

Tartu Ülikool

Loodus- ja täppisteaduste valdkond

Keemia instituut

Meelis Härmas

**Tsinkkloriidi ja kaaliumhüdroksiidiga aktiveeritud süsinikmaterjalid mittevesilahustel
baseeruvatele superkondensaatoritele**

Magistritöö

Juhendajad: Ph. D Thomas Thomberg
Ph. D Alar Jänes

Tartu 2016

Sisukord

Kasutatud lühendid	4
1. Sissejuhatus.....	5
2. Kirjanduse ülevaade.....	6
2.1. Hüdrotermiline karboniseerimine	6
2.1.1. Hüdrotermilise karboniseerimise parameetrid.....	6
2.1.1.1. Temperatuur.....	6
2.1.1.2. Lähteaine ja selle kontsentratsioon.....	7
2.1.1.3. Reaktsiooni kestus	8
2.1.1.4. pH mõju	8
2.1.1.5. Muud süsinikurikaste osakeste struktuuri mõjutavad ühendid.....	8
2.2. Aktiveeritud süsinikud	9
2.2.1. Gaasifaasiline aktiveerimine.....	9
2.2.2. Vedel- või tahkefaasiline aktiveerimine	10
2.2.2.1. Aktiveeriva aine mõju	10
2.2.2.2. Ettevalmistusetapi mõju.....	12
2.2.2.3. Aktiveerimise temperatuuri mõju	12
2.2.2.4. N ₂ voolukiiruse mõju	13
2.3. Sorptsioonanalüüs	13
2.4. Elektrilise kaksikkihi teooriad.....	15
2.4.1. Helmholtzi mudel (1879).....	16
2.4.2. Gouy-Chapmani mudel (1910-1913).....	16
2.4.3. Sterni mudel (1924)	17
2.5. Struktuuranalüüsimeetodid.....	18
2.5.1. Raman spektroskoopia	18
2.5.2. Röntgendifraktsioonanalüüs	19
2.5.3. Skanneeriv elektronmikroskoopia	19
2.6. Elektrokeemiline analüüs	20
2.6.1. Tsükliline voltamperomeetria	20
2.6.2. Konstantse vooluga täis-tühjaks laadimine.....	21
2.6.3. Elektrokeemiline impedantspektroskoopia	21

2.6.3.1.	Takistuslik komponent	21
2.6.3.2.	Mahtuvuslik komponent	22
2.6.3.3.	Jadaühenduse impedants kompleksstasandil.....	22
2.6.4.	Superkondensaatori energiatiheduse sõltuvus võimsustihedusest	23
3.	Eksperimentaalne osa.....	23
3.1.	Hüdrotermiline karboniseerimine	24
3.2.	Süsinikurikka materjali keemiline aktiveerimine ja pürolüüs.....	24
4.	Katsete tulemused ning nende analüüs	26
4.1.	Skaneeriva elektronmikroskoopia tulemuste analüüs	26
4.2.	Struktuuranalüüsi tulemused.....	26
4.2.1.	Raman spektroskoopia analüüsi tulemused	26
4.2.2.	Röntgendifraktsioonanalüüsi tulemused.....	27
4.3.	N ₂ ja CO ₂ sorptsiooni analüüsi tulemused	27
5.	Elektrokeemiliste mõõtmiste tulemused.....	28
5.1.	Mõõtesüsteem.....	28
5.2.	Tsüklilise voltamperomeetria andmete analüüs	29
5.3.	Konstantse voolu meetodi tulemuste analüüs	30
5.4.	Elektrokeemilise impedantspektroskoopia andmete analüüs	31
5.5.	Konstantse võimsuse meetodi andmete analüüs	32
6.	Kokkuvõte.....	33
7.	Summary	35
8.	Kasutatud kirjandus	37
	Tänu sõnad	41
9.	Lisad.....	42

Kasutatud lühendid

BET	Brunauer–Emmett–Teller (teooria)
EKKK	Elektrilise kaksikkihi kondensaator
HMF	5-hüdroksümetüülfurfuraal
HRTEM	kõrglahutuvus-läbivkiirguse-elektronmikroskoopia (ingl <i>High Resolution Transmission Electron Microscopy</i>)
HTC	hüdrotermiline karboniseerimine (ingl <i>Hydrothermal Carbonization</i>)
HTC süsinik	süsinik, mille valmistamise ühes etapis on kasutatud hüdrotermilise karboniseerimise meetodit
IUPAC	Rahvusvaheline Puhta ja Rakenduskeemia Liit (ingl <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>)
NLDFT	mittelokaalse tihedusfunktsionaali teooria (ingl <i>Non-Local Density Functional Theory</i>)
SEM	skaneeriv elektronmikroskoopia (ingl <i>Scanning Electron Microscopy</i>)
TEM	läbivkiirguse elektronmikroskoopia (ingl <i>Transmission Electron Microscopy</i>)
XRD	röntgendifraktsioonanalüüs (ingl <i>X-Ray Diffraction</i>)

1. Sissejuhatus

Mitmed suurriigid ja riikide ühendused on viimase kümne aasta jooksul vastu võtnud direktiive, mis näevad ette taastuvenergia kasutamise osakaalu suurendamist. Näiteks Euroopa Liit on sätestanud, et aastaks 2020 peaks vähemalt 20% kogu tarbitavast energiast moodustama taastuvenergiaallikatest toodetud energia. Taastuvatest energiaallikatest kasutatakse näiteks tuule- ja päikeseenergiat, kuid nende energia tootmise võimekus ei ole ajas stabiilne ja tihtipeale ei ühti tarbijate ajalise nõudlusega. Seetõttu on taastuvaid energiaallikaid sisaldavasse energiavõrku tarvis kaasata ka kõrge efektiivsusega energiasalvesteid nagu suure erimahtuvuse ja -võimsusega superkondensaatorid.

Superkondensaatori üheks tähtsamaiks komponendiks on elektrood, mille valmistamiseks kasutatava materjali omadused määravad ära, kui palju energiat on võimalik salvestada. Väga sageli kasutatakse elektroodimaterjalina süsinikmaterjale, kuna süsinik on looduses laialt levinud ja elektrokeemiliselt stabiilne.

Käesolevas töös uuriti D-glükoosist hüdrotermilise karboniseerimise meetodil (e HTC, ingl *hydrothermal carbonization*) valmistatud süsinikurikkast materjalist sünteesitud süsinikke, mida järelaktiveeriti tsinkkloriidiga, kaaliumhüdroksiidiga või nende seguga. Hüdrotermilise karboniseerimise meetod on lihte, odav ja keskkonnasõbralik viis süsinikurikka materjali tootmiseks, kuna see meetod ei eelda orgaaniliste solventide ja katalüsaatorite kasutamist. Tihtipeale jäävad HTC süsinikud adsorptsioonilistelt omadustelt (eripind, poorijaotus ja poorsus) konkureerivatele materjalidele alla, aga nimetatud omadusi saab võrdlemisi lihtsalt parandada kasutades aktiveerimisprotsesse.

Selle töö eesmärgiks oli optimeerida D-glükoosist sünteesitud süsinikurikka materjali keemilise aktiveerimise protsessi, et tulemuseks saadav materjal oleks sobivaim superkondensaatori elektroodide materjaliks. Sünteesitud süsinikmaterjale iseloomustati füüsikaliste (N_2 ja CO_2 sorptsioonanalüüs, röntgendifraktsioonanalüüs, Raman spektroskoopia ja skaneeriv elektronmikroskoopia) ja elektrokeemiliste meetoditega (tsükliline voltamperomeetria, impedantsspektroskoopia ning konstantse voolu ja võimsuse meetod).

2. Kirjanduse ülevaade

2.1. Hüdrotermiline karboniseerimine

Hüdrotermiline karboniseerimine on süsinikku sisaldava orgaanilise aine vesikeskkonnas töötlemine kõrgetel temperatuuridel ja rõhkudel, mille korral on temperatuurid ja rõhud kõrgemad kui 100 °C ja 0.1 Mpa [1]. Reaktsiooni läbiviimise optimaalne temperatuur oleneb lähteainest ja see jääb tavaliselt vahemikku 150-300 °C [2]. HTC meetod sobib suure eripinnaga sfäärilise geomeetriaga süsinikuosakeste saamiseks.

HTC lähtematerjalina kasutatakse tihti erinevaid süsivesinikke nagu glükoos, tärklis, sahharoos, fruktoos jne. Reeglina toimub suhkrute lagunemine subkriitilistes tingimustes vesikeskkonnas dehüdratatsiooni ja aldoolkondensatsiooni reaktsioonide kaudu, kusjuures temperatuuridel kuni 300 °C on domineerivad dehüdratatsioonireaktsioonid. Heksooside (kuuelüliliste monosahhariidide) dehüdratatsioonil tekib esmalt 5-hüdroksümetüülfurfuraal (HMF). Kui see vaheühend on tekkinud, järgneb sellele keerukas keemiliste reaktsioonide kaskaad, mis koosneb samaaegsetest tsükliavamise ja ahelate kombineerumise reaktsioonidest, millega koos toimuvad aldoolkondensatsioonireaktsioonid. Lisaks tekivad Diels-Alderi reaktsioonide tulemusel aromaatsed struktuurid (reaktsioonide lihtsustatud skeem lisas 1) [3].

Enamik HTC sünteesi vaheühenditest on furaanilaadsed ühendid, mis aldoolkondensatsiooni-reaktsiooni tulemusena moodustavad vees lahustuvaid polümeere. Kui polümeeride kontsentratsioon kasvab kriitilise küllastuskontsentratsioonini, siis hakkab toimuma süsinikurikaste mikrosfääride väljasadenemine lahusest [4]. Alguses on väljasadenenud sfäärid diameetriga ~100-200 nm, mis reaktsiooni kulgedes hakkavad kasvama, kuni jõuavad lõpliku suuruseni [5]. Muutes lähteühendi töötlemise tingimusi (temperatuur, substraadi kontsentratsioon, reaktsiooni aeg ja pH), saab mõjutada süsinikurikka produkti struktuuri ja omadusi [2].

2.1.1. Hüdrotermilise karboniseerimise parameetrid

2.1.1.1. Temperatuur

Reaktsioonisegu temperatuur on peamine faktor, mis määrab lagunemisreaktsioonide tüübi ja kiiruse. Kõrgemate reaktsioonisegu temperatuuride korral moodustub suur hulk erinevaid ühendeid, millest gaasiliste produktide osakaal on suurem võrreldes madalatel temperatuuridel läbi viidud reaktsioonidega [2]. Samuti sõltub lõplik sfääride suurus otseselt HTC protsessi

temperatuurist. Temperatuuri kasvades sfääride keskmised diameetrid suurenevad. Veel mõjutab HTC protsessi temperatuur ka osakeste jaotust suuruse järgi, nimelt mida kõrgem on temperatuur, seda ühtlasema suurusega on tekkivad süsinikurikka materjali mikrosfäärid [5]. Produkti omadusi mõjutab ka kuumutamise kiirus, millel on oluline mõju osakeste suurusjaotusele diameetri järgi. Suur temperatuuri tõstmise kiirus ($>10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$) soodustab monodisperse produkti saamist. Kasutades kuumutusrežiimi $2\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, tekkisid M. Zhengi töөрühmal saadusteks süsiniksfäärid diameetriga 2,5-9,0 μm . Samas kuumutades kiirusega $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ saadi sfäärid diameetriga 1,5-1,8 μm . Seega saab kiiremini kuumutades sünteesida kitsama suurusjaotusega väiksemaid osakesi [6].

Sevilla jt [7] täheldasid, et HTC temperatuuri tõstmisel 230 - 250 $^{\circ}\text{C}$ tõi kaasa O/C ja H/C aatomsuhete vähenemise, millest saab järeldada, et kõrgemal temperatuuril tekib süsinikurikkam materjal.

Tähtsat rolli reaktsiooni kirjeldamise juures omab ka saagis, mis sõltub tihti reaktsiooni läbiviimise temperatuurist. HTC protsessi juures loetakse saagiseks tahke produkti (pestud ja kuivatatud süsinikurikas materjal) massi suhet lähteaine massi. Maksimaalne saagis glükoosi puhul saavutatakse siis, kui reaktsiooni viiakse läbi 200 $^{\circ}\text{C}$ juures. 200 $^{\circ}\text{C}$ kõrgematel temperatuuridel hakkab saagis vähenema, sest arvatakse, et gaasistumisreaktsioonid muutuvad domineerivamateks ja seega osa süsinikku lendub madalmolekulaarsete ühenditena. Madalam saagis temperatuuridel alla 200 $^{\circ}\text{C}$ on põhjustatud glükoosi muutmise teisteks vees lahustuvateks kõrvalproduktideks nagu levuliinhape, dihidroksüatsetoon ja metaanhape [5].

2.1.1.2. *Lähteaine ja selle kontsentratsioon*

HTC protsessi lähteaine reaktsioonivõimelisusel on samuti oluline mõju lõppproduktile. Glükoosi reageerimiseks on vajalik temperatuur vähemalt 160 $^{\circ}\text{C}$ ja rõhk 6-7 atm, seevastu fruktoos dehüdreerub juba temperatuuridel 120 $^{\circ}\text{C}$ ning rõhkudel 3-4 atm. [8].

Lähteaine mõju saadud produkti omadustele illustreerib uurimistöö, milles glükoosi, tärklise ja sahharoosi töötlemisel sarnastes tingimustes kasvab sfääriliste osakeste keskmine diameeter reas: glükoos < tärklis < sahharoos [9].

Osakese diameetrit mõjutab tugevalt ka alglahuse kontsentratsioon. Romero ja Anaya [10] leidsid, et nii glükoosi, kui ka sahharoosi puhul suurenes osakese keskmine diameeter, kui alglahuse kontsentratsiooni tõsteti 0,8 M - 1,6 M.

2.1.1.3. Reaktsiooni kestus

Lisaks eelmainitud parameetritele, on ka reaktsiooni ajalisel pikkusel oluline mõju produktidele.

Kui HTC protsessi teostati temperatuuril 180 °C ja alglahuseks oli 10% glükoosi lahus, siis esimese kahe tunni jooksul tahket sadet ei tekkinud [11]. Kui sade lõpuks tekkis, siis oli sademes sisalduvate süsiniksfääride suuruse ja reaktsiooni kestuse vaheline korrelatsioon küllaltki hea. Näiteks 0,5 M glükoosi hüdrotermilisel karboniseerimisel 160 °C juures kasvas osakese keskmine diameeter järgnevalt: reaktsiooniaegade pikendamisele reas 2, 4, 8 ja 10 tundi, suurenesid ka keskmised osakeste diameetrid 200, 500, 800, 1100 ja 1500 nm [12].

2.1.1.4. pH mõju

Happeline keskkond kiirendab HTC reaktsiooni kiirust, sest hüdrosoniumioonid katalüüsivad dehüdatatsiooni reaktsiooni ja HMF polümeerisatsiooni [11]. Samas tekivad HTC protsessi käigus orgaanilised happed, mis alandavad pH kuni ~3, mis seeläbi autokatalüüsib HTC protsessi [9].

2.1.1.5. Muud süsinikurikaste osakeste struktuuri mõjutavad ühendid

Eelnevalt mainitud töödes vaadeldi reaktsioonikeskkondi, mis koosnesid suhkrulahustest. Produkti struktuuri võivad tugevalt mõjutada ka lahuses leiduvad lisandid. Näiteks karbonüülühenditega rikastatud süsinikmaterjalile võib saada glükoosi hüdrotermilisel karboniseerimisel akrüülhappe juuresolekul [13]. Veel on saadud ellipsoidi kujuga süsinikuosakesi (pikema külje suhe lühemasse 2,7), kasutades lahustina 50% etanooli lahust (lisa 2). Sellest järeldub, et etanooli juuresolek mõjutab osakese kasvukiirust anisotroopselt kusjuures etanool ise ei karboniseeru [14].

Olenevalt lisandist võib efekti saavutamiseks vajalik kontsentratsioon olla ka palju väiksemas suurusjärgus. Näiteks on võimalik saada nanopoorse pinnastruktuuriga süsiniksfääre kui kasutada Ca^{2+} lisandit algaine lahuses kontsentratsiooniga 0,05 M. Ca^{2+} kontsentratsiooni tõstmisel 1 M saadi sfäärid, mille pind oli ebatasane (lisa 3). Reaktsiooniaja pikendamine põhjustas pooride kokku kasvamise, mistõttu muutusid poorid suuremateks ja pooride asustustihedus vähenes [15].

Lisaks sfääride morfoloogia ja suuruse modifitseerimisele on tänu lisanditele võimalik sünteesida ka hübriidseid materjale, kus sfääride pind on kaetud väärismetallidega. Sun jt sünteesisid HTC meetodil süsiniku sfäärid, mille pind oli kaetud hõbeda ja pallaadiumi kihiga. Lisaks toodi välja, et süsiniksfäärid on võimelised katma kulla ja hõbeda nanoosakesi, mille tulemusena väärismetalli tuum kapseldatakse süsiniksfääri sisse [12].

Märkimisväärset efekti annab ka HTC protsessi rakendamine glükoosi vesilahusele, millesse on lisatud albumiini. Selle tulemusena tekkisid 20–50 nm suurused süsinikurikka materjali nanostruktuurid, mille käsnaalaadsed mesopooride võrgustikud on rikastatud lämmastikuga. Tekkinud sfäärilistes osakestes oli kuni 8% lämmastikku. Lämmastiku lisamine süsinikmaterjalile tõstab selle katalüütilist aktiivsust, suurendab selle adsorptsioonivõimet ning parandab ka materjali vastupidavust oksüdeerivas keskkonnas [16].

2.2. Aktiveeritud süsinikud

Aktiveeritud süsinikud on koondnimi poorsetele süsinikmaterjalidele, mis koosnevad enamjaolt süsinikust ja millel on suur eripind ja mikropooride ruumala. Nad on tahkised, mis võivad esineda erinevates vormides nagu pulbrid, graanulid, pelletid, fiibrid, kangad jt. Aktiveeritud süsinikke kasutatakse nende heade adsorptsiooniliste omaduste tõttu mitmetes valdkondades nagu gaasi ja veefaasi tehnoloogiates ja energiasalvestuses. Selliseid aktiveeritud süsinikke saab valmistada kahel viisil: nn vedel- või tahke- ja gaasifaasilise aktiveerimise teel. Need meetodid erinevad nii reagentide kui üldise aktiveerimise protsessi poolest [17].

2.2.1. Gaasifaasiline aktiveerimine

Traditsiooniliselt tähendab gaasifaasis aktiveerimine (materjaliteaduse-alases kirjanduses nim sellist töötlust ka füüsikaliseks aktiveerimiseks) süsinikurikka materjali kontrollitud töötlemist gaasilise reagentiga. Mitmeid erinevaid süsinikurikkaid algmaterjale on kasutatud nagu lignotselluloosseid materjale, sütt, puitu, ja polümeerseid materjale. Tavaliselt töödeldakse algainet veeauru või CO₂ temperatuuride vahemikus 800-1100 °C [17]. Kasutatud on ka teisi gaase nagu kloori, väävlü auru, vääveldioksiidi ja ammoniaaki [18].

Aktiveerimise käigus eemaldatakse selektiivselt algaine struktuurist süsiniku aatomeid. Üldiselt on gaasifaasilise aktiveerimisega võimalik valmistada sarnase poorsuse ja eripinnaga

materjale kui vedel- või tahkefaasilise aktiveerimisega. Küll aga erinevad gaasifaasilise aktiveerimise teel saadud materjalid tihti saagise ja produkti pinnamorfoloogia poolest. Üldiselt on gaasifaasilise aktiveerimise puhul saagised mõnevõrra väiksemad kui keemilise aktiveerimise puhul [19].

2.2.2. Vedel- või tahkefaasiline aktiveerimine

Teine viis kuidas toota aktiveeritud süsinikke on kasutada vedel- või tahkefaasilist aktiveerimist (materjaliteaduse-alases kirjanduses nim sellist töötlust ka keemiliseks aktiveerimiseks). See protsess koosneb süsinikurikka algmaterjali immutamistest või mehhaanilisest segamisest aktiveeriva reagentiga, millele järgneb temperatuuriga töötlemine ehk aktiveerimine. Lõpuks järgneb pesemise osa, et eemaldada aktiveerimiseks kasutatud reagent ja üleliigsed anorgaanilised produktid. Sellisel aktiveerimisel on võrreldes gaasifaasilise aktiveerimisega mitmed eelised: näiteks on vedel- või tahkefaasilisel aktiveerimisel võimalik kasutada enamasti madalamaid aktiveerimise temperatuure, samuti on aktiveerimine ajaliselt lühem ning saagised enamasti kõrgemad. Vedel- või tahkefaasilise aktiveerimise puudusteks on vajadusprodukte pesta ja probleeme, mis tulenevad aktiveeriva reagenti korrosiivsusest võrreldes gaasifaasilises aktiveerimises kasutatavate veeauru ja CO₂ [17]. Varasemates uurimustes on kasutatud mitmeid erinevaid aktiveerivaid reagente või nende lahuseid, millest levinumad on ZnCl₂, H₃PO₄ ja KOH, kuid kasutatud on ka AlCl₃, CaCl₂ ja NaOH lahuseid või pulbreid [17,19,20]. Nimetatud aktiveerimise algmaterjalina saab kasutada seejuures paljusid erinevaid süsinikurikkaid materjale: puit, turvas, kivisüsi, köögiviljade koored ja jäätmed (nt päkklikoored, puuviljade kivid) jne [21]. HTC meetodiga saadud süsinikurikka materjali vedel- või tahkefaasilisel aktiveerimisel on võimalik saada suure eripinnaga mikropoorseid süsinikmaterjale, mille pooride suuruse jaotust mõjutab HTC protsessi läbiviimise temperatuur ja kestus [22].

2.2.2.1. Aktiveeriva aine mõju

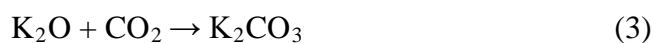
Üks kõige suuremat mõju omav faktor aktiveerimise juures on aktiveeriva aine keemiline iseloom [17]. Järgnevalt käsitletakse kolme levinumat reagenti.

Kui ZnCl₂ on osakese sisemusse immutatud/sadestatunud, tekitab see reagent hemitselluloosetele, tselluloosetele ja ligniini komponentidele dehüdreeriva efekti.

Dehüdratatsioon on võimalik, kuna ZnCl_2 on pürolüüsi protsessis temperatuuril vedelas olekus. Prekursor on võimeline andma üle vett aktiveerivale ühendile, mille tulemusena moodustub hüdreerunud ühend, mis seejärel kaotab oma vee temperatuuri tõustes [23].

Samuti pidurdab ZnCl_2 tõrva ja muude lenduvate produktide tekkimist ning suurendab seeläbi produkti saagist. Lisaks jääb produkti maatriksisse Zn^{2+} -ioone, mis pärast väljapesemist jätavad materjali poorid. Kokkuvõttes suurendab ZnCl_2 aktiveerimine süsinikmaterjali meso- ja makropoorsust [24]. Aktiveeriva aine osakaalul proovis on samuti suur mõju produkti morfoloogiale. On demonstreeritud, et kasutades tsinkkloriidi ja süsiniku lähtematerjali segu massisuhtega alla 1:1, tekib süsinikku kõige enam mikropoore. Suurendades nimetatud massisuhet üle 2:1, muutub pooride laienemine domineerivamaks ja tekivad valdavalt mesopoorseid süsinikmaterjalid [25].

Kasutades aktiveerimiseks KOH või selle vesilahust immutamiseks, muutub KOH kõrgetel temperatuuridel esmalt K_2O (võrrand 1). Tekkinud K_2O redutseeritakse metalliliseks kaaliumiks (võrrand 2). Pärast järgnevat reaktsiooni muutub KOH lõpuks K_2CO_3 (võrrand 3). K_2CO_3 võib edasi reageerida süsinikuga ja selle tulemusena tekivad K ja CO (võrrand 4).



Süsiniku poorse struktuuri teke on mõjutatud peamiselt K_2O reaktsioonist süsinikuga ja kaaliumi intergaleerumisest süsinikumaatriksisse [26]. Hsu ja Teng [27] leidsid, et produkti saagis väheneb kui aktiveerimistemperatuuri tõsta üle 800 °C. Saagise vähenemist selgitati järjest suureneva gaasiliste produktide tekkimisega ja süsiniku oksüdeerimisel tekkivate karbonaatide moodustumisega. Eelmainitud protsesside tõttu on tavaliselt KOH aktiveeritud süsinike saagis väiksem kui ZnCl_2 ja H_3PO_4 aktiveerimise korral. KOH aktiveeritud materjalid on enamasti mikropoorsed. On leitud, et H_3PO_4 immutatud proovide puhul suureneb eripind vähem kui KOH või ZnCl_2 korral [27].

Erinevate aktiveerivate reagentide mõju tuleb paremini välja, kui võrrelda neid samades katsetingimustes. Huidobro ja teiste [28] 2001. aasta artiklis on võrreldud seitsme erineva kemikaali mõju (NH_4Cl , AlCl_3 , ZnCl_2 , CuCl_2 , FeCl_3 , H_3PO_4 ja Na_2HPO_4). Aktiveerimise tulemusena, leiti, et aktiveerimata proovi suhtes kasvas saagis kõige enam AlCl_3 ja H_3PO_4 puhul

(vt lisa 4). Leiti ka tugev seos produkti poorsuse ja immutussegu koostise vahel (vt lisa 4). Täheledata, et kõige enam mikropoorse tekkis ZnCl_2 lahust kasutades.

2.2.2.2. Ettevalmistusetapi mõju

Aktiveeriva reagenti lisamiseks kasutatakse peamiselt kahte eri lähenemist. Üks viis on kasutada kuivalt segamise meetodit. Näiteks hüdroksiididega aktiveerimisel on võimalik kasutada veevabasid pelletteid, mida saab segada kuiva süsinikurikka lähtematerjaliga. Teine viis on kasutada immutamismeetodit, mille kasutamiseks segatakse algaine hüdroksiidi vesilahusega. Seejärel tavaliselt saadud segu kuivatatakse, millele mõlema meetodi puhul järgneb aktiveerimisetapp.

Kõige populaarsem hüdroksiididega aktiveerimise meetod kasutab aktiveeriva reagentina KOH. Enamasti kasutatakse kaaliumhüdroksiidi puhul immutamist, sest selle ettevalmistusetapiga on saavutatud parema poorsusega produkte.

Seevastu on NaOH puhul tulemused vastupidised: mehhaanilise segamise meetodit kasutades on saadud lõppmaterjali eripinnaks $1872 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ja samades tingimustes immutamisel $1248 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Seetõttu on oluline pöörata tähelepanu ka ettevalmistusetapi valikule.

2.2.2.3. Aktiveerimise temperatuuri mõju

Sarnaselt tähtis mõju on ka maksimaalsel aktiveerimise temperatuuril. Aktiveerivate ainete optimaalne aktiveerimistemperatuur, mille juures eripind on maksimaalne, varieerub tugevasti. Võrreldes levinud aktiveerivate ainete: ZnCl_2 , H_3PO_4 , K_2CO_3 , KOH ja NaOH toimet, eristub kaks aktiveerimistemperatuuride poolest erinevat gruppi. Esimese grupi moodustavad ZnCl_2 ja H_3PO_4 , mis suurendavad efektiivselt eripinda ka temperatuuridel alla $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Eripind suureneb veelgi enam temperatuuride vahemikus $500\text{-}600 \text{ }^\circ\text{C}$ ning saavutab maksimumi $600 \text{ }^\circ\text{C}$ juures. Aktiveerimise temperatuuril üle $600 \text{ }^\circ\text{C}$ hakkasid produktide eripinnad vähenema (lisa 5). Teise aktiveerivate ainete grupi korral, kuhu kuuluvad K_2CO_3 , KOH ja NaOH, on $500 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatuuril saavutatavad eripinna väärtused esimese grupiga võrreldes tühised. Produkti eripind tõusis kõige rohkem temperatuurivahemikus $500\text{-}800 \text{ }^\circ\text{C}$ ning jõudis maksimumi $800 \text{ }^\circ\text{C}$ juures. Leiti, et aktiveerimise temperatuuride vahemikus $800\text{-}900 \text{ }^\circ\text{C}$ valmistatud süsiniku maatriksis hakkasid ristsidemed purunema, mis põhjustas pooride kokku kukkumist ja eripinna vähenemist [29].

2.2.2.4. N_2 voolukiiruse mõju

Paljudes keemilist aktiveerimist käsitlevates töodes viiakse aktiveerimist läbi N_2 keskkonnas. On näidatud, et N_2 voolukiirusel on märkimisväärne efekt produkti poorsusele [17]. Näiteks antratsiidi keemilisel aktiveerimisel KOH (massisuhtega vastavalt 1:2), korrelleerus produkti eripinna kasv samade aktiveerimistingimuste juures kasutatud N_2 voolukiirusega. Voolukiiruse suurendamisel 10 korda (80 ml min^{-1} vs 800 ml min^{-1}), kasvas eripind rohkem kui kaks korda ($945 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ vs $2021 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Samas leiti, et erineva voolukiiruste juures sünteesitud materjalide poorijaotused poori laiuse järgi ei erinenud märkimisväärselt [30].

2.3. Sorptsioonanalüüs

Üks olulisemaid suurusid superkondensaatorites kasutatavate süsinikmaterjalide iseloomustamisel on nende poorsus, mida saab määrata gaaside sorptsiooni (adsorptsiooni/desorptsiooni) teel. Sorptsiooni iseloomustavaks suuruseks on tavaliselt adsorbeerunud gaasi kogus (a) poorse aine (adsorbendi) massi kohta. Adsorbeerunud aine hulk sõltub gaasi rõhust (p), temperatuurist (T) ning gaasi ja adsorbendi vaheliste interaktsioonide tugevusest. Füüsikaline adsorptsioon toimub Van der Waals'i jõudude vahendusel.

Seda protsessi saab kirjeldada kui:

$$a = f(p, T) \quad (5)$$

ning konstantsel temperatuuril

$$a = f(p)_T \quad (6)$$

Neist viimane võrrand on adsorptsiooni isotherm, mis on tavaliselt graafiliselt esitletud viisil, kus x-teljel on p või p/p_0 (seejuures p_0 on gaasi küllastusrõhk mõõtmistemperatuuril) ja y-teljel on a . Isothermi saamiseks esmalt uuritav proov degaseeritakse, millele järgneb adsorbeeruva gaasi adsorptsioon uuritava materjali pinnal. Katse käigus moodustub proovi pinnale adsorbeerunud gaasi kiht, mille desorptsiooni samuti mõõdetakse. Adsorptsiooni ja desorptsiooni isothermide analüüs võimaldab määrata materjali eripinda (tavaliselt $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$) ja pooride suuruse jaotust.

Ekperimentaalselt saadud gaaside adsorptsiooni ja desorptsiooni isotherme saab jagada üldiselt kuueks eri tüübiks (lisa 6) [31].

- I tüüpi isothermile on iseloomulik järsk tõus madalatel suhtelistel rõhkudel p/p_0 , pärast mida adsorbeeruva gaasi hulk kasvab aeglaselt kuni jõuab maksimaalse

väärtuseni. I tüüpi isotherm viitab tavaliselt mikropoorsele materjalile. Samas võib I tüüpi isotherm esineda ka mesopoorsetes materjalides kui kasutatakse N_2 või Ar, kus gaasid adsorbeeruvad vastavalt 77 K ja 87 K juures nn silindrikujulistes poorides. Sellisel juhul lõpeb adsorbeeruva gaasi hulga kiire kasv suhtelise rõhu 0,1 juures. I tüüpi isothermil võib esineda hüsterees.

- II tüüpi isotherm on iseloomulik mittepoorsetele ja makropoorsetele materjalidele, kus saab takistamatult tekkida mitu adsorbendi kihti. Piirkonnas $0 < p/p_0 < 0,1$ kasvab adsorbeeruva gaasi hulk järsult kuni jõuab käänupunktini, kus hakkab tekkima polükihi adsorptsioon. Sealt edasi kasvab isotherm kuni suhteliste rõhkudeni 0,9, kus toimub teine järsk tõus.
- III tüüpi isotherm on nõgusa kujuga, sest adsorbaadi osakesed interakteeruvad omavahel tugevamalt kui adsorbendi osakestega. Hüsteresi ei esine.
- IV tüüpi isothermi korral tõuseb adsorbeeruva gaasi hulk väga aeglaselt, sest mesopoorides toimub kapillaarne kondensatsioon. Kuna kapillaarne kondensatsioon ja kapillaarne aurustumine ei toimu samadel rõhkudel, siis esineb alati hüsterees.
- V tüüpi isothermile on iseloomulik madala adsorptsioonienergiaga mesopoorsetele materjalidele. Sarnaselt IV tüübile esineb ka V tüüpi isothermid hüsterees.
- VI tüüpi isotherm iseloomustab kondensatsiooni-aurustumise protsessi pöörduvust kapillaarides. VI tüüpi isotherm on iseloomulik mitmetele komposiitmaterjalidele, kus orgaaniline ja anorgaaniline osa on paigutatud vaheldumisi ja makropoorid on samuti gaasile ligipääsetavad.

Hüsterees esineb, kui adsorptsiooni ja desorptsiooni kõverate kuju erineb. Hüsteresi kuju ja paiknemise järgi saab hinnata pooride struktuure [31].

Erinevate poorsust iseloomustavate suuruste leidmiseks sorptsioonanalüüsi andmetest kasutatakse adsorptsiooni/desorptsiooni kirjeldavaid mudeleid. Levinud on Brunauer-Emmett-Teller'i (BET) teooria kasutamine, mis põhineb mittepolaarse gaasi sorptsioonil, millele on rakendatud termodünaamika printsiipe ning mis pakub võimalust hinnata väga täpselt materjali eripinda, kasutades lämmastiku, argooni või süsinikdioksiidi adsorptsiooni isothermi.

Materjali eripind on väga tähtis, sest seda saab ligilähedaselt seostada superkondensaatori mahtuvusega. Pooride suurusjaotuse teadmine võimaldab hinnata aktiivmaterjali ja elektrolüüdi

sobivust. Aktiveerimisest või temperatuuriga töötlemisest tulenevat produkti poorse struktuuri muutust on võimalik hinnata pooride suuruse ja eripinna muutuse järgi [32].

Gaasi sorptsiooni mõõtmise andmetest on võimalik arvutada ka teisi suurusid nagu materjali summaarset pooride ruumalat, keskmist poori raadiust ja mikropooride eripinda ja -ruumala [33,34].

IUPAC'i soovitusel saab poore vastavalt nende suuruse järgi klassifitseerida kolme peamisse gruppi:

- Mikropoorid, poorilaius < 2 nm
- Mesopoorid, mille poorilaius jääb 2 ja 50 nm vahele
- Makropoorid, poorilaius > 50 nm

Poore saab jaotada omakorda veel avatud ja suletud poorideks [23,35].

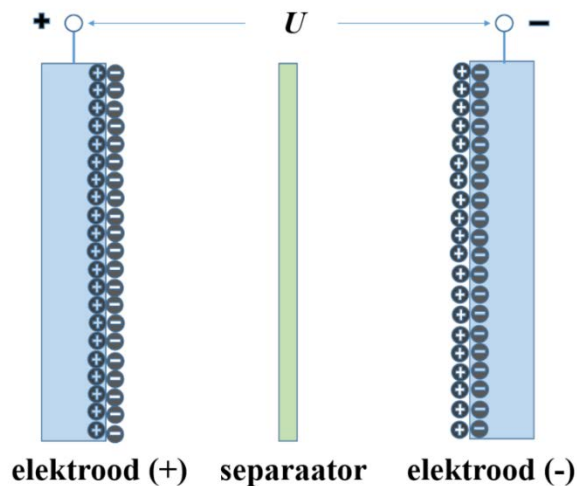
2.4. Elektrilise kaksikkihi teooriad

Kuna superkondensaatorites toimub energiasalvestamine läbi laengut omavat osakeste ümberpaiknemise elektrodilähedases ruumis, siis tuleks tekkiva piirpinna ehitust ka põhjalikumalt käsitleda.

Piirpinnaks nimetatakse ala, kus elektrostaatiline potentsiaali, ϕ , väärtus erineb lahuse põhiosa omast. Selle üleminekuala kirjeldamiseks on välja töötatud mitmeid mudeleid. Termin kaksikkiht viitab selle üleminekupiirkonna (ja elektroodi pinna) esimesele kirjeldusele vt peatükk 2.4.1.

Üheks tähtsamaks suuruseks, mis kirjeldab kaksikkihti on mahtuvus, mis on võrdkonstandiks elektrodile rakendatud potentsiaali ja piirpinnale kogunenud laengu vahel. Eksperimentaalselt mõõdetakse kaksikkihi mahtuvust sageli impedantspektroskoopia või arvutatakse elektrokapillarkõvera mõõtmise andmetest.

Joonisel 1 on kujutatud tüüpilist elektrilise kaksikkihi kondensaatorit. Coulomb'i jõu tõttu on positiivse elektrodil pinnale kogunenud võrdne hulk vastasmärgilisi ioone. Kuna elektrolüüdi osakesed osalevad ka soojusliikumises, on vastasmärgiliste ionide jaotus ruumis hajutatud. Seetõttu on mingi osa negatiivsest laengust kantud elektrolüüdi tsooni. Kuna negatiivse elektrod juures toimub samalaadne kaksikkihi moodustumine, esineb tüüpilises superkondensaatoris kaks elektrilist kaksikkihti. Järgmistes peatükkides on käsitletud mõningaid elektrilise kaksikkihi teoreetilisi mudeleid.



Joonis 1. Superkondensaatori elektriliste kaksikkihtide Helmholtzi mudeli illustratsioon [32].

2.4.1. Helmholtzi mudel (1879)

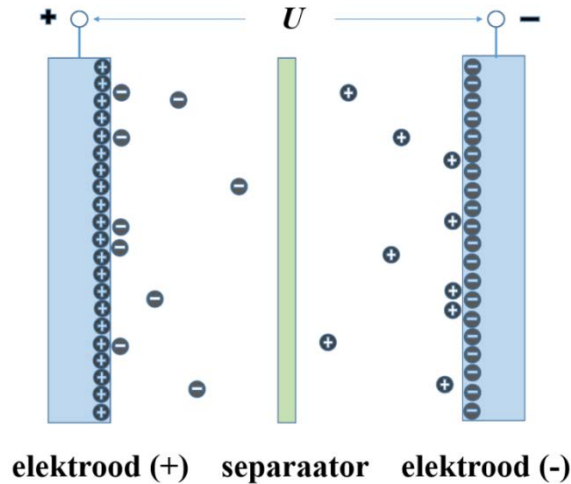
Helmholtz kirjeldas elektrodilähedast piirpinda kui tüüpilist plaatkondensaatorit, kus piirpinna laengud asuvad järgalt üksteise vastas vt joonis 1. Mudeli lihtsusest tulenevalt on potentsiaali langus ionide kihis lineaarne ja mahtuvus on konstantne rakendatud potentsiaali suhtes.

Mudelil on kaks põhimõttelist viga. Esiteks see eirab igasuguseid interaktsioone, mis esinevad kaugemal kui esimene elektrodile adsorbeerunud kiht. Teiseks ei võta see mudel arvesse elektrolüüdi kontsentratsiooni mõju mahtuvusele.

2.4.2. Gouy-Chapmani mudel (1910-1913)

Eelmise sajandi alguses töötasid Gouy ja Chapman eraldiseisvalt välja kaksikkihi teooria, mis võtab mahtuvuse arvutamisel arvesse nii elektrolüüdi kontsentratsiooni kui ka rakendatud potentsiaali. Seega ei saanud kaksikkiht olla nii kompaktne nagu Helmholtzi teoorias, vaid selline, kus kaksikkihi paksus varieerub ja kus ionid saavad vabalt liikuda (vt joonis 2). Sellist kihti nimetatakse ka difuusseks kihiks. Selles mudelis on eeldatud, et osakeste jaotus allub Boltzmanni jaotusele. Kuna iga järgnev adsorbeeruv kiht ekraanib järgnevat, on tulemuseks mudel, kus elektroodist kaugenedes järjest väheneb mõtteliste kihtide laengutihedus. Gouy-Chapmani mudel kirjeldab palju paremini eksperimentaalseid mahtuvuse sõltuvusi potentsiaalidest ja kontsentratsioonist kui Helmholtzi mudel, kuid seda ainult null-laengu potentsiaali lähedal.

Paljuski on selle põhjuseks mudelis kasutatud eeldus, et ioonid on vaadeldavad punktlaengutena, mille tõttu võib elektroodi vastas olevate osakeste kontsentratsioon lõpmatult kasvada.



Joonis 2. Superkondensaatori elektriliste kaksikkihite Gouy-Chapmani mudeli illustatsioon [32].

2.4.3. Sterni mudel (1924)

See mudel ühendab endas kaht eelnevalt kirjeldatud elektrilise kaksikkihi mudelit. Üheltpoolt on selles mudelis ioonidel lõplikud suurused, mistõttu ioonide tsentrid paiknevad elektroodi pinnast mingil teatud kaugusel. Teisalt on kaksikkihi laengujaotus jagatud kaheks: elektroodi lähedast osa kirjeldab Helmholtzi mudel ja elektroodist kaugemat kaksikkihi osas kirjeldab Gouy-Chapmani mudel. Sterni mudel kirjeldab küllaltki täpselt elektrolüütide lahuseid, kus ei toimu spetsiifilist adsorptsiooni. Näiteks Na^+ või F^- ioonid on piisavalt tugevalt hüdratiseerunud, et nende ioonide ja elektroodi vahele jääb piisavalt vee molekule, mistõttu ei saa toimuda osalist laenguülekanne (kemosorptsiooni). Seetõttu ei saa Sterni mudelit edukalt rakendada kemosorbeeruvate ioonidega elektrolüütide lahustele. Lisaks ei võta see mudel arvesse ioone ümbritseva solvaatkihi mõju kaksikkihi ehitusele [36].

2.5. Struktuuranalüüsimetodid

2.5.1. Raman spektroskoopia

Raman spektroskoopia on üks põhiline mittedestruktiivne analüüsimetod erinevate süsinikmaterjalide iseloomustamiseks. Raman spekter saadakse kui proovi kiiritatakse tugeva laseriga (elektromagnetlainetusega), mis kiirgab nähtavas või infrapunases alas monokromaatset kiirgust. C. V. Raman avastas, et väike osa (0,0001%) pealelangevast kiirgusest hajub muutes lainepikkust. Lainepikkuste vahe jääb infrapunakiirguse piirkonna keskele [37,38].

Korrapäraselt orienteeritud grafiidis esineb Raman spektris ainult G-(*graphitic*) piik, mis jääb lainearvu 1580 cm^{-1} lähedale. Seda seostatakse sp^2 hübridisatsioonis olevate süsinike valentsvõnkumistega. Samas võib esineda ka teist järku G-piik piirkonnas 2400 cm^{-1} ja tema ülemtoon 3300 cm^{-1} .

Teine piik, mis asub 1350 cm^{-1} juures, on D-(*disordered*) piik ja see esineb amorfsete süsinikmaterjalide korral. D-piiki seostatakse kristalliitide piirpindadel asuvate sp^2 süsinike topeltresonantsiga, mis ei esine kui aines on täiuslik kristallstruktuur. Lisaks leidsid Thomsen ja Reich, et D-piigi asukoht võib muutuda kiirusega $\sim 40\text{-}50\text{ cm}^{-1}/\text{eV}$ [39]. Seega ei ole tavaliselt D-piigi asukoht täpselt fikseeritud.

D- ja G-piikide paiknemine (olemasolu) ja nende intensiivsuste suhe (I_D/I_G) ning piigi laius poolel kõrgusel (full width at half maximum - FWHM) annavad informatsiooni materjali struktuuri kohta. On leitud, et suurus I_D/I_G on proportsionaalne grafiitsuse astmega ja I_D/I_G kasvamisega kaasneb korrapärase grafiidi kristalliidi keskmise läbimõõdu vähenemine.

Kristalliidi keskmist läbimõõtu L_a saab leida esimeses lähenduses Tuinstra-Koeningu (T-K) võrrandi abil:

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{C(\lambda)}{L_a}, \quad (7)$$

kus parameeter $C(\lambda)$ sõltub lainepikkusest ja seda iseloomustab võrrand

$$C \approx C_0 + \lambda C_1 \quad (8)$$

Piirkonnas $400\text{ nm} < \lambda < 700\text{ nm}$ on $C_0 = 12.6\text{ nm}$ ja $C_1 = 0.033$. T-K meetod on rakendatav juhul kui kristalliidid on suuremad kui 2 nm . Kui kristalliidid on väiksemad kui 2 nm , saab L_a esimeses lähenduses paremini leida Ferrari-Robertsoni (F-R) valemit kasutades:

$$I_D/I_G = C'(\lambda) L_a^2, \quad (9)$$

kus parameeter C' sõltub lainepikkusest [38].

2.5.2. Röntgendifraktsioonanalüüs

Röntgendifraktsioonanalüüs (XRD) on levinud meetod kristalliliste ühendite kvalitatiivseks tuvastamiseks. XRD on analüütiline meetod, mis võimaldab saada nii kvalitatiivset kui ka kvantitatiivset infot tahkes proovis sisalduvate ühendite struktuuri kohta. Meetod põhineb erinevate kristalliliste ainete röntgenkiirte difraktsioonimustri unikaalsusel [37].

Tüüpilises pulbrilises osaliselt grafitiseerunud süsinikmaterjali difraktogrammil esinevad 002 ja 100/101 piigid (vastavalt $2\theta \sim 26^\circ$ ja $\sim 54^\circ$) [40,41]

Süsinikmaterjalide puhul võimaldab XRD leida mitmeid iseloomustavaid suurusid. Kristalliidi keskmist kõrgust ja laiust (vastavalt L_c ja L_a) on võimalik leida Scherrer'i võrrandist:

$$L_{c,a} = \frac{K\lambda}{\beta_{2\theta} \cos\theta}, \quad (10)$$

kus λ on kasutatava röntgenkiirguse lainepikkus, β on vastava piigi laius poolel kõrgusel radiaanides 2θ skaalas, θ on piigi asukoht radiaanides ja K on konstant, mis sõltub peegeldustasandist. L_c ja L_a arvutamiseks on K väärtus vastavalt 0,91 ja 1,84 [42].

2.5.3. Skanneeriv elektronmikroskoopia

Mitmete loodusteaduste harude jaoks on üks tähtsamaid infoallikaid füüsikalise struktuuri ja keemilise koostise määramiseks skanneeriva elektronmikroskoopia meetod (SEM, *scanning electron microscope*), mida on täiendatud XRD analüüsiga keemilise koostise määramiseks (EDX, *energy-dispersive X-ray spectroscopy*). SEM kujutise saamiseks pommitatakse proovi pinda fokuseeritud elektronide joaga. Elektronidega pommitamise tagajärjel võib tekkida erinevaid signaale – tagasipõrkunud elektronid, sekundaaremissiooni elektronid, Auger'i elektronid, fluorentsentskiirgus ja erinevate energiatega fotonid. Kõiki neid signaale kasutatakse pinna uurimises, kuid kaks levinumat meetodit põhinevad kas tagasipõrkunud elektronide või sekundaarelektronide signaali analüüsimisel [37]. Superkondensaatorite

uurimisel pakub SEM võimalust lähemalt uurida kondensaatori komponente ja keemilist koostist. Näiteks separaatori poorsust või elektrodide pinnamorfoloogiat ja selle muutumist töötuse mõjul [32].

2.6. Elektrokeemiline analüüs

2.6.1. Tsükliline voltamperomeetria

Arvatavasti kõige laialdasemalt kasutatav meetod elektrokeemiliste protsesside uurimiseks on potentsiaali laotuse meetodid. Tsükliline voltamperomeetria on üks selle alaliike, mida kasutades saab kvantitatiivset ja kvalitatiivset infot pinnal ja lahuses toimuvate elektrokeemiliste reaktsioonide kohta, sealhulgas reaktsiooni kineetika, pöörduvuse ja mehhanismi kohta. Nende põhimõtteks on tööelektroodile ajas muutuva potentsiaali rakendamine, mille tulemusena võivad elektroaktiivsed ühendid oksüdeeruda või redutseeruda. Toimuda võib ka ühendite adsorptsioon või kaksikkihi laadumine [43]. Mõõta saab nii kolme kui ka kaheelektroodsetes süsteemides. Mõõtmise käigus muutub elektrodidevaheline potentsiaal (kaheelektroodne süsteem) või siis elektroodi potentsiaal (kolmeelektroodne süsteem) eelnevalt etteantud maksimaalse ja minimaalse potentsiaali väärtuse vahel ning potentsiaali tuletist aja järgi nimetatakse potentsiaali laotuskiiruseks. Skanneerimise ajal registreeritakse nii elektrodidevaheline vool kui ka potentsiaal [32]. Ideaalselt mahtuvuslikult käituva süsteemi tsükliline voltamperogramm meenutab kujult ristkülikut.

Tsüklilise voltamperogrammi põhjal võib hinnata ka süsteemi mahtuvust. Selleks kasutatakse seost:

$$C = \frac{i}{v}, \quad (11)$$

kus i on keskmine voolutugevus ja v on potentsiaali laotuskiirus [44].

Sümmeetrilises kaheelektroodses süsteemis saab ühete elektroodi iseloomustava erimahtuvuse C_m , ($F g^{-1}$) leida järgnevalt:

$$C_m = \frac{2C}{m}, \quad (12)$$

kus m on ühe elektroodi mass [32].

2.6.2. *Konstantse vooluga täis-tühjaks laadimine*

Üks kõige usaldusväärsemaid viise, kuidas määrata superkondensaatorite mahtuvust, elemendi takistust, energia- ja võimsustihedust ning eluiga, on kasutada elektrodimaterjalide või superkondensaatorite täis-tühjakslaadimise kõveraid. Enamasti registreeritakse selleks raku potentsiaali sõltuvus ajast, hoides rakku läbivat voolu konstantsena. Rakku laetakse maksimaalse potentsiaalini, millele järgnev konstantse vooluga raku tühjakslaadimine. Sarnaselt tsükliliste voltamperogrammidele, saab erinevate laadimise ja tühjakslaadimise voolude korral läbiviidud katsetest infot massitranspordi kineetika kohta, mis annab olulist informatsiooni materjalide sobivuse kohta energiasalvestuse süsteemides kasutamiseks [32].

2.6.3. *Elektrokeemiline impedantspektroskoopia*

Elektrokeemilise süsteemi impedantsi saab mõõta, kui rakendada samaaegselt uuritavale süsteemile väikese amplituudiga vahelduvpotentsiaali ja konstantse alalipotentsiaali. Vahelduvpotentsiaali võib modelleerida kui sinusoidaalset lainet, kujul:

$$U = U_0 \sin(\omega t), \quad (13)$$

kus U on potentsiaali hetkväärtus, U_0 on vahelduvpotentsiaali amplituudväärtus, ω sagedus (rad s^{-1}) ja t aeg. See sisendpotentsiaali tekitab süsteemis sinusoidaalselt muutuva voolu kujul:

$$I = I_0 \sin(\omega t + \varphi), \quad (14)$$

kus I on voolu hetkväärtus, I_0 voolu amplituudväärtus ja φ faasinurk voolu ja potentsiaali vahel. Suurus, mis seob enda vahel I ja U on impedants, Z . Impedants koosneb reaaltakistusest, mahtvuslikkust takistusest ja induktiivtakistusest. Kuna induktiivtakistuslik komponent on elektrokeemiliste rakkude puhul tähtis ainult suurte sageduste juures (>1 MHz), siis selles töös seda lähemalt ei käsitleta.

2.6.3.1. *Takistuslik komponent*

Ainult takistist koosneva vooluringi korral avaldub Ohmi seadus kujul:

$$I = \frac{U}{R} = \frac{U_0 \sin(\omega t)}{R}, \quad (15)$$

kus R on vooluringi kogutakistus. Kuna $\varphi=0$, siis voolu ja potentsiaali faasid on samad.

2.6.3.2. Mahtvuslik komponent

Ainult mahtvuslikult käituva vooluringi puhul:

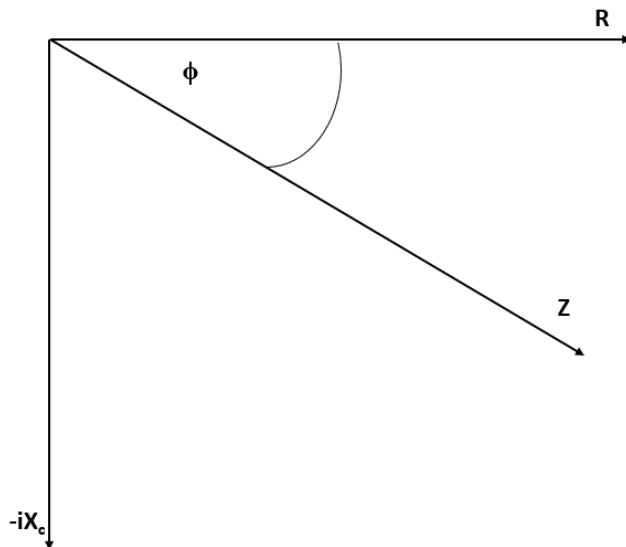
$$I = C \frac{dU}{dt}, \quad (16)$$

kus C on mahtvus. Asendades sisse võrrandi (15) saame tuletise väärtuseks:

$$I = \omega C U_0 \sin\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right) = \frac{U_0}{X_C} \sin\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right), \quad (17)$$

2.6.3.3. Jadaihenduse impedants komplekstasandil

Sarnaselt kompleksarvudele on ka impedantsi mugav esitleda kahedimensiooniliselt. Joonisel 3 on näide, kuidas võiks välja näha mahtvuslikust ja takistuslikust komponendist koosneva elektrilise süsteemi impedants. X-teljel peal on faasinurk 0° ja y-telje peal 90° .



Joonis 3. Vahelduvvoolu impedantsi graafiline kujutis kompleksitasandil [43].

Z vektori pikkus vastab impedantsi arvvaärtusele ja on leitav:

$$|Z| = \sqrt{R^2 + X_C^2} \quad (18)$$

Faasinurka saab leida valemist:

$$\phi = \arctan \frac{|X_C|}{|R|} \quad (19)$$

Tihti peale tähistatakse impedantsi takistuslikku komponenti Z' ja mahtvuslikku Z'' , seega $Z = Z' + iZ''$ [43].

2.6.4. Superkondensaatori energiatiheduse sõltuvus võimsustihedusest

Superkondensaatori rakendustes on kõige tähtsamad parameetrid energia- ja võimsustihedus. Mida suuremad on need kaks parameetrit, seda paremini peaks seade töötama. Paraku ei pruugi kõigi elektrokeemiliste energiasalvestite puhul suurem energiatihedus käia käsikäes suure võimsustihedusega.

Nende kahe suuruse sõltuvust illustreerib Ragone graafik. Ragone graafikuid kasutatakse tihti erinevate energiasalvestite hindamisel ja võrdlemisel [32].

Mõõtmise käigus hoitakse võimsus konstantsena. Selleks mõõdetakse pidevalt rakupotentsiaali ja arvutatakse vajalik vool kasutades seost:

$$P = UI \quad (20)$$

kus P on võimsus, U on rakupotentsiaal ja I on voolutugevus [45].

3. Eksperimentaalne osa

Töö läbiviimiseks kasutati järgnevaid kemikaale:

- D-(+)-glükoos (puhtus $\geq 99,5\%$, Sigma-Aldrich)
- Kaaliumhüdroksiid (KOH, 30% lahus (massiprotsent), Alfa Aesar)
- Tsinkkloriid ($ZnCl_2$, puhtus $\geq 99,99\%$, Sigma-Aldrich)
- Vesinikkloriidhape (HCl, 50% lahus (mahuprotsent), Alfa Aesar)
- Argoon (Ar, puhtus $\geq 99,999\%$, AGA)
- Vesinik (H_2 , puhtus $\geq 99,9999\%$, elektrolüüser, Linde)
- Milli-Q vesi (H_2O , eritakistus $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$)

3.1. Hüdrotermiline karboniseerimine

Viis seeriat süsinikmaterjale sünteesiti roostevabast terasest autoklaavis (BÜCHI AG Limbo; 350 bar; 350 °C; 285 ml) (lisa 7). Selleks valmistati 100 ml mahtkolvi 1 M glükoosi vesilahus, millel lasti homogeniseeruda 24 h jooksul. Seejärel viidi lahus üle autoklaavi, mille tööprogramm koosnes kolmest osast:

Temperatuuri tõsteti maksimaalse kiirusega toatemperatuurilt kuni sünteesitemperatuurile.

- 1) Autoklaavi hoiti sünteesitemperatuuri juures 24 tundi.
- 2) Autoklaav jahutati toatemperatuurile.

Toatemperatuurile jahutatud autoklaavist eraldati süsinikurikas materjal, mida pesti kolm korda ~600 ml Milli-Q veega (kõrvalproduktide eraldamiseks) ja filtreeriti. Seejärel süsinikurikas materjal kuivatati 24 tunni jooksul kuivatuskapis. Kuivatatud produkti keskmine saagis oli 38,3% (produkti massi suhe algsesse suhkru massi), mis on väga lähedal teoreetilisele maksimaalsele saagisele (40%) [6].

3.2. Süsinikurikka materjali keemiline aktiveerimine ja pürolüüs

Eelmainitud 5 seeriat HTC süsinikurikast materjali pandi kokku ja saadud segu kasutati keemilise aktiveerimise algmaterjalina. Kokku sünteesiti kuus süsinikmaterjali, millest üks materjal saadi algse materjali pürolüüsil. Ülejäänud viie materjali valmistamiseks lisati algsele materjalile erinevas massivahekorras KOH ja ZnCl₂. Algsele materjalile lisati reagente tabelis 1 näidatud viisil.

Tabel 1. Reagentide massivahekorrad immutamisel.

Nr	HTC	KOH	ZnCl ₂
1	1	4	0
2	1	3	1
3	1	2	2
4	1	1	3
5	1	0	4
6	1	0	0

Aktiveeriva(te) reagenti (reagentide) ja süsinikmaterjali segule lisati ~70 g Milli-Q vett ja asetati magnetsegajaga pliidile. Seejärel aurustati vesi ~70 °C (lahuse temperatuur) juures välja. Järgnevalt viidi immutatud süsinikmaterjal alumiiniumoksiidist laevukesse ja kuivatati vaakumkuivatusahjus.

Seejärel asetati laevuke alumiiniumoksiidist torusse ja see omakorda toruahju (CARBOLITE CTF 12/65/550). Esmalt voolutati süsteemi õhu elimineerimiseks argooniga voolukiirusel 300 ml min⁻¹ tund aega. Järgnevalt kuumutati ahi aktiveerimise temperatuurile 700 °C temperatuuri tõstmise kiirusega 2 °C min⁻¹ ja hoiti sellel temperatuuril 2 h. Pärast seda jahutati süsteem toatemperatuurini.

Saadud produkti pesti esmalt kolm korda ~600 ml Milli-Q veega ja filtreeriti. Järgnevalt lisati segule HCl ja ~600 ml Milli-Q vett, et välja pesta KOH ja ZnCl₂ jäägid ning muid happelises vesilahuses lahustuvaid kõrvalproduktide jääke ning kuumutati segu 70 °C juures ~12 h. Seejärel pesti süsinikmaterjali veel kolm korda ~600 ml Milli-Q veega, kuumutati 70 °C juures ~12 h ning filtreeriti. Lõpuks pesti süsinikmaterjali veel kolm korda ~600 ml Milli-Q veega ning seejärel kuivatati süsinikmaterjal vaakumkuivatuskapis ~120 °C juures ja rõhul 50 mbar 24 h jooksul.

Seejärel redutseeriti aktiveeritud süsinikmaterjale eelmainitud toruahjus (CARBOLITE CTF 12/65/550) vesiniku keskkonnas 800 °C juures 2 h jooksul, et vähendada hapniku sisaldavate funktsionaalrühmade pindkontsentratsiooni ja et puhastada materjali teistest lisanditest.

Ainult ZnCl₂ aktiveeritud materjalide saagis oli mõnevõrra suurem kui algmaterjalist otse pürolüüsitud proovi saagis (vastavalt 53% ja 46%). Süsinikmaterjal, mida immutati ZnCl₂ ja KOH seguga massisuhtega (HTC:KOH:ZnCl₂ – 1:1:3) oli mõnevõrra suurema saagisega kui materjal mida immutati massisuhtega (HTC:KOH:ZnCl₂ – 1:3:1) (vastavalt 53% ja 39%). Kokkuvõttes olid ZnCl₂ ja KOH ning nende seguga aktiveeritud süsinikmaterjalide saagised märgatavalt kõrgemad kui enamike füüsikalise aktiveerimisega saadud süsinikmaterjalide saagised [19,26].

4. Katsete tulemused ning nende analüüs

4.1. Skaneeriva elektronmikroskoopia tulemuste analüüs

Aktiveeritud süsinike pinnamorfoloogia uurimiseks kasutati skaneeriva elektronmikroskoopia meetodit (FIB–SEM Helios Nanolab 600). SEM kujutistelt jäeldub, et süsinikmaterjal, mida ei aktiveeritud (lisa 8 A) (küll aga pürolüüsi ja redutseeriti), koosneb ühtlase suurusega süsiniku sfääridest, mis on iseloomulik hüdrotermilisel meetodil valmistatud süsinikele [22,46]. SEMi kujutis (lisa 8 B) süsinikumaterjalist, mis saadi süsinikurikka materjali aktiveerimisel ainult $ZnCl_2$, on sarnane ilma keemilise reagenti lisandita valmistatud süsiniku pildile, sest HTC süsinikule iseloomulik sfääriline morfoloogia on säilinud.

Samas on SEM ülesvõtetelt selgelt näha KOH väga destruktiivset mõju algsele süsinikmaatriksile (lisa 8 E-F). Seejuures, mida suurem oli kaaliumhüdrosiidi massisuhe algmaterjali immutamisel, seda moonutatam on tekkiv aktiveeritud süsinikmaterjal võrreldes keemiliselt aktiveerimata süsinikuga. Süsiniku korral, mille sünteesimisel lisati HTC süsinikurikkale materjalile 4 massiosa KOH (lisa 8 F), ilmneb, et algne süsinikmaatriks on täielikult asendunud käsnaadse struktuuriga. Sarnaseid tulemusi on täheldanud ka teised autorid [46–48].

4.2. Struktuuranalüüsi tulemused

4.2.1. Raman spektroskoopia analüüsi tulemused

Raman analüüsi andmed (lisa 9) näitavad, et kõikidel sünteesitud süsinikel oli amorfsele süsinikule iseloomulik struktuur [49–51], sest proovide spektritel esines kaks amorfsele süsinikmaterjalile tüüpilist maksimumi: D-piik ($\sim 1350\text{ cm}^{-1}$) ja G-piik ($\sim 1590\text{ cm}^{-1}$) [38,41]. Vastavate piikide laiused poolel kõrgusel (FWHM) leiti spektri lähendamisel Lorentzi võrrandile. Leitud piikide laiustest on näha, et $ZnCl_2$ massiosa suurenemisel aktiveeritud süsinike valmistamisel immutussegus, muutuvad piigid kitsamaks, mis viitab materjali struktuuri muutumisele korrapärasemaks (lisa 10). Spektritelt (lisa 9) ja modelleerimise andmetest (lisa 10) võib täheldada, et süsinikmaterjalide valmistamisel KOH osakaalu vähendamise ja $ZnCl_2$ osakaalu suurendamisega immutussegus muutub D- ja G-piigi intensiivsuste suhe valdavalt väiksemaks, mis vastavalt Tuinstra-Koeningu võrrandile (võrrand 7) viitab kristalliidi suuruse kasvule.

4.2.2. Röntgendifraktsioonanalüüsi tulemused

Sünteesitud süsinikmaterjalide difraktogrammide koguti Bruker D8 difraktomeetriga (Bruker Corporation). Analüüsil kasutati $\text{CuK}\alpha$ kiirgust ning difraktogramm registreeriti positsioonitundliku LynxEye detektoriga. Detektori kogumise samm seadistati $0,025^\circ$ ja valitud kogumisaeg oli 2 s. Difraktsiooni spekter jäädvustati 25°C juures ja spektrit töödeldi Topas 4.1 programmiga (saadud tulemused on lisa 11). Difraktogrammidel esinesid grafiidile iseloomulikud 002 ja 100/101 piigid 2θ väärtustele vastavalt $\sim 26^\circ$ ja $\sim 46^\circ$ juures. Kõige intensiivsemaid difraktsioonipiike täheldati aktiveerimata süsinikmaterjali korral. Kõige vähem intensiivsemad piigid esinesid aktiveeritud süsinikmaterjali difraktogrammil, mille süsteesil kasutati aktiveeriva reagentina ainult kaaliumhüdroksiidi. Seda võib selgitada KOH kristallstruktuuri lõhkumise mõjuga, mida täheldati ka SEM piltide analüüsimisel. Üldiselt vähenes grafiitsele struktuurile viitavate piikide intensiivsus mõnevõrra kui KOH osakaal immutamise segus suurenes. Seega on röntgendifraktsioonanalüüsi tulemused väga heas kooskõlas Raman spektroskoopia tulemustega.

4.3. N_2 ja CO_2 sorptsiooni analüüsi tulemused

Aktiveeritud süsiniku pooride struktuurseid parameetreid mõõdeti kahel viisil: N_2 sorptsiooni meetodil vedela lämmastiku keemistemperatuuril ($-195,8^\circ\text{C}$, mõõtmiseks kasutati ASAP 2020 Micromeritics süsteemi) ja CO_2 sorptsiooni meetodil (0°C). Eripind arvutati lähtuvalt BET teooriast [52,53] mitme punkti meetodi järgi N_2 adsorptsiooni suhteliste rõhkude vahemikus 0,05-0,1. Summaarne pooriruumala arvutati lämmastiku suhtelisel rõhul 0,97 ning mikropooride ruumala ja eripind leiti $V-t$ meetodil [54]. Poorijaotuste saamiseks kasutati mittelineaarse tihedusfunktsionaali teooria (NLDFT) kahte mudelit (Carbon- N_2 -77, 2D-NLDFT Heterogeneous Surface ja Carbon- CO_2 -273, 2D-NLDFT Het Surface, $p_{\text{max}} = 10$), millega modelleeriti paralleelselt N_2 ja CO_2 isoterme.

Kõikide süsinikmaterjalide vastavad eksperimentaalsed N_2 isotermid olid iseloomulikud I tüüpi isothermile, mida seostatakse mikropoorsete materjalidega (lisa 12). Adsorbeerunud lämmastiku hulk kasvas sünteesitud süsinikmaterjalidel kasutades HTC süsinikurikka materjali immutamisel aktiveerivaid reagentide näidatud massisuhetega HTC:KOH:ZnCl₂ järjestuses: 1:0:0 < 1:2:2 < 1:1:3 < 1:3:1 < 1:4:0 ~ 1:0:4 (täpsem info on toodud lisa 13). Üks sellise järjestuse

tekke põhjus võib olla ZnCl_2 ja KOH vahelise reaktsiooni tulemusel moodustuv Zn(OH)_2 , mis ei sisene pooridesse ega mõjuta seeläbi oluliselt tekkiva materjali poorsust. Süsinik, mille sünteesi korral oli aktiveerivate reagentide massisuhe võrdne ($\text{HTC}:\text{KOH}:\text{ZnCl}_2 - 1:2:2$), tekib teoreetiliselt rohkem Zn(OH)_2 võrreldes proovidega, kus ühte aktiveerivat reagenti oli rohkem. Suurem poorsus aktiveeritud süsinikmaterjali $\text{HTC}:\text{KOH}:\text{ZnCl}_2 - 1:3:1$ korral võrreldes $\text{HTC}:\text{KOH}:\text{ZnCl}_2 - 1:1:3$ süsinikuga on heas kooskõlas kirjanduse andmetega, mille põhjal KOH aktiveerimine võrreldes ZnCl_2 tekitab suuremat poorsust [29,55]. Süsinikud, mille sünteesimisel kasutati ainult üht aktiveerivat reagenti, paistsid silma väga kõrge eripinna poolest, $\sim 2150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Samas järjekorras, kui kasvab sünteesitud süsinikmaterjalide eripind, kasvab ka mikropooride eripind ja summaarne pooriruumala. Sünteesitud süsinikmaterjalide poorijaotused leiti NLDFT meetodiga, eeldades, et poorid on pilukujulised. Eelmainitud poorijaotuse keskmise poorilaiuse graafikult (lisa 14) on näha, et aktiveerimata süsinikmaterjalil on äärmiselt mikroporne ja aktiveerivate reagentide lisamine erinevates osakaaludes mõjutab oluliselt produktis olevate mikropooride poorijaotust. Erinevate aktiveeritud süsinikmaterjalide poorijaotused on üsna sarnased ja enamuse materjale on valdavalt mikropoorsed. Süsinikmaterjalid, mis on saadud lähtematerjali aktiveerimisel ainult KOH või ZnCl_2 , sisaldavad lisaks ka mesopore, mis on eriti vajalikud kõrgeeffektiivsete superkondensaatorite valmistamiseks.

5. Elektrokeemiliste mõõtmiste tulemused

5.1. Mõõtesüsteem

Kõikidest sünteesitud aktiveeritud süsinikest rullpressiti kontrollitud paksusega $100 \pm 5 \mu\text{m}$ elektrodideks. Elektroodi massi moodustas 94% süsinik ja 6% polütetrafluoroetüleen. Kõikides analüüsi osades esitatud suurused on väljendatud aktiivaine massi kohta (94% süsinik). Parema kontakti saamiseks voolu kollektoriga sadestati elektroodi pinnale $\sim 3 \mu\text{m}$ paksune alumiiniumi kiht, kasutades magnetron pihustamise meetodit.

Kõik elektrokeemilised mõõtmised viidi läbi standardses alumiiniumrakus (HS Test Cell, Hohen Corporation). Mõõterakku pandi kohakuti kaks 2 cm^2 ringikujulist elektroodi, mille vahele asetati $25 \mu\text{m}$ paksune tselluloosist separaator (TF4425 Nippon Kodoshi). Kõikides mõõtmistes kasutati elektrolüüdina 1 M trietüülmetüülammooniumtetrafluoroboraadi lahust

atsetonitriilis. Katskeraku kokkupanemine toimus kuivkapis (Labmaster sp, Mbraun; O₂ ja H₂O kontsentratsioon alla 0,1 ppm).

Ragone graafiku andmed registreeriti kasutades mõõtesüsteemi Arbin Instruments BT2000. Kõik ülejäänud elektrokeemilised mõõtmised teostati potentsiostaadist Solartron SI1287 ja 1252A sagedusanalüsaatorist koosneva mõõtesüsteemiga. Kõik mõõtmised teostati 20 ± 1 °C juures.

5.2. Tsüklilise voltamperomeetria andmete analüüs

Potentsiaali laotuskiirusel 1 mV s^{-1} ja 500 mV s^{-1} mõõdetud tsükliliste voltamperogrammide põhjal leitud erimahtuvuse vs rakupotentsiaali sõltuvuse graafikud on toodud lisa 15 ja 16. Ultramikropoorsete (lisa 13, HTC:KOH:ZnCl₂ vastavalt 1:0:0) aktiveeritud süsinike puhul on märgata, et laotuskiiruse suurendamisel väheneb erimahtuvuse väärtus kiiresti. See on arvatavasti põhjustatud ionide suurest massiülekanne takistusest süsinikmaterjali adsorptsioonitsentritesse [56,57]. Teiste süsinikmaterjalide puhul on potentsiaali laotuskiirustel $v \leq 50 \text{ mV s}^{-1}$ ja rakupotentsiaalidel $\Delta V \leq 3,0 \text{ V}$ tsüklilised voltamperogrammid peaaegu sümmeetrilised nullvoolu joone suhtes. Mikro-mesopoorsete süsinikmaterjalid, mille sünteesimisel kasutati lähtematerjali (HTC) immutamiseks aktiveerivaid reagente HTC:KOH:ZnCl₂ vastavalt massisuhtele 1:3:1, 1:0:4 ja 1:4:0, käitusid ka laotuskiirusel $v \leq 500 \text{ mV s}^{-1}$ ja rakupotentsiaalidel $\Delta V \leq 3,0 \text{ V}$ ideaalse EKKK sarnaselt.

Lisas 25 on toodud erinevate süsinikmaterjalide tsükliliste voltamperogrammide põhjal arvutatud erimahtuvused. Kõige suurem erimahtuvuse väärtus $C_{CV} = 131 \text{ F g}^{-1}$ saavutati süsinikmaterjali korral, mille immutusseigus kasutati HTC:KOH massivahekorras 1:4. See tulemus on võrreldav teiste kõrget energia- ja võimsustihedust näidanud elektrodimaterjalidega nagu titaankarbiidist sünteesitud ($C_{CV} = 136 \text{ F g}^{-1}$) [58] või glükoosist sünteesitud ($C_{CV} = 125 \text{ F g}^{-1}$) [59] süsinikega.

Kui võrrelda lisa 13 ja 25 toodud andmeid, siis BET eripinna suurenemine $1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ kuni $2150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (40%) tõi kaasa erimahtuvuse suurenemise ainult 10% (118 F g^{-1} vs 131 F g^{-1}). See on arvatavasti põhjustatud süsinikmaterjali pooride seinapaksuse õhenemisest, mille tulemusena erimahtuvus ei kasva proportsionaalselt eripinna kasvuga ning seda on täheldatud ka varasemalt erinevate poorsete süsinikmaterjalide korral [60,61].

Lisa 17 on toodud aktiveeritud süsinikmaterjalide erimahtuvuse vs potentsiaali laotuskiiruse sõltuvused. Graafikul on näha, et süsinikmaterjalid, mille eripind ja mikropooride ruumala olid kõige väiksemad (immutussegu massivahekorras HTC:KOH:ZnCl₂ vastavalt 1:0:0, 1:2:2 ja 1:1:3) kaotasid üle 50% oma esialgsest laengusalvestusvõimest juba suhteliselt väikesel potentsiaali laotuskiirusel 50 mV s⁻¹. Seevastu kolme suurema eripinna ja rohkemate mesopooridega materjali (immutussegu massivahekorras HTC:KOH:ZnCl₂ vastavalt 1:3:1, 1:4:0 ja 1:0:4) korral toimus erimahtuvuse vähenemine palju aeglasemalt ja jõudis pooleni algsest väärtusest alles potentsiaali laotuskiirusel 500 mV s⁻¹.

5.3. Konstantse voolu meetodi tulemuste analüüs

Konstantse voolu meetodil laeti superkondensaatoreid täis ja tühjaks erinevatel voolutihedustel (0,1 kuni 5,0 A g⁻¹) ja erinevates rakupotentsiaalide vahemikes (1,35 kuni 2,7 V, 1,5 kuni 3,0 V ja 1,6 kuni 3,2 V).

Mikro-mesopoorsete süsinikmaterjalide (immutussegu massivahekorras HTC:KOH:ZnCl₂ vastavalt 1:3:1, 1:4:0 ja 1:0:4) täis- ja tühjakslaadimiskõverad (lisa 18) on kujult lineaarsed ja sümmeetrilised, mida seostatakse hea elektrokeemilise pöördumise ja väikeste energiakadudega laengusalvestamisel. Seevastu kolme ülejäänud peamiselt mikropoorse materjali puhul paistavad silma märgatavad kõrvalekalded lineaarsusest. Samasugune trend oli märgatav ka erinevatel voolutihedustel ja teistes potentsiaalide vahemikes, millega testrakke tühjaks laeti. Seejuures vähenesid mikro-mesopoorsete süsinikmaterjalide (immutussegu massivahekorras HTC:KOH:ZnCl₂ vastavalt 1:3:1, 1:4:0 ja 1:0:4) erimahtuvused voolutiheduse suurenedes väiksemal määral (lisa 19, esitatud mahtuvused on keskmistatud üle kõigi mõõdetud potentsiaalivahemike) võrreldes kolme mikropoorsema (lisa 14) elektrodimaterjaliga.

Lisas 25 on toodud erimahtuvused, mis on saadud konstantse voolu graafikuid integreerides [61]. Võrreldes tsükliliste voltamperogrammide andmetest arvatud mahtuvustega, on selle meetodi mahtuvused mõnevõrra väiksemad, kuid siiski omavahel heas kooskõlas.

Arutati ka EKKK laengusalvestamise efektiivsus (väljendatuna suhtarvuna tühjakslaadimisel vabanenud laengu ja laadimisel salvestatud laengu vahel). Kõikidel testitud mõõterakkudel jäi see vahemikku 97 kuni 99%.

5.4. Elektrokeemilise impedantsspektroskoopia andmete analüüs

EKKK iseloomustamiseks mõõdeti elektrokeemilise impedantsspektroskoopia spektrid üheksal fikseeritud rakupotentsiaalil 0 kuni 3,2 V kasutades vahelduvvoolu sageduste vahemiku 1 mHz kuni 300 kHz ja amplituudväärtust 5 mV.

Fikseeritud rakupotentsiaalidel $\Delta V \leq 2,7$ V olid kõikide EKKK Nyquist'i graafikud sama elektrodimaterjali lõikes peaaegu identsed (lisa 23 on toodud karakterse materjali Nyquist'i graafiku sõltuvus potentsiaalidest), mis viitab kiirete faraday protsesside puudumisele. Kõrgematel rakupotentsiaalidel $\Delta V \geq 3,0$ V (lisa 23) kasvasid kõikide EKKK madalsagedusliku osa reaalse takistuse väärtused kaks kuni kolm korda (2,7 V vs 3,2 V). Seda kinnitasid ka tsüklilise voltamperomeetria graafikud, kus 3,2 V rakupotentsiaal korral hakkas vool eksponentsiaalselt kasvama, mis on seotud elektronülekanalite protsessidega [62].

Üldiselt on Nyquist graafikul (lisa 20) näha kolme ala: kõrgematel sagedustel olev poolkaar, keskmiste sageduste vahemikus esinev ala tõusuga ligikaudu -45° pooritakistuse ala ja madalatel sagedustel kaksikkihi laadimist iseloomustav ala tõusuga ligikaudu -90° . Selliseid iseloomulikke piirkondi on märganud ka teised autorid [55,63]. Kogu süsteemi järjestiktakistust saab hinnata kõrgsageduslikus alas esinevast Nyquist graafiku x-telje ristumiskoha järgi [55]. Kõikidel sünteetitud süsinikmaterjalidel põhinevatel superkondensaatoritel jäid järjestiktakistused alla $1,5 \Omega \text{ cm}^2$ ja kõige mesopoorsemat süsinikmaterjali kasutades, mille immutussegu koostises oli HTC:KOH:ZnCl₂ vastavalt 1:0:4, jäi järjestiktakistus isegi alla $0,5 \Omega \text{ cm}^2$.

Nyquist graafiku telgede omavahelist paikemist iseloomustava faasinurga sõltuvuse vahelduvpotentsiaali sagedusest graafikud on samuti väga lähedased potentsiaalivahemikes $\Delta V \leq 2,7$ V (lisa 24 on toodud karakterse materjali Bode faasinurga graafiku sõltuvus potentsiaalidest). Parima poorsusega süsinikmaterjalidel (immutussegu massivahekorras HTC:KOH:ZnCl₂ vastavalt 1:3:1, 1:4:0 ja 1:0:4) baseeruvatel superkondensaatoritel lähenevad faasinurgad madalamatel sagedustel -85° (lisa 21). Suurema mikropooride osakaaluga materjalide korral (immutussegu massivahekorras HTC:KOH:ZnCl₂ vastavalt 1:0:0, 1:2:2 ja 1:1:3) jõuavad faasinurga absoluutväärtused samades katsetingimustes palju väiksemate väärtusteni ($|\phi| \leq 77^\circ$) ja seejuures adsorptsioonilimitatsioonile iseloomulikke platood ei teki.

Järjestikmahtuvuse väärtused vahelduvvoolu sagedusel 1 mHz (lisa 22) on koosõlas tsükliliste voltamperogrammide ja konstantse vooluga täis-tühjaks laadimise andmetest arvutatud mahtuvustega (lisa 25).

Järjestikmahtuvuse graafiku alusel leiti ka ($C_s = 0.5 C_{s,max}$) süsteemile iseloomulikud ajakonstandid (lisa 25). Rohkemate mesopooridega materjalid (lisa 14) omasid ka lühemaid ajakonstantide väärtusi, ehk neis toimus energia vabastamine/salvestamine kiiremini, mis on omakorda tingitud kiiremast ionide transpordist.

5.5. Konstantse võimsuse meetodi andmete analüüs

Energia- ja võimsustiheduse sõltuvused (lisa 26) arvutati raku konstantse võimsusega tühjakslaadimise kõveratest potentsiaalide vahemikus 3,0 V kuni 1,5 V. Mõõdetud kõverad toetavad samuti eelnevate elektrokeemiliste mõõtmiste seisukohti ja on üldjoontes sõltuvad süsinikmaterjalide poorsusest (BET meetodil leitud eripind, mikropooride eripind ja summaarne pooriruumala). Nende näitajate poolest on kolmel parimal süsinikmaterjalil (immutussegu massivahekorras HTC:KOH:ZnCl₂ vastavalt 1:3:1, 1:4:0 ja 1:0:4) baseeruvate superkondensaatorite energiatihedused ligilähedased jäädes kõik 37 W h kg⁻¹ juurde. Sarnaselt reastuvad ka saavutatavad võimsustihedused. Seda saab selgitada üsnagi sarnaste erimahtuvuste ja ajakonstantide väärtustega ning erimahtuvuse sõltuvusest potentsiaali laotuskiirusest ja samuti tühjaks- ja täislaadimise sõltuvuste andmetega.

Parimate süsinikmaterjalide Ragone tulemused on võrreldavad teiste sarnaste superkondensaatori süsinikmaterjalidega (lisa 27), mis näitab nende sobilikkust kõrge energia- ja võimsustihedusega superkondensaatori elektroodimaterjalina kasutamiseks.

6. Kokkuvõte

Käesoleva töö eesmärgiks oli optimeerida D-glükoosist sünteesitud süsiniku keemilise aktiveerimise protsessi tingimusi ja hinnata sünteesitud süsinikmaterjalide sobivust EKKK elektroodimaterjalideks. Süsinikurikka materjali saamiseks töödeldi esmalt D-glükoosi vesilahust hüdrotermilise karboniseerimise meetodil (HTC – ingl hydrothermal carbonization). Saadud HTC süsinikurikast materjali järelaktiveeriti kas tsinkkloriidiga, kaaliumhüdroksiidiga või nende seguga. Lõplikku süsinikmaterjali iseloomustati N_2 ja CO_2 sorptsioonanalüüsi, röntgendifraktsioonanalüüsi, Raman spektroskoopia ja skaneeriva elektronmikroskoopia meetoditega. Samuti kasutati erinevaid elektrokeemilisi meetodeid süsinikmaterjalide sobivuse hindamiseks superkondensaatori elektroodimaterjalina.

SEM, röntgendifraktsioonanalüüsi ja Raman spektroskoopia andmete analüüsist järeldus, et KOH omab aktiveeriva reagentina pinnastruktuuri muutvat mõju, mis suurendab pinna amorfisust veelgi. Leiti, et mida suurem oli kaaliumhüdroksiidi massivahekord immutussegus, seda suurem oli eelmainitud efekt. Seevastu $ZnCl_2$ aktiveerimisel pinnastruktuur säilis suuremal määral kui KOH aktiveerimise korral.

N_2 ja CO_2 sorptsiooni andmetest selgus, et mõlemad aktiveerivad reagentid suurendasid efektiivselt algmaterjali poorsust, seejuures eripind suurenes üle nelja korra. Kasutades aktiveerimiseks KOH ja $ZnCl_2$ segu, suurenes poorsus ja eripind mõnevõrra vähem.

Aktiveeritud süsinike elektrokeemiliseks iseloomustamiseks viidi läbi katsed standardses testrakus, kus elektrolüüdiks oli 1 M trietüülmetüülammooniumtetrafluoroboraadi lahus atsetonitriilis. EKKK testiti tsüklilise voltamperomeetria, impedantsspektroskoopia ning konstantse voolu ja võimsuse meetoditega.

Tsüklilise voltamperomeetria, impedantsspektroskoopia ning konstantse voolu meetodil mõõdetud tulemused näitavad, et materjali erimahtuvused sõltuvad tugevasti eripinnast, mikropooride eripinnast ja summaarsest pooriruumalast. Süsinikmaterjal, mida aktiveeriti HTC:KOH massisuhtega 1:4, omas kõige kõrgemat erimahtuvust ($134 F g^{-1}$). Seevastu kõige lühema karakterse ajakonstandiga süsteemis oli elektroodimaterjaliks ainult $ZnCl_2$ aktiveeritud süsinikmaterjal (HTC: $ZnCl_2$ massisuhtega 1:4).

Ragone analüüsi tulemustest järeldus, et kolmest kõige mesopoorsemast (immutussegu massivahekorras HTC:KOH: $ZnCl_2$ vastavalt 1:3:1, 1:4:0 ja 1:0:4) süsinikmaterjalist koosneva EKKK ühikraku energia- ja võimsustiheduse graafikud on küllaltki lähedased ja on võrreldavad

seni mõõdetud parimate EKKK tulemustega. Seetõttu on käesoleva töö raames sünteesitud süsinikmaterjalid lootustandvad materjalid energiasalvestites rakendamiseks. Töö tulemuste põhjal avaldati artikkel:

M. Härmas, T. Thomberg, H. Kurig, T. Romann, A. Jänes, E. Lust, Microporous–mesoporous carbons for energy storage synthesized by activation of carbonaceous material by zinc chloride, potassium hydroxide or mixture of them, *J. Power Sources*, (2016), (doi:10.1016/j.jpowsour.2016.04.038)

Zinc chloride and potassium hydroxide activated carbon materials for nonaqueous supercapacitors

Meelis Härmas

7. Summary

The aim of this work was to optimize the chemical activation process conditions and to assess the suitability of carbon materials prepared as an electrical double layer capacitor (EDLC) electrode material, synthesized from hydrothermal carbonization (HTC) of D-glucose solution. HTC carbon was obtained from the initial sugar solution by treating it with the HTC process followed by activation with ZnCl_2 , KOH or their mixture. The final carbon material was characterized by N_2 and CO_2 sorption, X-ray diffraction, Raman spectroscopy and scanning electron microscopy methods. Electrochemical characterization of carbon materials was used for assessing the suitability of supercapacitor's electrode material.

Data of SEM, X-ray diffraction and Raman spectroscopic analysis indicated that KOH as an activating agent has a surface structure breaking effect. Thus, leading to further increase in the amorphous nature of the surface. Also was noted that the larger was the proportion of potassium hydroxide in the impregnation mixture, the higher was the etching effect. In contrast, the surface structure was maintained to a greater extent in case of ZnCl_2 activation compared to activation with KOH.

N_2 and CO_2 sorption data indicated that both activating reagents increase effectively the porosity of the original material, wherein the specific surface area increased more than fourfold. Activations with the mixture of ZnCl_2 and KOH increased the porosity and the specific surface area somewhat less.

Electrochemical characterization of the activated carbons was performed in the standard electrochemical tests cell in which the electrolyte was a 1 M triethylmethylammonium tetrafluoroborate solution in acetonitrile. EDLC were tested using cyclic voltammetry, impedance spectroscopy and the constant current and constant power methods.

Cyclic voltammetry, impedance spectroscopy and the constant current methods data show that the specific capacitance greatly depends on the material specific surface area, micropore and the total pore volume.

Carbon material prepared using HTC:KOH in mass ratio 1:4 had the highest capacitance (134 F g⁻¹). However, the best capacitance retention and shortest relaxation time constant value was achieved for the most mesoporous carbon prepared by activation of HTC with ZnCl₂.

Ragone plot analysis indicated that the specific energy and specific power characteristics for the EDLCs based on carbon materials, synthesized using HTC:KOH:ZnCl₂ mass ratio 1:3:1, 1:4:0 and 1:0:4, are quite similar and comparable with the best EDLCs based on carbon dioxide activated D-glucose and titanium carbide-derived carbons based EDLCs.

Therefore, the carbon material synthesised within the framework of this thesis are very promising electrode materials for energy storage systems. The main results of this work have been published in:

M. Härmas, T. Thomberg, H. Kurig, T. Romann, A. Jänes, E. Lust, Microporous–mesoporous carbons for energy storage synthesized by activation of carbonaceous material by zinc chloride, potassium hydroxide or mixture of them, *J. Power Sources*, (2016), (doi:10.1016/j.jpowsour.2016.04.038)

8. Kasutatud kirjandus

- [1] B. Hu, K. Wang, L. Wu, S.-H. Yu, M. Antonietti, M.-M. Titirici, Engineering Carbon Materials from the Hydrothermal Carbonization Process of Biomass, *Adv. Mater.*, 22 (2010) 813–828.
- [2] A. Jain, R. Balasubramanian, M.P. Srinivasan, Hydrothermal conversion of biomass waste to activated carbon with high porosity: A review, *Chem. Eng. J.*, 283 (2016) 789–805.
- [3] M.-M. Titirici, R.J. White, C. Falco, M. Sevilla, Black perspectives for a green future: hydrothermal carbons for environment protection and energy storage, *Energy Environ. Sci.*, 5 (2012) 6796–6822.
- [4] S. Kumar, U. Kothari, L. Kong, Y.Y. Lee, R.B. Gupta, Hydrothermal pretreatment of switchgrass and corn stover for production of ethanol and carbon microspheres, *Biomass Bioenergy*, 35 (2011) 956–968.
- [5] C. Falco, N. Baccile, M.-M. Titirici, Morphological and structural differences between glucose, cellulose and lignocellulosic biomass derived hydrothermal carbons, *Green Chem.*, 13 (2011) 3273–3281.
- [6] M. Sevilla, A.B. Fuertes, The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose, *Carbon*, 47 (2009) 2281–2289.
- [7] M. Zheng, Y. Liu, Y. Xiao, Y. Zhu, Q. Guan, D. Yuan, J. Zhang, An Easy Catalyst-Free Hydrothermal Method to Prepare Monodisperse Carbon Microspheres on a Large Scale, *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009) 8455–8459.
- [8] C. Yao, Y. Shin, L.-Q. Wang, Charles F. Windisch, W.D. Samuels, B.W. Arey, C. Wang, William M. Risen, G.J. Exarhos, Hydrothermal Dehydration of Aqueous Fructose Solutions in a Closed System, *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 15141–15145.
- [9] M. Sevilla, A.B. Fuertes, Chemical and Structural Properties of Carbonaceous Products Obtained by Hydrothermal Carbonization of Saccharides, *Chem. – Eur. J.*, 15 (2009) 4195–4203.
- [10] A.J. Romero-Anaya, M. Ouzzine, M.A. Lillo-Ródenas, A. Linares-Solano, Spherical carbons: Synthesis, characterization and activation processes, *Carbon*, 68 (2014) 296–307.
- [11] M.-M. Titirici, ed., Sustainable carbon materials from hydrothermal processes, Wiley, Chichester, 2013.
- [12] X. Sun, Y. Li, Colloidal Carbon Spheres and Their Core/Shell Structures with Noble-Metal Nanoparticles, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43 (2004) 597–601.
- [13] R. Demir-Cakan, N. Baccile, M. Antonietti, M.-M. Titirici, Carboxylate-Rich Carbonaceous Materials via One-Step Hydrothermal Carbonization of Glucose in the Presence of Acrylic Acid, *Chem. Mater.*, 21 (2009) 484–490.
- [14] M. Zheng, Y. Liu, K. Jiang, Y. Xiao, D. Yuan, Alcohol-assisted hydrothermal carbonization to fabricate spheroidal carbons with a tunable shape and aspect ratio, *Carbon*, 48 (2010) 1224–1233.
- [15] J. Chen, Z. Chen, C. Wang, X. Li, Calcium-assisted hydrothermal carbonization of an alginate for the production of carbon microspheres with unique surface nanopores, *Mater. Lett.*, 67 (2012) 365–368.
- [16] M.-M. Titirici, M. Antonietti, Chemistry and materials options of sustainable carbon materials made by hydrothermal carbonization, *Chem. Soc. Rev.*, 39 (2009) 103–116.
- [17] L.R. Radovic, *Chemistry & Physics of Carbon*, CRC Press, 2007.
- [18] D. Cuhadaroglu, O.A. Uygun, Production and characterization of activated carbon from a bituminous coal by chemical activation, *Afr. J. Biotechnol.*, 7 (2008) 3703–3710.

- [19] J.A. Maciá-Agulló, B.C. Moore, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, Activation of coal tar pitch carbon fibres: Physical activation vs chemical activation, *Carbon*, 42 (2004) 1367–1370.
- [20] M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso, Role of chemical activation in the development of carbon porosity, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, 241 (2004) 15–25.
- [21] N.R. Khalili, M. Campbell, G. Sandi, J. Golaś, Production of micro- and mesoporous activated carbon from paper mill sludge: I Effect of zinc chloride activation, *Carbon*, 38 (2000) 1905–1915.
- [22] C. Falco, J. Marco-Lozar, D. Salinas-Torres, E. Morallon, D. Cazorla-Amoros, M. Titirici, D. Lozano-Castello, Tailoring the porosity of chemically activated hydrothermal carbons: Influence of the precursor and hydrothermal carbonization temperature, *Carbon*, 62 (2013) 346–355.
- [23] H. Marsh, F.R. Reinoso, *Activated Carbon*, Elsevier, London, 2006.
- [24] F. Caturla, M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso, Preparation of activated carbon by chemical activation with $ZnCl_2$, *Carbon*, 29 (1991) 999–1007.
- [25] A. Ahmadpour, D.D. Do, The preparation of activated carbon from macadamia nutshell by chemical activation, *Carbon*, 35 (1997) 1723–1732.
- [26] N. Rambabu, R. Azargohar, A.K. Dalai, J. Adjaye, Evaluation and comparison of enrichment efficiency of physical/chemical activations and functionalized activated carbons derived from fluid petroleum coke for environmental applications, *Fuel Process. Technol.*, 106 (2013) 501–510.
- [27] L.-Y. Hsu, H. Teng, Influence of different chemical reagents on the preparation of activated carbons from bituminous coal, *Fuel Process. Technol.*, 64 (2000) 155–166.
- [28] A. Huidobro, A.C. Pastor, F. Rodríguez-Reinoso, Preparation of activated carbon cloth from viscous rayon: Part IV Chemical activation, *Carbon*, 39 (2001) 389–398.
- [29] J. Hayashi, A. Kazehaya, K. Muroyama, A.P. Watkinson, Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation, *Carbon*, 38 (2000) 1873–1878.
- [30] D. Lozano-Castelló, M.A. Lillo-Ródenas, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, Preparation of activated carbons from Spanish anthracite: I Activation by KOH, *Carbon*, 39 (2001) 741–749.
- [31] K.S.W. Sing, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984), *Pure Appl. Chem.*, 57 (1985) 603–619.
- [32] A. Yu, V. Chabot, J. Zhang, *Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Delivery: Fundamentals and Applications*, CRC Press, 2013.
- [33] J. Rouquerol, F. Rouquerol, K.S.W. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*, 1 edition, Academic Press, San Diego, 1998.
- [34] C. Lastoskie, K.E. Gubbins, N. Quirke, Pore size distribution analysis of microporous carbons: a density functional theory approach, *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) 4786–4796.
- [35] T.J. Bandosz, *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*, Academic Press, 2006.
- [36] S. Srinivasan, *Fuel cells: from fundamentals to applications*, Springer Science & Business media, 2006.
- [37] N.W. Bower, *Principles of Instrumental Analysis* 4th edition (Skoog, D A; Leary, J J), *J. Chem. Educ.*, 69 (1992).

- [38] G.A. Zickler, B. Smarsly, N. Gierlinger, H. Peterlik, O. Paris, A reconsideration of the relationship between the crystallite size L_a of carbons determined by X-ray diffraction and Raman spectroscopy, *Carbon*, 44 (2006) 3239–3246.
- [39] C. Thomsen, S. Reich, Double Resonant Raman Scattering in Graphite, *Phys. Rev. Lett.*, 85 (2000) 5214–5217.
- [40] I. Tallo, T. Thomberg, H. Kurig, K. Kontturi, A. Jänes, E. Lust, Novel micromesoporous carbon materials synthesized from tantalum hafnium carbide and tungsten titanium carbide, *Carbon*, 67 (2014) 607–616.
- [41] T. Thomberg, H. Kurig, A. Jänes, E. Lust, Mesoporous carbide-derived carbons prepared from different chromium carbides, *Microporous Mesoporous Mater.*, 141 (2011) 88–93.
- [42] A. Sharma, T. Kyotani, A. Tomita, Comparison of structural parameters of PF carbon from XRD and HRTEM techniques, *Carbon*, 38 (2000) 1977–1984.
- [43] C.M.A. Brett, A.M.O. Brett, *Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications*, Oxford University Press, Incorporated, 1993.
- [44] V. Khomenko, E. Frackowiak, F. Béguin, Determination of the specific capacitance of conducting polymer/nanotubes composite electrodes using different cell configurations, *Electrochimica Acta*, 50 (2005) 2499–2506.
- [45] B.E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors*, Springer US, Boston, MA, 1999.
- [46] Y. Gao, Q. Yue, B. Gao, Y. Sun, W. Wang, Q. Li, Y. Wang, Preparation of high surface area-activated carbon from lignin of papermaking black liquor by KOH activation for Ni(II) adsorption, *Chem. Eng. J.*, 217 (2013) 345–353.
- [47] M. Sevilla, A.B. Fuertes, R. Mokaya, High density hydrogen storage in superactivated carbons from hydrothermally carbonized renewable organic materials, *Energy Environ. Sci.*, 4 (2011) 1400–1410.
- [48] G. Pari, S. Darmawan, B. Prihandoko, Porous Carbon Spheres from Hydrothermal Carbonization and KOH Activation on Cassava and Tapioca Flour Raw Material, *Procedia Environ. Sci.*, 20 (2014) 342–351.
- [49] R.J. Nemanich, S.A. Solin, First- and second-order Raman scattering from finite-size crystals of graphite, *Phys. Rev. B*, 20 (1979) 392–401.
- [50] F. Tuinstra, J.L. Koenig, Raman Spectrum of Graphite, *J. Chem. Phys.*, 53 (1970) 1126–1130.
- [51] A.C. Ferrari, J. Robertson, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, *Phys. Rev. B*, 61 (2000) 14095–14107.
- [52] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 309–319.
- [53] S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming, E. Teller, On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases, *J. Am. Chem. Soc.*, 62 (1940) 1723–1732.
- [54] B.C. Lippens, J.H. de Boer, Studies on pore systems in catalysts, *J. Catal.*, 4 (1965) 319–323.
- [55] H.D. Yoo, J.H. Jang, J.H. Ryu, Y. Park, S.M. Oh, Impedance analysis of porous carbon electrodes to predict rate capability of electric double-layer capacitors, *J. Power Sources*, 267 (2014) 411–420.
- [56] R. Mysyk, E. Raymundo-Piñero, F. Béguin, Saturation of subnanometer pores in an electric double-layer capacitor, *Electrochem. Commun.*, 11 (2009) 554–556.

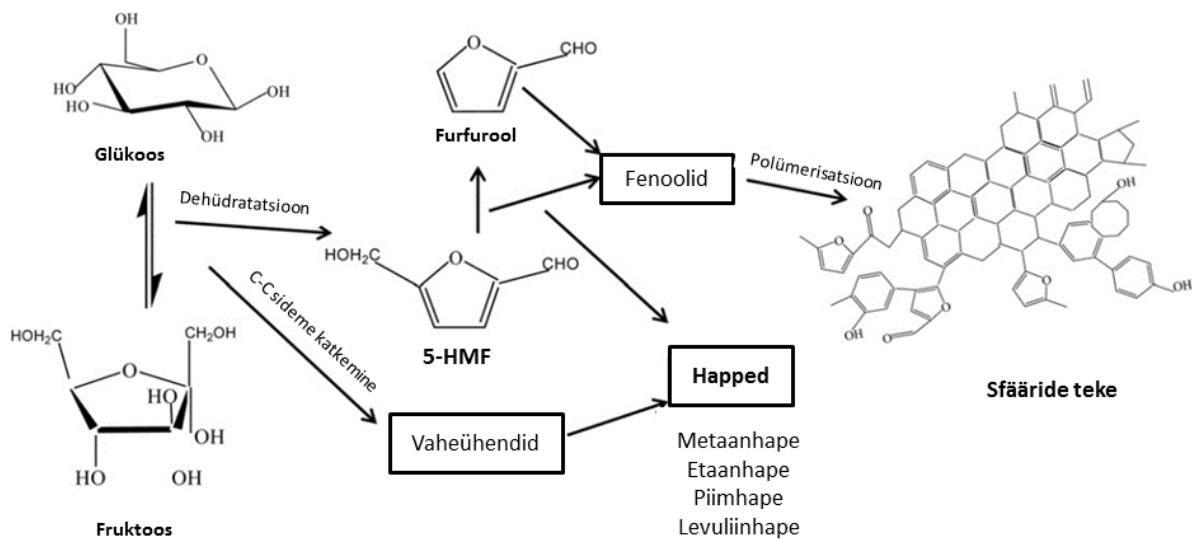
- [57] L. Eliad, G. Salitra, A. Soffer, D. Aurbach, Ion Sieving Effects in the Electrical Double Layer of Porous Carbon Electrodes: Estimating Effective Ion Size in Electrolytic Solutions, *J. Phys. Chem. B*, 105 (2001) 6880–6887.
- [58] I. Tallo, T. Thomberg, H. Kurig, A. Jänes, K. Kontturi, E. Lust, Supercapacitors based on carbide-derived carbons synthesised using HCl and Cl₂ as reactants, *J. Solid State Electrochem.*, 17 (2013) 19–28.
- [59] T. Thomberg, T. Tooming, T. Romann, R. Palm, A. Jänes, E. Lust, High Power Density Supercapacitors Based on the Carbon Dioxide Activated D-Glucose Derived Carbon Electrodes and Acetonitrile Electrolyte, *J. Electrochem. Soc.*, 160 (2013) A1834–A1841.
- [60] M.D. Stoller, C.W. Magnuson, Y. Zhu, S. Murali, J.W. Suk, R. Piner, R.S. Ruoff, Interfacial capacitance of single layer graphene, *Energy Environ. Sci.*, 4 (2011) 4685–4689.
- [61] M. Härmas, T. Thomberg, H. Kurig, T. Romann, A. Jänes, E. Lust, Microporous–mesoporous carbons for energy storage synthesized by activation of carbonaceous material by zinc chloride, potassium hydroxide or mixture of them, *J. Power Sources*, doi:10.1016/j.jpowsour.2016.04.038.
- [62] T. Brousse, D. Bélanger, J.W. Long, To Be or Not To Be Pseudocapacitive?, *J. Electrochem. Soc.*, 162 (2015) A5185–A5189.
- [63] A. Jänes, L. Permann, M. Arulepp, E. Lust, Voltammetric and electrochemical impedance spectroscopy studies of the nanoporous carbon | 1 M (C₂H₅)₃CH₃NBF₄ electrolyte solution interface, *J. Electroanal. Chem.*, 569 (2004) 257–269.

Tänuõnad

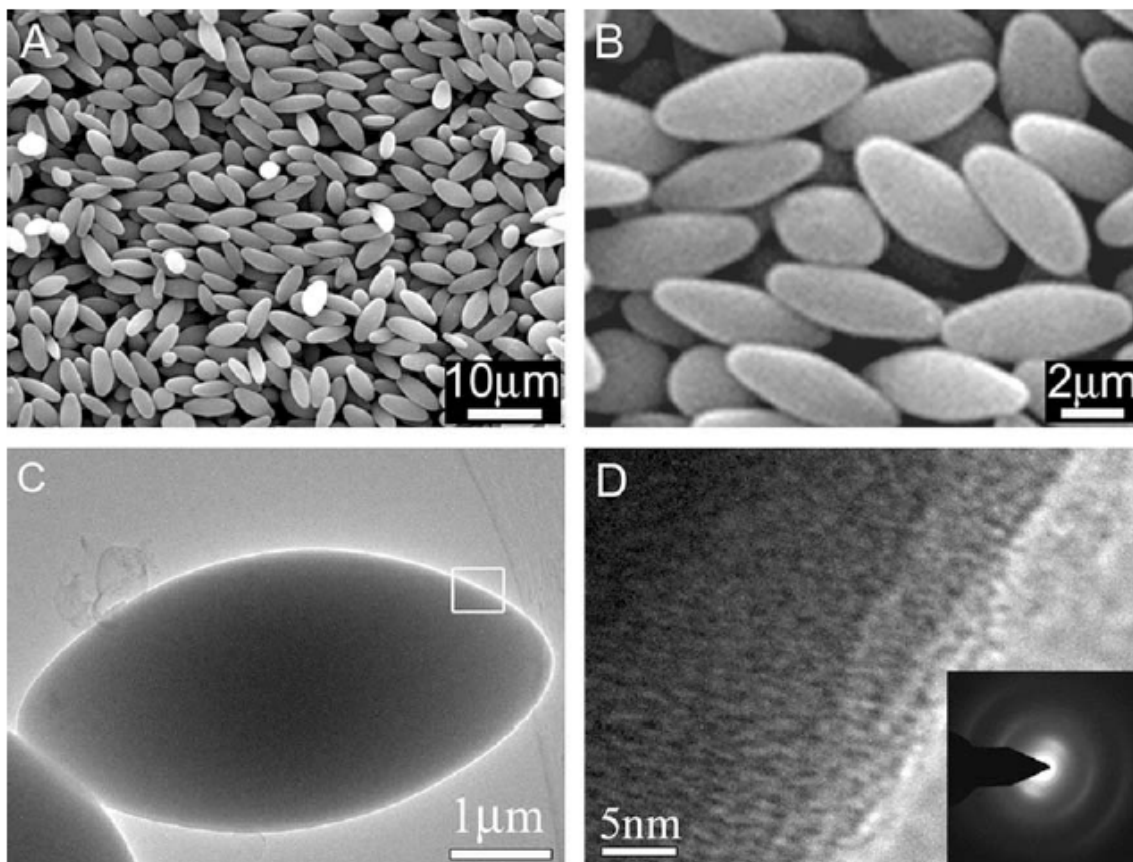
Täna suure abi ja hea huumorimeele eest oma juhendajat Thomas Thombergi ja kaasjuhendajat Alar Jänest. Samamoodi soovin tänada kõiki mõõtmistega aidanud: N₂ ja CO₂ sorptsiooni mõõtmised - Heisi Kurig ja Rasmus Palm, SEM - Jaanus Eskusson, XRD mõõtmised - Kalle Kirsimäe ja Jaan Aruväli, Raman spektroskoopia - Tavo Romann ning muidugi ka kõiki seni mainimata Füüsikalise keemia ja Rakenduselektrokeemia õppetoolide inimesi hea nõu, seltskonna ja toetuse eest.

Rahastuse eest tänan Teadus- ja Haridusministeeriumit (projektid PUT55 ja IUT20-13).

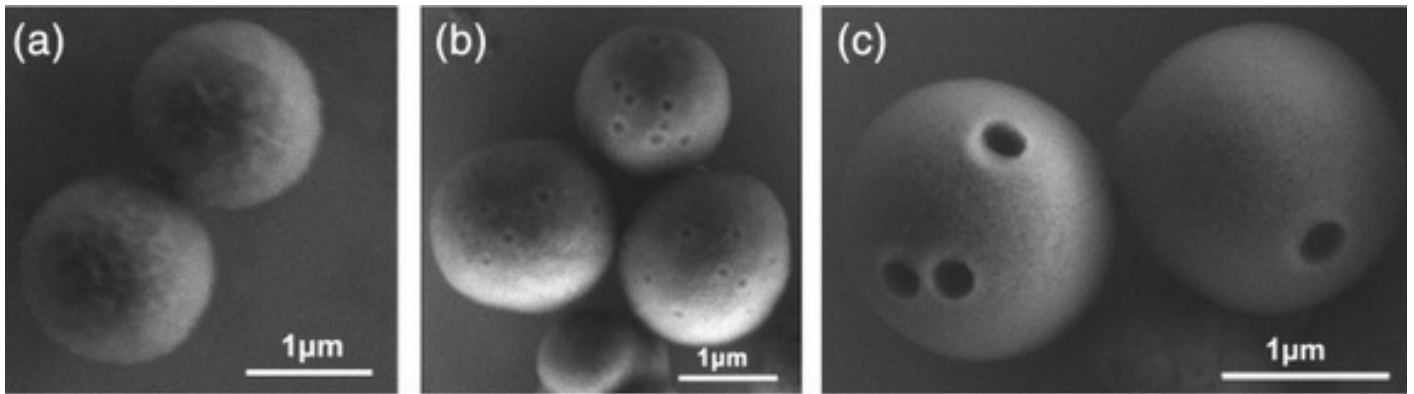
9. Lisad



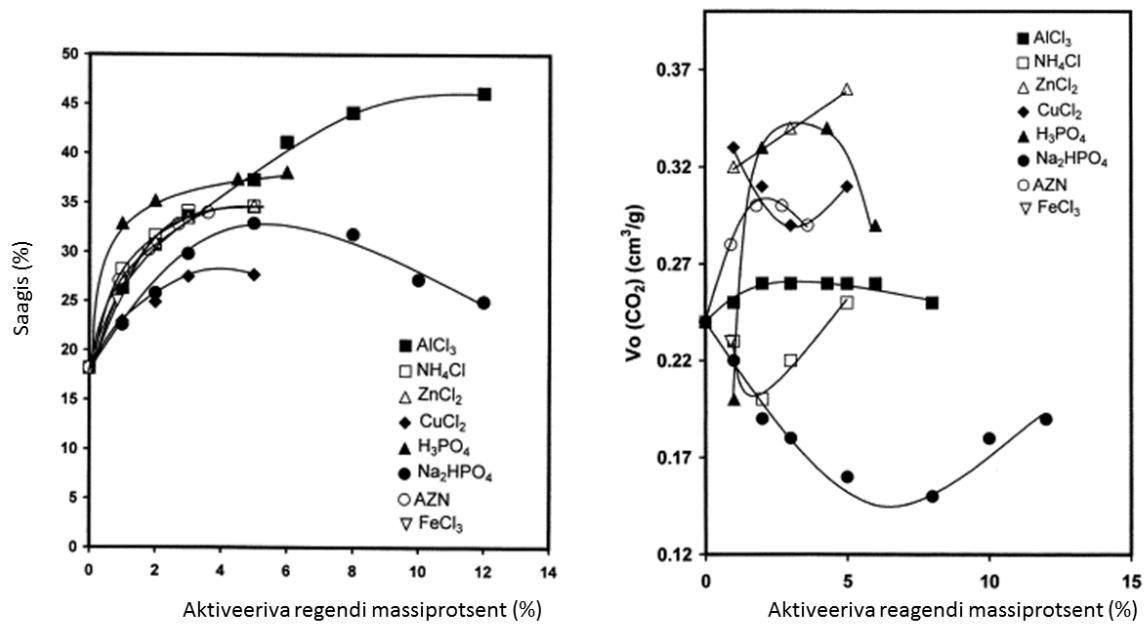
Lisa 1. Hüdrotermilisel meetodil tekkiva süsinikurikka materjali lihtsustatud reaktsiooniskeem glükoosi korral [3].



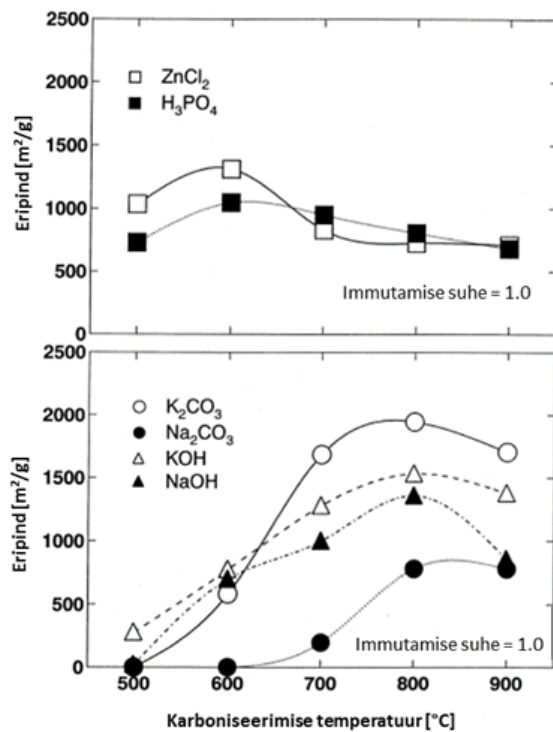
Lisa 2. Erinevad kujutised ellipsikujulistest süsiniku osakestest: (A) madallahutuse SEM, (B) kõrglahutuse SEM, (C) TEM, (D) HRTEM [14].



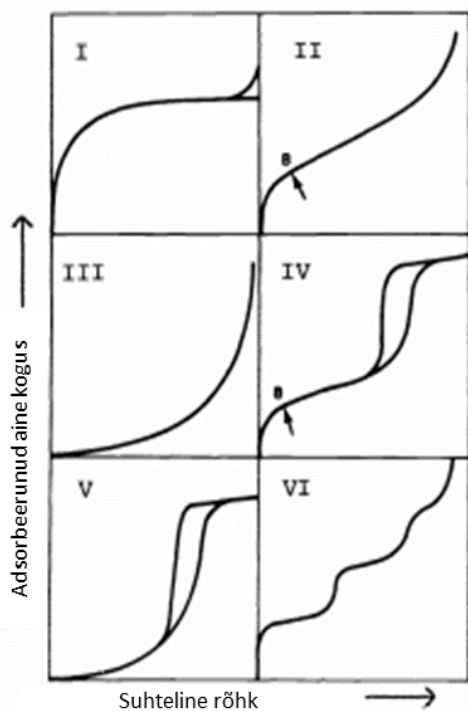
Lisa 3. Erinevad nanopooridega süsiniksfääride SEM kujutised, mis on sünteesitud 0,05 M CaCl_2 lahuses: (a) 1 h, (b) 4 h ja (c) 8 h jooksul [15].



Lisa 4. Erinevate aktiveerivate ainete ja kontsentratsioonide mõju saagisele (vasakul) ja mikropoorsusele (paremal).



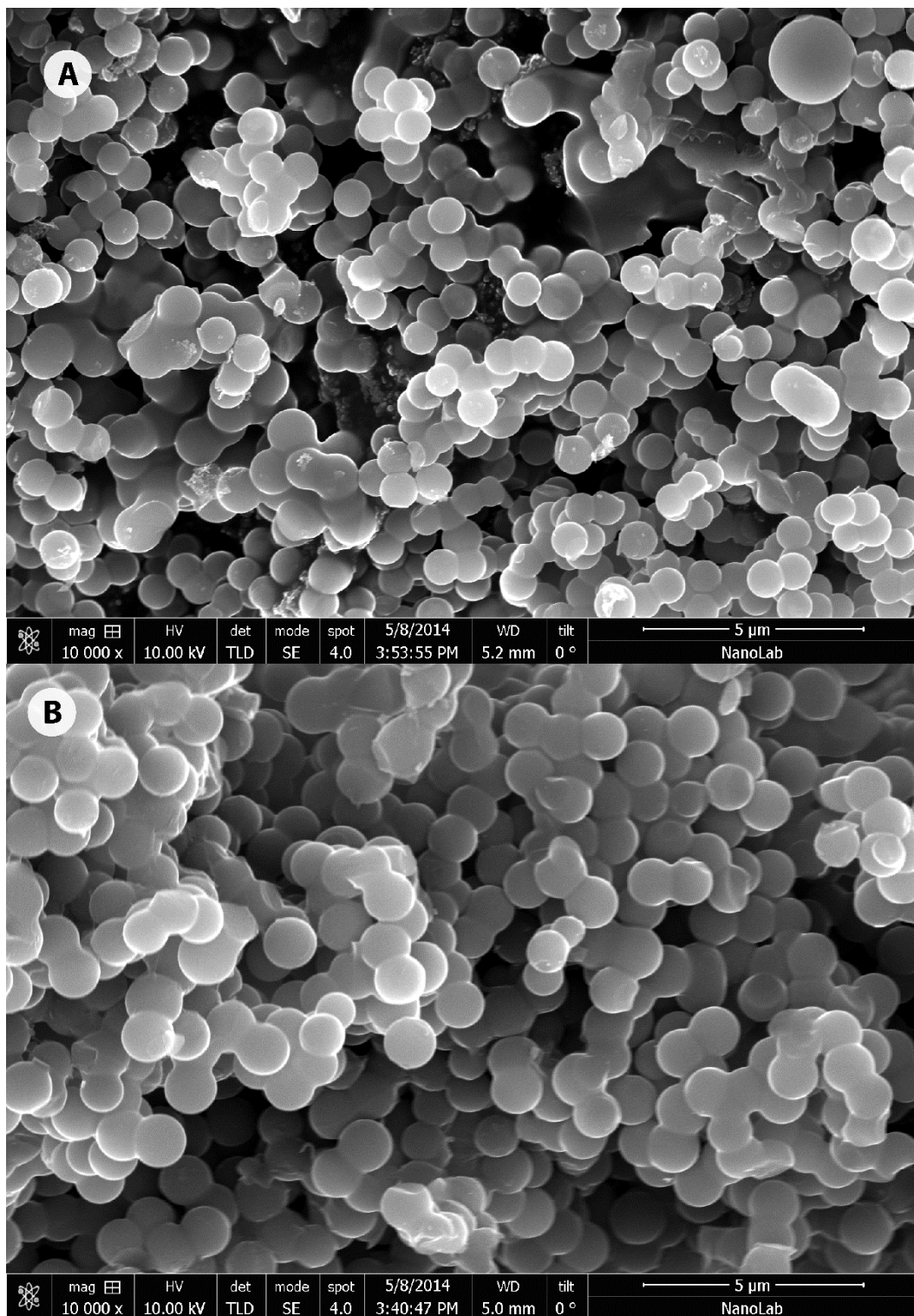
Lisa 5. Aktiveeriva aine ja temperatuuri mõju produkti eripinna suurusele [29].



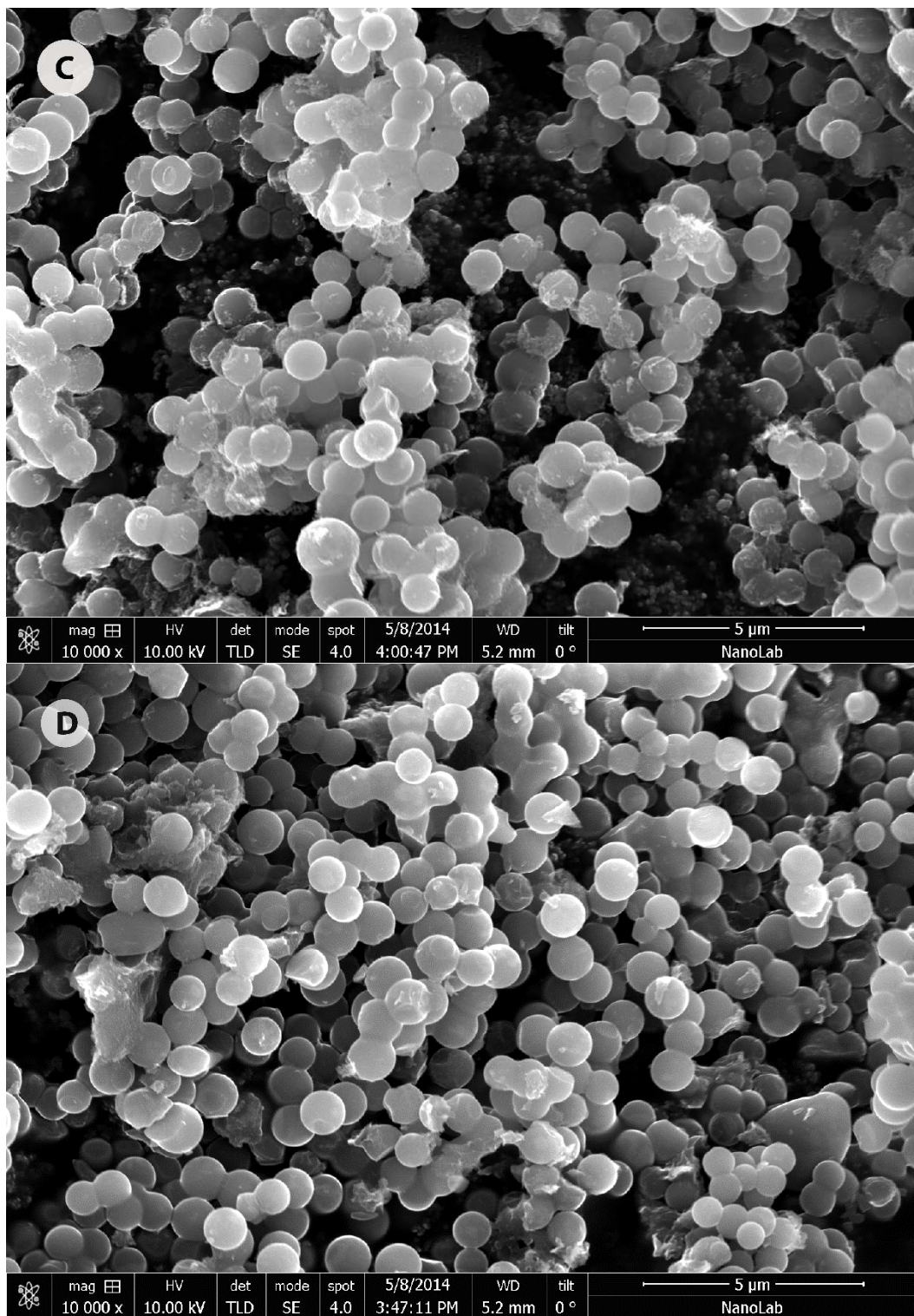
Lisa 6. Sorptsiooni isotermi tüübid IUPAC-i klassifikatsiooni järgi [25].



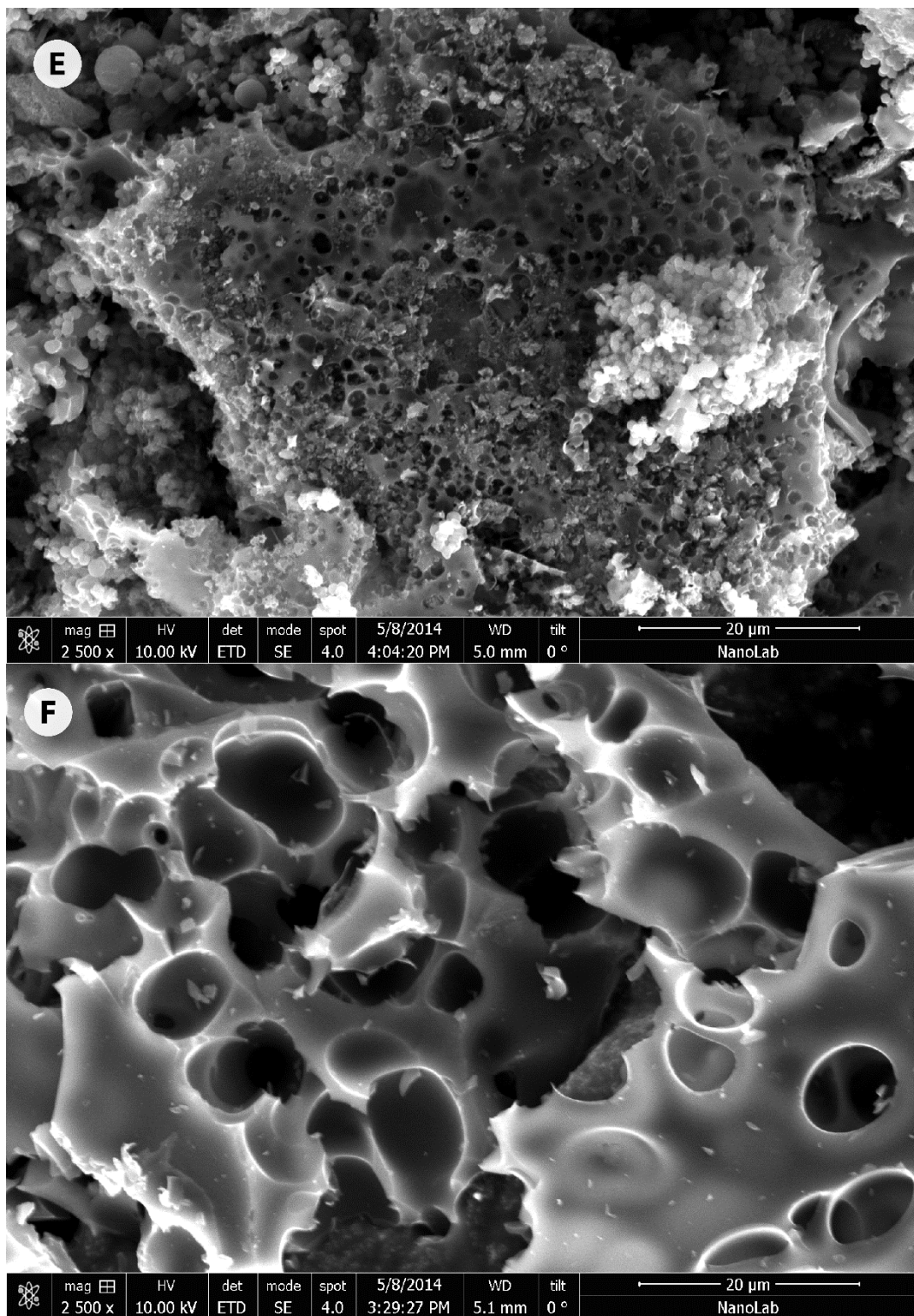
Lisa 7. HTC protsessi läbiviimiseks kasutatud autoklaav koos kontrolloriga.



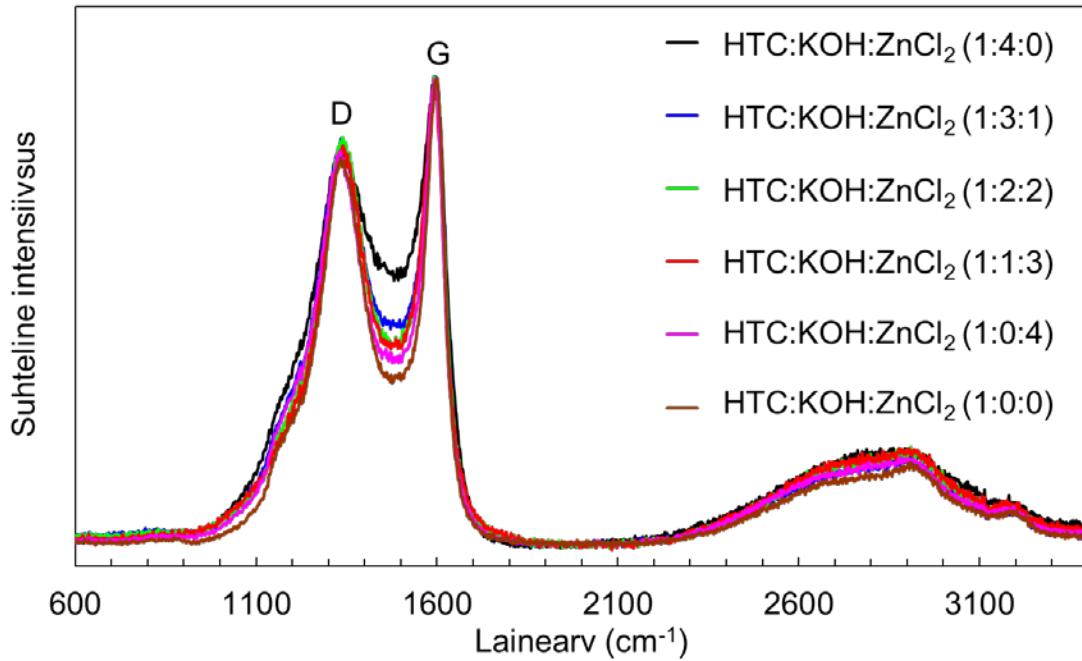
Lisa 8 (A) SEM kujutis aktiveeritud süsinikmaterjalist immutusastmega $\text{HTC}:\text{KOH}:\text{ZnCl}_2$ (1:0:0) ja (B) immutusastmega $\text{HTC}:\text{KOH}:\text{ZnCl}_2$ (1:0:4).



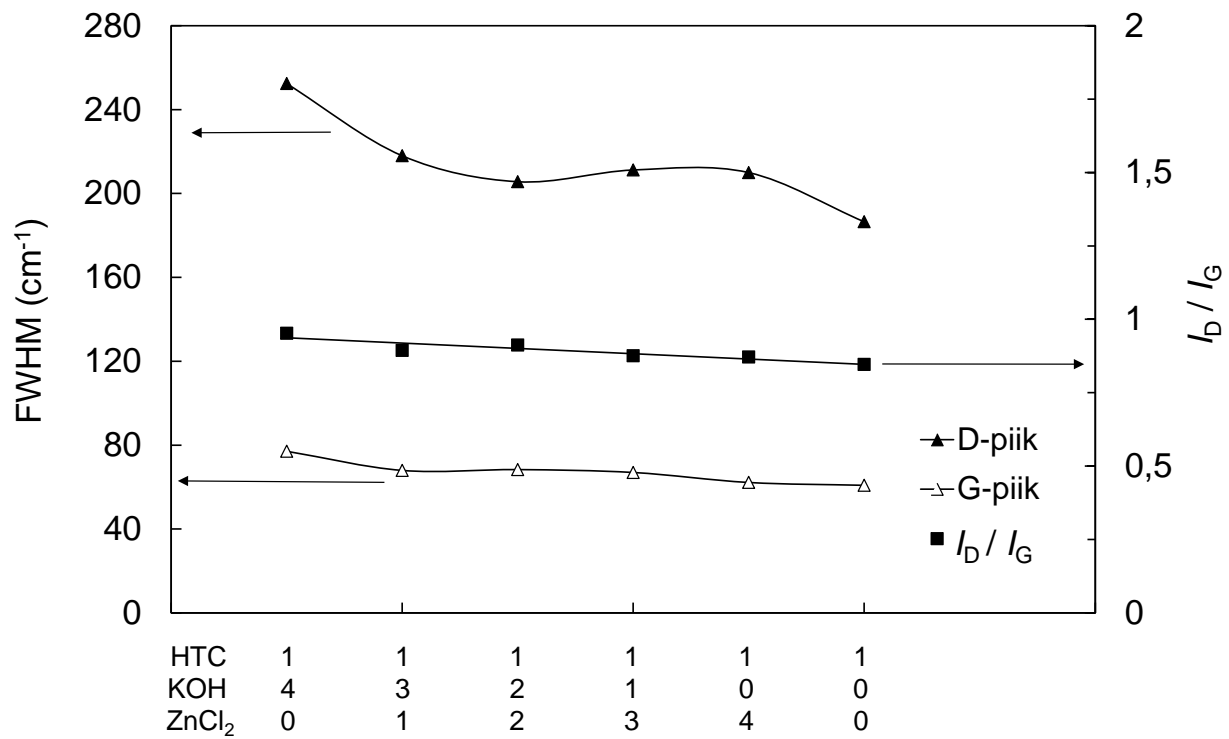
Lisa 8 (C) SEM kujutis aktiveeritud süsinikmaterjalist immutusastmega HTC:KOH:ZnCl₂ (1:1:3) ja (D) immutusastmega HTC:KOH:ZnCl₂ (1:2:2).



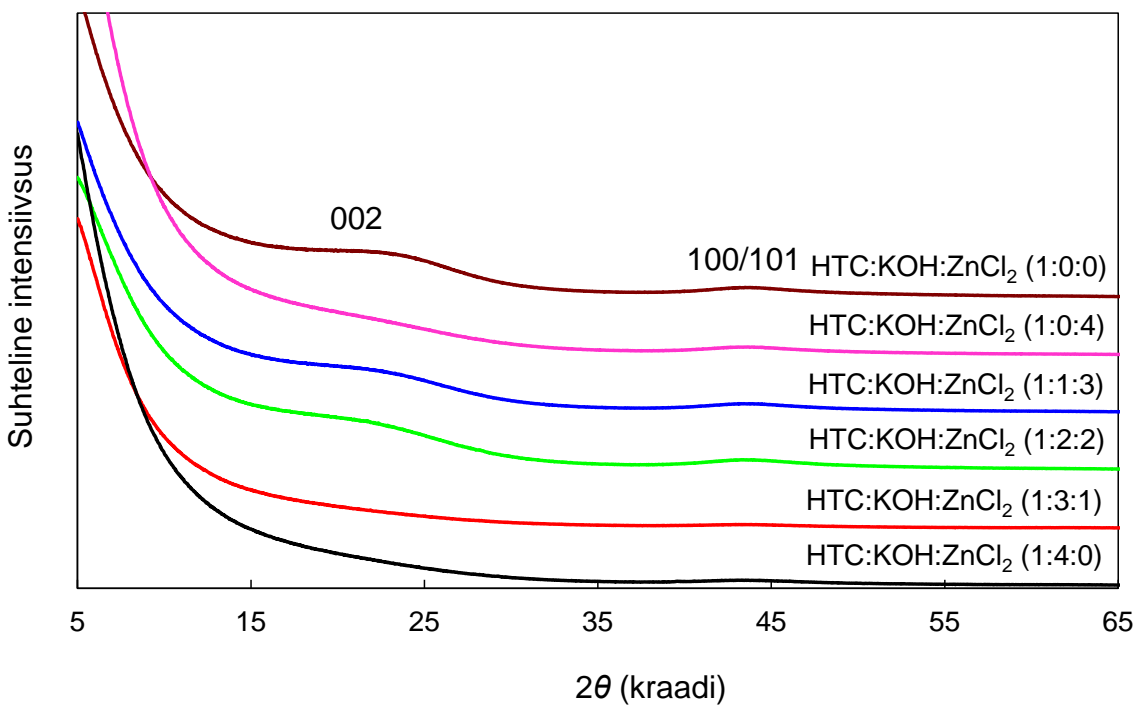
Lisa 8 (E) SEM kujutis aktiveeritud süsinikmaterjalist immutusastmega HTC:KOH:ZnCl₂ (1:3:1) ja (F) immutusastmega HTC:KOH:ZnCl₂ (1:4:0).



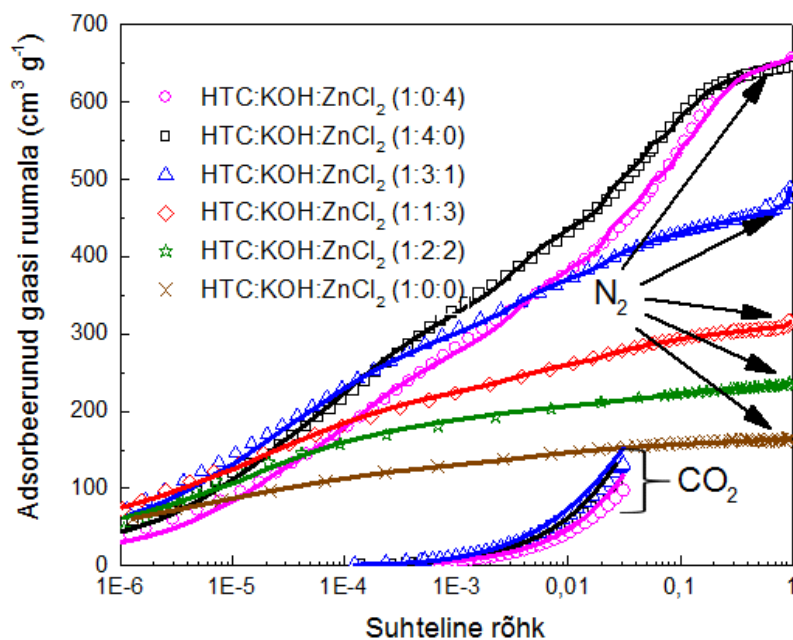
Lisa 9. Tsinkloriidi ja kaaliumhüdroksiidiga aktiveeritud süsinikmaterjalide Raman spektrid.



Lisa 10. D- ja G-piigi FWHM (piigi laius poolel kõrgusel) väärtuste ja intensiivsuste suhte I_D/I_G sõltuvus HTC süsiniku aktiveerimisel kasutatud reagentide massisuhtest.



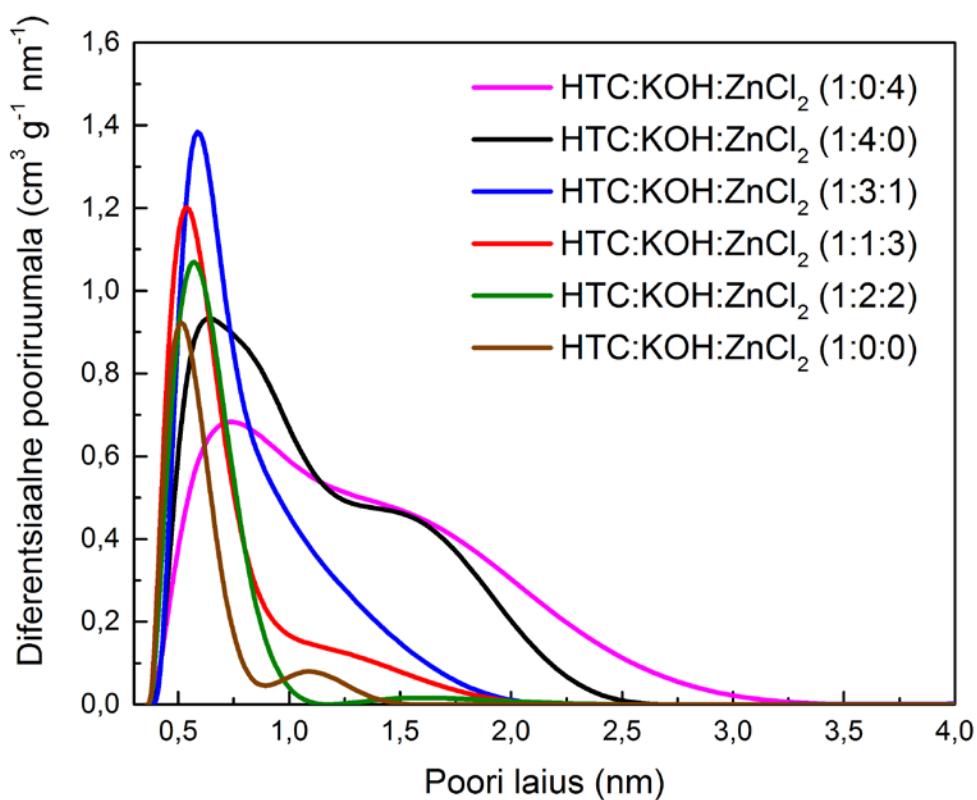
Lisa 11. Tsinkkloriidi ja kaaliumhüdroksiidiga aktiveeritud süsinikmaterjalide röntgendifraktogrammide.



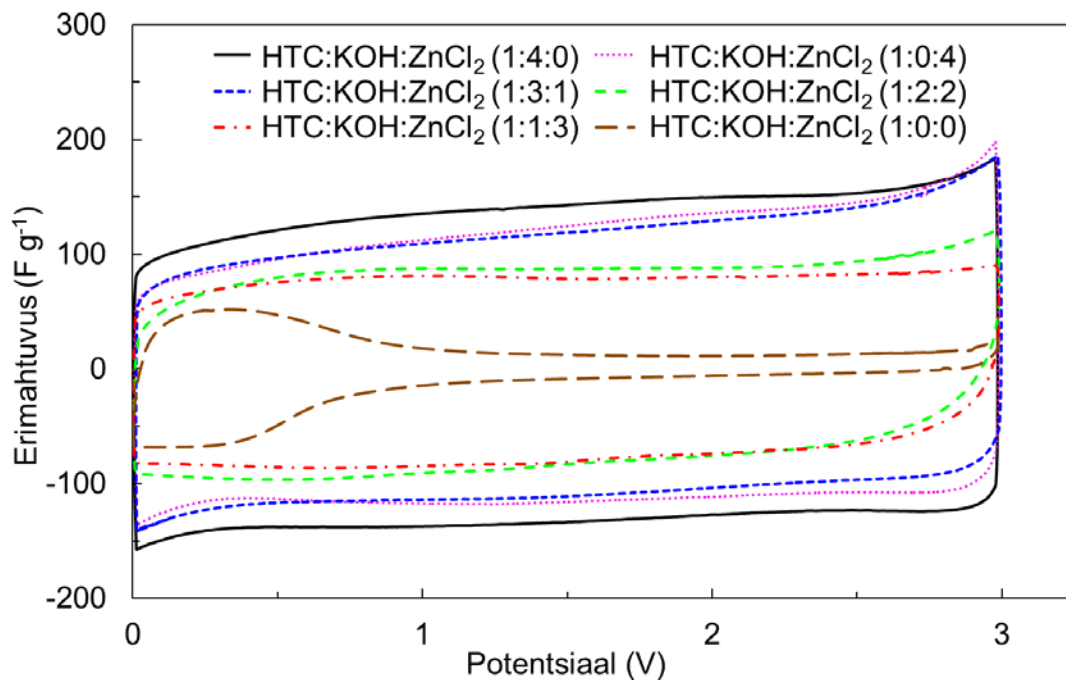
Lisa 12. Tsinkkloriidi ja kaaliumhüdroksiidiga aktiveeritud süsinikmaterjalide sorptsiooni isotermid.

Lisa 13. Tsinkkloriidi ja kaaliumhüdroksiidiga aktiveeritud süsinikmaterjalide sorptsioonanalüüsi tulemuste tabel.

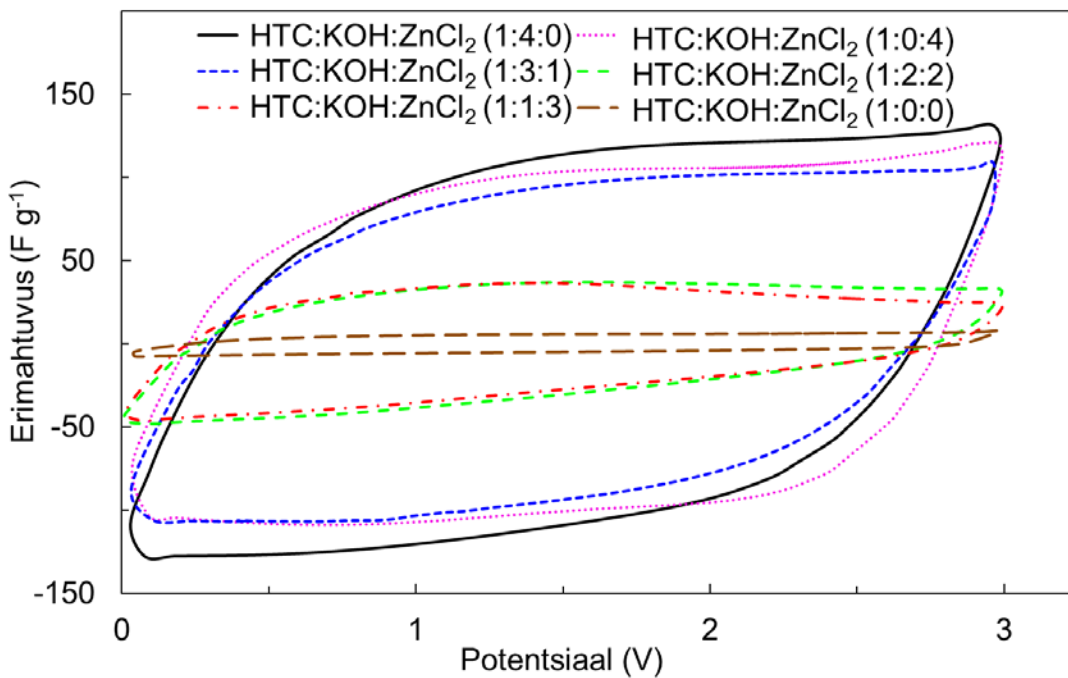
Reagentide massisuhe HTC:KOH:ZnCl ₂	BET eripind (m ² g ⁻¹)	Mikropooride eripind (m ² g ⁻¹)	Mikropooride ruumala (cm ³ g ⁻¹)	Summaarne pooriruumala (cm ³ g ⁻¹)
1:0:0	540	535	0.25	0.26
1:2:2	755	745	0.35	0.37
1:1:3	1020	1000	0.46	0.52
1:3:1	1500	1440	0.66	0.75
1:0:4	2150	2130	0.98	1.01
1:4:0	2150	2140	0.99	1.01



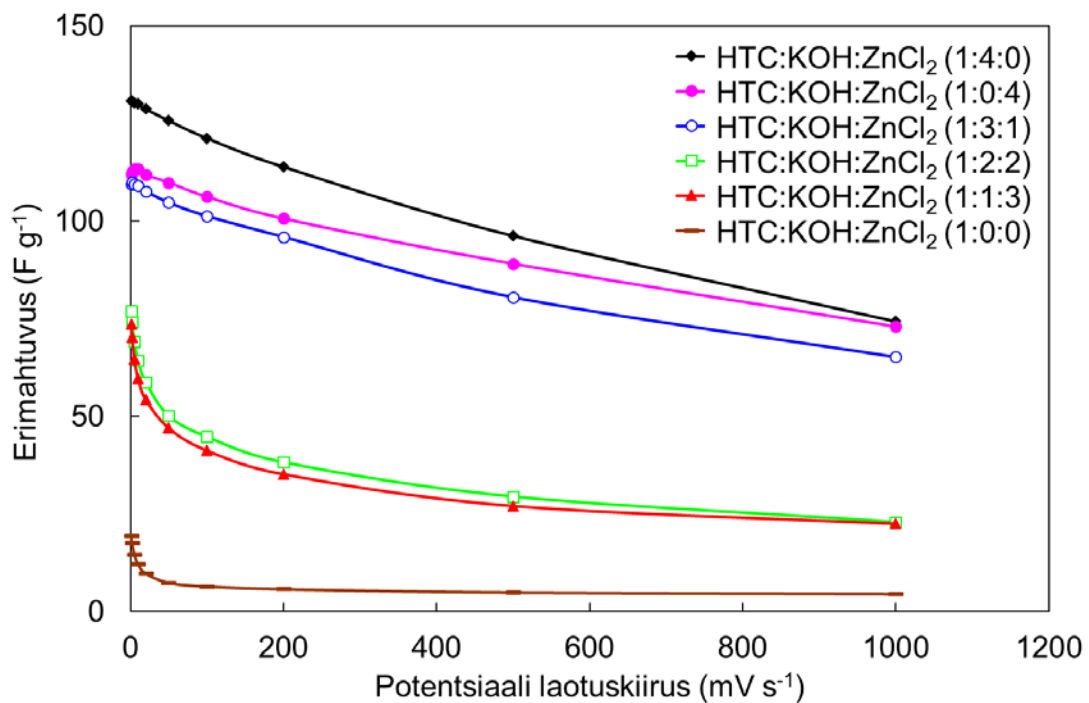
Lisa 14. Tsinkkloriidi ja kaaliumhüdroksiidiga aktiveeritud süsinikmaterjalide poorijaotused poori laiuse järgi.



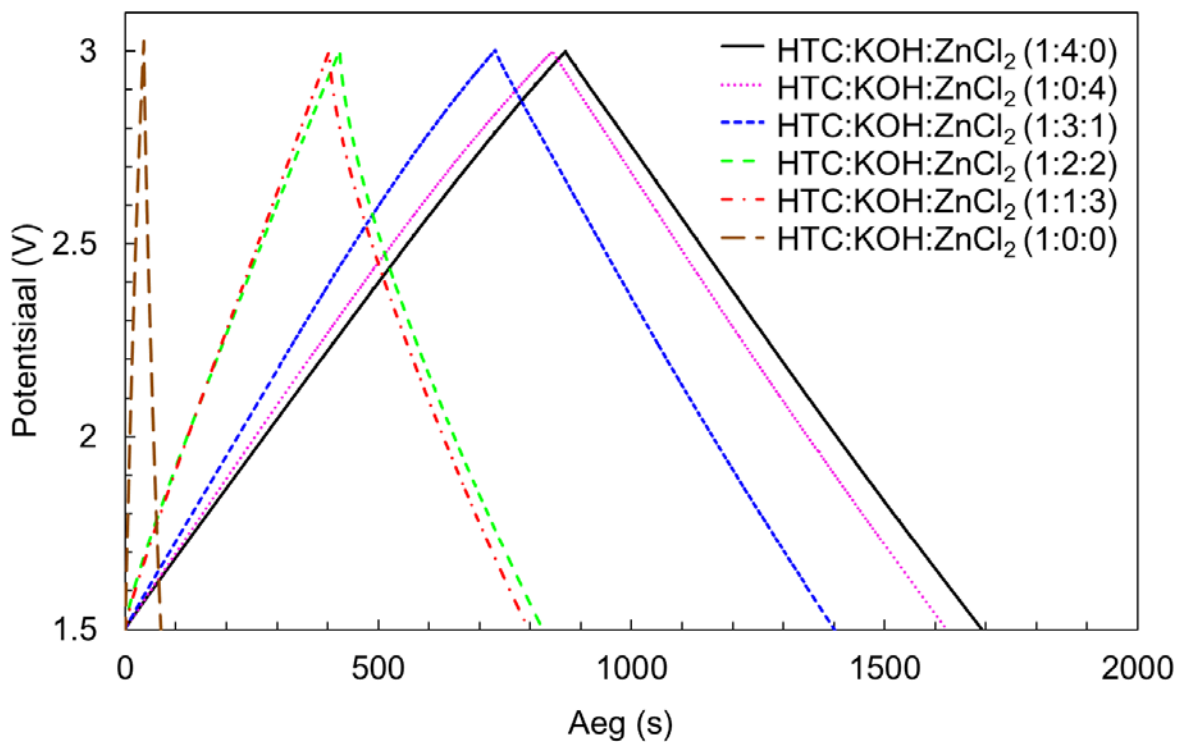
Lisa 15. Tsinkkloriidi ja kaaliumhüdroksiidiga aktiveeritud süsinikmaterjalide erimahtuvuse sõltuvused katseraku potentsiaalist, potentsiaali laotuskiirusel $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$, $\Delta V \leq 3,0 \text{ V}$.



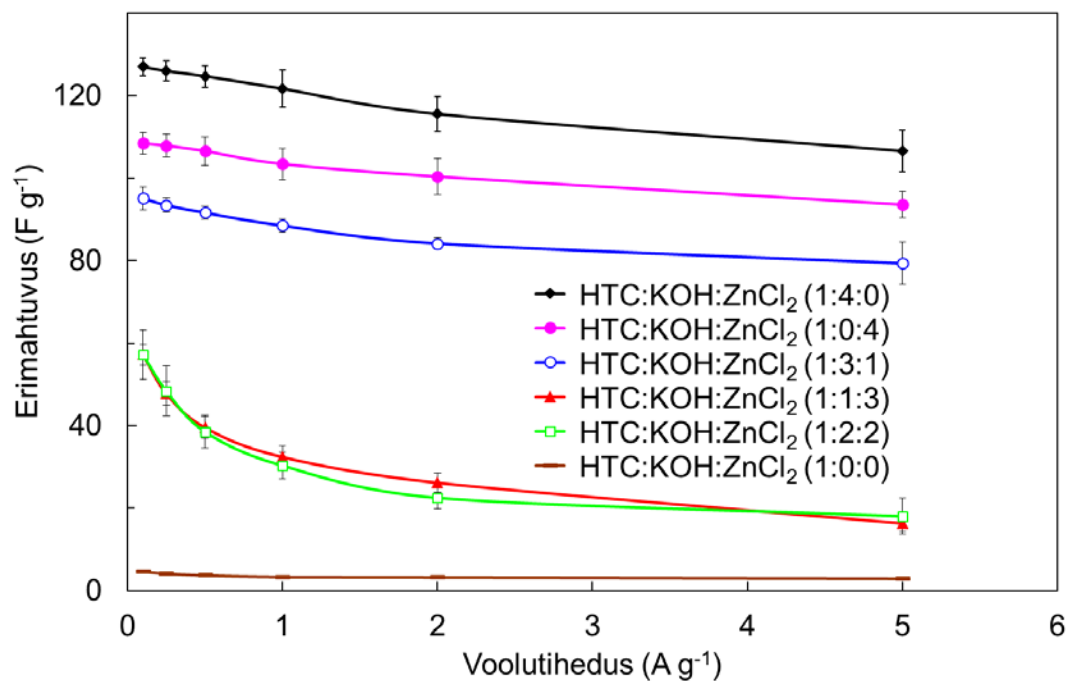
Lisa 16. Tsinkkloriidi ja kaaliumhüdroksiidiga aktiveeritud süsinikmaterjalide erimahtuvuse sõltuvused katseraku potentsiaalist, potentsiaali laotuskiirusel $\nu = 500 \text{ mV s}^{-1}$, $\Delta V \leq 3,0 \text{ V}$.



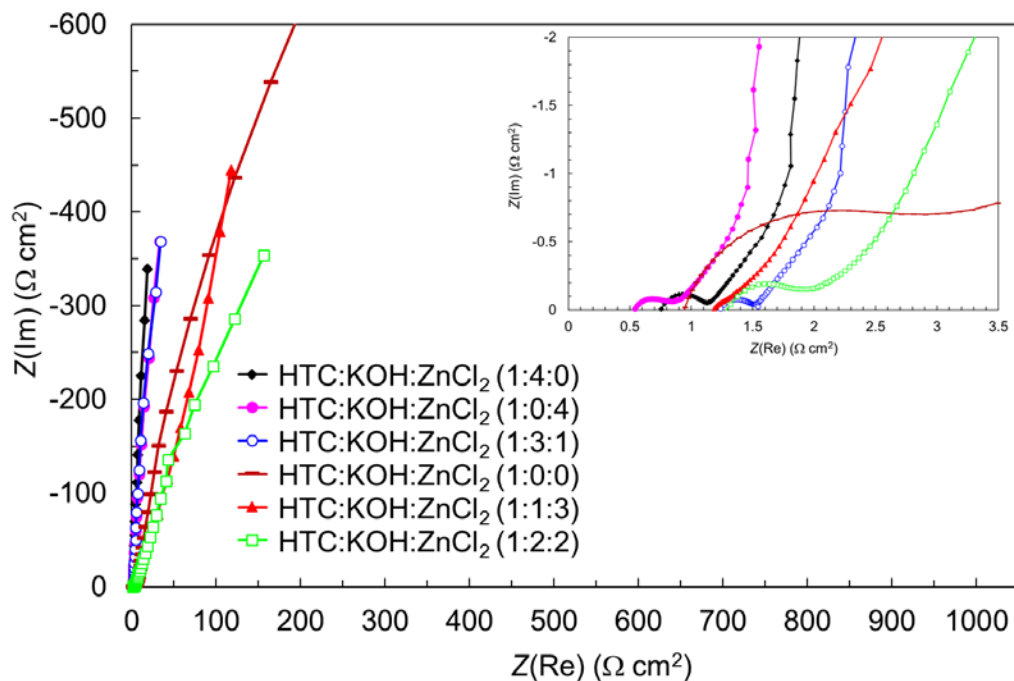
Lisa 17. Tsinkkloriidi ja kaaliumhüdrosiidiga aktiveeritud süsinikmaterjalide erimahtuvuse sõltuvused potentsiaali laotuskiirusest, potentsiaalivahemikus $\Delta V \leq 3,0$ V.



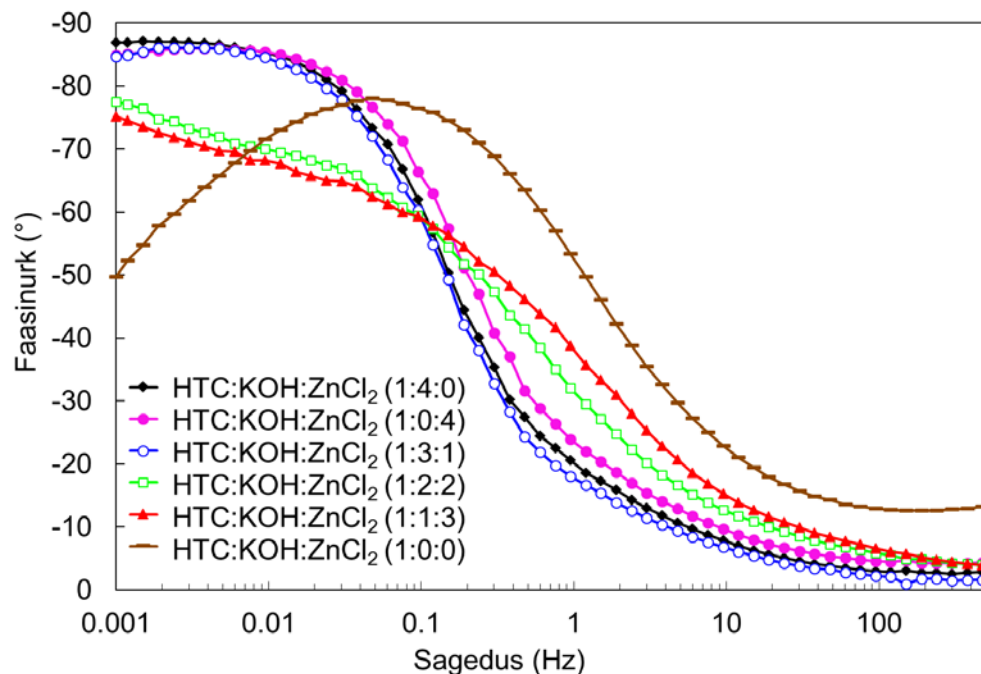
Lisa 18. Tsinkkloriidi ja kaaliumhüdrosiidiga aktiveeritud süsinikmaterjalide konstantse vooluga täis- ja tühjakslaadimiskõverad voolutihedusel $j = 0.1$ A g⁻¹.



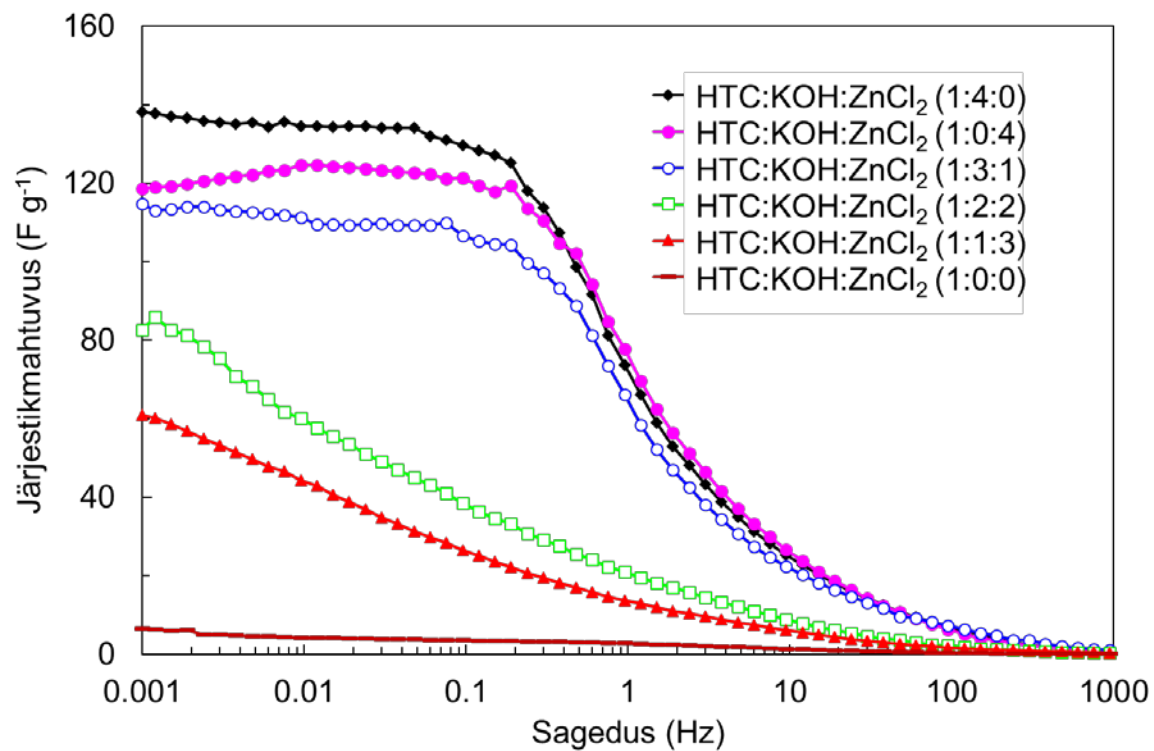
Lisa 19. Tsinkkloriidi ja kaaliumhüdroksiidiga aktiveeritud süsinikmaterjalide konstantse vooluga täis- ja tühjaks laadimiskõverate alusel saadud keskmise erimahtuvuse sõltuvus voolutihedusest.



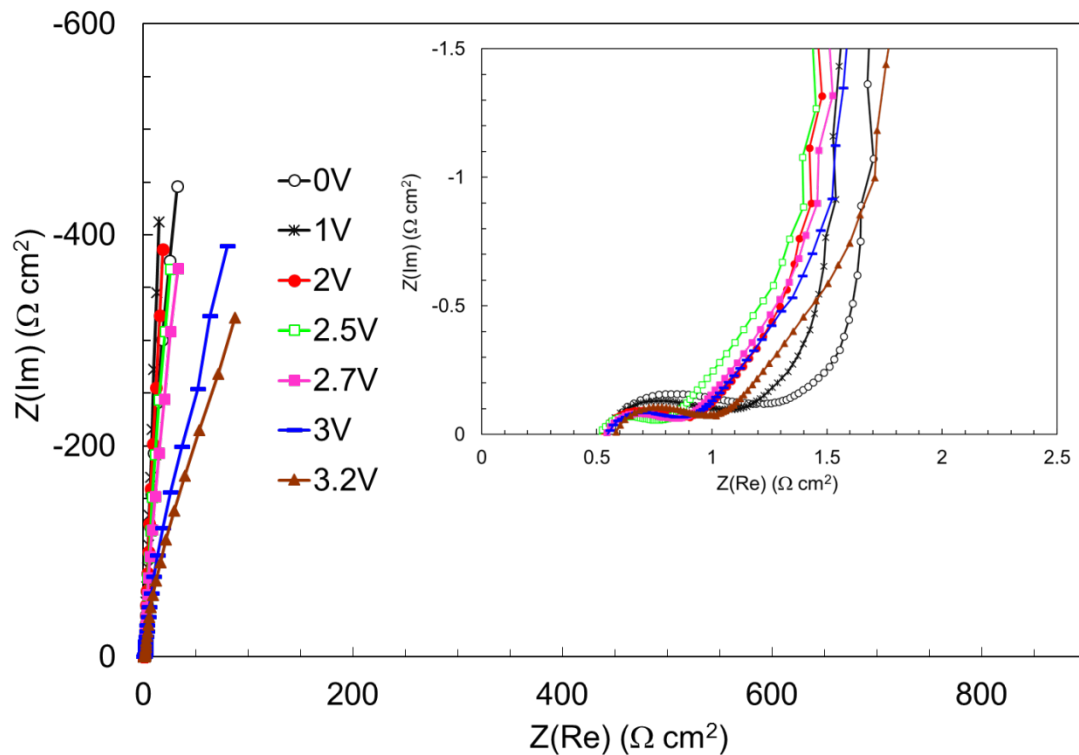
Lisa 20. Tsinkkloriidi ja kaaliumhüdroksiidiga aktiveeritud süsinikmaterjalide Nyquist graafikud rakupotentsiaalil $\Delta V = 2,7$ V.



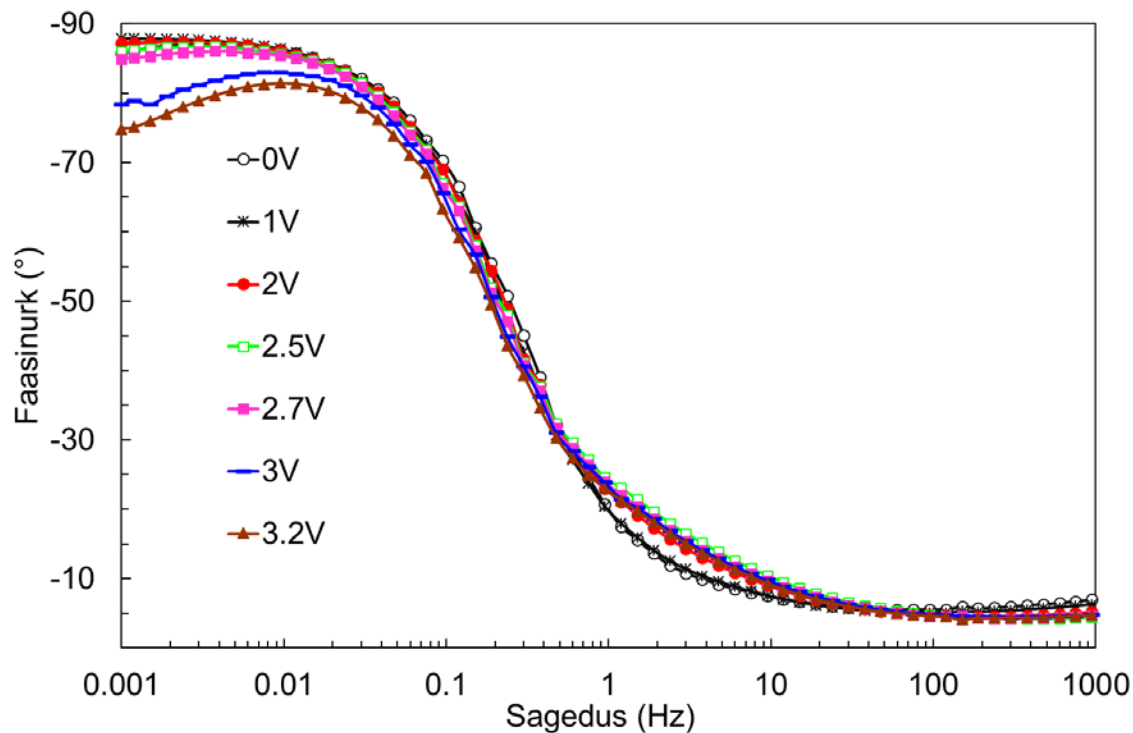
Lisa 21. Tsinkkloriidi ja kaaliumhüdroksiidiga aktiveeritud aktiveeritud süsinikmaterjalide faasinurga sõltuvused vahelduvvoolu sagedusest rakupotentsiaalil $\Delta V = 2,7$ V.



Lisa 22. Tsinkkloriidi ja kaaliumhüdroksiidiga aktiveeritud süsinikmaterjalide järjestikmahtuvuse sõltuvused vahelduvvoolu sagedusest rakupotentsiaalil $\Delta V = 2,7$ V.



Lisa 23. Immutusseguga kus HTC:KOH:ZnCl₂ massivahekord oli vastavalt 1:0:4 aktiveeritud süsinikmaterjali Nyquist graafikud erinevatel rakupotentsiaalidel.

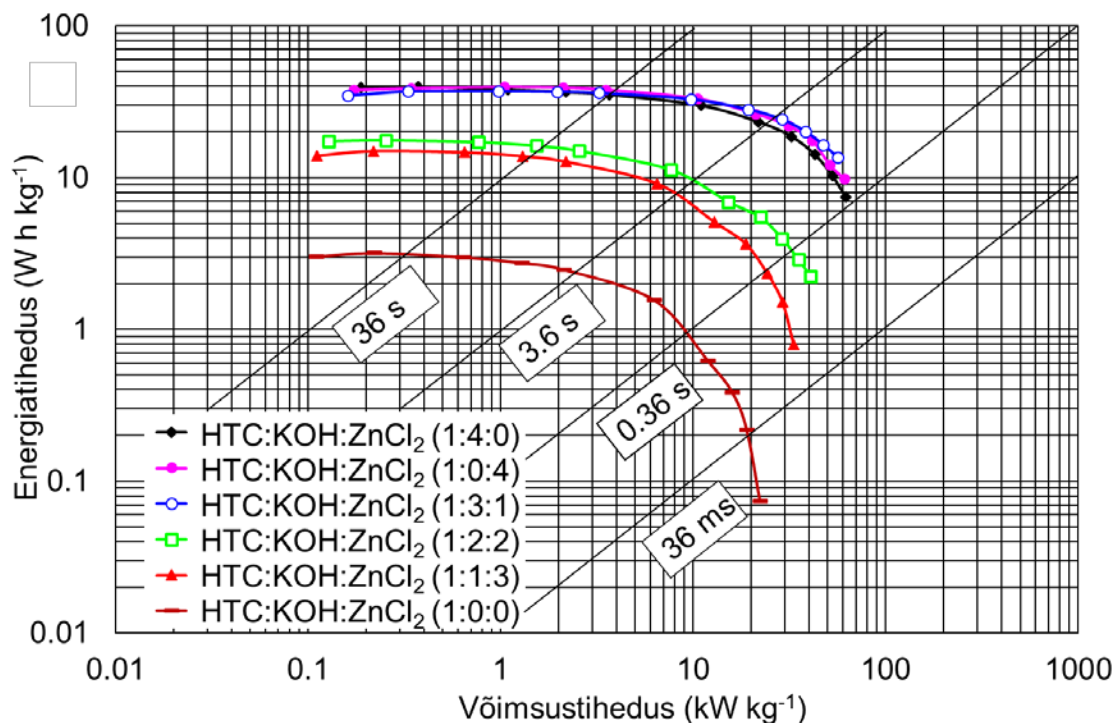


Lisa 24. Immutusseguga kus HTC:KOH:ZnCl₂ massivahekord oli vastavalt 1:0:4 aktiveeritud süsinikmaterjali faasinurga sõltuvused vahelduvvoolu sagedusest erinevatel rakupotentsiaalidel.

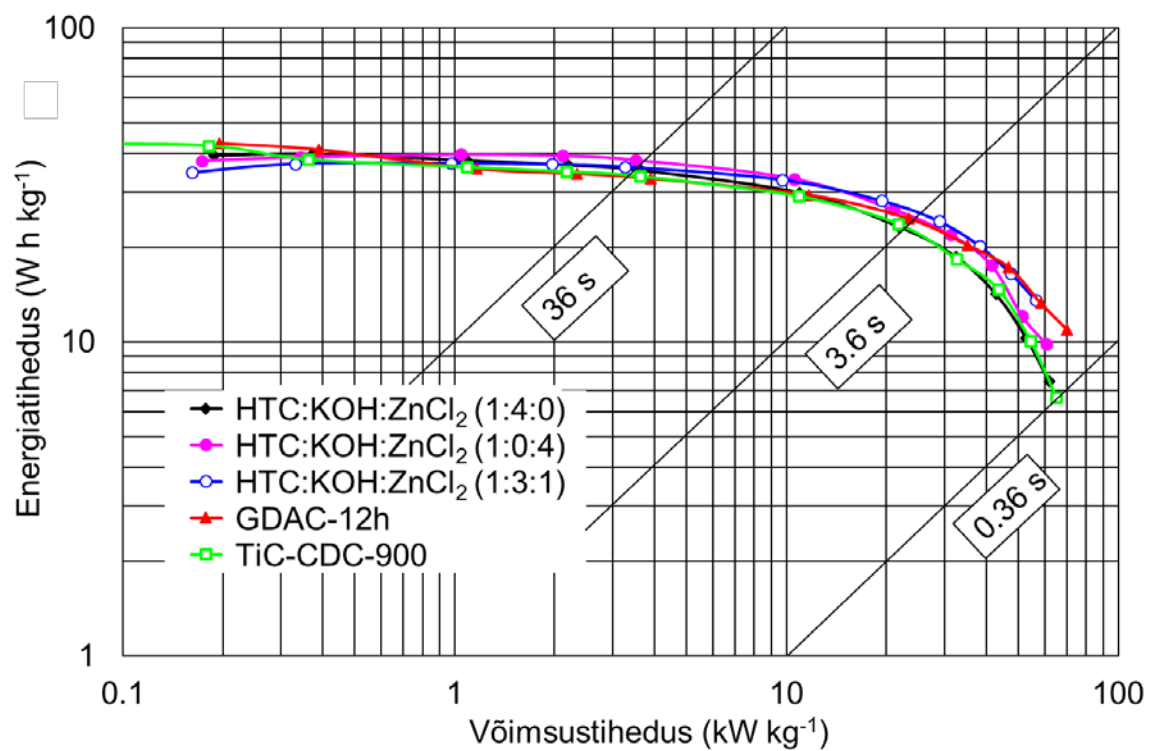
Lisa 25. Erinevate EKKK elektrokeemilised parameetrid.

HTC:ZnCl ₂ :KOH massivahekord	C _{CV} (F g ⁻¹)	C _{CC} (F g ⁻¹)	C _s (F g ⁻¹)	τ _R (s)
1:0:0	19	5	7	53
1:2:2	77	57	66	17
1:3:1	74	57	83	18
1:1:3	109	95	114	0,84
1:4:0	112	108	125	0,66
1:0:4	131	136	134	0,84
TiC-CDC-900	136	-	135	~0,5
GDAC-12h	125	-	126	0,34

C_{CV} – tsükliliste voltamperogrammide (potentsiaalivahemikus 0 kuni 3,0 V) järgi arvatud erimahtuvused, C_{CC} – konstantse vooluga tühjakslaadimise kõverate järgi arvatud keskmine (potentsiaalivahemike 1,35 kuni 2,7 V, 1,5 kuni 3,0 V ja 1,6 kuni 3,2 V) erimahtuvus, C_s – elektrokeemilise impedantspektroskoopia põhjal arvatud erimahtuvus (ΔV = 2,7 V, vahelduvvoolu sagedusel f = 1 mHz), τ_R – C_s vs f graafiku põhjal (ΔV = 2,7 V; C_s = 0,5 C_{s,max}) arvatud karakteristiklik ajakonstant, TiC-CDC-900 titaankarbiidist 900 °C juures sünteesitud süsinik [58] GDAC-12h glükoosist sünteesitud süsinik, mida on järelaktiveeritud CO₂ 12h [59].



Lisa 26. Tsinkkloriidi ja kaaliumhüdroksiidiga aktiveeritud süsinikmaterjalide Ragone graafikud, mis on saadud EKKK tühjakslaadimisel 3,0 V kuni 1,5 V.



Lisa 27. Parimate sünteesitud süsinikmaterjalide võrdlus teiste EKKK elektroodimaterjalidega. Rägone graafikud on saadud EKKK tühjakslaadimisel 3,0 V kuni 1,5 V.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Power Sources

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jpowsour

Microporous–mesoporous carbons for energy storage synthesized by activation of carbonaceous material by zinc chloride, potassium hydroxide or mixture of them

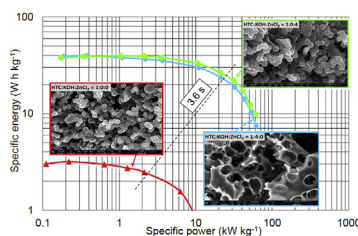
M. Härmas, T. Thomberg, H. Kurig, T. Romann, A. Jänes, E. Lust*

Institute of Chemistry, University of Tartu, 50411, Tartu, Estonia

HIGHLIGHTS

- Carbonaceous materials were synthesized by hydrothermal carbonization method.
- The porosity of activated carbon has been fine-tuned by KOH and ZnCl₂ activation.
- The energy stored increased with the specific surface area of activated carbon.
- Activated carbons with mixed micro- and mesoporosity deliver very high power.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 18 January 2016
 Received in revised form
 31 March 2016
 Accepted 7 April 2016
 Available online xxx

Keywords:

Activated carbon
 Hydrothermal carbonization
 Electrical double layer capacitor
 Potassium hydroxide activation
 Zinc chloride activation

ABSTRACT

Various electrochemical methods have been applied to establish the electrochemical characteristics of the electrical double layer capacitor (EDLC) consisting of the 1 M triethylmethylammonium tetrafluoroborate solution in acetonitrile and activated carbon based electrodes. Activated microporous carbon materials used for the preparation of electrodes have been synthesized from the hydrothermal carbonization product (HTC) prepared via hydrothermal carbonization process of D-(+)-glucose solution in H₂O, followed by activation with ZnCl₂, KOH or their mixture. Highest porosity and Brunauer-Emmett-Teller specific surface area ($S_{\text{BET}} = 2150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), micropore surface area ($S_{\text{micro}} = 2140 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) and total pore volume ($V_{\text{tot}} = 1.01 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) have been achieved for HTC activated using KOH with a mass ratio of 1:4 at 700 °C. The correlations between S_{BET} , S_{micro} , V_{tot} and electrochemical characteristics have been studied to investigate the reasons for strong dependence of electrochemical characteristics on the synthesis conditions of carbon materials studied. Wide region of ideal polarizability ($\Delta V \leq 3.0 \text{ V}$), very short characteristic relaxation time (0.66 s), and high specific series capacitance (134 F g^{-1}) have been calculated for the mentioned activated carbon material, demonstrating that this system can be used for completing the EDLC with high energy- and power densities.

© 2016 Published by Elsevier B.V.

1. Introduction

In recent years, environmentally friendly energy storage devices have gained increasing attention due to the growing requirement for sustainable energy. Supercapacitors (electrical double layer capacitors (EDLC) and hybrid capacitors (HC)) are considered as the

* Corresponding author.

E-mail addresses: meelis.harmas@ut.ee (M. Härmas), thomas.thomberg@ut.ee (T. Thomberg), heisi.kurig@ut.ee (H. Kurig), tavo.romann@ut.ee (T. Romann), alar.janes@ut.ee (A. Jänes), enn.lust@ut.ee (E. Lust).

most promising energy storage devices due to their high power capability, short characteristic time constant, good coulombic reversibility (98% or higher) and excellent cyclability (over 10^6 cycles) [1–3], filling the gap between dielectric capacitors and traditional batteries [4–7]. Differently from batteries, EDLCs store energy in the electrical double layer, where the adsorption of ions is based mainly on the electrostatic interactions. The unique characteristics of EDLCs allow them to replace or combine with batteries and fuel cells in applications where the high power pulses are important, such as the different energy recuperation systems and peak power sources, hybrid electric vehicles, wind turbines, digital communication devices, mobile phones, laptops, etc. [8–10].

Porous carbon materials are considered to be the most promising electrode materials for supercapacitors due to the high surface area, good electrical conductivity, good chemical stability and low cost [1–8]. Hydrothermal carbonization is a very attractive process to obtain spherical lyophilic materials from carbon-rich precursors being cheap and “green” since it does not use expensive organic solvents or catalysts and requires only application of the low processing temperature (normally not higher than 300 °C) [11–18]. The pore size distribution, the average pore width and the specific surface area of the carbonized raw powder can be increased by using additional activation methods based on the application of air, carbon dioxide, steam or KOH, NaOH, H_3PO_4 , etc. as an activation agent [19,20]. The main advantages applying KOH, NaOH, H_3PO_4 , etc. rather than air, carbon dioxide or steam are the higher yield, lower activation temperature, shorter activation time and generally, the higher porosity of carbon prepared. Among the disadvantages, the activating agents are more expensive (KOH and NaOH vs. CO_2 and H_2O) and the additional washing (neutralization) stage is also necessary [21,22].

The electrical charge accumulated in EDLC depends on the electrochemically active surface area and, thus, on the porosity of a carbon material. In addition, porosity and chemical composition also determine the power density of EDLC having a strong effect on the rate of mass transfer (diffusion and migration) and adsorption rate of charge carriers inside porous matrix. Therefore, the characteristics of micro- and mesoporous carbon materials (especially the ratio of micropore and mesopore surface areas and pore volumes) have to be optimized to improve further the specific energy and power density of EDLCs [1,23–26].

Chen et al [27] synthesized series of carbon materials using phenol formaldehyde resin as a carbon precursor and activated the product using the mixture of KOH/ $ZnCl_2$ in different ratios. They found that activation with KOH produced highly microporous carbon materials while during activation with $ZnCl_2$ mainly mesoporous carbon materials were formed. When the mixture of KOH and $ZnCl_2$ was used in activation step, carbon materials with a considerable degree of both micro- and mesopores were prepared. As the presence of both micro- and mesopores in carbons used as electrode materials is important for EDLCs with high capacitance and power density, such materials would be well-suited for electrode materials in EDLCs. Thus, in this work, the same activation agents were used to activate the carbonaceous material synthesized via hydrothermal carbonization process of D-(+)-glucose solution in H_2O . For simplicity, carbonaceous material of hydrothermal carbonization process is hereafter noted as HTC. A series of porous carbon materials with variable pore sizes were prepared activating HTC with different ratios of KOH and $ZnCl_2$. Also, carbon materials activating HTC with only KOH or $ZnCl_2$ were prepared for comparison.

Activated carbon materials were used as electrode materials in the two-electrode single cells of EDLC filled with 1 M triethylmethylammonium tetrafluoroborate ($TEMABF_4$) solution in acetonitrile (AN) as an electrolyte. The mixture of $TEMABF_4$ and AN was

selected due to good electrochemical stability within a very wide region of potentials [18,23,26,28]. Cyclic voltammetry (CV), constant current charge/discharge (CC), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and constant power discharge (CP) methods were used to study the influence of the physical properties of activated carbon material on the electrochemical performance of EDLC.

2. Experimental

2.1. Chemicals and reagents used

D-(+)-glucose ($\geq 99.5\%$ purity, Sigma), potassium hydroxide (KOH, 30% w/v aqueous solution, Alfa Aesar), $ZnCl_2$ ($\geq 99.99\%$ purity (metals basis) anhydrous, Alfa Aesar) and hydrochloric acid (50% v/v aqueous solution, Alfa Aesar) were used as received. Ultrapure water (Milli-Q⁺, 18.2 M Ω cm, Millipore) was used for the preparation of the 1 M D-(+)-glucose solution, for cleaning the resulting solid product formed during hydrothermal carbonization process, and for cleaning the activated carbon from activating agent and by-products. The electrolyte used was prepared from pure acetonitrile (AN, $H_2O < 0.003\%$, Riedel-de Haën, stored over molecular sieves before use) and dry $TEMABF_4$ (Stella Chemifa Corporation).

2.2. Synthesis and physical characterization of activated carbon material

The hydrothermal carbonization of 1 M D-(+)-glucose aqueous solution (100 ml) was carried out in a high-pressure reactor (Büchi limbo, vessel volume 285 ml) at 180 °C for 24 h. Thereafter, the carbonaceous material was collected and washed with Milli-Q⁺ water for several times and dried overnight in a vacuum oven (Vaciotem-TV, J.P. Selecta) at 120 °C and 50 mbar.

The following impregnation process of carbonaceous material with $ZnCl_2$, KOH or their mixture was performed for the activation. At first, the carbonaceous material was mixed with activating agents with respective mass ratios of HTC:KOH: $ZnCl_2$ – 1:0:4, 1:3:1, 1:2:2; 1:1:3 and 1:4:0. Then, ultrapure water was added (total volume ca 500 ml) to the mixture and stirred until a homogeneous slurry was obtained. Thereafter, the slurry was placed on a hot plate and stirred until most of the water was evaporated. Final drying of the slurry was carried out overnight in a vacuum oven at 120 °C and 50 mbar. The dry mass was placed in an alumina crucible (Anderman Ceramics) and introduced into an alumina tube (Anderman Ceramics). The alumina tube was then put into the tube furnace (Carbolite CTF 12/65/550) and activation was carried out at 700 °C using heating up rate of 2 °C min^{-1} . During heating up, activation and cooling down steps the reactor was flushed with argon (500 ml min^{-1}). After activation, all samples were washed with the Milli-Q⁺ water for several times, then treated with hydrochloric acid (10 ml HCl and 300 ml Milli-Q⁺ water) to remove excess of activating agents and the residuals of inorganic matter from the sample and again washed with the Milli-Q⁺ water for several times. Finally, activated carbons were dried overnight in a vacuum oven at 120 °C and 50 mbar. For comparison, one carbon sample was synthesized simply by pyrolysis of carbonaceous material in the same condition as the activation was performed. Final treatment of all carbon materials was reducing the surface functional groups with H_2 (purity 99.9999%) at 800 °C for 2 h. Reduced carbon materials demonstrate wider potential region of ideal polarizability [23,26,28].

X-ray diffraction (XRD) patterns were collected by a Bruker D8 diffractometer (Bruker Corporation) with position sensitive LynxEye detector using $CuK\alpha$ radiation with an angular step 0.01° and counting time 2 s for each angle measured. Diffraction spectra were

recorded at ambient temperature ($25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Raman spectra were recorded using a Renishaw inVia micro-Raman spectrometer with Ar laser excitation beam ($\lambda = 514\text{ nm}$). Obtained spectra were fitted with two Lorentzian functions to model the D- and G-bands observed.

The porous structure of the synthesized carbon materials was characterized by the nitrogen and carbon dioxide sorption method [29–31]. N_2 sorption experiments were performed at the boiling temperature of liquid nitrogen ($-195.8\text{ }^{\circ}\text{C}$) and CO_2 at $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ using an ASAP 2020 system (Micromeritics, USA). The specific surface area (S_{BET}) was obtained applying Brunauer-Emmett-Teller (BET) [30,32] theory to multiple points in the pressure range from 0.05 to 0.1 (Table 1). The total pore volume (V_{tot}) was calculated from the amount of adsorbed nitrogen at relative pressure $p/p_0 = 0.995$. The t -plot method was used to obtain the surface area (S_{micro}) and volume of micropores (V_{micro}) in carbon materials studied. The pore size distributions were calculated using a parallel fitting of N_2 and CO_2 isotherms using a non-local density functional theory (NLDFT) models “Carbon-N2-77, 2D-NLDFT Heterogeneous Surface” and “Carbon-CO2-273, 2D-NLDFT Het Surface, $p_{\text{max}} = 10$ ” (SAIEUS v2.02, Micromeritics) [33–37].

The surface structure and morphology of the synthesized carbon materials were examined by scanning electron microscopy (SEM), using the FIB–SEM Helios™ Nanolab 600 system. The surfaces of the carbon samples were sputter-coated with gold before SEM measurements.

2.3. Electrode preparation, cell assembly and electrochemical characterization of materials

Carbon electrodes were prepared from synthesized carbon material (94 wt%) adding a 6 wt% suspension of binder (prepared from polytetrafluoroethylene, PTFE, 60% dispersion in H_2O , Sigma–Aldrich). The mixture of synthesized carbon material and binder was laminated and roll–pressed (HS–160N, Hohsen Corporation, Japan) to form a flexible layer of the carbon electrode material with a thickness of $L = 100 \pm 5\text{ }\mu\text{m}$. After drying under vacuum, the pure Al–layer ($3\text{ }\mu\text{m}$) was deposited onto one side of the carbon material using the plasma activated physical deposition method. A standard two–electrode test cell (aluminum, HS Test Cell, Hohsen Corporation) with two identical carbon electrodes (geometric area of 2.0 cm^2) and 1 M TEMABF₄ in AN was completed inside a glove box (Labmaster sp, MBraun, O_2 and H_2O concentrations lower than 0.1 ppm). The vacuum dried 25 μm thick TF4425 (Nippon Kodoshi) separator sheet was used to separate mechanically the two working electrodes. All electrochemical experiments were carried out at temperature $20 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$.

The electrochemical characteristics of EDLCs were established by CV, CC, EIS and CP methods. Impedance spectra (over ac

frequency range from 1 mHz to 300 kHz with modulation 5 mV), CV and CC curves were recorded using a frequency response analyzer 1252A and potentiostat SI1287 (Solartron, UK). The CP tests were performed on a BT2000 testing system (Arbin Instruments, USA).

3. Results and discussion

3.1. Physical characterization of activated carbon materials

The SEM images of the activated carbon materials are given in Fig. 1a–f. It can be seen that pyrolysis of HTC (Fig. 1a) produces the micrometer size carbon spheres, which are characteristic of carbons synthesized by hydrothermal carbonization process [11–13,38]. Also, activating HTC only with ZnCl_2 (Fig. 1b) or KOH and ZnCl_2 mixture with mass ratio 1:1:3 (Fig. 1c) and 1:2:2 (Fig. 1d) carbon materials maintained their spherically shaped microstructure. However, activation of HTC with KOH and ZnCl_2 mixture with mass ratios 1:3:1 (Fig. 1e) and with pure KOH (Fig. 1f) leads to a complete change in the morphology and sponge-like structures of carbons [11,39–41].

The first-order Raman spectra (normalized to the G-peak intensity), given in Fig. 2a, show two characteristic peaks for amorphous carbon materials: one peak at $\sim 1338\text{ cm}^{-1}$ (D-peak) and second peak at $\sim 1577\text{ cm}^{-1}$ (G-peak) [8,23,28,38,42–44]. According to the data in Fig. 2a the smallest values of full width at half-maximum (FWHM) for the D-band and G-band were established for carbon material synthesized by pyrolysis of HTC. When additional activation with KOH and ZnCl_2 was used, the FWHM values for the D-band and G-band were increased indicating to the increase in disordering of carbon materials. Activation with KOH led to even more amorphous carbon structure compared to materials activated with ZnCl_2 .

The XRD patterns for synthesized carbon materials, given in Fig. 2b, show very weak reflections corresponding to the graphite (hexagonal symmetry, space group $\text{P6}_3/\text{mmc}$) 002 peak at $2\theta \sim 26^{\circ}$ and 100/101 peak at $2\theta \sim 43^{\circ}$. When additional activation had been used, the intensities of reflections of 002 and 100/101 peaks were decreased, indicating disordering of mainly amorphous carbon materials. Activation with KOH led to even higher disordering of amorphous carbon material than activation with ZnCl_2 . Thus, Raman spectroscopy and the XRD data reveal that the synthesized carbon materials are mainly amorphous and only minor changes in the structure of carbon material can be observed as a result of the activation process.

The N_2 sorption isotherms for the synthesized porous carbon materials (Fig. 3a) can be approximated to the isotherm of type I according to the IUPAC classification [31,34], characteristic of microporous carbon materials with an average pore width less than 2 nm. According to the data in Table 1, the smallest total amount of

Table 1
Results of sorption measurements of activated carbons.

HTC:KOH:ZnCl ₂ mass ratio	S_{BET} ($\text{m}^2\text{ g}^{-1}$)	S_{micro} ($\text{m}^2\text{ g}^{-1}$)	V_{micro} ($\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$)	V_{tot} ($\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$)
1:0:0	540	535	0.25	0.26
1:2:2	755	745	0.35	0.37
1:1:3	1020	1000	0.46	0.52
1:3:1	1500	1440	0.66	0.75
1:0:4	2150	2130	0.98	1.01
1:4:0	2150	2140	0.99	1.01
TiC–CDC–900 ^a	1544	1503	0.71	0.87
WC–CDC–1000 ^b	1280	1260	0.61	0.66
GDAC–12 h ^c	1236	1232	0.550	0.557

^a Sorption measurements data calculated for TiC–CDC–900 [23].

^b Sorption measurements data calculated for WC–CDC–1000 [26].

^c Sorption measurements data calculated for GDAC–12h [28].

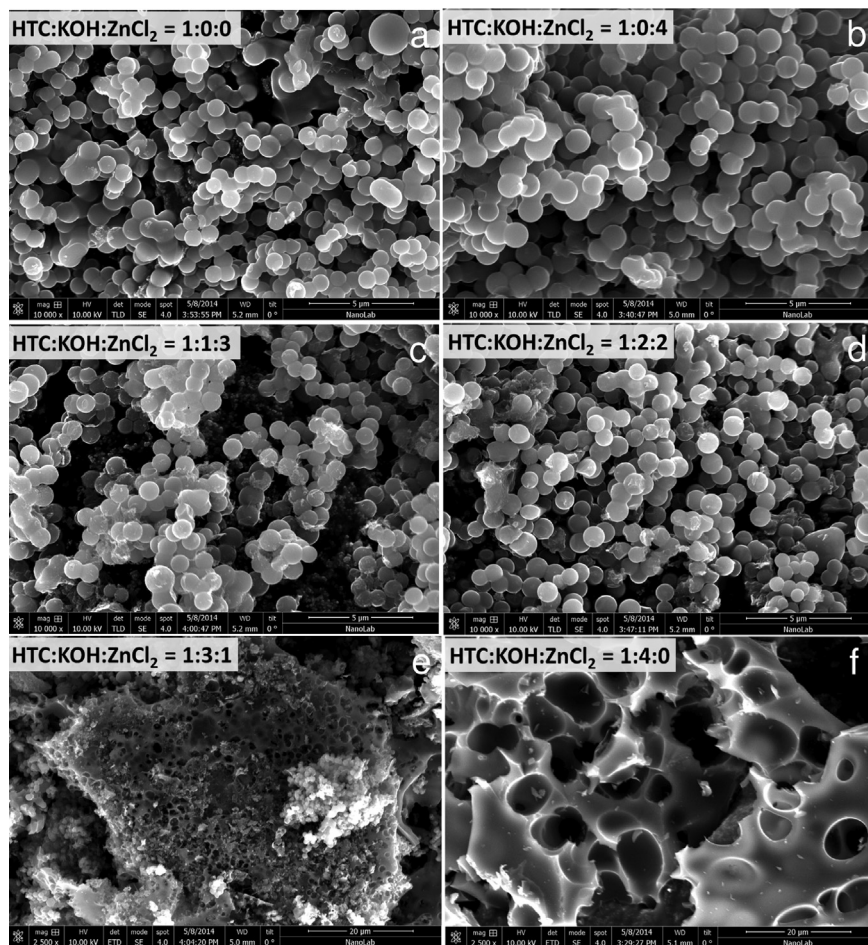


Fig. 1. SEM images for activated carbon materials synthesized using HTC:KOH:ZnCl₂ in the mass ratios (a) 1:0:0, (b) 1:0:4, (c) 1:1:3, (d) 1:2:2, (e) 1:3:1 and (f) 1:4:0.

N₂ adsorbed (thus V_{tot} calculated) was established for the carbon material synthesized by pyrolysis of HTC, while additional activation led to substantial increase in the porosities of the synthesized carbon materials. The porosity of carbons was increased when HTC:KOH:ZnCl₂ were mixed and applied in the following mass ratios 1:2:2, 1:1:3, 1:3:1, 1:4:0 and 1:0:4. The results of porosity measurements show that activation of HTC with only ZnCl₂ or KOH are both equally effective to increase the porosity, i.e. increase the S_{BET} and V_{tot} values up to four times. The maximum $S_{\text{BET}} = 2150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $S_{\text{micro}} = 2140 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $V_{\text{micro}} = 0.990 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ and $V_{\text{tot}} = 1.01 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ have been achieved for carbon material activated with KOH. Activation of HTC with ZnCl₂ and KOH mixtures in different mass ratios led to a slightly smaller increase in porosity when compared to activation with KOH. The smallest increase in porosity was achieved when HTC:KOH:ZnCl₂ were mixed in mass ratio 1:2:2.

The pore size distribution plots, demonstrated in Fig. 3b, show that the carbon material synthesized by pyrolysis of HTC is highly microporous and most of the pores are smaller than 0.7 nm, i.e. this carbon material can be classified as ultramicroporous. Carbon material synthesized using HTC:KOH:ZnCl₂ in mass ratio 1:2:2, 1:1:3 and 1:3:1 are also ultramicroporous, however, these carbons also contains small micropores. Activation of HTC with ZnCl₂ or KOH only substantially increases the number of micropores as well as creates small mesopores. The most mesoporous carbon was synthesized when only ZnCl₂ was used as the activating agent. Thus, the activation of HTC only with ZnCl₂ or KOH in mass ratios

1:4 (for both activators) produced carbon material with mixed micro- and mesoporous structure. Compared with the analysis results for phenol formaldehyde resin based carbon [27], activated with ZnCl₂, KOH or their mixture, different influence on the properties of the carbon materials has been observed. As a result, carbon materials with different porosities, i.e. specific surface area, total pore volume, micropore volume, pore size distributions etc. were synthesized. The series of studied synthesis products with their versatile properties were tested as electrode materials for EDLCs application.

3.2. Cyclic voltammetry and capacitance vs. cell potential data

The capacitance values (C) of a test-cell can be calculated from CV using the current density, j , (per geometrical surface area of electrode) measured at the fixed potential scan rate, ν , according to Eq. (1):

$$C = j\nu^{-1}. \quad (1)$$

Eq. (1) is correct if the capacitance C does not depend on potential applied ($C \neq f(\Delta V)$) and the series resistance of the system $R_s \rightarrow 0$. This means that Eq. (1) can be used to calculate the capacitance values only within the region of moderate cell potential scan rates where the value of current density is very small and, therefore, the potential drop (IR -drop) is negligible. Thus, under above mentioned conditions, the current response is essentially equal to that of a pure capacitor [4,5,23,26,28,38,45].

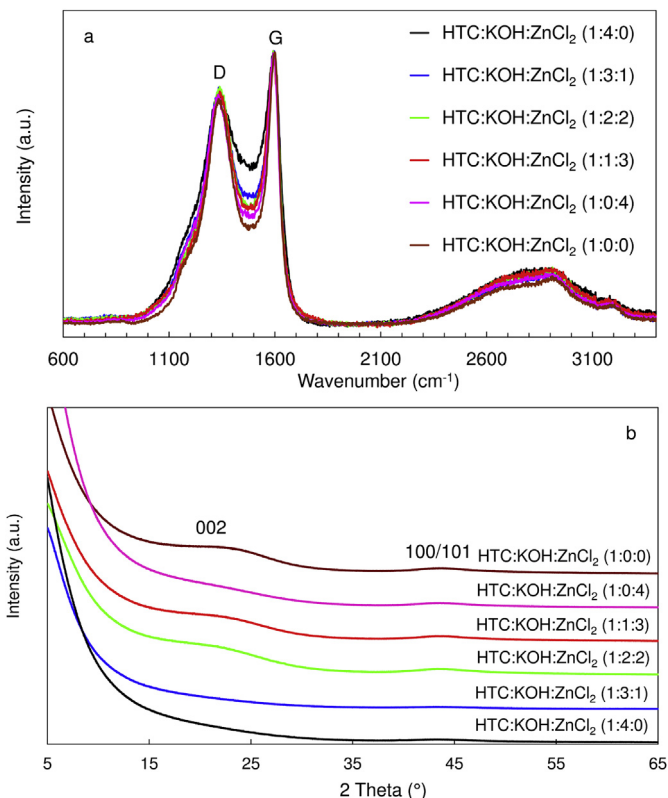


Fig. 2. (a) Raman spectra and (b) characteristic XRD patterns for activated carbon materials synthesized using different mass ratios of HTC:KOH:ZnCl₂ (noted in the figure).

In a symmetrical two-electrode system, the specific capacitance, C_m (F g⁻¹) for one activated carbon electrode can be obtained from the cell capacitance as follows:

$$C_m = \frac{2C}{m}, \quad (2)$$

where m is the weight of one activated carbon electrode. Eq. (2) can be implemented if the positively and negatively charged electrodes have the same capacitance at the cell potential applied.

The specific capacitance (C_{CV}), calculated from CV curves, vs. cell potential (ΔV) curves for all assembled EDLCs are presented in Fig. 4a. The specific capacitance of EDLC based on electrodes prepared from ultramicroporous carbon material (Table 1, HTC:KOH:ZnCl₂ in mass ratio 1:0:0) decreases dramatically at $\Delta V \geq 0.5$ V even at low potential scan rates ($v = 1$ mV s⁻¹). This decrease is due to the saturation of ultramicroporous (or microporous) carbon material due to the too small mass transfer rate of ions into adsorption sites [9,46–48], established also for SiC-CDC carbons [49]. However, for other carbon materials at low potential scan rates ($v \leq 50$ mV s⁻¹) and $\Delta V \leq 3.0$ V, the C_{CV} vs. ΔV curves for activated carbon materials have nearly symmetric shape in respect to the zero current line (Fig. 4a–c). Carbon materials, with microporous-mesoporous structure (Fig. 3) and high S_{BET} , S_{micro} , V_{micro} and V_{tot} (Table 1), activated by the mixture of HTC:KOH:ZnCl₂ in the following mass ratios 1:3:1, 1:0:4 and 1:4:0 demonstrated nearly ideal capacitive behaviour even at very high potential scan rates ($v \leq 500$ mV s⁻¹). Thus, these materials are highly attractive electrode materials for EDLCs with high power.

The highest specific capacitance value $C_{CV} = 131$ F g⁻¹ has been calculated for carbon material activated by the mixture of

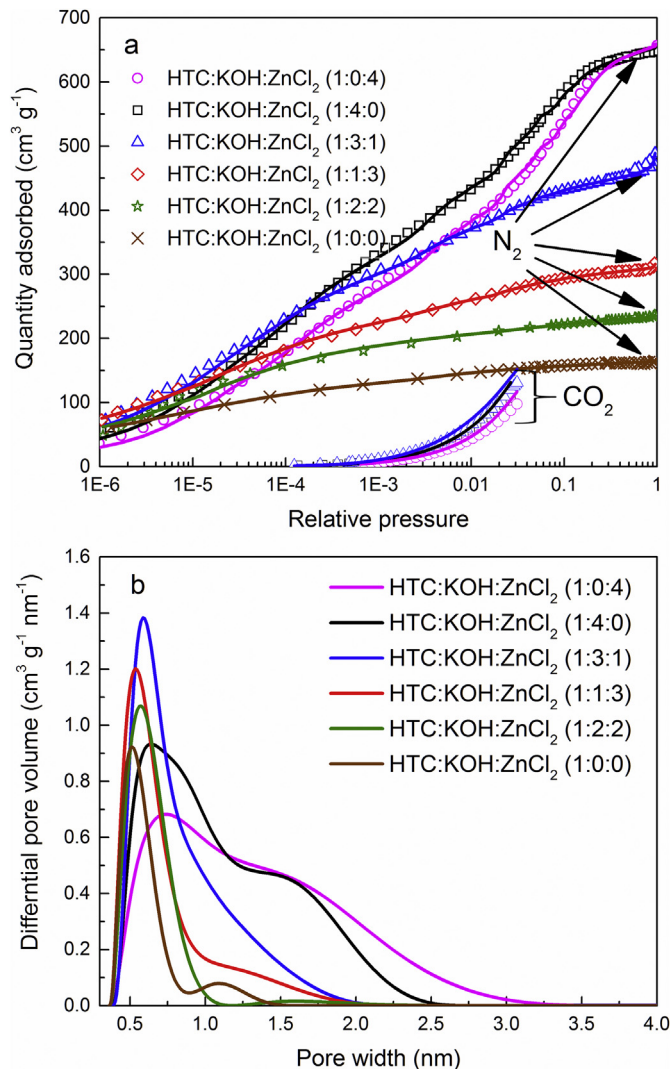


Fig. 3. (a) N₂ and CO₂ sorption isotherms and (b) differential pore size distribution vs. pore width plots for activated carbon materials synthesized using different mass ratios of HTC:KOH:ZnCl₂ (noted in the figure). Pore size distributions are obtained using NLDFT models “Carbon-N2-77, 2D-NLDFT Heterogeneous Surface” and “Carbon-CO2-273, 2D-NLDFT Het Surface, p_{max} = 10” available via program SAIEUS (v2.02, Micromeritics, USA).

HTC:KOH:ZnCl₂ in the mass ratios 1:4:0. This value of capacitance is comparable with specific capacitance values established for carbon dioxide activated glucose-derived carbon material ($C_{CV} = 125$ F g⁻¹) [28] and titanium carbide-derived carbon material (TiC-CDC-900) ($C_{CV} = 136$ F g⁻¹) [23] but somewhat higher than that for tungsten carbide-derived carbon material (WC-CDC-1000) ($C_{CV} = 120$ F g⁻¹) [26]. TiC-CDC-900 and WC-CDC-1000 have been selected for comparison as EDLCs based on mentioned materials demonstrated high power and energy density values.

Comparison of the specific surface area values (Table 1) with the specific capacitance values obtained from C_{CV} vs. cell potential curves (Table 2) shows that increase in specific surface area from 1500 m² g⁻¹ to 2150 m² g⁻¹ (40%) results in only 10% (from 118 F g⁻¹ to 131 F g⁻¹) increase in specific capacitance.

Assuming a slit-pore model [29–31] for activated carbon materials studied, we can estimate the mean wall thickness δ_w using the specific surface area according to Eq. (3):

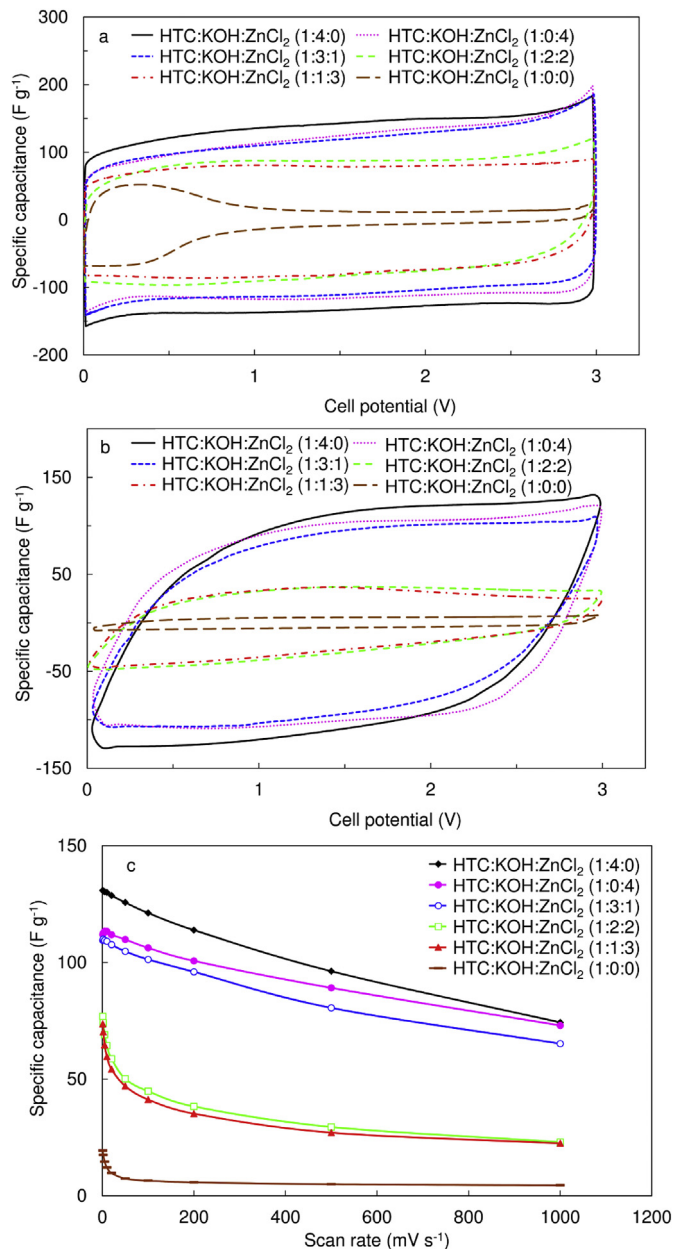


Fig. 4. Cyclic voltammetry curves expressed as specific capacitance vs. cell potential dependencies for the EDLCs based on the activated carbon materials synthesized using different mass ratios of HTC:KOH:ZnCl₂ (noted in the figure) in 1 M TEMABF₄ in AN at cell potential scan rates (a) $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$ and (b) $\nu = 500 \text{ mV s}^{-1}$ within the cell potential range from 0 to 3.0 V and (c) capacitance retention vs. cell potential scan rate curves for the EDLC based on the different activated carbon materials synthesized using different mass ratios of HTC:KOH:ZnCl₂ (noted in the figure) in 1 M TEMABF₄ in AN calculated within the cell potential range from 0 to 3.0 V.

$$\delta_w = \frac{2}{\rho S_{\text{BET}}}, \quad (3)$$

where ρ is the density of the carbon walls taken equal to the density of graphite ($2.1 \times 10^6 \text{ g m}^{-3}$). Applying this relation, it can be seen that δ_w decreased from 0.64 nm to 0.44 nm, when the specific surface area of carbon material had been increased from $1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ to $2150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Thus, an increase in the surface area indicates the decrease in the mean wall thickness of carbon material. It has been demonstrated earlier [50] that the space-charge

Table 2

Electrochemical parameters for EDLCs based on different activated carbon electrodes.

HTC:ZnCl ₂ :KOH mass ratio	$C_{\text{CV}} (\text{F g}^{-1})$	$C_{\text{CC}} (\text{F g}^{-1})$	$C_s (\text{F g}^{-1})$	$\tau_R (\text{s})$
1:0:0	19	5	7	53
1:2:2	77	57	66	17
1:3:1	74	57	83	18
1:1:3	109	95	114	0.84
1:4:0	112	108	125	0.66
1:0:4	131	136	134	0.84
TiC-CDC-900 ^a	136	N/A	135	-0.5
WC-CDC-1000 ^b	120	114	132	0.41
GDAC-12h ^c	125	N/A	126	0.34

C_{CV} – specific capacitance calculated from CV curves within the cell potential range from 0 to 3.0 V using the integrated charge q obtained according to Eq. (4), C_{CC} – average specific capacitance calculated from CC curves within the different cell potential ranges from 1.35 to 2.7 V, from 1.5 to 3.0 V and from 1.6 to 3.2 V according to Eq. (5), C_s – specific series capacitance calculated from electrochemical impedance data at cell potential $\Delta V = 2.7 \text{ V}$ and ac frequency $f = 1 \text{ mHz}$, τ_R – characteristic time constant calculated from C_s vs. f plots, where f_R values were obtained in the condition $C_s = 0.5 C_{s;\text{max}}$ at cell potential $\Delta V = 2.7 \text{ V}$.

^a Data calculated for TiC-CDC-900 [23].

^b Data calculated for WC-CDC-1000 [26] and

^c Data calculated for GDAC-12h [28] electrodes, respectively, in 1 M TEMABF₄ in AN.

layer capacitance is important for carbon materials. Recently Stoller et al [51] and Xia et. al. [52], demonstrated that when the pore walls of a carbon material become thinner the interfacial capacitance becomes increasingly limited by the so-called quantum capacitance. In concordance with currently observed behaviour, this means that large increase in specific surface area will not result in a linear increase in the total specific capacitance.

Capacitance vs. cell potential scan rate curves for different carbon electrodes in 1 M TEMABF₄ in AN are given in Fig. 4c. The capacitance values have been calculated over the cell potential range ΔV from 0 to 3.0 V, using the integrated total charge q values obtained according to Eq. (4):

$$q = \int_{\Delta V_1}^{\Delta V_2} i(\Delta V) dt \equiv \int_{\Delta V_1}^{\Delta V_2} i(\Delta V) \frac{d(\Delta V)}{\nu}. \quad (4)$$

The capacitance values for the most microporous carbon electrodes, activated with (HTC:KOH:ZnCl₂ in mass ratio 1:0:0, 1:2:2 and 1:1:3), with moderate V_{micro} and V_{tot} values are rather low ($< 75 \text{ F g}^{-1}$). However, these electrode materials retain ~50% of their initial capacitance at potential scan rate 50 mV s^{-1} . EDLC based on carbon materials with moderate micro-, but well expressed mesoporosity (high S_{BET} , V_{micro} and V_{tot} values (HTC:KOH:ZnCl₂ mass ratio 1:3:1, 1:4:0 and 1:0:4)) demonstrate substantially increased capacitance values and maintain ~55% of their initial capacitance even at potential scan rate 1000 mV s^{-1} . The micro-mesoporous carbon material synthesized by activation of HTC with ZnCl₂ demonstrates the best capacitance retention (about 65%) even at the cell potential scan rate 1000 mV s^{-1} .

As shown by SEM studies (Fig. 1) the carbon materials synthesized using ZnCl₂ (Fig. 1b) retained their spherically shaped carbon microspheres structure even at very high activator concentrations, while activation at high KOH concentrations led to a complete change in morphology of the carbon material prepared. Probably, KOH treatment increases the surface roughness and the tortuosity [53–56] of carbon material. Therefore, the ZnCl₂ activated carbons with decreased electrolyte mass transfer resistance within the porous structure are well-suited for EDLCs with extremely high power density [16,18,23,28].

3.3. Constant current charge/discharge data

EDLCs were tested at different fixed constant current (CC) regimes (from 0.1 to 5 A g⁻¹) applying charging/discharging steps within three different cell potential regions: from 1.35 to 2.7 V, from 1.5 to 3.0 V and from 1.6 to 3.2 V. The discharge and charge capacitances have been calculated from the data of the third charge/discharge cycle according to Eq. (5):

$$C = \frac{\int_{\Delta V_1}^{\Delta V_2} j dt}{d(\Delta V)} \quad (5)$$

where j is the current density, dt is the change in time and ΔV is the cell potential.

The charge/discharge curves (Fig. 5a) are nearly linear and symmetrical for EDLCs with electrodes prepared from micro-mesoporous carbon materials activated with HTC:KOH:ZnCl₂ with mass ratios 1:3:1, 1:4:0 and 1:0:4, demonstrating very good electrochemical reversibility and coulombic efficiency. These charge/discharge curves are somewhat non-linear for materials being mostly ultramicro- and microporous (HTC:KOH:ZnCl₂ mass ratio 1:0:0, 1:2:2 and 1:1:3).

The longest charge/discharge cycle has been observed for carbon material synthesized by activation of HTC with KOH, corresponding to the highest specific capacitance calculated from charge/discharge curves $C_{CC} = 127 \text{ F g}^{-1}$, being a high value for EDLC in 1 M TEMABF₄ in AN electrolyte [23,26,28] (Fig. 5b). The

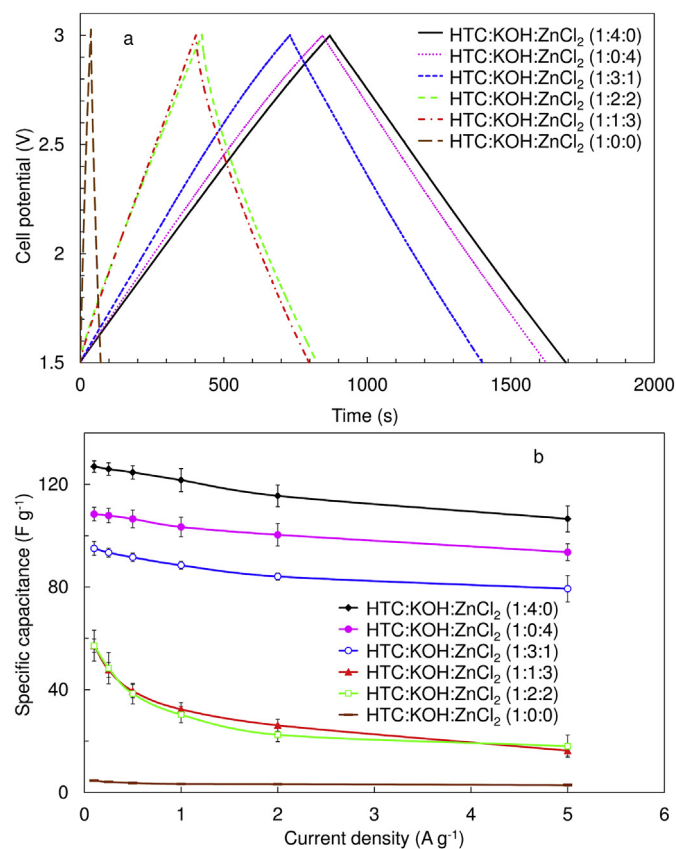


Fig. 5. (a) Constant current charge/discharge cycles at current density $j = 0.1 \text{ A g}^{-1}$ and (b) capacitance retention vs. current density plots for the EDLCs based on different activated carbon materials synthesized using different mass ratios of HTC:KOH:ZnCl₂ (noted in the figure) in 1 M TEMABF₄ in AN.

capacitance values were measured and calculated within the three various cell potential regions: from 1.35 to 2.7 V, from 1.5 to 3.0 V and from 1.6 to 3.2 V and thereafter averaged and the averaged specific capacitances, C_{CC} , are given in Fig. 5b. The calculated C_{CC} values are in a good agreement with cyclic voltammetry (Table 2) and electrochemical impedance spectroscopy data (discussed later).

The cycling efficiency, i.e. the coulombic round trip efficiency (RTE) values have been calculated as a ratio of charges, measured during discharging and charging steps of EDLCs. The coulombic efficiencies (Q_{eff}) are within the range from 97 to 99%, indicating to a very good reversibility of EDLCs. However, the energy efficiencies (E_{eff}) for studied EDLCs were slightly lower staying within the range from 94 to 96% for micro-mesoporous carbon materials (HTC:KOH:ZnCl₂ mass ratio 1:3:1, 1:4:0 and 1:0:4). E_{eff} for EDLCs completed from electrodes prepared from mostly ultramicro- and microporous materials (HTC:KOH:ZnCl₂ mass ratio 1:0:0, 1:1:3 and 1:2:2) were noticeably lower, i.e. within the range from 85 to 90%.

3.4. Nyquist plots

The shape of Nyquist plots (imaginary part $Z(\text{Im})$ vs. real part $Z(\text{Re})$ of the electrochemical impedance) (Figs. 6 and 7) [1,28,57,58] depends noticeably on porosity (S_{BET} , V_{micro} , V_{tot}) of the carbon material (Table 1, Fig. 6a) used, but is nearly independent of ΔV applied, if $\Delta V \leq 2.7 \text{ V}$ (Fig. 7a). This indicates that there are no quick faradaic charge transfer processes at/inside of the activated carbon electrodes. The Nyquist plot (Figs. 6a and 7a) consists mainly of three parts [59–62]: (1) the characteristic very small semicircle at ac frequencies higher than 300 Hz; (2) the very well expressed so-called “porous” region with a slope of nearly -45° within the ac frequency range from 1 to 300 Hz; and (3) the double layer capacitance region with a slope of $\alpha \leq -85^\circ$ at very low ac frequency $f < 1 \text{ Hz}$. The semicircle at high frequencies depends on the adsorption kinetics of ions at the porous carbon electrode and on the series resistance of a material, mass transfer resistance inside of the macroporous carbon structure, as well as on the mass transfer resistance in the mesopores. The nearly linear region at intermediate frequencies characterizes the mass transfer limited processes in the microporous carbon electrode matrix [2,14,23,38,45,58,62]. The nearly vertical region of the Nyquist plots for the carbons with micro- and mesoporous structure is assigned to the finite length adsorption effects determined by the microporosity of the carbon materials under study. It should be noted that the high-frequency semicircle is more pronounced for carbon materials synthesized using HTC:KOH:ZnCl₂ in the mass ratios 1:0:0 and 1:2:2, i.e. for the most ultramicro- and microporous carbon based EDLCs. Thus, data in Fig. 6a indicate that the pore size distribution and S_{BET} , V_{micro} and V_{tot} values of a carbon electrode have a considerable influence on the mass transfer resistance of the electrolyte ions and adsorption capacitance values of microporous and mesoporous carbon materials [2,14,28,63,64].

Data in Fig. 6a (inset) indicate that the so-called “porous” region with a slope of nearly -45° are well expressed only for the micro-mesoporous carbons based EDLCs and depend somewhat on the activation conditions of the HTC material, i.e. on the porosity and tortuosity of the electrode material. For ultramicroporous and microporous carbon based EDLCs, there is no linear area with slope $\approx -45^\circ$ in the Nyquist plots, which could be explained by the increased mass-transfer resistance of ions in the ultramicropores or micropores [2,14,28,38,63,64]. This observation is in a good accordance with CV and CC data.

The phase angle value (Fig. 6b) approaches -85° at low ac frequencies only for carbon materials synthesized using HTC:KOH:ZnCl₂ with mass ratios of 1:0:4, 1:4:0 and 1:3:1. These

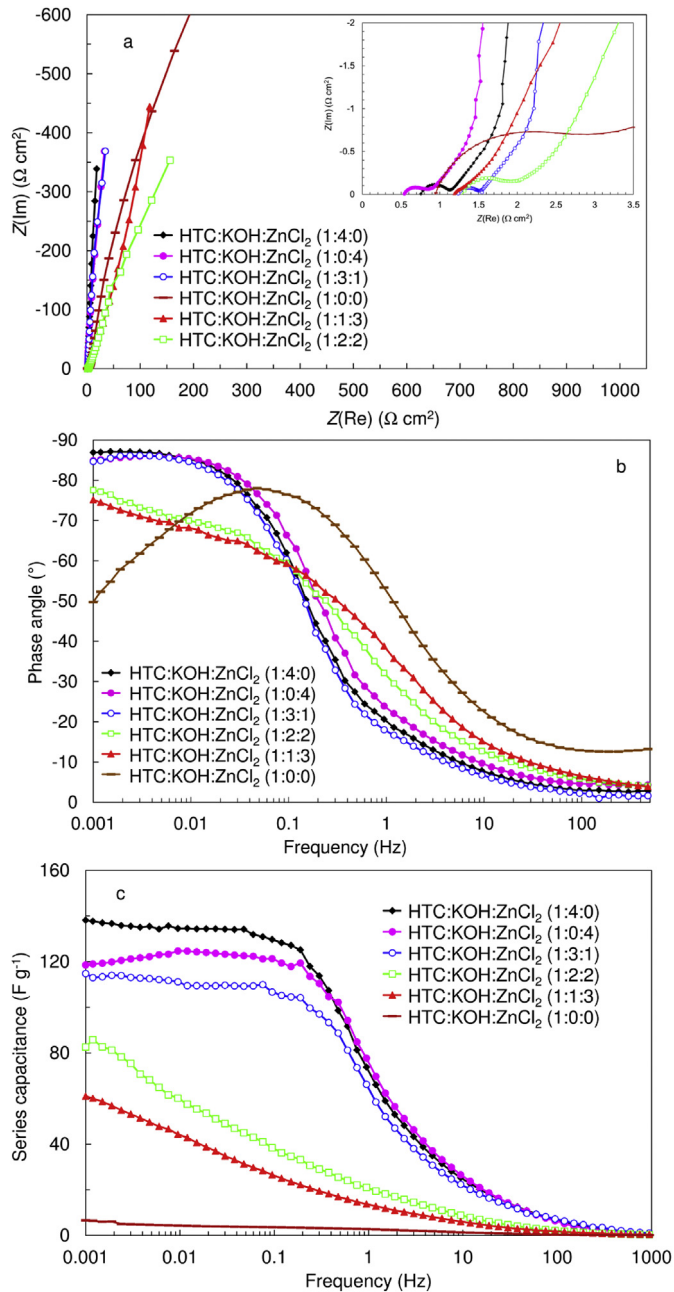


Fig. 6. (a) Impedance complex plane plots, (b) phase angle vs. ac frequency plots and (c) specific series capacitance vs. ac frequency dependencies for the EDLCs based on different activated carbon materials synthesized using different mass ratios of HTC:KOH:ZnCl₂ (noted in the figure) in 1 M TEMABF₄ in AN at cell potential $\Delta V = 2.7$ V.

systems demonstrate the most ideal capacitive behaviour due to the lowest ultramicroporosity, advanced micro- and mesoporosity, i.e. expressed as the more dispersed pore size distribution, increased amount of mesopores and higher S_{BET} , S_{micro} , V_{micro} and V_{tot} values [23,28,38,65–68]. The phase angles reached significantly less negative values ($|\phi| \leq 77^\circ$) for more ultramicro- and microporous carbon materials, thus, an adsorption limitation region has not been achieved even at very low ac $f = 1$ mHz. The phase angle starts to increase at higher cell potentials $\Delta V \geq 3.0$ V (Fig. 7b) ($|\phi| \leq 75^\circ$) due to the initiation of faradaic reactions occurring at highly negatively and positively charged electrodes [1,5,26,28,61,69]. At $\Delta V \geq 3.2$ V, the finite length adsorption and

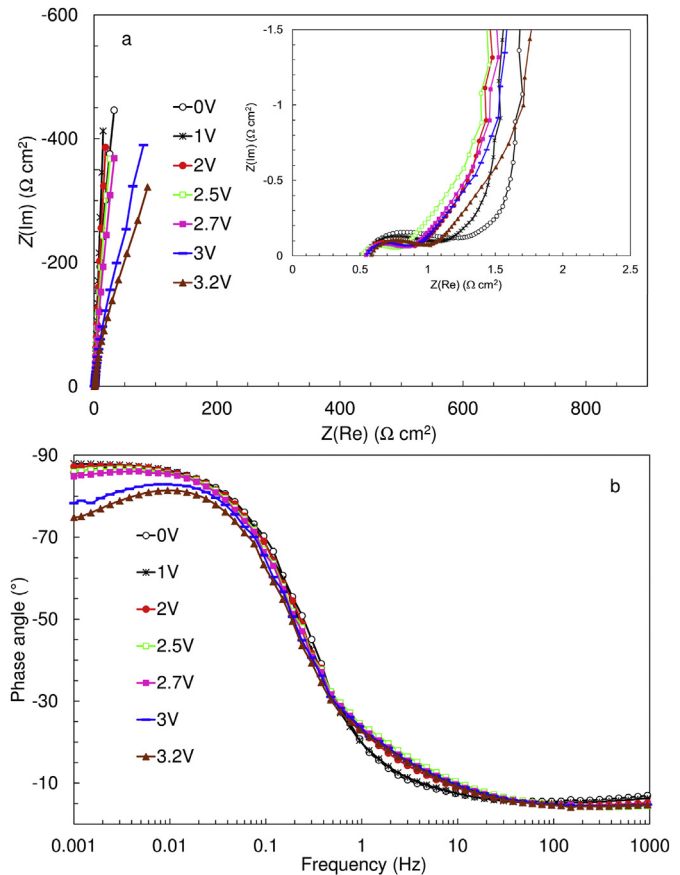


Fig. 7. (a) Impedance complex plane plots and (b) phase angle vs. ac frequency plots for the EDLCs based on activated carbon materials synthesized using HTC:KOH:ZnCl₂ mass ratio 1:0:4 in 1 M TEMABF₄ in AN at different cell potentials (noted in the figure).

“porous” region has been screened by the faradaic processes impedance.

The values of specific series capacitance, C_s (Fig. 6c and Table 2), are in a good agreement with the values obtained from the CV and CC data and increase in the porosity, with the S_{BET} , S_{micro} and V_{tot} values of carbon material. The highest specific capacitance value (138 F g^{-1}) has been achieved for carbon material synthesized using HTC:KOH:ZnCl₂ mass ratios of 1:4:0, also having the highest values of $S_{\text{BET}} = 2150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $S_{\text{micro}} = 2140 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $V_{\text{micro}} = 0.99 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ and $V_{\text{tot}} = 1.01 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$.

For further characterization of EDLCs, the characteristic relaxation time constant τ_R ($\tau_R = 1/f_R$) values were calculated from C_s vs. f plots (Fig. 6c) [18,57,64,70], where the f_R values were obtained at $C_s = 0.5 C_{s,\text{max}}$ ($C_{s,\text{max}}$ is a maximum specific series capacitance measured at $f = 1$ mHz). Comparison of the data for the cells completed using different carbon electrodes indicates a very strong influence of activation conditions of carbon material on τ_R values (Table 2). The values of τ_R decrease with increasing the porosity (S_{BET} , V_{micro} and V_{tot}) of carbon material, i.e. with increasing the mesoporous structure of the carbon electrode and average pore width with decreasing the surface roughness and probably pore tortuosity, thus, with decreasing the mass transfer resistance, R_{pore} , within the micro-mesopores.

The τ_R value ($\tau_R = 0.66$ s) obtained for optimized porous carbon material synthesized using HTC:KOH:ZnCl₂ mass ratios of 1:0:4 is substantially shorter than that for the carbon material synthesized from natural organic precursor (cellulose, potato starch, eucalyptus wood sawdust) using hydrothermal carbonization process followed

by the subsequent KOH activation ($\tau_R \sim 10$ s) [18]. The calculated τ_R values are comparable with τ_R for EDLCs based on D-glucose derived carbon electrodes activated for 12 h with carbon dioxide ($\tau_R = 0.34$ s) [28], for activated sucrose-derived carbon electrodes ($\tau_R \sim 0.5$ s) [70], for titanium carbide-derived carbon electrodes ($\tau_R \sim 0.5$ s) [23] and for tungsten carbide-derived carbon electrodes ($\tau_R = 0.41$ s) [26] based EDLCs.

3.5. Ragone plots

The Ragone plots, i.e. the energy vs. power relationships [1,2,28,45,62] for the EDLCs have been calculated from the constant power discharge tests within the cell potential range from 3.0 V to 1.5 V (Fig. 8a) (taking into account the total weight of active material). The specific energy vs. specific power plots for the activated carbon materials synthesized show a noticeable influence of the activation conditions (ultramicro/microporosity, pore tortuosity) on the stored specific energy and delivered specific power values. At low constant power values the stored energy for EDLC increases with the carbon material specific surface area. The carbon material synthesized using HTC:KOH:ZnCl₂ (mass ratio of 1:3:1), having a specific surface area of 1500 m² g⁻¹, shows the specific energy value of 37 W h kg⁻¹. Carbon materials synthesized using HTC:KOH:ZnCl₂ mass ratios of 1:4:0 and 1:0:4 show similar specific energy values even though the specific surface areas of these two carbon materials are substantially higher. As shown before [50–52], if the carbon material specific surface area increases, the interfacial

capacitance becomes increasingly limited by the quantum capacitance of the carbon material and large increase in specific surface area will not result in a linear increase in the energy storage capacity. These above mentioned activated carbon materials also show nearly similar delivered specific power values.

For comparison of the achieved energy- and power density values established for the EDLC completed using the best activated carbon materials synthesized in this work, similar dependencies for the titanium carbide-derived carbon material synthesized at chlorination temperature 900 °C (TiC-CDC-900) [23] and for carbon dioxide activated D-glucose derived carbon material (GDAC-12h) [28] based systems in the same electrolyte have been introduced into Fig. 8b. These results show that the best carbon materials synthesized in this work exhibit very high specific energy and specific power values, comparable with TiC-CDC-900 and GDAC-12h carbons based EDLCs, and are therefore very promising electrode materials for high energy- and power density supercapacitors with 1 M TEMABF₄ in AN as an electrolyte.

4. Conclusions

Activated carbon materials were synthesized from carbonaceous material, obtained from hydrothermal carbonization of D-(+)-glucose (HTC), applying additional activation at the temperature 700 °C with ZnCl₂ and KOH or a mixture of them in different mass ratios.

Based on the XRD, Raman spectroscopy, N₂ and CO₂ sorption data, the synthesized carbon materials are mainly amorphous and microporous if lower concentrations of activators have been used. The highest values of S_{BET} , S_{micro} , V_{micro} and V_{tot} , have been calculated for micro-mesoporous carbon materials synthesized by activation of HTC only by KOH or ZnCl₂ by applying high concentrations of activators in mass ratio HTC:KOH or HTC:ZnCl₂ 1:4. However, activation of HTC by the mixture of KOH and ZnCl₂ in different mass ratios led to substantially lower porosity characteristics of materials.

Activation of HTC only with ZnCl₂ or KOH substantially increases the number of micropores as well as creates some mesopores, thus, produces the carbon material with mixed micro- and mesoporous structure. As the presence of both micro- and mesopores in the carbons used as electrode materials is important for electrical double layer capacitors (EDLCs), i.e. with good performance, having high energy and power density, such materials would be well-suited for EDLCs.

The electrochemical characteristics of the EDLCs consisting of the activated carbon electrodes in 1 M triethylmethylammonium tetrafluoroborate (TEMABF₄) solution in acetonitrile (AN) were tested applying the electrochemical impedance spectroscopy, cyclic voltammetry, constant current charge/discharge and the constant power discharge methods.

The electrochemical impedance spectroscopy, cyclic voltammetry and constant current charge/discharge measurement results show that the values of specific capacitance, C_m , increase with increasing S_{BET} , S_{micro} , V_{micro} and V_{tot} . The maximum specific series capacitance of 134 F g⁻¹ has been calculated for carbon synthesized by activation of HTC by KOH in mass ratio 1:4. However, the best capacitance retention and shortest relaxation time constant τ_R value was achieved for the most mesoporous carbon synthesized by activation of HTC with ZnCl₂.

The specific energy and specific power characteristics depend noticeably on micro-mesoporosity of the synthesized carbon material, i.e. on the micropore and total pore volumes and specific surface S_{BET} and S_{micro} areas, on the pore size distribution, ultra-micro- and microporosity characteristics, etc. However, the specific energy and specific power characteristics for the EDLCs based on

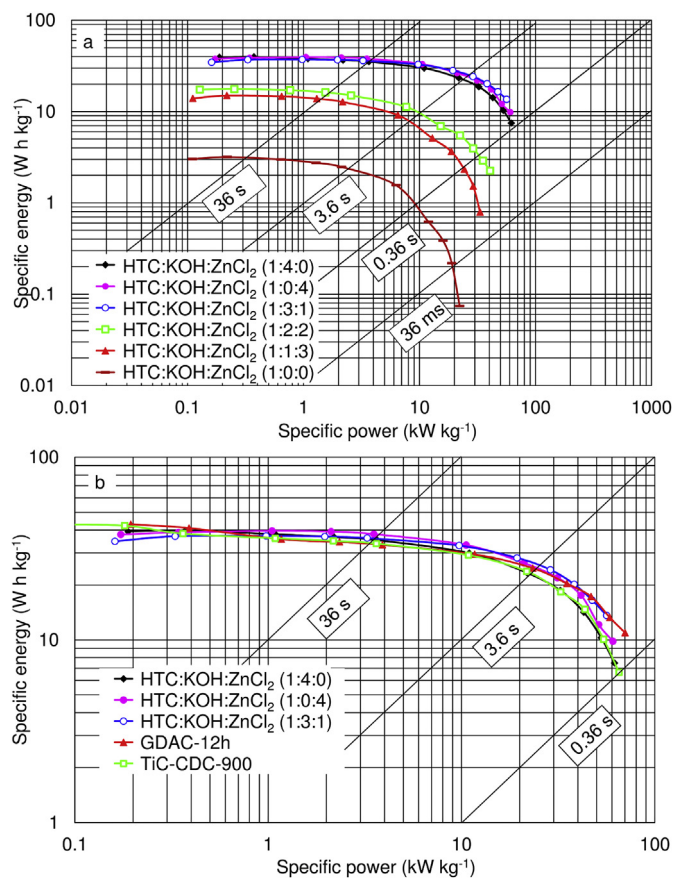


Fig. 8. (a and b) Specific energy vs. specific power plots for the EDLCs based on different activated carbon materials synthesized using different mass ratios of HTC:KOH:ZnCl₂ (noted in the figure) in 1 M TEMABF₄ in AN, obtained from constant power tests within the cell potential range from 3.0 V to 1.5 V.

carbon materials, synthesized using HTC:KOH:ZnCl₂ mass ratio 1:3:1, 1:4:0 and 1:0:4, are quite similar and comparable with the best EDLCs based on carbon dioxide activated D-glucose and titanium carbide-derived carbons based EDLCs. Thus, the best carbon materials synthesized and tested are very promising for the high energy and power density supercapacitor applications in the 1 M TEMABF₄ in AN as an electrolyte.

Acknowledgements

The present study has been supported by the Estonian Centres of Excellence in Science project 3.2.0101.11–0030 and 2014–2020.4.01.15–0011, Estonian Energy Technology Program project 3.2.0501.10–0015, Material Technology Program project 3.2.1101.12–0019, Projects of European Structural Funds 3.2.0601.11–0001, 3.2.0304.12–0397, Estonian Institutional Research project IUT20–13, and personal research grant PUT55.

References

- [1] B.E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Springer, New York, 1999.
- [2] R. Kötz, M. Carlen, Principles and applications of electrochemical capacitors, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 2483–2498.
- [3] A. Burke, Ultracapacitors: why, how, and where is the technology, *J. Power Sources* 91 (2000) 37–50.
- [4] G. Salitra, A. Soffer, L. Eliad, Y. Cohen, D. Aurbach, Carbon electrodes for double-layer capacitors I. Relations between ion and pore dimensions, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 2486–2493.
- [5] E. Frackowiak, F. Béguin, Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors, *Carbon* 39 (2001) 937–950.
- [6] T. Thomborg, H. Kurig, A. Jänes, E. Lust, Mesoporous carbide-derived carbons prepared from different chromium carbides, *Micropor. Mesopor. Mater.* 141 (2011) 88–93.
- [7] A. Burke, M. Miller, The power capability of ultracapacitors and lithium batteries for electric and hybrid vehicle applications, *J. Power Sources* 196 (2011) 514–522.
- [8] I. Tallo, T. Thomborg, K. Kontturi, A. Jänes, E. Lust, Nanostructured carbide-derived carbon synthesized by chlorination of tungsten carbide, *Carbon* 49 (2011) 4427–4433.
- [9] L. Eliad, G. Salitra, A. Soffer, D. Aurbach, On the mechanism of selective electroadsorption of protons in the pores of carbon molecular sieves, *Langmuir ACS J. Surf. Colloids* 21 (2005) 3198–3202.
- [10] Y. Gogotsi, A. Nikitin, H. Ye, W. Zhou, J.E. Fischer, B. Yi, H.C. Foley, M.W. Barsoum, Nanoporous carbide-derived carbon with tunable pore size, *Nat. Mater.* 2 (2003) 591–594.
- [11] M.-M. Titirici (Ed.), *Sustainable Carbon Materials from Hydrothermal Processes*, Wiley, Chichester, 2013.
- [12] Q. Wang, H. Li, L. Chen, X. Huang, Monodispersed hard carbon spherules with uniform nanopores, *Carbon* 39 (2001) 2211–2214.
- [13] C. Xu, L. Cheng, P. Shen, Y. Liu, Methanol and ethanol electrooxidation on Pt and Pd supported on carbon microspheres in alkaline media, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 997–1001.
- [14] Q.-Y. Li, H.-Q. Wang, Q.-F. Dai, J.-H. Yang, Y.-L. Zhong, Novel activated carbons as electrode materials for electrochemical capacitors from a series of starch, *Solid State Ionics* 179 (2008) 269–273.
- [15] R. Demir-Cakan, N. Baccile, M. Antonietti, M.-M. Titirici, Carboxylate-rich carbonaceous materials via one-step hydrothermal carbonization of glucose in the presence of acrylic acid, *Chem. Mater.* 21 (2009) 484–490.
- [16] W. Zhang, H. Tao, B. Zhang, J. Ren, G. Lu, Y. Wang, One-pot synthesis of carbonaceous monolith with surface sulfonic groups and its carbonization/activation, *Carbon* 49 (2011) 1811–1820.
- [17] H. Zhu, X. Wang, F. Yang, X. Yang, Promising carbons for supercapacitors derived from fungi, *Adv. Mater.* 23 (2011) 2745–2748.
- [18] L. Wei, M. Sevilla, A.B. Fuertes, R. Mokaya, G. Yushin, Hydrothermal carbonization of abundant renewable natural organic chemicals for high-performance supercapacitor electrodes, *Adv. Energy Mater.* 1 (2011) 356–361.
- [19] K. Kinoshita, *Carbon: Electrochemical and Physicochemical Properties*, Wiley, New York, 1988.
- [20] H. Marsh, F.R. Reinoso, *Activated Carbon*, Elsevier, London, 2006.
- [21] J.A. Maciá-Agulló, B.C. Moore, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, Activation of coal tar pitch carbon fibres: physical activation vs. chemical activation, *Carbon* 42 (2004) 1367–1370.
- [22] K. Okada, N. Yamamoto, Y. Kameshima, A. Yasumori, Porous properties of activated carbons from waste newspaper prepared by chemical and physical activation, *J. Colloid Interface Sci.* 262 (2003) 179–193.
- [23] I. Tallo, T. Thomborg, H. Kurig, A. Jänes, K. Kontturi, E. Lust, Supercapacitors based on carbide-derived carbons synthesised using HCl and Cl₂ as reactants, *J. Solid State Electrochem.* 17 (2013) 19–28.
- [24] J. Chmiola, G. Yushin, R. Dash, Y. Gogotsi, Effect of pore size and surface area of carbide derived carbons on specific capacitance, *J. Power Sources* 158 (2006) 765–772.
- [25] M. Oschatz, E. Kockrick, M. Rose, L. Borchardt, N. Klein, I. Senkovska, T. Freudenberger, Y. Korenblit, G. Yushin, S. Kaskel, A cubic ordered, mesoporous carbide-derived carbon for gas and energy storage applications, *Carbon* 48 (2010) 3987–3992.
- [26] I. Tallo, T. Thomborg, A. Jänes, E. Lust, Electrochemical behavior of α -tungsten carbide-derived carbon based electric double-layer capacitors, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) A208–A213.
- [27] H. Chen, F. Wang, S. Tong, S. Guo, X. Pan, Porous carbon with tailored pore size for electric double layer capacitors application, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 6097–6102.
- [28] T. Thomborg, T. Tooming, T. Romann, R. Palm, A. Jänes, E. Lust, High power density supercapacitors based on the carbon dioxide activated D-glucose derived carbon electrodes and acetonitrile electrolyte, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) A1834–A1841.
- [29] P.I. Ravikovitch, A.V. Neimark, Characterization of nanoporous materials from adsorption and desorption isotherms, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 187–188 (2001) 11–21.
- [30] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309–319.
- [31] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, *Adsorption, Surface Area, and Porosity*, Academic Press, London, 1991.
- [32] S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming, E. Teller, On a theory of the van der Waals adsorption of gases, *J. Am. Chem. Soc.* 62 (1940) 1723–1732.
- [33] P.I. Ravikovitch, A. Vishnyakov, A.V. Neimark, Density functional theories and molecular simulations of adsorption and phase transitions in nanopores, *Phys. Rev. E* 64 (2001), 0116021–01160220.
- [34] J. Rouquerol, F. Rouquerol, K.S.W. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*, first ed., Academic Press, San Diego, 1998.
- [35] W.D. Harkins, G. Jura, Surfaces of solids. XIII. A vapor adsorption method for the determination of the area of a solid without the assumption of a molecular area, and the areas occupied by nitrogen and other molecules on the surface of a solid, *J. Am. Chem. Soc.* 66 (1944) 1366–1373.
- [36] J. Jagiello, Stable numerical solution of the adsorption integral equation using splines, *Langmuir* 10 (1994) 2778–2785.
- [37] J. Jagiello, J.P. Olivier, Carbon slit pore model incorporating surface energetical heterogeneity and geometrical corrugation, *Adsorption* 19 (2013) 777–783.
- [38] T. Tooming, T. Thomborg, H. Kurig, A. Jänes, E. Lust, High power density supercapacitors based on the carbon dioxide activated D-glucose derived carbon electrodes and 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid, *J. Power Sources* 280 (2015) 667–677.
- [39] M. Sevilla, A.B. Fuertes, R. Mokaya, High density hydrogen storage in super-activated carbons from hydrothermally carbonized renewable organic materials, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 1400–1410.
- [40] L.-Y. Hsu, H. Teng, Influence of different chemical reagents on the preparation of activated carbons from bituminous coal, *Fuel Process. Technol.* 64 (2000) 155–166.
- [41] H. Wang, Z. Li, J.K. Tak, C.M.B. Holt, X. Tan, Z. Xu, B.S. Amirkhiz, D. Harfield, A. Anyia, T. Stephenson, D. Mitlin, Supercapacitors based on carbons with tuned porosity derived from paper pulp mill sludge biowaste, *Carbon* 57 (2013) 317–328.
- [42] F. Tuinstra, J.L. Koenig, Raman spectrum of graphite, *J. Chem. Phys.* 53 (1970) 1126–1130.
- [43] A.C. Ferrari, Raman spectroscopy of graphene and graphite: disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects, *Solid State Commun.* 143 (2007) 47–57.
- [44] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, M. Hofmann, The big picture of Raman scattering in carbon nanotubes, *Vib. Spectrosc.* 45 (2007) 71–81.
- [45] T. Tooming, T. Thomborg, L. Siinor, K. Tonurist, A. Jänes, E. Lust, A type high capacitance supercapacitor based on mixed room temperature ionic liquids containing specifically adsorbed iodide anions, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) A222–A227.
- [46] F. Béguin, V. Presser, A. Balducci, E. Frackowiak, Carbons and electrolytes for advanced supercapacitors, *Adv. Mater.* 26 (2014) 2219–2251.
- [47] L. Eliad, G. Salitra, A. Soffer, D. Aurbach, Ion sieving effects in the electrical double layer of porous carbon electrodes: estimating effective ion size in electrolytic solutions, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 6880–6887.
- [48] R. Mysyk, E. Raymundo-Piñero, F. Béguin, Saturation of subnanometer pores in an electric double-layer capacitor, *Electrochem. Commun.* 11 (2009) 554–556.
- [49] E. Tee, I. Tallo, H. Kurig, T. Thomborg, A. Jänes, E. Lust, Huge enhancement of energy storage capacity and power density of supercapacitors based on the carbon dioxide activated microporous SiC-CDC, *Electrochim. Acta* 161 (2015) 364–370.
- [50] E. Lust, G. Nurk, A. Jänes, M. Arulepp, L. Permann, P. Nigu, P. Möller, Electrochemical properties of nanoporous carbon electrodes, *Condens. Matter Phys.* 5 (2002) 307–327.
- [51] M.D. Stoller, C.W. Magnuson, Y. Zhu, S. Murali, J.W. Suk, R. Piner, R.S. Ruoff, Interfacial capacitance of single layer graphene, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 4685–4689.
- [52] J. Xia, F. Chen, J. Li, N. Tao, Measurement of the quantum capacitance of

- graphene, *Nat. Nanotechnol.* 4 (2009) 505–509.
- [53] N. Epstein, On tortuosity and the tortuosity factor in flow and diffusion through porous media, *Chem. Eng. Sci.* 44 (1989) 777–779.
- [54] P. Grathwohl, *Diffusion in Natural Porous Media: Contaminant Transport, Sorption/desorption and Dissolution Kinetics*, Kluwer Academic Publishers, Boston, 1998.
- [55] T.B. Boving, P. Grathwohl, Tracer diffusion coefficients in sedimentary rocks: correlation to porosity and hydraulic conductivity, *J. Contam. Hydrol.* 53 (2001) 85–100.
- [56] J.R. Wilson, W. Kobsiriphat, R. Mendoza, H.-Y. Chen, J.M. Hiller, D.J. Miller, K. Thornton, P.W. Voorhees, S.B. Adler, S.A. Barnett, Three-dimensional reconstruction of a solid-oxide fuel-cell anode, *Nat. Mater.* 5 (2006) 541–544.
- [57] E. Barsoukov, J.R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2005.
- [58] P.L. Taberna, P. Simon, J.F. Fauvarque, Electrochemical characteristics and impedance spectroscopy studies of carbon-carbon supercapacitors, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) A292–A300.
- [59] A. Jänes, L. Permann, M. Arulepp, E. Lust, Voltammetric and electrochemical impedance spectroscopy studies of the nanoporous carbon | 1 M (C₂H₅)₃CH₃NBF₄ electrolyte solution interface, *J. Electroanal. Chem.* 569 (2004) 257–269.
- [60] A. Laheäär, A. Jänes, E. Lust, Electrochemical properties of carbide-derived carbon electrodes in non-aqueous electrolytes based on different Li-salts, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 9048–9055.
- [61] J. Eskusson, A. Jänes, A. Kikas, L. Matisen, E. Lust, Physical and electrochemical characteristics of supercapacitors based on carbide derived carbon electrodes in aqueous electrolytes, *J. Power Sources* 196 (2011) 4109–4116.
- [62] K. Tönurist, T. Thomberg, A. Jänes, E. Lust, Specific performance of supercapacitors at lower temperatures based on different separator materials, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) A449–A457.
- [63] H. Kurig, A. Jänes, E. Lust, Electrochemical characteristics of carbide-derived carbon|1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate supercapacitor cells, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) A272–A279.
- [64] L. Wei, G. Yushin, Electrical double layer capacitors with sucrose derived carbon electrodes in ionic liquid electrolytes, *J. Power Sources* 196 (2011) 4072–4079.
- [65] L.I. Daikhin, A.A. Kornyshev, M. Urbakh, Double-layer capacitance on a rough metal surface, *Phys. Rev. E* 53 (1996) 6192–6199.
- [66] L.I. Daikhin, A.A. Kornyshev, M. Urbakh, Nonlinear Poisson–Boltzmann theory of a double layer at a rough metal/electrolyte interface: a new look at the capacitance data on solid electrodes, *J. Chem. Phys.* 108 (1998) 1715–1723.
- [67] E. Lust, A. Jänes, V. Sammelselg, P. Miidla, K. Lust, Surface roughness of bismuth, antimony and cadmium electrodes, *Electrochim. Acta* 44 (1998) 373–383.
- [68] E. Lust, A. Jänes, V. Sammelselg, P. Miidla, Influence of charge density and electrolyte concentration on the electrical double layer characteristics at rough cadmium electrodes, *Electrochim. Acta* 46 (2000) 185–191.
- [69] T. Romann, O. Oll, P. Pikma, H. Tamme, E. Lust, Surface chemistry of carbon electrodes in 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid – an in situ infrared study, *Electrochim. Acta* 125 (2014) 183–190.
- [70] L. Wei, G. Yushin, Electrical double layer capacitors with activated sucrose-derived carbon electrodes, *Carbon* 49 (2011) 4830–4838.

Zinc chloride and potassium hydroxide activated carbon materials for nonaqueous supercapacitors

The aim of this work was to optimize the chemical activation process conditions and to assess the suitability of carbon materials prepared as an electrical double layer capacitor (EDLC) electrode material. Activated microporous carbon materials used for the preparation of electrodes have been synthesized from the hydrothermal carbonization product prepared via hydrothermal carbonization process (HTC) of D-glucose solution in H₂O, followed by activation with ZnCl₂, KOH or their mixture. The final carbon material was characterized by N₂ and CO₂ sorption, X-ray diffraction, Raman spectroscopy and scanning electron microscopy methods. Electrochemical characterization of the activated carbons was performed using cyclic voltammetry, impedance spectroscopy and the constant current and constant power methods. Highest porosity and specific surface area ($S_{\text{BET}} = 2150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), micropore surface area ($S_{\text{micro}} = 2140 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) and total pore volume ($V_{\text{tot}} = 1.01 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) have been achieved for HTC activated using KOH with a mass ratio of 1:4 at 700 °C. Wide region of ideal polarizability ($\Delta V \leq 3.0 \text{ V}$), very short characteristic relaxation time (0.66 s), and high specific series capacitance (134 F g^{-1}) have been calculated for the mentioned activated carbons, demonstrating that this system can be used for completing the EDLC with high energy- and power densities.

Keywords: Activated carbon, Hydrothermal carbonization, Electrical double layer capacitor, Potassium hydroxide activation, Zinc chloride activation.

Tsinkloriidi ja kaaliumhüdroksiidiga aktiveeritud süsinikmaterjalid mittevahelisel baseeruvatele superkondensaatoritele

Käesoleva töö eesmärgiks oli optimeerida D-glükoosist sünteesitud süsiniku keemilise aktiveerimise protsessi tingimusi ja hinnata sünteesitud süsinikmaterjalide sobivust elektrilise kaksikkihi kondensaatorite (EKKK) elektroodimaterjalideks. Elektroodimaterjalide valmistamiseks sünteesiti D-glükoosi vesilahusest hüdrotermilise karboniseerimise meetodil süsinikurikas materjal, mida järelaktiveeriti ZnCl₂, KOH või nende seguga. Lõpliku süsinikmaterjali iseloomustati N₂ ja CO₂ sorptsiooni, röntgendifraktsiooni, Raman spektroskoopia ja skaneeriva elektronmikroskoopia meetoditega. Aktiveeritud süsinike elektrokeemiliseks iseloomustamiseks kasutati tsüklilist voltamperomeetriat, impedantspektroskoopiat ja konstantse voolu ja konstantse võimsuse meetodeid. Süsinikmaterjal, mille saamiseks aktiveeriti algset süsinikurikast materjali 700 ° juures KOH massiga vahekorras 1:4, oli kõige poorsema struktuuriga (eripind $S_{\text{BET}} = 2150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, mikropooride pindala $S_{\text{micro}} = 2140 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ja pooride koguruumala $V_{\text{tot}} = 1.01 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). Leiti, et nimetatud süsinikmaterjalidel on lai ideaalse polariseeritavuse ala $\Delta V \leq 3,0 \text{ V}$, väga lühikesed ajakonstandid (0,66 s) ja kõrged erimahtuvused (134 F g^{-1}), mis näitab nende sobilikkust suure energia- ja võimsusetihedusega EKKK.

Märksõnad: aktiveeritud süsinik, hüdrotermilise karboniseerimise meetod, elektrilise kaksikkihi kondensaator, kaaliumhüdroksiidiga aktiveerimine, tsinkloriidiga aktiveerimine.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Meelis Härmas,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose
Tsinkkloriidi ja kaaliumhüdrokksiidiga aktiveeritud süsinikmaterjalid mittevesilahustel
baseeruvatele superkondensaatoritele,
mille juhendajad on Thomas Thomberg ja Alar Jänes,

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

1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas
digitaalarhiivi DSpace'i kaudu alates **1.06.2016** kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja
lõppemiseni.

2. olen teadlik, et nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

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

Tartus, **24.05.2016**