

Математическое моделирование и численные расчеты супракристаллических суперконденсаторов и суперсоленоидов для сверхнизкочастотной радиоэлектроники

Р.А. Браже, А.Ф. Савин

Ульяновский государственный технический университет
432063, Российская Федерация, г. Ульяновск
ул. Энгельса, 3

Показана возможность создания высокоэффективных суперконденсаторов и суперсоленоидов на основе супракристаллических металлических и диэлектрических нанотрубок. Разработаны математические модели и программные продукты, позволяющие оптимизировать процедуру нахождения удельной емкости или удельной запасенной энергии суперконденсаторов, предназначенных для использования в сверхнизкочастотных радиоэлектронных устройствах.

Ключевые слова: металлические и диэлектрические нанотрубки, супракристаллы, суперконденсаторы, суперсоленоиды, математическое моделирование, численные расчеты, сверхнизкочастотная радиоэлектроника.

Введение

Сверхнизкочастотные (СНЧ) радиоволны – это электромагнитные волны, которые, согласно международному регламенту радиосвязи, охватывают диапазон от 30 до 300 Гц. Они широко применяются в сейсмо- и гидроакустике, а также для связи с подводными лодками. В металлодетекторах используются электромагнитные волны несколько большей частоты, а в биомедицинских исследованиях – несколько меньшей частоты (например, нейрофизиологические ритмы головного мозга человека наблюдаются в диапазоне от 0.3 до 100 Гц). Создание практически бесшумных подводных лодок привело к необходимости их обнаружения по гидродинамическим возмущениям, создаваемым рулями управления при коррекции курса с частотой 0.1–1.0 Гц.

Колебательный контур, настроенный на частоту ~ 1 Гц, должен состоять из конденсатора емкостью ~ 0.1 Ф и катушки с индуктивностью ~ 0.1 Гн. Использование с этой целью обычных конденсаторов и катушек индуктивности теоретически возможно, но нецелесообразно из-за огромных размеров и массы устройства. Поэтому важнейшим направлением развития СНЧ-радиоэлектроники является микроминиатюризация элементной базы устройств, предназначенных для приема и передачи сигналов соответствующей частоты. Решить эту проблему позволяет использование суперконденсаторов и суперсоленоидов.

В настоящее время в системах запуска двигателей внутреннего сгорания, накопителях энергии гибридных транспортных средств, системах бесперебойной энергетики и средств мобильной связи получили распространение суперконденсаторы электрохимического типа (ионисторы), в которых расстояние между обкладками, одной из которых является электролит, сведено к толщине двойного электрического слоя (~ 1 нм), что приводит к резкому повышению электроемкости [1]. Использование в качестве второго электрода наноразмерных материалов, в частности нанотрубок, позволяет существенно увеличить его площадь, что также способствует значительному увеличению емкости конденсатора [2]. Однако, ввиду использования электролита, ионисторы не могут применяться в экстремальных условиях: на борту космических аппаратов, в условиях Антарктиды и т. п.

Разработаны также суперконденсаторы неионисторного типа на основе пучков одностенных углеродных нанотрубок с удельной емкостью, достигающей 0.45 мкФ / мм² [3]. Применение супракристаллических нанотрубных электродов с диэлектрическими изолирующими слоями, как показано нами [4], позволяет увеличить удельную емкость суперконденсатора до 6.4 мФ / мм², т. е. более чем в 10 000 раз.

Для создания суперсоленоидов могут быть использованы спирально закрученные электропро-

водящие нанотрубки [5–7]. Как показано нами [8], на основе супракристаллических спиральных нанотрубок могут быть созданы суперсолоноиды с индуктивностью, достигающей 10^4 Гн.

В данной работе представлены результаты математического моделирования и оптимизации параметров на основе численных расчетов супракристаллических суперконденсаторов и суперсолоноидов.

1. Исследуемые нанотрубки

На рис. 1 показаны атомные модели супракристаллических нанотрубок различной хиральности: кресельноподобные (n,n) и зигзагообразные $(n,0)$, а в табл. 1 – формулы для расчета их диаметров [9; 10]. Символ X представляет собой обозначение химического элемента. Рассматривались углеродные (C), кремниевые (Si), бор-азотные (B-N) и серные (S) супракристаллические нанотрубки. Методом функционала плотности в приближении Хартри-Фока-Боголюбова с использованием программного пакета AVINIT были рассчитаны следующие параметры [9; 10]: разница энергий между тубулярной структурой и ее планарной основой (позволяет оценить температурную устойчивость нанотрубки); число супраячеек, укладываемыхся на длине окружности нанотрубки; ширина запрещенной зоны (позволяет определить тип электропроводности нанотрубки: металлическая, полупроводниковая, диэлектрическая).

2. Моделирование суперконденсаторов

Для моделирования была предложена конструкция из параллельно соединенных цилиндрических нанотрубных конденсаторов, изображенная на рис. 2. Каждый отдельный конденсатор состоит из поочередно вложенных друг в друга двух металлических (углеродных) и двух диэлектрических (серных) супракристаллических нанотрубок подходящего диаметра. При этом внешняя диэлектрическая нанотрубка служит футляром, позволяющим обеспечить создание плотной упаковки системы цилиндрических конденсаторов. В такой плотной сборке внутренние электроды конденсаторов привариваются термокомпрессионным методом к одной пластине, а внешние – к другой пластине суперконденсатора.

Удельная емкость описанного выше суперконденсатора

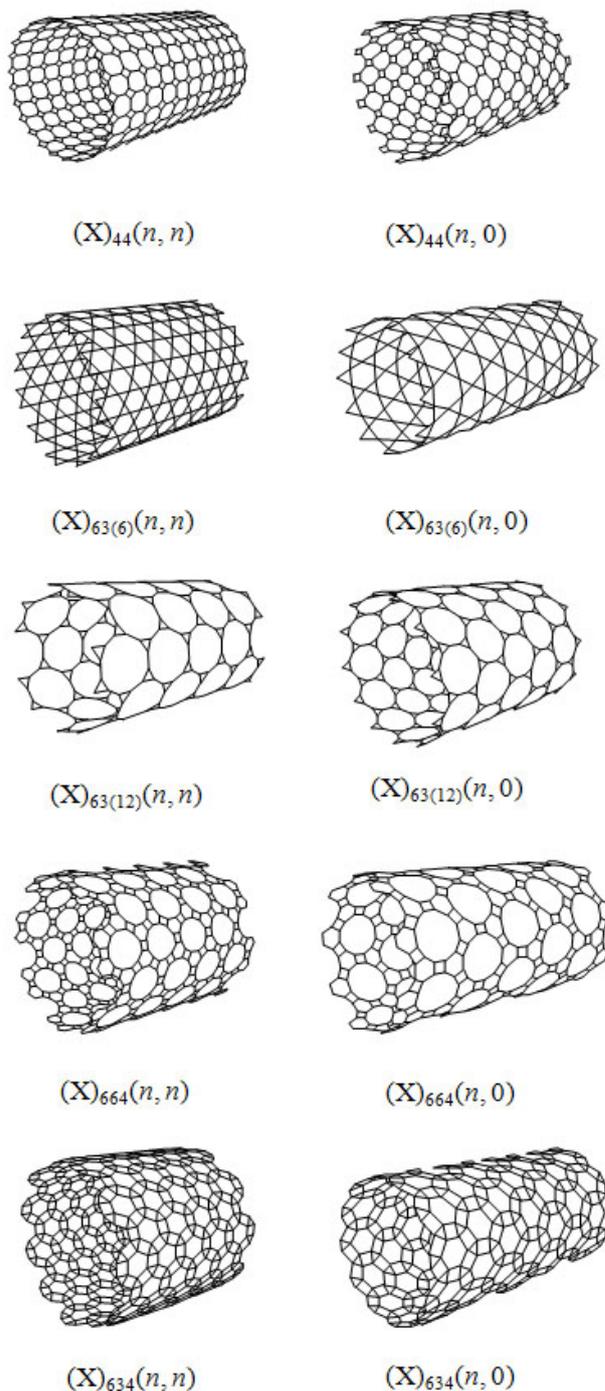
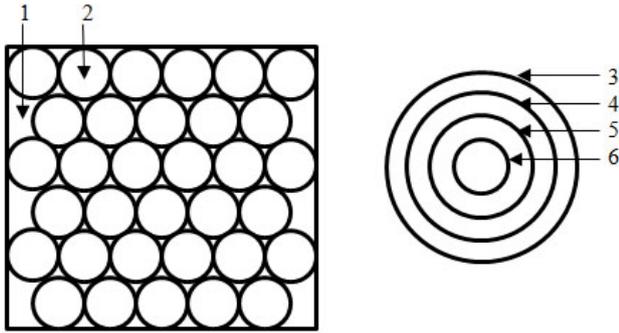


Рис. 1

$$C_{y\partial} = n_2 \frac{2\pi\epsilon_0\epsilon l}{\ln(D_2/D_1)}, \quad (1)$$

где n_2 – число одинаковых цилиндрических нанотрубных конденсаторов на единицу площади пластины суперконденсатора; $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м – диэлектрическая постоянная; ϵ – относительная диэлектрическая проницаемость диэлектрической нанотрубки (для серы $\epsilon \approx 3.6-4.0$); l – длина нанотрубок; D_1 и D_2 – диаметры внутренней и внешней металлической нанотрубок соответственно.



1 – металлические электроды;
 2 – плотная упаковка цилиндрических нанотрубных конденсаторов;
 3 – металлическая нанотрубка (внутренний электрод);
 4 – диэлектрическая нанотрубка;
 5 – металлическая нанотрубка (внешний электрод);
 6 – диэлектрическая нанотрубка (футляр)

Рис. 2

Удельная запасенная энергия в суперконденсаторе

$$E_{y\partial} = \frac{C_{y\partial} U^2}{2}, \quad (2)$$

где U – напряжение, приложенное к пластинам. Пробойное напряжение для цилиндрического конденсатора

$$U_0 = \frac{E_0 D_1}{2} \ln \left(\frac{D_2}{D_1} \right), \quad (3)$$

где $E_0 \sim 10^8$ В/м – пробойное значение напряженности электрического поля в тонкослойном диэлектрике.

Для отыскания структуры и параметров максимальных по удельной емкости или удельной запасаемой энергии суперконденсаторов из базы данных, составленной на основании расчетов, описанных в п. 2, была разработана программа в среде Lazarus 1.4.0, которая, перебирая все возможные комбинации, производит вычисление по формулам (1)–(3) соответствующих предельных параметров. Для нанотрубок длиной 50 мкм эти параметры приведены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что в зависимости от поставленной задачи – достижение максимальной емкости или максимальной запасаемой энергии – необходимо выбирать различные конфигурации цилиндрических конденсаторов. При этом следует иметь в виду, что достижение предельных значений максимальной емкости ограничивается малым пробойным напряжением. Тем не менее если допустить, что в 1 мм^3 укладывается 20 слоев (сборок) размером $1.0 \times 1.0 \text{ мм}^2$, то емкость супракристаллического суперконденса-

торного блока объемом 1 мм^3 теоретически может достигать огромной величины ($\sim 30 \text{ Ф}$).

3. Моделирование суперсоленоидов

Вводя в структуру электропроводящей нанотрубки с шестиугольными супрачейками периодически расположенные дефекты в виде пяти- и семиугольных ячеек, ее можно сделать спиральной [11], т. е. превратить в соленоид. Погонную индуктивность такого соленоида можно вычислить по формуле

$$L_{noz} = \mu_0 \frac{S}{pN}, \quad (4)$$

где $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м – магнитная проницаемость вакуума; S – площадь поперечного сечения соленоида; p – шаг спирали; N – число витков. Из нее следует, что L_{noz} тем выше, чем больше сечение соленоида и меньше шаг намотки. Последний не может быть сделан меньше, чем диаметр нанотрубки. Но в этом случае, чтобы не было короткого замыкания между витками, электропроводящая нанотрубка должна быть помещена в диэлектрическую нанотрубку.

Как и в случае суперконденсаторов, для оптимального подбора подходящих сочетаний типов и диаметров супракристаллических нанотрубок была разработана компьютерная программа в среде разработки Lazarus 1.0.4, которая путем перебора имеющихся в базе данных вариантов находит параметры структуры, позволяющей получить максимальную погонную индуктивность. Последняя вычисляется по вытекающей из (4) формуле

$$L_{noz} = \mu_0 \frac{S}{d_{\text{диэл}}^2}, \quad (5)$$

где $d_{\text{диэл}}$ – диаметр внешней (диэлектрической) нанотрубки.

В табл. 3 представлены результаты такого расчета в предположении, что диаметр соленоида в десять раз превышает диаметр нанотрубки, определяемый из выражений, приведенных в табл. 1.

Оценим теперь предельно допустимые значения индуктивности рассматриваемых супракристаллических суперсоленоидов. Если допустить, что в 1 мм^3 укладывается 10 слоев по 500 000 штук таких соленоидов длиной $\sim 60 \text{ мкм}$ каждый, то общая индуктивность суперсоленоидного блока составит около 10^4 Гн.

Заключение

Основанные на описанных модельных представлениях численные расчеты предельно допустимых параметров супракристаллических суперконденсаторов и суперсоленоидов приводят к значениям, оцениваемым в несколько десятков фарад на кубический миллиметр для емкости и несколько десятков тысяч генри на кубический миллиметр для индуктивности соответственно.

Резонансная частота колебательного контура, состоящего из конденсатора и катушки индуктивности, рассчитывается по формуле

$$\nu_0 = (2\pi\sqrt{LC})^{-1}, \quad (6)$$

где L – индуктивность катушки индуктивности; C – емкость конденсатора.

Для приведенных выше значений $C \sim 30 \text{ Ф} / \text{мм}^3$ и $L \sim 10^4 \text{ Гн} / \text{мм}^3$ резонансная частота

изготовленного на основе таких суперконденсатора и суперсоленоида колебательного контура $\nu_0 \sim 3 \cdot 10^{-4}$ Гц. Соответствующая длина волны в вакууме составляет $\lambda \sim 10^{12}$ м, или 6.7 а. е., что превышает расстояние от Солнца до Юпитера (5.2 а. е.). Для длин волн, соизмеримых с радиусом Земли ($6.4 \cdot 10^6$ м), требуется частота ~ 47 Гц, что существенно снижает требования к плотности упаковки элементов супракристаллических суперконденсаторов и суперсоленоидов и позволяет еще больше уменьшить их размеры.

Отметим также, что сверхдлинные СНЧ-радиоволны могут быть использованы для амплитудной модуляции более коротких СНЧ-радиоволн.

Работа поддержана ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг. (Соглашение № 14.В37.21.1083).

Таблица 1

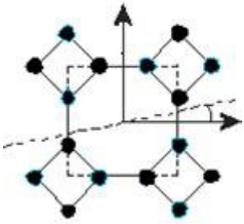
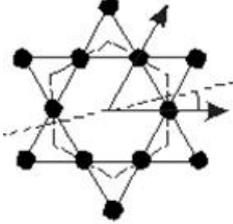
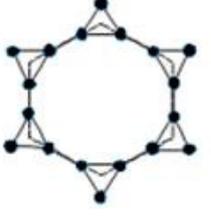
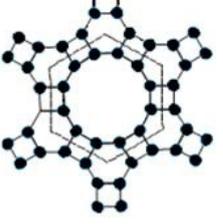
Вид супрачейки	Обозначение структуры	Диаметр НТ	Угол хиральности
	$(X)_{44}$	$D = \frac{(1 + \sqrt{2})l}{\pi} \sqrt{n^2 + m^2}$	$\theta = \arctg \frac{m}{n}$
	$(X)_{63(6)}$	$D = \frac{2l}{\pi} \sqrt{n^2 + m^2 + mn}$	$\theta = \arctg \frac{\sqrt{3}m}{2n + m}$
	$(X)_{63(12)}$	$D = \frac{(2 + \sqrt{3})l}{\pi} \sqrt{n^2 + m^2 + nm}$	$\theta = \arctg \frac{\sqrt{3}m}{2n + m}$
	$(X)_{664}$	$D = \frac{(3 + \sqrt{3})l}{\pi} \sqrt{n^2 + m^2 + nm}$	$\theta = \arctg \frac{\sqrt{3}m}{2m + n}$

Таблица 1 (Окончание)

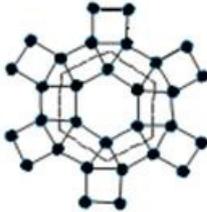
	$(X)_{634}$	$D = \frac{(1 + \sqrt{3})}{\pi} l \sqrt{n^2 + m^2 + nm}$	$\theta = \arctg \frac{\sqrt{3}m}{2n + m}$
---	-------------	--	--

Таблица 2

Структура цилиндрических суперконденсаторов	Удельная емкость $C_{уд}$, мФ / мм ²	Пробойное напряжение U_0 , мВ	Удельная энергия $E_{уд}$, мДж / мм ²
$C_{44}(7,0) - S_{63(12)}(6,0) - C_{44}(5,5) - S_{63(12)}(7,0)$	1650	0.4	0.13
$C_{44}(9,0) - S_{664}(6,0) - C_{44}(11,11) - S_{664}(10,0)$	8.34	27.1	3.05

Таблица 3

Структура	$d_{дил}$, нм	$L_{ноз}$, 10 ⁻⁶ Гн/м
$C_{634}(6,0) - S_{63(12)}(9,0)$	1.15	94.9

Список литературы

1. Деспотули А.Л., Андреева А.В. Наноионика: новые материалы и суперконденсаторы // Российские нанотехнологии. 2011. Т. 6. № 11–12. С. 89–99.
2. Окотруб А.В., Галкин П.С. Трубки – нано, конденсаторы – супер! // Наука из первых рук (Институт неорганической химии СО РАН). 2009. № 2(26). С. 6–7.
3. Three dimensional solid-state supercapacitors from aligned single-walled carbon nanotube array templates / R.H. Hauge [et al.] // Carbon. 2011. № 49(14). P. 4890–4897.
4. Браже Р.А., Савин А.Ф. Супракристаллические суперконденсаторы // Радиоэлектронная техника: межвуз. сб. науч. тр. / под ред. В.А. Сергеева. Ульяновск: УлГТУ, 2012. С. 161–168.
5. Superelasticity of carbon nanocoils from atomistic quantum simulations / L.Zh. Liu [et al.] // Nanoscale Res. Lett. 2010. № 5. P. 478–483.
6. Fejes D., Hernadi K. Review of the properties and CVD synthesis of coiled carbon nanotubes // Materials. 2010. № 3. P. 2618–2642.
7. Popović Z.P., Damjanović M., Milošević I. Carbon nanocoils: structure and stability // Contemporary Materials. 2012. Vol. III. № 1. P. 51–54.
8. Браже Р.А., Савин А.Ф. Супракристаллические суперсолениды // Радиоэлектронная техника: межвуз. сб. науч. тр. / под ред. В.А. Сергеева. Ульяновск: УлГТУ, 2012. С. 169–172.
9. Браже Р.А., Каренин А.А. Компьютерное моделирование энергетических свойств супракристаллических нанотрубок // Изв. вузов. Поволжский регион. Сер.: Физ.-мат. науки. 2011. № 3. С. 131–139.
10. Браже Р.А. Физика супракристаллов. Ульяновск: УлГТУ, 2012. С. 162.
11. Terrones H., Terrones M. Curved nanostructured materials // New J. Phys. 2013. № 5. P. 126.1–126.37.

Mathematical modeling and numerical calculations of supracrystalline supercapacitors and superinductors for the very low frequency radioelectronics

R.A. Brazhe, A.F. Savin

The possibility of high efficient supercapacitors and superinductors creation on the basis of supracrystalline metallic and dielectric nanotubes is shown. The mathematical models and the programs for an optimal values of supercapacitors specific capacity and specific reserved energy, and superinductors inductance are developed. Such supracrystalline supercapacitors and superinductors can be used in very low frequency radioelectronic devices.

Keywords: metallic and dielectric nanotubes, supracrystals, supercapacitors, superinductors, mathematical modeling, numerical calculations, low frequency radioelectronics.