

TARTU ÜLIKOOL  
LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND  
Keemia instituut  
Rakenduselektrokeemia õppetool

Leemet Samel

**Elektrolüüdi lagunemise uurimine Na-ioonaku negatiivse  
elektroodi pinnal**

Eriala: Keemia

Bakalaureusetöö (12 EAP)

Juhendaja: Ronald Väli, MSc

Tartu 2019

## **Elektrolüüdi lagunemise uurimine Na-ioonaku negatiivse elektroodi pinnal**

D-glükoosist hüdrotermilise karboniseerimise meetodil sünteesitud ja järgnevalt 1300 °C juures pürolüüsitud kõvasüsinik (ing. k *hard carbon*) materjalil põhinevat negatiivset elektroodi uuriti naatrium-ioonakus kasutades 1 M NaPF<sub>6</sub> ja 1 M NaClO<sub>4</sub> soolaid 1:1 ruumalalise suhtega etüleenkarbonaat (EC) ja propüleenkarbonaat (PC) ning 99:1 suhtega PC ja vinüleenkarbonaat (VC) elektrolüütides. NaPF<sub>6</sub> EC:PC süsteem näitab madal voolutihedusel (50 mA g<sup>-1</sup>) kõrget mahutavust kuni 300 mAh g<sup>-1</sup> kasutades konstantse voolu meetodit. Elektroodi aktiivmaterjali iseloomustati SEM, XRD, Raman ja gaasisorptsioon meetoditel, mille põhjal on tegu amorfse ja poorse materjaliga. TOF-SIMS analüüsi põhjal moodustab VC kiiremini tahke-elektrolüüt piirpinda (SEI) kui EC.

**Märksõnad:** negatiivne elektrood, kõvasüsinik, naatrium-ioonaku, TOF-SIMS, tahke-elektrolüüt piirpind

CERCS: P401 Elektrokeemia

## **Study of Electrolyte Decomposition on Negative Electrode Surface of Na-Ion Battery**

Hard carbon based electrode derived from hydrothermal carbonisation of D-glucose and subsequent pyrolysis at 1300 °C was evaluated in sodium-ion batteries using 1 M NaPF<sub>6</sub> and 1 M NaClO<sub>4</sub> salts in ethylene carbonate (EC), propylene carbonate (PC) mixture with volumetric ratio of 1:1 and PC, vinylene carbonate mixture with ratio of 99:1. The NaPF<sub>6</sub> in EC:PC system exhibits high capacity of up to 300 mAh g<sup>-1</sup> at low current density (50 mA g<sup>-1</sup>) using constant current method. The active material of the electrode was characterised using SEM, XRD, Raman and gas sorption methods, based on which it is amorphous and porous material. Based on TOF-SIMS analysis, VC forms solid electrolyte interphase (SEI) faster than EC.

**Keywords:** negative electrode, hard carbon, sodium-ion battery, TOF-SIMS, solid electrolyte interphase

CERCS: P401 Electrochemistry

# SISUKORD

1	Sissejuhatus.....	5
2	Kirjanduse ülevaade.....	6
2.1	Patareidest.....	6
2.1.1	Primaar- ja sekundaarpatarei.....	6
2.1.2	Liitium-ioonaku .....	6
2.1.3	Naatrium-ioonaku .....	6
2.1.4	Naatriumioonaku ressursikulukus ja hind.....	7
2.2	Süsinikelektroodid .....	8
2.2.1	Interkaleerumine .....	8
2.2.2	Kõvasüsinik.....	8
2.3	Elektrolüüt .....	9
2.3.1	Naatriumi soolad .....	10
2.3.2	Orgaanilised lahendid.....	10
2.3.3	Tahke-elektrolüüt piirpind (SEI).....	11
2.4	Elektrokeemilised uurimismeetodid .....	12
2.4.1	Konstantse voolu meetod (CC).....	12
2.4.2	Tsükliline voltamperomeetria (CV).....	13
2.5	Elektroodimaterjali analüüsimeetodid.....	14
2.5.1	Lennuaja sekundaarioonide massispektromeetria (TOF-SIMS).....	14
2.5.2	Raman spektroskoopia .....	15
2.5.3	Röntgendifraktsioon (XRD).....	16
2.5.4	Skaneeriv elektronmikroskoop (SEM).....	16
3	Eksperimentaalne osa.....	18
3.1	Elektroodimaterjali valmistamine ja analüüs .....	18
3.1.1	Aktiivaine analüüs SEM, XRD, Raman ja gaasi sorptsiooni meetoditel....	19
3.1.2	Elektroodi valmistamine .....	19
3.2	Elektrokeemilised mõõtmised .....	20
3.3	Elektroodi pinnaanalüüs .....	21
4	Katsetulemused ning analüüs.....	22
4.1	Elektroodide elektrokeemiliste omaduste kirjeldamine .....	22
4.1.1	Süsinikelektroodi mahutavus ja vastupidavus .....	22
4.1.2	Alumiinium voolukollektori CV mõõtmised .....	23

4.2	Elektrolüüdi laguproduktide uurimine.....	23
4.3	Võimalikud edasiarendused.....	24
5	Kokkuvõte.....	25
6	Tänuavaldused .....	26
8	Summary .....	27
9	Kasutatud kirjandus .....	28
10	Lisad.....	31

# 1 SISSEJUHATUS

Li-ioonakud (LIB) on tänapäeval laialdaselt kasutusel elektroonilistes seadmetes, elektriautodes ning vähesel määral ka elektrivõrgu energia salvestamiseks. Seoses kasvuhoonegaaside ja kliimamuutuse aktuaalsusega, on jätkusuutlike ning CO<sub>2</sub> neutraalsete süsteemide arendamine ülimalt oluline. Li on kergeim metall ja mitmete heade elektro-keemiliste omadustega, nagu kõrge energiatihedus, kõrge redokspotentsiaal ning väga hea säilivusaeg hoiustamisel. Kuid LIB tootmiskahtude pideva suurenemisega, võib liitiumi tarnest saada LIB-i tootmis- ja kasutusmahte piirav tegur ning selle alternatiiviks on pakutud välja Na-ioonaku (NIB).

Naatrium on looduses väga levinud element ning NIB-s kasutatavad toormaterjalid on odavamad, vähendades nii elektrootodide kui ka tervete akude tootmiskulusid. NIB ei saavuta tõenäoliselt LIB-ga võrreldavat energiatihedust, kuid rakendustes, nagu statsionaarne energia salvestamine, on akude energiatihedus suhteliselt ebaoluline. Olulised on eelkõige tootmis- ja tarnekulud mahutavusühiku kohta, mis avaks uusi võimalusi taastuvenergeetika laialdasemaks rakendamiseks, nagu päikese- ja tuulenergia salvestamine, mille tootlikkus sõltub ilmast, aastaajast, kellaajast jne.

Üks olulisemaid uurimissuundi NIB puhul on negatiivne elektrootod. Tänu Na<sup>+</sup> iooni suurematele mõõtmetele võrreldes Li<sup>+</sup>iooniga, ei ole võimalik NIB puhul kasutada LIB-s kasutatavaid grafiitelektroode, sest grafeeni kihtide vahel pole Na<sup>+</sup> jaoks piisavalt ruumi. Naatriumi salvestamiseks on demonstreeritud kõvasüsinik tüüpi süsinikelektroode Na<sup>+</sup> salvestamiseks.

LIB ja NIB termodünaamilise ebastabiilsuse tõttu toimuvad akus elektrolüüdi lagunemisreaktsioonid, mis tekitavad elektrootodile passiveeriva kihi. Selle passiveeriva kihi stabiilsus on oluline aku pika eluea saavutamiseks.

Antud töös oli uuritud kõvasüsinik elektrootodi pinnal toimuvaid elektrolüüdi lagunemisreaktsioone ning erinevate elektrolütide mõju sellele protsessile.

## 2 KIRJANDUSE ÜLEVAADE

### 2.1 Patareidest

#### 2.1.1 Primaar- ja sekundaarpatarei

Patareid üldiselt on seaded, milles keemiline energia muundatakse elektrienergiaks patarei elektroodidel toimuvate redoksreaktsioonide tõttu. Primaarpatareis toimuvad reaktsioonid on praktiliselt pöördumatud, mistõttu neid ei ole võimalik laadida. Sekundaarpatareis (edaspidi aku) toimuvad reaktsioonid on pöörduvad ning rakendades voolu aku tühjenemisele vastupidises suunas on võimalik seda täis laadida. Üksik patareielement koosneb kolmest peamisest komponendist: negatiivne elektrood, positiivne elektrood ja elektrolüüt. Negatiivsel elektroodil toimub patarei tühjenedes aktiivaine oksüdeerumine, positiivsel elektroodil redutseerumine. Elektrolüüt võimaldab katioonide ja anioonide liikumist, kus anioonid liiguvad alati elektronidele vastupidises suunas ja katioonid samas suunas, et tagada elektroneutraalsus [1,2].

#### 2.1.2 Liitium-ioonaku

Põhiline motivatsioon liitiumioonaku (LIB) arenduseks seisnes esialgu selles, et Li on kõige elektropositiivsem ning ka väikseima iooni raadiusega ning aatommassiga metall, võimaldades luua kõrgema energiatihedusega patareisid. Esialgu demonstreeriti 1970-ndatel Li eeliseid primaarelemendis. Sellest ajast alates on neid kasutatud näiteks käekellades ja kalkulaatorites. Hiljem avastati, et mitmed anorgaanilised ühendid reageerivad leelismetallidega pöörduvalt. Tüüpiline positiivne elektrood on liitium-sisestatud kihiline oksiid ( $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_2$ ) ning negatiivseks elektroodiks on grafiit, mis on tavaliselt vasest voolukollektori pinnal. Voolukollektorit on vaja selleks, et viia elektrone aktiivtsentritest välisesse vooluahelasse või tuua elektrone välisest vooluahelast aktiivtsentrisse [3–5].

#### 2.1.3 Naatrium-ioonaku

Naatriumioonakusid (NIB) uuriti paralleelselt LIB-dega 1980-ndatel, kuid tänu LIB-i suuremale erienergiale ja energiatihedusele liikus teadlaste fookus LIB-dele ning NIB uuringud jäid pooleli. Samas leidub rakendusi, näiteks taastuenergia salvestamine, kus erienergia ja energiatihedus ei ole nii olulised kui elektroonikaseadmetes ning elektritranspordis. Sellise rakenduse juures on NIB sama toimiv lahendus kui LIB, kuna eesmärgiks on alandada aku tooraine hinda, mis omakorda võimaldaks salvestatava energia (kWh) hinda oluliselt alla viia.

Siiski on vaja mitmed probleemid lahendada enne, kui seda tehnoloogiat kommersialiseerida. Peamine probleem on aku laadimistsüklite arv, mis hetkel ei konkureeri LIB-ga. NIB-i tööpõhimõte on sama mis LIB-l. Naatriumi ioonid liiguvad positiivse ja negatiivse elektroodi vahel ja sisestuvad pöördvalt nende kihilisse struktuuri. Üheks suurimaks probleemiks on osutunud just negatiivne elektrod, sest grafiitsed materjalid, mida kasutatakse LIB-des ei lase  $\text{Na}^+$  materjali vahele seostuda [6].

#### **2.1.4 Naatriumioonaku ressursikulukus ja hind**

NIB on tuvastatud kui ahvatlev alternatiiv LIB-le, kuna selle tootmiseks kasutatakse odavamaid, levinumaid ning vähem mürgiseid toormaterjale. Samas hetkeolukorras pole neid kahte omavahel võimalik täielikult võrrelda, kuna NIB puhul puudub suuremahuline tööstuslik tootmine [7].

Esimese NIB eelisenä mainitakse naatriumi odavust ja kättesaadavust võrreldes liitiumiga. Kui võtta kaks identset akut ning ühes asendada liitium naatriumiga, on hinnavõit 1,3% võrreldes analoogse LIB-ga. Naatriumi eeliseks on ka see, et naatrium on globaalselt väga ühtlaselt jaotunud, erinevalt liitiumist, millest suur osa asub Lõuna-Ameerikas. Peamine hulk toodetud liitiumist on teiste metallide tootmisel saadud kõrvalprodukt, mis omakorda teeb probleemiks liitiumi hinna sõltuvuse teistest materjalidest.

Teine osa, mida annab asendada, on negatiivse elektroodi voolukollektor. LIB-s on voolukollektoriks vask, alumiiniumit ei ole võimalik kasutada, kuna liitium moodustab sellega sulami. NIB-s on võimalik kasutada alumiiniumi, mis on odavam ning samas ka kergem. Eeliseks on ka alumiiniumi stabiilsem hind maailmaturul võrreldes vasega. Hinnaeeliseks tuleb 4,3% [7].

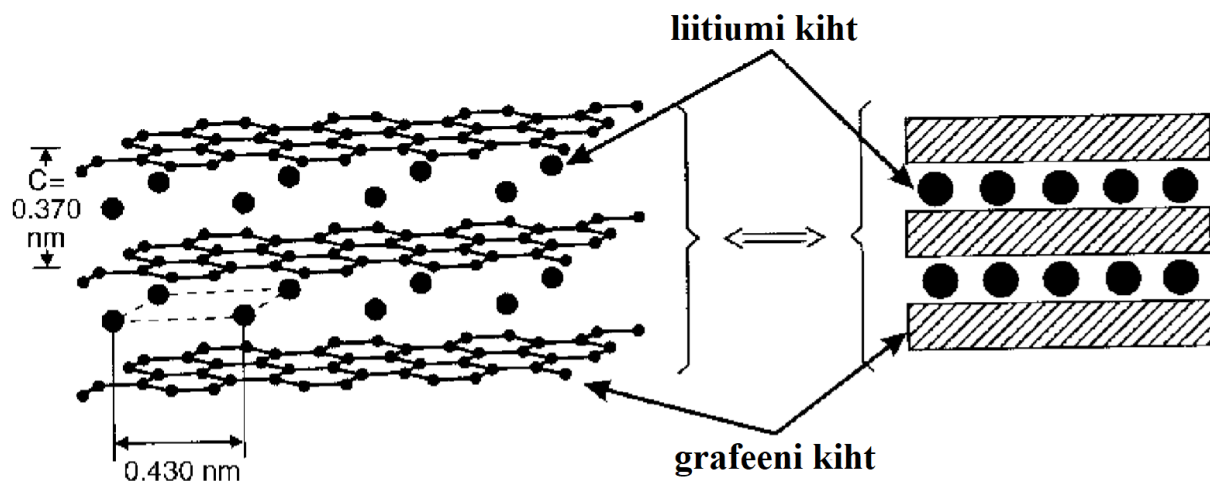
Kolmas ning väidetavalt kõige olulisem NIB eelis LIB ees on koobaltivaba aku. Koobalt on haruldane siirdemetall ning selle varud on oluliselt väiksemad kui liitiumi omad. Ligikaudu 50% globaalselt toodetud koobaltist läheb akudesse. Kuigi koobalti hulka LIB-des järk-järgult vähendatakse, on selle kasutamine vältimatu kõrge energiatihedusega kihilistes oksiidides liitiumi hoiustamiseks. Kõige suuremad koobalti varud asuvad Kesk-Aafrikas, mis on poliitiliselt väga ebastabiilne piirkond. See põhjustab suuri koobalti hinnakõikumisi ning üldist ebakindlust turul. Sarnaselt liitiumile on ka koobalt peamiselt muude metallide tootmisel saadud kõrvalprodukt [8].

Liitiumi asendamine naatriumiga ei pruugi anda otsest olulist hinnaelist, kuid kui tulevikus peaks tekkima liitiumi ja koobalti järsk hinnatõus või puudujääk, on võimalik naatriumi kasutamisel saada märkimisväärset kasu [7].

## 2.2 Süsinikelektroodid

### 2.2.1 Interkaleerumine

Interkaleerumine on osakese pöörduv sisestumine kihilisse materjali. Üks oluline põhjus, miks akudes interkaleeritavaid materjale kasutatakse on see, et interkaleerumine on reeglina väga pöörduv (<99.99%). Näiteks, kui elektrood on 99% pöörduv, siis 100 laadimistsükli järel on algsest mahutavusest alles vaid 37%. LIB puhul toimub energia salvestamine negatiivsel elektroodil, kus  $\text{Li}^+$  interkaleerub grafiidi kihtide vahele, moodustades  $\text{Li}_x\text{C}_n$  ning võttes juurde ühe elektroni. Kõrgorienteeritud grafiitse süsiniku puhul moodustub  $\text{LiC}_6$  (iga kuue süsinikuaatomi kohta grafiidis on üks liitiumi aatom), mis põhjustab ka grafeeni kihtide üksteisest kaugenemist arvutuslikult 10,3 % [9,10].



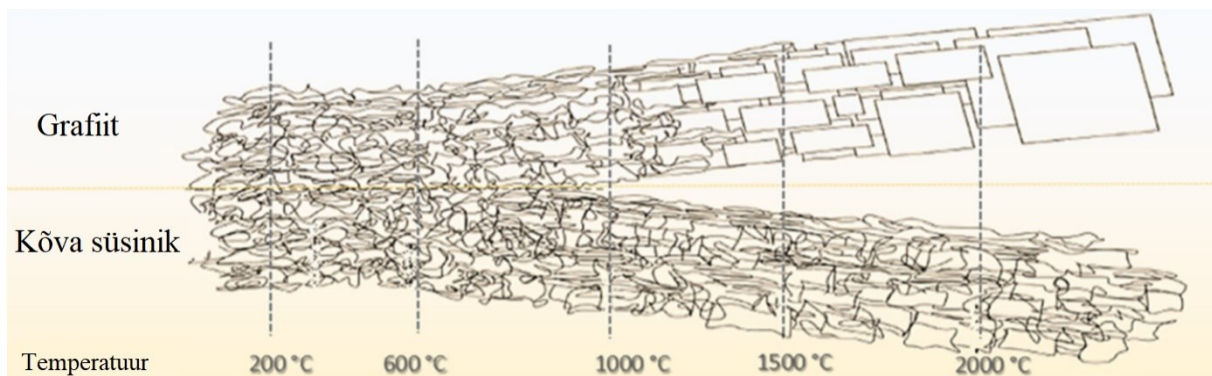
Joonis 1. Liitiumi ja grafeeni kihtide paiknemine elektroodis [9].

NIB puhul ei ole võimalik grafiiti negatiivse elektroodi materjalina kasutada, kuna  $\text{Na}^+$  ei interkaleeru piisavalt grafeeni kihtide vahele. Kõige parematel juhtudel moodustub  $\text{NaC}_{64}$ , kuid katsetulemuste põhjal isegi nii vähe kui  $\text{NaC}_{186}$ . Seetõttu on hakatud NIB negatiivse elektroodi materjalideks otsima alternatiivseid süsinikmaterjale, mis võimaldaksid  $\text{Na}^+$  interkaleerumist suuremas mahus [11,12].

### 2.2.2 Kõvasüsinik

Kõvasüsinik (KS, ing. k *hard carbon*) on saanud oma nimetuse mehaanilise kõvaduse tõttu võrreldes pehmete süsinikega. On leitud, et orgaaniliste ühendite pürolüüsil saadud süsinikmaterjale saab laias laastus jaotada kaheks: grafitiseeritavad ja mittegrafitiseeritavad. Tänapäeval „kõvasüsinik“ mõistet kasutatakse materjalide kohta, mis ei grafitiseeru kõrgemal temperatuuril kui  $3000^\circ\text{C}$ . Lisaks eelmainitud mõistetele, on kirjanduses kasutuses mitmed

alternatiivsed mõisted, nagu amorfne, mittekorrapärane või mittegrafiitne süsinik. Mõistete rohkus aastate jooksul on viinud erinevate definitsioonide mittevastavuseni. Näiteks mõiste „mittegrafiitne“ on oluliselt laiemä tähendusega kui „mittegrafitseeritav“, sest grafitiseeritavad süsinikud on enne grafitiseerimist just mittegrafiitsed. KS-i struktuur sõltub väga suuresti sellest, milline on lähteaine struktuur. Pürolüüsi käigus süsiniku suhteline sisaldus suureneb, kuna protsessi käigus eraldub muu hulgas ka  $H_2O$ ,  $CO_2$  ja  $N_2$ . Selle tulemusel saavutab KS suure poorsuse ja madala osakeste tiheduse. Makroskoopiliselt saab KS struktuuri kirjeldada kui erinevate fragmentide seguna, mille seas on mitteplanaarsed, kõverdunud, paindunud, väändunud ja kortsunud grafeenilehed. Nende lehtede keskmine kõverusraadius on 16 Å [13].



**Joonis 2.** Võrdlus grafitiseeritava ja mittegrafitseeritava süsiniku struktuuridest pürolüüsil erinevate temperatuuride juures [13].

### 2.3 Elektrolüüt

Elektrolüüt koosneb üldjuhul lahustunud ja dissotsieerunud soolast vesi- või mittevesilahuses. Elektrolüüt võimaldab laengukandjate liikumist (antud juhul  $Na^+$  ioonid) elektrodide vahel. Esmane omadus, mida sageli elektrolüüdi puhul mainitakse, onioonjuhtivus, kuid on palju muid tähtsaid omadusi, mis omakorda sõltuvad ka elektrodidest. Üks olulisemaid neist on elektrolüüdi stabiilsus ning metastabiilsus. Ideaalis ei tohiks toimuda kõrvalreaktsioone ega muutusi aku töötamisel. Metastabiilse variandi puhul peavad toimuvad reaktsioonid olema võimalikult prognoositavad ja kontrollitavad [14].

Loetelu vajalikest omadustest elektrolüüdile:

1. keemiline stabiilsus – ei tohi esineda soovimatuid reaktsioone elektrolüüdis endas, separaatoriga, elektrodidega, voolukollektoritega ning pakkematerjalidega;
2. elektrokeemiline stabiilsus – piisavalt suur potentsiaalivahemik, milles elektrolüüt ise ei hakkaks oksüdeeruma või redutseeruma;
3. termiline stabiilsus – suur vedela oleku temperatuurivahemik, sulamis- ja keemistemperatuur peab olema kaugel võimalikest töötemperatuuridest;

- 4.ioonjuhtivus – et kerge iooni ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  jne) liikumine hoiaks töös akuelementi;
5. elektroonne isoleeritus – viia miinumini elemendi iseeneslikku tühjenemist;

Muud tähtsad omadused:

6. vähemürGINE ning täitma muid keskkonnaohutuse nõudeid;
7. peab põhinema jätkusuutlikul keemial – levinud elemendid ning võimalikult madal sünteesi mõju energeetiliselt, saastelt jne;
8. võimalikult madal kulu nii materjalide kui ka tootmise poolest.

Li- ja Na-ioonakud on termodünaamiliselt ebastabiilsed, kuid kineetiliselt stabiilsed. Täpsem selgitus on toodud on peatükis 2.3.3 [14].

### 2.3.1 Naatriumi soolad

Soola olulisemateks omadusteks on lahustuvus kasutatavas solvendis ning stabiilsus oksüdeerumise ja redutseerumise suhtes. Nende omaduste tõttu on sobivaid soolasid suhteliselt vähe. Kuna NIB-s on laengukandjaks  $\text{Na}^+$ , siis soolade omadused sõltuvad just soola koostises olevast anioonist. Peamised kasutatavad soolad on  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{NaPF}_6$ ,  $\text{NaBF}_4$ ,  $\text{NaSO}_3\text{CF}_3$  (naatriumtrifluorometaansulfonaat, lüh. NaTf),  $\text{NaN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  (naatrium trifluorometaansulfoonimiid, lüh. NaTFSI) ja  $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{F})_2$  (naatriumfluorosulfoonimiid, lüh. NaFSI). Probleeme tekitab näiteks  $\text{ClO}_4^-$ , mis on tugev oksüdeerija, millest tulenevalt on perklooraadid väga ohtlikud ning on reaalseks kasutuseks keelatud.  $\text{BF}_4^-$  sisaldavad soolad moodustavad vähem juhtivaid elektrolüüte kuna on tugevamas vastastikmõjus katiooniga ning seega on vähem laengukandjaid lahuses. Kuigi  $\text{PF}_6^-$  on üldiselt parim aniooni valik LIB-des, muutub see ohtlikuks kõrgematel temperatuuridel ning niiskuse juuresolekul hakkab hüdrolyüssuma, moodustades korrosiivse HF-i [14].

### 2.3.2 Orgaanilised lahendid

Solvendi oluline omadus NIB puhul on polaarsete rühmade olemasolu, et oleks see võimeline piisaval määral Na-soola lahustama (lahutama soola ionpaari). Enamike soolade puhul on vaja, et dielektriline konstant  $\epsilon > 15$ , s.t. sool oleks dissotsieerunud. Teine oluline omadus on solvendi viskoossus, mis peaks olema võimalikult madal, tagades parema ionide liikuvuse. Muud põhilised omadused kattuvad elektrolüüdi üldises kirjelduses olevate omadustega. Peamiselt kasutatakse solventideks erinevaid karbonaate: etüleenkarbonaat (EC), propüleenkarbonaat (PC), dimetüülkarbonaat (DMC). Lisandina on tuntud LIB-des ka vinüleenkarbonaat (VC) ja fluoroetüleenkarbonaat (FEC) [14,15].

**Tabel 1.** Solventide füüsikalised parameetrid [14,16–24]

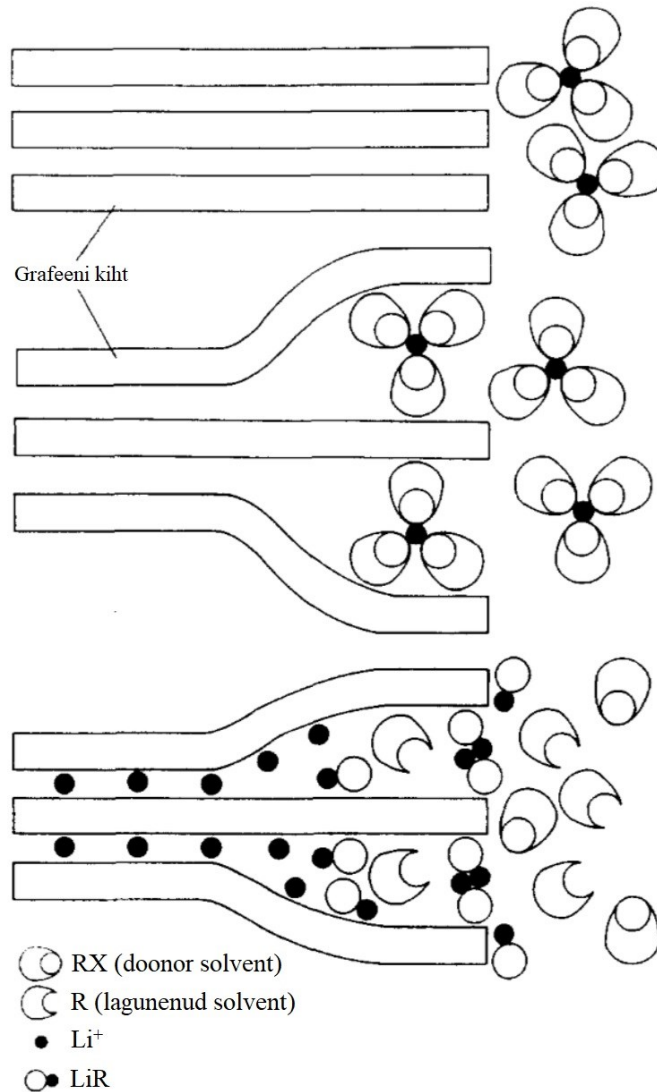
Solvent	$T_s$ (°C)	$T_k$ (°C)	$\eta$ (mPa s)	$p$ (D)	$\varepsilon$ (25°C)
PC	-54,5	241,6	2,5 (25 °C)	4,81	66,14
EC	36,3	246	8,74 (40 °C)	5,36	90 (40°C)
VC	22	178	-	4,57	125
DMC	3	90	0,59	0,88	3,20
FEC	17,3	212	4,1 (40 °C)	-	-

$T_s$  – sulamistemperatuur,  $T_k$  – keemistemperatuur,  $\eta$  – viskoossus,  $p$  – dipoolmoment,  $\varepsilon$  – dielektriline läbitavus.

Antud töös on kasutusel 1:1 ruumalalise suhtega EC:PC ning 99:1 suhtega PC:VC segud. PC olulisus seisneb selle madalas viskoossuses, tagades ionide parema liikuvuse. Ainult EC-d ei ole võimalik solvendina kasutada kõrge sulamistemperatuuri ning kõrge viskoossuse tõttu. EC-d ja VC-d kasutatakse stabiilsema tahke-elektrolüüt piirpinna (SEI) moodustamiseks [14].

### 2.3.3 Tahke-elektrolüüt piirpind (SEI)

Paratamatult toimub akus mingil määral elektrolüüdi lagunemist. Selle lagunemise tulemusel moodustub elektroodi pinnale tahke elektrolüüt, mida kutsutakse tahke-elektrolüüt piirpinnaks (SEI – *Solid Electrolyte Interphase*). SEI kontseptsioon pakuti välja esmakordselt 1979. aastal elektroonselt isoleeriva ja ioonselt juhtiva passiveeriva kihina elektrolüüdi ja elektroodi vahel, toimides kui tahke elektrolüüt, millest ka nimetus. SEI põhiliseks komponendiks LIB-s on  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ning sellele vastavalt NIB-s on selleks  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Kuna  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  lahustub paremini võrreldes  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ -ga sarnastes solventides, ei teki NIB-s piisavalt stabiilset SEI-d, kui muud parameetrid on samad. See võib olla üheks peamiseks põhjuseks, miks NIB on märgatavalt lühema elueaga kui LIB ja selle jaoks uuritakse erinevaid lisandeid, mis aitaksid NIB-s moodustada stabiilse SEI [14,25–27].

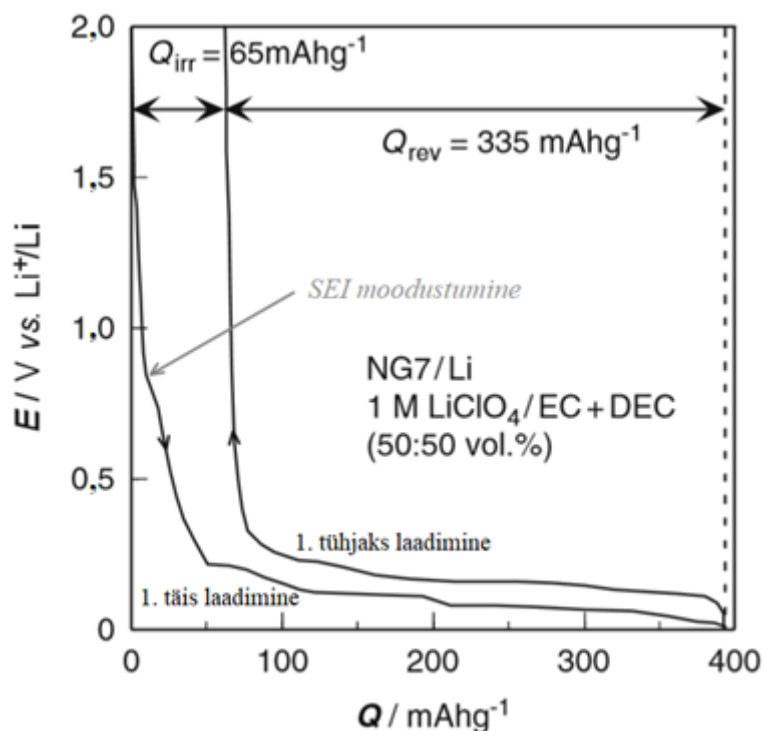


**Joonis 3.** SEI moodustumise skeem LIB näitel grafiitelektroodil [28].

## **2.4 Elektrokeemilised uurimismeetodid**

### **2.4.1 Konstantse voolu meetod (CC)**

Konstantse voolu meetod põhineb süsteemi täis ja tühjaks laadimisel kindla voolutugevuse juures ja määratud potentsiaalide vahemikus. Saadud andmetest on võimalik arvutada tööelektroodi mahutavust igal tsüklil ning selle põhjal saab hinnata süsteemi pöörduvust ja eluiga. Kõrgema voolutugevuse korral on reaktsiooni limiteerivaks staadiumiks ionide difusioon elektroodi mikrostruktuurides ning seega salvestatav energiahulk väheneb [29,30].



**Joonis 4.** Esimese laadimistsükli kõver LIB näitel, kus negatiivseks elektrodiks on grafiitne süsinik ning võrdluselektrodiks metalliline liitium.  $Q_{irr}$  tähistab pöördumatut mahutavust, mis on tingitud esimeses laadimistsükli toimuvast elektrolüüdi lagunemisest ning SEI moodustumisest.  $Q_{rev}$  tähistab pöörduvat mahutavust. Antud töös kasutataval negatiivsel elektrodil toimub potentsiaalikõvera tõusualas  $Na^+$  interkaleerumine grafeensete alade vahele ning platooalal  $Na^+$  täitumine nanopoorides [31,32].

Elektroodi erimahutavus on arvutatav valemist:

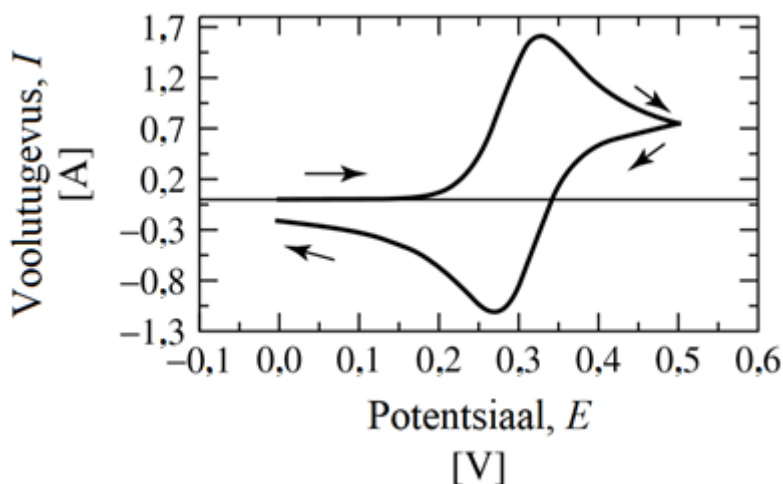
$$Q = \frac{It}{3,6m_{aktiivaine}}, \quad (1)$$

kus  $Q$  on aktiivaine erimahutavus ( $mAh\ g^{-1}$ ),  $I$  on voolutugevus (mA),  $t$  on kulunud aeg sekundites ja  $m_{aktiivaine}$  on aktiivaine mass milligrammides.

#### 2.4.2 Tsükliline voltamperomeetria (CV)

Tsüklilisel voltamperomeetria meetodi korral rakendatakse elektrodile lineaarselt muutuvat potentsiaali, samal ajal mõõtes süsteemi läbivat voolu. Potentsiaali muutumise kiirust nimetatakse laotuskiiruseks, mille ühikuks on  $V\ s^{-1}$ . Tulemusi kujutatakse tsüklilise voltamperogrammiga, kus on esitatud voolutugevuse sõltuvus potentsiaalidest. CV annab hea ülevaate sellest, mis potentsiaalides toimuvad reaktsioonid ja kui pöörduvad need on.

Seetõttu kasutatakse CV-d sageli uuringute algusetapis, mille põhjal on hea luua edasist tegevuskava [29,33].

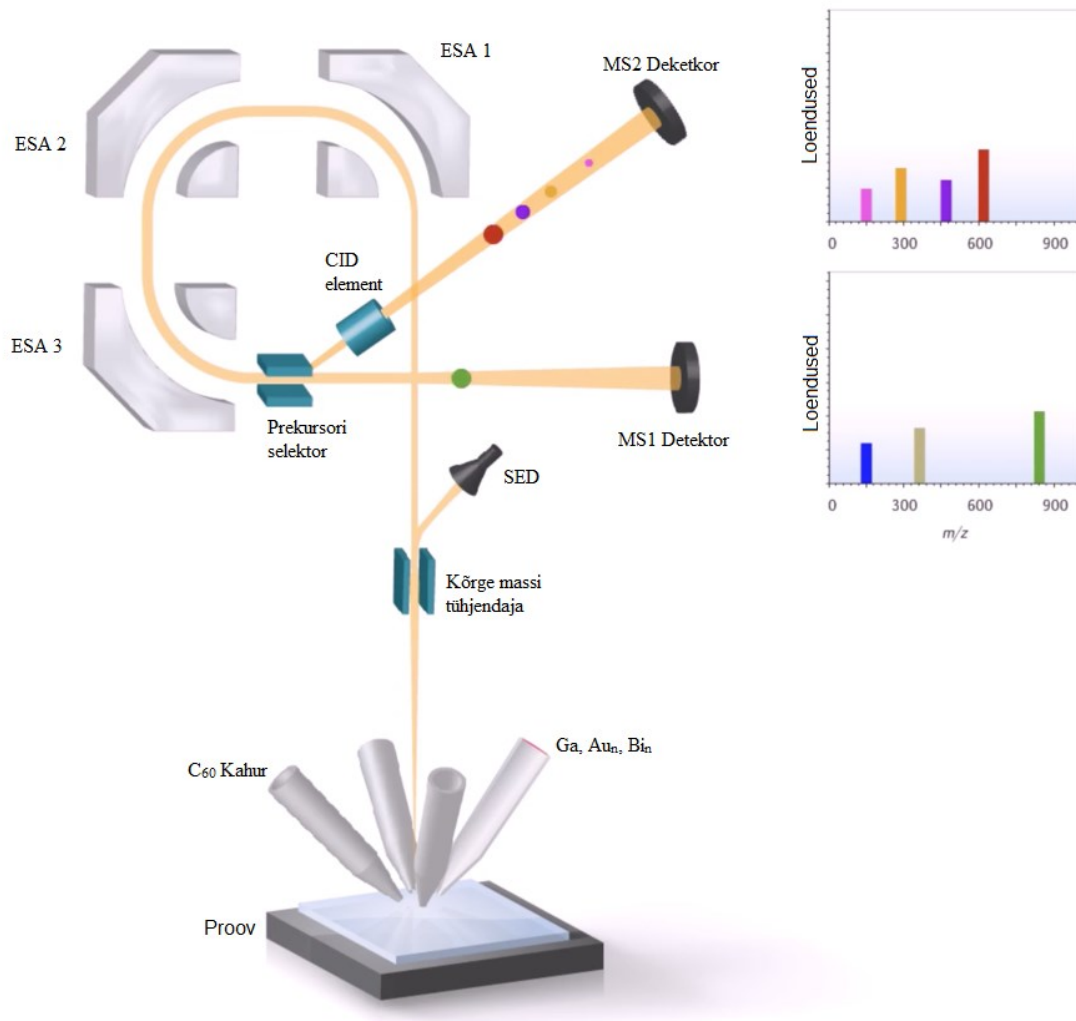


**Joonis 5.** Näide voltamperogrammist, kus on esitatud voolutugevuse sõltuvus potentsiaalist. Potentsiaali muutus mööda joont on nooltega näidatud suunas [32].

## 2.5 Elektrodimaterjali analüüsimeetodid

### 2.5.1 Lennuaja sekundaarioonide massispektromeetria (TOF-SIMS)

Lennuaja sekundaarioonide massispektromeetria (TOF-SIMS) on meetod, millega saab uurida tahke proovi pinda. Sekundaarioonide massispektromeetria (SIMS) toimib põhimõttel, kus tahket pinda pommitatakse energetiliste primaarosakestega (näiteks  $\text{Ga}^+$ ,  $\text{Bi}^+$  või  $\text{C}_{60}^+$ ), mille käigus pinnalt eralduvad „sekundaarsed“ osakesed, milleks on elektronid, neutraalsed osakesed ning ioonid. Valdav osa nendest on neutraalsed osakesed, kuid tekkinud sekundaarioonid tuvastatakse ja analüüsitakse massispektromeetri poolt. TOF-SIMS meetodi puhul on detektoriks lennuaja massispektromeeter (TOF), mille tööpõhimõtteks on ionide kiirendamine konstantses elektriväljas vakumeeritud kambris. Detektorisse jõuavad esimesena kõige madalama massi-laengu ( $m/z$ ) suhtega osakesed, kuna madalam mass laenguühiku kohta võimaldab suuremat kiirendust [34,35].



Joonis 6. TOF-SIMS seadme skeem [36].

## 2.5.2 Raman spektroskoopia

Ramani hajumine on üks molekulaarse spektroskoopia fundamentaalseid vorme. Koos infrapuna (IR) neeldumisega, kasutatakse Ramani hajumist info saamiseks molekulide struktuuri ja omaduste kohta molekuli vibratsioonilistest muutustest. Ramani hajumiseks nimetatakse valguse mitteelastset hajumist, kus foton ergastab osakese virtuaalsele energianivoole ning relakseerub mõnele teisele alamnivoole, mille tulemusel detektorisse jõudev kvant on teisel energianivoole. Tulemuseks on energia muutus, mis annab informatsiooni uuritava osakese vibratsiooni kohta. Suurimaks segavaks faktoriks on valguse elastne hajumine ehk Rayleigh hajumine, mille intensiivsus on mitmeid suurusjärke suurem. Ebakorrapärase süsinikus on  $sp^3$  ja  $sp^2$  alad, kus  $sp^3$  alades on ainult  $\sigma$  olekud, samas  $sp^2$  aladel on ka  $\pi$  olekud.  $\sigma$  ja  $\pi$  sidemetel on oluliselt erinev käitumine, mida on võimalik eristada [37,38].

### 2.5.3 Röntgendifraktsioon (XRD)

Röntgendifraktsioon (XRD) on oluline meetod kristallograafias. Lainete vastastikune toime perioodilise struktuuriga põhjustab difraktsiooni juhul, kui lainepikkus ja kristalli perioodilisus on samas suurusjärgus. Võttes arvesse, et aatomid on suurusjärgus  $10^{-10}$  m ehk 1Å, on ühikrakkude suuruseks mõni Å. Sellest võib eeldada, et mikromeetrine või suurem kristall koosneb miljarditest ühikrakkudest, kordudes kõigis kolmes dimensioonis ehk teisiti öeldes esineb kaugkorrapära. Iga väiksem erisus täiuslikust korrapärast on näha XRD diagrammil, mida nimetatakse difraktogrammiks. Erisusi põhjustavad näiteks erinevad aatomid, sisepingete tõttu kerge geomeetiline kõrvalekalle või suuremad kahe- või kolmemõõtmelised kõrvalekalded. Röntgenkiirguse lainepikkus on suurusjärgus  $10^{-10}$  m, mille elektriväli mõjutab vastastikku aatomi kõiki elektrone, mis seejärel kiirgab peaaegu sfäärilise laine pealelangeva kiirgusega samal lainepikkusel. Laine amplituud on võrdeline elektronide arvuga aatomis, millest tulenevalt on võrdeline aatomnumbriga. See põhjustab kergemate elementide puhul viletsamat avastamispiiri.

Ilma difraktsiooniefektita põhjustaks pealelangev kiirgus hajumist kõikides suundades. Difraktsiooni toime tõttu tõusevad kiirguse intensiivsuse piigid teatud suundades, samas piikide vahel kiirguse intensiivsus oluliselt väheneb. Üle terve sfääri integreeritud kiirgus jääb energia jäävuse tõttu konstantseks. Piik tekib juhul kui

$$n\lambda = 2d \sin\theta, \quad (2)$$

mis on nn Bragg-i võrrand, kus  $\lambda$  on kiirguse lainepikkus,  $n$  on täisarv,  $\theta$  on nurk kristallvõre tasandi ja pealelangeva kiire vahel ning  $d$  on kristallvõre tasandite vaheline kaugus [39].

### 2.5.4 Skaneeriv elektronmikroskoop (SEM)

Skaneeriva elektronmikroskoobi (SEM) põhiline eesmärk, nagu igal mikroskoobil, on saada kujutis väikestest objektidest, mida pole võimalik muud moodi näha. Erinevalt optilisest mikroskoobist kasutab SEM elektronkiirt, mille lainepikkus on 0,2479 – 0,0413 nm. SEM kujutised saadakse skaneerides proovi pinda kõrge energiaga elektronkiirega, millest tuleb ka nimetus „Skaneeriv elektronmikroskoop.“ Tänu oluliselt lühemale lainepikkusele võrreldes nähtava valgusega, on võimalik saada detailsemaid kujutisi. Mõni tänapäevane SEM on võimeline suurendama pilti miljonikordselt ning võimaldades näha mõõtmetelt väiksemaid kui 1 nm suuruseid struktuure. SEM koosneb kolmest peamisest sektsioonist: elektronikolonn, proovikamber ja kontrollsüsteem. Elektronikolonn koosneb elektronkahurist, mis tekitab elektronkiire. Läätsed fokusseerivad kiire väikse diameetriga sondile. Kogu süsteemi hoitakse

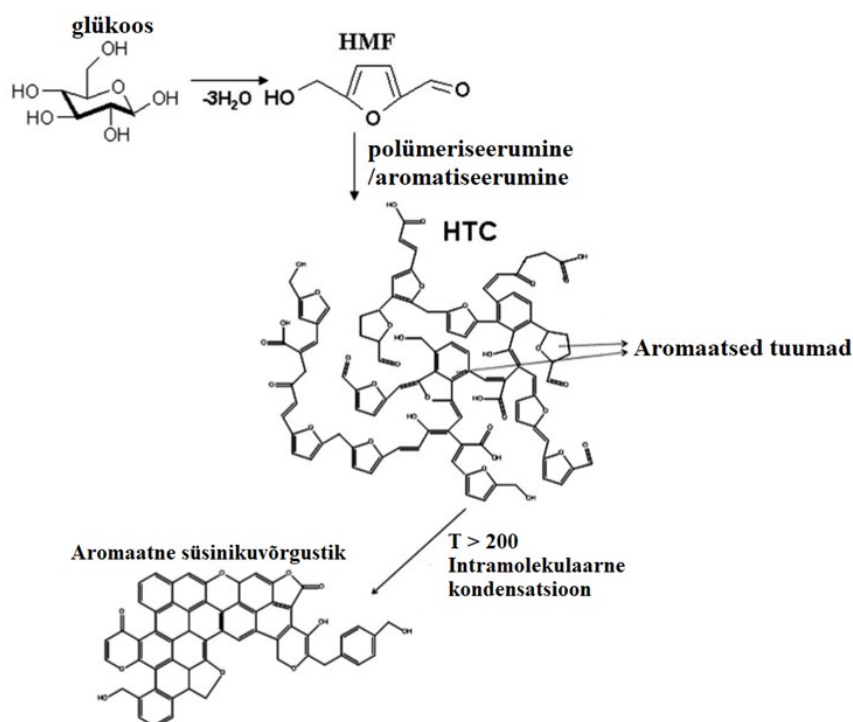
vaakumis, et saaks toimuda elektroniire genereerimine ning kiire edasiliikumine. Pildi lahutusvõime on otseses seoses sondi läbimõõduga. Proovi puhul on oluline, et see peab olema elektrit juhtiv, vastasel juhul tekib pinna laadumine ning tekitab häireid [40].

### 3 EKSPERIMENTAALNE OSA

#### 3.1 Elektrodimaterjali valmistamine ja analüüs

Antud töös kasutatud elektrodimaterjali süntees toimus kahes etapis.

Esimesena viidi läbi 2 M D-glükoosi ( $\geq 99,5\%$ , Sigma) vesilahuse (200 ml, Milli-Q<sup>+</sup>, 18,2 M $\Omega$  cm, Millipore) hüdrotermiline karboniseerimine (HTC) kõrgrõhu reaktoris (Büchi limbo, ruumala 285 ml) temperatuuril 200 °C kestvusega 24h. Seejärel koguti saadud süsinikurikas materjal kokku ning pesti korduvalt veega (Milli-Q<sup>+</sup>) ning kuivatati 16 h vaakumahjus (Vaciotem-TV) temperatuuril 120 °C ning rõhul 50 mbar [41].



**Joonis 7.** Hüdrotermilise karboniseerimise mehhanism [42].

Teises etapis pürolüüsi HTC materjal alumiiniumoksiid toruahjus (Carbolite Gero HTRH 70-600/18). Materjal pandi alumiiniumoksiid tiiglisse ning asetati ahju keskosasse. Pürolüüsi programm oli järgnev:

1. Argooniga küllastamine 1 tund, Ar vool 18 l h<sup>-1</sup>;
2. Kuumutamine 1300 °C-ni, temperatuuri tõus 4 °C min<sup>-1</sup>, Ar vool 12 l h<sup>-1</sup> (ka kõikides ülejäänud etappides);
3. 1300 °C hoidmine 2h;
4. Jahutamine 600 °C-ni, temperatuuri langus 5 °C min<sup>-1</sup>;
5. Vabajahtumine toatemperatuurini

Saadud süsinikmaterjal koguti kokku suletavasse klaaspurki. Teise etapi saagiseks saadi 51,53%.

### 3.1.1 Aktiivaine analüüs SEM, XRD, Raman ja gaasi sorptsiooni meetoditel

SEM ülesvõtted aktiivainest tehti kasutades ZEISS EVO 15MA mikroskoopi. Ülesvõtetelt (Lisa 1) on näha, et materjal koosneb peamiselt ~0,5 µm suurustest süsinik sfääridest, mis on suuresti omavahel ühendatud. Osakeste suurused on samas suurusjärgus.

XRD teostati Bruker D8 Advanced difraktomeetril (Bruker Corp.) kasutades  $\text{CuK}_\alpha$  kiirgust ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ), mõõtesammu  $0,01^\circ$  ning asendustundlikku LynxEye detektorit. XRD difraktogrammil (Lisa 2) on näha kaks laia piiki  $\sim 24^\circ$  ja  $\sim 43^\circ$  juures, vastavalt kujutades (002) ja (100) võretasandeid, mis on tüüpilised amorfsele süsinikule [41].

Ramani hajuvust mõõdeti Renishaw inVia Raman mikroskoobiga kasutades 514 nm lainepikkusega laserit. Spektrid mõõdeti neljast erinevast kohast ja saadud tulemused on esitatud koodatult joonisel (Lisa 3). Materjali ebakorrapärasusele vihjab kõrge D piik ning D ja G piikide intensiivsuste suhe  $I_D/I_G$  väärtusega 1,12 [43].

Aktiivaine eripinda mõõdeti gaasi sorptsiooni meetodil, kus kasutatavaks gaasiks oli  $\text{CO}_2$  temperatuuril  $273,15 \text{ }^\circ\text{C}$  ning analüüsiti kasutades 2D mittelokaalse tihedusfunktsiooni teooria (NLDFT – *non-local density functional theory*) mudelit. Selle tulemuseks saadi aktiivaine eripindalaks  $487 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , mis on oluliselt kõrgem kui LIB-des kasutatava grafiidi eripindala ( $\leq 10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) [44].

### 3.1.2 Elektroodi valmistamine

Elektroodi valmistamiseks segati aktiivaine kokku juhtivuslisandiga Super P ning sideainega polüvinüüldieenfluoriid (PVDF). Aktiivaine uhmerdati enne kokku segamist, et tagada segu homogeensus.

**Tabel 2.** Elektroodisegu komponentide massid ning massiprotsendid elektroodimaterjalis.

Komponent	Kaalitud mass	Massiprotsent
Aktiivaine	202,6 mg	74 %
Super P	40,8 mg	15 %
PVDF	30,8 mg	11 %

Komponendid kaaluti väiksesse klaaspudelisse ning sinna lisati 1,2 ml *N*-metüül-2-pürrolidooni (NMP). Segu asetati magnetsegajale ning segati 24h toatemperatuuril. Valmis segu kaeti 15 µm paksuse ühtlase kihina alumiiniumfooliumist voolukollektorile kasutades *tapecasting* meetodit.

Elektrood kuivatati 3h elektripliidil temperatuuril 55 °C. Järgnevalt lõigati lehest välja 2 cm<sup>2</sup> suurused ringikujulised elektroodid. Elektroode kuumutati 16 tundi vaakumahjus temperatuuril 110 °C ning rõhul 10<sup>-2</sup> mbar, et eemaldada neisse adsorbeeritud vesi ja hapnik. Pärast ahju maha jahtumist täideti see argooniga ning elektroodid sai tõsta otse kuivkappi (MBraun), kus H<sub>2</sub>O ja O<sub>2</sub> sisaldus oli vähem kui 0,1 ppm.

### 3.2 Elektrokeemilised mõõtmised

Elektrokeemilisi mõõtmisi teostati poolelementidega, kus kõikides süsteemides oli tööelektroodiks eelpool kirjeldatud kõvasüsinik, võrdluselektroodiks Na metall (kuiv pulk, 99,8%, Acros) ning separaatoriks 1,55 mm paksune klaasfiiber (EL-CELL GmbH). Mõõterakuks oli kas 2032 nõõppatarei (Hohsen, IEC standardi järgi diameeter 20 mm ja kõrgus 3,2 mm) või ECC-Combi (EL-CELL GmbH) korduvkasutatav mõõterakk. Kõik katse-lemendid pandi kokku argooniga täidetud kuivkapis (MBraun), kus O<sub>2</sub> ja H<sub>2</sub>O sisaldus oli alla 0,1 ppm. Kõik elektrokeemilised mõõtmised teostati PMC-1000 (Princeton Applied Research) potentsiostaadiga. Poolelemente mõõdeti kasutades konstantse voolu meetodit. Mõõtmised olid seadistatud ja kontrollitud kasutades VersaStudio 2.59 tarkvara. [45]

Mõõtmistes kasutatud elektrolüüdid segati kokku kasutades kaalumiseks analüütilist kaalu ja automaatpipetti. Segamised teostati argooniga täidetud kuivkapis (MBraun). Sooladena kasutati NaPF<sub>6</sub> (98%, Sigma-Aldrich) ning NaClO<sub>4</sub> (99%, Alfa Aesar). Solventidena kasutati EC (99%, Sigma-Aldrich), PC (99,7%, Sigma-Aldrich) ning VC (97%, Aldrich).

**Tabel 3.** Kasutatud süsteemide koostised ning tähistused.

Tähistus	Sool	Solvendisegu (ruumala järgi)	Mõõterakk
1 M NaPF <sub>6</sub> EC:PC 1:1	1 M NaPF <sub>6</sub>	EC:PC (1:1)	2032
1 M NaPF <sub>6</sub> EC:PC 1:9	1 M NaPF <sub>6</sub>	EC:PC (1:9)	2032
1 M NaPF <sub>6</sub> PC:VC 99:1	1 M NaPF <sub>6</sub>	PC:VC (99:1)	2032
1 M NaClO <sub>4</sub> PC:VC 99:1	1 M NaClO <sub>4</sub>	PC:VC (99:1)	2032
NaPF <sub>6</sub> EC:PC 1:1 ECC	1 M NaPF <sub>6</sub>	EC:PC (1:1)	ECC-Combi
NaClO <sub>4</sub> EC:PC 1:1 ECC	1 M NaClO <sub>4</sub>	EC:PC (1:1)	ECC-Combi
NaPF <sub>6</sub> PC:VC 99:1 ECC	1 M NaPF <sub>6</sub>	PC:VC (99:1)	ECC-Combi
NaClO <sub>4</sub> PC:VC 99:1 ECC	1 M NaClO <sub>4</sub>	PC:VC (99:1)	ECC-Combi

### 3.3 Elektroodi pinnaanalüüs

Elektroodi pinnal toimuvate elektrolüüdi laguprotsesside analüüsimiseks kasutati TOF-SIMS meetodit. KS elektroodi pinnale moodustuvate laguproduktide tekitamiseks kasutati CC meetodit, tehes üks täis ja tühjaks laadimise tsüklil vooluga  $15 \text{ mAg}^{-1}$  ning samal voolul veel kord täis laadimine. Pinnaprotsesside uurimiseks tehti võrdluseks samade elektrolüütidega mõõtmisi kasutades tööelektroodina ainult alumiiniumfooliumist voolukollektorit ja CV meetodit. Potentsiaalide vahemik oli  $0 \dots 1 \text{ V vs Na/Na}^+$  ning laotuskiiruseks  $1 \text{ mV s}^{-1}$ . Kõik mõõtmised teostati ECC-Combi (EL-CELL GmbH) mõõterakus, mis võeti pärast mõõtmisi lahti kuivkapis (MBraun), et tööelektrood ära kuivatada ning vältida edasisi reaktsioone hapniku ja õhuniiskusega. Eristamiseks elektroodi polariseerimisest tingitud muutusi massispektrist, elektrolüüdi ning puhta elektroodi signaalist, sooritati mõõtmised nii puhaste kui elektrolüüdis leotatud (24 h) süsinikelektroodi ja alumiiniumiga. Elektroodi kuivamine kestis kõikidel juhtudel vähemalt üks ööpäev. Lisaks analüüsiti kuiva separaatorit.

**Tabel 4.** TOF-SIMS meetodil uuritud süsteemide komponendid ning tähistused.

Tähistus	Elektrood	Sool	Solvendisegu (ruumala järgi)	Tsükleeritud
NaPF <sub>6</sub> EC:PC S	Süsinik	1 M NaPF <sub>6</sub>	EC:PC (1:1)	Jah
NaPF <sub>6</sub> EC:PC S <sub>0</sub>	Süsinik	1 M NaPF <sub>6</sub>	EC:PC (1:1)	Ei
NaClO <sub>4</sub> EC:PC S	Süsinik	1 M NaClO <sub>4</sub>	EC:PC (1:1)	Jah
NaClO <sub>4</sub> EC:PC S <sub>0</sub>	Süsinik	1 M NaClO <sub>4</sub>	EC:PC (1:1)	Ei
NaPF <sub>6</sub> EC:PC A	Alumiinium	1 M NaPF <sub>6</sub>	EC:PC (1:1)	Jah
NaPF <sub>6</sub> EC:PC A <sub>0</sub>	Alumiinium	1 M NaPF <sub>6</sub>	EC:PC (1:1)	Ei
NaClO <sub>4</sub> EC:PC A	Alumiinium	1 M NaClO <sub>4</sub>	EC:PC (1:1)	Jah
NaClO <sub>4</sub> EC:PC A <sub>0</sub>	Alumiinium	1 M NaClO <sub>4</sub>	EC:PC (1:1)	Ei
NaPF <sub>6</sub> PC:VC S	Süsinik	1 M NaPF <sub>6</sub>	PC:VC (99:1)	Jah
NaPF <sub>6</sub> PC:VC S <sub>0</sub>	Süsinik	1 M NaPF <sub>6</sub>	PC:VC (99:1)	Ei
NaClO <sub>4</sub> PC:VC S	Süsinik	1 M NaClO <sub>4</sub>	PC:VC (99:1)	Jah
NaClO <sub>4</sub> PC:VC S <sub>0</sub>	Süsinik	1 M NaClO <sub>4</sub>	PC:VC (99:1)	Ei
NaPF <sub>6</sub> PC:VC A	Alumiinium	1 M NaPF <sub>6</sub>	PC:VC (99:1)	Jah
NaPF <sub>6</sub> PC:VC A <sub>0</sub>	Alumiinium	1 M NaPF <sub>6</sub>	PC:VC (99:1)	Ei
NaClO <sub>4</sub> PC:VC A	Alumiinium	1 M NaClO <sub>4</sub>	PC:VC (99:1)	Jah
NaClO <sub>4</sub> PC:VC A <sub>0</sub>	Alumiinium	1 M NaClO <sub>4</sub>	PC:VC (99:1)	Ei
Kuiv süsinik	Süsinik	-	-	Ei
Kuiv alumiinium	Alumiinium	-	-	Ei
Kuiv separaator	-	-	-	Ei

## 4 KATSETULEMUSED NING ANALÜÜS

### 4.1 Elektroodide elektrokeemiliste omaduste kirjeldamine

#### 4.1.1 Süsinikelektroodi mahutavus ja vastupidavus

Süsinikelektroodi mahutavust uuriti rakendades konstantset voolu. Kasutatud vooludeks olid  $50 \text{ mA g}^{-1}$ ,  $100 \text{ mA g}^{-1}$ ,  $200 \text{ mA g}^{-1}$ ,  $500 \text{ mA g}^{-1}$ ,  $1000 \text{ mA g}^{-1}$  ja  $2000 \text{ mA g}^{-1}$ . Mõõtmise lõppfaasis tsükleeriti taas  $50 \text{ mA g}^{-1}$  voolu juures, et uurida süsteemi vastupidavust.

Lisa 4 graafikul on esitatud kõikide tsüklite mahutavused, kus on näha, et kõigil peale 1 M NaClO<sub>4</sub> PC:VC 1:1 on katse lõppfaasis üsna stabiilne mahutavus. Kõikide süsteemide puhul on selgelt näha, et võrreldes esimeste tsüklitega on hilisem mahutavus märgatavalt suurem. See on ilmselt tingitud elektroodi materjali avanemisest, millega on Na<sup>+</sup> iooni jaoks saadaval rohkem aktiivtsentreid. Näiteks 1 M NaClO<sub>4</sub> PC:VC 99:1 elektrolüüdi korral kasvab platoomahutavus  $50 \text{ mAh g}^{-1}$  pealt  $200 \text{ mAh g}^{-1}$ -ni kestvus tsükli ajaks (Lisa 5), samas kui NaPF<sub>6</sub> korral samas solventsegus on kasv vaid  $150 \text{ mAh g}^{-1}$ -ni (Lisa 6). Elektroodi mahutavus sõltub suuresti rakendatavast voolutugevusest, mida esitab Lisa 7. Kõrgemat voolu rakendades toimub interkaleerumine vähemas mahu, kuna reaktsioonikiirus on sel juhul difusioonlimiteeritud.

Oluline osa iga aku puhul on 1. tsükkel, kus toimub pöördumatu elektrolüüdi lagunemine SEI moodustumiseks. 1 M NaPF<sub>6</sub> EC:PC 1:1, 1 M NaPF<sub>6</sub> EC:PC 1:9, 1 M NaPF<sub>6</sub> PC:VC 1:1, 1 M NaClO<sub>4</sub> PC:VC 1:1 esimese tsükli pöördumatud mahutavused on vastavalt  $62,9 \text{ mAh g}^{-1}$ ;  $54,2 \text{ mAh g}^{-1}$ ;  $54,2 \text{ mAh g}^{-1}$ ; ning  $86,3 \text{ mAh g}^{-1}$  (Lisa 8). Sellest võib järeldada, et esimese tsükli pöördumus on parim suurema PC sisaldusega ning NaPF<sub>6</sub> soolaga elektrolüütidel. Suurema EC osakaaluga süsteemis seletab suuremat pöördumatut mahutavust EC lagunemine SEI produktideks. Protsessi pöördumise hetkel toimub potentsiaalihüpe, mis toimub samal põhimõttel nagu pingelang, seega mida suurem on potentsiaalihüpe, seda suurem on süsteemi takistus. Potentsiaalihüpped on vastavalt eeltoodud järjekorrale 0,09 V; 0,12 V; 0,17 V ja 0,14 V, mille põhjal on näha EC mõju süsteemi takistuse vähendamisele.

Lisa 9 näitab kestvustsüklite tühjakslaadimiste kõveraid. Kõikides süsteemides esineb potentsiaali platoo ning potentsiaali tõus on sarnase kujuga, kusjuures eristub 1 M NaPF<sub>6</sub> PV:VC 99:1, mille mahutavus on teistest  $\sim 60 \text{ mAh g}^{-1}$  võrra väiksem.

NaPF<sub>6</sub> soolaga elektrolüüdid on oluliselt stabiilsemad kui NaClO<sub>4</sub>. Kuigi 1 M NaClO<sub>4</sub> PC:VC 99:1 maksimaalne mahutavus on kõigist teistest kõrgem ning laadimiskõveral on selge platoo (Lisa 9), on mahutavuse trend selgelt langev (Lisa 4). 1 M NaPF<sub>6</sub> PC:VC 99:1

kestvustsüklite mahutavused võrreldes EC:PC solvendisegudega on ebahühtlased, mis võib vihjata ebapuhtale elektrolüüdile. VC on madalama puhtusastmega (97%) kui EC ja PC, mis võib selgitada PC:VC sisaldavate süsteemide ebahühtlaseid tulemusi.

Lisad 10 ja 11 näitavad paralleelkatsete head kokkulangevust.

#### **4.1.2 Alumiinium voolukollektori CV mõõtmised**

Alumiiniumelektroodide elektrokeemilise uurimise peamiseks eesmärgiks oli süsinik-elektrolüüt interaktsioonidest mitte mõjutatud laguproduktide analüüs TOF-SIMS meetodiga. Esimese tsükli voltamperogrammilt (Lisa 12) on näha, et EC:PC süsteemidel tõuseb redutseerumisvoolutihedus kõrgematel potentsiaalidel, kuid enne nullini jõudmist langeb. Seega toimub elektrolüüdi lagunemine väiksemas potentsiaalivahemikus võrreldes PC:VC süsteemidega ja moodustuv piik viitab elektroodipinna efektiivsele passiveerumisele, sest järgnevatel tsüklitel piiki enam ei moodustu (Lisa 13). NaPF<sub>6</sub> PC:VC elektrolüüdis toimub kõige suurem muutus, langedes kokku Lisa 8 välja toodud esimese tsükli madala pöörduva mahutavusega. NaClO<sub>4</sub> PC:VC süsteemis toimub muutust kõige vähem, seega saab eeldada vähest SEI moodustumist. See langeb kokku CC mõõtmisel saadud mahutavuse languse ja lühikese elueaga. Järgnevatel mõõtettsüklitel on kõikide elektrolüütide tsüklilised voltamperogrammid sarnased, vaid NaClO<sub>4</sub> PC:VC süsteemis on kõveratel oluliselt kõrgem tõus (Lisa 13).

#### **4.2 Elektrolüüdi laguproduktide uurimine**

Elektrolüüdi võimalike laguproduktide tuvastamiseks kasutati TOF-SIMS meetodit, mis võimaldab analüüsida massispektreid tahke proovi pinnalt. Lisaks massispektrile saab ka uuritud alast kujutise, mis võimaldab elektroodi pinda visuaalselt hinnata. ühe proovi pinna erinevatelt kohtadelt saab erineva intensiivsustega piike, mistõttu tuleb spektreid analüüsides tuleb otsida polariseeritud elektroodil esinevaid piike, mida ei ole leotatud elektroodil. Tulemuste võrdlemiseks pandi kokku maatriks, kus on esitatud erineva massi-laengu suhtega piikide suhtelised intensiivsused skaalas 0-6, kus 0 tähendab, et signaal puudus ning 6 tähistab kõige intensiivsemat signaali. Maatriksi kergemaks analüüsimiseks tähistati vastavad arvud ka värvikoodidega (Lisa 14). Värvivaliku ajendiks oli imiteerida TOF-SIMS kujutistel tuvastatud ionide intensiivsuste värviskaalat. Kõiki spektreid pole võimalik lisada andmete suure mahu tõttu, lisatud on näide (Lisa 15) kahest massispektrist, kus üks on polariseeritud süsinikelektrood ning teine leotatud.

Lisades 16-18 on võrreldud kõikide proovide positiivsete ionide massispektreid. Ioniseerimine toimus galliumi kahuriga. Spektritest kõige intensiivsem fragment kõikidel elektrolüüdiga kokkupuutes olnud proovidel oli 23 m/z, mis on soolast tulnud  $\text{Na}^+$ . Elektrolüüdist on tekkinud mitmed orgaanilised fragmendid, näiteks m/z 13 ( $\text{CH}^+$ ), 14 ( $\text{CH}_2^+$ ), 15 ( $\text{CH}_3^+$ ), 26 ( $\text{C}_2\text{H}_2^+$ ), 27 ( $\text{C}_2\text{H}_3^+$ ), 29 ( $\text{C}_2\text{H}_5^+$ ), 39 ( $\text{C}_3\text{H}_3^+$ ), 41 ( $\text{C}_3\text{H}_5^+$ ), ja 55 ( $\text{C}_4\text{H}_7^+$ ), mida tuvastati kõikidel elektroodidel.  $\text{NaPF}_6$  sisaldavates proovides on intensiivsemad m/z 65 ( $\text{Na}_2\text{F}^+$ ) ning 107 ( $\text{PF}_4^+$  või  $\text{Na}_3\text{F}_2^+$ ), viimane neist intensiivsem mitte polariseeritud elektroodidel.

Ainus arvestatav erinevus polariseeritud ning mittepolariseeritud elektroodide vahel on polariseeritud elektroodil esinev m/z 129 ( $\text{Na}_3\text{CO}_3^+$ ), mis näitab SEI moodustumist. Alumiiniumi pinnal on see ebamäärasem, mis on tingitud alumiiniumi pinna vähesest karedusest. Rohkem tuleb see piik esile PC:VC solvendiseguga, mis toetab väidet, et VC moodustab paremini SEI-d. Polariseeritud elektroodide laadimiskõverates (Lisa 19) on näha, et EC:PC süsteemides on kõvera tõusu absoluutväärtus potentsiaalivahemikus 0.8-0.4 V vs  $\text{Na}/\text{Na}^+$ , mis viitab elektrolüüdi ulatuslikumale lagunemisele.

Alumiiniumelektroodil polariseeritud ja mittepolariseeritud elektroodide massispektritest erinevusi praktiliselt ei leitud. Põhjus seisneb elektroodi pinnas, mis on väga ühtlane ning kui sinna SEI tekib, siis selle kogus on imeväike ning ülejäänud foonist see välja ei paista.

TOF-SIMS mõõtmistelt saadud kujutised on esitatud lisades 22-38. Proovide komponendid ja tähistused on esitatud tabelis 4. Kujutistel on näha süsinikelektroodide ebaühtlane pind ning alumiiniumi ühtlane pind, kus on selgelt eristatavad kuivamise käigus sadenenud mõnesaja nanomeetri suurused kristallid ning polariseeritud proovide pinnal on klaasfiiber separaatori kiud.

### **4.3 Võimalikud edasiarendused**

Kuna uuritud massispektrites oli näha, et valdav osa spektrijoontest on elektrolüüdi poolt põhjustatud ( $\text{Na}^+$  piigi väga suur intensiivsus) siis võib üheks potentsiaalseks lahenduseks olla pärast polariseerimist ning enne elektroodi kuivatamist pinna loputamine süsteemis kasutatud solvendiga, eemaldades spektrist soola poolt põhjustatud piigid ning soola kristalliseerumise poolt põhjustatud ebaühtlused elektroodi pinnal. Tuleb rõhutada, et TOF-SIMS-i puhul on tegu kvalitatiivse meetodiga, mis vajab edasist standardiseerimist.

## 5 KOKKUVÕTE

Antud töös uuriti elektrolüüdi laguproduktide moodustumist naatrium-ioon aku (NIB) negatiivsel elektroodil. Uuritav materjal oli kõvasüsinik, mis sünteesiti D-glükoosist hüdrotermilisel karboniseerimisel ja pürolüüsil 1300 °C argoonis. Elektrolüüdi sooladena vaadeldi  $\text{NaPF}_6$  ja  $\text{NaClO}_4$  ning solvendisegusid EC:PC ruumalasuhetes 1:1 ning PC:VC ruumalasuhetes 99:1 (PC – propüleenkarbonaat, EC – etüleenkarbonaat, VC – vinüleenkarbonaat). Elektroodi omadusi erinevates süsteemides uuriti konstantse voolu (CC) meetodil poolrakkudes, kus võrdluselektroodiks oli metalliline naatrium. Elektroodi aktiivainet analüüsiti XRD, SEM, Raman ja gaasi sorptsiooni meetoditel. Tulemuseks saadi süsinikmaterjali eripind  $487 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  ning leiti, et see materjal on amorfne. Viimaks analüüsiti elektroodi pinda TOF-SIMS meetodiga leidmaks polariseerumise käigus toimunud võimalikke elektrolüüdi laguprodukte.

CC mõõtmised demonstreerisid pöörduvat erimahutavust kuni  $300 \text{ mAh g}^{-1}$  1 M  $\text{NaPF}_6$  EC:PC 1:1 süsteemis ning  $50 \text{ mA g}^{-1}$  voolutiheduste juures leiti kõikides süsteemides potentsiaaliplatoo, mis on oluline parameeter akude praktilisel rakendamisel. Kõige pikem platoo andis mahutavuseks  $200 \text{ mAh g}^{-1}$  1 M  $\text{NaPF}_6$  EC:PC 1:1 süsteemis.

Uurimaks elektroodil toimuvaid elektrolüüdi lagunemise protsesse, kasutati korduvkasutatavaid mõõterakke ECC-COMBI, võimaldades pärast elektrokeemilist katset elektrood ära kuivatada ning analüüsida. Võrdluseks teostati tsüklilist voltamperomeetria (CV) mõõtmised kasutades samu elektrolüüte, asendades süsinikelektrood voolukollektorina kasutusel oleva alumiiniumfooliumiga eristamaks süsinikule spetsiifilisi protsesse. Eristamaks elektrokeemilisel teel tekkinudprodukte, võrreldi kõiki elektroode ka identsete süsteemidega, kus elektrood oli elektrolüüdis ainult leotatud.

TOF-SIMS tulemustest järeldati, et alumiiniumi pinnale ei jää tuvastatavaid laguprodukte. Süsinikelektroodi pinnale tekib polariseerumise käigus massispektris tuvastatav  $m/z$  129 piik, mis on ilmselt  $\text{Na}_3\text{CO}_3^+$ , SEI peamine komponent.

## 6 TÄNUAVALDUSED

Käesoleva lõputöö autor soovib tänada oma juhendajat, MSc Ronald Väli suure abi eest nii laboritöös, tulemuste analüüsimises ning lõputöö vormistamises ning SEM ülesvõtete eest. Lisaks soovib töö autor tänada PhD Priit Möllerit ja MSc Rait Kanarbikku TOF-SIMS mõõtmiste läbiviimiste eest, PhD Tavo Romanni Ramani mõõtmiste eest, MSc Jaan Aruvälja XRD mõõtmise eest, PhD Meelis Härmas aktiivaine esimese etapi sünteesi eest ning Miriam Koppelit gaasisorptsiooni mõõtmiste tegemise eest.

Käesoleva lõputööga seotud teadustööd rahastati osaliselt järgnevate asutuste poolt: SA Archimedese projektid SLOFY12016T „Nanomaterjalid - uuringud ja rakendused“ (nr 3.2.0304.12-0397) ja SLTKT16141T (TK141) „Uudsed materjalid ja kõrgtehnoloogilised seadmed energia salvestamise ja muundamise süsteemidele“ ning Sihtasutus Eesti Teadusagentuuri projekt „IUT20-13 Funktsionaalsed mikro/mesoporsed materjalid kõrgefektiivsete energia muundamise ja salvestamise süsteemides“.

## 8 SUMMARY

In this paper a certain hard carbon based negative electrode was investigated in sodium-ion battery (NIB) using electrolytes composed of NaPF<sub>6</sub> and NaClO<sub>4</sub> as salts with solvent mixtures of EC:PC with volumetric ratio of 1:1 and PC:VC with volumetric ratio of 99:1 (PC – propylene carbonate, EC – ethylene carbonate, VC – vinylene carbonate). The properties of the electrode were investigated using constant current (CC) method in half cell with metallic sodium as reference electrode. The active substance of the electrode was analysed with XRD, SEM, Raman and gas sorption methods. Calculated specific surface area was 487 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> and it was found that the carbon material was mostly amorphous. Lastly the surface of the electrode was analysed using TOF-SIMS method, to find potential electrolyte decomposition products occurred during polarisation of the electrode.

CC measurements demonstrated reversible specific capacity up to 300 mAh g<sup>-1</sup> using 1 M NaPF<sub>6</sub> in EC:PC 1:1. With current density of 50 mA g<sup>-1</sup>, in every system a potential plateau was found, which is an important parameter for the practical applications of batteries. The longest plateau capacity was approximately up to 200 mAh g<sup>-1</sup> in 1 M NaPF<sub>6</sub> in EC:PC 1:1 system.

To examine electrolyte decomposition processes on the surface of the electrode, ECC-COMBI reusable test cells were used, to enable to dry and analyse the electrode after electrochemical experiments. For comparison cyclic voltammetry (CV) experiments were conducted using the same electrolytes, replacing the carbon electrode with aluminium, usually used as the current collector to differentiate processes specific to carbon. To differentiate products occurring during electrochemical reactions, all electrodes were compared to identical systems, where the electrode was only soaked in the electrolyte.

From the results of TOF-SIMS measurements it was concluded that no detectable decomposition products remain on the surface of aluminium. On the surface of carbon electrode, a peak with m/z of 129 is detected after polarisation, referring to Na<sub>3</sub>CO<sub>3</sub><sup>+</sup>, primary component of SEI.

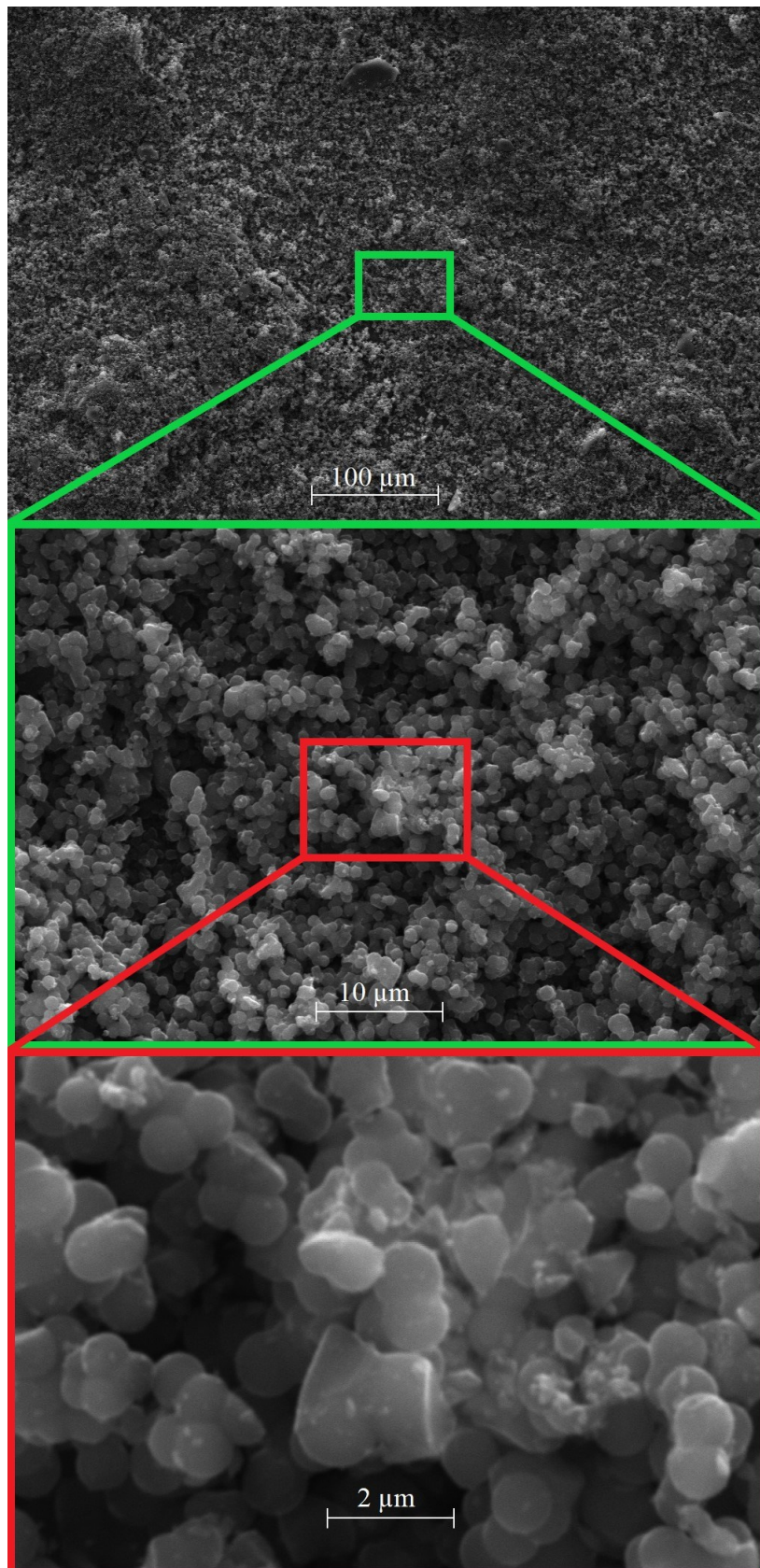
## 9 KASUTATUD KIRJANDUS

- [1] S.W. Mayer, D.E. Mckenzie, Lightweight secondary battery, US3185590A, 1965. <https://patents.google.com/patent/US3185590A/en> viimati alla laetud 18.04.2019.
- [2] G. Pistoia, Batteries for Portable Devices, Elsevier, 2005.
- [3] J.-M. Tarascon, M. Armand, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, *Nature*. 414 (2001) 359.
- [4] M.A. Rahman, Y.C. Wong, G. Song, C. Wen, A review on porous negative electrodes for high performance lithium-ion batteries, *J. Porous Mater.* 22 (2015) 1313–1343.
- [5] J.B. Goodenough, K.-S. Park, The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 1167–1176.
- [6] D. Kundu, E. Talaie, V. Duffort, L.F. Nazar, The Emerging Chemistry of Sodium Ion Batteries for Electrochemical Energy Storage, *Angew. Chem. Int. Ed.* 54 (2015) 3431–3448.
- [7] C. Vaalma, D. Buchholz, M. Weil, S. Passerini, A cost and resource analysis of sodium-ion batteries, *Nat. Rev. Mater.* 3 (2018) 18013.
- [8] C. Institute, Rechargeable Batteries, (2019). <https://www.cobaltinstitute.org/rechargeable-batteries.html> viimati alla laetud 20.05.2019.
- [9] M. Winter, J.O. Besenhard, M.E. Spahr, P. Novák, Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries, *Adv. Mater.* 10 (1998) 725–763.
- [10] S.M. Whittingha, *Intercalation Chemistry*, Elsevier, 2012.
- [11] D.A. Stevens, J.R. Dahn, The Mechanisms of Lithium and Sodium Insertion in Carbon Materials, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A803–A811.
- [12] P. Ge, M. Foulletier, Electrochemical intercalation of sodium in graphite, *Solid State Ion.* 28 (1988) 1172–1175.
- [13] X. Dou, I. Hasa, D. Saurel, C. Vaalma, L. Wu, D. Buchholz, D. Bresser, S. Komaba, S. Passerini, Hard carbons for sodium-ion batteries: Structure, analysis, sustainability, and electrochemistry, *Mater. Today*. 23 (2019) 87–104.
- [14] A. Ponrouch, D. Monti, A. Boschini, B. Steen, P. Johansson, M.R. Palacín, Non-aqueous electrolytes for sodium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A*. 3 (2014) 22–42.
- [15] H. Kumar, E. Detsi, D.P. Abraham, V.B. Shenoy, Fundamental Mechanisms of Solvent Decomposition Involved in Solid-Electrolyte Interphase Formation in Sodium Ion Batteries, *Chem. Mater.* 28 (2016) 8930–8941.

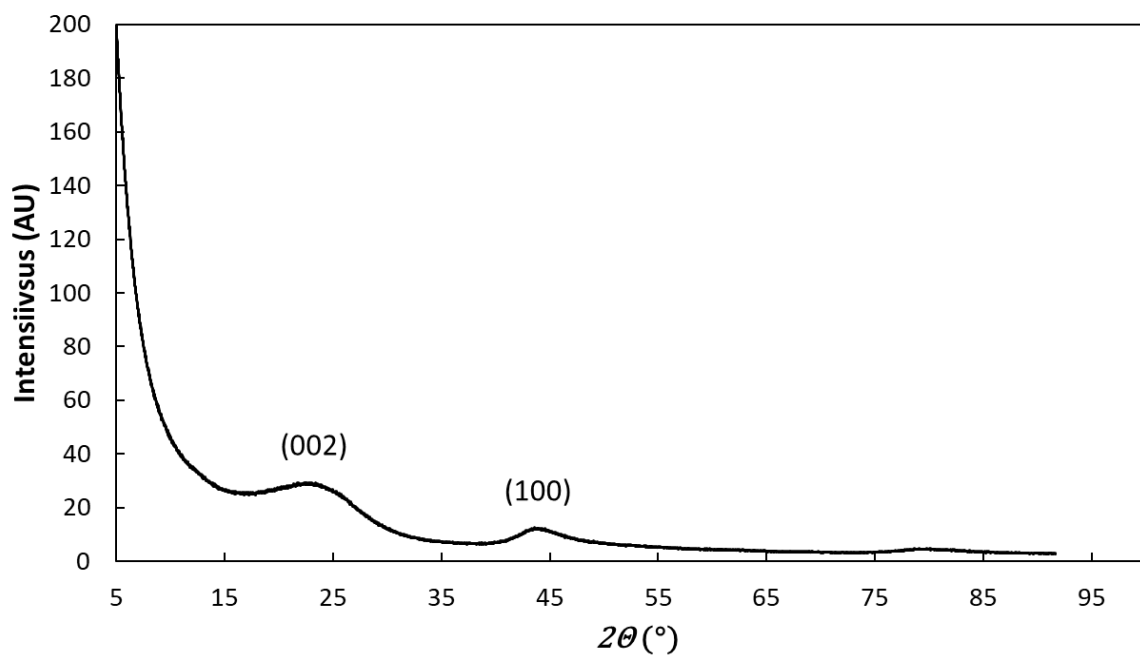
- [16] A. Jänes, T. Thomberg, J. Eskusson, E. Lust, Fluoroethylene Carbonate and Propylene Carbonate Mixtures Based Electrolytes for Supercapacitors, *ECS Trans.* 58 (2014) 71–79.
- [17] W.M. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 96th Edition, CRC Press, 2015.
- [18] K.L. Dorris, C.O. Britt, J.E. Boggs, Microwave Spectrum, Dipole Moment, and Ring-Puckering Vibration of Vinylene Carbonate, *J. Chem. Phys.* 44 (1966) 1352–1355.
- [19] A. Rodríguez, J. Canosa, A. Domínguez, J. Tojo, Viscosities of Dimethyl Carbonate or Diethyl Carbonate with Alkanes at Four Temperatures. New UNIFAC–VISCO Parameters, *J. Chem. Eng. Data.* 48 (2003) 146–151.
- [20] R. Väli, A. Jänes, E. Lust, Vinylene Carbonate as Co-Solvent for Low-Temperature Mixed Electrolyte Based Supercapacitors, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) A851–A857.
- [21] G. Petrella, A. Sacco, Viscosity and conductance studies in ethylene carbonate at 40°C, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases.* 74 (1978) 2070–2076.
- [22] P.V.S.S. Prabhu, T. Prem Kumar, P.N.N. Namboodiri, R. Gangadharan, Conductivity and viscosity studies of ethylene carbonate based solutions containing lithium perchlorate, *J. Appl. Electrochem.* 23 (1993) 151–156.
- [23] Y. Chernyak, Dielectric Constant, Dipole Moment, and Solubility Parameters of Some Cyclic Acid Esters, *J. Chem. Eng. Data.* 51 (2006) 416–418.
- [24] I.N. Daniels, Z. Wang, B.B. Laird, Dielectric Properties of Organic Solvents in an Electric Field, *J. Phys. Chem. C.* 121 (2017) 1025–1031.
- [25] E. Peled, The Electrochemical Behavior of Alkali and Alkaline Earth Metals in Nonaqueous Battery Systems—The Solid Electrolyte Interphase Model, *J. Electrochem. Soc.* 126 (1979) 2047–2051.
- [26] A. Wang, S. Kadam, H. Li, S. Shi, Y. Qi, Review on modeling of the anode solid electrolyte interphase (SEI) for lithium-ion batteries, *Npj Comput. Mater.* 4 (2018) 15.
- [27] R. Mogensen, D. Brandell, R. Younesi, Solubility of the Solid Electrolyte Interphase (SEI) in Sodium Ion Batteries, *ACS Energy Lett.* 1 (2016) 1173–1178.
- [28] J.O. Besenhard, M. Winter, J. Yang, W. Biberacher, Filming mechanism of lithium-carbon anodes in organic and inorganic electrolytes, *J. Power Sources.* 54 (1995) 228–231.
- [29] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, Wiley, New York, 2001.
- [30] J.O. Bockris, A.K.N. Reddy, M. Gamboa-Aldeco, *Modern electrochemistry: Volume 2A*, 2nd ed., Kluwer Academic Publishers, New York, 2002.

- [31] M. Yoshio, R.J. Brodd, A. Kozawa, *Lithium-Ion Batteries: Science and Technologies*, Springer Science & Business Media, 2010.
- [32] S. Qiu, L. Xiao, M.L. Sushko, K.S. Han, Y. Shao, M. Yan, X. Liang, L. Mai, J. Feng, Y. Cao, X. Ai, H. Yang, J. Liu, Manipulating Adsorption–Insertion Mechanisms in Nanostructured Carbon Materials for High-Efficiency Sodium Ion Storage, *Adv. Energy Mater.* 7 (2017) 1700403.
- [33] A.J. Bard, M. Stratmann, P.R. Unwin, eds., *Encyclopedia of Electrochemistry: Instrumentation and Electroanalytical Chemistry v. 3*, Wiley VCH, 2003.
- [34] W.C. Wiley, I.H. McLaren, Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution, *Rev. Sci. Instrum.* 26 (1955) 1150–1157.
- [35] J.C. Vickerman, D. Briggs, *ToF-SIMS: Materials Analysis by Mass Spectrometry*, IM Publications, 2013.
- [36] TOF-SIMS Surface Analysis Technique | Physical Electronics (PHI), (n.d.). <https://www.phi.com/surface-analysis-techniques/tof-sims.html> viimati alla laetud 21.04.2019.
- [37] I.R. Lewis, H. Edwards, *Handbook of Raman Spectroscopy: From the Research Laboratory to the Process Line*, CRC Press, 2001.
- [38] A.C. Ferrari, J. Robertson, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, *Phys. Rev. B.* 61 (2000) 14095–14107.
- [39] H. Stanjek, W. Häusler, Basics of X-ray Diffraction, *Hyperfine Interact.* 154 (2004) 107–119.
- [40] A. Ul-Hamid, *A Beginners' Guide to Scanning Electron Microscopy*, Springer, 2018.
- [41] R. Väli, A. Jänes, T. Thomberg, E. Lust, D-Glucose Derived Nanospheric Hard Carbon Electrodes for Room-Temperature Sodium-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) A1619–A1626.
- [42] 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.
- [43] I. Childres, L.A. Jauregui, W. Park, H. Cao, Y.P. Chen, Raman spectroscopy of graphene and related materials, *Dev. Photon Mater. Res.* (2013) 978–981.
- [44] K. Omichi, G. Ramos-Sanchez, R. Rao, N. Pierce, G. Chen, P.B. Balbuena, A.R. Harutyunyan, Origin of Excess Irreversible Capacity in Lithium-Ion Batteries Based on Carbon Nanostructures, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A2106–A2115.
- [45] D. Linden, T. Reddy, *Handbook of Batteries*, 3rd ed., McGraw Hill Professional, 2001.

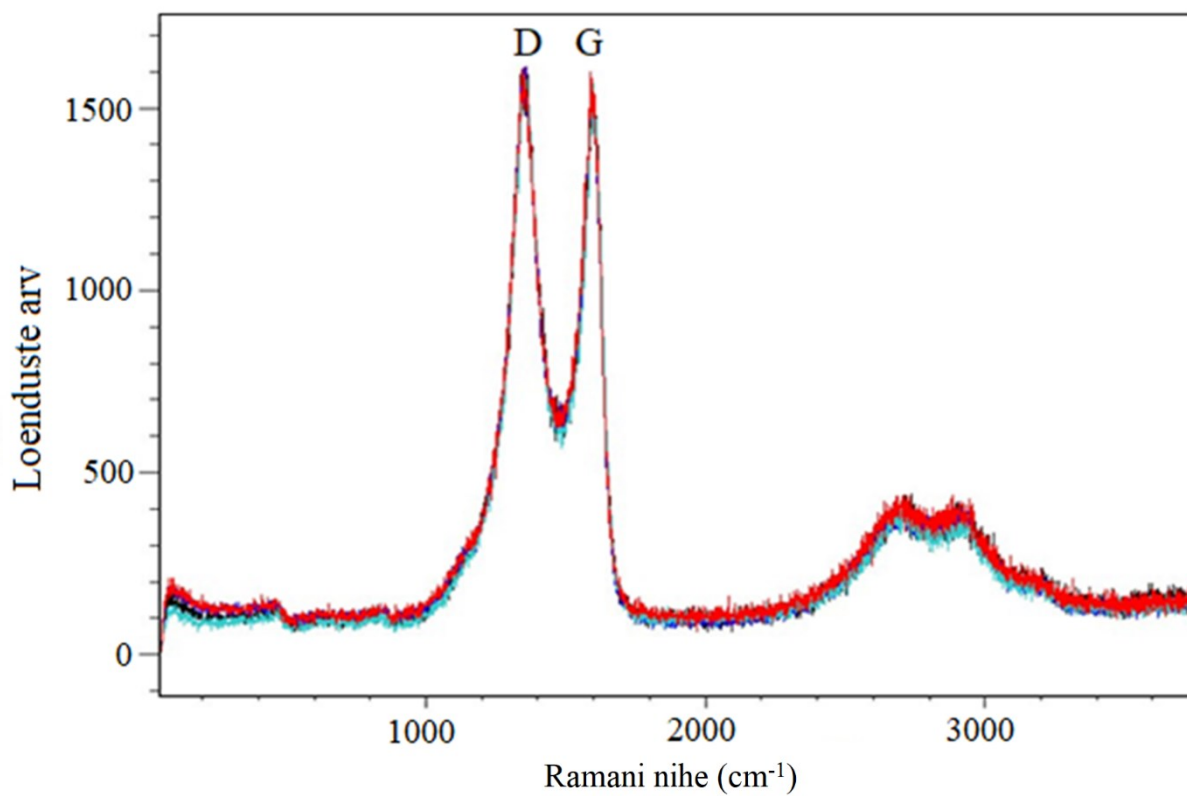
## 10 LISAD



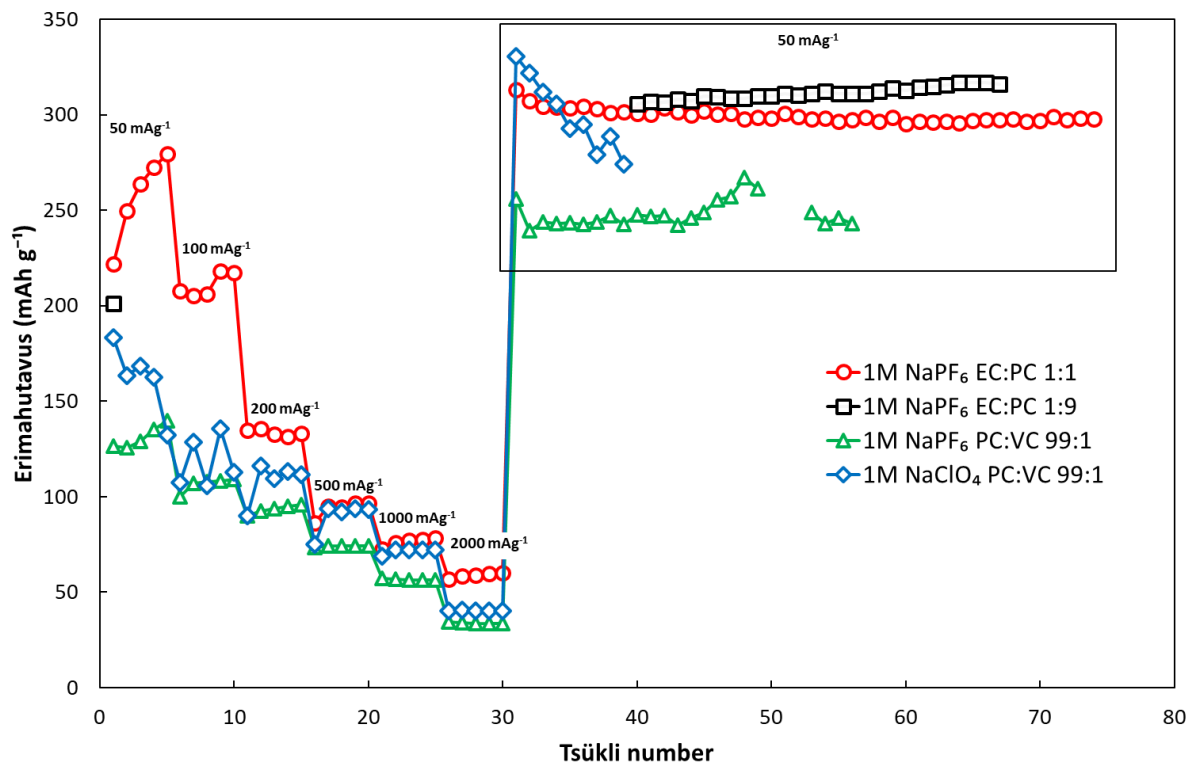
**Lisa 1.** SEM-i kujutised töös kasutatud kõvasüsiniku pulbri pinnast suurendustega ülevalt alla vastavalt 500x, 5000x, 25000x



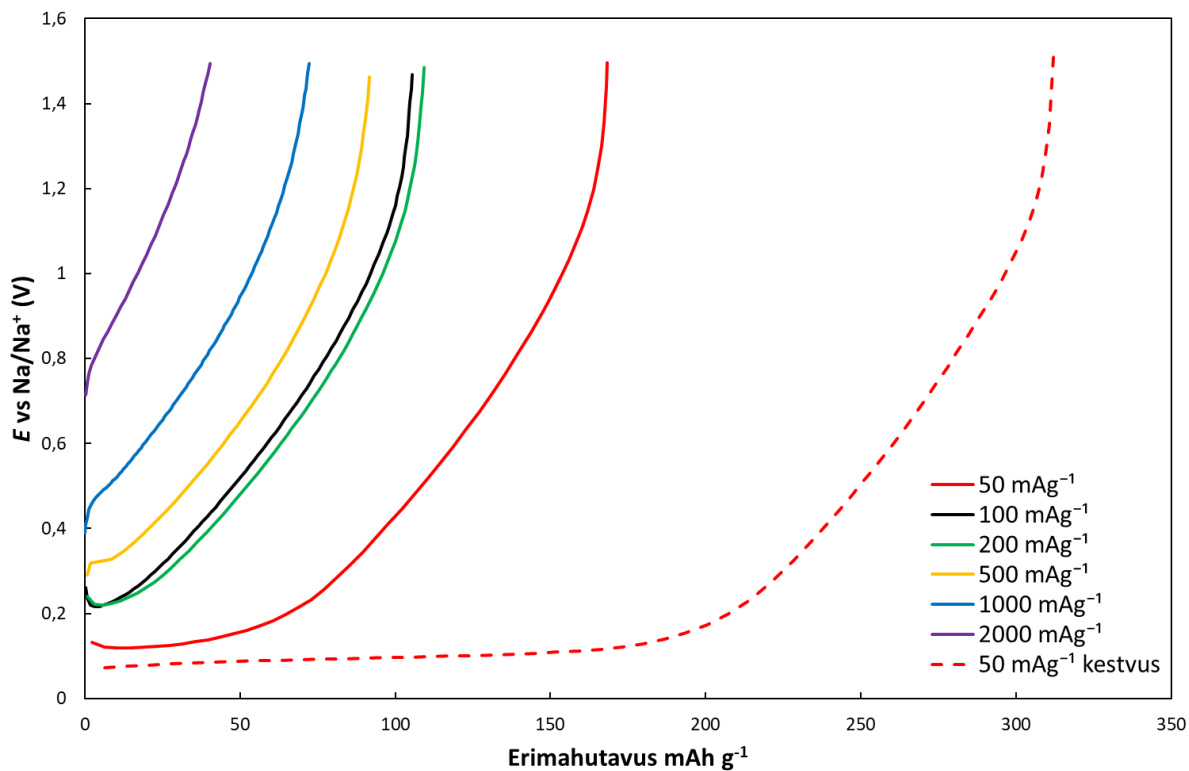
**Lisa 2.** Aktiivaine XRD difraktogramm.



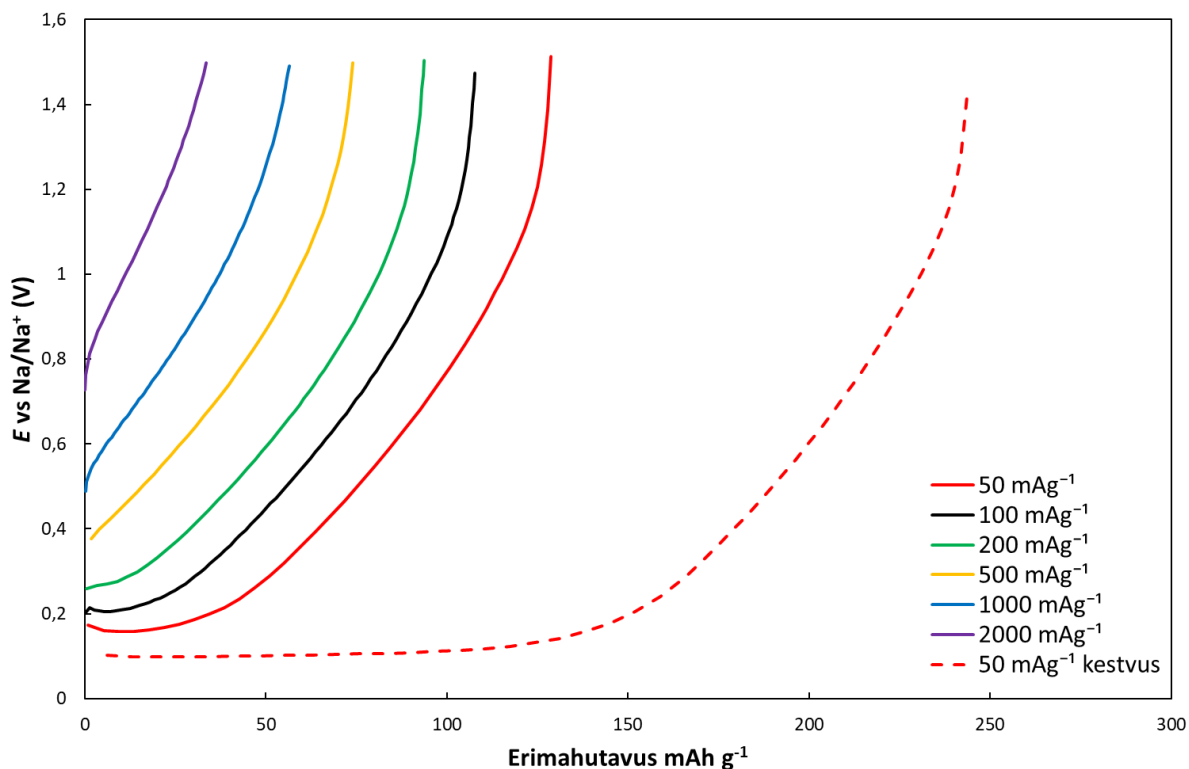
**Lisa 3.** Aktiivaine Ramani spekter, D ( $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ ) ja G ( $\sim 1590 \text{ cm}^{-1}$ ) piigid.



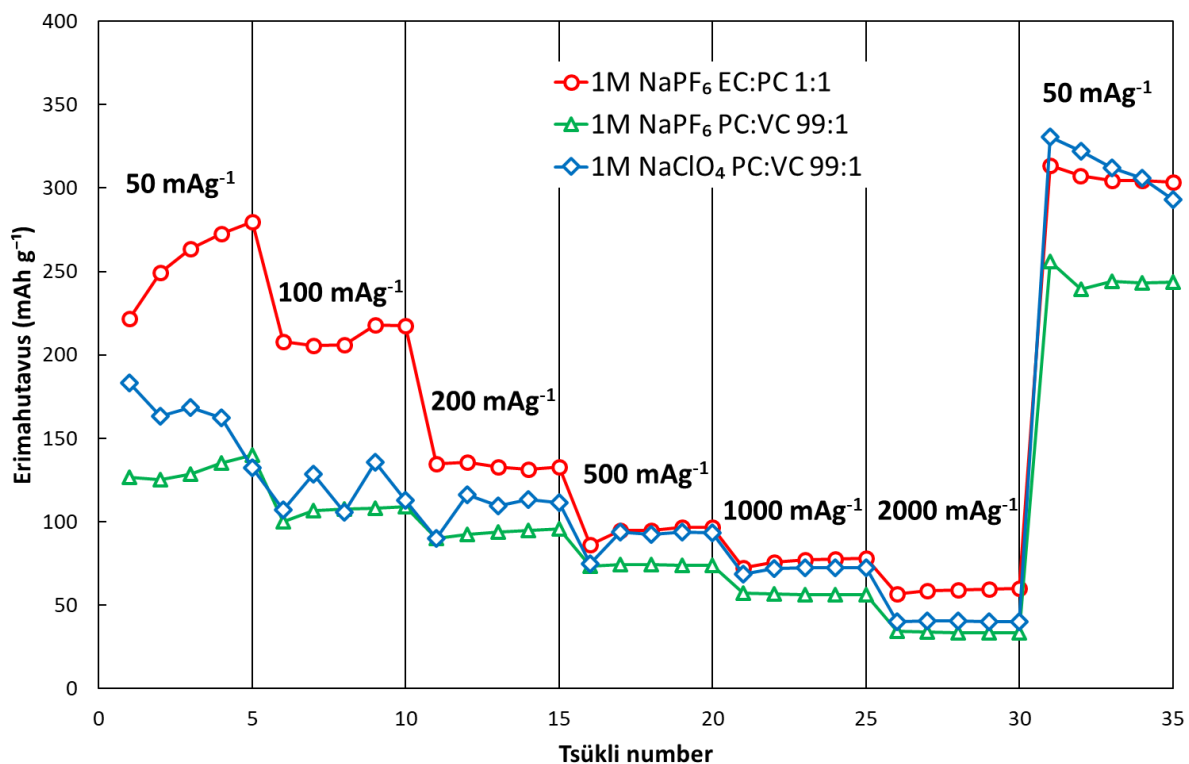
**Lisa 4.** Töös uuritud elektrolüütide mahutavuste võrdlus sõltuvalt laadimistsükli numbrist



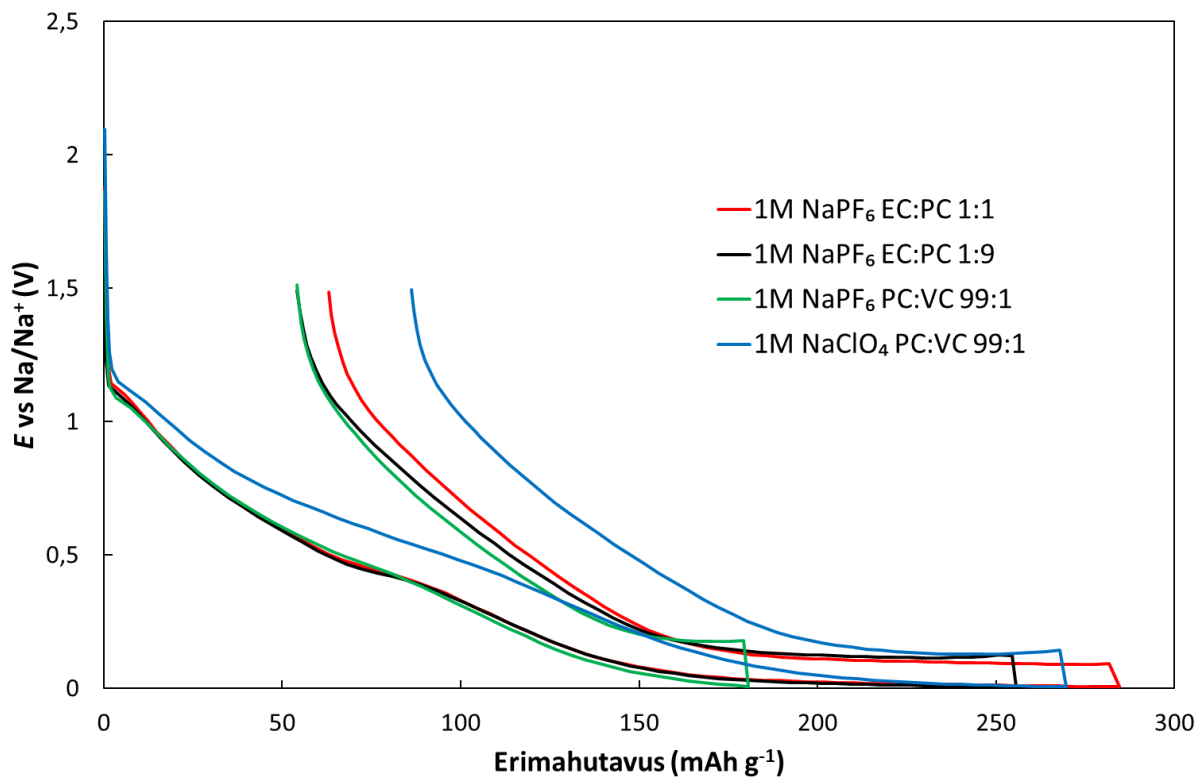
**Lisa 5.** 1 M NaClO<sub>4</sub> PC:VC 99:1 elektrolüüdiga CC tühjaklaadimiste kõverad. Kõik kõverad on 3. tsükliks, „50 mA g<sup>-1</sup> kestvus“ tähistab pärast 2000 mA g<sup>-1</sup> kestvuskatse kolmandat tsükliks.



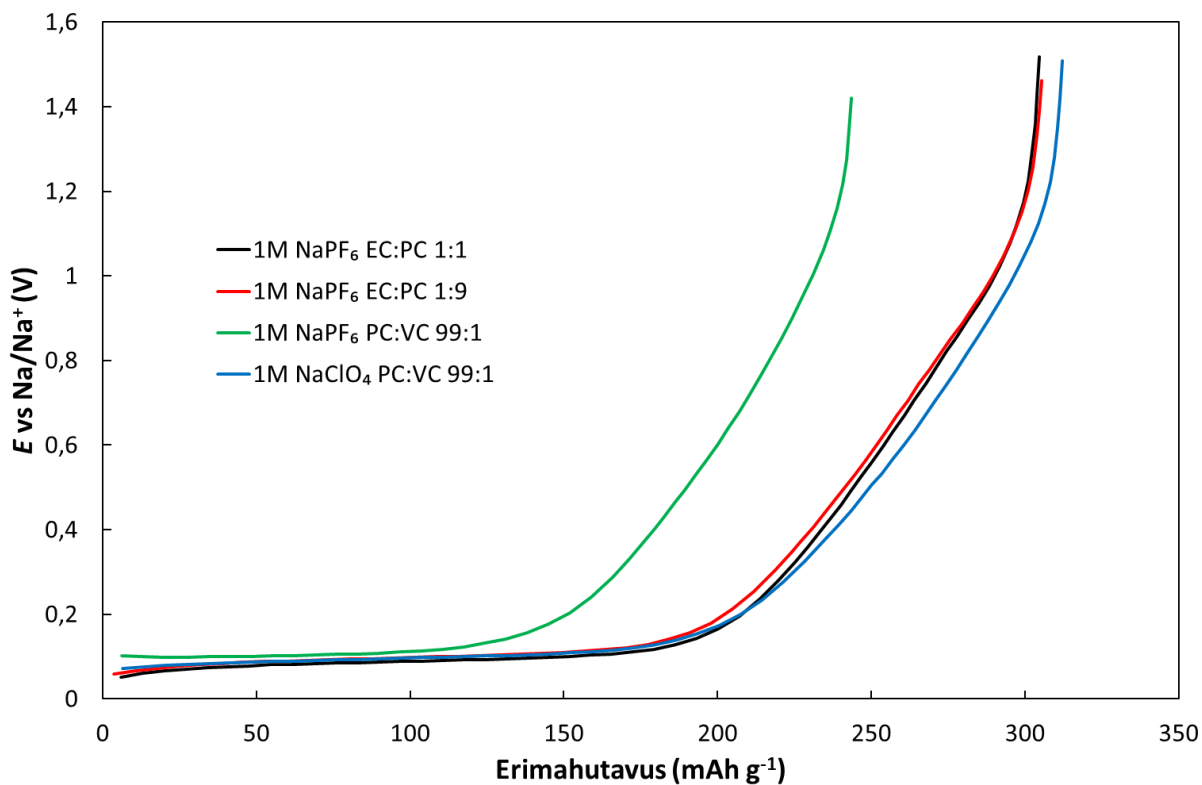
**Lisa 6.** 1 M NaPF<sub>6</sub> PC:VC 99:1 elektrolüüdiga CC tühjakslaadimiste kõverad. Kõik kõverad on 3. tsükliks, „50 mA g<sup>-1</sup> kestmus“ tähistab pärast 2000 mA g<sup>-1</sup> kestmuskatse kolmandat tsükliks



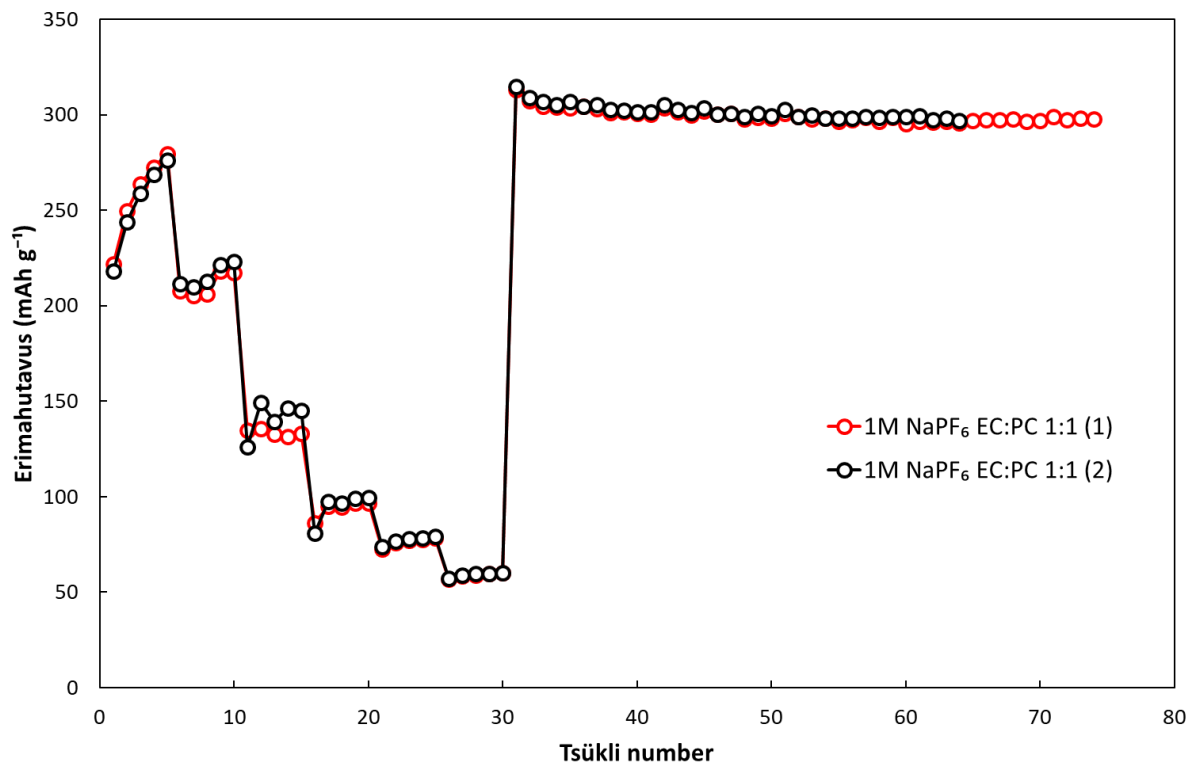
**Lisa 7.** Uuritud elektrolüüte sisaldavate testrakkude mahutavuste sõltuvus laadimisvoolust.



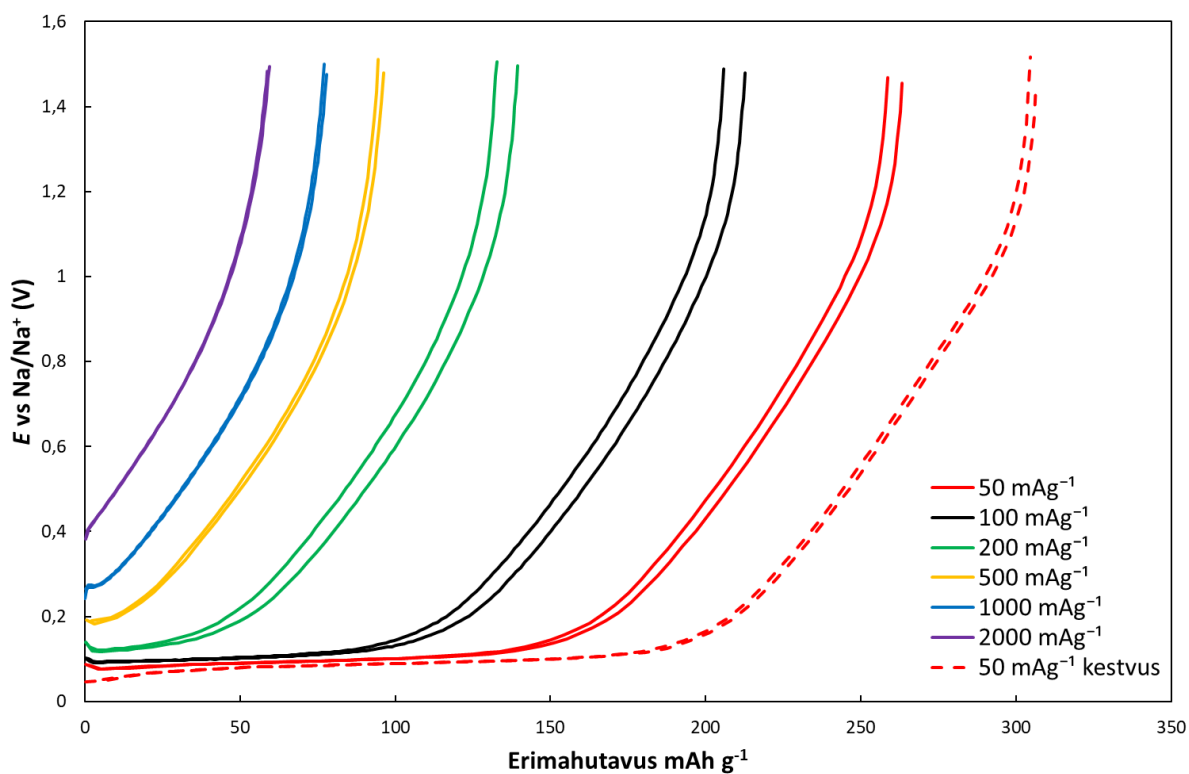
**Lisa 8.** Esimeste tsüklite laadimiskõverad



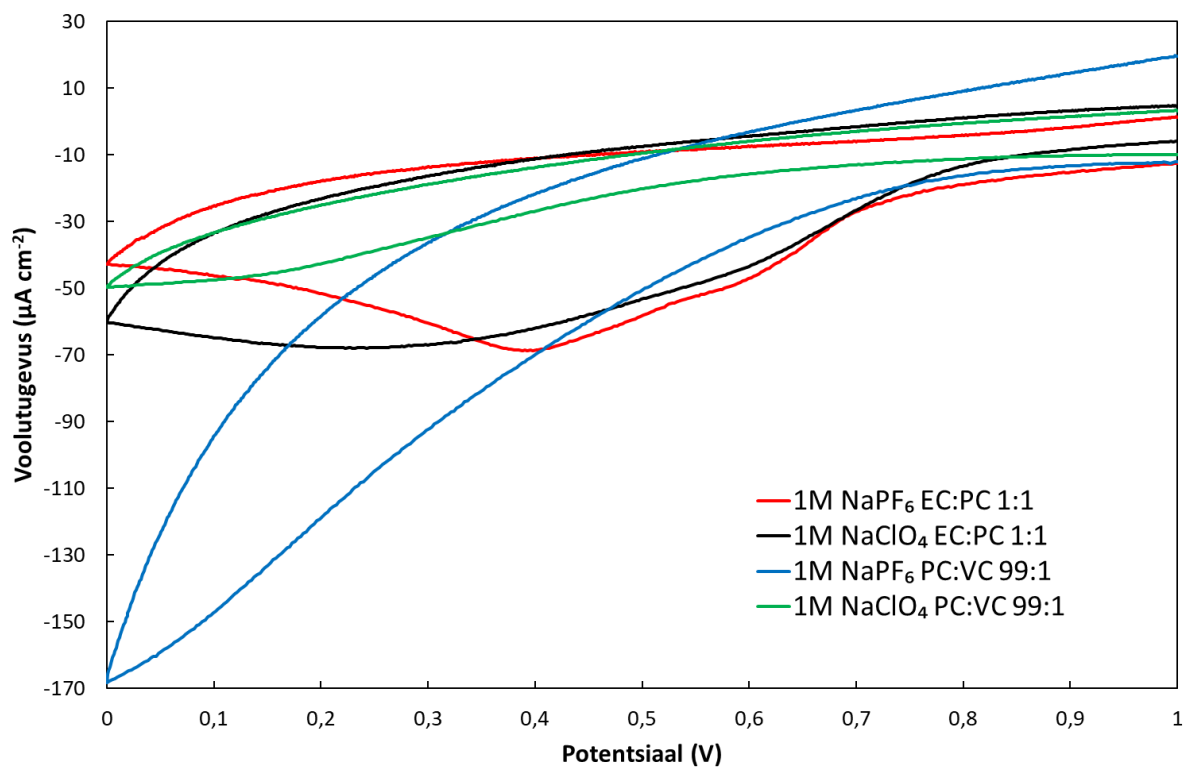
**Lisa 9.** CC mõõtmiste 33. tsüklid (va 1 M NaPF<sub>6</sub> EC:PC 1:9, millel on 40. tsüklid) voolutihedusega 50 mA g<sup>-1</sup>.



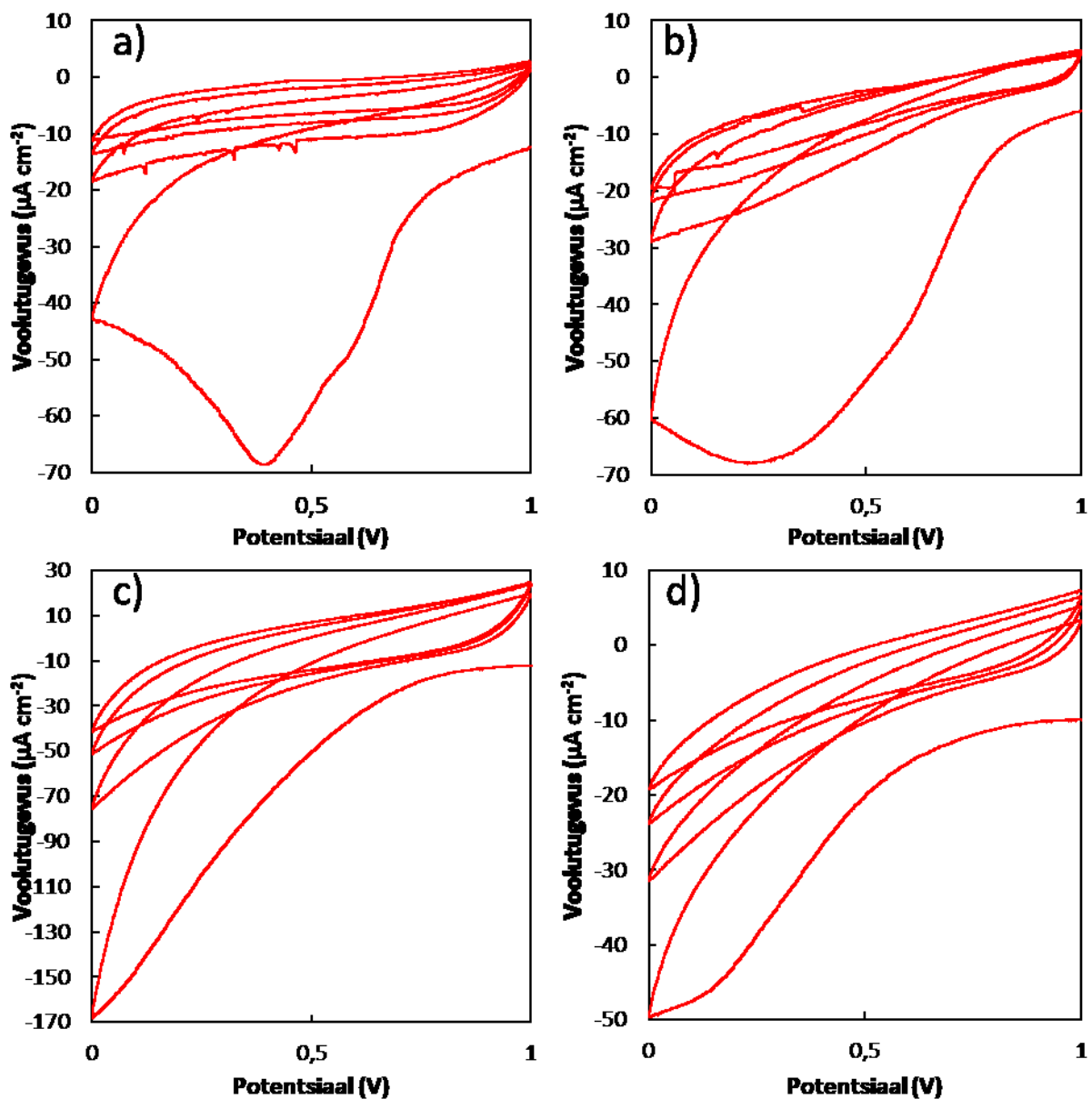
**Lisa 10.** 1 M NaPF<sub>6</sub> EC:PC 1:1 süsteemi paralleelkatsete mahutavuste võrdlus. Joonisel on näha, et kahel katsel on väga hea kokkulangevus.



**Lisa 11.** 1 M NaPF<sub>6</sub> EC:PC 1:1 elektrolüüdiga konstantse vooluga kahe paralleelkatsete tühjaks-laadimiste kõverad. Kõik kõverad on vastava vooluga tühjaks-laadimiste 3. tsükli, „50 mA g<sup>-1</sup> kestvus“ tähistab pärast 2000 mA g<sup>-1</sup> kestvuskatset kolmandat tsükli.



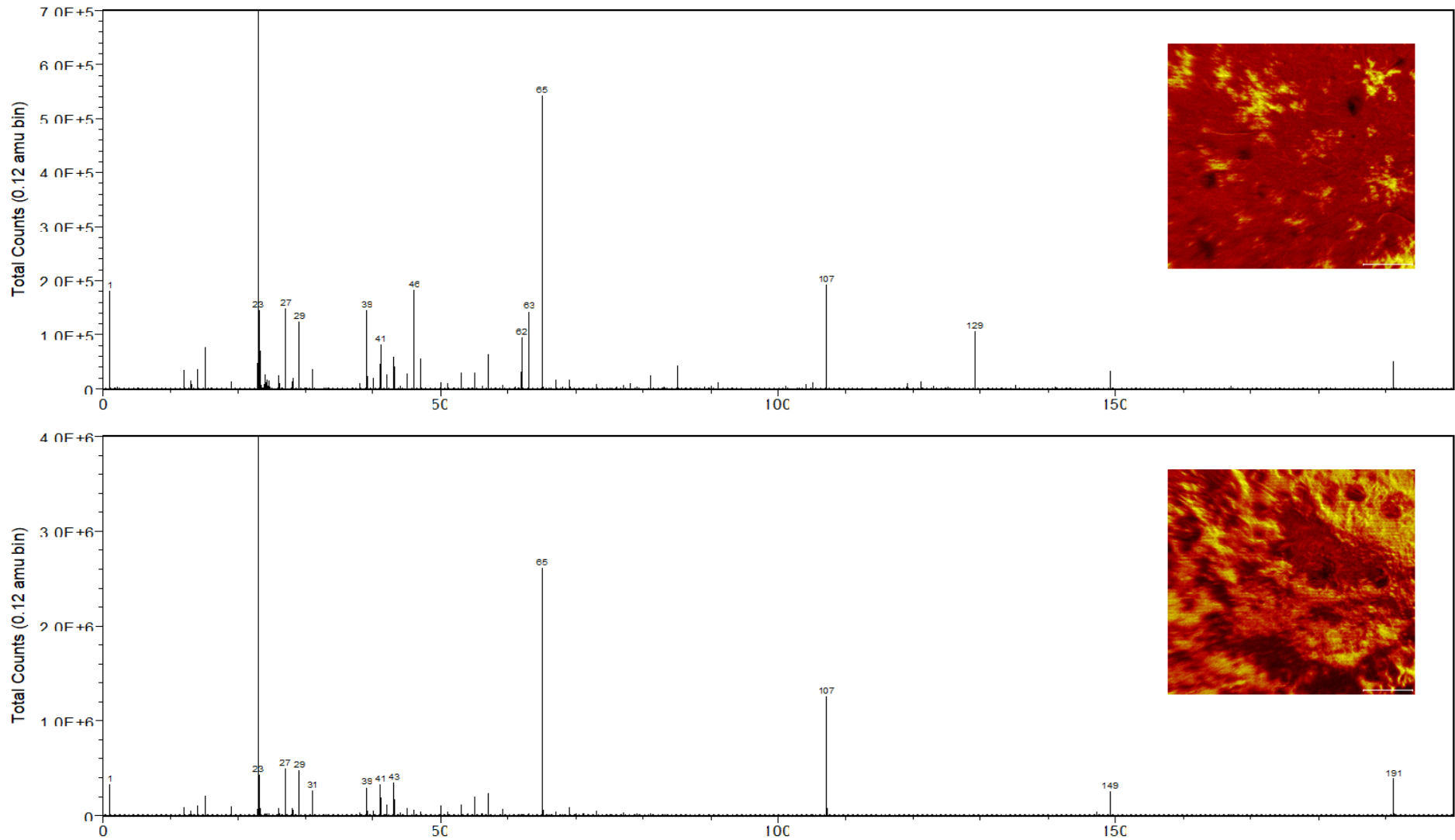
**Lisa 12.** Tsükliiliste voltamperogrammide esimesed tsüklid alumiiniumelektroodidega, laotuskiiruseks  $1 \text{ mV s}^{-1}$ . Neid proove analüüsiti TOF-SIMS meetodiga. Potentsiaal on mõõdetud  $\text{Na}/\text{Na}^+$  suhtes.



**Lisa 13.** Alumiiniumelektroodi tsüklilised voltamperogrammidega: a) 1 M NaPF<sub>6</sub> EC:PC 1:1 b) 1 M NaClO<sub>4</sub> EC:PC 1:1 c) 1 M NaPF<sub>6</sub> PC:VC 99:1 d) 1 M NaClO<sub>4</sub> PC:VC 99:1. Potentsiaal on mõõdetud Na/Na<sup>+</sup> suhtes.



**Lisa 14.** TOF-SIMS matriksi signaalide intensiivsuste tähistused, kus 0 tähistab signaali puudumist ning 6 on kõige intensiivsem signaal.



**Lisa 15.** TOF-SIMS massispektri näide: NaPF<sub>6</sub> PC:VC süsinikelektroodiga süsteemist, kus ülemine spekter on polariseeritud elektroodist ning alumine leotatud elektroodist. 23 m/z piik on skaalast väljas, intensiivsus ligikaudu 5 korda suurem kui m/z 65 piik.

Elektrood	Solvent	Sool	Pol.	1	2	12	13	14	15	19	23	24	25	26	27	28	29	31	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	50	51	52	
Süsinik	PC:VC	NaPF <sub>6</sub>	Jah	4	1	2	2	2	3	2	6	2	0	2	4	2	4	2	1	4	2	3	2	3	1	2	4	3	1	1	1	
Süsinik	PC:VC	NaPF <sub>6</sub>	Ei	3	0	2	2	2	2	2	6	1	0	1	3	1	3	3	1	3	1	3	2	3	1	2	1	1	2	1	0	
Süsinik	PC:VC	NaClO <sub>4</sub>	Jah	4	1	2	2	3	4	1	6	2	0	2	5	2	5	2	1	4	2	4	3	4	1	1	3	2	1	2	1	
Süsinik	PC:VC	NaClO <sub>4</sub>	Ei	5	1	5	4	4	3	1	6	4	0	3	4	2	4	4	2	4	2	3	2	3	1	3	1	1	1	3	1	
Foolium	PC:VC	NaPF <sub>6</sub>	Jah	4	1	2	2	2	3	1	6	1	0	2	5	2	4	3	1	4	1	4	2	4	1	1	1	1	1	1	1	
Foolium	PC:VC	NaPF <sub>6</sub>	Ei	5	1	2	2	2	3	2	6	1	0	2	5	2	3	5	1	3	1	5	2	3	1	1	1	2	2	1	1	
Foolium	PC:VC	NaClO <sub>4</sub>	Jah	2	0	1	1	1	2	0	6	1	0	1	5	3	4	1	1	3	2	4	2	4	1	1	1	1	0	1	1	
Foolium	PC:VC	NaClO <sub>4</sub>	Ei	4	0	2	2	2	2	0	6	1	0	2	5	4	4	2	1	3	1	4	2	4	1	2	1	1	1	1	1	
Süsinik	EC:PC	NaPF <sub>6</sub>	Jah	5	1	3	3	3	4	1	6	1	0	4	5	3	5	2	2	4	2	5	2	5	1	2	2	2	2	2	1	
Süsinik	EC:PC	NaPF <sub>6</sub>	Ei	3	0	2	2	2	2	2	6	1	0	2	3	2	3	3	1	3	1	3	2	3	2	2	1	2	2	1	0	
Süsinik	EC:PC	NaClO <sub>4</sub>	Jah	5	1	3	3	4	4	1	6	3	0	3	5	3	4	1	2	4	2	4	2	4	1	1	5	2	1	1	1	
Süsinik	EC:PC	NaClO <sub>4</sub>	Ei	3	0	2	2	2	2	1	6	5	3	3	3	2	3	1	1	3	1	4	2	4	1	1	1	0	1	1	1	
Foolium	EC:PC	NaPF <sub>6</sub>	Jah	3	0	1	1	2	2	1	6	1	0	2	5	2	4	1	1	3	1	4	2	4	1	1	1	1	1	1	1	
Foolium	EC:PC	NaPF <sub>6</sub>	Ei	3	0	2	1	2	2	1	6	1	0	2	4	2	4	2	1	3	1	4	2	4	2	2	2	2	2	1	1	1
Foolium	EC:PC	NaClO <sub>4</sub>	Jah	3	0	1	1	2	3	0	6	3	1	2	5	2	4	1	1	4	1	4	2	4	1	1	2	1	0	1	1	
Foolium	EC:PC	NaClO <sub>4</sub>	Ei	2	0	1	1	2	2	0	6	5	3	3	4	2	4	1	1	3	1	4	2	4	1	1	0	0	0	0	1	1
Süsinik	-	-	Ei	5	0	6	4	3	2	1	4	0	1	2	3	1	2	3	1	3	0	2	1	2	1	1	0	0	0	1	0	
Foolium	-	-	Ei	2	0	1	1	2	3	0	0	0	0	2	6	4	5	1	1	4	2	5	3	5	2	1	0	0	1	1	1	
Separaator			Ei	4	0	2	2	2	3	1	6	3	1	2	4	5	5	2	1	4	4	4	4	2	4	1	2	1	1	1	1	

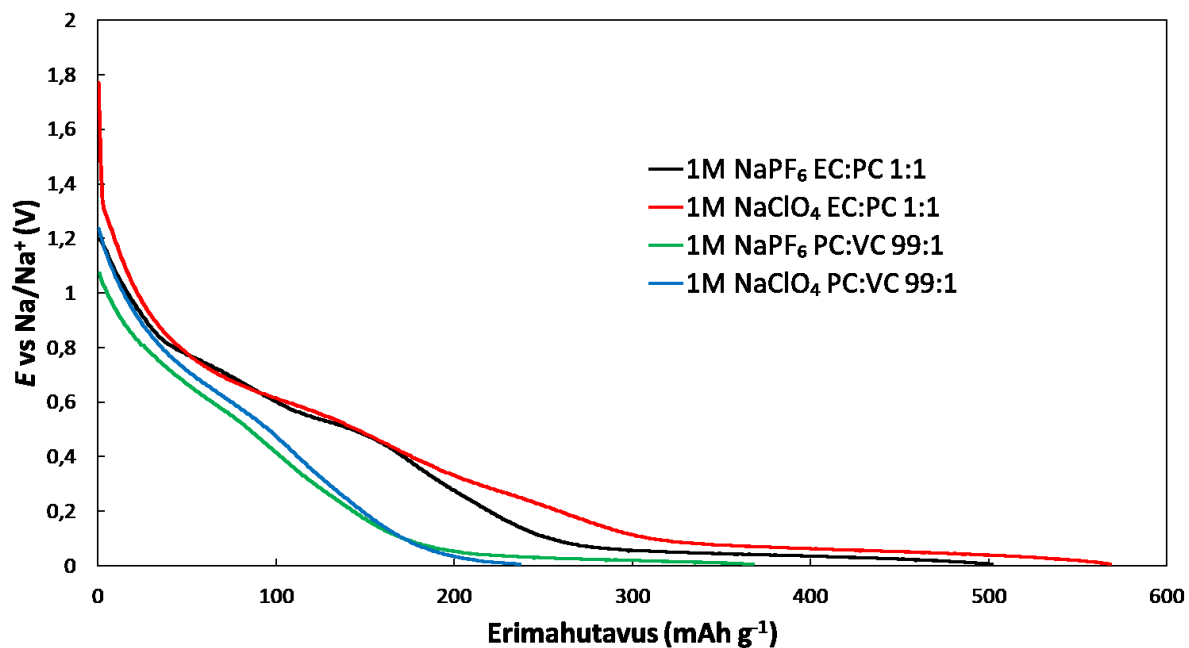
Lisa 16. TOF-SIMS maatriks m/z 1-52. Ülemise rea arvud tähistavad m/z. Pol. veerg näitab, kas elektroodi oli polariseeritud või mitte.

Elektrood	Solvent	Sool	Pol.	53	54	55	56	57	58	59	61	62	63	65	66	67	68	69	71	73	76	77	78	79	81	83	85	86	89	90	91
Süsinik	PC:VC	NaPF <sub>6</sub>	Jah	2	1	2	1	3	1	1	1	3	4	5	0	2	1	2	1	1	1	1	1	0	2	0	2	0	1	1	1
Süsinik	PC:VC	NaPF <sub>6</sub>	Ei	2	1	3	1	3	1	1	0	1	1	5	0	1	0	2	1	1	1	1	0	0	1	0	0	0	0	0	1
Süsinik	PC:VC	NaClO <sub>4</sub>	Jah	3	1	3	1	4	1	1	1	4	4	4	1	1	1	1	2	2	1	1	4	0	4	2	2	0	1	1	1
Süsinik	PC:VC	NaClO <sub>4</sub>	Ei	3	1	3	1	3	1	2	0	3	3	2	3	1	1	2	1	2	1	2	3	0	3	2	2	0	1	0	1
Foolium	PC:VC	NaPF <sub>6</sub>	Jah	2	1	3	1	3	1	2	0	1	1	5	0	1	1	2	1	0	0	1	0	0	1	1	1	2	0	0	1
Foolium	PC:VC	NaPF <sub>6</sub>	Ei	2	1	3	1	3	1	1	0	1	1	5	0	2	0	2	1	0	0	1	0	0	1	1	1	1	0	0	1
Foolium	PC:VC	NaClO <sub>4</sub>	Jah	2	1	3	2	3	1	1	0	3	3	3	1	1	1	2	1	3	0	1	3	0	3	2	2	0	0	1	1
Foolium	PC:VC	NaClO <sub>4</sub>	Ei	2	1	3	1	3	1	2	0	0	1	3	1	2	1	2	1	4	0	2	1	0	1	1	1	0	0	0	1
Süsinik	EC:PC	NaPF <sub>6</sub>	Jah	3	1	4	2	4	1	1	0	1	2	4	1	2	1	2	2	1	1	2	1	0	1	1	1	0	1	1	1
Süsinik	EC:PC	NaPF <sub>6</sub>	Ei	2	1	2	1	2	1	1	0	2	1	5	1	1	0	1	1	1	0	1	0	0	0	0	0	2	1	0	1
Süsinik	EC:PC	NaClO <sub>4</sub>	Jah	3	1	3	1	3	1	1	1	3	4	2	1	2	1	2	1	1	1	1	1	1	2	1	2	0	1	1	2
Süsinik	EC:PC	NaClO <sub>4</sub>	Ei	2	1	3	1	3	1	0	0	2	2	3	1	2	1	2	2	1	0	1	1	1	2	1	1	0	0	0	1
Foolium	EC:PC	NaPF <sub>6</sub>	Jah	2	2	3	2	3	1	1	0	2	2	5	1	2	1	2	2	2	0	1	1	1	1	1	1	2	0	0	1
Foolium	EC:PC	NaPF <sub>6</sub>	Ei	2	1	3	2	3	1	1	0	2	2	5	1	2	1	2	2	2	0	1	1	1	1	1	1	1	0	0	1
Foolium	EC:PC	NaClO <sub>4</sub>	Jah	2	1	3	2	3	1	1	0	2	3	3	0	1	0	2	1	2	0	1	2	1	2	1	1	0	0	1	0
Foolium	EC:PC	NaClO <sub>4</sub>	Ei	2	1	3	2	3	1	1	0	3	2	3	2	2	1	2	1	1	0	2	2	1	3	1	1	0	1	0	0
Süsinik	-	-	Ei	1	0	1	1	1	1	1	0	0	0	1	0	0	0	1	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Foolium	-	-	Ei	3	2	4	2	4	1	1	0	0	0	2	1	2	1	3	2	3	0	2	0	2	2	2	2	0	0	0	1
Separaator			Ei	2	1	3	2	3	1	1	0	1	1	5	0	1	0	1	1	1	1	0	1	0	1	1	1	1	0	0	1

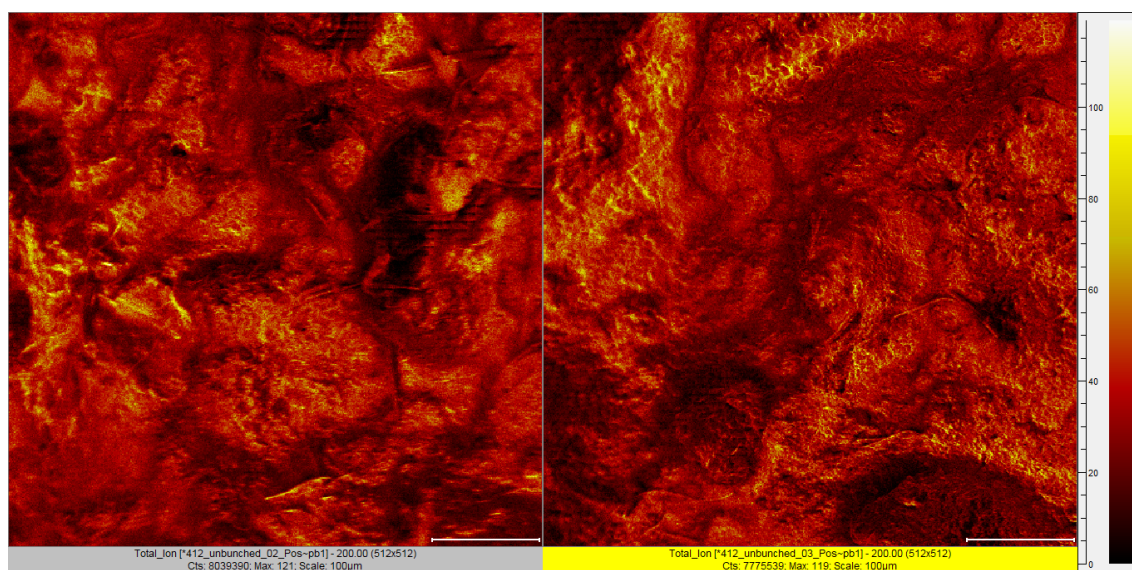
Lisa 17. TOF-SIMS maatriks m/z 53-91. Ülemise rea arvud tähistavad m/z. Pol. veerg näitab, kas elektroodi oli polariseeritud või mitte.

Elektrood	Solvent	Sool	Pol.	95	97	99	101	104	105	107	111	116	119	120	121	123	125	129	130	131	133	135	136	139	141	145	147	149	167	191	
Süsinik	PC:VC	NaPF <sub>6</sub>	Jah	0	0	0	1	1	1	4	0	0	1	0	1	1	0	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	2
Süsinik	PC:VC	NaPF <sub>6</sub>	Ei	0	0	0	0	1	1	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0	3	
Süsinik	PC:VC	NaClO <sub>4</sub>	Jah	0	2	1	2	1	1	2	0	0	1	1	1	0	0	4	0	1	1	1	1	1	1	1	4	3	2	0	0
Süsinik	PC:VC	NaClO <sub>4</sub>	Ei	2	2	1	2	1	1	1	0	0	1	1	0	1	0	2	0	1	2	0	1	1	1	3	2	1	0	0	
Foolium	PC:VC	NaPF <sub>6</sub>	Jah	1	0	0	0	1	1	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	2	1	3	
Foolium	PC:VC	NaPF <sub>6</sub>	Ei	1	0	0	0	0	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	2	1	2	
Foolium	PC:VC	NaClO <sub>4</sub>	Jah	1	2	1	2	1	1	2	0	0	1	1	1	1	0	2	0	1	1	0	1	1	1	2	1	1	1	0	
Foolium	PC:VC	NaClO <sub>4</sub>	Ei	1	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	2	0	0	0	
Süsinik	EC:PC	NaPF <sub>6</sub>	Jah	0	0	0	0	1	2	2	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	0	
Süsinik	EC:PC	NaPF <sub>6</sub>	Ei	1	0	0	1	0	0	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	3	2	1	2	
Süsinik	EC:PC	NaClO <sub>4</sub>	Jah	1	1	0	1	1	2	0	0	0	1	0	1	0	0	3	0	0	0	0	0	0	1	1	1	0	0	0	
Süsinik	EC:PC	NaClO <sub>4</sub>	Ei	1	1	0	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	2	1	1	0	0
Foolium	EC:PC	NaPF <sub>6</sub>	Jah	1	0	0	0	0	0	3	3	2	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	2	2	1	2
Foolium	EC:PC	NaPF <sub>6</sub>	Ei	1	0	0	1	1	1	4	1	1	0	0	0	0	1	0	0	2	0	0	0	0	0	0	1	3	2	1	2
Foolium	EC:PC	NaClO <sub>4</sub>	Jah	0	1	0	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0	1	0	1	0	0	0	1	1	0	0	0	
Foolium	EC:PC	NaClO <sub>4</sub>	Ei	0	2	1	2	1	1	1	0	1	0	1	1	1	1	2	3	1	1	0	0	1	1	2	2	1	0	1	
Süsinik	-	-	Ei	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Foolium	-	-	Ei	1	1	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	
Separaator			Ei	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0

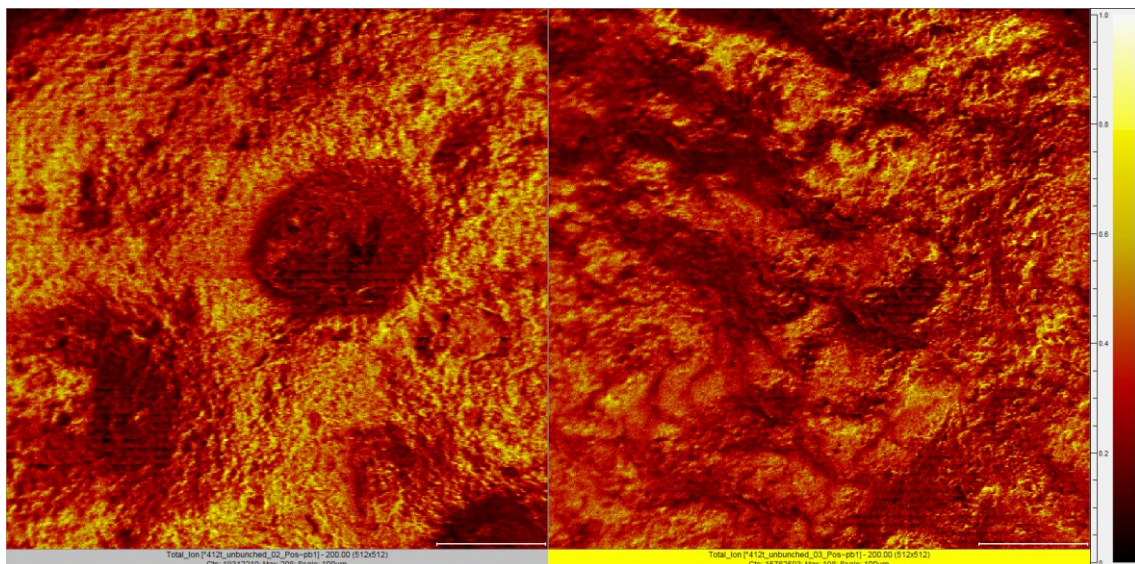
Lisa 18. TOF-SIMS maatriks m/z 95-191. Ülemise rea arvud tähistavad m/z. Pol. veerg näitab, kas elektroodi oli polariseeritud või mitte.



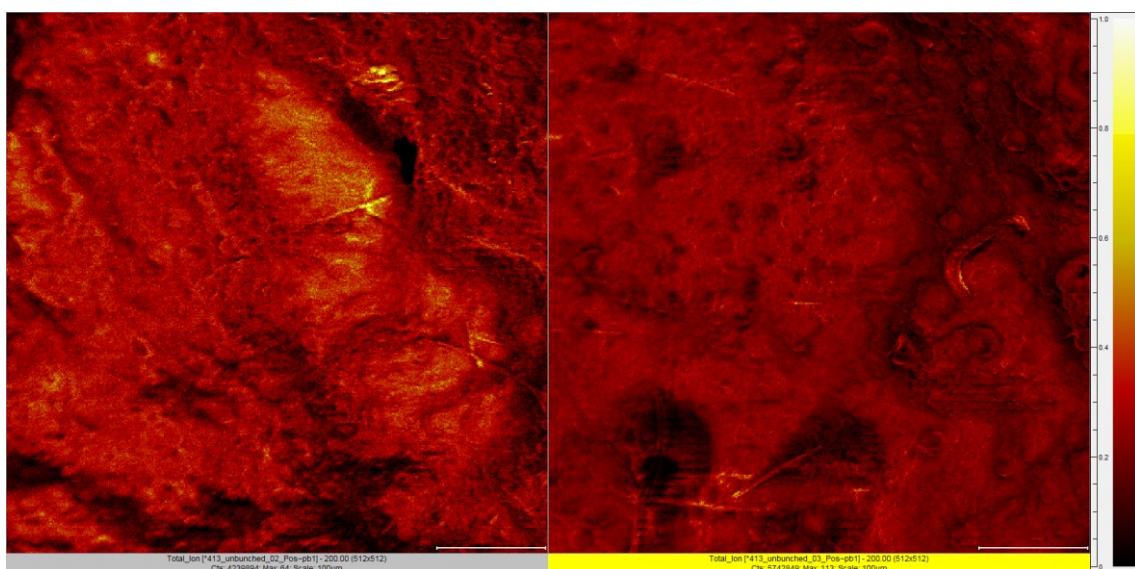
**Lisa 19.** 15 mA g<sup>-1</sup> voolutihedusega esimese tsükli täislaadimise kõverad ECC-COMBI moodsõtkerakus. Neid proove analüüsiiti TOF-SIMS meetodiga.



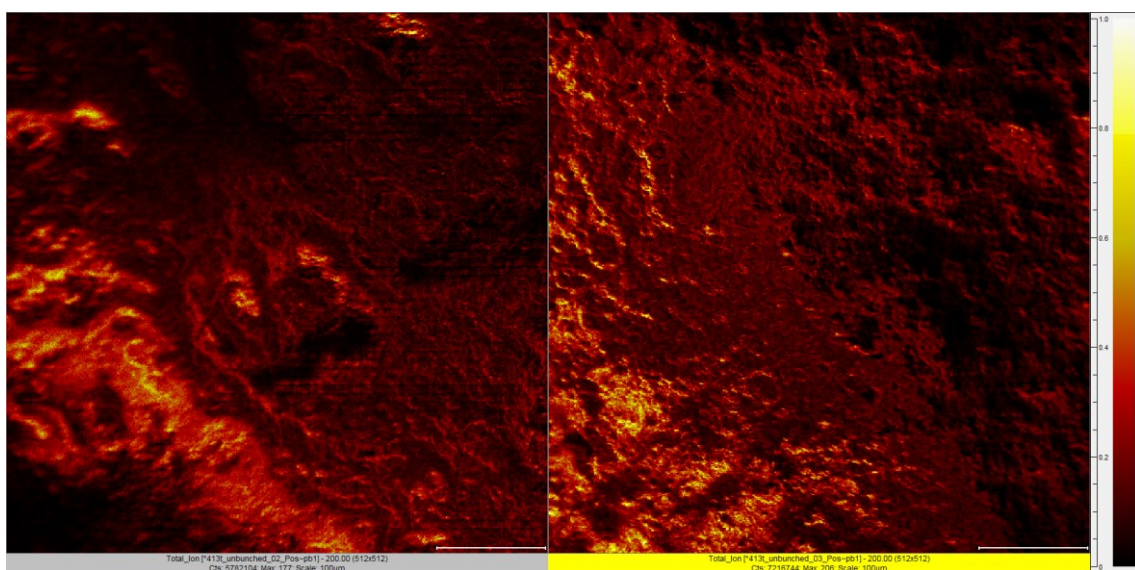
**Lisa 20.** NaPF<sub>6</sub> EC:PC S TOF-SIMS kujutis.



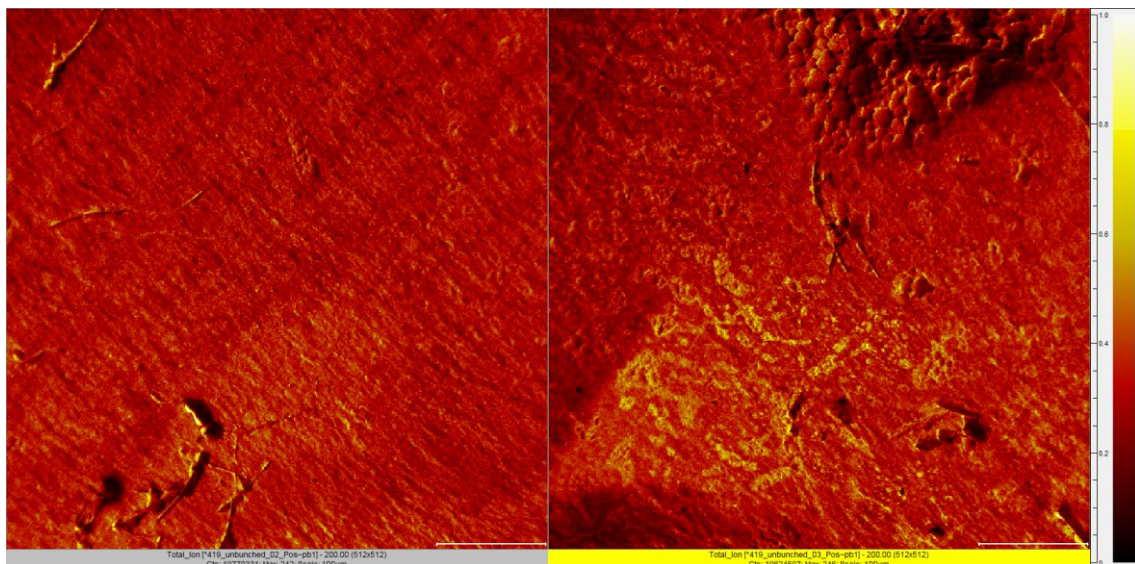
**Lisa 21.** NaPF<sub>6</sub> EC:PC S<sub>0</sub> TOF-SIMS kujutis.



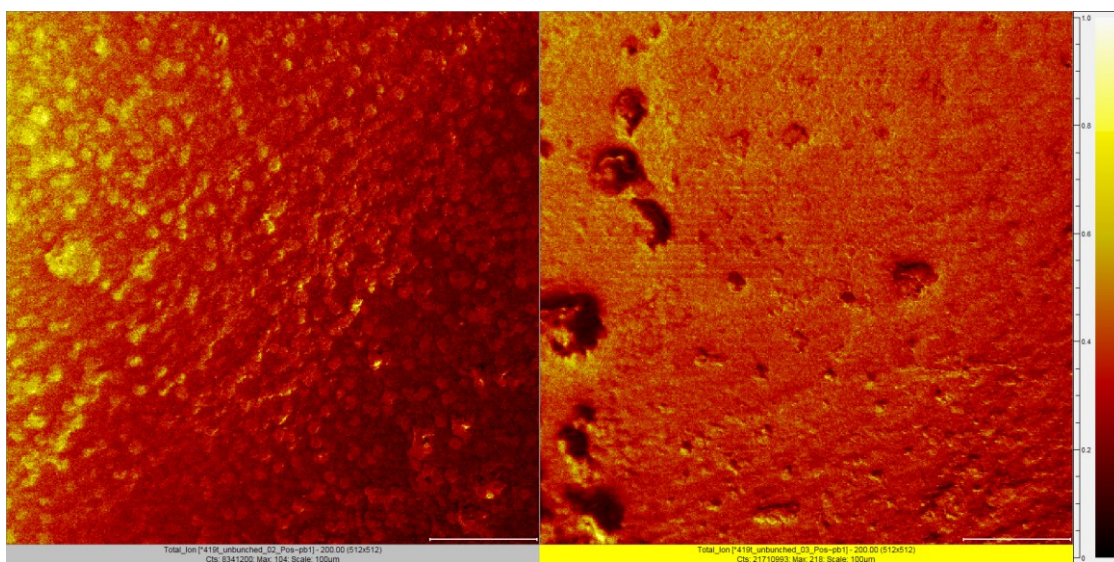
**Lisa 22.** NaClO<sub>4</sub> EC:PC S TOF-SIMS kujutis.



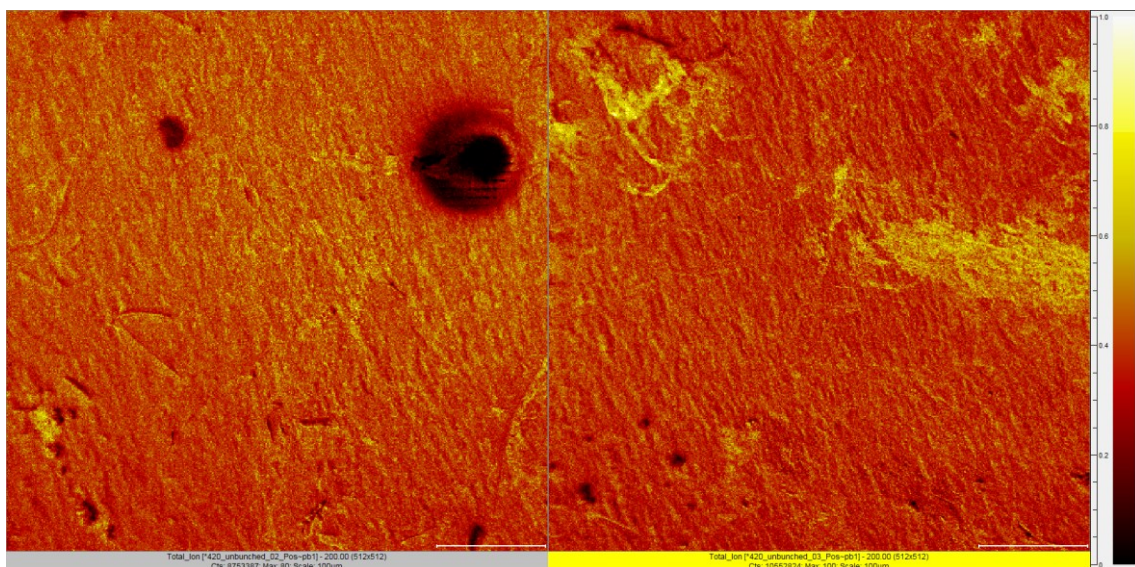
**Lisa 23.** NaClO<sub>4</sub> EC:PC S<sub>0</sub> TOF-SIMS kujutis.



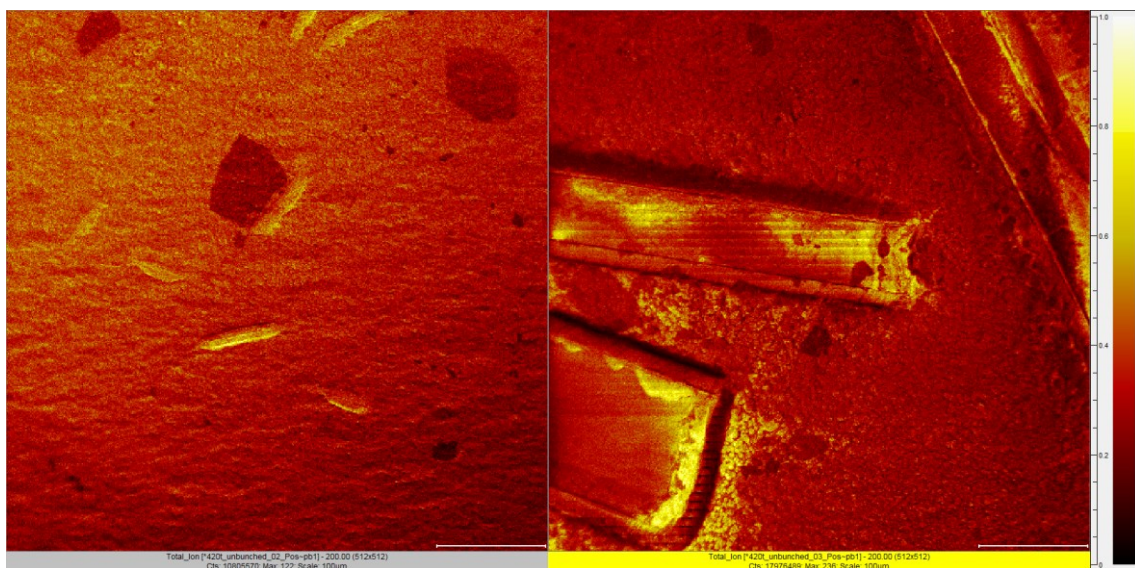
**Lisa 24.** NaPF<sub>6</sub> EC:PC A TOF-SIMS kujutis.



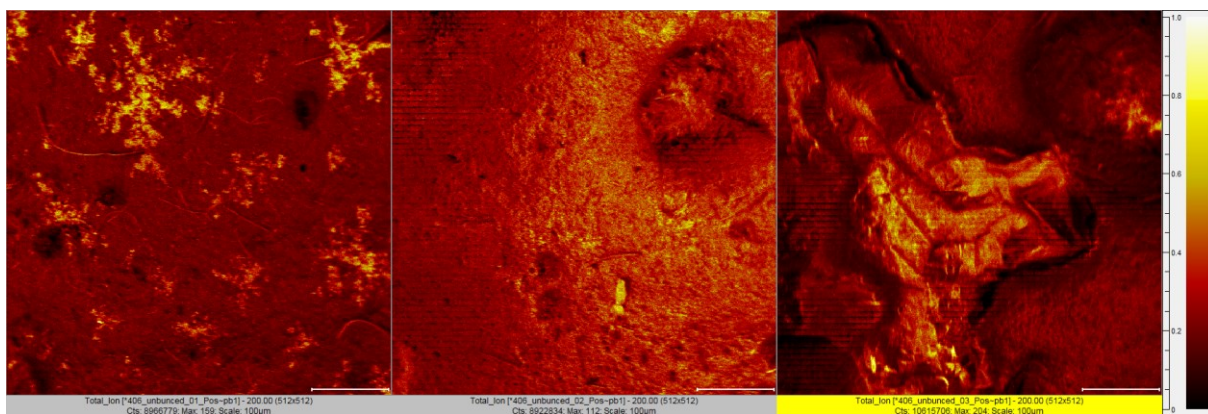
**Lisa 25.** NaPF<sub>6</sub> EC:PC A<sub>0</sub> TOF-SIMS kujutis.



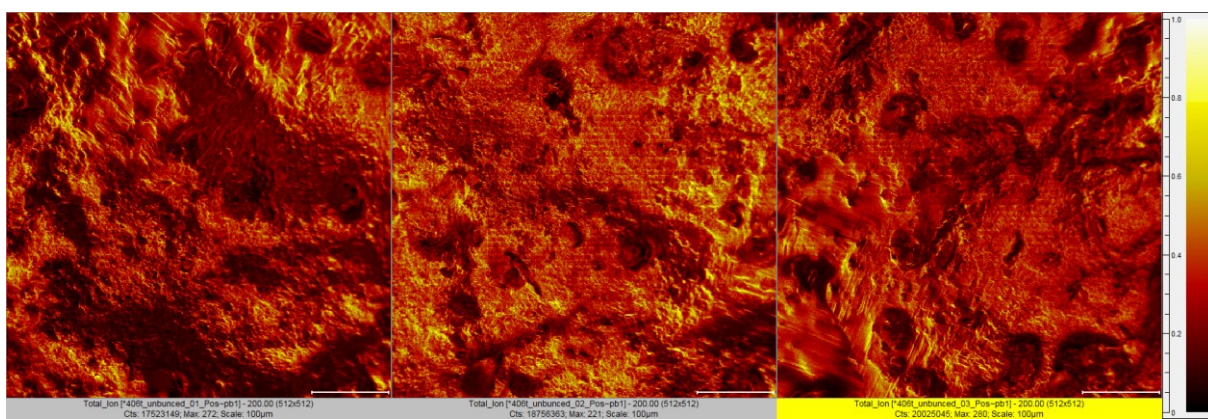
**Lisa 26.** NaClO<sub>4</sub> EC:PC A TOF-SIMS kujutis.



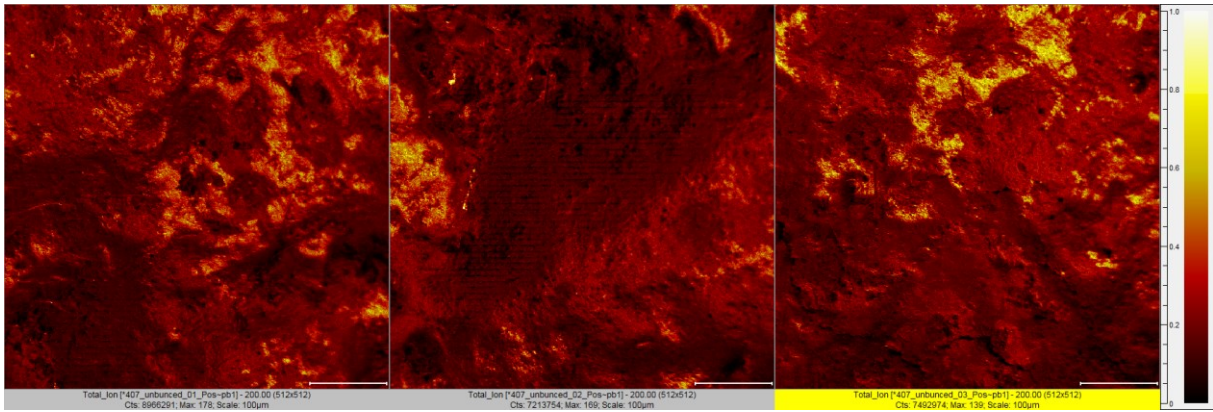
**Lisa 27.** NaClO<sub>4</sub> EC:PC A<sub>0</sub> TOF-SIMS kujutis.



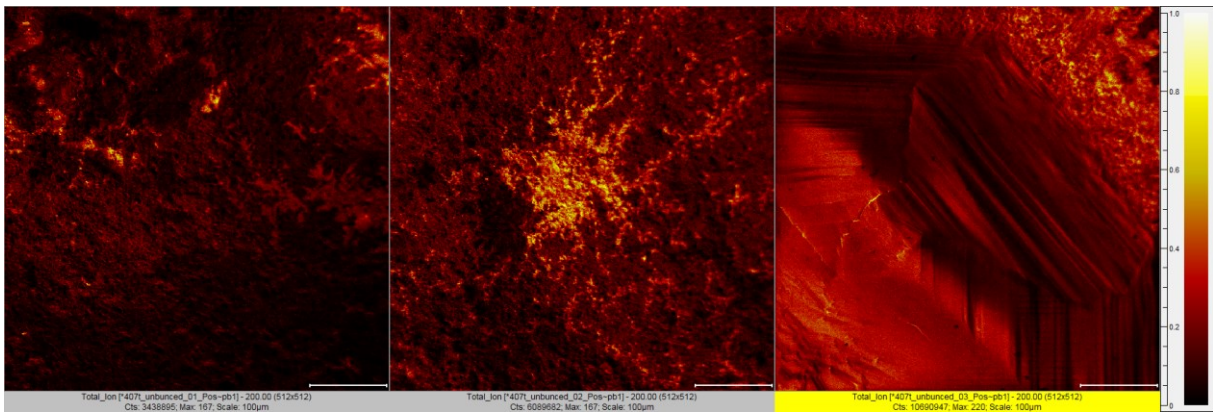
**Lisa 28.** NaPF<sub>6</sub> PC:VC S TOF-SIMS kujutis.



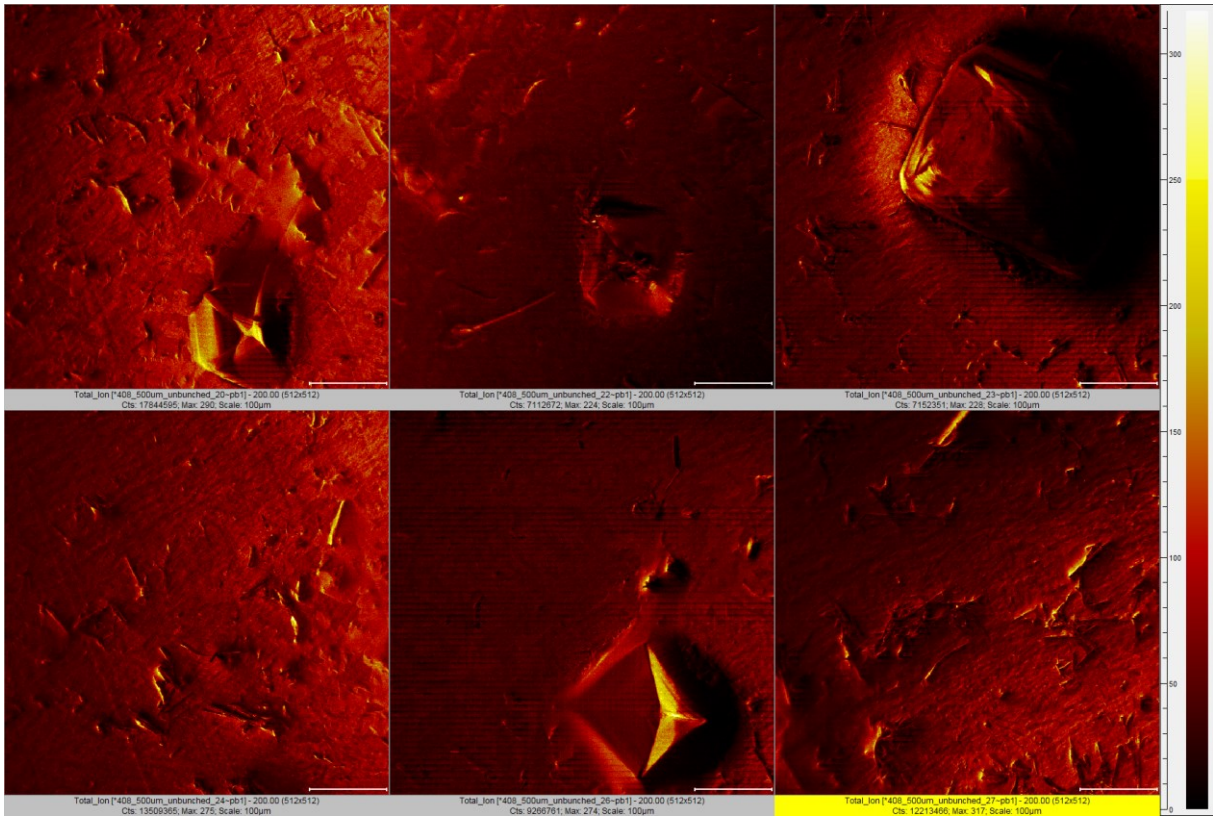
**Lisa 29.** NaPF<sub>6</sub> PC:VC S<sub>0</sub> TOF-SIMS kujutis.



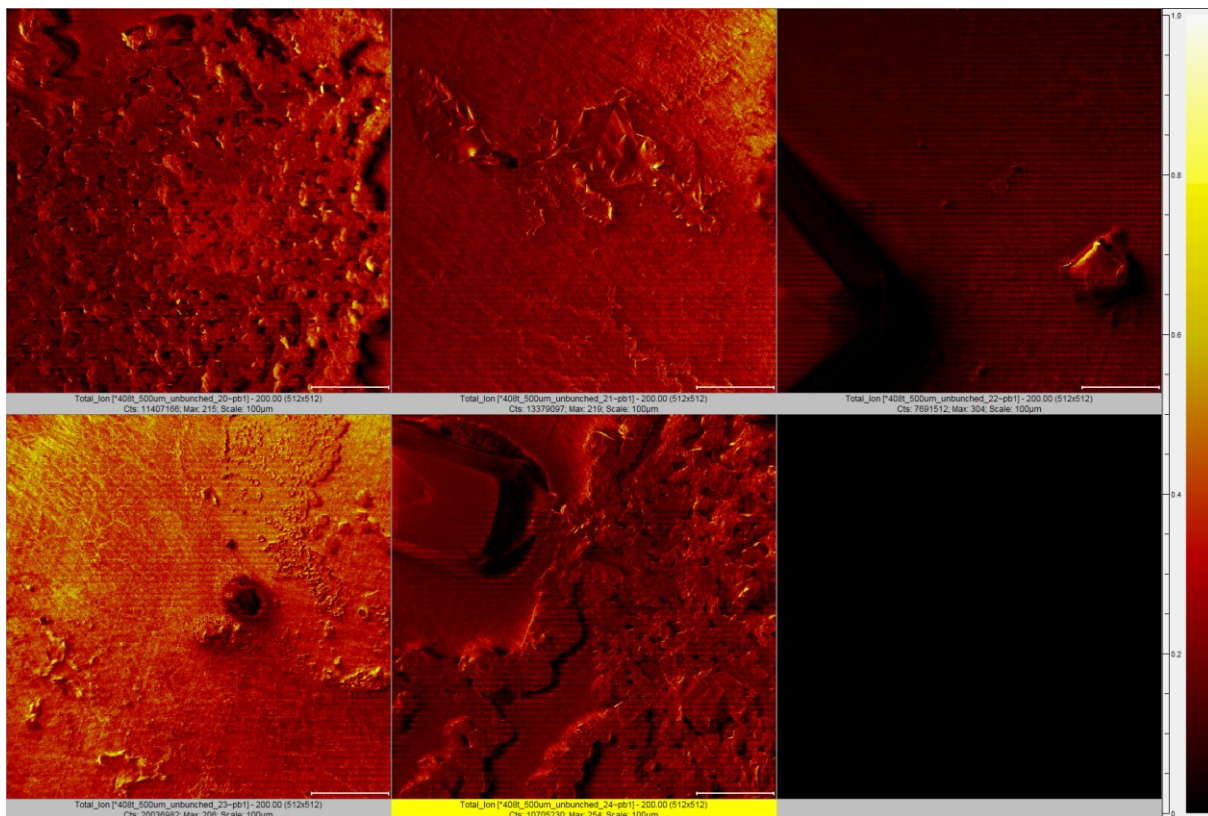
**Lisa 30.** NaClO<sub>4</sub> PC:VC S TOF-SIMS kujutis.



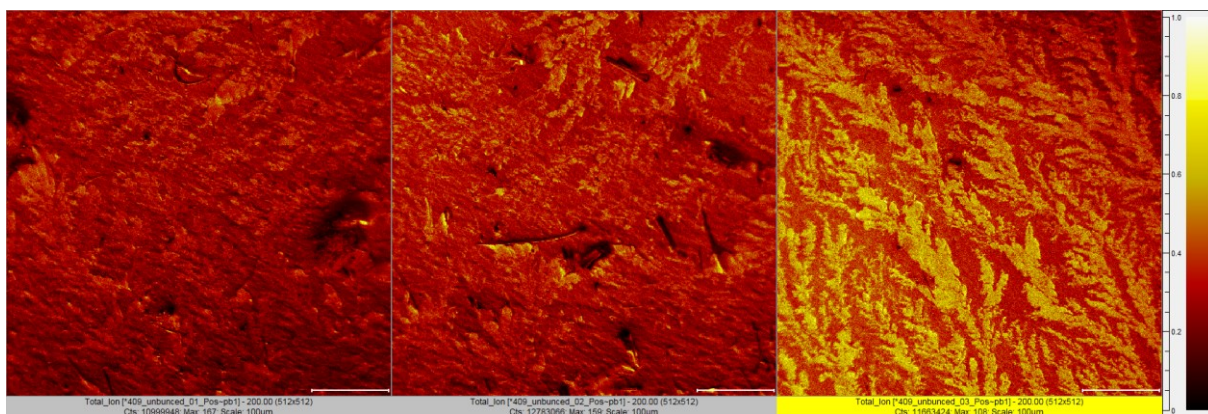
**Lisa 31.** NaClO<sub>4</sub> PC:VC S<sub>0</sub> TOF-SIMS kujutis.



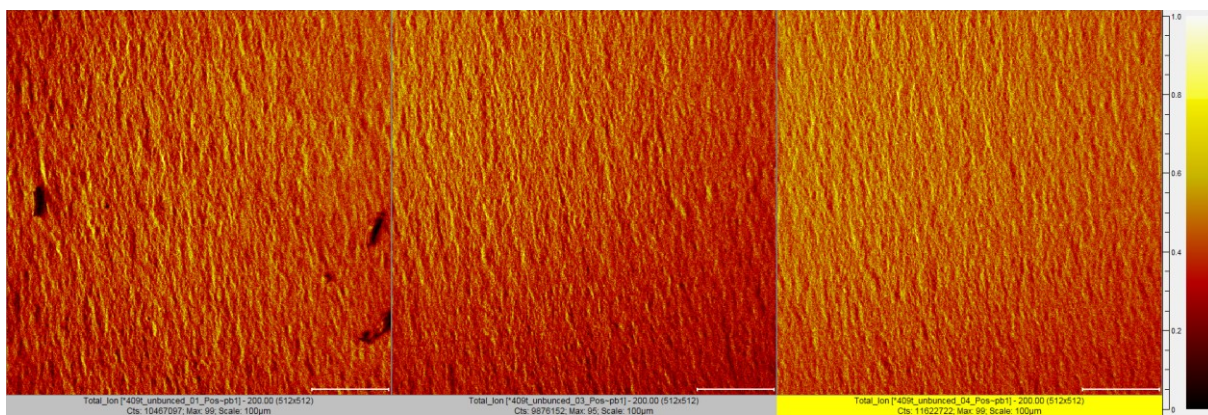
**Lisa 32.** NaPF<sub>6</sub> PC:VC A TOF-SIMS kujutis.



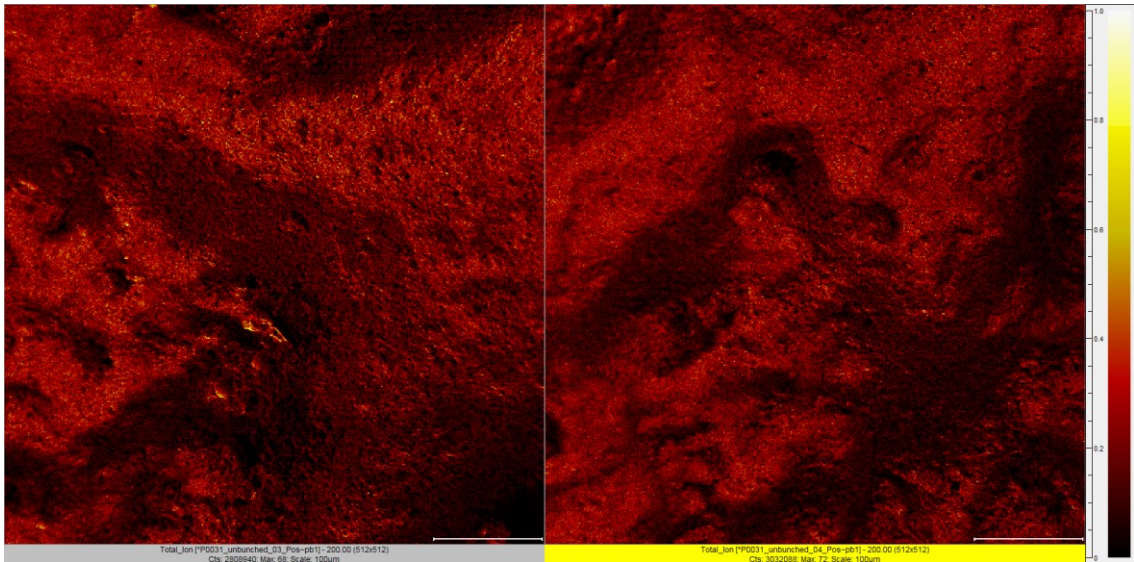
**Lisa 33.** NaPF<sub>6</sub> PC:VC A<sub>0</sub> TOF-SIMS kujutis.



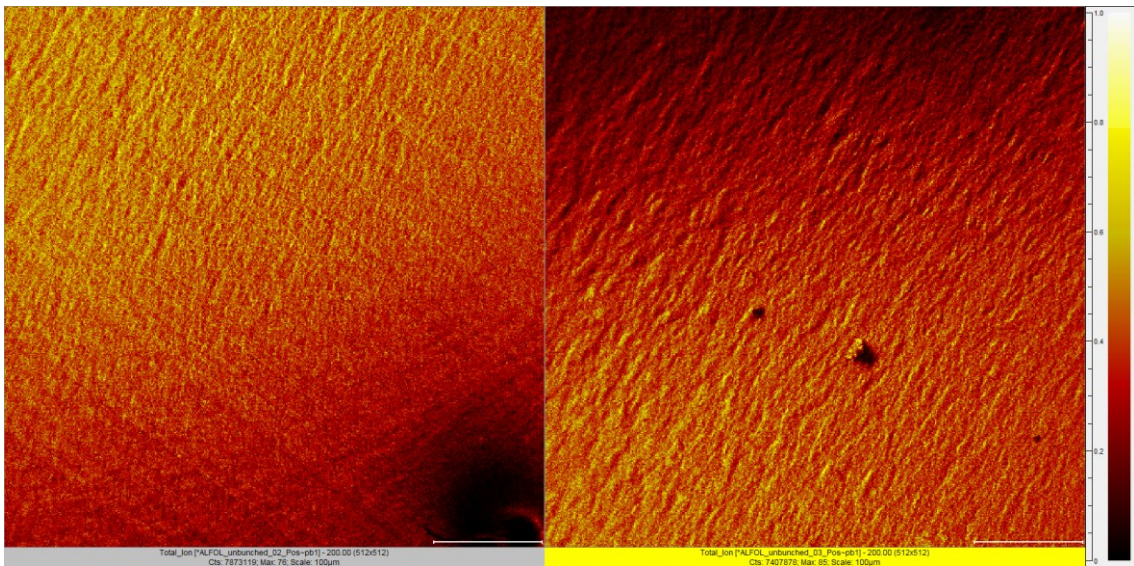
**Lisa 34.** NaClO<sub>4</sub> PC:VC A TOF-SIMS kujutis.



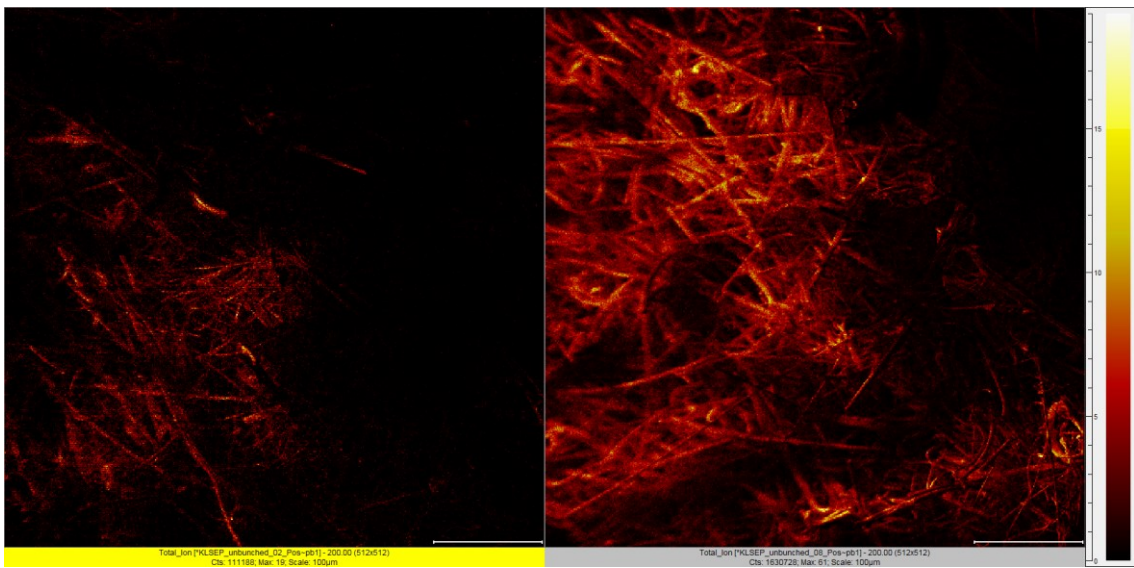
**Lisa 35.** NaClO<sub>4</sub> PC:VC A<sub>0</sub> TOF-SIMS kujutis.



**Lisa 36.** Kuiva elektroodi TOF-SIMS kujutis.



**Lisa 37.** Kuiva alumiiniumi TOF-SIMS kujutis.



**Lisa 38.** Kuiva separaatori TOF-SIMS kujutis.

## **Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks**

Mina, Leemet Samel

(sünnikuupäev: 26.01.1994)

1. annan Tartu Ülikoolile lasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose „Elektrolüüdi lagunemise uurimine Na-ioonaku negatiivse elektroodi pinnal“, mille juhendaja on MSc Ronald Väli, 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 Commonsi 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 **31.12.2020** 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

Leemet Samel

Tartus, 29.05.2019