

Math-Net.Ru

All Russian mathematical portal

A. V. Lankin, H. E. Norman, V. V. Stegailov, Atomistic simulation of the interaction of an electrolyte with graphite nanostructures in perspective supercapacitors, *TVT*, 2010, Volume 48, Issue 6, 877–885

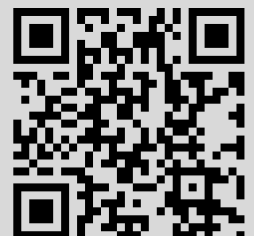
Use of the all-Russian mathematical portal Math-Net.Ru implies that you have read and agreed to these terms of use

<http://www.mathnet.ru/eng/agreement>

Download details:

IP: 18.97.9.168

March 26, 2025, 13:28:08



УДК 544.636.21

АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭЛЕКТРОЛИТА С ГРАФИТОВЫМИ НАНОСТРУКТУРАМИ В ПЕРСПЕКТИВНЫХ СУПЕРКОНДЕНСАТОРАХ

© 2010 г. А. В. Ланкин, Г. Э. Норман, В. В. Стегайлов

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва

Московский физико-технический институт (ГУ), г. Долгопрудный

Поступила в редакцию 11.05.2010 г.

В работе исследовался двойной электрический слой на границе водного раствора электролита и электрода, изготовленного из углеродного материала. Целью работы была оценка емкостных характеристик такой системы и выяснение основных факторов, влияющих на ее свойства. С этой целью было проведено численное моделирование двойного электрического слоя с помощью метода квантовой молекулярной динамики с использованием приближения DFT. В ходе исследования была сделана оценка емкостных свойств и установлено преобладающее влияние электронно-дырочной плазмы углеродного электрода на емкость системы.

ВВЕДЕНИЕ

Двойной электрический слой в суперконденсаторах образуется на границе проводника и жидкого или твердого вещества, обладающего ионной проводимостью [1]. Проводимость проводника может иметь электронную, дырочную или электрон-дырочную природу.

В соответствии с типом используемого электролита такие устройства подразделяются на несколько групп. К первой группе относятся конденсаторы с твердым электролитом, в качестве которого чаще всего применяются двойные соли серебра, обладающие высокой ионной проводимостью при комнатной температуре [2, 3]. Такие конденсаторы, как правило, имеют сравнительно небольшие рабочее напряжение (порядка 0.7 В) и энергоемкость и представляют собой компактные твердотельные устройства, находящие применение в микроэлектронике.

Ко второй группе относятся конденсаторы с водным электролитом, представляющим чаще всего водный раствор щелочей или серной кислоты [4, 5]. Рабочее напряжение в таких системах может составлять величину до 1.2 вольт, а энергоемкость до 100 Дж/г. Такие конденсаторы обладают низким внутренним сопротивлением и высокой удельной мощностью, что объясняется высокой подвижностью протона в водных растворах [6].

Наибольшие значения удельной энергоемкости имеют конденсаторы третьей группы, в которых в качестве электролита используются апротонные растворители, как правило ионные жидкости [7–9], при этом, однако, конденсаторы с неводными электролитами обычно уступают кон-

денсаторам с кислотными и щелочными электролитами по величине удельной мощности.

Независимо от типа используемого электролита в качестве материала электродов в суперконденсаторах в основном используются углеродные наноматериалы: активированный уголь [1, 10, 11], углеродные нанотрубки [12, 13], графен [4]. Наиболее широкое применение находит активированный уголь за счет своей относительной дешевизны и наличия развитой поверхности с размерами пор вплоть до единиц нанометров, которые обеспечивают большую площадь контактной поверхности на единицу массы.

Активированный уголь представляет собой графитоподобный материал [14], поэтому для оптимизации подобного рода технологии требуется детальное понимание физики образования двойного электрического слоя на границе графита и электролита.

Электрическая емкость определяется термодинамическими свойствами системы. При этом дифференциальная емкость может быть определена через производные свободной энергии как

$$1/C = - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial q^2} \right)_{p,T}, \quad (1)$$

где G – свободная энергия Гиббса, q – заряд, накопленный системой. В тех случаях, когда заряд накапливается только в двойном электрическом слое на границе двух сред, выражение (1) в сочетании с уравнением Гиббса–Липпмана [6] позволяет представить емкость через производные поверхностного натяжения

$$C = - \left(\frac{\partial^2 \gamma}{\partial E^2} \right)_{p,T,\mu_i}, \quad (2)$$

где γ — поверхностное натяжение, E — потенциал, наложенный на систему. Однако вычисление полной свободной энергии системы, как и ее емкостных свойств, представляет собой сложную задачу. Для ее решения требуется детальная модель двойного электрического слоя.

Простейшей такой моделью является модель Гельмгольца—Гуи—Чапмена [6]. В рамках такой модели двойной слой представляется состоящим из слоя адсорбированных ионов на поверхности (плотной части) и диффузионного слоя. Емкость системы может быть представлена как $1/C = 1/C_{пл} + 1/C_d$, где $C_{пл}$ и C_d — емкости плотной и диффузионной частей двойного слоя соответственно. В достаточно разбавленных растворах влияние $C_{пл}$ мало и $C \cong C_d$ [15], в этом случае емкость системы может быть описана с помощью модели Гуи и Чапмена [6, 16] как

$$C = \frac{zF}{RT} \sqrt{2\varepsilon RTc} \operatorname{ch}\left(\frac{zF\varphi}{2RT}\right), \quad (3)$$

где z — заряд ионов, F — постоянная Фарадея, ε — диэлектрическая проницаемость среды.

Область применимости такой модели ограничена. С одной стороны, по мере повышения концентрации электролита коэффициент активности ионов начинает все сильнее отклоняться от единицы, делая соотношение (3) неприменимым. Поведение активности ионов в области концентрированных растворов сложно и зависит не только от концентрации заряженных частиц, но и от их химической природы. При этом модель, позволяющая описать активность ионов, а значит, построить удовлетворительную модель диффузионной части двойного электрического слоя, во всей области концентраций неизвестна [6, 17].

С другой стороны, по мере увеличения концентрации емкость диффузионной части быстро увеличивается и при концентрациях, больших $c > RT\varepsilon\varepsilon_0/(F^2(z_1^2 + z_2^2)d^2)$, где e — заряд электрона, ε_0 — диэлектрическая постоянная, d — характерная толщина плотного двойного слоя, емкость системы будет определяться уже плотной частью, а не диффузионной.

Описание плотной части двойного слоя затруднено тем, что отображение распределения потенциалов в нем с помощью усредненных плотностей заряда оказывается невозможным [6]. В этом случае надо учитывать корреляции между положениями заряженных частиц, что делает построение последовательной модели плотной части двойного слоя довольно сложным.

Наиболее точное описание двойного электрического слоя может быть получено путем молекулярно-динамического моделирования в рамках классической и квантовой молекулярной динамики.

1. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Уровень развития методов классической и квантовой молекулярной динамики и использование параллельных высокопроизводительных вычислений позволяют строить реалистические модели подобных систем. В частности, в работе [18] производится последовательное классическое рассмотрение двойного электрического слоя на границе металла и ионной жидкости. В работах [19, 20] с помощью молекулярно-динамического метода рассматривалось взаимодействие неводных электролитов с углеродными нанотрубками. Такая классическая модель позволяет удовлетворительным образом описывать ионную подсистему электролита, но не дает возможности получить информацию об электронной подсистеме материала электроно-дырочного проводника электрода.

Данная проблема не является существенной в случае описания двойного электрического слоя на границе электролита с металлом, поскольку весь его объем можно считать эквипотенциальным и наличием объемного заряда в нем можно полностью пренебречь. Емкость двойного слоя в таком случае определяется исключительно падением потенциала в слое электролита.

Если же электрод состоит не из металла, а из полуметалла или полупроводника, то распределение потенциалов и объемных плотностей заряда в нем носит более сложный характер. Такой случай схематично показан на рис. 1. Здесь соотношение падения потенциала в электролите и материале электрода будет определяться концентрациями носителей заряда в обеих подсистемах.

Если твердый электрод состоит из графита, который является полуметаллом, концентрация носителей заряда в нем оказывается невелика и составляет величину около $2 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ [21]. Данное значение намного ниже типичной величины концентрации электронов проводимости в металлах и оказывается существенно меньше концентрации ионов в растворе электролита, представляющей собой величину порядка 10^{22} см^{-3} . Это ведет к тому, что величина падения потенциала внутри материала графитового электрода оказывается соизмерима с величиной падения потенциала в растворе электролита.

Поскольку суперконденсатор — это конденсатор с органическим или неорганическим электролитом, “обкладками” в котором служит двойной электрический слой на границе раздела электрода и электролита, причем переноса заряда между графитом и электролитом в такой системе не происходит, то заряд, накопленный в двойном слое в электроно-дырочной плазме графита, будет равен заряду, накопленному в ионной подсистеме электролита. При этом изменение падения потенциала на электроде при изменении его заряда будет приблизительно равно сумме изменений

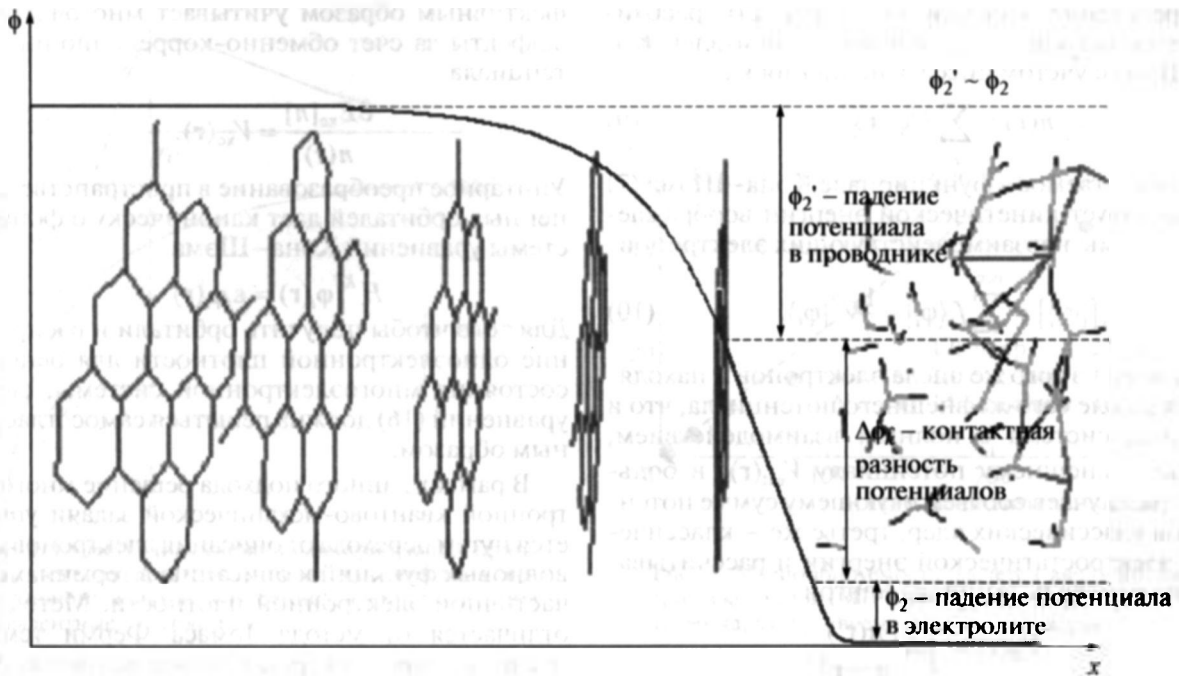


Рис. 1. Двойной электрический слой на границе проводник–электролит.

падения потенциала в ионной и электронно-дырочной подсистемах. В результате такая система приближенно может быть описана в виде двух последовательно связанных конденсаторов, а ее электрическая емкость будет определяться как

$$1/C = 1/C^{np} + 1/C^i. \quad (4)$$

Здесь C^{np} – емкость двойного электрического слоя в электронно-дырочной плазме графита, C^i – емкость двойного слоя в ионной подсистеме электролита.

Оценим в первом приближении соотношение емкости двойного электрического слоя в электронно-дырочной плазме графита и двойного слоя в ионной подсистеме электролита:

$$C^{np}/C^i \sim ((c_e + c_p)/c_i)^{1/2} \ll 1, \quad (5)$$

где c_e и c_p – соответственно концентрация электронов и дырок в графите, а c_i – концентрация ионов в растворе электролита.

Важная роль электронно-дырочной плазмы твердого тела в формировании емкости двойного электрического слоя на границе графита и электролита делает невозможным его изучение исключительно методами классической молекулярной динамики и требует привлечения квантовых подходов.

2. МОДЕЛЬ

На сегодняшний день одним из наилучших подходов для решения задач, связанных с использованием *ab initio* молекулярной динамики, явля-

ется приближение Кара–Парринелло, основанное на методе теории функционала электронной плотности (ТФП) [22], который позволяет осуществлять последовательное изучение свойств ионной подсистемы электролита и электронно-дырочной подсистемы электрода в рамках одного расчета.

Метод ТФП (DFT) основан на положении, согласно которому энергия электронной подсистемы есть функционал электронной плотности $E^{KS}[n(r)]$, а энергия основного состояния ($T = 0$) соответствует минимуму этого функционала. При этом полная энергия системы взаимодействующих электронов в поле классических ядер $\{R_j\}$ представляется в виде

$$\min_{\Psi_0} \{ \langle \Psi_0 | H_e | \Psi_0 \rangle \} = \min_{\Psi_0} E^{KS}[\{\phi_i\}] \quad (6)$$

как минимум функционала Кона–Шэма

$$E^{KS}[\phi_i] = T_s[\phi_i] + V_{ext} + V_H + E_{xd}[n] + E_{ion}(R^N), \quad (7)$$

$$V_{ext} = \int dr V_{ext}(r)n(r), \quad (7a)$$

$$V_H = 0.5 \cdot \int dr V_H(r)n(r), \quad (7b)$$

явным образом зависящий от набора вспомогательных функций (так называемые орбитали Кона–Шэма), которые удовлетворяют условию ортонормированности

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}. \quad (8)$$

Распределение электронной плотности рассчитывается исходя из заполненных орбиталей Кона–Шэма с учетом чисел заполнения как

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i f_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (9)$$

Первое слагаемое в функционале Кона–Шэма (7) соответствует кинетической энергии воображаемой системы невзаимодействующих электронов

$$T_s[\{\phi_i\}] = \sum_i^{\text{occ}} f_i \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \phi_i \rangle, \quad (10)$$

состоящей из того же числа электронов и находящейся в поле того же внешнего потенциала, что и исходная система с полным взаимодействием, второе – внешнему потенциалу $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, в большинстве случаев соответствующему сумме потенциалов классических ядер, третье же – классической электростатической энергии и рассчитывается на основе потенциала Хартри

$$V_H(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}.$$

Этот потенциал в свою очередь связан с распределением электронной плотности уравнением Пуассона

$$\nabla^2 V_H(\mathbf{r}) = -4\pi n(\mathbf{r}). \quad (11)$$

Предпоследнее слагаемое в функционале Кона–Шэма представляет собой обменно-корреляционный функционал $E_{\text{xc}}[n]$, который одновременно включает в себя обменные и корреляционные эффекты. По сути, функционал $E_{\text{xc}}[n]$ – это разность между точной энергией многоэлектронной системы и ее разложением по методу Кона–Шэма на три предшествующих слагаемых. Последнее слагаемое в (7) соответствует энергии взаимодействия зарядов ядер.

Путем минимизации функционала Кона–Шэма (7) при условии фиксированного полного числа электронов и с учетом условия ортонормированности орбиталей получается система уравнений Кона–Шэма

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{\text{xc}}[n]}{n(\mathbf{r})} \right\} \phi_i(\mathbf{r}) = \sum_j \Lambda_{ij} \phi_j(\mathbf{r}) \quad (12)$$

Она может быть записана в виде

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V^{KS}(\mathbf{r}) \right\} \phi_i(\mathbf{r}) = \sum_j \Lambda_{ij} \phi_j(\mathbf{r}) \quad (13)$$

или

$$H^{KS} \phi_i(\mathbf{r}) = \sum_j \Lambda_{ij} \phi_j(\mathbf{r}), \quad (14)$$

если ввести одноэлектронный Гамильтониан H^{KS} с локальным потенциалом $V^{KS}(\mathbf{r})$. Заметим, что данный одноэлектронный Гамильтониан H^{KS} эф-

фективным образом учитывает многочастичные эффекты за счет обменно-корреляционного потенциала

$$\frac{\delta E_{\text{xc}}[n]}{n(\mathbf{r})} = V_{\text{xc}}(\mathbf{r}). \quad (15)$$

Унитарное преобразование в пространстве заполненных орбиталей дает каноническую форму системы уравнений Кона–Шэма

$$H^{KS} \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}). \quad (16)$$

Для того чтобы получить орбитали и распределение одноэлектронной плотности для основного состояния многоэлектронной системы, система уравнений (16) должна решаться самосогласованным образом.

В рамках данного подхода решение многоэлектронной квантово-механической задачи упрощается путем перехода от описания электронов в виде волновых функций к описанию в терминах одночастичной электронной плотности. Метод ТФП отличается от метода Томаса–Ферми тем, что представление электронов в виде волновых функций ϕ_i все-таки сохраняется. Это позволяет учесть обменно-корреляционные эффекты, которые не могут быть описаны в модели Томаса–Ферми.

Для применения ТФП в расчетах реальных систем критическим является используемое приближение для аппроксимации неизвестного обменно-корреляционного функционала (приближение локальной плотности, градиентное приближение, комбинированные подходы).

Вычисления электронной структуры в рамках теории функционала электронной плотности могут быть существенно облегчены путем введения в модель псевдопотенциалов. Данные псевдопотенциалы учитывают тот факт, что электроны, находящиеся на сильно связанных заполненных электронных оболочках атомов, практически не изменяют свое состояние при взаимодействии с другими атомами (при образовании и разрыве химических связей и т.п.). Таким образом, при построении моделей возможно разделение электронов на валентные, описываемые явно, и электроны сердцевины атома, описываемые эффективным псевдопотенциалом, заменяющим чисто кулоновский потенциал ядра. При конструировании псевдопотенциалов обычно накладываемое условие соответствия волновых функций валентных электронов атома в полноэлектронном и псевдопотенциальном представлении (см. рис. 2).

Данный метод позволяет достаточно хорошо воспроизводить характер межмолекулярного, межionного и ион-молекулярного взаимодействия в растворе электролита, давая достаточно хорошее описание термодинамических, транспортных и электрических характеристик водных растворов электролитов, ионных жидкостей и др. В связи с тем что данный подход также пригоден к

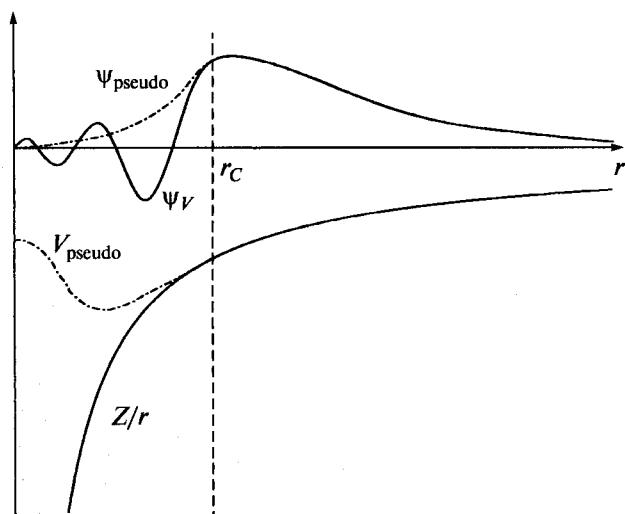


Рис. 2. Качественная схема, иллюстрирующая принцип введения псевдопотенциала для описания эффективного влияния внутренних электронов атома на валентные электроны.

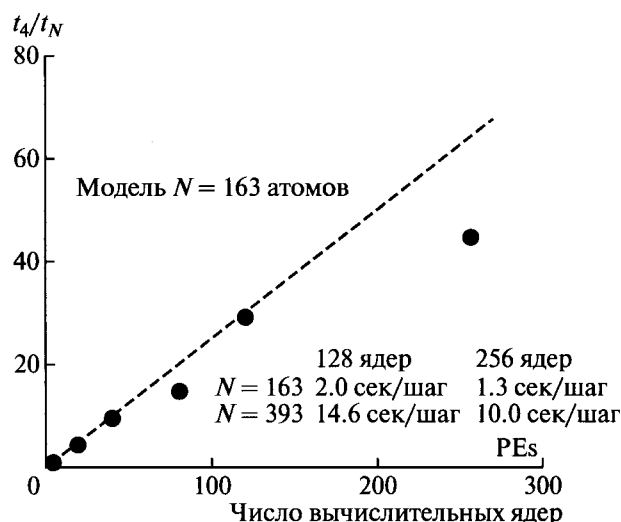


Рис. 3. Масштабируемость расчетов двойного электрического слоя (MIRP-60): t_4 – время расчета на четырех ядрах; t_N – время расчета на N -ядрах.

описанию электронных свойств твердых тел, он может использоваться и для описания двойного электрического слоя в системе графит–электролит.

Для осуществления моделирования была использована модель нанопоры в виде двух параллельных слоев графита, между которыми находился слой электролита. Направление вектора напряженности внешнего поля было выбрано перпендикулярно кристаллографической плоскости графита. В качестве электролита взят достаточно концентрированный водный раствор гидроксида калия, широко применяющийся в качестве электролитов суперконденсаторов. Концентрация раствора КОН составляла 14 М.

3. МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Высокая вычислительная сложность квантовой задачи являлась причиной проведения расчетов в два этапа. На первом – в рамках классической молекулярной динамики, что давало возможность получить конфигурацию частиц в ячейке, близкую к равновесной. При этом применялась стандартная модель TIP3P для воды. Взаимодействие молекул воды и некулоновская часть взаимодействия ионов описываются с помощью потенциала Леннарда-Джонса. В рамках модели TIP3P взаимодействие молекул воды описывалось с помощью атом-атомного потенциала, состоящего из кулоновской и леннард-джонсовской частей [23]. Применялся программный комплекс LAMMPS [24], предназначенный для проведения параллельных классических молекулярно-динамических расчетов. В силу невысокой вычислительной сложности расчета на этом этапе задействовано сравнительно небольшое число

процессоров, в большинстве случаев использовалось около десяти ядер.

На втором этапе осуществлялся квантовый молекулярно-динамический расчет, который позволял получить правильные распределения зарядов как в электронно-дырочной плазме материала твердого электрода, так и в растворе электролита, в том числе и в условиях, когда на систему был наложен внешний потенциал, что давало возможность осуществить расчет емкостных свойств такой системы.

При осуществлении квантовой части расчета применялся программный комплекс для параллельных вычислений CPMD [25], который реализует метод функционала плотности с использованием подхода с разложением по плоским волнам. Расчеты проводились с использованием функционала BLYP (приближение локальной электронной плотности с градиентными поправками) [26]. Осуществление квантового моделирования сколь угодно реалистичной системы невозможно без привлечения суперкомпьютерной техники. Используемый программный комплекс обладает очень хорошими показателями распараллеливаемости (см. рис. 3), что позволяет применять в ходе расчета сотни процессоров. Большинство расчетов было проведено на кластере MIRP-60 с использованием 128 и 256 ядер.

4. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

С помощью метода квантовой молекулярной динамики в приближении DFT производился расчет равновесных конфигураций частиц в молекулярно-динамической ячейке (см. рис. 4). Распределения зарядов и потенциалов в системе, в том числе и для двойного электрического слоя

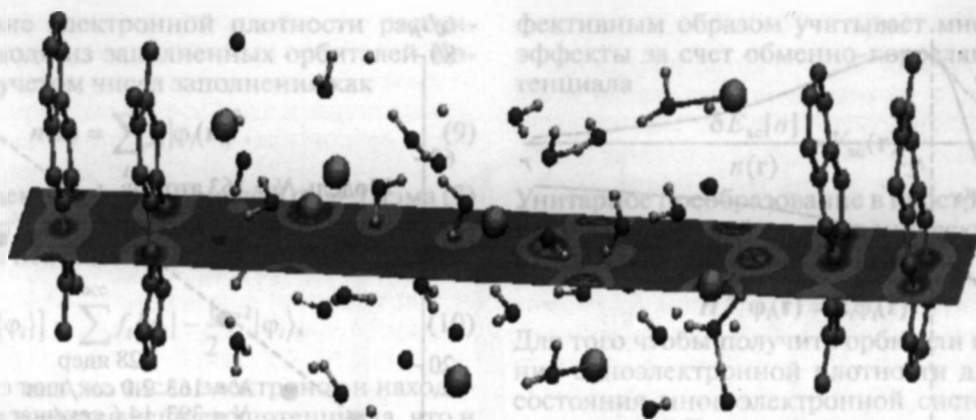


Рис. 4. Расчетная ячейка квантовой молекулярно-динамической модели для изучения двойного электрического слоя, образуемого щелочным электролитом (KOH) в нанопоре графита. Показан срез распределения электронной плотности в расчетной ячейке.

на границе электролита и углеродного материала, показаны на рис. 5 и рис. 6 [27].

На рис. 5 отражено полученное в результате расчета распределение заряда в молекулярно-динамической ячейке. Хорошо видны основные особенности границы углеродного материала и электролита: пять слоев кристаллической решетки графита, слой электролита и плоскость Гельмгольца. С левой стороны обращает на себя внимание образованный ионами калия дополнительный пик, по форме совпадающий с формой пиков, соответствующих слоям кристаллической

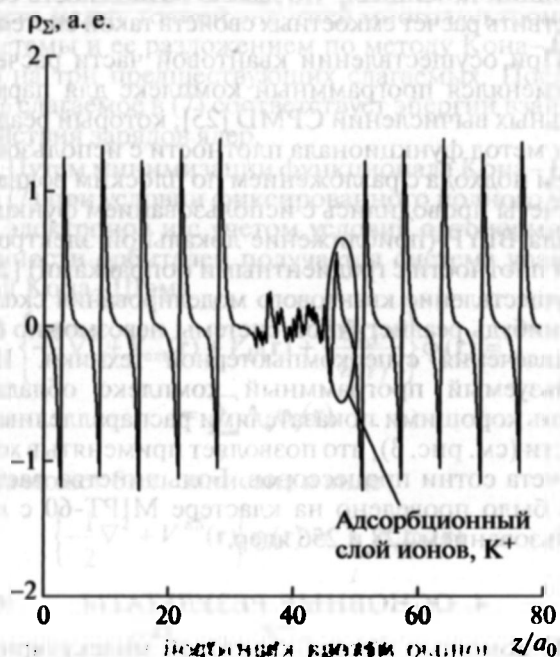


Рис. 5. Распределение заряда в двойном электрическом слое графит – водный раствор KOH; а.е. – атомная система единиц, 1 а.е. = e/a_0^2 ; a_0 – боровский радиус; 1 а.е. = 27.212 В.

решетки графита. Это позволяет говорить о том, что положение ионов калия в пике коррелирует с положением атомов углерода в графитовой плоскости, и интерпретировать данный пик как адсорбционный слой ионов калия на поверхности графита.

Существенно также отметить, что подобного максимума, который мог бы рассматриваться как результат адсорбции гидроксил-ионов, молекулярно-динамическое моделирование не показывает. Следовательно, можно утверждать, что сколь угодно существенной адсорбции гидроксил-ионов на поверхности углерода в отличие от ионов щелочных металлов не наблюдается.

На рис. 6 отражено полученное в результате расчета распределение потенциалов в молекуляр-

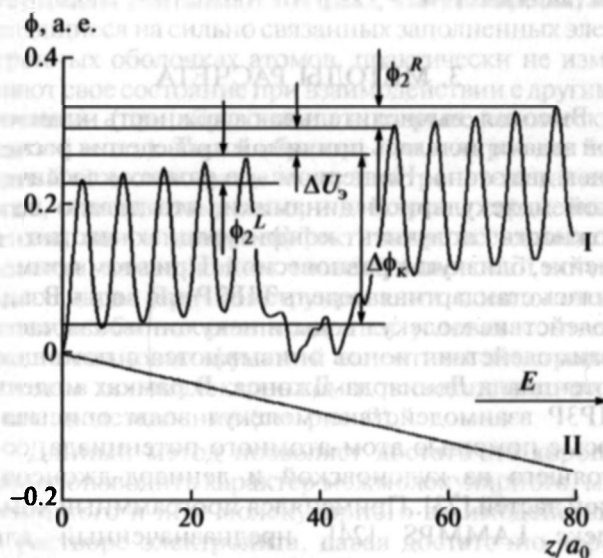


Рис. 6. Распределение собственного и внешнего электростатических потенциалов в двойном электрическом слое графит – водный раствор KOH.

но-динамической ячейке, на которую наложено внешнее электрическое поле, отмеченное стрелкой. Кривая 1 показывает электрический потенциал, создаваемый заряженными частицами в молекулярно-динамической ячейке, а кривая 2 — внешний потенциал, наложенный на систему. Полученное распределение дает возможность выяснить характерные величины перепадов потенциалов в такой системе: падение потенциала в слое графита (ϕ_2), контактную разность потенциалов ($\Delta\phi_k$), падение потенциала в слое электролита (ΔU_3).

Нужно отметить, что падение потенциала в слое электролита точно соответствует внешнему наложенному на систему потенциалу. Это говорит о том, что внутри электролита экранирование происходит полностью, что лучше видно на рис. 7, на котором нанесена сумма потенциалов, создаваемых зарядами системы и внешнего наложенного потенциала. В то же время внутри графита, несмотря на то что взят достаточно толстый слой в пять графитовых плоскостей, полного экранирования не происходит. Вероятно, именно электронно-дырочная плазма углеродного материала и определяет емкость системы. При этом отношение емкости ионной подсистемы раствора и полной емкости системы имеет порядок $C_3/C \sim U/\Delta U_3 > 4$, где U — полное падение потенциала, наложенного на систему.

Поскольку емкость двойного электрического слоя на границе углеродного материала и раствора электролита, по всей видимости, определяется именно электронно-дырочной плазмой углеродного материала, то, исходя из величины падения потенциала в углеродном слое и заряда, накопленного на электроде, можно сделать оценку максимальной возможной емкости углеродного электрода как $C_{\max} \sim 3 \mu\text{Ф}/\text{см}^2$, что в случае пористой структуры должно соответствовать величине $C_{\max}^V \sim C_{\max}/l \sim 20\text{Ф}/\text{см}^3$. Данная оценка основана на исследуемой модели и поэтому относится к границе идеального кристалла графита и раствора электролита в независимости от особенностей последнего.

5. ОБСУЖДЕНИЕ И СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Полученное значение удельной емкости графитового электрода $3 \mu\text{Ф}/\text{см}^2$ оказывается величиной существенно меньшей, чем наблюдаемая емкость ионного двойного слоя на металлах в водных растворах солей и щелочей [15, 28–29], где для растворов с концентрацией $\sim 1\text{М}$ она составляет величину $20\text{--}70 \mu\text{Ф}/\text{см}^2$. Таким образом, в достаточно концентрированных растворах электролита емкость угольного электрода должна определяться в основном свойствами электронно-

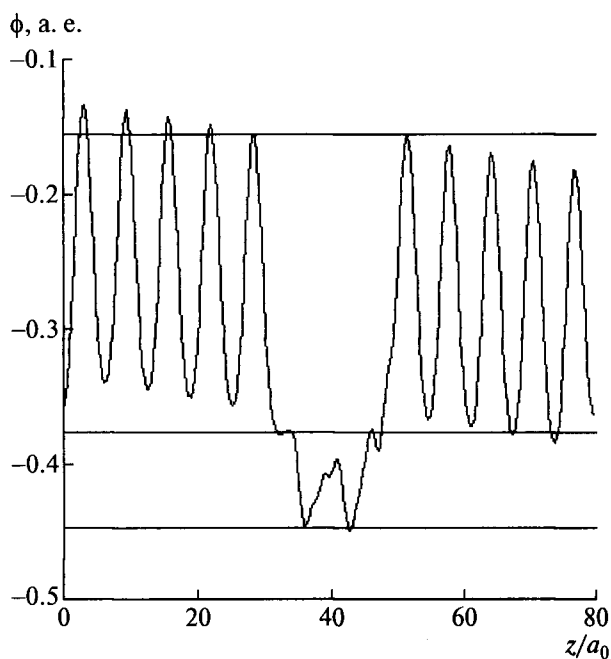


Рис. 7. Распределение суммы электростатического потенциала зарядов системы в молекулярно-динамической ячейке и внешнего наложенного потенциала в двойном электрическом слое графит — водный раствор КОН.

но-дырочной системы углерода, а не свойствами электролита.

Экспериментальные измерения емкости двойного электрического слоя на поверхности пирографита подтверждают такие выводы. В работе [30] проводилось измерение емкостных свойств двойного электрического слоя на границе различных электролитов и углеродной поверхности. Было установлено, что для углеродной поверхности существует предельное значение емкости, значение которой невозможно превысить при любом выборе концентрации электролита. Результаты измерений, приведенных в работе [30], даны в таблице, из которой следует, что максимальная наблюдаемая емкость на сколе высокоориентированного пирографита, свойства которого наиболее близки к поверхности идеального кристалла графита, совпадает с результатами, полученными в нашей работе. Кроме того, можно видеть, что для углеродных материалов и поверхностей, содержащих значительное число дефектов, емкость, как правило, превышает ту, которая наблюдается на идеальной поверхности.

Отметим также, что и для высокопористых углеродных электродов в суперконденсаторах наблюдаемые значения емкости могут превышать величину $20 \text{Ф}/\text{см}^3$. Возможными причинами данного явления могут служить следующие факторы.

Таблица

Тип материала электрода	Предельная емкость, $\mu\text{Ф}/\text{см}^2$
Результаты молекулярно-динамического моделирования	3
Высокоориентированный пиролитический графит, скол	3
Пиролитический графит, скол	12
Пиролитический графит, полированный	60
Высокоориентированный пиролитический графит, полированный	50–70

1) Графит легко образует слоистые клатраты [31, 32] с компонентами электролита (водой, серной кислотой, ионами металлов, BF_3), электронные свойства которых, в частности концентрация носителей заряда, могут существенно отличаться от свойств чистого графита. Примеси акцепторов электронов (ионы соли металлов, галогены, BF_3), как правило, способствуют сильному повышению электрической проводимости и концентрации носителей заряда в углеродном материале [32], что должно способствовать существенному повышению значений его предельной электрической емкости. Экспериментально зависимость емкости двойного электрического слоя от концентрации примесей в углеродном материале наблюдалась в работе [33].

2) Электронные свойства углеродного материала зависят от особенности строения его кристаллической решетки и концентрации дефектов, в результате чего свойства аморфного углерода, такого, как активированный уголь, могут несколько отличаться от свойств кристаллического графита.

3) На наблюдаемую величину емкости нанопористого углеродного электрода влияют не только его электронные свойства, но и степень смачиваемости пор электролитом.

Отметим, что в силу первого и третьего пунктов в реальной системе должна проявляться определенная зависимость величины наблюдаемой электрической емкости от химической природы электролита [34]. Указанные факторы требуют дополнительного исследования. Кроме того, на высокодефектных углеродистых материалах в не слишком концентрированных электролитах влияние электронно-дырочного двойного слоя электрода и ионного слоя электролита будет сравнимо. В этом случае на общей емкости системы также будут сказываться факторы, связанные с взаимодействием ионов раствора с поверхностью, и наличие специфической адсорбции компоненты электролита может существенно увеличить емкость системы.

Дополнительными факторами, которые могут заметно повлиять на емкость угольного электро-

да, являются различные поверхностные окислительно-восстановительные процессы. Они, с одной стороны, способны существенно поднять способность электрода к накоплению заряда, а с другой – несколько снизить обратимость электрода и КПД конденсатора. Ключевую роль в протекании такого рода процессов должны играть активные группы на поверхности углерода и специфическая адсорбция компонент электролита.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Построена квантово-механическая модель, основанная на методе функционала плотности, которая дает возможность описывать как свойства электролита, так и электронно-дырочную подсистему материала твердого электрода, что позволяет давать корректное описание двойного электрического слоя на границе электролита и углеродного материала. В рамках такого подхода было установлено следующее.

1) Влияние двойного электрического слоя в электронно-дырочной плазме графита на емкость системы преобладает по сравнению с влиянием двойного слоя в электролите.

2) Результаты моделирования свидетельствуют о достаточно сильной адсорбции ионов щелочных металлов, в частности калия, на поверхности графита. Получены указания на достаточно слабую адсорбцию OH^- -ионов на углероде.

3) На основе результатов квантовых молекулярно-динамических расчетов сделана оценка максимального значения удельной емкости двойного слоя на поверхности электрода из чистого бездефектного графита. Показано, что данная оценка согласуется с имеющимися в литературе экспериментальными данными.

4) Предложены причины, объясняющие отклонение реальных значений емкости углеродных суперконденсаторов от полученных оценок.

Отклонение от этого значения емкости двойного слоя на аморфном углероде может быть объяснено наличием большого количества дефектов и частичной разупорядоченностью отдельных графитовых плоскостей; образованием слоистых клатратов, возникающих при проникновении компонент электролита в структуру угольного электрода, электронные свойства которых могут сильно отличаться от электронных свойств чистого графита; неполным смачиванием пор наноструктурного углерода.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН “Квантовая физика конденсированных сред” РФФИ (грант 09-08-12161-офи_м) и гранта Президента РФ для молодых кандидатов наук МК-2010 (В.В.С.). А.В. Ланкин

благодарит за финансовую поддержку Фонд некоммерческих программ "Династия".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kovalyuk Z.D., Yrtsenyuk S.P., Mintyanskii I.V., Savitskii P.I. Activated Carbon Based Supercapacitors // Functional Materials. 2002. V. 9. № 3. P. 550.
2. Кузнецов В.П., Компан М.Е. Емкостные характеристики нанопористых углеродных материалов в ионистрах на основе твердого электролита RbAg_4I_5 // Электрохимия. 2009. Т. 45. № 5. 2009. С. 574.
3. Кузнецов В.П., Компан М.Е. Раман-эффект в аддитивно окрашенных суперионных монокристаллах RbAg_4I_5 // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 51. Вып. 1. С. 25.
4. Vivekchand S.R.D., Chandra S.R., Subrahmanyam K.S. et al. Graphene-Based Electrochemical Supercapacitors // J. Chem. Sci. 2008. V. 120. № 1. P. 9.
5. Beck F., Dolata M., Grivei E., Probst N. Electrochemical Supercapacitors Based on Industrial Carbon Blacks in Aqueous H_2SO_4 // J. of Applied Electrochemistry. 2001. V. 31. № 8. P. 845.
6. Корыта К., Дворжак И., Богачкова В. Электрохимия. М.: Мир, 1977.
7. Lewandowski A., Galinski M. // J. Phys. Chem. Solids. 2004. V. 65. P. 281.
8. Suarez P., Selbach V., Dullius J., Einloft S. // Electrochim. Acta. 1997. V. 42. P. 2533.
9. Lockett V., Sedev R., Ralston J. Differential Capacitance of the Electrical Double Layer in Imidazolium-Based Ionic Liquids: Influence of Potential, Cation Size, and Temperature // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 7486.
10. Frackowiak E., Beguin F. Carbon Materials for the Electrochemical Storage of Energy in Capacitors // Carbon. 2001. V. 39. P. 937.
11. Maletin Y., Novak P., Shembel E. et al. Matching the Nanoporous Carbon Electrodes and Organic Electrolytes in Double Layer Capacitors // Appl. Phys. A: Material Science and Processing. 2006. V. 82. № 4. P. 653–657.
12. Niu C.M., Sichel E.K., Hoch R., Moy D., Tennent H. High Power Electrochemical Capacitors Based on Carbon Nanotube Electrodes // Appl. Phys. Lett. 1997. V. 70. P. 1480.
13. Joseph K.C., Li S, Crooks R.M. Electrochemistry Using Single Carbon Nanotubes // J. Am. Chem. Soc. 1999. V. 121 (15). P. 3779.
14. Гурьянов В.В., Петухова Г.А., Поляков Н.С. Прогнозирование параметров микропористой структуры и адсорбционных свойств активных углей // Известия АН. Серия химическая. 2001. № 6. С. 933.
15. Grapham D.C. Differential Capacity of Mercury in Aqueous Sodium Fluoride Solutions. I. Effect of Concentration at 25° // J. Amer. Chem. Soc. 1954. V. 76. P. 4819.
16. Захаренко В.Н. Коллоидная химия. М.: Высшая школа, 1989.
17. Кутенов А.М. Концентрированные и насыщенные растворы. М.: Наука, 2002.
18. Kislenco S.A., Samoylov I.S., Amirov R.H. Molecular Dynamics Simulation of the Electrochemical Interface Between Graphite Surface and the Ionic Liquid $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ // Phys. Chem. Chem. Phys. 2009. V. 11. P. 5584.
19. Chaban V.V., Kalugin O.N. Structure and Dynamics in Methanol and its Lithium Ions Solution Confined by Carbon Nanotubes // J. of Molecular Liquids. 2009. V. 145. P. 145.
20. Чабан В.В., Калугин О.Н. Молекулярно-динамическое моделирование структуры и динамики жидкого ацетонитрила внутри углеродных нанопор // Успехи в химии и химической технологии. 2007. Т. 21. № 3. С. 40.
21. Коненкова Е.В., Грундлер Д., Моргенштерн М., Вицендангер Р. Электронный переход металл–изолятор в графите: сравнение с гетероструктурами с высокой подвижностью носителей заряда // Письма ЖТФ. 2008. Т. 34. Вып. 1. С. 64.
22. Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry / Ed. Grotendorst J. Julich: John von Neumann Institute for Computing, 2000. P. 301.
23. Kalinichev A.G. Molecular Simulations of Liquid and Supercritical Water: Thermodynamics, Structure, and Hydrogen Bonding // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 2001. V. 42. P. 83.
24. Plimpton S.J. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics // J. Comput. Phys. 1995. V. 117. P. 1–19. URL <http://lammps.sandia.gov/index.html>.
25. CPMD. Car-Parrinello Molecular Dynamics. An ab initio Electronic Structure and Molecular Dynamics Program // URL http://www.cpmc.org/cpmc_manual.html.
26. Kirchner B., Seisonen A.P., Hutter J. Ionic Liquids from Car-Parrinello Simulations. Part I: Liquid AlCl_3 // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 11475.
27. Ланкин А.В., Стегайлов В.В. Атомистическое моделирование взаимодействия электролитов с графитовыми наноструктурами в перспективных суперконденсаторах // II Межд. форум по нанотехнологиям. Секция Математическое моделирование нанотехнологий. М.: Экспоцентр, 6–8 октября 2009.
28. Popat P. V., Hackerman N. Capacity of the Electrolytic Double Layer and Adsorption at Polarized Platinum Electrodes // J. Phys. Chem. B. 1958. V. 62. Iss. 10. P. 1198.
29. Sams J.R., Lees C.W., Graham D.C. Properties of the Electrolytic Double Layer in Concentrated Chloridesolutions // J. Phys. Chem. 1959. V. 63. P. 2032.
30. Randin J.-P., Yeager E. Differential Capacitance Study of Stress-Annealed Pyrolytic Graphite Electrodes // J. Electrochem. Soc. 1971. V. 118. Issue 5. P. 711.
31. Кульбачинский В.А., Сорокина Н.Е., Кувшинников С.В., Ионов С.Г. Эффект Шубникова-де Гаазе и энергетический спектр соединений внедрений в графит с азотной кислотой // ФТТ. 2003. Т. 45. Вып. 12. С. 216.
32. Aronson S., Salzano F.J., Bellafore D. Thermodynamic Properties of the Potassium-Graphite Lamellar Compounds from Solid-State EMF Measurements // J. Chem. Phys. 1968. V. 49. P. 434.
33. Strelko V., Gozhenko O., Strizhakova N., Maletin Y. N- and P- Doped Carbons as Electrode Materials. Proc. 19th Intern. Seminar on Double Layer Capacitors and Hybrid Energy Storage Devices. Deerfield Beach, FL, Dec. 2009.
34. Измайлова М.Ю., Рычагов А.Ю., Денщикова К.К. и др. Электрохимический суперконденсатор с электролитом на основе ионной жидкости // Электрохимия. 2009. Т. 45. № 8. С. 1014.