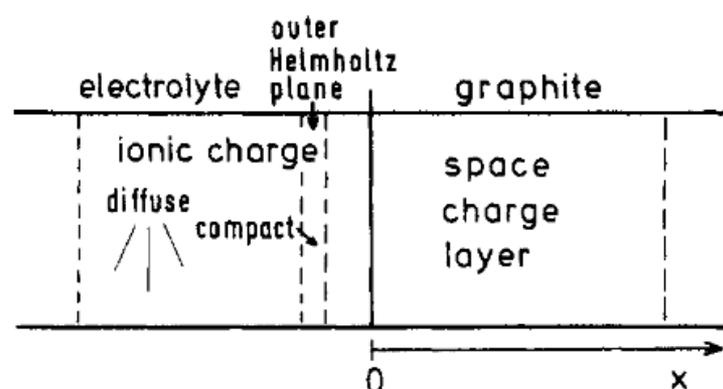
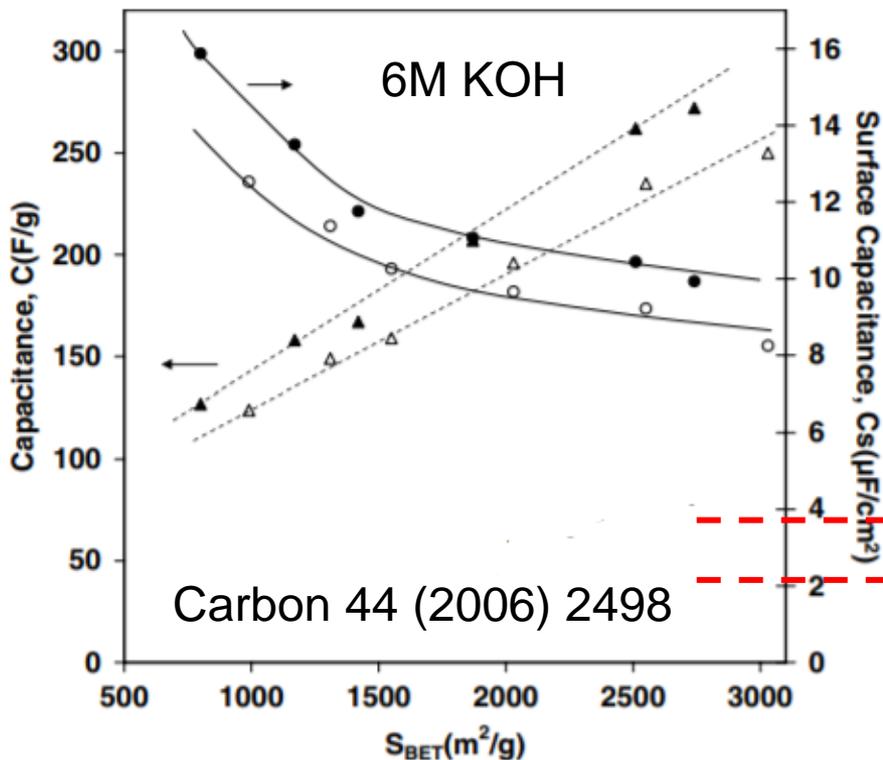
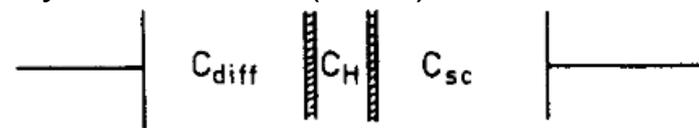


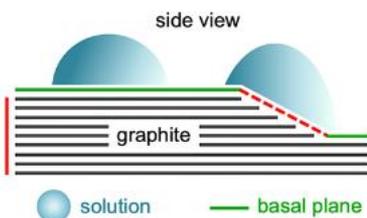
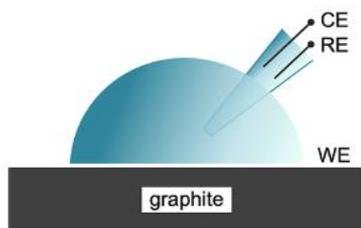
# УГЛЕРОД



J. Phys. Chem. 89 (1985) 4249



«двойнослойная» емкость графита

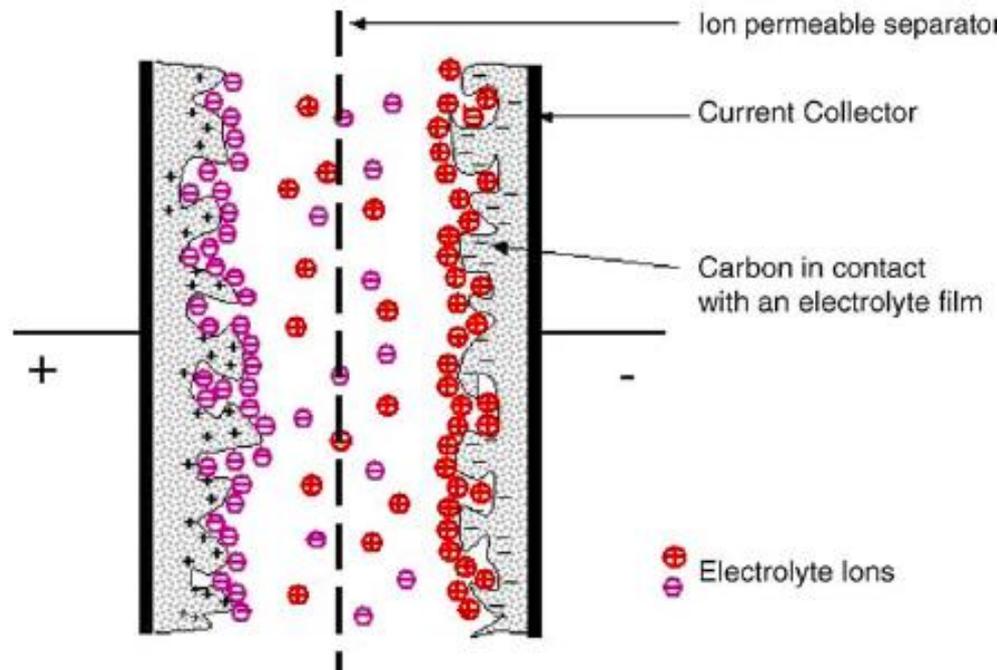
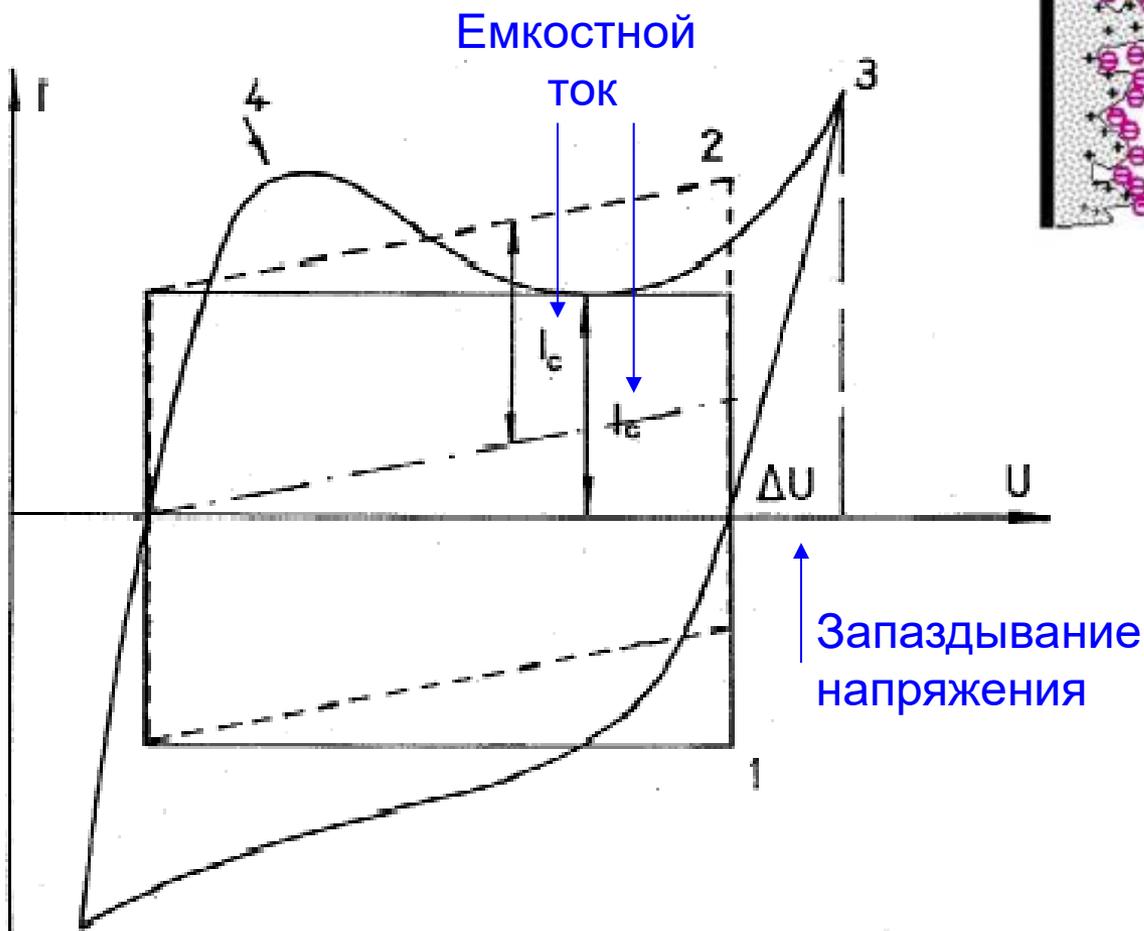


surface type	$C_{\text{int}}$ ( $\mu\text{F cm}^{-2}$ )	$C_{\text{SC}}$ ( $\mu\text{F cm}^{-2}$ )
basal plane	$1.8 \pm 0.1^a$	$1.9 \pm 0.3^b$
edge terrace	$2.8 \pm 0.2^a$	
perfect basal plane	$1.7 \pm 0.2^c$	$1.9 \pm 0.2^b$
perfect edge plane	$25 \pm 6^d$	

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

Основной массив сведений – из исследований суперконденсаторов

## Двухэлектродная система с перезаряжаемыми межфазными границами – конденсатор?



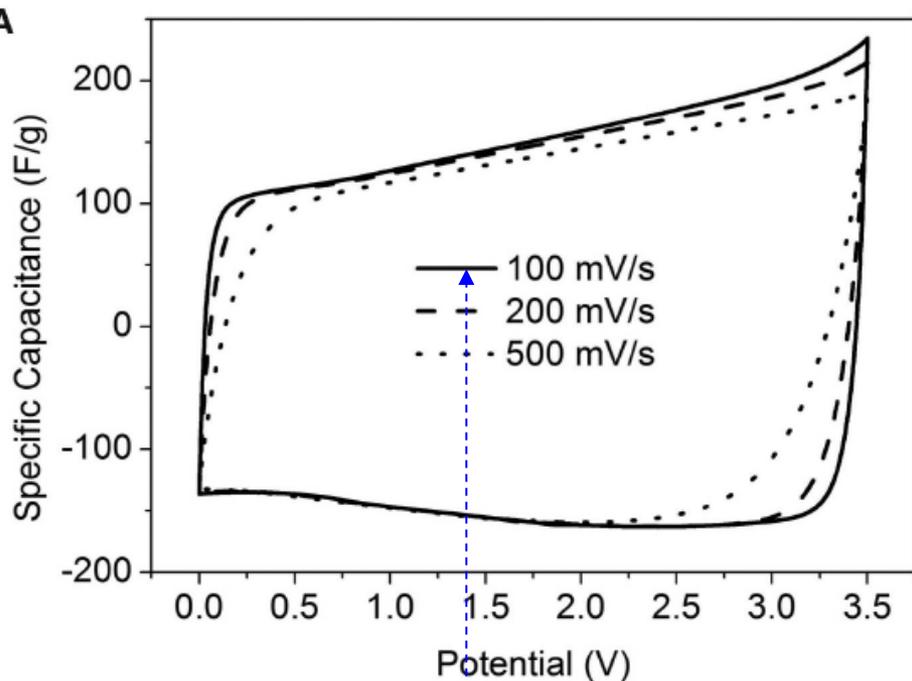
- 1 – идеальный конденсатор
- 2 – омический перекоп
- 3 – реальный «двойнослойный» конденсатор

### Удельная емкость:

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

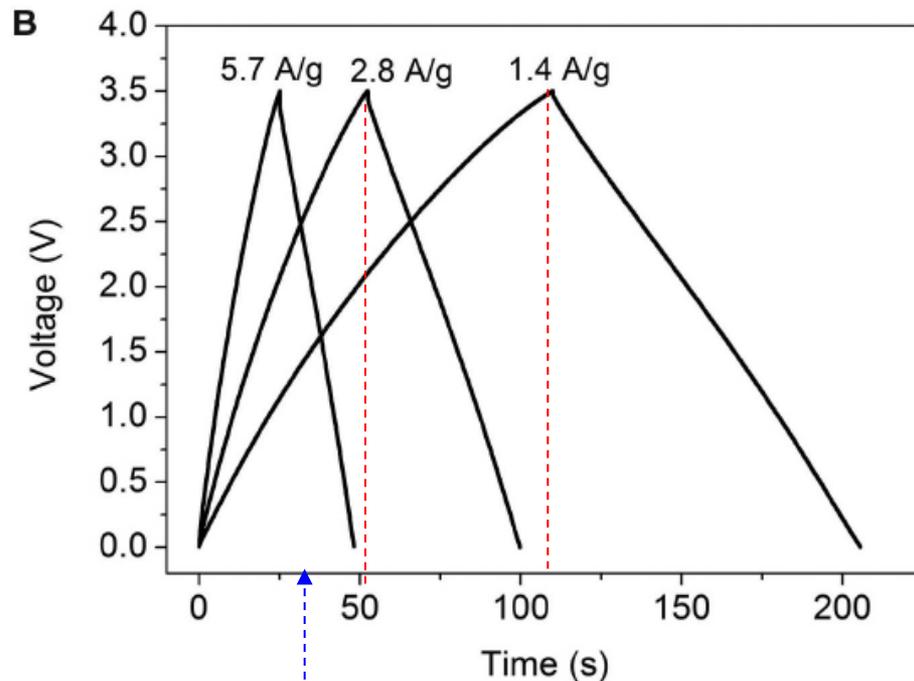
# Типичные режимы исследования процессов перезаряжения

## Вольтамперометрия



35 секунд

## Хронопотенцио/кулонометрия



Емкость (Ф) – зависит от потенциала

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

$$C_S = C_{\text{basal}}\theta + C_{\text{edge}}(1-\theta)$$

basal plane of HOPG  $< 2 \mu\text{F}/\text{cm}^2$   
 edge plane HOPG  $\sim 60 \mu\text{F}/\text{cm}^2$



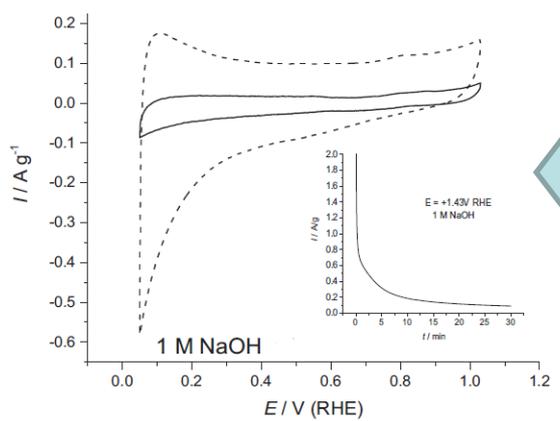
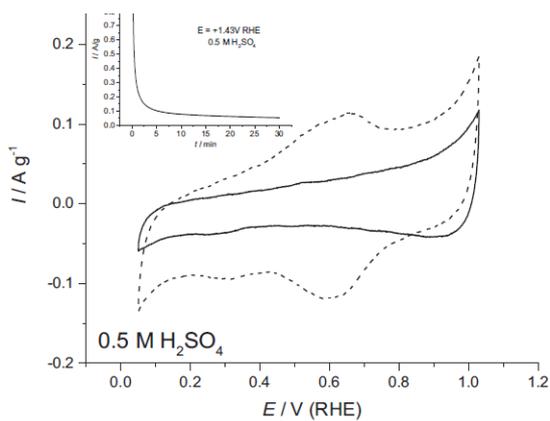
грубая оценка доли графеновой поверхности на смачиваемой части поверхности дисперсных углеродов

Chem. Rev.  
 108 (2008) 2646

но! – часть заряда может затрачиваться на перезарядку функциональных групп

Carbon material	Abbreviation	$S_{\text{BET}}, \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$S_{\text{ВЈН}}, \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$D_{\text{ВЈН}}, \text{nm}$	Contact angle, °		$C_{\text{ВЕТ}}, \mu\text{F cm}^{-2}$	$C_{\text{ВЈН}}, \mu\text{F cm}^{-2}$	$\theta$ basal planes
					Carbon	$\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{C}$ composite			
Sibunit 176	S-176	6	4	16.0	60	38	238	354	–
Sibunit 152	S-152	65	52	27.5	50	31	22	27	0.62
Sibunit 1519	S-1519	272	117	11.1	56	34	9.3	22	0.71
Acetylene black	AB	64	47	16.1	140	115	12	16	0.79
Vulcan XC-72	VU	221	50	21.9	85	0	8.4	37	0.48
Ketjenblack 300J	KB	858	262	11.5	58	46	2.4	7.8	0.91
Multiwall carbon nanotubes	CNT	98	67	14.2	150	135	7.8	11	0.86
CFC-1	CFC	175	66	13.1	0	0	12	31	0.57

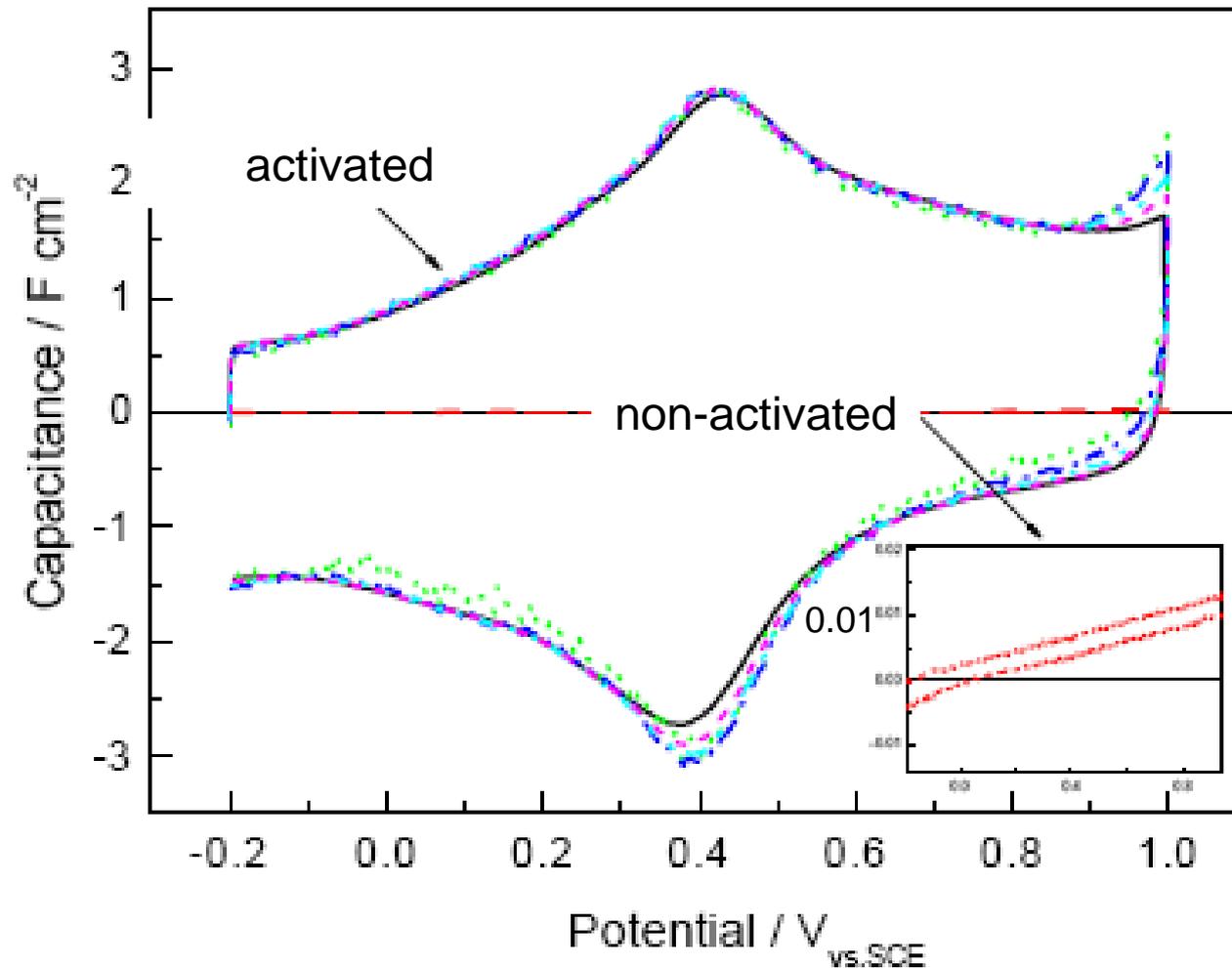
Electrochim. Acta 246 (2017) 643



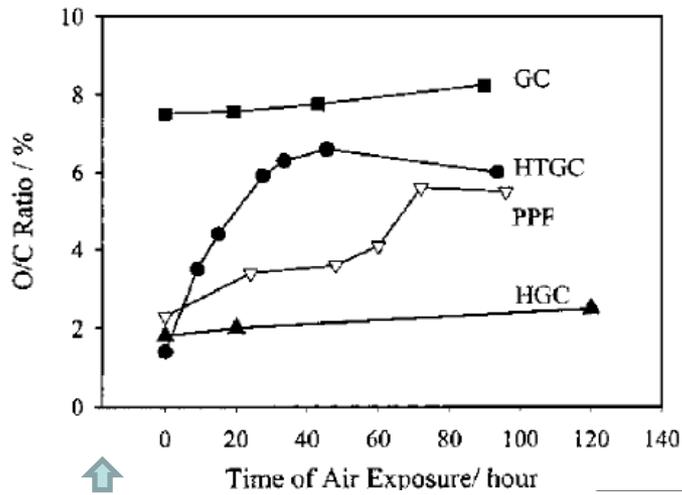
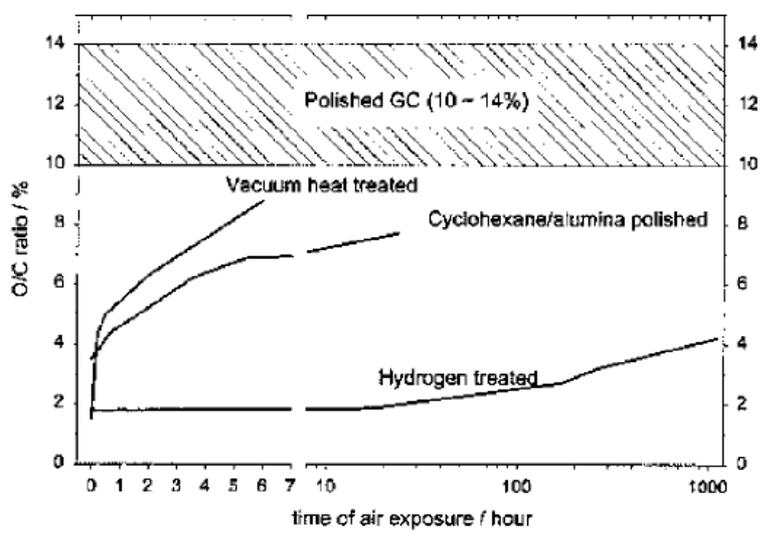
анодным окислением можно сильно увеличить заполнение поверхности такими группами

J. Electroanal. Chem.  
 827 (2018) 58

# 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

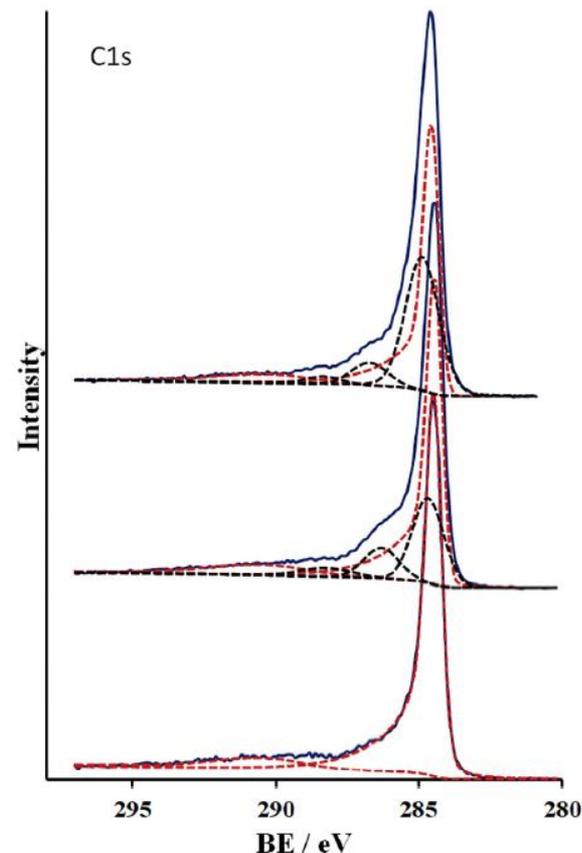


284.8 eV: sp<sup>3</sup> C

286.5 eV:  
C-O-C/C-OH →

288.3 eV:  
«эфиро-  
подобные»

J. Electroanal. Chem.  
827 (2018) 58 →

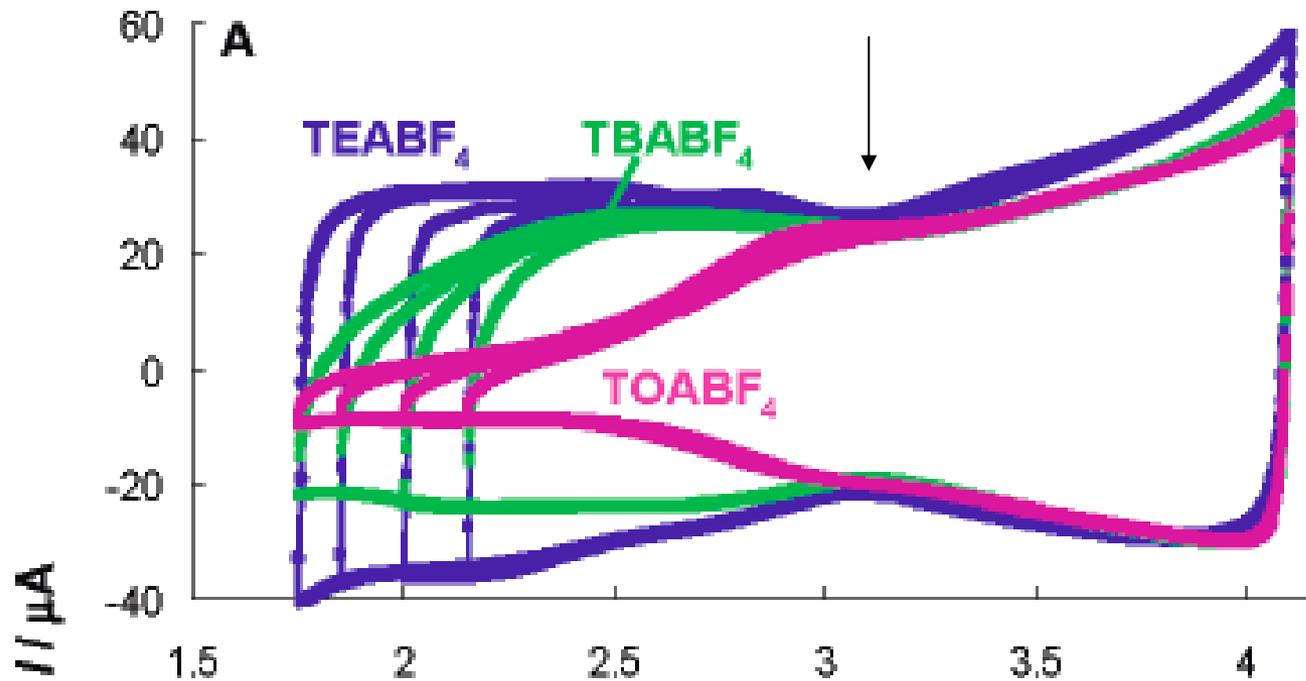


Chem. Rev.  
108 (2008) 2646

Electrochim. Acta  
246 (2017) 643 →

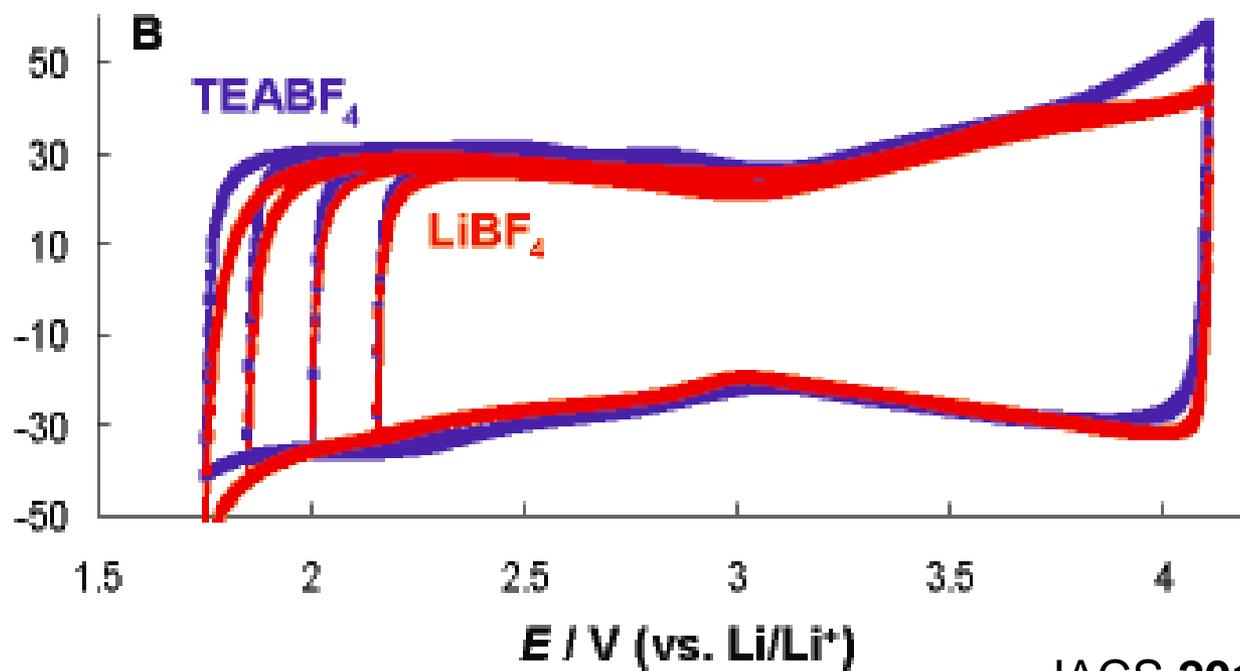
Atomic ratios

	C-C <sup>a</sup>	C-O <sup>b</sup>	C=O <sup>c</sup>	C-OO <sup>-d</sup>
S-176	74.2	16.2	6.3	3.3
S-152	79.7	12.6	4.7	3.0
S-1519	71.7	19.7	5.9	2.7
AB	74.7	16.7	5.1	3.5
VU	71.7	17.4	7.9	3.0
KB	71.2	19.8	5.8	3.2
CNT	77.8	14.9	2.8	4.5
CFC	78.3	13.5	5.5	2.7

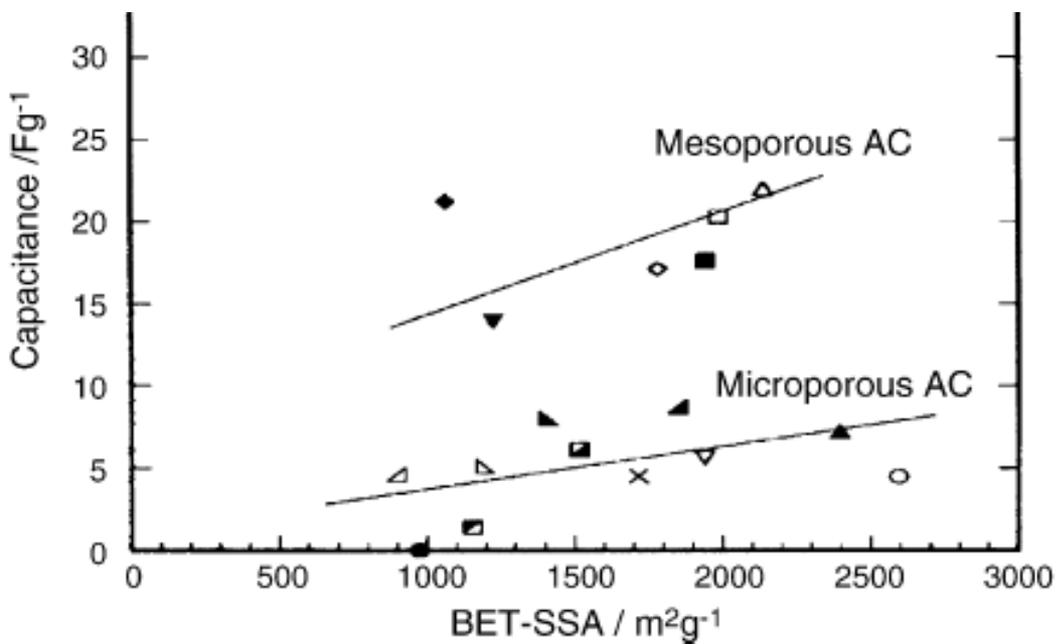


**Проницаемость пор**  
зависит от размера  
и степени сольватации  
ионов

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



# Роль пористости углеродного материала

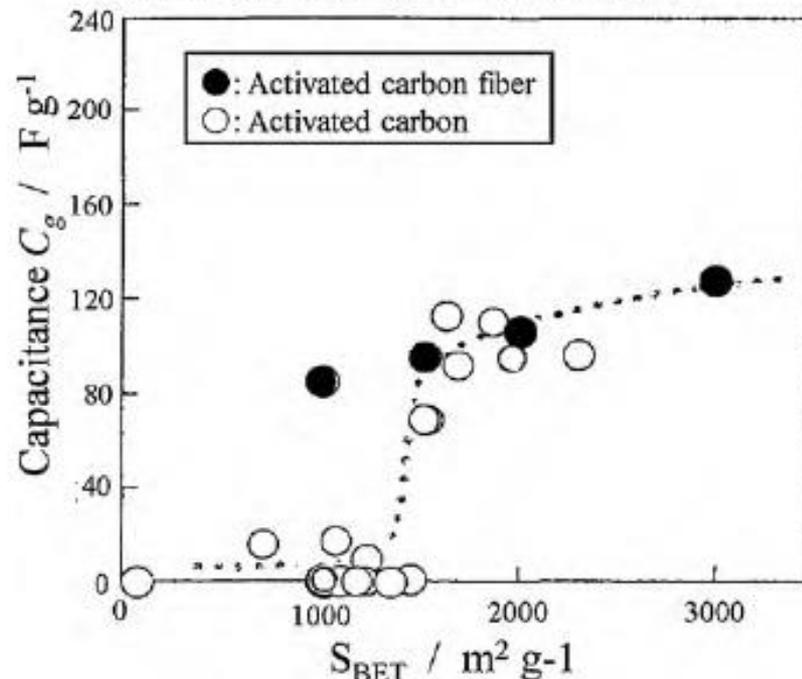


Омическое сопротивление в порах

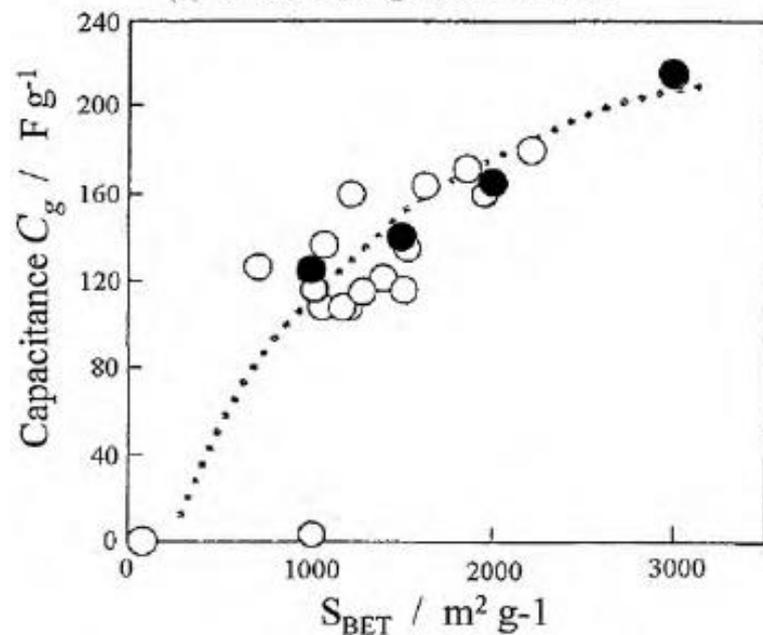


Можно делать суспензионные электроды

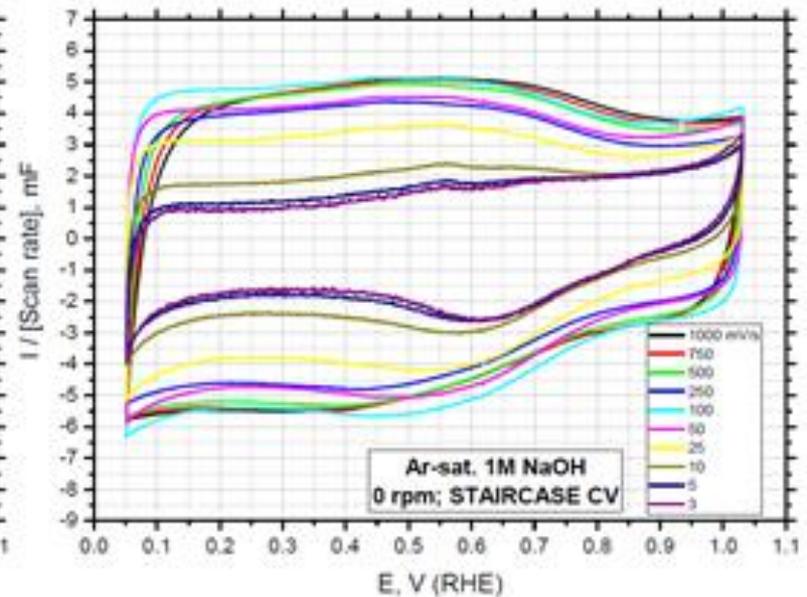
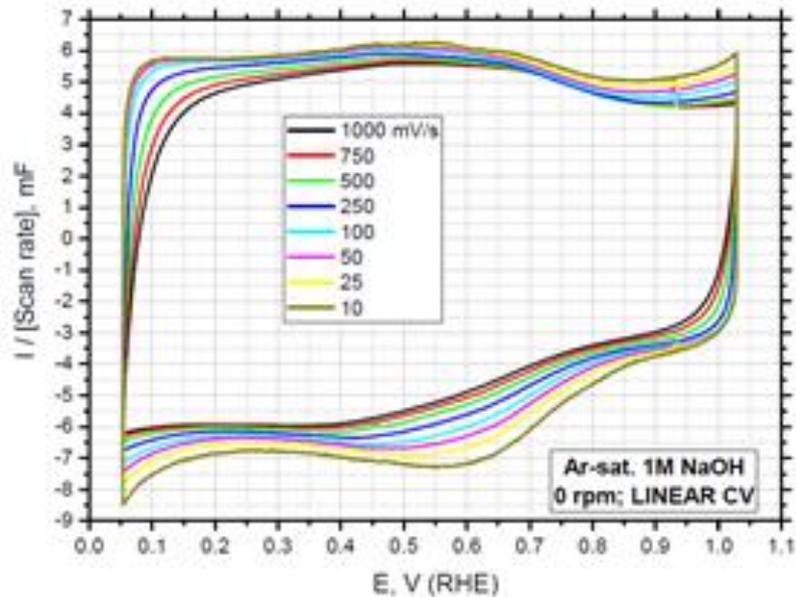
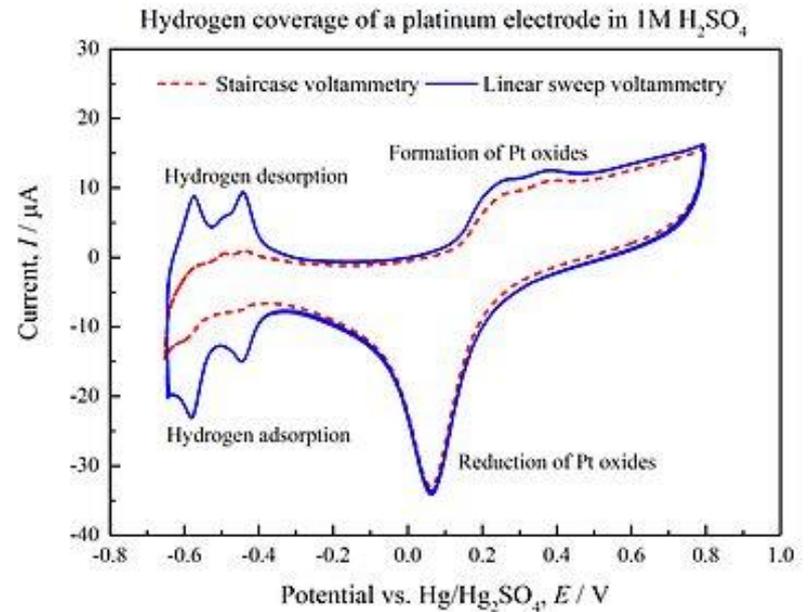
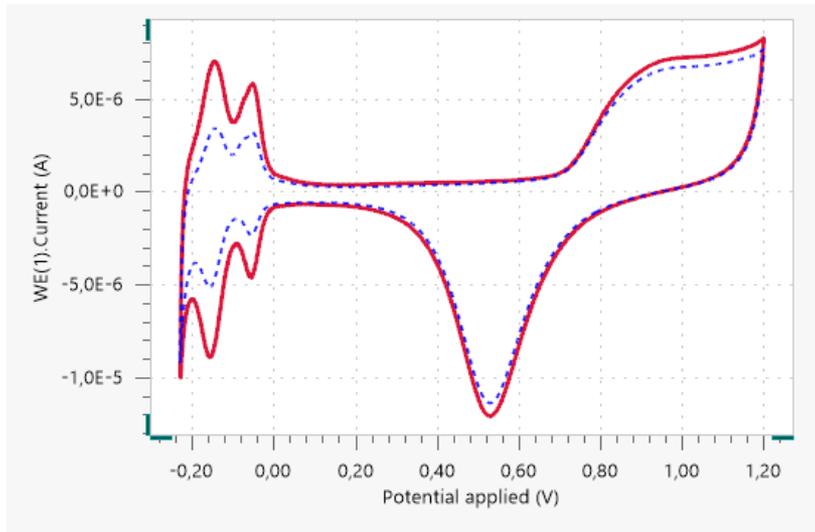
(a) In non-aqueous  $\text{LiClO}_4$  solution



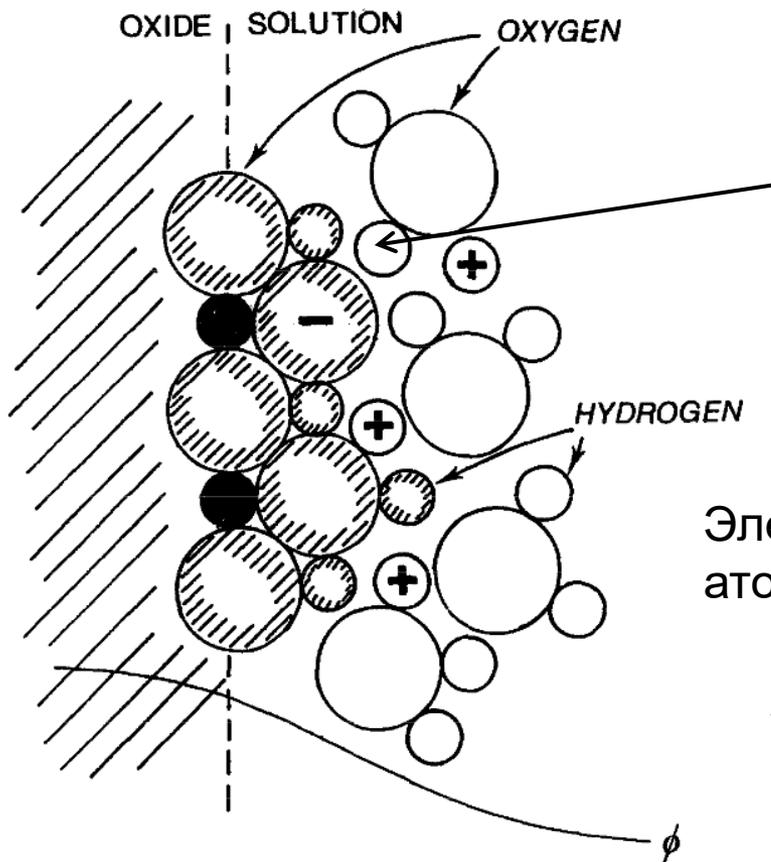
(b) In  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aqueous solution



# Ступенчатая и аналоговая развертки потенциала – опасность недооценки емкости

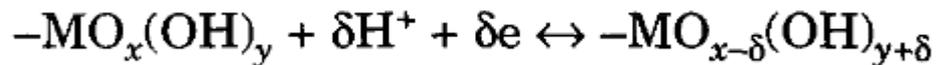


● Металл М в составе оксида



Поверхностный гидроксил:  
 $M-OH = M-O^- + H^+$

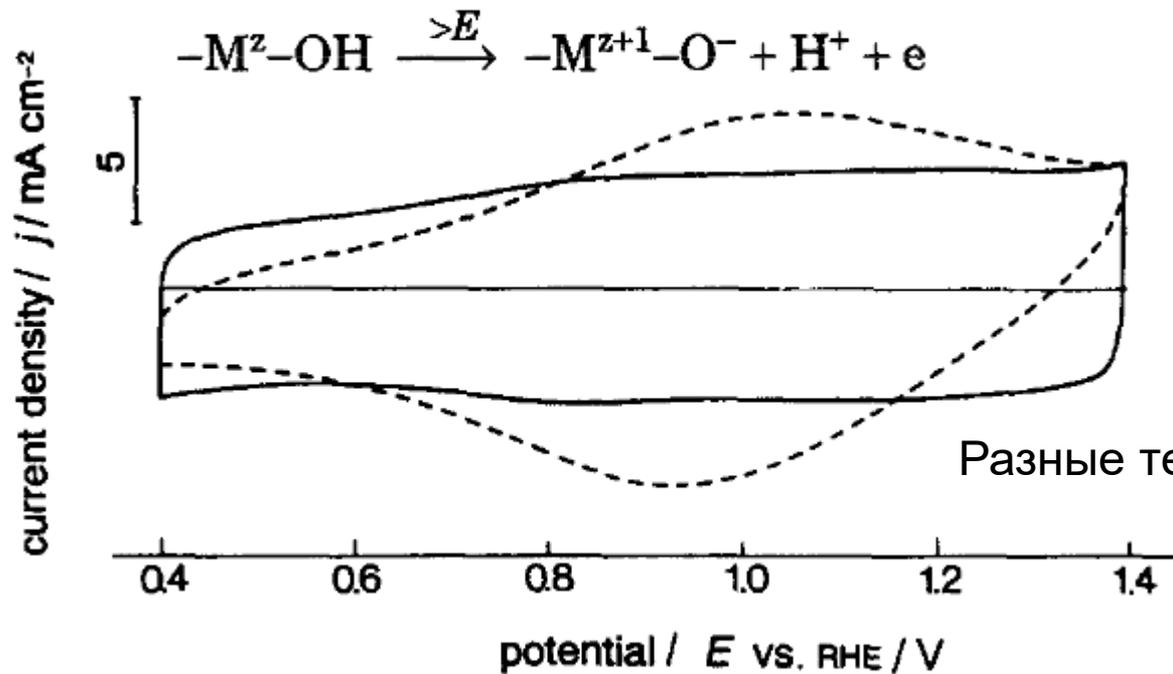
Электрохимические превращения поверхностных атомов М:



Можно рассматривать поверхность оксида как слой «пришитых» оксокомплексов.

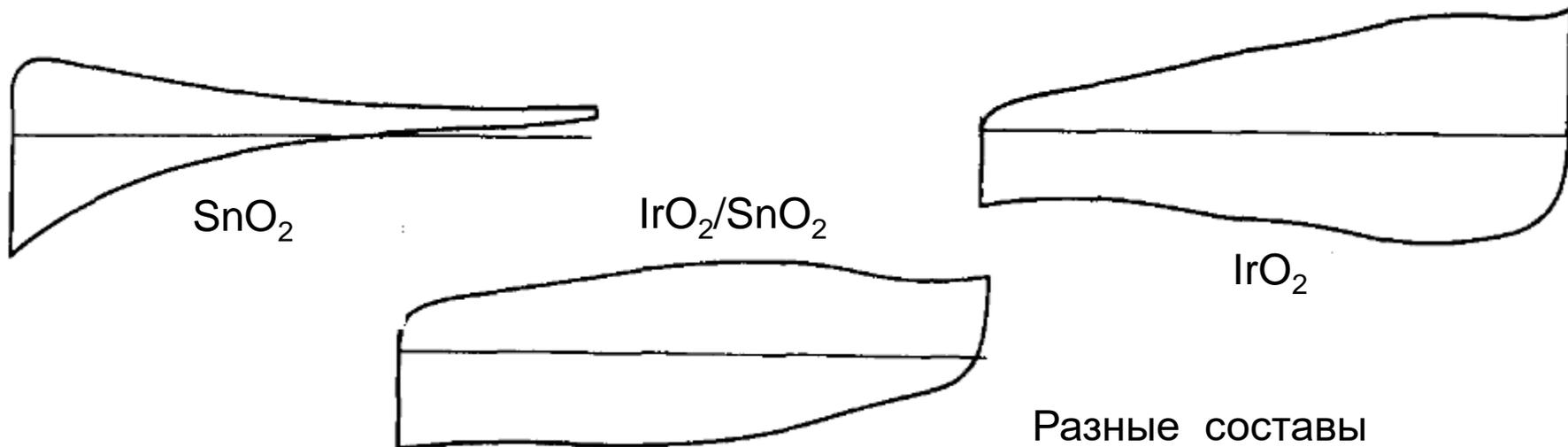


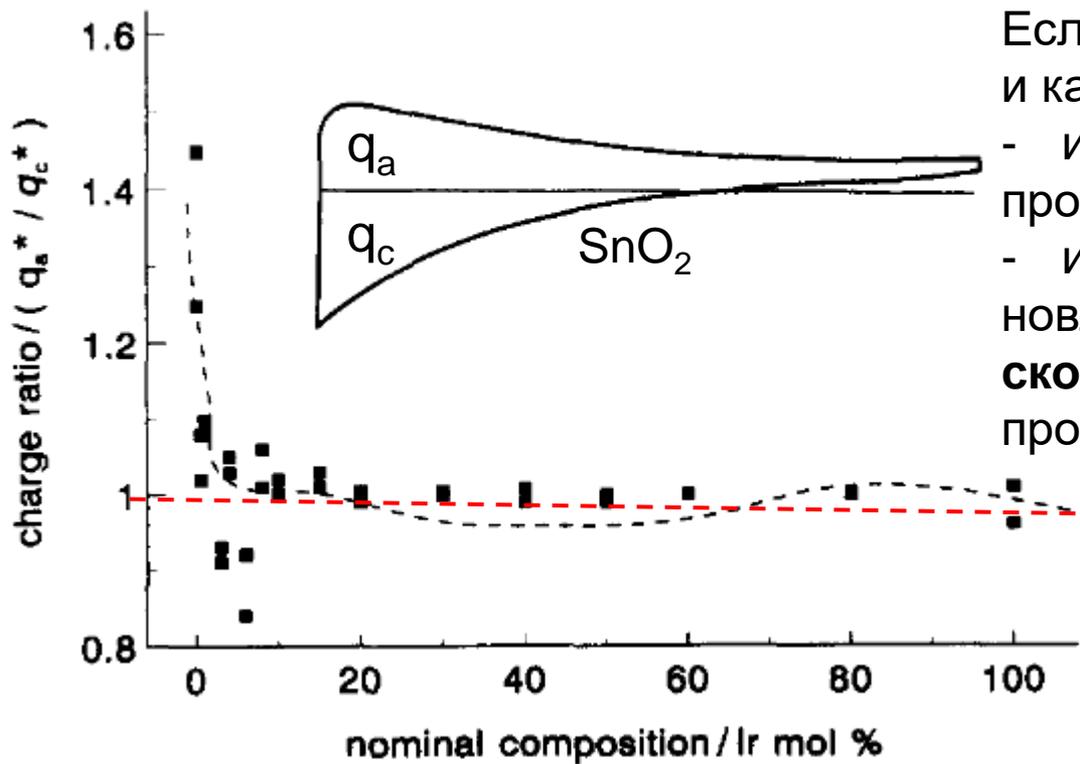
На поверхности оксидов многих металлов возможны редокс-переходы, например: Ir(IV/III), Mn(IV/III), Co(IV/III), Sn(IV/II) и т.п.



Примеры для IrO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>,  
 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,  
 J. Electroanal. Chem.  
 396 (1995) 161

Разные температуры отжига

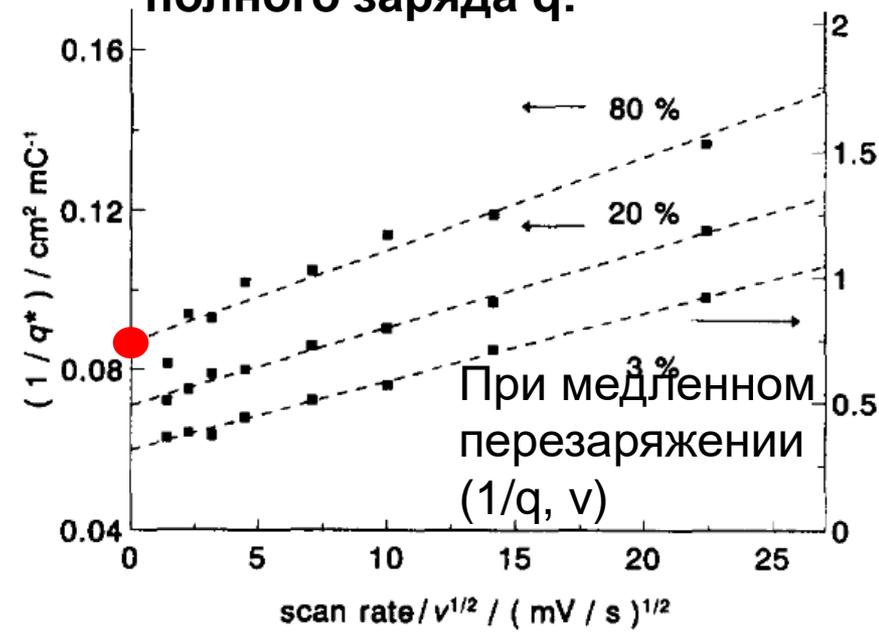
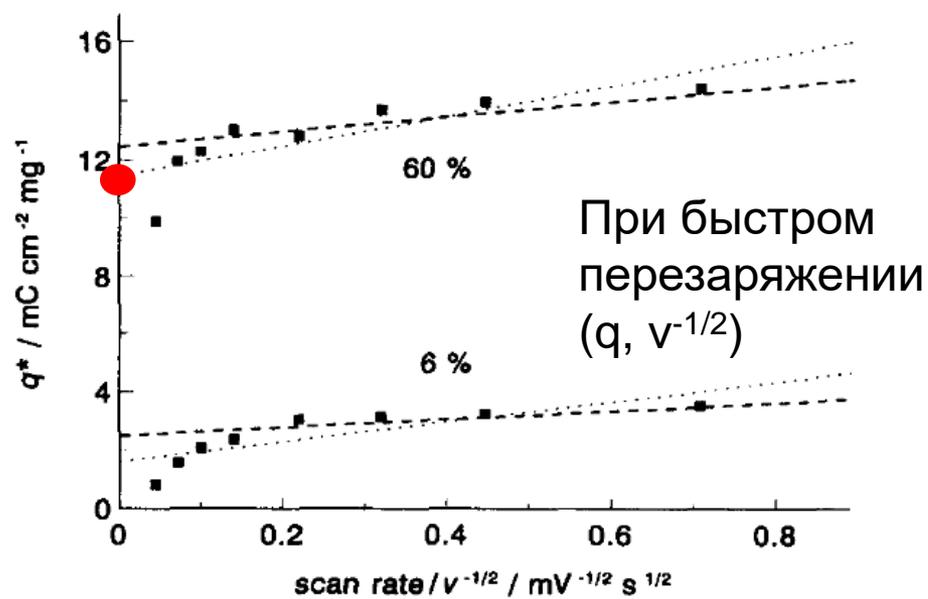


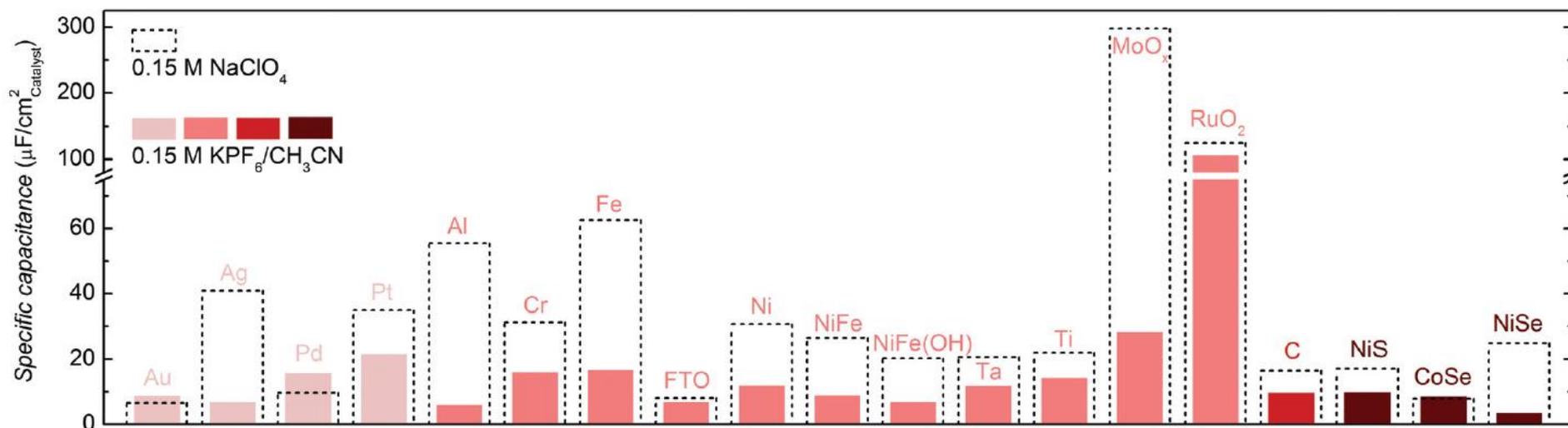
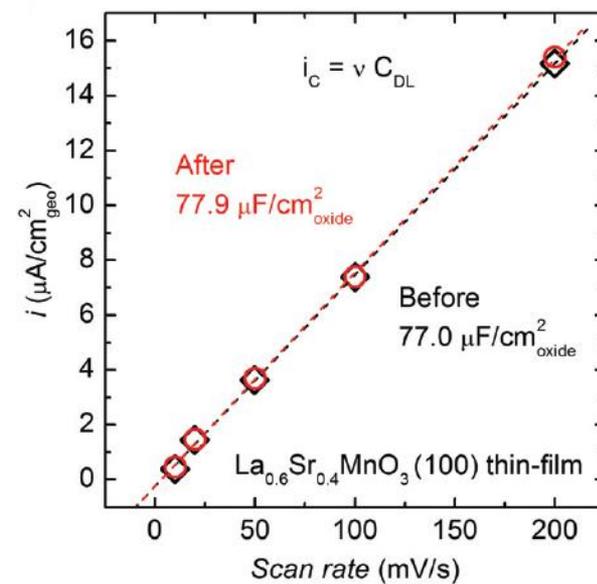
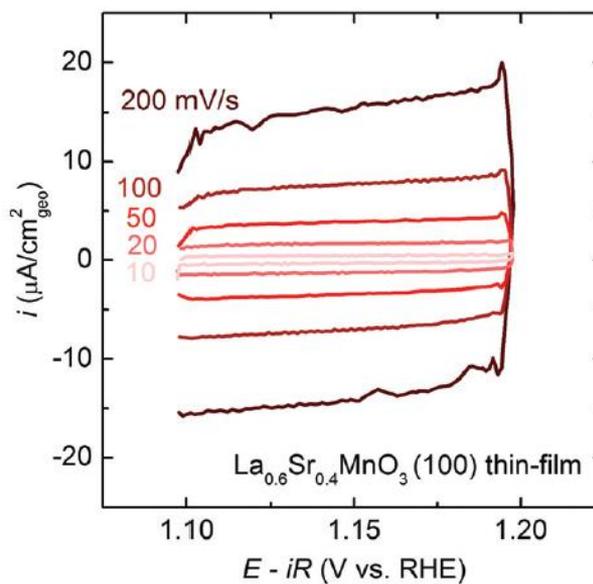
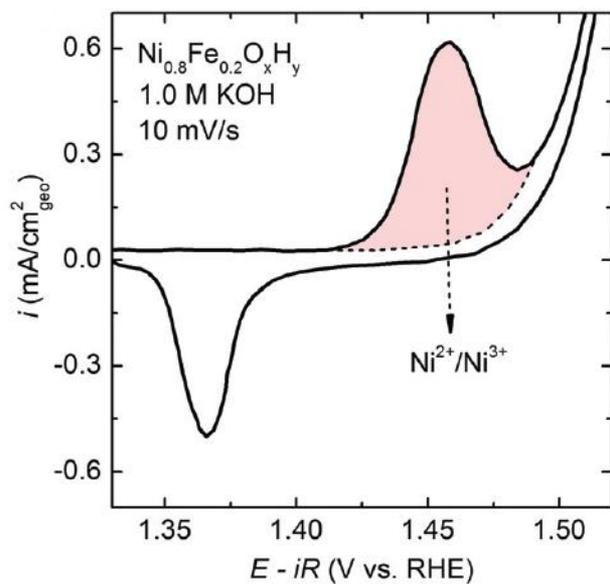


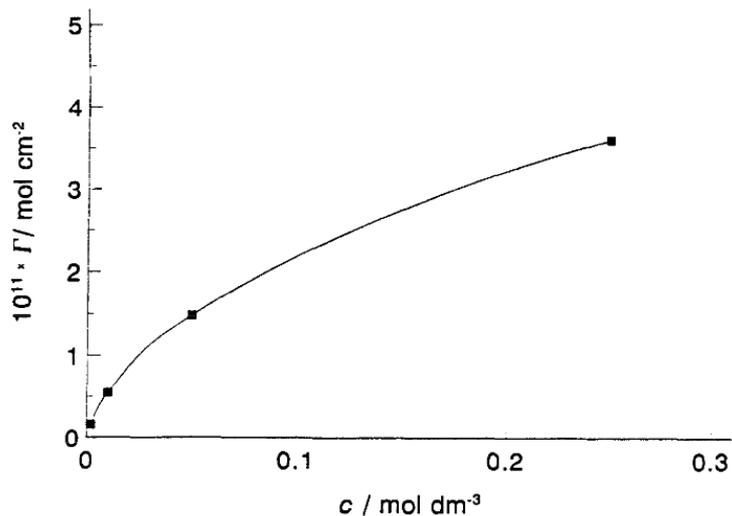
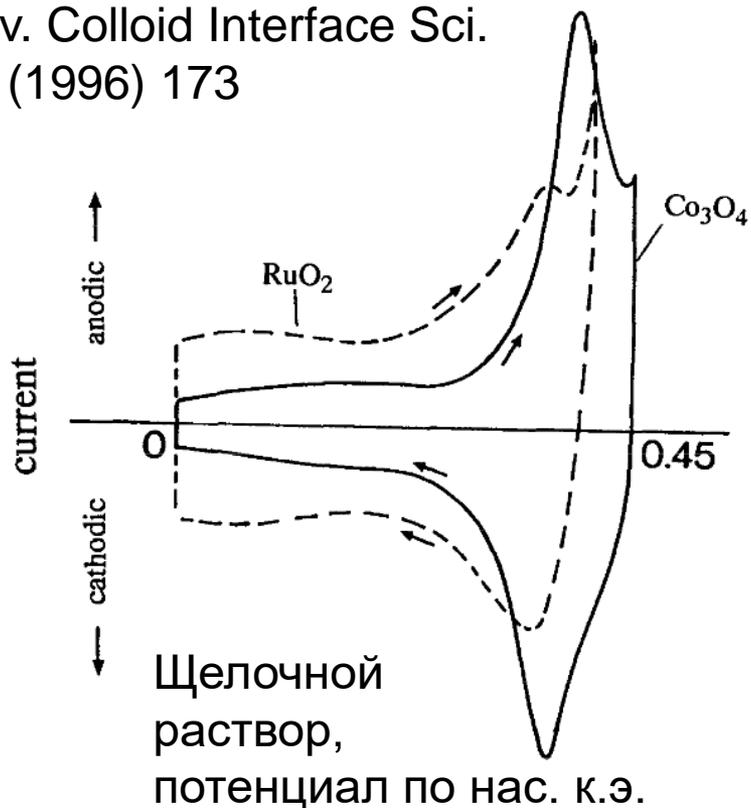
Если нет баланса заряда на анодном и катодном ходе, то

- или параллельно с перезаряджением протекает необратимый процесс,
- или скорости окисления и восстановления разные, и **при данной скорости развертки** один из этих процессов «не успевает».

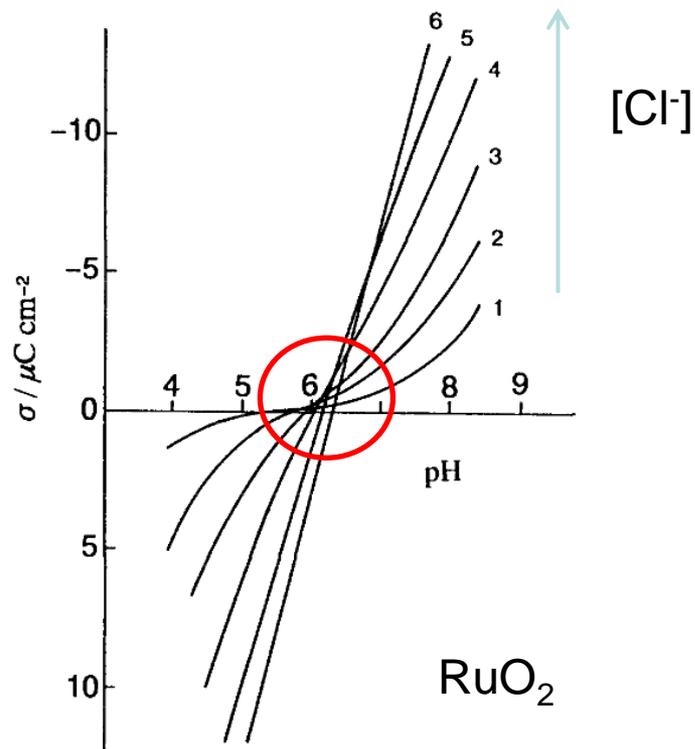
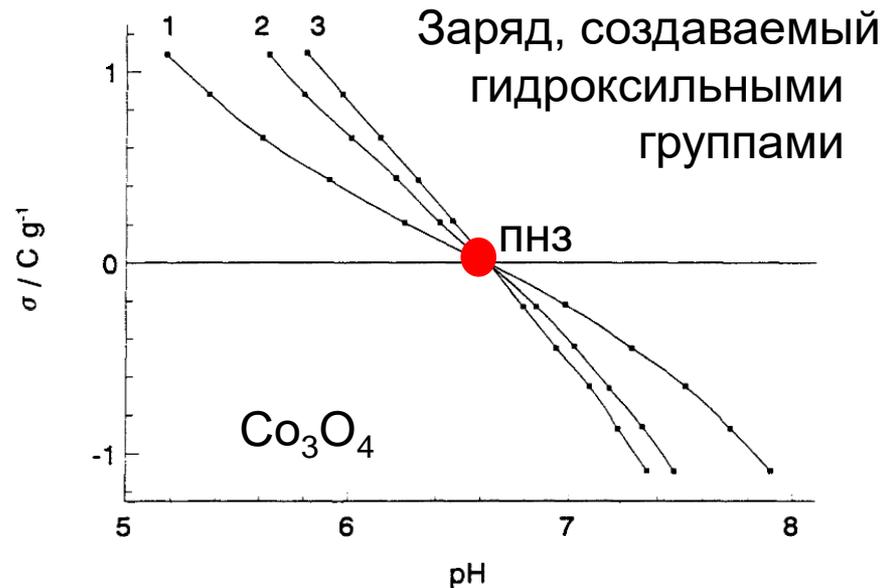
**S. Trasatti, Electrochim. Acta. 35 (1990) 263 and J. Electroanal. Chem. 396 (1995) 161, предельные величины полного заряда  $q$ :**







←  
Изотерма адсорбции хлорида

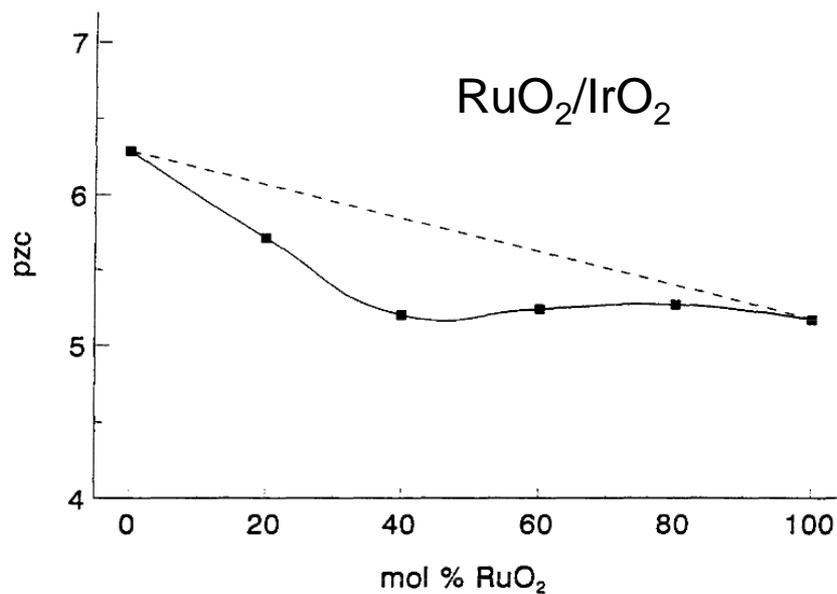
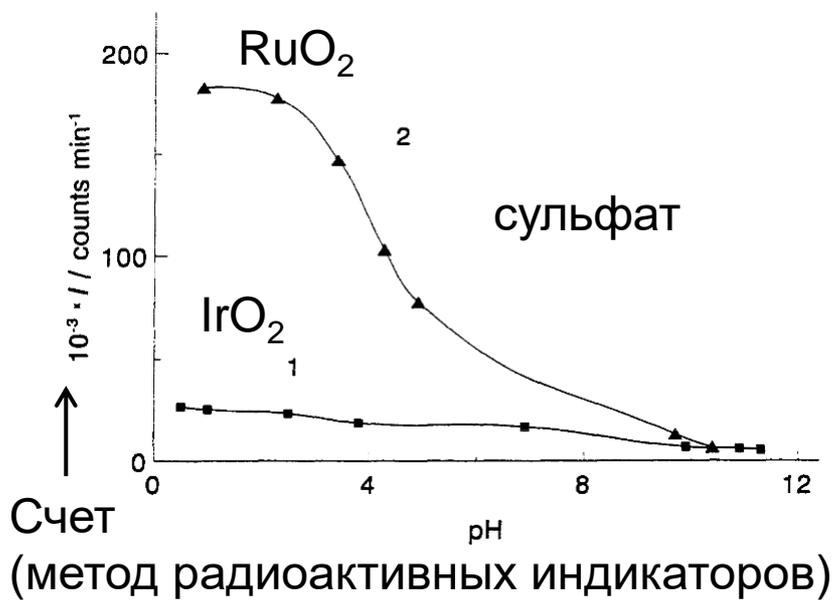
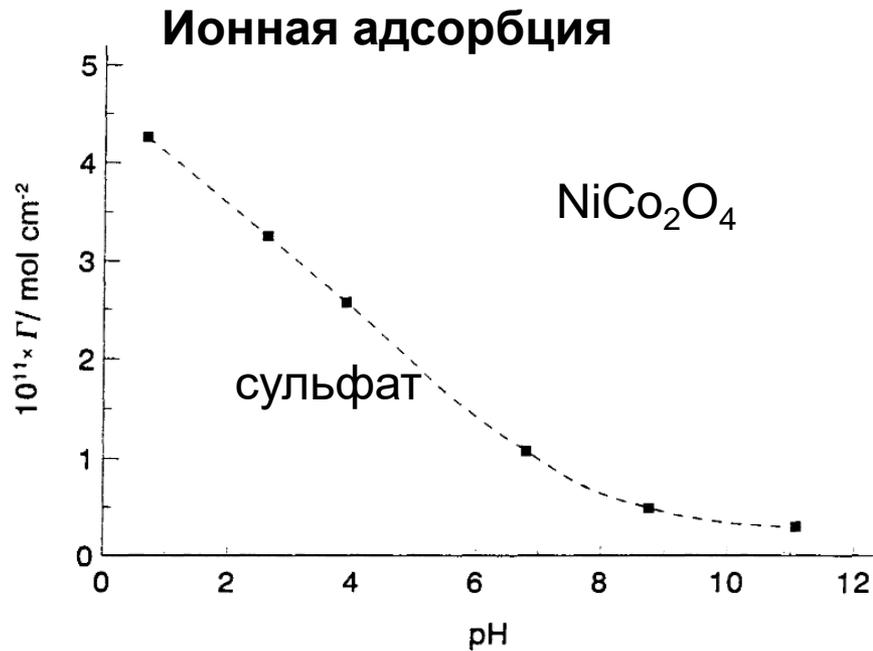
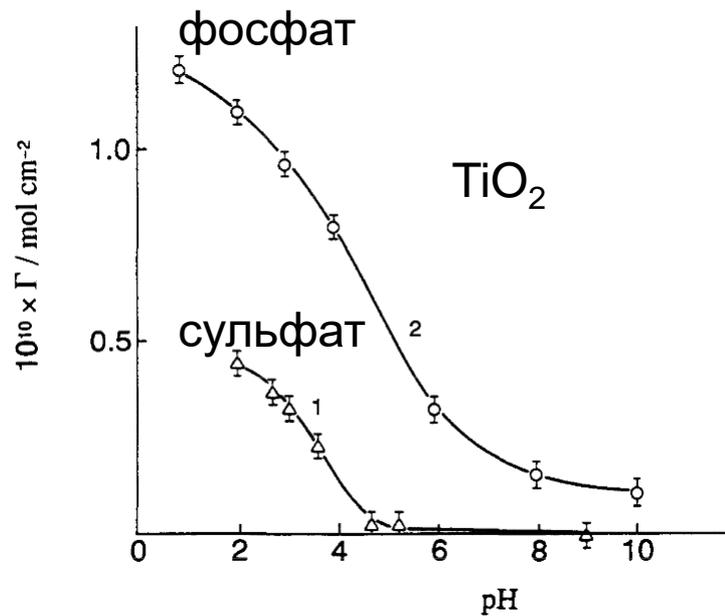


## Обзоры по равновесным свойствам поверхности оксидов:

Adv. Colloid Interface Sci. 152 (2009) 14; 238 (2016) 1; 251 (2018) 115.

### Point of zero charge (pzc) and isoelectric point (iep) of spinel-type oxides

Oxide	Precursor	$t/^{\circ}\text{C}^{(a)}$	State	П.н.з. pzc	Изоэлектрич. iep точка
$\text{Co}_3\text{O}_4$	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	200–500	powder	$7.5 \pm 0.1$	$7.5 \pm 0.1$
$\text{Co}_3\text{O}_4$	$\text{Co}(\text{CO}_3) \cdot x\text{H}_2\text{O}$	200–500	powder	$7.2 \pm 0.1$	$7.2 \pm 0.1$
$\text{Co}_3\text{O}_4$	?	?	powder	5.2	7.3
$\text{Co}_3\text{O}_4$	?	?	layer (Ti)	7.4	
			powder	5.0	
$\text{NiCo}_2\text{O}_4$	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	200–700	powder	$9.0 \pm 0.1$	
	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$				
$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	(precipitation) <sup>(a)</sup>	–	powder	8.1	8.2



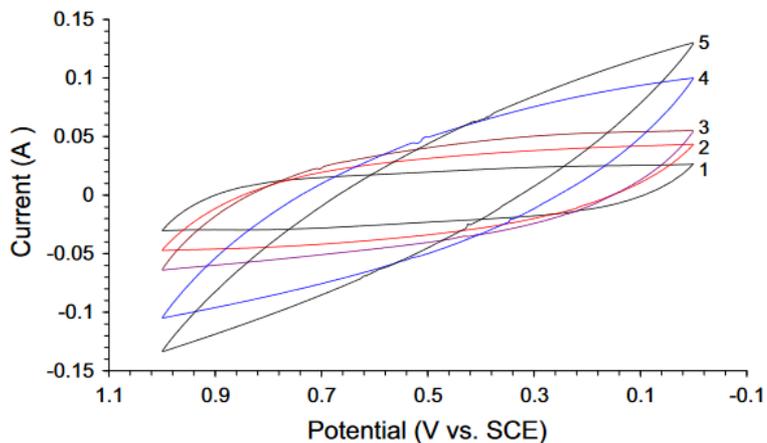
# Разделение вкладов перезаряжения поверхности и интеркаляции

$$i = a_1 v + a_2 v^{1/2}$$

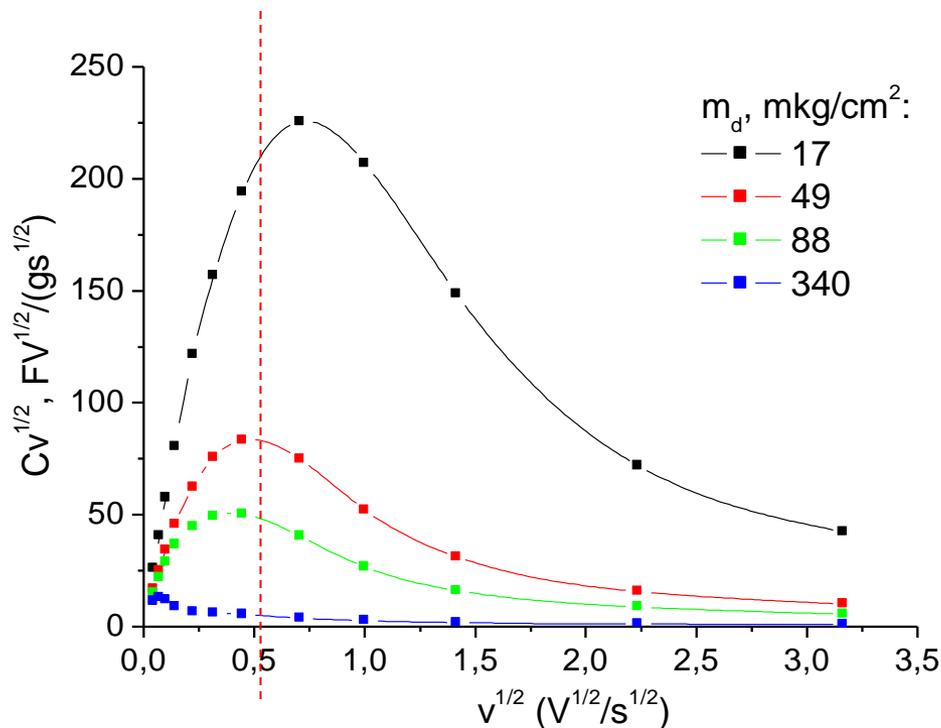


$$i/v^{1/2} = a_1 v^{1/2} + a_2$$

(если нет омических потерь!)



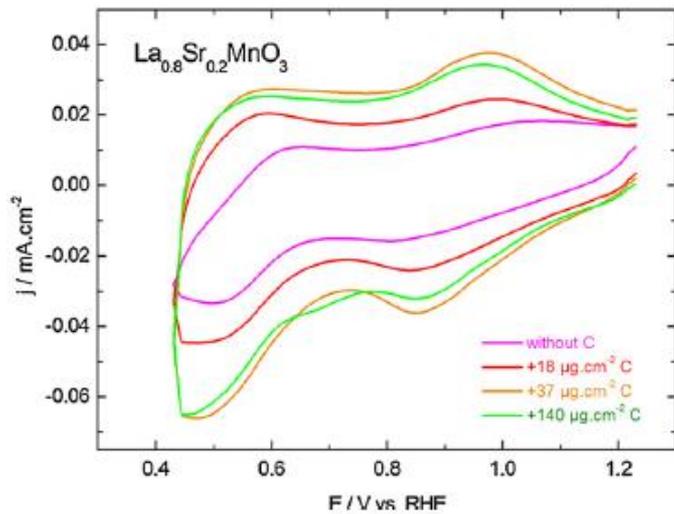
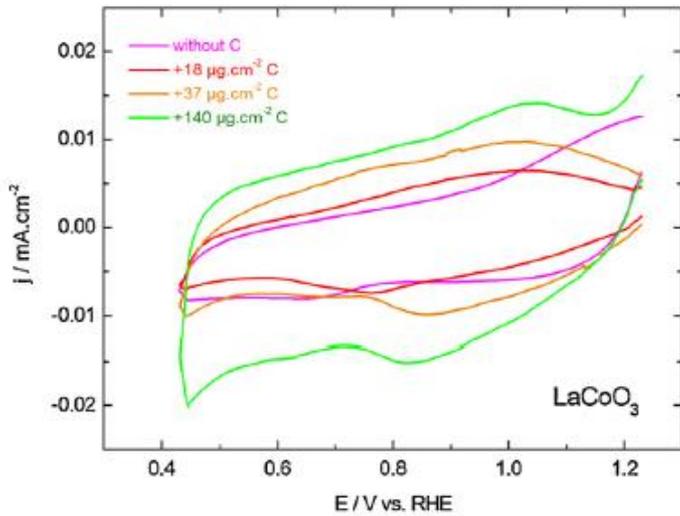
Cyclic voltammograms of  $\gamma$ -MnOOH nanotubes. The scan rates of traces 1, 2, 3, 4, and 5 are 5, 10, 20, 50 and 100  $\text{mV s}^{-1}$ , respectively



Омические потери

Вместо  $i$  можно использовать заряд или емкость, тогда  $C^*v^{1/2}$

# КОМПОЗИЦИИ С ПРОВОДЯЩИМИ ДОБАВКАМИ



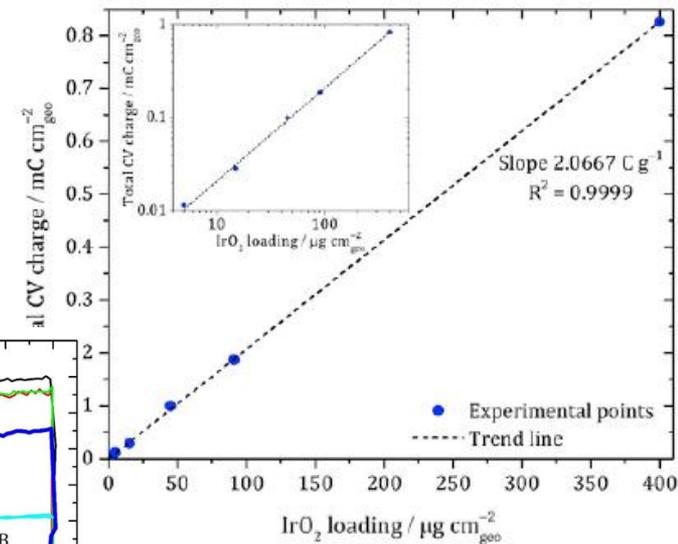
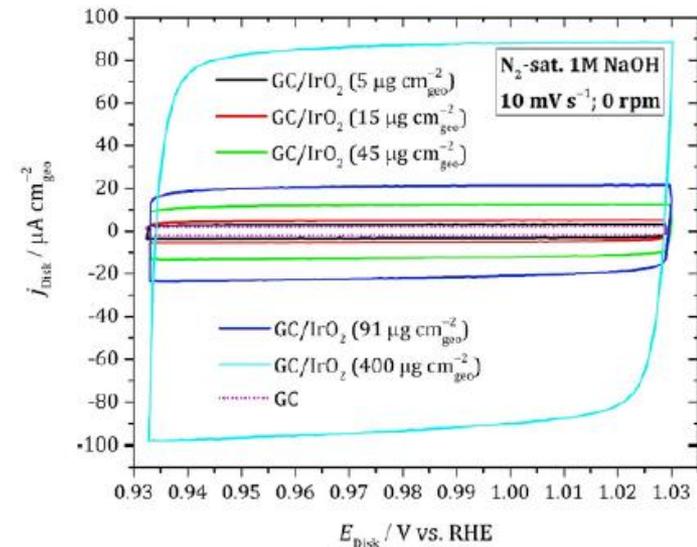
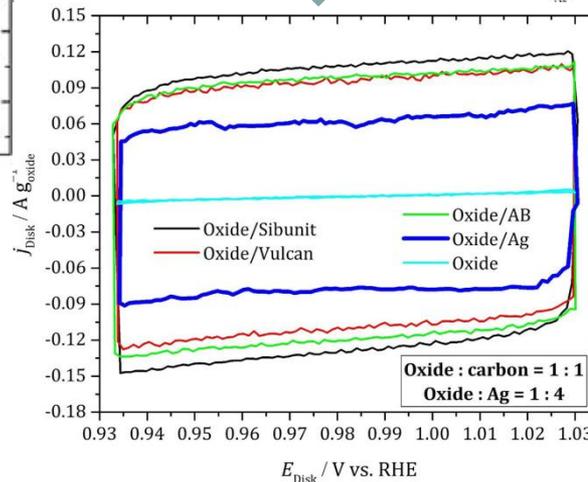
Catalysis Today  
189 (2012) 83

Проверяем:

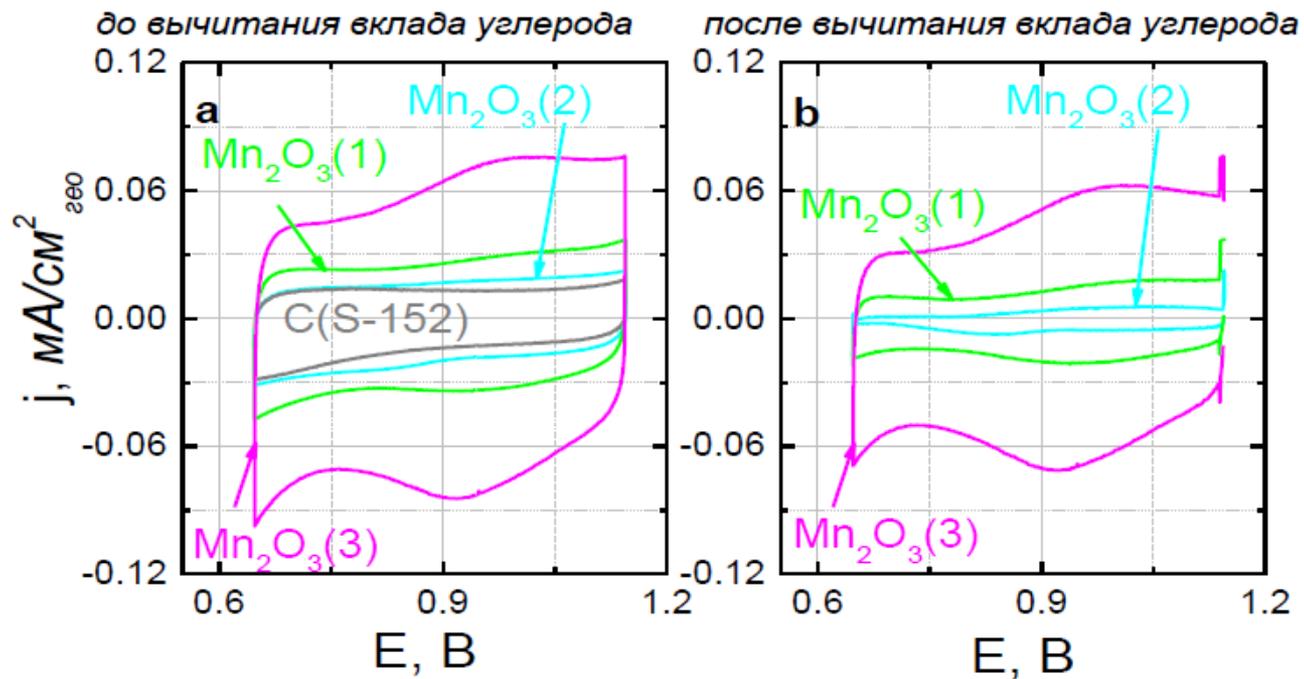
(1) зависимость  
от соотношения  
материал/С;

(2) зависимость  
от loading

Electrochim. Acta  
319 (2018) 227



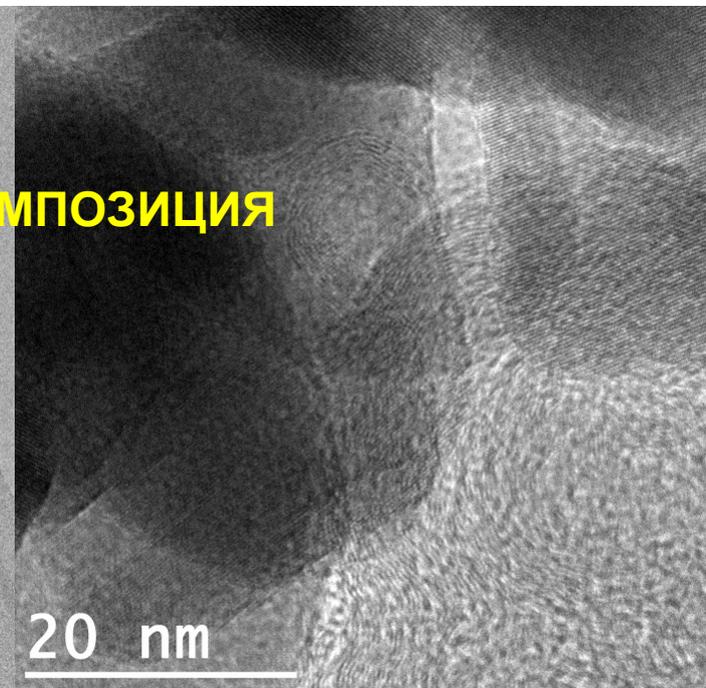
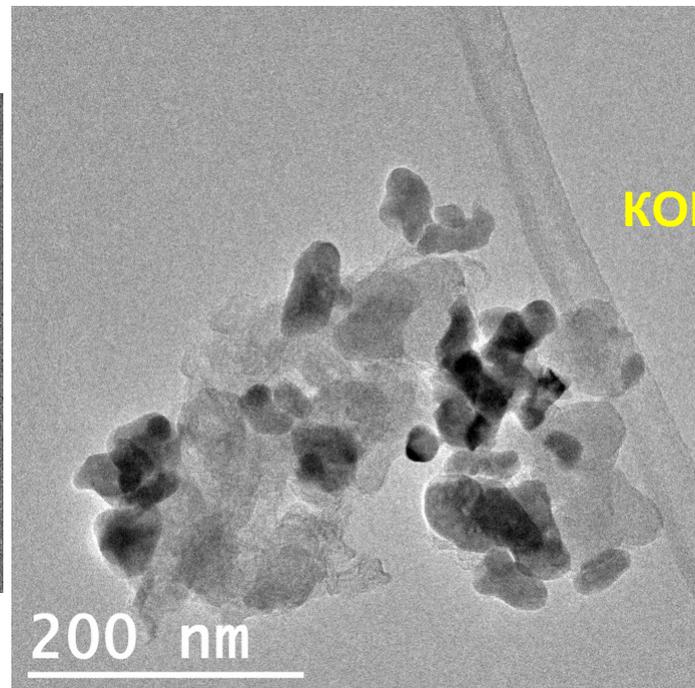
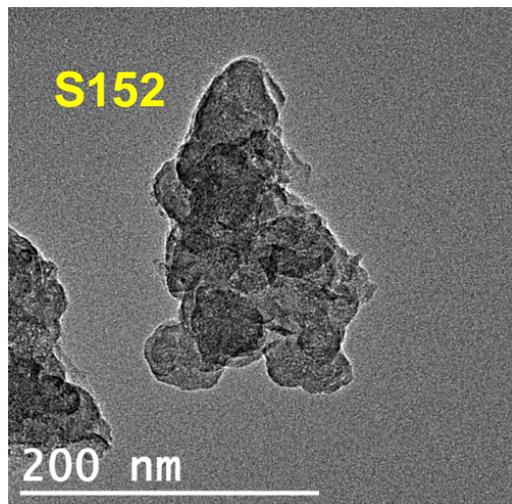
Electrochim. Acta  
286 (2018) 304

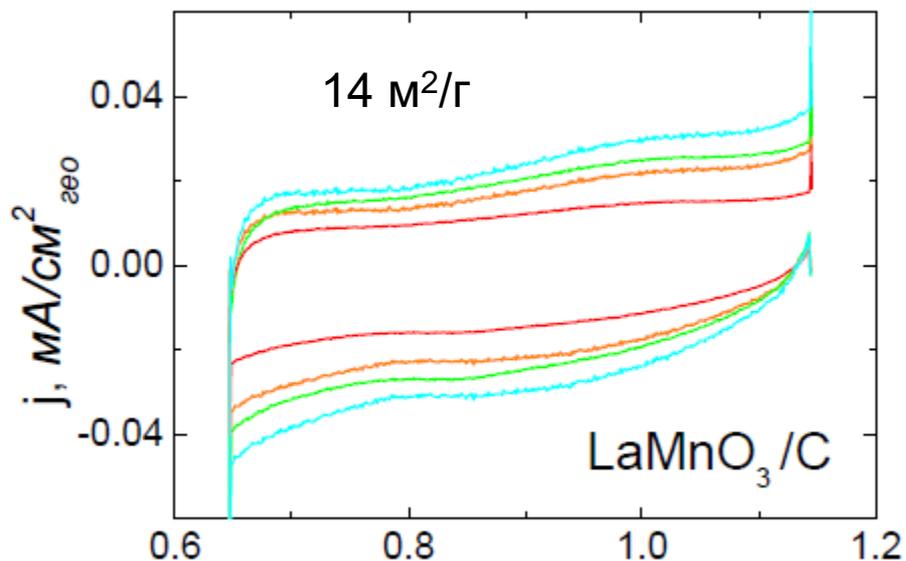
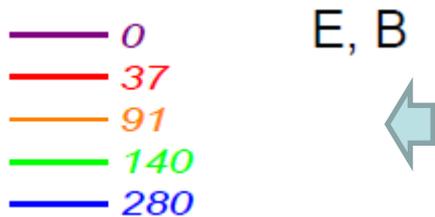
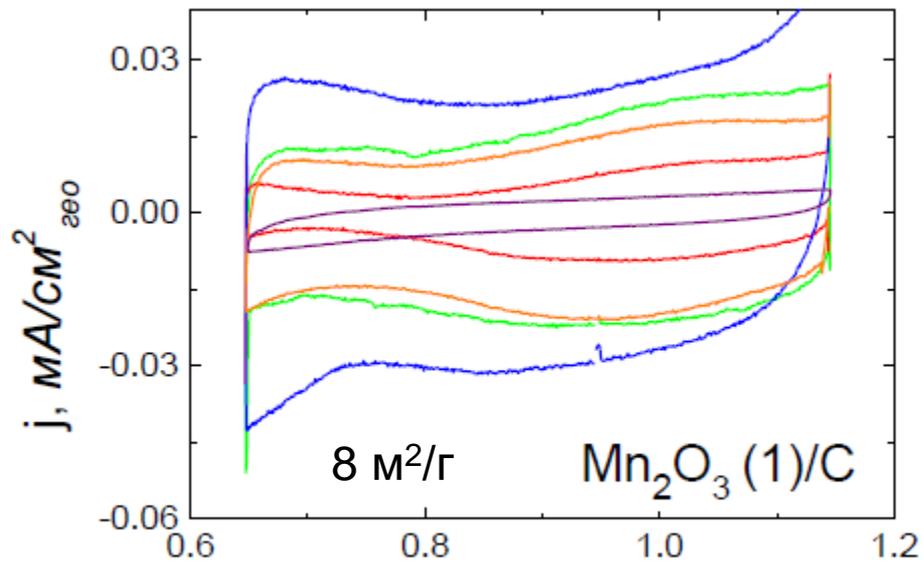


Оксид марганца  
+сибунит S152, 1:1  
(дисс. А.С. Рябовой):

поверхности оксидов  
8(1), 3(2), 27(3) м<sup>2</sup>/г;

поверхность S-152  
65 м<sup>2</sup>/г.

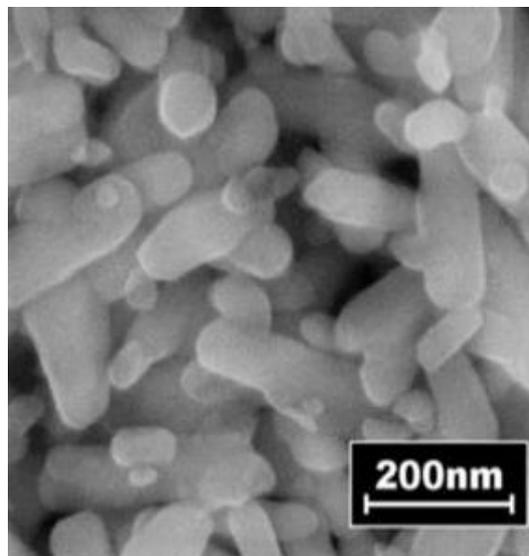




E, V

E, V

91 мкг/см<sup>2</sup> оксида и  
разное количество  
углерода



Наряду с размером  
частиц важна  
собственная  
электронная  
проводимость

