

ВПЛИВ ВАЛЬЦЮВАННЯ НА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ КОНДЕНСАТОРІВ

Черниш О.В., Макєєва І.С., Хоменко В.Г., Барсуков В.З.

Київський національний університет технологій та дизайну, v.khomenko@i.ua

Electrochemical capacitor technology is on the verge of carrying the revolution in road transport and energy storage of renewable energy. However, to fully succeed in the latter, many hurdles still need to be taken. This research was focused on the intensification of electrode fabrication processes. In particular, studies were conducted on the effect of calendaring of polymer-carbon composition on its characteristics. Activated carbon-based electrodes, composed of 4-6% PVDF and 5% carbon percolator, were coated on current collectors. The electrodes were calendared differently. A comparison of the electrochemical performance of uncalendared and calendared electrodes was made. Electrochemical impedance spectroscopy analysis of electrochemical capacitors and analysis of resistance measurements showed that hot calendaring of the electrodes resulted in a large decrease (about 10 times) in contact resistance at the current collector — electrode interface.

Питома енергоємність ЕК залежить від питомої маси активної речовини на поверхні струмовідводу. У процесі випаровування розчинника проходить ущільнення композитного матеріалу на поверхні струмовідводу, але часточки твердого наповнювача заважають отриманню активної маси бажаної густини.

Слід враховувати, що методика виготовлення електродів передбачає ущільнення висушеного композитного матеріалу [1-2] за допомогою вальців при нагріванні (100 °С) (рис 1). Температура зменшує внутрішню напругу, яка виникає при випаровуванні розчинника, і таким чином підвищує адгезійні властивості полімеру (табл. 1). Встановлено, що ущільнення електродної композиції покращує адгезійні властивості на 8-12%.

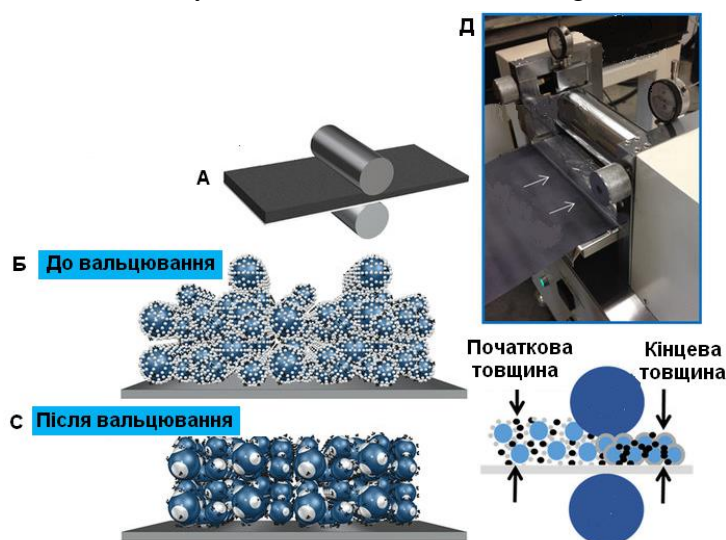


Рисунок 1 - Схема вальцювання електродів: А) вальцювання, Б) електрод до вальцювання, С) електрод після вальцювання, Д) пристрій

Таблиця 1- Густина та зусилля відриву активного шару електродів до і після їх вальцювання (склад композиту: графіт-89-91%, струмопровідна домішка Pure Black -3%, зв'язуюче Solef 5130- 6-8 %)

№	ПВДФ, %	До вальцювання		Після вальцювання	
		ρ , кг/м ³	P, Н/м ²	ρ , кг/м ³	P, Н/м ²
1	8	873	2484	995	2822
2	6	977	2185	1147	2372

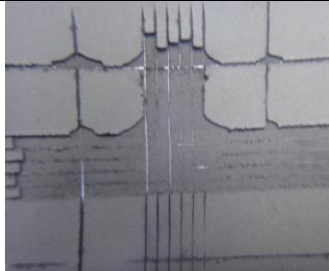
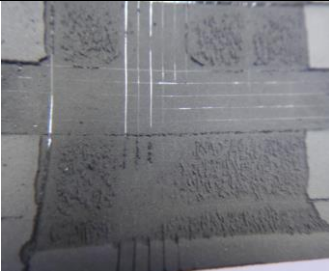
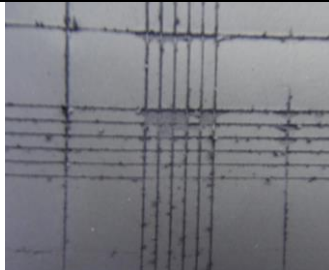
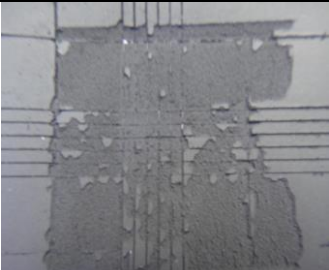
Розігрів електродів під час ущільнення активного матеріалу знижує внутрішній опір електрода і тим самим покращує електропровідність системи в цілому [3]. Як видно з табл.2, зовнішній вигляд поверхні електродів без вальцювання та з вальцюванням при температурі 100 °С суттєво відрізняється вже після прорізання електродів.

Активна маса електрода без вальцювання вже після прорізання досить легко відшаровується і відпадає, проте такого результату вже не спостерігаємо після вальцювання. Адгезія оцінюється після відриву клейкої стрічки. Відповідно до результатів (табл.2), кращу адгезію мають зразки після вальцювання.

Існує пряма залежність між силою вальцювання і внутрішнім опором – чим більше ущільнення - тим менший опір [4-6]. Але існують розумні межі вальцювання, після яких подальше ущільнення недоречно [7-11]. Після ряду

дослідів було визначено, що оптимальним є ущільнення на 20-30% електродної маси [12-13].

Таблиця 2- Зображення поверхні електродів після застосування методу «сітчастих надрізів». Склад електрода: активоване вугілля YP-5F – 89%, струмопровідна добавка С65 – 5%, полімерне зв'язуюче *Solef 6020* – 6%

Вальцювання	Після прорізання	Після відриву клейкої стрічки
Без вальцювання		
З вальцюванням при температурі (100 °С)		

При подальшому ущільненні активного шару електродів виникає напруга зсуву (рис.2), яка здатна негативно вплинути на структуру композита та навіть деформувати металевий струмовідвід (рис.3).

Під дією тиску зменшуються прошарки полімерного зв'язуючого між часточками активного матеріалу та збільшується площа контактів між ними, що, безумовно, сприяє зменшенню електричного опору електродів [14-15].

У табл. 3 наведені величини внутрішнього опору ЕК, зібраних з електродами до і після ущільнення.

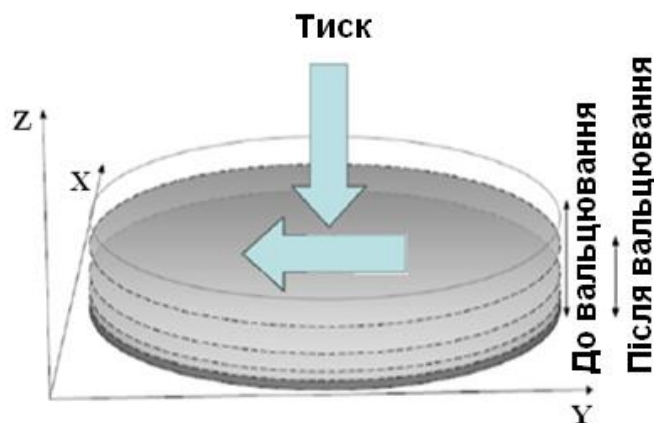


Рисунок 2 - Схематичне зображення прикладеного навантаження під час вальцювання

Ущільнення на 20%



Ущільнення на 35%



Ущільнення на 50%



Рисунок 3 - Зображення деформації електрода після ущільнення. Склад електрода: активоване вугілля (YP-50F)-88%, струмопровідна добавка С65-5%, полімерне зв'язуюче Solef 6020-7%

Таблиця 3 - Зміна внутрішнього опору ЕК в залежності від режимів ущільнення

Тип ПВДФ	Вміст ПВДФ, %	Обробка електрода	R_{ESR} , Ом	R_{EDR} , Ом
Solef 6020	8	Без вальцювання	0,28	4,85
		Вальцювання без нагріву (20-25 °С)	0,28	1,72
		Вальцювання при нагріванні (100 °С)	0,27	0,59

*ЕК зібраний на основі активованого вугілля Norit Supra 50 та електроліту -1,5 М TEABF₄ в ацетонітрилі, площа електрода 2 см²

(R_{ESR}) еквівалентний опір – опір усіх складових конденсатора;

(R_{EDR}) еквівалентний дифузійний опір включає ESR та додатковий опір від процесу перерозподілу заряду в електроді.

Висновки

В роботі досліджений вплив вальцювання електродів на їх характеристики. За допомогою вальцювання здійснюється ущільнення всіх компонентів електродної маси на 20-30%. Це у свою чергу сприяє кращому контакту активного матеріалу та струмопровідних добавок і зменшенню опору, особливо R_{EDR} . Також у роботі досліджений вплив температури вальців. Встановлено, що нагрівання електродів під час вальцювання знижує напруженість самого матеріалу та сприяє більш рівномірному та компактному розташуванню компонентів електродної маси, а також знижує опір R_{EDR} майже в 10 разів.

References

1. Hadi, H. K.; Irene, A. G. Hot-Rolling Nanowire Transparent Electrodes for Surface Roughness Minimization. *J. Nanoscale Research Letters*. **2014**. 310,1-5.
2. Kumar, D.; Stoichkov, V.; Brousseau, E.; Smith, G. C.; Kettle, J. High Performing AgNW Transparent Conducting Electrodes With a Sheet Resistance of $2.5 \Omega \text{ Sq}^{-1}$ Based Upon a Roll-to-Roll Compatible Post-Processing Technique. *J. The Royal Society of Chemistry Nanoscale*. **2019**. 12, 1-6.
3. Hong, Y.; He, Z.; Lennhoff, N.S.; Banach, D.A.; Kanicki, J. Transparent Flexible Plastic Substrates For Organic Light-Emitting Devices. *J. Electron Mater.* **2004**. 33, 312–320.
4. Liu, D. *et al.* An Effective Mixing For Lithium Ion Battery Slurries. *Adv. Chem. Eng. Sci.* **2014**. 4, 515–528.
5. Lee, G.-W.; Ryu, J.-H.; Han, W.; Ahn, K. H.; & Oh, S. M. Effect of Slurry Preparation Process on Electrochemical Performances of LiCoO_2 Composite Electrode. *J. Power Sources*. **2010**. 195, 6049–6054.
6. Ponrouch, A.; Palacin, M. R. On The Impact of The Slurry Mixing Procedure in The Electrochemical Performance of Composite Electrodes For Li-Ion Batteries: A Case Study For Mesocarbon Microbeads (MCMB) Graphite And Co_3O_4 . *J. Power Sources*. **2011**. 196, 9682–9688. Shiraki, S. *et al.*

7. Fabrication of All-Solid-State Battery Using Epitaxial LiCoO₂ Thin Films. *J. Power Sources*. **2014**. 267, 881–887.
8. Julien, C.; Camacho-Lopez, M. A.; Escobar-Alarcon, L.; Haro-Poniatowski, E. Fabrication of LiCoO₂ Thin-Film Cathodes For Rechargeable Lithium Microbatteries. *Mater. Chem. Phys.* **2001**. 68, 210–216.
9. Yan, B.; Liu, J.; Song, B.; Xiao, P.; Lu, L. Li-Rich Thin Film Cathode Prepared by Pulsed Laser Deposition. *Sci. Rep.* **2013**. 3, 3332-3337.
10. Kuwata, N.; Kawamura, J.; Toribami, K.; Hattori, T.; Sata, N. Thin-film lithium-Ion Battery With Amorphous Solid Electrolyte Fabricated by Pulsed Laser Deposition. *Electrochem. Commun.* **2004**. 6, 417–421.
11. Baggeto, L.; Unocic, R.R.; Dudney, N.J.; Veith, G.M. Fabrication And Characterization of Li-Mn-Ni-O Sputtered Thin Film High Voltage Cathodes for Li-Ion Batteries. *J. Power Sources*. **2012**. 211, 108–118.
12. Cetinkaya, T.; Akbulut, A.; Guler, M.O.; Akbulut, H. A Different Method For Producing a Flexible LiMn₂O₄/MWCNT. *J. Appl. Electrochem.* **2014**. 44, 209–214.
13. Bitsch, B. *et al.* A Novel Slurry Concept For The Fabrication of Lithium-Ion Battery Electrodes With Beneficial Properties. *J. Power Sources*. **2014**. 265, 81–90.
14. Barsykov, V.; Khomenko, V. The Influence of Polymer Binders on The Performance of Cathodes for Lithium-Ion Batteries. *Sci. Proc. Riga Tech. Univ. Ser.* **2010**. 1. (21), 67–71.
15. Liu, G. *et al.* Effects of Various Conductive Additive And Polymeric Binder Contents on The Performance of a Li-Ion Composite Cathode. *J. Electrochem. Soc.* **2008**. 155, A887–A892.