

TARTU ÜLIKOOL  
LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND  
Keemia instituut

Martin Arras

**Alumiiniumkarbiidist sünteesitud süsinikmaterjalid naatriumioonakude  
elektroodimaterjalidena**

Bakalaureusetöö (6 EAP)

Füüsika, keemia ja materjaliteaduse õppekava, materjaliteaduse eriala

Juhendajad: Kenneth Tuul, MSc,

Anu Adamson, MSc,

Annabel Olgo, BSc

Tartu 2022

# INFOLEHT

## **Alumiiniumkarbiidist sünteesitud süsinikmaterjalid naatriumioonakude elektroodi-materjalidena**

Töö eesmärgiks oli sünteesida alumiiniumkarbiidist ( $\text{Al}_4\text{C}_3$ ) süsinikmaterjalid, mis sobiksid naatriumioonakude anoodimaterjalideks. Süsinikmaterjalid saadi  $\text{Al}_4\text{C}_3$  kloreerimisel 800 °C, 700 °C ja 600 °C juures, misjärel järeltöödeldi saadud materjali vesiniku atmosfääris. Täiendavalt järelpürolüüsiiti süsinikmaterjale 1400 °C ja 1300 °C juures. Saadud süsinikmaterjale karakteriseeriti röntgendifraktsioonanalüüsi (XRD), gaasisorptsiooni ja konstantse voolu (CC) meetodite abil. XRD-st selgus, et madalamatel sünteesitemperatuuridel kasvab põhilise lisandi alumiiniumoksiidi ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) sisaldus. Gaasisorptsioonist ilmnes, et materjalidel on suured eripinnad, mistõttu laguneb suur osa elektrolüüdist 1. tsükli. CC meetodil saadi suurimateks mahutavusteks naatriumioonaku poolelemendis ~ 20 mAh g<sup>-1</sup> ja liitumioonaku poolelemendis ~ 100 mAh g<sup>-1</sup>.

Märksõnad: naatriumioonaku, alumiiniumkarbiid, mittegrafitiseeritav süsinik

Teadusala: Elektrokeemia

CERCS kood: P401

## **Aluminium carbide-derived carbons for negative electrodes in sodium-ion batteries**

In this study, the suitability of aluminium carbide-derived carbons for negative electrodes in sodium-ion batteries was investigated. Carbon materials were obtained by chlorinating aluminium carbide at 800 °C, 700 °C, and 600 °C and then treating the carbonaceous materials in hydrogen atmosphere. The materials were thereafter pyrolyzed at 1400 °C and 1300 °C. Obtained carbonaceous materials were characterized with X-ray diffraction (XRD), gas sorption and constant current (CC) methods. XRD analysis revealed that concentration of the main impurity, aluminium oxide ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), increased when synthesis temperature was lowered. Gas sorption measurements showed that specific surface area of the synthesized carbons is very high and a large amount of the electrolyte decomposes in the first cycle. CC method showcased that the highest capacity in sodium-ion battery half-cell is ~ 20 mAh g<sup>-1</sup> and the highest capacity in lithium-ion battery half-cell is ~ 100 mAh g<sup>-1</sup>.

Keywords: sodium-ion battery, aluminium carbide, hard carbon

Field of research: Electrochemistry

CERCS code: P401

# SISUKORD

INFOLEHT .....	2
SISUKORD.....	3
KASUTATUD LÜHENDID .....	5
1. SISSEJUHATUS.....	6
2. KIRJANDUSE ÜLEVAADE .....	8
2.1. Patareide ja akude tööpõhimõte .....	8
2.1.1. Liitiumioonakud .....	9
2.1.2. Naatriumioonakud.....	10
2.2. Anoodimaterjalid.....	11
2.3. Karbiidid.....	13
2.4. Karakteriseerimismeetodid.....	13
2.4.1. Röntgendifraktsioonanalüüs.....	13
2.4.2. Gaasisorptsiooni meetod .....	14
2.5. Elektrokeemilised uurimismeetodid.....	15
2.5.1. Konstantse voolu meetod .....	15
3. EKSPERIMENTAALNE OSA.....	17
3.1. Süsinikmaterjali süntees .....	17
3.2. Süsinikmaterjali karakteriseerimine .....	18
3.2.1. Röntgendifraktsioonanalüüs.....	18
3.2.2. Gaasisorptsioonanalüüs .....	18
3.3. Elektrokeemiline mõõtmine .....	19
3.3.1. Elektroodi valmistamine .....	19
3.3.2. Mõõteraku koostamine.....	19
3.3.2. Konstantse voolu meetod .....	20
4. KATSETULEMUSED JA ANALÜÜS .....	21

4.1. Süsinikmaterjali karakteriseerimine .....	21
4.1.1. Röntgendifraktsioonanalüüsi tulemused .....	21
4.1.2. Gaasisorptsiooni meetodi tulemused.....	22
4.2. Elektrokeemiliste uurimismeetodite tulemused .....	24
4.2.1. Konstantse voolu meetodi tulemused.....	24
5. KOKKUVÕTE.....	27
6. TÄNUAVALDUSED .....	28
7. KASUTATUD KIRJANDUS .....	29
8. LISAD .....	32
9. LIHTLITSENTS .....	38

## **KASUTATUD LÜHENDID**

2D-NLDFT-HS – *Two Dimensional Non-local Density Functional Theory for Heterogeneous Surface* – kahedimensionaalse mittelokaalse tihedusfunktsionaali teooria heterogeense pinnaga materjalide jaoks

KIB – *K-ion battery* – kaaliumioonaku

LIB – *Li-ion battery* – liitiumioonaku

MGS – mittegrafitiseeritav süsinik

NIB – *Na-ion battery* – naatriumioonaku

XRD – *X-ray diffraction* – röntgendifraktsioonanalüüs

# 1. SISSEJUHATUS

Inimkond tarbib järjest enam energiat ja kliimaprobleemide vältimiseks peame minema üle fossiilsetelt kütustelt taastuenergiatele. Päikese-, tuule- ja teiste taastuenergiate toodang pole aga ühtlase võimsusega [1] ning sõltub nii ilmast, aastaajast kui ka ööpäeva tsüklist. Praegune elektrienergia infrastruktuur põhineb fossiilkütuste elektrijaamadel, kus on võimalik ööpäevaringset energia tootmist vastavalt elektrivõrgu vajadustele reguleerida [2]. Taastuenergia puhul aga tootmismahutu selliselt varieerida ei saa ja tagamaks energia pidevat kättesaadavust, on vaja energiat salvestada, kasutades odavaid ning kõrge energiatihedusega salvestusseadmeid [3].

Üheks võimalikuks salvestusseadmeks on aku. Akude levik on tänapäeval laialdane, neid kasutatakse nutiseadmetes, autodes ja ka taastuenergia salvestamiseks [1]. Nimetatud rakendustes kasutatakse hetkel liitiumioonakusid, kuid liitiumivaru Maal pole lõputu [4] ning liitiumioonakude tootmismahud kasvavad järjest [1]. Seega on tarvis uurida alternatiivseid akusüsteeme [5].

Üheks lootustandvamaks akusüsteemiks on välja pakutud naatriumioonakud [5], kuna naatrium sarnaneb oma keemilistelt omadustelt liitiumile [4,6]. Naatrium on ka odavam ning kergemini kättesaadav [7] – naatriumit saab elektrolüüsi teel näiteks mereveest [8]. Naatriumioonakud on võrdlemisi arengujärgus tehnoloogia, mistõttu kaasnevad nendega ka probleemid, millest üks olulisemaid on sobivate anoodimaterjalide puudumine. Liitiumioonakudes kasutatakse erinevaid grafiitseid süsinikke [4], aga on leitud, et naatriumioonakus ei ole võimalik grafiitse anoodiga saavutada piisavalt kõrget mahutavust [5]. Seega peab naatriumioonakudes kasutamiseks leidma alternatiivse anoodimaterjali.

Käesoleva töö eesmärgiks oli uurida alumiiniumkarbiidist sünteesitud süsinikmaterjalide sobivust naatriumioonakude anoodimaterjalidena. Lisaks uuriti süsinikke ka liitiumioonaku poolelemendis, et võrrelda tulemusi naatriumioonaku poolelementidega. Alumiiniumkarbiid valiti, kuna loodeti saada homogeense struktuuriga süsinikmaterjal, mis suudaks naatriumioone interkaleerida. Samuti on alumiiniumkarbiidist võimalik sünteesida süsinikke madalatel temperatuuridel ja teised uurimused on näidanud, et see soodustab mittegrafitiseeruva süsiniku teket, mis võiks naatriumioonakudesse sobida [5,9–11].

Käesolevas töös sünteesiti kloorerimise teel süsinikmaterjale (CDC – *carbide derived carbon*) 800 °C, 700 °C ja 600 °C juures, mida järelpürolüüsi 1400 °C ning 1300 °C juures, et uurida materjalide füüsikaliste ja elektrokeemiliste omaduste sõltuvust järeltöötlustest.

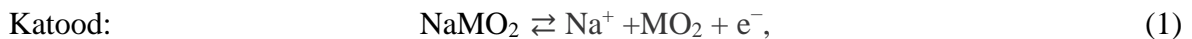
Sünteesitud süsinikmaterjale karakteriseeriti röntgendifraktsiooni (XRD) ja gaasisorptsiooni meetodite abil, uurimaks sünteesitud süsinike füüsilisi omadusi. Sünteesitud materjalidest valmistatud elektroode uuriti naatriumioonaku ja liitiumioonaku poolelementides konstantse voolu (CC) meetodi abil, selgitamaks välja materjalide naatrium- ja liitiumioonide (de)interkaleerimise võimekus.

## 2. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

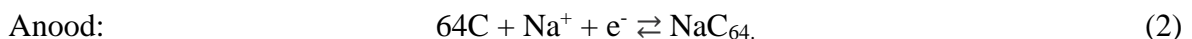
### 2.1. Patareide ja akude tööpõhimõte

Patarei on seade, mis muundab keemilise reaktsiooni energia elektrienergiaks. Patareisid on kahte liiki: primaarsed patareid, mida ei saa täis laadida [12], ja sekundaarsed patareid ehk akud, mida on võimalik korduvalt täis ja tühjaks laadida [13]. Akud koosnevad mitmetest elektrokeemilistest rakkudest [1]. Elektrokeemiline rakk koosneb positiivsest ja negatiivsest elektroodist, mille vahel on separaator ja elektrolüüt [12]. Elektrood koosneb omakorda voolukollektorist ja selle peale kantud elektroodimaterjalist. Voolukollektor juhib elektrone elektroodimaterjalist välisesse vooluahelasse või vastupidi [14]. Separaator on õhuke ja poorne isolaatormaterjal, mille ülesanne on eraldada positiivne ja negatiivne elektroodiruum, et vältida aku lühistumist. Elektrolüüdi ülesanne on võimaldada ionide liikumist elektroodide vahel ja seejuures olla elektronide isolaator [15].

Joonisel 1 on näidatud aku tööpõhimõte naatriumioonaku (NIB, ingl *Na-ion battery*) põhjal. Täislaadimisel käitub aku kui elektrolüüser, s.t toimub mitteisevooluline reaktsioon – vooluallika toimel elektronid liiguvad läbi välise vooluahela positiivselt elektroodilt negatiivse elektroodi voolukollektorile. Elektroneutraalsuse säilitamiseks liiguvad naatriumioonid läbi elektrolüüdi negatiivse elektroodi pinnale [15]. Positiivselt elektroodilt saame naatriumioone ja elektrone reaktsioonivõrrandi (1) alusel:



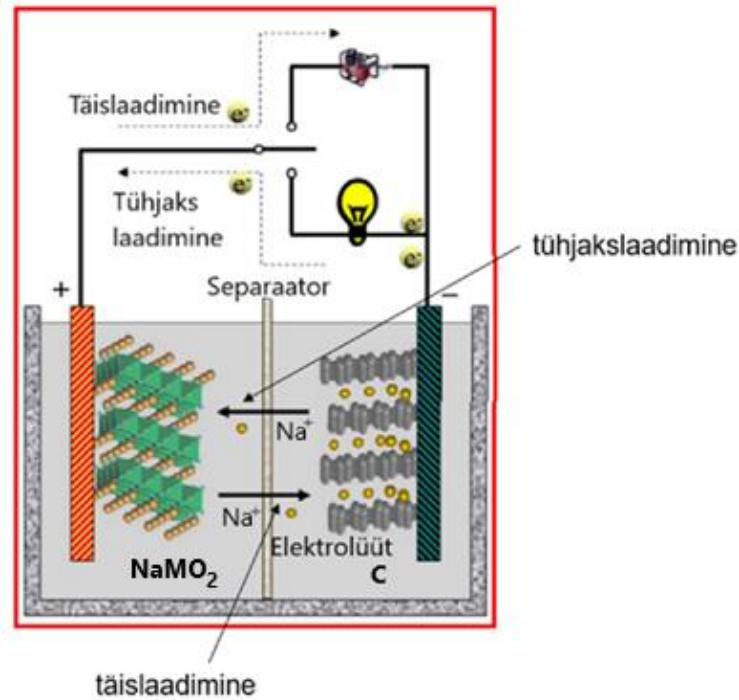
kus M = Mn, Ni, Ti, V, Cr, Fe, Co ja teised siirdemetallid. NIB-s toimub naatriumioonide sisenemine grafiidikihtide vahele reaktsiooni (2) alusel [16]:



Tühjakslaadimisel käitub aku galvaanielemendina, s.t toimub iseooluline reaktsioon – elektronid liiguvad läbi välise vooluahela negatiivselt elektroodilt tagasi positiivsele. Seejuures liiguvad naatriumioonid läbi elektrolüüdi negatiivselt elektroodilt tagasipositiivsele. Enamasti lähtutakse elektroodide nimetamisel aku tühjaks-



laadimiserežiimist, seega nimetatakse negatiivset elektroodi anoodiks ja positiivset elektroodi katoodiks [15].

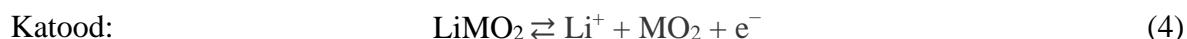
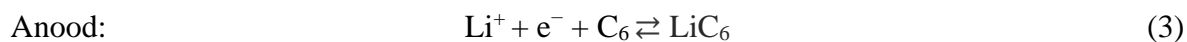


**Joonis 1.** Aku tööpõhimõte ja ehitus NIB-i põhjal. Täislaadimisel liiguvad elektronid ja naatriumioonid katoodilt anoodile välise vooluallika toimetel. Tühjaks laadimisel toimuvad samad protsessid vastupidi [1].

### 2.1.1. Liitiumioonakud

Liitiumioonakud (LIB, ingl *Li-ion battery*) on salvestusseadmed, millel on suur energiatihedus ja pikk eluiga. Sellest tulenevalt on kompaksetes rakendustes, nagu mobiiltelefonides ja sülearvutites, enamasti kasutusel LIB tehnoloogia. Samuti on elektri- ja hübriidautode tootmise kasvu tõttu ka LIB tehnoloogia kiiremini arenema hakanud [1,17]. LIB-idel on kõrge rakupinge (~3,7 V [18]) ja seepärast on vaja vähem elektrokeemilisi rakke omavahel ühendada, et ettenähtud aku pinge saavutada. Vähematest elektrokeemilistest rakkudest koosnev aku on ka kergem ja seega energiatihedus kõrgem [1].

LIB puhul on anoodiks grafiitne süsinik ja katoodina on kasutusel erinevad liitiumit sisaldavad materjalid ( $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiCoO}_2$  jpm) [4]. Anoodireaktsioon on esitatud reaktsioonivõrrandis (3) ja katoodireaktsioon reaktsioonivõrrandis (4) [1]. Anoodi puhul soovitakse saada minimaalset potentsiaali ja katoodi puhul maksimaalset, kuna akupinge on määratud positiivse ja negatiivse elektroodi potentsiaali vahena [19].



LIB-e kasutatakse tänapäeval väga paljudes rakendustes ja suurenenud tarbimise tõttu on suurimaks probleemiks LIB-ides kasutatavate elementide (koobalt, liitium, nikkel) varude vähenemine. Probleemi süvendavad ka liitiumi ja koobalti ebaühtlane jaotus ning vähene sisaldus maakoos. Elementide vähenemine tingib lähtematerjalide hinna tõusu, mis omakorda muudab ka LIB-id kallimaks [7,20]. Sarnaselt teistele aku tüüpidele on probleemiks ka ohutus, kuna akud võivad süttida, kui neid läbistada või deformeerida [1]. Anoodi voolukollektorina tuleb kasutada vaske, mis on kallim, kui katoodil asuv alumiinium [5].

### 2.1.2. Naatriumioonakud

Liitiumioonakudele täiendava tehnoloogiana on naatriumioonakud ühed uurituimad [8]. Naatrium ja liitium on mõlemad IA rühma elemendid, mistõttu on neil palju sarnaseid omadusi. Mõlemad on pehmed, madala sulamistemperatuuri ning tihedusega. Lisaks juhivad need hästi elektrit ning soojust [6]. Naatriumit leidub võrreldes liitiumiga küllaldaselt nii maakoos kui ka merevees [8], mistõttu on naatriumi lähtematerjalid odavamad ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 135–165 \$ t<sup>-1</sup>) kui liitiumi lähtematerjalid ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , 5000 \$ t<sup>-1</sup>) [7]. Samuti on madalama hinnaga ka teised aku komponendid, näiteks anoodi voolukollektorina on võimalik kasutada vase asemel alumiiniumit [4].

Naatriumil on teisigi häid omadusi lisaks madalamale hinnale. NIB-idel on suurem termiline stabiilsus ja vastupidavus mehaanilisele survele kui LIB-idel. Liitiumi ja naatriumi sarnasusest tingituna on ka akude tootmisprotsessid sarnased ning see võimaldaks akutehastel hakata tootma LIB-ide asemel NIB-e ilma oluliste lisakuludeta [5].

NIB-e ja LIB-e hakati uurima samal ajal, aga NIB-ide arendamine suuremas mahus seiskus, kuna LIB-i katoodimaterjalidel olid suuremad avatud ahela potentsiaalid ja liitiumi ionide interkaleerumine grafiiti andis suurema mahutavuse. NIB-e on hakatud uuesti arendama ja osad ettevõtted on juba turule tulnud kommertsiaalsete lahendustega. Näiteks ettevõtte Faradion loodud NIB-i energiatihedus on ligikaudu 150 Wh kg<sup>-1</sup>. Käesoleva aku energiatihedus on võrreldav LIB-idega (u 150–200 Wh kg<sup>-1</sup>) ja ületab esimeste LIB-ide energiatihedusi (80 Wh kg<sup>-1</sup>). Faradion kasutab Preisi sinise analoogi katoodmaterjalina, aga lisaks kasutatakse veel naatriumit sisaldavaid kihilisi oksiide ja polüanioonseid ühendeid.

Praeguseni kõige kasutatavam anoodimaterjal on mittegrafitiseeritav süsinik (MGS), kuna see on odav ja seda on võimalik toota paljudest erinevatest lähteainetest [5].

NIB-idel esinevad ka probleemid. Kõige suurem neist on väiksem energiatihedus (võrreldes LIB-idega), mis on tingitud naatriumi suuremast aatommassist ja ioonraadiusest [21]. Seetõttu sobivad NIB-d hästi statsionaarsetesse rakendustesse, kus energiatihedus ei ole esmatähtis. Nimelt on NIB-ide hind kWh kohta märksa madalam, kui LIB-idel [1,5,7].

## 2.2. Anoodimaterjalid

Aku negatiivne elektrood ehk anood peab suutma pöörduvalt interkaleerida metalliioone ilma anoodimaterjali märkimisväärse ruumala ja struktuuri pöördumatu muutuseta [1]. Interkaleerumine tähendab ioonide pöörduvat sisenemist kihilisse materjali [22]. Samuti peab anoodimaterjal juhtima elektrone, et võimaldada elektronide ülekannet anoodi ja katoodi vahel läbi välise vooluahela. Lisaks neile omadustele peaks anoodimaterjal olema odav, et vähendada summaarset aku valmistamise maksumust [1].

Nendest nõudmistest tulenevalt sobivad anoodimaterjalideks hästi süsinikmaterjalid, kuna neil on hea elektrijuhtivus, madal hind ning nad on keemiliselt stabiilsed. Kasutatavad süsinikmaterjalid jagunevad grafiidiks ja amorfseteks süsinikeks. Amorfset süsinikud jagunevad omakorda kaheks: mittegrafitiseeritav süsinik ja grafitiseeritav süsinik. Erinevalt grafitiseeritavatest süsinikest ei grafitiseeru MGS ka kõrgel temperatuuril ning on mehaaniliselt kõva. On leitud, et MGS-sid ei ole võimalik grafitiseerida kõrgel temperatuuril, kuna  $sp^3$  sidemed takistavad süsinikuaatomite orientatsiooni muutmist, mistõttu ei saa tekkida grafiidile omast kihilist struktuuri [23]. Süsinikmaterjalide struktuurilised erinevused on välja toodud joonisel 2.

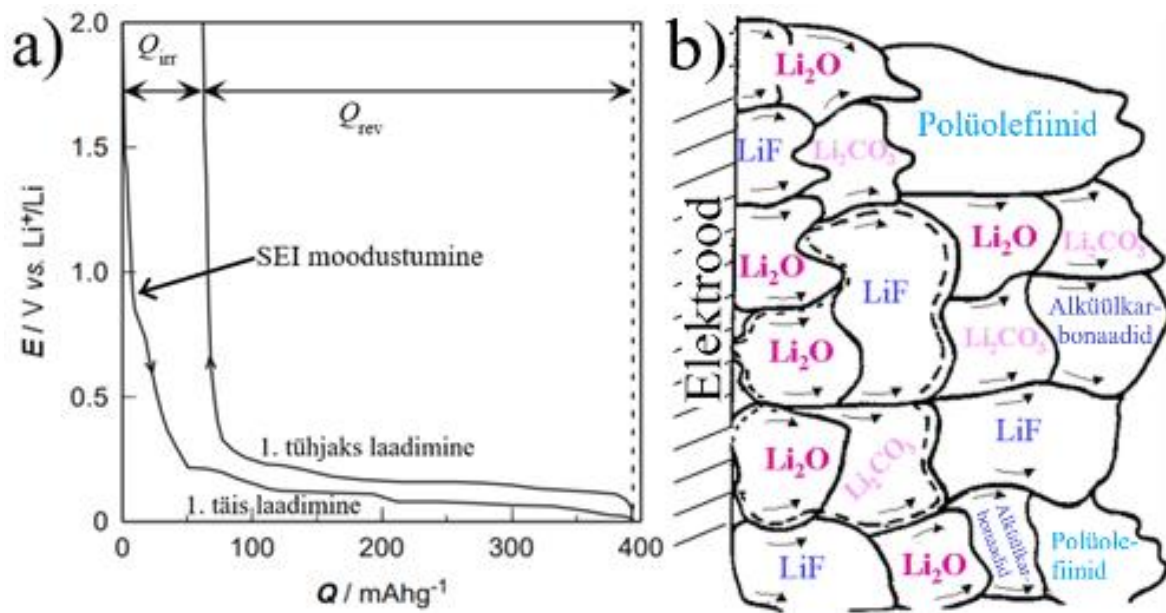


**Joonis 2.** Erinevad süsiniku struktuurid [24].

MGS-sid peetakse kõige potentsiaalsemaks NIB-ide negatiivse elektroodi materjaliks, kuna sellel on suur mahutavus, madal tööpotsiaal ja kõrge ajaline stabiilsus. MGS-i saab

toota keskkonnasõbralikest, odavatest ning taastuvatest materjalidest [25], näiteks turbast [10] ja glükoosist [26].

Negatiivse elektroodi materjalide puhul on probleemiks suur mahutavuse kadu esimesel tsükli (joonis 3a). Mahutavuse kadu iseloomustatakse kulonilise efektiivsusega. Kuloniliseks efektiivsuseks nimetatakse 1. tsükli tühjaks- ja täislaadimise mahutavuste suhet [27]. Mahutavuse kadu on seotud passiveeriva tahke elektrolüüdi piirpinna (SEI, ingl *Solid-Electrolyte-Interphase*) tekkega (joonis 3b). Süsinikmaterjalide puhul koosneb kiht elektrolüüdi lagunemisel tekkivatest lahustumatutest anorgaanilistest ühenditest ning osaliselt lahustuvatest alküülkarbonaatidest ja polümeeridest. SEI kihi teke stabiliseerib aku kineetika, kuna peatab elektroodi edasise reageerimise elektrolüüdiga. Lisaks käitub SEI kiht elektrilise isolaatorina, olles samal ajal hea ioonjuht [28].



**Joonis 3.** a) Pöörduv mahutavus ( $Q_{rev}$ ) ja mahutavuse pöördumatu kadu esimesel tsükli ( $Q_{irr}$ ), kuna moodustub tahke elektrolüüdi piirpind ehk SEI kiht [29]. X-teljel on mahutavus ja y-teljel potentsiaal. b) Tahke elektrolüüdi piirpind, süsinikmaterjalist negatiivse elektroodiga LIB-i näitel, mis koosneb lahustumatutest ja osaliselt lahustuvatest ühenditest [28].

Lisaks MGS-ile uuritakse ka teisi anoodimaterjale, näiteks titaanoksiide ja 2D siirdemetallide dikalkogeniide, kuid MGS-ide odavuse, parema mahutavuse ja muude omaduste (vt pkt 2.1.3 ja 2.2) tõttu on MGS-e senimaani kõige laialdasemalt kasutatud.

## 2.3. Karbiidid

Karbiidid on süsinikust ja ühest metallist või poolmetallist koosnevad keemilised ühendid. Karbiididest on võimalik sünteesida ülikõrge puhtusega süsinikku, sest erinevalt teistest süsiniku lähteainetest ei sisalda karbiidid eriti kõrvaliste elementide jääke. Samuti on võimalik süsiniku struktuuri ja pooride suurusjaotust optimeerida, muutes sünteesitemperatuuri, kloorimisaega või karbiidivalikut [30]. Nendest omadustest tulenevalt on toodetud karbiidset süsinikku nii LIB-ide kui ka kaaliumioonakude (KIB, ingl *K-ion battery*) anoodimaterjaliks [31–33]. LIB-ide jaoks on sünteesitud süsinik-anoodimaterjale  $\text{TiC}_7\text{N}_3$ -st ( $462 \text{ mAh g}^{-1}$ ),  $\text{B}_4\text{C}$ -st ( $453 \text{ mAh g}^{-1}$ ) [31] ja  $\text{CaC}_2$ -st ( $267 \text{ mAh g}^{-1}$ ) [32] ning KIB-ide jaoks  $\text{SiC}$ -st ( $285 \text{ mAh g}^{-1}$ ) [33]. Arvestades LIB-ide ja KIB-ide sarnasust NIB-idele, siis peaks karbiidne süsinik sobima ka NIB-ide anoodimaterjaliks. Karbiide ei ole NIB-ides laialdaselt uuritud, aga karbiidide kõrge puhtus teeb sellest lootustandva lähtematerjali. Antud töös valiti lähtekarbiidiks  $\text{Al}_4\text{C}_3$ , kuna sellest on võimalik sünteesida süsinikmaterjali madalal temperatuuril ( $\sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$ ) [9], mis peaks soodustama MGS süsiniku teket [10].

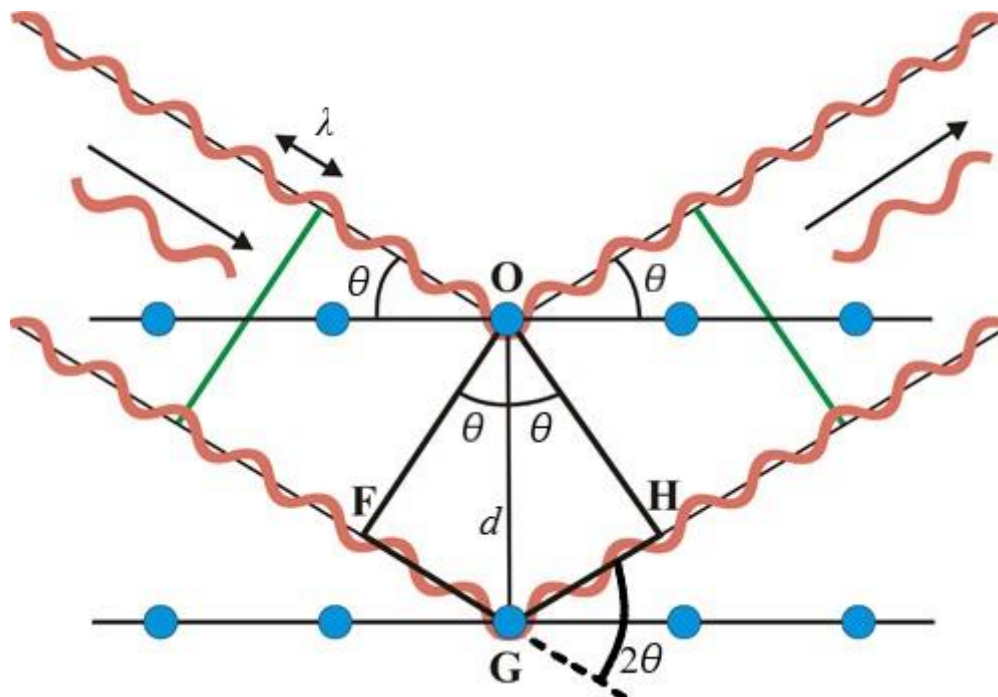
## 2.4. Karakteriseerimismeetodid

### 2.4.1. Röntgendifraktsioonanalüüs

Röntgendifraktsioonanalüüs (XRD, ingl *X-ray diffraction*) on mittedestruktiivne meetod kristalsete materjalide karakteriseerimiseks. XRD võimaldab saada informatsiooni kristalliitide suuruse, ühikraku kuju ja suuruse ning proovi kristallifaasilise koostise kohta. Samuti on võimalik eristada proovis kristallstruktuure, -faase ja kristallivõre defekte. XRD-s kasutatav röntgenkiirgus on monokromaatne, kollimeeritud ja lainepikkusega, mis on samas suurusjärgus aatomtasandite vahekaugusega. Seetõttu esineb interaktsioonil kristallivõrega difraktsioon. Kollimeeritud kiired langevad materjalile, hajuvad ja interfereeruvad destruktiiivselt ehk lained kustutavad teineteist või konstruktiivselt ehk lained liituvad ja nende amplituud on võrdne liitunud lainete amplituudide summaga. Konstruktiivne interferents on nähtav reflekside ehk difraktsioonimaksimumidena difraktogrammil, kus üldjuhul x-teljel on hajumisnurk (tähis  $2\theta$ ) ja y-teljel intensiivsus. Joonisel 4 on näha XRD meetodi põhimõtet kirjeldav skeem. Aatomtasandite vahekauguseid ja röntgenkiirguse lainepikkust seob omavahel Braggi seadus (5) [34]:

$$n\lambda = 2d\sin(\theta), \quad (5)$$

kus  $n$  on difraktsioonijärk,  $\lambda$  on röntgenkiirguse lainepikkus,  $d$  on kristallitasandite vaheline kaugus ja  $\theta$  on nurk langeva röntgenkiirguse ja kristallitasandi vahel [35].



**Joonis 4.** Röntgenkiirte difraktsioon aatomtasanditelt. Kahe langeva röntgenkiire vahel tekib käiguvahe sest alumise kiire teekond on lõikude FG ja GH võrra pikem [36].

MGS-ile on iseloomulikud laiad ja lauged refleksid  $\sim 24^\circ$  (002) ja  $\sim 43^\circ$  (100) juures [37], mis viitavad amorfse ja grafiitse struktuuri vahepealsele olekule, mida kutsutakse turbostraatiliseks struktuuriks [38]. Terav ja kitsas refleks viitab kaugkorrapära olemasolule ehk grafitiseerumisele [37].

#### 2.4.2. Gaasisorptsiooni meetod

Adsorptsioon on nähtus, mille puhul koguneb adsorbent tahkise või vedeliku pinnale, nii et selle kontsentratsioon pinnal on kõrgem kui tahke või vedela faasi sees. Desorptsiooniks nimetatakse adsorptsiooni pöördprotsessi [39].

Gaasisorptsioon on meetod poorsete materjalide ja pulbrite karakteriseerimiseks. Meetodi puhul mõõdetakse proovil adsorbeerunud gaasi kogus erinevatel osarõhkudel ja konstantsel temperatuuril [39]. Teadaoleva ruumalaga kambrisse juhitakse kindel kogus gaasi, mis konstantsel temperatuuril vastab kindlale rõhule. Reaalselt mõõdetud rõhu ja teoreetiliselt arvatud rõhu vahest on võimalik leida adsorbeerunud gaasi kogus. Adsorbeerunud gaasi koguse järgi konstrueeritakse adsorptsiooniisoterm. Adsorptsiooniisotermi järgi määratakse tahke materjali eripind (tähis  $S$ , ühik  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ), summaarne pooriruumala (tähis  $V$ , ühik  $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )

ja poorijaotus. Poore liigitatakse läbimõõdu järgi mikro- (< 2 nm), meso- (2 nm – 50 nm) ja makropoorideks (> 50 nm) [40]. Tahke materjali eripind arvutatakse isothermist Braunauer-Emmett-Teller (BET) teooria või kahedimensionaalse mittelokaalse tihedusfunktsionaali teooria heterogeense pinnaga materjalide jaoks (2D-NLDFT-HS, ingl *Two Dimensional Non-local Density Functional Theory for Heterogeneous Surface*) abil [39]. Mõlemad meetodid kirjeldavad polükihilist adsorptsiooni, kuid BET teooria on lihtsakoelisem ja eeldab, et materjali pind on energeetiliselt homogeenne, ja adsorptsioonienergia on adsorbeerunud gaasi molekulide kihtide vahel sama [41]. 2D-NLDFT-HS teooria seevastu eeldab, et pind võib olla ebapuhas, pooride kuju võib varieeruda ja väiksemates poorides võivad koos eksisteerida gaas- ja vedelfaas [42].

NIB-ides on vajalikud väikse eripinnaga (< 100 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) MGS süsinikud, kuna väiksema eripinna korral kulub SEI kihi moodustamisel vähem elektrolüüti. Väiksem elektrolüüdi kadu on seotud kõrgema kulonilise efektiivsusega esimesel laadimistsükli. Kõrgem kuloniline efektiivsus tähendab omakorda väiksemat mahutavuse kadu ja pikemat tsükleerimiseluiga [43].

## 2.5. Elektrokeemilised uurimismeetodid

### 2.5.1. Konstantse voolu meetod

Konstantse voolu meetodi puhul laetakse mõõdetavat elektrokeemilist rakku täis ja tühjaks kindlas potentsiaalide vahemikus ja mõõdetakse potentsiaali muutust ajas. Meetod annab informatsiooni raku ajalise stabiilsuse, kulonilise efektiivsuse, süsteemi mahutavuse, energiaefektiivsuse, oomilise pingelanguse, reaktsiooni pöördumise ja muude võimsuskarakteristikute kohta. Tulemused kujutatakse graafikul, mille x-teljel on mahutavus (tähis  $Q$ , ühik mAh g<sup>-1</sup>) ja y-teljel potentsiaal võrdluselektroodi suhtes (tähis  $E$ , ühik V) [44,45]. Aktiivaine mahutavus (mAh g<sup>-1</sup>) arvutatakse valemiga (6):

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

kus  $I$  on voolutugevus (mA),  $t$  on aeg (s),  $m_{\text{aktiivaine}}$  on aktiivaine mass elektroodis (mg) [45].

Akut laetakse täis erinevate voolutiheduste või laadimiskiiruste juures. Voolutihedus näitab, kui suur on voolutugevus elektroodi massiühiku kohta. Laadimiskiirus arvutatakse valemiga (7):

$$C_r = \frac{j}{C_{th}}, \quad (7)$$

kus  $j$  on voolutihedus ja  $C_{th}$  on elektroodimaterjali teoreetiline mahutavus. Näiteks on voolutihedusele  $350 \text{ mA g}^{-1}$  ja teoreetilisele mahutavusele  $350 \text{ mAh g}^{-1}$  vastav laadimiskiirus  $1\text{C}$  ehk  $1 \text{ h}^{-1}$ . Laadimiskiiruse väärtus näitab, mitu tundi kulub aku täis või tühjaks laadimiseks, näiteks  $2\text{C}$  juures laetakse aku täis  $0,5$  tunniga,  $0,5\text{C}$  juures  $2$  tunniga jne.



### 3. EKSPERIMENTAALNE OSA

#### 3.1. Süsinikmaterjali süntees

Sünteesi lähtematerjaliks oli alumiiniumkarbiid (Alfa Aesar,  $\geq 99\%$ ), mida hoiti argoonikeskkonnas (Linde, 5.0) kindakapis (MBraun, Saksamaa, O<sub>2</sub> ja H<sub>2</sub>O sisaldus keskkonnas oli  $< 0,1$  ppm), et vältida materjali reageerimist õhuniiskusega.

Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> on väga tundlik õhuniiskuse suhtes, seega voolutati süsteemi enne lähtematerjali sisseviimist 10–20 minutit argooniga (Linde, 5.0) kiirusega 150 ml min<sup>-1</sup> ja üks tund peale proovi sisse viimist voolukiirusega 300 ml min<sup>-1</sup>, et eemaldada keskkonnast õhk. Süntees viidi läbi kvartstoruahjus (Carbolite MTF 12/38/400 ja Carbolite TZF 12/65/550, Suurbritannia) 800 °C, 700 °C või 600 °C juures kloori (Linde, 5.0) voolus kiirusega 100 ml min<sup>-1</sup>. Sünteesi viidi läbi kaks tundi 800 °C ja 700 °C ning kolm tundi 600 °C juures. Väljavoolava gaasi neutraliseerimiseks kasutati neutralisatsioonirakku, mis täideti 1:1 vee ja hüdroksiidi lahusega (KOH/NaOH). Peale sünteesi järeltöödeldi süsinikku 1 h 300 °C juures 400 ml min<sup>-1</sup> vesiniku (Linde, 5.0) voolus, et vabaneda sünteesi jääkproduktidest. Valmistatud materjal kaaluti ja hoiustati klaasviaalis.

Ühe kloreerimistemperatuuri juures sünteesitud süsinikmaterjalile teostati järelpürolüüs kas 1400 °C või 1300 °C juures, argoonikeskkonnas, alumiiniumoksiid (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) toruahjus (Carbolite Gero HTRH 70/600/18, Suurbritannia). Pürolüüsi temperatuuri hoiti 2 tundi ja temperatuuri tõsteti 4 °C minutis. Tabelis 1 on toodud sünteesitud süsinikmaterjalid. Süsinikmaterjali nimetamisel lähtuti algmaterjalist, kloreerimise temperatuurist (°C) ja järelpürolüüsi temperatuurist (°C). Lühend CDC (ingl *Carbide Derived Carbon*) tähistab karbiidist sünteesitud süsinikku ja sulgudes on toodud ära lähtekarbiid. Lühendile järgnev esimene number näitab kloreerimise temperatuuri ja teine järelpürolüüsi temperatuuri. Näiteks süsinikmaterjali CDC(Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>)-800-1400 sünteesi lähtematerjaliks oli alumiiniumkarbiid, mida kloreeriti temperatuuril 800 °C ja seejärel pürolüüsi 1400 °C juures.

**Tabel 1.** Sünteesitud süsinikmaterjalid ja nende sünteesitingimused.

<b>Tähis</b>	<b><math>T_{\text{süntees}}</math> (°C)</b>	<b><math>T_{\text{järelpürolüüs}}</math> (°C)</b>
<b>CDC(Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>)-800</b>	800	-
<b>CDC(Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>)-800-1300</b>	800	1300
<b>CDC(Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>)-800-1400</b>	800	1400
<b>CDC(Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>)-700</b>	700	-
<b>CDC(Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>)-700-1300</b>	700	1300
<b>CDC(Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>)-700-1400</b>	700	1400
<b>CDC(Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>)-600</b>	600	-
<b>CDC(Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>)-600-1300</b>	600	1300
<b>CDC(Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>)-600-1400</b>	600	1400

## 3.2. Süsinikmaterjali karakteriseerimine

### 3.2.1. Röntgendifraktsioonanalüüs

Pulbrilisi proove mõõdeti madala fooniga Si-monokristall alusega (Bruker, USA) proovihoidjas. XRD mõõtmine teostati Bruker röntgendifraktomeetriga D8 Advance (Bruker, USA), kasutades Bragg-Brentano geomeetriat. Mõõtmiseks kasutati Cu K $\alpha$  kiirgust,  $2\theta$  vahemikus 3-80°, mõõtesammuga 0,016° ja summaarse loendusajaga 174 sekundit punkti kohta. Detektoriks oli LynxEye ribadetektorit. Andmete analüüsimiseks kasutati Bruker tarkvarapaketti DIFFRAC.EVA ja faasianalüüsiks ICDD andmebaasi PDF4+ (2020). Mõõtmise ja faasianalüüsi teostas Jaan Aruväli TÜ geoloogia osakonnast.

### 3.2.2. Gaasisorptsioonanalüüs

Süsinikuproove mõõdeti seadmega TriFlex (Micrometrics, USA) ja adsorbaadina kasutati lämmastikku (Linde, 6.0). Proovid degaseeriti 300 °C juures 24 h. Mõõtmised teostati vedela lämmastiku temperatuuril (-195,79 °C). Mõõtmistest saadud isothermide põhjal arvutati materjalide eripinnad kasutades BET ( $S_{\text{BET}}$ , m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) [41] ja 2D-NLDFT-HS ( $S_{\text{DFT}}$ , m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) [42] teooriaid. Pooride summaarsed ruumalad ( $V_{\text{tot}}$ , cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>) arvutati adsorbeerunud gaasikoguste kaudu osarõhul ( $p/p^0$ ) 0,95 ja 2D-NLDFT-HS ( $V_{\text{DFT}}$ , cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>) [42] teooriat kasutades. 2D-NLDFT-HS [42] teooriat kasutati ka süsinikmaterjalide poorijaotuse määramiseks. Adsorptsiooniisotherme analüüsiti programmiga SAIEUS (Micrometrics, USA).

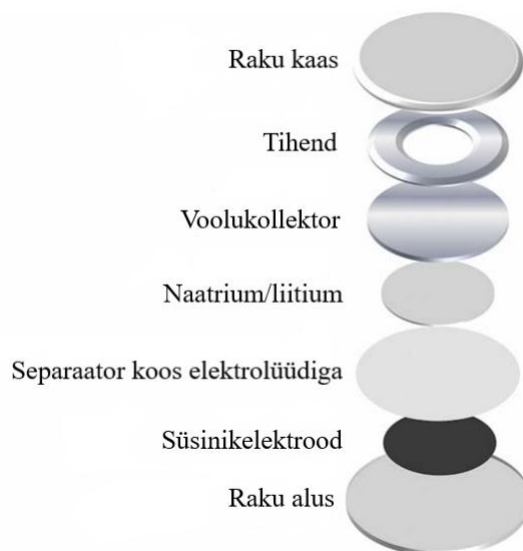
### 3.3. Elektrokeemiline mõõtmine

#### 3.3.1. Elektroodi valmistamine

Elektroodi lähtematerjaliks oli massi järgi 75% sünteesitud süsinik, 15% grafiitne juhtivuslisand (Super P, Alfa Aesar,  $\geq 99\%$ ) ja 10% sideaine polüvinülideenfluoriid (PVDF, Sigma-Aldrich). Kõik komponendid kaaluti ja uhmerdati ühtlaseks seguks, mis seejärel viidi klaasviaali, kuhu lisati solvendina N-metüül-2-pürolidoon (NMP, Sigma-Aldrich, 99,5%). Saadud segu segati magnetsegajaga (IKA topolino, Saksamaa) 24 h ning kanti *tapecasting* meetodil vasest voolukollektorile (MTI, USA, paksus 9  $\mu\text{m}$ ). Solvent aurutati välja 50 °C juures 24 h misjärel lõigati ringikujulised 2  $\text{cm}^2$  pindalaga elektroodid, mille keskmine paksus oli 9,23  $\mu\text{m}$ . Valmistatud elektroodid kuivatati vaakumahjus (MB-VOH-600, MBraun, Saksamaa) 120 °C juures 12 h, et vabaneda elektroodi pooridesse kogunenud õhust ja niiskusest.

#### 3.3.2. Mõõteraku koostamine

Mõõtmisteks kasutati 2032-tüüpi nööppatareisid (Hohsen Corp), mis pandi kokku argoonikeskkonnaga (Linde, 5.0) kindakapis (MBraun, Saksamaa, O<sub>2</sub> ja H<sub>2</sub>O sisaldus keskkonnas oli < 0,1 ppm). Mõõterakk pandi kokku joonisel 5 kujutatud skeemi järgi.



**Joonis 5.** 2032-tüüpi nööppatarei koosteskeem [46].

Tööelektroodiks oli Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>-st sünteesitud süsinikelektrood. Võrdluselektroodina kasutati naatriumi (99,8%, Acros Organics) või liitiumi (99,9%, GoodFellow), mis oli kantud alumiiniumist või terasest voolukollektorile. Elektrolüüdiks oli 1 M naatriumheksafluorofosfaadi (NaPF<sub>6</sub>, 99%, Alfa Aesar) või liitiumheksafluorofosfaadi (LiPF<sub>6</sub>,  $\geq$

99,99%, Sigma-Aldrich) lahus. Lahus saadi NaPF<sub>6</sub> või LiPF<sub>6</sub> lahustamisel etüleenkarbonaadi (EC, 99%, Sigma-Aldrich) ja propüleenkarbonaadi (PC, 99,7%, Sigma-Aldrich) 1:1 solvendisegus ruumala järgi. Separaatorina kasutati 1,55 mm paksusega klaaskiust separaatorit (EL-Cell GmbH).

### **3.3.2. Konstantse voolu meetod**

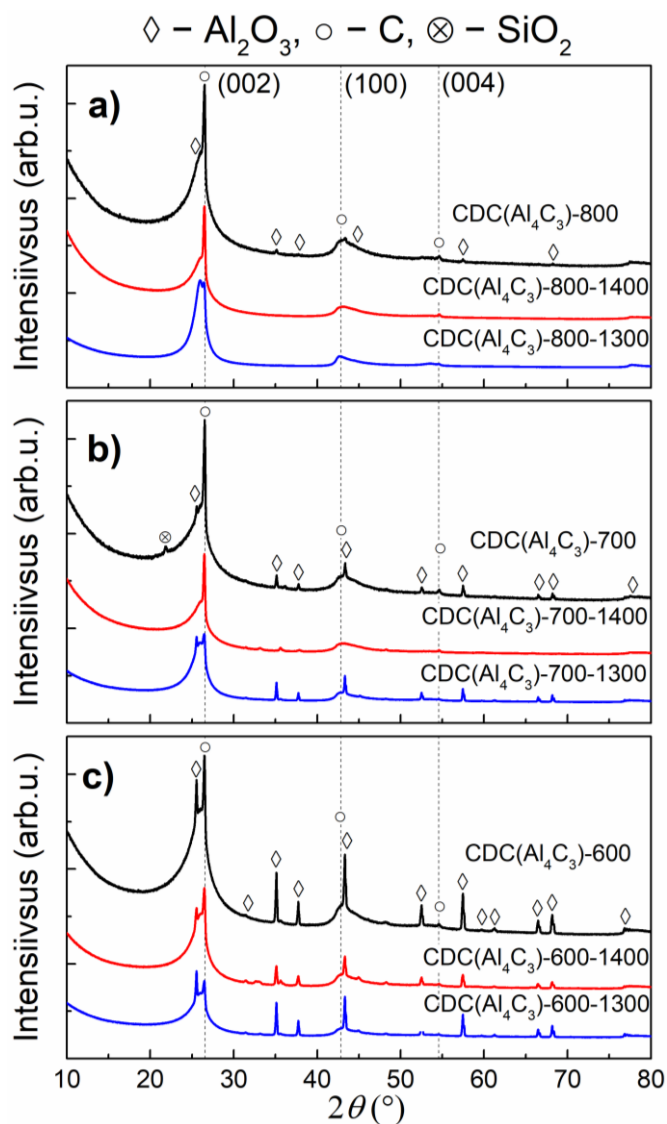
Konstantse voolu mõõtmised viidi läbi potentsiostaadiga Parstat PMC-1000 (Ametek, Inc, USA) koos Versastudio 2.60.6 tarkvarapaketi (Ametek Inc, USA). Mõõtmised teostati laadimiskiirustel 0,05 C; 0,1 C; 0,5 C; 1 C; 2 C; 5 C; 10 C ja igal laadimiskiirusel mõõdeti 5 tsüklit. Pärast laadimiskiirust 10 C mõõdeti elektrokeemilisi rakke veel kuni 65 tsüklit laadimiskiirusel 0,1 C, et uurida raku laengu salvestamise võimekust peale kõrgeid laadimiskiirusi. Iga laadimiskiiruse juures laeti elektrokeemilist rakku täis ja tühjaks. Täislaadimisel oli vool negatiivne ja tühjakslaadimisel positiivne. Mõõtmised teostati rakupotentsiaalide vahemikus  $\Delta E = 0,005-1,5$  V naatriumioonaku poolelemendis ja  $\Delta E = 0,005-1,8$  V liitiumioonaku poolelemendis.

## 4. KATSETULEMUSED JA ANALÜÜS

### 4.1. Süsinikmaterjali karakteriseerimine

#### 4.1.1. Röntgendifraktsioonanalüüsi tulemused

Kõikidele sünteesitud materjalidele (Tabel 1) teostati röntgendifraktsioonanalüüs. Mõõtmise tulemused on toodud joonisel 6. Kõikides materjalides on näha  $\sim 26^\circ$  (002),  $\sim 43^\circ$  (100) ja  $\sim 55^\circ$  (004) juures reflekse, mis on omased grafiitsele süsinikule (Joonis 6) [47]. Süsinike  $\sim 26^\circ$  (002) refleks on kitsas ja kõrge, mis viitab ulatuslikule grafitiseerumisele (Joonis 6) [37]. Laialiveninud  $\sim 43^\circ$  (100) refleks viitab aga amorfsele süsinikule (Joonis 6) [37]. Järelikult on materjalide puhul tegemist turbostraatiliste süsinikega. Difraktogrammidel (Joonis 6) on näha mitmeid reflekse, mis kuuluvad  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -le (tähistatud rombidega).  $\text{Al}_2\text{O}_3$  on suure tõenäosusega tekkinud proovi kokkupuutel õhuniiskusega [6]. Õhuniiskuse tõttu tekib proovi alumiiniumhüdroksiidi ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), mis sünteesil või sünteesijärgsel vesinikuga järeltöötlemisel laguneb veeks ja  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ks [48]. Lisaks on märgata, et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reflektsid muutuvad teravamaks ja kõrgemaks madalamatel klõreerimistemperatuuridel. See viitab asjaolule, et reaktsioon ei kulge lõpuni, mis on ilmselt seotud madalamast temperatuurist tingitud reaktsiooni kineetika aeglustumisega [9]. Seega jääb materjali hulka reageerimata karbiidi, mis saab hiljem õhuniiskusega edasi reageerida ja vesinikuga järeltöötlemisel laguneb  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ks. Süsinikus CDC( $\text{Al}_4\text{C}_3$ )-700 oli ka vähesel määral ränioksiidi ( $\text{SiO}_2$ ) (Joonis 6b), mille difraktsioonimaksimum on  $\sim 21^\circ$  juures.  $\text{SiO}_2$  pärineb ilmselt kvartsist tiiglist, milles klõreerimist läbi viidi.



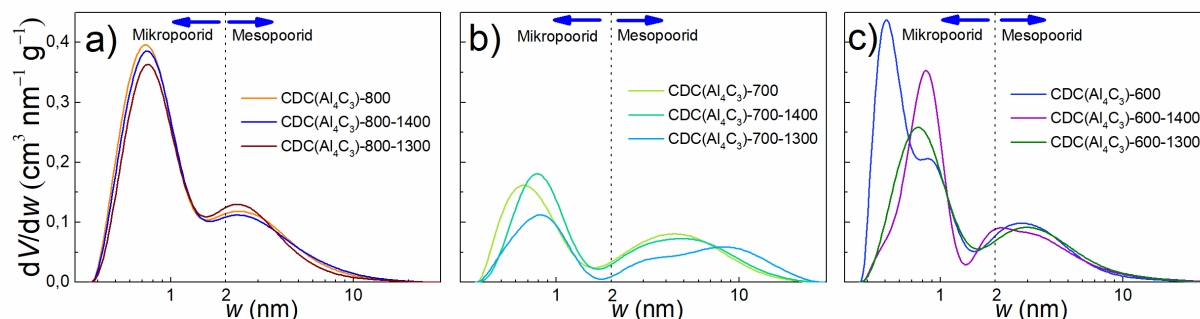
**Joonis 6.** a) 800 °C , b) 700 °C ja c) 600 °C juures sünteesitud süsinikmaterjalide difraktogrammide. Difraktogrammide on y-telje suhtes nihutatud.

#### 4.1.2. Gaasisorptsiooni meetodi tulemused

Lisades 1–3 on toodud sünteesitud süsinikmaterjalide adsorptsiooni- ja desorptsiooniisotermid. Joonistel 7a ja 7c toodud poorijaotustest, kus pooride läbimõõdud jäävad vahemikku 0,3 – 30 nm, saab järeldada, et 800 °C ja 600 °C juures kloreeritud süsinikud on mikro- ja mesoporsed. Joonisel 7b on näha, et 700 °C juures kloreeritud süsinikmaterjalidel on väiksem mikroportsus ja laiem mesoporsuse ala, võrreldes ülejäänud temperatuuridel kloreeritud süsinikega. Mesoporsuse ala ulatub 30 nm, mis on kasutatud tarkvara SAIEUS poori suuruse piiriks, see tähendab, et 700 °C juures sünteesitud süsinikud võivad olla lisaks mikro- ja mesoporsusele ka makroporsed. Makroporsus selgitaks ka lisas 4 toodud süsinikmaterjalide eripindasid, arvestades, et 700 °C juures sünteesitud süsinike eripinnad on

mõlema kasutatud mudeli järgi  $\sim 400\text{--}550\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ . Samas kui  $800\text{ }^\circ\text{C}$  juures sünteesitud süsinikmaterjalide eripinnad on  $\sim 900\text{--}1000\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  ja  $600\text{ }^\circ\text{C}$  juures sünteesitud süsinikmaterjalide eripinnad on  $\sim 650\text{--}800\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  (Lisa 4). On näha, et  $700\text{ }^\circ\text{C}$  sünteesitud süsinike eripinnad on väiksemad ülejäänud materjalidest.

Järelpürolüüs ei ole avaldanud  $800\text{ }^\circ\text{C}$  juures sünteesitud süsinike poorijaotusele märgatavat mõju (Joonis 7a), mis on ilmselt põhjustatud algse materjali ulatuslikust grafitiseerumisest (peatükk 4.1.1.). Lisas 4 on ka näha, et kõikide  $800\text{ }^\circ\text{C}$  juures kloreeritud materjalide eripinnad ja summaarsed pooriruumalad on väga sarnased, mis kinnitab, et järelpürolüüsil pole toimunud struktuurimuutust.  $700\text{ }^\circ\text{C}$  ja  $600\text{ }^\circ\text{C}$  juures sünteesitud süsinike järelpürolüüsil on poorijaotused (Joonis 7b ja 7c) nihkunud ilma järelpürolüüsita materjali suhtes, mis tähendab, et järelpürolüüsi käigus on toimunud struktuurimuutused. Süsinikmaterjalide CDC( $\text{Al}_4\text{C}_3$ )-700-1400 ja CDC( $\text{Al}_4\text{C}_3$ )-700-1300 poorijaotused on nihkunud mesoporse ala poole võrreldes materjaliga CDC( $\text{Al}_4\text{C}_3$ )-700 (Joonis 7b). CDC( $\text{Al}_4\text{C}_3$ )-700-1400 ja CDC( $\text{Al}_4\text{C}_3$ )-700 eripinnad on olenemata nihkest ikkagi sarnased ( $\sim 500\text{--}550\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ) (Lisa 4). CDC( $\text{Al}_4\text{C}_3$ )-700-1300 on saadud materjalidest kõige väiksema eripinnaga ( $378\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$   $S_{\text{DFT}}$  ja  $422\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$   $S_{\text{BET}}$ ).  $600\text{ }^\circ\text{C}$  juures kloreeritud süsinike poorijaotused nihkuvad samuti mesoporse ala poole (Joonis 7c) ja lisast 4 on näha, et võrreldes materjaliga CDC( $\text{Al}_4\text{C}_3$ )-600 ( $\sim 800\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ) on järelpürolüüsitud süsinikel väiksemad eripinnad ( $\sim 700\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ).  $700\text{ }^\circ\text{C}$  ja  $600\text{ }^\circ\text{C}$  juures kloreeritud süsinike eripinnad vähenesid ja järelpürolüüsil muutusid materjalid mesoporsemaks. Kõik sünteesitud süsinikud on akude jaoks väga suure eripinnaga ( $> 100\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ) ja ei ole anoodimaterjalina kasutamiseks optimaalsed, kuna esimesel täislaadimisel laguneb selle võrra rohkem elektrolüüti, mis tähendab suurt kadu aku esimese tühjakslaadimise efektiivsuses (peatükk 2.4.2.).



**Joonis 7.** Alumiiniumkarbiidist sünteesitud süsinikmaterjalide poorijaotus kloreerimistemperatuuridel a)  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , b)  $700\text{ }^\circ\text{C}$  ja c)  $600\text{ }^\circ\text{C}$ .

## 4.2. Elektrokeemiliste uurimismeetodite tulemused

### 4.2.1. Konstantse voolu meetodi tulemused

Kõigile sünteesitud süsinikmaterjalidele (Tabel 1) teostati CC mõõtmised. Süsinikmaterjale analüüsiti naatriumioonaku ja liitiumioonaku poolelementides vastavalt potentsiaalidel 1,5 V (vs Na/Na<sup>+</sup>) ja 1,8 V (vs Li/Li<sup>+</sup>) (Tabel 2). Analüüsil võrreldi 40. tsükli tühjakslaadimiskõveraid, laadimiskiirusel 0,1 C, mis on toodud lisades 5 ja 6.

**Tabel 2.** Süsinikmaterjalide 40. tsükli tühjakslaadimiste mahutavused potentsiaalil 1,5 V (vs Na/Na<sup>+</sup>) ja 1,8 V (vs Li/Li<sup>+</sup>).

Tähistus	$Q_{1,5\text{ V}}$ (mAh g <sup>-1</sup> )	$Q_{1,8\text{ V}}$ (mAh g <sup>-1</sup> )
CDC(Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub> )-800	29	114
CDC(Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub> )-800-1300	22	103
CDC(Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub> )-800-1400	26	93
CDC(Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub> )-700	20	38
CDC(Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub> )-700-1300	20	100
CDC(Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub> )-700-1400	12	68
CDC(Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub> )-600	22	99
CDC(Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub> )-600-1300	20	89
CDC(Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub> )-600-1400	18	90

#### 4.2.1.1. Kloeerimistemperatuuri mõju konstantse voolu mõõtmistele

Töös uuriti kloeerimistemperatuuri mõju süsinikmaterjalide elektrokeemilistele omadustele. Süsinikmaterjalide mõõtmisel naatriumioonaku poolelemendis saadi mahutavusteks ~20 mAh g<sup>-1</sup> ja liitiumioonaku poolelemendis ~40–100 mAh g<sup>-1</sup> (Tabel 2). Naatriumioonaku poolelemendis mõõdetud mahutavused olid üksteisele väga sarnased (22–29 mAh g<sup>-1</sup>). XRD tulemustest (Joonis 6) on teada, et saadud süsinikmaterjalid on suhteliselt grafiitsed. Kirjanduses on leitud, et grafiit interkaleerib naatriumioone halvasti [5] ja see seletab sünteesitud süsinikmaterjalide madalaid ja üksteisele väga sarnaseid mahutavusi naatriumioonaku poolelemendis. Liitiumioone interkaleerib grafiit aga hästi [5], seda on näha ka süsinikmaterjalide kõrgemast mahutavusest liitiumioonaku poolelemendis. Liitiumioonaku poolelementides on mahutavused vähemalt kaks korda suuremad kui naatriumioonakude poolelementides.



**Tabel 3.** Sünteesitemperatuuri mõju süsinikmaterjalide kulonilisele efektiivsusele 1. tsüklil.

<b>Tähistus</b>	<b>CE<sub>1.tsükkel</sub> (%) vs Na</b>	<b>CE<sub>1.tsükkel</sub> (%) vs Li</b>
<b>CDC(Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>)-800</b>	9,1	22,6
<b>CDC(Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>)-700</b>	11,1	22,4
<b>CDC(Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>)-600</b>	9,2	20,8

Tabelis 3 on näha, et kõigil kolmel materjalil CDC(Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>)-600, CDC(Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>)-700 ja CDC(Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>)-800 on kuloniline efektiivsus sama suur ühe võrdluselektroodi (naatriumi või liitiumi) suhtes. Naatriumioonaku poolelemendi korral on kuloniline efektiivsus ~10% ja liitiumioonaku poolelemendi korral ~20%, s.t vastavalt ~90% ja ~80% mahutavusest on pöördumatult kadunud. Materjalide mahutavuse kadu illustreerivad lisades 7 ja 8 toodud graafikud. Madalate kuloniliste efektiivsuste põhjuseks on süsinikmaterjalide suured eripinnad (Lisa 4), mis soodustavad elektrolüüdi lagunemist süsinikelektroodi pinnal (peatükid 2.2. ja 4.1.2). Ilmnes, et kloreerimistemperatuur ei mõjuta 1. tsükli kulonilist efektiivsust, kuna see on otseselt seotud eripinnaga (peatükid 2.2) ja kõikidel materjalidel on kordades suuremad eripinnad (~400–1000 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) kui enamikel akude anoodmaterjalidel (< 100 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) (Lisa 4).

Lisadest 9, 10 ja 11 ilmneb, et laadimiskiiruse suurenemisel mahutavus väheneb kõikide süsinike korral, mis näitab materjalide madalat võimsustihedust. Mahutavus laadimiskiirusel 0,1 C enne ja pärast kõrgeid laadimiskiiruseid ei muutu.

#### 4.2.1.2. Järelepürolüüsi mõju konstantse voolu mõõtmistele

**Tabel 4.** Järelepürolüüsitud süsinikmaterjalide kulonilised efektiivsused 1. tsüklil.

<b>Tähistus</b>	<b>CE<sub>1.tsükkel</sub> (%) vs Na</b>	<b>CE<sub>1.tsükkel</sub> (%) vs Li</b>
<b>CDC(Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>)-800-1300</b>	7,6	20,7
<b>CDC(Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>)-800-1400</b>	7,3	20,4
<b>CDC(Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>)-700-1300</b>	7,4	19,8
<b>CDC(Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>)-700-1400</b>	8,2	20,6
<b>CDC(Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>)-600-1300</b>	9,6	20,1
<b>CDC(Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>)-600-1400</b>	9,1	19,7

Konstantse voolu mõõtmiste tulemustest ilmneb, et järelepürolüüs ei avalda mõju 600 °C ja 800 °C juures kloreeritud materjalide elektrokeemilistele tulemustele (Tabel 2). Seevastu

muutuvad süsinike CDC( $\text{Al}_4\text{C}_3$ )-700-1400 ( $\sim 70 \text{ mAh g}^{-1}$ ) ja CDC( $\text{Al}_4\text{C}_3$ )-700-1300 ( $\sim 100 \text{ mAh g}^{-1}$ ) mahutavused järelpürolüüsil võrreldes ilma järelpürolüüsita materjaliga CDC( $\text{Al}_4\text{C}_3$ )-700 ( $\sim 30 \text{ mAh g}^{-1}$ ) (Tabel 2). Järelikult CDC( $\text{Al}_4\text{C}_3$ )-700 järelpürolüüs muudab süsinikmaterjali struktuuri optimaalsemaks liitiumioonide interkaleerumiseks.

Järelpürolüüsi tulemusena kulonilised efektiivsused ei muutu (Tabel 4), ja 1. tsükli pöördumatu mahutavus jääb ligikaudu samaks (Lisad 7 ja 8). Joonisel 7 on näha, et süsinike struktuur muutub suuremal või vähemal määral, kuid tulemustest järeldub, et muutus pole piisavalt suur kulonilise efektiivsuse mõjutamiseks.

## 5. KOKKUVÕTE

Käesolevas töös uuriti alumiiniumkarbiidist sünteesitud süsinike sobivust anoodimaterjalidena naatriumioonakudes ja liitiumioonakudes. Alumiiniumkarbiidi kloreeriti 800 °C, 700 °C või 600 °C juures. Saadud materjal järeltöödeldi vesinikuga 300 °C juures, et vabaneda sünteesi jääkidest. Lisaks teostati süsinikmaterjalile järelpürolüüs 1400 °C või 1300 °C juures.

Materjale uuriti röntgendifraktsioon (XRD) ja gaasisorptsiooni meetodite abil. Teostati ka elektrokeemilised mõõtmised, kasutades konstantse voolu (CC) meetodit naatrium- ja liitiumioonaku poolelementides. XRD näitas, et materjalid on võrdlemisi grafiitsed. Lisaks leidis materjalides lisanditena  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ja  $\text{SiO}_2$ .  $\text{Al}_2\text{O}_3$  on tõenäoliselt tekkinud karbiidi mittetäieliku reageerimise ja hilisema õhuga reageerimise käigus. Samuti täheldati kõrgemat  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sisaldust materjalides, mis olid sünteesitud madalamatel temperatuuridel. Gaasisorptsiooni tulemused näitasid, et järelpürolüüs ei mõjutanud 800 °C ja 600 °C juures sünteesitud süsinikmaterjalide eripinna väärtusi. 700 °C juures sünteesitud süsinikmaterjalide eripinnad oli võrreldes teiste materjalidega madalamad ja järelpürolüüs 1300 °C juures vähendas eripinda veelgi.

Sünteesitud materjalidega saadi liitiumioonaku poolelementides kõrgemad mahutavused kui naatriumioonaku poolelementides. Kõrgeimad mahutavused liitiumioonakude poolelementides saavutati 800 °C ja 600 °C juures sünteesitud süsinikmaterjalidega ( $\sim 100 \text{ mAh g}^{-1}$ ). 700 °C juures sünteesitud süsinikmaterjalil oli algselt väiksem mahutavus ( $\sim 40 \text{ mAh g}^{-1}$ ), aga järelpürolüüs 1300 °C juures tõstis mahutavuse ülejäänud materjalidega samale tasemele. Naatriumioonakude poolelementides saadi kõikide sünteesitud materjalidega madalamad mahutavused ( $\sim 20 \text{ mAh g}^{-1}$ ). Tulemused on vastavuses varasemate uurimustega, kus on leitud, et grafiitsed süsinikmaterjalid interkaleerivad liitumioone paremini, kui naatriumioone (kõik töös sünteesitud süsinikmaterjalid olid võrdlemisi grafiitsed).

Antud töös sünteesitud süsinikmaterjalidel olid madalad mahutavused ja suured eripinnad. Suurte eripindade tõttu olid ka kulonilised efektiivsused madalad. Samuti piirab naatriumioonide interkaleerimise võimekust süsinikmaterjalide ulatuslik grafiitsus. Seetõttu leiti, et sünteesitud süsinikmaterjalid ei sobi naatriumioonakude ja liitiumioonakude elektrodimaterjalideks.

## 6. TÄNUAVALDUSED

Täna oma juhendajaid, Anu Adamsoni, Kenneth Tuult ja Annabel Olgot, pikaajalise ja kannatliku juhendamise eest. Lisaks soovin tänada Jaan Aruvälja XRD mõõtmiste ja analüüsi eest, Miriam Koppelit gaasisorptsiooni analüüside teostamise eest ja Maarja Paalot ning Thomas Thombergi karbiidi sünteesiga seotud nõu eest. Samuti olen tänulik SA Rotalia fondile enda õpingute toetamise eest.

Käesolevat tööd rahastati osaliselt järgnevate asutuste või programmide poolt: SA Eesti Teadusagentuuri projekt IUT20-13 „Funktsionaalsed mikro/mesopöorsed materjalid kõrgefektiivsete energia muundamise ja salvestamise süsteemides“ ja personaalse uurimistoetuse rühmagrandi projekt PRG676.

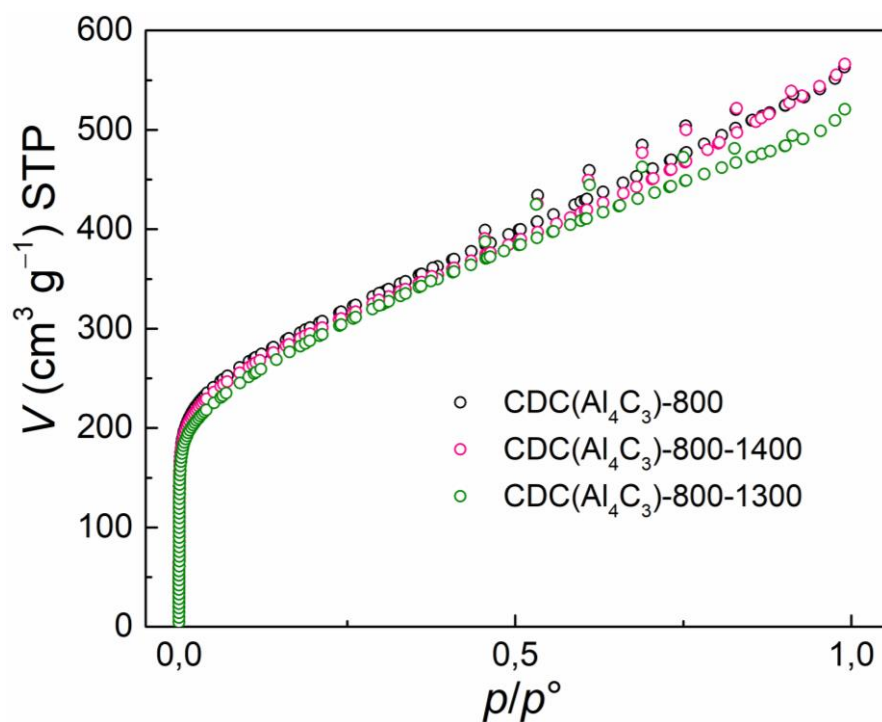
## 7. KASUTATUD KIRJANDUS

- [1] D. Deng, Li-ion batteries: basics, progress, and challenges, *Energy Science and Engineering*. (2015) 385–418.
- [2] Understanding Electricity Supply and Demand, Let's Talk Science. (n.d.). <https://letstalkscience.ca/educational-resources/backgrounders/understanding-electricity-supply-and-demand> (Viimati vaadatud 31.05.2022)
- [3] A. Züttel, N. Gallandat, P.J. Dyson, L. Schlapbach, P.W. Gilgen, S.-I. Orimo, Future Swiss Energy Economy: The Challenge of Storing Renewable Energy, *Front. Energy Res.* 9 (2022) 785908.
- [4] P.K. Nayak, L. Yang, W. Brehm, P. Adelhelm, From Lithium-Ion to Sodium-Ion Batteries: Advantages, Challenges, and Surprises, *Angew. Chem. Int. Ed.* 57 (2018) 102–120.
- [5] K. Chayambuka, G. Mulder, D.L. Danilov, P.H.L. Notten, From Li-Ion Batteries toward Na-Ion Chemistries: Challenges and Opportunities, *Adv. Energy Mater.* 10 (2020) 2001310.
- [6] P. Atkins, T. Overton, Shriver and Atkins' inorganic chemistry, Oxford University Press, USA, 2010.
- [7] M.D. Slater, D. Kim, E. Lee, C.S. Johnson, Sodium-Ion Batteries, *Adv. Funct. Mater.* 23 (2013) 947–958.
- [8] N. Yabuuchi, K. Kubota, M. Dahbi, S. Komaba, Research Development on Sodium-Ion Batteries, *Chem. Rev.* 114 (2014) 11636–11682.
- [9] C.M. Moran, R.M. Marti, S.E. Hayes, K.S. Walton, Synthesis and characterization of aluminum carbide-derived carbon with residual aluminum-based nanoparticles, *Carbon*. 114 (2017) 482–495.
- [10] A. Adamson, R. Väli, M. Paalo, J. Aruväli, M. Koppel, R. Palm, E. Härk, J. Nerut, T. Romann, E. Lust, A. Jänes, Peat-derived hard carbon electrodes with superior capacity for sodium-ion batteries, *RSC Adv.* 10 (2020) 20145–20154.
- [11] J. Leis, A. Perkson, M. Arulepp, M. Käärik, G. Svensson, Carbon nanostructures produced by chlorinating aluminium carbide, *Carbon*. 39 (2001) 2043–2048.
- [12] D.T. Swift-Hook, *Electrochemical Power Sources*, The Institution of Engineering and Technology, London, United Kingdom, 1980.
- [13] M. Armand, J.-M. Tarascon, Building better batteries, *Nature*. 451 (2008) 652–657.
- [14] J.B. Goodenough, K.-S. Park, The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 1167–1176.
- [15] R. Dell, D.A.J. Rand, *Understanding batteries*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2001.
- [16] P. Ge, M. Foulletier, Electrochemical intercalation of sodium in graphite, *Solid State Ionics*. (1988) 1172–1175.
- [17] Y.-K. Sun, S.-T. Myung, B.-C. Park, J. Prakash, I. Belharouak, K. Amine, High-energy cathode material for long-life and safe lithium batteries, *Nature Mater.* 8 (2009) 320–324.
- [18] Lithium-Ion Information Guide | Houston, Texas USA |, (n.d.). <https://www.swe.com/lithiumion/> (Viimati vaadatud 31.05.2022)
- [19] C. Liu, Z.G. Neale, G. Cao, Understanding electrochemical potentials of cathode materials in rechargeable batteries, *Materials Today*. 19 (2016) 109–123.
- [20] F. Maroni, S. Dongmo, C. Gauckler, M. Marinaro, M. Wohlfahrt-Mehrens, Through the Maze of Multivalent-Ion Batteries: A Critical Review on the Status of the Research on Cathode Materials for Mg<sup>2+</sup> and Ca<sup>2+</sup> Ions Insertion, *Batteries & Supercaps*. 4 (2021) 1221–1251.
- [21] C. Vaalma, D. Buchholz, M. Weil, S. Passerini, A cost and resource analysis of sodium-ion batteries, *Nat Rev Mater.* 3 (2018) 18013.

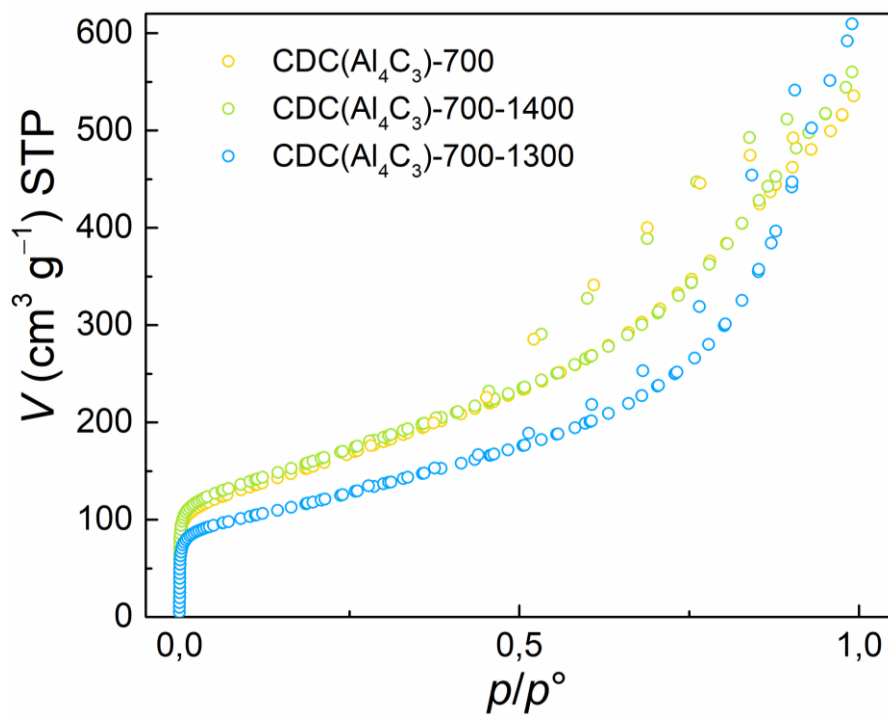
- [22] S.M. Whittingham, *Intercalation chemistry*, NY: Academic Press, New York, 1982.
- [23] C. Daniel, J.O. Besenhard, *Handbook of Battery Materials*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim, Germany, 2011.
- [24] G. Crabtree, E. Kócs, L. Trahey, *The energy-storage frontier: Lithium-ion batteries and beyond*, *MRS Bull.* 40 (2015) 1067–1078.
- [25] X. Dou, I. Hasa, D. Saurel, C. Vaalma, L. Wu, D. Buchholz, D. Bresser, S. Komaba, S. Passerini, *Hard carbons for sodium-ion batteries: Structure, analysis, sustainability, and electrochemistry*, *Materials Today.* 23 (2019) 87–104.
- [26] R. Väli, *Synthesis and characterization of d-glucose derived nanospheric hard carbon negative electrodes for lithium- and sodium-ion batteries*, *Electrochimica Acta.* (2017) 9.
- [27] S. Wang, Y. Fan, D.-I. Stroe, C. Fernandez, C. Yu, W. Cao, Z. Chen, Chapter 1 - *Lithium-ion battery characteristics and applications*, in: S. Wang, Y. Fan, D.-I. Stroe, C. Fernandez, C. Yu, W. Cao, Z. Chen (Eds.), *Battery System Modeling*, Elsevier, 2021: pp. 1–46.
- [28] E. Peled, S. Menkin, *Review—SEI: Past, Present and Future*, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) A1703–A1719.
- [29] M. Yoshio, R.J. Brodd, A. Kozawa, *Lithium-ion batteries*, Springer, 2009.
- [30] S. Urbonaitė, J.M. Juárez-Galán, J. Leis, F. Rodríguez-Reinoso, G. Svensson, *Porosity development along the synthesis of carbons from metal carbides*, *Microporous and Mesoporous Materials.* 113 (2008) 14–21.
- [31] S.-H. Yeon, K.-N. Jung, S. Yoon, K.-H. Shin, C.-S. Jin, *Electrochemical performance of carbide-derived carbon anodes for lithium-ion batteries*, *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* 74 (2013) 1045–1055.
- [32] J. Li, X. Wang, Shun-yi Yang, W. Long, H. Wang, L. Bai, Q. Wu, *Preparation and electrochemical performance of calcium carbide skeleton carbon anode material for lithium ion battery [J]*, *The Chinese Journal of Nonferrous Metals.* 12 (2011).
- [33] J. Wu, X. Zhang, Z. Li, C. Yang, W. Zhong, W. Li, C. Zhang, N. Yang, Q. Zhang, X. Li, *Toward High-Performance Capacitive Potassium-Ion Storage: A Superior Anode Material from Silicon Carbide-Derived Carbon with a Well-Developed Pore Structure*, *Advanced Functional Materials.* 30 (2020) 2004348.
- [34] W.H. Bragg, W.L. Bragg, *The reflection of X-rays by crystals*, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character.* 88 (1913) 428–438.
- [35] C. Suryanarayana, M.G. Norton, *X-Ray Diffraction*, Springer US, Boston, MA, 1998.
- [36] *Crystallography. Scattering and diffraction. The Bragg's Law.* [https://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte\\_05\\_5-en.html](https://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_05_5-en.html) (viimati vaadatud 31.05.2022).
- [37] 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.
- [38] B. Manoj, A.G. Kunjomana, *Study of Stacking Structure of Amorphous Carbon by X-Ray Diffraction Technique*, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 8.
- [39] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)*, (n.d.) 19.
- [40] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, Moscou, L. Pierotti, R. A. Rouquérol, J. Siemieniewska, T, *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity*, (1984) 17.
- [41] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *Adsorption of gases in multimolecular layers*, *J Am Chem Soc.* 60 (1938) 309–319.

- [42] J. Jagiello, C. Ania, J.B. Parra, C. Cook, Dual gas analysis of microporous carbons using 2D-NLDFT heterogeneous surface model and combined adsorption data of N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>, *Carbon*. 91 (2015) 330–337.
- [43] 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 Appl. Mater. Interfaces*. 7 (2015) 2626–2631.
- [44] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, 2nd ed, lk 305–327, Wiley, New York, 2001.
- [45] R. Väli, Glucose-derived hard carbon electrode materials for sodium-ion batteries, PhD Thesis, 2019.
- [46] C.R. Birkel, E. McTurk, M.R. Roberts, P.G. Bruce, D.A. Howey, A Parametric Open Circuit Voltage Model for Lithium Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A2271–A2280.
- [47] K. Kakaei, M.D. Esrafil, A. Ehsani, Chapter 4 - Characterization, in: K. Kakaei, M.D. Esrafil, A. Ehsani (Eds.), *Graphene Surfaces*, Elsevier, 2019: pp. 109–151.
- [48] N. Nawaukkaratharnant, B. Wiratphinthu, S. Nilpairach, C. Mongkolkachit, T. Wasanapiarnpong, Effect of Alumina Source and Soaking Time on Properties of Refractory Mortar Using as Slumping Mold, *KEM*. 608 (2014) 301–306.

## 8. LISAD

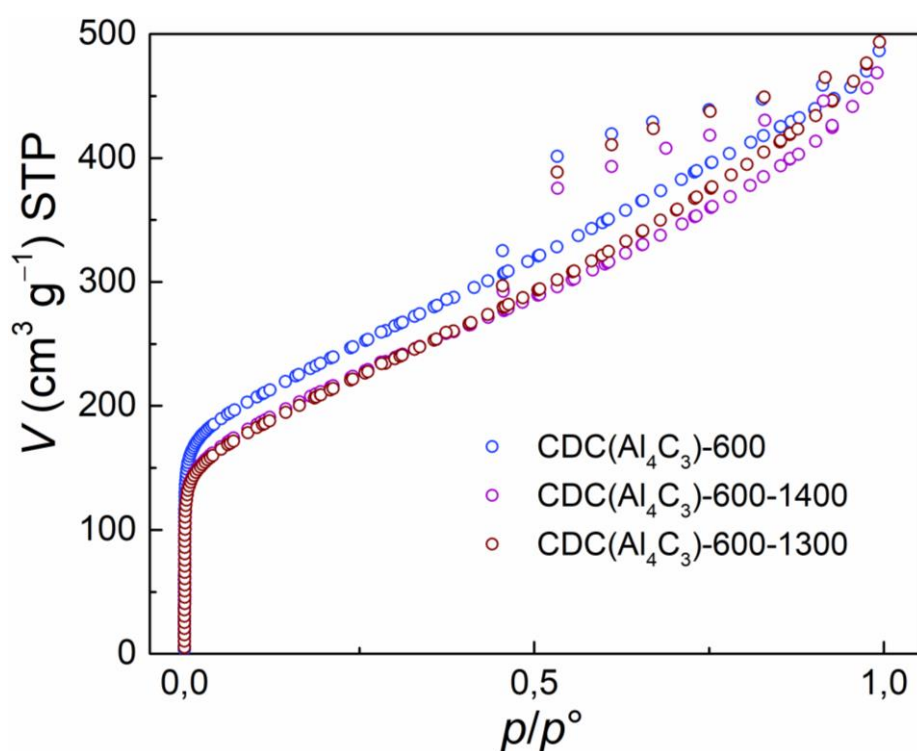


**Lisa 1.** 800 °C juures kloreeritud süsinikmaterjalide gaasisorptsiooni isothermid. X-teljel on suhteline rõhk ( $p/p^\circ$ ) ja y-teljel on adsorbeerunud gaasi ruumala standardtemperatuuril ja -rõhul.



**Lisa 2.** 700 °C juures kloreeritud süsinikmaterjalide gaasisorptsiooni isothermid. X-teljel on suhteline rõhk ( $p/p^\circ$ ) ja y-teljel on adsorbeerunud gaasi ruumala standardtemperatuuril ja -rõhul.

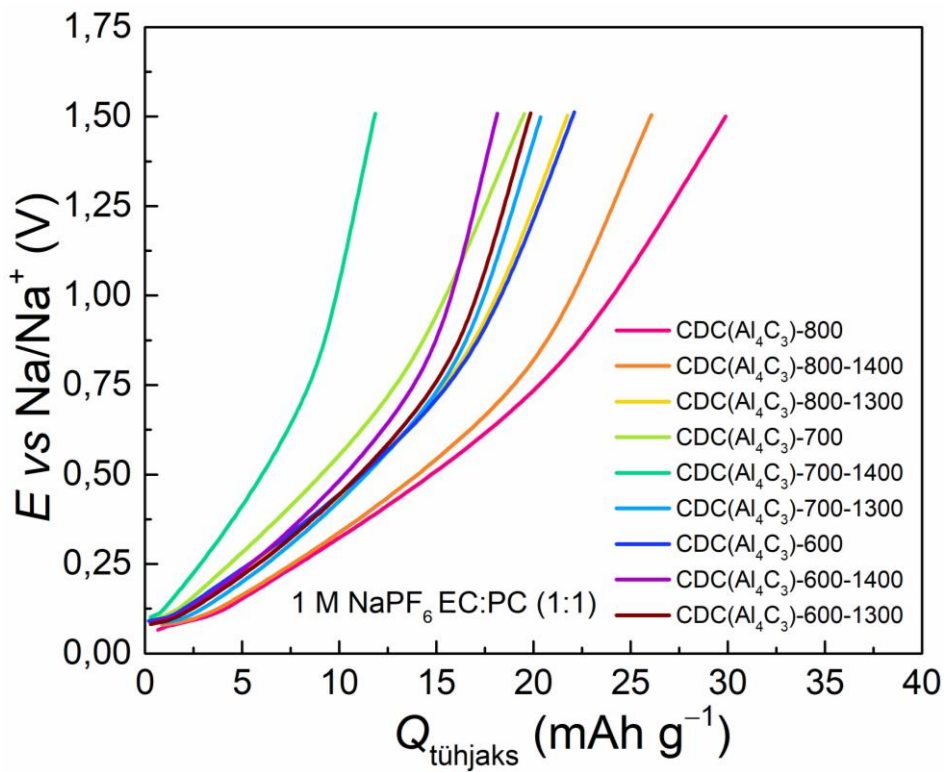




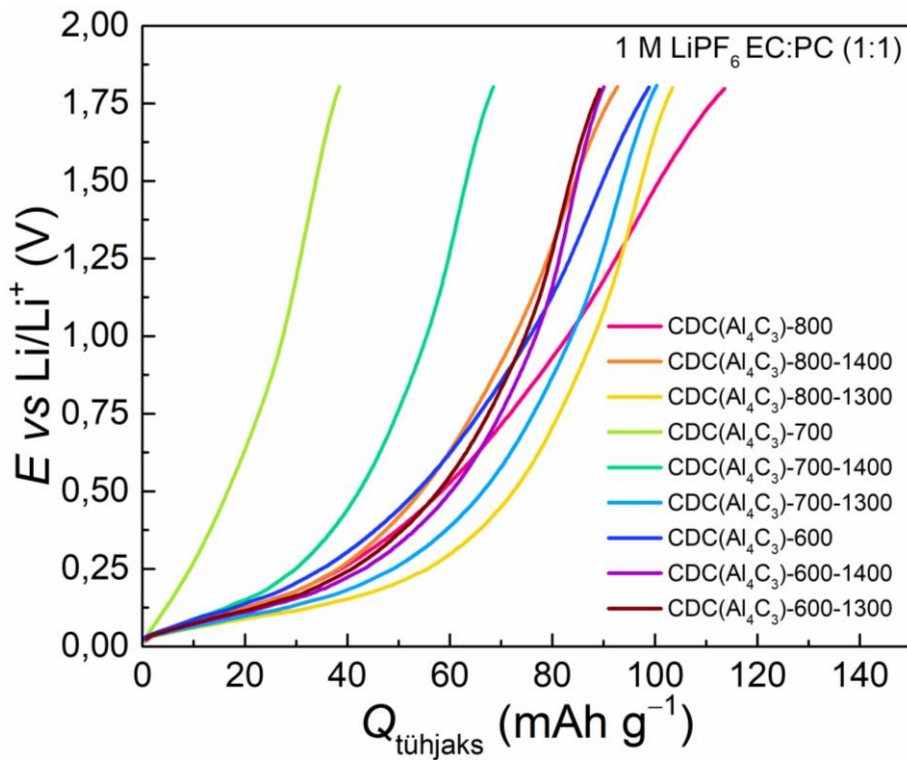
**Lisa 3.** 600 °C juures kloreeritud süsinikmaterjalide gaasisorptsiooni isoterimid. X-teljel on suhteline rõhk ( $p/p^\circ$ ) ja y-teljel on adsorbeerunud gaasi ruumala standardtemperatuuril ja -rõhul.

Tähis	$S_{DFT}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	$S_{BET}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	$V_{DFT}$ ( $cm^3 g^{-1}$ )	$V_{tot}$ ( $cm^3 g^{-1}$ )
<b>CDC(Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>)-800</b>	945	1078	0,79	0,84
<b>CDC(Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>)-800-1400</b>	918	1058	0,79	0,85
<b>CDC(Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>)-800-1300</b>	869	1042	0,72	0,77
<b>CDC(Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>)-700</b>	505	559	0,74	0,77
<b>CDC(Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>)-700-1400</b>	501	574	0,77	0,82
<b>CDC(Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>)-700-1300</b>	378	422	0,83	0,86
<b>CDC(Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>)-600</b>	843	838	0,68	0,71
<b>CDC(Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>)-600-1400</b>	645	763	0,66	0,69
<b>CDC(Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>)-600-1300</b>	647	754	0,67	0,72

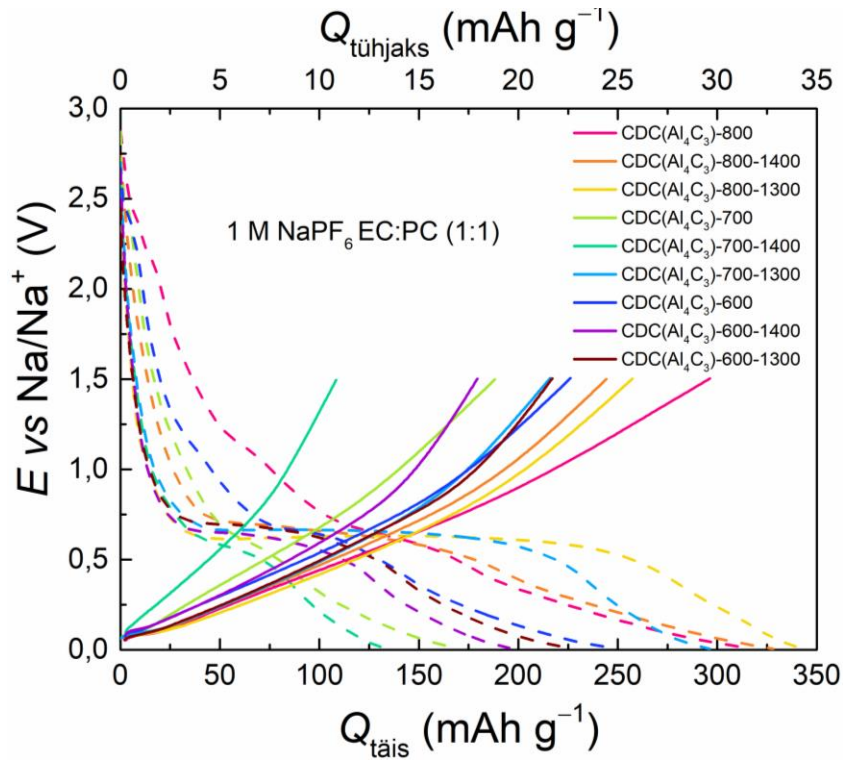
**Lisa 4.** Sünteesitud süsinike eripinnad, mis on arvatatud BET ( $S_{BET}$ ) ja 2D-NLDFT-HS ( $S_{DFT}$ ) mudelite järgi. Sünteesitud süsinike pooriruumalad, mis on arvatatud 2D-NLDFT-HS ( $V_{DFT}$ ) mudeli järgi ja isothermist 0,95 suhtelise rõhu ( $p/p^\circ$ ) juures ( $V_{tot}$ ).



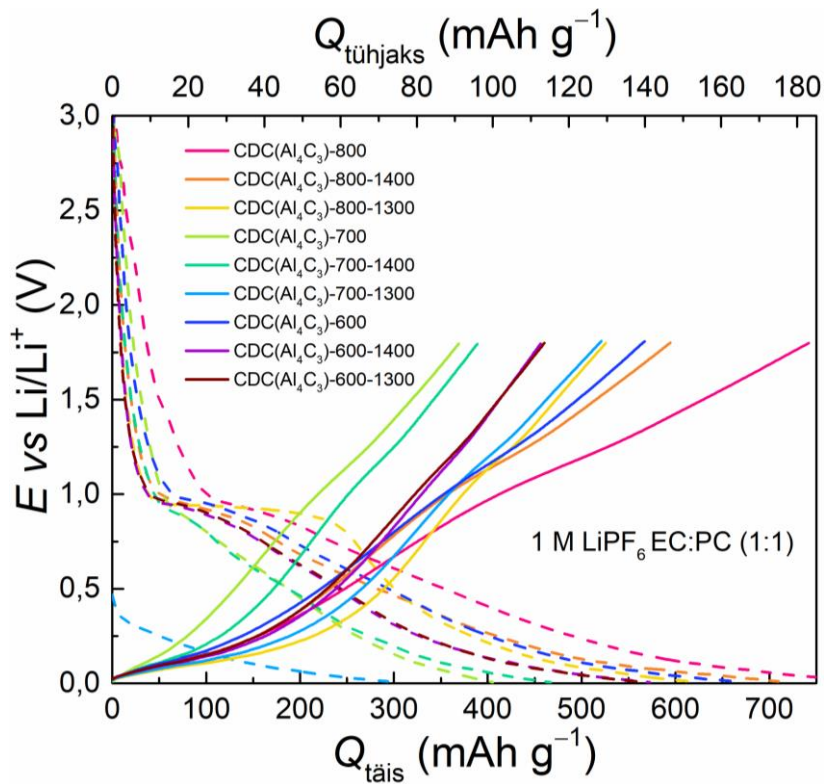
**Lisa 5.** Süsinikmaterjalide tühjakslaadimiste kõverad 40. tsüklil, võrdluselektroodiks naatrium.



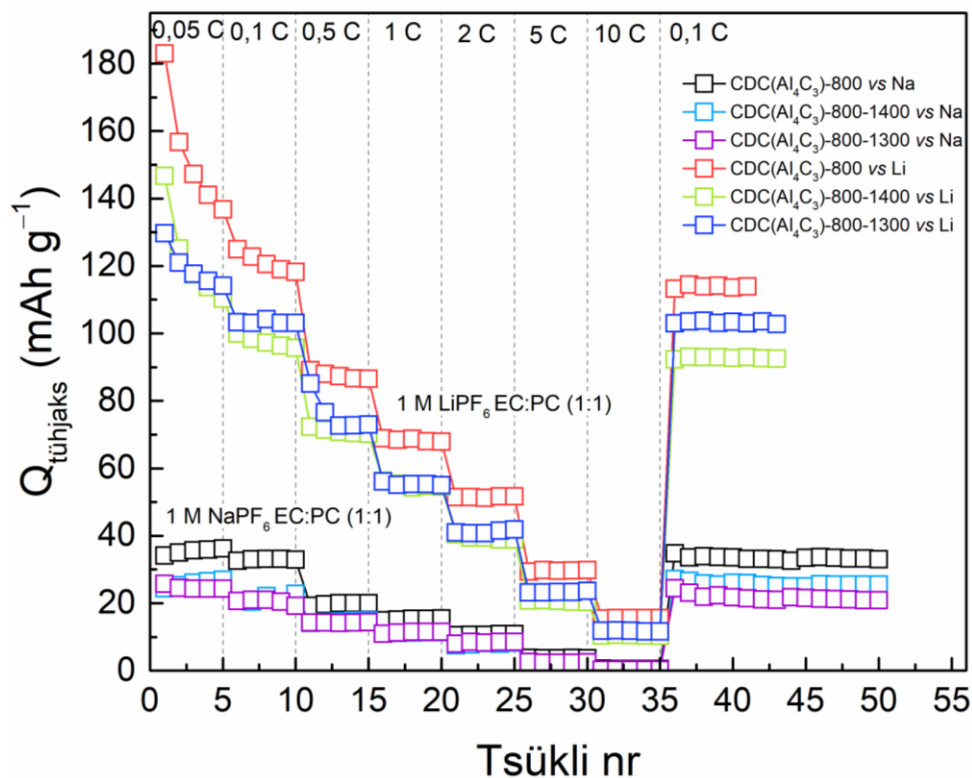
**Lisa 6.** Süsinikmaterjalide tühjakslaadimiste kõverad 40. tsüklil, võrdluselektroodiks liitium.



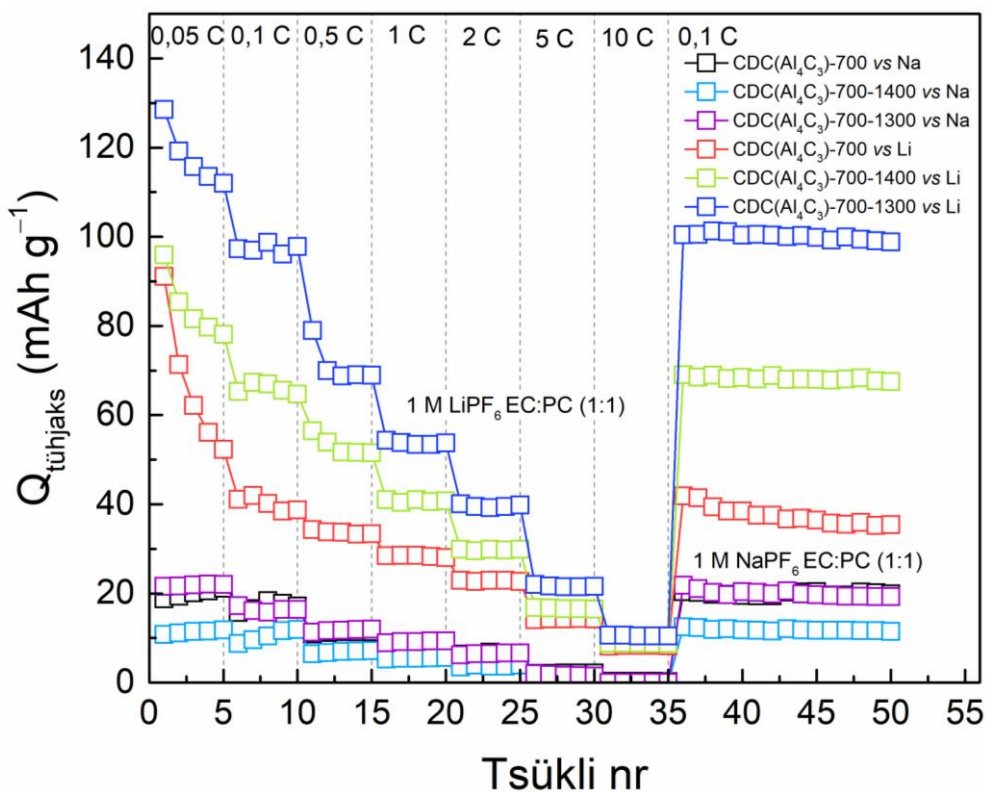
**Lisa 7.** Süsinikmaterjalide täis- ja tühjakslaadimiste kõverad 1. tsüklil, võrdluselektroodina kasutati naatriumit. Katkendjooned on täislaadimiste kõverad ja pidevjooned on tühjakslaadimiste kõverad.



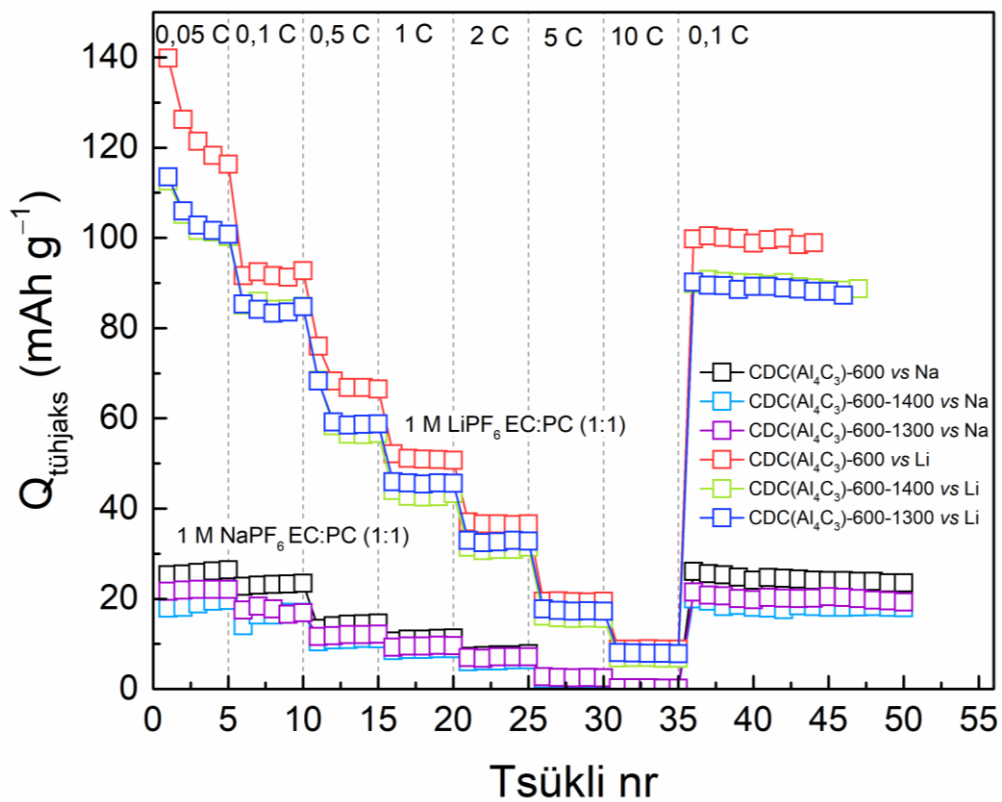
**Lisa 8.** Süsinikmaterjalide täis- ja tühjakslaadimiste kõverad 1. tsüklil, võrdluselektroodina kasutati liitiumit. Katkendjooned on täislaadimiste kõverad ja pidevjooned on tühjakslaadimiste kõverad.



**Lisa 9.** 800 °C juures sünteesitud süsinikmaterjalide mahutavused erinevatel laadimiskiirustel naatrium- ja liitiumioonaku poolelementides.



**Lisa 10.** 700 °C juures sünteesitud süsinikmaterjalide mahutavused erinevatel laadimiskiirustel naatrium- ja liitiumioonaku poolelementides.



**Lisa 11.** 600 °C juures sünteesitud süsinikmaterjalide mahutavused erinevatel laadimiskiirustel naatrium- ja liitiumioonaku poolelementides.

## 9. LIHTLITSENTS

### Lihlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Martin Arras,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihlitsentsi) minu loodud teose „Alumiinumkarbiidist sünteetsitud süsinikmaterjalid naatriumioonakude elektroodimaterjalidena“, mille juhendajad on Anu Adamson, Kenneth Tuul, Annabel Olgo, 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 Commons'i litsentsiga CC BY NC ND 4.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
3. Olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
4. Kinnitan, et lihlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

*Martin Arras*

**31.05.2022**