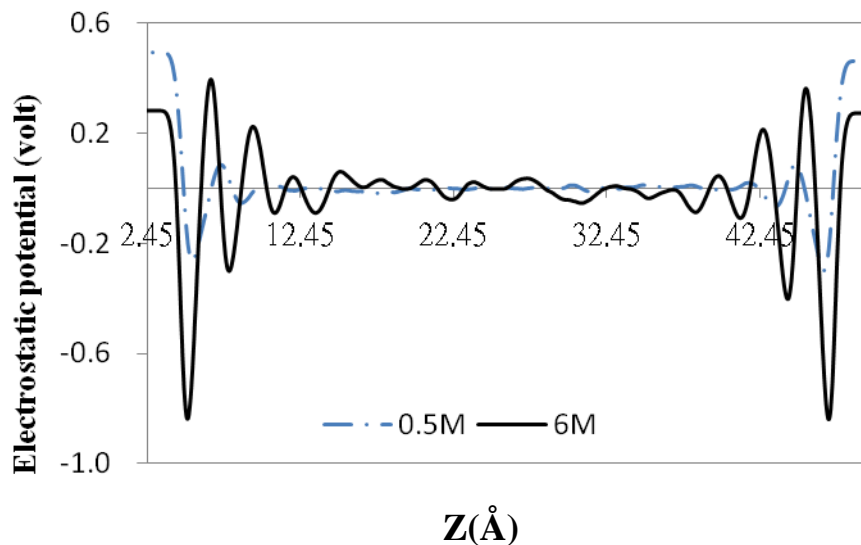


圖 4.3-7. 0.5M 和 6MNaCl 在外加電場為 0.0volt/Å 時的電位分佈

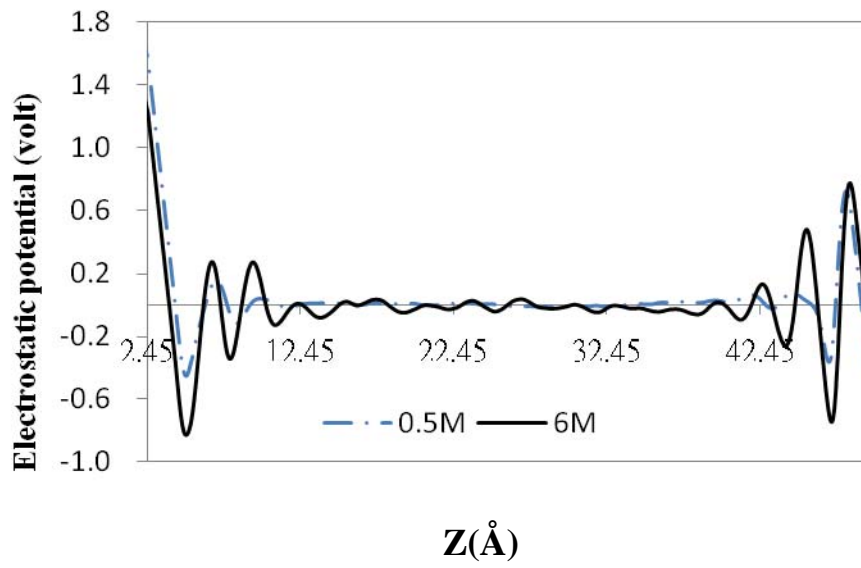


圖 4.3-8. 0.5M 和 6MNaCl 在外加電場為 0.88volt/Å 時的電位分佈

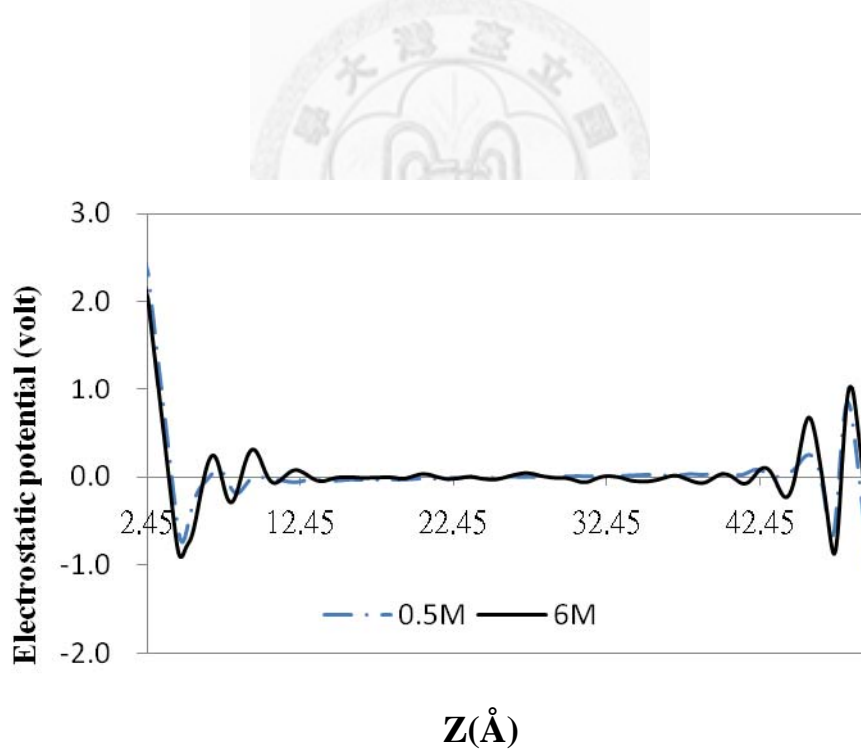


圖 4.3-9. 0.5M 和 6MNaCl 在外加電場為 1.5volt/Å 時的電位分佈

由上面幾張圖我們可以看出濃度效應對無外加電場情況影響較大，於是整理各濃度下無外加電場時的電雙層電位差(PZC)如表 4-2。可以看出一個趨勢，即為濃度較大時，電位差值較低。我們利用系統淨電荷分佈，來幫助我們了解造成這種現象的原因。

表 4-2. 各濃度於無外加電場時的電雙層電位差

Concentration effect	Potential of zero charge
0.5mNaCl	0.4929
1mNaCl	0.4781
2mNaCl	0.4266
4mNaCl	0.3409
6mNaCl	0.2820

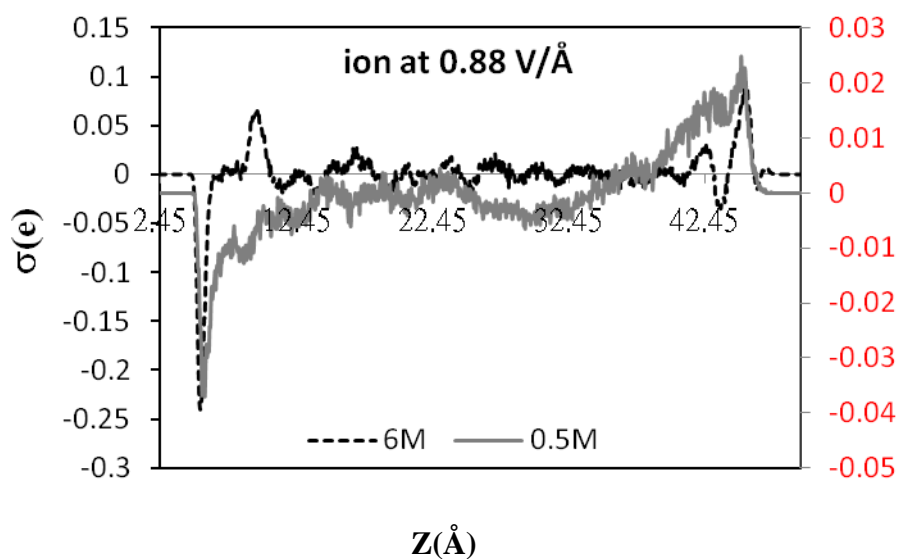


圖 4.3-10. 0.5M 和 6MNaCl 在無外加電場下離子部份的淨電荷分佈
(0.5M 實線右邊縱座標軸；6M 虛線左邊縱座標軸)

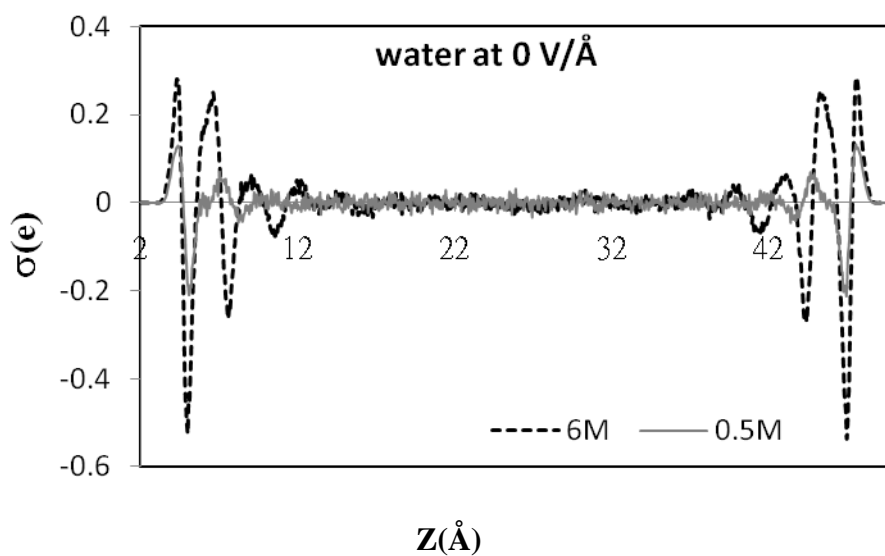


圖 4.3-11. 0.5M 和 6MNaCl 在無外加電場下純水部份的淨電荷分佈

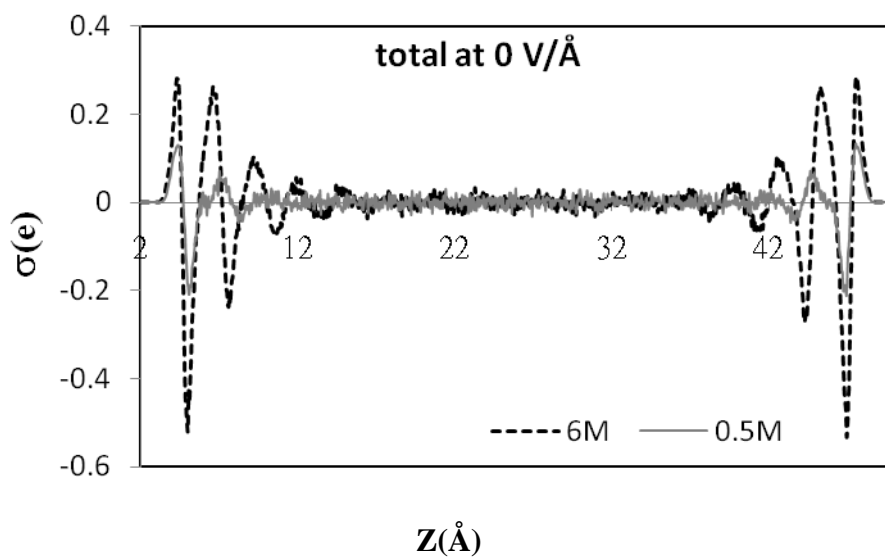


圖 4.3-12. 0.5M 和 6MNaCl 在無外加電場下全溶液的淨電荷分佈

從上面圖 4.3-10 可以看出 6M 溶液近極板的部份是先負電之後再出現正電。造成的原因是由於帶負電氣離子比帶正電鈉離子更能夠靠近極板，而在低濃度時

因為離子個數太少而震盪較不明顯。圖 4.3-11 針對一樣個數的純水，可以清楚看出因為離子個數差異導致高濃度溶液其近極板層的水分子正負電荷分離明顯，屏蔽效果較好，使得極板與中間水層的電位差降低。而從圖 4.3-12 會發現全溶液的結果與只有水的分佈幾乎一致，這就是由於離子造成的淨電荷分佈量值與水相比就快少了 1 個數量級，所以可得知即使是電解質水溶液，水分子所伴演影響系統性質的角色的確是相當重要的。

利用此淨電荷分佈關係再來看極板帶電時的情況，下圖 4.3-13 是外加電場 0.88volt/\AA 的離子淨電荷分佈，可以看出左邊正電極板附近的第一層離子淨電荷是呈現負電，反之亦然，可是卻發現兩端離子電荷分佈是不對稱的，以 6M 溶液為例，近正電極板的負電最大值是 -0.25 電子電量；而近負電極板的正電最大值為 $+0.1$ 電子電量。會有這樣的差異可以從圖 4.3-14 水的淨電荷分佈來得到解答，一樣以 6M 溶液為例，近正電極板附近水分子的負電最大值是 -0.25 電子電量，而正電最大值是 $+0.2$ 電子電量，近負極板的正負電最大值則分別是 -0.6 與 $+0.4$ 電子電量，很明顯地在負極這邊的值較大，可顯示出水分子在負電極板屏蔽外加電場能力較好(與純水時相同)，這和離子的分佈上發現是互補的關係。另外，在有外加電場的情形下，濃度差異並沒有在總淨電荷分佈(見圖 4.3-15)有明顯的不同，相比在無外加電場時發現的結果會更清楚。

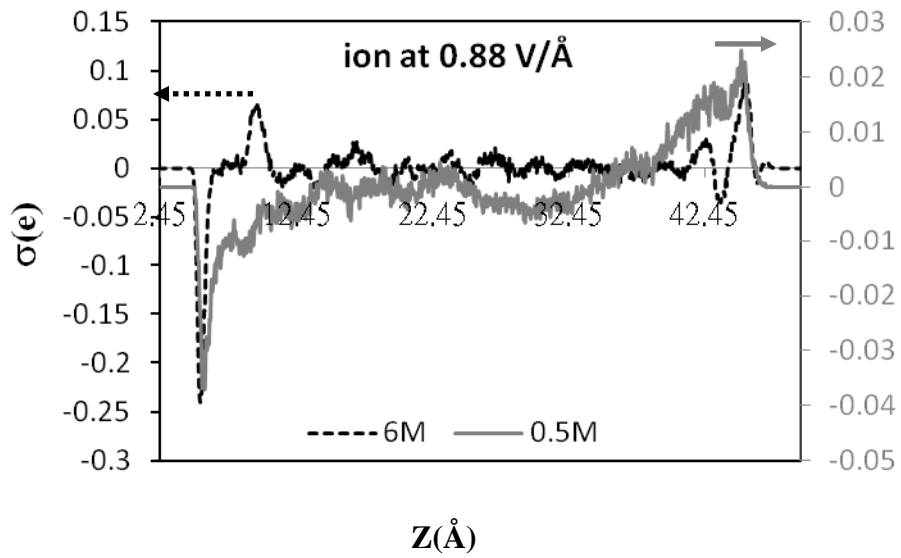


圖 4.3-13. 0.5M 和 6MNaCl 離子部份的淨電荷分佈(0.88volt/Å)
 (0.5M 實線對右邊縱座標軸；6M 虛線對左邊縱座標軸)

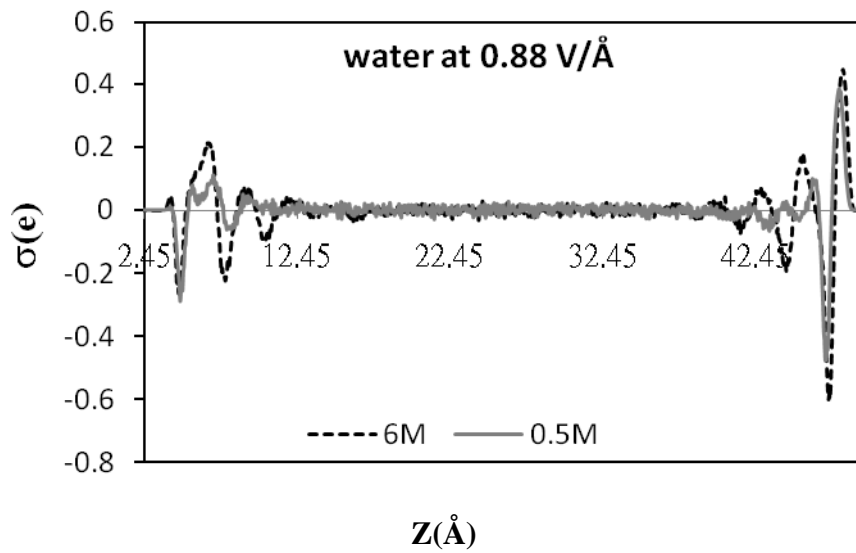


圖 4.3-14. 0.5M 和 6MNaCl 純水部份的淨電荷分佈(0.88volt/Å)

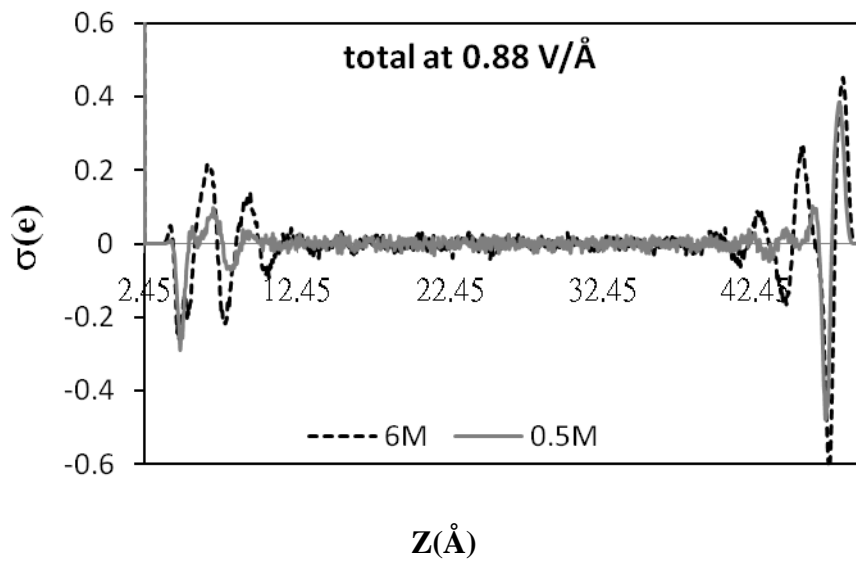


圖 4.3-15. 0.5M 和 6M NaCl 全溶液的淨電荷分佈(0.88volt/Å)

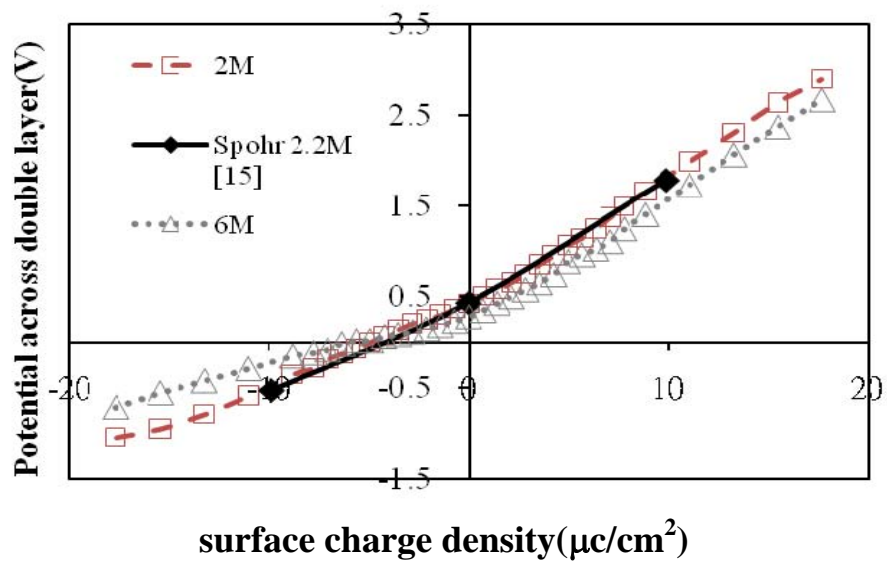


圖 4.3-16. 不同 NaCl 溶液的電雙層電位差隨表面電荷變化

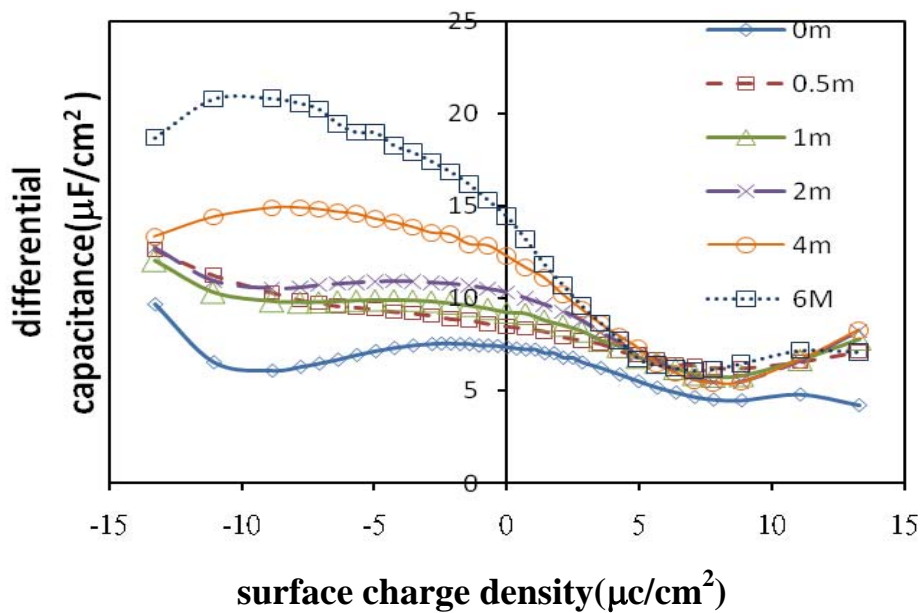


圖 4.3-17. 不同 NaCl 濃度的微分電容隨表面電荷變化圖

利用電雙層電位差值我們可以如同純水系統一樣，得到圖 4.3-16 的電位差對表面電荷的關係，與 Spohr[15](也是使用 SPC/E 的水)模擬的結果一起比較，可以發現我們所做出的電雙層電位差值和 Spohr 的值很接近。並且可以從圖中看到濃度上升會造成電位差下降的趨勢。再利用六次多項式來對此曲線作逼近，進而微分求得不同濃度的微分電容曲線，如圖 4.3-17 所示。利用此方法就可以清楚看到不同濃度的電容值差異，濃度愈高，其電雙層電容值愈大，符合實驗上看到的結果 [43-45]。從圖上會發現幾個值得討論的地方：在極板充負電時的電容值較正電高，而且濃度愈大愈是明顯。造成這現象的原因，可以從圖 4.3-15 不同濃度和圖 4.2-6 純水在外加電場為 $0.88\text{volt}/\text{\AA}$ 的淨電荷分佈看出，近帶負電極板第一層水分子的淨電荷值是隨濃度提升而顯著增加，反觀正電極板這邊不論是純水或是不同濃度都差不多。以下我們利用偶極矩分析來觀察水分子延外加電場方向 Z 軸方向的偶極矩變化，圖 4.3-18 會發現純水在極板中間的 dipole moment 隨外加電場提高而增加，說明外加電場存在下，中間水層會

受影響而改變排列方式。另外在圖 4.3-19 和圖 4.3-20 有離子存在的情況下，有兩個值得注意的地方，一是和純水相比，中間 dipole moment 值不會隨外加電場改變，說明即使是低濃度下，都能夠保持中間水分子是均勻方向排列。二是可以看出濃度增加，左右極板的 dipole moment 極值差異愈大，在近右邊負極板的 dipole moment 會隨著濃度與電場增加而變大，但左邊正電極板的水層排列就沒受濃度增加而有明顯改變。因此，我們可以發現在濃度愈大其極板充負電時的電容值較正電高的原因是因為近負電極板溶劑水分子排列較整齊所以可以得到比較好的屏蔽能力。

1. 當極板帶正電時，不同濃度的差異和極板帶負電時相比則相當不明顯。這個現象我們利用表 4-3 來做更詳細說明，若各取最接近兩正負電極板溶液的淨電荷峰值，近正電極板得到的就會是負值，而近負電極板得到則是正值。從表中可以清楚看到近正電極板的淨電荷值並不會隨濃度增加而增加，而在近負極板則可以很清楚看見隨濃度與隨外加電場的變化，說明濃度效應在近正電極板是不明顯的。
2. 在低濃度時，微分電容在負電一側原先有一相對高點和相對低點，當離子濃度愈高時，發現相對低點就消失，這在圖 4.3-21 Holmqvist[45]實驗上量測不同濃度的微分電容值也可以看到相同的趨勢。

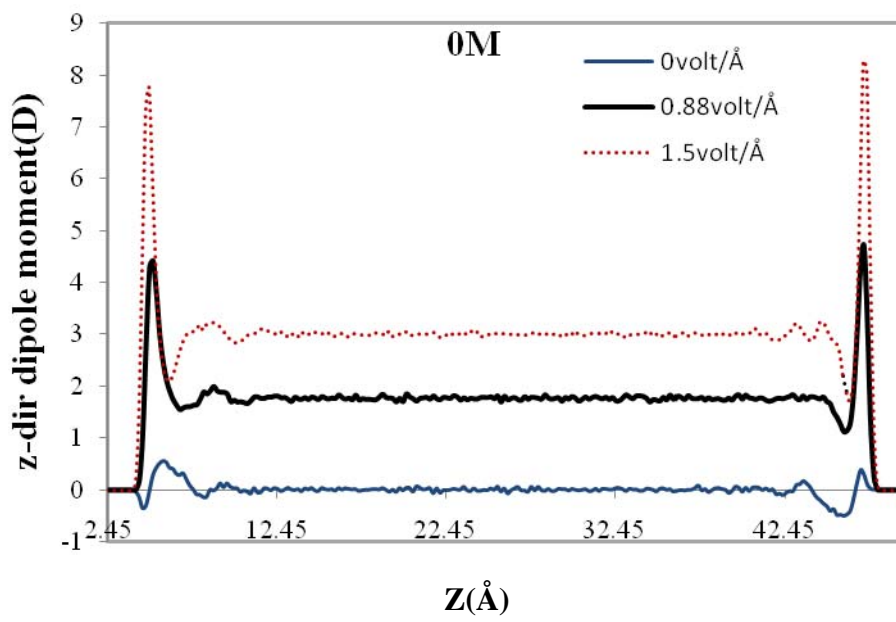


圖 4.3-18. 0M 溶液水分子在不同外加電場強度下的 z 方向 dipole moment 分佈

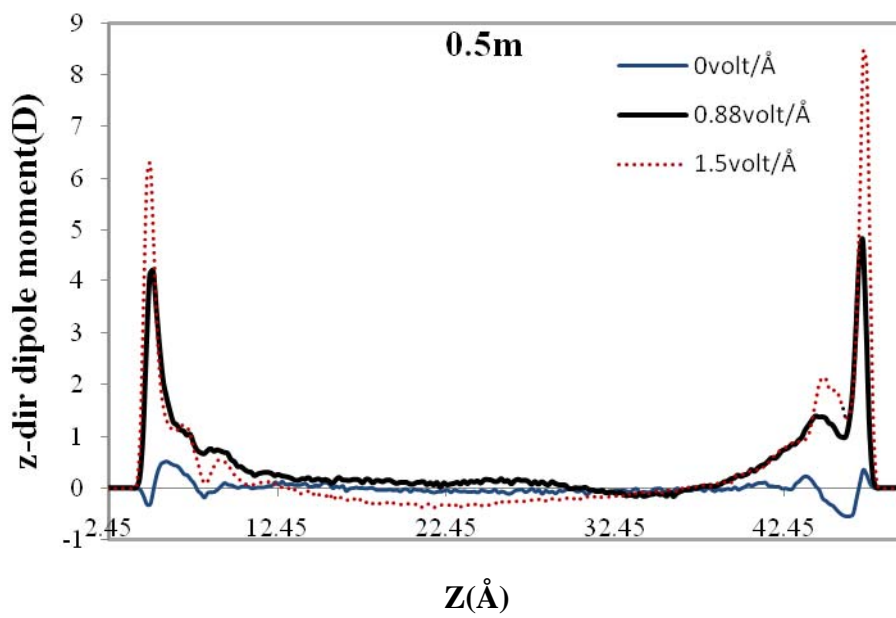


圖 4.3-19. 0.5M 溶液水分子在不同外加電場強度下的 z 方向 dipole moment 分佈

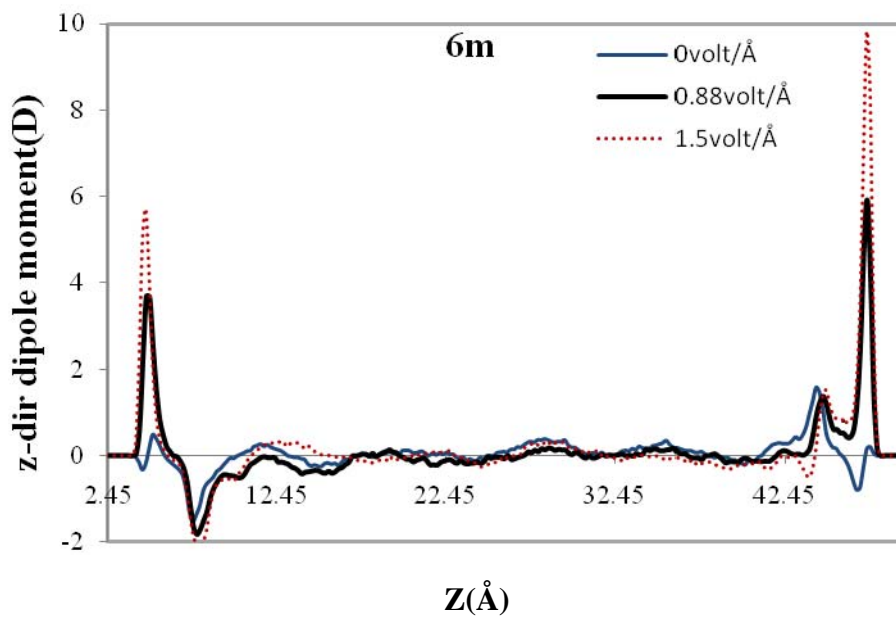


圖 4.3-20. 6M 溶液水分子在不同外加電場強度下的 z 方向 dipole moment 分佈

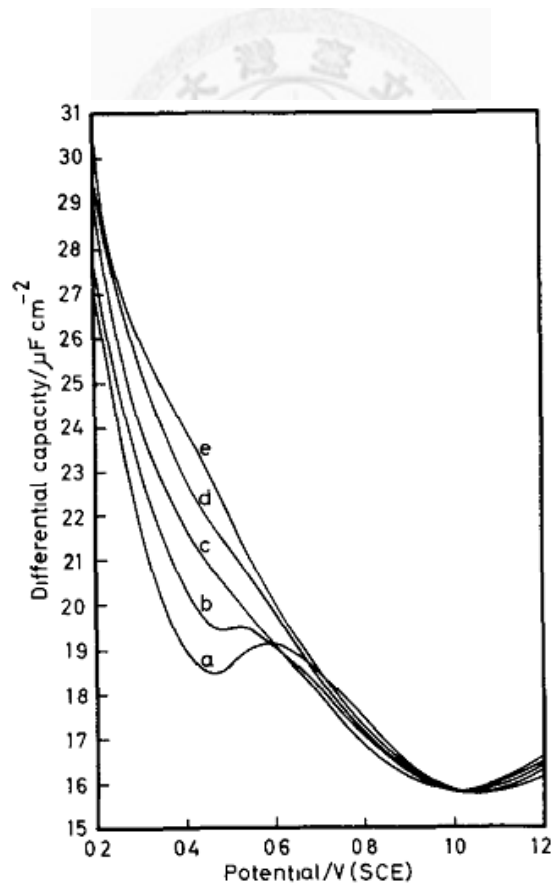


圖 4.3-21. Differential capacity of mercury electrode in contacts with KF+KOH solutions (a)0.05N(b)0.1N(c)0.15N(d)0.2N(e)0.25N from Holmqvist[45]

表 4-3. 0.5M 與 6M 在 0.88 和 1.5volt/Å 下的近極板淨電荷值

Applied field(volt/Å)	0.88	0.88	1.5	1.5
Concentration(M)	0.5	6	0.5	6
Solution net charge near positive electrode(e)	-0.2898	-0.2626	-0.4612	-0.4915
Solution net charge near negative electrode.(e)	0.3845	0.4523	0.6094	0.7065

4.3.3 氯化鈉電解質各濃度的離子密度變化

我們的模擬包含不同濃度的氯化鈉溶液，圖 4.3-22 至 4.3-27 為兩個極端濃度(0.5M 與 6M)在各電場的離子分佈。在無外加電場下，0.5M 整個離子分佈是接近均一的，而 6M 因為在常溫下已經處於過飽和的狀況，所以會有一些小聚集的離子團出現。在加入電場強度後，不論濃度高低，陰陽離子都會各往兩端極板靠近，氯離子會往左邊正電極板；鈉離子會往右邊帶負電極板。在這兩個濃度下都會看到氯離子的密度比鈉離子高的現象發生，會有這樣的情況發生，是因為正極部份水層屏蔽效果不好，需要更多的氯離子幫忙抵制外加電場，而負極部份則因為光水分子的屏蔽效應較好，就不須那麼多的鈉離子接近極板。

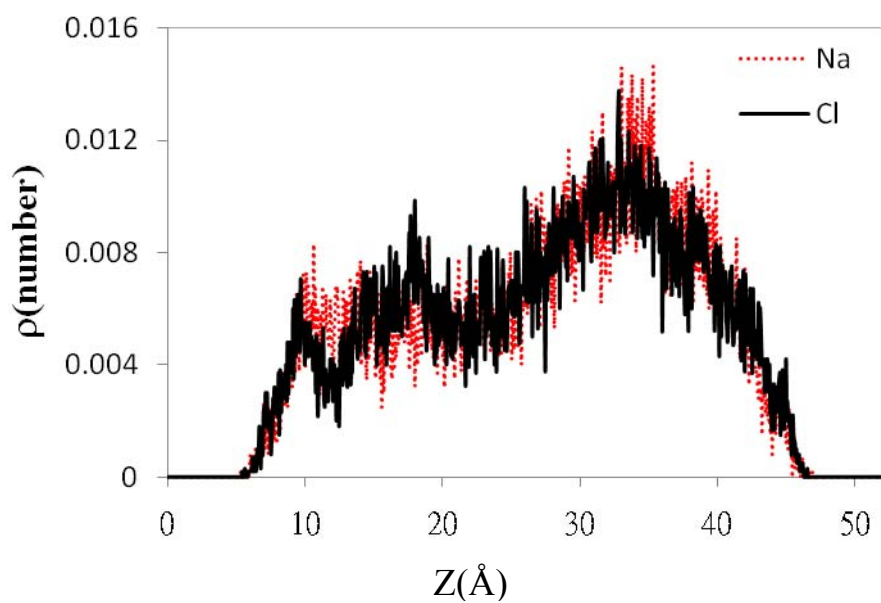


圖 4.3-22. 0.5M 氯化鈉在外加電場為 0.0volt/Å 時的離子數目分佈

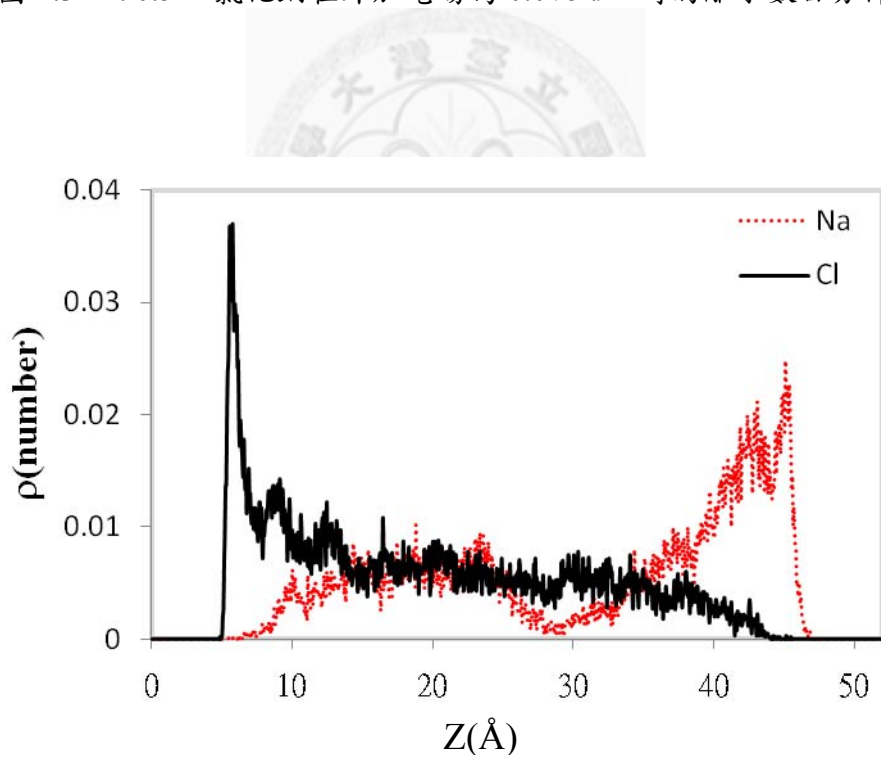


圖 4.3-23. 0.5M 氯化鈉在外加電場為 0.88volt/Å 時的離子分佈

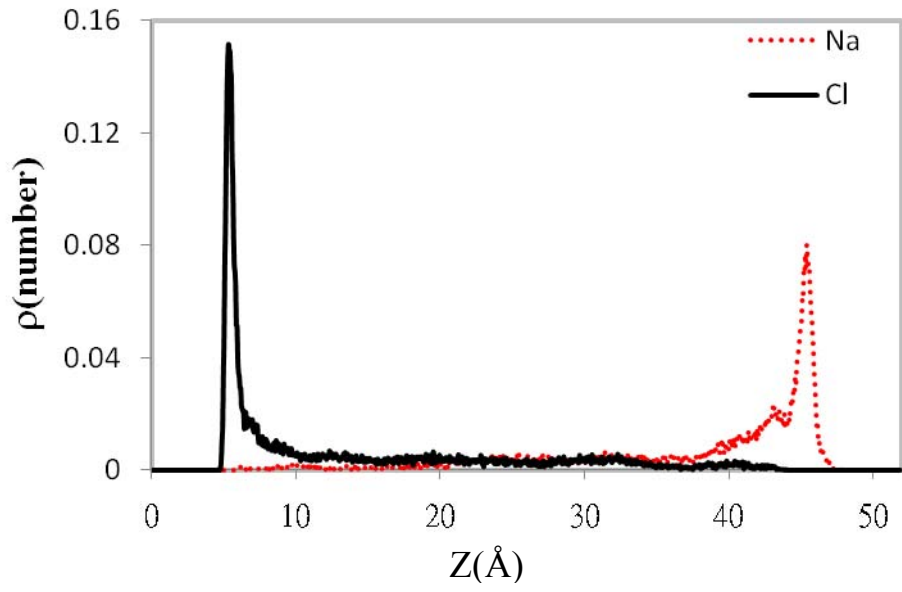


圖 4.3-24. 0.5M 氯化鈉在外加電場為 1.5volt/Å 時的離子分佈

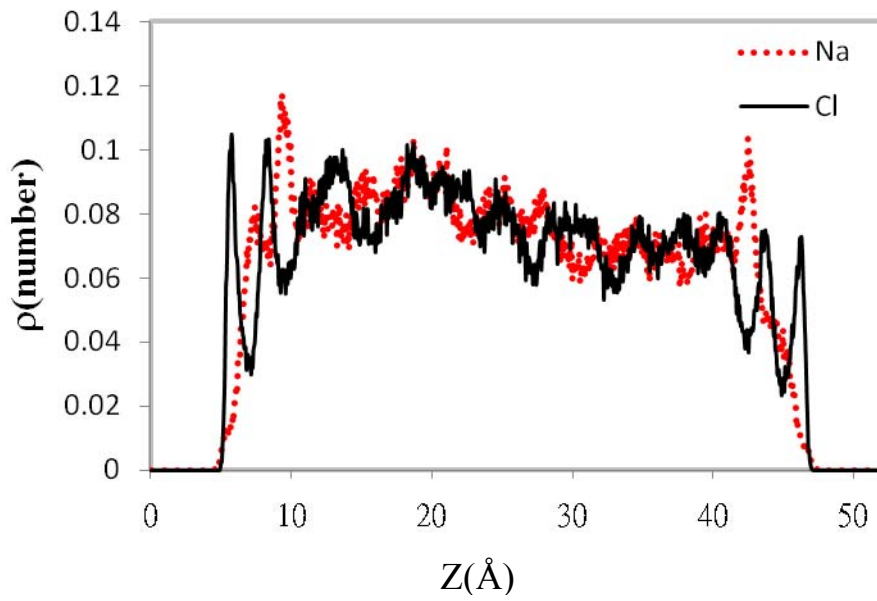


圖 4.3-25. 6M 氯化鈉在外加電場為 0.0volt/Å 時的離子分佈

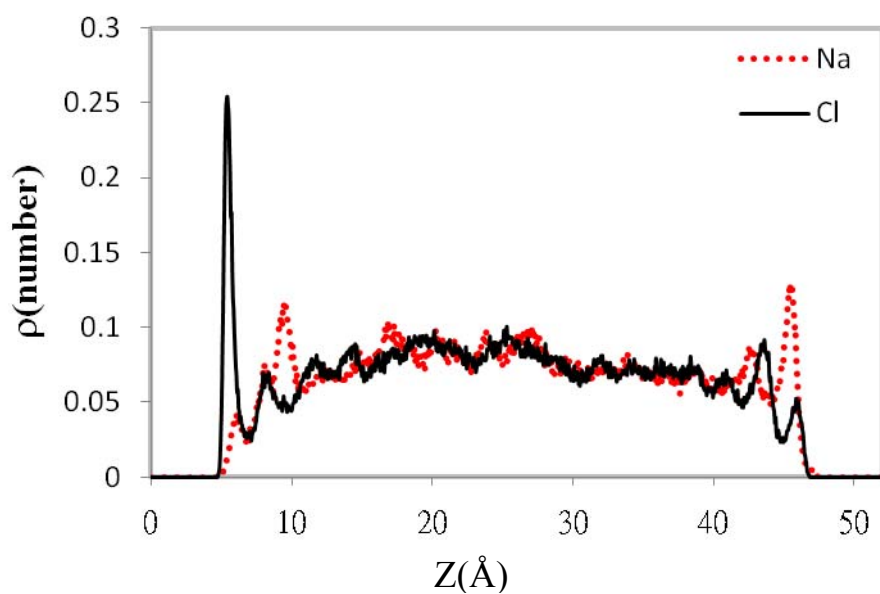


圖 4.3-26. 6M 氯化鈉在外加電場為 0.88volt/Å 時的離子分佈

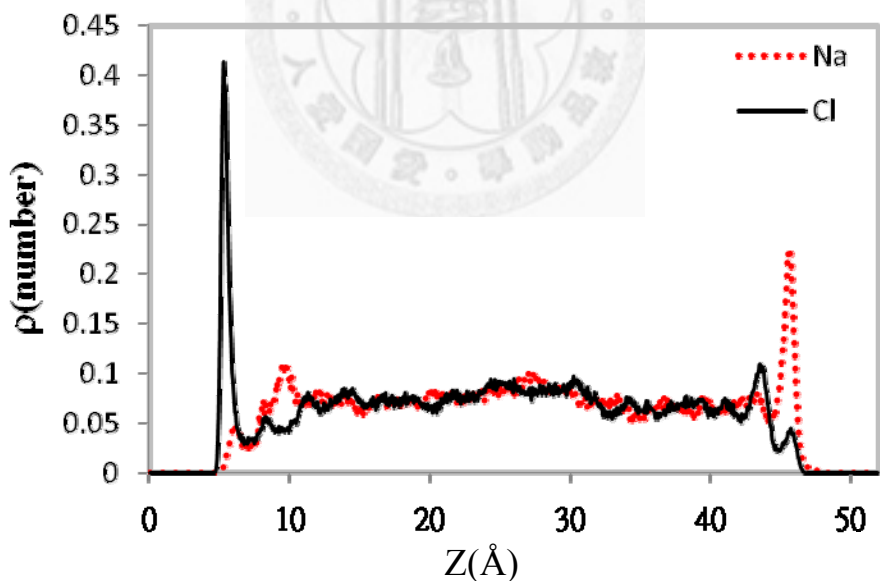
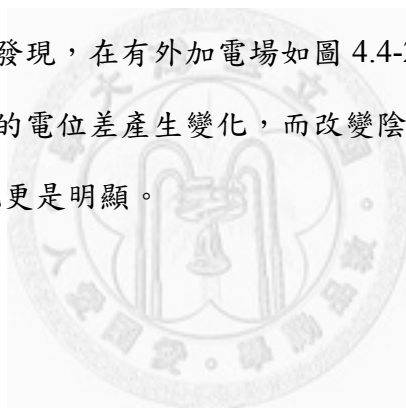


圖 4.3-27. 6M 氯化鈉在外加電場為 1.5volt/Å 時的離子分佈

4.4 不同離子大小水溶液系統

4.4.1 不同陰陽離子大小的極板電位分佈與微分電容

探討完濃度對電雙層電容的效應之後，我們再利用都是濃度 2M 的電解質，可是使用不同大小的陰陽離子作搭配的組合來看微分電容值變化。從圖 4.4-1 到圖 4.4-3 為不同大小陽離子配氯離子的三種外加電場下(0, 0.88 與 1.5 volt/Å)的電位分佈，而圖 4.4-4 到圖 4.4-6 則是不同大小陰離子配鈉離子的三種外加電場關係。不論是陽離子的改變或陰離子的改變，都可以看出只有在無外加電場時的差異比較大。愈大的離子其電雙層電位差愈小，也就是可得到和濃度變高一樣的效果。這也說明在極板無外加電場下，是靠分子間作用力造成固液介面性質的改變，而當在操作的外加電場範圍下，庫倫靜電力就主宰了整個系統，所以離子的大小差異就不明顯。但是還是可以發現，在有外加電場如圖 4.4-2 和圖 4.4-3 改變陽離子大小的確在右邊負極板附近的電位差產生變化，而改變陰離子大小如圖 4.4-5 和圖 4.4-6 在正極板附近的變化更是明顯。



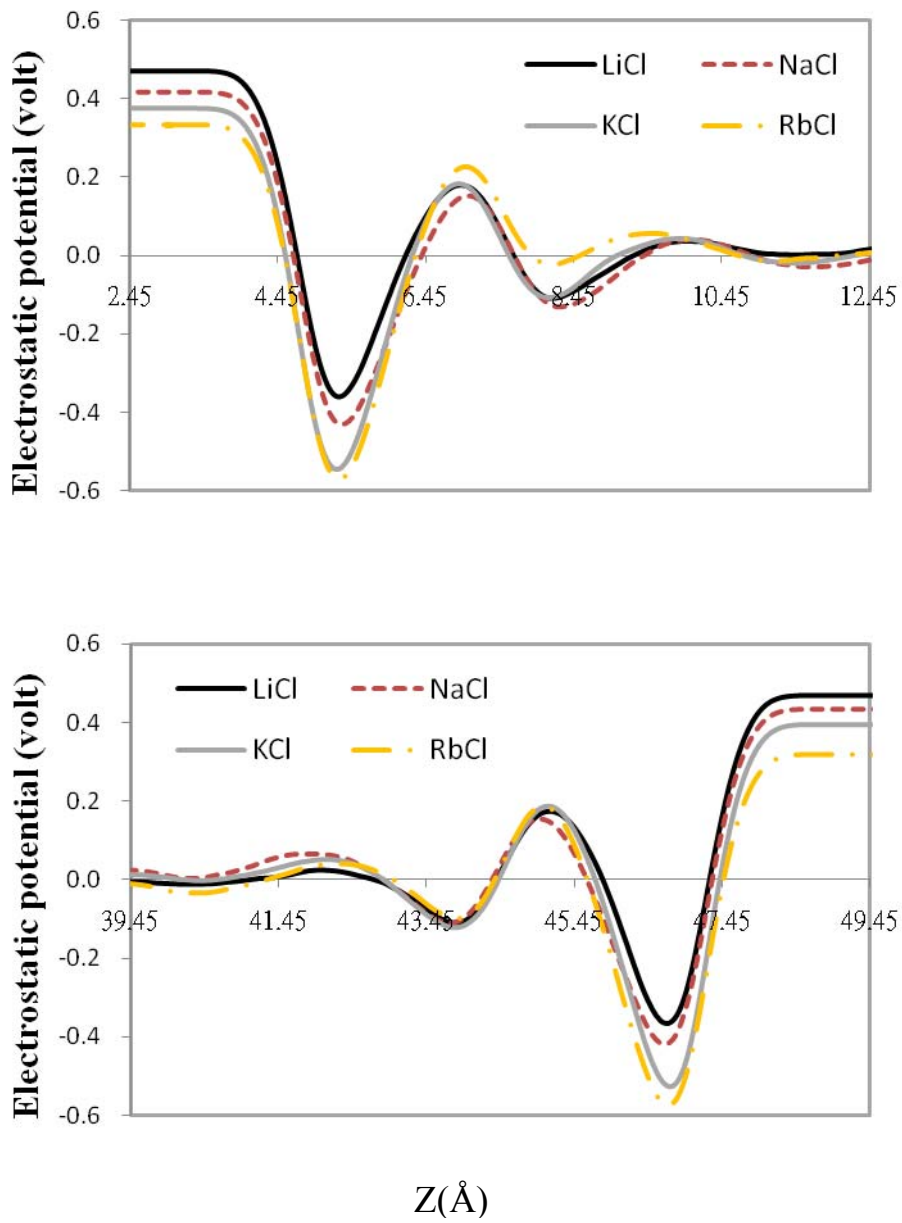


圖 4.4-1. 不同大小陽離子溶液在無外加電場下的電位分佈
(上圖.近正極板 下圖.近負極板)

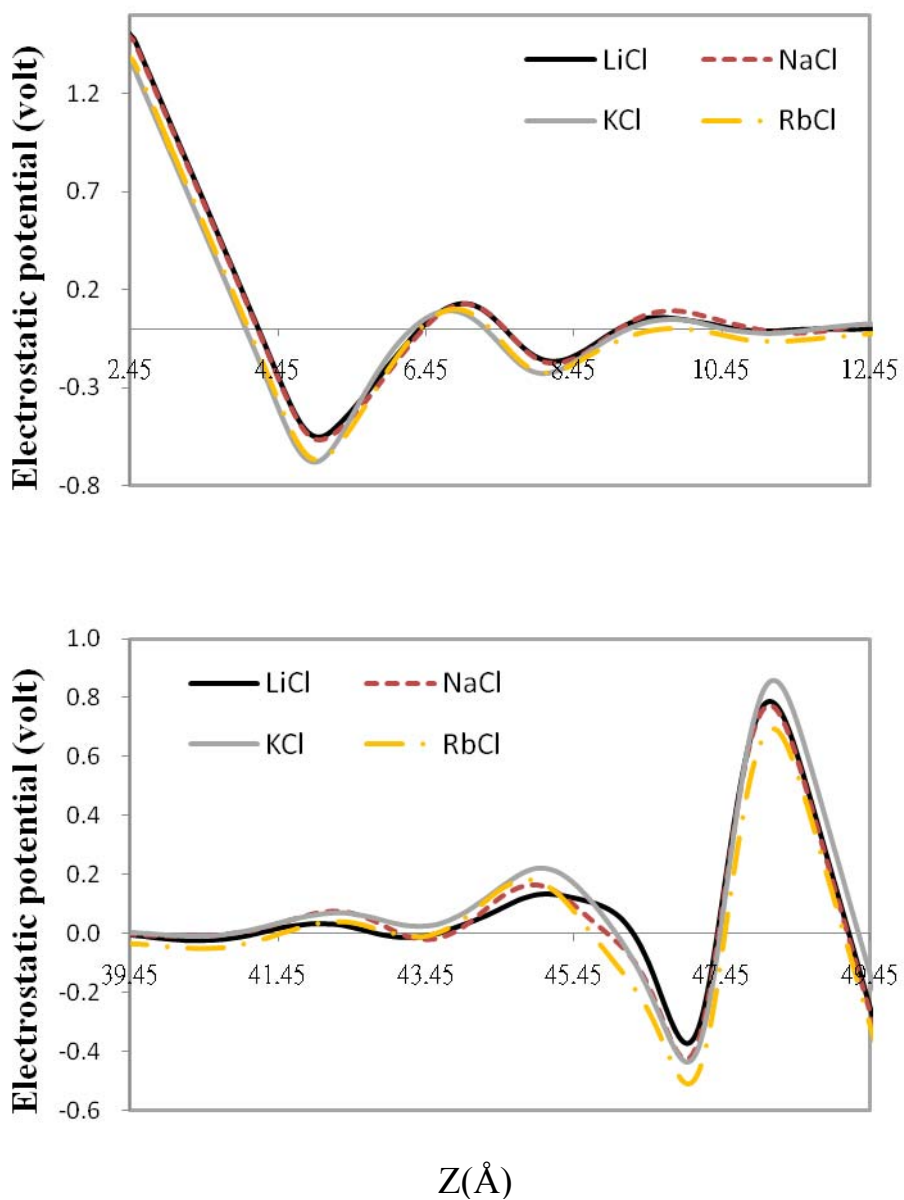


圖 4.4-2. 不同大小陽離子溶液在外加電場為 $0.88\text{volt}/\text{\AA}$ 的電位分佈
(上圖.近正極板 下圖.近負極板)

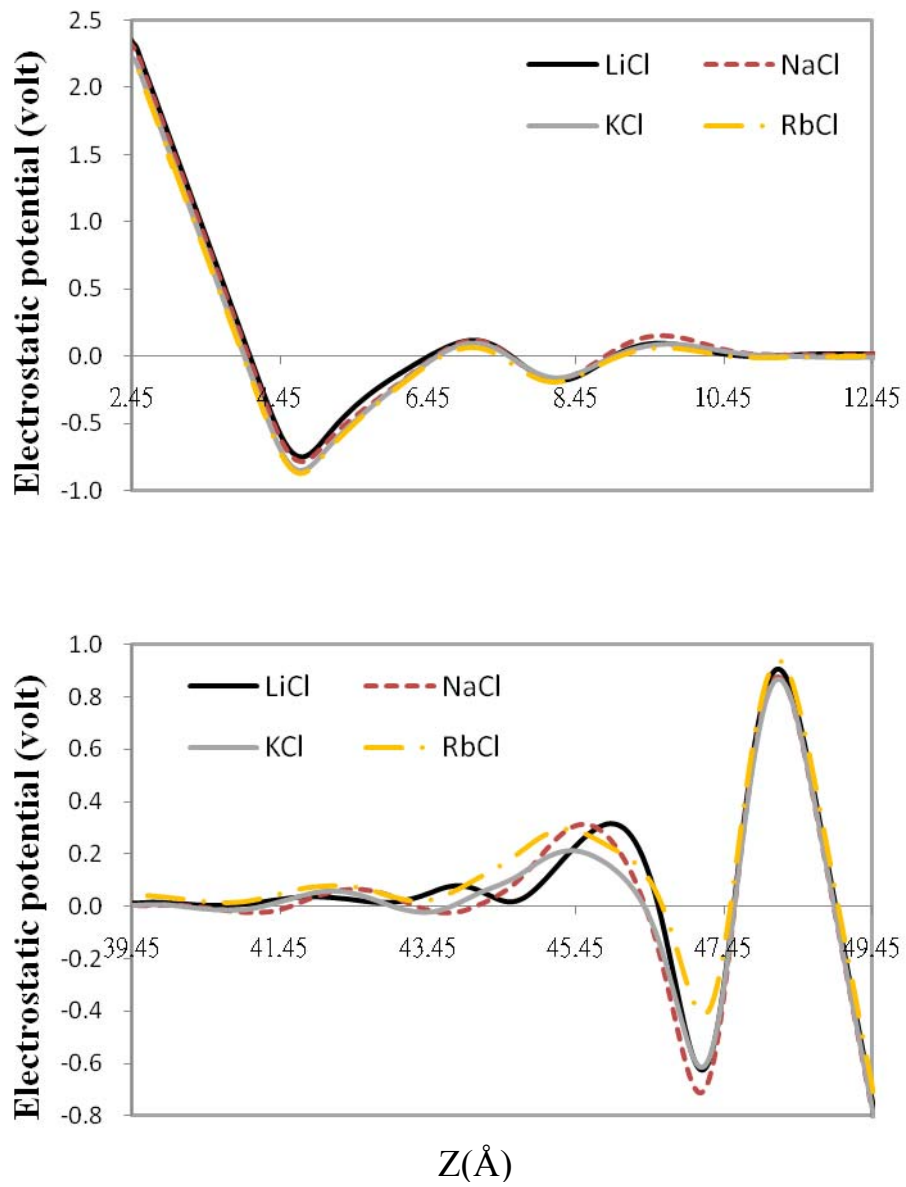


圖 4.4-3. 不同大小陽離子溶液在外加電場為 $1.5\text{volt}/\text{\AA}$ 的電位分佈
(上圖.近正極板 下圖.近負極板)

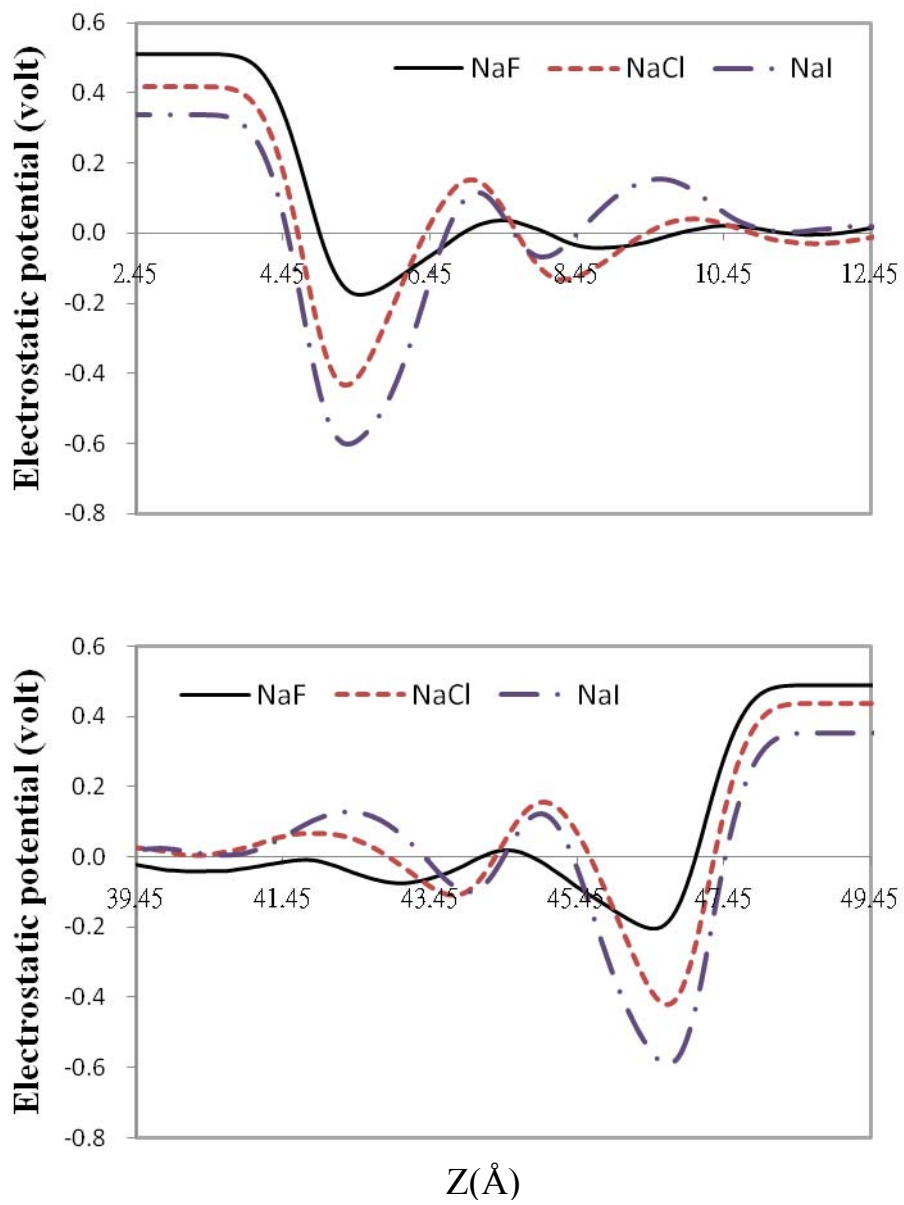


圖 4.4-4. 不同大小陰離子溶液在無外加電場的電位分佈
(上圖.近正極板 下圖.近負極板)

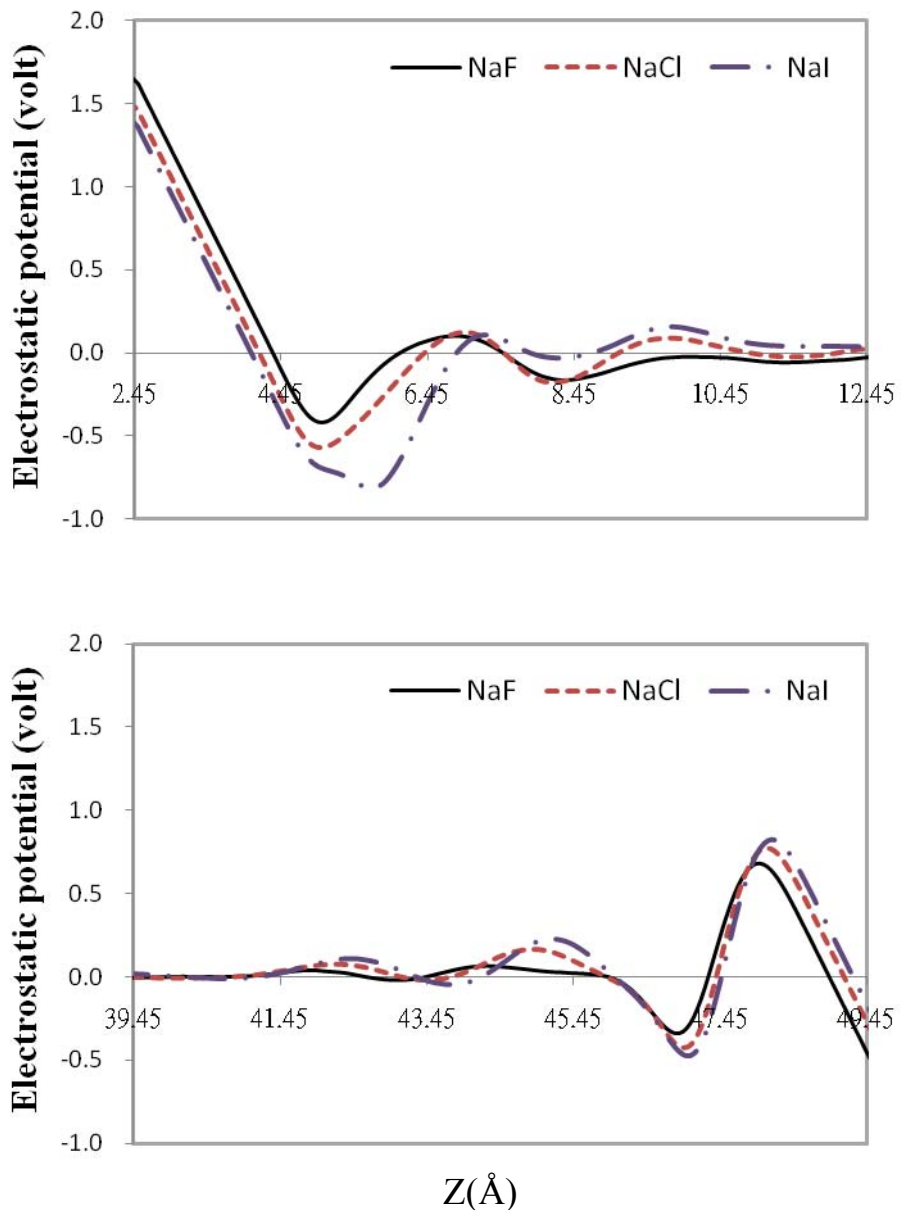


圖 4.4-5. 不同大小陰離子溶液在外加電場為 $0.88\text{volt}/\text{\AA}$ 的電位分佈
(上圖.近正極板 下圖.近負極板)

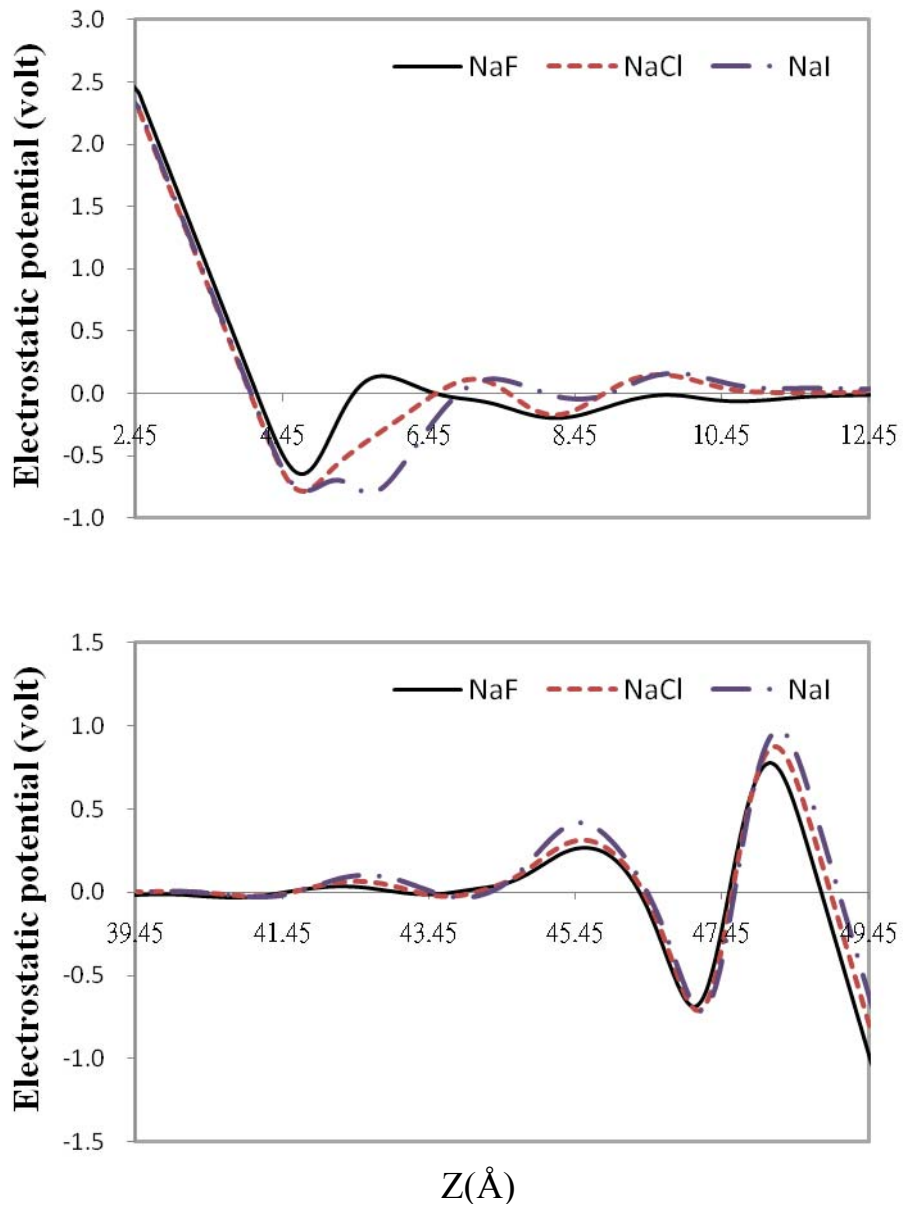


圖 4.4-6. 不同大小陰離子溶液在外加電場為 $1.5\text{volt}/\text{\AA}$ 的電位分佈
(上圖.近正極板 下圖.近負極板)

表 4-4 和表 4-5 是在同樣的離子個數下探討離子大小對 Potential of zero charge 的影響，可以清楚看出愈大的離子其 PZC 愈小，我們一樣利用淨電荷分析觀察。圖 4.4-7 是 2MLiCl 和 RbCl 溶液離子部份的淨電荷分佈，可以看到淺實線的 LiCl 離子電荷分佈近極板部份是先正電後負電，因為鋰離子可以比氯離子更接近極板的緣故。而深虛線的 RbCl 則是相反。其實比起溶液(見圖 4.4-9)，離子的淨電荷量值很小，但是離子的存在進而影響水分子的排列才是造成這種電位差趨勢的原因。至於陰離子的大小關係則遠比陽離子影響的多，圖 4.4-8 可以看出碘離子遠比氟離子變化來的大而這是因為碘與鉑極板吸引力較大所造成的。其溶液的淨電荷分佈如圖 4.4-10 所示，碘化鈉溶液在近極板間的正負電荷分離的程度比氟化鈉大，負電分佈量值比較大則造成電位差變小。

表 4-4. 2M 不同陽離子溶液於無外加電場時的電雙層電位差

Cation size effect (2M)	Potential of zero charge
LiCl	0.4570
NaCl	0.4266
KCl	0.3602
RbCl	0.3379

表 4-5. 2M 不同陰離子溶液於無外加電場時的電雙層電位差

Anion size effect (2M)	Potential of zero charge
NaF	0.5049
NaCl	0.4266
NaI	0.3514

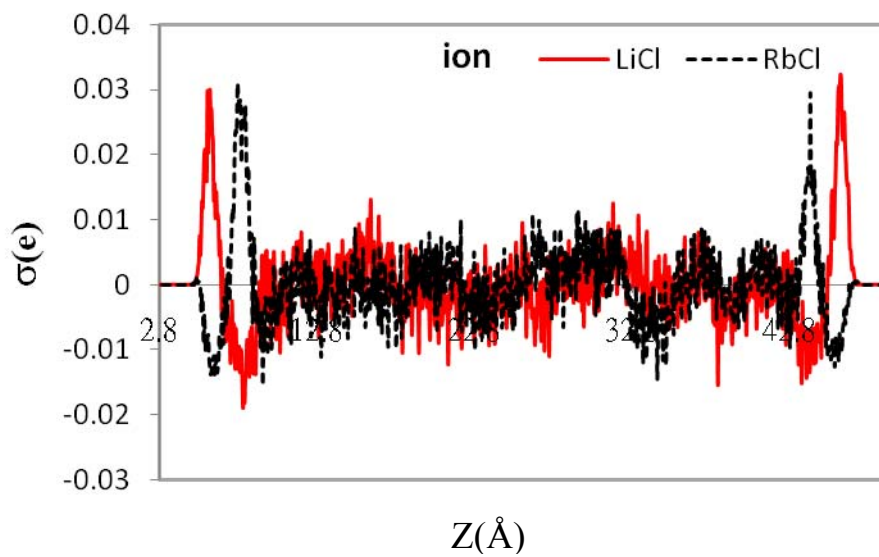


圖 4.4-7. 2MLiCl 和 RbCl 離子部份的淨電荷分佈(無外加電場)

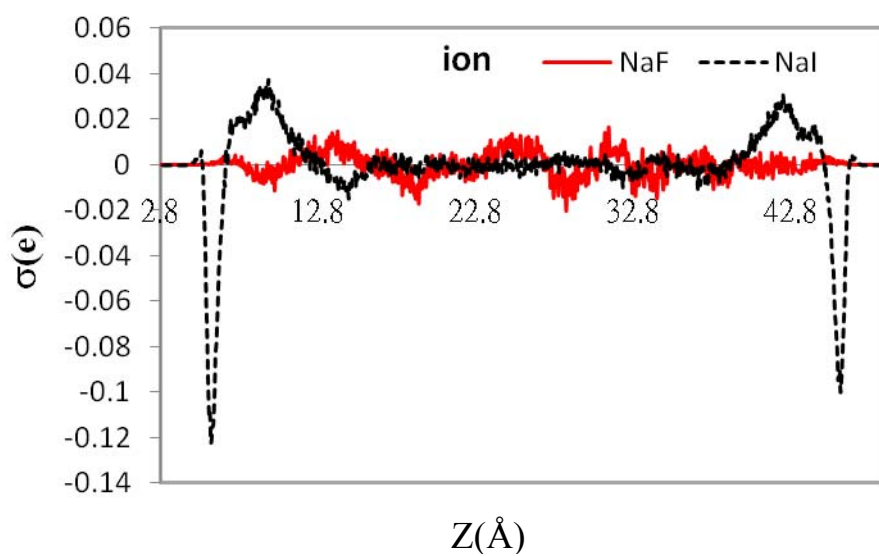


圖 4.4-8. 2MNaF 和 NaI 離子部份的淨電荷分佈(無外加電場)

(NaF 淺色實線對左邊縱座標軸；NaI 深色虛線對右邊縱座標軸)

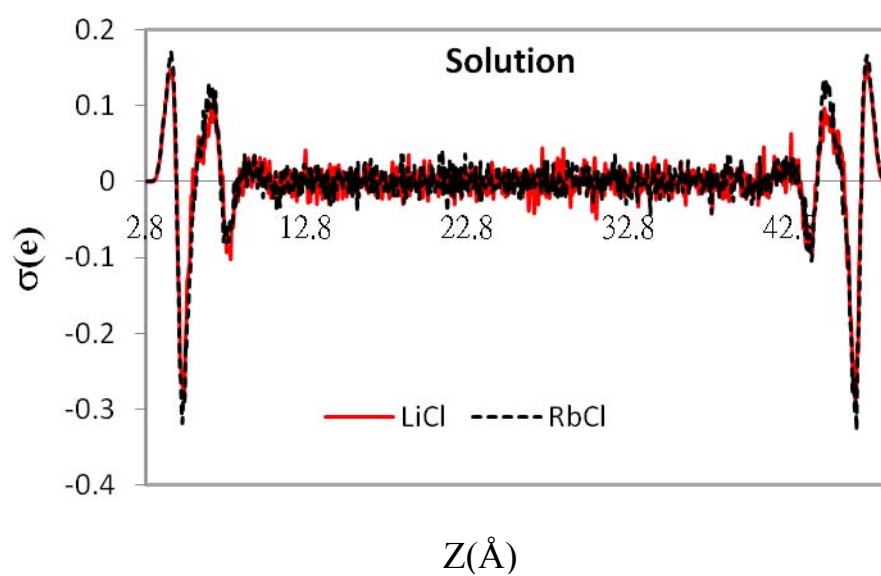


圖 4.4-9. 2M LiCl 和 RbCl 溶液的溶液淨電荷分佈(無外加電場)

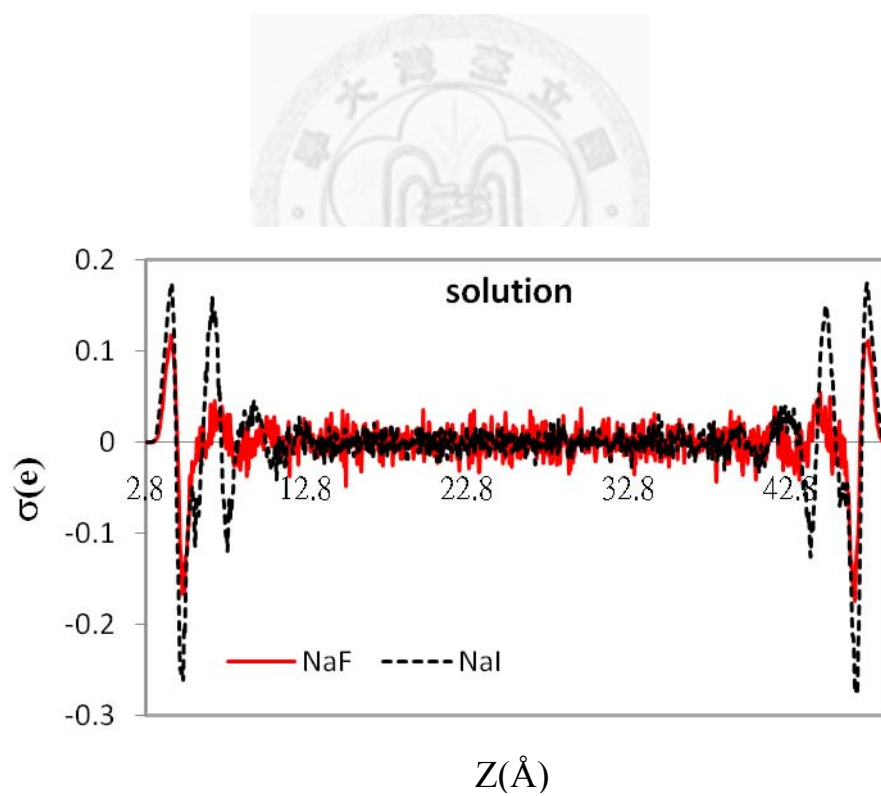


圖 4.4-10. 2M NaF 和 NaI 溶液的淨電荷分佈(無外加電場)

我們計算各溶液模型由於極板施加不同的電荷所造成的電雙層電位差如下圖 4.4-11 和 4.4-13 所示，會發現陽離子的變化比陰離子還不明顯，必須在弱外加電荷下的差異才會顯示出來(見圖 4.4-12)。而我們一樣對此圖作六次多項式逼近求微分電容，得到的結果在圖 4.4-14 和圖 4.4-15，發現不管是陽離子或陰離子大小的變化都是帶負電時的電容值較高，這點和前面探討濃度效應的趨勢一樣，相信也是由於水分子的排列方式造成。而離子愈大的模型其電容值愈高，像是陽離子的鉀或是陰離子的碘，圖 4.4-16 以及圖 4.4-17 是測試不同陰陽離子大小電容值的實驗，雖然我們模擬所計算的值比實驗所量測的電容小，可是依然可以得到相同的趨勢。另外，從圖 4.4-14 可以看出陽離子的改變使得微分電容在負電一端有明顯的變化，而正電一端幾乎重疊，至於圖 4.4-15 改變陰離子大小的結果則會看到兩端都有明顯的不同，其中 NaF 表現的樣子和純水最接近，可以看出近表面電荷為零時有一個高點，隨著外加電場增強會先下降，之後又會再上升。

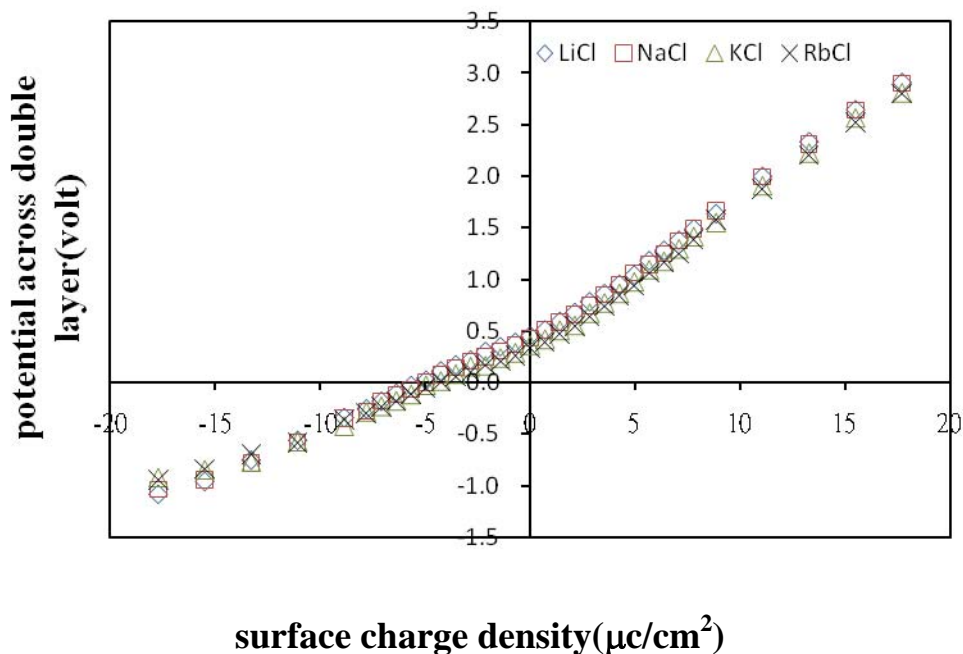


圖 4.4-11. 不同大小陽離子溶液的電雙層電位差隨表面電荷變化

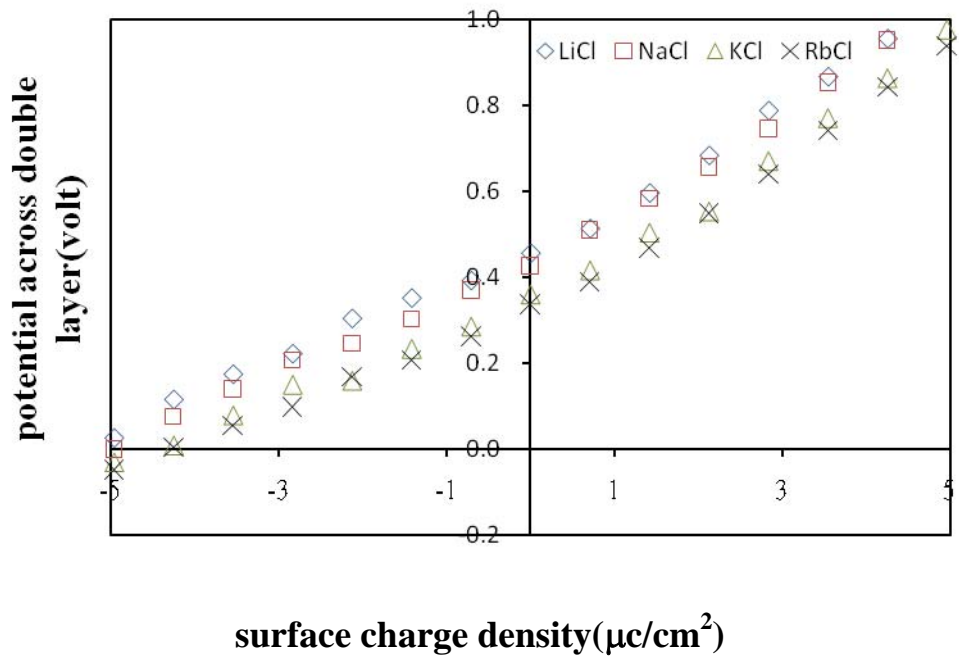


圖 4.4-12. 不同大小陽離子溶液的電雙層電位差隨表面電荷變化(弱外加電場下)

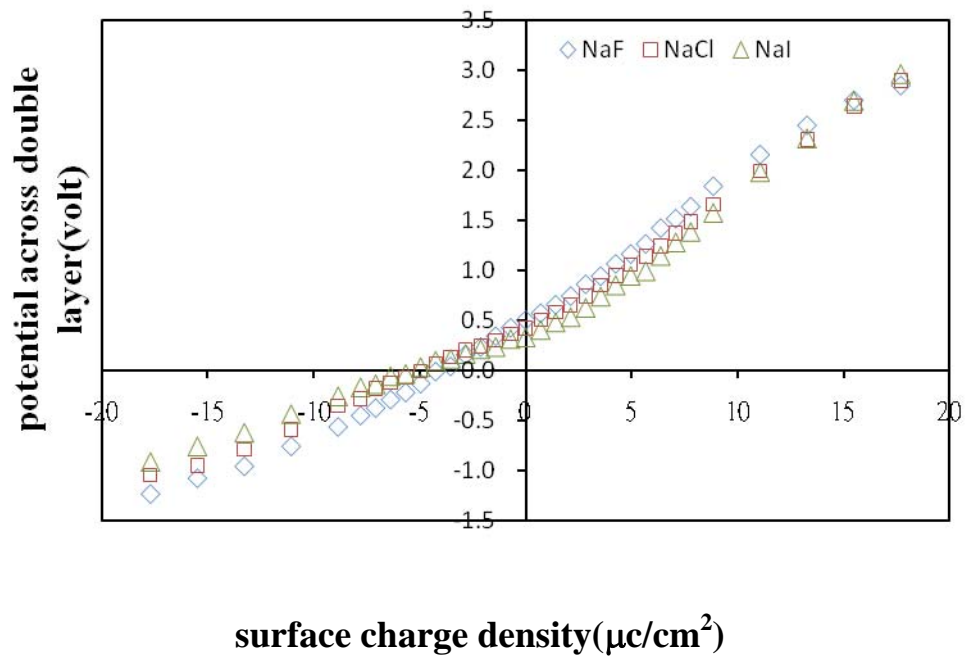


圖 4.4-13. 不同大小陰離子溶液的電雙層電位差隨表面電荷變化

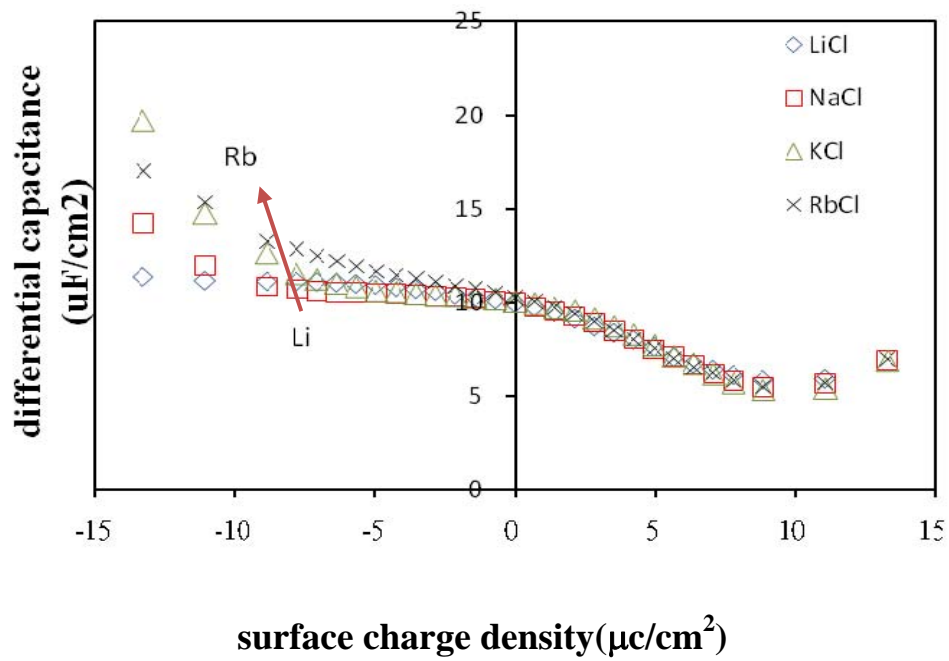


圖 4.4-14. 不同大小陽離子溶液的微分電容隨表面電荷變化

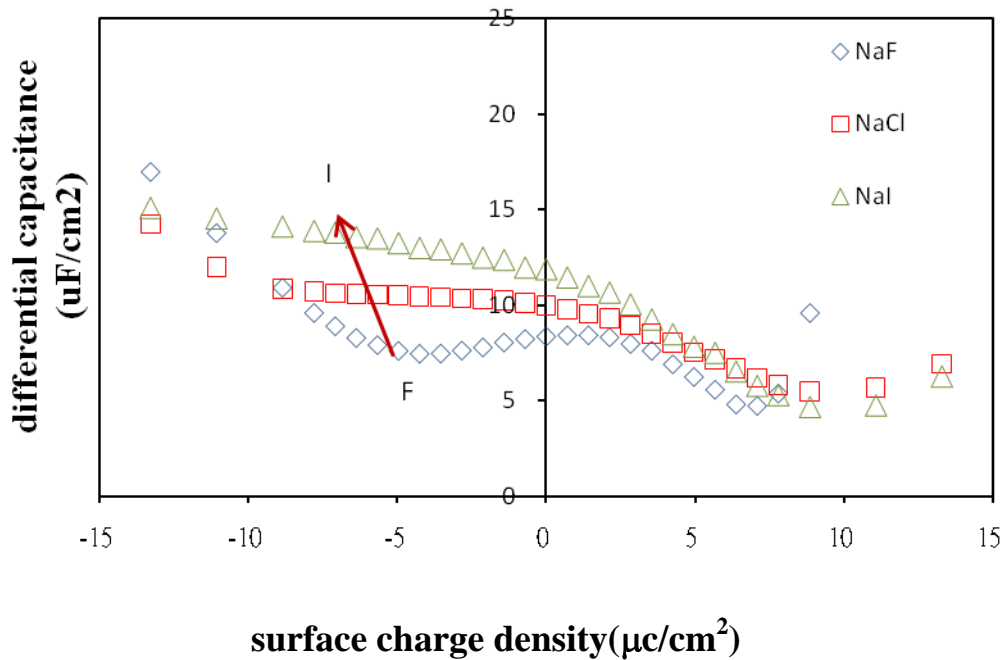


圖 4.4-15. 不同大小陰離子溶液的微分電容隨表面電荷變化

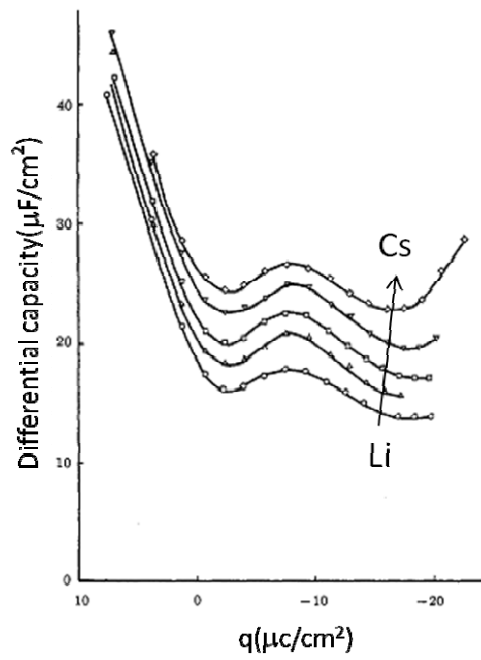


圖 4.4-16. Differential capacitance of the electrical double layer at a mercury electrode in 0.1M solution of the alkali metal chlorides in formamide at 25°C from Nancollas[46]

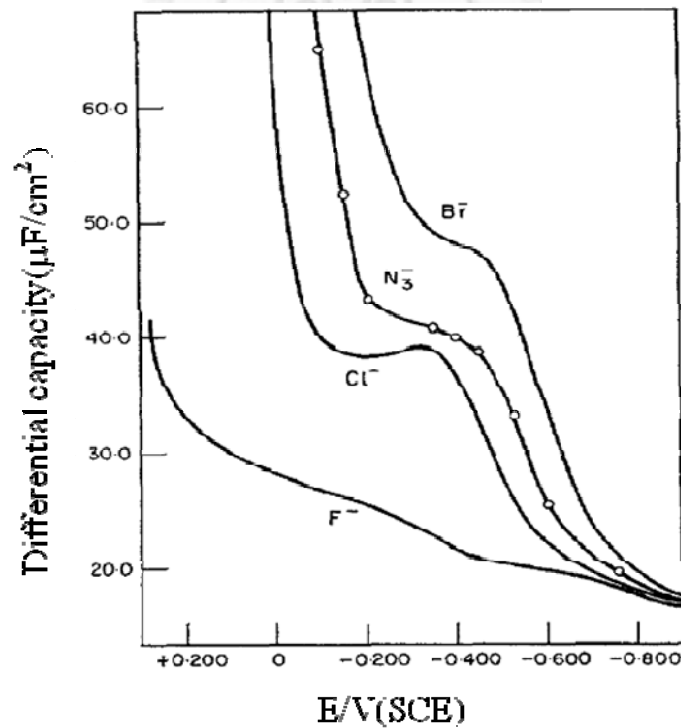


圖 4.4-17. Differential capacitance curve in 0.1M fluoride ,chloride ,azide and bromide aqueous sodium solutions at 25°C from Moussa[44]

4.4.2 2M 不同大小離子溶液的離子分佈

我們共模擬了六組 2M 電解質溶液系統，而也分別對其改變外加電場，下面從圖 4.4-18 到圖 4.4-35 分別為六組陰陽離子搭配時在三個電場強度(0.0、0.88、1.5V/Å)的離子密度變化圖。

在無外加電場的時候，可以看出各離子與極板的凡得瓦爾作用力和與水分子的庫倫靜電力相互作用的結果。之前在離子 RDF 分析時得知鋰離子的水合效應很好，圖 4.4-18 可以看出鋰離子近鉑極板會有被水包住的一層吸附在極板前，而圖 4.4-19 和圖 4.4-20 的鈉與鉀離子則看不太出來有這一層出現。至於銣離子在圖 4.4-21 中看出近鉑極板也有一層的出現，則有可能是較大的離子與極板的凡得瓦爾作用影響較大的原因。因為在圖 4.4-33 的碘離子上也會看到明顯近鉑極板有密度較高的一層出現。

在加入外加電場後，隨著電場強度的增加，離子會各自被帶異性電的極板吸去，從下面數張圖即可以看出離子移動的軌跡。另外，如同先前探討濃度效應時提到過的，存在外加電場下，陰離子在近正電極板的密度明顯高出陽離子在負電極板附近的值。原因如同前面所述，由於水層在近正電極板附近的排列較不規則，其屏蔽外加電場能力不足，所以吸引較多的帶負電的陰離子往極板靠去。在所有不同離子的配對中，我們只看到一組例外的，就是圖 4.4-32 的氟化鈉溶液。其鈉離子在帶負電極板的密度比氟離子在帶正電極板附近高，原因有可能是此時帶負電極板附近的水層出現缺陷，使得外加電場吸引帶正電的鈉離子靠近。我們計算水分子的氫鍵分佈來驗證我們的假設，結果表示在圖 4.4-36 到圖 4.4-37。之前純水的氫鍵分析(見圖 4.2-8)在加入外加電場後兩邊極板的氫鍵個數都增加，中間維持在約 12 附近。一般鹽類電解質的氫鍵分佈如圖 4.4-36 的氯化鈉溶液一樣，中間部份因為鹽類存在的關係破壞了氫鍵形成，值大約在 10 左右，而加入外加電場後則可以看到左邊帶正電極板附近的氫鍵個數下降，而右邊負電極板則是上升，說明

了水分子受外加電場影響而結構排列上的不同，也從之前討論知道這會影響微分電容值。至於圖 4.4-37 的氯化鈉溶液，右邊近負電極板的水層氫鍵個數比左邊近正電極板低，驗證負電極板附近的水層出現缺陷，屏蔽效果不好，所以極板可以吸引更多的鈉靠近。因此，我們知道離子的移動除了極板帶電吸引外，也深受水層排列影響。

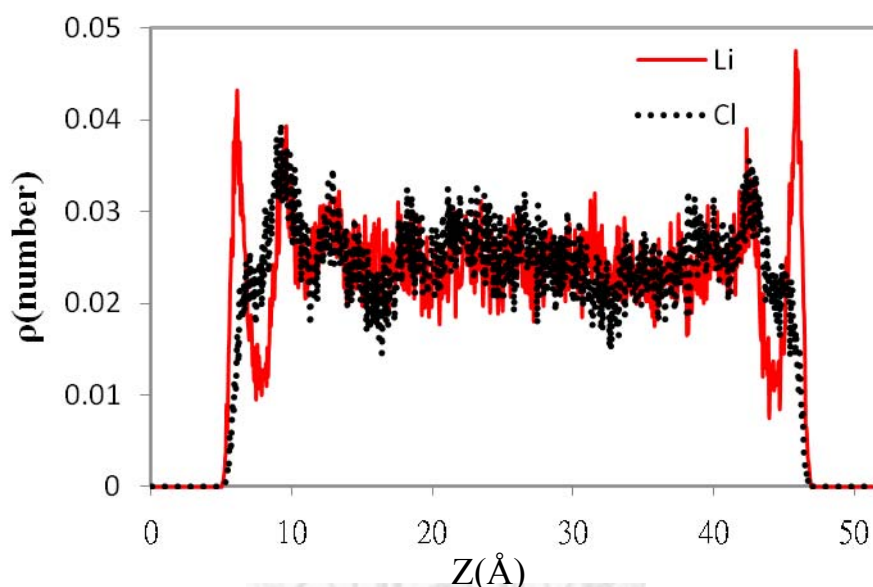


圖 4.4-18. 2MLiCl 在外加電場為 0.0volt/Å 時的離子分佈

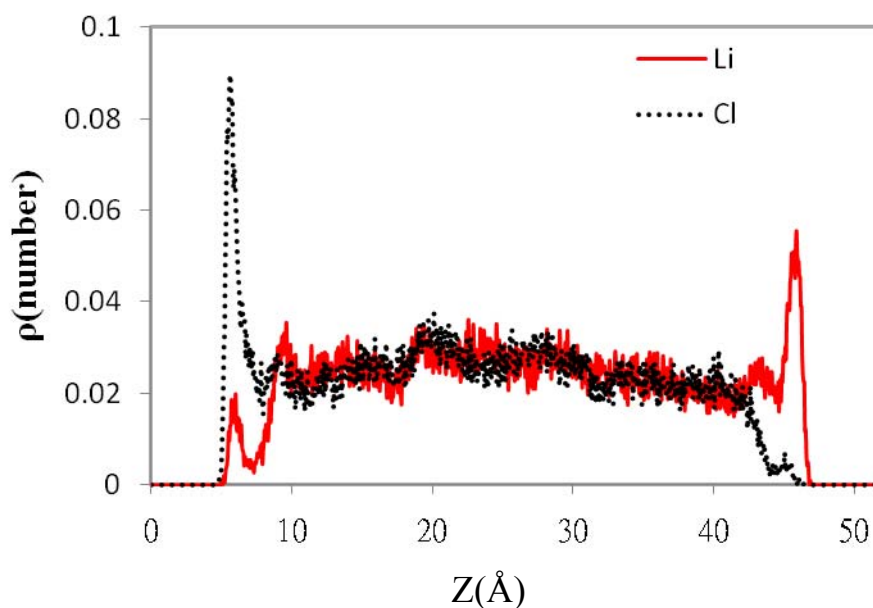


圖 4.4-19. 2MLiCl 在外加電場為 0.88volt/Å 時的離子分佈

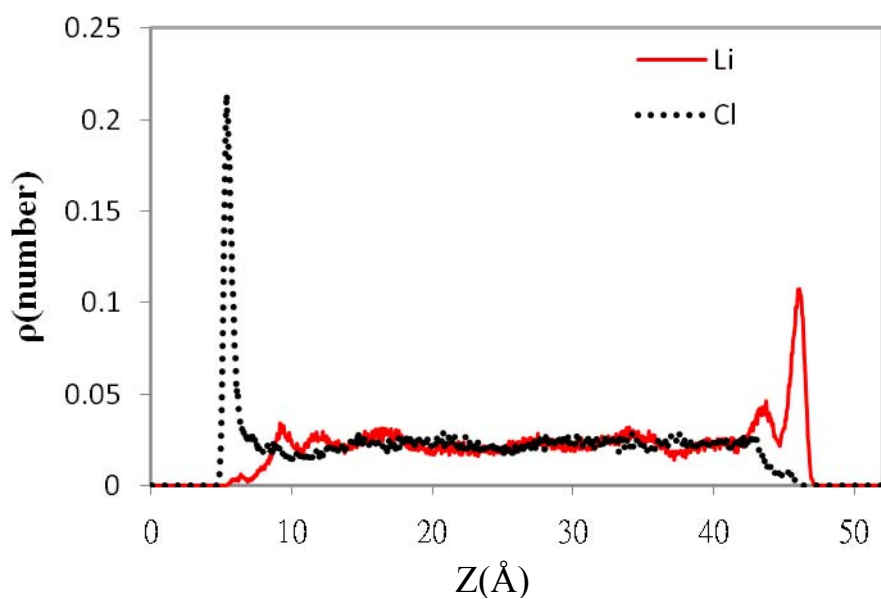


圖 4.4-20. 2MLiCl 在外加電場為 1.5volt/Å 時的離子分佈

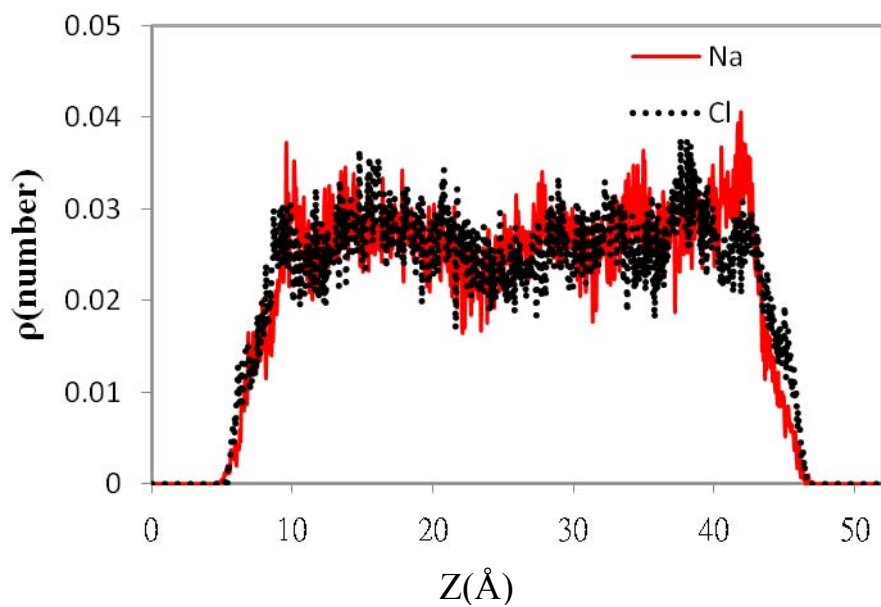


圖 4.4-21. 2MNaCl 在外加電場為 0.0volt/Å 時的離子分佈

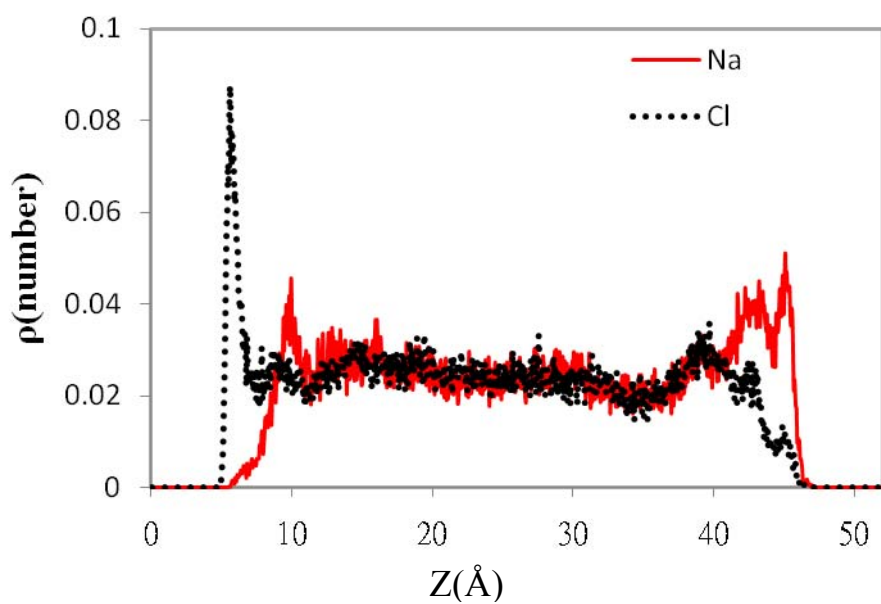


圖 4.4-22. 2MNaCl 在外加電場為 0.88volt/Å 時的離子分佈

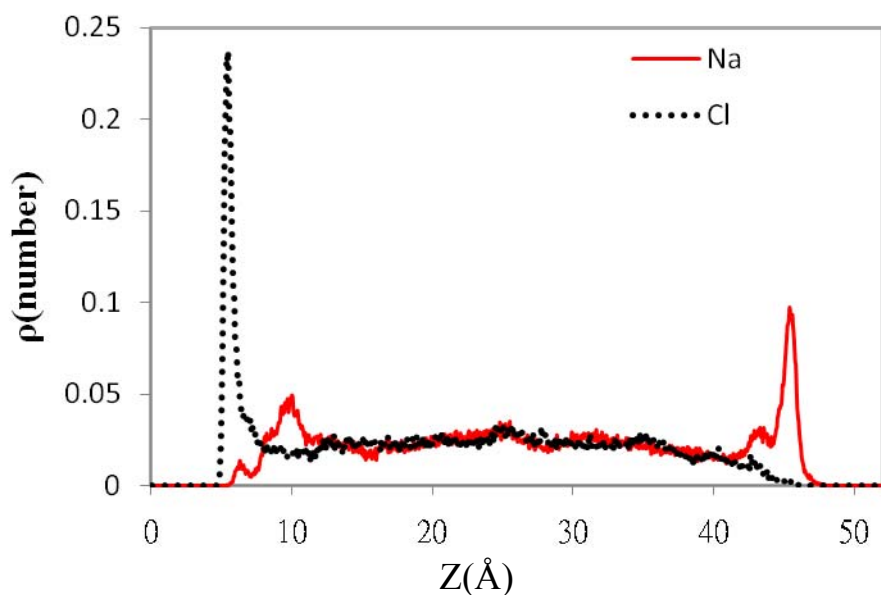


圖 4.4-23. 2MNaCl 在外加電場為 1.5volt/Å 時的離子分佈

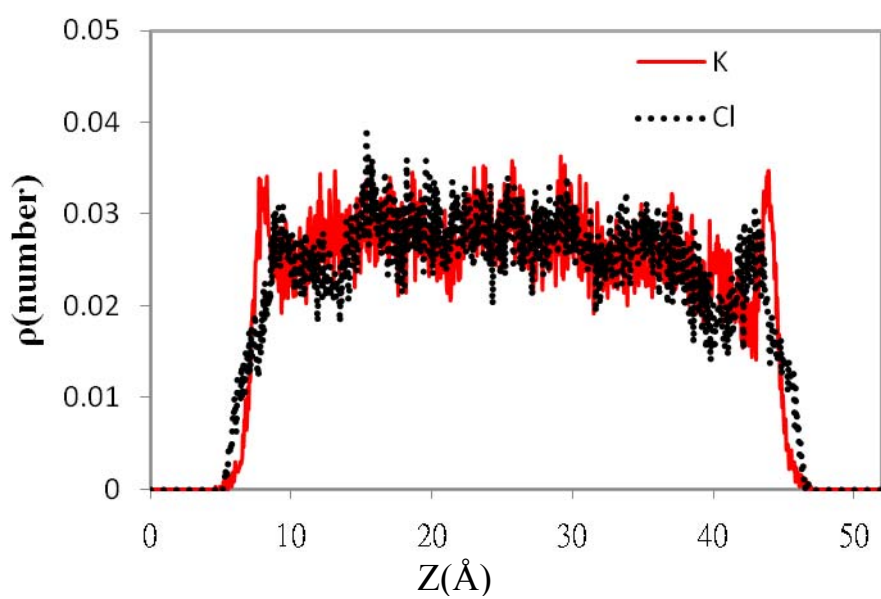


圖 4.4-24. 2MKCl 在外加電場為 0.0volt/Å 時的離子分佈

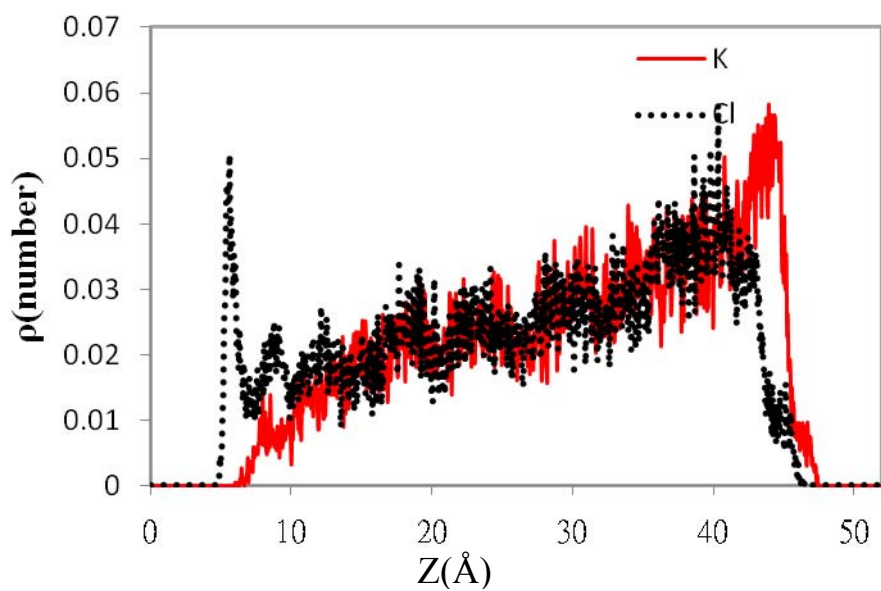


圖 4.4-25. 2MKCl 在外加電場為 0.88volt/Å 時的離子分佈

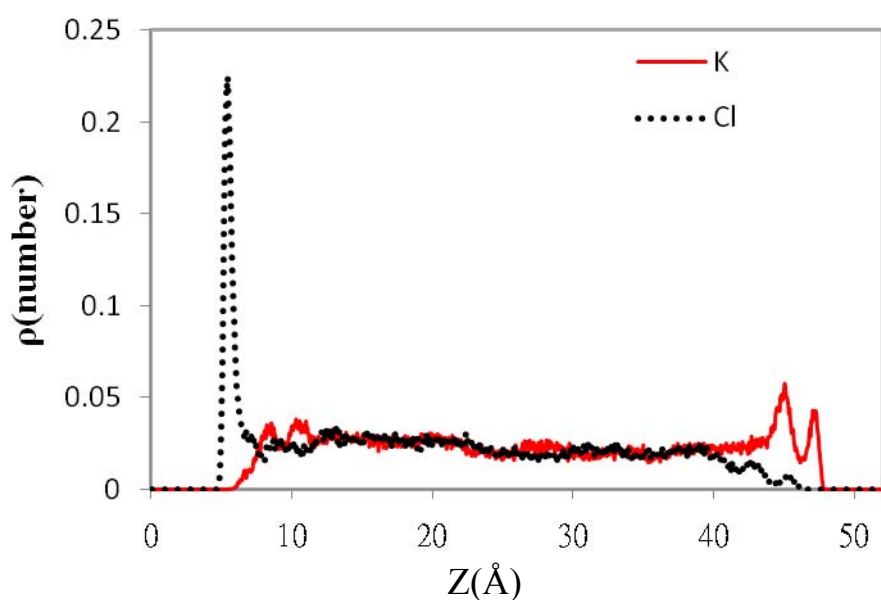


圖 4.4-26. 2MKCl 在外加電場為 1.5volt/Å 時的離子分佈

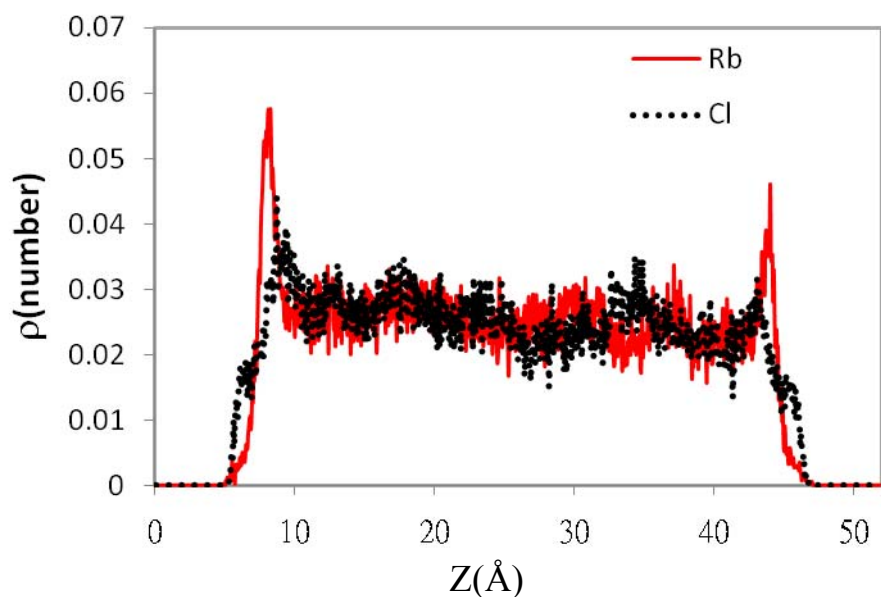


圖 4.4-27. 2MRbCl 在外加電場為 0.0volt/Å 時的離子分佈

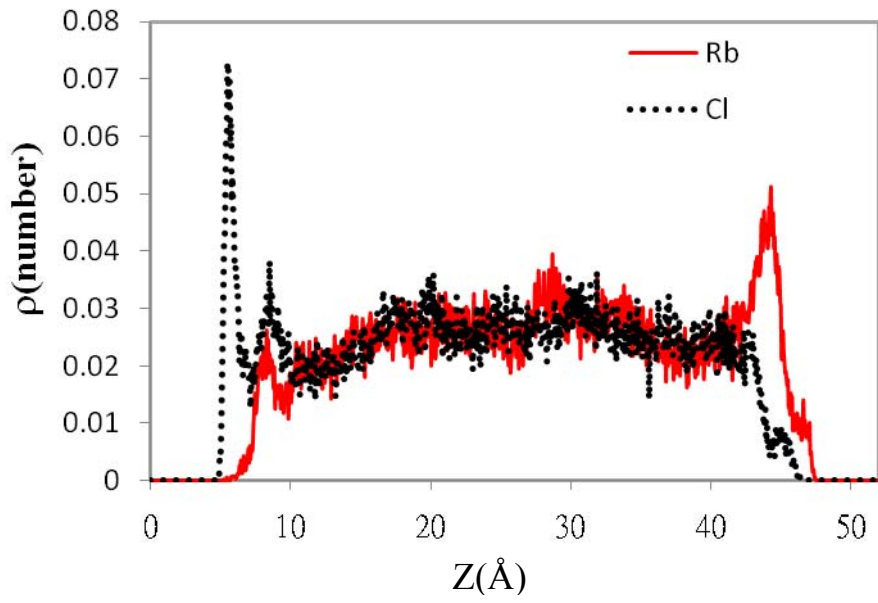


圖 4.4-28. 2MRbCl 在外加電場為 0.88volt/Å 時的離子分佈

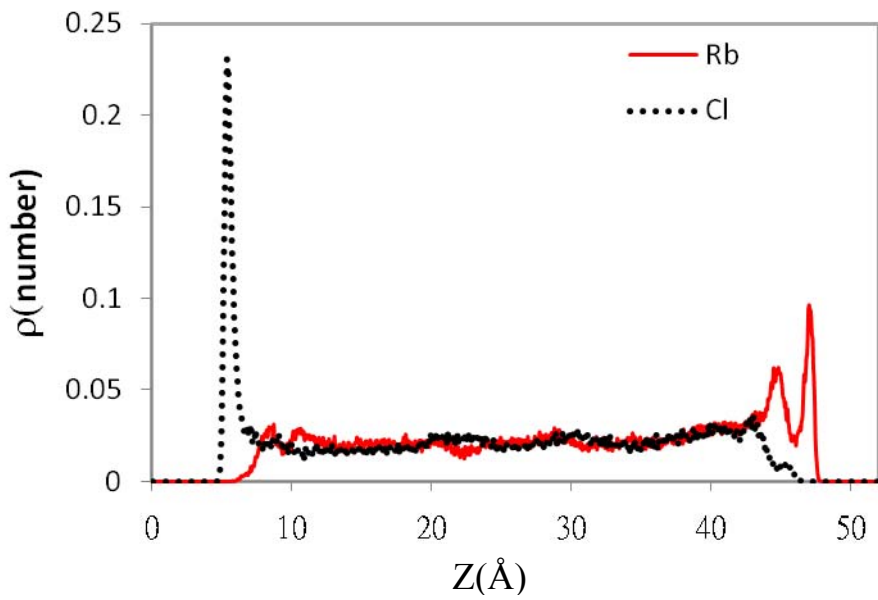


圖 4.4-29. 2MRbCl 在外加電場為 1.5volt/Å 時的離子分佈

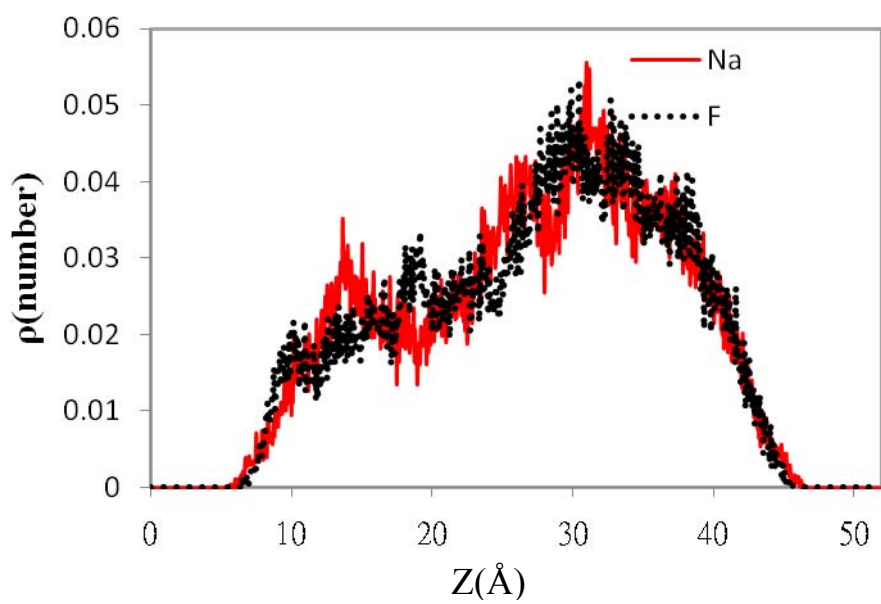


圖 4.4-30. 2MNaF 在外加電場為 0.0volt/Å 時的離子分佈

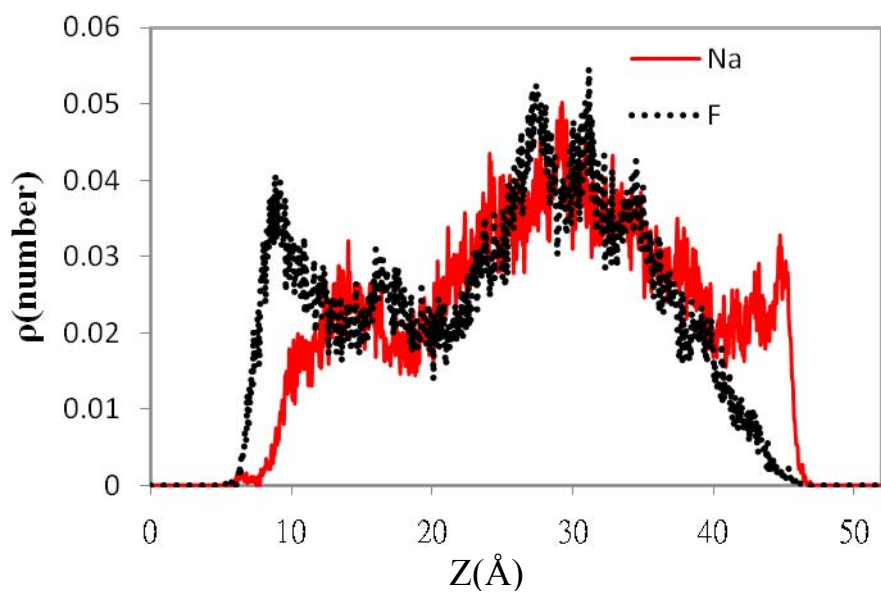


圖 4.4-31. 2MNaF 在外加電場為 0.88volt/Å 時的離子分佈

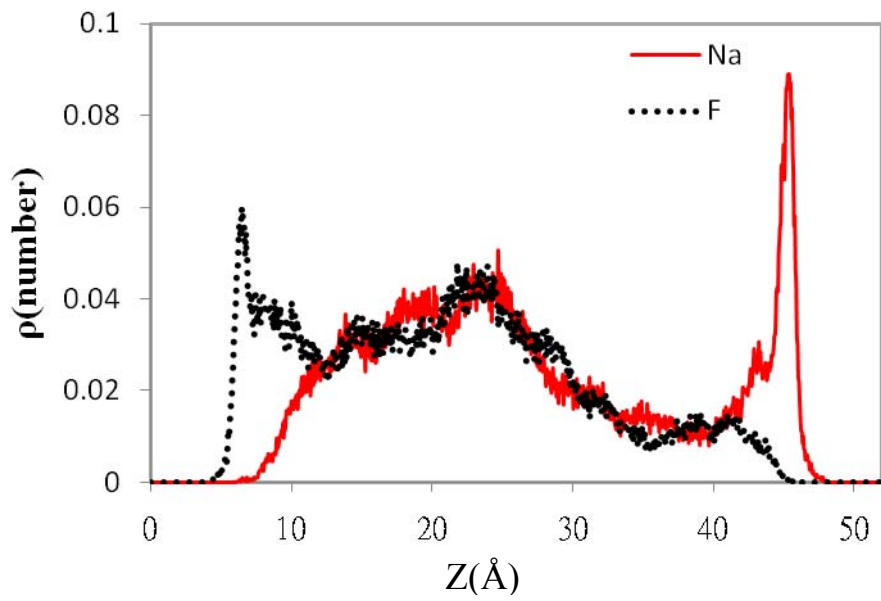


圖 4.4-32. 2MNaF 在外加電場為 1.5volt/Å 時的離子分佈

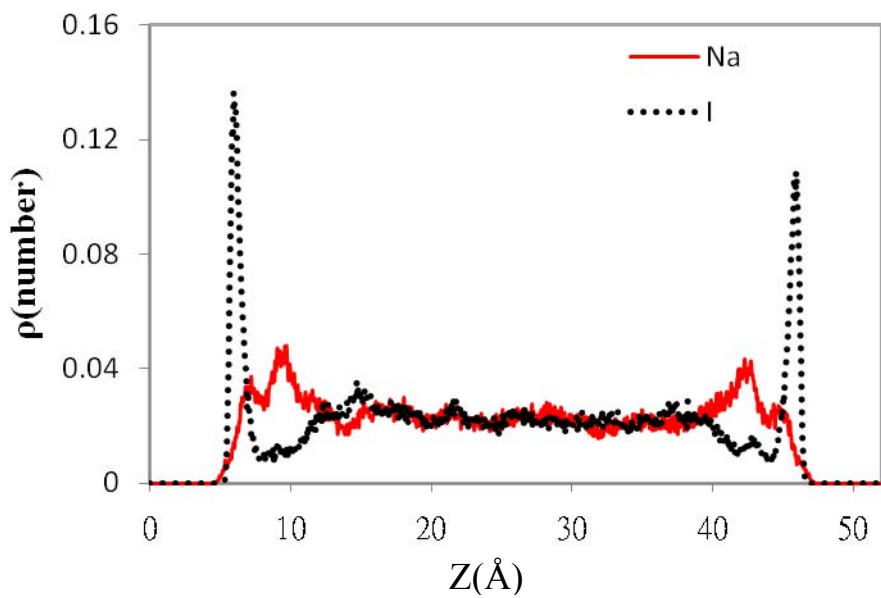


圖 4.4-33. 2MNaI 在外加電場為 0.0volt/Å 時的離子分佈

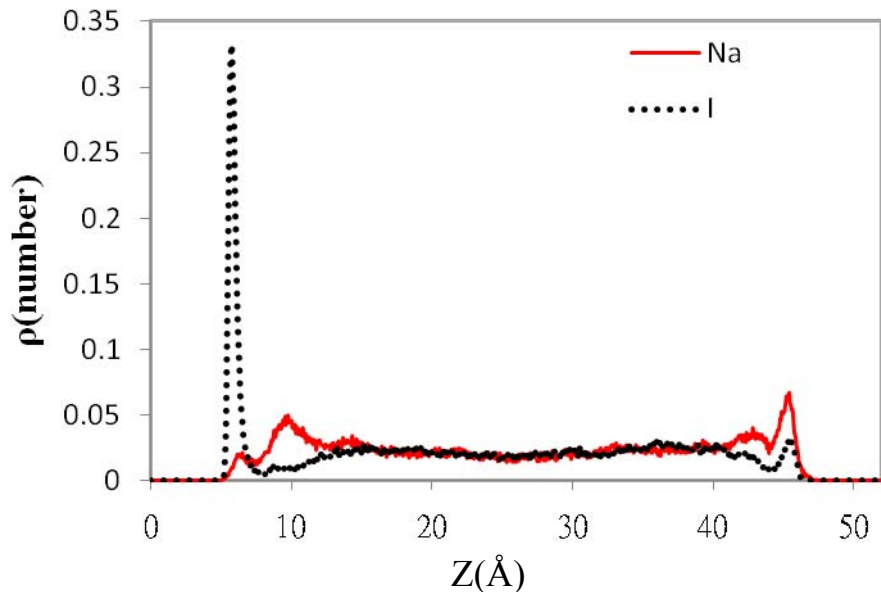


圖 4.4-34. 2MNaI 在外加電場為 0.88volt/Å 時的離子分佈

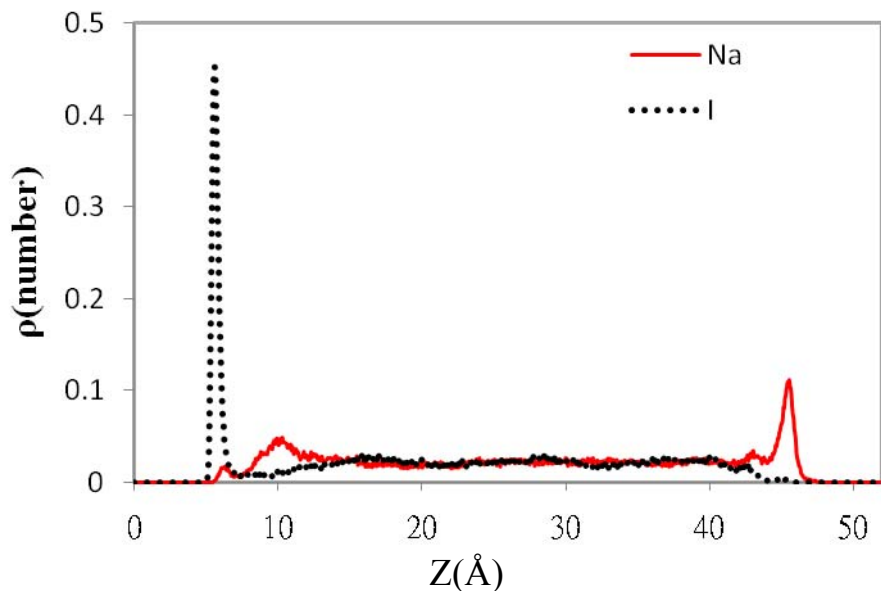


圖 4.4-35. 2MNaI 在外加電場為 1.5volt/Å 時的離子分佈

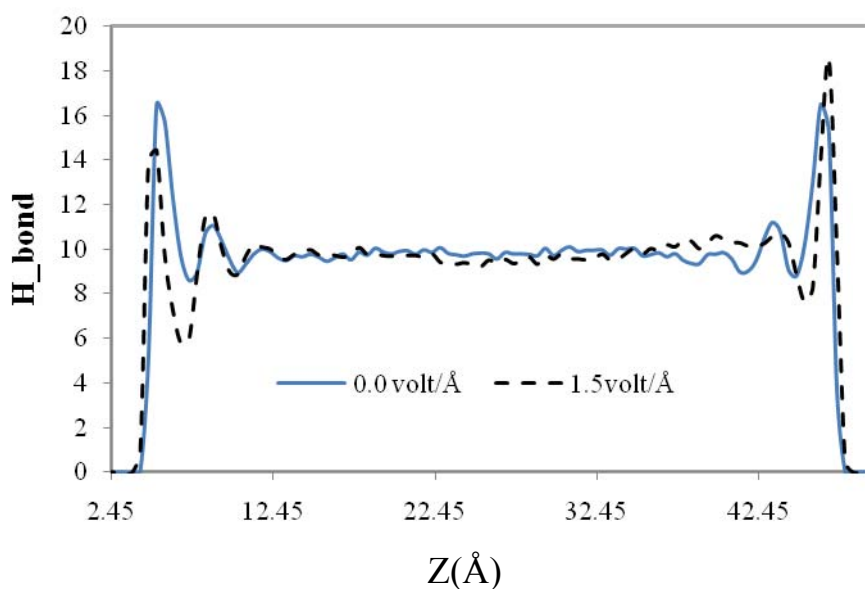


圖 4.4-36. 2MNaCl 溶液的氫鍵個數分佈
(無電場時-淺色實線，1.5volt/Å-深色虛線)

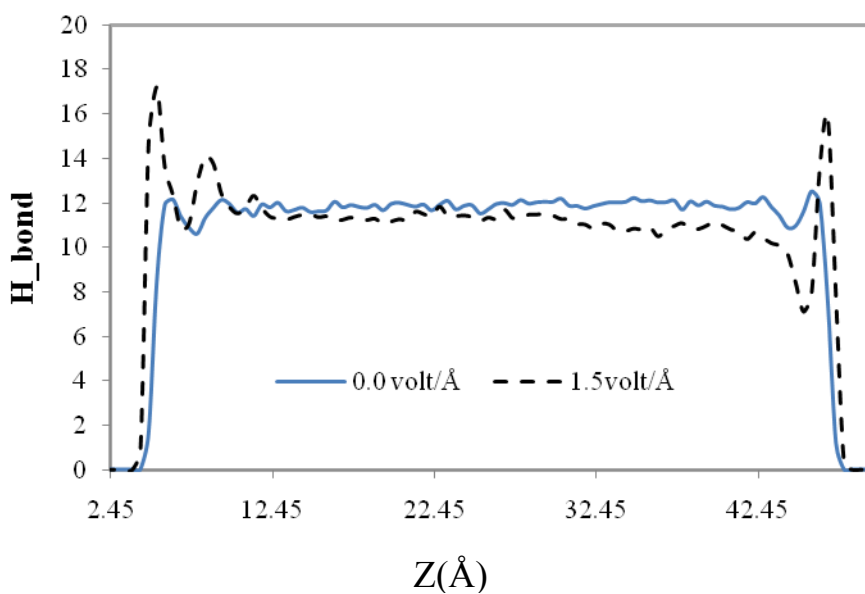


圖 4.4-37. 2MNaF 溶液的氫鍵個數分佈
(無電場時-淺色實線，1.5volt/Å-深色虛線)

第五章 結論

本研究使用的分子模擬建構的電雙層模型，考量了理論模型上往往忽略或簡化的水分子溶劑，可以描述近極板介面的電容性質並且了解極性分子(如水分子)對電雙層電容值變化是扮演多重要的角色。

在本研究中，利用計算出的電場分佈可以成功得到純水系統介電常數隨外加電場飽合的現象，在定量上與 Yeh[27]作比較而且結果相當接近。利用電位分佈得到不同電解質濃度的微分電容曲線，除在定性上清楚發現鹽類濃度的增加有助提升電容值，並且透過不同的分析方法來解釋微分電容曲線上不對稱的原因，與水分子在正負極板附近的屏蔽能力不同有關。我們發現，水分子在近負電極板的排列(形成氫鍵的能力)比在近正電極板的水層整齊，極化造成的偶極距也較大，因此更有利於屏蔽電極(外加)電場。因此，負極的微分電容較正極高。

電解質液由於有電雙層的存在，因此其微分電容皆較純水高。在氯化鈉水溶液中，我們發現，負極的微分電容隨溶液濃度會大幅增加，但正極微分電容僅微幅上升。一般來說，陽離子的水合效果較陰離子佳(即陽離有較大的水合能)。我們發現，陽(鈉)離子能夠在負極促進水形成較緊密的排列，因此能夠有效的屏蔽負極的電場效應。此外，半電極的微分電容也會因所吸引的離子大小而改變，在相同的濃度下，離子越大，半電極的電容也越大。這些發現，與實驗上觀察到的現象一致。

從上面得知，使用分子模擬不僅可以正確預測電雙層電容的趨勢，而且可以透過微觀結構上的分析來對產生的現象作解釋，或是和理論模型作互補來對實驗上電容器材料的選擇作更好的建議。

第六章 附錄

6.1 最小外加電場間距

在本研究中，為了研究低外加電場的電容表現，曾嘗試使用間距更小的外加電場，不過在測試中會隨即發現過小的外加電場間距會使得電雙層電位差太過接近而區別不出來。下圖是測試純水系統的電雙層電位差與外加電壓的關係，間距從 0.005、0.01、0.02、0.04 volt/Å 都有，誤差線的計算是每 1 個 ns 作一個點共 8 個點作平均及標準誤差。可以看出過小的間距其電位差都還在誤差線之內，所以取 0.08volt/Å 作我的電場間距是較合理的。

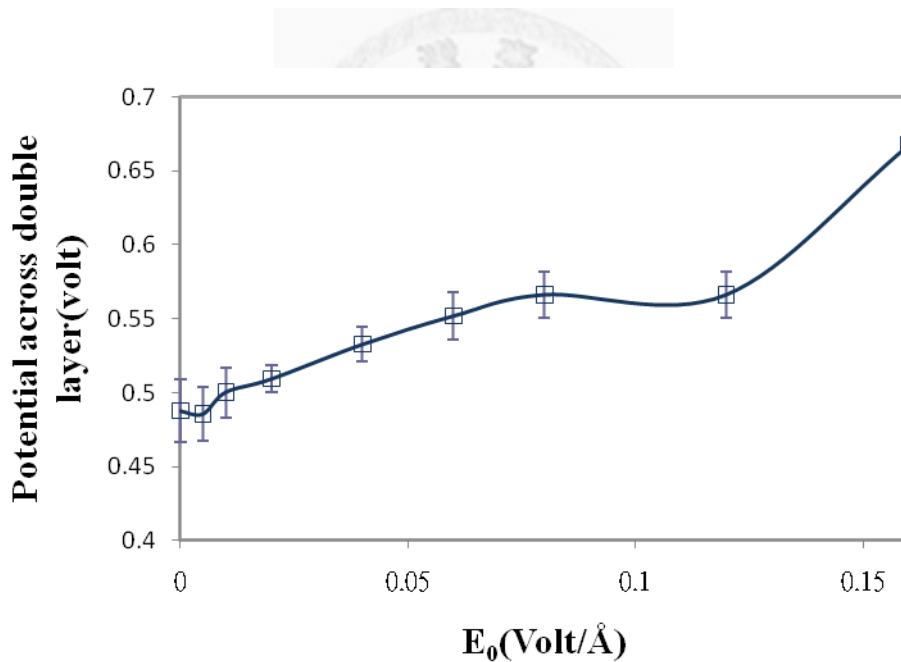


圖 6-1. 測試純水系統其外加電場間距與電雙層電位差

6.2 使用多項式函數求得微分電容值

在前面得到電雙層電位差對極板表面電荷的圖後，以純水系統為例，使用 Excel 內建六次多項式函數逼近 MD 計算出來的點，表示在圖 6-2。而多項式函數

代入表面電荷後得到的電位差與 MD 得到的電位差差值取絕對值的結果放在圖 6-3，會發現在兩邊求得值誤差較大，中間其實誤差很小。因此計算微分電容時，會多向外取兩到三個計算點作逼近，再取中間的數值。

直接使用兩兩差分計算和使用多項式函數逼近的結果，如圖 6-4 表示，定性上的趨勢是相同的，而兩兩差分計算的缺點是外加電場的間距影響其值很大，若間距越小，得到的微分電容值會有很大的震盪，而求多項式函數再微分後的值都比較平滑。因此在本研究探討電容值的趨勢時都是使用六次多項式函數的方法。

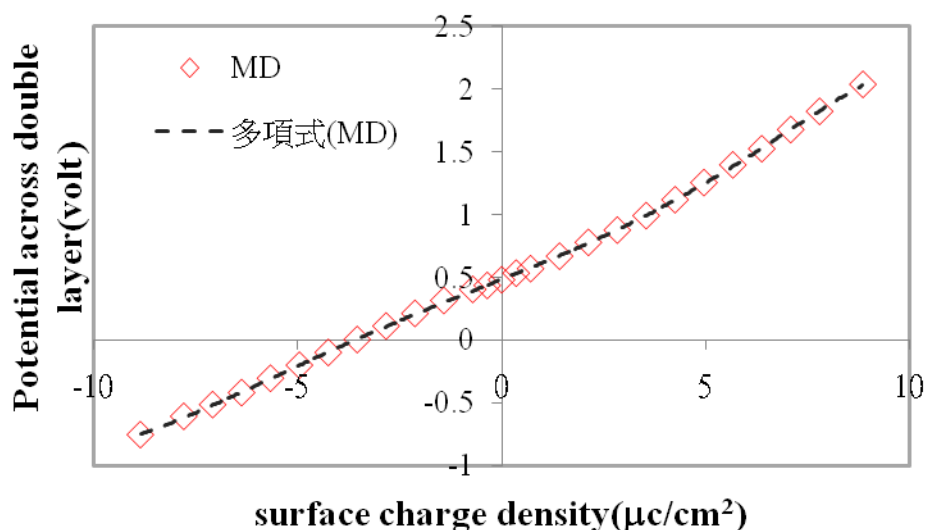


圖 6-2. 對 MD 計算點作六次多項式函數逼近

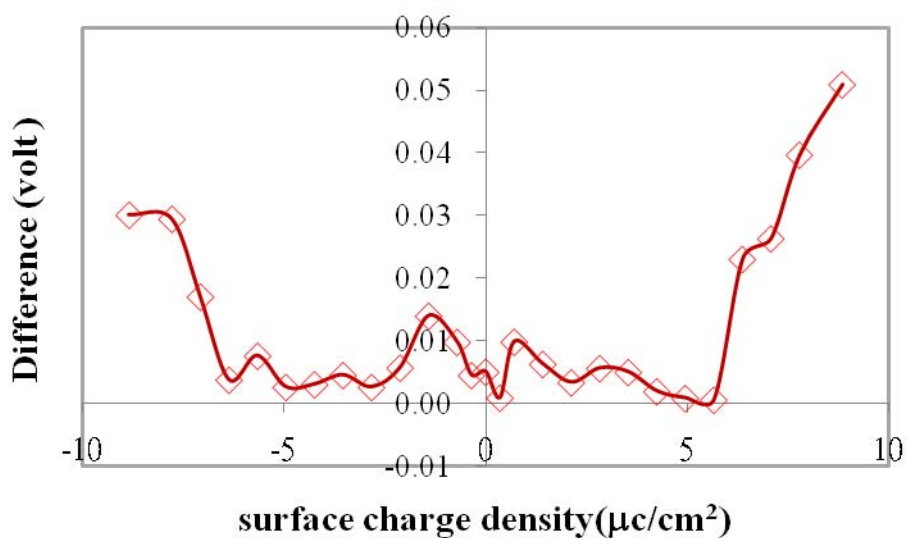


圖 6-3. MD 計算點與六次多項式函數差值

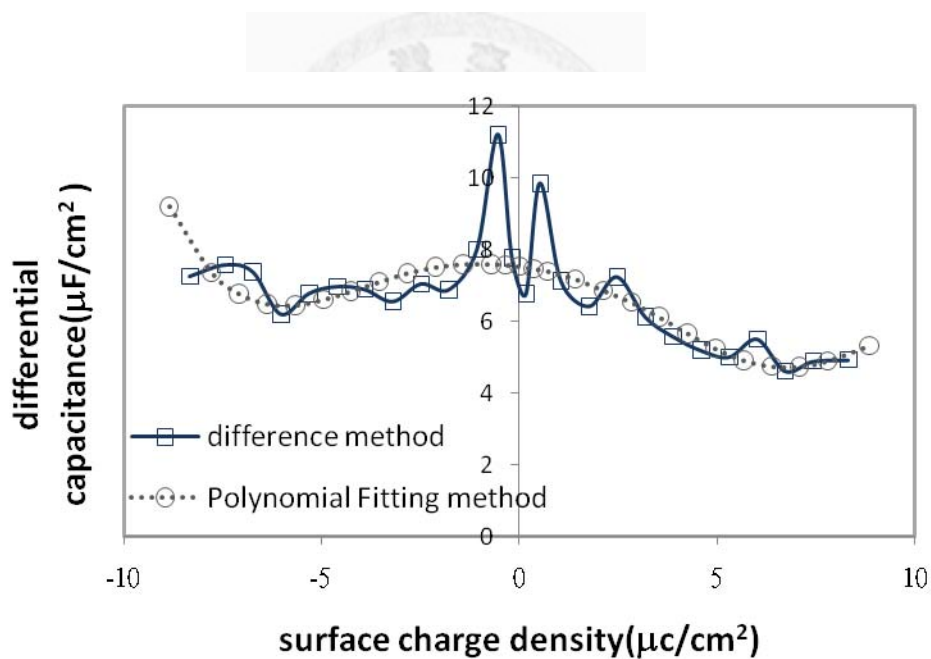


圖 6-4. 純水系統利用差分法與多項式函數微分計算微分電容值

6.3 數值再現性

為了確認我們模擬的結果不是溶液初始結構所造成的”單一”現象，我試著調整執行 MD 時對結構初始速度的亂數配對，改變控溫的時間步數，來確認這並

不是單一的結果。以純水系統為例，分子動態模擬規範用的是操控原子數目、體積與溫度的 NVT。原先控溫使用的方式是 Nose-Hoover，而溫度的 damping 參數是 100 個時間步長作一次調整，我使用一模一樣的模型然而改變參數為 50 個時間步長作一次調整，其餘分析方法都不變後，計算出電雙層電位差與微分電容值在圖 6-5 和圖 6-6。可以從圖中發現數值幾乎重疊，這可以說明液態系統進行分子動態模擬是有高度再現性的。

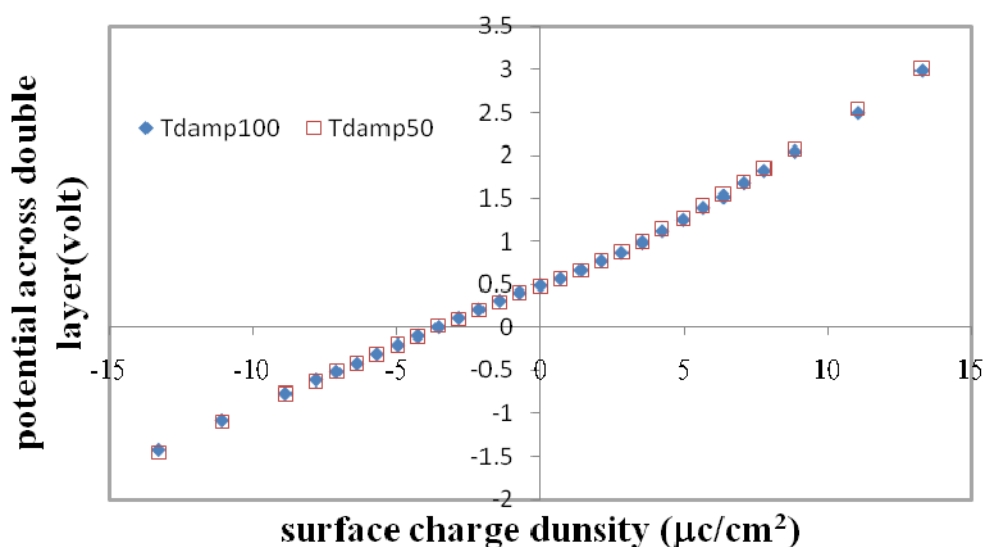


圖 6-5. 純水系統調整控溫參數的電位差對表面電荷圖

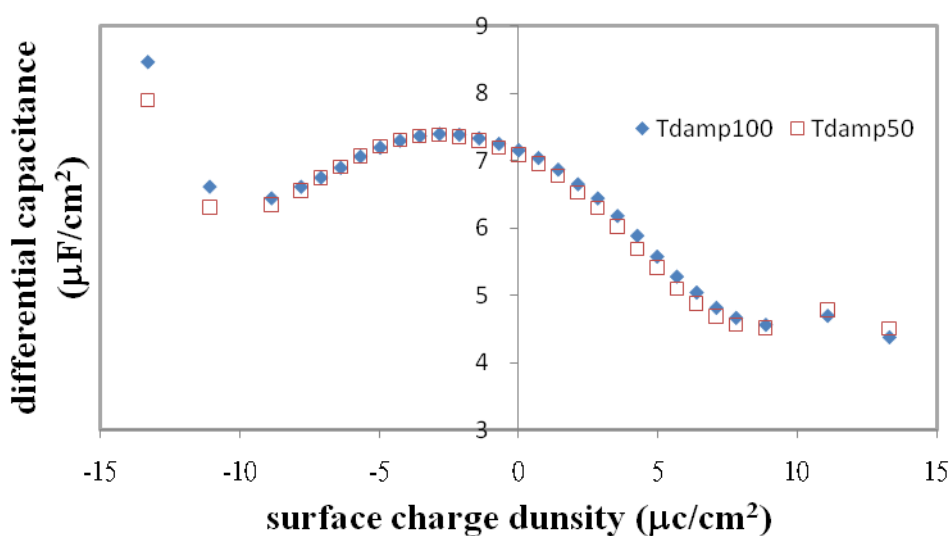


圖 6-6. 純水系統調整控溫參數的微分電容值對表面電荷圖

6.4 溶液厚度影響

為了觀察我們所研究的電雙層結構是否會受到溶液厚度的影響，也是以純水作為我們測試的系統。將原先溶液延垂直極板的方向放大兩倍，其他方向長度不變，用來比較。下面圖 6-7 與圖 6-8 各別是電位差與微分電容對表面電荷關係圖，圖例 z52 代表原本溶液模型，z96 則代表是溶液 z 方向加厚兩倍的模型。從圖 6-7 中會發現未加外加電場時電位差值差不多，而逐漸加強電場後發現加厚的電雙層電位差值比較大，這也導致圖 6-8 微分電容的值都比原先小，可是定性趨勢上是兩者是一致的。

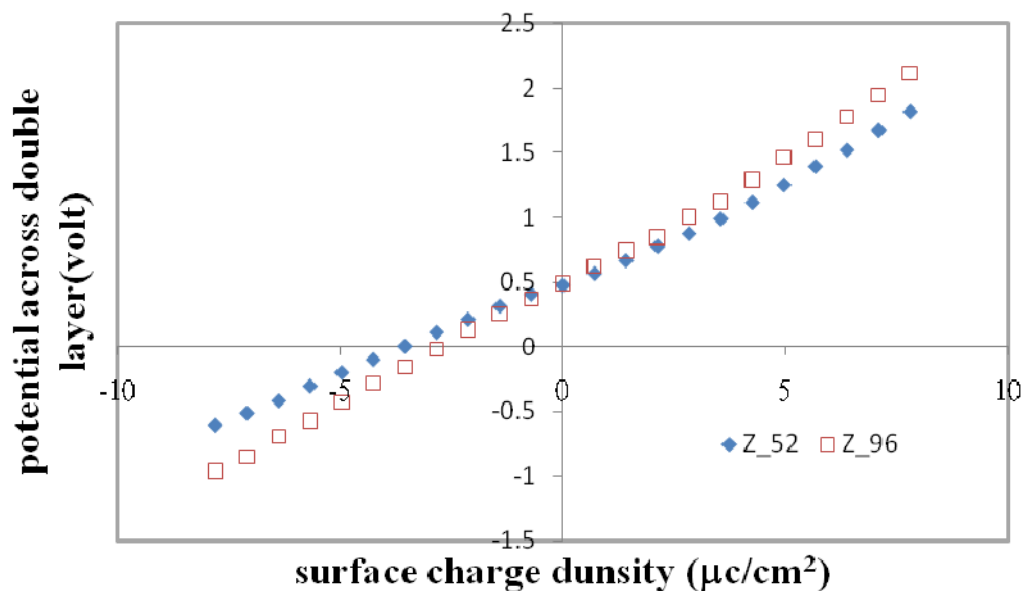


圖 6-7. 純水系統調整溶液厚度的電位差對表面電荷圖

(z52-orginal ; z96-double size)

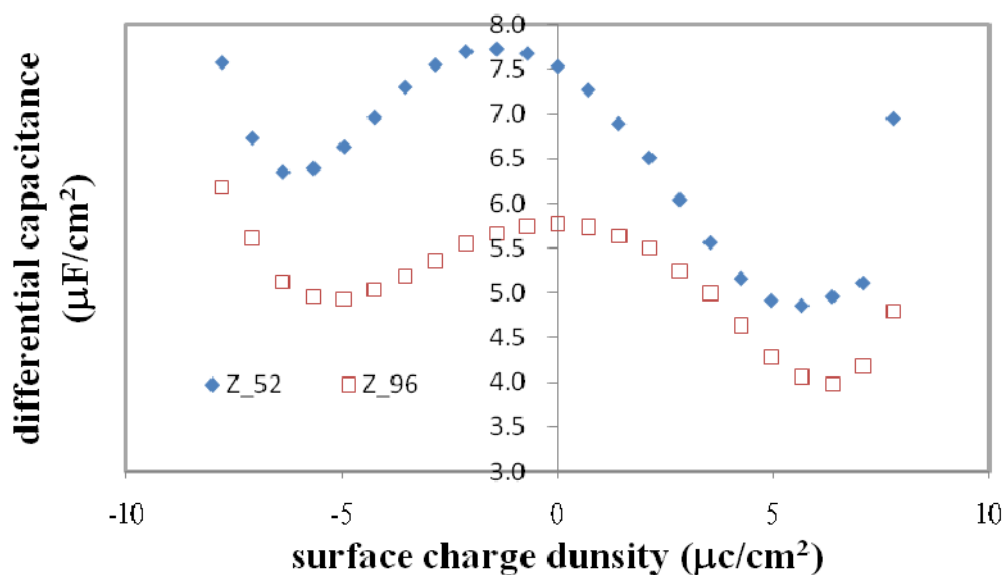


圖 6-8. 純水系統調整溶液厚度的微分電容值對表面電荷圖

(z52-original ; z96-double size)

造成的原因試著使用切片求淨電荷方法來分析，圖 6-9 顯示在外加電場為 0.88volt/Å 時的水分子淨電荷分佈，在近極板的地方最大最小值觀察是差異不大，所以真正影響的地方可能在於中間水層因為沒有離子存在，所以電雙層厚度接近無窮大而無法呈現純水的狀態，下表 6-1 為外加電場為 0.88volt/Å 時，原先模型與加厚兩者在極板上與中間水層的電位值，可以看出的確是中間水層受到影響。之後再嘗試鹽類濃度加厚兩倍的模擬，以觀察會否有不同的結果。

表 6-1. 純水系統在外加電場為 0.88volt/ Å 下不同厚度的電位值

	正電極板電位值	中間水層電位值
Z52	-0.8367	-2.6532
Z96	-0.8583	-2.9741

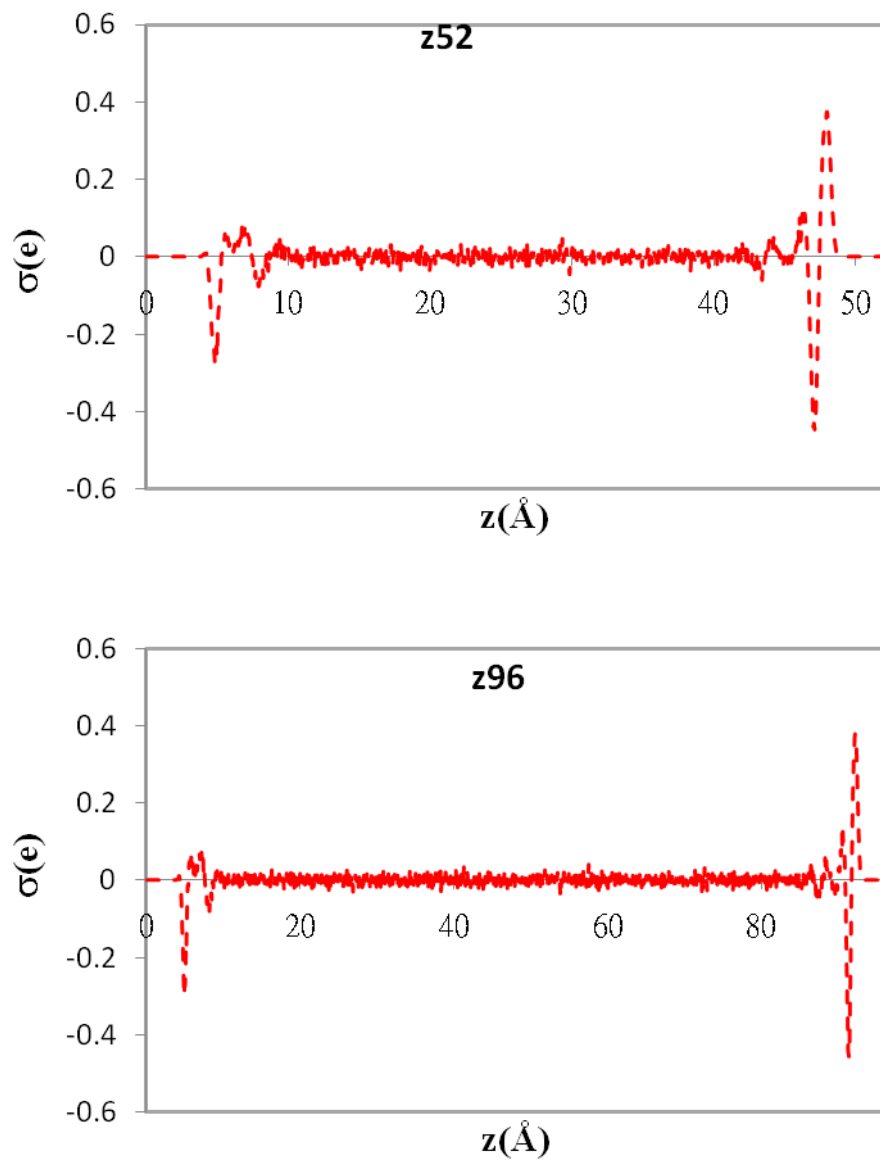


圖 6-9. 純水系統在外加電場為 $0.88\text{volt}/\text{\AA}$ 的淨電荷分佈圖
(z52-original ; z96-double size)

第七章 参考文献

1. Jerkiewicz, G., Soriaga, M.P. and Uosaki, K., *Solid-Liquid Electrochemical Interfaces*. ACS SYMPOSIUM SERIES 1997.
2. Verghese, N.K., Schmerbeck, T.J. and Allstot, D.J., *Simulation Techniques and Solutions for Mixed-Signal Coupling in Integrated Circuits*. 1995: Kluwer Academic Publishers Norwell, MA, USA.
3. Jayalakshmi, M. and Balasubramanian K., *Simple Capacitors to Supercapacitors - An Overview*. International Journal of Electrochemical Science, 2008. **3**(11): p. 1196-1217.
4. Zhang, Y., et al., *Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review*. International Journal of Hydrogen Energy, 2009. **34**(11): p. 4889-4899.
5. Allen, M.P. and Tildesley D.J., *Computer Simulation of Liquids*. 1987: Oxford.
6. Faulkner, L.R. and Bard A.J., *Electrochemical Methods*. 2nd ed. 2000: John Wiley & Sons.
7. Gouy, L.G., Journal of Physics, 1910. **9**: p. 457.
8. Chapman, D.L., Philosophical Magazine, 1913. **25**: p. 475.
9. Stern, O., *The theory of the electrolytic double shift*. Zeitschrift Fur Elektrochemie Und Angewandte Physikalische Chemie, 1924. **30**: p. 508-516.
10. Parsons, R., *Primitive 4 State Model for Solvent at Electrode-Solution Interface*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1975. **59**(3): p. 229-237.
11. Parsons, R., *Electrical Double-Layer in Non-Aqueous Solvents*. Electrochimica Acta, 1976. **21**(9): p. 681-686.
12. Spohr, E. and Heinzinger, K., *Molecular-Dynamics Simulation of a Water Metal Interface*. Chemical Physics Letters, 1986. **123**(3): p. 218-221.
13. Spohr, E. and Heinzinger K., *Computer-Simulations of Water and Aqueous-Electrolyte Solutions at Interfaces*. Electrochimica Acta, 1988. **33**(9): p. 1211-1222.
14. Watanabe, M., Brodsky, A.M. and Reinhardt, W.P., *Dielectric-Properties and Phase-Transitions of Water between Conducting Plates*. Journal of Physical Chemistry, 1991. **95**(12): p. 4593-4596.
15. Hermans, J., et al., *A Consistent empirical potential for water-protein interactions*. Biopolymers, 1984. **23**(8): p. 1513-1518.
16. Spohr, E., Toth G. and Heinzinger, K., *Structure and dynamics of water and hydrated ions near platinum and mercury surfaces as studied by MD simulations*. Electrochimica Acta, 1996. **41**(14): p. 2131-2144.
17. Spohr, E., *Computer simulation of the structure of the electrochemical double*

- layer. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1998. **450**(2): p. 327-334.
18. Spohr, E., *Molecular simulation of the electrochemical double layer*. *Electrochimica Acta*, 1999. **44**(11): p. 1697-1705.
 19. Spohr, E., *Molecular dynamics simulations of water and ion dynamics in the electrochemical double layer*. *Solid State Ionics*, 2002. **150**(1-2): p. 1-12.
 20. Spohr, E., *Some recent trends in computer simulations of aqueous double layers*. *Electrochimica Acta*, 2003. **49**(1): p. 23-27.
 21. Philpott, M.R. and Glosli, J.N., *Screening of charged electrodes in aqueous-electrolytes*. *Journal of the Electrochemical Society*, 1995. **142**(2): p. L25-L28.
 22. Philpott, M.R., Glosli, J.N., and Zhu, S.B., *Molecular-Dynamics Simulation of adsorption in electric double-layers*. *Surface Science*, 1995. **335**(1-3): p. 422-431.
 23. Philpott, M.R. and Glosli, J.N., *Molecular dynamics simulation of interfacial electrochemical processes: Electric double layer screening*, in *Solid-Liquid Electrochemical Interfaces*, G. Jerkiewicz, et al., Editors. 1997, Amer Chemical Soc: Washington. p. 13-30.
 24. Sutmann, G., *Structure formation and dynamics of water in strong external electric fields*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1998. **450**(2): p. 289-302.
 25. Yeh, I.C. and Berkowitz, M.L. *Structure and dynamics of water at water vertical bar Pt interface as seen by molecular dynamics computer simulation*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1998. **450**(2): p. 313-325.
 26. Yeh, I.C. and Berkowitz, M.L., *Effects of the polarizability and water density constraint on the structure of water near charged surfaces: Molecular dynamics simulations*. *Journal of Chemical Physics*, 2000. **112**(23): p. 10491-10495.
 27. Yeh, I.C. and Berkowitz, M.L., *Dielectric constant of water at high electric fields: Molecular dynamics study*. *Journal of Chemical Physics*, 1999. **110**(16): p. 7935-7942.
 28. Fedorov, M.V. and Kornyshev, A.A., *Ionic liquid near a charged wall: Structure and capacitance of electrical double layer*. *Journal of Physical Chemistry B*, 2008. **112**(38): p. 11868-11872.
 29. Lockett, V., et al., *Differential capacitance of the electrical double layer in imidazolium-based ionic liquids: Influence of potential, cation size, and temperature*. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008. **112**(19): p. 7486-7495.
 30. Yang, L., et al., *Molecular Simulation of Electric Double-Layer Capacitors Based on Carbon Nanotube Forests*. *Journal of the American Chemical Society*, 2009. **131**(34): p. 12373-12376.
 31. Kislenco, S.A., Samoylov, I.S. and Amirov, R.H. *Molecular dynamics*

- simulation of the electrochemical interface between a graphite surface and the ionic liquid [BMIM][PF6]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2009. 11(27): p. 5584-5590.*
32. Vatamanu, J., Borodin, O. and Smith, G.D., *Molecular dynamics simulations of atomically flat and nanoporous electrodes with a molten salt electrolyte.* Physical Chemistry Chemical Physics, 2010. **12**(1): p. 170-182.
 33. Ewald, P.P., *The calculation of optical and electrostatic grid potential.* Annalen Der Physik, 1921. **64**(3): p. 253-287.
 34. Eastwood, J.W., Hockney, R.W. and Lawrence, D.N., *P3M3DP - The 3-dimensional periodic particle-particle-particle-mesh program.* Computer Physics Communications, 1980. **19**(2): p. 215-261.
 35. Berendsen, H.J.C., Grigera, J.R. and Straatsma, T.P., *The Missing Term in Effective Pair Potentials.* Journal of Physical Chemistry, 1987. **91**(24): p. 6269-6271.
 36. Fennell, C.J., et al., *Ion Pairing in Molecular Simulations of Aqueous Alkali Halide Solutions.* Journal of Physical Chemistry B, 2009. **113**(19): p. 6782-6791.
 37. Dang, L.X., *Mechanism and Thermodynamics of Ion Selectivity in Aqueous-Solutions of 18-Crown-6 Ether - a Molecular-Dynamics Study.* Journal of the American Chemical Society, 1995. **117**(26): p. 6954-6960.
 38. Dang, L.X. and Pettitt, B.M., *Chloride-Ion Pairs in Water.* Journal of the American Chemical Society, 1987. **109**(18): p. 5531-5532.
 39. Dang, L.X., et al., *Ion Solvation in Polarizable Water - Molecular-Dynamics Simulations.* Journal of the American Chemical Society, 1991. **113**(7): p. 2481-2486.
 40. Leach, A., *Molecular Modelling: Principles and Applications.* 2nd Edition ed. 2001: Pearson Prentice Hall.
 41. <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/electric/gaulaw.html#c1>. 2007.
 42. Wang, S., et al., *Molecular Dynamic Simulations of Ionic Liquids at Graphite Surface.* Journal of Physical Chemistry C, 2010. **114**(2): p. 990-995.
 43. Grahame, D.C., *Differential Capacity of Mercury in Aqueous Sodium Fluoride Solutions .1. Effect of Concentration at 25-Degrees.* Journal of the American Chemical Society, 1954. **76**(19): p. 4819-4823.
 44. Moussa, A.A. and Abouromi.Mm, *Electrochemistry of Azide Ion .2. Differential Capacitance of Mercury in Aqueous Sodium Azide Solutions - Specific Adsorption of Azide Ion Compared with That of Halide Ions.* Electrochimica Acta, 1970. **15**(8): p. 1381-&.
 45. Holmqvist, P., *Double-Layer of Mercury in Contact with Potassium Fluoride Potassium Hydroxide Solutions.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 1977.

- 78(2):** p. 341-345.
46. Nancolla.Gh, Reid, D.S. and Vincent, C.A., *Double Layer at mercury-Formamide Interface*. Journal of Physical Chemistry, 1966. **70(10):** p. 3300.

