

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND
Keemia Instituut

Heigo Ers

GRAFEENI JA 1-ETÜÜL-3-METÜÜLIMIDASOOLIUM
TETRAFLUOROBORAADI PIIRPINNA UURIMINE
ARVUTUSLIKE MEETODITEGA

Bakalaureusetöö keemia erialal (12 EAP)

Juhendajad: PhD Vladislav Ivaništšev

MSc Meeri Lembinen

Tartu 2018

RESÜMEE

Grafeeni ja 1-etüül-3-metüülimidasoolium tetrafluoroboraadi piirpinna uurimine arvutuslike meetoditega

Üha kasvav energia tarbimine on põhjustanud vajaduse suurema mahutavusega energiasalvestusseadmete järele. Nõudluse rahuldamiseks on püütud leida alternatiivseid viise elektrienergia talletamiseks. Ühe lahendusena on välja pakutud energia salvestamist elektroodi ja elektrolüüdi piirpinnal tekkivasse kaksikkihti. Ioonvedelike laia stabiilsusvahemiku tõttu pakuvad nad huvi võimalike elektrolüütidena superkondensaatorites, mistõttu on vajalik nende kompleksse piirpinnalähedase struktuuri kirjeldamine.

Käesolevas töös uuriti grafeeni ja ioonvedeliku (1-etüül-3-metüülimidasoolium tetrafluoroboraadi) piirpinna omadusi ning nende muutumist elektroodi pinnalaengut varieerides, kasutades selleks suuremahulisi tihedusfunktsionaali teooria simulatsioone. Töös keskenduti elektroodi laengu varjestamise ning polarisatsiooni nähtustele. Valitud teooria tasemel on esmakordselt kirjeldatud grafeeni polarisatsiooni suurt mõju piirpinna mahtuvusele ning pakutud välja parandustegur elektroodi elektrontiheduse deformatsiooni arvestamiseks elektrilise kaksikkihi potentsiaalihüppe hindamisel.

CERCS: P400 Füüsikaline keemia; P401 Elektrokeemia; P410 Teoreetiline ja kvantkeemia

Märksõnad: 1-etüül-3-metüülimidasoolium tetrafluoroboraat, arvutuskeemia, grafeen, ioonsed vedelikud, tihedusfunktsionaali teooria

ABSTRACT

The computational investigation of the interface between graphene and 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate

Ever-growing energy consumption has created a need for larger energy storage devices. Significant resources have been invested into finding alternative energy storage methods to meet the demand. One of the proposed approaches is to conserve energy in the electrical double layer which forms in the interface between an electrode and an electrolyte. Ionic liquids have been under extensive research for use as electrolytes in supercapacitors due to their wide electrochemical window. In order to better understand the interfacial properties, it is necessary to study the interfacial structure on the atomistic level.

In this work, the interface between graphene and an ionic liquid (1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate) was studied by the means of density functional theory simulations at variable surface charges. The primary research focus was on electrode's charge screening and polarization. For the first time for the chosen level of theory, we have evaluated the significant impact of the graphene polarization on the interfacial capacitance. Furthermore, we have verified a correction term for including the electron density perturbation in the evaluation of electrical double layer potential drop.

CERCS: P400 Physical chemistry; P401 Electrochemistry; P410 Theoretical chemistry, quantum chemistry

Keywords: 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, computational chemistry, density functional theory, ionic liquids, graphene

SISUKORD

KORDUVALT KASUTATUD LÜHENDID JA TÄHISTUSED	5
SISSEJUHATUS	6
1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE	7
1.1. Elektriline kaksikkiht.....	7
1.2. Toatemperatuurset ionvedelikud	10
1.3. Superkondensaatorid ja süsinikelektroodid.....	11
1.4. Tihedusfunktsionaali teooria	13
1.5. DDEC6 laenguanalüüsi skeem	13
1.6. Varasemad EMImBF ₄ ja grafeeni piirpinna teoreetilised uuringud	14
2. METOODIKA KIRJELDUS	15
2.1. Mudelid.....	15
2.2. Arvutusmeetod.....	16
2.3. Tihedusprofiilide koostamine	16
2.4. Katioonide orientatsiooni analüüsimine	17
2.5. Elektrilise potentsiaali muutuse ja piirpinna mahtuvuse uurimine.....	17
2.6. Ülevarjestamise hindamine.....	19
3. TULEMUSED JA ANALÜÜS	20
3.1. Ioonide jaotus ionvedelikus neutraalse grafeeni pinna korral	20
3.2. Ioonide jaotus ionvedelikus laetud grafeeni pinna korral.....	21
3.3. Grafeeni laengu varjestamine	22
3.4. Katioonide ruumiline asetus piirpinna lähedal	23
3.5. Elektrilise potentsiaali muutused ionvedelikus ja integraalmahtuvus.....	25
KOKKUVÕTE	28
SUMMARY.....	29
KASUTATUD KIRJANDUS	30
LISAD.....	35

KORDUVALT KASUTATUD LÜHENDID JA TÄHISTUSED

DFT	tihedusfunktsionaali teooria
EMIm ⁺	1-etüül-3-metüülimidasooliumioon
BF ₄ ⁻	tetrafluoroboraatioon
T	absoluutne temperatuur
k_B	Boltzmanni konstant
e_0	elementaarlaeng
ϵ_0	vaakumi dielektriline läbitavus
z	iooni laeng
σ	elektroodi pinnalaeng
σ_{MD}	elektroodi pinnalaeng klassikalise molekulaardünaamika simulatsioonides
$c(x)$	iooni kontsentratsioon elektrolüüdis kaugusel x elektroodist
c_0	iooni kontsentratsioon piirpinnast eemal lahuse sisemuses
$\phi(x)$	sisemine potentsiaal elektrolüüdis kaugusel x elektroodist
ϕ_{PZC}	null-laengu potentsiaal
$\beta(x)$	elektroodi laengu varjestustegur sellest kaugusel x

SISSEJUHATUS

Kahe faasi eralduspinda, milles kokku puutuvate faaside omadused erinevad märgatavalt nende sisemusest, nimetatakse piirpinnaks. Sellel toimuvad mitmesugused nähtused nagu adsorptsioon ja elektrilise kaksikkihi moodustamine, mis on tingitud piirpinnal paiknevate osakeste vahelistest vastastikmõjudest nagu van der Waalsi jõududest, elektrostaatilisest vastastikmõjust või keemilise sideme tekkest [1]. Piirpinna nähtused mõjutavad oluliselt süsteemi omadusi ning pakuvad huvi mitmesugustele keemia harudele [2]. Elektrolüüdi ja elektroodi piirpinnal toimuvate protsesside ning moodustuvate struktuuride uurimine võimaldab töötada välja uusi energia salvestamise viise patareides või superkondensaatorites. Materjali katmine õhukese adsorbaadi kihiga lubab kaitsta materjali korrosiooni eest või viia selle pinnal läbi heterogeenset katalüüsi. Lisaks on piirpindadel toimuvate protsesside mõistmine oluline keskkonnakeemia seisukohalt, sest see võimaldab luua ionvaheteid, siduda veest orgaanilisi ühendeid ning raskmetalle või õhust heitgaase [3].

Viimastel aastakümnetel on paljud teadustööd keskendunud ionvedelike piirpindadel toimuvate nähtuste uurimisele [4,5]. Ioonvedelikele iseloomuliku suure elektrokeemilise stabiilsuse ning kergesti muudetavate omaduste tõttu on neis nähtud võimalikku elektrolüüti energiasalvestusvahendites [6,7]. Vaatamata suurele huvile, on enamus piirpindade teoreetilisi uuringuid piirdunud Newtoni liikumisvõrranditel põhineva molekulaardünaamikaga või väga piiratud süsteemide DFT simulatsioonidega [8,9]. Arvutusjõudluse kiire areng viimastel aastakümnetel on teinud võimalikuks suuremate süsteemide uurimise DFT meetoditega, mida varasemalt polnud ressursimahukuse tõttu võimalik teostada. Sellised edusammud lubavad simulatsioonides aatomite elektronstruktuure arvesse võttes ning võimalikult väheseid empiirilisi parameetreid kasutades saada parema ülevaate ioonvedeliku komplekssest piirpinnalähedasest struktuurist, ionide vahelistest interaktsioonidest ning elektroodi polarisatsioonist.

Antud töös keskendutakse elektrilise kaksikkihi uurimisele grafeeni ja 1-etüül-3-metüülimidasoolium tetrafluoroboraadi (EMImBF_4) piirpinnal suuremahuliste tihedusfunktsionaali teooria simulatsioonide abil. Töö eesmärkideks on uurida erinevate pinnalaengute korral kaksikkihi struktuuri ning hinnata elektrilise potentsiaali langust ja mahtuvust piirpinnal. Töö käigus testitakse hüpoteesi, et grafeeni laengu elektrivälja mõju on täielikult kompenseeritud 4 nm kaugusel pinnast ning elektroodi polarisatsioon avaldab suurt mõju potentsiaalihüppele kaksikkihis.

1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

1.1. Elektriline kaksikkiht

Elektriliseks kaksikkihiks nimetatakse ala elektrolüüdi ja elektroodi piirpinna lähedal, mis tekib faasidevahelise laengute ümberjaotumise ning adsorptsiooni tõttu [1]. See koosneb vastasmärgiliselt laetud kihtidest elektroodi pinnal ning lahuses. Laengute eraldatus piirpinna lähedal põhjustab elektrilise potentsiaali erinevuse elektroodi ning elektrolüüdi vahel [10].

Sisemist potentsiaali ϕ , ehk Galvani potentsiaali, saab jagada komponentideks:

$$\phi = \Phi + \chi^{\text{elektrood}} - \chi^{\text{elektrolüüt}}, \quad (1)$$

kus $\chi^{\text{elektrolüüt}}$ on elektrolüüdi ja $\chi^{\text{elektrood}}$ elektroodi pinna potentsiaal ning Φ on elektrostaatiline potentsiaal üle piirpinna. Kindlate potentsiaalide korral puudub elektroodil laeng. Tulenevalt elektrostaatilise potentsiaali puudumisest elektroodi neutraalse pinnalaengu korral sõltub sisemise potentsiaali väärtus ainult pinna potentsiaalide erinevusest. Sellist elektroodi potentsiaali nimetatakse null-laengu potentsiaaliks (ϕ_{PZC}) ja see on piirpinnale iseloomulik suurus [11].

Elektrilise kaksikkihi omaduste kirjeldamiseks on välja pakutud mitmesuguseid mudeleid. Enamik neist tugineb fundamentaalsetele seostele nagu Poissoni võrrand ja Gaussi seadus, kuid erinevad üksteisest elektrolüüdis olevate ionide ja nende laengute kirjeldamisel tehtavate eelduste poolest. Seetõttu on tuletatud mudelid rakendatavad ainult piiratud hulga süsteemide jaoks, kus tehtavad eeldused kehtivad.

Lihtsaimateks elektrilist kaksikkihti kirjeldavateks mudeliteks on Helmholtzi ja Gouy–Chapmani teooriad. Helmholtzi mudel vaatleb elektrilist kaksikkihti kui plaatkondensaatorit [12]. See koosneb kahest erimärgiliselt laetud ionide kihist, mis on üksteisest eraldatud ioone ümbritseva solvaatkatte poolt. Selline lihtne lähenemine ei võta arvesse ionide soojusliikumist ning vastastikmõjusid tihedast kihist kaugemal. Lisaks ei kirjeldata potentsiaali sõltuvust elektrolüüdi kontsentratsioonist [13]. Potentsiaal muutub elektrilises kaksikkihis Helmholtzi teooria järgi lineaarselt ning mahtuvus on leitav samast seosest mis plaatkondensaatori korral:

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon}{d}, \quad (2)$$

kus ϵ_0 on vaakumi dielektriline läbitavus, ϵ on keskkonna dielektriline läbitavus ning d kahe laetud erimärgilise kihi vaheline kaugus [14].

Gouy ja Chapmani poolt välja töötatud difuusse kihi teooria arvestab erinevalt Helmholtzi mudelist ionide soojusliikumisega [15,16]. See kirjeldab ioone punktlaengutena, mis on elektrolüüdis jaotunud Maxwell–Boltzmanni statistika kohaselt, kuid eirab võimalikku tiheda Helmholtzi kihi tekkimist piirpinnal. Iooni kontsentratsioonilist jaotust kirjeldatakse seosega [1]:

$$c(x) = c_0 \exp\left(-\frac{ze_0\phi(x)}{k_B T}\right), \quad (3)$$

kus $c(x)$ on iooni kontsentratsioon elektrolüüdis elektroodist kaugusel x , c_0 on iooni kontsentratsioon lahuse sisemuses, z on iooni laeng, e_0 on elementaarlaeng, $\phi(x)$ sisemine potentsiaal elektrolüüdis elektroodist kaugusel x , k_B on Boltzmanni konstant ja T absoluutne temperatuur.

Gouy–Chapmani mudelis sõltub kaksikkihi mahtuvus potentsiaalset ning elektrolüüdi kontsentratsioonist. Selle miinimum vastab null-laengu potentsiaalile ja kasvab paraboolselt potentsiaali muutudes positiivses või negatiivses suunas [13]. Tulenevalt ionide suuruse mitteamestamisega on see teooria sobiv ainult lahjade lahuste ning väikeste laengutiheduste korral [11].

Helmholtzi ja Gouy–Chapmani teooriad vastavad kahele äärmusele ionide paiknemises piirpinna lähedal. Selleks, et võtta arvesse nii tiheda kihi tekkimist kui ka ionide soojusliikumist kaksikkihis ühendati kaks teooriat üheks. Gouy–Chapman–Stern mudelis koosneb kaksikkiht tihedast sisemisest Helmholtzi kihist ning välisest difuussest kihist, mis ulatub elektrolüüdi sisemusse [10]. Piirpinna mahtuvus on sellisel juhul leitav, vaadeldes kaksikkihi eri kihte kui jadamisi ühendatud kondensaatoreid. Võtmaks mahtuvuse hindamisel täiendavalt arvesse metallektroodi elektrontiheduse ulatumist elektroodi pinnast kaugemale ning selle jaotuse muutumist elektroodi laadudes, avaldub piirpinna mahtuvus kui:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_E} + \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}}, \quad (4)$$

kus C on piirpinna mahtuvus, C_E on elektroodi mahtuvus, C_H on Helmholtzi teooriaga kirjeldatava kaksikkihi osa mahtuvus ning C_{GC} on Gouy–Chapmani teooriaga kirjeldatava osa mahtuvus [17].

Eelpool toodud teooriad on sobivad madala ionide sisaldusega vesilahustes tekkiva kaksikkihi iseloomustamiseks, kuid ei suuda kirjeldada selle omadusi kontsentreeritud elektrolüütide lahustes naguioonvedelikud. Erinevalt vesilahustest tekivad ioonvedelik–

elektrood piirpindadele mitu järjestikust erimärgiliselt laetud ionide kihti ning mahtuvuspotsiaalid kōverad on kas ühe maksimumiga (*bell-shaped*) või kahe maksimumi ja ühe lokaalse miinimumiga (*camel-shaped*) [18,19]. Selleks, et korrektselt kirjeldada mahtuvuse ja potentsiaali vahelist sõltuvust pakkus Kornishev välja mudeli kontsentreeritud elektrolüütide jaoks [20]. See täiustab Gouy–Chapmani teooriat, võttes arvesse ionide minimaalset ruumala, kuid ignoreerib väikese ulatusega vastastikmõjusid osakeste vahel ning võrdsustab ionide keemilised potentsiaalid kaksikkihi potentsiaalidega piirpinnast kaugel elektrolüüdis. Iooni kontsentratsioon väljendub kui:

$$c(x) = \frac{c_0 \exp\left(-\frac{ze_0\phi(x)}{k_B T}\right)}{1 - \gamma - \gamma \cosh\left(\frac{e_0\phi(x)}{k_B T}\right)}, \quad (5)$$

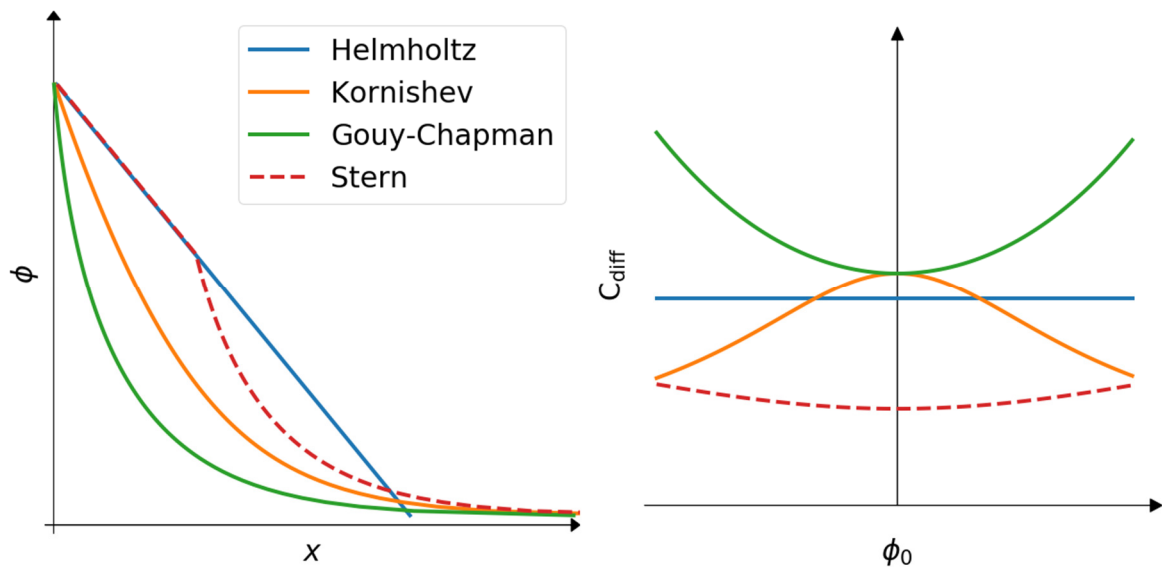
kus γ on parameeter, mis kirjeldab kaksikkihi struktuurilist küllastatust ning avaldub kui:

$$\gamma = \frac{2c_0}{c_{\max}}, \quad (6)$$

kus c_{\max} on iooni maksimaalne võimalik kontsentratsioon, mis sõltuvalt iooni laengust vastab olukorrale kui $\phi(x) \rightarrow \pm\infty$.

Kornishevi mudel sisaldab Gouy–Chapmani mudelit piirjuhuna kui $\gamma = 0$. Hilisemates artiklites [21,22] põhjendasid Kornishev *et al.* mahtuvuskōvera keerukat kuju elektrivälja mõjul ionide kokkusurumise, struktuuri küllastatuse ning ionvedelike ionide neutraalsetest osadest tingitud anisotroopiaga. Antud mudelit kasutades tuletatud mahtuvuse funktsiooni võrdlus eksperimentaalsete tulemustega näitas, et mudel suudab õigesti ennustada funktsiooni kuju. Järgnevalt on väljapakutud mudelit Kornishevi ja Schmickleri *et al.* poolt veelgi täiendatud mahtuvuse hindamisel parandusliikmega (C_E), mis arvestab elektroodi elektrontiheduse nihkumisega elektrivälja mõjul [23].

Joonisel 1 on kujutatud eri kaksikkihi teooriatest tuletatud potentsiaali ning mahtuvuse sõltuvusi. Graafikutelt võib näha, et kaksikkihi teooriate väljatöötamisel tehtud eelduste tõttu erinevad neist tuletatud potentsiaali ja mahtuvuse profiilid üksteisest oluliselt, mistõttu on oluline, et uuritava piirpinna kirjeldamiseks kasutatakse sobivat mudelit, mille tuletamisel tehtud eeldused ei lähe vastuollu uuritava süsteemi omadustega. Arvutuskeemia meetodite rakendamine seevastu võimaldab kaksikkihti kirjeldada ilma ühestki konkreetsest teooriast lähtumata ning määrata kitsaskohti olemasolevates teooriates.



Joonis 1. Eri kaksikkihi teooriate potentsiaalide ja mahtuvuse kõverad.

1.2. Toatemperatuurisedioonvedelikud

Toatemperatuurisedioonvedelikud kuuluvad ainete rühma, mida võib kirjeldada kui sulanud soolasid. Need koosnevad ainult ionidest ja nende sulamistemperatuurid jäävad alla 100 °C [24]. Termiliselt stabiilsete ning niiskuskindlate ionvedelike sünteesimine 2000. aastate alguses tõi kaasa huvi laialdase kasvu nende vastu. Tavapäraselt koosneb toatemperatuurine ionvedelik anorgaanilisest või orgaanilisest anioonist ning küllastunud või aromaatsel tsüklilisel amiinil või tetraalküülammooniumioonil põhinevast hüdrofoobsete kõrvalahelatega katioonist. Ioonid on kujult ebasümmeetrilised mõningate eranditega nagu BF_4^- anioon, mis moodustab ionvedeliku imidasooliumtsükli või püridiiniumtsükli põhinevate katioonidega [25]. Ioonvedelike ainulaadsete omaduste nagu madala auruõhu, elektrokeemilise stabiilsuse ning kõrge laengutiheduse tõttu pakuvad ionvedelikud huvi kasutamiseks mitmesugustes rakendustes nagu elektrolüüdina superkondensaatorites ning akudes, määrdeainena tööstuses ja orgaaniliste solventidena, mistõttu on nad leidnud laialdast kajastust [5]. Lisaks eelpool toodud omadustele on ionvedelikele omane laengu ebakorrapärane jaotumine ja elektrostaatiliste ning van der Waalsi jõudude varjestamine, mis loovad eeldused korrapärase struktuuri tekkimiseks ionvedelikus [26].

Ioonide külghelate pikkuste ning funktsionaalrühmade varieerimine ja erinevate ionide omavaheline kombineerimine on ionvedelike suure arvukuse põhjuseks. Peale selle, kuna ionvedelike omadused sõltuvad peamiselt nende molekulaar- ja elektronstruktuurist, on neid võimalik sünteesida eesmärgipäraste omadustega [26]. Ioonvedelike tihedused on üldiselt vahemikus 1,05 kuni 1,35 g/cm³ [27] ning seda on võimalik vähendada külghelate

pikendamise või kombineerides väiksema molaarmassiga ioone [28]. Sulamistemperatuuri on võimalik kasvatada kasutades väiksemate mõõtmetega ning sümmeetrilisi ioone. Alküülahelate suurendamine 6–8 süsinikuaatomi pikkuseks tõstab sulamistemperatuuri, kuid edasine jätkamine annab vastupidise efekti, sest pikemate ahelate korral ületavad külghelate vahelised van der Waalsi jõud asümmeetria mõju [29]. Toatemperatuurseteleioonvedelikele iseloomulik madal lenduvus, mis on tingitud tugevatest ioonidevahelisest elektrostaatilisest vastastikmõjust ning vesiniksidemetest, võimaldab neil jääda vedelasse faasi kuumutamisel normaalarõhu juures sõltuvalt ioonvedelikku moodustavatest ioonidest kuni 300 °C, peale mida algab lagunemine [27]. Molekulidevaheliste jõudude tõttu on ioonid ümbritsetud tugeva solvaatkattega, mille moodustavad vastasioonid ning ioonvedelikel on ka veest kordades suurem viskoossus. Neist omadustest tingituna on vaatamata kõrgele laengukandjate kontsentratsioonile ioonvedelikel elektrolüütide vesilahustest oluliselt madalam juhtivus [25]. Huvi ioonvedelike kui võimalike elektrolüütide vastu akudes ja superkondensaatorites on kantud nende kuni 6 V laiusest elektrokeemilisest stabiilsusvahemikust. Sealjuures ioonvedeliku redutseerumis- ja oksüdeerumispotentsiaal sõltuvad vastavalt valitud katioonist ja anioonist [30]. Anioonina haliidioone sisaldavad ioonvedelikud oksüdeeruvad madalamatel potentsiaalidel kui imiidrühmi omavad ioonid nagu bis(trifluorometaan)sulfoonimiidioon ja ditsüaanamiidioon [25]. Kvaternaarse ammooniumiooniga ioonvedelikele on iseloomulik kõrgem redutseerumispotentsiaal kui imidasooliumtsükliitiga [31]. Lisaks suurendab katiooni kõrvalahela pikendamine elektrokeemilist stabiilsusvahemikku tulenevalt vahemaa kasvust elektroodi ja katiooni madalaima energiaga täitmata molekulaarorbitaali vahel [32].

1.3. Superkondensaatorid ja süsinikelektroodid

Kondensaatorid on vooluringi elemendid, mida kasutatakse energia salvestamiseks lühikeseks ajaks, et vabastada see lühikese suure võimsusega impulsina. Klassikaline elektrostaatiline kondensaator koosneb kahest paralleelsest plaadist, mis laaduvad rakendatud pingele tõttu erimärgiliselt [33]. Elektrostaatilistes kondensaatorites salvestatava energia hulk on piiratud maksimaalse pingega, mida on võimalik kondensaatori plaatidele rakendada ilma, et toimuks elektriline läbilöökk [11]. Maksimaalne energia, mida saab sellises kondensaatoris salvestada on leitav valemist:

$$W = \frac{CU^2}{2}, \quad (7)$$

kus C on integraalmahtuvus, U on pingele ehk potentsiaalide erinevus plaatide vahel ja W on salvestatud energia [1]. Tulenevalt üha kasvavast vajadusest suurema mahutavusega

energiasalvestusseadmete järel ning elektrostaatiliste kondensaatorite piiratusel on pööratud palju tähelepanu uut liiki kondensaatorite arendamisele.

Elektrokeemilised kondensaatorid, mida sageli nimetatakse ka superkondensaatoriteks, võimaldavad salvestada rohkem energiat tänu suurele pinnale ning laengute väikesele eraldatusele [34]. Energia talletatakse neis elektroodi ning elektrolüüdi piirpinnale laadimisel tekkinud elektrilises kaksikkihis või elektroodi pinnal olevate funktsionaalrühmadega toimuvates kiiretes pöörduvates redoksreaktsioonides [35]. Superkondensaatorite mahtuvus sõltub oluliselt elektroodi pinnast ning selle materjalist. Üheks enam kasutatust leidvaks elektroodi materjaliks on aktiveeritud süsi oma madala hinna, heade elektriliste omaduste, suure eripinna ning lihtsa töödeldavuse tõttu [36]. Orgaanilises elektrolüüdis ning vesilahustes on mõõdetud aktiveeritud söe mahtuvuseks vastavalt 100–120 F/g ja 150–300 F/g [37], kusjuures madalam mahtuvus orgaanilistes lahustes on tingitud ionide suurematest mõõtmetest [34]. Suur materjali pind võimaldab akumulierida rohkem ioone, mistõttu aktiveeritud söe eripinna suurenemisel mahtuvus üldjuhul kasvab [35]. Toodud seaduspärasus kehtib kuni poorid elektroodi pinnal ei omanda ionidest väiksemaid mõõtmeid. Sellisel juhul käituvad poorid sõeltena ning muutuvad osadele ionidele ligipääsmatuteks, mistõttu kondensaatori mahtuvus väheneb [38]. Aktiveeritud söele lisaks on kõrge elektrijuhtivuse ning suure mehaanilise tugevuse tõttu tähelepanu pälvinud ka süsiniknanotorud ning grafeen. Grafiitoksiidist valmistatud grafeenist elektroodi mahtuvus on mõõdetud orgaanilises elektrolüüdis ja vesilahuses vastavalt 122 ja 264 F/g [39]. Elektroodi mahtuvust on võimalik täiendavalt tõsta pinna aktiveerimisega keemilisel või termilisel töötlemisel [40]. Zhu *et al.* on teatanud, et on suutnud valmistada grafiitoksiidi kaaliumhüdroksiidiga aktiveerimisel materjali, mille eripind on 3100 m²/g ning mahtuvus 166 F/g mõõdetuna 1-butüül-3-metüülimidiasoolium tetrafluoroboraadi ja atsetonitriili segus [41].

Üheks süsinikmaterjalide kasutatust piiravaks teguriks on selle kvantomadused. Eripinna kasvamise tulemusel väheneb elektroodi paksus kuni samasse suurusjärku selle ruumlaengu mõõtmetega. Piiratud laengukandjate arv ning ruumlaengu piirkondade kattumine pidurdab elektroodi mahtuvuse kasvu ning seeläbi piirab võimalikku salvestatava energia hulka [40]. Erinevalt metallelektroodidest sõltub grafeenelektroodi ja elektrolüüdi piirpinna mahtuvus väikese laengukandjate tiheduse tõttu grafeeni mahtuvusest. Seetõttu varieerub mahtuvus oluliselt elektroodi potentsiaali muutudes tulenevalt elektronstruktuuri ja elektrontiheduse deformatsioonist, omades iseloomulikku miinimumi null-laengu potentsiaali lähedal [42].

Superkondensaatorite jõudlus sõltub lisaks ka kasutatud elektrolüüdist. Kuigi ionide efektiivsed mõõtmed on vesilahustes väiksemad, on vee kasutamine elektrolüüdina superkondensaatorites takistatud selle 1,2 V laiuse elektrokeemilise stabiilsusvahemiku tõttu [36]. Üheks võimalikuks alternatiiviks veele oleksidioonvedelikud nende suurema elektrokeemilise stabiilsuse tõttu, kuid nende rakendamist on takistanud madal juhtivus ning suur viskoossus [7]. Selleks, et parandada ioonvedelike omadusi elektrolüüdina on soovitatud temperatuuri tõstmist kondensaatoris, mis vähendaks viskoossust ja tõstaks juhtivust [43]. See lähenemine pole aga sobilik rakendustele, kus süsteemi töötemperatuur peab olema madal või sõltub oluliselt väliskeskkonnast. Teine väljapakutud viis probleemi lahendamiseks on süsiniknanotorude ja ioonvedelike eutektilise segu kasutamine, mis suurendab temperatuurivahemikku, milles superkondensaator on kasutatav, alandades tahkumistemperatuuri kuni -50 °C [7].

1.4. Tihedusfunktsionaali teooria

Tihedusfunktsionaali teooria (DFT) tugineb Hohenbergi ja Kohni tõestusel, et süsteemi põhioleku energia on üksühises vastavuses lainefunktsiooni ruuduga integreerituna üle elektronide koordinaatide ehk elektrontihedusega. Selline lähenemine võimaldaks asendada N elektronist koosneva süsteemi korral keeruka $4N$ muutujast sõltuva lainefunktsiooni pelgalt kolme muutujaga funktsiooniga [44]. Eelkirjeldatud orbitaalivaba käsitlus pole seni osutunud piisavalt täpseks. Seetõttu on tänapäeval enim kasutatust leidvaks DFT meetodiks Kohn–Shami teooria, mis kasutab elektronide kirjeldamisel üksteisega mitte vastastikmõjus olevaid orbitaale. Teooria kohaselt on süsteemi elektroonne kineetiline energia jaotatav kaheks osaks: elektronide vastastikmõju mitte arvestavaks liikmeks, mis on täpselt leitav, ning energia parandusliikmeks. Parandusliikme ehk vahetus- ja korrelatsioonienergia täpne kuju ei ole teada ning seetõttu kasutatakse selle lähendusi. Selline lahenduskäik võimaldab vältida keerukaid elektronide vastastikmõjusid arvestavaid liikmeid nagu mitme osakese lainefunktsiooni mudelites [45].

1.5. DDEC6 laenguanalüüsi skeem

DDEC6 laengujaotuse skeem on Manz *et al.* [46,47] poolt arendatud DDEC meetodi kõige uuem versioon. Selles meetodis vaadeldakse aatomite populatsiooni baasist mittesõltuva elektrontiheduse funktsionaalina. Elektronide aatomite vahel jaotamisel püütakse saavutada sfäärilist sümmeetriat, milleks kasutatakse võrdetegureid. Võrdetegureid optimeeritakse viisil, et ühendi koostises olevad aatomid meenutaksid sarnase laenguga elemente, võimaldamaks arvutatud laengutest ligikaudu täpse elektrostaatilise potentsiaali arvutamist ning laengutele

keemilise sisu omistamist. Vältimaks eelnevates versioonides suure hulga arvutustsüklitega esinenud probleeme, viiakse laenguanalüüs DDEC6s läbi 7 etapis. Esimese kahe etapiga määratletakse võrdlusiooni laeng, kolmandas arvutatakse sellele vastav laengutihedus ning järgnevates sammudest optimeeritakse võrdetegurit kohandamiseks seda sobivaks ühendis olevale aatomile. Meetodi autorid on viinud läbi selle hindamiseks mitmesuguseid katseid, mis on näidanud, et DDEC6 sobib suure hulga ühendite analüüsiks, sealhulgas poorsete tahkiste ning ioonsete ainete uurimiseks [47,48].

1.6. Varasemad EMImBF₄ ja grafeeni piirpinna teoreetilised uuringud

Ioonsete vedelike käitumist elektroodi pinnal on simulatsioonidega uuritud ca 2007. aastast [5,49]. Autorile teadaolevalt on kahes varasemalt avaldatud artiklis samuti keskendutud EMImBF₄ ja grafeeni piirpinna omaduste teoreetilisele uurimisele. Tuginedes ainult klassikalisele molekulaardünaamikale, uuris Shim *et al.* [50] superkondensaatori mudelit, mille moodustas 512 ioonpaarist koosnev elektrolüüt, millesse oli asetatud grafeenelektrood. Töös märgiti, et piirpinna mahtuvus on märgatavalt suurem positiivse elektroodi korral tulenevalt ioonide suuruse erinevustest ning toodi välja, et temperatuuri mõju superkondensaatori efektiivsusele on väike. Paek *et al.* [51], kasutades 15 ioonpaarist ning 60 süsinikuaatomist moodustatud grafeenelektroodist koosnevat süsteemi, millega teostati nii klassikalise molekulaardünaamika kui ka DFT simulatsioone, võrdles eri meetoditel arvutatud potentsiaaliprofiile ning piirpinna mahtuvusi. Uuringu tulemusena jõuti järeldusele, et ioonvedeliku polariseeriv mõju grafeenile põhjustab selles laengute tasapinnalist ümberpaiknemist ning seetõttu on vajalik polarisatsiooniefekte mahtuvuse hindamisel arvesse võtta. Tulenevalt tihedusfunktsionaali teooria simulatsioonide ressursimahukusest on mõlemas uuringus välditud selle rakendamist suurematele süsteemidele, mida käesolevas töös tehakse.

2. METOODIKA KIRJELDUS

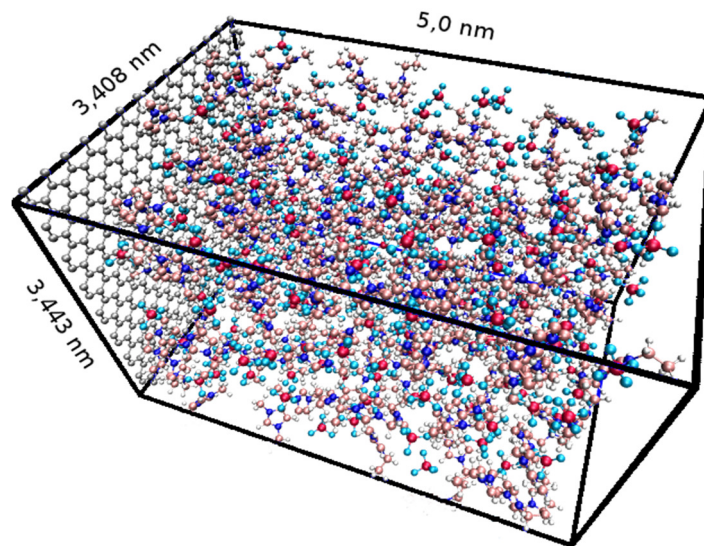
2.1. Mudelid

Antud töö käigus uuriti 1-etüül-3-metüülimidiasoolium tetrafluoroboraadi (EMImBF₄) ja planaarse grafeenelektroodi piirpinda eri pinnalaengute korral. Selleks kohandati pinnalaengutega 0, ±0,25 ja ±0,50 e/nm² süsteeme, millega oli viidud eelnevalt läbi klassikalise molekulaardünaamika simulatsioonid arvutustarkvaras Gromacs 5.1.4 [52–54] *NVT* kanoonilises komplektis, temperatuuril 450 K, kasutades *v-rescale* termostaati [55] ning OPLS-AA jõuvälja [56] efektiivse dielektrilise konstandiga 1,6. Klassikalise molekulaardünaamika teostamiseks koostatud süsteemid koosnesid kahest jäigast grafeenilehest pindalaga 3,408·3,4433 nm², mis paiknesid üksteisest 10,472 nm kaugusel. Grafeenide vahele jääv ruum täideti programmi Packmol [57] abil 450 EMImBF₄ ionpaarist koosneva elektrolüüdiga. Koostatud simulatsioonirakul lasti 0,1 ns relakseeruda, seejärel elektrodid laeti 2 ns jooksul nii, et grafeenilehtede laengud oleksid sama suured, kuid erimärgilised. Järgnevalt, saamaks kolm erinevat sama pinnalaengutega süsteemi, lõõmutati simulatsioonirakku 1000, 900 ja 800 K juures 0,3 ns ning seejärel teostati 10 ns klassikalist molekulaardünaamikat. Täpsemad detailid klassikalise molekulaardünaamika simulatsioonide kohta on toodud Ivaništšev *et al.* artiklis [58].

Käesolevas töös uuritavad süsteemid saadi, lõigates simuleeritud süsteemidest fragmendid mõõtmetega 3,408·3,4433·5,0 nm³, mida on kujutatud joonisel 2. Fragmendi üheks küljeks oli elektroodi kujutav 448 süsiniku aatomist koosnev grafeeni kiht ning ülejäänud ruumi täitis umbes 200 EMImBF₄ ionpaarist elektrolüüt. Grafeenile molekulaardünaamikaga ligilähedase laengu andmiseks lisati ionvedelikku EMIm⁺ või BF₄⁻ ioone ning eemaldati vastasioone, mistõttu toimus süsteemis laengu ümberjaotumine grafeeni ja elektrolüüdi vahel. Töös arvutustes kasutatavate süsteemide elektrolüüti moodustavate ionide hulk on toodud tabelis 1.

Tabel 1. Ioonide arv erinevate grafeeni pinnalaengute korral. σ_{MD} tähistab süsteemi pinnalaengut klassikalise molekulaardünaamika simulatsioonides.

σ_{MD} [e/nm ²]	-0,50	-0,25	0,00	+0,25	+0,50
EMIm ⁺ arv	203	201	200	199	197
BF ₄ ⁻ arv	197	198	200	202	203



Joonis 2. Töös arvutusteks kasutatav süsteem. Osakesed on kujutatud kasutades kuulvarrasmudelit. Siin ja edaspidi on kasutatud aatomite värvimisel skeemi, kus boor on punane, grafeeni süsinik hõbedane, katiooni süsinik roosa, lämmastik tumesinine, fluor helesinine ning vesinik valge.

2.2. Arvutusmeetod

Eelkirjeldatud süsteemidele lisati täiendavalt vaakumikiht, suurendades simulatsiooniraku pikemat külge 8 nanomeetrit, ning teostati DFT molekulaardünaamika simulatsioone, kasutades CP2k tarkvarapaketi versioone 2.6 ja 5.0 [59]. Arvutustes rakendati Perdew–Burke–Ernzerhof vahetus-korrelatsioonienergia funktsionaali [60] ja optimeeritud double-zeta baasi [61], koos vastavate Goedecker–Teter–Hutter pseudopotsiaalidega [62,63]. Simulatsioonid viidi läbi temperatuuril 353,15 K, konstantse ruumala ja osakeste arvuga (*NVT* ehk kanooniline ansambel), kestvusega kuni 8 ps, sammuga 0,5 fs. Lisaks olid grafeeni aatomite asukohad kogu molekulaardünaamika vältel fikseeritud. Edasiseks käsitluseks valiti 32 kuni 37 suvalist ajahetke pärast 2 ps simulatsiooni, mille tulemuste keskmist kasutati hilisemaks süsteemi kirjeldamiseks. Analüüsamiseks valitud ajahetked on toodud lisas 5. Täiendavalt teostati valitud ajahetkedele DDEC6 laenguanalüüs kasutades Chargemol 3.5 tarkvara [64].

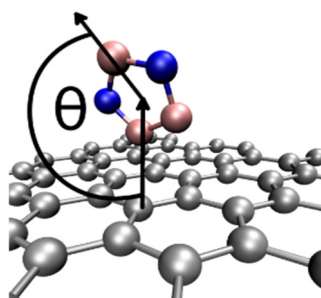
2.3. Tihedusprofiilide koostamine

Analüüsitavate ajahetkede geometriaid ning laenguanalüüsi tulemusi aluseks võttes koostati elektrolüüdi keskmised ionide arvu-, massi- ning laengutihedusprofiilid. Selle jaoks kirjutati töö jooksul erinevaid Pythoni programme. Arvtiheduse kirjeldamiseks kasutati Pythoni teeki MDAnalysis [65]. Iooni asukohaks loeti arvtiheduse iseloomustamisel ioonvedeliku katiooni

või aniooni geomeetrilist keskpunkti. Niiviisi on võimalik eristada paremini erilaenguliste kihtide paiknemist ning seeläbi neid paremini kirjeldada. Saadud profiili abil leiti esimese elektrolüüdi kihi asukoht, lugedes laetud elektroodi korral selle piirideks esimese elektrolüüdi iooni geomeetrilisest keset ja punkti, kus esimeses kihis domineeriva iooni hulk muutub väiksemaks vastasiooni arvust. Neutraalse elektroodi korral kasutati väikese ionide kihilise eraldatuse tõttu nende summaarse arvtiheduse esimest miinimumi.

2.4. Katioonide orientatsiooni analüüsimine

Grafeeni pinnalaengu mõju katioonide imidasooliumi tsükli ruumilisele paigutusele ioonvedelikus, kuni 0,8 nm piirpinnast, hindamiseks uuriti nurga θ jaotust. Joonisel 3 kujutatud θ tähistab siinkohal nurka, mis moodustub grafeeni pinnanormaali ning sirge imidasooliumi tsükli geomeetrilisest keskpunktist selle kahe lämmastiku aatomiga seotud süsiniku aatomini vahel. θ väärtus 90° vastab asendile, kus imidasooliumi tsükkel on paralleelne grafeeni pinnaga ning 0° või 180° asendile, kus tsükkel on sellega perpendikulaarne.



Joonis 3. Nurga θ moodustumine grafeeniga ristuva sirge ning imidasooliumitsükli geomeetrilisest keskpunktist märgitud süsinikuaatomini tõmmatud sirge vahel. Osakesed on kujutatud kasutades kuul-varrasmodelit.

2.5. Elektrilise potentsiaali muutuse ja piirpinna mahtuvuse uurimine

Elektroodile laengu andmine tekitab selle pinnal elektrivälja, mistõttu toimub ioonvedelikus osakeste ümberpaiknemine, millega kaasneb laengute ebavõrdne jaotumine ruumis. Poissoni' võrrand seob omavahel elektrilise potentsiaali ja laengutiheduse. Uurides potentsiaali muutust elektroodi pinnanormaali suunas, väljendub see:

$$\nabla^2 \phi(x) = \frac{\rho(x)}{\epsilon_0}, \quad (8)$$

kus $\rho(x)$ on laengutihedus elektroodist kaugusel x ning ϵ_0 vaakumi dielektriline läbitavus. Tulenevalt tihedusfunktsionaali kasutamisest arvutustes on keskkonna dielektriline läbitavus arvesse võetud laengutiheduse kaudu.

Integreerides toodud võrrandit on võimalik avaldada potentsiaali väärtus kaugusel x :

$$\phi(x) = -\frac{1}{\epsilon_0} \int_0^x (x - x') \rho(x') dx', \quad (9)$$

Kasutades saadud seost, koostati eelnevalt leitud laengutihedustest uuritavatele süsteemidele grafeeni pinnanormaali suunalised potentsiaali läbilõiked, millest hinnati potentsiaali muutust (ϕ_D) elektroodi ja elektrolüüdi vahel. Siinjuures võeti elektrolüüdi potentsiaaliks keskmine potentsiaal kaugusel 2,5–4,0 nm elektroodist, mis loeti piisavaks kaugusest piirpinnast, et potentsiaal enam süstemaatiliselt ei muutuks. Seega potentsiaali muutus elektroodi ja elektrolüüdi vahel on:

$$\phi_D = \phi_{Gr} - \bar{\phi}_{\text{elektrolüüt}}. \quad (10)$$

Potentsiaalihüpet elektroodist kaugenemisel korrigeeriti täiendavalt parandusteguriga, mis leiti elektroodi summaarsest elektrilise dipoolmomendi samasuunalisest komponendist. Parandusteguri kasutamine tuleneb vajadusest võtta arvesse grafeeni elektrontiheduse deformatsiooni selle pinnal ja kokkupuutel ioonvedelikuga. Täiendav potentsiaali muutus avaldub kui:

$$\Delta\phi_{\text{dip}} = \frac{p_x}{\epsilon_0 \cdot S}, \quad (11)$$

kus p_x on DDEC6 laenguanalüüsist arvatud elektroodi summaarne pinnanormaali suunaline elektriline dipool ja S elektroodi pindala.

Välja pakutud grafeeni elektrontihedust arvestava potentsiaali parandustegurile lisaks arutati võrdluseks ka grafeeni potentsiaali väärtused selle seisundite tihedusest (*density of states*). Selleks kasutati lisas 5 toodud ajahetkede grafeeni seisundite tihedusi. Grafeenile, kui poolmetallile, karakteristliku seisundite tiheduse miinimumile vastava energia ja süsteemi Fermi energia vahe kirjeldab täiendavat tööd, mis tuleb teha, et viia elektron laetud grafeeni. Sellisel viisil leitud grafeeni potentsiaal on:

$$\Delta\phi_{\text{DOS}} = \frac{E_F^\sigma - E_{\text{min}}^\sigma}{e}, \quad (12)$$

kus E_F^σ on pinnalaenguga σ süsteemi Fermi energiatase ja E_{min}^σ seisundite tiheduse miinimumile vastav energia ning e on elementaarlaeng.

Tulenevalt valitud ajahetkede potentsiaalimuutuste erinevustest kasutati mitme sama pinnalaenguga süsteemi korral nende tulemuste kaalutud keskmist, kus kaaluna kasutati ühe süsteemi potentsiaalihüpete standardhälbe ruudu pöördväärtust (valem toodud lisas 3). Selline lähenemine võimaldas võtta enam arvesse parema koonduvusega süsteemide tulemusi.

Eelneva analüüsi tulemusel saadud potentsiaali muutuste ja elektroodi pinnalaengute keskmistest leiti elektrilise kaksikkihi integraalne mahtuvus seosest:

$$C_{\text{int}} = \frac{\sigma}{\phi_{\text{D}}' - \phi_{\text{PZC}}}, \quad (13)$$

kus σ on elektroodi laeng pindalaühiku kohta ning ϕ_{D}' on elektrilise potentsiaali langus koos dipoolidest või seisundite tihedusest leitud parandusteguriga ning ϕ_{PZC} on null-laengu potentsiaal. Elektroodi pinnalaeng leiti dipoolidest arvatud parandusteguri rakendamisel DDEC6 laenguanalüüsile ning grafeeni seisundite tihedustest arvatud korrektsioonil kasutades seost:

$$\sigma_{\text{DOS}} = \frac{n(e^-)}{S} - \int_{-\infty}^{\infty} D(E)P(E)dE, \quad (14)$$

kus $D(E)$ on energiatasemele vastav seisundi tihedus, $P(E)$ on energiataseme hõivatus, $n(e^-)$ on elektronide arv neutraalse grafeeni korral ning S on grafeeni pindala.

2.6. Ülevarjestamise hindamine

Ioonide poolt elektroodi laengu ülekompanseerimine tugevate ioonidevaheliste vastastikmõjude tõttu põhjustab ioonvedeliku piirpinnal erilaenguliste kihtide tekkimist. Selle efekti paremaks kvantitatiivseks iseloomustamiseks kasutati varjestustegurit, mis tasapinnalise elektroodi jaoks avaldub kui:

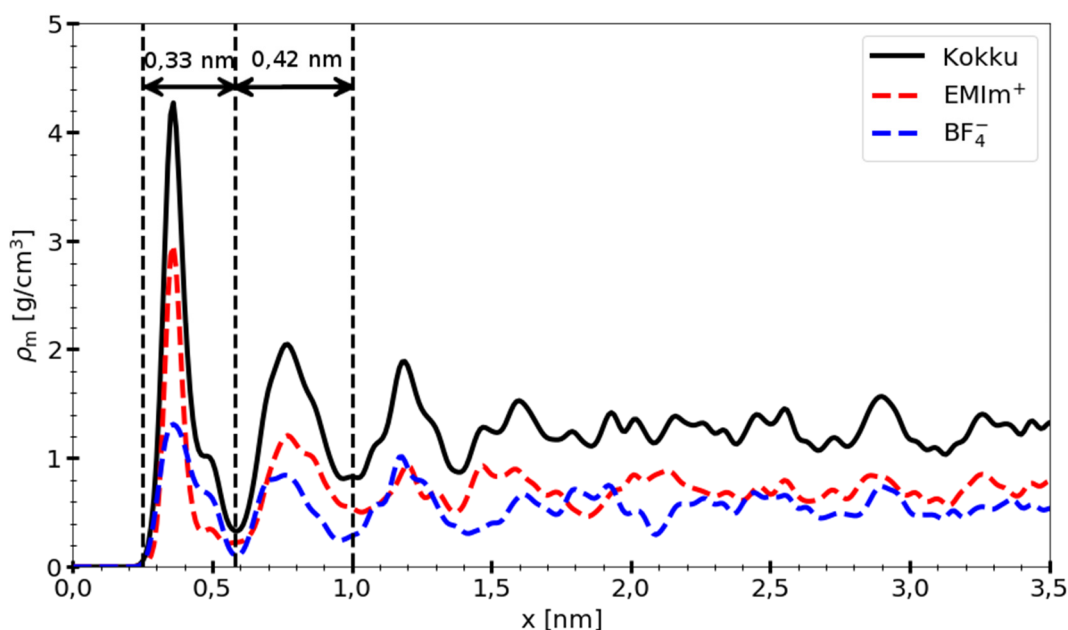
$$\beta(x) = -\frac{1}{\sigma} \int_0^x \rho(x)dx, \quad (15)$$

kus $\beta(x)$ on varjestustegur elektroodist kaugusel x , $\rho(x)$ on laetud elektroodiga süsteemi laengutihedus kaugusel x elektroodist ning σ on elektroodi laeng pindalaühiku kohta. Elektroodi laengut loetakse ülevarjestatuks, kui β väärtus on suurem ühest.

3. TULEMUSED JA ANALÜÜS

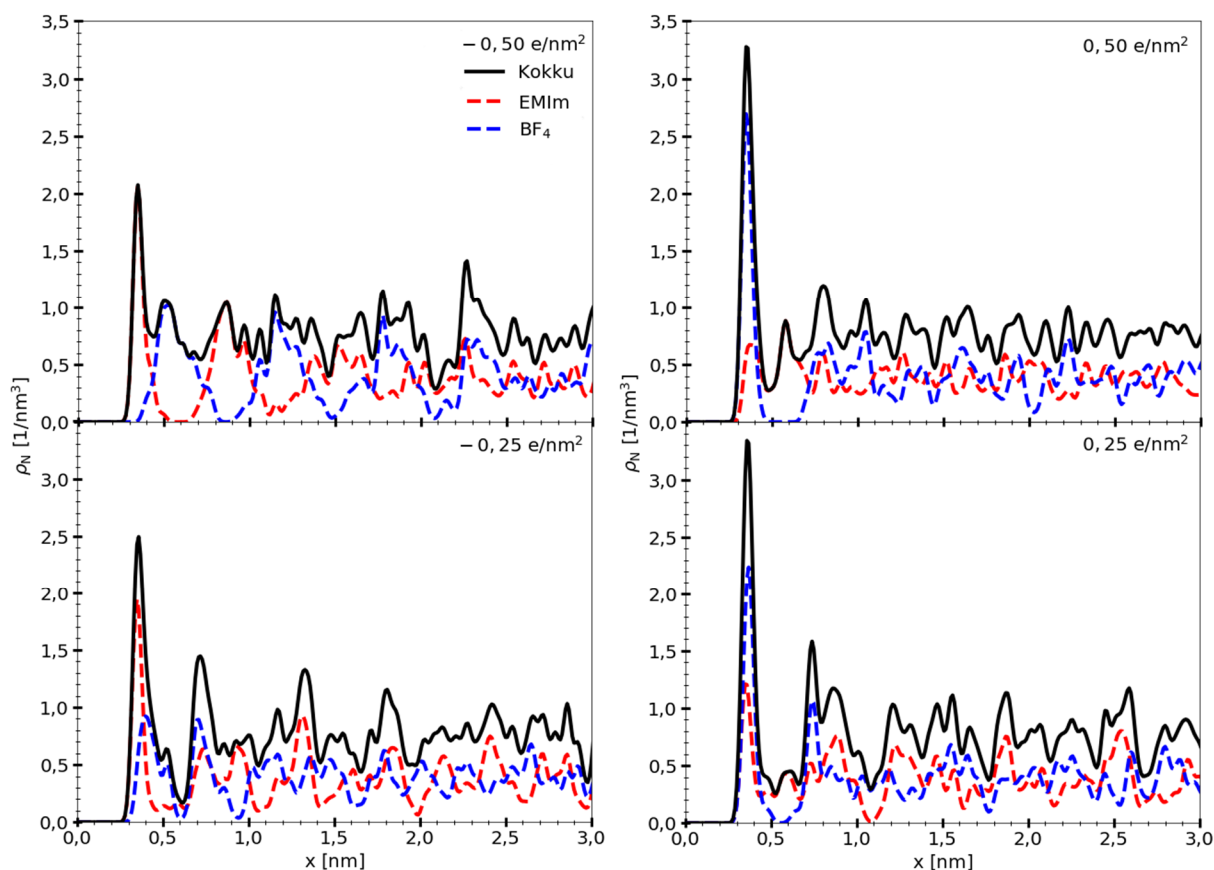
3.1. Ioonide jaotus ioonvedelikus neutraalse grafeeni pinna korral

Laenguta grafeeniga kontaktis oleva ioonvedeliku massitiheduse läbilõiget elektroodiga ristuvast suunas on kujutatud joonisel 4. Sellelt on näha, et piirpinna lähedal toimub suur tiheduse kõikumine, mille amplituud väheneb piirpinnast kaugenedes. Samuti on võimalik täheldada ioonvedeliku kihilise struktuuri teket piirpinnalähedases alas, kusjuures kihid sisaldavad korraga mõlemaid ioone. Esimene ioonvedeliku kiht, mis saavutab maksimumi 0,37 nm kaugusel elektroodist, on keskmise tihedusega 1,53 g/cm³ ning 0,33 nm lai (joonis 4). Teise kihi laiuseks on 0,42 nm ning tiheduseks 1,26 g/cm³. Elektroodist eemaldumisega kaasneb järgnevate kihtide laienemine ning tiheduse kahanemine kuni kihilise struktuuri kadumiseni. Ioonvedeliku tiheduseks piirpinnast eemal oli 1,24 g/cm³, mis langeb hästi kokku eksperimentaalsete tulemustega [66,67]. Kirjeldatud seaduspärasused on põhjendatud ioonide mõõtmest tingitud tõukumisega ning ioonide vaheliste elektrostaatiliste vastastikmõjudega, mis põhjustavad ioonide koondumist piirpinnale ning elektroodi laengu ülevarjestamist ioonvedelikus.



Joonis 4. Ioonvedeliku massitiheduse profiil laenguta elektroodi korral. Elektroodi asukoht on 0 nm. Esimene ioonvedeliku kiht saavutab maksimumi 0,37 nm kaugusel elektroodist ning teine kiht 0,76 nm kaugusel.

3.2. Ioonide jaotus ioonvedelikus laetud grafeeni pinna korral



Joonis 5. Ioonvedeliku eri pinnalaengute arvtiheduste elektroodi pinnanormaali suunalised läbilõiked. Elektroodi asukoht on 0 nm.

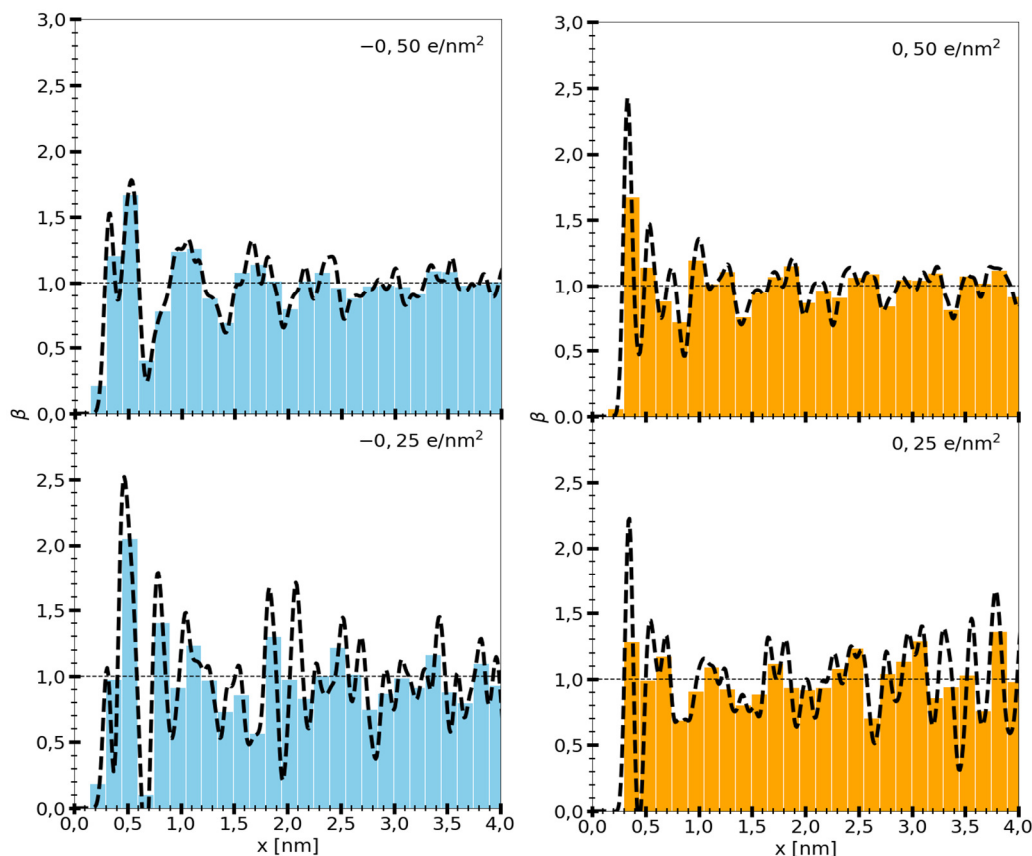
Elektroodile laengu andmisel tekkiv elektriväli avaldab mõju ioonvedelikule ning põhjustab muutusi selle pinnalähedases struktuuris, mida võib täheldada joonisel 5 toodud graafikutest. Tänu tihedusfunktsionaali teooria rakendamisele oli võimalik ka siinkohal arvesse võtta laengu ebahütlast jaotumist grafeeni pinnal, mida on kujutatud lisas 2. Tulenevalt elektrostaatilisest vastastikmõjust grafeeni ja ionide vahel koosnevad esimesed ioonvedeliku kihid valdavalt elektroodi laengule vastaslaenguga ionidest. Sõltuvalt grafeeni laengust koosneb kõige pinnalähedasem kiht seega positiivse laengu korral peamiselt BF_4^- ionidest ning negatiivse laengu korral EMIm^+ ionidest. Tabelis 2 on toodud eri pinnalaengute katioonide ja anioonide keskmised arvtihedused esimeses kihis. Andmetest on näha, et positiivselt laetud elektroodiga kontaktis oleva ioonvedeliku esimene kiht sisaldab rohkem ioone kui negatiivse laengu korral. Sellest ning lisas 1 kujutatud ionide asetusest grafeeni pinnal võib järeldada, et BF_4^- iooni väiksemad mõõtmed ning sümmeetria võimaldavad sel moodustada piirpinnal korrapärasema ja tihedama struktuuri kui EMIm^+ . Elektrostaatiline jõud ioonvedeliku ionide vahel põhjustab erilaenguliste kihtide tekkimist. Elektroodi laengu

absoluutväärtuse kasvuga kaasneb eri ionide segunemise vähenemine piirpinna lähedal ning esimesed kihid koosnevad suuresti ühte liiki ionidest. Hästi on see täheldatav negatiivse pinnalaengu $\sigma_{MD} = -0,50 \text{ e/nm}^2$ korral, kus esimene kiht koosneb 93% katioonidest võrreldes 47% neutraalse pinnalaengu korral. Sama suure positiivse pinnalaengu ($\sigma_{MD} = 0,50 \text{ e/nm}^2$) korral on ionide eraldumine väiksem, sisaldades esimeses kihis 83% anioone. Väiksemat eraldumist saab selgitada tugevama dispersioonilise vastastikmõjuga katiooni ja grafeeni vahel, mis ionide laialdasemat eraldumist madalate pinnalaengute korral takistab [68].

Tabel 2. Eri pinnalaengute keskmised ionide arvtihedused esimestes kihtides.

$\sigma_{MD} [e/nm^2]$	-0,50	-0,25	0,00	+0,25	+0,50
$\rho_N(\text{EMIm}^+) [1/nm^3]$	0,366	0,336	0,251	0,216	0,106
$\rho_N(\text{BF}_4^-) [1/nm^3]$	0,032	0,084	0,277	0,389	0,475

3.3. Grafeeni laengu varjestamine



Joonis 6. Grafeeni pinnalaengu varjestusteguri β profiilid sellega ristivas suunas. Tulpdiaagrammina on toodud 0,15 nm vahemikus keskmistatud β väärtused toomaks esile võnkumiste koondumist piirpinnast eemaldumisel.

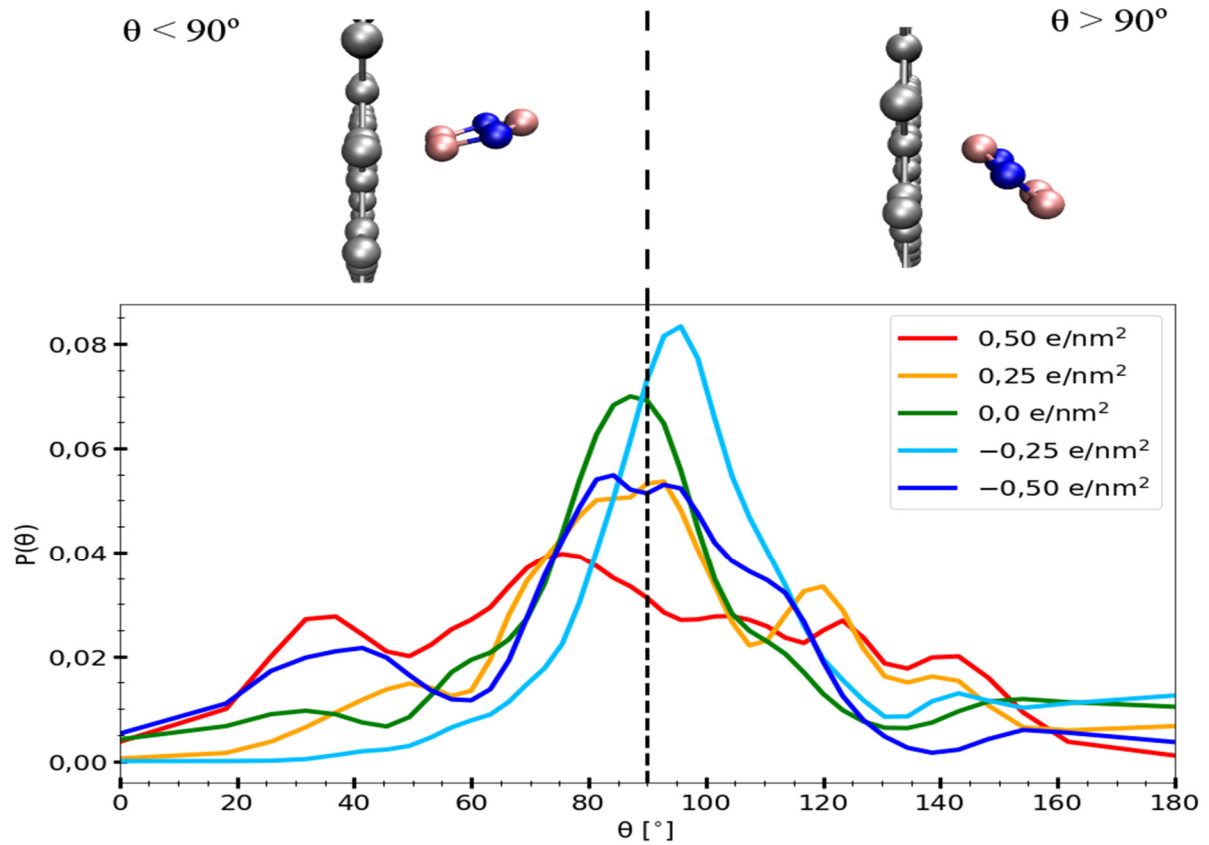
Üheks ioonvedelikus elektrilise kaksikkihi moodustumisega kaasnevaks nähtuseks on ioonide poolt elektroodi laengu tugev varjestamine, mis loob eeldused erilaenguliste kihtide tekkeks. Joonisel 6 on kujutatud valemist 15 leitud varjestusteguri β sõltuvust elektroodi kaugusest uuritavas ioonvedelikus. Suured varjestusteguri väärtuste muutused piirpinna lähedal kinnitavad erilaenguliste kihtide olemasolu ioonvedelikus. Kõigi süsteemide korral esmalt varjestus kasvab, saavutades esimeses kihis väärtuse, mis on suurem kui 1. Seetõttu võib öelda, et kõigil uuritud piirpindadel esineb esimeses kihis elektroodi laengu ülevarjestamine. Kihid, mis koosnevad peamiselt anioonidest on vastasiooni kihtidest suurema varjestava mõjuga. Võrreldes süsteeme, kus $\sigma_{MD} = \pm 0,25 \text{ e/nm}^2$, on β maksimaalne väärtus esimeses kihis negatiivse ja positiivse elektroodi korral vastavalt 1,06 ja 2,22, mis võib olla tingitud anioonide tihedamast paiknemisest ioonvedeliku kihtides. Kaks korda suurema pinnalaengu ($\sigma_{MD} = \pm 0,50 \text{ e/nm}^2$) korral on vastavad β väärtused 1,53 ja 2,43. Selle põhjal võib väita, et elektroodi laengu väärtuse kasvades suureneb ka varjestatus, kuid sõltuvalt esimest kihti moodustavatest ioonidest erineval määral.

Varjestust analüüsidis leidis osaliselt kinnitust ka hüpotees, et grafeeni laengu elektrivälja mõju on pea täielikult kompenseeritud 4 nm kaugusel grafeeni pinnast, kuid ka sellest kaugemal esineb potentsiaali fluktuatsioone. Tulemuste põhjal saab järeldada, et EMImBF₄ korral on vähemalt 4 nm laiune elektrolüüdi kiht sobiv piirpinna uurimiseks kui simulatsioonide kestvus on piisavalt pikk.

3.4. Katioonide ruumiline asetus piirpinna lähedal

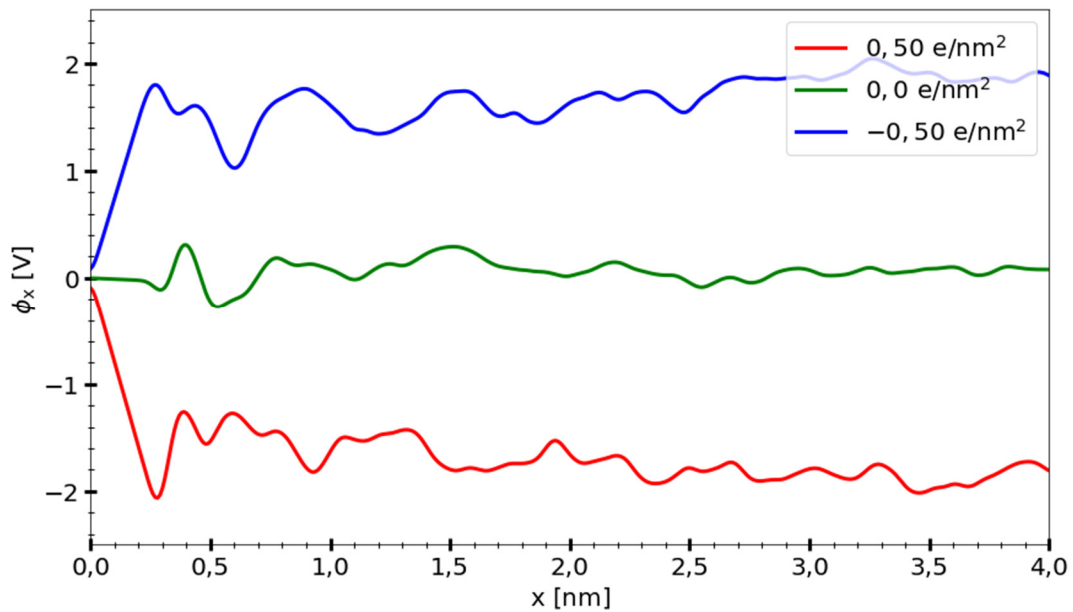
Grafeeni elektrivälja mõjutab lisaks katioonide ruumilist paiknemist ioonvedelikus. Joonis 7 kujutab EMIm⁺ tsükli asendite jaotust kuni 0,8 nm kaugusel elektroodist. θ väärtus 90° vastab asendile, kus imidasooliumi tsükkel on paralleelselt grafeeni pinnaga ning 0° ja 180° asenditele, kus tsükkel on sellega risti. Neutraalse elektroodi korral on 63% katioonide θ väärtus vahemikus 75–110°, paiknedes peaaegu paralleelselt grafeeni pinnaga, et võimaldada tugevat van der Waalsi vastastikmõju nende vahel. Elektroodi positiivne laadumine põhjustab katioonide tõukumist ning imidasooliumi tsüklite pinnast eemale pöördumist. Süsteemis, kus $\sigma_{MD} = 0,5 \text{ e/nm}^2$, on peaaegu paralleelsete ioonide osakaal langenud 38%-ni. Lisaks kaasneb tõukumisega katioonide jaotuse nihkumine θ väiksemate väärtusete suunas, mis on selgitatav katiooni laengutsentri pöördumisega pinnast eemale. Vaatamata elektrostaatilisele tõukumisele katiooni ning elektroodi vahel, on van der Waalsi jõudude tõttu elektroodiga kohakuti paiknevate ioonide hulk märkimisväärne. Negatiivse laadumisega kaasnev tõmbumine suurendab esmalt ioonide hulka, mis on kohakuti elektroodi pinnaga, kuid langeb

seejärel ning pinnalaengu $-0,5 \text{ e/nm}^2$ korral on see 58%. See tulemus on selgitatav ioonide suurema kihilise eraldatusega pinnalaengu kasvades, mistõttu tugev elektrostaatiline mõju kationide ja anioonide vahel konkureerib kationide ja grafeeni vahel mõjuvate jõududega ning põhjustab osade tsüklite pöördumist.



Joonis 7. Kationide jaotus eri pinnalangu korral kuni 0,8 nm sügavusel ioonvedelikus. θ tähistab nurka grafeeni pinnanormaali ja tsükli tasandi vahel ning $P(\theta)$ vastava nurga esinemise tõenäosust.

3.5. Elektrilise potentsiaali muutused ioonvedelikus ja integraalmahtuvus



Joonis 8. Pinnalaengute 0 ja $\pm 0,50 e/nm^2$ elektriliste potentsiaalide (ϕ) elektroodi pinnanormaali suunalised läbilõiked.

Mitmetest interaktsioonidest tingitud laengu ebavõrdne ruumiline jaotus uuritavates süsteemides põhjustab elektrilise potentsiaali erinevust grafeeni ning ioonvedeliku vahel. Joonisel 8 toodud elektrilise potentsiaali (ϕ) grafeeni pinnanormaali suunaliste läbilõigete kaalutud keskmistest saab järeldada, et suurimad potentsiaali muutused leiavad aset kuni 0,8 nm kaugusel grafeenist, misjärel võngub potentsiaal platoo väärtuse ümber. Seetõttu saab öelda, et elektroodi poolt tekitatav elektrivälja kompenseeritakse põhiliselt ioonvedelikus kahe esimese ionide kihiga. Tabelis 3 esitatud potentsiaali muutustest on näha, et elektroodi laengu kasvamisega suurenevad ka potentsiaalihüpped ϕ_D ioonvedeliku ning grafeeni vahel. Lisaks võib välja tuua, et pinnalaenguga $0,25 e/nm^2$ süsteemi ϕ_D on tõenäoliselt ülehinnatud ning usaldusväärsema tulemuse saamiseks oleks vajalik teostada täiendavaid simulatsioone. Kaasamaks elektroodi polarisatsiooni potentsiaali muutuse hindamisel, korrigeeriti DDEC6 laengutest arvatud potentsiaali muutuseid grafeeni pinna dipooli arvestava parandusliikmega $\Delta\phi_{dip}$ või seisundite tihedusest leitud grafeeni potentsiaaliga $\Delta\phi_{DOS}$. Potentsiaalimuutuse vähenemine pinna dipooli arvestamisel on tingitud grafeeni elektroontiheduse nihkest tulenevalt elektriväljast elektrilises kaksikkihis. Võrreldes elektroodi polarisatsiooniefekte arvesse võtvaid liikmeid ($\Delta\phi_{dip}$ ja $\Delta\phi_{DOS}$), saab märkida, et vaatamata eri arvutusviisidele on leitud potentsiaalid sarnased laetud grafeeniga süsteemide korral. See tähendab, et elektroonnivoode täitumine ja dipooli tekkimine on omavahel seotud

nähtused. Tulemuste üksteisest mõnevõrra erine mine võib tingitud olla DDEC6 laenguanalüüsi skeemi iseärasustest, saavutamaks laengute jaotamisel sfäärilist sümmeetriat.

Tabel 3. Eri pinnalaengutega (σ_{MD}) süsteemide keskmised potentsiaali muutused ϕ_D ning dipoolidest arvatud parandustegurid $\Delta\phi_{dip}$ ja seisundite tihedusest leitud grafeeni potentsiaal $\Delta\phi_{DOS}$.

σ_{MD} [e/nm^2]	-0,50	-0,25	0,00	+0,25	+0,50
ϕ_D [V]	-1,87	-1,14	-0,05	1,56	1,85
$\Delta\phi_{dip}$ [V]	0,65	0,37	0,01	-0,33	-0,60
$\Delta\phi_{DOS}$ [V]	0,60	0,46	0,00	-0,45	-0,61

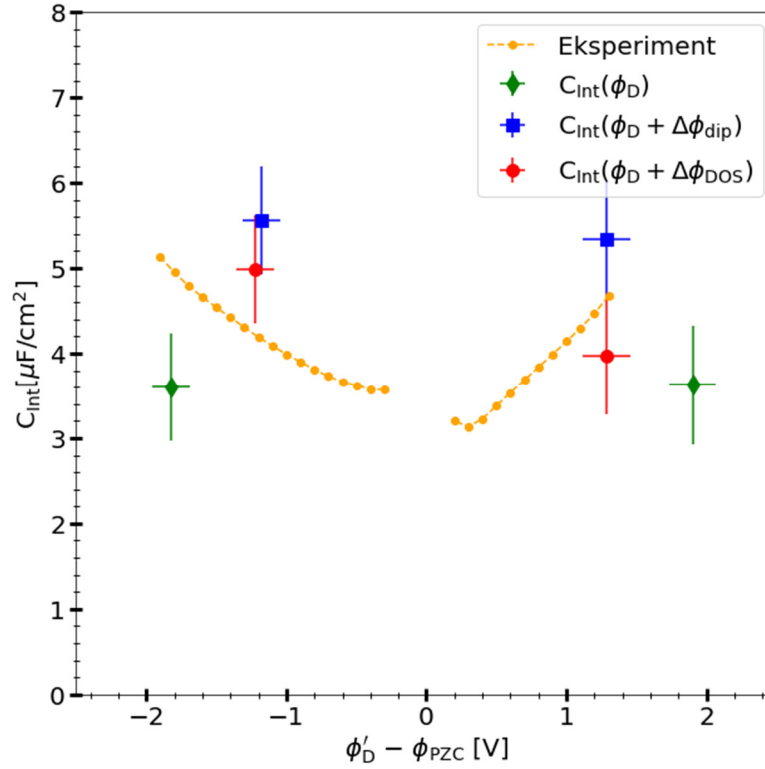
Tabelis 3 märgitud eri meetoditel korrigeeritud potentsiaalihüpetele lisaks arvutati DDEC6 laenguanalüüsi skeemi ja seisundite tihedusi kasutades grafeeni efektiivsed laengud. Leitud pinnalaengud on toodud tabelis 4.

Tabel 4. Grafeeni efektiivsed pinnalaengud arvatuna DDEC6 laenguanalüüsist (σ_{DDEC6}) ja seisundite tihedusest (σ_{DOS}).

σ_{MD} [e/nm^2]	-0,50	-0,25	0,00	+0,25	+0,50
σ_{DDEC6} [e/nm^2]	-0,41	-0,21	0,00	0,28	0,43
σ_{DOS} [e/nm^2]	-0,38	-0,21	-0,02	0,14	0,32

Grafeeni efektiivseid laenguid ning eri meetoditega arvatud polarisatsiooni arvesse võtvaid potentsiaali parandusliikmeid kasutades leiti valemist 13 piirpinna integraalmahtuvused. Joonisel 9 on kujutatud võrdlevalt pinnalaengute $\pm 0,50 e/nm^2$ eri viisidel leitud piirpinna mahtuvused. Arvutatud integraalmahtuvustest võib välja tuua, et elektroodi polarisatsiooni mitte arvestamisega potentsiaali muutuse hindamisel kaasneb piirpinna mahtuvuse alahindamine 30–40% võrra. Potentsiaalihüppe korrigeerimisel dipoolidest leitud parandusliikmega suurenesid integraalmahtuvused võrreldes korrektsioonita arvatud tulemustega 20–50% ulatuses. Jättes kõrvale iseäraliku pinnalaengule $0,25 e/nm^2$ vastava tulemuse, põhjustas polarisatsiooni arvestamine dipoolide abil integraalmahtuvuse eksperimendist ülehindamist 15%–30% võrra. Korrektsioon seisundite tihedusest hinnatud parandusliikmega selget trendi ei andnud.

Joonis 9. Piirpinna integraalmahtuvuse sõltuvus potentsiaalihüppest koos veavälpadega 95% usaldusnivool. $C_{\text{int}}(\phi_D)$, $C_{\text{Int}}(\phi_D + \Delta\phi_{\text{dip}})$ ja $C_{\text{int}}(\phi_D + \Delta\phi_{\text{DOS}})$ on töös arvatud piirpinna integraalmahtuvused vastavalt ilma, koos dipoolidest leitud korrektsiooniga ja koos seisundite tihedusest arvatatud parandiga. Eksperimentaalsete väärtustena on võrdluseks toodud Oll *et al.* [69] poolt avaldatud tulemused, mis on diferentsiaalmahtuvusest ümber arvatud integraalmahtuvuseks.



Olgu siinkohal märgitud, et DFT tasemel grafeeni ja ionvedeliku polarisatsiooni oli varem uuritud ka Paek *et al.* töös [70], kus seisundite tihedusi rakendati klassikalise molekulaardünaamika abil hinnatud mahtuvuste parandamiseks. Nagu on näha joonisel 9 viib see arvatud tulemused heasse kooskõlla eksperimendiga, mis võib olla tingitud ka mudeli, meetodi ja ka eksperimendi omapäradest.

KOKKUVÕTE

Käesolevas töös uuriti tihedusfunktsionaali teooria abil grafeeni eri pinnalaengute korral 1-etüül-3-metüülimidasoolium tetrafluoroboraadi piirpinnalähedast struktuuri, selle kationide imidasooliumtsükli orienteeritust elektroodi suhtes ning elektroodi laengu varjestamist ja polarisatsiooni. Kasutades DDEC6 laenguanalüüsi skeemi, koostati elektrilise potentsiaali grafeeni pinnanormaali suunalised läbilõiked, mille alusel hinnati potentsiaali muutust elektrilises kaksikkihis ning piirpinna integraalmahtuvust.

Töö tulemused kinnitasid ioonvedeliku ja laadimata grafeeni piirpinnal elektrolüüdis kihilise struktuuri teket. Elektroodi pinna laadumisega kaasneb ioonvedelikus erilaenguliste kihtide moodustumine, mis on selgemini jälgitav negatiivse pinnalaengu korral tulenevalt kationide tugevamast vastastikmõjust grafeeni pinnaga. Lisaks leiti, et grafeeni laengu elektrivälja mõju on elektrolüüdis pea täielikult kompenseeritud 4 nm kaugusel selle pinnast. Elektrivälja varjestamine toimub läbi anioonide ja kationide asendi jaotuse muutumise ja katiooni orientatsiooni muutumise.

Tihedusfunktsionaali teooria kasutamine simulatsioonides lubas uurida laengu jaotumist ning polarisatsiooni piirpinnal. Tänu aatomite elektronstruktuuride arvestamisele oli võimalik näidata, et:

- ülevarjestamine säilib ka kvantefektide arvestamisel,
- polarisatsiooni tulemusena jaotub pinnalaeng elektroodil ebahühtlaselt,
- pinna elektrontiheduse deformatsioon avaldab mõju potentsiaalihüppele.

Töös pakuti välja elektroodi aatomite dipoolidest arvatud parandustegur, mis kirjeldab grafeeni elektrontiheduse deformatsiooni piirpinnal. Korrektsiooni tulemusena vähenevad oluliselt arvatud potentsiaalihüpped (20–35% võrra) ja kasvab piirpinna integraalmahtuvus (20–50% võrra).

SUMMARY

In this work, the density functional theory was used to analyse the 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate/graphene interface, the orientation of cation imidazolium rings, with respect to an electrode, and the influence of ions in screening of the electrode charge, in case of graphene's various surface charges. Using the DDEC6 charge analysis scheme, the electric potential profiles of graphene's normal directional cross-sections were constructed, on the basis of which, the changes of potential in the electrical double layer and the integral capacitance of the interface were evaluated.

The results of the research confirmed the formation of layered structure in the electrolyte near the interface of ionic liquid and uncharged graphene. Charging of the surface of the electrode causes formation of layers with different charges. These processes are more evident when the surface is negatively charged, due to the stronger interaction between cations and graphene. Furthermore, it was determined that the graphene's electric field is almost fully compensated in electrolyte at the distance of 4 nm from the interface. The screening of electric field is accomplished through changes in positioning of anions and cations and altering of cations' orientations with respect to an electrode.

The implementation of density functional theory in simulations allowed to examine charge distribution and polarisation on the interface. As a result of reckoning the electron structures of the atoms, it was possible to show that:

- overscreening is preserved with inclusion of quantum effects,
- as a result of polarisation, charge on the electrode is distributed unequally,
- the perturbations of graphene's electron density affect the interfacial potential drop.

A correction term calculated from atomic dipoles of graphene carbon atoms was introduced in this work, which characterises the deformation of graphene's electron density in the interface. As a result of the correction, the potential drops decreased 20–35% and integral capacitance increased 20–50%.

KASUTATUD KIRJANDUS

- [1] W. Schmickler, E. Santos, *Interfacial Electrochemistry*, 2nd ed., Springer, New York, 2010, pp. 1-3, 39-48, 73-75.
- [2] D.J. Shaw, B. Costello, *Introduction to colloid and surface chemistry*, 4th ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, 1992, pp. 4-6.
- [3] M.A. Keane, *Interfacial applications in environmental engineering*, Marcel Dekker, New York, 2002, pp. XII-XV.
- [4] M. Armand, F. Endres, D.R. MacFarlane, H. Ohno, B. Scrosati, Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future. *Nat. Mater.* 8 (2009) 621–629.
- [5] M.V. Fedorov, A.A. Kornyshev, Ionic Liquids at Electrified Interfaces. *Chem. Rev.* 114 (2014) 2978–3036.
- [6] A. Lewandowski, A. Świdorska-Mocek, Ionic liquids as electrolytes for Li-ion batteries—An overview of electrochemical studies. *J. Power Sources.* 194 (2009) 601–609.
- [7] D.R. MacFarlane, N. Tachikawa, M. Forsyth, J.M. Pringle, P.C. Howlett, G.D. Elliott, et al., Energy applications of ionic liquids. *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 232–250.
- [8] C. Merlet, B. Rotenberg, P.A. Madden, M. Salanne, Computer simulations of ionic liquids at electrochemical interfaces. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 15781–15792.
- [9] E.I. Izgorodina, Towards large-scale, fully ab initio calculations of ionic liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 4189–4207.
- [10] P.W. Atkins, J. De Paula, *Physical chemistry*, 9th ed., Oxford University Press, Oxford, 2010, pp. 861-862.
- [11] V.S. Bagotsky, *Fundamentals of Electrochemistry*, John Wiley & Sons, Hoboken, 2005, pp. 148-152, 369-370.
- [12] H. von Helmholtz, Ueber einige Gesetze der Vertheilung elektrischer Ströme in körperlichen Leitern mit Anwendung auf die thierisch-elektrischen Versuche. *Ann. Phys.* 165 (1853) 211–233.
- [13] C.M.A. Brett, A.M.O. Brett, *Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications*, Oxford University Press, New York, 1993, pp. 44-50.
- [14] S. Srinivasan, *Fuel cells: from fundamentals to applications*, Springer, New York, 2006, p. 28.
- [15] M. Gouy, Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte. *J. Phys. Théorique Appliquée.* 9 (1910) 457–468.

- [16] D.L. Chapman, L.I. A contribution to the theory of electrocapillarity. *Philos. Mag. Ser. 6.* 25 (1913) 475–481.
- [18] J.O. Bockris, A.K.N. Reddy, M. Gamboa-Aldeco, *Modern electrochemistry*, 2nd ed., Kluwer Academic Publishers, New York, 2002, pp. 882-893.
- [18] V. Lockett, R. Sedev, J. Ralston, M. Horne, T. Rodopoulos, Differential Capacitance of the Electrical Double Layer in Imidazolium-Based Ionic Liquids: Influence of Potential, Cation Size, and Temperature. *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 7486–7495.
- [19] M.T. Alam, J. Masud, M.M. Islam, T. Okajima, T. Ohsaka, Differential Capacitance at Au(111) in 1-Alkyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate Based Room-Temperature Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 19797–19804.
- [20] A.A. Kornyshev, Double-Layer in Ionic Liquids: Paradigm Change? *J. Phys. Chem. B.* 111 (2007) 5545–5557.
- [21] N. Georgi, A.A. Kornyshev, M.V. Fedorov, The anatomy of the double layer and capacitance in ionic liquids with anisotropic ions: Electrostriction vs. lattice saturation. *J. Electroanal. Chem.* 649 (2010) 261–267.
- [22] M.V. Fedorov, N. Georgi, A.A. Kornyshev, Double layer in ionic liquids: The nature of the camel shape of capacitance. *Electrochem. Commun.* 12 (2010) 296–299.
- [23] A.A. Kornyshev, N.B. Luque, W. Schmickler, Differential capacitance of ionic liquid interface with graphite: the story of two double layers. *J. Solid State Electrochem.* 18 (2014) 1345–1349.
- [24] K. Ghandi, A review of ionic liquids, their limits and applications. *Green Sustain. Chem.* 4 (2014) 44.
- [25] M. Galinski, A. Lewandowski, I. Stepniak, Ionic liquids as electrolytes. *Electrochimica Acta.* 51 (2006) 5567–5580.
- [26] H. Weingärtner, Understanding Ionic Liquids at the Molecular Level: Facts, Problems, and Controversies. *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 654–670.
- [27] S. Aparicio, M. Atilhan, F. Karadas, Thermophysical Properties of Pure Ionic Liquids: Review of Present Situation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 9580–9595.
- [28] J. Jacquemin, R. Ge, P. Nancarrow, D.W. Rooney, M.F. Costa Gomes, A.A. Pádua, et al., Prediction of ionic liquid properties. I. Volumetric properties as a function of temperature at 0.1 MPa. *J. Chem. Eng. Data.* 53 (2008) 716–726.
- [29] I. López-Martin, E. Burello, P.N. Davey, K.R. Seddon, G. Rothenberg, Anion and cation effects on imidazolium salt melting points: a descriptor modelling study. *ChemPhysChem.* 8 (2007) 690–695.

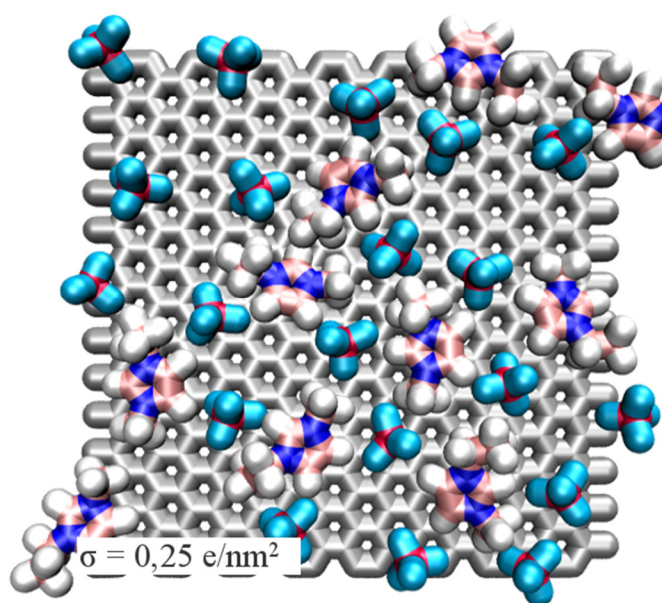
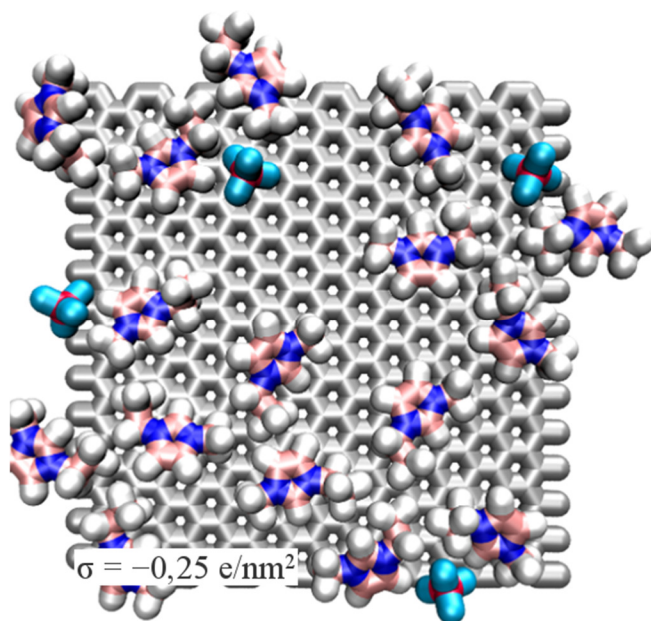
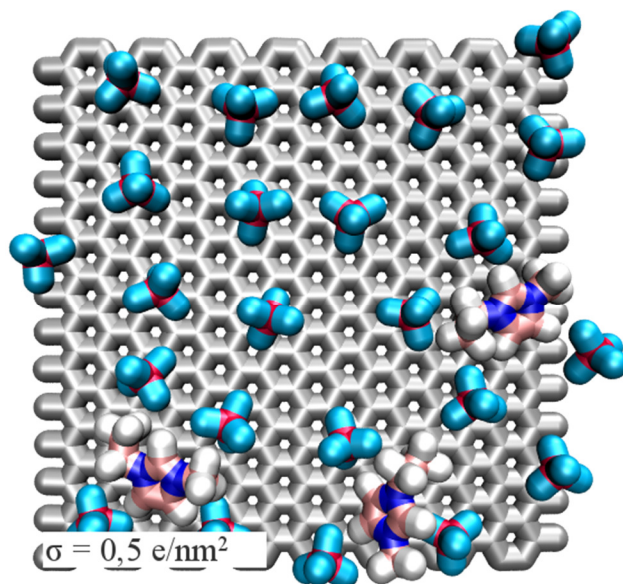
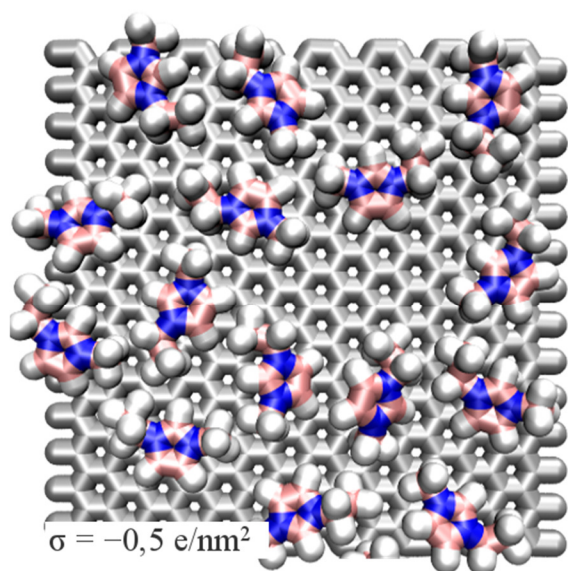
- [31] H. Ohno, ed., *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*, John Wiley & Sons, Hoboken, 2005, pp. 43-52.
- [31] Q. Li, J. Chen, L. Fan, X. Kong, Y. Lu, Progress in electrolytes for rechargeable Li-based batteries and beyond. *Green Energy Environ.* 1 (2016) 18–42.
- [32] S. Fletcher, V.J. Black, I. Kirkpatrick, T.S. Varley, Quantum design of ionic liquids for extreme chemical inertness and a new theory of the glass transition. *J. Solid State Electrochem.* 17 (2013) 327–337.
- [34] D. Halliday, R. Resnick, J. Walker, *Fundamentals of Physics*, 8th ed., John Wiley & Sons, New York, 2008, p. 804.
- [34] L.L. Zhang, X.S. Zhao, Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 2520–2531.
- [35] R. Kötz, M. Carlen, Principles and applications of electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta.* 45 (2000) 2483–2498.
- [36] E. Frackowiak, F. Beguin, Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon.* 39 (2001) 937–950.
- [37] P. Simon, Y. Gogotsi, Materials for electrochemical capacitors. *Nat. Mater.* 7 (2008) 845–854.
- [38] E. Frackowiak, Carbon materials for supercapacitor application. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007) 1774–1785.
- [39] W. Lv, D.-M. Tang, Y.-B. He, C.-H. You, Z.-Q. Shi, X.-C. Chen, et al., Low-temperature exfoliated graphenes: vacuum-promoted exfoliation and electrochemical energy storage. *ACS Nano.* 3 (2009) 3730–3736.
- [40] A.G. Pandolfo, A.F. Hollenkamp, Carbon properties and their role in supercapacitors. *J. Power Sources.* 157 (2006) 11–27.
- [41] Y. Zhu, S. Murali, M.D. Stoller, K. Ganesh, W. Cai, P.J. Ferreira, et al., Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene. *Science.* 332 (2011) 1537–1541.
- [42] M.D. Stoller, C.W. Magnuson, Y. Zhu, S. Murali, J.W. Suk, R. Piner, et al., Interfacial capacitance of single layer graphene. *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 4685–4689.
- [43] C. Masarapu, H.F. Zeng, K.H. Hung, B. Wei, Effect of temperature on the capacitance of carbon nanotube supercapacitors. *ACS Nano.* 3 (2009) 2199–2206.
- [45] W. Koch, M.C. Holthausen, *A chemist's guide to density functional theory*, Wiley-VCH, New York, 2001, pp. 29-30.
- [46] F. Jensen, *Introduction to computational chemistry*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Hoboken, 2007, pp. 232-236.

- [46] T.A. Manz, D.S. Sholl, Chemically Meaningful Atomic Charges That Reproduce the Electrostatic Potential in Periodic and Nonperiodic Materials. *J. Chem. Theory Comput.* 6 (2010) 2455–2468.
- [47] T.A. Manz, N.G. Limas, Introducing DDEC6 atomic population analysis: part 1. Charge partitioning theory and methodology. *RSC Adv.* 6 (2016) 47771–47801.
- [48] N.G. Limas, T.A. Manz, Introducing DDEC6 atomic population analysis: part 2. Computed results for a wide range of periodic and nonperiodic materials. *RSC Adv.* 6 (2016) 45727–45747.
- [49] D.R. MacFarlane, M. Forsyth, P.C. Howlett, J.M. Pringle, J. Sun, G. Annat, et al., Ionic liquids in electrochemical devices and processes: managing interfacial electrochemistry. *Acc. Chem. Res.* 40 (2007) 1165–1173.
- [50] Y. Shim, H.J. Kim, Y. Jung, Graphene-Based Supercapacitors in the Parallel-Plate Electrode Configuration: Ionic Liquid versus Organic Electrolyte. *Faraday Discuss.* 154 (2012) 249–263.
- [51] E. Paek, A.J. Pak, G.S. Hwang, On the influence of polarization effects in predicting the interfacial structure and capacitance of graphene-like electrodes in ionic liquids. *J. Chem. Phys.* 142 (2015) 024701.
- [52] M.J. Abraham, T. Murtola, R. Schulz, S. Páll, J.C. Smith, B. Hess, et al., GROMACS: High performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers. *SoftwareX.* 1 (2015) 19–25.
- [53] S. Pronk, S. Páll, R. Schulz, P. Larsson, P. Bjelkmar, R. Apostolov, et al., GROMACS 4.5: a high-throughput and highly parallel open source molecular simulation toolkit. *Bioinformatics.* 29 (2013) 845–854.
- [54] B. Hess, C. Kutzner, D. Van Der Spoel, E. Lindahl, GROMACS 4: algorithms for highly efficient, load-balanced, and scalable molecular simulation. *J. Chem. Theory Comput.* 4 (2008) 435–447.
- [55] G. Bussi, D. Donadio, M. Parrinello, Canonical sampling through velocity rescaling. *J. Chem. Phys.* 126 (2007) 014101.
- [56] S.V. Sambasivarao, O. Acevedo, Development of OPLS-AA Force Field Parameters for 68 Unique Ionic Liquids. *J. Chem. Theory Comput.* 5 (2009) 1038–1050.
- [57] L. Martínez, R. Andrade, E.G. Birgin, J.M. Martínez, PACKMOL: A Package for Building Initial Configurations for Molecular Dynamics Simulations. *J. Comput. Chem.* 30 (2009) 2157–2164.

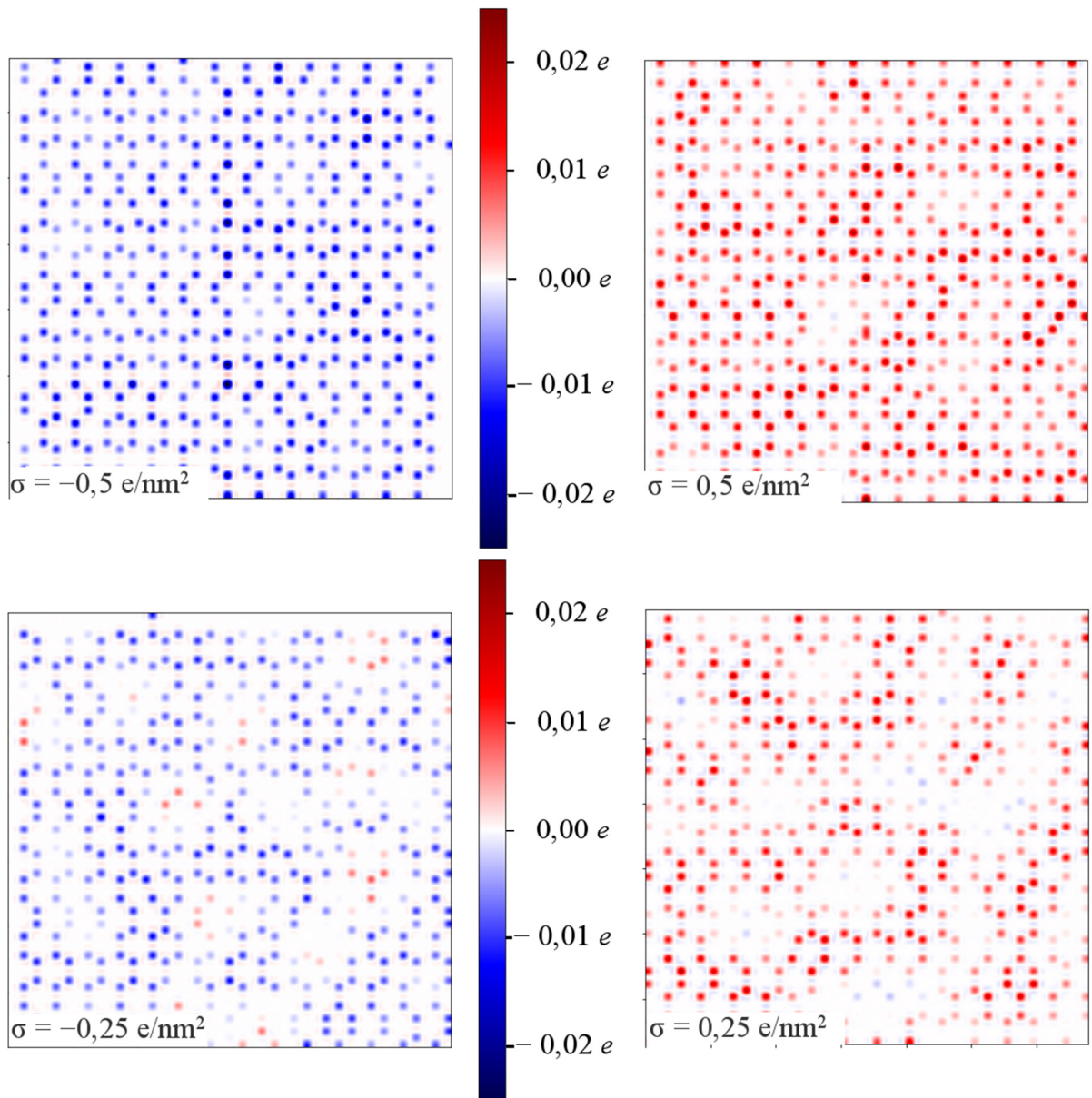
- [58] V. Ivaništšev, Trinidad Méndez-Morales, R.M. Lynden-Bell, O. Cabeza, L.J. Gallego, L.M. Varela, et al., Molecular origin of high free energy barriers for alkali metal ion transfer through ionic liquid–graphene electrode interfaces. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 1302–1310.
- [59] J. Hutter, M. Iannuzzi, F. Schiffmann, J. VandeVondele, cp2k: atomistic simulations of condensed matter systems. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* 4 (2014) 15–25.
- [60] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865–3868.
- [61] J. VandeVondele, J. Hutter, Gaussian basis sets for accurate calculations on molecular systems in gas and condensed phases. *J. Chem. Phys.* 127 (2007) 114105.
- [62] S. Goedecker, M. Teter, J. Hutter, Separable dual-space Gaussian pseudopotentials. *Phys. Rev. B.* 54 (1996) 1703.
- [63] C. Hartwigsen, S. Goedecker, J. Hutter, Relativistic separable dual-space Gaussian pseudopotentials from H to Rn. *Phys. Rev. B.* 58 (1998) 3641.
- [65] T.A. Manz, N.G. Limas, Chgemo program for performing DDEC analysis. <http://ddec.sourceforge.net/> viimati uuendatud 01.10.2017.
- [65] N. Michaud-Agrawal, E.J. Denning, T.B. Woolf, O. Beckstein, MDAnalysis: a toolkit for the analysis of molecular dynamics simulations. *J. Comput. Chem.* 32 (2011) 2319–2327.
- [66] J. Fuller, R.T. Carlin, R.A. Osteryoung, The room temperature ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate: electrochemical couples and physical properties. *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 3881–3886.
- [67] T. Nishida, Y. Tashiro, M. Yamamoto, Physical and electrochemical properties of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate for electrolyte. *J. Fluor. Chem.* 120 (2003) 135–141.
- [68] A. Ruzanov, M. Leminen, H. Ers, J.M. García de la Vega, I. Lage-Estebanez, E. Lust, et al., Density Functional Theory Study of Ionic Liquid Adsorption on Circumcoronene Shaped Graphene. *J. Phys. Chem. C.* 122 (2018) 2624–2631.
- [69] O. Oll, T. Romann, C. Siimenson, E. Lust, Influence of chemical composition of electrode material on the differential capacitance characteristics of the ionic liquid-electrode interface. *Electrochem. Commun.* 82 (2017) 39–42.
- [70] E. Paek, A.J. Pak, G.S. Hwang, A Computational Study of the Interfacial Structure and Capacitance of Graphene in [BMIM][PF6] Ionic Liquid. *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) A1–A10.

LISAD

Lisa 1. Ioonide paiknemine laetud grafeeni pinnal. Kujutatud on ioone, mille geomeetrised keskmed paiknevad kuni 0,4 nm kaugusel elektroodi pinnast. Osakesed on kujutatud kasutades *licorice* mudelit.



Lisa 2. Grafeeni aatomite laengujaotus eri pinnalaengute korral. Iga punkt vastab ühele grafeeni aatomile.



Lisa 3. Valem pinnalaengule vastava potentsiaalihüppe leidmiseks tulemuste kaalutud keskmistest.

$$\bar{\phi}_{D_i} = \frac{\sum_j \bar{\phi}_{D_{ij}} \cdot s_{ij}^{-2}}{\sum_j s_{ij}^{-2}}, \quad (16)$$

kus $\bar{\phi}_{D_i}$ on sama pinnalaenguga süsteemide potentsiaalihüppe kaalutud keskmine, $\bar{\phi}_{D_{ij}}$ ühe süsteemi potentsiaalihüppe aritmeetiline keskmine ning s_{ij} on süsteemi potentsiaalihüppe standardhälve.

Lisa 4. Arvutuskäik integraalmahtuvuse ja potentsiaalihüpete määramatuste hindamiseks joonisel 9.

Sama pinnalaengutega süsteemide potentsiaalihüpete liitmääratus avaldub:

$$u_C(\phi_{D_i}) = \sqrt{\frac{1}{\sum_j \frac{1}{u^2(\phi_{D_{ij}})}}, \quad (17)$$

milles $u_C(\phi_{D_i})$ on sama pinnalaengutega süsteemide liitmääratus ning $u(\phi_{D_{ij}})$ on ühe süsteemi potentsiaalihüpete määramatus, mis on võrdne:

$$u(\phi_{D_{ij}}) = \frac{s_{ij}}{\sqrt{N_j}}, \quad (18)$$

kus s_{ij} on potentsiaalihüpete standardhälve ning N_j süsteemi arvatud ajahetkede arv. Grafeeni efektiivsete pinnalaengute määramatused arvutati rakendades valemeid 16 ja 17 DDEC6 laenguanalüüsi tulemustele ja seisundite tihedusest leitud laengutele sarnasel viisil nagu potentsiaalihüpetele.

Integraalmahtuvuse määramatus $u(C)$ leiti kasutades valemit:

$$u(C) = \sqrt{\left(\frac{\partial C}{\partial \sigma}\right)^2 (u_c(\sigma))^2 + \left(\frac{\partial C}{\partial \phi_D}\right)^2 (u_c(\phi_D))^2 + \left(\frac{\partial C}{\partial \phi_{PZC}}\right)^2 (u_c(\phi_{PZC}))^2} \quad (19)$$

Leitud süsteemide potentsiaalihüpete ja integraalmahtuvuste määramatused korrutati, eeldades tulemuste normaaljaotust, täiendavalt läbi katteteguriga 1,96 saamaks laiendmääramatused, mida kasutati graafikute veavälpades 95% usaldusnivool.

Lisa 5. Analüüsiks valitud simulatsiooni ajahetked.

σ_{MD} [e/nm ²]	Süsteemi number	Ajahetk [fs]
0	1	7489,5
0	1	6899,5
0	1	6309,5
0	1	5719,5
0	1	5129,5
0	1	4539,5
0	1	3949,5
0	1	3359,5
0	1	2769,5
0	1	2179,5
0	1	1589,5
0	2	8096
0	2	7451
0	2	6806
0	2	6161
0	2	5516
0	2	4871
0	2	4226
0	2	3581
0	2	2936
0	2	2291
0	2	1646
0	3	8029
0	3	7390
0	3	6751
0	3	6112
0	3	5473
0	3	4834
0	3	4195
0	3	3556
0	3	2917
0	3	2278
0	3	1639
-0,25	1	3497,5
-0,25	1	3475
-0,25	1	3450
-0,25	1	3425
-0,25	1	3400
-0,25	1	3375
-0,25	1	3350

-0,25	1	3300
-0,25	1	3270
-0,25	1	3250
-0,25	1	3225
-0,25	1	3200
-0,25	1	3175
-0,25	1	3125
-0,25	1	3100
-0,25	1	3050
-0,25	1	3042,5
-0,25	1	3025
-0,25	1	3000
-0,25	1	2950
-0,25	1	2850
-0,25	1	2825
-0,25	1	2800
-0,25	1	2775
-0,25	1	2750
-0,25	1	2700
-0,25	1	2675
-0,25	1	2650
-0,25	1	2625
-0,25	1	2600
-0,25	1	2575
-0,25	1	2500
-0,25	1	2425
-0,25	1	2325
0,25	1	4750
0,25	1	4725
0,25	1	4700
0,25	1	4675
0,25	1	4650
0,25	1	4625
0,25	1	4575
0,25	1	4550
0,25	1	4525
0,25	1	4500
0,25	1	4475
0,25	1	4450
0,25	1	4425
0,25	1	4408,5
0,25	1	4300
0,25	1	4275

0,25	1	4225
0,25	1	4175
0,25	1	4150
0,25	1	4125
0,25	1	4100
0,25	1	4067,5
0,25	1	4025
0,25	1	3950
0,25	1	3825
0,25	1	3800
0,25	1	3750
0,25	1	3725
0,25	1	3700
0,25	1	3675
0,25	1	3575
0,25	1	3550
0,25	1	3525
0,25	1	3475
0,25	1	3450
0,25	1	3425
-0,5	2	2336
-0,5	2	2325
-0,5	2	2300
-0,5	2	2275
-0,5	2	2250
-0,5	2	2225
-0,5	2	2211
-0,5	2	2200
-0,5	2	2175
-0,5	2	2150
-0,5	2	2125
-0,5	2	2100
-0,5	2	2086
-0,5	2	2075
-0,5	2	2050
-0,5	2	2025
-0,5	2	2000
-0,5	3	2290,5
-0,5	3	2275
-0,5	3	2250
-0,5	3	2225
-0,5	3	2200
-0,5	3	2175

-0,5	3	2170,5
-0,5	3	2150
-0,5	3	2125
-0,5	3	2100
-0,5	3	2075
-0,5	3	2050,5
-0,5	3	2050
-0,5	3	2025
-0,5	3	2000
0,5	2	2594
0,5	2	2575
0,5	2	2550
0,5	2	2525
0,5	2	2500
0,5	2	2475
0,5	2	2456,5
0,5	2	2450
0,5	2	2425
0,5	2	2400
0,5	2	2375
0,5	2	2350
0,5	2	2325
0,5	2	2310,5
0,5	2	2300
0,5	2	2275
0,5	2	2250
0,5	2	2225
0,5	2	2200
0,5	3	2243
0,5	3	2225
0,5	3	2200
0,5	3	2175
0,5	3	2150
0,5	3	2128
0,5	3	2125
0,5	3	2100
0,5	3	2075
0,5	3	2050
0,5	3	2025
0,5	3	2013
0,5	3	2000

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, _____ Heigo Ers _____
(*autori nimi*)
(sünnikuupäev: _____ 27.01.1995 _____)

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose „Grafeeni ja 1-etüül-3-metüülimidasoolium tetrafluoroboraadi piirpinna uurimine arvutuslike meetoditega“, _____

(*lõputöö pealkiri*)

mille juhendajad on PhD Vladislav Ivaništšev ja MSc Meeri Lembinen _____
(*juhendajate nimed*)

- 1.1 reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
- 1.2 üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu alates **01.09.2020** kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, 30.05.2018