



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

Vegyésmérnöki és Biomérnöki Kar

Pórusos anyagok a szuperkondenzátorokban

Füredi Máté (GXVG1B)

Pórusos anyagok esszé

2019/2020 I.

1 Bevezetés

A klímaváltozás, valamint a fosszilis energiahordozók készleteinek fogyása nagy hatással volt az elmúlt néhány évtizedben bolygónk gazdaságára és ökológiájára. A hordozható elektronikai eszközök iránti gyorsan terjeszkedő piac és a hibrid elektromos járművek kifejlesztésének hatására folyamatosan növekvő és sürgős kereslet keletkezett környezetbarát, nagyteljesítményű energiaforrások iránt.

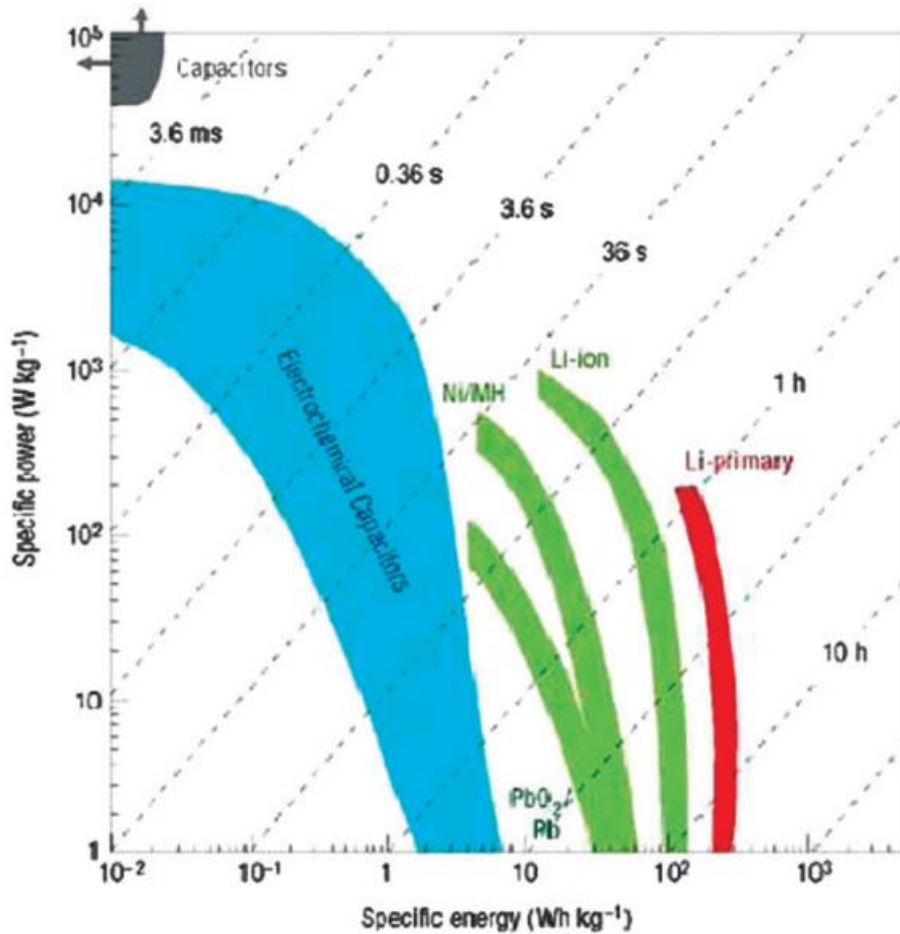
A szuperkondenzátorok (más nevéken elektrokémiai-, vagy ultrakondenzátorok) irányába széleskörű figyelem irányult hosszú élettartamuknak (akár többszázezer ciklus), egyszerű működési elvüknek és az akkumulátoroknál nagyságrenddel nagyobb teljesítménysűrűségüknek köszönhetően. A szuperkondenzátorok másik előnye, hogy jóval nagyobb energiasűrűséggel rendelkeznek, mint a hagyományos kondenzátorok, tehát ötvözik a kondenzátorok és az akkumulátorok kedvező paramétereit [1].

A szuperkondenzátorok jelenleg is széleskörben hasznosítottak elektronikai eszközökben, valamint ipari teljesítmény- és energiamenedzsmentben [2]. Egy újabb felhasználási terület például az Airbus A380 repülőgép vészkijáratához kötődik, ami mutatja a szuperkondenzátorok biztonságos és megbízható alkalmazhatóságát. Ígéretes felhasználási terület hibrid elektromos járművekben, nagyenergiájú akkumulátorokkal, vagy üzemanyagcellákkal párosítva. Ezekben az esetben a szuperkondenzátor ideiglenes energiatároló egységként funkcionál nagy teljesítménykapacitással a fékezési energia hasznosítására. A szuperkondenzátorok valószínűsíthetően az akkumulátorokéhoz hasonló jelentőséggel fognak bírni jövőbeli energiatároló rendszerekben.

2 Szuperkondenzátorok általános jellemzése

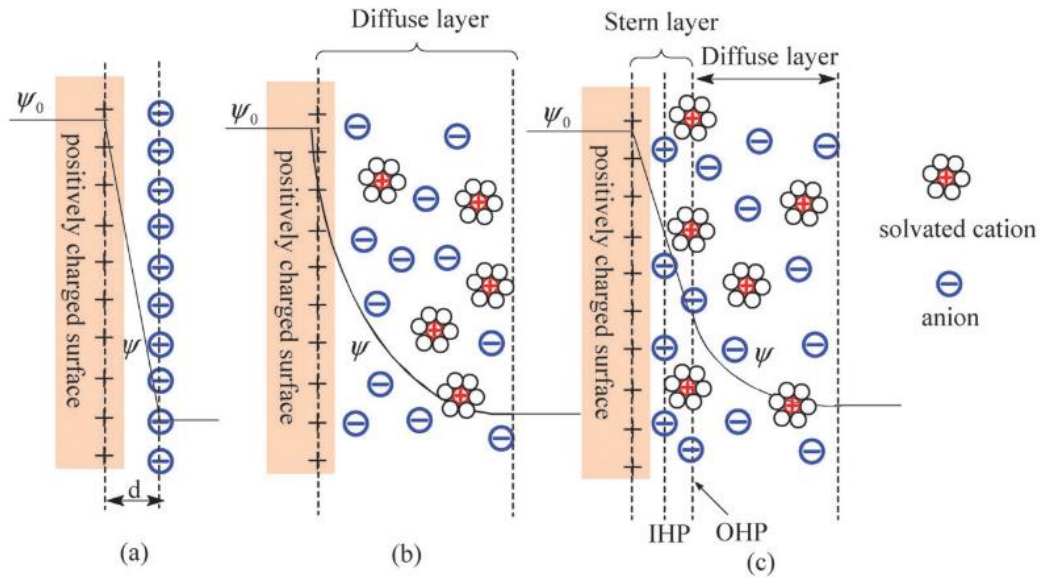
Az energiatároló eszközök két legfontosabb tulajdonsága a teljesítménysűrűség és az energiasűrűség. Az energiasűrűség (mértékegysége: Wh/kg vagy J/kg) jellemzi, hogy mekkora energiát képes tárolni a rendszer egységnyi tömegben. Minél nagyobb a rendszer energiasűrűsége, annál kisebb méretű berendezés képes adott mennyiségű energia tárolására. Ez különösen fontos mérőszáma például elektromos autók akkumulátorának, ahol fizikai korlátja van a járműre szerelhető akkumulátor tömegének, ezáltal megfelelően nagy energiasűrűségű Li-ion akkumulátor kifejlesztése volt szükséges ahhoz, hogy ma már belső égésű motorral üzemelő járművek teljesítményét meghaladó elektromos autókat lehessen gyártani (pl. Tesla). A rendszer teljesítménysűrűsége (mértékegység: W/kg) pedig az egységnyi tömegű energiatároló kinyerhető elektromos teljesítményt adja meg, vagyis azt jellemzi, hogy milyen gyorsan képes leadni energiát az adott rendszer. A teljesítménysűrűség a felhasználás módjától is nagymértékben függ, hiszen hiába nagy egy energiatároló elméleti teljesítménysűrűsége, ha a fogyasztó csak kis teljesítménynek megfelelő mértékben képes áramfelvételre.

Maximális energiasűrűség és teljesítménysűrűség általában nem érhető el egyszerre, ez jelenti a legnagyobb különbséget a kondenzátorok és az akkumulátorok között is. Az akkumulátorok nagy energiasűrűségűek, azonban lassan adják le energiájukat, tehát kicsi a teljesítménysűrűségük. Emiatt felhasználásuk elsősorban olyan területeken széleskörű, ahol viszonylag hosszú ideig, töltés nélkül szükséges egy kis teljesítményigényű elektronikai eszköz működtetése (pl. mobiltelefon akkumulátor). A kondenzátorok viszont az akkumulátoroknál nagyságrenddel kisebb energiasűrűséggel rendelkeznek, viszont teljesítménysűrűségük nagyobb, ezáltal olyan területen hasznosíthatók, ahol nagy teljesítmény leadása szükséges rövid idő alatt (pl. TEA gázlézer létrehozása) A különböző elektromos energiatároló berendezések teljesítménysűrűségének és energiasűrűségének kapcsolatát úgynevezett Ragone-ábrán szokás szemléltetni (ld. 1. ábra [3])



1. Ábra: Különböző energiátároló eszközök Ragone-ábrája. Energia-, és teljesítménysűrűség különböző kisütési idők mellett [3]

A Ragone-ábra x tengelyén az energiasűrűég (mértékegysége: Wh/kg), y tengelyén a teljesítménysűrűség (mértékegysége: W/kg) látható. Az szaggatott vonalak az egyes kisütési időket jelentik, ami alatt az adott energiátároló eszközt 100%-ról 0%-ra merítjük. Ahogy az 1. ábrán is látható, a szuperkondenzátorok fontos pozíciót foglalnak el, mind energiasűrűség, mind teljesítménysűrűség tekintetében. Az akkumulátorokhoz viszonyított nagy teljesítménysűrűségüknek, és a konvencionális kondenzátorokhoz képest nagyságrendekkel nagyobb energiasűrűségüknek (kisütési idejük s -ban mérhető ms helyett; ld 1. ábra) köszönhetően ígéretes megoldást jelenthetnek a huszonegyedik század egyre növekvő energiaigényeire.



2. Ábra: Az elektromos kettősréteg különböző modelljei [3]. (A) Helmholtz-modell (b) Gouy-Chapman-modell (c) Stern-modell. IHP: belső Helmholtz sík („Inner Helmholtz Plane”), OHP: külső Helmholtz sík („Outer Helmholtz Plane”)

A szuperkondenzátorok elvi működése annyiban tér el a hagyományos kondenzátoroktól, hogy azokkal ellentétben, a töltések nem a két fegyverzeten oszlanak meg, hanem az elektródok és elektrolit között kialakuló kettősrétegen (ld. 2. ábra). Ezeket az energiatároló eszközöket az energiatárolás mechanizmusa alapján elektromos kettős réteg kondenzátoroknak (EDLC) is szokás nevezni. Az EDLC hagyományos kondenzátorral szembeni nagy energiasűrűsége a Debye-hossz nagyságrendekkel kisebb mivoltának tudható be. Egy egyszerű kondenzátor kapacitásának kiszámításához az alábbi általános formula áll rendelkezésre [3]:

$$C = \varepsilon * \frac{A}{d}$$

Ahol 'A' a fegyverzetek felülete, 'ε' a permittivitás, 'd' pedig a Debye hossz. Hagományos kondenzátorok esetében ez az utóbbi hossz makroszkopikus, a két fegyverzet távolságával egyezik meg, míg szuperkondenzátor esetén ez az elektromos kettősréteg távolsága, mindössze néhány ångström. A kapacitást szintén növeli az elektródfelületként használt nagy fajlagos felületű, pórusos anyagok

A konvencionális kondenzátorok nagyon kevés energia tárolására alkalmasak, geometriai korlátok, és a töltött fegyverzetek közötti nagy távolság miatt. Az elektromos kettősréteg (EDL)

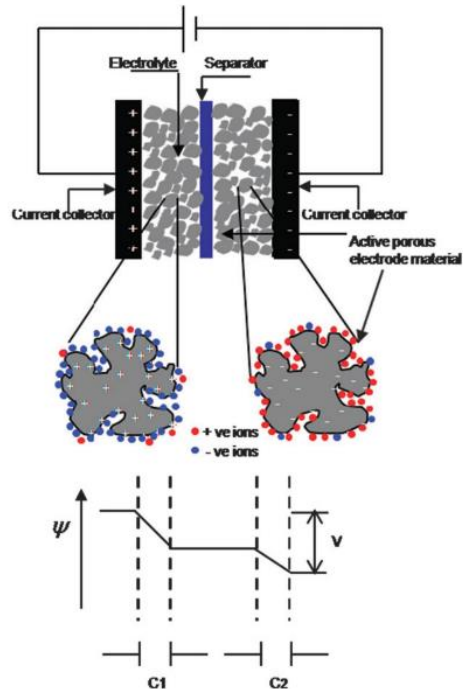
mechanizmusán alapuló szuperkondenzátorok azonban viszonylag nagy energiamennyiséget tudnak tárolni a nagy határfelületnek és a kis töltésszeparációs távolságoknak köszönhetően. A 2. ábra (a) jelzésű képe mutatja az elektromos kettősréteg első modelljét, melyet von Helmholtz írt le a 19. században, amikor kolloid részecskék határfelületeit vizsgálta. A Helmholtz-modell szerint két sík ellentétes töltöttséggel hozza létre az elektród-elektrolit határfelületet, távolságuk az atomi távolságnak felel meg. Az elképzelés hasonlít egy konvencionális síkkondenzátorhoz, ezért használatos ez a név is a modellre. A Helmholtz-féle modellt módosította Gouy és Chapman, az elektrolit ionjainak (kationok és anionok) eloszlását figyelembe véve, melyet elsősorban a hőmozgás határoz meg (2. ábra (b)) Ez a modell azonban túlbecsüli az EDL kapacitást, mivel a pozitívan töltött elektródhoz a hőmozgás a modell szerint végtelen közel hozhatja az elektrolit egyes ionjait, ami elvileg végtelen nagy kapacitást eredményezne. A későbbiekben Stern [4] kombinálta a Helmholtz és a Gouy-Chapman-modelleket egy olyanná (2. ábra (c)), ami két expliciten elválasztott régiót különböztet meg: a kompakt (Stern) régiót, ahol a Coulomb erő és a specifikus kölcsönhatások dominálnak, és a diffúziós régiót, ahol a hőmozgás dominál. A Stern régió tovább osztható belső és külső Helmholtz pályákra (IHP-OHP; „Inner Helmholtz Plane - Outer Helmholtz Plane”), attól függően, hogy az ellenion specifikusan adszorbeált-e a pozitívan töltött elektródra. Mindezek ismeretében az elektromos kettősréteg kapacitása (C_{EDL}) az alábbi képlettel írható fel [3]:

$$\frac{1}{C_{EDL}} = \frac{1}{C_{Helmholtz}} + \frac{1}{C_{Diff}}$$

Ahol $C_{Helmholtz}$ a kompakt (Stern) réteg kapacitása, és C_{Diff} a diffúziós réteg kapacitása. A diffúziós réteg elhanyagolásával differenciális kapacitás (C_d) könnyen kiszámítható az alábbi képlettel:

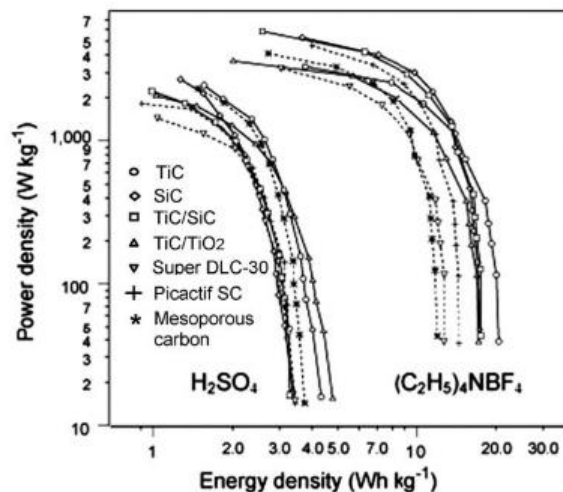
$$C_d = \frac{\epsilon}{4\pi d}$$

A permittivitás az elektrolit tulajdonságaitól függ (vizes közegben körülbelül 6 F/m), míg a teljes eszköz kapacitása az elektromos kettősréteg vastagságától és felület nagyságától függ. A fentiek alapján látható, hogy a szén-alapú elektródot tartalmazó szuperkondenzátorok a nagyon nagy fajlagos felületének, és nagyon kicsi kettősréteg vastagságának (néhány ångström) köszönhetően az összes kondenzátor közül a legmagasabb elméleti kapacitással rendelkeznek (akár 25 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ [5])



3. Ábra: Sematikus ábra a pórusos elektróddal rendelkező szuperkondenzátor működéséről [3]

A szuperkondenzátorok működési elvük alapján két kategóriába sorolhatók [5]. Az elektromos kettős réteg kondenzátorok (EDLC) elve fent ismertetésre került, ezek esetében a kapacitás tisztán az elektród/elektrolit határfelületen felhalmozódott elektrosztatikus töltésből származik. Emiatt hatékonyságukat nagyban befolyásolja az elektród anyagának fajlagos felülete, mely az elektrolit ionjai számára elérhető. Az úgynevezett pszeudo-kondenzátorokban az EDLC-vel ellentétben töltésátmenet is végbemegy az elektród és az elektrolit között, tehát redukációs vagy oxidációs reakció történik. E tulajdonsága miatt működésük az akkumulátorokhoz hasonló, azonban különbség a kettő működésében, hogy a reakcióban nem szakadnak fel kötések és alakulnak ki újak, csupán egy töltés átmenettel jön létre a redox reakció. A cella felépítése viszont gyakorlatilag megegyezik az EDLC-vel, és teljesítményjellemzői is közelebb állnak hozzá, mint az akkumulátorokéhoz. Az energiasűrűség növelése mind a pszeudo-kondenzátorok, mind EDLC esetében hasonló elveken nyugszik: kapacitás növelése az elektród fajlagos felületének növelésével, valamint nagyobb feszültség alkalmazása a megfelelően kiválasztott elektrolitban. Emiatt mindkét esetben nagy fajlagos felületű és elektromos vezetőképességű, pórusos anyagokat alkalmaznak elektródként. Mivel a pszeudo-kondenzátoroknál egy további követelmény az elektródok töltés átmenetben való részvétele, ezért a legelterjedtebb alkalmazott anyagcsoportok az átmeneti fém-oxidok.



4. Ábra: Ragone-ábrák különböző elektródokkal rendelkező szuperkondenzátorok teljesítményjellemzőiről: vízközegű; illetve aprotikus elektrolitban [6]

Egy szuperkondenzátor hatékonysága az elektródok anyagától (ld. 3. fejezetben), valamint az elektrolit kémiaiától függ. A minél nagyobb feszültség mind az energiasűrűség, mind a teljesítménysűrűség szempontjából előnyös, ezért rengeteg vegyületet és oldatot fejlesztettek ki szuperkondenzátorokban ilyen körülményeken történő alkalmazásra. A vízközegű elektrolitok (ld. 4. ábra) előnytelenek, mivel a víz bomlása miatt 1 V felett már nem használhatók. Helyettük alkalmaznak aprotikus oldószereket [2], illetve kutatások folynak ionos folyadékok alkalmazhatóságának vizsgálata ügyében [7] [8].

3 Pórusos anyagok alkalmazása szuperkondenzátorokban

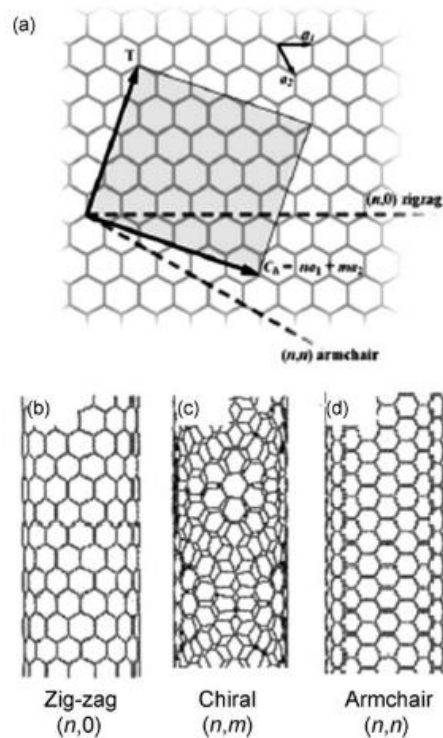
Szuperkondenzátorok elektródjai két részből épülnek fel: egy nagy vezetőképességet biztosító fémből, és ennek a felszínét borító vékony bevonatból. Erre a célra szinte kizárólag szénmódosulatokat használnak, főként aktív szén (AC), vagy szén nanocsövek (CNT) olyan típusait, melyekkel a kívánatos fizikai és kémiai tulajdonságok elérhetők. Ezek a tulajdonságok az alábbiak: alacsony költségek, fizikai forma változtathatósága (por, szálak, aerogélek, kompozitok, lapok, csövek stb.), jó vezetőképesség, nagy termikus stabilitás, ellenállás korrózióval szemben, kontrollálható porozitás, stb [9] [10]. EDLC-k kifejlesztésekor a fajlagos felület és pórusméret adott típusú elektrolithoz megfelelő szigorú szabályozása szükséges annak hatékony működése

(teljesítményleadás és energiatárolási kapacitás) szempontjából. Az elektródbevonatként használt anyagok fontosabb jellemzőit és tulajdonságait az 1. táblázat foglalja össze.

1. Táblázat: különféle, elektródanyagként alkalmazott széntípusú pórusos anyag jellemzői (fajlagos felület, sűrűség, fajlagos kapacitás vizes és szerves elektrolitban) [3]

Materials	Specific surface area/m ² g ⁻¹	Density/g cm ⁻³	Aqueous electrolyte		Organic electrolyte	
			/F g ⁻¹	/F cm ⁻³	/F g ⁻¹	/F cm ⁻³
Carbon materials						
Commercial activated carbons (ACs)	1000–3500	0.4–0.7	< 200	< 80	< 100	< 50
Particulate carbon from SiC/TiC	1000–2000	0.5–0.7	170–220	< 120	100–120	< 70
Functionalized porous carbons	300–2200	0.5–0.9	150–300	< 180	100–150	< 90
Carbon nanotube (CNT)	120–500	0.6	50–100	< 60	< 60	< 30
Templated porous carbons (TC)	500–3000	0.5–1	120–350	< 200	60–140	< 100
Activated carbon fibers (ACF)	1000–3000	0.3–0.8	120–370	< 150	80–200	< 120
Carbon cloth	2500	0.4	100–200	40–80	60–100	24–40
Carbon aerogels	400–1000	0.5–0.7	100–125	< 80	< 80	< 40
Carbon-based composite materials						
TC–RuO ₂ composite	600	1	630	630	—	—
CNT–MnO ₂ composite	234	1.5	199	300	—	—
AC–polyaniline composite	1000	—	300	—	—	—

Az aktív szén kedvelt EDLC elektródanyag nagy fajlagos felületének, és az aktiválás módjával (kémiai és fizikai) széles tartományban változtatható pórusméretének köszönhetően. Ugyan az elektromos vezetése nagyságrendekkel kisebb, mint a fémeké (körülbelül 1000-2000 S/m), ám elegendően nagy a szuperkondenzátorok effektív működéséhez[11]. Az aktív szén előállítása viszonylag olcsó, széntartalmú anyagokból történik (például fa, koks, dióhéj). A fizikai aktiválás magas hőmérsékleten (700-1200 °C), oxidáló gázok (vízgőz, szén-dioxid, levegő) mellett történik, míg a kémiai aktiválást alacsonyabb hőmérsékleten (400-700 °C) aktiváló ágenssek (foszforsav, kálium-hidroxid, cink-klorid) segítségével végzik. Az aktiválás megfelelő megválasztásával akár 3000 m²/g fajlagos felületű aktív szén is előállítható. A pórusméreteloszlása azonban a legtöbb esetben széles, mikro-, mezo-, és maropórusokat is tartalmaz. Nagy fajlagos felületű aktív szénnek továbbá a fajlagos kapacitásuk jóval elmarad az elméleti értéktől: 10 μF/cm² az elméleti 15-25 μF/cm² helyett [5] [12]. További hátrány, hogy a túlzott aktiválás nagy pórustérfogathoz vezet, ami csökkenti az elektromos vezetőképességet. Beguin és társai [13] megállapították, hogy az optimális pórusméret EDLC alkalmazáshoz 0,7 nm vizes elektrolit, illetve 0,8 nm szerves elektrolit esetén. Az aktív szént alkalmazó szuperkondenzátorok fajlagos kapacitása általában 100-300 F/g közötti érték vizes elektrolitban, valamint 150 F/g alatti érték szerves elektrolitban.

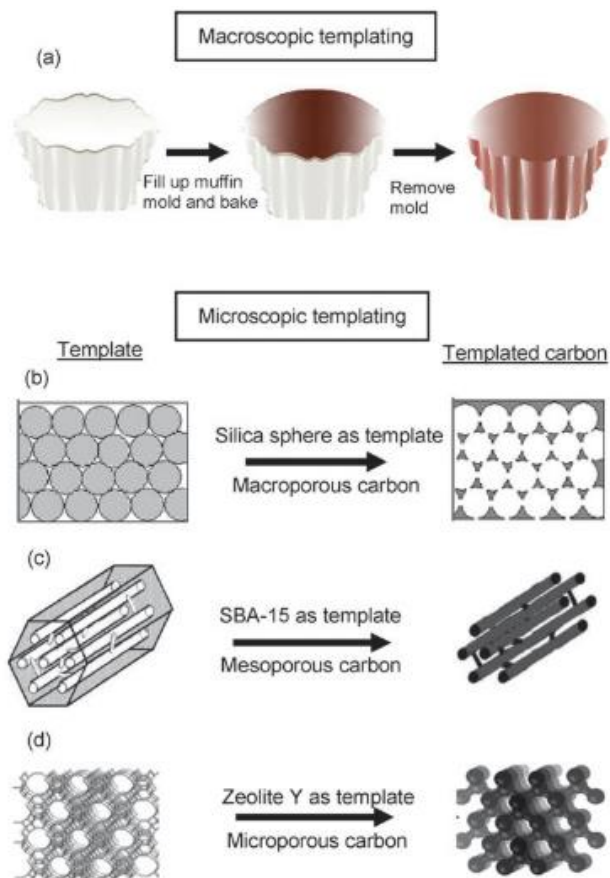


5. Ábra: Sematikus rajz a szén nanocsövek atomi szerkezetéről. (A) kiindulási grafén sík-csőfal orientáció (b) cikkcakk orientáció (c) királis orientáció (d) karosszék orientáció [3]

A szén nanocsövek (CNT) kiemelt figyelemnek örvendenek a szuperkondenzátorok elektródanyagát vizsgáló kutatómunkákban, elsősorban különleges, csőszerű struktúrájuknak, illetve kedvező elektromos tulajdonságaiknak (melyek favorizálják az ionok és elektronok gyors transzportját) köszönhetően. Mivel a teljesítménysűrűséget meghatározó legfontosabb tényező a komponensek ellenállása a szuperkondenzátorban, a szén nanocső alapú szuperkondenzátorok ezen tulajdonsága kiemelkedő. A szén nanocsöveket általában két kategóriába sorolják: egyfalú (SWNT) vagy többfalú (MWNT). Mindkét típus energiatároló rendszerben való felhasználását széleskörben vizsgálták. A szén nanocsöveket jó elektromos vezetőképességüknek, illetve mechanikai tulajdonságaiknak köszönhetően nagy teljesítményű elektródanyagként tartják számon. Továbbá a nagymértékű mechanikai ellenálló képességük, és nyitott csőszerű hálózatuknak köszönhetően más aktív pórusos anyagok mellett is felhasználhatók a tulajdonságuk javítása érdekében. Az energiasűrűség szempontjából azonban nem előnyös ezen anyagok viszonylag kicsi fajlagos felülete ($500 \text{ m}^2/\text{g}$) az aktív szénhez képest. Niu és társainak [14] kutatása szerint egy MWNT szuperkondenzátor elektród viszonylag nagy (ám a többi elektródanyagból

készült elektródnál kisebb) fajlagos kapacitással (102 F/g) rendelkezik, kicsi fajlagos felület (430 m²/g) mellett. Teljesítménysűrűsége egy savas elektrolitban 8 kW/kg körüli érték.

A grafén kétdimenziós szén nanostruktúra, nagy fajlagos felülettel, és kiemelkedő elektromos tulajdonságokkal. Az elmúlt időben a grafén irányában folytatott kutatások száma folyamatosan növekedett és egyesek szerint ez az anyag hozhatja el a szuperkondenzátorban használt elektródanyagok új generációját, amennyiben ipari léptékű előállítása megvalósul [15]. A grafén alkalmazása azonban még gyerekcipőben jár, annak ellenére, hogy sok kutatás foglalkozik pórusos grafén szabályozott előállításával. A grafén jó mechanikai, termikus és kémiai stabilitása, elektromos vezetőképességének köszönhetően nagyon ígéretes anyag a szuperkondenzátorok elektródjaként való alkalmazásra. Grafén alapú elektródokkal akár 205 F/g fajlagos kapacitás is elérhető vizes elektrolitban 10 kW/kg teljesítmény-, és 28,5 Wh/kg energiasűrűség mellett [16].



6. Ábra: (a) sematikus rajz a makroszkopikus templátos eljárásról (b)(c)(d) példák a módszerrel nyerhető pórusstruktúrákról különböző templátok felhasználásával [3]

A templátos módszerrel előállított pórusos szén (TC – „template carbon”) lehetőséget nyújt jól szabályozott, szűk pórusméreteloszlással, rendezett pórusstruktúrával, nagy fajlagos felülettel, és összekötött pórusrendszerrel rendelkező nanostruktúrált szén előállítására, ezáltal a templátos szintézis egy effektív eljárás szuperkondenzátor elektródanyagának előállítására. Mióta Knox és társai [17] elsőként használták templátos előállítási módszert pórusos szén előállítására sokféle, különböző pórusmérettel rendelkező (mikro- mezo-, és makropórusos) aktív szén előállítása következett [18]. Általánosságban a templátos módszerrel történő előállítás első lépésében egy szén prekursor beágyazása történik a templát pórusaiba, majd egy karbonizációs kezelést, és a templát eltávolítását követően kapjuk meg a pórusos szén struktúrát. A 6. ábrán látható egy szemantik ábra az eljárásról, illetve néhány példa az így nyerhető pórusstruktúrákról különböző templátok felhasználásával. Szuperkondenzátorban történő felhasználásukat illetően sok különböző pórusstruktúrájú templátos szénmintát vizsgáltak, mind mikro-, mind mezo-, mind makropórusos szerkezeteket [9][19][20]. Funkcionalizált mikropórusos szén állítható elő például Zeolit Y templátból, az így létrehozott anyag rendkívül nagy (300 F/g) fajlagos kapacitással rendelkezik víz közegű elektrolitban [20]. Az aktív szénhez képest, melyek mikropórusai rendezetlenek, és tág pórusméreteloszlásúak, a templát módszerrel előállítható szén pórusai az elektrolit ionjainak megközelíthetőségének szempontjából jóval előnyösebbek, és pórusméreteloszlásuk is sokkal szűkebb. Ezáltal felhasználásuk, mint nagy energiasűrűséggel rendelkező elektródanyag előnyös, továbbá a finoman szabályozható pórusstruktúra pszeudokondenzátorok elektródanyagként történő alkalmazását is lehetővé teszi.

Brian Evans Conway és társai kutatásukban [5] átmeneti fém oxidokból készítettek elektródot, melyeken nagy mértékű pszeudo-kapacitás mérhető. Ilyen oxidok a ruténium-, irídium-, vas-, illetve mangán-oxid. Ezek egyenként alkalmazva, vagy kombinálva elektrontranszfer-reakciókban tudnak részt venni kis ellenállásuknak köszönhetően. A ruténium-dioxid kénsav elektrolit mellett kiemelkedő, akár 720 F/g fajlagos kapacitással is rendelkezhet, a szuperkondenzátor fajlagos energiája pedig szintén igen nagy, 26,7 Wh/kg. Az átmeneti fém-oxid elektródok hátránya azonban a kondenzátor (feltöltési-kisülési) ciklus kis stabilitása, és a magas költségük. A pszeudokondenzátorokban leggyakrabban használt elektródok a ruténium-dioxid és a mangán-dioxid. Ezen elektródok nagy energiasűrűséggel rendelkeznek, és nagy elektrokémiai stabilitásuknak köszönhetően biztosítják, hogy az elektród ne reagáljon el az elektrolittal, csupán a töltésátmenetben vegyen részt.

Átfogó kérdések:

- 1: Mi jellemző a kondenzátorok, szuperkondenzátorok és akkumulátorok energia-, és teljesítménysűrűségére?
- 2: Hol hasznosíthatók pórusos anyagok egy szuperkondenzátorban?
- 3: A pórusos anyag mely tulajdonságai vannak hatással a szuperkondenzátor kapacitására/energiasűrűségére?
- 4: Szén nanocső, mint elektród: mi az előnye és hátránya aktív szénnel szemben?
- 5: Közönséges aktív szén és templátmódszerrel előállított szén: melyik az előnyösebb?

4 Hivatkozásjegyzék

- [1] M. Winter and R. J. Brodd, "What are batteries, fuel cells, and supercapacitors?," *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 10, pp. 4245–4269, Oct. 2004.
- [2] J. R. Miller and P. Simon, "Materials science: Electrochemical capacitors for energy management," *Science*, vol. 321, no. 5889, pp. 651–652, 01-Aug-2008.
- [3] L. L. Zhang and X. S. Zhao, "Carbon-based materials as supercapacitor electrodes," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, no. 9, pp. 2520–2531, 2009.
- [4] O. Stern, "The theory of the electric double layer," *Z. Electrochem.*, vol. 30, no. 508, 1924.
- [5] B. Conway, "Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications," *kluwar academic/plenum: New York*, 1999. .
- [6] J. A. Fernández, M. Arulepp, J. Leis, F. Stoeckli, and T. A. Centeno, "EDLC performance of carbide-derived carbons in aprotic and acidic electrolytes," *Electrochim. Acta*, vol. 53, no. 24, pp. 7111–7116, Oct. 2008.
- [7] R. Chen, F. Wu, Li, B. Xu, X. Qiu, and S. Chen, "Novel Binary Room-Temperature

- Complex System Based on LiTFSI and 2-Oxazolidinone and Its Characterization as Electrolyte,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 13, pp. 5184–5194, Apr. 2007.
- [8] A. Balducci *et al.*, “High temperature carbon-carbon supercapacitor using ionic liquid as electrolyte,” *J. Power Sources*, vol. 165, no. 2, pp. 922–927, Mar. 2007.
- [9] E. Frackowiak, “Carbon materials for supercapacitor application,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 9, no. 15, pp. 1774–1785, 2007.
- [10] A. G. Pandolfo and A. F. Hollenkamp, “Carbon properties and their role in supercapacitors,” *Journal of Power Sources*, vol. 157, no. 1, pp. 11–27, 19-Jun-2006.
- [11] J. C. Ellenbogen, “Supercapacitors Review,” no. March, 2006.
- [12] K. Kierzek, E. Frackowiak, G. Lota, G. Gryglewicz, and J. Machnikowski, “Electrochemical capacitors based on highly porous carbons prepared by KOH activation,” *Electrochim. Acta*, vol. 49, no. 4, pp. 515–523, Feb. 2004.
- [13] E. Raymundo-Piñero, K. Kierzek, J. Machnikowski, and F. Béguin, “Relationship between the nanoporous texture of activated carbons and their capacitance properties in different electrolytes,” *Carbon N. Y.*, vol. 44, no. 12, pp. 2498–2507, Oct. 2006.
- [14] C. Niu, E. K. Sichel, R. Hoch, D. Moy, and H. Tennent, “High power electrochemical capacitors based on carbon nanotube electrodes,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 70, no. 11, pp. 1480–1482, Mar. 1997.
- [15] A. K. G. & K. S. Novoselov, “The rise of graphene,” *Nat. Mater.*, vol. 6, pp. 183–191, 2007.
- [16] Y. Wang *et al.*, “Supercapacitor Devices Based on Graphene Materials,” *J. Phys. Chem.*, vol. 113, no. 30, pp. 13103–13107, 2009.
- [17] J. H. Knox, B. Kaur, and G. R. Millward, “Structure and performance of porous graphitic carbon in liquid chromatography,” *J. Chromatogr. A*, vol. 352, no. C, pp. 3–25, Feb. 1986.
- [18] J. Lee, J. Kim, and T. Hyeon, “Recent Progress in the Synthesis of Porous Carbon Materials,” *Adv. Mater.*, vol. 18, no. 16, pp. 2073–2094, Aug. 2006.
- [19] D.-W. Wang, F. Li, M. Liu, G. Q. Lu, and H.-M. Cheng, “3D Aperiodic Hierarchical

Porous Graphitic Carbon Material for High-Rate Electrochemical Capacitive Energy Storage,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 47, no. 2, pp. 373–376, Jan. 2008.

- [20] C. O. Ania, V. Khomenko, E. Raymundo-Piñero, J. B. Parra, and F. Béguin, “The Large Electrochemical Capacitance of Microporous Doped Carbon Obtained by Using a Zeolite Template,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 17, no. 11, pp. 1828–1836, Jul. 2007.