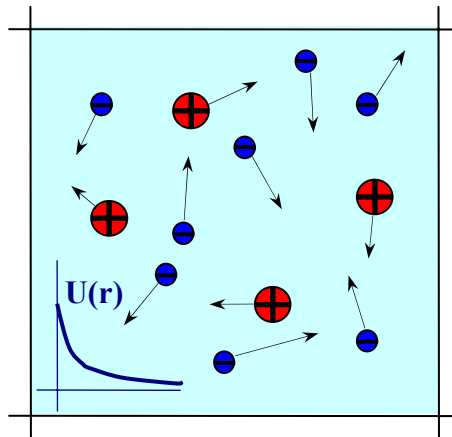


Атомистическое моделирование двойного электрического слоя на границе углерод-электролит

Ланкин А.В., Норман Г.Э., Стегайлов В.В.

СИ ИТЭС ОИВТ РАН, Москва



Molecular dynamics

Научно-координационной сессии
"Исследования неидеальной плазмы"

30 ноября 2009г., Москва

Содержание

1. Введение
2. Постановка проблемы и метод расчёта
3. Двойной электрический слой в системе графит-электролит
4. Предельные ёмкостные характеристики системы графит-электролит
5. Выводы

СУПЕРКОНДЕНСАТОР С ДВОЙНЫМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ СЛОЕМ

ИОНОПРОВОДЯЩИЙ СЕПАРАТОР

Конденсатор с твёрдым диэлектриком	~1 Дж/см ³
Электролитический конденсатор	~ 10 Дж/см ³
Конденсатор с двойным слоем	~ 100 Дж/см³
Электрохимический аккумулятор	~ 1000 Дж/см ³

НЫЙ

Преимущества суперконденсаторов с двойным слоем:

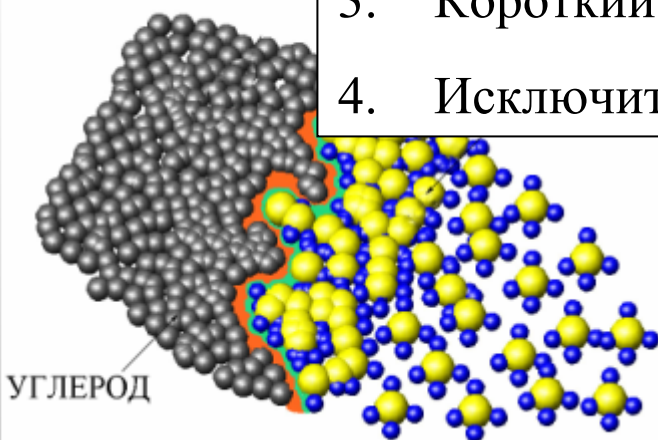
1. Высокая удельная мощность
2. Возможность зарядки высокими токами
3. Короткий зарядоразрядный цикл
4. Исключительная долговечность(>100000 циклов)

ИК

ДВОЙНОЙ ЭЛЕК

ЕКТИВЕ

Мощность
КВт/кг



	ВТ-ЧАС/КГ	КВТ/КГ	ВТ-ЧАС/КГ	Мощность КВт/кг
Водный	1,5	5,0	2,5	10,0
Органич.	6,0	0,5	10,0	2,0

НАНОСТРУКТУРНЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ АКТИВНЫЕ ПОРЫ

УЛЬТРАМИКРОПОРЫ	- < 0,7 нм
МИКРОПОРЫ	- 0,7 – 2 нм
МЕЗОПОРЫ	- 2 – 50 нм
МАКРОПОРЫ	- > 50 нм

АКТИВИРОВАННЫЙ УГОЛЬ

РАЗМЕР ЧАСТИЦ:	10 – 50 мкм
РАЗМЕР АКТИВНЫХ ПОР:	0,7 – 50 нм
УДЕЛЬНАЯ ПОВЕРХНОСТЬ:	2500 кв.м/г

НАНОТРУБКИ

РАЗМЕР НАНОТРУБОК	1 – 1,5 нм
РАЗМЕР АКТИВНЫХ СТРУКТУР:	40 -100 нм
УДЕЛЬНАЯ ПОВЕРХНОСТЬ:	100 кв.м/г

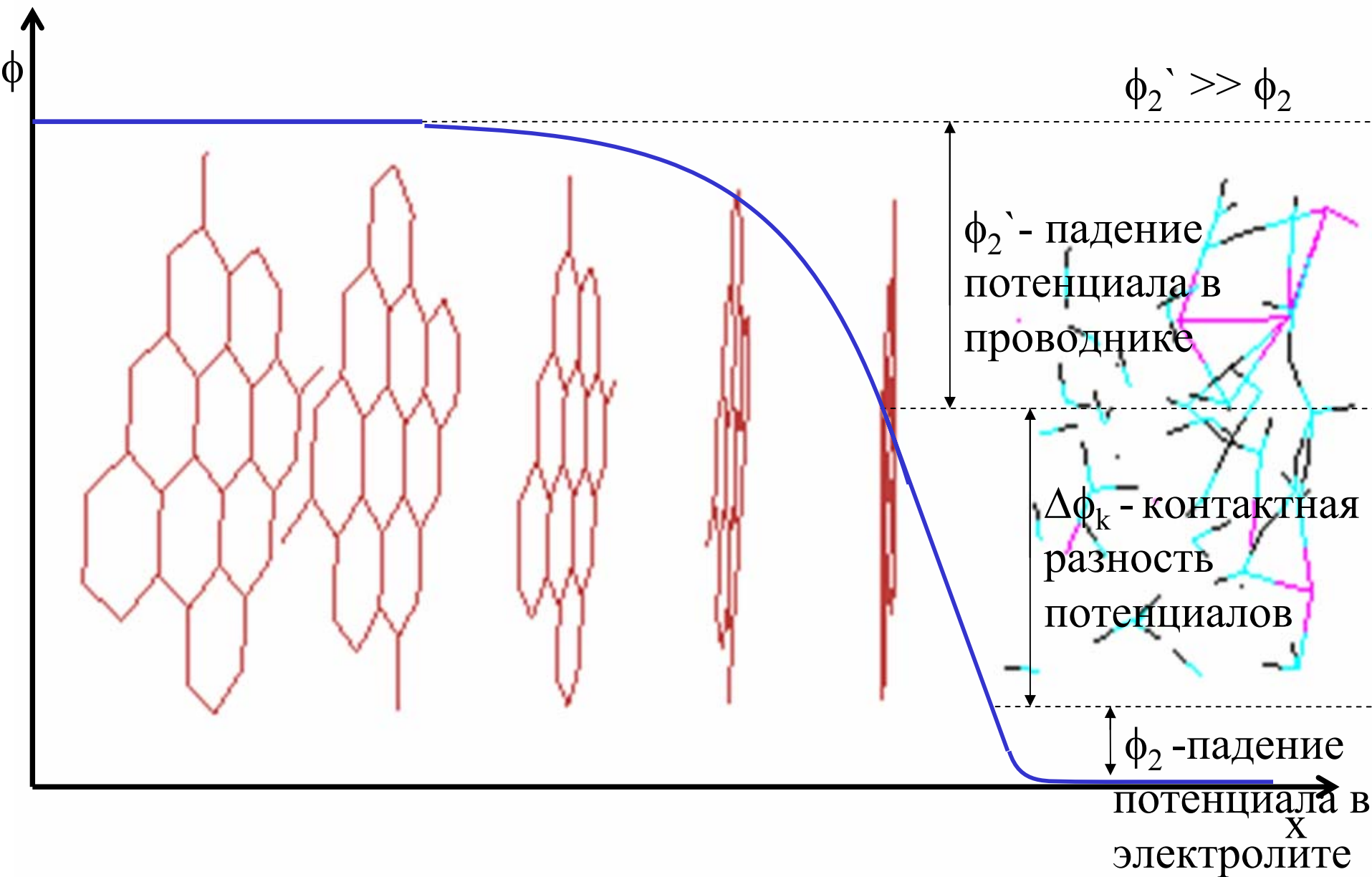
Постановка проблемы и метод расчёта

Цель моделирования

Классическая модель – граница электролит-металл

Нужно – электролит-графит

Двойной электрический слой на границе графит-электролит



Графит – это полуметалл

Концентрация электронов и дырок:

$$n_e = 10^{19} \text{ см}^{-3}$$

$$n_p = 10^{19} \text{ см}^{-3}$$

Концентрация ионов в электролите:

$$n_i \sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$$

$$n_e + n_p \ll n_i$$

Графит – это полуметалл

Концентрация электронов и дырок:

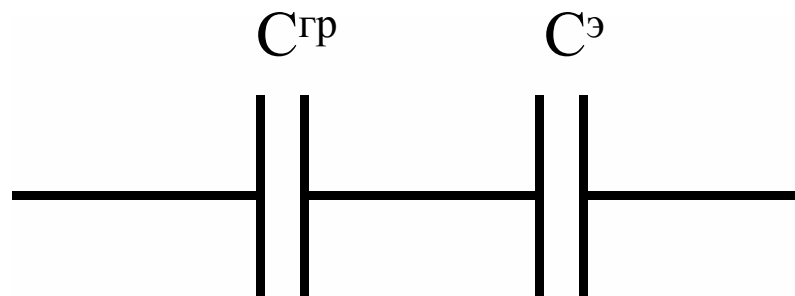
$$n_e = 10^{19} \text{ см}^{-3}$$

$$n_p = 10^{19} \text{ см}^{-3}$$

Концентрация ионов в электролите:

$$n_i \sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$$

Эквивалентная схема:

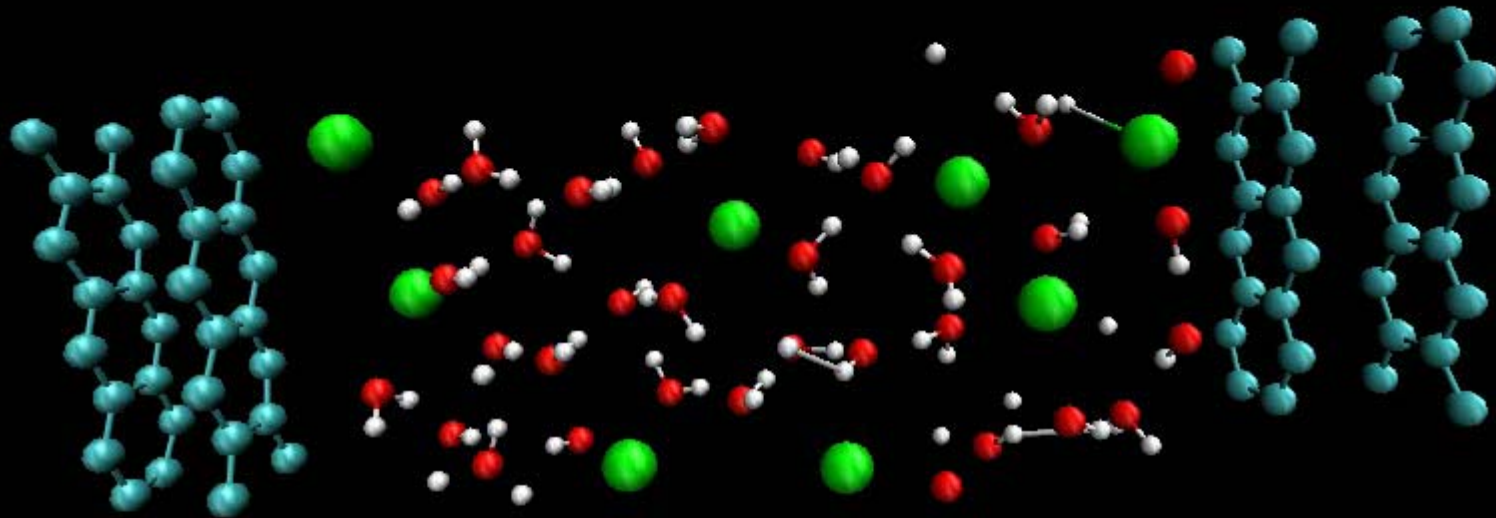


$$1/C = 1/C_{гр} + 1/C_{э}$$

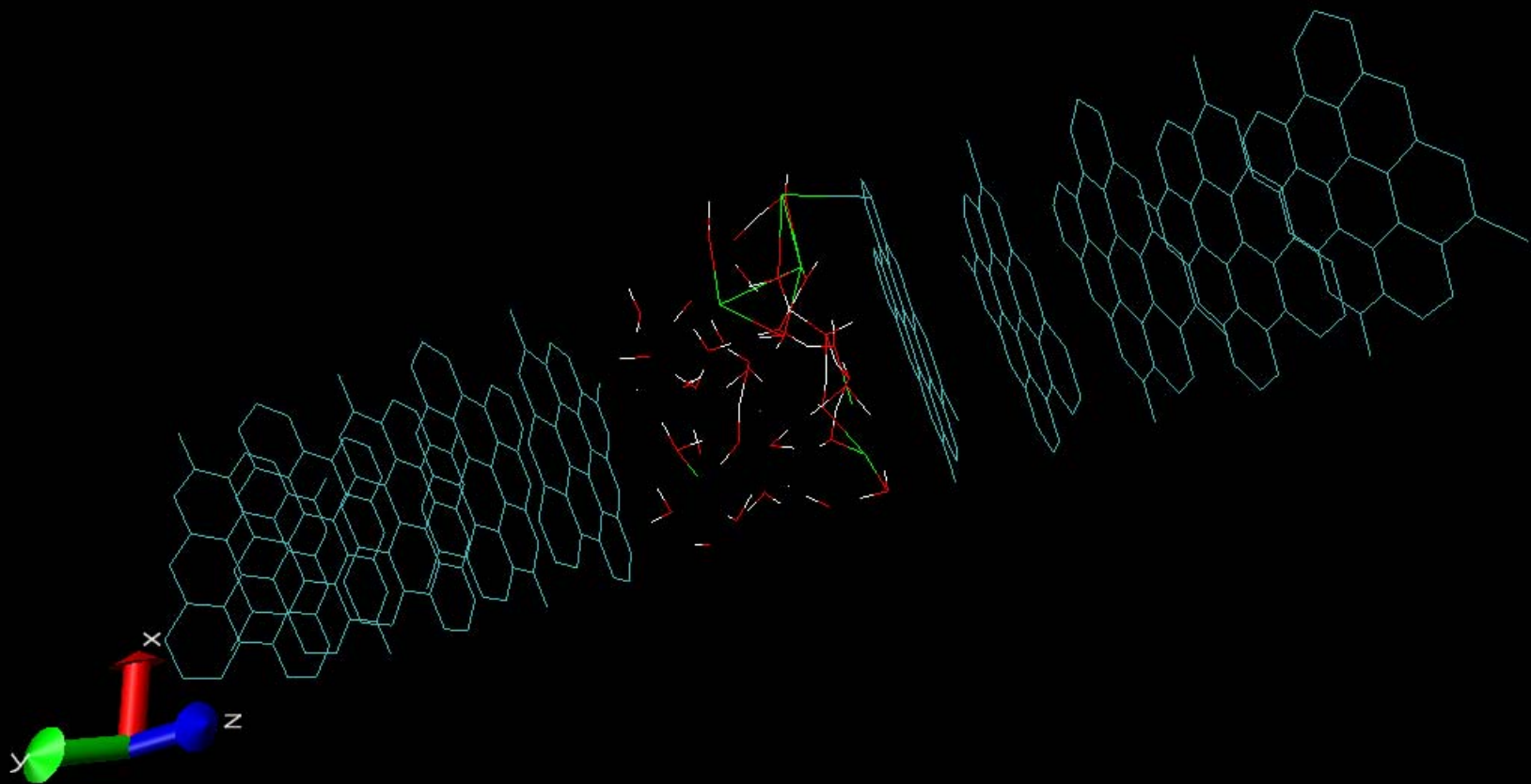
$$C_{гр}/C_{э} \sim ((n_e + n_p)/n_i)^{1/2} \ll 1$$

Двойной электрический слой в системе графит-электролит

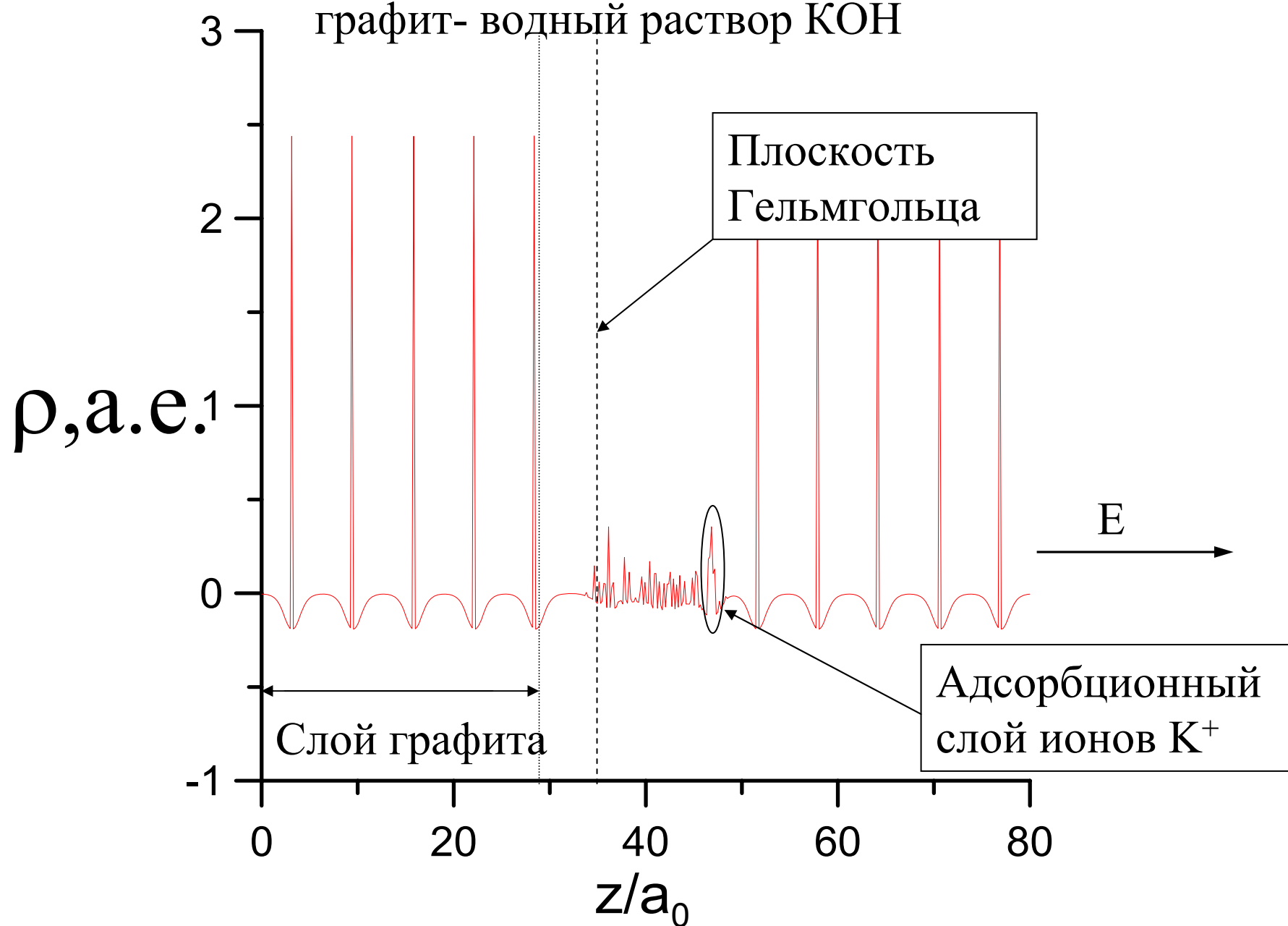
Формирование двойного электрического слоя в системе графит-электролит



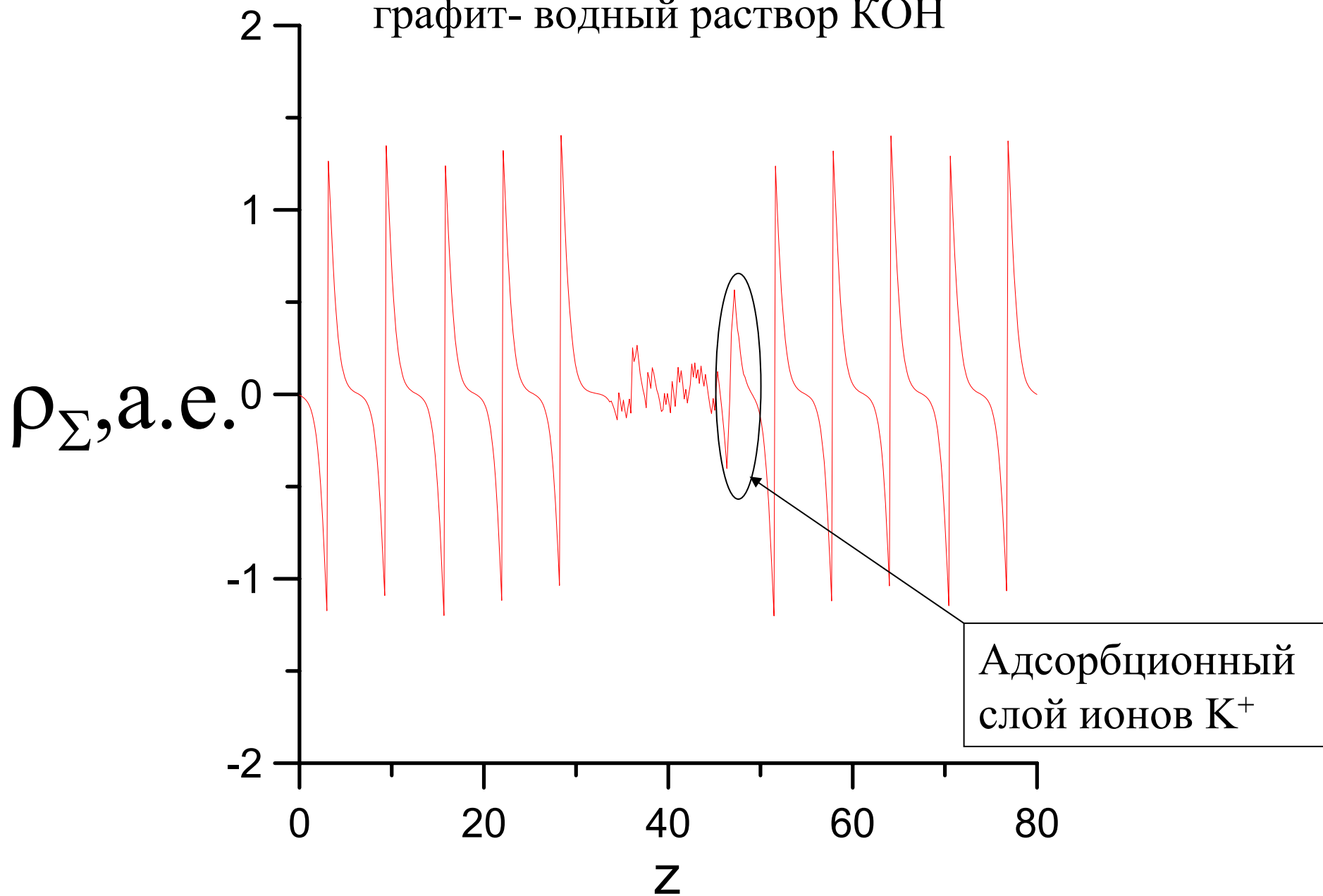
Электролит в молекулярно-динамической ячейке



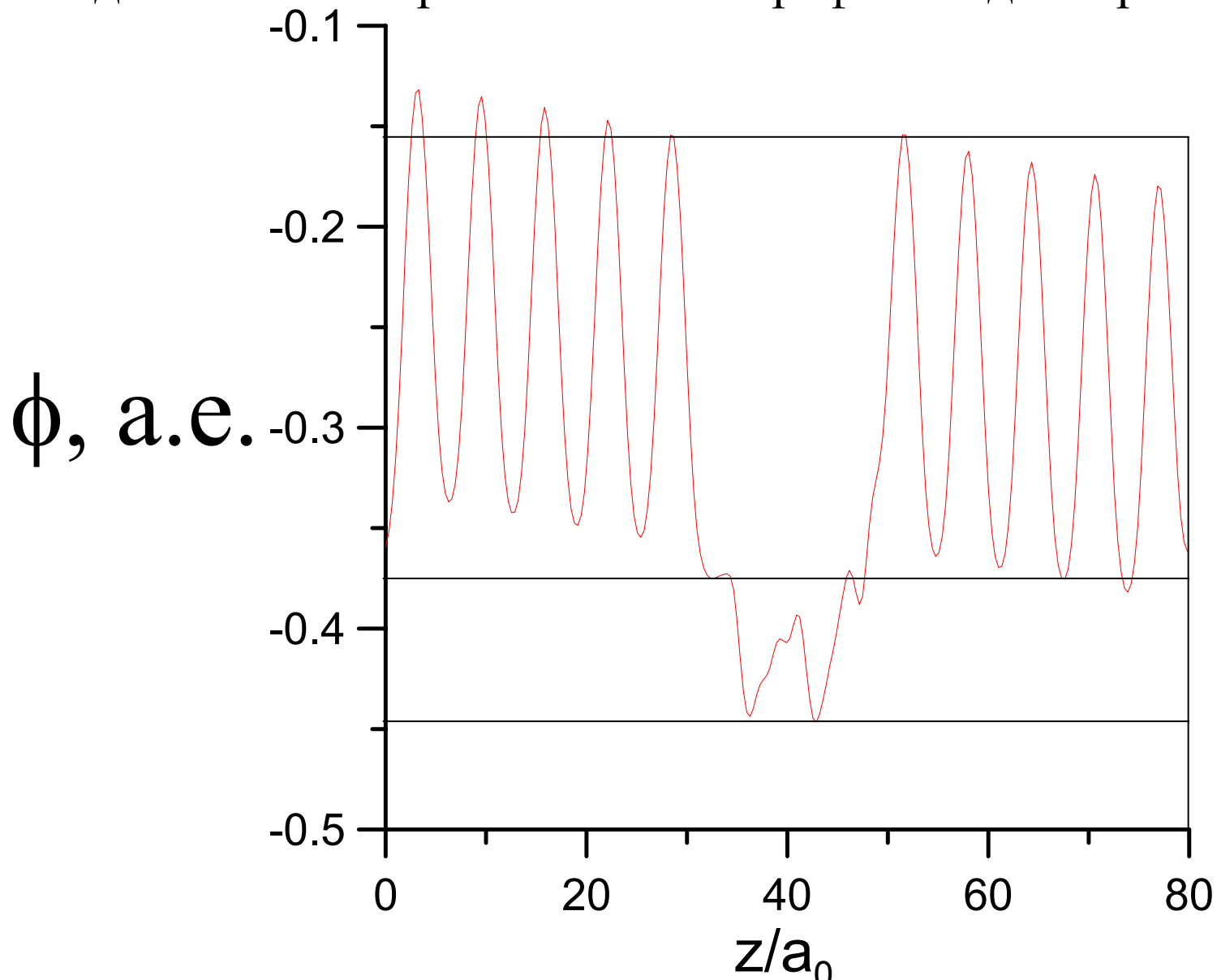
Распределение заряда в двойном электрическом слое графит- водный раствор КОН



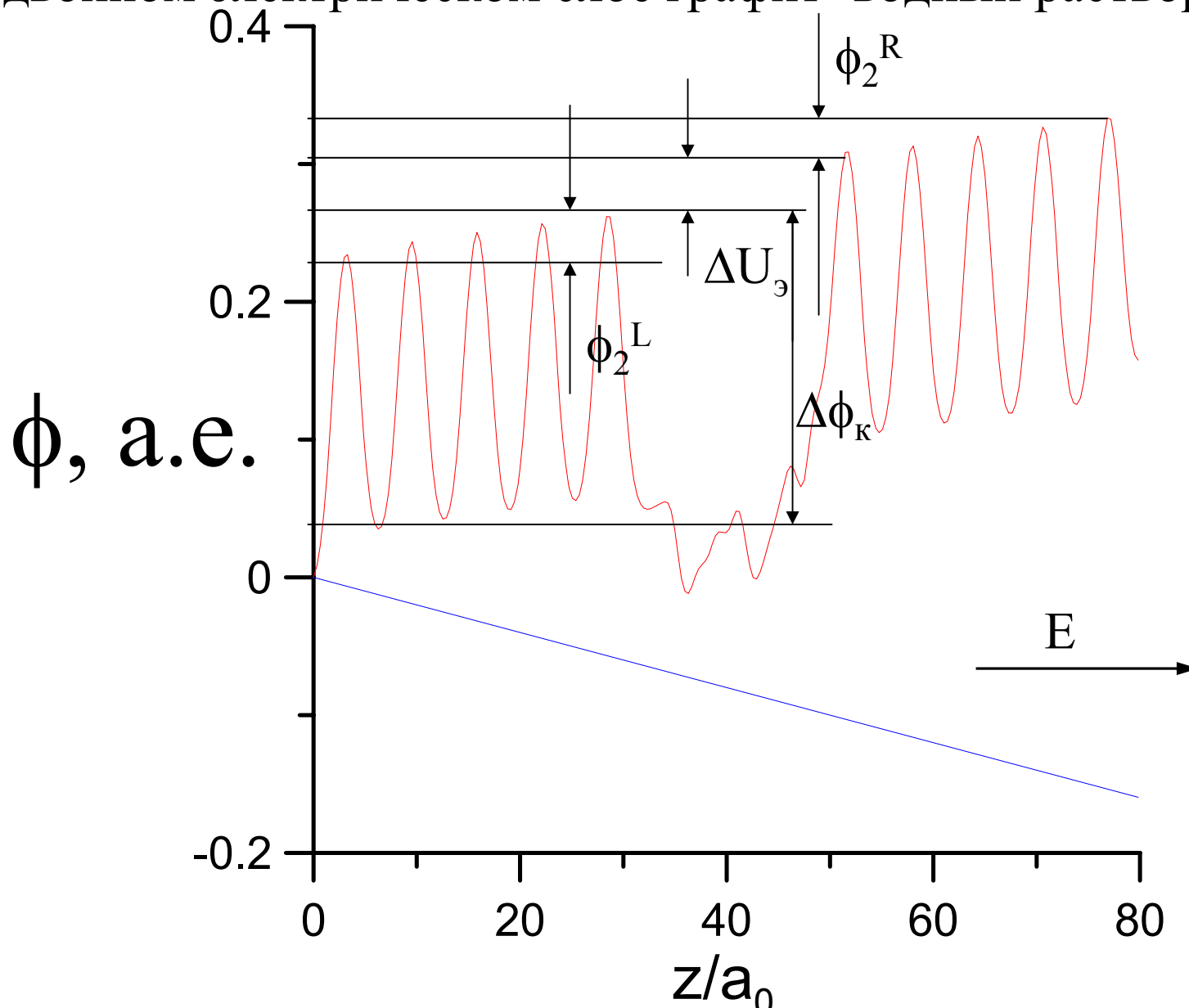
Распределение заряда в двойном электрическом слое
графит- водный раствор КОН



Распределение полного электростатического потенциала
в двойном электрическом слое графит- водный раствор КОН



Распределение собственного
и внешнего электростатического потенциала
в двойном электрическом слое графит- водный раствор KOH



Основные характеристики системы

Разность потенциалов на пяти слоях графита:

$$\phi_2^L = 0.82 \text{ В}$$

$$\phi_2^R = 0.68 \text{ В}$$

Перепад потенциала в электролите:

$$\Delta U_3 = 1.22 \text{ В}$$

Контактные разности потенциалов:

$$\Delta \phi_K^L = 6.12 \text{ В}$$

$$\Delta \phi_K^R = 7.35 \text{ В}$$

Полная разность потенциалов, определяемая внешним полем:

$$U = 4.35 \text{ В}$$

Основные характеристики системы

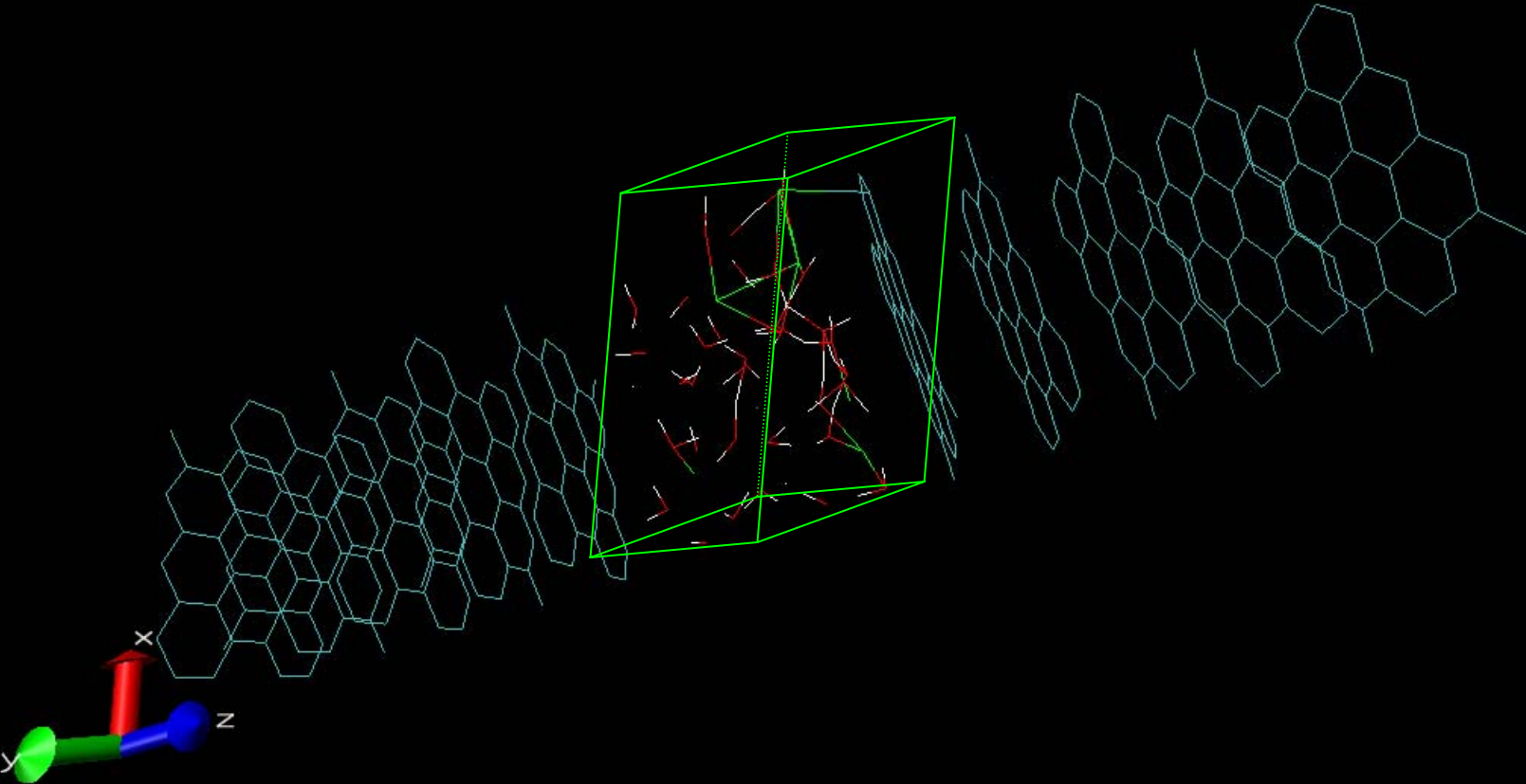
Отношение полной ёмкости двойного электрического слоя в электролите к емкости системы:

$$C_{\text{э}}/C \sim U/\Delta U_{\text{э}} > 4$$

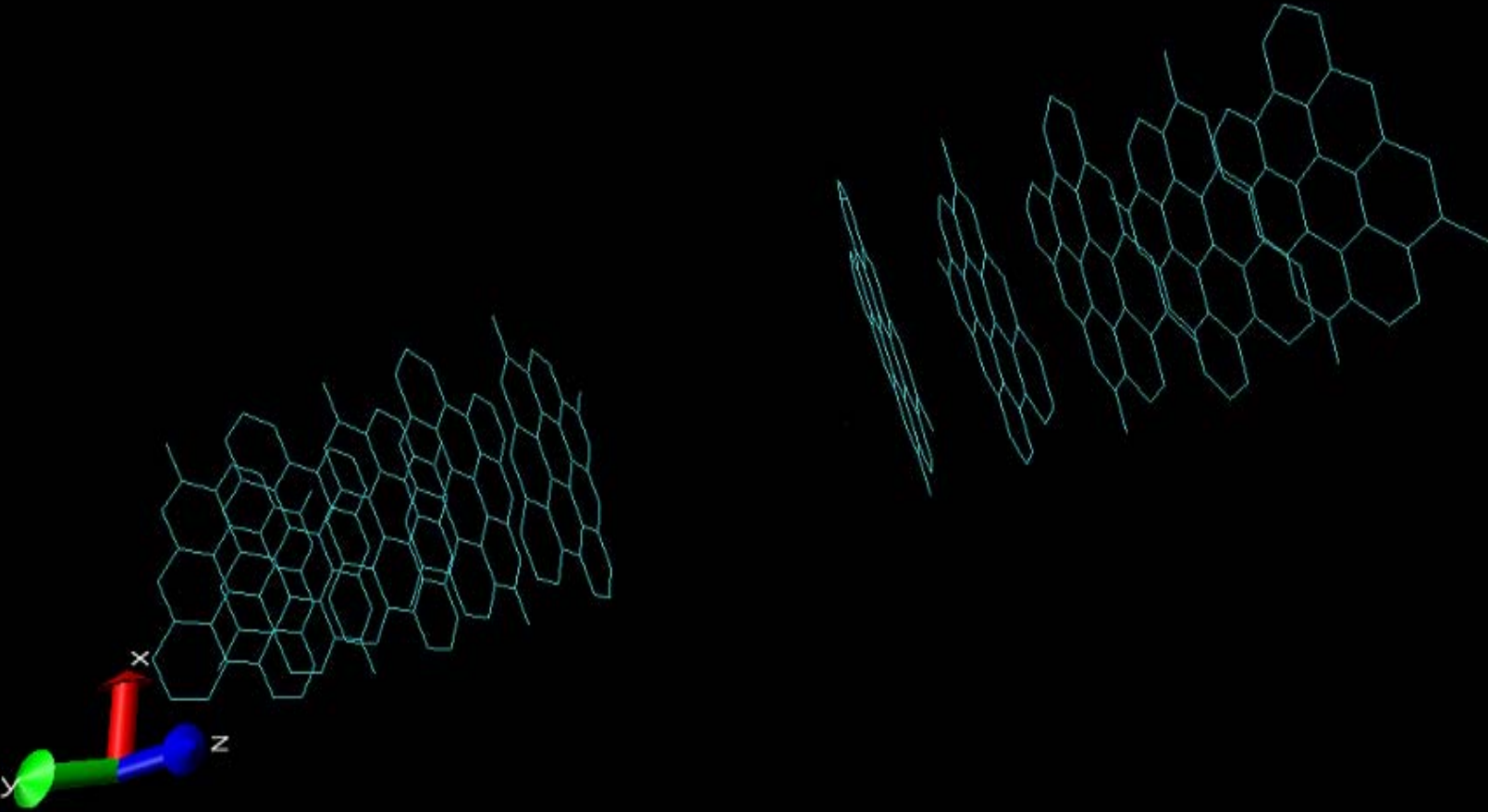
Ёмкость двойного электрического слоя в электрон-дырочной плазме графита оказывает преобладающее влияние на ёмкость системы графит-электролит!

Пределные ёмкостные характеристики системы графит-электролит

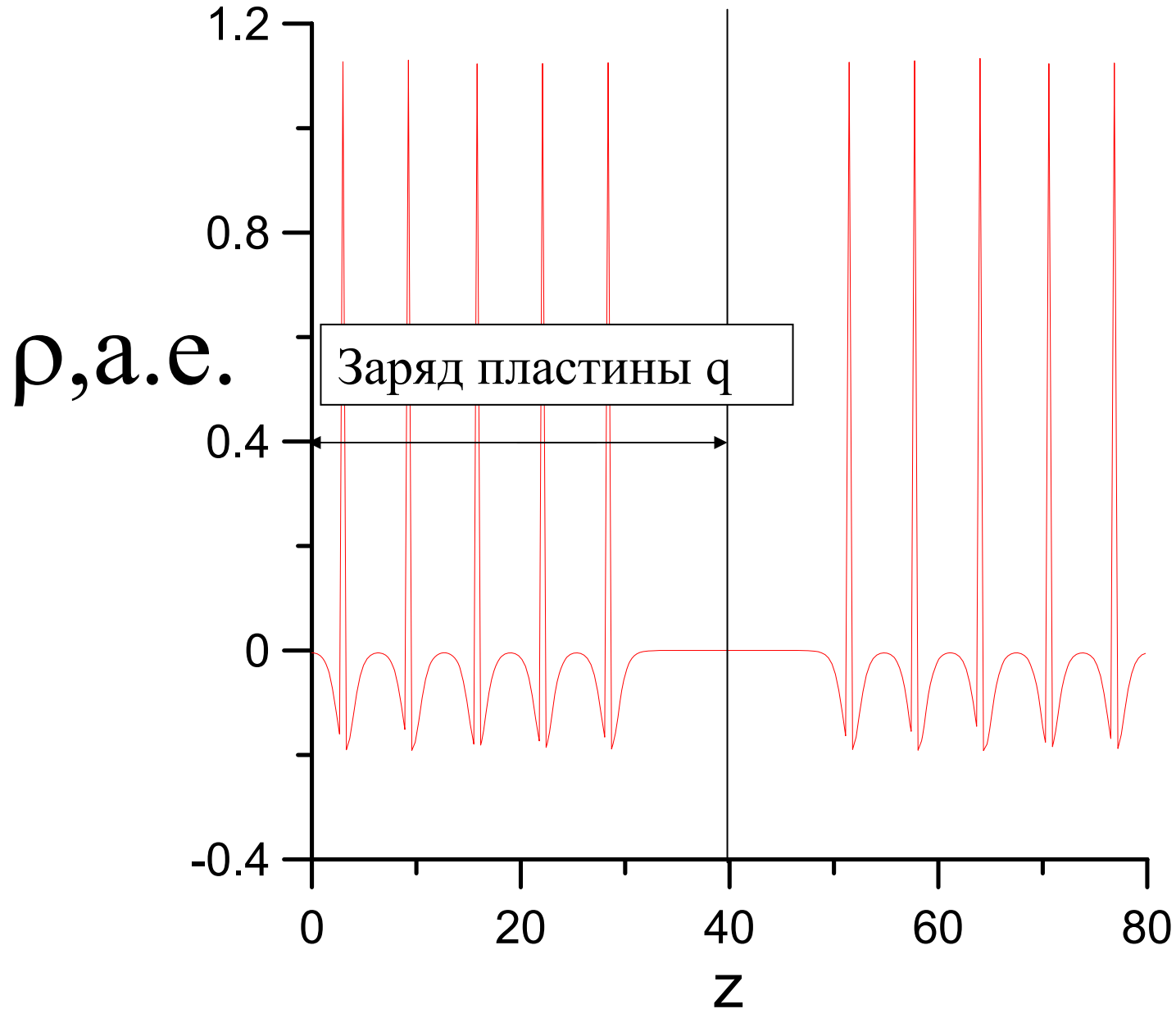
Электродит в молекулярно-динамической ячейке



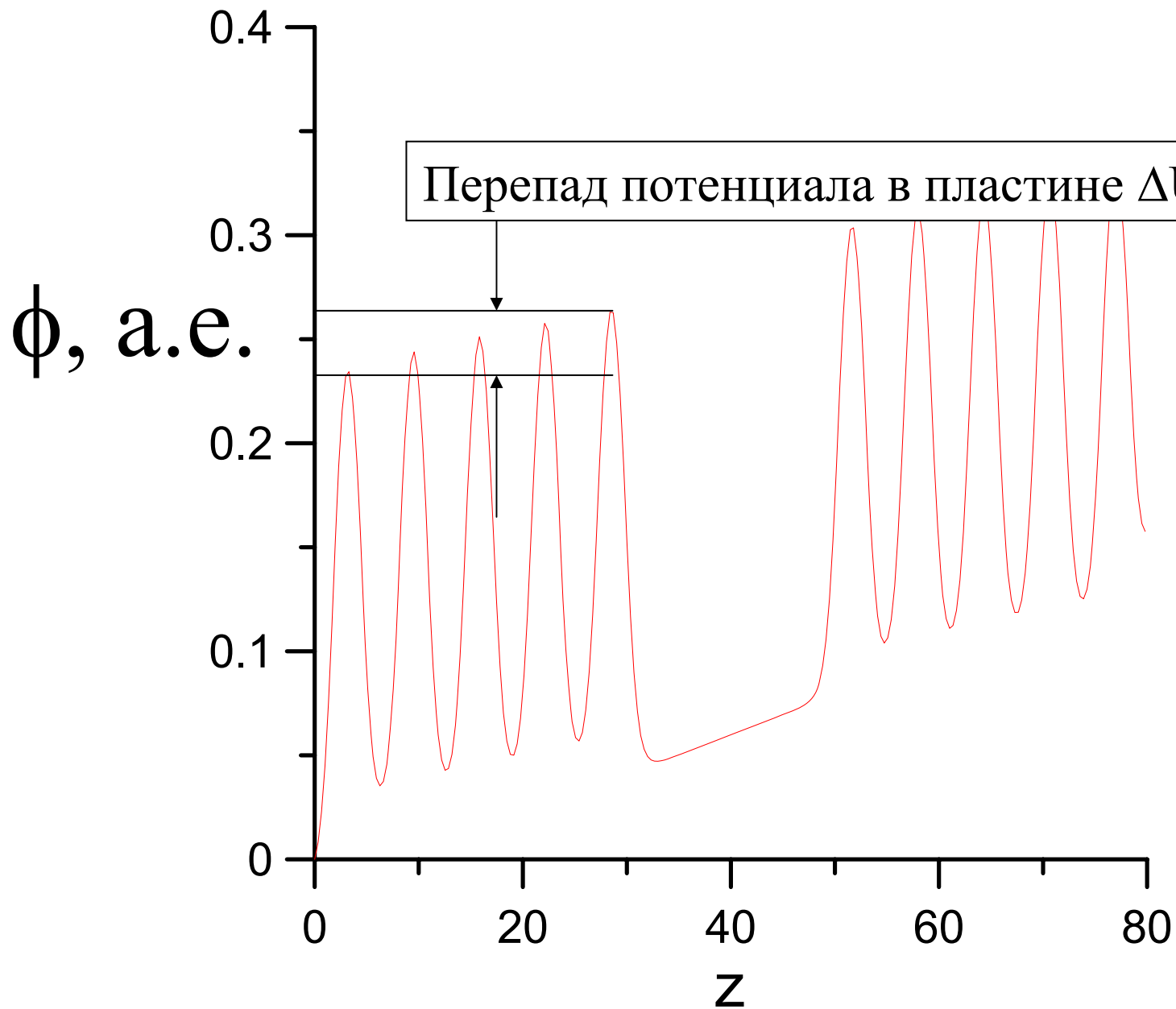
Электролит в молекулярно-динамической ячейке



Распределение заряда в в графитовой пластине во внешнем электрическом поле



Распределение собственного электростатического потенциала в графитовой пластине во внешнем электрическом поле



Максимальная удельная ёмкость меньше емкости двойного электрического слоя электрон-дырочной плазмы графита!

$$C_i \sim q/\Delta U$$

$$C_{\max}^S \sim 3\mu\text{Ф}/\text{см}^2,$$

что согласуется с оценкой на основе дебаевского радиуса

$$C_{\max}^S = \varepsilon_0/r_D = 3.4 \mu\text{Ф}/\text{см}^2$$

Предельная удельная ёмкость бездефектного графитового электрода

$$C_{\max} < C_{\max}^S/l_3 \sim 20\text{Ф}/\text{см}^3$$

Экспериментальные данные *

Тип материала электрода	Предельная ёмкость, $\mu\text{F}/\text{cm}^2$
Пиролитический графит, скол	12
Пиролитический графит, полированный	60
Высокоориентированный пиролитический графит, скол	3
Высокоориентированный пиролитический графит, полированный	50-70

* Jean-Paul Randin and Earnest Yeager, 1971

Выводы

- Влияние двойного электрического слоя в электрон-дырочной плазме графита на ёмкость системы **преобладает** по сравнению с влиянием двойного слоя в электролите.
- Ионы калия **адсорбируются** на поверхности графита, ОН-ионы, по-видимому, **не** адсорбируются.
- **Оценка** ёмкости электрода и чистого бездефектного графитового электрода 20 Ф/см³.

Молекулярная динамика

Классическая МД

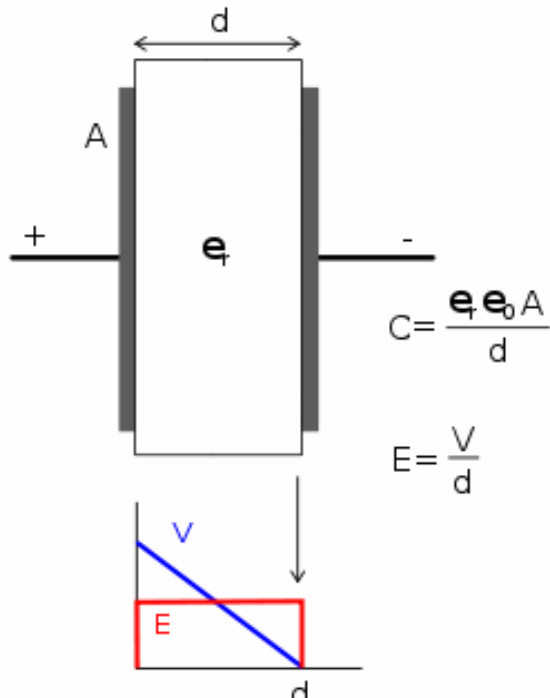
- Неизменяемый эмпирический потенциал
- Нет электронных степеней свободы
- Химические реакции практически невозможно описать
- Доступные масштабы
~100 Å
~10 ns

Ab initio МД

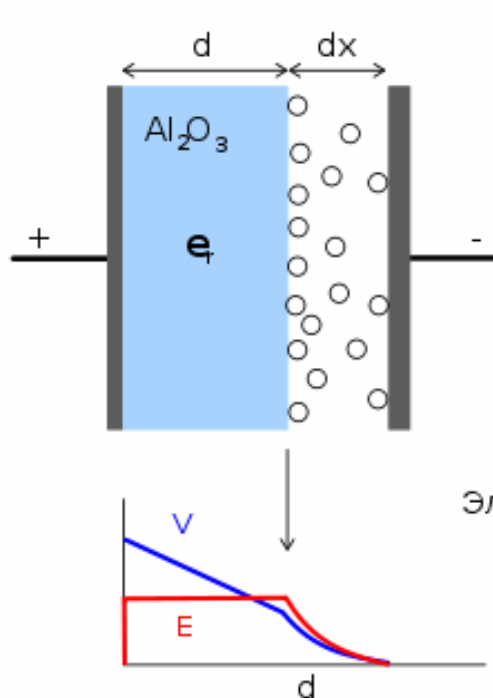
- Потенциал для движения ионов рассчитывается «налету»
- Электронные степени свободы
- Описание образование и разрыва химической связи
- Доступные масштабы
~20 Å
~10 ps

Электрические конденсаторы

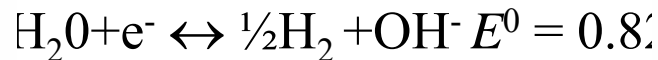
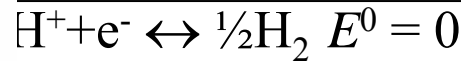
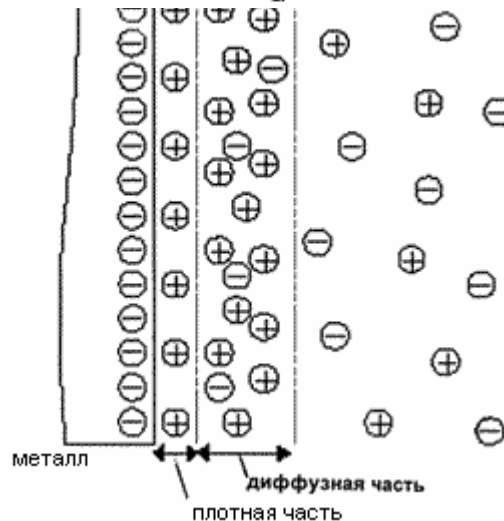
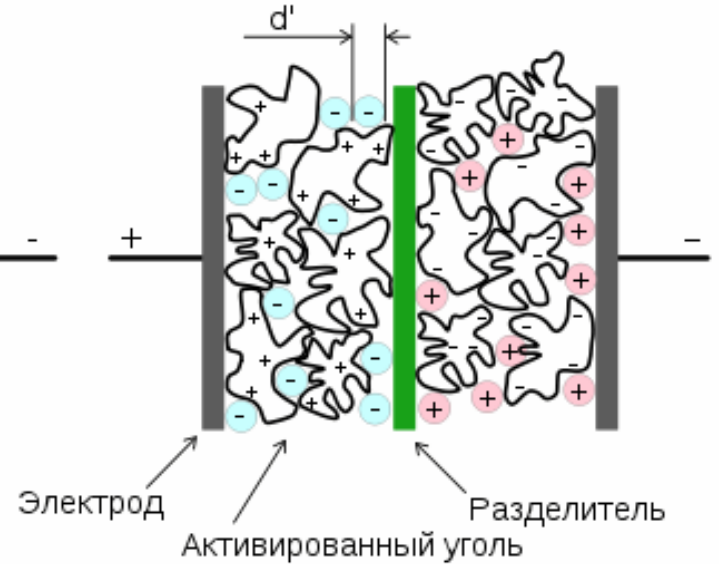
Электростатический



Электролитический



С двойным электрическим слоем

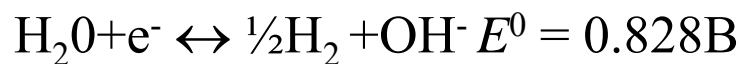
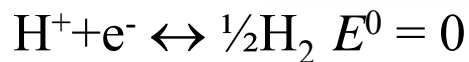
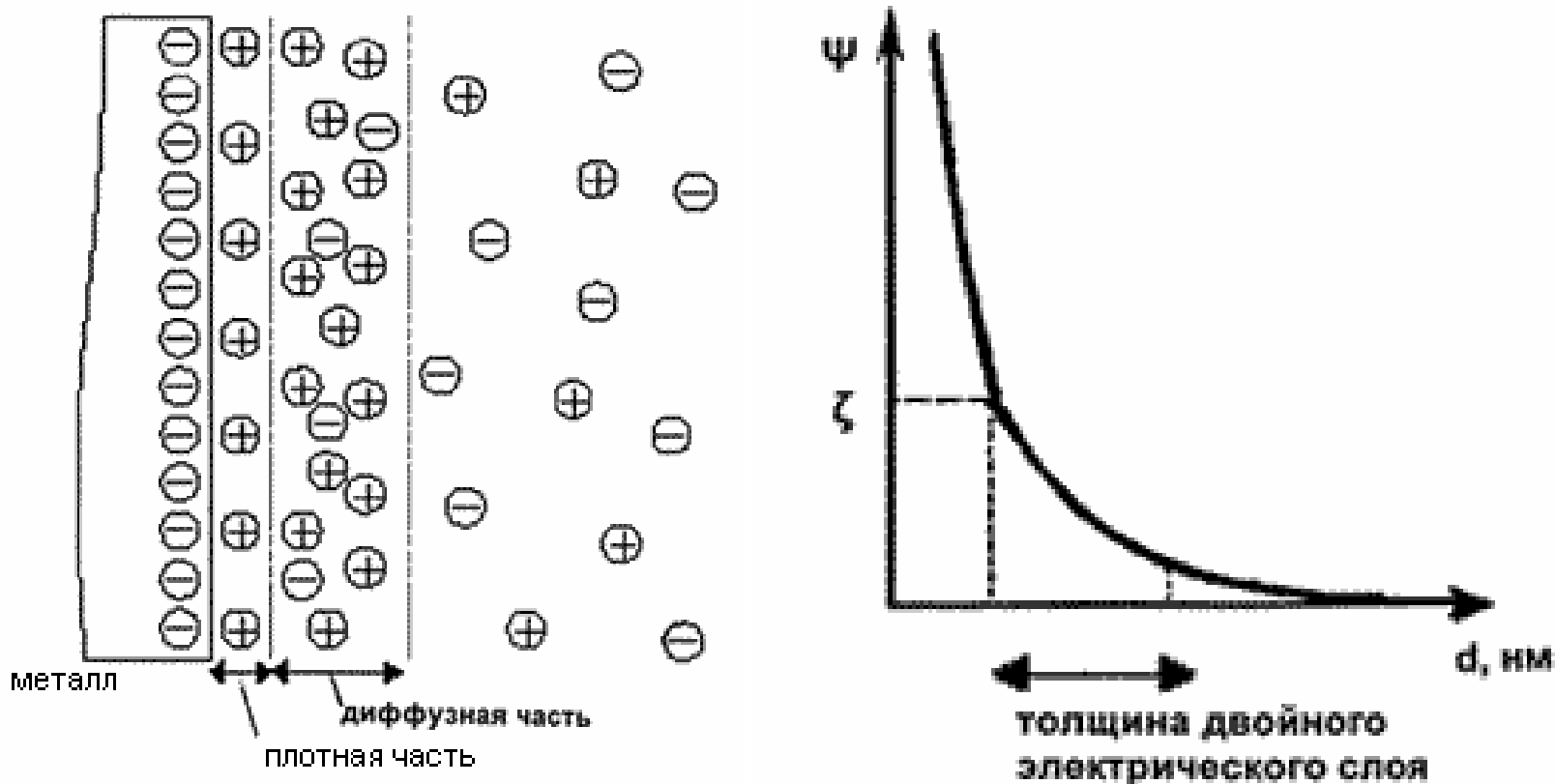


$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}}$$

$\epsilon < E$ – электрод идеален
 поляризуемый



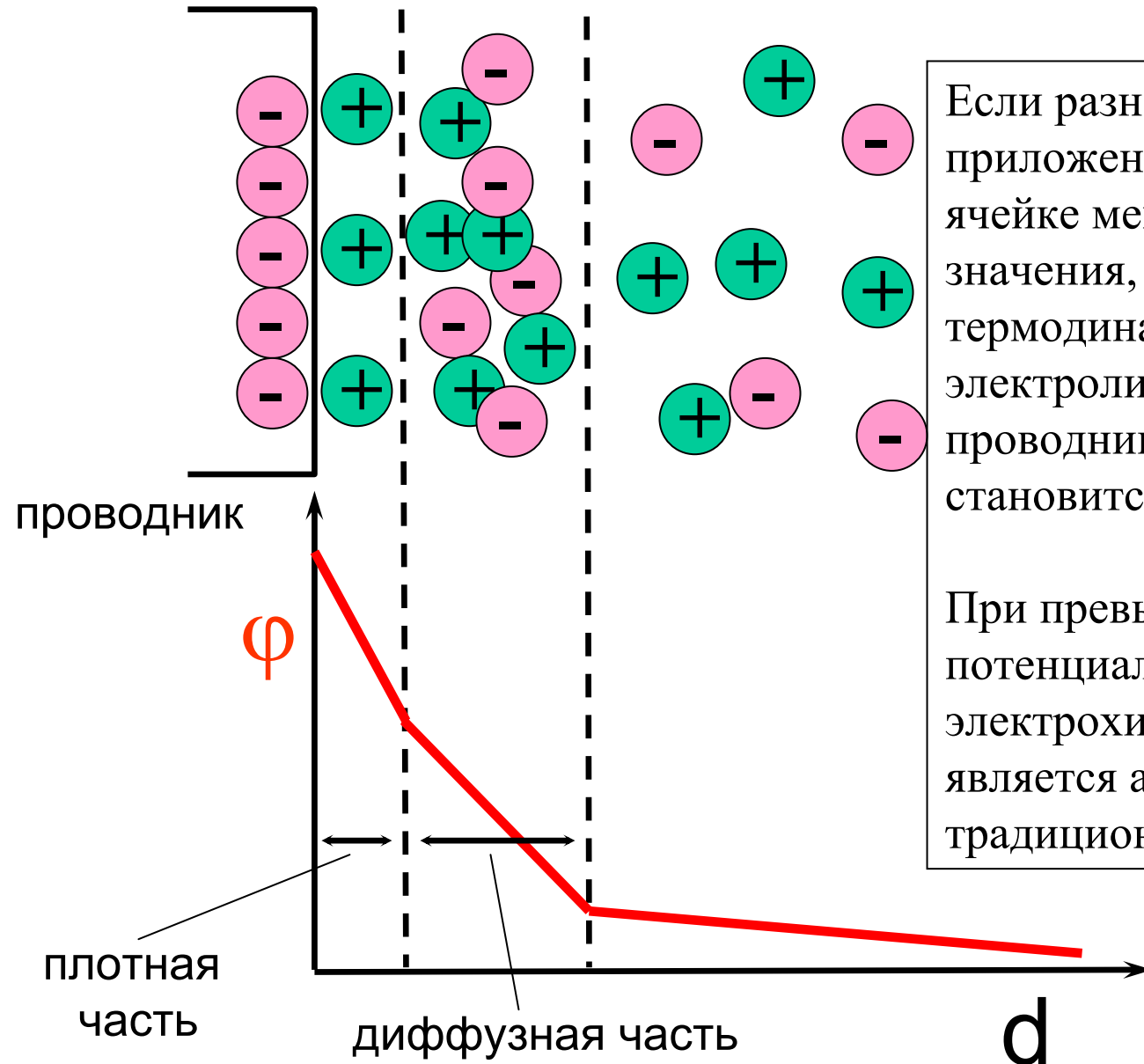
Двойной электрический слой на границе проводник-электролит



$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}}$$

$\varepsilon < E$ – электрод идеально поляризуемый

Двойной электрический слой на границе проводник-электролит

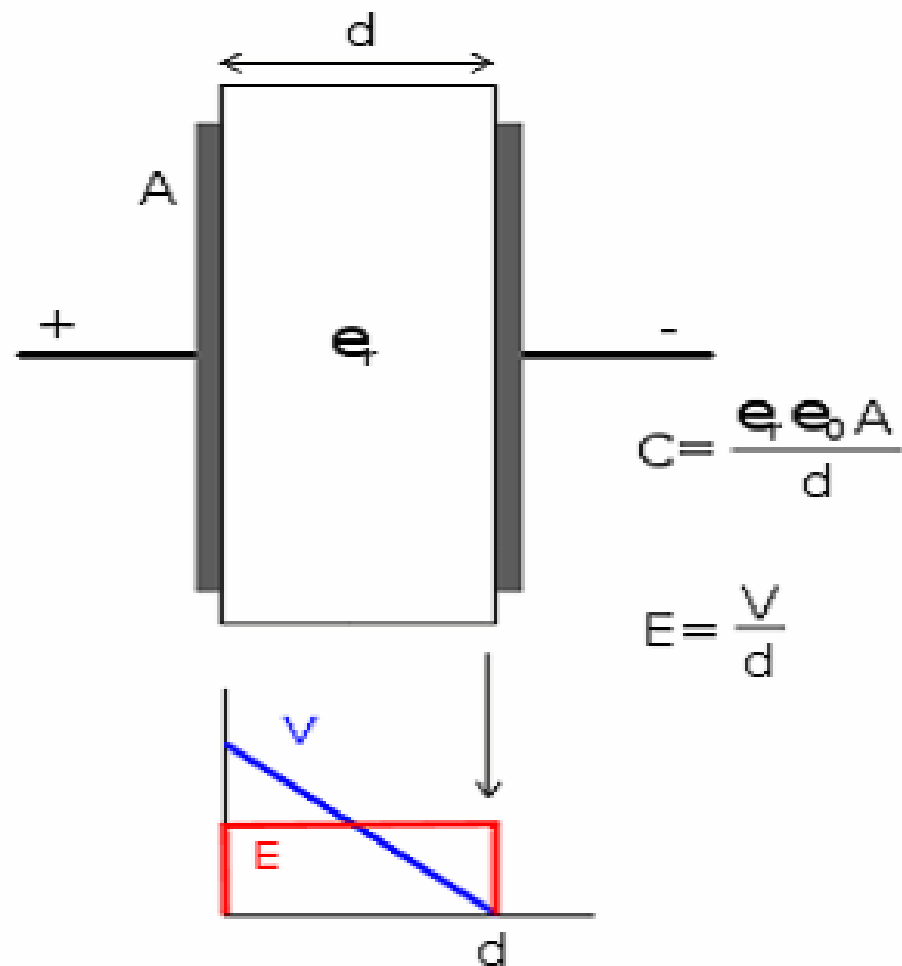


Если разность потенциалов приложенная к электрохимической ячейке меньше равновесного значения, определяемого термодинамическими свойствами электролита, то перенос заряда от проводника к электролиту становится невозможен.

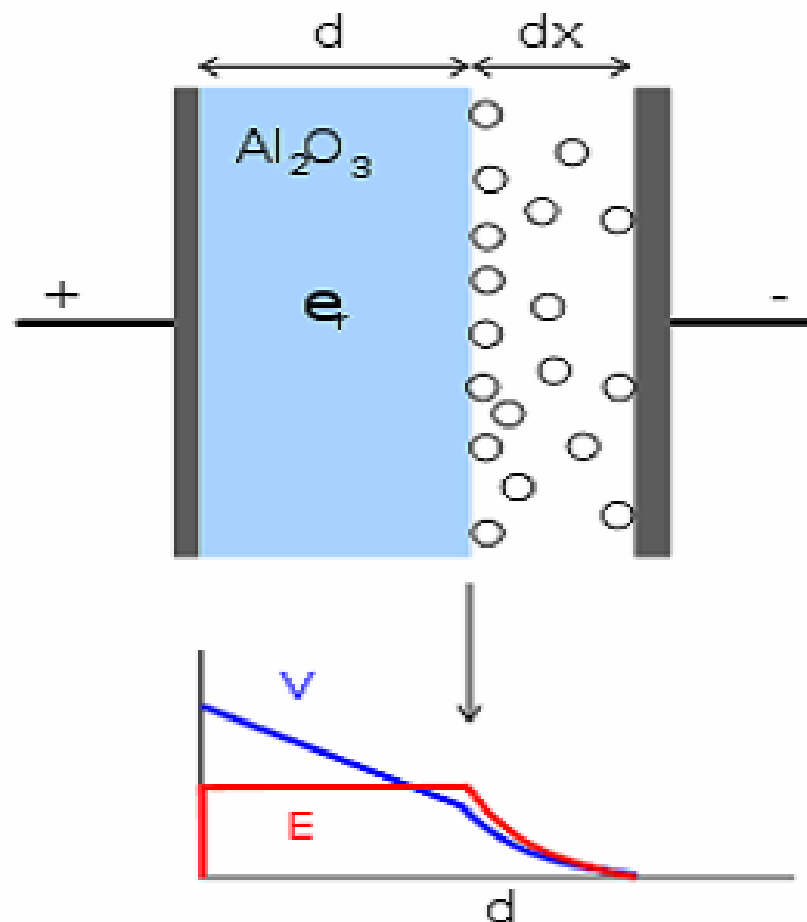
При превышении этого потенциала в системе начинаются электрохимические реакции, что является аналогом пробоя традиционного конденсатора.

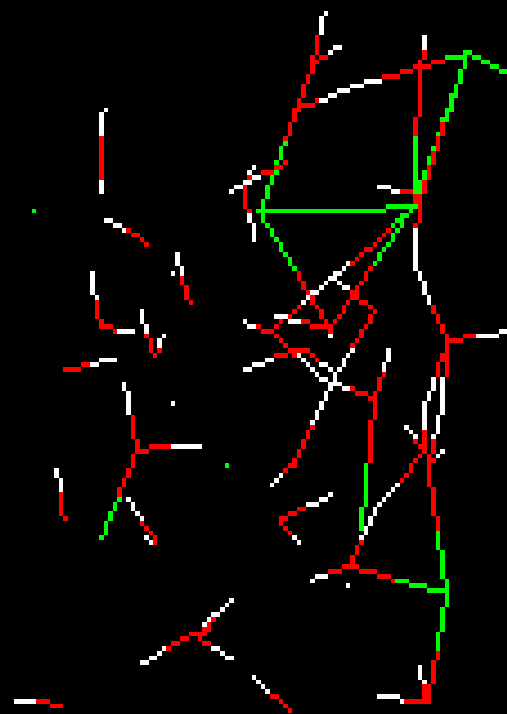
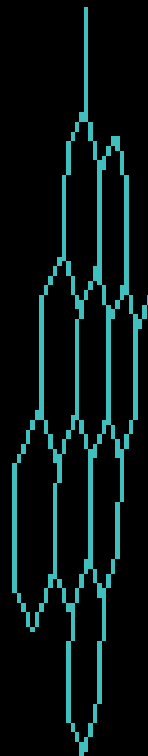
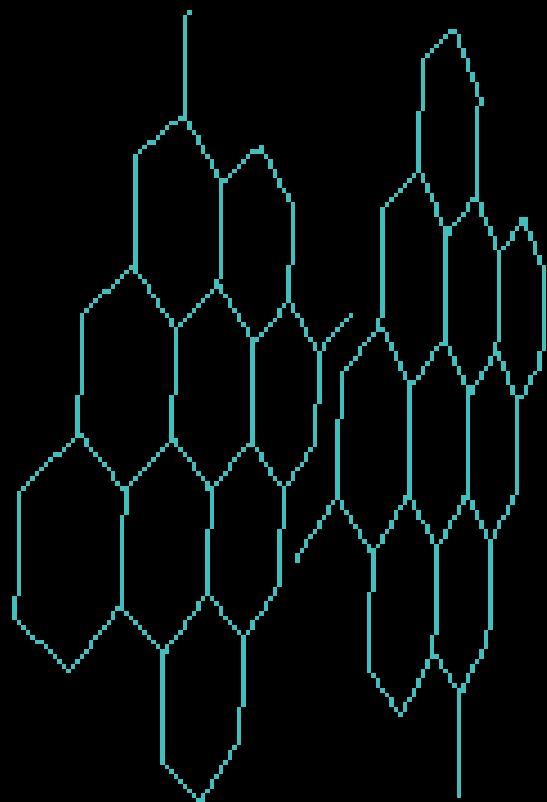
Электрические конденсаторы

Электростатический

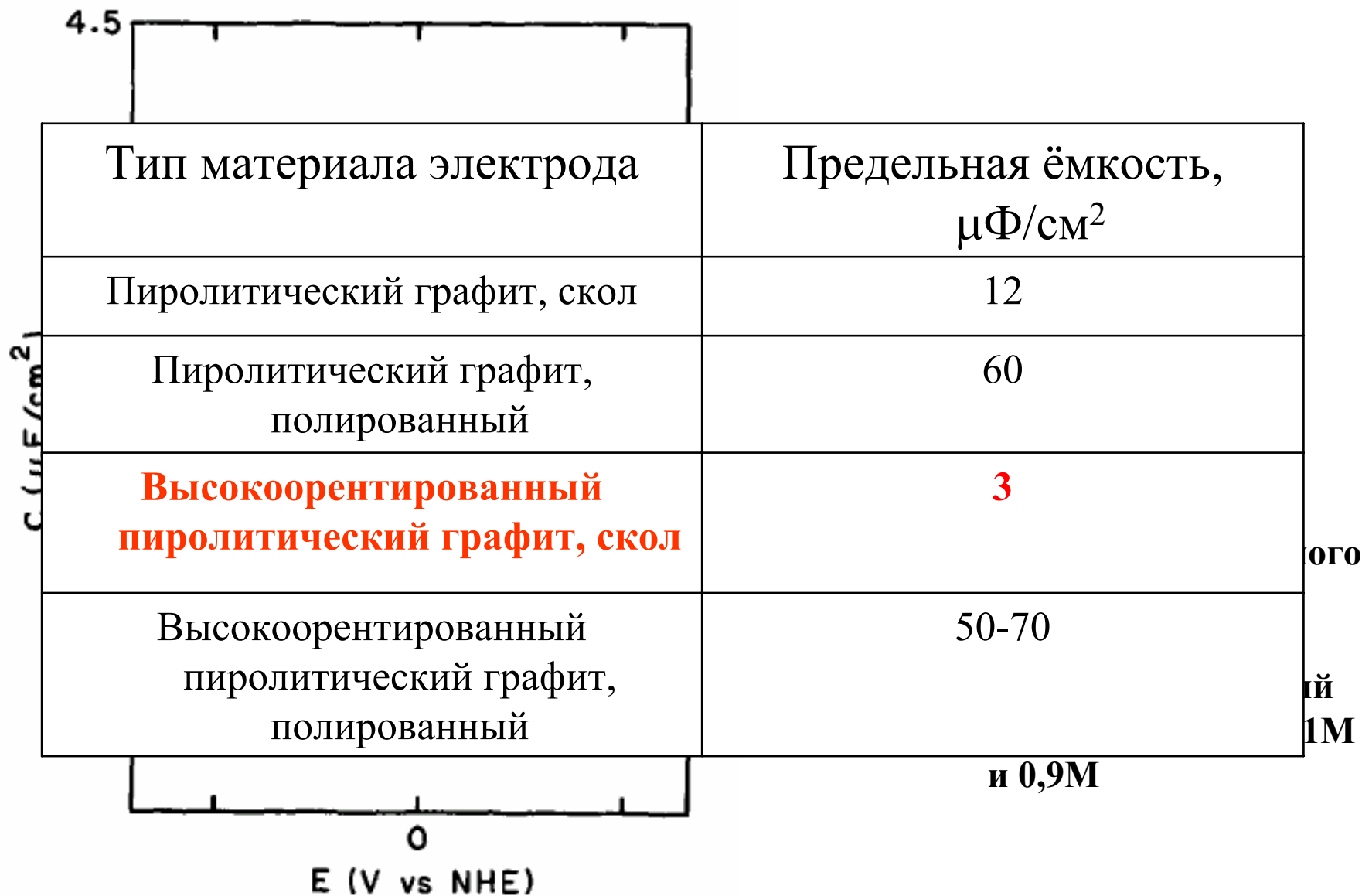


Электролитический





Экспериментальные данные *



* Jean-Paul Randin and Earnest Yeager, 1971