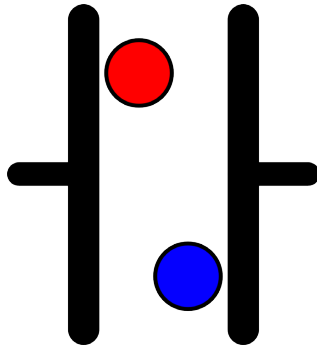


Diss. No. 18400



Charge storage and aging phenomena in electrochemical double layer capacitors

Patrick Ruch

DISS. ETH NO. 18400

**CHARGE STORAGE AND AGING PHENOMENA IN
ELECTROCHEMICAL DOUBLE LAYER CAPACITORS**

A dissertation submitted to
ETH ZURICH

for the degree of
Doctor of Sciences

presented by
PATRICK W. RUCH
M.Sc., ETH ZURICH

Born on March 17th, 1981
Citizen of Germany / USA

accepted on the recommendation of

Prof. Alexander Wokaun
Dr. Rüdiger Kötz
Prof. Reinhard Nesper

2009

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2009

Zugl.: (ETH) Zürich, Univ., Diss., 2009

978-3-86955-139-5

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2009

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2009

Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-86955-139-5

Summary

The storage of electrical charge in electrochemical double layer capacitors (EDLCs) is ideal for short-term energy storage in stationary and mobile or portable applications in which intermittent power demands and reliability are of prime importance. A significant limitation of the currently employed EDLC technology is the low energy density, whereby a promising approach towards increasing the energy content of present EDLC systems is a widening of the operational voltage window. However, a significant reduction of the device lifetime is observed under elevated voltage conditions.

In the present work, the contribution of interfacial charge transfer towards charge storage in and aging of EDLCs based on non-aqueous electrolyte solutions at elevated voltages is considered. The possible charge transfer mechanisms are thus conveniently classified as ionic or electronic. Through an improved understanding of these processes, possible routes for optimizing charge storage and avoiding aging at elevated voltages may be developed.

A coconut shell derived activated carbon was selected as electrode material in non-aqueous solutions of 1 M Et_4NBF_4 in acetonitrile (AN) and in propylene carbonate (PC). Through an electrochemical characterization of these systems via cyclic voltammetry, the potential regions of essentially ideal polarizability could be identified and separated from the regions in which irreversible charge transfer took place.

The region of ideal polarizability was characterized by in situ Raman spectroscopy, electrical resistance measurements and electrochemical dilatometry. The results are discussed in the context of those obtained on single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) in order to establish a comparison with a high surface area electrode material of well-defined geometric and electronic structure. Fundamental differences in the reversible doping behavior of the two materials were observed, indicating that a conceptual representation of the carbonaceous framework of the activated carbon must take into account the presence of significant disorder and deviations from the idealized assembly of graphene fragments. Differences in the capacitive charging behavior could be attributed to the different electronic density of states of the materials, thus

highlighting the importance of the electronic structure of carbonaceous electrodes for the storage of charge in EDLCs.

In order to investigate the possibility of ionic charge transfer in EDLC systems, the contribution of ion insertion processes to the charge storage and electrode degradation of both graphitic and activated carbon electrodes was studied using in situ electrochemical dilatometry, X-ray diffraction and small-angle X-ray scattering. It was found that the insertion of ions into graphite proceeds via well-defined intercalation sites, with the electrochemical intercalation of BF_4^- leading to staging and solvent cointercalation for both AN- and PC-based electrolytes. Further, the crystallinity of the graphitic electrodes was found to degrade markedly in the direction perpendicular to the graphene sheets, which could largely be attributed to the electrochemical decomposition of intercalated electrolyte species, i.e. a combination of ionic and electronic charge transfer.

On the the other hand, ion insertion processes in activated carbon could be attributed to the accumulation of ions within the confined insertion sites offered by micropores during charging. The steric requirements of these ions result in a macroscopically observable, reversible electrode expansion. A comparison with the expansion of entangled SWCNT electrodes and an expanded graphite electrode proved that the occupation of insertion sites depends directly on the electrode potential and the accessibility of the insertion site. As a particular example of this behavior, it was shown that the interstitial porosity of SWCNT bundles can be made accessible by electrochemical polarization, leading to an intrinsic capacitance enhancement. As an important conclusion, the accessibility of such sites must be evaluated in situ in order to determine their possible contribution to charge storage within the stability limits of the electrolyte solution.

Studies of the electronic charge transfer contribution towards the aging of EDLCs in the present work emphasized the possible formation of insoluble solid electrolyte degradation products. Systematic aging experiments using laboratory-scale test cells at elevated voltages enabled to distinguish between the loss of electrochemical performance and physicochemical modification of the activated carbon electrodes on the single electrode level. The rapid rate of aging at elevated voltages was

found to depend notably on the solvent. In the AN-based electrolyte solution, the performance loss at a cell voltage of 3.5 V could be primarily attributed to the blockage of porosity at the positive electrode by the formation of solid degradation products within the porous structure of the activated carbon, most likely due to the oxidation of AN. This aging mechanism is promoted by the defluorination of the polymeric binder at the negative electrode, which results in unfavorable potential window shifts during aging. Preliminary studies regarding aging in the PC-based electrolyte indicated a different primary aging mechanism, likely due to reductive processes involving PC at the negative electrode. Notably, the detrimental effects of electrolyte degradation on the EDLC performance appeared to be significantly more pronounced than the contribution of ion insertion processes to aging.

Finally, suggestions for future research are made in order to deepen and exploit the insights gained regarding the insertion of ions in carbonaceous electrodes as well as the aging of EDLCs at elevated voltages.

Zusammenfassung

Die Ladungsspeicherung in elektrochemischen Doppelschichtkondensatoren (DSKs) bietet sich für die kurzfristige Speicherung von Energie in stationären und mobilen oder tragbaren Anwendungen an, in denen zwischenzeitliche Leistungsspitzen und Zuverlässigkeit von Bedeutung sind. Gegenwärtig wird der Einsatz von DSKs oft durch ihre beschränkte Energiedichte benachteiligt, wobei ein vielversprechender Ansatz zur Erhöhung derselben durch eine Vergrößerung der Betriebsspannung dargestellt wird. Allerdings wird unter diesen Bedingungen eine ausgeprägte Abnahme der Lebensdauer festgestellt.

In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluss von Ladungsdurchtritt auf die Ladungsspeicherung und Alterung von DSKs in nichtwässrigen Elektrolytlösungen untersucht. Dabei bietet sich die Unterteilung der Durchtrittsströme in ionische und elektronische Beiträge an. Anhand eines tieferen Verständnisses dieser Prozesse können mögliche Strategien zur Optimierung der Ladungsspeicherung und Verhinderung der Alterung bei erhöhten Spannungen vorgebracht werden.

Eine kommerzielle, aus Kokosnussschale gewonnene Aktivkohle wurde als Elektrodenmaterial in 1 M Lösungen von Et_4NBF_4 in Acetonitril (AN) und in Propylencarbonat (PC) verwendet. Durch elektrochemische Charakterisierung dieser Systeme mittels Zykelvoltammetrie wurden die Potentialbereiche idealer Polarisierbarkeit sowie die Potentialbereiche mit irreversiblen Ladungstransfer identifiziert.

Der Bereich idealer Polarisierbarkeit wurde mittels in situ Raman-spektroskopie, Widerstandsmessungen und elektrochemischer Dilatometrie untersucht. Die Ergebnisse wurden im Zusammenhang mit denjenigen von Kohlenstoffnanoröhrchen (*single-walled carbon nanotubes*, SWCNTs) diskutiert, um einen Vergleich mit einem hochporösen Elektrodenmaterial mit definierter geometrischer und elektronischer Struktur herzustellen. Fundamentale Unterschiede im elektrochemischen Dotierungsverhalten dieser beiden Materialien wurden festgestellt, was für Aktivkohle nur durch eine Berücksichtigung von erheblicher Unordnung und Abweichungen von der idealisierten Graphenstruktur zu erklären ist. Unterschiede in der kapazitiven Ladungsspeicherung konnten auf die elektronische Zustandsdichte des jeweiligen

Materials zurückgeführt werden, wodurch die Bedeutung der elektronischen Eigenschaften der Elektrode für die Ladungsspeicherung in DSKs hervorgehoben wird.

Um mögliche ionische Ladungstransfermechanismen in DSKs zu beschreiben, wurden die Beiträge von Ioneninsertionsprozessen zur Ladungsspeicherung und Elektrodenalterung für Graphit und Aktivkohle mittels in situ Dilatometrie, Röntgenbeugung und Kleinwinkelröntgenstreuung verglichen. Es wurde gezeigt, dass die Insertion von Ionen in Graphit durch die vorhandenen, wohldefinierten Interkalationsplätze fortschreitet, wobei die elektrochemische Interkalation von BF_4^- zur Stufenbildung und Lösungsmittelkointerkalation sowohl im AN- wie auch im PC-basierten Elektrolyten führte. Weiterhin wurde eine bemerkenswerte Abnahme der Periodizität senkrecht zu den Graphenebenen der Graphitelektroden durch die Interkalation festgestellt, was größtenteils auf die elektrochemische Zersetzung der interkalierten Elektrolytspesies zurückgeführt wurde, d.h. auf eine Kombination aus ionischem und elektronischem Ladungstransfer.

Auf der anderen Seite konnte die Ioneninsertion in Aktivkohle primär der Anreicherung von Ionen innerhalb der nur begrenzt zugänglichen Mikroporosität zugeordnet werden. Der Platzbedarf der Ionen verursacht eine makroskopisch messbare, reversible Ausdehnung der Elektrode. Im Vergleich mit der Ausdehnung von SWCNTs und einer aufgeweiteten Graphitelektrode wurde gezeigt, dass die Ausnutzung der Insertionsplätze der Elektrode vom Elektrodenpotential und der Zugänglichkeit dieser Plätze abhängt. Als spezielles Beispiel für dieses Verhalten wurde die Ausnutzung der interstitiellen Porosität innerhalb von seilähnlichen SWCNT-Agglomeraten durch elektrochemische Polarisierung gezeigt, was zu einer Zunahme der Doppelschichtkapazität führte. Als wichtige Schlussfolgerung wird festgehalten, dass der Zugang zu solchen Insertionsplätzen notwendigerweise in situ bewertet werden muss, um den entsprechenden Beitrag zur Ladungsspeicherung innerhalb des Betriebsspannungsfensters zu bestimmen.

Untersuchungen zu den Folgen des elektronischen Ladungstransfers bei erhöhten Spannungen zielten insbesondere auf die Bildung von festen, unlöslichen Zersetzungsprodukten der Elektrolytlösung ab. Durch systematische Versuche zur Alterung von symmetrischen DSK-

Systemen im Labormaßstab konnte der Kapazitätsverlust sowie physikochemische Veränderungen den einzelnen Aktivkohle-Elektroden zugeordnet werden. Die erhöhte Alterungsrate bei hohen Spannungen wurde maßgeblich durch das verwendete Lösungsmittel beeinflusst. Im AN-basierten Elektrolyten konnte die Kapazitätsabnahme bei einer Zellspannung von 3.5 V primär einer Porenverstopfung an der positiven Elektrode durch feste Zersetzungsprodukte zugewiesen werden, wobei letztere höchstwahrscheinlich durch die Oxidation von AN zustande kommen. Dieser Alterungsmechanismus wurde durch die Entfluorinierung des polymeren Binders an der negativen Elektrode gefördert, welches zu ungünstigen Potentialverschiebungen der Elektroden während der Alterung führte. Erste Messergebnisse zur Alterung im PC-basierten Elektrolyten wiesen auf einen anderen Alterungsmechanismus hin, welcher vermutlich auf der Reduktion von PC an der negativen Elektrode beruht. Als wichtige Erkenntnis gilt festzuhalten, dass die Alterung von DSKs im Wesentlichen von der Elektrolytzersetzung beeinflusst wird und die Ioneninsertion im Vergleich dazu einen verschwindend kleinen Beitrag zu leisten scheint.

Anhand der gewonnenen Erkenntnisse werden Vorschläge zu weiterführenden Untersuchungen gemacht, um die Insertion von Ionen sinnvoll auszunutzen sowie der Alterung von DSKs bei erhöhten Spannungen entgegenzuwirken.