

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND

Keemia Instituut

Heigo Ers

GRAFEENI JA 1-ETÜÜL-3-METÜÜLIMIDASOOLIUM
TETRAFLUOROBORAADI PIIRPINNA STRUKTUURI JA
MAHTUVUSE TEMPERATUURISÕLTUVUSE UURIMUS

Magistritöö keemia erialal (30 EAP)

Juhendaja: PhD Vladislav Ivaništšev

Tartu 2020

RESÜMEE

Grafeeni ja 1-etüül-3-metüülimidasoolium tetrafluoroboraadi piirpinna struktuuri ja mahtuvuse temperatuurisõltuvuse uurimus

Toatemperatuurised ioonvedelikud on uudsed ühendid, mida on uuritud kui võimalikke elektrokeemiliste energiasalvestusseadmete elektrolüüte. Üheks selliseks seadmeks on superkondensaator, milles energia salvestatakse elektroodi ja ioonvedeliku piirpinnal tekkinud struktuuris. Käesolevas magistritöös hinnati molekulaardünaamikaga grafeeni ja 1-etüül-3-metüülimidasoolium tetrafluoroboraadi piirpinna mahtuvust ning uuriti selle struktuuri erinevatel keskkonna temperatuuridel ja elektroodi potentsiaalidel. Töö eesmärkideks olid mahtuvuse ja ioonvedeliku piirpinnalähedase struktuuri muutuste seostamine ning mahtuvuse temperatuurisõltuvuse selgitamine.

Uurimuse tulemusena leiti, et null-laengu potentsiaali lähedal temperatuuri kasvamisel piirpinna mahtuvus kahaneb suurenenud soojusliikumise tõttu, mis takistab ioonide korrapärasel piirpinnale pakkimist. Lisaks näidati, et mahtuvuse potentsiaalset sõltuvuse graafikutel esinevad karakterised sadulpunktid, mis on tingitud ümberkorraldustest ioonvedeliku piirpinnalähedases struktuuris.

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

Märksõnad: ioonsed vedelikud, arvutuskeemia, molekulaardünaamika, 1-etüül-3-metüülimidasoolium tetrafluoroboraat

ABSTRACT

Investigation of graphene and 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate interfacial structure and capacitance temperature dependence

Room-temperature ionic liquids are novel compounds, which are considered as possible electrolytes for electrochemical energy storage devices. One such device is a supercapacitor, where energy is stored at the interfacial structure between the electrode and ionic liquid. In this work, molecular dynamic simulations have been used to evaluate the capacitance of an interface between graphene electrode and 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid and to study its structural response to changes in temperature and potential. This thesis aimed to relate trends in interfacial capacitance dependencies to changes in ionic liquid's interfacial structure.

This work shows that near the potential of zero charge, the increase in temperature decreases the capacitance due to increased thermal motion, which hinders the ordered packing of ions. Furthermore, characteristic saddle points in the capacitance-potential curve were related to the restructuring of the ionic liquid.

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

Keywords: ionic liquids, computational chemistry, molecular dynamics, 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate

SISUKORD

SISSEJUHATUS	5
1 KIRJANDUSE ÜLEVAADE	6
1.1 Toatemperatuursed ioonvedelikud	6
1.2 Elektriline kaksikkiht.....	7
1.3 Ioonvedelik elektrood piirpinna elektrilise kaksikkihi temperatuurisõltuvuse varasemad uuringud	10
1.4 Molekulaardünaamika	11
2 UURIMISMEETODID.....	13
2.1 Uuritava süsteemi mudel ja arvutusmeetod.....	13
2.2 Piirpinna potentsiaalihüppe ja diferentsiaalmahtuvuse hindamine	14
2.3 Temperatuuri ja elektroodi laengu mõju uurimine piirpinna struktuurile	16
2.4 Piirpinnal paiknevate katioonide tsüklite paigutuse muutuste hindamine pinna laadumisel ning temperatuuri kasvul.....	17
3 TULEMUSED JA ANALÜÜS	18
3.1 Temperatuuri ning elektroodi pinnalaengu mõju piirpinna mahtuvusele.....	18
3.2 Temperatuuri ning väikese elektroodi pinnalaengu mõju ioonvedeliku piirpinnalähedasele struktuurile	20
3.3 Temperatuuri ning suure elektroodi pinnalaengu mõju ioonvedeliku piirpinnalähedasele struktuurile	23
3.4 Katioonide asend elektroodi pinna suhtes negatiivselt laetud grafeeni pinnal.....	25
KOKKUVÕTE	27
SUMMARY.....	28
KASUTATUD KIRJANDUS	29
LISAD.....	35

SISSEJUHATUS

Kasvava energiavajaduse rahuldamiseks ning jätkusuutlikumaks elektrienergia tootmiseks on vajalik efektiivsemate ja keskkonnale ohutumate energia salvestamise lahenduste väljatöötamine. Üheks perspektiivikaks elektrokeemiliseks energiasalvestusseadmeks peetakse superkondensaatorit, mida iseloomustab kõrge võimsustihedus, suur kasutustsüklite arv ning madal energiatihedus [1]. Superkondensaatoris talletatakse energia elektrilises kaksikkihi, mis moodustub ionide adsorptsioonil laetud elektroodi pinnale [2]. Elektrilisse kaksikkihti salvestatud energia hulk sõltub rakendatavast pingest ning moodustunud kaksikkihi mahtuvusest. Suure energia- ja võimsustiheduse saavutamiseks on seetõttu oluline, et superkondensaatoris kasutatav elektrolüüt oleks hea elektrokeemilise stabiilsusega ning kõrge ioonjuhtivusega [3].

Toatemperatuurised ioonvedelikud on orgaanilised soolad, mis koosnevad enamasti asümmeetrilise kujuga ionidest [4]. Tulenevalt madalast aururõhust ja suurest elektrokeemilisest ning termilisest stabiilsusest on need pälvinud tähelepanu võimalike elektrolüütidena kütuseelementides, päikesepaneelides ja superkondensaatorites [5]. Tänu ionide kõrgele sisaldusele erineb ioonvedeliku struktuur elektroodi pinnal oluliselt teistest elektrolüütidest, mis põhinevad veel või orgaanilistel solventidel [6]. Seetõttu on ioonvedelike piirpindu aktiivselt uuritud nii eksperimentaalselt [7–9] kui ka kasutades arvutuskeemia meetodeid nagu molekulaardünaamika [10–12] ja tihedusfunktsionaali teoorial põhinevad arvutused [13–15]. Siinkohal on arvutuslike meetodite suureks eeliseks uuritavas ioonvedelikus igaiooni asukoha teadmine ning võimalike soovimatute lisandite puudumine. Lisaks on arvutite võimsuse kasv viimasel kümnendil lubanud simuleerida järjest keerukamaid ning suuremate mõõtmetega mudeleid. Täiendav ioonvedelike uurimine on vajalik selgitamiseks elektroodi pinnale adsorbeerunud ionide vastasmõjusid ning mõistmaks kuidas kaksikkihi struktuuri mõjutab elektroodi materjal, rakendatav pinge ja keskkonna temperatuur.

Käesolevas töös uuritakse 1-etiül-3-metiülimidiasoolium tetrafluoroboraadi ja grafeeni piirpinda. Selleks kasutatakse molekulaardünaamika simulatsioone, mis erinevad üksteisest uuritavale süsteemile rakendatava elektrivälja ning temperatuuri poolest. Töö eesmärgiks on uurida piirpinna mahtuvuse ja struktuuri sõltuvust temperatuurist ning elektroodi pinnalaengust. Leitud piirpinna mahtuvuse muutusi seostatakse töös ioonvedeliku piirpinnalähedase struktuuri muutustega.

1 KIRJANDUSE ÜLEVAADE

1.1 Toatemperatuursed ioonvedelikud

Toatemperatuursed ioonvedelikud on ainult ioonidest koosnevad ühendid, mille sulamistemperatuur jääb alla 100 °C [16]. Esimeseks ioonvedelikuks peetav etüülammooniumnitraat sünteesiti juba 1914. aastal [17]. Järgnevatel aastakümnetel avastati ka mitmeid teisi ioonvedelikke, mis enamasti põhinesid kloroaluminaatanioonil ja/või tetraalküülammooniumkatioonil [18–20]. Laiema huvi ioonvedelike vastu tõi kaasa niiskuse ja hapniku suhtes inertsete ning termiliselt stabiilsete ioonvedelike avastamine 1990ndatel, mis erinevalt varasemalt sünteesitud ühenditest ei sisaldanud kloroaluminaataniooni [4]. Enamasti koosnevad sellised ioonvedelikud alküülahelatega tsüklilisest amiinist või tetraalküülammooniumioonil põhinevast asümmeetrilisest katioonist ning mõnevõrra väiksemast anioonist [21]. Ioonide erinev suurus ning asümmeetrilisus on ka ioonvedelike madala sulamistemperatuuri põhjuseks, sest väikesed anioonid ei suuda efektiivselt pakkida suurte katioonide ümber, mistõttu madalast võreenergiast ning tahkumise suurest entroopia muutusest tingituna on vedel faas eelistatud kristallilisele faasile [22].

Ainult ioonidest koosnemise tõttu erinevad ioonvedelike omadused oluliselt tavapärasetest orgaanilistest solventidest. Ioonide kõrgest sisaldusest tingituna on osakeste vahelises vastastikmõjus lisaks vesiniksidemetele ning van der Waalsi interaktsioonidele olulisel kohal elektrostaatiline vastastikmõju [23]. Vaatamata suurele ioonide kontsentratsioonile, on enamik ioone seotud tugevate ioonide vaheliste vastastikmõjude tõttu neutraalsetesse klastritesse ning ainult 15% ioonidest võib käsitleda vabade ioonidena [24]. Seetõttu on ioonvedeliku juhtivus oodatust madalam, jäädes enamasti vahemikku 0,1–10 mS/cm, mis on võrreldav molekulaarsetel orgaanilistel solventidel põhinevate elektrolüütidega [25]. Lisaks madalamale juhtivusele põhjustavad tugevad ioonide vahelised jõud ioonvedelikele omast madalat aururõhku ning tüüpilistest orgaanilistest solventidest 2–3 suurusjärku suuremat viskoossust [21]. Enamasti jääb ioonvedelike viskoossus vahemikku 30–50 mPa·s, kuid võib ulatuda kuni 600 mPa·s [26]. Madalama viskoossusega ioonvedelike saamiseks on vajalik kasutada suuremate mõõtmetega ioone, mille vahel on nõrgem elektrostaatiline vastastikmõju [27]. Mahukamate ioonide vahel on aga tugevamad van der Waalsi jõud, mistõttu põhjustab katiooni alküülahela pikendamine viskoossuse suurenemist [28]. Sellest lähtuvalt koosnevad madala viskoossusega ioonvedelikud sageli asümmeetrilistest ioonidest, mis sisaldavad vähepolariseeritavaid fluori aatomeid, et vähendada van der Waalsi vastasmõjusid [29].

Toatemperatuurseteioonvedelike veest oluliselt suurema elektrokeemilise stabiilsusvahemiku (kuni 6 V) ning madala lenduvuse tõttu on võimalikioonvedeliku keskkonnas viia läbi protsesse nagu veega reageeriva metalli elektrosadestamine, mis pole võimalikud teistes lahustites [30]. Samuti võimaldabioonvedelike suur elektrokeemiline stabiilsus talletada akudes ja superkondensaatorites, kusioonvedelik on elektrolüüdiks, kordades rohkem energiat [3]. Vaatamata suurele kasutuspotentsiaalile, on seda rakendust seni pärssinud kõrge viskoossusest tingitud ionide aeglane difusioon [5]. Ioonvedelikud pakuvad huvi ka „disainitavate solventidena“, sest kombineerides omavahel erinevateioonvedelike katioone ning anioone saab sünteesida uusiioonvedelikke [31]. Lisaks uuteioonvedelike sünteesimisele on võimalik valmistadaioonvedelike segusid, kasutades varasemalt sünteesitud ning teadaolevate omadustegaioonvedelikke. Paljudioonvedelikud segunevad ideaalselt, mistõttu on võimalik segu omadusi lihtsasti ennustada, teades selle valmistamisel kasutatudioonvedelike omadusi ning vahekorda [32].

1.2 Elektriline kaksikkiht

Kahe faasi piirpinnal tekkinud ala, mis koosneb kummaski faasis paiknevast võrdse ning vastasmärgilise laenguga piirkonnast, nimetatakse elektriliseks kaksikkihiks [33]. Kaksikkihi moodustumine elektroodi ning elektrolüüdi piirpinnale on tingitud aineosakestele mõjuvate jõudude erinevusest elektrolüüdi sisemuses ja piirpinnal [34]. Elektroodi pinnalaengu muutudes toimub elektrolüüdi ionide ümberpaiknemine, mistõttu on elektrilisel kaksikkihil põhinevate energiasalvestusseadmete ehk superkondensaatorite arendamisel oluline mõista elektroodi laadumisest põhjustatud elektrolüüdi piirpinnalähedase struktuuri omadusi [1]. Tulenevalt asjaolust, et laengukandjate kontsentratsioon on elektrolüüdis oluliselt väiksem kui elektroodis, siis elektroodi laengu kompenseerimiseks vajalik elektrolüüdi kiht võib ulatuda 0,5–2 nm sügavusele elektrolüüdi sisemusse [35]. Elektrolüüdi piirpinnalähedaste ionide jaotuse ja piirpinna mahtuvuse ennustamiseks on välja töötatud mitmeid teoreetilisi kaksikkihi mudeleid.

Elektrolüüdis sisalduvate ionide ebavõrdne jaotus ning laengu ruumiline eraldatus kahe faasi piirpinnal põhjustab elektrivälja, millega kaasneb elektrilise potentsiaali erinevus faaside vahel [34]. Samuti ei toimu ideaalselt polariseeritava elektroodi korral elektroodi ning elektrolüüdi vahel laenguülekannet [36]. Seetõttu võib elektrilist kaksikkihti lihtsustatult vaadelda kui kondensaatorit, mille plaatide vahekaugus on väga väike [37]. Sellise juhul avaldub piirpinna mahtuvus kui:

$$C_H = \frac{\epsilon\epsilon_0}{l}, \quad (1)$$

kus ϵ on piirpinna suhteline dielektriline läbitavus, ϵ_0 vaakumi dielektriline läbitavus ja l elektroodi ning selle laengut varjestava elektrolüüdi ionide kihi vaheline kaugus. Antud valem vastab esimesele kaksikkihi mudelile, mille pakkus Helmholtz välja 1853. aastal [38]. Selle kohaselt paiknevad elektroodi laengu tõttu piirpinnale tõmmatud elektrolüüdi ioonid ühe tiheda kihina. Selline kaksikkihi plaatkondensaatorina kujutamine ei võta arvesse elektrolüüdi kontsentratsiooni ja ionide soojusliikumist, mistõttu sõltub piirpinna mahtuvus antud mudelis ainult elektrolüüdi ionidest moodustunud tiheda kihi ning elektroodi vahelisest kaugusest [36].

Gouy–Chapmani teooria [39,40] eeldab, et kaksikkihi mahtuvus sõltub rakendatavast elektrilisest potentsiaalist ning elektrolüüdi kontsentratsioonist. Antud mudelis paiknevad elektrolüüdi ioonid elektroodi lähedal difuusselt, kompenseerides elektroodi laengut elektrolüüdi kihiga, mille laengutihedus väheneb elektroodist kaugenemisel eksponentsiaalselt. Arvestades ionide soojusliikumist, suudab Gouy–Chapmani mudel lahjade lahuste ning null-laengupotentsiaali lähedases alas ennustada mahtuvuskõvera miinimumi tekkimist, kuid ei sobi kontsentreeritud elektrolüütide lahuste jaoks, sest ei võta arvesse ionide mõõtmeid [35]. Sterni mudel [41] jagab lahuse piirpinnalähedased ioonid kaheks. Selle kohaselt paikneb osa ioone tugeva elektroodi tõmbejõu tõttu tihedas Helmholtzi kihis ning ülejäänu difuusses kihis. Ioonide jaotumine kahe kihi vahel sõltub rakendatavast potentsiaalist. Null-laengu lähedaste potentsiaalide korral on enamus ioone difuusses kihis ning suurte potentsiaalide korral tihedas kihis. Grahame mudel [42] täiendas Sterni lähenemist, võimaldades arvesse võtta ka spetsiifiliselt adsorbeerunud ioone. Selleks jagab Grahame mudel ionide tiheda kihi omakorda kaheks tasandiks. Sisemisel tasandil on osaliselt solvaatkatte kaotanud spetsiifiliselt adsorbeerunud ioonid ning välimisel tasandil on solvaatkatte säilitanud elektrostaatiliselt adsorbeerunud ioonid [33].

Kõik eelpool kirjeldatud teooriad on eeskätt mõeldud lahjade elektrolüütide lahuste kirjeldamiseks, mistõttu ei ole need sobivad ioonvedelike kui kontsentreeritud elektrolüütide jaoks. Tulenevalt sellest pakkus Kornishev 2007. aastal välja keskvälja teooria [6], mis arvestab steirilisi piiranguid ionide piirpinnale pakkimisel. Selleks defineeris Kornishev parameetri γ , mis avaldub kui:

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

kus c_0 on katiooni või aniooni kontsentratsioon ioonvedeliku sisemuses ning $c_{\max}$ ioonvedeliku ionide maksimaalne võimalik teoreetiline kontsentratsioon. Sõltuvalt pakkimisparameetri γ

väärtusest ennustab model kahte ionvedelike piirpindadele omast mahtuvuse potentsiaalset sõltuvuse graafiku kuju. „Kellakujuline“ mahtuvuskõver, millel on maksimum null-laengu potentsiaali juures, on iseloomulik väikeste ionide mõõtmetega ning tihedalt pakkuvatele ionvedelikele. Seevastu „kaamelikujuline“ mahtuvuskõver, mida iseloomustab kahe maksimumi poolt ümbritsetud lokaalne miinimum null-laengu potentsiaali juures, on omane mahukamatele, neutraalsete külghelatega ionidega ionvedelikele. Kahte erinevat mahtuvuskõvera kuju põhjendasid Kornishev ja Fedorov ionide ümberorienteerumisega rakendatava potentsiaali kasvamisel, mille käigus elektroodi pinnal paiknevad neutraalsed külghelad ja tühimikud asenduvad laetud rühmadega, mis omakorda vähendab kaksikkihi mõõtmeid [43].

Esialgne Kornishevi model ei võimaldanud arvesse võtta ionide asümmeetrilisust ja lühikese ulatusega korrelatsioone, mistõttu on seda korduvalt täiendatud. Täiendatud modelis avaldub γ kui:

$$\gamma(\phi) = \gamma_- + \frac{\gamma_+ + \gamma_-}{1 + \exp(\alpha\phi)}, \quad (3)$$

kus ϕ on elektrilise potentsiaali muutus piirpinnal, α kirjeldab ionvedeliku samamärgiliste ionide tõukumist võre küllastumisel ning γ_+ ja γ_- on vastavalt katiooni ja aniooni pakkeparameetrid. Mudeli täiendamine saavutas parem kooskõla eksperimentaalsete tulemustega ning vähendas mahtuvuskõvera ekstreemumite ülehindamist.[44,45]

Lisaks Kornishevile on ionvedeliku piirpinda kirjeldava mudeli välja pakkunud ka Lamperski *et al.* [46]. See põhineb modifitseeritud Poisson–Boltzmanni teoorial, mis samuti arvestab piirangutega ionide piirpinnale pakkimisel. Sarnaselt Kornishevi modelile on Lamperski modelis null-laengu potentsiaali juures „kellakujuline“ mahtuvuskõver omane suure tihedusega ionvedelikule ning „kaamelikujuline“ kõver väikese tihedusega ionvedelikule. Kornishevi model suudab näidata suurte elektroodi pinnalaengute korral ionvedeliku vastasmärgiliste ionide kuhjumist piirpinnale, kuid ei kirjelda ionvedelikele omast elektroodi laengu ülevarjestamist, milles esimene ionvedeliku kiht ülekompenseerib elektroodi laengu [47]. Ülevarjestamise tõttu tekivad ionvedeliku piirpinnale järjestikused vastasmärgiliste laengutega ionide kihid. Bazant–Storey–Kornishevi model [48] kirjeldab mõlemat nähtust, tuginedes süsteemi vabaenergia avaldamisel keskvälja mudeli asemel Landau–Ginzburgi funktsionaalile. Model suudab edukalt kirjeldada elektrolüüdi laengutiheduse fluktuatsioone

piirpinna lähedal, näidates teise, elektroodiga samalaengulise, ioon-kihi moodustamist, mida on nähtud molekulaardünaamika simulatsioonides [49].

Eelnevalt kirjeldatud ülevarjestamist, kus elektrolüüdi esimene ioonide kiht ülekompanseerib elektroodi laengu ning elektrolüüdis moodustub teine, elektroodi laenguga samamärgiline, ioonide kiht, võib lihtsustatult käsitleda kui jadamisi ühendatud kondensaatoreid, mistõttu on võimalik hinnata piirpinna mahtuvust kasutades valemit:

$$C = \frac{\epsilon\epsilon_0}{l} + \frac{\delta}{l} \nabla\lambda, \quad (4)$$

kus l on elektroodi ja selle laengut varjestavate elektrolüüdi ioonide esimese kihi vaheline kaugus, δ on kahe ioonide kihi keskmete vaheline kaugus. Valemis eeldatakse, et l ja δ ei sõltu potentsiaalist. $\nabla\lambda$ on varjestustegur, mis avaldub kui:

$$\nabla\lambda = \frac{d\lambda}{dU}, \quad (5)$$

milles λ ja U on vastavalt teise ioonide kihi laengutihedus elektroodi pinnaühiku kohta ning elektrilise potentsiaali muutus piirpinnal [50]. Antud kahel elektrolüüdi ioonide kihil põhinev mudel sobib kaksikkihi kvalitatiivseks kirjeldamiseks. Keerulisemate mudelite puhul, nagu grafeeni ja EMImBF₄ piirpind, tuleb aga arvestada mitmekihilise struktuuriga, milles l ja δ sõltuvad potentsiaalist tänu ioonide ümberpaigutumisele.

1.3 Ioonvedelik | elektrood piirpinna elektrilise kaksikkihi temperatuurisõltuvuse varasemad uuringud

Ioonvedeliku kaksikkihi temperatuurisõltuvust on uuritud korduvalt nii eksperimentaalselt kui ka arvutuslike meetoditega. Siinkohal pakub suurt huvi diferentsiaalmahtuvuse hindamine, sest see võimaldab iseloomustada piirpinnal toimuvaid muutusi elektroodi laadumisel ning võrrelda omavahel eksperimentaalseid ning arvutuslikke tulemusi. Laialdasele tähelepanule vaatamata pole seni üheselt selge temperatuuri mõju piirpinna mahtuvusele ja struktuurile. Mitmed eksperimentaalsed tööd [51–55], kus on uuritud alküülahelatega imidasoolium- või püridiidiniumioonil põhinevast katioonist ning BF₄[−], PF₆[−] või TFSI[−] anioonist koosnevate ioonvedelike piirpindu enamasti kullast, platinast või klaasjast süsinikust elektroodidega on näidanud, et temperatuuri kasvuga kaasneb ka piirpinna mahtuvuse kasv. Silva *et al.* [52] ning Lockett *et al.* [55] põhjendasid mahtuvuse kasvu ioonassotsiaatide termilise dissotsiatsiooniga, mis võimaldab ioonidel efektiivsemalt kompenseerida elektroodi laengut ning vähendada seeläbi kaksikkihi laiust elektrolüüdis. Ivaništšev *et al.* [53] seostasid temperatuuri

suurenemisel mahtuvuse kasvu ioonvedeliku sisemiste ionide kihtide segunemisega. Erinevalt eelnevalt toodud töödest näitas Drüschel *et al.* teostatud kullast elektroodi ja BMPyFAP ioonvedeliku piirpinna eksperimentaalne uuring, et piirpinna mahtuvus väheneb temperatuuri kasvul [56]. Teistes eksperimentaalsetes töödes nähtud mahtuvuse kasvu seostasid nad kahe erineva mahtuvusliku protsessi toimumisega piirpinnal, mille relaksatsiooniajad sõltuvad temperatuurist.

Mahtuvuse vähenemist temperatuuri kasvamisel kinnitavad ka mitmed arvutuslikud tööd. Molekulaardünaamikaga PMPyrFSI ioonvedeliku ja grafiidi piirpindu uurinud Vatamanu *et al.* [57] põhjendasid mahtuvuse vähenemist sileda pinnaga elektroodidel potentsiaalivahemikus -2 kuni 2 V ioonvedeliku piirpinnalähedase korrapärase kihilise struktuuri vähenemisega temperatuuri kasvul, mistõttu on laengute eraldatus elektrolüüdis väiksem. Karedate elektroodi pindade korral tõid nad välja ka asjaolu, et madalatel temperatuuridel võivad ionid paikneda elektroodi poorides. Temperatuuri kasvul on selline ionide paiknemine soojusliikumise tõttu takistatud, mis suurendab elektroodi ning ionide eraldatust ja vähendab seeläbi mahtuvust. Chen *et al.* [58] tõid välja, et piirpinna mahtuvust peaks temperatuur mõjutama ainult null-laengu potentsiaali lähedal, sest suurtel potentsiaalidel on elektroodi pinnale tihedalt pakkunud selle laengule vastasmärgilised ioonvedeliku ionid, mis elektroodi tugeva elektrostaatilise vastasmõju tõttu ei tohiks olla suuremast soojusliikumisest oluliselt mõjutatud. Lisaks näitasid Liu *et al.* [59], et vaatamata mahtuvuse üldisele vähenemisele temperatuuri suurenemisel, võib teatud temperatuurivahemikus mahtuvus kitsas potentsiaalivahemikus esialgu kasvada, mida nad seostasid uuritud BMImPF₆ ioonvedeliku katiooni adsorptsiooni nõrgenemisega grafiidi pinnal, mis võimaldab anioonidel efektiivsemalt varjestada elektroodi laengut. Mahtuvuse positiivset temperatuurisõltuvust näitasid Kislenko *et al.* [60] poolt teostatud grafiidi ja BMImPF₆ piirpinna molekulaardünaamika simulatsioonid.

1.4 Molekulaardünaamika

Molekulaardünaamika on arvutuskeemia meetod, mille abil simuleeritakse süsteemi molekulide liikumist ajas. Molekule kirjeldatakse molekulaardünaamikas kui pallide kogumit, mis on omavahel seotud erineva jäikuse ja pikkusega vedrudega [61]. Jättes arvestamata molekulide elektronstruktuuri, võimaldab selline lähenemine avaldada molekuli energia empiiriliste parameetritega funktsiooni ehk jõuväljana, mis lihtsustatult avaldub kui:

$$E_{\text{FF}} = E_{\text{venitus}} + E_{\text{paine}} + E_{\text{väändumine}} + E_{\text{vdW}} + E_{\text{el}}, \quad (6)$$

kus E_{FF} on molekuli ning E_{venitus} sideme pikkuste muutumise energia, E_{paine} kahe sama aatomiga seotud sidemete vahelise nurga muutumise ja $E_{\text{väändumine}}$ sidemete väändumise energia, E_{vdW} aatomite vaheline van der Waalsi ja E_{el} elektrostaatiline vastastikmõju [62]. Lisaks molekulide energiale saab jõuvälja esimese tuletise kaudu hinnata molekuli aatomitele mõjuvaid jõude. Teades aatomite koordinaate ning nende mõjuvaid jõude, on omakorda võimalik uurida aatomite liikumist ajas, kasutades selleks ülilühikesi ($\sim 10^{-15}$ s) ajasamme [62].

Sobiva jõuvälja valik on simulatsioonide läbiviimisel kesksel kohal. Tulenevalt asjaolust, et jõuväljas kasutatavad parameetrid on leitud empiiriliselt, sobitades elektronstruktuuri kaasavate kvantmehaaniliste arvutuste või eksperimentaalsete mõõtmiste andmeid, peab uuritav süsteem olema sarnane ühenditele, mida on jõuvälja väljatöötamisel kasutatud [63]. Lisaks erinevad jõuväljad energia eri komponentide väljendamiseks kasutatavate funktsioonide keerukuse ning komponentide vahelist korrelatsiooni arvestavate tegurite poolest. Lihtsamad jõuväljad, mida rakendatakse suurte süsteemide modelleerimiseks, kasutavad harmoonilisi funktsioone ainult sideme venituse ning paindumise energia hindamisel ning ei arvesta erinevate komponentide vahelist korrelatsiooni. Seevastu keerukamad jõuväljad arvestavad ka molekulide polarisatsiooni ning korrelatsioone [62].

2 UURIMISMEETODID

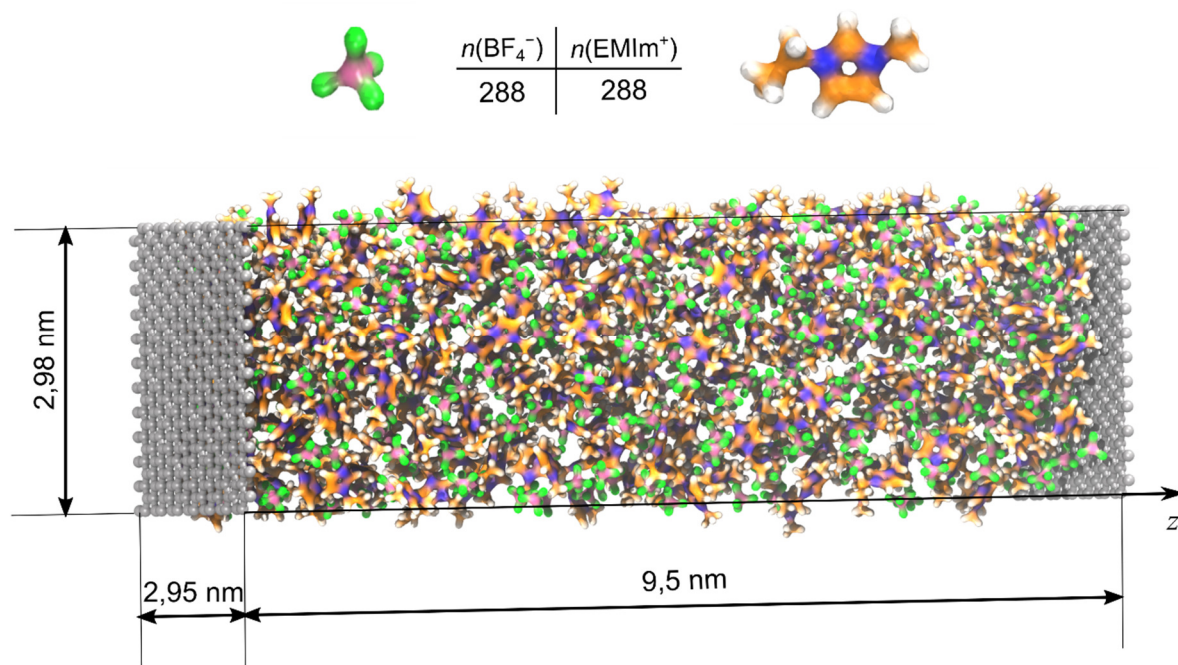
2.1 Uuritava süsteemi mudel ja arvutusmeetod

Grafeeni ja 1-etüül-3-metüülimidasoolium tetrafluoroboraadi (EMImBF₄) piirpinna simuleerimiseks erinevatel pinnalaengutel ning temperatuuridel koostati esmalt joonisel 1 toodud mudel, mis koosnes kahest jäigast, üksteisest 9,5 nm kaugusel paiknevast elektroode kujutavast grafeenilehest. Kumbki grafeenileht koosnes 336st süsiniku aatomist ning oli pindalaga 2,98·2,95 nm². Elektroodide vaheline ruum täideti Packmol tarkvarapaketi [64] abil 288 EMIm⁺ ning 288 BF₄⁻iooniga, mis kujutasid eksperimentaalsetele andmetele ligilähedase tihedusega ioonvedelikku [65].

Vähendamaks ionide vahelisi tõukumisi ning pingeid, mis tekkisid nende esmasel pakkimisel, viidi simulatsioonirakuga läbi energia minimeerimine, kasutades suurima languse meetodit ning hoides temperatuuri 450 K juures. Sellele järgnesid kaks süsteemi tasakaalustamise molekulaardünaamika simulatsiooni kestvustega 0,1 ns (ajasamm 0,5 fs) ja 1 ns (ajasamm 1 fs), mõlemad temperatuuril 450 K. Järgnevalt lõõmutati simulatsioonirakku 1000, 900 või 800 K juures 0,5 ns ajasammuga 2 fs. Lõõmutamise tulemusena saadi kolm erineva molekulide paigutusega paralleelsüsteemi. Kujutamaks uuritavates süsteemides elektroodide laadimist sama suurte kuid erimärgiliste laengutega, rakendati paralleelsüsteemidele grafeenelektroodide pinnaga ristuv suunas elektrivälja, mille tugevus vastas elektroodi pinnalaengutele absoluutväärtusega 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 16, 20, 24, 28, 32, 36, 40, 44, 48, 52, 56 või 70 µC/cm². Seejärel, jätkates elektrivälja rakendamist, jahutati süsteeme temperatuurini 300, 350, 400 või 450 K. Elektroodi laadimine ja jahutamine kestsid kumbki 10 ns (ajasamm 1 fs), laadimist teostati temperatuuril 450 K ning elektrivälja tugevuse arvutamiseks kasutati suhtelise dielektrilise läbitavuse väärtust 1,6. Kahe sammu tulemusena saadi iga toodud temperatuuri jaoks kolm paralleelset süsteemi iga märgitud pinnalaengu absoluutväärtuse kohta. Viimase sammuna viidi edasises analüüsis kasutatavate andmete kogumiseks iga saadud süsteemiga läbi täiendav simulatsioon, mis kestis 10 ns (1 fs ajasamm) ning kus rakendati eelnevalt seatud temperatuuri ja elektrivälja. Molekulide paigutuse ülesvõtted salvestati andmete kogumise simulatsioonis iga 10 ps järel.

Kõigi eelpool kirjeldatud etappide korral kasutati simulatsiooni ettevalmistamisel programmi NaRIBaS [66] ning molekulaardünaamika läbiviimisel Gromacsi arvutustarkvara versioone 5.1.4 ja 2019.5 [67,68]. Molekulaardünaamika simulatsioonid teostati Tartu Ülikooli Teadusarvutuste Keskuse klastril „Rocket“. Simulatsioonid viidi läbi konstantse osakeste arvu,

ruumala ja temperatuuri juures ning kasutades OPLS-AA jõuvälja edasiarendust [69], mille empiirilised parameetrid on optimeeritud kvantkeemiliste arvutuste abil dialküülimidasoolium katiooni sisaldava ioonvedeliku modelleerimiseks. Elektroodi vaadeldi ideaalselt polariseeritavana, tulenevalt jõuvälja poolt määratud aatomite laengutest, mis laenguülekannet elektroodi ja ioonvedeliku vahel ei võimaldanud. Elektrostaatiliste ja van der Waalsi vastastikmõjude hindamiseks võeti arvesse aatomist kuni 1,45 nm kaugusele jäävaid naaberaatomeid. Arvestamaks toodud raadiusest kaugemal paiknevate aatomite elektrostaatilist mõju, rakendati *particle mesh Ewald* meetodit [70]. Lisaks kasutati arvutustes perioodilisi ääritingimusi elektroodi tasandiga paralleelsetes suundades ning *velocity rescale* termostaati [71].



Joonis 1. Kahest grafeenilehest ning 288 EMImBF₄ ioonpaarist koosnev mudel, mida kasutatakse ioonvedeliku piirpindade uurimiseks. Grafeeni süsiniku aatomeid on näidatud halli värviga kuul-varras esituses. Katioonid ja anioonid on kujutatud QuickSurf esituses, kasutades elementide tähistamisel värviskeemi: fluor – roheline, boor – roosa, vesinik – valge, süsinik – oranž ja lämmastik – sinine.

2.2 Piirpinna potentsiaalihüppe ja diferentsiaalmahtuvuse hindamine

Erilaenguliste ionide ebahühtlase jaotumisega elektroodi ja ioonvedeliku piirpinnal kaasneb elektrilise potentsiaali muutus, mida iseloomustab potentsiaalihüpe (ϕ_D), mis avaldub kui:

$$\phi_D = \phi_{\text{elektrood}} - \phi_{\text{elektrolüüt}}, \quad (7)$$

kus $\phi_{\text{elektrood}}$ ja $\phi_{\text{elektrolüüt}}$ on vastavalt elektriline potentsiaal elektroodi pinnal ning piirpinnast eemal elektrolüüdi sisemuses. Piirpinna potentsiaalihüppe hindamiseks koostati esmalt iga uuritava temperatuuri ja pinnalaengu absoluutväärtuse jaoks nende paralleelsüsteemide hetkülesvõtete keskmised laengutiheduste läbilõiked elektroodi pinnaga ristuvast suunas. Seejärel leiti iga paralleelsüsteemi jaoks ioonvedeliku elektriline potentsiaal elektroodi pinnast kaugusel z , integreerides Poissoni võrrandit:

$$\phi(z) = -E_{\text{el}}z - \frac{1}{\epsilon\epsilon_0} \int_0^z (z - z')\rho_q(z') dz', \quad (8)$$

kus E_{el} on elektroodi poolt ioonvedelikule avaldatav elektriväli, mis oli iga simulatsiooni sisendandmetes määratud, z kaugus elektroodi pinnast, $\rho_q(z')$ ioonvedeliku laengutihedus kaugusel z' , ϵ suhteline dielektriline läbitavus ning ϵ_0 vaakumi dielektriline läbitavus. Kuna uuritavas süsteemis asusid nii anood (positiivselt laetud elektrood) kui ka katood (negatiivselt laetud elektrood), mis paiknesid elektroodi pinnaga ristuvast suunas koordinaatidel 0,2 nm ja 9,7 nm, siis saadud potentsiaaliprofiilis olid $\phi(0,2 \text{ nm})$ ja $\phi(9,7 \text{ nm})$ elektrilised potentsiaalid vastavalt anoodi ja katoodi pinnal ($\phi_{\text{elektrood}}$). Potentsiaaliks elektrolüüdi sisemuses ($\phi_{\text{elektrolüüt}}$) loeti elektriline potentsiaal elektroodi pinnaga ristuvast suunas kohal 4,95 nm, mis vastas simuleeritud süsteemi keskpunktile, kus elektroodi laengu tekitatud elektriväli on ioonvedeliku poolt täielikult varjestatud. Vastava temperatuuri ja pinnalaenguga elektroodi iseloomustamiseks ning edasiseks diferentsiaalmahtuvuse arvutamiseks kasutati suhtelist potentsiaali (U), mis avaldub kui:

$$U = \bar{\phi}_D - \bar{\phi}_{\text{PZC}}, \quad (9)$$

kus $\bar{\phi}_D$ on sama pinnalaengu ning temperatuuriga paralleelsüsteemide potentsiaalihüppe aritmeetiline keskmine ja $\bar{\phi}_{\text{PZC}}$ on null-laengu potentsiaal samal temperatuuril, mis leiti laadimata elektroodi paralleelsüsteemide potentsiaalihüppe aritmeetilisest keskmisest.

Piirpinna diferentsiaalmahtuvus (C_{dif}) arvutati suhtelistest potentsiaalidest ning neile vastavatest elektroodi pinna laengutihedustest, kasutades seost:

$$C_{\text{dif}} = \frac{d\sigma}{dU} \approx \frac{\Delta\sigma}{\Delta U}. \quad (10)$$

Tulenevalt asjaolust, et elektroodi pinna laengutiheduste (σ) ja suhteliste potentsiaalide (U) väärtused ei jaotunud ühtlaselt, interpoleeriti esmalt potentsiaale lineaarselt. Selle tulemusel saadi potentsiaalide väärtused pinnalaengute teljel sammuga $\Delta\sigma = 0,1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Interpoleeritud

potentsiaale siluti omakorda Hammingu aknafunktsiooni abil, mis keskmistas interpoleeritud potentsiaalide väärtuseid, võttes kaalutult arvesse ka teiste lähedaste pinnalaengute potentsiaale. Silumisel kasutatud aknafunktsiooni laius oli $12 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Selline lähenemine võimaldas vähendada üksikute häälbivate punktide mõju diferentsiaalmahtuvusele. Diferentsiaalmahtuvus leiti $\Delta\sigma$ ning sellega kaasnenud potentsiaali muutuse (ΔU) jagatisest.

2.3 Temperatuuri ja elektroodi laengu mõju uurimine piirpinna struktuurile

Uurimaks muutusi piirpinna ionide paigutuses eri pinnalaengute ning temperatuuride korral, koostati ionide arvtihedusprofiilid elektroodi pinnaga ristuv suunas. Eristamiseks paremini piirpinnal tekkivate kihtide keskmeid ning ionide paiknemist, vaadeldi arvtihedusprofiilide konstrueerimisel ioone tervikuna, lugedes EMIm^+ iooni asukohaks selle imidasooli tsükli keskpunkti ning aniooni asukohaks selle keskset boori aatomit. Pinnalaengu absoluutväärtusele ja temperatuurile vastav arvtiheduse profiil saadi, leides esmalt iga paralleelsüsteemi kõigi hetkülesvõtete profiilide keskmine ning seejärel omakorda keskmistades paralleelsüsteemide keskmisi profiile. Järgnevalt jaotati keskmistatud profiilid kaheks, eraldamaks anoodile ning katoodile vastavad piirpinnad, ning analüüsiti uurimuse jooksul programmeerimiskeeles Python kirjutatud programmide abil. Täiendavaks katioonide ning anioonide koguarvu hindamiseks ioonvedelike esimestes kihtides, koostati arvtihedusprofiilidele lisaks kumulatiivsed arvtihedusprofiilid, mis võimaldasid saada parema ülevaate temperatuuri mõjust ioonvedeliku struktuurile. Kumulatiivne arvtihedus $c\rho_N(z)$ arvutati kui:

$$c\rho_N(z) = \int_0^z \rho_N(z) dz, \quad (11)$$

kus $\rho_N(z)$ on ioonvedeliku arvtihedus elektroodist kaugusel z .

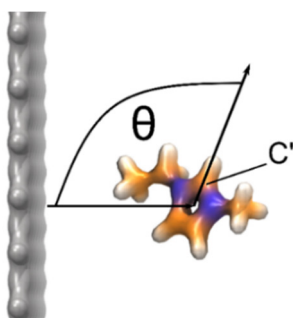
Ülevarjestamine on ioonvedelikele iseloomulik nähtus, kus laetud elektroodi pinnale koguneb enam vastaslaengulisi ioone kui on vajalik selle laengu kompenseerimiseks. Antud nähtuse iseloomustamiseks ning ioonvedeliku laengujaotuse jälgimiseks kasutati varjestusteguri β läbilõikeid elektroodi pinnaga ristuv suunas, mis võimaldavad kvantitatiivselt hinnata elektroodi laengu kompenseerimist ioonvedeliku poolt. Tasapinnalise elektroodiga süsteemi jaoks avaldub varjestustegur elektroodist kaugusel z kui:

$$\beta(z) = -\frac{1}{\sigma} \int_0^z \rho_q(z) dz, \quad (12)$$

kus σ on elektroodi pinna laengutihedus, $\rho_q(z)$ on ioonvedeliku laengutihedus elektroodist kaugusel z . Elektroodi laeng on ülevarjestatud kui $\beta > 1$. Varjestusteguri β arvutamisel lähtuti simuleeritud süsteemi keskmistatud laengutihedusprofiilidest, mis jaotati analüüsi lihtsustamiseks kaheks, eristamaks anoodile ja katoodile vastavaid piirpindasid.

2.4 Piirpinnal paiknevate katioonide tsüklite paigutuse muutuste hindamine pinna laadumisel ning temperatuuri kasvul

Temperatuuri ja elektroodi negatiivse laadumise mõjul toimuvate ioonvedeliku struktuuri muutuste paremaks kirjeldamiseks uuriti katiooni tsüklite paigutuse muutumist piirpinnal. Selleks analüüsiti joonisel 2 näidatud katiooni tsükli ja elektroodi pinnanormaali vahelise nurga θ jaotust kuni 0,6 nm kaugusel elektroodi pinnast. Nurga θ väärtuste korral, mis on väiksemad kui 90° , on imidasooli tsükli kahe lämmastiku aatomi vahel jääv süsiniku aatom (C') orienteeritud grafeeni pinnast eemale ning sellest suuremate väärtuste korral on C' orienteeritud grafeeni pinna suunas. Katiooni tsükkel paikneb elektroodi pinnaga risti, kui θ on 0° või 180° , ning on paralleelne, kui θ on 90° . Nurga θ jaotusprofiilide koostamiseks iga uuritava temperatuuri ja pinnalaengu jaoks kasutati andmete kogumise simulatsiooni aatomite koordinaatide ülesvõtteid. Teades mõlema elektroodi asukohta ja laengut, arvutati iga katiooni θ väärtus valitud elektroodi jaoks, kasutades Pythoni teeki MDAnalysis [72]. Seejärel jaotati katioonid tabelisse θ väärtuse, elektroodi laengu ning elektroodist kauguse alusel. Nurga θ jaotusprofiili koostamiseks etteantud kaugusel elektroodist summeeriti kõik etteantud kaugusvahemikku jäävad ligilähedaste θ väärtustega katioonid ning jagati katioonide koguarvuga antud kaugusvahemikus.



Joonis 2. Nurga θ moodustumine katiooni tsükli keskpunktist läbi kahe lämmastiku aatomi vahele jääva süsiniku aatomi (C') tõmmatud sirge ja elektroodi pinnanormaali vahel.

3 TULEMUSED JA ANALÜÜS

3.1 Temperatuuri ning elektroodi pinnalaengu mõju piirpinna mahtuvusele

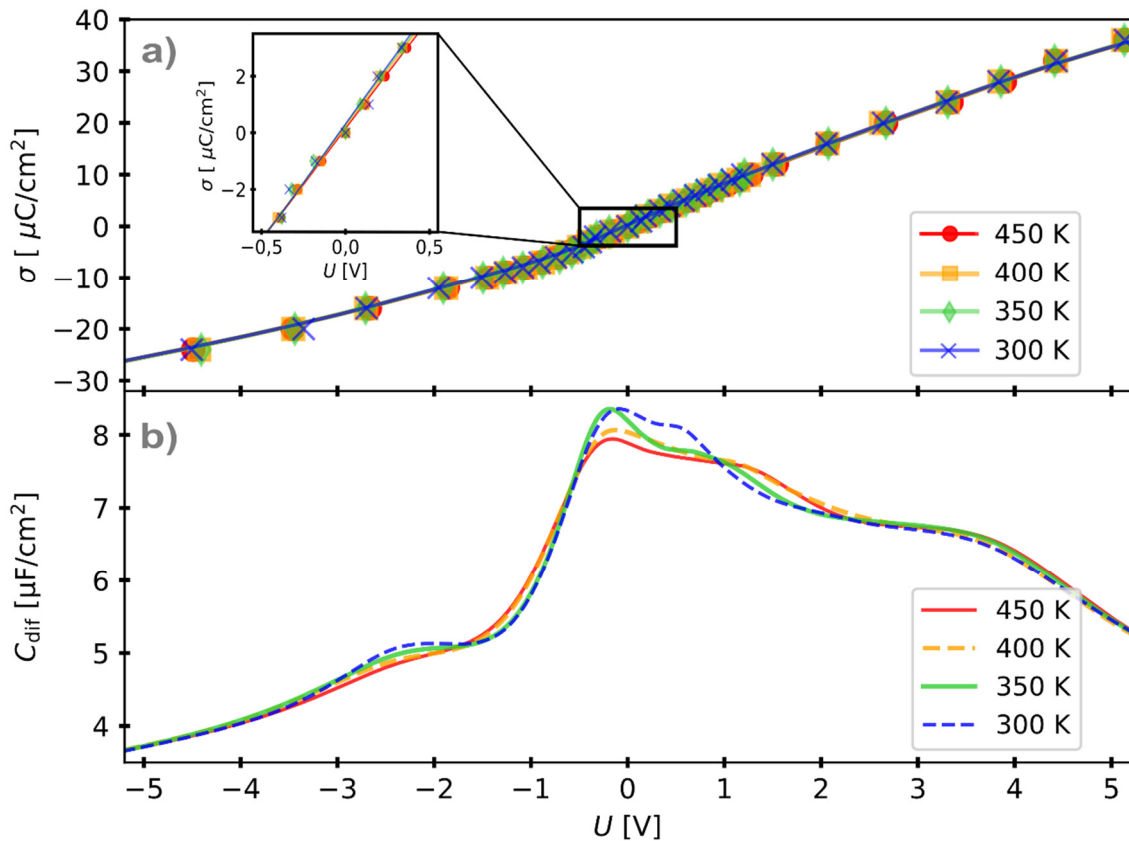
Ioonvedeliku kokkupuutel laetud elektroodi pinnaga toimub piirpinnal ionide ümberpaiknemine, mille ulatus sõltub elektroodi pinna laengutihedusest. Elektroodi pinnalaengu tekitatud elektrivälja tulemusel kogunevad elektroodi pinnale selle laengule vastasmärgilised ionid. Sellest lähtuvalt on potentsiaalihüpe (ϕ_D) elektroodi laenguga samamärgiline. Joonisel 3a on iga uuritud temperatuuri kohta toodud punktidenä grafeeni pinna laengutihedused (σ) ning neile vastavad suhtelised potentsiaalid (U) vahemikus -5 kuni 5 V. Samuti on toodud joonisel interpoleerimise ja aknafunktsiooniga silumise teel leitud pinna laengutiheduse ja suhtelise potentsiaali sõltuvused, mida kasutati piirpinna diferentsiaalmahtuvuse arvutamisel. Simulatsioonide abil hinnatud potentsiaalihüpete (ϕ_D) keskmised väärtused on leitavad lisas 1 toodud tabelist. Arvutuste tulemustest leiti, et sama pinnalaengu keskmised potentsiaalihüpped eri temperatuuridel võivad erineda kuni $0,15$ V. Uuritud süsteemi null-laengu potentsiaali keskmisteks väärtusteks olid $0,17$ V, $0,14$ V, $0,13$ V ning $0,11$ V vastavalt temperatuuridel 300 K, 350 K, 400 K ja 450 K. Positiivne potentsiaalihüpe välise elektrivälja puudumisel viitab asjaolule, et EMIm^+ ionidel on imidasooli tsükli ning alküülühmadest koosnevate külghelate tõttu anioonidest tugevam van der Waalsi vastasmõju grafeeni pinna mudeliga. Sellest lähtuvalt on laenguta elektroodi pinnal enam katioone, mistõttu esineb ka neutraalsel piirpinnal ioonvedelikus laengute eraldatust. Temperatuuri kasvul null-laengu potentsiaal väheneb, mida võib põhjendada ionide suurema soojusliikumisega, mille tõttu on kationide adsorptsioon grafeeni pinnale häiritud.

Joonisel 3b toodud diferentsiaalmahtuvuse (C_{dif}) suhtelisest potentsiaalist sõltuvuse graafikult on näha, et kõigi uuritud temperatuuride korral on grafeeni ja EMImBF_4 piirpinna mahtuvuskõver „kellakujuline“, maksimumiga null-laengu potentsiaali juures. Mahtuvuse vähenemine potentsiaali absoluutväärtuse suurenemisel on seostatav samalaenguliste ionide tihedama pakkimisega elektroodi pinnale selle laengu kasvades, mis toob kaasa suurema ionide vahelise tõukumise. Samal ajal langeb elektroodi laengu ülevärjestamine ioonvedeliku esimese kihi poolt, mistõttu väheneb kahe vastaslaengulise ionide kihi tõmbumise osakaal, võrreldes samalaenguliste ionide vahelise tõukumisega [50]. Selle tulemusel toimub teise kihi küllastumine, mis vastab valemis 4 olukorrale, kus $\nabla\lambda$ läheneb nullile ning piirpinna mahtuvus läheneb Helmholtzi mahtuvusele (C_H). Elektroodi pinna positiivsel laadumisel on mahtuvuse vähenemine aeglasem kui negatiivsete pinnalaengute korral. Lisaks võib mahtuvuse graafikul

välja tuua potentsiaalivahemikud $-2,5$ kuni $-1,5$ V ning 2 kuni $3,5$ V, kus mahtuvuse vähenemine aeglustub. Kirjeldatud mahtuvuskõvera tõusu muutuseid saab seostada BF_4^- ja EMIm^+ ionide mõõtmete ning anoodi ja katoodi pinnal moodustuvate ionvedeliku struktuuride erinevusega, mida kirjeldatakse järgnevates töö alajaotustes.

Temperatuur avaldab mahtuvusele mõju peamiselt null-laengu potentsiaali lähedal, kus elektroodi elektriväli on nõrk, mistõttu ionide soojusliikumine mõjutab rohkem ionvedeliku piirpinnalähedast struktuuri. Suhtelise potentsiaali vahemikus $-0,5$ kuni 2 V võib näha, et temperatuuri kasvul väheneb mahtuvuse maksimumi väärtus ning ühtlasi muutub mahtuvuskõvera maksimum laiemaks. Temperatuuri mõju piirpinna mahtuvusele väheneb katoodi ja anoodi laengu suurenemisel, mis on nähtav nii joonisel 3b kui ka lisas 2b, kus on näidatud mahtuvuse sõltuvus potentsiaalst U vahemikus -12 kuni 7 V. See on tingitud elektrostaatilisest vastasmõju suurenemisest ionide ning elektroodi vahel, mistõttu on soojusliikumise mõju piirpinna struktuurile väiksem.

Lisas 2b on võrdluseks toodud Helmholtzi mahtuvused positiivsete ja negatiivsete pinnalaengute korral, mis hinnati lisas 5 kirjeldatud täiendavate simulatsioonide abil. Helmholtzi mahtuvused vastavad piirpinnale, kus elektroodi laengu varjestab ainult üks tihe vastasmärgiliste laengutega ionide kiht. Tulenevalt asjaolust, et Helmholtzi mahtuvuse hindamisel on arvestatud ainult elektroodi laenguga vastasmärgiliste ionidega, siis alahindab Helmholtzi mudel piirpinna mahtuvust U vahemikus $-3,5$ kuni 6 V. Võttes arvesse elektroodi laenguga samamärgilisi ioone, siis tuginedes valemile 4 erineb piirpinna mahtuvus Helmholtzi mahtuvusest, kui lisaks esimesele kihile moodustub teine elektroodiga samamärgiline ionide kiht. Valemis 4 toodud $\nabla\lambda$ on positiivne, kui potentsiaali kasvamisega elektroodi laenguga samamärgiliste ionide hulk teises kihis kasvab. Seega, kui $\nabla\lambda > 0$, siis $C_{\text{dif}} > C_{\text{H}}$, ning juhul kui $\nabla\lambda < 0$, siis $C_{\text{dif}} < C_{\text{H}}$. Tõepoolest, suurte negatiivsetel potentsiaalidel on näha, et Helmholtzi mahtuvus ülehindab piirpinna mahtuvust, mis on tingitud ionvedeliku kihtide küllastumisest, mis põhjustab elektroodi laengule vastasmärgiliste ionide koondumist lisaks esimesele ionvedeliku kihile ka teise ionvedeliku kihti, asendades elektroodiga samamärgilisi ioone [73]. Vaatamata asjaolule, et selline lihtsustatud erilaengulistel kihtidel põhinev lähenemine võimaldab anda esmase hinnangu piirpinnal toimuvatele muutustele, siis piirpinna mahtuvuse ja ionvedeliku struktuuri üksikasjalikumaks kirjeldamiseks on vajalik vaadelda piirpinda lähtudes ionidest [74].

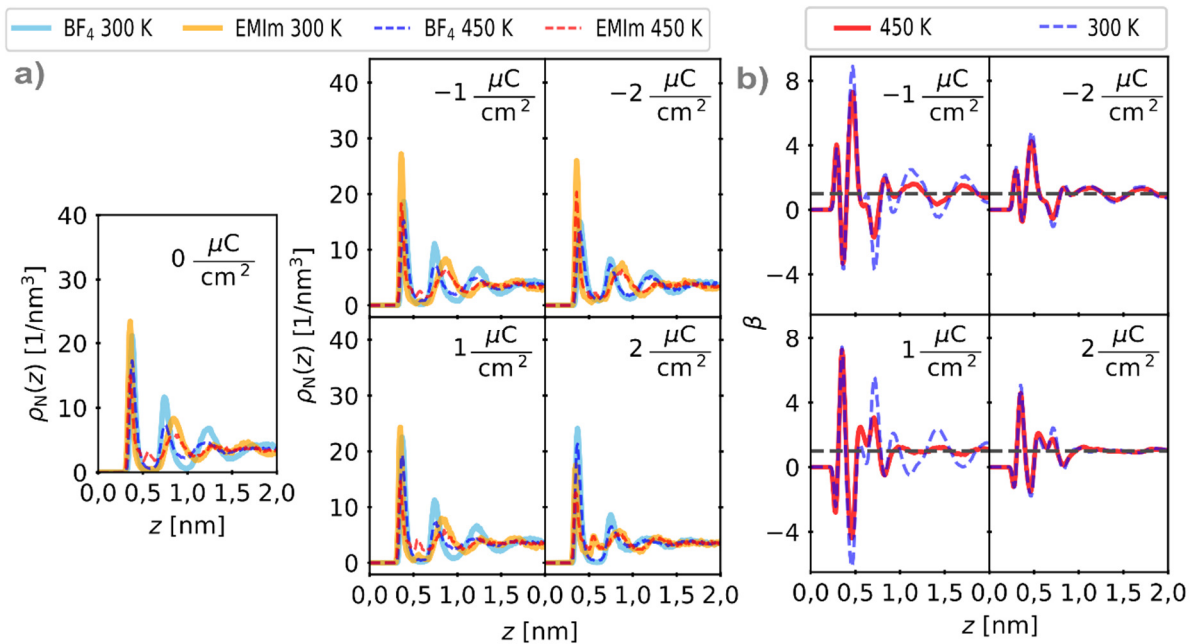


Joonis 3. a) Grafeeni ning EMImBF₄ piirpinna pinnalaengu sõltuvus potentsiaalist vahemikus -5 kuni 5 V eri temperatuuridel. Punktidena on näidatud simulatsioonide abil uuritud pinnalaengutele vastavad potentsiaalimuutused ning pidevjoonega interpolateerimist ning aknafunktsiooni kasutades leitud sõltuvus. b) Diferentsiaalmahtuvuse sõltuvus potentsiaalist eri temperatuuriga piirpindade korral vahemikus -5 kuni 5 V. Potentsiaali telg (U) on mõlemal joonisel nihutatud iga temperatuuri null-laengu potentsiaali võrra.

3.2 Temperatuuri ning väikese elektroodi pinnalaengu mõju ioonvedeliku piirpinnalähedasele struktuurile

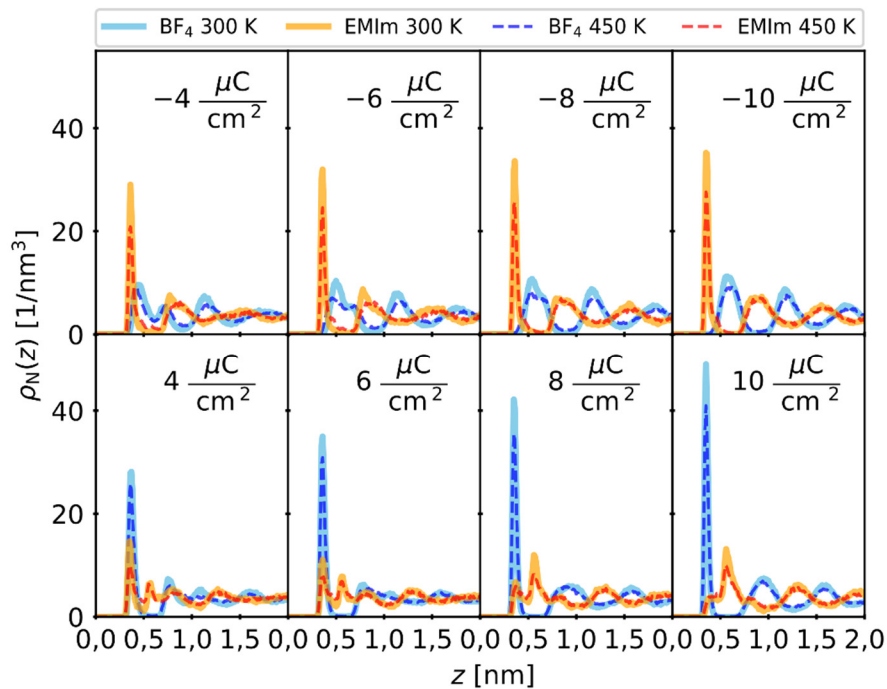
Ioonvedeliku piirpinnalähedase struktuuri muutumist elektroodi pinnalaengute -2 kuni 2 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ korral on võimalik jälgida joonisel 4 toodud ioonvedeliku tihedus- ja varjestusprofiilide abil temperatuuridel 300 K ja 450 K. Pinnalaengule 0 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ vastavast tihedusprofiilist võib näha, et ka grafeeni laengu puudumisel on ioonvedelikul piirpinnal kihiline struktuur, milles kihid sisaldavad mõlemaid ioone ligikaudu võrdsel hulgal. Kihilise struktuuri tekkimist põhjustab ionide vastasmõju grafeeniga, mille pind takistab ionidel paigutumast sarnaselt ioonvedeliku sisemusele, mistõttu esinevad piirpinnal ioonvedeliku tiheduse suured kõikumised. Joonisel 4b on kujutatud laengutihedusest arvatud varjestusteguri (β) abil

ioonvedelikele omast elektroodi laengu ülevarjestamist. Ioonvedeliku esimesse kihti koguneb väikeste pinnalaengute korral enam vastasmärgilisi ioone kui on vajalik elektroodi laengu varjestamiseks, mistõttu kompenseerivad ioonid elektroodi laengu mitmekordselt üle. Ülevarjestamise tõttu jaotuvad ioonvedeliku piirpinnalähedased ioonid järjestikustesse vastasmärgiliste laengutega kihtidesse. Elektroodi laengu ülekompenseerimise määr väheneb pinnalaengu kasvades tulenevalt steerilisest ja elektrostaatilisest tõukumisest elektroodi pinnale tihedalt pakitud samalaenguliste ionide vahel. Võrreldes temperatuuridele 300 K ja 450 K vastavaid tihedus- ja varjestusprofiile, võib näha, et suurenenud soojusliikumine toob kaasa ioonvedeliku piirpinna korrapärase struktuuri vähenemise, mida iseloomustab ioonvedeliku profiilide maksimumide vähenemine ning sujuvamaks muutumine. Suuremale soojusliikumisele vaatamata ei too temperatuuri kasv kaasa muutusi ioonvedelikku piirpinnalähedaste ionide koguarvust, mida on näidatud lisas 3 toodud kumulatiivsete arvutihedusprofiilide abil. Sellest võib järeldada, et temperatuuri kasvul on mahtuvuse vähenemine null-laengu potentsiaalide lähedal tingitud eeskätt ioonvedeliku korrapära vähenemisest piirpinnal, mis toob kaasa ioonvedeliku laengujaotuse ühtlustumise.



Joonis 4. a) Ioonvedeliku EMIm⁺ ja BF₄⁻ ionide arvtiheduste läbilõiked elektroodi pinnaga ristuv suunas pinnalaengute -2 kuni $2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ korral temperatuuridel 300 K ja 450 K. b) Ioonvedeliku varjestusteguri β läbilõiked elektroodi pinnaga ristuv suunas pinna laengutiheduste vahemikus -2 kuni $2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Katkendjoonega on tähistatud $\beta = 1$. Elektroodi asukoht on mõlemal joonisel z -teljel kohal 0 nm.

Elektroodi laadumisel kasvab selle pinnalaengule vastasmärgilise laenguga ionide osakaal ioonvedeliku esimeses kihis ning samamärgilise laenguga ionid tõrjutakse elektroodi pinnalt eemale. Selle tulemusena moodustub teine, elektroodi laenguga samamärgiline, ionide kiht, mille tekkimist on võimalik näha, võrreldes omavahel joonisel 5 toodud pinnalaengutele -4 ja $-6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ning joonisel 4a pinnalaengutele 1 ja $2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ vastavaid profile. Vaatamata elektrostaatilisele tõukumisele samamärgiliselt laetud ionide ja elektroodi pinna vahel, sisaldab esimene ioonvedeliku kiht joonisel 5 toodud positiivsete elektroodi laengute korral märkimisväärse koguse katioone. Katioonide suurem sisaldus ioonvedeliku esimeses kihis väikese positiivse pinnalaengu korral on tingitud sellest, et elektroodi pinnalaengut ülevaerjastatavad väikeste mõõtmetega ja sümmeetrilise kujuga anioonid ei kata kogu elektroodi pinda. Pinnal paiknevad tühimikud on piisavalt suured, et sinna saaksid paigutada katioonid, mis vähendavad anioonide vahelist tõukumist.



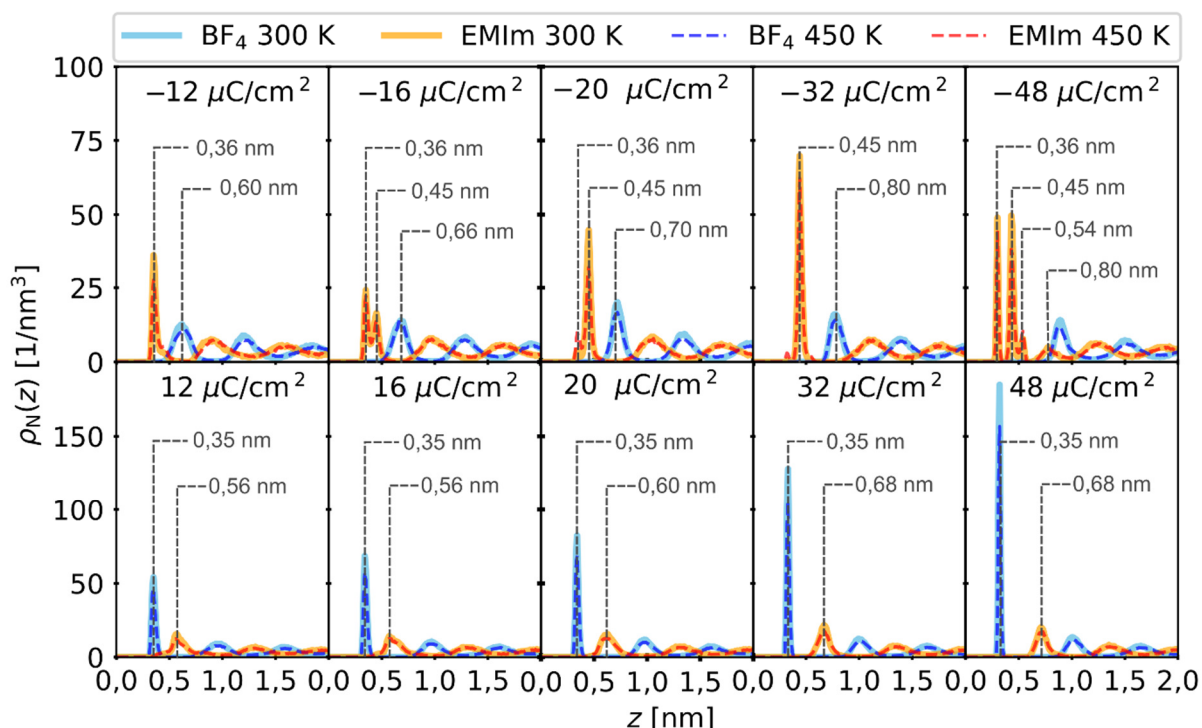
Joonis 5. Ioonvedeliku EMIm^+ ja BF_4^- ionide arvtiheduste läbilõiked elektroodi pinnaga ristuv suunas pinnalaengute vahemikus $|4-10| \mu\text{C}/\text{cm}^2$ korral. Elektrood paikneb z -teljel kohal 0 nm .

3.3 Temperatuuri ning suure elektroodi pinnalaengu mõjuioonvedeliku piirpinnalähedasele struktuurile

Anoodi pinna laengutiheduse suurenemisel üle $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ kasvab ka ioonvedeliku BF_4^- ioonidest koosneva elektroodiga kontaktis oleva esimese kihi tihedus. Joonisel 6 toodud ioonvedeliku arvtiheduse läbilõigetest elektroodi pinna laengutiheduste vahemikus $[12-48] \mu\text{C}/\text{cm}^2$ võib näha, et sama suure elektroodi pinnalaengu absoluutväärtuse korral on anoodiga kontaktis oleva anioonidest koosneva ioonvedeliku kihi tihedus ligikaudu kaks korda suurem kui katoodiga kontaktis oleval ioonvedeliku kihil. Lisaks tihedama esimese kihi moodustamisele positiivsete pinnalaengute korral, võimaldavad aniooni väiksemad mõõtmed ka suurematel pinnalaengutel katioonidel osaliselt paigutuda anoodi pinnal asuvasse tühimikesse. Selline ioonide paigutus, mida on näidatud lisas 4 toodud pinnalaengute 12 ja $16 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ korral, võimaldab ioonvedeliku kahel esimesel eri laengutega kihil, mis kompenseerivad valdava osa elektroodi laengust, paikneda üksteise suhtes lähestikku. Anoodi edasisel positiivsel laadumisel toimub sellega kontaktis oleva ioonvedeliku kihi järk-järguline tihenemine, mistõttu katioonid ega nende alküülahelad ei suuda paigutuda enam tühimikesse ning toimub kahe vastaslaengulise kihi eraldumine ja kaugenemine. Selline katioonide asendumine anioonidega elektroodi pinnal ning asjaolu, et katioonide hulk teises kihis oluliselt ei kasva tingib joonisel 3b nähtava mahtuvuse aeglasema vähenemise U vahemikus 2–3,5 V. Pinnalaengute 32 ja $48 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ korral võib näha, et kui esimene kiht on saavutanud piisava tiheduse ning katiooni aatomid sinna paigutuda ei suuda, siis teine kiht enam ei kaugene, mistõttu mahtuvuse vähenemine kiireneb vahemikus 4–5 V.

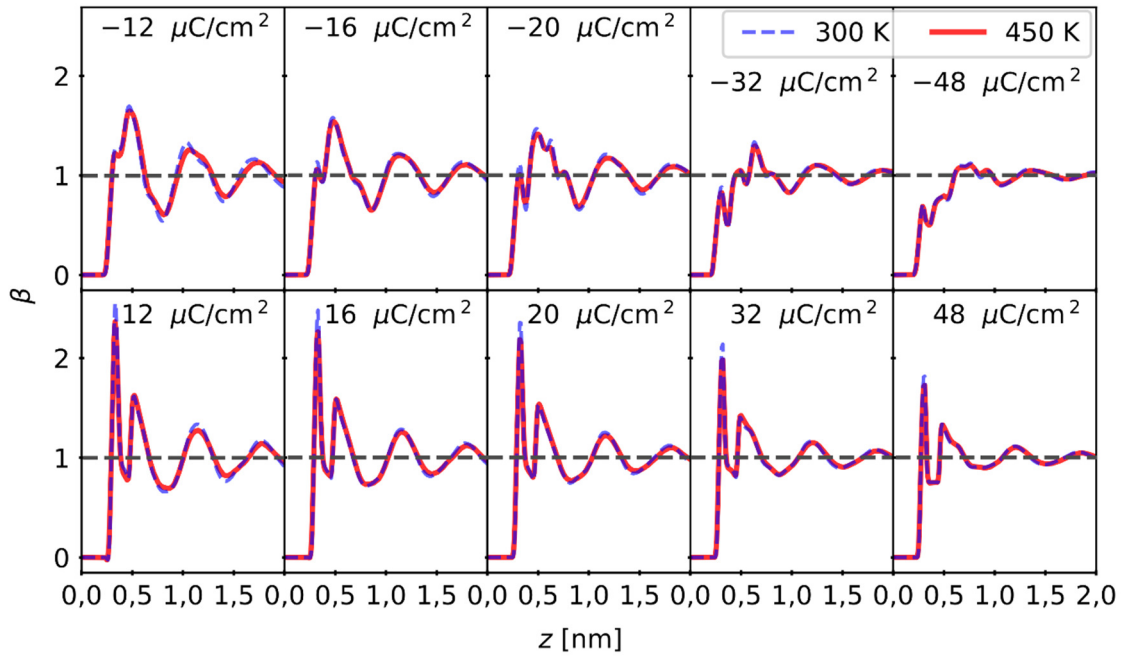
Katiooni ebasümmeetriline kuju võimaldab sellel paikneda elektroodi pinnal nii paralleelselt kui ka risti elektroodi pinnaga. Pinnalaengutele -12 , -16 ja $-20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ vastavatel tihedusprofiilidel on näha, et elektroodi laengu kasvades toimub katioonide tsükli keskpunkti kaugenemine elektroodi pinnast, mida võib seostada ioonide ümberorienteerumisega, mis võimaldab moodustada senisest tihedamat ioonide kihti. Tihedam ioonide kiht ülevaestab ka suuremat elektroodi laengut, põhjustades sellega ka teise ioonvedeliku kihi tiheduse suurenemist, mistõttu vaatamata esimese kihi kaugenemisele elektroodist muutub suhtelistel potentsiaalidel $-2,5$ kuni $-1,5$ V mahtuvus vähe. Katoodi edasisel laadumisel küllastub ioonvedeliku esimene kiht katioonidega, mida iseloomustab pinnalaengu $-32 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ profiil. Tihedama katioonidest koosneva kihi moodustamine elektroodi pinnale pole võimalik tulenevalt steerilisest takistusest ning samalaenguliste ioonide vahelisest tõukumisest. Pinna edasisel negatiivsel laadumisel toimub katioonide kuhjumine pinnale, mille tulemusel

moodustub piirpinnale teine katioonidest koosnev kiht, mis kompenseerib esimese katioonide kihi poolt varjestamata jäänud elektroodi laengu.



Joonis 6. Ioonvedeliku EMIm⁺ ja BF₄⁻ ionide arvtiheduste läbilõiked elektroodi pinnaga ristuv suunas pinnalaengute vahemikus -12 kuni $-48 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ja 12 kuni $48 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Katkendjoontega on tähistatud kahte esimesse kihti kuuluvate ionide arvtiheduste maksimumide asukohad. Elektroodi asukoht on 0 nm .

Suurte elektroodi pinnalaengute korral on elektroodi laengu ülevarjestamine oluliselt väiksem, võrreldes eelnevalt vaadeldud madalate pinnalaengutega. Joonisel 7 toodud varjestusteguri profiilidest on näha, et negatiivsete elektroodi pinnalaengute korral varjestab peamiselt katioonidest koosnev esimene kiht elektroodi laengut märgatavalt vähem, sest EMIm⁺iooni suuremad mõõtmed takistavad suurema hulga katioonide koondumist elektroodi pinnale. Seevastu BF₄⁻ioonid moodustavad piirpinnale tiheda kihi, mis kompenseerivad elektroodi laengut tugevalt üle. Pinnalaengutele -32 ja $-48 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ vastavad profiilid kinnitavad katioonidest koosneva kihi küllastumist, mistõttu on ka elektroodi laengu ülevarjestamine ioonvedeliku esimese kihi poolt neil pinnalaengutel minimaalne. Vaatamata tihedusprofiilide maksimumide vähenemisele, ei avalda temperatuuri tõus 150 K võrra olulist mõju ioonvedeliku laengujaotusele, mistõttu ka temperatuuri mõju piirpinna mahtuvusele suurte pinnalaengute korral on väike.



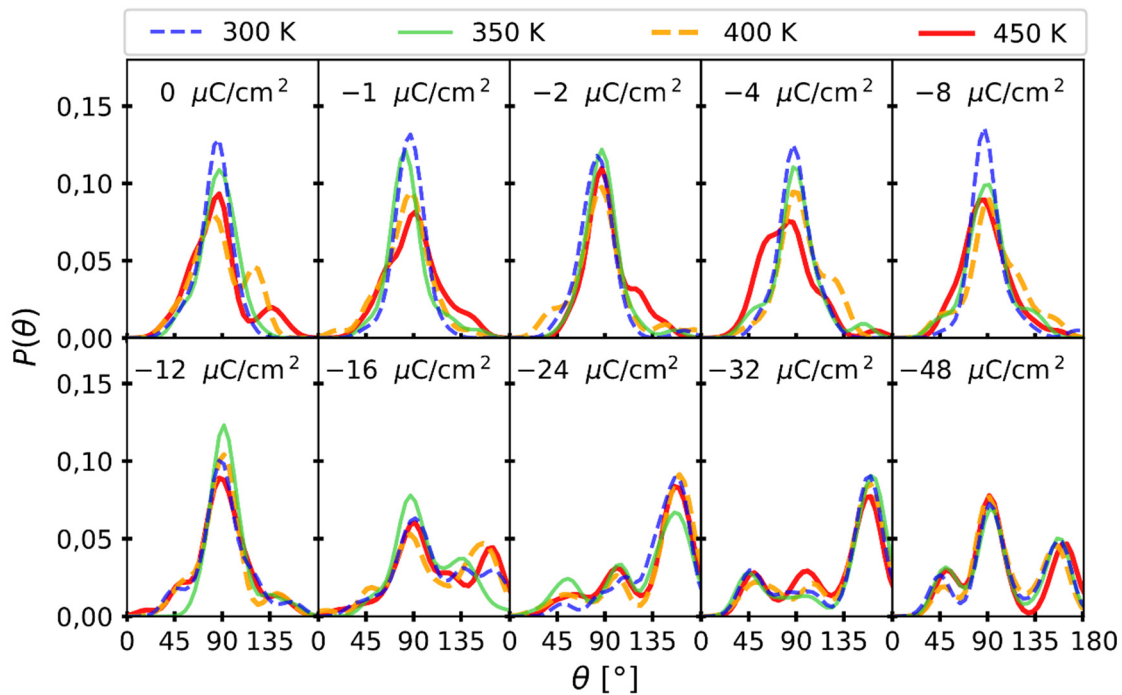
Joonis 7. Ioonvedeliku varjestusteguri β läbilõiked elektroodi pinnaga ristivas suunas pinnalaengute vahemikus -12 kuni $-48 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ja 12 kuni $48 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Katkendjoonega on tähistatud $\beta = 1$. Elektroodi asukoht on 0 nm .

3.4 Katioonide asend elektroodi pinna suhtes negatiivselt laetud grafeeni pinnal

EMIm^+ tsükli elektroodi suhtes paigutuse kirjeldamiseks on joonisel 8 näidatud ioonvedeliku katioonide tsüklite asendite jaotust katoodi pinnal. Toodud nurga θ jaotustest on näha, et madalate pinnalaengute (0 kuni $-12 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) korral paiknevad enamik katioonide tsükleid elektroodi pinnaga paralleelselt, mis on sobilik elektroodi ja katiooni vahelise van der Waalsi vastasmõju maksimeerimiseks. Temperatuuri kasv põhjustab neil pinnalaengutel katiooni paigutuse kitsa maksimumi laienemist tulenevalt elektroodi nõrgast elektriväljast ning suurenenud soojusliikumisest. Ühtlasi võib jaotuse maksimumi laienemine selgitada mahtuvuse vähenemist temperatuuri kasvul null-laengu potentsiaalile lähedases alas. Suurem soojusliikumine põhjustab katioonide tiheda korrapärase piirpinnalähedase paigutuse vähenemist, mis omakorda toob kaasa elektroodi laengu ja seda kompenseerivate ioonvedeliku esimeses kihis paiknevate katioonide suurema eraldatuse.

Pinnalaengutele $-16 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ja $-24 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ vastavatel profiilidel toimub EMIm^+ ionide ümberorienteerumine elektroodi pinnaga risti, imidasooli tsükli kahe lämmastiku aatomi vahele jääv süsiniku aatom elektroodi pinna poole suunatuna, mida on illustreerivalt näidatud ka lisas 4. Katioonide ümberorienteerumine selgitab joonisel 6 nähtavat katiooni tsükli

keskpunkti kaugenemist elektroodi pinnast. Katioonide paiknemine risti elektroodi pinnaga võimaldab suuremal arvul ionidel paikneda elektroodi pinnale võimalikult lähedal ning moodustada tihedamat kihti kui katioonide tsüklite paiknemisel paralleelselt elektroodi pinnaga. Tihedama ionide kihi moodustamine võimaldab efektiivsemalt varjestada kasvavat elektroodi laengut ning langeb kokku mahtuvuse aeglasema vähenemisega -2 V väiksemate suhteliste potentsiaalide korral. Pinna edasisel negatiivsel laadumisel toimub katioonide osaline tagasipöördumine paralleelselt elektroodi pinnaga, mis on tingitud asjaolust, et elektroodi pind küllastub katioonidega ning järgmine ionide kiht on samuti positiivse laenguga. Temperatuuri mõju katioonide jaotusele väheneb elektroodi laengu kasvuga ning vaatamata asjaolule, et eri temperatuuride korral katiooni paigutuste jaotused on mõnevõrra erinevad, ei oma need erinevused selget trendi.



Joonis 8. Katiooni tsükli asetus elektroodi suhtes eri pinnalaengute ning temperatuuride korral. Nurga θ väärtuse 90° korral paikneb tsükli tasapind paralleelselt elektroodi pinnaga. Nurga θ väärtused 0° ja 180° tähistavad vastavalt tsükli paiknemist risti elektroodi pinnaga, kus tsükli alküülahelatega osa on orienteeritud vastavalt elektroodist eemale või selle suunas.

KOKKUVÕTE

Käesolevas töös uuriti grafeeni |EMImBF₄ piirpinna struktuuri ja mahtuvuse sõltuvust temperatuurist ning grafeeni laengust. Selleks kasutati molekulaardünaamika simulatsioone, kus elektroodi kujutav grafeen mõjus ioonvedelikule elektriväljaga, mille tugevus vastas pinna laengutihedustele vahemikus -70 kuni $70 \text{ } \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ning uuritava süsteemi temperatuur oli 300 K, 350 K, 400 K või 450 K. Kogutud simulatsioonide hetkülesvõtetest koostati mitmeid erinevaid elektroodi pinnanormaali suunalisi ioonvedeliku läbilõikeid, mis võimaldasid siduda arvutatud mahtuvuskõvera ning ioonvedeliku piirpinnalähedase struktuuri muutuseid.

Uurimuse tulemusena leiti, et piirpinna mahtuvuse sõltuvus potentsiaalst (C_{dif}, U -kõver) on „kellakujuline“ ning sõltub temperatuurist null-laengu potentsiaali lähedal. Võrreldes eri temperatuuriga piirpindade C_{dif}, U -kõveraid selgus, et suhtelise potentsiaali U vahemikus $-0,5$ kuni 2 V mahtuvuse maksimum väheneb ning muutub laiemaks tulenevalt ionide suurenenud soojusliikumisest temperatuuri kasvul, mis põhjustab korrapära vähenemist ioonvedeliku piirpinnalähedases struktuuris.

Lisaks temperatuurile avaldavad C_{dif}, U -kõvera kujule mõju elektroodi laadumisel toimuvad ioonvedeliku piirpinnalähedase struktuuri muutused, mis mõjutavad erilaenguliste ioonvedeliku kihtide tihedust ning nende paigutust üksteise suhtes. Uurimuses näidati, et mahtuvuskõvera kuju muutus suhtelise potentsiaali U vahemikus:

- $-2,5$ kuni $-1,5 \text{ V}$ on põhjustatud ioonvedeliku esimesse kihti kuuluvate katioonide orienteerumisest elektroodi pinnaga risti, mis võimaldab moodustada tihedamat elektroodi laengut varjestavat ionide kihti,
- 2 kuni $3,5 \text{ V}$ on tingitud anioonidest koosneva esimese ioonvedeliku kihi tihenemisest, milles asendatakse osaliselt elektroodi pinnal paiknevad katioonid anioonidega.

SUMMARY

This thesis investigated graphene | EMImBF₄ interface structure and capacitance dependence on temperature and electrode's surface charge. For this purpose, molecular dynamic simulations were used. In the simulations, the graphene electrode applied an electric field to the ionic liquid, which strength was equal to electrode surface charge densities from -70 to $70 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Furthermore, for each studied surface charge, the system was simulated at four different surface charges: 300 K, 350 K, 400 K and 450 K. Using the snapshots of the simulations, different ionic liquid profiles in the direction perpendicular to the graphene electrode were created for the analysis, which allowed relating the changes in evaluated capacitance curve and ionic liquid's interfacial structure.

The results showed that the capacitance potential dependence (C_{dif}, U -curve) is bell-shaped and is affected by the temperature change near the potential of zero charge. When comparing the C_{dif}, U -curves of different temperatures, it was found that in the relative potential U range from $-0,5$ to 2 V , the maximum of capacitance decreases and widens due to increased thermal motion of ions, which causes the reduction of the ionic liquid's ordered interfacial structure.

In addition to temperature, the shape of capacitance-potential curve is affected by the structural changes in ionic liquid, which causes changes in the densities and relative positions of ionic liquid's layer. It was shown that changes in the shape of C_{dif}, U -curve in the U range:

- $-2,5$ to $-1,5 \text{ V}$ are caused by the orientation of ionic liquid's first layer cations perpendicular to the electrode, which allows the formation of the denser first layer to screen the electrode's charge,
- 2 to $3,5 \text{ V}$, resulted from the formation of a denser first layer, in which the fragments of cations are replaced with anions.

KASUTATUD KIRJANDUS

- [1] M. Winter, R.J. Brodd, What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors? *Chem. Rev.* 104 (2004) 4245–4270.
- [2] J.R. Miller, P. Simon, Electrochemical capacitors for energy management. *Science*. 321 (2008) 651–652.
- [3] M. Salanne, Ionic Liquids for Supercapacitor Applications. *Top. Curr. Chem.* 375 (2017) 63.
- [4] M. Galiński, A. Lewandowski, I. Stepniak, Ionic liquids as electrolytes. *Electrochim. Acta*. 51 (2006) 5567–5580.
- [5] M.V. Fedorov, A.A. Kornyshev, Ionic liquids at electrified interfaces. *Chem. Rev.* 114 (2014) 2978–3036.
- [6] A.A. Kornyshev, Double-Layer in Ionic Liquids: Paradigm Change? *J. Phys. Chem. B*. 111 (2007) 5545–5557.
- [7] Y.-Z. Su, Y.-C. Fu, J.-W. Yan, Z.-B. Chen, B.-W. Mao, Double Layer of Au(100)/Ionic Liquid Interface and Its Stability in Imidazolium-Based Ionic Liquids. *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009) 5148–5151.
- [8] R. Atkin, N. Borisenko, M. Drüschler, S.Z. El Abedin, F. Endres, R. Hayes, et al., An in situ STM/AFM and impedance spectroscopy study of the extremely pure 1-butyl-1-methylpyrrolidinium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate/Au(111) interface: potential dependent solvation layers and the herringbone reconstruction. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 6849–6857.
- [9] 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.
- [10] R.M. Lynden-Bell, A.I. Frolov, M.V. Fedorov, Electrode screening by ionic liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 2693–2701.
- [11] C. Merlet, D.T. Limmer, M. Salanne, R. van Roij, P.A. Madden, D. Chandler, et al., The Electric Double Layer Has a Life of Its Own. *J. Phys. Chem. C*. 118 (2014) 18291–18298.
- [12] I.V. Voroshylova, M. Lembinen, H. Ers, M. Mišin, V.A. Koverga, C.M. Pereira, et al., On the role of the surface charge plane position at Au(hkl)–BMImPF₆ interfaces. *Electrochim. Acta*. 318 (2019) 76–82.

- [13] H. Valencia, M. Kohyama, S. Tanaka, H. Matsumoto, Ab initio study of EMIM-BF₄ crystal interaction with a Li(100) surface as a model for ionic liquid/Li interfaces in Li-ion batteries. *J. Chem. Phys.* 131 (2009) 244705.
- [14] H. Valencia, M. Kohyama, S. Tanaka, H. Matsumoto, First-Principles Study of EMIM-FAFSA Molecule Adsorption on a Li(100) Surface as a Model for Li-Ion Battery Electrodes. *J. Phys. Chem. C.* 116 (2012) 8493–8509.
- [15] 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) 024701–6.
- [16] K.R. Seddon, A taste of the future. *Nat. Mater.* 2 (2003) 363–365.
- [17] P. Walden, Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts. *Bull. Acad. Impér. Sci. St. Pétersbourg.* 8 (1914) 405–422.
- [18] J. Robinson, R. Osteryoung, An electrochemical and spectroscopic study of some aromatic hydrocarbons in the room temperature molten salt system aluminum chloride-n-butylpyridinium chloride. *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 323–327.
- [19] C.G. Swain, A. Ohno, D.K. Roe, R. Brown, T. Maugh, Tetrahexylammonium benzoate, a liquid salt at 25. degree., a solvent for kinetics or electrochemistry. *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 2648–2649.
- [20] W.T. Ford, New ambient temperature molten salt solvent for electrochemistry. Triethyl-n-hexylammonium triethyl-n-hexylboride. *Anal. Chem.* 47 (1975) 1125–1126.
- [21] K.N. Marsh, J.A. Boxall, R. Lichtenthaler, Room temperature ionic liquids and their mixtures - a review. *Fluid Phase Equilib.* 219 (2004) 93–98.
- [22] I. Krossing, J.M. Slattery, C. Daguinet, P.J. Dyson, A. Oleinikova, H. Weingärtner, Why Are Ionic Liquids Liquid? A Simple Explanation Based on Lattice and Solvation Energies. *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 13427–13434.
- [23] H. Weingärtner, Understanding Ionic Liquids at the Molecular Level: Facts, Problems, and Controversies. *Angew. Chem. Int. Edit.* 47 (2008) 654–670.
- [24] G. Feng, M. Chen, S. Bi, Z.A. Goodwin, E.B. Postnikov, N. Brilliantov, et al., Free and bound states of ions in ionic liquids, conductivity, and underscreening paradox. *Phys. Rev. X.* 9 (2019) 021024.
- [25] F. Endres, S.Z. El Abedin, Air and water stable ionic liquids in physical chemistry. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006) 2101–2116.
- [26] M. Galinski, A. Lewandowski, I. Stepniak, Ionic liquids as electrolytes. *Electrochim. Acta.* 51 (2006) 5567–5580.

- [27] H. Ohno, *Electrochemical aspects of ionic liquids*, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2005, pp. 19-21.
- [28] H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, Md.A.B.H. Susan, M. Watanabe, *Physicochemical Properties and Structures of Room Temperature Ionic Liquids. 2. Variation of Alkyl Chain Length in Imidazolium Cation*. *J. Phys. Chem. B*. 109 (2005) 6103–6110.
- [29] Z.-B. Zhou, H. Matsumoto, K. Tatsumi, *Low-Melting, Low-Viscous, Hydrophobic Ionic Liquids: Aliphatic Quaternary Ammonium Salts with Perfluoroalkyltrifluoroborates*. *Chem. Eur. J.* 11 (2005) 752–766.
- [30] 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.
- [31] M. Freemantle, *Designer solvents-Ionic liquids may boost clean technology development*. *Chem. Eng. News*. 76 (1998) 32–37.
- [32] M.T. Clough, C.R. Crick, J. Gräsvik, P.A. Hunt, H. Niedermeyer, T. Welton, et al., *A physicochemical investigation of ionic liquid mixtures*. *Chem. Sci.* 6 (2015) 1101–1114.
- [33] C. Brett, A.M. Oliveira Brett, *Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications*, Oxford University Press, Oxford, 1993, pp. 40-51.
- [34] J.O.M. Bockris, A.K.N. Reddy, M.E. Gamboa-Aldeco, *Modern Electrochemistry 2A*, 2nd ed., Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2000, pp. 771-781.
- [35] W. Schmickler, E. Santos, *Interfacial electrochemistry*, 2nd ed., Springer, Heidelberg, 2010, pp. 39-46.
- [36] V.S. Bagotsky, *Fundamentals of electrochemistry*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2005, pp. 26-29, 148-151.
- [37] A. Brad, L. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 2001, pp. 11-12.
- [38] H. Helmholtz, *Ueber einige Gesetze der Vertheilung elektrischer Ströme in körperlichen Leitern, mit Anwendung auf die thierisch-elektrischen Versuche (Schluss.)*. *Ann. Phys.* 165 (1853) 353–377.
- [39] G. Gouy, *Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte*. *J. Phys. Theor. Appl.* 9 (1910) 457–458.
- [40] D.L. Chapman, L.I. A contribution to the theory of electrocapillarity. *Lond. Edinb. Dubl. Phil. Mag.* 25 (1913) 475–481.
- [41] O. Stern, *Zur theorie der elektrolytischen doppelschicht*. *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* 30 (1924) 508–516.

- [42] D.C. Grahame, The Electrical Double Layer and the Theory of Electrocapillarity. *Chem. Rev.* 41 (1947) 441–501.
- [43] 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.
- [44] Z.A.H. Goodwin, G. Feng, A.A. Kornyshev, Mean-Field Theory of Electrical Double Layer In Ionic Liquids with Account of Short-Range Correlations. *Electrochim. Acta.* 225 (2017) 190–197.
- [45] Y. Han, S. Huang, T. Yan, A mean-field theory on the differential capacitance of asymmetric ionic liquid electrolytes. *J. Phys.: Condens. Matter.* 26 (2014) 284103.
- [46] S. Lamperski, C.W. Outhwaite, L.B. Bhuiyan, The Electric Double-Layer Differential Capacitance at and near Zero Surface Charge for a Restricted Primitive Model Electrolyte. *J. Phys. Chem. B.* 113 (2009) 8925–8929.
- [47] M.V. Fedorov, A.A. Kornyshev, Ionic Liquid Near a Charged Wall: Structure and Capacitance of Electrical Double Layer. *J. Phys. Chem. B.* 112 (2008) 11868–11872.
- [48] M.Z. Bazant, B.D. Storey, A.A. Kornyshev, Double Layer in Ionic Liquids: Overscreening versus Crowding. *Phys. Rev. Lett.* 106 (2011) 046102.
- [49] M.V. Fedorov, A.A. Kornyshev, Towards understanding the structure and capacitance of electrical double layer in ionic liquids. *Electrochim. Acta.* 53 (2008) 6835–6840.
- [50] V.B. Ivaništšev, K. Kirchner, M.V. Fedorov, Double layer in ionic liquids: capacitance vs temperature. *ArXiv.* (2017) 1711.06854.
- [51] L. Siinor, R. Arendi, K. Lust, E. Lust, Influence of temperature on the electrochemical characteristics of Bi(111)|ionic liquid interface. *J. Electroanal. Chem.* 689 (2013) 51–56.
- [52] F. Silva, C. Gomes, M. Figueiredo, R. Costa, A. Martins, C.M. Pereira, The electrical double layer at the [BMIM][PF6] ionic liquid/electrode interface: Effect of temperature on the differential capacitance. *J. Electroanal. Chem.* 622 (2008) 153–160.
- [53] V. Ivaništšev, A. Ruzanov, K. Lust, E. Lust, Comparative Impedance Study of Cd(0001) Electrode in EMImBF₄ and KI Aqueous Solution at Different Temperatures. *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) H368–H375.
- [54] C. Gomes, R. Costa, C.M. Pereira, A.F. Silva, The electrical double layer at the ionic liquid/Au and Pt electrode interface. *RSC Adv.* 4 (2014) 28914–28921.
- [55] V. Lockett, M. Horne, R. Sedev, T. Rodopoulos, J. Ralston, Differential capacitance of the double layer at the electrode/ionic liquids interface. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 12499–12512.

- [56] M. Drüschler, N. Borisenko, J. Wallauer, C. Winter, B. Huber, F. Endres, et al., New insights into the interface between a single-crystalline metal electrode and an extremely pure ionic liquid: slow interfacial processes and the influence of temperature on interfacial dynamics. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 5090–5099.
- [57] J. Vatamanu, L. Xing, W. Li, D. Bedrov, Influence of temperature on the capacitance of ionic liquid electrolytes on charged surfaces. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 5174–5182.
- [58] M. Chen, Z.A.H. Goodwin, G. Feng, A.A. Kornyshev, On the temperature dependence of the double layer capacitance of ionic liquids. *J. Electroanal. Chem.* 819 (2018) 347–358.
- [59] X. Liu, Y. Han, T. Yan, Temperature Effects on the Capacitance of an Imidazolium-based Ionic Liquid on a Graphite Electrode: A Molecular Dynamics Simulation. *ChemPhysChem*. 15 (2014) 2503–2509.
- [60] S.A. Kislenko, R.H. Amirov, I.S. Samoylov, Influence of temperature on the structure and dynamics of the [BMIM][PF₆] ionic liquid/graphite interface. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 11245–11250.
- [61] E.G. Lewars, *Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*, 2nd ed., Springer, New York, 2011, pp. 51-54.
- [62] F. Jensen, *Introduction to computational chemistry*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2007, pp. 22-24, 62-68.
- [63] A. Hinchliffe, *Molecular modelling for beginners*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Chichester, 2008, pp. 58-59.
- [64] 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.
- [65] W.-G. Xu, L. Li, X.-X. Ma, J. Wei, W.-B. Duan, W. Guan, et al., Density, surface tension, and refractive index of ionic liquids homologue of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate [C_nmim][BF₄](n= 2, 3, 4, 5, 6). *J. Chem. Eng. Data*. 57 (2012) 2177–2184.
- [66] E. Roos Nerut, K. Karu, I.V. Voroshylova, K. Kirchner, T. Kirchner, M.V. Fedorov, et al., NaRIBaS—A Scripting Framework for Computational Modeling of Nanomaterials and Room Temperature Ionic Liquids in Bulk and Slab. *Computation*. 6 (2018) 57.
- [67] 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*. 1–2 (2015) 19–25.

- [68] D. Van Der Spoel, E. Lindahl, B. Hess, G. Groenhof, A.E. Mark, H.J.C. Berendsen, GROMACS: Fast, flexible, and free. *J. Comput. Chem.* 26 (2005) 1701–1718.
- [69] J.N. Canongia Lopes, J. Deschamps, A.A.H. Pádua, Modeling Ionic Liquids Using a Systematic All-Atom Force Field. *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 2038–2047.
- [70] T. Darden, D. York, L. Pedersen, Particle mesh Ewald: An $N \cdot \log(N)$ method for Ewald sums in large systems. *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 10089–10092.
- [71] G. Bussi, D. Donadio, M. Parrinello, Canonical sampling through velocity rescaling. *J. Chem. Phys.* 126 (2007) 014101.
- [72] 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.
- [73] 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.
- [74] Z. Hu, J. Vatamanu, O. Borodin, D. Bedrov, A molecular dynamics simulation study of the electric double layer and capacitance of [BMIM][PF₆] and [BMIM][BF₄] room temperature ionic liquids near charged surfaces. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 14234–14247.

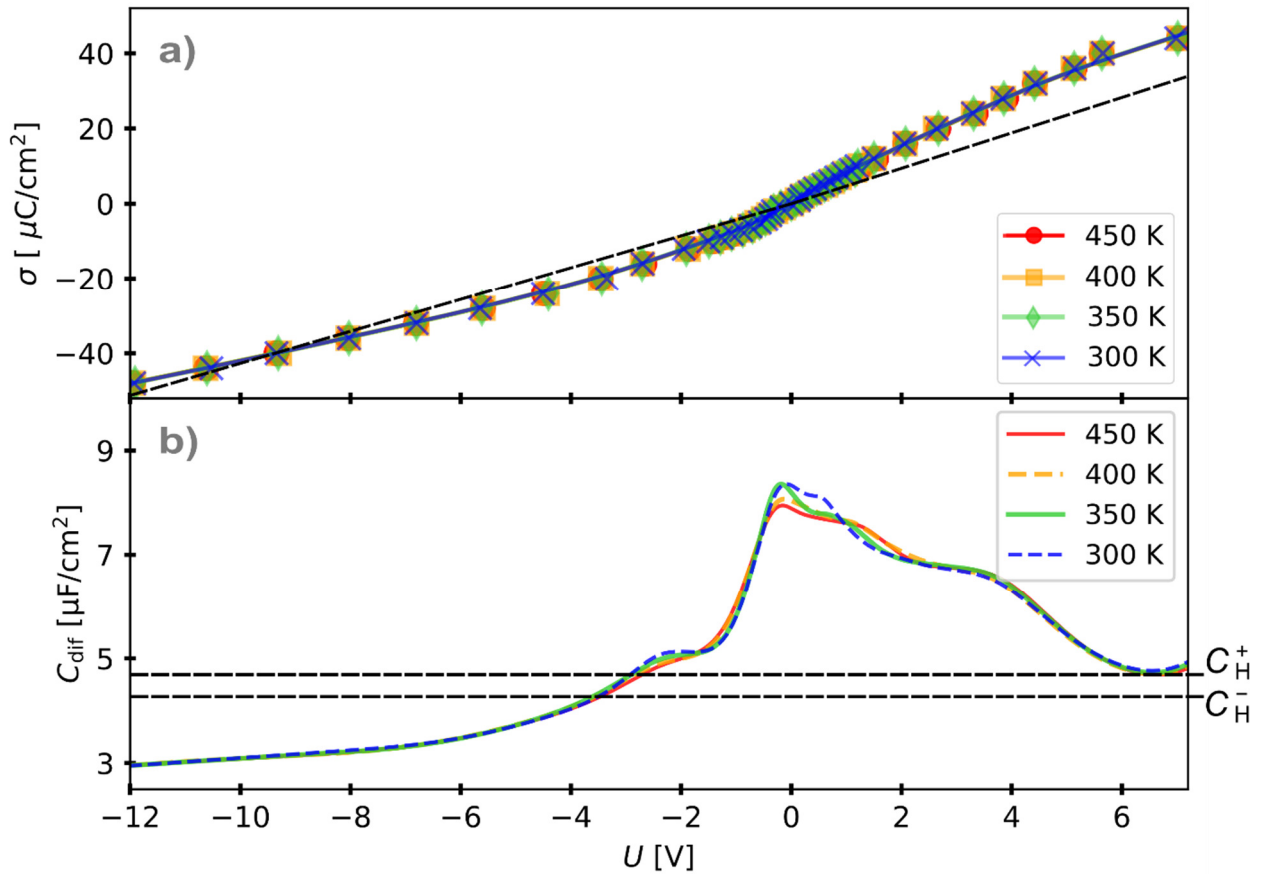
LISAD

Lisa 1. Simuleeritud pinnalaengute keskmised piirpinna potentsiaalihüpped iga uuritud temperatuuri korral.

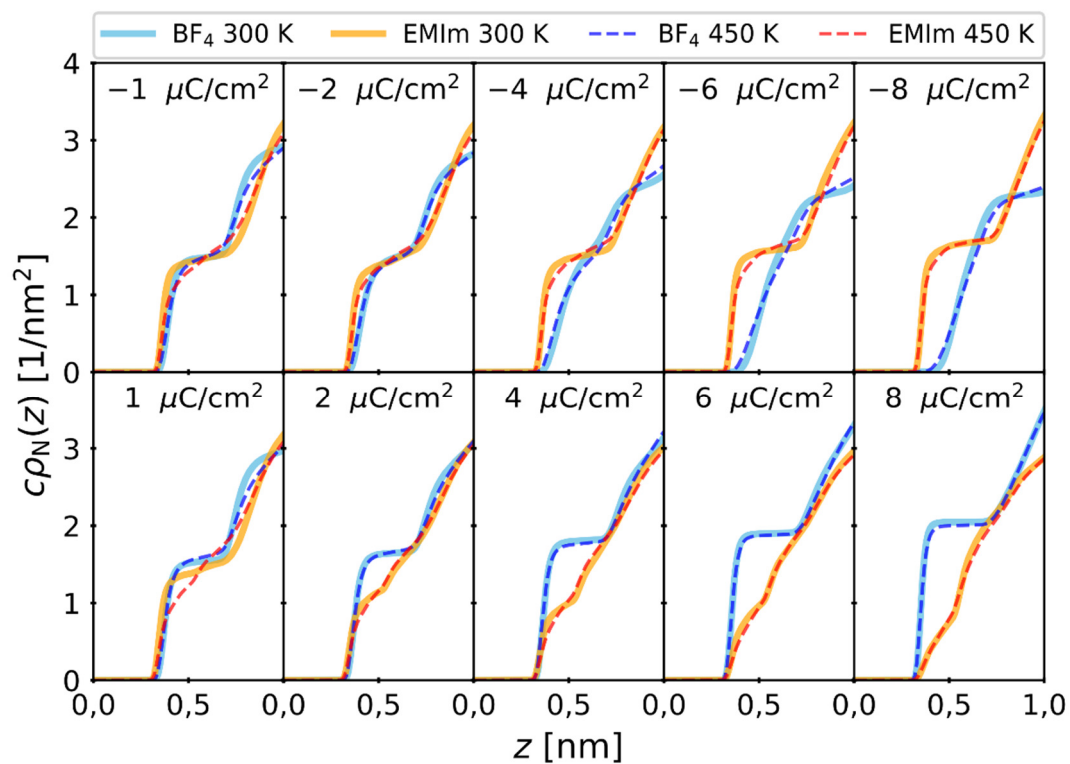
σ [$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]	ϕ_D [V]			
	$T = 300$ K	$T = 350$ K	$T = 400$ K	$T = 450$ K
-70	-19,74	-19,82	-19,87	-19,89
-56	-14,54	-14,54	-14,54	-14,58
-52	-13,06	-13,13	-13,09	-13,21
-48	-11,76	-11,76	-11,81	-11,84
-44	-10,36	-10,46	-10,50	-10,51
-40	-9,18	-9,16	-9,16	-9,24
-36	-7,86	-7,88	-7,91	-7,94
-32	-6,63	-6,66	-6,67	-6,70
-28	-5,48	-5,47	-5,47	-5,49
-24	-4,34	-4,26	-4,30	-4,38
-20	-3,18	-3,29	-3,33	-3,35
-16	-2,53	-2,56	-2,58	-2,56
-12	-1,78	-1,76	-1,74	-1,75
-10	-1,34	-1,35	-1,32	-1,33
-9	-1,09	-1,14	-1,13	-1,14
-8	-0,91	-0,94	-0,93	-0,94
-7	-0,74	-0,73	-0,75	-0,79
-6	-0,58	-0,56	-0,63	-0,63
-5	-0,41	-0,43	-0,49	-0,49
-4	-0,29	-0,33	-0,38	-0,41
-3	-0,21	-0,23	-0,28	-0,28
-2	-0,17	-0,18	-0,16	-0,18
-1	-0,01	-0,04	-0,03	-0,04
0	0,17	0,14	0,13	0,11
1	0,31	0,24	0,24	0,23
2	0,36	0,36	0,33	0,34
3	0,51	0,48	0,47	0,47
4	0,60	0,61	0,59	0,59
5	0,75	0,75	0,75	0,74

6	0,87	0,86	0,88	0,89
7	0,99	0,99	1,00	0,98
8	1,11	1,12	1,11	1,14
9	1,24	1,31	1,28	1,27
10	1,36	1,36	1,38	1,39
12	1,67	1,65	1,64	1,65
16	2,23	2,22	2,19	2,18
20	2,81	2,82	2,75	2,78
24	3,47	3,46	3,44	3,46
28	4,00	4,01	3,98	4,01
32	4,60	4,56	4,56	4,53
36	5,31	5,28	5,25	5,25
40	5,83	5,78	5,76	5,74
44	7,16	7,16	7,17	7,15
48	8,03	8,03	8,01	8,03
52	8,78	8,78	8,78	8,77
56	9,43	9,41	9,44	9,45
70	12,03	12,05	12,06	12,13

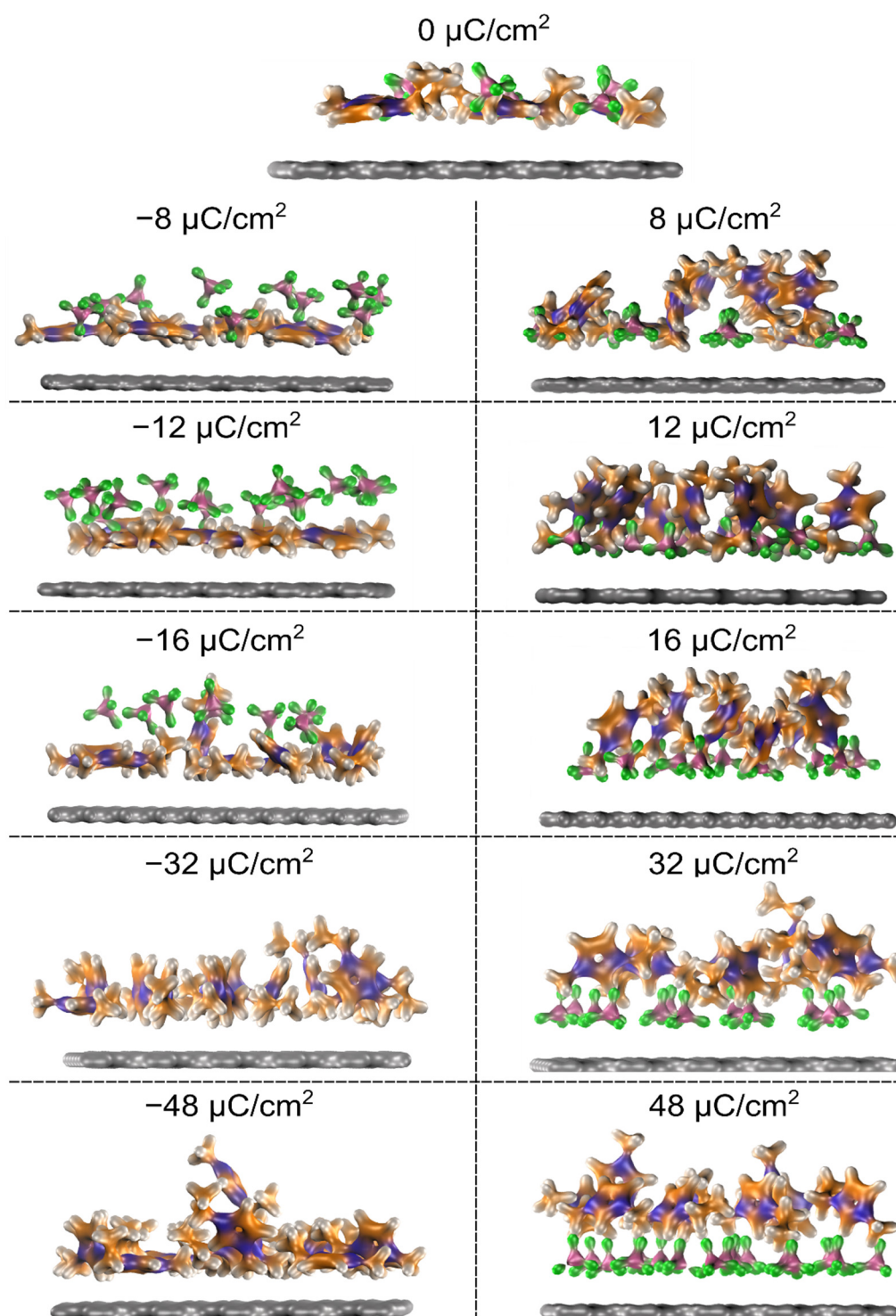
Lisa 2. a) Grafeeni ning EMImBF₄ piirpinna pinnalaengu sõltuvus potentsiaalist vahemikus –12 kuni 7 V. Punktidena on näidatud simulatsioonide abil uuritud pinnalaengutele vastavad potentsiaalihüpped ning pidevjoonega interpoleerimise ning aknafunktsiooni kasutades leitud sõltuvus. Musta katkendjoonega on toodud $\sigma(U)$ sõltuvus, kui piirpinda kirjeldada Helmholtzi mudeliga. b) Diferentsiaalmahtuvuse sõltuvus potentsiaalist eri temperatuuriga piirpindade korral vahemikus –12 kuni 7 V. Potentsiaali telg on nihutatud mõlemal joonisel iga temperatuuri null-laengu potentsiaali võrra. Mustad katkendjooned kujutavad Helmholtzi mudeliga kirjeldatava piirpinna mahtuvust vastavalt positiivselt laetud elektroodi korral (C_H^+) ning negatiivselt laetud elektroodi korral (C_H^-). Helmholtzi mudelile vastavate piirpinna mahtuvuste hindamine on toodud lisas 5.



Lisa 3. Ioonvedeliku EMIm⁺ ja BF₄⁻ ionide kumulatiivsete arvtiheduste läbilõiked elektroodi pinnaga ristuv suunas pinna laengutiheduste –8 kuni 8 µC/cm² ning temperatuuride 300 K ja 450 K korral. Elektroodi asukoht on 0 nm.



Lisa 4. Ioonide paiknemine piirpinnal eri pinnalaengute korral. Kujutatud on ioone, mille vähemalt üks aatom on elektroodist kaugusel 0,6 nm. Grafeeni süsinikuaatomeid on kujutatud halli värviga. Katioonid ja anioonid on kujutatud kasutades aatomite elementide tähistamisel värviskeemi: fluor – roheline, boor – roosa, vesinik – valge, süsinik – oranž ja lämmastik – sinine.



Lisa 5. Piirpinna Helmholtzi mahtuvuse hindamine.

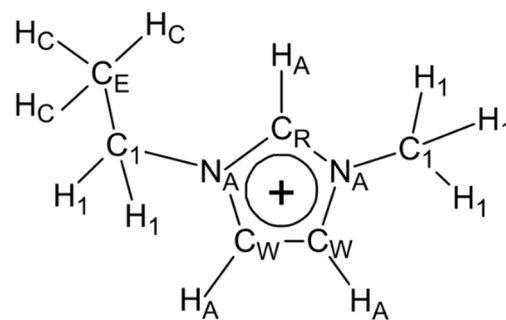
Käesolevas töös uuritud grafeeni ja EMImBF₄ piirpinna mahtuvuse kõrvutamiseks Helmholtzi tiheda kihi mudeliga teostati täiendavaid simulatsioone. Selleks koostati mudelid, kus 640-st süsiniku aatomist koosneva 4,26·3,94 nm² grafeeni pinnale asetati programmi Packmol kasutades 1, 4, 7, 10, 13, 16, 19, 22, 28, 31, 34, 37, 40, 43, 46, 49 või 52 samasugust iooni. Positiivselt laetud elektroodide korral täideti pind BF₄⁻ ionidega ning negatiivselt laetud elektroodi korral EMIm⁺ ionidega. Elektrood laeti sellele paigutatud ionide kogulaenguga sama suure, kuid vastasmärgilise laenguga, jagades laengu grafeeni aatomite vahel võrdselt.

Peale esmast pakkimist viidi koostatud simulatsioonirakuga läbi energia minimeerimine, kasutades suurima languse meetodit. Sellele järgnes süsteemi tasakaalustamise molekulaardünaamika simulatsioon kestvustega 0,1 ns (ajasamm 0,5 fs) temperatuuril 300 K. Helmholtzi mahtuvuse hindamisel kasutatavate andmete kogumiseks viidi iga süsteemiga läbi täiendav simulatsioon samal temperatuuril, mis kestis 1 ns (1 fs ajasamm). Molekulide paigutuse ülesvõtted salvestati andmete kogumise simulatsioonis iga 5 ps järel. Simulatsioonide läbiviimisel kasutatud tarkvara, jõuväli ja parameetrid, mida pole lisas välja toodud, kattusid uurimuses vaadeldud grafeeni ja EMImBF₄ piirpinna simulatsioonidega ning on täpsemalt kirjeldatud töö jaotuses „Uuritava süsteemi mudel ja arvutusmeetod“.

Piirpinna mahtuvus leiti tuginedes töö jaotuses „Piirpinna potentsiaalihüppe ja diferentsiaalmahtuvuse hindamine“ toodud seostele. Erinevalt grafeeni ja EMImBF₄ piirpinna uurimusest, ei kasutatud Helmholtzi mahtuvuse arvutamisel aknafunktsiooniga silumist. Kuna Helmholtzi mudelis ei sõltu mahtuvus potentsiaalist, hinnati piirpinna mahtuvuseks pinnalaengu muutuste $\Delta\sigma$ ning pinnalaengu kasvamisega $\Delta\sigma$ võrra kaasnenud potentsiaali muutuse (ΔU) jagatiste aritmeetiline keskmine.

Lisa 6. Töös kasutatud edasiarendatud OPLS-AA jõuvälja [69] aatomite osalaengud (q) ja Lennard-Jonesi parameetrid (σ ja ϵ), mis võimaldavad hinnata van der Waalsi jõude. σ on kahe sama tüüpi aatomi vaheline kaugus, mille korral van der Waalsi vastasmõju puudub. ϵ vastab kahe sama tüüpi aatomi vahelisele maksimaalsele van der Waalsi vastastikmõju energiale. Kahe eri tüüpi aatomi σ_{ij} ja ϵ_{ij} on leitavad seostest $\sigma_{ij} = \sqrt{\sigma_{ii}\sigma_{jj}}$ ja $\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}}$. Tabelis toodud katiooni aatomi tüüpide paiknemine ioonis on näidatud kõrval toodud struktuurvalemis.

Aatomi tüüp (Element)	q [e]	σ [nm]	ϵ [kJ/mol]
C _I (C)	-0,170	0,350	0,276
C _E (C)	-0,050	0,350	0,276
C _R (C)	-0,110	0,355	0,293
C _W (C)	-0,130	0,355	0,293
H _A (H)	0,210	0,242	0,126
H _C (H)	0,060	0,250	0,126
H _I (H)	0,130	0,250	0,126
N _A (N)	0,150	0,325	0,711
B (B)	0,828	0,358	0,398
F (F)	-0,457	0,312	0,255
Grafeen (C)	0,000	0,355	0,293



Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Heigo Ers
(*autori nimi*)

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose
„Grafeeni ja 1-etüül-3-metüülimidasoolium tetrafluoroboraadi piirpinna struktuuri ja
mahtuvuse temperatuurisõltuvuse uurimus“,
(*lõputöö pealkiri*)

mille juhendaja on PhD Vladislav Ivaništšev,
(*juhendaja nimi*)

reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada digitaalarhiivi DSpace kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.

2. Annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu Creative Commons'i litsentsiga CC BY NC ND 3.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, alates 01.09.2022 kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
3. Olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
4. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

Heigo Ers
26.05.2020