

ГІБРИДНІ ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ КОНДЕНСАТОРИ НАДВИСОКОЇ ЕЛЕКТРИЧНОЇ ЄМНОСТІ

А. О. ВЕРЕЩАК, Д. В. ПАТЛУН, В. Г. ХОМЕНКО

Київський національний університет технологій та дизайну, вул. Мала Шияновська 2, м. Київ, 01011, dimapatlun@gmail.com

Розроблено гібридний електрохімічний конденсатор надвисокої електричної ємності з використанням органічного електроліту та комерційних зразків графіту та активованого вугілля. У роботі було досягнуто гравіметричну щільність енергії 90 Вт·год/кг. Одержане значення енергії в 15 разів вище, ніж для симетричних конденсаторів, виготовлених з того ж активованого вугілля.

Вступ

У порівнянні з різними накопичувачами енергії, акумулятори демонструють найвищу щільність енергії (150–200 Вт·год/кг), та максимальну потужність до 1000 Вт/кг [1]. Однак вони мають обмежений ресурс експлуатації (зазвичай менше 2 тис. циклів). З іншого боку, електрохімічні конденсатори на основі активованого вугілля, так звані суперконденсатори, мають суттєво довший термін служби (зазвичай майже 1 млн. циклів) та дуже високу питому потужність (понад 1000 Вт/кг), але меншу щільність енергії (до 10 Вт·год/кг), ніж акумулятори [2].

Кількість електричної енергії, накопиченої в електрохімічному конденсаторі, пропорційна ємності матеріалу електрода і квадрату робочої напруги. Оскільки робоча напруга обмежена розкладанням електроліту, багато досліджень зосереджені на використанні органічних електролітів так як вони дозволяють збільшити робочу напругу до 3 В. Як правило, симетричний електрохімічний конденсатор має ідентичні електроди. Щоб збільшити щільність енергії, зберігаючи при цьому тривалий термін експлуатації та здатність до швидкого заряджання, були розроблені асиметричні елементи, що складаються з різних типів позитивних і негативних електродів. Дуже цікаві результати були досягнуті з гібридною конфігурацією, що поєднує один електрод з активованого вугілля та інший з акумулятора [1-3].

Ідея даної роботи полягає в тому, щоб розробити гібридну систему використовуючи доступні комерційні матеріали, а саме, графіт і активоване вугілля як негативний і позитивний електродний матеріал відповідно.

Матеріали та методи

У роботі використане комерційне активоване вугілля марки SUPER 50 компанії Norit, та графіт марки SLP-30 компанії TIMCAL Graphite & Carbon. Електроди було виготовлено за процедурою, яка використовується в промисловості літій-іонних акумуляторів. Активні матеріали спочатку змішано із 5–10 мас.% ПВДФ, розчиненого в N-метилпіролідоні. Цю суміш наносили на металеву фольгу товщиною 18 мкм. Для електродів на основі графіту використано мідну фольгу, а для активованого вугілля алюмінієву фольгу. Після випаровування розчинника електроди висушено при 120 °С під первинним вакуумом.

Конденсатори з двома електродами виготовлено зі скловолокнистим сепаратором за допомогою комірок типу Swagelok®. Досліджено два електролітичні розчини: 1 моль/л Et₄NBF₄ в ацетонітрилі (AN) та 1 моль/л LiPF₆ у суміші етиленкарбонату (EC) і диметилкарбонату (DMC).

Результати

Досліджуючи ідею гібридної конфігурації конденсатора, де негативний електрод працюватиме як інтеркаляційна сполука Li, електрохімічні характеристики активованого вугілля було досліджено з використанням органічного електроліту на основі літію (1 моль/л LiPF₆ в EC/DMC). На рисунку 1 показано циклічні вольтамперограми, отримані з різними діапазонами потенціалів у триелектродній комірці, де активоване вугілля є робочим електродом, а металевий Li використовується як електрод порівняння та протиелектрод. У діапазоні від 2,0 до 4,0 В отримана прямокутна вольтамперограма, що типова для зарядки подвійного шару. Якщо діапазон потенціалів розширено до потенціалів, менших за 1,0 В відносно літію, наприклад, до 0,5 В, відгук струму буде іншим. Як показано на рисунку 1, така

поляризація призводить до зменшення питомої ємності активованого вугілля. При потенціалах менше 1 В електроліт розкладається і пасивна плівка твердого електроліту (S.E.I.) утворюється на поверхні активованого вугілля, як це відбувається на негативному електроді літій-іонної акумулятора під час формування. Схоже, продукти S.E.I. блокують пори активованого вугілля, обмежуючи подальший доступ іонів електроліту до активної поверхні. В позитивному діапазоні поляризації межа незворотних процесів спостерігалася лише вище 5,0 В відносно літію. Таким чином електроліт стабільний при потенціалі 5 В.

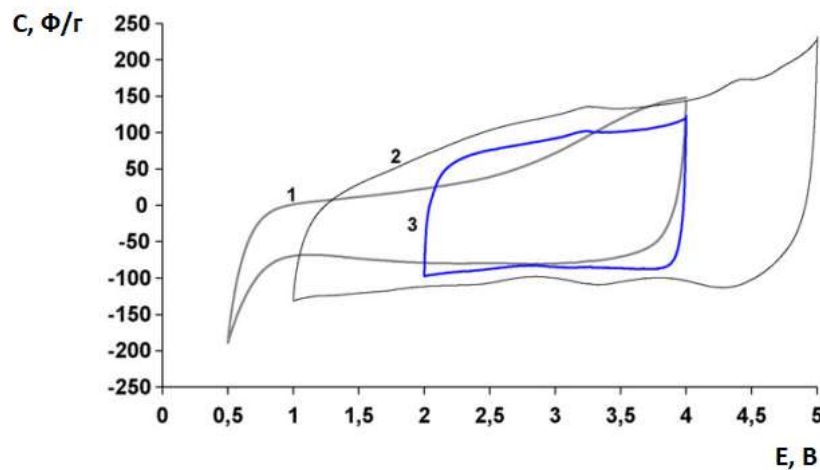


Рисунок 1 – Циклічні вольтамперограми активованого вугілля Super 50 у триелектродній комірці при швидкості розгортки потенціалу 5 мВ/с з використанням 1 моль/л LiPF_6 в EC/DMS в якості електроліту. Діапазон потенціалів циклування: (1) 0,5–4,0 В; (2) 1,0–5,0 В; (3) 2,0–4,0 В

З рисунку 1 також добре видно, що ємність збільшується зі збільшенням діапазону сканування ЦВА. В діапазоні потенціалів від 1,0 до 5,0 В, навіть якщо вольтамперограма стає далекою від ідеальної, оборотна зарядно-розрядна ємність вища, ніж в діапазоні від 2,0 до 4,0 В. Інтегрування ЦВА у вузькому (2,0–4,0 В) та широкому (1,0–5,0 В) діапазоні потенціалів дозволяє оцінити значення питомої ємності. Відповідно до розрахунків питома ємність активованого вугілля, становлять 85 і 115 Ф/г в вузький і широкий діапазон потенціалу відповідно. Отже, робочий діапазон потенціалу для активованого

вугілля повинен бути вищим за 1,0 В і нижчим за 5,0 В відносно літєвого електрода порівняння.

Відповідно до інформації, отриманої вище, гібридна конфігурація електрохімічного конденсатора розроблена з використанням 1 моль/л LiPF_6 у EC/DMS 1:1 шляхом поєднання графіту (SLP 30) та активованого вугілля (Super 50) як негативного та позитивного електродів відповідно. Щоб забезпечити високу щільність енергії з таким гібридним конденсатором, масу електродів збалансували таким чином, щоб повністю використовувати ємність обох матеріалів у діапазоні їх циклування. При розрахунках враховували, що питома ємність активованого вугілля становить близько 90 Ф/г, що відповідає питомій ємності $\sim 75 \text{ mA}\cdot\text{год/г}$ в діапазоні потенціалів від 2,0 до 5,0 В. Питома ємність графіту становить близько 360 $\text{mA}\cdot\text{год/г}$. Таким чином, щоб отримати однакову ємність позитивного і негативного електродів, масове співвідношення активоване вугілля/графіт повинно бути близьким до 5:1. Після заряджання гібридного конденсатора, побудованого з таким співвідношенням, графітовий негативний електрод буде повністю інтеркальований літєм, тоді як позитивний електрод буде заряджатися-розряджатися в діапазоні потенціалів від 2,0 до 5,0 В.

На рисунку 2 наведена діаграма Рагона, де питому енергію та середню питому потужність оцінювали за результатами характеристик гальваностатичного розряду при густині струму від 100 mA/г до 100 A/г для гібридного та двох симетричних суперконденсаторів, зібрані з однаковою масою електродів. Ці дані наочно демонструють, що питома енергія гібридного суперконденсатора (крива 1) в кілька разів вище, ніж будь-якого з симетричних конденсаторів. Як видно з рисунку 2, гібридний конденсатор має максимальну енергію 90 $\text{Вт}\cdot\text{год/кг}$ у діапазоні напруги від 1,5 В до 5 В і може досягати максимальної потужності понад 10 kВт/кг . Очевидно, що гібридний конденсатор перевершує обидва симетричні конденсатори з точки зору питомої енергії в діапазоні потужності їх перезаряду до 100 kВт/кг . Результати випробування показують, що гібридний суперконденсатор є більш цікавим,

ніж симетричні конденсатори з точки зору щільності енергії. Гібридний конденсатор забезпечує щільність енергії в 15 разів вищу ніж звичайні симетричні конденсатори на основі активованого вугілля.

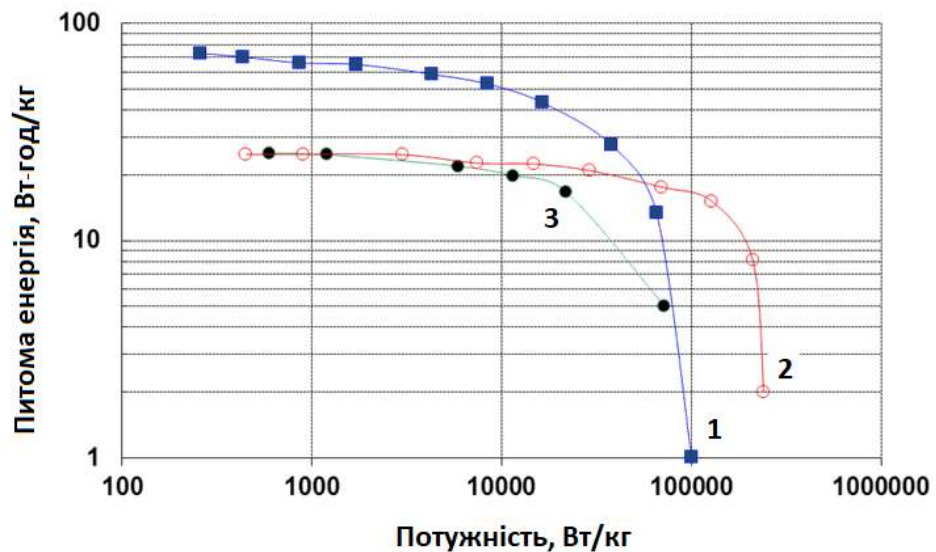


Рисунок 2 – Діаграма Рагоні для гібридного конденсатора (1) з електролітом - 1 моль/л LiPF_6 в EC/DMC та симетричних конденсаторів з використанням 1 моль/л Et_4NBF_4 в AN (2) та 1 моль/л LiPF_6 в EC/DMC (3) в якості електролітів

Завдяки використанню тих самих графітових матеріалів, що й у технології літій-іонних акумуляторів, гібридні конденсатори можуть конкурувати з акумуляторами без істотного збільшення їх вартості.

Література

1. Aqib Muzaffar, M. Basheer Ahamed, Kalim Deshmukh, Jagannathan Thirumalai, A review on recent advances in hybrid supercapacitors: Design, fabrication and applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 101, 2019, 123-145, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.10.026>.
2. Sujata Mandal, Jiyao Hu, Sheldon Q. Shi, A comprehensive review of hybrid supercapacitor from transition metal and industrial crop based activated carbon for energy storage applications, *Materials Today Communications*, 34, 2023, 105207, <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.105207>.
3. Khalid, M. A Review on the Selected Applications of Battery-Supercapacitor Hybrid Energy Storage Systems for Microgrids. *Energies*, 12, 2019, 4559. <https://doi.org/10.3390/en12234559>