Grafen-Tabanlı Yeni Nesil Süperkapasitörlerin Tasarımı ve Optimizasyonu

Program Kodu: 3501

Proje No: 114F118

Proje Yürütücüsü:
Yrd. Doç. Dr. Arzu KARAYEL

Danışman:
Prof. Dr. Oğuz GÜLSEREN

EKİM 2017
ANKARA

ÖNSÖZ

Bu proje kapsamında, grafen-tabanlı süperkapasitörler temel prensip hesaplamalar ile modellenerek özellikleri araştırılmış ve enerji depolama performanslarını geliştirmeye dayalı aygıt tasarımları yapılmıştır.

Son yıllarda enerji depolama için süperkapasitörler önerilmektedir. Süperkapasitörler, yüksek güç kapasiteleri ve uzun döngü ömürleri nedeniyle elektriksel enerji depolama aygıtları olarak büyük ilgi toplamaktadır. Bu aygıtlar taşınabilir elektronikte, elektrikli ve hibrit elektrikli taşıtlarda çeşitli yüksek güç uygulamaları için kullanılabilirler. Süperkapasitör uygulamasında grafenin ilk kullanımı, **Stoller** ve çalışma arkadaşları tarafından 2008 yılında yapılmıştır[17]. Bu çalışmada süperkapasitörlerin yüksek enerji depolama özellikleri vurgulanmıştır.

Andre Geim ve **Konstantin Novoselov**' un 2004 yılında grafeni başarılı bir şekilde keşfetmeleriyle, bilinen bu ilk iki boyutlu nanomalzeme çok çalışılan ve umut vadeden malzeme olarak bilim dünyasındaki önemli yerini almıştır. Bu bilim insanları yaptıkları çalışmalarıyla **2010 Fizik Nobel Ödülünü** kazanmışlardır. Dünya çapında grafen-tabanlı çalışmalar için çok büyük yatırımlar yapılmaktadır. Ülkemizde de grafen ve benzeri iki boyutlu malzemeler konusunda var olan bilgi birikiminin, çok ortaklı, disiplinler arası bir yapı şeklinde değerlendirilmesi ve geliştirilmesi için çalışmalar yapılmaktadır.

Grafen-Tabanlı Yeni Nesil Süperkapasitörlerin Tasarımı ve Optimizasyonu isimli bu proje- Ekim 2014-Ekim 2017 tarihleri arasında- Eylül 2015' e kadar Bilkent Üniversitesi Fizik Bölümü' nde ve diğer kalan sürede de Hitit Üniversitesi Fizik Bölümü' nde yürütülmüştür. Bilkent Üniversitesi' ne misafir araştırmacı olarak görevlendirilme sürecimde, desteğini esirgemeyen başta Rektörümüz **Prof. Dr. Reha Metin ALKAN**' a, bölümde olmadığım süre boyunca derslerimi yüklenen kıymetli arkadaşlarım **Fizik Bölümü Öğretim Üyelerine** ve projenin yürütülmesi aşamasında verdikleri desteklerden ötürü **Üniversitemizin Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi üyelerine**,

Eylül 2013-Eylül 2015 tarihleri arasında Bilkent Üniversitesi Fizik Bölümü' nde misafir araştırmacı olarak yaptığım tüm çalışmaların her aşamasında çok değerli önerileriyle bana yol gösteren, yardımlarını, bilgi ve deneyimlerini esirgemeyen proje danışmanım, çok değerli hocam **Prof. Dr. Oğuz Gülseren**' e,

Haftalık yaptığımız grup toplantılarıyla çalışmalarıma katkıda bulunan değerli grup arkadaşlarıma ve özellikle güzel yorumlarıyla ve yardımlarıyla hep yanımda olan değerli arkadaşım **Doç. Dr. Gürsoy AKGÜÇ**' e ve çalışmalarımda takıldığım her yerde desteğini hiçbir zaman esirgemeyen değerli arkadaşım **Dr. Ceren TAYRAN**' a,

Kariyerimi geliştirme çabasına girdiğim doktora sonrası sürecimde, dünya genelinde yaygın olarak çalışılan grafen ve DFT gibi güncel konulara yönelmeme bu projeye destekleriyle vesile olan **TÜBİTAK'** a gönülden teşekkür ederim. Seçtiğim konunun güncel, gelecek açısından umut vadeden ve uygulanabilir nitelikte olması çalışmalarıma farklı bir yön kazandırmıştır.

Son olarak, her zaman yanımda olan, manevi olarak yardımlarını ve desteklerini daima hissettiren çok değerli **AİLEME**, sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Dr. Arzu KARAYEL

ÇORUM, Ekim 2017

İÇİNDEKİLER DİZİNİ **SAYFA**

ÖNSÖZ.....i
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....iii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....v
ÖZET.....vi
ABSTRACT.....vii
1. GİRİŞ.....1
2. LİTERATÜR ÖZETİ.....3
3. GEREÇ VE YÖNTEM.....8
3.1. Yapısal ve Elektronik Özellikler.....8
3.2. Süperkapasitörlerin Kuantum Kapasitans Hesapları.....10
4. BULGULAR.....12
4.1. Referans Sisteminin (benchmark) Oluşturulması.....12
4.2. Monolayer Grafen Üzerinde NH_3 Molekülünün Optimizasyonu.....13
4.3. Bilayer Grafen Arasında NH_3 Molekülünden Oluşmuş Sistemlerin Optimizasyonları 18
4.4. Elektrolit Konsantrasyonunun Kapasitans Üzerine Etkisi.....23
4.5. Grafen Elektrotlarda Katkı Atomlarının (doping) ve Boşluk Kusurlarının (vacancy defect) Kapasitans Üzerine Etkisi.....32
4.6. Grafen elektrodlarda Yapışan Atom Etkisi (adatom).....35
4.7. Van der Waals Hesapları.....36
4.8. Çözücü Etkisinin (Solvent effect) Kapasitans Üzerine Etkisi.....43
4.9. Farklı Elektrolitlerin Etkisi.....50
5. TARTIŞMA/SONUÇ.....51
6. KAYNAKLAR.....56

ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 1.Süperkapasitörlerin test hücre könfigürasyonunun şeması.....3
Şekil 2. Süperkapasitörlerin ve ilgili malzemelerin sınıflandırılması.....4
Şekil 3.a)Tek katmanlı grafenin Kristal yapısı b)İki boyutlu grafenin Brillouin bölgesi.....5
Şekil 4.Termal genleşme fonksiyonunun enerjiye bağımlılığı.....10
Şekil 5.Termal genleşme fonksiyonunun farklı sıcaklıklarda enerjiye bağımlılığı.....11
Şekil 6.Tek katmanlı grafenin örgü sabitine göre minimum enerji grafiği. 12
Şekil 7.Tek katmanlı grafenin a) k-noktası yakınsama grafiği b) eşik enerjisi yakınsama grafiği.....12
Şekil 8.Monolayer grafen üzerinde amonyak molekülünün pozisyonları (solda) ve oryantasyonları (sağda).....13
Şekil 9.Tablo 1' den seçilmiş bazı durumların geometrileri ve optimizasyon sonrası geometrileri ile enerjileri.....15
Şekil 10.Tablo 2' den seçilmiş bridge geometrisi için başlangıç geometrisi ve optimizasyon sonrası geometrisi ile enerjisi.....16
Şekil 11.NH_3 elektrolit/grafen elektrot sisteminden oluşmuş bir süperkapasitör model.....17
Şekil 12.Modelin oluşturulması, bilayer arası uzaklığın belirlenmesi.....18
Şekil 13.NH_3 elektrolit/grafen-tabanlı elektrot sisteminden oluşmuş en kararlı süperkapasitör modelin optimizasyon sonrası geometrisi ve enerji değeri.....23
Şekil 14.İkinci olarak yerleştirilecek NH3 molekülünün olası tüm komşulukları.....23
Şekil 15.Minimum enerjili optimize geometriler.....25
Şekil 16.9, 12, 15 (sol) ve 13, 14 (sağ) optimize geometrileri üzerindeki komşuluklar.....26
Şekil 17.Durum 2 (sol) ve durum 3(sağ)' ün optimize geometrileri.....27
Şekil 18.Durum 2' nin en yakın komşulukları.....28
Şekil 19.En kararlı geometriler.....29
Şekil 20.Tek tabakalı grafenin, iki katmanlı grafenin (bilayer) ve iki katmanlı grafen+Nnh3 moleküllerinden oluşmuş süperkapasitörlerin elektronik durum yoğunlukları ve kuantum kapasitans değerlerinin potansiyele bağımlılığı (LDA).....31
Şekil 21.Grafen elektrotlarda katkı atomları (doping) ve boşluk kusurları (vacancy defect) yaratılarak elde edilen yapılar için elektronik durum yoğunlukları ve kuantum kapasitans grafikleri.....34
Şekil 22.Monolayer optimize geometriler.....38
Şekil 23.1 mol NH_3 için çift katmanlı optimize geometriler.....39
Şekil 24.Seçilmiş bazı optimize geometriler.....41
Şekil 25.Tek tabaka grafenin, iki katmanlı grafenin (bilayer) ve iki katmanlı grafen+Nnh3 moleküllerinden oluşmuş süperkapasitörlerin elektronik durum yoğunlukları ve kuantum kapasitans değerlerinin potansiyele bağımlılığı (vdW).....42
Şekil 26.NH_3 molekülünün çözücü parametrelerine bağlı enerji grafikleri.....44
Şekil 27.Bridge_density9_komsuluk2' nin solventli ortamdaki optimize geometrisi.....46
Şekil 28.Tek tabaka grafenin, iki katmanlı grafenin (bilayer) ve iki katmanlı grafen+Nnh3 moleküllerinden oluşmuş süperkapasitörlerin elektronik durum yoğunlukları ve kuantum kapasitans değerlerinin potansiyele bağımlılığı (LDA solvent).....47

Şekil 29.Tek tabaka grafenin, iki katmanlı grafenin (bilayer) ve iki katmanlı grafen+Nnh3 moleküllerinden oluşmuş süperkapasitörlerin elektronik durum yoğunlukları ve kuantum kapasitans değerlerinin potansiyele bağımlılığı (vdW solvent).....49
Şekil 31.Kararlı yapının DOS (sol) ve kuantum kapasitans (sağ) grafikleri.....50
Şekil 32.LDA ile yapılan geometri optimizasyonları sonucu elde edilen en kararlı yapılar.....51
Şekil 33.En kararlı yapıların DOS (sol) ve kuantum kapasitans (sağ) grafikleri.....51
Şekil 34.vdW ile yapılan geometri optimizasyonları sonucu elde edilen en kararlı yapılar.....52
Şekil 35.En kararlı yapıların DOS (sol) ve kuantum kapasitans (sağ) grafikleri.....52
Şekil 36.En kararlı yapıların hem LDA hem de vdW fonksiyonelleri kullanılarak yapılan solvent ortamındaki DOS (sol) ve kuantum kapasitans (sağ) grafikleri.....53
Şekil 37.LDA, LDA solvent, vdW ve vdW solvent hesaplarının karşılaştırılması (DOS (sol) ve kuantum kapasitans (sağ) grafikleri).....55

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Tablo 1.NH_3 molekülünün monolayer grafen üzerinde farklı pozisyon ve oryantasyonları için optimizasyon sonrası denge uzaklıkları (Z_e), optimizasyon enerjileri (E_0) ve soğurulma enerjileri (E_{ads}).....14
Tablo 2.NH_3 molekülünün monolayer grafen üzerinde farklı pozisyon ve oryantasyonları için optimizasyon sonrası denge uzaklıkları (Z_e), optimizasyon enerjileri (E_0) ve soğurulma enerjileri (E_{ads}).....16
Tablo 3.NH_3 molekülünün olası tüm komşulukları, uzaklıkları ve özdeş durumları.....24
Tablo 4.Özdeş durumların optimizasyon enerjileri (E_0), adsorpsiyon enerjileri (E_{ads}) ve bağlanma enerjileri ($E_{bağ}$).....25
Tablo 5.Optimizasyon enerjileri (E_0), adsorpsiyon enerjileri (E_{ads}) ve bağlanma enerjileri ($E_{bağ}$).....26
Tablo 6.Optimizasyon enerjileri (E_0), adsorpsiyon enerjileri (E_{ads}) ve bağlanma enerjileri ($E_{bağ}$).....28
Tablo 7.LDA sonuçları.....30
Tablo 8.Optimizasyon enerjileri (E_0), adsorpsiyon enerjileri (E_{ads}) ve bağlanma enerjileri ($E_{bağ}$).....33
Tablo 9.Farklı fonksiyonellere göre hesaplanan a ve c örgü sabiti değerleri.....36
Tablo 10.vdW sonuçları.....37
Tablo 11.Çözücü ortamında gerçekleştirilen LDA hesapları.....45
Tablo 12.Çözücü ortamında gerçekleştirilen vdW hesapları.....48

ÖZET

Enerji depolama, modern toplumumuzda artan enerji talebi nedeniyle küresel bir sorun haline gelmiştir. Cep telefonları, dizüstü bilgisayarlar vb. günlük yaşamın bir parçası olan tüm mobil cihazlar pil gücüne dayanmaktadır. Son yıllarda enerji depolama için süperkapasitörler önerilmektedir. Süperkapasitörler, yüksek güç kapasiteleri ve uzun döngü ömürleri nedeniyle elektriksel enerji depolama aygıtları olarak büyük ilgi toplamaktadır. Bu aygıtlar taşınabilir elektronikte, elektrikli ve hibrit elektrikli taşıtlarda çeşitli yüksek güç uygulamaları için kullanılabilirler.

Bu proje kapsamında, grafen-tabanlı süperkapasitörler temel prensip hesaplamalar ile modellenerek özellikleri araştırılmış ve enerji depolama performanslarını geliştirmeye dayalı aygıt tasarımları yapılmıştır. Süperkapasitörlerin maksimum enerji depolama özelliklerini geliştirilebilmek için hem kullanılacak elektrotların hem de elektrolitlerin farklı kombinasyonları oluşturulmuştur. Süperkapasitörlerde, elektrot malzemesi olarak grafen kullanılmıştır. Grafen elektrotlar, geniş yüzey alanları ve yüksek elektriksel iletkenlikleri nedeniyle tercih edilmişlerdir. Yapılan tasarımlarda elektrolit olarak, amonyak (NH_3) ve nitrik asit (HNO_3) kullanılmıştır. Elektrolit konsantrasyonun kapasitans üzerine etkisi araştırılmıştır. Grafen elektrotlar üzerinde katkılanma, yapışan atom ve boşluk kusurları gibi durumlar gözönüne alınarak tüm sistemlerin kararlı durumları belirlenmiştir. Elde edilen tüm kararlı sistemlerin, elektronik durum yoğunlukları (DOS), DFT yöntemiyle incelenmiştir. Elde edilen bu DOS sonuçlarından aygıtların kuantum kapasitans değerleri hesaplanmış ve birbirleriyle karşılaştırılıp en iyi teorik kapasitans için parametreler belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Grafen, Süperkapasitör, Çift-katmanlı elektriksel kapasitörler, DFT, kuantum kapasitans, enerji depolama.

ABSTRACT

Energy storage has become a global concern in modern society because of increasing demand to energy. Cell phones, laptops etc. all mobile devices part of daily life rely on battery power. In recent years supercapacitors are suggested for energy storage. Supercapacitors are of great interest as electrical energy storage devices due to their high power capacities and long cycle life. They can be used for various high-power applications in portable electronics, electric vehicles, hybrid electric vehicles and other applications that need high power density.

In this project, properties of graphene-based supercapacitors will be investigated from first principle calculations modeling and device design will be made by improving their storage capacity. In order to improve the energy storage capacity of the supercapacitors, combination of both electrode and electrolyte have been examined and determined. Graphene has been used as an electrode material in supercapacitors. Ammoniac (NH3) and nitric acid (HNO3) have been used as the electrolyte on the designs. The effect of electrolyte concentration on capacitance has been explored. The stable states of all systems have been determined by considering the doping on the graphene electrodes, ad atom and vacancy defects. Density of the state (DOS) of the stable systems has been calculated by DFT method. The quantum capacitance values of the devices have been calculated from these DOS results and the best parameters for theoretical capacitance were determined by comparison.

Keywords: Graphene, Supercapacitor, Electric double- layer capacitors, DFT, quantum capacitance, energy storage.

1. GİRİŞ

Elektrokimyasal kapasitörler ya da ultra kapasitörler olarak da bilinen süperkapasitörler, yüksek güç kapasiteleri ve uzun döngü ömürleri nedeniyle elektriksel enerji depolama aygıtları olarak büyük ilgi toplamaktadır[1,2]. Süperkapasitörler taşınabilir elektronikte, elektrikli ve hibrit elektrikli taşıtlarda çeşitli yüksek güç uygulamaları için kullanılabilir[3-6]. Ayrıca kirliliğe yol açmayan, bakım gerektirmeyen ve yüksek dolma/boşalma verimliliği gibi arzu edilen diğer özelliklere de sahiplerdir[7].Onlar, pillere göre daha yüksek güç yoğunluğu ve geleneksel dielektrik kapasitörlere göre de daha yüksek enerji yoğunluğu sağlayabilirler. Tüm süperkapasitörlerin performansı, aktif malzeme özelliklerine, elektrotların üretimine, elektrolit seçimine ve aygıtların geometrisine bağlıdır[8-10].

Tek atom kalınlığındaki grafen, bilinen ilk iki boyutlu nanomalzemedir. Bal peteği örgüsüne karbon atomlarının yerleştirilmesiyle oluşturulur ve hidrojenleri uzaklaştırılmış benzen halkalarının düzenlenimleri olarak düşünülebilir[11]. Sıfır bant aralığına sahip bir yarı-metaldir. Araştırmalarda, grafen yüksek elektriksel iletkenliği, üstün elektron-transfer özellikleri, yük-taşıyıcı hareketliliği, geniş yüzey alanı, iyi mekaniksel özellikleri ve saydamlığı gibi benzersiz özellikleri nedeniyle çok ilgi çekmektedir. 2004 yılındaki başarılı izolasyonundan sonra çeşitli grafen nanoyapılar geliştirilmiştir[12]. Katkılandığında ve yapısal deformasyona uğradığında elektronik özellikleri kontrollü bir şekilde değiştirilebilir. Grafen tabanlı malzemeler (grafen plakaları ve onların hibritleri) mükemmel iletkenliklerinden, geniş yüzey alanlarından (~2620 $m^2\ g^{-1}$), mükemmel çift katman kapasitansından (~21μFcm^{-2}) ve yüksek teorik kapasitansından (~550Fg^{-1}) dolayı süperkapasitörler için geleceğin en önemli birinci sınıf elektrot malzemesi olarak gösterilmektedir[13-15]. Bu proje kapsamında süperkapasitörlerde, elektrot malzemesi olarak grafen kullanılmıştır. Grafenin elektronik yapısı, çeşitli etkiler yaratılarak (doping, ad-atom, vacancy defect vb.) değiştirilebilir; bu durum yoğunluklarının (DOS) dolayısıyla kapasitans değerlerinin (enerji depolama yetenekleri) değiştirilmesi anlamına gelir. Grafen-tabanlı elektrotlar, kuantize kapasitansa sahiptirler[16]. Grafenin kuantum elektrot kapasitansı (C_Q), elektronik durum yoğunluğu (DOS) ile orantılıdır. Elektronik durum yoğunluğu, DFT ile hesaplandıktan sonra elektrodun kuantum kapasitansı rahatlıkla hesaplanabilir.

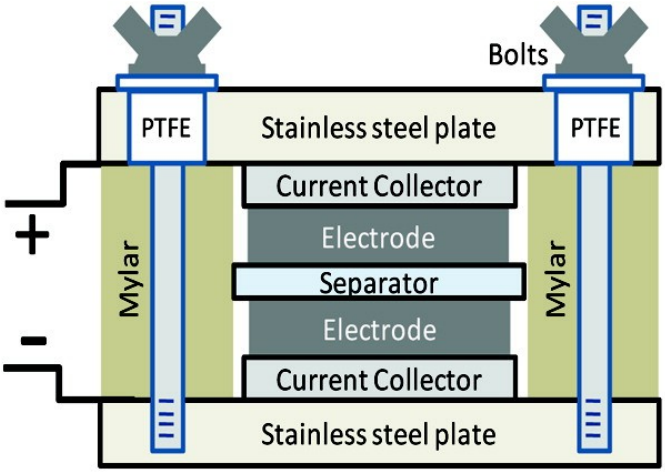
Katı/sıvı ara-yüzler günümüz modern teknolojilerinin odağıdır. Elektrokimyasal ara-yüzler, enerji teknolojileri için yeni malzemelerin dizaynında oldukça önemlidir. Hesaplamalı çalışmalar, katı/sıvı ara-yüzlerin temelini anlamamız ve yeni malzeme ara-yüzlerinin özelliklerini tahmin etmemiz için alternatif bir yöntem sağlar. Bazı sistemlerin gerçekçi temel

prensip hesaplamaları, çözücü etkisinin dahil edilmesini gerektirir. Katı/sıvı ara-yüzlerin hesaplanması için iki temel yaklaşım vardır. Bunlardan birincisi explicit solvation model' dir. Bu modelde tüm çözücü moleküllerin düşünülmesi zorunludur. Denge durumuna erişebilmek için hem çözünen hem de çözücü moleküllerin elektronik ve iyonik serbestlik derecelerinin relax edilmelerine ihtiyaç duyulur. Bu yaklaşım hesap süresi bakımından oldukça pahalıdır. Alternatif bir yaklaşım, çözüneni kuantum mekaniksel olarak ve çözücüyü continuum olarak ele alır. Bu çözücü banyosuna batırılmış bir çözünen anlamına gelir. Bu metod implicit solvation model olarak isimlendirilir. Implicit solvation model, çözünen/çözücü ara-yüzlerini anlamak için etkili ve doğru bir tekniktir. Bu proje kapsamında, elektrolit olarak amonyak (NH_3) ve nitrik asit (HNO_3) kullanılmıştır. Süperkapasitör modellerimizde elektrolit olarak kullandığımız NH_3 molekülün deneysel çalışmalarda sulu olarak kullanıldığı bilinmektedir. Çözücü etkisinin kapasitans üzerindeki etkisini anlayabilmek için, daha önce vakum ortamında yaptığımız hesaplar sulu ortamda tekrar edilmiştir. Implicit solvation model, Vienna ab initio Software Package (VASP) programının çözücü modülü aktive edilerek kullanılmıştır.

Bu çalışmada, grafen-tabanlı süperkapasitör aygıtlar maksimum enerji depolama performanslarını artırmak için temel prensip hesaplarla detaylı olarak incelenmiş ve aygıt tasarımları yapılmıştır. Bunun için aktif malzeme özellikleri, elektrot dizaynı, elektrolit seçimi ve aygıt geometrileri göz önüne alınarak farklı konfigürasyonlar göz önüne alınmıştır. Süperkapasitör modellerimizde geniş yüzey alanları ve yüksek elektriksel iletkenlikleri nedeniyle tercih ettiğimiz grafen elektrotlara, katkı atomlarının etkisi (doping), yapışan atom etkisi (adatom) ve kusurların etkisi (vacancy defect) araştırılmıştır. Elektrolit olarak amonyak (NH3) ve nitrik asit (HNO3) seçilmiştir. Elektrolit konsantrasyonun ve katmanlar arası uzaklığın kapasitans üzerine etkisi araştırılmıştır. Elde edilen tüm kararlı yapıların/sistemlerin elektronik durum yoğunlukları (DOS) hesaplanmıştır. Bu DOS' lardan faydalanarak aygıtların kuantum kapasitans değerleri hesaplanmış ve birbirleriyle karşılaştırılmıştır.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

Süperkapasitörler, karakteristik olarak iki kolektör, iki elektrot, bir ayırıcı ve bir elektrolitten oluşur. Hücre, kolektör/elektrot/ayırıcı/elektrot/kolektör gibi sandviç benzeri istiflenmiş konfigürasyon şeklinde bir araya getirilmiştir ve izole ambalaj malzemesiyle dört bir tarafı çevrilmiştir (Şekil 1)[17].

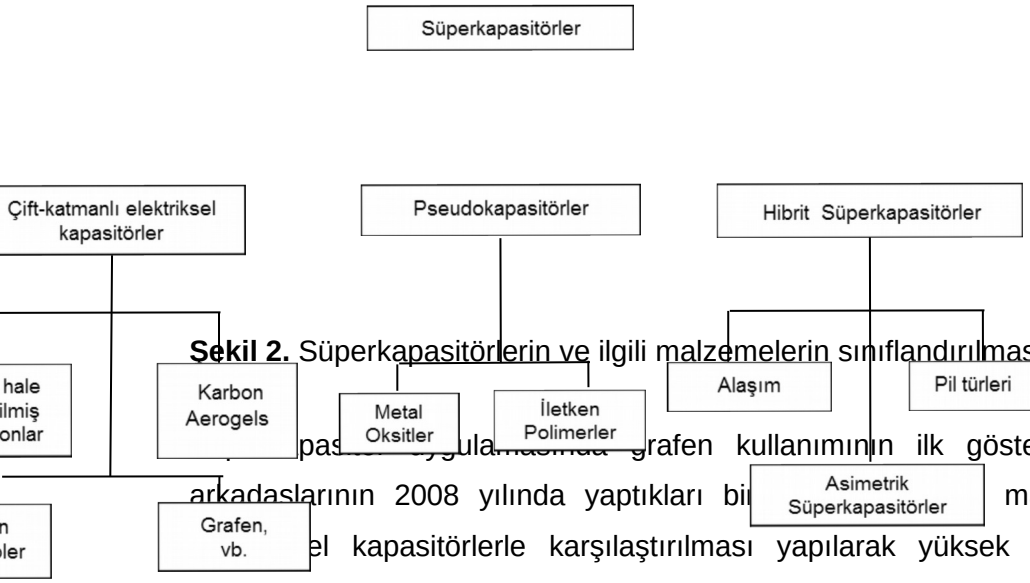


Şekil 1.Süperkapasitörlerin test hücre konfigürasyonunun şeması[17].

Süperkapasitörler genellikle yük depolama mekanizmalarına göre üçe ayrılırlar (Şekil 2)[18,19].

1. Çift-katmanlı elektriksel kapasitörler (Electric double-layer capacitors) (EDLCs)
2. Pseudokapasitörler
3. Hibrit süperkapasitörler

Çift-katmanlı elektriksel kapasitörler, yükleri geniş yüzey alanlı karbon elektrotların arasına elektrostatik olarak depolarlar. Pseudokapasitörler tersinir redoks reaksiyonları süresince elektron transferiyle elektriksel enerjinin elektrokimyasal depolamasını gerçekleştirirler. Genellikle metal oksit ve iletken polimer tabanlıdırlar. Hibrit süperkapasitörler, özel hibrit elektrotları ya da asimetrik elektrotlardan oluşurlar. Çift-katmanlı elektriksel kapasitörler, hızlı yük depolamayı gerçekleştirebilir ancak düşük kapasitans sağlarlar. Pseudokapasitörler ise yüksek kapasitans sağlarlar fakat düşük güç kapasitesi ve düşük döngü performansına sahiplerdir. Çift-katmanlı elektriksel kapasitörlerin ve pseudokapasitörlerin avantajlı özelliklerini birleştiren hibrit süperkapasitör sistemleri daha çok ilgi çekmektedir. Çünkü yüksek enerji yoğunluklarını ve yüksek güç yoğunluklarını eş zamanlı olarak bir aygıtta gerçekleştirebilirler. Öte yandan tüm süperkapasitörlerin performansı aktif malzeme özelliklerine, elektrotların üretimine, elektrolit seçimine ve aygıtların geometrisine bağlıdır[8-10].



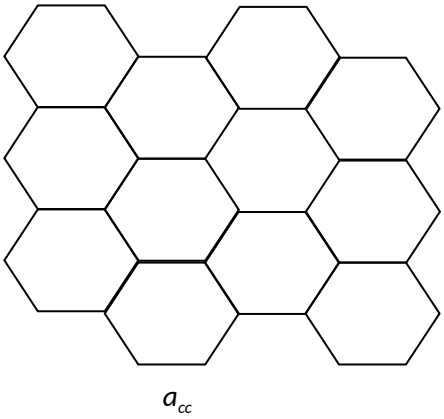
Şekil 2. Süperkapasitörlerin ve ilgili malzemelerin sınıflandırılması[18,19].

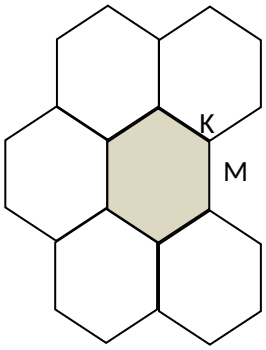
pas[illegible] uygulamasında grafen kullanımının ilk gösterimi, Stoller ve çalışma arkadaslarının 2008 yılında yaptıkları bi[illegible] makalede süperkapasitörlerin [illegible]el kapasitörlerle karşılaştırılması yapılarak yüksek enerji depolama özellikleri vurgulanmıştır. Yayınlanan bir çok makalede, süperkapasitörlerde grafen tabanlı elektrotların, geniş yüzey alanları ve yüksek elektriksel iletkenlikleri nedeniyle tercih edildiği açıkça ifade edilmiştir[1,20-24].

Tek atom kalınlığındaki grafen, bilinen ilk iki boyutlu nanomalzemedir. Grafen, Şekil 3a' da gösterildiği gibi bal peteği örgüsüne karbon atomlarının yerleştirilmesiyle oluşturulur ve hidrojenleri uzaklaştırılmış benzen halkalarının düzenlenimleri olarak düşünülebilir[11]. Şekil 3b' de grafenin Brillouin bölgesi gösterilmiştir.

a)

b)





Şekil 3.a) Tek katmanlı grafenin Kristal yapısı **b)**İki boyutlu grafenin Brillouin bölgesi

Reel uzayda ve momentum uzayında örgü vektörleri ile ters örgü vektörleri, sırasıyla Eşitlik(3.1) ve Eşitlik(3.2)' de verilmiştir.

$$\vec{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2} a, \frac{a}{2} \right), \quad \vec{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2} a, - \frac{a}{2} \right) \tag{3.1}$$

$$\vec{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a} \right), \quad \vec{b}_2 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, - \frac{2\pi}{a} \right) \tag{3.2}$$

Şekil 3.a' da gösterilen a_{cc} karbon-karbon arası uzaklıktır ve iki boyutlu grafenin örgü sabiti

$$a = |a_1| = |a_2| = 1,42 \times \sqrt{3} = 2,46 A^0$$
$$a_{CC} = 1.42 A^0 \tag{3.3}$$

ile verilir.

Araştırmalarda, grafen yüksek elektriksel iletkenliği, üstün elektron-transfer özellikleri, yük-taşıyıcı hareketliliği, geniş yüzey alanı, iyi mekaniksel özellikleri ve saydamlığı gibi benzersiz özellikleri nedeniyle çok ilgi çekmektedir. 2004 yılındaki başarılı izolasyonundan sonra çeşitli grafen nanoyapılar geliştirilmiştir[12]. Grafenin yakın gelecekteki en yüksek olasılıklı kullanım alanları elektronik[25], polimer hibritler[26], şeffaf iletken elektrotlar[27], piller[28-30] ve süperkapasitörlerdir[31]. Bu alanlara ilaveten grafenin potansiyel kullanım yerleri olarak sensörler[32], boya sentezli güneş pilleri[33], alan emisyonu[34] ve katalizörler[35]gösterilebilir.

Grafen tabanlı malzemeler (grafen plakaları ve onların hibritleri) mükemmel iletkenliklerinden, geniş yüzey alanlarından (~2620 m^2 g^{-1}), mükemmel çift katman kapasitansından (~21μFcm^{-2}) ve yüksek teorik kapasitansından (~550Fg^{-1}) dolayı süperkapasitörler için geleceğin en önemli birinci sınıf elektrot malzemesi olarak gösterilmektedir[13-15].

Kimyasal olarak aktif olmayan ve bant boşluğu bulunmayan grafen, çeşitli atomların bu malzeme yüzeyine bağlanmasıyla (adatom adsorption), elektronik uygulamalarda işlevsel hale getirilir. Yüksek elektron çekme özelliği bu yapının kovalent bağ oluşturmasına ve kararlı olmasına neden olur. Grafen ve yapışan atom arasındaki etkileşmeyi anlayabilmek için pekçok teorik çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalarda sp^2 hibritleşmesine sahip grafen, üzerine atom bağlanarak sp^3 hibritleşmesine sahip yapı haline getirilmiştir. Böylelikle bir bant boşluğu yaratılmıştır[36].

Boukhvalov, SiC üzerine büyütülmüş grafen için DFT hesapları gerçekleştirerek, grafene hidrojen ve flor ekleyerek küçük bant boşluğu açıldığını gözlemlemiştir[37]. Grafen yüzeyine hidrojen atomu ve halojen atomlarının bağlandığı sistemler literatürde fazlaca çalışılmıştır. Grafen üzerine F, Cl,Br ve I gibi halojenlerin kararlılıkları çalışılmış ve grafen yapıları birbirleriyle kıyaslanmıştır[38].

Grafenin elektronik yapısını değiştirmenin en önemli yöntemlerinden biri de, sistemlerin elektron sayılarının değişimiyle incelenebilen katkılamadır (doping). Katkılama, iç-dış gerilme (stress) ve uygun donör yada akseptör bağlanması yoluyla alt tabakanın avantajlarından faydalanılarak, birçok yöntemle elde edilebilir[39].

Son zamanlarda yapılan deneyler, azot (N) katkılı grafen benzeri elektrotların EDLC kapasitansını, katkısız elektrotlara kıyasla, önemli ölçüde artırdığını ve dolayısıyla süperkapasitörlerin enerji depolama performanslarının da arttığını göstermiştir[40]. Jeong ve çalışma arkadaşları, KOH elektrolitte N-katkılı grafen için kapasitansın 280 (225) F/g civarında olduğunu rapor etmişlerdir, katkılanmamış grafen durumuna göre dört kat artış olduğunu, bu kapasitans artışının nedeninin taban düzlemdeki N (katkılayıcı) ile elektrolit iyonları arasındaki güçlendirilmiş bağlanma etkileşiminden kaynaklandığını iddia etmişlerdir[41]. Kapasitans artışının, N-katkılı grafenin elektriksel iletkenliğin artışıyla bağlantılı olduğu da düşünülebilir [42]. Katkılayıcılar ve elektrolit arasındaki etkileşim, elektrokimyasal çift katman kapasitansını etkilerken, toplam kapasitans da elektrotların katkılanma-indüklenme değişimiyle etkilenebilir[40]. Yapılan deneysel[43,44] ve teorik[45] çalışmalar, iyonik sıvılar/grafen tabanlı elektrot sisteminin toplam kapasitansının (C_T), hem çift katman kapasitansına (C_D) hem de kuantum elektrot kapasitansına (C_Q) bağlı olduğunu göstermiştir.

İki boyutlu grafen tabanlı elektrotların kuantize kapasitansa sahip oldukları Luryi tarafından bulunmuştur[16]. Grafenin kuantum kapasitansı,

$$C_Q = \frac{d\sigma}{d\phi_G} \tag{3.4}$$

ile verilir. Bu eşitlikte $d\sigma$ grafendeki yük yoğunluğu değişimini ve $d\phi_G$ de lokal potansiyelin değişimini ifade eder. Pristine grafen için DOS, Fermi seviyesi (E_F) çevresinde lineer ve simetriktir. Grafenin elektrokimyasal potansiyelinin (μ), $e\phi_G$ ile değişmesi koşuluyla; yük yoğunluğu (σ) fazlalığı, elektron yoğunluğundan (n)

$$\sigma = e(n_0 - n_\mu) = e\int_{-\infty}^{\infty} D(E)\left[f(E) - f(E - e\phi_G)\right]dE \tag{3.5}$$

şeklinde yazılabilir. Burada, $D(E)$ iki boyutlu DOS, $f(E)$ Fermi-Dirac Dağılım fonksiyonu, E E_F ye göre bağıl enerji, e birim yük, 0 ve μ indileri sırasıyla nötr ve nötr olmayan durumları ifade eder. C_Q ,

$$C_Q = \frac{d\sigma}{d\phi_G} = e^2\int_{-\infty}^{\infty} D(E)\,F_T(E - \mu)dE \tag{3.6}$$

şeklinde ifade edilir. Burada $F_T(E)$ termal genleşme fonksiyonudur ve aşağıdaki eşitlikle elde edilir[44].

$$F_T(E) = -\frac{df}{dE} = (4kT)^{-1}\sec h^2(E/2kT) \tag{3.7}$$

Eşitlik (3.6) dan görüldüğü gibi grafenin kuantum elektrot kapasitansı (C_Q), elektronik durum yoğunluğu (DOS) ile orantılıdır. Grafenin elektronik durum yoğunluğu DFT ile hesaplanabilir ve hesaplanan DOS Dirac noktası çevresinde lineer ve simetrik olmalıdır (Pristine grafen için). Hesaplanan DOS değerinden C_Q değeri hesaplanabilir.

Literatürde katkılama ve yapışan atom grafen sistemlerinin yanısıra, grafen üzerinde gerçek kusurlar yaratılarak bunlarla ilgili de çok ciddi çalışmalar yapılmıştır. Gözenekler arası kusurlar, boşluk kusurları, Stone-Wales kusurları gibi çok farklı tipte kusur vardır[46]. Li ve arkadaşları en basit gerçek kusur olarak grafenin üzerindeki boşlukların önemini vurgulamışlardır. Onlar kusur oluşum enerjilerini bulabilmek için ab initio hesaplamalar yapmışlardır.[47]

3. GEREÇ VE YÖNTEM

3.1. Yapısal ve Elektronik Özellikler

Proje kapsamında incelenen tüm sistemlerin modellenmesinde yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) yöntemi kullanılmıştır. Bir sistemin kararlı durumlarının enerjileri ve dalga fonksiyonları Schrödinger denkleminin çözümleriyle verilir. Bir $v(r)$ potansiyelinde hareket eden bir tek elektron için Schrödinger denklemi aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + v(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = \varepsilon \psi(\vec{r})$$

(5.1)

Eğer birden fazla elektron varsa Schrödinger denklemi,

$$\left[\sum_i^N \left(-\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + v(\vec{r_i}) \right) + \sum_{i<j} U(\vec{r_i}, \vec{r_j}) \right] \psi(\vec{r_1}, \vec{r_2}, ..., \vec{r_N}) = E\psi(\vec{r_1}, \vec{r_2}, ..., \vec{r_N})$$

(5.2)

halini alır. Yoğunluk fonksiyonel teorisi, Hohenberg ve Kohn (1964) ile Kohn ve Sham (1965) tarafından geliştirilmiştir[48,49]. Elektronların birbirleriyle etkileştiği sistemin gerçek taban durum enerjisi, $n(r)$ elektronik yoğunluğunun fonksiyoneli olarak

$$E(n) = T[n] + \int n(\vec{r}) V_{ion}(\vec{r})\, d^3\vec{r} + \frac{1}{2} \int d^3\vec{r} \int d^3\vec{r}\,' \frac{n(\vec{r})\, n(\vec{r}\,')}{|\vec{r} - \vec{r}\,'|} + E_{XC}\left[n(\vec{r}) \right]$$

(5.3)

şeklinde ifade edilir. Burada ilk terim aynı taban durum yoğunluklu etkileşmeyen elektron sisteminin kinetik enerjisini temsil eder. İkinci terim elektron-iyon etkileşmesi nedeniyle oluşan potansiyel enerji terimidir ($V_{ion}(r)$, pozitif iyonik yüklerin neden olduğu Coulomb potansiyelidir). Üçüncü terim ortalama elektron-elektron etkileşmesini gösterir. $E_{XC}[n]$ niceliği ise tüm geri kalan çok-parçacık etkileşmelerini içeren değiş tokuş-korelasyon enerjisidir. Özellikle bu terim $T[n]$ ifadesinin içinde yer almayan çok-parçacık kinetik enerji kısmını da içerir. Burada elektronik yoğunluk aşağıdaki gibi verilir[50].

$$n(r) = 2\sum_{k} |\psi_k(r)|^2$$

(5.4)

Kohn ve Sham yaptıkları yaklaşımla, birbirleriyle etkileşen elektron sistemi problemini, elektronlar arasındaki Coulomb etkileşimini içeren etkin bir potansiyelde hareket eden birbiriyle etkileşmeyen elektron problemine indirgemişlerdir. Bu yaklaşımın en önemli avantajı, böyle bir sistemin enerjisini tek-elektron

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \psi_k(\vec{r}) = \varepsilon_k \psi_k(\vec{r})$$

(5.5)

Schrödinger eşitliğinin çözümünden hesaplayabiliyor olmasıdır. Bu eşitlik Kohn-Sham eşitliği olarak bilinir. Burada $V_{eff}(r)$,

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ion}(\vec{r}) + \int d^3r' \frac{n(r')}{|r - r'|} + V_{XC}(r)$$

(5.6)

ile verilir. $V_{XC}(r)$ değiş tokuş-korelasyon potansiyeli de,

$$V_{XC}\left[n(\vec{r}) \right] = \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n(r)}$$

(5.7)

şeklindedir[51]. Kohn-Sham eşitlikleri, öz-uyumluluk döngüsü olarak isimlendirilen (self-consistency loop) prosedürün tekrarlanmasıyla sayısal olarak çözülür. İşlem $n(r)$ elektron yoğunluğunun başlangıç tahmini ile başlar ve etkin potansiyel ve değiş-tokuş korelasyon potansiyelleri yaratılır. Kohn-Sham eşitliklerinin çözümüyle yeni bir yoğunluk düzenlenir. Bu döngünün her adımında enerji hesaplanır ve bu işlem taban durum enerjisine yakınsama sağlanıncaya kadar devam eder.

Proje kapsamında yaptığımız tüm hesaplamalar, Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT)'ne dayanan Vienna ab initio Simülasyon Paketi (VASP) [52-54] kullanılarak yapıldı. Elektron–iyon etkileşmesinde, izdüşümsel uzatılmış düzlem dalga (Projector Augmented-wave Method (PAW)) psüdo-potansiyel formu dikkate alındı ve 500 eV'luk bir kesilim enerjisi kullanıldı [55,56]. Değiş-tokuş korelasyon etkileri, yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) (CA-PZ) [57, 58] kullanılarak ele alındı. Elektrotlar arası uzaklığın elektrolit konsantrasyonuna bağlı olarak

değişim göstereceği düşünülerek bu çalışmada van der Waals (vdW) fonksiyonelleri de kullanıldı. Grafen katmanlar arasındaki vdW etkilerini dahil etmek için optB88-vdW fonksiyoneli kullanıldı [59]. OptB88-vdW'yi kullanırken, PAW çekirdek potansiyellerini üretmek için PBE (Perdew, Burke ve Enzerhof) fonksiyoneli [60] kullanıldı. Brillouin bölgesi, 3x3x1 Gamma-centered şemasıyla üretildi. Tüm optimizasyonlar, conjugate gradient method kullanılarak gerçekleştirildi. Komşu yapılar arasındaki etkileşmelerden sakınmak için 15 Å luk vakum boşluğu yaratıldı. Tasarlanan atomik yapıların optimizasyon işlemlerinde toplam enerji kriteri, 1×10^{-7} eV/atom hassasiyetinde çalışıldı.

Bazı sistemlerin gerçekçi temel prensip hesaplamaları, çözücü etkisinin dahil edilmesini gerektirir. Bu nedenle tüm vakum ortamında yapılan hesaplamalar çözücü ortamında da tekrar edilmiştir. Hesaplamalarda implicit solvation model kullanılmıştır. Bu model, Vienna ab initio Software Package (VASP) programının çözücü modülü aktive edilerek kullanılmıştır.

3.2. Süperkapasitörlerin Kuantum Kapasitans Hesapları

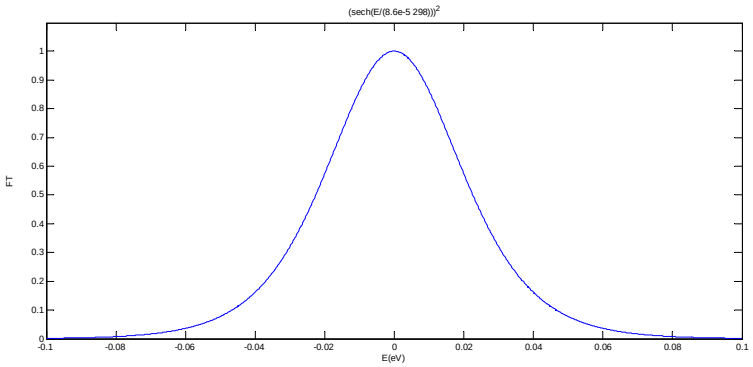
Grafenin kuantum kapasitansı C_Q ,

$$C_Q = \frac{d\sigma}{d\phi_G} = e^2 \int_{-\infty}^{\infty} D(E)\, F_T(E - \mu) dE$$

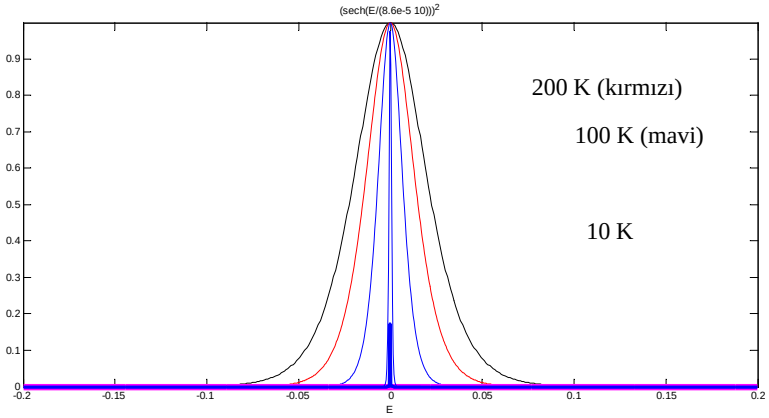
şeklinde ifade edilir. Burada $F_T(E)$ termal genleşme fonksiyonudur ve aşağıdaki eşitlikle elde edilir.

$$F_T(E) = -\frac{df}{dE} = (4kT)^{-1} \sec h^2(E/2kT)$$

Kuantum elektrot kapasitansı (C_Q), elektronik durum yoğunluğu (DOS) ile orantılıdır. Tüm sistemlerin elektronik durum yoğunlukları (DOS), hem vakum hem de çözücü ortamında incelenmiş ve elde edilen elektronik durum yoğunluğundan, kuantum kapasitans değerleri hesaplanmıştır. Burada $F_T(E)$ fonksiyonunun oda sıcaklığında (298 K) enerjije bağlı grafiği **Şekil 4**' de ve 200 K, 100 K ve 10 K de enerji bağımlılığı **Şekil 5**' de verildi.



Şekil 4. Termal genleşme fonksiyonunun enerjiye bağımlılığı

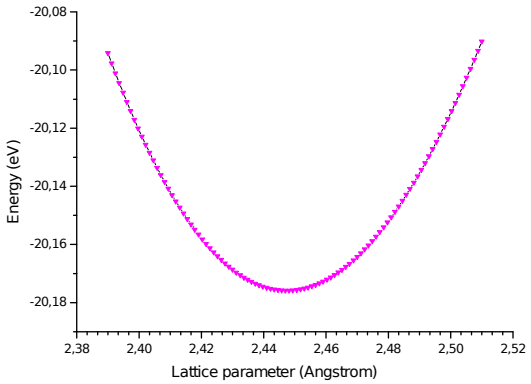


Şekil 5. Termal genleşme fonksiyonunun farklı sıcaklıklarda enerjiye bağımlılığı

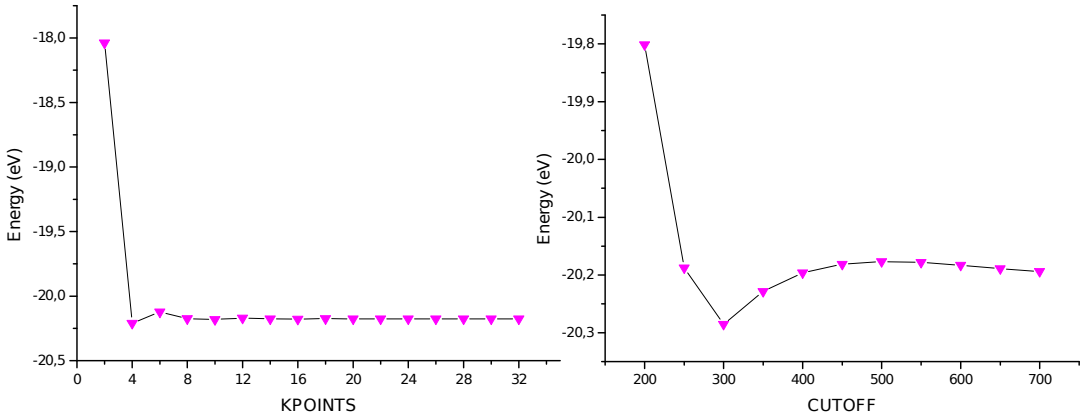
4. BULGULAR

4.1. Referans Sisteminin (benchmark) Oluşturulması

Projeye referans sisteminin (benchmark) oluşturulması ile başlandı. Sadece karbon atomlarından oluşmuş 1×1 (2 atomlu) tek katmanlı grafen elektrot (monolayer) için örgü parametresi, eşik enerjisi (energy cutoff) ve k-nokta yakınsaması gibi parametrelerin doğruluk testleri yapıldı. Bunun için tek-nokta elektronik enerji hesapları gerçekleştirildi. Hesaplamalarda, düzlem dalga Pseudo-potansiyel metodu ve değiş-tokuş potansiyeli için lokal yoğunluk yaklaşımı (LDA) kullanıldı. Örgü sabitine göre enerji grafiği çizilerek minimum toplam enerjiye karşılık gelen denge örgü sabiti tahmin edildi. Bulunan örgü sabiti girilerek k-nokta taraması yapıldı ve uygun optimum değerler k-nokta yakınsaması grafiği çizilerek belirlendi. Sonraki aşamada ise eşik enerjisi taramasına geçildi. Eşik enerjisi grafiğinden de yine optimum değer bulundu. Tüm grafikler **Şekil 6-7'** de gösterildi.



Şekil 6. Tek katmanlı grafenin örgü sabitine göre minimum enerji grafiği**. ¿)**



a) **b)**

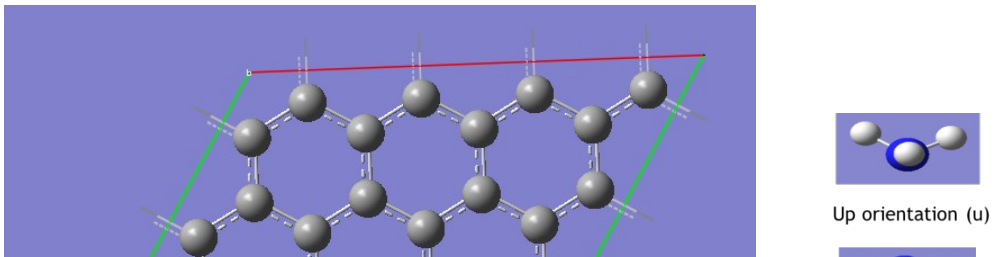
Şekil 7. Tek katmanlı grafenin **a)** k-noktası yakınsama grafiği **b)** eşik enerjisi yakınsama grafiği

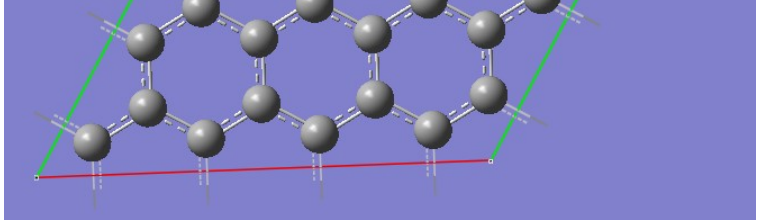
Grafiklerden örgü parametresi $a = 2.447\ A^0$ **,** k-noktası 14×14×1 (grafen, 2-boyutlu bir sistem olduğu için N×N×1 olarak gösterilmiştir) ve eşik enerjisi 500 eV olarak belirlendi. Kararlı geometrileri bulabilmek için yaptığımız tüm geometri optimizasyonlarında bu parametreler kullanıldı (1×1 süperhücre için k-noktası 14×14×1, 4×4 süperhücre için 7×7×1 ve 6×6 süperhücre için 3×3×1 seçildi).

Çalışmalara önce monolayer grafen üzerinde NH_3 molekülünün optimizasyonu ile başlandı en kararlı durumlar belirlendikten sonra üzerine bir layer daha yerleştirilerek, bilayer ve NH_3 ten oluşan süperkapasitör modellere geçilerek hesaplamalara devam edildi.

4.2. Monolayer Grafen Üzerinde NH_3 Molekülünün Optimizasyonu

1×1' lik süperhücre, 4×4 (32 atomlu) olarak çoğaltıldı ve **NH_3** molekülünün farklı pozisyonları ve oryantasyonları gözönüne alınarak farklı sistemler oluşturuldu (**Şekil 8**). Sistemlerin farklı kombinasyonları için geometri optimizasyonları tamamlandı.





Down orientation (d)

H

T B

Şekil 8. Monolayer grafen üzerinde amonyak molekülünün pozisyonları (solda) ve oryantasyonları (sağda).

NH_3 molekülünün altıgenin ortasında olduğu durum ‘‘hollow (H)’’, karbon atomunun üzerinde olduğu durum ‘‘top (T)’’ ve iki karbon atomunun ortasında bulunduğu durum ise ‘‘bridge (B)’’ olarak isimlendirildi. Top durumu için, hidrojenlerin boşluklara yöneldiği ve karbon atomlarına yöneldiği durumlar da dikkate alındı. NH_3 molekülünün oryantasyonu ise ‘‘Up (u)’’ ve ‘‘Down (d)’’ olarak isimlendirildi. Yapılan bütün optimizasyonlar **Tablo 1 ve Tablo 2**’ de özetlendi.

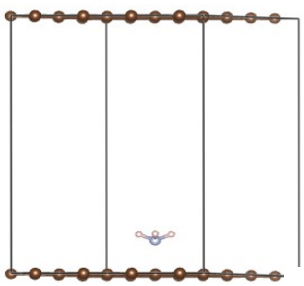
Tablo 1.NH_3 molekülünün monolayer grafen üzerinde farklı pozisyon ve oryantasyonları için optimizasyon sonrası denge uzaklıkları (Z_e), optimizasyon enerjileri (E_0) ve soğurulma enerjileri (E_{ads}).

NH_3 Pozisyon	NH_3 Oryantasyon	Uzaklık (A°)	Z_e (A°)	E_0 (eV)	E_{ads} (eV)
H	Up	2	3.24	-343.22840	-0.119562
		2.9	3.03	-343.23618	-0.127342
		3	3.03	-343.23614	-0.127302
		3.5	3.07	-343.23539	-0.126552
		3.8	3.06	-343.23552	-0.126682
		2	3.31	-343.21792	-0.109082

T	Up (H C)	3	3.18	-343.21616	-0.107322
		3.1	3.16	-343.21582	-0.106982
		3.8	3.16	-343.21571	-0.106872
T	Up (H boşluk)	2	3.28	-343.21860	-0.109762
		3	3.14	-343.21772	-0.108882
		3.8	3.17	-343.21729	-0.108452
B	Up	2	3.09,3.18	-343.25017	-0.141332
		3	3.09,3.16	-343.25711	-0.148272
		3.1	3.13	-343.21841	-0.109572
		3.8	3.13	-343.21839	-0.109552

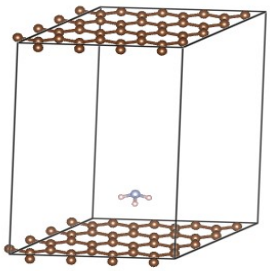
Hollow : d (başlangıç)=2 A˚ **d (optimizasyon sonrası)=3.24 A˚**

E_0 =-343.22840 eV

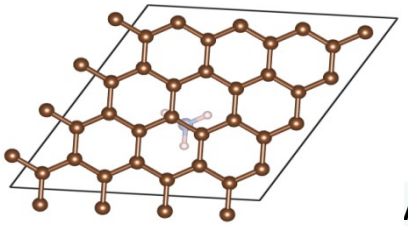


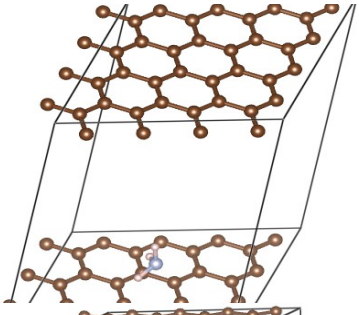
d (

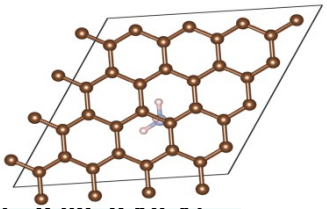
E_0 =-



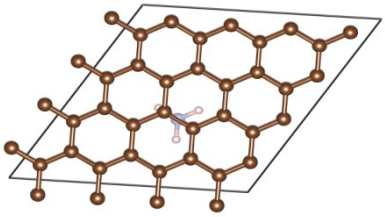
3.18 A˚

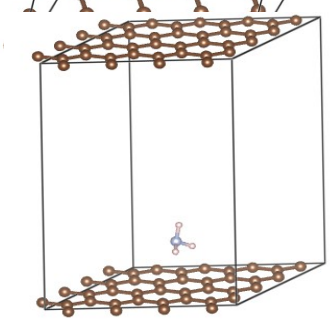


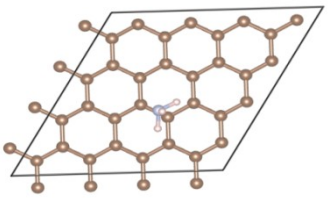




sı)= 3.09, 3.16 A˚





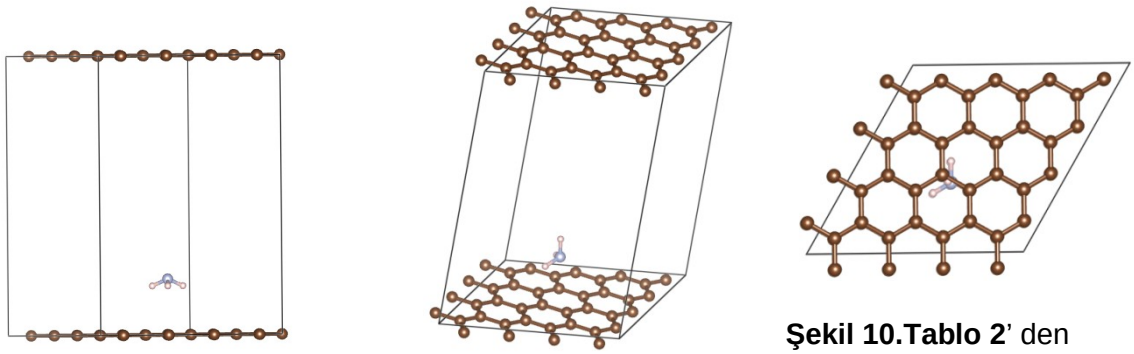


Şekil 9.Tablo 1' den seçilmiş bazı durumların geometrileri ve optimizasyon sonrası geometrileri ile enerjileri.

Tablo 2.NH_3 molekülünün monolayer grafen üzerinde farklı pozisyon ve oryantasyonları için optimizasyon sonrası denge uzaklıkları (Z_e), optimizasyon enerjileri (E_0) ve soğurulma enerjileri (E_{ads}).

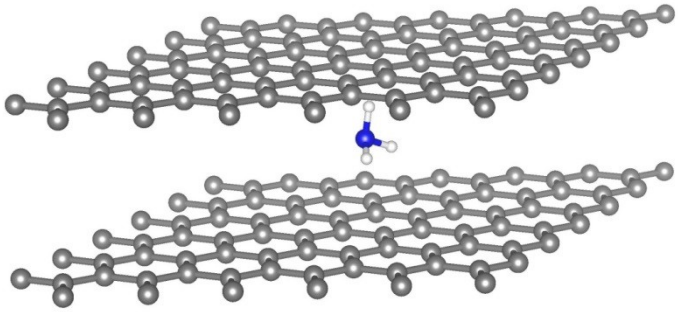
NH_3 Pozisyon	NH_3 Oryantasyon	Uzaklık (A˚)	Z_e (A˚)	E_0 (eV)	E_{ads} (eV)
H	Down	3.1	3.26	-343.22881	-0.119972
T	Down (H C)	3.1	3.31	-343.21858	-0.109742
T	Down (H boşluk)	3.1	3.30	-343.21957	-0.110732
B	Down	3.0	3.09,3.17	-343.25733	-0.148492
		3.1	3.31	-343.22067	-0.111832

Bridge : d (başlangıç)=3 A˚	**d (optimizasyon sonrası)= 3.09, 3.17 A˚** **E_0 =-343.25733 eV**



Şekil 10.Tablo 2' den seçilmiş bridge geometrisi için başlangıç geometrisi ve optimizasyon sonrası geometrisi ile enerjisi.

NH_3 molekülünün monolayer grafen üzerinde farklı **H** ve **T** pozisyonlarında ve **up** oryantasyonu için başlangıçta 2 **A˚** uzaklıkta başlanılan optimizasyonlarda N atomunun z ekseni boyunca monolayerdan uzaklaştığı ve **down** pozisyonuna dönüştüğü bulunmuştur (**Tablo 1** ve **Şekil 9**). Aynı koşulladaki **down** pozisyonu optimizasyonun ise yine **down** olarak kaldığı tespit edilmiştir. Yapılan tüm optimizasyonlarda **Tablo 1** ve **Tablo 2** de koyu mavi renkle boyanmış **B** durumlar en kararlı, yani en düşük enerjili durumlar olarak belirlenmiştir.
Monolayer sistemden bilayer sistemine geçildi. Monolayer üstüne bir katman daha eklendi. Bu hesaplamalar 4×4' lük süperhücre' den 6×6' lık süperhücre' ye (144 atomlu) geçilerek yapıldı.
Süperkapasitör modeller, iki grafen katman (bilayer) arasına elektrolit yerleştirerek oluşturuldu. **Şekil 11**' de grafen elektrotlar ve bu iki grafen katman arasına NH_3 elektrolitinin yerleştirilmesiyle oluşturulmuş bir örnek süperkapasitör birim hücresi gösterilmiştir. Başlangıçta elektrolit yokken sadece iki grafen katman göz önüne alındı. Hesaplamalarda, düzlem dalga Pseudo-potansiyel metodu ve değiş-tokuş potansiyeli için lokal yoğunluk yaklaşımı (LDA) kullanıldı. Elektrotlar arası uzaklığın elektrolit konsantrasyonuna bağlı olarak değişim gösterebileceği düşünülerek çalışmanın ileriki aşamalarında Van der Waals fonksiyonelleri de kullanılarak hesaplamalar yapıldı.



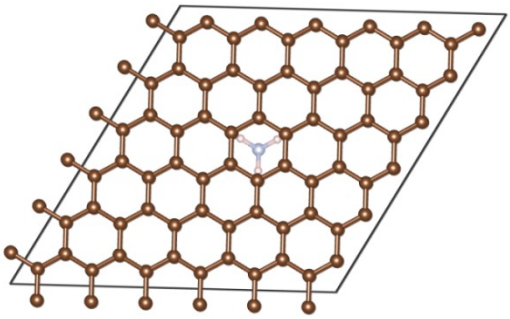
Şekil 11.NH_3 elektrolit/grafen elektrot sisteminden oluşmuş bir süperkapasitör model

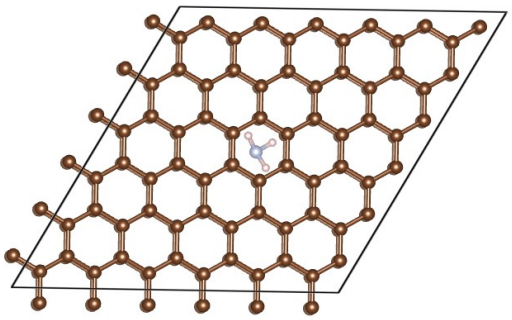
4.3. Bilayer Grafen Arasında NH_3 Molekülünden Oluşmuş Sistemlerin Optimizasyonları

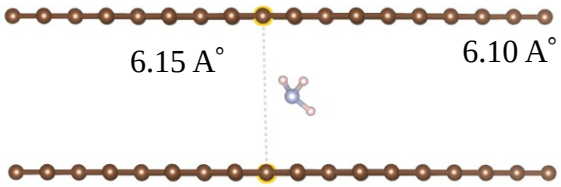
Bu hesaplamalar altı grupta toplandı.

1) **Hollow durum** (d= 3.63 A°) (1×1' lik 4 atomlu bilayer arada hiçbir şey yokken optimize edildi ve uzaklık 3.63 A° olarak bulundu ve hesaplara bu uzaklıkta başlandı).

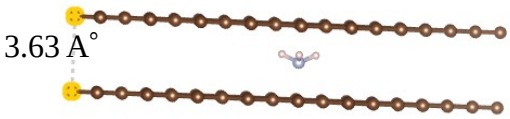
Başlangıç Geometrisi **Optimizasyon Sonrası**





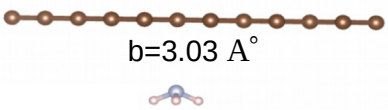


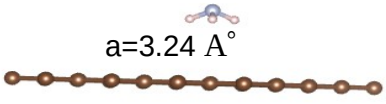
1.815 A°



E_0= -1473.1636 eV

2) Hollow durum (d= 6.27 A°) (**Tablo 1** de hollow (H) durum için 2 A° ve 3 A° için başlatılan optimizasyon sonuçlarından faydalanıldı ve bilayer uzaklığı ona göre belirlendi (d=a+b). Başlangıçta **NH3** molekülü tam ortaya yerleştirildi).

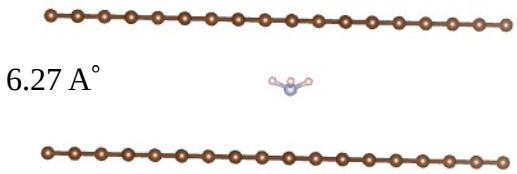




Şekil 12.Modelin oluşturulması, bilayer arası uzaklığın belirlenmesi

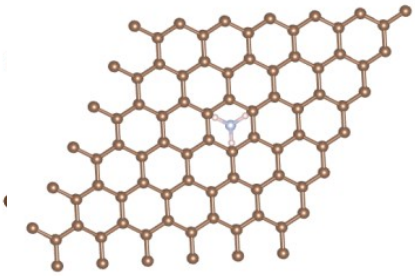
3.135 A˚

Başlangıç Geometrisi



3.02 A˚

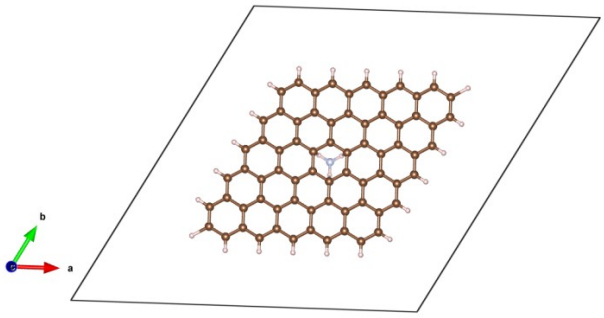
Optimizasyon Sonrası

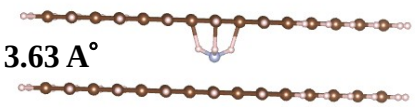


E_0= -1473.1320 eV

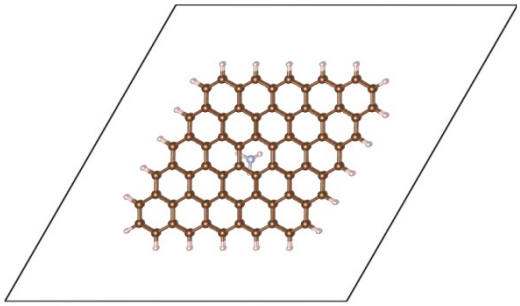
3) Hollow cluster durumu (**1** durumu cluster' a çevrildi ve optimize edildi).

Başlangıç Geometrisi

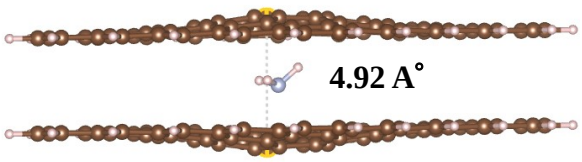




Optimizasyon Sonrası



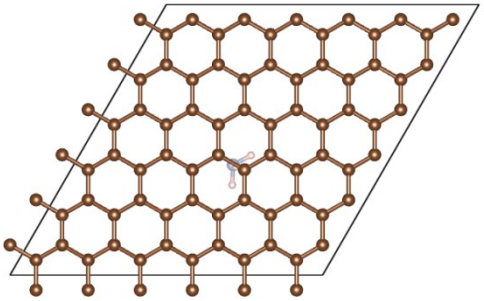
4.92 A˚

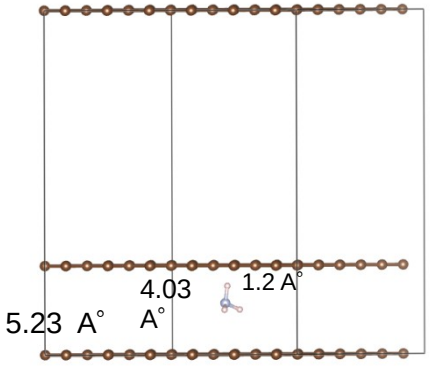


E_0= -1573.5150 eV

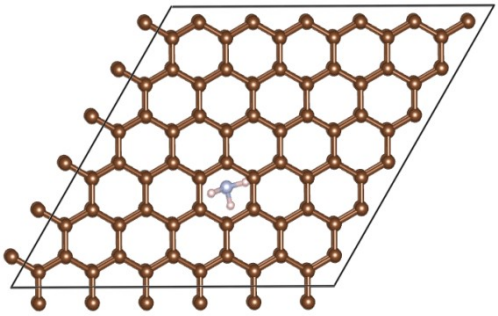
4) **Bridge Durum** (Monolayer çalışmasında en kararlı durum olarak tespit edilen bridge durumu alındı ve üzerine bir katman daha yerleştirildi. **NH_3** molekülünün üste yer alan hidrojeninin konumu monolayer' a göre 4.03 A° idi ondan 1.2 A° uzaklığa bir katman yerleştirilerek aradaki uzaklık 5.23 A° olacak şekilde bir model oluşturuldu).

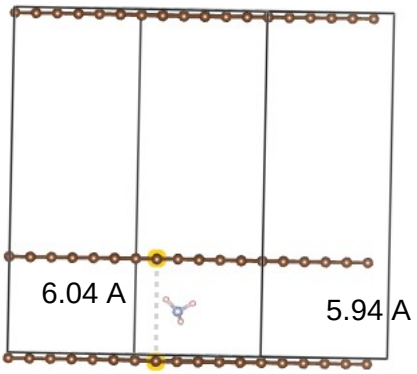
Başlangıç Geometrisi





Optimizasyon Sonrası

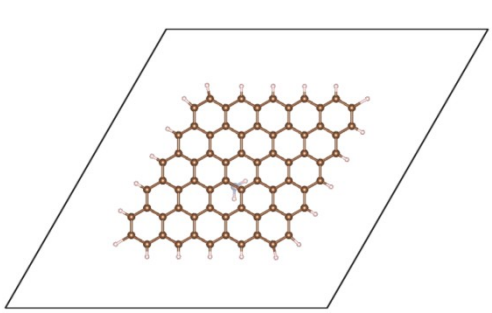


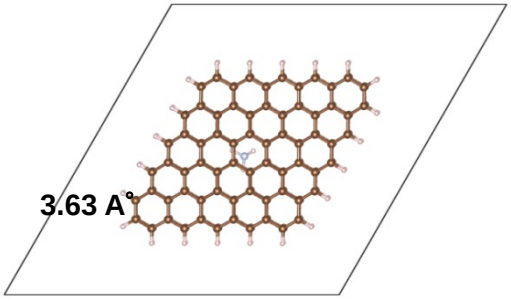


E_0= -1473.1649 eV

5) **Bridge cluster** durumu (**4 durumu** cluster' a dönüştürülerek, Hollow cluster durumu ile karşılaştırmak için tasarlandı aradaki uzaklık 3.63 A° olarak korundu).

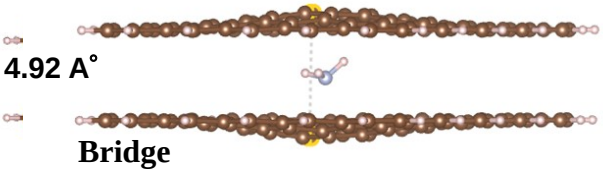
Başlangıç Geometrisi **Optimizasyon Sonrası**





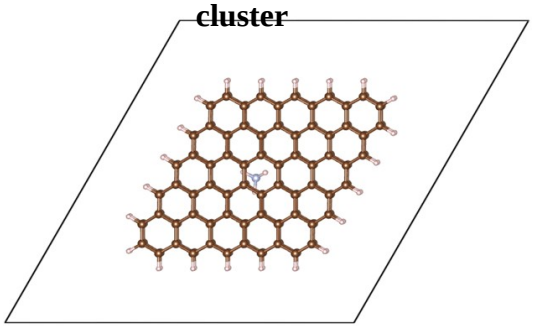
E_0= -1573.5148 eV

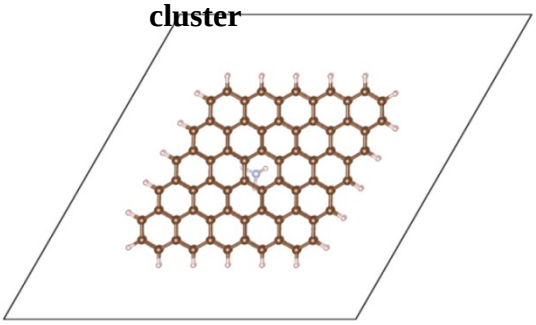
Hollow Cluster ile Bridge Cluster' ın karşılaştırılması

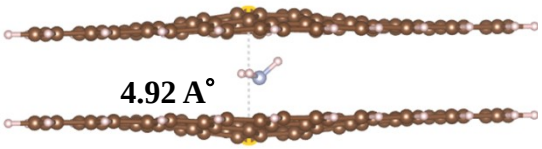


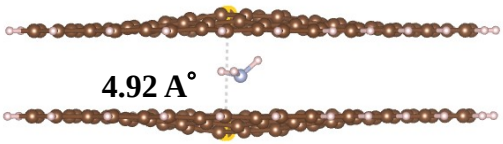
Hollow cluster

Bridge cluster









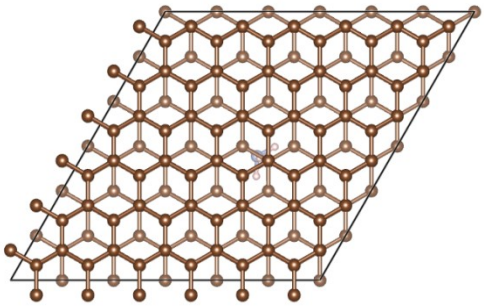
E_0= -1573.5150 eV

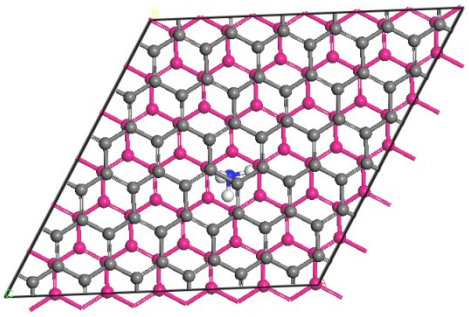
E_0= -1573.5148 eV

Bridge cluster hesabı hollow cluster hesabıyla gerek geometriler gerekse de enerjiler açısından karşılaştırıldığında aynı sonucunu vermiştir. Bridge durumu daha kararlı olması nedeniyle bilgisayar hesap zamanı daha kısa sürmüştür.

6) **AB_istifli Durumu** (**4** durumunda üste yerleştirilen katman, sistem AB_istifli olacak şekilde tasarlandı ve AA_istifli durumuyla (**4**) karşılaştırıldı).

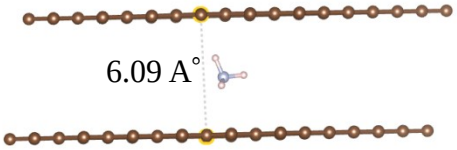
Başlangıç Geometrisi **Optimizasyon Sonrası**



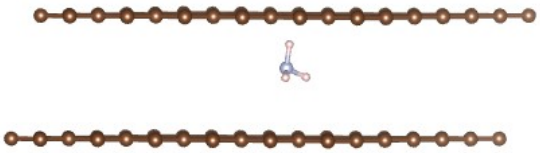


1.2A˚

5.23 A˚



6.09 A˚



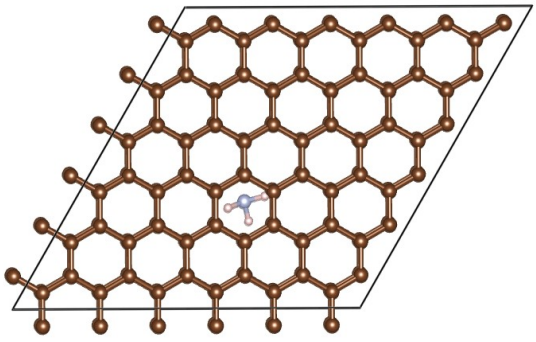
5.95 A˚

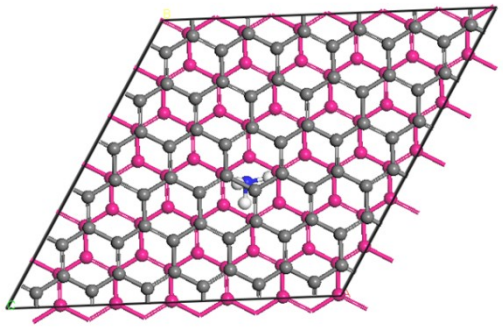
E_0= -1473.1461 eV

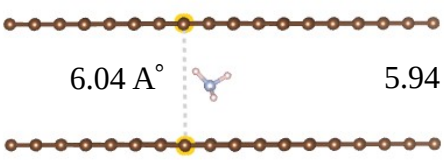
AA_istifli ile AB_istifli Durumlarının Karşılaştırması

AA_istifli

AB_istifli

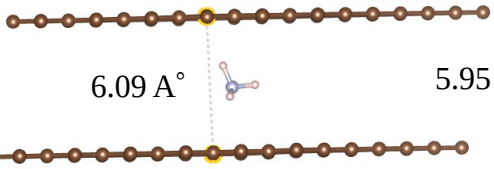






6.04 A˚

5.94 A˚



6.09 A˚

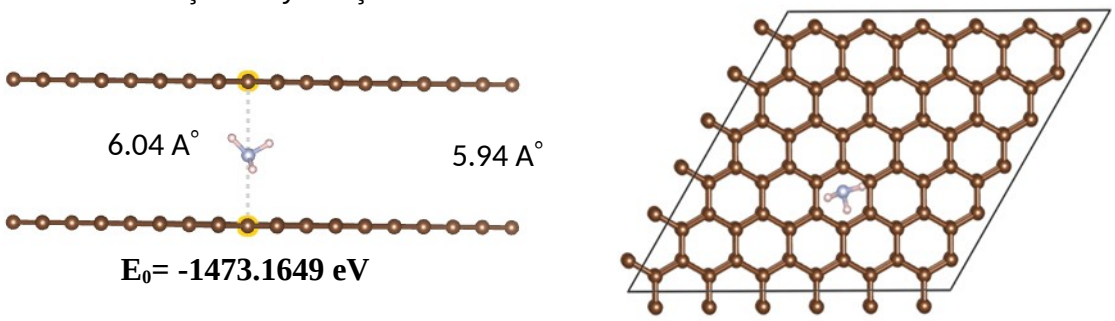
5.95 A˚

E_0= -1473.1649 eV

E_0= -1473.1461 eV

AA_istifli ile AB_istifli karşılaştırıldığında AA_istifli durumunun daha düşük enerjili olduğu ve arada 18.8 meV enerji farkı olduğu görülmüştür.

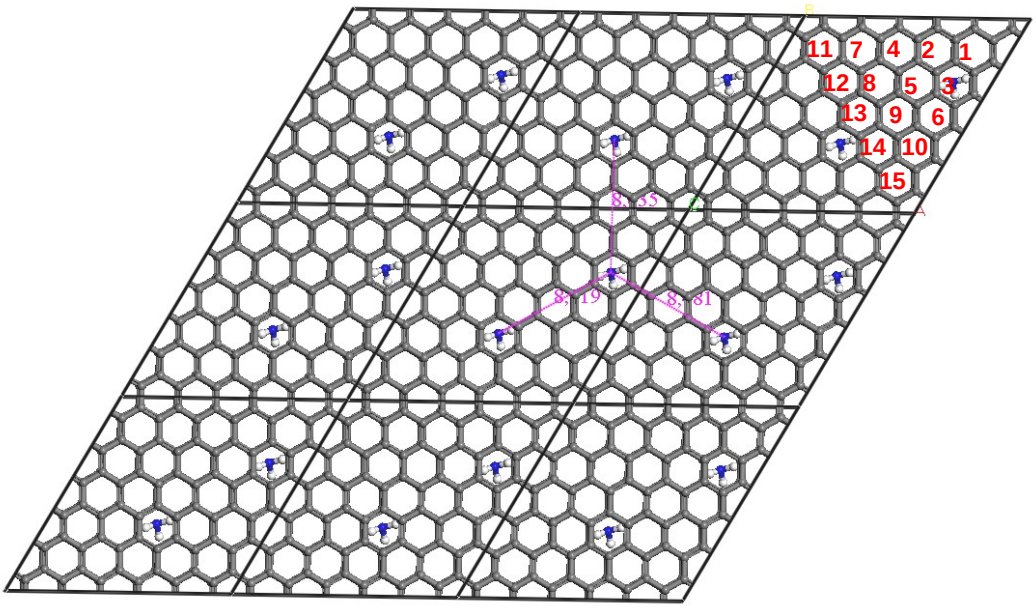
Yapılan bilayer hesaplamalarında hollow durumun (**1**) enerjisi -1473.1636 eV ve bridge durumun (**4**) enerjisi ise -1473.1649 eV bulundu. Bridge durumun enerjisi 1.3 meV daha düşük enerjilidir. En düşük enerjili sistem (bridge durumu (**4**)), **Şekil 13**' de gösterildi. Bridge durumun (**4**) en kararlı durum olması nedeniyle elektrolit konsantrasyonu bu geometri baz alınarak çalışıldı. Elektrolit konsantrasyonu çalışmalarıyla konsantrasyonun kapasitans üzerine etkisi araştırılmaya başlandı.



Şekil 13. NH_3 elektrolit/grafen-tabanlı elektrot sisteminden oluşmuş en kararlı süperkapasitör modelin optimizasyon sonrası geometrisi ve enerji değeri.

4.4. Elektrolit Konsantrasyonunun Kapasitans Üzerine Etkisi

Bridge durumun (**4**) optimize olmuş geometrisi üzerinde ikinci **NH_3** molekülü, farklı komşuluklar sıralanarak ve uzaklıklara bakılarak (etkileşmeler göz önünde bulundurularak) yerleştirildi (**Şekil 14** ve **Tablo 3**). **Şekil 14**' de görülen 15 komşuluk tüm etkileşmeler dikkate alınarak özdeş durumları sıralandı ve **Tablo 3'** de aynı renklere boyandı ve 15 durum 6 duruma indirgendi. Bu altı durum tek tek optimize edildi ve bağlanma enerjileri hesaplanarak



Şekil 14.İkinci olarak yerleştirilecek NH3 molekülünün olası tüm komşulukları

Tablo 3.NH_3 molekülünün olası tüm komşulukları, uzaklıkları ve özdeş durumları

Komşuluk	d1(A˚)	d2(A˚)	d3(A˚)
1	10.7	6.5	8.6
2	8.8	6.5	10.7
3	8.4	8.4	8.6
4	7.3	7.3	12.7
5	6.4	8.9	10.8
6	6.4	10.9	8.8
7	6.4	8.9	10.7
8	4.8	9.9	12.9, 13
9	4.1	11.4	11.3
10	4.9	12.9	9.8
11	6.6	10.6	8.7
12	4.3	11.1	11.2
13	2.4	12.3	13.7, 13.6
14	2.4	13.7	12.3
15	4.3	11.1	11.2

1, 2, 5, 6, 7, 11 (turkuaz) →tek bir durum

3 (pembe) → tek bir durum

4 (yeşil) → tek bir durum

8, 10 (koyu mavi) → tek bir durum

9, 12, 15 (kırmızı) → tek bir durum

13, 14 (koyu yeşil) → tek bir durum

Adsorpsiyon enerjileri, farklı geometrileri karşılaştırmak ve molekülün en iyi pozisyon ve oryantasyonlarını bulmak için kullanıldı. Adsorpsiyon enerjisinin mutlak değerinin büyük olması, NH_3 molekülü ile grafen arasında kuvvetli bağlanma olduğunu gösterir. NH_3 molekülü ile grafen arasındaki adsorpsiyon enerjisi (E_{ads}),

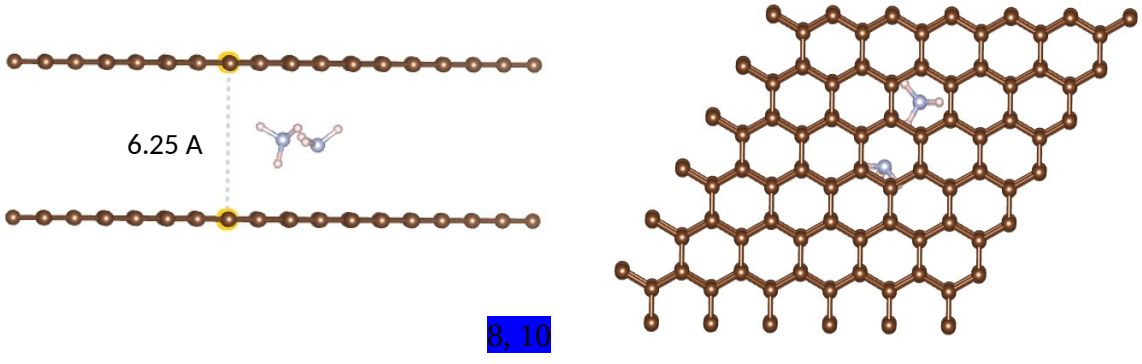
$$E_{ads} = E_{sistem} - E_{grafen} - n.E_{NH_3}$$

şeklinde ifade edilir. Burada E_{sistem}, grafen ve NH_3' den oluşan sistemin denge geometrisinin toplam optimize enerjisi; E_{grafen}, izole grafenin optimize enerjisi; E_{NH3} ise izole molekülün optimize enerjisidir ve n ise sistemdeki NH_3 moleküllerinin sayısıdır. Bağlanma enerjisi

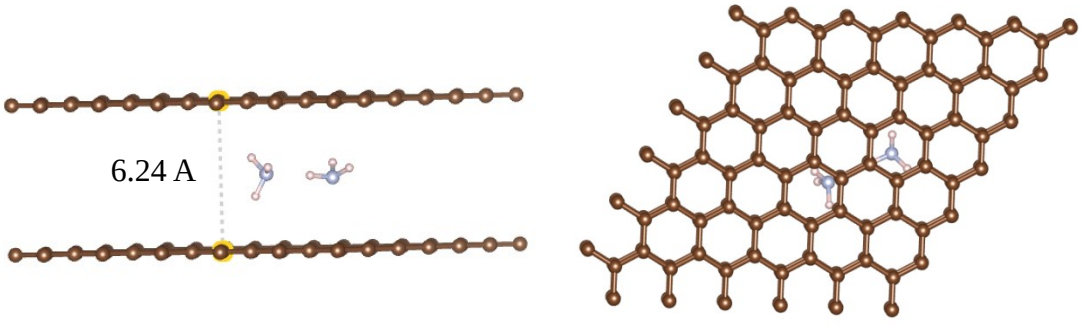
hesaplarında ise E_{grafen}, optimize olan yapıdan ayrılan tek başına grafenin enerjisi ve E_{NH3}, optimize olan yapıdan ayrılan molekülün enerjisidir.

Tablo 4.Özdeş durumların optimizasyon enerjileri (E_0), adsorpsiyon enerjileri (E_{ads}) ve bağlanma enerjileri ($E_{bağ}$).

Komşuluk	E_o(eV)	d (A°) (optimizasyon sonrası)	E_{ads}	$E_{bağ}$
1, 2 , 5, 6, 7, 11	-1493.7185	6.22	0.634652	-0.532248
3	-1493.7160	6.22	0.637152	-0.530148
4	-1493.7172	6.22	0.635952	-0.530848
8, 10	-1493.9457	6.25	0.407452	-0.761548
9, 12, 15	-1493.9396	6.24	0.413552	-0.757048
13, 14	-1493.9482	6.24	0.404952	-0.763348

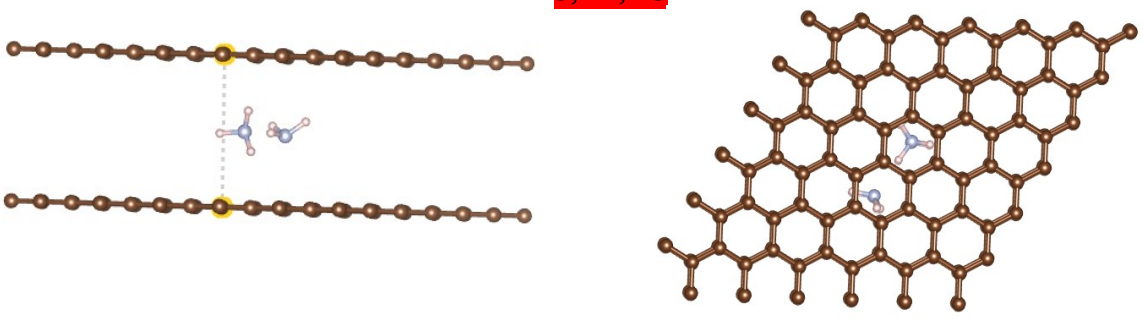


8, 10



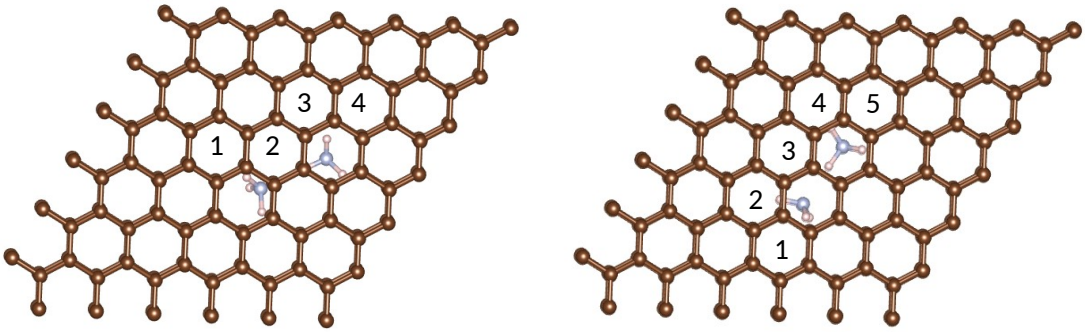
13, 14

9, 12, 15



Şekil 15.Minimum enerjili optimize geometriler

Tablo 4 incelendiğinde 8, 10, 9, 12, 15 ve 13, 14 durumlarının optimizasyon enerjileri düşük bulunmuştur. Bu minimum enerjili durumlar **Şekil 15'** de gösterilmiştir. 8, 10 ve 13, 14 durumlarının optimize geometrileri birbirlerine çok benzerdir ve aralarında sadece 2.5 meV fark vardır, 13, 14 durumu daha düşük enerjilidir. Bu nedenle 3 mol NH3 çalışmalarına 9, 12, 15 ve 13, 14 optimize geometrileri alınıp 1 mol daha NH3 eklenerek devam edilmiştir. 9, 12, 15 ve 13, 14 optimize geometrileri üzerinde **Şekil 16**' da numaralandırılmış olarak gösterilen komşuluklara bir mol daha NH_3 eklendi ve toplam 3 mol NH_3 için optimizasyonlar yapıldı. Optimizasyon sonuçları **Tablo 5**' de listelendi.



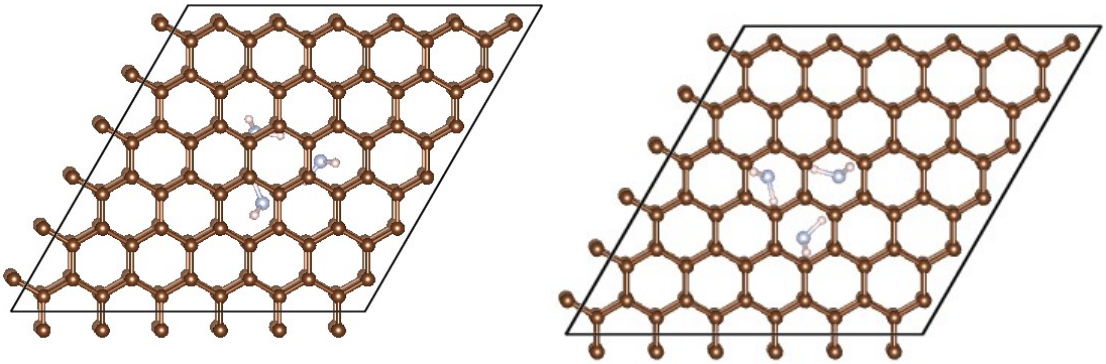
Şekil 16.9, 12, 15 (sol) ve 13, 14 (sağ) optimize geometrileri üzerindeki komşuluklar.

Tablo 5.Optimizasyon enerjileri (E_0), adsorpsiyon enerjileri (E_{ads}) ve bağlanma enerjileri ($E_{bağ}$).

Komşuluk	**E_o(eV)**	**d (A°) (optimizasyon sonrası)**	**E_{ads}**	**$E_{bağ}$**	**d_1-d_2-d_3 (N-N-N)**
9, 12, 15					
case 1	-1514.5625	6.26	0.071328	-1.102172	3.05,3.36,4.96
case 2	-1514.9243	6.32	-0.290472	-1.470172	2.97,2.96,2.97
case 3	-1514.7555	6.25	-0.121672	-1.294372	3.02,4.66,2.98
case 4	-1514.7439	6.27	-0.110072	-1.283972	3.02,5.35,2.99
13, 14					
case 1	-1514.7608	6.33	-0.126972	-1.301372	3.00,4.83,3.00
case 2	-1514.5541	6.29	0.079728	-1.093472	3.30,4.71,3.02
case 3	-1514.9366	6.34	-0.302772	-1.480372	2.93,2.93,2.93
case 4	-1514.7557	6.29	-0.121872	-1.294572	2.98,4.76,2.97

case 5	-1514.7619	6.29	-0.128072	-1.302872	4.90,3.00,3.00

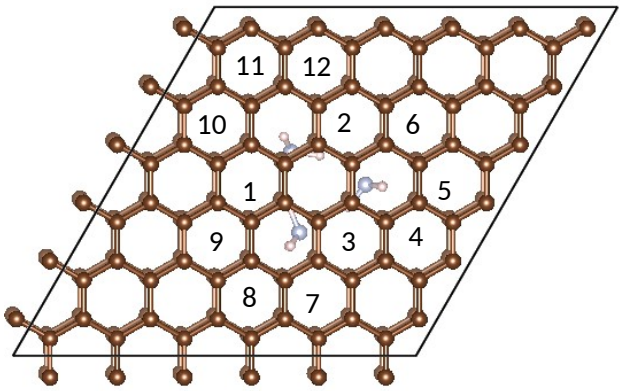
Tablo 5’ teki optimizasyon enerjilerine bakıldığında durum 2 ve durum 3 ün en kararlı yapılar olduğu ve azotların birbirine göre konumları dikkate alındığında eş kenar üçgen oluşturacak şekilde konumlandıkları görülmüştür. Bu iki geometri **Şekil 17**’ de gösterilmiştir.



E_0= -1514.9243 eV E_0= -1514.9366 eV

Şekil 17.Durum 2 (sol) ve durum 3(sağ)’ ün optimize geometrileri

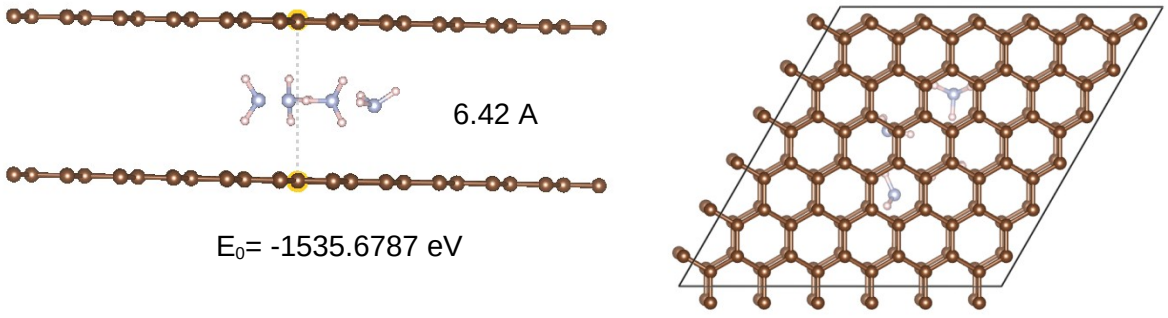
Buradaki durum 2 (optimize geometri) alınıp en yakın komşuluklarına 1 mol daha NH_3 eklenerek 4 mol NH_3 çalışmalarına geçildi. Eklenen NH_3’ ler en kararlı tek mol NH_3 lü süperkapasitör modelindeki NH_3 geometrisi korunarak **Şekil 18’** deki komşuluklara yerleştirilerek sistemler elde edildi. Durum 2’ nin en yakın komşulukları **Şekil 18**’ de sıralanmıştır. En olası kararlı yapıların gözden kaçırılmaması için, bütün bu durumlar tek tek optimize edildi ve optimizasyon verileri **Tablo 6**’ da listelendi. Hatta **Şekil 18**’ de komşuluk 1’ e yerleştirilmesi düşünülen NH_3, diğer üç tane NH_3 ile eşkenar dörtgen (rombus) oluşturacak şekilde de yerleştirildi ve bu durum **Tablo 6**’ da **case 1′** olarak isimlendirildi. Ayrıca **Case 1′** in optimize olmuş geometrisi alınıp bu geometri üzerinden iki farklı rombus yapı daha elde edildi (**case1_new_structure_1** ve **case1_new_structure_2**) ve bu sistemler de optimize edildi. Bütün sistemlerin optimizasyon enerjileri (**E_0**), adsorpsiyon enerjileri (**E_{ads}**) ve bağlanma enerjileri (**$E_{bağ}$**) hesaplandı ve azotların birbirlerine göre uzaklıkları **Tablo 6**’ da özetlendi. Buradaki hesaplar saf **LDA** ile yapıldı.



Şekil 18. Durum 2' nin en yakın komşulukları

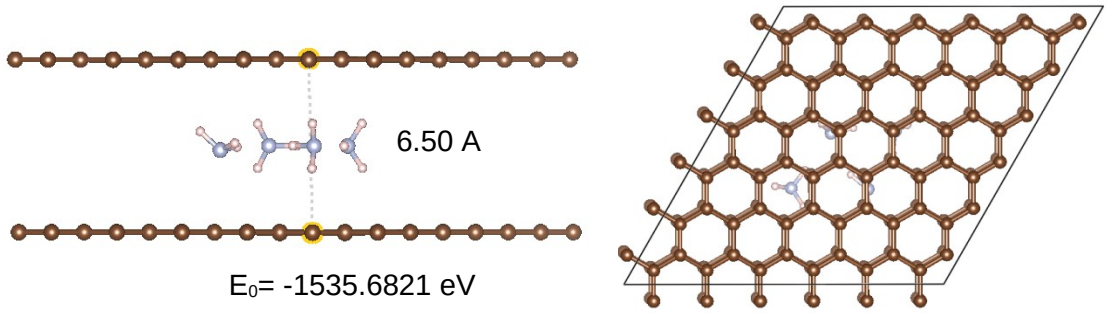
Tablo 6.Optimizasyon enerjileri (E_0), adsorpsiyon enerjileri (E_{ads}) ve bağlanma enerjileri ($E_{bağ}$).

Durumlar	E_o(eV)	d (A°) (optimizasyon sonrası)	E_{ads}	$E_{bağ}$	d_1-d_2-d_3-d_4 (N-N-N-N)
case 1	-1535.4403	6.39	-0.525796	-1.707296	2.98,3.32,3.28,2.99
case 2	-1535.6787	6.42	-0.764196	-1.947696	2.92,2,93,3.42,3.06
case 3	-1535.4413	6.38	-0.526796	-1.709096	3.34,3.29,2.99,2.98
case 1´	-1535.6431	6.43	-0.728596	-1.915696	2.95,3.65,3.09,2.96
case1_new_structure_2	-1535.6821	6.50	-0.767596	-1.940796	2.95,3.52,3.11,2.95
case1_new_structure_1	-1535.6594	6.39	-0.744896	-1.930996	2.96,3.62,3.10,2.95
case 4	-1535.5696	6.38	-0.655096	-1.837196	3.02,2.97,2.95,3.05
case 5	-1535.5918	6.38	-0.677296	-1.859096	3.04,2.99,2.93,3.08
case 6	-1535.6501	6.39	-0.735596	-1.919596	2.96,2.94,3.12,3.07
case 7	-1535.6750	6.42	-0.760496	-1.943996	3.06,2.95,2.96,3.08
case 8	-1535.5917	6.39	-0.677196	-1.859296	2.92,3.07,3.04,2.99
case 9	-1535.6762	6.43	-0.761696	-1.947796	2.94,3.49,3.09,2.96
case10	-1535.6770	6.41	-0.762496	-1.948096	2.95,3.62,3.09,2.95
case 11	-1535.5536	6.41	-0.639096	-1.823196	2.96,2.96,2.95,3.29
case12	-1535.6762	6.44	-0.761696	-1.947596	2.95,2.95,3.48,3.11



E_0= -1535.6787 eV

a) Case 2



E_0= -1535.6821 eV

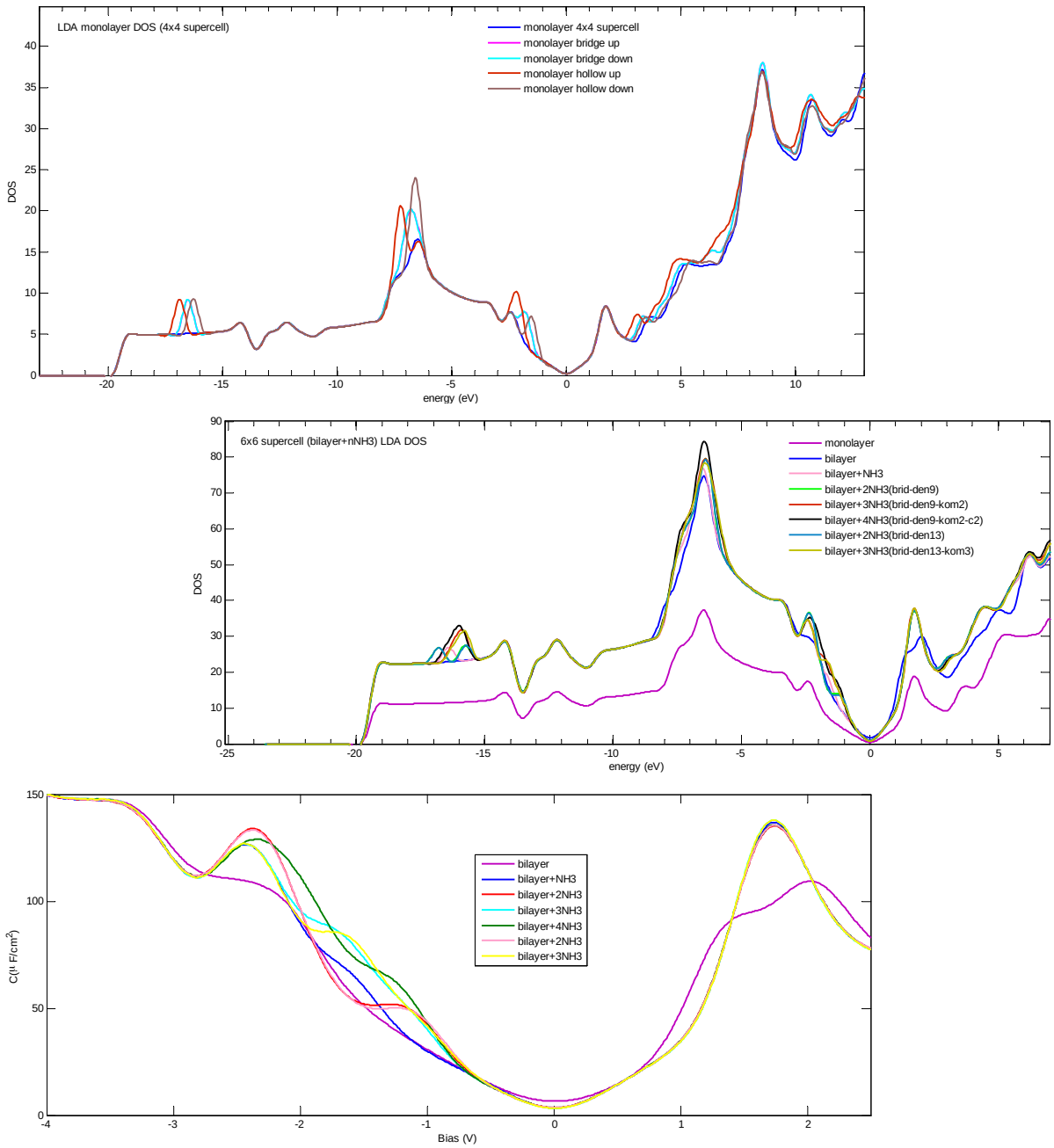
b) Case1_new_structure_2

Şekil 19. En kararlı geometriler

Case1_new_structure_2 ve Case 2 nin enerjileri kıyaslandığında sadece 3.4 meV fark olduğu görülmektedir. **Şekil 19**' daki optimizasyon sonrası geometriler incelendiğinde bilayerlar arasındaki uzaklıklarda 0.08 Å luk bir sapmayla birlikte NH_3 lerin optimize geometrileri aynı yere gitmiştir. Saf **LDA** ile yapılan hesaplar **Tablo 7**' de gruplanarak özetlenmiştir. Ayrıca süperkapasitör modellerin elektronik durum yoğunlukları ve kuantum kapasitansları **Şekil 20'** de verildi.

Tablo 7.**LDA** sonuçları

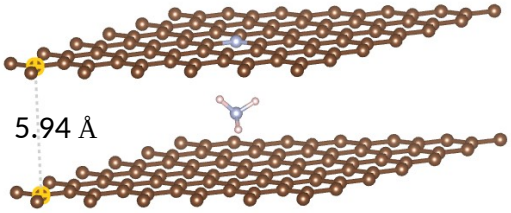
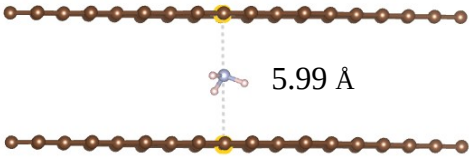
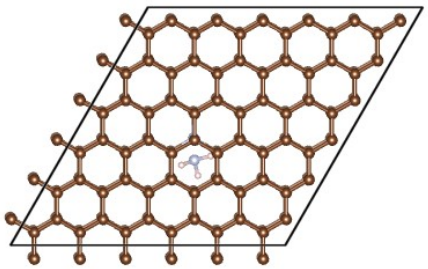
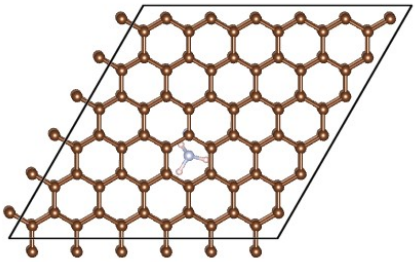
Sistemler	E_o(eV)	Z_e^* (Å) (opt. sonrası)	E_{ads}	E_b	d_1-d_2-d_3-d_4 (N-N-N-N)
Monolayer graphene (4x4)	-322.83047	-	-	-	-
Monolayer graphene (6x6)	-726.29947	-	-	-	-
Bilayer graphene	-1453.7918	3.56	-	-	-
NH_3	-20.280676	-	-	-	-
Monolayer_bridge_up (4x4)(1 NH_3)	-343.25711	3.09,3.16	-0.145964	-0.142654	One N
Monolayer_bridge_down (4x4) (1 NH_3)	-343.25733	3.09,3.17	-0.146184	-0.121284	One N
Monolayer_ hollow_up (4x4)(1 NH_3)	-343.23618	3.03	-0.125034	-0.125334	One N
Monolayer_ hollow_down (4x4) (1 NH_3)	-343.22881	3.26	-0.117664	-0.117574	One N
monolayer_bridge_6x6 (1 NH_3)	-746.72089	3.09,3.15	-0.140744	-0.141754	One N
bilayer_bridge_6x6 (1 NH_3)	-1473.1649	6.04	0.907576	-0.258224	One N
bilayer_bridge_cluster (1 NH_3)	-1573.5150	4.92	1.541276	0.408376	One N
bridge_density_9 (2 NH_3)	-1493.9396	6.29	0.413552	-0.757048	N-N=3.06
bridge_density_13 (2 NH_3)	-1493.9482	6.24	0.404952	-0.763348	N-N=3.02
bridge_density9_ kom2 (3 NH_3)	-1514.9243	6.37	-0.290472	-1.470172	2.97,2.96,2.97
bridge_density13_kom3 (3 NH_3)	-1514.9366	6.35	-0.302772	-1.480372	2.93,2.93,2.93
bridge_density9_kom2_c2 (4 NH_3)	-1535.6787	6.42	-0.764196	-1.947696	2.92,2.93,3.42,3.06
*Tek katmanlı hesaplarda N' a ait uzaklıkları, çift katmanlılarda ise çift katman arası uzaklığı verir.					

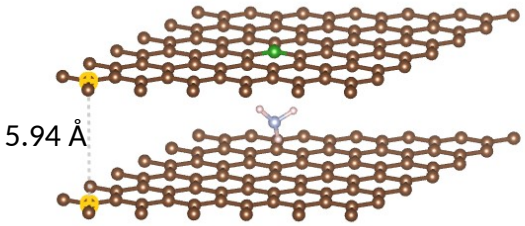
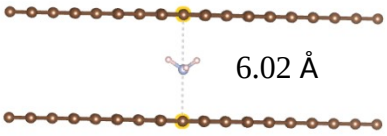
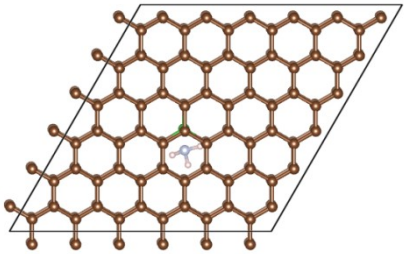
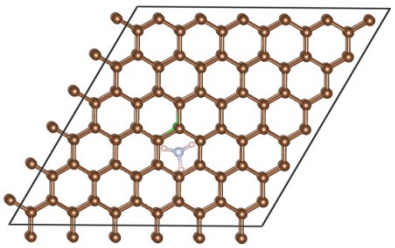


Şekil 20. Tek tabakalı grafenin, iki katmanlı grafenin (bilayer) ve iki katmanlı grafen+nNH3 moleküllerinden oluşmuş süperkapasitörlerin elektronik durum yoğunlukları ve kuantum kapasitans değerlerinin potansiyele bağımlılığı (LDA).

4.5. Grafen Elektrotlarda Katkı Atomlarının (doping) ve Boşluk Kusurlarının (vacancy defect) Kapasitans Üzerine Etkisi

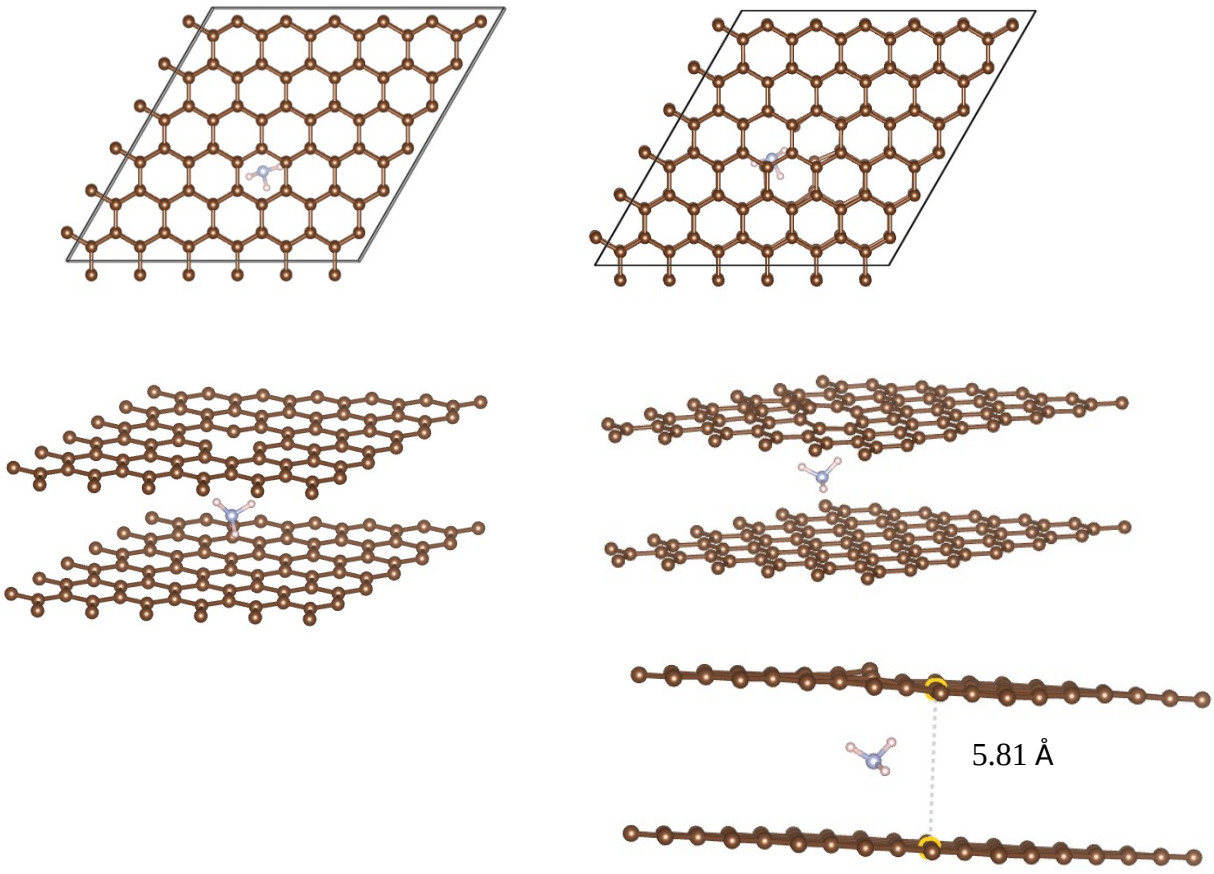
Kapasitans artışını sağlayacak kararlı durumları belirleyebilmek için **N** ve **B** gibi katkılanma (doping) sağlayabilecek farklı elementleri grafen elektrotlara katkılayarak aygıt tasarımlarına başlanmıştır.NH_3 elektrolit/grafen-tabanlı elektrot sisteminden oluşmuş en kararlı süperkapasitör model (**Şekil 13**) alınıp ilk önce **N** daha sonra **B** katkılanmıştır.

N katkılama : başlangıç geometrisi	**optimizasyon sonrası geometri** E_0 **=** -1471.8451 eV
	
	

B katkılama : başlangıç geometrisi	**optimizasyon sonrası geometri** E_0 **=** -1469.4113 eV
	
	

Grafen elektrotlar üzerinde boşluk kusurları (vacancy defect) yaratılarak aygıt tasarımları yapılmıştır.

Başlangıç geometrisi	**optimizasyon sonrası geometri** **E_0 =** -1455.1189 eV

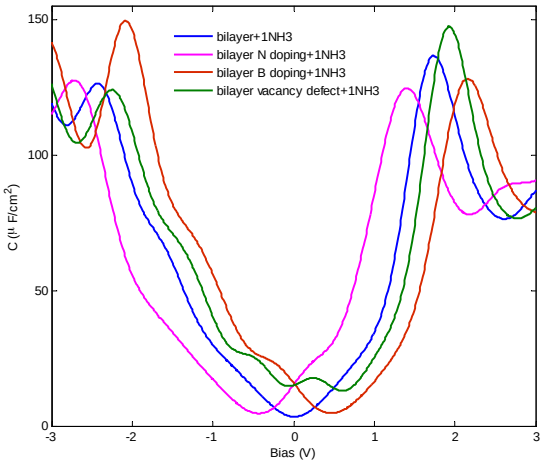


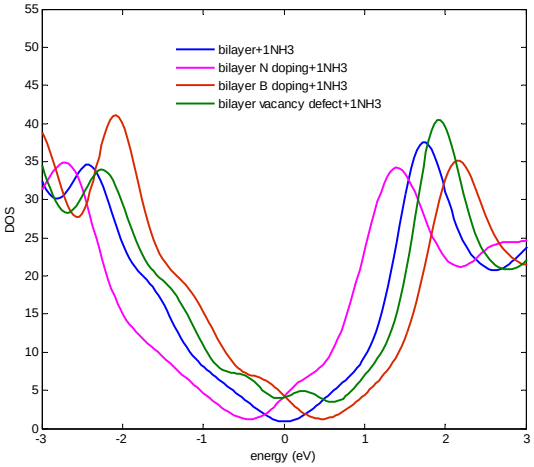
Tablo 8.Optimizasyon enerjileri (E_0), adsorpsiyon enerjileri (E_{ads}) ve bağlanma enerjileri ($E_{bağ}$).

Sistem	**E_o(eV)**	**d (Å) (optimizasyon sonrası)**	**E_{ads}**	**$E_{bağ}$**
Katkısız grafen ve NH_3	-1473.1649	6.04	0.907576	-0.258224
N_katkılı grafen ve NH_3	-1471.8451	5.99	0.686476	-0.407824
B_katkılı ve NH_3	-1469.4113	6.02	0.748576	-0.339924
Elektrotlarda boşluk kusurlu ve NH_3	-1455.1189	5.81	1.475276	-0.318624

Yapılan geometri optimizasyonları, **N** katkılanmış durumun enerjisinin **B** katkılı durumdan 2.43 eV kadar daha düşük olduğunu göstermiştir. Katkısız grafen sistemi **N** katkılanmış durumdan 1.32 eV, **B** katkılanmış durumdan 3.75 eV ve **boşluk kusuru** yaratılmış durumdan ise 18.05 eV daha düşük enerjilidir. **N** katkılanmış durumda NH_3 molekülünün hidrojenlerinin

N katkılanmamış katmana yöneldiği, **B** katkılı durumda ise hidrojenlerin **B** katkılanmış katmana yöneldiği gözlenmiştir. Grafen elektrotlarda katkı atomları (doping) ve boşluk kusurları (vacancy defect) yaratılarak elde edilen bu yapılar için elektronik durum yoğunlukları ve kuantum kapasitans grafikleri **Şekil 21'** de verildi.



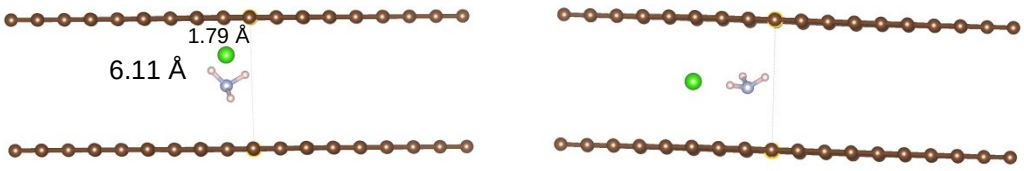


Şekil 21. Grafen elektrotlarda katkı atomları (doping) ve boşluk kusurları (vacancy defect) yaratılarak elde edilen yapılar için elektronik durum yoğunlukları ve kuantum kapasitans grafikleri.

Kuantum kapasitans grafikleri incelendiğinde, **B** katkılı durumda yaklaşık Φ_G =-1.8 V değerinde 150 μF/cm^2' lık maksimum kuantum kapasitans hesaplanırken, boşluk kusuru yaratılan durumda da yaklaşık Φ_G = 2.0 V' da yine yakın bir maksimum değer elde edilmiştir.

4.6. Grafen elektrodlarda Yapışan Atom Etkisi (adatom)

Grafen elektrotlar üzerine F ve Cl gibi halojenler bağlanarak, yapışan atom (adatom) ve grafen sistemleri incelendi. Her iki sistem için de farklı uzaklıklarda ve pozisyonlarda (top ve center) başlatılan geometri optimizasyonları aynı şekilde sonuçlandı. F ve Cl atomları sistemin ortasına gitti ve sanki intercalation yapılıyormuş gibi sonuçlandı bu istenilmeyen bir durumdu ve hesaplamalara devam edilmedi. Aşağıda sadece Cl örneği verilmiştir.



E_0= -1475.5108 eV

1.0 Å

Şuana kadar yapılan tüm geometri optimizasyonları saf **LDA** ile yapılmıştır. Bu hesaplardan kararlı olarak belirlenen durumlar için, bir kez de **Van der Waals fonksiyonelleri** ile hesaplar tekrarlanmıştır. Grafen tabakaları arasındaki uzaklık, elektrolit konsantrasyonuna bağlı olduğu için **Van der Waals** etkileşimleri önemli rol oynamaktadır. Bilindiği üzere **Van der Waals** bağı, molekülleri ve atom gruplarını zayıf elektrostatik çekimlerle birbirine bağlayan bağlardır.

4.7. Van der Waals Hesapları

Van der Waals fonksiyonelleri kullanılarak önce örgü parametresi, eşik enerjisi (energy cutoff) ve k-nokta yakınsaması gibi parametrelerin doğruluk testleri yapıldı. Örgü parametresi hesabı için Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [60], van der Waals density functional (vdW-DF) (PBE) [61], optimize olmuş (optPBE-vdW (PBE), optB88-vdW (PBE), optB86b-vdW (PBE)) [59], vdW-DF2 (PBE) [62] fonksiyonelleri kullanılarak örgü sabiti tarandı ve saf LDA sonucu ile birlikte **Tablo 9**' da sonuçlar özetlendi.

Tablo 9.Farklı fonksiyonellere göre hesaplanan a ve c örgü sabiti değerleri

	a (Å)	*c* (Å)
LDA	2.447	6.637
PBE	2.468	8.798
vdW-DF (PBE)	2.478	7.175
optPBE vdW (PBE)	2.472	6.875
optB88 vdW (PBE)	2.465	6.695
optB86b vdW (PBE)	2.467	6.632
vdW-DF2 (PBE)	2.477	7.037
Deneysel	2.46	6.71

Bu değerler incelendiğinde, 2.46 Å deneysel değere [63] en yakın sonuç veren **optB88 vdW (PBE)** (2.465 Å) fonksiyoneli olduğu görüldü. Bu hesaplamalar tek tabaka grafen sistemi için yapılmıştır. Bizim süperkapasitör modellerimiz çift tabaka grafen sisteminden oluşmaktadır ve bu sistemlerde Van der Waals etkileşimi sonucundaki değişimi daha iyi gözlemleyebilmek

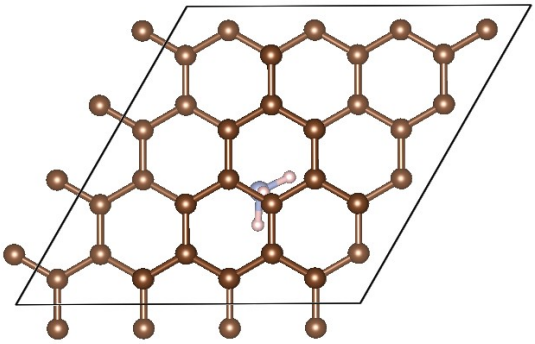
için grafit tabakasının düzlemde örgü sabiti (*a)* değeri ile düzleme dik örgü sabiti *(c)* değerinin de incelenmesi gerekmektedir. Bu şekilde hangi fonksiyonelin bizim modellerimizde ne kadar iyi çalıştığı anlaşılabilir. Bilindiği üzere grafitte, her bir karbon atomu kendisine komsu diğer üç karbon atomu ile üç değerlik elektronunu kullanarak güçlü kovalent bağlar oluşturur. Dördüncü elektron ise bir diğer katmandaki karbon atomu ile zayıf Van der Waals bağı yapar. Bu durum, tabakalar arası bağlanmanın tabaka içi bağlanmadan daha zayıf olduğu anlamına gelir. **Tablo 9**' a bakıldığında, 2.465 Å (*a*) ve 6.695 Å (*c*) değerlerinin deneysel değerlerle (*a*=2.46 Å ve *c*=6.71 Å) oldukça uyum içinde oldukları ve en uygun sonucu optB88 vdW (PBE) fonksiyonelinde elde edildiği görülmektedir. Bu nedenle hesaplarımız optB88 vdW fonksiyoneli ile yapıldı ve hesaplama sonuçları **Tablo 10**' da özetlendi.

Tablo 10.**vdW** sonuçları

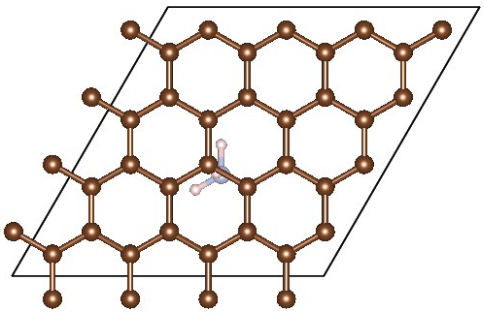
Sistemler	E_o(eV)	Z_e^* (Å) (opt. sonrası)	E_{ads}	$E_{bağ}$	d_1-d_2-d_3-d_4 (N-N-N-N)
Monolayer graphene (4x4)	-254.37738	-	-	-	-
Monolayer graphene (6x6)	-572.28983	-	-	-	-
Bilayer graphene	-1148.6869	3.55	-	-	-
NH_3	-17.782476	-	-	-	-
Monolayer_bridge_up (4x4)(1 NH_3)	-272.34708	3.34,3.24	-0.187224	-0.184664	One N
Monolayer_bridge_down (4x4) (1 NH_3)	-272.34499	3.22,3.31	-0.185134	-0.183724	One N
Monolayer_ hollow_up (4x4) (1 NH_3)	-272.32633	3.12	-0.166474	-0.167814	One N
Monolayer_ hollow_down (4x4)(1 NH_3)	-272.31412	3.37	-0.154264	-0.155544	One N
monolayer_bridge_6x6 (1 NH_3)	-590.24614	3.31,3.25	-0.173834	-0.182964	One N
bilayer_bridge_6x6 (1 NH_3)	-1164.4033	4.97	2.066076	0.509376	One N
bilayer_bridge_6x6 (1 NH_3)(first)	-1164.4011	5.09	2.068276	0.497976	One N
bilayer_bridge_6x6 (1 NH_3)(3.56 Å)	-1164.3942	5.10	2.075176	0.488876	One N
bridge_density_9 (2 NH_3)	-1181.5474	6.03	2.704452	-0.659748	N-N=3.26

bridge_density_9 (2 NH_3) (4.8 Å)	-1181.5801	5.81	2.671752	-0.374448	N-N=3.17
bridge_density_13 (2 NH_3)	-1181.4761	6.21	2.775752	-0.778048	N-N=3.21
bridge_density9_ kom2 (3 NH_3)	-1199.7806	6.48	2.253728	-1.429072	3.22, 3.21,3.23
bridge_density9_ kom2 (3 NH_3)(4.8 Å)	-1199.7901	6.24	2.244228	-1.321072	3.18, 3.19, 3.19
bridge_density13_kom3 (3 NH_3)	-1199.7552	6.50	2.279128	-1.423372	3.16,3.17,3.15
bridge_density13_kom3 (3 NH_3)(4.8 Å)	-1199.7480	6.30	2.286328	-1.334472	3.14,3.14,3.14
bridge_density9_kom2_c2 (4 NH_3)	-1218.0083	6.56	1.808504	-1.911696	3.62,3.26,3.14,3.14

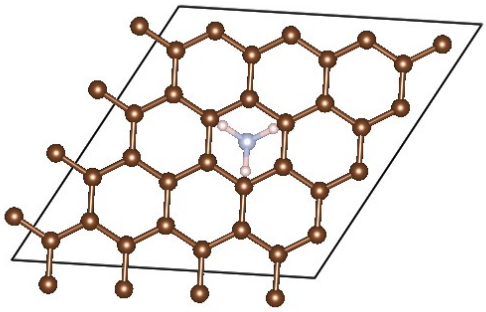
*Tek katmanlı hesaplarda N' a ait uzaklıkları çift ir.



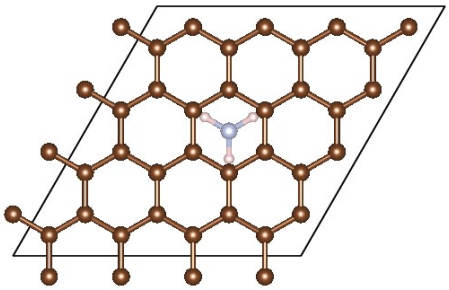
Tek katmanlı (bridge_down) (1 NH_3)



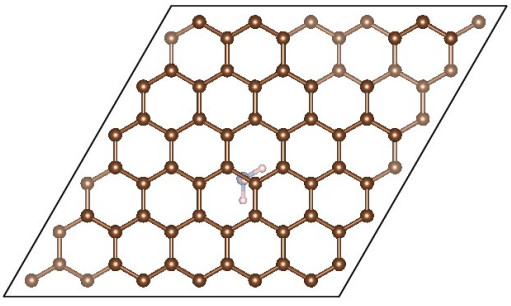
Tek katmanlı (bridge_up) (1 NH_3)



Tek katmanlı (hollow_up) (1 NH_3)

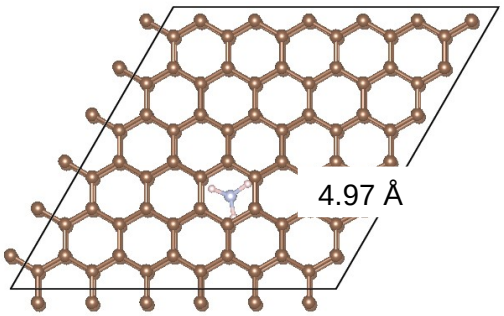


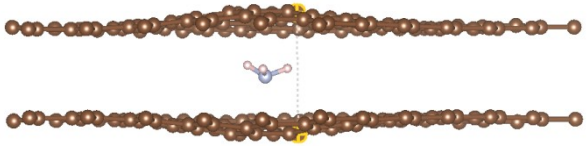
Tek katmanlı (hollow_down) (1 NH_3)



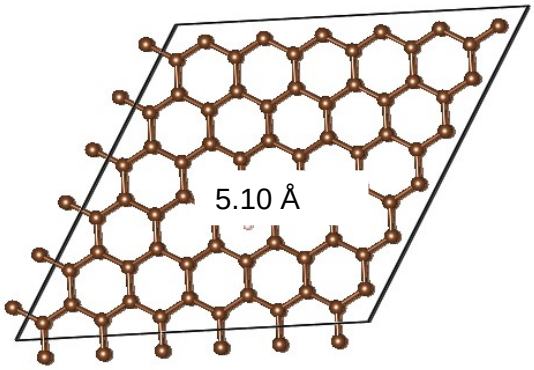
Tek katmanlı (bridge_6x6) (1 NH_3)

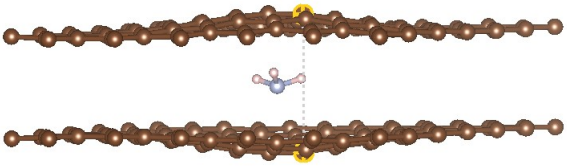
Şekil 22. Monolayer optimize geometriler.



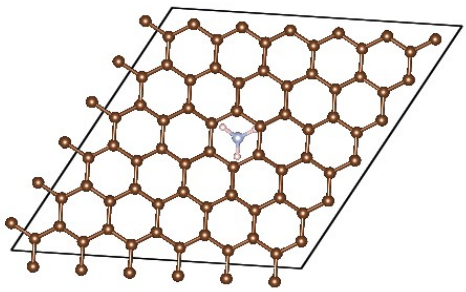


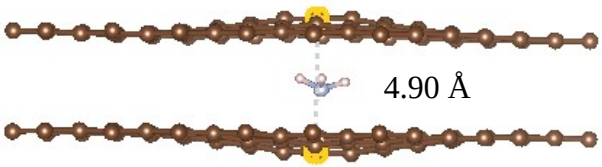
Çift Katmanlı (bridge_6x6) (1 NH_3) E_0=-1164.4033 eV





Çift Katmanlı (bridge_6x6)(1 NH_3)(3.56 Å) (başlangıç bridge) E_0=-1164.3942 eV

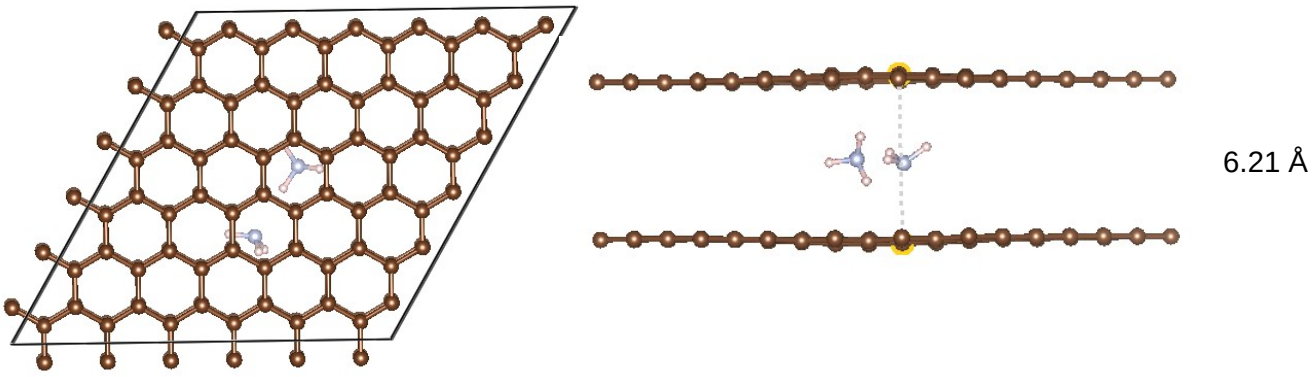




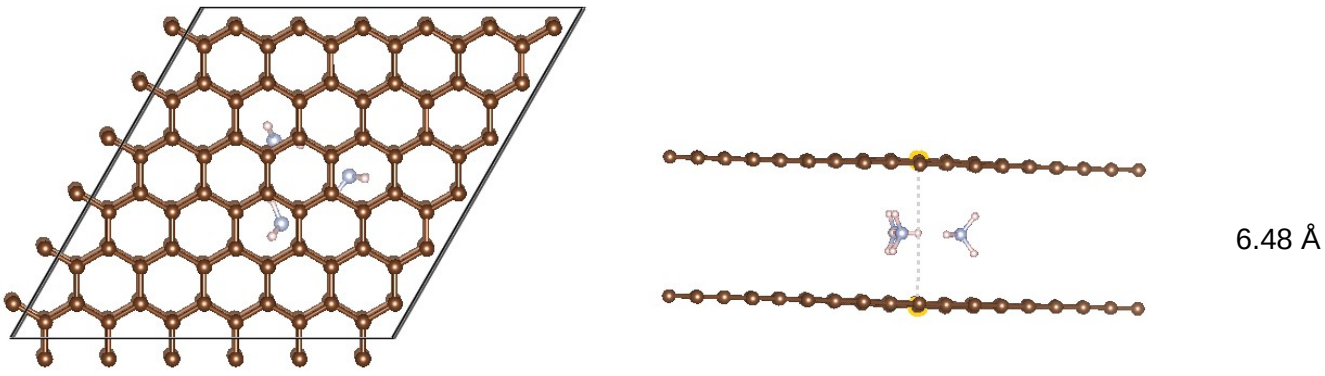
Çift Katmanlı (başlangıç hollow up) (d=3.56 Å) E_0= -1164.3890 eV (bu hesap tabloda verilmemiştir.)

Şekil 23.1 mol NH_3 için çift katmanlı optimize geometriler

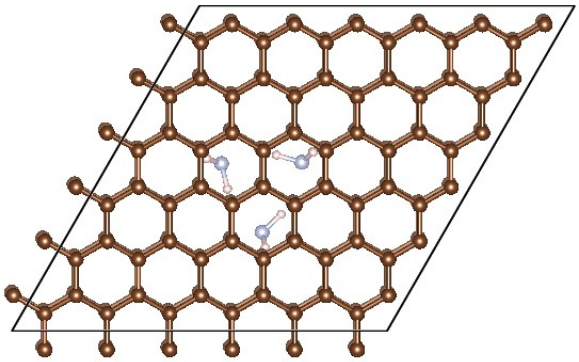
Çift Katmanlı (bridge_6x6) (1 NH_3) hesabı 6.03 Å çift katman uzaklığı ile başlatıldı ve optimizasyon sonrası 1.06 Å çökerek 4.97 Å uzaklıkta kaldı. NH_3 ün altıgenin ortasındaki pozisyonda ve up yöneliminde olduğu görüldü. **LDA** hesaplarında ise NH_3 up yöneliminde değildi belli bir açı yöneliminde idi. Başlangıçta aynı geometrinin çift katman uzaklığı 3.56 Å olarak verildi. Optimizasyon sonrası katmanlar 1.54 Å genişleyerek, 5.10 Å uzaklıkta optimizasyon sonuçlandı. Enerjiler karşılaştırıldığında aralarında sadece 9.1 meV fark olduğu görüldü (**Tablo 10**). Ayrıca başlangıç hollow up ve aradaki uzaklık 3.56 Å olarak verildiğinde de katmanlar 1.34 Å genişleyerek 4.90 Å uzaklıkta optimizasyon sonuçlanmıştır (**Şekil 23**). Süperkapasitör modellerin elektronik durum yoğunlukları ve kuantum kapasitansları hesaplanarak tüm grafikler **Şekil 25'** de verildi.

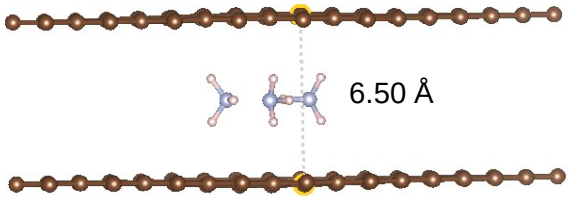


bridge_density_13 (2 NH_3)

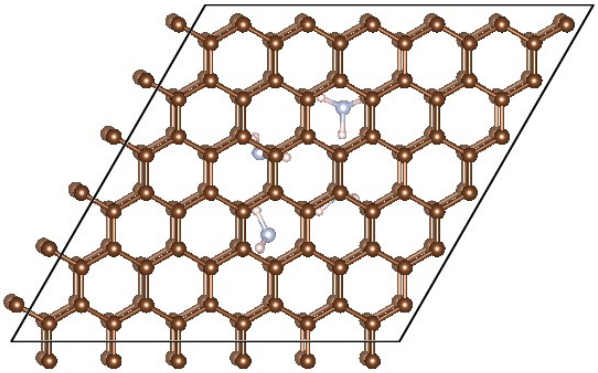


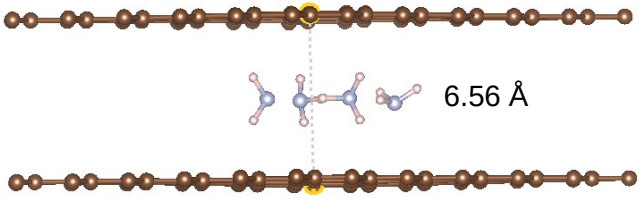
bridge_density9_ komsuluk2 (3 NH_3)





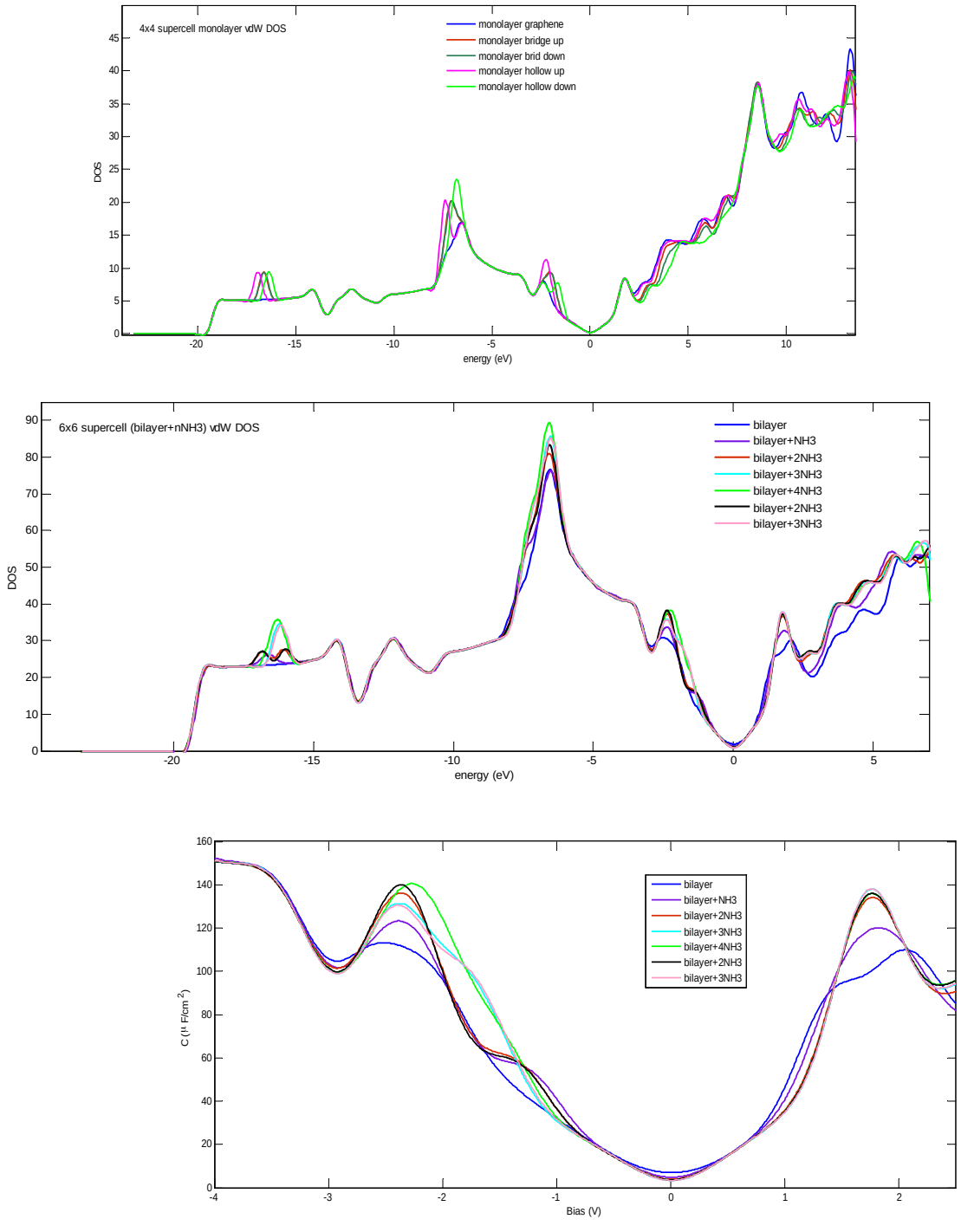
bridge_density13_komsuluk3 (3 NH_3)





bridge_density9_komsuluk2_case2 (4 NH_3)

Şekil 24.Seçilmiş bazı optimize geometriler



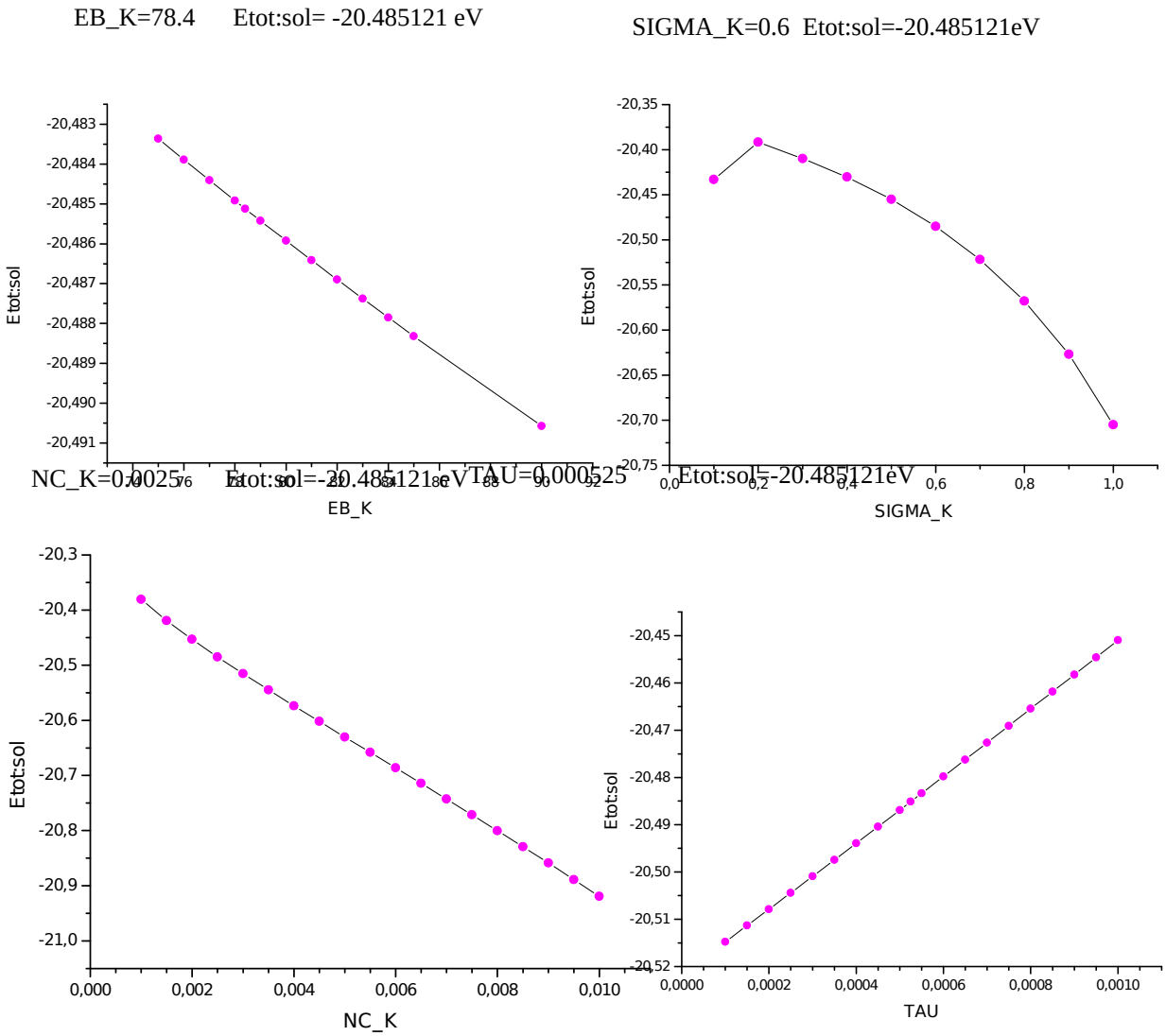
Şekil 25.Tek tabaka grafenin, iki katmanlı grafenin (bilayer) ve iki katmanlı grafen+nNH3 moleküllerinden oluşmuş süperkapasitörlerin elektronik durum yoğunlukları ve kuantum kapasitans değerlerinin potansiyele bağımlılığı (vdW).

Projenin gidişatında; süperkapasitör sistemlerinin gerçekçi temel prensip hesaplamalarının yapılabilmesi için çözücü etkisinin dahil edilmesinin zorunluluğu farkedildi ve projede olmayan yeni iki iş paketi bayağa kapsamlı olarak projeye dahil edildi. Bunlardan biri solvent ortamında LDA ve ikincisi ise solvent ortamında Van der Waals hesaplarıdır. Projede satın aldığımız Vienna ab initio Software Package (VASP) programının lisansı, çözücü modülünü kapsamıyordu. Bu hesapları yapabilmek için, VASP programının solvent modülü yama (patch) yapılarak aktive edildi. Şuana kadar NH_3 elektrolit olarak kullanıldı ve NH_3 deneysel çalışmalarda su ile kullanıldığı için tüm kararlı durumlar (önce monolayer daha sonra da bilayer hesapları) solvent modülüyle sulu ortamda yeniden optimize edildi. Hem **LDA** hem de **optB88 vdW (PBE)** fonksiyoneli kullanılarak hesaplar tekrarlandı ve sonuçlar gaz fazındaki hesaplarla kıyaslandı.

4.8. Çözücü Etkisinin (Solvent effect) Kapasitans Üzerine Etkisi

Bazı sistemlerin gerçekçi temel prensip hesaplamaları, çözücü etkisinin dahil edilmesini gerektirir. Katı/sıvı ara-yüzlerin hesaplanması için iki temel yaklaşım vardır. Bunlardan birincisi **explicit solvation model**' dir. Bu modelde tüm çözücü moleküllerin düşünülmesi zorunludur. Denge durumuna erişebilmek için hem çözünen hem de çözücü moleküllerin elektronik ve iyonik serbestlik derecelerinin relax edilmelerine ihtiyaç duyulur. Bu yaklaşım hesap süresi bakımından oldukça pahalıdır. Alternatif bir yaklaşım, çözüneni kuantum mekaniksel olarak ve çözücüyü continuum olarak ele alır. Bu çözücü banyosuna batırılmış bir çözünen anlamına gelir. Bu metod **implicit solvation** model olarak isimlendirilir. **Implicit solvation model**, çözünen/çözücü arayüzlerini anlamak için etkili ve doğru bir tekniktir.

Implicit solvation model, Vienna ab initio Software Package (VASP) programının çözücü modülü aktive edilerek kullanıldı. Süperkapasitör modellerimizde elektrolit olarak kullandığımız NH_3 molekülün deneysel çalışmalarda sulu olarak kullanıldığı bilinmektedir. Çözücü etkisinin kapasitans üzerindeki etkisini anlayabilmek için, daha önce vakum ortamında yaptığımız hesaplar sulu ortamda tekrar edilmiştir. Önce EB_K (çözücünün dielektrik sabiti), SIGMA_K (dielektrik oyuğun genişliği), NC_K(yük yoğunluğu eşiği (cutoff)) ve TAU (yüzey gerilimi) gibi parametrelerin testleri NH_3 molekülü için yapıldı ve bu parametrelere bağlı enerji grafikleri çizildi (**Şekil 26**). Solvent ortamında yapılan hesaplamalar **Tablo 11** ve **Tablo 12**' de özetlendi. Süperkapasitör modellerin elektronik durum yoğunlukları ve kuantum kapasitansları **Şekil 28 ve 29**' da verildi.



Şekil 26.NH_3 molekülünün çözücü parametrelerine bağlı enerji grafikleri

Tablo 11.Çözücü ortamında gerçekleştirilen LDA hesapları

SYSTEM	$E_{tot:sol}$ (eV)	$E_{tot:vac}$ (eV)	$E_{solvation}$ [a] (eV)	$E_{tot:sol_relax}$ (eV)	$E_{tot:vac_relax}$ (eV)	$E_{solvation}$ [b] (eV)
Monolayer graphene_4x4	-322.75297	-322.81929	0.066	-322.76218	-322.83047	0.068
Monolayer graphene_6x6	-726.10338	-726.25691	0.154	-726.12917	-726.29947	0.170
Bilayer graphene	-1453.6163	-1453.7659	0.150	-1453.6305	-1453.7918	0.161
NH_3	-20.485121	-20.287607	-0.198	-20.485401	-20.280676	-0.205
Monolayer_bridge_up	-343.34158	-343.25855	-0.083	-343.34859	-343.25711	-0.091
Monolayer_bridge_down	-343.34017	-343.25703	-0.083	-343.35061	-343.25733	-0.093
Monolayer _hollow_up	-343.26635	-343.22452	-0.042	-343.27887	-343.23618	-0.043
Monolayer _hollow_down	-343.34692	-343.22026	-0.127	-343.35625	-343.22881	-0.127
Monolayer_bridge_6x6	-746.67643	-746.67888	0.003	-746.71474	-746.72089	-0.006
Bilayer_bridge_6x6	-1472.9480	-1473.1506	0.203	-1472.9361	-1473.1649	0.229
Bilayer _bridge_cluster	-1574.1134	-1573.5319	-0.582	-1574.1176	-1573.5150	-0.603
Bridge_density_9	-1493.7472	-1493.9298	0.183	-1493.7504	-1493.9396	0.189
Bridge_density_13	-1493.7590	-1493.9385	0.180	-1493.7538	-1493.9482	0.194
Bridge_density9_kom2	-1514.7365	-1514.9100	0.174	-1514.6757	-1514.9243	0.249
Bridge_density13_kom3	-1514.7502	-1514.9188	0.169	-1514.7294	-1514.9366	0.207
Bridge_density9_kom2_c2	-1535.5064	-1535.6598	0.153	-1535.5381	-1535.6787	0.141

[a] hesaplar static hesaba göre yapıldı, [b] hesaplar ralexation hesaba göre yapıldı.

Solvent hesapları ilk önce saf **LDA** kullanılarak yapıldı. Tüm solvent ortamındaki hesaplar, ilk solventsiz ortamda yapılan optimize geometriler alınıp solvent ortamında statik olarak hesaplandı. Daha sonra tüm hesaplar bir de solventli ortamda optimize edildi ve sonuçlar karşılaştırıldı. Yapılan karşılaştırmada bridge_density9_komsuluk2 ye ait hesap optimizasyonda daha kötü bir yere gittiği için bazı parametreler değiştirilerek aynı optimizasyon tekrarlandı. Örneğin, başta toplam enerji kriteri, 1×10^{-7} eV/atom hassasiyetinde alındı daha sonra 1×10^{-8} eV/atom hassasiyetinde alındı ve enerjiler arasında sadece 1.9 meV fark olduğu görüldü. Bir de optimize olmamış ilk geometriler alınıp solvent ortamında optimize edildi 174 meV daha büyük enerji değeri elde edildi.

- **Relaxation sonrası geometri için:**

E_{vac}(eV)= -1514.9100 eV

E_{sol}(eV)= -1514.7365 eV (solvent static hesap)

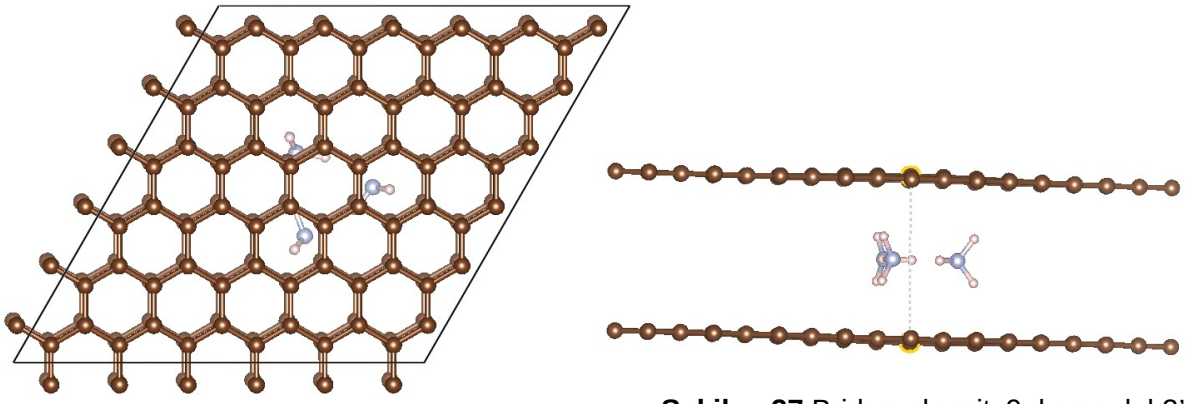
E_{sol_relax}(eV)= -1514.6757 eV (solvent relaxation) ediff 10^{-7}

E_{sol_relax}(eV)= -1514.6776 eV (solvent relaxation) ediff 10^{-8}

- **Relaxation olmadan önceki geometri için:**

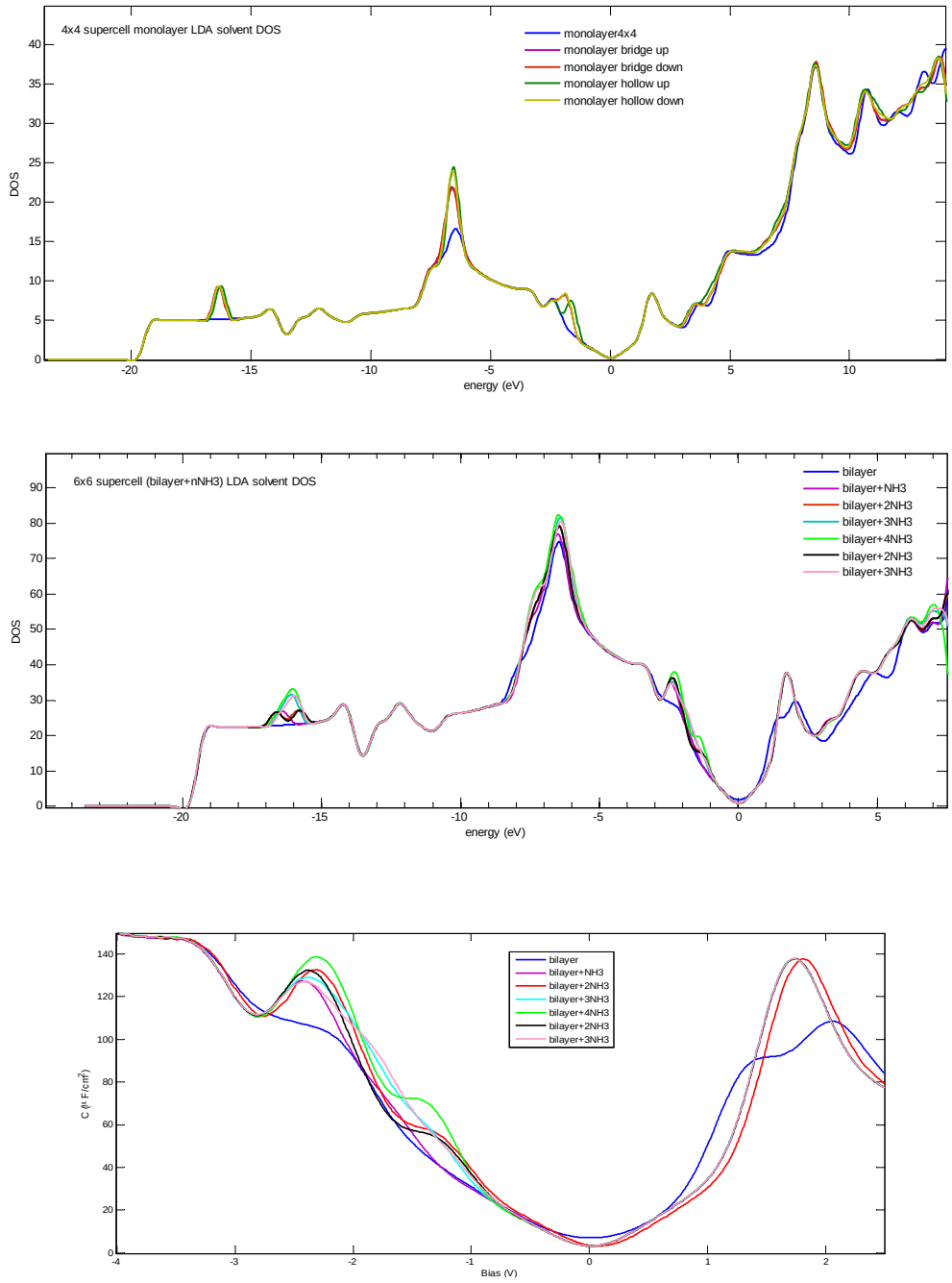
E_{sol_relax}(eV)= -1514.5037 eV (solvent relaxation) ediff 10^{-7}

6.20 Å



Şekil 27. Bridge_density9_komsuluk2'nin solventli ortamdaki optimize geometrisi

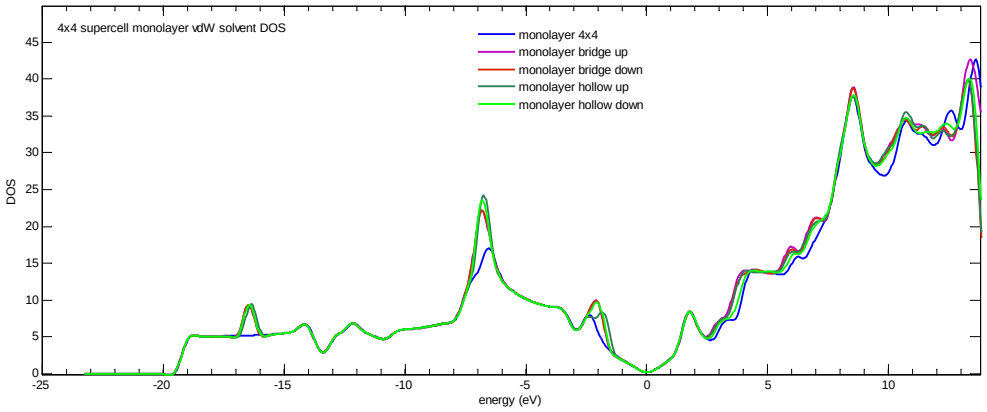
Bu optimizasyon sonucunda yine azotların eşkenar üçgen oluşturacak şekilde konumlandıkları ve aralarında 2.99 Å uzaklık olduğu görüldü.

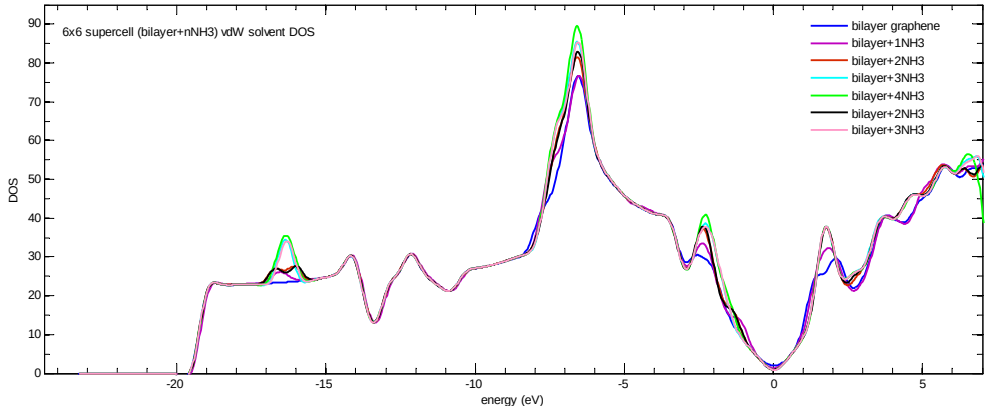


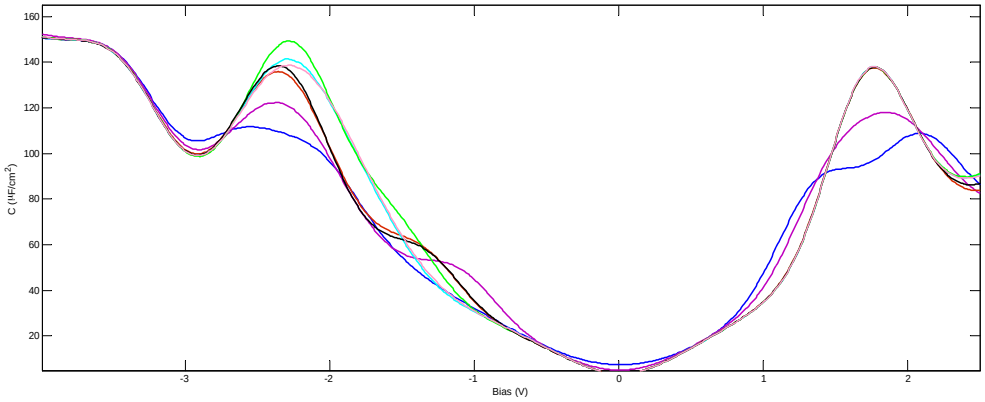
Şekil 28. Tek tabaka grafenin, iki katmanlı grafenin (bilayer) ve iki katmanlı grafen+nNH3 moleküllerinden oluşmuş süperkapasitörlerin elektronik durum yoğunlukları ve kuantum kapasitans değerlerinin potansiyele bağımlılığı (LDA solvent).

Tablo 12.Çözücü ortamında gerçekleştirilen **vdW** hesapları

SYSTEM	**$E_{tot:sol_relax}$ (eV)**	**$E_{tot:vac_relax}$ (eV)**	**$E_{solvation}$ (eV)**
Monolayer graphene_4x4	-254.33671	-254.37738	0.041
Monolayer graphene_6x6	-572.12646	-572.28983	0.163
Bilayer graphene	-1148.5305	-1148.6869	0.156
NH_3	-17.972714	-17.782476	-0.190
Monolayer_bridge_up	-272.43987	-272.34708	-0.093
Monolayer_bridge_down	-272.43909	-272.34499	-0.094
Monolayer _hollow_up	-272.36342	-272.32633	-0.037
Monolayer _hollow_down	-272.43745	-272.31412	-0.123
Monolayer_bridge_6x6	-590.24071	-590.24614	0.005
Bilayer_bridge_6x6	-1163.3455	-1164.4033	0.058
Bridge_density_9	-1181.3132	-1181.5474	0.234
Bridge_density_9 (4.8 Å)	-1181.3847	-1181.5801	0.195
Bridge_density_13	-1181.2876	-1181.4761	0.188
Bridge_density9_kom2	-1199.6045	-1199.7806	0.176
bridge_density9_ kom2 (4.8 Å)	-1199.5914	-1199.7901	0.199
Bridge_density13_kom3	-1199.5775	-1199.7552	0.178
Bridge_density9_kom2_c2	-1217.8531	-1218.0083	0.155


4x4 supercell monolayer vdW solvent DOS
monolayer 4x4
monolayer bridge up
monolayer bridge down
monolayer hollow up
monolayer hollow down
DOS
energy (eV)


6x6 supercell (bilayer+nNH3) vdW solvent DOS
bilayer graphene
bilayer+1NH3
bilayer+2NH3
bilayer+3NH3
bilayer+4NH3
bilayer+2NH3
bilayer+3NH3
DOS
energy (eV)

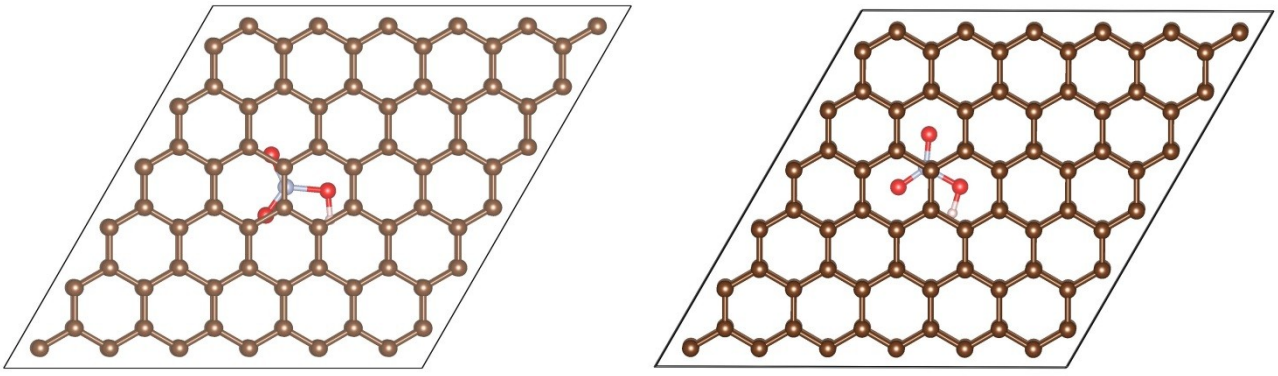

160
140
120
100
80
60
40
20
C (nF/cm^2)
-3
-2
-1
0
1
2
Bias (V)

Şekil 29.Tek tabaka grafenin, iki katmanlı grafenin (bilayer) ve iki katmanlı grafen+nNH3 moleküllerinden oluşmuş süperkapasitörlerin elektronik durum yoğunlukları ve kuantum kapasitans değerlerinin potansiyele bağımlılığı (vdW solvent).

4.9. Farklı Elektrolitlerin Etkisi

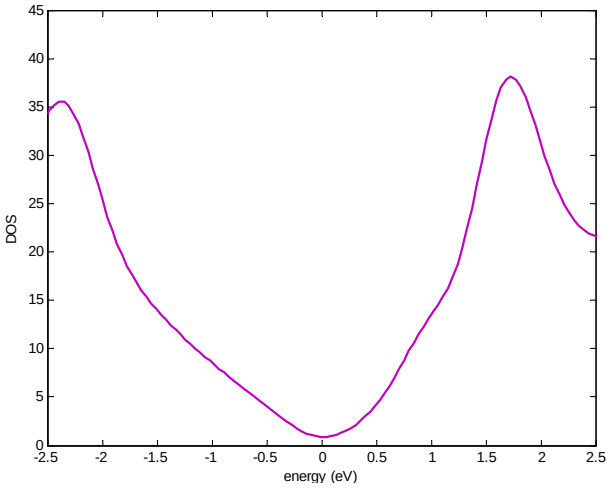
Nitric acit elektrolit olarak kullanılarak elde edilen süperkapasitör modelin optimizasyon öncesi ve sonrası geometrileri **Şekil 30'** da, DOS ve kapasitans grafikleri de **Şekil 31**' de verilmiştir.

Optimizasyon öncesi **Optimizasyon sonrası**

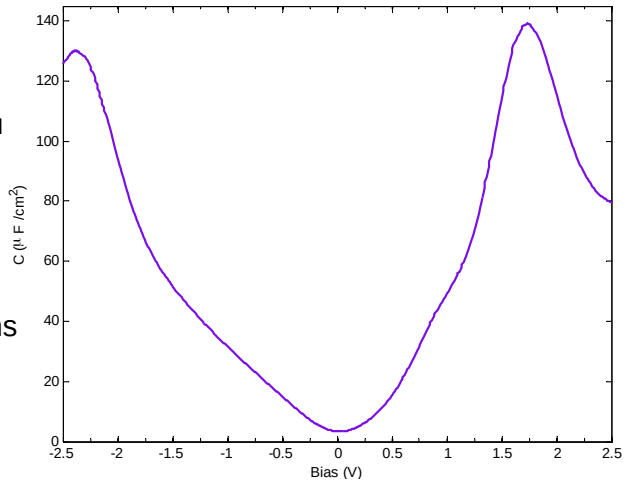


E_0= -1483.7461 eV

Şekil 30. Optimizasyon öncesi ve sonrası geometriler

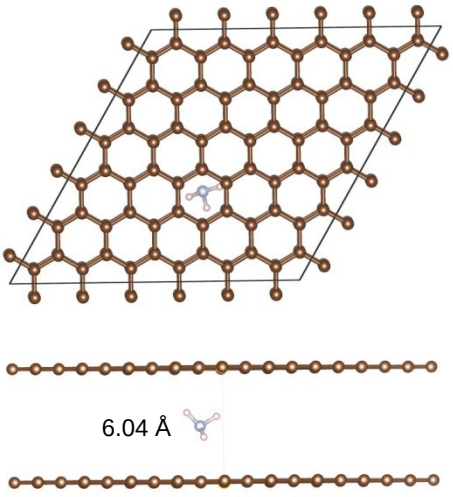


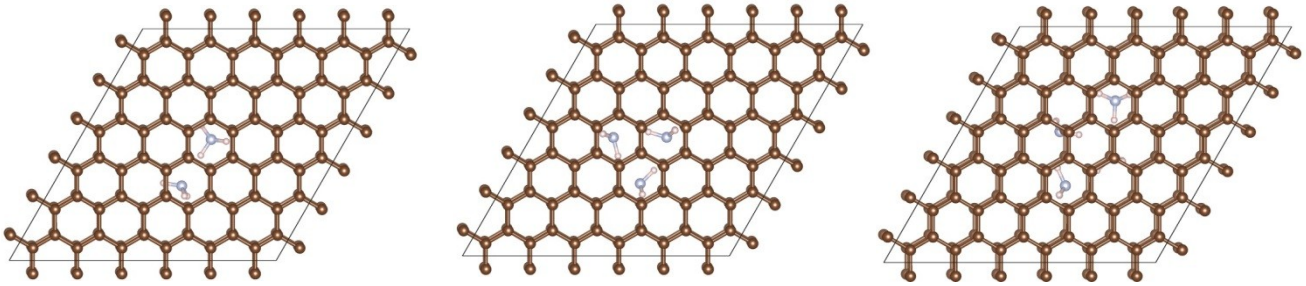
Şekil 31. Kararlı yapının DOS (sol) ve kuantum kapasitans (sağ) grafikleri

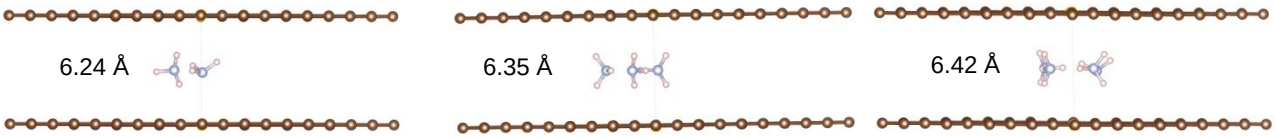


5. TARTIŞMA/SONUÇ

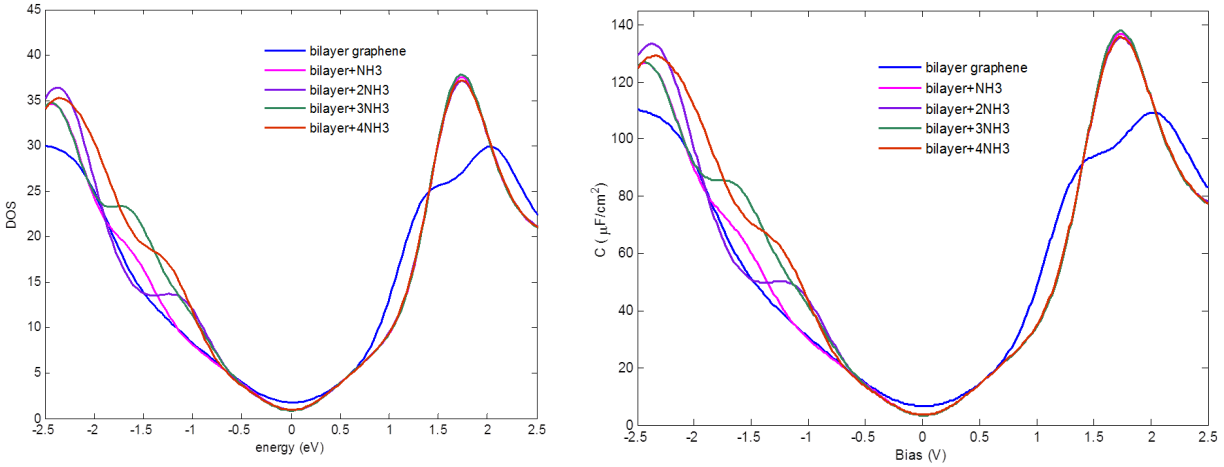
LDA ile yapılan geometri optimizasyonları sonucu elde edilen **en kararlı yapılar ve** bu yapılara ait DOS ve kuantum kapasitans grafikleri sırasıyla **Şekil 32** ve **33**' de verildi.





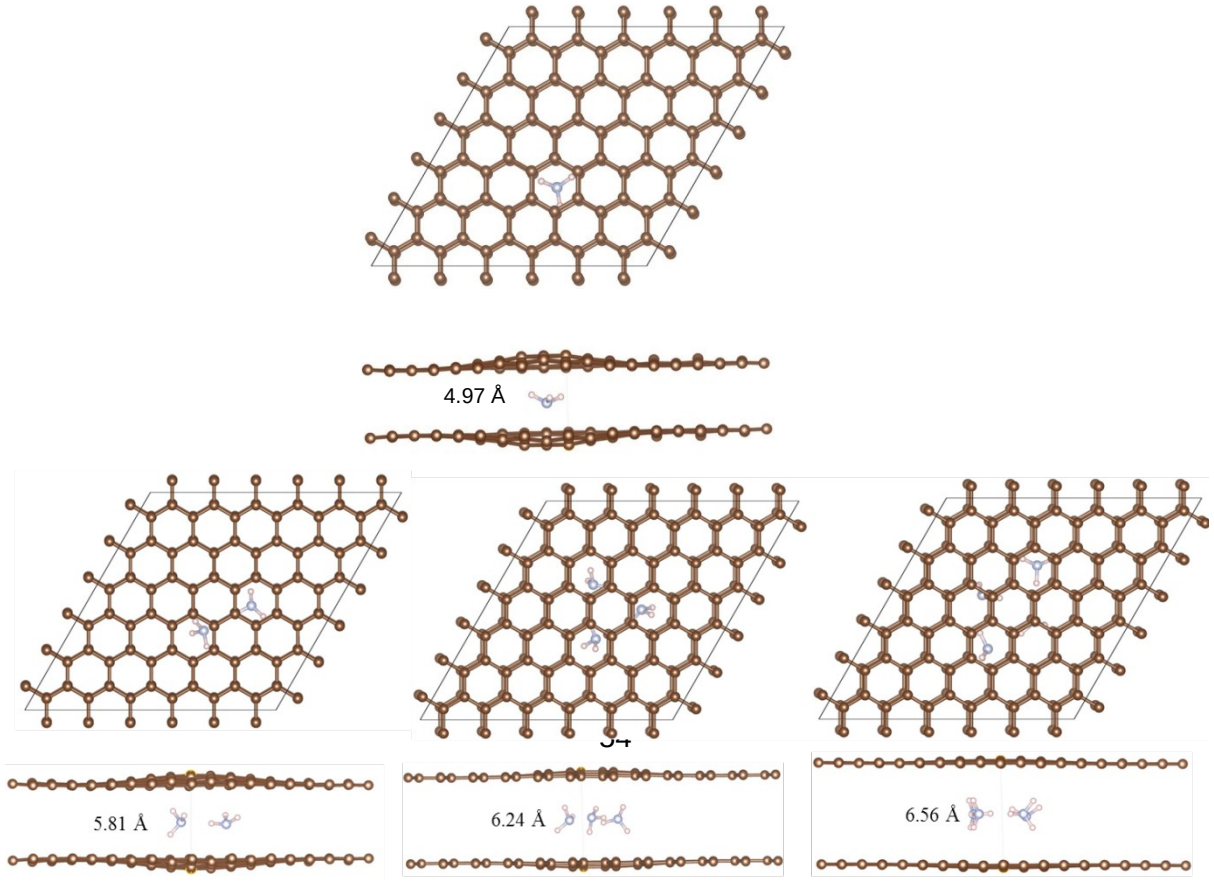


Şekil 32.LDA ile yapılan geometri optimizasyonları sonucu elde edilen en kararlı yapılar

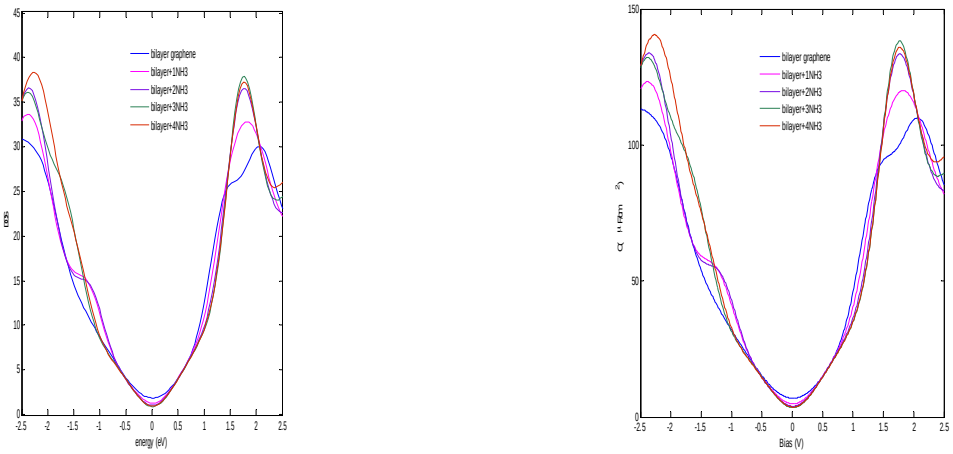


Şekil 33.En kararlı yapıların DOS (sol) ve kuantum kapasitans (sağ) grafikleri

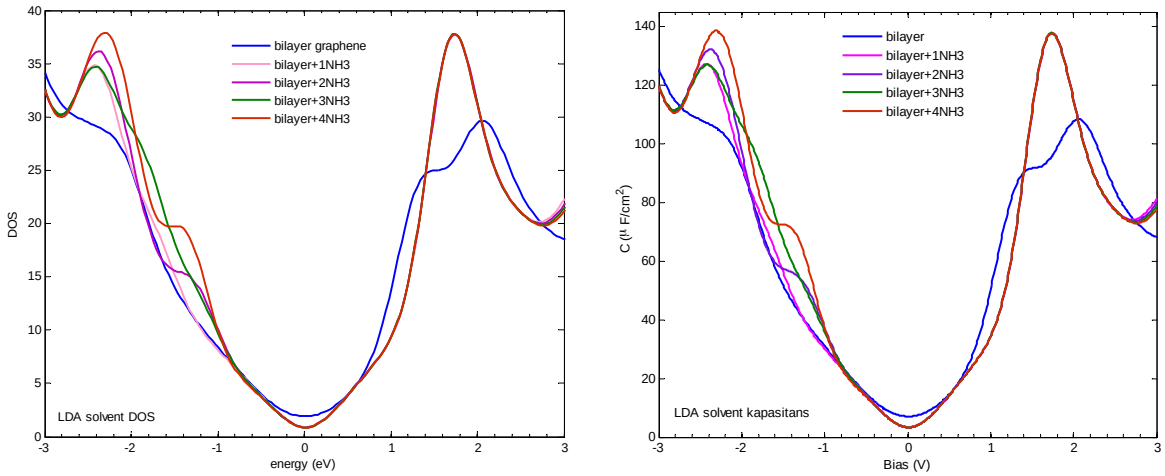
VdW ile yapılan geometri optimizasyonları sonucu elde edilen **en kararlı yapılar** ve bu yapılara ait DOS ve kuantum kapasitans grafikleri sırasıyla **Şekil 34** ve **35**' de verildi.



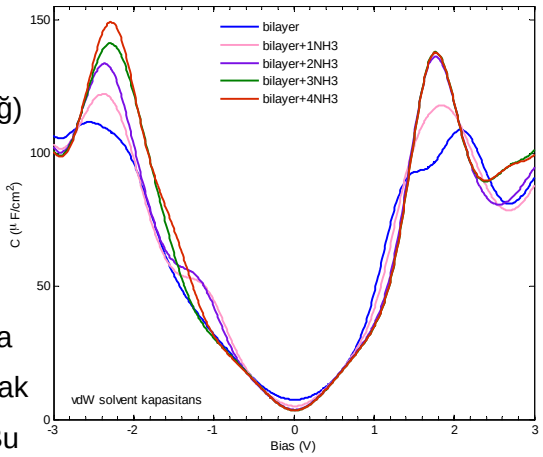
Şekil 34.vdW ile yapılan geometri optimizasyonları sonucu elde edilen en kararlı yapılar



Şekil 35.En kararlı yapıların DOS (sol) ve kuantum kapasitans (sağ) grafikleri

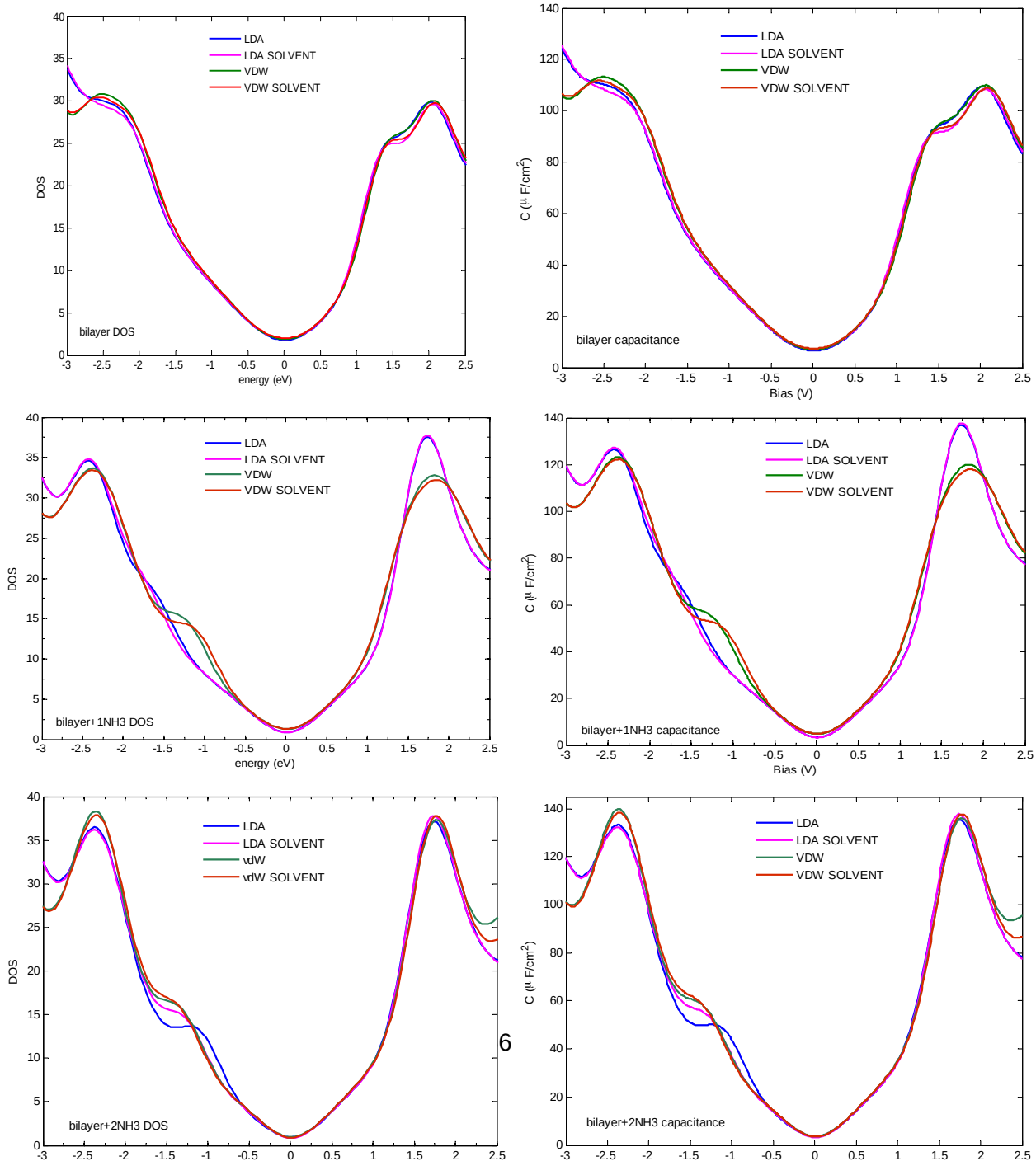


Şekil 36.En kararlı yapıların hem LDA hem de vdW fonksiyonelleri kullanılarak yapılan solvent ortamındaki DOS (sol) ve kuantum kapasitans (sağ) grafikleri



Yapılan bu çalışmayla süperkapasitörlerin kuantum kapasitansına, LDA, vdW ve çözücü etkisi, temel prensip hesaplamalar ile detaylıca incelenmiş oldu. Elektrolit konsantrasyonu artırılarak bunun kapasitans üzerindeki etkisi araştırıldı. Bu amaç için önce tüm olası durumlar gözönüne

alınarak geometri optimizasyonları yapıldı ve kararlı durumlar belirlendi (**Şekil 32** ve **Şekil 34**). Daha sonra DOS ve potansiyele bağlı kuantum kapasitans grafikleri hem vakum hem de solvent ortamında çizildi (**Şekil 33, 35, 36**). Konsantrasyon artırıldığında moleküler etkileşmenin bağlanma enerjisini artırdığı görüldü (**Tablo 7** ve **Tablo 10**). NH_3 konsantrasyonu artırıldıkça yaklaşık Φ_G =-2.2 V ve 1.8 V değerlerinde maksimum kuantum kapasitans artışları gözlendi. VdW solvent hesaplarında 4 mol NH_3 için yaklaşık 150 $\mu F/cm^2$ iken, LDA solvent hesaplamalarında bu değer yaklaşık 140 $\mu F/cm^2$ dir. Tüm kapasitans grafiklerinin, DOS grafiklerini takip ettiği görüldü. Solvent ortamında gerçekleştirilen hesaplarda da aynı davranış gözlenmiştir. **Şekil 37'** de LDA, LDA solvent, vdW ve vdW solvent hesapları birbirleriyle kıyaslanmış ve vdW solvent hesaplarının, süperkapasitörlerin kuantum kapasitans değerlerini hesaplamada daha başarılı olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 37.LDA, LDA solvent, vdW ve vdW solvent hesaplarının karşılaştırılması (DOS (sol) ve kuantum kapasitans (sağ) grafikleri).

5.1. ÖNERİLER

Proje önerisini yazarken, bazen projenin detaylı hesapları için çok önkestirim yapılamayabiliyor ve bazen iş paketinde olmayan fakat oldukça kritik olan noktalar tespit edilebiliyor. Nitekim bizim bu projede solvent etkisinin dahil edilmesi iş paketi olarak vermediğimiz ancak çok detaylı incelemek zorunda kaldığımız bir durum oldu ve çok ciddi bilgisayar kullanım zamanı gerektirdi ve projeden alabildiğimiz bir iş istasyonu yetmediği için TRUBA bünyesindeki yüksek başarımlı bilgisayarlar kullanıldı. Ancak TRUBA alt yapısında bizlere tanınan kullanım süreleri oldukça limitli ve limit aşıldığında doğal olarak tüm hesaplar öldürülüyor ve bu süreci üç yıllık proje süresinde yaklaşık üç kez yaşadık ve yaptığımız işleri anlatır raporlarla biraz biraz kullanım sürelerimiz uzatıldı. Benim istediğim bizim gibi küçük, yeni kurulan üniversitelerde; çok ciddi bilgisayar desteği olmadan ve vaat ettiği sürede o işleri yetiştirmek zorunda olan bilim insanlarının bilgisayar kullanım kaynaklarının gerek TRUBA üzerinden gerekse TÜBİTAK' a verilen projeler bazında artırılmasını ve hesaplamalı çalışan kişilerin istedikleri donanımların sağlanması hususunda daha destekleyici olunmasını temenni ederim.

6. KAYNAKLAR

(1) Wang, G., Zhang, L., Zhang, J. 2012. “A Review of Electrode Materials for Electrochemical Supercapacitors”, Chem. Soc. Rev., 41, 797−828.

(2) Conway, B. E. 1999. “Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications”, Kluwar Academic, NewYork.

(3) Miller, J. R., Simon, P. 2008. “Electrochemical capacitors for energy management”, Science, 321, 651–2.

(4) Arico, A.S., Bruce, P., Scrosati, B. 2005. “Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices”, Nat Mater, 4, 366–77.

(5) Liu, C., Li, F., Ma, L. P. et al. 2010. “Advanced materials for energy storage”, Adv Mater, 22, E28–E62.

(6) Wang, D. W., Li, F., Liu, M. et al. 2008. “3D aperiodic hierarchical porous graphitic carbon material for high-rate electrochemical capacitive energy storage”, Angew. Chem. Int. Edit., 47, 373–6.

(7) Frackowiak, E., Beguin, F. 2001. “Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors”, Carbon, 39, 937–50.

(8) Wu,Z.S.,Winter,A.,Chen,L. et al. 2012. “Three-dimensionalnitrogen and boron co-doped graphene for high-performance all-solidstate supercapacitors”, Adv. Mater., 24, 5130–5.

(9) Wu, Z.S., Sun, Y., Tan, Y.Z. et al. 2012. “Three-dimensional graphene-based macro- and mesoporous frameworks for high performance electrochemical capacitive energy storage”, J.am. Chem. Soc.,134, 19532–5.

(10) Weng, Z., Li, F., Wang, D. W. et al. 2013. “Controlled electrochemical charge injection to maximize the energy density of supercapacitors”, Angew. Chem. Int. Edit., 52, 3722–5.

(11) Pauling,L. 1972. The Nature of Chemical Bond (Cornell University Press), Ithaca, NY.

(12) Zhang, X., Wang B., Sunarso, J.,Liu, S., Zhi, L. 2012. “Graphene nanostructures toward clean energy technology applications”, Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment,Volume 1, Issue 3, 317–336.

(13) Xia, J. L., Chen, F., Li, J. H. et al. 2009. “Measurement of the quantum capacitance of graphene”, Nat Nano technol., 4, 505–9.

(14) Miller, J. R.,Outlaw, R. A. and Holloway,B. C. 2010. “Graphene double-layer capacitor with ac line-filtering performance”, Science, 329, 1637–9.

(15) El-Kady, M. F., Strong, V., Dubin, S. et al. 2012. “Laser scribing of high-performance and flexible graphene-based electrochemical capacitors”, Science, 335, 1326–30.

(16) Luryi S. 1988. “Quantum Capasitance Devices”, Appl. Phys. Lett.,52, 501.

(17) Stoller, M. D., Park, S. J., Zhu, Y. W., An, J. H., Ruoff, R. S. 2008. “Graphene-based ultracapacitors”, Nano Lett.8, 3498–3502.

(18) Zhai,Y.,Dou,Y., Zhao, D. et al. 2011. “Carbon materials for chemical capacitive energy storage”, Adv Mater, 23, 4828–50.

(19) Wu, Z.S., Zhou, G.M.,Yin, L.C. et al. 2012. “Graphene/metal oxide composite electrode materials for energy storage”, Nano Energy, 1, 107–31.

(20) Simon, P., Gogotsi, Y. 2008. “Materials for Electrochemical Capacitors”, Nat. Mater., 7, 845.

(21) Lewandowski, A., Galinski, M. 2004. “Carbon−Ionic Liquid DoubleLayer Capacitors”, J. Phys. Chem. Solids, 65, 281.

(22) Jiang, H., Lee, P., Li, C. 2012. “3D Carbon Based Nanostructures for Advanced Supercapacitors”, Energy Environ. Sci., 6, 41.

(23) Wang, Y., Shi, Z., Huang, Y., Ma, Y., Wang, C., Chen, M., Chen, Y. 2009. “Supercapacitor Devices Based on Graphene Materials”, J. Phys. Chem. C, 113, 13103−13107.

(24) Huang, X., Qi, X., Boey, F., Zhang, H. 2012. “Graphene-Based Composites”, Chem. Soc. Rev., 41, 666−86.

(25) Pang, S.P.,Hernandez,Y., Feng, X.L. et al. 2011. “Graphene as transparent electrode material for organic electronics”, Adv. Mater, 23, 2779–95.

(26) Stankovich, S., Dikin, D.A., Dommett, G.H. B. et al. 2006. “Graphene-based composite materials”, Nature, 442, 282–6.

(27) Wang, X., Zhi, L.J., Müllen, K. 2008. “Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells”, Nano Lett. 8, 323–7.

(28) Wu, Z. S., Ren, W., Wen, L. et al. 2010. “Graphene anchored with Co3O4 nano particlesas anode of lithium ion batteries with enhanced reversible capacity and cyclic performance”. ACS Nano, 4, 3187–94.

(29) Wu, Z. S., Ren, W. C., Xu, L. et al. 2011. “Doped graphene sheets as anode materials with super high rate and large capacity for lithium ion batteries”, ACS Nano, 5, 5463–71.

(30) Wu, Z. S., Xue, L. L., Ren, W. C. et al. 2012. “A LiF nano particle-modified grapheme electrode for high-power and high-energy lithium ion batteries”, Adv. Funct. Mater., 22: 3290–7.

(31) Wu, Z. S., Wang, D. W., Ren, W. et al. 2010. “Anchoring hydrous RuO2 on grapheme sheets for high-performance electrochemical capacitors”, Adv. Funct. Mater., 20, 3595–602.

(32) Yavari, F., Chen, Z. P., Thomas, A. V. et al. 2011. “High sensitivity gas detection using a macroscopic three-dimensional grapheme foam network”, Sci. Rep., 1, 166.

(33) Wang, X., Zhi, L. J., Müllen, K. 2008. “Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells”, Nano. Lett., 8, 323–7.

(34) Wu, Z. S., Pei,S., Ren, W. et al. 2009. “Field emission of single-layer grapheme films prepared by electrophoretic deposition”, Adv. Mater., 21, 1756–60.

(35) Wu, Z. S., Yang, S. B., Sun, Y. et al. 2012. “3D nitrogen-doped graphene aerogel supported Fe3O4 nanoparticles as efficient eletrocatalysts for the oxygen reduction reaction”, J. Am. Chem. Soc., 134, 9082–5.

(36) Andres P.L.D., Verges J.A. 2008. “First Prinsibles calculation of the effect of stress on the chemical activity of graphene”, Appl.Phys. Lett.,93.

(37) Boukhvalov D.W. 2011. “Modelingofepitaxialgraphene functionalization”, Nanotechnology, 22, 055708(5pp).

(38) Medeiros, P.V.C., Mascarenhas, A.J.S., Mota, F.de B., Castilho, C.M.C.D. 2010. “A dft study of halogen atoms adsorbed on graphene layers”, Nanotechnology, 21.

(39) Korkmaz, Y. 2013. “First Principles Investigation of Functionalization of graphene”.

(40) Paek, E., Pak A. J., Kweon K. E., Hwang G. S. 2013. “On the Origin of the Enhanced Supercapacitor Performance of Nitrogen-Doped Graphene”, J.Phys.Chem.C,117, 5610−5616.

(41) Jeong, H. M., Lee, J. W., Shin, W. H., Choi, Y. J., Shin, H. J., Kang, J. K., Choi, J. W. 2011. “Nitrogen-Doped Graphene for HighPerformance Ultracapacitors and the Importance of Nitrogen-Doped Sites at Basal Planes”, Nano Lett., 11, 2472−77.

(42) Qiu, Y., Zhang, X., Yang, S. 2011. “High Performance Supercapacitors Based on Highly Conductive Nitrogen-Doped Graphene Sheets”, Phys.Chem., 13, 12554−58.

(43) Xia, J., Chen, F., Li, J., Tao, N. 2009. “Measurement of the Quantum Capacitance of Graphene”, Nat. Nanotechnol., 4, 505−9.

(44) Stoller, M. D., Magnuson, C. W., Zhu, Y., Murali, S., Suk, J. W., Piner, R., Ruoff, R. S. 2011. “Interfacial Capacitance of Single Layer Graphene”, Energ. Environ. Sci., 4, 4685−4689.

(45) Paek, E., Pak, A. J., Hwang, G. S. 2013. “A Computational Study of the Interfacial Structure and Capacitance of Graphene in [BMIM][PF6] Ionic Liquid”, J. Electrochem. Soc., 160, A1−A10.

(46) Stone, A. J., Wales D. J. 1986. “Theoretical-Studies Of Icosahedral C60 And Some Related Specıes”, Chemical Physics Letters, 128, 501.

(**47)** Li, L., Reich, S., Robertson J. 2005. “Defect energies of graphite: Density-functional calculations”, Physical Review B 72, , 184109-10.

(48) Hohenberg, P., Kohn, W. 1964. Phys. Rev., 136, 864B.

(49) Kohn, W., Sham, L. J. 1965. Phys. Rev., 140, 1133A.

(50) Payne, M. C., Teter,M. P., Allan,D. C., Arias, T. A., Joannopoulos, J. D. 1992. “Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients”, Review of Modern Physics, vol.64, 1045-1097.

(51) Liebsch, A. 1997. Electronic Excitations at Metal Surfaces. New York and London: Plenum Press.

[52] Kresse, G. and Hafner, J. (1993). Ab initio molecular dynamics for liquid metals. Physical Review B, 47(1), 558.

[53] Kresse, G. and Furthmüller, J. (1996). Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. Computational Materials Science, 6(1), 15.

[54] Kresse, G. and Furthmüller, J. (1996). Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. Physical Review B, 54(16), 11169.

[55] Blöchl, P. E. (1994). Projector Augmented-Wave Method. Physical Review B, 50(24), 17953.

[56] Kresse, G. and Joubert, D. (1999). From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented wave method. Physical Review B, 59(3), 1758.

[57] Ceperley, D. M. and Alder, M. J. (1980). Ground state of the electron gas by a stochastic method. Physical Review Letters, 45(7), 566.

[58] Perdew, J. P. and Zunger, A. (1981). Self-interaction correction to density functional approximations for many-electron systems. Physical Review B, 23(10), 5048.

[59] Klimeš, J. Bowler, D. R. And Michaelides, A. (2010). Chemical accuracy for the van der Waals density functional, Journal of Physics: Condensed Matter, 22 (2), 022201.

[60] Perdew, J. P., Burke, K. and Ernzerhof, M. (1996). Generalized Gradient Approximation Made Simple. Physical Review Letters, 77 (18) 3865.

[61] Dion, M., Rydberg, H., Schröder, E., Langreth, D. C. and Lundqvist, B. I. (2004). Van der Waals Density Functional for General Geometries. Physical Review Letters, 92 (24) 246401.

[62] Lee, K., Murray, E. D., Kong, L., Lundqvist, B. I., and Langreth, D.C. (2010). Higher-accuracy van der Waals density functional. Phys. Rev. B, 82 (8), 081101.

[63] Geim, A.K. 2009. “Graphene: Status and Prospects”, Science, 324,1530-1534.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Yrd. Doç. Dr. ARZU KARAYEL
Proje No:	114F118
Proje Başlığı:	Grafen-Tabanlı Yeni Nesil Süperkapasitörlerin Tasarımı Ve Optimizasyonu
Proje Türü:	3501 - Kariyer
Proje Süresi:	36
Araştırmacılar:	
Danışmanlar:	OĞUZ GÜLSEREN
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	HİTİT Ü. FEN EDEBİYAT F. FİZİK B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	15/10/2014 - 15/10/2017
Onaylanan Bütçe:	183765.0
Harcanan Bütçe:	133830.62
Öz:	Enerji depolama, modern toplumumuzda artan enerji talebi nedeniyle küresel bir sorun haline gelmiştir. Cep telefonları, dizüstü bilgisayarlar vb. günlük yaşamın bir parçası olan tüm mobil cihazlar pil gücüne dayanmaktadır. Son yıllarda enerji depolama için süperkapasitörler önerilmektedir. Süperkapasitörler, yüksek güç kapasiteleri ve uzun döngü ömürleri nedeniyle elektriksel enerji depolama aygıtları olarak büyük ilgi toplamaktadır. Bu aygıtlar taşınabilir elektronikte, elektrikli ve hibrit elektrikli taşıtlarda çeşitli yüksek güç uygulamaları için kullanılabilirler. Bu proje kapsamında, grafen-tabanlı süperkapasitörler temel prensip hesaplamalar ile modellenerek özellikleri araştırılmış ve enerji depolama performanslarını geliştirmeye dayalı aygıt tasarımları yapılmıştır. Süperkapasitörlerin maksimum enerji depolama özelliklerini geliştirilebilmek için hem kullanılacak elektrotların hem de elektrolitlerin farklı kombinasyonları oluşturulmuştur. Süperkapasitörlerde, elektrot malzemesi olarak grafen kullanılmıştır. Grafen elektrotlar, geniş yüzey alanları ve yüksek elektriksel iletkenlikleri nedeniyle tercih edilmişlerdir. Yapılan tasarımlarda elektrolit olarak, amonyak (NH3) ve nitrik asit (HNO3) kullanılmıştır. Elektrolit konsantrasyonun kapasitans üzerine etkisi araştırılmıştır. Grafen elektrotlar üzerinde katkılanma, yapışan atom ve boşluk kusurları gibi durumlar gözönüne alınarak tüm sistemlerin kararlı durumları belirlenmiştir. Elde edilen tüm kararlı sistemlerin, elektronik durum yoğunlukları (DOS), DFT yöntemiyle incelenmiştir. Elde edilen bu DOS sonuçlarından aygıtların kuantum kapasitans değerleri hesaplanmış ve birbirleriyle karşılaştırılıp en iyi teorik kapasitans için parametreler belirlenmiştir.
Anahtar Kelimeler:	Grafen,Süperkapasitör,Çift-katmanlı elektriksel kapasitörler,DFT,kuantum kapasitans,enerji depolama
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır
Projeden Yapılan Yayınlar:	1- Grafen-tabanlı Yeni Nesil Süperkapasitörlerin İlk Prensip Hesaplamalar İle Modellenmesi (Bildiri - Ulusal Bildiri - Poster Sunum), 2- Quantum Capacitance of Graphene-Based New Generation Supercapacitor Models (Bildiri - Ulusal Bildiri - Poster Sunum), 3- Grafen Tabanlı Yeni Nesil Süperkapasitör Modeller (Bildiri - Ulusal Bildiri - Sözlü Sunum), 4- Solvent Effect on the Quantum Capacitance of Graphene-Based New Generation Supercapacitors (Bildiri - Ulusal Bildiri - Poster Sunum), 5- Quantum Capacitance Calculations of Graphene-Based New Generation Supercapacitor Models (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum),

TÜBİTAK