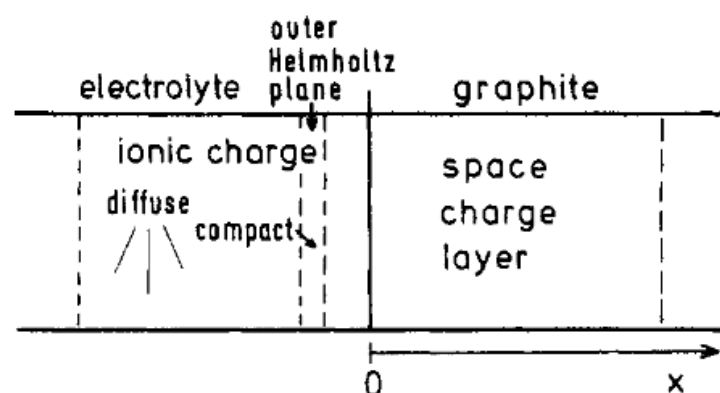
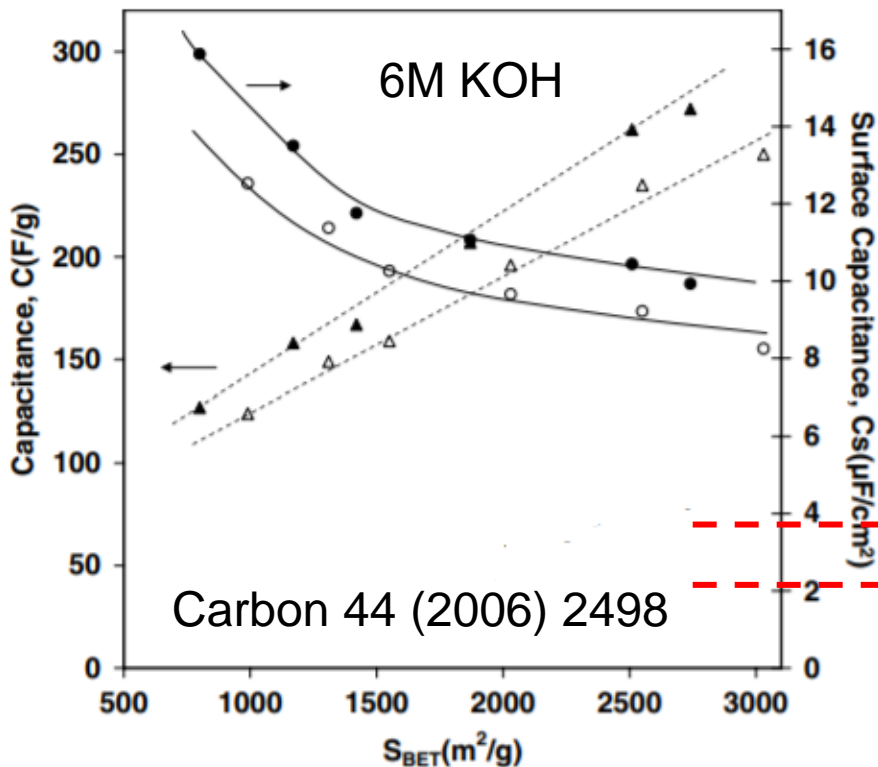
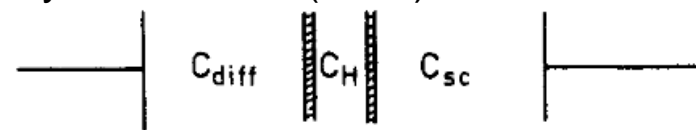


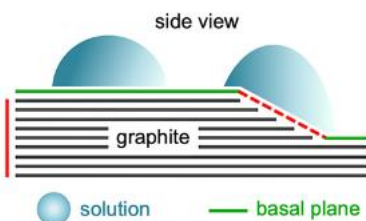
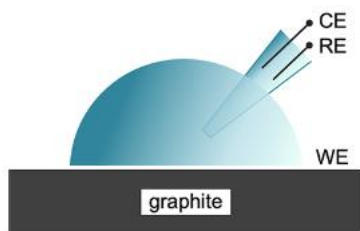
УГЛЕРОД



J. Phys. Chem. 89 (1985) 4249



«двойнослойная» емкость графита

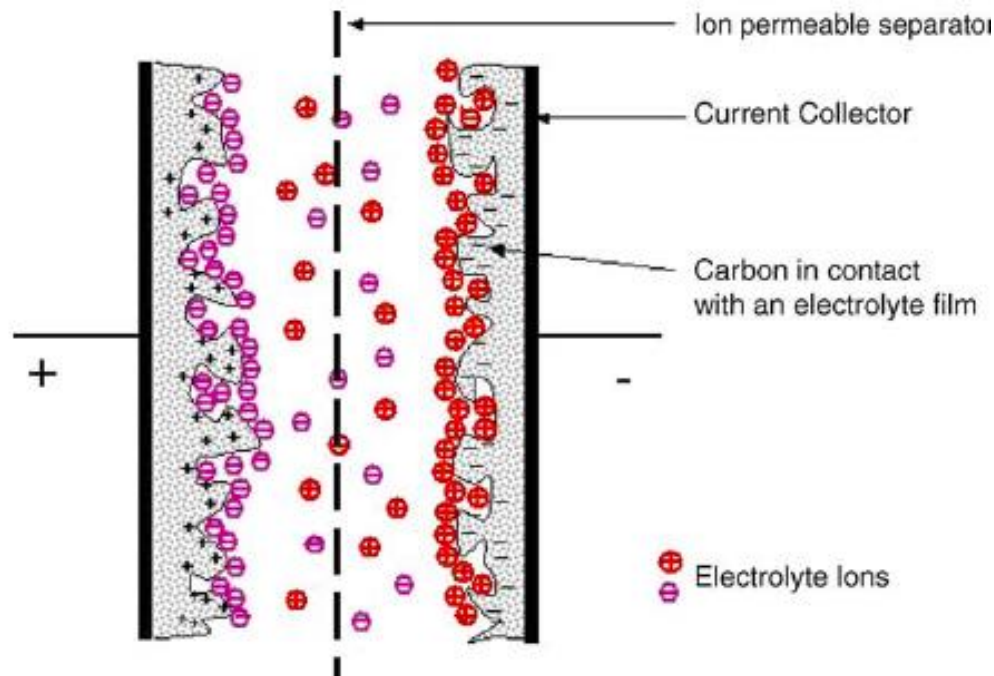
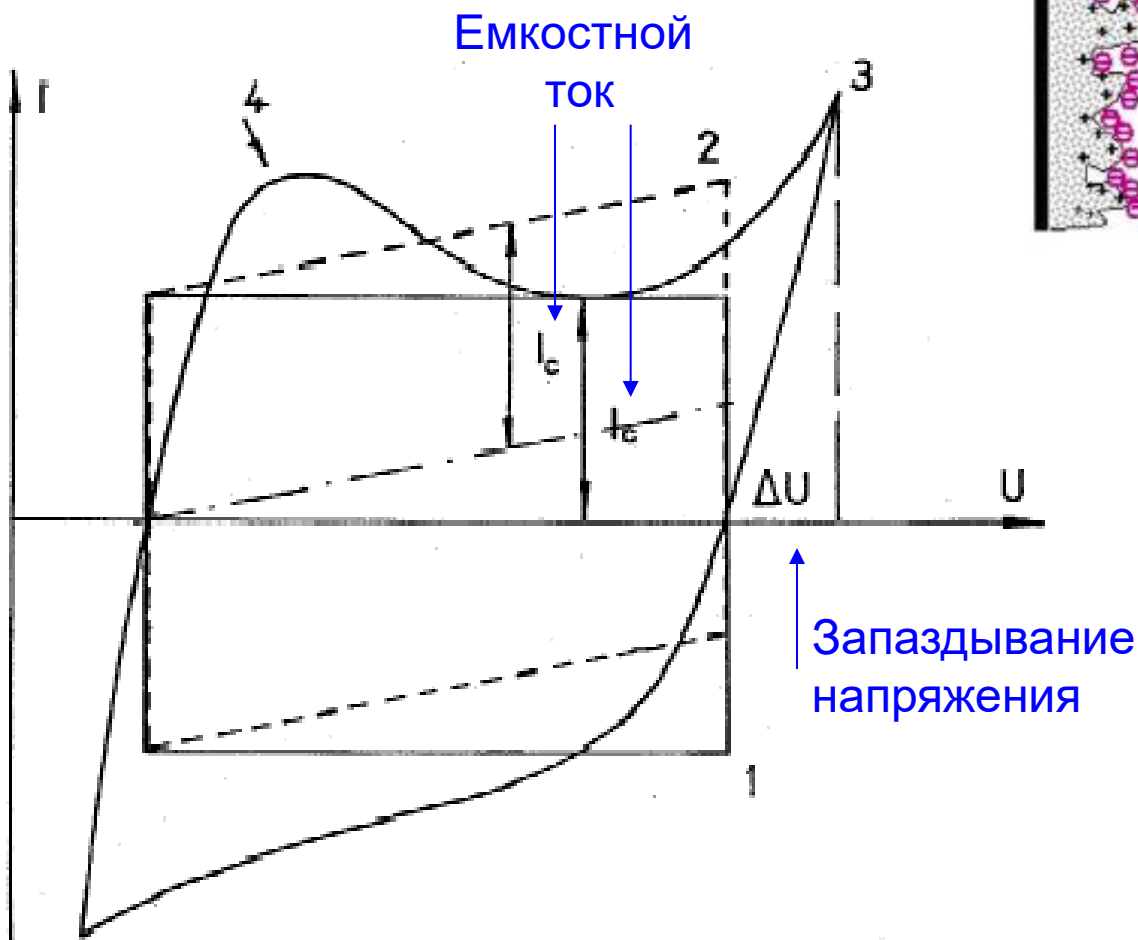


surface type	C_{int} ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	C_{SC} ($\mu\text{F cm}^{-2}$)
basal plane	1.8 ± 0.1^a	1.9 ± 0.3^b
edge terrace	2.8 ± 0.2^a	
perfect basal plane	1.7 ± 0.2^c	1.9 ± 0.2^b
perfect edge plane	25 ± 6^d	

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

Основной массив сведений – из исследований суперконденсаторов

Двухэлектродная система с перезаряжаемыми межфазными границами – конденсатор?



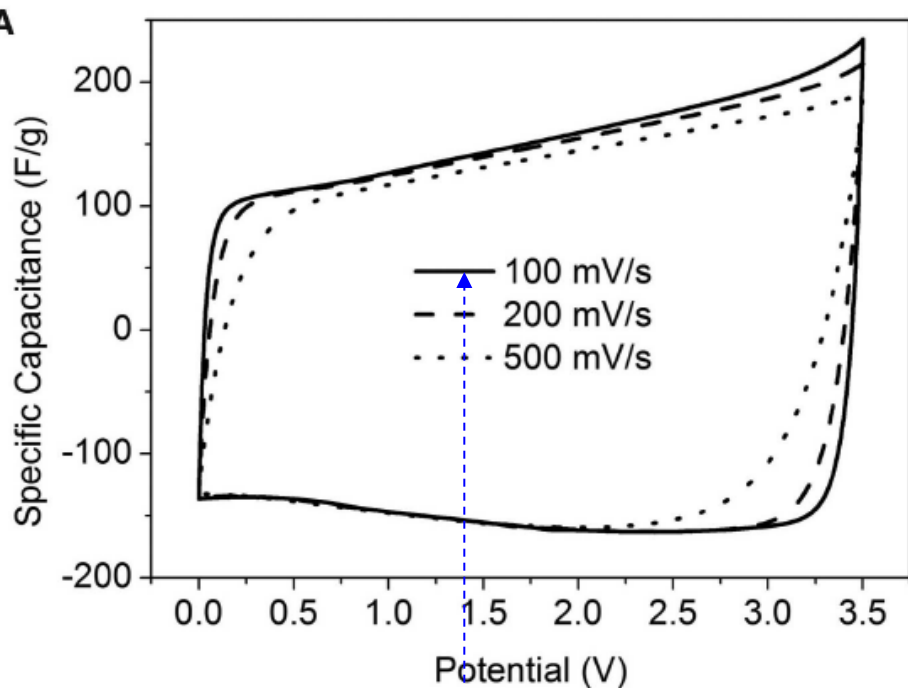
- 1 – идеальный конденсатор
- 2 – омический перекоп
- 3 – реальный «двойнослойный» конденсатор

Удельная емкость:

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

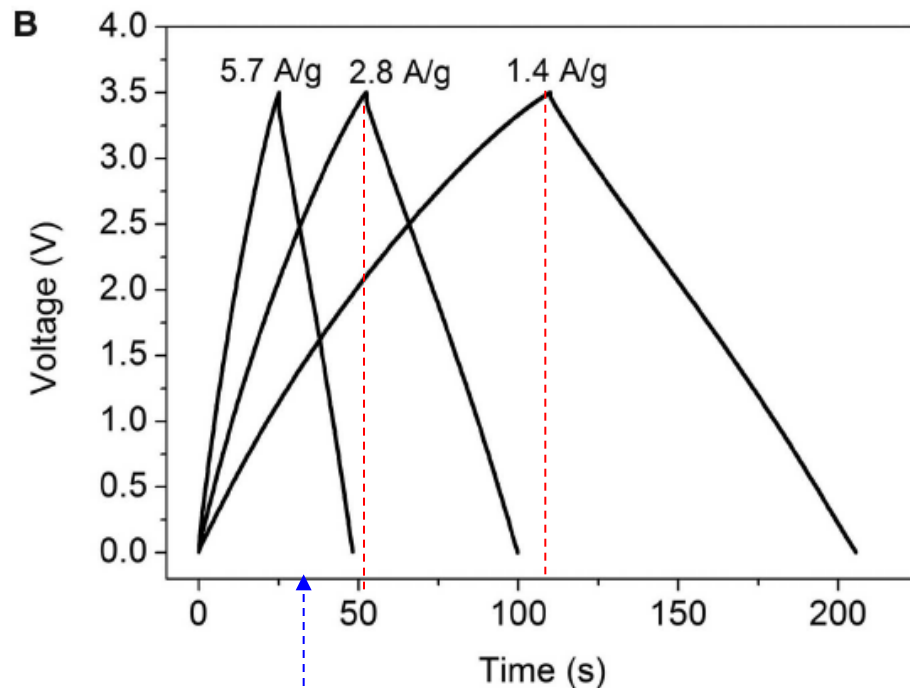
Типичные режимы исследования процессов перезаряжения

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 $\sim 60 \mu\text{F}/\text{cm}^2$



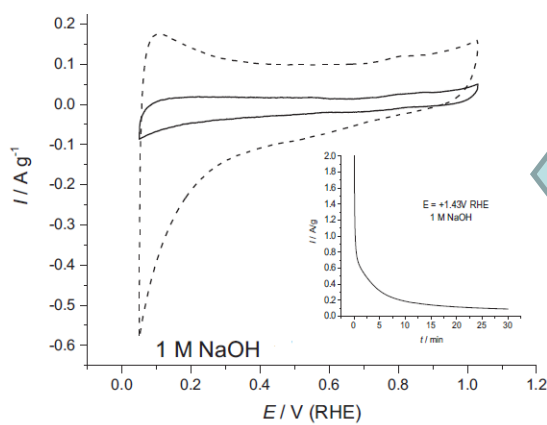
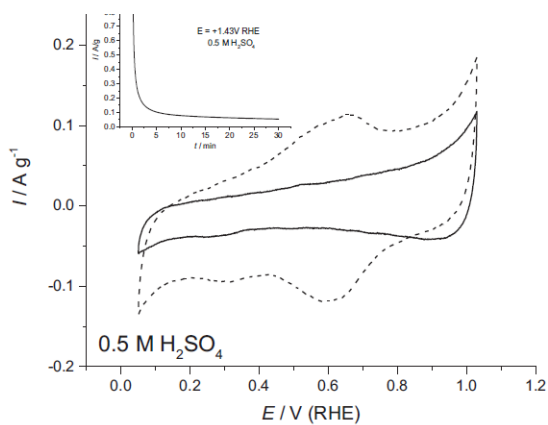
грубая оценка доли графеновой поверхности на смачиваемой части поверхности дисперсных углеродов

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, °		$C_{\text{ВЕТ}}, \mu\text{F cm}^{-2}$	$C_{\text{ВЈН}}, \mu\text{F cm}^{-2}$	θ 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

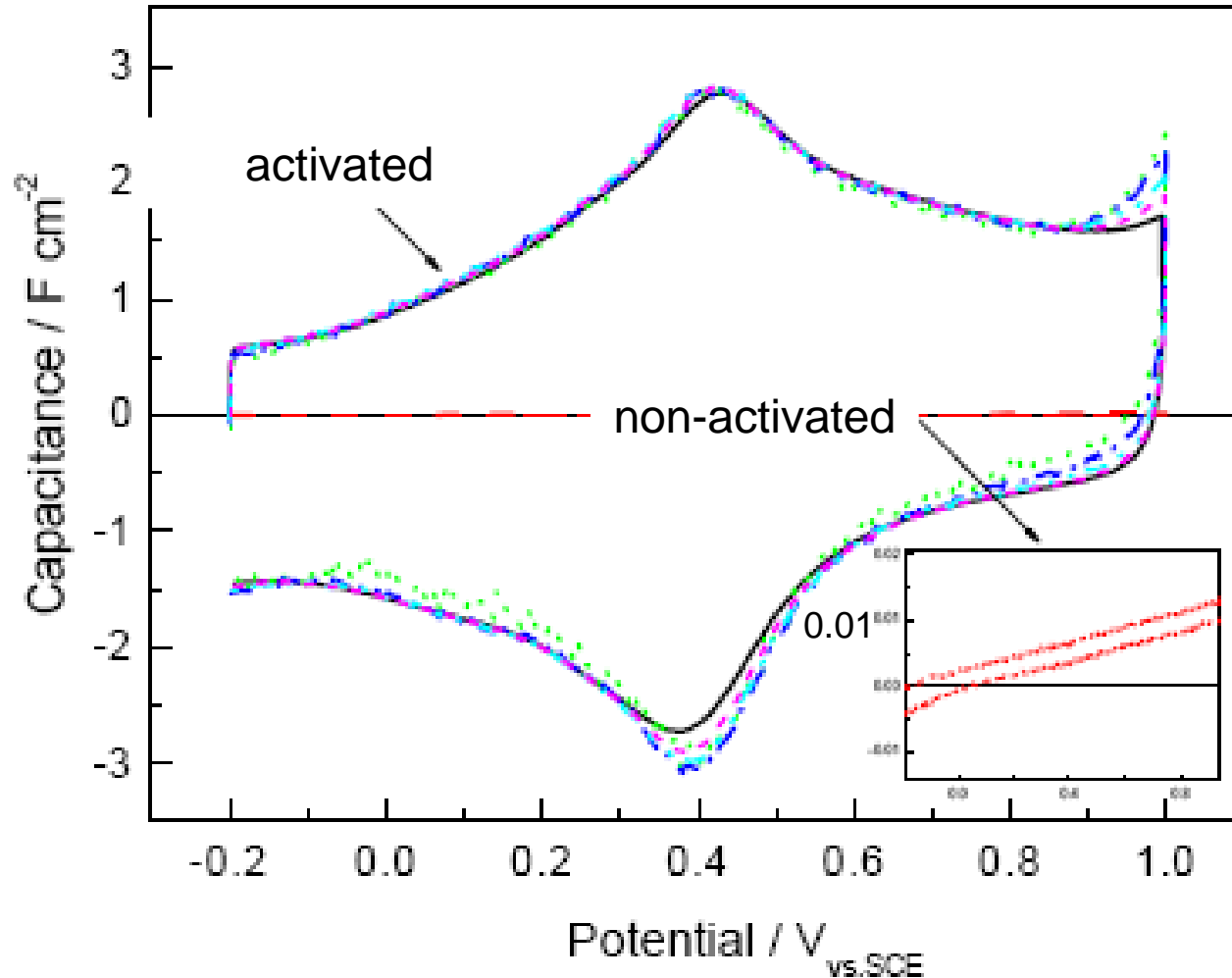
Electrochim. Acta 246 (2017) 643



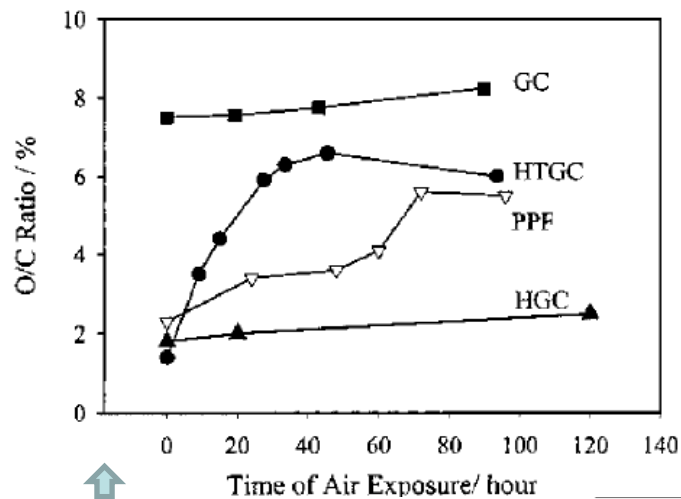
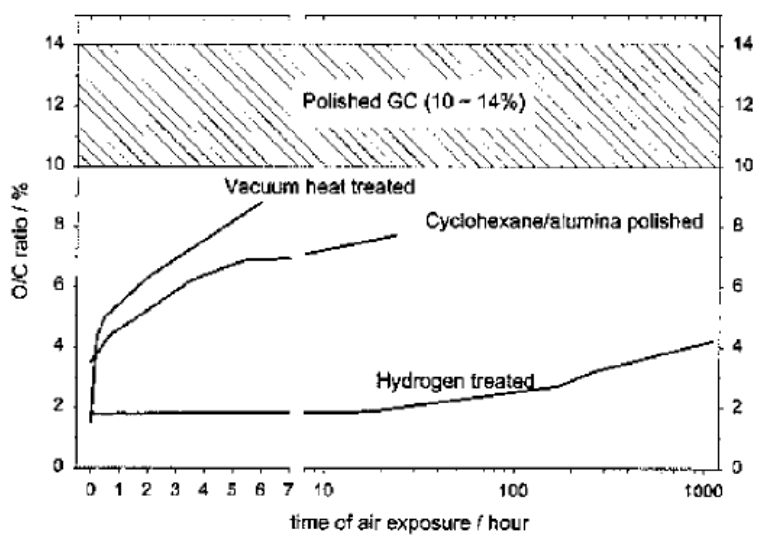
анодным окислением можно сильно увеличить заполнение поверхности такими группами

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



Chem. Rev.
108 (2008) 2646

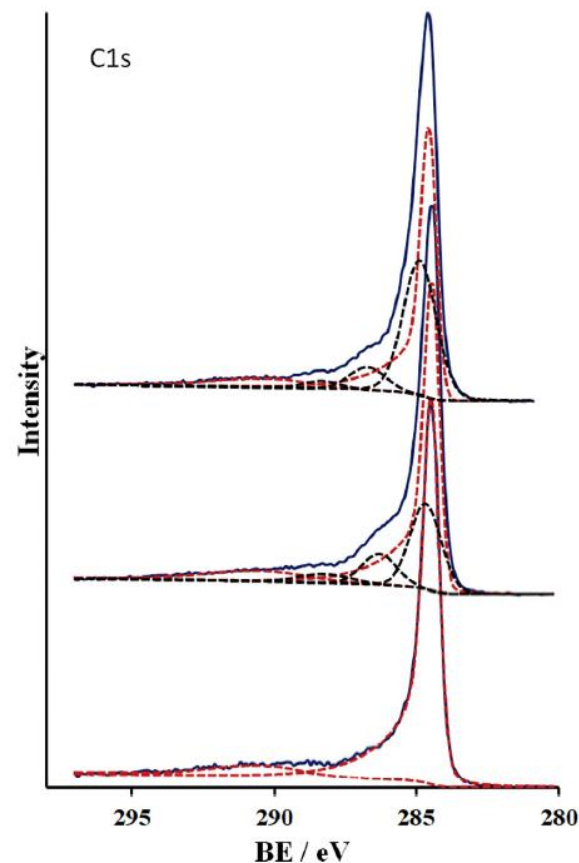
Electrochim. Acta
246 (2017) 643

284.8 eV: sp³ C

286.5 eV:
C-O-C/C-OH

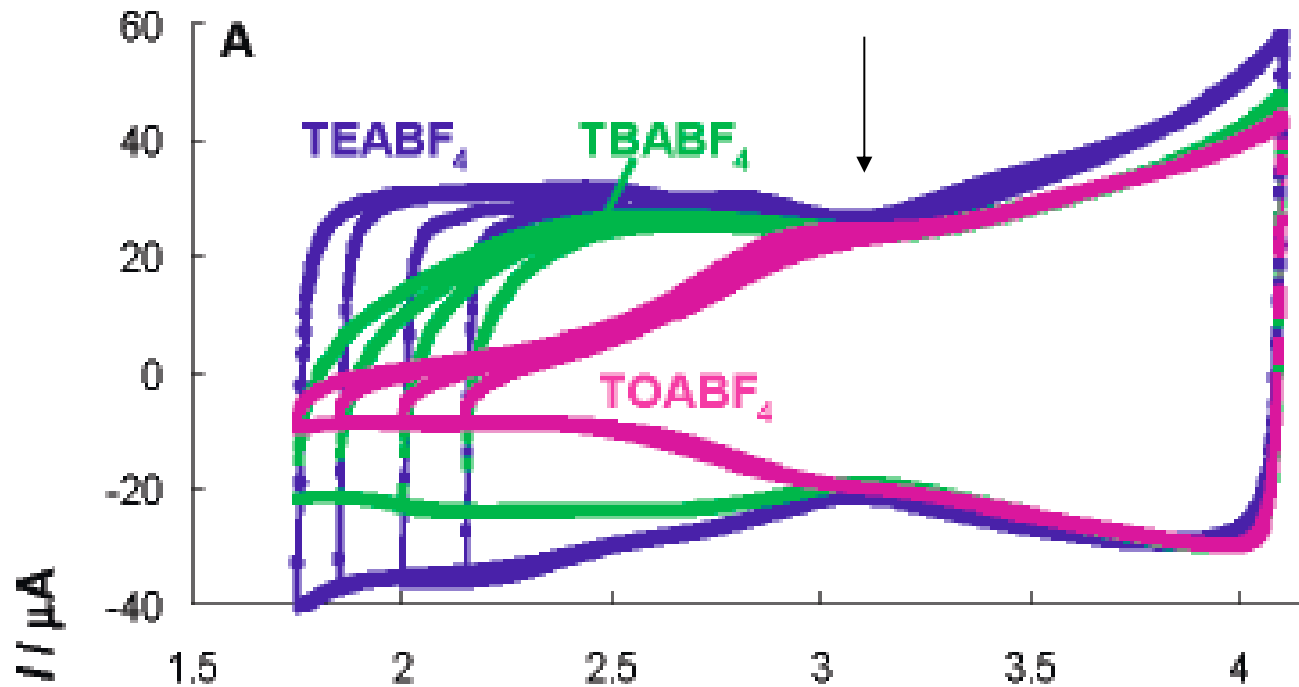
288.3 eV:
«эфиро-
подобные»

J. Electroanal. Chem.
827 (2018) 58



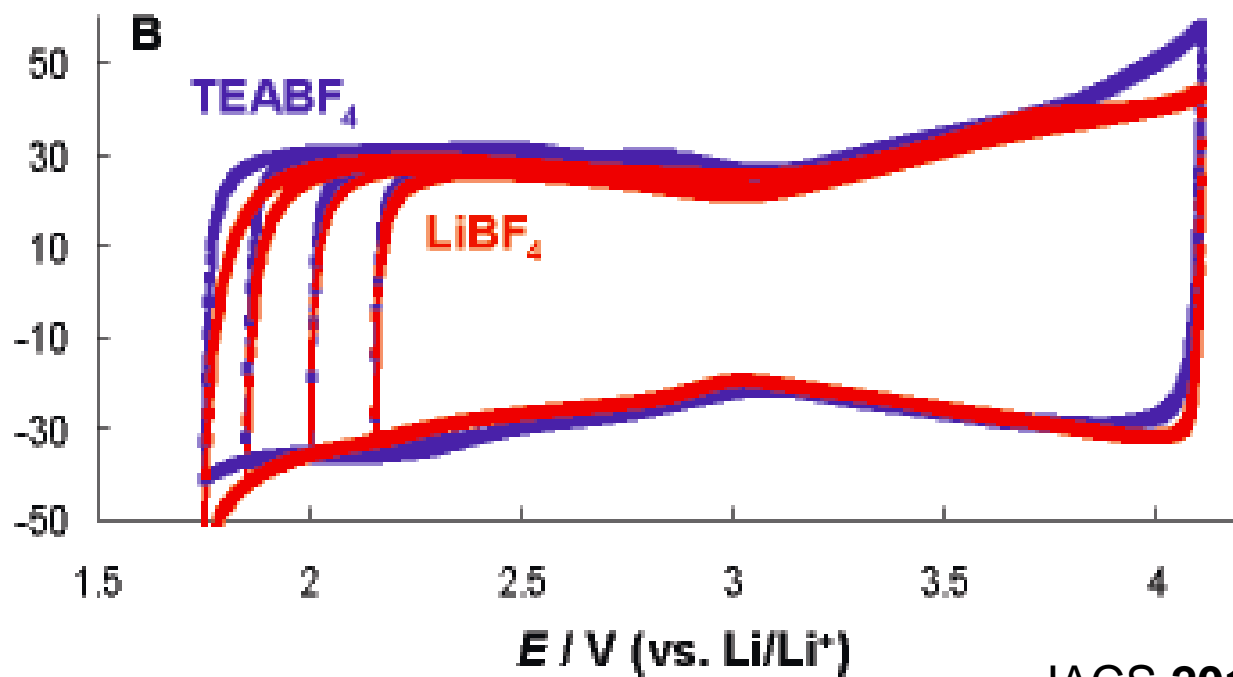
Atomic ratios

	C-C ^a	C-O ^b	C=O ^c	C-OO ^{-d}
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

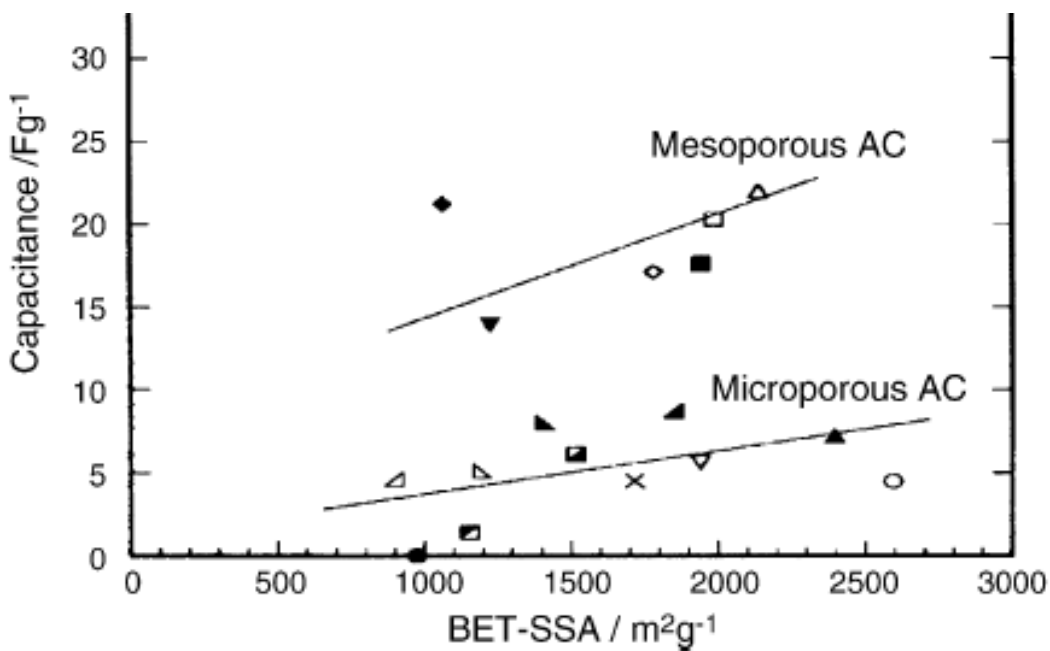


Проницаемость пор
зависит от размера
и степени сольватации
ионов

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



Роль пористости углеродного материала

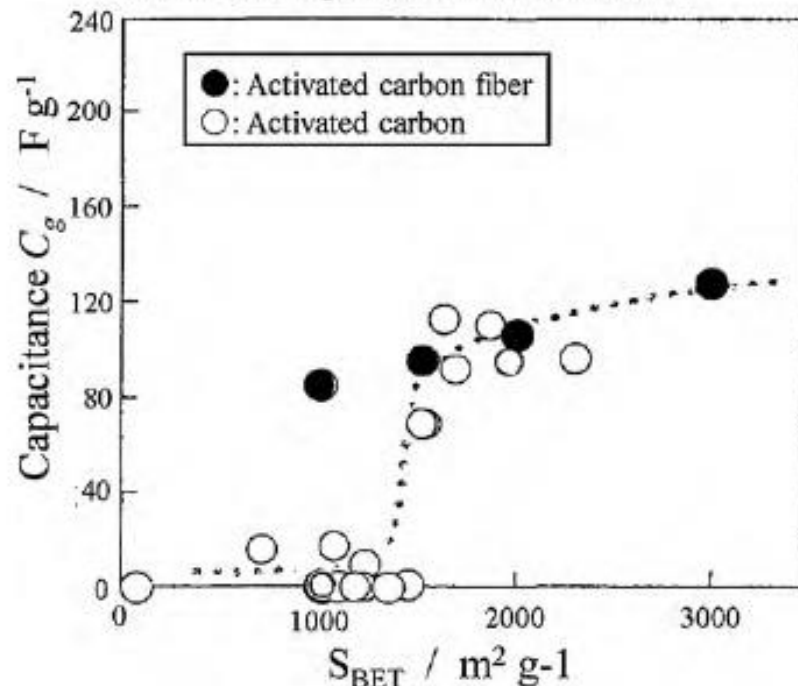


Омическое сопротивление в порах

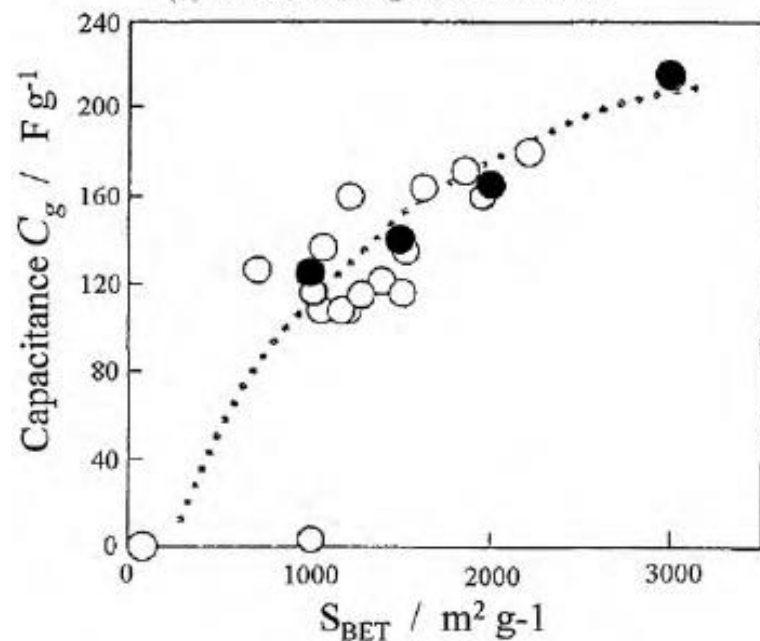


Можно делать суспензионные электроды

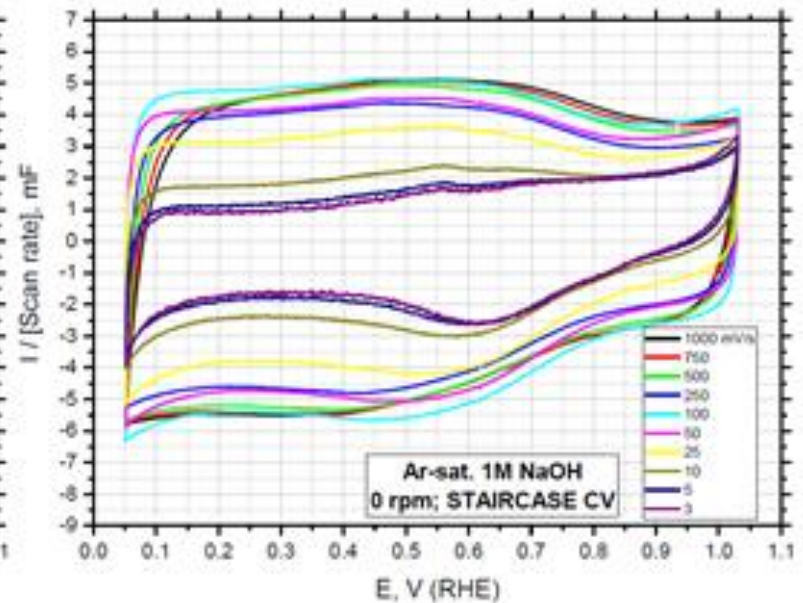
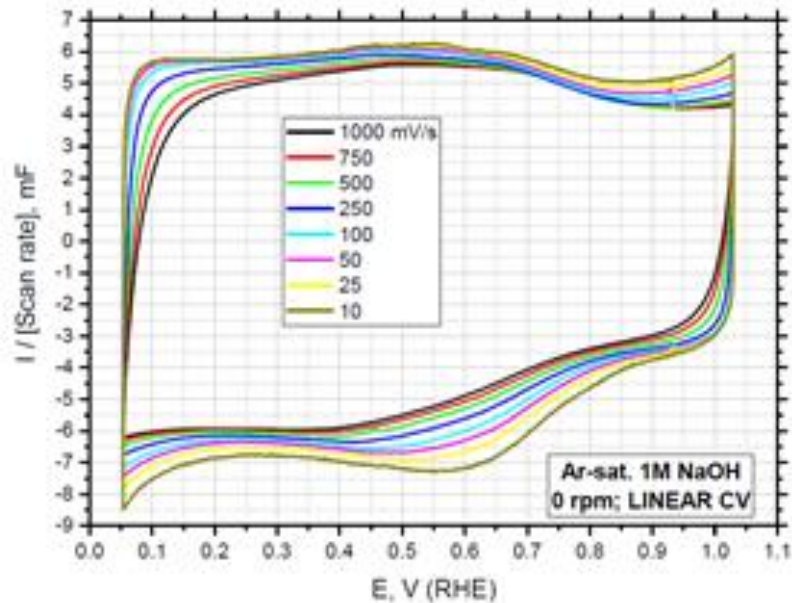
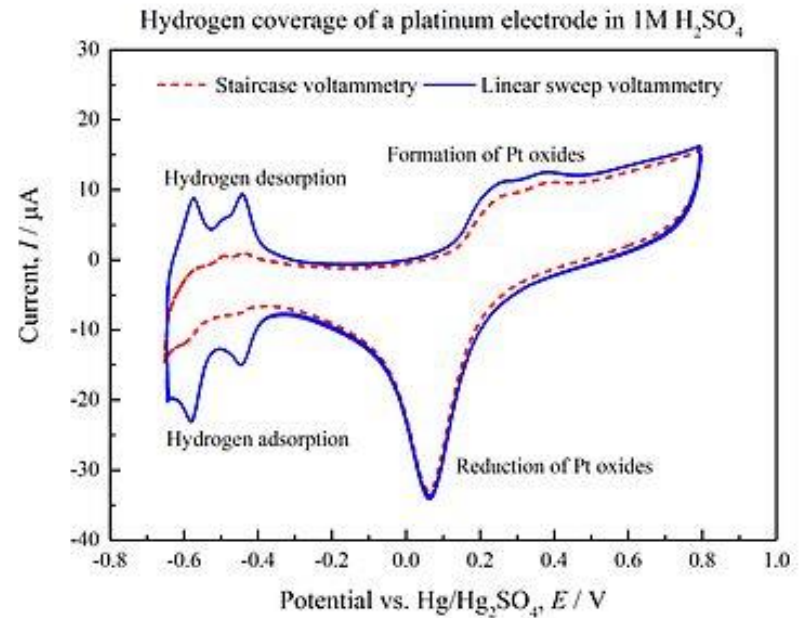
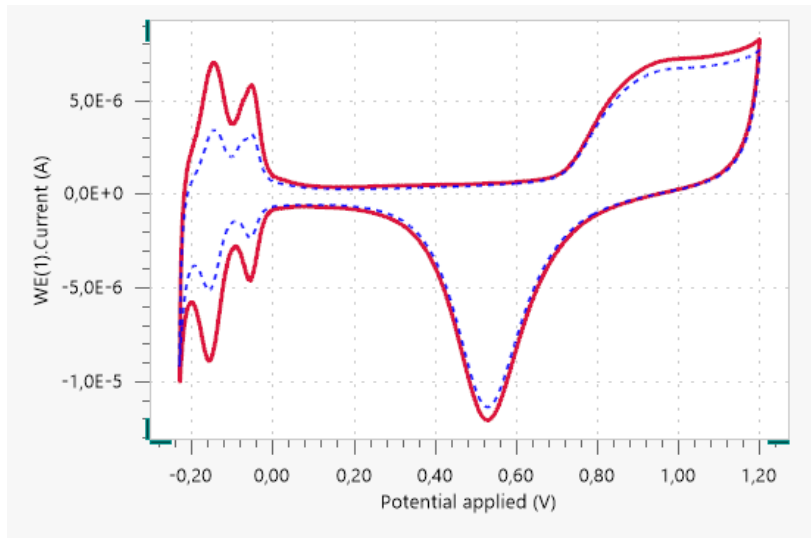
(a) In non-aqueous LiClO_4 solution



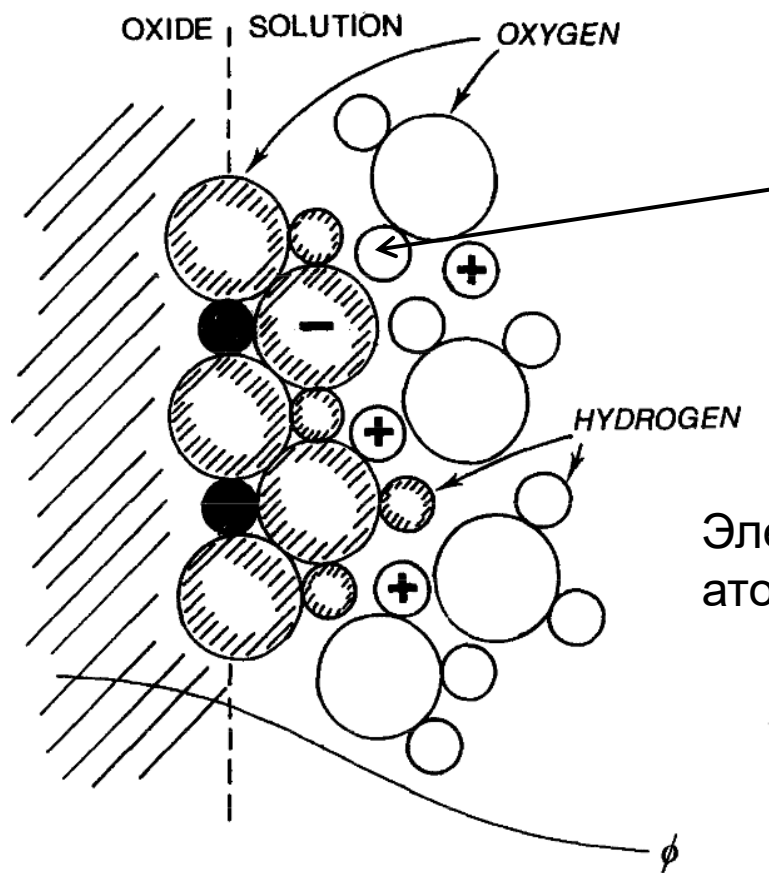
(b) In H_2SO_4 aqueous solution



Ступенчатая и аналоговая развертки потенциала – опасность недооценки емкости

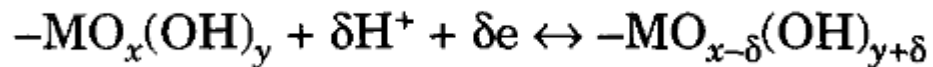


● Металл М в составе оксида



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

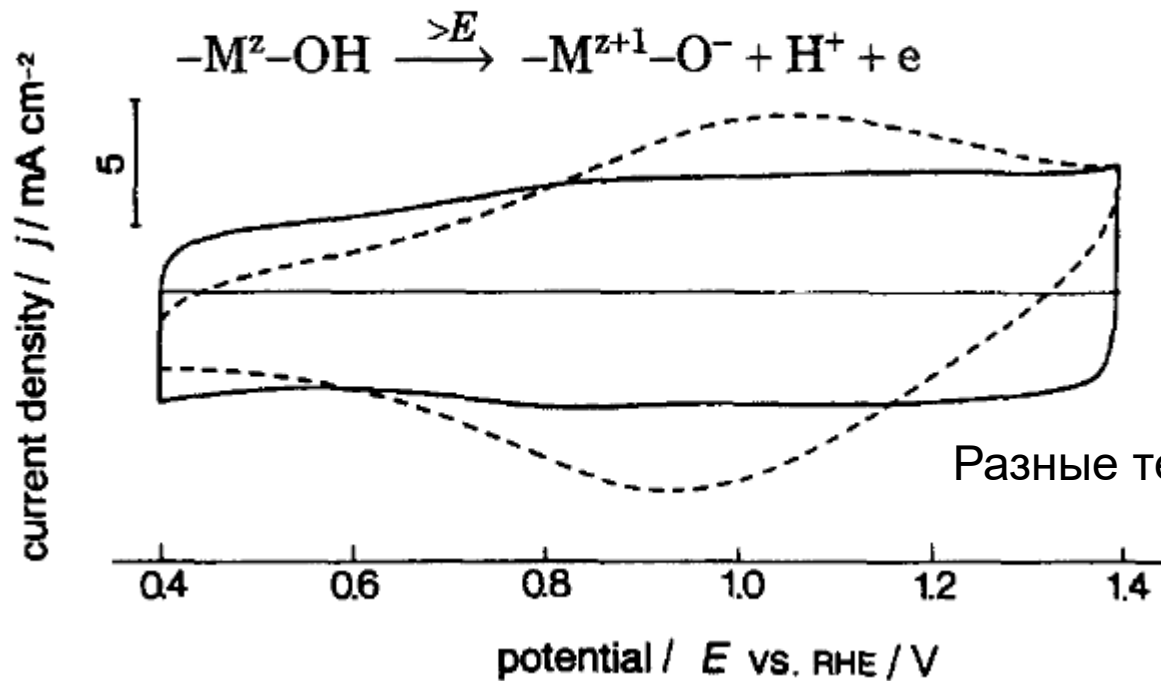
Электрохимические превращения поверхностных атомов М:



Можно рассматривать поверхность оксида как слой «пришитых» оксокомплексов.

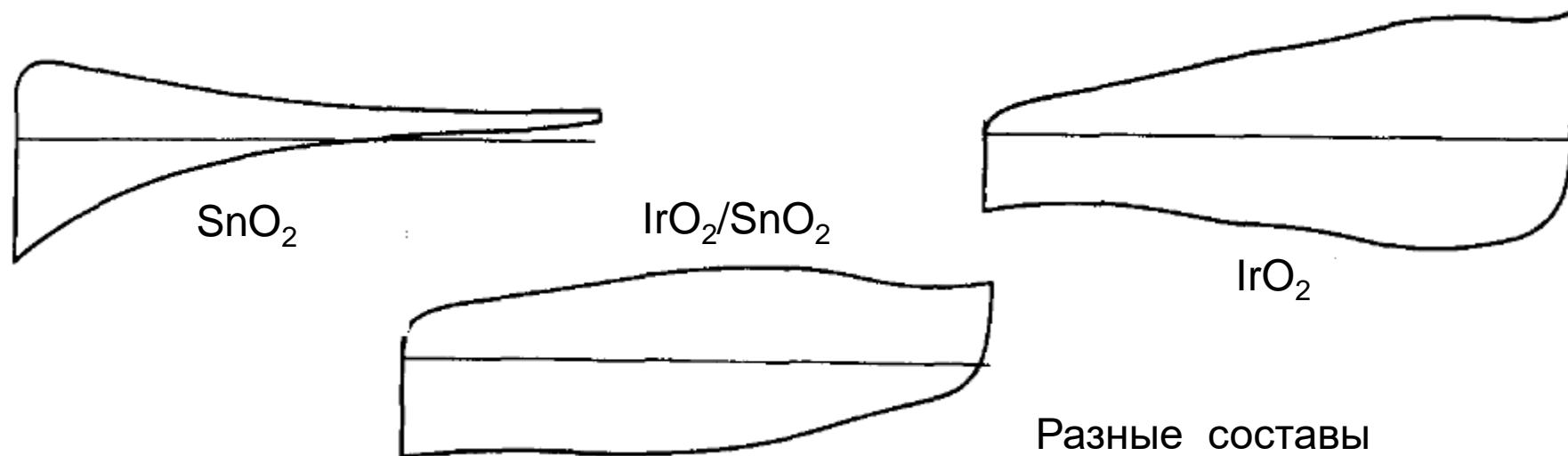


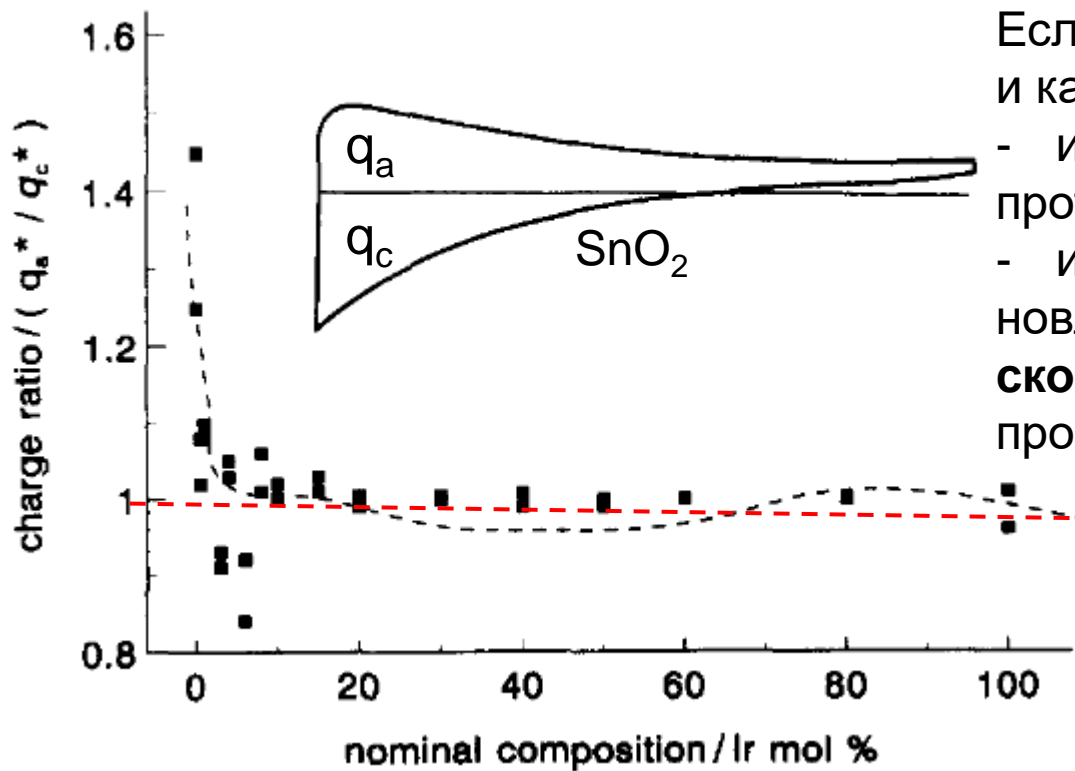
На поверхности оксидов многих металлов возможны редокс-переходы, например: Ir(IV/III), Mn(IV/III), Co(IV/III), Sn(IV/II) и т.п.



Примеры для IrO₂/SnO₂,
 0.5 M H₂SO₄,
 J. Electroanal. Chem.
 396 (1995) 161

Разные температуры отжига

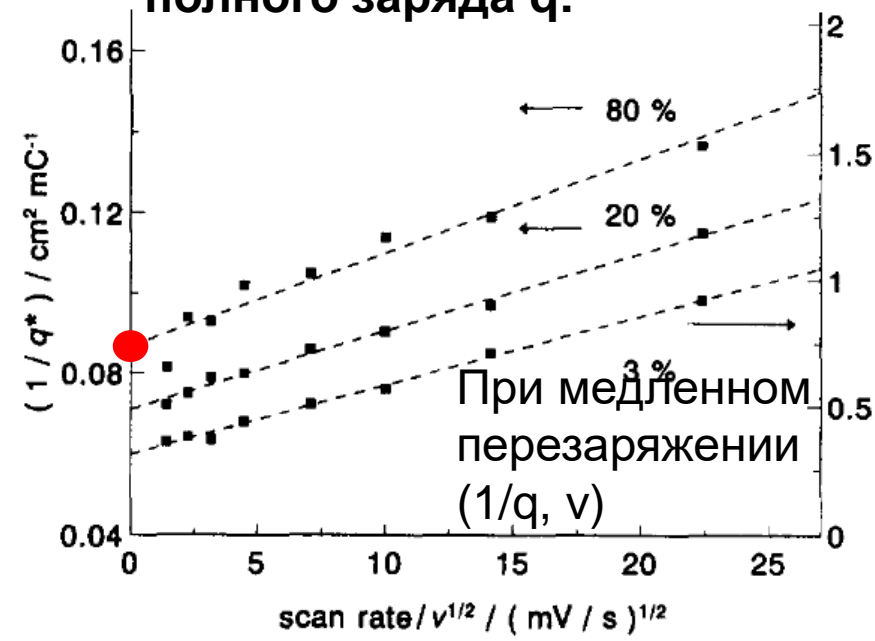
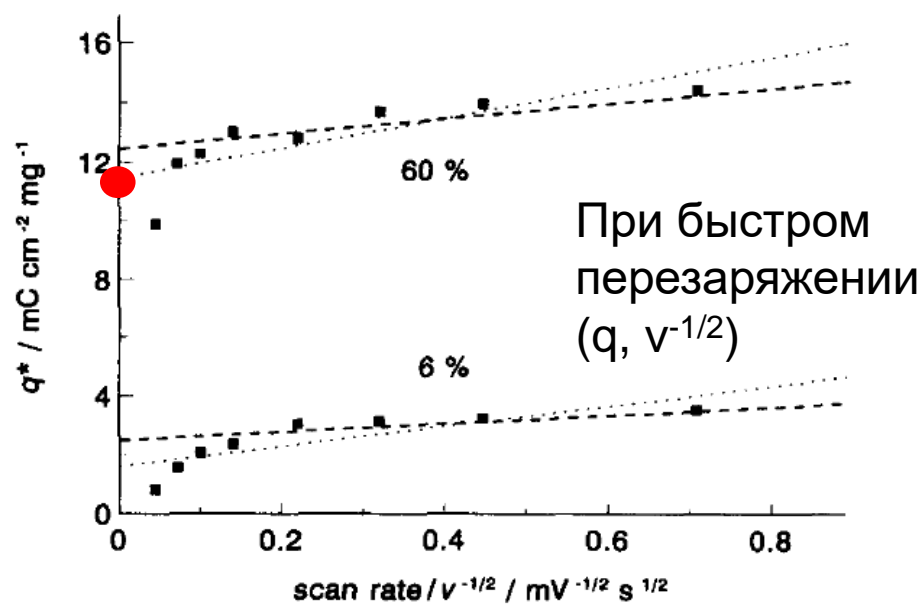


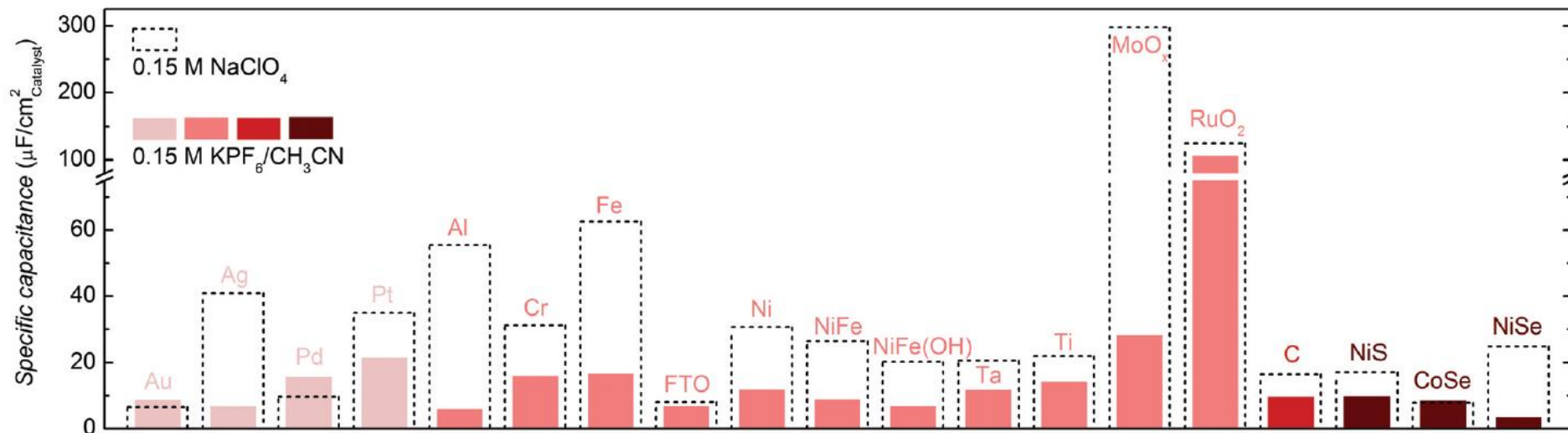
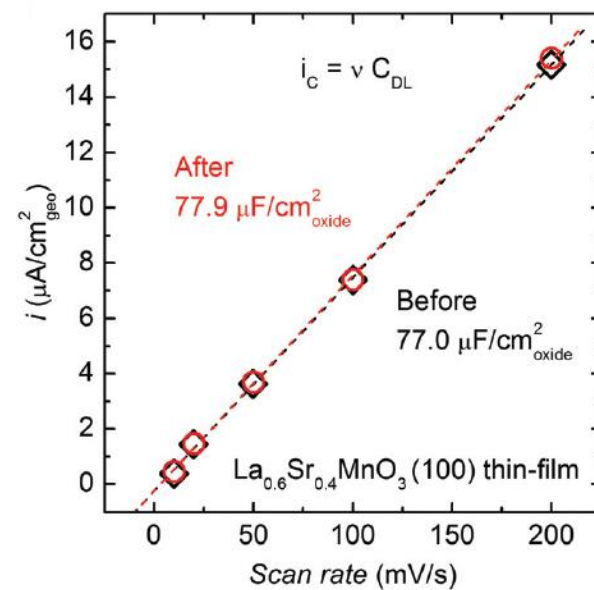
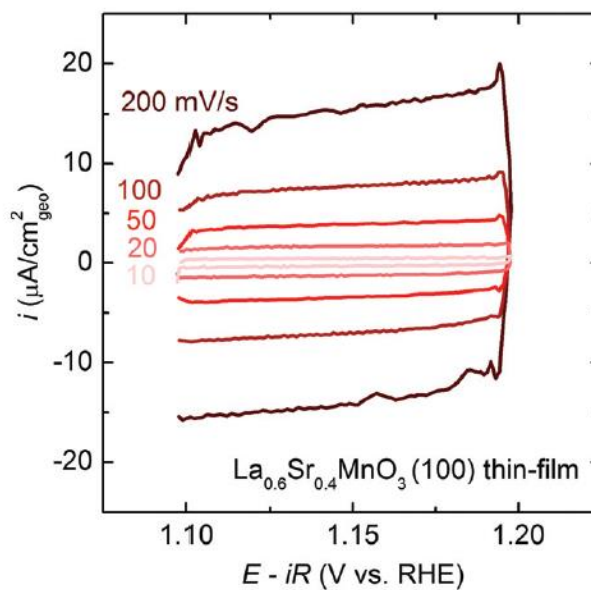
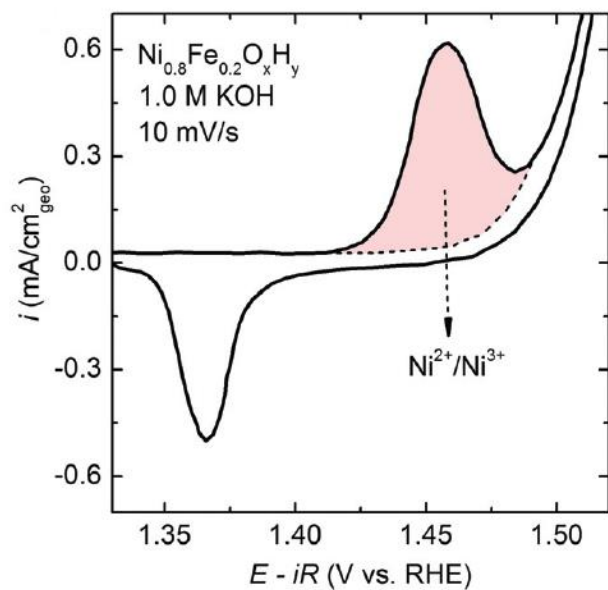


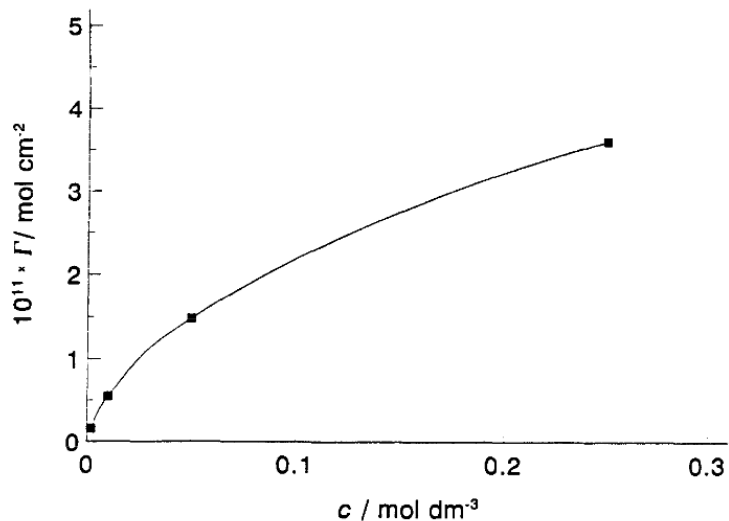
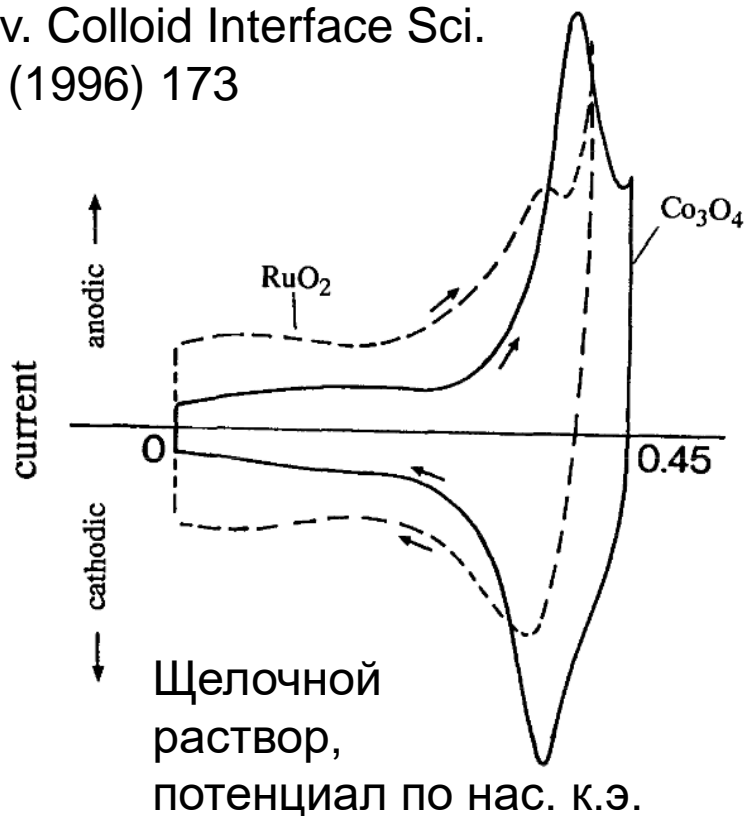
Если нет баланса заряда на анодном и катодном ходе, то

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

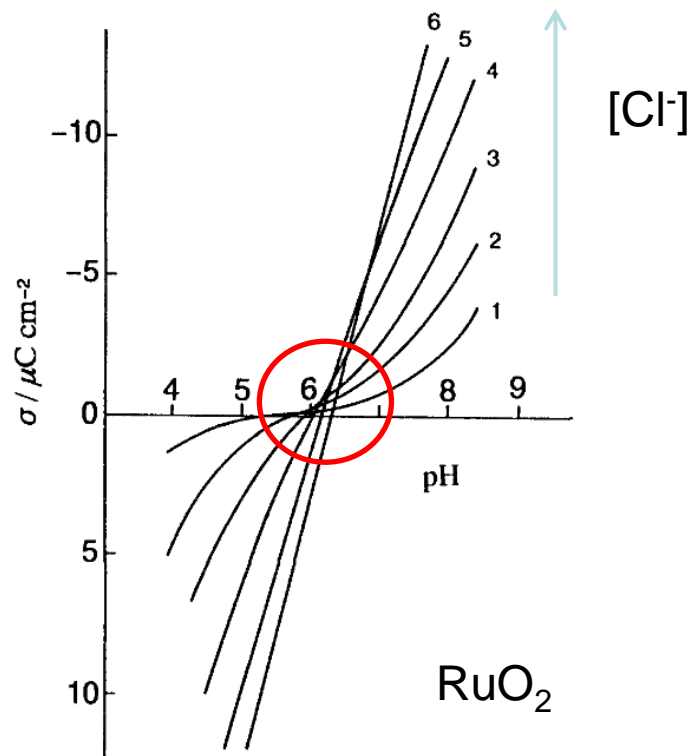
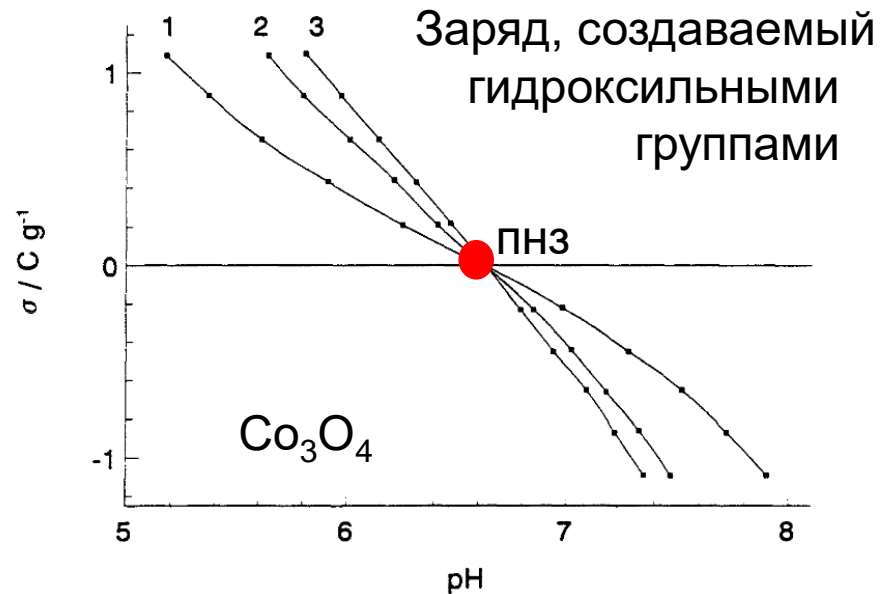
S. Trasatti, Electrochim. Acta. 35 (1990) 263 and J. Electroanal. Chem. 396 (1995) 161, предельные величины полного заряда q :







←
Изотерма адсорбции хлорида

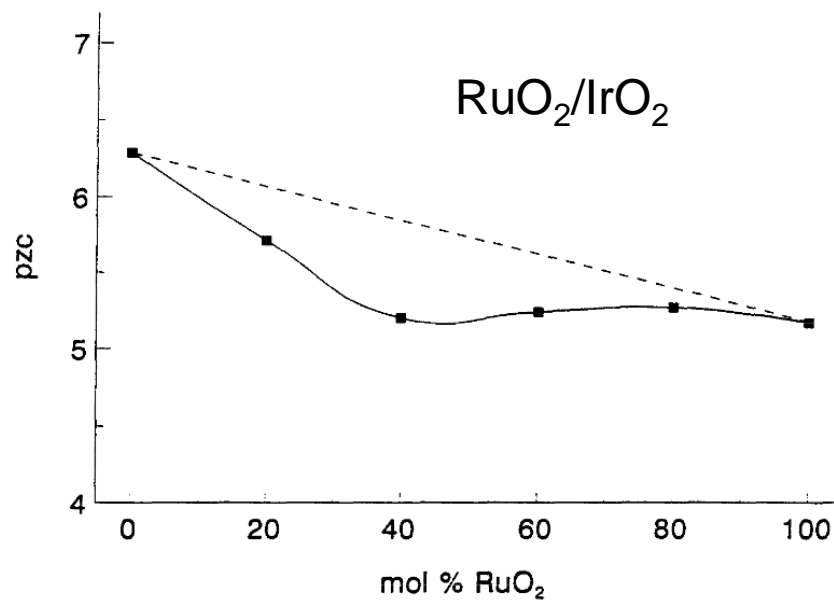
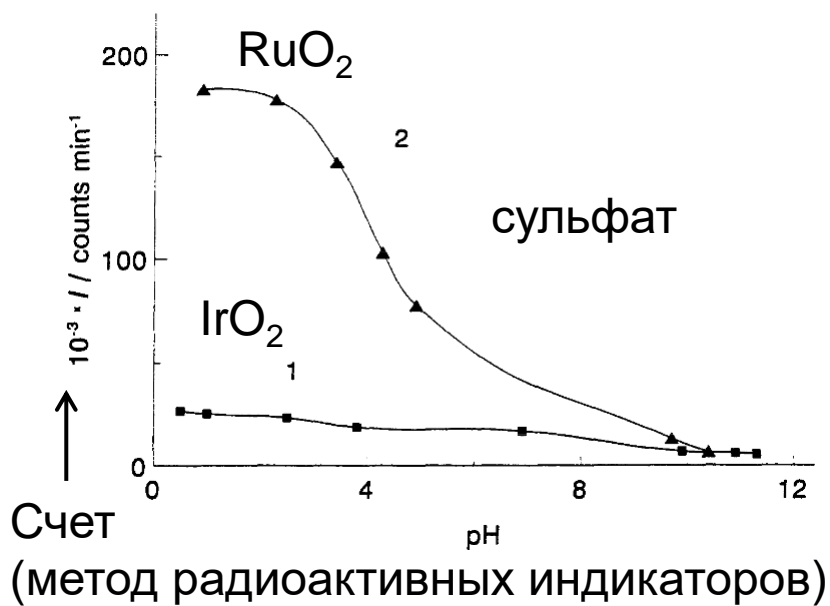
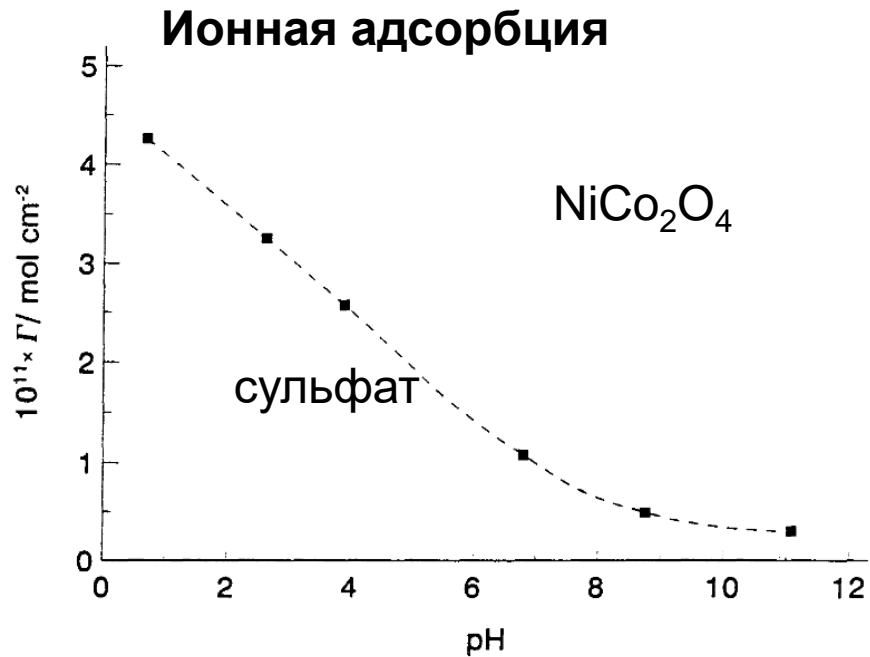
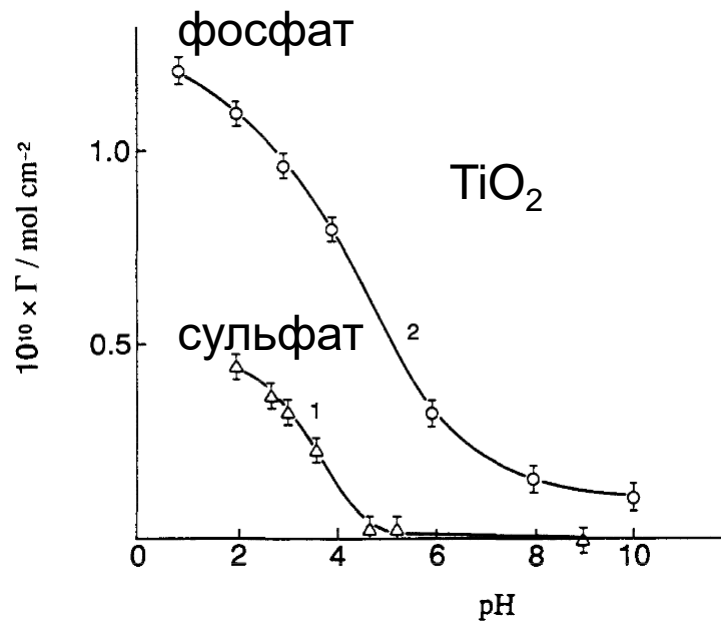


Обзоры по равновесным свойствам поверхности оксидов:

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
Co_3O_4	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	200–500	powder	7.5 ± 0.1	7.5 ± 0.1
Co_3O_4	$\text{Co}(\text{CO}_3) \cdot x\text{H}_2\text{O}$	200–500	powder	7.2 ± 0.1	7.2 ± 0.1
Co_3O_4	?	?	powder	5.2	7.3
Co_3O_4	?	?	layer (Ti)	7.4	
			powder	5.0	
NiCo_2O_4	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	200–700	powder	9.0 ± 0.1	
	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$				
CoFe_2O_4	(precipitation) ^(a)	–	powder	8.1	8.2



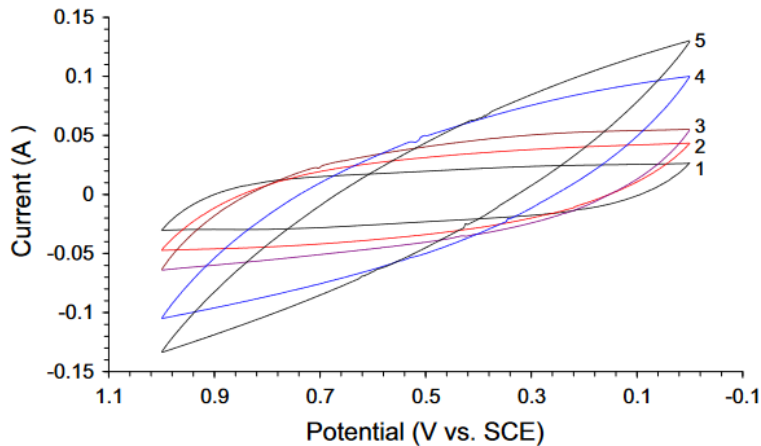
Разделение вкладов перезаряжения поверхности и интеркаляции

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

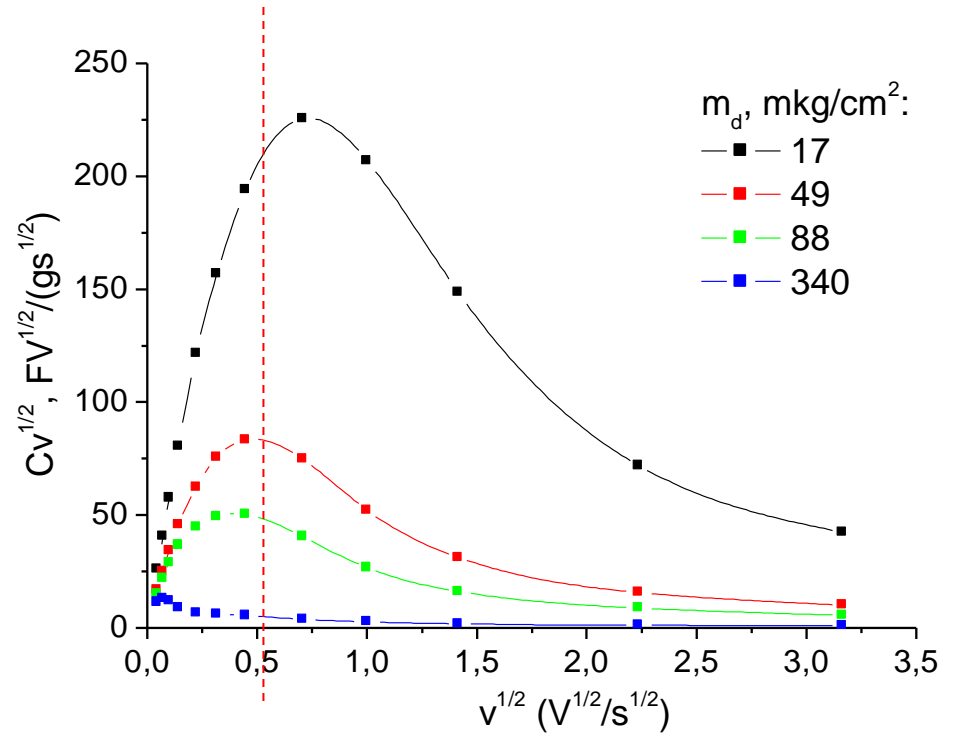


$$i/v^{1/2} = a_1 v^{1/2} + a_2$$

(если нет омических потерь!)



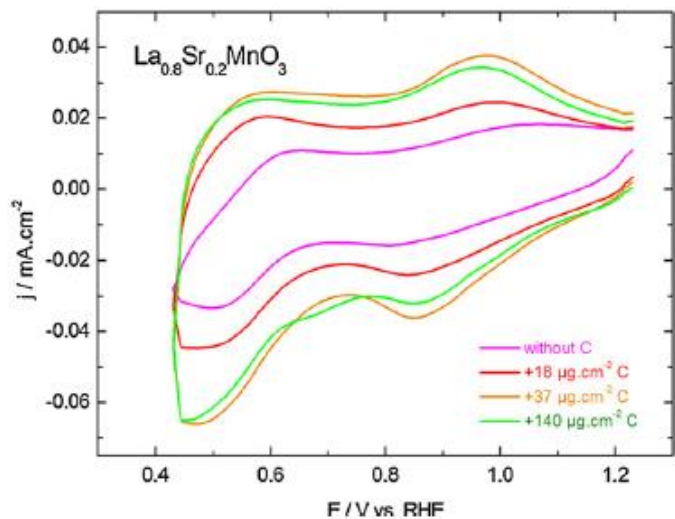
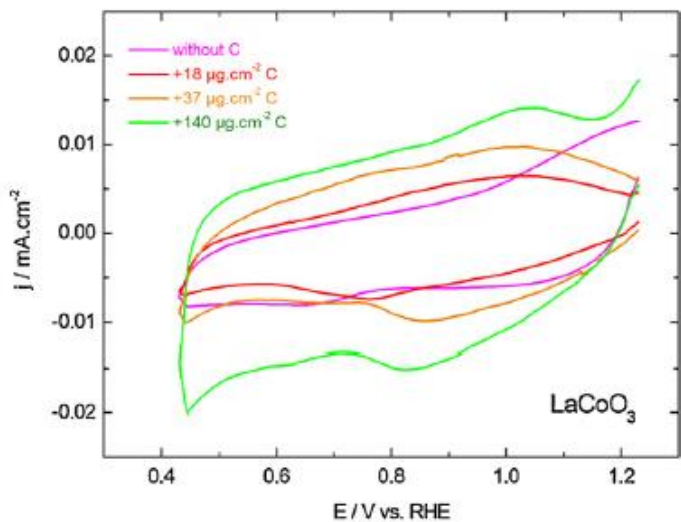
Cyclic voltammograms of γ -MnOOH nanotubes. The scan rates of traces 1, 2, 3, 4, and 5 are 5, 10, 20, 50 and 100 mV s^{-1} , respectively



Омические потери

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

КОМПОЗИЦИИ С ПРОВОДЯЩИМИ ДОБАВКАМИ



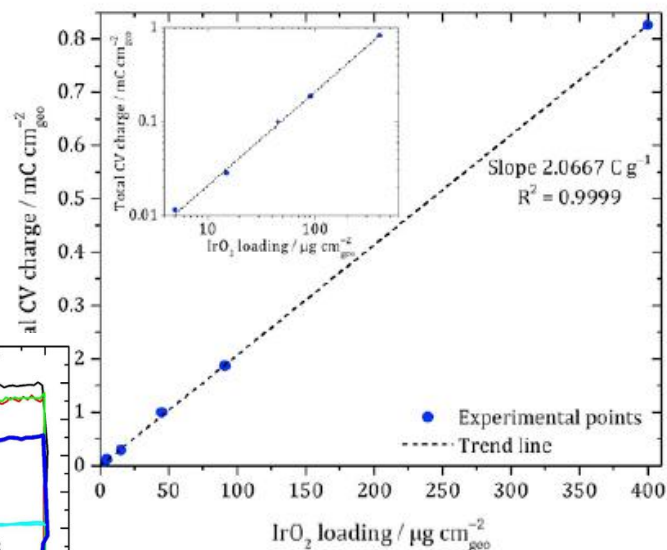
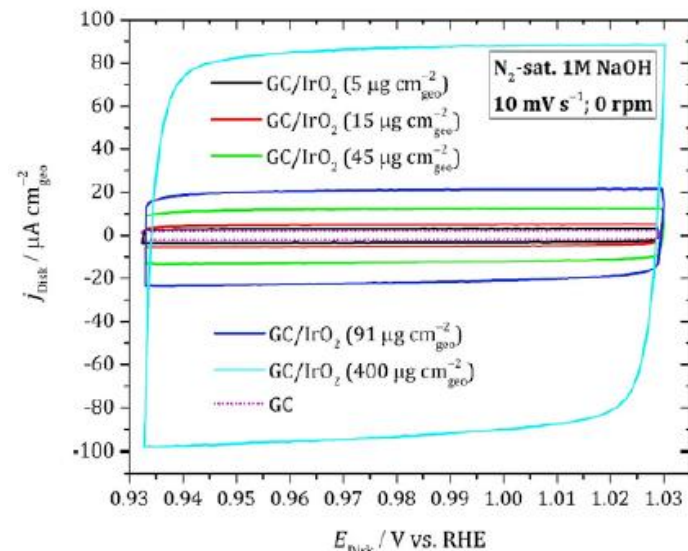
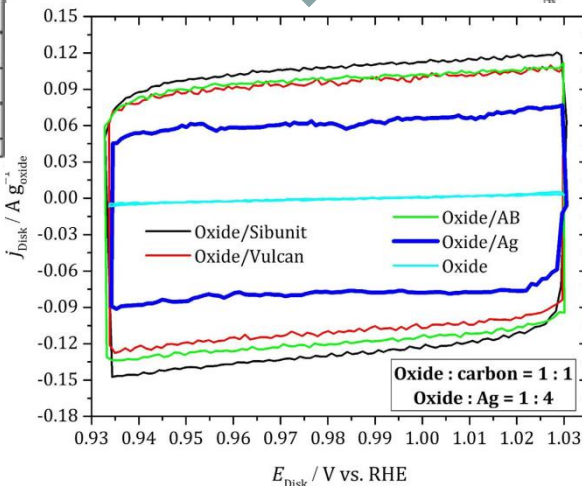
Catalysis Today
189 (2012) 83

Проверяем:

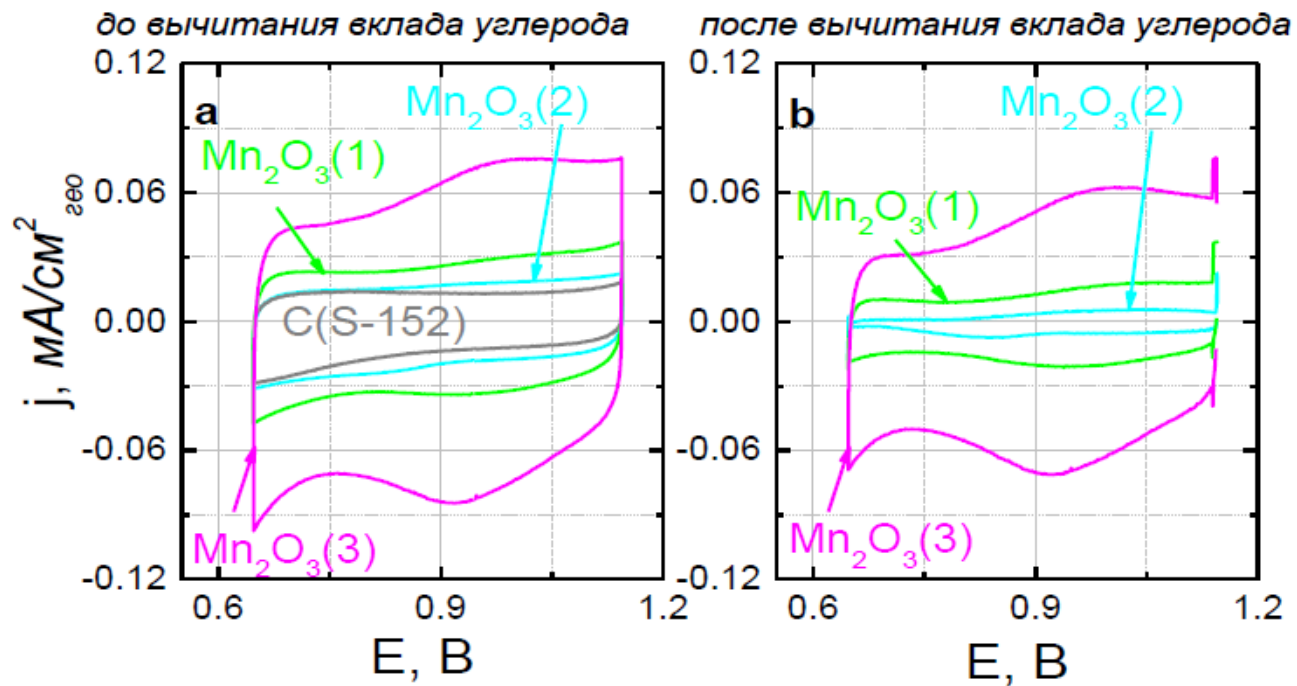
(1) зависимость
от соотношения
материал/С;

(2) зависимость
от loading

Electrochim. Acta
319 (2018) 227



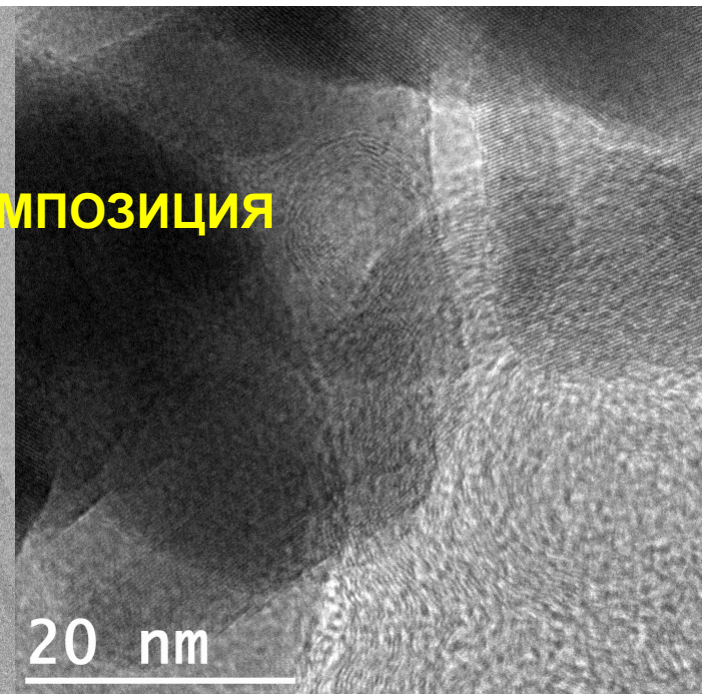
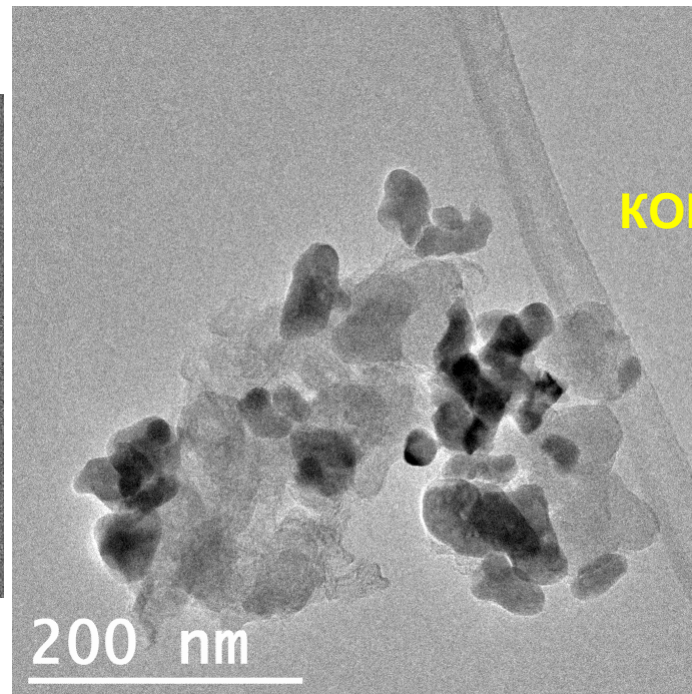
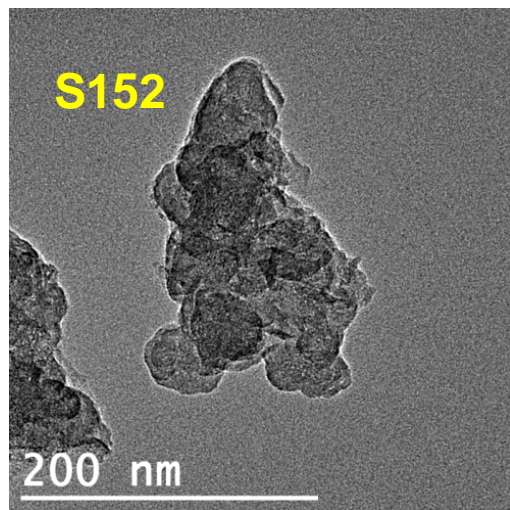
Electrochim. Acta
286 (2018) 304

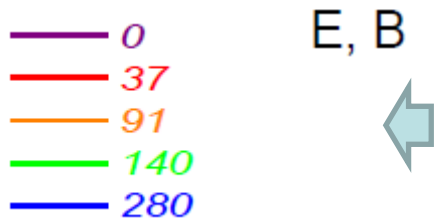
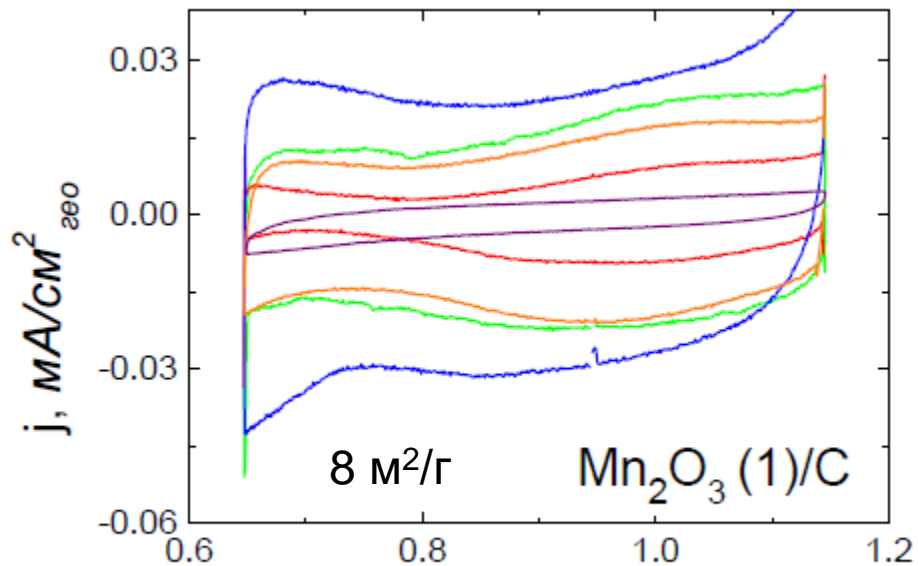


Оксид марганца
+сибунит S152, 1:1
(дисс. А.С. Рябовой):

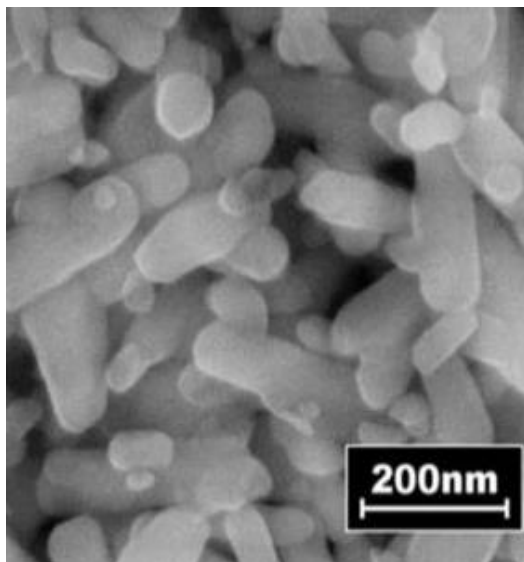
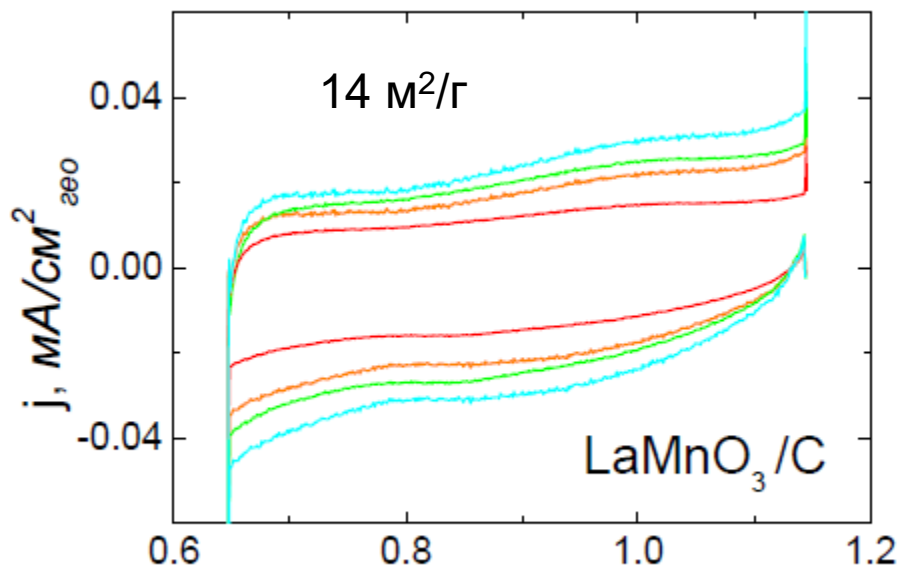
поверхности оксидов
8(1), 3(2), 27(3) м²/г;

поверхность S-152
65 м²/г.





91 мкг/см² оксида и
разное количество
углерода



Наряду с размером
частиц важна
собственная
электронная
проводимость

