

TARTU ÜLIKOOL  
Füüsika-keemiateaduskond  
Füüsikalise keemia instituut

MARKO LÄTT

**TITAANKARBIIDI KLOREERIMINE OKSÜDEERIVAS  
KESKKONNAS: MIKROPOORSE SÜSINIKU SÜNTEES JA  
OMADUSED**

Magistritöö  
Füüsikalise ja elektrokeemia eriala

Juhendajad: Vanemteadur Jaan Leis,  
Vanemteadur Alar Jänes

Tartu 2005

# Sisukord

<b><i>Sissejuhatus</i></b>	<b>3</b>
<b><i>1. Kirjanduse ülevaade</i></b>	<b>5</b>
<b>1.1. Mikropoorne süsinik</b>	<b>5</b>
1.1.1. Nanopoorne amorfne süsinik	5
1.1.2. Nanobarrelid	6
1.1.3. Lamellaarne süsinik	7
1.1.4. Turbostraatne süsinik	8
1.1.5. Kvaasisfäärilised süsinikuosakesed e. carbon-black	8
<b>1.2. Nanostruktuursete süsinikmaterjalide süntees.</b>	<b>9</b>
<b>1.3 Titaandioksiidi ja süsiniku vaheline interaktsioon karbiidi kloreemise protsessis</b>	<b>11</b>
<b>1.4. Elektrilise kaksikkihi kondensaator ja elektrokeemilised uurimismeetodid</b>	<b>13</b>
1.4.1. Tsükliline voltamperomeetria	14
1.4.2. Elektrokeemiline impedantsspektroskoopia (EIS)	15
1.4.3. Konstantse voolu meetod	16
1.4.4. Konstantse võimsuse meetod	17
<b><i>2. Eksperimentaalne osa</i></b>	<b>19</b>
<b>2.1. Statsionaarse kihi reaktoris sünteesitud materjalid</b>	<b>23</b>
<b>2.2. Keevkihi reaktoris sünteesitud materjalid</b>	<b>24</b>
<b>2.3 Nanopoorsete süsinikmaterjalide struktuur ja poorsuse parameetrid</b>	<b>25</b>
<b>2.4. Elektroodide valmistamine ja EKK kondensaatori koostamine</b>	<b>31</b>
2.4.1 Elektrokeemilise impedantsspektroskoopia mõõtmistulemused	32
2.3.2. Konstantse voolu režiimis teostatud mõõtmised	33
<b><i>Kokkuvõte</i></b>	<b>37</b>
<b><i>Summary</i></b>	<b>39</b>
<b><i>Tänuavaldused</i></b>	<b>41</b>
<b><i>Kasutatud kirjandus</i></b>	<b>42</b>

## Sissejuhatus

Mikro- ja nanopoorsete süsinikmaterjalide uurimine pakub huvi nii teoreetilisest kui praktilisest aspektist, kuna need materjalid omavad rakenduspinda nii teadus-tehnilise aparatuuri juures ja võimalik, et tulevikus ka igapäevaseid rakendusi puudutavates valdkondades. Mikropoorse süsiniku võimalike rakenduste hulka kuuluvad näiteks adsorbendi materjalid erinevate gaaside ja vedelate segude puhastamiseks-eraldamiseks, mitmesuguste gaaside (nt. vesiniku) salvestamiseks [1] ja elektrilise kaksikkihi (EKK) kondensaatori elektrodimaterjalid [2]. Nii adsorbendi materjalid kui ka EKK kondensaatorid omavad väga paljulubavat praktilist väljundit säästvamate tehnoloogiliste lahenduste väljatöötamise ja uudsete energiaallikate juures. Suurt perspektiivi omavad rakendusala on vesiniku salvestamine kütuselemendi toite jaoks, merevee magestamine läbivoolu kondensaatorite abil ja kiiretoimelised energiasalvestusseadmed hübriidautodes [3]. Nimetatud rakenduste jaoks piisavas koguses ja sobivate omadustega süsinikmaterjali tootmine eeldab aga piisavalt odavat sünteesiskeemi ja võimalust täpsemalt kontrollida sünteesi käigus tekkiva süsinikmaterjali struktuuri ja omadusi. Üks paremini reguleeritavaid mikro- ja nanopoorsete süsinikmaterjalide sünteesivõimalusi on metall- ja mittemetallkarbiidide kloreerimine kõrgel temperatuuril. Valides vastavad lähteained ja reaktsiooniparameetrid, saab edukalt reguleerida tekkiva süsinikmaterjali struktuuri ja omadusi (poorijaotus ja pooride mõõtmed). Karbiidsetest lähteainetest kloreerimise teel sünteesitud süsinikmaterjalid on valdavalt enamuses amorfse struktuuriga, kõrge eripinnaga ( $600 - 2000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) ja kitsa poorijaotusega. Mitte vähetahtis on fakt, et lähtekarbiidi valiku, lisandite ning sünteesitingimuste varieerimise kaudu on võimalik mõjutada grafiitsete struktuurielementide teket ja hulka süsinikmaterjalis [4].

Näiteks alumiiniumkarbiidist sünteesitud süsinikmaterjal võib sisaldada tünnilaadseid moodustisi nn. “nanobarreleid”, mis on omavahel seotud amorfse süsiniku abil [2, 4]. Üldine seaduspära karbiidist süsiniku sünteesil on, et kõrgematel sünteesitemperatuuridel suureneb tendents grafiitsete struktuuride moodustumiseks; samas amorfse struktuuri osakaal süsinikmaterjalis väheneb.

Karbiidset päritolu süsiniku head adsorbeerivad omadused olid tuntud juba möödunud sajandi keskel. Laialdasemat kasutust pole nimetatud süsinik tänaseni leidnud eelkõige kõrge omahinna tõttu. Oluliseks puuduseks on osutunud liiga

väikeste, praktikas kättesaamatute nanopooride suur osakaal süsinikus. Väikeste nanopooride aktiveerimiseks on vajalik teostada süsiniku lisatöötlust oksüdantidega, mis nõuab lisaressurse, vähendab süsiniku saagist ja on üldjuhul halvasti kontrollitav. See kõik kokku tõstab veelgi karbiidist sünteesitud süsiniku omahinda. Käesolevas töös on modifitseeritud titaankarbiidi (TiC) kloreerimise protsessi, lisades sünteesikeskkonda tahket oksüdeerijat – titaanoksiidi (TiO<sub>2</sub>), et teostada karbiidi kloreerimine ja tekkiva süsiniku “aktivatsioon” üheaegselt süsiniku sünteesi protsessis. Sünteesid viidi läbi kahes erinevat tüüpi reaktoris: a) eksperimentaalse tähtsusega statsionaarse kihi reaktoris ja b) tööstusliku tähtsusega keevkihi reaktoris. Sünteesitemperatuurid valiti vahemikus 700 - 900 °C, mis eelnevate uuringute põhjal on osutunud optimaalseks nanopoorse süsiniku sünteesimisel titaankarbiidist [5, 6]. Uurimuse tulemusena püütakse väljaselgitada TiO<sub>2</sub> lisandi mõju sünteesi käigus tekkiva söe struktuurile ja omadustele, samuti seda, kuidas sõltuvad oksüdeerivates tingimustes sünteesitud süsiniku omadused sünteesitemperatuurist valitud temperatuuride vahemikus. Võrreldakse statsionaarse kihi reaktoris ja keevkihi reaktoris sarnastel tingimustel sünteesitud mikropoorseid süsinikmaterjale. Tulemuste hindamiseks viiakse läbi gravimeetrilised benseeni adsorptsiooni mõõtmised, poorsuse ja pooride jaotuse analüüs madalatemperatuurse lämmastiku adsorptsiooni meetodite abil ja röntgendifraktsioonanalüüs. Uurimustöös käsitletud nanopoorse süsiniku võimalikku rakendust silmas pidades on teostatud nimetatud materjalide elektrokeemilised mõõtmised kaheelektroodsetes katserakkudes. Elektrokeemiliste mõõtmiste tulemuste alusel püütakse hinnata oksüdeerija kaasabil sünteesitud karbiidset päritolu süsinikmaterjali sobivust EKK kondensaatori elektroodimaterjaliks.

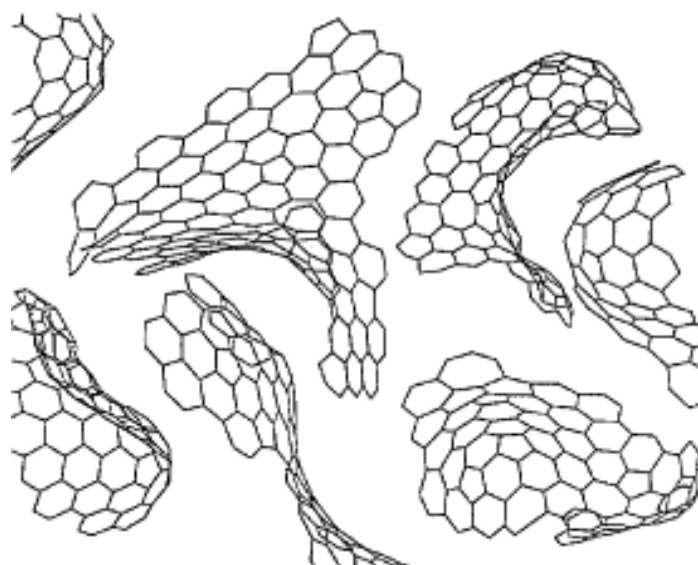
# 1. Kirjanduse ülevaade

## 1.1. Mikropoorne süsinik

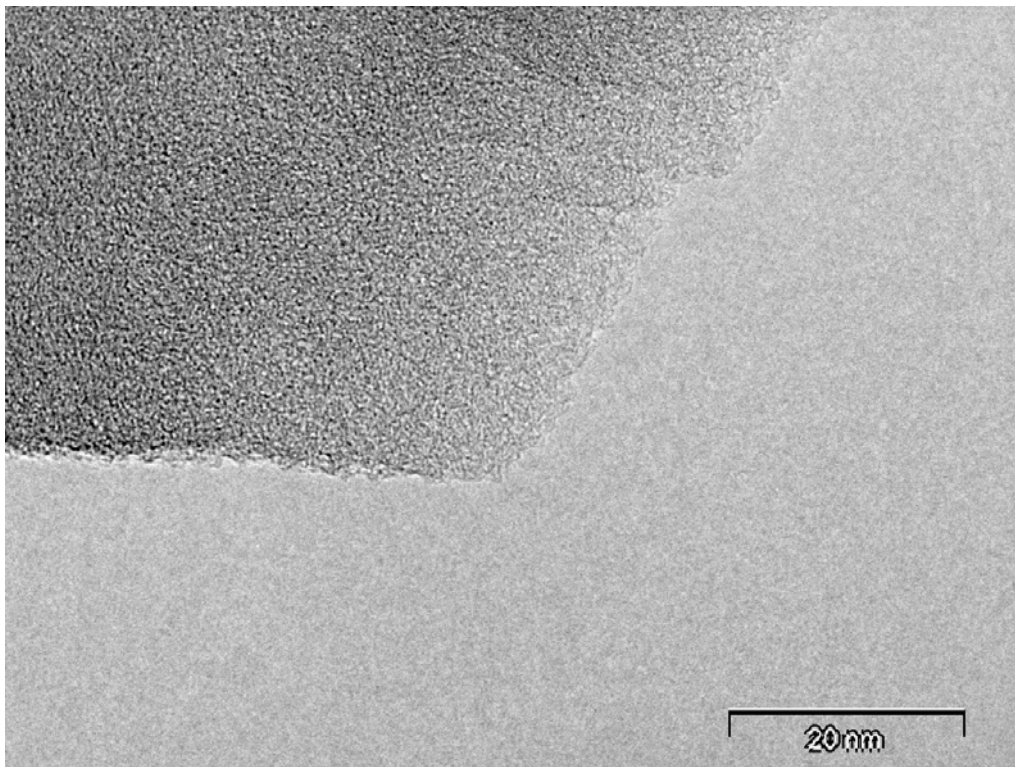
Vaatamata väga avukatele uurimustöödele amorfsete süsinikmaterjalide vallas, pole siiski suudetud luua ühtset struktuuri klassifikatsioonistandardit. Arvukate erinevate struktuuride eristamiseks on kirjanduses kasutusel mitmeid termineid, mis kipuvad omavahel kattuma ja segadust tekitama. Sellest tulenevalt võetakse antud töös aluseks Perksoni [2] poolt esitatud klassifikatsioonistandard.

### 1.1.1. Nanopoorne amorfne süsinik

Nanopoorne amorfne süsinik on kitsa poorijaotusega (kuni 2nm) ja väga kõrge eripinnaga (kuni  $2000\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ) [5] süsinikmaterjal. Suurest ebakorrapärasuse astmest tingituna on nanopoorse amorfse süsiniku struktuuri raske piisava täpsusega kirjeldada. Teatud lähendusena võib käsitleda mudelit, mis kujutab nanopoorset amorfset süsinikku kui üksteise suhtes mitteorienteeritud deformeerunud grafeenilehtede kogumit [2]. Süsiniku aatomid on valdavalt  $\text{sp}^2$  olekus kolmikseotud ja moodustavad kolmedimensionaalse hüperboolse kaardunud pinna. Sellise struktuuri puhul grafiitsed piirkonnad praktiliselt puuduvad või on neid minimaalselt ja nad ei oma materjali makroskoopiliste omaduste kujundamisel märgatavat rolli.



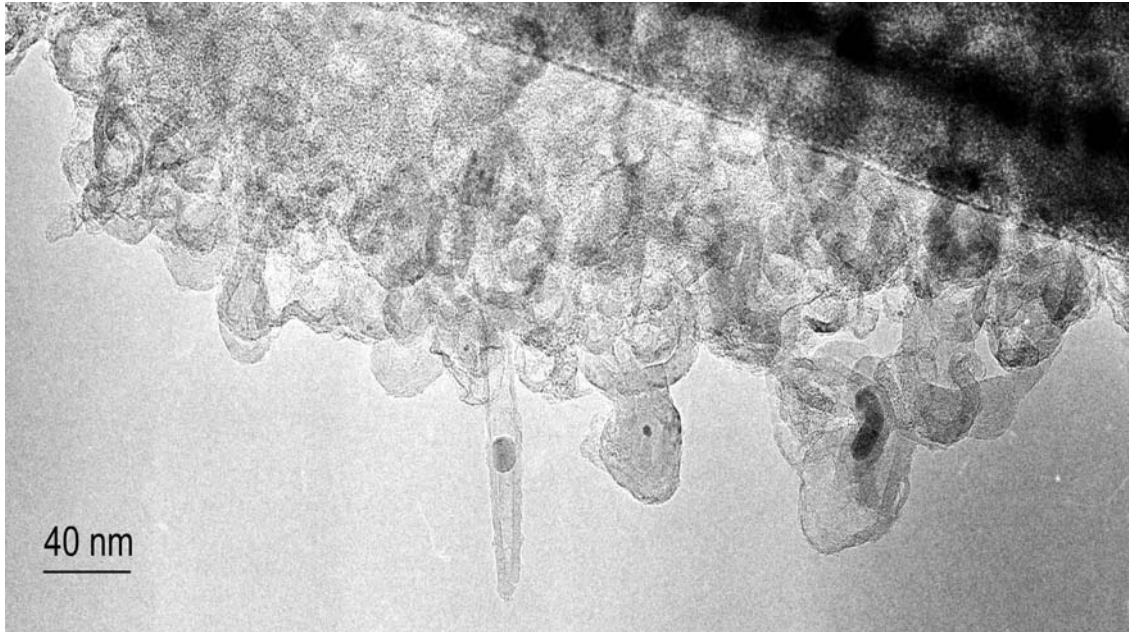
Joonis 1. Nanopoorse amorfse süsiniku mudel



Joonis 2. Nanoporne amorfne süsinik HRTEM pildil.

### 1.1.2. Nanobarrelid

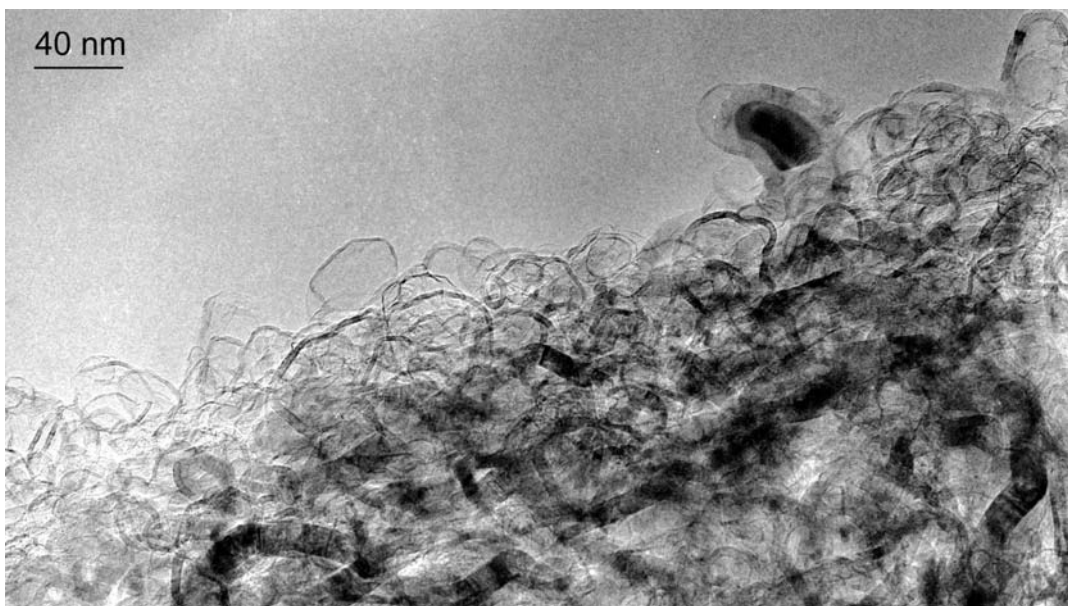
Süsinikmaterjal mille struktuuri moodustavad lühikesed ja laiad “tünnilaadsed moodustised”, mis sarnanevad nanotorudele, on mitmekihilise seinaga ja amorfse süsiniku sildadega omavahel ühendatud. Selline struktuur moodustub näiteks alumiiniumkarbiidi katalüütilisel kloreerimisel [6]. Analoogseid struktuure on sünteesitud ka atsetüleeni pürolüütilisel lagundamisel. Sellise süsinikmaterjali eripind on võrreldes nanoporse amorfse süsinikuga tunduvalt madalam, jäädes tavaliselt vahemikku  $600-700 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  [5, 6]. Nanobarrelite endi mõõtmed on varieeruvad, kuid jäävad tavaliselt piiridesse, kus barreli iseloomulik pikkus on 14-22 nm, välisdiameeter 14-19 nm, sisediameeter 10-14 nm ja seinapaksus 5-10 grafeeni kihti. Kihtidevaheline kaugus on 0.34 nm.



Joonis 3. Nanobarrelid, mis on saadud alumiiniumkarbiidi kloorimisel.

### 1.1.3. Lamellaarne süsinik

Lamelaarse struktuuriga süsinikmaterjal koosneb nanografiitsetest lamellidest, millest igaüks koosneb omakorda umbes 10-st grafeeni kihist. Lamellid võivad olla deformeerunud ja on tavaliselt omavahel suuremateks kogumiteks seondunud. Sellise struktuuritüübiga materjali eripind on tavaliselt madalam kui  $1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ .



Joonis 4. Lamellaarse struktuuriga süsinikmaterjal.

#### 1.1.4. Turbostraatne süsinik

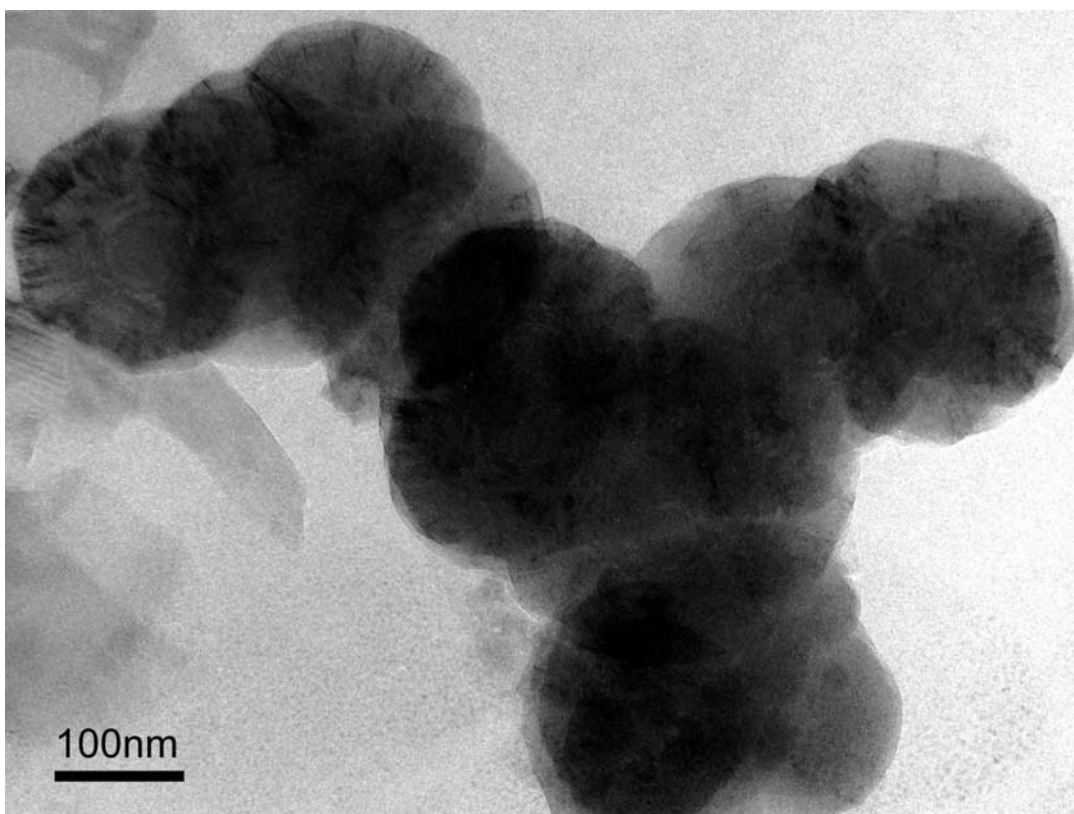
Turbostraatse struktuuri puhul moodustavad grafeenilehed üksteise suhtes korrapäratuid pakette. Grafeenilehtede arv ühes pakendis on 20 ja enam. Grafeenilehtede paketisisene vahekaugus jääb XRD analüüsi andmetel piiridesse 3.4 - 3.5 Å. Võrdlusena olgu öeldud, et grafiidi kristallis on vastav vahekaugus kindlalt fikseeritud 3.35 Å.



Joonis 5. Turbostraatse struktuuriga süsinikmaterjal.

#### 1.1.5. Kvaasisfäärilised süsinikuosakesed e. carbon-black

Kvaasisfäärilise struktuuriga süsinikuosakeste iseloomulik kuju teeb nende avastamise HRTEM proovides üsna kergeks. Osakeste-sisese struktuuri kohta pole veel kindlat ja kehtivat mudelit leitud, kuid väga suure tõenäosusega koosneb nn. *carbon-blacki* osake kontsentriselt paiknevatest grafeenikristalliitidest. Värskemad uuringud tunnelmikroskoopia abil lubavad oletada, et antud osakeste sees esineb grafeenikristalliitide soomuselaadne kattumine. Kvaasisfäärilised struktuurid on pürolüütilise tahma ja “ahjumusta protsessi” saaduste oluliseks koostisosaks ning leiavad olulist rakendust polümeeride täiteainetena ja pigmentidena.



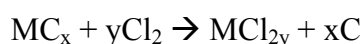
Joonis 6. Kvaasisfäärilise struktuuriga süsiniku osakesed.

## 1.2. Nanostruktuursete süsinikmaterjalide süntees.

Eelpool kirjeldatud nanostruktuurse olemusega süsinikmaterjalide saamise meetodid baseeruvad enamasti süsiniku gaasifaasist sadestamisel. Näiteks laseraurustamise või plasmakaare abil gaasistatud süsinik restruktureerub jahtudes ja moodustab mitmeid nanostruktuurseid olekuid. Lisaks gaasifaasist sadestamisele on kasutusel ka benseeni katalüütiline pürolüüs, elektrokeemilised meetodid süsiniku restruktureerimiseks ja fullereeni tahma termiline ümberstruktureerimine. Kõiki neid nanostruktuurse süsinikmaterjali tootmise protsesse iseloomustab kõrge energiakulu, protsessi raske kontrollitavus, vähene kasutegur ja vajadus keeruka aparatuuri järele. Laboratoorse tähtsusega materjalikoguste saamine on nende protsesside abil igati õigustatud, kuid mahukama tootmise jaoks on need protsessid siiski ebarentaablid.

Viimastel aastatel on üha suuremat tähelepanu hakatud omistama metalli või mittemetalli karbiidide kõrgtemperatuurse kloreerimise meetoditele [2, 4-7]. Karbiidi

muundamine süsinikuks kujutab endast eelpool mainitud meetoditega võrreldes tunduvalt madalama energiakulu ja parema kontrollitavusega protsessi. Karbiidide kloreerimise abil on suhteliselt madala energiakuluga võimalik toota suurtes kogustes soovitud parameetritega nanostruktuurseid süsinikmaterjale. Üldine reaktsioonivõrrand on järgmine:



kus M on vastav karbiidi moodustav element (metall või mittemetall) ja x, y on vastavad stöhhiomeetriselised koefitsiendid. Antud reaktsioonis tekkiva süsiniku struktuur sõltub väga paljudest parameetritest, millest enamik on siiski kontrollitavad. Tähtsamad neist on lähtekarbiidi aatomite ruumiline paiknemine kristallvõres ja karbiidi kloreerimisel rakendatav temperatuur. Madalamatel sünteesitemperatuuridel püüab karbiidi kloreerimisel tekkiv süsinikmaterjal kopeerida lähtekarbiidi struktuuri. Karbiidi moodustava elemendi aatomid rebitakse reaktsiooni käigus kristallvõrest välja ja järele jääb süsinikskelett. Sõltuvalt keskkonna temperatuurist ja süsiniku aatomite asukohast lähtekarbiidi kristallvõres süsinikskelett reaktsiooni käigus restruktureerub, kuid kopeerib olulisel määral lähtekarbiidi osakeste makroskoopilisi dimensioone. Reaktsioonitemperatuur on seega oluline parameeter, mis määrab kloreerimisreaktsioonil tekkiva süsinikskeleti restruktureerumise astme. Mida kõrgem on reaktsioonikeskkonna temperatuur, seda rohkem avaldub tendents kõrgema struktureeritusastmega materjali tekkeks ja seda rohkem nihkub tekkiva süsinikmaterjali struktuur grafiitse oleku poole. Lisaks temperatuurile ja lähtekarbiidi kristallvõre struktuurile on määravateks parameetriteks ka karbiidi moodustava elemendi reaktsioonivõime, karbiidi puhtusaste, reageerivate osakeste mõõtmed ja katalüütiliste lisandite olemasolu või siis puudumine reaktsioonikeskkonnas. Katalüütilised lisandid on samuti faktoriks, mis väga tugevalt mõjutab kloreerimisreaktsioonil tekkiva süsinikmaterjali struktuuri ja seda eriti madalatel reaktsioonitemperatuuridel. Piisab väikese hulga katalüütiliste lisandite (Fe, Co, Ni) olemasolust reaktsioonikeskkonnas, et titaankarbiidi kloreerimisel tekiks struktureeritud (turbostraatne ja lamellaarne) süsinikmaterjal oluliselt madalamatel sünteesitemperatuuridel, võrreldes katalüütiliste lisandite puudumisele vastava olukorraga [5]. Sõltuvalt lähtekarbiidi ja sünteesitingimuste valikust on võimalik saada täiesti erineva struktuuriga materjale, alates korrapäratu struktuuriga amorfsest

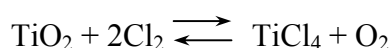
nanopoorsest süsinikust, (nt. puhta TiC või SiC “madalal” temperatuuril kloreerimine) kuni lõpetades torulaadsete struktuuridega nanoosakestest koosneva süsinikuga (nt. Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> kloreerimine) [6].

Käesolevas uurimuses käsitletakse peamiselt korrapäratu struktuuriga nanopoorsete süsinikmaterjalide sünteesi ehk täpsemalt öeldes modifitseeritakse titaankarbiidi kloreerimise protsessi oksüdeeriva lisandiga. Reaktsioonisegusse lisatud tahke oksüdeerija (antud juhul TiO<sub>2</sub>) avaldab karbiidi kloreerimisel tekkivale süsinikmaterjalile söövitavat mõju ja vähendab sellest johtuvalt vajadust nanopooride aktiveerimiseks järeltöötlusel. Teisisõnu, uuritakse võimalust sulandada kaks põhimõtteliselt erinevat protsessi (süsiniku süntees ja järelaktivatsioon) üheks.

### **1.3 Titaandioksiidi ja süsiniku vaheline interaktsioon karbiidi kloreemise protsessis**

Eksperimentaalsed tulemused näitavad, et titaandioksiidi lisandiga (5-10 % TiC massi järgi) titaankarbiidi kloreerimisel saadavate süsinikmaterjalide eripinnad on üldjuhul kõrgemad ja pooride suuruste jaotus on sarnane oksüdatiivse järeltöötuse läbinud materjalidele. Seega on alust arvata, et TiO<sub>2</sub> lisand omab mingis sünteesiprotsessi staadiumis oksüdeerivat mõju ja aktiveerib sel moel karbiidist moodustuvat süsinikmaterjali.

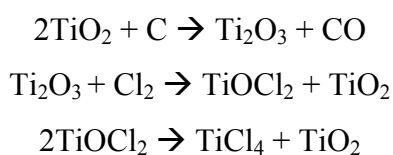
Titaandioksiidi ja kloori vaheline interaktsioon on kirjeldatav keemilise võrrandi järgi:



Antud reaktsioonil on aga suur termodünaamiline takistus ja uuritavas temperatuurivahemikus (700-1000 °C) reaktsioon TiCl<sub>4</sub> tekke suunas praktiliselt ei kulge. Isegi 1000 °C juures moodustab TiCl<sub>4</sub> tasakaaluline kontsentratsioon ainult 0.5% saadustest [8]. Tunduvalt aktiivsemalt kulgeb protsess aga redutseerija (C või CO) juuresolekul ja seda eriti titaani madalamate oksiidide puhul. Eksperimentaalsed ja teoreetilised tulemused näitavad, et titaan(II)oksiidi (TiO) kloreerumine redutseerija juuresolekul algab juba 300 °C juures ja vahemikus 500-700 °C saavutab



On ülimalt tõenäoline, et TiO<sub>2</sub> kloreerumisprotsess kulgeb temperatuurist ja muudest reaktsiooni tingimustest sõltuvalt erinevaid teid pidi. Näiteks võib oletada, et madalatemperatuursetes tingimustes (~500 - 700 °C) sõltub TiO<sub>2</sub> kloreerumisprotsessi kiirus otseselt kontaktist söeosakestega ja limiteerivaks staadiumiks on söe pinnal tekkiva vaheühendi üleminek TiO<sub>2</sub> osakesele. Kõrgtemperatuursetes tingimustes (~900 - 1000 °C) võib reaktsioon aga kulgeda läbi titaani madalamate oksiidide ja vaheühendite moodustumise:



Ka gaasilise redutseerija (CO) juuresolekul kulgeb titaanoksiidi kloreerumine läbi sama vaheühendi TiOCl<sub>2</sub>. Arvatakse, et sel juhul on titaanoksiidi võres aktiivseteks tsentriteks anioonsed vakantsid [11-14].

#### 1.4. Elektrilise kaksikkihi kondensaator ja elektrokeemilised uurimismeetodid

Mikropoorsete süsinikmaterjalide oluliseks ja levinud rakenduseks on elektrilise kaksikkihi (EKK) kondensaator. Samuti on fakt, et karbiidse päritoluga süsinikmaterjalid (CDC - *carbide derived carbon*) on unikaalse homogeense struktuuri ja kitsa pooride suuruse jaotuse tõttu osutunud tähtsaks “arengumootoriks” kõrge mahtuvusega kondensaatorite arendamisel [15-24].

Elektrilise kaksikkihi kondensaator ehk superkondensaator kujutab endast elektrokeemilist süsteemi, mille energeetilised omadused jäävad akumulaatori (suur mahtuvus, kuid suhteliselt väike erivõimsus) ja dielektrilise kondensaatori (väike mahtuvus, kuid suur erivõimsus) vahepeale [3]. Superkondensaatorid suudavad anda suuri erivõimsusi mõne sekundi jooksul, omades energiatihedust 0.5 — 10 kWh kg<sup>-1</sup>. Elektroodimaterjalide järgi liigitades on olemas kolm põhilist superkondensaatori tüüpi: 1) süsinik/süsinik 2) metalloksiid 3) juhtivad polümeerid [3]. Antud töös käsitletakse esimest tüüpi st. süsinik/süsinik kondensaatorit. Süsinik/süsinik tüüpi EKK kondensaatori olulisteks eelisteks on väga hea pöördumus ja mahtuvuse

suhteliselt madal temperatuurisõltuvus. Tavalistes akumulaatorites ja kütuselementides toimuvad elektrolüüdi ja elektroodi materjalide vahel redoksreaktsioonid. Kuna EKK kondensaatoris elektrienergia salvestatakse laetud osakeste adsorptsiooni protsesside tulemusena, siis superkondensaatori laadimistühjenemise tsüklite arv on isegi 0 voldini tühjendades tuhandeid kordi suurem kui redoksreaktsioonidel baseeruvates süsteemides.

EKK kondensaatori mahtuvus sõltub põhiliselt elektrodina kasutatava süsinikmaterjali omadustest, valmistamismeetodist ja elektrolüüdi ning süsiniku vahelisest interaktsioonist. Teoreetiliselt, mida suurem on kasutatava süsinikmaterjali eripind, seda suurem on ka vastava elemendi erimahtuvus. Praktiline olukord on siiski keerulisem, sest tavaliselt ei ole erimahtuvuse ja elektrodimaterjali eripinna vaheline seos lineaarse sõltuvuse abil kirjeldatav [22]. Selle nähtuse põhjuseks on liiga väikeste nanopooride osakaal süsinikmaterjalis. Nimetatud poorid on elektrolüüdi ioonidele kättesaamatud, sest tavaliselt on elektrolüüdi puhul tegu suhteliselt suurte orgaaniliste ioonidega, mida ümbritseb ka solvaatmantel [22].

Elektrilise kaksikkihi kondensaatori parameetrite määramiseks kasutatavad põhilised meetodid on [3, 22]:

- 1) tsükliline voltamperomeetria ja
- 2) elektrokeemiline impedantsspektroopia EIS.

Kondensaatorite võimsuse karakteristikute hindamiseks kasutatakse:

- 1) konstantsel voolul;
- 2) konstantsel takistusel ja
- 3) konstantsel võimsusel tühjaks laadimise meetodeid.

#### 1.4.1. Tsükliline voltamperomeetria

Rakendades mahtuvuselemendile tsüklilise voltamperomeetria meetodit potentsiaali laotamise kiirusega:

$$v = dU / dt \quad [\text{Vs}^{-1}] \quad (1)$$

avalduv mahtuvust  $C$  omavat elementi (st. EKK kondensaatorit) läbiv vool järgmiselt:

$$i = C (dU / dt) = Cv \quad (2)$$

Reeglina ei ole süsinik/süsinik tüüpi EKK kondensaatori mahtuvus pinge funktsioon kuid selline nähtus esineb kõrgema mikropoorsusega süsinike seas [3]. Mahtuvuse sõltuvus pingest st.  $C(U) \equiv f(U)$

Seega on  $C(U)$  võrrandist (2) avaldatav kui  $i(U)/v$ , kus  $i(U)$  on pingest ja potentsiaali-laotuskiirusest sõltuv voolutihedus. Mõõdukate laotuskiiruste korral muutub kõverate kuju mittersümmeetriliseks ja diferentsiaalmahtuvuse võib väljendada kujul [3],

$$C = dq / dU \quad (3)$$

Kus  $q$  on laeng. Integraalmahtuvus avaldub kujul  $C = \Delta q / \Delta U$ , milles integraal voltamperomeetrisest sõltuvusest pingete vahes  $U_1 - U_2$  annab tulemuseks vastava pinge muutuse tulemusena kondensaatorit läbinud laengu [3]:

$$\Delta q = \int_{U_1}^{U_2} C(U)(dU / dt)dt = \int_{U_1}^{U_2} C(U)dU \quad (4)$$

#### 1.4.2. Elektrokeemiline impedantsspektroskoopia (EIS)

Elektrokeemiline impedantsspektroskoopia baseerub modulatsioonifunktsioonil  $U(t) = V_0 \sin(\omega t)$ , kus  $\omega = 2\pi f$  on ringsagedus ja  $f$  on vahelduvsignaali sagedus (0.01Hz-100kHz). Mõõterakku läbiv vool avaldub järgmise sõltuvuse kohaselt (kui mõõterakk on modelleeritud mahtuvuse ja takistuse järjestikühendusena) [3, 25]:

$$i(t) = C \frac{dU}{dt} = C \omega_0 V_0 \sin(\omega t + \varphi) \quad (5)$$

Kus  $\varphi$  on faasinihe, mis ideaalse kondensaatori puhul omab väärtust  $90^\circ$  ja  $V_0$  on modulatsioonipotentsiaali amplituud. Elektrokeemiliste süsteemide puhul on tavaliselt täidetud tingimus  $\varphi < 90^\circ$ , mida põhjustab süteemis esinev nullist erinev järjestiktakistus ja takistused dielektrilise materjali polarisatsioonil [3, 16-24]. EKK kondensaatori tüüpi süsteemi puhul on polarisatsioonitakistused põhjustatud

solvendimolekulide dipoolmomendi reorienteerumisest ja ionide adsorptsioonist, kuid need takistused muutuvad märgatavaks ainult kõrgematel sagedustel [18, 20, 22].

EIS vastavusfunktsioon ideaalse mahtuvuse puhul on väljendatav kui impedantsi imaginaarosa  $Z''$ , mis väljendub järgmiselt:

$$Z'' = \frac{1}{j\omega C} = -\frac{j}{\omega C} \quad (6)$$

Reaalsetes elektrilise kaksikkihi süsteemides tuleb  $Z''$  lisaks siiski arvestada ka oomilise järjestiktakistuse  $R$  olemasolu. Vastav impedants väljendub kui  $Z' \equiv R$ . Seega väljendub reaalse EKK kondensaatori impedants järjestiktakistuse puhul järgnevalt:

$$Z = Z' + Z'' = R + \frac{1}{j\omega C} \quad (7)$$

Sellest sõltuvusest saab sagedusanalüüsi meetoditega määrata suurused  $R$  ja  $C$ . Reaalse EKK kondensaatori korral on  $C$  ja  $R$  suurused, mille väärtus omab laia jaotust üle efektiivsete väärtuste hulga. See on põhjustatud elektroodimaterjali poorsest struktuurist, elektrolüüdi ja separaatorimaterjali omadustest, raku disaini eripärast jne. Sellest tulenevalt väljendub ka impedantsi kui modulatsioonifunktsiooni sõltuvus reaalsetes süsteemides hoopis keerukamal moel [3, 25].

### 1.4.3. Konstantse voolu meetod

Konstantse voolu meetodi korral rakendatakse kondensaatorile püsiv vool, mille polaarsust muudetakse etteantud pingete vahemikus. Meetodit kasutatakse EKK kondensaatori laenguhulga, mahtuvuse, takistuse, ja mitmete teiste parameetrite arvutamiseks. See on kõige enam kasutatav meetod EKK parameetrite hindamiseks. Salvestuv laeng  $dq$  on otseselt leitav  $U$ ,  $t$  kõveralt ja väljendub kujul  $dq = I dt$ . Reeglina on mõõdukate voolude väärtuste korral  $U$ ,  $t$  sõltuvused lineaarsed. EKK kondensaatori diferentsiaal-mahtuvused saab arvutada tühjenemiskõvera tõusust vastavalt valemile :

$$C = I (dt / dU) \quad (8)$$

Kui lihtsustamise mõttes lähendada laadumiskõver  $dU$  piirkonnas lineaarse funktsiooni abil, saab arvutada keskmise integraalse mahtuvuse väärtused järgnevalt:

$$C = I (\Delta t / \Delta U) \quad (9)$$

Takistust  $R$  omava süsteemi puhul saab potentsiaalilangust takistusel  $\Delta U$  väljendada kui  $\Delta U = IR$ . EKK kondensaatorile rakendatud voolu puhul saab sisetakistuse väärtused arvutada voolu reverseerumise hetkel tekkiva pingehüppe järgi. Tavaliselt vaadeldakse 10ms ajaintervalli jooksul tekkivat kiiret pingemuutust  $dU_1$  (kirjanduses nim seda ka *IR-drop*) ja sisetakistus  $R_i$  arvutatakse järgnevalt:

$$R_i = dU_1 / (2 I) \quad (10)$$

10ms ajaintervalli jooksul määratud EKK kondensaatori sisetakistus koosneb põhiliselt impregneeritud elektrodimaterjalide ja –separaatori ning kontakt-takistustest. Salvestatav ja kasutatav energia  $E$  on leitav vastavalt võrrandile

$$E = I \Delta U \Delta t \quad (11)$$

Energiat arvutatakse üle terve tööpinge vahemiku. Salvestud energia saadakse täislaetud kondensaatori tühjenemisel. Tühjakslaadimine toimub kas poole pingeni või 0 V-ni tööpingest, kus esimest nim koguenergiaks ja viimast nimetatakse kasutatavaks energiaks. EKK kondensaatori tühjakslaadimise ja täislaadimiseks kulutatud energiate suhet tuntakse energeetilise kasutegurina, mille suurus tüüpiliselt on 90 — 99%.

#### 1.4.4. Konstantse võimsuse meetod

Konstantse võimsuse meetodil muudetakse voolu sellise algoritmiga, et korrutis  $UI$  ehk võimsus oleks muutumatu kasutatud pingete vahemikus. Meetodit kasutatakse energia ja võimsuse (Ragone) sõltuvuste saamiseks. EKK kondensaatorisse salvestatud energia avaldub sarnaselt valemile (11) ja võimsus antakse kujul,

$$P = I U = const \quad (12)$$

$$E = I U \Delta t = P \Delta t \quad (13)$$

Tühjakslaadimine toimub maksimaalpingelt poole pingeni erinevate võimsuste vahemikus. Maksimaalse võimsuse saab määrata konstantse võimsuse tühjenemiskõvera ekstrapoleerimisel  $E \rightarrow 0$  väärtuseni. Kondensaatori energiatiheduse  $ED$  (*energy density*) ja võimsustiheduse  $PD$  (*power density*) saab arvutada järgnevalt:

$$ED = \frac{E}{m} \quad (14)$$

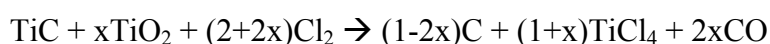
$$PD = \frac{P}{m} \quad (15)$$

kus  $m$  on kondensaatori mass või ruumala.

## 2. Eksperimentaalne osa

Käesoleva töö eksperimentaalne osa keskendub süsinikmaterjalide sünteesile ja saadud materjalide omaduste analüüsile. Nanopoorse *SkeletonC* süsiniku süntees viidi läbi kahes erinevat tüüpi reaktoris ja kolmel erineval sünteesitemperatuuril. Kõigil juhtudel oli sünteesikeskkonda kaasatud tahke oksüdeerija ( $\text{TiO}_2$ ). Valmistatud süsinik-materjalide puhtust hinnati tuhastamise teel ja röntgendifraktsioonspektrite analüüsi abil. Struktuuranalüüs teostati röntgendifraktsioonspektroskoopia ja läbiva elektronmikroskoopia abil. Süsinikmaterjalide poorseid omadusi hinnati gravimeetrilise benseeni adsorptsiooni ja madalatemperatuurse lämmastiku adsorptsiooni mõõtmiste kaudu. Eksperimentaalse osa teises pooles analüüsitakse käesolevas töös käsitletavate uudsete süsinikmaterjalide elektrokeemilisi omadusi, kasutades selleks miniatuurset kaheelektroodset superkondensaatori mudel-rakku.

Süsiniku sünteesi võib kirjeldada järgmise summaarse reaktsioonivõrrandi abil:



Süsiniku valmistamisel kasutatud kemikaalide loetelu on alljärgnev:

- 1) Titaankarbiid, TiC (H.C. Starck, Lot T845, osakese suurus  $\sim 3 \mu\text{m}$ )
- 2) Titaankarbiid, TiC (Pacific Particulate Materials, osakese suurus  $\sim 70 \mu\text{m}$ )
- 3) Titaan(IV)oksiid,  $\text{TiO}_2$  (Kemira RDD, osakese suurus  $\sim 1 \mu\text{m}$ )
- 4) Kloor  $\text{Cl}_2$  (AGA gaas, 99.999 %)
- 5) Argoon, Ar (AGA gaas, S-kvaliteediklass)
- 6) Isopropanool (99 %)

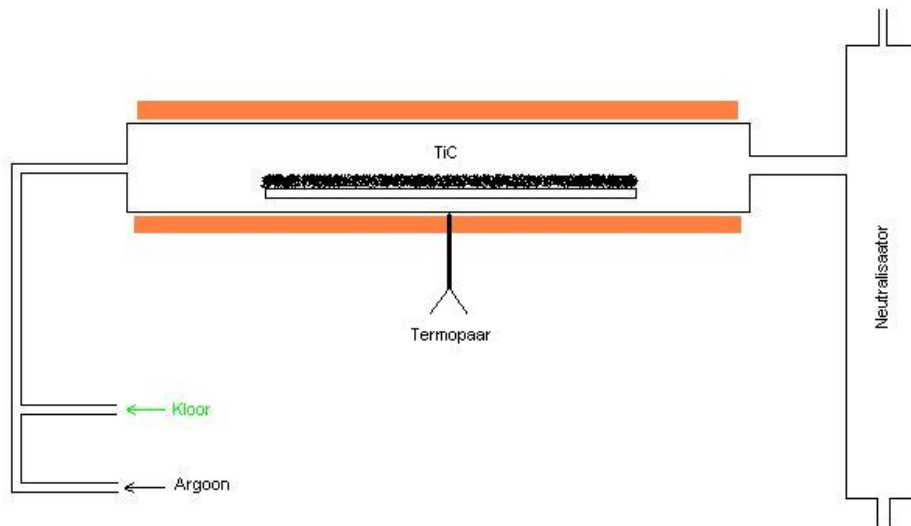
Nii statsionaarses kui ka keevkihi reaktoris teostati süsiniku süntees kolmel erineval temperatuuril:

- 1)  $700 \text{ }^\circ\text{C}$
- 2)  $800 \text{ }^\circ\text{C}$
- 3)  $900 \text{ }^\circ\text{C}$

Temperatuur seadistati elektrooniliselt ja juhtimine toimus läbi K-tüüpi termopaari kontrolleri (Love Controls series 16-A). Reaalne temperatuuri kõikumine jäi reaktsiooni eri temperatuuril kulgevate osade kestel stasionaarkihi reaktoris umbes 1

°C piiridesse. Keevkihi reaktoris toimuva intensiivse reaktsiooni tulemusena esines seal lühiajaliselt suuremaid temperatuurikõikumisi (~10 °C).

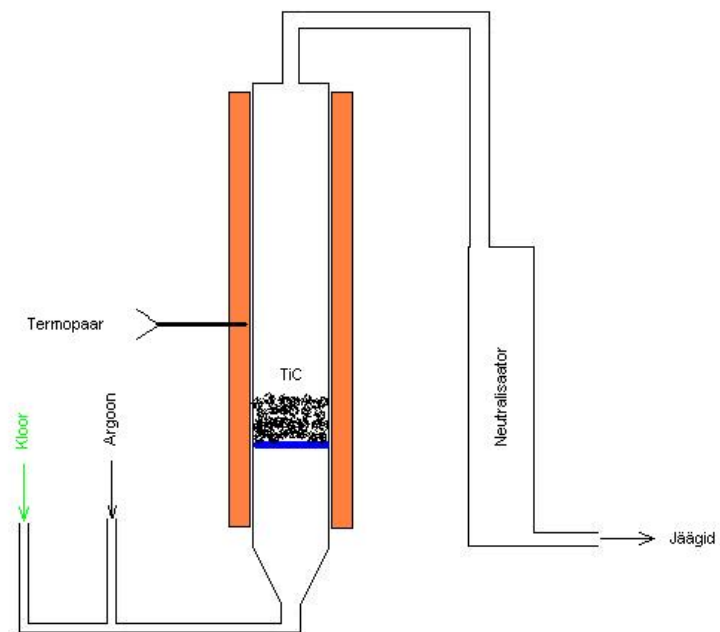
Joonistel 7-10 on näidatud uurimistöös kasutatud reaktorite põhimõttelised skeemid ning reaalsed seadeldised.



Joonis 7. Statsionaarkihi reaktori põhimõtteline skeem.



Joonis 8. Statsionaarkihi reaktor Tartu Tehnoliigid OÜ-s.



Joonis 9. Keevkihi reaktori põhimõtteline skeem.



Joonis 10. Keevkihi reaktor Tartu Tehnoloogiad OÜ-s.

Reaktorite südamikud olid mõlema seadme puhul kvartsist ( $\text{SiO}_2$ ), et tagada temperatuurikindlus ja vastupanuvõime  $\text{Cl}_2$  söövitavale toimele. Gaaside voolukiirused seadistati keevkihi reaktori puhul elektroonilise kontrolleri (Brooks Instrument Model 5850S) ja statsionaarse kihi reaktori puhul mehaanilise rotameetri abil. Reaktoritest väljuvad kloori jäägid ja titaantetrakloriidi aurud neutraliseeriti naatriumhüdrosiidi lahuse abil. Saadud süsinikmaterjale töödeldi eraldi asetsevas statsionaarse kihi reaktoris vesinikuga  $800^\circ\text{C}$  juures, et vabaneda süsiniku pinnal seotud funktsionaalrühmadest ning mikropooridesse adsorbeerunud kloori ja titaantetrakloriidi jääkidest. Neutralisatsioonireaktsiooni kulgemist kontrolliti vesiniku voolus väljuvate gaaside pH kaudu. Neutralisatsioonireaktsioon loeti lõppenuks, kui väljuvate gaaside vesilahuse pH oli  $\sim 7$ .

Kuna keevkihireaktoris ei saanud tugeva gaasivoolu ja reaktori iseärasuste tõttu kasutada peeneteralist karbiidi, siis kasutati nimetatud reaktoris teostatud süsiniku sünteesil jämedama-teralist lähteainet (TiC, Pacific Particulate Materials,  $\sim 70 \mu\text{m}$ ). Üldjuhul kulgeb keevkihi reaktoris reaktsioon tunduvalt intensiivsemalt kui statsionaarkihi reaktoris, mistõttu on kloreerumisprotsessi eksotermilisusest tingitud temperatuuriefektid selles reaktori tüübis suuremad. Statsionaarses ja keevkihis kasutatud lähteainete osakeste erinevad mõõtmed avaldavad olulist mõju sünteesi produktiks oleva süsiniku struktuursetele ja adsorptsioonilistele omadustele. Suuremates osakestes on aeglasem soojuse ülekanne ning seetõttu toimub reaktsioonikeskkonna "ülekuumenemine", mille tulemuseks on grafiitsema süsiniku teke.

Mineraalsete mitteorgaaniliste lisandite sisalduse määramiseks põletati süsinikmaterjali proov portselantiiglis  $800^\circ\text{C}$  juures 60 min jooksul atmosfääriõhu juuresolekul. Proovi algse ja põletamisjärgse massi vahest arvutati tuhasusprotsent algse massi kohta.

Poorsuse hindamine ( $W_s$ ) gravimeetrilise benseeni adsorptsiooni mõõtmise abil teostati analüütiliste kaalude (HR-202) ja automaatsetiseeritud kaalumist võimaldava tarkvara abil. Mõõtmised viidi läbi toatemperatuuril ja normaalrõhul. Proov ( $\sim 30 \text{ mg}$ ) asetati keeduklaasi, mille põhjas oli benseenikiht ja registreeriti proovi kaalumuutus 10 s intervallidega kuni hetkeni, mil kaal stabiliseerus ehk püstitus sorptsiooni/desorptsiooni tasakaal. Poorsus arvutati järgmise valemi järgi :

$$W_s = (m_1 - m_2) / m_1 * d_{C_6H_6} \quad (17)$$

kus  $m_1$  ja  $m_2$  on vastavalt proovi algne ja lõpp-mass ja  $d_{C_6H_6}$  on vedela benseeni tihedus vastaval temperatuuril.

Madaltemperatuurse lämmastiku sorptsiooni mõõtmised teostati Micromeritics Gemini Sorptometer 2375 analüsaatoriga. Mõõtmised viidi läbi vedela lämmastiku keemistemperatuuril (-197 °C). Süsinikmaterjalide eripinnad arvutati Brunauer-Emmett-Telleri (BET) ja Langmuiri teooriate järgi.

Röntgendifraktsioonanalüüs viidi läbi toatemperatuuril, kasutades  $CuK\alpha$  kiirgust ( $\lambda=1.54 \text{ \AA}$ ). Analüüsi teostamiseks suruti uuritav süsiniku pulber 1 mm paksuse kihina plastikalusele. Difraktsiooni spektreid töödeldi ja analüüsi arvutitarkvara EVA 5.0 abil.

## 2.1. Statsionaarse kihi reaktoris sünteesitud materjalid

Lähteained: TiC (H.C. Starck ~3  $\mu\text{m}$ ) ja TiO<sub>2</sub> (Kemira, ~1  $\mu\text{m}$ ) segati omavahel mehhaaniliselt, nii et segu sisaldas 10% TiO<sub>2</sub>-te karbiidi massi suhtes (nt. 15g TiC lisati 1.5g TiO<sub>2</sub>). Sünteesi teostamiseks kaaluti 5g lähtesegu kvartspaadile ja viidi reaktoris vastavale temperatuurile. Soojendamistsükli ajal juhiti reaktorist läbi argooni kiirusega 1 liiter minutis. Kui soovitud temperatuur oli saavutatud, juhiti reaktorist 60min jooksul läbi gaasilist kloori kiirusega 1.5 l/min, seejärel kloori kraan suleti ning reaktorisse juhiti taas argoon kiirusega 1 liiter minutis. Reaktori temperatuur viidi 60 minutiks 1000 °C juurde. Järelkuumutuse eesmärgiks oli vabaneda suuremast osast süsinikmaterjali pinnale adsorbeerunud titaantetrakloriidist ja kloorist. Süsiniku pinna lõplik puhastamine viidi läbi vesinikus kuumutamiseega nagu eelpool kirjeldatud.

Tabel 1. Statsionaarse kihi reaktoris sünteesitud *SkeletonC* süsiniku saagis ja puhtus.

Skeleton C materjal	Lähte-karbiid	Kloreerimise Temperatuur [°C]	Saagis [%]	Tuhasus [%]
1	H.C. Starck	700	78	3.7
2	H.C. Starck	800	78	2.0
3	H.C. Starck	900	50	4.2

## 2.2. Keevkihi reaktoris sünteesitud materjalid

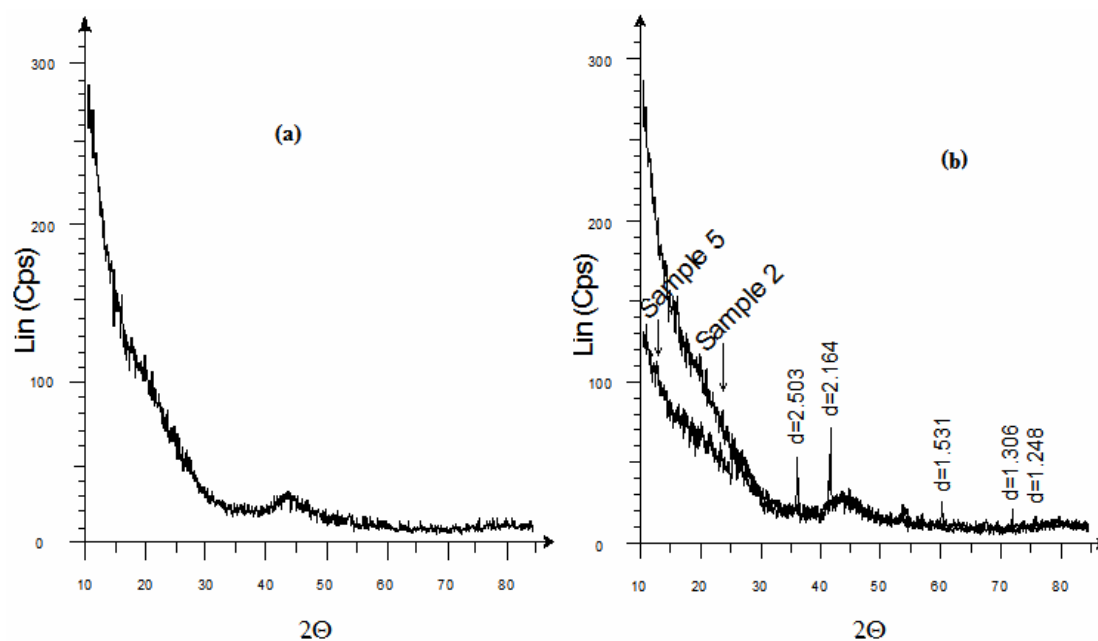
Lähteained: TiC (Pacific Particulate Materials, ~70µm) ja TiO<sub>2</sub> (Kemira, ~1µm) segati omavahel mehhaaniliselt (10% titaanoksiidi titaankarbiidi massi suhtes nagu statsionaarkihi reaktori puhulgi). Kuna karbiidi terasuurus on antud juhul oksiidi omast tunduvalt suurem, siis parema kontakti saavutamiseks karbiidi ja oksiidi osakeste vahel ning vältimaks peeneteralise oksiidi väljakandumist reaktorist, töödeldi segu isopropanooliga. Töötamise tulemusena kleepus titaanoksiid karbiidi terakeste ümber ja jäi sinna ka peale seda, kui isopropanool segust eraldati. Poolkuiv lähteainete segu peenestati 2 mm silmaga sõela abil ja kuivatati täielikult 150 °C juures kuivatusahjus 60 min jooksul. Kuna keevkihi reaktor ei võimalda väikeste materjalikoguste juures stabiilsete operatsiooniparameetrite saavutamist, siis kasutati statsionaarkihi reaktoriga võrreldes oluliselt suuremaid lähteaine koguseid. Iga sünteesi jaoks sisestati reaktorisse 275g lähteainete segu. Soojenemistsükli ajal juhiti reaktorist läbi argooni kiirusega 4 l/min. soovitud temperatuuri saavutamiseks juhiti reaktorisse kloori kiirusega 5 l/min. Kloreerimisprotsess kestis iga sünteesi puhul 155 min. Reaktsiooni lõppemist märkis reaktorist väljuvate jääkgaaside temperatuuri järsk langus. Tuleb mainida, et suhteliselt madalat kloori voolukiirust (5 l/min) rakendati eesmärgiga hoida ära liiga intensiivsest kloreerimisprotsessist tingitud temperatuurihüpet reaktoris ja vältida peeneteralise oksiidi väljakandumist reaktsioonitsoonist. Peale kloreerimisetapi lõppu tõsteti reaktori temperatuur 60 minutiks 1000 °C juurde, et tõrjuda suurem osa adsorbeerunud kloriidi ja kloori produktist välja. Selle etapi jooksul juhiti reaktorisse argooni kiirusega 5l/min. Lõpuks teostati vesinikuga pinnatöötlus nagu on kirjeldatud eespool.

Tabel 2. Kevvkihi reaktoris sünteesitud *SkeletonC* süsiniku saagis ja puhtus.

Skeleton C materjal	Lähte-karbiid	Kloreerimise Temperatuur [°C]	Saagis [%]	Tuhasus [%]
4	PPM	700	83	15.2
5	PPM	800	89	11.7
6	PPM	900	76	7.3

### 2.3 Nanopoorsete süsinikmaterjalide struktuur ja poorsuse parameetrid

Uurimistöös sünteesitud süsinikmaterjalide puhtust ja struktuuri korrapära või siis selle puudumist hinnati röntgendifraktsioonispektrite abil. Jooniselt 11 on näha, et statsionaarse kihi reaktoris sünteesitud materjal on täielikult amorfse struktuuriga. Samuti ei leitud spektris lisandi piike, seega on kloreerumisreaktsioon lõpuni kulgenud. Kevvkihi reaktoris sünteesitud materjali difraktsioonispektris on näha selged grafiitsema struktuuri tekkimise tendentsid ja titaankarbiidi piigid, mis viitavad kloreerumisreaktsiooni mittetäielikule kulgemisele ja lokaalsele “ülekuumenemisele” reaktsioonikeskkonnas.



Joonis 11. Pulbri röntgendifraktsioonispektrid: (a) stacionaarse kihi reaktoris 800°C juures sünteesitud SkeletonC materjal 2; ja (b) materjalide 2 ja keevkihi reaktoris 800°C juure sünteesitud SkeletonC materjali 5 võrdlus.

Tabel 3. Uurimustöö raames sünteesitud nanopoorsete süsinikmaterjalide poorsuse karakteristikud.

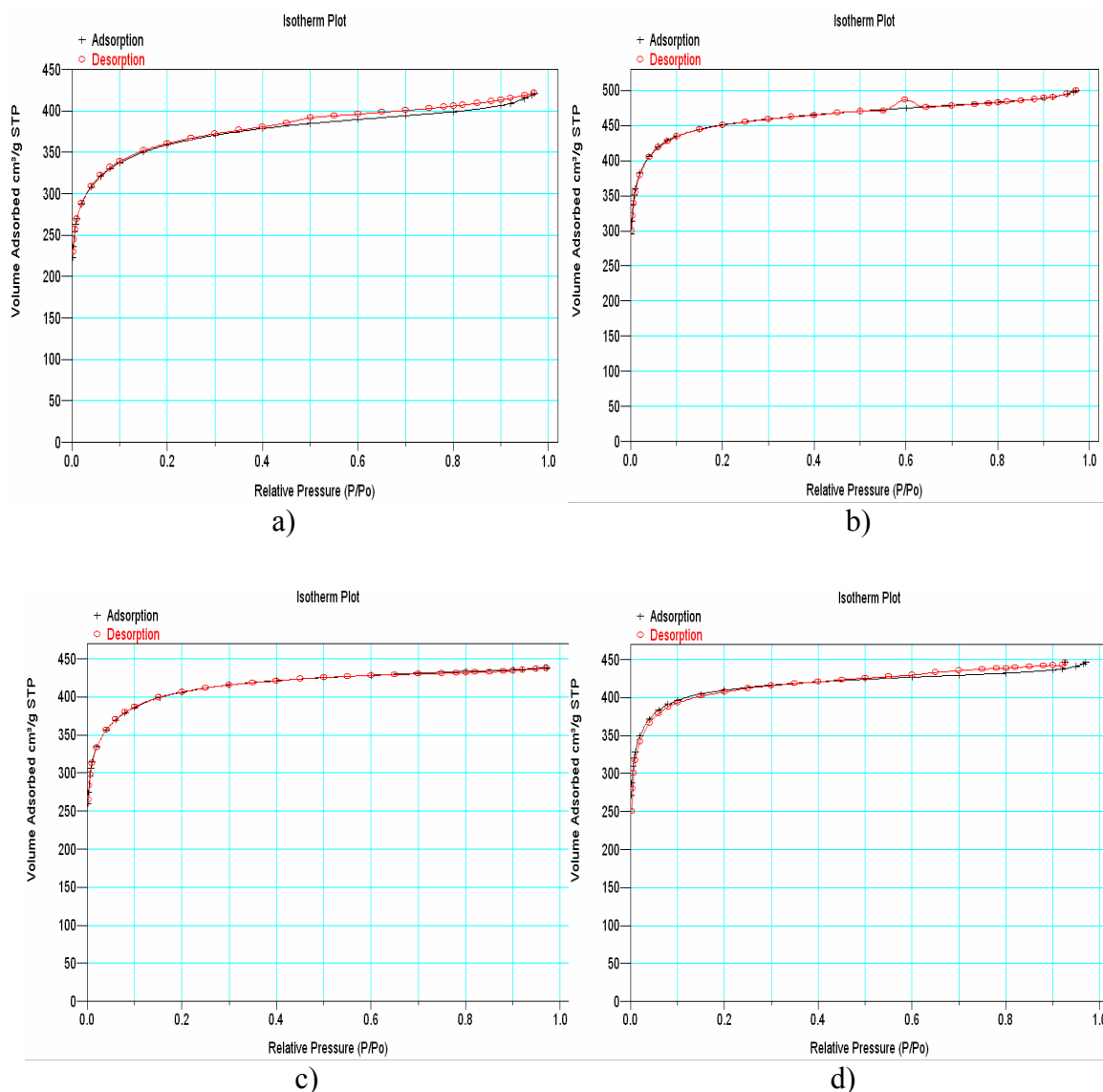
SkeletonC	$S_{BET}$ [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	$S_L$ [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	$V_P$ [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]	$V_{MP}$ [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]	$V_{P<11\text{\AA}}$ [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]	$V_{P>11\text{\AA}}$ [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]	$W_s$ [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]
<b>1</b>	1453	1847	0.69	0.61	0.35	0.34	0.72
<b>2</b>	1588	2019	0.76	0.65	0.37	0.39	0.71
<b>3</b>	1841	2367	0.93	0.72	0.20	0.73	0.92
<b>4</b>	1459	1839	0.68	0.60	0.30	0.38	0.64
<b>5</b>	1332	1679	0.62	0.55	0.29	0.33	0.59
<b>6</b>	1228	1551	0.62	0.48	0.22	0.39	0.58

Ülaltoodud koontabelist nähtub, et statsionaarse kihi reaktoris sünteesitud materjalide (1-3) poorsuse parameetrid järgivad klassikalisi tendentse [5]. Eripinnad suurenevad proportsionaalselt sünteesitemperatuuri tõusuga ja ka benseeni adsorptsiooni abil määratud poorsus on heas korrelatsioonis materjalide BET eripindade väärtustega [5]. Röntgendifraktsioonanalüüsi tulemused kinnitavad nende süsinikmaterjalide korral amorfset struktuuri ja kristalsete lisandite puudumist. Sellest saab järeldada, et kloreerimis- ja samaaegselt toimuv aktivatsiooniprotsess on vähemalt 99 % ulatuses teostunud. TiO<sub>2</sub> jälgede puudumine süsinik-produktis viitab lähteainete kuival segamisel saavutatavale reagentide heale segunemisele ja rahuldavale kontaktile TiO<sub>2</sub> ja sünteesi käigus tekkivate süsiniku osakeste vahel. Materjalide mõningast tuhasust põhjustavad lähtekarbiidis leiduvad mittelenduvad lisandid, mis kloreerimisreaktsioonis jääkproduktidega koos reaktorist välja ei kandu. Lisandid lähtekarbiidis pärinevad põhiliselt karbiidi tootmisprotsessi käigus läbitavast jahvatusfaasist ja sisaldavad märgataval hulgal näiteks veski tööpindadelt pärinevat volframkarbiidi. Üldiselt on tegu elektrokeemiliselt passiivsete ühenditega, mis näiteks EKK kondensaatori süsteemides kõrvalefekte ei tekita. Kuna titaankarbiidi kloreerimisel tekkiva süsiniku mass on võrreldes lähtekarbiidi massiga ligi viis korda

väiksem, siis paratamatult lähteainetes leiduvate lisandite osakaal lõpp-produktis suureneb. Teisi sõnu, juba väike lisandite kontsentratsiooni muutus lähteainetes toob kaasa suure tuhasuse muudu lõpp-produktis. Statsionaarkihi reaktoris sünteesitud materjalide tuhasus jääb H.C. Starcki karbiidi kloreerimisel tavaliselt 0.5-2% piiresse. Tabeli 1 andmetest nähtub, et uuritavate materjalide (1-3) väärtused on mõnevõrra kõrgemad, jäädes vahemikku 2-4%. Selles on ilmselt süüdi reaktsioonikeskkonda viidud titaanoksiidis leiduvad lisandid,  $TiO_2$  mittetäielik redutseerumine ja oksüdatiivse aktivatsiooni tulemusel vähenenud saagis.

Keevkihi reaktoris sünteesitud materjalide (4-6) poorsuse karakteristikutes väljenduvad statsionaarse kihi sünteesidega võrreldes natuke ebaharilikumad tendentsid. Näiteks langevad materjalide eripindade väärtused sünteesitemperatuuri tõustes ja ka tuhasused on ebaharilikult kõrged. Kuna keevkihi reaktoris kasutatud lähtekarbiid oli võrreldes statsionaarkihi reaktoris kasutatuga oluliselt jämedateralisem, siis sellest tulenevalt on ka kogu reaktsiooni dünaamika keevkihi reaktoris toimuva protsessi puhul hoopis teistsugune. Olulisteks faktoriteks on erinevused soojusülekanne ja massiülekanne dünaamikas. Nii soojus- kui massiülekanne on suurema osakese puhul tunduvalt aeglasem ja karbiidi pinnale kleepunud  $TiO_2$  aeglustab mõlemaid protsesse veelgi, takistades  $Cl_2$  difusiooni osakese sisemusse ja aeglustades osakesest väljapoole suunatud  $TiCl_4$  ja soojuse transporti. Selle tulemusena aeglustub reaktsioon ja kloreerimisprotsessi eksotermilisuse tõttu on lokaalne temperatuur karbiidiosakese sees asuvas reaktsioonitsoonis tõenäoliselt tunduvalt kõrgem reaktoris valitsevast üldisest temperatuurist. See omakorda põhjustab produktis grafiitsema struktuuri teket ja sellest tulenevalt ka eripinna väärtuste langust juba suhteliselt madalate sünteesitemperatuuride juures. Penetralise (H.C. Starck) karbiidi korral algab grafiitse struktuuri moodustumisest tingitud märgatav eripinna vähenemine sünteesitemperatuuridel üle 950 - 1000 °C [5]. Röntgendifraktsioonanalüüs kinnitab märgatava grafiitse struktuuri tekkimist keevkihi reaktoris sünteesitud materjalide puhul juba 800°C juures ja kinnitab oletust osakeste sees aset leidvast "ülekuumenemisest". 700°C juures keevkihi reaktoris sünteesitud süsinikmaterjali röntgendifraktsioonispektris on ka märgatavad karbiidi piigid, mis omakorda kinnitab oletust reaktsiooni käigus ilmnevatest difusioonist põhjustatud takistustest ja sellest tulenevast karbiidi mittetäielikust kloreerumisest. Viimane asjaolu selgitab ka keevkihi reaktoris sünteesitud materjalide kõrget tuhasust: reaktsioon ei kulgenud

lõpuni. Ilmselt võib reaktsiooni mittetäielikus kulgemises oma osa olla ka lähteainete väljakandumise ärahoidmiseks vähendatud reaktorisse juhitava kloori hulgas. Aeglane massiülekanne soodustab aga suletud poorsuse teket ja reageerimata TiC ning kõrvalproduktina tekkiva  $\text{TiCl}_4$  kapseldumist süsiniku maatriksis.  $\text{TiO}_2$  piike difraktsioon-spektrites ei leidunud ja seega on alust arvata, et aktivatsiooniprotsess kulges edukalt lõpuni ka suureteralise lähtekarbiidi puhul.



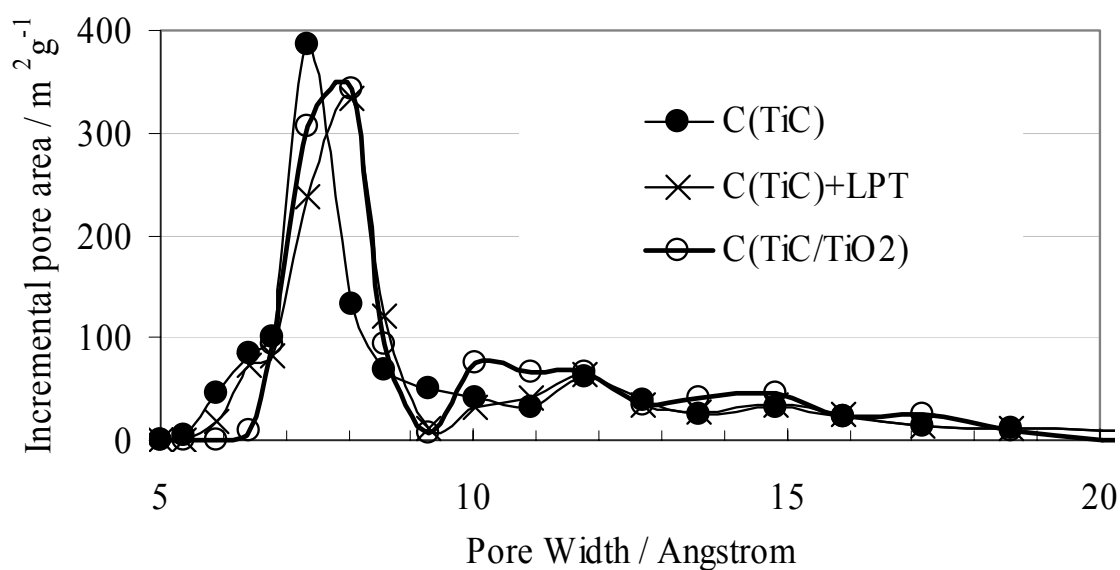
Joonis 12.  $\text{N}_2$  sorptsiooni isothermid a) materjal 5 (800 PPM) b) materjal 2 (800 H.C. Starck) c) materjal 4 (700 PPM) d) materjal 1 (700 H.C. Starck).

Võttes aluseks IUPAC klassifikatsiooni [26], vastavad kõik Joonisel 12 esitatud  $N_2$  sorptsiooni isotermid oma kujult I tüüpi isotermidele, mis kirjeldavad adsorptsiooni/desorptsiooni protsessi mikropoorsetel kehadel. Käänupunkti asukoha kõrguse ja isotermi tõusu järgi saab teha järeldusi materjalide poorsust iseloomustavate näitajate kohta. Mida kõrgemal on käänupunkt, seda suuremat mikropoorsust ja eripinda omab vastav materjal. Statsionaarkihi materjalide puhul avaldub see joonisel väga selgelt. 700 °C juures sünteesitud süsiniku d) isotermi platoo algab ~400 ühiku (y-teljel) juures aga 800°C juures sünteesitud süsiniku b) oma 450 ühiku juures, mis on heas vastavuses nimetatud materjalidele mõõdetud eripinna väärtustega (vt. tabel 3). Isotermi platoo tõus annab aimu pooride suuruste jaotuse kohta: mida järsem on tõus, seda suurema läbimõõduga poorid materjalis eksisteerivad [27]. Kui adsorptsiooni/desorptsiooni isotermil esineb kapillaarsest kondensatsioonist tingitud hüsterees, siis eksisteerib materjalis ka mesopoorne osa, milles kapillaarkondensatsioon toimub. Märkatav hüsterees esineb 800°C juures keevkihi reaktoris sünteesitud materjali (5) puhul. Põhjuseks võib olla, et  $TiO_2$  oksüdeeriv mõju ei jõua suureteralise lähtekarbiidi puhul osakese sisemusse ja seetõttu söövitatakse osakese pindkihis olevad poorid liiga suureks, tekitades märgatava mesopooruse osakaalu. Kuna aga hüstereesi kuju järgi otsustades on tegu pilu-kujuliste mesopooridega [26, 27], siis suure tõenäosusega on mesopoorus põhjustatud grafeeni fragmentide kihistumisel tekkivatest “tühimikest” suurema korrapäraga süsiniku domeenide vahel. Antud oletust toetab ka süsiniku 5 difraktsioonispekter, mis vastab kõrgema grafiitsuse astmega amorfsele süsinikmaterjalile. Analoogsete karakteristikutega süsinik on tüüpiline alumiinium karbiidi mõõdukatel temperatuuridel (~400 – 500 °C) teostatud kloorerimise produkt [4].

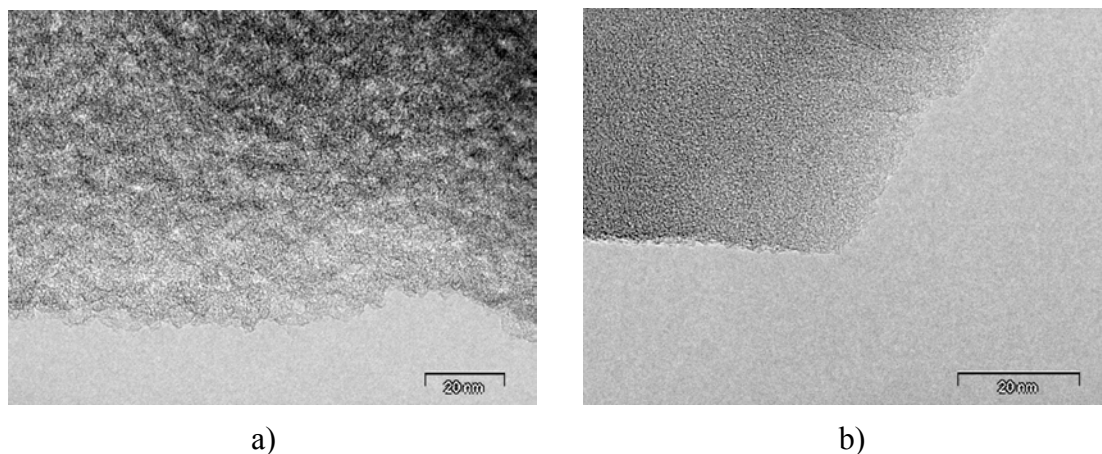
Uurimuse tulemuste põhjal on ilmne, et erinevate lähteainete ja reaktoritüüpide kasutamisel tuleb arvestada paljude faktoritega, mis võivad reaktsiooni kulgu ja tulemust oluliselt mõjutada. Näiteks ei ole reaktsioonitemperatuur statsionaarkihi ja keevkihi reaktori puhul samastatav; sama kehtib ka protsesside dünaamika kohta. Keevkihi reaktori puhul kulgevad keemilised protsessid tunduvalt tormilisemalt ja sellest põhjustatud ebahühtlus massi- ja energiatranspordis mõjutab ka produkti omadusi. Ka lähteaine osakeste suurusel on määrav efekt, sest suure osakese puhul on difusioonist tekitatud takistused reaktsiooni teel oluliseks pidurdavaks faktoriks,

millega peab optimaalsete operatsiooniparameetrite väljatöötamisel kindlasti arvestama.

Joonisel 13 on võrreldud 800 °C juures titaankarbiidist sünteesitud kolme tüüpi nanopoorse SkeletonC süsiniku pooride suuruste jaotust. TiO<sub>2</sub> lisandiga, ilma selleta ja veeauruga järelaktivatsiooni (mn. LPT töötlus) läbinud süsinikmaterjalide DFT meetodil arvatud poorijaotuste võrdlusest nähtub, et TiC/TiO<sub>2</sub> segust sünteesitud süsiniku poori suuruste jaotuse maksimum on võrreldes puhta TiC kloreerimisel saadud süsinikmaterjaliga nihutatud suuremate väärtuste poole. Aktiveeriva järeltötluse ja TiO<sub>2</sub> lisandi abil sünteesitud süsinikmaterjalide pooride jaotuse maksimumid on aga üsna kattuvad, millest võib järeldada TiO<sub>2</sub> ja H<sub>2</sub>O analoogset toimet nanopoorsele karbiidset päritolu süsinikule. Poorijaotus joonisel 13 ja elektronmikroskoopia pildid joonisel 14 tõestavad väga ilmekalt TiO<sub>2</sub> oksüdatiivset mõju kloreerimisprotsessis ja seega ka uuritava aktivatsioonimeetodi perspektiivikust.



Joonis 13. Kloreemisprotsessil TiO<sub>2</sub> lisandiga, ilma selleta ja järelaktivatsiooni läbinud süsinikmaterjalide DFT meetodil arvatud poorijaotuste võrdlus.



Joonis 14. Kloremisprotsessil TiO<sub>2</sub> lisandiga (a), ja ilma lisandita (b) TiC-st sünteesitud süsinikmaterjalide TEM pildid.

#### 2.4. Elektroodide valmistamine ja EKK kondensaatori koostamine

Sünteesitud süsinikmaterjalidest EKK kondensaatori loomiseks oli vajalik pulbriline süsinikmaterjal kompakteerida ja etteantud paksusega elektroodideks vormida, säilitades sealjuures head juhtivuslikud ja mahtuvuslikud omadused. Selleks läbiti järgmine protseduur. Mikroporne süsinikmaterjal (92%) segati 60% PTFE (polütetrafluoraeten) emulsiooniga vees (8%). Saadud segu rulliti järkjärgult õhukesteks lehtedeks paksusega  $90 \pm 5 \mu\text{m}$ . Viimased kuivatati põhjalikult ja kaeti vaakum plasmaaurustusmeetodi abil ühelt poolt alumiiniumikihiga, et vähendada EKK kondensaatoris kontakttakistust süsinik-metall üleminekul elektroodi ja voolukollektori vahel. Saadud alumiiniumikihi paksus oli orienteeruvalt  $4 \pm 1 \mu\text{m}$ . EKK kondensaatori 2-elektroodne süsteem koostati selliselt, et positiivne ja negatiivne elektrood olid iga raku puhul valmistatud samast süsinikmaterjalist.

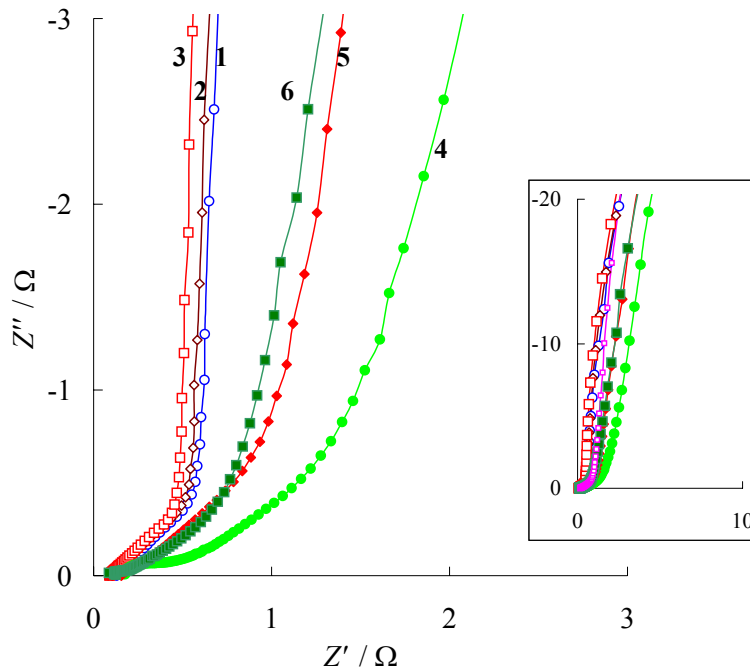
Elektroodid olid viidud kontakti alumiiniumist voolukollektoriga ja separaatorina anoodi ja katoodi vahel kasutati spetsiaalset ionidele kergelt läbitavat paberit (Kodashi Nippon). Iga elektroodi pindala raku oli  $2.7\text{cm}^2$ . EKK kondensaatorid koostati hermeetiliselt suletud kesta sisse, mida vakumeeriti  $100^\circ\text{C}$  juures 2 ööpäeva jooksul, et vabaneda elektroodimaterjalidele adsorbeerunud gaasidest ja veest. Peale kuivatusetapi läbimist täideti raku süsteem 1M trimetüületüülammoonium tetrafluoroboraadi (TEMA, Stella Chemifa) atsetonitriili (AN, Riedel-de Haën,  $\text{H}_2\text{O} < 0.003\%$ ) lahusega. Kuna TEMA/AN elektrolüüt omab madalat viskoossust ja tema omadused EKK kondensaatoris on hästi uuritud laias

temperatuurivahemikus, siis on ka süsinikmaterjalide omaduste erinevusest põhjustatud efektid antud elektrolüüdilahuse puhul kõige paremini jälgitavad. Uurimistöös refereeritavate EKK kondensaatorite tähistus vastab süsinikmaterjalide numeratsioonile.

Komplekteeritud ja elektrolüüdilahust sisaldav EKK kondensaatorid valmistati elektrokeemilisteks mõõtmisteks ette, hoides neid 48 tunni jooksul 60°C juures ja viies läbi ettevalmistav tsükleerimine 100 mA voolutugevuse juures pingete 2.5V ja 1.25V vahel. Seejärel teostati mõõtmised konstantse voolu (CC) ja impedants spektroskoopia (EIS) meetoditega kasutades Solartron 1287 galvanostaati ning 1255B vahelduvvoolu sagedusanalüsaatorit.

#### 2.4.1 Elektrokeemilise impedantspektroskoopia mõõtmistulemused

EIS mõõtmiste järgi käitusid EKK kondensaatori mõõterakud modulatsiooni sagedusvahemikus 10 mHz kuni 100 Hz tüüpiliste kondensaatoritena. Joonisel 10 kujutatud kõverad võib modulatsioonisageduse väärtuse alusel jagada kolmeks mõtteliseks osaks. Madalatel modulatsioonisagedustel ( $f < 0.1\text{Hz}$ ) käituvad süsinikmaterjalid poorsetena ja vaheldusignaali abil tuvastatakse suur mahtuvus [16-24]. Seda kõvera osa nimetatakse planaarseks osaks ja faasinurk selles piirkonnas läheneb asümptootiliselt  $-80\dots-90$  kraadile. Kõvera teine osa paikneb piirkonnas, kus modulatsioonisagedus jääb vahemikku  $10\text{ Hz} < f < 0.1\text{ Hz}$ . Selles osas kombatakse vahelduvvoolu signaali abil süsinikmaterjali vähempoorset osa ja kõvera tõus  $Z''$ - $Z'$  graafikul on umbes  $45^\circ$ , mis iseloomustab pooride takistust. Kõverate kolmanda osa moodustab piirkond, kus on tegemist modulatsioonisageduste kõrgemate väärtustega ja sellisel juhul käitub süsinikmaterjal mittepoorsena. Sellest tulenevalt on ka süsinikmaterjalide mahtuvus kõrgematel sagedustel mitmeid suurusjärke madalam [22]. Kõrgematel modulatsioonisagedustel e. kõvera kolmandas osas (tavaliselt  $f=100\text{Hz}$ ) maskeeruvad süsinikmaterjali poorsest isoloomust tulenevad efektid  $Z'' = 0$  ja avaldub järjestiktakistus  $Z'_{(\omega \rightarrow 0)} = R_{\text{int}}$ . Viimane on peamiselt määratud elektrolüüdi juhtivuse poolt.



Joonis 15.  $Z''$ - $Z'$  sõltuvused EKK kondensaatorite korral 1M TEMA/AN lahustes  $U=2.3V$  korral.

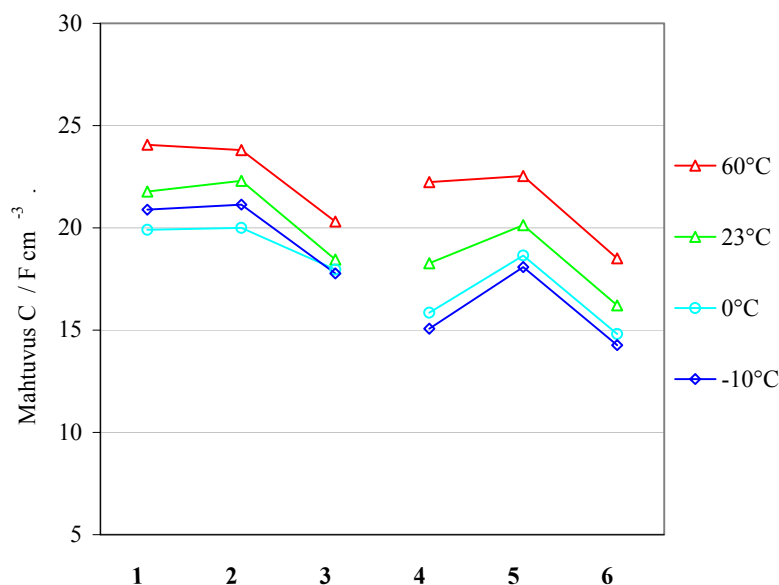
Joonisel 15 toodud kõverad lõikuvad  $Z'$ -teljega samas kohas. Kogu sageduste vahemiku põhjal jagunevad uuritud materjalid kolme gruppi 1-3, 4 ja 5-6. Esimese grupi moodustab peeneteraline süsinikmaterjal, kusjuures kõverate piiriline  $Z'$  väärtus väheneb sünteesi temperatuuri suurenedes. See on heas kooskõlas tabelis 3 toodud süsinikmaterjalide poorsuste parameetritega. Materjalid 4-6 on valmistatud jämedateralisematest süsinikest, millele viitab ka pikem  $45^\circ$  lõik (ehk suurem pooride takistuse väärtus) ja kõrgemad  $Z'$  väärtused madalatel sagedustel. Reast kaldub kõrvale materjal nr. 4, mille struktuuris on tegu väga suure mikropooride osakaaluga. EIS mõõtmistest arvatud mahtuvuste ja takistuste väärtused on toodud joonistel 19-20.

### 2.3.2. Konstantse voolu režiimis teostatud mõõtmised

EKK kondensaatorid mõõdeti konstantse vooluga potentsiaalide vahemikus 2.5V — 1.25V, varieerides voolutugevust 10mA kuni 500mA. Mõõtmised viidi läbi erinevatel fikseeritud temperatuuridel:  $-10^\circ\text{C}$ ,  $0^\circ\text{C}$ ,  $23^\circ\text{C}$  ja  $60^\circ\text{C}$ . Tühjenemisrežiimis mõõdetud mahtuvused ja sisetakistused arvutati vastavalt võrranditele (6) ja (7). Sisetakistus arvutati

voolu reverseerumise hetkel tekkiva potentsiaalilanguse (*IR*-drop) järgi fikseeritud ajaga 10ms.

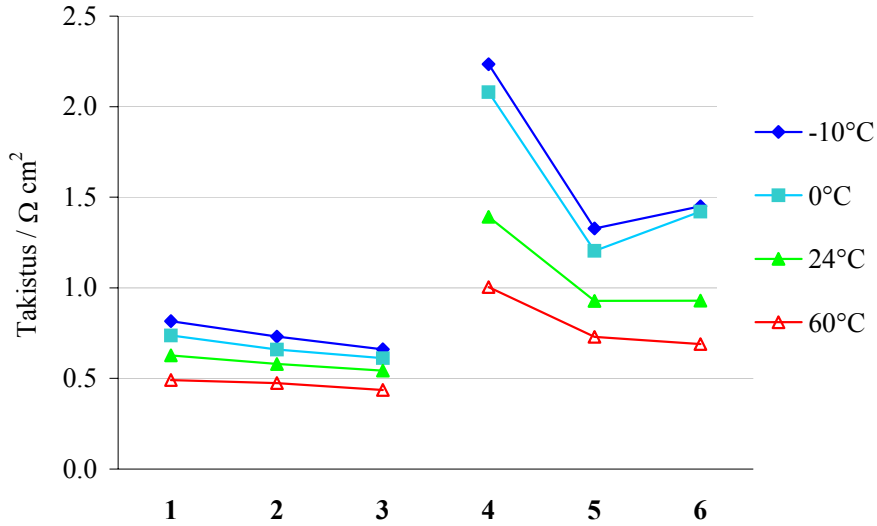
EKK kondensaatori mõõterakkude mahtuvus kaheneb proportsionaalselt tsükleerimisvoolu kasvades ja see sõltub teravneb temperatuuri langedes, sest põhjuseks on elektrolüüdi viskoossuse kasv ja ionide difusiooni aeglustumine [22]. Antud süsteemis kasutatud AN elektrolüüdi puhul on see efekt minimaalne, sest AN elektrolüüdi viskoossus on madal ja sõltub temperatuurist suhteliselt vähe, võrreldes teiste segudega.



Joonis 16. EKK kondensaatorite mahtuvused mõõdetud erinevatel temperatuuridel konstantse voolu režiimis. Erimahtuvused on arvatud elektroodi paari kohta ( $i=10\text{mA}$ ).

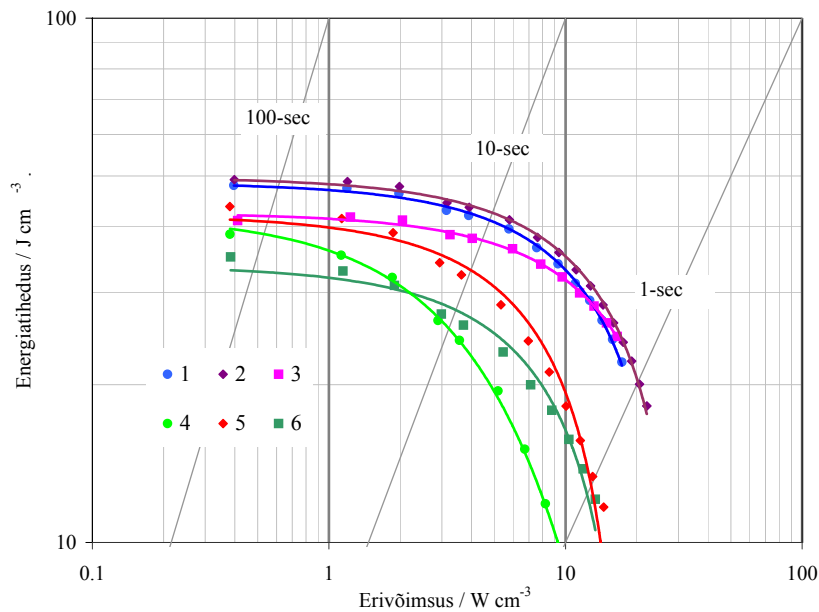
Arvutustulemused kinnitavad et kõige kõrgemat mahtuvust omavad antud elektrolüüdikompositsiooni juures 800°C juures (poorijaotuse maksimum 8Å piirkonnas) sünteesitud süsinikmaterjalid. Sama mahtuvuse maksimumi tendents esineb mõlemas reaktoritüübis sünteesitud materjalide ansamblis.

Mõõterakkude eritakistuse väärtus [ $\Omega \text{ cm}^2$ ] sõltub süsteemi komponentide omadustest: süsinikmaterjal, separaatormaterjali omadused, mõõteraku disain, elektrolüüdi segu koostis jne. Kuna uuritavad mõõterakud olid koostatud sarnase disainiga, siis peaksid mõõterakkude eritakistuse väärtuste erinevuses põhjustama süsinikmaterjali omadused.



Joonis 17. Uuritud materjalidest kondensaatorite eritakistuse temperatuurisõltuvus konstantse voolu režiimis. Eritakistused on arvatud elektroodi pindala kohta.

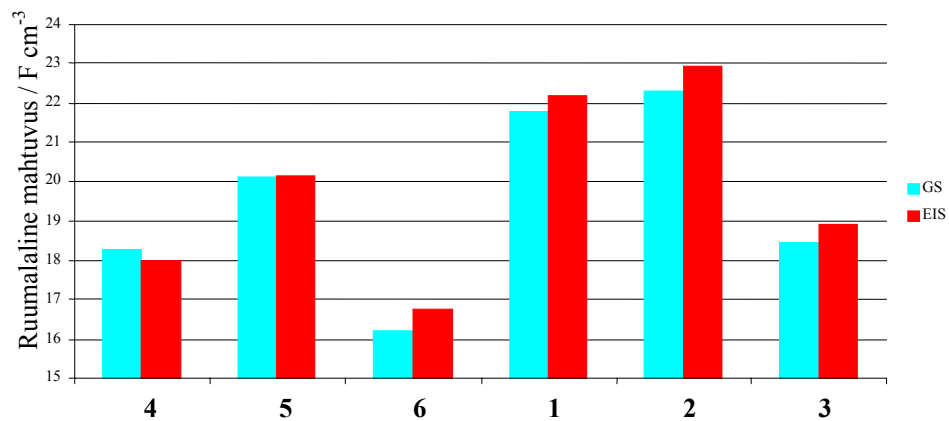
Peeneteralistest ja jämedateralistest karbiididest valmistatud süsinikmaterjalid jagunesid EKK kondensaatorites eritakistuse järgi 2 gruppi. Üheks oluliseks põhjuseks on terasuuruse erinevus. Jämedateralistes elektroodides on süsinikosakeste vaheline elektriline takistus on suurem. Teise põhjusena on sünteesi käigus moodustunud grafiitse süsiniku suurem osakaal kõrgema temperatuursetes materjalides 3 ja 6, mis eriti tugevalt avaldub +60°C mõõtmistel. Takistuse erinevus kajastub ilmekalt energia-võimsus diagrammil (nn. Ragone sõltuvusel), mis näitab, et madalama takistusega materjalid saavutavad kõrgemaid erivõimsuse väärtusi (joonis 18).



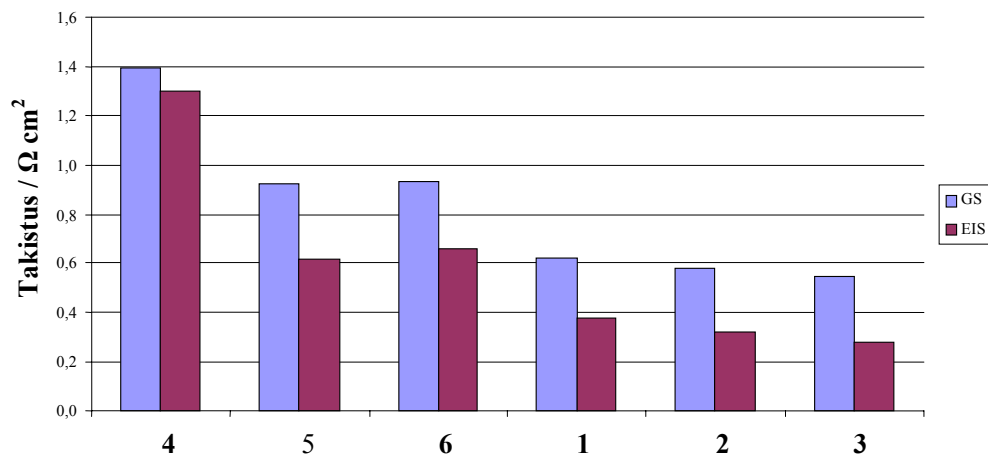
Joonis 18. EKK kondensaatori mõõterakkude Ragone sõltuvused mõõdetud temperatuuril +23°C.

Energiatihedus madalatel erivõimsustel järgis kenasti materjalide sünteesitemperatuuri, kusjuures temperatuuri kasvades materjalide energiatihedus langes.

Erinevate mõõtmismetoodikate põhjal saadud mahtuvused ja takistused on heas kooskõlas (vt. joonised 19 ja 20). EIS meetodil arvatati mahtuvus sagedusel 10 mHz, ja takistus sagedusel 100 Hz.



Joonis 19. EKK kondensaatori mõõterakkude mahtuvused (elektroodipaari ruumala kohta) CC ja EIS režiimis mõõdetuna.



Joonis 20. EKK kondensaatori mõõterakkude eritakistuste väärtused CC ja EIS režiimis.

## Kokkuvõte

Käesoleva magistritöö eesmärgiks oli uurida modifitseeritud titaankarbiidi kloreerimise protsessi ja selle praktilist rakendatavust erinevat tüüpi reaktorites. Uurimustöös analüüsiti modifitseeritud sünteesi meetodi sobivust heade adsorptsiooni omadustega nanopoorsete süsinikmaterjalide valmistamiseks ning sellise süsinikmaterjali sobivust elektrilise superkondensaatori elektroodimaterjaliks. Protsessi modifitseeritus seisnes reaktsioonikeskkonda oksüdeerivate omadustega tahke lisandi ( $\text{TiO}_2$ ) sisseviimises. Oksüdeeriva lisandi mõju kloreerimisprotsessis tekkivale süsinikule väljendub nanopore aktiveerivas toimes. Seeläbi on võimalik ühte sulandada nanopoorse süsiniku sünteesi ja järelaktivatsiooni etapid, mis omakorda võimaldab süsinikmaterjali tootmisprotsessi ratsionaliseerida ja kulutusi vähendada. Kuna karbiidse süsiniku omahind on komplitseeritud mitmeetapilise tootmisprotsessi tõttu suhteliselt kõrge, siis omab iga modifikatsioon, mis võimaldab sünteesietappide arvu ning energiamahukust vähendada, suurt tähtsust.

Sünteesid teostati kahes erinevat tüüpi reaktoris: ekperimentaalse tähtsusega statsionaarse kihi reaktoris ning tööstusliku tähtsusega keevkihi reaktoris. Sünteesitemperatuurid valiti vahemikus  $700^\circ\text{C}$ - $900^\circ\text{C}$ , sest eelnevate eksperimentaalsete uuringute andmetele toetudes on see temperatuurivahemik titaankarbiidist nanopoorse sünteesimiseks sobivaim. Püüti selgitada, milliseid muutusi süsinikmaterjali struktuuris kutsub esile  $\text{TiO}_2$  lisandi kasutamine karbiidi kloreerimisel. Samuti uuriti, kuidas sõltuvad oksüdeerivas keskkonnas sünteesitud süsiniku omadused sünteesitemperatuurist. Omavahel võrreldi eri reaktorites sarnastel tingimustel sünteesitud süsinikmaterjalide omadusi. Tulemuste hindamiseks viidi läbi gravimeetriselised benseeni adsorptsiooni mõõtmised, madaltemperatuurse lämmastiku adsorptsiooni mõõtmised ja röntgendifraktsioonanalüüs. Hindamaks sünteesitud materjalide sobivust superkondensaatori elektroodimaterjalina, uuriti vastavatest süsinikelektroodidest koostatud kaheelektroodsete *button-type* kondensaatorite elektrokeemilisi ja energeetilisi omadusi elektrokeemilise impedants-spekroskoopia ning konstantse voolu meetodil teostatud mõõtmiste abil.

Töö tulemuste põhjal võib väita, et oksüdatiivse lisandiga modifitseeritud titaankarbiidi kloreerimisprotsess on edukalt läbiviidav nii statsionaarses kihis kui ka keevkihi reaktoris ning omab seega head perspektiivi leida rakendust tööstuslikul tasandil. Statsionaarse kihi reaktoris sünteesitud nanopoorsete materjalide omadused järgisid klassikalisi tendentse ja ilmutasid oksüdatiivse järelaktivatsiooni läbinud süsinikmaterjalile

omaseid tunnuseid. Röntgendifraktsioon näitas amorfset struktuuri ja kristalsete lisandite puudumist. Seega avaldus titaanoksiidi mõju karbiidi kloreerimisele ainult oksüdatiivselt aktiveeriva toimega ega põhjustanud süsinikus soovimatuid muutusi ning lisandeid. Keevkihi reaktoris sünteesitud materjalid näitasid esmapilgul ebaregulaarseid tendentse: süsinikmaterjali eripinna vähenemine reaktsioonitemperatuuri tõustes ja ebaharilikult kõrge tuhasus. Tulemuste analüüs näitas, et põhjuseks oli kasutatud lähtekarbiidi suureteraline struktuur, mis tekitab muutusi reaktsioonitsooni massi- ja energia ülekande dünaamikas. Difusiooniliste takistuste tõttu ei kulgenud reaktsioon keevkihi reaktoris lõpuni. Reageerimata karbiid põhjustades süsinikmaterjali kõrged tuhasused ja karbiiditerakeste sees tekkis ilmselt lokaalne kõrtemperatuurne tsoon, mis omakorda põhjustas grafiitse struktuuri teket ja eripindade vähenemist. Põhimõtteliselt saab keevkihi reaktori puhul esinenud probleemidest üle operatsiooniparameetrite korrigeerimise teel.

Sünteesitud süsinikmaterjalid omasid superkondensaatori materjalina eeskujulikke omadusi ja andsid klassikaliste süsinikmaterjalidega võrreldes tunduvalt paremaid tulemusi. Mõlemat tüüpi reaktoris sünteesitud materjalid näitasid elektrokeemilistes mõõtmistes sarnaseid tendentse. Eksperimentaalsete tulemuste põhjal osutus superkondensaatori rakenduses sobivamaks statsionaarse kihi reaktoris  $800^{\circ}\text{C}$  juures sünteesitud nanopoorne materjal. Sünteesitingimuste puuduliku optimeerimise tõttu olid keevkihi reaktoris sünteesitud materjalide mahtvuslikud omadused viletsamad, kuid tendents üle reaktsioonitemperatuuri rea oli analoogne statsionaarse kihi reaktoris sünteesitud materjalidega.

Uurimustöö tulemusena tõestati eksperimentaalselt, et modifitseeritud titaankarbiidi kloreerimisprotsess on sobivate operatsiooniparameetrite rakendamisel reaalselt teostatav nii statsionaarse kihi kui ka keevkihi reaktoris. Tulemused näitasid  $\text{TiO}_2$  aktiveerivat toimet mõlemat tüüpi reaktoris läbiviidud sünteeside puhul. Analüüsi põhjal ei põhjustanud  $\text{TiO}_2$  lisandi kasutamine süsiniku struktuuris peale oksüdatiivsest aktivatsioonist tingitud efektide mingeid soovimatuid muutusi. Elektrokeemiliste mõõtmiste tulemusena tõestati modifitseeritud sünteesiprotsessi abil saadud materjalide sobivus superkondensaatori elektrodimaterjalina. Seega avanes antud uurimuse tulemusena tehnoloogiliselt uuendatud ja kulutuste suhtes optimeeritud võimalus unikaalsete omadustega süsinikmaterjalide sünteesiks.

## Summary

The objective of the current study was to investigate a modified method for the synthesis of carbide-derived carbon from titanium carbide and to determine whether the carbon materials produced thereby yield the proper characteristics to qualify as electrode materials in supercapacitor applications. The modification of the synthesis procedure manifests itself in applying an additive with oxidative properties ( $\text{TiO}_2$ ) into the reaction environment. The effect of the additive on the carbon material produced reveals itself as similar in nature to the effect produced by oxidative activation processes. The latter fact creates an opportunity to merge two separate processes- the synthesis of carbide derived carbon and the additional activation of the carbon material. This in turn allows to rationalize the synthesis procedure and to cut the costs. Every modification that enables to simplify the complicated multistep synthesis procedure and to lower the cost of CDC materials is undoubtedly important.

The modified synthesis procedure was carried out in two different reactor types: a) experimentally important stationary bed reactor and b) industrially important fluidized bed reactor. Based on the experimental data of previous studies of the chlorination process the synthesis temperature was varied in the range of 700-900°C as this range most likely yields materials with suitable properties. Attempts were made to draw conclusions on as how the oxidative additive acts upon the structure of the carbon material during the course of the chlorination reaction. Carbon materials synthesized in different types of reactors under similar conditions were compared to each other to reveal any differences in the properties of the given materials. Gravimetric benzene sorption, low temperature nitrogen sorption and XRD studies were performed to determine the properties of the carbon materials. Button-type supercapacitor cells were assembled and evaluated by two-electrode measurements to determine whether the synthesized carbon materials own suitable properties to perform in supercapacitor applications. Constant current discharge methods and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were applied.

The results indicated that the modified synthesis procedure is successfully realizable in both reactor types and therefore yields a practical value in industrial scale applications. The materials produced in the stationary bed reactor showed classical trendlines of CDC carbon coupled with clear signs of oxidative post treatment. XRD analysis showed an amorphous structure and the absence of unwanted impurities. This leads to the conclusion that the effect

of TiO<sub>2</sub> on the resulting carbon material reveals itself only as oxidative activation and creates no unwanted changes in the structure of the resulting material. The carbon materials produced by the fluidized bed reactor showed somewhat irregular properties: the active surface area of the carbon materials decreased by increasing the synthesis temperature coupled with abnormally high ash content of the materials. A thorough investigation of the experimental data revealed the coarse grained structure of the precursor carbide as the cause of these irregularities. The coarse grained carbide particles affected the mass and energy transfer dynamics in the reaction zone creating diffusional hindrances which in turn led to the incomplete conversion of carbide and very probably created a local high temperature zone inside the carbide particles. This in turn led to the formation of graphitic structures at a lower synthesis temperature which would explain the falling trendline of the active surface area vs. synthesis temperature. Basically the cause was nonoptimal operational parameters of the reactor and this can be resolved by simple corrections in the operational profile of the reactor.

As supercapacitor electrode materials the carbons derived by the modified synthesis process show excellent result outcompeting the materials derived by the nonmodified process. Materials produced in both reactor types showed similar trendlines in the electrochemical study. The best results were obtained from the carbon synthesized in stationary bed reactor at 800°C. This carbon is best suited as electrode material in supercapacitors according to experimental data. Due to the nonoptimal operational parameters of the fluidized bed reactor the materials originating from there showed less promising results in electrochemical studies but the trendlines over the synthesis temperature range were analogous to materials originating from stationary bed reactor.

As a result of the study it was experimentally proven that the modified synthesis process is successfully realizable in both reactor types under investigation given the use of correct operational parameters. Experiments showed the activating effect of TiO<sub>2</sub> without any unwanted structural modifications of the carbon material in syntheses run in both types of reactors. Electrochemical studies proved that the carbons derived by the modified synthesis procedure are suitable as electrode materials on supercapacitor applications. In conclusion a technologically novel and cost saving method for the production of unique carbon materials was derived.

## **Tänuavaldused**

Suured tänud juhendajatele Dr. Jaan Leisile ja Dr. Alar Jänesele, kes mind oma teadmiste ja kogemustega õiges suunas juhatasid. Väga erilised tänud Liina Permannile kelle raugematu optimism ei lasknud minu motivatsioonil langeda. Tahaksin tänada ka Dr. Mati Aruleppa, kes aitas käesoleva töö elektrokeemilist osa puudutavate probleemide lahendamisel ja jagas kasulikke vihjeid tulemuste tõlgendamiseks. Ütleks aitähh ka elektrokeemilise raku ehitamisel abiks olnud Andres Kuurale ja Tartu Tehnoloogiad OÜ sünteesimeeskonnale Helle Kuurale ja Mare Riisile. Sügav kummardus kõigile kolleegidele Tartu Tehnoloogiatest, ilma teie abita poleks selle töö valmimine võimalikuks saanud. Tänud Tartu Tehnoloogiad OÜ-le eksperimentide ja mõõtmiste läbiviimise võimaldamise eest.

## Kasutatud kirjandus

1. E. Terrés, B. Panella, T. Hayashi, Y.A. Kim, M. Endo, J.M. Dominguez, M. Hirscher, H. Terrones and M. Terrones, *Chemical Physics Letters* Vol. 403, Issues 4-6, 25 (2005) 363.
2. A. Perkson, PhD Thesis, Tartu University Press, Tartu 2002.
3. B. E. Conway, *Electrochemical supercapacitors. Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Kluwer Academic Publishers/Plenum, New York, 1999.
4. J. Leis, A. Perkson, M. Arulepp, M. Käärrik, G. Svensson *Carbon* 39 (2001) 2043.
5. J. Leis, A. Perkson, M. Arulepp, P. Nigu, G. Svensson, *Carbon* 40 (2002) 1559.
6. A. Perkson, J. Leis, M. Arulepp, M. Käärrik, S. Urbonaite, G. Svensson, *Carbon* 40 (2003) 1729.
7. G. N. Yushin, E. N. Hoffman, A. Nikitin, H. Ye, M. W. Barsoum and Y. Gogotsi, *Carbon* 2005, available at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com).
8. J. G. Goroshenko, *Khimija Titana*, Kiev, 1970.
9. N. A. Vasjutinski, A. V. Berezhko, *Zr. Prikl Khim*, 6 (1971) 1201.
10. G. Serjakov, S. Vaks, V. Zeltova, E. Strašun, *Nauts. Trud. Giredmeta* 24 (1969) 10; 58 (1974) 3.
11. I. S. Morozov, *The Use of Chlorine in the Metallurgy of Noble and Rare metals*, Nauka, 1966.
12. I. P. Sorokin, *Metallurgy and Chemistry of Titanium*, Metallurgia, 1969.
13. B. A. Voitovitz, A. S. Barabanova, *Physical and Chemical Methods for the Separation of the Products of Chlorination of Titanium Containing Materials*, Kiiev 1969.
14. T. J. Kosolapova, *Carbides*, Izdatelstvo "Metallurgija" 1968.
15. A. Burke, *J. Power Sources* 91 (2000) 37.
16. E. Lust, G. Nurk, A. Jänes, M. Arulepp, L. Permann, P. Nigu, P. Möller, *Condensed Matter Physics* Vol.5, No2(30) (2002) 307.
17. E. Lust, G. Nurk, A. Jänes, M. Arulepp, P. Nigu, P. Möller, S. Kallip, V. Sammelselg, *J. Solid State Electrochem.* 7 (2003) 91.
18. E. Lust, A. Jänes, M. Arulepp, *J. Electroanal. Chem.* 562 (2004) 33.
19. E. Lust, A. Jänes, T. Pärn, P. Nigu, *J. Solid State Electrochem* 8 (2004) 224.
20. E. Lust, A. Jänes, M. Arulepp, *J. Solid State Electrochem.* 8 (2004) 488.
21. A. Jänes, L. Permann, P. Nigu, E. Lust, *Surface Science* 560 (2004) 145.
22. M. Arulepp, L. Permann, J. Leis, A. Perkson, K. Rumma, A. Jänes, E. Lust, *J. Power Sources* 133 (2004) 320.

23. A. Jänes, L. Permann, M. Arulepp, E. Lust, *J. Electroanal. Chem.* 569 (2004) 257.
24. A. Jänes, L. Permann, M. Arulepp, E. Lust, *Electrochem. Comm.* 6 (2004) 313.
25. J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy*, Wiley, New York, 1987.
26. S.J. Gregg, K.S.W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Moscow: MIR, 1984.
27. S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*, *J Am Chem Soc* 60 (1938) 309.