## TARTU ÜLIKOOL

Loodus-ja täppisteaduste valdkond

Keemia instituut

Rakenduselektrokeemia õppetool

Anu Adamson

# Turbast sünteesitud süsinikmaterjalide karakteriseerimine naatriumioonakude elektroodimaterjalina

Bakalaureusetöö (6 EAP)

Keemia

Juhendaja: Ronald Väli, MSc

Tartu 2019

## **INFOLEHT**

# Turbast sünteesitud süsinikmaterjalide karakteriseerimine naatriumioonakude elektroodimaterjalina

Käesolevas töös uuriti turbast sünteesitud süsinikmaterjalide sobivust naatriumioonakude elektroodimaterjalideks. Turvast pürolüüsiti 450 või 800 °C juures, töödeldi KOH ja HCl lahustega ning teostati järelpürolüüs temperatuuril 1000-1400 °C. XRF mõõtmisi teostati enne ja pärast aluse-happe töötlust. 450 °C pürolüüsitemperatuuri puhul lisandite osakaal vähenes oluliselt ning saadi *hard carbon* tüüpi süsinikmaterjalid, kus esinesid amorfse struktuuriga segamini ka lokaalsed grafiitsed domeenid. Erimahutavuse väärtuseks saadi 297 mAh g<sup>-1</sup> ning 1. tsükli kuloniliseks efektiivsuseks 78%.

Märksõnad: aku, naatriumioon, turvas, kõvasüsinik

Teadusala: Elektrokeemia CERCS kood: P401

#### Characterization of peat derived carbons for sodium-ion batteries

In this work, the suitability of peat derived carbon as a negative electrode for sodium-ion batteries, was demonstrated. The hard carbon was obtained by pyrolysis at 450 or 800 °C, followed by KOH and HCl treatment and post heat treatment at 1000-1400 °C. XRF measurments were conducted before and after base-acid treatment. Materials that were obtained by pyrolysis at 450 °C had many typical properties of hard carbon. These carbons also demonstrated high specific capacity, 297 mAh g<sup>-1</sup> and 78% Coulombic efficiency.

Keywords: battery, sodium-ion, peat, hard carbon

Field of research: Electrochemistry

CERCS code: P401

# SISSEJUHATUS

ľ	IFOLEHT		2
1	SISSEJ	UHATUS	5
2	KIRJA	NDUSE ÜLEVAADE	7
	2.1 Tu	baalad ja turba kaevandamine Eestis	7
	2.2 Pat	areid ja akud	7
	2.2.1	Liitiumioonakud	8
	2.2.2	Naatriumioonakud	11
	2.3 Süs	sinik-anoodmaterjalid	12
	2.3.1	Grafiit	12
	2.3.2	Soft carbon tüüpi süsinikmaterjalid	13
	2.3.3	Hard carbon tüüpi süsinikmaterjalid	13
	2.4 Süs	sinikmaterjalide karakteriseerimise meetodid	14
	2.4.1	Röntgenfluorestentsspektroskoopia	14
	2.4.2	Röntgendifraktsioon	15
	2.4.3	Skaneeriv elektronmikroskoop ja energiadispersiivne röntgenspektroskoopia	15
	2.4.4	Gaasisorptsiooni meetod	16
	2.4.5	Raman spektroskoopia	16
	2.5 Ele	ktrokeemilised uurimismeetodid	17
	2.5.1	Konstantse voolu meetod (CC)	17
3	EKSPE	RIMENTAALNE OSA	19
	3.1 Ele	ktroodimaterjali süntees ja elektroodide valmistamine	19
	3.1.1	Elektroodimaterjali süntees	19
	3.1.2	Elektroodide valmistamine	20
	3.2 Ele	ktroodimaterjali karakteriseerimine	20
	3.2.1	Röntgenfluorestentsanalüüs	20
	3.2.1	Röntgendifraktsioonanalüüs	21
	3.2.2	Skaneeriv elektronmikroskoop ja energiadispersiivne röntgenspektroskoopia	21
	3.2.3	Gaasisorptsioonanalüüs	21
	3.2.4	Raman spektroskoopia	22
	3.3 Ele	ktrokeemilised mõõtmised	22
	3.3.1	Elektrokeemiliste mõõtmiste süsteemid	22
	3.3.2	Konstantse voolu CC mõõtmised	23

4	KATSE	TULEMUSED JA ANALÜÜS	. 24
4	4.1 Süs	inikmaterjalide karakteriseerimine	. 24
	4.1.1	Röntgenfluorestentsspektroskoopia mõõtmiste tulemused	. 24
	4.1.2	Röntgendifraktsioonanalüüsi tulemused	. 24
	4.1.3	Skaneeriva elektronmikroskoobi ja energiadispersiivse röntgenspektroskoobi tulemused	. 25
	4.1.4	Gaasisorptsiooni tulemused	. 26
	4.1.5	Raman spektroskoopia tulemused	. 27
2	4.2 Elel	ktrokeemiliste mõõtmiste tulemused	. 28
	4.2.1	Konstantse voolu (CC) mõõtmiste tulemused	. 28
2	4.3 Või	malikud edasiarendused	. 33
5	KOKKU	JVÕTE	. 34
6	TÄNUA	AVALDUSED	. 35
7	KASUT	ATUD KIRJANDUS	. 36
8	LISAD		. 40
9	LIHTLI	TSENTS	. 56

### **1 SISSEJUHATUS**

Inimkonna elektrienergia tarbimine on järjest suurenemas, seega näeme, et kliimaprobleemide seisukohalt oleks mõistlik minna fossiilsetelt kütustelt üle taastuvenergiale. Taastuvenergia allikate - eelkõige päikese ja tuule - toodang ei ole ühtlase võimsusega ning sõltub mitmest inimesest sõltumatust tegurist nagu ilm, kella- ja aastaaeg. Selleks, et tagada energia pidev kättesaadavus, on tarvis energiat salvestada, kasutades võimalikult odavaid ning suure energiatihedusega salvestusseadmeid [1].

Selliseks salvestusseadmeks võiks hästi sobida aku. Akusid kasutatakse tänapäeval kõikjal – lisaks nutiseadmetele või autodele ka taastuvenergia salvestamiseks. Enamikes eelnimetatud rakendustes kasutatakse tõenäoliselt kõrge energiatihedusega liitiumioonakusid. Paraku kulub liitiumit iga aastaga aina enam, mistõttu võib saabuda aeg, kus liitiumioonakude kasutamine pole enam majanduslikult otstarbekas [2]. See tingib vajaduse alternatiivsete akusüsteemide järele.

Üheks selliseks akusüsteemiks on pakutud naatriumioonakut, kuna naatriumi puhul on tegemist liitiumile sarnaste omadustega metalliga. Ühtlasi on naatrium ka odavam ja kergemini kättesaadav. Kahjuks kaasnevad naatriumi kasutamisega ka mitmed probleemid. Üks peamiseid neist on sobivate anoodmaterjalide puudumine. Levinumates liitiumioonakudes on anoodina peamiselt kasutusel erinevad grafiitsed süsinikud. Sellegipoolest on uurimuste tulemusel selgunud, et naatriumioonakudes ei teki naatriumioonide grafiidikihtide vahele interkaleerumisel niivõrd stabiilset ühendit, mistõttu on grafiidi mahutavus naatriumakus madal [3]. Seega ei saa naatriumioonakudes kasutada samu grafiitseid süsinikmaterjale, mis tähendab, et on tarvis alternatiivseid anoodmaterjale.

Käesoleva töö eesmärgiks oli uurida turbast sünteesitud süsinikmaterjalide sobivust naatriumioonakude anoodmaterjalidena. Töö olulisus seisneb turba majanduslikus ja tehnoloogilises väärindamises kõrge lisandväärtusega energiasalvestites. Turvas kui biomaterjal võiks anoodi alusmaterjalina olla väga sobilik oma kõrge süsiniku sisalduse ning poorse ehituse tõttu [4].

Käesolevas töös sünteesiti süsinikmaterjalid (PDC – *peat derived carbon*) laias temperatuurivahemikus (1000-1400 °C), et uurida nende füüsikaliste ja elektrokeemiliste omaduste sõltuvust sünteesitemperatuurist. Saadud süsinikmaterjale karakteriseeriti

röntgenfluorestentsspektroskoopia (XRF), röntgendifraktsiooni (XRD), skaneeriva elektronmikroskoobi-energiadispersiivse röntgenspektroskoopia (SEM-EDX), gaasisorptsiooni ja Raman spektroskoopia meetodite abil, uurimaks saadud süsinike füüsikalisi omadusi.

Sünteesitud materjalidest valmistatud elektroode uuriti naatriumioonaku poolelementides konstantse voolu (CC) meetodi abil, selgitamaks välja materjalide Na salvestamise võimekust ning füüsikaliste omaduste mõju materjali elektrokeemilisele käitumisele.

## 2 KIRJANDUSE ÜLEVAADE

#### 2.1 Turbaalad ja turba kaevandamine Eestis

Eesti pindalast on 22,3% kaetud turbaaladega, millest 2% on määratud turba kaevandamiseks. Praegu on turba kasutatava varu suuruseks 573 miljonit tonni ning aastase lubatud turba kaevandamise määraks 2,85 miljonit tonni [5]. Turvast ei ole lubatud kaevandada rohkem kui on selle aastane juurdekasv [6]. Turvas on kõige olulisem energiavara Eestis peale põlevkivi, sest lagunenud turvast kasutatakse nii kütmiseks kui elektri tootmiseks [7].

Vähelagunenud turba kaevandamise hinnad jäävad 1,215 - 1,368  $\in$ /t vahemikku ning hästilagunenud turba kaevandamise hinnad 0,528 - 0,577  $\in$ /t vahemikku [8]. Seega turba madal hind soodustab tema kasutamise sobivust naatriumioonakudes, lähtudes käesoleva töö probleemipüstitusest. Võttes arvesse töös saadud saagiseid, leiti et 1 tonnist märjast turbast oleks võimalik saada 21,7 kg elektroodimaterjalina kasutatavat süsinikku, kusjuures 90% märjast turbast moodustab vesi. Arvestades, et laialdaselt kasutatava Kuraray aktiveeritud süsiniku turuhind on 13,4  $\in$ /kg [9], siis oleks 1 tonnist märjast turbast võimalik toota süsinikmaterjali väärtusega 290  $\in$ . Siiski tuleb täpsemate arvutuste jaoks pürolüüsi ja happe-aluse protsesse optimeerida.

#### 2.2 Patareid ja akud

Patareid on elektrokeemilised seadmed, kus toimub elektrienergia vabastamine ja salvestamine keemiliste reaktsioonide abil [10]. Patareid jagunevad kaheks: primaarpatareid ja sekundaarpatareid (ehk akud). Primaarpatareid ei ole taaslaetavad ehk neis toimuvad pöördumatud keemilised reaktsioonid, seevastu akusid saab korduvalt täis- ja tühjaks laadida. Täislaadimisel käitub aku kui elektrolüüser, tühjakslaadimisel kui galvaanielement.

Aku koosneb kahest separaatori abil eraldatud elektroodist ning elektrolüüdist, separaator võimaldab ioonide (kuid mitte elektronide) liikumist elektroodide vahel. Eristatakse positiivset ja negatiivset elektroodi, kuna elektroodi käitumine anoodina (oksüdeerumisreaktsioon) või katoodina (redutseerumisreaktsioon) sõltub sellest, kas akut laetakse täis või tühjaks.

Ajaloolistel põhjustel kasutatakse termineid anood ja katood ka taaslaetavate akude puhul. Nimetuse andmisel lähtutakse elektroodi käitumisest galvaanielemendi ehk aku tühjakslaadimise režiimis. Seetõttu nimetatakse anoodiks elektroodi, millel toimub galvaanielemendi režiimis oksüdeerumisreaktsioon ja katoodiks elektroodi, millel toimub redutseerumisreaktsioon [11].



Joonis 1. Aku tööpõhimõte liitiumioonaku näitel [11].

#### 2.2.1 Liitiumioonakud

Liitiumioonakud on populaarsed suure energiatiheduse ja pika eluea tõttu ning on enamasti kasutusel portatiivsetes ja mobiilsetes rakendustes [12].

Liitiumioonaku katoodiks on tavaliselt mõni liitiumit sisaldav d-metallioksiid (LiCoO<sub>2</sub>, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) ning anoodiks grafiitne süsinik [13]. Elektrolüüdina kasutatakse kõrgema termodünaamilise stabiilsusega orgaanilisi mittevesilahuseid. Aku täislaadimisel välise vooluallika abil toimub positiivses elektroodis d-metalli oksüdeerumine, mille käigus vabanenud elektron liigub läbi välise vooluahela süsinikelektroodi (negatiivne elektrood) voolukollektorile, polariseerides selle negatiivselt. Positiivse elektroodimaterjali kristallis tekkinud positiivse laengu tõttu hakkavad liitiumioonid difundeeruma kristallist välja (deinterkaleeruma) ja liiguvad läbi elektrolüüdi süsinikelektroodile, kus toimub liitiumioonide sisenemine ehk interkaleerumine süsinikelektroodi kihtide vahele. Interkaleerumisreaktsioon toimub järgmise võrrandi järgi [14]:

$$6C + Li^+ + e^- \leftrightarrow LiC_6 \tag{1}$$

Seega iga grafeenikihis oleva aromaatse tuuma kohta seotakse üks liitiumi ioon. Aku tühjenemisel toimuvad vastupidised protsessid, kuna välise vooluallika puudumisel Reaktsioonivõrrand 1 iseeneslikult ei toimuks. Akuelemendi pinge on positiivse ja negatiivse elektroodireaktsiooni potentsiaalide vahe, mistõttu võimaldab interkaleerumisreaktsiooni madal potentsiaal (0,1 V kõrgemal Li-metalli sadenemispotentsiaalist) valmistada kõrge nimipingega liitiumioonakusid, mis omakorda tähendab suuremat energiat.

Samas on liitiumioonakud kõrge pinge tõttu termodünaamiliselt ebastabiilsed, sest negatiivse elektroodi pind on äärmiselt tugeva redutseerimisvõimega. Selle tulemusena toimub elektroodi pinnal elektrolüüdi lagunemine, mille tagajärjel tekkivad laguproduktid loovad elektroodi pinnale passiveeriva kihi, muutes aku kineetiliselt stabiilseks. Tekkinud tahke elektrolüüdi piirpind (SEI – *solid electrolyte interphase*) sisaldab Li-soolasid ja käitub samaaegselt kui liitiumioonjuht ning elektriline isolaator (Joonis 2) [15].



Joonis 2. SEI kihi mudel liitiumioonakus [16].

Akuelemendi uurimisel elektrokeemiliste meetoditega on (süsinikmaterjal vs. Na) poolelemendi täis- ja tühjakslaadimise mahutavuse mõõtmisel üheks olulisemaks näitajaks potentsiaaliala, mis on alla 0,2 V, kuna seal toimub naatriumioonide adsorptsioon ning naatriumi klastrite moodustumine, millel põhineb ka laengu salvestamine. Kusjuures potentsiaalidel 0,2-1,5 V toimub naatriumioonide (de)interkaleerumine [17,18]. Mida pikem on platooala (potentsiaaliala, mis on alla 0,2 V), seda kõrgem on täiselemendi mahutavus ja energiatihedus [19]. Eriti oluline on vaadelda aku 1. täis- ja tühjakslaadimise tsükli kulonilise efektiivsuse (CE – *Coulombic efficiency*)

väärtust, mida põhjustavad potentsiaalil <1 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) eelmainitud elektrolüüdi lagunemise reaktsioonid süsiniku pinnal. [20].



**Joonis 3.** Negatiivse (roheline) ja positiivse (hall) elektroodi poolelementide laadimiskõverad ning nendest komplekteeritud täiselemendi (must) laadimiskõver [19].

#### 2.2.2 Naatriumioonakud

Omadus	Li	Na
Ioonraadius	68 pm	97 pm
Aatommass	6,9 g mol <sup>-1</sup>	23 g mol <sup>-1</sup>
$E^0$ vs SHE	$E^0$ vs SHE -3,04 V	
Sulamistemperatuur	180,5 °C	97,7 °C
Sisaldus maakoores	20 mg kg <sup>-1</sup>	23 600 mg kg <sup>-1</sup>
Geograafiline jaotus	70% Lõuna-Ameerikas	Ühtlane
Tooraine hind (karbonaat)	4000 \$/tonn	120 \$/tonn
Metall-õhk elektroodi	3861 mAh g <sup>-1</sup>	1166 mAh g <sup>-1</sup>
teoreeriline mahutavus	2062 mAh cm <sup>-3</sup>	1131 mAh cm <sup>-3</sup>

Tabel 1. Liitiumi ja naatriumi metallide omaduste võrdlus [21,22].

Liitium on piiratud ressurss ning liitiumioonakude aina kasvava nõudluse tõttu suurenevad järjest ka liitiumi kaevandamismahud [23]. Eelpool mainitud põhjuste tulemusena muutub liitiumioonakude tootmine järjest kallimaks, mis tingib vajaduse alternatiivsete materjalide järele.

Suure energiatihedusega liitiumioonaku kasutamine statsionaarsetes seadmetes on ebaotstarbekas, sest nendes ei ole mass ja ruumala niivõrd tähtsad kui mobiilsetes ja portatiivsetes rakendustes. Statsionaarsetes rakendustes suudaks ka suuremate mõõtmetega naatriumioonaku tagada liitiumioonakuga võrreldava energiamahu [12]. Lisaks saab naatriumioonakude puhul kasutada voolukollektorina vase asemel odvamat alumiiniumit, mis erinevalt vasest ei korrodeeru aku tühjenenud olekus ja seeläbi võimaldab akusid transporida tühjenenud olekus [2].

Seoses eelpool tooduga ongi kasutusele võetud naatrium, mida leidub liitiumist 1000x rohkem ning on märksa odavam (Tabel 1). Hetkel kasutusel olevate liitiumioonakude materjalid maksavad 48 \$/kWh võrdluses potentsiaalsete naatriumioonaku materjalidega, mille hind oleks 35 \$/kWh [24].

Idee võtta liitiumi asemel kasutusele naatrium tekkis juba 1970-80. aastatel, mil disainiti esimesed kõrgtemperatuursed naatriumakud, kuid peatselt avastati toatemperatuuril liitiumit interkaleerivad materjalid, mistõttu uuringud naatriumioonakude alal vajusid soiku. Uute uuringutega alustati alles 21. sajandil [25]. Kahjuks ei ole võimalik kasutada naatriumioonakudes samu anoodmaterjale mis liitiumioonakudes, kuna liitiumioonakudes kasutusel olevad grafiitsed anoodmaterjalid on mitmel põhjusel naatriumioonakude jaoks ebasobivad. Naatriumioonakudes toimub interkaleerumisreaktsioon grafiiti järgmise võrrandi järgi [3]:

$$64C + Na^{+} + e^{-} \leftrightarrow NaC_{64}$$
(2)

Seega seotaks iga 64 süsiniku aatomi kohta 1 naatriumioon, mida on võrdluses liitiumioonide interkaleerumisega selgelt vähe (Reaktsioonivõrrand 2). Lisaks on leitud, et naatriumioonide teoreetiline pöörduv mahutavus grafiidis jääb 35 mAh g<sup>-1</sup> juurde, suurema ioonraadiuse (Tabel 1), grafiidi struktuuri sobimatuse ja NaC<sub>64</sub> ebastabiilsuse tõttu [3].

#### 2.3 Süsinik-anoodmaterjalid

Akudes kasutatavate anoodmaterjalide puhul on oluline, et nad juhiksid elektrit, reageeriksid (vastava akutüübi) metalli ioonidega, ei muudaks oluliselt oma struktuuri interkaleerumisel ning oleksid võimalikult odavad. On leitud, et süsinikmaterjalid vastavad nendele tingimustele kõige enam teiste väljapakutud variantide seast (erinevad sulamid, komposiidid jne.) [26]. Mitmed süsiniku vormid on väga head elektrijuhid, keemiliselt stabiilsed ning omavad mitmeid erinevaid allotroope [27]. Viimane on eriti oluline, sest annab võimaluse ulatuslikuks struktuuriga manipuleerimiseks, mis annab omakorda võimaluse parimate mahutavuste saamiseks. See kehtib eriti naatriumioonakude puhul, kus kasutatakse *hard carbon* tüüpi süsinikmaterjale, mille struktuuriga manipuleerimiseks on leitud palju erinevaid võimalusi (eri lahustega töötlemine, pürolüüs) [18].

#### 2.3.1 Grafiit

Grafiit on negatiivse elektroodina kasutusel liitiumioonakudes, kus tekib interkaleerumisreaktsioonil väga stabiilne  $LiC_6$  (Reaktsioonivõrrand 1). Sellest hoolimata on selgunud, et teiste leelismetallidega akudesse nad ei sobi, kuna naatriumiga ei teki interkaleerumisel stabiilset Na-C ühendit (Reaktsioonivõrrand 2). Sobiva elektrolüüdi valikul on võimalik naatriumioone grafiidikihtide vahele interkaleerida, kuid naatriumioonakude poolelementides on saavutatud pöörduva mahutavusena (pärast 300 täis- ja tühjakslaadimistsüklit) vaid 127 mAh g<sup>-1</sup>, samas kui liitiumioonakudes on saadud selleks väärtuseks 372 mAh g<sup>-1</sup> [28].

#### 2.3.2 Soft carbon tüüpi süsinikmaterjalid

Soft carbon tüüpi süsinike puhul on tegemist süsinikega, mille pürolüüsimisel ligi 2000 °C juures muutuvad nad grafiidiks, *hard carbon* tüüpi süsinikud säilitavad oma struktuuri ka pärast pürolüüsi. Struktuuri poolest on *soft carbon* tüüpi süsinikud sarnased grafiitsetele süsinikele, mistõttu ei ole nad naatriumioonakude jaoks head anoodimaterjalid.

Elektrokeemiliste mõõtmiste tulemusena on selgunud, et *soft carbon* tüüpi süsinikmaterjalide puhul jääb naatriumioonakudes pöörduvaks mahutavuseks ligi 200 mAh g<sup>-1</sup> pärast 200 täis- ja tühjakslaadimistsüklit [28].

#### 2.3.3 Hard carbon tüüpi süsinikmaterjalid

Erinevalt grafiitsete süsinike korrapärasest struktuurist, on *hard carbon* tüüpi süsinikmaterjalide puhul tegemist amorfsete süsinikega, kus on ebakorrapäraselt paigutunud grafeenikihid ja muud mikrostruktuurid. *Hard carbon* tüüpi süsinikke saadakse reeglina pürolüüsitud biomassist, kus esinevad juba eelnevalt erinevad poorsed struktuurid [29].

Varasemalt on lisaks paljudele muudele materjalidele kasutatud pürolüüsitava biomassina ka näiteks pomelokoori [30], krevettide kestasid [31] või puulehti [32]. Elektrokeemilistel mõõtmistel on leitud, et *hard carbon* tüüpi süsinikmaterjalid annavad naatriumioonakudes märksa paremaid tulemusi, kui liitiumioonakudes. Selgus, et pöörduva mahutavuse väärtused olid vastavalt 251 mAh g<sup>-1</sup> (pärast 400 täis-ja tühjakslaadimistsüklit) ja 160 mAh g<sup>-1</sup> (pärast 100 täis-ja tühjakslaadimistsüklit) [28].



Joonis 4. Süsiniku struktuurimuutuse sõltuvus temperatuurist [33].

#### 2.3.3.1 Turbast sünteesitud süsinikmaterjalid

Antud töö teostati interdistsiplinaarse RITA (Valdkondliku teadus- ja arendustegevuse tugevdamine) projekti raames, mille eesmärgiks oli efektiivselt väärindada turvast kui Eestis rohkelt leiduvat maavara kõrgefektiivsetes energiasalvestusseadmetes. Käesolevas töös võeti süsiniku sünteesi aluseks Ding et. al töö [34] ning kasutati sünteesiks hästilagunenud turvast, mis pärines Möllatsi turbarabast Tartumaalt. Turba lagunemisaste sõltub erinevatest teguritest (sügavus, kliima, piirkond jne.) [35].

Ding et. al teostatud elektrokeemilistel mõõtmistel jäid saadud tulemused 200-300 mAh g<sup>-1</sup> vahemikku, mis on paljulubavad tulemused edasiste uurimuste jaoks [34].

#### 2.4 Süsinikmaterjalide karakteriseerimise meetodid

#### 2.4.1 Röntgenfluorestentsspektroskoopia

Röntgenfluorestentsspektroskoopia (XRF) on meetod, mida kasutatakse materjalide (eriti geoloogiliste) poolkvantitatiivseks koostise määramiseks. Meetodi puhul ergastatakse uuritavat materjali elektronide abil. Elektronide põrkumisel materjalis olevate aatomitega lüüakse aatomi sisekihist välja elektron, mis põhjustab seal vakantsi, kuhu langeb mõni elektron aatomi väliskihist. Seejärel kiirgab aatom röntgenkiirgust, mis on iseloomulik ainult konkreetse elemendi aatomile [36]. Meetodi abil saadakse spektrid, mille y-teljel on signaali intensiivsus ja x-teljel uuritava elemendi karakteerne kiirgus.

Antud töös uuriti turbast pürolüüsitud materjale, mis on kõrge süsiniku sisaldusega biomass [37]. Seega peaks XRF mõõtmistel saama töös valmistatud materjalide puhul spektrites väga kõrged süsiniku piigid.

#### 2.4.2 Röntgendifraktsioon

Röntgendifraktsioon (XRD) on mittedestruktiivne meetod, mida kasutatakse kristalsete materjalide struktuuri karakteriseerimiseks. XRD abil on võimalik eristada materjalis olevaid erinevaid faase, struktuure, defekte jne. Meetodi puhul kasutatakse monokromaatset röntgenkiirgust, mis materjaliga interakteerudes annab difraktsiooni. Mõõtmisel toimub nii proovi kui detektori pöörlemine ning mõõdetakse proovi kristalltasanditelt peegelduvate kiirte intensiivsust. Proovile lastakse kiirgust erinevate nurkade all ning leitakse nurgad, mille puhul on peegelduvate kiirte difraktsiooni ulatus märgatavalt suurem. Langevate röntgenkiirte ja proovi vahelist interaktsiooni kirjeldab Bragg'i võrrand:

$$n\lambda = 2d\mathrm{sin}\theta \tag{3}$$

 $\theta$  tähistab langevate kiirte nurka, mis proovil difrageeruvad nurga  $2\theta$  all.  $\lambda$  tähistab langevate röntgenkiirte lainepikkust, d struktuuris esinevate planaarsete kihtide vahet, mistõttu toimub difraktsioon ning n on tegur, mis näitab tekkiva peegelduse järku. Teatud struktuuride puhul on kindlad nurgad, millel toimub ulatuslik difraktsioon - kui peegelduvad lained annavad konstruktiivse interferentsi, tekib piik. Mõõtmisel saadakse difraktogramm, mille x-teljel on peegelduvate lainete nurk (tähis  $2\theta$ , ühik<sup>0</sup>) ning y-teljel intensiivsus [38].

*Hard carbon* tüüpi süsinikele on iseloomulikud lauged piigid ~24° (002) ning ~43° (101) juures [39], mis viitavad amorfse ja grafiitse süsiniku struktuuri vahepealsele olekule [40].

#### **2.4.3** Skaneeriv elektronmikroskoop ja energiadispersiivne röntgenspektroskoopia

Skaneeriv elektronmikroskoop (SEM) on seade, mida kasutatakse materjalide pindade uurimiseks, suurendades väga väikseid objekte kuni 1 nm suurenduseni. SEM-i kasutamisel suunatakse elektronide voog vaakumis vaadeldava pinna suunas. SEM ülesvõtte tegemisel elektronide voog fokusseeritakse ning suunatakse väiksele uuritavale pinnaosale. Pinda pommitades annavad elektronid erinevaid interaktsioone (sealhulgas sekundaarseid elektrone), mille abil on võimalik tekitada pinnast valitud suurendusega pilt [41].

Tihti kasutatakse SEM-i koos energiadispersiivse röntgenspektroskoopiaga (EDX), mille abil saadakse informatsiooni vaadeldava materjali koostise kohta. Elektronivoo suunamisel materjali pinnale tekib muude interaktsioonide seas ka röntgenkiirgus, mis on igale elemendile iseloomulik ning mille registreerimisel saadakse spekter, mille y-teljel on signaali intensiivsus ja x-teljel materjalis sisalduv element [42].

#### 2.4.4 Gaasisorptsiooni meetod

Gaasisorptsioon on meetod, mida kasutatakse tahkete materjalide eripindade (tähis *S*, ühik m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) uurimiseks. Selleks kasutatakse adsorbeerivat gaasi, mille osakese suurus on teada. Gaas (enamasti N<sub>2</sub>) juhitakse üle uuritava materjali, kus toimub adsorptsioon (kui T = -196 °C). Pärast gaasi adsorptsiooni mõõdetakse adsorbeerunud gaasi ruumala ning teostades seda erinevatel gaasi osarõhkudel, saadakse isoterm, mille abil saab määrata materjali eripinna [43]. Saadud signaali tõlgendatakse BET (Brunauer-Emmett-Teller) teooria abil, mille võrrandite abil arvutatakse mõõtmistel saadud isotermilt eripinna väärtus. BET teooria on laiendus Langmuir'i teooriale, kus kirjeldatakse monokihilise adsorptsiooni asemel polükihilist [35].

Adsorptsiooniisoterm on graafik, mille y-teljel on adsorbeerunud gaasi ruumala (tähis V, ühik m<sup>2</sup>) ning x-teljel gaasi osarõhk [43]. Naatriumioonakudes kasutatavatele süsinikele on iseloomulikud madalad eripinnad (<100 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), mis see viitab sellisele *hard carbon* tüüpi süsinikule, mis saab potentsiaalselt anda kõrge kulonilise efektiivsuse ja tsükleerimisea [44].

#### 2.4.5 Raman spektroskoopia

Raman spektroskoopia on meetod, mille abil saab lähemalt uurida materjalide struktuuri Ramani hajumise abil. Meetodi puhul ergastatakse proovi monokromaatse kiirgusega (enamasti laseriga), mis proovis hajub. Ramani hajumisel tekivad sellised kvandid, mille energia on erinev pealelangenud kiirguse kvantidest. Selliste kvantide mõõtmisel saadakse vibratsioonspekter, mille x-teljel on Ramani nihe väljendatuna lainearvu kaudu (tähis  $\lambda^{-1}$ , ühik cm<sup>-1</sup>) ning y-teljel signaali intensiivsus [45].

Käesolevas töös uuritud *hard carbon* tüüpi süsinike puhul on iseloomulikud laiad D- ja Gpiigid (vastavalt lainearvudele 1350 ja 1580 cm<sup>-1</sup>), mis näitavad ebakorrapäraselt paigutunud grafiitsete alade olemasolu. Materjali uurimiseks vaadeldakse nii D- ja G-piigi intensiivsuste suhet  $(I_D/I_G)$  kui ka nende poollainekõrguseid (*FWHM*) [46]. On leitud, et D-piigi vähenemine süsinikmaterjalis viitab struktuuri korrapärastumisele ja grafiidi kristallide suurenemisele [47].

#### 2.5 Elektrokeemilised uurimismeetodid

#### 2.5.1 Konstantse voolu meetod (CC)

Konstantse voolu meetodil laetakse mõõterakku kindlas potentsiaalide vahemikus fikseeritud vooluga täis ja tühjaks. Meetod on kasulik hindamaks raku ajalist stabiilsust ning võimsuskarakteristikuid, kasutades erinevaid voolutugevusi. Antud meetod võimaldab arvutada süsteemi mahutavust, kulonilist ehk laenguefektiivsust, energia efektiivsust ning oomilist pingelangust. Mõõtmistulemusi kujutatakse graafikuna, kus y-teljel on rakupinge või potentsiaal abielektroodi suhtes (tähis *E*, ühik V) ja x-teljel mahutavus (tähis *Q*, ühik mAh g<sup>-1</sup>).

Antud töös leitakse mahutavus (mAh g<sup>-1</sup>) võrrandi:

$$Q = \frac{It}{_{3,6m_{aktiivaine}}} \tag{4}$$

abil, kus I on voolutugevus milliamprites (mA), t aeg sekundites (s) ja  $m_{aktiivaine}$  elektroodis sisalduva aktiivaine mass milligrammides (mg).

Süsinikelektroodidega sooritati mõõtmised 7 erineva voolutiheduse juures, mis arvutati lähtudes antud elektroodis sisalduva aktiivaine massist (mA g<sup>-1</sup>).

Käesolevas töös kasutati järgnevaid voolutihedusi: 25 mA g<sup>-1</sup>, 50 mA g<sup>-1</sup>, 100 mA g<sup>-1</sup>, 200 mA g<sup>-1</sup>, 500 mA g<sup>-1</sup>, 1000mA g<sup>-1</sup> ja 2000 mA g<sup>-1</sup>. Kusjuures vastava voolutiheduse juures laeti mõõterakku kordamööda täis ja tühjaks, tühjakslaadimisel oli rakendatud vool positiivne, täislaadimisel negatiivne.



Joonis 5. CC tühjakslaadimise kõver koos erinevate potentsiaalialadega.

## **3** EKSPERIMENTAALNE OSA

### 3.1 Elektroodimaterjali süntees ja elektroodide valmistamine

#### 3.1.1 Elektroodimaterjali süntees

Algmaterjal pärines Möllatsi turbamaardlast ning sünteesi eel see homogeniseeriti, jahvatati ning kuivatati.

Turbast süsiniku sünteesiks kasutati järgmisi samme:

- Turvas pürolüüsiti kvartstiiglis 450 °C või 800 °C juures Ar-voolus (121 h<sup>-1</sup>) 3 tundi, tõstes temperatuuri 4 °C minutis.
- 2. Saadud süsinikku pesti 20% KOH (Chemapol) lahusega 70 °C juures 2 tundi ning 17,5% HCl (Alfa Aesar) lahuse lisamisel tekkinud happelises keskkonnas (pH ~ 1) 23 tundi. Tekkinud soolade lahustamiseks loputati süsinikku 5-10 korda Milli-Q veega ning filtreeriti Büchneri lehtri abil, misjärel kuivatati süsinik vaakumahjus 80 °C ja 50 mbar (3 tundi). Lisaks pesti süsinikku lisaks 24 tundi Milli-Q vees, misjärel filtreeriti materjal uuesti Büchneri lehtri abil.
- 3. Pestud süsinikku kuivatati vaakumahjus 80 °C ja 50 mbar juures 3 tundi.
- Saadud süsinikku pürolüüsiti edasi Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tiiglis (MTI) kõrgema temperatuuri juures Argaasi voolus (12 1 h<sup>-1</sup>) (1000-1400 °C, 100 °C intervalliga), antud temperatuuri hoiti 2 tundi ning temperatuuri tõsteti 5 °C minutis. Protsessi tulemusena saadi süsinikelektroodi aktiivmaterjal.

Turba termiline eeltöötlus 450 °C või 800 °C juures teostati Carbolite TZF 12/65/550 (UK) kvartstoruahjuga, millega teostati ka termilised järeltöötlused temperatuuridel 1000 °C ja 1100 °C. Termilised järeltöötlused temperatuuridel 1200-1400 °C teostati Carbolite Gero HTRH 70-600/18 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> toruahjuga.

Tähistus	$T_{ m eelpürolüüs}$ (°C )	KOH ja HCl töötlus	Tjärelpürolüüs (°C)
PDC-450	450	Ei	-
PDC-450-1400	450	Ei	1400
PDC-450 A	450	Jah	-
PDC-450-1000 A	450	Jah	1000
PDC-450-1100 A	450	Jah	1100
PDC-450-1200 A	450	Jah	1200
PDC-450-1300 A	450	Jah	1300
PDC-450-1400 A	450	Jah	1400
PDC-800	800	Ei	-
PDC-800 A	800	Jah	-
PDC-800-1000 A	800	Jah	1000
PDC-800-1300 A	800	Jah	1300
PDC-800-1400 A	800	Jah	1400

Tabel 2. Töös valmistatud süsinikmaterjalid koos töötlusetappidega.

PDC – *Peat Derived Carbon*, 450/800 – eelpürolüüsi temperatuur, (1000-1400) – järelpürolüüsi temperatuur, A – KOH- ja HCl-töödeldud.

#### 3.1.2 Elektroodide valmistamine

Elektroodid valmistati segust, mis koosnes massi järgi 75% turbasüsinikust, 15% juhtivuslisandist (Super P, Alfa Aesar) ja 10% polüvinüüldieenfluoriidist (PVDF, Aldrich) sideainest. Solvendina kasutati N-metüül-2-pürolidooni (NMP, Sigma-Aldrich, 99.5%). Saadud segu kanti *tapecasting* meetodi abil Al-voolukollektorile (MTI, 15 μm). NMP väljaaurustamise järel lõigati välja 2 cm<sup>2</sup> pindalaga elektroodid, mida kuivatati vaakumahjus rõhul <1 mbar, temperatuuril 120 °C 16 tundi.

#### 3.2 Elektroodimaterjali karakteriseerimine

#### 3.2.1 Röntgenfluorestentsanalüüs

Röntgenfluorestentsanalüüs (XRF) teostati Rigaku lainedispersiivse röntgenfluoressentsspektromeetriga ZSX Primus II. Kasutati Rh primaarkiirgust, mille võimsus oli 3 kW. Mõõdeti elemendid C-U 20 mm diameetriga tablettideks pressitud süsinikpulbrist valmistatud preparaatidelt. Tabletid olid kaetud 6 mikromeetri paksuse polüesterkilega (Mylar, DuPont), mille signaal eemaldati hiljem arvutuslikult. Tulemused arvutati ScanQuantX poolkvantitatiivse meetodi abil.

Elementkoostist hinnati enne ja pärast süsinikmaterjali KOH- ja HCl-töötlust, määramaks suhtelist lisandite vähenemist töötluse tõttu.

#### 3.2.1 Röntgendifraktsioonanalüüs

Röntgendifraktsioonanalüüs (XRD) teostati Bruker röntgendiffraktomeetriga D8 Advance. Rakendati Ni-filtreeritud CuK $\alpha$  kiirgust mõõtesammuga 0,013° ja summaarse loendusajaga 350 sekundit punkti kohta. Kasutati 2,5° Solleri pilusid, 0,3° piiravat pilu ning LynxEye ribadetektorit. Proovid mõõdeti 20 vahemikus 5° – 90° ja andmeid analüüsiti firma Bruker tarkvarapaketiga Diffrac Suite ning ICDD andmebaasiga PDF4+ (2018).

#### 3.2.2 Skaneeriv elektronmikroskoop ja energiadispersiivne röntgenspektroskoopia

SEM kujutiste tegemiseks kasutati skaneerivat elektronmikroskoopi ZEISS EVO 15MA koos Oxford Aztec MAX80 energiadispersiivse detektoriga (EDS) ja kõrgresolutsiooniga skaneerivat elektronmikroskoopi ZEISS Merlin 2kV juures. Ülesvõtted tehti süsinikmaterjalidest, proovide ettevalmistamisel kanti süsinikmaterjalid alumiiniumalusel olevale teibile või segati isopropanooliga ning kanti vaskalusele. Kujutised tehti 1000-100000 kordse suurendusega ning selgeimalt eristatavad pildid saadi 5000-ja 15000- kordse suurenduse puhul.

EDX teostati Bruker EDX spektroskoobi ja koos Xflash 6/30 detektoriga 7 kV juures. Kontsentratsioonid arvutati ilma standardita P/B-ZAF protseduuri põhjal.

#### 3.2.3 Gaasisorptsioonanalüüs

Kõiki proove mõõdeti instrumentidega TriFlex (Micrometrics, USA) ning ASAP 2020 (Micrometrics, USA). Proovide puhul kasutati adsorbeerumisgaasiks lämmastikku ning leiti materjalide eripinnad ( $S_{BET}$ , m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) ning summaarsed pooride ruumalad ( $V_{sum}$ , cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>), kasutades Brunauer-Emmett-Telleri (BET) teooriat.

Tähistus	$T_{\text{degaseerimine}} (^{\circ}\text{C})$	$t_{\text{degaseerimine}}$ (h)
PDC-450	300	24
PDC-450 A	180	24
PDC-450-1000 A	120	24
PDC-450-1100 A	180	24
PDC-450-1200 A	180	24
PDC-450-1300 A	180	24
PDC-450-1400 A	120	24
PDC-800	300	24
PDC-800 A	300	3
PDC-800-1000 A	300	3
PDC-800-1300 A	300	3
PDC-800-1400 A	300	3

**Tabel 3.** Süsinikmaterjalide degaseerimise temperatuurid ja kestus.

#### 3.2.4 Raman spektroskoopia

Raman spektrid mõõdeti süsinikmaterjalidest, proovid mõõdeti Renishaw inVia Raman mikroskoobi abil. Ergastusallikaks oli argoonlaser, millel kasutati 514 nm lainepikkuse laserjoont. Iga proovi mõõdeti 3-6 punktist ning kasutati keskmistatud spektreid, et saada maksimaalne signaal-müra suhe. Saadud spektrid sobitati Gaussi ja Lorentzi funktsioonidega, saamaks spektrites tekkinud D- ja G-piikide intensiivsused (vastavalt  $I_D$  ja  $I_G$ ) ja poollainekõrgused (vastavalt *FWHM*<sub>D</sub> ja *FWHM*<sub>G</sub>). Kõikide spektrite D-piigid modelleeriti Gaussi ja G-piigid Lorentzi funktsioonidega, kasutades programmi OriginPro (2016).

#### **3.3** Elektrokeemilised mõõtmised

#### **3.3.1** Elektrokeemiliste mõõtmiste süsteemid

Uuritavad mõõterakud pandi kokku inertgaasi (Ar) keskkonnas kindakapis MBraun (H<sub>2</sub>O ja O<sub>2</sub> sisaldused alla 0,1 ppm). Samas keskkonnas hoiti elektroode ning valmistati kasutatud elektrolüüt. Elektrokeemilisteks mõõtmisteks kasutati 2032-tüüpi nööprakke (Hohsen Corp) (tuntud kui kellapatarei), kus tööelektroodiks oli turbasüsinikust valmistatud elektrood. Abielektroodina kasutati Na-metalli (99,8%, Acros Organics) ja elektrolüüdina NaPF<sub>6</sub> (99%, Alfa Aesar) soola etüleenkarbonaadi (EC, 99%, Sigma-Aldrich) ja propüleenkarbonaadi (PC, 99,7%, Sigma-Aldrich) 1:1 solvendisegus ruumala järgi. Separaatorina kasutati 1,55 mm paksust

klaaskiust separaatorit (EL-Cell GmbH). Kõigi elektroodide ja separaatorite geomeetrilised pindalad olid 2 cm<sup>2</sup>.



Joonis 6. 2032-tüüpi nööpraku skeem [47].

#### 3.3.2 Konstantse voolu (CC) mõõtmised

Kõikide elektroodidega teostati mõõtmised rakupotentsiaalide vahemikus  $\Delta E = 0,005$ V...1,5V ja voolutihedustel: 25 mA g<sup>-1</sup>, 50 mA g<sup>-1</sup>, 100 mA g<sup>-1</sup>, 200 mA g<sup>-1</sup>, 500 mA g<sup>-1</sup>, 1000 mA g<sup>-1</sup> ja 2000 mA g<sup>-1</sup>. Igal voolutihedusel mõõdeti 5 tsüklit ning pärast 2000 mA g<sup>-1</sup> mõõdeti iga rakku veel kuni 65 tsüklit 50 mA g<sup>-1</sup> voolul, uurimaks, kuidas on muutunud mõõteraku laengu salvestamisvõime pärast eelnevaid kõrgeid voolutihedusi. Mõõtmised viidi läbi potentsiostaadiga Parstat PMC 1000 (AMETEK, Inc.) koos Versastudio 2.60 tarkvarapaketiga.

## 4 KATSETULEMUSED JA ANALÜÜS

#### 4.1 Süsinikmaterjalide karakteriseerimine

#### 4.1.1 Röntgenfluorestentsspektroskoopia mõõtmiste tulemused

Tabelis 4 on toodud XRF mõõtmiste tulemused, mis mõõdeti proovidest PDC-450, PDC-450 A, PDC-800 ja PDC-800 A (Tabel 2). Materjalide PDC-450 ja PDC-800 XRF mõõtmistel selgus, et seal on olulisel määral süsinikust erinevaid elemente (peamiselt Ca ja Fe), mis inaktiivsete komponentidena alandavad materjali erimahutavust ning järeltöötluse käigus võivad reageerida toruahju sisemuse ja A<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tiigliga. Seetõttu töödeldi materjale KOH ning HCl lahustega, et ebasoovitavatest lisaainetest vabaneda (3.1.1.). Materjali PDC-450 A XRF mõõtmistel ilmnes, et KOH-ja HCl-töötluse järel oli lisandite hulk märgatavalt vähenenud. Seevastu materjali PDC-800 töötlemisel (materjal PDC-800 A) ei eemaldunud Ca ja Fe samal määral ning Cl sisaldus hoopis tõusis, mis viitab erinevate soolade tekkele, mis võisid kõrgemal eeltöötluse temperatuuril (800 °C vs 450 °C) kapselduda materjali pooridesse nii, et neid enam välja lahustada ei õnnestunud [48]. Lisades 1 ja 2 on toodud kõikide tuvastatud elementide sisaldused XRF mõõtmistest.

	massi %						
	Süntees	itemperatuur 450 °	C	Sünte	esitemperatuur 80	0°C	
Element	PDC-450	PDC-450 A	$\Delta_{ m pestud-}$ pesemata	PDC-800	PDC-800 A	$\Delta_{ ext{pestud-}}$ pesemata	
С	69,7	97,6	27,9	88,3	88,1	-0,2	
Cl	0,2	0,5	0,3	0,1	4,8	4,7	
Ca	19,3	0,4	-18,9	8,2	2,7	-5,5	
Fe	8,9	0,7	-8,2	2,6	2,6	0	

Tabel 4. XRF mõõtmiste tulemused enne ja pärast KOH- ning HCl-töötlust.

#### 4.1.2 Röntgendifraktsioonanalüüsi tulemused

XRD mõõdeti kõigist töös valmistatud materjalidest (Tabel 2). Mõõtmiste tulemused on toodud Lisades 3 ja 4. 800 °C juures pürolüüsitud materjalides näeme ~26° (002) juures teravat piiki, mis viitab materjali grafitiseerumisele [49]. Tabelis 5 toodud andmetest selgus, et materjalis leidub amorfseid alasid grafiitsete struktuuride vahel (Grafiit 2H<sub>am</sub>), mille kristalliidi suurus on

oluliselt väiksem. See viitab üsnagi grafiitsele materjalile, milles võib olla ka lisandite jääke (4.1.1.) ning mille tõttu on materjali eripind ka suurem kui grafitiseerunud materjalil tavaliselt [50].

Tähistus	Grafiit 2H	S(kristalliit) <sub>grafiit 2H</sub>	Grafiit 2H <sub>am</sub>	S(kristalliit)grafiit
Tamstus	(%)	(nm)	(%)	$_{2\mathrm{Ham}}\left(\mathrm{nm}\right)$
PDC-800 A	6,68	4,53	91,78	1,01
PDC-800-1000 A	4,31	4,43	92,71	0,95
PDC-800-1300 A	2,71	4,86	94,41	0,88
PDC-800-1400 A	2,52	4,76	95,02	0,90

Tabel 5. 800 °C juures pürolüüsitud materjalide XRD mõõtmiste tulemused.

Materjalides PDC-450 kuni PDC-450-1100 A (Tabel 2) esinevad ~2° nihkega sarnased, kuid tunduvalt laugemad piigid (Lisa 5), mis näitavad amorfse ja grafiitse süsiniku struktuuri vahepealset olekut [40]. Materjalides PDC-450-1200 A kuni PDC-450-1400 A (Tabel 2) on ~26° juures samuti ~2° nihkega ja lauged piigid, aga tekib ka terav nurk ~26° juurde (Lisa 6). Sellest saab järeldada, et alates 1200 °C järelpürolüüsitemperatuurist hakkab materjalis amorfne osa vähenema ning tekivad lokaalsed grafiitsed domeenid [51], mis on põhjustatud kas amorfse osa vähenemisest või suuremast grafitiseerumise ulatusest. Seda seletaksid ka mõõdetud gaasisorptsiooni tulemused (Tabel 7), kuna grafiitse süsiniku eripind on madalam kui amorfse [50].

Lisaks saadi XRD mõõtmiste abil infot XRF mõõtmistel materjalidest leitud lisaainete kohta. Materjali PDC-450 difraktogrammil (Lisa 4) näitab ~29° piik, et leitud kaltsium (Tabel 4) sisaldub CaCO<sub>3</sub> kujul. Seda on ka varem täheldatud teiste pürolüüsitud biomassist süsinikmaterjalide korral [48]. Seevastu materjali PDC-800 difraktogrammil näitab ~37° piik CaO ja ~17° ning ~34° piigid Ca(OH)<sub>2</sub> olemasolu, mis tähendab, et algselt võis kaltsium olla kaltsiumoksiidina, mis ilmselt õhuniiskuse käes oksüdeerus kaltsiumhüdroksiidiks.

# 4.1.3 Skaneeriva elektronmikroskoobi ja energiadispersiivse röntgenspektroskoobi tulemused

Töös kasutatud süsinikmaterjali uurimisel skaneeriva elektronmikroskoobi (SEM) abil selgus, et tekkis ebakorrapärase pinnaga süsinikmaterjal. Lisast 7 näeme, et erineval järelpürolüüsitemperatuuril on väike mõju materjali osakeste suurusele ja morfoloogiale. Erinevused tulenesid tõenäoliselt pigem ülesvõtte kohast, sest biomaterjalid on heterogeensed. Vaadeldes kujutisi Lisades 8 ja 9, näeme et materjal on säilitanud teatud määral pürolüüsile eelnenud struktuuri, kuna paistavad välja kärjekujulised rakuseinade-taolised moodustised, sarnane nähtus esineb ka teistes biomassist pürolüüsitud süsinikes [52].

Energiadispersiivse röntgenspektroskoobi abil määrati proovide PDC-450 A, PDC-450-1000 A, PDC-450-1200 A ning PDC-450-1400 A (Tabel 2) elementkoostis. Selgus, et süsiniku sisaldus suureneb temperatuuri tõustes (Lisa 10) ning seda hapniku arvelt (Tabel 6). Vähestes kogustes sisaldus materjalides ka lämmastikku, räni, kaltsiumit ja väävlit (Lisa 11).

Tabel 6. EDX m	õõtmiste tu	lemused.
----------------	-------------	----------

Tähistus	C massi%	O massi%
PDC-450 A	76,78	17,04
PDC-450-1000 A	96,40	2,77
PDC-450-1200 A	96,96	1,72
PDC-450-1400 A	98,15	1,24

#### 4.1.4 Gaasisorptsiooni tulemused

Tabel	17.	Gaasis	orptsioo	ni mõõti	miste tu	lemused.
-------	-----	--------	----------	----------	----------	----------

Tähistus	$S_{\rm BET} \ ({\rm m}^2 \ {\rm g}^{-1})$	$V_{\rm sum}~({\rm cm}^3~{\rm g}^{-1})$
PDC-450	13	0,009
PDC-450 A	5	0,0067
PDC-450-1000 A	210	0,043
PDC-450-1100 A	40	0,0096
PDC-450-1200 A	9	0,011
PDC-450-1300 A	7	0,0099
PDC-450-1400 A	6	0,011
PDC-800	270	0,22
PDC-800 A	357	0,085
PDC-800-1000 A	314	0,11
PDC-800-1300 A	290	0,17
PDC-800-1400 A	222	0,035

Tabelis 7 esitatud andmete põhjal on 450 °C juures pürolüüsitud materjalid (Tabel 2) väga madala eripinnaga. Lisa 12 näitab, et materjali eripind väheneb järelpürolüüsitemperatuuri

tõstmisel lineaarselt. Sarnane seos esineb 800 °C juures pürolüüsitud materjalide puhul, kuid nende materjalide eripinnad on märgatavalt kõrgemad. XRD andmetest (4.1.2.) järeldus, et 800 °C juures pürolüüsitud materjalide puhul on tegemist grafiitsete materjalidega, kuid eripinnad on 450 °C juures pürolüüsitud materjalidest kõrgemad, seega ei saa suurem eripind olla põhjustatud ainult materjali grafitiseerumisest. Tabel 5 toodud andmed viitavad sellisele struktuurile, kus on grafiitsete osade sees ka lisandid või amorfsed alad, mis võivad suurendada eripinda.

Tabelites 5, 6 ja 7 toodud andmed viitavad sellele, et 800 °C juures pürolüüsitud materjalide järelpürolüüsi läbi viies võis materjali kihtide vahele jäänud ainet lenduda, mistõttu muutub eripind järelpürolüüsi temperatuuri tõusmisel väiksemaks.

#### 4.1.5 Raman spektroskoopia tulemused

Tähistus	$I_{\rm D}$	$I_{ m G}$	$I_{\rm D}/I_{\rm G}$	FWHM <sub>D</sub>	FWHM <sub>G</sub>	FWHM <sub>D</sub> /FWHM <sub>G</sub>
PDC-450-1000 A	2078	2126	0,977	214	65	3,279
PDC-450-1100 A	2378	2435	0,976	200	65	3,088
PDC-450-1200 A	1935	2178	0,888	162	66	2,442
PDC-450-1300 A	1627	1841	0,884	140	65	2,148
PDC-450-1400 A	2298	2708	0,849	110	66	1,668

Tabel 8. Raman spektroskoopia mõõtmisandmete analüüsi tulemused.

Töös mõõdeti Raman spektrid 450 °C juures pürolüüsitud materjalidest. Kõikide spektrite (Lisa 13) piigid modelleeriti Gaussiani ja Lorentzi funktsioonidega, saamaks võrreldavaid piikide intensiivsuseid ja poollainekõrguseid.

Saadud andmed on toodud Tabelis 8, mille põhjal näeme, et temperatuuri tõustes nii  $I_D/I_G$ kui  $FWHM_D/FWHM_G$  vähenevad. Tabelis 8 toodud andmed näitavad, et G-piigi FWHM muutus ei ole eriti suur ( $\sigma = 0,598$ ,  $\bar{x} = 65,4$ ) ja seega mõjutab nii  $I_D/I_G$  kui ka  $FWHM_D/FWHM_G$  väärtuseid peamiselt D-piigi muutus. Selgus, et järelpürolüüsi temperatuuri tõusmisel vähenevad nii  $I_D/I_G$  kui ka  $FWHM_D/FWHM_G$  ehk D-piigi väärtus väheneb. On leitud, et D-piigi intensiivsus on võrdeline süsinikmaterjali korrapäratusega [53], seega saab järeldada, et järelpürolüüsi temperatuuri tõustes toimub süsinikmaterjali korrapärase struktuuri osakaalu kasv.

Lisad 14 ja 15 illustreerivad, et eripinna vähenemine on korrelatsioonis materjali korrapärastumisega, mida tavaliselt seostatakse materjali grafitiseerumisega, kuid XRD tulemused

näitasid (4.1.2), et materjal ei muutu oluliselt grafiitsemaks. Peatükis 4.1.2 arutleti, kas nähtus on tingitud amorfse osa vähenemisest või grafiitse osa kasvust. On leitud, et spektrites esinev G-piik on võrdeline süsinikmaterjalis esineva grafiitse osaga [47]. Saadud Raman spektroskoopia tulemuste (Tabel 8) põhjal näeme, et G-piigi intensiivsus jääb pigem konstantseks. XRD mõõtmiste tulemustest (4.1.2) selgus samuti, et materjalide grafiitsus ei muutu oluliselt. Seega viitavad saadud mõõtmistulemused sellele, et temperatuuri tõstmise käigus toimub süsinikmaterjali amorfse osa vähenemine, mistõttu võisid tekkida lokaalsed grafiitsed domeenid, mida on täheldatud ka varasemates töödes [51].

#### 4.2 Elektrokeemiliste mõõtmiste tulemused

#### 4.2.1 Konstantse voolu (CC) mõõtmiste tulemused

Kõik mõõtmised teostati vooludel 25-2000 mA g<sup>-1</sup> (3.3.2). Vaadeldi saadud mahutavuseid potentsiaalidel E = 0,1 V, E = 0,2 V ning E = 1,5 V Na/Na<sup>+</sup> suhtes (Joonis 5).

Tähistus	$Q_{0,1V}$ (mAh g <sup>-1</sup> )	$Q_{0,2\mathrm{V}}(\mathrm{mAh}\ \mathrm{g}^{-1})$	$Q_{1,5V}$ (mAh g <sup>-1</sup> )
PDC-450	0	1	26
PDC-450-1400	60	74	135
PDC-450 A	0	0	11
PDC-450-1000 A	95	171	280
PDC-450-1100 A	102	191	291
PDC-450-1200 A	108	198	284
PDC-450-1300 A	137	202	296
PDC-450-1400 A	151	218	297
PDC-800 A	15	27	74
PDC-800-1000 A	31	48	102
PDC-800-1300 A	53	80	129
PDC-800-1400 A	63	86	132

Tabel 9. Mahutavused erinevatel potentsiaalidel mõõtmiste 40. tsüklil.

#### 4.2.1.1 Töötlusetappide mõju mahutavusele

Lisa 16 näitab erinevate töötlusetappide olulisust parima mahutavuse saavutamise seisukohalt lisaks Tabelis 9 toodud andmetele. Selgus, et pärast esialgset pürolüüsi 450 °C juures on materjal PDC-450 väga madala mahutavusega ning ainult KOH-ja HCl-töötlusetapi lisamine omab pigem negatiivset mõju (materjal PDC-450 A).

Järelpürolüüsi etapi lisamisel (materjal PDC-450-1400 A) näeme suurt mahutavuse kasvu (286 mAh g<sup>-1</sup> võrra, E = 1,5 V), seega on järelpürolüüs väga oluline etapp paremate omadustega elektroodimaterjali valmistamiseks.

Testiti ka materjali, kus jäeti ära KOH- ja HCl-töötlusetapp (PDC-450-1400), uurimaks ainult selle mõju materjali mahutavusele. Ilmnes, et võrdluses järelpürolüüsimata materjaliga (PDC-450) suurenes mahutavus märgatavalt (109 mAh g<sup>-1</sup> võrra, E = 1,5V), kuid veelgi suuremate mahutavuste saavutamiseks on siiski vajalik ka materjali KOH-ja HCl töötlus (PDC-450-1400 A).

#### 4.2.1.2 Eelpürolüüsi temperatuuri mõju CC mõõtmistele

Töös testiti ka eelpürolüüsi temperatuuri muutmist (450 °C või 800 °C), jättes kõik edasised parameetrid (KOH-HCl töötlus, järelpürolüüs) samaks. Tabelis 9 toodud süsinikmaterjalidest PDC-450 kuni PDC-450-1400 A pürolüüsiti algselt turbast temperatuuri 450 °C juures ning PDC-800 kuni PDC-800-1400 A 800 °C juures (Tabel 2). Uuriti, kas selle temperatuuri varieerimisel on mõju ka materjali elektrokeemilistele omadustele.

Lisa 17 näitab, et kui materjalile teostada järelpürolüüs, siis on mahutavuses väga selged erinevused, madalam eelpürolüüsi temperatuur annab tunduvalt kõrgemad mahutavused iga vaadeldud potentsiaali (0,1 V, 0,2 V ja 1,5 V) juures. Seevastu, kui materjal jätta KOH ja HCl abil töötlemata ning mitte teostada järelpürolüüsi (materjalid PDC-450 ja PDC-800), siis on suurem mahutavus kõrgemal temperatuuril pürolüüsitud materjalil (PDC-800). Seda võib seletada materjalis leiduvate lisaainete sisaldusega (4.1.1), mistõttu saadi ilmselt ka elektrokeemiliselt halvemad tulemused kui materjali PDC-800 puhul.

XRF mõõtmiste tulemused (4.1.1) tõid välja, et pärast KOH- ja HCl töötlust oli lisandite sisaldus väiksem madalamal temperatuuril (PDC-450 A) kui kõrgemal temperatuuril (PDC-800 A) pürolüüsitud turbal. Seega saab järeldada, et materjali mahutavus sõltub tugevalt mittejuhtivate lisandite sisaldusest – mida vähem on lisandeid, seda paremaid mahutavuseid on võimalik saada.

#### 4.2.1.3 Järelpürolüüsi temperatuuri mõju CC mõõtmistele

#### 4.2.1.3.1 450 °C eelpürolüüsi temperatuuriga valmistatud materjalid

Tähistus	$Q_{p \ddot{o} \ddot{o} r dumatu} (mAh g^{-1})$	CE1. tsükkel (%)
PDC-450-1000 A	99	73%
PDC-450-1100 A	82	76%
PDC-450-1200 A	80	76%
PDC-450-1300 A	74	78%
PDC-450-1400 A	67	78%

Tabel 10. PDC-450-(1000-1400) A 1. mõõtetsükli pöördumatu mahutavuse väärtused.

Tabelis 10 toodud materjalide puhul testiti järelpürolüüsi temperatuuri mõju (1000-1400 °C, 100 °C intervalliga) saadud materjali elektrokeemilistele omadustele, jättes eelnevad parameetrid (eelpürolüüsi temperatuur 450 °C, KOH-HCl töötlus) samaks. Uuriti, milline mõju on järelpürolüüsi temperatuuril materjali elektrokeemilistele omadustele (mahutavus, 1. tsükli pöördumatu mahutavus, kuloniline efektiivsus jne.)

Omavaheliseks võrdlemiseks võeti elektrokeemiliste mõõtmiste tühjakslaadimiste kõverad mõõtmiste 40. tsüklil ja voolutihedusel 50 mA g<sup>-1</sup>, mis järgneb voolutihedusele 2000 mA g<sup>-1</sup> (3.3.2), vastavad kõverad on toodud Lisas 18. Saadud mõõtmistulemustest näeme võrreldes mõningate teiste biomassist pürolüüsitud süsinikega head mahutavust. Näiteks turbasamblast sünteesitud süsinike puhul saadi ~180 mAh g<sup>-1</sup> (E < 0.2 V) ja ~275 mAh g<sup>-1</sup> (E = 1.5 V) [34]. Antud töös saadi vastavateks tulemusteks 218 mAh g<sup>-1</sup> ja 297 mAh g<sup>-1</sup>.

Lisaks selgus, et materjali mahutavus, mis on mõõdetud potentsiaalil <0,2 V, on oluliselt mõjutatud järelpürolüüsi temperatuurist - kõrgem temperatuur tagab sellisel potentsiaalil ka kõrgemad mahutavused (Lisa 19). Ilmnes, et sama trend ilmneb ainult 50 mA g<sup>-1</sup> voolutihedustel, seda illustreerib Lisa 20, kus on toodud kõigi mõõtetsüklite mahutavused, teistel voolutihedustel sarnast sõltuvust ei leidu. Lisaks näeme ka pigem nõrka mahutavuslikku sõltuvust 1,5 V juures, mis on toodud Lisas 21.

Ilmnes, et madalatel vooludel (<50 mA g<sup>-1</sup>) on kindlasti mahutavus suurim kõrgeima järelpürolüüsi temperatuuriga valmistatud materjalil (PDC-450-1400 A), kuid kõrgematel vooludel (100-2000 mA g<sup>-1</sup>) on eelis madalamate järelpürolüüsi temperatuuriga valmistatud

materjalidel (PDC-450-(1000-1300) A). Seda seletaksid gaasisorptsiooni mõõtmistel saadud tulemused (Tabel 7). Näeme, et kõrgema temperatuuri juures muutub materjalide eripind väiksemaks ning seega muutub materjal ka vähem poorseks, seega saab järeldada, et kõrgetel vooludel on eelis poorsematel materjalidel (PDC-450-1000 A), sest difusioon grafiitsete alade vahel on aeglasem protsess.

Süsinik-anoodmaterjalidele on omane mahutavuse kadu ( $Q_{pöördumatu}$ ) esimesel laadimistsüklil, mis on põhjustatud pöördumatutest elektrolüüdi lagunemisreaktsioonidest elektroodi pinnal. Vaadates materjalide  $Q_{pöördumatu}$  väärtuseid pärast 1. mõõtetsükli läbimist (Tabel 10), on pöördumatu mahutavus kõrgem madalama järelpürolüüsi temperatuuri korral (PDC-450-(1000-1300) A) kui kõrgeima järelpürolüüsi temperatuuri puhul (PDC-450-1400 A) (Lisa 22). Seega saab järeldada, et kõrgem järelpürolüüsi temperatuur tingib kõrged mahutavused madalatel vooludel (PDC-450-1400 A), kuid kõrgematel vooludel on eelis madalama järelpürolüüsi temperatuuriga valmistatud materjalidel (PDC-450-1000 A).

Kõrgemal temperatuuril kaotavad järelpürolüüsitud materjalid tsükleerimisel vähem laengukandjaid (Na<sup>+</sup> ioone) SEI kihi moodustamiseks (väiksem eripind) ehk neil on madalam  $Q_{pöördumatu}$  väärtus (Lisa 23). Seda saab seletada materjali stuktuuri korrapärastumisega, mis on omakorda seotud materjalis grafiitsete domeenide tekkega (4.1.5). Lisa 24 illustreerib, et mida rohkem materjal korrapärastub, seda madalamaks läheb materjali  $Q_{pöördumatu}$  väärtus ehk SEI kihi moodustamiseks kulub vähem Na-ioone. Sellest võib järeldada, et vähem korrapäraste materjalide puhul on grafiitsete domeenide vahel rohkem selliseid (amorfseid) alasid, millel on suurem poorsus ja eripind, millel toimub ulatuslikum elektrolüüdi lagunemine.

#### 4.2.1.3.2 800 °C eelpürolüüsi temperatuuriga valmistatud materjalid

Tähistus	$Q_{ m p\"o\"ordumatu}~( m mAh~g^{-1})$	$CE_{1. tsükkel}$ (%)
PDC-800	175	27%
PDC-800-1000 A	216	29%
PDC-800-1300 A	190	34%
PDC-800-1400 A	138	41%

Tabel 11. PDC-800-(1000-1400) A 1. tsükli pöördumatu mahutavuse väärtused.

Tabelis 11 toodud materjalide puhul testiti järelpürolüüsi temperatuuri (1000, 1300 ja 1400 °C) mõju materjali elektrokeemilistele omadustele, jättes eelnevad parameetrid (eelpürolüüsi temperatuur 800 °C, KOH-HCl töötlus) samaks.

Omavaheliseks võrdluseks võeti elektrokeemiliste mõõtmiste tühjakslaadimiste kõverad mõõtmiste 40. tsüklil ja voolutihedusel 50 mA g<sup>-1</sup>, mis järgneb voolutihedusele 2000 mA g<sup>-1</sup> (3.3.2), vastavad kõverad on toodud Lisas 25.

Sarnaselt eelmises alapeatükis (4.2.1.3.1) toodud andmetele, näeme ka 800 °C eelpürolüüsi temperatuuriga valmistatud materjalide puhul 50 mA g<sup>-1</sup> voolutiheduse juures järelpürolüüsi temperatuuri tõustes väikest mahutavuse paranemist. Sellegipoolest on PDC-800-(1000-1400) A mahutavused materjalide PDC-450-(1000-1400) A mahutavustest oluliselt väiksemad (Lisa 17 ja Lisa 19), erinedes sama järelpürolüüsi temperatuuri puhul keskmiselt 173 mAh g<sup>-1</sup>. Madalam erimahutavus võrreldes PDC-450-(1000-1400) A seeriaga esineb kõigi mõõdetud voolude juures (Lisad 26, 27 ja 28). Seevastu on PDC-800-(1000-1400) A mahutavused samal voolutihedusel sarnasemate väärtustega kui PDC-450 seeria puhul.

Vaadeldi ka materjalide PDC-800-(1000-1400) A  $Q_{p\"{o}\"{o}rdumatu}$ - ja CE-väärtuseid (Tabel 11), mis on samuti tunduvalt kehvemad 450 °C juures pürolüüsitud materjalide CE-väärtustest (Lisa 22 ja 29). Kusjuures trend läheb sarnaselt erineva eelpürolüüsi temperatuuri puhul. Nii PDC-450-(1000-1400) A kui ka PDC-800-(1000-1400) A CE-väärtused alanevad järelpürolüüsi temperatuuri tõusmisel (Tabelid 10 ja 11), mida saab seletada mõõdetud füüsikaliste omaduste abil (4.1.1, 4.1.2, 4.1.4).

XRF mõõtmistest tulenes, et 800 °C juures pürolüüsitud materjali jäi sisse mingil määral mineraalaineid (4.1.1), mis vähendavad materjali erimahutavust [33]. XRD mõõtmised (4.1.2) viitavad materjali väga grafiitsetele omadustele (terav piik ~26° juures) ning varasemalt on leitud, et grafiitsete süsinikmaterjalide tsükleeritavus naatriumioonakudes on oluliselt halvem kui *hard carbon* tüüpi süsinikmaterjalidest [3]. Lisaks on varasemates töödes leitud, et naatriumioonakudes annavad paremat mahutuvust madala eripinnaga materjalid [44] ning Tabelis 7 toodud andmed näitavad, et võrreldes materjalidega PDC-450-(1000-1400) A, on materjalid PDC-800-(1000-1400) A oluliselt kõrgemate eripindadega, mis seletab nende madalamat erimahutavust ja madalamat CE-d.

#### 4.3 Võimalikud edasiarendused

Töös valmistatud süsinikmaterjalid on näidanud väga paljulubavaid mahutavusi, mistõttu tasuks teemat edasi uurida.

Edaspidi tuleks optimeerida materjali pesuprotseduuri, alandamaks kasutatud lahuste kontsentratsioone. Materjalide sünteesil võiks varieerida nii gaasivoolu- kui ka temperatuuri tõusmise kiirust, lisaks temperatuurivahemiku laiendamisele, mistõttu võiks saavutada ka kõrgemaid naatriumioonakude mahutavuse väärtusi.

Lisaks tuleks varieerida elektroodi valmistamisel aktiivaine, juhtivuslisandi ja sideaine massiprotsente, et suurendada aktiivaine massiprotsenti, kuna see on varasemates töödes näidanud mahutavuse paranemist [44].

Elektrokeemilistel mõõtmistel oleks kasulik testida ka erinevaid elektrolüüdilahuseid, leidmaks sellist elektrolüüdilahust, mis võimaldaks veelgi kõrgemaid mahutavusi ja ajalist stabiilsust.

## **5 KOKKUVÕTE**

Käesolevas töös uuriti turbast sünteesitud süsinike sobivust anoodmaterjalidena naatriumioonakudes. Algul pürolüüsiti turbast süsinik, saadud süsinikku töödeldi KOH- ja HCl lahustega, et vabaneda mineraalsetest lisanditest ning teostati järelpürolüüs. Varieeriti nii eelpürolüüsitemperatuuri (450 või 800 °C) kui ka järelpürolüüsi temperatuuri (1000-1400 °C, 100 °C intervalliga), uurimaks temperatuuri mõju materjali omadustele.

Materiale uuriti röntgenfluorestentsspektroskoopia (XRF), röntgendifraktsioon (XRD), skaneeriva elektronmikroskoobi - energiadispersiivse röntgenspektroskoopia (SEM-EDX), gaasisorptsiooni ning Raman spektroskoopia meetodite abil. Teostati ka elektrokeemilised mõõtmised, kasutades konstantse voolu (CC) meetodit. XRF-i kasutati enne ja pärast süsiniku KOH- ja HCl-töötlust, hindamaks lisandite vähenemist pesu käigus. 450 °C juures eelpürolüüsitud materjalid sisaldasid algselt rohkem lisandeid kui 800 °C juures eelpürolüüsitud materjalid, kuid pärast aluse-happe töötlust oli 450 °C juures eelpürolüüsitud materjalide süsiniku sisaldus tunduvalt kõrgem kui 800 °C juures eelpürolüüsitud materjalidel (vastavalt 97,6% ja 88,1%). SEM-EDX mõõtmised näitasid, et materjali morfoloogia järelpürolüüsi käigus oluliselt ei muutu ning süsiniku sisaldus tõuseb ka järelpürolüüsi käigus, seega võib eeldada, et toimub lisandite lendumine. Gaasisorptsiooni tulemustest selgus, et 450 °C juures eelpürolüüsitud materjalid olid võrdluses 800 °C juures eelpürolüüsitud materjalidega oluliselt madalamate eripindadega, mis võib olla põhjustatud 800 °C juures eelpürolüüsitud materjalides esinevate lisandite sisaldusest. XRD ja Raman spektroskoopia abil selgus, et 800 °C juures eelpürolüüsitud materjalid läksid järelpürolüüsi käigus grafiitseks ning 450 °C juures eelpürolüüsitud materjalides tekkisid tõenäoliselt lokaalsed grafiitsed domeenid, mille osakaal suurenes järelpürolüüsi temperatuuri tõustes.

450 °C juures eelpürolüüsitud materjalid andsid naatriumioonakude poolelementides tunduvalt suuremaid mahutavusi, kui 800 °C juures pürolüüsitud materjalid (vastavalt 297 ja 132 mAh g<sup>-1</sup>). Mõlema eelpürolüüsi temperatuuri puhul andis suurima mahutavuse materjal, millel oli kõrgeim järelpürolüüsi temperatuur (1400 °C). Testiti ka materjali, mille puhul aluse-happe töötlust ei tehtud, kuid muud etapid jäeti samaks, mis parima mahutavuse saavutanud materjalil. Leiti, et aluse-happe töötlus on vajalik, kuna sellel süsinikmaterjalil jäi mahutavus 135 mAh g<sup>-1</sup> juurde, erinevalt süsinikmaterjalist, mis läbis aluse-happe töötluse ning saavutas 297 mAh g<sup>-1</sup>.

## 6 TÄNUAVALDUSED

Käesoleva töö autor soovib tänada oma juhendajat, MSc Ronald Väli, kellega alustati antud teema uurimist, kes oli suureks abiks antud töö koostamisel ja katsete läbiviimisel ning kellelt saadud teadmisi saab töö autor kindlasti kasutada ka edaspidises teadustöös.

Lisaks soovib töö autor tänada MSc Maarja Paalot turbast süsinike pürolüüsimise eest, Miriam Koppelit ja PhD Rasmus Palmi süsinikpulbrite gaasisorptsiooni analüüside teostamise ning nõu eest, MSc Jaan Aruvälja süsinikpulbrite XRF ning XRD mõõtmiste teostamise eest, PhD Tavo Romanni süsinikpulbrite Raman spektroskoopia mõõtmiste eest, PhD Rutha Jägerit ja PhD Olga Volobujevat SEM-EDX mõõtmiste läbiviimise eest ning MSc Meelis Härmast nõu ja abi eest andmeanalüüsil.

Käesolevat tööd rahastati osaliselt järgnevate asutuste või programmide poolt: RITA projekt LLTOM17351 "Eesti prioriteetsete maapõueressursside (põlevkivi, fosforiit, turvas, metallide toore) väärindamise kriitilised tehnoloogilised, geoloogilised, keskkonna- ja sotsiaalmajanduslikud küsimused ning nende lahendamise võimalused" nr RITA1/01-01-01, SA Archimedese projekt SLTKT16141T "Uudsed materjalid ja kõrgtehnoloogilised seadmed energia salvestamise ja muundamise süsteemidele" ning Haridus- ja Teadusministeerumi projekt IUT20-13 "Funktsionaalsed mikro/mesopoorsed materjalid kõrgefektiivsete energia muundamise ja salvestamise süsteemides".

## 7 KASUTATUD KIRJANDUS

- Z. Yang, J. Zhang, M.C.W. Kintner-Meyer, X. Lu, D. Choi, J.P. Lemmon, J. Liu, Electrochemical Energy Storage for Green Grid, Chemical Reviews. 111 (2011) 3577–3613.
- [2] C. Vaalma, D. Buchholz, M. Weil, S. Passerini, A cost and resource analysis of sodium-ion batteries, Nature Reviews Materials. 3 (2018) 18013.
- [3] P. Ge, Electrochemical intercalation of sodium in graphite, Solid State Ionics. 28–30 (1988) 1172–1175.
- [4] R. Kõlli, E. Asi, V. Apuhtin, K. Kauer, L.W. Szajdak, Chemical properties of surface peat on forest land in Estonia, (2010) 13.
- [5] Turba kaevandamise aastamäär ning kriitilise ja kasutatava varu suurus Riigi Teataja, (n.d.).
   https://www.riigiteataja.ee/akt/128122016003 (viimati vaadatud 16. mail 2019).
- [6] M. Orru, H. Orru, Sustainable use of Estonian peat reserves and environmental challenges, Estonian Journal of Earth Sciences. 57 (2008) 87.
- [7] K. Kimmel, A. Kull, J.-O. Salm, Ü. Mander, The status, conservation and sustainable use of Estonian wetlands, Wetlands Ecology and Management. 18 (2010) 375–395.
- [8] Keskkonnatasude seadus Riigi Teataja, (n.d.).
   https://www.riigiteataja.ee/akt/114032011039?leiaKehtiv (viimati vaadatud 26. oktoobril 2018).
- [9] L. Weinstein, R. Dash, Supercapacitor carbons, Materials Today. 16 (2013) 356–357.
- [10] M. Armand, J.-M. Tarascon, Building better batteries, Nature. 451 (2008) 652–657.
- [11] M. Barak, Electrochemical Power Sources: Primary and Secondary Batteries, IET, 1980.
- [12] M. Li, J. Lu, Z. Chen, K. Amine, 30 Years of Lithium-Ion Batteries, Advanced Materials. 30 (2018). https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.201800561 (viimati vaadatud 25. aprillil 2019).
- [13] D. Deng, M.G. Kim, J.Y. Lee, J. Cho, Green energy storage materials: Nanostructured TiO2 and Sn-based anodes for lithium-ion batteries, Energy & Environmental Science. 2 (2009) 818.
- [14] D. Deng, Li-ion batteries: basics, progress, and challenges, Energy Science & Engineering. 3 (2015) 385–418.

- [15] N.A. Kaskhedikar, J. Maier, Lithium Storage in Carbon Nanostructures, Advanced Materials. 21 (2009) 2664–2680.
- [16] E. Peled, S. Menkin, Review—SEI: Past, Present and Future, Journal of The Electrochemical Society. 164 (2017) A1703–A1719.
- [17] J.M. Stratford, P.K. Allan, O. Pecher, P.A. Chater, C.P. Grey, Mechanistic insights into sodium storage in hard carbon anodes using local structure probes, Chem. Commun. 52 (2016) 12430–12433.
- [18] E. Irisarri, A. Ponrouch, M.R. Palacin, Review—Hard Carbon Negative Electrode Materials for Sodium-Ion Batteries, J. Electrochem. Soc. 162 (2015) A2476–A2482.
- [19] J. Kasnatscheew, T. Placke, B. Streipert, S. Rothermel, R. Wagner, P. Meister, I.C. Laskovic, M. Winter, A Tutorial into Practical Capacity and Mass Balancing of Lithium Ion Batteries, J. Electrochem. Soc. 164 (2017) A2479–A2486.
- [20] L. Li, Y. Zheng, S. Zhang, J. Yang, Z. Shao, Z. Guo, Recent progress on sodium ion batteries: potential high-performance anodes, Energy & Environmental Science. 11 (2018) 2310–2340.
- [21] H. Pan, Y.-S. Hu, L. Chen, Room-temperature stationary sodium-ion batteries for large-scale electric energy storage, Energy Environ. Sci. 6 (2013) 2338–2360.
- [22] M. Dahbi, N. Yabuuchi, K. Kubota, K. Tokiwa, S. Komaba, Negative electrodes for Na-ion batteries, Physical Chemistry Chemical Physics. 16 (2014) 15007.
- [23] C. Pillot, Lithium ion battery raw material Supply & demand 2016-2025, (2017) 43.
- [24] Are sodium-ion batteries worth their salt?, Power Technology | Energy News and Market Analysis. (2018). https://www.power-technology.com/features/sodium-ion-batteries-worthsalt/ (viimati vaadatud 25. aprillil, 2019).
- [25] A. Eftekhari, D.-W. Kim, Sodium-ion batteries: New opportunities beyond energy storage by lithium, Journal of Power Sources. 395 (2018) 336–348.
- [26] D.-L. Cheng, L.-C. Yang, M. Zhu, High-performance anode materials for Na-ion batteries, Rare Metals. 37 (2018) 167–180.
- [27] A. Hirsch, The era of carbon allotropes, Nature Materials. 9 (2010) 868–871.
- [28] H. Hou, X. Qiu, W. Wei, Y. Zhang, X. Ji, Carbon Anode Materials for Advanced Sodium-Ion Batteries, Advanced Energy Materials. 7 (2017) 1602898.
- [29] J. Górka, C. Vix-Guterl, C. Matei Ghimbeu, Recent Progress in Design of Biomass-Derived Hard Carbons for Sodium Ion Batteries, C. 2 (2016) 24.

- [30] K. Hong, L. Qie, R. Zeng, Z. Yi, W. Zhang, D. Wang, W. Yin, C. Wu, Q. Fan, W. Zhang, Y. Huang, Biomass derived hard carbon used as a high performance anode material for sodium ion batteries, Journal of Materials Chemistry A. 2 (2014) 12733.
- [31] I. Elizabeth, B.P. Singh, S. Trikha, S. Gopukumar, Bio-derived hierarchically macro-mesomicro porous carbon anode for lithium/sodium ion batteries, Journal of Power Sources. 329 (2016) 412–421.
- [32] H. Li, F. Shen, W. Luo, J. Dai, X. Han, Y. Chen, Y. Yao, H. Zhu, K. Fu, E. Hitz, L. Hu, Carbonized-leaf Membrane with Anisotropic Surfaces for Sodium-ion Battery, ACS Appl. Mater. Interfaces. 8 (2016) 2204–2210.
- [33] X. Dou, Hard Carbon Anode Materials for Sodium-ion Battery, (n.d.) 120.
- [34] J. Ding, H. Wang, Z. Li, A. Kohandehghan, K. Cui, Z. Xu, B. Zahiri, X. Tan, E.M. Lotfabad, B.C. Olsen, D. Mitlin, Carbon nanosheet frameworks derived from peat moss as high performance sodium ion battery anodes, ACS Nano. 7 (2013) 11004–11015.
- [35] D. Drzymulska, Peat decomposition shaping factors, significance in environmental studies and methods of determination; a literature review, Geologos. 22 (2016) 61–69.
- [36] G.J. Weltje, R. Tjallingii, Calibration of XRF core scanners for quantitative geochemical logging of sediment cores: Theory and application, Earth and Planetary Science Letters. 274 (2008) 423–438.
- [37] N. Mohamad Nor, L.C. Lau, K.T. Lee, A.R. Mohamed, Synthesis of activated carbon from lignocellulosic biomass and its applications in air pollution control—a review, Journal of Environmental Chemical Engineering. 1 (2013) 658–666.
- [38] A.A. Bunaciu, E. gabriela Udriștioiu, H.Y. Aboul-Enein, X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications, Critical Reviews in Analytical Chemistry. 45 (2015) 289–299.
- [39] K. Wang, Y. Jin, S. Sun, Y. Huang, J. Peng, J. Luo, Q. Zhang, Y. Qiu, C. Fang, J. Han, Low-Cost and High-Performance Hard Carbon Anode Materials for Sodium-Ion Batteries, ACS Omega. 2 (2017) 1687–1695.
- [40] B. Manoj, A.G. Kunjomana, Study of Stacking Structure of Amorphous Carbon by X-Ray Diffraction Technique, Int. J. Electrochem. Sci. 7 (2012) 8.
- [41] A. Ul-Hamid, A Beginners' Guide to Scanning Electron Microscopy, Springer, 2018.

- [42] M. Abd Mutalib, M.A. Rahman, M.H.D. Othman, A.F. Ismail, J. Jaafar, Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy-Dispersive X-Ray (EDX) Spectroscopy, in: Membrane Characterization, Elsevier, 2017: pp. 161–179.
- [43] K. Sing, The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 187–188 (2001) 3–9.
- [44] W. Luo, C. Bommier, Z. Jian, X. Li, R. Carter, S. Vail, Y. Lu, J.-J. Lee, X. Ji, Low-Surface-Area Hard Carbon Anode for Na-Ion Batteries via Graphene Oxide as a Dehydration Agent, ACS Applied Materials & Interfaces. 7 (2015) 2626–2631.
- [45] J.R. Dennison, M. Holtz, G. Swain, Raman Spectroscopy of Carbon Materials, (1996) 23.
- [46] A.C. Ferrari, J. Robertson, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, Physical Review B. 61 (2000) 14095–14107.
- [47] F. Tuinstra, J.L. Koenig, Raman Spectrum of Graphite, The Journal of Chemical Physics. 53 (1970) 1126–1130.
- [48] X. Dou, I. Hasa, D. Saurel, M. Jauregui, D. Buchholz, T. Rojo, S. Passerini, Impact of the Acid Treatment on Lignocellulosic Biomass Hard Carbon for Sodium-Ion Battery Anodes, ChemSusChem. 11 (2018) 3276–3285.
- [49] Y. Chen, Y. Niu, T. Tian, J. Zhang, Y. Wang, Y. Li, L.-C. Qin, Microbial reduction of graphene oxide by Azotobacter chroococcum, Chemical Physics Letters. 677 (2017) 143– 147.
- [50] V. Sharova, A. Moretti, G. Giffin, D. Carvalho, S. Passerini, Evaluation of Carbon-Coated Graphite as a Negative Electrode Material for Li-Ion Batteries, C. 3 (2017) 22.
- [51] Y. Wen, K. He, Y. Zhu, F. Han, Y. Xu, I. Matsuda, Y. Ishii, J. Cumings, C. Wang, Expanded graphite as superior anode for sodium-ion batteries, Nature Communications. 5 (2014). http://www.nature.com/articles/ncomms5033 (viimati vaadatud 13. mail 2019).
- [52] Y. Yao, F. Wu, Naturally derived nanostructured materials from biomass for rechargeable lithium/sodium batteries, Nano Energy. 17 (2015) 91–103.
- [53] S. Bernard, O. Beyssac, K. Benzerara, N. Findling, G. Tzvetkov, G.E. Brown, XANES, Raman and XRD study of anthracene-based cokes and saccharose-based chars submitted to high-temperature pyrolysis, Carbon. 48 (2010) 2506–2516.

# 8 LISAD

	massi %					
	Sünteesitemperatuur 450 °C					
Element	Pesemata	Tuvastuspiir	Pestud	Tuvastuspiir	$\Delta_{ m pestud-pesemata}$	
С	69,7058	0,06761	97,5689	0,09544	27,8631	
Mg 0,12 Al 0,00	0,1254	0,00344	0,0072	0,00281	-0,1182	
	0,062	0,00191	0,0475	0,00113	-0,0145	
Si	Si 0,1657	0,00185	0,1879	0,00176	0,0222	
P 0,0896	0,00479	0,0045	0,0045 0,00416	-0,0851		
S	0,6418	0,00187	0,4545	0,00159	-0,1873	
Cl	0,1675	0,00884	0,4534	0,00781	0,2859	
K	0,068	0,00161	0,0481	0,00113	-0,0199	
Са	19,2997	0,00663	0,3896	0,00316	-18,9101	
Ti	0,0482	0,01186	0,0362	0,00444	-0,012	
Fe 8,8833	8,8833	0,00863	0,7221	0,00253	-8,1612	
Ni	0	0,0068	0,0059	0,00198	0,0059	
Cu	0	0,00621	0,014	0,00174	0,014	
Zn	0,0123	0,00446	0,0023	0,00141	-0,01	
Ba	0,4845	0,03996	0,0368	0,01402	-0,4477	

Lisa 1. Proovide PDC-450 ja PDC-450 A XRF mõõtmiste tulemused enne ja pärast KOH-ja HCl-töötlust.

	massi %					
	Sünteesitemperatuur 800 °C					
Element	Pesemata	Tuvastuspiir	Pestud	Tuvastuspiir	$\Delta_{ m pestud-pesemata}$	
С	88,33	0,03864	88,1342	0,0881	-0,1958	
Mg	0,065	0,00154	0,0366	0,0025	-0,0284	
Al	0,0367	0,00067	0,024	0,0012	-0,0127	
Si	0,0964	0,00078	0,1483	0,0015	0,0519	
Р	0,05	0,00201	0,0222	0,004	-0,0278	
S (	0,3563	0,00077	0,7902	0,0018	0,4339	
C1	0,083	0,00346	4,7921	0,0128	4,7091	
Κ	0,0368	0,00061	0,1352	0,0015	0,0984	
Ca	8,148	0,00241	2,7006	0,005	-5,4474	
Ti	0,02	0,00402	0,0678	0,0072	0,0478	
Mn	0,041	0,00178	0,0335	0,0038	-0,0075	
Fe	2,551	0,0026	2,5823	0,025	0,0313	
Br	0,0078	0,00082	0,0098	0,0023	0,002	
Sr	0,0219	0,00075	0,0337	0,002	0,0118	
Ва	0,15	0,01294	0,3145	0,0227	0,1645	

Lisa 2. Proovide PDC-800 ja PDC-800 A XRF mõõtmiste tulemused enne ja pärast KOH- ja HCl-töötlust.



Lisa 3. Proovide PDC-800 ja PDC-800-(1000-1400) A XRD difraktogrammid.



Lisa 4. Proovide PDC-450 ja PDC-450-(1000-1400) A XRD difraktogrammid.



Lisa 5. Proovide PDC-450, PDC-450 A ja PDC-450-(1000-1100) A XRD difraktogrammid.



Lisa 6. Proovide PDC-450-(1200-1400) A XRD difraktogrammid.



Lisa 7. Proovide PDC-450 A ja PDC-450-(1000-1400) A SEM kujutised 15000-kordsel suurendusel.



Lisa 8. Proovi PDC-450-1100 A SEM kujutis 2500-kordsel suurendusel.



Lisa 9. Proovi PDC-450-1400 A SEM kujutis 5000-kordsel



Lisa 10. EDX meetodiga määratud süsiniku sisalduse sõltuvus temperatuurist.

Tähistus	C massi%	O massi%	N massi%	Si massi%	S massi%	Ca massi%
PDC-450 A	76,78	17,04	5,49	0,38	0,31	0
PDC-450-1000 A	96,40	2,77	0	0,30	0,30	0,31
PDC-450-1200 A	96,96	1,72	0	0,61	0,25	0,46
PDC-450-1400 A	98,15	1,24	0	0,36	0	0,36

Lisa 11. EDX mõõtmistel saadud elementide massiprotsendilised sisaldused.



Lisa 12. Proovide PDC-450-(1000-1400) A eripinna sõltuvus järelpürolüüsi temperatuurist.



Lisa 13. Proovide PDC-450-(1000-1400) A Raman spektrid.



Lisa 14. Proovide PDC-450-(1000-1400) A eripinna ja Raman spektrist arvutatud D- ja G-piigi poollainekõrguste suhte (*FWHM*<sub>D</sub>/*FWHM*<sub>G</sub>) sõltuvus järelpürolüüsitemperatuurist.



**Lisa 15**. Proovide PDC-450-(1000-1400) A eripinna ja Raman spektrist arvutatud D- ja G-piigi intensiivsuste suhte ( $I_D/I_G$ ) sõltuvus järelpürolüüsitemperatuurist.



tühjakslaadimiste kõverad 40. tsüklil



Lisa 17. 450 °C ja 800 °C juures pürolüüsitud materjalide tühjakslaadimiste kõverate võrdlus 40. tsüklil.



Lisa 18. Proovide PDC-450-(1000-1400) A tühjakslaadimiste kõverad 40. mõõtetsüklil.



Lisa 19. Platoo- ja tõusuala mahutavuste osakaalud kogumahutavustest.



Lisa 20. Proovide PDC-450-(1000-1400) A tsükleerimisel saadud mahutavused potentsiaalil 0,2 V.



Lisa 21. Proovide PDC-450-(1000-1400) A tsükleerimisel saadud mahutavused potentsiaalil 1,5 V.



Lisa 22. Proovide PDC-450-(1000-1400) A 1. tsükli laadimiskõverad.



Lisa 23. Proovide PDC-450-(1000-1400) A eripinna ja I tsükli pöördumatu mahutavuse sõltuvus järelpürolüüsi temperatuurist.



Lisa 24. Proovide PDC-450-(1000-1400) A Raman spektri D- ja G-piikidest arvutatud poollainekõrguste suhte ja 1. Tsükli pöördumatu mahutavuse muutus järelpürolüüsi temperatuuri suhtes.



Lisa 25. Proovide PDC-800 ja PDC-800-(1000-1400) A tühjakslaadimiste kõverad 40. mõõtetsüklil.



Lisa 26. Proovide PDC-450-1000 A ja PDC-800-1000 A tsükleerimiste võrdlus erinevatel voolutihedustel.



Lisa 27. Proovide PDC-450-1300 A ja PDC-800-1300 tsükleerimiste võrdlus erinevatel voolutihedustel.



**Lisa 28.** Proovide PDC-450-1400 A ja PDC-800-1400 A tsükleerimiste võrdlus erinevatel voolutihedustel.



Lisa 29. Proovide PDC-450-(1000-1400) A ja PDC-800-(1000-1400) 1. tsükli laadimiskõverate võrdlus.

## **9 LIHTLITSENTS**

#### Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Anu Adamson,

- annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose "Turbast sünteesitud süsinikmaterjalide karakteriseerimine naatriumioonakudes", mille juhendaja on MSc Ronald Väli, reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada digitaalarhiivi DSpace kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
- 2. Annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu Creative Commonsi litsentsiga CC BY NC ND 3.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, alates 31.12.2020 kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
- 3. Olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
- 4. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

Anu Adamson 27.05.2019