

TARTU ÜLIKOOL  
Loodus- ja tehnoloogiateaduskond  
Keemia instituut

Ingrid Vaas

**ELEKTROFORMEERIMISE MEETODIL ELEKTRILISE KAKSIKKIHI  
KONDENSAATORI POOLELEMENDI VALMISTAMINE JA TESTIMINE**

Magistritöö

Juhendaja: PhD Kerli Liivand

Tartu 2015

## SISUKORD

SISSEJUHATUS .....	4
1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE .....	5
1.1 Elektroformeerimise meetod fiibrите valmistamiseks .....	5
1.1.1 Fiibrите moodustumist mõjutavad tegurid .....	5
1.2 Elektrilise kaksikkihi kondensaator (EKKK) .....	6
1.2.1 EKKK elektrolüüdid .....	8
1.2.2 EKKK elektrodimaterjalid .....	8
1.2.3 EKKK separaatomaterjalid .....	9
1.3. Elektrokeemilised uurimismeetodid .....	10
1.3.1 Tsükliline voltamperomeetria .....	10
1.3.2 Konstantse voolu meetod .....	11
1.3.3 Elektrokeemiline impedantspektroskoopia .....	11
1.3.4 EKKK energia- ja võimsustihedus .....	14
1.3.5 Ajalise stabiilsuse ehk süsteemi eluea hindamine .....	14
2. EKSPERIMENTAALNE OSA .....	15
2.1 Elektroformeeritud poolelemendi valmistamine .....	15
2.2 Elektrokeemilised mõõtmised .....	17
3. KATSETULEMUSED JA ARUTELU .....	18
3.1. Sideaine hulga optimeerimine elektroodi kihis .....	18
3.1.1 Elektroformeeritud elektroodi kihi struktuuranalüüs .....	18
3.1.2 Elektroformeeritud süsteemide elektrokeemiline testimine .....	19
3.1.2.1 Tsüklilise voltamperomeetria andmete analüüs .....	19
3.1.2.2 Elektrokeemilise impedantspektroskoopia andmete analüüs .....	20
3.1.2.3 Konstantsel võimsusel tühjakslaadimise andmete analüüs .....	21
3.1.2.4 Süsteemi eluea hindamine .....	22
3.2 Elektroformeeritud raku madaltemperatuurne käitumine .....	22
3.2.1 Elektroformeeritud süsteemi madaltemperatuurne elektrokeemiline testimine .....	23
3.2.1.1 Tsüklilise voltamperomeetria andmete analüüs .....	23
3.2.1.2 Konstantse voolu meetodi andmete analüüs .....	23
3.2.1.3 Elektrokeemilise impedantspektroskoopia andmete analüüs .....	24
3.2.1.4 Konstantsel võimsusel tühjakslaadimise andmete analüüs .....	25
3.2.1.5 Süsteemi eluea hindamine .....	25
KOKKUVÕTE .....	26

SUMMARY .....	28
KASUTATUD KIRJANDUS .....	30
TÄNUAVALDUSED .....	33
LISAD .....	34
MAGISTRITÖÖ RAAMES ILMUNUD ARTIKLID .....	54

## SISSEJUHATUS

Kliima muutumine ning fossiilsete kütuste limiteeritud kättesaadavus on oluliselt mõjutanud maailma majandust ja ökoloogiat. Globaalselt on hädavajalikuks osutunud fossiilsete kütuste kasutamise vähendamine, et seeläbi vähendada kasvuhoonegaaside emissiooni. Alternatiivsete energiaallikatena saab fossiilsete kütuste asemel kasutada tuule-, päikese- ja hüdroenergiat. Kuna nende energialiikide kättesaadavus sõltub suuresti ilmastikuoludest, siis tuleb osa saadavast energiast salvestada, et tagada pidev energia kättesaadavus nii kodutarbijatele kui ka tööstusettevõtetele alatootlusega perioodidel. Sellega seoses on kasvanud nõudlus uute ja paremate energiasalvestusseadmete vastu. Erilist tähelepanu on hakatud pöörama elektrilise kaksikkihi kondensaatorite (EKKK) arendamisele, kuna neil on pikk eluiga, lihtne ehitus ning mõõdukas energiatihedus ja ülisuur võimsustihedus.

EKKK omadused sõltuvad suuresti just kasutatava elektroodi valmistamise viisist ja omadustest. Enim kasutatakse elektroodide valmistamiseks erinevaid süsinikmaterjale. Rull-pressimise meetod on laialt levinud meetod elektroodide valmistamiseks, kuid antud meetodi limiteerivaks teguriks on valmistatud elektroodi minimaalne paksus. Nimelt peab mehaaniliselt tugeva elektroodi saamiseks rull-pressitud elektroodis olema ~ 8 - 10 kihti süsiniku osakesi. Samuti on rull-pressimise meetodil elektroodide suurtootmine väga keeruline ning aeganõudev.

Üheks levinumaks meetodiks nanofiibriliste materjalide valmistamiseks on elektroformeerimise meetod. Elektroformeerimise meetod, mille korral kasutatakse elektrivälja rakendamist polümeerilahusele, võimaldab valmistada õhukesi, poorseid nanofiibrilisi materjale. TÜKI-s on viimastel aastatel näidatud, et elektroformeerimine on edukas meetod ka EKKK separaatorite valmistamiseks.

Selle uurimustöö eesmärgiks oli valmistada elektroformeerimise meetodiga EKKK poolelemendid, mis on õhemad ja madalama tihedusega kui rull-pressimise meetodil valmistatud elektroodid, et valmistada EKKK, millel oleks madalam järjestiktakistus ja seeläbi kõrgem võimsus. Antud uurimustöö jaguneb kaheks osaks. Kõigepealt optimeeriti elektroformeeritud poolelemendi elektroodi kihis süsiniku segu (RP-20 + grafiit) ja sideaine (polüvinülideenfluoriidi) sisaldust ning seejärel uuriti elektroformeeritud EKKK raku madaltemperatuurset käitumist.

# 1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

## 1.1 Elektroformeerimise meetod fiibrilise valmistamiseks

Elektroformeerimise meetod on laialt levinud valmistamiseks painduvaid ja poorseid nanofiibrilisi materjale, kasutades selleks polümeerilahust või sulatatud polümeeri [1]. Elektroformeerimise meetod patenteeriti esmakordselt 1902. Mortoni [2] poolt. Kaasajal kasutatavad põhiideed pärinevad aastatest 1934 – 1944, kui Formhals avaldas rea patente [3–7], mis kirjeldavad elektrostaatilise jõu kasutamist polümeersete fiibrilise valmistamiseks.

Elektroformeerimise aparatuur koosneb põhiliselt kolmest komponendist: kõrgepingeallikast, polümeerilahusega täidetud süstlast koos väikesediametrilise nõelaga ning kogumiskraanist ehk kollektorist (joonis 1). Üks elektrood on ühendatud nõelaga ning teine on kinnitatud maandatud kogumiskraanile. Alalispinget (6 – 30 kV) rakendades tekib nõela otsa ja kogumiskraani vahele elektrivälja mõjudes kogu polümeerilahusele ning tekitab lahuse pinnale laengu. Kui samalaengulised funktsionaalsed rühmad omavahel tõukuvad ning neile mõjuva elektrivälja tugevus ületab lahuse pindpinevuse, tekib nõela otsa Taylori koonus. Edasine polümeerilahuse ja kogumiskraani vahelise elektrivälja suurendamine põhjustab polümeerilahuse joa väljumise Taylori koonusest ning liikumise kogumiskraani suunas. Polümeerilahuse juga venib elektrivälja toimel, muutudes pikemaks ja peenemaks. Enne kogumiskraanile jõudmist solvent aurustub polümeerilahuse joast ning järele jäävad tahked polümeeri fiibrid, mis omavahel moodustavad kogumiskraanil fiibrilise võrgustiku [8].

### 1.1.1 Fiibrilise moodustumist mõjutavad tegurid

Elektroformeerimise protsessi mõjutavad mitmesugused parameetrid, mis omakorda mõjutavad tekkiva nanofiibrilise membraani morfoloogiat ja omadusi. Neid parameetreid saab suures plaanis jaotada kolmeks: a) lahuse omadused, nagu polümeeri molekulmass, lahuse kontsentratsioon, viskoossus, elektrijuhtivus ja pindpinevus, b) elektroformeerimise parameetrid, nagu pinge (elektrivälja tugevus), polümeerilahuse etteandmiskiirus, vahemaa nõela tipu ja kogumiskraani vahel, c) ümbritseva keskkonna parameetrid, nagu temperatuur, õhu liikumine elektroformeerimise kambris ja õhuniiskus [9].

On leitud, et kõige suurem mõju elektroformeerimise protsessi käigus tekkiva fiibrilise parameetritele on lahuse omadustel. Polümeerilahuse viskoossus, elektrilised omadused (polariseeritavus, ioniseeritavus) ja pindpinevus määravad polümeerilahuse joa venituse määra polümeerilahuse liikumisel nõela otsast kollektorile [9]. Polümeerilahuse

konsentratsioon mõjutab lahuse viskoossust ning selleks, et elektroformeerimise protsess saaks toimuda, peab lahusel olema optimaalne konsentratsioon (viskoossus), sest madalal konsentratsioonil tekivad fiibrise asemel tilgad ning liiga kõrge konsentratsiooni korral on juga katkendlik ning ei moodustu ühtlasi fiibreid [10].

Elektroformeerimise parameetrid avaldavad samuti suurt mõju tekkiva membraani morfoloogiale ning mõjutavad polümeerilahuse joa stabiilsust, kuid on üldiselt väiksema mõjuga kui lahuse omadused [9]. Üks olulisem elektroformeerimise parameeter on rakendatav alalispinge. Rakendatav kõrgepinge tekitab vajaliku laengu polümeerilahuses ning koos tekkiva elektriväljaga algatab elektroformeerimise protsessi, kui elektrostaatiline jõud lahuses ületab polümeerilahuse pindpinevuse. Mida kõrgem on rakendatav pinge, seda peenemad on tekkivad fiibrid, kuna polümeerilahuse juga venitatakse elektriväljas tugevamini. Samuti on oluliseks parameetrik polümeerilahuse etteandmiskiirus (pumpamiskiirus) ning nõela ja kogumisekraani vahekaugus, mis mõjutavad polümeerilahuse joa liikumiskiirust kogumisekraanile ning solventi aurustumist. On leitud, et kui pumpamiskiirus on liiga suur või nõela ja kogumisekraani vahekaugus on liiga väike, siis ei jõua kogu solvent polümeerilahuse joast välja aurustuda ning tekkivad fiibrid sulavad kogumisekraanil kokku. Kui nõela ja kogumisekraani vahekaugus on liiga suur, ei jõua fiibrid kogumisekraanile, kuna tekkiv elektriväli on liiga nõrk [11,12].

Ümbritseva keskkonna parameetrite mõju elektroformeerimise protsessile on kõige vähem uuritud. Elektroformeerimise meetod põhineb elektrivälja tekitamisel ja seega kõik muutused, mis mõjutavad elektrivälja tugevust ja stabiilsust, mõjutavad ka elektroformeerimise protsessi. On leitud, et liiga madala õhuniiskuse korral aurustub solvent polümeerilahuse joast liiga kiiresti, samas liiga kõrge õhuniiskuse korral ei pruugi kogu solvent aurustuda polümeerilahuse joast ning tekkivad fiibrid võivad sulada kollektoril kokku. Samuti mõjutab temperatuur tekkiva membraani morfoloogiat, kuna mõjutab lahuse viskoossust ning solventi aurustumiskiirust. Kõrgematel temperatuuridel on tekkivatel fiibritel väiksem diameeter, kuna polümeerilahuse viskoossus on madalam ja seega toimub polümeerilahuse joa venitus kiiremini [9].

## **1.2 Elektrilise kaksikkihi kondensaator (EKKK)**

Elektrilise kaksikkihi kondensaatorid (EKKK-d) on elektrokeemilised energiasalvestid, mis sobivad kiireks energia salvestamiseks ja vabastamiseks, kuna

salvestavad energiat läbi füüsikaliste adsorptsiooniprotsesside. Lisaks EKKK-le nimetatakse kirjanduses neid veel superkondensaatoriteks või ultrakondensaatoriteks [13]. EKKK koosneb kahest poorsest elektroodist, mis on ühenduses voolukollektoriga ja separaatorist (elektrit mittejuhtiv poorne membraan), mis eraldab poorseid elektroode teineteisest. Kogu EKKK moodustav süsteem on asetatud elektrolüüti (joonis 2). Erinevalt patareidest kogub EKKK elektrilaengut elektrokeemilisse kaksikkihti, mis tekib elektroodi ja elektrolüüdi piirpinnal. Kaksikkihi paksus sõltub elektrolüüdi kontsentratsioonist ja ionide suuruselt ning jääb 5 - 10 Å vahemikku kontsentreeritud elektrolüütide korral [13].

EKKK-te peamiseks erinevuseks patareidest on energia salvestamise mehhanism. Patareides salvestub energia läbi redoksprotsesside, EKKK-s salvestatakse energia aga läbi füüsikaliste adsorptsiooniprotsesside, mille tõttu on EKKK-tel palju suurem võimsustihedus ( $\sim 15 \text{ kW kg}^{-1}$ ) kui liitium-ioon patareidel ( $\sim 2 \text{ kW kg}^{-1}$ ), kuid energiatihedus on EKKK-tel palju väiksem ( $\sim 5 - 8 \text{ Wh kg}^{-1}$ ) võrreldes liitium-ioon patareidega ( $\sim 180 \text{ Wh kg}^{-1}$ ) [13-17]. EKKK tühjaks- ja täislaadimise efektiivsus võib ulatuda kuni 99%, samas kui tüüpilise liitium-ioon patarei efektiivsus jääb vahemikku 80 - 90%. Tänu efektiivsele ja pöörduvale laengu salvestamise protsessile omavad EKKK-d kõrget tsükleeritavust ning nende eluiga on palju pikem ( $> 100\,000$  tsükli) kui patareidel ( $< 2000$  tsükli), kuna EKKK-tes ei toimu keemilisi protsesse. EKKK mahtuvus sõltub mitmest parameetrist: elektroodi materjal, elektroodi eripinna suurus, rakendatav potentsiaal ning elektrolüüdi koostis.

Sümmeetrilise elektrilise kaksikkihi kondensaatori korral tekib süsteem, kus kaks kondensaatorit (elektroodi ja elektrolüüdi piirpind) on ühendatud jadamaisi ning EKKK mahtuvus ( $C_{\text{rakk}}$ ) on arvutatav järgnevalt:

$$\frac{1}{C_{\text{rakk}}} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}, \quad (1)$$

kus  $C_1$  ja  $C_2$  on esimese ja teise elektroodi mahtuvused [14]. Selleks, et võrrelda erinevaid süsteeme omavahel, arvutatakse üldjuhul mahtuvus ühe elektroodi massi kohta. Selleks kasutatakse järgmist valemit:

$$C = \frac{2C_{\text{rakk}}}{m_{\text{el}}}, \quad (2)$$

kus  $m_{\text{el}}$  on ühe elektroodi mass (g) [15].

### 1.2.1 EKKK elektrolüüdid

Elektrilise kaksikkihi kondensaatorites kasutatavaid elektrolüüte võib jaotada kolme rühma: 1) vesilahustel põhinevad elektrolüüdid, 2) mittevesilahustel põhinevad ehk orgaanilised elektrolüüdid ning 3) ioonsed vedelikud ja nende segud. Peamised kriteeriumid, mille järgi elektrolüüti valitakse on elektrolüüdi ionide suurused, ioonne juhtivus ning elektrolüüdi elektrookeemiline stabiilsus. Viimasest oleneb, kui suurt potentsiaali saab süsteemile rakendada, mis omakorda mõjutab EKKK energia- ning võimsustihedust [16].

Vesilahustel põhinevatel elektrolüütidel (nt:  $H_2SO_4$ , KOH jne) on suurem juhtivus (kuni  $1\text{ S cm}^{-1}$ ) võrreldes orgaaniliste elektrolüütidega ning üldjuhul on nad odavamad. Samas on vesilahustel põhinevatel elektrolüütidel madalam raku potentsiaali taluvus (kuni 1,23 V), kuna kõrgematel potentsiaalidel hakkavad toimuma redoksprotsessid (vee elektrolüüs) ja seetõttu on ka limiteeritud energiahulk, mida saab süsteemi salvestada [17]. Orgaaniliste elektrolüütide eelis on kõrgem raku potentsiaali väärtus ( $\sim 2,5 - 3\text{ V}$ ), samas on neil madalam juhtivus võrreldes vesilahustel põhinevate elektrolüütidega ja ionide mõõtmed on suuremad. Suurema elektrolüüdi takistusega kaasneb suurem takistus ionide liikumisel pooridesse ning seeläbi väheneb EKKK võimsus [13]. Väga olulisteks parameetriteks on ka elektrolüüdi ionide ja elektrodimaterjali pooride suurused, sest need määravad ära salvestatud ionide hulga kaksikkihis. Et saavutada võimalikult suurt mahtuvust peavad elektrolüüdi ionide ja elektroodi pooride suurused omavahel sobituma [18]. Üldiselt arvatakse, et poori raadius peab olema 4 korda suurem kui desolvateeritud (või osaliselt desolvateeritud) ioonraadius.

Viimasel ajal on hakatud üha rohkem uurima ioonseid vedelikke kui potentsiaalseid EKKK elektrolüüte. Ioonne vedelik on vedelas olekus sool, seega ei ole sellistes elektrolüütides solventi ning neil on väga madal aururõhk. Ioonsetel vedelikel on kõrge lagunemise ülepinge, seega nn potentsiaali taluvus (3,5 – 3,7 V), kuid nad on märksa viskoossemad kui orgaanilised elektrolüüdid [19,20].

### 1.2.2 EKKK elektrodimaterjalid

EKKK mahtuvus on põhiliselt ära määratud elektrodimaterjali omaduste so eripinna ja pooride üldsuuruste poolt. Peamiselt kasutatakse EKKK-s elektrodimaterjalina süsinikku, tänu selle unikaalsetele keemilistele ja füüsikalistele omadustele: hea elektrijuhtivus, kõrge eripind (kuni  $2500\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ), hea vastupidavus korrosioonile ja kõrge temperatuuritaluvus [18]. Kasutatakse erineva päritoluga aktiveeritud ja muid süsinikmaterjale: aktiveeritud süsinikud, süsiniknanotorud, süsinikaerogeelid, grafeen, karbiididest sünteesitud süsinikud jne.

Peamiselt kasutatakse elektroodide valmistamiseks aktiveeritud süsinikku, sest sellel on kõrge eripind (kuni  $2500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) ja hea elektrijuhtivus. Kõrge eripind on oluline, sest eripinna kasvades suureneb ka EKKK võimalik mahtuvus. Samas mängivad olulist rolli ka poori suurused ja kuju, elektroodi pinnal olevad funktsionaalsed rühmad ning elektrijuhtivus [19,21]. On leitud, et kasutades järelaktiveerimiseks  $\text{CO}_2$ , veeauru,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  või  $\text{KOH}$  avatakse kinnised poorid ning suureneb süsiniku eripind ja seeläbi mahtuvus [22,23]. Kasutades aktiveeritud süsinikku elektroodimaterjalina, jäävad vesilahustel põhinevate EKKK-te mahtuvused vahemikku  $100 - 400 \text{ F g}^{-1}$  ning orgaanilistel elektrolüütidel ja ioonsetel vedelikel põhinevad EKKK-te mahtuvused  $120 - 150 \text{ F g}^{-1}$  juurde [16].

Veel kasutatakse elektroodimaterjalina metalloksiide ( $\text{RuO}_2$ ,  $\text{IrO}_2$ ) ja elektrit juhtivaid polümeere (nt: p-dopeeritud polüpürrool), kuid nende materjalide kasutamisel esineb olulisi kõrvalekaldeid nn ideaalselt polariseeritava EKKK käitumisest. Metalloksiide kasutati elektroodidena EKKK edasiarendatud variandis nn hübriidkondensaatorites nende leiutamise algusaastatel ja peamiselt sõjatööstuses. Väärismetalloksiididest valmistatud elektroodid on kallid, tihtipeale on nende elektrijuhtivus madal ja neid saab kasutada vaid vesilahustel põhinevates süsteemides ning seetõttu pole need kommertsiaalsetes energiasalvestussüsteemides hetkel kasutusel. Elektrit juhtivatest polümeeridest valmistatud elektroodidel on suur energiatihedus ja mõõdukas võimsustihedus, kuid nende elektriline tsükleeritavus ehk eluiga on madal, sest elektrit juhtiv polümeer deformeerub/degradeerub elektrokeemiliste protsesside käigus [13].

### **1.2.3 EKKK separaatormaterjalid**

Separatuur ise ei osale üheski EKKK energia salvestamise protsessis, kuid siiski on see oluliseks EKKK komponendiks, kuna eraldab positiivselt ja negatiivselt laetud elektroode ja seetõttu peab olema elektrit mittejuhtivast materjalist. Samas peab separatuur olema piisavalt poorne ja omama sobiva suurusega poore, et saaks toimida ionide vaba liikumine elektroodide vahel EKKK laadimisel ja ka tühjakslaadimisel. Lisaks peab separatuur kergesti elektrolüüdis märguma, kuid samaaegselt hoidma oma mehaanilist poorsust ja kuju [24-27]. Samuti peab separatuur olema keemiliselt ja elektrokeemiliselt inertne elektroodidel toimuvate reaktsioonide ja nende käigus tekkivate ühendite suhtes. Seega on separaatori omadused väga olulised, sest need mõjutavad EKKK järjestiktakistust ning seeläbi võimsustihedust, eluiga ning lekkevoolu. On leitud, et mida õhem on separatuur, seda suurem

on EKKK võimsustihedus, kuna ioonidel on väiksem takistus liikuda läbi separaatori pooride EKKK täis- ja tühjakslaadimisel.

Peamiselt kasutatakse EKKK-te separaatormaterjalidena mikropoorseid membraane, mis on valmistatud tselluloosist, polüpropüleenist või polüvinülideenfluoriidist. Eelmainitud membraanide paksused jäävad vahemikku 15 - 30  $\mu\text{m}$ . Veel kasutatakse polüvinüülkloriidist ning polüestrist valmistatud separaatoreid, mille paksused jäävad 100 - 200  $\mu\text{m}$  vahemikku. Laialt kasutatakse ka keraamilisi separaatoreid paksusega 30 - 50  $\mu\text{m}$ . Orgaaniliste elektrolüütidega täidetud EKKK-des kasutatakse peamiselt polümeerseid separaatoreid ning vesilahustel põhinevate elektrolüütidega keraamilisi või klaasfiibrilisi separaatoreid [27].

### 1.3. Elektrokeemilised uurimismeetodid

#### 1.3.1 Tsükliline voltamperomeetria

Tsükliline voltamperomeetria (i.k. *cyclic voltammetry* – CV) on enim kasutatav meetod elektrokeemiliste reaktsioonide kohta kvantitatiivse informatsiooni saamiseks. Voltamperomeetrias antakse süsteemile ette kindel raku potentsiaalide vahemik, mida muudetakse lineaarselt ajas ning mõõdetakse süsteemi läbinud voolutugevust. Tsüklilise voltamperomeetria mõõtmisi viiakse läbi erinevatel laotuskiirustel, mis näitab kui palju muudetakse potentsiaali ajaühikus.

Kaheelektroodses süsteemis saab mahtuvuse ( $C$ ) välja arvutada kasutades järgmist valemit:

$$C = I \left( \frac{dE}{dt} \right)^{-1}, \quad (3)$$

kus  $dE/dt$  on potentsiaali laotuskiirus ja  $I$  on vool [14, 20-22]. Valem (3) kehtib eeldusel, et mõõteraku summaarne mahtuvus on konstantne ( $C \neq f(\Delta E)$ ,  $\Delta E$  on raku potentsiaal) ning süsteemi sisetakistus ( $R_s \rightarrow 0$ ) või voolutugevus lähenevad nullile ( $I \rightarrow 0$ ).

Eeldades, et mõlema elektroodi mahtuvused on võrdsed, saab välja arvutada ühe elektroodi mahtuvuse  $C_m$  ( $\text{F g}^{-1}$ ) kasutades valemit:

$$C_m = \frac{2C}{m_{\text{el}}}, \quad (4)$$

kus  $m_{\text{el}}$  on ühe elektroodi mass (g) [24-26].

### 1.3.2 Konstantse voolu meetod

Konstantse voolu (i.k. *constant current* – CC) meetodi korral rakendatakse kondensaatorile konstantset voolu ning mõõdetakse raku potentsiaali muutust ajas. Saadud galvaanitsüklitest saab välja arvutada süsteemi salvestatud/vabastatud laenguhulga, mahtuvuse ja sisetakistuse. Galvaanitsüklitest arvutatakse keskmine mahtuvus tühjakslaadimise kõvera tõusust, tingimusel, et laadimiskõver on lineaarne kasutatavas potentsiaalide vahemikus:

$$C_{cc} = I \left( \frac{d(\Delta E)}{dt} \right)^{-1}, \quad (5)$$

kus  $C_{cc}$  on mahtuvus (F),  $I$  on tühjakslaadimise vool (A) ja  $d(\Delta E)/dt$  on tühjakslaadimise kõvera tõus ( $V s^{-1}$ ). Sümmeetrilises süsteemis saab ühe elektroodi mahtuvuse välja arvutada kasutades valemit:

$$C_m = \frac{2C}{m_{el}}, \quad (6)$$

kus  $m_{el}$  on ühe elektroodi mass [28,29].

### 1.3.3 Elektrokeemiline impedantsspektroskoopia

Elektrokeemilise impedantsspektroskoopia (i.k. *electrochemical impedance spectroscopy* – EIS) meetodi abil uuritakse elektrokeemilisi süsteeme ja neis toimuvaid protsesse. Eeldades, et rakendatav potentsiaal on sinusoidaalne, saab mõõta elektrokeemilist rakku läbivat alalisvoolu signaali ajas, mida analüüsitakse kasutades Fourier rittaarenduse meetodeid [16]. EIS baseerub vahelduvvoolu modulatsioonifunktsioonil:

$$E(t) = E_0 \sin(\omega t), \quad (7)$$

kus  $E_0$  on vahelduvvoolu signaali maksimaalne amplituud ja  $\omega = 2\pi f$  on ringsagedus ja  $f$  on vahelduvvoolu sagedus. Kui mõõterakk on modelleeritud mahtuvuse ning takistuse järjestikühendusena, siis saab rakku läbiva voolu avaldada järgnevalt:

$$i(t) = C \left( \frac{dE}{dt} \right) = C \omega_0 E_0 \sin(\omega t + \varphi), \quad (8)$$

kus  $\varphi$  on faasiinihe vahelduvvoolu ja vahelduvpotentsiaali vahel, mis ideaalse kondensaatori puhul on väärtusega  $-90^\circ$ . Ideaalselt takistuslikult käituva süsteemi puhul  $\varphi = 0^\circ$ .

Võrrandite (7) ja (8) lihtsamaks kasutamiseks viiakse nad üle kompleksmuutuja funktsioonideks ning graafiliselt avaldatakse need komplekstasandil. Seega saadakse järgmised võrrandid:

$$I = I_0 e^{j\theta} e^{j\omega t} = I(j\omega) e^{j\omega t}, \quad (9)$$

$$E = E_0 e^{j\theta} e^{j\omega t} = E(j\omega) e^{j\omega t} = RI(j\omega) e^{j\omega t} + \frac{I(j\omega) e^{j\omega t}}{Cj\theta\omega}, \quad (10)$$

kus  $R$  on süsteemi summaarne takistus,  $C$  summaarne mahtuvus ning  $I(j\omega)$  ja  $E(j\omega)$  vastavalt faasinihkest tulevad voolu ja potentsiaali faasorid. Kombineerides võrrandeid (9) ja (10) saame elektrokeemilise impedantsi ehk ahela takistuse vahelduvvoolule:

$$Z = \frac{E(j\omega)}{I(j\omega)} = R - \frac{j}{C\omega} = Z' + Z'', \quad (11)$$

kus  $Z'$  ja  $Z''$  on impedantsi reaali- ja imaginaarosa. Valem (11) võtab lisaks tavalisele takistusele arvesse ka mahtuvusest tingitud mahtuvusliku takistuse komponendid [16,28].

Järjestiktakistuse ( $R_s$ ), järjestikmahtuvuse ( $C_s$ ), paralleeltakistuse ( $R_p$ ) ja paralleelmahtuvuse ( $C_p$ ) saab arvutada impedantsi andmetest järgmiselt:

$$R_s = Z'(\omega), \quad (12)$$

$$C_s = -\frac{1}{\omega Z''(\omega)}, \quad (13)$$

$$R_p = R_s \left( 1 + \frac{1}{\tan^2 \left( \frac{Z'(\omega)}{Z''(\omega)} \right)} \right), \quad (14)$$

$$C_p = C_s \left( 1 + \tan^2 \left( \frac{Z'(\omega)}{Z''(\omega)} \right) \right), \quad (15)$$

Mahtuvuse reaali-  $C'(\omega)$  ja imaginaarosa  $C''(\omega)$  saab välja arvutada kasutades järgmisi valemeid:

$$C(\omega) = C'(\omega) - jC''(\omega), \quad (16)$$

$$C'(\omega) = -\frac{Z''(\omega)}{\omega |Z(\omega)|^2}, \quad (17)$$

$$C''(\omega) = -\frac{Z'(\omega)}{\omega |Z(\omega)|^2}, \quad (18)$$

kus  $|Z(\omega)|$  on impedantsi moodul. Madalate sageduste osa  $C'(\omega)$  EKKK-s vastab nn staatilisele mahtuvusele, mida mõõdetakse konstantse vooluga tühjakslaadimise meetodil ja  $C''(\omega)$  vastab energia hajumisele pöördumatute faradi protsesside käigus [16].

Paremaks EKKK kirjeldamiseks kasutatakse kompleksvõimsust, mille saab välja arvutada EIS mõõtmisandmetest ja see avaldub järgmiselt:

$$S(\omega) = P(\omega) + jQ(\omega), \quad (19)$$

kus  $P(\omega)$  on võimsuse reaalosa:

$$P(\omega) = \omega C''(\omega) |\Delta E_{\text{rms}}|^2, \quad (20)$$

ning  $Q(\omega)$  on imaginaarosa:

$$Q(\omega) = -\omega C'(\omega) |\Delta E_{\text{rms}}|^2, \quad (21)$$

kus  $|\Delta E_{\text{rms}}|^2 = \Delta E_{\text{max}} \sqrt{2}$  ( $\Delta E_{\text{max}}$  on vahelduvvoolu potentsiaali maksimaalne amplituut) [21-23,30-32].

Ideaalselt mahtuvuslikult käituv süsteem ei oma kompleksvõimsuse reaalosa ja seega valem (19) lihtsustub:

$$S(\omega) = jQ(\omega) = -\frac{j\Delta E_{\text{rms}}^2}{|Z''(\omega)|} = -j\omega C(\omega)\Delta E_{\text{rms}}^2, \quad (22)$$

Ideaalselt takistuslikult käitavas süsteemis puudub kompleksvõimsuse imaginaarosa, sest süsteemist ainult vabaneb energiat ning valem (19) lihtsustub:

$$S(\omega) = \frac{|\Delta E_{\text{rms}}|^2}{|Z'(\omega)|}, \quad (23)$$

Reaalne EKKK balansseerib kahe oleku vahel, kõrgsageduslikus alas ( $\omega \rightarrow \infty$ ) on iseloomulik takistuslik käitumine ja madalsageduslikus alas ( $\omega \rightarrow 0$ ) mahtuvuslik käitumine. Nende kahe oleku vahel käitub EKKK kui takistuslik-mahtuvuslik lõpmatult pikk ülekandeahel.

Selleks, et võrrelda erinevaid EKKK, saab välja arvutada süsteemi karakteristikliku ajakonstandi  $\tau_R$ , mis näitab kui palju aega kulub poole salvestatud energia kättesaamiseks EKKK-st [30-32]. Kompleksvõimsusest saab välja arvutada  $\tau_R$ , kasutades süsteemi relaksatsioonisagedust  $f_R$ , mis saadakse tingimusel, kus  $|P|/|S| = |Q|/|S|$ .

$$\tau_R = \frac{1}{2\pi f_R}, \quad (24)$$

### 1.3.4 EKKK energia- ja võimsustihedus

Konstantsel võimsusel tühjakslaadimise meetodit kasutatakse süsteemi energia  $E$  ja võimsuse  $P$  (Ragone) sõltuvuse saamiseks ning seeläbi võrdlemaks erinevaid energiasalvesteid ja -muundureid omavahel [33,34]. Ragone graafikutelt leitakse süsteemi maksimaalne energia- ja võimsustihedus ning optimaalne tööpiirkond, mis jääb graafikul vahemikku, kus nii energia kui ka võimsus on kõrge. Näide tüüpilisest Ragone kõverast on toodud joonisel 3 [33]. EKKK-te energiatihedused jäävad vahemikku  $10^{-1} - 10^2 \text{ Wh kg}^{-1}$  ning võimsustihedused  $10 - 10^6 \text{ W kg}^{-1}$  [18]. Süsteemi tühjenemise/laadimise kiiruse saab välja arvutada konstantsel võimsusel tühjakslaadimise andmetest kasutades järgmist valemit:

$$t = \frac{E}{P}, \quad (25)$$

kus  $E$  on energiatihedus ( $\text{Wh kg}^{-1}$ ),  $P$  on võimsustihedus ( $\text{kW kg}^{-1}$ ) ja  $t$  on tühjenemise/laadimise aeg (h). Ragone graafikule tuuakse tavaliselt diagonaalsed aja jooned.

### 1.3.5 Ajalise stabiilsuse ehk süsteemi eluea hindamine

EKKK ajalist stabiilsust ehk eluiga saab hinnata kasutades selleks erinevaid meetodeid: CV ning CC meetodiga süsteemi tsüklerides mitmeid tuhandeid kordi või hoopis hoides süsteemi maksimaalsel EKKK potentsiaalil pikema aja vältel (konstantsel raku potentsiaalil hoidmine). Weingarthe jt [29] poolt on näidatud, et konstantsel raku potentsiaalil EKKK hoidmine on kõige optimaalsem meetod eluea mõõtmiseks ning hindamiseks, kuna peegeldab tingimusi, kus energiasalvestid peavad igapäevaselt töötama. CV ja CC meetodiga on süsteem samuti maksimaalse raku potentsiaali lähedases alas, kuid see ei ole nii koormav, kuna maksimaalset raku potentsiaali hoitakse väga lühikest aega ning nimetatud meetodid on märksa enam aega nõudvad kui konstantsel raku potentsiaalil hoidmine [29].

Eluea komplekstestis (i.k. *floating*) hoitakse süsteemi kindla aja vältel maksimaalsel raku potentsiaalil (nt: 5 tundi), seejärel laetakse süsteem täis ja tühjaks konstantse vooluga (nt. 1 või 2 A  $\text{g}^{-1}$ ), et hinnata süsteemi mahtuvust, ning viimaks mõõdetakse EIS maksimaalsel raku potentsiaalil, et hinnata süsteemi takistuslikku käitumist ja selle muutust. Eelmainitud eluea komplekstesti protsessi korratakse mitmeid kümneid kordi, kuni süsteemi stabiilsus hakkab kiiresti halvenema. Konstantsel voolul tühjakslaadimisest saab välja arvutada süsteemi mahtuvuse  $C_{cc}$  ( $\text{F g}^{-1}$ ) kasutades eelnevalt äratoodud valemeid 5 ja 6.

## 2. EKSPERIMENTAALNE OSA

### 2.1 Elektroformeeritud poolelemendi valmistamine

Separaatori ja elektroodi kihi valmistamiseks kasutati elektroformeerimise meetodit, mille aparatuur koosnes järgnevatest komponentidest: elektroformeerimise seade (NANOBOND Nano E-spinning System), süstalpump (ALADDIN-1000, World Precision Instruments), süstal (5 ml) koos väikesediametrilise nõelaga (0,43 mm või 0,84 mm) ning silindriline pöörlev kogumiskraan (kollektor), mille pind oli kaetud fooliumiga.

EKKK elektroformeeritud poolelemendi valmistamine koosnes kolmest etapist: kõigepealt valmistati elektroformeerimise teel nanofiibriline membraan ehk separaator. Selleks kasutati polümeerina polüvinülideenfluoriidi (PVDF, Aldrich, molekulmassiga 530000 g mol<sup>-1</sup>) ning solventidena N,N-dimetüülformamiidi (DMF, Fluka) ja atsetooni (Sigma-Aldrich) segu vahekorras 8:2 massi järgi. Separaatori elektroformeerimine viidi läbi järgnevate parameetrite korral: polümeerilahuse kontsentratsiooniks oli 22,5% PVDF lahust DMF + atsetooni segus, polümeerilahuse etteandmiskiiruseks oli 0,5 ml h<sup>-1</sup>, nõela sisediametriks oli 0,43 mm, nõela ning kogumiskraani vahekauguseks oli 15 cm, kogumiskraani pöörlemiskiiruseks oli 1100 p min<sup>-1</sup> ning pingeks oli 16 kV. Joonisel 4 on esitatud elektroformeerimise teel valmistatud PVDF separaatori kihi SEM pilt, kust on näha, et separaatoril on ühtlane fiibriline morfoloogia. Teise etapina elektroformeeriti separaatori pinnale süsiniku kiht. Süsinikuna kasutati RP-20 (Kuraray Chemical Co.) ja grafiidi (RexSheet) segu vahekorras 9:1 massi järgi ning sideainena PVDF ja solventidena DMF + atsetooni segu. Süsiniku lahuse valmistamiseks segati kokku süsinik, grafiit ja sideaine ning seejärel lisati solventide segu. Valmistatud segul lasti 30 minutit ultrahelivannis seguneda ning seejärel asetati kaheks ööpäevaks magnetsegajale, et saavutada ühtlase koostisega segu. Elektroodi kihi elektroformeerimine viidi läbi järgnevate parameetritega: lahuse etteandmiskiirus oli 1 ml h<sup>-1</sup>, nõela sisediameter oli 0,84 mm, nõela ning kogumiskraani vahekaugus oli 15 cm, kogumiskraani pöörlemiskiirus oli 1100 p min<sup>-1</sup> ning pinge oli 27 kV. EKKK poolelemendi kolmandas valmistamisetapis pressiti elektroformeeritud poolelement (separaatori kiht + elektroodi kiht) omavahel kokku, et saavutada parem kontakt süsiniku osakeste vahel. Pressimiseks kasutati vesipressi (KEKO Equipment) ja isostaatiline pressimine viidi läbi 5 MPa jõuga 1 minuti jooksul toatemperatuuril (23 °C). Elektroformeerimise teel valmistatud poolelementide (joonis 5a) paksused jäid vahemikku 35 - 70 µm (tabel 1). Joonisel 6 on ära toodud elektroformeeritud poolelemendi pilt, mille

valge pool on separaatori kiht ning must süsinikelektroodi kiht ning sellelt on näha, et elektroformeeritud poolelement on mehaaniliselt tugev ning painduv.

Tabel 1. Uurimustöö esimeses osas kasutatavate poolelementide paksused ja massid

Proov	Poolelemendi paksus	Poolelemendi mass
C-PTFE (94-6)	$110 \pm 5 \mu\text{m}$	0,0186 g
C-PVDF (85-15)	$40 \pm 5 \mu\text{m}$	0,0044 g
C-PVDF (80-20)	$40 \pm 5 \mu\text{m}$	0,0050 g
C-PVDF (75-25)	$65 \pm 5 \mu\text{m}$	0,0056 g
C-PVDF (70-30)	$55 \pm 5 \mu\text{m}$	0,0055 g

Antud uurimustöö saab jagada kaheks osaks: esimeses osas varieeriti elektroformeeritud poolelemendi elektroodi kihis süsiniku (RP-20 + grafiit) ja sideaine (PVDF) sisaldust, leidmaks kõige optimaalsem sideaine hulk (tabel 1).

Teises osas uuriti elektroformeeritud 2-st poolelemendist kokkupandud EKKK raku madaltemperatuurset käitumist. Elektrokeemilised mõõtmised viidi läbi temperatuuridel  $24 \text{ }^{\circ}\text{C}$  ja  $-30 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (tabel 2).

Tabel 2. Uurimustöö teises osas kasutatavate poolelementide paksused ja massid

Proov	Poolelemendi paksus	Poolelemendi mass
C-PTFE (94-6)	$90 \pm 5 \mu\text{m}$	0,0148 g
C-PVDF (80-20)	$65 \pm 5 \mu\text{m}$	0,0075 g

Üheks enamlevinud EKKK elektroodide valmistamise meetodiks on rullpressimine. Saamaks paremat hinnangut elektroformeerimise meetodi sobilikkusest EKKK poolelementide valmistamiseks võrreldi elektroformeeritud süsteemi elektrokeemilisi tulemusi süsteemiga, kus kasutati rullpressitud elektroode. Rullpressitud elektroodid valmistati samast süsiniku segust (RP-20 + grafiit), kuid sideainena kasutati polütetrafluoroetüleen (PTFE), mille sisaldus rullitud elektroodis oli 6%. Rullpressitud elektroodi paksus uurimustöö esimeses osas oli  $100 \pm 5 \mu\text{m}$  (tabel 1) ja teises osas  $80 \pm 5 \mu\text{m}$  (tabel 2). Separatuurina kasutati kahte  $\sim 10 \mu\text{m}$  paksust elektroformeeritud PVDF fiibrilist membraani.

## 2.2 Elektrokeemilised mõõtmised

Kõik elektrokeemilised mõõtmised viidi läbi kuivkapis (Labmaster sp, MBraun; O<sub>2</sub> ja H<sub>2</sub>O sisaldus väiksem kui 0,1 ppm) lämmastiku keskkonnas (99,9999, Linde Group, AGA). Elektrolüüdina kasutati 1 M trietüülmetüülamooniumtertafluoroboraadi lahust atsetonitriilis (1 M (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>NBF<sub>4</sub> + AN). Elektrolüüdilahus valmistati ülipuhtast atsetonitriilist (AN, H<sub>2</sub>O < 20 ppm, Riedel-de Haën) ning ülikuivast (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>NBF<sub>4</sub> soolast (Stella Chemifa Corporation). Enne elektrokeemiliste mõõtmiste läbiviimist kaeti valmistatud elektroodide süsinikuga kaetud pool 2 µm paksuse juhtiva Al kihiga, kasutades magnetron pihustus meetodit (AJA International).

Elektrokeemilised mõõtmised viidi läbi kaheelektroodses hermeetilises alumiiniumist katserakus (Hohsen Corporation) (joonis 7), kuhu asetati kaks elektroformeeritud poolelementi (separaatori pooled vastastikku), mis moodustasid täisraku (joonis 5b) ning seejärel täideti 1 M (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>NBF<sub>4</sub> + AN (~ 4 ml) elektrolüüdiga.

Tsüklilise voltamperomeetria, elektrokeemilise impedantspektroskoopia ja konstantse vooluga täis- ja tühjakslaadimise mõõtmisteks kasutati potentsiostaati Solartron SI1287 ja vahelduvvoolu sageduse analüsaatorit Solartron 1252A. Sageduste vahemikuks valiti  $3 \times 10^5$  kuni  $1 \times 10^{-2}$  Hz ning vahelduvvoolu amplituudiks oli 5 mV. Konstantsel võimsusel tühjakslaadimise mõõtmiseks kasutati BT2000 süsteemi (Arbin Instruments). Kõik elektrokeemilised mõõtmised viidi läbi temperatuuril  $24 \pm 1$  ja  $-30 \pm 1$  °C. Madaltemperatuurseteks mõõtmisteks kasutati kuivkapis olevat külmikut ning mõõteraku temperatuuri täpsemaks jälgimiseks asetati külmkappi lisaks digitaalsele termomeetrile veel ka 2 Hg-termomeetrit.

### 3. KATSETULEMUSED JA ARUTELU

Käesoleva töö eesmärgiks oli valmistada elektroformeerimise meetodiga EKKK poolelemendid, mis on õhemad ja madalama tihedusega kui rull-pressimise meetodil valmistatud elektrodid, et valmistada EKKK, millel oleks madalam järjestiktakistus ja seeläbi kõrgem võimsustihedus. Antud uurimustöö saab jagada kaheks osaks. Kõigepealt optimeeriti elektroformeeritud elektrodide kihis süsiniku (RP-20 + grafiit) ja sideaine (PVDF) sisaldust ning seejärel uuriti elektroformeeritud EKKK raku madaltemperatuurset käitumist.

#### 3.1. Sideaine hulga optimeerimine elektroodi kihis

Optimaalse sideaine koguse leidmiseks elektroformeeritud poolelemendi elektroodi kihis varieeriti süsiniku segu (RP-20 + grafiit) ja sideaine (PVDF) vahekorda: 70-30, 75-25, 80-20 ja 85-15 (massi järgi).

##### 3.1.1 Elektroformeeritud elektroodi kihi struktuuranalüüs

Joonisel 8 on toodud SEM pildid kõigi elektroformeeritud poolelementide elektroodi poolsest kihist kahel erineval suurendusel (150 ja 1000 korda). SEM piltidelt on näha, et kõige madalama sideaine sisaldusega elektroodi C-PVDF (85-15) (joonised 8a-b) korral pole elektroformeeritud PVDF fiibreid süsiniku osakeste vahel näha ja sellest tulenevalt on süsiniku osakesed vähesel määral omavahel seotud ning elektroodi kihi mehaaniline tugevus on väike. Suurema sideaine sisalduse korral (joonised 8c-f) on SEM piltidelt näha kuidas PVDF fiibrid seovad süsinikuosakesed omavahel kokku ning see tagab elektroodi kihi mehaanilise tugevuse ning painduvuse.

Madaltemperatuurne  $N_2$  adsorptsiooni mõõtmised viidi läbi elektroformeeritud elektroodi kihtidega, et hinnata sideaine koguse mõju elektroodi poorijaotusele, eripinnale ( $S_{BET}$ ), mikropooride pindalale ( $S_{mikro}$ ), mikropooride ruumalale ( $V_{mikro}$ ) ning kogu pooride ruumalale ( $V_{sum}$ ). Saadud andmed arvutati  $N_2$  adsorptsiooni isotermist kasutades Brunauer-Emmett-Telleri teooriat (BET) ning statistilise tiheduse ehk t-graafiku meetodit [35,36].

Saadud andmed on toodud joonisel 9 ja tabelis 3 ning võrdluseks on lisatud rull-pressitud elektroodi (C-PTFE(96-4)) ja süsiniksegu (RP-20 + grafiit) mõõtmisandmed.

Tabel 3. N<sub>2</sub> adsorptsiooni isothermidest arvatud uuritava materjali iseloomustavad suurused.

Proov	$S_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	$S_{\text{mikro}}$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	$V_{\text{mikro}}$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	$V_{\text{kogu}}$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
RP-20 + grafiit	1373	1360	0,62	0,68
C-PTFE (96-4)	1284	1272	0,58	0,61
C-PVDF (85-15)	1172	1161	0,53	0,55
C-PVDF (80-20)	1089	1077	0,49	0,52
C-PVDF (75-25)	1031	1028	0,47	0,48
C-PVDF (70-30)	943	933	0,43	0,45

N<sub>2</sub> adsorptsiooni andmetest leiti, et elektroformeeritud elektrodid on peamiselt mikropoorsed ning eripind, mikropooride pindala ning ruumala ja kogu poori ruumala väheneb mõningal määral sideaine koguse suurenedes, mida oligi oodata. Joonisel 9 on toodud diferentsiaalse pooriruumala sõltuvus poori diameetrist erinevate süsinik ja süsinikpolümeer segude korral. Jooniselt 9 on näha, et sideaine kogus ei mõjuta oluliselt poorijaotust ning ei blokeeri poore.

### 3.1.2 Elektroformeeritud süsteemide elektrokeemiline testimine

#### 3.1.2.1 Tsüklilise voltamperomeetria andmete analüüs

Tsükliliste voltamperogrammide (CV) graafikutelt (joonised 10 - 17) on näha, et kõik elektroformeeritud süsteemid käitusid ideaalselt mahtuvuslikult kui raku potentsiaali laotuskiirus oli  $v \leq 100 \text{ mV s}^{-1}$  ja  $\Delta E \leq 2,7 \text{ V}$ . Kõrgematel raku potentsiaalidel ei käitu süsteem enam ideaalselt mahtuvuslikult (joonis 18), kuigi Laheääre jt [37] poolt on näidatud, et 1 M (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>NBF<sub>4</sub> + AN elektrolüüt on stabiilne ka kõrgematel potentsiaalidel  $\Delta E \leq 3,2 \text{ V}$ . Üks seletus, miks uuritavad süsteemid ei käitu kõrgematel potentsiaalidel enam ideaalselt mahtuvuslikult, on et kommertsiaalne süsinik RP-20 sisaldab arvatavasti lisandeid või pindühendeid, millega algavad kõrgematel potentsiaalidel redoksreaktsioonid. CV graafikutelt (joonis 19) on näha, et süsteemi mahtuvus sõltub oluliselt sideaine sisaldusest.

Mida suurem on sideaine sisaldus elektroodis, seda väiksem on süsteemi mahtuvus, välja arvatud juhul, kui elektroformeeritud elektrood sisaldas 15% sideainet, mille korral madal sideaine hulk muutis elektroodi kihi hapraks ja õrnaks, mida võis ka oodata SEM piltide põhjal (joonised 8a-b). Võrreldes omavahel süsteeme, mille korral kasutati elektroformeerimise ja rull-pressimise meetodi (C-PTFE (94-6)) teel valmistatud elektroode, saab järeldada, et rull-pressitud elektroodidel põhineval süsteemil on palju suurem mahtuvus (joonis 19). Eelmainitud suurem mahtuvus oli ka ootuspärane, kuna sideaine sisaldus on rullitud elektroodide korral (6%) palju väiksem kui elektroformeerimise meetodil valmistatud elektroodide korral (15 - 30%). Leiti, et süsteemi mahtuvuse põhjal on optimaalse süsinik-sideaine suhteks 80-20.

### 3.1.2.2 Elektrokeemilise impedantspektroskoopia andmete analüüs

Joonisel 20 esitatud Nyquisti ( $Z''$ ,  $Z'$ ) sõltuvustelt on näha, et viimaste kuju sõltub oluliselt sideaine sisaldusest ning elektroodi valmistamise meetodist. Sarnaselt teistele mikro/mesopoorsete elektroodidega kokkupandud EKKK-tele koosnevad Nyquisti kõverad peamiselt kolmest osast: 1) poolkaar kõrgsageduslikus vahelduvvoolu sageduse alas, 2) lineaarne ala, mida kutsutakse ka poorset käitumist iseloomustavaks alaks, tõusuga  $\alpha \approx -45^\circ$ , mis iseloomustab elektrolüüdi ionide massitransporti mikro/mesopoorsetes elektroodi maatriksis ning 3) kaksikkihi mahtvuslik ala, tõusuga  $\alpha \approx -90^\circ$ , mis saadakse lõpliku paksusega adsorptsioonikihi moodustumisel poorses süsinikus [25,38-44]. Jooniselt 20 näeme, et mida suurem on sideaine sisaldus elektroformeeritud poolelemendi elektroodi kihis, seda suurem on uuritava süsteemi Nyquisti sõltuvuse poolkaar kõrgsageduslikus alas, kuna suurem sideaine hulk vähendab mõnevõrra elektroodis süsiniku kihi juhtivust, mikro/mesopoorset ning samuti vähendab elektrolüüdi juhtivust mikro/mesopoorsetes elektroodi maatriksis. Sideaine hulk mõjutab samuti elektroodimaterjali märguvust ning seeläbi elektroodikihi mikro/mesopooride mahtuvust ning kõrgsageduslikku polarisatsioonitakistust.

Joonisel 21 esitatud Bode graafikult on näha, et kõik uuritavad süsteemid käitusid peaaegu ideaalselt mahtvuslikult sagedusel  $f \leq 0,01$  Hz. Võrreldes erineva sideaine sisaldusega elektroformeeritud süsteeme leiti, et süsteemid, kus oli vähem sideainet, C-PVDF (85-15) ja C-PVDF (80-20) saavutasid ideaalse mahtvusliku käitumise juba sagedusel 0,1 Hz, näidates, et antud süsteemides toimub täis- ja tühjakslaadimine kiiremini kui teistes uuritavates süsteemides. Kui võrrelda rull-pressimise teel valmistatud elektroodidel põhinevat süsteemi elektroformeeritud süsteemidega siis näeme, et C-PTFE (94-6) põhinev süsteem

saavutab oma ideaalse mahtuvusliku käitumise märksa aeglasemalt kui elektroformeeritud süsteemid.

Joonisel 22 on esitatud järjestiktakistuse ( $R_S$ ) sõltuvused vahelduvvoolu sagedustest. Leiti, et mida väiksem on sideaine sisaldus, seda väiksem on süsteemi järjestiktakistus. Taaskord on erandiks süsteem, mis on valmistatud elektroformeerimise meetodil kõige madalama sideaine sisaldusega (C-PVDF (85-15)) poolelementidest, mille järjestiktakistus on suurem kui süsteemil, kus on 20% sideainet. See on selgitatav sellega, et C-PVDF (85-15) on mehaaniliselt nõrk ning hakkab lagunema ning seetõttu on elektroodi juhtivus madalam.

Joonisel 23 on toodud paralleel- ja järjestikumahtuvuste suhete ( $C_p/C_s$ ) sõltuvused vahelduvvoolu sagedustest. Ideaalselt polariseeritava süsteemi korral on  $C_p/C_s = 1$ . Jooniselt 23 võib näha, et mida madalam on sideaine sisaldus elektroformeeritud süsteemides, seda kiiremini (kõrgematel sagedustel) saavutab süsteem ideaalselt polariseeritava käitumise. Samas leiti, et rull-pressimise meetodil valmistatud elektroodidel põhinev süsteem saavutab ideaalselt polariseeritavuse madalamal sagedusel kui elektroformeeritud poolelementidel põhinevad süsteemid, kuigi rull-pressimise meetodil valmistatud elektroodides on vähem sideainet (6%). See tuleneb põhjusest, et rull-pressimise meetodil valmistatud elektroodid on paksemad ning tihedamad kui elektroformeerimise meetodil valmistatud poolelemendid.

Kompleksvõimuse normaliseeritud reaalosa ( $|P|/|S|$ ) ja imaginaarosa ( $|Q|/|S|$ ) sõltuvused vahelduvvoolu sagedusest on toodud joonisel 24. Leiti, et karakteristliku ajakonstandi väärtused, mis saadakse tingimustel ( $|P|/|S| = |Q|/|S|$ ), sõltuvad nii sideaine sisaldusest kui ka elektroodi paksusest. Elektroformeerimise meetodil saadud õhukestel poolelementidel (C-PVDF (85-15) ja C-PVDF (80-20)) põhinevad süsteemid suudavad ligikaudu 10 korda kiiremini energiat salvestada ja välja anda kui paksemate rull-pressimise meetodil (C-PTFE (94-6)) valmistatud elektroodidega EKKK. Leiti, et mida väiksem on sideaine kogus süsteemis, seda väiksem on ajakonstandi väärtus, välja arvatud elektroformeerimise meetodil valmistatud poolelement, kus on sideainet 15% massi järgi (C-PVDF (85-15)), kuna vastav süsteem on mehaaniliselt nõrk.

### 3.1.2.3 Konstantsel võimsusel tühjakslaadimise andmete analüüs

Joonisel 25 on toodud Ragone graafik, kus on näha energiatiheduse ( $E$ ) sõltuvus võimsustihedusest ( $P$ ). Konstantsel võimsusel tühjakslaadimised viidi läbi raku potentsiaalide vahemikus 3 V kuni 1,5 V. Leiti, et elektroformeeritud poolelementidel baseeruv süsteem,

mis sisaldab vähem sideainet, võimaldab saavutada suuremat võimsust konstantse energia väärtuse juures. Elektroformeerimise meetodil valmistatud poolelementidega süsteemi korral saavutatakse suurem võimsustihedus, kuna elektroodid on õhemad ning õhulisemad, kui rull-pressimise meetodil valmistatud elektroodid ning seetõttu toimub ionide ülekannet kiiremini. Rull-pressitud elektroodidel põhineval süsteemil on kõrgem energiatihedus kui elektroformeeritud poolelementidega süsteemidel, kuna süsteem omab kõrgemat mahtuvust.

### 3.1.2.4 Süsteemi eluea hindamine

Elektroformeeritud poolelementidega süsteemide C-PVDF (85-15) ja C-PVDF (80-20) eluiga uuriti eluea komplekstestiga ning võrdluseks viidi sama läbi rull-pressitud (C-PTFE (94-6)) elektroodidel põhineva süsteemiga. Süsteemi eluea hindamiseks hoiti kõigepealt süsteemi konstantsel raku potentsiaalil  $\Delta E = 2,7$  V viis tundi ( $t = 5$  h), seejärel mõõdeti galvaanitsüklid vooluga  $j = 2$  A g<sup>-1</sup> raku potentsiaalide vahemikus 1,35 – 2,7 V ning viimaks mõõdeti impedantsispekter raku potentsiaalil 2,7 V. Eelmainitud protseduuri korrati 30 korda. Joonisel 26 on toodud eluea komplekstestist saadud galvaanitsüklid C-PVDF (80-20) ja C-PTFE (94-6) süsteemide jaoks. Joonisel olevalt suurenduselt näeme, et rull-pressimise meetodil valmistatud elektroodidega süsteemil on märksa suurem oomiline potentsiaali langus (*IR drop*) kui elektroformeerimise meetodil valmistatud poolelementidega süsteemil.

Joonisel 27 on toodud summaarse mahtuvuse muutumine ajas, mis on arvutatud eluea komplekstesti katseandmetest. Leiti, et pärast 150 h eluea komplekstesti läbiviimist oli elektroformeeritud süsteem C-PVDF (80-20) säilitanud oma esialgsest mahtuvusest ~ 76% samas kui madalama sideaine sisaldusega (C-PVDF (85-15)) süsteemi mahtuvus oli vähenenud pärast 110 tundi mõõtmist 69%-le, mis taaskord näitab, et C-PVDF (85-15) poolelement on mehaaniliselt nõrgem. Võrreldes omavahel rull-pressitud elektroodidega (C-PTFE (94-6)) ja elektroformeeritud poolelementidega (C-PVDF(80-20)) süsteeme leiti, et pärast 150 h eluea komplekstesti oli rull-pressitud elektroodidega süsteemil säilinud suurem mahtuvus ~ 89% esialgsest.

## 3.2 Elektroformeeritud raku madaltemperatuurne käitumine

Uurimustöö teises osas uuriti elektroformeeritud poolelementidest kokkupandud süsteemi madaltemperatuurset käitumist, kuna enamasti tekivad energiasalvestitel probleemid

just madalatel temperatuuridel. Töö esimeses osas leiti, et optimaalne sideaine sisaldus elektroformeeritud poolelemendi elektroodi kihis on 20% ja sellest tulenevalt viidi madaltemperatuurse käitumise uurimine läbi just C-PVDF (80-20) elektroformeeritud poolelementidel põhineva süsteemiga (tabel 2). Mõõtmised viidi läbi temperatuuridel  $24 \pm 1$  ja  $-30 \pm 1$  °C. Tulemusi võrreldi rull-pressimise meetodil valmistatud elektroodidel põhineva süsteemiga. Rull-pressitud elektroodid valmistati paksusega  $80 \pm 5$  µm (tabel 2).

### **3.2.1 Elektroformeeritud süsteemi madaltemperatuurne elektrokeemiline testimine**

#### **3.2.1.1 Tsüklilise voltamperomeetria andmete analüüs**

Joonistel 28-31 on toodud CV sõltuvused elektroformeeritud poolelementidest ja rull-pressitud elektroodidest kokkupandud süsteemide korral, mis on mõõdetud eri temperatuuridel (24 °C ja -30 °C). Joonistelt 28-31 on näha, et pea kõik tsüklilised voltamperogrammide kujuga, näidates, et antud süsteemid käituvad ideaalselt mahtuvuslikult, juhul kui raku potentsiaali laotuskiirus on  $v \leq 500$  mV s<sup>-1</sup> ja  $\Delta E \leq 2,7$  V. Võrreldes omavahel elektroformeeritud poolelementidel ja rull-pressitud elektroodidel põhinevate süsteemide mahtuvusi (joonised 28-31) leiti, et rull-pressimise meetodil valmistatud elektroodide mahtuvus on suurem kui elektroformeerimise meetodil valmistatud poolelementide mahtuvus. Eelmainitud suurem mahtuvus tuleneb sideaine koguse erinevusest (6% vs 20% vastavalt) süsinikelektroodides.

#### **3.2.1.2 Konstantse voolu meetodi andmete analüüs**

Süsteemide mahtuvusliku käitumise hindamiseks viidi läbi EKKK mõõtmised konstantsel voolul. Vooludeks valiti 0,1; 0,2; 0,5; 1; 2; 5 ja 10 A g<sup>-1</sup>. Joonisel 32 on toodud tühjaklaadimise summaarse mahtuvuse sõltuvused rakendatavast voolutihedusest eri temperatuuridel nii elektroformeeritud poolelementidest kui ka rull-pressitud elektroodidest kokkupandud süsteemide korral. Leiti, et elektroformeeritud poolelementidest koosneval süsteemil vähenes mahtuvus voolutiheduse suurenedes toatemperatuuril ~ 2% ning -30 °C juures ~ 10%. Samadel tingimustel rull-pressimise meetodil valmistatud elektroodidest koosneval süsteemis vähenes mahtuvus ~ 10% toatemperatuuril ning ~ 15% -30 °C juures voolutiheduse suurenedes. Erinevalt rull-pressimise meetodil valmistatud elektroodidest

koosneval süsteemist suudab elektroformeeritud poolelementidega süsteem säilitada oluliselt suurema osa oma mahtuvusest suurematel voolutihedustel ja madalatel temperatuuridel.

### 3.2.1.3 Elektrokeemilise impedantspektroskoopia andmete analüüs

Joonisel 33 esitatud Nyquisti sõltuvustelt ( $Z''$ ,  $Z'$ ) on näha, et sarnaselt teistele mikro/mesopoorsetele elektrodidele [24, 39-45] koosnevad uuritud süsteemide Nyquisti sõltuvused peamiselt kolmest osast: 1) väga väikene poolkaar kõrgsageduslikus spektri alas, 2) lineaarne ala ning 3) kaksikkihi mahtuvusliku käitumist iseloomustav ala. Joonisel 33 toodud Nyquisti sõltuvustelt leiti, et temperatuuri langedes suureneb kõrgsageduslikus alas olev poolkaar, kuna elektrolüüdi juhtivus väheneb ning elektrolüüt muutub viskoossemaks, mistõttu suureneb ionide massiülekanne takistus mikro/mesopoorsetes elektroodis ja samuti ka separaatori kihis. Joonistel 33 ja 34 toodud graafikutelt leiti, et kõik süsteemid käitusid ideaalselt mahtuvuslikult sagedustel  $f \leq 0,01$  Hz (faasinurk läheneb  $-90^\circ$ ). Bode graafikutelt (joonis 34) on näha, et elektroformeerimise meetodil valmistatud poolelementidega süsteemid saavutavad ideaalselt mahtuvusliku käitumise juba sagedusel  $f \leq 0,1$  Hz, näidates, et elektroformeeritud elektrodidega süsteemides toimub täis- ja tühjakslaadimine kiiremini kui rull-pressimise meetodil valmistatud elektrodidega süsteemis.

Joonisel 35 on toodud paralleel- ja järjestikumahtuvuse suhete ( $C_p/C_s$ ) sõltuvused vahelduvvoolu sagedustest ja ideaalselt polariseeritava süsteemi korral on  $C_p/C_s = 1$ . Taaskord on näha, et elektroformeeritud poolelementidega süsteem saavutab ideaalse polariseeritavuse kõrgemal sagedusel ( $f \leq 0,1$  Hz) kui rull-pressimise meetodil valmistatud elektrodidest koosnev süsteem, kuna elektroformeeritud poolelementid on õhemad ja madalama tihedusega ning selle tõttu toimub kiirem ionide massiülekanne elektroodist. Joonisel 36 on toodud järjestiktakistuse sõltuvused vahelduvvoolu sagedustest. Leiti, et temperatuuri langedes süsteemide sisetakistused kasvasid, kuna elektrolüüdi juhtivus väheneb temperatuuri alanedes.

Kompleksvõimuse normaliseeritud reaalosa ( $|P|/|S|$ ) ja imaginaarosa ( $|Q|/|S|$ ) sõltuvused sagedustest on toodud joonisel 37. Graafikult on näha, et karakteristliku ajakonstandi väärtused, mis saadakse tingimustel ( $|P|/|S| = |Q|/|S|$ ), sõltuvad temperatuurist ja elektrodide valmistamise meetodist. Leiti, et  $-30$  °C juures suudab elektroformeerimise meetodil valmistatud poolelementidest koostatud süsteem endasse salvestatud energiat välja anda ligi 4 korda kiiremini kui rull-pressimise meetodil valmistatud elektrodidest koostatud süsteem. Võrreldes omavahel elektroformeeritud poolelementidest ja rull-pressimise meetodil

valmistatud elektroodidest koostatud süsteeme (joonis 37) on näha, et madalatel temperatuuridel (-30 °C) töötav elektroformeeritud poolelementidest koostatud süsteem suudab välja anda salvestatud energia ligi 2 korda kiiremini, kui toatemperatuuril töötav rullpressitud elektroodidel põhinev süsteem.

#### 3.2.1.4 Konstantsel võimsusel tühjakslaadimise andmete analüüs

Joonisel 38 on toodud Ragone graafik, kus on näha süsteemide energiatiheduse sõltuvus võimsustihedusest. Konstantsel võimsusel tühjakslaadimine viidi läbi raku potentsiaalide vahemikus 2,7 V kuni 1,35 V. Leiti, et energia- ja võimsustihedused sõltuvad elektroodide valmistamise meetodist ning temperatuurist. Joonisel 38 on näha, et elektroformeerimise teel valmistatud poolelementidest koostatud süsteem saavutab suurema võimsustiheduse kui rullpressimise meetodil valmistatud elektroodidest koostatud süsteem. Samuti leiti, et 24 °C juures võimsusel  $P = 20 \text{ kW kg}^{-1}$  (joonisel toodud noolega) saavutasid mõlemal meetodil valmistatud süsteemid ligi 30% suurema energiatiheduse kui -30 °C juures.

#### 3.2.1.5 Süsteemi eluea hindamine

Elektroformeeritud poolelementidega süsteemi eluiga -30 °C juures uuriti eluea komplekstestiga. Süsteemi eluea hindamiseks hoiti seda esialgu raku potentsiaalil  $\Delta E = 2,7 \text{ V}$  viis tundi ( $t = 5 \text{ h}$ ), seejärel mõõdeti galvaanitsüklid vooluga  $j = 2 \text{ A g}^{-1}$  raku potentsiaalide vahemikus 1,35 – 2,7 V ning viimaks mõõdeti impedantsispekter potentsiaalil 2,7 V. Eelmainitud protseduuri korrati 75 korda. Joonisel 39 on toodud eluea komplekstestist saadud galvaanitsüklid C-PVDF (80-20) poolelementidega süsteemi korral. Jooniselt on näha, et pärast 350 tundi polariseerimist on galvaanitsüklid ilusad lineaarsed ning oomilist potentsiaali langust (*IR drop*) peaaegu ei esine.

Joonisel 40 on toodud summaarse mahtuvuse muutuse sõltuvus ajas, mis on arvutatud eluea komplekstesti katseandmetest temperatuuril -30 °C. Leiti, et pärast 350 tundi eluea komplekstesti on säilinud ~ 80% esialgsest mahtuvusest, mis on väga hea tulemus.

# **Elektroformeerimise meetodil elektrilise kaksikkihi kondensaatori poolelemendi valmistamine ja testimine**

Ingrid Vaas

## **KOKKUVÕTE**

Antud töö eesmärgiks oli valmistada elektroformeerimise meetodil elektrilise kaksikkihi kondensaatori (EKKK) poolelemendid, mis on õhemad ja madalama tihedusega kui rull-pressimise meetodil valmistatud elektrodid, et valmistada väiksema sisetakistusega EKKK. Antud uurimustöö jagunes kaheks osaks. Esimeses osas varieeriti elektroformeeritud elektroodi kihis süsiniku segu (RP-20 + grafiit) ja sideaine polüvinülideenfluoriidi (PVDF) sisaldust, et leida optimaalne sideaine hulk elektroodis. Teises osas uuriti elektroformeeritud poolelementidega kokkupandud EKKK raku madaltemperatuurset elektrokeemilist käitumist, milleks viidi läbi elektrokeemilised mõõtmised 24 °C ning -30 °C juures. Elektroformeeritud poolelementidest koostatud süsteemide elektrokeemilist käitumist võrreldi rull-pressitud elektroodidest koostatud EKKK käitumisega.

Separaatori kihi valmistamisel kasutati polümeerina PVDF ning solventidena N,N-dimetüülformamiidi (DMF) ja atsetooni segu vahekorras 8:2 massi järgi. Elektroodi kihi valmistamisel kasutati süsinikuna RP-20 ja grafiidi segu vahekorras 9:1 massi järgi ning sideainena PVDF ja solventidena DMF + atsetooni segu.

Valmistatud täisrakkude elektrokeemilisi omadusi uuriti tsüklilise voltamperomeetria, konstantse vooluga täis- ja tühjakslaadimise, impedantspektroskoopia ja konstantsel võimsusel tühjakslaadimise meetoditega.

Uurimustöö esimeses osas leiti, et süsiniku (RP-20 + grafiit) ja sideaine (PVDF) optimaalne vahekord on C-PVDF (80-20). Antud elektroformeeritud poolelementidest koostatud süsteem omas suurt mahtuvust, väikest karakteristliku ajakonstandi (0,0043s) väärtust, suurt võimsus- ja energiatihedust. Kui sideaine sisaldus erines 20%-st, siis valmistatud EKKK mahtuvused vähenesid, karakteristlikud ajakonstandid suurenesid ning võimsus- ja energiatihedused vähenesid. Samuti leiti, et elektroformeerimise meetodil valmistatud poolelementidest koostatud EKKK-d suutsid kiiremini energiat salvestada ja välja anda ning saavutasid suurema võimsustiheduse konstantsel energial kui rull-pressimise meetodil valmistatud elektroodidest koostatud EKKK.

Uurimustöö teises osas uuriti C-PVDF (80-20) elektroformeeritud poolelementidest kokkupandud süsteemi madaltemperatuurset käitumist. Elektrokeemilised mõõtmised viidi

läbi 24 °C ning -30 °C juures. Saadud tulemusi võrreldi rull-pressitud elektrodidest koostatud süsteemiga. Leiti, et elektroformeeritud poolelementidest koostatud süsteem saavutas nii 24 °C kui ka -30 °C juures suure energia- ja võimsustiheduse, madala järjestiktakistuse ja väikese karakteristikliku ajakonstandi ning kõrge mahtuvuse väärtuse. Samuti oli elektroformeeritud poolelementidega süsteemil väga hea elektrokeemiline stabiilsus ning eluiga. Leiti, et elektroformeerimise meetodil valmistatud poolelementidest koostatud süsteemid suudavad palju kiiremini energiat salvestada ja välja anda ning neile saab rakendada suuremat voolutihedust kui rull-pressimise meetodil valmistatud elektrodidest koostatud süsteemile.

Uurimustöö põhjal leiti, et elektroformeerimise meetod on sobilik EKKK elektrodide valmistamiseks ning antud meetodiga on võimalik valmistada õhukesi, painduvaid ning mehaaniliselt tugevaid EKKK poolelemente.

## **Application of multistep electrospinning method for preparation and characterization of electrical double-layer capacitor half-cell.**

Ingrid Vaas

### **SUMMARY**

The aim of this study was to use electrospinning method for preparation of the electrical double-layer capacitor (EDLC) half-cells, which could have lower density and thickness and thereby lower series resistance than electrodes prepared by applying conventional roll-pressing method. This study can be divided in to two parts. In the first part the optimal ratio between carbon powder (RP-20 + graphene) and binder poly(vinylidene fluoride) (PVDF) has been established. In the second part low temperature performance of EDLC based on electrospun half-cell was investigated. Electrochemical measurements were carried out at temperature 24 °C and -30 °C. The electrochemical characteristics of EDLC based on electrospun half-cell have been compared with those for EDLC completed using the roll-pressed electrodes.

PVDF separator membrane was prepared by using PVDF solution in N,N-dimethylformamide (DMF) and acetone mixture (80:20, wt/wt). For making electrodes carbon mixture RP-20 and few layered graphite (90:10, wt/wt) were mixed with PVDF solution in DMF + acetone mixture (80:20).

Electrochemical characteristics of prepared EDLC cells were investigated by using cyclic voltammetry, constant current charge/discharge, electrochemical impedance spectroscopy and constant power discharge methods.

In the first part of this study it was found, that the optimum carbon mixture (RP-20 + graphite) and PVDF binder ratio for electrospun half-cells was established for C-PVDF (80-20) systems. EDLC based on these electrospun half-cells demonstrated the high specific capacitance value, very small characteristic time constant (0,0043 s) and high specific power and energy values. However, if binder amount was increased above 20% or decreased below 20% then EDLC specific capacitance decreased, characteristic time constant increased and power and energy densities decreased. It was also found that EDLC based on electrospun half-cells were able to deliver the stored energy much faster and generating higher power at applied constant energy, than the EDLC based on the electrodes prepared using the traditional roll-pressing method.

In the second part of this study the low temperature performance of EDLC based on electrospun half-cell (C-PVDF (80-20)) has been investigated. Electrochemical measurements were carried out at fixed temperatures 24 °C and -30 °C, respectively. It was found that EDLCs based on the electrospun half-cells had high specific energy and power densities, low equivalent series resistance, short characteristic time constant and high specific capacitance values at temperature 24 °C and -30 °C. It was demonstrated that EDLC based on the electrospun half-cells had excellent electrochemical stability and lifetime. EDLC based on electrospun half-cells were able to deliver the stored energy much faster and generated higher power at applied constant energy than the EDLC based on the electrodes prepared using the traditional roll-pressing method.

It was concluded that applying the electrospinning method for preparation of EDLCs electrodes we are able to prepare flexible and mechanically strong half-cells with low density and thickness.

## KASUTATUD KIRJANDUS

1. K. Greg, G. L. Bowlin, Electrospinning jets and nanofibrous structures. *Biomicrofluidics*, 5 (2011) 13403 – 13421.
2. W. J. Morton, US patent 705,691, 1902.
3. A. Formhals, US patent 1,975,504, 1934.
4. A. Formhals, US patent 2,160,962, 1939.
5. A. Formhals, US patent 2,187,306, 1940.
6. A. Formhals, US patent 2,323,025, 1943.
7. A. Formhals, US patent 2,349,950, 1944.
8. D. Li, Y. Xia, Electrospinning of nanofibers: reinventing the wheel? *Adv. Mater.* 16 (2004) 1151 – 1170.
9. S. Ramakrishna, K. Fujihara, W.-E. Teo, T.-C. Lim, Z. Ma, An introduction to electrospinning and nanofibers. World Scientific Publishing Co: Singapore, 2005.
10. S. Sukigara, M. Gandhi, J. Ayutsede, M. Micklus, F. Ko, Regeneration of bombyx mori silk by electrospinning – part 1: processing parameters and geometric properties. *Polymer* 44 (2003) 5721 – 5727.
11. N. Bhardwaj, C. S. Kundu, Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnol. Adv.* 28 (2010) 325 – 347.
12. X. Y. Yuan, Y. Y Zhang, C. H. Dong, J. Sheng, Morphology of ultrafine polysulfone fibers prepared by electrospinning. *Polym. Int.* 53 (2004) 1704 – 1710.
13. R. Kötz, M. Carlen, Principles and applications of electrochemical capacitors. *Electrochim. Acta* 45 (2000) 2483 – 2498.
14. X. Andrieu, Energy storage systems for electronics: new trends. *Electrochem. Technol.* 1 (2000) 521 – 547.
15. F. Beguin, V. Pesser, A. Balducci, E. Frackowiak, Carbon and electrolytes for advanced supercapacitors. *Adv. Mater.* 26 (2014) 2219 – 2251.
16. F. Beguin, E. Frackowiak, M. Lu, Supercapacitors: materials, systems, and applications. Wiley Vch, Singapore, 2013.
17. J. Miller, A. F. Burke, Electrochemical capacitors, challenges, and opportunities for real world applications. *Electrochem. Soc. Interface* 17 (2008) 53 – 57.
18. A. G. Pandoilfo, A. F. Hollenkamp, Carbon properties and their role in supercapacitor. *J. Power Sources* 157 (2006) 11 – 27.
19. M. Noked, A. Soffer, D. Aurbach, The electrochemistry of activated carbonaceous materials: past, present, and future. *J. Solid State Electrochem.* 15 (2011) 1563 – 1578.

20. M. Galinski, A. Lewandowski, I. Stepniak, Ionic liquids as electrolytes. *Electrochim. Acta* 51 (2006) 5567 – 5580.
21. L. L. Zhang, X. S. Zhao, Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 2520 – 2531.
22. J. Gamby, P. L. Taberna, P. Simon, J. F. Fauvarque, M. Chesneau, Studies and characterisations of various activated carbons used for carbon/carbon supercapacitors. *J. Power Sources* 101 (2001) 109 – 116.
23. V. Presser, L. Zhang, J. J. Niu, J. McDonough, C. Perez, H. Fog, Y. Gogotsi, Flexible nano-felts of carbon-derived carbon with ultra-high power handling capability. *Adv. Energy Mater.* 1 (2011) 423 – 430.
24. K. Tönurist, T. Thomberg, A. Jänes, I. Kink, E. Lust, Specific performance of electrical double-layer capacitor based on different separator materials in room temperature ionic liquid. *Electrochem. Comm.* 22 (2012) 77 – 80.
25. K. Tönurist, T. Thomberg, A. Jänes, T. Romann, V. Sammelselg, E. Lust, Influence of separator properties on electrochemical performance of electrical double-layer capacitor. *J. Electroanal. Chem.* 689 (2013) 8 – 20.
26. K. Tönurist, T. Thomberg, A. Jänes, E. Lust, Specific performance of supercapacitors at lower temperatures based on different separator materials. *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) A449 – A457.
27. S. S. Zhang, A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries. *J. Power Sources* 164 (2007) 351 – 364.
28. P. L. Taberna, P. Simon, J. F. Fauvarque, Electrochemical characteristics and impedance spectroscopy studies of carbon-carbon supercapacitors. *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) A292 – A300.
29. D. Weingarh, A. Foelske-Schitz, R. Kötz, Cycle versus voltage hold – which is the better stability test for electrochemical double layer capacitors? *J. Power Sources* 225 (2013) 84 – 88.
30. J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, VCH Publishers, New York, 2000.
31. B. E. Conway, *Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999.
32. A. Jänes, L. Permann, M. Arulepp, E. Lust, Voltammetric and electrochemical impedance spectroscopy studies of the nanoporous carbon | 1 M (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>NBF<sub>4</sub> electrolyte solution interface. *J. Electroanal. Chem.* 569 (2004) 257 – 269.

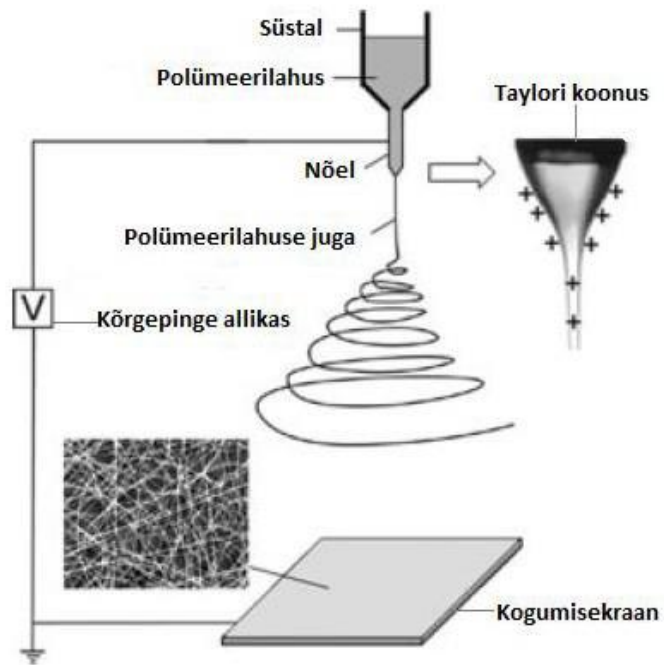
33. D. V. Ragone, Review of battery systems for electrically powered vehicles, Mid-Year Meeting of the Society of Automotive Engineers, Detroit, MI, May 20 – 24, 1968.
34. T. Christen, M. W. Carlen, Theory of Ragone plots. *J. Power Source* 91 (2000) 210 – 216.
35. S. J. Gregg, K. S. W. Sing, Adsorption, surface area and porosity. 2<sup>nd</sup> ed. London: Academic Press, 1982. pp. 103 – 104.
36. S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* 6 (1938) 309 – 319.
37. A. Laheäär, A.-L. Peikolainen, M. Koel, A. Jänes, E. Lust, Comparison of carbon aerogel and carbide-derived carbon as electrode materials for non-aqueous supercapacitors with high performance. *J. Solid State Electrochem.* 16 (2012) 2717 – 2722.
38. K. Tönurist, A. Jänes, T. Thomberg, H. Kurig, E. Lust, Influence of mesoporous separator properties on the parameters of electrical double layer capacitor singlecells. *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) A334 – A342.
39. A. Jänes, H. Kurig, E. Lust, Characterisation of activated nanoporous carbon for supercapacitor electrode materials. *Carbon* 45 (2007) 1226 – 1233.
40. A. Jänes, L. Permann, M. Arulepp, E. Lust, Electrochemical characteristics of nanoporous carbide-derived carbon materials in nonaqueous electrolyte solutions. *Electrochem. Comm.* 6 (2004) 313 – 318.
41. M. Eikerling, A. A. Kornyshev, E. Lust, Optimized structure of nanoporous carbon-based double-layer capacitors. *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) E24 – E33.
42. E. Lust, A. Jänes, M. Arulepp, Influence of electrolyte characteristics on the electrochemical parameters of electrical double layer capacitors. *J. Solid State Electrochem.* 8 (2004) 488 – 496.
43. E. Lust, G. Nurk, A. Jänes, M. Arulepp, P. Nigu, P. Möller, S. Kallip, V. Sammelselg, Electrochemical properties of nanoporous carbon electrodes in various non-aqueous electrolytes. *J. Solid State Electrochem.* 7 (2003) 91 – 105.
44. E. Lust, A. Jänes, T. Pärn, P. Nigu, Influence of nanoporous carbon electrode thickness on the electrochemical characteristics of a nanoporous carbon tetraethylammonium tetrafluoroborate in acetonitrile solution interface. *J. Solid State Electrochem.* 8 (2004) 224 – 237.

## TÄNUAVALDUSED

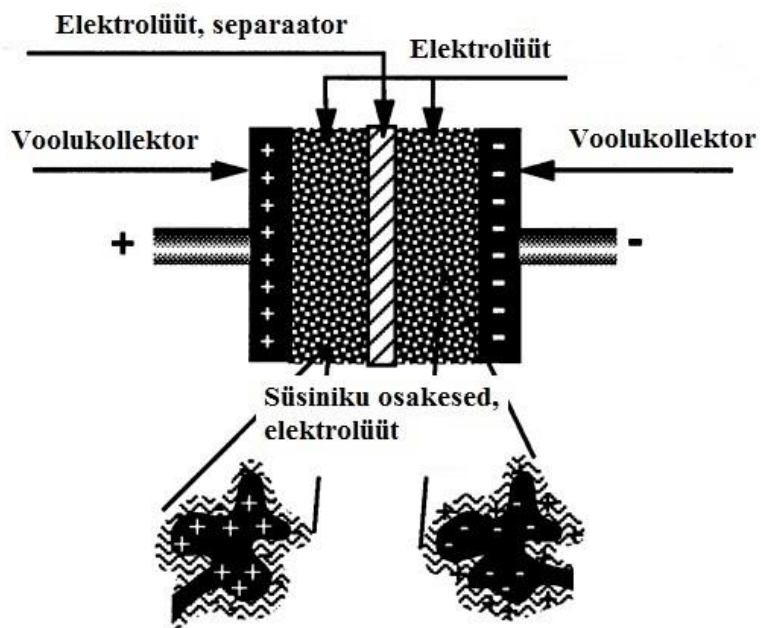
Uurimustöö autor sooviks tänada Heisi Kurigit, kes sooritas madaltemperatuursed N<sub>2</sub> adsorptsiooni mõõtmised ning Tavo Romanni, kes teostas elektrootodide katmise juhtiva Al kihiga.

Antud uurimustööd toetasid järgmise projektid: TK117 Tippkeskus "Kõrgtehnoloogilised materjalid jätkusuutlikuks arenguks", Eesti haridus- ja teadusministeeriumi projektid: PUT55 ja IUT20-13; ERF projektid: SLOKT12026T; SLOKT10209T ja SLOKT12180T.

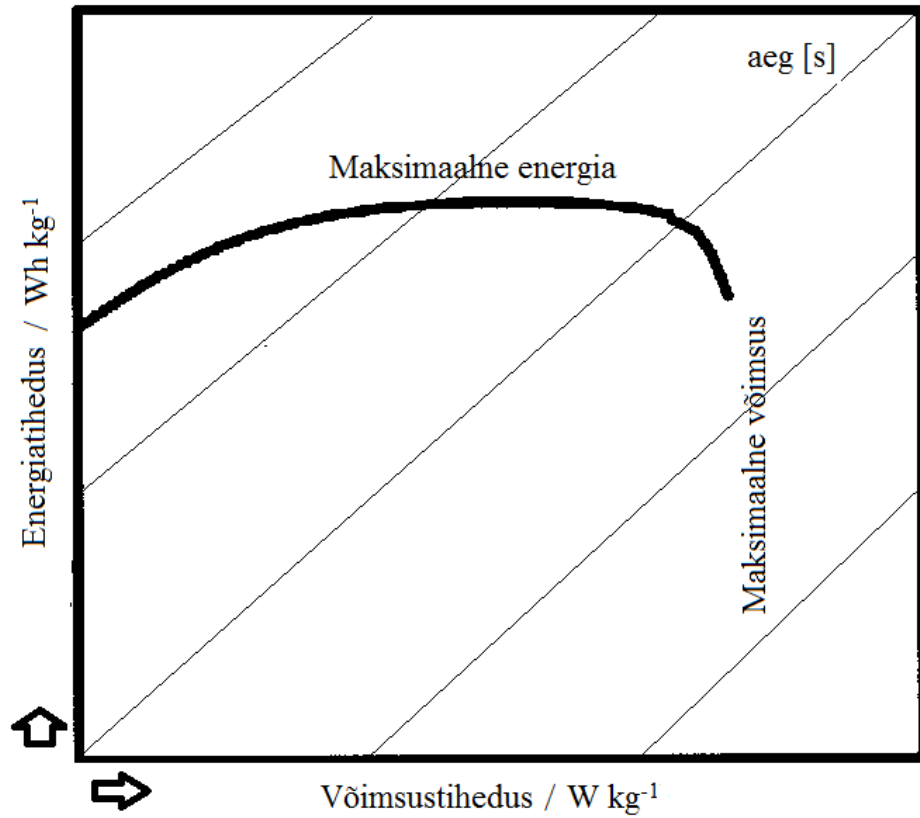
## LISAD



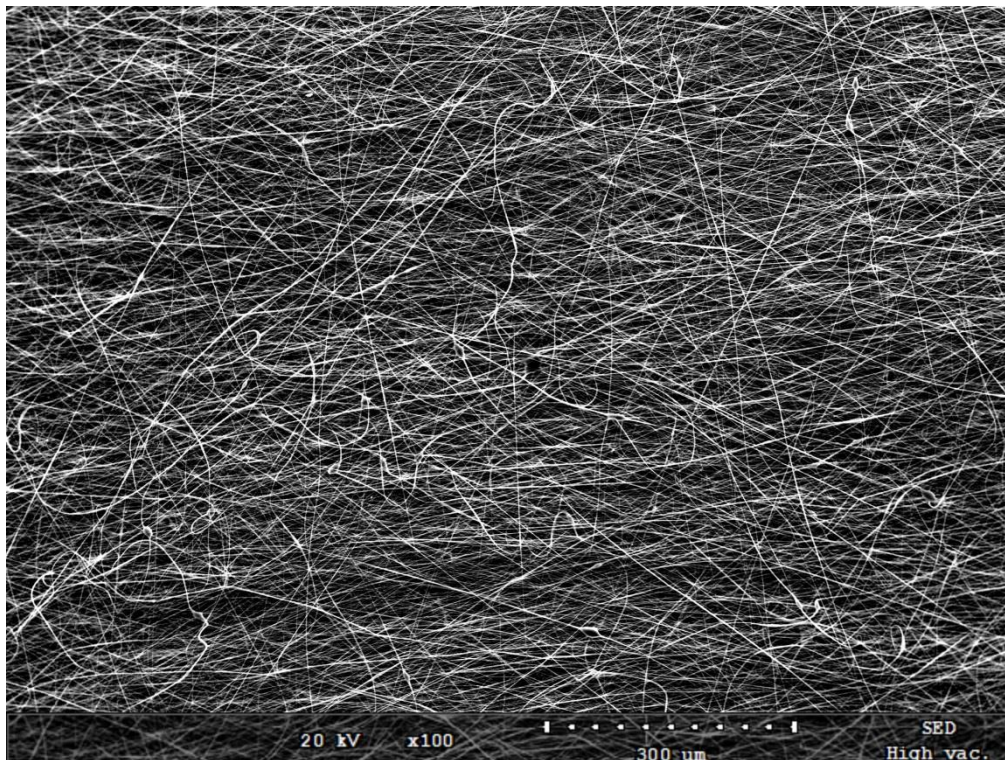
Joonis 1. Elektroformeerimise skeem [8].



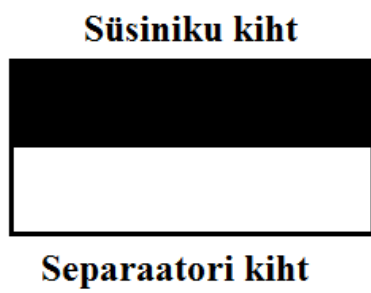
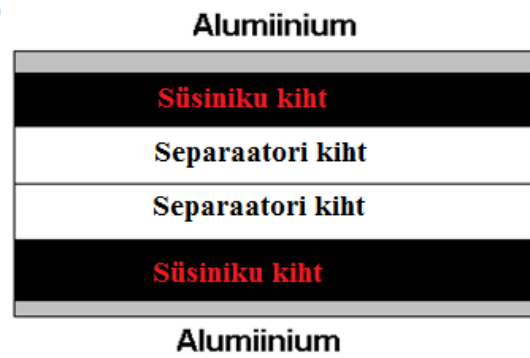
Joonis 2. EKKK ehituse põhimõtteline skeem [13].



Joonis 3. Ragone kõver [41].



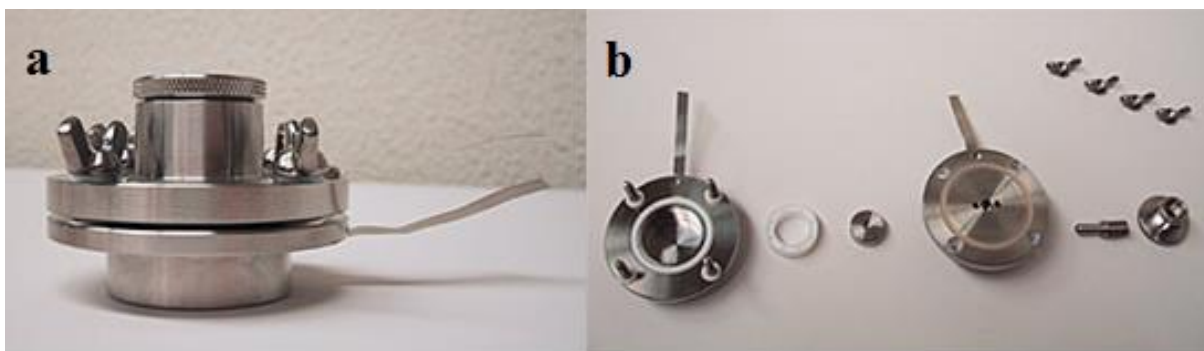
Joonis 4. SEM pilt elektroformeerimise teel valmistatud PVDF separaatori kihist.

**a****b**

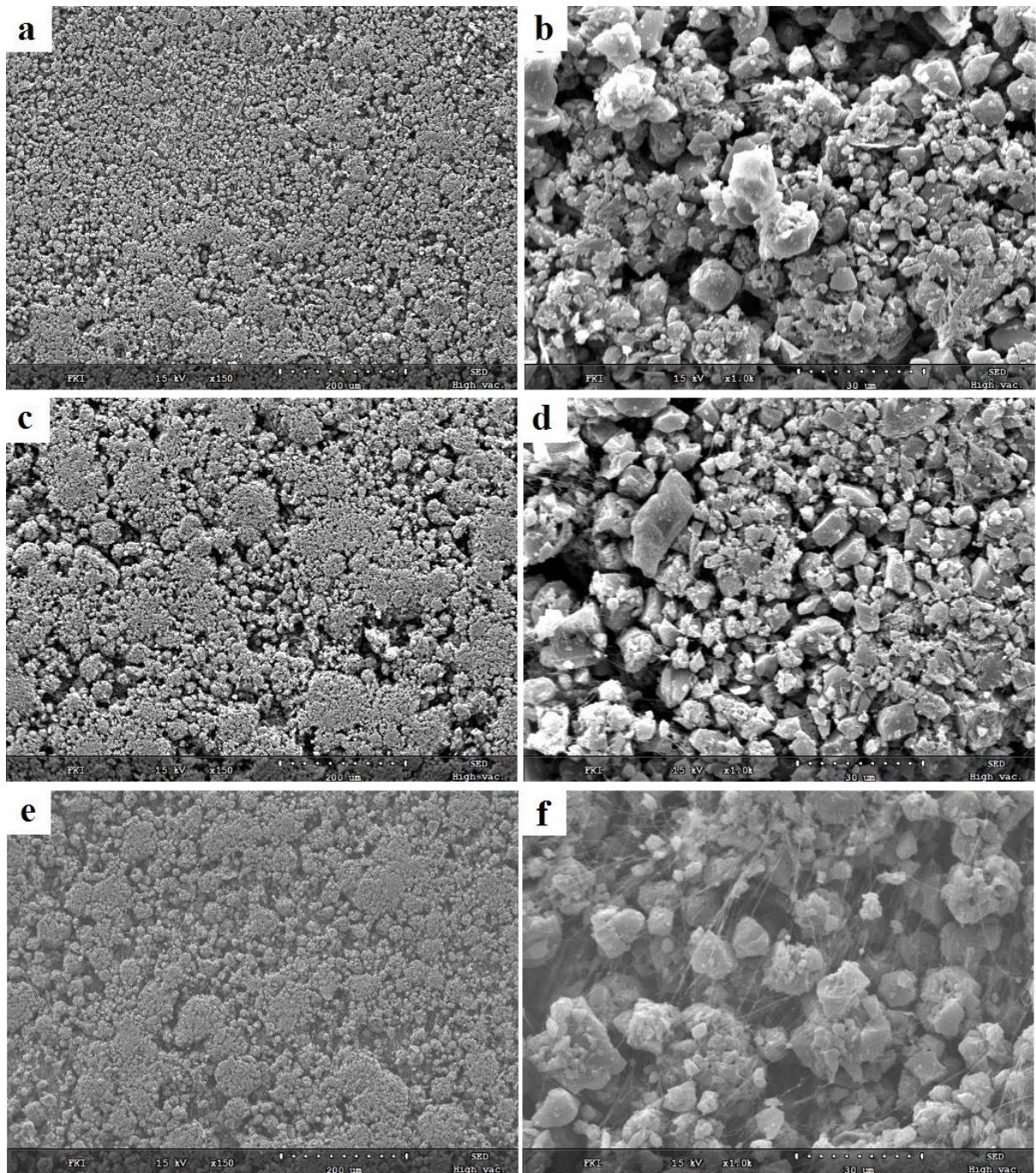
Joonis 5. EKKK elektroformeeritud a) poolelement ja b) täisrakk.



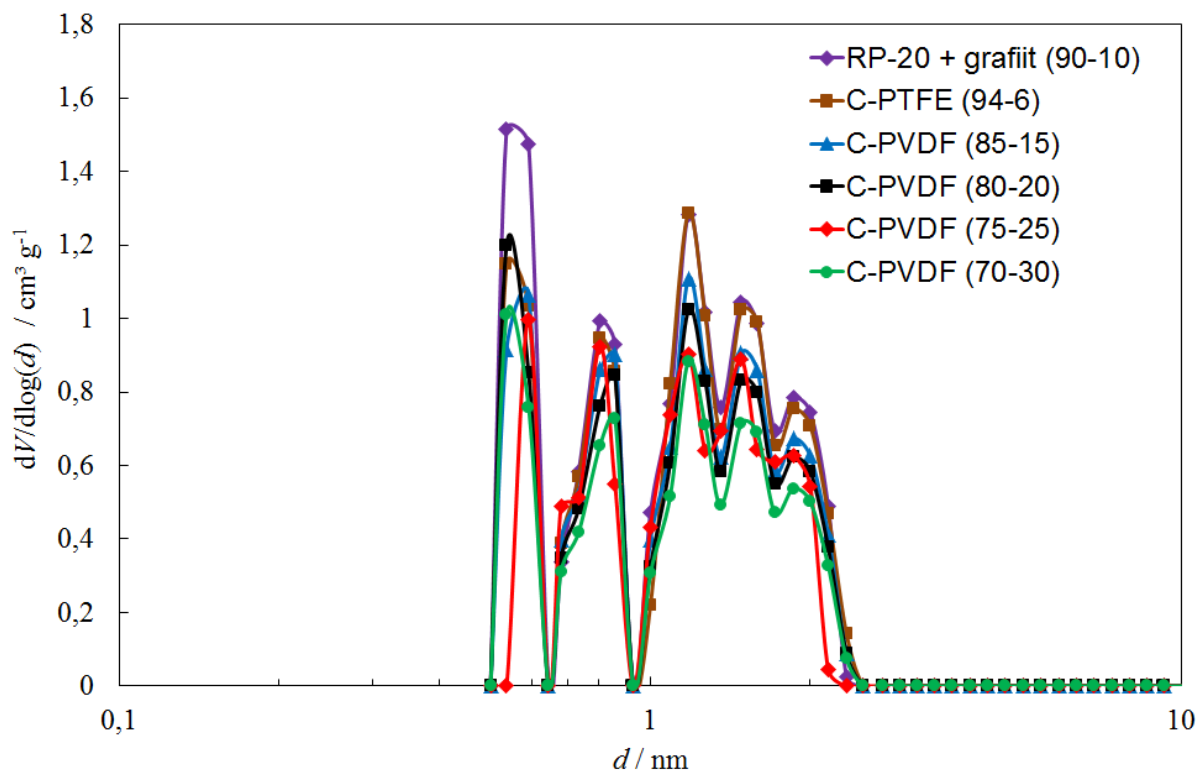
Joonis 6. Elektroformeeritud poolelement – valge pool on separaator ning must pool on süsiniku kiht.



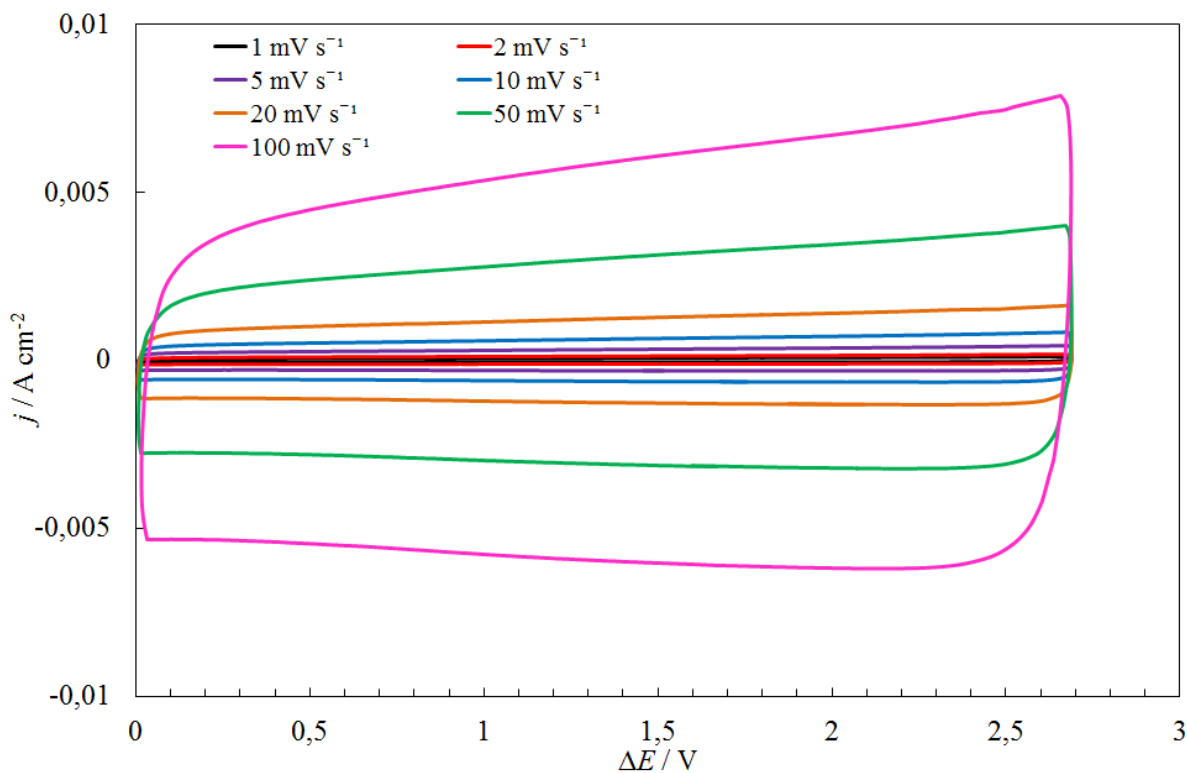
Joonis 7. Hohsen Corporationi Al katserakk: a) kokku panduna, b) lahti võetuna.



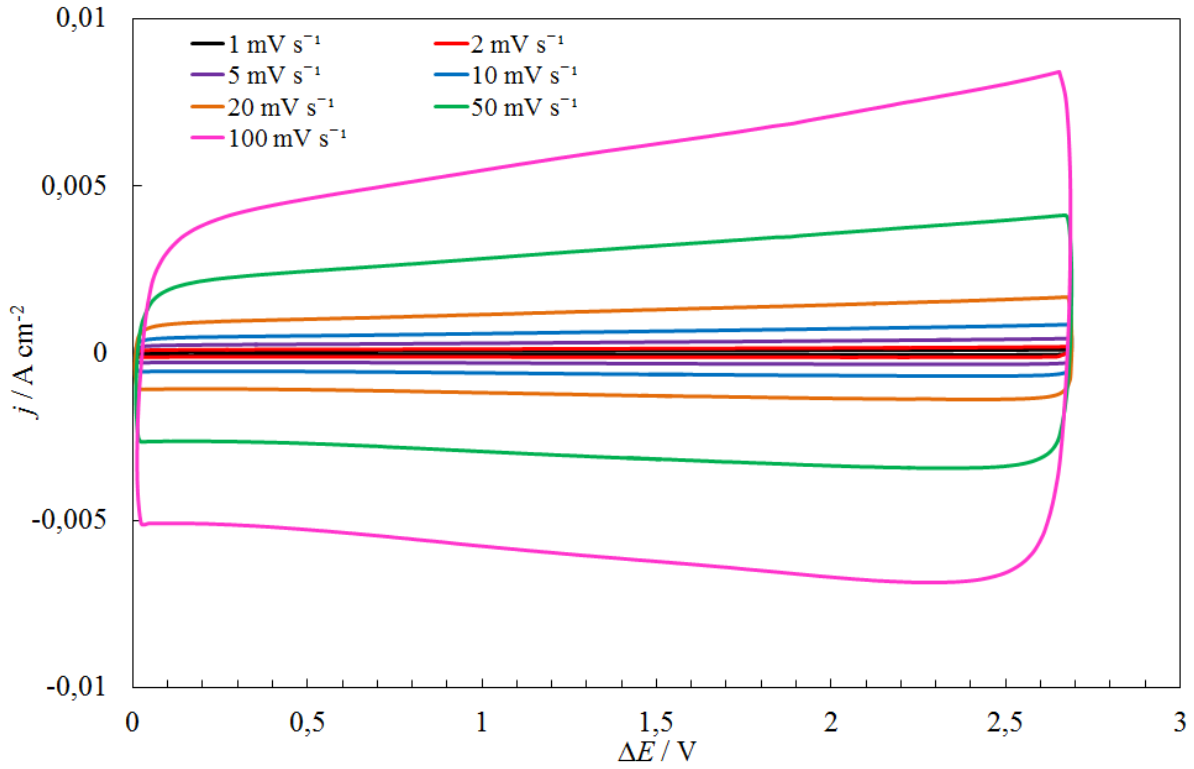
Joonis 8. SEM pildid elektroformeeritud poolelementidest: a) ja b) C-PVDF (85-15), c) ja d) C-PVDF (80-20), e) ja f) C-PVDF (75-25).



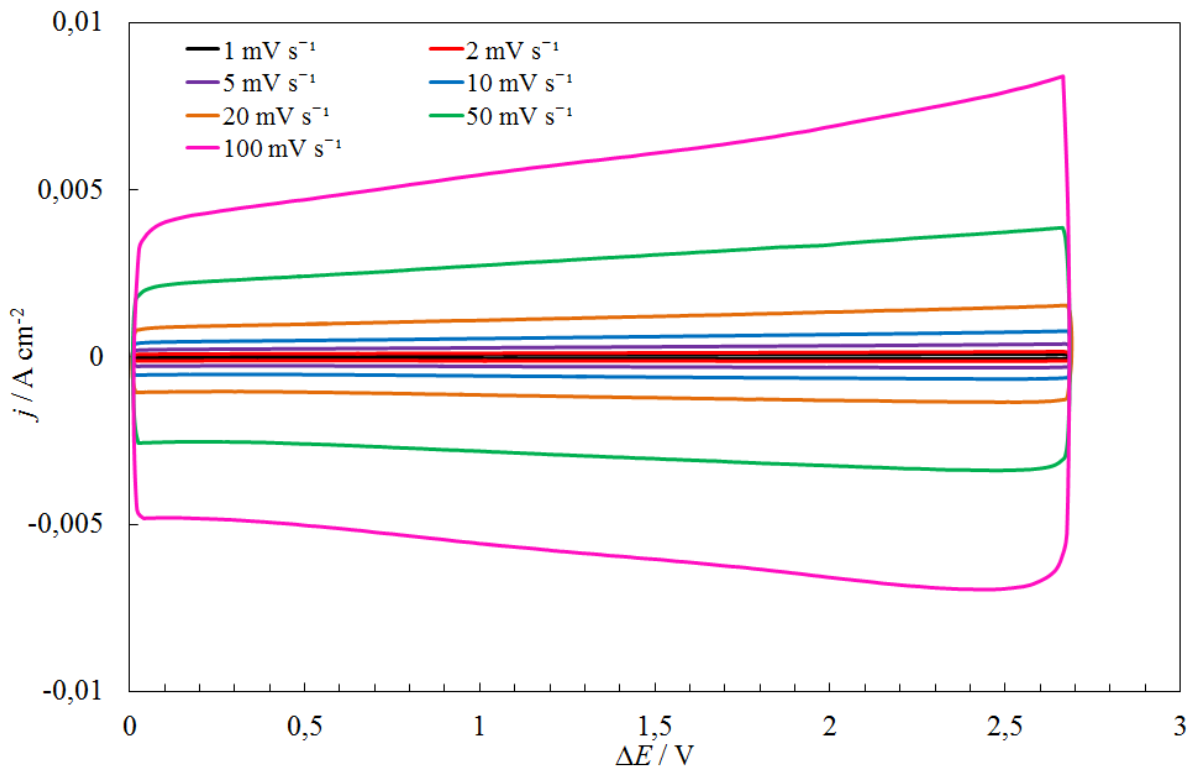
Joonis 9. Mitte-lokaalse tihedusfunktsionaali teooria järgi arvutatud diferentsiaalne poorijaotus erinevate süsinik ja süsinik-polümeer segude korral.



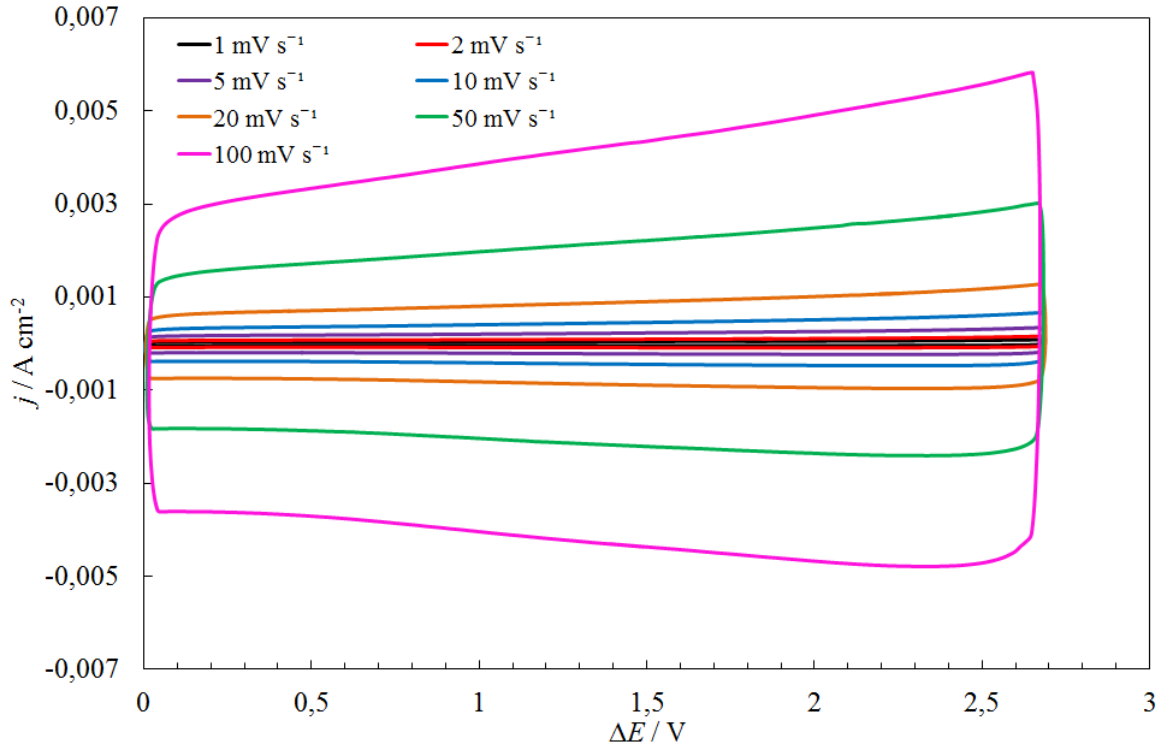
Joonis 10. Erinevatel potentsiaali laotuskiirustel mõõdetud tsüklilised voltamperogrammid elektroformeeritud poolelementidel C-PVDF (70-30) põhineva süsteemi korral.



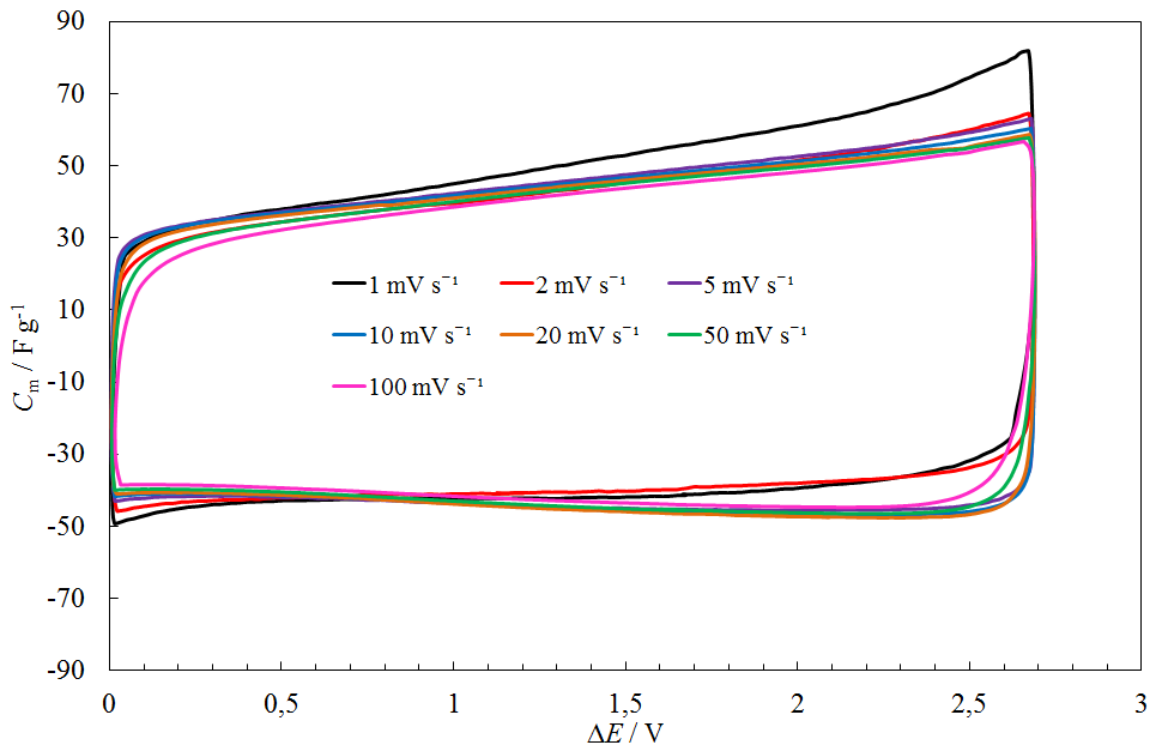
Joonis 11. Erinevatel potentsiaali laotuskiirustel mõõdetud tsüklilised voltamperogrammid elektroformeeritud poolelementidel C-PVDF (75-25) põhineva süsteemi korral.



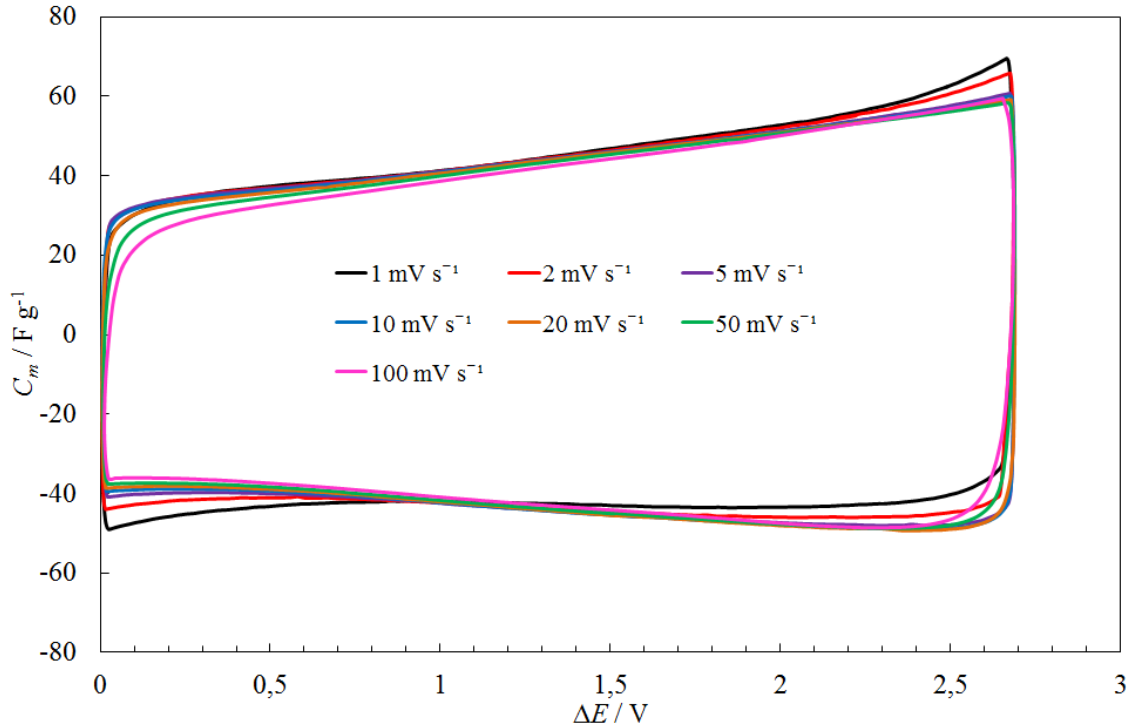
Joonis 12. Erinevatel potentsiaali laotuskiirustel mõõdetud tsüklilised voltamperogrammid elektroformeeritud poolelementidel C-PVDF (80-20) põhineva süsteemi korral.



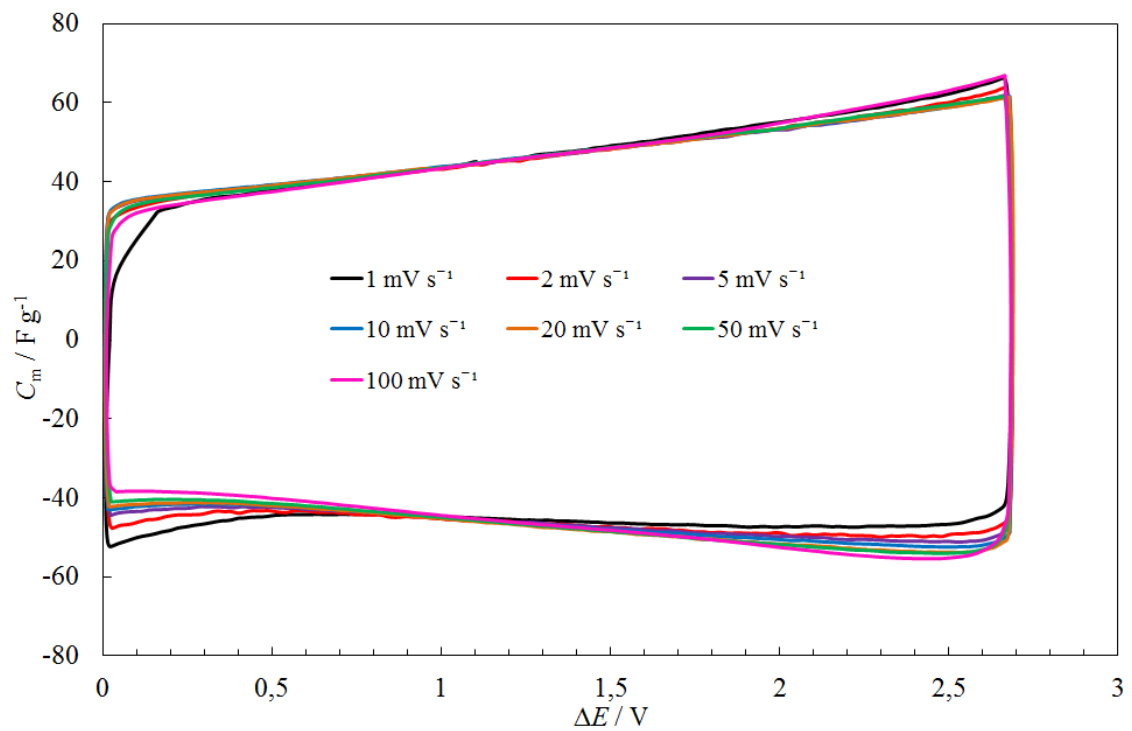
Joonis 13. Erinevatel potentsiaali laotuskiirustel mõõdetud tsüklilised voltamperogrammid elektroformeeritud poolelementidel C-PVDF (85-15) põhineva süsteemi korral.



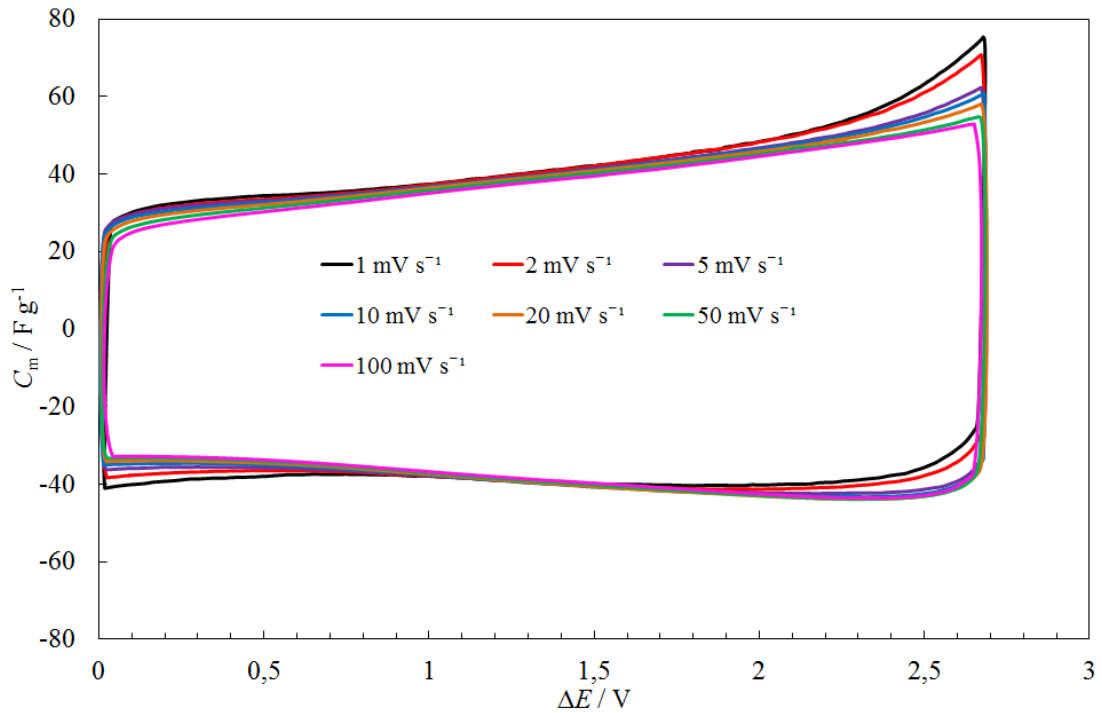
Joonis 14. Erinevatel potentsiaali laotuskiirustel mõõdetud tsüklilised voltamperogrammid väljendatud summaarse mahtuvusena ( $C_m$ ) elektroformeeritud poolelementidel C-PVDF (70-30) põhineva süsteemi korral.



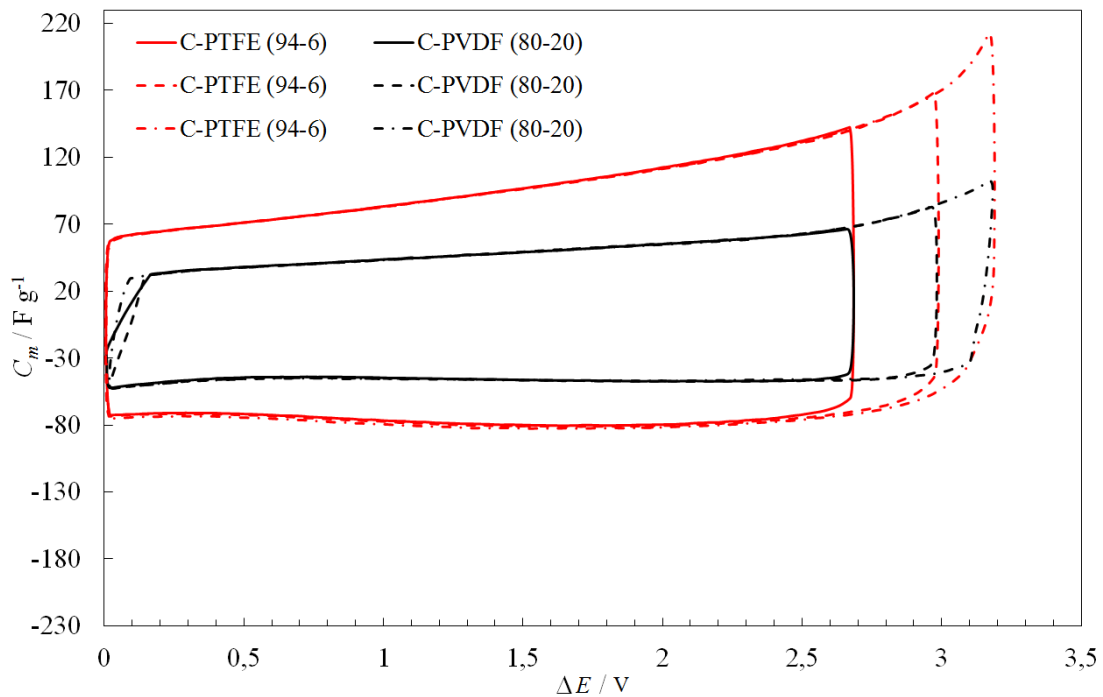
Joonis 15. Erinevatel potentsiaali laotuskiirustel mõõdetud tsüklilised voltamperogrammid väljendatud summaarse mahtuvusena ( $C_m$ ) elektroformeeritud poolelementidel C-PVDF (75-25) põhineva süsteemi korral.



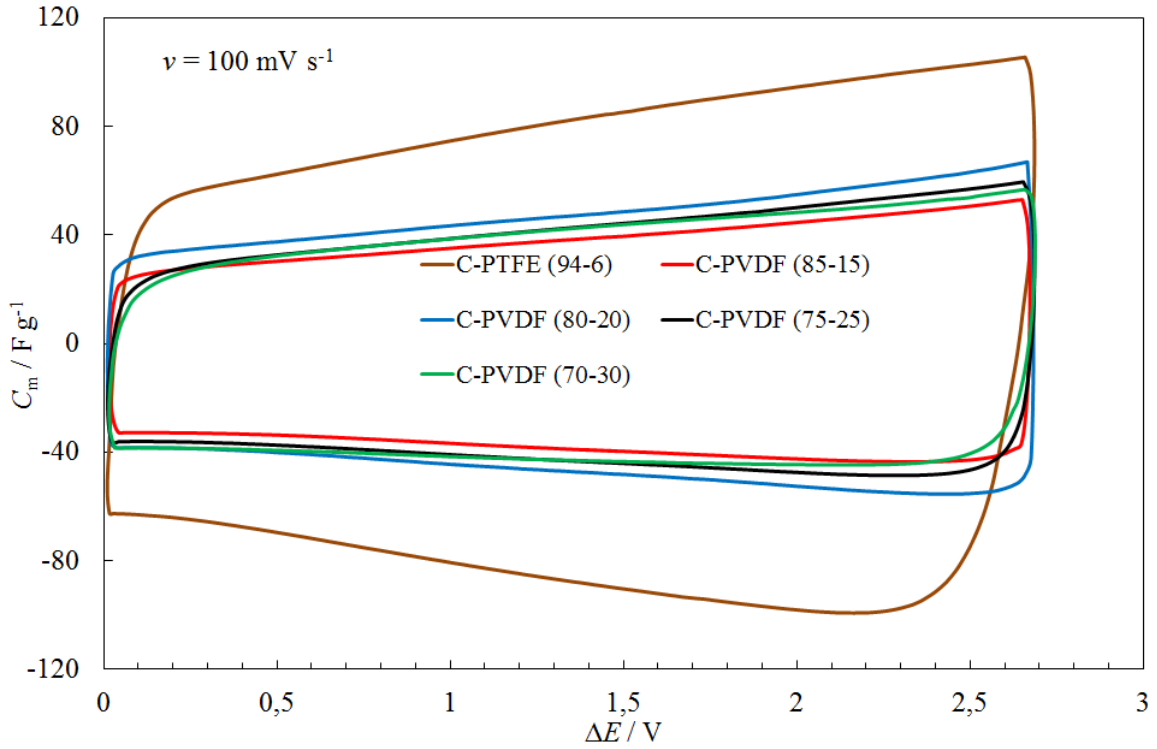
Joonis 16. Erinevatel potentsiaali laotuskiirustel mõõdetud tsüklilised voltamperogrammid väljendatud summaarse mahtuvusena ( $C_m$ ) elektroformeeritud poolelementidel C-PVDF (80-20) põhineva süsteemi korral.



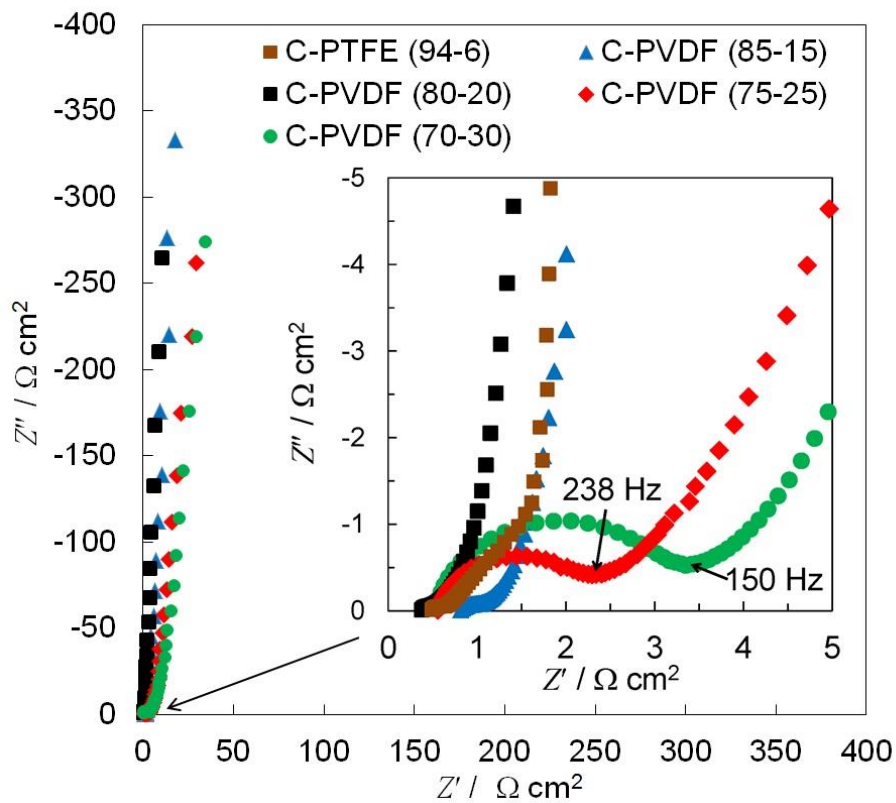
Joonis 17. Erinevatel potentsiaali laotuskiirustel mõõdetud tsüklilised voltamperogrammid väljendatud summaarse mahtuvusena ( $C_m$ ) elektroformeeritud poolelementidel C-PVDF (85-15) põhineva süsteemi korral.



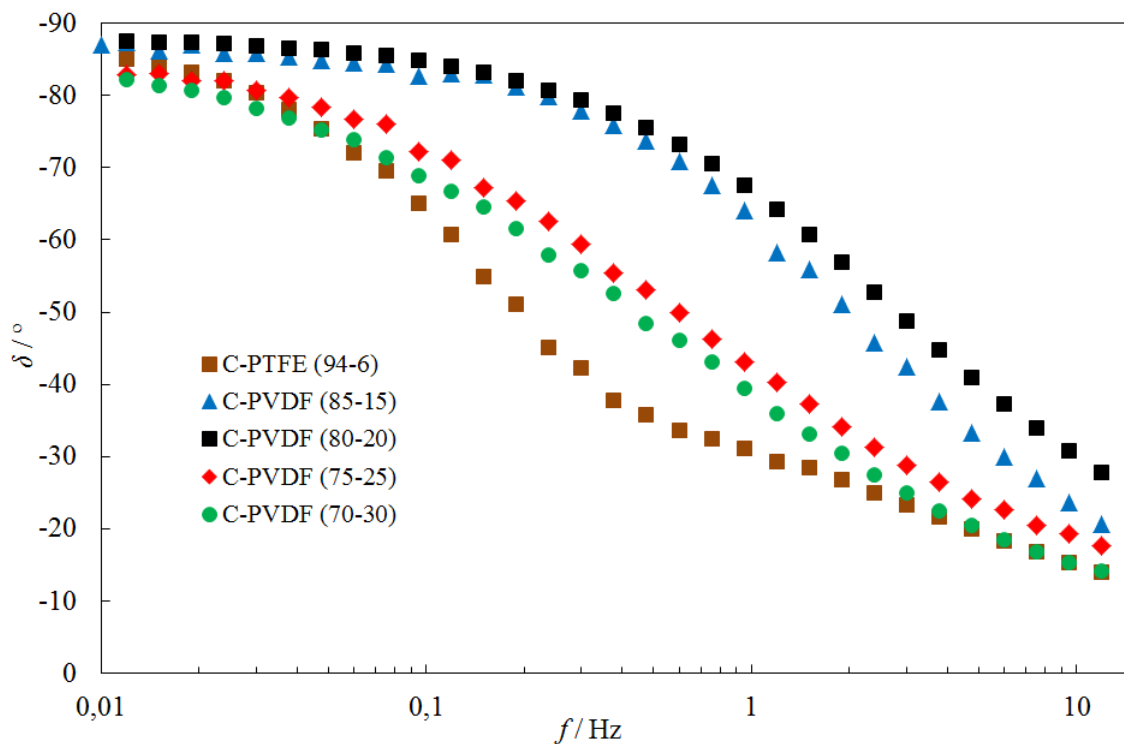
Joonis 18. Erinevates raku potentsiaalide vahemikes mõõdetud tsüklilised voltamperogrammid väljendatuna summaarse mahtuvusena ( $C_m$ ) C-PVDF (80-20) poolelementidel ja C-PTFE (94-6) elektroodidel põhinevate süsteemide korral potentsiaali laotuskiirusel  $1 \text{ mV s}^{-1}$ .



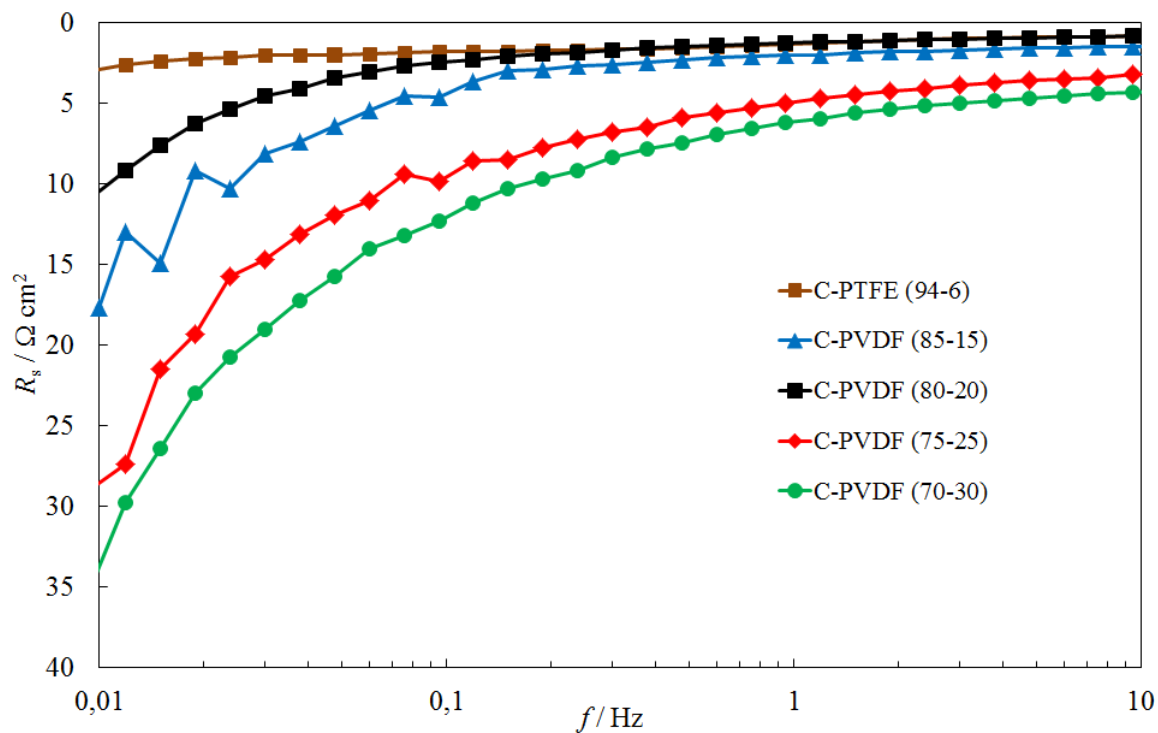
Joonis 19. Tsüklilised voltamperogrammid väljendatuna summaarse mahtuvusena ( $C_m$ ) erinevate süsteemide korral potentsiaali laotuskiirusel  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .



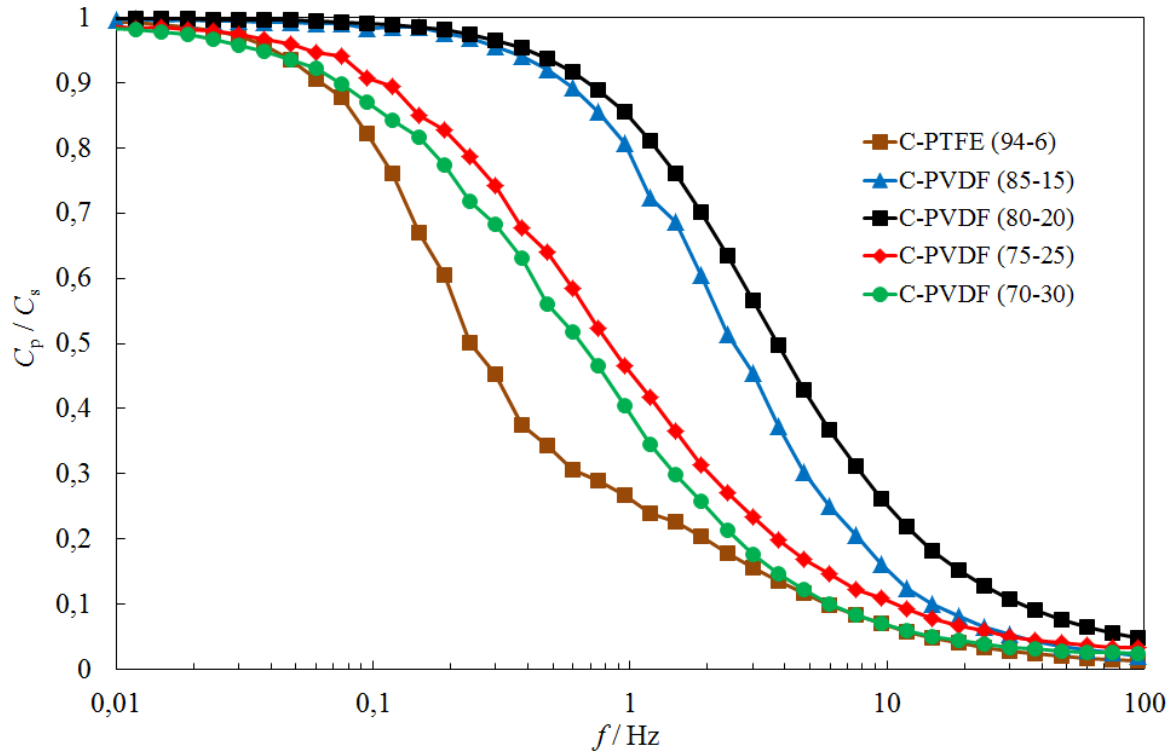
Joonis 20. Nyquisti sõltuvused erinevate süsteemide korral raku potentsiaalil 2,7 V.



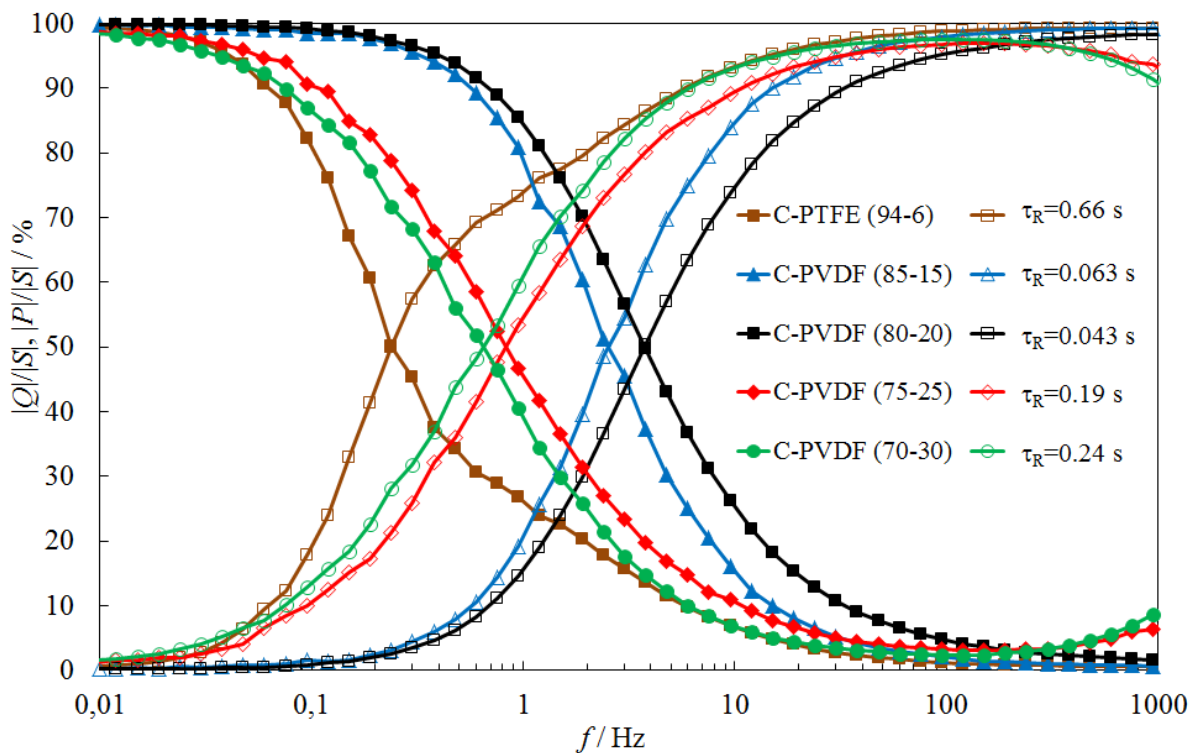
Joonis 21. Faasinurga  $\delta$  sõltuvused vahelduvvoolu sagedusest  $f$  erinevate süsteemide korral raku potentsiaalil 2,7 V.



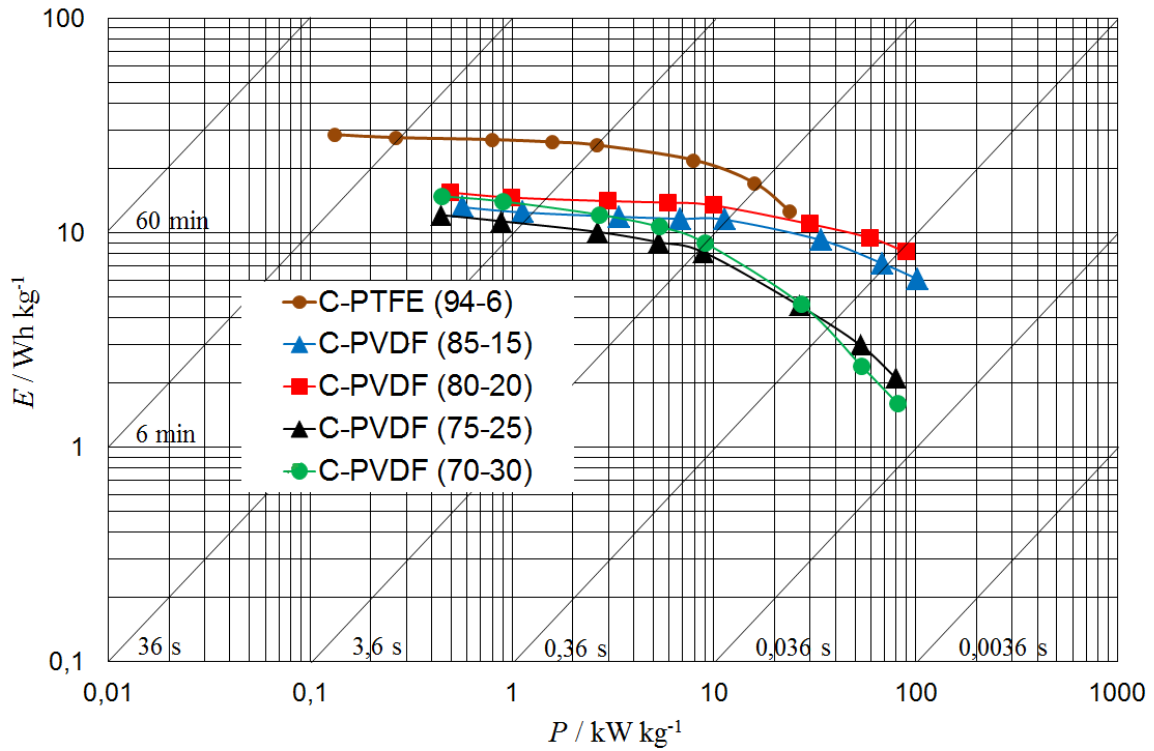
Joonis 22. Järjestiktakistuse  $R_s$  sõltuvused vahelduvvoolu sagedusest  $f$  erinevate süsteemide korral raku potentsiaalil 2,7 V.



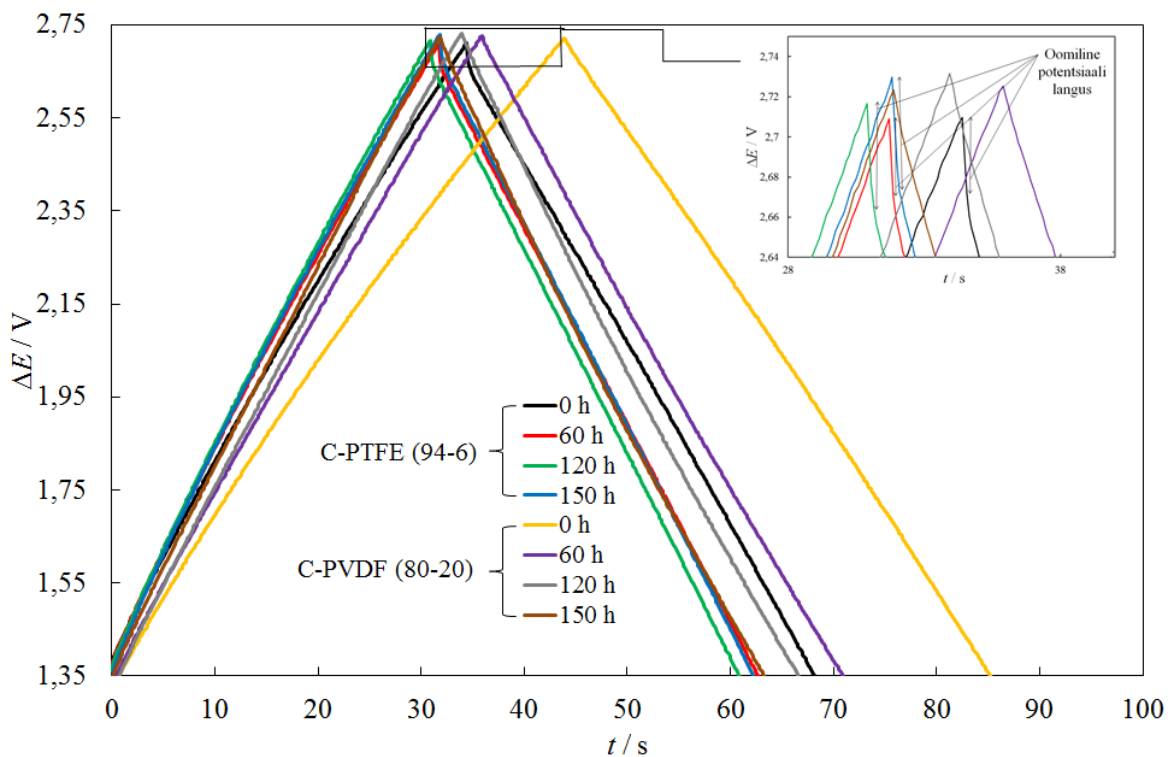
Joonis 23. Paralleel- ja järjestikumahtuvuse suhete ( $C_p/C_s$ ) sõltuvused vahelduvvoolu sagedustest  $f$  erinevate süsteemide korral raku potentsiaalil 2,7 V.



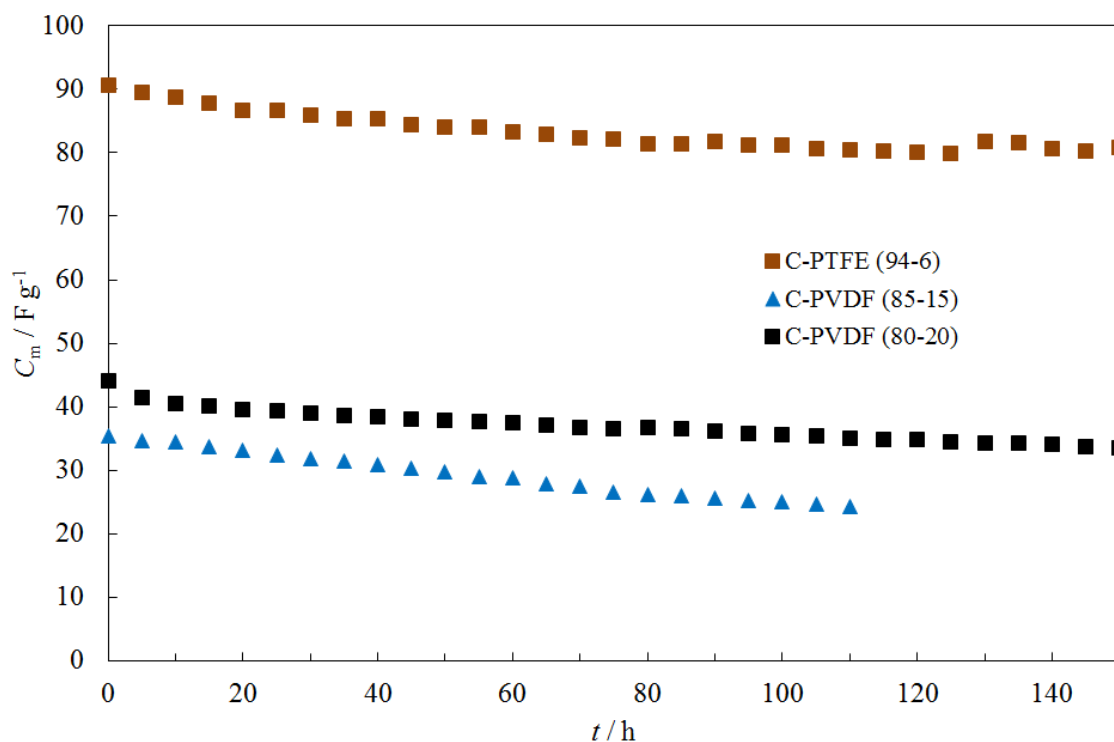
Joonis 24. Kompleksvõimsuse normaliseeritud reaaloosa  $|P|/|S|$  ja imaginaarosa  $|Q|/|S|$  suhete sõltuvused vahelduvvoolu sagedusest  $f$  erinevate süsteemide korral raku potentsiaalil 2,7 V. Arvutatud relaksatsiooniajad on lisatud graafikule.



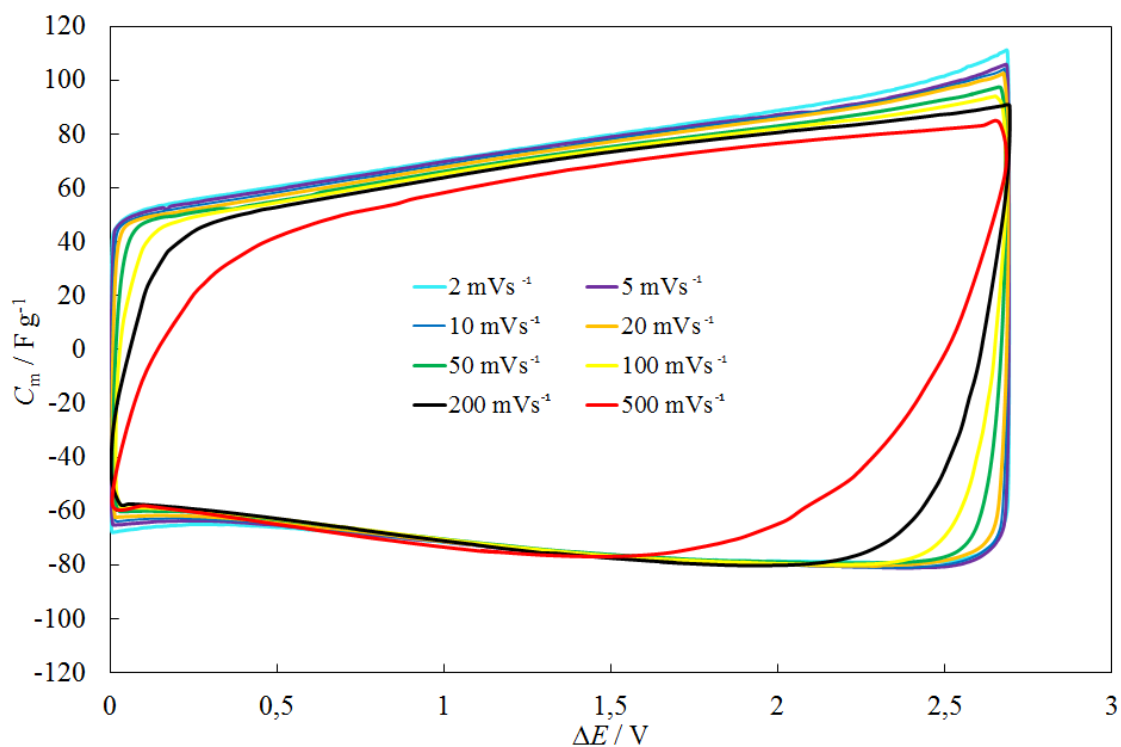
Joonis 25. Ragone graafik erinevate süsteemide korral, mis on saadud erinevate EKKK-de tühjaklaadimisel raku potentsiaalide vahemikus 3,0 kuni 1,5 V.



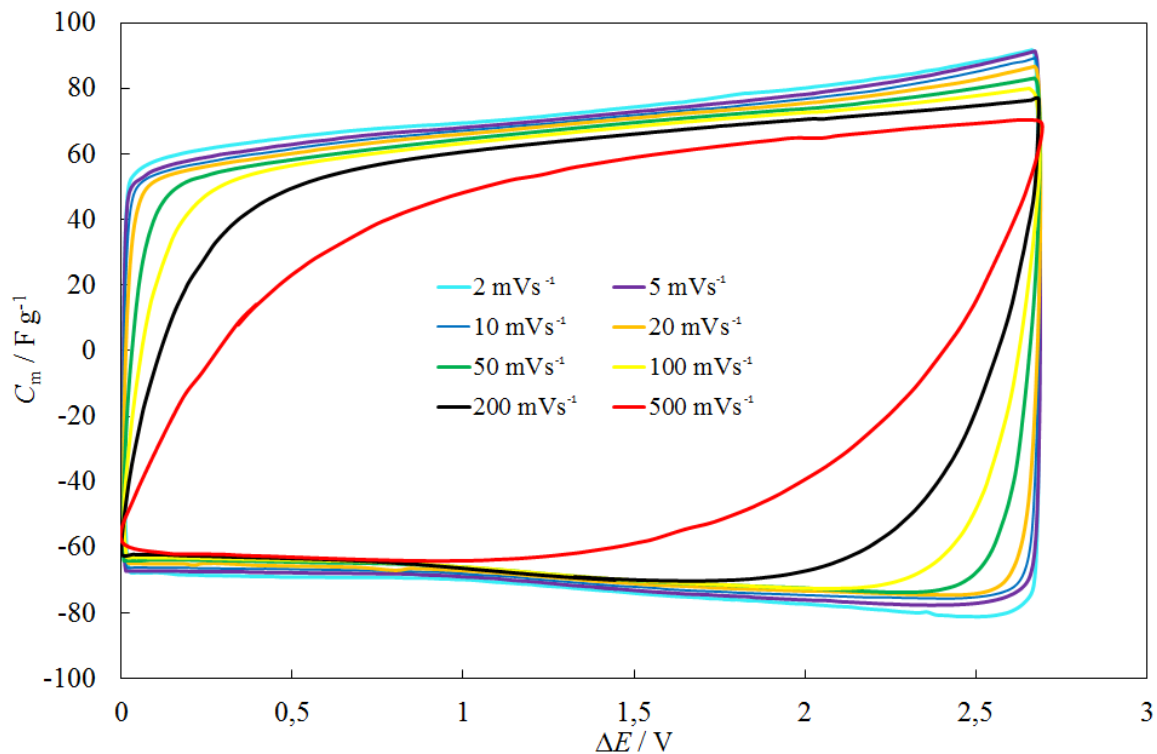
Joonis 26. Konstantse vooluga 2 A g<sup>-1</sup> EKKK raku täis- ja tühjaklaadimise sõltuvused, C-PTFE (94-6) elektroodidest ja C-PVDF (80-20) poolelementidest koostatud süsteemide korral. Oomiline potentsiaali langus on näha suurenduselt.



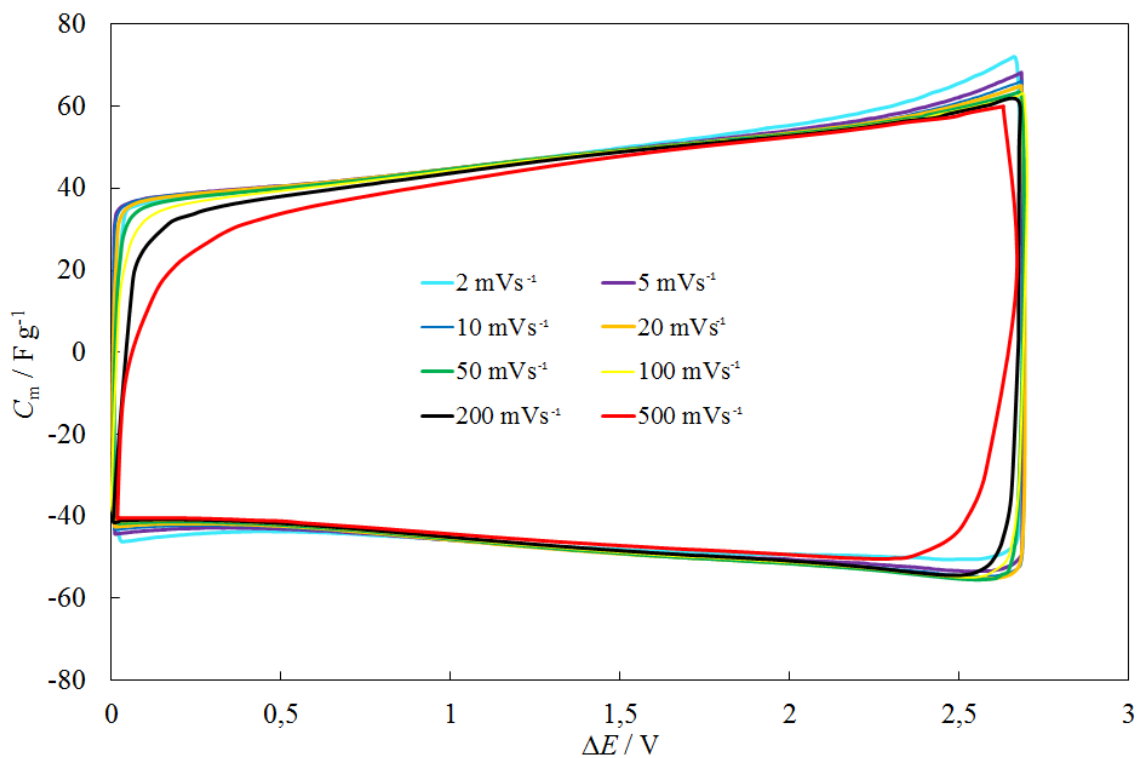
Joonis 27. Süsteemide summaarse mahtuvuse ( $C_m$ ) sõltuvus eluea komplekstesti pikkusest erinevate süsteemide korral.



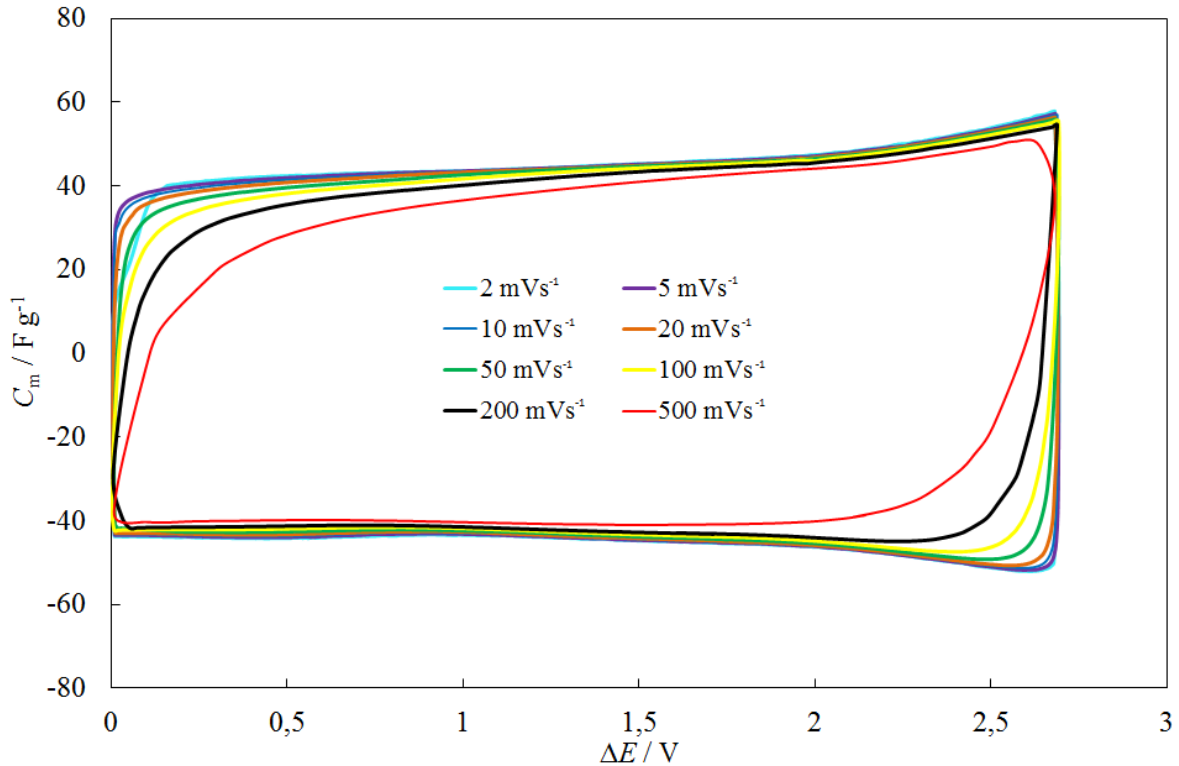
Joonis 28. Erinevatel potentsiaali laotuskiirustel mõõdetud tsüklilised voltamperogrammid väljendatuna summaarse mahtuvusena ( $C_m$ ) rull-pressimise meetodil valmistatud elektroodidel põhineva süsteemi korral temperatuuril 24° C.



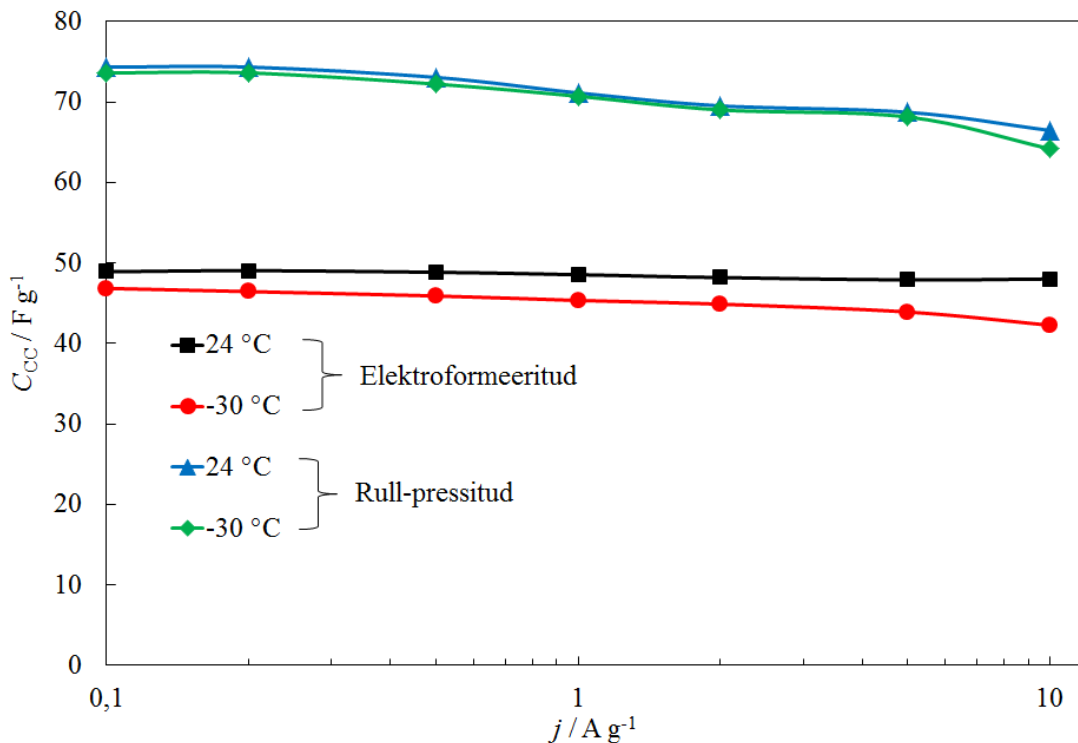
Joonis 29. Erinevatel potentsiaali laotuskiirustel mõõdetud tsüklilised voltamperogrammid väljendatuna summaarse mahtuvusena ( $C_m$ ) rull-pressimise meetodil valmistatud elektroodidel põhineva süsteemi korral temperatuuril  $-30^\circ\text{C}$ .



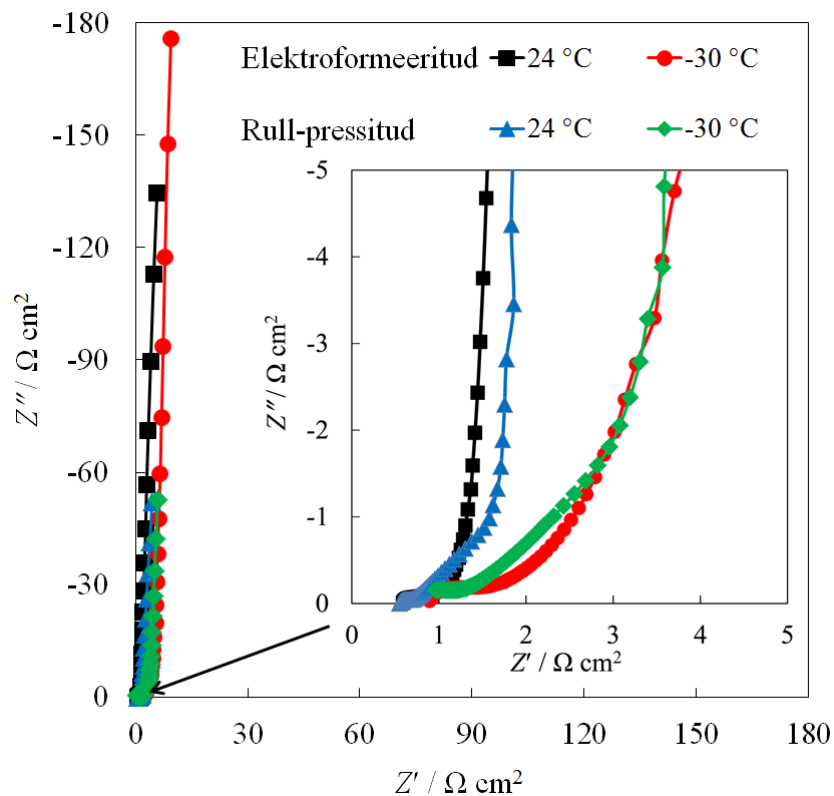
Joonis 30. Erinevatel potentsiaali laotuskiirustel mõõdetud tsüklilised voltamperogrammid väljendatuna summaarse mahtuvusena ( $C_m$ ) elektroformeerimise meetodil valmistatud pöolelementidel põhineva süsteemi korral temperatuuril  $24^\circ\text{C}$ .



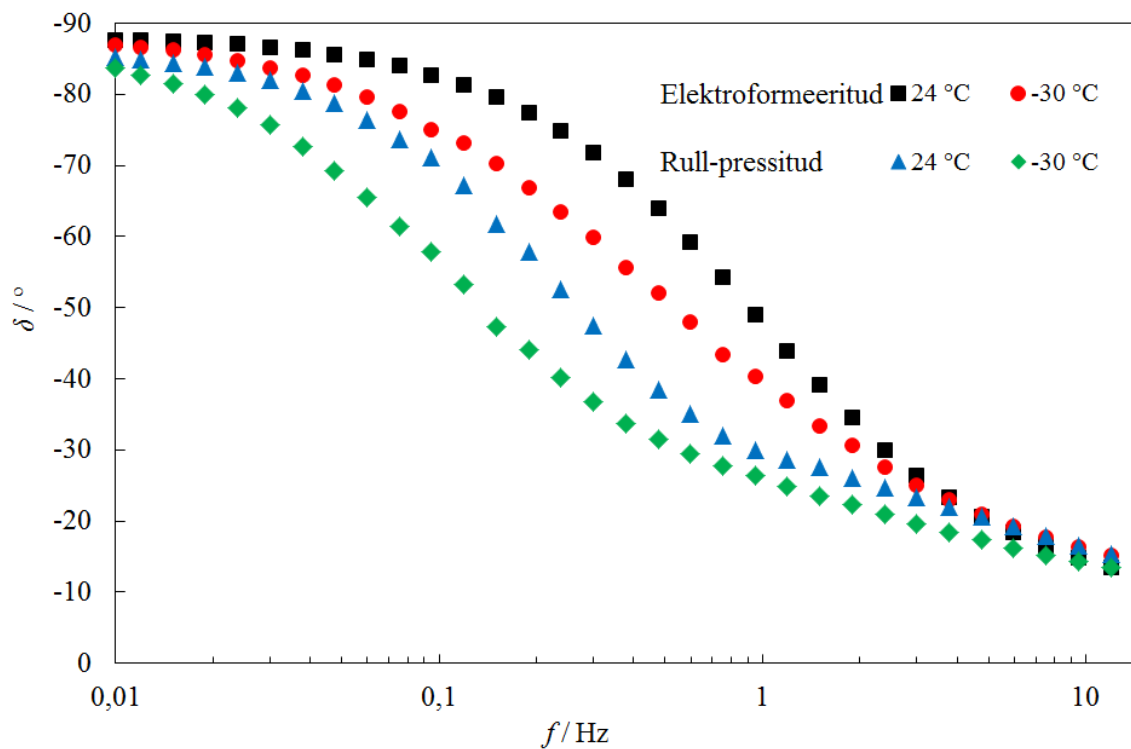
Joonis 31. Erinevatel potentsiaali laotuskiirustel mõõdetud tsüklilised voltamperogrammid väljendatuna summaarse mahtuvusena ( $C_m$ ) elektroformeerimise meetodil valmistatud poolelementidel põhineva süsteemi korral temperatuuril  $-30^\circ\text{C}$ .



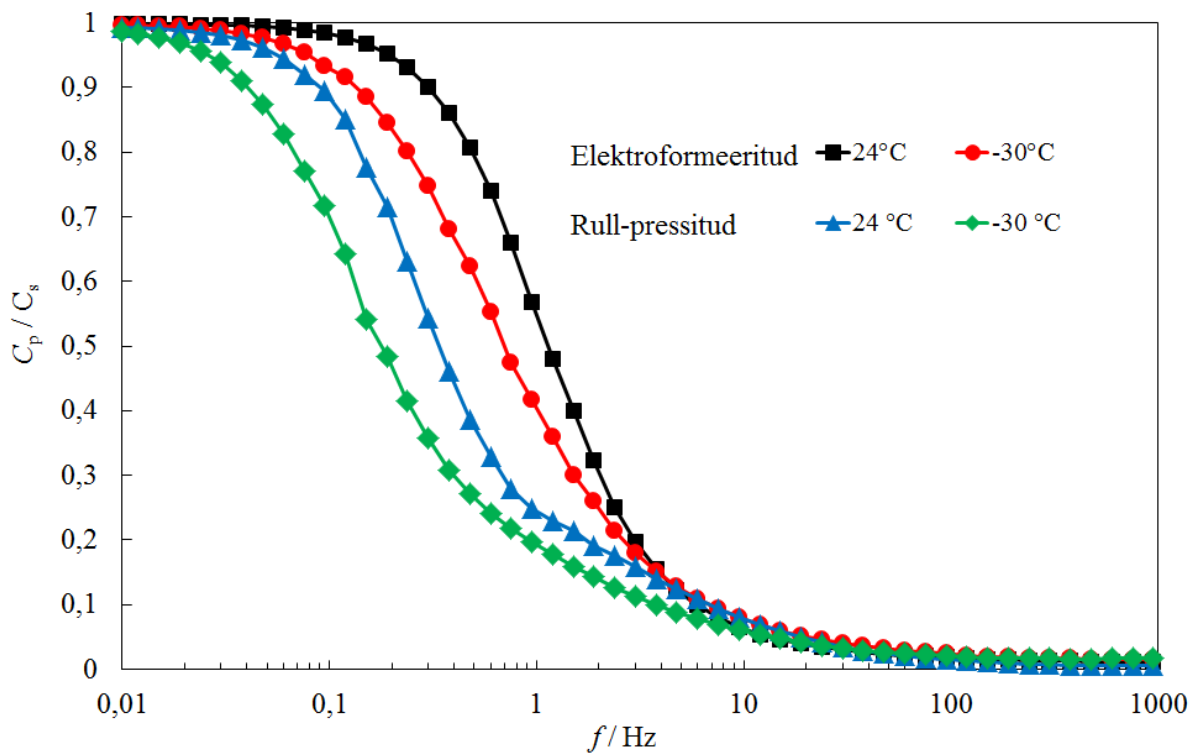
Joonis 32. Tühjakslaadimise summaarse mahtuvuse sõltuvused rakendatavast voolutihedusest elektroformeeritud poolelementidest ja rull-pressimise meetodil valmistatud elektroodidest koostatud süsteemide korral eri temperatuuridel.



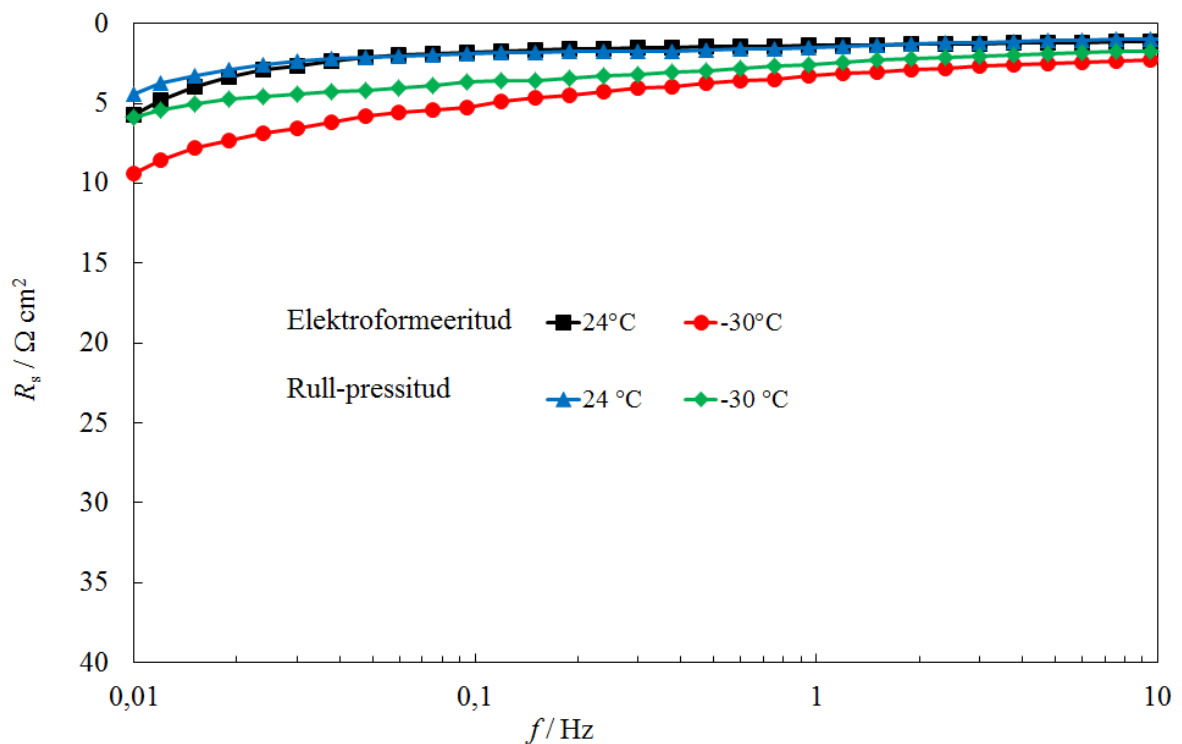
Jooni 33. Nyquisti sõltuvused erinevate süsteemide korral raku potentsiaalil 2,7 V.



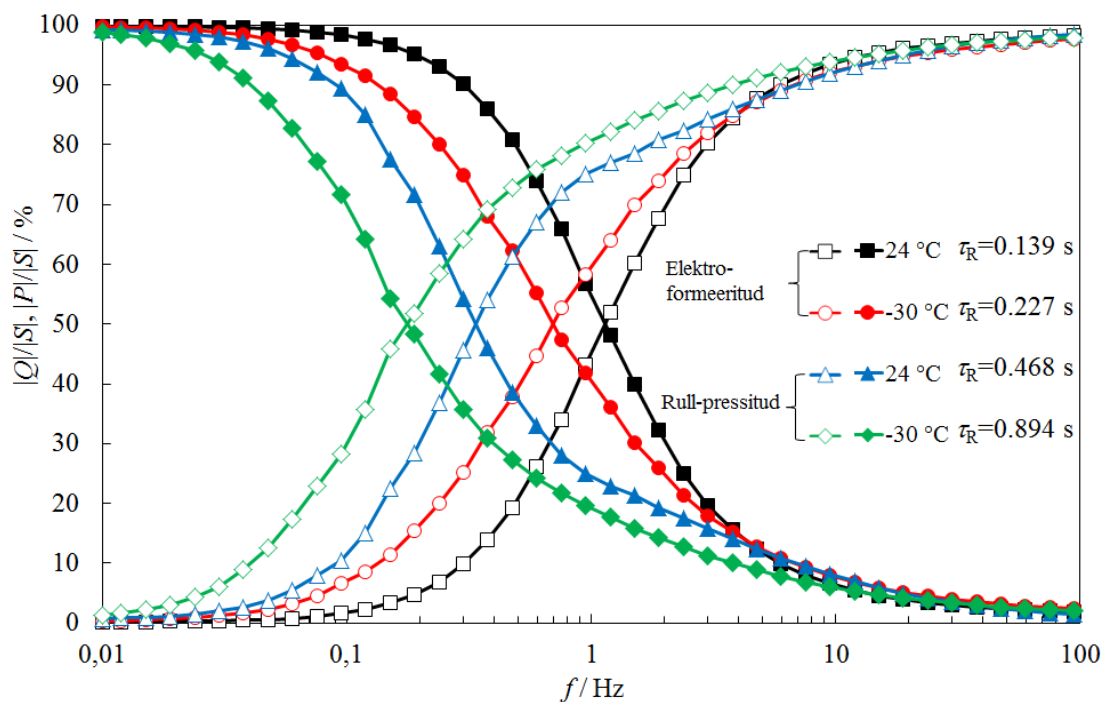
Joonis 34. Faasinurga  $\delta$  sõltuvused vahelduvvoolu sagedusest  $f$  eri temperatuuridel rull-pressitud elektrodidest ja elektroformeerimise meetodil valmistatud poolelementidest koostatud süsteemide korral raku potentsiaalil 2,7 V.



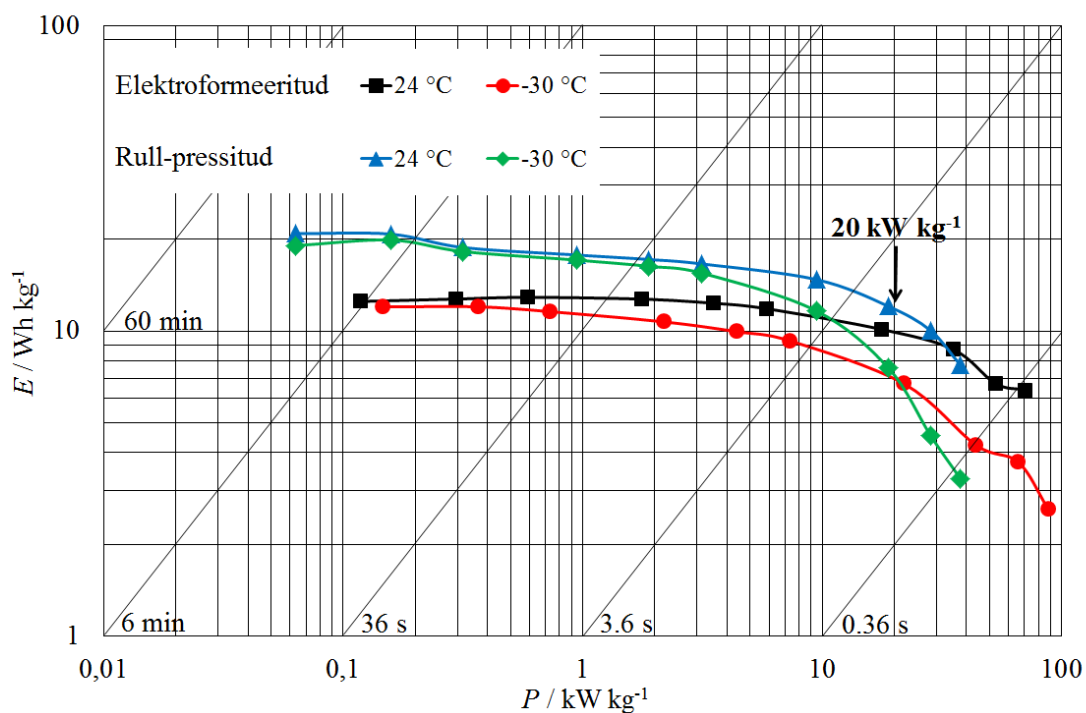
Joonis 35. Paralleel- ja järjestikumahtuvuse suhete ( $C_p/C_s$ ) sõltuvused vahelduvvoolu sagedustest  $f$  eri temperatuuridel rull-pressitud elektroodidest ja elektroformeerimise meetodil valmistatud poolelementidest koostatud süsteemide korral raku potentsiaalil 2,7 V.



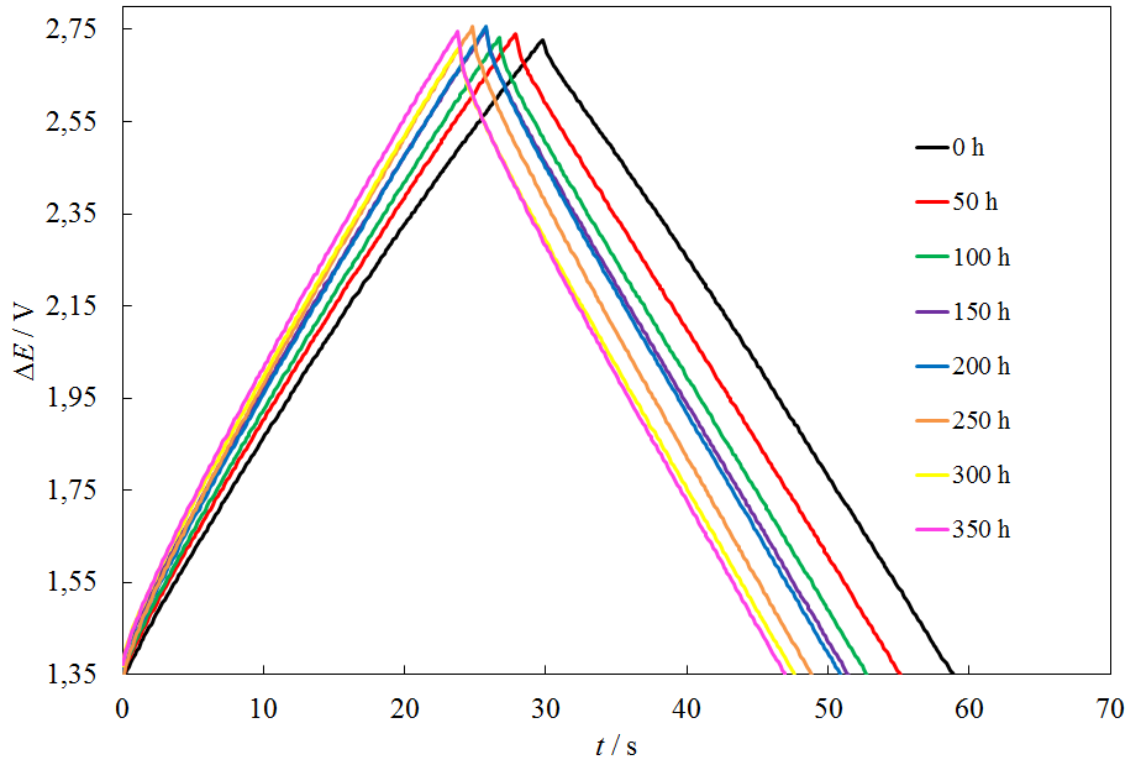
Joonis 36. Järjestiktakistuse  $R_s$  sõltuvused vahelduvvoolu sagedusest  $f$  eri temperatuuridel rull-pressitud elektroodidest ja elektroformeerimise meetodil valmistatud poolelementidest koostatud süsteemide korral raku potentsiaalil 2,7 V.



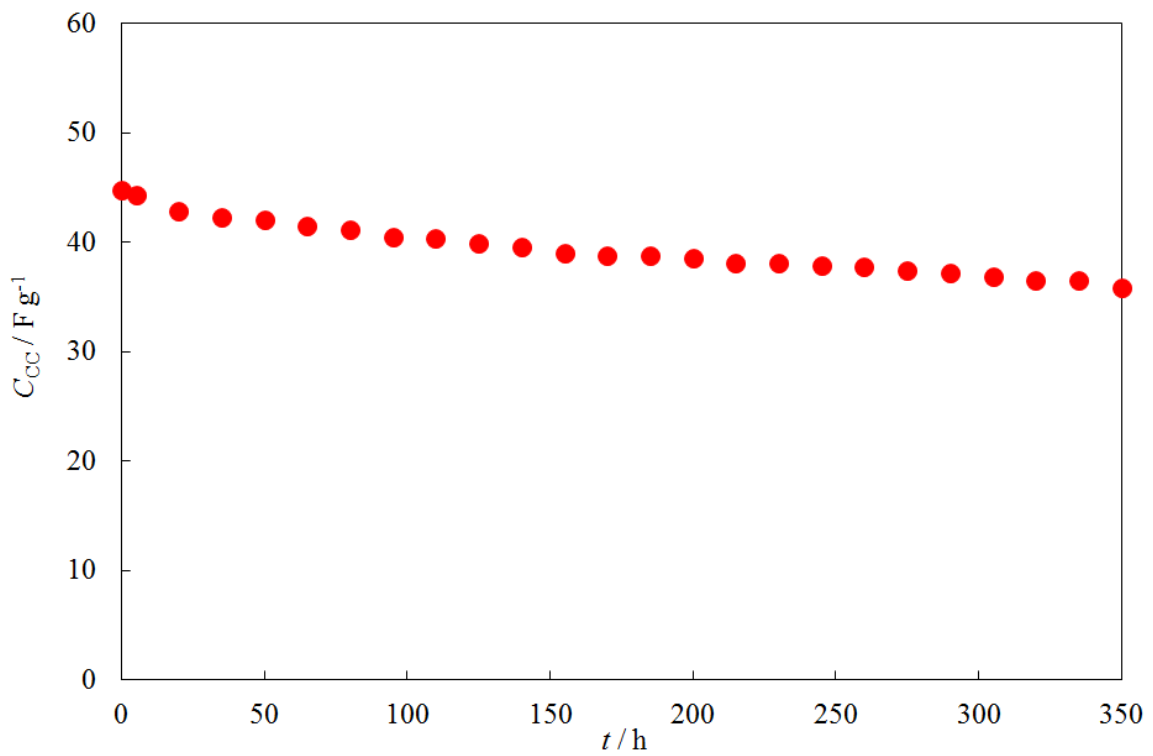
Joonis 37. Kompleksvõimsuse normaliseeritud reaalsa  $|P|/|S|$  ja imaginaarosa  $|Q|/|S|$  suhte sõltuvused vahelduvvoolu sagedusest  $f$  eri temperatuuridel rullpressitud elektroodidega ja elektroformeerimise meetodil valmistatud poolelementidega põhinevate süsteemide korral raku potentsiaalil 2,7 V. Arvutatud relaksatsiooniajad on lisatud graafikule.



Joonis 38. Ragone graafik, eri temperatuuridel rullpressitud elektroodidega ja elektroformeerimise meetodil valmistatud poolelementidega põhinevate süsteemide korral, mis on saadud süsteemide tühjaklaadimisel raku potentsiaalide vahemikus 2,7 kuni 1,35 V.



Joonis 39. Konstantse vooluga 2 A g<sup>-1</sup> EKKK raku täis- ja tühjakslaadimise sõltuvused temperatuuril -30 °C elektroformeeritud poolelementidega süsteemi korral.



Joonis 40. Elektroformeeritud poolelementidel põhineva süsteemi summaarse mahtuvuse ( $C_m$ ) sõltuvus eluea kompleks testi pikkusest temperatuuril -30 °C.

## MAGISTRITÖÖ RAAMES ILMUNUD ARTIKLID

1. K. Liivand, I. Vaas, T. Thomberg, A. Jänes, E. Lust, Low temperature performance of electrochemical double-layer capacitor based on electrospun half-cell. *J. Electrochem. Soc.* 5 (2015) A5031 – A5036.
2. K. Tõnurist, I. Vaas, T. Thomberg, A. Jänes, H. Kurig, T. Romann, E. Lust, Application of multistep electrospinning method for preparation of electrical double-layer capacitor half-cells. *Electrochim. Acta* 119 (2014) 72 – 77.

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

Mina, Ingrid Vaas,

annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

„Elektroformeerimise meetodil elektrilise kaksikkihi kondensaatori poolelemendi valmistamine ja testimine“,

mille juhendaja on PhD Kerli Liivand,

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

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

Olen teadlik, et nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

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

Tartus, 26.05.2015