

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TEHNOLOOGIATEADUSKOND

Keemia instituut

Ester Tee

**RÄNIKARBIIDIST SÜNTEESITUD NING
SÜSINIKDIOKSIIDIGA JÄRELAKTIVEERITUD SÜSINIKU
FÜÜSIKALISED JA ELEKTROKEEMILISED OMADUSED**

Magistritöö

Juhendajad: MSc Indrek Tallo

PhD Thomas Thomberg

Tartu 2015

SISUKORD

1. Sissejuhatus	4
2. Kirjanduse ülevaade	5
2.1. Suure eripinnaga süsinik ja selle kasutusvõimalused	5
2.1.1. Superkondensaatorid	6
2.1.2. Elektrilise kaksikkihi teooriad	10
2.2. Karbiididest sünteesitud süsinik (CDC)	11
2.2.1. CDC sünteesimine	12
2.2.1.1. Halogeenimine	12
2.2.1.2. Hüdrotermiline meetod	13
2.2.1.3. Termiline lagundamine	13
2.3. Süsinikmaterjali aktiveerimine	14
2.3.1. Gaasifaasiline aktiveerimine	14
2.3.2. Keemiline aktiveerimine	15
2.4. Adsorptsiooniteooriad	16
2.4.1. Süsiniku pindala ja poorsus	16
2.4.2. Adsorptsiooni/desorptsiooni isotermid	16
2.4.3. Brunauer-Emmett-Telleri (BET) teooria ja eripinna leidmine	18
2.4.4. Summaarse pooriruumala ning keskmise pooriraadiuse leidmine.....	18
2.4.5. Statistilise tiheduse ehk t -graafiku meetod mikropooride ruumala ja eripinna arvutamiseks	19
2.4.6. Mittelokaalse tihedusfunktsionaali (NLDFT) teooria ja poorijaotus.....	20
2.5. Struktuuranalüüsi meetodid	20
2.5.1. Röntgendifraktsioonanalüüs	20
2.5.2. Raman spektroskoopia	21
2.5.3. Läbivkiirguse elektronmikroskoopia	23
2.6. Elektrokeemilised uurimismeetodid	24
2.6.1. Tsükliline voltamperomeetria	24
2.6.2. Konstantse voolu meetod	24
2.6.3. Elektrokeemiline impedantspektroskoopia	25
2.6.4. Konstantse võimsuse meetod	27
3. Eksperimentaalne osa	28
3.1. Süsinikmaterjalide süntees ja järelaktiveerimine	28
3.2. Süsinikmaterjalide uurimismeetodid	30

4. Katsete tulemused ja analüüs	32
4.1. Kloorimise ja aktiveerimise temperatuuri mõju CDC omadustele.....	32
4.2. Sorptsioonanalüüs.....	32
4.3. Struktuuranalüüs	33
4.3.1. Röntgendifraktsioonanalüüs	33
4.3.2. Raman spektroskoopia andmete analüüs	34
4.3.3. Läbiviirguse elektronmikroskoopia tulemuste analüüs	34
4.4. Elektrokeemiliste mõõtmiste analüüs	35
4.4.1. Tsükilise voltamperomeetria andmete analüüs.....	35
4.4.2. Konstantse voolu meetodi tulemuste analüüs	36
4.4.3. Elektrokeemilise impedantspektroskoopia andmete analüüs	36
4.4.4. Konstantse võimsuse meetodi andmete analüüs	38
5. Kokkuvõte	40
6. Summary	42
7. Tänuavaldused.....	44
8. Kasutatud kirjandus.....	45
9. Lisad	50
10. Magistritöö raames ilmunud artikkel	75

Sissejuhatus

Jätkusuutlik ja säästlik energeetika on väga aktuaalne nii Eestis kui ka maailmas laiemalt. Kuna fossiilkütused on taastumatud maavarad, siis tuleb suunata tähelepanu uutele energiaallikatele, mis võimaldaksid rahuldada tänapäeva ühiskonna järjest kasvavat energianõudlust. Taastuvatest energiaallikatest kasutatakse näiteks tuule- ja päikeseenergiat, kuid nende puhul on väga oluline efektiivse energiasalvestussüsteemi olemasolu. Energiasalvestusseadmed peavad olema võimalikult kompaktsed, kuid siiski võimalised saavutama suuri energia- ja võimsustihedusi ilma, et kumbki neist oluliselt väheneks. Näiteks autotööstuses on energiatiheduste poolest sobilikud Li-ioon patareid ja kütuseelemendid, kuid nende võimsused on suhteliselt väikesed. Suurt võimsust vajavate rakenduste jaoks on sobilikud superkondensaatorid, mis võimaldavad väga lühikese aja jooksul genereerida suuri võimsustihedusi. Seetõttu kasvab järjest nende kommertsiaalne kasutamine erinevates transpordi- ja elektroonikaseadmetes.

Superkondensaatori karakteristikuid mõjutab oluliselt elektroodimaterjali valik. Tihtipeale kasutatakse selleks süsinikku oma erinevates vormides, näiteks aktiveeritud süsinikke, karbiidset päritolu süsinikke, süsinikanotorusid, süsinik-aerogeele, grafiiti jne. Antud töös on uuritud ränikarbiidist sünteesitud süsinikku, mida on lisaks järelaktiveeritud süsinikdioksiidiga. Ränikarbiid paistab karbiidide seast silma oma odava hinna poolest, mistõttu on selle kasutamine majanduslikust aspektist igati perspektiivne. Sellest sünteesitud süsinik jääb aga oma omadustelt (poorsus, eripind, elektrokeemilised omadused) teistest karbiididest sünteesitud süsinikele alla. Lihtsasti teostatava ning küllaltki odava järelaktiveerimisega on siiski võimalik saada väga heade karakteristikutega materjal, mille eripind võib küündida üle $2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ning ka elektrokeemilistelt omadustelt saavutatakse lähedased tulemused teistele karbiididest sünteesitud süsinikele.

Käesoleva töö eesmärgiks oli optimeerida ränikarbiidist sünteesitud süsiniku süsinikdioksiidiga järelaktiveerimise parameetreid ning uurida nende mõju saadud süsinikmaterjalide füüsikalistele ja elektrokeemilistele omadustele. Põhiliseks eesmärgiks oli hinnata antud viisil valmistatud materjalide sobivust superkondensaatori elektroodimaterjalina. Materjalide füüsikaliseks karakteriseerimiseks kasutati madalatemperatuurse lämmastiku sorptsioonanalüüsi, röntgendifraktsioonanalüüsi, Raman spektroskoopia ning läbivkiirguse elektronmikroskoopia meetodeid. Elektrokeemiliste omaduste uurimiseks kasutati tsüklilist voltamperomeetriat, impedantsspektroskoopiat ning konstantse voolu ja võimsuse meetodeid.

2. Kirjanduse ülevaade

2.1. Suure eripinnaga süsinik ja selle kasutusvõimalused

Suure eripinnaga süsinikeks nimetatakse materjale, millel võib tänu oma poorsusele olla ülisuur eripind, küündides üle $2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Kommertsiaalse süsiniku tootmisel lähtutakse enamasti odavamatest ja looduslikest lähteainetest, milleks võivad olla erinevad orgaanilised materjalid, nt erinevate puude koored ja viljade kestad, puit, süsi, turvas ning erinevad süsivesikud (suhkur, tärklis jne) [1-6]. Lisaks looduslikele lähteainetele kasutatakse ka sünteetilisi polümeere [2, 7]. Lähteaine valiku juures on oluline selle kättesaadavus, hind ja võimalikult väike anorgaaniliste lisandite sisaldus [8].

Enamus poorsest süsinikust toodetakse pürolüüsi teel orgaanilistest materjalidest [9, 10]. Sellisel juhul toimub lähtematerjali karboniseerimine kõrgel temperatuuril inertgaasi atmosfääris, mille käigus orgaaniline ühend laguneb ning järgi jääb mittelenduv süsinik [1]. Tavaliselt on enne pürolüüsi vajalik lähtematerjali eeltöötlus. Materjal tuleb peenestada ja sõeluda, et saada vajaliku suurusega osakesed. Mõnikord on vajalik lähtematerjali vee või happega töötlemine, et eemaldada lisandeid ning vähendada mineraalsete ainete sisaldust [8]. Suletud pooride olemasolu korral kasutatakse nende avamiseks ning eripinna suurendamiseks vajadusel ka järelaktiveerimist [9, 10].

Lisaks orgaanilistele lähteainetele on poorset süsinikku võimalik toota erinevatest karbiididest. Sellist süsinikku nimetatakse karbiididest sünteesitud süsinikuks (*carbide derived carbon* – CDC). CDC peamised eelised orgaanilistest materjalidest sünteesitud süsinike ees on suurem puhtus, kitsam poorijaotus pooride laiuse järgi ja parem elektrijuhtivus [9, 11-13].

Poorsetel süsinikel on tänu nende muudetavale mikrostruktuurile, kõrgele elektrijuhtivusele ning erinevatele vormidele (pulbrid, fiibrid, vahud jne) [14] mitmeid potentsiaalseid rakendusi, näiteks vesiniku ja metaani salvestamine ning teatud gaaside eraldamine segudest. Levinud on poorsete süsinikmaterjalide kasutamine ka katalüsaatorikandjana, filtermaterjalina vee- ja õhufiltrites, sorbendina kromatograafias või elektroodimaterjalina Li-ioon akudes ning superkondensaatorites. Sõltuvalt rakendusest on vaja peamiselt kas mikro-, meso- või makropoorset süsinikku [1, 8-10, 12, 13, 15-18].

2.1.1. Superkondensaatorid

Superkondensaatorid (SK) on energiasalvestusseadmed, mis koosnevad kahest elektrolüüdiga immutatud ning üksteisest ioone läbilaskva separaatoriga eraldatud elektroodist. Oma energia- ja võimsustiheduse poolest täidavad nad akude ja tavaliste dielektriliste kondensaatorite vahelise tühimiku (lisa 1) [8, 11, 15, 19-24]. SK-del on akude ees mitmeid eeliseid: kiire täis- ja tühjakslaadimine, pikk eluiga (kuni miljon laadimise tsüklit), suur efektiivsus. Võrreldes akudega omavad SK-d väga suurt võimsustihedust ($\sim 10 \text{ kW kg}^{-1}$ vs aku $\sim 1 \text{ kW kg}^{-1}$), kuid nende energiatihedus on oluliselt väiksem ($\sim 10 \text{ Wh kg}^{-1}$ vs aku $\sim 100 \text{ Wh kg}^{-1}$). Kuigi superkondensaatoritel on akudega sarnaseid omadusi, on nende laengusalvestusmehhanismid erinevad [8, 14, 15, 19, 23, 25-27].

Vastavalt energiasalvestusmehhanismile liigitatakse superkondensaatorid kaheks: elektrilise kaksikkihi kondensaator (EKKK) ja pseudomahtuvuslik kondensaator (Faradi kondensaator) [21-24]. EKKK-s toimub energia salvestamine laengu akumulatsioonil elektrilisse kaksikkihti elektrod|elektrolüüt piirpinnal. Laadimisel liiguvad katioonid negatiivsele ja anioonid positiivsele elektroodile (lisa 2). Tegemist on pöörduva protsessiga, mis põhineb puhtalt elektrostaatilistel vastasmõjudel ning seetõttu võimaldab EKKK väga kiiret energia salvestamist ning vabastamist (mõned sekundid kuni minutid). Laengu salvestamisse annab panuse ainult elektrolüüdi ionidele ligipääsetav pind, mistõttu on ülimalt oluline elektrodimaterjali poorisuuruste, poorstruktuuri ja pinna omaduste optimeerimine [14, 20, 21, 28-30].

Pseudomahtuvuslikus kondensaatoris toimub energiasalvestamine lisaks elektrilise kaksikkihi laadimisele ka redoksreaktsioonide kaudu. Peamiseks erinevuseks elektrilise kaksikkihi (EKK) mahtuvuse ja pseudomahtuvuse vahel on viimase faradiline päritolu – elektrolüüdi ionide ning elektroodi pinnal olevate elektroaktiivsete ühendite vahel toimuvad pöörduvad redoksreaktsioonid. Suurema Faradi mahtuvuse tõttu on pseudomahtuvuslikel kondensaatoritel EKKK-dest mõnevõrra suurem energiatihedus. Seevastu on nende võimsustihedus väiksem, mis on põhjustatud aeglasematest faradi reaktsioonidest [19, 20, 26, 28, 29].

Lisaks pseudomahtuvusliku ja elektrilise kaksikkihi kondensaatoritele eksisteerivad ka hübriidkondensaatorid, mille korral käitub üks elektrod EKK või pseudomahtuvusliku mehhanismi järgi ning teine elektrod on patarei tüüpi elektrod, millel toimub energia salvestamine läbi faradi protsesside. Sellise ülesehitusega on võimalik ära kasutada mõlema elektrodimaterjali eeliseid suurendades tööpotsiaali ning energia- ja võimsustihedusi.

Kuigi hübriidkondensaatoris töötavad erinevad energia salvestamise mehhanismid samaaegselt, siis enamasti on üks neist domineerivam [20, 21, 29-31].

Superkondensaatorite korral on erinevate rakenduste seisukohalt omavaheliseks võrdluseks olulisteks suurusteks mahtuvus, energia ning võimsus. Ühe elektroodi mahtuvuse C saab leida järgneva valemi järgi:

$$C = \frac{\varepsilon_0 A}{d}, \quad (1)$$

kus ε on elektrolüüdi dielektriline konstant, ε_0 vaakumi dielektriline konstant, A piirpinna pindala ja d EKK paksus. Kahest elektroodist koosneva superkondensaatori mahtuvus on võrdne kahe järjestikku ühendatud kondensaatorite mahtuvuste pöördväärtuste summaga:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}, \quad (2)$$

kus C on raku mahtuvus ning C_1 ja C_2 vastavalt positiivse ja negatiivse elektroodi mahtuvused. Salvestatud energiat E väljendab valem:

$$E = \frac{1}{2} CU^2, \quad (3)$$

kus C on mahtuvus ja U mõõteraku potentsiaal. Maksimaalne võimsus P sõltub samuti olulisel määral rakendatavast potentsiaalist ning on leitav vastavalt valemile:

$$P = \frac{U^2}{4R}, \quad (4)$$

kus U on mõõteraku potentsiaal ja R süsteemi sisetakistus. Energia- ja võimsustiheduste sõltuvused esitatakse graafikul, mida nimetatakse Ragone kõveraks [19-24, 27, 32].

Süsteemi sisetakistusele annavad peamiselt panuse: elektrodimaterjali takistus, elektroodi ja voolukollektori vaheline takistus, elektrolüüdi takistus, ionide massitranspordi takistus süsinikmaterjali mikropoorides ning poorses separaatoris. Suur sisetakistus limiteerib kondensaatori võimsust ning lõppkokkuvõttes selle rakendatavust [19, 22-24, 27].

EKKK töövõime sõltub peamiselt kahest faktorist: elektrodimaterjali valik mõjutab oluliselt mahtuvust ning kasutatav elektrolüüt määrab eelkõige ära tööpotentsiaali [15, 23, 24, 27].

Elektrodimaterjalideks on EKKK-de puhul enamasti süsinikmaterjalid ning pseudomahtuvuslike kondensaatorite korral juhtivad polümeerid, üleminekumetallide oksiidid/hüdroksiidid või heteroatomitega (nt hapnik või lämmastik) modifitseeritud süsinik. EKKK elektroodides saab kasutada mitmeid erinevaid süsinikke, sealhulgas suure eripinnaga

aktiveeritud süsinikke, süsinikaerogeele, süsiniknanotorusid, aktiveeritud süsinikfiibreid, grafeeni jne. Elektroodi mahtuvus sõltub oluliselt kasutatavast materjalist, eriti selle eripinnast, poorisuurusaotusest, elektrijuhtivusest ja pinna märguvusest. Teoreetiliselt peaks eripinna suurenemisel kasvama ka mahtuvus, kuid realselt ei ole nendevaheline sõltuvus alati lineaarne. Ideaalne elektroodimaterjal peab sisaldama nii mikropoore, mis on olulised ionide adsorptsioonil, kui ka mesopoore, mis on vajalikud ionide kiireks transpordiks materjali sisemuses. Süsinikelektroodide mahtuvust võib oluliselt suurendada modifitseerides pinda heteroaatomitega (nt O, N, S, P, B), mis tekitavad süsiniku pinnal lisa pseudomahtuvust ja parandavad pinna märguvust, kuid vähendavad mõnevõrra süsteemi eluiga. Süsinikmaterjalide peamisteks eelisteks on: kättesaadavus, küllaltki odav hind, hea elektrijuhtivus, suur eripindade vahemik, lihtne töödeldavus, keemiline stabiilsus erinevates lahustes ja termiline stabiilsus laias temperatuuride vahemikus.

Kommertsiaalsetes EKKK-des kasutatakse elektroodimaterjalina enamasti orgaanilistest lähteainetest toodetud aktiveeritud süsinikke, mida iseloomustab ebakorrapärane ja lai poorisuurusaotus. Neile lisatakse ka elektrit juhtivat lisandit, milleks enamasti on grafiitsem paremini elektrit juhtiv süsinikmaterjal (nt *carbon black*). Juhtivate polümeeride, mille mahtuvuslik käitumine tuleneb kiiretest faradi protsessidest, eelisteks on madal hind, hea juhtivus dopeeritud olekus ning suur poorsus. Üleminekumetallide oksiididest või hüdroksiididest elektroodide korral on energiatihedus süsinikmaterjalidega võrreldes suurem, kuid sellegipoolest ei kasutata neid kommertsiaalsetes superkondensaatorites, kuna neil on: 1) väiksem elektrijuhtivus, mille tõttu suureneb takistus ja väheneb võimsustihedus; 2) väiksem elektrokeemiline stabiilsus tsükleerimisel; 3) keerukas eripinna, pooride suurusjaotuse ja poorsuse optimeerimine; 4) kallis hind. Elektrit juhtivate polümeermaterjalide korral on probleemiks pikaajaline stabiilsus, kuna nad degradeeruvad tsükleerimisel [8, 14, 15, 19-22, 24, 25, 27-29, 33].

Superkondensaatori elektrolüüdi valikul on kaks peamist faktorit: esiteks elektrokeemiline stabiilsus, mis määrab rakendatava potentsiaalide vahemiku ja seega ka energia- ja võimsustihedused (valemid 3 ja 4) ning teiseks juhtivus, mis mõjutab samuti oluliselt võimsust. EKKK-des kasutatavad elektrolüüdid jagunevad kolme rühma: 1) vesilahustel põhinevad elektrolüüdid; 2) orgaanilistel solventidel põhinevad elektrolüüdid (nt orgaanilistes solventides lahustatud soolad); 3) ioonsed vedelikud ja nende segud. Vesilahuste (nt H_2SO_4 või KOH) eelisteks võrreldes teiste elektrolüütidega on suurem mahtuvus ja juhtivus ning madalam hind, kuid nende peamiseks puuduseks on piiratud tööpotsiaalide vahemik

(kuni ~ 1 V). Orgaanilistest solventidest on enamlevinud propüleenkarbonaat ja atsetonitriil, milles on lahustatud kvaternaarsed ammooniumsoolad (näiteks tetraetüülammoonium tetrafluoroboraat, TEABF₄). Antud elektrolüüdid töötavad kõrgematel potentsiaalidel (üldiselt kuni ~ 2,7 V) ning seetõttu võimaldavad suuremaid energia- ja võimsustihedusi (valemid 3 ja 4), aga võrreldes vesilahustega annavad nad väiksema mahtuvuse ja nende ka elektrijuhtivus on väiksem. Enamik kommertsiaalseid süsteeme töötab orgaanilistel solventidel põhinevate elektrolüütidega. Ioonised vedelikud on toatemperatuuril vedelas faasis olevad soolad, mille korral ei ole solvendid vajalikud. Seetõttu on selliste elektrolüütide aururõhk madal, mis suurendab ohutust ning vähendab kahjulikku mõju keskkonnale. Ioonsetel vedelikel töötavad superkondensaatorid võimaldavad suuremaid tööpotentsiaale (kuni 3,7 V) ning head tsükleeritavust, kuid nende suure viskoossuse ja madalama juhtivuse tõttu on nende takistus toatemperatuuril oluliselt suurem kui teistel elektrolüütidel [19, 22, 24-27, 32, 33]. Võrdlus erinevate elektrolüütide parameetritest on toodud tabelis 1 (lisa 3) [31].

Väga oluline roll suure võimsuse saavutamiseks SK-s on ka separaatori valikul. Superkondensaatoris kasutatav separaator peab olema elektrokeemiliselt stabiilne, suure poorsusega, termiliselt ja keemiliselt inertne ning märguma hästi kasutatava elektrolüüdiga. Separatuur ei ole EKKK-s aktiivne materjal, mistõttu peab ta olema võimalikult õhuke vähendamaks süsteemi sisetakistust. Siiski peab paksus olema piisav säilitamiseks separaatori mehaanilist tugevust ning vältimaks elektrodidevahelist otsest elektrilist kontakti. Materjalidena saab kasutada näiteks tselluloosi ja klaasfiibreid, kuid enamlevinud on erinevad sünteetilised polümeerid [23, 28].

Superkondensaatorid sobivad rakendusteks, mis vajavad võimsaid energiaimpulsse lühikese aja jooksul. Nad võimaldavad vähendada peamise energiaallika suurust ja tõsta efektiivsust. EKKK-sid lisatakse erinevatesse elektroonikaseadmetesse tagavara energiaallikana, näiteks kaamerates, arvutites ja mobiiltelefonides. Tänu kiirele täis- ja tühjakslaadimisele, pikale elueale ja suurele elektrilisele efektiivsusele (üle 95%) on superkondensaatorid sobilikud ka nii-öelda kineetilise energia taaskasutamiseks ehk rakendusteks, kus kineetiline energia muundatakse elektrienergiaks. Antud viisil kasutatakse EKKK-sid transpordivahendites, kus pidurdamisel energiat salvestatakse ning kiirendamisel vabastatakse. Sarnast meetodit võib kohata ka kraanade ning liftide korral. Lisaks saab superkondensaatoreid kasutada alternatiivse energiaallikana, kus päevasel ajal saadakse elektrienergia päikesepaneelidega ning öösel saadakse vajalik energia täislaetud EKKK-dest. Kiire täis- ja tühjakslaadimine võimaldab nende rakendamist ka sõjatööstuses ja kosmosetehnoloogias, kuna akud on antud

kasutuselade jaoks liiga aeglased ning dielektrilised kondensaatorid on liiga suured ja väikese energiatihedusega. Hübriidenergiastüsteemides kombineeritakse superkondensaatoreid akude või kütuseelementidega parandamaks süsteemi energiatihedust, eluiga ja suurendamaks efektiivsust. Lisaks suurele energia- ja võimsustihedusele on superkondensaatoritel veel mõned märkimisväärsed eelised nende rakendamiseks. Nad on ohutud, hooldusvabad, pika elueaga, süsteemis ei ole liikuvaid osasid ning nad üldiselt ei vaja jahutussüsteemi [19-23, 30, 32, 33].

2.1.2. Elektrilise kaksikkihi teooriad

Elektrilise kaksikkihi kohta on mitmeid teooriaid, millest esimese lõi 1853. aastal Helmholtz. Nimetus „kaksikkiht“ tuleneb Helmholtzi mudelist, mis kujutab elektrood|elektrolüüt piirpinda kui kahte paralleelset laengute kihti, mis on vastasmärgilised ning mille kaugus üksteisest on võrdne lahusti molekuli diameetriga. Selle teooria põhjal võib elektrilist kaksikkihti vaadelda kui tavalist tasapinnalist kondensaatorit, mille mahtuvuse C saab leida järgnevalt:

$$C = \frac{\epsilon \epsilon_0}{d}, \quad (5)$$

kus ϵ on keskkonna dielektriline konstant, ϵ_0 vaakumi dielektriline konstant ja d kondensaatori plaatidevaheline kaugus.

Kuigi Helmholtzi mudel on küllaltki heas kooskõlas eksperimentaalsete andmetega, esineb sellel mudelil mitmeid puudusi, kuna ei arvestata mahtuvuse sõltuvust elektrolüüdi kontsentratsioonist, elektroodi potentsiaalst, süsteemi temperatuurist jne [19, 23, 26-28, 34].

Gouy ja Chapman töötasid samaaegselt teineteisest sõltumatult välja järgmise EKK mudeli, mis arvestab ka rakendatava elektroodi potentsiaali, elektrolüüdi kontsentratsiooni ning ionide soojusliikumise mõju süsteemi mahtuvusele. Selles mudelis tehakse eeldused, et ioone vaadeldakse punktlaengutena, mille jaotus allub Boltzmanni võrrandile. Gouy-Chapmani teooria põhjal ei moodustu elektrodile kompaktsed kihti nagu Helmholtz seda kirjaldas, kuna ioonid on pidevas soojusliikumises. Gouy-Chapmani mudelis nimetatakse kaksikkihti difuusseks kihiks. Antud teooria on kooskõlas eksperimentaalsete tulemustega ainult väga lahjade lahuste puhul, kuna ei arvestata ionide mõõtmel [23, 26-28, 34].

Stern kombineeris oma teorias Helmholtzi ning Gouy-Chapmani mudeleid, võttes arvesse ionide tõelist suurust ning spetsiifilise adsorptsiooni esinemise võimalust. Selles mudelis on nii Helmholtzi kompaktne kiht kui ka Gouy-Chapmani teooria soojusliikumises osalevate ionide moodustatud difuusne kiht. Süsteemi kogumahtuvus on leitav järjestikku ühendatud kondensaatorite mahtuvuste kaudu. Sterni mudel annab oluliselt parema ennustuse elektroodi mahtuvuse kohta kui varasemad teooriad [19, 23, 26-28, 34]. Eelnevalt nimetatud kolme teooriat illustreeriv joonis on toodud lisa (lisa 4).

Sterni mudelit täiendas märgatavalt Grahame, kõrvaldades eelnevate mudelite mitmed puudused. Ta tõi välja selle, et ionide elektrostaatiline ja spetsiifiline adsorptsioon on erineva olemusega. Esimesel juhul on mõjuvad jõud nõrgad, adsorptsiooni käigus ionid ei deformeeru, osalevad jätkuvalt soojusliikumises ning nende lähim kaugus elektroodist on võrdne välimise Helmholtzi kihiga. Teisel juhul esinevad tugevamad keemilised jõud, ionid deformeeruvad, esineb solvaatkatte lagunemine ja ionid kaotavad oma liikuvuse. Need spetsiifiliselt adsorbeerunud ionid moodustavad sisemise Helmholtzi kihi. Seega esineb selle teooria põhjal kolm kihti: 1) sisemine Helmholtzi kiht, mis asub elektroodist kaugusel, mille tasand läbib spetsiifiliselt adsorbeerunud ionide (ioonid ei ole täielikult solvateeritud) tsentreid; 2) välimine Helmholtzi kiht, mis läbib solvateeritud ja mittespetsiifiliselt adsorbeerunud ionide (ioone tõmmatakse elektroodi poole kuloniliste jõududega) tsentreid; 3) soojusliikumises olevate ionide moodustatud difuusne kiht, mis on väljaspool välimist Helmholtzi kihti. Sisemine ja välimine Helmholtzi kiht moodustavad kompaktse kihi. Kompaktse ja difuusse kihi summaarne laeng kompenseerib täielikult elektroodi laengu [26, 28, 34, 35].

Lisaks neile neljale kõige tuntumale EKK teooriale on hiljem loodud ka mitmeid keerukamaid mudeleid, näiteks Bockris, Devanathan ja Mülleri mudel [19, 23, 34].

Elektrilise kaksikkihi lõplikku mahtuvust mõjutavad mitmed parameetrid: elektroodi materjal, elektroodi pindala, ligipääsetavus elektroodi pinnale, elektriväli läbi elektroodi ja elektrolüüdi/solvendi omadused [19].

2.2. Karbiididest sünteesitud süsinik (CDC)

Karbiididest sünteesitud süsinikuks nimetatakse erinevate meetoditega karbiididest saadud süsinikku. CDC-de seas esineb nii ebakorrapärase kui ka väga korrapärase struktuuriga

süsinikmaterjale. Süsiniku struktuur sõltub sünteesi meetodist ning lähtekarbiidist, kusjuures üldjuhul säilib lähteaine osakese algupärane kuju ja suurus. Seega töötuse tingimusi varieerides on võimalik saada erineva eripinna ja poorijaotusega materjale [15-17].

Käesolevas uurimustöös kasutatakse laialtlevinud „lähtekarbiid-CDC“ terminoloogiat, kuna see näitab selgelt, millist lähtekarbiidi on kasutatud. Kirjandusest võib leida ka teisi variante, kusjuures ränikarbiidist (SiC) sünteesitud süsinikku on nimetatud SiC-CDC, SiC-DC, Si-CDC või SiCDC. Viimased kaks ei kajasta lähteainete erinevaid stõhhiomeetrilisi koefitsiente ning ei ole kasutatavad karbonitriididest ja teistest kompleksühenditest sünteesitud süsinike korral, mistõttu ei ole soovitatav neid kasutada [16].

2.2.1. CDC sünteesimine

2.2.1.1. Halogeenimine

Halogeenimine, eriti kloreerimine, on kujunenud üheks peamiseks meetodiks CDC valmistamisel [16]. Süsinikmaterjal moodustub metalli aatomite selektiivsel eemaldamisel karbiidi kristallvõrest, mille tulemusena jääb järgi süsinikuskelett (lisa 5) [16, 36-38].

SiC-i kloreerimist kasutati algselt ränitetrakloriidi (SiCl₄) tootmiseks. Gaasilise kloori ja SiC reageerimisel moodustub SiCl₄ ja süsinik ning seda reaktsiooni kirjeldab lihtsustatult võrrand:



Seejuures peeti süsinikku soovimatuks kõrvalsaaduseks ning alles hiljem mõisteti, et poorne CDC omab suurt väärtust.

CDC sünteesiks saab kasutada mitmesuguseid binaarseid ja ternaarseid karbiide: Al₄C₃, BaC₂, CaC₂, Cr₃C₂, Fe₃C, Mo₂C, MoC, Nb₂C, SiC, SrC₂, ZrC, Ta₂C, TaC, Ti₂AlC, Ti₃AlC₂, TiC, Ti₃SiC₂, VC, W₂C, WC jne [15-17, 38].

Kloreerimisel säilib CDC moodustumisel lähtekarbiidi osakeste algne kuju ja suurus [15-17, 37, 38]. Mõnel juhul esineb süsiniku struktuuri osalist kokkuvarisemist väga suure poorsuse ning lähtekarbiidi võreparameetrite eripära tõttu [16]. CDC struktuur, poorijaotus ja eripind sõltuvad lähtekarbiidist ja halogeenimise temperatuurist [13, 15-17, 37-38]. Temperatuuri tõustes muutub ebakorrapärane amorfne süsinik pikkamööda korrapärasemaks ning grafiitsemaks. CDC-st võib lisaks amorfsele süsinikule leida ka mitmesuguseid teisi

nanostruktuure: sibulalaadseid struktuure, nanoteemante, nanotorusid, fullereeni sarnaseid struktuure jne (lisa 6) [16, 17, 37].

Pooridesse jäänud reaktsioonisaadusi, näiteks metallkloriide, saab eemaldada sünteesijärgse töötlustega, millest levinumad on argooni, vesiniku või lämmastikuga töötlemine kõrgel temperatuuril. Argooniga võrreldes on vesinik efektiivsem kloori eemaldamiseks, kuna ta on võimeline klooriga keemiliselt reageerima, moodustades vesinikkloriidi (HCl), mida saab kergelt pooridest eemaldada väiksema molekuli diameetri tõttu. Saadava süsiniku lõplikud omadused sõltuvad lisaks lähtekarbiidile ja sünteesitemperatuurile ka järeltöötlustest [16].

2.2.1.2. Hüdrotermiline meetod

Lisaks kloreerimisele saab karbiididest süsinikku toota hüdrotermilise lagundamise teel. See meetod põhineb karbiidide lagundamisel superkriitilises vees kõrge rõhu ja temperatuuri koosmõjul. Lisaks süsinikule tekivad protsessi käigus metallioksiidid (MO_x), metaan (CH_4), süsinikdioksiid (CO_2), süsinikoksiid (CO) ja vesinik (H_2) [15-17, 39]. Peamised sünteesi mõjutavad faktorid on temperatuur, rõhk ja vee-karbiidi stöhhiomeetria [15-17]. Hüdrotermilise meetodiga on võimalik saada nii amorfset, grafiitsemat kui ka varieeruva struktuuriga süsinikku [16].

2.2.1.3. Termiline lagundamine

SiC ja mitmed teised karbiidid lagunevad kõrgetel temperatuuridel. Sellise termilise lagundamisega vaakumis või inertse gaasi keskkonnas kaasneb süsiniku moodustumine ja karbiidi moodustava metalli aurustumine [15-17]. SiC korral kulgeb protsess lihtsustatult järgnevalt: karbiidi välimiselt kihilt aurustub räni ning järele jääb süsiniku mikroporne kiht, räni difundeerub sisemistest kihtidest välispinnale ja aurustub. Räni aatomite liikumine sisekihtidest välispinnale soodustab mõningal määral ka süsiniku aatomite reorganiseerumist [15].

Struktuurne reorganiseerumine kulgeb lihtsamini kõrgematel temperatuuridel, kuna siis on süsiniku aatomite liikuvus suurem. Süsiniku sünteesimiseks termilise lagundamise meetodil loetakse minimaalseks temperatuuriks $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, mille korral on vajalik ka alandatud rõhk. SiC

anisotroopsuse tõttu on võimalik saada mitmesuguseid süsiniku nanostruktuure [16], näiteks nanotorusid, grafiiti, turbostraatset ning sibulalaadse struktuuriga süsinikku [15-17].

2.3. Süsinikmaterjali aktiveerimine

Sünteesi käigus võib poorse süsiniku sisse jääda suletud poore, mille avamiseks ning eripinna suurendamiseks kasutatakse aktiveerimist. Aktiveerimisprotsessid jagatakse kirjanduses tihti kaheks: gaasifaasiline ja keemiline aktiveerimine [1, 3]. Gaasifaasiliseks aktiveerimiseks nimetatakse meetodeid, mis põhinevad kõrgematel temperatuuridel süsinikmaterjalide töötlusel erinevate gaasidega. Keemilisel aktiveerimisel segatakse lähtematerjal kokku tahke või vedela keemilise reagentiga ning kuumutatakse [1, 40].

Aktiveeritud süsiniku tootmisel on kaks etappi: lähtematerjalist süsiniku sünteesimine ja saadud produkti aktiveerimine [41]. Saadava materjali omadused sõltuvad suuresti aktiveerimise protsessist. Isegi väikesed muutused reaktsioonitingimustes (temperatuur, aeg) võivad muuta oluliselt pooride struktuuri, pinna keemiat ja morfoloogiat [18, 40, 42].

Aktiveeritud süsinike rakendusvõimalusi mõjutab oluliselt nende pinnakeemia. Sõltuvalt aktiveerimismeetodist tekivad süsinikmaterjalide pinnale erinevad funktsionaalrühmad, millest kõige levinumad on hapnikku sisaldavad funktsionaalrühmad. Molekulaarne hapnik võib dissotsieeruda aatomiteks, mis reageerivad keemiliselt süsinikuga, moodustades pindühendeid. Lisaks hapniku ühenditele võib leida veel lämmastiku või vesiniku ühendeid süsinikuga. Pinna funktsionaalrühmad mõjutavad oluliselt seda, kuidas erinevad adsorbendid süsinikuga interakteeruvad [8, 42].

2.3.1. Gaasifaasiline aktiveerimine

Gaasifaasilise aktiveerimise käigus oksüdeeritakse süsinikmaterjali enamasti veeauru, hapniku või süsinikdioksiidiga [1, 8, 18, 42]. Toimub selektiivne süsiniku aatomite eemaldamine: oksüdeeriv gaas reageerib süsiniku aatomitega, mille tulemusena moodustub CO ja suureneb süsiniku poorsus [1, 36, 43].

Gaasifaasiline aktiveerimine on lihtne, odav, keskkonnasõbralik ning erinevalt keemilisest aktiveerimisest, kus süsinikku võib jääda näiteks metalli ioone, ei teki reaktsiooni käigus materjali lisandeid [3, 18, 25]. Aktiveerimise kiirus kasvab temperatuuri tõstmisel. Kui aktiveerimine on liiga ulatuslik, siis süsiniku struktuur kollapseeb ja eripind hakkab jälle vähenema [3].

CO₂ on küllaltki mõõdukas oksüdeerija võrreldes O₂-ga ning võimaldab aktiveerimise jooksul paremat kontrolli mikropoorse struktuuri üle. O₂-ga aktiveerimine vajab tänu suuremale reaktiivsusele madalamat temperatuuri võrreldes CO₂ või veeauruga aktiveerimise puhul ning protsessi on raskem kontrollida. Nii O₂ kui CO₂ puhul on mikropooride ruumala enamasti suurim lühikestel aktivatsiooniaegadel ja aja pikenedes see väheneb. Esialgu tekib mikropoore juurde, mis siis aja jooksul laienevad mesopoorideks. Mikropooride tekkeks on soodne madal aktiveerimistemperatuur. Kõrgematel temperatuuridel ja lühematel aegadel on tekkivate mesopooride ruumala suur ning mikropooride moodustumine on ebasoodne. Poorsuse kasv võib toimuda kahes etapis: 1) uute mikropooride teke, 2) olemasolevate pooride laienemine suuremateks poorideks pikematel aegadel, suurendades summaarset pooride ruumalat [18, 25, 36].

2.3.2. Keemiline aktiveerimine

Lisaks gaasifaasilisele aktiveerimisele kasutatakse tihti keemilist aktiveerimist lahustega või tahkete ainetega. Lähtematerjal immutatakse või segatakse reagentiga ning seejärel kuumutatakse. Saadud produkt tuleb põhjalikult pesta, et eemaldada reagenti jääke. Aktiveerimise temperatuuri ja aja valik sõltub kasutatavast reagentist [8].

Enim kasutatavad reagentid keemilisel aktiveerimisel on NaOH, KOH, HNO₃, H₂SO₄ ja H₃PO₄ [18]. Keemiline aktiveerimine KOH-ga võeti kasutusele 1970. aastate lõpupoole ning vastavad aktiveeritud süsinikud on kommertsiaalselt saadaval alates 1980 [41].

Keemilisel aktiveerimisel on mitmed eelised võrreldes gaasifaasilise aktiveerimisega. Aktiveerimise läbiviimise seisukohalt on eelisteks madalam aktiveerimistemperatuur ja lühem reaktsiooniaeg ning tulemuste poolest kõrgem saagis ja suurem poorsuse teke. Olulisteks puudusteks on aga kallid ja korrodeerivad reagentid võrreldes veeauru või CO₂-ga ning lisaks on vajalik saadud produkti pesemine, mille käigus tekib reovesi [3, 6, 7, 44]. Keemilise aktiveerimisega võib saada suurema eripinna ja rohkem ühesuguseid poore, kuid see võib viia

süsinikku metalli ioone, mida on pärast raske ja kulukas eemaldada [25]. Eripinnale avaldab märkimisväärset mõju süsinikmaterjali-reagendi masside suhe, aktiveerimise temperatuur ning mõningal määral ka aktiveerimise aeg [6]. Aktiveerimistemperatuuri tõustes kasvab saadava materjali mesopooride pind, mikropooride ruumala ja summaarne pooride ruumala. Poorsus võib kasvada olemasolevate pooride laienemise ja uute pooride tekkimise tõttu [41].

2.4. Adsorptsiooniteooriad

2.4.1. Süsiniku pindala ja poorsus

Suure eripinnaga süsinikmaterjalid omavad keerukat pooride võrgustikku, mis koosneb erineva suurusega pooridest. IUPAC-i klassifikatsiooni järgi jaotatakse poorid järgnevalt:

- Mikropoorid (nanopoorid): diameeter alla 2 nm;
- Mesopoorid: diameeter 2 – 50 nm;
- Makropoorid: diameeter üle 50 nm [8, 45, 46].

Mikropoorid võib omakorda jagada veel supermikropoorideks (0,7 – 2 nm) ning ultramikropoorideks (< 0,7 nm). Poorid võivad olla nii avatud kui ka suletud. Suletud pooridel puudub kontakt väliskeskkonnaga ning ümbritsevas keskkonnas leiduvad ained (gaasid, lahendid, ioonid jms) suletud pooridesse ei pääse.

Süsinikmaterjali pooride struktuuri karakteriseerimiseks kasutatakse erinevate gaaside füüsikalist sorptsiooni. Enim kasutatakse madalatemperatuurset ($T = 77$ K) vedela lämmastiku sorptsioonanalüüsi meetodit [8].

2.4.2. Adsorptsiooni/desorptsiooni isotermid

Adsorptsiooni isoterm on sõltuvus adsorbeerunud gaasi (adsorbaadi) koguse ja osarõhu vahel konstantsel temperatuuril. Isotermi mõõtmisel kõigepealt tõstetakse järk-järgult adsorbaadi osarõhku ning gaasimolekulid adsorbeeruvad adsorbendi pinnale. Hiljem adsorbaadi osarõhku vähendatakse ning gaasimolekulid desorbeeruvad materjali pinnalt. Saadud isotermi kuju sõltub materjali poorsusest ning pooride kujust. IUPAC-i jaotuse järgi on vastavalt kujule kuus erinevat isotermi tüüpi (lisa 7):

- I tüüpi isotherm on iseloomulik mikropoorsele materjalile. Madalamatel suhtelistel rõhkudel on isotherm x-telje suhtes kumer ning suurematel suhtelistel osarõhkudel läheneb piirväärtusele. Võib esineda ka hüsterees.
- II tüüpi isotherm on iseloomulik makropoorsele või mittepoorsele materjalile. $p/p_0 > 0,1$ piirkonnas isotherm käändub, kõrgetel suhtelistel rõhkudel $p/p_0 > 0,9$ adsorbeerunud gaasi hulk kasvab järsult. Adsorptsiooni ja desorptsiooni harud langevad kokku ja hüsterees puudub. Käänupunkt (lisa 7, punkt B) kirjeldab etappi, kus adsorbaat moodustab adsorbendi pinnale täielikult täidetud monokihi. Kõrgematel suhtelistel rõhkudel moodustub adsorbendi pinnale adsorbaadi polükiht.
- III tüüpi isotherm on x-telje suhtes nõgus, kuna adsorbaadi enda molekulidevahelised tõmbejõud on tugevamad kui adsorbaadi ja adsorbendi vahelised interaktsioonid. Adsorptsiooni ja desorptsiooni harud langevad kokku ja hüsterees puudub. Vastav isotherm on harva esinev, kuid näiteks võib tuua vee adsorptsioonil poorsetesse hüdrofoobsetesse materjalidesse.
- IV tüüpi isotherm on iseloomulik mesopoorsele materjalile, kus toimub kapillaarne kondensatsioon, millele enamasti viitab hüstereesi esinemine.
- V tüüpi isotherm tekib madala adsorptsioonienergiaga mesopoorsete materjalide korral. Kondensatsiooni tõttu esineb samuti hüsterees.
- VI tüüpi isothermi esineb harva. Vastav isotherm iseloomustab kiht-kihilist adsorptsiooni protsessi ning esineb väga homogeensel ja/või mittepoolsel pinnal [1, 45, 46].

Kui isothermi adsorptsiooni ja desorptsiooni harud ei kattu, siis nende harude vahele jääb ala, mida nimetatakse hüstereesi silmuseks. Hüstereesi silmuse kuju annab informatsiooni pooride kuju kohta. IUPAC-i järgi on neli hüstereesi silmuse tüüpi (lisa 8):

- H1 tüüpi hüstereesi silmusel esinevad paralleelsed ja peaaegu vertikaalsed harud. Seda tüüpi hüsterees iseloomustab silindrilise kujuga poore, mis on omavahel hästi seotud ning poorijaotus on väga ühtlane.
- H2 tüüpi hüstereesi silmus on kolmnurkse kujuga ning järsu desorptsiooniharuga. See on iseloomulik kitsa poorijaotusega materjalile, kus esinevad valdavalt pudelikaelakujulised poorid.
- H3 tüüpi hüsterees iseloomustab pilukujulisi poore.
- H4 tüüpi hüstereesi silmusel on paralleelsed ja peaaegu horisontaalsed harud. See tüüp iseloomustab kitsaid pilukujulisi poore [8, 45, 46].

Erinevate materjalide võrdlemiseks on vajalik isothermide kvantitatiivne tõlgendus. Selleks kasutatakse mitmeid meetodeid, millest levinumaid on Brunauer-Emmett-Telleri (BET), Dubinin-Radushkevichi (D-R), Langmuiri ja mittelokaalse tihedusfunktsionaali teooria (NLDFT) mudelid [8, 45].

2.4.3. Brunauer-Emmett-Telleri (BET) teooria ja eripinna leidmine

BET teooria on üks kasutatavamaid meetodeid poorsete materjalide eripinna arvutamiseks, mis põhineb monokihi mahtuvuse määramisel (adsorbeerunud molekulide arv monokohis materjali pinnal). BET valem on järgnev:

$$\frac{1}{W(p/p_0 - 1)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \frac{p}{p_0}, \quad (7)$$

kus W on adsorbeerunud gaasi mass suhtelisel rõhul p/p_0 ja W_m monokohis oleva adsorbaadi mass. C on BET võrrandi konstant, mis on seotud esimese adsorbeerunud kihi adsorptsioonienergiaga [1, 8, 45, 46].

BET võrrandi puhul on tehtud järgnevad eeldused: pind on sile, kõik adsorptsioonitsentrid on võrdse energiatasemega, adsorbeerunud molekulide vahel ei esine lateraalseid interaktsioone, adsorptsioonienergia kõikide molekulide jaoks on võrdne veeldumise energiaga, välja arvatud esimese kihi molekulidel ning adsorbaat saab moodustada lõpmatu arvu kihte. Aktiveeritud süsinike puhul kõik need eeldused ei kehti. Näiteks on pinnad geomeetriliselt ja energeetiliselt ebaühtlased ning adsorbeerunud molekulide vahel esinevad lateraalsed interaktsioonid. Vaatamata nendele probleemidele on BET teooria kujunenud standardiks mikropoorsete materjalide eripinna leidmisel [8].

2.4.4. Summaarse pooriruumala ning keskmise pooriraadiuse leidmine

Summaarse pooriruumala V_{tot} leidmiseks peab suhteline rõhk olema võimalikult lähedal küllastumisrõhule, kuna sellisel juhul võib eeldada, et kõik poorid on vedela adsorbaadiga täidetud. Pooridesse adsorbeerunud vedela lämmastiku koguse saab leida järgmise valemi abil:

$$V_{\text{tot}} = \frac{PV_{\text{ads}}V_{\text{m}}}{RT}, \quad (8)$$

kus P on rõhk, V_{ads} adsorbeerunud lämmastiku ruumala, V_{m} lämmastiku molaarruumala, R universaalne gaasikonstant ja T temperatuur.

Silindrikujuliste pooride korral saab pooride keskmist suurust r_{p} hinnata summaarse pooride ruumala V_{tot} kaudu valemiga:

$$r_{\text{p}} = \frac{2V_{\text{tot}}}{S}, \quad (9)$$

kus S on BET teooria põhjal leitud materjali eripind [45].

2.4.5. Statistilise tiheduse ehk t -graafiku meetod mikropooride ruumala ja eripinna arvutamiseks

t -graafikul kujutatakse adsorbeerunud gaasi ruumala ja adsorbeerunud kihi statistilise paksuse omavahelist sõltuvust. Adsorbeerunud kihi paksus t on igas isotermi punktis leitav valemiga:

$$t = 3,54 \frac{V_{\text{ads}}}{V_{\text{m}}}, \quad (10)$$

kus 3,54 on lämmastiku monokihi paksus (Å) ning $V_{\text{ads}}/V_{\text{m}}$ on adsorbeerunud lämmastiku ja monokihi lämmastiku ruumalade suhe samal suhtelisel rõhul mittepoorsel pinnal.

Adsorbeerunud kihi paksuse hindamiseks on mitmeid erinevaid valemmeid, kuid enim kasutatavad on Harkinsi ja Jura ning Broekhoff-de Boeri omad. Harkinski ja Jura töö käsitleb eelkõige meetodit tahkise pindala leidmiseks, kus erinevalt BET teooriast ei kasutata molekulaarset pindala σ . Nad näitavad, et graafik:

$$\log\left(\frac{P}{P_0}\right) = B - \frac{A}{V_{\text{a}}^2}, \quad (11)$$

saavutab lineaarse ala seal, kus kiht on kondenseerunud. Adsorbeerunud kogus on seotud adsorbeerunud kihi statistilise paksusega ning on kirjeldatav de Boeri valemiga [8, 45-47]:

$$t(\text{Å}) = \left[\frac{13,99}{\log\left(\frac{P}{P_0}\right) + 0,034} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (12)$$

2.4.6. Mittelokaalse tihedusfunktsionaali (NLDFT) teooria ja poorijaotus

Mittelokaalse tihedusfunktsionaali (NLDFT) teooria sobib hästi mikro- ja mesopooride suuruste analüüsiks võimaldades arvutada adsorptsiooni isotermist materjalide poorijaotust. Poorijaotuseks nimetatakse pooride ruumala või pindala jaotust vastavalt pooride suurusele. Võimaluse korral kasutatakse poorijaotuse leidmiseks isotermi adsorptsiooni osa, kuna sellisel juhul ei sõltu pooride täituvus teda ümbritsevate pooride suurusest ja täituvusest. See mudel kirjeldab objektiivselt lokaalset vedeliku struktuuri kumerate tahkete pindade läheduses. Adsorptsiooniisotermide kuju mudelpooride korral määravad vedelik-vedelik ning vedelik-tahkis molekulidevahelised vastastikmõjud. Molekulaarsete jõudude ning adsorptsiooniisotermide kuju vahelist seost saab kirjeldada üldistatud adsorptsiooniisotermi (GAI) võrrandiga:

$$N\left(\frac{P}{P_0}\right) = \int_{W_{\min}}^{W_{\max}} N\left(\frac{P}{P_0}, W\right) f(W) dW, \quad (13)$$

kus $N(p/p_0)$ on punkt adsorptsiooniisotermil, W poori laius, $N(p/p_0, W)$ vastava laiusega W poorile vastav punkt ja $f(W)$ poorijaotuse funktsioon. Antud võrrand eeldab, et kogu isoterm koosneb mitmest individuaalsest „üksiku poori“ isotermist, mis on korrutatud nende suhtelise jaotusega $f(W)$ üle kogu pooride jaotuse. $N(p/p_0, W)$ isotermid saadakse DFT meetodist arvuti abil ning poori jaotust kasutatakse GAI võrrandi lahendamiseks [45, 46].

Käesolevas uurimustöös kasutatakse poorisuurusjaotuste leidmiseks demoprogrammi SAIEUS (*Solution of Adsorption Integral Equation Using Splines, Micromeritics*), mis erinevalt klassikalisest NLDFT mudelist võtab arvesse ka süsiniku pinna energeetilist heterogeensust [48-50].

2.5. Struktuuranalüüsi meetodid

2.5.1. Röntgendifraktsioonanalüüs

Röntgendifraktsioonanalüüs (XRD) on laialt kasutatav meetod kristalsete ainete struktuuride uurimiseks ja kvantitatiivseks analüüsiks [51].

Pulbriliste karbiididest sünteesitud süsinikmaterjalide difraktogrammidel esineb tavaliselt neli kuni viis difraktsiooni maksimumi: 002 ($2\theta \sim 26^\circ$) ja 004 ($2\theta \sim 54^\circ$) vastavad paralleelselt

orienteeritud grafiidi kihtidele ning 100/101 ($2\theta\sim 43^\circ$) ja 110 ($2\theta\sim 78^\circ$) iseloomustavad grafiidi kihi suurust.

Struktuuri karakteriseerimiseks määratakse kihtidevaheline kaugus d , kristalliidi kõrgus L_c ja kristalliidi diameeter L_a . Kristalliidi diameetri ja kõrguse saab leida Scherreri valemi abil:

$$L_{a,c} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (14)$$

kus λ on röntgenkiirguse lainepikkus, β vastava piigi laius poolel kõrgusel radiaanides 2θ skaalas, θ piigi asukoht radiaanides ja K konstant, mis sõltub peegeldustasandist (L_c ja L_a jaoks vastavalt 0,91 ja 1,84). L_a arvutamiseks kasutatakse piigi 100 väärtust ja L_c jaoks 002 või 004 piigi väärtust.

CDC iseloomustamiseks XRD abil kasutatakse ka spektri tõusunurka α , mis näitab amorfse süsiniku osakaalu materjalis. Suhtelise grafiitsuse saab leida valemiga:

$$G = \frac{I_{002}}{C_{\text{emp}}} 100\%, \quad (15)$$

kus I_{002} ja I_{100} on vastavate piikide integreeritud intensiivsused ja C_{emp} on empiiriline konstant [52-54].

2.5.2. Raman spektroskoopia

Raman spektroskoopia on standardne mittedestruktiivne analüüsimeetod, mis on levinud kristallilise ja amorfse süsiniku karakteriseerimiseks [52, 55-57]. Lähi-infrapuna alas omavad süsinikmaterjalide Raman spektrid kahte piiki, mida nimetatakse D- (*disordered*) ja G- (*graphitic*) piigiks. Mõlema piigi kuju sõltub põhiliselt sp^2 -sidemete korrapärasest ja kaudselt sp^3 -sidemetest. Järgnevad andmed (piigi asukohad) kehtivad Ar laseri korral, kui ergastav lainepikkus on $\lambda = 514$ nm. Korrapäraselt orienteeritud pürolüütilises grafiidis esineb ainult G-piik, mis asub ~ 1580 cm^{-1} juures [56, 58]. Spektri G-piik tuleneb tasapinnalistest süsinik-süsinik sp^2 valentsvõnkumistest ja omab E_{2g} sümmeetriat. Antud võnkumine esineb kõikide sp^2 sidemete korral ja seega ei ole 6-lülilise aromaatses tsükli olemasolu G-piigi tekkimiseks vajalik [52, 56, 57, 59]. G-piigi kõrgus võib iseloomustada grafeeni kihtide korrapära. Piigi laienemine näitab sidemetevaheliste nurkade korrapärasuse kasvu [56]. D-piik asub ~ 1350 cm^{-1} juures ning ideaalses grafiidis seda piiki ei esine. Kuna D-piik tekib ainult korrapärasuse

esinedes, siis kasutatakse antud piigi intensiivsust amorfse materjali korrastatuse iseloomustamiseks. Spektri D-piik tuleneb 6-lüliliste aromaatsete süsiniku tsüklike sp^2 võnkumistest ja omab A_{1g} sümmeetriat [52, 56, 57, 59]. Lisaks võib $\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$ juures esineda D-piigi teist järku piik, mida nimetatakse 2D-piigiks. See piik iseloomustab grafeeni kihtide kahedimensionaalset korrapära [60].

D- ja G-piigi esinemine ja positsioon, nende intensiivsuste suhe (I_D/I_G) ja laius poolel kõrgusel (*full width at half maximum - FWHM*) annavad informatsiooni materjali struktuuri kohta. D- ja G-piigi intensiivsuste suhe (I_D/I_G) iseloomustab materjali grafiitsuse astet. Tuinstra ja Koenigi võrrandi korral kehtib seaduspärasus: mida väiksem on I_D/I_G suhe, seda grafiitsem on süsinik ja seda suurem on kristalliidi läbimõõt. Kristalliidi keskmise läbimõõdu L_a saab leida Tuinstra ja Koenig (TK) võrrandi abil :

$$L_a = \frac{C(\lambda)}{I_D / I_G}, \quad (16)$$

kus I_D ja I_G on vastavalt D- ja G-piigi pindalad või intensiivsused. Parameeter C sõltub lainepikkusest ja seda kirjeldab järgmine võrrand:

$$C \approx C_0 + \lambda C_1, \quad (17)$$

kus $C_0 = -12,6 \text{ nm}$ ja $C_1 = 0,033$. Selle valemi puhul on eeldatud, et kristalliidid on suuremad kui 2 nm ja kõik C-C sidemed on sp^2 hübriidsatsioonis. Amorfsemate materjalide korral kasutatakse Ferrari-Robertsoni (F-R) valemit, mis kehtib 2 nm -st väiksemate kristalliitide korral:

$$I_D / I_G = C'(\lambda)L_a^2, \quad (18)$$

kus $C'(\lambda=514 \text{ nm}) = 4,362$, mis on lainepikkusest sõltuv konstant. Antud valemi korral kehtib seaduspärasus: mida väiksem on I_D/I_G suhe, seda amorfsem on süsinik ja seda väiksem on kristalliidi läbimõõt. Mida kõrgemal temperatuuril on süsinikmaterjal sünteesitud, seda kitsamaks muutuvad D- ja G-piigid, vähenevad laius poolel kõrgusel väärtused ja suurenevad I_D/I_G suhte väärtused, kuna korrastatus kasvab [56-59].

2.5.3. Läbivkiirguse elektronmikroskoopia

Läbivkiirguse ehk transmissioonelektronmikroskoopia (*transmission electron microscopy* – TEM) on üks võimsamaid vahendeid materjalide mikro- ja nanoskaalas visuaalseks uurimiseks. Antud meetod võimaldab saavutada aatomlahutust ning uurida õhukeste objektide struktuurseid omadusi [61-65]. Kõrglahutusega TEM (*High-resolution transmission electron microscopy* – HRTEM) võimaldab näha üksikuid aatomeid ja defekte, mistõttu on see väärtuslik vahend kristalliliste materjalide omaduste uurimiseks nanotasandil [63-65].

Kaks peamist nõuet, mida TEM-i puhul tuleb järgida, on töökeskkond ja objekti paksus. TEM töötab vaakumis, kuna isegi hõrendatud gaasides on elektronide hajumine liiga suur. Objekt peab olema piisavalt õhuke (enamasti 10 nm kuni 1 μm), et elektronid läbiksid selle ilma energiakadudeta [63-65].

TEM aparatuur koosneb kolmest osast: valgustussüsteem, proovihoidja ning pildi kujutamise süsteem. Valgustussüsteem koosneb elektronkahurist ning kahest või enamast kondensorläätselt, mis fokuseerivad elektronikiire proovile ligilähedaselt paralleelse kimbuna, millega saavutatakse objekti maksimaalne valgustatus. Proovihoidja võimaldab proovi statsionaarset hoidmist, kuid vajadusel ka selle liigutamist ning selle mehaaniline stabiilsus mõjutab TEM-i lahutusvõimet. Pildi kuvamise süsteem koosneb vähemalt kolmest läätselt, mis koos annavad proovist suurendatud pildi fluorestsentskraanile [63]. TEM-i lahutusvõime sõltub peamiselt läätsede aberratsioonidest [63-65]. TEM võimaldab saada pilte suurendusega 10^3 kuni 10^6 korda [63].

Elektronide kiirendamise pinge on tavaliselt suurusjärgus 100 – 300 kV, aga mõningatel juhtudel võib see olla kuni 3 MV [63-65]. Kiirendatud elektronide sisenemisel proovi toimub elektronide hajumine. Siseneva kiirendatud elektroni ja aatomi tuuma vahelise vastasmõju korral toimub elastne hajumine, mille korral elektron muudab oma suunda, aga energiat ei kaota. Kiirendatud elektroni ja aatomi elektronide vahelise vastasmõju korral toimub mitteelastne hajumine ning elektron kaotab märkimisväärselt oma energiat. Elastselt hajunud elektrone kasutatakse TEM-i piltide saamiseks ja elektrondifraktsioonis, mitteelastselt hajunud elektrone kasutatakse elektronide energiakadude spektroskoopias (*Electron Energy-Loss Spectroscopy* – EELS). Kvantitatiivseks analüüsiks kasutatakse energiahajumise röntgenspektroskoopiat (*Energy-dispersive X-ray spectroscopy* – EDS/EDX) [63].

Poore süsinikmaterjali TEM-i piltidel paistavad tühimikud heledad, kuna elektronkiir läheb neist läbi ning aatomid tumedad, kuna seal toimub elektronide hajumine [8].

2.6. Elektrokeemilised uurimismeetodid

2.6.1. Tsükliline voltamperomeetria

Tsüklilise voltamperomeetria (*cyclic voltammetry* – CV) korral muudetakse konstantse laotuskiirusega etteantud vahemikus süsteemi potentsiaali ja mõõdetakse süsteemi läbivat voolu. Tsükliliselt toimuvad süsteemi täis- ja tühjakslaadimised. Saadavat vool-potentsiaal graafikut nimetatakse tsükliliseks voltamperogrammiks. Ideaalse EKKK korral on see ristkülikukujuline ning voolu nulltelje suhtes sümmeetriline. Reaalsetes süsteemides on poorses elektroodis massiülekanne takistus ning seetõttu hakkavad voltamperogrammid moonduma, mida eriti selgelt on näha just suurematel laotuskiirustel. Pöörduvate faradi reaktsioonide toimumisel esinevad voltamperogrammil piigid, mistõttu on antud meetod hea vahend elektrokeemiliselt aktiivsete ühenditega toimuvate keemiliste protsesside uurimiseks.

Elektrokeemilise süsteemi kogu mahtuvuse C saab leida vastavalt valemile:

$$C = I(dU / dt)^{-1}, \quad (19)$$

kus I on süsteemi läbiv vool, $v = dU/dt$ on potentsiaali laotuskiirus, U mõõteraku potentsiaal ning t aeg. Kui süsteem koosneb kahest sümmeetrilisest elektroodist, on võimalik leida ühe elektroodi erimahtuvus C_m ($F g^{-1}$) järgnevalt:

$$C_m = \frac{2C}{m}, \quad (20)$$

kus m on aktiivse aine mass ühes elektroodis. Antud valem kehtib eeldusel, et positiivse ja negatiivse elektroodi mahtuvused on võrdsed [23, 26, 34, 35, 66, 67].

2.6.2. Konstantse voolu meetod

Konstantse voolu (*constant current* – CC) meetodi korral rakendatakse süsteemile konstantne voolutihedus ning mõõdetakse süsteemi läbiva potentsiaali sõltuvust ajas. Antud meetod võimaldab hinnata mitmeid parameetreid: mahtuvust, takistust, laenguhulka, tsükleeritavust/eluiga. Salvestatud laeng q on leitav vastavalt valemile:

$$dq = Idt. \quad (21)$$

Süsteemi sisetakistuse R saab arvutada potentsiaali langusest U_{drop} , mis tekib voolu polaarsuse muutmisel:

$$R = \frac{U_{\text{drop}}}{\Delta I}. \quad (22)$$

Potentsiaali-aja graafik on väiksematel voolutihedustel enamasti lineaarne. Sellisel juhul on mahtuvus leitav tühjenemiskõvera tõusust järgneva valemiga:

$$C = I \frac{dt}{dU}. \quad (23)$$

Mitte-lineaarse kõvera puhul leitakse keskmine integraalne mahtuvus:

$$C = I \frac{\Delta t}{\Delta U}, \quad (24)$$

kus I on täis- või tühjakslaadimise vool, Δt tühjaks- või täislaadimise aeg ja ΔU on potentsiaalide vahemik, kus sõltuvus on lineaarne. Superkondensaatori efektiivsuse (*round trip efficiency* – RTE) hindamiseks leitakse laadimisel ja tühjenemisel kasutatud laenguhulkade suhe [23, 26, 28].

2.6.3. Elektrokeemiline impedantspektroskoopia

Elektrokeemilise impedantspektroskoopia mõõtmise läbiviimiseks rakendatakse süsteemile sinusoidaalne potentsiaali signaal:

$$U(t) = U_0 \sin(\omega t) \quad (25)$$

ning mõõdetakse tekkiva voolu signaali:

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \varphi), \quad (26)$$

kus U_0 ja I_0 on vastavalt potentsiaali- ja voolusignaali amplituudid, $\omega = 2\pi f$ on ringsagedus, t on aeg ning φ on faasinurk.

Reaalsed elektrokeemilised süsteemid omavad nii takistuslikult kui mahtvuslikult käituvat komponenti ning seetõttu defineeritakse impedants järgnevalt:

$$Z(\omega) = Z' + jZ'', \quad (27)$$

kus Z' ja Z'' on vastavalt impedantsi reaali- ja imaginaarosa. Takistuslikul komponendil sõltub sagedusest impedantsi reaalosa:

$$Z' = R \quad (28)$$

ning faasinurk $\varphi = 0$. Mahtvuslikult käituv komponent omab sagedusest sõltuvat impedantsi

imaginaarosa:

$$Z'' = -\frac{1}{\omega C} \quad (29)$$

ning faasinurk $\varphi = -90$.

Elektrokeemilise impedantspektroskoopia andmeid esitatakse enamasti kolmel erineval viisil: 1) Z'' vs Z' ehk Nyquisti kõver; 2) $|Z|$ vs sagedus, mida nimetatakse Bode graafikuks; 3) faasinurk vs sagedus. Ideaalse superkondensaatori korral on Z'' vs Z' kõveral ainult vertikaalne ala ehk mahtuvus on üle kogu sageduste vahemiku konstantne. Reaalsete süsteemide puhul see täielikult ei kehti, kuna esineb ka takistuslik komponent. EKKK korral on graafikul keskmistel sagedustel -45° (nn Warburgi) ala, mis madalamatel sagedustel läheb üle peaaegu vertikaalseks Z'' , Z' sõltuvuseks.

Reaalse superkondensaatori, mida võib kirjeldada takistuslikult ja mahtuvuslikult käituva komponendi jadaühendusena, mahtuvuse saab leida impedantspektroskoopia andmetest järgneva valemi abil:

$$C_s(\omega) = -\frac{1}{\omega Z''(\omega)}. \quad (30)$$

Mahtuvuse saab omakorda avaldada reaali- ja imaginaarosana:

$$C(\omega) = C'(\omega) - jC''(\omega), \quad (31)$$

kus reaalosa C' on leitav kui:

$$C'(\omega) = \frac{-Z''(\omega)}{\omega |Z(\omega)|^2} \quad (32)$$

ja imaginaarosa C'' avaldub kui:

$$C''(\omega) = \frac{Z'(\omega)}{\omega |Z(\omega)|^2} \quad (33)$$

Madalsageduslik C' väärtus on võrdne EKKK mahtuvusega, mille võib arvutada konstantse vooluga täis- ja tühjaks laadimise meetodi testimistulemusest ja C'' vastab energia hajumisele süsteemis mittepöörduva faradi laenguülekanne protsessi toimumisel. C'' vs sagedus graafik omab maksimumi relaksatsiooni sagedusel f_R , mis määrab süsteemi ajakonstandi τ_R . See on leitav valemiga:

$$\tau_R = \frac{1}{2\pi f_R}. \quad (34)$$

Ajakonstant τ_R näitab, kui palju kulub aega, et vabastada pool salvestatud energiast [22, 23, 26, 28, 34, 66-68].

2.6.4. Konstantse võimsuse meetod

Konstantse võimsuse meetodit kasutatakse superkondensaatorite võimsuse ja energia hindamiseks ja eriti levinud on selle rakendamine kommertsiaalsete süsteemide puhul. Antud meetodi korral muudetakse voolu niiviisi, et võimsus oleks etteantud potentsiaalide vahemikus konstantne. Seda sõltuvust kirjeldab valem:

$$P = IU = \text{const}, \quad (35)$$

kus P on võimsus, I vool ja U potentsiaal.

Ajast sõltuv vool I avaldub järgnevalt:

$$I = CdU / dt. \quad (36)$$

Seega superkondensaatori tühjakslaadimisel raku potentsiaali vähenemisel peab vool kasvama, et võimsus püsiks konstantne.

Konstantse võimsuse meetodi abil on võimalik leida energia sõltuvuse graafik võimsusest ehk nn Ragone kõverad [26].

3. Eksperimentaalne osa

Käesolevas töös sünteesiti ränikarbiidist süsinikku (SiC-CDC) kahel erineval temperatuuril (1000 °C ja 1100 °C), mida järelaktiveeriti CO₂-ga kahel erineval temperatuuril (900 °C ja 950 °C). Aktiveerimise pikkust varieeriti vahemikus 3-16 tundi ning uuriti aktiveerimise mõju saadud materjalide poorsusele ja struktuurile. Sünteesitud süsinikmaterjalide eripinna ja pooride omaduste iseloomustamiseks kasutati madalatemperatuurse lämmastiku adsorptsiooni/desorptsiooni mõõtmisi. Struktuuranalüüsi teostamiseks kasutati röntgendifraktsioonanalüüsi, Raman spektroskoopia ning läbivkiirguse elektronmikroskoopia meetodeid. Elektrokeemilise analüüsi jaoks kasutati tsüklilist voltamperomeetriat, konstantse vooluga täis- ja tühjakslaadimist, elektrokeemilist impedantsspektroskoopiat ning konstantse võimsuse meetodit.

3.1. Süsinikmaterjalide süntees ja järelaktiveerimine

Süsiniku sünteesil ja järelaktiveerimisel kasutati järgnevaid kemikaale:

- α-ränikarbiid (Alfa Aesar, 98,5%, 320 grit, peamised lisandid Si, SiO₂, C)
- Kloor Cl₂ (AGA gaas, 99,99%)
- Argoon Ar (AGA gaas, 99,999%)
- Vesinik H₂ (Elektrolüüser, 99,9999%)
- Süsinikdioksiid CO₂ (AGA gaas, 99,99%)
- Kaaliumhüdroksiidi (KOH) küllastatud lahus

Ränikarbiidist süsiniku sünteesimist kirjeldab lihtsustatult järgmine reaktsioonivõrrand:

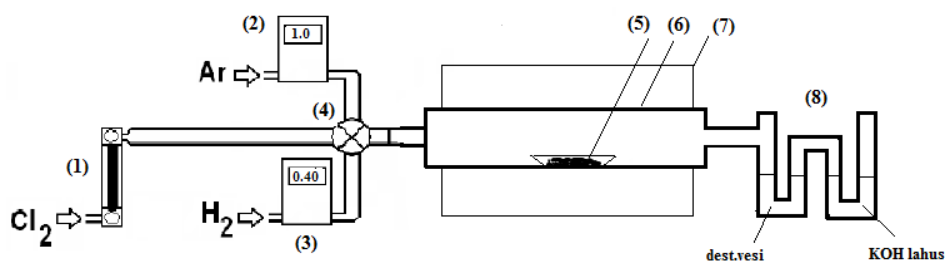


Ränikarbiid asetati kvartslaevukeses horisontaalsesse toruahju ning õhu eemaldamiseks voolutati süsteemi argooniga (1000 ml min⁻¹). Seejärel kuumutati süsteem argooni voolus sünteesitemperatuurini, misjärel alustati gaasilise kloori juhtimist süsteemi (100 ml min⁻¹). Sünteesil tekkinud ränitetrakloriid ja kloorijäägid juhiti neutralisaatorisse, mille esimeses osas oli destilleeritud vesi ja teises KOH lahus. Peale kloreerimist jahutati süsteem argooni voolus toatemperatuurini. Kloreerimise aeg sõltus valitud sünteesitemperatuurist, kuna kõrgematel temperatuuridel kulgeb reaktsioon kiiremini. Reaktsiooni lõpuni kulgemist hinnati reaktsiooniastme w põhjal, mis arvutati valemi (33) järgi:

$$w = \frac{m_{MC} - m}{m_{MC} - m_C}, \quad (33)$$

kus m_{MC} on lähtekarbiidi mass, m_C saadava süsiniku teoreetiline mass ning m saadud süsiniku tegelik mass. Peale kloreerimist järeltöödeldi saadud SiC-CDC vesinikuga 900 °C juures 2 tundi, et eemaldada SiCl₄ ja kloori jäägid materjalist.

Süsiniku sünteesi põhimõtteline skeem:



1 – kloori voolukiiruse mõõtja, 2 – argooni voolukiiruse kontrolleri, 3 – vesiniku voolukiiruse kontrolleri, 4 – neljakäiguline kraan, 5 – proov kvartsist laevukeses, 6 – kvartsist toru, 7 – toruahi, 8 – neutralisaator.

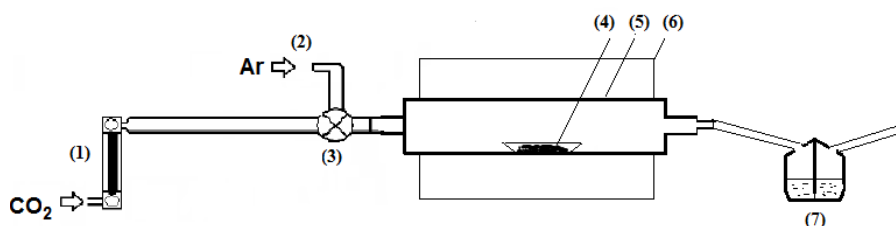
CO₂-ga järelaktiveerimise protsess viidi läbi analoogiliselt kloreerimisele. Saadud SiC-CDC asetati kvartslaevukeses horisontaalsesse toruahju. Süsteemi voolutati õhu eemaldamiseks argooniga ning seejärel kuumutati argooni voolus aktiveerimistemperatuurini. Vastava temperatuuri saavutamisel alustati CO₂ juhtimist süsteemi kiirusega 50 ml min⁻¹. Peale aktiveerimisprotsessi lõppu lasti süsteemil argooni voolus jahtuda toatemperatuurini. Kõik süsteemist väljuvad gaasid juhiti läbi vesiluku.

Aktiveerimise käigus toimuvat massikadu hinnati valemi (34) järgi:

$$x = \frac{m_C - m_{akt}}{m_C} * 100\%, \quad (34)$$

kus m_c on süsiniku algne mass ning m_{akt} süsiniku mass peale aktiveerimist.

Aktiveerimise süsteemi põhimõtteline skeem:



1 – süsinikdioksiidi voolukiiruse mõõtja, 2 – argooni sissevool, 3 – kolmekäiguline kraan, 4 – proov kvartsist laevukeses, 5 – kvartsist toru, 6 – toruahi, 7 – vesilukk.

3.2. Süsinikmaterjalide uurimismeetodid

Madalatemperatuurse lämmastiku sorptsiooni mõõtmised teostati ASAP 2020 (Micromeritics) süsteemiga. Enne mõõtmist kuumutati proovi 350 °C juures 12h vaakumis. Eripinna arvutamiseks kasutati BET mitme punkti meetodit lämmastiku suhteliste rõhkude vahemikus 0,05-0,15. Pooride koguruumala arvutati lämmastiku suhtelisel rõhul 0,97 ning pooride keskmine raadius arvutati valemi (9) järgi.

Röntgendifraktsioonanalüüs viidi läbi toatemperatuuril Bruker D8 Advance difraktomeetriga (Bruker corporation) kasutades CuK α kiirgust langemisnurga sammuga 0,01° ja loendusajaga 2 sekundit ning positsioonitundlikku LynxEye detektorit. Proovid uhmerdati enne mõõtmisi, kuna sünteesitud materjal ei olnud piisavalt homogeenne ning sisaldas suuremaid grafiidi lehti või helbeid. Kristallilise ja amorfse faasi sisalduse modelleerimiseks süsinikmaterjalis kasutati Topaz 4.0 tarkvara, kus faaside suhe arvutati Rietveldi meetodil. Süsinikmaterjalide suhtelise grafiitsuse hindamiseks mõõdeti amorfse süsiniku maksimumide integraalset intensiivsust (pindala) võrdluses grafitiseerunud faasiga eeldusel, et esimene on proportsionaalne amorfse süsiniku sisaldusega. Kuna mõlemad on süsinikud, siis võib oletada, et integraalsete intensiivsuste suhe vastab ka sisalduste suhtele.

Raman spektroskoopia mõõtmised viidi läbi Renishaw inVia micro-Raman spektromeetriga kasutades Ar laserit ($\lambda = 514$ nm). D- ja G-piigi modelleerimiseks kasutati Gaussi ja Lorentzi liitfunktsiooni. Saadud andmete põhjal leiti Ramani esimest järku spektri D- ja G-piikide intensiivsuste suhe, mille järgi arvutati ka kristalliidi suurus L_a kasutades Ferrari-Robertsoni valemit (18).

Läbivkiirguse elektronmikroskoopia mõõtmised teostati Aalto Ülikoolis Tecnai 12 mõõtmisüsteemiga kiirenduspingel 120 kV. Mõõtmiste teostamiseks valmistati süsinikmaterjali suspensioon etanoolis, mis kanti vaskvõrgust alusele.

Elektroodide valmistamiseks lisati süsinikmaterjalile massi järgi 4% sideainet (polütetrafluoroetüleen (PTFE) 60%-line dispersioon vees). Saadud segu lamineeriti ja rullpressiti (HS-160N, Hohsen Corporation, Japan) elastseks kihiks paksusega 100 ± 5 μm . Pressitud materjalid kuumutati temperatuuril 140 °C ja rõhul 30 mbar 48 tundi ning peale seda kaeti ühelt poolt alumiiniumi kihiga magnetron pihustamise meetodil.

Elektrokeemilised mõõtmised teostati kaheelektroodses standardses Al katserakus (HS Test Cell, Hohsen Corporation, Jaapan, joonis toodud lisa 9). Rakku asetati kaks ühesugust elektroodi (ühe elektroodi pindala 2 cm²) ning nende vahele 25 μm paksune separaator

TF4425 (Nippon Kodoshi). Elektrolüüdina kasutati 1 M trietüülmetüülammoonium-tetrafluoroboraadi lahust atsetonitriilis (TEMABF₄ + AN). Katserakk pandi kokku kuivkapis (*glove box*, Labmaster sp, Mbraun; O₂ ja H₂O kontsentratsioon alla 0,1 ppm) ning kõik elektrokeemilised mõõtmised viidi läbi 22 °C juures.

Elektrokeemilise analüüsi teostamiseks viidi läbi mõõtmised järgmiste meetoditega: tsükliline voltamperomeetria, konstantse vooluga täis- ja tühjakslaadimine ja elektrokeemiline impedantspektroskoopia, milleks kasutati SI1287 Solartron potentsiostaati ja 1252A sageduse analüsaatorit ning konstantse võimsuse meetod (BT2000 katsesüsteem Arbin Instruments) Ragone kõverate saamiseks. Andmetöötluks kasutati CorrView, Zview ning MS Excel tarkvara.

4. Katsete tulemused ja analüüs

4.1. Kloreerimise ja aktiveerimise temperatuuri mõju CDC omadustele

Antud töös leiti, et süsiniku sünteesi temperatuur mõjutab oluliselt reaktsiooniaega ja -kiirust. Mida kõrgemal temperatuuril SiC-CDC kloreerimine läbi viidi, seda kiiremini süsiniku süntees kulges. Olenevalt sünteesitemperatuurist ning lähtematerjali kogusest oli minimaalseks reaktsiooniajaks 8 tundi ning maksimaalseks 16 tundi. Sünteesi tulemusena saadi keskmiselt 10 grammi süsinikku. Reaktsiooniastme arvutuste järgi (valem 33) võib öelda, et mõlemal temperatuuril (1000 °C ja 1100 °C) kulgesid reaktsioonid täielikult lõpuni, kuid madalamatel temperatuuridel ei läinud reaktsioon mõistliku aja jooksul lõpuni ning CDC sisse jäi reageerimata karbiidi osakesi.

SiC-CDC aktiveerimine CO₂-ga kulges samuti kõrgemal temperatuuril kiiremini. Tabelis 2 (lisa 10) on toodud SiC-CDC töötamise tulemusena toimunud massikadud, mis saadi aktiveerimisel eri temperatuuridel ning kestvustel. Kõige suurem massikadu saadi 950 °C juures 16 tunni jooksul tehtud aktiveerimise korral. Väikseimad massikadud saadi katsete korral, mis viidi läbi 900 °C juures. Madalamal temperatuuril kulges reaktsioon märgatavalt aeglasemalt ning suuremate massikadude saavutamine võttis kauem aega. Kõrgematel temperatuuridel oli suuri massikadusid võimalik saavutada oluliselt lühemate aegade jooksul. Süsinikmaterjalide karakteriseerimisel selgus siiski, et ei ole oluline, mis temperatuuril või aja jooksul massikadu saavutati, vaid määravaks osutus massikao suurus.

4.2. Sorptsioonanalüüs

Süsinikmaterjalide madalatemperatuurse lämmastiku sorptsiooni mõõtmiste tulemusena saadud isotermid on toodud lisades (lisa 11 ja 12). 1000 °C ja 1100 °C juures sünteesitud SiC-CDC-de isotermid on vastavalt IUPAC-i klassifikatsioonile I tüüpi, millest saab järeldada, et tegu on mikropoorsete materjalidega. Järelaktiveeritud materjalide korral on isotermid kas I või IV tüüpi. I tüüpi isotermid saadi väiksemate massikadudega aktiveeritud materjalide korral, mis tähendab, et need sarnanesid lähtesüsinikule ning olid jätkuvalt mikropoorsed. IV tüüpi isotermid esinesid suuremate massikadudega materjalide korral, millest saab järeldada, et suurema massikao korral saadi mesopoorsemad materjalid. Seda tüüpi isotermidel esinesid

mõnel juhul ka hüstereesid, mis viitavad adsorbaadi kapillaarsele kondensatsioonile mesopoorides.

Saadud süsinikmaterjalide N₂ sorptsiooni mõõtmiste tulemustest arvatud karakteristikud on toodud tabelis 3 (lisa 13). Leiti, et kahel erineval temperatuuril sünteesitud SiC-CDC-de sorptsiooni karakteristikud ei erine üksteisest märkimisväärselt. 1100 °C juures sünteesitud SiC-CDC omas mõnevõrra suuremat eripinda, kuid selle materjali keskmine poori laius oli veidi väiksem. Järelaktiveeritud materjalidel leiti selge korrelatsioon massikao ning sorptsiooni karakteristikute vahel. Massikao kasvamisel muutusid eripind, pooride koguruumala ja keskmine poori laius suuremaks. Kõige suurem eripind (2270 m² g⁻¹) saadi SiC-CDC 1000 °C materjali korral, mida järelaktiveeriti CO₂-ga 950 °C juures 8 tunni vältel ning mille korral oli massikadu ligi 48%.

SAIEUS meetodil arvatud poorijaotused on toodud lisades (lisa 14 ja 15). Leiti, et 1000 °C ja 1100 °C juures sünteesitud SiC-CDC-d on valdavalt mikropoorsed. Graafikuid võrreldes võib öelda, et süsiniku sünteesi ja aktiveerimise temperatuur ei mõjutanud oluliselt saadud materjalide poorijaotusi, vaid see sõltus massikao ulatusest. Mida suurem oli aktiveerimisel massikadu, seda mesopoorsemaks materjal muutus, st vähenes mikropooride hulk ja suurenes oluliselt mesopooride osakaal.

4.3. Struktuuranalüüs

4.3.1. Röntgendifraktsioonanalüüs

Saadud süsinikmaterjalide XRD difraktogrammide on toodud lisades (lisa 16 ja 17). Materjali ebahomogeensuse tõttu esineb kõikides difraktogrammides topelt 002 piik ($2\theta \sim 26^\circ$), millest esimene on lame ning teine kitsas piik. Massikao suurenedes lameda 002 piigi intensiivsus mõnevõrra vähenes ning suurenes kitsa terava piigi intensiivsus. Kitsas piik iseloomustab grafiitsema süsiniku osa ja lame piik difuusset 002 piiki, mis tuleneb amorfsest süsinikust. Seega saab järeldada, et aktiveerimise käigus reageeris CO₂ pigem amorfsema süsinikmaterjali osaga ning grafitiseerunud süsiniku osakaal aktiveerimise ajal kõrgel temperatuuril kasvas veelgi. Lisaks topelt 002 piigile esinevad difraktogrammil veel 004 piik ($2\theta \sim 54^\circ$) ning 100 piik ($2\theta \sim 43^\circ$), kuid nende intensiivsused on väikesed ning ei muutu märgatavalt.

Saadud andmete põhjal arvatud materjalide suhteline grafiitsus ja amorfsus on toodud tabelis 4 (lisa 18). Tulemused kinnitavad, et materjal on enamjaolt amorfne ning sisaldab vähesel määral grafiitseid osasid. Siiski on kasutatud arvutusmeetod uuritud materjalide puhul liialt suure määramatusega, et välja tuua korrelatsioone aktiveerimise mõju kohta tekkiva süsinikmaterjali struktuurile.

4.3.2. Raman spektroskoopia andmete analüüs

Saadud süsinikmaterjalide Raman spektroskoopia meetodil saadud spektrid on toodud lisades (lisa 19 ja 20). Spektrites esineb 3 piiki: D-piik $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$, G-piik $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ ning $\sim 2700\text{ cm}^{-1}$ juures 2D-piik. Kõikide materjalide spektrid langevad väga hästi kokku, millest võib järeldada, et aktiveerimise käigus süsiniku struktuur ja morfoloogia märkimisväärselt ei muutunud. Kuigi struktuurilised muutused on minimaalsed, saab siiski tuvastada selgeid trende ning mida suurem on massikadu, seda kitsamaks muutuvad piigid. See viitab korrapära kasvamisele materjalis aktiveerimise tõttu, mis on kooskõlas XRD tulemustega. Raman spektroskoopia tulemuste põhjal arvutati Ferrari-Robertsoni valemi (19) abil kristalliidi keskmine läbimõõt L_a , kasutades arvutustes piikide pindalasid. Antud valem on sobilikum kui Tuinstra-Koenigi oma, kuna kristalliidid on väiksemad kui 2 nm. Saadud tulemused on toodud tabelis 5 (lisa 21). Nende tulemuste põhjal keskmine kristalliidi läbimõõt märkimisväärselt ei muutu, kuid suureneb I_D/I_G suhe, mis viitab korrastatuse kasvamisele. See kinnitab samuti eelnevat järeldust, et kõrgel temperatuuril süsinikmaterjale aktiveerides grafiitne osa korrapärastub veelgi ja massikadu toimub pigem amorfse osa reageerimisel CO_2 -ga.

4.3.3. Läbivkiirguse elektronmikroskoopia tulemuste analüüs

TEM-i pildid on esitatud lisades (lisa 22 ja 23). Toodud piltidelt on näha, et sünteesitud süsinikmaterjalid sisaldavad lisaks amorfsele süsinikule ka grafiidilaadseid struktuure, mis on peamiselt osakeste äärealadel. Saadud süsinikmaterjalide TEM-i pilte uurides selgub, et materjal sisaldab lisandit (lisa 23). Selle väljaselgitamiseks kasutati energiahajumise röntgenspektroskoopia (EDS) analüüsi, mille põhjal selgus, et materjalis leidub peale süsiniku veel alumiiniumoksiidi (lisa 24), mis tõenäoliselt esineb lisandina juba lähtekarbiidis. TEM-i

piltidelt saadud informatsioon on kooskõlas teiste analüüsimeetoditega saadud tulemustega, millest järeldub, et enamuse materjalist on amorfne, kuid leidub ka tunduvalt grafiitsemaid alasid.

4.4. Elektrokeemiliste mõõtmiste analüüs

4.4.1. Tsüklilise voltamperomeetria andmete analüüs

Tsüklilise voltamperomeetria mõõtmiste tulemusena saadud voltamperogrammid on toodud lisades (lisa 25-29). Väiksematel potentsiaali laotuskiirustel ($v \leq 200 \text{ mV s}^{-1}$) on CO_2 -ga järelaktiveeritud materjalide kõverad ligilähedaselt ristkülikukujulised ning sümmeetrilised mahtuvuse (voolu) nulljoone suhtes. Aktiveerimata SiC-CDC materjalid ei saavuta ristkülikukujulist voltamperogrammi aga juba potentsiaali laotusekiirusel $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ (lisa 30). See on peamiselt põhjustatud suurest massiülekande takistusest, kuna aktiveerimata materjalidel on nii pooride diameetrid kui ruumala märkimisväärselt väiksemad kui CO_2 -ga järelaktiveeritud süsinikel.

Raku potentsiaalil $U = 2,7 \text{ V}$ on näha mõõdukas erimahtuvuste $C_{m;CV}$ tõus kuni väärtuseni $115\text{-}130 \text{ F g}^{-1}$. Tabelis 6 (lisa 31) on toodud vastavalt valemitele 20 ja 21 arvutatud mahtuvused, mis on leitud CV kõverate lineaarsest alast peale potentsiaali ümberlülitamist $2,7 \text{ V}$ juures (tühjaks laadimisel). SiC-CDC 1100 puhul CO_2 -ga järelaktiveerimine suurendab $C_{m;CV}$ väärtuseid rohkem kui 40% ja potentsiaalil $U = 3,0 \text{ V}$ on mahtuvus $C_{m;CV} \approx 130 \text{ F g}^{-1}$.

Suurematel raku potentsiaalidel kui $3,2 \text{ V}$ hakkavad $C_{m;CV}$ väärtused suurenema, mis tõenäoliselt võib olla põhjustatud O_2 ja H_2O jääkide elektroredutseerumisest negatiivsel elektroodil ja pinna funktsionaalrühmade oksüdeerumisest positiivsel elektroodil (lisa 32).

Lisas 29 on toodud parimaid tulemusi andnud materjali SiC-CDC $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ A3 tsüklilised voltamperogrammid erinevate potentsiaali laotuskiiruste korral. Suurendades laotuskiirusi v üle 200 mV s^{-1} hakkavad voltamperogrammid potentsiaali ümberlülitamise piirkonnas moonduma, mis on tõenäoliselt tingitud elektrolüüdi ionide aeglasest massiülekandest poorses CDC maatriksis. Antud efekt on selgemalt täheldatav SiC-CDC $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ja väiksema massikaoga materjalide korral.

CO₂-ga järelaktiveeritud süsinikmaterjalidega süsteemide tsüklilistest voltamperogrammidest saab järeldada, et vastavad EKKK-d käituvad ideaalilähedaselt mahtuvuslikult kuni $U \leq 3,0$ V ning $v \leq 200$ mV s⁻¹.

4.4.2. Konstantse voolu meetodi tulemuste analüüs

Superkondensaatoreid testiti konstantse vooluga täis- ja tühjakslaadimise režiimis voolutihedusel 1 kuni 50 mA cm⁻² ja raku potentsiaalide vahemikus 0 kuni 2,7 V. Mõõtmiste tulemustena saadud graafikud on toodud lisades (lisa 33 ja 34).

Mahtuvused C_{CC} (F g⁻¹) on arvutatud kolmanda tsükli tühjakslaadimise kõvera tõusust vastavalt valemile (23) ning on toodud samuti tabelis 6 (lisa 31). Lihtsustamiseks lähendati kõverad lineaarse funktsiooniga. Seetõttu on keskmise integreeritud mahtuvuse C_{CC} arvutatud väärtused veidi väiksemad, kui CV-st arvutatud, kuid siiski heas kooskõlas $C_{m;CV}$ suurustega. Ka antud meetodil saavutati suurim mahtuvus SiC-CDC 1000 °C A3 materjali korral. Konstantse voolu meetodiga saadud mõnevõrra väiksemad mahtuvused on selgitatavad nii rakendatud meetodite füüsikaliste erinevustega kui ka täis- ja tühjakslaadimise kõverate mitte täiesti lineaarse tõusuga, mida arvutustes eeldati.

Konstantse vooluga teostatud mõõtmiste tulemustest leiti EKKK efektiivsus ning kõikide CO₂-ga aktiveeritud süsteemide korral on arvutatud RTE väärtused vahemikus 98 kuni 99%, mis näitab, et CO₂-ga järelaktiveeritud SiC-CDC-d on lootustandvad materjalid energiasalvestites rakendamiseks.

4.4.3. Elektrokeemilise impedantspektroskoopia andmete analüüs

Superkondensaatorite Nyquisti (Z'' , Z') kõverad (lisa 35 ja 36) on mõõdetud vahelduvvoolu (ac) sageduste vahemikus 1 mHz kuni 300 kHz fikseeritud rakupotentsiaalidel 0 kuni 3,2 V. Nähtub, et Z'' , Z' kõverate kuju sõltub märgatavalt CDC materjalide poorsusest. Erinevalt töötlemata SiC-CDCst on CO₂-ga aktiveeritud materjalide korral väga hästi näha, et on saavutatud ideaalne mahtuvuslik käitumine.

CO₂-ga aktiveeritud materjalide Nyquisti kõverad koosnevad peamiselt kolmest järgnevast alast:

- 1) kõrgetel sagedustel esineb väike poolkaar, mille kuju sõltub ionide adsorptsiooni kineetikast mikro-mesopoorisel CDC elektroodil ja materjali järjestiktakistusest, elektrolüüdi juhtivusest, laengu ülekande takistusest makro/mesopoorse süsiniku struktuuri sees ning elektrolüüdi ionide massiülekanne takistusest mikropoorse süsinikelektroodi sees kõrgematel ac sagedustel ($f > 300$ Hz);
- 2) väga selgelt ilmnev lineaarne ala tõusuga $\alpha \approx -45^\circ$ (nn poorne ala) sageduste vahemikus $1 < f < 300$ Hz, mis on iseloomulik elektrolüüdi ionide massiülekandega limiteeritud protsessile mikro/mesopoorse süsinikelektroodis;
- 3) madalsageduslik kaksikkihi ideaalselt mahtuvuslik ala tõusuga $\alpha \approx -90^\circ$.

Töötlemata SiC-CDC 1000 °C ja SiC-CDC 1100 °C superkondensaatori süsteemide puhul on valdavad massiülekanne poolt limiteeritud protsessid ja ideaalne mahtuvuslik käitumine puudub isegi väga madalal sagedusel $f = 1$ mHz. Sama kinnitavad ka faasinurga sõltuvused sagedusest, mis on toodud graafikutel lisades (lisa 37 ja 38). CO₂-ga aktiveeritud materjalide faasinurgad lähenevad -90° -le (-80° kuni -87°) sagedustel $f < 0,1$ Hz ehk saavutavad peaaegu ideaalselt mahtuvusliku käitumise erinevalt aktiveerimata materjalidest, mille faasinurga absoluutväärtus on oluliselt väiksem.

Nyquisti kõverate kõrgsagedusliku ala ekstrapoleerimine tingimusele $Z''(\omega) = 0$ annab kaheelektroodse raku sisetakistuse. Vastavalt joonisel olevatele andmetele sõltub sisetakistus oluliselt CDC sünteesitingimustest ehk SiC-CDC poorsusest ja grafiitse sp²-süsiniku osakaalust. Materjalide erinevad takistused on tõenäoliselt tingitud mikropooride suuremast osakaalust või looklevamatest pooridest, kus ionide massiülekanne kiirus on limiteeritud. Madalsagedusliku ($f < 1$ Hz) lineaarse ala ekstrapoleerimine tingimusele $Z''(\omega) = 0$ annab süsteemi kogutakistuse, mida nimetatakse ka summaarseks polarisatsiooniliseks takistuseks R_{pol} . See on suurim töötlemata SiC-CDC 1000 °C ja 1100 °C jaoks ning CO₂-ga aktiveeritud materjalide korral on R_{pol} oluliselt väiksem.

Nyquisti kõveratelt arvatud erimahtuvused C_m (ac sagedusel $f = 1$ mHz) sõltuvad oluliselt elektroodimaterjalist (lisa 31, 39 ja 40). CO₂-ga aktiveeritud materjalide C_m väärtused on oluliselt suuremad töötlemata SiC-CDC süsteemide omadest. Võrreldes CC meetodiga on Nyquisti kõveratelt arvatud mahtuvused mõnevõrra suuremad, kuid siiski heas kooskõlas nii $C_{m,CV}$ kui ka C_{cc} väärtustega. Aktiveeritud SiC-CDC C_m väärtused on võrreldavad teiste kasutustleidvate CDC materjalidega (TiC-CDC, VC-CDC, WC-CDC). Maksimaalne C_m väärtus ($125 - 130$ F g⁻¹) saadi peamiselt mikropoorse SiC-CDC 1000 °C jaoks, mida aktiveeriti CO₂-ga 950 °C juures 8 h (SiC-CDC 1000 °C A3).

Mahtuvuse sõltuvuse graafikud sagedusest on toodud lisades (lisa 39 ja 40). Sagedustel $f < 0,1$ Hz saabub CO₂-ga aktiveeritud materjalide korral platoo, aga aktiveerimata materjalide korral ei saavutata platood isegi sagedusel $f \sim 1$ mHz. Antud graafikud on kooskõlas eelnevalt esitatud tulemustega, kus parimaid tulemusi näitavad materjalid SiC-CDC 1000 °C A3 ja SiC-CDC 1100 °C A2 .

Mahtuvuse imaginaarse komponendi C'' sõltuvused sagedusest koos ajakonstantidega on toodud lisades (lisa 41 ja 42). Graafikutelt ilmneb, et massikao suurenedes relaksatsioonisagedus kasvab ning ajakonstant väheneb, mis tähendab, et salvestatud energiat saab vabastada kiiremini. Kõikide SiC-CDC 1000 °C materjalide ajakonstandid on suuremad kui SiC-CDC 1100 °C materjalidel, kuid erinevused pole siiski väga suured. Kõige väiksem ajakonstant $\tau_R = 0,53$ s saavutati materjali SiC-CDC 1100 °C A2 korral.

4.4.4. Konstantse võimsuse meetodi andmete analüüs

Ragone kõverad (energiatihedus E vs võimsustihedus P sõltuvused) on saadud konstantse võimsuse testidest raku potentsiaalide vahemikus 3,0 V kuni 1,5 V. Vastavad graafikud on toodud lisades (lisa 43-46) ning esitatud nii massi kui ruumala kohta. Võttes arvesse PTFE sideainet ja Al voolukollektorit on aktiivse süsiniku massi osakaal elektroodi kohta 0,9 (90% elektroodi täismassist). Joonistel on näha aktiveeritud materjalide korral energiatiheduse suurenemist ning veelgi enam võimsustiheduste paranemist. Järgnevalt on väljatoodud tulemused massi kohta, kuid ka ruumala korral on tendents sarnane. Aktiveerimata SiC-CDC 1000 °C ja 1100 °C korral on võimsusel $P \sim 1$ kW kg⁻¹ energiatihedused vahemikus $E \sim 5-10$ Wh kg⁻¹. Järelaktiveeritud materjalidel on aga samal võimsusel energiatihedused vahemikus $E \sim 25-30$ Wh kg⁻¹. Suuremal võimsusel $P \sim 20$ kW kg⁻¹ aktiveerimata materjalide energiatihedused on veelgi vähenenud ning märkimisväärseid väärtusi enam ei anna, kuid CO₂-ga aktiveeritud süsinikmaterjalid võimaldavad energiatihedusi vahemikus $E \sim 13-20$ Wh kg⁻¹. Seega energiatihedus suureneb aktiveerimise ulatuse kasvades, kuna süsinikmaterjali poorsus ja eripind kasvavad ning selletõttu on rohkem ioonidele kättesaadavat pinda, kuhu energiat salvestada. Vaadates aktiveerimise mõju võimsustiheduse suurenemisele on näha, et $E \sim 10$ Wh kg⁻¹ korral on aktiveerimata materjalide võimsused ainult $P \sim 0,5-1$ kW kg⁻¹, kuid järelaktiveeritud materjalide korral kasvavad väärtused märkimisväärselt kuni $P \sim 25-50$ kW kg⁻¹. Võimsuse suurenemine aktiveerimise ulatuse kasvuga on selgitatav sellega, et

aktiveerimise käigus tekib juurde suuremaid poore, mis vähendavad ionide massitranspordi takistust. See tagab ionide kiirema liikumise poorse elektroodi maatriksis ja seega süsteemi salvestatav energia vabaneb kiiremini ja võimaldab saavutada suuremat võimsust.

Kõige paremad tulemused saavutati SiC-CDC 1000 CO₂ 900 °C 8h (A3) ja SiC-CDC 1100 CO₂ 950 °C 3h (A2) materjalide korral, mis on heas kooskõlas ka N₂ adsorptsiooni mõõtmistulemustega ning samuti varem publitseeritud tulemustega [68, 69].

Ränikarbiidist sünteesitud ning süsinikdioksiidiga järelaktiveeritud süsiniku füüsikalised ja elektrokeemilised omadused

Ester Tee

Kokkuvõte

Käesoleva töö eesmärgiks oli optimeerida ränikarbiidist sünteesitud süsiniku (SiC-CDC) süsinikdioksiidiga järelaktiveerimise parameetreid ning uurida nende mõju saadud süsinikmaterjalide füüsikalistele ja elektrokeemilistele omadustele. Antud töös sünteesiti ränikarbiidi reaktsioonil gaasilise klooriga 1000 °C ja 1100 °C juures süsinikmaterjalid, mida järelaktiveeriti CO₂-ga 900 °C ja 950 °C juures varieerides aktiveerimise aega. Saadud materjalide uurimiseks kasutati madalatemperatuursete lämmastiku sorptsioonanalüüsi, röntgendifraktsioonanalüüsi, Raman spektroskoopia ja läbivkiirguse elektronmikroskoopia meetodeid ning teostati elektrokeemilised mõõtmised.

Peamiseks SiC-CDC sünteesi ja järelaktiveerimise reaktsiooni kiirust mõjutavaks faktoriks oli temperatuur, sest nii SiC-CDC sünteesi kui aktiveerimise reaktsioon kulges kõrgemal temperatuuril kiiremini. Aktiveeritud süsinikmaterjalide karakteriseerimisel selgus, et ei ole oluline, mis temperatuuril või aja jooksul massikadu saavutati, vaid määravaks osutus massikao ulatus. Röntgendifraktsioonanalüüsi, Raman spektroskoopia ja läbivkiirguse elektronmikroskoopia tulemuste põhjal olid valmistatud SiC-CDC-d osaliselt ebahomogeensed materjalid – valdavalt amorfseid, kuid sisaldasid ka grafiidilaadseid struktuure (peamiselt osakeste äärealadel). Lisaks saab antud tulemustest järeldada ka seda, et struktuurilised muutused on väga minimaalsed, kuid massikadu toimub siiski pigem amorfsest osast ning korrapära materjalid mõnevõrra kasvab. Adsorptsioonanalüüsi põhjal kasvas süsinikmaterjalidel aktiveerimise käigus massikao suurenedes mesoporsus ja vähenes mikropooride hulk ning suurenes oluliselt eripind, küündides kuni 2270 m² g⁻¹. Samuti kasvas massikao suurenedes pooride koguruumala ja keskmine poori laius.

Sünteesitud materjalidest valmistatud elektrodide elektrokeemilisi omadusi hinnati 1 M TEMABF₄ + AN elektrolüüdis, kasutades tsüklilist voltamperomeetriat, konstantse voolu ja võimsuse meetodeid ning impedantspektroskoopiat. Antud tulemustest selgus, et aktiveerimine mõjutab oluliselt antud SiC-CDC-de elektrokeemilisi omadusi. Kui aktiveerimata materjalid ei saavuta ristkülikukujulist voltamperogrammi juba potentsiaali laotuskiirusel $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$, siis CO₂-ga aktiveeritud materjalide korral säilitavad need antud kuju kuni laotuskiiruseni $\nu = 200 \text{ mV s}^{-1}$. Tänu järelaktiveerimisele kasvasid mahtuvused ligi

kaks korda (kuni 130 F g^{-1}) ning energia- ja võimsustihedused rohkem kui 40% (E kuni 30 Wh kg^{-1} ja P kuni 50 kW kg^{-1}), eriti just suurematel laotuskiirustel ning võimsustel. Konstantse voolu meetodi tulemuste põhjal oli CO_2 -ga aktiveeritud süsteemi korral efektiivsused 98 kuni 99%. Lisaks vähenevad oluliselt ka ajakonstandid (väikseim neist oli 0,53 s) ehk salvestatud energiat on võimalik kiiremini vabastada.

Antud töö tulemustest järeldub, et CO_2 -ga aktiveerimine ei mõjuta märkimisväärselt süsinikmaterjalide grafiitsust ega kristalliitide mõõtmeid, kuid massikao suurenedes kasvavad oluliselt süsinikmaterjalide eripind, pooride keskmine läbimõõt ja koguruumala. Tänu neile muutustele on saadud materjalid oma elektrokeemilistelt omadustelt võrreldavad teiste karbiidset päritolu süsinikega ning SiC-CDC-de lisaeeliseks on nende madalam hind, mis muudab nad rakenduste seisukohalt väga atraktiivseks.

Edaspidise töö käigus on plaanis panna kokku CO_2 -ga järelaktiveeritud SiC-CDC-dest elektrodidega suurem superkondensaator ning uurida ka teisi võimalusi SiC-CDC keemiliseks või gaasifaasiliseks aktiveerimiseks.

The Influence of Activation Conditions on the Physical and Electrochemical Characteristics of Silicon Carbide Derived Carbons

Ester Tee

Summary

The main aim of this study was to optimize the activation parameters for silicon carbide derived carbon (SiC-CDC) and analyze their influence on the carbon materials physical and electrochemical characteristics.

SiC-CDC materials were synthesized from SiC by reaction with gaseous chlorine at 1000 °C or at 1100 °C. Thereafter the SiC-CDC-s were activated with CO₂ at 900 °C and 950 °C, respectively, varying the duration of activation. The obtained materials were characterized by low-temperature N₂ sorption, X-ray diffraction, Raman spectroscopy, transmission electron microscopy and electrochemical measurement methods.

The synthesized microporous SiC-CDC-s were partly non-homogeneous consisting mainly of amorphous carbon, but more graphitized structures were also present. Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) analysis revealed that the materials contain in addition to carbon also some aluminium oxide, which probably exists already in the initial carbide used for synthesis of CDC.

The main factor influencing the reaction rate was the chlorination and activation temperature. Both the synthesis and activation reactions proceed faster at higher temperatures. While characterizing the carbon materials, it became evident, that it is not the temperature or duration of the activation that is important, but the extent of the burn-off is the main parameter obtaining CDC properties.

Based on low-temperature N₂ sorption measurements it was found that the mesoporosity of the SiC-CDC increases and the amount of micropores decreases with the increase of extent of amorphous carbon burn-off. During activation the specific surface area of SiC-CDC-s increased, reaching values up to 2270 m² g⁻¹. There was also a growth in total pore volume and average pore width. X-ray diffraction and Raman spectroscopy studies indicated that there was a minimal change in the materials structure. However, the burn-off of carbon takes place preferably from the amorphous parts of the material. During the activation only very small increase in the average crystallite sizes was observed. Transmission electron microscopy revealed that the materials are mostly amorphous, but contain some graphite-like areas.

Electrochemical measurements revealed that the capacitors with activated materials showed nearly ideal capacitive behavior up to cell potential scan rates $\nu \leq 200 \text{ mV s}^{-1}$ and in the range from 0 to 3,2 V, whereas the non-activated SiC-CDCs showed nearly capacitive behaviour only up to $\nu \leq 10 \text{ mV s}^{-1}$. For optimally activated SiC-CDC the capacitance values increased up to two times (max. 130 F g^{-1}), the energy and power densities increased up to 40% (E up to 30 Wh kg^{-1} and P up to 50 kW kg^{-1}). Based on the constant current charge/discharge data the systems demonstrated high electrical efficiency (98-99%) values and also the time constant notably decreased to 0,53 s. Thus, much faster storing and releasing of energy is possible in the case of EDLC based on the activated SiC-CDC.

From the results of this study it was found that activation of SiC-CDC with CO_2 does not change significantly the structure and average crystallite diameter of the carbon material. However, the specific surface area, the total pore volume and the average pore width increase along with the extent of amorphous carbon burn-off. Due to these changes the obtained materials and their electrochemical characteristics are comparable to other carbide derived carbons. Thanks to the much lower price of SiC-CDC the obtained materials are very attractive for various applications.

7. Tänuavaldused

Töö autor tänab kõiki, kes on andnud panuse antud töö valmimisse. Suurim tänu läheb juhendajatele Indrek Tallole ja Thomas Thombergile. Lisaks tänan Raman, XRD, TEM-i ja N₂ sorptsiooni mõõtmiste teostamise eest veel järgmisi isikuid: Tavo Romann, Kalle Kirsimäe, Jaan Aruväli, Eneli Härk ning Heisi Kurig.

Antud uurimustöö on rahastatud järgmistest projektidest: TK117 Tippkeskus „Kõrgtehnoloogilised materjalid jätkusuutlikuks arenguks“, materjalitehnoloogia projekt SLOKT 12180T, energiatehnoloogia projekt SLOKT 10209T ning Eesti haridus- ja teadusministeeriumi projektid: PUT55 ja IUT20-13.

8. Kasutatud kirjandus

1. H. Marsh, F. Rodriguez-Reinoso, Activated Carbon, Elsevier, Oxford, 2006.
2. T. Zhang, W. P. Walawender, L. T. Fan, M. Fan, D. Daugaard, R. C. Brown, Preparation of Activated Carbon from Forest and Agricultural Residues Through CO₂ Activation. *Chem. Eng. J.* 105 (2004) 53-59.
3. W. Su, L. Zhou, Y. Zhou, Preparation of Microporous Activated Carbon from Raw Coconut Shell by Two-step Procedure. *Chinese J. Chem. Eng.* 14 (2) (2006) 266-269.
4. J. F. Gonzalez, S. Roman, J. M. Encinar, G. Martinez, Pyrolysis of Various Biomass Residues and Char Utilization for the Production of Activated Carbons. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 85 (2009) 134-141.
5. P. Guo, Y. Gu, Z. Lei, Y. Cui, X. S. Zhao, Preparation of Sucrose-Based Microporous Carbons and Their Application as Electrode Materials for Supercapacitors. *Micropor. Mesopor. Mat.* 156 (2012) 176-180.
6. Y. Gao, Q. Yue, B. Gao, Y. Sun, W. Wang, Q. Li, Y. Wang, Preparation of High Surface Area-Activated Carbon from Lignin of Papermaking Black Liquor by KOH Activation for Ni(II) Adsorption. *Chem. Eng. J.* 217 (2013) 345-353.
7. M. T. Kartel, N. V. Sych, M. M. Tsyba, V. V. Strelko, Preparation of Porous Carbons by Chemical Activation of Polyethyleneterephthalate. *Carbon* 44 (2006) 1013-1024.
8. T. J. Bandosz, Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation, Elsevier, Oxford, 2006.
9. R. K. Dash, G. Yushin, Y. Gogotsi, Synthesis, Structure and Porosity Analysis of Microporous and Mesoporous Carbon Derived from Zirconium Carbide. *Micropor. Mesopor. Mat.* 86 (2005) 50-57.
10. T. Morishita, Y. Soneda, T. Tsumura, M. Inagaki, Preparation of Porous Carbons from Thermoplastic Precursors and Their Performance for Electric Double Layer Capacitors. *Carbon* 44 (2006) 2360-2367.
11. Y. Zhao, W. Wang, D. B. Xiong, G. Shao, W. Xia, S. Yu, F. Gao, Titanium Carbide Derived Nanoporous Carbon for Supercapacitor Applications. *Int. J. Hydrogen. Energ.* XXX (2011) 1-6.
12. H. Jin, R. Zhang, Q. Liu. First Principles Study of Surface Properties for Silicon Carbide-Derived Carbon. *Mater. Lett.* 64 (2010) 1019-1021.

13. G. N. Yushin, E. N. Hoffman, A. Nikitin, H. Ye, M. W. Barsoum, Y. Gogotsi, Synthesis of Nanoporous Carbide-Derived Carbon by Chlorination Of Titanium Silicon Carbide. *Carbon* 43 (2005) 2075-2082.
14. C. Vix-Guterl, E. Franckowiak, K. Jurewicz, M. Friebe, J. Parmentier, F. Beguin, Electrochemical Energy Storage in Ordered Porous Carbon Materials. *Carbon* 43 (2005) 1293-1302.
15. Y. Gogotsi, Nanomaterials Handbook, CRC Taylor & Francis, Boca Raton, 2009.
16. V. Presser, M. Heon, Y. Gogotsi, Carbide-Derived Carbons - from Porous Networks to Nanotubes and Graphene. *Adv. Funct. Mater.* 21 (2011) 810-833.
17. A. Nikitin, Y. Gogotsi, Nanostructured Carbide-Derived Carbon. *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology* 7 (2004) 553-574.
18. S. Osswald, C. Portet, Y. Gogotsi, G. Laudisio, J. P. Singer, J. E. Fischer, V. V. Sokolov, J. A. Kukushkina, A. E. Kravchik, Porosity Control in Nanoporous Carbide-Derived Carbon by Oxidation in Air and Carbon Dioxide. *J. Solid State Chem.* 182 (2009) 1733-1741.
19. E. Frackowiak, Q. Abbas, F. Beguin, Carbon/Carbon Supercapacitors. *J. Energy. Chem.* 22 (2013) 226-240.
20. X. Zhang, H. Zhang, C. Li, K. Wang, X. Sun, Y. Ma, Recent Advances in Porous Graphene Materials for Supercapacitor Applications. *RSC Adv.* 4 (2014) 45862-45884.
21. S. Faraji, F. N. Ani, The Development Supercapacitor from Activated Carbon by Electroless Plating – A Review. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 42 (2015) 823-834.
22. R. Kötz, M. Carlen, Principles and Applications of Electrochemical Capacitors. *Electrochim. Acta.* 45 (2000) 2483-2498.
23. F. Beguin, E. Frackowiak, Supercapacitors: Materials, Systems and Applications, Wiley, Singapore, 2013.
24. A. G. Pandolfo, A. F. Hollenkamp, Carbon Properties and Their Role in Supercapacitors. *J. Power Sources.* 157 (2006) 11-27.
25. L. Wei, G. Yushin, Electrical Double Layer Capacitors with Sucrose Derived Carbon Electrodes in Ionic Liquid Electrolytes. *J. Power Sources* 196 (2011) 4072-4079.
26. B. E. Conway, Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications, Kluwer Academic/Plenum, New York, 1999.
27. F. Beguin, V. Presser, A. Balducci, E. Frackowiak, Carbons and Electrolytes for Advanced Supercapacitors. *Adv. Mater.* 26 (2014) 2219-2251.
28. V.S. Bagotsky, Fundamentals of Electrochemistry, Wiley, New Jersey, 2006.

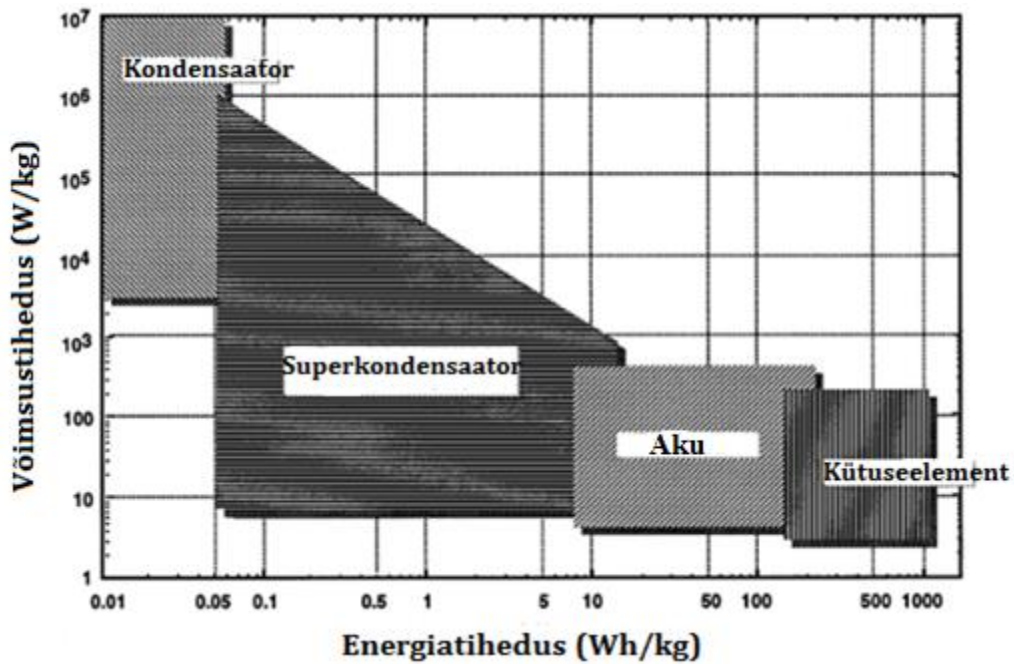
29. Y. Zhang, H. Feng, X. Wu, L. Wang, A. Zhang, T. Xia, H. Dong, X. Li, L. Zhang, Progress of Electrochemical Capacitor Electrode Materials: A Review. *Int. J. Hydrogen. Energ.* 34 (2009) 4889-4899.
30. A. Burke, Ultracapacitors: Why, How and Where Is the Technology. *J. Power Sources.* 91 (2000) 37-50.
31. A. Burke, R&D Considerations for The Performance and Application of Electrochemical Capacitors. *Electrochim. Acta.* 53 (2007) 1083-1091.
32. A. Lewandowski, M. Galinski, Practical and Theoretical Limits for Electrochemical Double-Layer Capacitors. *J. Power Sources.* 173 (2007) 822-828.
33. E. Frackowiak, F. Beguin, Carbon Materials for the Electrochemical Storage of Energy in Capacitors. *Carbon* 39 (2001) 937-950.
34. C. M. A. Brett, A. M. O. Brett, *Electrochemistry: Principles, Methods and Applications*, Oxford University Press, Oxford, 1993.
35. J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, VCH Publishers, New York, 1994.
36. M. Kormann, N. Popovska, Processing of Carbide-Derived Carbons with Enhanced Porosity by Activation with Carbon Dioxide. *Micropor. Mesopor. Mat.* 130 (2010) 167-173.
37. S. Welz, M. J. McNallan, Y. Gogotsi, Carbon Structures in Silicon Carbide Derived Carbon. *J. Mater. Process. Tech.* 179 (2006) 11-12.
38. B. Rufino, S. Mazerat, M. Couvrat, C. Lorrette, H. Maskrot, R. Pailler, The Effect of Particle Size on the Formation and Structure of Carbide-Derived Carbon on β -SiC Nanoparticles by Reaction with Chlorine. *Carbon* 49 (2011) 3073-3083.
39. B. Basavalingu, J. M. Calderon Moreno, K. Byrappa, Y. G. Gogotsi, M. Yoshimura, Decomposition of Silicon Carbide in the Presence of Organic Compounds Under Hydrothermal Conditions. *Carbon* 39 (2001) 1763-1767.
40. C. F. Chang, C. Y. Chang, W. T. Tsai, Effects of Burn-off and Activation Temperature on Preparation of Activated Carbon from Corn Cob Agrowaste by CO₂ and Steam. *J. Colloid Interf. Sci.* 232 (2000) 45-49.
41. Z. Hu, M. P. Srinivasan, Preparation of High-Surface-Area Activated Carbons from Coconut Shell. *Micropor. Mesopor. Mat.* 27 (1999) 11-18.
42. M. J. Bleda-Martinez, J. A. Macia-Agullo, D. Lozano-Castello, E. Morallon, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, Role of Surface Chemistry on Electric Double Layer Capacitance of Carbon Materials. *Carbon.* 43 (2005) 2677-2684.

43. K. Okada, N. Yamamoto, Y. Kameshima, A. Yasumori, Porous Properties of Activated Carbons from Waste Newspaper Prepared by Chemical and Physical Activation. *J. Colloid Interf. Sci.* 262 (2003) 179-193.
44. J. A. Macia-Agullo, B. C. Moore, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, Activation of Coal Tar Pitch Carbon Fibres: Physical Activation vs Chemical Activation. *Carbon* 42 (2004) 1367-1370.
45. S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, M. Thommes, Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density, Springer, Dordrecht, 2006.
46. J. B. Condon, Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption, Elsevier, Oxford, 2006.
47. P. A. Webb, C. Orr, Analytical Methods in Fine Particle Technology. Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, 1997.
48. J. Jagiello, Stable Numerical Solution of the Adsorption Integral Equation Using Splines. *Langmuir* 10 (1994) 2778-2785.
49. J. Jagiello, J. P. Olivier, Carbon Slit Pore Model Incorporating Surface Energetical Heterogeneity and Geometrical Corrugation. *Adsorption* 19 (2013) 777-783.
50. NLDFT Analysis by SAIEUS program
<http://www.nldft.com/> viimati alla laetud 19.03.2015
51. H. P. Klug, L. E. Alexander, X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials. Wiley, New York, 1974.
52. G. A. Zickler, B. Smarsly, N. Gierlinger, H. Peterlik, O. Paris, A Reconsideration of the Relationship Between the Crystallite Size L_s of Carbons Determined by X-Ray Diffraction and Raman Spectroscopy. *Carbon* 44 (2006) 3239-3246.
53. A. Sharma, T. Kyotani, A. Tomita, Comparison of Structural Parameters of PF Carbon from XRD and HRTEM Techniques. *Carbon* 38 (2000) 1977-1984.
54. M. Inagaki, New Carbons – Control of Structure and Functions, Elsevier, Amsterdam, 2000.
55. D. Roy, M. Chhowalla, H. Wang, N. Sano, I. Alexandrou, T. W. Clyne, G. A. J. Amaratunga, Characterisation of Carbon Nano-Onions Using Raman Spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.* 373 (2003) 52-56.
56. S. Urbonaite, L. Hälldahl, G. Svensson, Raman Spectroscopy Studies of Carbide Derived Carbons. *Carbon* 46 (2008) 1942-1947.
57. A. C. Ferrari, J. Robertson, Interpretation of Raman Spectra of Disordered and Amorphous Carbon. *Phys. Rev. B* 61 (2000) 14095-14107.

58. A. Cuesta, P. Dhamelincourt, J. Laureyns, A. Martinez-Alonso, J. M. D. Tascon, Raman Microprobe Studies on Carbon Materials. *Carbon* 32 (1994) 1523-1532.
59. A. C. Ferrari, B. Kleinsorge, G. Adamopoulos, J. Robertson, W. I. Milne, V. Stolojan, L. M. Brown, A. LiBassi, B. K. Tanner, Determination of Bonding in Amorphous Carbons by Electron Energy Loss Spectroscopy, Raman Scattering and X-Ray Reflectivity. *J. Non-Cryst. Solids* 266-269 (2000) 765-768.
60. P. Delhaes, M. Couzi, M. Trinqucoste, J. Dentzer, H. Hamidou, C. Vix-Guterl, A Comparison Between Raman Spectroscopy and Surface Characterizations of Multiwall Carbon Nanotubes. *Carbon* 44 (2006) 3005-3013.
61. S. J. Yoo, C.-Y. Kim, J. W. Shin, S.-G. Lee, J.-M. Jeong, Y.-J. Kim, S.-H. Lee, J.-G. Kim, Characterization of an Amorphous Carbon Film Covering a Mo Grid During in Situ Heating TEM Study. *Mater. Charact.* 78 (2013) 31-36.
62. H. Schultrich, B. Schultrich, TEM-Simulation of Amorphous Carbon Films: Influence of Supercell Packaging. *Ultramicroscopy* 88 (2011) 111-125.
63. R. F. Egerton, Physical Principles of Electron Microscopy. Springer, New York, 2007.
64. B. Fultz, J. M. Howe, Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials. Springer, Berlin Heidelberg, 2008.
65. P. E. J. Flewitt, R. K. Wild, Physical Methods for Materials Characterisation. IOP Publishing Ltd, London, 2003.
66. P. I. Taberna, P. Simon, J. F. Fauvarque, Electrochemical Characteristics and Impedance Spectroscopy Studies of Carbon-Carbon Supercapacitors. *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) A292-A300.
67. H. H. Girault, Analytical and Physical Electrochemistry. EPFL Press, Lausanne, 2004.
68. E. Barsoukov, J. R. Macdonald, Impedance Spectroscopy Theory, Experiment and Applications, Wiley, New Jersey, 2005.
69. T. Thomberg, T. Tooming, T. Romann, R. Palm, A. Jänes, E. Lust, High Power Density Supercapacitors Based on the Carbon Dioxide Activated D-Glucose Derived Carbon Electrodes and Acetonitrile Electrolyte. *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) A1834-A1841.
70. L. Wei, G. Yushin, Electrical Double Layer Capacitors with Activated Sucrose-Derived Carbon Electrodes. *Carbon* 49 (2011) 4830-4838.

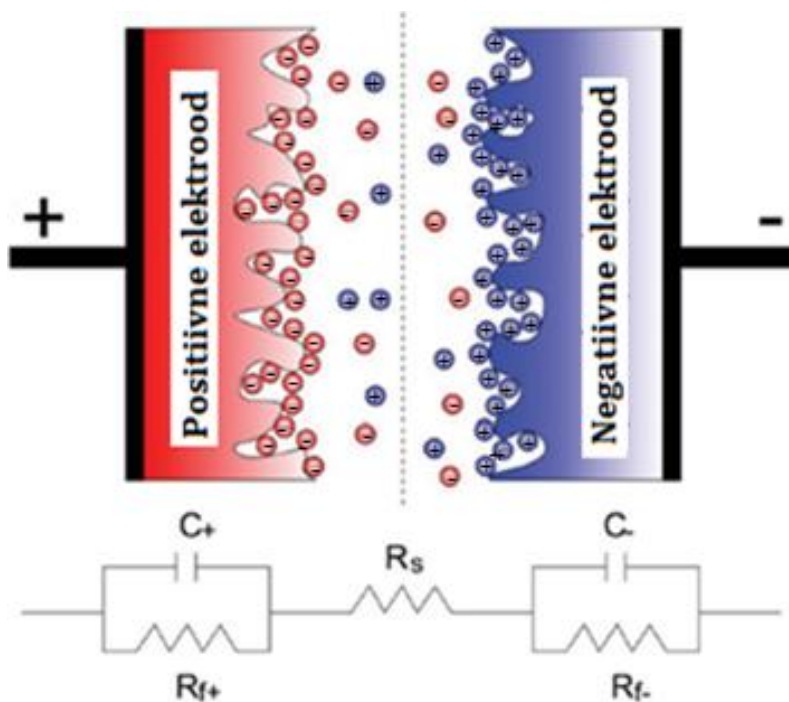
9. Lisad

Lisa 1.



Kondensaatorite, superkondensaatorite, akude ning kütuselementide võimsus- ja energiatiheduste võrdlus [12].

Lisa 2.



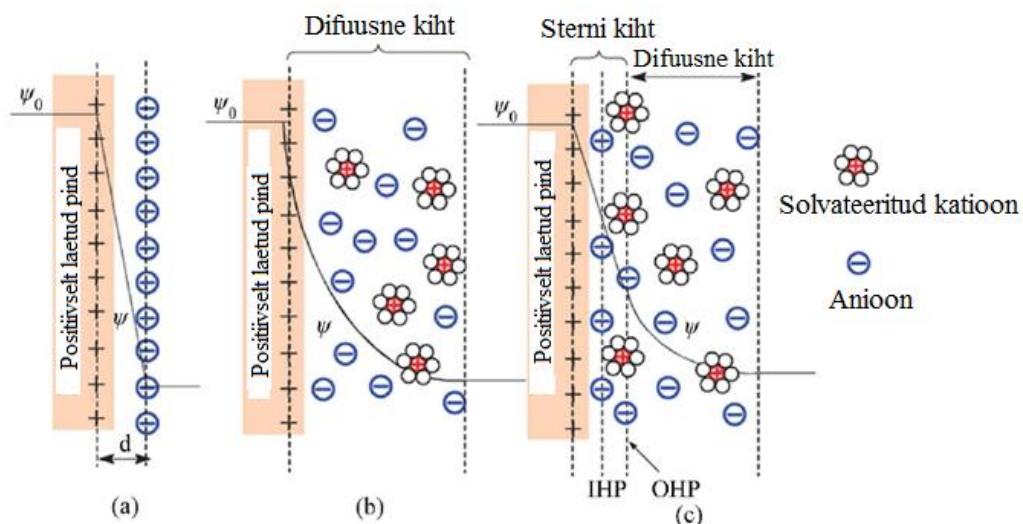
EKKK skeem laetud olekus [27].

Lisa 3.

Tabel 1. Erinevate superkondensaatorites kasutatavate elektrolüütide parameetrite võrdlus [31].

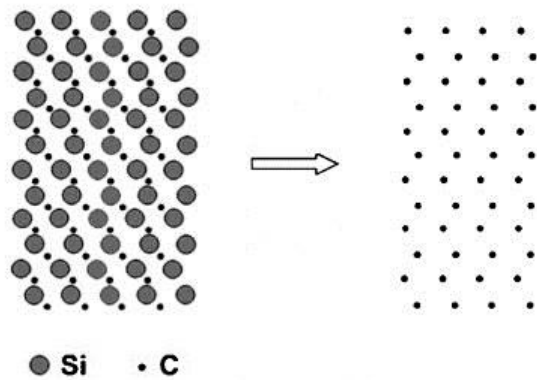
Elektrolüüt	Tihedus (g cm ⁻³)	Juhtivus (mS cm ⁻¹)	Maksimaalne raku potentsiaal (V)
KOH	1,29	526	1,0
H ₂ SO ₄	1,2	741	1,0
Propüleen karbonaat	1,2	19,2	2,5-3,0
Atsetonitriil	0,78	55,5	2,5-3,0
Ioonne vedelik	1,3-1,5	8,0 (25 °C) 35,7 (100 °C)	4,0 3,25

Lisa 4.



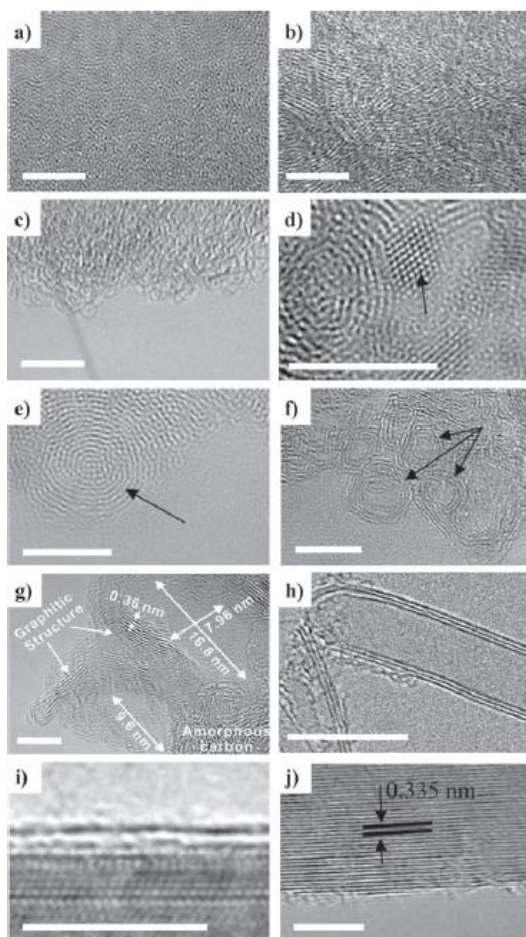
Helmholtzi (a), Gouy-Chapmani (b) ja Sterni (c) mudelid EKK moodustumisel positiivselt laetud pinnal. IHP ja OHP on vastavalt sisemine ning välimine Helmholtzi kiht [19].

Lisa 5.



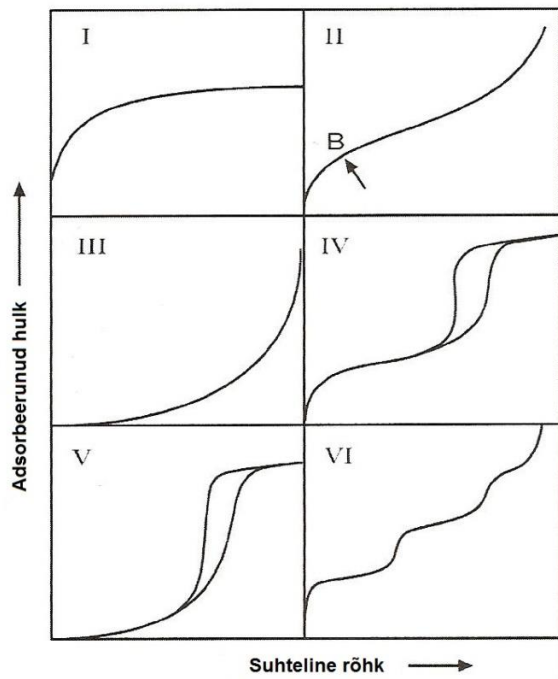
SiC atomaarne struktuur ja vastava CDC struktuur peale halogeenimist [16].

Lisa 6.



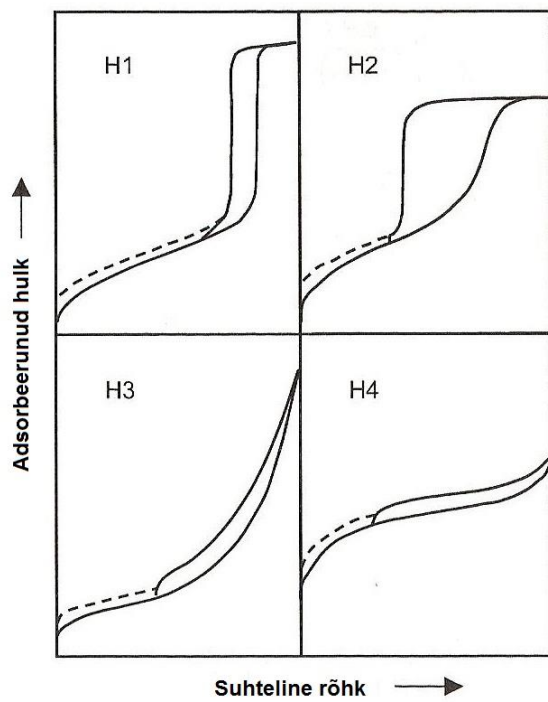
TEM pildid erinevatest CDC struktuuridest: a) amorfne süsinik, b) turbostraatne süsinik, c) fullereenid, d) nanoteemant, e) sibulalaadne struktuur, f) nanotünnid, g) mesopoorne süsinik, h) nanotorud, i) grafeen, j) grafiit [16].

Lisa 7.



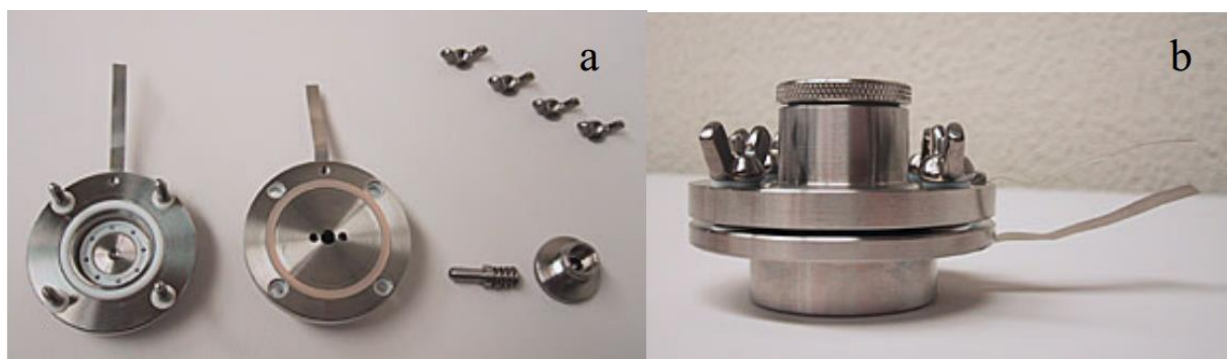
Sorptsiooni isoterimid IUPAC-i klassifikatsiooni järgi [44].

Lisa 8.



Hüstereesi silmused IUPAC-i klassifikatsiooni järgi [44].

Lisa 9.



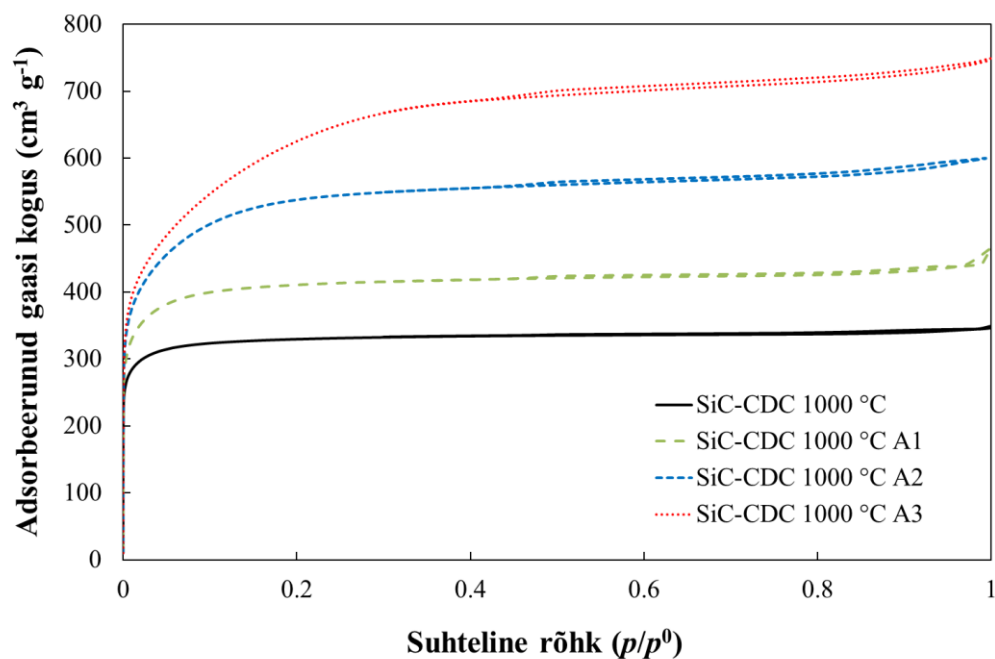
HS katserrakk (Hohsen Corporation): (a) lahti võetuna; (b) kokku panduna.

Lisa 10.

Tabel 2. Sünteesitud süsinikmaterjalide tähistused, massikaod ja aktiveerimise ajad erinevatel aktiveerimistemperatuuridel.

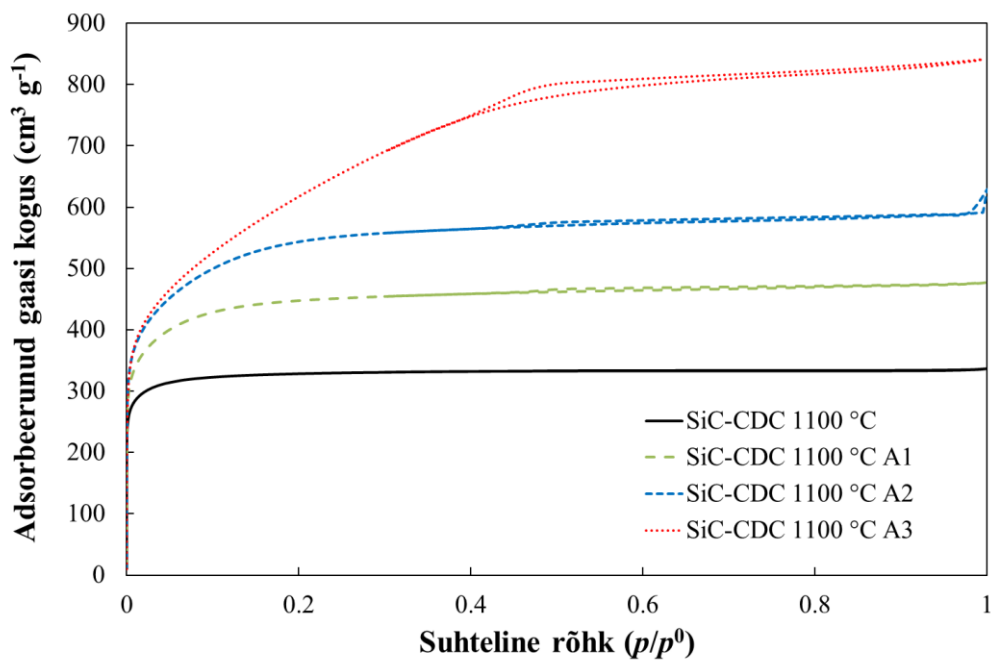
Materjali nimetus	Sünteesi-temperatuur (°C)	CO ₂ aktiveerimis-temperatuur (°C)	Aktiveerimis-aeg (h)	Massikadu aktiveerimisel (%)
SiC-CDC 1000 °C	1000	-	-	-
SiC-CDC 1000 °C A1	1000	900	6	15
SiC-CDC 1000 °C A2	1000	950	3	30
SiC-CDC 1000 °C A3	1000	950	8	48
SiC-CDC 1100 °C	1100	-	-	-
SiC-CDC 1100 °C A1	1100	900	6	19
SiC-CDC 1100 °C A2	1100	950	3	29
SiC-CDC 1100 °C A3	1100	950	16	68

Lisa 11.



1000 °C juures sünteesitud SiC-CDC ning CO₂-ga järelaktiveeritud süsinikmaterjalide sorptsiooni isotermid.

Lisa 12.



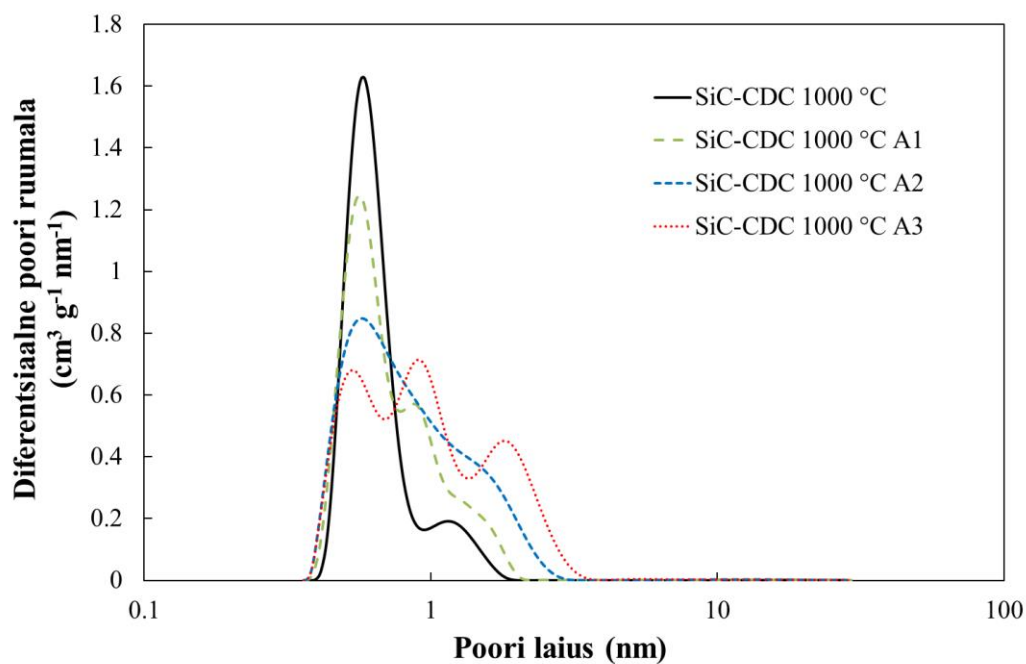
1100 °C juures sünteesitud SiC-CDC ning CO₂-ga järelaktiveeritud süsinikmaterjalide sorptsiooni isotermid.

Lisa 13.

Tabel 3. Sünteesitud materjalide madaltemperatuurse N₂ mõõtmiste andmetest arvatud karakteristikud.

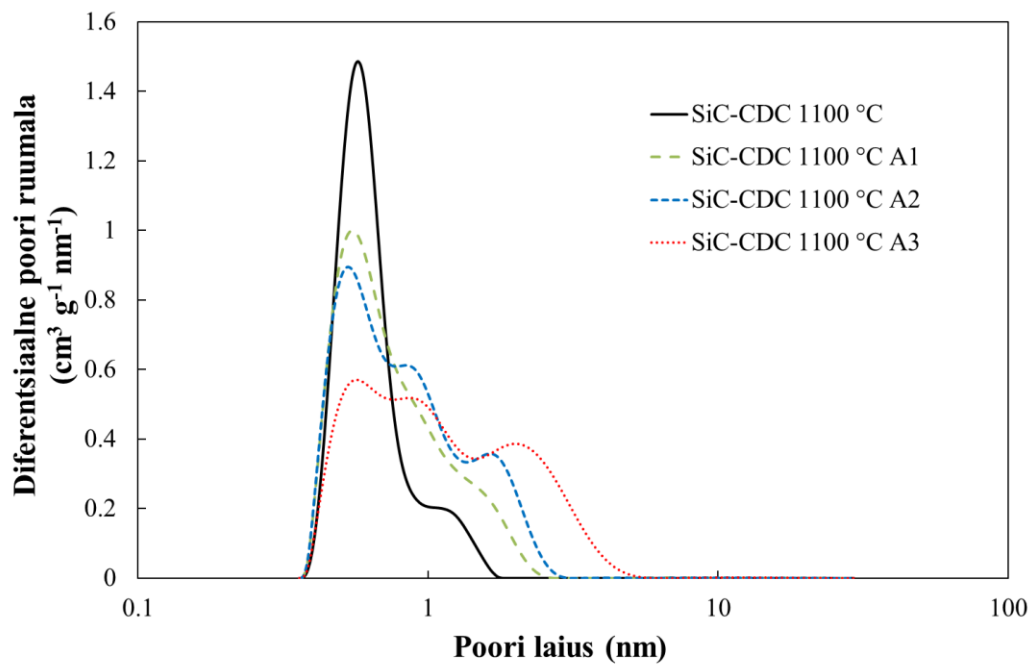
Materjali nimetus	BET eripind (m² g⁻¹)	Mikropooride eripind (m² g⁻¹)	Mikropooride eriruumala (cm³ g⁻¹)	Pooride koguruumala (cm³ g⁻¹)	Keskmine poori laius (nm)
SiC-CDC 1000 °C	1120	1110	0.51	0.54	1.93
SiC-CDC 1000 °C A1	1490	1470	0.63	0.72	1.93
SiC-CDC 1000 °C A2	1940	1890	0.84	0.96	1.99
SiC-CDC 1000 °C A3	2270	2220	1.05	1.15	2.03
SiC-CDC 1100 °C	1140	1130	0.51	0.52	1.83
SiC-CDC 1100 °C A1	1580	1570	0.71	0.74	1.86
SiC-CDC 1100 °C A2	1960	1950	0.88	0.92	1.86
SiC-CDC 1100 °C A3	2230	2190	1.22	1.30	2.33

Lisa 14.



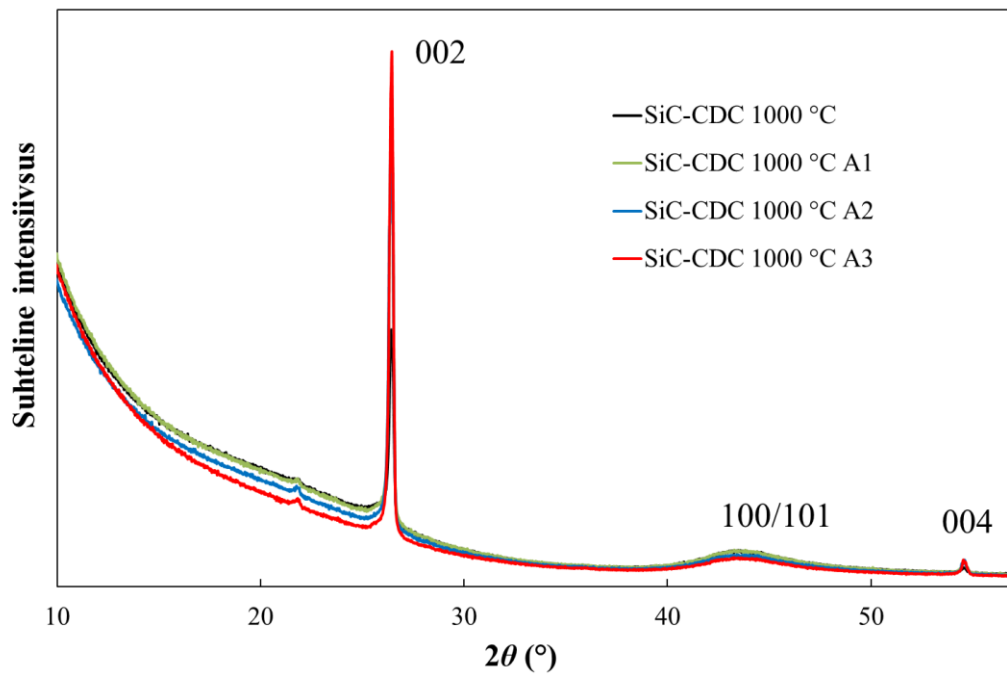
1000 °C juures sünteesitud SiC-CDC ning CO₂-ga järelaktiveeritud süsinikmaterjalide SAIEUS meetodiga leitud poorijaotused.

Lisa 15.



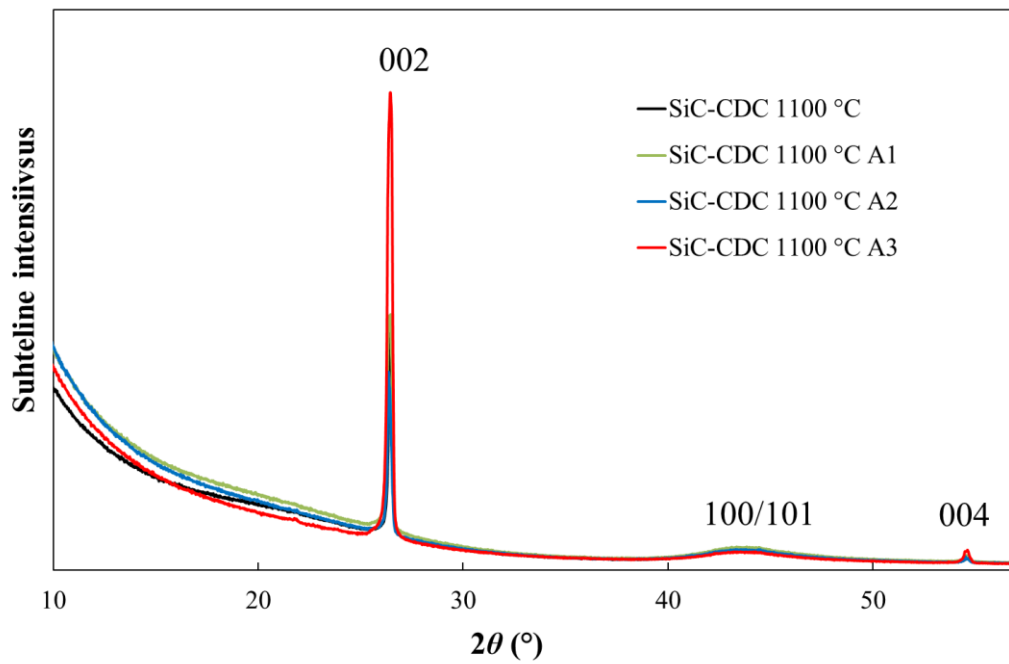
1100 °C juures sünteesitud SiC-CDC ning CO₂-ga järelaktiveeritud süsinikmaterjalide SAIEUS meetodiga leitud poorijaotused.

Lisa 16.



1000 °C juures sünteesitud SiC-CDC ning CO₂-ga järelaktiveeritud süsinikmaterjalide XRD difraktogrammide.

Lisa 17.



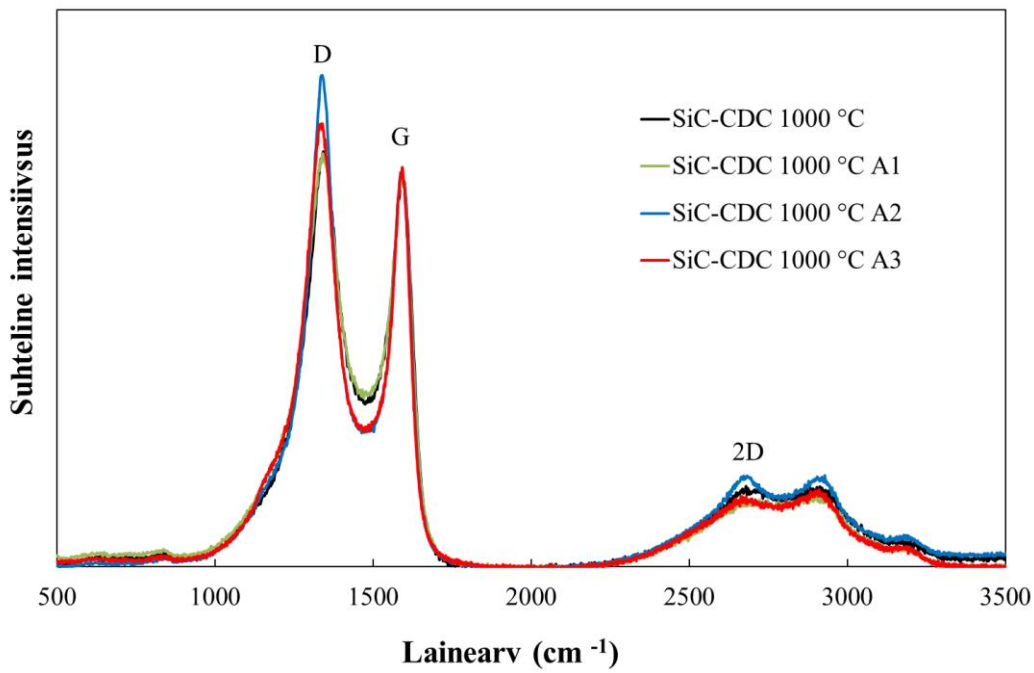
1100 °C juures sünteesitud SiC-CDC ning CO₂-ga järelaktiveeritud süsinikmaterjalide XRD difraktogrammide.

Lisa 18.

Tabel 4. XRD andemetest Rietveldi meetodil arvatud süsinikmaterjalide suhteline grafiitsus ja amorfusus.

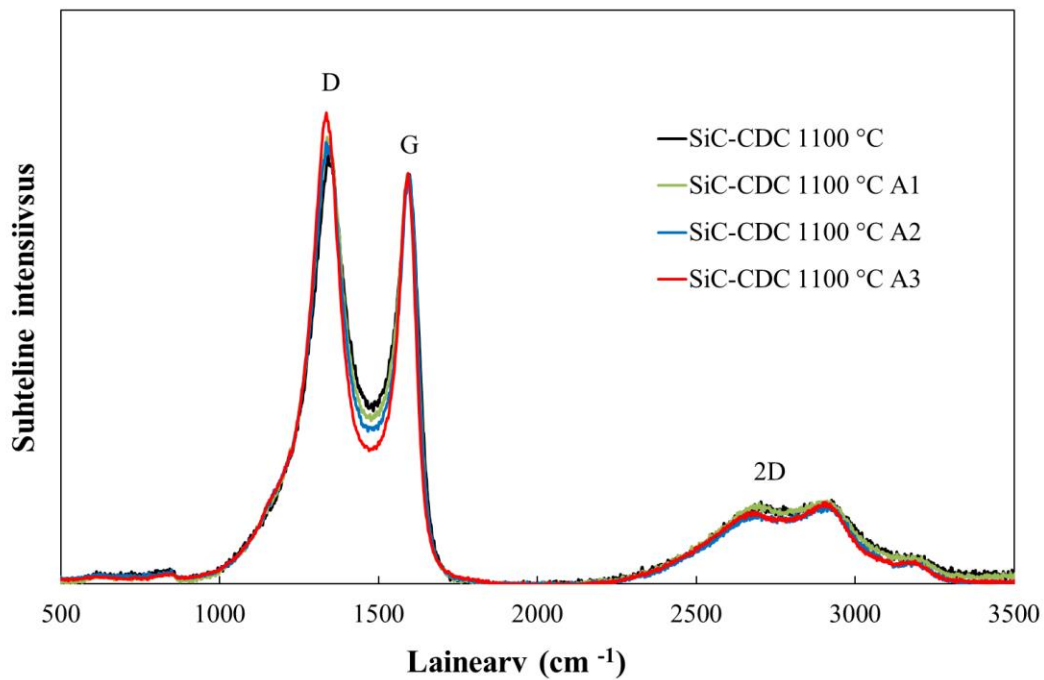
Sünteesitingimused	Massikadu (%)	Grafiitne (%)	Amorfne (%)
SiC-CDC 1000 °C	-	1.1	98,9
SiC-CDC 1000 °C A1	15	0.8	99,2
SiC-CDC 1000 °C A2	30	0.9	99,1
SiC-CDC 1000 °C A3	48	0.9	99,1
SiC-CDC 1100 °C	-	1.2	98,8
SiC-CDC 1100 °C A1	19	1.5	98,5
SiC-CDC 1100 °C A2	29	0.8	99,2
SiC-CDC 1100 °C A3	68	1.4	98,6

Lisa 19.



1000 °C juures sünteesitud SiC-CDC ning CO₂-ga järelaktiveeritud süsinikmaterjalide Raman spektrid.

Lisa 20.



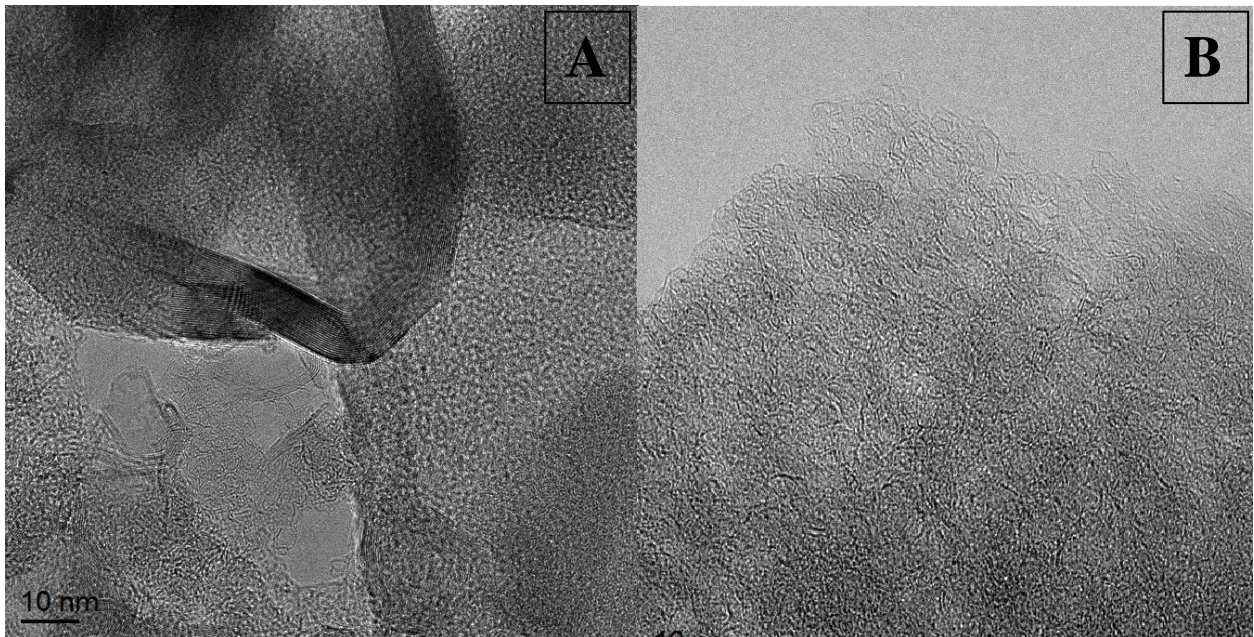
1100 °C juures sünteesitud SiC-CDC ning CO₂-ga järelaktiveeritud süsinikmaterjalide Raman spektrid.

Lisa 21.

Tabel 5. Raman spektroskoopia tulemustest leitud karakteristikud.

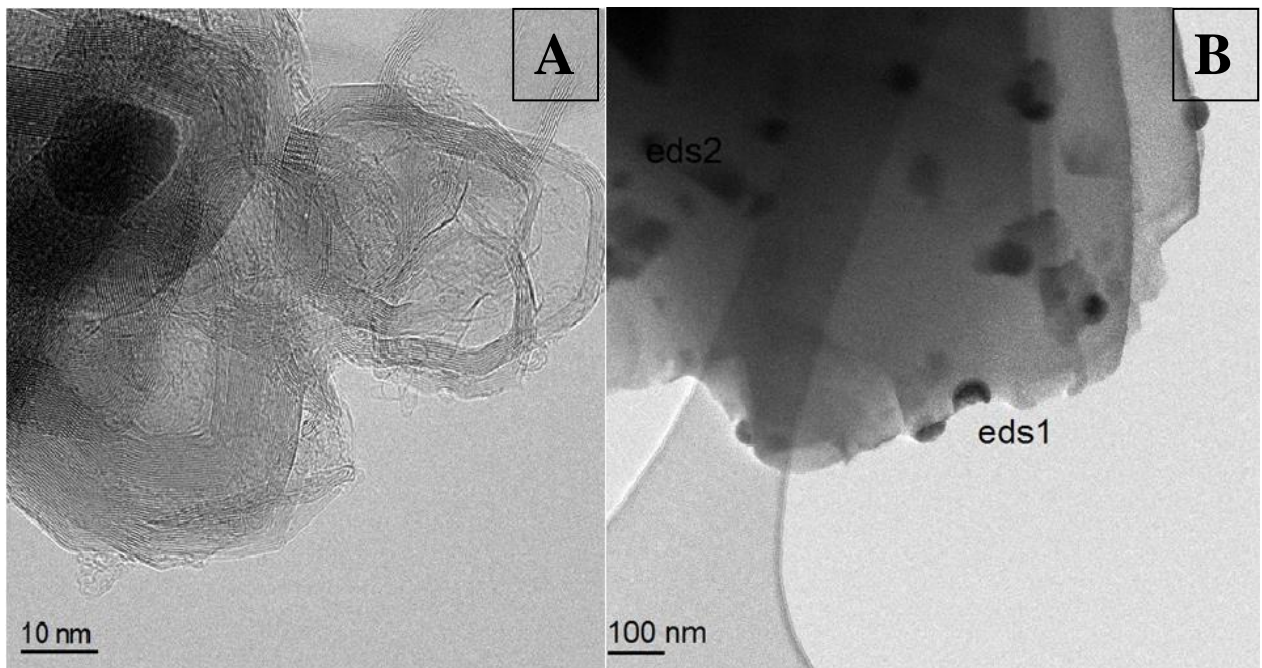
Sünteesitingimused	Massikadu (%)	I_D/I_G	L_a (nm)
SiC-CDC 1000° C	-	2,58	0,77
SiC-CDC 1000° C A1	15	2,47	0,75
SiC-CDC 1000° C A2	30	2,73	0,79
SiC-CDC 1000° C A3	48	3,36	0,88
SiC-CDC 1100° C	-	2,40	0,74
SiC-CDC 1100° C A1	19	2,60	0,77
SiC-CDC 1100° C A2	29	2,68	0,78
SiC-CDC 1100° C A3	68	2,71	0,79

Lisa 22.



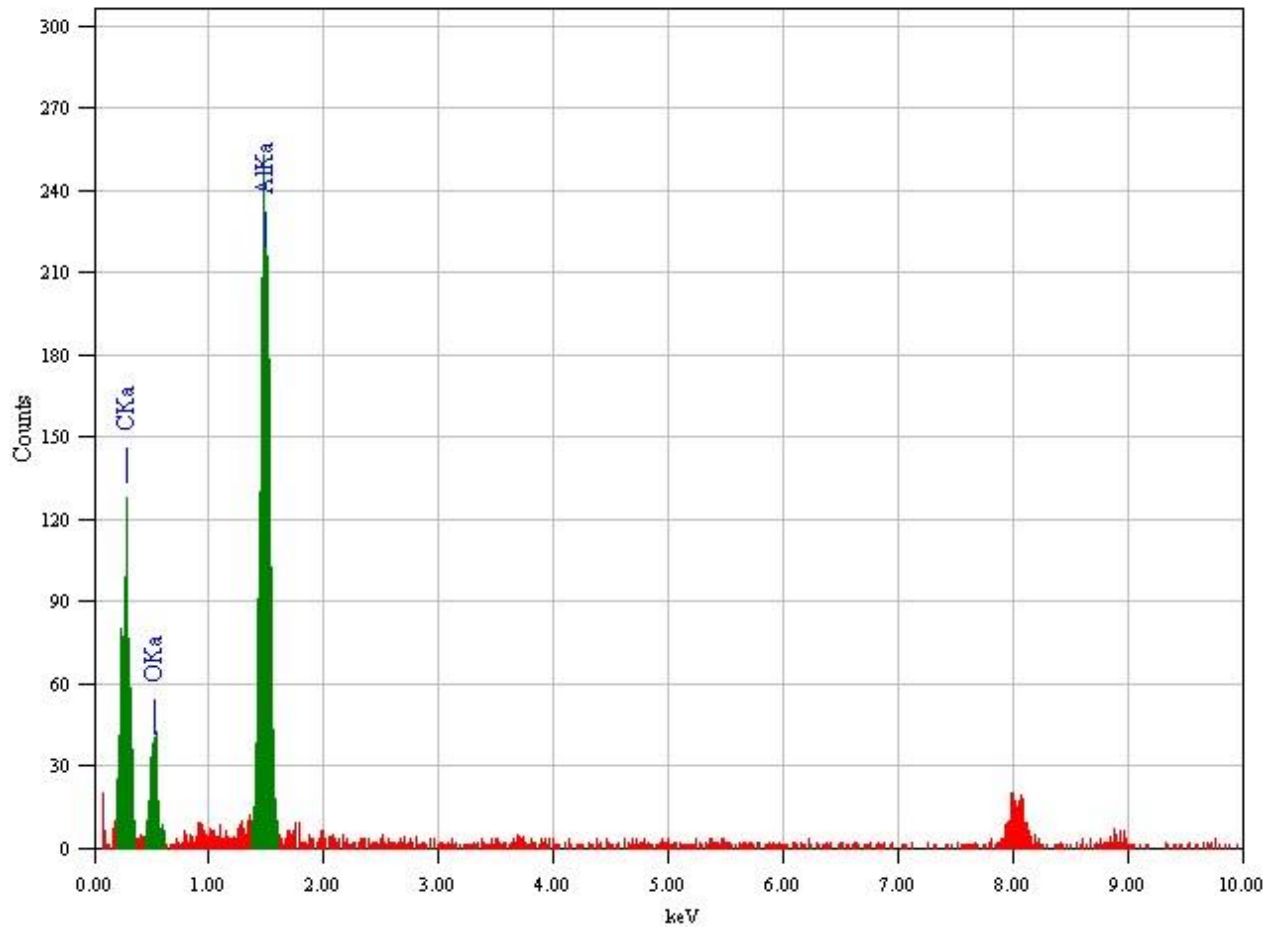
SiC-CDC-de TEM pildid, kus pildil A on SiC-CDC 1000 °C ja pildil B SiC-CDC 1100 °C A2. Pildil A on lisaks amorfsele osale selgelt näha ka grafiidi kihte. Pildil B on näha materjali amorfset osa.

Lisa 23.



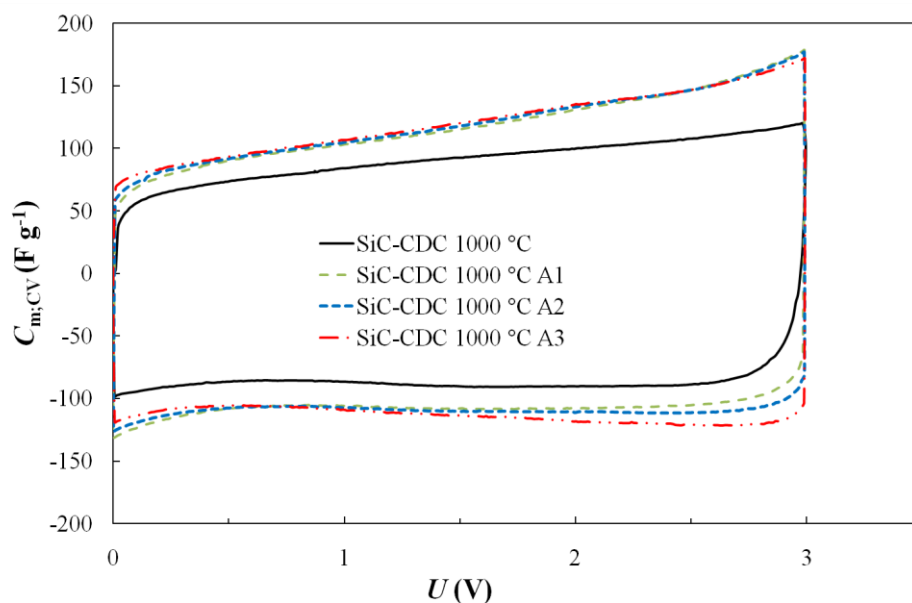
Erineva suurendusega TEM pildid SiC-CDC 1100 °C A2 materjalist. Antud piltidelt on näha, et materjal sisaldab ärareageerimata lisandit.

Lisa 24.



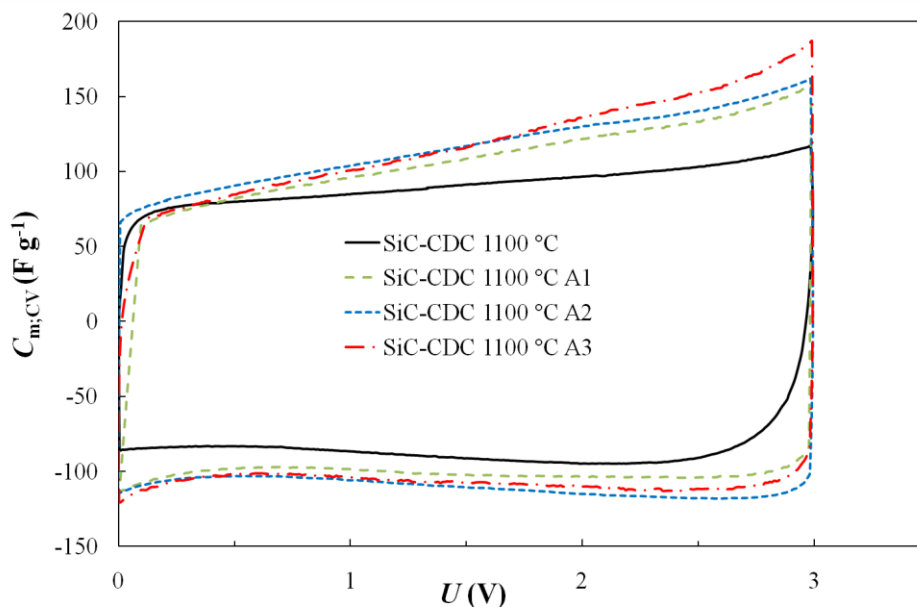
SiC-CDC 1100 °C A2 materjalist (lisa 23 pilt B) EDS analüüsi spekter, kus on näha C, O ja Al piigid.

Lisa 25.



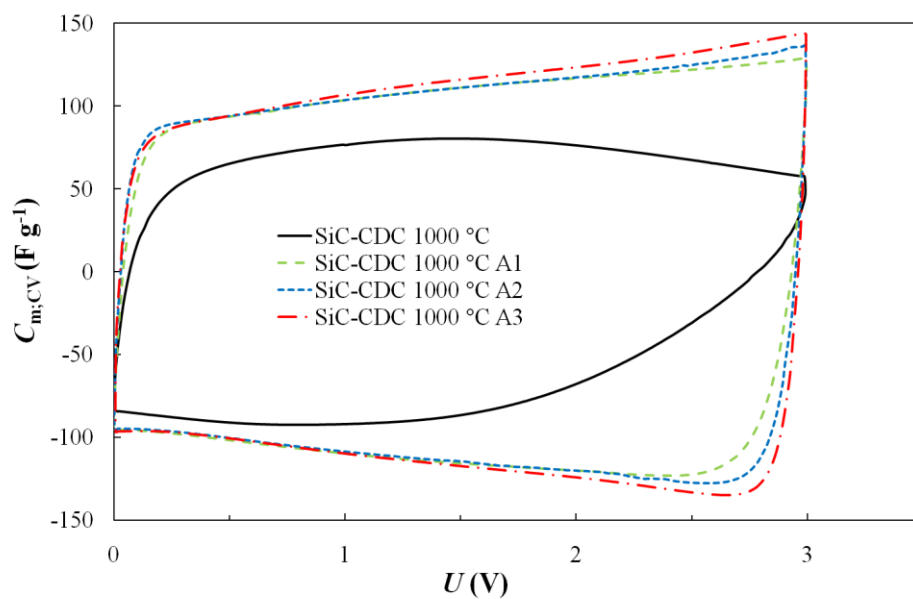
1000 °C juures sünteesitud SiC-CDC ning CO₂-ga järelaktiveeritud süsinikmaterjalide erimahtuvus (F g⁻¹) vs katseraku potentsiaali (V) sõltuvused 1 M TEMABF₄ + AN elektrolüüdis potentsiaali laotuskiirusel $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$.

Lisa 26.



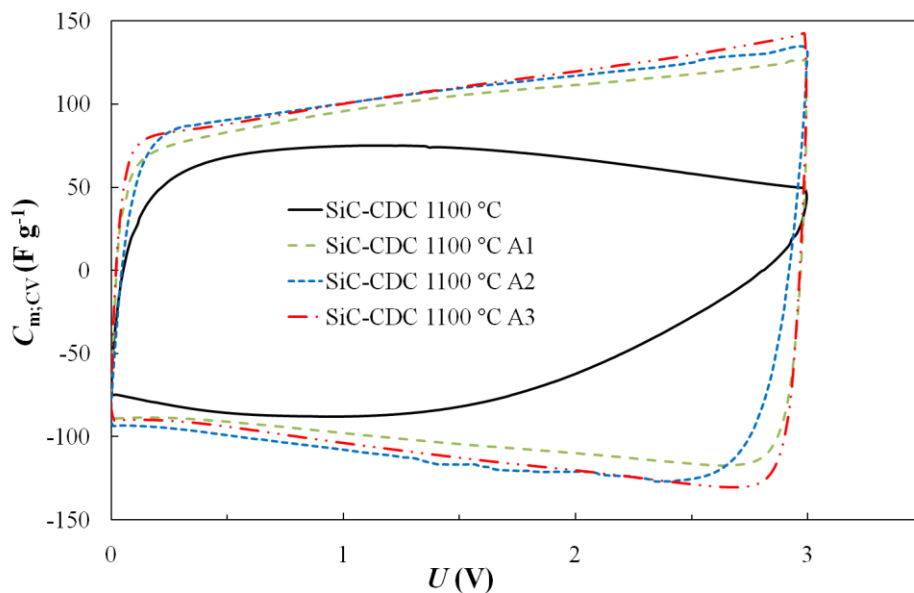
1100 °C juures sünteesitud SiC-CDC ning CO₂-ga järelaktiveeritud süsinikmaterjalide erimahtuvus (F g⁻¹) vs katseraku potentsiaali (V) sõltuvused 1 M TEMABF₄ + AN elektrolüüdis potentsiaali laotuskiirusel $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$.

Lisa 27.



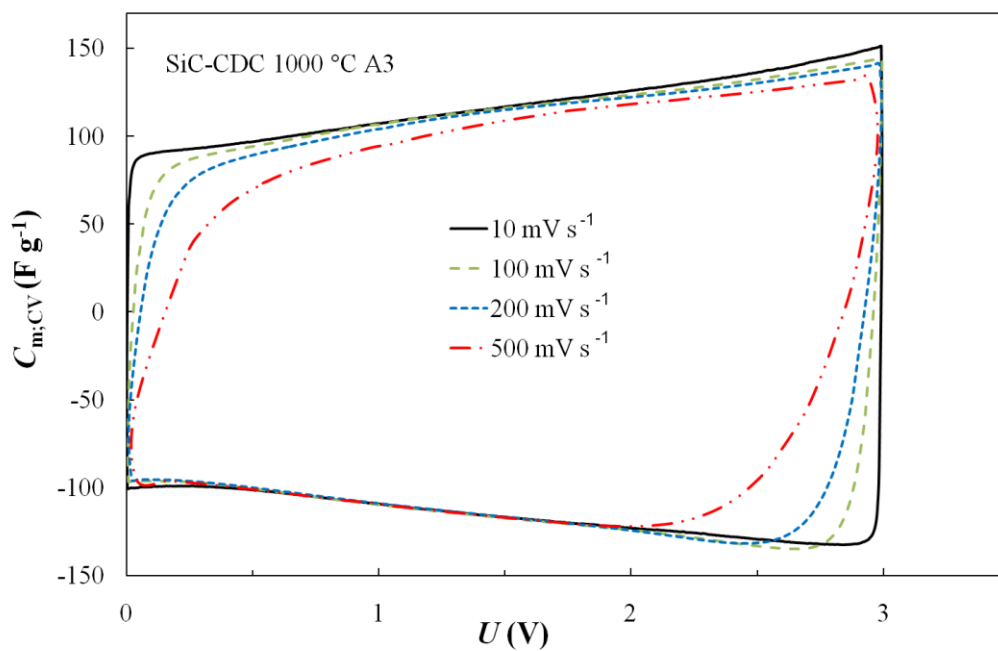
1000 °C juures sünteesitud SiC-CDC ning CO₂-ga järelaktiveeritud süsinikmaterjalide erimahtuvus (F g⁻¹) vs katseraku potentsiaali (V) sõltuvused 1 M TEMABF₄ + AN elektrolüüdis potentsiaali laotuskiirusel $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Lisa 28.



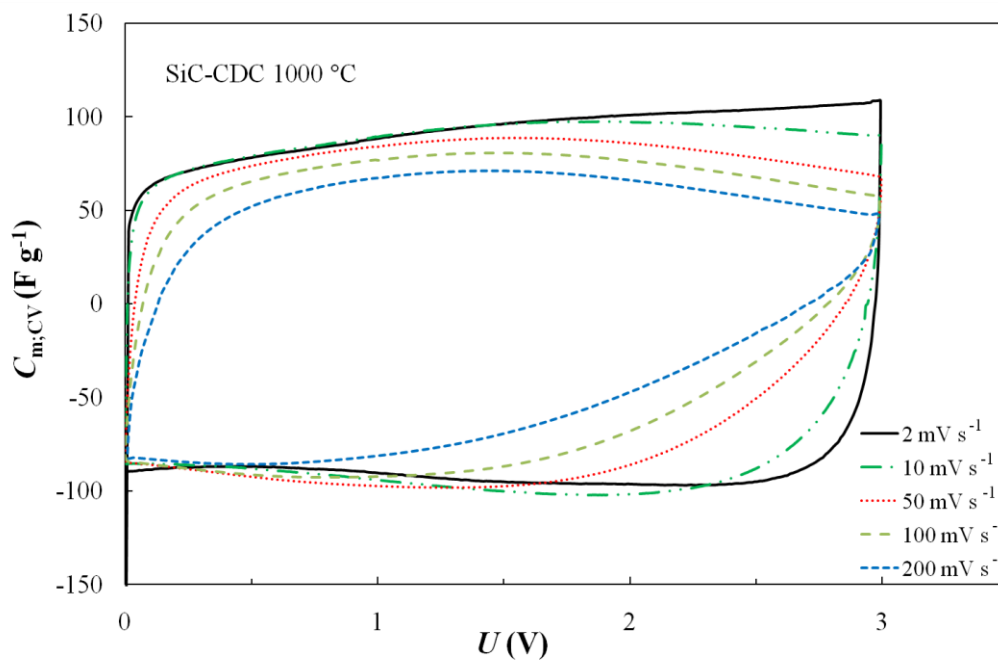
1100 °C juures sünteesitud SiC-CDC ning CO₂-ga järelaktiveeritud süsinikmaterjalide erimahtuvus (F g⁻¹) vs katseraku potentsiaali (V) sõltuvused 1 M TEMABF₄ + AN elektrolüüdis potentsiaali laotuskiirusel $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Lisa 29.



SiC-CDC 1000 °C A3 materjalist elektrootidega mõõdetud EKKK erimahtuvus ($F g^{-1}$) vs katseraku potentsiaali (V) sõltuvused erinevatel potentsiaali laotuskiirustel.

Lisa 30.



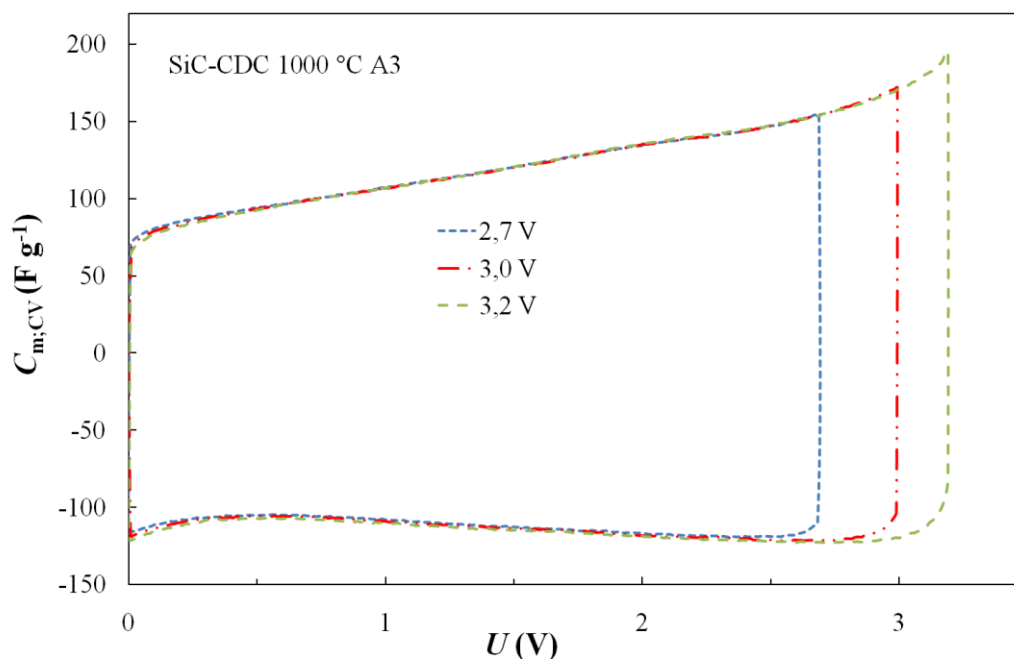
SiC-CDC 1000 °C materjalist elektrootidega mõõdetud EKKK erimahtuvus ($F g^{-1}$) vs katseraku potentsiaali (V) sõltuvused erinevatel potentsiaali laotuskiirustel.

Lisa 31.

Tabel 6. Sünteesitud süsinikmaterjalidest valmistatud elektroodidega superkondensaatorite mahtuvused, kus $C_{m,CV}$ on tsüklilise voltamperomeetria andmetest arvatud ($U = 2,7 \text{ V}$; $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ tühjaks laadimisel), C_{CC} konstantse voolu meetodi andmetest ($U = 2,7 \text{ V}$; $j = 5 \text{ mA cm}^{-2}$) ning C_m impedantspektroskoopia mõõtmiste andmetest ($U = 3,0 \text{ V}$; $f = 1 \text{ mHz}$).

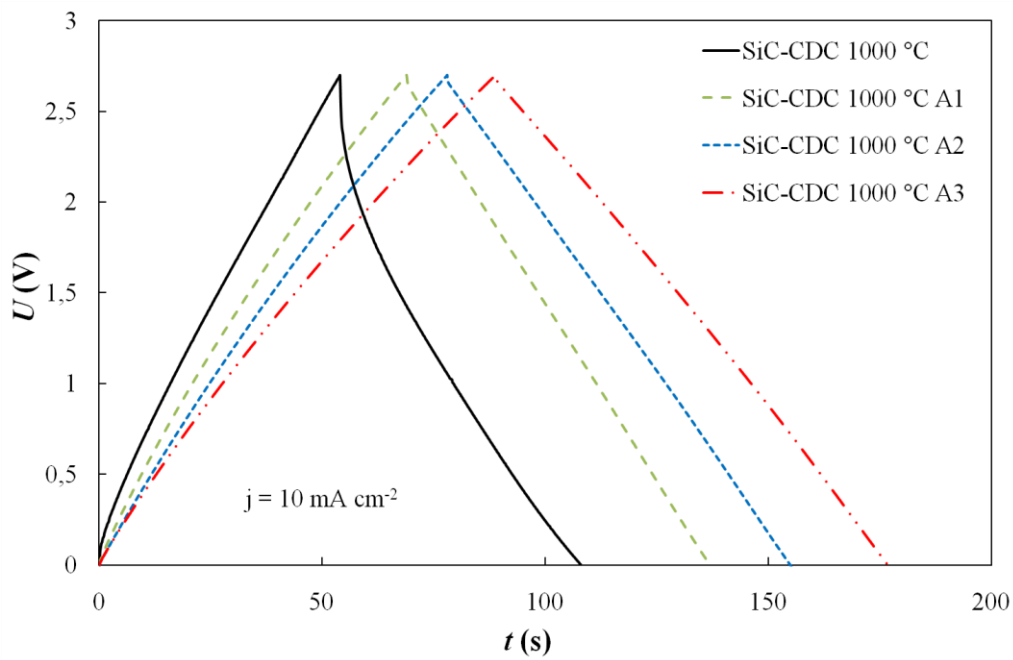
Materjali nimetus	Massikadu (%)	$C_{m,CV}$ (F g^{-1})	C_{CC} (F g^{-1})	C_m (F g^{-1})
SiC-CDC 1000 °C	-	58	61	43
SiC-CDC 1000 °C A1	15	120	94	107
SiC-CDC 1000 °C A2	30	122	102	118
SiC-CDC 1000 °C A3	48	130	112	130
SiC-CDC 1100 °C	-	56	43	40
SiC-CDC 1100 °C A1	19	113	91	108
SiC-CDC 1100 °C A2	29	121	109	125
SiC-CDC 1100 °C A3	68	125	101	122

Lisa 32.



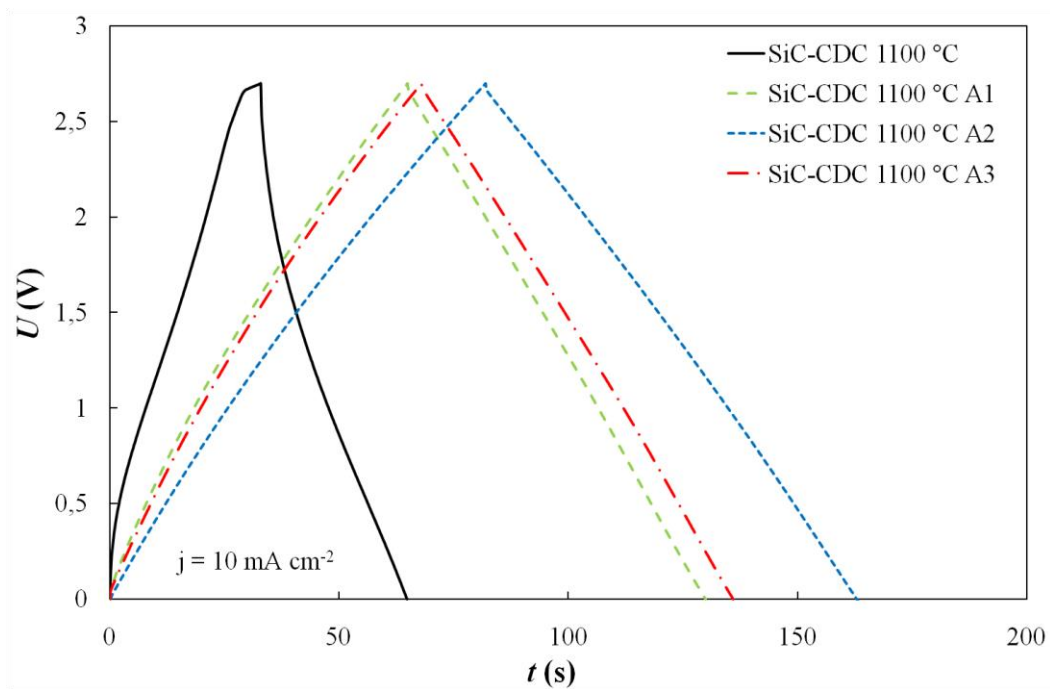
SiC-CDC 1000 °C A3 materjalist elektroodidega mõõdetud EKKK erimahtuvus (F g^{-1}) vs katseraku potentsiaali (V) sõltuvused potentsiaali laotuskiirusel $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$ erinevates potentsiaalide vahemikes.

Lisa 33.



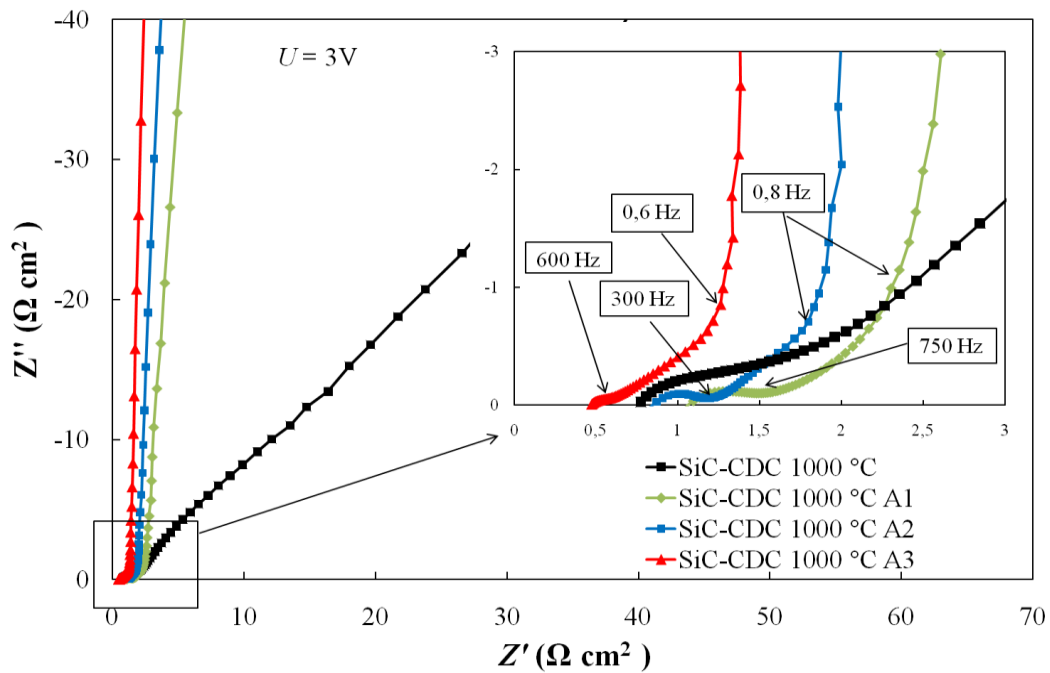
1000 °C juures sünteesitud SiC-CDC ning CO₂-ga järelaktiveeritud süsinikmaterjalide CC graafikud volutihedusel $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$.

Lisa 34.



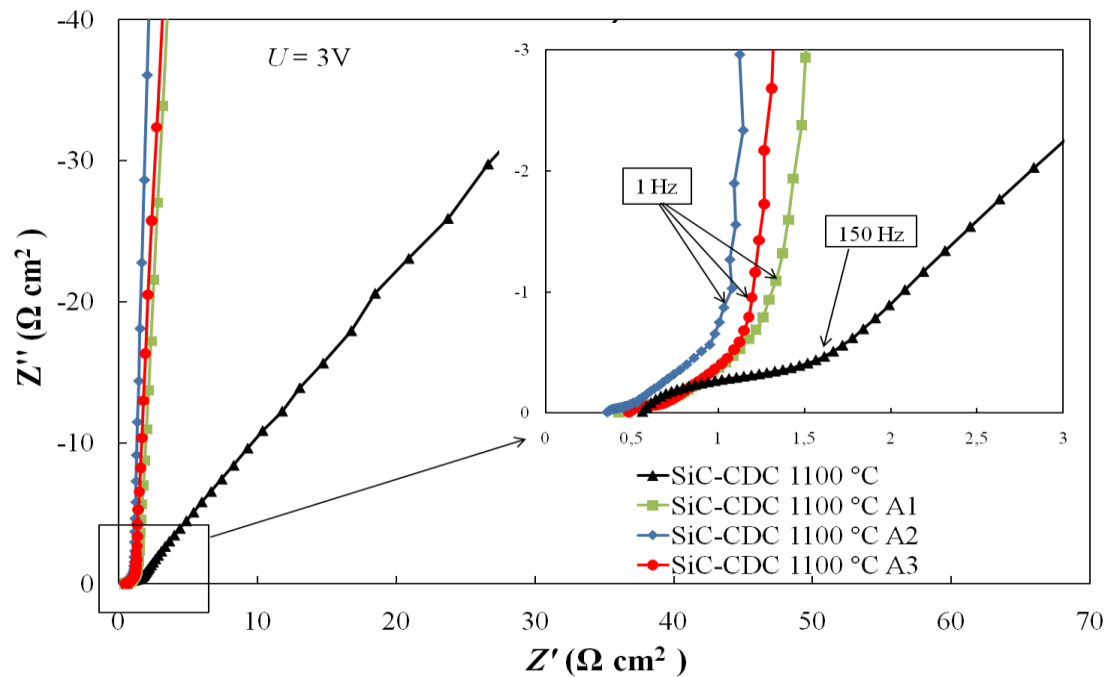
1100 °C juures sünteesitud SiC-CDC ning CO₂-ga järelaktiveeritud süsinikmaterjalide CC graafikud volutihedusel $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$.

Lisa 35.



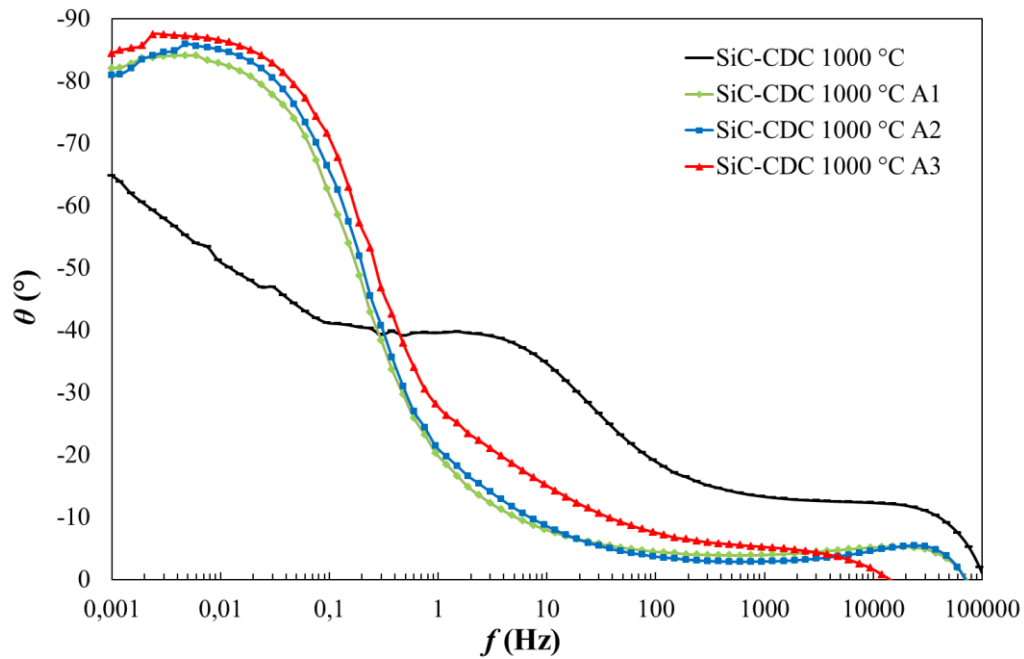
1000 °C juures sünteesitud SiC-CDC ning CO₂-ga järelaktiveeritud süsinikmaterjalide Nyquisti graafikud raku potentsiaalil $U = 3,0$ V.

Lisa 36.



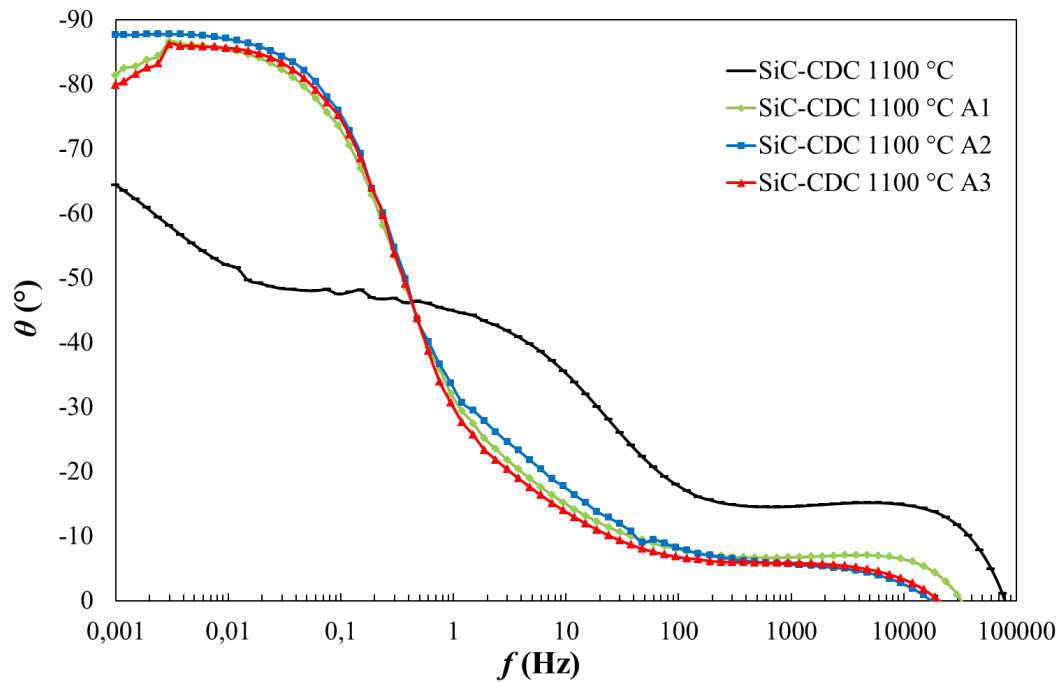
1100 °C juures sünteesitud SiC-CDC ning CO₂-ga järelaktiveeritud süsinikmaterjalide Nyquisti graafikud raku potentsiaalil $U = 3,0$ V.

Lisa 37.



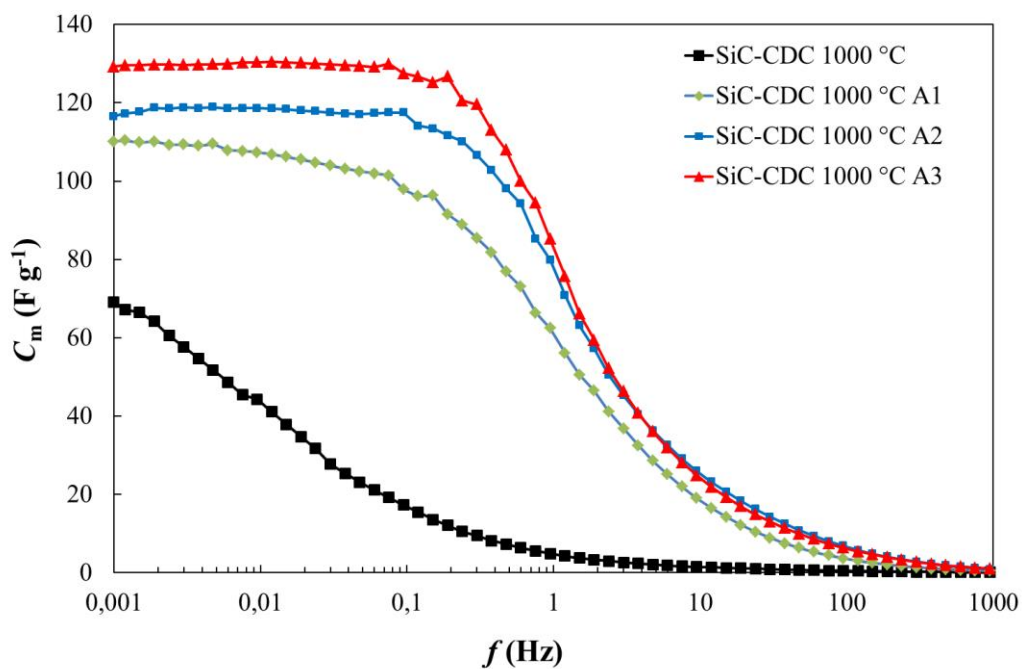
SiC-CDC 1000 °C ja CO₂-ga järelaktiveeritud süsinikmaterjalidel põhinevate EKKK-de faasinurga θ sõltuvused vahelduvvoolu sagedusest raku potentsiaalil $U = 3,0$ V.

Lisa 38.



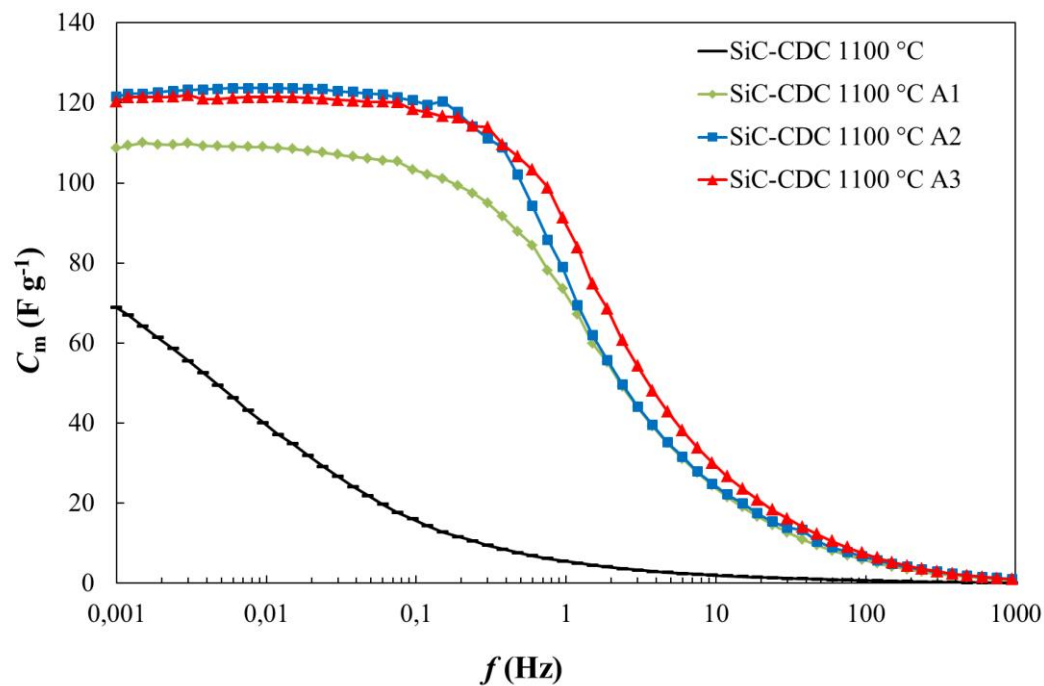
SiC-CDC 1100 °C ja CO₂-ga järelaktiveeritud süsinikmaterjalidel põhinevate EKKK-de faasinurga θ sõltuvused vahelduvvoolu sagedusest raku potentsiaalil $U = 3,0$ V.

Lisa 39.



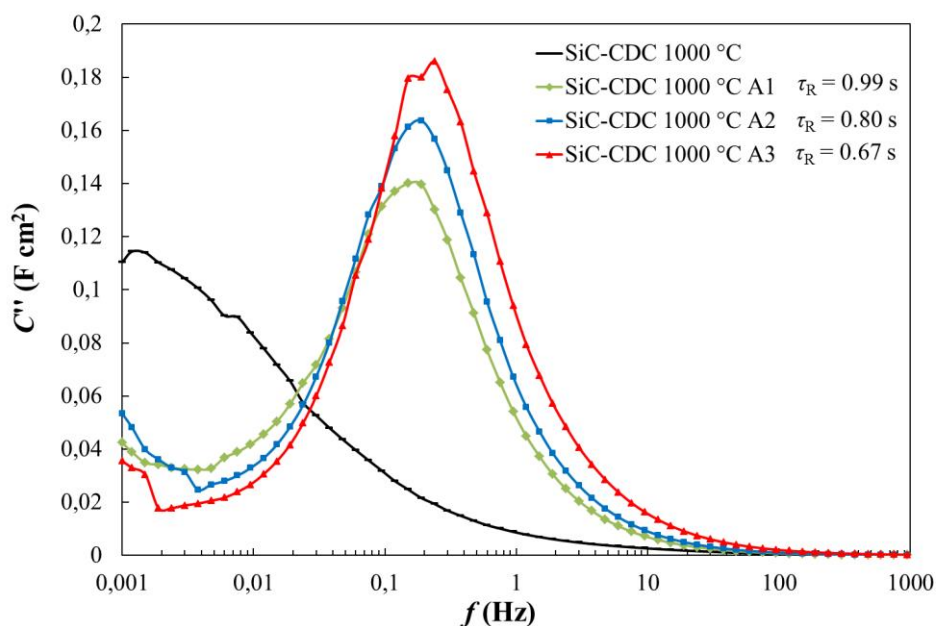
SiC-CDC 1000 °C ja CO₂-ga järelaktiveeritud süsinikmaterjalidel põhinevate EKKK-de järjestikmahtuvuse C_m sõltuvused vahelduvvoolu sagedusest raku potentsiaalil $U = 3,0$ V.

Lisa 40.



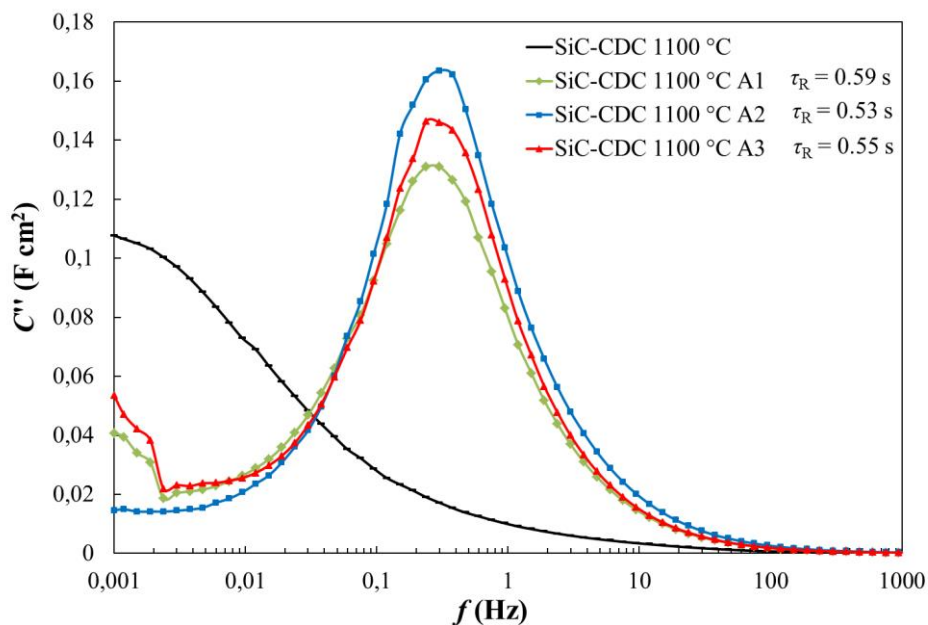
SiC-CDC 1100 °C ja CO₂-ga järelaktiveeritud süsinikmaterjalidel põhinevate EKKK-de järjestikmahtuvuse C_m sõltuvused vahelduvvoolu sagedusest raku potentsiaalil $U = 3,0$ V.

Lisa 41.



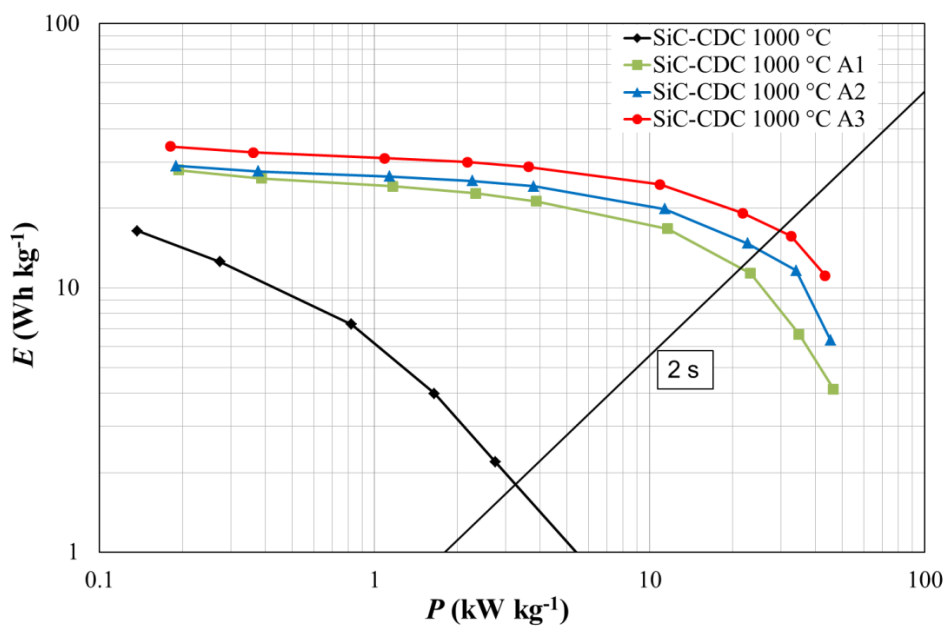
SiC-CDC 1000 °C ja CO₂-ga järelaktiveeritud süsinikmaterjalidel põhinevate EKKK-de imaginaarmahtuvuse C'' sõltuvused vahelduvvoolu sagedusest raku potentsiaalil $U = 3,0$ V ning vastavad ajakonstandid τ_R .

Lisa 42.



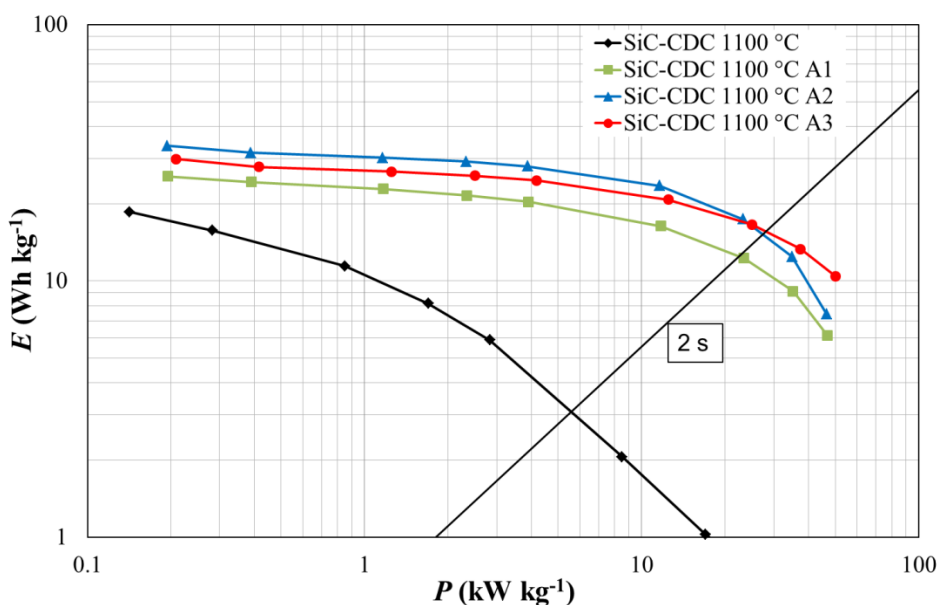
SiC-CDC 1100 °C ja CO₂-ga järelaktiveeritud süsinikmaterjalidel põhinevate EKKK-de imaginaarmahtuvuse C'' sõltuvused vahelduvvoolu sagedusest raku potentsiaalil $U = 3,0$ V ning vastavad ajakonstandid τ_R .

Lisa 43.



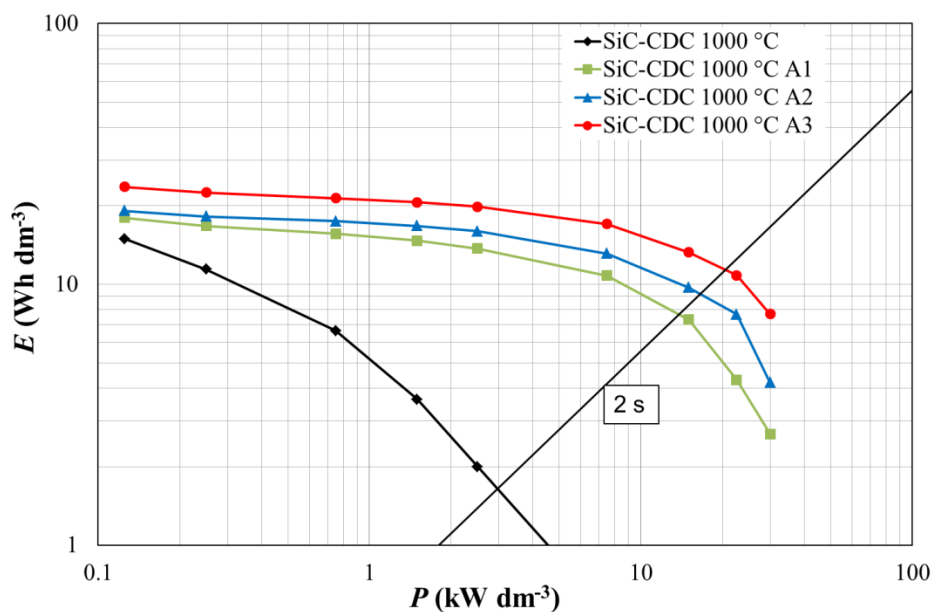
1000 °C juures sünteesitud SiC-CDC ning CO₂-ga järelaktiveeritud süsinikmaterjalide Ragone kõverad, mis on saadud süsteemi tühjakslaadimisel raku potentsiaalide vahemikus 3,0 kuni 1,5 V.

Lisa 44.



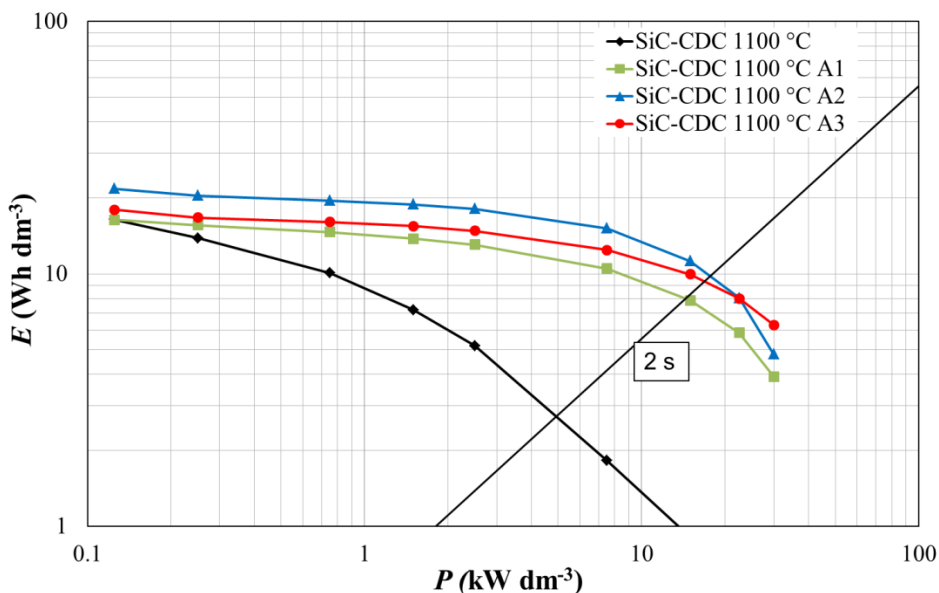
1100 °C juures sünteesitud SiC-CDC ning CO₂-ga järelaktiveeritud süsinikmaterjalide Ragone kõverad, mis on saadud süsteemi tühjakslaadimisel raku potentsiaalide vahemikus 3,0 kuni 1,5 V.

Lisa 45.



1000 °C juures sünteesitud SiC-CDC ning CO₂-ga järelaktiveeritud süsinikmaterjalide Ragone kõverad, mis on saadud süsteemi tühjaklaadimisel raku potentsiaalide vahemikus 3,0 kuni 1,5 V.

Lisa 46.



1100 °C juures sünteesitud SiC-CDC ning CO₂-ga järelaktiveeritud süsinikmaterjalide Ragone kõverad, mis on saadud süsteemi tühjaklaadimisel raku potentsiaalide vahemikus 3,0 kuni 1,5 V.

10. Magistritöö raames ilmunud artikkel

E. Tee, I. Tallo, H. Kurig, T. Thomberg, A. Jänes, E. Lust, Huge enhancement of energy storage capacity and power density of supercapacitors based on the carbon dioxide activated microporous SiC-CDC. *Electrochim. Acta.* 161 (2015) 364-370.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Ester Tee,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

RÄNIKARBIIDIST SÜNTEESITUD NING SÜSINIKDIOKSIIDIGA
JÄRELAKTIVEERITUD SÜSINIKU FÜÜSIKALISED JA ELEKTROKEEMILISED
OMADUSED,

mille juhendajad on Indrek Tallo ja Thomas Thomberg,

1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu alates **01.06.2017** kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. olen teadlik, et nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **25.05.2015**