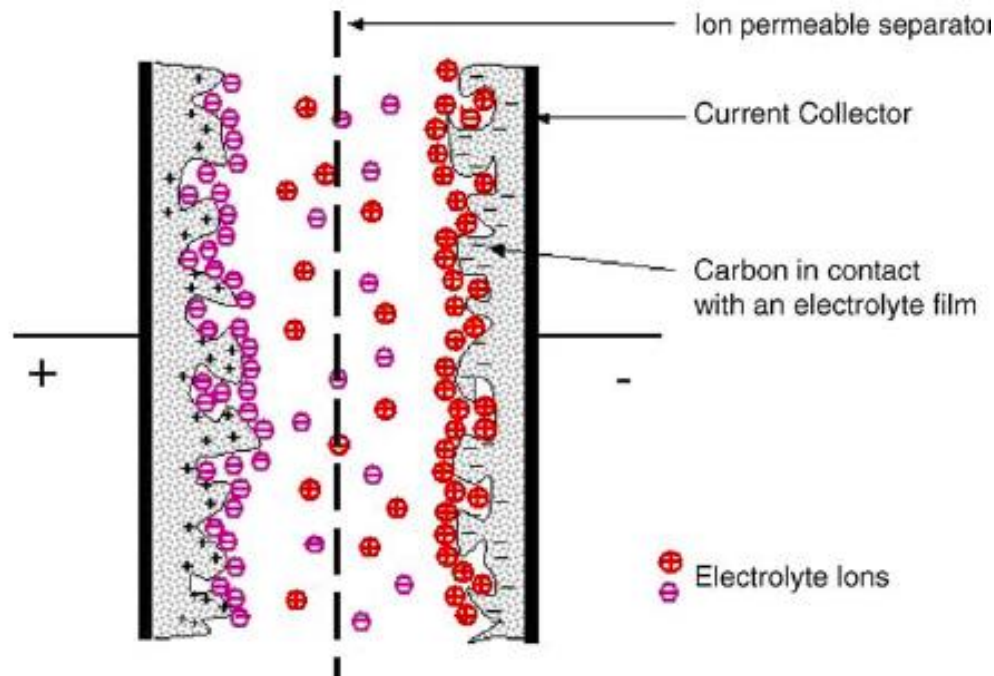
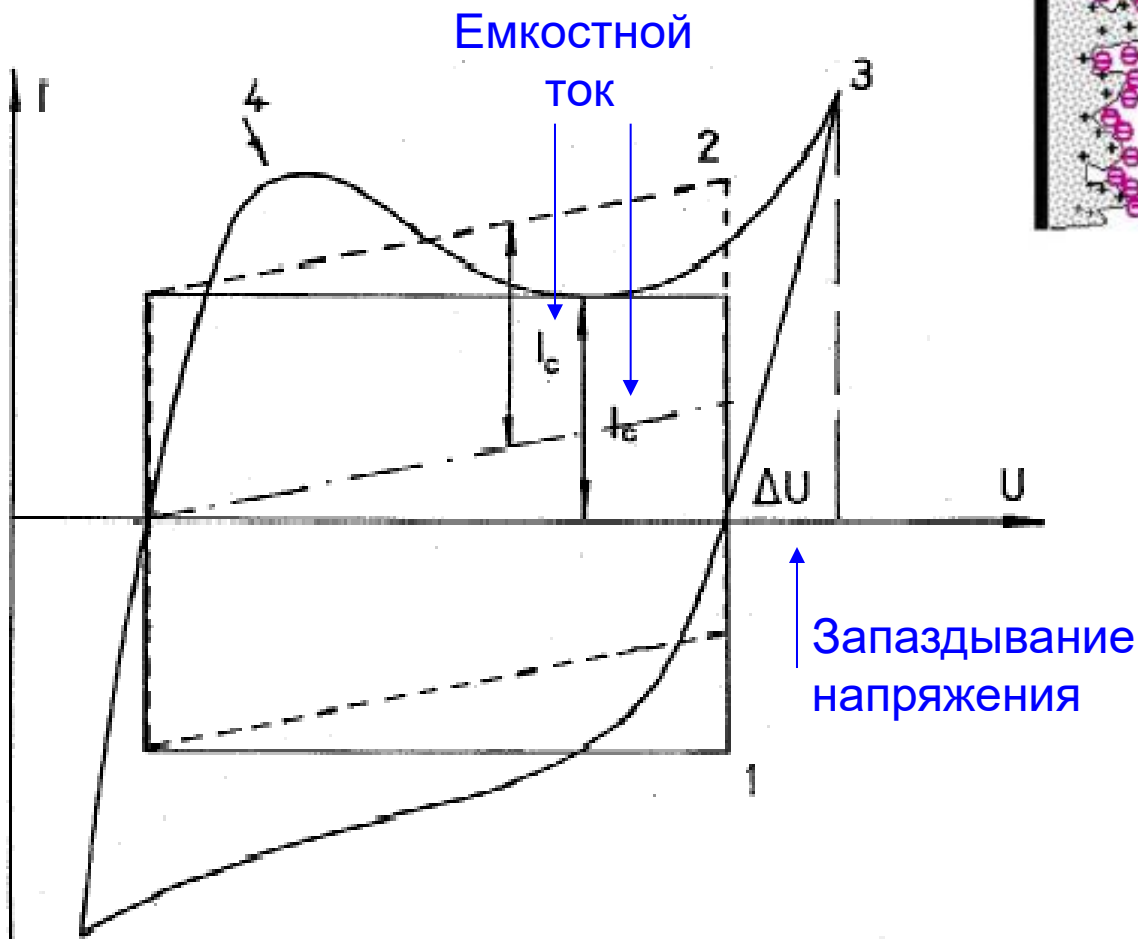


Двухэлектродная система с перезаряжаемыми межфазными границами – конденсатор?



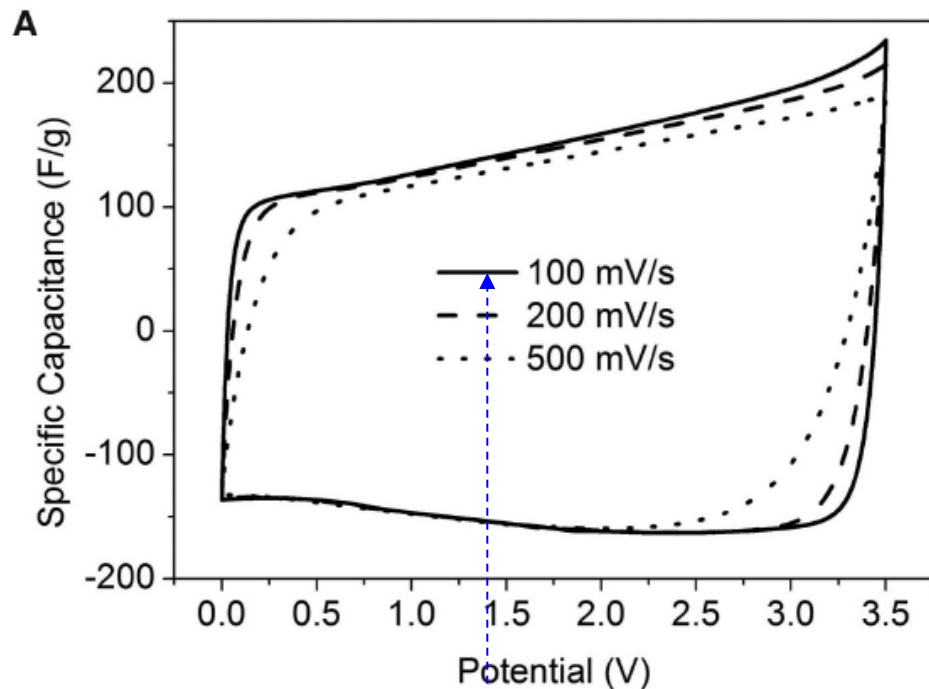
- 1 – идеальный конденсатор
- 2 – омический переко
- 3 – реальный «двойнослойный» конденсатор

Удельная емкость:

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

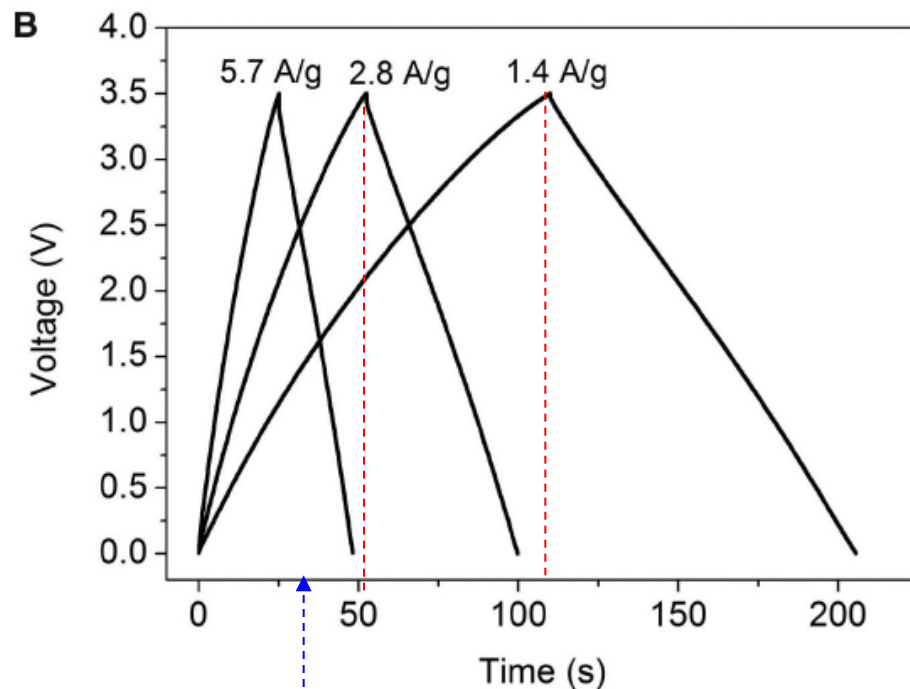
Типичные режимы исследования процессов перезаряжения

Вольтамперометрия



35 секунд

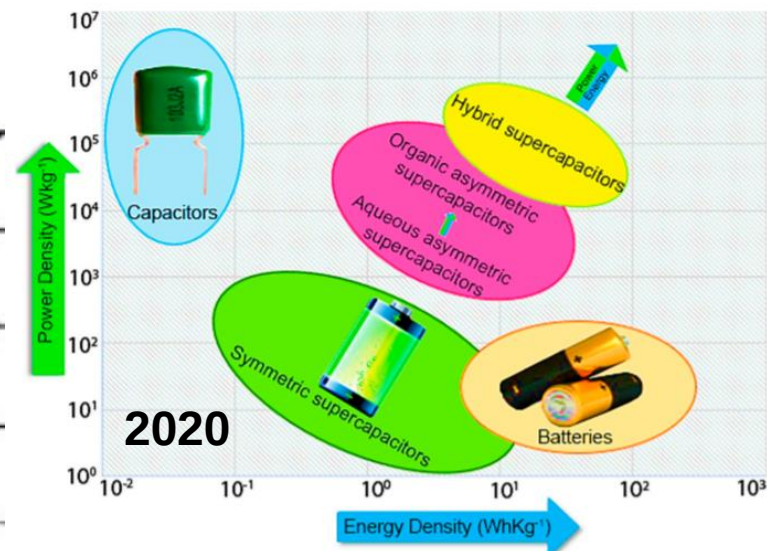
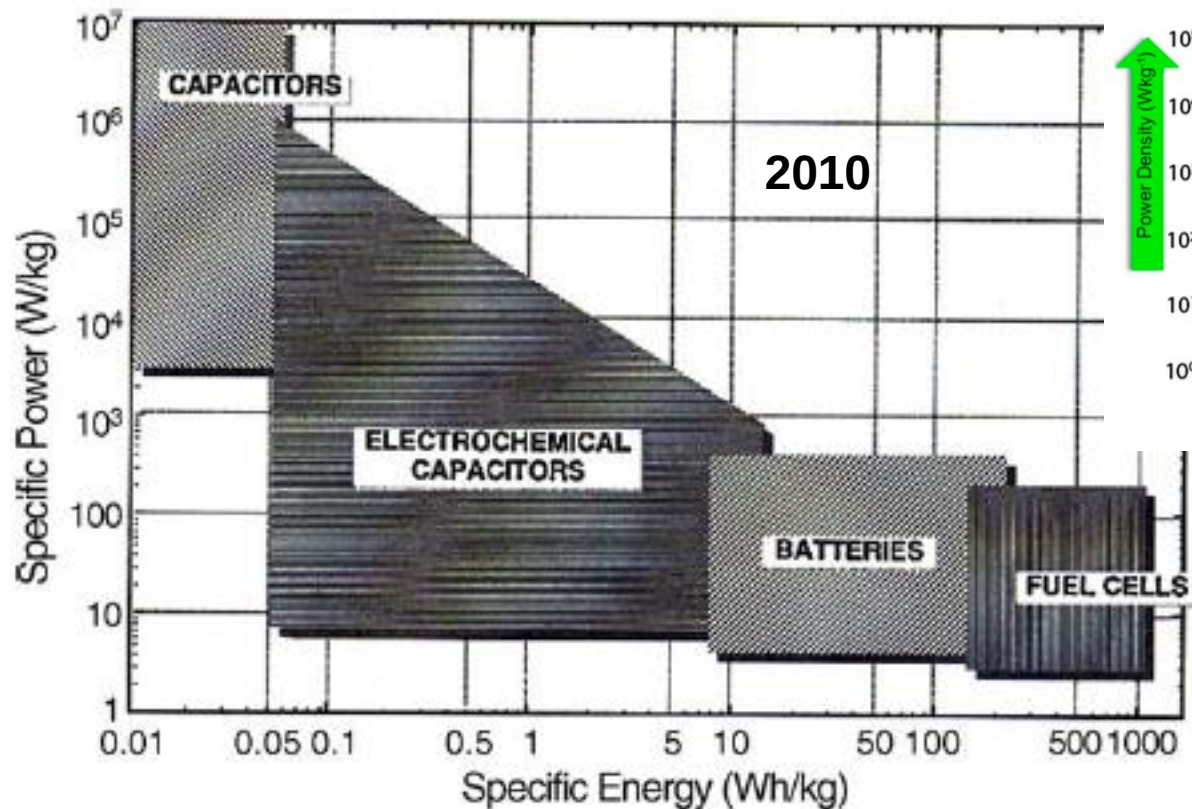
Хронопотенцио/кулонометрия



Емкость (Ф) – зависит от потенциала

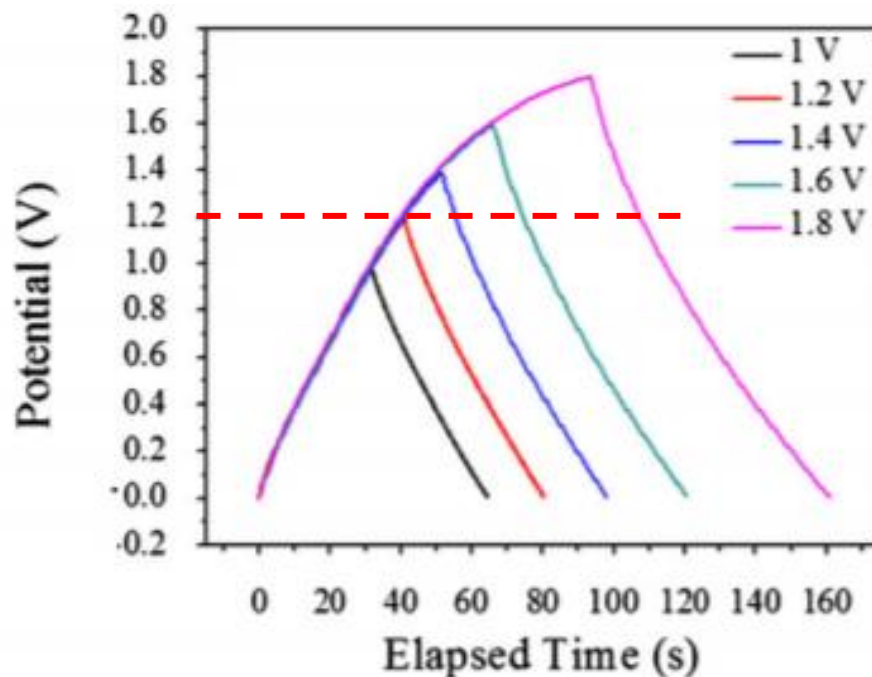
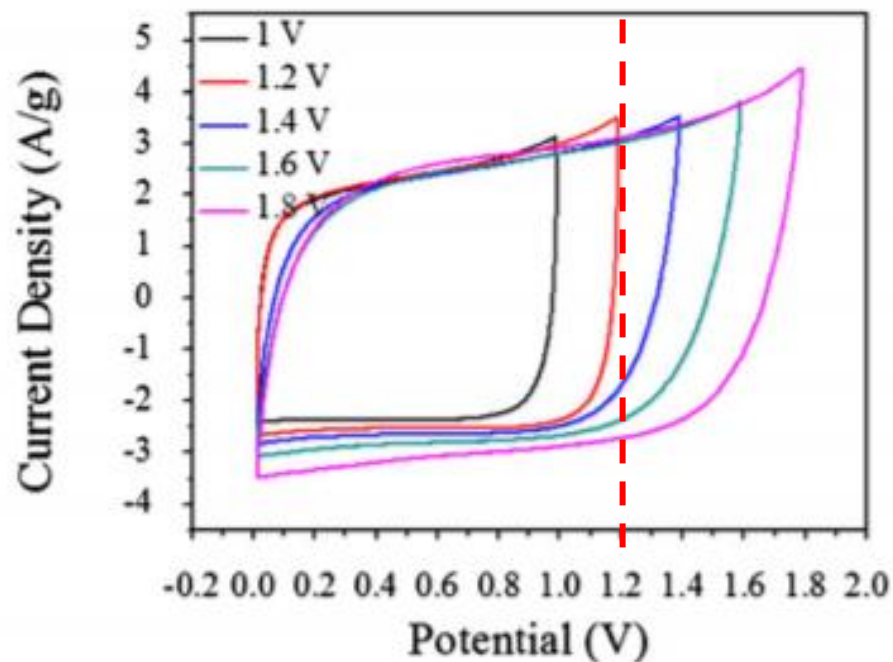
Емкость (Кл или $\text{mA}\cdot\text{ч}$) - интегральная

«Энергетические» характеристики углеродных (супер)конденсаторов

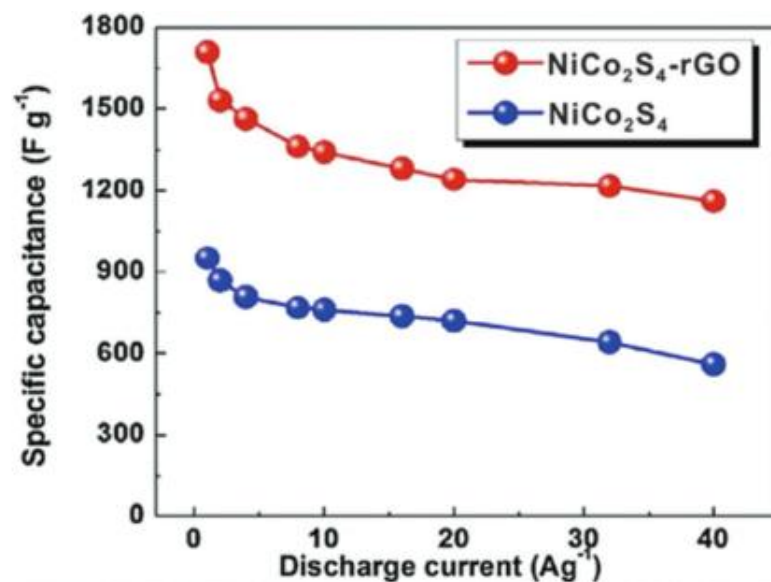
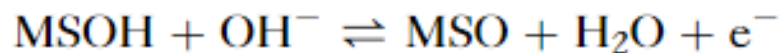


Characteristic	Electrolytic capacitor	Carbon supercapacitor	Battery
Specific energy (Wh kg ⁻¹)	<0.1	1–10	10–100
Specific power (W kg ⁻¹)	≫10000	500–10000	<1000
Discharge time	10 ⁻⁶ to 10 ⁻³ s	s to min	0.3–3 h
Charging time	10 ⁻⁶ to 10 ⁻³ s	s to min	1–5 h
Charge/discharge efficiency (%)	~100	85–98	70–85
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

«Резерв» повышения характеристик – интервал потенциалов



«Резерв» повышения характеристик –
расширение круга материалов



Электролиты для углеродных («двойнослойных») конденсаторов

В ионных жидкостях:

Organic electrolytes

- $(C_2H_5)_4N \cdot BF_4$ (TEA⁺BF₄⁻)
- $(C_2H_5)_3(CH_3)N \cdot BF_4$ (TEMA⁺BF₄⁻)
- $(C_2H_5)_4P \cdot BF_4$ (TEP⁺BF₄⁻)
- $(C_4H_9)_4N \cdot BF_4$ (TBA⁺BF₄⁻)
- $(C_6H_{13})_4N \cdot BF_4$ (THA⁺BF₄⁻)
- $(C_2H_5)_4N \cdot CF_3SO_3$
- $(C_2H_5)_4N \cdot (CF_3SO_2)_2N$ (TEA⁺TFSI⁻)

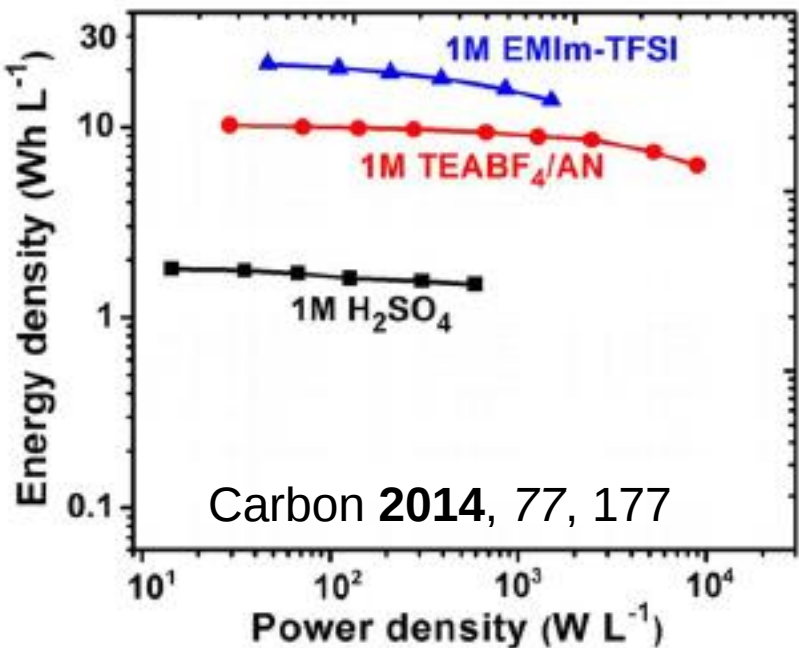
Inorganic electrolytes

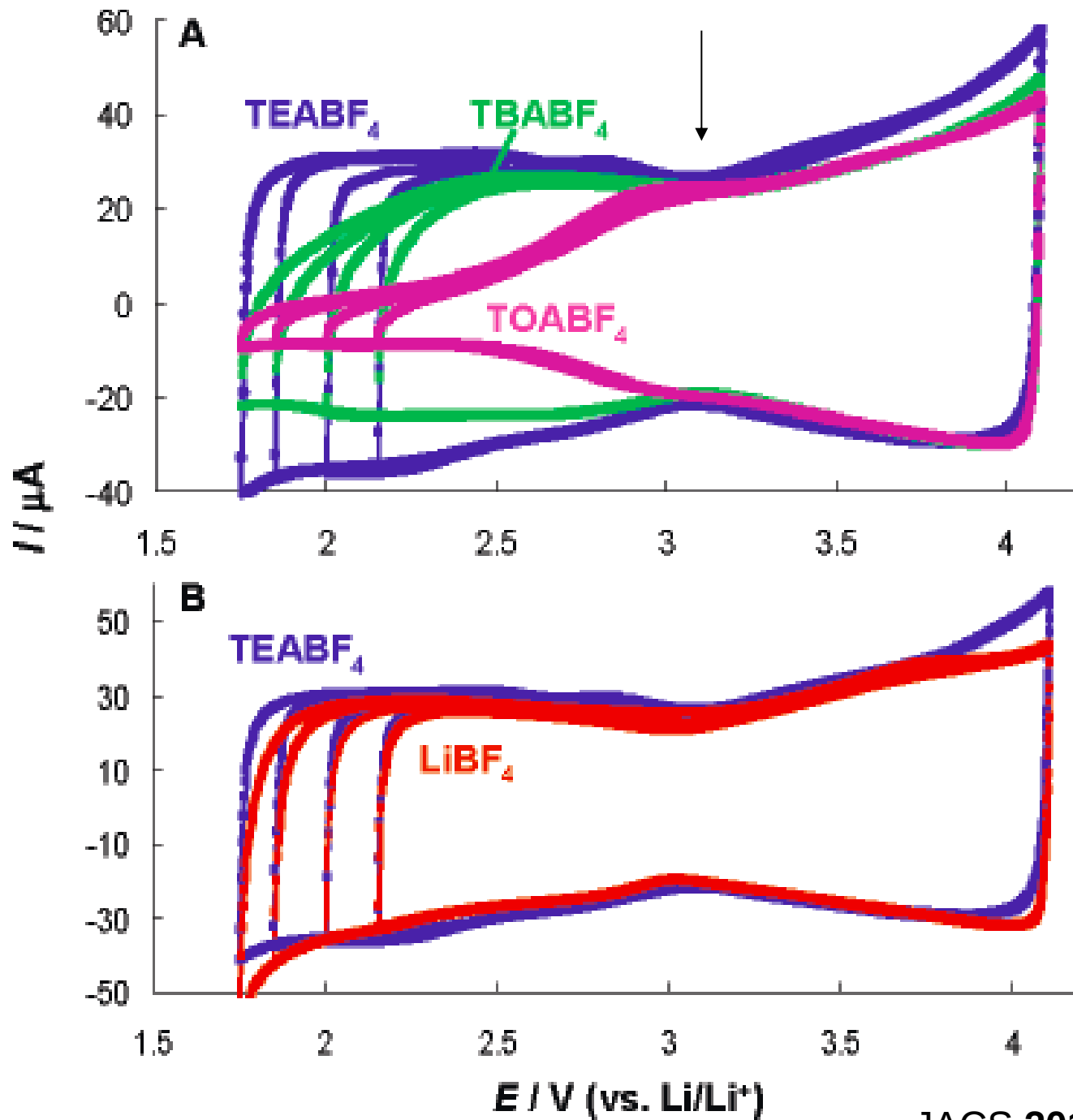
- H₂SO₄
- KOH
- Na₂SO₄
- NaCl
- Li·PF₆
- Li·ClO₄

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

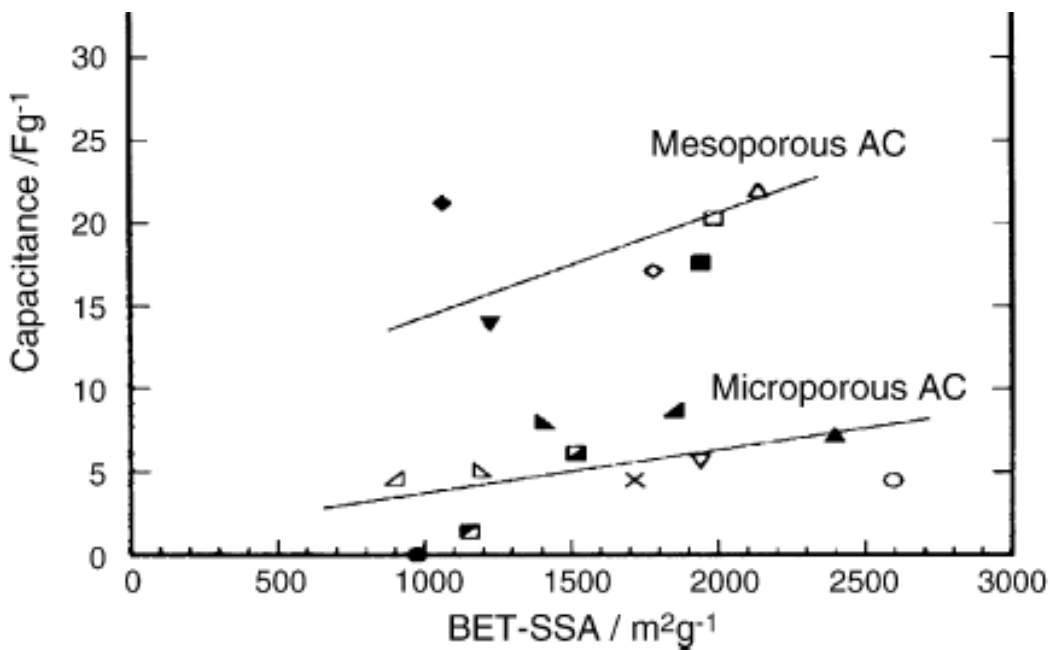




Проницаемость пор
зависит от размера
и степени сольватации
ионов

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

Роль пористости углеродного материала

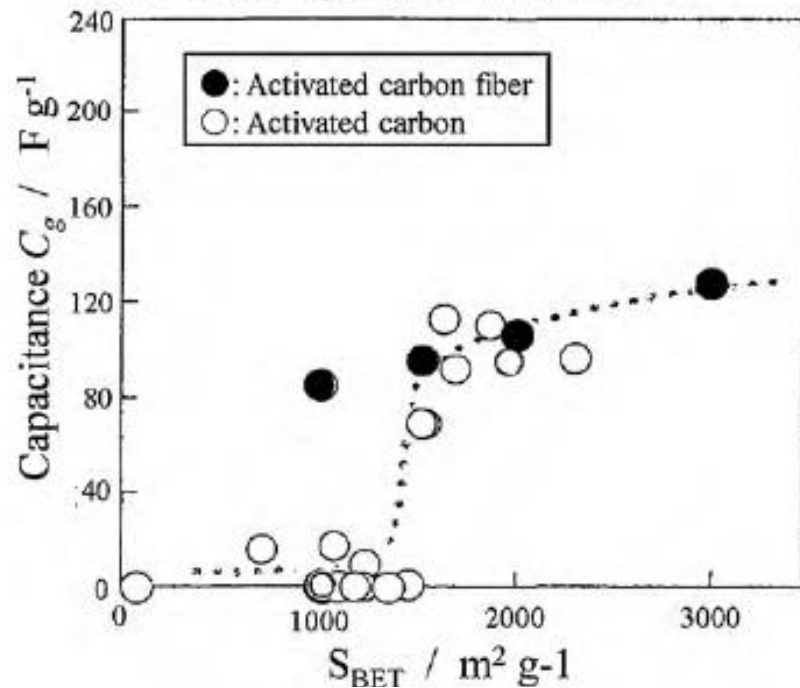


Омическое сопротивление в порах

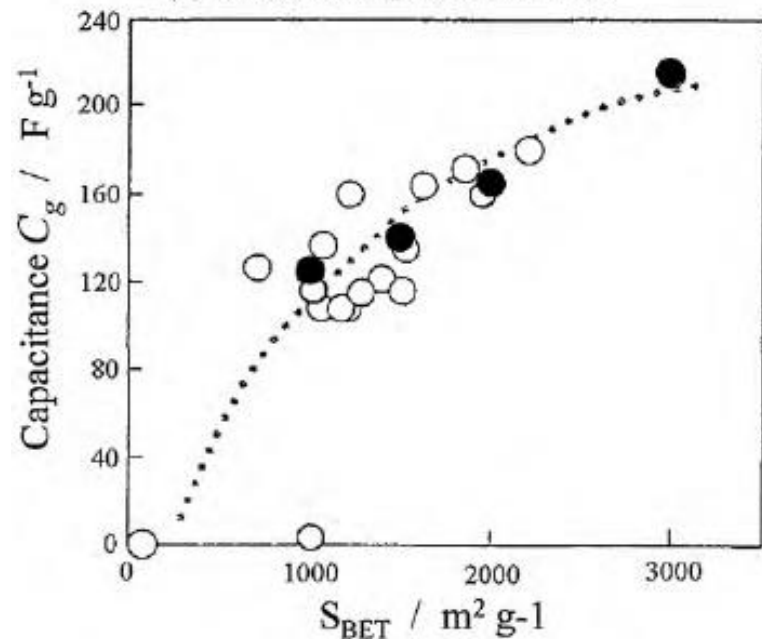


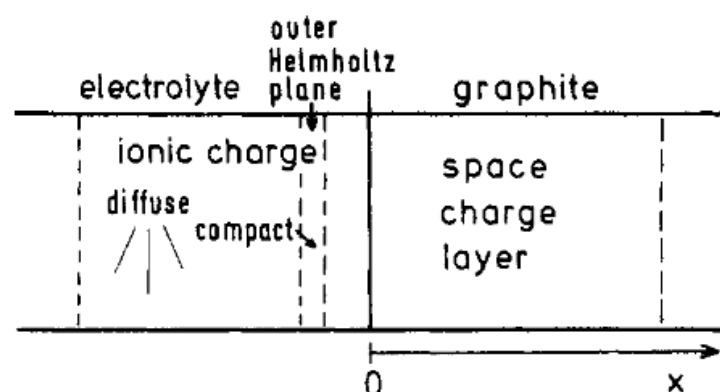
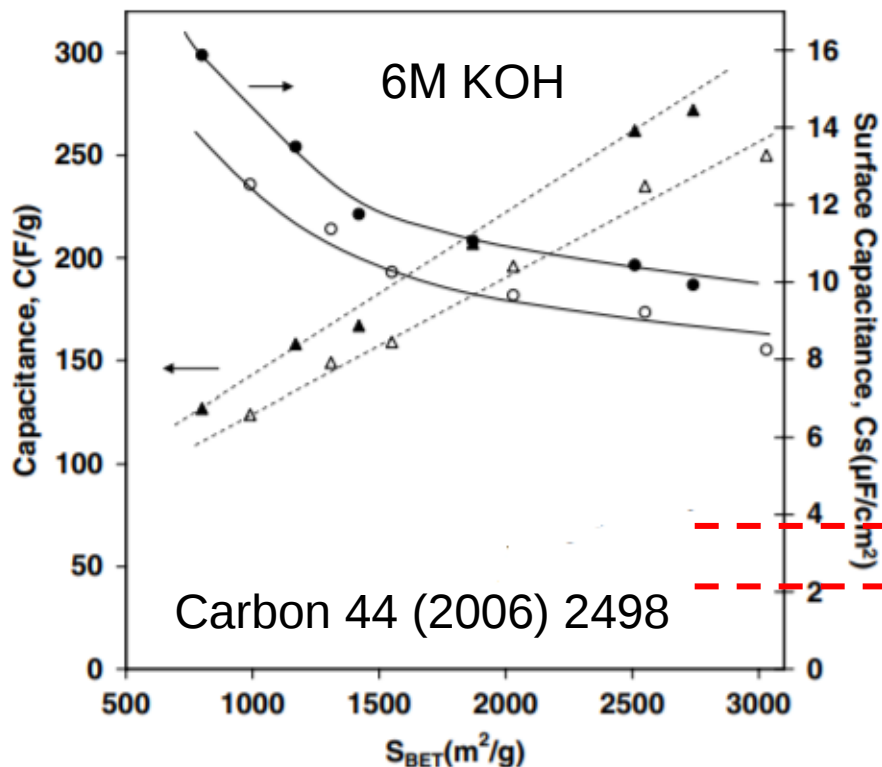
Можно делать суспензионные электроды

(a) In non-aqueous LiClO_4 solution

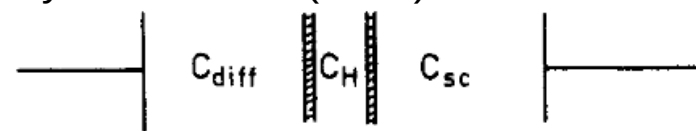


(b) In H_2SO_4 aqueous solution

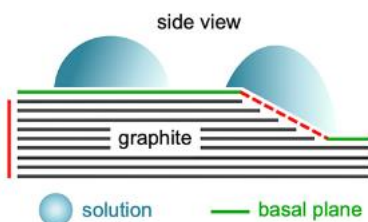
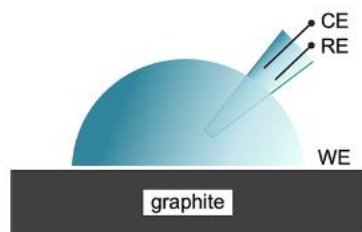




J. Phys. Chem. 89 (1985) 4249



«двойнослойная» емкость графита

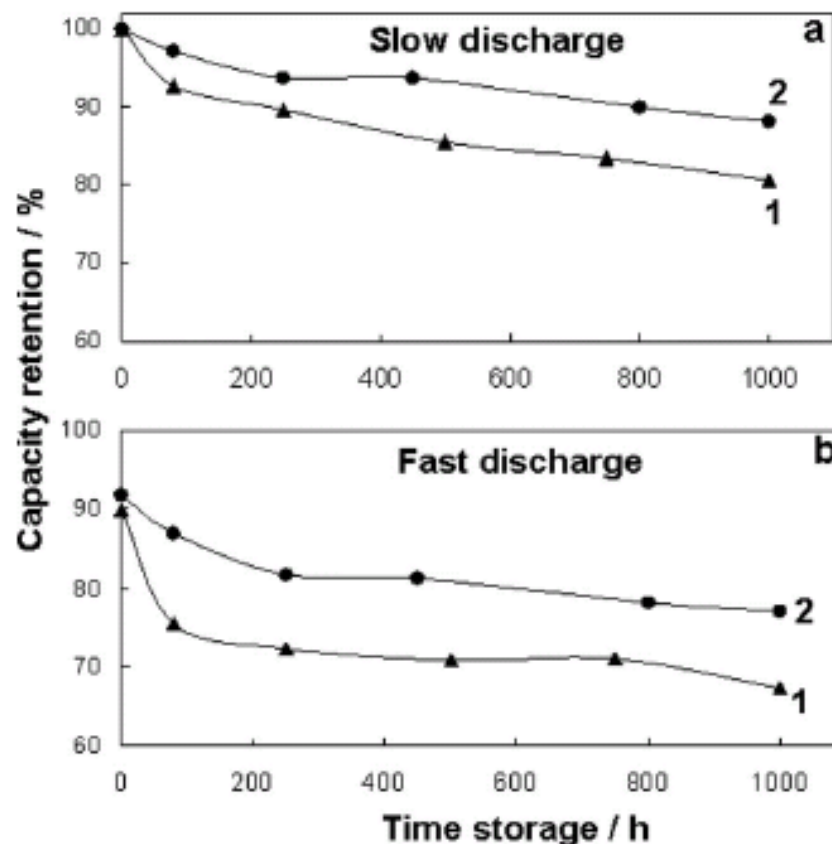
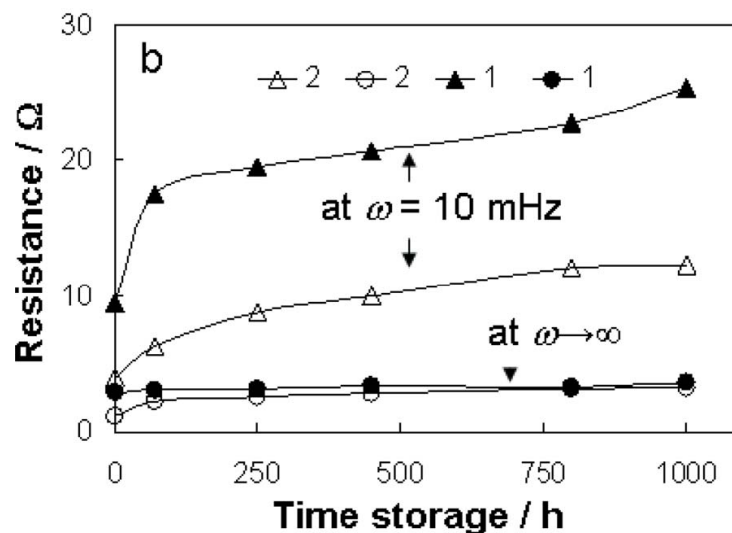
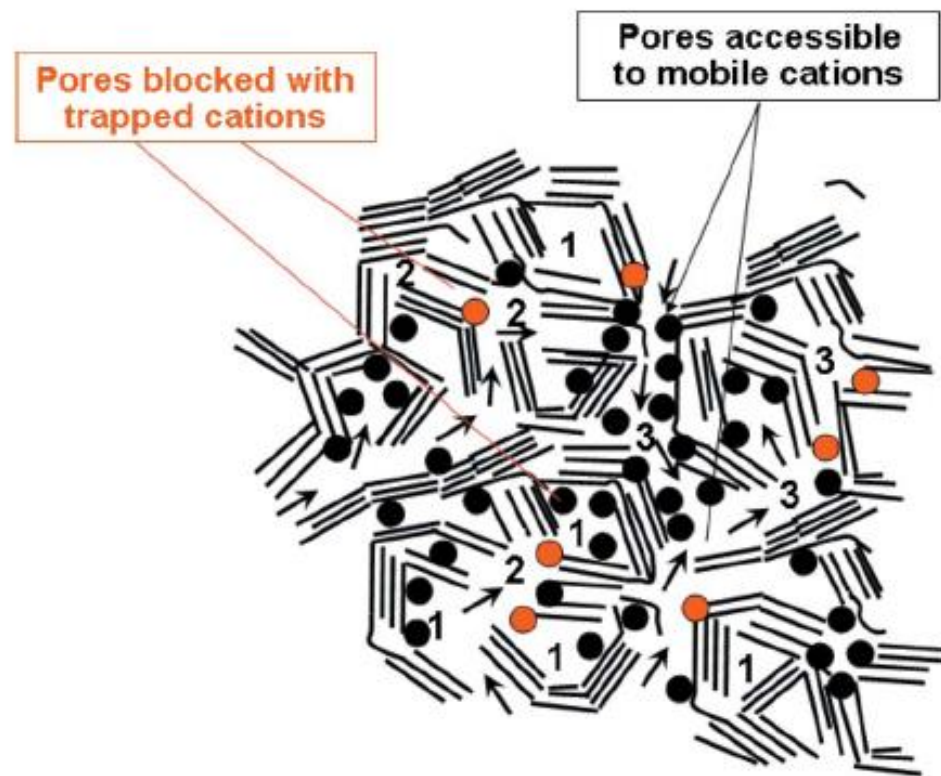


surface type	$C_{int} (\mu F cm^{-2})$	$C_{SC} (\mu F cm^{-2})$
basal plane	1.8 ± 0.1^a	1.9 ± 0.3^b
edge terrace	2.8 ± 0.2^a	
perfect basal plane	1.7 ± 0.2^c	1.9 ± 0.2^b
perfect edge plane	25 ± 6^d	

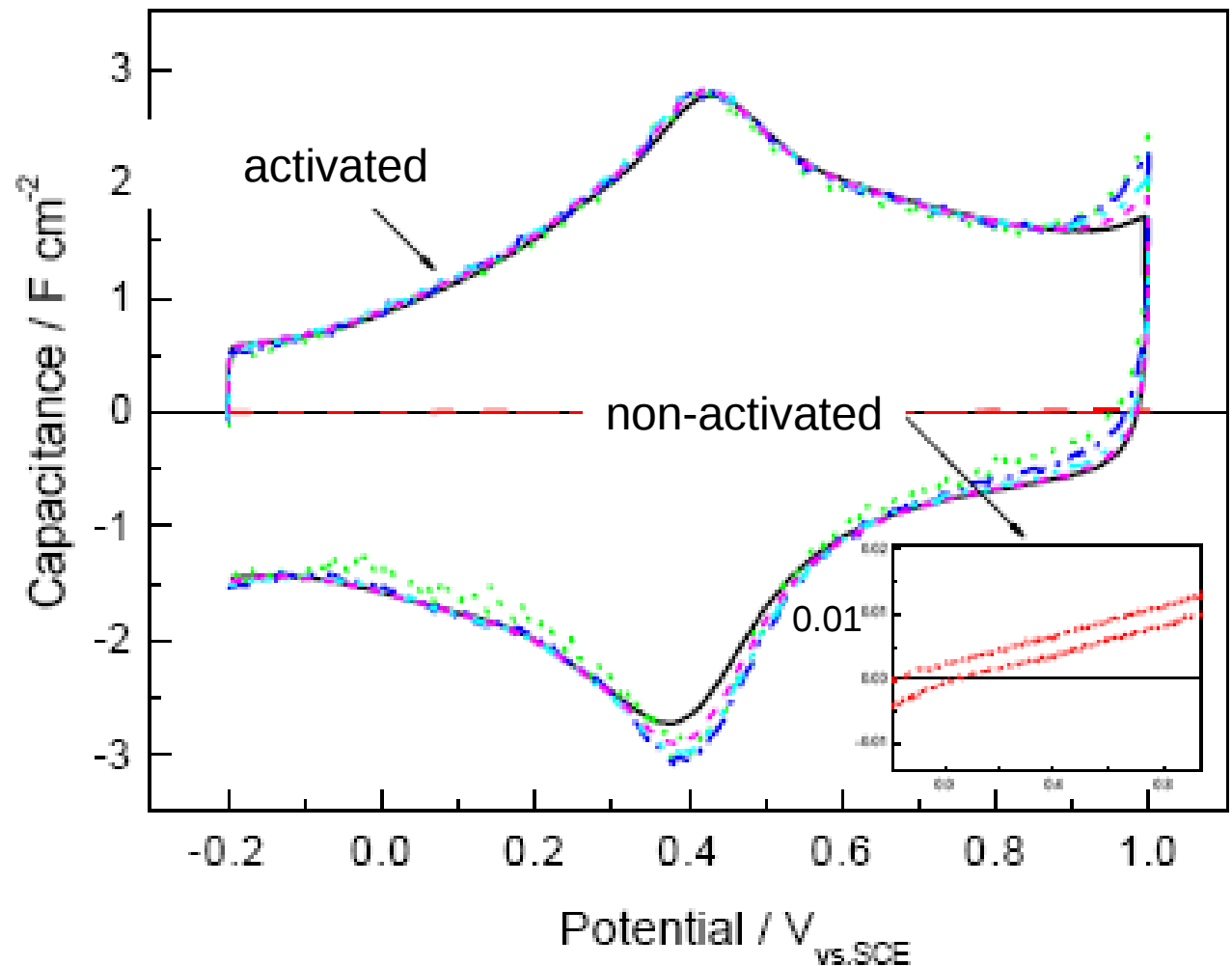
J.Phys.Chem.C 123 (2019) 11677

Деградационные явления

- при циклировании
- при хранении



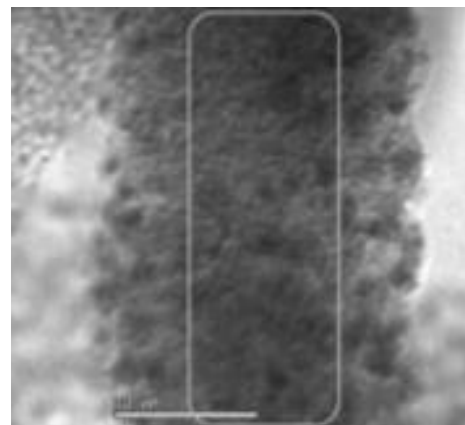
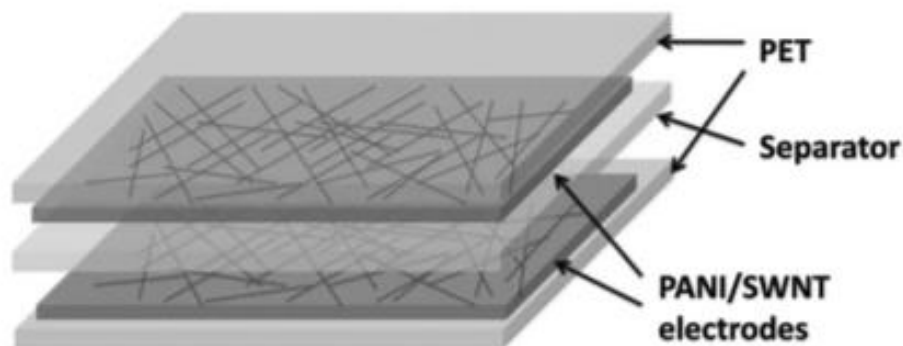
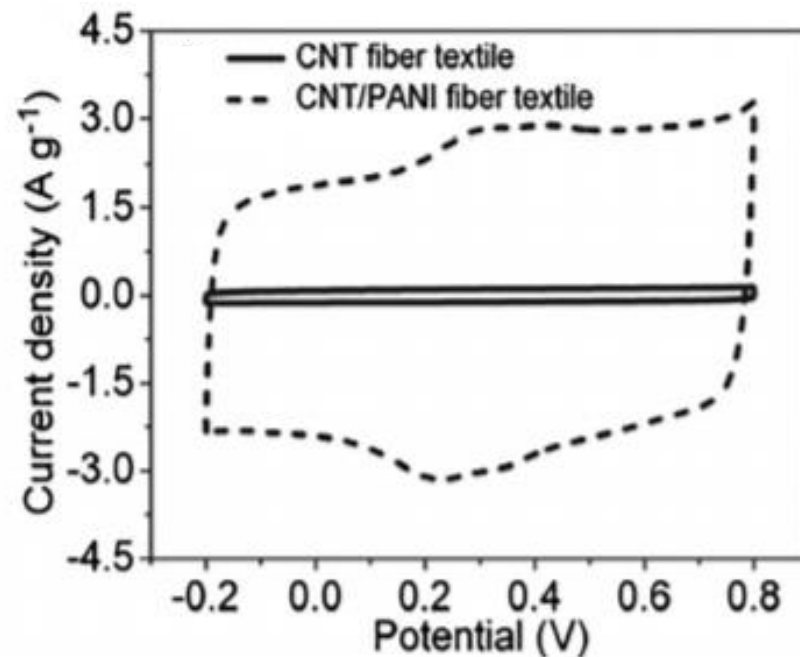
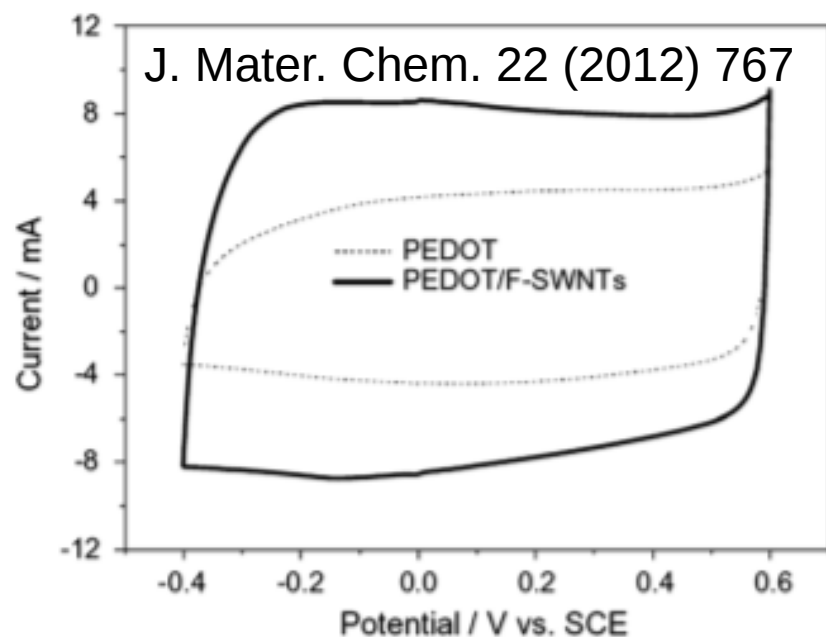
Повышение удельной емкости при формировании поверхностных функциональных групп



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

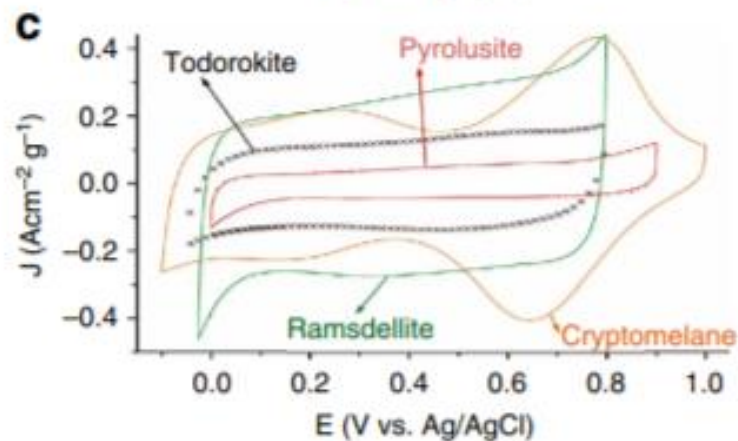
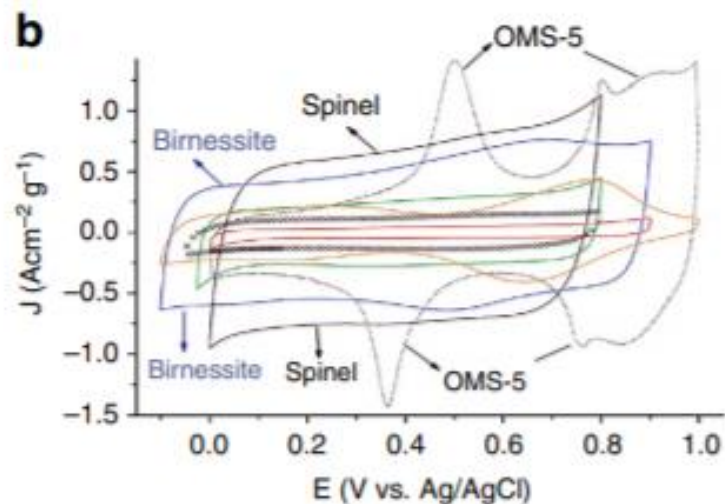
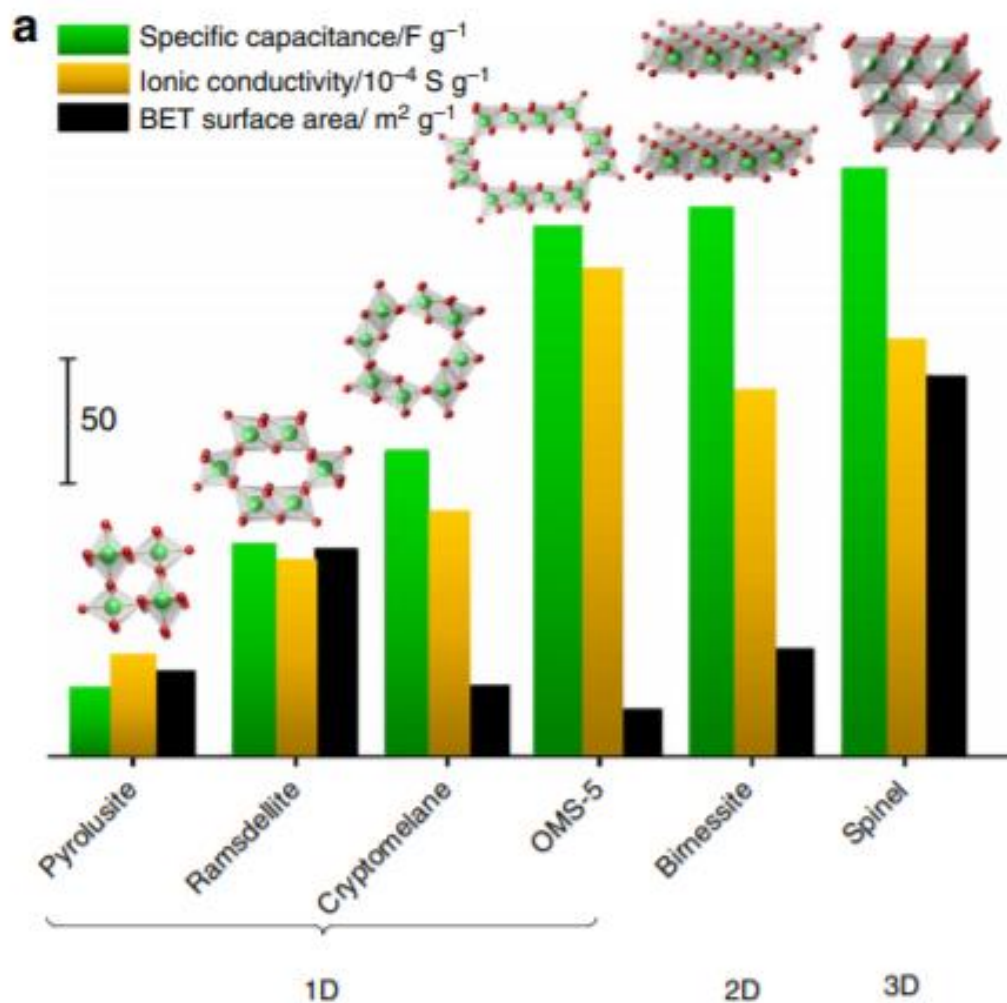
Гибридные перезаряжаемые электроды

Углерод + проводящий полимер



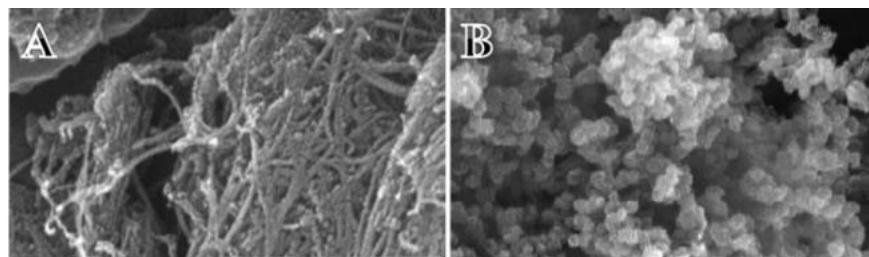
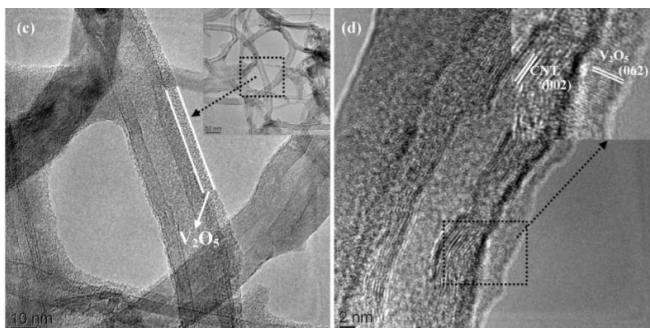
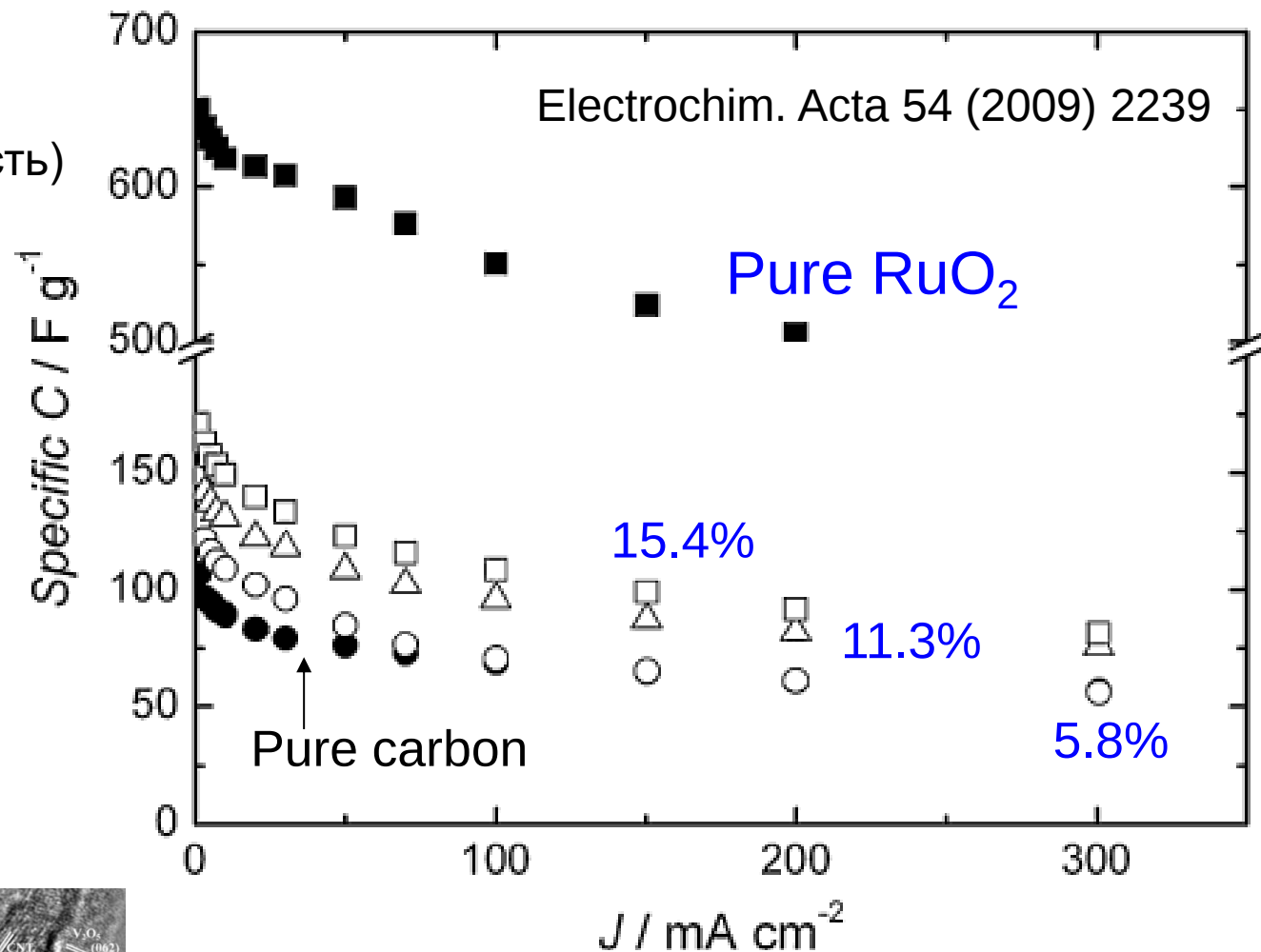
Оксидные материалы для (псевдо)конденсаторов

Оксиды марганца



Гибридные перезаряжаемые электроды

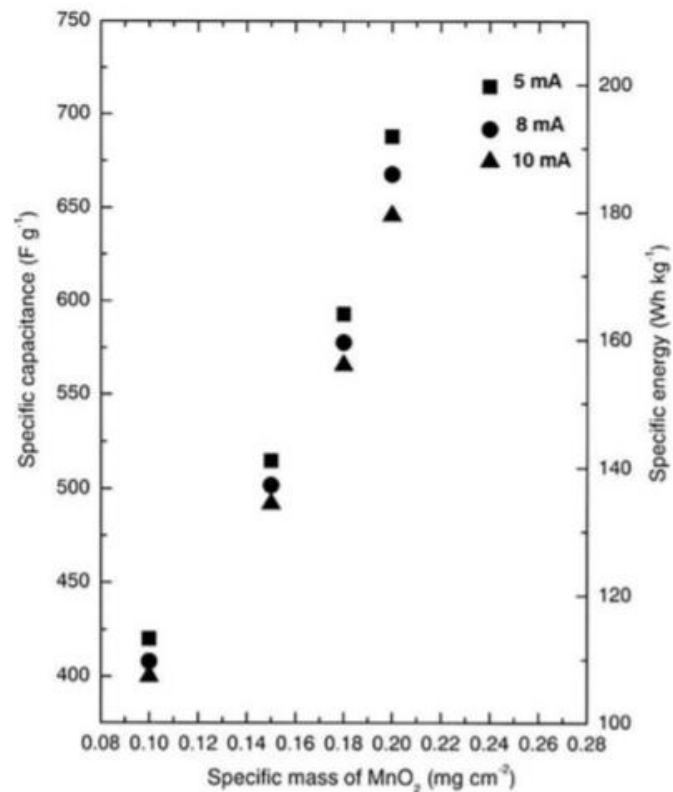
Оксид (емкость) +
+ углерод (проводимость)



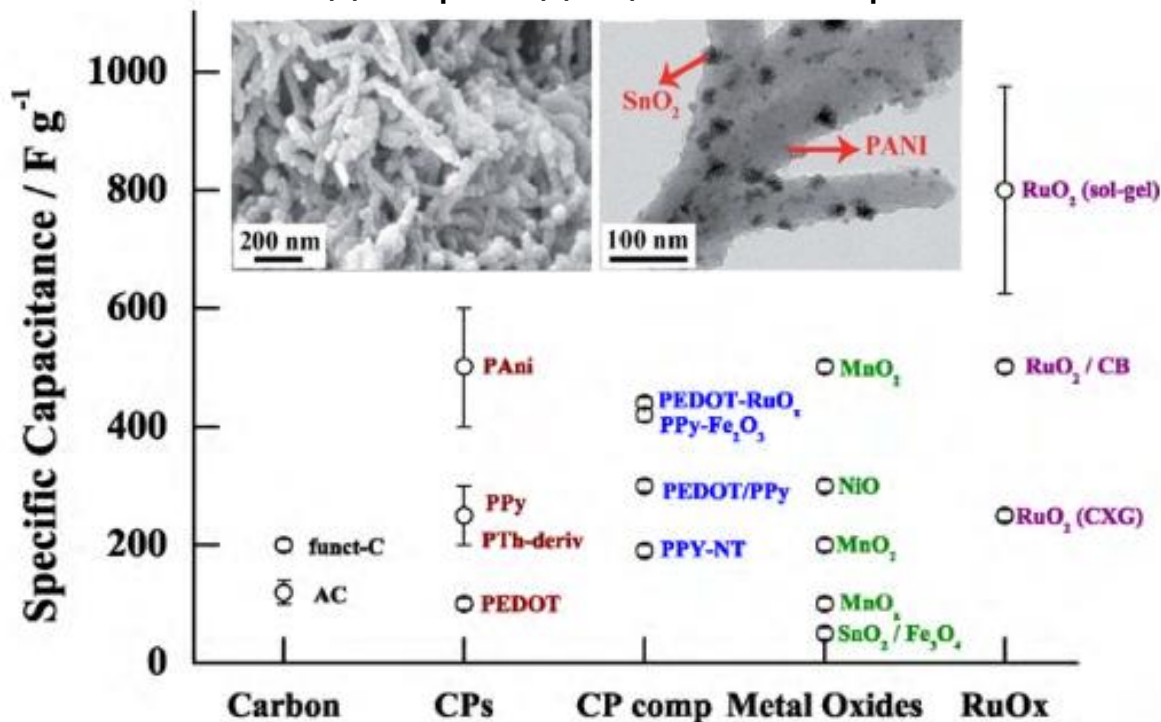
Scan rate/ mV s^{-1}	Specific capacitance/ $\text{F (g-RuO}_2\text{)}^{-1}$		
	RuO_2	$\text{RuO}_2 \cdot 0.3\text{H}_2\text{O}$	$\text{RuO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$
2	24	124	342
5	22	112	331
20	19	93	316
50	18	82	304
200	16	68	280
500	15	61	256

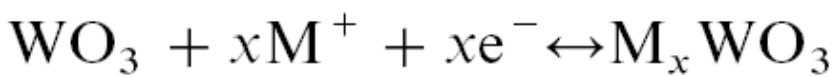
Гидратированные
оксиды (оксогидроксиды)

Гибридные перезаряжаемые электроды



Оксид + проводящий полимер





$$CE = \log(T_b/T_c)/Q$$

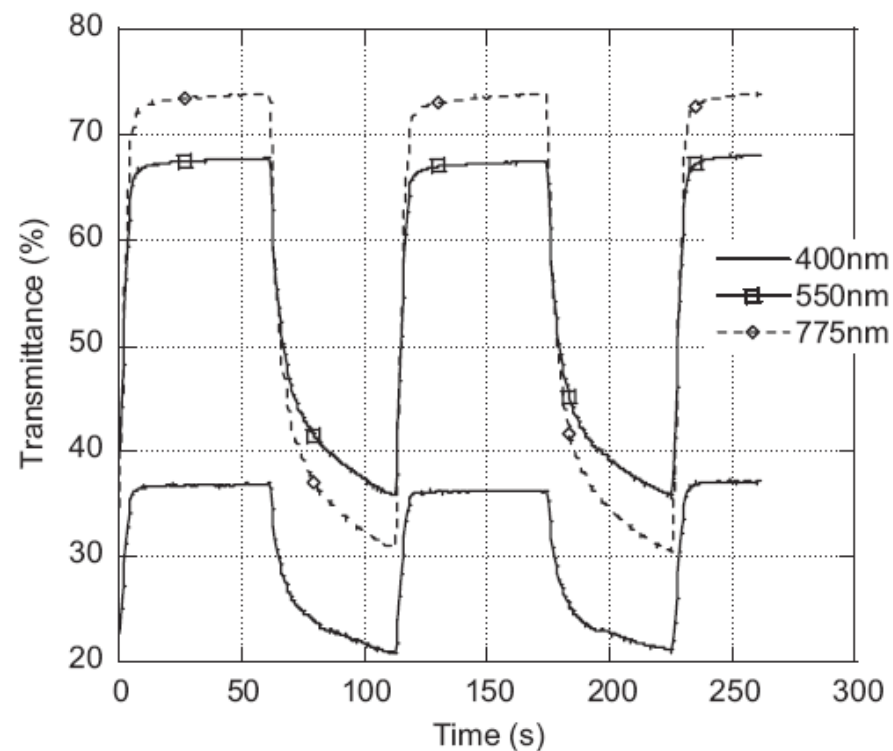
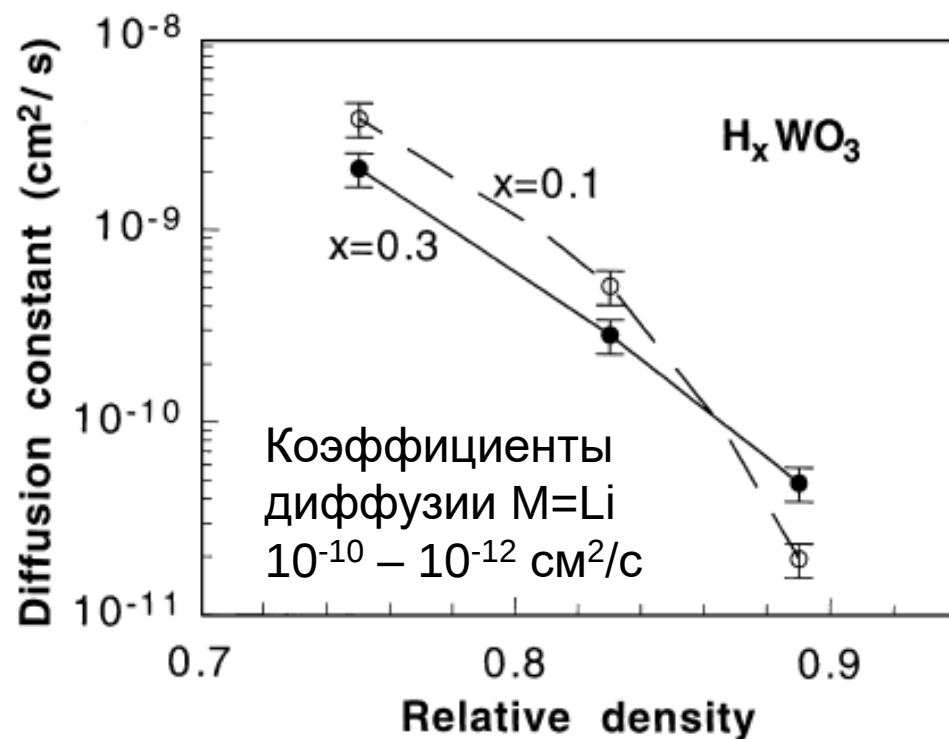
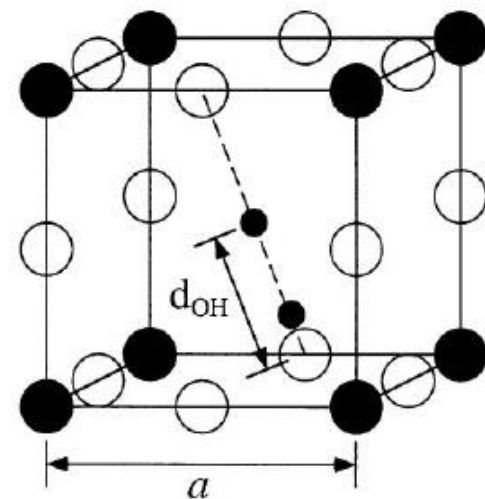
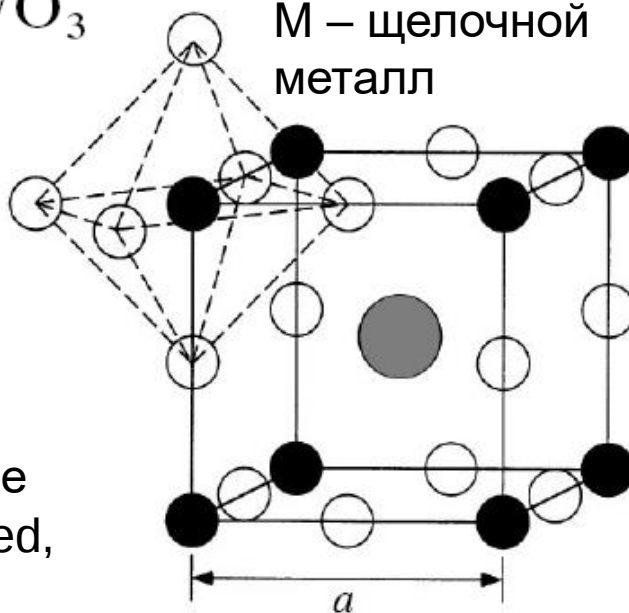
↑
coloration
efficiency/
электрохромная
эффективность

↑
заряд

↑
оптическое
пропускание
(b – bleached,
c – colored)

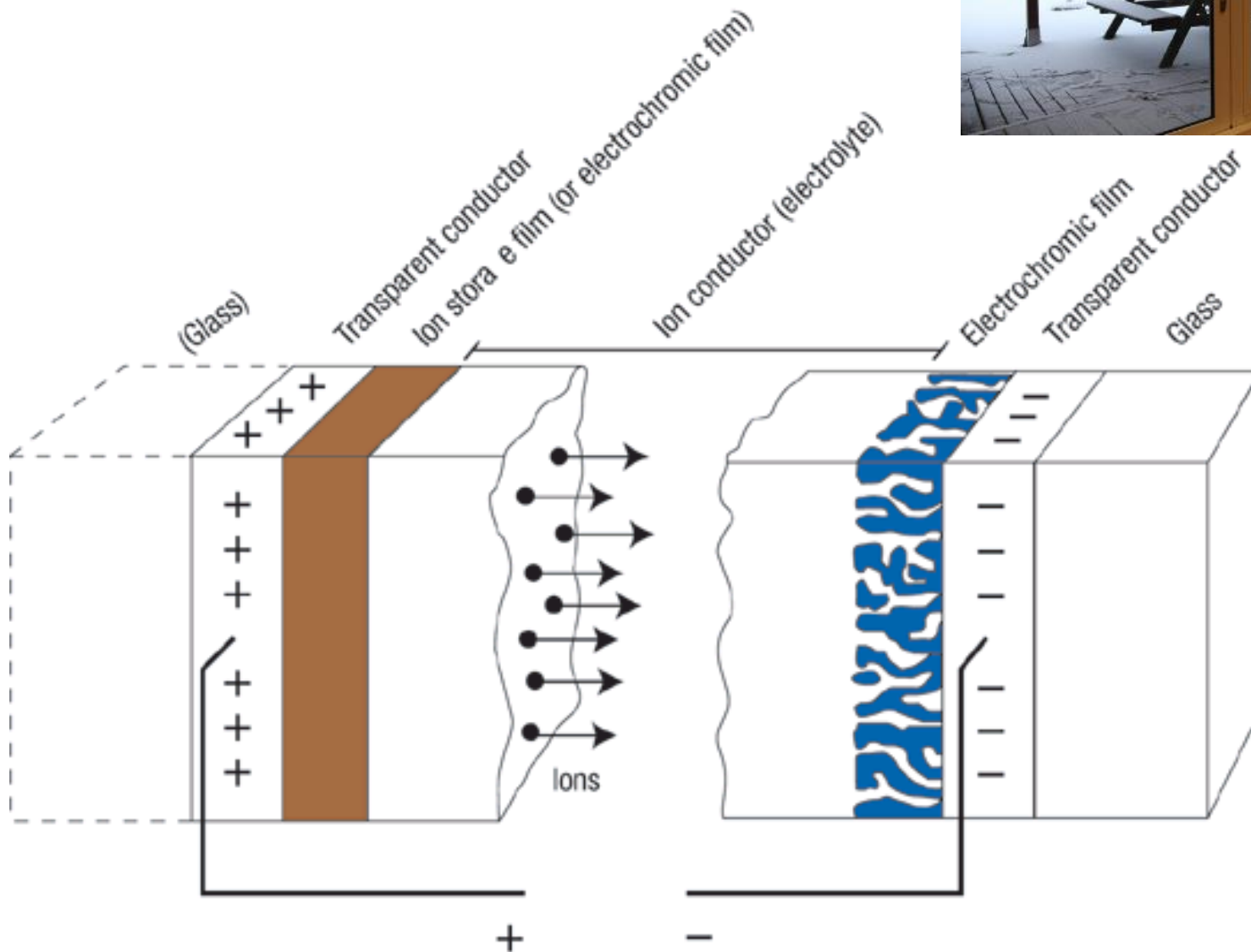
М – щелочной
металл

М – водород

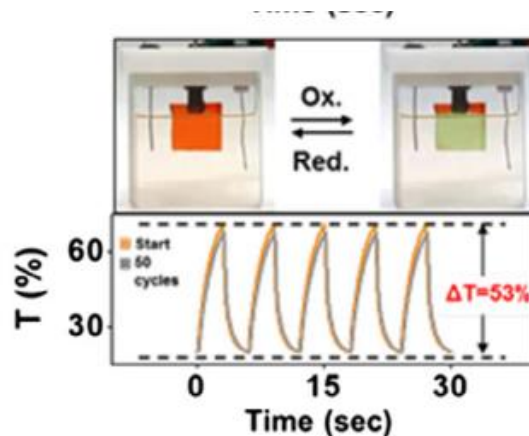
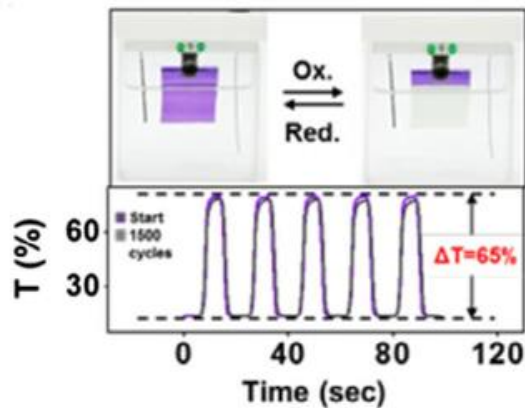
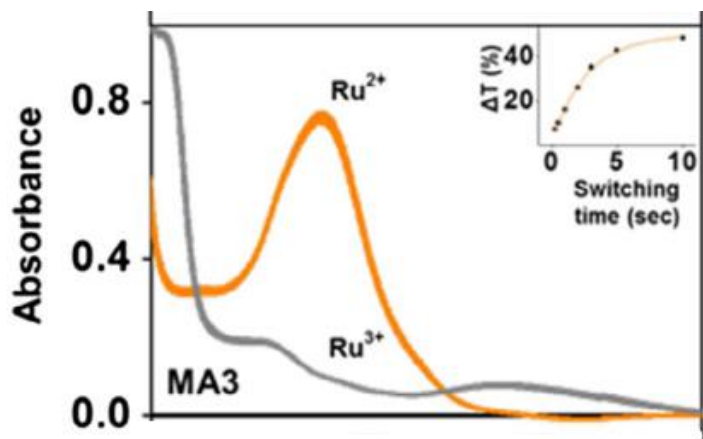
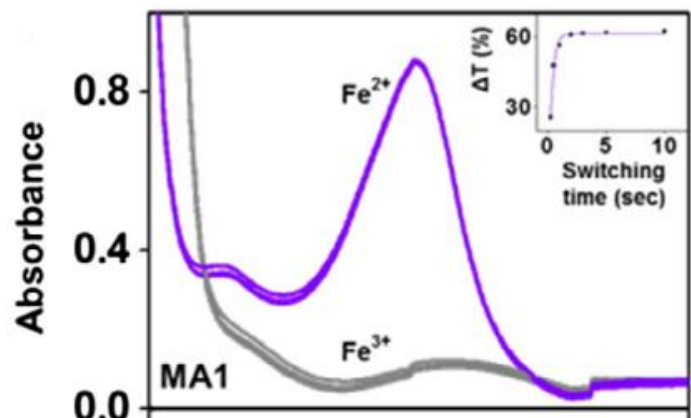


Электрохромные устройства

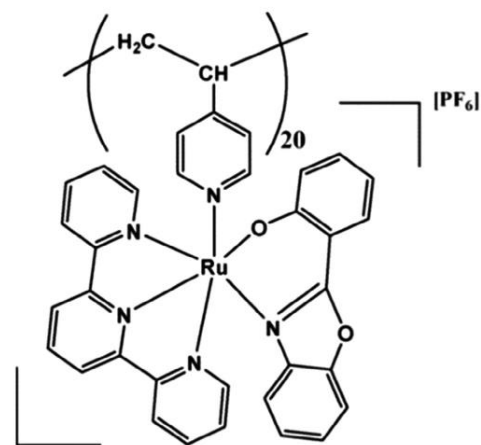
(важна не емкость, а электрохромная эффективность)



Электрохромные редокс-полимеры



Adv. Eng. Mater.
22 (2020) 2000082



Ступенчатая и аналоговая развертки потенциала – опасность недооценки емкости

