

TARTU ÜLIKOOL
Füüsika-keemiateaduskond
Füüsikalise keemia instituut

LIINA PERMANN

**TITAANKARBIIDIST SÜNTEESITUD NANOPOORSETE
SÜSINIKMATERJALIDE ELEKTRILISE KAKSIKKIHI
KARAKTERISTIKUD**

Magistritöö

Juhendajad: Füüsikalise keemia instituudi juhataja,
professor Enn Lust
Füüsikalise keemia instituudi vanemteadur,
Ph.D. Alar Jänes

Tartu 2005

SISUKORD

1. SISSEJUHATUS	3
2. KIRJANDUSE ÜLEVAADE	4
2.1. NANOPOORSETE SÜSINIKMATERJALIDE KASUTAMISE VÕIMALUSED ELEKTRILISE KAKSIKIIHIKONDENSAATORI ELEKTROODIMATERJALIDENA	4
2.2. ELEKTROKEEMILISED PROTSESSID NANOPOORSEL SÜSINIKUL	4
3. EKSPERIMENTAALNE OSA	9
3.1. NANOPOORSETE SÜSINIKMATERJALI SAAMINE	9
3.2. NANOPOORSETE SÜSINIKMATERJALIDE KARAKTERISTIKUD	10
3.3. ELEKTROKEEMILISTE MÕÖTMISTE ETTEVALMISTUS JA KASUTATUD APARATUUR	13
4. TULEMUSED JA ARUTELU	15
4.1. TSÜKLILINE VOLTAMPEROMEETRIA EHK VOOLUTIHEDUSE POTENTIAALIST SÕLTUVUSE KÕVERAD	15
4.2. ELEKTROKEEMILINE IMPEDANTSSPEKTROSKOOPIA	24
5. KOKKUVÕTE	33
6. KASUTATUD KIRJANDUS	35
7. SUMMARY	37
TÄNUSÕNAD	39
PUBLIKATSIOONIDE LOETELU	40
ORIGINAALPUBLIKATSIOONID	41

1. SISSEJUHATUS

Tänapäeval omavad suurepinnalised nanopoorused süsinikmaterjalid üha suuremat tähtsust. Spetsiifilise struktuuri ja küllaldase keemilise inertsuse tõttu on nanopoorsetel süsinikmaterjalidel väga laialdased kasutusvõimalused, olulisemad neist on kasutamine elektrodimaterjalina energiasalvestites ja molekulaarsõelana adsorptsiooniprotsessides.

Esimest korda mainitakse suurepinnalisi süsinikmaterjale kaksikkihi kondensaatori elektroodidena 1960. a alguses [1]. Kondensaatori arendus sai alguse kütuselemendi elektroodi töödest Rightmire juhtimisel, kes leidis, et süsi eripinnaga $400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ annab mahtuvuse väärtuseks 80 F g^{-1} , mis teeb $20 \text{ } \mu\text{F cm}^{-2}$. Süsinikmaterjalide elektrilise kaksikkihi karakteristikud omavad suurt tähtsust, kuna need mõjutavad oluliselt elektrilise kaksikkihi kondensaatori (EKKK) omadusi. EKKK on kõrge kasuteguriga energia salvestamise süsteem. Elektrilaeng salvestatakse elektrilisse kaksikkihti põhiliselt füüsikaliselt adsorbeerunud ionide poolt. Füüsikalise adsorptsiooni mõjud kondensaatori elektroodide struktuurile ja lahuse stabiilsusele on vähem kahjulikud kui elektrokeemilised redoksreaktsioonid, mida kasutatakse elektrienergia saamiseks akudes, patareides ja kütuseelementides. Seetõttu on võimalik EKKK laadida ja tühjendada sadu tuhandeid kordi. Võrreldes patareidega on EKKK eeliseks tema väga hea pöördumus ja elektromotoorjõu väiksem temperatuurikoefitsent [1].

Hiljutised tööd tõestavad, et nanopoorne karbiidse päritoluga süsinik on paljude omaduste poolest sobiv kasutamiseks nn superkondensaatori elektrodimaterjalina [2-8]. Süsinikmaterjal ja selle poorikarakteristikud peavad olema optimiseeritud, et saavutada tasakaal salvestatud energia ja võimsuse vahel [9].

Käesolevas töös uuritakse titaankarbiidist sünteesitud nanopoorsete süsinikmaterjalide elektrokeemilisi omadusi erinevate elektrolüütide lahustes ning hinnatakse nende süsinikmaterjalide kasutusvõimalusi elektrilise kaksikkihi kondensaatori elektrodimaterjalina.

2. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

2.1. Nanopoorsete süsinikmaterjalide kasutamise võimalused elektrilise kaksikkihikondensaatori elektroodimaterjalidena

Elektrilise kaksikkihi kondensaatori mahtuvus sõltub peamiselt elektroodide valmistamiseks kasutatud süsinikmaterjali omadustest. Reeglina, mida suurem on aktiveeritud süsiniku eripind, seda suuremat erimahtuvust võib eeldada. Erimahtuvus defineeritakse kaksikkihi mahtuvuse ja süsiniku eripinna jagatisena C_{dl} ($F\text{ cm}^{-2}$) [1]. Praktiline olukord on aga keerulisem ning oodatud lineaarset sõltuvust mõõdetud mahtuvuse ning süsinikmaterjali spetsiifilise eripinna vahel tavaliselt ei esine, kui eripind on suurem kui $1000\text{ m}^2\text{g}^{-1}$. On ka juhuseid, kus väiksema eripinnaga süsinikmaterjalil on suurem erimahtuvus. Selle peamiseks põhjusteks võivad olla: (1) kaksikkihi mahtuvus C_{dl} (kaasa arvatud ka söe faasi mahtuvus) varieerub süsinikmaterjalide puhul, mis on sünteesitud erinevatest lähteainetest (saadud erinevate protsesside kaudu ja erineva järeltöötamise käigus); (2) väikse diameetriga nanopoorid ei pruugi olla elektrolüüdi lahusele ligipääsetavad ning neis ei toimu adsorptsiooni. Elektrolüüdi ioonid, eriti suured orgaanilised ioonid või hüdraatkattega ioonid, on liiga suured, et siseneda nanopooridesse. Seetõttu ei osale selliste pooride eripind elektroodimaterjali summaarse kaksikkihi mahtuvuse kujundamisel.

2.2. Elektrokeemilised protsessid nanopoorsetel süsinikul

Nanopoorse süsiniku elektrokeemiliste omaduste kirjeldamiseks on välja töötatud mitmeid mudeleid [1-7]. Amokrane ja Badiali [10,11] poolt välja töötatud mudel kirjeldab hästi metallektroodide mahtuvuste väärtusi erinevates vesi- ja mittevahelahustes [12,13]. Selles töös kasutatakse metalli kirjeldamiseks nn laengutiheduse funktsionaalformaalsust ja metall – lahusti vastasmõju seletatakse tõmbejõudude (dispersiooni ehk Van der Waalsi jõudude) ja tõukejõudude (metalli nn vabade elektronide tõukumine lahusti molekulide elektronpilvest) summana. Esimeses

lähenduses võib eeldada, et see lihtsustatud mudel kehtib ka süsinikmaterjalide korral [2 - 7].

Peale de Levie [14-16] klassikaliste tööde on arendatud veel palju teisi mudeleid [17,18], et seletada teoreetiliselt poorsete elektrodide eksperimentaalseid sõltuvusi. Üks oluline uurimissuund on selgitada välja poori geomeetria mõju elektrilise kaksikkihi karakteristikutele ja seega impedantspektroskoopia andmetele [17,18]. Mõned autorid tegid lihtsaid modifikatsioone klassikalisele Randles – Frumkin – Melik – Gaikazyan ekvivalenteskeemile [19-21], kaasates konstantse faasinihke elemendi või Warburgi difusioonilise impedantsi erinevaid lähendusi sõltuvalt konkreetsetest katsetingimustest [21-23]. Samamoodi on andmete analüüsil kasutatud erinevaid hargnenud ahelaga ekvivalenteskeeme. Paasch *et al.* [23,24] arendasid oma teooria makroskoopiliselt homogeenise poorse elektroodi jaoks, kus vaadeldakse peamiselt kolme protsessi: (1) ioonjuhtivus poore täitvas elektrolüüdis ja elektroonne juhtivus elektroodis; (2) kaksikkihi laadumine tahkis | vedelik piirpinnal; (3) lihtne laenguülekandereaktsioon so faradiprotsess süsinik | elektrolüüt faasidevahelisel piirpinnal.

Poorse elektroodi keskmist elektrilist polarisatsiooni kirjeldatakse difusioonivõrrandiga alas, kus laenguülekandereaktsiooni kiiruse sõltuvus potentsiaalst on veel lineaarne (so madala ülepinge ehk vahetusvoolu lähedane ala). See viib poorse elektroodi polarisatsioonini. Vastavalt teooriale antakse koordinaadist (x) ja ajast (t) sõltuv polarisatsioon ($\tilde{E}(x,t)$) keskmistatud poorse pinna jaoks järgmiselt:

$$\tilde{E}(x,t) \equiv f_1 - f_2 \quad (1)$$

kus f_1 on potentsiaali väärtus tahkes faasis (võetuna sõltumatusena kaugusest x , $f_1 \neq f(x)$) [23]. Poorides oleva elektrolüüdi potentsiaal f_2 on sõltuvusse viidud tema juhtivusest, kaksikkihi tekkimise parameetritest (mahtuvus, adsorptsioonitakistus, elektrolüüdi takistus) ja laenguülekandereaktsiooni karakteristikutest piirpinnal (kiirus, pöördumus). Keskmistades seda potentsiaali üle ruumielemendi V , mis sisaldab palju erinevate mõõtmetega poore, saame koordinaadist ja ajast sõltuva potentsiaali kui $f_2(x,t)$. Makrohomogeense süsteemi poorne elektrod | elektrolüüt teooria põhivõrrand konstantse kontsentratsiooniga elektrolüüdi jaoks antakse järgmiselt:

$$C_1 \frac{\partial \tilde{E}}{\partial t} = -\frac{1}{r_2} \frac{\partial^2 f_2}{\partial x^2} + AS_p j_0 \left\{ \exp \left[-\frac{anF}{R_g T} (\tilde{E} - E_t) \right] - \exp \left[\frac{(1-a)nF}{R_g T} (\tilde{E} - E_t) \right] \right\} \quad (2)$$

kus E_t on tasakaalupotentsiaal; R_g on universaalne gaasi konstant; C_1 on kaksikkihi mahtuvus ühikulisel pinnal (keskmistatud sarnaselt potentsiaaliga).

$$C_1 = AS_p C_{dl} \quad (3)$$

kus C_{dl} on universaalne tõeline kaksikkihi mahtuvus ühikulisel pinnal A ; S_p on ruumiühiku kohta tulev pindala, kus saab tekkida elektriline kaksikkiht. Edasi $r_2 = r_2/A$ on poorides oleva elektrolüüdi takistus ühikulise pikkuse kohta ja

$$r_2 = r_2^* f_p / v_p \quad (4)$$

kus r_2 on elektrolüüdi takistus ühikulise pikkuse kohta pooris; r_2^* on tõeline elektrolüüdi takistus; f_p on poori kuju kirjeldav nn looklevusfaktor, mis kirjeldab pooride geomeetrist ehitust [12]; v_p on suhteline poori ruumala. Sulgudes olev avaldis valemis (2) on põhjustatud keskmistatud faradivoolust pooride pinnal, mis on analoogne lihtsa faradi laenguülekandereaktsiooniga siledal elektroodil, mille vahetusvoolutihedus avaldub kui:

$$j_0 = nF k_e^0 c_{ox}^{(1-a)} c_{red}^a \quad (5)$$

kus k_e^0 on reaktsiooni kiiruskonstant; c_{ox} on oksüdeerija kontsentratsioon; c_{red} on redutseerija kontsentratsioon; a on laenguülekandekoefitsient. Vahetusvool ühikulise ruumala kohta antakse vastavalt:

$$j_v = j_0 S_p \quad (6)$$

Vastavalt töödele [16,24] väljendab võrrand (2) laengu jäävust süsteemis poorne elektrood | elektrolüüt kaasa arvatud faradi laenguülekandereaktsioonist põhjustatud protsess. Valides tasakaalupotentsiaali nulliks, saame elektroodi polarisatsiooni jaoks (so potentsiaali nihke jaoks tasakaaluasendi suhtes) järgmise võrrandi:

$$E \equiv \tilde{E} - E_t = f_1 - f_2 - E_t \quad (7)$$

Väikestel elektroodi polarisatsioonidel $|E| \ll R_g T/nF$ saab eksponentsiaalse sõltuvuse valemis (2) asendada lineaarsega ja siis võtab võrrand järgmise kuju:

$$C_1 \frac{\partial \tilde{E}}{\partial t} = -\frac{1}{r_2} \frac{\partial^2 f_2}{\partial x^2} - g_{ctr} E \quad (8)$$

kus g_{ctr} on laenguülekandereaktsiooni juhtivus ühikulise pikkuse kohta. Lisaks tuleb märkida, et $dG_{ctr} = g_{ctr} dx$ on ruumielemendi Adx laenguülekandereaktsiooni juhtivus elektrolüüdiga täidetud elektroodi korral. Vastavalt tööle [24], saab võrrandid (2) ja (8)

tuletada ka ekvivalentskeeme kasutades (hajutatud elementideks on $dR_2 = r_2 dx$, $dC = C_1 dx$).

Elektroodimaterjali madala juhtivuse korral muutub tahke faasi takistus ühikulise pikkuse kohta (r_1) oluliseks. Peale keskmistamist üle süsinikufaasi ruumielemendi V_s muutub f_1 samuti koordinaadi x funktsiooniks ja seega $f_1 = f(x)$. Roušari [18] teooria viib seoseni, mis koos võrrandiga (8) annab:

$$-C_1 \frac{\partial E}{\partial t} = -\frac{1}{r_1} \frac{\partial^2 f_1}{\partial x^2} + g_{ctr} E \quad (9)$$

kus r_1 on elektroodimaterjali takistus ühikulise pikkuse kohta. Kasutades valemeid (8) ja (9) saame:

$$\frac{\partial E}{\partial t} = K \frac{\partial^2 E}{\partial x^2} - kE, \quad (10)$$

kus vahetusvoolu ja elektrilise kaksikkihi mahtuvuse suhe määrab ära nn karakteristliku sageduse:

$$k \equiv \frac{g_{ctr}}{C_1} = \frac{j_0 n F}{C R_g T} \quad (10a)$$

Niinimetatud “väljadifusioonikonstant” K sõltub ainult oomilistest takistustest r_1 ja r_2 ning kaksikkihi mahtuvusest vastavalt:

$$K = \frac{1}{C S_e (r_1 + r_2)} \quad (10b)$$

Piirpinna poorne süsinik | elektrolüüdilahus elektrokeemilise impedantsi väärtuse määrab ära potentsiaalilangus E_{el} üle kogu elektroodi pinna [23]:

$$E_{el}(w) = f_{1,a}(d, w) - f_{2,a}(0, w) = E_a(d, w) + f_{2,a}(d, w) - f_{2,a}(0, w) \quad (11)$$

$$Z(w) = E_{el}(w) / A j_a \quad (12)$$

kus $f_{1,a}(d, w)$ on tahke faasi potentsiaal kontaktpinnal ($x = d$); $f_{2,a}(0, w)$ on elektrolüüdi potentsiaal elektrolüüdi poolel ($x = 0$); w on vahelduvvoolu nurksagedus; j_a on voolutiheduse amplituud elektroodi ühikulisel geomeetrilisel nn siledal (näival) pinnal. Kasutades elektrokeemia jaoks tavalisi tingimusi, kus potentsiaal lahuse sisemuses loetakse nulliks, saadakse elektroodi impedants [24]:

$$Z(w) = A^{-1} \left[\frac{r_1^2 + r_2^2}{r_1 + r_2} \frac{\coth(db)}{b} + \frac{2r_1 r_2}{r_1 + r_2} \frac{1}{b \sinh(db)} + \frac{dr_1 r_2}{r_1 + r_2} \right] \quad (13)$$

kus

$$b = \frac{1}{d} \left(\frac{k + iw}{w_1} \right)^{1/2} \quad \text{ja} \quad w_1 = \frac{K}{d^2} \quad (14)$$

kus w_1 on karakterne sagedus, mis on seotud piiratud “väljadifusiooniga”; parameetrid k ja K on defineeritud valemitega (10a) ja (10b). Vahelduvvoolu läbistussügavus (sügavus, milleni tungib vahelduvvoolu võnkumine poorse materjali sees) on defineeritud järgmiselt:

$$l = \frac{1}{\text{Re}b} = \left(\frac{2K/k}{(1 + w^2/k^2)^{1/2} + 1} \right)^{1/2} \quad (15)$$

Piiratud difusiooni korral tasapinnalistel elektroodidel saame laenguülekanne takistuse:

$$R_{\text{ctr}} \rightarrow R_{\text{ctr}} z(w) = R_{\text{ctr}} \left(1 + \sqrt{w^2/iw} \right) \quad (16)$$

kus R_{ctr} on ruumkeskmestatud takistusimpedants. Elektrokeemilise laenguülekanne-reaktsiooni karakterne sagedus antakse järgmiselt:

$$w_2 = k_{\text{het}}^2 / D \quad (17)$$

kus D on difusioonikoefitsent; $k_{\text{het}} = k_{\text{ox}} + k_{\text{red}}$ on summaarne heterogeense reaktsiooni kiiruskonstant. On kindlaks tehtud, et valem (17) kirjeldab küllaltki heas lähenduses makroskoopiliselt homogeense pinna käitumist, kuid arvesse tuleb võtta asjaolu, et väikeste nanopooride korral on difusioon nendes poorides piiratud. Parandatud summaarse impedantsi saame:

$$z(w) = 1 + \sqrt{w_2/iw} \coth\left(\sqrt{iw/w_3}\right) \quad (18)$$

kus

$$w_3 = D / l_p^2 \quad (18a)$$

kus l_p on poori karakterne dimensioon. Võrreldes lihtsat laenguülekanne-reaktsiooni [1] ja Paasch mudelit [24] on viimasesse lisandunud 2 parameetrit: w_2 ja w_3 , ning need ongi poorsete elektroodide karakterseid parameetrid olukorras, kus difusioon poorides on piiratud.

3. EKSPERIMENTAALNE OSA

3.1. Nanopoorsete süsinikmaterjali saamine

Kõrge eripinnaga poorset süsinikku valmistatakse tavaliselt süsinikurikastest orgaanilistest ainetest (ligniini derivaadid, pähklikoor, suhkur jne.). Üldine skeem on:

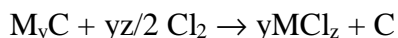
- 1) Lähteaine kõrgtemperatuurne karboniseerimine mitteoksüdatiivses atmosfääris
- 2) Toorsöe puhastamine mineraalsetest lisanditest (nt HCl või HNO₃ abil)
- 3) Puhastatud madala eripinnaga söe aktiveerimine (eripinna suurendamine).

Aktiveerimine teostatakse tavaliselt O₂, H₂O või CO₂ atmosfääris ~800-1000 °C. Selliselt toodetud süsi on suhteliselt odav ja seetõttu laialdaselt levinud. Nn aktiveeritud süsiniku oluliseks puuduseks on aga ebaühtlane pooride jagunemine ning aktivatsiooni käigus tekitatud mesopoorus, mis alandab süsiniku näilist tihedust ja seega paratamatult halvendab ruumalalisi adsorptsioonilisi karakteristikuid.

Nimetatud puudustest on prii molekulaarsõelana käituv kitsa poorijaotusega nanopoorne süsinik. Nanopoorse süsinikmaterjali valmistamise meetodid baseeruvad enamasti süsiniku gaasifaasist sadestamisel. Veel tuntakse selliseid meetodeid nagu benseeni pürolüüs vesiniku ja katalüsaatorite juuresolekul, elektrokeemiline süntees, fullereeni-tahma termotöötlus jne [25].

Kõiki ülalmainitud meetodeid iseloomustab kõrge energiakulu ja suhteliselt madalad saagised.

Üha suuremat tähelepanu hakkab võitma hiljuti taasavastatud ligi sajandivanune metalli- või mittemetalli karbiidi kloreerimise meetod, mis toimub järgneva reaktsiooni alusel:



kus M on karbiidi moodustav keemiline element ning x ja y on vastavad stöhiomeetrised koefitsendid.

Karbiidide kloreerimisel tekkiva süsiniku struktuur sõltub mitmesugustest faktoritest: sünteesi tingimustest, lähtekarbiidi kristallivõre ehitusest, karbiidi moodustava elemendi reaktsioonivõimest, lähteaine puhtusastmest, reageerivate polükristalsete osakeste suurusest jne [1, 25-28]. Valides erinevad sünteesitingimused, on võimalik saada erineva struktuuriga süsinikku - täielikult amorfsest, ilma kindla struktuurita süsinikust, kuni süsiniku toru-laadse struktuuriga nano-osakesteni. Üldine seaduspära on aga järgmine:

mida kõrgem on temperatuur, seda eelistatum on suurema korrapäraga, grafiitsema struktuuriga süsiniku teke [29-32].

Töös kasutatud nanopoorne süsinik sünteesiti titaankarbiidist (A.C. Starck, 1-3 μm) kloreerimisprotsessi käigus, kus titaankarbiidi pulber reageeris klooriga pöörlevas kvartsreaktoris. Valmistamiseks mitmesuguse nanopooride hulga ja suurusega süsinikku, varieeriti reaktsiooni temperatuuri vahemikus 600° - 1000 °C. Jääk-kloor ja teised gaasilised kõrvalproduktid eemaldati reaktorist argooni abil ning süsiniku lõplik puhastamine toimus kuumutamisel vesiniku atmosfääris 800 °C juures. Karbiidset päritolu nanopoorne süsinik on eripärane seetõttu, et süsiniku aatomid "mäletavad" oma esialgset asendit metallikarbiidi kristallivõres, olgugi et metalliaatomid on eemaldatud [26-29]. Süsiniku parendamiseks modifitseeriti uuritud karbiidse süsiniku nanopore oksüdatiivse järeltöötusega [33].

Selliselt toimides saadi kuus erinevat süsiniku pulbrit, millest valmistati elektrodimaterjalid. Pulbrilist süsinikmaterjali töödeldi, et saavutada head mehhaanilised omadused. Siduva ainaena kasutati polütetrafluoroetüleenit (PTFE, Aldrich, 60% suspensioon vees), mis moodustab süsinikmaterjalis teflonniidistiku ning annab materjalile vajaliku elastsuse.

Süsiniku pulber segati etanooliga ning saadud segule lisati PTFE sellises hulgas, et PTFE sisaldus kuivas segus oleks 6%. Saadud mass segati ühtlaseks pastaks ning kuivatati. Seejärel töödeldi saadud materjali heksaaniga ning rulliti vastavat tehnikat kasutades lehed paksusega $103 \pm 3 \mu\text{m}$, mis kaeti vaakumaurustamise teel ühelt poolt $4 \pm 1 \mu\text{m}$ paksuse alumiiniumikihiga [2-8, 29-33].

3.2. Nanopoorsete süsinikmaterjalide karakteristikud

Süsinikmaterjalide eripind (S_a), poori suuruse jaotus, mikropooride ruumala (V_m) ja -pindala (S_m), pooride koguruumala (V_k) ning teised parameetrid mõõdeti madalatemperatuurisel lämmastiku adsorptsioonil kasutades Gemini Sorptometer 2375 (Micromeritics) analüsaatorit. Eripind vastavalt Brunauer-Emmett-Telleri (BET) ja Langmuiri teooriatele arvutati nn mitme-punkti meetodil allpool lämmastiku suhtelist rõhku $P/P_0 = 0.2$ ning pooride koguruumala määrati küllastusrõhu lähedal $P/P_0 = 0.99$.

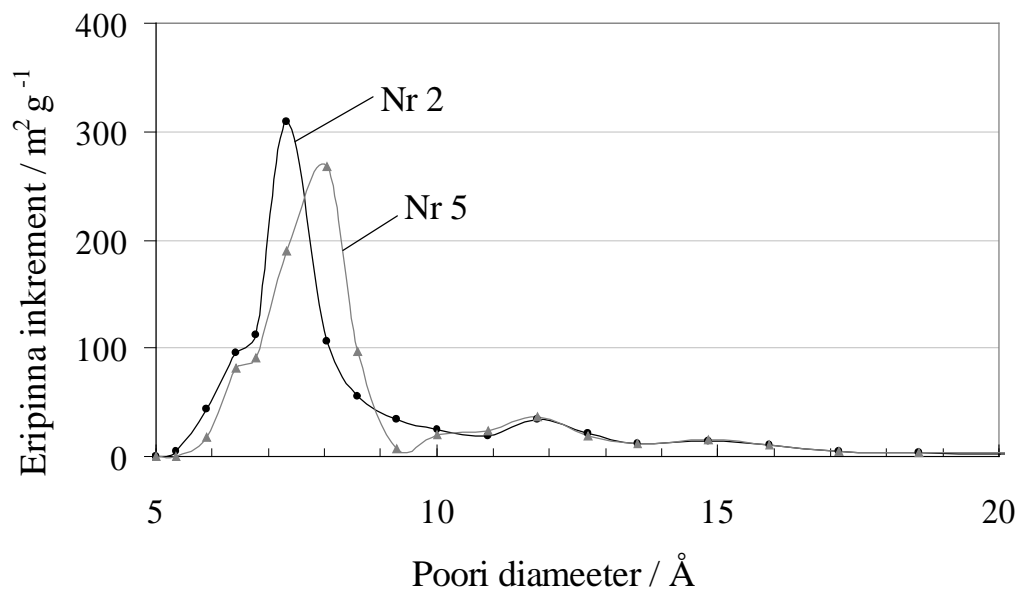
Vastavad andmed on toodud Tabelis 1. Numbrid 1 - 3 tähistavad modifitseerimata süsinikmaterjale ning Nr 4 - 6 vastavaid modifitseeritud vorme.

Tabel 1. Nanopoorsete süsinikmaterjalide karakteristikud

Süsinik- materjalid	S_a (BET) $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	S_a (Langmuir) $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	V_k $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	V_m $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	KPD Å
Nr 1	1308	1568	0.63	0.56	5.9
Nr 2	1422	1674	0.69	0.59	6.3
Nr 3	1506	1695	0.75	0.60	6.4
Nr 4	1366	1581	0.69	0.57	6.4
Nr 5	1444	1689	0.72	0.59	6.4
Nr 6	1508	1761	0.75	0.60	6.5

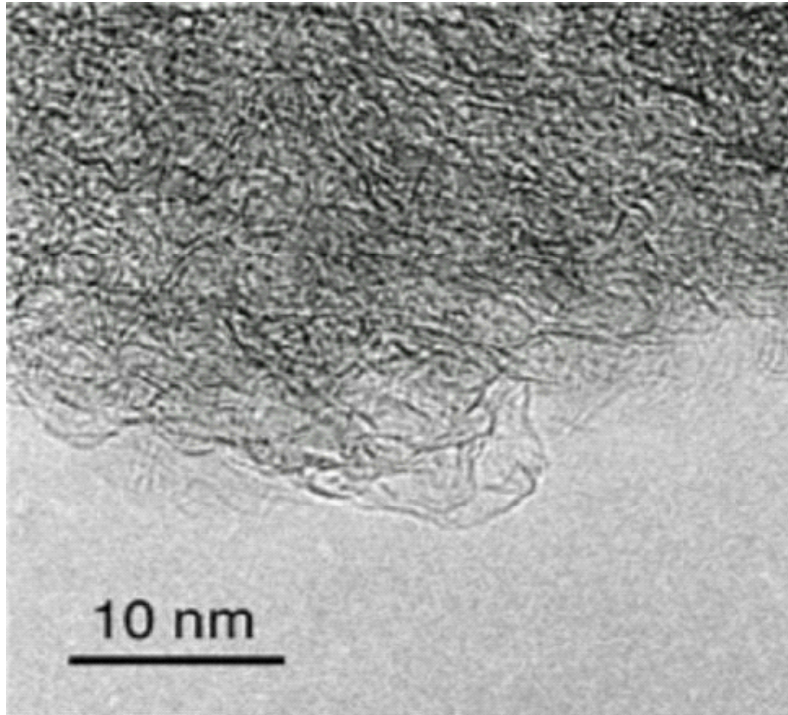
Mikropooride ruumala ja pindala määrati lämmastiku adsorptsiooni isotermi nn t-plot sõltuvusest, kasutades Harkins-Jura statistilisi paksusi [29-33]. Poori suuruse jaotus määrati vastavalt Barrett-Joyner-Halenda (BJH) teooriale. Keskmise poori diameeter (KPD) arvutati vastavalt Horvath-Kawazoe teooriale [34].

Tabelist selgub, et sõltuvalt sünteesitingimustest ja järeltötlusest varieerub süsinikmaterjalide eripind $1300 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ kuni $1500 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$. Pooride koguruumala (V_k) on vahemikus $0.63 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$ kuni $0.75 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$ ja mikropooride ruumala (V_m) $0.56 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$ kuni $0.60 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$. Süsinikmaterjalide modifitseerimine eripinda oluliselt ei suurenda, mõningal määral paraneb pooride koguruumala ja suureneb keskmine poori diameeter. Kui võrrelda süsinikmaterjali Nr 3 ja vastavat modifitseeritud vormi Nr 6, siis selgub, et vaatamata järeltötlusele on eripind (BET), pooride koguruumala ja mikropooride ruumala väärtused jäänud ligikaudu samaks. Sellest järeldub, et vastavates tingimustes sünteesitud süsinikmaterjali mikropoorid on inaktiivsed antud töös kasutatud modifikaatori, so H_2O molekulidele. Teiste süsinikmaterjalide (Nr 1 ja 2) ning vastavate modifitseeritud vormide (Nr 4 ja 5) puhul tõstab modifitseerimine vähesel määral eripinna väärtust, suureneb pooride koguruumala ning mõningal määral ka mikropooride ruumala. Kõikide süsinikmaterjalide puhul on ligikaudu 100 % pooridest väiksema diameetriga kui 20 Å ning suurema osa pooride diameeter on väiksem kui 10 Å . Oluline suurus on tabelis toodud pooride keskmine diameeter, mis modifitseerimise käigus suureneb. Seega võib öelda, et modifitseerimine niiöelda „aktiveerib poore“. Joonisel 1 võrreldud töötlemata ja töödeldud süsinikmaterjali poorijaotuse diagrammidest nähtub, et enamuse pooride diameeter on väiksem kui 10 Å .



Joonis 1. Tiheduse funktsionaalteooria (DFT) järgi arvatud poori suuruse jaotus erinevate süsinikmaterjalide (näidatud joonisel) korral.

Joonisel 2 on toodud antud töös kasutatud süsinikmaterjale iseloomustav tüüpiline läbiva elektronmikroskoopia (TEM) pilt. Selguse mõttes tuleb mainida, et allpool 900 °C sünteesitud karbiidset päritolu nanopoorsete süsinikmaterjalide TEM-pildid on üldjuhul väga sarnased [2-8, 29-33]. Nimetatud süsinikmaterjalide struktuuri on kirjeldatud ka kui korrapärast omavahel põimunud grafeenilehtede kogumit.



Joonis 2. Titaankarbiidist sünteesitud amorfse süsinikmaterjali TEM'i pilt

3.3. Elektrokeemiliste mõõtmiste ettevalmistus ja kasutatud aparatuur

Süsinikmaterjalide elektrokeemilised mõõtmised viidi läbi 3- elektroodses mõõterakus. Abielektroodiks oli suurepinnaline ühelt poolt alumiiniumiga kaetud süsinikkangas, mis valiti nii, et tema mahtuvus oleks tunduvalt suurem uuritava elektroodi kaksikkihi mahtuvusest. Abielektroodi kuumutati vaakumis $\sim 500^{\circ}\text{C}$ juures 4 - 5 tundi. Niimoodi toimides vabaneti süsiniku pinnal adsorbeerunud niiskusest ja gaasilistest lisanditest. Võrdluselektroodiks oli küllastatud kalomelelektrood (SCE), mis oli ühendatud pika Luggini kapillaari abil uuritava katserakuga.

Vajalikud elektrolüütide lahused valmistati eelnevalt kuivboksis. Lahuste valmistamiseks kasutati trietüülmetüülammoonium tetrafluoroboraati (TEMA, Stella Chemifa Corporation, Osaka, Japan) ning solventidena atsetonitriili (AN, Riedel de Haën, $\text{H}_2\text{O} < 0.003\%$), propüleenkarbonaati (PC, Merck Selectpur[®], $\text{H}_2\text{O} < 0.003\%$), γ -butürolaktooni (GBL, Merck, $\text{H}_2\text{O} < 0.003\%$) ning etüleenkarbonaadi (EC, Merck,

H₂O < 0.003 %) ja madala viskoossusega lisandi (MVL) segu. Solventide füüsikokeemilised omadused on toodud Tabelis 2.

Tabel 2. Kasutatud solventide füüsikokeemilised karakteristikud

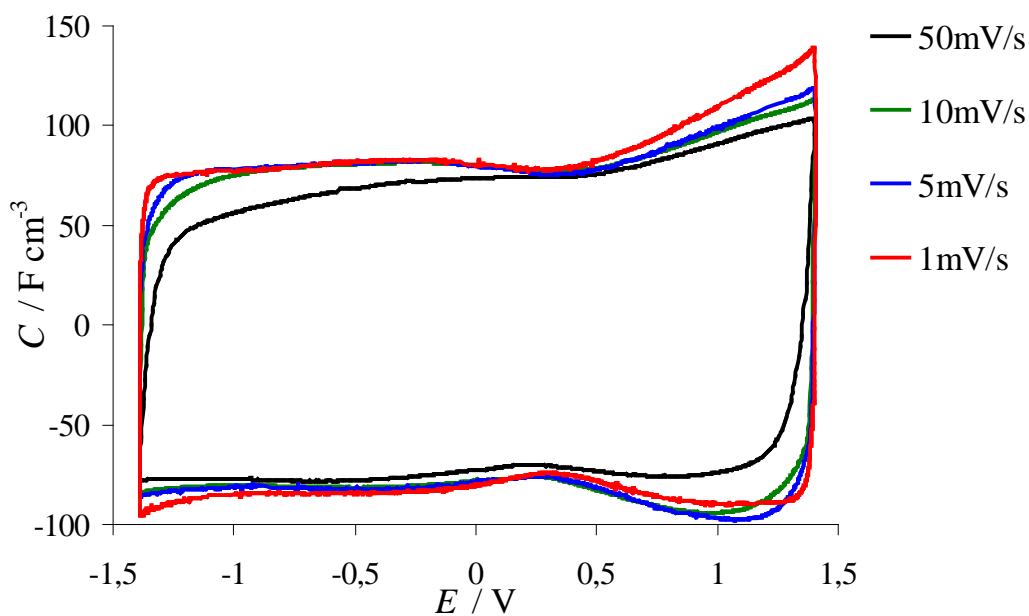
Solvent	Sulamis- temperatuur [° C]	Keemis- temperatuur [° C]	Viskoossus [mm ² s ⁻¹]	Dielektriline konstant (ε)	Tihedus [kg m ⁻³]
AN	-43.8	81.6	0.37	36.64	0.786
GBL	-43.3	204.0	1.72	39.00	1.128
PC	-48.8	241.7	2.51	66.14	1.205
EC	36.8	247-249	1.90	89.78 (40° C)	1.321

Mõõtmiseks kasutatav lahus valati mõõterakku ning küllastati 1 tunni jooksul argooniga, et vabaneda hapnikust. Uuritavast materjalist elektroodi pindalaga 0.43 cm² ja paksusega 103 ± 3 μm kuumutati vaakumis 3 - 4 tundi 180° C juures, et vabaneda süsinikelektroodi pinnal adsorbeerunud gaasidest ja veest. Erinevaid süsinikmaterjale analüüsiti tsüklilise voltamperomeetriaga (CV), konstantse voolu (CC) ja elektrokeemiline impedants-spektroskoopia (EIS) meetoditega, kasutades Solartron 1287 galvanostaati ning 1255B vahelduvvoolu sagedusanalüsaatorit.

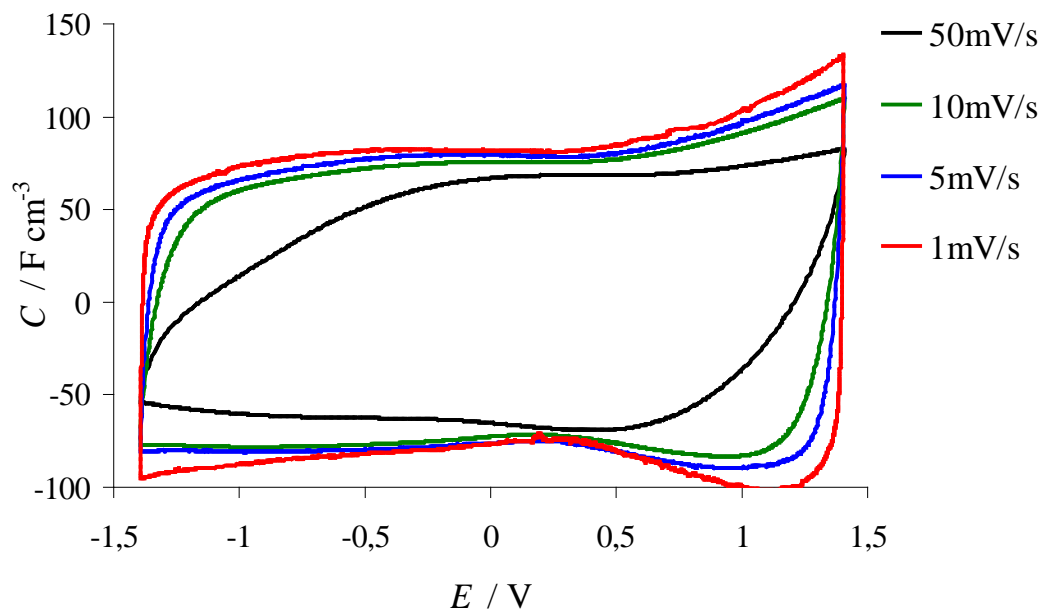
4. TULEMUSED JA ARUTELU

4.1. Tsükliline voltamperomeetria ehk voolutiheduse potentsiaalset sõltuvuse kõverad

Uuritavatel materjalidel mõõdeti tsüklilised voltammogrammid laotuskiirustega 50, 20, 10, 5, 2 ja 1 mV s^{-1} eelpool nimetatud lahustes. Joonistel 3 ja 4 on toodud süsinikmaterjali Nr 5 tsüklilised voltammogrammid väljendatuna mahtuvuse potentsiaalset sõltuvuse kõveratena potentsiaalide vahemikus -1.4 V kuni $+1.4 \text{ V}$ vs. SCE erinevates elektrolüüdilahustes (vastavalt AN ja PC) laotuskiirustel 50, 10, 5 ja 1 mV s^{-1} .

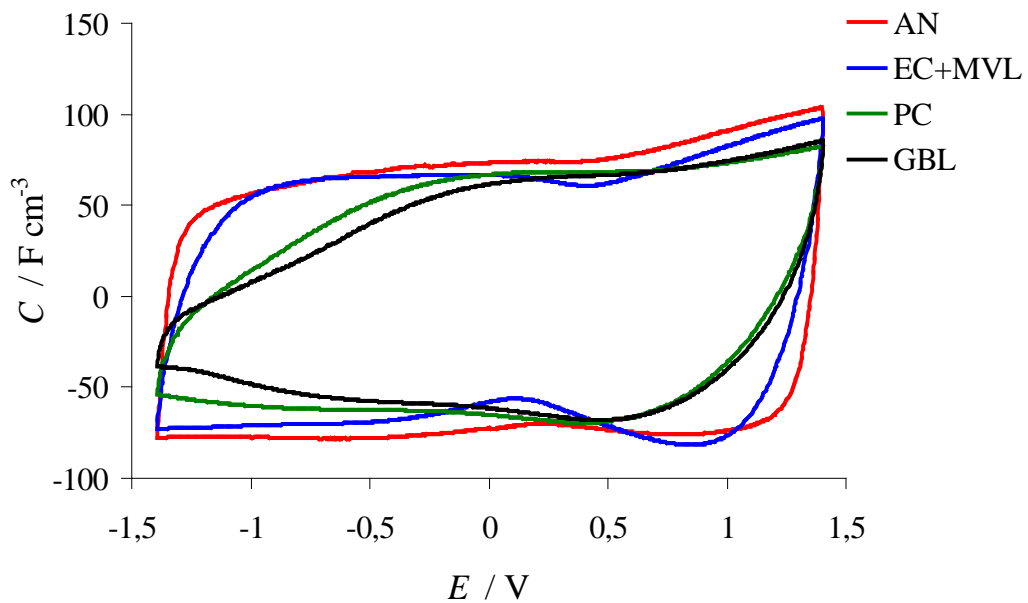


Joonis 3. Süsinikmaterjali Nr 5 tsüklilised voltammogrammid väljendatuna mahtuvus-potentsiaal teljestikus potentsiaalivahemikus -1.4 V kuni $+1.4 \text{ V}$ vs. SCE 1.0 M TEMA / AN lahuses erinevatel potentsiaali laotuskiirustel.



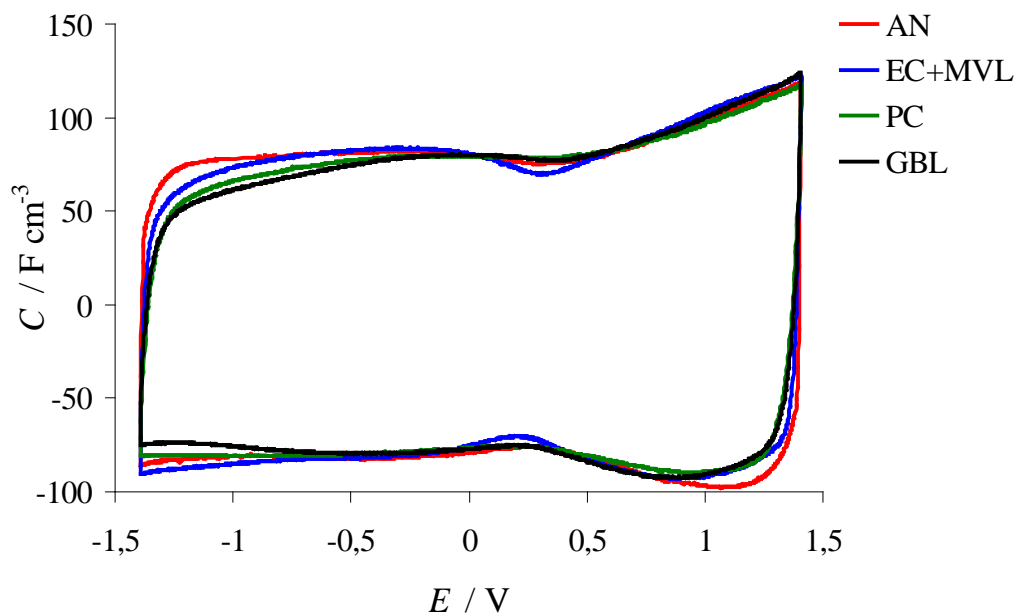
Joonis 4. Süsinikmaterjali Nr 5 tsüklilised voltammogrammid väljendatuna mahtuvus-potentsiaal teljestikus potentsiaalivahemikus -1.4 V kuni $+1.4 \text{ V}$ vs. SCE 1.0 M TEMA / PC lahuses erinevatel potentsiaali laotuskiirustel.

Atsetonitriili (edaspidi AN) ning etüleenkarbonaadi ja madala viskoossusega lisandi segu (edaspidi EC + MVL) lahuste uurimisel selgus, et tsüklilise voltamperomeetria kõveratel esineb suurtel laotuskiirustel $n = dE/dt \leq 50 \text{ mV s}^{-1}$ voolu peegelsümmetria nullvoolutelje suhtes (joonis 5).



Joonis 5. Süsinikmaterjali Nr 5 tsüklilised voltammogrammid väljendatuna mahtuvus-potentsiaal teljestikus potentsiaalivahemikus -1.4 V kuni $+1.4 \text{ V}$ vs. SCE 1.0 M TEMA / elektrolüüt lahustes potentsiaali laotuskiirusel $n = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Propüleenkarbonaadi (edaspidi PC) ja γ -butürolaktooni (edaspidi GBL) lahustes ilmneb sama nähtus väiksemate laotuskiiruste $n \leq 5 \text{ mV s}^{-1}$ juures (joonis 6).

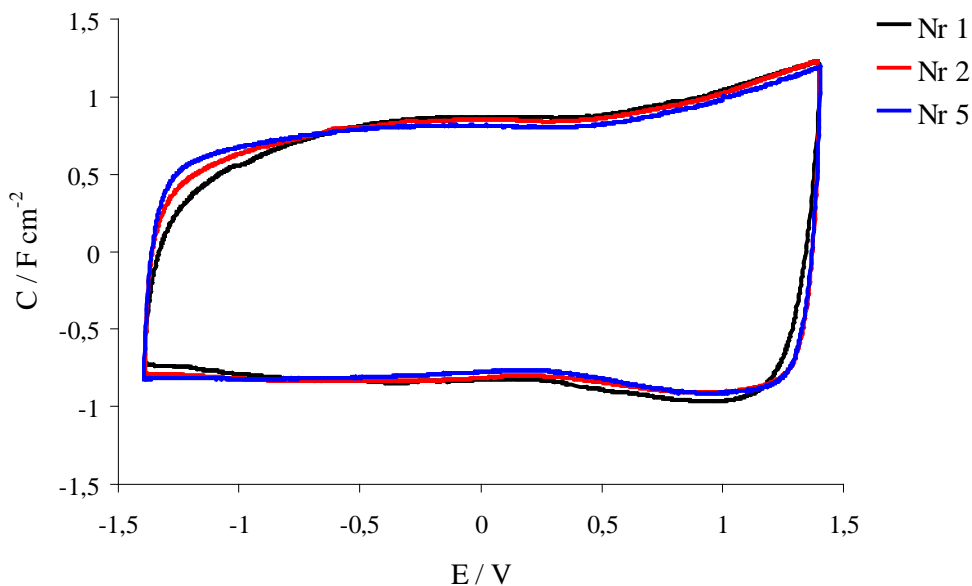


Joonis 6. Süsinikmaterjali Nr 5 tsüklilised voltammogrammid väljendatuna mahtuvus-potentsiaal teljestikus potentsiaalivahemikus -1.4 V kuni $+1.4 \text{ V}$ vs. SCE 1.0 M TEMA / elektrolüüt lahustes potentsiaali laotuskiirusel $n = 5 \text{ mV s}^{-1}$

Suurtel laotuskiirustel esineb nende lahuste puhul märgatav kõrvalekalle ideaalsest nelinurksest kõvera kujust, potentsiaaligradiendi märgi muutusele vastav voolutiheduse muutus on aeglane ja sujuv. See on tingitud PC ja GBL lahuste suuremast elektrilisest takistusest võrreldes AN ja EC+MVL lahusega. Seda seletatakse elektrilise kaksikkihi niiöelda aeglase „laadumisega“. Poorses kehas olevad elektrolüüdiioonid adsorbeeritakse süsiniku pinnal olevasse elektrilisse kaksikkihti. Adsorptsioonitasakaalu püstitumine nanopoorides on väga aeglane protsess, mis on põhjustatud väga väikesest “efektiivsest” difusioonikoefitsendist nanopoorides [1-7]. Elektrolüüdi ionide piiratud difusioon on tingitud PC ja GBL lahuste suhteliselt kõrgemast viskoossuse väärtusest (vastavalt $\eta \sim 2.5 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ ja $\eta \sim 1.7 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$), mis põhjustab suurematel laotuskiirustel j - E kõverate kõrvalekalde ideaalilähedasest kujust. Madalama viskoossuse väärtusega (difusioon on kiirem) AN ($\eta \sim 0.3 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$) ja EC + MVL lahustes ($\eta(\text{EC}) \sim 0.9 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$) on j - E kõveratel ideaalilähedasem kuju juba suhteliselt suurte laotuskiiruste korral.

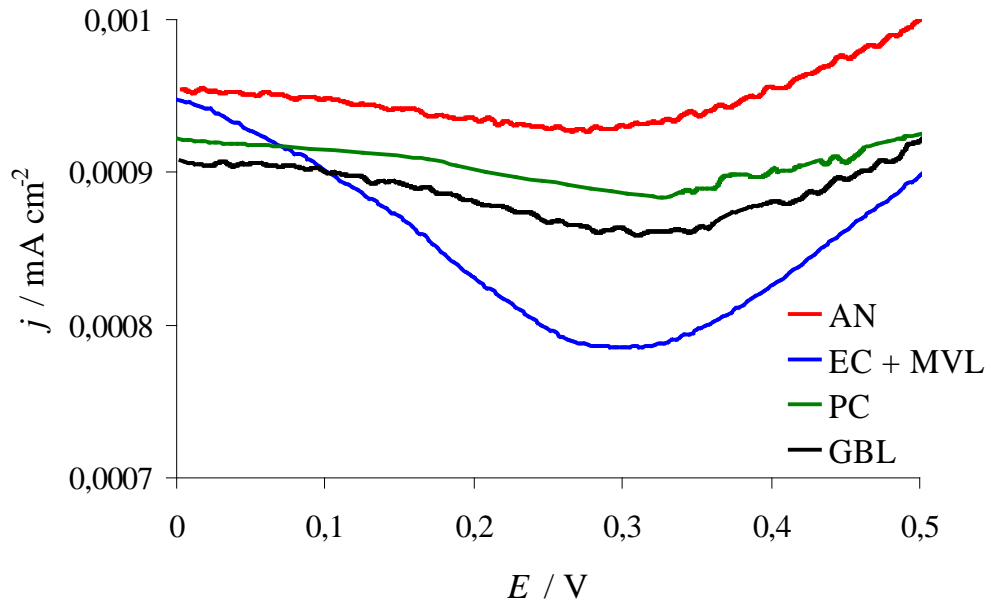
Oluline vahe esineb erinevatel tingimustel sünteesitud süsinikmaterjalide korral. Jooniselt 1 nähtub, et suur osa pooridest jääb vahemikku 6-7 Å. Kasutatava soola, $\text{Et}_3\text{MeNBF}_4$

(edaspidi TEMA) ionide raadiused on vastavalt Et_3MeN^+ (positiivselt laetud ioonid) jaoks 6.6 Å ja BF_4^- jaoks 4.6 Å [35]. Eksperimendist järeldub, et Et_3MeN^+ -ioonid on liiga suured sisenemaks nanopooridesse ning seetõttu kujuneb voolu väärtus katoodses alas oodatust väiksemaks. Tabelist 1 võib näha, et süsinikmaterjalil Nr 1 on Horvath-Kawazoe meetodil arvatud keskmine pooride diameeter uuritavatest materjalidest kõige väiksem. See tulemus on heas kooskõlas eksperimendi andmetega. Vastavalt joonisele 7, on materjali Nr 1 $C-E$ kõver kõige ebasümmeetrilisem, st katoodses potentsiaalipiirkonnas on voolu püstitumine kõige aeglasem. Joonisel 7 on sõltuvus toodud PC lahuses, kuid selline nähtus esineb vähemal või rohkemal määral kõigis uuritud elektrolüüdilahustes. Anoodses alas ei ole märkimisväärset erinevust eri tingimustel sünteesitud süsinikmaterjalide $j-E$ kõvera kujus seetõttu, et BF_4^- iooni raadius on pooride suurusele sobiv. Tulemuste põhjal võib väita, et poorsed süsinikelektroodid on ideaalselt polariseeritavad potentsiaalide vahemikus -1.4 V kuni $+1.4$ V küllastatud kalomelelektroodi suhtes (SCE).



Joonis 7. Erinevate süsinikmaterjalide tsüklilised voltammogrammid väljendatuna mahtuvus-potentsiaal teljestikus potentsiaalivahemikus -1.4 V kuni $+1.4$ V vs. SCE 1.0 M TEMA / PC lahuses potentsiaali laotuskiirusel $n = 5$ mV s⁻¹.

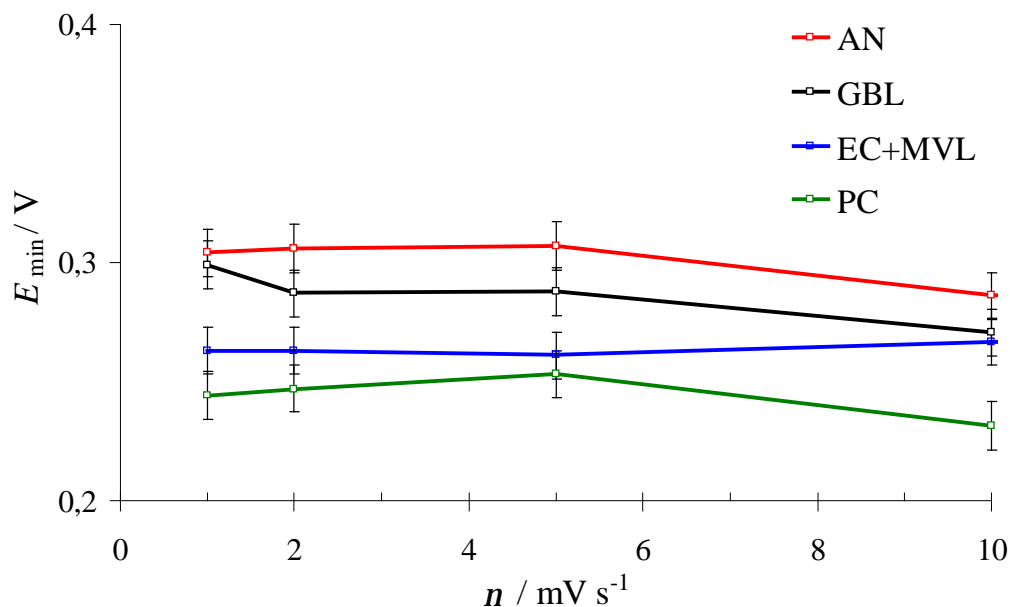
Potentsiaalipiirkonnas 0.25-0.31 V (SCE) esineb voolutiheduse miinimum, mis on erinevate laotuskiiruste korral erineva väärtusega, ning sellele vastav potentsiaal E_{\min} sõltub oluliselt kasutatud solvendist (joonis 8). Voolutiheduse miinimum on põhjustatud elektrilise kaksikkihi difuussest käitumisest null-laengu piirkonnas [2-7].



Joonis 8. Süsinikmaterjali Nr 5 voolutiheduse miinimum väljendatuna voolutihedus-potentsiaal teljestikus 1.0 M TEMA / elektrolüüt lahustes potentsiaali laotuskiirusel $n = 1 \text{ mV s}^{-1}$

PC ja GBL lahuses puudub voolumiinimum suuremate laotuskiiruste $n \geq 10 \text{ mV s}^{-1}$ korral, kuid väiksemate laotuskiirustega on see märgatav. AN ja EC + MVL lahustes esineb voolutiheduse miinimum juba suurtel laotuskiirustel ning eriti hästi on see välja kujunenud EC + MVL lahuses (joonised 5 ja 6).

E_{\min} väärtused eri elektrolüütide lahustes sõltuvad väga vähesel määral laotuskiirusest (joonis 9). E_{\min} väärtus on praktiliselt sõltumatu laotuskiirusest EC + MVL lahuses, mida võiks selgitada antud lahuse suurema polaarsuse väärtusega ($\epsilon(\text{EC}) = 90$).



Joonis 9. Süsinikmaterjali Nr 5 E_{\min} sõltuvus potentsiaali laotuskiirusest 1.0 M TEMA / elektrolüüt lahustes.

Samuti ei täheldatud olulist erinevust E_{\min} väärtustes eri süsinikmaterjalide korral mõõdetuna samas elektrolüüdilahuses.

Saadud andmetest järeldub, et E_{\min} sõltub väga vähesel määral süsiniku omadustest st sünteesitingimustest ning potentsiaali laotuskiirusest ja suurel määral kasutatava elektrolüüdilahuse omadustest. E_{\min} sõltub suuresti potentsiaaligradiendi märgist ehk potentsiaali muutumise suunast. Nähtus on põhjustatud aeglasest adsorptsiooni-desorptsiooni protsessist ja ionide difusioonist (massiülekandest) nanopooridesse, aga ka mõningasest elektrodipotentsiaali nihkest oomilise pingelangu tõttu vastavalt võrrandile

$$E_t = E_{alg} + nt - IR \quad (0 \leq t \leq E_2/n), \quad (19)$$

kus E_{alg} on algpotentsiaal ja t on aeg, n on potentsiaali laotuskiirus, R on järjestiktakistus ja E_2 on potentsiaali ülemine piir.

Väiksemate laotuskiiruste korral väheneb E_{\min} erinevus positiivse ja negatiivse potentsiaaligradiendi korral, kuid siiski ei saa nende mõõtmiste alusel täie kindlusega väita, et E_{\min} vastab antud süsteemi tõelisele null-laengupotentsiaalile. Tõeliseks null-laengupotentsiaaliks loetakse potentsiaali väärtust, kus pinnal keemiliselt või adsorptsiooniliselt seotud osake mõjutab pinnalaengut. Vaba pinnalaengu nullväärtus vastab olukorrale, kus anioonide ja katioonide laengutihedus pinnaühiku kohta on

võrdsed [2-7]. Antud töö raames mõõdetud süsinikmaterjalide korral langevad vaba pinna laeng ja tõeline null-laengu potentsiaal suhtelisel hästi kokku.

Diferentsiaalmahtuvuste väärtused leiti järgmise valemi abil:

$$C = jn^{-1} = j(dE / dt)^{-1}. \quad (20)$$

j - E kõveratest arvatud mahtuvus on väga väikeste laotuskiiruste korral $n \leq 2$ mV/s praktiliselt sõltumatu laotuskiirusest n . Erandiks on AN, kus mahtuvus on laotuskiirusest praktiliselt sõltumatu kui $n \leq 20$ mV/s, tingituna AN lahuse heast juhtivuse väärtusest.

j - E kõveratest arvatud mahtuvuste väärtused on heas kooskõlas elektro-keemilise impedantspektroskoopia andmetest arvatud järjestikmahtuvuse (C_s) väärtustega. Järjestikmahtuvus on arvatud komplekstasandi graafikult (Z'' , Z') vahelduvvoolusagedusel $f = 0.005$ Hz. Saadud mahtuvuste väärtused on toodud tabelites 3 ja 4.

Tabel 3. Erinevatest süsinikmaterjalidest valmistatud elektroodide tihedused ja spetsiifilised mahtuvused [$F g^{-1}$] 1.0 M TEMA erinevate elektrolüütide lahustes (arvatud tsüklilistest voltammogrammidest laotuskiirusega 1 mV s^{-1})

Süsinik- materjal	ρ [$g \text{ cm}^{-3}$]	Mahtuvus, C [$F g^{-1}$]							
		AN		EC+MVL		PC		GBL	
		neg	pos	neg	pos	neg	pos	neg	pos
Nr 1	0.75	108	123	109	123	103	123	99	126
Nr 2	0.71	115	128	113	122	110	127	105	128
Nr 3	0.69	110	117	109	114	104	117	104	120
Nr 4	0.69	116	125	120	126	113	124	110	127
Nr 5	0.68	117	126	118	122	111	125	111	128
Nr 6	0.68	113	122	113	119	110	121	107	123

Tabel 4. Erinevatest süsinikmaterjalidest valmistatud elektroodide tihedused ja spetsiifilised mahtuvused [$F g^{-1}$] 1.0 M TEMA erinevate elektrolüütide lahustes (arvutatud elektrokeemilisest impedantsspektoskoopiast $AC = 5$ mV ja $f = 10$ mHz)

Süsinik- materjal	ρ [g cm ⁻³]	Järjestikmahtuvus, C_s [$F g^{-1}$]							
		AN		EC+MVL		PC		GBL	
		neg	pos	neg	pos	neg	pos	neg	pos
Nr 1	0.75	99	142	71	136	65	145	63	141
Nr 2	0.71	108	149	89	134	80	137	78	139
Nr 3	0.69	105	141	91	135	75	133	79	132
Nr 4	0.69	109	146	102	144	86	147	88	133
Nr 5	0.68	113	148	103	139	95	146	90	135
Nr 6	0.68	104	136	92	130	89	139	86	133

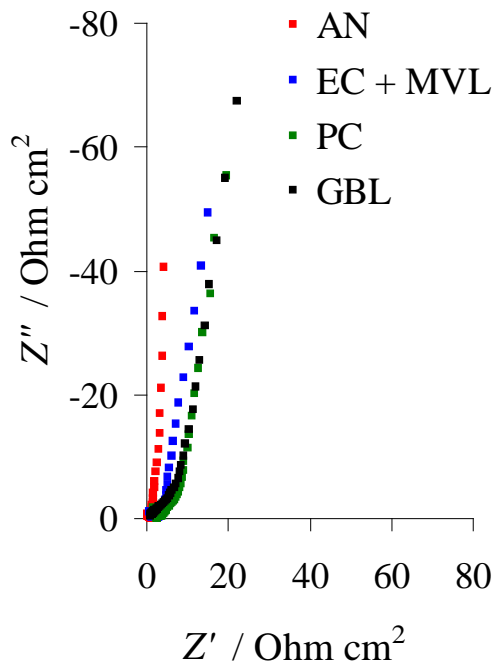
Saadud andmetest leiti, et järjestikune diferentsiaalmahtuvus on sagedusest sõltumatu ainult väga väikeste sageduste korral ($f \leq 0.005$ Hz). Suurematel sagedustel on C_s sagedussõltuvus küllaltki märkimisväärne, mille põhjuseks on kirjanduse põhjal [1-8] väike vahelduvvoolu läbistussügavus, võrreldes poori pikkusega (valem 15). Diferentsiaalmahtuvuse miinimumi alas on järjestikmahtuvuse sagedussõltuvus väiksem, sest null-laengupotentsiaali piirkonnas püstituvad tasakaalulised mahtuvused kiiremini. Mahtuvuse kasv null-laengupotentsiaalil suurematel potentsiaalidel on tingitud ionatmosfääri efektiivse paksuse vähenemisest, mistõttu kasvab ionide Gibbsi adsorptsioon kui $|E| > E_{\sigma = 0}$ [2-8]. Erinevate elektrolüüdilahuste korral on märgata mõningast järjestikmahtuvuse langust negatiivsete potentsiaalide piirkonnas. Ilmselt on põhjus solventide erinevates viskoossuses ja dielektilises läbitavuses, mille tõttu on PC ja GBL lahustes raskendatud ionide transport nanopooridesse ning sellest tulevalt ka mõningane järjestikuse mahtuvuse langus.

Joonistelt 5 ja 6 võib näha, et potentsiaalide negatiivses ja positiivses alas on voolutiheduste väärtused erinevad. Materjali positiivse pinnalaengu korral moodustavad kaksikkihi adsorbeerunud BF_4^- anioonid, negatiivse pinnalaengu korral $(C_2H_5)_3CH_3N^+$ katioonid. BF_4^- anioonid on tunduvalt väiksemate mõõtmetega (kui mitte arvestada solvaatkatet). Eksperimentaalselt on leitud, et anioonid adsorbeeruvad pinnale märgatavalt tugevamini kui katioonid, st et anioonide pindliig on suurem kui katioonide

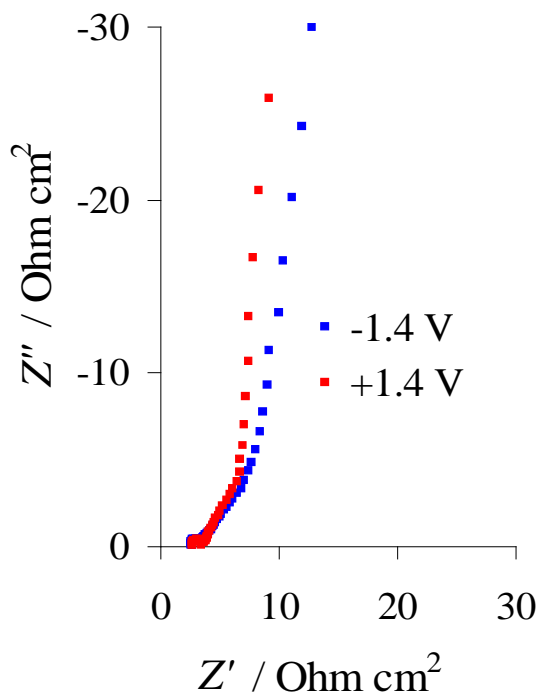
pindliig [12]. Anioonid liiguvad pinnale tunduvalt lähemale, nad desolvateeruvad paremini kui katioonid. Anioonide adsorptsiooni puhul, st positiivselt laetud pinnal moodustuva kaksikkihi paksus on väiksem kui negatiivselt laetud pinnal (katioonide adsorptsioon) ning seetõttu on ka j - E kõveratel anoodsetel potentsiaalidel suuremad voolutiheduse väärtused ning vastav adsorptsiooniline mahtuvus on samuti kõrgem.

4.2. Elektrokeemiline impedantspektroskoopia

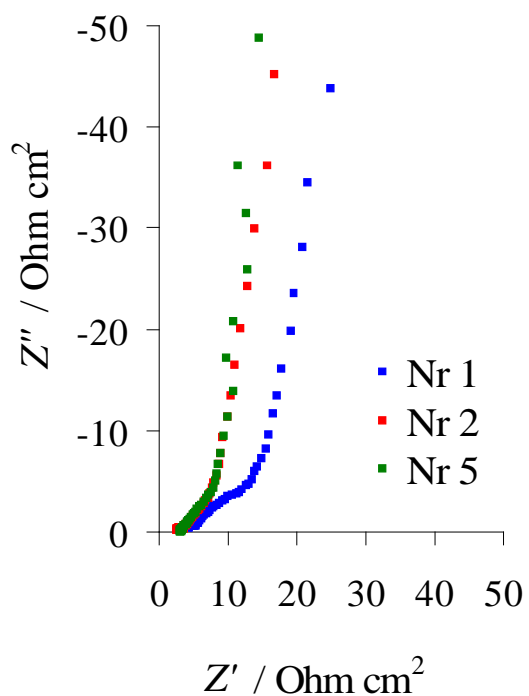
Imaginaartakistuse (Z'') reaaltakistusest (Z') sõltuvused ehk nn Nyquisti sõltuvused mõõdeti eelpool mainitud elektrolüüdilahustes vahelduvvoolu sageduste vahemikus $1 \times 10^{-3} < f < 1 \times 10^5$ Hz potentsiostaatiliselt potentsiaali fikseeritud väärtustel vahemikus -1.4 V kuni $+1.4$ V vs. SCE. Saadud andmetele tuginedes võib väita, et Z'' , Z' kõverate kuju sõltub kasutatud elektrolüüdist (joonis 10), elektroodi potentsiaalst (joonis 11) ning väga olulisel määral uuritavast süsinikmaterjalist (joonis 12).



Joonis 10. Z'' - Z' sõltuvused süsinikmaterjali Nr 2 korral erinevate 1.0 M TEMA / elektrolüüt lahustes potentsiaalil -1.4 V vs. SCE



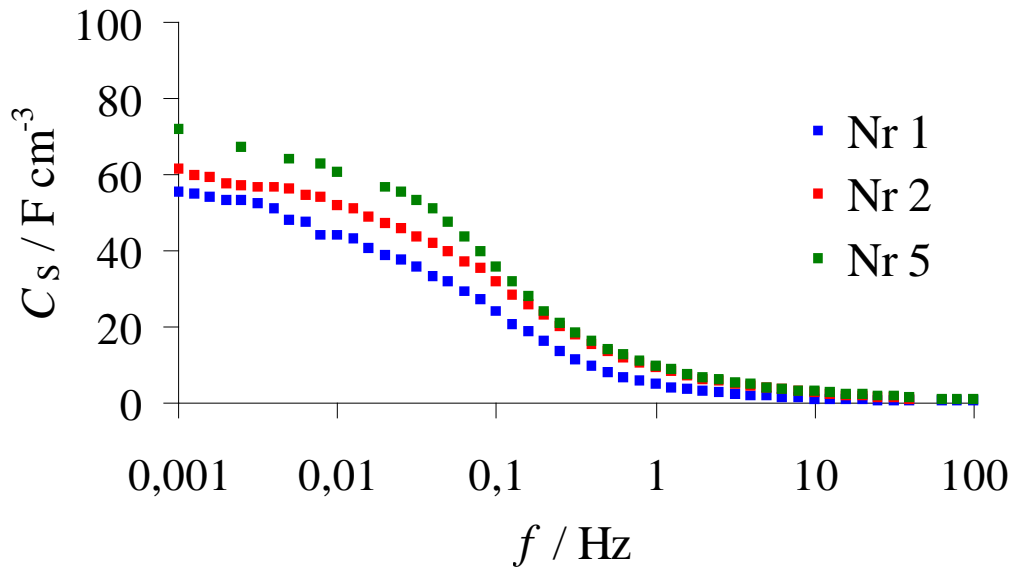
Joonis 11. Z'' - Z' sõltuvused süsinikmaterjali Nr 2 korral eri potentsiaalidel 1.0 M TEMA / PC lahuses



Joonis 12. Z'' - Z' sõltuvused eri süsinikmaterjalide korral 1.0 M TEMA / PC lahuses potentsiaalil -1.4 V vs. SCE

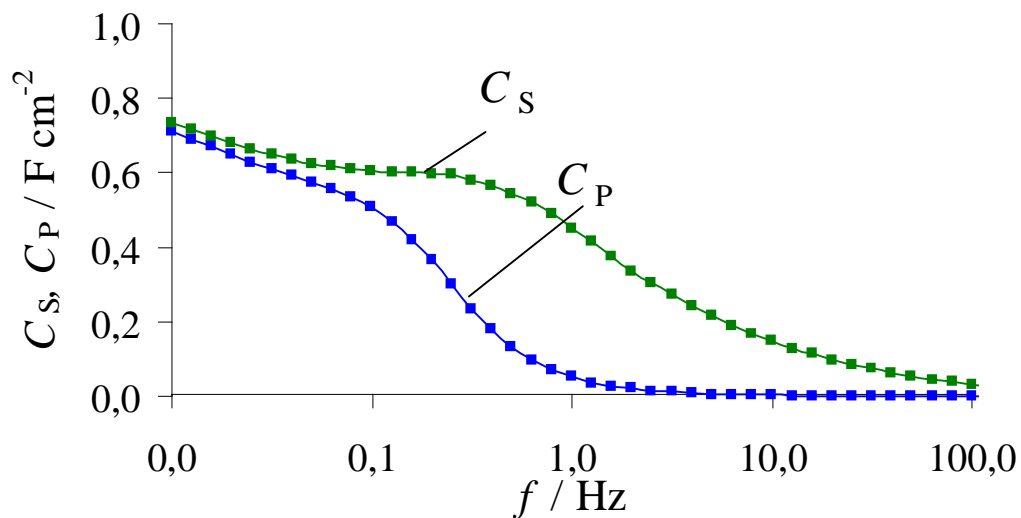
Saadud kõveratelt määrati faasinurga q väärtused ning Z'' , Z' sõltuvustest arvutati järjestikmahtuvuse C_S väärtused (Tabel 4).

Nagu jooniselt 13 nähtub, saavutab C_S piirväärtuse sageduse lähenemisel nullsagedusele ($\omega \rightarrow 0$), mis selgitab, et limiteerivaks staadiumiks on adsorptsioon nanopooridesse.

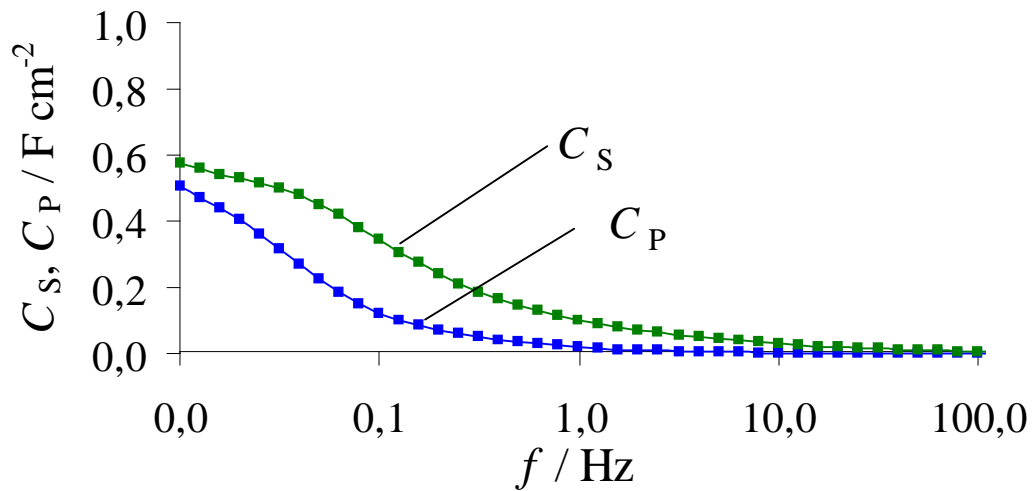


Joonis 13. C_s sõltuvus vahelduvvoolu sagedusest eri süsinikmaterjalide korral 1.0 M TEMA / PC lahuses potentsiaalil -1.4 V vs. SCE

Kui järjestikmahtuvuse ja paralleelmahtuvuse (C_P) suhe on 1, siis faradiprotsessi ehk elektrokeemilist reaktsiooni elektrodidel praktiliselt ei kulge ja tegemist on ideaalselt polariseeritavate elektrodidega. Kui järjestikmahtuvuse ja paralleelmahtuvuse suhe on erinev 1-st, siis toimub elektrodidel elektrokeemiline reaktsioon. C_P ja C_s sõltuvused vahelduvvoolu sagedusest on toodud joonistel 14 ja 15.

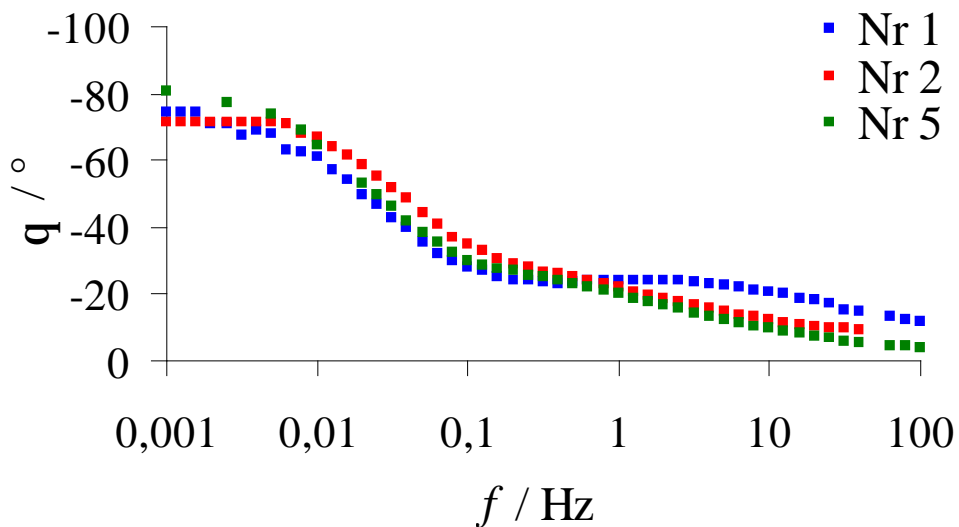


Joonis 14. C_P ja C_s sõltuvused vahelduvvoolu sagedusest süsinikmaterjali Nr 5 korral 1.0 M TEMA / AN lahuses potentsiaalil -1.4 V vs. SCE



Joonis 15. C_P ja C_S sõltuvused vahelduvvoolu sagedusest süsinikmaterjali Nr 5 korral 1.0 M TEMA / PC lahuses potentsiaalil -1.4 V vs. SCE

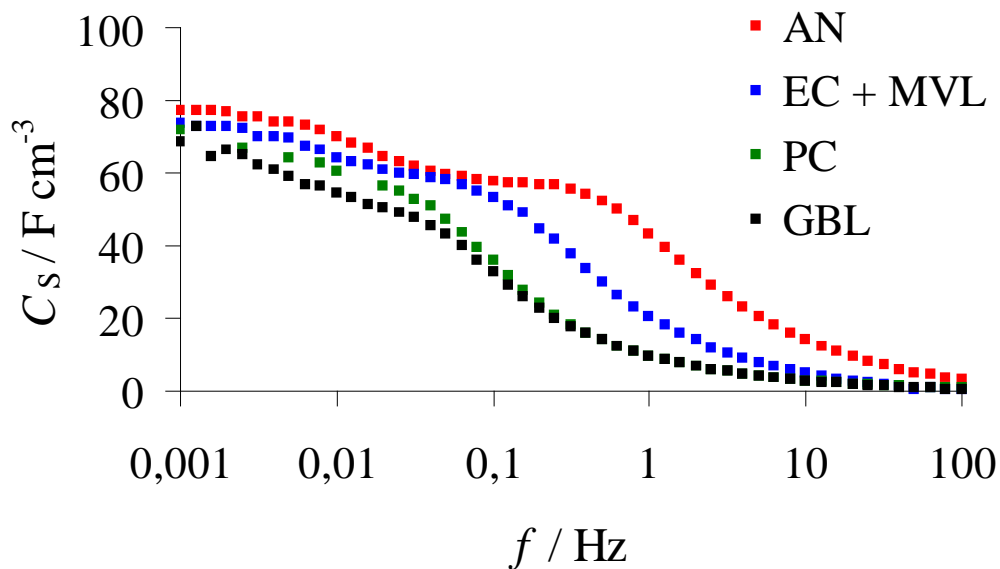
Kõrgetel vahelduvvoolusagedustel on järjestikmahtuvuse ja faasinurga väärtused nullilähedased (joonised 13 ja 16).



Joonis 16. Faasinurga sõltuvus vahelduvvoolu sagedusest erinevate süsinikmaterjalide korral 1.0 M TEMA / PC lahuses potentsiaalil -1.4 V vs. SCE

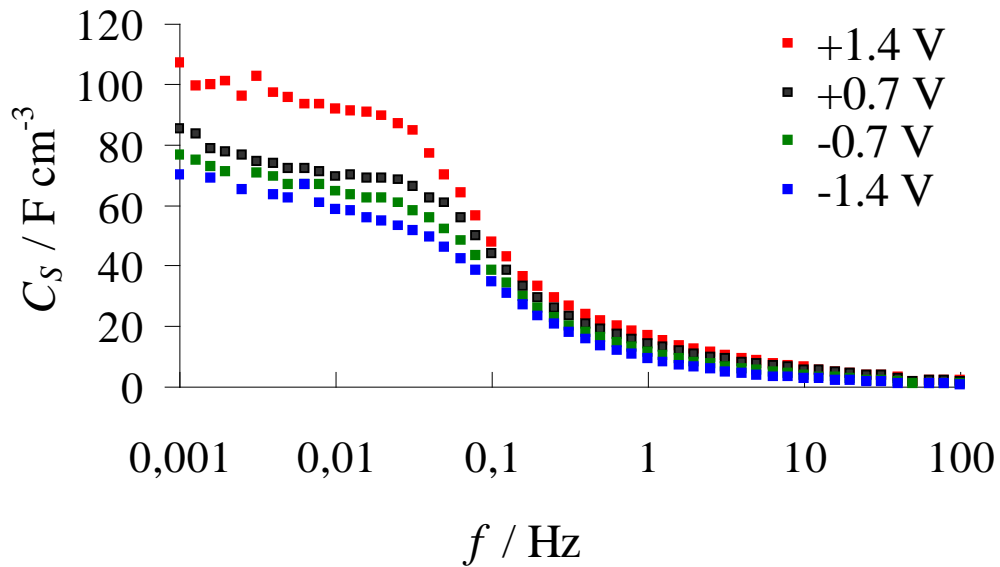
Ioonid ei jõua oma massi ja inertsit tõttu vahelduvpinge rütmis kaasa võnkuda ning poorne elektrood käitub sileda pinnana. Samuti ei püstita potentsiaal nanoporse süsinikmaterjali eri osades samaaegselt. Poorides olevad ioonid jäävad suurte sageduste korral väiksema potentsiaali muutumise piirkonda, kuna väljatugevus poori sügavuses läheneb nullile.

Olenevalt kasutatavast elektrolüüdist algab vahemikus kuni 10 Hz nii faasinurga kui ka mahtuvuse absoluutväärtuste kasv ning sagedusel 5 mHz kuni 10 mHz on C_s saavutanud oma piirväärtuse ning edaspidi enam märkimisväärselt ei muutu. Erinevates elektrolüüdilahustes saavutab C_s piirväärtuse erinevate sageduste korral, kuna difusiooniprotsesside kiirused on uuritavates lahustes erisugused, tingituna elektrolüüdilahuste viskoossuste erinevusest (joonis 17).



Joonis 17. C_s sõltuvus vahelduvvoolu sagedusest süsinikmaterjali Nr 5 korral 1.0 M TEMA / elektrolüüt lahustes potentsiaalil -1.4 V vs. SCE

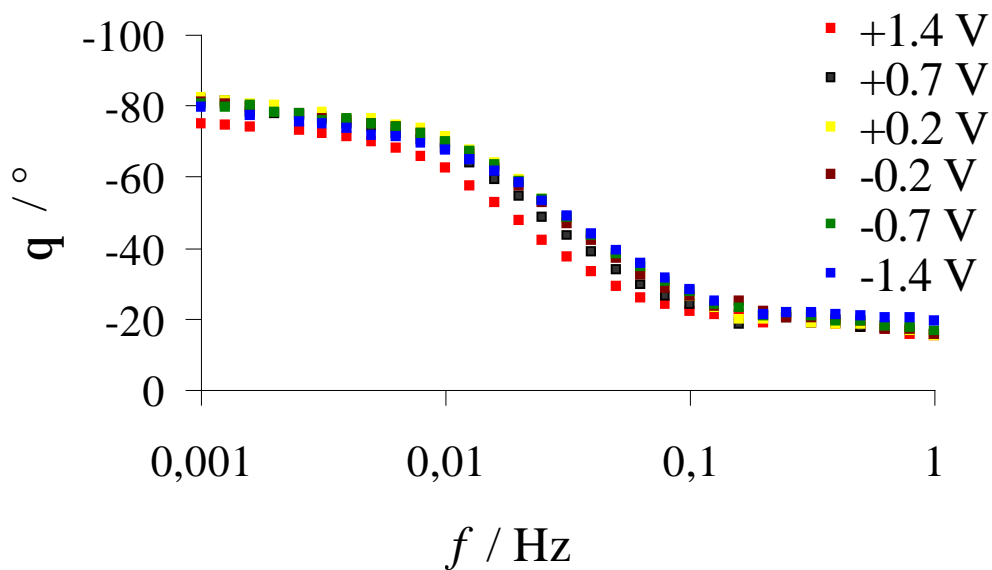
Järjestikmahtuvuse platoole ülemineku sagedus ja mahtuvuse absoluutväärtus sõltuvad suuresti uuritavast süsinikmaterjalist. Näiteks järeltöötlemata materjalide puhul (Nr 1 ja 2), kus väiksema diameetriga pooride osakaal on suhteliselt suur, on elektrolüüdi ionide difusioon pooridesse piiratud just negatiivsete potentsiaalide piirkonnas, ilmselt seetõttu, et katioonide lineaarmõõdmed on liiga suured mahtumaks nanopooridesse. Positiivsete elektroodipotentsiaalide piirkonnas seda nähtust ei täheldatud (joonis 18).



Joonis 18. C_S sõltuvus vahelduvvoolu sagedusest süsinikmaterjali Nr 5 korral 1.0 M TEMA / PC lahuses eri potentsiaalidel (E vs. SCE)

Elektroodimaterjali mahtuvus sõltub väga oluliselt elektroodi potentsiaalist (joonis 18). Suurema juhtivusega elektrolüüdilahuste puhul on sõltuvused küll väiksemad, kuid siiski märgatavad.

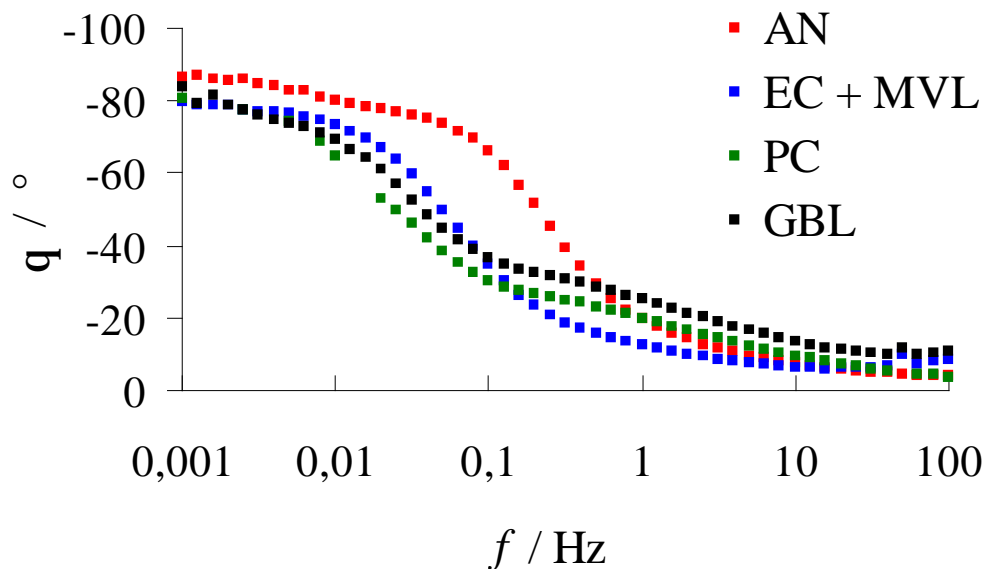
Faasinurga sageduse sõltuvustest mõõdetuna eri potentsiaalidel selgub, et sama materjali korral faasinurk praktiliselt ei sõltu potentsiaalist (joonis 19). Erandiks on kõige positiivsem potentsiaal $E = +1.4$ V (vs. SCE), kus suure tõenäosusega hakkavad juba toimuma faradiprotsessid, mistõttu on potentsiaalil +1.4 V oodata madalamat faasinurga väärtust ning mõnevõrra suuremat mahtuvust [2-7].



Joonis 19. Faasinurga sõltuvus vahelduvvoolu sagedusest süsinikmaterjali Nr 5 korral 1.0 M TEMA / PC lahuses eri potentsiaalidel (E vs. SCE)

Samas elektrolüüdilahuses mikropoorsete materjalide korral saavutab q sagedusest sõltuvus platoo madalamatel sagedustel kui töödeldud materjalide puhul, kus pooride suurus on elektrolüüdi ionidele sobivam ning q platoo saavutumine on kiirem.

Erinevate elektrolüütide lahuste korral sama materjali puhul saavutab kõige kiiremini q väärtus platoo AN lahuses, kus faasinurga väärtus on samuti kõige kõrgem. Sellele järgneb elektrolüütide segu EC + MVL ning q väärtused PC ja GBL lahustes on suhteliselt lähedased, kuid kõige madalamad (joonis 20).



Joonis 20. Faasinurga sõltuvus vahelduvvoolu sagedusest süsinikmaterjali Nr 5 korral 1.0 M TEMA / elektrolüüt lahustes potentsiaalil -1.4 V vs. SCE

Kompleksimpedantsi graafikud nn Nyquisti graafikud võib jagada nelja põhilisse ossa [2-7]. Suurtel vahelduvvoolu läbistussügavustel (väga madalatel sagedustel $f \leq 10^{-1}$ Hz) käitub nanoporne elektrood ruumilisena, kuna vahelduvvoolu ja seega ka ionide sisenemissügavus l (võrrand 15) on suurem kui nanopoori pikkus ja vahelduvvoolu signaal detekteerib väga suurt osa pooriruumalast [1-8]. Z'' , Z' kõveratest leitud faasinurga väärtused selles piirkonnas lähenevad asümptootiliselt -85 kuni -90 kraadini. See viitab antud süsinikmaterjalide korral puhtalt adsorptsioonilisele ehk mahtuvuslikele omadustele.

Siinkohal tuleb siiski mainida, et madalatel sagedustel (suured l väärtustel) on impedantsi ja samuti ka faasinurga väärtused iseloomulikud geomeetriliselt mitteideaalse faasielemendi käitumisele kuna $q \leq 90^\circ$. Ideaalsusest kõrvalekaldumine on mõnevõrra sõltuv elektroodipotentsiaalst ja ka kasutatavast elektrolüüdist. Kuna kõrvalekalded on väikesed, siis viitab see asjaolule, et pooride suuruse jaotus nanoporses süsinikus on diskreetne [36], mis on ka heas vastavuses eripinna mõõtmiste andmetega.

Kõrgematel vahelduvvoolu sageduste väärtustel (madalamal vahelduvvoolu sisenemissügavusel) on signaali läbistussügavus väiksem kui pooride pikkus, nii et vahelduvvoolusignaali ainult osa pooriruumalast, st nanopooride pinnast. Z'' , Z'

graafikutel nimetatakse seda ala poorsuse piirkonnaks (st Z'' on limiteeritud aeglase Warburgi difusioonilise takistuse poolt, $a_w = 0.5$) ja faasinurk läheneb antud piirkonnas -45° [2-7]. Kõrgetel sagedustel on hästi väljendunud nõrgalt kokkusurutud poolring (joonised 12-14) faasinurgaga $d \approx 0$ ja Z'' , Z' sõltuvuse tõusunurga väärtusega $b \sim 0$ ($b = 0$ vastab puhtale laenguülekandest limiteeritud protsessile, $b = 45^\circ$ vastab aeglase difusiooni kiirusega limiteeritud laenguülekande või osalise laenguülekande protsessile [1-7]). Seega tulenevalt graafikute 10-12 ning 16 ja 17 kujust ja modelleerimise andmetest on väga kiire heterogeense adsorptsiooni staadium (st osalise laenguülekande reaktsioon) ilmselt võimalik ka nanopoorse süsiniku ja elektrolüüdilahuse piirpinnal [2 - 7].

5. KOKKUVÕTE

Antud töös uuriti titaankarbiidist sünteesitud nanopoorsete süsinikmaterjalide elektrokeemilisi karakteristikuid erinevates elektrolüütide lahustes. Uuritavateks materjalideks olid erinevatel sünteesitingimustel kloreerimisprotsessi käigus saadud süsinikmaterjalid (Nr 1 - 3) ja nende järeltöötlemise käigus saadud süsinikmaterjalid (Nr 4 - 6). Elektrolüütidena kasutati trietüülmetüülammoonium tetrafluoroboraadi lahuseid atsetonitriilis, propüleen-karbonaadis, γ -butürolaktoonis ja etüleenkarbonaadi ning madala viskoossusega lisandi segus.

Selgitamaks nanopoorsete süsinikmaterjalide elektrokeemilist "käitumist", määrati töö käigus süsinikmaterjalide eripind, pooride koguruumala ja mikropooride ruumala, keskmine poori diameeter jne. Süsinikmaterjalide ja vastavate järeltöödeldud süsinikmaterjalide karakteristikuid võrreldes selgus, et modifitseerimine ei suurenda oluliselt eripinda. Mõningal määral paraneb pooride koguruumala ja suureneb keskmine pooridiameeter. Sellele tuginedes võib öelda, et modifitseerimine niiöelda „aktiveerib poore“.

Süsinikmaterjalide elektrokeemilisi omadusi uuriti elektrokeemilise impedantspektroskoopia ning tsüklilise voltamperomeetria ja galvanostaatiliste meetodite abil. Saadud andmetele tuginedes võib väita, et madalamal temperatuuril sünteesitud ja järeltöötlemata süsinikmaterjalid sisaldavad suure hulga poore, mis ei ole elektrolüüdi positiivselt laetud ioonidele ligipääsetavad. Seetõttu kujunes katoode mahtuvus (mõõdetuna kõikide kasutatud meetoditega) oodatust väiksemaks. Positiivsete potentsiaalide piirkonnas, kus leiab aset anioonide adsorptsioon, seda nähtust ei täheldatud.

Samuti mõjutab süsinikmaterjalide elektrokeemilisi omadusi elektrolüüt. Elektrolüüdidlahuste suhteliselt kõrge viskoossus (PC ja GBL korral) tingib elektrolüüdi ionide piiratud difusiooni nanopooridesse ning aeglasema adsorptsioonitasakaalu püstitumise nanopoorides. Madalama viskoossusega solventide lahustes on difusioon oluliselt kiirem ja adsorptsioonitasakaal püstitub kiiremini, mistõttu on madalama viskoossusega solventide lahustes mõõdetud j - E kõverate kuju ideaalilähedane juba suhteliselt suurtel potentsiaali laotuskiirustel.

j-E kõverate analüüsil selgus, et potentsiaalipiirkonnas 0.25 – 0.31 V esinev voolutiheduse miinimum sõltub väga vähesel määral sünteesitingimustest ning potentsiaali laotuskiirusest ja suurel määral kasutatava elektrolüüdilahuse omadustest.

Elektrokeemilise impedantsspektroskoopia andmetest selgub, et erinevates elektrolüüdilahustes saavutab C_s piirväärtuse erinevate sageduste korral, kuna massiülekanne kiirused nanopoorides on uuritavates lahustes erisugused. Järjestikmahtuvuse platoole ülemineku sagedus ja mahtuvuse absoluutväärtus sõltuvad suuresti uuritavast süsinikmaterjalist. Selgus, et järeltöötlemata materjalide korral, kus väiksema diameetriga pooride osakaal on suhteliselt suur, on elektrolüüdi ionide difusioon pooridesse piiratud just negatiivsete potentsiaalide piirkonnas.

Elektrokeemilise impedantsspektroskoopia andmetele tuginedes võib väita, et elektroodimaterjali mahtuvus, takistus ja faasinurk sõltuvad väga oluliselt kasutatavast elektrolüüdist ja elektroodipotentsiaalidest.

Arvestades eelnevaid uurimustöid [2-7, 29-33] ja käesoleva töö käigus kogutud andmeid, võib öelda, et paremate mahtuvuslike omaduste saavutamiseks peab süsinikmaterjali poori suurus olema kasutatava elektrolüüdi ionidele sobiv. Nagu käesolevast tööst selgus, on järeltöödeldud süsinik sobiva poorijaotuse tõttu suurepärase superkondensaatori elektroodimaterjal. Kasutatav elektrolüüt mõjutab superkondensaatori mahtuvuse ja takistuse väärtusi. Madalama viskoossusega solventide puhul on elektrolüüdi ionide difusioonikiirus nanopooridesse ning adsorptsioonitasakaalu püstitumine nanopoorides kiire, kõrgema viskoossusega solventide puhul (nagu PC ja GBL) on elektrolüüdi ionide difusioon nanopooridesse takistatud. Sellest tuleneb, et madalama viskoossusega solventid on superkondensaatori elektrolüütidena eelistatud. AN ei ole soovitatav solvent eelkõige oma tervist kahjustavate omaduste poolest ning seetõttu vajaksid edasist uurimist madala viskoossusega karbonaatide ja lisandite segud.

6. KASUTATUD KIRJANDUS

1. B.E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors. Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, 1999.
2. E. Lust, G. Nurk, A. Jänes, M. Arulepp, L. Permann, P. Nigu, P. Möller, *Condensed Matter Physics* 5 (2002) 307.
3. E. Lust, G. Nurk, A. Jänes, M. Arulepp, P. Nigu, P. Möller, S. Kallip, V. Sammelseg, *Journal of Solid State Electrochemistry* 7 (2003) 91.
4. M. Arulepp, L. Permann, J. Leis, A. Perkson, K. Rumma, A. Jänes, E. Lust, *J. Power Sources* 133 (2004) 320.
5. A. Jänes, L. Permann, M. Arulepp, E. Lust, *Electrochemistry Communications* 6 (2004) 313.
6. A. Jänes, L. Permann, M. Arulepp, E. Lust, *J. of Electroan. Chem.* 569 (2004) 257.
7. A. Jänes, L. Permann, P. Nigu, E. Lust, *Surface Science* 560 (2004) 145.
8. M. Arulepp, Electrochemical characteristics of porous carbon materials and electrical double layer capacitors, Ph.D Thesis, Tartu University Press, 2003.
9. Y.A. Maletin, N.G. Strizhakova, V.Y. Izotov, A.A. Mironova, S.G. Kozachkov, V.V. Danilin, S.N. Podmogilny, M. Arulepp, J.A. Kukushkina, A.J. Kravchik, V.V. Sokolov, A. Perkson, J. Leis, J. Zheng, S.K. Gordeev, J.Y. Kolotilova, J. Cederström, C.L. Wallace, Supercapacitor and a method of Manufacturing such a supercapacitor, US Patents Nos. 6602742 and 6697249.
10. S. Amokrane and J.P. Badiali, *J. Electroanal. Chem.* 266 (1989) 21.
11. S. Amokrane and J.P. Badiali, in J. O'M. Bockris, B.E. Conway and R.E. White (Eds.), *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol. 22, Plenum Press, New York, 1991, p. 1.
12. E. Lust, A. Jänes, K. Lust and M. Väärtnõu, *Electrochim. Acta* 42 (1997) 771.
13. V.V. Emets, B.B. Damaskin and V.E. Kazarinov, *Elektrokhimiya* 31 (1995) 787.
14. R. de Levie, *Electrochim. Acta* 8 (1963) 751.
15. R. de Levie, *Electrochim. Acta* 9 (1964) 1231.
16. R. de Levie, *J. Electroanal. Chem.* 281 (1990) 1.
17. J.R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy*, Wiley, New York, 1987.
18. I. Roušar, K. Micka and A. Kimla, *Electrochemical Engineering*, Vol. 2, Elsevier, Amsterdam, 1986.
19. A.N. Frumkin and V.I. Melik-Gaikazyan, *Dokl. akad. nauk SSSR* 77 (1951) 855.
20. W. Lorenz, *Z. Elektrochem.* 62 (1958) 192.
21. R.P. Armstrong, W.P. Rice and H.R. Thrisk, *J. Electroanal. Chem.* 16 (1968) 517.
22. U. Rammelt, G. Reinhard and K. Rammelt, *J. Electroanal. Chem.* 180 (1980) 327.
23. G. Paasch, M. Schwarzenberg, K. Jobst and L. Sawtchenko, *Mat. Sci. Forum* 62-64 (1990) 455.
24. G. Paasch, K. Micka and P. Gersdorf, *Electrochim. Acta* 38 (1993) 2653.
25. P. J. F. Harris, *Carbon nanotubes and related structures*, Cambridge: University Press, 1999.
26. S. K. Gordeev, S. A. Kukushkin, A. V. Osipov, Yu. V. Pavlov, *Phus. Solid. State.* (An English translation of the journal, *Fizika Tverdogo Tela*) 42 (2000) 2314.
27. E. A. Smorgonskaya, R. N. Kyutt, A. V. Shchukarev, S. K. Gordeev, A. V. Grechinskaya, *Semiconductors* (An English translation of the Journal, (*Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov*)) 35 (2001) 661.

28. E. Smorgonskaya, R. Kyutt, A. Danishevskii, C. Meaudre, O. Marty, S. Gordeev, A. Grechinskaya, *Journal of Non-Crystalline Solids* 810 (2002) 299-302.
29. A. Perkson, Synthesis and characterisation of nanostructured carbon, Ph.D. Thesis, Tartu University Press, 2002.
30. J. Leis, A. Perkson, M. Arulepp, M. Käärrik, G. Svensson, *Carbon* 39 (2001) 2043.
31. J. Leis, A. Perkson, M. Arulepp, P. Nigu, G. Svensson, *Carbon* 40 (2002) 1559.
32. A. Perkson, J. Leis, M. Arulepp, M. Käärrik, S. Urbonaite, G. Svensson, *Carbon* 41 (2003) 1729.
33. J. Leis, A. Perkson, M. Arulepp, Method to modify pore characteristics of porous carbon and porous carbon materials by the method International Patent Application WO 2004094307, 2004.
34. S. J. Gregg, K. S. W. Sing, Adsorption. Surface Area and Porosity, Academic Press, London, 1982.
35. M. Ue, *Electrochim. Acta* 39 (1994) 2083.
36. H.-K. Song, Y.-H. Jung, K.-H. Lee, L. H. Dao, *Electrochim. Acta*, 44 (1999) 3513.

7. SUMMARY

This master thesis regards to the electrochemical characterization of nanoporous carbon in different electrolyte solutions. Six different materials synthesised from titanium carbide through the chlorination process were investigated. Three of these carbon materials were used as direct products of the chlorination process, the other three were additionally modified after the chlorination process. The electrolyte solutions of this study were made by dissolving triethylmethylammonium tetrafluoroborate in different polar nonaqueous solvents, particularly in acetonitrile (AN), propylene carbonate (PC), γ -butyrolactone (GBL) and ethylene carbonate mixed with another, low viscosity solvent (EC + LVS). To explain the electrochemical behaviour of nanoporous carbon materials the surface area, total pore volume, the volume and average pore diameter of micro pores, were measured using low-temperature nitrogen adsorption methods. Difference of the carbide-derived carbon and additionally modified carbon materials is found in the different porosity. Modified carbon materials have somewhat higher surface area and the total porosity; also the median pore size is larger than in unmodified carbide-derived carbon. Thus we can say that the modification expands and „activates” the pores.

The electrochemical impedance spectroscopy, different chronoamperometric and galvanostatic methods were used to investigate the electrochemical behaviour of carbon materials.

This study confirmed that Et_3MeN^+ -ions are too big to access the nanopores smaller than 6-7 Å. Therefore, the current density values were unexpectedly small in the negative region of electrode potentials. Oppositely, there was no big difference in current density values for different carbon materials in the positive region of electrode potentials, thus experimentally confirming the smaller size of BF_4 anions compared to the quaternary ammonium cations.

Further, it was observed that establishment of the adsorption equilibrium in nanopores is a very slow process, especially when relatively viscous PC or GBL solutions ($\eta \sim 2.5 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ and $1.7 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$, respectively) were used. It is expected that the less viscous is the electrolyte, the higher is the “effective” diffusion coefficient of the ions in nanopores. This would explain, why the shape of $j - E$ curves is close to the ideal when measured in

AN ($\eta \sim 0.3 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$) or EC + LVS solutions, which are significantly less viscous compared to the PC solutions.

In j - E curves recorded at small scan rates, the current density demonstrates a minimum in the region of potentials from 0.25 V to 0.31 V (vs. SCE). This is explained by the diffuse nature of the electric double layer in the region of zero charge. The current minima are noticeably better expressed in AN and EC + LVS solutions. It was observed that the potential value in this minimum slightly depends on the synthesis conditions of the carbon material and on the potential scan rate; however, the strong influence of the electrolyte properties was observed.

The kinetics of diffusion and adsorption processes differs significantly in different electrolyte solutions used and therefore the series and parallel capacitance values, C_S and C_P , achieve the limiting values at different ac frequencies.

In more viscous electrolyte solutions, C_S depends remarkably on the carbon material. For instance, in the carbon material No 1, which has the highest content of nanopores among the samples studied, the restricted diffusion of the electrolyte ions into the pores was observed at negative electrode potentials. Obviously, the electrolyte cations were “too big” to penetrate into the nanopores. Worth noting is that this phenomenon did not appear in positive region of potentials. The differential series capacitance, series resistance and the phase angle of the electrode material also depend on the electrode potential and electrolyte.

To achieve high capacitance values, the pore size of carbon material has to be convenient to the electrolyte ions. As it is shown in this work, the modified TiC-derived nanoporous carbon materials are suitable to use as electrode materials in the EDL capacitors.

Results of this study revealed that EDLC using the nanoporous carbon is very sensitive to the electrolyte. It was mentioned above that establishment of the adsorption equilibrium in nanopores is rather slow process. Therefore, the electrolytes of low viscosity are strongly requested for the EDL capacitors based on nanoporous carbon. Acetonitrile is undoubtedly the best electrolyte solvent for the EDL capacitors. Unfortunately, it is included in the list of potentially hazardous compounds. The alternative mixed electrolyte solvents using different low viscosity additives are under the study.

TÄNUSÕNAD

Antud magistritöö praktiline osa teostati Tartu Tehnoloogiad OÜ-s. Täna Tartu Tehnoloogiad OÜ kollektiivi, kelle abil sai võimalikuks mõõtmiste läbiviimine ja andmete kogumine. Eriti suured tänud heade soovitude ja kommentaaride ning töö praktilise poole korraldamise eest Mati Arulepale ja Jaan Leisile. Samuti tänan oma juhendajaid Alar Jänest ja Enn Lusti nende kannatlikkuse ja heade nõuannete eest. Veel tahan tänada oma töökaaslaseid Keskkonnainspektsiooni Järvamaa osakonnast, kelle toetusel ja kaasaelamisel sai töö lõpule viidud.

Tänud kõigile, kes leiavad, et nad selle töö valmimisele kaasa aitasid.

PUBLIKATSIOONIDE LOETELU

1. E. Lust, G. Nurk, A. Jänes, M. Arulepp, **L. Permman**, P. Nigu, P. Möller, Electrochemical properties of nanoporous carbon electrodes, *Condensed Matter Physics*, Vol.5, No2(30) (2002) 307-328.
2. A. Jänes, **L. Permman**, P. Nigu, E. Lust, Influence of solvent nature on the electrochemical characteristics of nanoporous carbon | 1M (C₂H₅)₃CH₃NBF₄ electrolyte solution interface, *Surface Science* 560 (2004) 145-157.
3. M. Arulepp, **L. Permman**, J. Leis, A. Perkson, K. Rumma, A. Jänes, E. Lust, Influence of the solvent properties on the characteristics of a double layer capacitor, *J. Power Sources* 133 (2004) 320-328.
4. A. Jänes, **L. Permman**, M. Arulepp, E. Lust, Voltammetric and electrochemical impedance spectroscopy studies of nanoporous carbon | 1M (C₂H₅)₃CH₃NBF₄ electrolyte solution interface, *J. Electroanal. Chem.*, 569 (2004) 257-269.
5. A. Jänes, **L. Permman**, M. Arulepp, E. Lust, Electrochemical characteristics of nanoporous carbide-derived carbon materials in nonaqueous electrolyte solutions, *Electrochem. Comm.* 6 (2004) 313-318.
6. **L. Permman**, M. Lätt, J. Leis, M. Arulepp, Electrical double layer characteristics of nanoporous carbon derived from titanium carbide, *Electrochim. Acta* (submitted).

ORIGINAALPUBLIKATSIOONID