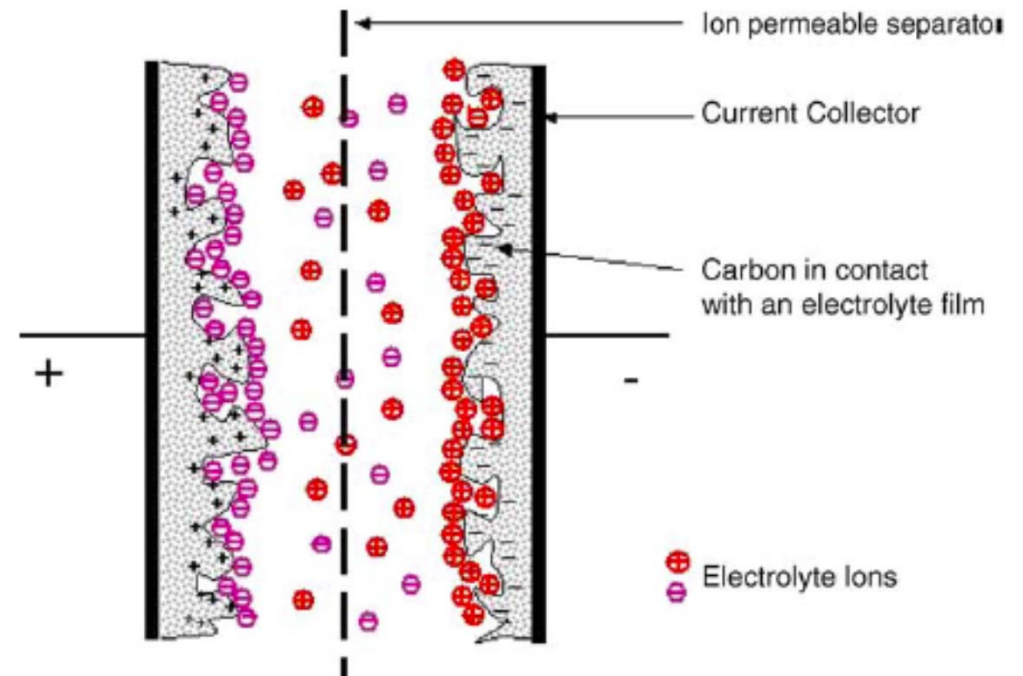
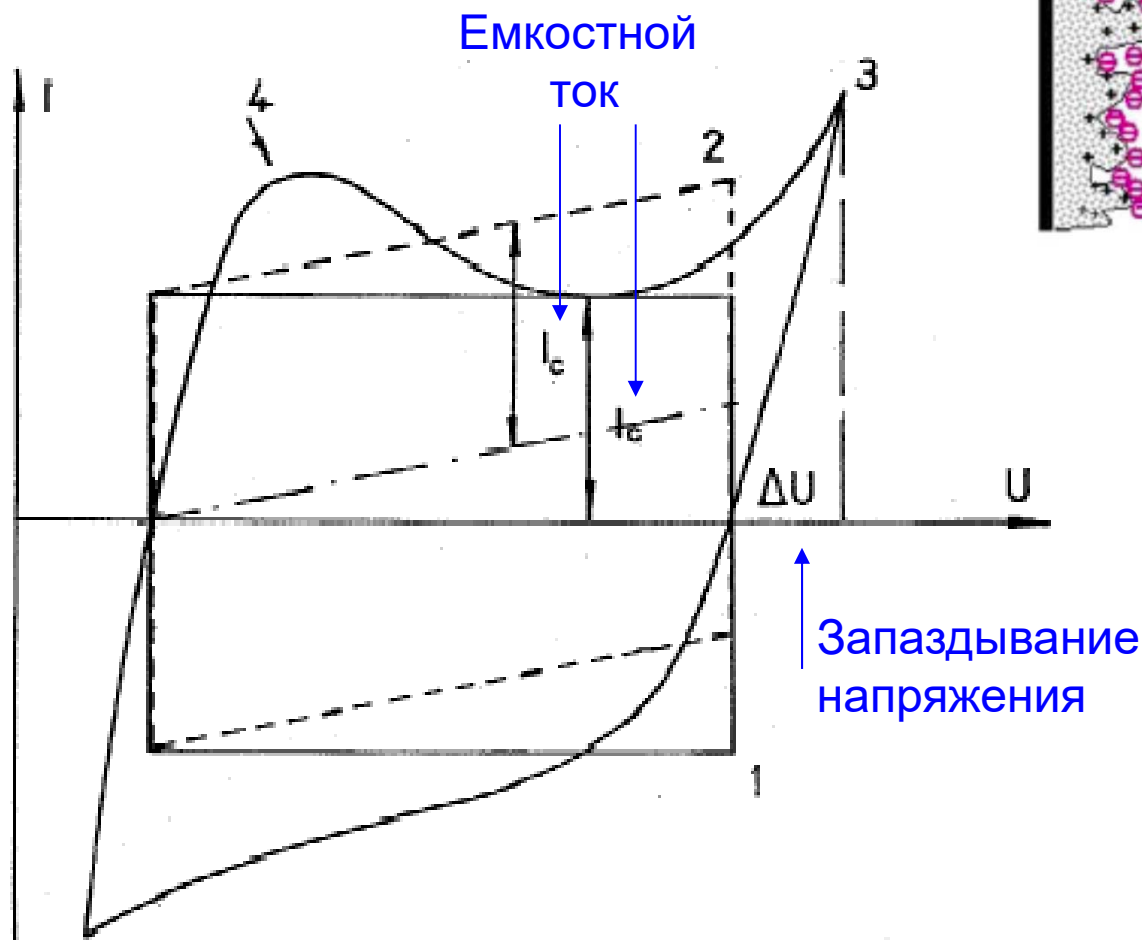


2. «Двойнослойные» конденсаторы. Процессы перезарядки межфазных границ

- Характерные удельные емкости; почему углерод?
- Быстродействие
- Роль электролита
- Роль пористости
- Роль окисления поверхности

<http://www.elch.chem.msu.ru/rus/wp/index.php/kinetics/>

Двухэлектродная система с перезаряжаемыми межфазными границами – конденсатор?



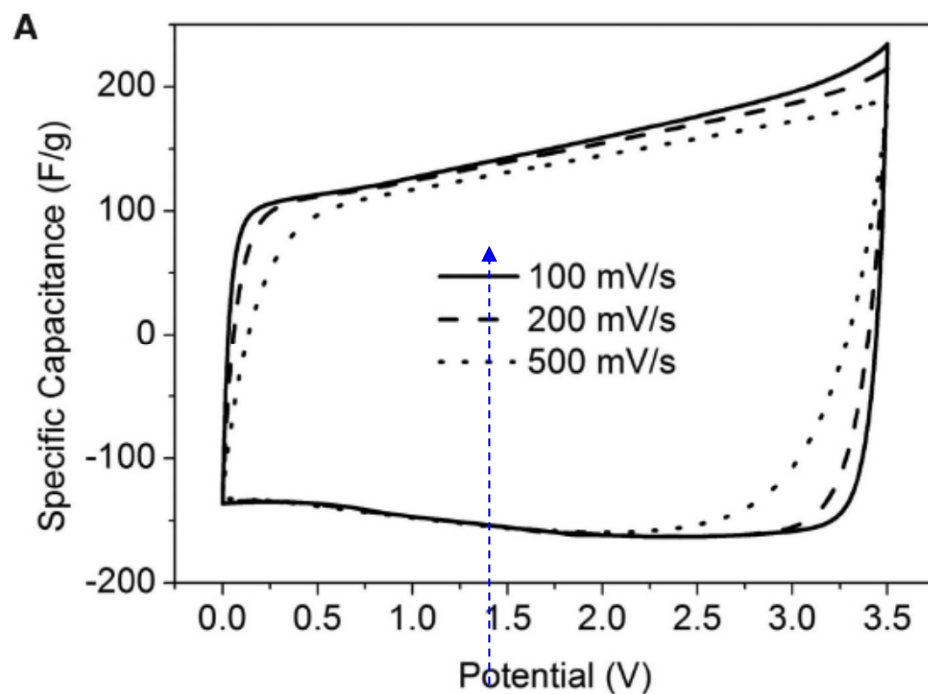
- 1 – идеальный конденсатор
- 2 – омический перекоп
- 3 – реальный «двойнослойный» конденсатор

Удельная емкость:

- на массу (техническая характеристика),
- на истинную поверхность

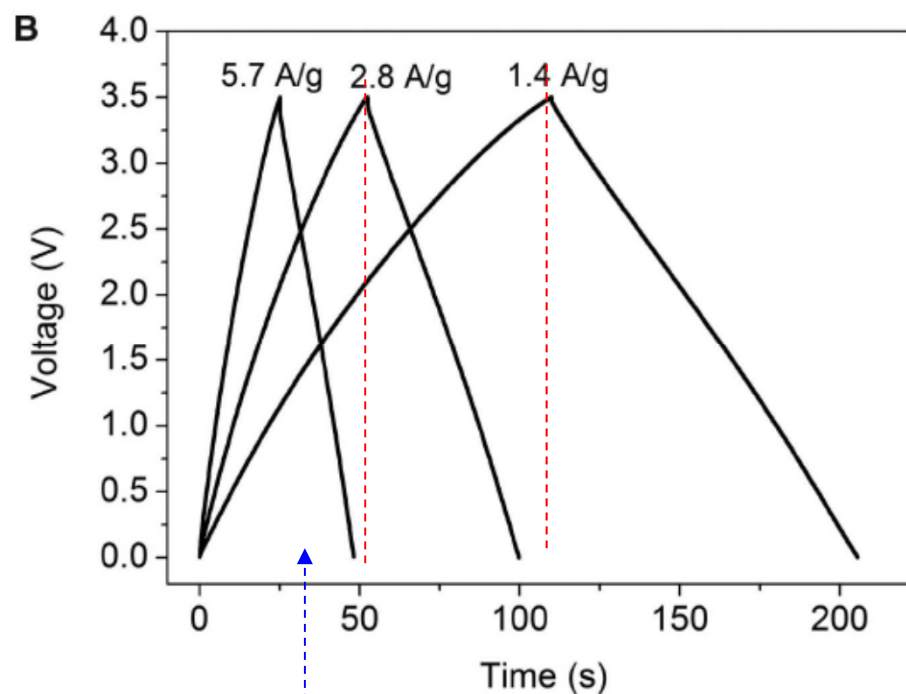
Типичные режимы исследования процессов перезаряжения

Вольтамперометрия



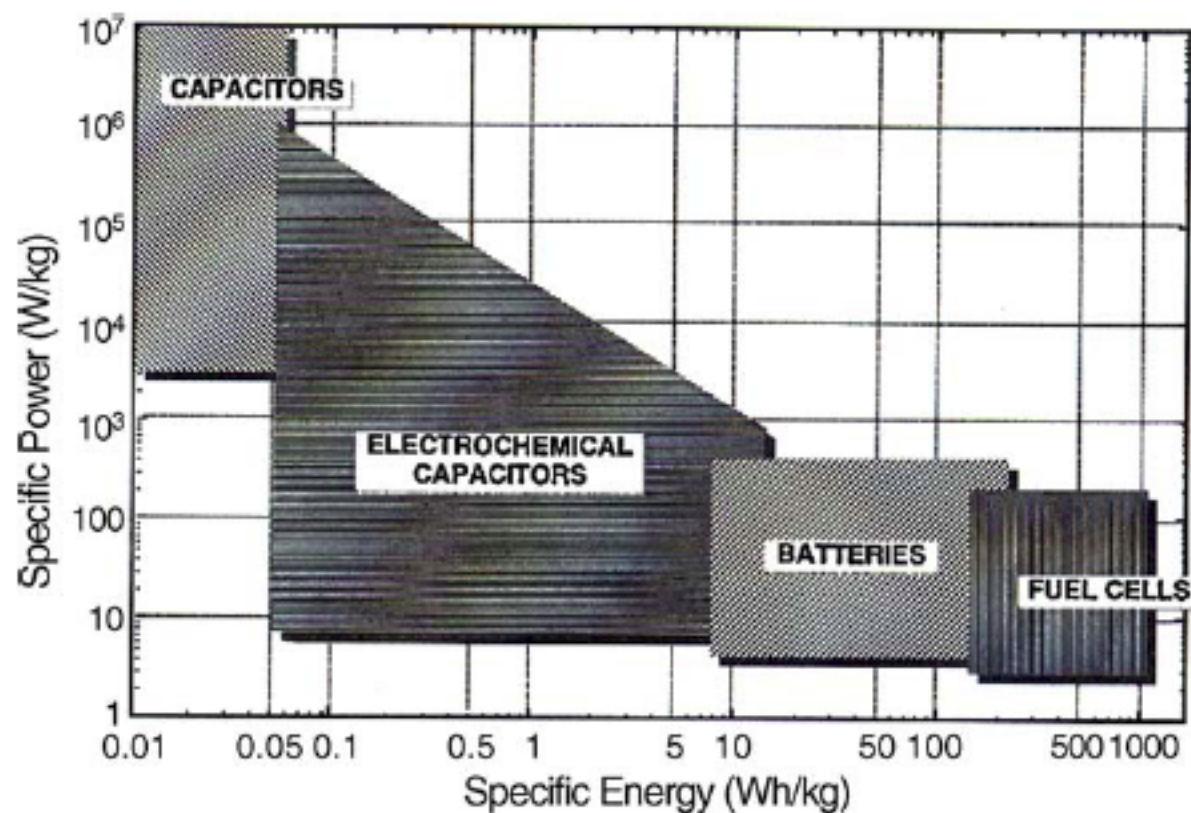
35 секунд

Хронопотенцио/кулонометрия



Емкость (Ф) – зависит от потенциала

Емкость (Кл или мА*ч) - интегральная



**«Энергетические»
характеристики
углеродных
(супер)конденсаторов**

Characteristic	Electrolytic capacitor	Carbon supercapacitor	Battery
Specific energy (Wh kg ⁻¹)	<0.1	1–10	10–100
Specific power (W kg ⁻¹)	≥10000	500–10000	<1000
Discharge time	10 ⁻⁶ to 10 ⁻³ s	s to min	0.3–3 h
Charging time	10 ⁻⁶ to 10 ⁻³ s	s to min	1–5 h
Charge/discharge efficiency (%)	~100	85–98	70–85
Cycle-life (cycles)	Infinite	>500000	~1000
Max. voltage (V _{max}) determinants	Dielectric thickness and strength	Electrode and electrolyte stability window	Thermodynamics of phase reactions
Charge stored determinants	Electrode area and dielectric	Electrode microstructure and electrolyte	Active mass and thermodynamics

Электролиты для углеродных («двойнослойных») конденсаторов

В ионных жидкостях:

Organic electrolytes

$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N} \cdot \text{BF}_4$ ($\text{TEA}^+\text{BF}_4^-$)
 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{CH}_3)\text{N} \cdot \text{BF}_4$ ($\text{TEMA}^+\text{BF}_4^-$)
 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{P} \cdot \text{BF}_4$ ($\text{TEP}^+\text{BF}_4^-$)
 $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N} \cdot \text{BF}_4$ ($\text{TBA}^+\text{BF}_4^-$)
 $(\text{C}_6\text{H}_{13})_4\text{N} \cdot \text{BF}_4$ ($\text{THA}^+\text{BF}_4^-$)
 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N} \cdot \text{CF}_3\text{SO}_3$
 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N} \cdot (\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ ($\text{TEA}^+\text{TFSI}^-$)

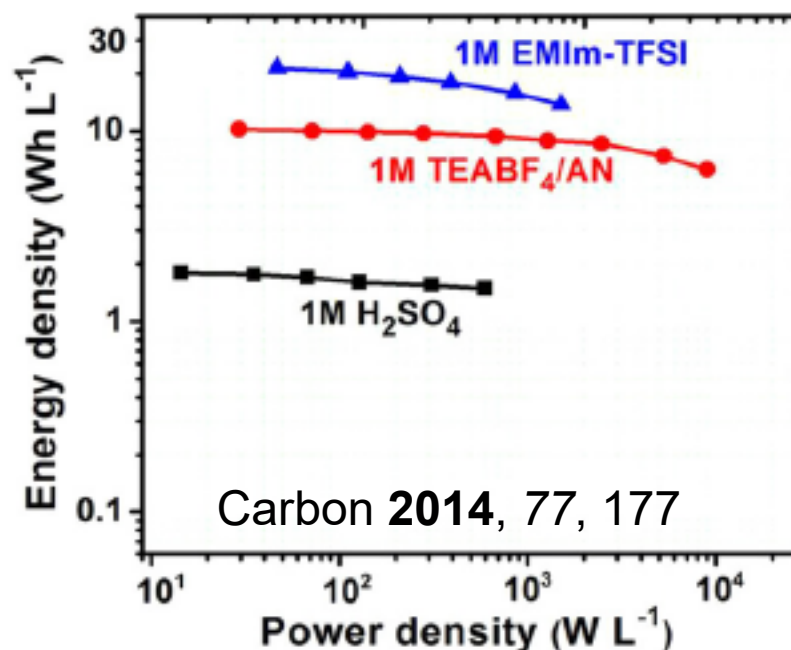
Inorganic electrolytes

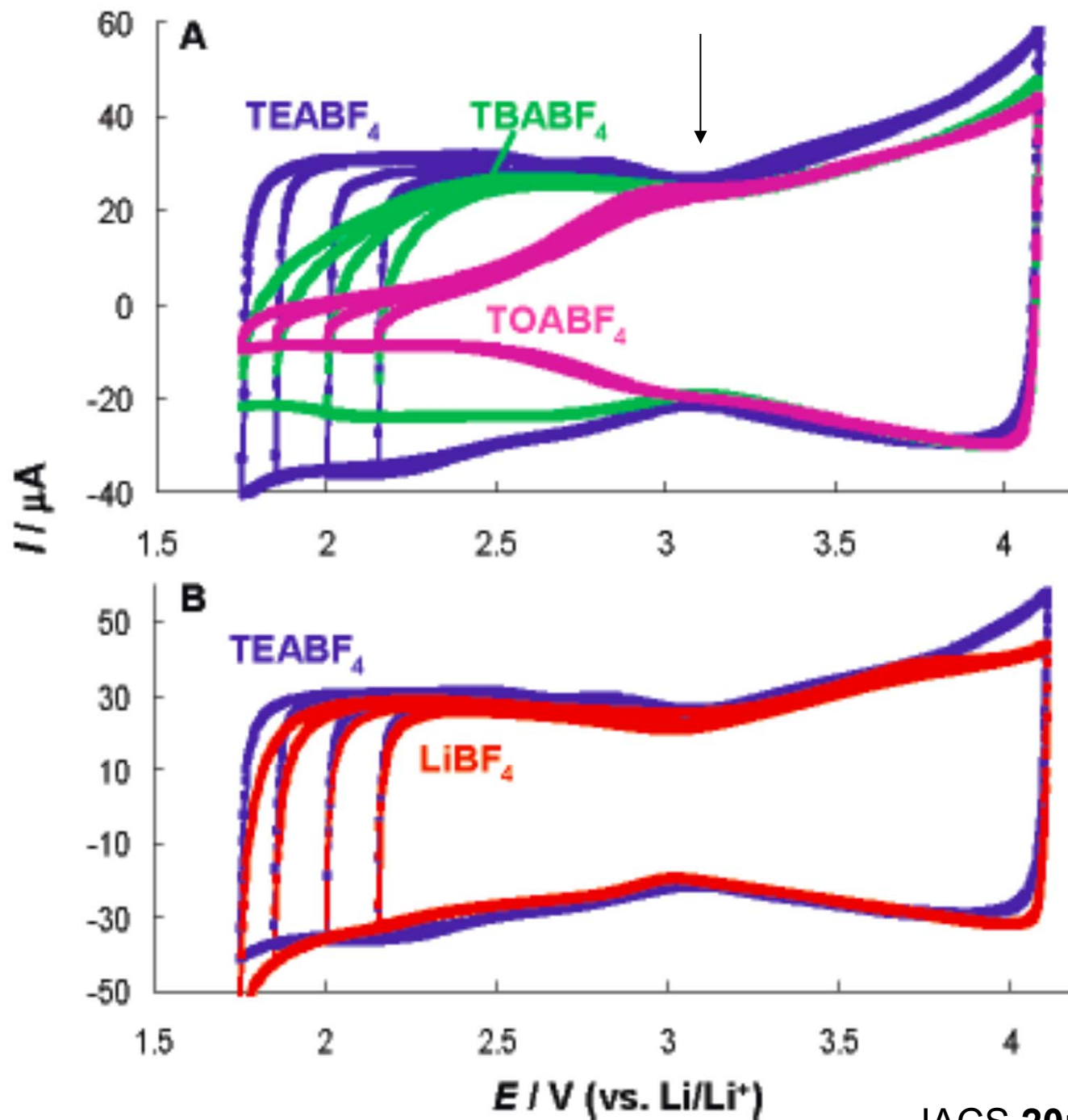
H_2SO_4
 KOH
 Na_2SO_4
 NaCl
 $\text{Li} \cdot \text{PF}_6$
 $\text{Li} \cdot \text{ClO}_4$

Solvents

Acetonitrile (AN)
 γ -Butyrolactone (GBL)
 Dimethyl ketone (DMK)
 Propylene carbonate (PC)
 Water

Discharge capacitance “ C_d ” (F g^{-1})	Specific energy (Wh kg^{-1})	Power density (kW kg^{-1})
210–234	33	7
(100–200)	(1–10)	до 10

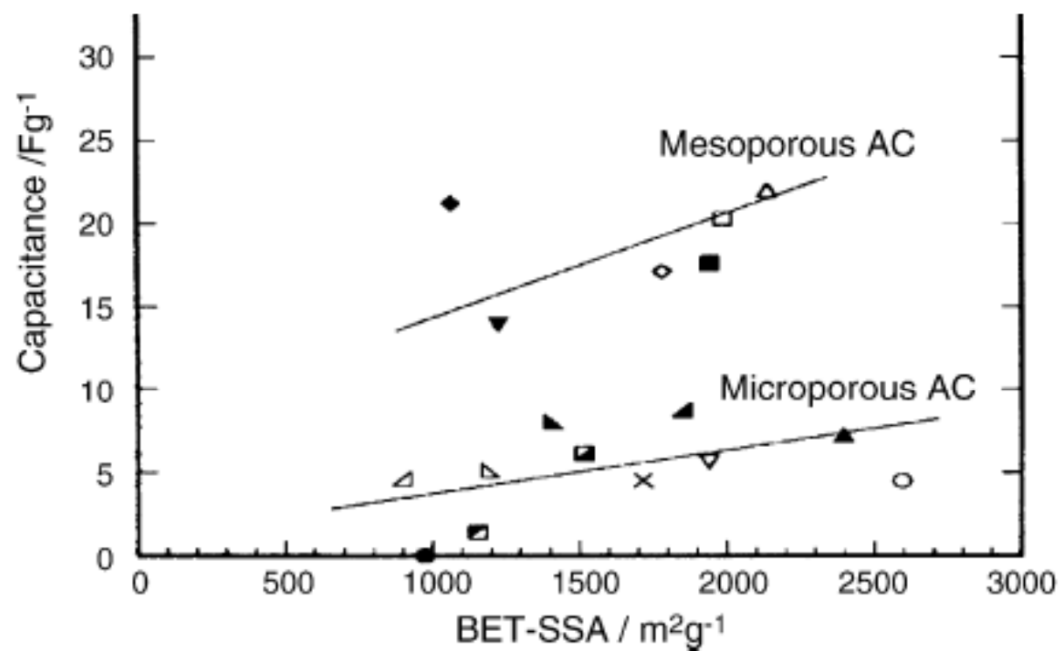




Проницаемость пор
зависит от размера
и степени сольватации
ионов

EQCM(N) –
Electrochemical
Quartz Crystal
Micro(nano)balance:
измерение изменений
массы при адсорбции
ионов.

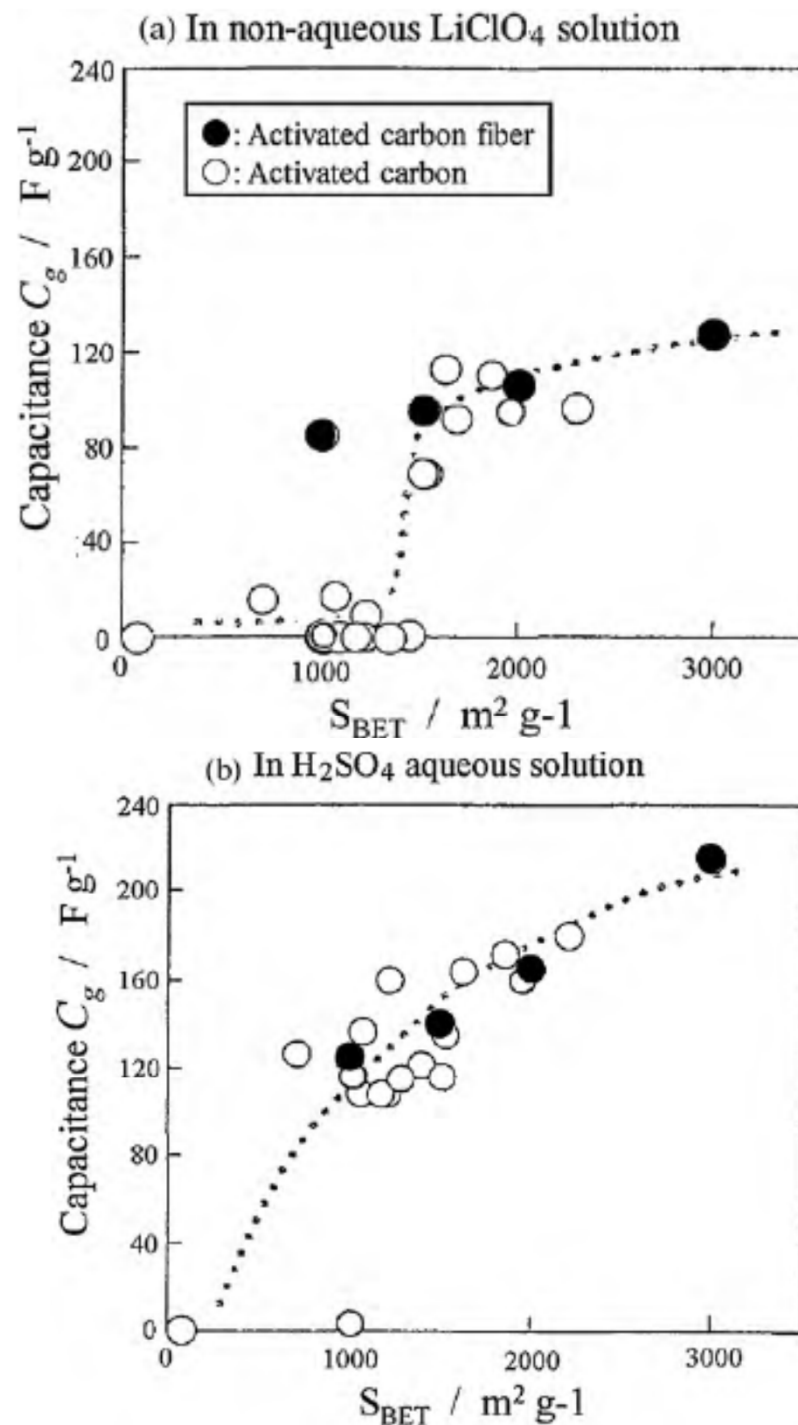
Роль пористости углеродного материала



Омическое сопротивление в порах

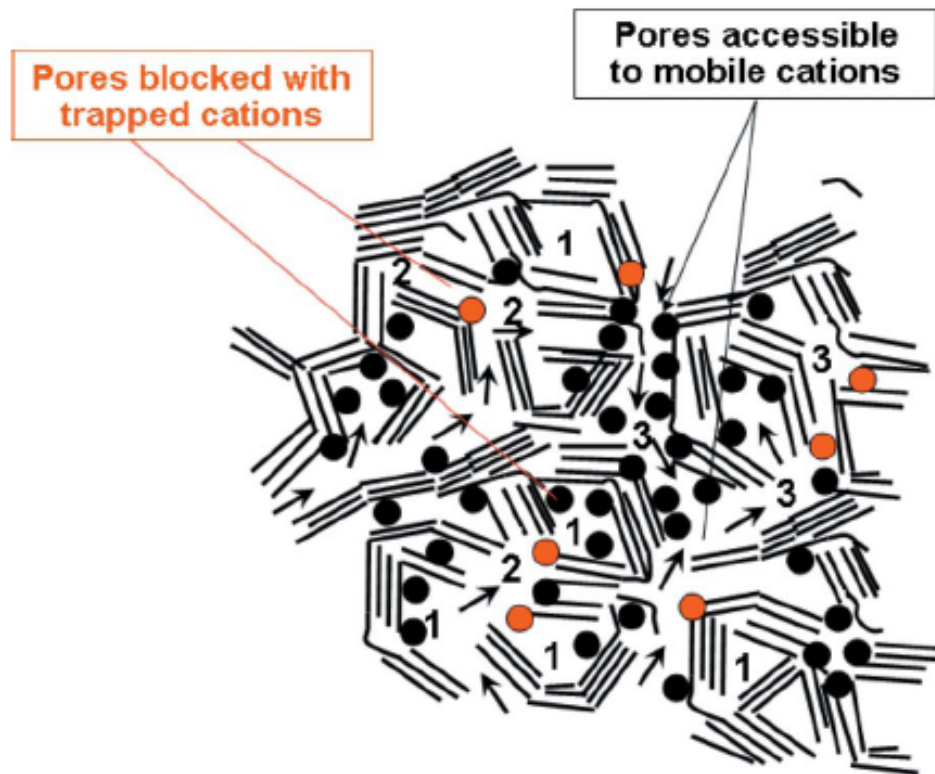


Можно делать суспензионные электроды

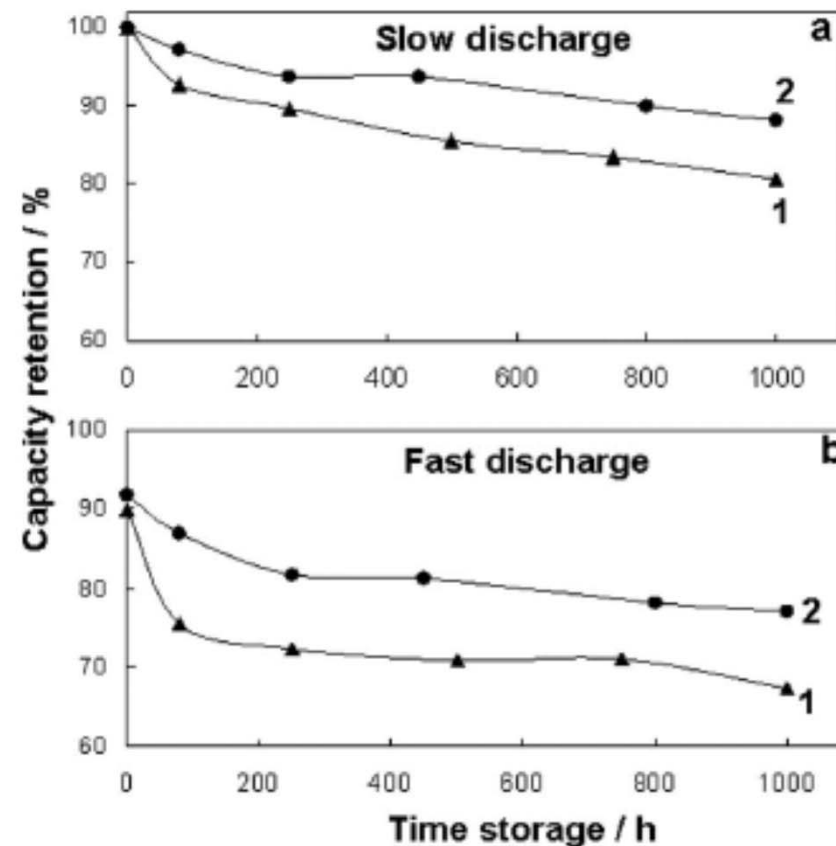
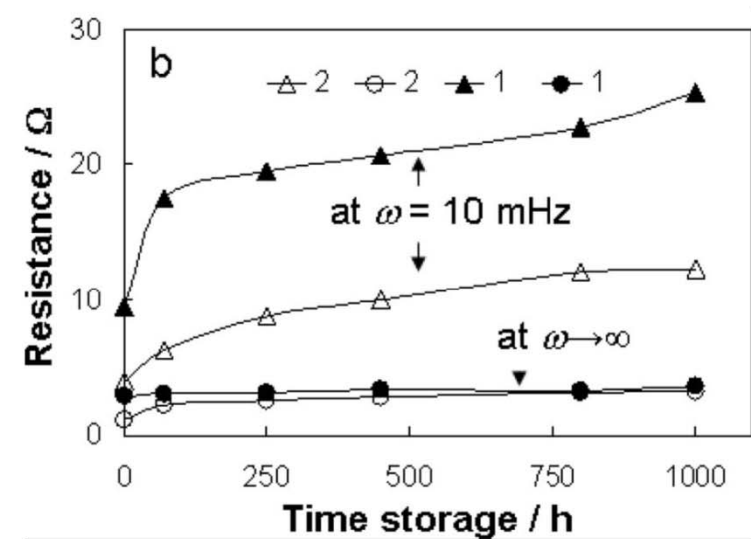


Деградационные явления

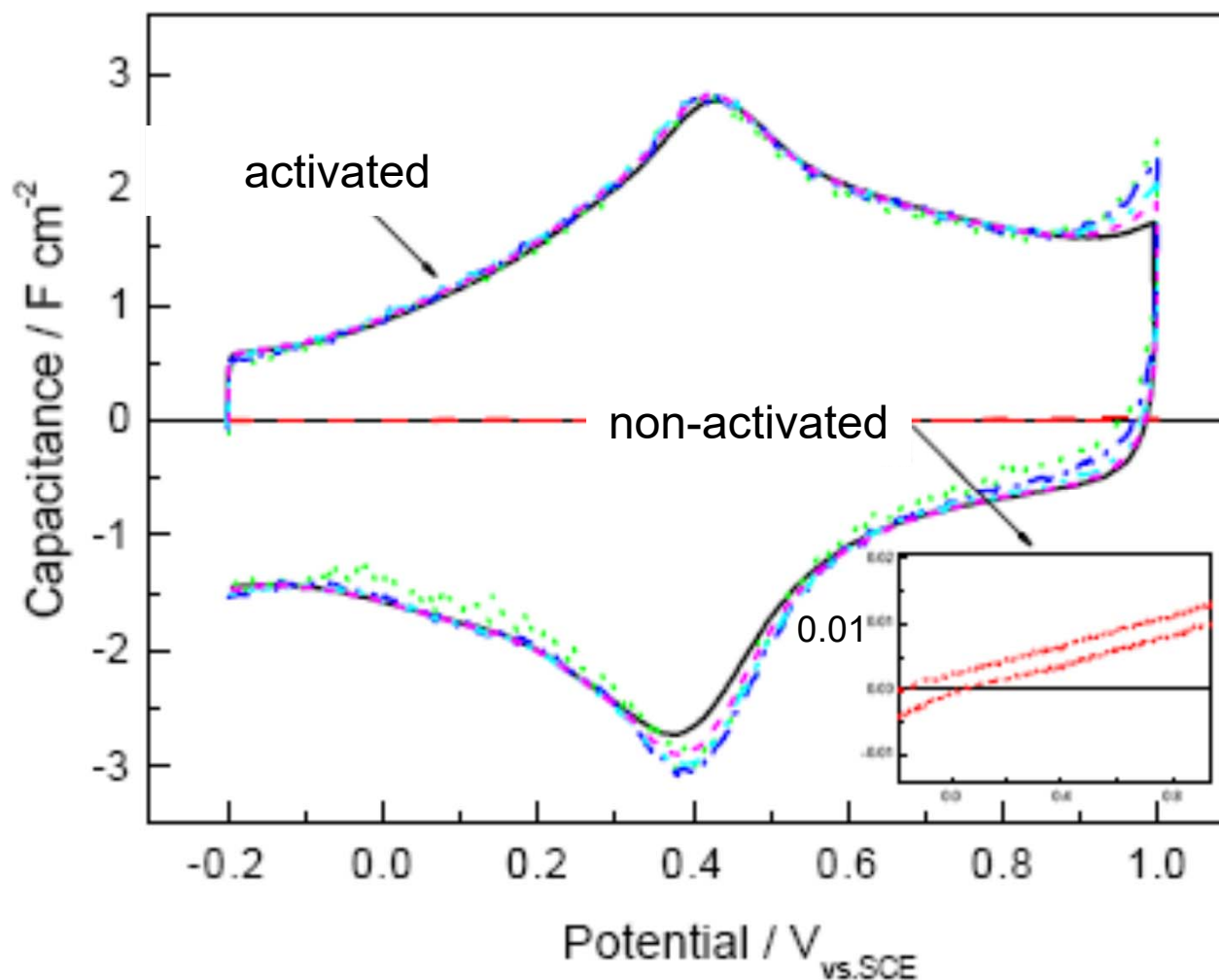
- при циклировании
- при хранении



J. Electrochem. Soc. **2008**, 155, A745

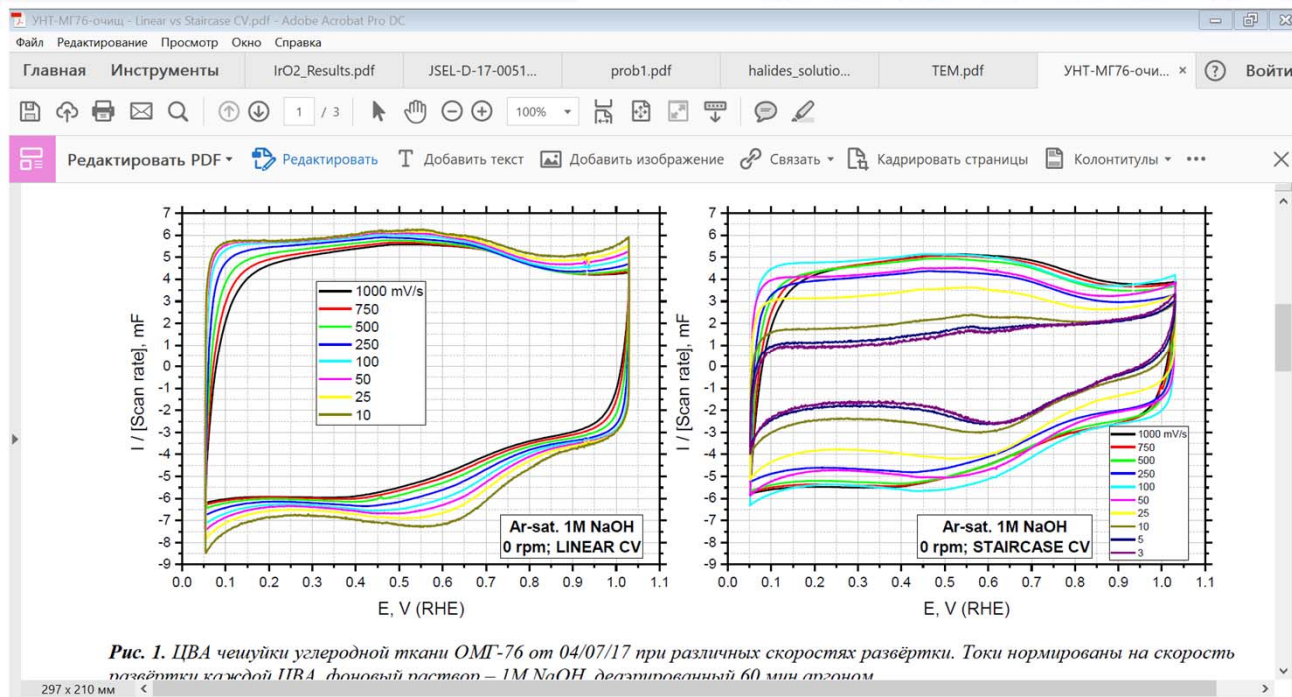
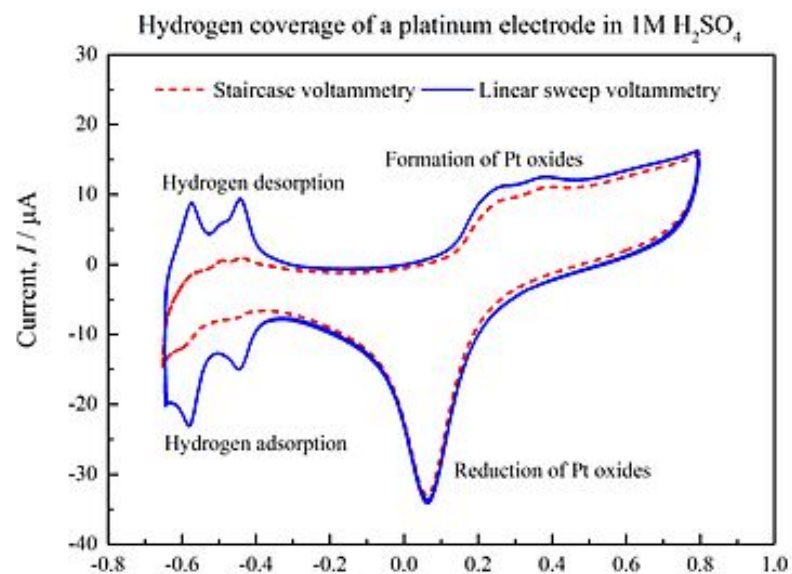
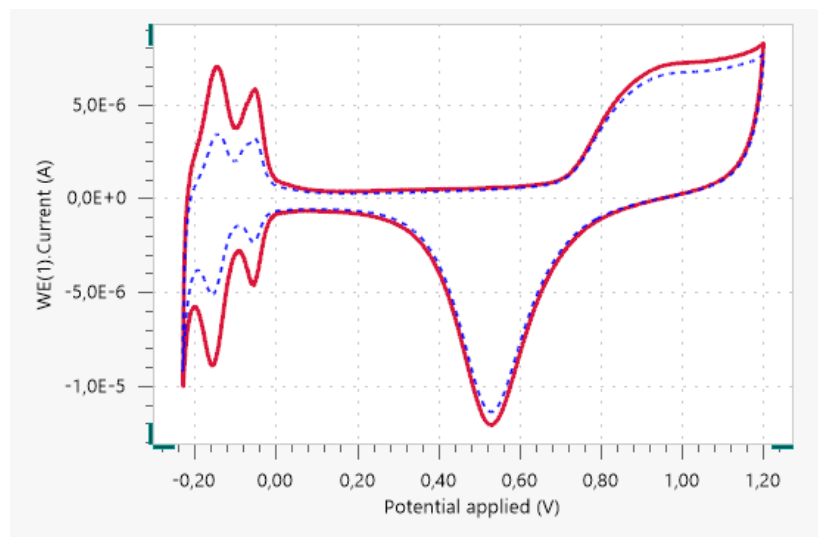


Повышение удельной емкости при формировании поверхностных функциональных групп



Samples	Atomic ratio O 1s/C 1s	Graphitic carbon	Hydroxy	Carbonyl	Carboxyl	Carbonate
Non-activated GE	0.08	73.48	10.57	5.61	4.88	5.46
Activated GE	0.21	64.68	13.78	13.59	7.05	0.90

Ступенчатая и аналоговая развертки потенциала – опасность недооценки емкости



Полезные ссылки

A.G. Pandolfo, A.F. Hollenkamp, Carbon properties and their role in supercapacitors, J. Power Sources 157 (2006) 11–27.

M. Inagaki et al., Carbon materials for electrochemical capacitors, J. Power Sources 195 (2010) 7880-7903.

P.Simon, Yu. Gogotsi, Capacitive energy storage in nanostructured Carbon-Electrolyte systems, Acc. Chem. Res. 46 (2013) 1094-1103.

W.T.Gu, G.Yushin, Review of nanostructured carbon materials for electrochemical capacitor applications: advantages and limitations of activated carbon, carbide-derived carbon, zeolite-templated carbon, carbon aerogels, carbon nanotubes, onion-like carbon, and graphene, Wiley Interdiscipl. Rev. – Energy and Env., 3 (2014) 427-473.

S. Bose et al., Carbon-based nanostructured materials and their composites as supercapacitor electrodes, J. Mater. Chem., 22 (2012) 767–784.

C.D. Lokhande et al., Metal oxide thin film based supercapacitors, Curr. Appl. Physics 11 (2011) 255-270