

تأثیر نقص‌های ساختاری در گرافن عامل‌دار شده با گروه عاملی COOH- در کارایی ابرخازن پایه گرافنی

احسان تارقلی، سید مرتضی موسوی خوشدل*⁺

تهران، دانشگاه علم و صنعت، دانشکده شیمی

محمدصافی رحمانی‌فر

تهران، دانشگاه شاهد، دانشکده علوم پایه

چکیده: ابرخازن‌ها وسیله‌های ذخیره انرژی الکتریکی محسوب می‌شوند. مواد بر پایه گرافن، مواد امیدبخشی برای استفاده در الکتروود ابرخازن‌ها هستند. الکتروودهای پایه گرافنی برتری‌های بسیاری دارند؛ در مقابل، یک محدودیت بزرگ که مانع از کاربردهای گسترده و صنعتی‌شان شده، محدود بودن ظرفیت ویژه آن‌ها است. مشخص شده که عامل محدودکننده در ظرفیت کل الکتروودهای بر پایه گرافن ظرفیت کوانتومی این دسته از مواد است. در این پژوهش سعی بر آن بوده تا با استفاده از محاسبات DFT، کارایی مشتق‌های گرافن برای استفاده در ابرخازن‌ها ارزیابی شود و راهکارهایی برای بهبود ابرخازن‌های موجود یا طراحی ابرخازن‌های جدید ارائه شود. کارایی الکتروود متشکل از نانوصفحه‌های گرافنی عامل‌دار شده با گروه عاملی COOH- و دارای نقص‌های ساختاری تک حفره‌ای (۵-۹)، دو حفره‌ای (۵-۸-۵) و استون-والز مورد مطالعه قرار گرفت. نتیجه‌ها نشان داد که استفاده از پیکربندی‌های ترکیبی از نقص و عامل‌دار شدن با گروه عاملی COOH-، ظرفیت‌هایی به مراتب بیشتر از هر کدام از پیکربندی‌ها به تنهایی نشان می‌دهد. به‌طور خلاصه باید گفت که با انتخاب هوشمندانه‌ای از ترکیب نقص ساختاری و عامل‌دار کردن می‌توان ابرخازن‌هایی نامتقارن و با ظرفیت‌های بالا را طراحی و تولید کرد.

واژه‌های کلیدی: ابرخازن؛ گرافن عامل‌دار شده؛ محاسبات DFT؛ ظرفیت کوانتومی.

KEYWORDS: Supercapacitors; Functionalized graphene; DFT; Quantum capacitance.

مقدمه

بیش‌تر می‌شود [۱، ۲]. ابرخازن‌ها^(۱) نوعی وسیله ذخیره بار الکتریکی هستند که دانسیته توان آن‌ها و همچنین عمر چرخه‌ای آن‌ها در مقایسه با باتری‌ها بسیار بالاتر است [۳، ۴]. در مقابل، دانسیته انرژی این وسیله‌ها بزرگ‌ترین عامل محدودکننده آن‌ها

با توجه به اهمیت روز افزون مسئله ذخیره انرژی الکتریکی با بازده بالا برای استفاده در وسیله‌های نقلیه هیبریدی الکتریکی و نیز استفاده در وسایل الکترونیکی همراه، پژوهش‌ها برای افزایش کارایی این دسته از وسیله‌های ذخیره انرژی، روز به روز

*عهده دار مکاتبات

+E-mail: mmousavi@iust.ac.ir

(۱) Supercapacitors

در سال‌های اخیر این فرضیه به تکرار مورد آزمون قرار گرفت و نتیجه‌های به‌دست آمده با گزارش‌های به دست آمده از کارهای آزمایشگاهی صورت گرفته تطابق چشمگیری نشان داد. یکی دیگر از نتیجه‌هایی که نظریه مطرح شده و همچنین محاسبه‌های انجام شده‌ی براساس آن داشت، این بود که از بین دو ظرفیت کوانتومی و لایه دوگانه، ظرفیت کوانتومی عامل محدود کننده ظرفیت کل ابرخازن‌های پایه کربنی است. به عبارتی دیگر اگر بتوان با اعمال تغییراتی در ساختار الکتروود، ظرفیت کوانتومی آن را بهبود بخشید، ظرفیت کل ابرخازن افزایش خواهد یافت [۱۰، ۸، ۶، ۵].

ظرفیت کوانتومی به دو ظرفیت کوانتومی انتگرالی و ظرفیت کوانتومی دیفرانسیلی تقسیم می‌شود. ظرفیت کوانتومی دیفرانسیلی با معادله (۳) به‌دست می‌آید.

$$C_q^{dif} = \frac{dQ}{dV} = e^2 \int_{-\infty}^{+\infty} D(E) F_T(E - \mu) dE \quad (3)$$

در این معادله $F_T(E)$ تابع پخش شدگی گرمایی است که در واقع مشتق تابع توزیع فرمی - دیراک است. $D(E)$ چگالی حالتها (DOS) و E انرژی نسبت به انرژی فرمی است و e بار الکترون است. ظرفیت کوانتومی انتگرالی با معادله‌ی (۴) به‌دست می‌آید:

$$C_q^{int}(V) = \frac{1}{V e} \int_{-V}^V C_q(V') dV' \quad (4)$$

در این معادله V ولتاژ اعمالی است که از روی انرژی به‌دست می‌آید [۶]. با توجه به این رابطه‌ها ظرفیت کوانتومی به طور مستقیم به چگالی حالتها (DOS) بستگی دارد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که دلیل کم بودن ظرفیت کوانتومی در گرافن مربوط به کمبود دانسیته حالتها در نزدیکی سطح فرمی است. به عنوان یک نتیجه‌گیری کلی‌تر، برای افزایش ظرفیت کوانتومی باید ساختار گرافن را طوری تغییر داد که دانسیته حالتها در نزدیکی سطح فرمی افزایش یابد تا الکترون‌ها و حفره‌ها با اعمال انرژی کم‌تری بتوانند در حالت‌های الکترونی قرار گیرند [۱۰].

در کارهای پیش که توسط موسوی و همکاران صورت پذیرفت، نشان داده شد که آرایش صفحه‌های گرافنی با اتم‌های S ، P ، N و Si می‌تواند ظرفیت کوانتومی را دچار تحول کند [۱۲]. همچنین اثبات شد که عامل‌دار کردن صفحه‌های گرافنی می‌تواند نتیجه‌های بسیار جالبی در پی داشته باشد [۱۳]. در یک کار تجربی نشان داده شد که عامل‌دار کردن صفحه‌های گرافنی می‌تواند اثر چشمگیری بر چگالی انرژی داشته باشد [۱۴]. در مطالعه‌ای که توسط

برای کاربردهای گسترده است [۵]. بنابراین بیش‌ترین تمرکز در حوزه پژوهش‌های ابرخازن‌ها مربوط به پیدا کردن راهبردهایی برای افزایش ظرفیت ویژه آن‌هاست [۶]. گرافن و مشتق‌های آن یکی از پرکاربردترین مواد برای ساخت الکتروود ابرخازن‌ها محسوب می‌شود [۵]. یکی از دلیل‌های استقبال گسترده از مواد پایه گرافنی برای ساخت الکتروود ابرخازن‌ها، پایین بودن هزینه نسبی آن‌ها در مقایسه با سایر مواد قابل استفاده در تهیه الکتروود، مانند اکسیدهای فلزی است [۷]. از سویی الکتروودهای بر پایه مواد گرافنی، دانسیته انرژی کم‌تری نسبت به اکسیدهای فلزی در اختیار قرار می‌دهند [۸]. در گذشته‌های نه چندان دور، برای شبیه‌سازی و بررسی ظرفیت یک ابرخازن، پژوهشگران به مطالعه و بررسی ساختار لایه دوگانه تشکیل شده در نزدیکی سطح الکتروود می‌پرداختند و تخمین‌هایی را از ظرفیت ابرخازن به‌دست می‌آوردند [۶]. به‌دست آوردن ظرفیت لایه دوگانه نیز بر اساس نظریه لایه دوگانه هلمهولتز صورت می‌گرفت [۹]. با بررسی‌هایی که صورت گرفت، این نتیجه به‌دست آمد که ظرفیت‌های تخمین زده شده به وسیله این نظریه با نتیجه‌های به‌دست آمده با آزمایش برای الکتروودهای فلزی همخوانی خوبی دارد در حالی که برای مواد پایه کربنی این همخوانی وجود نداشت [۱۰]. بنابراین دانشمندان در تلاش برای ابداع یک فرضیه جدید و توجیه این نبود تطابق بین نتیجه‌های نظری و تجربی بودند. در پی این تلاش‌ها، فرضیه‌ای مطرح شد که در آن یک ظرفیت دیگر افزون بر ظرفیت لایه دوگانه به ابرخازن‌ها نسبت داده می‌شد [۱۱]. در این فرضیه، ظرفیت کل ابرخازن به صورت یک جمع سری از دو ظرفیت کوانتومی و ظرفیت لایه دوگانه در نظر گرفته می‌شود (معادله‌ی (۱)).

$$V/C_t = V/C_D + V/C_Q \quad (1)$$

در معادله‌ی (۱)، C_t ظرفیت کل، C_D ظرفیت لایه دوگانه و C_Q ظرفیت کوانتومی است [۱۰]. نظریه مطرح شده، نتیجه‌های آزمایش‌های پیشین را به این صورت توجیه می‌کرد که برای فلزات، ظرفیت کوانتومی یک مقدار بسیار بزرگ دارد و در مورد فلزات، معادله‌ی (۱) به معادله‌ی (۲) تقلیل پیدا می‌کند.

$$C_t = C_D \quad (2)$$

این در حالی است که برای نافلزات، ظرفیت کوانتومی دارای یک مقدار متناهی (و حتی کوچک است) و در نتیجه ظرفیت‌های به‌دست آمده از طریق آزمایش با نتیجه‌های محاسبه‌ها بر پایه نظریه پیشین همخوانی نداشته است [۱۰].

در مرحله بعد داده‌های DOS از ساختار الکترونی به دست آمده، استخراج می‌شود. داده‌های DOS به وزن مولکولی ساختار تقسیم می‌شود که خروجی آن DOS به ازای واحد وزن خواهد بود. داده‌های DOS به ازای واحد وزن به عنوان ورودی، وارد محاسبه‌های عددی دیگری می‌شود که خروجی آن داده‌های ظرفیت کوانتومی دیفرانسیلی است. داده‌های به دست آمده برای ظرفیت کوانتومی دیفرانسیلی، به عنوان ورودی، وارد مرحله دیگری از محاسبه‌های عددی شده که خروجی آن ظرفیت کوانتومی انتگرالی است. در مرحله آخر داده‌های به دست آمده از محاسبه‌های عددی ظرفیت کوانتومی انتگرالی، وارد یک محاسبه عددی دیگر شده که خروجی آن مقدار بار ذخیره شده روی صفحه‌ها به ازای واحد وزن خواهد بود. کلیه محاسبه‌های عددی مربوط به استخراج ظرفیت کوانتومی دیفرانسیلی از داده‌های DOS، استخراج ظرفیت کوانتومی انتگرالی از ظرفیت کوانتومی دیفرانسیلی و استخراج بار ذخیره شده از ظرفیت کوانتومی انتگرالی، با نسخه R2011b نرم‌افزار متلب^(۱۶)، [۱۶] لویز^(۱۷)، انجام شد.

نتیجه‌ها و بحث

در این بخش نتیجه‌ها مربوط به صفحه گرافنی عامل‌دار شده با گروه عاملی -COOH که دارای یکی از نقص‌های ساختاری تک‌حفره‌ای (SV(5-9)، دو حفره‌ای (DV(5-8-5) و استون - والز می‌باشد، به ترتیب مورد بررسی قرار می‌گیرد.

ترکیب گروه عاملی -COOH و نقص تک‌حفره‌ای (SV(5-9)

تصاویر مربوط به ساختارهای بهینه شده گرافن عامل‌دار شده با گروه عاملی -COOH و نیز دو حالت ترکیبی آن با نقص SV(5-9) از دو زاویه (دید از بالا و دید از پهلو) در شکل ۱ نشان داده شده است. در طول بهینه‌سازی پیکربندی SV(5-9)-COOH-2،

هوانگ و همکاران صورت گرفت، آن‌ها نشان دادند که وجود نقص‌های ساختاری قابلیت بهبود ظرفیت کوانتومی را دارا می‌باشد [۸].

در این پژوهش، با استفاده از محاسبه‌های DFT اثر سه نوع نقص ساختاری تک حفره‌ای (۵-۹)^(۱)، دو حفره‌ای (۵-۸-۵)^(۲) و استون - والز^(۳) در صفحه‌های گرافنی عامل‌دار شده با گروه عاملی -COOH بررسی می‌شود. نتیجه‌های این پژوهش در طراحی مواد پایه گرافنی برای تولید ابرخازن‌های با انرژی ویژه بالا در آزمایشگاه‌های الکتروشیمی قابل استفاده خواهد بود.

بخش نظری

محاسبه‌های نظری تابعیت چگالی^(۴) (DFT) با رویکرد شبه‌پتانسیل^(۵) و مجموعه پایه موج تخت^(۶) انجام شد. تمام محاسبه‌ها مربوط به بهینه کردن ساختارها و استخراج ویژگی‌های الکترونی توسط کد کوانتوم - اسپرسو^(۷) [۱۵]، انجام شد. برای انرژی تبدیلی - همبستگی^(۸) تابعیت چگالی از تقریب گرادیان عمومی^(۹) استفاده شد. برای بهینه کردن ساختار و همچنین برای به دست آوردن ساختار الکترونی، از انرژی قطع^(۱۰) ۳۰ و ۳۰۰ ریذبرگ^(۱۱) (Ry) برای موج تخت و دانسیته بار استفاده شد. انتگرال‌گیری^(۱۲) ناحیه بریلوئن^(۱۳) با روش مونخورست - پک و مش نقاط کا^(۱۴) ۶×۶×۱ و ۳۶×۳۶×۱ برای بهینه‌سازی ساختار و به دست آوردن DOS استفاده شد. برای محاسبه‌های مربوط به ترکیب نقص ساختاری و گروه عاملی، یک سوپرسل^(۱۵) ۵×۶ (یا ۶۰ اتم کربن در صفحه اولیه و بدون نقص) با یک گروه عاملی در نظر گرفته شد. فاصله بین صفحه‌ها در ۲۵ آنگستروم تنظیم شد تا از برهمکنش بین تصویرهای متوالی جلوگیری شود. ترتیب انجام محاسبه‌ها به قرار زیر است: در ابتدا پیکربندی صفحه‌ها بهینه می‌شود. سپس ساختار الکترونی پیکربندی بهینه شده، محاسبه می‌شود.

(۱) Single vacancies or mono-vacancies

(۲) Double vacancies or di-vacancies

(۳) Stone wales defect

(۴) Density functional theory

(۵) Pseudopotential

(۶) Plane-wave basis set

(۷) Quantum-ESPRESSO

(۸) Exchange - correlation functional

(۹) Generalized Gradient Approximation

(۱۰) Energy cutoff

(۱۱) Rydberg

(۱۲) Integration

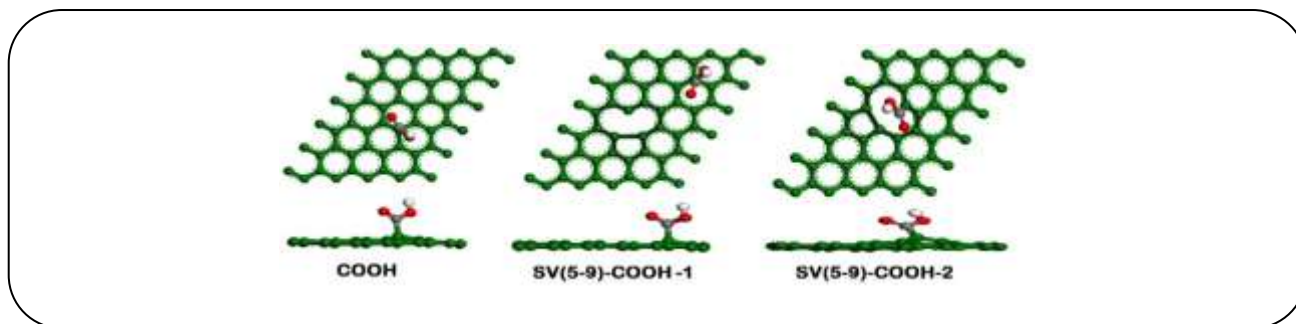
(۱۳) Brillouin zone

(۱۴) K-point mesh

(۱۵) Supercell

(۱۶) MATLAB

(۱۷) C. Lopez



شکل ۱- ساختارهای بهینه شده گرافن عامل‌دار شده با COOH- و نیز ترکیب آن با نقص ساختاری SV(5-9).

در نقص و نیز اتم کربن در محل عامل‌دار شدن موجب افزایش DOS در نزدیکی سطح فرمی شده است.

شکل ۳ ظرفیت کوانتومی انتگرالی ساختارهای شکل ۱ را نشان می‌دهد. نتیجه‌های به دست آمده دلالت بر این دارد که ظرفیت کوانتومی پیکربندی‌های ترکیبی نسبت به سایر پیکربندی‌ها رشد بیشتری را نشان می‌دهد. ظرفیت کوانتومی پیکربندی ترکیبی SV(5-9)-COOH-2 بیش‌ترین افزایش را در مقابل سایر پیکربندی‌های این گروه نشان می‌دهد. جالب این‌که بازه‌ی تقریبی بیشینه این پیکربندی‌ها نزدیک به بازه‌ی پایداری آب می‌باشد.

بار ذخیره شده روی صفحه‌ها برای گرافن عامل‌دار شده با COOH-، گرافن با نقص ساختاری SV(5-9) و دو پیکربندی ترکیبی از نقص SV(5-9) و گرافن عامل‌دار شده با COOH- در شکل ۴ نشان داده شده است. این نمودارها نیز افزایش چشمگیر در ظرفیت را نشان می‌دهند.

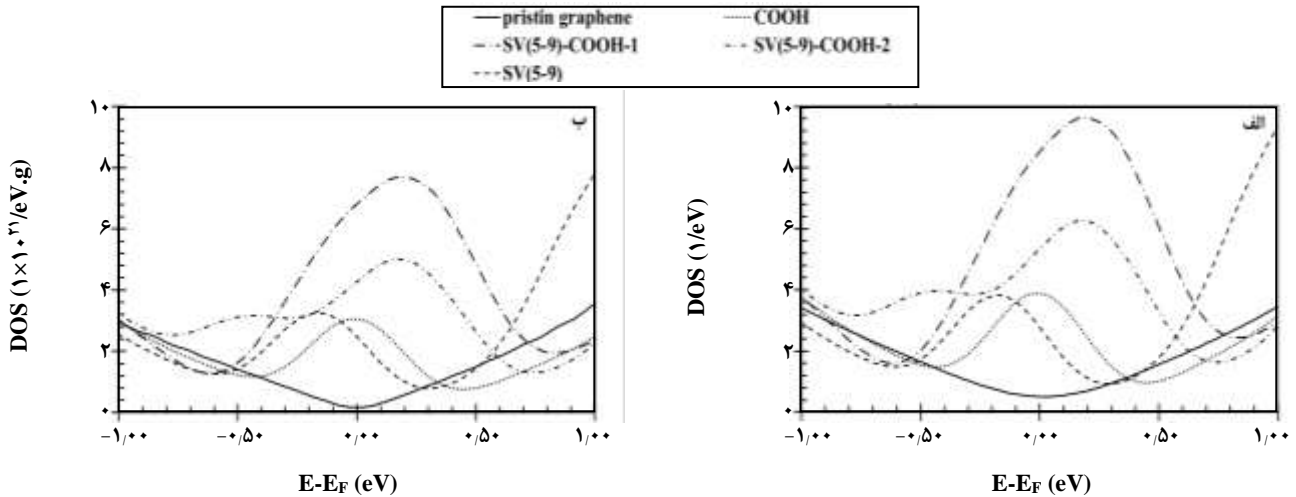
ترکیب گروه عاملی COOH- و نقص تک‌حفره‌ای DV(5-8-5)

ساختارهای بهینه شده مربوط به گرافن عامل‌دار شده با گروه عاملی COOH- بدون (و همراه با) نقص ساختاری DV(5-8-5) در شکل ۵ نشان داده شده است.

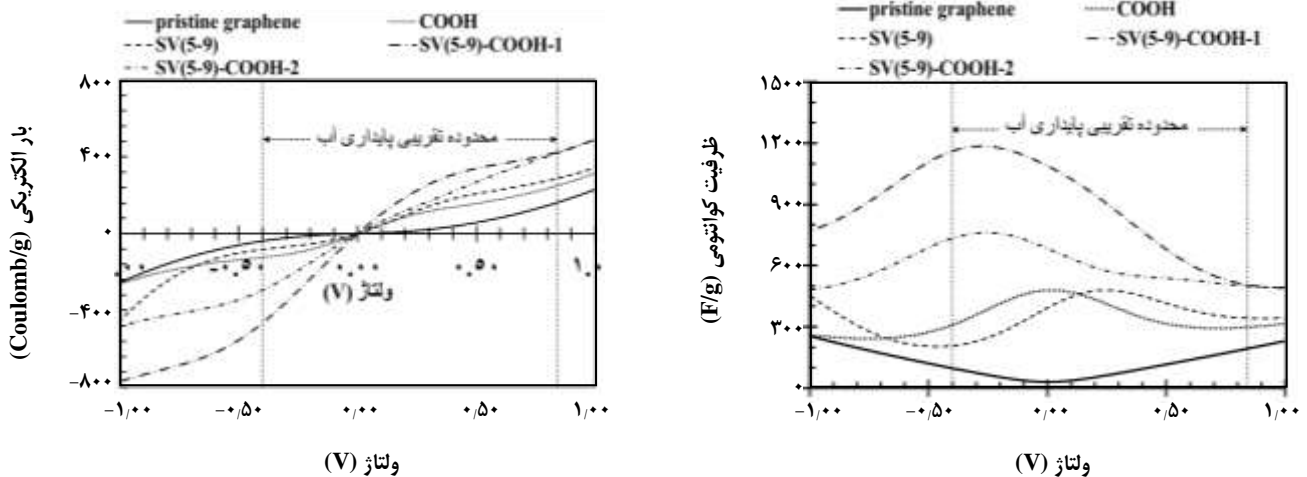
فاصله بین کربن گروه عاملی COOH- و کربن صفحه گرافنی در پیکربندی COOH- در حدود $1/569 \text{ \AA}$ و در مورد پیکربندی‌های DV(5-8-5)-COOH-1 و DV(5-8-5)-COOH-2 در حدود $1/616 \text{ \AA}$ و $1/535 \text{ \AA}$ به دست آمد. زاویه $\angle(C_{g1}-C_{g2}-C_{fg})$ (یعنی زاویه بین دو کربن صفحه گرافنی و کربن گروه عاملی COOH-) در پیکربندی‌های DV(5-8-5)-COOH-1 و DV(5-8-5)-COOH-2 به ترتیب برابر با $113/442^\circ$ ، $113/245^\circ$ و $137/527^\circ$ به دست آمد (زاویه گزارش شده برای پیکربندی

موقعیت نسبی گروه عاملی COOH- روی نقص ثابت می‌ماند؛ یعنی گروه عاملی COOH- روی هر کدام از کربن‌های درگیر در نقص قرار گیرد، نقص با حرکت خود، موقعیت نسبی گروه عاملی را به محل نشان داده شده در شکل انتقال خواهد داد. گروه عاملی در این موضع می‌تواند با انحراف به سمت داخل حلقه نه‌ضلعی، میزان فشار زاویه‌ای وارد شده را کمینه کنند و کربنی که گروه عاملی به آن متصل است به میزان بیش‌تری به زاویه چهاروجهی نزدیک شود. زاویه به دست آمده برای $\angle(C_{g1}-C_2-C_{fg})$ (یعنی زاویه بین دو کربن صفحه گرافنی و کربن گروه عاملی COOH-) در حدود $118/2^\circ$ به دست آمد. طول پیوند بین کربن صفحه گرافن و کربن گروه عاملی در حدود $1/48 \text{ \AA}$ به دست آمد که در بازه‌ی طول پیوند کربن-کربن با هیبریداسیون sp^2 و sp^3 قرار دارد. انحراف از صفحه تخت گرافنی برای اتم کربنی که گروه عاملی به آن متصل است، در پیکربندی SV(5-9)-COOH-2 بیش از پیکربندی SV(5-9)-COOH-1 است. دلیل این اختلاف، تفاوت در هیبریداسیون اتم‌های کربن در موقعیت‌های عامل‌دار شدن است. در موقعیتی که اتم کربن همزمان درگیر در نقص و عامل‌دار شدن است، به میزان بیش‌تری ویژگی‌های هیبریداسیون sp^3 نشان می‌دهد.

شکل ۲ نمودار DOS اولیه و DOS به ازای واحد وزن ساختارهای اشاره شده در شکل ۱ را نشان می‌دهد. تأثیر اوربیتال‌های از نوع sp^3 در نمودار DOS گرافن عامل‌دار شده با COOH- در نزدیکی سطح فرمی به چشم می‌خورد. در مورد نقص SV(5-9) حالت‌های مشتق از اوربیتال‌های p_z موجب بهبود نمودار DOS نسبت به گرافن اولیه شده است. در پیکربندی‌های مرکب از عامل‌دار شدن و نقص ساختاری، ارتقای DOS نسبت به هر دو حالت منفرد نقص و منفرد عامل‌دار شده دیده می‌شود. از بررسی PDOSها می‌توان پی برد که اوربیتال‌های p_z اتم‌های درگیر



شکل ۲- نمودارهای مربوط به الف) DOS اولیه و ب) DOS به ازای واحد وزن برای گرافن اولیه و گرافن عامل‌دار شده با -COOH، گرافن با نقص ساختاری SV(5-9) و دو پیکربندی ترکیبی از نقص SV(5-9) و گرافن عامل‌دار شده با -COOH.

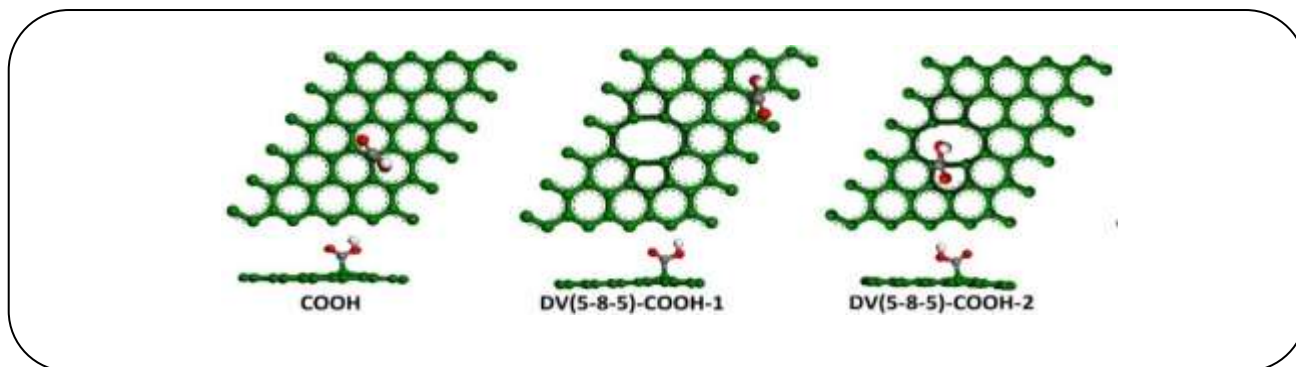


شکل ۴- نمودارهای بار ذخیره شده روی صفحات به ازای واحد وزن برای گرافن عامل‌دار شده با -COOH، گرافن با نقص ساختاری SV(5-9) و دو پیکربندی ترکیبی از نقص SV(5-9) و گرافن عامل‌دار شده با -COOH.

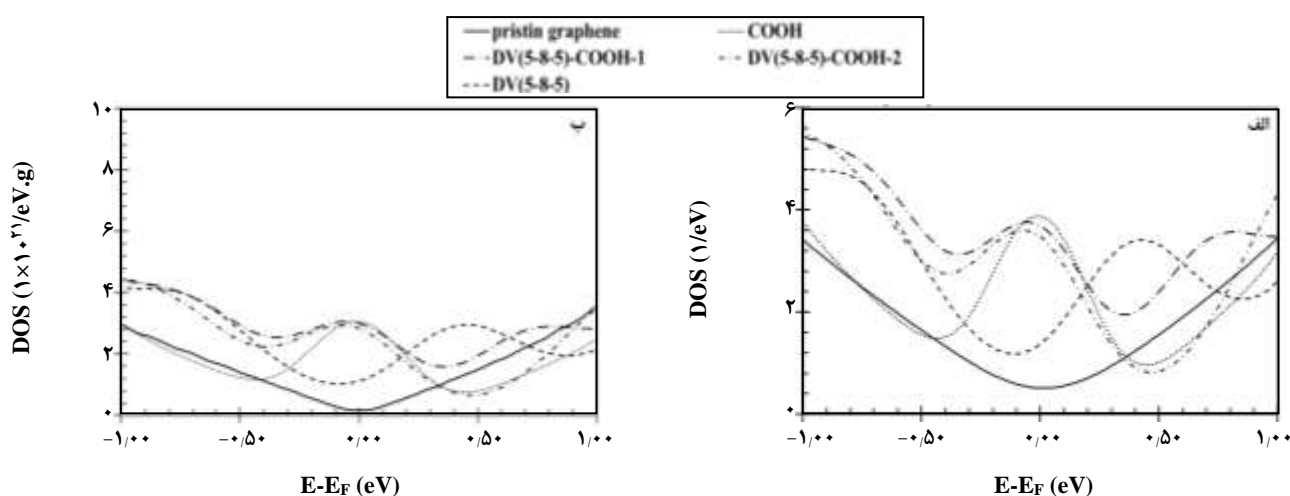
شکل ۳- ظرفیت کوانتومی انتگرالی گرافن عامل‌دار شده با -COOH، گرافن با نقص ساختاری SV(5-9) و دو پیکربندی ترکیبی از نقص SV(5-9) و گرافن عامل‌دار شده با -COOH.

به اوربیتال‌های p_z اتم‌های کربن اطراف حلقه‌های هشت ضلعی و پنج ضلعی و همین‌طور حالت‌های مشتق شده از اوربیتال‌های p_z اتم‌های کربن متصل شده به گروه عاملی و به مقدار بسیار جزئی‌تر اتم‌های کربن همسایه در محل عامل‌دار شدن است. شکل ۷ نمودارهای ظرفیت کوانتومی انتگرالی به ازای واحد وزن را برای گرافن اولیه و گرافن عامل‌دار شده با گروه عاملی -COOH، گرافن با نقص ساختاری DV(5-8-5) و دو پیکربندی ترکیبی از نقص DV(5-8-5) و گرافن عامل‌دار شده با گروه عاملی -COOH را نشان می‌دهد.

نمودارهای DOS پیکربندی‌های COOH، DV(5-8-5)-COOH-1، DV(5-8-5)-COOH-2 و DV(5-8-5)-COOH (به همراه گرافن اولیه و گرافن با نقص ساختاری DV(5-8-5) (برای مقایسه)) در شکل ۶ آمده است. در نمودارهای شکل ۶ حالت‌های ناخالص ایجاد شده در نمودارهای مربوط به پیکربندی‌های ترکیبی دارای نقص و عامل‌دار شده، دیده می‌شود. بررسی PDOSها نشان می‌دهد که خاستگاه حالت‌های ناخالص ایجاد شده در نزدیکی سطح فرمی، مربوط



شکل ۵ - ساختارهای بهینه شده گرافن عامل‌دار شده با گروه عاملی COOH - دو پیکربندی ترکیبی از نقص $\text{DV}(5-8-5)$ و گرافن عامل‌دار شده با گروه عاملی COOH .

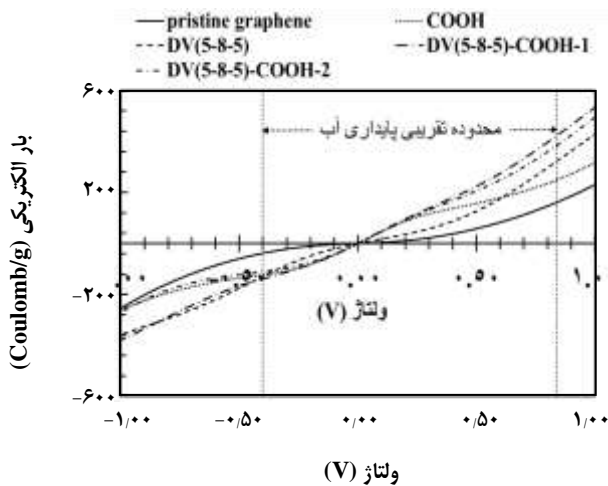


شکل ۶ - نمودارهای مربوط به الف) DOS اولیه و ب) DOS به ازای واحد وزن برای گرافن اولیه و گرافن عامل‌دار شده با گروه عاملی COOH - گرافن با نقص ساختاری $\text{DV}(5-8-5)$ و دو پیکربندی ترکیبی از نقص $\text{DV}(5-8-5)$ و گروه عاملی COOH .

عامل‌دار شده با گروه عاملی COOH ، گرافن با نقص ساختاری $\text{DV}(5-8-5)$ و دو حالت ترکیبی از نقص ساختاری $\text{DV}(5-8-5)$ و عامل‌دار شدن با گروه عاملی COOH را نشان می‌دهد. در این نمودارها افزایش قابلیت ذخیره بار الکتریکی نسبت به گرافن اولیه را در پیکربندی‌های نقص‌دار و عامل‌دار شده می‌توان دید. این افزایش در میزان قابلیت نگه داشتن بار، در پتانسیل‌های مثبت واضح تر است. پیکربندی‌های ترکیبی از نقص و عامل‌دار شدن عملکرد به نسبت بهتری را نسبت به پیکربندی‌های دیگر داشته‌اند.

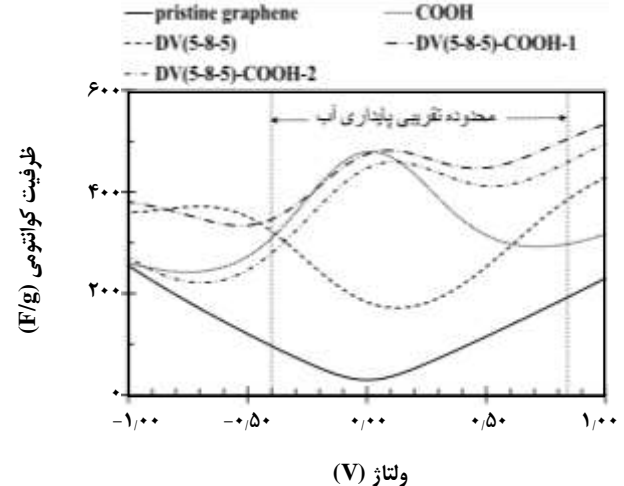
ترکیب گروه عاملی COOH و نقص استون-والز (SW(55-77)
ساختارهای بهینه شده مربوط به پیکربندی‌های گرافن عامل‌دار شده با گروه عاملی COOH ، گرافن با نقص ساختاری

نمودارهای ظرفیت کوانتومی انتگرالی بهبود بسیار خوبی را در پیکربندی‌های دارای نقص ساختاری و همین‌طور عامل‌دار شده با گروه عاملی COOH نشان می‌دهد. البته هر کدام از این پیکربندی‌ها در یک پتانسیل خاص عملکرد بهتری دارند. برای مثال گرافن عامل‌دار شده با گروه عاملی COOH در پتانسیل‌های کوچک عملکرد بهتری را نسبت به پتانسیل‌های بزرگ‌تر ارائه می‌کند و یا پیکربندی ترکیبی $\text{DV}(5-8-5)\text{-COOH-1}$ در پتانسیل‌های مثبت عملکرد بهتری را ارائه می‌کند. در حالی که در پتانسیل‌های کوچک‌تر از 0.7 V - عملکردی همانند با گرافن اولیه دارد. بنابراین بکارگیری این دسته از مواد در الکتروود مثبت برتری دارد. شکل ۸ نمودارهای بار ذخیره شده به ازای واحد وزن را برای ساختارهای مربوط به گرافن اولیه، گرافن



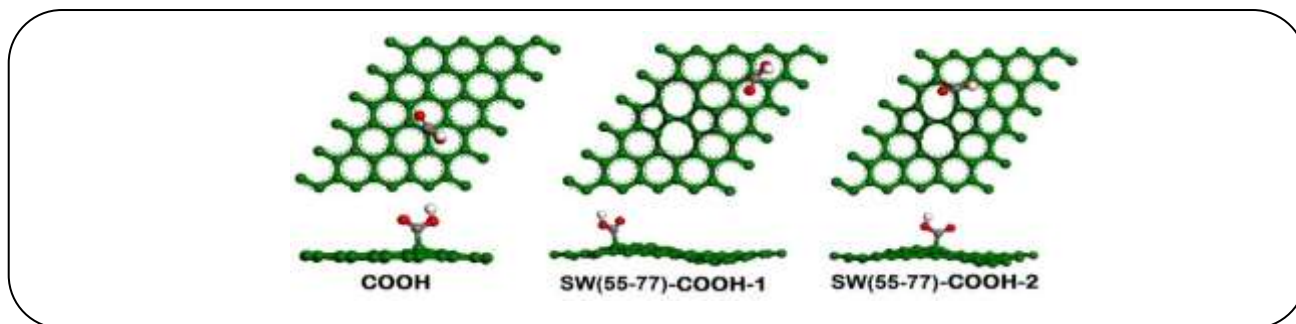
شکل ۸ - نمودارهای بار ذخیره شده روی صفحات به ازای واحد وزن برای گرافن اولیه و گرافن عامل‌دار شده با گروه عاملی -COOH، گرافن با نقص ساختاری DV(5-8-5) و دو پیکربندی ترکیبی از نقص DV(5-8-5) و گروه عاملی -COOH.

در پیکربندی‌های ترکیبی از نقص ساختاری استون - والز و عامل‌دار شده با گروه عاملی -COOH، الگوی نمودارهای DOS به طور عمده شبیه به گرافن عامل‌دار شده با گروه عاملی تک‌ظرفیتی است. بررسی نتیجه‌های به دست آمده از محاسبه‌های PDOSها نشان داد که خاستگاه حالت‌های ناخالص ایجاد شده در نمودارهای DOS مربوط به پیکربندی‌های ترکیبی به مقدار زیادی ناشی از به وجود آمدن حالت‌های شبه- sp^3 است. البته اوربیتال‌های pz اتم‌های کربن درگیر در نقص نیز به مقدار جزئی موجب ارتقای مقدار حالت‌های ناخالص در نزدیکی سطح فرمی شده بودند. در شکل ۱۱ نمودارهای ظرفیت کوانتومی ساختارهای نشان داده شده در شکل ۹ به همراه نمودار ظرفیت کوانتومی گرافن اولیه برای مقایسه آورده شده است. پیکربندی‌های SW(55-77)-COOH-1، SW(55-77)-COOH-2 در پتانسیل‌های مثبت و منفی افزایش چشمگیری نسبت به گرافن اولیه داشته‌اند. بنابراین با توجه به نتیجه‌های به دست آمده، استفاده از این پیکربندی‌ها در هر دو الکتروود مثبت و منفی توصیه می‌شود. البته اگر کمی دقیق‌تر بررسی شود، دیده خواهد شد که کارایی پیکربندی SW(55-77)-COOH-1 در الکتروود منفی از کارایی پیکربندی گونه SW(55-77)-COOH-2 بهتر است و برعکس؛ یعنی کارایی پیکربندی SW(55-77)-COOH-2 در الکتروود مثبت نسبت به پیکربندی SW(55-77)-COOH-1 چشمگیر است.

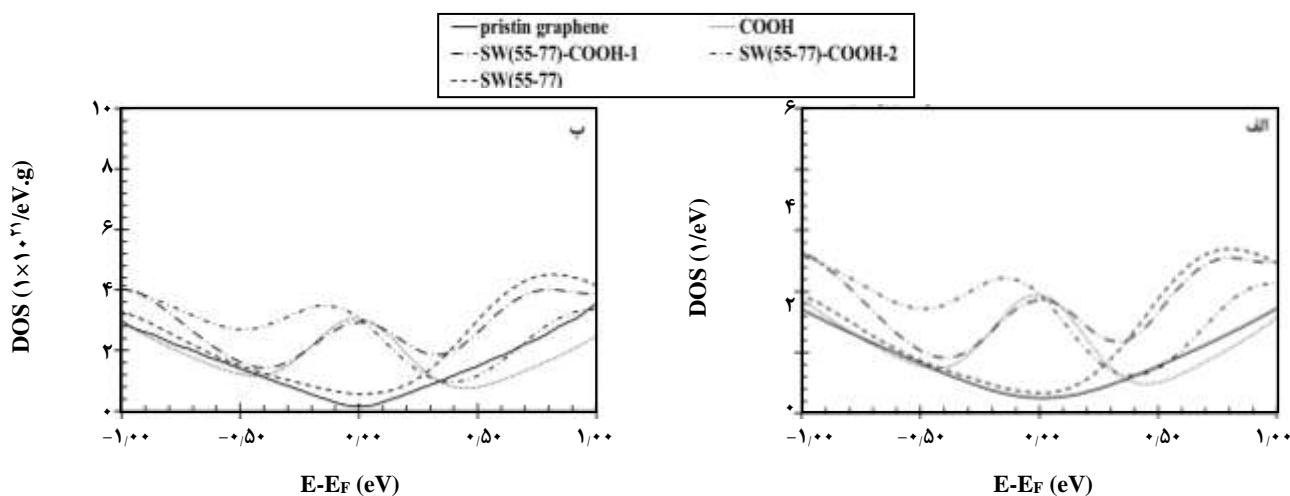


شکل ۹ - نمودارهای ظرفیت کوانتومی به ازای واحد وزن برای گرافن اولیه و گرافن عامل‌دار شده با گروه عاملی -COOH، گرافن با نقص ساختاری DV(5-8-5) و دو پیکربندی ترکیبی از نقص DV(5-8-5) و گروه عاملی -COOH.

SW(55-77) همراه با عامل‌دار شدن با گروه عاملی -COOH در شکل ۹ آورده شده است. با بررسی نتیجه‌های به دست آمده از بهینه کردن ساختارها، دیده شد که پس از عامل‌دار کردن صفحه گرافنی دارای نقص ساختاری SW(55-77)، صفحه گرافنی از حالت تخت خارج می‌شود. همچنین در مورد عامل‌دار شدن با گروه عاملی -COOH، همانند سایر گروه‌های عاملی، کربن صفحه گرافنی که به طور مستقیم به گروه عاملی متصل شده است، از صفحه خارج می‌شود. فاصله بین اتم کربن گروه عاملی و کربن صفحه گرافنی در مورد پیکربندی‌های -COOH، به ترتیب SW(55-77)-COOH-1، SW(55-77)-COOH-2 برابر با 1.596 \AA ، 1.602 \AA ، 1.598 \AA به دست آمد. زاویه $\angle(C_{g1}-C_{g2}-C_{fg})$ ، (یعنی زاویه بین دو کربن صفحه گرافنی و کربن گروه عاملی -COOH) برای پیکربندی‌های -COOH، SW(55-77)-COOH-1، SW(55-77)-COOH-2 به ترتیب برابر با $113/442^\circ$ ، $112/364^\circ$ ، $121/783^\circ$ به دست آمد. نمودارهای DOS مربوط به گرافن عامل‌دار شده با گروه عاملی -COOH، گرافن با نقص ساختاری SW(55-77)، گرافن با نقص ساختاری SW(55-77) و عامل‌دار شده با گروه عاملی -COOH در دو موقعیت (۱) و (۲) به همراه نمودارهای DOS گرافن اولیه در شکل ۱۰ نشان داده شده است.



شکل ۹ - ساختارهای بهینه شده گرافن عامل‌دار شده با گروه عاملی COOH- و دو پیکربندی ترکیبی از نقص SW(55-77) و گروه عاملی COOH-.



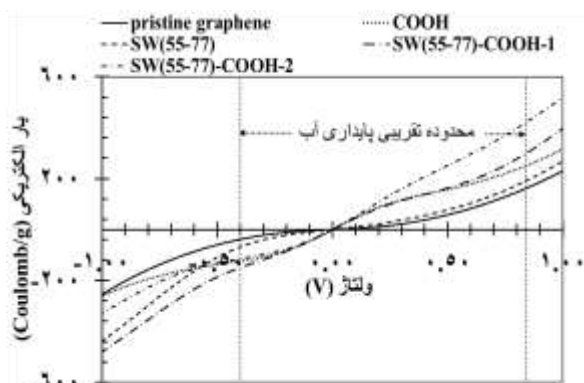
شکل ۱۰ - نمودار الف) DOS اولیه و ب) DOS به ازای واحد وزن برای گرافن عامل‌دار شده با گروه عاملی COOH-، گرافن با نقص ساختاری SW(55-77)، گرافن با نقص ساختاری SW(55-77)-COOH-1 و عامل‌دار شده با گروه عاملی COOH- در دو موقعیت (۱) و (۲).

چگالی مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌ها نشان داد که ظرفیت کل یک ابرخازن که تحت تأثیر ظرفیت کوانتومی است، می‌تواند با اعمال تغییرها در ویژگی‌های الکترونی بهبود پیدا کند. نتیجه‌های محاسبه‌ها تأیید کرد که عامل‌دار کردن صفحه‌های گرافنی موجب تغییر هیبریداسیون اتم کربن متصل به گروه عاملی شده و آن را از sp^2 به $sp^{2+\alpha}$ تغییر می‌دهد. این تغییر هیبریداسیون به صورت حالت‌های جدید در انرژی‌های نزدیک فرمی ظاهر می‌شود. افزوده شدن تعداد حالت‌ها در نواحی نزدیک سطح فرمی موجب ارتقای ظرفیت کوانتومی و در نتیجه ظرفیت کل می‌شود. در سوی دیگر، با ایجاد نقص ساختاری در شبکه گرافنی، سامانه پیوسته π گسسته می‌شود، همین امر موجب افزایش خصلت p اوربیتال‌های مولکولی اتم‌های درگیر در نقص می‌شود. از آنجایی که این اوربیتال‌ها انرژی‌هایی نزدیک به سطح فرمی دارند می‌توانند

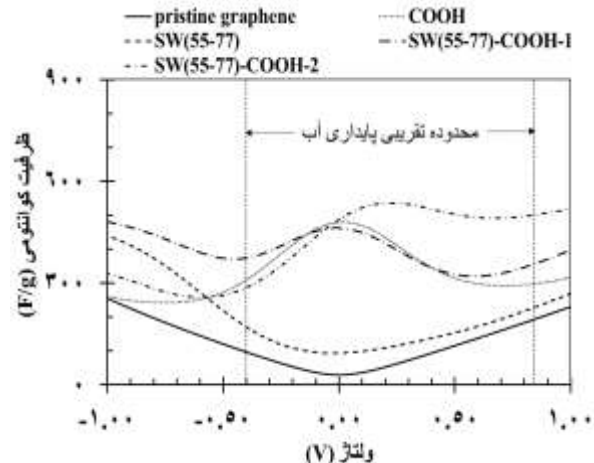
شکل ۱۲ نمودارهای مقدار بار ذخیره شده به ازای واحد وزن مربوط به گرافن عامل‌دار شده با گروه عاملی COOH-، گرافن با نقص ساختاری SW(55-77)، گرافن با نقص ساختاری SW(55-77)-COOH-1 و عامل‌دار شده با گروه عاملی COOH- در دو موقعیت (۱) و (۲) را نشان می‌دهد. نمودارهای مقدار بار ذخیره شده بر روی صفحه‌ها به ازای واحد وزن نیز یک بهبود بسیار خوب را در پیکربندی‌های SW(55-77)-COOH-2، SW(55-77)-COOH-1، و COOH- نسبت گرافن اولیه نشان می‌دهد.

نتیجه‌گیری

در این مقاله، ویژگی‌های الکترونی نانوصفحه‌های گرافنی نقص‌دار عامل‌دار شده با گروه عاملی COOH- از منظر کاربری به عنوان ماده الکترونی ابرخازن با استفاده از نظریه تابعیت



شکل ۱۲ - نمودارهای بار ذخیره شده روی صفحات به ازای واحد وزن برای گرافن عامل‌دار شده با گروه عاملی -COOH، گرافن با نقص ساختاری SW(55-77)، گرافن با نقص ساختاری SW(55-77)-COOH-1 و عامل‌دار شده با گروه عاملی -COOH در دو موقعیت (۱) و (۲).



شکل ۱۱ - نمودارهای ظرفیت کوانتومی به ازای واحد وزن برای گرافن عامل‌دار شده با گروه عاملی -COOH، گرافن با نقص ساختاری SW(55-77)، گرافن با نقص ساختاری SW(55-77)-COOH-1 و عامل‌دار شده با گروه عاملی -COOH در دو موقعیت (۱) و (۲).

برای پیکربندی‌های ترکیبی، به مراتب بیش‌تر از ظرفیت به‌دست آمده برای صفحه‌های گرافنی دارای نقص تنها یا گروه عاملی تنها می‌باشد.

ظرفیت کوانتومی در دسترس را افزایش دهند که نتیجه آن، ارتقای ظرفیت کل است. در پیکربندی‌های ترکیبی از نقص و گروه عاملی، تأثیر هر دو تغییر را می‌توان در ساختار الکترونی دید؛ به گونه ای که در اغلب موارد، ظرفیت کوانتومی به‌دست آمده

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۷/۱۸؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۳/۳۱

مراجع

- [1] Liu Y., Qiao Y., Zhang W., Li Z., Ji X., Miao L., Yuan L., Ju X., Huang Y., [Sodium Storage in Na-Rich Na_xFeFe\(CN\)₆ Nanocubes](#), *Nano Energy*, **12**: 386-393 (2015).
- [۲] دیده‌بان، خدیجه؛ اکبری، مینا؛ عادل خانی، هادی؛ مطالعه رفتار کامپوزیت پلی آکریل آمید-روی اکسید به عنوان الکتروود در ابرخازن‌های الکتروشیمیایی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۲) ۳۴: ۴۱ تا ۴۶ (۱۳۹۴).
- [3] Brownson D.A.C., Kampouris D.K., Banks C.E., [An Overview of Graphene in Energy Production and Storage Applications](#), *J. Power Sources*, **196**(11): 4873-4885 (2011).
- [4] Kim T., Jung G., Yoo S., Suh K.S., Ruoff R.S., [Activated Graphene-Based Carbons as Supercapacitor Electrodes with Macro-and Mesopores](#), *Acs Nano*, **7**: 6899-6905 (2013).
- [5] Paek E., Pak A.J., Kweon K.E., Hwang G.S., [On the Origin of the Enhanced Supercapacitor Performance of Nitrogen-Doped Graphene](#), *J. Phys. Chem. C*, **117**(11): 5610-5616 (2013).
- [6] Wood B.C.B., Ogitsu T., Otani M., Biener J., [First-Principles-Inspired Design Strategies for Graphene-Based Supercapacitor Electrodes](#), *J. Phys. Chem. C*, **118**(1): 4-15 (2013).

- [7] Zhang L.L., Zhou R., Zhao X.S., [Graphene-Based Materials as Supercapacitor Electrodes](#), *J. Mater. Chem.*, **20**(29): 5983-5992 (2010).
- [8] Pak A.J., Paek E., Hwang G.S., [Tailoring the Performance of Graphene-based Supercapacitors using Topological Defects: A Theoretical Assessment](#), *Carbon N. Y.*, **68**: 734-741 (2014).
- [9] Hsieh W., Horng T.-L.A., Huang H.-C., Teng H., [Facile Simulation of Carbon with Wide Pore Size Distribution for Electric Double-Layer Capacitance Based on Helmholtz Models](#), *Journal of Materials Chemistry A*, **3**: 16535-16543 (2015).
- [10] Paek E., Pak A.J., Hwang G.S., [A Computational Study of the Interfacial Structure and Capacitance of Graphene in \[BMIM\]\[PF6\] Ionic Liquid](#), *J. Electrochem. Soc.*, **160**(1): A1-A10 (2012).
- [11] Stoller M.D., Magnuson C.W., Zhu Y., Murali S., Suk, J.W. Piner R., Ruoff R.S., [Interfacial Capacitance of Single Layer Graphene](#), *Energy Environ. Sci.*, **4**, (11): 4685-4689 (2011).
- [12] Mousavi-Khoshdel M., Targholi E., Momeni M.J., [First-Principles Calculation of Quantum Capacitance of Codoped Graphenes as Supercapacitor Electrodes](#), *The Journal of Physical Chemistry C*, **119**: 26290-26295 (2015).
- [13] Mousavi-Khoshdel S.M., Targholi E., [Exploring the Effect of Functionalization of Graphene on the Quantum Capacitance by First Principle Study](#), *Carbon*, **89**: 148-160 (2015).
- [14] Lin Z., Liu Y., Yao Y., Hildreth O.J., Li Z., Moon K., Wong C.P., [Superior Capacitance of Functionalized Graphene](#), *The Journal of Physical Chemistry C*, **115**: 7120-7125 (2011).
- [15] Giannozzi P., Baroni S., Bonini N., Calandra M., Car R., Cavazzoni C., Ceresoli D., Chiarotti G.L., Cococcioni M., Dabo I., [QUANTUM ESPRESSO: A Modular and Open-Source Software Project for Quantum Simulations of Materials](#), *Journal of physics: Condensed matter*, **21**(39): 395502 (2009).
- [16] Lopez C., ["MATLAB Numerical Calculations"](#): Apress, (2015).