



TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL
INSENERITEADUSKOND
Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

ELEKTROKEEMILISE LÕHUSTAMISE RAKENDAMINE GRAFIIDIPULBRILE

ELECTROCHEMICAL EXFOLIATION OF GRAPHITE POWDER

BAKALAUREUSETÖÖ

Üliõpilane: Kadri Jürissaar

Üliõpilaskood: 185669 EANB

Juhendaja: Ph. D. Kerli Liivand, teadur

Keemilise ja Bioloogilise Füüsika
Instituut

Tallinn 2021

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.

“1” juuni 2021

Autor: allkirjastatud digitaalselt

Töö vastab bakalaureusetööle esitatud nõuetele

“1” juuni 2021

Juhendaja: allkirjastatud digitaalselt

Kaitsmisele lubatud

“1” juuni 2021

Kaitsmiskomisjoni esimees Tiia Plamus, allkirjastatud digitaalselt

LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

Üliõpilane: Kadri Jürissaar, 185669 EANB
Õppekava, peeriala: EANB16/17, materjalitehnoloogia
Juhendaja(d): teadur, Kerli Liivand, 639 8300

Lõputöö teema:

Elektrokeemilise lõhustamise rakendamine grafiidipulbrile
Electrochemical exfoliation of graphite powder

Lõputöö põhieesmärgid:

1. Elektrokeemilise lõhustamise rakendamine grafiidipulbrile
2. Elektrolüüdi kontsentratsiooni, rakendatava voolu, Pt-elektroodi suuruse ja protsessi kestuse mõju uurimine elektrokeemiliselt lõhustatud grafiidimaterjalile

Lõputöö etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Kirjandusega tutvumine ja tegevusplaani koostamine	30.10.2021
2.	Süsteemi ülesehituse ja parameetrite optimeerimine	30.04.2021
3.	Katsetulemuste jooksev analüüs	30.04.2021
4.	Koondjäreldeste tegemine, töö vormistamine ja esitamine	31.05.2021

Töö keel: eesti keel

Lõputöö esitamise tähtaeg: "1" juuni 2021

Üliõpilane: Kadri Jürissaar allkirjastatud digitaalselt "1" juuni 2021
Juhendaja: Kerli Liivand allkirjastatud digitaalselt "1" juuni 2021
Programmijuht: Tiia Plamus allkirjastatud digitaalselt "1" juuni 2021

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks¹

Mina Kadri Jürissaar

1. Annan Tallinna Tehnikaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose "Elektrokeemilise lõhustamise rakendamine grafiidipulbrile"

mille juhendaja on Kerli Liivand

1.1 reprodutseerimiseks lõputöö säilitamise ja elektroonse avaldamise eesmärgil, sh Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogusse lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2 üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tallinna Tehnikaülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogu kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. Olen teadlik, et käesoleva lihtlitsentsi punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest ning muudest õigusaktidest tulenevaid õigusi.

1. juuni 2021

¹ Lihtlitsents ei kehti juurdepääsupiirangu kehtivuse ajal vastavalt üliõpilase taotlusele lõputööle juurdepääsupiirangu kehtestamiseks, mis on allkirjastatud teaduskonna dekaani poolt, välja arvatud ülikooli õigus lõputööd reprodutseerida üksnes säilitamise eesmärgil. Kui lõputöö on loonud kaks või enam isikut oma ühise loomingu tegevusega ning lõputöö kaas- või ühisautor(id) ei ole andnud lõputööd kaitsvale üliõpilasele kindlaksmääratud tähtajaks nõusolekut lõputöö reprodutseerimiseks ja avalikustamiseks vastavalt lihtlitsentsi punktidele 1.1. ja 1.2, siis lihtlitsents nimetatud tähtaja jooksul ei kehti.

SISUKORD

LÜHENDITE JA TÄHISTE LOETELU	6
SISSEJUHATUS	8
1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE	9
1.1 Grafiidi omadused ja rakendamine	9
1.2 Grafiidi lõhustamine	10
1.3 Elektrokeemiline lõhustamine	11
1.3.1 Anoodse lõhustamise mehhanism	12
1.3.2 Elektrolüüdi mõju elektrokeemilisele lõhustamisprotsessile	13
1.3.3 Pinge mõju elektrokeemilisele lõhustamisprotsessile	14
1.3.4 Grafiitelektroodi valik	15
1.3.5 Lähtegrafiidi eeltöötlus	16
1.4 Elektrokeemiliselt lõhustatud grafiidi karakteriseerimine	17
1.4.1 Röntgendifraktsioonanalüüs	17
2. EKSPERIMENTAALNE OSA	19
2.1 Lähtegrafiit ning selle eeltöötlus	19
2.2 Grafiidi elektrokeemiline lõhustamine	20
2.3 Lõhustatud süsinikmaterjali karakteriseerimine	21
2.3.1 Massianalüüs	22
2.3.2 Röntgendifraktsioonanalüüs	22
3. KATSETULEMUSTE ANALÜÜS JA ARUTELU	23
3.1 Ümbertöödeldud lähtegrafiidi ja eeltöödeldud grafiidi karakteriseerimine	23
3.2 Pt-elektroodi suuruse mõju elektrokeemilisele lõhustamisprotsessile	27
3.3 Katse kestuse mõju elektrokeemilisele lõhustamisprotsessile	31
3.4 Elektrolüüdi kontsentratsiooni mõju elektrokeemilisele lõhustamisprotsessile ..	34
3.5 Rakendatava voolu mõju elektrokeemilisele lõhustamisprotsessile	39
KOKKUVÕTE	43
SUMMARY	44
KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU	45
LISAD	47

LÜHENDITE JA TÄHISTE LOETELU

Cl ⁻	klooriioon
ClO ₄ ⁻	perkloraatioon
<i>d</i>	analüüsitava materjali kihtide vaheline kaugus
<i>D</i>	kristalliidi keskmine suurus kihtide ristisuunas
<i>h</i>	pinna ehk Milleri indeks
HBr	vesinikbromiidhape
HCl	vesinikkloriidhape
HNO ₃	nitraathape
H ₂ SO ₄	sulfaathape
HSO ₃ ⁻	vesiniksulfiidioon
<i>k</i>	pinna ehk Milleri indeks
<i>K</i>	numbriline suurus, nn kristalliidi kuju iseloomustav suurus
KOH	kaaliumhüdrosiid
<i>l</i>	pinna ehk Milleri indeks
Li ⁺ -ioon	liitiumioon
<i>n</i>	kihtide arv materjali struktuuris, mis loetakse alati võrdseks arvuga 1
<i>N</i>	kihtide arv uuritavas materjalis
NaCl	naatriumkloriid
(NH ₄) ₂ SO ₄	ammooniumsulfaat
NMP	<i>N</i> -metüül-2-pürrolidoon
NO ₃ ⁻	nitraatioon
O ₂	hapnik
OH ⁻	hüdrosiidioon
PETE	polüetüleentereftalaat
pH	vesinikioonide kontsentratsioon keskkonnas
p/min	pööret minutis
PO ₄ ³⁻	fosfaatioon
Pt-elektrood	platinaelektrood
PTFE	polütetrafluoroetüleen
Pt-traat	platinatraat
Pt-võrk	platinavõrk
PVDF	polüvinülideenfluoriid
R ₄ N ⁺	kvaternaarne ammooniumioon
SEM	skaneeriv elektronmikroskoop
SO ₂	sulfaatdioksiid
SO ₄ ²⁻	sulfaatioon

suht. ühikud	suhtelised ühikud
XRD	röntgendifraktsioonanalüüs
β	XRD piigi poolkõrguse poollaius
θ	röntgenkiirte proovile langemise nurk
λ	XRD-s kasutatavate röntgenkiirte karakteristik lainepikkus

SISSEJUHATUS

Tehnoloogia kiire areng ja riikide seatud kliimaeesmärgid tingivad üha suureneva nõudluse ressursside ja (toor)materjalide järele. Prognoosid näevad ette, et järgmise 50 aasta jooksul suureneb maailmas toorme vajadus rohkem kui kaks korda, praegused tarnijad aga ei pruugi suuta seda nõudlust rahuldada [1]. Seepärast on hakatud tähelepanu pöörama ringmajanduse juurutamisele ja materjalide taaskasutuse soodustamisele. Euroopa Komisjon on nimetanud majanduslikult kõige olulisemad ja suurema tarneriskiga toorained kriitilise tähtsusega tooraineteks. Süsiniku kristallvõrega allotroop, looduslik grafiit on kriitilise tähtsusega toorainete nimekirjas juba 2011. aastast [1].

Kaasaskantavas elektroonikas ja elektrilistes sõiduvahendites kasutatakse Li-ioon akusid, mille anoodi üheks põhikomponendiks on grafiit. Li-ioon akusid on kasutusel laialdaselt, kuid nende eluiga on lühike, mistõttu satub koos akudega jäätmete hulka ka suures koguses grafiiti, ehkki seda oleks võimalik taaskasutada. Ümbertöödeldud grafiiti on edukalt eraldatud Li-ioon akudest, kuid ümbertöötlemise kõrval on oluline leida eraldatud grafiidile kui sekundaarsele toorainele uued võimalikud kasutusala, näiteks grafeeni lähtematerjalina.

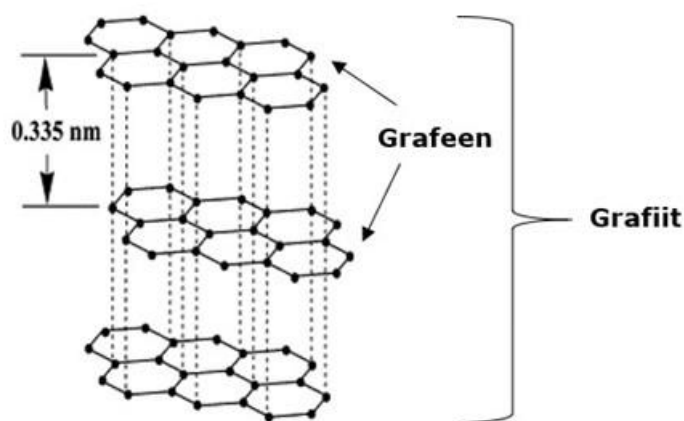
Grafeeni on toodetud grafiidist elektrokeemilise lõhustamise meetodiga, mis on lihtne, keskkonnasõbralik ning soodne. Elektrokeemilise lõhustamise meetodiga on edukalt lõhustatud grafiiti, mis on grafiitkanga või kõrgorienteeritud grafiidivarda kujul. Selle uurimistöö raames uuritakse, kas elektrokeemilise lõhustamise meetodit on võimalik rakendada grafiidipulbrile ning kas protsessi saadus on ühekihiline grafeen, mõnekihiline grafeen või mitmekümnekihiline grafiidimaterjal. Lähtegrafiidipulber eraldatakse kasutatud Li-ioon akudest. Elektrokeemilise lõhustamise protsessi tarbeks grafiidipulber survestatakse ja liidetakse Pt-elektroodi abil elektrivooluringiga. Töö käigus uuritakse ka Pt-elektroodi, protsessi kestuse, elektrolüüdi kontsentratsiooni ja rakendatava voolu mõju elektrokeemiliselt lõhustatud grafiidimaterjalile.

Märksõnad: ümbertöödeldud grafiit, elektrokeemiline lõhustamine, röntgendifraktsioonanalüüs, mõnekihiline grafiit, bakalaureusetöö

1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

1.1 Grafiidi omadused ja rakendamine

Grafiit on süsiniku kristallvõrega allotroop. Ülestikku asetsevad ja kolmemõõtmelisele korrapärale alluvad grafeeni kihid moodustavad grafiidi (joonis 1.1) [2]. Grafeen on ühe aatomi paksune kiht, kus iga sp^2 -hübridisatsioonis olev süsinikuaatom on seotud kolme naaberaatomiga mittekompaktses kärjestruktuuris [3]. Grafiidi moodustavate grafeeni kihtide vahel mõjuvad van der Waalsi jõud ning kihtidevaheline kaugus kristallvõres on 0,335 nm [4].



Joonis 1.1 Grafiit ja grafeen [4]

Grafiiti on tuntud juba sadu aastaid. Hallist mustani varieeruva värvuse ja metalse läikega grafiit on tahke rabe materjal, millel on nii metallidele kui ka mitmetallidele iseloomulikud omadused, mis võimaldavad kasutada grafiiti mitmetes erinevates valdkondades.

Tänu delokaliseeritud π -sidemele on grafiidil hea soojus- ja elektrijuhtivus nagu metallidel [2]. Seepärast kasutatakse grafiiti elektrodide, patareide ja kütuseelementide valmistamiseks [5]. Grafiidi mitmetalliliste omaduste hulka kuulub anisotroopsus, mis on tingitud grafeeni kihi suunaliselt mõjuvate tugevate π -sidemete ja grafeeni kihiga risti mõjuvate van der Waalsi jõudude suuruste erinevusest [6]. Seetõttu on grafiidi elastsusmoodul grafeeni kihi suunas suurem kui kihiga risti [4]. Üks olulisemaid grafiidi mitmetallilisi omadusi on määrimisvõime, mis on tingitud grafeeni

kihtide vahel mõjuvatest nõrkadest van der Waalsi jõududest, mille tõttu saavad kihid üksteise suhtes libiseda [6].

Grafiitkomposiitide tootmiseks tuleb lõhustada grafiit ehk grafiidi kihid üksteisest eraldada, misjärel need dispergeeritakse ühtlaselt polümeerses maatriksis [4]. Grafiidi lõhustamise protsess on üks võimalikest viisidest toota grafeeni. Grafeenil on erakordsed mehaanilised, keemilised, elektrilised ja optilised omadused, mis võimaldavad kasutada grafeeni või selle komposiitmaterjale masinatööstuses [7], optilistes ja luminescentsseadmetes [8,9], enegiasalvestites ja -muundurites [10], elektroonikas [11]. Hinnanguliselt on 2026. aastaks nõudlus grafeeni järele rohkem kui 4100 tonni aastas [10].

Looduses eksisteerib grafiit peamiselt mineraalina, loodusliku grafiidina [4]. 2020. aastal hinnati loodusliku grafiidi tagavaraks maailmas rohkem kui 800 miljonit kuupmeetrit, suurimad reservid asuvad Türgis, Hiinas ja Brasiilias [12]. 2019. aastal tarnis Hiina rohkem kui 90% maailma amorfse grafiidi kogusest ja umbes kaks kolmandikku grafiidiliistakutest [13]. 2020. aastal importis Euroopa Liit 47% looduslikust grafiidist Hiinast [1]. OECD prognoos näeb ette üleilmse materjalikasutuse suurenemist 2011.-2060. aastal enam kui 2 korda [1]. Võttes arvesse pidevalt kasvavat nõudlust ja sellega kaasnevaid võimalikke tarneprobleeme, on Euroopa Komisjon lisanud loodusliku grafiidi kriitilise tähtsusega toorainete nimekirja [1]. Lähitulevikus tekkivat nõudlust grafiidi järele aitab rahuldada grafiidi ümbertöötlemine sekundaarseks tooraineks ning sellele võimalike uute rakenduste leidmine.

1.2 Grafiidi lõhustamine

Grafiidi lõhustamiseks on välja töötatud mitmeid meetodeid: füüsikaline lõhustamine, keemiline oksüdeerimine, ultrahelitöötlus, elektrokeemiline lõhustamine, mis kõik põhinevad lähtegrafiidist grafeeni tootmisel lõhustamise või eraldamise teel [7,8]. Esmakordselt eraldati grafeen mehaanilise lõhustamisega grafiidist. Mehaaniline lõhustamine annab siiani kõige kõrgema kvaliteediga grafeeni, ent seda meetodit ei ole võimalik rakendada suurtootmises [8].

Levinuim grafeeni tootmise viis on Hummeri meetod, mis põhineb keemilisel oksüdeerimisel. Hummeri meetodil oksüdeeritakse grafiit tugevalt oksüdeerivas lahusekeskkonnas grafeenoksiidiks, mis järeltöötluse käigus redutseeritakse grafeeniks

[9,14]. Hummeri meetodis kasutatakse väga söövitavaid ja plahvatusohtlikke kemikaale ning protsessi käigus tekib suur kogus ohtlikke jäätmeid, mistõttu on vaja leida grafiidi lõhustamiseks ja grafeeni tootmiseks keskkonnasõbralikemaid alternatiive [9].

1.3 Elektrokeemiline lõhustamine

Viimasel kümnendil on grafeeni tootmiseks tähelepanu köitnud elektrokeemilise lõhustamise meetod, mis on teiste meetoditega võrreldes lihtsam, odavam ja keskkonnasõbralikum. Elektrokeemilisel lõhustamisel lõhustatakse grafiit elektrivoolu toimel väiksema kihtide arvuga grafiidiosakesteks, mõnel juhul isegi ühe- või paarikihiliseks grafeeniks. Erinevalt teistest meetoditest on elektrokeemilise lõhustamise protsessi parameetrite muutmise võrdlemisi lihtne ning seeläbi on võimalik sünteesida soovitud omadustega lõhustatud grafiidimaterjali [2]. Sellest tulenevalt peetakse elektrokeemilist lõhustamist paljulubavaks meetodiks grafeeni suurtootmiseks [9,15].

Ehkki elektrokeemilist lõhustamist peetakse grafiidi lõhustamises ja grafeeni tootmises suhteliselt uudseks meetodiks, on seda meetodit rakendatud metallitööstuses juba mitu kümnendit [7]. Elektrokeemilisel lõhustamisel kasutatakse kaheelektroodset süsteemi, mis koosneb elektrolüüti asetatud tööelektroodist (lähtegrafiit) ja abielektroodist, mis sulgeb vooluringi. Elektroodid asetsevad elektrolüüdis vertikaalselt ja teineteisega paralleelselt. Elektrivoolu rakendudes liiguvad ioonid elektrolüüdist tööelektroodile, interkaleeruvad grafiidi kihtide vahele, kus toimub nende redutseerumine või oksüdeerumine.

Olenevalt lähtegrafiidile rakendatud voolust eristatakse katoodset ja anoodset lõhustamisprotsessi [2]. Katoodset lõhustamisprotsessis rakendatakse lähtegrafiidile negatiivset voolu ning grafiidi lõhustamine toimub katioonide interkaleerumisel grafiidi kihtide vahele. Elektrolüüdina kasutatakse orgaanilisi lahusteid (nt polükarbonaat, atsetonitriil, dimetüülsulfoksiid), milles lahustuvad soolad annavad Li^+ - või R_4N^+ - ioone [15]. Madala saagise, elektrolüüdi kalliduse ja võimaliku keskkonnareostuse tõttu ei ole katoodne lõhustamine sobiv meetod masstootmiseks [15].

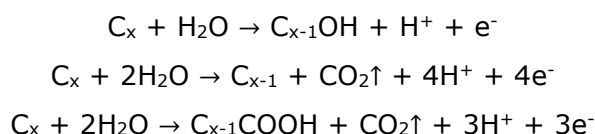
Viimastel aastatel on kasvanud anoodse lõhustamise osakaal. Anoodne lõhustamisprotsess toimub vesilahustes ning annab kõrget saagist. Kirjanduse andmetel võib anoodset lõhustamisel toodetud grafeen olla kvaliteedi poolest

ligilähedane ülipuhtale grafeenile [16]. Ühtlasi võimaldab anoodne lõhustamine ühitada grafeeni tootmise ja dopeerimise protsessid, pakkudes üheetapilist meetodit funktsionaliseeritud grafeenmaterjalide tootmiseks [15].

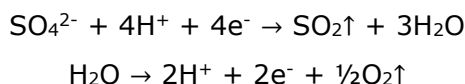
1.3.1 Anoodse lõhustamise mehhanism

Anoodset lõhustamisel rakendatakse tööelektroodile, milleks on lähtegrafiit, positiivset voolu. Anoodset lõhustamist viiakse läbi elektrolüüdiga, mis sisaldab SO_4^{2-} -, HSO_3^- -, NO_3^- -, PO_4^{3-} -, ClO_4^- või halogeensoolade ioone [15].

Ehkki elektrokeemilise lõhustamise mehhanism ei ole veel peensusteni selge, on välja pakutud järgnev mehhanism [17,18]. Elektrivoolu rakendamisel toimub elektrolüütiline dissotsiatsioon: katoodil vee elektrolüüs radikaalideks ning soola dissotsiatsioon anioonideks ja katioonideks. Nukleofiilsed radikaalid atakeerivad sp^2 -hübridisatsioonis olevaid süsinikuaatomeid, tekivad hüdroksüülrühmad (OH^-). Hüdroksüülrühmad võivad kondenseeruda epoksüülrühmadeks või oksüdeeruda karbonüül- ja edasi ka karboksüülrühmadeks.



Nende protsesside mõjul paisutatakse grafiidi struktuuri nii palju, et kihtide vahele saavad interkaleeruda anoodile liikunud negatiivse laenguga ioonid (nt SO_4^{2-}). Anoodil vesi oksüdeerub ja anioonid redutseeruvad gaasiliste ainete molekulideks (O_2 , SO_2). Gaasimolekulid suruvad eraldumise käigus laiali grafiidi kihid. Kui kihte laiali suruvad jõud ületavad grafiidi kihte koos hoidva van der Waalsi jõu, eraldatakse grafeeni või mitmekihiline grafiidi kiht.



Grafiidi elektrokeemilise lõhustamise eesmärgiks on saada võimalikult kvaliteetne, see tähendab vähe oksüdeerunud, ühe- või paarikihiline ja suure lateraalmõõduga grafeen. Kihtide arvu ning grafeeni struktuuris olevate defektide või lisandite hulga kasvades vähenevad ühekihilisele grafeenile iseloomulikud suurepäraseks omadused [19]. Erinevate parameetrite mõju elektrokeemilisele lõhustamisprotsessile on uuritud kahel peamisel põhjusel: kvaliteetse süsinikmaterjali tootmiseks ja elektrokeemilise

lõhustamisprotsessi optimeerimiseks grafeeni masstootmise tarbeks. Järgnevalt antakse ülevaade elektrolüüdi ja rakendatud pinge mõjust anoodsele lõhustamisele, need parameetrid mõjutavad enim toimuvat protsessi [20].

1.3.2 Elektrolüüdi mõju elektrokeemilisele lõhustamisprotsessile

Mitmed uurimisgrupid on uurinud erineva keemilise koostise ja kontsentratsiooniga elektrolüütide mõju elektrokeemilisele lõhustamisprotsessile. Su ja teised [21] uurisid erinevate elektrolüütide, nagu HBr, HCl, HNO₃ ja H₂SO₄ sobivust paarikihilise grafeeni sünteesiks. Head lõhustamisefektiivsust näitasid ainult H₂SO₄ sisaldavad elektrolüüdid. Hsieh ja teised [18] kirjutasid, et grafiidipulga elektrokeemiline lõhustamine 2 M H₂SO₄ elektrolüüdis andis vähem kui ühe tunni jooksul 1,8 g grafeeni. Wu ja teised [22] sukeldasid grafiidipulga 10 M H₂SO₄ elektrolüüti ning rakendasid sellele madalat pinget, mille tulemusel paari- ja mõnekihiline grafeen moodustas enam kui 80% sünteesitud materjalist.

Valides elektrolüüdiks H₂SO₄, toimub elektrokeemiline lõhustamisprotsess väga intensiivselt ning katsest saadud süsinikmaterjal on tugevasti oksüdeerunud ning suure hulga defektidega [21]. Elektrokeemilise lõhustamisprotsessi käigus toimuva oksüdeerumise vähendamiseks lisasid Jung ja teised [23] 0,2 M H₂SO₄ lahusele KOH lahust ning täheldasid, et madalamate KOH kontsentratsioonide puhul saadi õhemad ja väiksemad grafeenilehed.

Oksüdeerumise vähendamiseks võib happelise elektrolüüdi asendada neutraalsema pH-ga elektrolüüdiga. Parvez ja teised [17] uurisid erinevate anorgaaniliste soolade vesilahuseid elektrolüüdina ning leidsid, et anioonide ClO₄⁻, Cl⁻ ja NO₃⁻ juuresolekul ei toimu praktiliselt mingisugust grafiidi elektrokeemilist lõhustamist. Parim tulemus (rohkem kui 75%) saadi SO₄²⁻-ioone sisaldavate elektrolüütide, nagu (NH₄)₂SO₄ vesilahuse (pH=5-6) puhul, kui lähtegrafiidile rakendati pinget 10 V. Ka teised teadustööd on näidanud, et grafiidi elektrokeemiline lõhustamine (NH₄)₂SO₄ vesilahuses annab häid tulemusi [10,24,25]. SO₄²⁻-iooni sobivust elektrokeemilises lõhustamisprotsessis põhjendatakse iooni suuruse ja grafiidi kihtide vahelise kauguse sarnasusega (vastavalt 0,46 ja 0,34 nm), aga ka SO₄²⁻-iooni madalama redokspotentsiaaliga, võrreldes teiste võimalike anioonidega [2,18].

Lisaks uurisid Parvez ja teised elektrolüüdi kontsentratsiooni mõju elektrokeemilisele lõhustamisprotsessile. Nad täheldasid, et protsess kulgeb (NH₄)₂SO₄ vesilahuses lõpuni

kontsentratsiooni vahemikus 0,01 M kuni 1 M. Uurimisrühm pakkus välja, et madalamate kontsentratsioonide korral ei jätku interkaleerumiseks SO_4^{2-} -ioone ning seetõttu lõhustatakse grafiiti vähesel määral. Elektrolüüdi kontsentratsiooni kasvades väheneb aga lahuses oleva vee hulk, mis võib pärssida radikaalide teket ning seeläbi grafiidi struktuuri paisumist ja ionide interkaleerumist [18].

1.3.3 Pinge mõju elektrokeemilisele lõhustamisprotsessile

Elektrokeemilist koorimisprotsessi mõjutab peale elektrolüüdi ka katsesüsteemile rakendatav pinge. Coros ja teised [20] uurisid pinge mõju anoodsele lõhustamisprotsessile pinge vahemikus 2-10 V. Katsete põhjal järeldati, et pinge muutmisega reguleeritakse protsessi kiirust, efektiivsust ja grafeeni oksüdeerituse määra. Pinget 2 V ei peetud elektrokeemilise lõhustamisprotsessi jaoks piisavaks, sest grafiidi struktuur ei paisu piisavalt, mistõttu tekib väga vähe lõhustunud grafiidimaterjali. Pinge kasvades muutub protsess intensiivsemaks ja sünteesitud materjali saagis suureneb, ent saadud grafeen võib olla mitmekümnekihiline ja tugevasti oksüdeeritud.

Samas teadustöös hinnati pinget 10 V liiga kõrgeks, sest grafiidivarras sai juba paari minuti jooksul tugevasti kahjustada. Samas on mitmed uurimisrühmad valinud anoodses lõhustamisprotsessis kasutatavaks pingeks just 10 V [10,17,21]. Sevilla ja teised [9] rakendasid grafiidipulgale konstantse pinge 10 V ja said paarikihilise grafeeni oksüdeerituse määraks 11,7. Eredia ja teised [25] rakendasid veelgi suuremat pinget 15 V, toodetud paarikihilised grafeeniosakesed olid lähedase lateraalmõõdu ja kihtide arvuga nagu Sevillal, ent rohkem oksüdeerunud.

Ehkki erinevate parameetrite mõju elektrokeemilisele lõhustamisprotsessile on uurinud mitmed töögrupid, ei ole jõutud lõplike järeldusteni. Paredes ja teised [16] on lausa tõdenud, et süstemaatilised andmed sobilike pingete ja elektrolüüdi kontsentratsioonide kohta anoodses lõhustamisprotsessis on puudulikud. Valdavalt kasutatakse anoodsel lõhustamisel pinget 10 V ja elektrolüüti kontsentratsiooniga 0,1 M kuni 0,5 M. Optimaalne elektrokeemiline lõhustamisprotsess eeldab aga sobiva pinge ja elektrolüüdi kontsentratsiooni õiget kombinatsiooni.

1.3.4 Grafiitelektroodi valik

Elektrokeemilise lõhustamise meetodi kasutamist masstootmises ei takista praegu ainult protsessi parameetrite optimeerimine, vaid lahendada tuleb veel mõningad kitsaskohad. Esiteks, grafiitelektroodina saab kasutada sellist grafiiti, mis on monoliitne, elektrit juhtiv ning mida on võimalik ühendada välise vooluallikaga [10]. Seetõttu on lähtegrafiit elektrokeemilise lõhustamise protsessides enamasti grafiitfooliumi või kõrgorienteeritud grafiidivarda kujul [2]. Teiseks probleemiks on monoliitse grafiitelektroodi lagunemine elektrokeemilise lõhustamisprotsessi käigus, mistõttu ei lõhustu elektroodilt eraldunud grafiidiosakesed enam edasi ning grafeeni saagis on seetõttu madal [7,10].

Erinevates uurimustes välja pakutud lahendused keskenduvad sellele, kuidas jätta monoliitselt grafiitelektroodilt eraldunud osakesed ühendusse vooluringiga, et nende lõhustumine jätkuks. Liu ja teiste [26] lahendus seisnes grafiidivarda paigutamises elektrolüüti sisaldava anuma põhja, et eraldunud osakesed sadeneksid raskusjõu mõjul tagasi elektroodi pinnale. Ehkki saagis mõnevõrra suurenes, ei võimalda selline lahendus kontrollida grafiidiosakeste püsimist elektrilises kontaktis. Wang ja teised [27] näitasid, et grafiitelektroodile kantud parafiinikiht takistab grafiidiosakeste eraldumist elektrolüüti elektroodi teatud ruumala muutuseni. Peale parafiini on grafiitelektroodi kooshoidmiseks kasutatud ka poorseid materjale, nagu poorne plasttoru, plaatnavõrk või süsinikriie [28]. Zhou ja teised [24] pakkusid välja uudse elektrokeemilise lõhustamissüsteemi ülesehituse, kus monoliitne grafiitelektrood asetati vertikaalselt elektrolüüdi pinnale. Protsessi jooksul kahaneva grafiitelektroodi alumist otspinda hoiti kogu aeg elektrolüüdiga kontaktis elektrolüüdi anuma järk-järgulise kergitamise abil. Protsessi puuduseks on võrdlemisi kõrge pinge 30 V rakendamine, samas kui teistes katsesüsteemides on kasutatud enamasti 2-3 korda madalamat pinget.

Kõigis eelnimetatud katsetes kasutati monoliitset grafiitelektroodi. Välja on selgitatud, et suure paksusega grafiidivarrastel või -lehtedel toimub elektrokeemiline lõhustamisprotsess oluliselt aeglasemalt kui õhukese grafiitfooliumi või grafiidipulbri puhul [9]. Grafiidi aeglane lõhustamine soodustab aga grafeeni oksüdeerumist. Grafiidipulbri kasutamist monoliitsete elektroodide asemel on siiani takistanud üks suur probleem: suletud vooluringi saavutamine. Mõned töörühmad on pressinud pulbri grafiidivarda [22], ent see tõstatab taas monoliitse elektroodi lagunemise probleemi.

Mõned aastad tagasi avaldasid Achee ja teised [10] potentsiaalse lahenduse, kuidas edukalt asendada monoliitne grafiitelektrood grafiidipulbriga. Ioonidele läbitavasse ja

paisuvasse dialüüsiituubi kokku pressitud grafiidipulber ja selle sees olev Pt-võrk moodustasid anoodi. Anood ja katoodina töötav grafiitfoolium sukeldati 0,1 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ elektrolüüti ja tööelektroodile rakendati pinge 10 V. Tänu dialüüsiituubi sulgevale liikuvale klambri sai grafiitelektroodi ruumala protsessi käigus suurenedada, ent samas hoidis klambri surve grafiidiosakesi jätkuvas elektrilises kontaktis. Katsest saadi erakordselt suure lateraalmõõduga ($>30 \mu\text{m}$) ning madala oksüdatsioonimääraga (4,98) grafeeniosakesi.

1.3.5 Lähtegrafiidi eeltötlus

Hüdrofoobse grafiidi piiratud märgumine elektrolüüdiga mõjutab oluliselt elektrokeemilise lõhustamisprotsessi saagist. Enne elektrokeemilist lõhustamist tehakse lähtegrafiidile märguvuse parandamiseks eeltötlust. Eeltötluse käigus toimub grafiidi struktuuri paisutamine mõningase oksüdeerumise läbi, mis soodustab ionide interkaleerumist grafiidi kihtide vahele [10]. Eeltötluseks kasutatakse enamasti oksüdeerivaid happeid, nagu H_2SO_4 või HNO_3 , ning erinevaid eeltöötlemise põhimõtteid ja viise on palju.

Üks lihtsamaid viise on hoida grafiitelektroodi enne koorimist mõnda aega elektrolüüdis, kontsentreeritud H_2SO_4 või selle lahuses [16,18], lisaks on rakendatud ka madalat pinget (1 või 2 V) [21]. Liu ja teised töötlesid grafiiti lämmastikhappes, misjärel tõusis elektrokeemilise lõhustamisprotsessi saagis 1,5 korda [29]. Kirjanduses on näidatud, et grafiidi märguvuse parandamine võib toimuda ka paralleelselt elektrokeemilise lõhustamisprotsessiga, kasutades elektrolüüdina H_2SO_4 ja HNO_3 segu või lisades neid elektrolüüdile [20]. Seega on parimate tulemuste saamiseks määrava tähtsusega õige elektrolüüdi ja kontsentratsiooni valik, aga ka sobiv lähtegrafiidi eeltötluse viis.

1.4 Elektrokeemiliselt lõhustatud grafiidi karakteriseerimine

1.4.1 Röntgendifraktsioonanalüüs

Röntgendifraktsiooni (XRD) meetod võimaldab uurida kristallilise materjali atomaarset ja molekulaarset struktuuri. Meetodit saab rakendada grafiidi lõhustamise tuvastamiseks [8]. XRD mõõtmise käigus kiiritatakse uuritavat materjali monokromaatse röntgenkiirgusega ning uurimisobjekti aatomite elektronidel hajunud kiirgus detekteeritakse. Registreeritud kiirgus võimaldab määrata materjalile iseloomuliku aatomtasandite vahekauguse ning seeläbi tuvastada materjali.

Kirjandusest on teada, et grafiidi proovi XRD spektril on hästi näha kolme intensiivsemat piiki, mis asuvad $26,5^\circ$, $42,5^\circ$ ja $54,6^\circ$ juures [30], ning spektril on veel 6 vähemintensiivset piiki [31]. Grafiidile kõige iseloomulik piik asub $26,5^\circ$ juures ja sellele vastab grafiidi aatomtasandite vahekaugus $0,335$ nm [32]. Grafiidi elektrokeemilise lõhustamise tulemusel suureneb grafiidi aatomtasandite vahekaugus, mille tulemusel $26,5^\circ$ juures olev piik laieneb [8] ning seda vaadeldakse kui mitut lähestikku asuvat piiki [20,33,34]. Aatomtasandite vahekaugus d on leitav Bragg'i seaduse (valem 1.1) abil:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1.1)$$

kus n – kihtide arv materjali struktuuris, mis loetakse alati võrdseks arvuga 1,
 λ – XRD-s kasutatavate röntgenkiirte karakteristik lainepikkus, enamasti $0,154$ nm [30],
 d – analüüsitava materjali kihtide vaheline kaugus, nm,
 θ – röntgenkiirte proovile langemise nurk, $^\circ$.

Difraktomeeter registreerib nii proovile langenud kui ka proovilt tagasi peegeldunud röntgenkiirte nurga, mille tulemusel kuvatakse XRD spektri abstsisssteljel summaarselt 2θ .

Uuritava materjali struktuurielementide pikisuunaline mõõde D arvutatakse Scherreri võrrandi [35] (valem 1.2) abil:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{(\beta \cdot \cos \theta)} \quad (1.2)$$

kus D – kristalliidi suurus kihtide ristisuunas, Å,
 K – numbriline suurus, nn kristalliidi kuju iseloomustav suurus,
 λ – XRD-s kasutatavate röntgenkiirte karakteristik lainepikkus, tavaliselt
0,154 nm,
 β – XRD piigi poolkõrguse poollaius, rad,
 θ – röntgenkiirte proovile langemise nurk, °.

Coros ja teised [20] näitasid oma uurimuses, et elektrokeemiliselt lõhustatud grafiidimaterjali keskmise kihtide arvu N saab leida valemi 1.3 abil:

$$N = \frac{D}{d}, \quad (1.3)$$

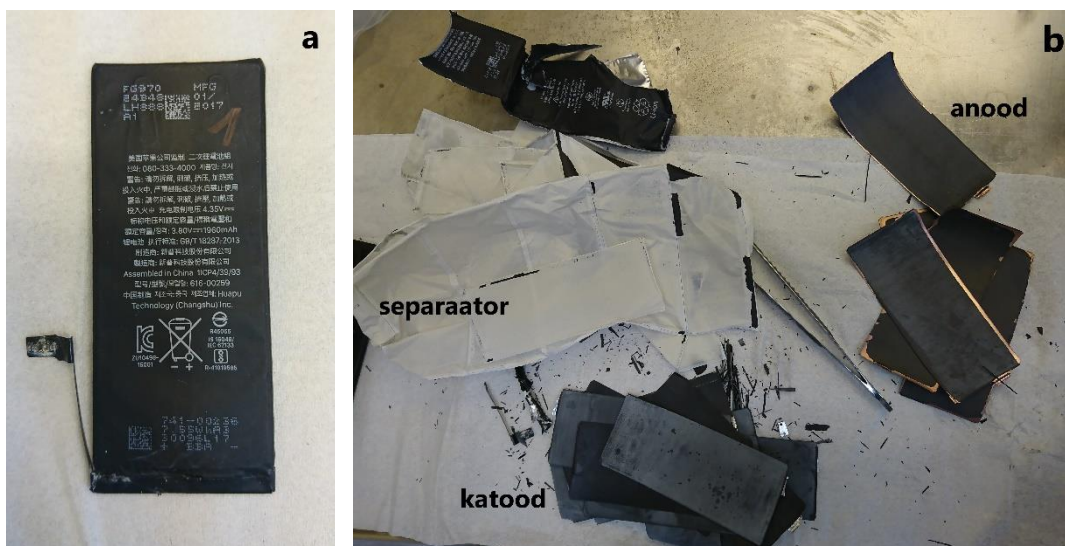
kus N – kihtide arv uuritavas materjalis,
 D – kristalliidi keskmine suurus, nm,
 d – aatomtasandite vahekaugus, nm.

2. EKSPERIMENTAALNE OSA

Selles töös uuriti elektrokeemilise lõhustamise meetodi rakendatavust eeltöödeldud grafiidipulbrile. Elektrokeemilise lõhustamise katsesüsteemi ülesseadmisel võeti eeskujuks Achee ja teiste [10] uurimuses kirjeldatud katsesüsteem. Sellises süsteemis toimub elektrokeemilise lõhustamise protsess anoodil, mille moodustab dialüüsimembraani suletud eeltöödeldud grafiidipulber ning selle sisse asetatud Pt-elektrood. Varasemate uurimistööde põhjal valiti elektrolüüdi soolaks $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [10,17,24,25]. Töö käigus uuriti Pt-elektroodi suuruse, elektrolüüdi kontsentratsiooni, rakendatud voolu ning elektrokeemilise lõhustamise protsessi kestuse mõju lõhustatud grafiidimaterjalile. Grafiidimaterjal karakteriseeriti kaalutiste ja röntgendifraktsioonanalüüsi põhjal.

2.1 Lähtegrafiit ning selle eeltöötlus

Antud uurimistöös on kasutatud ümbertöödeldud grafiiti, mis eraldati kasutatud Li-ioon akude (Apple Li-ion battery, APN: 616-00258) anoodilt. Li-ioon aku koosneb anoodist, katoodist, orgaanilisest elektrolüüdist, separaatorist ja ümbrispakendist (joonis 2.1). Anoodi moodustab vaskfooliumist voolukollektor, mille mõlemad küljed on kaetud grafiidi, juhtiva materjali ja sideaine (polüvinülideenfluoriid, PVDF) seguga [36]. Akude ohutuks käsitlemiseks ning avamiseks laeti need esmalt NaCl lahuses tühjaks ning seejärel eraldati manuaalselt erinevateks komponentideks (joonis 2.1). Grafiidi eraldamiseks voolukollektorilt lahustati sideaine PVDF *N*-metüül-2-pürrolidoonis (NMP, Sigma-Aldrich, Saksamaa) [36]. Lahustuvusprotsessi efektiivsuse tõstmiseks kuumutati segu 30 minutit temperatuuril 90°C ning seejärel hoiti 60 minutit ultrahelivannis. Grafiidipulber eraldati NMP lahusest tsentrifuugimise teel ning seejärel pesti eraldatud grafiit põhjalikult filtril (2 µm, PETE filter, GVS, Itaalia) etanooli ja deioniseeritud veega ning kuivatati ahjus 75°C juures.

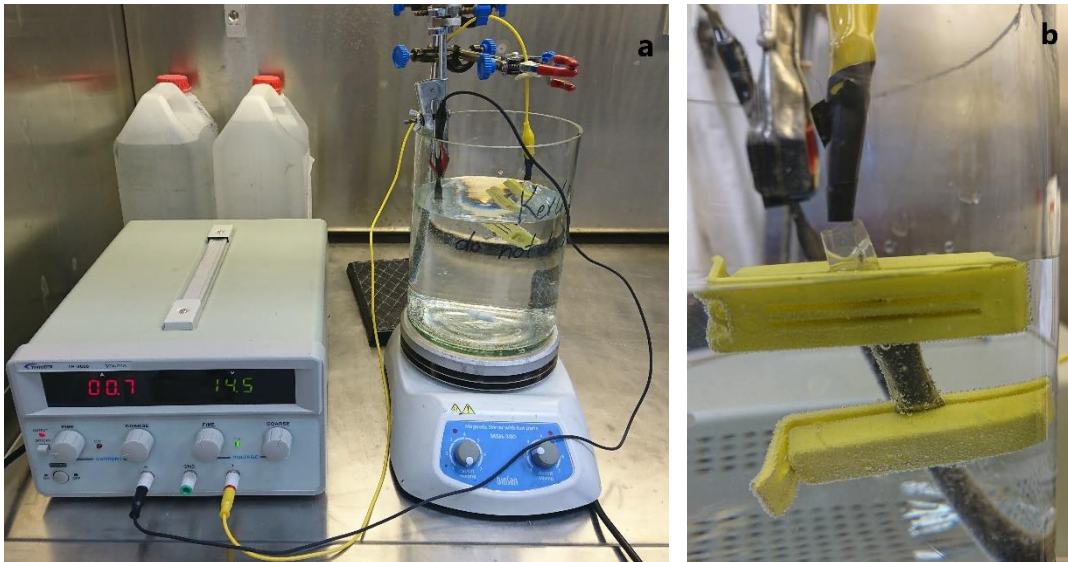


Joonis 2.1 a) Kasutatud Li-ioon aku; b) avatud Li-ioon aku anood, katood ja separaator

Suurendamaks übertöödeldud grafiidi märguvust vesilahustes viidi läbi grafiidi eeltöötlus kontsentreeritud HNO_3 -ga (>65%, Sigma-Aldrich, Saksamaa). 1 g grafiidile lisati 20 ml kontsentreeritud HNO_3 hapet. Grafiidi ja happe segu hoiti esmalt 30 minutit ultrahelivannis, seejärel 90 minutit magnetsegajal ning lõpuks pesti filtril (0,2 μm , PTFE filter, Agilent Technologies, Saksamaa) neutraalseks deioniseeritud veega. Läbipestud grafiit koguti filtrilt kokku ja kuivatati temperatuuril 75°C.

2.2 Grafiidi elektrokeemiline lõhustamine

Selle uurimistöö raames viidi läbi 42 grafiidi elektrokeemilise lõhustamise katset, mille käigus uuriti protsessi mõju tööelektroodile. Kasutatav katsesüsteem koosnes kõrgepingeallikast (Twintex TP-3020, Saksamaa), tööelektroodist, abielektroodist ning elektrolüüdist (joonis 2.2). Tööelektrood (anood) koosnes HNO_3 -ga eeltöödeldud grafiidist ning Pt-elektroodist, mis asetati ionidele läbitavasse dialüüsitubi ning suleti mõlemast otsast klambritega, et hoida grafiidipulbrit pakis survestatuna, tagades seeläbi elektrilise kontakti pulbriosakeste ning Pt-võrgu vahel (joonis 2.2b). Ühe elektrokeemilise lõhustamise katse tööelektroodi valmistamiseks kasutati 0,39 – 0,40 g eeltöödeldud grafiiti. Abielektroodina kasutati 99,99% puhtusega grafiidivarrast (Sigma-Aldrich, Saksamaa), mille pikkus elektrolüüdi lahuses jäi vahemikku 10-11,5 cm. Elektrolüüdina kasutati 0,1 M, 0,5 M või 1 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (Lach-Ner, Tšehhi) vesilahust. Tööelektroodile rakendati positiivset voolu 0,4 A, 0,6 A või 0,8 A. Katsete käigus varieeriti elektrokeemilise lõhustamisprotsessi kestust 4 tunnist kuni 24 tunnini.



Joonis 2.2 a) uuritav katsesüsteem; b) tööelektrood

Elektrokeemilisele lõhustamisprotsessile järgnes tööelektroodis oleva grafiidiproovi järeltöötlus. Esmalt eraldati süsinikmaterjal elektrolüüdist vaakumfiltratsiooniga (0,2 μm , PTFE filter, Agilent Technologies, Saksamaa). Filtrilt kogutud süsinikmaterjal dispergeeriti 2 tunni jooksul 100 ml deioniseeritud vees ultrahelivannis (Bandelin, Saksamaa). Seejärel tsentrifugeeriti süsinikmaterjali 15 minutit kiirusel 3000 pöret minutis (p/min), et eraldada raskem ja kergem fraktsioon, kasutades tsentrifuugi (Sorvall RC-5B, USA). Vedelikku jäänud kergem fraktsioon eraldati seetatud raskemast fraktsioonist. Seejärel tsentrifugeeriti kergemat fraktsiooni 30 minutit kiirusel 11000 p/min, et seetida võimalikult suur kogus süsinikmaterjali. Raskem ja kergem fraktsioon koguti eraldi ning kuivatati temperatuuril 75°C.

2.3 Lõhustatud süsinikmaterjali karakteriseerimine

Ümbertöödeldud lähtegrafiidi, eeltöödeldud grafiidi ning elektrokeemilise lõhustamise katsete raskemad ja kergemad fraktsioonid karakteriseeriti massi ja röntgendifraktsioonanalüüsi põhjal.

2.3.1 Massianalüüs

Peale igat elektrokeemilise lõhustamise katset teostati järeltöödeldud ja kuivatatud süsinikmaterjalile massianalüüs, et koguda informatsiooni protsessi käigus tekkinud erinevate fraktsioonide osahulkade kohta. Süsinikmaterjal kaaluti toatemperatuuril (25°C) ja normaalrõhul (101325 Pa), kasutades analüütilist kaalu ABJ 220-4NM (loetavus 0,1 mg, korratavus 0,2 mg, Kern, Saksamaa). Saadud kaalutiste põhjal arvutati välja eri fraktsioonide osakaalud.

2.3.2 Röntgendifraktsioonanalüüs

Röntgendifraktsioonanalüüs (XRD analüüs) võimaldab määrata süsinikmaterjali kristallilist struktuuri, selle korrapära ning kristalliidi suurust [30]. Röntgendifraktsioonanalüüsi spektrid mõõdeti PANalytical X'Pert3 Powder röntgendifraktomeetriga (Cu K α kiirgus, $\lambda = 0,154182$ nm), vahemikus 5° kuni 90° (sammuga 0,02°) rakendades pinget 45 kV ja voolu 40 mA. XRD mõõtmised teostati toatemperatuuril (25°C) ja normaalrõhul (101325 Pa). Mõõdetud spektreid töödeldi High Score Plus (2016. aasta versioon) programmiga, kasutades töötlemise funktsiooni, mis kombineerib Gaussi ja Lorenzi kõvera komponente. Töödeldud tulemustest saadi spektril asuvatele piikidele vastavad täpsed asukohad, aatomtasandite vahekaugused ja kristalliitide keskmised suurused. Selle uurimistöö autor teostas kõik mõõtmised, töötles spektrid ja analüüsis saadud tulemused.

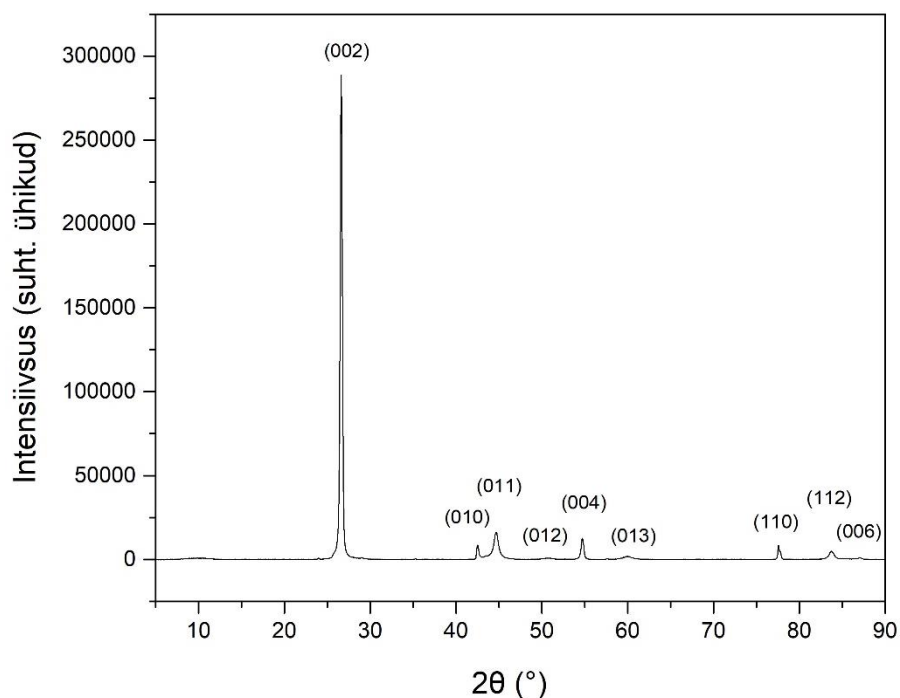
Grafiidi elektrokeemilise lõhustamise tulemusel suureneb grafiidi aatomtasandite vahekaugus, mis ilmneb XRD spektril peamise piigi (002) laienemises, mida tõlgendatakse tihti kui mitut lähestikku asuvat piiki [20,33,34]. Seetõttu uuritakse antud töös XRD spektreid peamise (002) piigi ümbruses ja võrreldakse piigile vastavaid aatomtasandite vahekauguseid, keskmist kristalliidi suurust ning arvatud keskmist grafeeni kihtide arvu.

3. KATSETULEMUSTE ANALÜÜS JA ARUTELU

3.1 Ümbertöödeldud lähtegrafiidi ja eeltöödeldud grafiidi karakteriseerimine

Kasutatud Li-ioon akudest eraldatud grafiidi puhtust ning kvaliteeti hinnati röntgendifraktsioonanalüüsi spektri ja skaneeriva elektronmikroskoobi piltide põhjal. Lähtegrafiidi XRD spektril on 9 piiki (joonis 3.1, tabel 3.1), mis vastavad heksagonaalse kristallvõrega grafiidi spektrile [31]. Tabelis 3.1 on esitatud grafiidi kristallvõre erinevad tasapinnad (tähistatud pinna ehk Milleri indeksitega h , k ja l) ning nurgad, mille alt röntgenkiired peegelduvad sellelt tasapinnalt tagasi. Tabelis on välja toodud ka piikidele vastavad aatomtasandite vahekaugused.

Grafiidile kõige iseloomulikum väga kitsas ning intensiivne piik (002) asub $26,58^\circ$ juures, mis viitab lähtegrafiidi kõrgele kristalsusmäärale ning aatomtasandite vahekaugusele $0,335$ nm. Piik (002) ning piigid (004) ja (006), vastavalt $54,72^\circ$ ja $87,17^\circ$ juures, vastavad grafeeni polüareeni kihtidele [30]. Lisaks on spektril veel hästi eristatavad piigid (010) $42,39^\circ$, (011) $44,59^\circ$, (110) $77,55^\circ$ ja (112) $83,69^\circ$ juures. Ülejäänud kaks piiki (012) ja (013) asuvad vastavalt $50,74^\circ$ ja $59,94^\circ$ juures ning on väga madala intensiivsusega. Peamisele piigile (002) vastab kristalliidi keskmine suurus 416 Å. Rakendades Bragg'i seadust (valem 1.1), on lähtegrafiidis keskmiseks kihtide arvuks $124,2$.

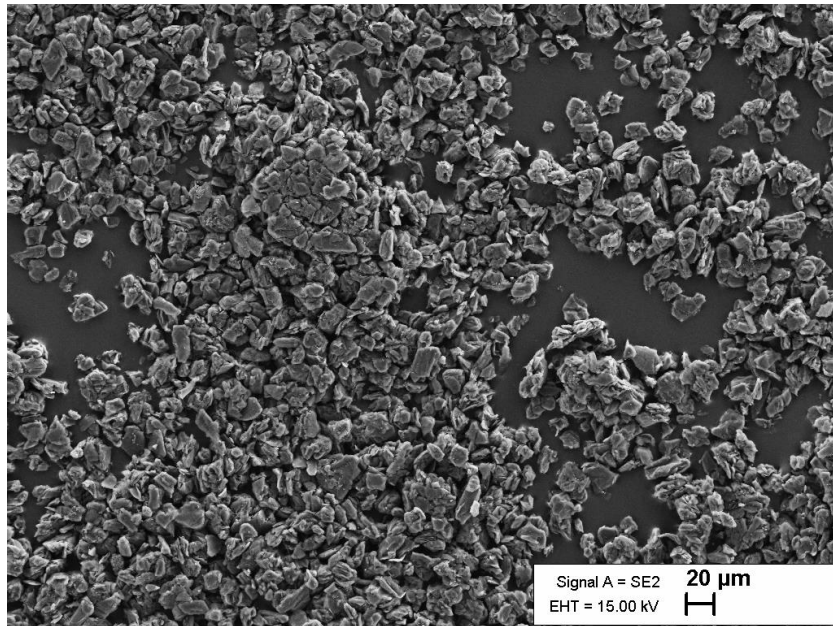


Joonis 3.1 Lähtegrafiidi XRD spekter

Tabel 3.1 Lähtegrafiidi kristallvõre tasapinnad, nendele vastavad röntgenkiirte langemise ja peegeldumise nurgad ning aatomtasandite vahekaugused

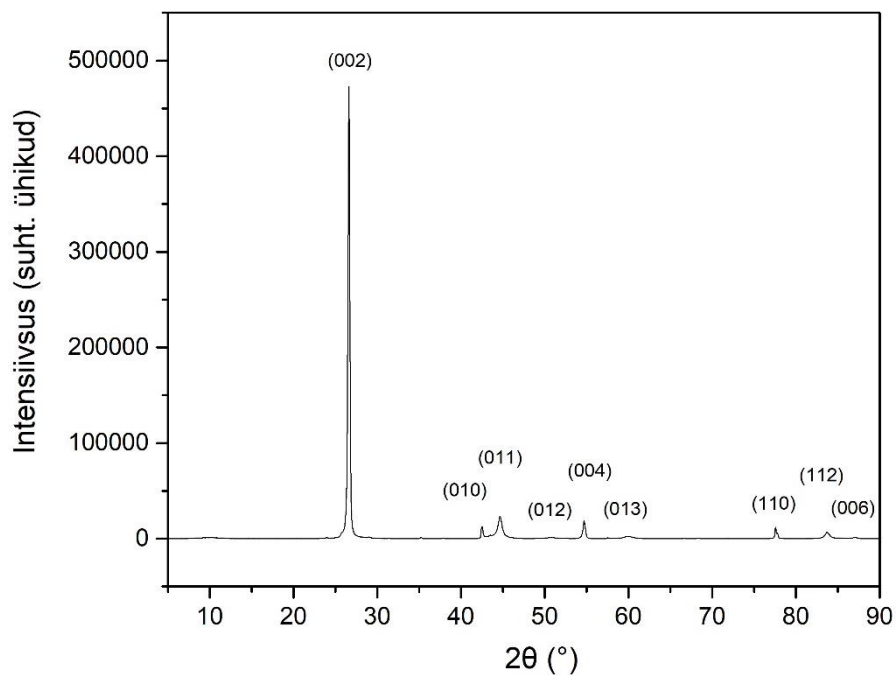
h	k	l	Aatomtasandite vahekaugus, nm	2θ, (°)
0	0	2	0,335	26,58
0	1	0	0,213	42,49
0	1	1	0,203	44,62
0	1	2	0,180	50,72
0	0	4	0,168	54,67
0	1	3	0,154	59,93
1	1	0	0,123	77,57
1	1	2	0,115	83,69
0	0	6	0,112	86,97

Joonisel 3.2 on skaneeriva elektronmikroskoobi (SEM) pilt ümbertöödeldud lähtegrafiidist, mille osakeste keskmine suurus on vahemikus 5-15 μm . Lähtegrafiidi peamise piigi (002) asukoha ning piigi laiuse järgi XRD spektril ja SEM pildi põhjal on kasutatud Li-ioon akudest eraldatud grafiit puhas ning säilitanud oma kvaliteedi.



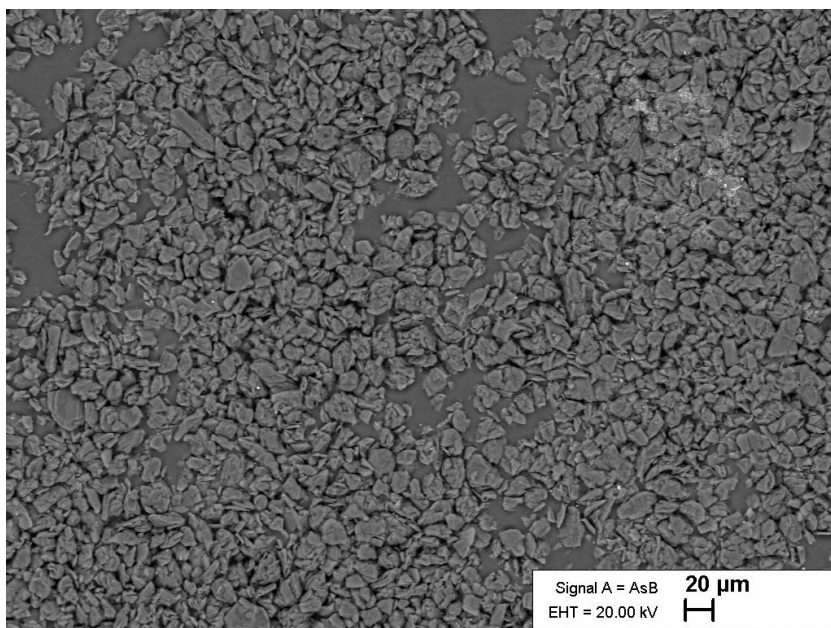
Joonis 3.2 Skaneeriva elektronmikroskoobi pilt lähtegrafiidist

Ümbertöödeldud grafiidi hüdrofoobsuse vähendamiseks, märguvuse kiirendamiseks elektrolüüdis ja seeläbi elektrokeemilise lõhustamise protsessi hõlbustamiseks tehti lähtegrafiidile eeltöötlus kontsentreeritud HNO_3 -s. Eeltöödeldud grafiidi XRD spekter on joonisel 3.3. Spektril on näha 9 piiki, mille asukohtade vastavad lähtegrafiidi XRD spektril olevate piikide asukohtadele (tabel 3.1). Eeltöödeldud grafiidi ja lähtegrafiidi (002) piigi asukoht ja laius praktiliselt ei erine ning võib järeldada, et eeltöötlus kontsentreeritud HNO_3 -ga grafiidi kristallilist struktuuri ei muutnud.



Joonis 3.3 Eeltöödeldud grafiidi XRD spekter

Joonisel 3.4 on SEM pilt eeltöödeldud grafiidist. Eeltöödeldud grafiidi ja lähtegrafiidi osakeste keskmine suurus on samas suurusjärgus, millest võib järeldada, et eeltöötlus osakeste suurust otseselt ei mõjutanud. Küll aga muutus vähesel määral eeltöötluse käigus eripind, olles lähtegrafiidi korral $3,71 \text{ m}^2/\text{g}$ ning peale eeltöötlust $3,97 \text{ m}^2/\text{g}$. Eeltöödeldud grafiidi (002) piigile vastav kristalliidi keskmine suurus on 387 \AA ja keskmine kihtide arv on $115,5$, mis on mõnevõrra väiksemad kui lähtegrafiidil (vastavalt 416 \AA ja $124,2$).



Joonis 3.4 Skaneeriva elektronmikroskoobi pilt eeltöödeldud grafiidist

Grafiidi elektrokeemilise lõhustamise katsele järgnes süsinikmaterjali järeltöötlus ultrahelivanni ja tsentrifuugiga. Selgitamaks välja, kas järeltöötlus võib omakorda lõhustada eeltöödeldud grafiiti, viidi läbi järeltöötluse etapid eeltöödeldud grafiidiga, ilma elektrokeemilise lõhustamise etapita. Selleks disperseeriti eeltöödeldud grafiit 2 tunni jooksul ultrahelivannis ning tsentrifuugiti 15 minutit kiirusel 3000 p/m . Peale tsentrifuugimist oli kogu eeltöödeldud lähtegrafiit settinud ehk moodustanud vaid raskema fraktsiooni. Sellest saab järeldada, et eeltöödeldud grafiidi lõhustamise protsess erinevateks fraktsioonideks leiab aset vaid elektrokeemilise lõhustamise katse käigus.

3.2 Pt-elektroodi suuruse mõju elektrokeemilisele lõhustamisprotsessile

Enamasti kasutatakse elektrokeemilise lõhustamisprotsessi anoodina grafiidivarrast või grafiitkangast ehk siis materjali, mis on juba algselt tihedalt kokku seotud ning hea kontakti ja juhtivusega. Kasutades anoodi materjalina grafiidipulbrit, oli tarvis asetada pulbri sisse Pt-elektrood, et oleks võimalik üle kanda välise pingeallika laeng grafiidipulbri osakestele. Grafiidipulbri elektrokeemilise lõhustamise protsessi toimumiseks on kõige olulisem grafiidiosakeste püsimine heas elektrilises kontaktis omavahel, et oleks võimalik edukalt edasi kanda vool, mis rakendatakse Pt-elektroodile.

Selles töös kasutatud Pt-elektroodid koosnesid omavahel ühendatud Pt-võrgust ja Pt-traadist (Goodfellow, Suurbritannia). Kasutati kahe erineva suurusega Pt-võrku, väiksem võrk oli ligikaudu 8 mm x 6 mm ja suurem võrk 15 mm x 8 mm (joonis 3.5). Pt-elektroodi suuruse mõju uuriti 0,1 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ elektrolüüdiga katsetes, kus 4 h jooksul rakendati uuritavale süsteemile konstantset voolu 0,6 A. Tabelis 3.2 on esitatud saaduseks saadud erinevate fraktsioonide kogused.



Joonis 3.5 Erineva suurusega Pt-elektroodid

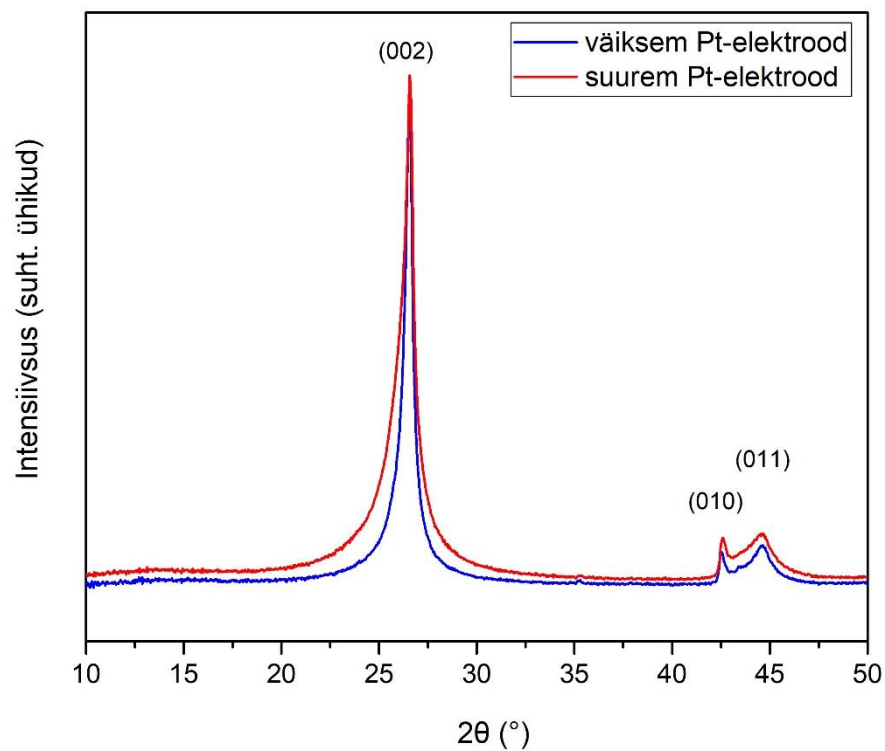
Tabel 3.2 Erinevate fraktsioonide massid ja osahulgad, mis saadud, kasutades erineva suurusega Pt-elektroodi

Võrgu mõõtmed, mm	Süsinikmaterjali kogumass	Raskem fraktsioon	Kergem fraktsioon	Ülikerge fraktsioon
15x8	0,398 g	0,370 g 93,0%	0,023 g 5,8%	0,005 g 1,2%
8x6	0,383 g	0,375 g 98,0%	0,008 g 2,0%	-

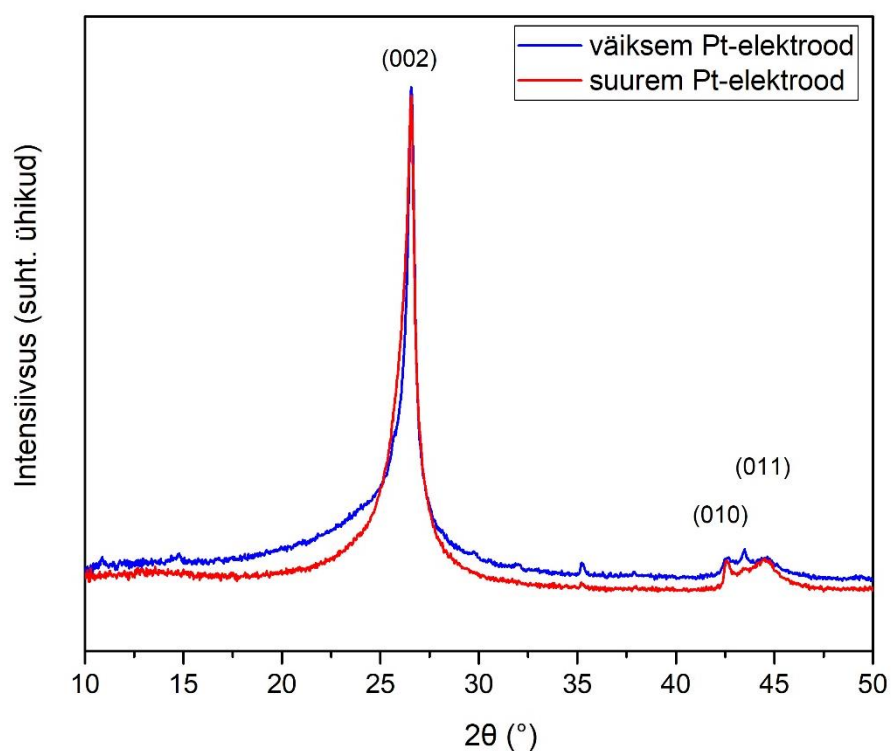
Suurema Pt-elektroodiga läbiviidud katsest koguti 0,398 g süsinikmaterjali, millest 93,0% (0,370 g) moodustas raskem fraktsioon ja 5,8% (0,023 g) kergem fraktsioon. Väiksema Pt-elektroodiga katsest saadi kokku 0,383 g süsinikmaterjali, millest raskem fraktsioon moodustas 98,0% (0,375 g) ja kergem fraktsioon 2,0% (0,008 g). Kergema fraktsiooni osakaal on suurema Pt-elektroodi kasutamise korral ligikaudu 3 korda suurem. See on tingitud arvatavasti sellest, et suurema Pt-elektroodi korral on korruga kontaktis rohkem grafiiti Pt-elektroodi pinnaga, mistõttu andis lõhustamisprotsess ka suurema koguse kergemat (peenemat) fraktsiooni. Suurema Pt-elektroodiga katsest saadi lisaks raskemale ja kergemale fraktsioonile ka ülikerge fraktsioon, see on fraktsioon, mis jäi lahusefaasi peale tsentrifuugimist 11000 p/min juures 30 min. Ülikerget fraktsiooni analüüsitakse täpsemalt alapeatükis 3.4.

Lisades 1 ja 2 on ära toodud mõlema Pt-elektroodi korral saadud raskemate ja kergemate fraktsioonide täielikud XRD spektrid, kus on näha samad piigid kui lähtegrafiidi ja eeltöödeldud grafiidi XRD spektritel. Täpsemaks analüüsiks vaadeldakse lähemalt vaid kõige intensiivsemat (002) piiki, mille maksimum paikneb $26,5^\circ$ juures. Jooniselt 3.6 on nähtav, et (002) piik on silmnähtavalt laienenud peale elektrokeemilise lõhustamise katset, võrreldes lähtegrafiidi ja eeltöödeldud grafiidi spektritega. Nii lähtegrafiidi kui ka eeltöödeldud grafiidi (002) piik on väga kitsas, jäädes vahemikku 26° kuni 27° . Peale elektrokeemilise lõhustamise katseid on raskema fraktsiooni (002) piik märgatavalt laiemas vahemikus, 24° kuni 28° kui kasutati väiksemat Pt-elektroodi ning vahemikus $22,5^\circ$ kuni 29° , rakendades suuremat Pt-elektroodi.

Laienenud (002) piik on märgatav ka mõlema katse kergemate fraktsioonide XRD spektritel (joonis 3.7). Lisaks on XRD spektritel taas nähtavad kõik ülejäänud grafiidile omased piigid. Suurema Pt-elektroodiga saadud raskema ja kergema fraktsiooni XRD spektrid erinevad üksteisest (002) piigi poolest: kergema fraktsiooni (002) piik on veidike laiem, jäädes 22° ja 29° vahele. Väiksema Pt-elektroodiga katse kergema fraktsiooni (002) piik on samuti laiem kui raskemal fraktsioonil, kuid selle kuju on muutunud asümmeetriliseks. Seetõttu võib oletada, et kergemasse fraktsiooni jäi ka väikene kogus ülikerget fraktsiooni, mida ei õnnestunud eraldada peale teist tsentrifuugi etappi. Ülikerge fraktsioon sisaldab kõige kergemaid ja kõige rohkem lõhustatud grafiidiosakesi, mis muudavad (002) piigi laiemaks madalamate kraadide suunas.



Joonis 3.6 Raskemate fraktsioonide XRD spektrid erineva suurusega Pt-elektroodi korral



Joonis 3.7 Kergemate fraktsioonide XRD spektrid erineva suurusega Pt-elektroodi korral

Kõikides mõõdetud proovides asub grafiidile iseloomuliku (002) piigi maksimum $26,5^\circ$ juures, seega sisaldavad kõik proovid endiselt grafiiti. Kirjanduses on näidatud, et peale

elektrokeemilise lõhustamise protsessi edukat toimumist on saadustes (002) piik laienenud eelkõige madalamate kraadide suunas, mis on omakorda tegelikult tingitud asjaolust, et (002) piigi asukohas on vähemalt kaks väga lähedal asuvat ning kattuvat piiki [20,33,34]. Selleks, et täpsemalt analüüsida (002) piike, töödeldi mõõdetud XRD spektreid High Score Plus programmiga, et eraldada kattuvad piigid üksteisest ning määrata piigi asukoht, aatomtasandite vahekaugus, kristalliidi keskmine suurus ja keskmine kihtide arv. Saadud andmed on esitatud tabelis 3.3.

Tabel 3.3 Raskema ja kergema fraktsiooni piikide asukohad, aatomtasandite vahekaugused, kristalliidi suurused ja kihtide arvud erineva suurusega Pt-elektroodi korral

Võrgu mõõtmised, mm		8x6		15x8	
Raskem fraktsioon	Piigi asukoht, °	26,00	26,52	25,98	26,55
	Aatomtasandite vahekaugus, nm	0,342	0,336	0,343	0,335
	Kristalliidi suurus, Å	33	150	29	144
	Kihtide arv	9,6	44,6	8,5	43,0
Kergem fraktsioon	Piigi asukoht, °	25,56	26,53	25,64	26,48
	Aatomtasandite vahekaugus, nm	0,348	0,336	0,347	0,336
	Kristalliidi suurus, Å	19	141	30	76
	Kihtide arv	5,5	42,0	8,6	22,7

Bragg'i seaduse (valem 1.1) abil saab arvutada (002) piigile vastava aatomtasandite vahekauguse, mis ei erine suuresti väiksema ja suurema Pt-elektroodi katsete erinevates fraktsioonides. Kristalliidi keskmine suurus on väiksema ja suurema Pt-elektroodi raskemas fraktsioonis samas suurusjärgus (vastavalt 150 Å ja 144 Å), kergemas fraktsioonis erineb aga oluliselt (vastavalt 141 Å ja 76 Å). Valemi 1.3 järgi on võimalik arvutada keskmine grafiidi kihtide arv. Väiksema Pt-elektroodi raskema fraktsiooni osakesed koosnevad keskmiselt 44,6 kihist, kergemas fraktsioonis 42,0 kihist. Suurema Pt-elektroodi puhul on samad numbrid 43,0 ja 22,7. Võrreldes eeltöödeldud grafiidiga, on nende katsete raskemate fraktsioonide kristalliidi keskmised suurused ligikaudu 2,5 korda väiksemad, suurema Pt-elektroodi kergema fraktsiooni puhul isegi 5 korda.

Tabelist on näha, et (002) põhipiigiga kattuv lisapiik asub proovide raskemates fraktsioonides 26,0° juures, millele vastavad aatomtasandite vahekaugused 0,342 nm (väiksem Pt-elektrood) ja 0,343 nm (suurem Pt-elektrood) on suuremad kui (002) põhipiigi puhul. Järelikult on elektrokeemilise lõhustamise käigus suurenenud grafiidi kihtide vahekaugused. Kergemates fraktsioonides on lisapiik 25,6° läheduses, millele vastab aatomtasandite vahekaugus 0,348 nm (väiksem Pt-elektrood) või 0,347 nm (suurem Pt-elektrood), mis on samuti suurem kui sama fraktsiooni (002) piigil. Lisaks

on need aatomtasandite vahekaugused ka suuremad kui raskema fraktsiooni lisapiikidel.

Raskemate fraktsioonide lisapiikidele vastavad kristalliidi keskmised suurused ei erine suuresti proovide raskemates fraktsioonides. Kristalliidi keskmise suuruse järgi leitud keskmine kihtide arv on väiksema Pt-elektroodi puhul 9,6 ja suurema Pt-elektroodi puhul 8,5. Kergemas fraktsioonis on lisapiikide kristalliidi keskmised suurused 19 Å (väiksem Pt-elektrood) ja 30 Å (suurem Pt-elektrood), millele vastavad keskmised kihtide arvud on 5,5 ja 8,6. On nähtav, et kergema fraktsiooni lisapiikide kristalliidi keskmised suurused on väiksemad kui raskemas fraktsioonis. Sellest võib järeldada, et tsentrifuugi etapis on eraldatud erineva lõhustatuse määraga grafiidiosakesed.

Elektrokeemilise lõhustamise katsete käigus selgus, et Pt-elektroodil on oluline mõju elektrokeemilisele lõhustamisprotsessile. Suurema Pt-elektroodiga saadi kõrgem saagis kergemat fraktsiooni ja XRD spektrite analüüsi põhjal lõhustati grafiidipulbrit ulatuslikumalt.

3.3 Katse kestuse mõju elektrokeemilisele lõhustamisprotsessile

Erinevad töögrupid on valinud elektrokeemilise lõhustamisprotsessi pikkuseks mõni minut kuni mõni tund [9,18], kasutades anoodina grafiidivarrast või grafiitkangast.

Katse kestuse mõju uurimiseks elektrokeemilisele lõhustamisprotsessile viidi läbi neli grafiidi elektrokeemilise lõhustamise katset, mille ajaline kestus oli 4 h, 8 h, 16 h ja 24 h. Katse kestuse mõju uuriti 0,1 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ elektrolüüdis, rakendades uuritavale süsteemile konstantset voolu 0,6 A. Tabelis 3.4 on esitatud saaduseks saadud erinevate fraktsioonide hulgad.

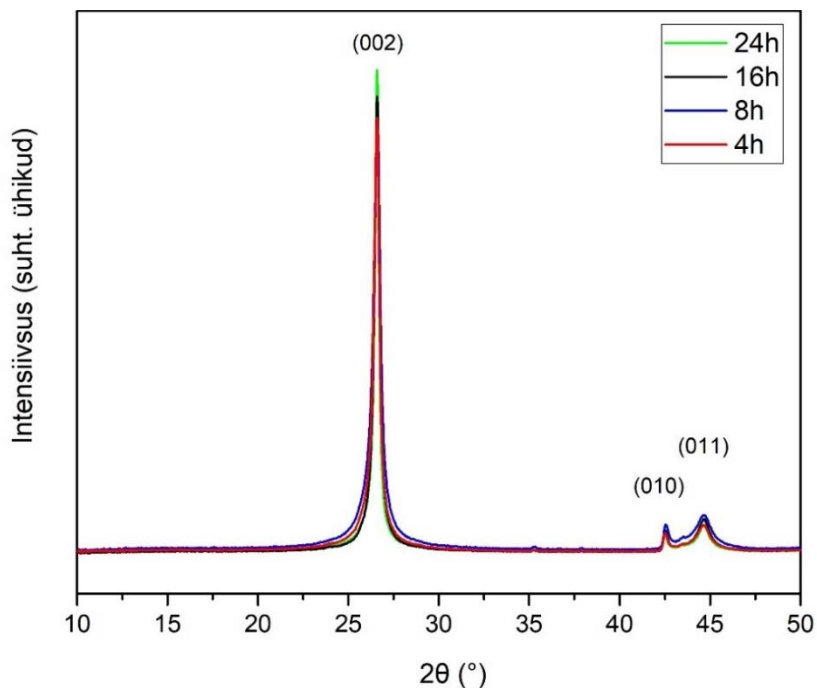
Tabel 3.4 Erinevate fraktsioonide massid ja osahulgad, mis saadud erineva ajalise kestusega katsetest

Katse kestus	Süsinikmaterjali kogumass	Raskem fraktsioon	Kergem fraktsioon
24 h	0,374 g	0,364 g 97,3%	0,010 g 2,7%
16 h	0,362 g	0,351 g 97,0%	0,011 g 3,0%
8 h	0,367 g	0,358 g 97,5%	0,009 g 2,5%
4 h	0,373 g	0,365 g 97,9%	0,008 g 2,1%

Kõige lühemast, 4 h pikkusest katsest koguti 0,373 g süsinikmaterjali, millest 97,9% (0,365 g) moodustas raskem fraktsioon ja 2,1% (0,008 g) kergem fraktsioon. 8 h pikkusest katsest saadi kokku 0,367 g süsinikmaterjali, millest 97,5% (0,358 g) moodustas raskem fraktsioon ja 2,5% (0,009 g) kergem fraktsioon. 16 h pikkusest katsest koguti 0,362 g süsinikmaterjali, millest raskem fraktsioon moodustas 97,0% (0,351 g) ja kergem fraktsioon 3,0% (0,011 g). Kõige pikem katse kestis 24 h ja sealt saadi kokku 0,374 g süsinikmaterjali, milles raskema fraktsiooni osakaal oli 97,3% (0,364 g) ja kergema fraktsiooni osakaal 2,7% (0,010 g).

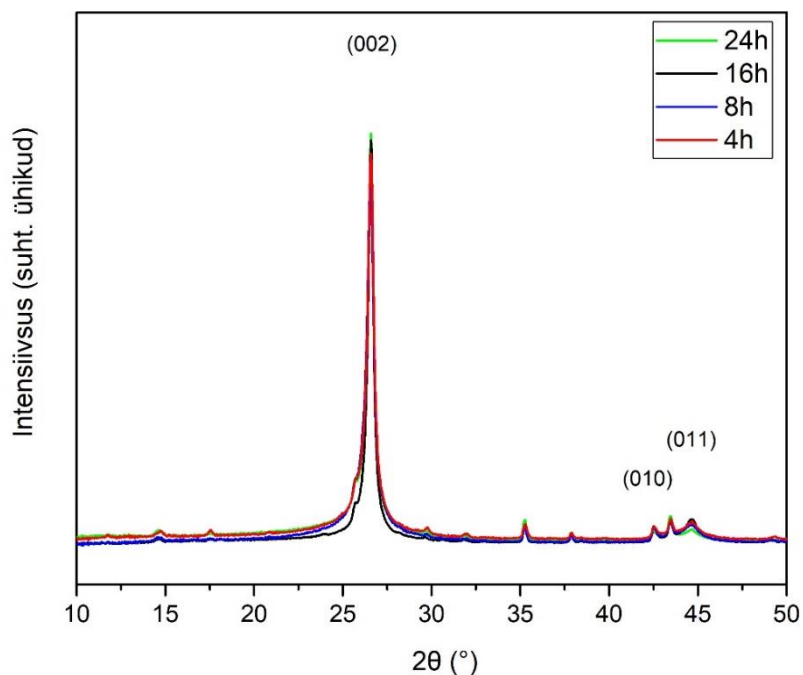
Tabelis esitatud andmete põhjal ei erine suuresti erineva ajalise kestusega katsete fraktsioonide osakaalud, mis pole aga ootuspärane. Põhjuseks on arvatavasti asjaolu, et elektrokeemilise lõhustamise tagajärjel hakkab protsessi käigus dialüüsituub paisuma, kuna toimub grafiidikihtide lõhustamine ning gaasimullide eraldumine. See toob omakorda kaasa olukorra, kus dialüüsituub hakkab aja jooksul vaikselt lekkima läbi augu või pressib grafiit osaliselt välja tuubi sulgurklambri vahelt. Kirjeldatud leketega kaasnes tööelektroodi tuubis surve vähenemine, mis omakorda on hädavajalik, et grafiidiosakesed oleksid omavahel heas kontaktis ning elektrokeemiline lõhustamine toimuks terve tuubi ulatuses, mitte vaid Pt-elektroodi lähedases kihis.

Lisades 3 ja 4 on ära toodud erineva ajalise kestusega katsete korral saadud raskemate ja kergemate fraktsioonide täielikud XRD spektrid, kus on näha 8 sama piiki kui lähtegrafiidi ja eeltöödeldud grafiidi XRD spektritel, puudub väga madala intensiivsusega piik (012). Jooniselt 3.8 on nähtav, et (002) piigi laius on vähesel määral suurenenud, võrreldes lähtegrafiidi ja eeltöödeldud grafiidi spektritega. Kõige laiem (002) piik on 8 h katse XRD spektril vahemikus 24,5° kuni 28°. Mõnevõrra kitsam (002) piik on 4 h kestusega katse spektril vahemikus 25° kuni 27,5°. 16 h ja 24 h kestusega katsete spektrite (002) piigid on kõige kitsamad ja kattuvad vahemikus 25,5° kuni 27,5°. Antud andmete põhjal saab järeldada, et elektrokeemiline lõhustamisprotsess leidis aset juba 4 h pikkuses katses.



Joonis 3.8 Erineva kestusega katsete raskemate fraktsioonide XRD spektrid

Jooniselt 3.9 on näha, et ka kergemate fraktsioonide (002) piik on mõnevõrra laiem, võrreldes lähtegrafiidi ja eeltöödeldud grafiidi spektritega. Erinevalt raskemate fraktsioonide spektritest on jooniselt näha, et 4 h, 8 h ja 24 h kestusega katsete (002) piigid on sama laiusega vahemikus $23,5^\circ$ kuni 28° . 16 h kestusega katse (002) piik on veidi kitsam, vahemikus 25° kuni $27,5^\circ$. Üldjoontes on raskemate ja kergemate fraktsioonide spektrid siiski väga sarnased ning (002) piikide laiused erinevad vähe, seetõttu polnud põhjalikum XRD andmete analüüs tarvilik.



Joonis 3.9. Erineva kestusega katsete kergemate fraktsioonide XRD spektrid.

XRD spektrite sarnasus kinnitab teooriat, et kasutades tööelektroodina dialüüsituubi suletud grafiidipulbrit, kestab grafiidi elektrokeemiline lõhustamisprotsess ainult seni, kuni dialüüsituubis olev grafiidipulber on tihedalt kokkusurutud. Katsete käigus täheldati, et enamik tuube hakkasid lekkima umbes 2 h möödudes.

Uurides katse kestuse mõju elektrokeemilisele lõhustamisprotsessile, leiti, et katse kestuse kasvades raskemate ja kergemate fraktsioonide osakaalud ning XRD spektrid praktiliselt ei erine. See on tingitud asjaolust, et peale lekke tekkimist enam intensiivset elektrokeemilist lõhustamist ei toimu. Lähtudes sellest asjaolust, valiti edasiste katsete pikkuseks 4 h.

3.4 Elektrolüüdi kontsentratsiooni mõju elektrokeemilisele lõhustamisprotsessile

Grafiidi elektrokeemiline lõhustamine toimub, kui elektrolüüdi ioonid liiguvad elektrivoolu toimel tööelektroodile ja interkaleeruvad grafiidi kihtide vahele, kus redoksreaktsioonide käigus tekkivad gaasimolekulid eralduvad ja suruvad laiali grafiidi kihid. Grafiidivarraste ja grafiidikanga anoodset lõhustamist on edukalt läbiviidud $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ vesilahustes [2,9,10,24,25], kus elektrokeemiline lõhustamine toimub SO_4^{2-} -ioonide abil. On leitud, et grafiidi elektrokeemiline lõhustamine leiab aset 0,01 M kuni 1 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ vesilahustes [17]. Arvatakse, et madala elektrolüüdi kontsentratsiooni korral pärsib lõhustamisprotsessi SO_4^{2-} -ioonide vähesus, kõrgetel kontsentratsioonidel aga elektrolüüdis sisalduva vee vähesus. Kõige sagedamini valitakse $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ elektrolüüdi kontsentratsioon vahemikus 0,1 M kuni 0,5 M.

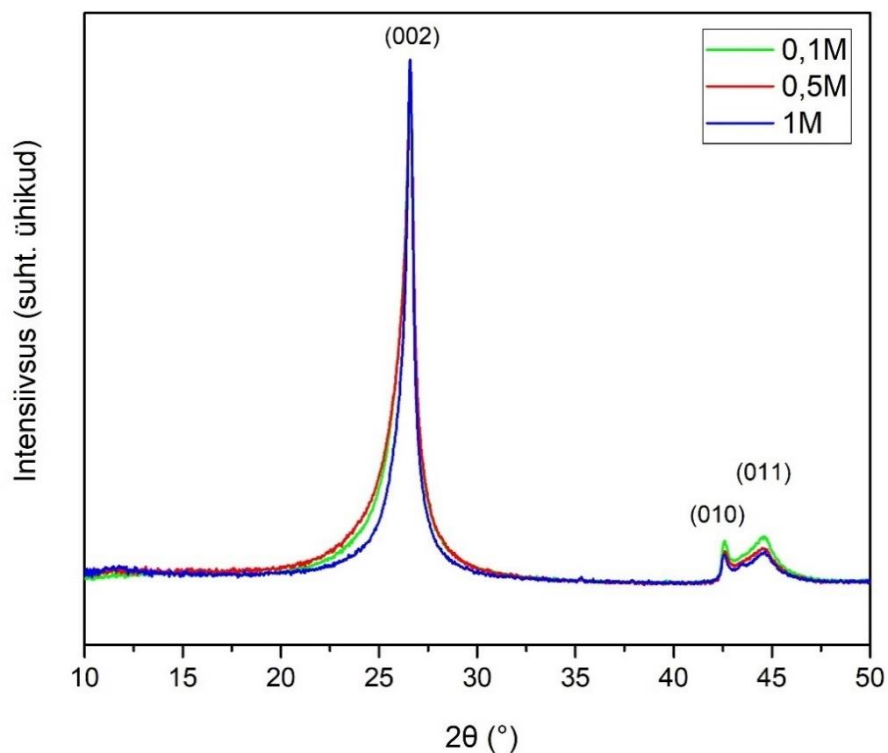
Selles töös uuriti $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ kontsentratsiooni mõju elektrokeemilisele lõhustamisprotsessile, kasutades elektrolüüti kontsentratsiooniga 0,1 M, 0,5 M ja 1 M. Elektrolüüdi kontsentratsiooni mõju uuriti katsetes, kus uuritavale süsteemile rakendati 4 h jooksul konstantset voolu 0,6 A. Saaduseks saadud erinevate fraktsioonide kogused on esitatud tabelis 3.5.

Tabel 3.5 Erinevate fraktsioonide massid ja osahulgad, mis saadud erineva elektrolüüdi kontsentratsiooni korral

Elektrolüüdi kontsentratsioon	Süsinikmaterjali kogumass	Raskem fraktsioon	Kergem fraktsioon	Ülikerge fraktsioon
0,1 M	0,398 g	0,370 g 93,0%	0,023 g 5,8%	0,005 g 1,2%
0,5 M	0,401 g	0,369 g 92,0%	0,027 g 6,7%	0,005 g 1,3%
1 M	0,400 g	0,380 g 95,0%	0,013 g 3,3%	0,007 g 1,7%

Madalaima ehk 0,1 M kontsentratsiooniga katsest saadi kokku 0,398 g süsinikmaterjali, millest raskem fraktsioon moodustas 93,0% (0,370 g) ja kergem fraktsioon 5,8% (0,023 g). 0,5 M kontsentratsiooniga katsest koguti 0,401 g süsinikmaterjali, milles raskema fraktsiooni osakaal oli 92,0% (0,369 g) ja kergema fraktsiooni osakaal 6,7% (0,027 g). 1 M kontsentratsiooniga katsest saadi süsinikmaterjali 0,400 g, millest raskem fraktsioon moodustas 95,0% (0,380 g) ja kergem fraktsioon 3,3% (0,013 g). Tabelis esitatud andmete põhjal oli kergema fraktsiooni osakaalu põhjal parim katse 0,5 M kontsentratsiooniga katse, kus oli kergemat fraktsiooni 1,2 korda rohkem kui 0,1 M kontsentratsiooniga katsetes ja 2 korda rohkem kui 1 M kontsentratsiooniga katsetes. Lisaks raskemale ja kergemale fraktsioonile saadi nendest kolmest katsest ka ülikerge fraktsioon, mida oli kõige rohkem 1 M katsetes (1,7%, 0,007 g). 0,1 M ja 0,5 M katsetes oli ülikergest fraktsiooni praktiliselt võrdselt, vastavalt 1,2% (0,005 g) ja 1,3% (0,005 g).

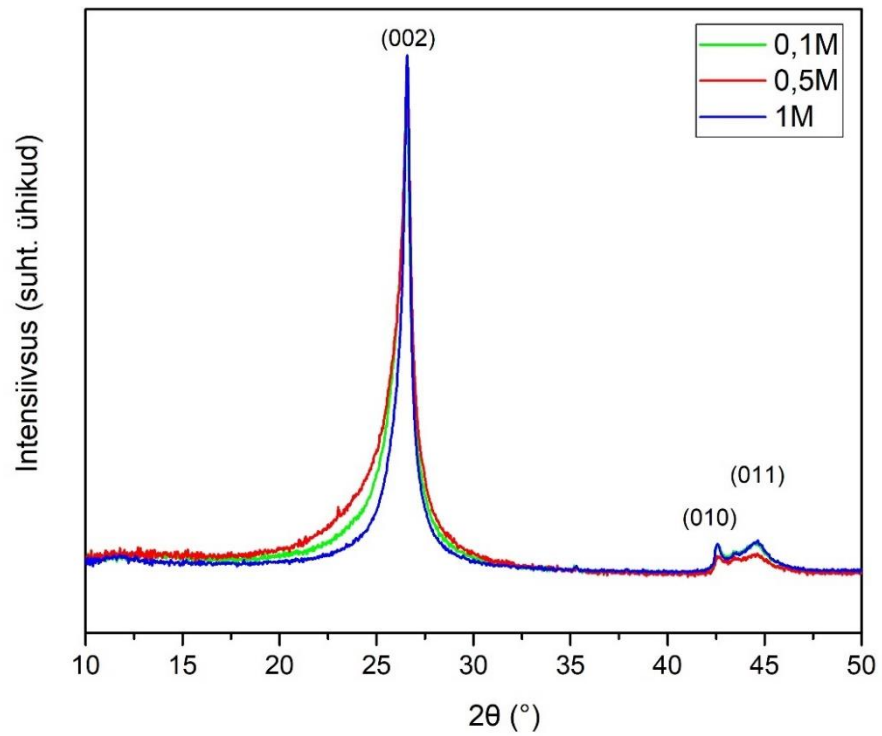
Lisades 5, 6 ja 7 on esitatud erineva elektrolüüdi kontsentratsiooniga katsete korral saadud raskemate, kergemate ja ülikergete fraktsioonide täielikud XRD spektrid. Nendel spektritel on näha samad piigid kui lähtegrafiidi ja eeltöödeldud grafiidi spektritel. Ka nendes elektrokeemilise lõhustamise katsetes on toimunud grafiidi lõhustamine, sest (002) piigi laius on raskema fraktsiooni spektritel (joonis 3.10) nähtavalt suurem, võrreldes lähtegrafiidi ja eeltöödeldud grafiidi spektritega. 0,5 M kontsentratsiooniga katse (002) piik on kõige laiem, vahemikus 22° kuni 29°. Mõnevõrra kitsam (002) piik on 0,1 M kontsentratsiooniga katse spektril vahemikus 22,5° kuni 29°. Kõige kitsam (002) piik on 1 M kontsentratsiooniga katsetes, kus see on vahemikus 23° kuni 28,5°.



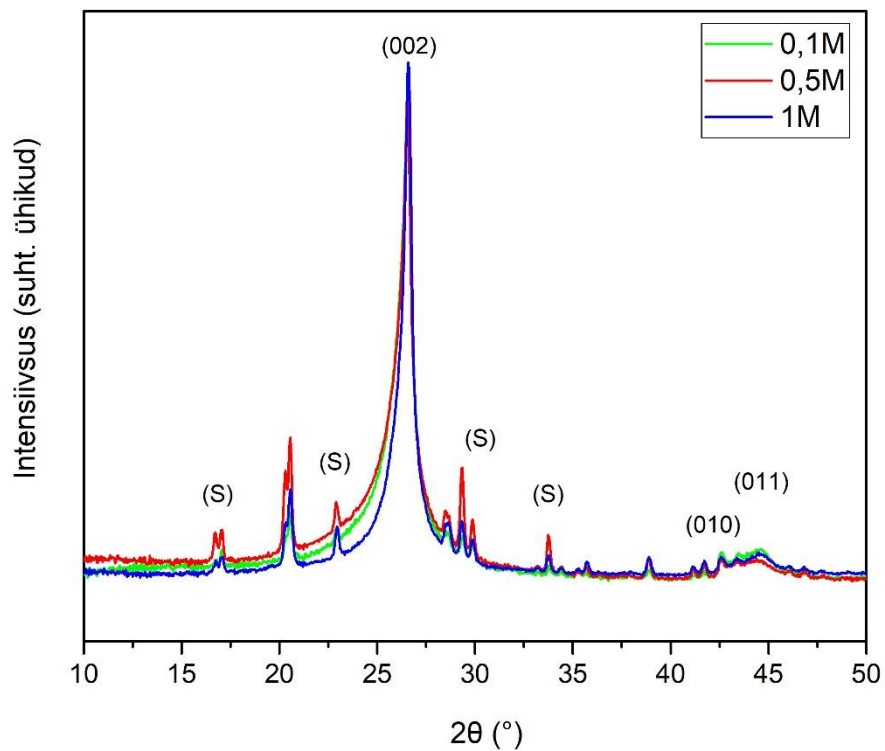
Joonis 3.10. Erineva elektrolüüdi kontsentratsiooniga katsete raskemate fraktsioonide XRD spektrid

Jooniselt 3.11 on näha, et ka kergemate fraktsioonide (002) piik on märgatavalt laiem kui lähtegrafiidi ja eeltöödeldud grafiidi spektritel. Nagu raskemate fraktsioonide puhul on kõige laiem (002) piik 0,5 M kontsentratsiooniga katses 21° kuni 29°, millele järgneb 0,1 M kontsentratsiooniga katse (002) piik 22° kuni 29° ning 1 M kontsentratsiooniga katse (002) piik 23° kuni 29°. Kergemate fraktsioonide (002) piigid on kõik laiemad kui vastavate raskemate fraktsioonide (002) piigid.

Ülikergete fraktsioonide XRD spektritel (joonis 3.12) on peale grafiidile iseloomulike piikide veel piike. Neist piikidest neli on elektrolüüdi soolale $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ iseloomulikud piigid, mis asuvad 17°, 23°, 29,5° ja 34° juures ning on spektritel tähistatud kui (S). Elektrolüüdi soola täielik XRD spekter on esitatud lisas 8. Arvatavasti jäi vaakumfiltratsiooni etapis grafiidimaterjali hulka mingi kogus soola, mis tsentrifuugimise etapis eraldati ülikerge fraktsiooniga. Peale soola piikide on spektritel veel 20,5° juures asuv piik, mis võib viidata väikese kihtide arvuga grafiidi või isegi grafeeni olemasolule ülikerges fraktsioonis.



Joonis 3.11 Erineva elektrolüüdi kontsentratsiooniga katsete kergemate fraktsioonide XRD spektrid



Joonis 3.12 Erineva elektrolüüdi kontsentratsiooniga katsete ülikergete fraktsioonide XRD spektrid

Ülikerge fraktsiooni (002) piike uurides võib taas märgata, et kõige laiem neist on 0,5 M kontsentratsiooniga katses vahemikus 21° kuni 29,5°. Mõnevõrra kitsam on 0,1 M kontsentratsiooniga katse (002) piik 21,5° kuni 29,5°, kõige kitsam (002) piik on 1 M kontsentratsiooniga katses 22,5° kuni 28°. On näha, et ülikerges fraktsioonis on peamised piigid veel laiemad kui raskemas ja kergemas fraktsioonis.

Tabelist 3.6 on nähtav, et kõik proovid sisaldavad endiselt grafiiti, sest kõikides proovides on (002) piigi maksimum 26,5° juures, millele vastav aatomtasandite vahekaugus on kõikides katsetes vahemikus 0,335 nm kuni 0,336 nm. Raskema fraktsiooni grafiidiosakeste keskmine kihtide arv on samas suurusjärgus, olles kõige väiksem (35,2) 0,5 M kontsentratsiooniga katses. Kergemas fraktsioonis kasvab keskmine kihtide arv ühes elektrolüüdi kontsentratsiooni kasvuga, olles väikseim (22,7) 0,1 M kontsentratsiooniga katses. Ka ülikerges fraktsioonis on keskmine kihtide arv samas suurusjärgus, kõige väiksem keskmine kihtide arv (25,1) on 0,5 M kontsentratsiooniga katses. Tabelist on nähtav, et valdavalt on raskema fraktsiooni osakeste keskmine kihtide arv suurem kui kergema fraktsiooni osakestel, millel on omakorda suurem kihtide arv kui ülikerge fraktsiooni osakestel. Seega on õnnestunud eraldada tsentrifuugi etapis kõik kolm fraktsiooni.

Tabel 3.6 Raskema, kergema ja ülikerge fraktsiooni piikide asukohad, aatomtasandite vahekaugused, kristalliidi suurused ja kihtide arvud erineva elektrolüüdi kontsentratsiooni korral

Elektrolüüdi kontsentratsioon		0,1 M		0,5 M		1 M	
Raskem fraktsioon	Piik, °	25,98	26,55	25,74	26,59	26,11	26,58
	Aatomtasandite vahekaugus, nm	0,343	0,335	0,346	0,335	0,341	0,335
	Kristalliidi suurus, Å	29	144	24	118	33	183
	Kihtide arv	8,5	43,0	6,9	35,2	9,7	54,6
Kergem fraktsioon	Piik, °	25,64	26,48	25,37	26,52	26,01	26,56
	Aatomtasandite vahekaugus, nm	0,347	0,336	0,351	0,336	0,342	0,335
	Kristalliidi suurus, Å	30	76	19	128	33	158
	Kihtide arv	8,6	22,7	5,4	38,1	9,6	47,2
Ülikerge fraktsioon	Piik, °	25,75	26,50	25,70	26,57	25,77	26,55
	Aatomtasandite vahekaugus, nm	0,346	0,336	0,346	0,335	0,345	0,335
	Kristalliidi suurus, Å	26	109	33	84	40	117
	Kihtide arv	7,5	32,4	9,5	25,1	11,6	34,9

Proovide raskemate fraktsioonide lisapiik asub 0,5 M kontsentratsiooniga katses 25,7° juures, millele vastab aatomtasandite vahekaugus 0,346 nm, ja teistes katsetes 26,0° ja 26,1° juures, millele vastavad väiksemad aatomtasandite vahekaugused 0,343 nm (0,1 M) ja 0,341 nm (1 M). Keskmine kihtide arv lisapiigi puhul on 6,9-9,7, olles väikseim 0,5 M kontsentratsiooniga katses.

Võrreldes raskemate fraktsioonidega, on kergemate fraktsioonide lisapiikide asukohad muutunud madalamate kraadide suunas, asudes 25,6° (0,1 M), 25,4° (0,5 M) ja 26,0° (1 M) juures. Kõige suurem aatomtasandite vahekaugus (0,351 nm) on 0,5 M kontsentratsiooniga katses, mõnevõrra väiksem (0,347 nm) 0,1 M ja kõige väiksem (0,342) 1 M kontsentratsiooniga katses. Keskmise kihtide arv on samas suurusjärgus raskemate fraktsioonide lisapiigile vastava keskmise kihtide arvuga, st 5,4-9,6, olles taas kõige väiksem 0,5 M kontsentratsiooniga katses.

Ülikergete fraktsioonide lisapiigid asuvad 25,7° ja 25,8° vahel, millele vastavad aatomtasandite vahekaugused 0,346 nm ja 0,345 nm on mõnevõrra väiksemad kui kergemas fraktsioonis, aga suuremad kui raskemas fraktsioonis. Nii kergemates kui ka ülikergetes fraktsioonides asuvad lisapiigid madalamate kraadide suunas, võrreldes raskemate fraktsioonidega, seega on kergemates ja ülikergetes fraktsioonides grafiidimaterjali suuremal määral lõhustatud. Ülikerge fraktsiooni lisapiigile vastav keskmine kihtide arv 7,5-11,6 ei erine oluliselt ei raskema ega kergema fraktsiooni arvudest.

Erineva elektrolüüdi kontsentratsiooniga elektrokeemilise lõhustamise katsete käigus toimus grafiidi elektrokeemiline lõhustamine. Lisaks raskemale ja kergemale fraktsioonile koguti ka ülikerge fraktsioon. Massianalüüsi ja XRD spektrite analüüsi põhjal saadi parimad tulemused 0,5 M kontsentratsiooniga katsest. 0,1 M kontsentratsiooniga elektrolüüdis oli efektiivse elektrokeemilise lõhustamisprotsessi jaoks arvatavasti liiga vähe SO_4^{2-} -ioone. 1 M kontsentratsiooni korral oli elektrolüüdis ebapiisav kogus vett. Antud tulemustest lähtuvalt valiti järgmiste katsete elektrolüüdiks 0,5 M kontsentratsiooniga $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ vesilahus.

3.5 Rakendatava voolu mõju elektrokeemilisele lõhustamisprotsessile

Elektrokeemilise lõhustamise süsteemile rakendatud pingest sõltub ionide liikumise kiirus elektrolüüdis. Pinge mõju elektrokeemilise lõhustamise protsessile on uuritud mitmetes uurimustes ning on jõutud järeldusteni, et kõrgema pinge korral toimub lõhustamisprotsess intensiivsemalt ja sünteesitud materjali saagis on kõrgem [20]. Samas võib liiga intensiivselt lõhustatud süsinikmaterjal jääda mitmekümnekihiliseks ja olla suurel määral oksüdeerunud.

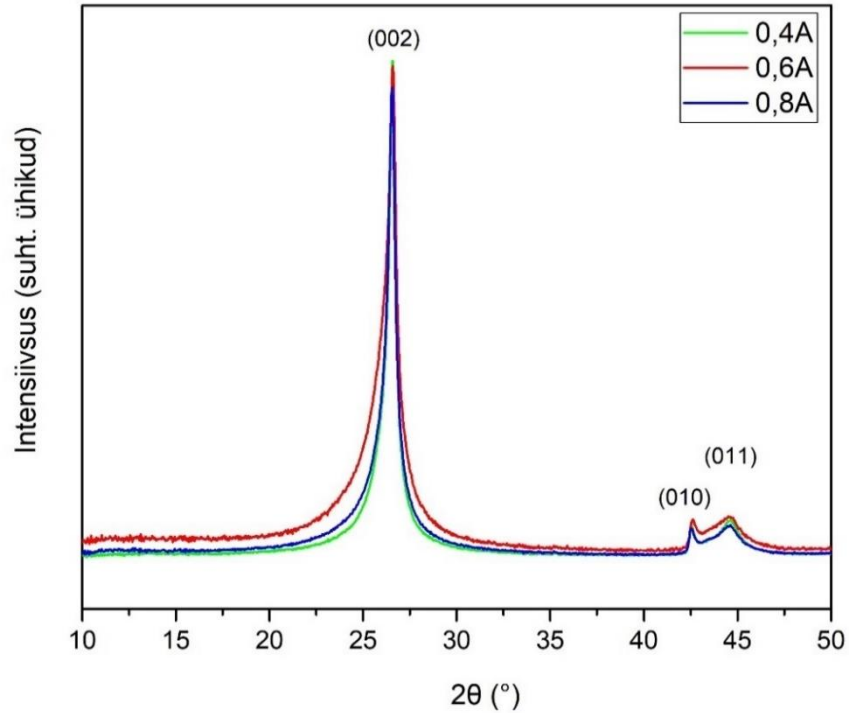
Selles uurimistöös uuriti pinge asemel voolu mõju elektrokeemilisele lõhustamisprotsessile. Rakendatava voolu väärtused valiti erineva ajalise kestusega katsete põhjal, kus uuritavale katsesüsteemile rakendati voolu 0,6 A. Rakendatava voolu mõju uurimiseks tehti kolm ühesuguste tingimustega elektrokeemilise lõhustamise katset, kus uuritavale katsesüsteemile rakendati erinevat konstantset voolu kas 0,4 A, 0,6 A või 0,8 A. Voolu mõju uurimise katsetes oli elektrolüüdiks 0,5 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ja katsed kestsid 4 h. Tabelis 3.7 on esitatud saaduseks saadud erinevate fraktsioonide kogused.

Tabel 3.7 Erinevate fraktsioonide massid ja osahulgad, mis saadud erineva rakendatud voolu korral

Rakendatud vool	Süsinikmaterjali kogumass	Raskem fraktsioon	Kergem fraktsioon	Ülikerge fraktsioon
0,4 A	0,391 g	0,389 g 99,5%	0,002 g 0,5%	-
0,6 A	0,401 g	0,369 g 92,0%	0,027 g 6,7%	0,005 g 1,3%
0,8 A	0,407 g	0,392 g 96,3%	0,015 g 3,7%	-

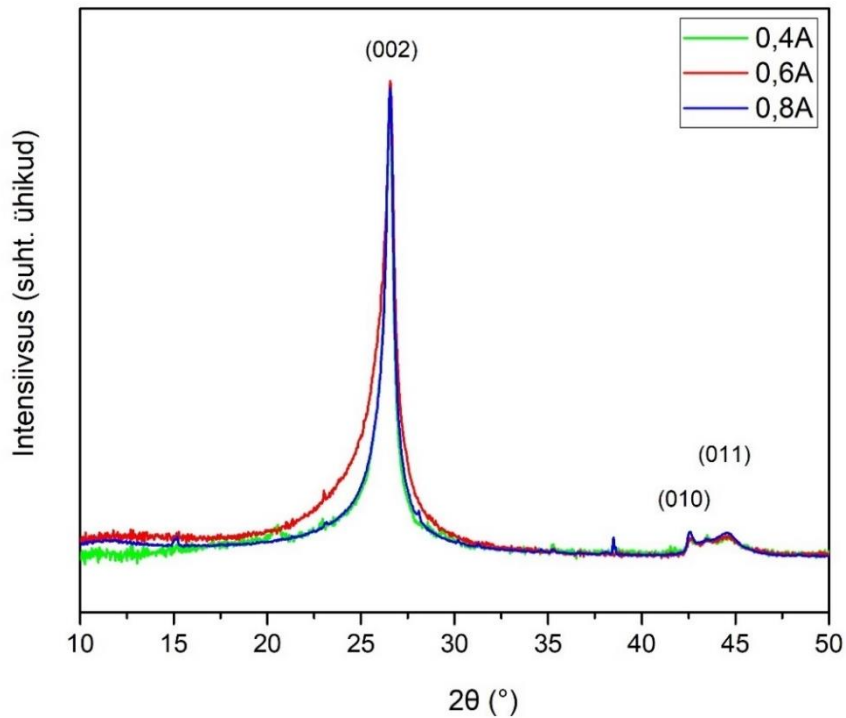
0,4 A vooluga katsest koguti 0,391 g süsinikmaterjali, milles raskema fraktsiooni osakaal oli 99,5% (0,389 g) ja kergema fraktsiooni osakaal 0,5% (0,002 g). 0,6 A vooluga katsest koguti 0,401 g süsinikmaterjali, milles oli raskema fraktsiooni osakaal 92,0% (0,369 g) ja kergema fraktsiooni osakaal 6,7% (0,027 g). 0,8 A vooluga katsest koguti 0,407 g süsinikmaterjali, millest raskem fraktsioon moodustas 96,3% (0,392 g) ja kergem fraktsioon 3,7% (0,015 g). 0,6 A vooluga katsest saadi kõige rohkem kergemat fraktsiooni, mida on 13,4 korda rohkem kui 0,4 A vooluga katsetes ja ligikaudu 2 korda rohkem kui 0,8 A vooluga katsetes. 0,6 A vooluga katsest saadi ka ülikerge fraktsioon, mida analüüsiti alapeatükis 3.4.

Lisades 9 ja 10 on ära toodud erineva elektrolüüdi kontsentratsiooniga katsete korral saadud raskemate ja kergemate fraktsioonide täielikud XRD spektrid. Nendel spektritel on näha samad grafiidile iseloomulikud piigid kui lähtegrafiidi ja eeltöödeldud grafiidi XRD spektritel. Jooniselt 3.13 on nähtav, et (002) piigi laius on nähtavalt laienenud, võrreldes lähtegrafiidi ja eeltöödeldud grafiidi spektritega. Kõige laiem (002) piik on 0,6 A vooluga katsetes vahemikus 22° kuni 29° . 0,4 A ja 0,8 A vooluga katsete (002) piigid on kitsamad ja praktiliselt kattuvad, asudes vahemikus 23° kuni 28° .



Joonis 3.13 Erineva rakendatud vooluga katsete raskemate fraktsioonide XRD spektrid

Kergemate fraktsioonide XRD spektritel (joonis 3.14) võib samuti näha laiemat (002) piiki, kui on lähtegrafiidi ja eeltöödeldud grafiidi spektritel. Kõige laiem (002) piik on taas 0,6 A vooluga katsel vahemikus 21° kuni 29°, järgnevad 0,4 A ja 0,8 A vooluga katsete kattuvad (002) piigid vahemikus 22° kuni 28°.



Joonis 3.14 Erineva rakendatud vooluga katsete kergemate fraktsioonide XRD spektrid

Kõik proovid sisaldavad endiselt grafiiti, sest tabelis 3.8 esitatud andmete põhjal on kõikide katsete proovides (002) piigi maksimum $26,5^\circ$ juures, millele vastab aatomtasandite vahekaugus $0,335$ nm või $0,336$ nm. Raskema fraktsiooni grafiidiosakeste keskmine kihtide arv erineb mõnevõrra, olles kõige väiksem ($35,2$) $0,6$ A vooluga katses ja kõige suurem $0,4$ A vooluga katses. Kergemas fraktsioonis on (002) piigile vastav keskmine kihtide arv mõnevõrra väiksem kui raskemas fraktsioonis. $0,4$ A katse kergema fraktsiooni osakesed koosnevad $27,7$ kihist, samas kui $0,6$ A ja $0,8$ A vooluga katsetes on see arv suurem, nimelt $38,1$.

Tabel 3.8 Raskema ja kergema fraktsiooni piikide asukohad, aatomtasandite vahekaugused, kristalliidi suurused ja kihtide arvud erineva rakendatud voolu korral

Rakendatud vool		0,4 A		0,6 A		0,8 A	
Raskem fraktsioon	Piik, °	26,09	26,55	25,74	26,59	25,89	26,52
	Aatomtasandite vahekaugus, nm	0,341	0,335	0,346	0,335	0,344	0,336
	Kristalliidi suurus, Å	35	183	24	118	25	142
	Kihtide arv	10,3	54,6	6,9	35,2	7,3	42,3
Kergem fraktsioon	Piik, °	25,44	26,48	25,37	26,52	25,84	26,51
	Aatomtasandite vahekaugus, nm	0,350	0,336	0,351	0,336	0,345	0,336
	Kristalliidi suurus, Å	78	93	19	128	25	128
	Kihtide arv	22,3	27,7	5,4	38,1	7,2	38,1

Raskemate fraktsioonide (002) piigiga kattuv lisapiik asub $0,4$ A vooluga katses $26,1^\circ$ juures, $0,6$ A ja $0,8$ A vooluga katsetes vastavalt $25,7^\circ$ ja $25,9^\circ$ juures. Lisapiigile vastavad aatomtasandid on vastavalt $0,341$ nm, $0,346$ nm ja $0,344$ nm, mis on mõnevõrra suuremad kui (002) piigi puhul. Kergemate fraktsioonide lisapiigid asuvad madalamate kraadide suunas, võrreldes raskema fraktsiooniga, ning neile vastavad aatomtasandite vahekaugused on vahemikus $0,345$ nm ($0,8$ A) kuni $0,351$ nm ($0,6$ A). Raskemate ja kergemate fraktsioonide grafiidiosakeste keskmine kihtide arv jääb vahemikku $5,4$ - $10,3$ kihti ning võib öelda, et see ei sõltu suuresti katsesüsteemile rakendatud voolust. Seeriasse ei sobi $0,4$ A vooluga katse kergema fraktsiooni lisapiigi järgi saadud keskmine kihtide arv, kuid see võib olla tingitud asjaolust, et antud proovi oli korrektse XRD mõõtmise jaoks liiga vähe.

Uuritavale katsesüsteemile rakendatud voolu mõju uurimise katsetes leidis aset grafiidi elektrokeemiline koorimine. Selles seerias andis parimad tulemused nii fraktsioonide osakaalude kui ka XRD andmete põhjal katse, kus uuritavale katsesüsteemile rakendati voolu $0,6$ A. Vool $0,4$ A oli liiga madal, mistõttu liikusid SO_4^{2-} -ioonid aeglaselt ning lõhustamisprotsess oli seetõttu aeglane. Vool $0,8$ A oli selles katsesüsteemis liiga kõrge, mille tulemusena oli elektrokeemiline lõhustamisprotsess väga intensiivne ning lõhustatud grafiidimaterjal mitmekümnekihiline.

KOKKUVÕTE

Antud töös rakendati elektrokeemilise lõhustamise meetodit kasutatud Li-ioon akudest eraldatud ja HNO_3 -ga eeltöödeldud grafiidipulbrile. Dialüüsimembraani suletud eeltöödeldud grafiidipulber ning selle sisse asetatud Pt-elektrood moodustasid anoodi, millel toimus elektrokeemilise lõhustamise protsess. Elektrolüüdi soolaks kasutati $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Töö käigus uuriti Pt-elektroodi suuruse, elektrolüüdi kontsentratsiooni, rakendatud voolu ning katse kestuse mõju elektrokeemilise lõhustamise protsessile. Elektrokeemiliselt lõhustatud grafiidimaterjal karakteriseeriti kaalutiste ja röntgendifraktsioonanalüüsi põhjal. Kõikide elektrokeemilise lõhustamise katsete käigus leidis aset grafiidipulbri elektrokeemiline lõhustamine, saaduseks oli mitmekümnekihiline kuni mõnekihiline grafiidimaterjal.

Elektrokeemilise lõhustamise katsete käigus selgus, et Pt-elektroodi suurusel on oluline mõju protsessile. Suurema Pt-elektroodiga saadi kõrgem saagis kergemat fraktsiooni ja XRD spektrite analüüsi põhjal lõhustati eeltöödeldud grafiiti ulatuslikumalt kui väiksema Pt-elektroodiga katse korral.

Protsessi kestuse mõju uuriti katses ajalise kestusega 4 h, 8 h, 16 h ja 24 h. Leiti, et grafiidi ulatuslikumat elektrokeemilist lõhustamist takistas protsessi käigus lekkima hakanud dialüüsimembraan, mille tulemusena vähenes tuubi kokkusurutus ning märkimisväärselt vähenes elektrokeemilise lõhustamise protsessi intensiivsus.

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ kontsentratsiooni mõju uurimiseks kasutati elektrolüüti kontsentratsiooniga 0,1 M, 0,5 M ja 1 M. Massianalüüsi põhjal saadi kõige enam kergemat fraktsiooni 0,5 M kontsentratsiooniga elektrokeemilise lõhustamise katsest. XRD analüüs näitas, et teiste katsetega võrreldes olid 0,5 M kontsentratsiooniga katses aatomtasandite vahekaugused kõige enam muutunud ning grafiidiosakesed ulatuslikumalt lõhustatud.

Rakendatava voolu mõju uurimiseks elektrokeemilisele lõhustamise protsessile rakendati uuritavale katsesüsteemile erinevat konstantset voolu 0,4 A, 0,6 A või 0,8 A. Fraktsioonide osakaalude põhjal tekkis kergemat fraktsiooni kõige enam 0,6 A vooluga katses. XRD andmed näitasid, et eeltöödeldud grafiidiga võrreldes oli 0,6 A vooluga katses aatomtasandite vahekaugus kõige enam suurenenud ja grafiidiosakeste keskmine kihtide arv kõige enam vähenenud.

SUMMARY

In this Bachelor thesis, electrochemical exfoliation method was applied to graphite powder recycled from spent Li-ion batteries and pretreated with HNO_3 . The electrochemical exfoliation process took place on an anode which was formed of the pretreated graphite powder and the platinum electrode placed in the graphite powder which were closed into the dialysis membrane. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ was chosen as the electrolyte salt. In this thesis, the effect of platinum electrode size, electrolyte concentration, applied current and process duration was investigated. The electrochemically exfoliated graphite material was characterized by weighing and X-ray diffraction analysis. In all the experiments, electrochemical exfoliation of graphite powder took place, resulting in a multi-layer graphite material.

Electrochemical exfoliation experiments showed that the size of the platinum electrode has a notable effect on the exfoliation process. A larger platinum electrode gave a higher yield of a lighter fraction, and XRD analysis showed more extensive exfoliation of the pretreated graphite than the experiment with a smaller platinum electrode.

The effect of process duration was studied in four electrochemical exfoliation experiments with time durations of 4 h, 8 h, 16 h, and 24 h. Extensive electrochemical exfoliation of graphite was found to be prevented by a dialysis membrane leaking during the process, which resulted in reduced tube compression and a significant reduction in the intensity of the electrochemical exfoliation process.

An electrolyte with concentrations of 0.1 M, 0.5 M and 1 M was used to study the effect of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ concentration. The highest quantity of lighter fraction was collected from an experiment conducted in the 0.5 M electrolyte. XRD analysis showed that, compared to other experiments, the 0.5 M electrolyte concentration gave the largest d-spacings and resulted in more extensive exfoliation of graphite particles.

To investigate the effect of the applied current on the electrochemical exfoliation process, a different constant current of 0.4 A, 0.6 A or 0.8 A was applied to the test system under study. The XRD data from 0.6 A current test showed that the d-spacing increased the most and the average number of layers of the graphite particles decreased the most compared to the pretreated graphite.

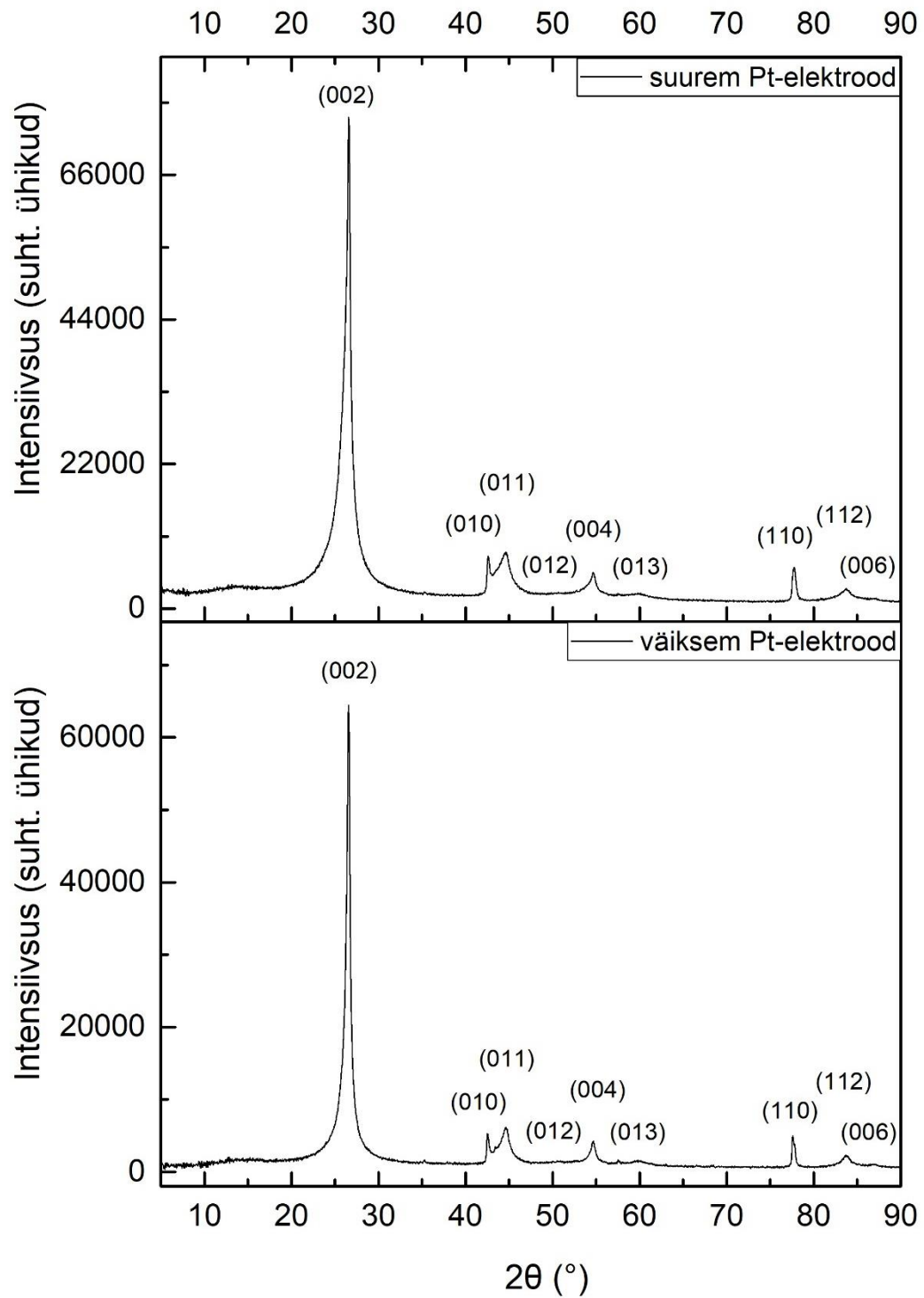
KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU

- [1] Euroopa Komisjon, "Kriitilise tähtsusega toorainetega seotud vastupanuvõime: teekond suurema julgeoleku ja kestlikkuse poole," teatis, 2020.
- [2] F. Liu *et al.*, "Synthesis of graphene materials by electrochemical exfoliation: Recent progress and future potential," *Carbon Energy*, vol. 1, no. 2, pp. 173–199, 2019, doi: 10.1002/cey2.14.
- [3] H. P. Boehm, R. Setton, and E. Stumpp, "Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds (IUPAC Recommendations 1994)," *Pure Appl. Chem.*, vol. 66, no. 9, pp. 1893–1901, 2007, doi: 10.1351/pac199466091893.
- [4] R. Sengupta, M. Bhattacharya, S. Bandyopadhyay, and A. K. Bhowmick, "A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 36, no. 5, pp. 638–670, 2011.
- [5] G. Çakmak and T. Öztürk, "Continuous synthesis of graphite with tunable interlayer distance," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 96, no. February, pp. 134–139, 2019, doi: 10.1016/j.diamond.2019.05.002.
- [6] L. Kurpaska *et al.*, "Structural and mechanical properties of different types of graphite used in nuclear applications," *J. Mol. Struct.*, vol. 1217, p. 128370, 2020, doi: 10.1016/j.molstruc.2020.128370.
- [7] J. Phiri, P. Gane, and T. C. Maloney, "General overview of graphene: Production, properties and application in polymer composites," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 215, pp. 9–28, 2017, doi: 10.1016/j.mseb.2016.10.004.
- [8] D. G. Papageorgiou, I. A. Kinloch, and R. J. Young, "Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 90, pp. 75–127, 2017, doi: 10.1016/j.pmatsci.2017.07.004.
- [9] M. Sevilla, G. A. Ferrero, and A. B. Fuertes, "Aqueous Dispersions of Graphene from Electrochemically Exfoliated Graphite," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 22, no. 48, pp. 17351–17358, 2016, doi: 10.1002/chem.201603321.
- [10] T. C. Achee *et al.*, "High-yield scalable graphene nanosheet production from compressed graphite using electrochemical exfoliation," *Sci. Rep.*, vol. 8, no. 1, pp. 1–8, 2018, doi: 10.1038/s41598-018-32741-3.
- [11] J. Baringhaus *et al.*, "Exceptional ballistic transport in epitaxial graphene nanoribbons," *Nature*, vol. 506, no. 7488, pp. 349–354, 2014, doi: 10.1038/nature12952.
- [12] U. S. Geological Survey, *Mineral Commodity Summaries 2021*. U.S. Geological Survey, raport, 2021.
- [13] S. Shaw, "Graphite: Natural graphite remains on EU critical raw materials list, for now," *Roskill*, artikkel, 2020.
- [14] H. Yu, B. Zhang, C. Bulin, R. Li, and R. Xing, "High-efficient Synthesis of Graphene Oxide Based on Improved Hummers Method," *Sci. Rep.*, vol. 6, no. October, pp. 1–7, 2016, doi: 10.1038/srep36143.
- [15] L. Li, D. Zhang, J. Deng, J. Fang, and Y. Gou, "Review—Preparation and Application of Graphene-Based Hybrid Materials through Electrochemical Exfoliation," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 167, no. 8, p. 086511, 2020, doi: 10.1149/1945-7111/ab933b.
- [16] J. I. Paredes and J. M. Munuera, "Recent advances and energy-related applications of high quality/chemically doped graphenes obtained by electrochemical exfoliation methods," *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 16, pp. 7228–7242, 2017, doi: 10.1039/c7ta01711a.
- [17] K. Parvez *et al.*, "Exfoliation of graphite into graphene in aqueous solutions of inorganic salts," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 16, pp. 6083–6091, 2014, doi: 10.1021/ja5017156.
- [18] C. Hsieh and J. Hsueh, "RSC Advances from a natural graphite flask in the presence of sulfate ions at different temperatures," pp. 64826–64831, 2016, doi: 10.1039/c6ra15447f.

- [19] B. Partoens and F. M. Peeters, "From graphene to graphite: Electronic structure around the K point," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 74, no. 7, pp. 1–11, 2006, doi: 10.1103/PhysRevB.74.075404.
- [20] M. Coroş *et al.*, "Simple and cost-effective synthesis of graphene by electrochemical exfoliation of graphite rods," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 4, pp. 2651–2661, 2016, doi: 10.1039/c5ra19277c.
- [21] C. Y. Su, A. Y. Lu, Y. Xu, F. R. Chen, A. N. Khlobystov, and L. J. Li, "High-quality thin graphene films from fast electrochemical exfoliation," *ACS Nano*, vol. 5, no. 3, pp. 2332–2339, 2011, doi: 10.1021/nn200025p.
- [22] L. Wu *et al.*, "Powder, paper and foam of few-layer graphene prepared in high yield by electrochemical intercalation exfoliation of expanded graphite," *Small*, vol. 10, no. 7, pp. 1421–1429, 2014, doi: 10.1002/sml.201302730.
- [23] S. M. Jung, D. L. Mafra, C. Te Lin, H. Y. Jung, and J. Kong, "Controlled porous structures of graphene aerogels and their effect on supercapacitor performance," *Nanoscale*, vol. 7, no. 10, pp. 4386–4393, 2015, doi: 10.1039/c4nr07564a.
- [24] Q. Zhou, Y. Lu, and H. Xu, "High-yield production of high-quality graphene by novel electrochemical exfoliation at air-electrolyte interface," *Mater. Lett.*, vol. 235, pp. 153–156, 2019, doi: 10.1016/j.matlet.2018.10.016.
- [25] M. Eredia *et al.*, "Morphology and Electronic Properties of Electrochemically Exfoliated Graphene," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 8, no. 14, pp. 3347–3355, 2017, doi: 10.1021/acs.jpcl.7b01301.
- [26] J. Liu *et al.*, "Improved synthesis of graphene flakes from the multiple electrochemical exfoliation of graphite rod," *Nano Energy*, vol. 2, no. 3, pp. 377–386, 2013, doi: 10.1016/j.nanoen.2012.11.003.
- [27] H. Wang *et al.*, "Preparation of graphene sheets by electrochemical exfoliation of graphite in confined space and their application in transparent conductive films," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 39, pp. 34456–34466, 2017, doi: 10.1021/acsami.7b09891.
- [28] Y. Yang *et al.*, "Electrochemical exfoliation of graphene-like two-dimensional nanomaterials," *Nanoscale*, vol. 11, no. 1, pp. 16–33, 2019, doi: 10.1039/c8nr08227h.
- [29] C. Liu and G. Hu, "Effect of nitric acid treatment on the preparation of graphene sheets by supercritical N,N-Dimethylformamide exfoliation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, no. 37, pp. 14310–14314, 2014, doi: 10.1021/ie5019707.
- [30] A. N. Popova, "Crystallographic analysis of graphite by X-Ray diffraction," *Coke Chem.*, vol. 60, no. 9, pp. 361–365, 2017, doi: 10.3103/S1068364X17090058.
- [31] D. Wilm and U. Hofmann, "Proceedings of the Royal Society of London, Series A: Mathematical and Physical Sciences," 1936.
- [32] X. J. Lee *et al.*, "Review on graphene and its derivatives: Synthesis methods and potential industrial implementation," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 98, pp. 163–180, 2019, doi: 10.1016/j.jtice.2018.10.028.
- [33] K. Krishnamoorthy, M. Veerapandian, K. Yun, and S. J. Kim, "The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation," *Carbon N. Y.*, vol. 53, pp. 38–49, 2013, doi: 10.1016/j.carbon.2012.10.013.
- [34] B. Andonovic, A. Ademi, A. Grozdanov, P. Paunović, and A. T. Dimitrov, "Enhanced model for determining the number of graphene layers and their distribution from X-ray diffraction data," *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 6, no. 1, pp. 2113–2122, 2015, doi: 10.3762/bjnano.6.216.
- [35] U. Holzwarth and N. Gibson, "The Scherrer equation versus the 'Debye-Scherrer equation,'" *Nat. Nanotechnol.*, vol. 6, no. 9, p. 534, 2011, doi: 10.1038/nnano.2011.145.
- [36] K. Liivand *et al.*, "Spent Li-Ion Battery Graphite Turned Into Valuable and Active Catalyst for Electrochemical Oxygen Reduction," *ChemSusChem*, pp. 1103–1111, 2020, doi: 10.1002/cssc.202002742.

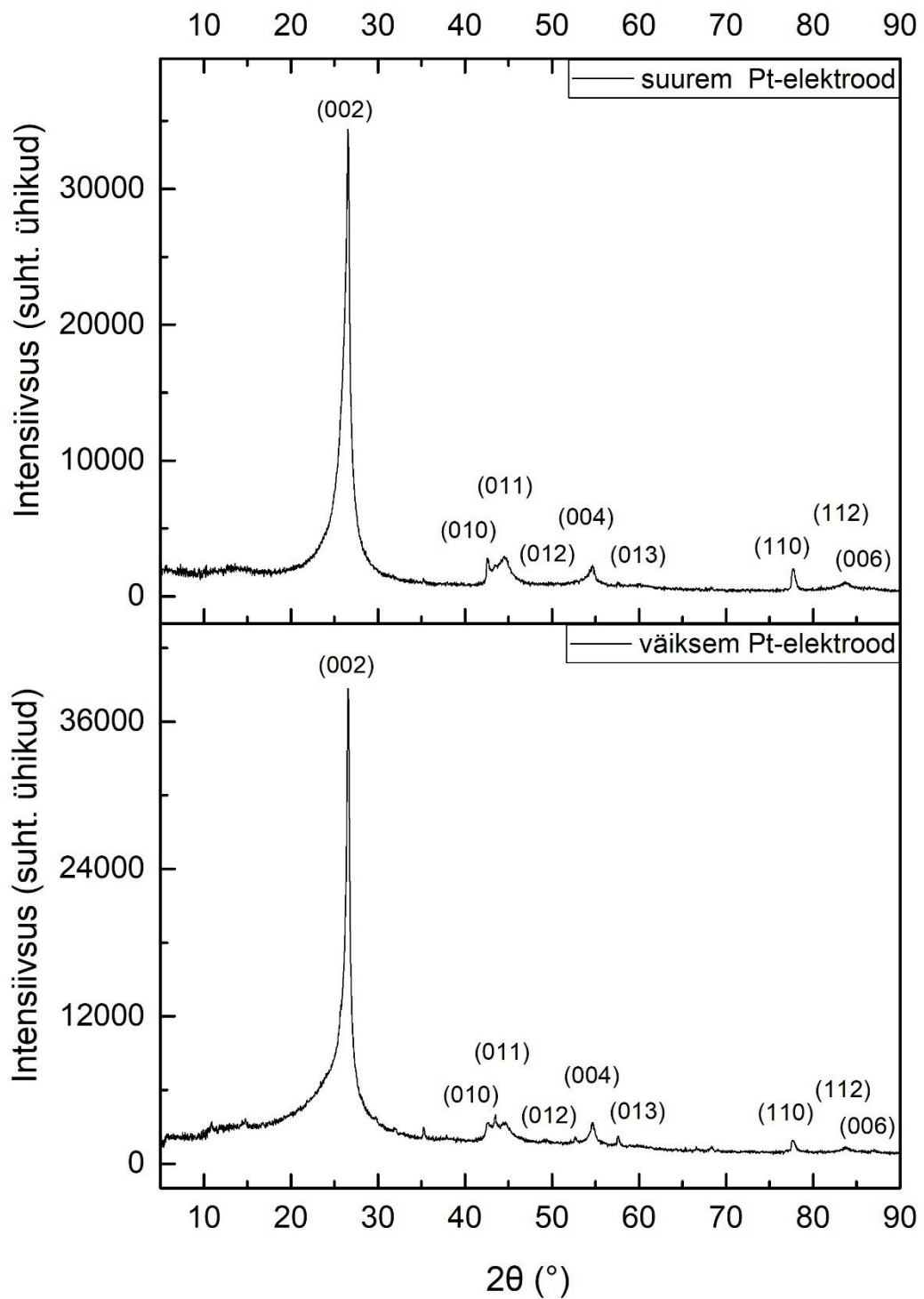
LISAD

Lisa 1 Raskemate fraktsioonide XRD spektrid erineva suurusega Pt-elektroodi korral



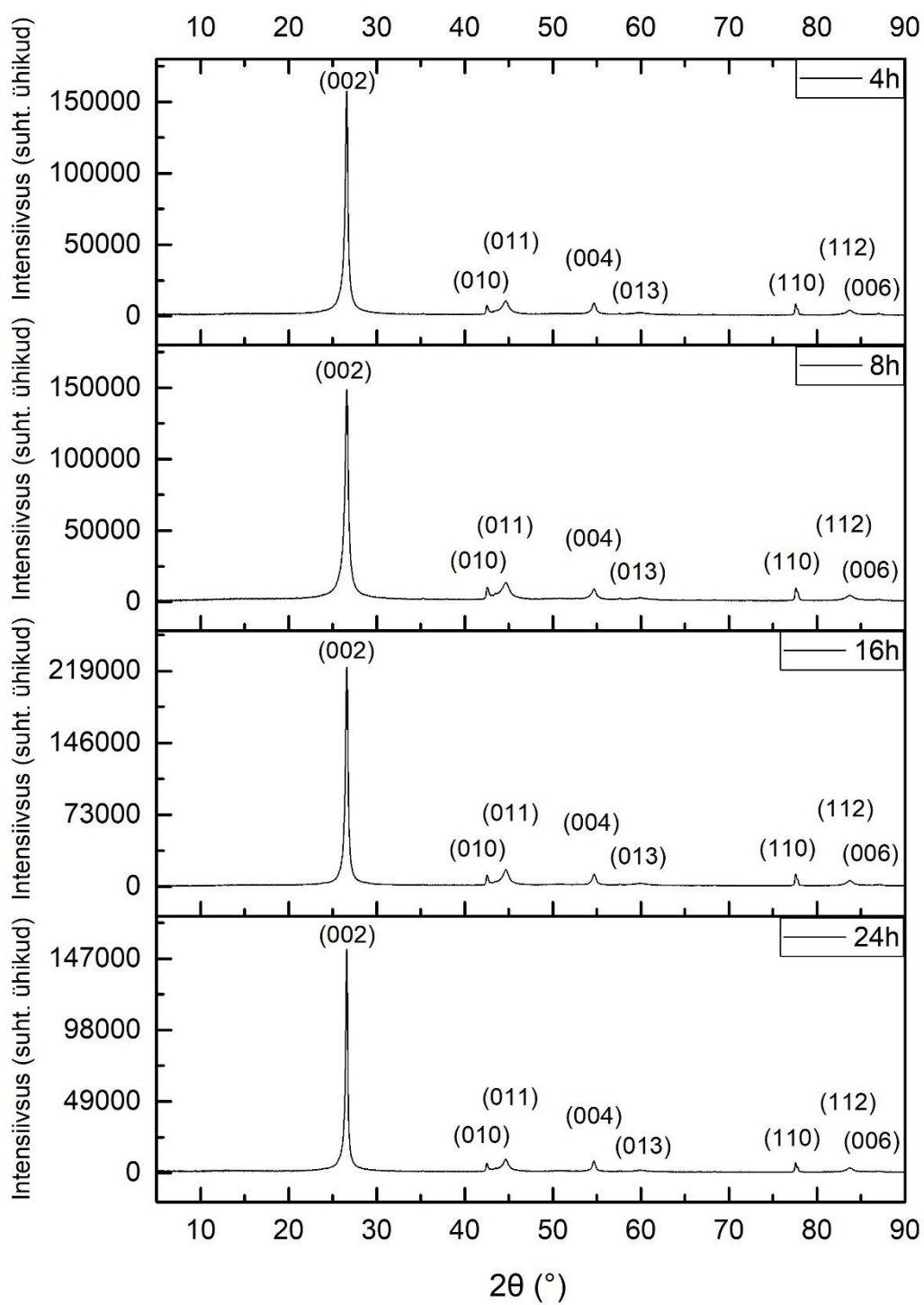
Joonis 1 Raskemate fraktsioonide XRD spektrid erineva suurusega Pt-elektroodi korral

Lisa 2 Kergemate fraktsioonide XRD spektrid erineva suurusega Pt-elektroodi korral



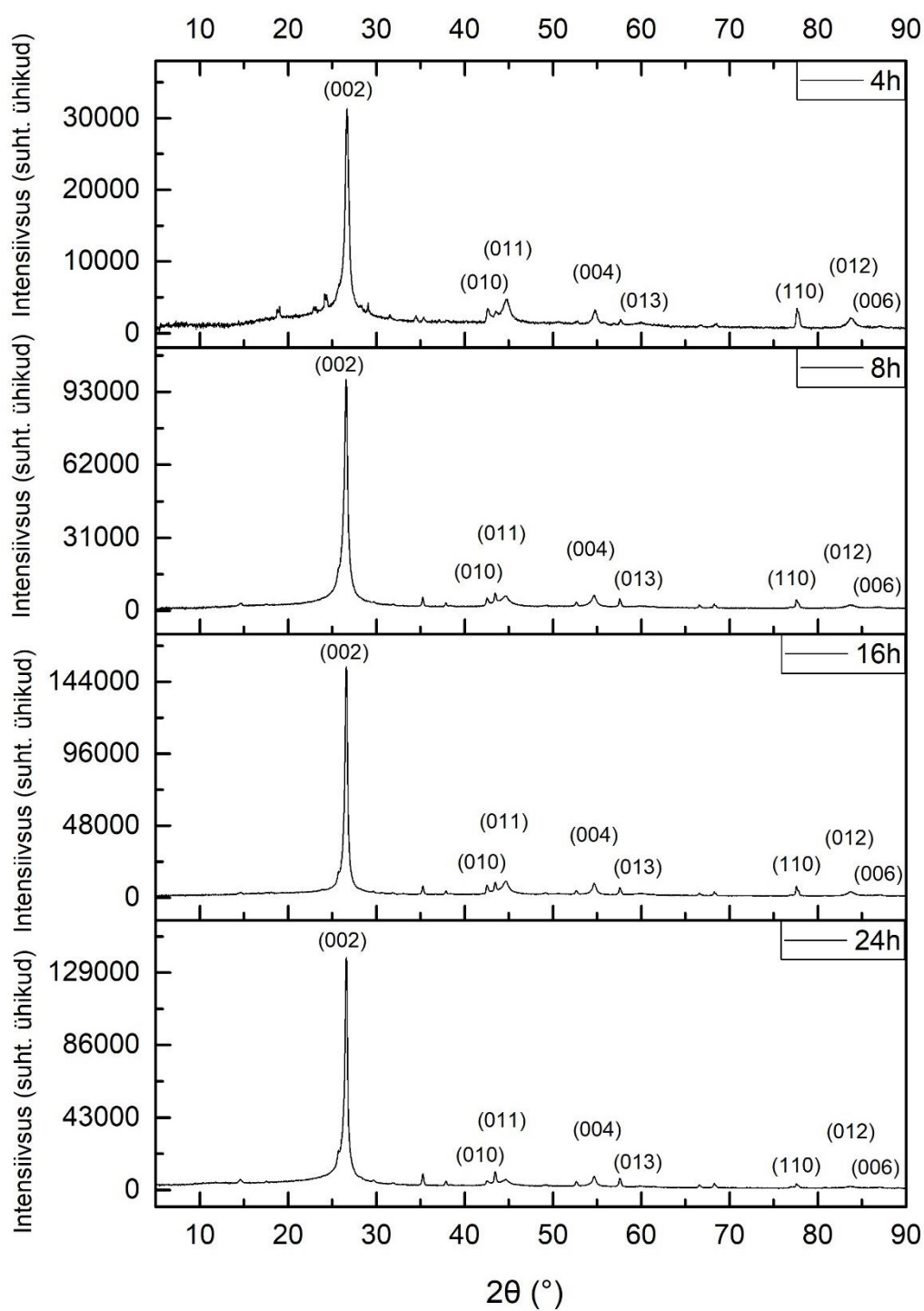
Joonis 2 Kergemate fraktsioonide XRD spektrid erineva suurusega Pt-elektroodi korral

Lisa 3 Raskemate fraktsioonide XRD spektrid katse erineva ajalise kestuse korral



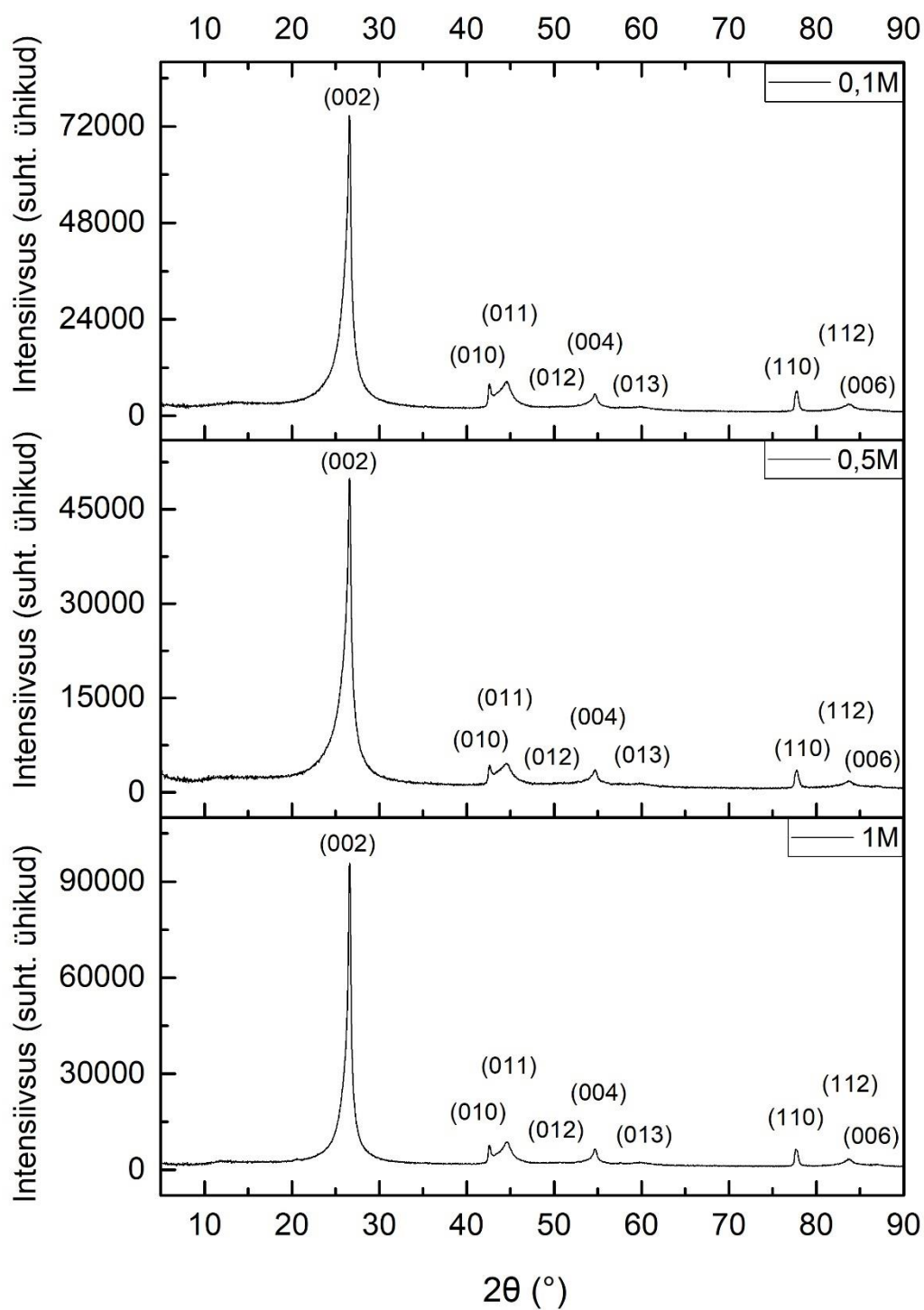
Joonis 3 Raskemate fraktsioonide XRD spektrid katse erineva ajalise kestuse korral

Lisa 4 Kergemate fraktsioonide XRD spektrid katse erineva ajalise kestuse korral



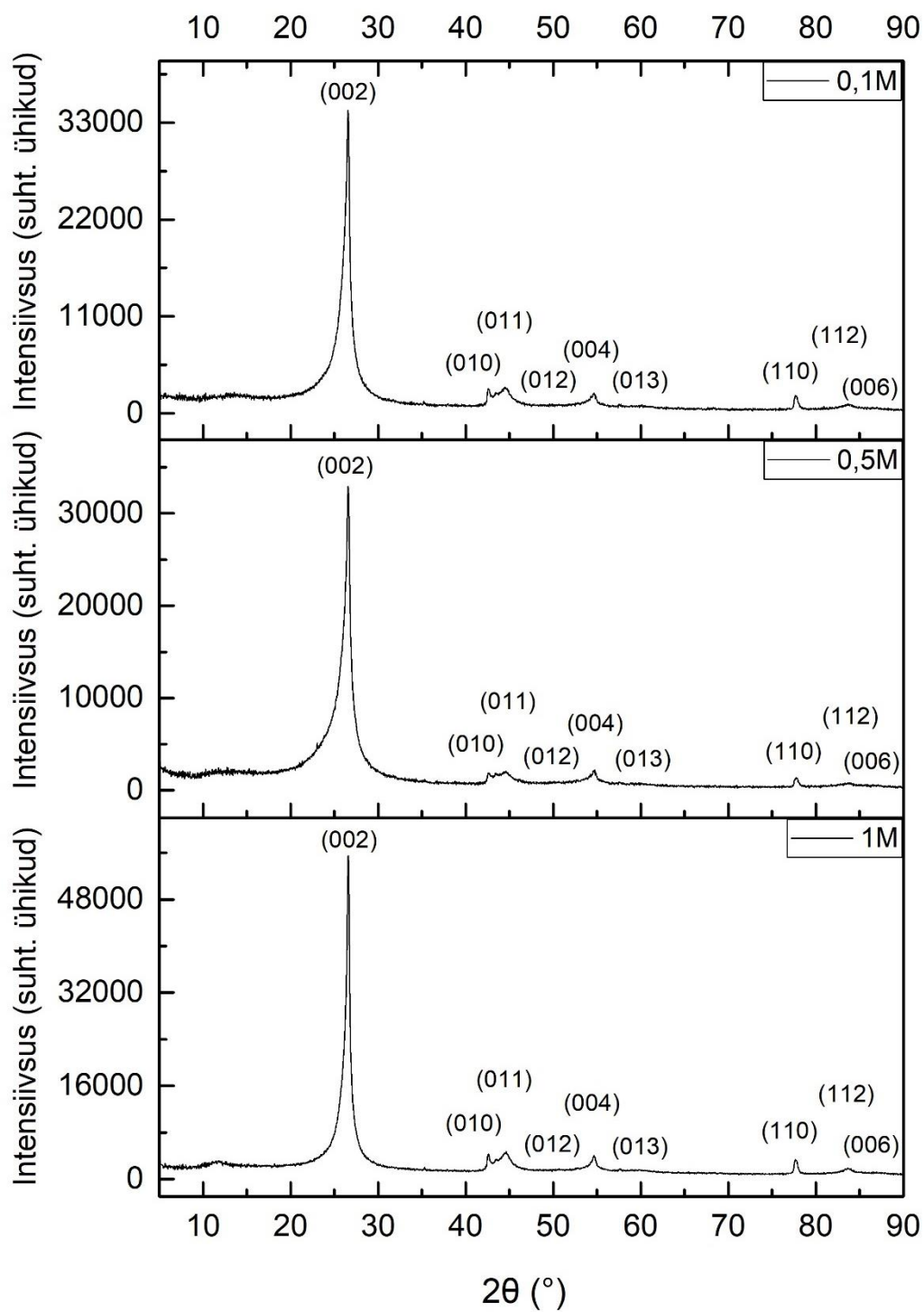
Joonis 4 Kergemate fraktsioonide XRD spektrid katse erineva ajalise kestuse korral

Lisa 5 Raskemate fraktsioonide XRD spektrid erineva elektrolüüdi kontsentratsiooni korral



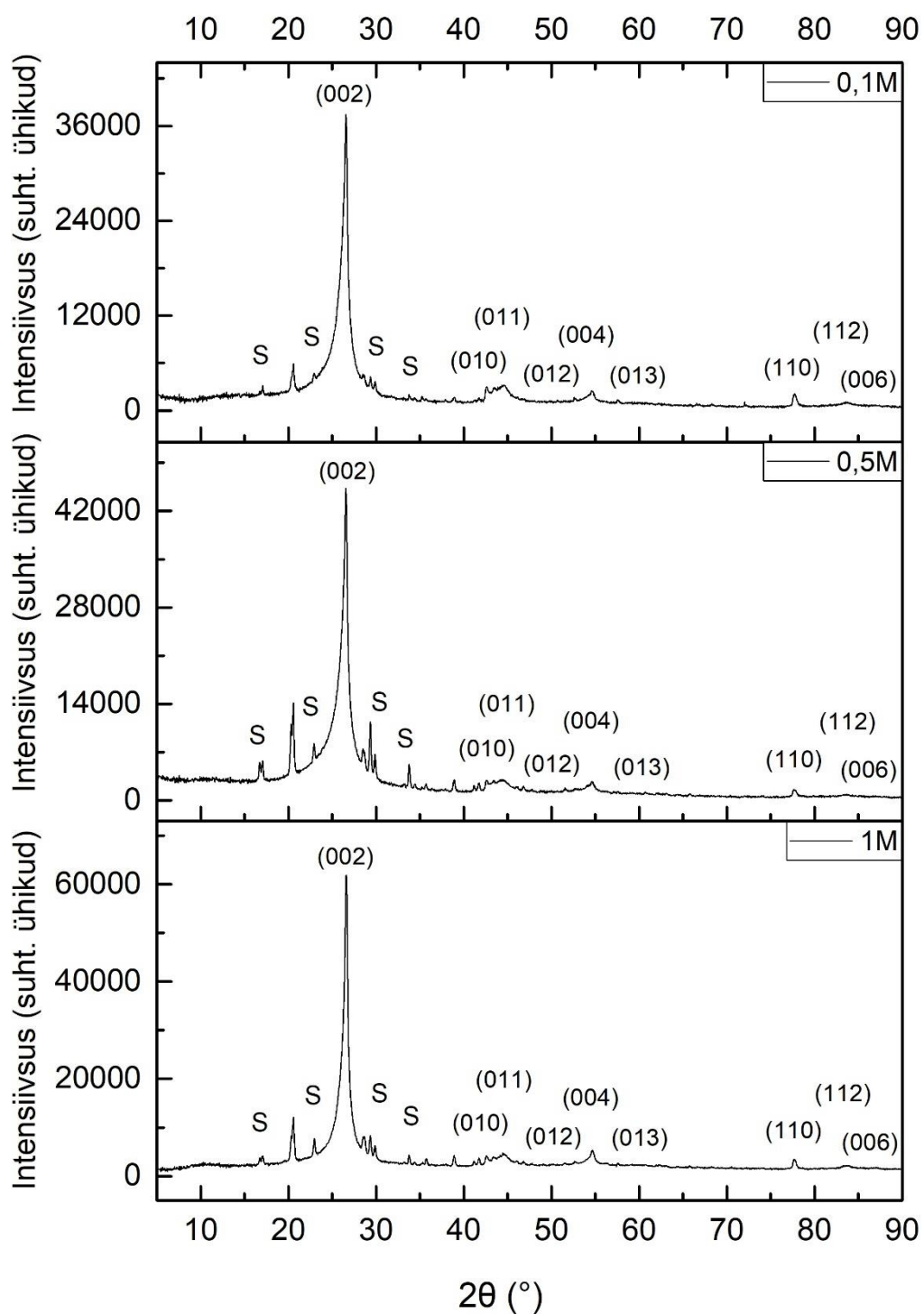
Joonis 5 Raskemate fraktsioonide XRD spektrid erineva elektrolüüdi kontsentratsiooni korral

Lisa 6 Kergemate fraktsioonide XRD spektrid erineva elektrolüüdi kontsentratsiooni korral



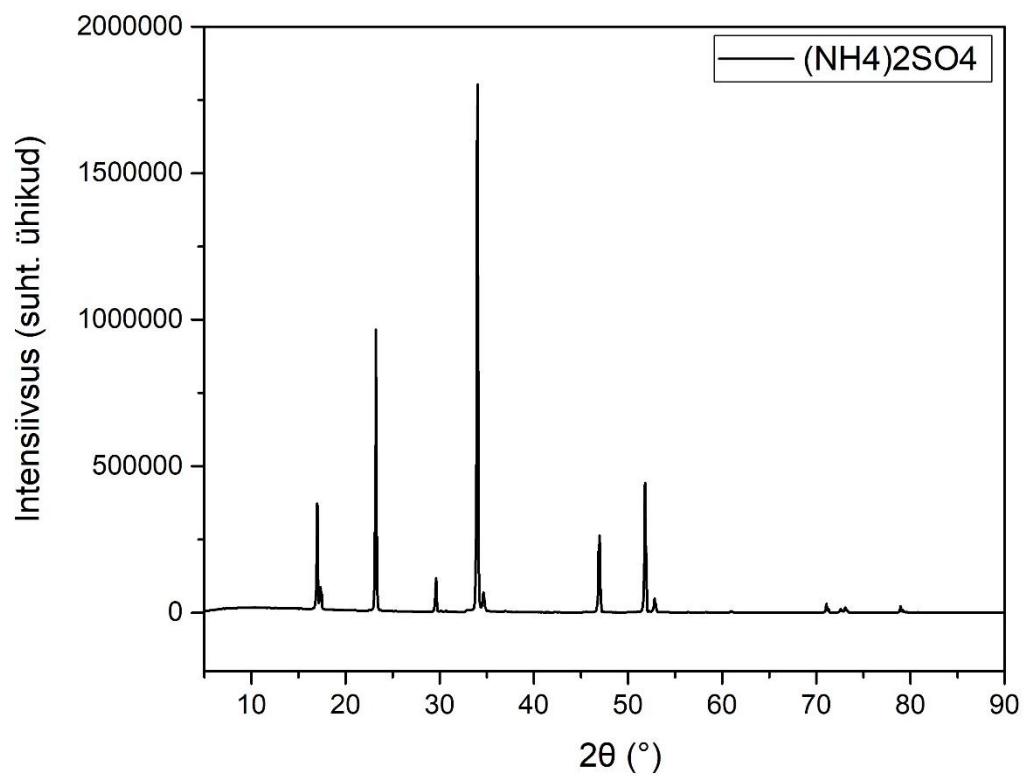
Joonis 6 Kergemate fraktsioonide XRD spektrid erineva elektrolüüdi kontsentratsiooni korral

Lisa 7 Ülikergete fraktsioonide XRD spektrid erineva elektrolüüdi kontsentratsiooni korral



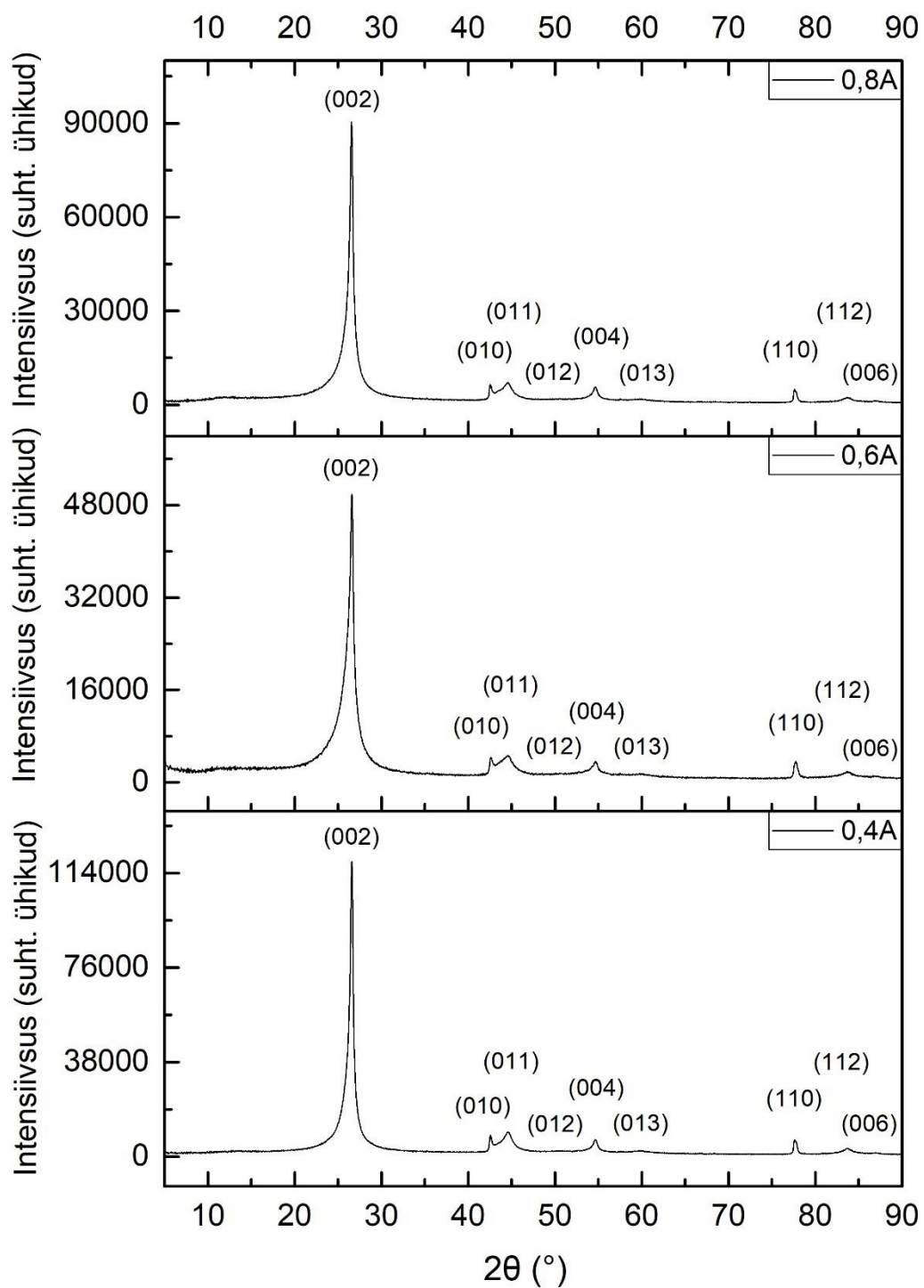
Joonis 7 Ülikergete fraktsioonide XRD spektrid erineva elektrolüüdi kontsentratsiooni korral

Lisa 8 Kasutatud elektrolüüdi soola $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ XRD spekter



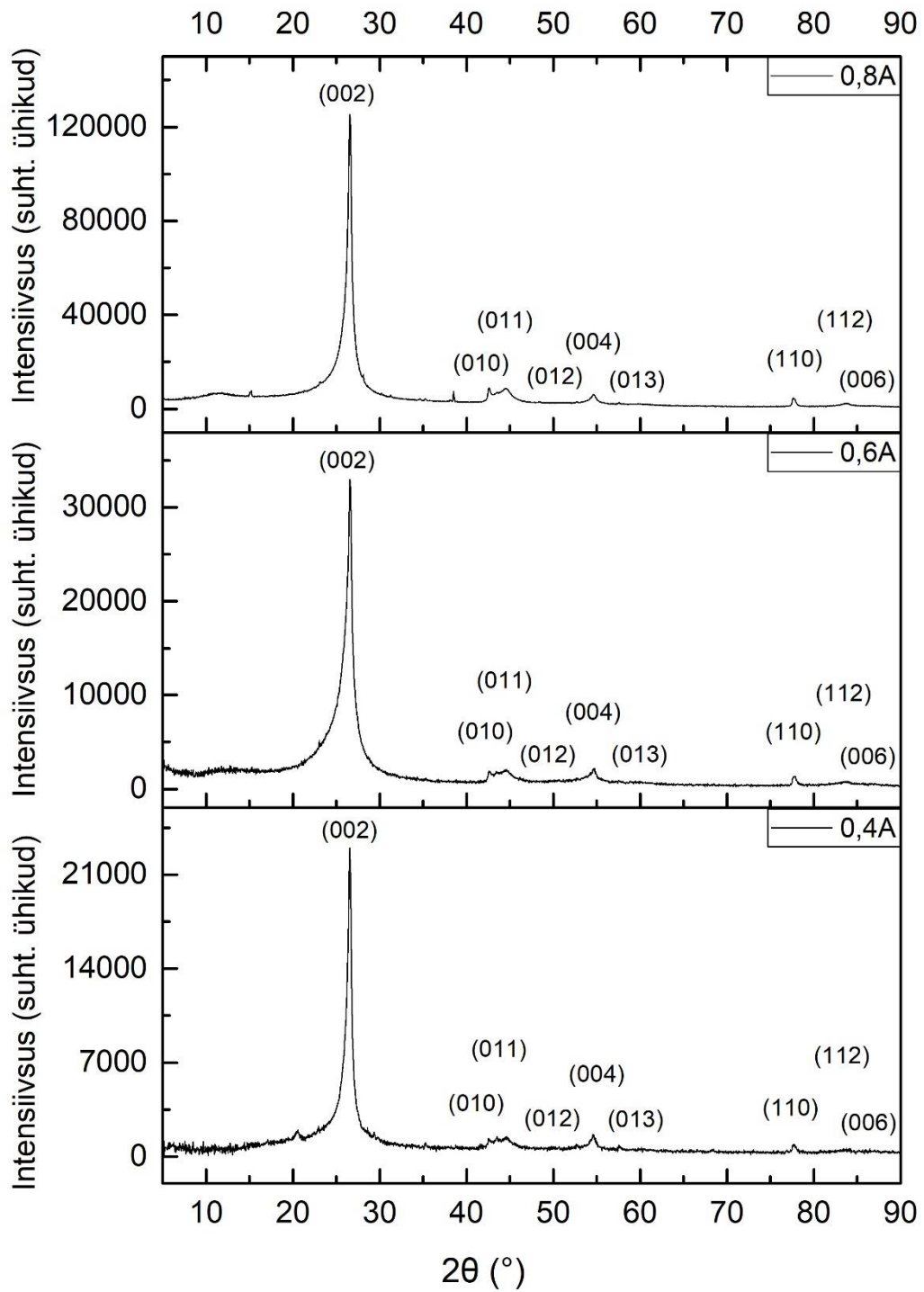
Joonis 8 Kasutatud elektrolüüdi soola $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ XRD spekter

Lisa 9 Raskemate fraktsioonide XRD spektrid erineva rakendatud voolu korral



Joonis 9 Raskemate fraktsioonide XRD spektrid erineva rakendatud voolu korral

Lisa 10 Kergemate fraktsioonide XRD spektrid erineva rakendatud voolu korral



Joonis 10 Kergemate fraktsioonide XRD spektrid erineva rakendatud voolu korral