

Optimization of electrode structure for symmetric supercapacitors with high specific energy intensity

Izotov V.^{a,b}, Gogotsi O.^c, Havrykov D.^{a,b}, Chufarov M.^a, Zozulya Yu.^c,
Linyucheva O.^b, Zahorodna V.^c

^a *Key Laboratory of Physics and Technology for Advanced Batteries (Ministry of Education), College of Physics, Jilin University, Changchun 130012, P.R. China*

^b *National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”, Peremogi Ave., 37, Kiev, 03056, Ukraine*

^c *Materials Research Center, Kiev 03680, Ukraine*

One of the main disadvantages of symmetric supercapacitors is their low specific energy capacity. Primarily, the low energy density of supercapacitors due to a low amount of active material in the device. To eliminate this drawback, recently, a new promising direction has been developed, which associated with the creation of thicker electrodes with a high concentration of activated carbon material. One of the main issues in the manufacture of high-capacitance supercapacitors based on thick electrodes is the thickness of the carbon-containing component of the electrodes, which will ensure the maximum density intensity of the device. In this paper, the authors proposed an approach to calculate the optimal thickness of the carbon-containing component of the electrodes for supercapacitors with high specific capacity.

Key words: supercapacitor, porous carbon material, the specific capacity. thickness of the carbon-containing component of the electrodes.

Оптимизация структуры электродов симметричных суперконденсаторов с высокой удельной энергоемкостью

Изотов В.^{a,b}, Гогоци А.^c, Гавриков Д.^{a,b}, Чуфаров М.^a,
Линючева О.^b, Зозуля Ю.^c, Загородна В.^c

^aКлючевая лаборатория физики и технологии современных накопителей энергии (Министерства образования), Институт физики, Цзилинский Университет, Чанчунь 130012, Китай

^bНациональный технический университет Украины “Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского”, пр-т Перемоги, 37, Киев, 03056, Украина

^cМатериаловедческий Исследовательский Центр, Киев 03680, Украина

В последнее время появился повышенный интерес к перезаряжаемым источникам энергии, которые обладают высокой удельной мощностью, способные работать в широком температурном интервале и не меняющие свои параметры в течение длительного периода эксплуатации[1,2]. Техническое решение этой задачи связывают с использованием суперконденсаторов. Электрохимические конденсаторы двойного электрического слоя или суперконденсаторы – перезаряжаемые источники энергии, которые способны выдерживать 10^6 циклов заряд/разряд практически без изменения своих параметров. Их КПД приближается к 95%, а температурный диапазон лежит в интервале от $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+80\text{ }^{\circ}\text{C}$ [3].

Следует отметить, что наряду с высокой удельной мощностью до 15 кВт/кг, их удельная энергоемкость не превышает 6 Вт*час/кг[4]. Работы по увеличению удельной энергоемкости суперконденсаторов интенсивно ведутся во всех ведущих фирмах производителях суперконденсаторов. Традиционно работы по созданию суперконденсаторов с высокой удельной энергоемкостью сосредотачивались на синтезе новых материалов с высокой площадью поверхности и заданным распределением пор по размерам[5-7]. Наряду с традиционными направлениями появились работы, в которых авторы предлагают увеличить концентрацию активного углеродного материала в суперконденсаторах[8]. Это направление представляется достаточно перспективным если учесть, что содержание пористого углеродного материала в промышленных суперконденсаторах колеблется в пределах от 20% до 30%[9].

Увеличение концентрации активного углеродного вещества предлагается осуществлять за счет увеличения концентрации активированного углерода в электродах и за счет увеличения толщины электродов. При таком подходе актуальным становится вопрос, какой толщины должна быть углеродсодержащая составляющая электродов, чтобы конечное изделие имело максимальную удельную энергоемкость.

Настоящая работа посвящена изучению зависимости удельной энергоемкости суперконденсатора от толщины углеродсодержащей составляющей его электродов.

1. Теоретическая модель

Удельная емкость суперконденсатора (емкость суперконденсатора, отнесенная к его весу $C(h_e)$), как функция от толщины углеродсодержащей составляющей электродов (h_e) описывается уравнением:

$$C(h_e) = \frac{c(h_e) * V_e}{P_{al} + P_{sep} + P_e + P_{cap} + P_{int} + P_{ext}}$$

(1)

где $c(h_e)$ - удельная объемная емкость пористого углеродного материала, P_{al} - вес алюминиевых коллекторов; P_{sep} - вес сепаратора, пропитанного электролитом; P_e - вес двух углеродных составляющих электродов пропитанных электролитом; P_{cap} - вес корпуса P_{int} - вес внутренних коммутирующих соединений P_{ext} - вес внешних токовыводов; V_e - объем двух углеродных составляющих электродов.

На удельную емкость суперконденсатора с ростом толщины углеродсодержащей составляющей его электродов оказывают влияние два фактора. Первый – уменьшение удельной емкости активного углеродного материала, связанное с эффектом насыщения. Второй фактор – увеличение активного углеродного материала в суперконденсаторе. Если первый фактор ведет к уменьшению емкости суперконденсатора то второй, наоборот, к увеличению емкости.

При построении модели зависимости удельной объемной емкости активированного материала от толщины углеродсодержащей составляющей электродов, предполагаем, что в некоторой области толщин от h_0 до h_m удельная объемная емкость убывает линейно за счет эффекта насыщения. В линейном приближении уравнение, описывающее зависимость $c(h_e)$ будет иметь вид:

$$c(h_e) = c(h_0)(1 - 2\alpha h_e) \quad (2)$$

$$\alpha = \frac{c(h_0) - c(h_m)}{2c(h_0)(h_m - h_0)};$$

С учетом уравнения (2) уравнение (1) для удельной энергоемкости суперконденсатора $C(h_e)$ удобно представить в виде:

$$C(h_e) = \frac{2c(h_0)(1 - 2\alpha h_e)h_e}{2h_e(\rho_e + P/V) + h_{al}(\rho_{al} + P/V) + h_{sep}(\rho_{sep} + P/V)};$$

$$P = P_{cap} + P_{int} + P_{ext}; \quad (3)$$

$$V = S(2h_e + h_{al} + h_{sep})$$

где ρ_e - удельный вес углеродсодержащей составляющей электродов, пропитанных электролитом; ρ_{al} удельный вес алюминия; ρ_{sep} - удельный вес сепаратора пропитанного электролитом; h_{al} и h_{sep} - толщины алюминиевого коллектора и сепаратора соответственно; V - объем, который занимает электрохимическая система в суперконденсаторе, а S - площадь поверхности электродов суперконденсатора.

Исследуем $C(h_e)$ как функцию h_e на экстремум. После проведения вычислений получаем значение для оптимальной толщины углеродсодержащей составляющей электродов h_e при которой значение $C(h_e)$ будет максимальным.

$$h_e = Y \left(\sqrt{1 + \frac{1}{2Y} h_0 + \frac{1}{Y\alpha}} - 1 \right) \quad (4)$$

$$Y = \frac{h_{Al}(\rho_{Al} + P/V) + h_s(\rho_s + P/V)}{(\rho_e + P/V)}$$

При выводе уравнения (4) было сделано предположение, что концентрация активированного углеродного материала в углеродсодержащей составляющей электродов не зависит от толщины электродов. При постановке экспериментов необходимо следить за выполнением этого требования.

2. Постановка эксперимента

2.1 Подготовка электродов

Для экспериментальной проверки правильности полученных выше результатов были изготовлены макеты суперконденсаторов с электродами с различной толщиной углеродсодержащей составляющей. Толщина углеродсодержащей составляющей изменялась в пределах от 100 мкм до 800 мкм.

Электроды для макетов суперконденсаторов изготавливались размером 20 мм * 20 мм (видимая площадь поверхности 4 см²). Углеродсодержащий композитный материал для электродов изготавливался из активированного углерода материала UP-50F фирмы Kuraray Chemical (Япония) (91 весовых %). Размер гранул углеродного материала был менее 20 мкм. В качестве связующего использовался политетрафторэтилен (PVDF) фирмы «Sigma Aldrich» (6 весовых %), а в качестве токопроводящей добавки использовалась сажа Super-P фирмы «Nippon Kodoshi Co», (Япония) – (3 весовых %). Изготовление углеродсодержащей составляющей электродов толщиной 100, 200, 400, 600 и 800 мкм осуществлялось методом вальцевания.

Коллекторы тока в макетах изготавливались из алюминиевой фольги толщиной 20 мкм. Для того, чтобы уменьшить контактное сопротивление между углеродсодержащей составляющей электрода и алюминиевым

коллектором тока поверхность коллектора модифицировалась электроискровым методом [10].

Углеродсодержащая составляющая электрода соединялась с алюминиевым коллектором при помощи токопроводящего термокля.

Процесс приклеивания состоял из двух стадий. На первой стадии на поверхности коллектора формировалась клеящая пленка. Для этого на поверхность коллектора наносилась суспензия, состоящая из смеси 1,29 мас.% политетрафторэтилена (PVDF) и 1,93 мас.%, сажи Super-P фирмы «Nippon Kodoshi Co», (Япония) в 96,78 мас.% N-метил-2-пирролидона (NMP), фирмы «Sigma Aldrich». Смесь наносилась при помощи устройства «Доктор Блейд». Толщина нанесенного слоя составляла 10 мкм. Затем коллектор с нанесенной на него смесью помещали в сушильный шкаф и сушили в течение 3 часов при температуре 120 °С. После высушивания на поверхности коллектора оставалась клеящая пленка толщиной <3 мкм.

На последней стадии изготовления электродов углеродсодержащая составляющая прижималась к алюминиевому коллектору тока, помещалась в сушильный шкаф и выдерживалась в течение часа при температуре 170 °С. Для увеличения контакта между алюминиевым коллектором и углеродсодержащей составляющей изготовленные электроды дополнительно пропускались через подогреваемые вальцы, разогретые до температуры 180 °С.

Для удаления влаги из пор углеродсодержащей составляющей электродов электроды выдерживали в течении 72 часов в вакуумном сушильном шкафу при давлении 1 кПа и температуре 150 °С.

2.2 Изготовление макетов суперконденсаторов

Сборку макетов суперконденсаторов проводили в боксе в атмосфере аргона. Содержание кислорода и воды в боксе было ниже 1 ppm. Электроды разделялись при помощи пористого сепаратора TF48-40 фирмы Nippon Kodoshi Corporation, Япония толщиной 40 мкм. В качестве электролита использовался 1,5 М раствор тетрафторборат тетраэтиламмония ((Et)₄NBF₄) в ацетонитриле. Корпуса макетов суперконденсаторов изготавливались из ламинированной

алюминиевой фольги марки DNPel-40h производства Nippon Printing Co., Ltd. (Япония).

2.3 Электрохимические измерения

Электрохимические измерения проводились электрохимическим измерительным комплексом IviumStat (Ivium Technologies, Эйндховен, Голландия). При измерениях методом циклической вольтамперометрии менялась скорость развертки в пределах от 1 мВ/сек до 1000 мВ/сек. При гальваностатических измерениях плотность тока менялась от 5 мА/см² до 50 мА/см² видимой площади поверхности.

3. Обсуждение результатов

На удельные энергетические параметры суперконденсаторов влияет не только распределение пор по размерам и удельная емкость пористого углеродного материала, но и концентрация активированного углеродного материала в углеродсодержащей составляющей электрода. В свою очередь концентрация активированного углеродного материала в углеродсодержащей составляющей электрода зависит как от размера гранул активированного углеродного порошка, так и технологии изготовления электродов[1].

В настоящей работе авторы стремились получить одинаковую высокую концентрацию активированного углеродного порошка в электродах толщиной от 100 мкм до 800 мкм. Для получения высокой концентрации активированного порошка в электродах использовался порошок с размером гранул менее, 20 мкм, а применённая, в данной работе, методика горячего вальцевания позволила получить электроды различной толщины с одинаковой концентрацией активированного порошка в углеродсодержащей составляющей электродов (Таблица 1).

Как отмечалось выше последнее обстоятельство важно для проверки справедливости теоретических выкладок.

Циклические вольтамперограммы, приведенные на рис.1а и 1б, показывают, как меняются значения удельной емкости с изменением скорости развертки.

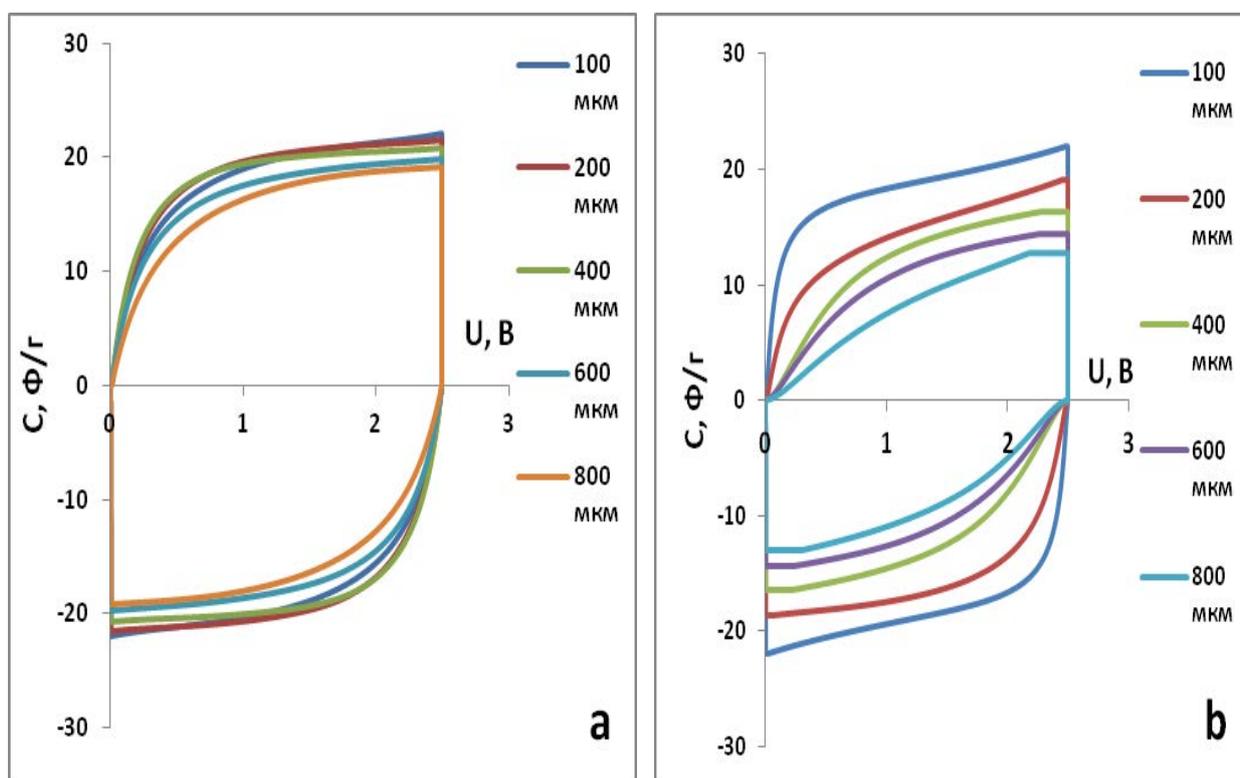


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы со скоростью развертки 4 мВ/сек (1a) и 20 мВ/сек. (1b) макетов суперконденсаторов с различной толщиной углеродсодержащих составляющих электродов

На рис. 1a видно, что при малых скоростях развертки эффект насыщения практически не сказывается и удельные емкости активированного углеродного материала практически не зависят от скорости развертки. Однако, с увеличением скорости развертки до 20 мВ/сек влияние эффекта насыщения становится ощутимым (рис 1b). Удельная емкость углеродного материала уменьшилась для всех толщин электродов, исключение составляли только электроды с толщиной углеродсодержащей составляющей равной 100 мкм. Для электродов с толщиной углеродсодержащей составляющей равной 100 мкм удельная емкость углеродного материала осталась практически неизменной.

С другой стороны, в более толстых электродах масса активного углеродного материала больше, чем в электродах с толщиной углеродсодержащей составляющей более 100 мкм и следовательно, их емкость больше. Это наглядно показано на рис. 2.

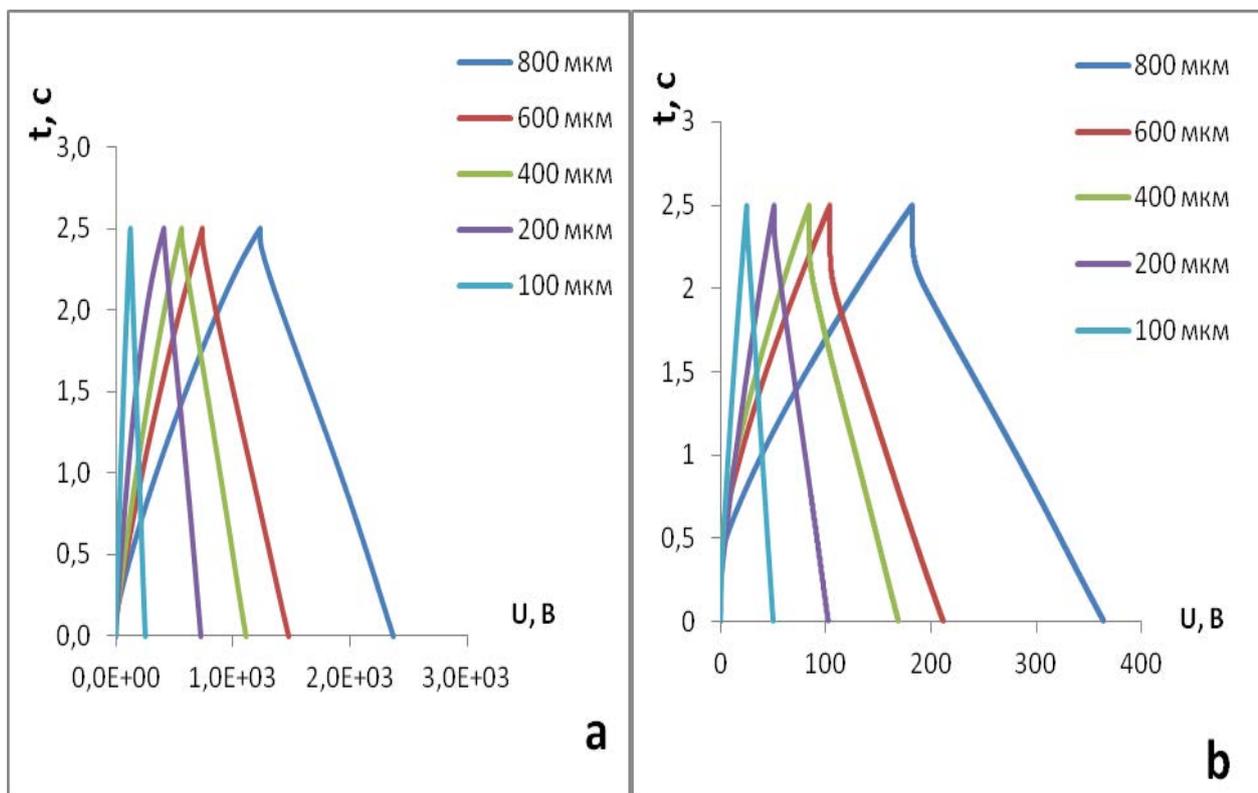


Рис. 2. Зависимость емкости макетов суперконденсаторов с различной толщиной углеродсодержащих составляющих электродов, измеренные в гальваностатическом режиме при плотностях токов 5 mA/cm^2 (2a) и 25 mA/cm^2 (2b).

Если учесть, что в суперконденсаторе значительную часть веса составляет пассивный материал то остается открытым вопрос, какая толщина углеродсодержащей составляющей электрода обеспечит максимальную удельную емкость изделия. Также следует учесть режим эксплуатации суперконденсатора. В данной работе авторы рассматривают режим заряда/разряда суперконденсатора малыми токами, т. е. величина плотности тока не превышает 5 mA/cm^2 .

Для проверки правильности сделанных в работе предположений был изготовлен макет суперконденсатора в мягком корпусе (рис. 3).

Как видно из приведенных выше экспериментальных данных, конструкция электродов, определяющая удельную емкость суперконденсатора, существенно зависит от режима эксплуатации изделия.



Рис. 3. Макет суперконденсатора в мягком корпусе.

В настоящей работе авторы рассматривают ситуацию, при которой суперконденсатор будет работать с плотностью тока заряд/разряда не более 5 мА/см². В таблице 1 приведены значения для удельной объемной емкости, полученные из гальваностатических измерений. Гальваностатические измерения проводились при плотности тока 5 мА/см².

Таблица 1. Содержание активного вещества и удельная объемная емкость в электродах различной толщины углеродсодержащей составляющей.

Толщина углеродсодержащей составляющей электродов (см)	0,01	0,02	0,04	0,06	0,08
Вес активного вещества в углеродсодержащей составляющей двух электродов (г)	0,106	0,203	0,2893	0,289	0,377
Удельная объемная емкость пористого углеродного материала (Ф/см ³)	16,74	15,97	14,14	12,64	11,58

Значение коэффициента α , рассчитанное по формуле (2) на основании данных приведенных в таблице 1 равно $2,2 \text{ см}^{-1}$. Объем, который занимает электрохимическая система в макете суперконденсатора (рис. 3), составил 36 см^3 . Вес корпуса вместе с термоклеем и внешними токовыводами равнялся $5,28 \text{ г}$.

Остальные параметры необходимые для расчета оптимальной толщины углеродсодержащей составляющей электрода равны: удельный вес алюминиевого коллектора – $2,7 \text{ г/см}^3$, а его толщина – $0,002 \text{ см}$; удельный вес углеродсодержащей составляющей электрода пропитанной электролитом – $1,3 \text{ г/см}^3$; удельный вес сепаратора, пропитанного электролитом – $1,04 \text{ г/см}^3$, а его толщина – $0,003 \text{ см}$.

После подстановки приведенных выше значений в уравнение (4) получаем оптимальную толщину углеродсодержащей составляющей электрода равной $0,048 \text{ см}$. При изготовлении макета суперконденсатора, приведенного на рис. 3, толщина углеродсодержащей составляющей электрода равнялась $0,045 \text{ см}$. Емкость макета суперконденсатора получилась равной 480 Ф , а вес изделия составил $33,5 \text{ г}$.

Удельная энергоемкость такого суперконденсатора составляет $14,5 \text{ Вт*час/кг}$, что в $2,4$ раза больше чем у лучших современных промышленных суперконденсаторов. Как показали испытания суперконденсатора, несмотря на низкую удельную плотность тока (всего 5 мА/см^2) суперконденсатор способен разряжаться и заряжаться токами до 2 А без потери емкости.

4. Выводы

Разработка и применение электродов с высокой концентрацией активированного углеродного материала в углеродсодержащей составляющей электродов с толщиной более 100 мкм позволяет создать суперконденсаторы с высокой удельной емкостью. Развитие научных исследований и инженерно-конструкторских работ в этом направлении позволит в ближайшем будущем

создать новое поколение симметричных суперконденсаторов с высокой энергоемкостью, которые будут способны заменить аккумуляторы.

Благодарность

Авторы выражают глубокую благодарность профессору Юрию Гогоци за обсуждение результатов работы и критические замечания, а также Министерство образования и науки Украины за финансирование темы №2920 «Наукові основи та закономірності електрохімічних процесів формування упорядкованих нанорозмірних та мікрорівневих матеріалів хемотроніки» в рамках которой была выполнена данная работа.

Литература

[1] P. Simon, Y. Gogotsi, Materials for electrochemical capacitors, Nat. Mater. 7 (2008) 845 - 854.

[2] J.R. Miller, Valuing reversible energy storage, Science 335 (2012) 1312-1313.

[3] X. Wang, H. Zhou, E. Sheridan, J.C. Walmsley, D. Ren, D. Chen, Geometrically confined favourable ion packing for high gravimetric capacitance in carbon–ionic liquid supercapacitors, Energy Environ. Sci. 9 (2016) 232-239.

[4] F. Beguin, V. Presser, A. Balducci, E. Frackowiak, Adv. Mater. 26 (14) (2014) 2219-2251

[5] J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon, P.-L. Taberna, Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer, Science 313 (2006) 1760-1763.

[6] C. Largeot, C. Portet, J. Chmiola, P.-L. Taberna, Y. Gogotsi, P. Simon, Relation between the ion size and pore size for an electric double-layer capacitor, J. Am. Chem. Soc. 130 (2008) 2730-2731.

[7] X. Wang, H. Zhou, F. Lou, Y. Li, M.E. Buan, X. Duan, J.C. Walmsley, E. Sheridan, D. Chen, Boosted Supercapacitive Energy with High Rate Capability of a Carbon Framework with Hierarchical Pore Structure in an Ionic Liquid, ChemSusChem 9 (2016) 3093-3101.

[8] B. Dyatkin, O. Gogotsi, B. Malinovskiy, Y. Zozulya, P. Simon, Y. Gogotsi, High capacitance of coarse-grained carbide derived carbon electrodes, J. Power Sources 306 (2016) 32-41.

[9] Y. Zhu, S. Murali, M.D. Stoller, K. Ganesh, W. Cai, P.J. Ferreira, A. Pirkle, R.M. Wallace, K.A. Cychosz, M. Thommes, Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene, Science 332 (2011) 1537-1541.

[10] Малетін Ю.А., Стрижакова Н.Г., Ізотов В.Ю., Миронова А.А., Подмогильний С.Н., Шембель О.М., Новак П., Данилін В.В. Спосіб виготовлення електродів з низьким контактним опором для батарей та конденсаторів подвійного електричного шару.// Патент України 2005/90448 – 2010.