

بررسی کارایی گرافن با نقص ساختاری و عامل دار شده با C_6H_4 به عنوان ماده فعال الکترودی در ابرخازن‌ها

سیدمرتضی موسوی خوشدل^۱، محمد صفی رحمانی فر^۲ و احسان تارقلی^۱

۱. دانشکده شیمی دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران

۲. دانشکده علوم، دانشگاه شاهد، تهران

پست الکترونیکی: mmousavi@iust.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۳۹۴/۲/۳۰؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۴/۳/۶)

چکیده

در این تحقیق با استفاده از محاسبات DFT ظرفیت کوانتومی الکترودهای متشکل از مشتقات گرافنی مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که وجود نقص‌های ساختاری در غلظت‌های کافی به دلیل ایجاد حالت‌های ناخالص ناشی از اوربیتال‌های pz اتم‌های کربن درگیر در نقص می‌تواند ظرفیت کوانتومی ابرخازن پایه گرافنی را افزایش دهد. در محاسبات دیگری تأثیر عامل دار کردن صفحات گرافنی با گروه عاملی C_6H_4 بر روی ظرفیت کوانتومی الکترودهای پایه گرافنی مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج دلالت بر این امر داشت که در مورد گرافن عامل دار شده با این گروه عاملی، ظرفیت کوانتومی در پتانسیل‌های بزرگتر از $1/0V$ و کوچکتر از $1/0V$ - افزایش چشمگیری نسبت به گرافن اولیه خواهد داشت. در مورد پیکربندی‌های مرکب از نقص ساختاری و عامل دار شده با گروه عاملی C_6H_4 نتایج موید افزایش قابل توجهی در ظرفیت کوانتومی مشتقات مورد بررسی در مقایسه با گرافن اولیه بود.

واژه‌های کلیدی: ابرخازن، گرافن عامل دار شده، محاسبات DFT، ظرفیت کوانتومی

۱. مقدمه

دامنه ظرفیت این خازن‌ها حدود میکروفاراد است. این خازن‌ها توانایی ذخیره چند هزار برابری خازن‌های الکتروستاتیکی را دارند و از دی‌الکتریک مایع استفاده می‌کنند [۲]. قسم سوم خازن‌ها، ابرخازن‌ها (خازن‌های الکتروشیمیایی) هستند. ابرخازن‌ها هزاران بار از خازن‌های الکترولیتی ظرفیت بیشتری دارند (از چند میلی‌فاراد تا چند هزار فاراد). ابرخازن‌ها برای ذخیره انرژی ایده آل

خازن‌ها از نظر مقدار ظرفیت به سه دسته تقسیم می‌شوند [۱-۳]، متداول‌ترین خازن، خازن الکتروستاتیک با جداکننده خشک است. این نوع خازن‌ها دارای ظرفیت بسیار کمی هستند و دامنه تغییر ظرفیت این نوع خازن‌ها از چند پیکوفاراد تا چند میکروفاراد است [۱]. نوع دیگر خازن از نوع الکترولیتی است که

دانشیته بار اضافی را با رابطه (۴) می‌توان به دست آورد

$$\sigma = e \int_{-\infty}^{+\infty} D(E) [f(E) - f(E - \mu)] dE. \quad (4)$$

در این رابطه $D(E)$ دانشیته حالات الکترونی و $f(E)$ تابع توزیع فرمی-دیراک است که با رابطه (۵) بیان می‌شود، e بار الکترون و μ پتانسیل الکتروشیمیایی الکترون است [۲۳، ۲۲].

$$f(E) = (1 + \exp[(E - E_F)/KT])^{-1}, \quad (5)$$

در این رابطه، $E - E_F$ انرژی نسبت به سطح فرمی و k ثابت بولتزمن می‌باشد [۲۳، ۲۲].

اگر فرض شود که پتانسیل شیمیایی گرافن را بتوان با $e\phi g$ جایگزین کرد، می‌توان ظرفیت کوانتومی دیفرانسیلی را به صورت رابطه (۶) تعریف کرد [۲۴]

$$C_Q^{Diff} = \frac{d\sigma}{d\phi g} = e^2 \int_{-\infty}^{+\infty} D(E) F_T(E - e\phi g) dE. \quad (6)$$

در این رابطه $F_T(E)$ تابع پخش شدگی گرمایی است و از رابطه (۷) به دست می‌آید. به عبارتی، تابع پخش شدگی گرمایی مشتق تابع توزیع فرمی-دیراک نسبت به انرژی است [۲۲]

$$F_T(E) = -\frac{df}{dE} = (\pi KT)^{-1} \operatorname{sech}^2\left(\frac{E}{\pi KT}\right), \quad (7)$$

در کاربردهای عملی انرژی کل ذخیره شده کمیت مهمی برای ارزیابی کارایی ابرخازن است. این کمیت برپایه ظرفیت دیفرانسیلی نبوده بلکه بر پایه ظرفیت انتگرالی است که به یک چرخه کامل شارژ/دشارژ مربوط می‌شود (شرایط برگشت‌پذیر مثلاً در شارژ یا دشارژ آهسته). بر همین اساس، برای گزارش ظرفیت کوانتومی، استفاده از ظرفیت انتگرالی نسبت به ظرفیت دیفرانسیلی ارجحیت دارد. ظرفیت کوانتومی انتگرالی با رابطه (۸) به ظرفیت کوانتومی دیفرانسیلی ارتباط پیدا می‌کند [۲۳]

$$C_q^{int}(V) = \frac{1}{V_e} \int_0^V C_q(V') dV'. \quad (8)$$

هوانگ و همکاران^۱، طی بررسی‌هایی که در سال ۲۰۱۲ انجام دادند، به این نتیجه رسیدند که عامل محدود کننده ظرفیت کل ابرخازن‌های پایه گرافنی، ظرفیت کوانتومی است [۲۲]. این محاسبات یک بار دیگر توسط تیم وود^۲ تکرار شد و همان

هستند، چرا که جریان بالا و زمان تخلیه کوتاه دارند. ابرخازن‌ها وسیله‌های نسبتاً جدیدی هستند ولی علی‌رغم عمر کوتاهشان کاربردهای فراوانی پیدا کرده‌اند. [۴-۹].

گستره وسیعی از مواد الکترونی نظیر کربن در شکل‌های مختلف، اکسیدهای فلزی نظیر RuO_2 ، MnO_2 ، NiO_x ، CoO_x ، SnO_2 ، RuO_2 ، پلیمرها و کامپوزیت‌ها، در ساختار ابرخازن‌ها مورد استفاده قرار گرفته‌اند. هرکدام از موارد ذکر شده دارای مزایا و محدودیت‌هایی است. از شروع توسعه خازن‌های الکتروشیمیایی تاکنون کربن به عنوان ماده با مساحت سطح بالا در الکتروود به کار گرفته شده است. امروزه نیز کربن به دلیل قیمت پایین، در دسترس بودن و ماندگاری طولانی یک گزینه مناسب تلقی می‌شود. الکتروودهای کربن می‌توانند به شکل‌های مختلفی مثل فوم، فیبر و نانوتیوب ساخته شوند. گرافن یکی از پرکاربردترین مواد در ساخت الکتروود ابرخازن‌ها است [۴-۲۰].

۲. تعریف ظرفیت

رفتار خازنی یک جامد با دانشیته حامل‌های بار متحرک محدود را می‌توان به وسیله جمع سری دو ظرفیت نشان داد. این دو ظرفیت، شامل ظرفیت کوانتومی (CQ) و ظرفیت الکترولیتی است که خود مشتمل بر ظرفیت لایه دوگانه هلمهولتز (CH) و ظرفیت لایه دوگانه نفوذ (CDiff) است. بنابراین ظرفیت کل یک ابرخازن با رابطه (۱) به دست می‌آید [۲۱]

$$\frac{1}{C_{Inter\ face}} = \frac{1}{C_Q} + \left(\frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{Diff}}\right). \quad (1)$$

در الکترولیت‌های با غلظت بالا، $C_{Diff} \gg CH$ است. پس می‌توان نتیجه گرفت که در رابطه (۱)، C_{Diff}^{-1} قابل صرف نظر است و رابطه (۱) به صورت رابطه (۲) در خواهد آمد [۲۱]

$$\frac{1}{C_{Inter\ face}} = \frac{1}{C_Q} + \frac{1}{C_H}. \quad (2)$$

ظرفیت کوانتومی برای کریستال‌های دوبعدی به وسیله رابطه (۳) تعریف می‌شود، که در این رابطه، $d\sigma$ و $d\phi g$ به ترتیب به تغییر در دانشیته بار و پتانسیل موضعی گرافن اشاره دارد [۲۳، ۲۲]

$$C_Q = \frac{d\sigma}{d\phi g}. \quad (3)$$

۱. Gyeong Hwang

۲. Brandon C. Wood, Tadashi

بدون نقص) با یک گروه عاملی در نظر گرفته شد. فاصله بین صفحات در ۲۵ آنگستروم تنظیم شد تا از برهم کنش بین تصویرهای متوالی ممانعت شود. کلیه محاسبات 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 انجام شد.

۴. نتایج و بحث

در این بخش ظرفیت‌های کوانتومی گرافن عامل دار شده با گروه عاملی C_6H_4 و ترکیب آن با نقص‌های ساختاری تک حفره‌ای، دوز حفره‌ای و استون-والز مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

۴.۱. ترکیب گروه عاملی C_6H_4 - و نقص ساختاری

SV(۵-۹)

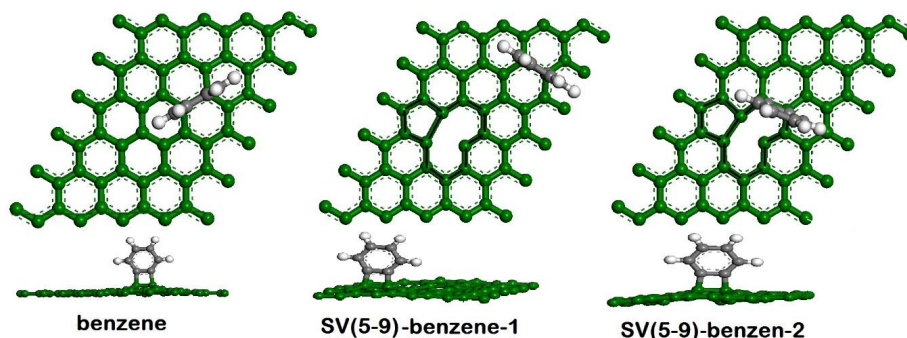
ساختارهای بهینه شده گرافن عامل دار شده با گروه عاملی C_6H_4 و دو پیکربندی ترکیبی از گرافن عامل دار شده و دارای نقص ساختاری SV(۵-۹) در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، انحراف اتم‌های کربنی که به گروه عاملی متصل شده‌اند، از سطح گرافن به خوبی مشخص است. فاصله بین کربن حلقه بنزنی گروه عاملی و کربن سطح گرافن برای پیکربندی‌های benzene-1، SV(۵-۹)-benzene-1، SV(۵-۹) به دست آمد. فاصله بین دو اتم کربن همسایه صفحه گرافنی در محل عامل دار شدن برای پیکربندی‌های benzene-1، SV(۵-۹) به دست آمد. SV(۵-۹)-benzene-2، SV(۵-۹) به ترتیب 1.559 \AA ، 1.556 \AA ، 1.532 \AA به دست آمد. SV(۵-۹)-benzene-1، SV(۵-۹) به ترتیب 1.605 \AA ، 1.592 \AA به دست آمد.

نمودارهای DOS گرافن عامل دار شده با C_6H_4 - گرافن با نقص ساختاری SV(۵-۹) و دو پیکربندی ترکیبی از نقص SV(۵-۹) و گرافن عامل دار شده با C_6H_4 - به همراه نمودار DOS گرافن اولیه به جهت مقایسه در شکل ۲ آمده است. اتم‌های کربن متصل به گروه عاملی مرتبط است. نمودارهای ظرفیت کوانتومی انتگرالی گرافن عامل دار شده با گروه عاملی

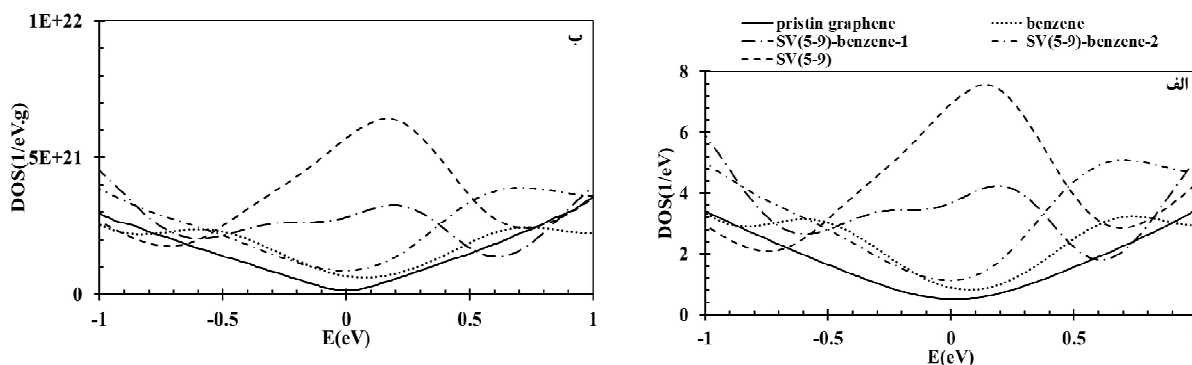
نتیجه در سال ۲۰۱۴ گزارش شد [۲۳]. برای درک بهتر این نتیجه، فرض کنید، دو خازن به صورت سری به یکدیگر متصل شده‌اند که ظرفیت خازن اول $1/0 \mu F$ و ظرفیت خازن دوم به اندازه $100/0 \mu F$ است. در این مدار، ظرفیت کل به وسیله ظرفیت خازن اول محدود شده است، به طوری که حتی اگر ظرفیت خازن دوم به $1000/0 \mu F$ افزایش یابد، ظرفیت کل تغییر چندانی نخواهد کرد. بنابراین برای ارتقاء ظرفیت کل این مدار، راه حل منطقی افزایش ظرفیت خازن اول است. در ادامه کارهای انجام شده در زمینه ظرفیت کوانتومی، در سال ۲۰۱۵، تیم ما مقاله‌ای منتشر کرد که در آن اثرات عامل دار کردن گرافن بر ظرفیت کوانتومی بررسی و گزارش شد [۲۵]. در مقاله یاد شده نشان داده شد که به کارگیری گرافن عامل دار شده به عنوان ماده پایه برای الکتروود ابرخازن، نتایج بسیار رضایت بخشی را در پی خواهد داشت [۲۵]. از سوی دیگر قانون سوم ترمودینامیک وجود نقص ساختاری را در بلورها دیکته می‌کند. بر همین اساس و برای کامل کردن پژوهش انجام شده، در این مقاله سعی بر آن است تا اثرات نقص ساختاری بر ظرفیت کوانتومی ابرخازن‌های با الکتروود گرافن عامل دار شده بررسی شود.

۳. جزئیات روش محاسباتی

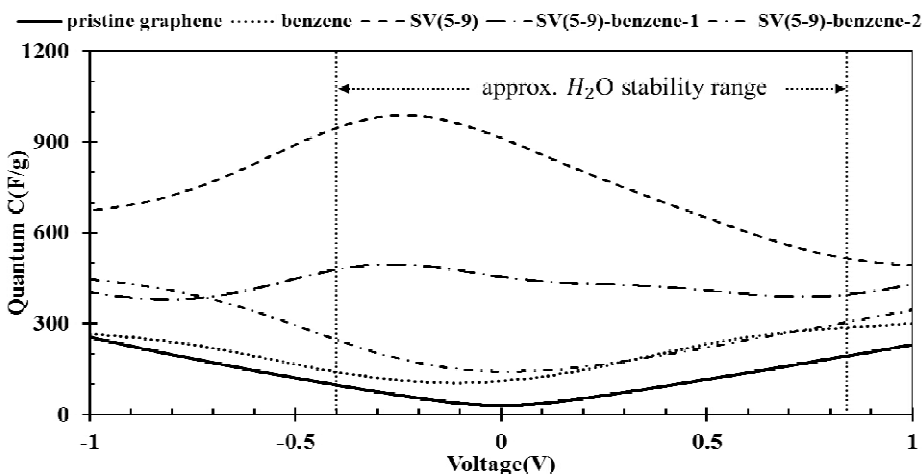
محاسبات تئوری تابعیت چگالی (DFT) با رویکرد شبه پتانسیل و مجموعه پایه موج تخت انجام شد. تمام محاسبات مربوط به بهینه کردن ساختارها و استخراج خواص الکترونی توسط کد کوانتوم - اسپرسو انجام یافته است [۲۶]. برای انرژی تبادل - همبستگی تابعیت چگالی از تقریب گرادیان عمومی استفاده شد [۲۷]. برای بهینه کردن ساختار و همچنین برای به دست آوردن ساختار الکترونی، از انرژی قطع 300 و 30 ریذبرگ (Ry) برای موج تخت و دانسیته بار استفاده شد. انتگرال گیری ناحیه بریلوئن با روش مونخورست - پک و مش نقاط کا $6 \times 6 \times 1$ و $36 \times 36 \times 1$ برای بهینه‌سازی ساختار و به دست آوردن DOS استفاده شد. برای محاسبات مربوط به ترکیب نقص ساختاری و گروه عاملی، یک ابرسل 5×6 (با 60 اتم کربن در صفحه اولیه و



شکل ۱. (رنگی در نسخه الکترونیکی) ساختارهای بهینه شده گرافن عامل دار شده با C_6H_6 و دو پیکربندی ترکیبی از نقص $SV(5-9)$ و گرافن عامل دار شده با C_6H_6 .



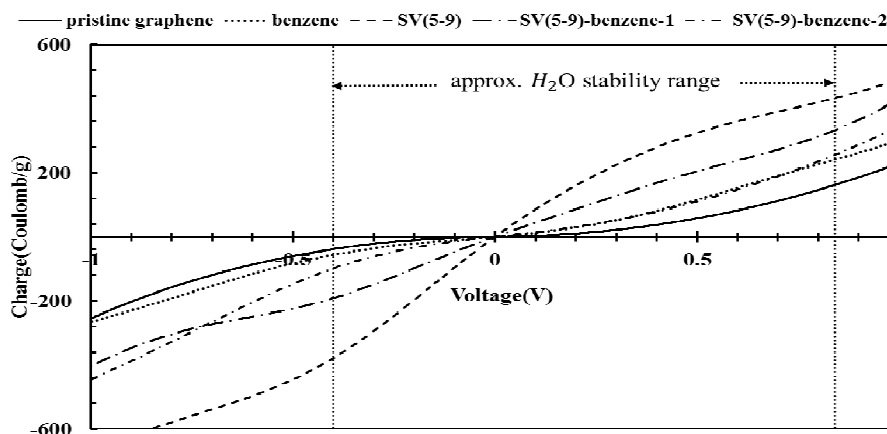
شکل ۲. نمودارهای مربوط به (الف) DOS اولیه و (ب) DOS به ازای واحد وزن برای گرافن عامل دار شده با C_6H_6 ، گرافن با نقص ساختاری $SV(5-9)$ و دو پیکربندی ترکیبی از نقص $SV(5-9)$ و گرافن عامل دار شده با C_6H_6 .



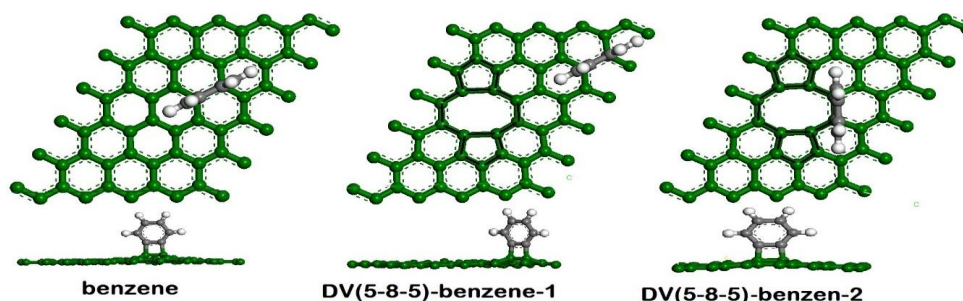
شکل ۳. نمودارهای ظرفیت کوانتومی به ازای واحد وزن برای گرافن عامل دار شده با C_6H_6 ، گرافن با نقص ساختاری $SV(5-9)$ و دو پیکربندی ترکیبی از نقص $SV(5-9)$ و گرافن عامل دار شده با C_6H_6 .

نقص ساختاری $SV(5-9)$ در شکل ۳ نشان داده شده است. در بین نمودارهای ظرفیت نشان داده شده در شکل ۳، بیشترین بهبود در ظرفیت را گرافن با نقص ساختاری $SV(5-9)$

و دو پیکربندی ترکیبی از گرافن عامل دار شده و دارای نقص ساختاری $SV(5-9)$ به همراه نمودارهای ظرفیت کوانتومی گرافن عامل دار شده با گروه عاملی C_6H_6 و گرافن دارای



شکل ۴. نمودارهای بار ذخیره شده روی صفحات به ازای واحد وزن برای گرافن عامل دار شده با C_6H_4 ، گرافن با نقص ساختاری SV(۵-۹) و دو پیکربندی ترکیبی از نقص SV(۵-۹) و گرافن عامل دار شده با C_6H_4 .



شکل ۵. (رنگی در نسخه الکترونیکی) ساختارهای بهینه شده گرافن عامل دار شده با C_6H_4 و دو پیکربندی ترکیبی از نقص DV(۵-۹) و گرافن عامل دار شده با C_6H_4 .

به وجود آورده است. پیکربندی DV(۵-۹)-benzene-۲ (که نمودار DOS آن، الگویی مشابه با گرافن با نقص ساختاری تک حفره‌ای داشت)، در رتبه بعدی از نظر بهبود در ظرفیت کوانتومی قرار دارد. نمودارهای مقدار بار ذخیره شده به ازای واحد وزن برای گرافن عامل دار شده با گروه عاملی C_6H_4 و دو پیکربندی ترکیبی از گرافن عامل دار شده و دارای نقص ساختاری SV(۵-۹) به همراه نمودارهای مقدار بار ذخیره شده به ازای واحد وزن گرافن عامل دار شده با گروه عاملی C_6H_4 - گرافن دارای نقص ساختاری SV(۵-۹) در شکل ۴ نشان داده شده است.

پیکربندی DV(۵-۹)-benzene-۲ (که نمودار DOS آن، الگویی مشابه با گرافن با نقص ساختاری تک حفره‌ای داشت)، در رتبه بعدی از نظر بهبود در ظرفیت کوانتومی قرار دارد. نمودارهای مقدار بار ذخیره شده به ازای واحد وزن برای گرافن عامل دار شده با گروه عاملی C_6H_4 و دو پیکربندی ترکیبی از گرافن عامل دار شده و دارای نقص ساختاری SV(۵-۹) به همراه نمودارهای مقدار بار ذخیره شده به ازای واحد وزن گرافن عامل دار شده با گروه عاملی C_6H_4 - گرافن دارای نقص ساختاری SV(۵-۹) در شکل ۴ نشان داده شده است.

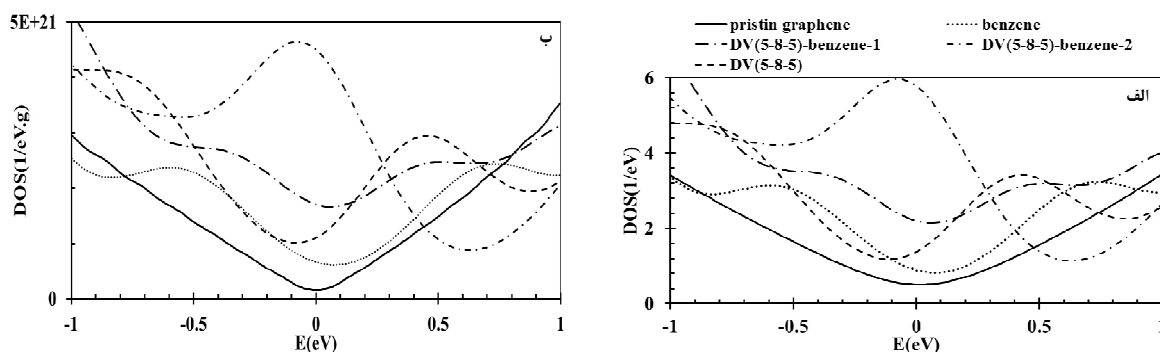
۲.۴. ترکیب گروه عاملی C_6H_4 و نقص ساختاری DV(۵-۸-۵)

ساختارهای بهینه شده گرافن عامل دار شده با گروه عاملی

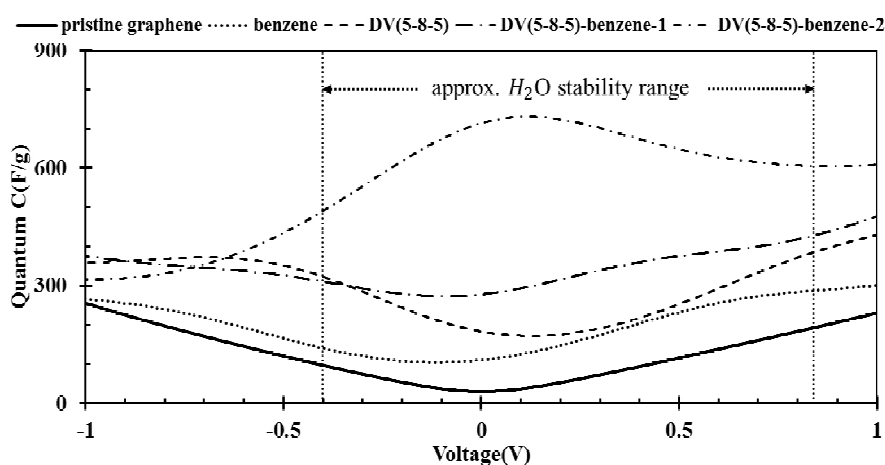
به وجود آورده است. پیکربندی DV(۵-۹)-benzene-۲ (که نمودار DOS آن، الگویی مشابه با گرافن با نقص ساختاری تک حفره‌ای داشت)، در رتبه بعدی از نظر بهبود در ظرفیت کوانتومی قرار دارد. نمودارهای مقدار بار ذخیره شده به ازای واحد وزن برای گرافن عامل دار شده با گروه عاملی C_6H_4 و دو پیکربندی ترکیبی از گرافن عامل دار شده و دارای نقص ساختاری SV(۵-۹) به همراه نمودارهای مقدار بار ذخیره شده به ازای واحد وزن گرافن عامل دار شده با گروه عاملی C_6H_4 - گرافن دارای نقص ساختاری SV(۵-۹) در شکل ۴ نشان داده شده است.

۲.۴. ترکیب گروه عاملی C_6H_4 و نقص ساختاری DV(۵-۸-۵)

ساختارهای بهینه شده گرافن عامل دار شده با گروه عاملی



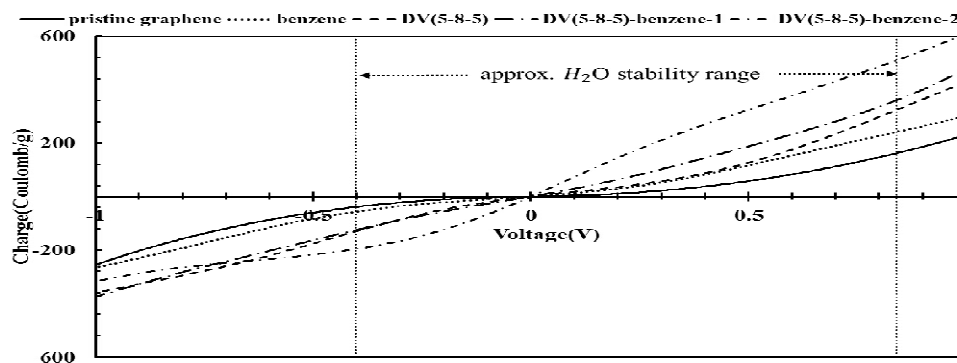
شکل ۶. نمودار (الف) DOS اولیه و (ب) DOS به ازای واحد وزن برای گرافن عامل دار شده با C_6H_4 ، گرافن با نقص ساختاری DV(۵-۸-۵) و دو پیکربندی ترکیبی از نقص DV(۵-۸-۵) و گرافن عامل دار شده با C_6H_4 .



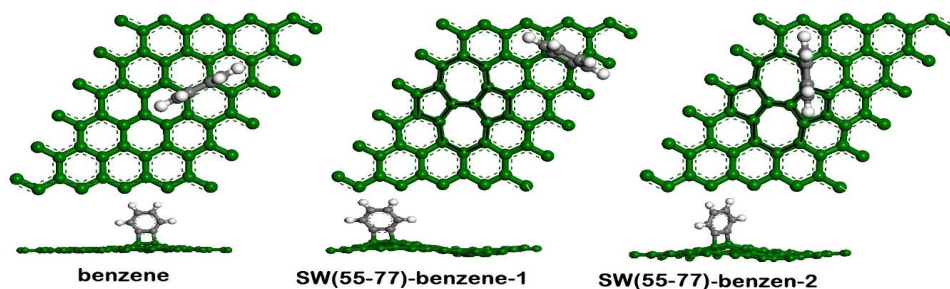
شکل ۷. نمودارهای ظرفیت کوانتومی به ازای واحد وزن برای گرافن عامل دار شده با C_6H_4 ، گرافن با نقص ساختاری DV(۵-۸-۵) و دو پیکربندی ترکیبی از نقص DV(۵-۸-۵) و گرافن عامل دار شده با C_6H_4 .

برای مقایسه در شکل ۶ نشان داده شده است. نمودار DOS پیکربندی DV(۵-۸-۵)-benzene-۱ تا حدودی شبیه الگوی نمودار DOS گرافن با نقص ساختاری DV(۵-۸-۵) است. در مقابل الگوی نمودار DOS پیکربندی DV(۵-۸-۵)-benzene-۲ یک الگوی منحصر به فردی را ایجاد کرده است، به طوری که تعداد حالت‌های زیادی در انرژی‌های نزدیک به انرژی صفر فرمی ایجاد کرده است. بررسی PDOS‌های مربوط به پیکربندی DV(۵-۸-۵)-benzene-۲ نشان می‌دهد که خاستگاه حالت‌های ناخالص ایجاد شده در انرژی‌های نزدیک به صفر به اوربیتال‌های شبه- sp^3 مربوط می‌شود. نمودارهای ظرفیت کوانتومی انتگرالی گرافن عامل دار شده با C_6H_4 ، گرافن با نقص ساختاری DV(۵-۸-۵) و دو پیکربندی ترکیبی از نقص DV(۵-۸-۵) و گرافن عامل دار شده با C_6H_4 ، همراه نمودارهای DOS گرافن اولیه و گرافن دارای نقص ساختاری برای مقایسه در شکل ۷ نشان داده شده است. همان طور که از نمودارهای DOS انتظار می‌رفت، پیکربندی ترکیبی DV(۵-۸-۵)-benzene-۲ بیشترین ظرفیت کوانتومی را بین پیکربندی‌های نشان داده شده در شکل ۷ ایجاد پیکربندی مربوط می‌شود. پیکربندی ترکیبی DV(۵-۸-۵)-benzene-۲ نیز نسبت به گرافن اولیه، گرافن عامل دار شده با گروه عاملی C_6H_4 ، گرافن دارای نقص ساختاری DV(۵-۸-۵) ظرفیت بهتری را نشان می‌دهد. هر دو پیکربندی‌های ترکیبی DV(۵-۸-۵)-benzene-۱ و DV(۵-۸-۵)-benzene-۲ در ولتاژهای مثبت بهتر از ولتاژهای

برای مقایسه در شکل ۶ نشان داده شده است. نمودار DOS پیکربندی DV(۵-۸-۵)-benzene-۱ تا حدودی شبیه الگوی نمودار DOS گرافن با نقص ساختاری DV(۵-۸-۵) است. در مقابل الگوی نمودار DOS پیکربندی DV(۵-۸-۵)-benzene-۲ یک الگوی منحصر به فردی را ایجاد کرده است، به طوری که تعداد حالت‌های زیادی در انرژی‌های نزدیک به انرژی صفر فرمی ایجاد کرده است. بررسی PDOS‌های مربوط به پیکربندی DV(۵-۸-۵)-benzene-۲ نشان می‌دهد که خاستگاه حالت‌های ناخالص ایجاد شده در انرژی‌های نزدیک به صفر به اوربیتال‌های شبه- sp^3 مربوط می‌شود. نمودارهای ظرفیت کوانتومی انتگرالی گرافن عامل دار شده با C_6H_4 ، گرافن با نقص ساختاری DV(۵-۸-۵) و دو پیکربندی



شکل ۸. نمودارهای بار ذخیره شده روی صفحات به ازای واحد وزن برای گرافن عامل دار شده با C_6H_4 ، گرافن با نقص ساختاری DV(۵-۸-۵) و دو پیکربندی ترکیبی از نقص DV(۵-۸-۵) و گرافن عامل دار شده با C_6H_4 .



شکل ۹. (رنگی در نسخه الکترونیکی) ساختارهای بهینه شده گرافن عامل دار شده با بنزن، گرافن با نقص ساختاری SW(۵۵-۷۷) و عامل دار شده با گروه بنزنی در دو موقعیت.

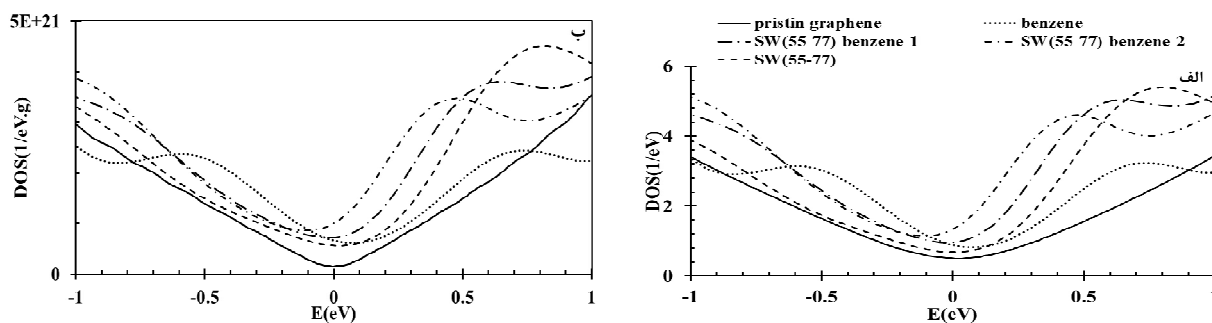
شکل ۹ نشان داده شده است. طول پیوند بین کربن صفحه گرافنی و کربن بنزنی در پیکربندی SW(۵۵-۷۷)-benzene-۱ در حدود 1.54 \AA و در پیکربندی SW(۵۵-۷۷)-benzene-۲ در حدود 1.53 \AA به دست آمد. در ساختارهای همراه نقص، خمش در صفحه دیده می شود. تفاوت در انرژی پیکربندی های SW(۵۵-۷۷)-benzene-۱ و SW(۵۵-۷۷)-benzene-۲ نشان دهنده پایدارتر بودن پیکربندی SW(۵۵-۷۷)-benzene-۲ از نظر ترمودینامیکی است.

نمودار DOS گرافن عامل دار شده با بنزن، گرافن با نقص ساختاری SW(۵۵-۷۷)، گرافن با نقص ساختاری SW(۵۵-۷۷) و عامل دار شده با بنزن در دو موقعیت (۱) و (۲) در شکل ۱۰ نشان داد شده است. بررسی PDOS نشان می دهد که منشأ حالت های ناخالص به وجود آمده عمدتاً اوربیتال های pz اتم های کربن درگیر در نقص و اتم های کربن متصل به گروه عاملی است. الگوی کلی نمودار DOS گرافن عامل دار شده با

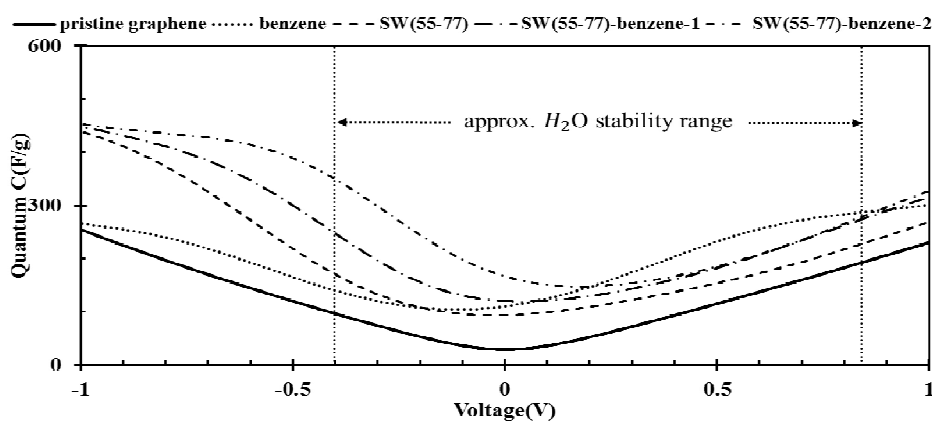
منفی ظاهر شده اند. نمودارهای مقدار بار ذخیره شده به ازای واحد وزن گرافن عامل دار شده با C_6H_4 ، گرافن با نقص ساختاری DV(۵-۸-۵) و دو پیکربندی ترکیبی از نقص DV(۵-۸-۵) و گرافن عامل دار شده با C_6H_4 به همراه نمودارهای DOS گرافن اولیه و گرافن دارای نقص ساختاری برای مقایسه در شکل ۸ نشان داده شده است. در نمودارهای مقدار بار ذخیره شده به ازای واحد وزن نیز می توان به خوبی مشاهده کرد که پیکربندی ترکیبی DV(۵-۸-۵)-benzene-۲ بیشترین افزایش در توانایی ذخیره بار را نسبت به پیکربندی های دیگر ایجاد کرده است.

۳.۴. ترکیب گروه عاملی C_6H_4 و نقص ساختاری SW(۵۵-۷۷)

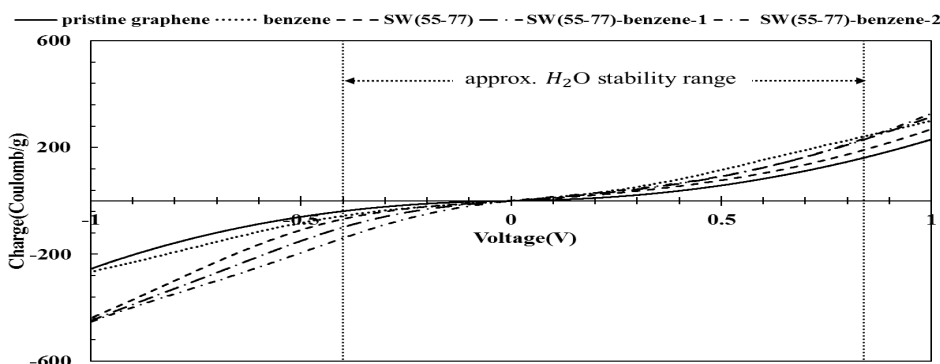
ساختارهای بهینه شده گرافن عامل دار شده با بنزن و گرافن دارای نقص ساختاری SW(۵۵-۷۷) و عامل دار شده با بنزن در



شکل ۱۰. نمودار (الف) DOS اولیه و (ب) DOS به ازای واحد وزن برای گرافن عامل دار شده با بنزن، گرافن با نقص ساختاری SW(۵۵-۷۷)، گرافن با نقص ساختاری SW(۵۵-۷۷) و عامل دار شده با بنزن در دو موقعیت (۱) و (۲).



شکل ۱۱. نمودارهای ظرفیت کوانتومی انتگرالی به ازای واحد وزن برای گرافن عامل دار شده با بنزن، گرافن با نقص ساختاری SW(۵۵-۷۷)، گرافن با نقص ساختاری SW(۵۵-۷۷) و عامل دار شده با بنزن در دو موقعیت (۱) و (۲).



شکل ۱۲. نمودارهای بار ذخیره شده روی صفحات به ازای واحد وزن برای گرافن عامل دار شده با C_6H_4 ، گرافن با نقص ساختاری SW(۵۵-۷۷) و دو پیکربندی ترکیبی از نقص SW(۵۵-۷۷) و گرافن عامل دار شده با C_6H_4 .

وجود آمده، قابل توجه است.

شکل ۱۱، نمودارهای ظرفیت کوانتومی به ازای واحد وزن برای پیکربندی‌های گرافن عامل دار شده با بنزن، گرافن با نقص ساختاری SW(۵۵-۷۷)، گرافن با نقص ساختاری SW(۵۵-۷۷) و

گروه عاملی دووالانسی و گرافن دارای نقص SW و همین طور پیکربندی‌های ترکیبی بین آنها تقریباً یکسان است. تنها تفاوت بین این نمودارها، محل و شدت دو قله در طرفین سطح فرمی است که با توجه به میزان اختلالی که در سیستم π هرکدام به

تئوری این نتیجه به دست آمد که ظرفیت کوانتومی عامل محدود کننده در ظرفیت کل این دسته از ابرخازن‌هاست. در این مقاله چندین استراتژی برای بهبود ظرفیت کوانتومی، در جهت غلبه بر مشکل ظرفیت ویژه پایین ابرخازن‌های پایه گرافنی ارائه شد. به عنوان یک نتیجه‌گیری کلی از محاسبات انجام یافته می‌توان گفت که ایجاد نقص ساختاری و عامل دار کردن صفحات گرافنی با گروه عاملی C_6H_4 و نیز پیکربندی‌های ترکیبی از نقص ساختاری و عامل دار کردن با گروه عاملی C_6H_4 می‌تواند تاثیر مثبت چشم‌گیری در استعداد گرافن برای ذخیره بار الکتریکی جهت به کارگیری در ساختار ابرخازن‌ها داشته باشد.

عامل دار شده با بنزن در دو موقعیت (۱) و (۲) را نشان می‌دهد. در این گروه بهبود در ظرفیت در پایه منفی چشمگیرتر از بهبود ظرفیت در پایه مثبت است؛ با این حال در هردو پایه ظرفیت‌های بالاتر از ظرفیت گرافن اولیه به دست آمده است. شکل ۱۲، نمودار بار ذخیره شده به ازای واحد وزن برای ساختارهای نشان داده شده در شکل ۹ را نشان می‌دهد.

نتیجه‌گیری

در طی تحقیقات گذشته مشخص شده بود که ظرفیت کل ابرخازن‌های پایه گرافنی متشکل از دو ظرفیت لایه دوگانه الکتریکی و ظرفیت کوانتومی است. از طرفی بعد از بررسی‌های

مراجع

1. L L Rice, "Electrostatic capacitor" (1962).
2. H I Becker, "Low voltage electrolytic capacitor" (1957).
3. S Sarangapani, B V Tilak and C Chen, *J Electrochem Soc.* **143** (1996) 3791.
4. Y Wang, Z Shi, Y Huang, Y Ma, C Wang and M Chen, et al., *J Phys Chem C* **113** (2009)13103.
5. L R Shiue, C S Cheng, J H Chang, L P Li, W T Lo, and K F Huang, "Supercapacitor with high energy density" (2004).
6. J L Kaschmitter, S T Mayer and R W Pekala, "Supercapacitors based on carbon foams" (1993).
7. L L Zhang, R Zhou and X S Zhao, *J Mater Chem* **20** (2010)5983.
8. A M Namisnyk, "A survey of electrochemical supercapacitor technology", University of Technology, Sydney, (2003).
9. L L Zhang, X S Zhao, "Carbon-based materials as supercapacitor electrodes", Royal Society of Chemistry, (2009).
10. K Milowska, M Birowska, and J Majewski *Diam Relat Mater* **23** (2012) 167.
11. Y Wang, H Sun, R Zhang, S Yu and J Kong. *Carbon N Y* **53** (2013) 245.
12. K Milowska, "Mechanical and Electrical Properties of Covalently Functionalized Carbon Nanotubes and Graphene Layers", Department of Condensed Matter Physics, (2013).
13. P Plachinda, D Evans and R Solanki, *Solid State Electron* **79** (2013) 262. doi:10.1016/j.sse.
- (2012).08. 009.
14. Y Chen, X Zhang, D Zhang, P Yu and Y Ma, *Carbon N Y* **49** (2011) 573.
15. A Du Pasquier, I Plitz, S Menocal, and G Amatucci, *J Power Sources* **115** (2003) 171.
16. C D Lokhande, D P Dubal, and O-S Joo, *Curr Appl Phys* **11** (2011) 255.
17. E Frackowiak., *Phys Chem Chem Phys* **9** (2007) 1774.
18. E Paek, A J Pak, K E Kweon and G S Hwang., *J Phys Chem C* **117** (2013) 5610.
19. B E Conway, "Electrochemical supercapacitors", New York: New York Kluwer Academic (1999).
20. H Y Lee, and J B Goodenough., *J Solid State Chem* **144** (1999) 220.
21. T Fang, A Konar, H Xing, D Jena., *Appl Phys Lett* **91** (2007) 92109.
22. E Paek, A J Pak, G S Hwang., *J Electrochem Soc.*, **160** (2012) 1.
23. B C B Wood, T Ogitsu, M Otani, and J Biener, *J Phys Chem C* **118** (2013) 4.
24. D L John, L C Castro and D L Pulfrey., *J Appl Phys* **96** (2004) 5180.
25. S M Mousavi-Khoshdel, and E Targholi., *Carbon* **89** (2015) 148.
26. P Giannozzi, S Baroni, N Bonini, M Calandra, R Car, C Cavazzoni, et al., *J Phys Condens Matter* **21** (2009) 395502.
27. J P Perdew, K Burke and M Ernzerhof., *Phys Rev Lett* **77** (1996) 3865.