

УДК 621.039.637

ЧЕРНИШ О.В., ХОМЕНКО В.Г., БАРСУКОВ В.З.

Київський національний університет технологій та дизайну

**ВПЛИВ МОРФОЛОГІЇ ПОВЕРХНІ АЛЮМІНІЄВОГО
СТРУМОВІДВОДУ НА АДГЕЗІЮ ЕЛЕКТРОДНОГО
МАТЕРІАЛУ І ОПІР ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО
КОНДЕНСАТОРА**

Мета. Робота присвячується вивченню адгезії активного матеріалу електродів до алюмінієвого струмовідводу різної морфології, а також впливу струмовідводу на внутрішній опір електрохімічних конденсаторів.

Методика. Адгезію оцінювали за зусиллям відриву електродної композиції від металевого струмовідводу. Внутрішній опір конденсаторів визначали імпедансним методом.

Результати. У роботі досліджений вплив поверхні алюмінієвого струмовідводу на адгезію активного матеріалу, котрий був нанесений за допомогою екологічно дружньої технології виготовлення електродів на основі водорозчинного зв'язувального матеріалу, а саме карбоксиметилцелюлози в поєднанні з бутадієн-стирольним каучуком. Експериментально встановлено, що алюмінієва фольга з розвинутою поверхнею дозволяє значно покращити адгезію активного матеріалу до струмовідводу, а також зменшити внутрішній опір електрохімічного конденсатора

Наукова новизна. Запропонований новий екологічно-дружній та недорогий метод виготовлення електродів електрохімічних конденсаторів, що мають високу адгезію активного шару до струмовідводу та низький перехідний контактний опір.

Практична значимість. Отримані результати дозволяють суттєво покращити електричні характеристики електрохімічних конденсаторів та покращити екологічність їх виготовлення.

Ключові слова: електрохімічний конденсатор, електрод, адгезія, колектор струму, внутрішній опір.

Вступ. Електрохімічні конденсатори, які ще називають іоністорами та суперконденсаторами (СК), протягом останніх десятиліть пройшли шлях від лабораторних досліджень, розробки та випуску перших прототипів до комерційного виробництва як в Україні, так і закордоном [1, 2]. Унікальні експлуатаційні характеристики СК, а саме їх висока потужність, дозволили СК зайняти частку ринку автономних джерел електроживлення. Якщо початок експлуатації СК був пов'язаний суто з військовою технікою та космічними технологіями, то зараз вони широко використовуються у радіотехніці, автомобілебудуванні, медичній апаратурі тощо [3] Розвиток альтернативних джерел живлення стимулює розробку в першу чергу саме СК, тому що ці джерела струму дозволяють створити компактні енерго-генеруючі пристрої, які можна багаторазово перезаряджати за дуже короткий проміжок часу (секунди) в широкому діапазоні температур. Важливою умовою подальшого розширення ринку СК є їх дешевизна і стабільність характеристик. Це прямо пов'язано з технологією виготовлення електродів СК. Тим часом роботи у сфері розробки нових технологій виробництва електродів СК істотно відстають від досягнень у розробці самих СК. Основні наукові дослідження останніх років в області СК пов'язані із розробкою нових електрохімічних систем, електродних матеріалів і електролітів. Менша увага приділена вдосконаленню технології поєднання активного матеріалу і струмовідводу. Ще менше науково-дослідницьких робіт присвячено розробці екологічно

безпечних технологій виробництва СК, хоча розвиток саме цих двох складових дозволяє забезпечити високі електричні характеристики СК і суттєво зменшити собівартість їх виробництва.

Методологія дослідження. Електрохімічні властивості електродів СК залежать не тільки від їх складу, але і від структури та адгезії активного шару до струмовідводу. Висока адгезія активного шару безумовно є однією із найважливіших характеристик електродів СК. На адгезію впливають реологічні властивості адгезиву, чистота та вид контактуючої поверхні, тривалість контактування адгезиву та субстрату, їхня температура, тиск при контакті і природа та кількість полімеру, що застосовується у якості зв'язувального матеріалу. Особливу увагу потрібно приділити природі струмовідводу електрода. В якості металевих струмовідводів СК традиційно використовують високочисту (понад 99,995%) алюмінієву фольгу товщиною 10-30 мкм [4]. У роботі були виготовлені електроди з використанням комерційних зразків алюмінієвої фольги, що рекомендовані до застосування в літій-іонних акумуляторах (ЛІА) та СК. Для порівняння адгезійних та електричних характеристик були обрані чотири види алюмінієвих колекторів струму, а саме фольги виробництва компаній *Hohsen Co.* (а), *Kawatake Electronics Co.* (б), фольга для ЛІА з попередньо нанесеним електропровідним вуглець-полімерним шаром, що отримана від фірми *MTI Co.* (с), а також аналог такого композитного струмовідводу, виготовлений шляхом нанесення водневої дисперсії графіту *LOCTITE DAG 1050 E&C* на алюмінієву фольгу від фірми *Henken* (д). Вибір графітової дисперсії *LOCTITE DAG 1050 E&C* був обумовлений тим, що компанія *Henken* рекомендує цей продукт для виробництва електродів літій-іонних акумуляторів та електрохімічних конденсаторів. Метою роботи було визначення впливу морфології і поверхні струмовідводу на характеристики СК.

Результати дослідження. За методикою, що широко використовується у виробництві ЛІА та СК [1-4], була виготовлена вуглець-полімерна електродна суміш, яка у подальшому з однаковою товщиною наносилася на різні типи алюмінієвої фольги. Схематичний процес виготовлення електродів показаний на (рис.1).

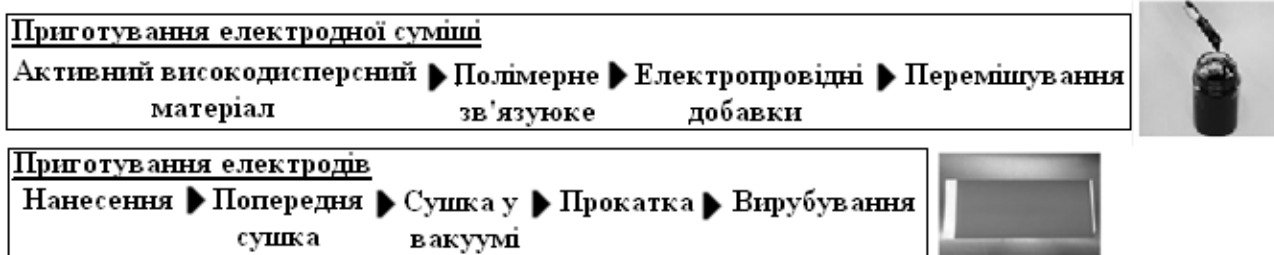


Рис.1. Схеми виготовлення електродів СК

Адгезію активного матеріалу кількісно визначали за допомогою методів, які ґрунтуються на вимірі зусилля відриву активного шару електрода від струмовідводу. Зокрема для оцінки адгезійної міцності використовували метод прямого відриву [5], для реалізації якого був виготовлений нескладний пристрій, показаний на (рис.2).

Пристрій складався з нерухомої платформи, до якої закріплювався за допомогою двохстороннього скотчу досліджуваний зразок зі сторони металу, а також рухомого циліндра, який був приєднаний до електронного динамометра.

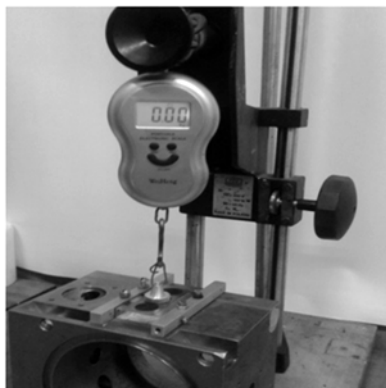


Рис. 2. Пристрій для дослідження адгезійних властивостей електродів СК

Цей рухомий циліндр з'єднувався з поверхнею активного шару електрода також за допомогою двохстороннього скотчу. В процесі дослідження динамометр разом з циліндром повільно піднімали вгору і фіксували зусилля відриву електродної маси від металевого струмовідводу. Для проведення досліджень на розробленій експериментальній установці обрано електродний композиційний матеріал, що складався з активованого вугілля “Norit DLC Supra 50” від фірми “Norit” (Нідерланди) та комбінованого водорозчинного зв'язувального матеріалу. Використання водорозчинного зв'язувального матеріалу, а саме карбоксиметилцелюлози в поєднанні з бутадієн-стирольним каучуком, дозволило нам розробити екологічно безпечний метод виготовлення електродів СК [6]. Результати оцінки адгезійної міцності виготовлених електродів та опору СК наведені в таблиці.

Як видно з таблиці, найкращі показники адгезії (зусилля відриву) має зразок фольги від компанії *Kawatake Electronics Co.* (Японія) та зразок з вуглець-полімерним шаром від компанії *MTI Co.* (США), хоча останній демонструє досить високій опір в складі готового СК. Зразок з вуглецевим шаром на основі *LOCTITE DAG1050 E&C* демонструє одночасно досить низьку адгезію і найбільший опір в складі СК. Це вказує на те, що полімер, який використовується фірмою *LOCTITE DAG1050 E&C*, має гіршу адгезію до фольги від компанії *Henken*, ніж запропонований нами зв'язувальний матеріал.

Таблиця

Характеристики електродів та СК на основі різних типів металевої фольги

Шифр	Алюмінієва фольга (виробник)	Зусилля відриву, Н/м ²	Опір СК, Ом
(а)	Фольга від <i>Hohsen Co.</i> (Японія)	3381	1,43
(б)	Фольга від <i>Kawatake Electronics Co.</i> (Японія)	4704	1,15
(с)	Фольга від <i>MTI Co.</i> з вуглець-полімерним шаром (США)	4116	4,31
(д)	Фольга від <i>Henken</i> з графітовим шаром <i>LOCTITE DAG1050 E&C</i>	1744	5,12

Таким чином, найкращі результати згідно з даними таблиці демонструє фольга від Kawatake Electronics Co. (Японія).

Нами встановлено, що основними критеріями, що впливають на силу адгезії, є поверхня і форма рельєфу поверхні алюмінієвої фольги. Чим більш розвинена поверхня і неоднорідний рельєф, тим кращий контакт активної маси електрода з металевою поверхнею. Зовнішній вигляд поверхні зразків струмовідводу показаний на (рис.3).

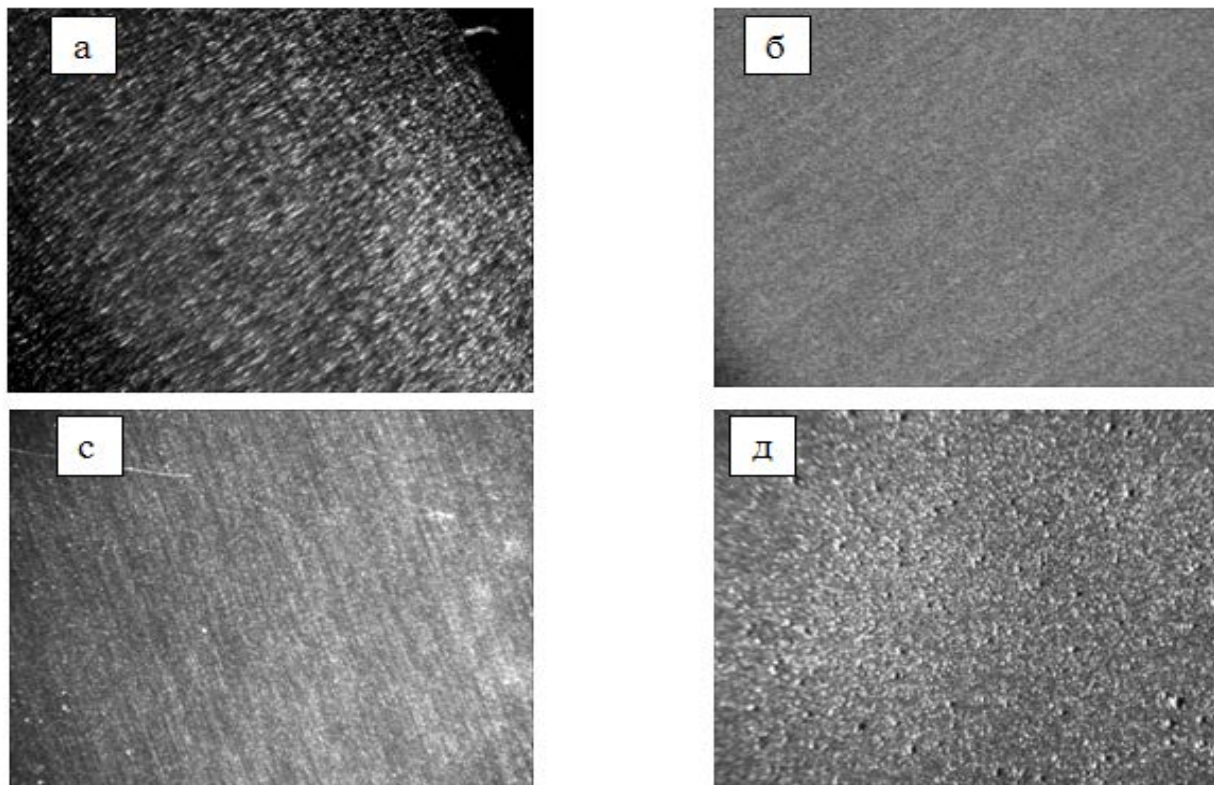


Рис.3. Поверхневий рельєф різних типів Al фольги при збільшенні у 4 рази:
а) Nohsen Co. (Японія), б) Kawatake Electronics Co. (Японія), в) MTI Co. (США),
д) фольга від компанії Henken з графітовим шаром від LOCTITE DAG1050 E&C

У відповідності до (рис. 3а), поверхня фольги від компанії Nohsen Co. має характерні борозни від прокатки, які виникають під час її виготовлення. Інший вигляд має поверхня фольги від компанії Kawatake Electronics Co (рис. 3б). Фольга має дрібнозернистий рельєф, що значно збільшує площу контакту активного матеріалу з струмовідводом. Такий профіль досягнутий за рахунок цілеспрямованої обробки поверхні алюмінієвої фольги виробником.

Фольга від фірми MTI Co. (США) з попередньо-нанесеним вуглець-полімерним шаром (рис. 3в) також має досить розвинену поверхню, що позитивно впливає на адгезію активного матеріалу до струмовідводу (табл.).

Дослідження електричних властивостей СК (і зокрема – внутрішнього опору СК) на основі різних струмовідводів були виконані методом електрохімічної імпеданс-спектроскопії в діапазоні частот 10^{-3} – $200 \cdot 10^3$ Гц за допомогою вимірювального комплексу “VMP-3” фірми “Bio-Logic SAS” (Великобританія). Вимірювання здійснювалися в двох-електродних електрохімічних комірках в електроліті, що містив $1M (C_2H_5)_4NBF_4$ в ацетонітрилі.

На (рис.4) показана зміна імпедансу СК у випадку застосування в якості струмовідводу фольги від фірм Hohsen Co. та Kawatake Electronics Co. Як видно із (рис.4), модифікація і збільшення питомої поверхні струмовідводу (фольга від фірми Kawatake Electronics Co.) суттєво зменшує внутрішній опір конденсатора у порівнянні з СК на основі необробленої (гладкої) поверхні фольги від фірми Hohsen Co.

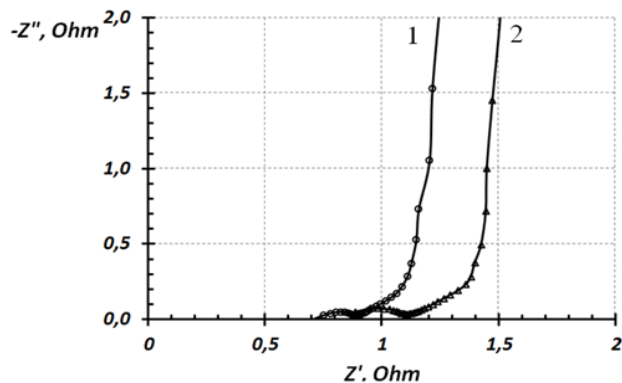


Рис.4. Зміна імпедансу СК від типу струмовідводу (крива 1 - фольга фірми Kawatake Electronics Co.; крива 2 – фольга фірми Hohsen Co.)

Також згідно проведених досліджень було показано, що попереднє нанесення електропровідного полімер-вуглецевого шару не завжди дозволяє покращити електричні характеристики СК. Як видно із таблиці, електропровідний полімер-вуглецевий шар в варіантах (с), (д), що нанесений на алюмінієвий струмовідвід, навпаки суттєво збільшує внутрішній опір конденсатора у порівнянні з електродами на основі модифікованої фольги від компанії Kawatake Electronics Co., яка не має такого шару. Це можна пояснити присутністю великої кількості полімеру у попередньо-нанесеному шарі (с) та недостатньому зчепленню у варіанті (д), що призводить до блокування кінетики заряду-розряду активного матеріалу СК.

Висновки. Вибір алюмінієвого струмовідводу з дрібнозернистим рельєфом (наприклад, фольга від фірми Kawatake Electronics Co.) дозволяє значно (приблизно на 40%) покращити адгезію електродного шару за рахунок збільшення ефективної поверхні контакту, а також зменшити на 20% внутрішній опір електрохімічного конденсатора (по відношенню до струмовідводу від фірми Hohsen Co., який часто вважають за «стандартний»).

Запропонована екологічно-дружня технологія виготовлення електродів на основі водорозчинного зв'язувального матеріалу (карбоксиметилцелюлоза в поєднанні з бутадієн-стирольним каучуком) має значний прикладний потенціал.

Список використаної літератури

1. Малетін Ю. Суперконденсатори – накопичувачі електричної енергії з використанням нанорозмірних вуглецевих матеріалів / Малетін Ю., Стрижакова Н., Зелінський С., та ін. // Вісник НАН України. – 2011. – №12. – С. 23-29.

2. Бухаров В.А. Углеродный материал из растительного сырья для электродов суперконденсаторов/ Бухаров В.А., Ковалюк З.Д., Нетьяга В.В., Юрценюк С.П. //Электрохимическая энергетика. –2008. – Т.8. –№ 2. – С. 111-114.
3. Burke A. Ultracapacitors: why, how, and where is the technology? / A. Burke. //Journal of Power Sources. – 2000. - №. 91. – P. 37–50.
4. Пат. RU 2381586 Электрод и коллектор тока для электрохимического конденсатора с двойным электрическим слоем и формируемый с ними электрохимический конденсатор с двойным электрическим флюем / Недошивин В.П., Степанов А.Б., Варакин И.Н., Разумов С.Н. - №2381586. заявл. 10.10.2000 ; опублик. 15.01.2002,
5. Берлин А.А. Основы адгезии полимеров/ Берлин А.А. , Басин В.Е. – М.: “Химия” – 1969. – 321 с
6. Maletin Yu. Carbon Based Electrochemical Double Layer Capacitors of Low Internal Resistance / Maletin Yurii, Strelko Volodymyr, Stryzhakova Natalia / Energy and Environment Research. – 2013. – Vol. 3. – №. 2. – P.156-165.

References

1. Malyetin Yu., Stryzhakova N., Zelins'kyu S. Superkondensatory – nakopychuvachi elektrychnoyi enerhiyi z vykorystannyam nanorozmirnykh vuhletsevykh materialiv [Supercapacitors - storage device of electrical energy using a nanoscale carbon materials]. Visnyk NAN Ukrayiny, 2011, no.12, pp.23-29 [in Ukrainian].
2. Buharov V.A., Kovalyuk Z.D., Netyaga V.V., Yurtsenyuk S.P. Uglerodnyiy material iz rastitelnogo syiryia dlya elektrodov superkondensatorov [The carbon material of plant raw materials for supercapacitor electrodes] Elektrohimičeskaya energetika, 2008, no.2(8), pp.111-114 [in Russian].
3. Burke A. (2000). Ultracapacitors: why, how, and where is the technology? Journal of Power Sources, 91, 37-50 [in English].
4. . Nedoshivin V.P., Stepanov A.B., Varakin I.N., Razumov S.N. Elektrod i kollektor toka dlya elektrohimičeskogo kondensatora s dvoynym elektricheskim sloem i formiruemyiy s nimi elektrohimičeskiiy kondensator s dvoynym elektricheskim sloem. [An electrode and a current collector for an electrochemical capacitor having an electric double layer formed with them and an electrochemical capacitor with a double electric layer]. Pat. RU 2381586, 2002, no.2381586 [in Russian].
5. Berlin A.A. , Basin V.E. Osnovi adgezii polimerov [Basics of polymers adhesion] Himiya, 1969, p.321.[in Russian].
6. Maletin Yu., Strelko V., Stryzhakova N. (2013). Carbon Based Electrochemical Double Layer Capacitors of Low Internal Resistance. Energy and Environment Research, 2(3),156-165 [in English].

ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЕВОГО ТОКООТВОДА НА АДГЕЗИЮ ЭЛЕКТРОДНОГО МАТЕРИАЛА И СОПРОТИВЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО КОНДЕНСАТОРА

ЧЕРНИШ О.В., ХОМЕНКО В.Г., БАРСУКОВ В.З.

Киевский национальный университет технологий и дизайна

Цель. В работе изучена величина адгезии активного материала электродов к алюминиевому токоотводу различной морфологии, а также влияние токоотвода на сопротивление электрохимических конденсаторов.

Методика. Адгезию оценивали по усилию отрыва электродной композиции от металлического токоотвода. Внутреннее сопротивление конденсаторов определяли импедансным методом.

Результаты. В работе исследовано влияние поверхности алюминиевого токоотвода на адгезию активного материала, который был нанесен с помощью экологически-дружественной технологии изготовления электродов на основе комплексного водорастворимого связующего материала (карбоксиметилцеллюлозы в сочетании с бутадиен-стирольным каучуком). Экспериментально показано, что алюминиевая фольга с развитой поверхностью позволяет значительно улучшить адгезию активного материала к токоотводу, а также снизить внутреннее сопротивление электрохимического конденсатора.

Научная новизна. Предложен новый экологически-дружественный и недорогой метод изготовления электродов электрохимических конденсаторов, который позволяет обеспечить высокую адгезию активного слоя к токоотводу и малое переходное контактное сопротивление.

Практическая значимость. Полученные результаты позволяют существенно улучшить электрические характеристики электрохимических конденсаторов и улучшить экологичность их изготовления.

Ключевые слова: электрохимический конденсатор, электрод, адгезия, коллектор тока, внутреннее сопротивление.

THE EFFECT OF SURFACE OF ALUMINUM CURRENT COLLECTOR ON ADHESION OF ELECTRODE MATERIAL OF ELECTROCHEMICAL CAPACITORS

CHERNISH O.V., HOMENKO V.G., BARSUKOV V.Z.

Kiev National University of Technologies and Design

Purpose. The adhesion of the active material to the current collector, as well as internal resistance of electrochemical capacitors was investigated in the paper.

Methods. An adhesion was evaluated by peeling test, an internal resistance was measured using impedance technique.

Findings. Different Al current collectors have been tested and compared in order to improve adhesion of the active material and contact resistance. Using the Al current collectors with different morphology and extended surface gave possibility to improve adhesion and to reduce the contact resistance between the active layer and Al foil. The current work describes also some new approaches for low-cost electrode fabrication process using the water-based binder system based on Styrene-Butadiene Rubber (SBR) and Carboxymethyl cellulose (CMC).

Originality. A new environmentally friendly and low-cost method for manufacturing the electrodes of electrochemical capacitors has been proposed. The method has shown the possibilities to produce electrodes with a high adhesion of the active layer to the Al current collector of some morphology and also achieving the low contact resistance.

Practical value. The results allow us to improve the electrical characteristics of electrochemical capacitors and the technology of its production.

Keywords: *electrochemical capacitor, electrode, adhesion, current collector, internal resistance.*