

TARTU ÜLIKOOL

Loodus- ja täppisteaduste valdkond

Keemia Instituut

Eva-Liisa Tooming

Sahharoosist hüdrotermilise karboniseerimise ja veeauruga
aktiveerimise teel valmistatud mikro- ja mesoporsed
süsinikmaterjalid energia salvestamiseks

Bakalaureusetöö (6 EAP)

Keemia

Juhendajad: Thomas Thomberg, Ph. D

Meelis Härmas, MSc

Tartu 2019

Sahharoosist hüdrotermilise karboniseerimise ja veeauruga aktiveerimise teel valmistatud mikro- ja mesoporsed süsinikmaterjalid energia salvestamiseks

Töö eesmärgiks oli sünteesida sahharoosi vesilahusest hüdrotermilise karboniseerimise ja veeauruga aktiveerimise meetodil erineva mikro- ja mesoporsusega süsinikmaterjalid, mis eripinna suuruse, pooride koguruumala ning poorijaotuse poolest sobiksid kasutamiseks elektrilise kaksikkihi kondensaatorites (EKKK) elektrodimaterjalidena. Sünteesitud mikro- ja mesopoorsete süsinikmaterjalide eripinnad S_{DFT} jäid vahemikku 428 kuni 791 m²/g ja veeauruga järelaktiveerimise aja pikendamine suurendas materjalide mesoporsust. Mesoporsuse kasv parandas süsinikmaterjalide elektrokeemilisi omadusi EKKK-tes 1-etüül-3-metüülimidasoolium tetrafluoroboraadis ja salvestatud energia kasvas 3,5 Wh/kg väärtuseni 8,5 Wh/kg.

Märksõnad: sahharoosist valmistatud aktiveeritud süsinik, hüdrotermiline karboniseerimine, veeauruga aktiveerimine, superkondensaator, ioonne vedelik.

Micro- and mesoporous carbon materials synthesized by hydrothermal carbonization and activation with steam for energy storage

The aim of this work was to use hydrothermal carbonization and steam activation methods to synthesize micro- and mesoporous carbon materials from sucrose with controlled specific surface area, pore size distribution and pore volume to be used as electrode materials in electrical double layer capacitors (EDLC). As a result of hydrothermal carbonization and steam activation, micro- and mesoporous carbon materials with specific surface areas in the range S_{DFT} from 428 to 791 m²/g were synthesised. Longer activation time increased mesoporosity of synthesised carbon materials, which in turn improved the electrochemical properties of carbon materials in EDLCs in 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate. After activation energy density increased from 3,5 Wh/kg to 8,5 Wh/kg.

Keywords: sucrose derived activated carbon, hydrothermal carbonization, steam activation, supercapacitor, ionic liquid.

Sisukord

Kasutatud lühendid ja mõisted	5
Sissejuhatus	6
2. Kirjanduse ülevaade	8
2.1 Superkondensaatorid	8
2.2 Hüdrotermiline karboniseerimine	10
2.3 Süsinikmaterjalide aktiveerimine	13
2.4 Struktuuranalüüsi meetodid	14
2.4.1 Raman spektroskoopia	14
2.4.2 Röntgendifraktsioonanalüüs	15
2.4.3 Skaneeriv elektronmikroskoopia	15
2.5 Adsorptsiooniteooriad	16
2.5.1 Pooride klassifikatsioon	16
2.5.2 Adsorptsiooni ja desorptsiooni isotermid	16
2.5.3 Adsorptsiooni/desorptsiooni isotermide hüstereeside klassifikatsioon	18
2.5.4 Brunauer-Emmett-Teller teooria	19
2.5.5 Summaarse poori ruumala ja keskmise pooriraadiuse leidmine	20
2.5.6 Mikropooride ruumala arvutamine statistilise tiheduse ehk t -graafiku meetodiga	20
2.5.7 Kahedimensionaalne mittelokaalse tihedusfunktsionaali teooria (2D-NLDFT) ja pooride suurusjaotus	21
2.6 Elektrokeemilised uurimismeetodid	21
2.6.1 Tsükliline voltamperomeetria	21
2.6.2 Elektrokeemiline impedantsspektroskoopia	22
2.6.3 Konstantse võimsuse meetod	23

3.	Ekspérimentaalne osa	25
3.1	Süsinikmaterjalide süntees hüdrotermilise karboniseerimise meetodil ja järelaktiveerimine	25
3.2	Süsinikmaterjalide füüsikaliste ja elektrokeemiliste omaduste uurimismeetodid 25	
4.	Katsete tulemused ja analüüs	27
4.1	Füüsikaline karakteriseerimine	27
4.2	Elektrokeemiliste mõõtmiste analüüs	31
4.2.1	Tsüklilise voltamperomeetria andmete analüüs	31
4.2.2	Elektrokeemilise impedantsspektroskoopia andmete analüüs.....	33
4.2.3	Konstantse võimsuse meetodi andmete analüüs.....	36
5.	Kokkuvõte	38
6.	Tänuavaldused.....	39
7.	Kirjanduse loetelu	40
8.	Lisad	45

Kasutatud lühendid ja mõisted

2D-NLDFT – kahedimensionaalne mittelokaalse tihedusfunktsionaali teooria

BET – Brunauer-Emmett-Teller (teooria)

CV – tsükliline voltamperomeetria

EIS – elektrokeemiline impedantspektroskoopia

EKK – elektriline kaksikkiht

EKKK – elektrilise kaksikkihi kondensaator

EMImBF₄ – 1-etüül-3-metüülimidasoolium tetrafluoroboraat

FWHM – piigi laius poolel kõrgusel

HMF – hüdroksümetüülfurfuraal

HTC – hüdrotermiline karboniseerimine

IUPAC – Rahvusvaheline Puhta ja Rakenduskeemia Liit

PTFE – polütetrafluoroetüleen

SEM – skaneeriv elektronmikroskoopia

XRD – röntgenifraktsioonanalüüs

Sissejuhatus

Sõltuvus fossiilkütustest kui energiaallikast, nende tagavarade vähenemine ning töötlemise ja tarbimisega seotud keskkonnamõjud ajendavad arendama taastuvenergia kasutamist võimaldavat tehnoloogiat. Kõige olulisemateks taastuvenergia allikateks hinnatakse tuule- ja päikeseenergiat, mille laialdast rakendamist takistavad nende kättesaadavuse sõltuvus kohalikest kliimaoludest ja geograafilisest asukohast [1]. Nende takistuste ületamiseks on vajalikud tõhusad energiasalvestussüsteemid.

Head energiasalvestusseadet iseloomustab kõrge energia- ja võimsustihedus, suur töötüklite arv, madal hind, kerge kaal ja kompaktsus [2]. Superkondensaatorid, mis on patareide kõrval levinuimad energiasalvestusseadmed, pakuvad suurt võimsustihedust ja pikka eluiga. Superkondensaatorite võimsustihedus ja töötüklite arv ületavad patareide näitajad, kuid energiatiheduse poolest jäävad need patareidele alla. Superkondensaatoreid arendatakse elektri- ja hübriidsõidukites kasutamiseks kas patareide kõrval või iseseisvalt ning meditsiini- ja tarbeelektronika otstarbeks [2]. Superkondensaatorite laialdast kasutuselevõttu takistab nende kõrge hind säilitatava energiaühiku kohta.

Superkondensaatori elektrokeemilised karakteristikud on määratud ära elektroodimaterjali, elektrolüüdi ja separaatori omaduste poolt. Superkondensaatorite elektroodidmaterjalidena töötatakse välja kõrge eripinna ja hea elektrijuhtivusega poorseid süsinikmaterjale, millel on kontrollitavad omadused nagu poorijaotus, poorilaius, osakeste kuju ja suurus. Süsinikmaterjali odavamaks tootmiseks on hea lähtematerjal biomass, mis on laialdaselt kättesaadav taastuv ressurs ja millest on võimalik madalatel temperatuuridel hüdrotermilise karboniseerimise (HTC, ingl. k. *hyrdothermal carbonization*) meetodil sünteesida süsinikmaterjale, mille omadused peale edasist aktiveerimist on sobivad nende materjalide kasutamiseks energiasalvestussüsteemides [1].

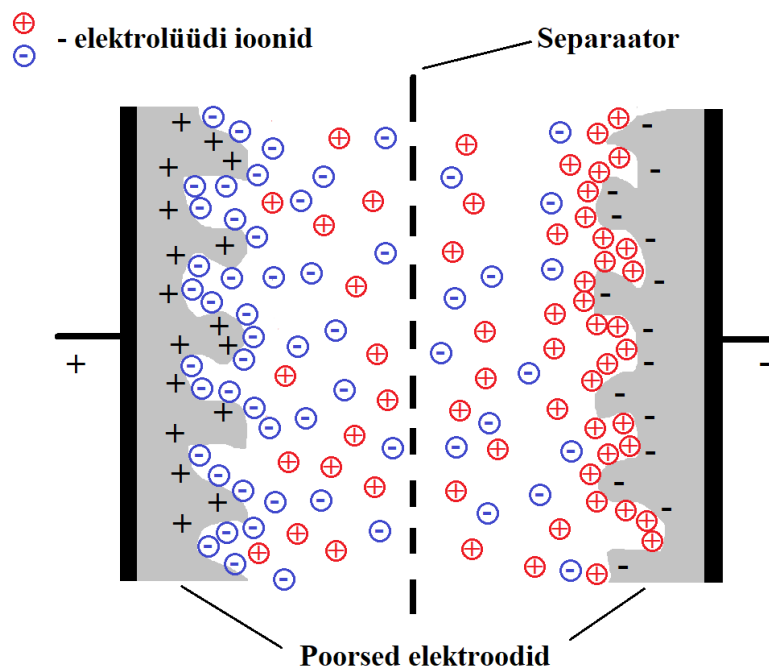
Elektrolüüdist sõltub superkondensaatori lubatav maksimaalne tööpotsiaal, mis määrab ära selle energia- ja võimsustiheduse. Uudsemateks elektrolüütideks on ioonsed vedelikud, mis on toatemperatuuril vedelad soolad. Ioonsed vedelikud on mittesüttivad, madala aururõhuga ja võimaldavad kasutada kondensaatorites laia tööpotsiaalide vahemikku. Nende puuduseks on kõrge hind ja madal ionide liikuvus madalatel temperatuuridel, mis piirab kondensaatori täis- ja tühjakslaadimise kiirust [3].

Selle töö eesmärgiks oli valmistada sahharoosist hüdrotermilise karboniseerimise meetodil kombineerituna veeauruga aktiveerimisega mikro- ja mesopoorseid süsinikmaterjale, mis eripinna suuruse, pooride koguruumala ning poorijaotuse poolest sobiksid kasutamiseks superkondensaatorites elektrodimaterjalidena. Lisaks oli eesmärgiks optimeerida sahharoosist hüdrotermilise karboniseerimise meetodil saadud materjali veeauruga järelaktiveerimise tingimusi, uurides aktiveeritud materjalide füüsikaliste omaduste mõju elektrokeemilistele karakteristikutele.

2. Kirjanduse ülevaade

2.1 Superkondensaatorid

Superkondensaatorid on energiasalvestusseadmed, mida iseloomustavad kõrge energia- ja võimsustihedus, pikk eluiga ja suur elektriline kasutegur [4]. Superkondensaatorite energiatihedus ületab dielektrilistel materjalidel põhinevate kondensaatorite oma, kuid jääb selle poolest alla patareidele [4]. Superkondensaatorid koosnevad elektrolüüdist, kahest elektrolüüdiga immutatud elektroodist ja elektroode lahutavast elektrolüüdi ioone läbi laskvast separaatorist [2] (joonis 1). Elektrood koosneb tavaliselt elektroodimaterjalist, sideainest (5-10%) ja tihti lisatakse ka sellele juhtivat lisandit (5-10%, nt tahm, ingl. k. *carbon black*). Kõrge mahtuvuse ja seega kõrge energiatiheduse annab elektroodimaterjal, milleks enamasti kasutatakse väga kõrge eripinnaga süsinikmaterjale.



Joonis 1. Superkondensaatori põhimõtteline skeem.

Kuna selles töös kasutatud superkondensaatori elektroodid koosnevad suuremal osal elektroodimaterjalist (95%) ja selle omadused on määratud elektroodimaterjali poolt, siis kasutatakse lihtsuse mõttes osades kohtades elektroodimaterjali asemel paralleelselt ka elektroodi mõistet.

Superkondensaatorid jagunevad energiasalvestusmehhanismi alusel elektrilise kaksikkihi kondensaatoriteks (EKKK) ja pseudomahtuvuslikeks (Faraday) kondensaatoriteks [2]. Energiasalvestus EKKK-des põhineb laengukandjate adsorptsioonil elektrodimaterjalil, mille tulemusena tekib elektrod | elektrolüüt piirpinnale elektriline kaksikkiht (EKK). EKKK täislaadimisel liiguvad positiivselt laetud ioonid negatiivselt laetud elektrodile (katoodile) ja negatiivselt laetud ioonid positiivselt laetud elektrodile (anoodile) ning seega toimub vastavate ionide adsorptsioon elektrodidel, aga tühjakslaadimisel toimub laengukandjate desorptsioon elektrodidelt [2,3]. EKK tekkimisel toimub elektrolüüdi ionide ülekande nende massiülekande kaudu elektrolüüdi lahusest [2].

Esimest EKK mudelit kirjeldas Helmholtz, kelle mudelis tekib elektrod | elektrolüüt piirpinnale kaks vastaslaengutega kihti, mis on sarnane plaatkondensaatori mudelile. Helmholtzi mudelit täiendasid Gouy ja Chapman, kes tõid mudelisse soojusliikumisest tuleneva elektrolüüdi ionide jaotuse elektrolüüdilahuses, mida kutsutakse difuusseks kihiks. Need kaks mudelit ühendas Stern, kelle mudel koosneb kompaktselt ehk Helmholtzi kihist (kus elektrolüüdi ioonid on tugevalt adsorbeerunud elektroodi pinnale) ja difuussest kihist [4].

EKKK-de uurimisel on olulisemateks iseloomustavateks parameetriteks mahtuvus C , elektrodide potentsiaalide vahe U , sisetakistus R , kondensaatori energiatihedus E ja võimsustihedus P . EKKK ühe elektroodi mahtuvus C on avaldatav valemiga:

$$C = \frac{\epsilon\epsilon_0 S}{d}, \quad (1)$$

kus ϵ on suhteline dielektriline läbitavus, ϵ_0 vaakumi dielektriline läbitavus, S elektrod | elektrolüüt piirpinna pindala ja d EKK paksus. See valem kirjeldab hästi plaatkondensaatorite mahtuvust. EKKK-de mahtuvuse arvutamine on tegelikkuses keerulisem, kuna see sõltub elektrodimaterjalide poorsest struktuurist [2]. EKKK energiatihedus avaldub:

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

kus C on EKKK mahtuvus, m elektrodide mass või aktiivse materjali mass elektrodides. Energiatiheduse leidmine aktiivse elektrodimaterjali massi kohta kirjeldab paremini materjali omadusi, aga energiatiheduse leidmine elektrodide massi järgi iseloomustab paremini lõpp-produkti ja on rohkem praktilise väärtusega. Kõrge energiatiheduse saavutamiseks tuleb suurendada EKKK maksimaalset lubatud tööpotentsiaali ja elektrodide mahtuvust massiühiku või ruumalaühiku kohta. EKKK võimsustihedus avaldub valemiga:

$$P = \frac{U^2}{4Rm} \quad (3)$$

Energiatiheduse sõltuvust võimsustihedusest esitatakse Ragone graafikuna.

EKKK mahtuvus sõltub peamiselt elektrodimaterjali ja elektrolüüdi omadustest. Elektrodimaterjali eripind ja poorijaotus on olulised parameetrid, mis mõjutavad EKKK mahtuvust [2]. Kõrgem materjali eripind võimaldab suurema hulga laengukandjate adsorbeerumist ja selle kaudu suurema laengu salvestamist. Et kogu elektrodimaterjali pind oleks elektrolüüdi ionidele kättesaadav peab elektrodimaterjali pooride suurusjaotus olema kontrollitud. Üldiselt peaks suurem osa pooridest olema laiusel 1-5 nm [3]. Vajalik poori laius on määratud ka kasutatava elektrolüüdi poolt: orgaanilise elektrolüüdi kasutamisel on vaja suuremate pooridega elektrodimaterjali kui vesilahustel põhinevate elektrolüütide korral [3].

EKKK energiatihedus sõltub positiivselt ja negatiivselt laetud elektroodi mahtuvustest ja EKKK maksimaalsest tööpotsiaalst [2]. EKKK energiatihedus on maksimaalne, kui mõlema elektroodi mahtuvused on võrdsed [3]. Ideaalse seadme puhul jõuab konstantse vooluga täislaadimisel negatiivselt laetud elektrood madalaima stabiilse potentsiaalini samal hetkel, kui positiivselt laetud elektrood jõuab maksimaalse stabiilse potentsiaalini [3] ja maksimaalse elektrodide potentsiaalide vahe määrab ära kasutatav elektrolüüt [2].

EKKK võimsustihedus sõltub pooride suurusjaotusest, sisetakistusest R ja elektroodi paksusest [2,3]. Võimsustiheduse suurendamiseks on oluline lisaks mikropooridele (< 2 nm) laiemate pooride olemasolu pooride võrgustikus, mis tagavad elektrolüüdi ionide parema liikuvuse elektroodi maatriksis. EKKK sisetakistus R sõltub elektroodi ja elektrolüüdi lahuse elektrijuhtivuslikest omadustest, elektrolüüdi ionide massitranspordi takistusest, elektrodimaterjali osakeste vahelisest kontakttakistusest ning elektroodi ja voolukollektori vahelisest takistusest [4]. Kõrge sisetakistus vähendab EKKK võimsustihedust.

2.2 Hüdrotermiline karboniseerimine

Hüdrotermiline karboniseerimine (HTC, ingl. k. *hydrothermal carbonization*) on sünteesi meetod, mille käigus süsinikku sisaldava orgaanilise materjali vesilahust töödeldakse kõrgetel temperatuuridel ja rõhu all. HTC tulemusena saadakse süsinikurikas materjal (ingl. k. *hydrochar*), mille edasisel töötlemisel on võimalik valmistada erinevaid süsinikmaterjale [5].

Süntees viiakse läbi hermeetiliselt suletud autoklaavis temperatuuridel üle 100 °C ja rõhkudel üle 0,1 MPa [5].

HTC jagatakse madalatemperatuuriliseks ja kõrgtemperatuuriliseks [1]. Kõrgtemperatuurilise HTC korral, kus sünteesi temperatuurid on kõrgemad kui 300 °C, on võimalik sünteesida näiteks süsiniknanotorusid, grafiitset süsinikku ja amorfseid süsinikmaterjale. Madalatemperatuuriline HTC sobib sfääriliste osakestega amorfsete süsinikmaterjalide tootmiseks ja selle puhul jäävad sünteesi temperatuurid üldiselt vahemikku 130-250 °C [6]. Madalatemperatuurilise HTC korral kasutatakse süsinikmaterjali valmistamiseks lähteainena näiteks glükoosi, fruktoosi, tärklisi, sahharoosi ja tselluloosi [5]. Sfääriliste osakestega süsinikurikkaid materjale on võimalik valmistada ka lignotselluloosist biomassist, mille põhikomponentideks on hemitselluloos, tselluloos ja ligniin [7]. Süsinikurikka materjali teke biomassist on keeruline protsess, mille mehhanism pole täpselt teada, mistõttu on mudelina uuritud näiteks D-glükoosist sünteesitud süsinikurikkamaterjali tekkemehhanismi [8].

Sahhariidide lagunemine HTC sünteesil toimub dehüdratatsiooni ja aldoolkondensatsiooni reaktsioonide kaudu [6]. Toimuvate reaktsioonide lihtsustatud skeem on toodud lisas 1. Dehüdratatsiooni produktideks on pentooside puhul furfuraal ja heksooside puhul hüdroksümetüülfurfuraal (HMF) [6]. HMF laguneb edasi levuliinhappeks, metaanhappeks ja polümeerseks süsinikurikkaks materjaliks [6]. Sahharoos laguneb kõigepealt D-glükoosiks ja D-fruktoosiks, millest D-glükoos isomeriseerub D-fruktoosiks, seejärel muundub D-fruktoos HMF-iks. Tekkinud polümeeride kasvamine viib sfääriliste süsinikurikaste osakeste moodustumiseni ja nende osakeste edasise kasvamiseni seni kuni need lahusest välja sadenevad [6].

Süsinikurikka materjali omadused sõltuvad lähtematerjalist, reaktsiooni temperatuurist ja kuumutamise pikkusest ning alglahuse kontsentratsioonist. HTC reaktsiooni temperatuur peaks olema piisavalt kõrge, et saaks toimuda lähteaine dehüdratatsioon. Näiteks glükoosi korral on sfääriliste osakeste tekkeks vaja minimaalselt temperatuuri 160 °C [9]. Samuti ei tohiks temperatuur olla liiga kõrge vältimaks gaasiliste kõrvalproduktide tekkimist, mis vähendaks süsinikurikka materjali saagist [6]. Ka reaktsiooni pikkus ja lähteaine kontsentratsioon peavad olema piisavad, et hakkaksid tekkima ja välja sadenema süsinikurikka materjali osakesed [10]. HTC sünteesi tingimuste reguleerimisega saab muuta süsinikurikka materjali osakeste keskmist diameetrit, suurusjaotust ja saagist.

0,5 M glükoosi vesilahusest HTC meetodil saadud süsinikurikaste materjalide puhul on täheldatud, et tõstes reaktsiooni temperatuuri vahemikus 170-230 °C, kasvab materjali sfääriliste osakeste keskmine diameeter 0,4 mikromeetrilt 1,4 mikromeetrile [5]. Samuti kasvab saagis (defineeritud kui gramm süsinikurikast materjali 100 g glükoosi kohta) 1,5%-lt 36%-le [5]. HTC temperatuuri tõstmine viib ka osakeste suurusjaotuse kitsenemiseni [9]. Falco jt leidsid, et glükoosist HTC meetodil saadud süsinikurikka materjali saagis oli suurim 200 °C juures ja edasisel temperatuuri tõstmisel hakkas saagis vähenema [9].

Tavaliselt jääb hüdrotermilise karboniseerimise reaktsiooni läbiviimise aeg vahemikku 1 kuni 72 tundi [11]. Reaktsiooni aja pikendamisel kasvab sfääriliste osakeste suurus. Näiteks leidsid Sun jt, et 0,5 M glükoosi vesilahuse töötlemise puhul reaktsiooni aja pikendamisel 2 tunnilt 10 tunnile kasvas sfääriliste osakeste läbimõõt 0,2 mikromeetrilt 1,5 mikromeetrile [12]. Sarnast reaktsioonijaaja mõju täheldasid ka Qi jt, kes leidsid, et 0,333 M sahharoosi lahuse puhul suurendas reaktsioonijaaja pikendamine 2,5 tunnilt 3,5 tunnile osakeste läbimõõtu vähemalt kaks korda, samuti laienes osakeste suurusjaotus [10]. Romero-Anaya jt leidsid, et 0,8 M glükoosi, sahharoosi ja tselluloosi vesilahuste puhul oli sobivaim reaktsiooni pikkus 24 h ja aja pikendamine 48 tunnile osakeste läbimõõtu oluliselt ei suurendanud [13].

Süsinikurikka materjali sfääriliste osakeste mõõtmed kasvavad ka lähteaine kontsentratsiooni suurendamisel. Qi jt leidsid, et sahharoosi lahuse kontsentratsiooni tõstmisel vahemikus 0,067-0,333 M kasvas sfääriliste osakeste keskmine raadius 0,2 mikromeetrilt 0,8 mikromeetrile, samuti laienes osakeste suurusjaotus [10]. Wang jt leidsid, et suurendades sahharoosi vesilahuse kontsentratsiooni 0,15 M-lt 1,5 M-le kasvas osakeste keskmine diameeter 0,25 µm-lt 5 µm-le [14]. Lahuse kontsentratsiooni edasisel suurendamisel osakeste diameeter ei kasvanud, mis võis olla tingitud sellest, et lahuse kontsentratsiooni suurenemisel on lahus tihedam [14].

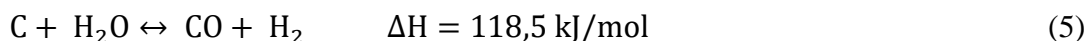
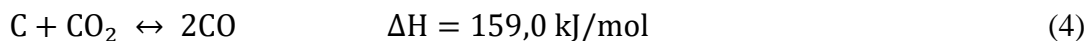
Sfääriliste osakeste suurus sõltub ka lähteaine valikust. Sevilla jt leidsid, et sarnaste sünteesi tingimuste juures kasvas osakeste keskmine diameeter: glükoos < tärklis < sahharoos [5]. See sõltuvus tuleneb arvatavasti sellest, et HTC protsessi käigus tekib tärklise ja sahharoosi hüdroolüüsi tulemusena lahusesse rohkem monosahhariide, mis reaktsioonis edasi osalevad.

2.3 Süsinikmaterjalide aktiveerimine

Kuna hüdrotermilise karboniseerimise meetodil sünteesitud süsinikurikaste materjalide poorsus, eripind ja pooride koguruumala on madalad ning pooride suurusjaotus optimeerimata, siis kasutatakse materjali omaduste parandamiseks aktiveerimist [15]. Aktiveerimist saab liigitada gaasifaasiliseks ja keemiliseks aktiveerimiseks, mis erinevad nii protseduuri kui ka kasutatavate reagentide poolest [1]. Kirjanduses nimetatakse gaasifaasilist aktiveerimist ka füüsikaliseks aktiveerimiseks, kuid kuna aktiveerimisel toimuvad keemilised reaktsioonid, oleks korrektsem seda nimetada gaasifaasiliseks aktiveerimiseks.

Keemilise aktiveerimise puhul kasutatakse reagentidena nt ZnCl_2 , KOH , H_3PO_4 [16]. Aktiveerimiseks immutatakse süsinikmaterjal reagendiga ning töödeldakse seda termiliselt inertgaasi keskkonnas [1]. Keemilise aktiveerimise eelisteks gaasifaasilise aktiveerimise ees on madalamad reaktsioonitemperatuurid, lühem termilise töötamise aeg ja suuremad saagised ning selleks piisab üldiselt ühest etapist [1]. Samas on keemilise aktiveerimise puudusteks vajadus täiendava pesemisetapi järele peale termilist töötlust, et eemaldada reagentid ja reaktsiooni käigus tekkinud kõrvalproduktid [1]. Keemilisel aktiveerimisel kasutatakse ka kallimaid ja korrodeerivamaid reagente kui gaasifaasilisel aktiveerimisel, millega kaasnevad kõrgemad nõudmised kasutatavale aparatuurile [1].

Gaasifaasilise aktiveerimise puhul kasutatakse gaasifaasilisi reagente: CO_2 , veeaur või nende segu [1]. Gaasifaasilise aktiveerimise puhul valitakse töötlemise temperatuur vahemikus $650\text{-}1000\text{ }^\circ\text{C}$ [15,17]. Süsinikmaterjali aktiveerimisel süsinikdioksiidi või veeauruga toimub endotermiline reaktsioon, mille käigus CO_2 või veeaur reageerib süsinikmaterjali osakeste pinnal olevate süsiniku aatomitega [1].



Süsinikuaatomite eemaldamise tulemusena väheneb süsinikmaterjali mass ning materjali tekivad uued mikropoorid või suurenevad olemasolevad poorid, st suureneb materjali kogu pooriruumala [1]. Suuremaks poorsuse kasvamiseks peab reaktsioon suurel määral toimuma materjali osakeste sees [1]. Gaasifaasilise aktiveerimise eelisteks on lihtsam aparatuur, mis teeb selle odavamaks. Gaasifaasilise aktiveerimise puudusteks on vajadus kõrgemate reaktsioonitemperatuuride järele.

2.4 Struktuuranalüüsi meetodid

2.4.1 Raman spektroskoopia

Raman spektroskoopia on mittedestruktiivne meetod, mida kasutatakse kristalliliste, nanokristalliliste ainete aga ka amorfsete süsinikmaterjalide struktuuri uurimiseks [17]. Raman spekter saadakse, kui kiiritatakse proovi kõrge intensiivsusega monokromaatse kiirgusallikaga, milleks tavaliselt on nähtava või lähi-infrapunase elektromagnetkiirguse alas töötav laser [6]. Proovi kiiritatakse lainepikkuste juures, mis on kaugel proovi neeldumisalast, et vältida fluorestsentsi tekkimist [18]. Spektri saamiseks registreeritakse mitteelastselt hajunud kiirguse intensiivsus [18]. Raman spektri x -teljeks on Ramani nihe, mis on kiirgusallika kiirguse ja proovist mitteelastselt hajunud kiirguse lainepikkuse vahe ja ta esitatakse lainearvudena.

Süsinikmaterjalide analüüsimisel Raman spektroskoopiaga uuritakse Ramani spektris nii-nimetatud G-piigi (*graphite*) ja D-piigi (*disordered*) olemasolu ja nende intensiivsuste suhet [19]. Korrapäraselt orienteeritud monokristallilises grafiidis esineb vaid G-piik, mis esineb Ramani spektris $\sim 1575 \text{ cm}^{-1}$ juures [20]. G-piik on tekitatud süsinik-süsinik sidemete E_{2g} sümmeetriaga võngete poolt tasandis ja esineb kõigis süsinikmaterjalide Raman spektris, kus esineb sp^2 hübridisatsioonis süsinikaatomeid.

Lisaks G-piigile esineb amorfsete süsinikmaterjalide Raman spektris D-piik, mis tavaliselt esineb $\sim 1355 \text{ cm}^{-1}$ juures [20]. D-piik on seotud kuuelüliliste süsiniku struktuuride äärtel asuvate sp^2 hübridisatsioonis süsinikuaatomite topeltresonantsiga ja on põhjustatud A_{1g} sümmeetriaga võngete poolt [19,20]. D-piik tekib, kui kuuelüliliste süsiniku struktuuride äärealadel esineb ebakorrapära ja D-piik kaob täielikult korrapärase kuuelüliliste struktuuride tekkega.

D- ja G-piikide olemasolu, intensiivsuste suhe I_D/I_G ja piikide laius poolel kõrgusel (FWHM, ingl. k. *full width at half maximum*) annavad teavet materjali struktuuri kohta ning nende kaudu on võimalik leida kristalliitide suurust [20,21]. Suhte I_D/I_G väärtuse suurenemisega väheneb korrapärase kristalliidi keskmine läbimõõt, st suurus I_D/I_G on seotud grafiitsuse astmega [17]. Tuinstra-Koeningu võrrandiga on võimalik leida piikide intensiivsuste suhte abil kristalliidi keskmine läbimõõt L_a :

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{C(\lambda)}{L_a}, \quad (6)$$

kus $C(\lambda)$ on lainepikkusest sõltuv faktor [22]. Kui kristalliitide keskmine suurus on väiksem kui 2 nm, kasutatakse L_a leidmiseks Ferrari-Robertsoni võrrandit:

$$\frac{I_D}{I_G} = C'(\lambda)L_a^2, \quad (7)$$

kus $C'(\lambda)$ on lainepikkusest sõltuv faktor [22].

2.4.2 Röntgendifraktsioonanalüüs

Röntgendifraktsioonanalüüsi (XRD, ingl. k. *X-ray diffraction*) kasutatakse kristalse struktuuriga ainete analüüsiks. Röntendifraktsioonanalüüsi läbiviimiseks suunatakse proovile monokromaatne kiirgus, mille vastasmõjul proovi elektronidega toimub kiirguse hajumine [23]. Korrapäraste struktuuride puhul esineb hajunud lainete interferents, mille tulemusena saadakse materjali struktuuri ja koostist peegeldav difraktsioonipilt. Iga keemilise ühendi ja materjali difraktsioonipilt on unikaalne. Difraktsioonimaksimumide positsioonide jälgimiseks kasutatakse Bragg'i valemit

$$\sin\theta = \frac{n\lambda}{2d}, \quad (8)$$

kus θ on nurk röntgenkiire ja aatomtasandi vahel, n on mingi täisarv, λ on proovile suunatud kiirguse lainepikkus ja d on aatomtasandite vahekaugus. Analüüsi saab läbi viia nii tahke proovi pinnal kui ka pulbrilise prooviga [23]. Süsinikmaterjalide puhul on röntgendifraktsioonanalüüsi võimalik kasutada korrapärase struktuuriga süsiniku, sealhulgas grafiitse süsiniku sisalduse uurimiseks proovis [22]. Analüüsi tulemustest saab arvutada kristalliidi keskmise laiuse ja kõrguse [22].

2.4.3 Skaneeriv elektronmikroskoopia

Skaneeriv elektronmikroskoopia (SEM, ingl. k. *scanning electron microscopy*) on elektronmikroskoopia meetod, mida kasutatakse materjalide pinna struktuuri iseloomustamiseks. SEM-i põhimõte seisneb selles, et uuritava proovi pinda skaneeritakse suure energiaga elektronikiirega ja pinnaga kokkupuutel toimuvad mitmed interaktsioonid [24]. Pinnaga kokku puutunud elektronid saavad mitteelastselt tagasi hajuda või neelduda proovi

pinnakihtides. Skaneeriv elektronmikroskoop saab tavaliselt detekteerida neeldunud elektronide tekitatud sekundaaremissiooni (ingl. k. *secondary electrons*) ning tagasi hajunud elektrone (ingl. k. *backscattered electrons*). Nende nähtuste registreerimisel on võimalik saada pinna kõrgusprofili kujutis [25].

2.5 Adsorptsiooniteooriad

2.5.1 Pooride klassifikatsioon

Aktiveeritud süsinikmaterjalide iseloomustamisel on oluline kirjeldada nende pooride võrgustikku, pooride kuju ja struktuuri. IUPAC-i (ingl. k. *International Union of Pure and Applied Chemistry*) klassifikatsiooni järgi saab jagada poorid nende laiuse järgi järgmiselt [26]:

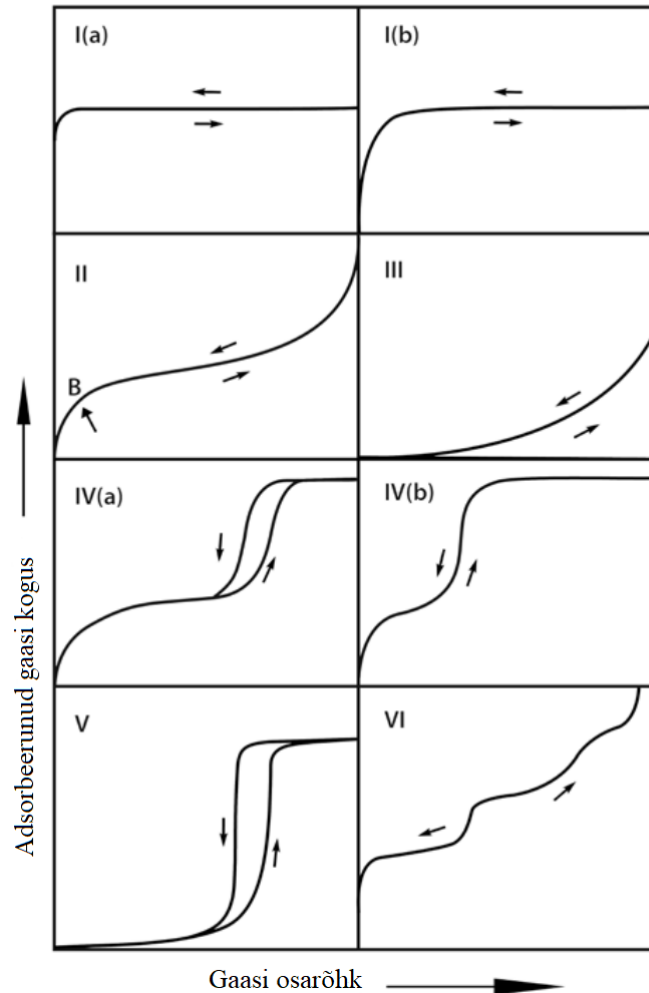
- 1) Makropoorid (> 50 nm)
- 2) Mesopoorid (2-50 nm)
- 3) Mikropoorid, mille laius on alla 2 nm ja mis omakorda jagatakse:
 - a. Supermikropoorideks (0,7-2 nm)
 - b. Ultramikropoorideks (< 0,7 nm)

2.5.2 Adsorptsiooni ja desorptsiooni isotermid

Olulist informatsiooni pooride struktuuri kohta on võimalik saada testgaasi sorptsiooni mõõtmistest saadud adsorptsiooni ja desorptsiooni isothermid kuju järgi, mis jagatakse kuueks erinevaks tüübiks (joonis 2) [26]:

I tüüpi isotherm on omane mikropoorsetele väikese välise pinnaga materjalidele nagu aktiveeritud süsinikud, tseoliidid, poorsed oksiidid. I tüüpi isotherme jagatakse veel omakorda kaheks. I(a) tüüpi isotherm tekib peamiselt kitsaste mikropooridega materjalide puhul. I(b) tüüpi isotherm on iseloomulik materjalidele, mille pooride suurusjaotus on laiem, st materjalis on lisaks laiemaid mikropoore ja võib esineda ka kitsamaid mesopore, mille laius on alla 2,5 nm.

II tüüpi isoterm on omane mittepoorsetele ja makropoorsetele materjalidele, kus lisaks monokihile madalatel osarõhkudel saab adsorbaadi pinnale tekkida kõrgematel osarõhkudel ka adsorbendi polükiht.



Joonis 2. Sorptsiooni isothermide tüübid [26].

III tüüpi isoterm on iseloomulik mittepoorsetele või makropoorsetele materjalidele, kus adsorbent-adsorbaat interaktsioonid on nõrgad ja adsorbaadi pinnale ei teki adsorbendi monokihti.

IV tüüpi isoterm tekib mesopoorsete materjalide puhul. Algsele monokiht-polükiht adsorptsioonile järgneb kõrgematel rõhkudel pooridesse kogunenud gaasi kondensatsioon. IV(a) tüüpi isothermi puhul esineb desorptsiooni isothermil hüsterees, mille põhjuseks on kapillaarne kondensatsioon. Hüsteresees sorptsiooni isothermil tekib siis, kui materjali keskmine poori laius on suurem kui 4 nm. IV(b) tüüpi isoterm on omane materjalidele, kus esineb

koonusekujulisi ja silindrilisi mesopore ja mille keskmine poori laius on väiksem kui 4 nanomeetrit.

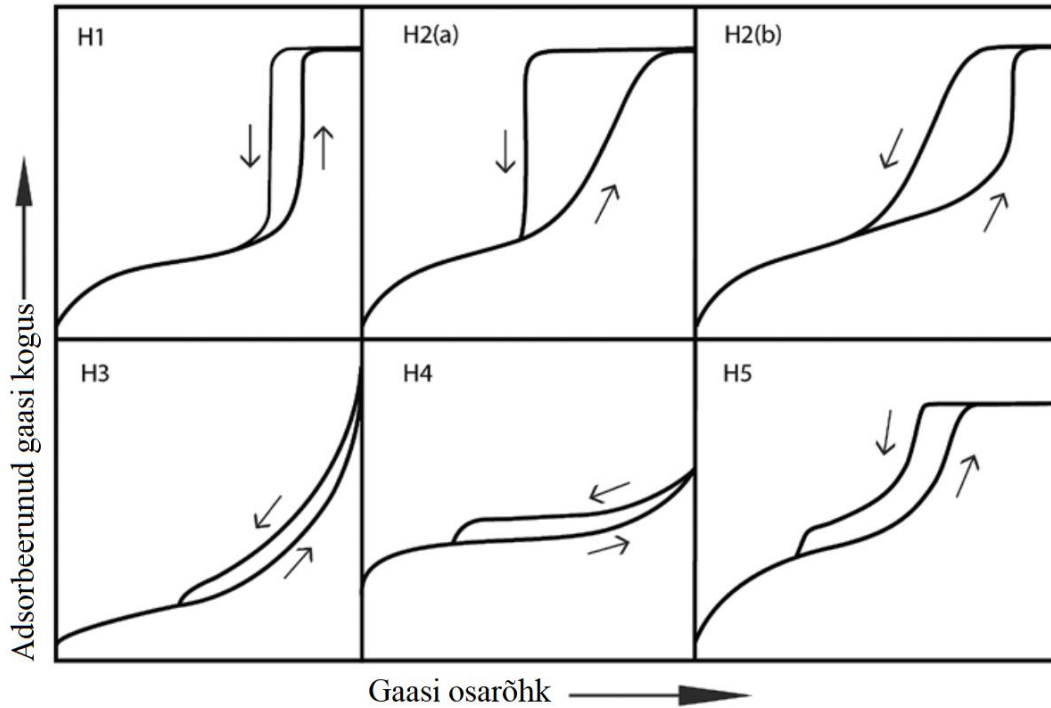
V tüüpi isotermi kuju on sarnane III tüüpi isotermiga ja tekib väga nõrkade adsorbendi ja adsorbaadi vaheliste interaktsioonide tõttu. Nagu ka IV(a) tüüpi isotermi puhul, esineb V tüüpi isotermil hüsterees.

VI tüüpi isoterm on omane mittepoorsetele materjalidele, mille pind on väga homogeenne ja kus toimub kiht-kihi haaval adsorptsioon materjali pinnale.

2.5.3 Adsorptsiooni/desorptsiooni isotermide hüstereeside klassifikatsioon

Mõnede materjalide puhul võib tekkida hüsterees ehk adsorptsiooni ja desorptsiooni isotermide mittekattumine [26]. Hüsteresi esinemine on seotud kas kapillaarse kondensatsiooni ja aurustumise toimumisega erinevatel temperatuuridel või materjali pooride võrgustiku struktuuriga. Materjalidel, kus on palju pudelikaelakujulisi poore, toimub pooride täitmine ja tühjendamine erinevatel suhtelistel rõhkudel. Hüsteresid jagatakse viieks erinevaks tüübiks (joonis 3):

H1 tüüpi hüsterees esineb materjalide puhul, kus on kitsa suurusjaotusega mesopoorid. Seda tüüpi hüstereesi esinemine viitab kapillaarse kondensatsiooni esinemisele või pudelikaelakujulisi poore sisaldavale poorivõrgustikele, kus pooriavauste ja pooride suurusjaotused on sarnased [26]. H2 tüüpi hüsterees on iseloomulik keerukama pooride kujuga/struktuuriga materjalidele [26]. H2 tüüpi hüstereesid jagatakse veel H2(a) ja H2(b) hüstereesideks [26]. H2(a) tüüp on omane materjalidele, kus kitsaste avaustega poorid blokeeruvad adsorbaadi desorptsioonil [17]. H2(a) tüüpi hüsterees on samuti seotud pooride blokeerumisega, kuid pooride avaused on sellel juhul laiema suurusjaotusega [17]. H3 tüüpi hüsterees on omane mitte-jäikadele plaadikujuliste osakeste poolt moodustunud agregaatidele. Samuti võib seda tüüpi hüsterees esineda materjalide puhul, kus pooride võrgustik koosneb makropooridest [26]. H4 tüüpi hüsterees esineb tseoliitide, mõnede mesopoorsete tseoliitide ja mikro-mesopoorsete süsinike puhul [26]. H5 tüüpi hüsterees on harvemini esinev, kuid on seotud kindlate pooride kuju ja struktuuridega, mis hõlmavad nii avatud kui osaliselt kinniseid mesopore [26].



Joonis 3. Sorptsiooni hüstereeside liigitus [26].

2.5.4 Brunauer-Emmett-Teller teooria

BET (Brunauer-Emmett-Teller) teooria võimaldab arvutada poorsete materjalide eripinda. BET eripinna arvutamiseks leitakse adsorbaadi monokihi mahutavus. BET valem esitatuna lineaarsel kujul on järgmine:

$$\frac{p/p^0}{n(1-p/p^0)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} \frac{p}{p^0}, \quad (9)$$

kus n on adsorbeerunud adsorbaadi hulk suhtelise rõhu p/p^0 juures ja n_m on BET monokihi mahutavus [26]. BET konstant C on seotud esimese kihi adsorptsioonienergiaga ja näitab adsorbent-adsorbaat interaktsioonide tugevust [26]. Materjali eripind leitakse valemiga:

$$S_{BET} = \frac{n_m N_A \sigma_m}{m}, \quad (10)$$

kus S_{BET} on eripind (m^2/g), N_A on Avogadro arv, σ_m on adsorbeerunud molekuli pindala adsorbendi pinnal ja m on proovi mass (g) [27]. BET teooria eeldab, et adsorbendi pind on sile, kogu adsorbendi pind on ühtlase adsorptsiooni energiaga, pealmised adsorbeerunud molekulid on tasakaalus gaasifaasiga ja edasiste kihtide tekkimine on analoogne adsorbaadi veeldumise

protsessile [27]. BET teooria piiranguteks on selle võrrandi lineaarse ala piiratus. Lineaarse ala vahemik sõltub adsorptsiooni energiast ja nihkub kõrgemate väärtuste puhul madalamate osarõhkude poole [27]. Üldiselt jääb BET valemi lineaarne osa p/p^0 vahemikku $\sim 0,05-0,3$ [26].

2.5.5 Summaarse poori ruumala ja keskmise pooriraadiuse leidmine

Summaarne poori ruumala leitakse adsorbeerunud adsorbaadi ruumalast, kui osarõhk $p/p^0 \rightarrow 1$. Summaarse poori ruumala leidmisel eeldatakse, et kõik poorid on täidetud kondenseerunud vedela adsorbaadiga [26]. Summaarne poori ruumala V_{sum} leitakse valemiga:

$$V_{sum} = \frac{pV_{ads}V_M}{RT}, \quad (11)$$

kus p on absoluutne rõhk, V_{ads} adsorbeerunud lämmastiku ruumala, V_M on lämmastiku molaarruumala, R on universaalne gaasikonstant ja T on temperatuur. Keskmist poori laiust saab arvutada summaarsest poori ruumalast eeldusel, et poorid on silindrilise kujuga. Pooride keskmine laius r_p avaldub valemiga:

$$r_p = \frac{2V_{sum}}{S_{BET}} \quad (12)$$

2.5.6 Mikropooride ruumala arvutamine statistilise tiheduse ehk t -graafiku meetodiga

t -graafiku meetod võimaldab leida mikropooride ruumala ja mikropooride pindala. t -graafiku y -teljel on adsorbeerunud gaasi ruumala, x -teljel adsorbeerunud kihi paksus t [27]. Adsorbaadi kihi paksus t leitakse de Boeri valemiga [27]:

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

Selle meetodi puhul kasutatakse referentskõverat, mis saadakse mitmetele uuritava materjaliga sarnase BET konstandi väärtusega mittepoorsetele adsorbentidele tekkinud adsorbeerunud kihi paksuse uurimisel ja mida võrreldakse uuritava poorse materjali t -graafikuga [27].

2.5.7 Kahedimensionaalne mittelokaalse tihedusfunktsioonaali teooria (2D-NLDFT) ja pooride suurusjaotus

Lisaks eripinnale, summaarsele poori ruumalale ja keskmisele poori laiusele kirjeldab poorse süsinikmaterjali omadusi pooride suurusjaotus ehk pooride ruumala või pindala jaotus nende laiuse järgi. 2D-NLDFT teoorias eeldatakse, et poorid on pilu kujulised ja kõik poorid on täidetud kondenseerunud vedela adsorbaadiga [28]. Poori suurusjaotuse määramine koosneb kahest osast: 1) teoreetiliste isotermide arvutamisest sobivas poorilaiuste vahemikus seeriana erinevate poorilaiuste jaoks ja 2) arvutatud teoreetiliste isotermide sobitamine eksperimentaalandmetega [29]. Erinevalt NLDFT teooriale võtab 2D-NLDFT teooria arvesse ka pooride pinna energeetilise heterogeensuse ja geomeetrilise lainetuse (ingl. k. *geometrical corrugation*). Poori suurusjaotuse arvutamine põhineb GAI (ingl. k. *general adsorption isotherm*) valemil:

$$N(P/P_0) = \int_{W_{MIN}}^{W_{MAX}} N(P/P_0, W) f(W) dW, \quad (14)$$

kus $N(P/P_0)$ on eksperimentaalse adsorptsiooniisotermi andmed, W on poori laius, $N(P/P_0, W)$ on poorile laiusega W arvutatud teoreetiline adsorptsiooniisoterm ja $f(W)$ on poorijaotuse funktsioon, mis on võrrandi lahendiks [27].

2.6 Elektrokeemilised uurimismeetodid

2.6.1 Tsükliline voltamperomeetria

Tsükliline voltamperomeetria (CV, ingl. k. *cyclic voltammetry*) läbiviimiseks muudetakse elektrokeemilise süsteemi ehk EKKK korral elektrodidevahelist potentsiaali konstantse kiirusega etteantud potentsiaalide vahemikus ning mõõdetakse potentsiaali muutusest põhjustatud süsteemi läbivat voolu [30]. Mõõtmistulemused esitatakse tsüklilise voltamperogrammina, mille x -teljel on rakupotentsiaal ja y -teljel voolutihedus või mahtuvus. Elektrokeemilise raku mahtuvus leitakse valemiga:

$$C = jv^{-1} = j \left(\frac{dU}{dt} \right)^{-1}, \quad (15)$$

kus j on voolutihedus ja $v = \frac{dU}{dt}$ on potentsiaali laotuskiirus (mV/s) [31]. Erimahtuvus ühe elektroodi kohta leitakse valemiga:

$$C_{m,CV} = \frac{zC}{m}, \quad (16)$$

kus m on ühe elektroodi või aktiivse materjali mass elektroodis [32]. Ideaalselt mahtuvusliku süsteemi korral on voltamperogrammi kuju ristkülikukujuline ning voolutiheduse või mahtuvuse null-telje suhtes sümmeetriline [33]. See tähendab, et täis- ja tühjakslaadimise voolu väärtused ei sõltu süsteemile rakendatud potentsiaali suunast. Reaalsete EKKK-de puhul esineb kõrvalekaldeid ideaalsest süsteemist, mis tulenevad elektrolüüdi massiülekande takistustest poorses elektroodis, aga ka separaatoris.

2.6.2 Elektrokeemiline impedantsspektroskoopia

Elektrokeemilise impedantsspektroskoopia (EIS, ingl. k. *electrochemical impedance spectroscopy*) mõõtmisel rakendatakse elektrokeemilisele süsteemile potentsiaali, mis koosneb kahest komponendist: alalisvoolu komponendist $U(t) = const$ ja $I(t) = const$ ning vahelduvvoolu komponendist [32]:

$$U(t) = U_{amp} \sin(\omega t), \quad (17)$$

$$I(t) = I_{amp} \sin(\omega t + \varphi), \quad (18)$$

kus U_{amp} on potentsiaalsignaali amplituud ja I_{amp} on voolusignaali amplituud, $\omega = 2\pi f$ on ringsagedus, t on aeg ja φ on faasinurk pinge ja voolu vektorite vahel. Takisti korral on faasinurk 0° ja ideaalselt mahtuvusliku süsteemi puhul on faasinurk -90° . Reaalsed elektrokeemilised süsteemid sisaldavad nii takistuslikku kui ka mahtuvuslikku komponenti, seega esitatakse EKKK-de impedants järgmiselt:

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + iZ''(\omega), \quad (19)$$

kus i on imaginaararv, $Z'(\omega)$ ja $Z''(\omega)$ on vastavalt impedantsi reaali- ja imaginaarosa. EKKK-d võib vaadelda kui jadamisi ühendatud takistuslikku komponenti R ja mahtuvuslikku komponenti C . Siis saab impedantsi reaalosa Z' avaldada:

$$Z'(\omega) = R, \quad (20)$$

kus R on EKKK sisetakistus ja faasinurk on 0° . Impedantsi imaginaarosa $Z''(\omega)$:

$$Z''(\omega) = \frac{1}{i\omega C}, \quad (21)$$

kus $C(\omega)$ on mahtuvus ja faasinurk on -90° . Faasinurga saab arvutada valemiga:

$$\varphi = \arctan\left(\frac{Z''(\omega)}{Z'(\omega)}\right) \cdot \frac{180}{\pi}. \quad (22)$$

EKKK järjestikumahtuvuse saab arvutada:

$$C_S(\omega) = \frac{1}{i\omega Z''(\omega)} \quad (23)$$

Mahtuvus avaldub reaali- ja imaginaarosana:

$$C_S(\omega) = C'(\omega) - iC''(\omega), \quad (24)$$

kus mahtuvuse reaalosa $C'(\omega)$ on

$$C'(\omega) = \frac{-Z''(\omega)}{\omega|Z(\omega)|^2}, \quad (25)$$

ja mahtuvuse imaginaarosa $C''(\omega)$ avaldub valemiga:

$$C''(\omega) = \frac{Z'(\omega)}{\omega|Z(\omega)|^2}, \quad (26)$$

$C''(\omega)$ kirjeldab energia hajumist mittepöörduvate reaktsioonide/protsesside tulemusena [32]. $C''(\omega)$ vs vahelduvvoolu sagedus f graafikul tekib maksimum relaksatsiooni sagedusel f_R , millest saab arvutada EKKK ajakonstandi τ_R [32]:

$$\tau_R = \frac{1}{2\pi f_R}, \quad (27)$$

mis kirjeldab süsteemi dielektrilise relaksatsiooni aega ja näitab, kui kiiresti vabastab EKKK 50% salvestatud energiast.

2.6.3 Konstantse võimsuse meetod

Konstantse võimsuse meetodit kasutatakse süsteemi energia- ja võimsustiheduse iseloomustamiseks. Konstantse võimsuse meetodi rakendamisel muudetakse kondensaatori tühjakslaadimisel etteantud potentsiaalide vahemikus voolutugevust nii, et võimsus jääks konstantseks. Võimsus P on seotud potentsiaali U ja voolutugevuse I -ga järgmiselt:

$$P = IU \quad (28)$$

Ajast sõltuv vool on:

$$I = C \cdot \frac{dU}{dt}, \quad (29)$$

mis tähendab, et EKKK tühjakslaadimisel peab võimsuse konstantsena püsimiseks voolutugevus kasvama [33]. Mõõtmiste tulemused esitatakse Ragone graafikuna, kus massi kohta arvatud EKKK erienergia ja erivõimsuse või ruumala kohta arvatud energiatiheduse ja võimsustiheduse väärtused pannakse logaritmilisse teljestikku.

3. Eksperimentaalne osa

3.1 Süsinikmaterjalide süntees hüdrotermilise karboniseerimise meetodil ja järelaktiveerimine

Eksperimentaalse töö käigus sünteesiti kõigepealt süsinikurikas materjal HTC meetodil sahharoosist, mis osteti kohalikust „Maxima“ toidupoes. Sahharoosist tehti vesilahus (1 M, 100 ml) kasutades Milli-Q⁺ meetodil puhastatud vett (Milli-Q⁺, $\kappa = 18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$), mis pandi hermeetiliselt suletud roostevabast terasest autoklaavi (Büchi AG Limbo, 285 ml). HTC viidi läbi 200 °C juures 24 h jooksul. Seejärel pesti süsinikurikast materjali mitmel korral Milli-Q⁺ veega ja kuivatati ahjus ~80 °C juures kuni aine mass enam ei muutunud.

Süsinikmaterjali saamiseks asetati ~2 g süsinikurikast materjali kvartslaevukesse ning asetati see horisontaalsesse toruahju (Carbolite TZF 12/65/550), kus seda töödeldi argooni (AGA, 99,999%) keskkonnas 700 °C juures 2 tundi, mille tulemusena saadi esialgne süsinikmaterjal C_0min (tabel 1). Saadud süsinikmaterjalide poorsuse suurendamiseks järelaktiveeriti materjalid 1000 °C juures veeauruga (Milli-Q⁺, $\kappa = 18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) Ar keskkonnas. Aktiveerimise aeg jäi vahemikku 0 kuni 80 minutit. Aktiveeritud materjalide redutseerimiseks töödeldi neid H₂ (elektrolüüser, 99,9999%) keskkonnas 800 °C juures 1 tund. Süsinikmaterjalide tähistamiseks kasutati lühendeid näiteks C_60min, kus C tähistab süsinikku ja 60 min aktiveerimise aega minutites.

3.2 Süsinikmaterjalide füüsikaliste ja elektrokeemiliste omaduste uurimismeetodid

Valmistatud süsinikmaterjalide eripinna ja poorsuse uurimiseks kasutati madalatemperatuurset lämmastiku sorptsioonanalüüsi meetodit. Süsinikmaterjalide struktuuranalüüsiks kasutati Raman spektroskoopiat, röntgendifraktsioonanalüüsi ja skaneerivat elektronmikroskoopiat. Madalatemperatuurse lämmastiku sorptsiooni mõõtmised viidi läbi lämmastiku keemistemperatuuril (-195,8 °C) kasutades ASAP 2020 (Micrometrics) süsteemi. Enne sorptsioonanalüüsi vakumeeriti ja degaseeriti kõik materjalid 120 °C juures 24 tundi. Eripinna (S_{BET}), summaarse pooriruumala (V_{sum}), mikropooride pindala (S_{mikro}) ja

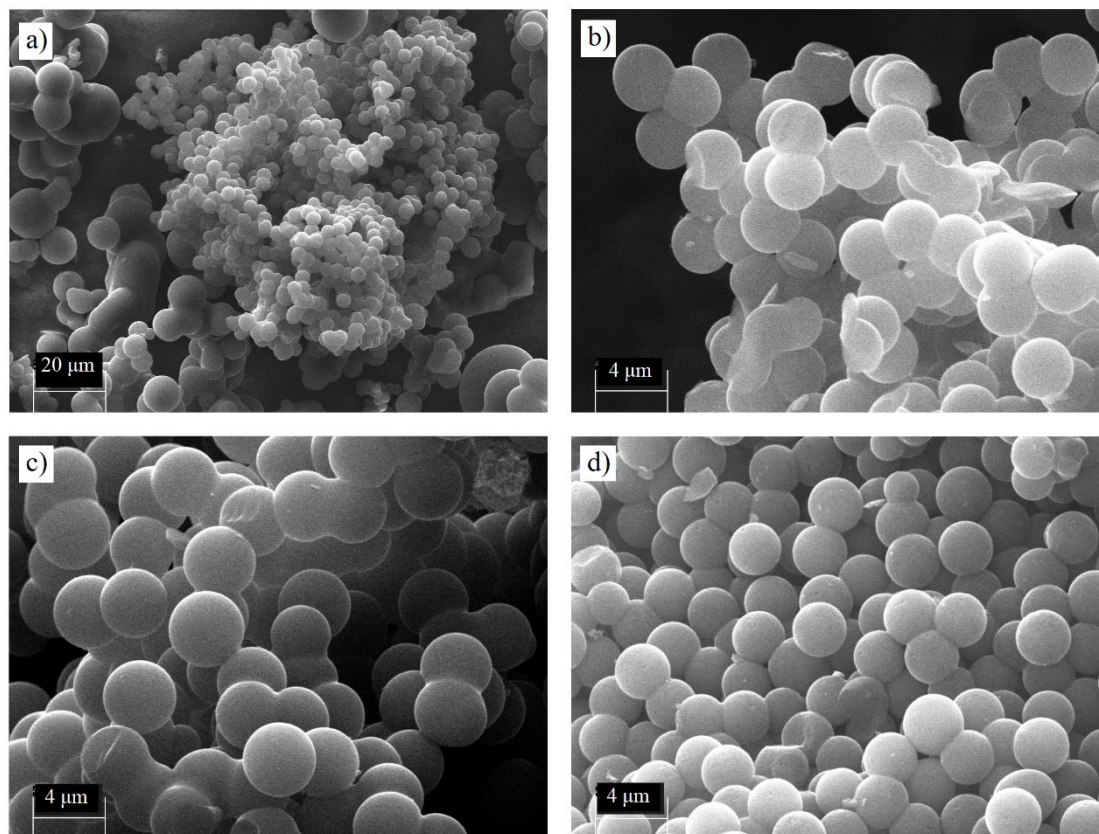
ruumala (V_{mikro}) väärtused arvutati kasutades Brunauer-Emmett-Teller ja t -graafiku teooriat. Eripinna arvutamiseks kasutati BET mitme punkti meetodit N_2 suhteliste rõhkude vahemikus 0,05-0,20. Kogu pooriruumala (V_{sum}) arvutati lämmastiku osarõhu $p/p^0 = 0,95$ juures. Materjalide pooride suurusjaotused arvutati kasutades kahedimensionaalset mitte-lokaalse tihedusfunktsionaali teooriat (2D-NLDFT) koos SAIEUS (*Solution of Adsorption Integral Equation Using Splines*) mudeliga. 2D-NLDFT teooriat kasutati ka materjalide eripindade (S_{DFT}), kogu poori ruumala (V_{DFT}), mikropooride pindala ($S_{\text{DFT,mikro}}$) ja ruumala ($V_{\text{DFT,mikro}}$) arvutamiseks. Röntgendifraktsioonanalüüs viidi läbi 23 °C juures Brukeri difraktomeetriga D8 Advance kasutades $\text{CuK}\alpha$ kiirgust skaneerimiseks sammuga $2\theta = 0,018^\circ$, mõõtmispiirkonnas $2\theta = 3-80^\circ$ loendusajaga 3 sekundit ja positsioonitundlikku LynxEye detektorit. Mõõtmised teostati valmis elektrodidega enne Al kihi sadestamist, mis sisaldasid sideainet PTFE. Raman spektroskoopia mõõtmised viidi läbi Renishaw inVia micro-Raman spektrometriga kasutades Ar laserit ($\lambda = 514 \text{ nm}$). D- ja G-piigi modelleerimiseks kasutati Lorenzi ja Gaussiani kõveraid. SEM piltide tegemiseks kasutati skaneerivat elektronmikroskoopi ZEISS EVO 15MA.

Elektroodide valmistamiseks lisati süsinikmaterjalidele 6% sideainet polütetrafluoroetüleeni (PTFE, Sigma-Aldrich, 60% dispersioon vees) ja rullpressiti ühtlase paksusega kihiks ($110 \pm 5 \mu\text{m}$). Elektroodid kuivatati vaakumkuivatusahjus ja kaeti ühelt poolt $2 \mu\text{m}$ paksuse puhta Al kihiga plasma-aktiveeritud füüsikalise sadestamise meetodil.

Elektrokeemilised mõõtmised teostati kaheelektroodses Al testrakus (HS Test Cell, Hohsen Corporation, Japan). Testrakk pandi kokku Ar keskkonnas kuivkapis (LabMaster sp, MBraun, O_2 ja H_2O kontsentratsioonid alla 0,1 ppm). Rakku asetati kaks 2 cm^2 pindalaga elektroodi, mille vahele pandi tselluloosist $25 \mu\text{m}$ paksune separaator TF4425 (Nippon Kodoshi). Elektrolüüdina kasutati 1-etüül-3-metüülimidasoolium tetrafluoroboraati (EMImBF_4 , Sigma-Aldrich, puhtus $\geq 99,0\%$). Elektrokeemiliste karakteristikute uurimiseks rakendati tsüklilist voltamperomeetriat, elektrokeemilist impedantspektroskoopiat (ergastussignaali sagedusvahemik 1 mHz kuni 300 kHz, modulatsiooni amplituud 5 mV), milleks kasutati SI1287 Solatron potentsiostaati ja 1252A sageduse analüsaatorit. Konstantse võimsuse meetodi puhul kasutati Parstat MC potentsiostaati (AMETEK, Inc.). Andmetöötluseks kasutati vastavalt CorrView, Zview ja MS Excel tarkvara.

4. Katsete tulemused ja analüüs

4.1 Füüsikaline karakteriseerimine

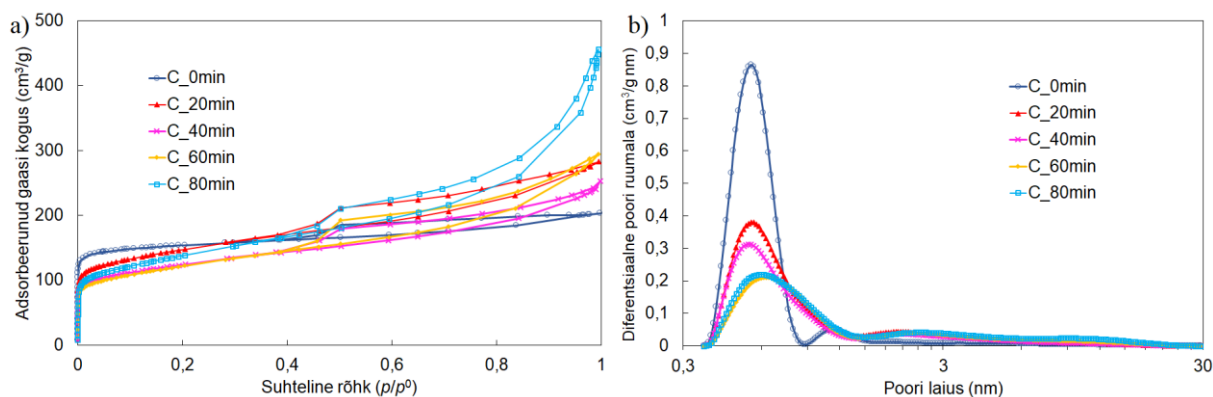


Joonis 4. Süsinikmaterjalide SEM pildid: a) C_40min suurendusega 2000x ja b) C_0min, c) C_40min, d) C_80min suurendusega 10000x.

Süsinikmaterjalide osakeste kuju, suuruse ja suurusjaotuse uurimiseks kasutati SEM analüüsi. Jooniselt 4a on näha, et materjali osakesed on peamiselt sfäärilise kujuga ja nende suurus varieerub vahemikus 3-60 μm . Osakeste sfääriline kuju säilib ka materjali veeauruga aktiveerimise aja pikendamisel kuni 80 minutini (joonised 4b-d).

Madalatemperatuurse lämmastiku sorptsiooni mõõtmise tulemusena saadud isotermid (joonis 5a) on kuni 60 min aktiveeritud materjalide analüüsil IUPAC-i klassifikatsiooni järgi I tüüpi, mis viitab materjalide suurele mikropooride osakaalule. Materjali C_80min isoterm on aga IUPAC-i klassifikatsiooni järgi IV tüüpi, mis näitab materjali mesopooride osakaalu kasvu aktiveerimise aja pikendamisel. Materjalide C_0min, C_20min, C_40min ja C_60min

sorptsiooni isothermidel esineb H4 tüüpi hüsterees, mis on iseloomulik mikro-mesopoorsetele süsinikmaterjalidele. C_80min isothermil esinev hüsterees on pigem H3 tüüpi, mis on omane materjalidele, mille pooride võrgustikus võib esineda lisaks mikro- ja mesopooridele ka makropoore.



Joonis 5. Süsinikmaterjalide N₂ sorptsiooni a) isothermid ja b) poorisuurusjaotused.

Süsinikmaterjalide pooride suurusjaotuste võrdlemisel (joonis 5a) on näha, et kõigil materjalidel esineb suurim maksimum ultramikropooride vahemikus (~0,5 - 0,6 nm), mis aktiveerimisaja pikendamisel väheneb ja nihkub laiemate pooride poole ja samal ajal tekib juurde mesopoore vahemikus 2 - 30 nm.

Tabel 1. Poorsete süsinikmaterjalide madalatemperatuurse lämmastiku sorptsiooni analüüsi tulemused.

Aktiveerimise aeg min	Massikadu %	Materjal	S _{BET} m ² /g	V _{sum} cm ³ /g	S _{mikro} m ² /g	V _{mikro} cm ³ /g
0	0	C_0min	525	0,2	412	0,19
20	31,4	C_20min	514	0,14	206	0,09
40	33,1	C_40min	433	0,11	171	0,08
60	44,4	C_60min	428	0,08	127	0,06
80	60,6	C_80min	486	0,11	125	0,06

Materjalide BET eripindade võrdlemisel (tabel 1) on näha, et S_{BET} väärtus väheneb aktiveerimise aja pikendamisel kuni 60 minutini ja tõuseb 80 minuti juures. Sarnast suundumust

on näha summaarse poori ruumala väärtustest, kus V_{sum} väärtus langeb kuni aktiveerimise aja pikendamisel 60 minutini. Samas kahanevad mikropooride pindala (S_{mikro}) ja ruumala (V_{mikro}) väärtused aktiveerimise aja pikendamisel kogu aktiveerimisaja ulatuses.

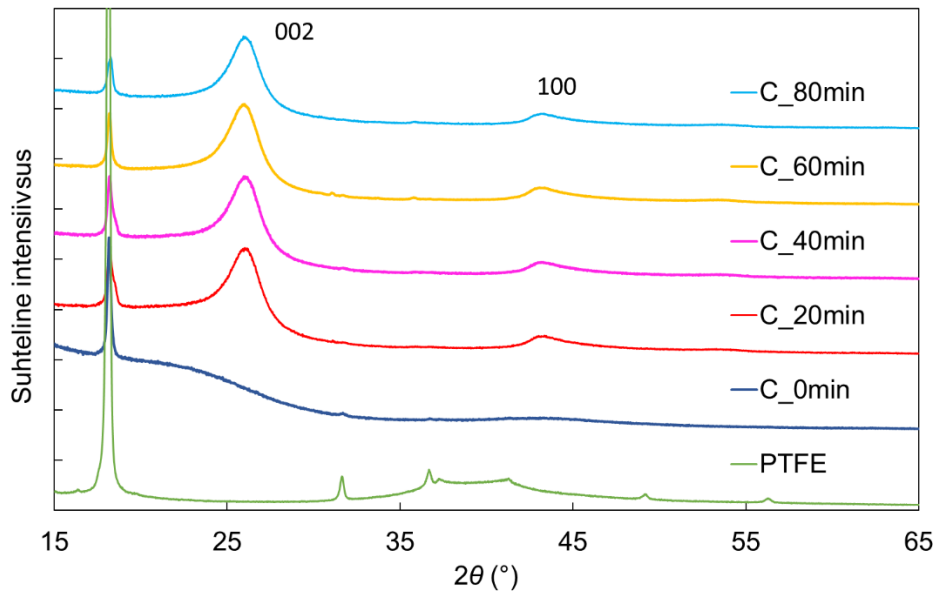
Tabel 2. Poorsete süsinikmaterjalide madalatemperatuurse lämmastiku sorptsiooni analüüsi tulemused.

Materjal	S_{DFT} m ² /g	V_{DFT} cm ³ /g	$S_{\text{DFT, mikro}}$ m ² /g	$V_{\text{DFT, mikro}}$ cm ³ /g	$S_{\text{DFT, mikro}}/S_{\text{DFT}}$ %	$V_{\text{DFT, mikro}}/V_{\text{DFT}}$ %
C_0min	791	0,305	763	0,227	96	74
C_20min	577	0,398	486	0,171	84	43
C_40min	489	0,338	412	0,144	84	43
C_60min	428	0,394	333	0,128	78	33
C_80min	484	0,536	359	0,138	74	26

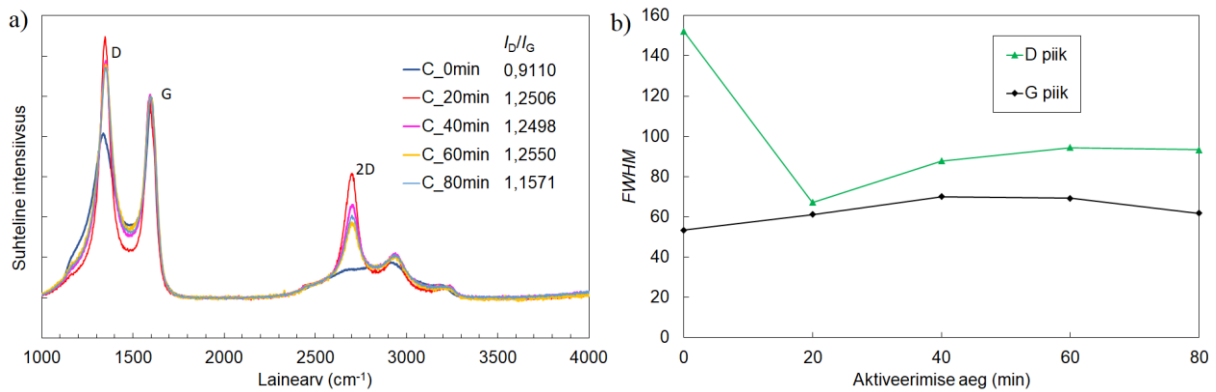
2D-NLDFT arvutused näitavad sarnaseid tulemusi aktiveerimise aja mõju kohta materjalide eripinnale (S_{DFT}) (tabel 2). Mikropooride pindala ($S_{\text{DFT, mikro}}$) ja ruumala ($S_{\text{DFT, mikro}}$) osakaalud vastavalt eripinnast (S_{DFT}) ja summaarsest poori ruumalast (V_{DFT}) vähenevad aktiveerimisaja pikendamisel 80 minutini, mis näitab, et aktiveerimisaja muutmisega on võimalik varieerida süsinikmaterjali mikro- ja mesoporsust. Poorisuurusjaotuse graafiku, BET ja 2D-NLDFT arvutuste põhjal võib järeldada, et aktiveerimise aja pikendamisel ja massikao tõusmisel väheneb süsinikmaterjalide eripind ja suureneb nende mesoporsus.

Süsinikmaterjalide röntgendifraktogramm (joonis 6) ja Raman spektrid (joonis 7a) näitavad, et aktiveeritud materjalid erinevad algsest süsinikmaterjalist oluliselt. Süsinikmaterjalide röntgendifraktogrammidele tekib aktiveerimise käigus 2 piiki: 002 ($2\theta \sim 26^\circ$ juures) ja 100 ($2\theta \sim 43^\circ$ juures), mis näitavad grafiitsete struktuuride teket materjalides [34,35]. Aktiveerimise aja pikendamine piikide intensiivsust oluliselt ei muuda. Raman spektroskoopia andmete analüüs näitab, et aktiveerimise aja pikendamisel jääb suhteliselt konstantseks G-piigi laius poolel kõrgusel ($FWHM$), aga D-piigi laius poolel kõrgusel väärtus väheneb esmalt 20 minuti pikkuse aktiveerimise korral ja kasvab aktiveerimise aja pikendamisel (joonis 7b). Sarnaselt D-piigi $FWHM$ väärtuste muutusega muutuvad ka D- ja G-piigi intensiivsuste suhe ($I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$), mis esmalt kasvab aktiveerimisel ja seejärel väheneb vähesel määral aktiveerimise aja pikendamisel. Samas kasvab aktiveerimise tagajärjel 2D piigi suhteline intensiivsus (2698 cm⁻¹), mis viitab üksikute grafeeni lehekeste tekkele [35,36]. XRD ja Raman analüüsides

järeldub, et kõik uuritud materjalid on üldiselt amorfseid, kuid aktiveerimise käigus tekib juurde grafiitseid moodustisi, mis on tingitud aktiveerimise kõrgest temperatuurist (1000 °C).



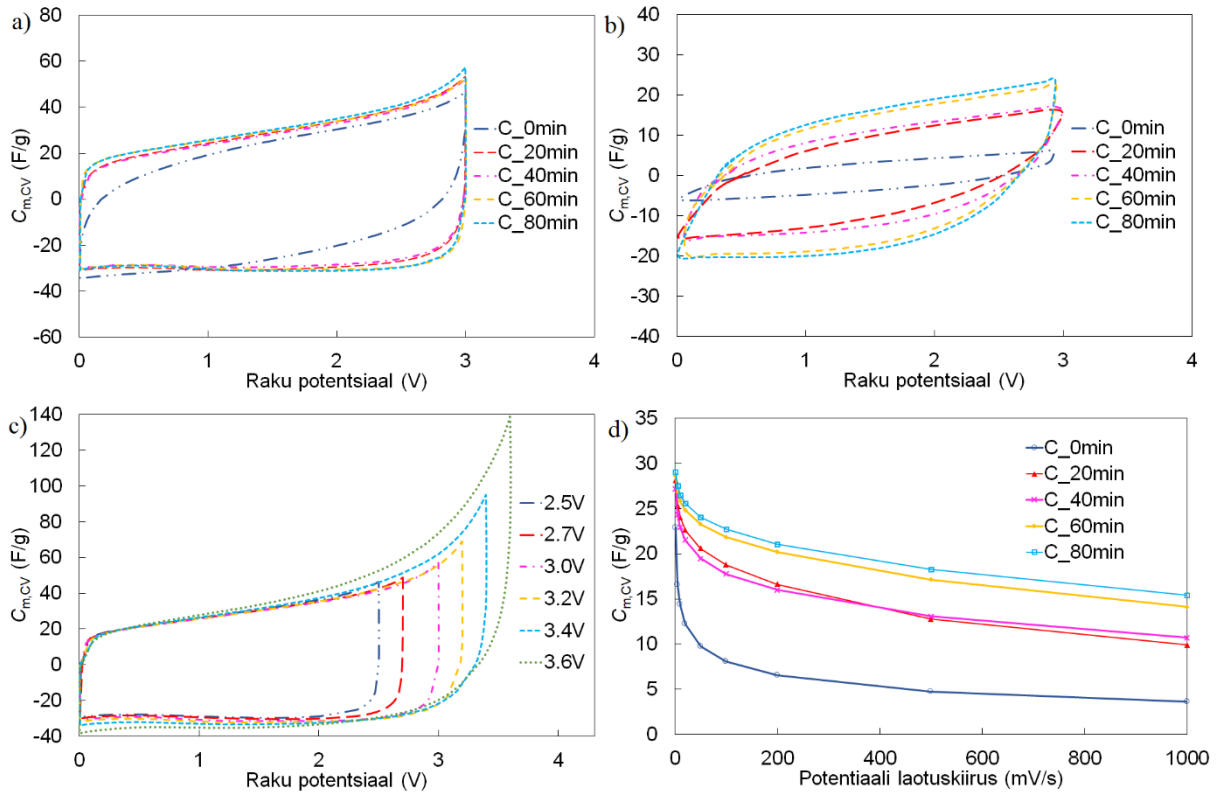
Joonis 6. Poorsete süsinikmaterjalide röntgendifraktogrammide.



Joonis 7. Poorsete süsinikmaterjalide a) Raman spekter ja b) D- ja G-piigi laiuse poolal piigi kõrgusel ($FWHM$) väärtuste sõltuvus aktiveerimise ajast.

4.2 Elektrokeemiliste mõõtmiste analüüs

4.2.1 Tsüklilise voltamperomeetria andmete analüüs



Joonis 8. EMImBF₄ elektrolüüdis poorsetel süsinikmaterjalidel põhinevate EKKK-de tsüklilised voltamperogrammid: a) potentsiaali laotuskiirusel $\nu = 1$ mV/s ja b) potentsiaali laotuskiirusel $\nu = 1000$ mV/s potentsiaalivahemikus $U = 3$ V; c) C_80min materjali korral erinevas potentsiaalide vahemikus kuni $U = 3,6$ V potentsiaali laotuskiirusel $\nu = 1$ mV/s, d) erimahtuvuse $C_{m,CV}$ sõltuvus potentsiaali laotuskiirusest potentsiaalivahemikus $U = 0 - 3$ V.

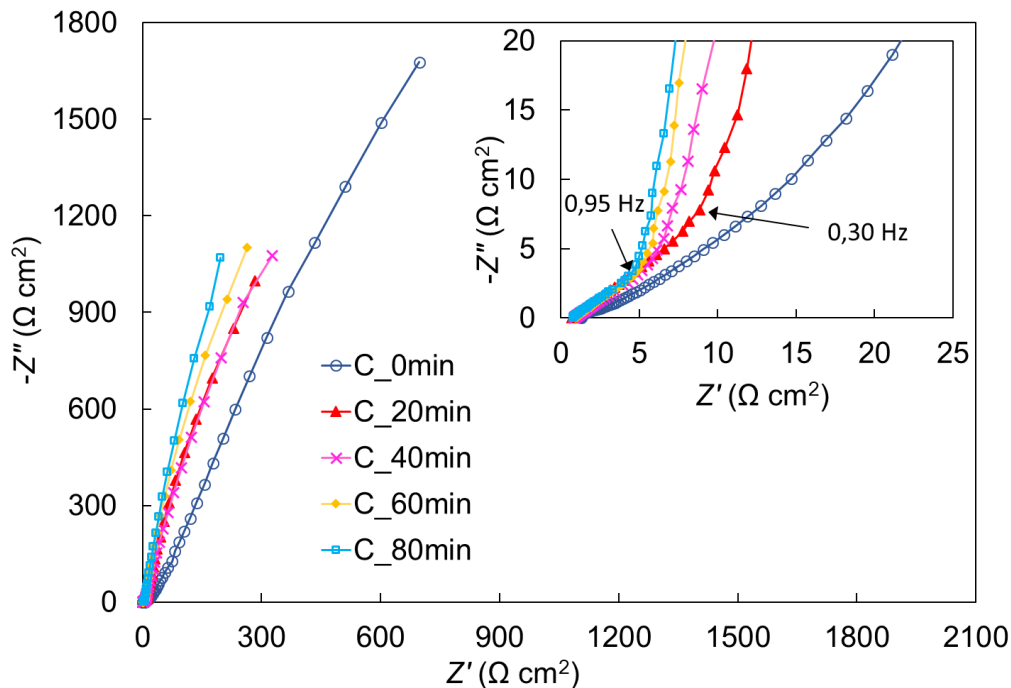
EKKK-de tsüklilised voltamperogrammid näitavad, et EKKK-de elektrokeemilised omadused sõltuvad materjalide aktiveerimise ajast. Pikemalt aktiveeritud materjalidel põhinevate EKKK-de tsüklilised voltamperogrammid (joonis 8a) muutuvad peaaegu ristkülikukujulisteks, mis on omane kondensaatorite mahtvuslikule käitumisele [37,38]. Aktiveerimata süsinikmaterjalil põhinevate EKKK-de tsüklilised voltamperogrammid moonduvad raku potentsiaali ümberlülituse piirkonnas (joonis 8a), mis on tingitud materjali suuremast mikropooride osakaalust. Väiksematel laotuskiirustel ($\nu \leq 5$ mV/s) potentsiaalivahemikes üle 3 V tõuseb vool (mahtvus) täislaadimisel maksimumpotentsiaalile lähenedes eksponentsiaalselt ja voltamperogrammid kaotavad oma ristkülikulise kuju (joonis

8c). See tuleneb tõenäoliselt elektrolüüdi, elektrolüüdis olevate lisandite või elektroodimaterjali lagunemisprotsessidest, st oksüdeerumise ja redutseerumise protsessidest laiemas potentsiaalide vahemikes positiivselt ja negatiivselt laetud elektroodidel [35,39,40].

Joonistelt 8b ja 8d on näha, et potentsiaali laotuskiirust tõstes ($\nu = 1000$ mV/s) muunduvad voltamperogrammide kuju ja väheneb EKKK mahtuvus kõigi materjalide puhul. Voltamperogrammide kuju muundumine potentsiaali ümberlülitamise piirkonnas laotuskiiruse tõstmisel tuleneb elektrolüüdi ionide aeglasest transpordist mikropoorides ja mesopoorides [41]. Laotuskiiruse tõstmise mõju sõltub materjali aktiveerimise pikkusest: voltamperogrammid muunduvad vähem ja EKKK mahtuvus säilib paremini aktiveeritud ehk mesopoorsemate materjalide puhul. Samuti on erimahtuvuse väärtused ($C_{m,CV}$ - arvutatud tsüklilise voltamperomeetria andmetest elektroodi massi kohta) kõigil laotuskiirustel suuremad aktiveeritud materjalide kasutamisel (joonis 8d). Aktiveerimata materjalil põhineva EKKK mahtuvus potentsiaalide vahemikus 0 kuni 3 V ja laotuskiirusel $\nu = 1$ mV/s on $C_{m,CV} = 23$ F/g, samas suurima erimahtuvuse väärtuse $C_{m,CV} = 29$ F/g saavutab C_80min materjalil põhinev EKKK (tabel 3). Kõige suurem erinevus tuleb välja potentsiaali laotuskiiruse tõstmisel, kus aktiveerimata materjalil põhineva EKKK mahtuvus langeb laotuskiiruste tõstmisel järsult ja kaotab 50% mahtuvusest juba $\nu = 50$ mV/s juures. C_60min ja C_80min materjalidel põhinevad EKKK-d säilitavad 50% mahtuvusest ka potentsiaali laotuskiirusel $\nu = 1000$ mV/s. See on selgitatav pikemalt aktiveeritud materjalide mesopoorse suurenemisega ja kiirema ionide massiülekanega elektrolüüdis, mis võimaldab EKKK-l energiat kiiremini salvestada ja vabastada.

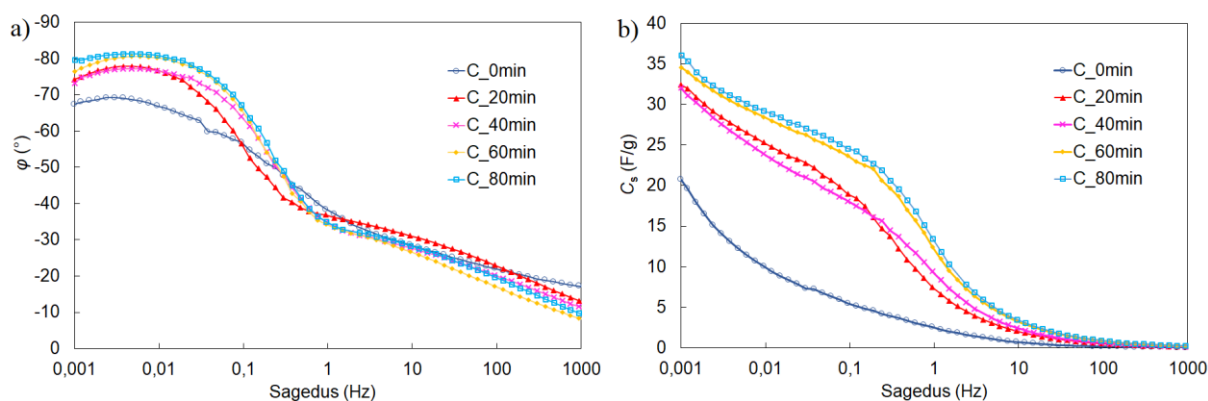
Üldiselt madalad $C_{m,CV}$ väärtused on võrreldes töös [42] toodutega selgitatavad süsinikmaterjalide madalate eripindadega (S_{BET} kuni 525 m²/g, S_{DFT} kuni 763 m²/g). Antud aktiveerimise tingimuste juures õnnestus muuta materjalide mikropooride ja mesopooride osakaalu, kuid mitte tõsta materjalide eripinda, mis on oluline suurema energiahulga salvestamiseks. Samast lähteainest HTC meetodil sünteesitud ja ZnCl₂-ga aktiveeritud materjalide puhul on võimalik sünteesida oluliselt suurema eripinnaga ($S_{BET} > 2000$ m²/g) süsinikmaterjale, mis lubaks salvestada suurema hulga energiat ja tõsta mahtuvuse väärtusi ($C_{CV} = 134$ F/g, potentsiaalivahemikus $U = 0 - 3,0$ V laotuskiirusel $\nu = 1$ mV/s EMImBF₄ elektrolüüdis) [42].

4.2.2 Elektrokeemilise impedantspektroskoopia andmete analüüs



Joonis 9. Poorsetel süsinikmaterjalidel põhinevate EKKK-de Nyquist graafikud ($-Z''$ vs Z') raku potentsiaalil $U = 3,0$ V EMImBF₄ elektrolüüdis.

EKKK-de Nyquisti ($-Z''(\omega)$ vs $Z'(\omega)$) sõltuvused on mõõdetud vahelduvvoolu sageduste vahemikus 1 mHz kuni 300 kHz fikseeritud raku potentsiaalidel 0 kuni 3,4 V. Kõrgedel sagedustel käitub EKKK kui takisti, aga madalamatel sagedustel kujuneb välja EKKK mahtvuslik käitumine, st impedantsi imaginaarosa $-Z''(\omega)$ kasvab ja graafik muutub peaaegu vertikaalseks [32,35,43]. Nyquisti graafikutelt (joonis 9) on näha, et kõige mahtvuslikumalt käituvad aktiveeritud süsinikmaterjalidel põhinevad EKKK-d, eriti C_80min. Keskmistel sagedustel tekib ala, kus faasinurk $\varphi \sim -45^\circ$. Selle ala pikkus on seotud elektrolüüdi ionide massiülekanne takistusega. Mesopoorides ning suuremates mikropoorides kõrgemate sageduste juures toimub üleminek $\varphi \sim -45^\circ$ alalt vertikaalsele tõusule, seda väiksem on EKKK-s massiülekanne takistus [42,44,45]. On näha, et kauem aktiveeritud ja seega mesopoorsematel materjalidel on Nyquisti graafikutel lühem $\varphi \sim -45^\circ$ ala, mis viitab nende väiksemale massiülekanne takistusele.



Joonis 10. Poorsetel süsinikmaterjalidel põhinevate EKKK-de a) faasinurkade sõltuvused vahelduvvoolu sagedusest ja b) järjestikmahtuvuste C_s sõltuvused raku potentsiaalil $U = 3,0$ V EMImBF₄ elektrolüüdis.

Faasinurk φ vs vahelduvvoolu sagedus f sõltuvustest (joonis 10a) on näha, et faasinurga väärtus väheneb aktiveerimise aja pikendamisel ja vähima faasinurga väärtuse ($\varphi \sim -80^\circ$) saavutab materjal C_80min, mis näitab, et sellel materjalil põhinev EKKK käitub kõige ligilähedasemalt ideaalselt mahtvuslikult käituvale süsteemile. Kõrgeima faasinurga väärtuse ($\varphi \sim -67^\circ$) saavutas aktiveerimata materjal C_0min, mis näitab, et selle materjali korral ei kujune välja mahtvuslikku käitumist isegi 1 mHz juures.

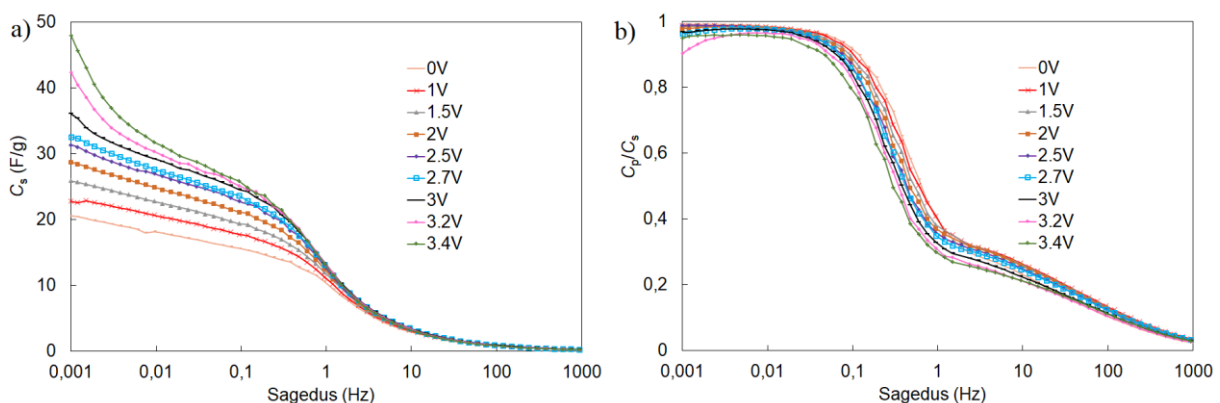
Tabel 3. Poorsetel süsinikmaterjalidel põhinevate EKKK-de mahtvused arvatud ühe elektroodi massi kohta tsüklilise voltamperomeetria ($C_{m,CV}$), elektrokeemilise impedantsspektroskoopia (C_s), konstantse võimsuse meetodite andmetest (C_{CP}) ja relaksatsiooni ajakonstandid (τ_R) EMImBF₄ elektrolüüdis.

Materjal	$C_{m,CV}$ F/g	C_s F/g	C_{CP} F/g	τ_R s
C_0min	23	21	11	23,6
C_20min	28	32	25	1,34
C_40min	27	32	25	0,70
C_60min	29	35	27	0,63
C_80min	29	36	26	0,55

EIS andmetest arvatud EKKK-de järjestikmahtuvused järgivad samasugust sõltuvust nagu tsüklilise voltamperomeetria andmetest arvatud mahtvused (joonised 8d ja 10b, tabel 3), st aktiveeritud materjalidel põhinevate EKKK-de mahtvused on kõrgemad aktiveerimata materjali mahtvusest ja sarnaselt käituvad C_20min, C_40min, C_60min ja C_80min. Suurim

järjestikmahtuvuse väärtus $C_s = 36$ F/g saavutati $C_{80\text{min}}$ materjalil põhineva EKKK korral ja aktiveerimata $C_{0\text{min}}$ materjalil põhineva EKKK järjestikmahtuvus jääb $C_s = 21$ F/g juurde. Tsüklilise voltamperomeetria andmetest arvatud mahtuvuste madalamad väärtused on selgitatavad sellega, et CV mõõtmistel tsükleeritakse EKKK-d pidevalt ja kuna elektrolüüdi ionide füüsikaline adsorptsioon EKK tekkel ja massiülekanne on suhteliselt aeglased protsessid, siis ei jõua salvestuda maksimaalne hulk energiat.

Kõikidele materjalidele arvatati ka karakterseid ajakonstantide väärtused, mis väljendavad, kui kiiresti on võimalik EKKK-st kätte saada 50% salvestatud energiast Süsinikmaterjalidel põhinevate EKKK-de ajakonstantide väärtused vähenevad aktiveerimise aja pikendamisel. Materjali $C_{0\text{min}}$ puhul on $\tau_R \sim 23,6$ s ning $C_{80\text{min}}$ puhul $\tau_R \sim 0,55$ s, mis näitab, et veeauruga aktiveerimisega on võimalik suurendada üle 40 korra salvestatud energia kättesaamise kiirust. Sama mõju on võimalik näha Nyquist graafikutelt vaadeldava $\varphi \sim -45^\circ$ ala pikkuse vähenemisega aktiveerimisaja pikendamisel, mis on seotud massiülekanne takistusega.

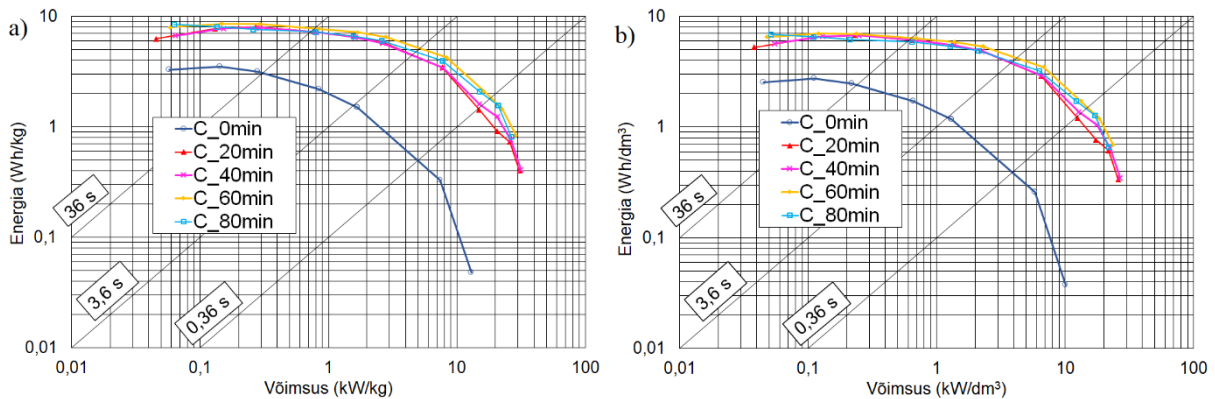


Joonis 11. $C_{80\text{min}}$ materjalil põhineva EKKK a) järjestikmahtuvus C_s vs vahelduvvoolu sagedus ja b) paralleelmahtuvuse ja järjestikmahtuvuse suhe C_p/C_s vs vahelduvvoolu sagedus graafikud erinevatel raku potentsiaalidel EMImBF₄ elektrolüüdis.

Elektroodimaterjalina $C_{80\text{min}}$ kasutava EKKK järjestikmahtuvus vs vahelduvvoolu sagedus sõltuvused (joonis 11) hakkavad madalatel sagedustel moonduma raku potentsiaalidel $U \geq 3$ V. Paralleelmahtuvuse ja järjestikmahtuvuse suhe C_p/C_s on ideaalselt mahtuvuslikult käituva süsteemi puhul $C_p/C_s = 1$. Paralleelmahtuvuse ja järjestikmahtuvuse suhe C_p/C_s hakkab

madalatel sagedustel järsemalt kukkuma EKKK potentsiaalidel $U > 3$ V ja sellest järeldub, et EIS andmete põhjal on EKKK ideaalselt polariseeritav potentsiaalideni kuni $U = 3$ V.

4.2.3 Konstantse võimsuse meetodi andmete analüüs



Joonis 12. Poorsetel süsinikmaterjalidel põhinevate EKKK-de Ragone graafikud ehk a) erienergia vs erivõimsus arvutatud elektrodide massi ja b) energiatihedus vs võimsustihedus arvutatud elektrodide ruumala kohta EMImBF₄ elektrolüüdis.

EKKK-de energia vs võimsus sõltuvuse graafikud ehk Ragone graafikud (joonis 12) on arvutatud konstantsel võimsusel tühjaklaadimise mõõtmiste tulemustest raku potentsiaalide vahemikus 3,0 V kuni 1,5 V ja on arvutatud elektrodide massi kohta (erienergia vs -võimsus) ja ruumala kohta (energia- vs võimsustihedus). Süsinikmaterjalidel põhinevate EKKK-de energia ja võimsuse väärtused on märgatavalt kõrgemad kui elektrodimaterjalina kasutada aktiveeritud materjale. EKKK energia saavutab suurimad väärtused C_60min puhul: erienergia 8,5 Wh/kg (joonis 12a) ja energiatihedus 7 Wh/dm³ (joonis 12b). C_0min korral jääb erienergia 3,5 Wh/kg ja energiatihedus 2,8 Wh/dm³ juurde. EKKK-de võimsus nii massi kui ruumala kohta kasvavad samuti aktiveerimisel ja suurima erivõimsusega/võimsustihedusega materjalid on C_60min ja C_80min, mis on ka kõige mesopoorsemad materjalid (tabel 2). Aktiveeritud materjalide suurem mesopoorus võimaldab EKKK täislaadimisel kiiremat ionide massiülekannet pooridesse, mis võimaldab salvestada suurema hulga energiat lühema aja jooksul ja seeläbi suurendab ka EKKK-de võimsust [3,37,46]. Selle tulemusena 3,6 sekundi energia kasvab 1,5 Wh/kg C_0min materjali korral 5 Wh/kg kui EKKK kasutada elektrodimaterjalina C_60min (joonis 12a).

Konstantse võimsuse meetodi andmetest arvatud mahtuvused C_{CP} (ühe elektroodi kohta erienergia väärtustest võimsustiheduse $\sim 0,14$ kW/kg juures) on toodud tabelis 3 ja suurima erimahtuvuse $C_{CP} = 27$ F/g saavutas C_60min materjalil põhinev EKKK. Seega on selles töös uuritud süsinikmaterjalide korral EKKK-des saavutatavad erimahtuvused pigem lähedased nendele mahtuvuste väärtustele, mis vastavad $C_{m,CV}$ väärtustele laotuskiiruse ~ 20 mV/s juures (joonis 8d) ja C_s väärtustele ~ 10 mHz juures (joonis 10b).

5. Kokkuvõte

Selle töö eesmärgiks oli valmistada sahharoosist hüdrotermilise karboniseerimise (HTC) meetodil ja veeauruga aktiveerides mikro- ja mesopoorseid süsinikmaterjale, mis sobiksid eripinna, pooride suurusjaotuse ja pooride ruumala poolest kasutamiseks energia salvestamisel elektrilise kaksikkihi kondensaatorites (EKKK), kus elektrolüüdina kasutatakse 1-etüül-3-metüülimidiasoolium tetrafluoroboraati. Lisaks uuriti veeauruga aktiveerimise kestuse mõju materjalide füüsikalistele omadustele ja neil põhinevate EKKK-de elektrokeemilistele karakteristikutele.

Valmistatud materjalide füüsikaliseks karakteriseerimiseks kasutati skaneerivat elektronmikroskoopiat (SEM), madalatemperatuurset lämmastiku sorptsioonanalüüsi, röntgendifraktsioonanalüüsi (XRD) ja Raman spektroskoopiat. Valmistatud süsinikmaterjalidel põhinevate EKKK-de elektrokeemiliseks karakteriseerimiseks kasutati tsüklilise voltamperomeetria, elektrokeemilise impedantsspektroskoopia ja konstantse võimsuse meetodeid.

SEM, sorptsioonanalüüsi, XRD ja Raman tulemustest järeldub, et sahharoosist HTC ja veeauruga aktiveerimise teel saadud süsinikmaterjalid on sfäärilistest osakestest koosnevad peamiselt amorfseid mikro- ja mesopoorseid süsinikmaterjalid, mille eripind jääb vahemikku $S_{DFT} = 428 - 791 \text{ m}^2/\text{g}$. Sorptsioonanalüüsi tulemustest järeldub, et veeauruga aktiveerimise aja pikendamine vähendab eripinda ning suurendab materjalide mesopoorust.

Elektrokeemilistest uurimismeetoditest järeldub, et EKKK-de mahtuvused, energia- ja võimsustihedused kasvavad märgatavalt kui elektroodimaterjalidena kasutatavaid HTC meetodil sünteesitud süsinikmaterjale veeauruga aktiveerida. 80 minutit aktiveeritud materjalil C_80min põhineval EKKK-l on ideaalse polariseeritavuse ala kuni 3,0 V, erimahtuvus $C_{m,CV} = 29 \text{ F/g}$, erienergia 8 Wh/kg, energiatihedus 7 Wh/dm³ ja madal relaksatsiooni ajakonstant $\tau_R \sim 0,55 \text{ s}$.

Töö tulemustest järeldub, et sahharoosist hüdrotermilise karboniseerimise meetodil sünteesitud ja pürolüüsitud süsinikmaterjalide järelaktiveerimisel veeauruga on võimalik suurendada materjalide mesopoorust ja vähendada mikropooride osakaalu, mis omakorda parandab materjalide elektrokeemilisi omadusi EKKK elektroodide materjalidena.

6. Tänuavaldused

Töö autor tänab kõiki, kes töö valmimisel kaasa aitasid. Eriline tänu läheb juhendajatele Thomas Thombergile ja Meelis Härmasele.

Veel tänan Tavo Romanni Raman spektroskoopia mõõtmiste ja elektrodidele alumiiniumist voolukollektorite sadestamise, Jaan Aruvälja röntgendifraktsioonanalüüsi, Miriam Koppelit madalatemperatuurse lämmastiku sorptsioonanalüüsi ja Hele-Riin Juhkamat SEM piltide tegemisel juhendamise eest.

7. Kirjanduse loetelu

- [1] M.-M. Titirici, *Sustainable Carbon Materials from Hydrothermal Processes*, John Wiley & Sons, Ltd, 2013.
- [2] A. Burke, Ultracapacitors: why, how, and where is the technology, *J. Power Sources*. 91 (2000) 37–50.
- [3] W. Gu, G. Yushin, Review of nanostructured carbon materials for electrochemical capacitor applications: advantages and limitations of activated carbon, carbide-derived carbon, aerogels, carbon nanotubes, onion-like carbon, and graphene, *WIREs Energy Environ.* 3 (2014) 424–473.
- [4] L.L. Zhang, X.S. Zhao, Carbon-based materials as supercapacitor electrodes, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 2520–2531.
- [5] M. Sevilla, A.B. Fuertes, Chemical and Structural Properties of Carbonaceous Products Obtained by Hydrothermal Carbonization of Saccharides, *Chem. - A Eur. J.* 15 (2009) 4195–4203.
- [6] M.M. Titirici, R.J. White, C. Falco, M. Sevilla, Black perspectives for a green future: Hydrothermal carbons for environment protection and energy storage, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 6796–6822.
- [7] M. Heidari, A. Dutta, B. Acharya, S. Mahmud, A review of the current knowledge and challenges of hydrothermal carbonisation for biomass conversion, *J. Energy Inst.* (2018).
- [8] R. Li, E. Design, L. Wang, N.C. Agricultural, G. Shahbazi, N.C. Agricultural, A Review of Hydrothermal Carbonization of Carbohydrates for Carbon Spheres A Review of Hydrothermal Carbonization of Carbohydrates for Carbon Spheres Preparation, *Trends Renew. Energy.* 1 (2015) 43–56.
- [9] C. Falco, N. Baccile, M.M. Titirici, Morphological and structural differences between glucose, cellulose and lignocellulosic biomass derived hydrothermal carbons, *Green Chem.* 13 (2011) 3273–3281.
- [10] Y. Qi, M. Zhang, L. Qi, Y. Qi, Mechanism for the formation and growth of carbonaceous spheres from sucrose by hydrothermal carbonization, *RSC Adv.* 6 (2016) 20814–20823.

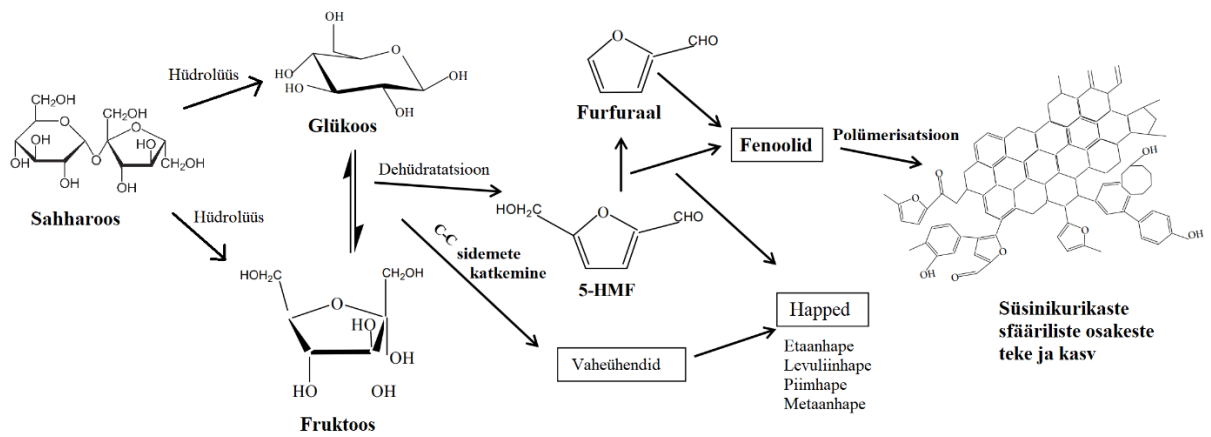
- [11] A. Funke, F. Ziegler, T.U. Berlin, Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering, (2010) 160–177.
- [12] X. Sun, Y. Li, Colloidal Carbon Spheres and Their Core/Shell Structures with Noble-Metal Nanoparticles, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 43 (2004) 597–601.
- [13] A.J. Romero-Anaya, M. Ouzzine, M.A. Lillo-Ródenas, A. Linares-Solano, Spherical carbons: Synthesis, characterization and activation processes, *Carbon N. Y.* 68 (2014) 296–307.
- [14] Q. Wang, H. Li, L. Chen, X. Huang, Monodispersed hard carbon spherules with uniform nanopores, *Carbon N. Y.* 39 (2001) 2211–2214.
- [15] C. Falco, J.P. Marco-Lozar, D. Salinas-Torres, E. Morallon, D. Cazorla, M.M. Titirici, D. Lozano-Castello, Tailoring the porosity of chemically activated hydrothermal carbons: Influence of the precursor and hydrothermal carbonization temperature, *Carbon N. Y.* 62 (2013) 346–355.
- [16] M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso, Role of chemical activation in the development of carbon porosity, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 241 (2004) 15–25.
- [17] T. Tooming, Hüdrottermilise karboniseerimise meetodil valmistatud süsinikmaterjalid superkondensaatoris energia salvestamiseks, 2018.
- [18] D.A. Skoog, F.J. Holler, S.R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*, Belmont, CA, 2006.
- [19] A.C. Ferrari, Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron – phonon coupling, doping and nonadiabatic effects, *Solid State Commun.* 143 (2007) 47–57.
- [20] F. Tuinstra, J.L. Koenig, Raman Spectrum of Graphite, *J. Chem. Phys.* 53 (1970) 1126–1130.
- [21] T. Thomberg, T. Tooming, T. Romann, R. Palm, A. Janes, 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.
- [22] G.A. Zickler, B. Smarsly, N. Gierlinger, H. Peterlik, O. Paris, A reconsideration of the relationship between the crystallite size L_a of carbons determined by X-ray diffraction

- and Raman spectroscopy, *Carbon* N. Y. 44 (2006) 3239–3246.
- [23] Y. Wang, P.H. Geil, X-ray diffraction, in: G.W. Padua, Q. Wang (Eds.), *Nanotechnol. Res. Methods Food Bioprod.*, 1st ed., John Wiley & Sons, Incorporated, 2012.
- [24] G.N. White, Scanning Electron Microscopy, in: G.W. Padua, Q. Wang (Eds.), *Nanotechnol. Res. Methods Food Bioprod.*, 1st ed., John Wiley & Sons, Incorporated, 2012.
- [25] P.J. Goodhew, J. Humphreys, R. Beanland, *Electron Microscopy and analysis*, Taylor & Francis, 2001.
- [26] M. Thommes, K. Kaneko, A. V Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases , with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), 87 (2015) 1051–1069.
- [27] S. Lowell, J.E. Shields, M.A. Thomas, M. Thommes, *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size, and density*, 2013.
- [28] J. Jagiello, J.P. Olivier, 2D-NLDFT adsorption models for carbon slit-shaped pores with surface energetical heterogeneity and geometrical corrugation, *Carbon* N. Y. 55 (2013) 70–80.
- [29] J. Jagiello, J.P. Olivier, Carbon slit pore model incorporating surface energetical heterogeneity and geometrical corrugation, *Adsorption*. 19 (2013) 777–783.
- [30] A.J. Bard, L.R. Faulkner, E. Swain, C. Robey, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., 2001.
- [31] M. Arulepp, L. Permann, J. Leis, A. Perkson, K. Rumma, A. Jänes, E. Lust, Influence of the solvent properties on the characteristics of a double layer capacitor, *J. Power Sources*. 133 (2004) 320–328.
- [32] P.L. Taberna, P. Simon, J.F. Fauvarque, Electrochemical Characteristics and Impedance Spectroscopy Studies of Carbon-Carbon Supercapacitors, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) 292–300.
- [33] B.E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Springer US, 1999.

- [34] T. Yang, A.C. Lua, Textural and chemical properties of zinc chloride activated carbons prepared from pistachio-nut shells, *Mater. Chem. Phys.* 100 (2006) 438–444.
- [35] F. Guo, X. Jiang, X. Jia, S. Liang, L. Qian, Z. Rao, Synthesis of biomass carbon electrode materials by bimetallic activation for the application in supercapacitors, *J. Electroanal. Chem.* 844 (2019) 105–115.
- [36] A. Ghosh, C. do A. Razzino, A. Dasgupta, K. Fujisawa, L.H.S. Vieira, S. Subramanian, R.S. Costa, A.O. Lobo, O.P. Ferreira, J. Robinson, M. Terrones, H. Terrones, B.C. Viana, Structural and electrochemical properties of babassu coconut mesocarp-generated activated carbon and few-layer graphene, *Carbon N. Y.* 145 (2019) 175–186.
- [37] W.G. Pell, B.E. Conway, Voltammetry at a de Levie brush electrode as a model for electrochemical supercapacitor behaviour, *J. Electroanal. Chem.* 500 (2001) 121–133.
- [38] P. Simon, Y. Gogotsi, Materials for electrochemical capacitors, *Nat. Mater.* 7 (2008) 845–854.
- [39] T. Romann, O. Oll, P. Pikma, H. Tamme, E. Lust, Surface chemistry of carbon electrodes in 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid - An in situ infrared study, *Electrochim. Acta.* 125 (2014) 183–190.
- [40] M. Meller, K. Fic, Effect of benzoquinone additives on the performance of symmetric carbon/carbon capacitors – electrochemical impedance study, *J. Energy Storage.* 18 (2018) 340–348.
- [41] L. Wei, G. Yushin, Electrical double layer capacitors with sucrose derived carbon electrodes in ionic liquid electrolytes, *J. Power Sources.* 196 (2011) 4072–4079.
- [42] M. Härmas, T. Thomberg, T. Romann, A. Jänes, E. Lust, Carbon for Energy Storage Derived from Granulated White Sugar by Hydrothermal Carbonization and Subsequent Zinc Chloride Activation, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) A1866–A1872.
- [43] D. Jain, J. Kanungo, S.K. Tripathi, Performance enhancement approach for supercapacitor by using mango kernels derived activated carbon electrode with p-hydroxyaniline based redox additive electrolyte, *Mater. Chem. Phys.* 229 (2019) 66–77.
- [44] D.I. Abouelamaiem, G. He, T.P. Neville, D. Patel, S. Ji, R. Wang, I.P. Parkin, A.B. Jorge, M.M. Titirici, P.R. Shearing, D.J.L. Brett, Correlating electrochemical impedance with hierarchical structure for porous carbon-based supercapacitors using a truncated

- transmission line model, *Electrochim. Acta.* 284 (2018) 597–608.
- [45] S. Lu, Y. Song, K. Guo, X. Chen, J. Xu, L. Zhao, Effect of aqueous electrolytes on the electrochemical behaviors of ordered mesoporous carbon composites after KOH activation as supercapacitors electrodes, *J. Electroanal. Chem.* 818 (2018) 58–67.
- [46] R. Härmas, R. Palm, M. Härmas, M. Pohl, H. Kurig, I. Tallo, E. Tee, I. Vaas, R. Väli, T. Romann, O. Oll, R. Kanarbik, K. Liivand, J. Eskusson, J. Kruusmaa, T. Thomberg, A. Jänes, P. Miidla, E. Lust, Influence of porosity parameters and electrolyte chemical composition on the power densities of non-aqueous and ionic liquid based supercapacitors, *Electrochim. Acta.* 283 (2018) 931–948.
- [47] S. Kumar, *Hydrothermal Treatment for Biofuels: Lignocellulosic Biomass to Bioethanol, Biocrude, and Biochar*, 2010.

8. Lisad



Lisa 1. Hüdrotermilise karboniseerimise meetodil sahharoosist tekkiva süsinikurikka materjali lihtsustatud reaktsiooniskeem [47].

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Eva-Liisa Tooming,

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

Sahharoosist hüdrotermilise karboniseerimise ja veeauruga aktiveerimise teel valmistatud mikro- ja mesoporsed süsinikmaterjalid energia salvestamiseks,

mille juhendajad on Thomas Thomberg ja Meelis Härmas,

reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada digitaalarhiivi DSpace kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.

2. Annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu Creative Commons'i litsentsiga CC BY NC ND 3.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, alates **01.06.2021** kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
3. Olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
4. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

Eva-Liisa Tooming

29.05.2019