

АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭЛЕКТРОЛИТА С ГРАФИТОВЫМИ НАНОСТРУКТУРАМИ В ПЕРСПЕКТИВНЫХ СУПЕРКОНДЕНСАТОРАХ

А.В. Ланкин^{1,2}, Г.Э. Норман^{1,2}, В.В. Стегайлов^{1,2}

¹Объединённый институт высоких температур Российской академии наук
125412, Москва, Ижорская ул., 30/19

²Московский физико-технический институт (ГУ)
141700, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский переулок, 9

Аннотация

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

ATOMISTIC SIMULATION OF THE INTERACTION OF ELECTROLYTE WITH GRAPHITE NANOSTRUCTURES IN ADVANCED SUPERCAPACITORS

We investigated the electrical double layer at the boundary of an aqueous solution of electrolyte and electrodes made of carbon material. The aim of the work was to evaluate the capacity characteristics of the system and the elucidation of the major factors affecting their properties. For this purpose it was given a numerical simulation of the electrical double layer using the method of quantum molecular dynamics approach using DFT. The study evaluated the capacitive properties and found the predominant influence of electron-hole plasma carbon electrode on system capacity.

1. ВВЕДЕНИЕ

Двойной электрический слой в суперконденсаторах образуется на границе проводника и жидкого или твёрдого 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 твёрдым электролитом, в качестве которого чаще всего находят применение двойные соли серебра, обладающие высокой ионной проводимостью при комнатной температуре [2,3]. Такие конденсаторы, как правило, имеют сравнительно небольшое рабочее напряжение (порядка 0.7 В) и энергоёмкость и представляют собой компактные твёрдотельные 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 энергоёмкость 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 энергоёмкости обладают 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 конденсаторам с кислотными и щелочными электролитами по величине удельной мощности.

Независимо от типа используемого электролита в качестве материала электродов в суперконденсаторах,

как правило, используются углеродные наноматериалы: активированный уголь [1,10], углеродные нанотрубки [11, 12], графен [4]. Наиболее широкое применение находит активированный уголь за счёт 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 [13], поэтому для оптимизации подобного рода технологии требуется детальное понимание физики образования двойного электрического слоя на границе графита и электролита.

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

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

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 ёмкость через производные поверхностного натяжения:

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

где γ – поверхностное натяжение; E – потенциал, наложенный на систему. Однако вычисление полной свободной энергии системы, как и её ёмкостных свойств, представляет собой сложную задачу. Для её 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. В случае ёмкость системы может быть представлена как $1/C = 1/C_{пл} + 1/C_{диф}$, где $C_{пл}$ и $C_{диф}$ – ёмкости плотной и диффузионной частей двойного слоя соответственно. В достаточно разбавленных растворах влияние $C_{пл}$ – мало и $C \cong C_{диф}$ [14], в этом случае ёмкость системы может быть описана с помощью модели Гуи и Чапмена [6, 15] как

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

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 всё 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, 16].

С другой стороны по мере увеличения концентрации ёмкость диффузионной части быстро увеличивается и при концентрациях больших

$$c > \frac{RT\varepsilon\varepsilon_0}{F^2(z_1^2 + z_2^2)d^2},$$

где e – заряд электрона; ε_0 – диэлектрическая постоянная; d – характерная толщина плотного двойного слоя, ёмкость системы будет определяться уже плотной частью, а не диффузионной.

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

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

2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Уровень развития методов классической и квантовой молекулярной динамики и использование параллельных высокопроизводительных вычислений позволяет строить реалистические модели подобных систем. В частности в работе [17] производится последовательное классическое рассмотрение двойного электрического слоя на границе металла и ионной жидкости. В работе [18,19] с помощью молекулярно-динамического метода рассматривалось взаимодействие неводных электролитов с углеродными нанотрубками.

Такая модель позволяет удовлетворительным образом описывать ионную подсистему электролита, но не даёт возможности получить информацию об электронной подсистеме материала электронно-дырочного проводника электрода.

Данная проблема не является существенной в случае описания двойного электрического слоя на границе электролита с металлом, поскольку весь его объём можно считать эквипотенциальным и наличием объёмного заряда в нём можно полностью пренебречь. Ёмкость 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 объёмных плотностей заряда в нём носит более сложный характер. Распределение потенциала в таком случае схематично показано на рис. 1. В этом случае соотношение падения потенциала в электролите и в материале электрода будет определяться концентрациями носителей заряда в обеих подсистемах.

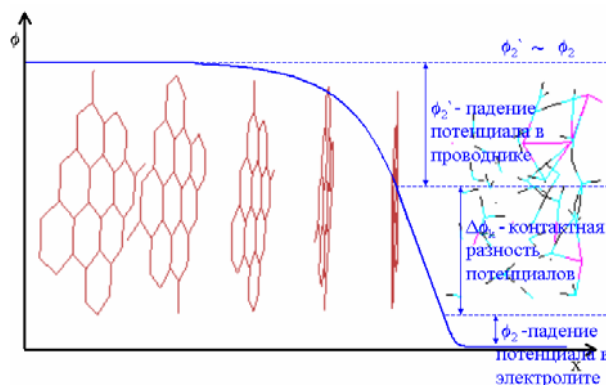


Рис. 1. Двойной электрический слой на границе проводник-электролит

В случае если твёрдый электрод состоит из графита, который является полуметаллом, концентрация носителей заряда в нём оказывается невелика и составляет величину около $2 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ [20]. Это значение намного ниже типичной величины концентрации электронов проводимости в металлах и оказывается существенно меньше, чем концентрация ионов в растворе электролита, которая представляет собой величину порядка 10^{22} см^{-3} . Это ведёт к тому, что величина падения потенциала внутри материала графитового электрода оказывается соизмерима с величиной падения потенциала в растворе электролита.

Поскольку суперконденсатор – конденсатор с органическим или неорганическим электролитом, «обкладками» в котором служит двойной электрический слой на границе раздела электрода и электролита, причём перенос заряда между графитом и электролитом в такой системе не происходит, то заряд, накопленный в двойном слое в электронно-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 падений потенциала в ионной и электронно-дырочной подсистемах. Вследствие этого такая система приближённо может быть описана как два последовательно связан-

ных конденсатора, а её электрическая ёмкость будет определяться как

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C^{ep}} + \frac{1}{C^o}, \quad (4)$$

где C^{ep} – ёмкость двойного электрического слоя в электронно-дырочной плазме графита; C^o – ёмкость двойного слоя в ионной подсистеме электролита.

В первом приближении соотношение ёмкости двойного электрического слоя в электронно-дырочной плазме графита и двойного слоя в ионной подсистеме электролита можно оценить как

$$\frac{C^{ep}}{C^o} \sim \sqrt{\frac{c_e + c_p}{c_i}} \ll 1, \quad (5)$$

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 твёрдого тела в формировании ёмкости двойного электрического слоя на границе графита и электролита делает невозможным его изучение исключительно методами классической молекулярной динамики и требует привлечения квантовых подходов.

3. МОДЕЛЬ

На сегодняшний день одним из наилучших подходов для решения задач, связанных с использованием ab initio молекулярной динамики, является приближение Кара–Парринелло, основанное на методе теории функционала электронной плотности (ТФП) [21], который позволяет осуществлять последовательное изучение свойств ионной подсистемы электролита и электронно-дырочной подсистемы электрода в рамках одного расчёта.

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

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

как минимум функционала Кона–Шэма

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

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

$$V_H = 0.5 \cdot \int d\mathbf{r} V_H(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}), \quad (7b)$$

который явным образом зависит 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

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

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

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

который 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 $E_{xc}[n]$, который одновременно включает в себя обменные и корреляционные эффекты. По сути, функционал $E_{xc}[n]$ представляет собой 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 с учетом условия ортонормированности орбиталей получается система уравнений Кона–Шэма

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

которая 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} эффективно учитывает многочастичные эффекты за счет обменно-корреляционного потенциала

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

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

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

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).

С вычислительной точки зрения 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 электронной на валентные, описываемые явно, и электроны сердцевин атома, описываемые эффективным псевдопотенциалом, заменяющим чисто кулоновский потенциал ядра. При конструировании псевдопотенциалов обычно накладывается условие соответствия волновых функций валентных электронов атома в полноэлектронном и псевдопотенциальном представлении (рис.2).

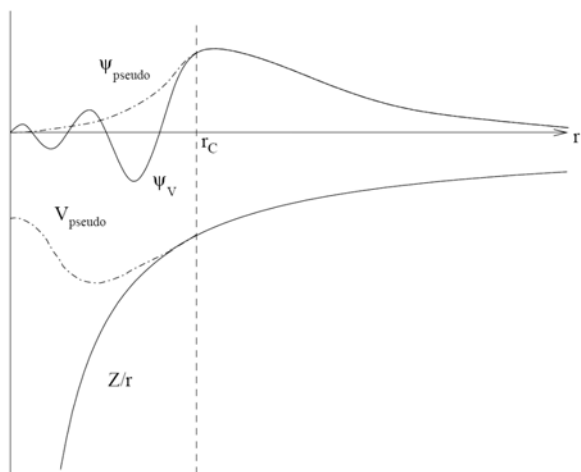


Рис. 2. Качественная схема, иллюстрирующая принцип введения псевдопотенциала для описания эффективного влияния внутренних электронов атома на валентные электроны

Данный метод позволяет достаточно хорошо воспроизводить характер межмолекулярного, межсионного и ион-молекулярного взаимодействия в растворе электролита, давая достаточно хорошее описание термодинамических, транспортных и электрических характеристик водных растворов электролитов, ионных жидкостей и др. Кроме того, в силу того, что данный подход также пригоден к описанию электронных свойств твёрдых тел, то он может использоваться и для описания двойного электрического слоя в системе графит-электролит.

Для осуществления моделирования была использована модель нанопоры в виде двух параллельных слоёв графита, между которыми находился слой электролита. Направление вектора напряжённости внешнего поля было выбрано перпендикулярно кристаллографической плоскости графита. В качестве электролита был выбран достаточно концентрированный водный раствор гидроксида калия, который находит достаточно широкое применение в качестве электролитов суперконденсаторов. Концентрация раствора КОН бралась как 14 М.

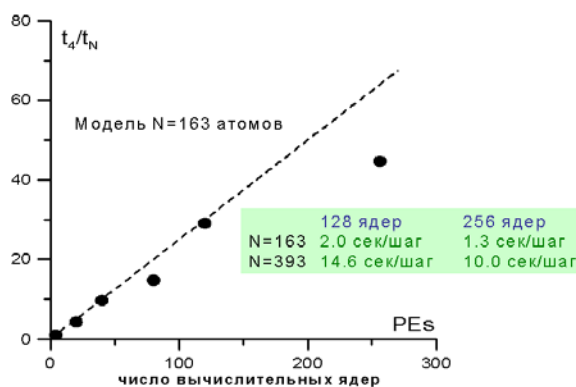


Рис. 3. Масштабируемость расчётов двойного электрического слоя (МРТ-60). t_4 – время расчёта на четырёх ядрах; t_N – время расчёта на N ядрах

4. МЕТОДЫ РАСЧЁТА

Высокая вычислительная сложность квантовой задачи приводит к необходимости проводить вычисления в два этапа. На первом осуществлялся расчёт в рамках классической молекулярной динамики, что давало возможность получить конфигурацию частиц в ячейке близкую к равновесной. При этом применялась стандартная модель ТРЗР для воды, взаимодействие молекул воды и некулоновская часть взаимодействия ионов описывалась с помощью потенциала Леннарда – Джонса. В рамках модели ТРЗР взаимодействие молекул воды описывается с помощью атом-атомного потенциала, состоящего из кулоновской и леннарда-джонсовской частей [22]. На этом этапе использовался программный комплекс LAMMPS [23], предназначенный для проведения параллельных классических молекулярно-динамических расчётов. В силу невысокой вычислительной сложности расчёта на данном этапе при вычислении задействовалось сравнительно небольшое число процессоров, в большинстве случаев использовалось около десяти ядер.

На втором – осуществлялся квантовый молекулярно-динамический расчёт, который позволял получить

правильные распределения зарядов, как к электронно-дырочной плазме материала твёрдого электрода, так и в растворе электролита, в том числе и в условиях, когда на систему был наложен внешний потенциал, что давало возможность осуществить расчёт ёмкостных свойств такой системы.

При осуществлении квантовой части расчёта был использован программный комплекс для параллельных вычислений CPMD [24]. Данный комплекс представляет собой реализацию метода функционала плотности с использованием подхода с разложением по плоским волнам. Он позволяет осуществлять неэмпирические молекулярно-динамические расчёты в рамках подходов DFT и TDDFT [24], а также применять гибридные схемы, включающие элементы как квантовой, так и классической молекулярной динамики. Для данного пакета существуют библиотеки позволяющие использовать большой диапазон различных обменно-корреляционных функционалов и псевдопотенциалов, как обычных, так и ультрамягких. Большинство расчётов проводилось нами с использованием функционала LDA (приближение локальной электронной плотности) [25]. Осуществление квантового моделирования сколько-нибудь реалистичной системы невозможно без привлечения суперкомпьютерной техники. Используемый программный комплекс обладает очень хорошими показателями распаралеливаемости (см. рис. 3), что позволяет использовать в ходе расчёта сотни процессоров. Большинство расчётов были проведены на кластере MIPT-60 с использованием 128 и 256 процессоров.

5. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

С помощью метода квантовой молекулярной динамики в приближении DFT производился расчёт равновесных конфигураций частиц в молекулярно-динамической ячейке, пример которой показан на рис. 4. Распределения зарядов и потенциалов в системе, в том числе и для двойного электрического слоя на границе электролита и углеродного материала, показаны на рис. 5 и рис. 6 [26].

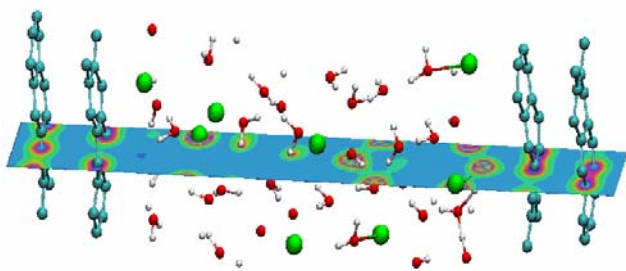


Рис.4. Расчетная ячейка квантовой молекулярно-динамической модели для изучения двойного электрического слоя, образуемого щелочным электролитом (KOH) в нанопоре графита. Показан срез распределения электронной плотности в расчетной ячейке

На рис. 5 показано полученное в результате расчёта распределение заряда в молекулярно-динамической ячейке. На нём хорошо видны основные особенности границы углеродного материала и электролита: пять слоёв кристаллической решётки графита, слой электролита и плоскость Гельмгольца.

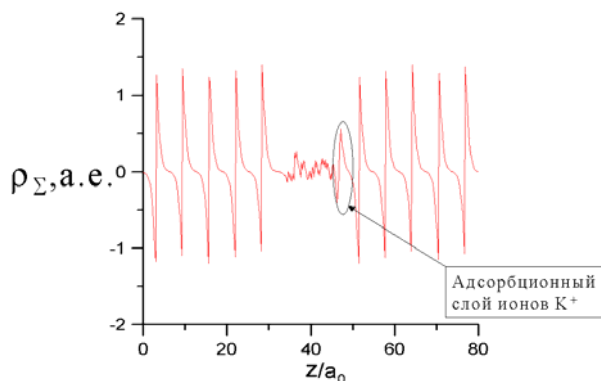


Рис. 5. Распределение заряда в двойном электрическом слое графит - водный раствор KOH. а.е. – атомная система единиц, 1 а.е. = e/a_0^2 . a_0 – боровский радиус

Обращает на себя внимание дополнительный пик, образованный ионами калия, с левой стороны, по форме совпадающий с формой пиков, соответствующим слоям кристаллической решётки графита, что позволяет говорить о том, что положение ионов калия в нем коррелирует с положением атомов углерода в графитовой плоскости. Это позволяет 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 показывают. Это позволяет утверждать, что сколько-нибудь существенной адсорбции гидроксил-ионов на поверхности углерода, в отличие от ионов щелочных металлов, не наблюдается.

На рис. 6 показано полученное в результате расчёта распределение потенциала в молекулярно-динамической ячейке, на которую наложено внешнее электрическое поле, отмеченное стрелкой на рисунке. Кривая I – показывает электрический потенциал, создаваемый заряженными частицами в молекулярно-динамической ячейке, а кривая II – внешний потенциал, наложенный на систему. Полученное распределение даёт возможность выяснить характерные величины перепадов потенциалов в такой системе: падение потенциала в слое графита (ϕ_2), контактная разность потенциалов ($\Delta\phi_k$), падение потенциала в слое электролита ($\Delta U_{ЭВ}$).

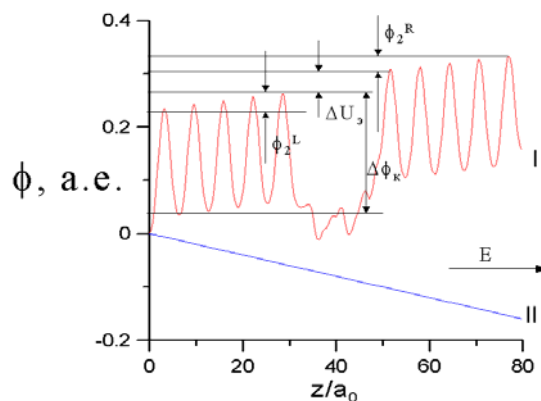


Рис. 6. Распределение собственного и внешнего электростатического потенциала в двойном электрическом слое графит - водный раствор KOH. а.е. – атомная система единиц, 1 а.е. = 27.212 В. a_0 – боровский радиус

Нужно отметить, что падение потенциала в слое электролита точно соответствует внешнему наложенному на систему потенциалу, что говорит, 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 тоже время внутри графита, несмотря на то, что взят достаточно толстый слой в пять графитовых плоскостей, полного экранирования не происходит. Это, по всей видимости, позволяет утвердить вывод о том, что именно электронно-дырочная плазма углеродного материала и определяет ёмкость системы. При этом отношение ёмкости ионной подсистемы раствора и полной ёмкости системы имеет порядок $C_3/C \sim U/\Delta U_3 > 4$, где U – полное падение потенциала наложенного на систему.

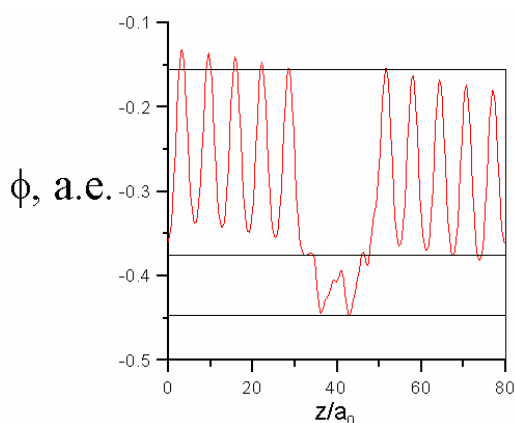


Рис. 7. Распределение суммы электростатического потенциала зарядов системы в молекулярно-динамической ячейке и внешнего наложенного потенциала в двойном электрическом слое графит- водный раствор КОН. 1 а.е. = 27.212 В. a_0 – боровский радиус

Поскольку ёмкость 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 ёмкости углеродного электрода, как $C_{\max} \sim 3 \mu\text{Ф}/\text{см}^2$, что в случае пористой структуры должно соответствовать величине $C_{\max}^V \sim C_{\max}/l \sim 20 \text{Ф}/\text{см}^3$. Эта оценка основана на исследуемой модели и поэтому относится к границе идеального кристалла графита и раствора электролита в независимости от особенностей последнего.

6. ОБСУЖДЕНИЕ И СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Полученное значение удельной ёмкости графитового электрода $3 \mu\text{Ф}/\text{см}^2$ оказывается величиной существенно меньшей, чем наблюдаемая ёмкость ионного двойного слоя на металлах в водных растворах солей и щелочей [14, 27–28], где для растворов с концентрацией $\sim 1\text{М}$ она составляет величину $20\div 70 \mu\text{Ф}/\text{см}^2$. Таким образом, в достаточно концентрированных растворах электролита ёмкость угольного электрода должна определяться в основном свойствами электронно-дырочной системы углерода, а не свойствами электролита.

Экспериментальные измерения ёмкости двойного электрического слоя на поверхности пирографита подтверждают такие выводы. В работе [29] проводилось измерение ёмкостных свойств двойного электрического слоя на границе различных электролитов и углеродной поверхности. Было установлено, что для углеродной поверхности существует предельное значение ёмкости, значение которой невозможно привесить при любом выборе концентрации электролита. Результаты измерений, приведённых в работе [29] приведены в табл. 1. Из неё следует, что максимальная наблюдаемая ёмкость 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, ёмкость, как правило, превышает ту, которая наблюдается на идеальной поверхности.

Таблица 1. Предельные значения ёмкости, измеренные на различных типах углеродной поверхности в работе [29]

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

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

1. Графит легко образует слоистые клатраты [30,31] с компонентами электролита (водой, серной кислотой, ионами металлов, BF_3), электронные свойства которых, в частности, концентрация носителей заряда, может существенно отличаться от свойств чистого графита. В частности примеси акцепторов электронов (ионы соли металлов, галогены, BF_3), как правило, способствуют сильному повышению электрической проводимости и концентрации носителей заряда в углеродном материале [30], что должно способствовать существенному повышению значений его предельной электрической ёмкости.

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

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

Отметим, что в силу первого и третьего пункта в реальной системе должна проявляться определённая зависимость величин наблюдаемой электрической ёмкости от химической природы электролита. Эти факторы требуют дополнительного исследования. Кроме того, на высоко дефектных углеродистых материалах в не слишком концентрированных электролитах влияние электронно-дырочного двойного слоя электрода и ионного слоя электролита будет сравнимо. В этом случае на общую ёмкость системы также будут сказываться факторы, связанные с взаимодействием ионов раствора с поверхностью. В этом случае наличие специфической адсорбции компоненты электролита может существенно увеличить ёмкость системы.

Дополнительным фактором, который может заметно повлиять на ёмкость угольного электрода, могут быть различные поверхностные окислительно-восстановительные процессы. Они с одной стороны способны существенно поднять способность электрода к накоплению заряда, а с другой они несколько снижают обратимость электрода и КПД конденсатора. Ключевую роль в протекании такого рода процессов должны играть активные группы на поверхности углерода и специфическая адсорбция компонент электролита.

7. ВЫВОДЫ

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

1. Влияние двойного электрического слоя в электронно-дырочной плазме графита на ёмкость 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 ОН-ионы на углероде.

3. Сделана оценка предельных значений ёмкости двойного слоя на поверхности электрода в случае чистого бездефектного на основе молекулярно-динамического расчёта. Показано, что данная оценка согласуется с имеющимися в литературе экспериментальными данными.

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

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

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

- G – свободная энергия Гиббса;
 Q – накопленный заряд;
 E – заряд электрона;
 C – электрическая ёмкость системы;
 $C_{пл}$ – ёмкость плотной части двойного электрического слоя;
 $C_{д}$ – ёмкость диффузионной части двойного электрического слоя;
 $C^{пр}$ – ёмкость электрон-дырочной плазмы угольного электрода;
 C^o – ёмкость ионной подсистемы электролита;
 M – моль/л;
 c – концентрация электролита;
 c_e – концентрация электронов;
 c_p – концентрация дырок;
 c_i – концентрация ионов;
 a_0 – боровский радиус, $a_0 = 5,29 \times 10^{-11}$ м;
 T – температура;
 R – универсальная газовая постоянная;
 F – постоянная Фарадея;
 Z – заряд иона;
 ϵ – диэлектрическая проницаемость среды электролита;
 ϵ_0 – диэлектрическая постоянная;
 D – толщина плотной части двойного электрического слоя;
 L – длина экранирования электрического поля в графите;
 ϕ – электрический потенциал;
 U – полное падение потенциала в системе;
 U_s – падение потенциала в электролите;
 ρ – плотность заряда;
 $n(r)$ – электронная плотность;
 E^{KS} – функционал Кона-Шэма;
 H_e – гамильтониан системы;
 H^{KS} – эффективный одноэлектронный гамильтониан;
 Ψ_0 – полная волновая функция системы;
 T_s – функционал кинетической энергии;
 V_{ext} – функционал взаимодействия с внешним полем;
 V_H – функционал Хартри;
 E_{ion} – функционал взаимодействия с ионным остовом.
 а.е. – атомная система единиц, для единиц заряда
 $1 \text{ а.е.} = 1.602 \times 10^{-19}$ Кл, для единиц длины $1 \text{ а.е.} = 5,29 \times 10^{-11}$ м,
 для единиц электрического потенциала $1 \text{ а.е.} = 27.212$ В.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Kovalyuk Z.D., Yrtsenyuk S.P., Mintyanskii I.V., Savitskii P.I. Activated carbon based supercapacitors // *Functional Materials*. 2002. V.9. N.3. P. 550.
- Кузнецов В. П., Компан М. Е. Ёмкостные характеристики нанопористых углеродных материалов в ионистрах на основе твёрдого электролита $RbAg_4I_5$ // *Электрохимия*. 2009. Т. 45. № 5. 2009. С. 574.
- 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.
- Vivekchand S.R.D., Chandra S. R., Subrahmanyam K.S., Govindaraj A., Rao C.N.R. Graphene-based electrochemical supercapacitors // *J. Chem. Sci.* 2008. V.120. No.1. P.9.
- Beck F., Dolata M., Grivei E., Probst N. Electrochemical supercapacitors based on industrial carbon blacks in aqueous H_2SO_4 // *Journal of Applied Electrochemistry*. 2001. V. 31. No. 8. P. 845.
- Корыта К., Дворжак И., Богачкова В. *Электрохимия* // М. "Мир". 1977.

7. A. Lewandowski and M. Galinski // *J. Phys. Chem. Solids*, 2004, V. 65, P. 281.
8. P. Suarez, V. Selbach, J. Dullius and S. Einloft // *Electrochim. Acta*, 1997, V. 42, P. 2533.
9. Vera Lockett, Rossen Sedev, John Ralston, 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. Niu C. M., Sichel E. K., Hoch R., Moy D. and Tennent H. High power electrochemical capacitors based on carbon nanotube electrodes // *Appl. Phys. Lett.* 1997. V. 70. P. 1480
12. Joseph K. Campbell, Li Sun, Richard M. Crooks. Electrochemistry Using Single Carbon Nanotubes // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. V. 121 (15). P. 3779.
13. Гурьянов В.В., Петухова Г.А., Поляков Н.С., Прогнозирование параметров микропористой структуры и адсорбционных свойств активных углей // *Известия Академии Наук. Серия химическая*. 2001. № 6. С. 933.
14. 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.
15. Захаренко В.Н. Колоидная химия // М.: Высшая школа, 1989.
16. Кутепов А.М. Концентрированные и насыщенные растворы.// М.: Наука, 2002.
17. Sergey A. Kislenco, Igor S. Samoylov, Ravil N. Amirov, Molecular dynamics simulation of the electrochemical interface between a graphite surface and the ionic liquid [BMIM][PF₆] // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, V. 11, P. 5584
18. Chaban V.V., Kalugin O.N., Structure and dynamics in methanol and its lithium ions solution confined by carbon nanotubes // *Journal of Molecular Liquids*. 2009. V. 145. P. 145.
19. 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.
20. Коненкова Е.В., Grundler D., Morgenstern M., Wiesendanger R. Электронный переход металл-изолятор в графите: сравнение с гетероструктурами с высокой подвижностью носителей заряда // *Письма ЖТФ*. 2008. Т.34. вып.1. С.64.
21. *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry* / ed. By J. Grotendorst Julich: John von Neumann Institute for Computing, 2000. pp. 301–449.
22. Kalinichev A.G., Molecular simulations of liquid and supercritical water: Thermodynamics, structure, and hydrogen bonding. // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 2001. V.42. P. 83-129.
23. Plimpton S.J.//*J. Comp. Phys.* 1995. 117. 1. URL <http://lammps.sandia.gov/index.html>
24. CPMD. Car-Parrinello Molecular Dynamics. An ab initio Electronic Structure and Molecular Dynamics Program. // URL http://www.cpmd.org/cpmd_manual.html
25. S. Ihnatsenka, I. V. Zozoulenko, Conductance of a quantum point contact based on spin-density-functional theory // *Phys. Rev. B*. 2007. V.76. P. 045338
26. А.В.Ланкин, В.В. Стегайлов, "Атомистическое моделирование взаимодействия электролитов с графитовыми наноструктурами в перспективных суперконденсаторах" секция "Математическое моделирование нанотехнологий, II Международный форум по нанотехнологиям, Москва, Экспоцентр, 6-8 октября 2009 г.
27. Pranjivan Velji Popat, Norman Hackerman, Capacity of the electrochemical double layer and adsorption at polarized platinum electrodes. // *J. Phys. Chem. B*. 1958. V.62. Iss. 10. P.1198
28. Sams J.R., Lees C.W., Graham D.C. Properties of the electrochemical double layer in concentrated chloridesolutions // *J. Phys. Chem.* 1959. V. 63. P. 2032
29. Jean-Paul Randin and Ernest Yeager Differential Capacitance Study of Stress-Annealed Pyrolytic Graphite Electrodes // *J. Electrochem. Soc.* 1971. V. 118. Issue 5. pp. 711-714
30. 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// *Физика твёрдого тела*. 2003. Т.45. вып.12. С. 216.
31. S. Aronson, F.J. Salzano, D. Bellafiore, Thermodynamic Properties of the Potassium-Graphite Lamellar Compounds from Solid-State emf Measurements// *J. Chem. Phys.* 1968. V. 49. P.434.