

Insights on the Rate Performance of Polyaniline Supercapacitors by Integrated Mathematical Modeling and Machine Learning

Abstract

The specific capacitance of supercapacitors (SCs) decreases as the applied current increases during the charge-discharge process. The rate of capacitance reduction is influenced by a combination of factors, including the synthesis approach, structural properties of the electrode material, electrode fabrication protocol, and operational conditions. However, decoupling the impacts of these interconnected parameters and determining the individual contribution of each factor to the rate performance of supercapacitor materials, such as polyaniline (PANI), remains unclear. In this work, a machine learning approach is employed as an alternative to experimental approaches to elucidate the impacts of structural, fabrication, and operational features on the rate performance of PANI-based SCs. Mathematical parametrization of the rate performance of PANI using different model selection criteria was performed, with the exponential decay function showing the highest accuracy. The gradient boosting machine model properly predicted the rate performance parameters, achieving an R^2 value of 0.91 for the decay rate. The SHapley Additive exPlanations interpretation technique revealed that binder- and carbon-free electrodes or electrolytes that typically have a potential window 1 volt or higher, enhance capacitance at low current densities (CDs). A carbon-free electrode with a higher binder ratio and lower levels of PANI accelerates the decay rate. Additionally, increasing the start and end current densities is favorable for minimizing the decay rate. Electrolytes with typical PW of 0.5 or 0.7 volts, higher CD operational conditions, a lower active material ratio, a higher carbon ratio, and electrodes with large specific surface areas contribute to achieving high capacitance at elevated current densities. This study demonstrates the robust capabilities of machine learning in elucidating the underlying complex mechanisms affecting rate performance and provides valuable insights for designing high-rate performance PANI-based SCs. We anticipate that our study to be a starting point for investigating the rate behavior of other SC electrode materials using data-driven approaches.

بینشی بر عملکرد نرخ ابرخازن‌های مبتنی بر پلی‌آنیلین از طریق رویکرد ترکیبی مدل‌سازی ریاضی و یادگیری ماشین

چکیده

ظرفیت ویژه ابرخازن‌ها با افزایش جریان اعمال‌شده در فرآیند شارژ و دشارژ کاهش می‌یابد. نرخ کاهش ظرفیت متأثر از ترکیبی از عوامل همچون روش سنتز، ویژگی‌های ساختاری ماده الکتروود، پروتکل ساخت الکتروود و شرایط اندازه‌گیری می‌باشد. با این حال، جداسازی تأثیرات این پارامترهای به هم پیوسته و تعیین سهم هر عامل در عملکرد نرخ مواد ابرخازنی مانند پلی‌آنیلین همچنان نامشخص است. در این مطالعه، از روش یادگیری ماشین به‌عنوان جایگزینی برای روش‌های تجربی استفاده شده تا تأثیر ویژگی‌های ساختاری، پارامترهای ساخت و شرایط اندازه‌گیری بر عملکرد نرخ ابرخازن‌های مبتنی بر پلی‌آنیلین روشن شود. پارامترسازی ریاضی عملکرد نرخ پلی‌آنیلین با استفاده از معیارهای انتخاب مدل مختلف انجام شد و تابع نمایی کاهشی بیشترین دقت را نشان داد. مدل ماشین تقویت‌گرا دیان به درستی پارامترهای عملکرد نرخ را پیش‌بینی کرد و به مقدار R^2 برابر با ۰٫۹۱ برای نرخ کاهش دست یافت. تکنیک تفسیر SHAP نشان داد که الکتروودهای بدون بایندر و کربن یا الکتروولیت‌هایی که معمولاً دارای پنجره ولتاژ یک ولت یا بالاتر هستند، ظرفیت را در چگالی جریان پایین افزایش می‌دهند. یک الکتروود بدون کربن با نسبت بالاتر بایندر و مقدار کمتر ماده پلی‌آنیلین نرخ کاهش را تسریع می‌کند. علاوه بر این، افزایش چگالی جریان‌های آغازین و پایانی برای به حداقل رساندن نرخ کاهش مطلوب است. الکتروولیت‌های با پنجره ولتاژ معمولاً ۰٫۵ یا ۰٫۷ ولت، شرایط اندازه‌گیری چگالی جریان بالا، نسبت ماده فعال کمتر، نسبت کربن بیشتر و الکتروودهایی با سطح ویژه بالا به دستیابی به ظرفیت بالا در چگالی‌های جریان بالاتر کمک می‌کنند. این مطالعه توانایی‌های قوی رویکرد یادگیری ماشین را در روشن کردن مکانیسم‌های پیچیده که بر عملکرد نرخ تأثیر می‌گذارد، نشان می‌دهد و بینش‌های ارزشمندی برای طراحی ابرخازن‌های مبتنی بر پلی‌آنیلین با عملکرد نرخ بالا ارائه می‌دهد. ما انتظار داریم که این مطالعه آغازی برای بررسی رفتار نرخ سایر مواد الکتروود ابرخازن‌ها با استفاده از رویکردهای مبتنی بر داده باشد.