

К оценке лиофильности углеродных материалов для электродов суперконденсаторов

© М.Е. Компан¹, Д.В. Агафонов², А.Э. Бурсиан³, Д.С. Дмитриев², М.А. Микрюкова²

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет),
Санкт-Петербург, Россия

³ Институт высокомолекулярных соединений РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Kompan@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 25 апреля 2016 г.)

Экспериментально измерены теплоты смачивания для некоторых растворителей, используемых для приготовления электролитов суперконденсаторов. Впервые измерена теплота смачивания для нового перспективного растворителя — трибутилфосфата. На примере ацетонитрила методом SERS (SERS — эффект гигантского усиления рассеяния проводящей поверхностью) исследована возможная ориентация молекулы у адсорбирующей поверхности. Получены расчетные оценки для величин, найденных в эксперименте.

Межфазные взаимодействия играют важную роль во множестве процессов, используемых в различных технологиях. Понимание механизмов и знание параметров взаимодействия частиц с поверхностью необходимы для успешного создания ряда устройств.

Суперконденсаторы — современные устройства, использующие накопление в двойном электрическом слое (ДЭС или EDCL в англоязычной литературе) на границе фаз, различающихся природой носителей заряда [1]. Наиболее энергоемкие суперконденсаторы, выпускаемые в настоящее время промышленно [2], используют границу углерод–электролит (ионный проводник). В качестве среды с ионной проводимостью используются растворы специальных солей в апротонных диполярных растворителях (АДР). В качестве последних наиболее часто применяются ацетонитрил (АН) и пропиленкарбонат (ПК), так как суперконденсаторы на их основе допускают относительно высокие напряжения зарядки — порядка 3–3.5 В.

Разработка новых и совершенствование существующих образцов суперконденсаторов требуют понимания поведения электролита на поверхности углеродного материала, процессов, происходящих при зарядке и разрядке ДЭС. Однако свойства пористых углеродных материалов, используемых из-за их большой удельной площади в качестве электродов, крайне затрудняют экспериментальные исследования. Эти материалы обладают высокой электропроводностью и сильным оптическим поглощением, что практически исключает возможность измерений в порах микронного и субмикронного размера, в которых, собственно, и формируется гигантская емкость суперконденсаторов.

Одним из важнейших факторов, определяющих эффективность суперконденсатора, является степень использования внутренней поверхности пор, что в свою очередь определяется смачиваемостью конкретного по-

ристого углеродного материала конкретным электролитом. Известный способ характеристики смачивания по величине краевого угла капли [3] в данном случае представляется малоприменимым, поскольку он осуществим лишь на макроскопических открытых поверхностях. В настоящей работе теоретически и экспериментально исследованы факторы, связанные с процессом смачивания углеродного материала указанными выше растворителями электролитов. В качестве углеродного материала электродов в работе использовался широко применяемый для этих целей наноуглеродный материал Norit DLC Supra 30 (удельная площадь поверхности 1900 м²/г).

В качестве параметра, характеризующего лиофильность (смачиваемость), была выбрана теплота смачивания. Величина теплоты смачивания определялась в лабораторном калориметре специальной конструкции. Ампула с растворителем (электролитом) объемом 10 ml помещалась в сосуд Дьюара над навеской пористого углеродного материала Norit DLC Supra 30 массой 2 г. После достижения теплового равновесия ампулу разбивали, и электролит выливался на углеродный материал. Выделявшееся тепло смачивания приводило к нагреву образца. Непосредственно в эксперименте регистрировалась зависимость температуры углеродного материала от времени. Температура возрастала за время порядка 10 min, что мы относим за счет постепенного проникновения электролита в поры углеродного материала. Величина теплового эффекта определялась по максимальному увеличению температуры.

Измерения теплоты смачивания были проведены для двух типичных и широко используемых АДР (АН и ПК) и впервые примененного в качестве индивидуального АДР трибутилфосфата (ТБФ). Измерения также были проведены для типичного электролита (ацетонитрил + 1M LiBF₄).

Удельная теплота смачивания наноуглеродного материала

Смачивающая жидкость	Удельная теплота смачивания			
	J/g (отнесена к единице массы углерода)	J/cm ²	meV на молекулу	
			Оценка	Расчет
1	2	3	4	5
Ацетонитрил CH ₃ CN	279	$1.47 \cdot 10^{-5}$	222	37 (I) 48 (II)
Ацетонитрил + 1M LiBF ₄	296	$1.55 \cdot 10^{-5}$	236	—
Пропиленкарбонат C ₄ O ₃ H ₆	165	$0.87 \cdot 10^{-5}$	180	80
Трибутилфосфат (C ₄ H ₉ O) ₃ PO	183	$0.96 \cdot 10^{-5}$	440	257

Результаты приведены в таблице.

Экспериментально найденная величина теплоты смачивания представляет собой интегральную макроскопическую характеристику. Авторы сочли удобным представить измеренную величину в нескольких видах. Во втором столбце таблицы теплота смачивания отнесена к единице массы адсорбента. Такое представление не вполне корректно, поскольку непосредственное взаимодействие происходит в масштабах порядка одного монослоя электролита на поверхности электрода, а весовые соотношения включают и часть структуры, находящуюся в объеме материала. Тем не менее величины, приведенные в этом столбце, могут служить удобными справочными данными для технических нужд.

В третьем столбце экспериментальные данные приведены в пересчете на единицу поверхности углеродного материала. Для этого варианта расчета использовалась известная удельная площадь поверхности углеродного материала (NORIT DCL SUPRA (1900 m²/g).

Для АН также была измерена теплота смачивания углерода не только чистым АДР, но и электролитом. Эта величина оказалась несколько больше, чем в случае чистого АДР. Причина этого качественно понятна, поскольку заряженные ионы электролита должны взаимодействовать с поверхностью сильнее, чем диполи молекул растворителя. Эта величина также отражена в таблице.

Четвертый столбец соответствует той же экспериментальной величине, приведенной к одной молекуле растворителя в поверхностном слое. При получении этой оценки формой молекул пренебрегали, оценивая площадь, занимаемую одной молекулой у поверхности S_1 , по формуле

$$S_1 = [(M/\rho N_A)]^{2/3}. \quad (1)$$

Здесь M — молекулярный вес, ρ — плотность, N_A — число Авогадро.

В последнем столбце таблицы представлены результаты оценок теплоты смачивания, полученные расчетным путем. Полагая, что основным механизмом взаимодействия молекул с поверхностью является ван-дер-ваальсово (электрическое диполь-дипольное) взаимодействие, можно оценить величину теплоты смачивания как

энергию взаимодействия молекулы с ее электростатическим „отражением“ в проводящей плоскости. Очевидно, что результат взаимодействия должен критически зависеть от распределения зарядов в молекуле и расположения молекулы относительно проводящей поверхности.

Была осуществлена попытка определения ориентации молекулы около адсорбирующей поверхности с помощью рамановской спектроскопии. Аппаратура для регистрации спектров идентична описанной нами в работе [4]. В этих экспериментах регистрировались спектры жидкого растворителя в объеме и спектры адсорбирующей поверхности без растворителя, после чего записывались спектры адсорбирующей поверхности, покрытой растворителем. Свет фокусировался на адсорбирующей поверхности короткофокусным объективом микроскопа.

Отметим сразу, что эксперименты для растворителей, адсорбированных на углеродном материале, не дали желаемых результатов. Это абсолютно понятно. Толщина слоя, в котором молекулы растворителя испытывают действие адсорбирующей подложки, мала — порядка размера молекулы, т.е. порядка единиц ангстрем, что несопоставимо меньше объема материала (порядка десятков μm^3), который попадает в фокус объектива микроскопа. Кроме того, основная масса адсорбированных молекул лежит внутри пор, и падающий и рассеянный свет поглощается окружающей массой углерода.

Для частичного преодоления возникших трудностей был использован эффект гигантского усиления рассеяния проводящей поверхностью (SERS). Проявление эффекта SERS состоит в том, что вблизи микронеоднородностей на поверхности благородных металлов сигнал рамановского рассеяния может усиливаться в 10^6 и более раз [5–7]. В качестве материалов с микронеоднородностями нами использовались серебряный порошок с субмикронной фрактальной структурой и свежешлифованная пластина серебра. Использование двух типов металлических поверхностей имело целью исключить (или как минимум учесть) возможность появления полос, связанных с неизвестными нам адсорбированными веществами на поверхности высокодисперсного серебра. Изображение фрагмента использовавшегося серебряного порошка, полученное методом просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ), показано на рис. 1.

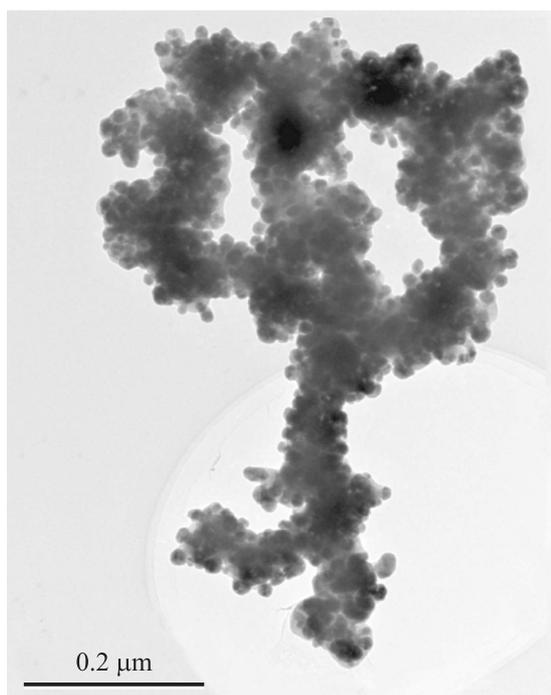


Рис. 1. Микрофотография (TEM) фрагмента наноразмерного серебряного порошка, использовавшегося в качестве подложки в экспериментах SERS.

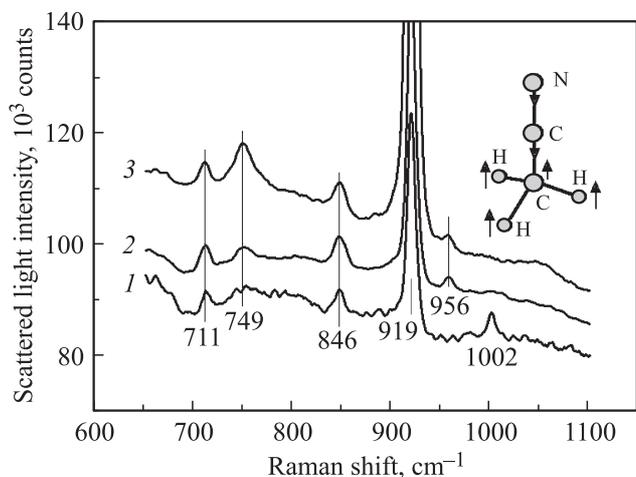


Рис. 2. Спектры неупругого рассеяния света ацетонитрилом. 1 — в объеме жидкости, 2 — на поверхности серебряной пластины, 3 — на поверхности нанопорошка серебра.

Спектры ацетонитрила на поверхности серебряной пластины и на поверхности порошка, покрытого ацетонитрилом, а также в объеме жидкости показаны на рис. 2. Спектр неупругого (рамановского) рассеяния света АН в объеме известен и интерпретирован [8,9]. Основная линия спектра ацетонитрила в показанной области ($\sim 919 \text{ cm}^{-1}$) отвечает колебаниям метильной группы (CH_3-) относительно остальной части молекулы. Положение и ширина сильной линии в представленных спектрах не изменяются. Масштаб приве-

денного рисунка позволяет рассмотреть и окрестность этой сильной линии. Хорошо видно, что положения слабых компонент спектров на серебряной пластине и на поверхности серебряного порошка практически не различаются. В то же время оба этих спектра отличаются от спектра АН в объеме жидкости.

В контексте данной работы интерес представляют именно те полосы рассеяния, которые различаются для объема растворителя и для растворителя на серебряной поверхности. Мы считаем, что такие полосы в спектре, скорее всего, обязаны своим появлением тем молекулам, которые расположены вплотную к поверхности серебра и несколько модифицированы ею. То, что удастся зарегистрировать сигнал от незначительного количества материала, мы связываем с возможностями методики SERS.

Как указывалось, явные отличия между спектрами АН на поверхности серебра и в объеме отмечаются в области около линии $\sim 919 \text{ cm}^{-1}$, которой соответствуют колебания метильной группы относительно остальных атомов молекулы. В других областях спектра изменений обнаружить не удалось. Отсюда можно сделать вывод, что именно метильная группа испытывает заметное влияние поверхности. В свою очередь это означает, что молекула ацетонитрила закрепляется на проводящей поверхности метильной группой — тремя атомами водорода. В пользу такого вывода свидетельствует и то, что атомы водорода имеют в данной молекуле максимальный эффективный заряд из всех концевых атомов молекулы (подтверждение этого приводится несколько далее, см. рис. 3).

Оценка энергии взаимодействия молекулы с „отражением“ проводилась для молекулы ацетонитрила, имеющей относительно простую структуру среди других растворителей. Параметры молекулы были предварительно рассчитаны стандартным полуэмпирическим методом РМ3 [10]. Величины рассчитанных параметров молекулы АН приведены на рис. 3. На этом этапе расчета предполагалось в соответствии с выводами, сделанными выше, что молекула расположена нормально к поверхности.

Сразу отметим, что использованное в расчетах положение молекулы АН относительно углеродной плоскости не является абсолютно достоверным и рассматривалось как один из возможных вариантов.

Численная оценка энергии ван-дер-ваальсова взаимодействия молекулы с плоскостью была получена суммированием энергий взаимодействия по всем парам зарядов, входящих в систему молекула (i)—„отражение“ (j), по формуле

$$E = \epsilon \epsilon_0 \sum \sum q_i q_j / 2R_{ij}. \quad (2)$$

Здесь ϵ и ϵ_0 — относительная и абсолютная диэлектрические проницаемости, q_i и q_j — заряды атомов и их „отражений“, R_{ij} — расстояние в паре заряд атома—заряд „отражения“. Множитель 2 в знаменателе использован для коррекции эффекта „самодействия“.

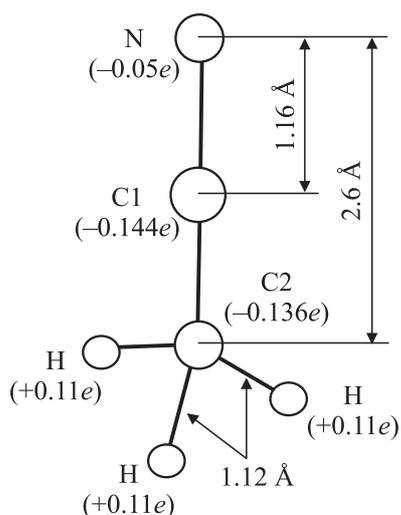


Рис. 3. Молекула ацетонитрила. Указаны размеры и параметры, использовавшиеся в расчете.

В выражении (2) две величины не определяются точно: диэлектрическая проницаемость ϵ и положение молекулы относительно плоскости (величина, входящая в R_{ij}). Если считать, что расстояние между молекулой и ее „отражением“ равно двум ван-дер-ваальсовским радиусам атомов водорода (т.е. 2.3 \AA [11,12]), а диэлектрическую проницаемость принять равной 10, то энергия адсорбции (теплота смачивания), получаемая по формуле (2), оказывается равной 43 meV на молекулу, что чуть менее чем на порядок отличается от значения, полученного экспериментально. С учетом неопределенности параметров, использованных для расчета, результат можно считать удовлетворительным.

Кроме того, для оценки энергии связи были проведены компьютерные расчеты стандартным методом молекулярной механики (ММ+) [10]. Для оценки энергии связи рассчитывалась энергия системы молекула–плоскость; равновесное расстояние молекулы от плоскости определялось по минимуму энергии системы. После этого расчет для энергии повторялся с отнесением молекулы „на бесконечность“ (в нашем случае на 50 \AA). Превышение энергией для случая удаленной молекулы энергии системы в состоянии с минимальной энергией и принималось за величину энергии связи (теплоту смачивания). Результаты этих расчетов приведены в последнем столбце таблицы.

Для случая АН величина энергии связи молекулы с плоскостью была рассчитана для двух случаев: для перпендикулярной ориентации молекулы относительно плоскости и для расположения параллельно плоскости. Эти значения указаны в соответствующей ячейке таблицы, и различаются незначительно. Интересно, что, согласно компьютерному расчету, большее значение энергии связи получается при ориентации молекулы параллельно плоскости, тогда как рамановские данные,

наоборот, свидетельствуют, о том, что реальная ориентация, скорее, перпендикулярная.

Возможные причины такого расхождения понятны. Для линейной молекулы ацетонитрила положение вдоль плоскости может быть выгодным, поскольку ее разноименно заряженные концы должны притягиваться к своим „отражениям“ в проводящей плоскости. Однако полученный расчетный результат должен соответствовать именно одиночной молекуле около плоскости. В случае реальной жидкости это может быть несправедливо.

Еще один источник неопределенности расчетов связан в особенностями углеродных материалов при предельно малых толщинах. Модель электростатического отражения справедлива для взаимодействия заряда с идеальным проводящим полупространством. В случае углеродных слоев с толщинами, приближающимися к одному слою (напомним, что удельная площадь поверхности $S_{sp} = 1900 \text{ m}^2/\text{g}$), материал не является идеально проводящим. Поэтому полученную оценку следует рассматривать как завышенную.

Также обращает на себя внимание явно выделяющееся значение энергии связи (теплоты смачивания) для ТБФ, приведенное на единичную молекулу. В данном случае такое отличие как раз свидетельствует в пользу правильности выводов: поскольку молекула ТБФ относительно большая и плоская, взаимодействие такой молекулы с плоскостью относительно велико.

Таким образом, в работе экспериментально измерены значения теплоты смачивания нанопористого углеродного материала апротонными растворителями (электролитами), в том числе и двумя широко известными и используемыми (ацетонитрил и пропиленкарбонат), а также новым, не использовавшимся раньше (трибутилфосфат). Качественно измеренная величина характеризует способность электролита к заполнению наноразмерных пор углеродных материалов.

С помощью рамановской спектроскопии (SERS) определена наиболее вероятная ориентация молекул АН в двойном слое на границе с нанопористым углем. В соответствии с выводами на основе рамановских экспериментов и в предположении электрического диполь-дипольного взаимодействия молекулы с проводящей плоскостью получена оценка энергии связи, удовлетворительно согласующаяся с экспериментально найденным значением.

На примере АН, ПК и ТБФ проведены оценочные компьютерные расчеты величины теплоты смачивания с помощью стандартной моделирующей программы методом молекулярной механики (ММ+) [10]; результаты этой серии расчетов дали лишь удовлетворительное согласие с величиной, полученной экспериментально. Однако расхождение величин, полученных разными расчетными методами, достаточно мало. Такое соотношение результатов может означать, что поверхность углеродного материала не является чистой углеродной плоскостью, а покрыта более сильно взаимодействующими активными центрами, что не принималось во внимание при расчетах.

Список литературы

- [1] B. Conway. Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications. Kluwer–Plenum. N.Y. (1999). 698 p.
- [2] <http://www.nesscap.com/ultracapacitor/EDLC/Supercapacitor/family.jsp>
- [3] H. Liu, L. Jiang. *Small* **12**, 9 (2015).
- [4] И.Г. Аксянов, М.Е. Компан, И.В. Кулькова. *ФТТ* **52**, 1724 (2010).
- [5] Surface enhanced raman scattering: physics and applications / Eds K. Kniepp, M. Moskovits, H. Kniepp. *Topics in Appl. Phys.* Springer, Berlin–Heidelberg (2006). V. 103. P. 1–18.
- [6] E.C. Le Ru, E. Blackie, M. Meyer, P.G. Etchegoin. *J. Phys. Chem. C* **111**, 13794 (2007).
- [7] M. Fleischmann, P.J. Hendra, A.J. McQuillan. *Chem. Phys. Lett.* **26**, 163 (1974).
- [8] K.W.F. von Kohlrausch. *Ramanspektren*. Akademische Verlagsgesellschaft Becker und Erler, Leipzig (1943). 469 p.
- [9] P. Cao, Y. Sun, R. Gu. *J. Raman Spectroscopy* **36**, 725 (2005).
- [10] Пакет моделирующих программ HyperChem. <http://www.hyper.com/>
- [11] А.И. Китайгородский. *Изв. АН СССР. Отд. хим. наук* **6**, 587 (1946).
- [12] А.И. Китайгородский. *Органическая кристаллохимия*. Изд-во АН СССР, М. (1955). 588 с.