

**VESILAHUSE JA MITTE VESILAHUSE
ELEKTROLÜÜTIDE MÕJU KIULISTE
SUPERKONDENSAATORITE ELUEALE**

**INFLUENCE OF AQUEOUS AND NON AQUEOUS
ELECTROLYTES ON CYCLE-LIFE WITH FIBROUS
SUPERCAPACITOR ELECTRODES**

BAKALAUREUSETÖÖ

Üliõpilane: Krista Laanemets

Üliõpilaskood: 178999EANB

Juhendaja: Siret Malmberg, doktorant

AUTORIDEKLARATSIOON

Olen koostanud lõputöö iseseisvalt.

Lõputöö alusel ei ole varem kutse- või teaduskraadi või inseneridiplomit taotletud. Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud.

"....."2020.

Autor: Krista Laanemets

/ allkiri /

Töö vastab bakalaureusetööle esitatud nõuetele

"....."2020.

Juhendaja: Siret Malmberg

/ allkiri /

Kaitsmisele lubatud

"....."2020.

Kaitsmiskomisjoni esimees

/ nimi ja allkiri /

Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

Üliõpilane: Krista Laanemets, 178999EANB

Õppekava, peeriala: EANB, Materjalitehnoloogia

Juhendaja: Tallinna Tehnikaülikooli, doktorant, Skeleton Technologies OÜ
elektrokeemik, Siret Malmberg, +372 5461 8970

Lõputöö teema:

(eesti keeles) Vesilahuse ja mitte vesilahuse elektrolüütide mõju kiuliste superkondensaatorite elueale

(inglise keeles) Influence of aqueous and non aqueous electrolytes on cycle-life with fibrous supercapacitor electrodes

Lõputöö põhieesmärk:

Analüüsida vesilahuste- ja mittevesilahuste elektrolüütide mõju kiuliste superkondensaatorite elektroodide elueale sümmeetrilistes katserakkudes.

Lõputöö etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Elektrokedratud elektroodide valmistamine: <ul style="list-style-type: none">• Lahuste valmistamine;• Elektroketrus;• Elektroodide pressimine ja kuivatamine;• Elektrolüütide valmistamine;• Kahe-elektroodsete katserakkude koostamine.	31.01.2020
2.	Kahe-elektroodsete superkondensaatorite elueatestidide sooritamine ning andmete analüüs. Bakalaureusetöö teoreetilise osa kirjutamine.	27.03.2020
3.	Katsetulemuste analüüs ning bakalaureusetöö teoreetilise osa kirjutamine.	17.04.2020
4.	Bakalaureusetöö teoreetilise ning katselise osa kirjutamine ning töö esitamine.	11.05.2020

Töö keel: eesti keel

Lõputöö esitamise tähtaeg: "4" juuni 2020 a

Üliõpilane: Krista Laanemets ".....".....202...a
/allkiri/
Juhendaja: Siret Malmberg ".....".....202...a
/allkiri/
Programmijuht: Tiia Plamus ".....".....202...a
/allkiri/

SISUKORD

SISUKORD	5
EESSÕNA	6
Lühendite ja tähiste loetelu	7
SISSEJUHATUS	9
1. ELEKTROKETRUS	10
1.1 Elektroketruse protsess.....	10
1.2 Elektroketruse parameetrid	12
1.3 Karbiidne süsinik	14
2. SUPERKONDENSAATORID	16
2.1 Orgaanilised ning vesilahusel baseeruvad elektrolüüdid.....	18
3. KASUTATUD AINED, MEETODID JA INSTRUMENDID	20
3.1 Elektroketruseks lahuste valmistamine.....	20
3.2 Elektroketrus	21
3.3 Elektroodide valmistamine ja superkondensaatori rakkude koostamine	22
3.4 Superkondensaatorite elektrokeemiline analüüs	23
4. KATSETULEMUSTE ARUTELU, ANALÜÜS JA JÄRELDUSED	26
4.1 Tsükliline voltammeetria ja impedants	26
4.2 Eluiga	29
KOKKUVÕTE	33
SUMMARY	34
Kasutatud kirjandus	35

EESSÕNA

Käesolev lõputöö teema sõnastati Tallinna Tehnikaülikooli Keemia- ja materjalitehnoloogia eriala doktorandi ning antud bakalaureusetöö juhendaja Siret Malmbergi algatusel. Töö katseline osa ning põhiandmete kogumine toimus Tallinna Tehnikaülikooli Polümeeride ja tekstiilitehnoloogia laborites. Lisaks käesoleva töö juhendajale Siret Malmbergile aitasid konsultatsioonidega töö valmimisele kaasa Polümeeride ja tekstiilitehnoloogia labori vanemlektor Viktoria Vassiljeva ning teadur Illia Krasnou. Bakalaureusetöö autor soovib tänada töö koostamisel nõu ja jõuga abiks olnud isikuid, kelle panus on väga kõrgelt hinnatud.

Antud bakalaureusetöö käsitleb vesilahuse ja mitte vesilahuse elektrolüütide mõju kiuliste superkondensaatorite elueale. Töö põhieesmärk oli analüüsida vesilahuste ja mitte vesilahuste elektrolüütide mõju kiuliste superkondensaatorite elektroodide elueale sümmeetrilistes katserakkudes. Lõputöö raames valmistatud superkondensaatori rakkude elektrokeemilises analüüsis kasutati tsüklilise voltammeetria (CV), elektrokeemilise impedantsi spektroskoopia (EIS) ning tsükleeritud eluea testimise meetodeid.

Lühendite ja tähiste loetelu

Å - angstrom

ACN – atsetonitriil

Al₄C₃ - alumiiniumkarbiid

B₄C - boorkarbiid

BF₄⁻ - tetrafluoroboraat

C - mahtuvus, F (farad)

CDC - karbiidne süsinik

DMAc - dimetüülatssetamiid

DMF - dimetüülformamiid

EMIm - 1-etüül-3-metüülimidasoolium

Fe₃C - raudkarbiid

H₂O - vesi

H₂SO₄ - väävelhape

KNO₃ - kaaliumnitraat

K₂SO₄ - kaaliumsulfaat

KCl - kaaliumkloriid

KOH - kaaliumhüdrosiid

nm - nanomeeter

MeOH – metanool

Mo₂C - molübdeenkarbiid

Na₂SO₄ - naatriumsulfaat

NaNO₃ - naatriumnitraat

NMCS - lämmastikuga mikropoorse süsiniku lehed

PAA - polüamiidhape

PEO - polüetüleenoksiid

PAN - polüakrülonitriil

PBI - polübensimidiasool

PC - propüleenkarbonaat

PVDF - polüvinülideenfluoriid

Q - elektrilaeng, C (kulon)

Ru(acac) - ruteenium (III) atsetüülatssetonaat

SBP-BF₄ - spiro-(1,1)-bipürrolidiinium-tetrafluoroboraat

SiC – ränikarbiid

TEA-BF₄ - tetraetüülammoonium-tetrafluoroboraat

TEMA - trietüülmetüülammoonium

TFSI - bis(trifluorometüülsulfonüül)imiid

THF - tetrahüdrofuraan

TiC - titaankarbiid

U - pinge, V (volt)

VC - vinüülkarbiid

wt% - massiprotsent

ZrC - tsirkooniumkarbiid

μm – mikromeeter

SISSEJUHATUS

Käesoleva bakalaureuse lõputöö eesmärk on analüüsida vesilahuste ja mitte vesilahuste elektrolüütide mõju kiuliste superkondensaatorite elektrodide elueale sümmeetrilistes katserakkudes. Elektroketruse meetodi abil elektrodide valmistamise näol on tegu uudse ning vähe uuritud meetodiga. Karbiidset süsinikul baseerual elektrokedratud kiulistest elektrodidest ning valitud vesilahuse ja mitte vesilahuse elektrolüütidest koostati kahe-elektroodsed superkondensaatori rakud. Bakalaureusetöö uudsus seisneb lõputöö raames valmistatud elektrokedratud elektrodide ja neid sisaldavate superkondensaatori rakkude eluea ning stabiilsuse uurimises.

Superkondensaatorite elektrodide valmistamine elektroketruse meetodiga on uuenduslik. Elektroketrus võimaldab valmistada kõrge eripinnaga, väikese läbimõõduga, painduvaid ja vastupidavaid elektroode, mille valmistamise protsess on lihtne ja soodne [1] [2]. Elektrokedratud elektroode sisaldavatele superkondensaatori rakkudele on iseloomulik ka kõrge mahtuvus [2]. Erinevalt varasematest elektroketrust kasutanud energia talletamise seadmetest ei vaja käesolevas töös kasutatud elektroodi matt märkimisväärset järeltöötlust, näiteks pürolüüsi ja karboniseerimist [2]. Käesoleva töö uudsus seisneb varasemalt meie uurimisrühma poolt välja arendatud retsepti [1] [2] põhjal valmistatud elektrokedratud elektroodi ning valitud elektrolüütide koosmõju uurimises, keskendudes valminud superkondensaatorite elueale.

Lõputöö raames kasutatud superkondensaatori rakkude elektrokeemilise analüüsi meetodid olid tsükliline voltammeetria (CV), elektrokeemiline impedants spektroskoopia (EIS) ning tsükleeritud eluea testimine. CV meetodi põhjal on võimalik arvutada superkondensaatori mahtuvust ning erimahtuvust [3]. EIS katsetulemuste andmete põhjal on võimalik uurida superkondensaatori takistuse ning sageduse vahelist seost [4]. Eluea testi tulemusena arvutatakse ja analüüsitakse superkondensaatori mahtuvuse muutust täis- ja tühjakslaadimise tsüklite lõikes [5] [6].

Käesoleva töö teoreetilises osas antakse ülevaade elektroketruse meetodist ning superkondensaatoritest. Elektroketrust käsitlevas peatükis tutvustatakse elektroketruse protsessi, elektroketruse parameetreid ning karbiidset süsinikku. Superkondensaatoritest rääkivas peatükis antakse ülevaade superkondensaatorites ja kiulistes elektrodides kasutatud ainetest, tutvustatakse orgaanilisi ning vesilahusel baseeruvaid elektrolüüte, lisaks antakse ülevaade elektrokedratud materjalide ja elektrodide eluea testimisest.

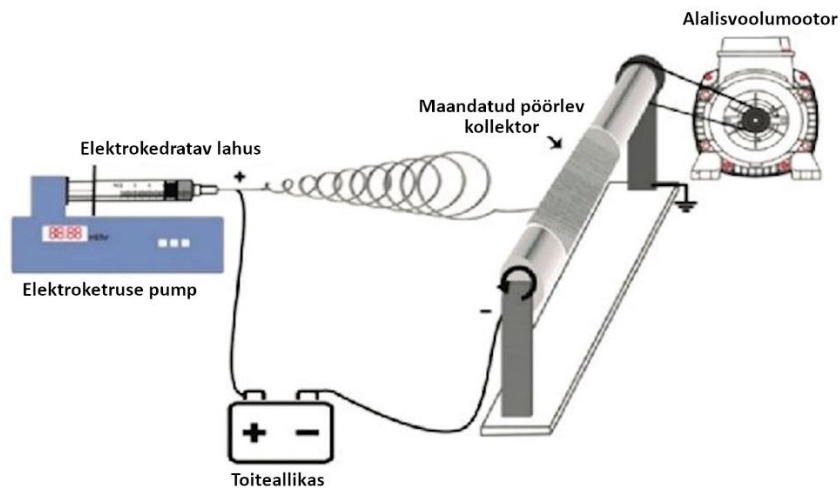
1. ELEKTROKETRUS

Elektroketrus on 1934. aastal patenteeritud ning tänapäeval väga levinud protsess, millega on võimalik toota äärmiselt peeneid kiudusid. Kiu diameeter võib ulatuda mikromeetrist (μm) kuni nanomeetrini (nm) [7] [8]. Elektroketruse meetodit eelistatakse teistele nanostruktuuride valmistamise meetoditele, sest elektrokedratud nanokiud on kõrge eripinnaga ning elektroketrusprotsessi ülesehitus on lihtsam. Elektroketrusprotsessi arendus on aidanud teha edusamme bioinseneeria, energeetika, keskkonnakaitse ja meditsiini valdkondades. Elektroketrusega on võimalik valmistada nanostruktuure mitmesugustest toormaterjalidest – looduslikest ja sünteetilistest polümeeridest, orgaanilistest ja anorgaanilistest materjalidest koosnevatest komposiitmaterjalidest. Tegu on efektiivse nanostruktuuride valmistamise meetodiga, mida saab rakendada paljudes teadusvaldkondades, näiteks superkondensaatorites, ravimite manustamise süsteemide ja haavasidemete arendamises, filtreerimises, kaitseriietuste arendamises ning biosensorite valdkonnas [8] [9].

Lisaks klassikalisele elektroketruse protsessile on loodud ka alternatiivseid nanokiudude elektroketrusmeetodeid, näiteks märg-, sula-, emulsioon-, ja koaksiaalne elektroketrus [10] [11] [12] [13]. Märja elektroketruse puhul on tahke kollektor asendatud kollektorvedelikuga täidetud vanniga, mille eesmärgiks on saavutada koheva struktuuriga kiud [10]. Sula elektroketruse protsess ei kasuta klassikalises elektroketruses kasutusel olevaid mürgiseid lahusteid [11], vaid võimaldab kasutada raskesti lahustuvaid polümeere [14] ning ladestada kiud kollektorile orienteeritult [15]. Antud protsessi peetakse keskkonnasõbralikuks, sest see ei vaja lahustite kasutamist [11]. Emulsioon elektroketrusega luuakse kahekihilisi nanokiude, kus kiu südamik ning selle peal olev ümbris on valmistatud erinevatest polümeerilahustest [12]. Koaksiaalse elektroketruse puhul on kasutusel mitme eri polümeerilahuse üheaegseks ketruks koaksiaalsed kapillaarid [13].

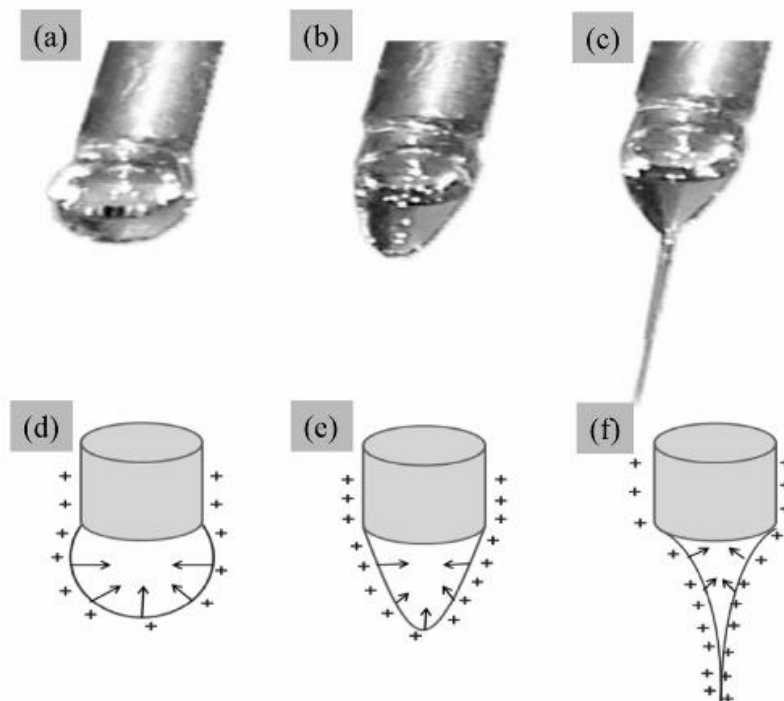
1.1 Elektroketruse protsess

Tüüpilises elektroketruse protsessis (joonis 1) kasutatud seadmete hulka kuuluvad kõrgepinge allikaga ühendatud elektrokedratava lahusega nõel, elektroketruse pump, toiteallikas ning maandatud pöörlev kollektor [16].



Joonis 1. Elektroketruse süsteemi ülesehitus [17].

Elektroketruse protsessi käigus tekitab kõrgepinge viskooses polümeeri lahuses elektrostaatilisid jõudusid, mille tagajärjel moodustub lahusest süstla tippu koonusekujuline tilk. Tekkinud koonusekujulist tilka nimetatakse *Taylori* koonuseks (Joonis 2), mis tagab efektiivse elektroketruse protsessi [8].

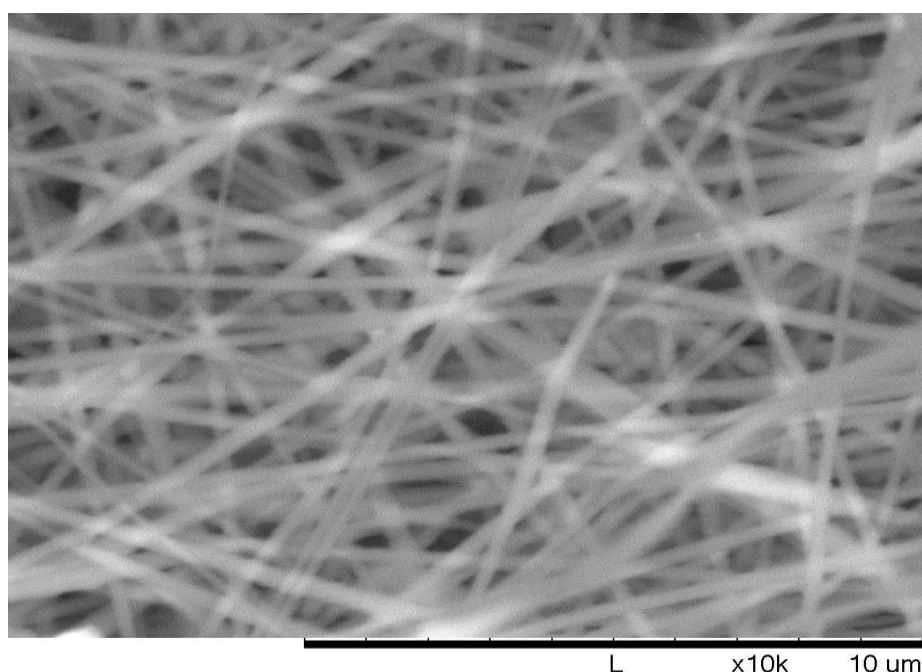


Joonis 2: *Taylori* koonuse moodustumine [8].

Peale *Taylori* koonuse moodustumist ületab elektrostaatiline jõud tilga pindpinevuse [7] ning polümeerilahus liigub elektrivälja mõjul joana maandatud ning pöörlevale kollektorile. Juba mõjutavate jõudude tõttu käitub see enne kollektorile jõudmist ebastabiilselt- juba vibreerib ja venib õhemaks [16]. Juhul kui lahuse polümeeri

kontsentratsioon on liiga madal, tekib oht, et lahusest moodustatud juga laguneb tilgakesteks. Piisavalt kõrge kontsentratsiooni korral moodustub lahusest pideva ehitusega juga. Lahusti aurustumisega väheneb kiu diameeter, moodustades tahked katkematud kiud, mille diameeter võib ulatuda mikroskaalast kuni nanoskaalani [7].

Enamasti paiknevad elektrokedratud kiud kollektoril ebakorrapäraselt, moodustades mitte-kootud nanokiududest mati (joonis 3). Orienteeritud nanokiududest mati saavutamiseks kasutatakse kontrollitud kiudude ladestamise meetodeid, mis põhinevad enamasti mehaanilise pöörlemise ja elektriväljaga manipuleerimise kombinatsioonil [18] [16].



Joonis 3. Ebakorrapäraselt paiknevate elektrokedratud kiudude SEM pilt.

Elektrokedratud nanokiud võivad morfoloogialt olla sileda- või poorse pinnaga, tühja südamikuga või *side-by-side* struktuuriga. Tänu nanokiudude mitmekesistele omadustele on elektrokedratud materjalid laia kasutusvaldkonnaga, nanokiud leiavad kasutust energeetikas, sensorites, filtratsioonisüsteemides ning meditsiinis [16].

1.2 Elektroketrase parameetrid

Elektroketrase protsessi ning hiljem ka kiudude omadusi mõjutavad mitmed parameetrid. Peamisteks mõjuteguriteks on lahuse pumpamise kiirus [19], lahuse

viskoossus, lahuse juhtivus, süstla otsa ja kollektori vaheline vahemaa, rakendatav pinge, temperatuur ning õhuniiskus [7].

Nõela ning kollektori vaheline kaugus mõjutab kiu omadusi, kuna sadestumise aeg ning lahuse aurustumise kiirus sõltub otseselt nõela ja kollektori vahelisest kaugusest. Ühtlase kiu diameetri saavutamiseks tuleb leida optimaalne kaugus [8]. Kuigi on täheldatud erandlikke juhtumeid, kus vahemaa muutmine ei mängi kiu morfoloogia juures suurt rolli [20], seostatakse reeglina lühemat vahemaad diameetri kasvuga ning pikka vahemaad omakorda kiu diameetri vähenemisega. Näiteks leidis Matabola *et al* oma uurimustöös, et 12 kV pingega 28 wt% polüvinülideenfluoriid (PVDF) lahuse elektroketrusel andis 15 cm vahemaa keskmiselt 397 nm diameetriga kiudusid ning 16 cm vahemaa puhul oli keskmine kiu diameeter 314 nm [21].

Kriitilisest piirist kõrgema pinge puhul on märgatud kiu pinna muutumist ebaühtlaseks (tekivad helmed) ning kiu diameetri suurenemist. Deitze *et al* leidis, et polüetüleenoksiidi (PEO) ja vee (H₂O) lahuse elektroketrusel andis 5,5 kV pinge rakendamine defektivaba morfoloogiaga nanokiud, 9 kV puhul oli tulemuseks kõrge helmeste kontsentratsiooniga kiud. PEO/H₂O süsteemi puhul oli pinge kriitiliseks piiriks 7 kV, mida ületades muutus nanokiudude morfoloogia ebaühtlaseks [22]. Selle põhjuseks peetakse pinge kasvuga kaasneva *Taylori* koonuse suuruse vähenemist [8] või taandumist nõela sisse [22].

Kriitilisest piirist kõrgem pumpamise kiirus mõjutab kiudude morfoloogiat, põhjustades kiududele helmeste teket. Selle põhjuseks on kiu ebapiisav kuivamine süstla otsast kollektorile jõudmise jooksul. Kriitilisest piirist kõrgem pumpamise kiirus põhjustab ka kiudude diameetri kasvu. Reeglina eelistatakse kõige väiksemat võimalikku pumpamise kiirust, et tagada ühtlane *Taylori* koonuse moodustumine [8].

Kiudude morfoloogiat ning diameetrit mõjutavad ka keskkonnast tingitud parameetrid - temperatuur ja õhuniiskus. Õhuniiskus mõjutab kiu tahenemise ja kuivamise protsessi kiirust, kuid selles mängivad ka rolli polümeeri keemilised omadused. Õhuniiskuse tõus vähendab nanokiu diameetrit, näiteks õhuniiskuse tõusmisel 56% võrra vähenes PVA kiu diameeter 76%. Õhuniiskuse langus põhjustab elektrokedratud nanokiudude diameetri kasvu. Madala õhuniiskuse puhul toimub kiirem lahusti aurustumine, mistõttu polümeeri kontsentratsioon lahuse joas tõuseb järsult. Lahus muutub viskoossemaks ning väheneb pinge põhjustatud joa ning polümeerahelate venitamine, mille tulemusel kiud taheneb kiirelt ning tema diameeter on suurem [23]. Temperatuuri tõus põhjustab

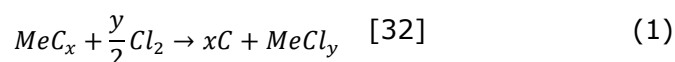
vastandlikke efekte – suurendab lahusti aurustumise kiirust, kuid vähendab lahuse viskoossust, mistõttu moodustunud kiu diameeter väheneb [8].

Madala juhtivusega lahuse puhul puudub süstla otsa tekkival tilgal piisav pindpinevus, et elektrivälja mõjul moodustada *Taylori* koonust, mistõttu elektroketruse protsess pole võimalik. Kriitilisest piirist kõrgema juhtivusega lahuse puhul tekib sarnane probleem, *Taylori* koonust ei moodustu ning elektroketruse protsess ei toimu [8].

1.3 Karbiidne süsinik

Karbiidset päritolu süsinik (CDC) on süsinikmaterjal, mis on saadud metall, või mittemetallkarbiidi füüsikaliste (nt termiline lagundamine) või keemiliste (nt halogeenimine) protsesside abil. CDC võib struktuurilt olla grafiidi, nanotorude või grafeeni kujul. Halogeenitud karbiidi puhul saab sünteesi tingimusi ning karbiidi lähteainet muutes kontrollida amorfse ja poorse süsiniku struktuuri. Erinevate sünteesi protsessidega on võimalik mõjutada CDC struktuuri, tänu millele leiab CDC kasutust väga erinevates valdkondades - keraamika triboloogilised katted [24], selektiivsed sorbendid gaasi ja elektrienergia salvestamiseks [25]. CDC leiab laialdast kasutust superkondensaatorite elektroodides tänu oma erilistele omadustele nagu elektrijuhtivus, kõrge eripind [26], pooride mahu [27] ning pooride suuruse optimeerimise võimalus [28] [25]. Suure hulga pooride põhjustatud CDC äärmiselt kõrge eripind jääb järeltöötluseta vahemikku 100-2000 m²g⁻¹, järeltöötlusega võib see küündida 2500 m²g⁻¹ väärtuseni [29].

Pooride suurust saab kontrollida näiteks CDC valmistamisel isotermilise kloreerimise meetodiga (valem 1). Töödeldes antud meetodiga titaan ränikarbiidi (Ti₃SiC₂) madalal temperatuuril (kuni 600 °C), saavutati nanoporne CDC, kusjuures meso- ja makropoore ei ilmnenud. Kõrgemal temperatuuril toimunud töötusega (700 °C kuni 1100 °C) ilmnesid CDC-le 3-6 nm laiuse diameetriga mesopoorid [30]. Käärik *et al* leidis, et 30-45 minuti jooksul 700-1000 °C juures kloreerimise teel titaankarbiidi (TiC) töötlemisel kasvas saadud CDC mikropooride hulk märkimisväärselt, keskmine pooride diameeter oli vahemikus 1-1,17 nm ning pooride mahu uurimiseks kasutatud absorbeerunud N₂ (dilämmastik) meetod andis N₂ absorptsiooni mahuks 650 cm³g⁻¹ [31].



kus *Me* – metall või metalloid

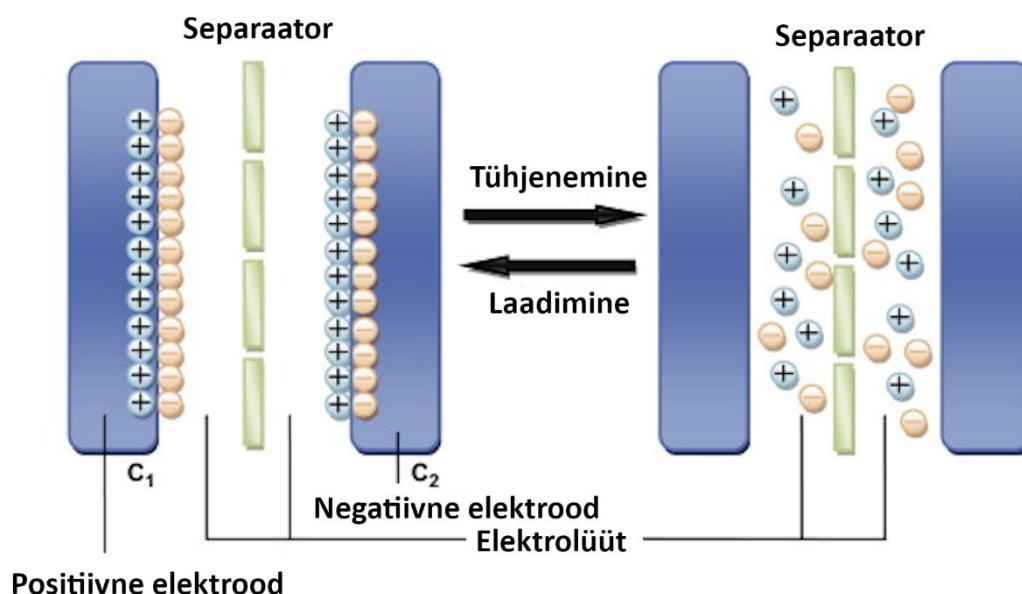
Kloreerimise meetodi puhul on pooride ruumala samuti võimalik mõjutada temperatuuri muutmise abil. Temperatuuri tõustes on täheldatud ka pooride ruumala kasvu, näiteks TiC-CDC süsteemi töötlusel 400 °C juures oli pooride ruumala 0,678 cm³g⁻¹, 1000 °C juures oli pooride mahuväärtuseks 1,162 cm³g⁻¹ [33]. Halogeenimise teel saadava CDC lähteainetena kasutatakse lisaks TiC-le veel mitmesuguseid karbiide, muuhulgas ränikarbiidi (SiC), tsirkooniumkarbiidi (ZrC), molübdeenkarbiidi (Mo₂C), vinüülkarbiidi (VC), boorkarbiidi (B₄C), alumiiniumkarbiid (Al₄C₃) ja raudkarbiidi (Fe₃C) [34].

Tänu võimalusele CDC pooride suurust kontrollida ja mõjutada, saab parandada ka CDC sisaldusega elektrodidega valmistatud superkondensaatorite elektrilist mahtuvust. Mahtuvuse suurendamiseks on oluline valida elektrolüüt, mille ionide suurus on väiksem kui CDC pooride suurus [35] [36]. Näiteks kloreerimise teel saadud TiC-CDC sisaldava elektroodi ning orgaanilise tetraetüülammoonium-tetrafluoroboraat-atsetonitriil (TEA-BF₄-ACN) elektrolüüdi puhul on mahtuvus 140 Fg⁻¹ [35].

2. SUPERKONDENSAATORID

Superkondensaatorid, tuntud ka kui elektrilised kaksikkihi kondensaatorid, on elektrokeemilised [37] energia talletamise seadmed, mille eelisteks on suur võimsus ning pikk eluiga [26].

Võrreldes keemiliste redoksreaktsioonide abil töötavate patareidega, mis talletavad laenguid aktiivsetes materjalides ning mis sõltuvalt rakendusest annavad elektrienergiat tundideks või päevadeks, väljendub superkondensaatorite võimekus talletatud energiat kiirelt väljastada. Maxwell Technologies® BOOSTCAP® Ultracapacitors tootejuhendis toodud tüüpiline superkondensaatori energia väljastamise aja väärtus on ajakonstant $RC \tau = 4$ [s] [38]. Superkondensaatorid talletavad energiat elektrolüütide ioonide abil, mis adsorbeeruvad kõrge eripinnaga süsiniku sisaldavate elektrodide pinnale, kusjuures tegu on pöörduva füüsikalise protsessiga [37] [39]. Patareides toimub energia ülekande mitme astmelise keemilise reaktsiooniga, mis on aeglasem ning osa energiat läheb kaduma. Superkondensaatorites on energia ülekande kiirem ja lihtsam, sest vajab ainultiooni poolset elektroodi pinnale füüsikalist adsorbeerumist [26].



Joonis 4: Superkondensaatori tööpõhimõte [40].

Superkondensaatorites toimub energia talletamine elektroodi ja elektrolüüdi piirpinnal. Täpsemalt salvestub energia superkondensaatorites süsiniku pinnale. Superkondensaator koosneb kollektorist, elektrodidest, elektrolüüdist ning ioone

läbilaskvast separaatorist (joonis 4) [26]. Superkondensaatorite „kaksikkihis“ oleva väga väikese laengute vahelise vahemaa (10 angstromi [Å] ehk $1 \times 10^{-9} m$) tõttu on piiratud superkondensaatori poolt talutav maksimaalne pinge [5]. Superkondensaatorite elektrodidena eelistatakse kasutada mitmesuguseid poorseid süsiniku vorme, sest neid iseloomustab kõrge elektrijuhtivus, aktsepteeritav maksumus ja kõrge erimahtuvus [26]. Oluline on teada, et vaid elektrolüüdi poolt märgunud elektroodi pind annab panuse kogu mahtuvusele. Üldiselt eelistatakse süsiniku töötlemise protsesse, millega saavutatakse pooride võrgustikuga ühendatud „avatud“ poorid [26].

Superkondensaatori sisetakistust ehk samaväärset jadatakistust mõjutavad elektroodi materjali takistus, elektroodi ja voolukollektori vahelise pinna elektritakistus, väikeste pooride põhjustatud takistus ionide liikumisele ning läbi separaatori liikuvate ionide põhjustatud ioniline takistus [41].

Superkondensaatorite eelisteks on pöörduva ionide adsorbeerumise protsessi põhjustatud pikk eluiga [37], kõrge voolutugevuse taluvus, lai tööpinge vahemik ning lai temperatuuritaluvus – superkondensaatorite töötemperatuur on $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ kuni $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ vahemikus [42].

Superkondensaatoreid kasutatakse turvasignalisatsioonisüsteemides [43], tuuleturbiinide süsteemides [5], hübriid- ning elektriautodes [44], elektroonilistes mänguasjades [45] ja päikeseenergia seadmetes [46]. Samuti rakendatakse superkondensaatoreid erinevates tarbeelektronika-, arvuti- ja kommunikatsiooniseadmetes mälu kaitsmise eesmärgil [43].

Superkondensaatorite kiuliste elektrodide valmistamiseks elektroketruse meetodil on varasemalt kasutatud mitmesuguseid polümeerseid sideaineid, erisüsinikke ja lahusteid. Eelnevates töodes on superkondensaatorite elektrodide elektroketruse lahuse valmistamiseks kasutatud peamiste lahustitena näiteks dimetüülformamiidi (DMF) [47] [48], dimetüülatssetamiidi (DMAc) [9] ja metanooli (MeOH) [49]. Polümeeridena on elektroketruse teel elektrodide valmistamiseks kasutatud muuhulgas polüakrülonitriili (PAN) [47] [48], polübensimidiasooli (PBI) [9] ja polüamiidhapet (PAA) [49]. Elektroketruse teel valmistatud elektrodide kiu diameetrid võisid jääda vahemikku 100 nm (PBI + DMAc) [9] kuni 3000 nm (PAA + tetrahüdrofuraan (THF) + MeOH) [49]. Elektroketruse teel valmistatud elektrodide

erimahtuvus võis olla alates 130 F/g (PAN + DMF + THF) [50] kuni 391 F/g (PAN + Ruteenium (III) atsetüülatssetonaat (Ru(acac)) + DMF) [51] [52].

2.1 Orgaanilised ning vesilahusel baseeruvad elektrolüüdid

Elektrolüüdid eksisteerivad vedeliku, geeli või tahkise kujul ning neid iseloomustab suur liikuvate ionide kontsentratsioon, keemiline stabiilsus ning madal takistus. Elektrolüüdi valik sõltub muuhulgas ka elektroodis esinevate pooride suuruselt [53]. Elektrolüüdi üks olulisemaid omadusi on selle elektrokeemiline ja keemiline stabiilsus, millest sõltub otseselt superkondensaatori võimalik tööpinge. Ideaalne elektrolüüt oleks elektrokeemiliselt ning keemiliselt stabiilne, kõrge juhtivuse ja madala viskoossusega, sisaldaks võimalikult kontsentreeritud elektrolüütis komponente, oleks madala sulamistemperatuuri, kõrge keemistemperatuuriga ning mittesüttiv [54]. Elektrolüüdid jagunevad veepõhisteks-, orgaanilisteks elektrolüütideks ningioonvedelikeks.

Vesilahusel baseeruvatel ehk veepõhistele elektrolüütidele on iseloomulikud positiivsed küljed on mittesüttivus, kõrge ioonjuhtivus, madal maksumus ning kondensaatoritel suur mahtuvus ja madal sisetakistus [55] [56]. Veepõhiste elektrolüütide peamine negatiivne omadus on madal tööpinge vahemik. Vesilahusel baseeruvad elektrolüüdid jagunevad aluselisteks, happelisteks ja neutraalseteks. Selliste superkondensaatorite koostamine on lihtsam kui orgaaniliste elektrolüütidega, mis vajavad niiskuse vältimiseks kontrollitud keskkonda [55]. Populaarseimad superkondensaatorites kasutatavad veepõhised elektrolüüdid on väävelhape ehk H_2SO_4 , naatriumsulfaat ehk Na_2SO_4 , kaaliumhüdroksiid ehk KOH, kaaliumkloriid ehk KCl ja kaaliumsulfaat ehk K_2SO_4 . Vastavate lahuste juhtivuse järjestus kahanevalt on H_2SO_4 (750 mS cm^{-1}) > KOH (540 mS cm^{-1}) > KCl (210 mS cm^{-1}) [55] [56]. Käesolevas töös kasutatud elektrolüütide juhtivuse kahanev järjestus on 1,0M naatriumnitrat ehk $NaNO_3$ (74 mS cm^{-1}) [57] > 1,8M trietüülmetüülammoonium-tetrafluoroboraat atsetonitriili lahuses ehk TEMA- BF_4/ACN (61 mS cm^{-1}) [58] > 1,5M spiro-(1,1)-bipürrolidiinium-tetrafluoroboraat atsetonitriili lahuses ehk SBP- BF_4/ACN (56 mS cm^{-1}) [59] > 1,0M kaaliumnitrat ehk KNO_3 (47 mS cm^{-1}) [60] > 1-etüül-3-metüülimidiasoolium bis(trifluorometüülsulfonüül)imiid ehk EMI-m-TFSI ($8,4 \text{ mS cm}^{-1}$) [61] (tabel 1).

Elektrolüüt	Juhtivus [mS cm⁻¹]	Allikas
1,0M NaNO ₃	74	[57]
1,8M TEMA-BF ₄ /ACN	61	[58]
1,5M SBP-BF ₄ /ACN	56	[59]
1,0M KNO ₃	47	[60]
EMIm-TFSI	8,4	[61]

Tabel 1: Elektrolüütide juhtivus.

Enamikes kommertsiaalsetes superkondensaatorites on kasutatud orgaanilisi elektrolüüte. Orgaaniliste elektrolüütide positiivne omadus on nende lai tööpinge vahemik, kõrgem energia tihedus ning lai töötemperatuuri vahemik. Negatiivseks küljeks on kallis hind, toksilisus, tuleohtlikkus ning kõrgest sisetakistusest põhjustatud madal juhtivus. Eelmainitud negatiivsete omaduste tõttu püütakse uusi elektrolüüte arendada ning olemasolevate elektrolüütide omadusi arendada, sealhulgas saavutada kõrgemioonjuhtivus, laiem tööpinge ning töötemperatuuri vahemik. Laialdaselt kasutusel olevate orgaaniliste elektrolüütide hulka kuuluvad näiteks tetraetüülammoonium-tetrafluoroboraat propüleenkarbonaadi lahuses TEA-BF₄/PC (juhtivus 14,5 mS cm⁻¹) ja tetraetüülammoonium-tetrafluoroboraat atsetonitrili lahuses TEA-BF₄/ACN (juhtivus 59,9 mS cm⁻¹) [55].

Ioonvedelikud on laia tööpinge vahemikuga (> 3V) [55], kõrge termilise ja keemilise stabiilsusega [62], mittesüttivad ning kõrge ioonjuhtivusega. Ioonvedelike põhiprobleemiks on kõrgem viskoossus võrreldes orgaaniliste elektrolüütidega, sellest tulenev aeglasem ionide transport ning elektroodide pooridesse adsorptsioon [63].

3. KASUTATUD AINED, MEETODID JA INSTRUMENDID

3.1 Elektroketruseks lahuste valmistamine

Elektrokedratava lahuse valmistamiseks kasutati polümeerina PAN-i ehk polüakrülonitriili (Sigma-Aldrich, average Mw 150,000 g/mol), lahustina DMF-i ehk dimetüülformamiidi (Sigma-Aldrich, Merck, *N,N*-Dimethylformamide), lisaks kuulusid lahuse koostise hulka Skeleton Technologies OÜ poolt valmistatud eelnevalt peenestatud karbiidne süsinik CDC [1], juhtivlisand süsiniktahm CB (inglise keeles *Carbon Black*) (Timcal, Super-P) ning ionvedelik 1-etüül-3-metüülimidasoolium-tetrafluoroboraat ehk EMImBF₄ (Sigma-Aldrich, purity ≥ 99.9%).

Lahuse valmistamiseks segati esmalt omavahel CDC ja CB (massivahekorras CDC/CB 80/20), järgmisena lisati samasse anumasse lahusti DMF-i. Elektroodide valmistamisel lisatakse elektrokedratavasse lahusesse hea elektrijuhtivuse ja kõrge eripinnaga CDC-d ning tahma. Viimast kasutatakse superkondensaatorite elektroodides peamiselt lisanditena, eesmärgiga vähendada kiudude sisetakistust [64]. CDC/CB/DMF dispersiooni saavutamiseks kasutati ultraheli töötlust 2h (Bandelin SONOPULS HD 2070) ning vältimaks dispersiooni liigset soojenemist, kasutati segamisel jahutit Huber ministat cc3 (joonis 5). Dispersiooni saavutades lisati kogu lahusele 7% (wt%) PAN polümeeri. Valmistatud CDC/CB/DMF/PAN lahus jäeti 24 tunniks 40 °C juurde magnetseguriga ChemLand MS7-H550-Pro segama kiirusele 200 pööret/minutis. Vahetult enne elektroketrust lisati lahusele 10% (wt%) ionvedelikku EMIm-BF₄ ning segati 15 minutit 40 °C juures magnetseguriga.



Joonis 5: Ultraheli segisti seadmed ning protsessi ülesehitus.

3.2 Elektroketrus

Valmistatud lahusest kiulise elektroodi valmistamiseks kasutati elektroketruse protsessi. Elektroketruse protsessis oli kasutusel Braun 100 Sterican 0,80x40mm mõõtmega kanüül, maandatud kollektor, Gamma High Voltage Research Inc kõrgepinge allikas ning The New Era Pump Systems Inc. süstlapump (joonis 6). Kedratavad kiud kogunesid kollektoril oleva süsinikukihiga eelkaetud alumiiniumfooliumile. Kanüüli otsa ning maandatud kollektori vaheline distants oli 9 cm, lahuse pumpamise kiirus $0,5 \text{ mlh}^{-1}$ ning rakendatav pinge 12,5 kV.



Joonis 6: Elektroketruse protsessis kasutatud seadmed ning protsessi ülesehitus.

Elektrokedratud elektroodi (joonis 7) juhtivuse mõõtmiseks kasutati kahe punkti meetodil töötavat juhtivusmõõtjat Alpha Lab Inc [65]. High Resistance Low Conductance Meter HR 2 ning mati paksuse mõõtmiseks kasutati paksusemõõtjat Sony Magnescale.



Joonis 7: Elektrokedratud CDC/CB/PAN/DMF/IL kiuline elektrood.

3.3 Elektroodide valmistamine ja superkondensaatori rakkude koostamine

Elektrokedratud matist lõigati 15 mm diameetriga ringi kujulised elektroodid. Orgaanilise elektrolüüdiga superkondensaatori rakkudes olid kasutusel elektroodid, mille elektrokedratud kiuline matt oli kogutud elektroketruse käigus eelkaetud alumiiniumfooliumi peale. Vesilahuse elektrolüüti sisaldavates superkondensaatori rakkudes kasutati kollektormaterjalina alumiiniumfooliumi asemel kulda kuna vesilahuse elektrolüüdil on korrodeeruv mõju alumiiniumfooliumile [66].

Seejärel pressiti elektroode parema kiudude omavahelise kontakti saavutamiseks Hydraulic Static Press Scania mehaanilise pressiga, määrates pressi temperatuuriks 75 °C ning rakendades elektroodi pindalaühiku kohta 14,1 bar·cm⁻² suurust rõhku. Pressimine on vajalik, et aktiveerida elektroodmaterjali kõrge pinnaenergia ning tugevdada nanokiudude vahelisi sidemeid [67]. Peale elektroodide pressimist kuivatati elektroode vaakumis 100 °C juures 24 tundi, et eemaldada kiududest elektroketruse lahusti jäägid ning vähendada vee sisaldust.

Antud bakalaureusetöös kasutati kahe-elektroodest test raku *EL-cell* (joonis 8). Erinevalt vesilahuse elektrolüüte sisaldavatest superkondensaatoritest, vajab orgaanilisi elektrolüüte sisaldavate superkondensaatorite koostamine õhuniiskuse vältimiseks rangelt kontrollitud keskkonda [68]. Mistõttu toimus antud töös käsitlevate orgaanilisi elektrolüüte sisaldavate superkondensaatori rakkude koostamine lämmastikgaasiga täidetud vaakumkambris.



Joonis 8: Kahe elektroodne test rakk *EL-cell*.

Separaatorina kasutati superkondensaatori rakkudes tselluloosi baasil (Nippon Kodoshi) toodet. Kasutatud orgaaniliste elektrolüütide hulka kuuluvad 1,5M SBP-BF₄/ACN, 1,8M TEMA-BF₄/ACN ja 1,5M 1-etüül-3-metüülimidasoolium bis(trifluorometüülsulfonüül)imiidi atsetonitriili lahuses ehk EMIm-TFSI/ACN. Vesilahuse elektrolüütideks olid 1M NaNO₃ ja 1M KNO₃.

3.4 Superkondensaatorite elektrokeemiline analüüs

Superkondensaatori rakkude elektrokeemilises analüüsis kasutati tsüklilise voltammeetria (CV), elektrokeemilise impedantsi spektroskoopia (EIS) meetodeid. CV on levinud meetod, millega saab uurida rakendatava pinge mõju elektrokeemilise elemendi voolu muutumisele [6]. CV meetodi graafiline kujutis koosneb kahest vastupidisest kõverjoonest, mida nimetatakse „potentsiaali aknaks“ [69].

CV tööpõhimõte seisneb elektroodidele perioodiliselt ja lineaarselt ajas muutuva pinge rakendamises ning selle põhjustatud voolu analüüsimises. Mahtuvuse (valem 2) arvutamiseks ning superkondensaatori toimivuse uurimiseks kasutatakse erinevaid, 0,1 mVs⁻¹ kuni 1 Vs⁻¹ vahemikku kuuluvaid laotuskiirusi. Aeglase laotuskiirusega testimisele kulub palju aega, kuid kiire laotuskiirus võib näidata aeglase laotuskiirusega võrreldes madalamaid mahtuvuse tulemusi [70] [71]. Käesolevas töös kasutatud laotuskiirused jäid vahemikku 1-50 mVs⁻¹.

$$C = \frac{I}{S} \quad [72] \quad (2)$$

kus C – mahtuvus, F (farad)

I – elektrivoolu tugevus, A (amper)

S – laotuskiirus, Vs⁻¹ (volti sekundis)

CV meetodi põhjal on võimalik arvutada superkondensaatori mahtuvust ning erimahtuvust ehk elektroodi massiühikuga seotud mahtuvust (valem 3) [3].

$$C_{sp} = 4 \cdot \frac{C}{m} \quad [4] \quad (3)$$

Kus C_{sp} – erimahtuvus, Fg⁻¹

C – mahtuvus, F (farad)

m – süsiniku mass, g (gramm)

Elektrokeemiline impedants spektroskoopia (EIS) näitab elektrokeemilise süsteemi reaktsiooni sellele rakendatud madala amplituudiga vahelduvvoolule [73], EIS-i katseandmete poolt graafiliselt kujutatav takistuse ja sageduse suhe võib näidata ka keemilisi protsesse [74]. EIS-i mõõtmise tulemusena saadakse infot superkondensaatori impedantsi (tähis Z , ühik Ω (ohm)) ja faasinurga muutuse (tähis ϕ , ühik $^\circ$ (kraad)) kohta. Impedants ehk näivtakistus on kompleksarv, mille puhul on eristatav selle reaalosa Z_{real} ehk aktiivtakistus, mida tähistatakse ka Z' kujul ning impedantsi imaginaarosa Z_{imag} ehk Z'' , mida nimetatakse ka reaktiivtakistuseks [75] [76]. EIS katsetulemuste andmete põhjal on võimalik uurida superkondensaatori takistuse (valem 4) ning sageduse vahelist seost.

$$R_s = Z_{real} \cdot S \quad [4] \quad (4)$$

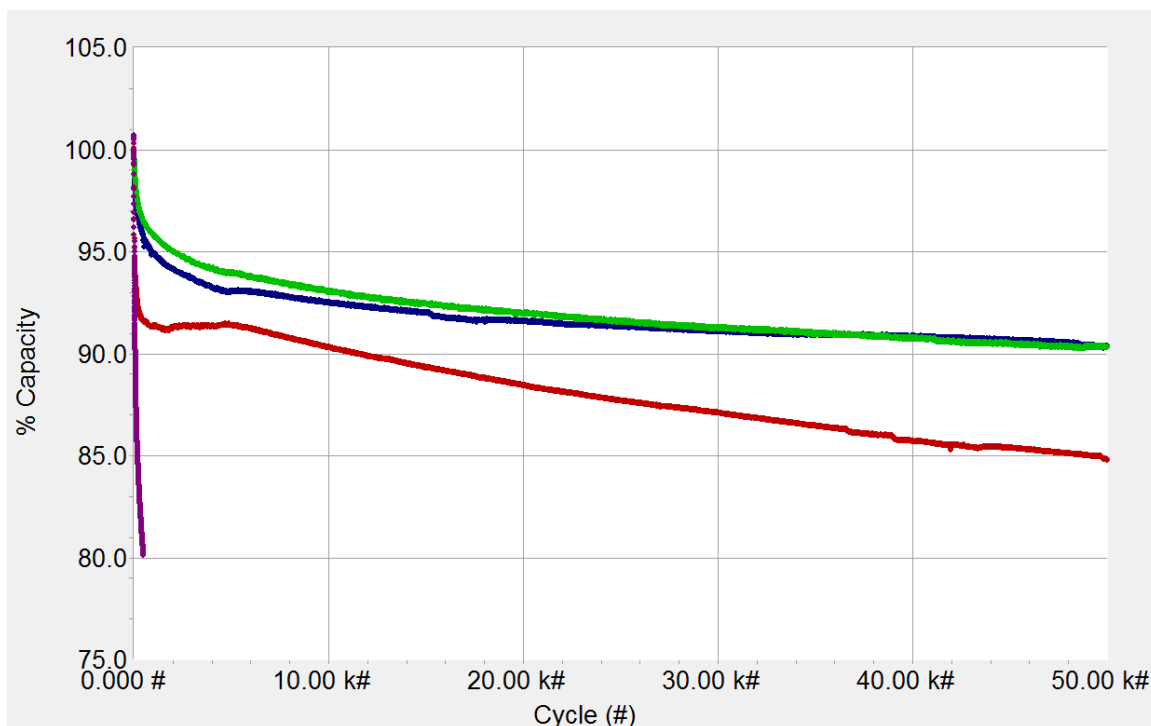
kus R_s – takistus (inglise keeles *series resistance*), $\Omega \cdot \text{cm}^2$

Z_{real} – impedantsi reaalosa ehk aktiivtakistus, Ω (ohm)

S – elektroodi pindala, cm^2

Elektrienergiat talletavate seadmete eluiga sõltub märkimisväärselt nende kasutustingimustest, muuhulgas voolust, pingest ning temperatuurist. Mitmete kommertsiaalsete superkondensaatorite poolt saavutatud eluiga ulatub 10^5 kuni 10^6 täis- ja tühjakslaadimise tsüklini [6].

Superkondensaatorite eluea lõppu määratakse mõõdetavatest parameetritest lubatud maksimaalse kõrvalekandega. Täpsemalt loetakse superkondensaatori eluiga lõppenuks kui selle mahtuvus on vähenenud 20% või sisetakistus R_s tõusnud 100% võrra esialgsetest väärtustest [77]. Mahtuvuse arvutamiseks kasutatakse valemit 2. Samal ajal kui superkondensaatori mahtuvus tsükli lõikes väheneb, kasvab selle samaväärne jadatakistus lineaarselt [78]. Nende väärtuste graafilisel kujutamisel saadavat kõverat nimetatakse mahukõveraks, mis näitab mahtuvuse muutust tsükli lõikes (joonis 9) [5] [6].



Joonis 9: Mahtuvuse sõltuvus tsüklite arvust erinevatel maksimum pingetel: 2,7 V (sinine), 3,1 V (roheline), 3,5 V (punane), 4,0 V (lilla) [6].

Tüüpilise tsükleeritud eluea testi käigus laetakse superkondensaator konstantse vooluga täis kuni seatud pinge saavutamiseni ning seejärel superkondensaator tühjendatakse [6]. Võrreldavad testid võetakse iga 50-100 tsükli tagant [5]. Mõningatel juhtudel võib mahtuvus kasvada, näiteks lämmastikuga seostatud mikropoorse süsiniku lehtedest (NMCS) sisaldavate superkondensaatorite puhul tõusis mahtuvus esialgse väärtusega võrreldes 109,9% väärtuseni (2500. tsükkel). Selle põhjuseks võib olla elektroodi materjali edasine aktiveerimise protsess kui elektrolüüt tungib sügavamale elektroodi pooride sisse [79]. Orgaanilisi elektrolüüte sisaldavatele superkondensaatori rakkudele rakendatav maksimaalne pinge väärtus oli 2,3 V, vesilahuse elektrolüütide puhul oli see 1 V, laotuskiirusega 20 mVs⁻¹.

4. KATSETULEMUSTE ARUTELU, ANALÜÜS JA JÄRELDUSED

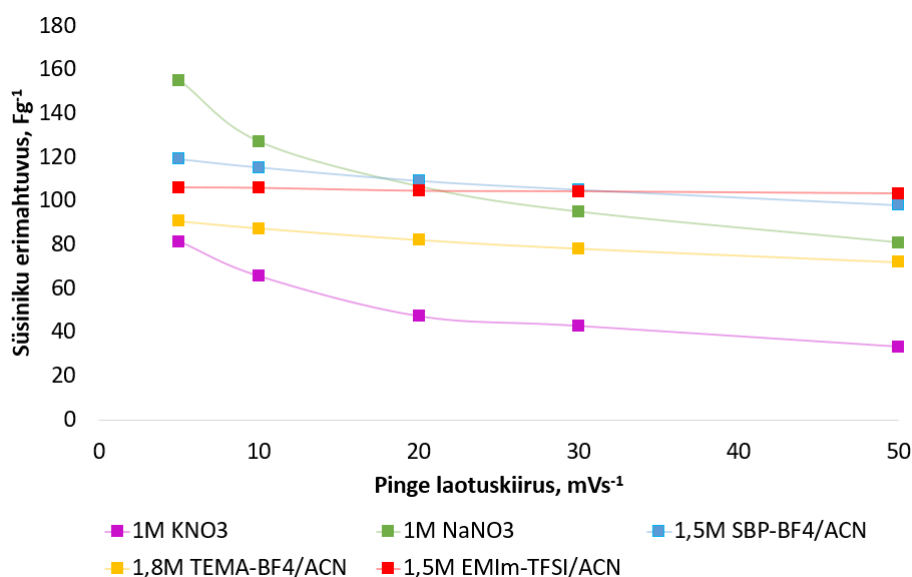
4.1 Tsükliline voltammeetria ja impedants

Karbiidisel süsinikul baseeruvat kiulist elektroodi sisaldavates superkondensaatori rakkudes kasutati kolme orgaanilist ning kahte vesilahuse elektrolüüti. Kasutatud orgaaniliste elektrolüütide hulka kuulusid 1,5M SBP-BF₄/ACN, 1,8M TEMA-BF₄/ACN ja 1,5M EMIm-TFSI/ACN. Vesilahuse elektrolüütide hulka kuulusid 1M NaNO₃ ja 1M KNO₃. Elektrolüütide mõju uurimiseks kiulisel elektroodil baseeruvale superkondensaatorile sooritati CV, EIS ja eluea katsed. Erinevate elektrolüütidega täidetud katserakkude elektrilise kaksikkihi mahtuvuse integreeritud väärtuste sõltuvust laotuskiirusest vaadeldi laotuskiiruse vahemikus 5-50 mVs⁻¹ (joonis 10). Orgaaniliste elektrolüütidega katserakkude puhul rakendati tööpinget vahemikus 0-2,3 V, vesilahuse elektrolüüti sisaldavate superkondensaatorite puhul valiti pinge vahemikuks 0-1,0 V. Vesilahuste korral vähendati pingevahemikku vältimaks vee elektrokeemilist lagunemist elektrolüüdis, mis põhjustab vesiniku ja hapniku teket elektrolüüsi protsessi tõttu kui pinge ületab 1,23 V piiri. Vesinik ja hapnik blokeerivad elektroodi ja separaatori poore, kulutavad elektrienergiat ning vähendab superkondensaatori mahtuvust [80]. Kõigi elektrolüütide lõikes põhjustas madalam laotuskiirus kõrgemat erimahtuvust ning vastupidiselt kõrgem laotuskiirus omakorda madalamat erimahtuvust. Suurtel laotuskiirustel ei jõua elektrolüüdi ioonid reageerida pinge muutustele, seevastu madalatel laotuskiirustel on saavutatav erimahtuvus maksimaalne, olles lähedal tasakaaluoleku erimahtuvusele [70] [71]. Laotuskiiruse ja erimahtuvuse väärtuste muutumise pöördvõrdelisust seostatakse ka elektroodi poorsusega [81]. Aeglasem laotuskiirus võimaldab elektrolüüdi ioonidel tungida sügavamale elektroodi pooridesse, suurendades elektrolüüdi ioonide poolt hõivanud elektroodi pindala, mis omakorda annab suurema erimahtuvuse väärtuse [82].

Uuritud elektrolüütidest andis kõrgeima erimahtuvuse tulemuse vesilahuse elektrolüüt 1M NaNO₃, millel on ka kõrgeim juhtivus (74 mS cm⁻¹ [57]) uuritud elektrolüütidest. Kõigi laotuskiiruste lõikes andis madalaima juhtivuse tulemuse 1M KNO₃ vesilahuse elektrolüüt, mille juhtivus on 47 mS cm⁻¹ [60]. NaNO₃ ja KNO₃ juhtivuste erinevus pole märkimisväärne, mistõttu võib mahtuvuse erinevuse põhjus seisneda katioonide, Na⁺ ja K⁺, erinevatest ionraadiustes, Na⁺ ionraadius on 1,8 Å ehk 0,18 nm ning K⁺ puhul on see 2,2 Å ehk 0,22 nm [83] [84]. Vesilahuse elektrolüütide NO₃⁻ anioon on ühine, ionraadiusega 0,34 nm [85]. Eelnevast võib järeldada, et katioonide ionraadiuste

suurusel on oluline mõju vesilahuse elektrolüütide erimahtuvusele. Vesilahuse elektrolüüdi 1M NaNO₃ erimahtuvus kasvas olulisel määral laotuskiiruse vähenedes, mis on tingitud elektrolüüdi ionide adsorptsioonist [82]. Madalamatel laotuskiirustel tungivad elektrolüüdi ionid järjest sügavamale süsiniku pooridesse, kasvatades kaksikkihi kondensaatorite erimahtuvust 50% võrra võrreldes sama elektrolüüdiga kõrgematel laotuskiirustel mõõdetud väärtustega.

Orgaanilistest elektrolüütidest andsid kõrgeimad erimahtuvuse tulemused 1,5M SBP-BF₄/ACN ning 1,5M EMIm-TFSI/ACN. 1,5M SBP-BF₄/ACN erimahtuvus tõusis laotuskiiruste lõikes 18%, sest 0,418 nm ionraadiusega SBP⁺ [86] ja 0,229 nm ionraadiusega BF₄⁻ [87] suutsid liikuda madalamate laotuskiiruste juures sügavamale elektroodi pooride sisse [82]. 1,5M EMIm-TFSI/ACN erimahtuvus püsis kõigi laotuskiiruste lõikes stabiilsena, kõikudes vaid 3%. Selle peamiseks põhjuseks on ionvedelike suurem viskoossus, mistõttu on ionide adsorptsioon elektroodi pooridesse aeglasem [63]. Põhjus võib peituda ka EMIm-TFSI madalas juhtivuses (8,4 [mS cm⁻¹] [61]) ning elektrolüüdi suhteliselt suurtes ionraadiustes (TFSI⁻ 0,325 nm [88], EMIm⁺ 0,879 nm [89]). Võib järeldada, et EMIm⁺ kõrge ionraadiuse tõttu ei aita madalama laotuskiiruse rakendamine kasvatada antud elektrolüüdi erimahtuvust märkimisväärselt. Madalaima erimahtuvuse tulemuse andnud orgaanilise elektrolüüdi 1,8M TEMA-BF₄/ACN puhul kõikus erimahtuvuse väärtus laotuskiiruste lõikes maksimaalselt 20%. TEMA⁺ ionraadius on 0,327 nm [87] ja BF₄⁻ ionraadius on 0,229 nm [87]. Madalaima ja kõrgeima erimahtuvusega orgaaniliste elektrolüütide vahe püsis kõigi laotuskiiruste lõikes 50% ringis.



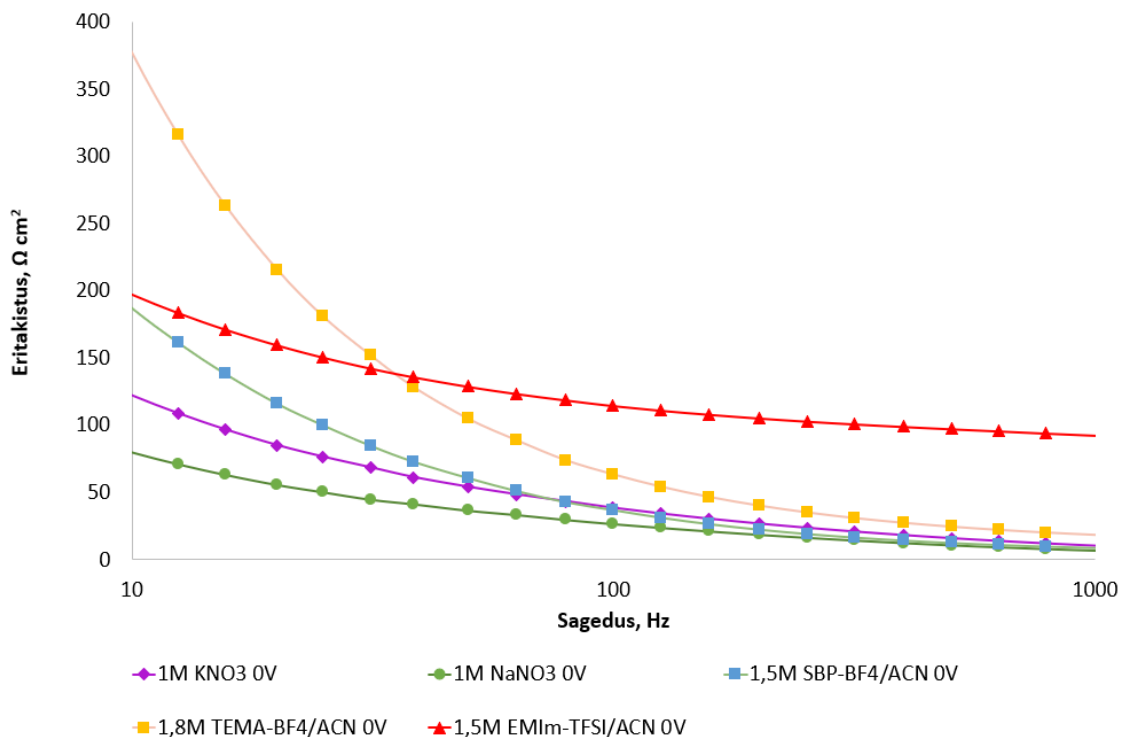
Joonis 10: Erinevate elektrolüütide ja kedratud elektrodide integreeritud erimahtuvus (elektroodi massiühikuga seotud mahtuvus) laotuskiiruste 5-50 mVs⁻¹ vahemikus.

Karbiidsel süsinikul baseeruva kiulise elektroodi eritakistust ehk takistust ristlõike pindala kohta vesilahuses ning orgaanilistes elektrolüütides hinnati EIS meetodi abil 10-1000 Hz vahemikus ning 0V pinge juures. Elektrolüütide takistuse sõltuvust sagedusest on kujutatud joonisel 11. Sageduse tõusu ja takistuse languse vahelise seose põhjuseks on langev ionide poolne võime kogu süsiniku pinnaga kokku puutuda. Mida väiksemad on elektrolüüdi ionid ning sellega kaasnev viskoossus, seda väiksemat takistust superkondensaator avaldab [90].

Madal sageduslikus piirkonnas saavutati 46% madalam takistus vesilahustel põhinevate elektrolüütidega võrreldes orgaaniliste elektrolüütidega. Vesilahuse elektrolüütide madala takistuse põhjuseks on nende kõrge juhtivus, 1M NaNO₃ juhtivus on 74 mS cm⁻¹ [57] ning 1M KNO₃ elektrolüüdil 47 mS cm⁻¹ [60]. Vesilahuse kõrge juhtivuse ning madala takistuse täpsemaks põhjuseks on H⁺iooni unikaalne „üle hüpe“ ehk prootonjuhtivus [91]. Madalat takistust võib seostada ka väikese ioonraadiusega, Na⁺ioonraadius on 0,18 nm ning K⁺ioonraadius on 0,22 nm [83] [84].

Orgaanilistest elektrolüütidest andis 1,5M SBP-BF₄/ACN 32% madalama takistuse võrreldes ioonvedelikul baseeruva 1,5M EMIm-TFSI/ACN elektrolüüdiga. 1,5M SBP-BF₄/ACN takistuse väärtused olid vahemikus 187,6 Ω cm² - 9,1 Ω cm², 1,5M EMIm-TFSI/ACN puhul oli see 197,6 Ω cm² - 92,5 Ω cm². 1,5M SBP-BF₄/ACN madalam takistus on tingitud elektrolüüdi madalamast viskoossusest võrreldes ioonvedelikul baseeruva elektrolüüdiga [63] [92]. Lisaks on SBP-BF₄/ACN puhul elektrolüüdi juhtivus märkimisväärselt kõrgem võrreldes EMIm-TFSI/ACN elektrolüüdiga [59] [61]. 1,8M TEMA-BF₄/ACN elektrolüüdi puhul on märgata kiiret takistuse tõusu madal sageduslikus piirkonnas, mis võib tuleneda madala sageduse juures ionide võimest liikuda sügavamale elektroodi pooridesse ning sellest tulenevalt pikeneb pooridest väljumise teekond [93]. Kõrget takistust saab seostada ka ioonraadiusega, näiteks TEMA⁺ katiooni ioonraadius on 0,327 nm [94] ning EMIm⁺ ioonraadius on 0,879 nm [89].

Madalaima takistuse andnud 1M NaNO₃ vesilahuse elektrolüüdi Na⁺ katiooni ioonraadius on kõrgeid takistuse tulemusi andnud TEMA⁺ ja EMIm⁺ omadega võrreldes 2-5 korda väiksem. Analüüsitud elektrolüütide ioonraadiuste ja saadud takistuse väärtuste vahel on otsene seos, mida suurem on iooniraadius seda aeglasem on elektrolüüdi adsorptsioon ning sellest tuleneb ka kõrgem takistus. 100 Hz sageduse juures mõõdetud 1M NaNO₃ elektrolüüdi takistus (26,8 Ω cm²) on vastavalt 4 ja 2 korda madalam kui antud sageduse juures kõrgeimat takistust avaldanud 1,5M EMIm-TFSI/ACN (114,6 Ω cm²) ja 1,8M TEMA-BF₄/ACN (63,7 Ω cm²) elektrolüütide takistused.



Joonis 11: Erinevate elektrolüütide eritakistuse (inglise keeles *series resistance*) sõltuvus 10-1000 Hz vahemiku sageduste lõikes.

Kokkuvõtvalt oli vesilahuste ja orgaaniliste elektrolüütide mahtuvuse vahe 30%, takistuse vahe 10-1000 Hz lõikes 56% ning madal sageduslikus piirkonnas 46%. Parimaks vesilahuse elektrolüüdiks osutus 1M NaNO₃ ning parimaks orgaaniliseks elektrolüüdiks 1,5M SBP-BF₄/ACN.

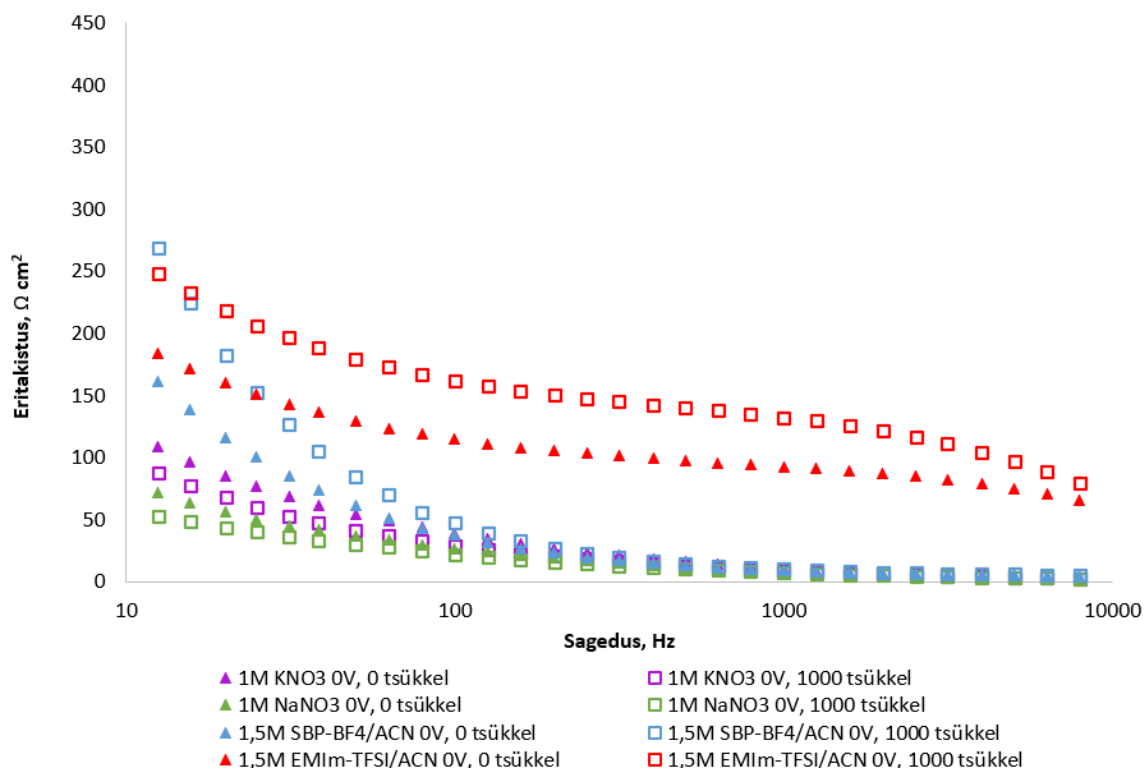
4.2 Eluiga

Kasutatud elektrolüütide eluea uurimiseks sooritati vastavate superkondensaatoritega 1000 täis- ja tühjakslaadimise tsüklit ning analüüsiti, kuidas tsüklite lõikes rakkude mahtuvus ning takistus muutus. Tsüklite käigus laeti superkondensaatori rakk konstantse pingelaotuskiirusega täis kuni seatud pinge saavutamiseni ning seejärel toimus samuti tühjaks laadimine. Eluea analüüsides jätkati elektrolüütide uurimist, mis eelnevates eritakistuse ja erimahtuvuse analüüsides lootustandvaid tulemusi näitasid. Nendeks olid kaks orgaanilist elektrolüüti (1,5M SBP-BF₄/ACN ja 1,5M EMIIm-TFSI/ACN) ning kaks vesilahuse elektrolüüti (1M NaNO₃ ja 1M KNO₃). Orgaaniliste elektrolüütide puhul oli saavutatav maksimaalse pinge väärtus 2,3 V, vesilahuse elektrolüütide puhul 1 V laotuskiirusega 20 mVs⁻¹. Eritakistuse uurimiseks elueas korraldati eelmise peatüki joonisel 11 kujutatud EIS meetodi katsed samadel tingimustel (10-1000 Hz vahemikus, pingega 0V) enne ja peale 1000 täis- ja tühjakslaadimise tsüklit. Mahtuvuse ja takistuse

muutust eluea jooksul on kujutatud tabelis 2, takistuse muutus on kujutatud joonisel 12.

Vesilahuste, 1M KNO₃ ja 1M NaNO₃ puhul oli märgata takistuse langust tsükleerimise käigus, mis ei ole tüüpiline protsess kondensaatori elueale (vaata joonis 12 ja tabel 2). Takistuse alanemine eluea jooksul võib olla põhjustatud tsükleerimise käigus toimuva elektroodi materjali edasise aktiveerimise protsessist, mille käigus elektrolüüt tungib sügavamale elektroodi pooride sisse, põhjustades mahtuvuse suurenemist [79] ning sellega seonduvalt takistuse vähenemist [95].

Mõlema orgaanilise elektrolüüdi 1,5M EMIm-TFSI/ACN ja 1,5M SBP-BF₄/ACN puhul oli märgata takistuse kasvu elueas (joonis 12 ning tabel 2). Tegemist on normaalse superkondensaatori eluea testile järgneva takistuse kasvu ja mahtuvuse langusega, millega väheneb seadme energiatihedus ja võimsus [96]. Töö käigus superkondensaatorile mõjuva temperatuuri kasv põhjustab elektrolüüdi aurustumist ning kiirendab elektroodi ja elektrolüüdi piirpinnal toimuvaid lagunemisreaktsioone. Elektrolüüdi ja elektroodi vaheliste oksüdeerimise ja redutseerimise reaktsioonidest tekkivad ained ladestuvad elektroodi pinnale ja blokeerivad elektroodi poore. Kasvav temperatuur võib põhjustada ka volukollektori oksüdeerumist, mille tulemusena süsteemi takistus tõuseb [80].



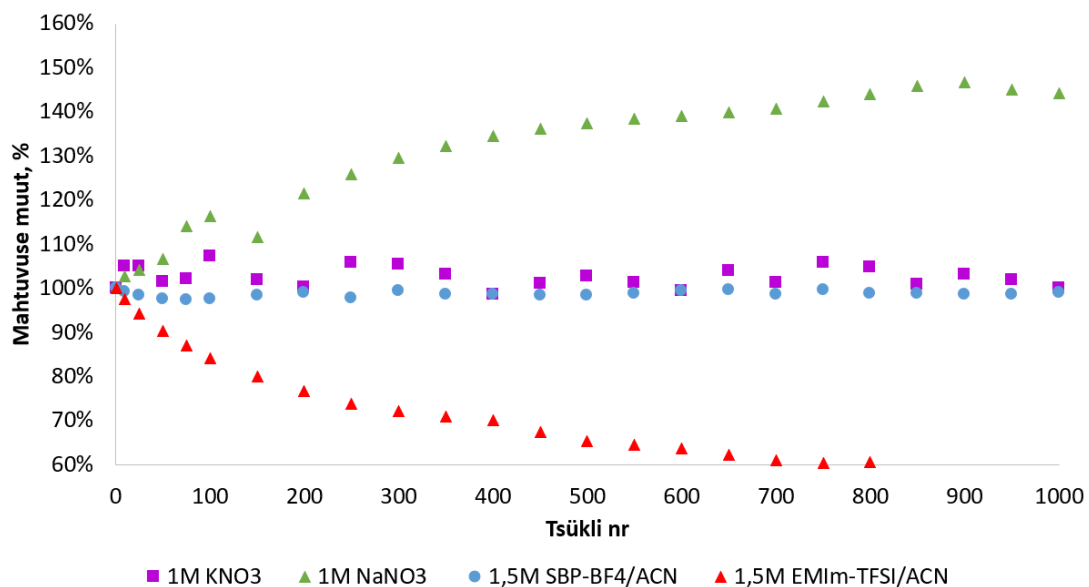
Joonis 12: Erinevate elektrolüütide eritakistuse muutumine elueas 10-1000 Hz sageduste vahemikus, enne ja peale 1000 täis- ja tühjakslaadimise tsükli.

Takistuse ja mahtuvuse muutus elueas, 1. ja 1000. tsükli võrdluses			
Elektrolüüt	Takistus (100 Hz)	Takistus (1000 Hz)	Mahtuvus
1M KNO₃	76%	85%	103%
1M NaNO₃	83%	99%	142%
1,5M EMIm-TFSI/ACN	141%	143%	55%
1,5M SBP-BF₄/ACN	127%	110%	99%

Tabel 2: Takistuse (inglise keeles *series resistance*) ja mahtuvuse muutus elueas.

Mahtuvuse muutus tsüklite lõikes on toodud joonisel 13. 1M NaNO₃ vesilahuse elektrolüüdi puhul täheldatud mahtuvuse kasvu põhjus tsüklite lõikes on seotud elektrolüüdi edasise adsorptsiooniga [79]. Teise vesilahuse elektrolüüdi 1M KNO₃ ning orgaanilise 1,5M SBP-BF₄/ACN elektrolüüdi mahtuvus jäi eluea lõikes valdavalt samale tasemele, kõikides 99-107% vahemikus.

Juba 150. tsükliks langes lubatud mahtuvuse tasemest (80% esialgsest mahtuvusest) madalamale 1,5M EMIm-TFSI/ACN orgaaniline elektrolüüt, mis kaotas 1000. tsükli jooksul poole oma esialgsest mahtuvusest. Mahtuvuse langust mõjutavad superkondensaatori rakule rakendatav vool ning elektrivälja mõjumise ajaline kestus [97], seda võib põhjustada ka elektroodi efektiivpinna vähenemine ja muutused elektrolüüdi juhtivuses ionide arvu languse tõttu [78]. Orgaanilise 1,5M EMIm-TFSI/ACN elektrolüüdi puhul toimunud kiire ja märkimisväärne mahtuvuse langus võib olla põhjustatud elektrolüüdis esinevatest ebapuhtustest. Ebapuhtused võivad olla näiteks hapnikku sisaldavad funktsionaalgrupid ja vesi, seda eriti orgaaniliste elektrolüütide ja ionvedelike puhul. Ebapuhtuste põhjustatud oksüdeerimise ja redutseerimise kõrvalreaktsioonid ning ionide difusiooni langus avalduvad superkondensaatori eluea kestuse languses [80].



Joonis 13: Erinevate elektrolütide mahtuvuse muutus elueas, 0-1000 täis- ja tühjakslaadimise tsüklite lõikes.

Orgaaniliste ja vesilahuse elektrolütidega sooritatud eluea mahtuvuse katsetulemuste põhjal saavutati karbiidse süsinikul baseeruvat kiulist CDC/CB/PAN/DMF/IL elektroodi sisaldava superkondensaatori rakuga nii vesilahuse elektrolütidega (1M NaNO₃, 1M KNO₃) kui ka orgaanilise 1,5M SBP-BF₄/ACN elektrolütidega kiuliste elektroodidega kondensaatoritele omane stabiilne eluiga.

KOKKUVÕTE

„Vesilahuse ja mitte vesilahuse elektrolüütide mõju kiuliste superkondensaatorite elueale“ nimelise bakalaureustöö põhieesmärk oli analüüsida vesilahuste ja mitte vesilahuste elektrolüütide mõju kiuliste superkondensaatorite elektrodide elueale sümmeetrilistes katserakkudes. Antud lõputöö uudsus seisneb vähe uuritud elektroketruse meetodil valmistatud ning varasemalt välja arendatud retsepti põhjal valmistatud elektrodide ning valitud elektrolüütide koosmõju uurimises, keskendudes superkondensaatori rakkude elueale.

Elektroketruse meetodiga on võimalik valmistada kõrge eripinna ning -mahtuvusega, väikese läbimõõduga, painduvaid ja vastupidavaid elektroode, mille valmistamise protsess on lihtne ja soodne. Erinevalt varasematest elektroketrust kasutanud energia talletamise seadmetest ei vajanud käesolevas töös kasutatud elektroodi matt märkimisväärset järeltöötlust, näiteks pürolüüsi ja karboniseerimist.

Uuritud superkondensaatori rakkude integreeritud erimahtuvuse ning eritakistuse põhjal osutus parimaks vesilahuse elektrolüüdiks 1M NaNO₃ ning parimaks orgaaniliseks elektrolüüdiks 1,5M SBP-BF₄/ACN. Mainitud elektrolüüte sisaldanud testrakkude eritakistus oli madalam ning erimahtuvus kõrgem võrreldes ülejäänud uuritud elektrolüütide tulemustega. Eluea mahtuvuse katsetulemuste põhjal ilmnes, et mõlema vesilahuse elektrolüütidega (1M NaNO₃, 1M KNO₃) kui ka orgaanilise 1,5M SBP-BF₄/ACN elektrolüüdiga koostatud superkondensaatorite katserakkude eluiga oli stabiilne.

Bakalaureusetöö autori hinnangul andsid elektrokedratud CDC/CB/PAN/DMF/IL elektroodi sisaldanud superkondensaatori katserakkudest parimad tulemused need, mis sisaldasid 1M NaNO₃ vesilahuse elektrolüüti ning 1,5M SBP-BF₄/ACN mitte vesilahuse elektrolüüti. Palju tõotavaid tulemusi näidanud 1M NaNO₃ ja 1,5M SBP-BF₄/ACN elektrolüüte tasub koos CDC/CB/PAN/DMF/IL elektrokedratud elektrodiga tulevikus põhjalikumalt uurida, et arendada superkondensaatorite valdkonda.

SUMMARY

The main purpose of the „Influence of aqueous and non aqueous electrolytes on cycle-life with fibrous supercapacitor electrodes“ bachelor thesis was to analyze the influence of aqueous and non aqueous electrolytes on the cycle life of symmetrical supercapacitor cells containing electrospun fibrous electrodes. Producing fibrous CDC based supercapacitor electrodes by electrospinning is a relatively new approach that hasn't been abundantly researched yet. The novelty of this thesis is based on studying cycle life performance influenced by aqueous or non aqueous electrolytes on electrospun CDC based fibrous electrodes, that were created using a recipe developed in previous research articles [1] [2].

The electrospinning method produces flexible and durable electrodes with high specific surface area and capacitance, low thickness, that can be produced using a simple and inexpensive manufacturing process [1] [2]. Unlike previous electrospinning energy storage devices, the electrode mat used in the present bachelor thesis does not require significant post-treatment such as pyrolysis and carbonization [2].

Out of all the analyzed electrolytes, 1M NaNO₃ aqueous electrolyte and 1,5M SBP-BF₄/ACN organic electrolyte displayed the best specific capacitance and series resistance results. The test results of both of these electrolytes showed low series resistance and specific capacitance. Cycle life tests results, especially the specific capacitance results obtained during the cycling process displayed stabile cycle life results for both aqueous electrolytes (1M NaNO₃, 1M KNO₃) and the organic 1,5M SBP-BF₄/ACN electrolyte.

The author of this bachelor thesis speculates, that out of all the supercapacitor cells using the electrospun CDC/CB/PAN/DMF/IL electrode, the cells containing 1M NaNO₃ aqueous electrolyte and 1,5M SBP-BF₄/ACN non aqueous electrolyte displayed the best results throughout all electrochemical analysis tests. Further research and tests should be conducted with supercapacitor cells containing the electrospun CDC/CB/PAN/DMF/IL fibrous electrode alongside the two promising electrolytes (1M NaNO₃, 1,5M SBP-BF₄/ACN).

Kasutatud kirjandus

- [1] S. Malmberg, E. Tarasova, V. Vassiljeva, I. Krasnou, M. Arulepp, A. Krumme. *Fully electrospun durable electrode and electrochemical double-layer capacitor for high frequency applications*. 2018.
- [2] S. Malmberg, M. Arulepp, N. Savest, E. Tarasova, V. Vassiljeva, I. Krasnou, M. Käär, V. Mikli, A. Krumme. *Directly electrospun electrodes for electrical double-layer capacitors from carbide-derived carbon*. 2020.
- [3] G. A. Ragoisha, Y. M. Aniskevich. *False capacitance of supercapacitors*. 2016.
- [4] M. D. Stoller, R. S. Ruoff. *Review of Best Practice Methods for Determining an Electrode Material's Performance for Ultracapacitors*. 2010.
- [5] D. Murray, J. G. Hayes. *Cycle Testing of Supercapacitors for Long-Life Robust Applications*. 2015.
- [6] Gamry Instruments. Testing Super-Capacitors. [Võrgumaterjal] 2018. a. [Tsiteeritud: 25. märts 2020. a.] <https://www.gamry.com/assets/Uploads/resources/Final-Gamry-Testing-Super-Capacitors-Final.pdf>.
- [7] F. K. Ko, Y. Wan. *Introduction to Nanofiber Materials*. 2014.
- [8] A. Haider, S. Haider, I.-K. Kanga. *A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology*. s.l. : Arabian Journal of Chemistry, 2018.
- [9] C. Kim, S.-H. Park, W.-J. Lee, K.-S. Yang. *Characteristics of supercapacitor electrodes of PBI-based carbon nanofiber web prepared by electrospinning*. 2004.
- [10] E. Kostakova, M. Seps, P. Pokorny, D. Lukas. *Study of polycaprolactone wet electrospinning process*. 2014.
- [11] T. D. Brown, P. D. Dalton, D. W. Hutmacher. *Melt electrospinning today: An opportune time for an emerging polymer process*. 2016.
- [12] C. Zhang, F. Feng, H. Zhang. *Emulsion electrospinning: Fundamentals, food applications and prospects*. 2018.
- [13] X. Qin. *Coaxial electrospinning of nanofibers*. 2017.
- [14] Electrospin Tech. *Melt Electrospinning*. 2020. a.
- [15] M. Lourdes Muerza-Cascante, David Haylock, Dietmar W. Hutmacher, Paul D. Dalton. *Melt Electrospinning and Its Technologization in Tissue Engineering*. 2014.
- [16] J. Fang, H. Niu, T. Lin, X. Wang. *Applications of electrospun nanofibers*. 2008.
- [17] J. Yekrang, D. Semnani, M. H. Beigi, S. Karbasi. *Electrospinning of Aligned Medical Grade Polyurethane Nanofibers and Evaluation of Cell-Scaffold Interaction Using SHED Stem Cells*. 2017.
- [18] ElectrospinTech. *Alternative Methods for Fabricating Aligned Electrospun Fibers*. 2015. a.
- [19] R. Asmatulu, W. S. Khan. *Synthesis and Applications of Electrospun Nanofibers*. 2018.
- [20] C. Zhang, X. Yuan, L. Wu, Y. Han, J. Sheng. *Study on morphology of electrospun poly(vinyl alcohol) mats*. 2005.
- [21] K. P. Matabola, R. M. Moutloali. *The influence of electrospinning parameters on the morphology and diameter of poly(vinylidene fluoride) nanofibers—Effect of sodium chloride*. 2013.
- [22] J. M. Deitze, J. D. Kleinmeyer, D. E. A. Harris, N. B. Tan. *The Effect of Processing Variables on the Morphology of Electrospun Nanofibers and Textiles*. 2001.
- [23] J. Pelipenko, J. Kristl, B. Janković, S. Baumgartner, P. Kocbek. *The impact of relative humidity during electrospinning on the morphology and mechanical properties of nanofibers*. 2013.
- [24] Y. Gogotsi. *Nanomaterials Handbook*. 2006.
- [25] V. Presser, M. Heon, Y. Gogotsi. *Carbide-Derived Carbons – From Porous Networks to Nanotubes and Graphene*. 2011.
- [26] A. G. Pandolfo, A. F. Hollenkamp. *Carbon Properties and Their Role in Supercapacitors*. 2006.
- [27] M. Arulepp, J. Leis, M. Lätt, F. Miller, K. Rumma, E. Lust, A. Burke. *The advanced carbide-derived carbon based supercapacitor*. 2006.

- [28] E. N. Hoffman, G. Yushin, T. El-Raghy, Y. Gogotsi, M. Barsoum. *Micro and mesoporosity of carbon derived from ternary and binary metal carbides*. 2008.
- [29] M. Arulepp, J. Leis. *Nanostruktuurne süsinik – tuleviku energiakandja*. 2006.
- [30] 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*. 2003.
- [31] M. Käärik, M. Arulepp, M. Kook, U. Mäeorg, J. Kozlova, V. Sammelselg, A. Perkson, J. Leis. *Characterisation of steam-treated nanoporous carbide-derived carbon of TiC origin: structure and enhanced electrochemical performance*. 2017.
- [32] M. Käärik, M. Arulepp, M. Kook, J. Kozlova, P. Ritslaid, J. Aruväli, U. Mäeorg, V. Sammelselg, J. Leis. *High-performance microporous carbon from deciduous wood-origin metal carbide*. 2018.
- [33] J. Xu, C. Wu, P. Yan, R. Zhang, X. Yue, S. Ge. *Pore characteristics of carbide-derived carbons obtained from carbides with different carbon volume fractions*. 2014.
- [34] M. Käärik. *Katalüsaatorite toime karbiidset päritolu süsinikmaterjalide poorsusele ja mikrostruktuurile*. 2008.
- [35] J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon, P. L. Taberna. *Anomalous Increase in Carbon Capacitance at Pore Sizes Less Than 1 Nanometer*. 2006.
- [36] S. Kondrat, A. A. Kornyshev. *Superionic state in double-layer capacitors with nanoporous electrodes*. 2013.
- [37] L. Trognko, P. Lecante, N. Ratel-Ramond, P. Rozier, B. Daffos, P.-L. Taberna, P. Simon. *TiC-carbide derived carbon electrolyte adsorption study by ways of X-ray scattering analysis*. 2015.
- [38] Maxwell Technologies Inc. *Maxwell Technologies® BOOSTCAP® Ultracapacitors PRODUCT GUIDE*.
- [39] J. Kerns. *What's the Difference Between Batteries and Capacitors?* s.l. : Machine Design, 2015. a.
- [40] J. Hanania, B. Heffernan, J. Jenden, R. Leeson, J. Donev. *Supercapacitor - Energy Education*. s.l. : energyeducation.ca, 2017. a.
- [41] K. Tnurist, T. Thomberg, A. Jänes. *Separator Materials Influence on Supercapacitors Performance in Viscous Electrolytes*. 2014.
- [42] S. Wang, T. Wei, Z. Qi. *Supercapacitor Energy Storage Technology and its Application in Renewable Energy Power Generation System*. 2007.
- [43] Mouser Electronics. *Supercapacitors Find Applications in Hybrid Vehicles, Smartphones, and Energy Harvesting*.
- [44] A. Burke, H. Zhao. *Applications of Supercapacitors in Electric and Hybrid Vehicles*. 2015. a.
- [45] F.-B. Wu, B. Yang, J.-L. Ye. *Grid-Scale Energy Storage Systems and Applications*. 2019.
- [46] N. Kularatna, K. Milani, W. H. Round. *Supercapacitor energy storage in solar application: A design approach to minimize a fundamental loss issue by partitioning the load and the storage device*. 2015.
- [47] X. Yu, H. Xiang, Y. Long, N. Zhao, X. Zhang, J. Xu. *Preparation of porous polyacrylonitrile fibers by electrospinning a ternary system of PAN/DMF/H₂O*. 2010.
- [48] L. Zhang, Y.-L. Hsieh. *Nanoporous ultrahigh specific surface polyacrylonitrile fibres*. 2006.
- [49] C. Kim, Y.-O. Choi, W.-J. Lee, K.-S. Yang. *Supercapacitor performances of activated carbon fiber webs prepared by electrospinning of PMDA-ODA poly(amic acid) solutions*. 2004.
- [50] B.-H. Kim, K. S. Yang, Y. A. Kim, Y. J. Kim, B. An, K. Oshida. *Solvent-induced porosity control of carbon nanofiber webs for supercapacitor*. 2011.
- [51] Y.-W. Ju, G.-R. Choi, H.-R. Jung, C. Kim, K.-S. Yang, W.-J. Lee. *A Hydrous Ruthenium Oxide-Carbon Nanofibers Composite Electrodes Prepared by Electrospinning*. 2007.
- [52] X. Mao, T. A. Hatton, G. C. Rutledge. *A Review of Electrospun Carbon Fibers as Electrode Materials for Energy Storage*. 2014.
- [53] E. Kovalska, C. Kocabas. *Organic electrolytes for graphene-based supercapacitor: Liquid, gel or solid*. 2016.
- [54] A. Balducci. *Electrolytes for high voltage electrochemical double layer capacitors: A perspective article*. 2016.
- [55] R. Ramachandran, F. Wang. *Electrochemical Capacitor Performance: Influence of Aqueous Electrolytes*. s.l. : IntechOpen Limited, 2017. a.

- [56] O. Ibukun, H. K. Jeong. *Effects of Aqueous Electrolytes in Supercapacitors*. 2019.
- [57] Q. Abbas, D. Pajak, E. Frackowiak, F. Béguin. *Effect of binder on the performance of carbon/carbon symmetric capacitors in salt aqueous electrolyte*. 2014.
- [58] FCAD Group. *TEMABF4+ACN*.
- [59] FCAD Group. *SBPBF4+ACN*.
- [60] W. M. Haynes. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 91st edition*. 2010.
- [61] F. Béguin, V. Presser, A. Balducci, E. Frackowiak. *Carbons and Electrolytes for Advanced Supercapacitors*. 2014.
- [62] M.-C. Lin, H. Chen, H. Da. *Ionic Liquids Based Electrolytes for Rechargeable Batteries*. s.l. : Material Matters, 2018. a.
- [63] N. Plylahan, M. Kerner, D.-H. Lim, A. Matic, P. Johansson. *Ionic liquid and hybrid ionic liquid/organic electrolytes for high temperature lithium-ion battery application*. 2016.
- [64] P. Kossyrev. *Carbon black supercapacitors employing thin electrodes*. 2011.
- [65] S. Wang. *Characterization and Analysis of Electrical Conductivity Properties of Nanotube Composites*. 2005.
- [66] N. Blomquist, T. Wells, B. Andres, J. Bäckström, S. Forsberg, H. Olin. *Metal-free supercapacitor with aqueous electrolyte and low-cost carbon materials*. 2017.
- [67] A. A. Ali, G. C. Rutledge. *Hot-pressed electrospun PAN nano fibers: An idea for flexible carbon mat*. 2009.
- [68] C. Zhong, Y. Deng, W. Hu, D. Sun, X. Han, J. Qiao, J. Zhang. *Electrolytes for Electrochemical Supercapacitors*. 2016.
- [69] C. Lämmel, M. Schneider, M. Weiser, A. Michaelis. *Investigations of electrochemical double layer capacitor (EDLC) materials – a comparison of test methods*. 2013.
- [70] H. Wang, L. Pilon. *Physical interpretation of cyclic voltammetry for measuring electric double layer capacitances*. 2011.
- [71] Gamry Instruments, Inc. *Testing Electrochemical Capacitors Part 1 – Cyclic Voltammetry and Leakage Current*. 2012. a.
- [72] W. Boyes. *Instrumentation Reference Book*. 2009.
- [73] Gamry Instruments Inc. *Overview of Electrochemical Impedance Spectroscopy*.
- [74] C. Reece. *An Introduction to Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)*.
- [75] I. Mürsepp. Impedants. *TTÜ*. [Võrgumaterjal] [Tsiteeritud: 20. aprill 2020. a.] https://www.ttu.ee/public/i/ivo-mursepp/1_IRM0110_-_Impedants.pdf.
- [76] PalmSens. *Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)*.
- [77] Maxwell Technologies Inc. *BOOSTCAP® Energy Storage Modules Life Duration Estimation*. 2007. a.
- [78] V. Sedlakova, J. Sikula, J. Majzner, P. Sedlak, T. Kuparowitz, B. Buergler, P. Vasina. *Supercapacitor Degradation Assesment by Power Cycling and Calendar Life Tests*. 2016. a.
- [79] Z.-Yu Jin, A.-H. Lu, Y.-Y. Xu, J.-T. Zhang, W.-C. Li. *Ionic Liquid-Assisted Synthesis of Microporous Carbon Nanosheets for Use in High Rate and Long Cycle Life Supercapacitors*. 2014.
- [80] G. Xiong, A. Kundu, T. S. Fisher. *Thermal Effects in Supercapacitors*. 2015.
- [81] L. F. Aval, M. Ghoranneviss, G. B. Pour. *Graphite nanoparticles paper supercapacitor based on gel electrolyte*. 2018.
- [82] N. Mishra, S. M. Shinde, R. Vishwakarma, S. Kadam, M. Sharon. *MWCNTs Synthesized From Waste Polypropylene Plastics and its Application in Super-capacitors*. 2013.
- [83] National Center for Biotechnology Information, PubChem Database. *Sodium nitrate*.
- [84] National Center for Biotechnology Information, PubChem Database. *Potassium nitrate*.
- [85] A. G. Volkov, S. Paula, D. W. Deamer. *Two mechanisms of permeation of small neutral molecules and hydrated ions across phospholipid bilayers*. 1997.
- [86] T.-S. He, X. Ren, Y.-B. Wang, J.-P. Nie, K.-D. Cai. *Electrochemical performance of reduced graphene oxide in Spiro-(1, 1')-bipyrrrolidinium tetrafluoroborate electrolyte*. 2016.
- [87] M. Saito, S. Kawaharasaki, K. Ito, S. Yamada, K. Hayamizu, S. Seki. *Strategies for fast ion transport in electrochemical capacitor electrolytes from diffusion coefficients, ionic conductivity, viscosity, density and interaction energies based on HSAB theory*. 2017.
- [88] H. Ohno. *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*. 2011.

- [89] Z. Karimzadeh, S. A. A. Hosseini, F. Deyhimi. *Using Monte Carlo simulation to compute osmotic coefficients of aqueous solutions of ionic liquids*. 2010.
- [90] Garmanage: R. Gallay. *Frequency*.
- [91] J. Leddy. *Proceedings of the International Symposium on New Directions in Electroanalytical Chemistry*. 1996.
- [92] D. Weingarh, M. Zeiger, N. Jäckel, M. Aslan, G. Feng, V. Presser. *Graphitization as a Universal Tool to Tailor the Potential-Dependent Capacitance of Carbon Supercapacitors*. 2014.
- [93] F. Rafik, H. Gualous, R. Gallay, A. Crausaz, A. Berthon. *Frequency, thermal and voltage supercapacitor characterization and modeling*. 2006.
- [94] A. R. Koh, B. Hwang, K. C. Roh, K. Kim. *The effect of the ionic size of small quaternary ammonium BF₄ salts on electrochemical double layer capacitors*. 2014.
- [95] K. Scholberg. *Why does high capacitance correspond to low impedance and vice versa? Physically, why do capacitors increase in impedance when you lower frequency, and vice versa?* 2017. a.
- [96] A. Yu, V. Chabot, J. Zhang. *Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Delivery: Fundamentals and Applications*. 2013.
- [97] T. Kuparowitz, V. Sedlakova, J. Sikula, J. Majzner, P. Sedlak. *Supercapacitor Degradation and Reliability*. 2017.
- [98] Laboratory Supply Network, Inc. *Ultrasonic Homogenization*.
- [99] PalmSens. *Cyclic voltammetry*.
- [100] CrystalMaker. *Elements, Atomic Radii and the Periodic Table*.
- [101] H. Ohnos. *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*. 2005.
- [102] S. R. S. Prabakaran, M. Siluvai Michael. *Nanotechnology in Advanced Electrochemical Power Sources*. 2014.
- [103] B. Andres, S. Forsberg, A. P. Vilches, R. Zhang, H. Andersson, M. Hummelgård, J. Bäckström, H. Olin. *Supercapacitors with graphene coated paper electrodes*. 2012.
- [104] J. Hou, W. Jang, S. Kim, J.-H. Kim, H. Byun. *Rapid formation of polyimide nanofiber membranes via hot-press treatment and their performance as Li-ion battery separators*. 2018.
- [105] L. Persano, A. Camposeo, C. Tekmen, D. Pisignano. *Industrial Upscaling of Electrospinning and Applications of Polymer Nanofibers: A Review*. 2013.
- [106] N. Savest, T. Plamus, E. Tarasova, M. Viirsalu, I. Krasnou, V. Gudkova, K.-A. Küppar, A. Krumme. *The effect of ionic liquids on the conductivity of electrospun polyacrylonitrile membranes*. 2016.
- [107] P. Kreczanik, P. Venet, A. Hijazi, C. Guy. *Study of Supercapacitor Aging and Lifetime Estimation According to Voltage, Temperature, and RMS Current*. 2014.
- [108] S. Moon, J. Choi, R. J. Farris. *Highly porous polyacrylonitrile/polystyrene nanofibers by electrospinning*. 2008.
- [109] T. Pal, C. Beck, D. Lessnich, M. Vogel. *Effects of Silica Surfaces on the Structure and Dynamics of Room Temperature Ionic Liquids: A Molecular Dynamics Simulation Study*. 2017.
- [110] X. Zhang, Y. Lu. *Centrifugal Spinning: An Alternative Approach to Fabricate Nanofibers at High Speed and Low Cost*. 2014.
- [111] X. Yu, D. Ruan, C. Wu, J. Wang, Z. Shi. *Spiro-(1,1')-bipyrrrolidinium tetrafluoroborate salt as high voltage electrolyte for electric double layer capacitors*. 2014.