

LAPPEENRANNAN TEKNILLINEN YLIOPISTO
LUT School of Engineering Science
LUT Prosessit
Diplomityö

Jyri Nyman

**Selluloosapohjaisten superkondensaattorien valmistaminen
hiilinanoputkista**

Tarkastajat: Professori TkT Tuomas Koiranen
TkL Esko Lahdenperä

TIIVISTELMÄ

LAPPPEENRANNAN TEKNILLINEN YLIOPISTO
LUT Teknis-luonnontieteellinen akateeminen yksikkö

Selluloosapohjaisten superkondensaattorien valmistaminen hiilinanoputkista

Jyri Nyman

Diplomityö

2015

79 sivua, 24 kuvaa, 15 taulukkoa, 4 liitettä

Tarkastajat: Professori TkT Tuomas Koiranen
TkL Esko Lahdenperä

Hakusanat: superkondensaattori, elektrodikomposiitti, sekoitus, roottoristaattori, ultraäänisekoitin

Tämän työn tarkoitus on seuloa oleelliset prosessiparametrit superkondensaattoreiden elektrodikomposiittien valmistuksessa, jotka vaikuttavat kondensaattorin laatuun. Tarkoitus on tutkia parametreja, joiden avulla prosessia on mahdollista optimoida. Työn tarkoituksena on tutkia myös itse komponenttimateriaalien valmistusvaiheen sekoitusprosessia mitatulla ja laskennallisella seokseen siirtyvällä tehonkulutuksella.

Työn kirjallisuusosassa esitetään superkondensaattoreiden rakennetta, toimintamekanismia ja ominaisuuksia sähköenergian varastojana. Lisäksi tarkastellaan tavallisimpia kondensaattoreihin sisältyviä materiaaleja, erityisesti hiilinanoputkia ja selluloosakuituja. Sekoitusprosesseista tarkastellaan kokeellisessa osassa käytettävien sekoituslaitteita ja niiden toimintamekanismeja komponenttien sekoitusprosesseissa.

Kokeellisessa osassa tutkimuskysymyksiksi asetettiin eri sekoitusparametrien (materiaalin määrä ja laatu sekä sekoitusajat) vaikutus superkondensaattorien elektrodiarkkien ominaiskapasitansseihin. Testit suoritettiin LUT Prosessien laboratoriossa, ja testeissä massojen sekoitukseen käytettiin roottoristaattoria ja ultraäänisekoitinta. Lisäksi tutkittiin prosessin skaalausta varten skaalatulla laitteistolla sekoitettuja massanäytteitä. Sekoitusprosessin riittävyttä varten tutkittiin kokeellisesti käytettyjen sekoituslaitteiden tehonkulutusta. Lisäksi roottoristaattorille tehtiin laskentaohjelmalla virtaussimulaatio paikallisen tehonkulutuksen selvittämiseksi

Testeissä todettiin tutkittujen parametrien vaikutus, mutta tulosten perusteella varsinaista optimointia ei kyetty tekemään. Tulokset kuitenkin antavat suunnan, johon prosessia voi optimointia varten kehittää. Myös sekoitukseen todettiin siirtyvän suuri määrä tehoa tutkituilla laitteilla, mitä voidaan pitää mahdollisesti riittävänä käytettyjen komponenttien sekoitukseen.

ABSTRACT

LAPPPEENRANTA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY
LUT School of Engineering Science

Manufacturing of cellulose based supercapacitors from carbon nanotubes

Jyri Nyman

Master's thesis

2015

79 pages, 24 figures, 15 tables, 4 appendices

Examiners: Professor D.Sc. (Tech) Tuomas Koiranen
Lic. Sc. Esko Lahdenperä

Keywords: supercapacitor, electrode composite, mixing, rotor-stator, ultrasonic mixer

The purpose of this work is to investigate the effect of process parameters to the quality of product in manufacturing of supercapacitors for optimization. The purpose is also to investigate the adequacy of mixing in manufacturing of the components by determination of measured and calculated energy dissipations that transfer into the mixture.

In the literature part, structure, operation mechanisms and properties of supercapacitors as electricity storage devices are studied. Additionally the materials of supercapacitors are reviewed, especially carbon nanotubes and cellulose fibers. A short review is made about mixing devices and their principal mechanisms that are used in experimental part.

In the experimental part the research questions were restricted for process parameters (quality and amount of the materials and mixing times) that affect to specific capacitances of supercapacitor sheets. The experiments were performed in the laboratory of LUT Processes and for mixing of suspensions were made with rotor-stator mixer and ultrasonic mixer devices. Additionally masses made by a scaled mixing device were investigated. The adequacy of mixing was investigated by determination of energy dissipations of mixing devices. Additionally a CFD-model for rotor-stator mixer was made to study local energy dissipations in mixing process.

The influence of investigated parameters was found, but optimization could be not made from the data. However, the data may give the direction where the manufacturing process can be developed for optimization. The energy dissipations were noted to be very high, which may be enough for mixing the studies components.

ALKUSANAT

Tämä työ on tehty Lappeenrannan teknillisen yliopiston LUT-prosessit tutkimusyksikölle vuonna 2015. Työ suoritettiin Lappeenrannan teknillisen yliopiston LUT Kemian ja LUT Energian välisestä yhteistyöprojektissa kesällä 2014.

Ensimmäisenä kiitän ohjaajaani, Tuomas Koirasta, aiheen ehdottamisesta ja työn ohjauksesta sekä myös toista ohjaajaani Esko Lahdenperää avusta ja neuvoista työn aikana. Kiitos, että pystyitte ohjaamaan työni aiheen laajuudesta ja työn aikana ilmeneistä käytännön haasteista huolimatta. Lisäksi haluan kiittää työtäni edesauttaneista neuvoista ja avusta Henri Aaltoa, Kirill Murashkoa ja Henna Ukkosta.

Viimeisenä haluan kiittää perhettäni heidän antamastaan tuesta ja kannustuksesta, joita olen viimeisten ja kiireellisten opiskeluvuosieni aikana saanut. Haluan kiittää myös ystäviäni, joihin olen päässyt tutustumaan näiden viiden opiskeluvuoteni aikana Lappeenrannassa.

Lappeenrannassa 20.5.2015

Jyri Nyman

SISÄLLYS

1	JOHDANTO	8
1.1	Tausta	8
1.2.	Rajaus.....	9
I	KIRJALLISUUSOSA	10
2	SUPERKONDENSAATTORIT	10
2.1	Toimintamekanismi	10
2.2	Rakenne.....	11
2.4	Elektrodiarkkien valmistus	13
2.3	Superkondensaattori sähköenergian varaaajana	13
2.4	Syklinen voltmetria	15
2.4.1	Kapasitanssi	17
3	KOMPOSIITTIMATERIAALIT	18
3.1	Hiilipohjaiset aktiiviaineet	19
3.1.1	Hiilinanoputket	19
3.1.2	Aktiivihili	21
3.1.3	Hiilimusta	22
3.2	Selluloosakuidut.....	23
3.3	Elektrolyytit	23
3.3.1	Vesielektrolyytit	25
3.3.2	Orgaaniset elektrolyytit ja muut ioniset nesteet.....	25
4	SEKOITUSLAITTEISTOT.....	26
4.1	Nanomateriaalien sekoitusprosessi	26
4.2	Ultraäänisekoittimet	28
4.2.1	Akustinen kavitaatio	28
4.2.2	Kuplien dynamiikka.....	29
4.2.3	Sekoituspyörteiden kehittyminen	31
4.3	Roottori-staattorit	31
4.3.1	Roottori-staattorin toimintaperiaate.....	32
4.3.2	Tehonkulutus	34
4.3.3	Virtausdynamiikka panostyypissä roottoristaattorissa	35
4.3.4	Leikkausnopeus	36
4.3.5	Staattorin geometrian vaikutus	37
4.3.6	Skaalaus	37
4.3.7	Frozen Rotor ja $k-\epsilon$ -mallinnus	38
II	KOKEELLINEN OSA	40
5	TYÖN TARKOITUS.....	40
6	KOMPONENTTIMATERIAALIEN TESTAAMINEN.....	41
6.1	Kokeiden suoritus	41
6.1.1	Elektrodiarkkien valmistus	41
6.1.2	Potentiostaattimittaukset.....	45
6.2	Mittaustulokset ominaiskapasitansseista	47
6.2.1	Hiilinanoputkien pitoisuuden vaikutus ominaiskapasitanssiin	47
6.2.2	Ominaiskapasitanssin parantaminen aktiivihili	50
6.2.3	Selluloosakuitujen vaikutus ominaiskapasitanssiin	52

6.2.4	Seossuhteiden vaikutus ominaiskapasitanssin.....	55
6.2.5	Elektrolyytin vaikutus ominaiskapasitanssiin	55
6.2.6	Sonikointiajan vaikutus ominaiskapasitanssiin	57
6.2.7	Mekaanisen sekoituksen vaikutus ominaiskapasitanssiin	58
6.2.8	Kokonaissekoitusajan vaikutus ominaiskapasitanssiin.....	60
6.2.9	Valmistusprosessin skaalaustesti	61
6.3	Aineiden levittyminen kuitujen pinnoilla	62
7	SEKOITUSPROSESSIN TUTKIMINEN.....	64
7.1	Energiadissipaatioiden kokeellinen määrittäminen.....	64
7.2	Mittaustulokset energiadissipaatiotesteistä.....	65
7.3	Roottoristaattorin sekoitusprosessin simulointi	66
7.3.2	Geometria	66
7.4	Roottori-staattorin energiadissipaatioiden simulointitulokset	69
8	TULOSTEN TARKASTELU	73
8.1	Prosessiparametrien vaikutus.....	73
8.1.1	Hiilinanoputkien pitoisuus.....	73
8.1.2	Aktiivihiili ja aktiivimateriaali	74
8.1.3	Selluloosakuidut	75
8.1.4	Seossuhteet	75
8.1.5	Sonikointi.....	76
8.1.6	Mekaaninen sekoitus	76
8.1.7	Kokonaissekoitus.....	77
8.1.8	Skaalaus	77
8.2	Sekoituksen riittävyys	78
9	JOHTOPÄÄTÖKSET	79
	LÄHTEET	82

LIITTEET

- I ELEKTRODIARKKIEN VOLTAMOGRAMMIT
- II NESTEEN LÄMPÖTILAMITTAUSTEN TULOKSET LAITETESTEISSÄ
- III ROOTTORISTAATTORIN VIRTAUSSIMULAATIO COMSOL MULTIPHYSICS 4.4 -OHJELMALLA

SYMBOLILUETTELO

C	kapasitanssi,	F
c	aktiivisen aineen konsentraatio kuivassa elektrodiarkissa	-
C_s	ominaiskapasitanssi,	F/g
C_μ	vakio,	-
D	roottorin halkaisija,	m
F	kokonaisjännitys virtauksessa	N
f	ultraäänen taajuus,	Hz
I	yksikkömatriisi	-
i	nettovirta,	A
k	turbulenttinen kineettinen energia,	$m^2 s^{-2}$
L_i	agglomeraatin koko,	m
M	vääntömomentti,	Nm
m	kahden elektrodiarkin keskimassa,	kg
m_f	fluidin massa	kg
N	pyörimisnopeus,	s^{-1}
p	paine	Pa
P	tehon syöttö,	W
P_0	Teholuku,	-
p_0	fluidin ulkopuolinen paine,	Pa
p_∞	ympäröivän fluidin paine	Pa
p_A	akustisen paineen amplitudi,	Pa
Q	sähkövaraus,	C
R	yksittäisen kuplan säde,	m
r	roottorin säde,	m
Re	Reynoldsin luku,	-
R_{res}	kavitaatiokuplien resonanssikoko,	m
\dot{R}	kavitaatiokuplan seinämän nopeus,	$m s^{-1}$
\ddot{R}	kavitaatiokuplan seinämän kiihtyvyys,	$m s^{-2}$

t^*	ajanhetki	s
t	aika,	s
u	fluidin virtausnopeus,	$m\ s^{-1}$
v	jännitteen muutosnopeus,	Vs^{-1}
V_{swept}	roottorin pyyhkäisytilavuus,	m^3
v_{tan}	fluidin tangentialinen nopeus,	$m\ s^{-1}$
V_1 ja V_2	mittausalueen rajapisteet,	V
γ	kaasun ominaislämpösuhde,	-
ΔU	jännitteenmuutos,	V
ΔV	integroitiväli,	V
ε	energiadissipaatio	$m^2\ s^{-1}$
λ_k	Kolmogorovin pituuskaala,	m
μ	fluidin viskositeetti,	Pa s
μ_T	turbulenttinen viskositeetti	Pa s
ν	fluidin kinemaattinen viskositeetti,	$m^2\ s^{-1}$
ρ	nesteen tiheys,	$kg\ m^{-3}$
τ	agglomeraatteihin kohdistuva paine,	Pa
σ	kuplan seinämän pintajännitys,	$J\ m^{-2}$
ω_u	ultraäänen kulmataajuus,	Hz
ω	roottorin kulmanopeus,	-
∇	fluidin nopeusgradientti,	$m\ s^{-1}$

LYHENNELUETTELO

CNT	hiilinanoputki (<i>carbon nanotube</i>)
H ₂ SO ₄	Rikkihappo
EDLC	sähköisen kaksoiskerroksen kondensaattori (<i>electric double layer capacitor</i>)
MWCNT	moniseinäinen hiilinanoputki
NaCl	Natriumkloridi
SWCNT	yksiseinäinen hiilinanoputki
KOH	Kaliumhydroksidi

1 JOHDANTO

1.1 Tausta

Tämä diplomityö on tehty LUT School of Engineering Science'n Prosessit osa-alueen tutkimusyksikölle. Työn laboratoriotesteissä saadut kokeelliset tulokset ovat peräisin Lappeenrannan teknillisen yliopiston LUT Kemian ja LUT Energian kesällä 2014 tekemästä TEKES-rahoitteisesta superkondensaattoreita tutkivasta yhteistyöprojektista.

Viime aikoina kiinnostus vaihtoehtoihin sähköenergian varastointimenetelmiin on ollut kasvussa, sillä esimerkiksi perinteiset akut voidaan kokea liian raskaina, hitaasti ladattavina ja elinkaareltaan lyhytikäisinä kehittyneitä elektroniikkalaitteita varten. Potentiaalisena vaihtoehtona nykytrendin tarpeisiin voidaan pitää EDLC-kondensaattoreita, joiden toiminta perustuu sähköisen kaksoiskerroksen syntymiseen sähkökemialliselle pinnalle. Kyseiset kondensaattorit ovatkin perinteisiä akkuja kevyempiä, nopeampia ladata ja elinkaareltaan pitkäikäisempiä. EDLC-kondensaattoreihin lukeutuvat myös hiilipohjaiset superkondensaattorit, joissa elektrodien rakennemateriaalina käytetään selluloosaa, ja joiden ominaisuudet perustuvat hiilen varauskykyyn. Superkondensaattorien kiinnostavuus perustuukin rakennemateriaalien uusiutuvuuteen ja helppoon saatavuuteen. (Pandolfo ja Hollenkamp, 2006; Inagaki *et al.*, 2014)

Työn kirjallisuusosassa perehdytään superkondensaattorien toimintamekanismiin ja rakenteeseen sekä tarkastellaan superkondensaattoreita sähköenergian varastointilaitteena muihin yleisiin laitteisiin verrattuna. Kokeellista osaa varten tarkastellaan myös superkondensaattorin nettovirran mittaamiseen käytettävää syklistä voltmetriaa, jolla määritetään kondensaattorin sähkönvarauskykyä ilmaisevaa ominaiskapasitanssia kokeellisessa osassa. Kirjallisuusosassa tarkastellaan myös selluloosapohjaisten superkondensaattorien tavallisimpia materiaaleja, johon sisältyvät aktiiviset elektrodiaineet, selluloosa ja elektrolyyttiliuokset. Elektrodiaineista erityisesti hiilinanoputkiin kiinnitetään erityistä huomiota.

Materiaalien sekoittumisen ja sekoitusprosessin tärkeyden vuoksi käsitellään myös ulträänisekoittimia (sonikaattori) ja roottoristaattorisekoittimia, joita käytetään myös kokeellisen osan laboratoriotesteissä sekoituslaitteina. Mainituista sekoituslaitteista tarkastellaan suppeasti niiden toimintaperiaatteita, sekoitusmekanismeja ja komposiittimateriaalien sekoittumisen kannalta oleellisten mikropyörteiden syntyä sekoitettavassa fluidissa.

1.2. Rajaus

Työn kokeellisessa osassa tutkimuskysymykseksi asetettiin eri valmistusparametrien vaikutus ominaiskapasitanssiin, joiden avulla selvitetään aktiivimateriaalien tehokkaasta sekoittumisesta massaan ja näin ollen niiden vaikutuksesta elektrodien ominaisuuksiin. Valmistusparametreiksi valittiin materiaalien massapitoisuudet kuivatuissa elektrodiarkeissa, seossuhteet, aktiivimateriaalien ja rakennemateriaalien laatu, elektrolyyttiliuos sekä sekoitusajan pituus. Sekoitustestit suoritetaan kirjallisuusosassa esitellyillä roottoristaattorilla ja sonikaattorilla. Laboratoriotestit suoritettiin LUT Prosesien laboratoriossa. Samalla tutkittiin skaalausta varten Jyväskylän yliopistossa valmistettuja massanäytteitä, jotka olivat sekoitettu laajemman mittaluokan sekoitusvälineistöllä.

Kokeissa myös asetettiin tutkimuskysymykseksi myös itse sekoittumisprosessi komposiittimateriaalien valmistuksessa. Testeissä määritettiin kokeellisesti roottoristaattorisekoittimen ja sonikaattorin energiadissipaatiota eli tehonkulutusta fluidin massaa kohden. Tulosten tarkastelun syventämiseksi tehtiin myös laskentaohjelmalla virtaus-simulaatio roottoristaattorisekoittimelle paikallisten energiadissipaatioiden tarkastelemiseksi.

I KIRJALLISUUSOSA

2 SUPERKONDENSAATTORIT

Perinteisille akuille on lähiaikoina etsitty turvallisia ja ympäristöystävällisiä vaihtoehtoja, jotka täyttävät nykyisten sähkölaitteiden standardit. Yksi mahdollinen korvaaja voi olla hiilipohjaisissa superkondensaattoreissa, jotka ovat sähkökemiallisia energianvaraajia. Superkondensaattorien elektrodit voidaan valmistaa uusiutuvista materiaaleista, ja ne ovat perinteisiä akkuja pitkäikäisempiä. Lisäksi ne ovat virransiirrossa perinteisiä akkuja tehokkaampia. (Inagaki *et al.*, 2014; Pandolfo ja Hollenkamp., 2006)

Hiilipohjaiset superkondensaattorit eivät ole uusi keksintö, sillä ensimmäinen kaupallinen sovellus patentoitiin jo vuonna 1966. Ensimmäiset sovellukset eivät kuitenkaan menestyneet alhaisen jännitteensä ja korkean resistanssinsa vuoksi. Nykyään markkinoilla on useita sovelluksia superkondensaattoreista, joista osa ei ole puhtaasti hiilipohjaisia, vaan niissä voidaan käyttää apuaineina metallioksideja. (Pandolfo ja Hollenkamp., 2006)

2.1 Toimintamekanismi

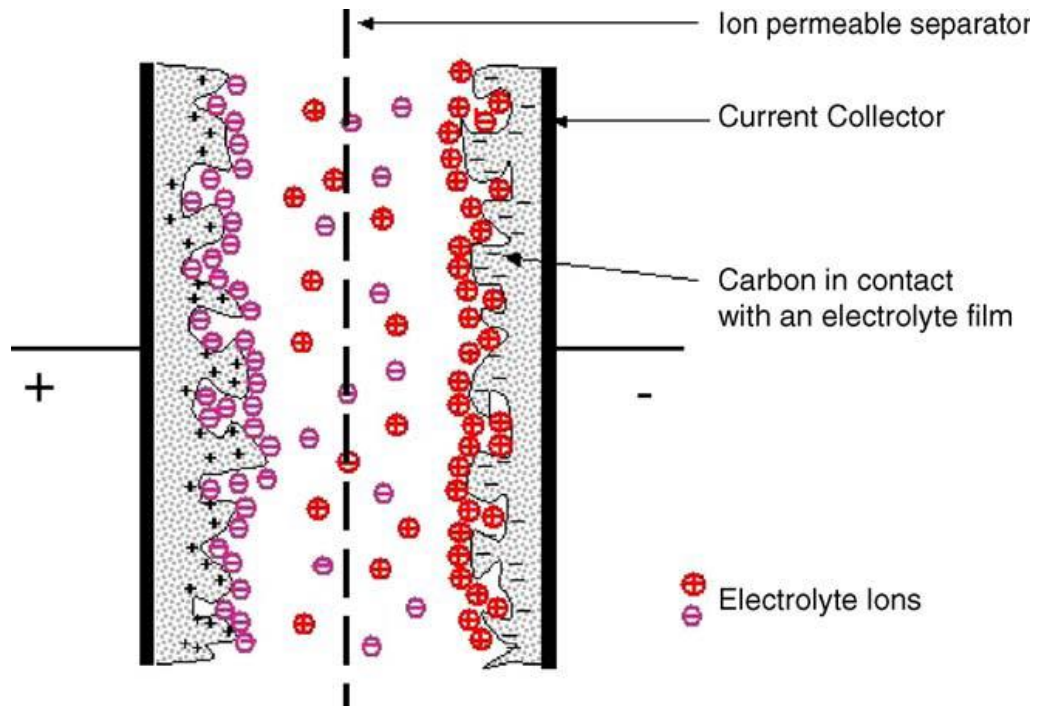
Superkondensaattorit määritellään sähkökemiallisiksi laitteiksi ja niiden sähköenergian varastointiprosessissa vaikuttavat sähköstaattiset voimat. Superkondensaattoreiden sähköenergian varastointikyky perustuu sähköisen kaksoiskerroksen syntymiseen ja purkautumiseen. Tämä tarkoittaa elektrolyytti-ionien adsorptiota ja desorptiota elektrolyyttiliuoksen ja elektrodien aktiivisen pinnan välisellä rajapinnalla. Hiilipohjaisissa superkondensaattoreissa ionien adsorptio ja desorptio elektrodin pinnalle on seurausta hiilen herkästä varautumiskyvystä. Sähköiseen kaksoiskerrokseen perustuvan mekanisminsa vuoksi superkondensaattorit tunnetaan kirjallisuudessa toisinaan myös nimellä *electric double layer capacitor* (EDLC). (Inagaki, 2014; Mufti *et al.*, 2008; Frackowiak ja Béguin, 2001)

Superkondensaattorit voidaan jakaa toimintamekanisminsa perusteella kahteen ryhmään, joista ensimmäisessä niiden toiminta perustuu puhtaasti sähköenergian kertymiseen sähköisessä kaksoiskerroksessa. Tällöin sähkönvarastointiprosessissa ei tapahdu kemiallisia reaktioita, jotka aiheuttaisivat faasimuutoksia elektrodien pinnoilla tai materiaalien kulumista. Kemiallisten reaktioiden puuttumisen vuoksi puhtaasti sähköstaattisiin ilmiöihin perustuvien superkondensaattoreiden käyttöikä ovat huomattavasti pidempi kuin perinteisillä akuilla. Lisäksi ne kestävät huomattavasti suuremman määrän lataus- ja purkaussyklejä. (Inagaki, 2014; Pandolfo ja Hollenkamp, 2006; Frackowiak ja Béguin, 2001)

Toisessa ryhmässä superkondensaattorien toimintamekanismi perustuu sähköisen kaksoiskerroksen muodostumisen lisäksi niin kutsuttuun pseudokapasitanssiin, jolloin kondensaattorin toiminta muistuttaa myös perinteistä akkua. Superkondensaattoreissa pseudokapasitanssin lähteitä voivat olla hiiliyhdisteiden funktionaaliset ryhmät tai sähköaktiiviset siirtymämetallit, joista erityisesti jälkimmäisiä voidaan pitää pseudokapasitanssin tuottamisen kannalta merkityksellisimpinä. (Inagaki, 2014; Pandolfo ja Hollenkamp, 2006; Frackowiak ja Béguin, 2001) Pseudokapasitanssi voi Pandolfon ja Hollenkampin. (2006) mukaan mahdollisesti parantaa kondensaattorin kapasitanssia, eli sähkönvarastointikykyä.

2.2 Rakenne

Superkondensaattoriyksiköiden rakenne on yksinkertainen, sillä ne koostuvat neljästä rakennekomponentista: kahdesta elektrodista, erottimesta ja elektrolyytistä. (Ingakin *et al.*, 2014) Kuvassa 1 on esitetty superkondensaattoriyksikön rakenne yksinkertaistettuna.



Kuva 1. Superkondensaattorin rakenne, jossa positiivinen ja negatiivinen elektrodi ja niiden välissä erotin (Pandolfo ja Hollenkamp, 2006)

Elektrodit ovat samaa huokoista materiaalia, joista toinen on positiivisesti varautunut ja toinen negatiivisesti varautunut. Huokoisen rakenteen vuoksi elektrodeilla on suuri ominaispinta-ala, joka aikaansaa elektrodille hyvän kapasitanssin. Huokoskokoja-kauma on säädeltävissä, ja tavallisesti molemmilla elektrodeilla on sama huokosrakenne, jolloin superkondensaattoria kutsutaan symmetriseksi. Superkondensaattoreissa elektrodit ovat selluloosa-arkkeja, joissa selluloosakuitujen pinnoille hiilipohjainen aktiiviainne on integroitu. (Inagaki *et al.*, 2014; Mufti *et al.*, 2008) Elektrodimateriaalien raaka-aineita käsitellään tarkemmin kappaleessa 3.

Elektrodien väliin sijoitettava erotin on useimmiten ioniläpäisevää membraania. Sen tehtävänä on erottaa elektrodit toisistaan pitäen yllä elektrodien välistä etäisyyttä sekä toimia ionien läpikulkureittinä. (Mufti *et al.*, 2008, 227)

Elektrolyytit ovat ionisia nesteitä, jotka toimivat superkondensaattorien ionivarastona. Ionit liikkuvat elektrolyytin ja elektrodipinnan välillä lataus-purkureittinä, ja sähköinen

kaksoiskerros muodostuu elektrolyytin ja elektrodin välisellä rajapinnalla. (Pandolfo ja Hollenkamp, 2006)

2.4 Elektrodiarkkien valmistus

Merkittävin haaste superkondensaattorien elektrodiarkkien valmistusprosessissa on ollut pääkomponenttina toimivan aktiiviaineen integroiminen selluloosakuituihin. Selluloosakuituihin on vaikea imeyttää aktiiviainetta, sillä ne sisältävät runsaita määriä vetysidoksia. Ongelma voidaan ratkaista katkaisemalla selluloosamolekyylien vetysidokset dispergoimalla selluloosa nestefaasiin. Tutkimusten mukaan huoneenlämpöiset ioniset nesteet ovat olleet lupaavimpia niiden hyvän liuotuskyvyn, alhaisen höyrynpaineen ja kierrätettävyyden vuoksi. (Pushparaj *et al.*, 2007; Zhang *et al.*, 2007) Lisäksi ongelman tuottaa myös se, että kostuessaan nanomateriaalit agglomeroituvat, mikä vähentää niiden ominaispinta-alaa ja heikentää niiden sähkönvarauskykyä. Tämä voidaan mahdollisesti ratkaista oikeanlaisilla sekoitinratkaisuilla, joiden avulla materiaali voidaan prosessoida mahdollisimman homogeeniseksi. (Leong *et al.*, 2011)

Elektrodiarkkien valmistus muistuttaa paperiarkkien valmistusta. Yksinkertaisimmillaan arkit voidaan sekoittaa dispersiossa, jonka jälkeen ne voidaan suodattaa kiinteiksi arkeiksi. (Pushparaj *et al.*, 2007) Ongelmia aiheuttaa aktiiviainesten, kuten esimerkiksi hiilinanoputkien, taipumus muodostaa agglomeraatteja. Zhangin *et al.* (2007) mukaan agglomeraattien mekaaninen jauhaminen ilman lisäaineita voi parantaa lopputuotteen tulosta. Samalla jauhatusprosessi voidaan yhdistää komponenttien sekoittamiseen.

2.3 Superkondensaattori sähköenergian varaajana

Hiilipohjaiset superkondensaattorit ovat potentiaalisia vaihtoehtoja perinteisille kondensaattoreille ja akuille. Taulukossa I on esitetty tärkeimmät vertailuarvot edellä mainituista sähköenergian varaajista.

Taulukko I. Tärkeimmät sähkönvaraajien vertailuarvot (Pandolfo *et al.*, 2006)

Ominaisuus	Perinteinen kondensaattori	Super-kondensaattori	Akku
Ominaisenergia (Wh/kg)	< 0,1	1 -10	100 - 1000
Ominaiseteho (W/kg)	> 10000	500 - 10000	<1000
Latausaika	mikrosekunteja	sekunneista minuutteihin	tunteja
Hyötysuhde, (%)	~100	85 - 98	70 - 75

Superkondensaattorien kyky varastoida sähköenergiaa perustuu hiilen varautumiskykyyn, joka aiheuttaa sähköisen kaksoiskerroksen syntymisen elektrodien pinnalle. Koska sähkökemialliset ilmiöt kiintoaineen ja elektrolyyttiliuoksen pinnalla ovat nopeita, superkondensaattorien merkittävämpiä etuja on nopea niiden latautumis- ja purkautumisaika, joka vaihtelee sekunneista minuutteihin. Superkondensaattorien ominaiseteho sijoittuu akkujen ja tavallisten kondensaattorien välille, ja ominaiseteoltaan ne ovat akkuja huomattavasti suurempia. Toisaalta superkondensaattoreihin varastoituva ominaisenergiämäärä on akkuihin verrattuna alhaisempi. (Inagaki *et al.*, 2014; Pandolfo ja Hollenkamp, 2006; Frackowiak ja Béguin, 2001)

Toimintaperiaatteensa vuoksi superkondensaattoriyksikössä ei varastointiprosessin aikana tapahdu juurikaan materiaaleja kuluttavia kemiallisia reaktioita, mikä mahdollistaa niiden pitkän käyttöiän akkuihin verrattuna. Keskimääräinen superkondensaattori onkin mahdollista ladata ja tyhjentää yli 500 000 kertaa. (Inagaki *et al.*, 2014; Pandolfo ja Hollenkamp, 2006) Superkondensaattorien elektrodit myös sietävät perinteisiä akkuja paremmin oikosulkuja. (Frackowiak *et al.*, 2001)

Hiilipohjaiset kondensaattorit ovat rakenteeltaan kevyitä ja ne ovat valmistamiskustannuksiltaan edullisia. Keveytensä vuoksi on esimerkiksi tutkittu superkondensaattoreiden käyttöä sähkönsiirtoon hybridi- ja sähköautoissa. (Inagaki *et al.*, 2014). Lisäksi ne on mahdollista valmistaa rakenteeltaan taipuisiksi, minkä vuoksi niitä on mahdollista

kehittää ohuiden ja kevyiden laitteiden virranlähteeksi kuten älykorteissa, näytöissä ja lääketieteellisissä implanteissa. (Pushparaj *et al.*, 2007)

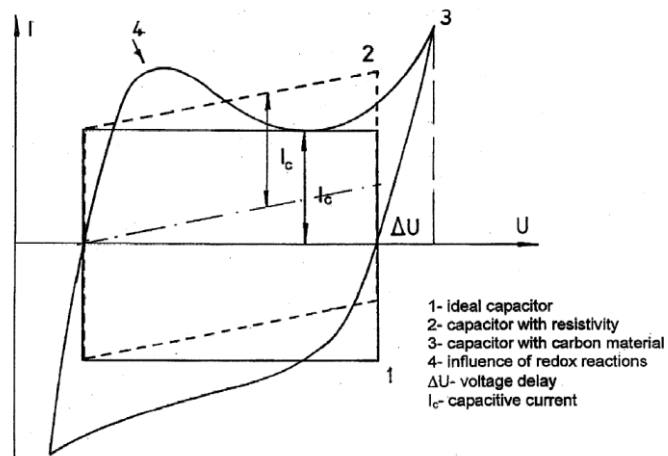
Presser *et al.* (2012) ja Hatzell *et al.* (2013) ovat tutkineet virtauskondensaattoreiksi kutsuttuja sähkövaraajia, jotka ovat vaihtoehtoinen muoto tavallisista superkondensaattoreista. Virtauskondensaattoreissa sähköenergia varataan kiinteiden elektrodiarkkien sijasta elektrodisuspensioon, joka sisältää elektrodimateriaalina toimivia hiilipohjaisia kiintoainepartikkeleja dispergoituna elektrolyyttiin. Varautumaton elektrodisuspensio pumpataan kaksinapaisen kondensaattoriyksikön läpi, jolloin ionit muodostavat sähköisen kaksoiskerroksen kiintoainepartikkelien pinnoille kuten tavallisissa superkondensaattoreissa. Varautunut elektrodisuspensio pumpataan ulkoiseen varastosäiliöön, josta sähköenergian otto laitteiden käyttöön tapahtuu sähköenergian purkautuessa. Elektrodisuspensio pumpataan varauksen purkautumisen jälkeen kondensaattorin latausyksikköön uudelleenlatausta varten.

Virtauskondensaattoreiden etu tavallisiin superkondensaattoreihin verrattuna olisi korkeampi sähkövarauskyky ja parempi tehonanto. Niiden heikkoutena tavallisiin kondensaattoreihin verrattuna on kuitenkin suurempi tilantarve, mikä vaatii varastosäiliön mitoituksen optimoimista sähkölaitteen tehontarpeeseen. (Hatzell *et al.*, 2013)

2.4 Syklinen voltametria

Sähkökemiallisten kondensaattorien laatumäärittämiseen voidaan käyttää sykliseksi voltametriaksi kutsuttua menetelmää. Se soveltuu erityisesti pienen kokoluokan kondensaattorien testaukseen ja sen avulla voidaan määrittää kondensaattorin lataus-purkaus-syklisyyttä, ominaiskapasitanssia, ja jänniteikkunan rajoja. Syklinen voltametria ei kuitenkaan sovellu isommille laitteille, joilla käsitellään satojen tai tuhansien ampeerien sähkövirtaa, sillä niille se voi antaa epäluotettavia mittaustuloksia. (Béguin ja Frackowiak, 2013; Lämmel *et al.*, 2012)

Syklisessä voltametriassa kahdesta elektrodista koostetun kondensaattorin läpi johdetaan suora sähköjännite jota muutetaan ajan funktiona. Yleinen tapa on ensin nostaa jännite negatiivisesta positiiviseen arvoon ja sen jälkeen laskea se lähtöarvoon. Jännitteen muutos tuottaa muutoksen nettovirtaan, joka mitataan ampeereina. Jännitteen nostaminen esimerkiksi muuttaa laitteen läpi kulkevaa nettovirtaa positiiviseen suuntaan. Mittaustuloksista piirretään kuvaaja kuten Kuvassa 2 kiinteällä viivalla epäsäännöllisen muotoinen kuvio. Kuvassa 2 on esitetty myös ideaalisen kondensaattorin voltamogrammi, joka on suorakulmion muotoinen. Kuitenkin todellisten kondensaattorien mittaustuloksista piirretyt kuvaajat muistuttavat tavallisesti suunnikasta, jota esittää katkoviivalla piirretty kuvaaja Kuvassa 2. (Béguin ja Frackowiak, 2013; Frackowiak ja Béguin, 2001)

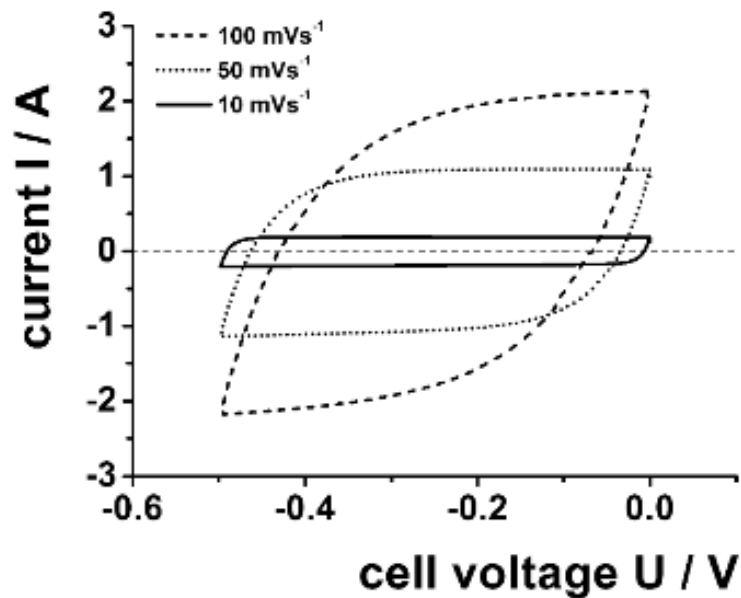


Kuva 2. Esimerkki voltamogrammista (Frackowiak ja Béguin, 2001)

Mittaustuloksista piirretyin kuvaajan muotoon vaikuttaa superkondensaattorin sisäinen resistanssi, joka riippuu kondensaattorin homogeenisyydestä. Sisäinen resistanssi vastustaa nettovirran muutosta, joten esimerkiksi korkean sisäisen resistanssin omaavan elektrodimateriaalin mittaustuloksista piirretty voltamogrammi on hyvin kalteva. Sitä vastoin alhaisen sisäisen resistanssin omaava elektrodimateriaali tuottaa lähes suorakulmion muotoisen voltamogrammikuvaaajan. Myös hapetus-pelkistys-reaktiot vaikut-

tavat kuvaajan muotoon aiheuttamalla nettovirrassa muutoksia tuottaen samalla aalto-
maista vaihtelua voltamogrammikuvaajaan kuten Kuvassa 2. (Béguin ja Frackowiak,
2013; Frackowiak ja Béguin, 2001; Murashko, 2015)

Syklistä voltametriassa tärkeä muuttuja on mittauksissa käytettävä jännitteen muutos-
nopeus. Muutosnopeuden kasvaessa superkondensaattorin sisäinen resistanssi kasvaa,
jolloin mittaustuloksista piirretty kuvaaja kallistuu jyrkemmin. Tämä voidaan havaita
Kuvassa 3, jossa on esitetty saman superkondensaattorin voltamogrammin muodon
muuttuminen, kun jännitteen muutosnopeutta on kasvatettu 10 mV/s arvosta 100 mV/s
arvoon. (Lämmel *et al.*, 2013)



Kuva 3. Jännitteen muutosnopeuden vaikutus voltamogrammin muotoon ja kokoon
(Lämmel, 2013)

2.4.1 Kapasitanssi

Syklinen voltametria soveltuu hyvin määrittämään pienikokoisten kondensaattorien
kapasitanssia eli sähköenergian varauskykyä. Kapasitanssi voidaan määrittää yhtälöllä

$$C = \frac{\int_{U_1}^{U_2} idt}{\int_{U_1}^{U_2} vdt} = \frac{Q}{\Delta U} \quad (1)$$

missä C	kapasitanssi
i	nettovirta
v	jännitteen muutosnopeus
V_1 ja V_2	mittausalueen rajapisteet
Q	sähkönvaraus
ΔU	jännitteenmuutos

Kapasitanssi voidaan määrittää joko kondensaattorin varautumisen tai varauksen purkautumisen tuottamasta nettovirran muutoksesta. (Béguin ja Frackowiak, 2013)

3 KOMPOSIITTIMATERIAALIT

Yksinkertaisimmillaan superkondensaattorin elektrodit muodostuvat kahdesta komposiittimateriaalista: rakenneaineena toimivasta selluloosasta ja siihen integroidusta hiilipohjaisesta aktiiviaineesta (Pushparaj *et al.*, 2007). Tärkeimpinä komposiittimateriaalien ominaisuuksia voidaan pitää suurta sähkönjohtavuutta ja korkeaa ominaispinta-alaa. Näiden lisäksi muita merkittäviä komposiittimateriaalien ominaisuuksia ovat

- hyvä korroosionkestävyys
- korkea lämpöstabiilius
- säädeltävä huokoskoko
- prosessoitavuus
- edullisuus. (Pandolfo ja Hollenkamp, 2006)

Sähkökemiallisissa energianvaraajissa suuri ominaispinta-ala on tärkeä tekijä. Ominaispinta-ala vaikuttaa aktiivisen alan laajuuteen, johon sähköinen kaksoiskerros muodostuu eli mitä laajemmalle alueelle elektrolyytti-ionit kykenevät adsorboitumaan, sitä enemmän ja nopeammin kondensaattori kykenee varaamaan sähköenergiaa. Superkondensaattorien elektrodien valmistuksessa käytetäänkin huokoisia materiaaleja, joiden

suuri ominaispinta-ala riittää tuottamaan korkean kapasitanssin. (Inagaki *et al.*, 2014, Bleda-Martínez *et al.*, 2005) Huokoisuus ei kuitenkaan yksinään riitä, vaan huokosten on myös oltava riittävän avoimia ja suuria, jotta elektrolyyttiliuos pääsee kontaktiin aktiivisen alan kanssa. (Shi, 1995).

3.1 Hiilipohjaiset aktiiviaineet

Hiilipohjaiset materiaalit ovat haluttuja raaka-aineita elektrodihin, sillä ne ovat edullisia, helposti saatavia, ja helppoja prosessoida. Niitä voidaan pitää myös ympäristöystävällisinä niiden uusiutuvuutensa vuoksi. Hiilipohjaiset elektrodit varautuvat tehokkaasti ovat stabiileja emäksissä ja hapoissa ja ne toimivat laajalla lämpötila-alueella. (Frackowiak ja Béguin, 2001)

Molekyylitasolla hiilellä on neljä allotrooppia, ja kiinteää hiiltä on mahdollista muokata moneen eri muotoon. Monella hiilen muodolla hyvät sähkökemialliset ominaisuudet ja esimerkiksi superkondensaattoreihin sopivia hiilimateriaaleja ovat hiilinanoputket, aktiivihiili ja hiilimusta. (Frackowiak, 2001; Pandolfo ja Hollenkamp, 2006)

3.1.1 Hiilinanoputket

Hiilinanoputket ovat nanomateriaalia, jota pidetään lupaavana komposiittimateriaalina elektrodihin ominaisuuksiensa vuoksi:

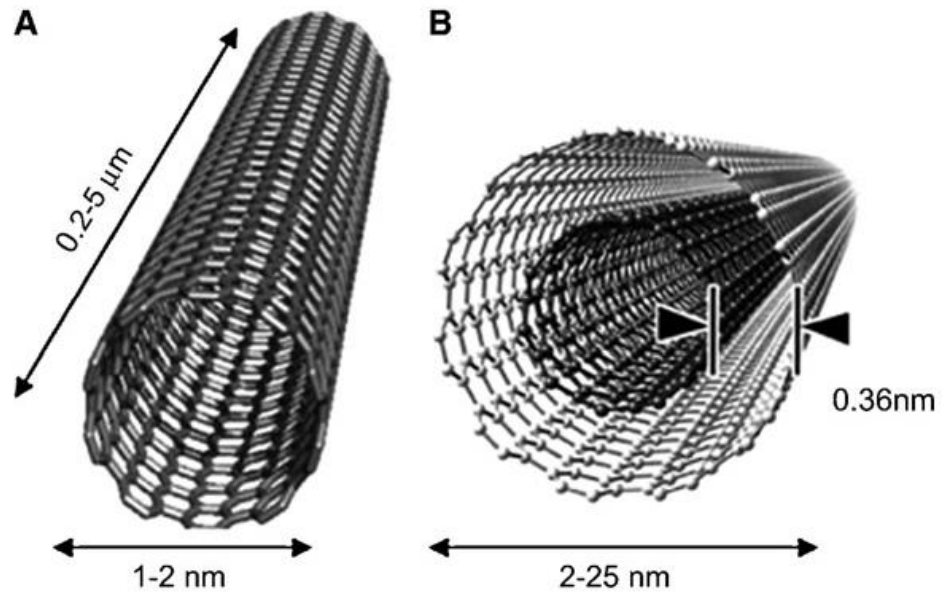
- alhainen resistiivisyys
- suuri huokoisuus
- helppo saatavuus (Pandolfo ja Hollenkamp, 2006)
- mekaaninen kestävyys
- jäykkyys (Liew *et al.*, 2015)

Hiilinanoputkien ominaisteho on korkea, joka voi olla niiden rakenteesta ja käytetystä elektrolyytistä riippuen 8-20 kW/g (Pandolfo ja Hollenkamp, 2006). Hiilinanoputkilla

on myös hyvin korkea ominaispinta-ala joka voi olla jopa $2630 \text{ m}^2/\text{g}$. Hiilinanoputkien suuri ominaispinta-ala takaa laajan sähkökemiallisesti aktiivisen pinta-alan pienilläkin massoilla. Tämän vuoksi kevyilläkin elektrodiarkkien kapasitanssi voi olla hyvin korkea suhteessa niiden massaan. (Inagaki, 2014; Bleda-Martínez, 2005)

Hiilinanoputket koostuvat grafeenista, jolla on erinomaiset mekaaniset ja sähköiset ominaisuudet. Rakenteeltaan grafeeni on heksagonaalisesti verkottunutta yksikerroksista grafiittia. (El Chaar *et al.*, 2011) Grafeenia tuotetaan hajottamalla tiettyjä hiiliveytyjä katalyyttisesti. Sitä voidaan muotoilla ja sen kiteytymistä kontrolloida huolellisella valmistusparametrien säätelyllä. (Pandolfo ja Hollenkamp, 2006)

Rakenteensa perusteella hiilinanoputket voidaan jakaa kahteen luokkaan: yksiseinäisiin hiilinanoputkiin (SWCNT) ja moniseinäisiin hiilinanoputkiin (MWCNT). Yksiseinäiset hiilinanoputket ovat sylinterimäisiä putkia, joiden seinämä koostuu yhdestä grafeenikerroksesta kuten Kuvassa 2A. Niiden halkaisija vaihtelee $1 - 2 \text{ nm}$ välillä ja niiden pituus $0,2 - 5,0 \mu\text{m}$ välillä. (Liew *et al.*, 2015; El Chaar, *et al.*, 2011) Yksiseinäisten hiilinanoputkien ominaiskapasitanssin on tutkittu olevan $25 - 30 \text{ F/g}$ välillä, mutta tutkimusten perusteella sitä on mahdollista parantaa (Inagaki *et al.*, 2014) Moniseinäiset hiilinanoputket koostuvat useista sisäkkäisistä grafeeniputkista, joiden välimatka on $0,35 - 0,35 \text{ nm}$ kuten Kuvassa 2B. Moniseinäisten hiilinanoputkien paksuus vaihtelee $2 - 100 \text{ nm}$ välillä ja pituus voi olla useita kymmeniä mikrometrejä. (Liew *et al.*, 2015; El Chaar, *et al.*, 2011)



Kuva 4. A) Yksiseinäisen hiilinanoputken poikkileikkaus, B) moniseinäisen hiilinanoputken poikkileikkaus (El Chaar *et al.*, 2011)

Hiilinanoputkien käytön yhteydessä on muistettava niiden mahdollisesti aiheuttamat terveyshaitat. Ali-Boucettan *et al.* (2013) mukaan hiilinanoputkien rakenteelliset materiaaliominaisuudet ovat samankaltaiset asbestin kanssa ja mahdollisesti myös hiilinanoputkien aiheuttama terveysriski on samaa suuruusluokkaa. Dahmin *et al.* (2011) ja Savolaisen *et al.* (2010) mukaan eläin- ja solukokeilla kerätyn datan perusteella on mahdollista, että yksiseinäiset ja moniseinäiset hiilinanoputket aiheuttavat merkittävän terveysriskin. Hiilinanoputkia käsiteltäessä on kiinnitettävä erityistä huomiota hengityksen suojaukseen.

3.1.2 Aktiivihiili

Edullisuutensa ja huokoisuutensa vuoksi aktiivihiili on lupaava materiaali superkondensaattoreiden elektrodeihin. Sillä voi olla valmistusolosuhteista riippuen hyvin korkea ominaispinta-ala, joka voi olla jopa 2000 m²/g. Teoreettisesti suuri ominaispinta-ala tuottaa korkean ominaiskapasitanssin, mutta aktiivihiilen kohdalla asia ei ole niin yksiselitteinen. Esimerkiksi Frackowiakin ja Béguinin (2001) mukaan pienemmällä

ominaispinta-aloilla on mahdollista tuottaa parempia ominaiskapasitanssin arvoja kuin suuremmilla. Ominaispinta-alan sijaan aktiivihiiilen huokosten koko ja morfologia vaikuttavatkin merkittävämmiin kapasitanssiin ja pinnan johtokykyyn.

Aktiivihiiilen mikrohuokosissa kaasu adsorboituu eri tavalla kuin suuremmissa huokosissa, joissa kaasun adsorboituminen perustuu kapillaari-ilmiöön. Kun aktiivihiihi on kosketuksissa elektrolyyttiliuoksen kanssa, adsorboitunut kaasu poistuu suuremmista huokosista jääden samalla mikrohuokosiin. Tällöin mikrohuokosissa oleva aktiivinen pinta ei tule samalla tavalla hyödynnetyksi kuin suuremmissa huokosissa. Vesielektrolyyteissä käytettävässä aktiivihiilessä huokoskoon onkin oltava suurempaa kuin 0,5 nm. (Frackowiak ja Béguin, 2001; Shi, 1996)

3.1.3 Hiilimusta

Materiaalina hiilimustat koostuvat pallomaisista hiilipartikkeleista, jotka ovat kooltaan kolloidista kokoluokkaa. Niitä tuotetaan lämpökäsittelyllä kaasufaasissa olevista hiilivedyistä. (Pandolfo ja Hollenkamp, 2006)

Hiilimustat soveltuvat ominaisuuksien vuoksi erittäin hyvin johtavaksi täyteaineeksi erilaisiin elektrodeihin. Niiden pintakemia mahdollistaa hyvän johtokyvyn, ja lisäksi parhaimmin johtavien hiilimustien pinnat ovat hapettomia. Hiilimustien huokoisuus on suoraan verrannollinen ominaiskapasitanssiin, ja huokoisimmilla hiilimustien kapasitanssi voi saavuttaa jopa 250F/g arvon. (Pandolfo ja Hollenkamp, 2006)

Hiilimustapartikkelien pienen koon vuoksi ne täyttävät kookkaampien partikkelien väliset huokokset, jolloin ne voivat parantaa elektrodin johtokykyä. Huokoisuus on kuitenkin olennainen ominaisuus hiilipohjaisilla superkondensaattorielektrodeilla, ja liika hiilimustan käyttö vähentää elektrodin energiatiheyttä. Lisäksi hiilimusta myös syrjäyttää elektrolyyttiliuosta, joten hiilimustan annostuksen optimointi on tärkeä tekijä elektrodien valmistuksessa. (Pandolfo ja Hollenkamp, 2006)

3.2 Selluloosakuidut

Superkondensaattorien elektrodiarit tarvitsevat kestävästä tukirakenteesta. Selluloosaa voidaan pitää tähän tarkoitukseen sopivana, koska sillä on kestävä ja huokoinen rakenne. Selluloosakuidut koostuvat pienemmistä nanofibrilleistä, jotka ovat agglomeroituneet toisiinsa glugaaniketjujen välityksellä. Kuitujen ominaispinta-ala kasvaa niiden fibrilloitumisen eli purkauksen aikana. Selluloosan käyttöä rakennemateriaalina voidaan perustella myös sen uusiutuvuudella ja helpolla saatavuudella. (Gui *et al.*, 2013)

Sähkökemiallisten ominaisuuksiensa puolesta selluloosa on hyvin resistiivinen materiaali, mutta fibrilloituneet selluloosakuidut tarjoavat suuren tartuntapinta-alan aktiivialueelle. Ideaalissa tapauksessa aktiivinen materiaali levittyy täysin kuitujen pinnalle, jolloin se saavuttaa optimaalisen ominaispinta-alan. (Gui *et al.*, 2013)

Guin *et al.* (2013) tekemän tutkimuksen mukaan huokoisesta selluloosasta ja hiilinanoputkista valmistetut arkit omaavat suuremman ominaiskapasitanssin esimerkiksi tekstiilikuiduista valmistettuihin elektrodeihin verrattuna. Selluloosasta valmistetut arkit ovat hyvin pitkäikäisiä, ja ne voivat säilyttää jopa 85 % sähkönvarauskyvystään 50 000 lataus-purkaussyklin jälkeen.

3.3 Elektrolyytit

Superkondensaattoreissa elektrolyyttien tehtävänä on toimia ionivarastona. Kondensaattoreissa käytettäviltä elektrolyyteiltä vaaditaan stabiiliutta ja hyvää ionien johtokykyä. Elektrolyyttiliuos on aktiivimateriaalien ohella toinen tärkeä parametri, joka vaikuttaa superkondensaattorien sähkönvarauskykyyn. Elektrolyytin ionikonsentraatio, ionien koko ja liuottimen dielektrinen vakio vaikuttavat merkittävästi kondensaattoriyksikön kapasitanssiin. (Pandolfo ja Hollenkamp, 2006; Béguin ja Frackowiak, 2012)

Ioneja on oltava riittävästi sähköisen kaksoiskerroksen muodostumiseen elektrodien pinnalle, minkä vuoksi elektrolyytin ionikonsentraation on oltava riittävän suurta.

Elektrolyyttiliuos ei kuitenkaan saa olla liian vahvaa, sillä ylenmääräinen ionikonsentraatio sitoo suuremman osuuden vesimolekyyleistä heikentäen kondensaattorin tehoa. Ionien molekyylirikko vaikuttaa niiden energiatiheuteen, ja pienikokoisilla ioneilla onkin suurikokoisia ioneja korkeampi energiatiheys. Siksi pienikokoisia ioneja sisältävät elektrolyyttiliuokset antavat kondensaattoriyksikölle korkeita ominaiskapasitanssin arvoja. Liuottimen dielektrinen vakio vaikuttaa ionien liikkuvuuteen elektrolyyttiliuoksessa. Dielektrisen vakion ollessa korkea liuoksen kyky johtaa ioneja kasvaa, jolloin elektrolyyttiliuoksen sisäinen resistanssi on alhainen. (Béguin ja Frackowiak, 2012)

Superkondensaattoreissa käytettävät elektrolyytit ovat ionisia nesteitä, jotka voidaan jakaa liuottimensa perusteella kolmeen tyyppiluokkaan:

- Vesielektrolyytit
- Orgaaniset elektrolyytit
- Muut ioniset nesteet

Jokainen elektrolyyttityyppieroaa ominaisuuksiensa perusteella, joista tärkeimmät on esitetty taulukossa II. (Pandolfo ja Hollenkamp, 2006; Béguin ja Frackowiak, 2012)

Taulukko II. Superkondensaattoreissa käytettävien elektrolyyttiliuosten tyyppiluokat ja niiden tärkeimmät ominaisuudet (Béguin ja Frackowiak, 2012)

Elektrolyyttityyppi	Jännitealueen maksimi [V]	Ominaiskapasitanssi [F/g]	Pseudokapasitanssi
Vesielektrolyytti	1,0	100 - 400	Kyllä
Orgaaninen elektrolyytti	2,3	120 - 150	Ei
Muut ioniset nesteet	>3,0	120 - 150	Ei

Elektrolyyttiliuoksen valintaan vaikuttaa jännitealue, jolla superkondensaattoria aiotaan käyttää. Vesielektrolyytit soveltuvat alhaisille jännitealueille kun taas korkeampia jännitealueilla operoitaessa on käytettävä orgaanisia elektrolyyttejä tai muita ionisia nesteitä. Myös toivotulla kapasitanssin arvolla on merkitystä, sillä vesielektrolyytit tuottavat huomattavasti paremman ominaiskapasitanssin muihin verrattuna. On myös

tiedettävä, onko pseudokapasitanssi tarpeellinen vai vältettävä ominaisuus valmistettavassa kondensaattorissa. (Béguin ja Frackowiak, 2012)

3.3.1 Vesielektrolyytit

Vesielektrolyytteinä käytetään tavallisesti veteen liuotettuja happoja tai emäksiä. Esimerkiksi veteen helposti liukeneva rikkihappo (H_2SO_4) tai kaliumhydroksidi (KOH) soveltuvat hyvin elektrolyyteiksi niiden helpon saatavuutensa ja edullisuutensa vuoksi. (Pandolfo ja Hollenkamp, 2006). Vesielektrolyyteissä on tavallisesti pienikokoisia ioneja kuten edellä mainituissa hapossa ja emäksessä, minkä vuoksi niillä voidaan aikaansaada korkeitakin ominaiskapasitansseja, kuten taulukossa II on esitetty. Korkean dielektrisen vakion vuoksi vesielektrolyyteillä on myös alhainen ominaisresistanssi. (Béguin ja Frackowiak, 2012)

Vesielektrolyyttejä käytettäessä esiintyy myös pseudokapasitanssia, sillä elektrolyytin hapot tai emäkset voivat reagoida elektrodeissa olevien aineiden funktionaalisten ryhmien kanssa (Inagaki *et al.*, 2014). Pandolfon ja Hollenkampin (2006) ja Frackowiakin ja Béguinin (2000) mukaan pseudokapasitanssi voi parantaa kondensaattoriyksikön kokonaiskapasitanssia, mutta samalla myös kuluttaa materiaaleja. Käyttötarkoituksen asettamat laitevaatimukset määrittävät pseudokapasitanssin esiintymisen tarpeellisuuden tai haitallisuuden kondensaattorissa.

Vesielektrolyyttien heikkoutena on niiden kapea jännitteen käyttöalue. Muihin elektrolyytteihin verrattuna vesielektrolyyttejä voidaan käyttää vain alle 1V jännitealueella (Béguin ja Frackowiak, 2012). Lisäksi mahdollinen pseudokapasitanssi voi kuluttaa elektrodi (Inagaki, 2014)

3.3.2 Orgaaniset elektrolyytit ja muut ioniset nesteet

Orgaanisissa elektrolyyteissä liuottimena käytetään orgaanista liuotinta. Tavallisesti niihin on liuotettu elektrolyytti-ioneiksi alkyylimmoniumsuoloja, joilla on korkea

ominaisenergia. (Pandolfo ja Hollenkamp, 2006) Orgaaniset liuottimet toimivat vesiliuottimia laajemmalla jännitealueella, mutta niillä on pienemmän dielektrisen vakion vuoksi suurempi ominaisresistanssi. Ne myös tuottavat huomattavasti pienemmän ominaiskapasitanssin, eikä niitä käytettäessä esiinny pseudokapasitanssia. (Béguin ja Frackowiak, 2012)

Muut edellä mainittuihin tyypeihin sopimattomat ioniset nesteet toimivat laajimmalla jännitealueella, kuten taulukosta II voidaan nähdä. Orgaanisten elektrolyyttien tavoin niillä on tavallisesti korkea ominaisresistanssi, ja ne tuottavat heikomman ominaiskapasitanssin kondensaattorissa. Myöskään muut elektrolytteinä käytetyt ioniset nesteet eivät tuota pseudokapasitanssia kondensaattoriyksikössä. (Béguin ja Frackowiak, 2012)

4 SEKOITUSLAITTEISTOT

Nanomateriaalien homogenisointi suspensioihin eroaa karkeampien materiaalien homogenisoinnista. Esimerkiksi nanomateriaaleista koostuvien agglomeraattien pilkkominen dispergointia varten vaatii suuria leikkausnopeuksia, joita on mahdollista tuottaa esimerkiksi ultraäänisekoittimilla ja suuriin leikkausnopeuksiin suunnitelluilla sekoittimilla. (Ames, 2000; Leong *et al.*, 2011) Edellä mainituilla laitteistoilla on mahdollista tuottaa teollisessa käytössä mikro- ja nanoluokan turbulenssia pieniviskoottisiin fluideihin nanoagglomeraattien pilkkomiseksi, mikä ei perinteisillä sekoittimilla ole taloudellista. (Xie *et al.*, 2007)

4.1 Nanomateriaalien sekoitusprosessi

Kostuessaan kiinteät nanomateriaalit alkavat tavallisesti yhdistyä muodostaen suurempia agglomeraatteja. Esimerkiksi halkaisijaltaan 10 nm kokoiset partikkelit voivat tuottaa agglomeraatteja, joiden halkaisija vaihtelee 1000 – 1000 000 nm välillä. Agglomeraattien hajottamiseksi on aikaansaattava suuria hydrodynaamisia voimia, joiden tuot-

taminen vaatii hyvin korkeita paikallisia energiadissipaatioita. Korkeiden hydrodynaamisten voimien aikaansaaminen ei kuitenkaan ole perinteisillä sekoittimilla riittävän taloudellista. (Xie *et al.*, 2007)

Turbulenssi tuottaa fluidissa pyörteitä, jotka pilkkovat partikkeleita ja agglomeraatteja samalla sekoittaen dispersiota homogeenisemmäksi. Kolmogorovin teorian mukaan Reynoldsin luvun ollessa korkea, pienimmät sekoituspyörteet ovat riippumattomia fluidin kokonaisliikkeestä ja samalla isotrooppisia. Kooltaan hyvin pieniä turbulenssin kannalta vielä merkittäviä etäisyyksiä kutsutaankin Kolmogorovin pituuskaalaksi, ja oleellista niille on niiden riippuvuus kineettisestä viskositeetistä ja paikallisesta energiadissipaatiosta. Kolmogorovin pituuskaalaa kuvataankin yhtälöllä

$$\lambda_k = \left(\frac{v^3}{\varepsilon}\right)^{1/4} \quad (2)$$

missä	λ_k	Kolmogorovin pituuskaala
	v	fluidin kinemaattinen viskositeetti
	ε	energiadissipaatio

Lisäksi Kolmogorovin pituuskaalan välimatkoilla hitausvoimat ja viskoottiset voimat ovat tasapainossa, jolloin paikallinen Reynoldsin luku saa arvon 1. (Harnby, 2000)

Özcan-Taskinin *et al.* (2009) mukaan kiintoaineagglomeraattien koko vaikuttaa niiden pilkkoutumiseen turbulentsissa sekoituksessa. Kolmogorovin pituuskaalaa pienempien agglomeraattien hajoaminen tapahtuu mikropyörteiden sisäpuolella, ja agglomeraatteihin kohdistuva kokonaisrasitus voidaan esittää verrannon avulla

$$\tau \propto \rho v^{1/2} \varepsilon^{1/2} \quad (3)$$

missä	τ	agglomeraatteihin kohdistuva paine
	ρ	nesteen tiheys

Kolmogorovin pituuskaalaa suurempiin agglomeraatteihin kohdistuvaa kokonaisrasitusta voidaan sen sijaan kuvata verrannolla

$$\tau \propto \rho \varepsilon^{2/3} L_i^{2/3} \quad (4)$$

missä L_i agglomeraatin koko

(Özcan-Taskin, 2009)

4.2 Ultraäänisekoittimet

Teollisessa käytössä on useita ultraääneen perustuvia sekoitussovelluksia. Ultraäänisekoittimet perustuvat akustisen kavitaation tuottamien kaasu- tai höyrykuplien kokojen muuttumiseen ja niiden romahtamiseen. Niitä voidaan käyttää intensiivisten kemiallisten reaktioiden nopeuttamiseen, materiaalien muokkaukseen, lämmönsiirtoon tai nanokokoisten rakenteiden tuottamiseen. Ultraääneen perustuvat sekoitussovellukset soveltuvatkin erityisesti nanomateriaalien dispergoimiseksi nesteisiin johtuen niiden kyvystä tuottaa voimakasta mikroturbulenssia ja suuria leikkausnopeuksia. Ultraäänisekoittimet ovat yleisessä käytössä elintarvike- ja lääketieteellisyydessä. (Leong *et al.*, 2011; Legay *et al.*, 2011)

4.2.1 Akustinen kavitaatio

Ultraäänisekoituksissa tuotetaan 20 – 1000 kHz taajuista ultraääntä pieniviskoottisten vesidispersioiden sekoittamiseksi. Edellä mainitulla taajuusalueella ultraääni aiheuttaa nesteessä liikkeeseen ilmion, joka tunnetaan akustisena kavitaationa. Ultraääniaallot tuottavat nesteessä säännöllisesti toistuvia paikallisia painevaihteluita, joista seuraa sykleissä positiivisia ja negatiivisia paine-eroja verrattuna nestettä ympäröivään vakio-paineeseen. Paineen vaihtelu tuottaa nesteeseen kaasukuplia, jotka muodostuvat nesteeseen liuenneista kaasuista ja höyrystyvistä nesteestä. Paine-eron ollessa negatiivinen kaasukuplat kasvavat, ja sen ollessa positiivinen ne puristuvat kasaan. (Leon *et al.*, 2011; Legay *et al.*, 2011)

Akustisessa kavitaatiossa kuplat voivat yhdistyä toisiin kupliin tuottaen isompia kuplia, jolloin kuplien keskikoko voi kasvaa perättäisten syklien aikana. Ne voivat kasvaa kunnes saavuttavat kriittisen pisteen, jossa ne voivat joko jäädä stabiileiksi tai romahtaa kasaan. Stabiiliksi jäätyään kupla poistuu systeemistä nesteen ja kaasun tiheyserojen aiheuttamalla nostevoimalla, jolloin akustinen kavitaatio luokitellaan stabiiliksi. Mikäli kupla romahtaa kasaan, akustinen kavitaatio luokitellaan tilapäiseksi. (Leong *et al.*, 2011)

Ultraäänisovellusten sekoitusteho perustuukin tilapäiseen akustiseen kavitaatioon, jossa kuplat romahtavat kasaan ultraääniaaltojen tuottamien shokkiaaltojen ja mikrovirtausten vaikutuksesta. Kuplien romahtaminen aiheuttaa voimakkaan fysikaalisen ilmiön, joka tuottaa voimakasta turbulenssia ja suuria leikkausnopeuksia fluidissa edesauttaen aineensieroilmiöitä. (Leong *et al.*, 2011) Tämän lisäksi kuplien romahtaminen vapauttaa paikallisesti huomattavan määrän lämpöenergiaa. Syntyvä lämpö siirtyy johtumalla ja säteilemällä, jolloin koko seoksen lämpötila kohoaa. (Legay *et al.*, 2011) On olemassa sovelluksia, jossa paikallisten pisteiden olosuhteet voivat saavuttaa jopa 5000 °C lämpötilan ja 1000 atm suuruisen paineen jäähtymisnopeuden ollessa 10^{10} K/s (Suslick ja Price, 1999)

4.2.2 Kuplien dynamiikka

Akustisessa kavitaatiossa kuplat voivat kehittyä erilaisten mekanismien seurauksena. Ne voivat esimerkiksi kasvaa jo olemassa olevista kaasukuplista tai kiintoainepartikkelien ympäröimistä kaasutaskuista. (Leong *et al.*, 2011) Myös paineen laskiessa höyrystymispisteen alapuolelle neste tai nesteeseen liuenneet kaasut höyrystyvät tuottaen kaasukuplan, joka värähtelee, kasvaa ja romahtaa voimakkaasti. Höyrykuplien on todettu romahtavan suuremmalla intensiteetillä kuin kaasutäytteisillä kaasukuplien. Tämä johtuu siitä, että höyrykuplan romahtaessa höyryssä tapahtuu faasimuutos takaisin nesteeksi, mikä vapauttaa suuremman määrän mekaanista energiaa (Legay, 2011)

Akustisen kavitaation aikaansaamien kaasukuplien keskihalkaisijaa voidaan kuvata yhtälöllä

$$R = \sqrt{\frac{3\gamma p_\infty}{\rho \omega^2}} \quad (5)$$

missä	R	yksittäisen kuplan säde
	γ	kaasun ominaislämpösuhde
	p_∞	ympäröivän fluidin paine
	ω	ultraäänen kulmataajuus

Kriittistä pistettä, jossa kuplat romahtavat, kutsutaan resonanssikooksi, joka voidaan esittää käänteisenä verrantona ultraäänen taajuuteen

$$R_{res} \propto \frac{3}{f} \quad (6)$$

missä	R_{res}	kuplien resonanssikoko
	f	ultraäänen taajuus

Verrannossa (6) on huomioitava, etteivät käytetyt yksiköt täsmää. Kyseessä on kuitenkin suuntaa antava approksimaatio, jonka avulla voidaan arvioida sitä, minkä kokoisina kavitaatiokuplat romahtavat, kun kuplien halkaisijoiden yksikkönä käytetään metrejä ja ultraäänen taajuuden yksikkönä hertsejä. (Leong *et al.*, 2011)

Yksittäisten kuplien koko voidaan esittää myös ajan funktiona yhtälöllä

$$R\ddot{R} + \frac{3}{2}\dot{R}^2 = \frac{1}{\rho} \left[\left(p_0 + \frac{2\sigma}{R_0} \right) \left(\frac{R_0}{R} \right)^{3\gamma} - \frac{2\sigma}{R} - (p_0 - p_A \sin \omega t) \right] \quad (7)$$

missä	\dot{R}	kuplan seinämän nopeus,	m s^{-1}
	\ddot{R}	kuplan seinämän kiihtyvyys,	m s^{-2}
	p_0	fluidin ulkopuolinen paine,	Pa
	σ	kuplan seinämän pintajännitys,	J m^{-2}
	p_A	akustisen paineen amplitudi,	Pa
	t	aika,	s

Edellä kuvatulla yhtälöllä voidaan määrittää yksittäisen kuplan koko ultraäänen tuottaman painevaihtelun alaisuudessa.

4.2.3 Sekoituspyörteiden kehittyminen

Kavitaatiokuplien romahtaminen vapauttaa paljon mekaanista energiaa, joka tuottaa fluidiin voimakasta turbulenssia. Tämän seurauksena fluidiin ilmestyy paikallisia nopeusvaihteluita luoden sekoituspyörteitä, joilla on suuret leikkausnopeudet. Kavitaatiokuplien romahtamisesta seuraavat mekaaniset voimat jauhavat erityisesti Kolmogorovin pituusskaalaa lähellä olevia agglomeraatteja. (Bourne, 2001; Monnier *et al.*, 1999)

Ultraäänisovellusten tuottamien sekoituspyörteiden koon määrittämiseksi voidaan soveltaa yhtälöä (6). Tämän lisäksi pyörteiden kokoja on mahdollista arvioida romahtaneen kuplan koon avulla, sillä nämä ovat lähestulkoon yhtä suuret. Siksi kuplakokoa ilmaisevien yhtälöiden (5) tai (7) avulla voidaan saada riittävän tarkkoja arvioita sekoituspyörteiden kokoluokasta (Monnier *et al.*, 1999)

4.3 Roottori-staattorit

Suuria leikkausnopeuksia tuottavat roottori-staattorit homogenisoivat tehokkaasti kiintoaine-nesteseoksia homogeeniksi suspensioiksi. Niillä on kuitenkin alhainen pumpausteho, minkä vuoksi ne soveltuvat lähinnä vain alhaisen viskositeetin omaavien tuotteiden valmistamiseksi. Roottori-staattoreita käytetään laajalti tietyillä teollisuuden aloilla, joissa tarvitaan erityisen hienolaatuisia seoksia. Näitä ovat esimerkiksi lääke-, kosmetiikka-, panimo- ja elintarviketeollisuus. (Ames, 2000)

4.3.1 Roottori-staattorin toimintaperiaate

Yksi roottori-staattoreille ominaisimmista piirteistä ovat roottoreiden erittäin korkeat pyörimisnopeudet, jotka luovat suuria virtausnopeuksia fluidiin. Tämä aiheuttaa hydraulisten ja mekaanisten voimien yhdistelmän, joka dispergoi kiintoaineita fluidiin. Tyypillisimpiä sovelluksia ovat suljetut roottoristaattorit, jotka koostuvat pyörivästä roottoriosasta ja sitä ympäröivästä staattorista. (Ames, 2000) Tavallisesti roottorina käytetään siipi- tai lapaturbiinia ja staattorina virtauksenestolevyjen muodostamaa kehää. (Zlokarnik, 2012)

Yksinkertaisesta rakenteestaan huolimatta roottoristaattoreiden sekoittamisprosessi on hyvin monivaiheinen. Siksi sekoitusprosessin aikana roottoristaattorin toiminta-alueet voidaan jakaa neljään osaan:

- Roottorin pyyhkäisyalueeseen
- Leikkausväliin
- Staattorin välialueisiin
- Ulkokehän alueeseen

Näiden lisäksi sekoitusilmiöitä tapahtuu myös sekoittimen sisään- ja ulosvirtausalueilla, mutta niiden on todettu olevan merkityksettömiä suhteessa edellä mainittuihin verrattuna. (Sparks, 1996)

Roottorin pyöriessä se aiheuttaa imun, joka vetää fluidia pohjan suunnasta sekoitinosaa kohti. Kun fluidi saavuttaa roottorin pyyhkäisyalueen, suurella nopeudella pyörivä roottoriosaa työntää fluidin tangentialisesti tulovirtaussuuntaan verrattuna. Fluidin liike tällä alueella on seurausta nopeasti pyörivän roottorin tuottamasta keskipakovoimasta. Fluidin tangentialinen nopeus on sama kuin roottorin pyörimisnopeus

$$v_{tan} = 2\pi\omega r \quad (8)$$

missä	v_{tan}	fluidin tangentiaalinen nopeus
	ω	roottorin kulmanopeus
	r	roottorin säde

Roottorin pyyhkäisyalueella tuotetut turbulentitiset pituuskaalat ovat tavallisesti dispersion partikkeleita tai pisaroita suurempia. Tämän vuoksi pyyhkäisyalueella syntyvät sekoituspyörteet eivät ole tehokkaita rikkomaan agglomeraatteja dispersion homogoinimiseksi, sillä tarvittavien sekoituspyörteiden halkaisija on lähellä agglomeraattien halkaisijaa. (Ames, 2000; Sparks, 1996)

Leikkausalue sijaitsee roottorin ja staattorin välissä, jonne fluidi päätyy roottorin pyyhkäisyalueelta. Leikkausalueella fluidi saa suuren virtausnopeuden roottorin nopean pyörimisliikkeen sekä roottorin ja staattorin lyhyen etäisyyden johdosta. Tämän seurauksena syntyy suuria leikkausnopeuksia, jotka ovat riittävän tehokkaita pienentämään agglomeraatteja. (Ames, 2000; Rodgers ja Cooke, 2012)

Fluidi virtaa suurella tangentinopeudella leikkausalueelta staattorille. Osuessaan staattorin virtauksenestolevyihin suuri osa tangentialisesta liikkeestä muuttuu radiaaliseksi. Tämä luo laitteen keskiosasta ulospäin työntyvän suihkuvirtauksen, joka peittää suuren osan virtauksenestolevyjen väleistä, ja staattorin sisäpuolisella alueiden etu- ja takareunoissa turbulenttinen energiadissipaatio on suurinta. (Utomo, *et al.*, 2009)

Poistuessaan virtauslevyjen välistä suihkuvirtaus saavuttaa ulkokehään alueen, mutta osa virtauksesta palautuu virtauksenestolevyjen välyksien kautta takaisin staattorin sisäpuolelle. Suihkuvirtauksen nopeus on lähes yhtä suurta kuin roottorin pyörimisnopeus, minkä vuoksi suihkuvirtaus kehittää suuria resultanttinopeuksia. Tämän lisäksi välialueiden korkeuden ja leveyden suhteen ollessa suuria ulospäin työntyvä suihkuvirtaus peittää enimmänsen välyksestä. Ulospäin työntyvän suihkuvirtauksen ja palautuvan virran väliset vuorovaikutukset aiheuttavat seoksen sekoittumista päinvastaiseen suuntaan kuin roottorin pyörimissuunta. (Utomo *et al.*, 2009)

4.3.2 Tehonkulutus

Panostoimisten roottori-staattoreiden toiminta riippuu Reynoldsin luvusta ja teholu-
vusta. Reynoldsin luku määritetään roottorisekoittimille tavallisesti yhtälöllä

$$Re = \frac{ND^2\rho}{\mu} \quad (9)$$

missä	Re	Reynoldsin luku
	N	pyörimisnopeus
	D	roottorin halkaisija
	μ	fluidin viskositeetti

Panostyyppisissä roottori-staattorisovelluksissa turbulenttisen teholumun voidaan olet-
taa olevan yhtä suuri kuin vastaavan kokoisessa pelkällä roottorilla varustetussa sekoit-
tussäiliössä. Tällöin teholuku määritetään yhtälöllä

$$Po = \frac{P}{\rho N^3 D^5} \quad (10)$$

missä	Po	Teholuku
	P	tehon syöttö

Roottoristaattoriin syötettävä teho voidaan määrittää myös vastaavasti yhtälöllä

$$P = 2\pi NM \quad (11)$$

missä	M	vääntömomentti
-------	-----	----------------

Panostyyppisten roottori-staattorisekoittimien tehokäyrät ovat lähes yhtä suuria kuin
vastaavan kokoisten tavallisten sekoitinroottoreiden tehokäyrät. Siten laminaariset vir-
taukset ovat kääntäen verrannollisia Reynoldsin lukuun kun taas turbulenttisessa vir-
tauksessa Reynoldsin luku pysyy vakiona. (Utomo *et al.*, 2008; Rodgers *et al.*, 2011)

Roottori-staattorisekoittimilla voidaan aikaansaada hyvin suuria energiadissipaatioita, joiden avulla on mahdollista jauhaa mikro- ja nanokokoisia kiintoaineagglomeraatteja. Sekoittimen kokonaisenergiadissipaatiota voidaan Xien *et al.* (2007) mukaan kuvata yhtälöllä

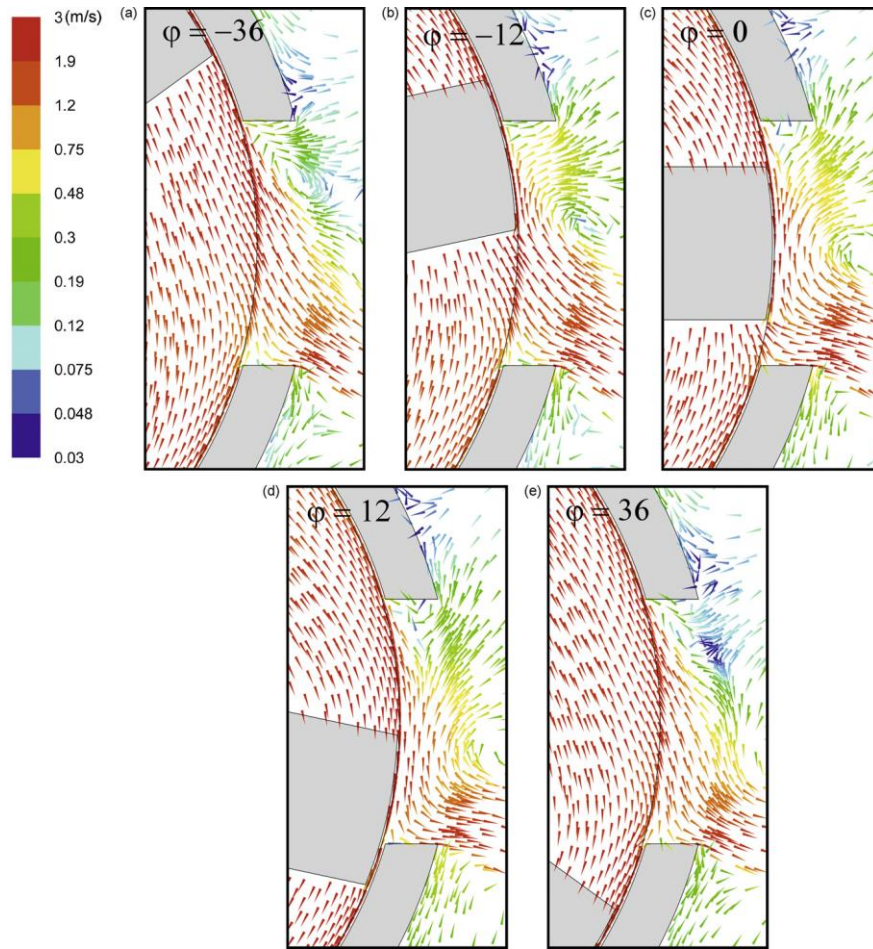
$$\varepsilon = \frac{0.4P_o N^3 D^5}{V_{swept}} \quad (12)$$

missä ε energiadissipaatio
 V_{swept} roottorin pyyhkäisytilavuus

Edellä kuvattu yhtälö perustuu oletukseen, että 40 % syöttötehosta kuluu roottori-osan välittömässä läheisyydessä olevassa tilavuudessa. Utomon *et al.* (2008; 2009) mukaan energiadissipaatio ei jakaudu tasaisesti, vaan paikallisissa energiadissipaatioissa voi olla hyvinkin suuria eroja. Korkeimmat energiadissipaatiot sekoitusprosessin aikana sijaitsevat staattorin välyksien läheisyydessä, vaikka siellä energiadissipaatio onkin vain ~10 % syötetystä tehosta. Suurin osa syötetystä tehosta kuluukin roottorin pyyhkäisyalueella, missä kulutus on 50 – 60 % syötetystä tehosta.

4.3.3 Virtausdynamiikka panostyyppisessä roottoristaattorissa

Roottoristaattorit kehittävät staattorialueelta poistuvan suihkuvirtauksen staattorin välyksien etureunoilla, kun taas palautuva virtaus kulkee välyksien takareunan läheisyydessä. Suihkuvirtauksen nopeus on vaihtelevaa ja virtauskuviot riippuvat roottorin lapojen asennosta suhteessa staattorivälikköihin, kun ne ohittavat välystä. Kun roottorin lapa lähestyy välyksen etureunaa, suihkuvirtauksen nopeus kasvaa saavuttaen maksimin, kun roottorin lapa saavuttaa reunan. Virtausnopeus hidastuu siihen asti kunnes lapa peittää mahdollisimman paljon väliköstä, ja lähtee uuteen kasvuun, kun roottori poistuu välikön kohdalta. Esimerkki edellä kuvatusta prosessista on esitetty kuvassa 5, jossa esitetään Utomon *et al.* (2008) tekemä virtaussimulaatio



Kuva 5. Nopeusvektorit staattorin välialueella roottorin pyöriessä vastapäivään (Utomo *et al.*, 2008)

4.3.4 Leikkausnopeus

Suuret nopeuserot tuottavat eritasoisia toistensa suhteen liikkuvia nestekerroksia. Tämä synnyttää suuria leikkausnopeuksia, jotka riippuvat nopeusgradieniteista. Keskimääräistä leikkausnopeutta voidaan arvioida korrelatiivisen leikkausnopeuden $K_S ND$ avulla, jossa Metzner-Oton vakio K_S riippuu sekoitinosan geometriasta. Korrelatiivisen leikkausnopeuden yksikkö m^{-1} ei teknisesti vastaa leikkausnopeuden määritelmää, mutta sillä on riippuvuussuhde leikkausnopeuteen. (Rodgers *et al.*, 2011; Rodgers ja Cooke, 2012)

Agglomeraatteja pilkkova ilmiö perustuu tasapainoon viskoottisen kuormituksen ja pintajännitysvoimien välillä. Leikkausnopeuksien kasvaessa jauhatuksen tuotekoko pienenee.

4.3.5 Staattorin geometrian vaikutus

Utomon *et al.* (2009) tekemän tutkimuksen mukaan staattoriosan geometria vaikuttaa fluidin virtausnopeuteen ja energiadissipaatioon. Laajemmat staattoriosan välykset tuottavat paksumpia ja pidempiä suihkuvirtauksia kapeampiin väliköihin verrattuna. Tämä ilmiö selittyy sillä, että kapeammilla välyksillä aktiivinen rajapinta on pienempi, jolloin liikemäärä siirtyy nopeammin suihkuvirtauksesta muuhun fluidiin.

Saman tutkimuksen mukaan staattorigeometria vaikuttaa myös energiadissipaation jakautumiseen. Kapeammilla staattoriväleillä sekoitusenergia jakautuu tasaisemmin tuottaen laadukkaamman dispersion ja kokojakaumaltaan pienempää tuotetta. (Utomo *et al.*, 2009)

4.3.6 Skaalaus

Roottoristaattorisekoittimen merkittävimpiä haasteita on ollut niiden skaalaus, jota on vaikea toteuttaa tehokkaasti. Nykyään skaalauksessa käytetään kolmea parametria: sekoitinosan kärjen kehänopeutta, fluidin virtausnopeutta ja sekoitusaikaa (Ames, 2000) Kuitenkin Utomon *et al.*, (2008) tutkimuksen mukaan virtausdynamiikan ollessa turbulenttisella alueella skaalauksen olisi syytä perustua energiadissipaatioasteeseen ($N^3 D^2$) tilavuus tai massayksikköä kohden sekä geometrisiin samankaltaisuuksiin. Tutkimuksen mukaan kärjen vakioon kehänopeuteen (ND) perustuva skaalaus tuottaa alhaisempia energiadissipaatioasteita hitaamman pyörimisnopeuden takia.

Hallin *et al.*(2013) suorittaman tutkimuksen mukaan syöttöteho vaikuttaa eri virtausolosuhteisiin suoraan verrannollisesti. Tutkimuksen mukaan myös sekoitusprosessissa tuotekoon pienenemismekanismit pysyvät samoina eri kokoluokilla.

4.3.7 Frozen Rotor ja k-ε –mallinnus

Sekoitusprosessin simuloinnissa voidaan käyttää k-ε –menetelmää, joka soveltuu korkean Reynoldsin –luvun omaaville virtauksille. Mallia on mahdollista käyttää sekä koonpuristuville että –puristumattomille virtauksille tavallisesti virtauksissa, joissa on alhaiset Machin luvut. Sitä voidaan soveltaa sekoitusprosesseihin, joiden geometrioihin sisältyy yksi tai useampi pyörivä kappale. (COMSOL, 2014)

Menetelmää voidaan käyttää sekä aikariippuvaiseen että Frozen Rotor- mallintamiseen. Frozen roottoria käytetään tavallisesti tapauksissa, joissa sekoituksen aiheuttaa pyörivä kappale. Mallilla voidaan määrittää virtauksen tärkeitä tekijöitä kuten painetta, virtausnopeuksia, konsentraatioita ja energiadissipaatioita, pyörivä kappale on pysäytettynä tietyssä pisteessä. Simulointiin sisältyy myös kappaleen pyörimisen aiheuttamat keskipako- ja coriolisvoimat. Malli sopii erityisesti tapauksiin, joissa pyörivän kappaleen topologia ei muutu pyörimisen yhteydessä. (COMSOL, 2014)

Simuloinnissa käytetyn mallin liiketaseyhtälöt perustuvat Navier-Stokesin yhtälöihin. Virtaussimulaatio perustuu yhtälöön

$$\rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \rho(\mathbf{u} \cdot \nabla)\mathbf{u} = \nabla[-p\mathbf{I} + (\mu + \mu_T)(\nabla\mathbf{u} + (\nabla\mathbf{u})^T) - \frac{2}{3}(\mu + \mu_T)(\nabla \cdot \mathbf{u})\mathbf{I} - \frac{2}{3}\rho k\mathbf{I}] + \mathbf{F} \quad (13)$$

missä	\mathbf{u}	fluidin virtausnopeus
	t^*	ajanhetki
	p	paine
	μ_T	turbulenttinen dynaaminen viskositeetti
	∇	fluidin nopeusgradientti
	\mathbf{I}	yksikkömatriisi
	k	turbulenttinen kineettinen energia
	\mathbf{F}	kokonaisjännitys virtauksessa

Edellä mainittu malli ottaa huomioon kokoonpuristuvuuden. Kokoonpuristumattomilla fluideilla kokoonpuristuvuus on 0, joten yhtälö voidaan kirjoittaa muodossa

$$\rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \rho(\mathbf{u} \cdot \nabla)\mathbf{u} = \nabla[-p\mathbf{I} + (\mu + \mu_T)(\nabla\mathbf{u} + (\nabla\mathbf{u})^T)] + \mathbf{F} \quad (14)$$

Energiadissipaatiot k-ε -malli määrittää yhtälöllä

$$\varepsilon = \rho C_\mu \frac{k^2}{\mu_T}$$

missä C_μ vakio

Turbulenttisuuden simulointiin kapeissa seinämien väliköissä *Frozen-Rotor* menetelmällä voidaan käyttää k-ε -malliin perustuvaa AKN-laskentamallia. Tämä soveltuu erityisesti tapauksissa, joissa seinämien välimatojen vuoksi Reynoldsin luku laskee alhaiseksi. (COMSOL, 2014; Jagaleesh ja Murali, 2005)

II KOKEELLINEN OSA

5 TYÖN TARKOITUS

Kokeellisen osan tarkoituksena oli tutkia raaka-aineiden sekoitusprosessin vaikutusta selluloosapohjaisten superkondensaattorien elektrodiarkkien ominaisuuksiin sekä tutkia käytettyjen sekoitusprosessien (mekaaninen sekoitus roottoristaattorilla ja sonikointi ultra-äänisekoittimella) sekoitusilmiöitä ja vertailla niitä keskenään. Kokeellinen osa suoritettiin laboratoriokokeilla ja laskennallisella mallinuksella

Laboratoriokokeet suoritettiin sekoituskokein, joiden tuotteena olivat selluloosapohjaiset elektrodiarkit. Merkkiaineena käytettiin sähkökemiallisesti aktiivisia materiaaleja. Tutkimuskysymykseksi asetettiin parametrien vaikutus aktiivisten elektrodimateriaalien sekoitukseen ja niiden sekoittumisen vaikutus elektrodiarkkien kykyyn varata sähköenergiaa. Tutkittavina parametreina olivat

- Sähkökemiallisesti aktiivisen materiaalin massakonsentraatio kuivassa elektrodiarkissa
- Sähkökemiallisesti aktiivisen elektrodimateriaalin laatu
- Rakennemateriaalin laatu (selluloosakuidut)
- Elektrodimateriaalien seossuhteet
- Elektrolyyttiliuos
- Mekaaninen sekoitusaika
- Sekoitusaika ultra-äänisekoittimella
- Kokonaisekoitusaika

Lisäksi tehtiin laitetyyppi- ja laitemittaskaalausvertailu liittyen komposiittimateriaalien tasalaatuisuuteen. Tutkimuskysymykseksi asetettiin prosessin skaalaus suuremmalle tuotantoprosessille.

Valmistusprosessin lisäksi tutkittiin laboratoriotesteissä käytettyjen sekoitinlaitteiden sekoitustehon jakautumista sekoitettavaan massaan eli energiadissipaatiota. Sekoituksen keskimääräiset energiadissipaatiot määritettiin kokeellisesti molemmille laitteille. Roottoristaattorisekoittimelle suoritettiin myös virtaussimulaatio energiadissipaation jakautumisen tarkempaa tutkimista varten. Tutkimuskysymykseksi asetettiin energian jakautuminen laitteiden sekoitusprosesseissa ja laitteiden keskinäinen vertailu.

6 KOMPONENTTIMATERIAALIEN TESTAAMINEN

Komponenttimateriaalien testaamiseksi valmistettiin superkondensaattorin elektrodiarkeja eri valmistusparametreilla. Valmiista arkeista mitattiin ominaiskapasitanssit, joiden perusteella voitiin arvioida prosessin riittävyttä sähkökemiallisen materiaalin levittymiseksi ja aktiivisen alan kasvattamiseksi.

6.1 Kokeiden suoritus

Testit suoritettiin kaksiosaisena. Aluksi elektrodiarkit valmistettiin eri sekoitusparametreilla. Tämän jälkeen kahdesta valmiista elektrodiarkista valmistettiin kondensaattoriyksikkö, josta mitattiin potentiostaatilla nettovirta. Nettovirran ja tunnettujen pitoisuuksien avulla määritettiin aktiivisille aineille ominaiskapasitanssit, joiden avulla voitiin arvioida sekoittumisen riittävyttä.

6.1.1 Elektrodiarkkien valmistus

Arkki valmistuksessa elektrodien sähkökemiallisesti aktiiviset aineet sekoitettiin rakenneaineena toimivan sellugeelin kanssa siten, että kuiva-aineen massa oli seoksessa vakiona 0,5914g. Kuivan kiintoaineen määrässä oli otettu massahävikki huomioon viiden ~10 g massaisen elektrodiarkin valmistamiseksi. Kuiva-aineiden seossuhteet olivat sekoitusparametrina, joten niiden massaosuus säädettiin koesarjan mukaan. Koesarjojen kuiva-aineiden massaosuudet on esitetty Liitteessä I.

Sekoitettuihin elektrodimateriaaleihin lisättiin 0,2 L vettä, jonka jälkeen suspensio sekoitettiin kaksiosaisesti. Ensimmäisessä sekoitusvaiheessa raaka-aineet sekoitettiin mekaanisesti Ultra-Turrax t-25 -roottoristaattorisekoittimella (IKA® -Werke. GmbH & Co. KG, 2015). Sekoitinelementtinä käytettiin S25N-25G -mallia, jonka roottorin halkaisija oli 17 mm ja staattorin halkaisija 25 mm. Sekoitinelementti esitetty kuvassa 6. Sekoituksessa käytettiin vakiona 16 000 rpm:n pyörimisnopeutta. Roottoristaattorin sekoitusaika oli sekoitusparametrina, ja koesarjojen sekoitusajat on esitetty liitteessä I.



Kuva 6. Ultra-Turrax -sekoittimeen soveltuva S25-25G soveltuva sekoitinelementti (IKA®-Werke GmbH & Co. KG, 2015)

Prosessin toisessa vaiheessa mekaanisen sekoituksen jälkeen sekoitusprosessin toisessa vaiheessa dispersio sonikoitiin Sonopuls® HD 2200 -ultraäänisekoittimella (BANDELIN Electronic GmbH & Co. KG, 2015) joka on esitetty kuvassa 6. Sonikointiaika oli sekoitusparametrina, ja koesarjojen sonikointiajat on esitetty liitteessä I.



Kuva 7. A) Sonopuls® HD 2200 sonikointilaitteisto ja B) TT-25 sekoitinelementti (BANDELIN Electronic GmbH & Co. KG, 2015)

Sekoitusprosessin jälkeen dispersio suodatettiin alipaineella käyttäen 0,45 μ m PVDF-membraanisuodattimia. Suodatuksen jälkeen arkit kuivattiin imupapereiden välissä 60 °C lämpötilassa vähintään 16 tunnin ajan. Valmiit kuivatut arkit olivat halkaisijaltaan 37 mm, ja ne olivat massaltaan 9 -11 g, ja kuvassa 7 on esitetty valmis elektrodiarkki.



Kuva 8. Valmis elektrodiarkki, jonka taustalla membraanisuodatin

Testeissä tutkittiin sekoitusparametrina sähkökemiallisesti aktiivisia materiaaleja, joita oli viisi eri laatua. Tutkittavat materiaalit olivat moniseinäisiä hiilinanoputkia (MWCNT Elicarb®), yksiseinäisiä hiilinanoputkia (SWCNT), hienojakoista aktiivihiiltä (C4998), karkeaa aktiivihiliraetta (C2889), ja hiilimustaa (Carbon Black). Taulukossa III on listattu aktiiviaineiden olomuodot syötössä ja niiden ominaispinta-alat valmistajien mukaan.

Taulukko III. Sekoituskokeissa käytetyt aktiiviaineet ja niiden ominaisuudet

Nimi	Muoto	Ominais-pinta-ala [m ² /g]
MWCNT Elicarb®	Märkäpasta 7 m-%	N/A
SWCNT Elicarb®	Kuiva jauhe	700
C4998	Kuiva jauhe	1100
C2889	Kuiva rae	700
Carbon Black	Kuiva jauhe	N/A

Testeissä tutkittiin sekoitusparametrina elektrodien rakennemateriaalien eli selluloosakuitujen esikäsitteilyä. Testeissä käytettyjä selluloosalaatuja oli kymmenen. Selluloosakuidut olivat ennen sekoitusta geelinä, joiden sakeus oli ~2,5 m-%. Tutkittavat sellulaadut on listattu taulukossa III

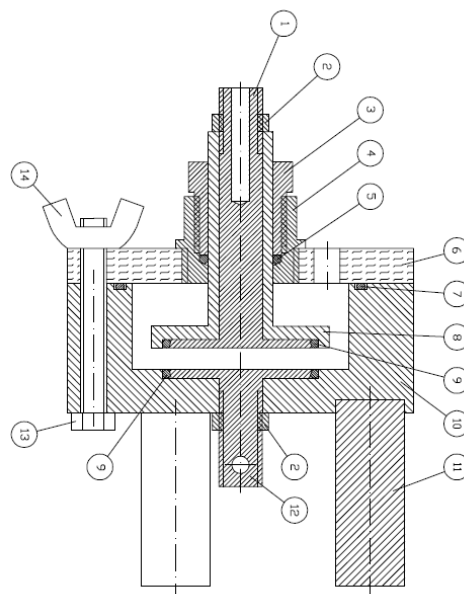
Taulukko IV. Testeissä käytetyt selluloosakuitulaadut.

Nimi	Kuidun esikäsitteily
0-Kuitu	Hylkyvirran kuitu
Pulp 2	Sellukuitu
DP coarse	Karkea liukosellu
DP fine	Hienonnettu liukosellu
DP Finest	Erittäin hienoksi jauhettu liukosellu
DP WD	Kierrätetty liukosellu
Pine coarse	Karkea mäntysellu
Pine fine	Hienonnettu mäntysellu
Pine finest	Erittäin hienoksi jauhettu mäntysellu
Pine WD	Kierrätetty mäntysellu

Prosessin skaalausta varten mitattiin myös ominaiskapasitanssit elektrodiarkeista, joiden massat oli sekoitettu kaupallisella ATREX® G30 -sekoituslaitteistolla. Laitteisto oli sekoittanut massa mekaanisesti. Sen moottorin syöttöteho oli 11 kW ja arvioitu sekoitukseen siirtyvä teho oli ~8 kW. Laitteen sekoitusroottorin halkaisija oli 0,3 m. (Megatrex, 2015) Skaalaustesteissä sekoitus oli tehty 10 L tilavuusmäärälle massaa, joka ajettiin neljä kertaa laitteen läpi 2 m²/h virtausnopeudella. Jokainen ajo oli kestänyt 50 s. Massojen kiintoaineesta 40 m-% oli kuivaa MWCNT jauhetta ja selluloosakuitua 60 m-%. Testeissä valmistettiin kahta eri arkkilaatua, joissa oli eri kuitulaatua. Selluloosakuituina oli käytetty 0-kuitua ja kaupallista Arbocel®-kuitua.

6.1.2 Potentiostaattimittaukset

Koesarjoille suoritettiin syklinen voltametria Reference 3000 –potentiostaatilla (Gamry Instruments), jonka poikkileikkaus on esitetty kuvassa 8. Mittausta varten kahdesta elektrodiarkista rakennettiin superkondensaattoriyksikkö, jossa erotinosana toimi PVDF-membraaniarkki, ja elektrolyyttinä vesielektrolyytti. Mittauksien aikana kondensaattoriyksikön varaus ladattiin nostamalla jännitettä -1,2 V arvosta 1,2 V arvoon, ja varaus purettiin laskemalla jännite lähtöarvoon. Kaikki mittaukset suoritettiin kolmella jännitteen muutosnopeudella: 50 V/s, 100 V/s, ja 200 V/s.



Kuva 9. Potentiostaatin poikkileikkauskuva (Aalto, 2014)

Mittausten voltamogrammien optimaalinen muoto on suorakulmio, ja ne on esitetty liitteessä II. Voltamogrammeista integroitiin arkkien sähkönvaraus Q arkkien latausajan jälkimmäiseltä puolikkaalta. Integrointivälinä käytettiin 0 – 1,2 V. Aktiivisen aineen ominaiskapasitanssi C_s massan suhteen laskettiin sijoittamalla mitattu sähkönvaraus yhtälöön

$$C_s = \frac{2Q}{\Delta V \cdot c \cdot m} \quad (15)$$

missä, C_s ominaiskapasitanssi

ΔV integrointiväli

c aktiivisen aineen konsentraatio kuivassa arkissa

m kahden elektrodiarkin keskimassa

Ominaiskapasitanssia käytettiin kokeissa homogeenisyyden arviointiin. Sähkökemiallisesti aktiivisen materiaalin pinnan kasvun oletettiin olevan suoraan verrannollinen aktiiviaiineen levittäytymiseen, joten sekoituksen hyvyuden oletettiin vaikuttavan suoraan ominaiskapasitanssiin.

Kokeissa tutkittiin myös elektrolyyttiliuoksen vaikutusta elektrodiarkkien ominaiskapasitanssiin. Potentiostaattimittauksissa käytettiin elektrolyytteinä KOH-vesiliuosta, H₂SO₄-vesiliuosta ja NaCl-vesiliuosta.

6.2 Mittaustulokset ominaiskapasitansseista

Komponenttimateriaalien sekoituksen hyvyyden ja elektrodien sähkönvarauskyvyn välille oletettiin suora yhteys. Oletuksena oli, että sähkökemiallisesti aktiivisen pinta-alan kasvaessa myös elektrodien ominaiskapasitanssi paranee. Näin ollen elektrodikomposiitin laadun määrittämiseksi valittiin elektrodien ominaiskapasitanssi, joka laskettiin yhtälöllä (16).

6.2.1 Hiilinanoputkien pitoisuuden vaikutus ominaiskapasitanssiin

Aktiiviaineen massakonsentraation vaikutusta kuivassa kakussa ja sekoitettavan aktiiviaineen olomuodon vaikutusta sekoitukseen tutkittiin testeissä, joissa MWCNT-märkäpastaa (7 m-%) sekoitettiin Pulp 2 -sellugeelin kanssa. Mittauksissa aktiiviaineen massakonsentraatio kuivatuissa elektrodiarkeissa oli, 5, 10, 25, 40, 50, 65 ja 75 %. Sekoitukseen käytettiin 10 min mekaanista sekoitusta roottoristaattorilla sekä 30 min sonikointiaikaa. MWCNT-märkäpastakokeiden tulokset on esitetty taulukossa V.

Taulukko V. Kuivassa arkissa olevan aktiiviaineen konsentraation vaikutus ominaiskapasitanssiin. Roottoristaattorin sekoitusaika 10 min ja sonikointiaika 30 min. MWCNT-syötettäessä 7m-% märkäpastaa ja sellugeeli Pulp 2. Mittaukset 30 m-% KOH-vesielektrolyytillä.

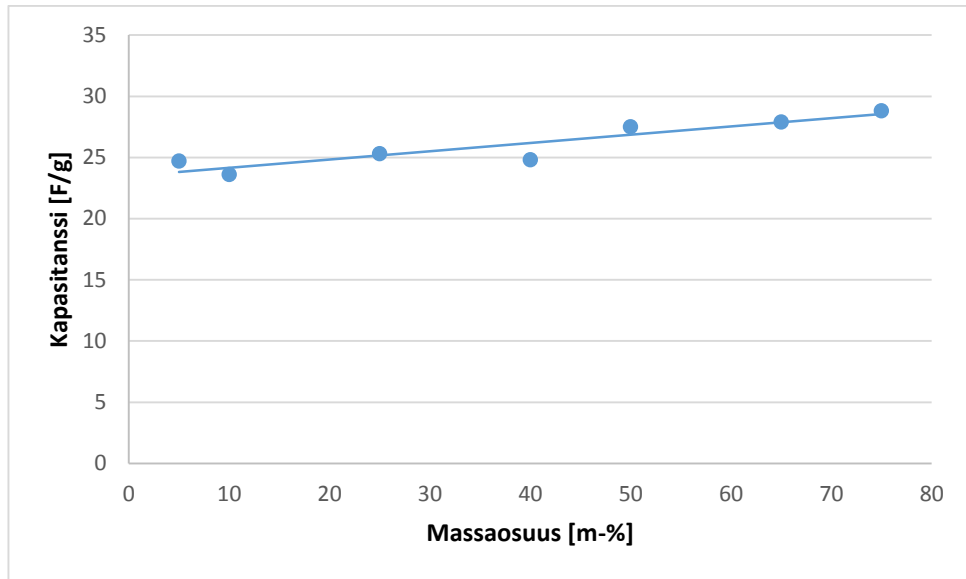
CNT-laatu	CNT-pitoisuus [m-%]	C _s [F/g]
MWCNT	5	24,7
MWCNT	10	23,6
MWCNT	25	25,3
MWCNT	40	24,8
MWCNT	50	27,5
MWCNT	65	27,9
MWCNT	75	28,8

Aktiiviaineen massakonsentraation vaikutusta kuivassa kakussa ja sekoitettavan aktiiviaineen olomuodon vaikutusta sekoitukseen tutkittiin testeissä, joissa kuivaa SWCNT-jauhetta sekoitettiin Pulp 2 -sellugeelin kanssa. Kokeissa aktiiviaineen massakonsentraatio kuivatuissa elektrodierkeissa oli, 5, 10, 25, 40, 50, 65 ja 80 %. Sekoitukseen käytettiin 10 min mekaanista sekoitusaikaa roottoristaattorilla sekä 30 min sonikointiaikaa. SWCNT-jauhekokeiden tulokset on esitetty taulukossa VI.

Taulukko VI. Kuivassa arkissa olevan aktiiviaineen konsentraation vaikutus ominaiskapasitanssiin. Roottoristaattorin sekoitusaika 25 min ja sonikointiaika 60 min. SWCNT syötettäessä kuivaa jauhetta ja sellugeeli Pulp 2:ta. Mittaukset 30 m-% KOH-vesielektrolyytillä.

CNT-laatu	CNT-pitoisuus [m-%]	Cs [F/g]
SWCNT	5	0,1
SWCNT	10	0,4
SWCNT	25	26,4
SWCNT	40	28,8
SWCNT	50	25,3
SWCNT	65	32,6
SWCNT	80	29,3

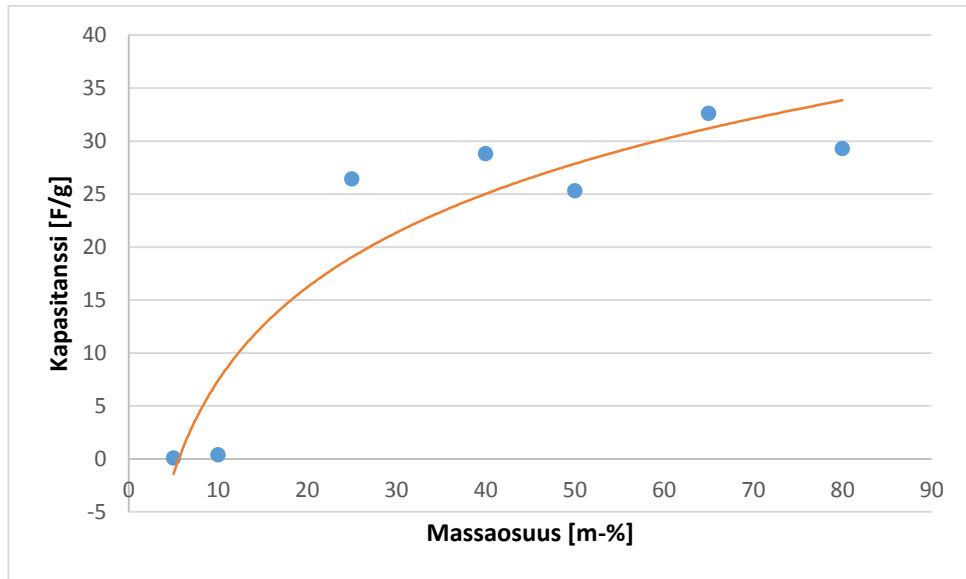
Taulukon V arvoista piirrettiin kuvaaja, joka on esitetty kuvassa 10 havainnoimaan aktiiviaineiden massakonsentraatioiden ja aktiiviaineen olomuodon vaikutusta ominaiskapasitanssiin.



Kuva 10. Kuivassa arkissa olevan aktiiviaineen konsentraation vaikutus ominaiskapasitanssiin. Aktiiviaineena MWCNT, joka syötettäessä 7 m-% märkämpää, selugeeli Pulp 2:ta. Mittaukset 30 m-% KOH-vesielektrolyytilä.

Taulukosta V ja kuvasta 10 on nähtävissä aktiiviaineen ominaiskapasitanssin heikko kasvu massakonsentraation kasvaessa kuivilla MWCNT-elektrodiaarkeilla. Ominaiskapasitanssi kasvaa tasaisesti 24,7 F/g arvosta arvoon 28,8 F/g, kun massakonsentraatio nousee 5 % vahvuudesta 75 % vahvuuteen.

Taulukon VI arvoista piirrettiin kuvaaja, joka on esitetty kuvassa 11 havainnoimaan aktiiviaineiden massakonsentraatioiden ja aktiiviaineen olomuodon vaikutusta ominaiskapasitanssiin.



Kuva 11. Kuivassa arkissa olevan aktiiviaineen konsentraation vaikutus ominaiskapasitanssiin. Aktiiviaineena SWCNT, joka syötettäessä kuivaa jauhetta, sellugeeli Pulp 2:ta. Mittaukset 30 m-% KOH-vesielektrolyytillä.

Taulukosta VI ja kuvasta 11 on nähtävissä aktiiviaineen ominaiskapasitanssin heikko kasvu massakonsentraation kasvaessa kuivilla SWCNT-elektrodiarkeilla. Ominaiskapasitanssi kasvaa merkityksettömästi 0,4 F/g arvosta jyrkästi ominaiskapasitanssin arvoon 26,4 F/g, kun massakonsentraatio nousee 5 % vahvuudesta 25 % vahvuuteen, minkä jälkeen kasvu selkeästi hidastuu. Massakonsentraatiolla 80 % ominaiskapasitanssin arvoksi saadaan 29,3 F/g. Lisäksi on havaittavissa selkeää hajonnan kasvua SWCNT-arkeilla

6.2.2 Ominaiskapasitanssin parantaminen aktiivihiili

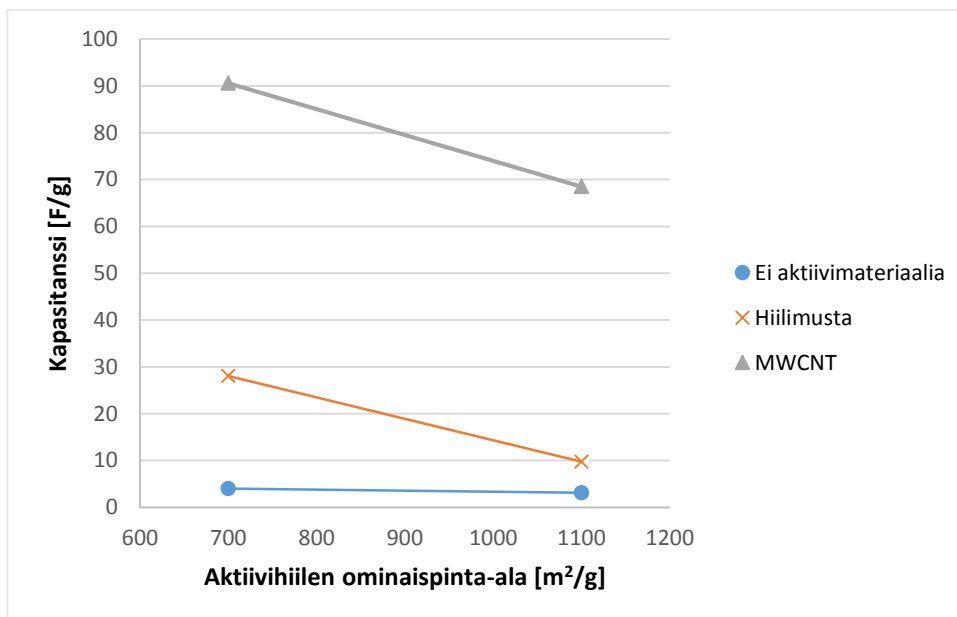
Elektrodiarkkien ominaiskapasitanssiin parantamista tutkittiin yhdistämällä aktiivihiiltä aktiivimateriaalin ja selluloosakuidun kanssa komposiittimateriaaliksi. Aktiivihiilen ominaispinta-alan vaikutusta aktiivimateriaalin levittymiseen sekoituksessa tutkittiin kokeilla, joissa käytettiin karkeaa aktiivihiiliraetta (700 m²/g) ja hienoa aktiivihiilijauhetta (1200 m²/g). Myös elektrodien aktiivimateriaalien laatua verrattiin, ja kokeissa käytettiin aktiiviaineena erikseen hiilimustaa ja MWCNT-märkäpastaa (7 m-%)

Kokeissa tehtiin eri neljä koepistettä, joissa aktiiviaine sekoitettiin aktiivihiihen ja Pulp 2 -sellugeelin kanssa 10 min sekoitusajalla ja 30 min sonikointiajalla. Potentiostaattimittaukset suoritettiin 30 m-% KOH-liuoksella. Kuivissa arkeissa massakonsentraatio oli aktiiviaineella 10%, ja aktiivihiihellä 40 %. Tulokset on esitetty taulukossa VII.

Taulukko VII. Aktiivihiihen pinta-alan vaikutus ominaiskapasitanssiin eri elektrodimateriaalilaatujen kanssa seoksena. Elektrodimateriaalien konsentraatio 10 m%, aktiivihiihen konsentraatio 40 m-% ja sellugeelinä Pulp 2. Roottoristaattorin sekoitusaika 10 min ja sonikointiaika 30 min. Mittaukset 30 m-% KOH-vesielektrolyytillä.

Aktiivimateriaali	Aktiivihiihen ala [m ² /g]	Cs [F/g]
-	700	4,0
-	1100	3,1
Hiilimusta	700	28,0
Hiilimusta	1100	9,8
MWCNT	700	90,6
MWCNT	1100	68,5

Taulukon VII arvoista piirrettiin kuvaajat, jotka on esitetty kuvassa 12 havainnoimaan sekoitettavan aktiivihiihen ominaispinta-alan ja aktiiviaineen vaikutusta ominaiskapasitanssiin.



Kuva 12. Aktiivihiilen pinta-alan vaikutus ominaiskapasitanssiin eri elektrodimateriaalilaatujen kanssa. Aktiivihiili-kuituelektrodeissa aktiivihiilen konsentraatio 50 m-% ja kuidun konsentraatio 50 m-%. Aktiivihiili-elektrodimateriaalikomposiiteissa elektrodimateriaalien konsentraatio 10 m-%, aktiivihiilen konsentraatio 40 m-% ja kuidun konsentraatio 50 m-%. Sellugeelinä pulp 2. Roottoristaattorin sekoitusaika 10 min ja sonikointiaika 30 min. Mittaukset 30 m-% KOH-vesielektrolyytillä.

Taulukosta VII ja kuvasta 12 on nähtävissä syötettävän aktiivihiilen ominaispinta-alan vaikutus ominaiskapasitanssiin. Ilman hiilipohjaisia aktiivisia aineita elektrodien kapasitanssit ovat karkeaa (700 m²/g) aktiivihiiliraetta käytettäessä 4,0 F/g ja hienoa (1200 m²/g) aktiivihiilijauhetta käytettäessä 3,6 F/g. Hiilimustan ja aktiivihiilen yhdistelmiä käytettäessä ominaiskapasitanssit ovat karkealla aktiivihiilellä 28,0 F/g ja hienolla aktiivihiilellä 9,8 F/g. Selkeästi korkeimmat arvot ovat MWCNT:n ja aktiivihiilen yhdistelmäkomposiiteissa, joissa ominaiskapasitanssit ovat karkealla aktiivihiilellä 90,6 F/g ja hienolla aktiivihiilellä 68,5 F/g.

6.2.3 Selluloosakuitujen vaikutus ominaiskapasitanssiin

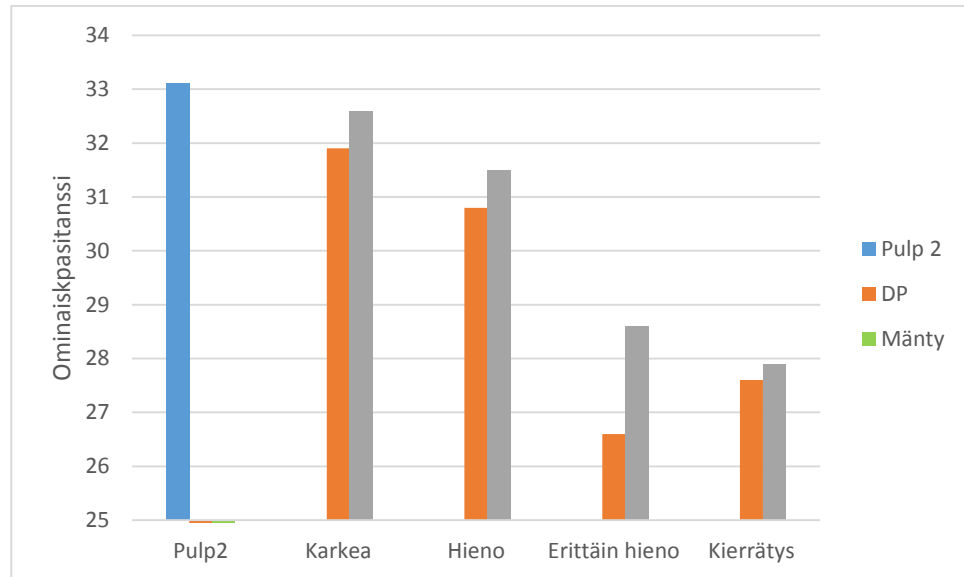
Selluloosan esikäsitteilyn vaikutusta sekoitukseen tutkittiin eri sellugeelilaaduilla, joiden massakonsentraatio oli ~2,5 %. Käytettyjä sellulaatuja olivat selluloosakuitu (Pulp 2), liukosellu (DP) ja mäntysellu (Pine). Liukosellua ja mäntysellua oli neljää laatua,

jotka olivat karkea (coarse), hienonnettu (fine), erittäin hieno (finest) ja kierrätyskuitu (WD). Sellugeelit sekoitettiin MWCNT-märkäpastaan (7 m-%) 10 min mekaanisella sekoituksella ja 30 min sonikointiajoilla. Kuivien elektrodien massakonsentraatio oli aktiiviaineella 25 % ja selluloosa 75%. Mittaustulokset on esitetty taulukossa VIII.

Taulukko VIII. Selluloosalaatujen vaikutus aktiiviaineiden ominaiskapasitanssiin. Aktiivimateriaalina MWCNT, jonka konsentraatio kuivassa kakussa 25 m-% ja selluloosan konsentraatio 75 m-%. MWCNT-syötettäessä 7m-% märkäpasta. Rootoristaattorin sekoitusaika 10 min ja sonikointiaika 30 min. Mittaukset 30 m-% KOH-vesielektrolyytillä.

Sellulaatu	Cs [F/g]
Pulp 2	33,1
DP coarse gel	31,9
DP fine gel	30,8
DP finest gel	26,6
DP WD pulp	27,6
Pine coarse gel	32,6
Pine fine gel	31,5
Pine finest gel	28,6
Pine WD pulp	27,9

Taulukon VIII arvoista piirrettiin pylväskuvaajat, jotka on esitetty kuvassa 13 havainnoimaan sellukuidun laadun vaikutusta ominaiskapasitanssiin.



Kuva 13. Selluloosalaatujen vaikutus aktiiviaineiden ominaiskapasitanssiin. Aktiivimateriaalina MWCNT, jonka konsentraatio kuivassa kakussa 25 m-% ja selluloosan konsentraatio 75 m-%. MWCNT-syötettäessä 7m-% märkäpastaa. Rootoristaattorin sekoitusaika 10 min ja sonikointiaika 30 min. Mittaukset 30 m-% KOH-vesielektrolyytillä.

Taulukosta VIII ja kuvasta 13 on nähtävissä, että korkein ominaiskapasitanssi saadaan käytettäessä rakennemateriaalina selluloosakuitua, joista tehtyjen arkkien ominaiskapasitanssiksi mitattiin 33,1 F/g. Liukosellusta ja mäntysellusta tehtyjen arkkien ominaiskapasitanssit heikkenivät pääsääntöisesti kuitulaadun hienousasteen lisääntyessä karkeasta erittäin hienoon. Karkeista kuiduista valmistettujen arkkien ominaiskapasitanssiksi mitattiin liukosellulle 31,9 F/g ja mäntysellulle 32,9 F/g. Liukosellusta (DP) tehdyistä arkeista mitattiin pääsääntöisesti heikompia ominaiskapasitansseja kuin mäntysellulla. Suurin ero sellulaatujen välillä erittäin hienolla sellulaadulla, joissa liukosellulle mitattiin 26,6 F/g ominaiskapasitanssi ja mäntysellulle 28,6 F/g ominaiskapasitanssi. Pienin ero kuitulaatujen välillä oli kierrätyskuidulla, jossa liukosellulle mitattiin 27,6 F/g ja mäntysellulle 27,9 F/g ominaiskapasitanssit.

6.2.4 Seossuhteiden vaikutus ominaiskapasitanssin

Aktiivihiilen, MWCNT:n ja selluloosakuitujen seossuhteiden vaikutusta elektrodikomposiittien ominaiskapasitanssiin tutkittiin testeissä, joissa komposiittimetriaalien seossuhteita vaihdettiin kuudessa eri koepisteessä. Kaikissa koepisteissä mekaaninen sekoitusaika roottoristaattorilla oli 10 min ja sonikointiaika 30 min. Seossuhteet ja mitaustulokset on esitetty taulukossa IX.

Taulukko IX. Seossuhteiden vaikutus ominaiskapasitanssiin. Karkea aktiivihiili C4386 (AC), MWCNT ja sellukuitu (Pulp 2). MWCNT syötettäessä 7 m-% märkämpää ja aktiivihiili kuivaa raetta. Mekaaninen sekoitusaika 10 min ja sonikointiaika 30 min. Mittaukset 30 m-% KOH-vesielektrolyytillä.

Suhde [AC:MWCNT:Pulp 2]	Cs [F/g]
4:1:4	70,9
4:1:2	76,0
4:1:6	77,1
3:2:4	57,8
2:3:4	48,5
1:4:4	37,7

Taulukosta IX on nähtävissä komposiittimateriaalien seossuhteiden vaikutus aktiivisen aineen ominaiskapasitanssiin. Suurimmat kapasitanssiin arvot on mitattu arkeilla, joissa aktiivihiilen määrä on nelinkertainen MWCNT:hen verrattuna. Ominaiskapasitanssien arvo laskee selvästi, kun aktiivihiilen suhteellinen pitoisuus pienenee, ja ominaiskapasitanssi on heikoimmillaan aktiivihiilen määrän ollessa neljä kertaa alhaisempi suhteessa aktiivimateriaalin määrään. Selluloosakuitujen suhde aktiivimateriaaliin ei tulosten perusteella vaikuta yhtä merkittävästi ominaiskapasitanssiin, sillä ominaiskapasitanssin seuraa aktiivihiilen ja MWCNT:n suhdetta.

6.2.5 Elektrolyytin vaikutus ominaiskapasitanssiin

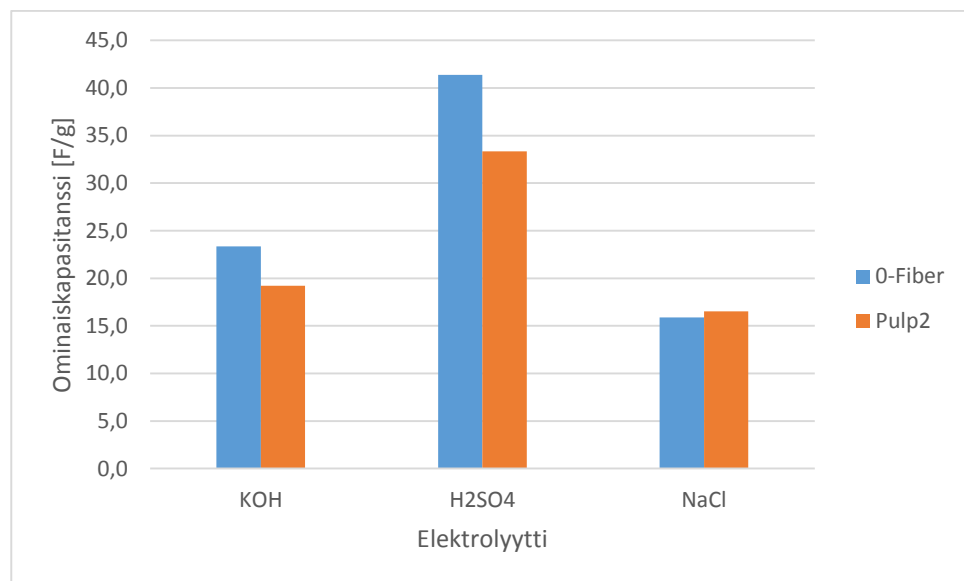
Vesielektrolyytin vaikutusta elektrodiaarkkien ominaiskapasitansseihin tutkittiin elektrodiaarkeilla, jotka sisälsivät kuivina 25 m-% MWCNT-materiaalia, jota oli sekoitettu kuitumateriaalin kanssa 5 min mekaanisella sekoitusajalla ja 60 min sonikointiajalla.

Elektrodiarkkeja oli kahta tyyppiä jotka erosivat kuitumateriaalin perusteella. Rakennemateriaaleina käytettiin käsittelemätöntä 0-kuitua ja sellukuitu (Pulp 2). Tutkittavia elektrolyyttejä olivat 6,8 mol/L KOH-vesiliuos, 1 mol/L H₂SO₄-vesiliuos ja 2,5 mol/L NaCl-vesiliuos. Taulukossa X on esitetty elektrolyyttitestien mittaustulokset.

Taulukko X. Elektrolyyttiliuoksen vaikutus ominaiskapasitanssiin. KOH 6,8 mol/L, H₂SO₄ 1 mol/L, NaCl 2,5 mol/L

Kuitu	Elektrolyytti	Cs [F/g]
0-Kuitu	KOH	23,4
Pulp2	KOH	19,2
0-Kuitu	H ₂ SO ₄	41,4
Pulp2	H ₂ SO ₄	33,3
0-Kuitu	NaCl	15,9
Pulp2	NaCl	16,5

Taulukon X arvoista piirrettiin pylväskaavaajat, jotka on esitetty kuvassa 14 havainnoimaan elektrolyyttien vaikutusta elektrodiarkkien sähkönvarauskykyyn.



Kuva 14. Elektrolyyttiliuoksen vaikutus ominaiskapasitanssiin. KOH 6,8 mol/L, H₂SO₄ 1 mol/L, NaCl 2,5 mol/L

Taulukosta X ja kuvasta 14 on nähtävissä elektrolyyttiliuosten selvä vaikutus elektrodiarkkien ominaiskapasitanssiin. Korkeimmat ominaiskapasitanssin arvot on mitattu

H₂SO₄-elektrolyytillä, jolloin ominaiskapasitanssi on 0-kuidun ollessa rakennemateriaalina 41,3 F/g ja sellukuidulla 33,3 F/g. KOH-elektrolyytti tuottaa 0-kuidulla 23,4 F/g ominaiskapasitanssin ja sellukuidulla (Pulp 2) 19,2 ominaiskapasitanssin. NaCl-elektrolyytti tuotti alhaisimmat ominaiskapasitanssin arvot, 0-kuidulla 15,9 ja sellukuidulla 16,5 F/g ominaiskapasitanssin.

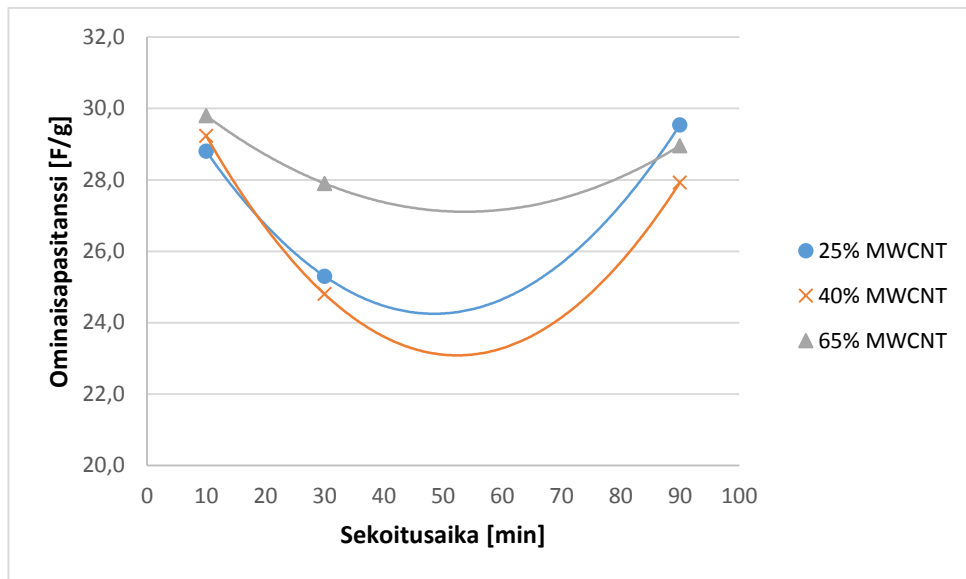
6.2.6 Sonikointiajan vaikutus ominaiskapasitanssiin

Sonikointiajan vaikutusta elektrodikomponenttien sekoitusprosessissa tutkittiin 10, 30 ja 90 min sekoitusajoilla. Kokeet suoritettiin sekoittamalla Pulp 2 sellugeeliä ja MWCNT-märkäpastaa, jonka kiintoainepitoisuus oli 7 m-%. Mittaukset tehtiin kolmelle eri elektrodityypille, joiden MWCNT:n konsentraatio oli kuivana 25, 40 ja 65 %. Kaikkia sonikointiaikoja edelsi 10 min mekaaninen sekoistus roottoristaattorilla. Sonikointikokeiden tulokset on esitetty taulukossa XI.

Taulukko XI. Sonikointiajan vaikutus ominaiskapasitanssiin eri MWCNT-konsentraatioilla. 10 min mekaaninen sekoitus roottoristaattorilla ennen sonikointia. MWCNT syötettäessä 7 m-% märkäpastaa ja sellugeeli Pulp 2:ta. Mittaukset 30 m-% KOH-vesielektrolyytillä.

CNT- pitoisuus [m-%]	Sonikointiaika [min]	C _s [F/g]
25	10	28,8
25	30	25,3
25	90	29,5
40	10	29,2
40	30	24,8
40	90	27,9
65	10	29,8
65	30	27,9
65	90	29,0

Taulukon XI arvoista piirrettiin myös kuvaajat, jotka on esitetty kuvassa 15 havainnoimiseksi sonikointiajan vaikutusta eri aktiiviainepitoisuuksien ominaiskapasitanssiin.



Kuva 15. Sonikointiajan vaikutus ominaiskapasitanssiin eri MWCNT-konsentraatioilla. 10 min mekaaninen sekoitus roottoristaattorilla ennen sonikointia. MWCNT-syötettäessä 7m-% märkähpastaa ja sellugeeli Pulp 2:ta. Mittaukset 30 m-% KOH-vesielektrolyytillä.

Taulukosta XI ja kuvasta 15 on nähtävissä sonikointiajan vaikutus elektrodiarkkien aktiivisten aineiden ominaiskapasitanssiin. Kaikilla massakonsentraatioilla sekoitettaessa ominaiskapasitanssin havaitaan laskevan lisättäessä sonikointiaikaa 10 min ajasta 30 min aikaan: ominaiskapasitanssi laskee merkittävästi 25 m-% konsentraatiolla 28,8 F/g arvosta 25,3 F/g arvoon ja 40 m-% konsentraatiolla 29,2 F/g arvosta 24,5 F/g arvoon. Konsentraation ollessa 65 m-% muutos oli heikoin ominaiskapasitanssin laskiessa 29,8 F/g arvosta 27,9 F/g arvoon. Kuitenkin 30 min jälkeen ominaiskapasitanssin havaitaan nousevan merkittävästi sonikointiajan pitkittyessä 90 min aikaan. Ominaiskapasitanssi nousi 25 m-% konsentraatiolla 29,5 F/g arvoon, 40 m-% konsentraatiolla 27,9 F/g arvoon ja 65 m-% konsentraatiolla 29,0 F/g arvoon.

6.2.7 Mekaanisen sekoituksen vaikutus ominaiskapasitanssiin

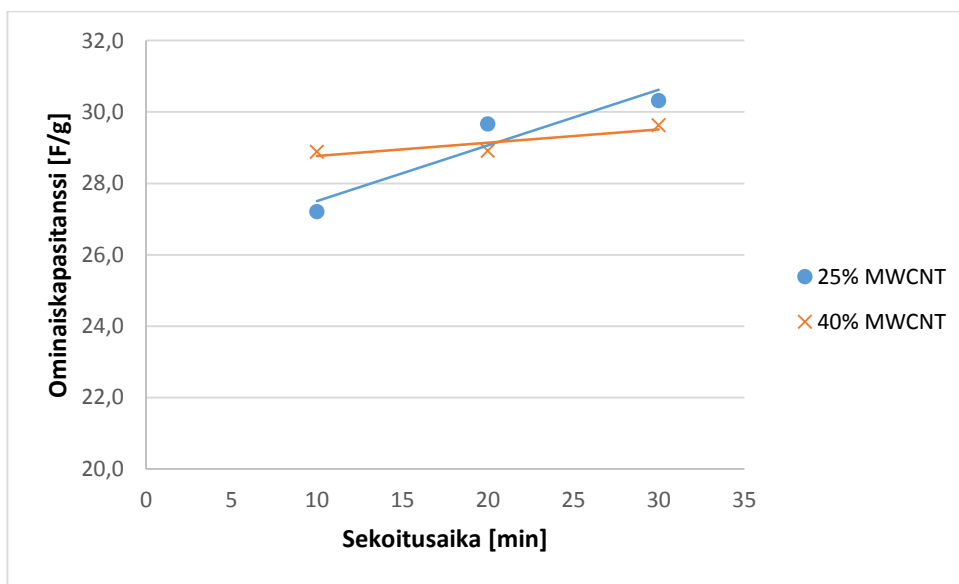
Mekaanisen roottoristaattorisekoituksen vaikutusta elektrodikomponenttien sekoitusprosessiin tutkittiin 10, 20 ja 30 min sekoitusajoilla. Kokeet suoritettiin sekoittamalla Pulp 2 sellugeeliä ja MWCNT-märkähpastaa, jonka kiintoainepitoisuus oli 7 m-%. Mit-

taukset tehtiin kolmelle eri elektrodityypille, joiden MWCNT:n konsentraatio oli kuivana 25, 40 ja 65 %. Sekoituksen jälkeen suspensio suodatettiin suoraan arkeiksi ilman sonikointia. Roottoristaattorin sekoituskokeiden tulokset on esitetty taulukossa XII.

Taulukko XII. Mekaanisen sekoituksen vaikutus ominaiskapasitanssiin eri MWCNT-konsentraatioilla. Ei sonikointia mekaanisen sekoituksen jälkeen. MWCNT-syötettäessä 7m-% märkäpastaa ja sellugeeli Pulp 2:ta. Mittaukset 30 m-% KOH-vesielektrolyytillä.

CNT- pitoisuus [%]	Sekoitusaika [min]	C _s [F/g]
25	10	27,2
25	20	29,7
25	30	30,3
40	10	28,9
40	20	28,9
40	30	29,6

Taulukon XII arvoista piirrettiin myös kuvaajat, jotka on esitetty kuvassa 14 mekaanisen sekoituksen vaikutuksen havainnoimiseksi eri aktiiviainepitoisuuksien ominaiskapasitanssiin.



Kuva 16. Mekaanisen sekoituksen vaikutus ominaiskapasitanssiin eri MWCNT-konsentraatioilla. Ei sonikointia, ja sellugeelinä on käytetty Pulp 2:ta. Mittaukset 30 m-% KOH-vesielektrolyytillä.

Taulukosta XII ja kuvasta 16 on nähtävissä roottoristaattorisekoituksen vaikutus elektrodien ominaiskapasitanssiin eri aktiivianeen massakonsentraatioilla kuivassa elektrodissa. Massakonsentraation ollessa 25 % ominaiskapasitanssi nousee selkeästi 27,5 F/g arvosta 30,3 F/g arvoon, kun sekoitusaikaa pitkitetään 10 min ajasta 30 min aikaan. Käyrästä on kuitenkin havaittavissa muutoksen hieno hidastuminen. Massakonsentraation ollessa 40 % ominaiskapasitanssi nousee heikommin 28,6 F/g arvosta 29,6 F/g arvoon. Ominaiskapasitanssien tasaista nousua selittää molemmilla konsentraatioilla roottoristaattorin toimintaperiaate, joka tuottaa suuria leikkausnopeuksia suspensioon. Suurilla leikkausnopeuksilla agglomeraatit pilkkoutuvat nopeammin kuin syntyvät, joten aktiivinen pinta-ala kasvaa sekoitusajan pitkittyessä nostaen aktiivianeen ominaiskapasitanssia.

6.2.8 Kokonaissekoitusajan vaikutus ominaiskapasitanssiin

Kokonaissekoitusajan vaikutusta elektrodikomponenttien sekoittumiseen tutkittiin 5 ja 25 min mekaanisen sekoituksen ajoilla sekä 5 ja 60 min sonikointajoilla. Kokeissa oli neljä koepistettä, joissa käytettiin edellä mainittuja aikoja. Kokeet suoritettiin sekoittamalla Pulp 2 sellugeeliä, karkeaa aktiivihiliraetta (C2889) ja MWCNT-märkäpastaa, jonka kiintoainepitoisuus oli 7 m-%. Mittaukset tehtiin arkeille, joiden aktiivianeiden massakonsentraatio oli kuivana 40 % aktiivihililtä ja 10 % MWCNT:tä. Kokonaissekoitusaikakokeiden tulokset on esitetty taulukossa XIII.

Taulukko XIII. Kokonaissekoitusajan vaikutus ominaiskapasitanssiin. MWCNT:n määrä 10 m-%, karkean aktiivihilien määrä 40 m-%, ja sellugeelinä on käytetty Pulp 2:ta. MWCNT-syötettäessä 7 m-%. Mittaukset 30 m-% KOH-vesielektrolyytillä.

Roottoristaattori [min]	Sonikointi [min]	Cs [F/g]
5	5	77,8
5	60	79,9
25	5	79,6
25	60	79,9

Taulukosta XIII on nähtävissä kokonaissekoitusajan vaikutus aktiivimateriaalien ominaiskapasitanssiin. Kokonaissekoitusajan ollessa 10 min (roottoristaattori 5 min ja sonikointi 5 min) komposiittisekoituksen ominaiskapasitanssi saa alimman arvon 77,8 F/g. Kokonaissekoitusajan kasvaessa yli 30 min (roottoristaattori 25 min ja sonikointi 5 min) aikaan ominaiskapasitanssi nousee 77,6 F/g arvoon. Ominaiskapasitanssi ei nouse merkittävästi enää 65 min kokonaissekoitusajalla (roottoristaattori 5 min ja sonikointi 60 min) ja 85 min kokonaissekoitusajalla (roottoristaattori 25 min ja sonikointi 60 min) kapasitanssien ollessa samanarvoiset 79,9 F/g.

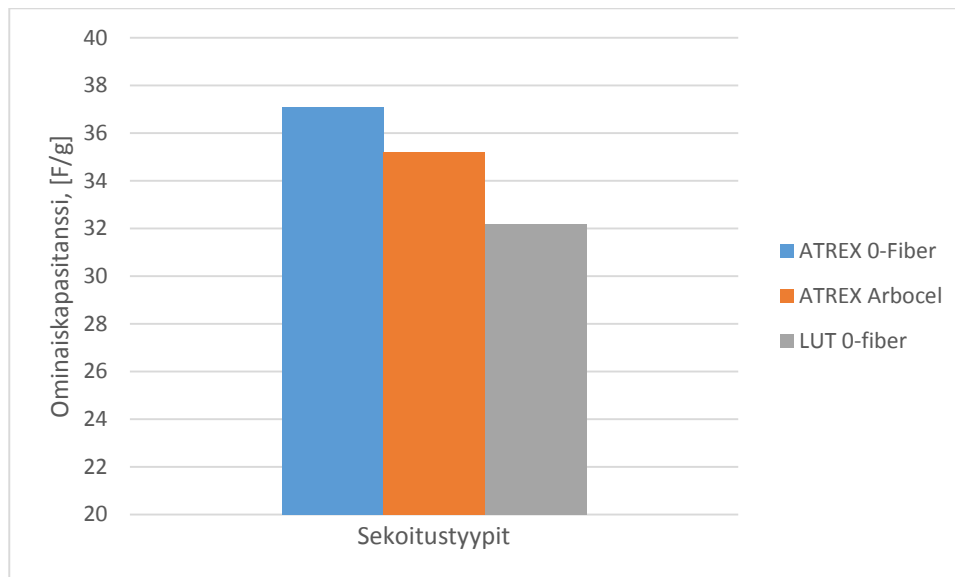
6.2.9 Valmistusprosessin skaalaustesti

Prosessin skaalausta varten mitattiin ominaiskapasitanssit arkeista, joiden massat oli sekoitettu teollisen mittakaavan ATREX® G30 -laitteistolla. Arkit koostuivat aktiiviaineesta ja selluloosakuiduista, ja niitä oli kahta tyyppiä, jotka erosivat kuitulaadultaan. Käytetyt laadut olivat käsittelemätön 0-kuitu ja kaupallinen Arbocel®-kuitu. Aktiiviaineena oli käytetty kuivaa MWCNT-jauhetta, joiden massakonsentraatiot kuivissa elektrodiarkeissa olivat 40 %. Molemmista ATREX®-sekoituksissa oli sekoitettu 10 L massaa, joka kierrätettiin laitteiston läpi neljä kertaa 2 m³/h virtausnopeudella yhteensä 5 min. Skaalausvertailua varten valmistettiin laboratoriomittakaavassa vastaavilla koostumuksilla arkkisarja (LUT), joissa 200 mL massa sekoitettiin 10 min mekaanisella roottoristaattorisekoituksella ja 30 min sonikointiajalla. ATREX®-sarjojen ja LUT-sarjan ominaiskapasitanssien mittaustulokset on esitetty taulukossa XIV.

Taulukko XIV. Skaalaustestien tulokset. ATREX®-sarjoissa 10 L massan sekoitus neljä kertaa 50 s sekoitusajalla. Kuiva-aineen massasta 40 % kuivaa MWCNT-jauhetta ja 60 % selluloosakuitua. LUT-sarjassa vastaavat pitoisuudet kuivalla MWCNT-jauheella ja 0- kuidulla. LUT-sarjojen sekoitus 200 ml tilavuiselle suspensiolle 10 min mekaanisella sekoituksella ja 30 min sonikointiajalla.

Sarja	Kuitu	Cs [F/g]
ATREX®	0-kuitu	37,1
ATREX®	Arbocel®	35,2
LUT	0-kuitu	32,2

Taulukon XIV arvoista piirrettiin pylväsdiagrammit, jotka on esitetty kuvassa 17 skaalausvertailua varten.



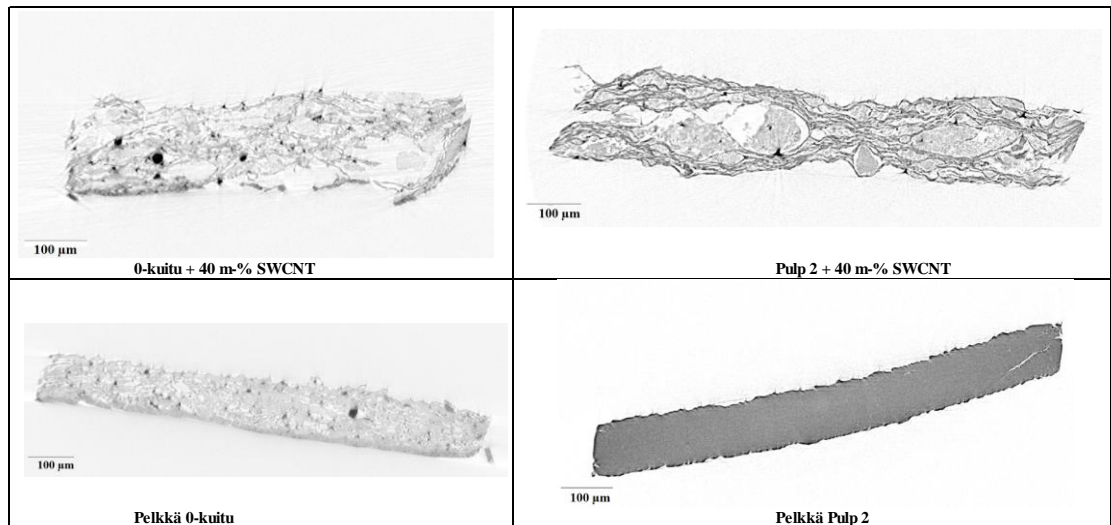
Kuva 17. Skaalaustestien tulokset. ATREX®-sarjoissa 10 L massan sekoitus neljä kertaa 50 s sekoitusajalla. Kuiva-aineen massasta 40 % kuivaa MWCNT-jauhetta ja 60 % selluloosakuitua. LUT-sarjassa vastaavat pitoisuudet kuivalla MWCNT-jauheella ja 0- kuidulla. LUT-sarjojen sekoitus 200 ml tilavuiselle suspensiolle 10 min mekaanisella sekoituksella ja 30 min sonikointiajalla.

Taulukosta XIV ja kuvasta 17 on nähtävissä, että ATREX® 30G-laitteella suoritettulla skaalatulla sekoituksella ja 0-kuidun toimiessa rakennemateriaalina saavutettiin korkein ominaiskapasitanssi 37,2 F/g arvolla. Vastaavalla sekoituksella Arbocel®-kuidusta valmistettujen arkkien ominaiskapasitanssiksi mitattiin 35,2, F/g. Heikoin ominaiskapasitanssin mitattiin laboratoriomittakaavan sekoituksella 0-kuidusta valmistetuista arkeista, joissa ominaiskapasitanssi oli heikoin 32,2 F/g.

6.3 Aineiden levittyminen kuitujen pinnoilla

Aineiden levittymistä varten tarkasteltiin myös röntgentomografialla kuvattuja yksittäisiä kuituja. Kuituja oli kahta tyyppiä: käsittelemätön 0-kuitu ja Pulp 2-kuitu. Molemmat kuitulaadut oli kuvattu ilman aktiiviaineita ja sen jälkeen kun ne oli sekoitettu

aktiiviaineisiin. Aktiiviaineena oli käytetty kuivaa SWCNT-jauhetta, jonka konsentraatio kuivatussa seoksessa oli 40 m-%. Sekoitus oli tehty 5 min mekaanisella sekoituksella ja 30 min sonikoinnilla. Röntgentomografiakuvat on esitetty kuvassa 18, jossa ylemmät kuvat ovat kuidun ja SWCNT:n sekoksesta ja alemmat kuvat pelkistä kuiduista. O-kuidusta otetut kuvat ovat vasemmalla puolella ja Pulp 2 kuiduista otetut kuvat ovat oikealla puolella.



Kuva 18. Röntgentomografiakuvat kuitujen poikkileikkauksista. Vasemmalla yläkulmassa 0-kuidun ja SWCNT-jauheen seos. Oikealla yläkulmassa Pulp 2:n ja SWCNT-jauheen seos. Vasemmassa alakulmassa 0-kuitu ilman aktiiviainetta ja oikeassa alakulmassa Pulp 2-kuitu ilman aktiiviainetta.

Kuvasta 18 on nähtävissä selkeät erot yksittäisten kuitujen välillä. Pelkästä 0-kuidusta otettu kuva osoittaa 0-kuidun olevan hieman huokoista materiaalia, jossa huokokset ovat jakautuneet tasaisesti. Kuidun pinnalla on pieninä mustina pisteinä esiintyviä materiaalikeskittymiä, jotka ovat ilmeisemmin fibrilleistä muodostuneita flokkeja. 0-kuidun ja SWCNT:n seksestä otettu kuva eroaa pelkästä 0-kuidusta siten, että kuitu on selvästi harvempaa. Huokokset ovat myös jakautuneet epätasaisemmin ja ne ovat pelkkään 0-kuituun verrattuna suurempia. Myös mustina pisteinä esiintyviä flokkeja on enemmän.

Pelkkää sellukuitua (Pulp 2) esittävä kuva osoittaa kuidun olevan hyvin homogeenistä materiaalia, jossa kuidun fibrillit ovat jakautuneet tasaisesti eikä kuidun rakennetta erota. Pulp 2 sellugeelin ja SWCNT:n seoksesta otettu kuva eroaa selvästi pelkästä Pulp 2 –kuidusta otetusta kuvasta. Kuidusta on tullut huokoinen ja siihen on tullut suuria onkaloita. Kuidun rakenteen tumma väristä on nähtävissä, että materiaali on hyvin tiivistä.

7 SEKOITUSPROSESSIN TUTKIMINEN

Komposiittimateriaalien sekoittumisen riittävyyden tutkimiseksi määritettiin energiadissipaatiot käytetyille sekoituslaitteille kokeellisesti. Lisäksi tehtiin virtaussimulointi roottoristaattorisekoittimelle paikallisen energiadissipaation määrittämiseksi.

7.1 Energiadissipaatioiden kokeellinen määrittäminen

Arkkien valmistuksessa käytettyjen sekoitusmenetelmien tutkimiseksi suoritettiin lämpötilamittaukset roottoristaattorille ja sonikaattorille sekoituksen aikana. Roottoristaattorille suoritettiin myös laskennallinen virtausmalli paikallisen tehonjakautumisen selvittämiseksi

Kokeissa määritettiin ultraäänisekoittimen (Sonopuls HD 2200) ja roottoristaattorisekoittimen (Ultra-Turrax IKA t-25) energiadissipaatiot. Käytettyjen laitteiden sekoitustehon oletettiin muuttuvan suoraan lämpöenergiaksi. Siten lämmöksi muuttuvaa sekoitustehoa (P) voidaan kuvata yhtälöllä

$$P = m_f \cdot c_p \cdot \frac{\Delta T}{t}$$

(17)

missä P sekoitusteho,
 m_f fluidin massa
 c_p aineen ominaislämpökapasiteetti,

ΔT lämpötilanmuutos,

t aika,

Koska energiadissipaatiolla tarkoitetaan tehonkulutusta massayksikköä kohden ($\varepsilon = P/m$), voidaan sekoituslaitteiden energidissipaatio määrittää lämpötilanmuutoksen avulla yhtälöllä

$$\varepsilon = c_p \cdot \frac{\Delta T}{t} \quad (18)$$

missä ε energiadissipaatio, W kg^{-1}

Kokeissa tutkittavat laitteet sekoittivat erillisissä astioissa panostoimisesti 0,2 L puhdasta vettä huoneenlämmössä 180 s ajan. Ultraäänisekoitin säädettiin 100 % teholle ja roottoristaattorin pyörimisnopeudeksi säädettiin 16 000 rpm. Ultraäänisekoitin asetettiin siten, että sekoituselementin kärki oli ~15 mm vedenpinnan alapuolella, ja roottoristaattori siten, että sekoitinelementin kärki oli ~15 mm etäisyydellä astian pohjasta. Veden lämpötila mitattiin sekoituksen alkamisajankohdasta 30 s väliajoin digitaalisella lämpömittarilla, jonka anturi oli astian reunan sisäpuolella puolivälissä vedenpinnan ja astian pohjan välistä etäisyyttä.

7.2. Mittaustulokset energiadissipaatiotesteistä

Testeissä tutkittiin mekaanisen roottoristaattorisekoittimen (Ultra Turrax IKA t-25) ja sonikaattorin (Sonopuls HD 2200) sekoituksen riittävyttä, jota varten määritettiin koekellisesti sekoitusprosessissa tapahtuvan energiadissipaatio eli sekoitustehon jakautuminen. Testeissä käytettiin puhdasta vettä sekoitettavana fluidina, jonka lämpötilan muutosta ajan suhteen sekoituksen edetessä. Mittaukset suoritettiin huoneenlämmössä. Lämpötilamittausten tulokset on esitetty liitteessä III. Keskimääräisten energiadissipaatioiden laskemiseksi käytettiin yhtälöä (18) ja tulokset on esitetty taulukossa XV.

Taulukko XV. Ultraäänisekoittimen ja roottoristaattorisekoittimien kokeellisesti mitatut keskimääräiset energidissipaatiot.

Sekoituslaite	Energidissipaatio [W/kg]
Sonopuls HD 2200	432
Ultra-Turrax IKA t-25	150

Taulukosta XV on nähtävissä että Sonopuls HD 2200 –sonikaattorille määritettiin korkea keskimääräinen energiadissipaatio, joka oli 432 W/kg. Ultra-Turrax IKA t-25 roottoristaattorisekoittimelle määritettiin lähes kolme kertaa pienempi keskimääräinen energiadissipaatio, joka oli 150 W/kg.

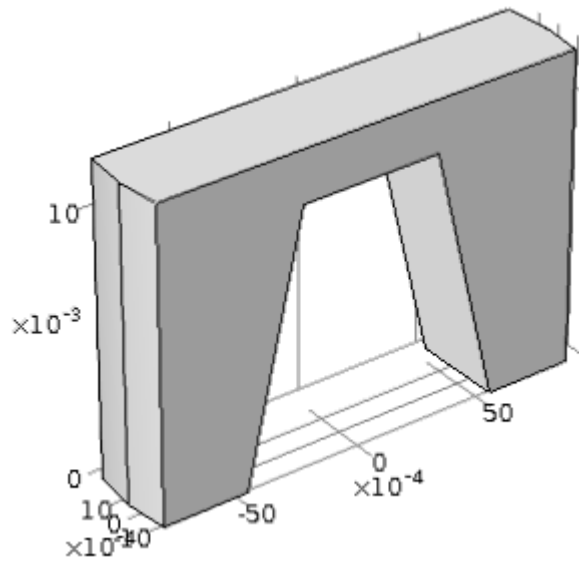
7.3 Roottoristaattorin sekoitusprosessin simulointi

Roottoristaattorin sekoitusprosessin laskennalliseen simulointi COMSOL Multiphysics® 4.4 – simulointiohjelmalla. Simulointi suoritettiin kolmiulotteisena mallina, joissa fysiikka-asetuksina käytettiin *Rotating Machinery, Turbulent, k-ε* -pohjaa. Menetelmänä simuloinnissa käytettiin *Frozen Rotor*-, eli pysäytetyn roottorin menetelmää.

7.3.2 Geometria

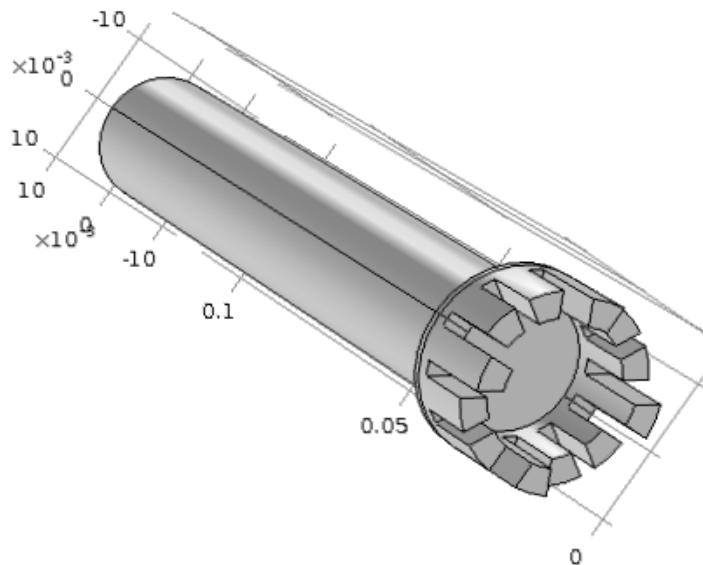
Roottoristaattorin virtaussimuloinnin geometria luotiin Ultra-Turrax IKA t-25 mallin dimensioiden mukaan. Tarkka kuvaus simulointimallin luomiseksi on esitetty liitteessä IV.

Roottoriksi mallinnettiin kaksihampainen ankkuroottori, jonka hampaat olivat sekoitusastian pohjaa kohti. Sen ulkoreunan halkaisija oli 17 mm, korkeus 12 mm ja paksuus 2 mm. Roottorin kolmiulotteinen malli on esitetty kuvassa 19.



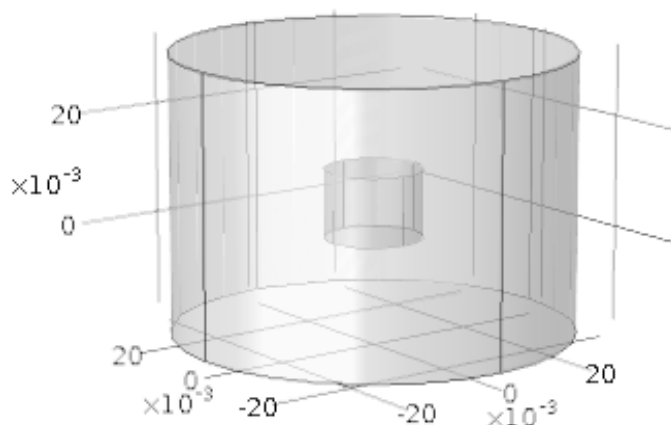
Kuva 19. 3D-malli IKA t-27 –sekoittimen roottorista. Mitta-asteikko millimetreinä.

Staattoriosaksi mallinnettiin 12-hampainen sylinterimäinen staattori. Staattorissa oli neljä 12 mm korkuista virtauksenestopalkkia ja kahdeksan 10 mm korkuista virtauksenestopalkkia. Ne oli sijoitettu tasaisesti siten, että pidempien palkkien väliin jäi kaksi lyhyempää palkkia. Välyksien välinen etäisyys oli 2 mm. Staattoripään ulkoreunojen halkaisija oli 25 mm. Staattoripään geometria on esitetty kuvassa 20



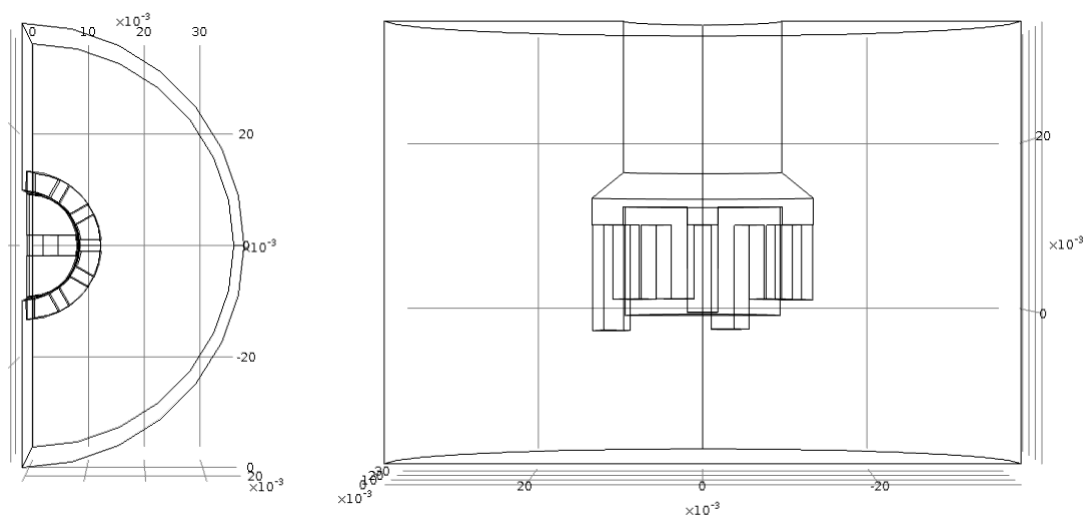
Kuva 20. 3D-malli IKA t-27 –sekoittimen staattorista. Mitta-asteikko millimetreinä.

Fluidin tilavuudeksi mallinnettiin kuvitellun sekoitusastian ääri rajojen mukainen sylinteri, jonka halkaisija oli 72 mm ja korkeus 50 mm. Sekoitusastiaa jäljittelevän sylinterin sisäpuolelle mallinnettiin pyörintätilavuudeksi sylinteri, jonka halkaisija oli 19,5 mm ja korkeus 14 mm. Fluidia ja pyörintätilavuutta jäljittelevät sylinterit on esitetty kuvassa 21.



Kuva 21. 3D-malli sekoitusastiasta. Mitta-asteikko millimetreinä.

Kappaleet yhdistettiin siten, että roottoriosaa jäi pyörintätilavuuden ja staattoriosan sisäpuolelle. Roottori ja staattoriosaa poistettiin laskentatilavuudesta, jolloin laskenta-alueeksi jäi fluidin ääri rajat säiliön ja roottoristaattorin reunoilla. Laskentatilavuus halkaistiin siten, että sekoitusastian pohjan poikkipinta-alasta jäi 180° kulma laskenta-alueeksi. Laskentatilavuus on esitetty kuvassa 22.

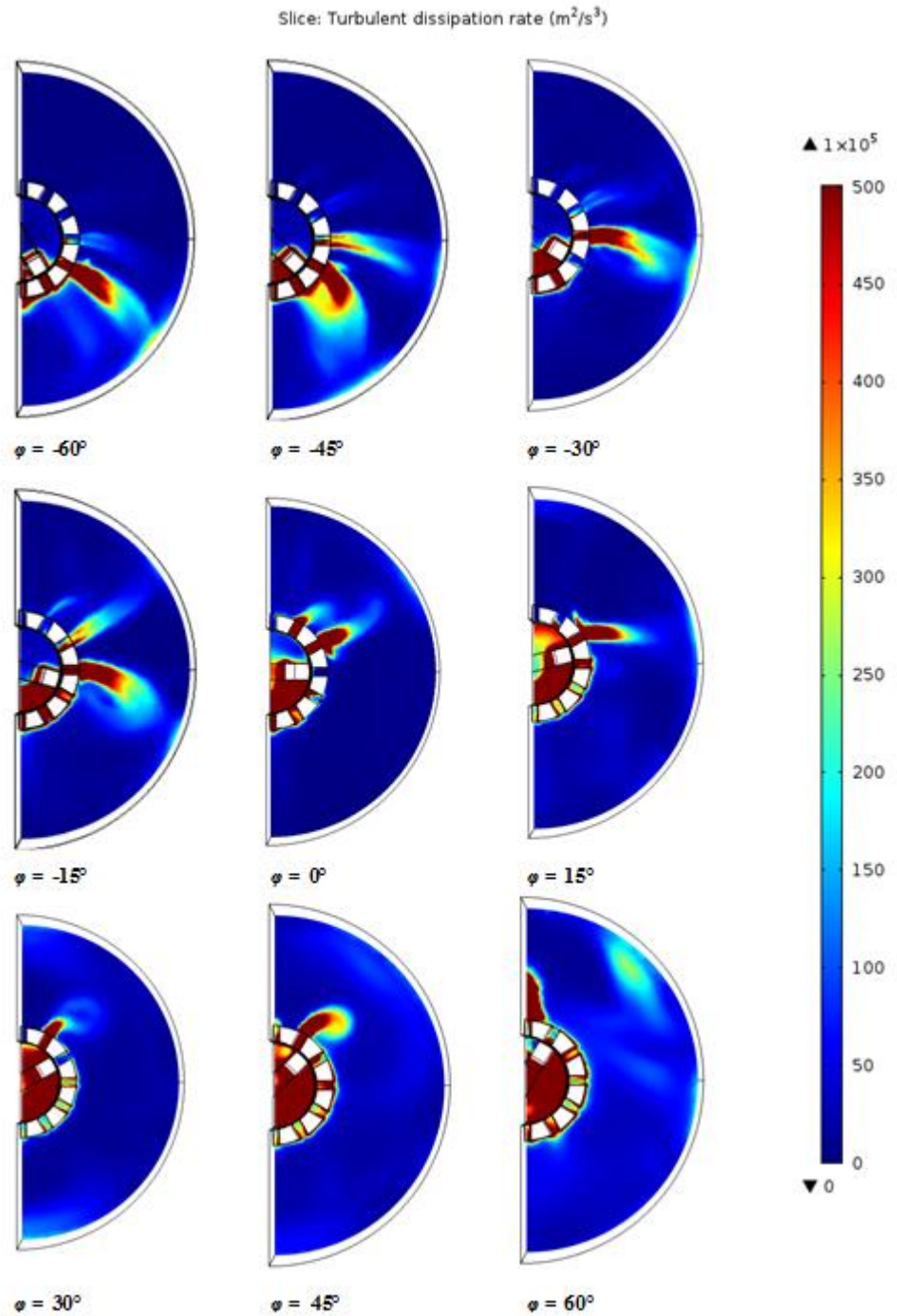


Kuva 22. Roottoristaattorisekoituksen simuloinnin laskentatilavuudet ylhäältä kuvattuna (vasen) ja sivulta kuvattuna (oikea)

Fluidin viskositeetiksi asetettiin veden viskositeetti ($0,0001 \text{ Pa s}$), sillä sekoitettavan massan tarkkaa viskositeettia ei ollut tiedossa, mutta sen tiedettiin olevan hyvin alhainen. Sekoitustilavuus asetettiin pyörimään pysty akselinsa ympäri $16\,000 \text{ rpm}$ pyörimisnopeudella.

7.4 Roottori-staattorin energiadissipaatioiden simulointitulokset

Roottoristaattorille suoritettiin simulaatio *Frozen Rotor* –menetelmällä, jossa kuvataan virtausilmiöitä, roottorin ollessa tietyssä asennossa. Simulointi suoritettiin yhdeksässä pisteessä, joissa roottorin asento muuttui 15° kulmassa. Virtaussimuloinnista tulostettiin poikkileikkauksena energiadissipaatiot fluidissa roottorin ollessa tietyssä kulmassa. Roottorin asento muuttui siten, että se oli kulmissa -60° , -30° , 0° , 30° ja 60° staattorin hampaiden kohdalla ja kulmissa -45° , -15° , 15° ja 30° staattorin välyksien kohdalla. Energiadissipaatioiden paikallinen jakautuminen on esitetty kuvassa 23, jossa roottorin liikkumissuunta on vastapäivään.

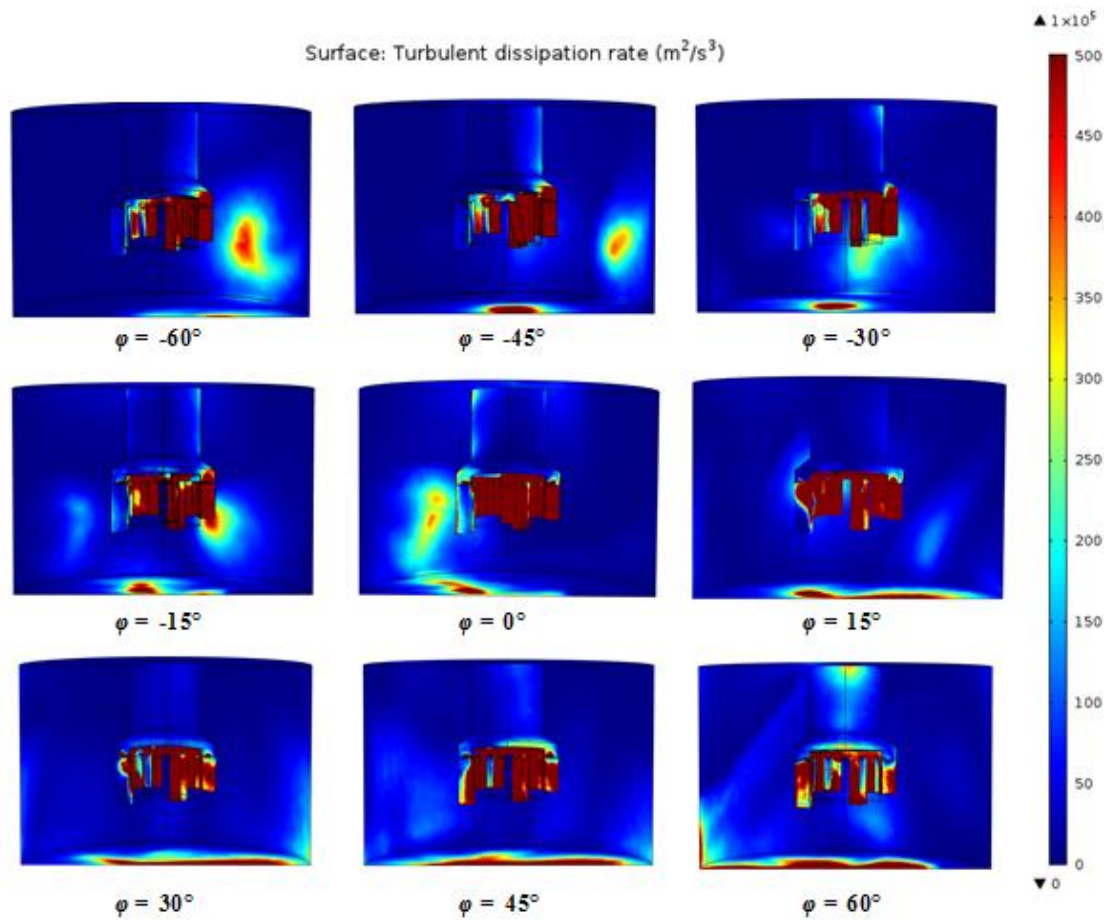


Kuva 23. Roottoristaattorisekoittimen (Ultra-Turrax IKA t-25) virtaussimuloinnista mallinnettu energiadissipaation paikallinen jakautuminen sekoitusastian poikkileikkauksesta. Roottorin pyörimisnopeus 16000 rpm vastapäivään ja fluidin viskositeetti mallinuksessa 0,001 Pa s.

Kuvasta 23 on nähtävissä säännönmukaisuutta roottoriosan puolikkaan pyyhkäistessä staattorin hampaiden ja välyksien ohitse. Kuvasta myös nähdään, ettei energia jakaudu simulaation pysäytyskuvien mukaan tasaisesti staattoriosan ollessa pysäytettynä.

Roottoriosan ollessa hampaan kohdalla asennoissa -45° , -15° , 15° ja 45° , kahden välyksen kohdalle pyörimissuunnassa eteenpäin syntyy selvästi suihku, jossa paikalliset energiadissipaatiot ylittävät asteikon ylärajan. Roottoriosan ollessa välyksen kohdalla asennoissa -60° , -30° , 0° , 30° ja 60° , suihkuja lähtee vain yhdestä välyksestä eteenpäin pyörimissuunnassa. Sen sijaan välyksessä, jonka kohdalla roottoriosan on, energiadissipaatio laskee hyvin alhaiseksi. Energiadissipaatiosuihkut saavat eri muodon kaikissa roottorin asennoissa. Myös staattorin sisäpuolella havaitaan selvää muutosta energiadissipaatioiden suhteen roottoriosan edetessä staattorin puolikkaalla. Pyörimissuuntaan nähden roottoriosan takapuolella on korkeat energiadissipaatiot kaikissa asennoissa, mutta roottoriosan etupuolella energiadissipaatioiden nähdään olevan alhaisia asentojen -60° ja 0° välillä, mutta asennon 15° jälkeen havaitaan roottoriosan etupuoleisella alueella olevan korkeiden energiatasojen leviämistä.

Simulaatioista tulostettiin myös energiadissipaatioiden jakautuminen kiinteille pinnoille. Tulokset energiadissipaatioiden jakautumisesta on esitetty kuvassa 24.



Kuva 24. Roottoristaattorisekoittimen (Ultra-Turrax IKA t-25) virtaussimuloinnista mallinnettu energiadissipaation paikallinen jakautuminen sekoitusastian ja roottoristaattorin pinnoilla. Roottorin pyörimisnopeus 16000 rpm ja fluidin viskositeetti mallinuksessa 0,001 Pa s.

Kuvasta 24 on nähtävissä staattoriosan ja sekoitusastian kiinteillä pinnoilla tapahtuva sekoitustehojen paikallinen jakautuminen. Kuvasta on nähtävissä, että korkeimmat energiatasot tapahtuvat staattoriosan sisällä ja sekoitusastian pohjalla, joissa energiadissipaatiot ylittävät asteikon ylärajan. Myös astian pystyreunalla staattoriosan vällyksiä vastapäätä on nähtävissä energiadissipaatioiden kasvua.

8 TULOSTEN TARKASTELU

8.1 Prosessiparametrien vaikutus

8.1.1 Hiilinanoputkien pitoisuus

Tulosten perusteella aktiiviaineen pitoisuuden kasvattaminen paransi aktiiviaineen ominaiskapasitanssia elektrodیارkeissa. Testitulosten perusteella MWCNT:n ja SWCNT:n pitoisuuksien vaikutukset erosivat voimakkuuksiltaan toisistaan. MWCNT tuotti pienilläkin pitoisuuksilla näkyvän ominaiskapasitanssin, mutta pitoisuuden kasvaessa ominaiskapasitanssi kasvoi heikosti. Sen sijaan SWCNT:n pitoisuus 5 m-% ja 10 m-% pitoisuuksilla oli lähes olematonta, mutta tämän jälkeen kasvoi voimakkaasti samoihin arvoihin kuin MWCNT:llä. Tämä voi johtua siitä, että pienillä SWCNT-konsentraatioilla ne muodostavat suuria konsentraatiogradientteja rakennekuitujen pinnoille.

Erot MWCNT:n ja SWCNT:n välillä voivat johtua aktiivimateriaalin rakenteesta. On myös mahdollista, että ominaiskapasitanssien erot voivat johtua aktiiviaineen muodosta, kun ne syötettiin prosessiin. Syötettäessä MWCNT oli 7 m-% märkäpastaa, kun SWCNT oli kuivaa jauhetta. Prosessiin syötettävän materiaalin kosteus on voinut vaikuttaa valmiiden agglomeraattien ja prosessoinnissa syntyvien agglomeraattien määrään.

Ominaiskapasitanssin positiivinen riippuvuus aktiiviaineiden pitoisuuksien kasvaessa voi selittyä sillä, että aktiiviaineen määrän kasvaessa myös hiilen ja varautuneiden partikkelien määrä kasvaa. Tällöin myös kondensaattorilla on suurempi kyky varata sähköenergiaa. On myös mahdollista, että aktiiviaineen ja selluloosakuitujen tuoman tartuntapinta-alan keskinäinen suhde vaikuttaa aktiiviaineen levittymiseen ja agglomeraattien muodostumiseen partikkelien pinnoilla.

8.1.2 Aktiivihiili ja aktiivimateriaali

Aktiivihiilitestien tulosten perusteella aktiivihiilen käyttö lisäaineena elektrodikomposiiteissa paransi aktiiviaineiden ominaiskapasitanssia. Testitulosten perusteella aktiivihiili ei itsestään ole kovinkaan sähkökemiallisesti aktiivista ainetta. Kuitenkin aktiivihiilen käyttö MWCNT:n kanssa paransi ominaiskapasitanssia lähes kolminkertaiseksi kuin vastaavilla seoksilla pelkällä MWCNT:llä. Koko kokeellisen osan korkeimmaksi ominaiskapasitanssiksi mitattiinkin 90,2 F/g, joka saatiin 10 m-% MWCNT:tä, 40 m-% aktiivihiiltä ($700 \text{ m}^2/\text{g}$) ja sellukuitua sisältävistä arkeista. Tämä voi johtua siitä, että aktiivihiilen sitoo MWCNT:tä herkemmin kuin selluloosakuidut, jolloin sähkökemiallisesti aktiivinen ala kasvaa laajemmaksi.

Hiilimustan, aktiivihiilen ja selluloosakuidun seoksesta valmistettujen arkkien ominaiskapasitanssit olivat hieman korkeampia kuin pelkästä aktiivihiilestä ja selluloosasta valmistettujen arkkien, mutta eivät läheskään yhtä korkeita kuin MWCNT:tä sisältävien arkkien. Erot hiilimusta- ja MWCNT-arkkien välillä voivat johtua niiden erilaisista rakenteista, Hiilimustapartikkelit ovat tiiviitä ja pallomaisia kappaleita, jolloin myös ominaispinta-ala voi jäädä heikoksi. MWCNT sen sijaan on pitkää ohutta nanoputkea, jolla on korkea ominaispinta-ala.

Tuloksista voidaan havaita, että aktiivihiilen ominaispinta-ala syötön aikana vaikutti ominaiskapasitanssien arvoihin. Ominaispinta-alan ollessa pienempi eli karkeilla aktiivihiilirakeilla saavutettiin säännönmukaisesti korkeammat ominaiskapasitanssin arvot kuin hienolla aktiivihiilijauheella. Mahdollinen syy voi olla, että karkea ja huokoinen aktiivihiili jauhautuu sekoituksen aikana hienoa aktiivihiilijauhetta paremmin muodostaen samalla enemmän uutta tartuntapinta-alaa aktiiviaineille.

8.1.3 Selluloosakuidut

Testeissä, joissa selluloosakuitujen laatu toimi prosessointiparametrina, havaittiin säännönmukaista muutosta ominaiskapasitanssiin selluloosakuitujen laadun muuttuessa. Selluloosatestien korkeimmat ominaiskapasitanssit mitattiin arkeilla, joissa oli käytetty sellukuitua (Pulp2) rakenneaineena. Tämä voi johtua siitä, että sellukuidun valmistusprosessi on ratkonut fibrillejä ja maksimoinut tartuntapinta-alan, mikä on mahdollisesti parantanut myös ominaiskapasitanssia.

Testitulosten perusteella mäntysellusta valmistetut arkit ovat liukosellusta valmistettuja parempia. Myös kuidun hienousaste vaikuttaa selvästi, sillä ominaiskapasitanssi heikkenee kuitujen hienontuessa karkeasta erittäin hienoksi. Tämä voi johtua siitä, että kuitujen prosessointimenetelmät ovat mahdollisesti kuluttaneet kuitujen pintoja samalla heikentäen niiden pintaominaisuuksia tai aiheuttaneet mikroflokkien syntymistä, jolloin myös aktiiviaineiden leviäminen kuitujen pinnoille on ollut heikompa. Myös kierrätyskuidut aiheuttavat melko heikon ominaiskapasitanssin. Myös tämä ilmiö voi johtua kierrätetyn kuidun kulumisesta ja pintaominaisuuksien heikkenemisestä.

8.1.4 Seossuhteet

Seossuhdetestien perusteella aktiivihiiltä on oltava ylimäärin aktiiviaineeseen verrattuna aktiivimateriaaleihin verrattuna korkean ominaiskapasitanssin saavuttamiseksi. Tulosten perusteella ominaiskapasitanssien arvot laskivat aktiivihiilen määrän laskiessa suhteessa aktiivimateriaaleihin. Sen sijaan selluloosan määrän suhde aktiivimateriaaleihin ei vaikuta yhtä merkittävästi kuin aktiivihiilen ja aktiivimateriaalien määrän suhde. Tulokset sopivat olettamukseen, että aktiivihiilen pinta sitoo CNT:tä herkemmin kuin selluloosa, mikä kasvattaa sähkökemiallisesti aktiivista pinta-alaa.

8.1.5 Sonikointi

Sonikointitestien perusteella sonikointiin käytetyllä ajalla on selvä vaikutus ominaiskapasitanssiin arkeissa, joissa käytettiin MWCNT:tä eri konsentraatioilla Pulp2-kuitujen kanssa. Kaikilla mitatuilla aktiiviainepitoisuuksilla ominaiskapasitanssi laski kun sonikointiaikaa pidennettiin 10 min ajasta 30 min aikaan. Kun sonikointiaikaa pidennettiin 90 min aikaan, ominaiskapasitanssien arvot nousivat lähes samoihin suuruuksiin kuin 10 min sonikointiajalla. Tämä voi johtua siitä, että 10 min sekoitusajoilla materiaalit ovat olleet jo riittävän sekoittuneita, mutta 30 min sekoitusajalla materiaalit ovat alkaneet agglomeroitua riittämättömän sekoittumisen vuoksi. Kuitenkin sonikointiajan pitkittyessä 90 min aikaan aktiivinen materiaali on mahdollisesti levittänyt kuitujen pinnoille ja agglomeraatit ovat pienentyneet.

Massakonsentraatioilla 25 % ja 40 % ei tulosten perusteella ollut merkittävää eroa. Sen sijaan 65 % massakonsentraatiolla ominaiskapasitanssi laski vähiten, kun sonikointiaika oli 30 min. Tämä tukee tuloksia, joiden perusteella konsentraatio vaikutti ominaiskapasitansseihin.

8.1.6 Mekaaninen sekoitus

Mekaanisella roottoristaattorisekoituksella tehdyissä testeissä havaittiin mekaanisella sekoituksella olevan vaikutusta ominaiskapasitansseihin arkeilla, jotka koostuivat MWCNT:stä ja Pulp2 –kuidusta. Sekoitusajan pitkittäminen paransi ominaiskapasitanssia lähes merkityksettömän vähän 28,9 F/g:sta 29,6/g:aan, kun massakonsentraatio oli 40 %, mutta massakonsentraation ollessa 25 % ominaiskapasitanssi kasvoi näkyvämmiin 27,2 F/g:sta 30,3 F/g:aan. Sekoitusajan ollessa konsentraatiot erosivat toisistaan siten, että suuremmalla massakonsentraatiolla oli parempi ominaiskapasitanssi. Kuitenkin sekoitusajan kasvaessa pienemmän massakonsentraation ominaiskapasitanssit kasvoivat suuremmiksi.

Ominaiskapasitanssien lineaarinen kasvu mekaanisen sekoituksen pitkittyessä johtuu todennäköisesti siitä, että mekaanisen sekoituksen suuren leikkausnopeudet tuottavat riittävän sekoituksen. Tällöin sekoituksen aikana materiaalit eivät myöskään ehdi muodostaa agglomeraatteja, jolloin aineet sekoittuvat hyvin jättäen suuren ominaispinta-alan ja korkean ominaiskapasitanssin.

8.1.7 Kokonaissekoitus

Kokonaissekoitusaikatestien perusteella mekaaniseen sekoitukseen ja sonikointiin käytetyllä kokonaisajalla on mahdollisesti merkitystä. Mekaanisen sekoituksen ollessa 5 min ja sonikoinnin ollessa 5 min ominaiskapasitanssi oli 77,8 F/g, kun taas suuremmilla kokonaissekoitusajoilla ominaiskapasitanssi oli lähes ominaiskapasitanssiyksikön verran suurempi. Kokeissa täytyy kuitenkin ottaa huomioon. Kokeissa oli kuitenkin käytetty MWCNT, aktiivihiilen ja Pulp2 sellukuidun seoskomposiittia, joilla saavutettujen korkeiden ominaiskapasitanssien keskenään suhteelliset erot olivat melko pieniä.

8.1.8 Skaalaus

Skaalaustestien perusteella on mahdollista kasvattaa elektrodiarkkien valmistusprosessia laboratoriomittakaavasta isompaan mittakaavaan. Testin perusteella ATREX®-laitteistolla valmistettujen arkkien ominaiskapasitanssit olivat jopa parempia kuin laboratoriomittakaavalla valmistettujen arkkien. ATREX®-laitteistolla valmistettujen 0-kuidun ja MWCNT:n seosmassasta valmistettujen arkkien ominaiskapasitanssit olivat jopa 37,1 F/g. Kaupallisesta Arbocel®-kuiduista valmistettujen arkkien ominaiskapasitanssi oli kaksi ominaiskapasitanssiyksikköä heikompi, mikä sopii yhteen selluloosakuitutestien tuloksiin, jossa hienojakoisempi kuitumateriaali tuotti huonomman ominaiskapasitanssin. Jatkokokeita varten olisi syytä testata ATREX®-laitteistolla samoja prosessiparametreja käyttäen massoja, joissa olisi aktiivihiiltä lisäaineena. Aiempien aktiivihiilitestien perusteella on mahdollista, että ominaiskapasitanssia olisi mahdollista kasvattaa suuremman skaalan laitteistoa käyttäen hyvinkin korkeaksi.

8.2 Sekoituksen riittävyys

Empiiristen sekoitustestien perusteella sonikaattori ja mekaaninen roottoristaattorisekoitin eroavat toisistaan sekoitukseen kuluvan tehon suhteen massayksikköä kohden. Molemmissa sekoituslaitteissa keskimääräinen energiadissipaatio oli hyvin korkea, mutta sonikaattorin energiadissipaatiot olivat kolme kertaa roottoristaattoria suurempia. Kirjallisuuden mukaan nanomateriaalien sekoitus vaatii korkeita energiadissipaatioita. Siten tulos poikkeaa aiemmin tehdystä päätelmästä, jonka mukaan sekoitus ei sonikaattorilaitteistolla ole riittävää sekoitusajan pitkittyessä 30 min aikaan, toisin kuin roottoristaattorisekoittimella, jossa sekoitus ei joko muutu tai paranee hieman mekaanisen sekoitusajan pitkittyessä.

Tarkasteltaessa roottoristaattorille tehtyjä simulointituloksien pysäytyskuvia nähdään, että roottoristaattorin sekoitusprosessissa energiadissipaatiot eivät jakaudu tasaisesti yksittäisellä ajanhetkellä. Tulosten perusteella suurimmat energiadissipaatioiden arvot ovat roottoristaattorin välittömässä läheisyydessä

Simulaatioiden mukaan roottorinpuolikkaan ollessa staattorin hampaan kohdalla kahdesta välyksestä eteenpäin pyörimissuuntaa kohti lähtee kaksi energidissipaatiosuihkua, joiden arvot ylittävät asteikon ylärajan (500 W/kg). Tätä tukevat kirjallisuuslähteiden tiedot siitä, että roottoriosan pyörimisen aiheuttama paine työntää fluidia välyksien kautta aiheuttaen suihkuvirtauksen. Korkeat energiadissipaatiosuihkut voivat mahdollisesti tarkoittaa suuria suihkuvirtauksen aiheuttamia leikkausnopeuksia. Roottorinpuolikkaan ollessa välyksen kohdalla, energiadissipaatiot laskevat hyvin alhaiselle tasolle. Kirjallisuuslähteiden mukaan roottoriosan aiheuttama imuvoima staattorin sisäpuolella ja välyksissä ei ole merkittävää, mutta kirjallisuuslähteisiin verrattuna simulaatioissa käytetään korkeaa 16 000 rpm pyörimisnopeutta kun esimerkiksi Utomon *et al.* (2009) tekemässä simulaatioissa käytetty pyörimisnopeus oli 14 000.

Simulaatioiden mukaan virtaussuihkut saavuttavat sekoitusastian seinämät, mikä näkyy astian pystyseinillä värittyminä astian pystyseinämillä. Kirjallisuuden mukaan

roottorin pyöriminen aiheuttaa imun astian pohjasta, mikä näkyy myös simulaatiosta tulostetuissa 3D-kuvissa punaisena värinä astian pohjalla.

Energiadissipaatioiden muodostamat kuviot poikkeavat toisistaan kaikissa roottorin asennoissa. Tämä voi selittyä staattorin muodolla, joka ei ole täysin symmetrinen simulointimallissa. On myös mahdollista, että roottorin geometrian muutos kolmiulotteisessa tilassa sen ollessa eri kulmissa pyörimisen aikana voi vaikuttaa *Frozen Rotor* mallilla tehtyyn simulaatioon.

9 JOHTOPÄÄTÖKSET

Työn tavoitteena oli tutkia selluloosapohjaisten elektrodiarkkien valmistusprosessia. Laboratoriotesteissä tutkittiin valmistusparametrien vaikutusta arkkien sähkönvarauskykyyn. Lisäksi laboratoriotesteissä tutkittiin valmistusprosessin skaalausta laajemman mittakaavan prosessiin.

Aktiivisen aineen massakonsentraatiot vaikuttivat suoraan ominaiskapasitanssiin. Suuremmilla aktiivimateriaalin pitoisuuksilla arkeissa voidaan kasvattaa ominaiskapasitanssia oletettavasti tiettyyn rajaan asti, jota ei testeissä määritelty.

Aktiivimateriaalit erosivat merkittävästi toisistaan. Yksittäisinä materiaalina parhaimman sähkönvarauskyvyn omasivat yksi- ja moniseinäiset hiilinanoputket (SWCNT ja MWCNT) verrattuna hiilimustaan. Erot yksittäisten materiaalien välillä johtuvat oletettavasti niiden keskenään erilaisista rakenteista.

Testien perusteella kuitenkin havaittiin, että korkeimmat saatiin yhdistämällä aktiivisia materiaaleja sekoitusprosessissa. Elektrodiarkkien sähkönvarauskykyä voitiin parantaa jopa kolminkertaiseksi karkean aktiivihiiilen (700 m^2) ja MWCNT:n komposiittiseoksella, joka oli korkeimmillaan $90,53 \text{ F/g}$. Testitulosten perusteella aktiivihiiiltä on oltava ylimäärin hiilinanoputkeen verrattuna, vaikka yksittäisenä aktiivimateriaalina hiilinanoputki oli paras.

Rakennemateriaalitestien osalta parhaimmat tulokset saavutettiin Pulp 2 –kuidun ollessa rakennemateriaalina. Röntgentomatografiakuvien perusteella Pulp 2 –kuitu oli erittäin homogeenistä, mikä voi selittää aktiivimateriaalien paremman levittymisen kuitujen pinnoille. Sen sijaan esimerkiksi 0-kuidun havaittiin olevan erittäin heterogeenistä. Muiden kuitujen osalta tulokset heikkenivät kuitukoon hienontuessa sekä kierrätyskuituja käytettäessä. Tämä voi johtua siitä, että kuidut ovat mahdollisesti vaurioituneet hienonnettaessa esikäsitelyssä tai kierrätyksessä.

Sekoitusaikatestien perusteella mekaanisen sekoituksen pitkittäminen parantaa vähäisessä määrin ominaiskapasitanssia. Tutkituilla mekaanisen sekoittimen parametreilla sekoitus oli todennäköisesti riittävää korkeiden leikkausnopeuksien vuoksi, jolloin aktiiviaineet eivät agglomeroituneet sekoituksen aikana vaan hajosivat pienemmiksi kasvattaen samalla aktiivista pinta-alaa. Sen sijaan sonikointikokeet osoittivat, että sonikoinnin pidentyessä ominaiskapasitanssit heikkenevät, mutta palaavat takaisin alkutilanteeseen. Tämä voi merkitä sitä, ettei sonikointi ole ehkä riittävällä tasolla, jolloin agglomeraatteja ehtii syntyä tietyssä sonikointiajassa ja aktiivinen pinta-ala pienenee.

Kokonaissekoitusaikaa tutkittaessa kuitenkin havaittiin, että yksittäisen sekoitusmenetelmän merkitys pienenee, kun sekoitukset suoritetaan sarjana. Tulosten perusteella yli 10 min mekaanisen sekoituksen ja sonikoinnin yhteissekoitusaikaa pidemmät sekoitusajat eivät enää merkittävästi vaikuta ominaiskapasitanssiin. Sekoitusten järjestyksen vaikutusta ei kuitenkaan tutkittu, vaan kaikki testeissä mekaaninen sekoitus suoritettiin ensin.

Skaalaustestien mukaan laajempaan mittakaavaan skaalatulla prosessilla on mahdollista tuottaa hyvän sähkönvarauskyvyn omaavia arkkeja. ATREX® -laitteistolla, sekoitetuilla 0-kuitua ja MWCNT:tä sisältävällä massa valmistettiin arkkeja, joiden ominaiskapasitanssit olivat jopa ~16 % korkeammat kuin laboratorioskaalalla valmiste-

tuissa arkeissa. Skaalauksen jatkokekeissa olisi syytä tarkastella esimerkiksi aktiivihii-
len lisäyksen vaikutusta laboratorioskaalan testien perusteella, sekä sekoitusajan opti-
moimista.

Sekoituslaitteiden kokeellisesti määritettyjen energiadissipaatioiden perusteella sekä mekaaninen sekoitus että sonikointi tuottavat korkeita dissipaatioasteita, mikä on tarpeellista nanokomposiittien sekoituksessa. Mekaanisen sekoituksen energiadissipaatio oli kuitenkin lähes kolme kertaa sonikointia pienempi. Kuitenkin roottoristaattorin k-e simulointimalleissa Frozen Rotor-laskentamenetelmällä saatiin erittäin korkeita paikallisia energiadissipaatioita, mikä mahdollisesti selittää mekaanisen sekoituksen paremmuuden sonikointiin verrattuna. Jatkotutkimukseen ehdotetaan simulointimallin tekemistä myös sonikoinnista paikallisten energiadissipaatioiden vertaamiseksi. Käytetty malli soveltui huonosti suoraan simulointiin materiaalien levittymisestä fluidissa roottoristaattorin monimutkaisen geometrian ja virtausgradienttitulosten yhteensovittamisen vaikeuden vuoksi. Tämän vuoksi jatkotutkimukseen ehdotetaan sopivan simulointimallin etsimistä esimerkiksi yksinkertaisemmilla geometrioilla ja pienemmän datamäärän yhteensovittamisella sekoituksen virtausolosuhteiden keskiarvoistamiseksi.

LÄHTEET

Aalto, H., Lyytikäinen, K., Murashko K., Laurila L., Koironen T., Backfolk K., Carbon Nanotube Supercellulose Supercapacitor, In: Power Electronics and Applications (EPE'14-ECCE Europe), 2014, 16th European Conference on, p. 5

Ali-Boucetta, H., Nunes, A., Sainz, R., Herrero M., Tian, B., Prato, R., Bianco, A. Asbestos-like pathogenicity of long carbon nanotubes alleviated by chemical Functionalization, In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 52(2013), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim p. 1-6

Ames, G., High shear mixing advances for foods, pharmaceuticals, cosmetics, *Processing's 2000 Mixing, Blending Size reduction Handbook*, 2000, pp. 1-4

BANDELIN Electronic GmbH & Co. KG, SONOPULS Ultrasonic Homogenizers, 18 9 2014. [Online], <http://bandelin.com/datenblaetter/sonopuls5732e.pdf>, [Viitattu 7.3.2015]

Béguin, F., Frackowiak, E., Supercapacitors: Materials, Systems and Applications, Wiley-VCH, Online, 2012, pp. 115-117

Bleda-Martínez, M-J., Maciá-Agulló, J.A., Lozano-Castelló, D., Morallón, D., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, A., Role of surface chemistry on electric double layer capacitance of carbon materials, In: *Carbon*, 43(2005), p. 2677

Bourne, J.R., Mixing in single-phase chemical reactors, in *Mixing in the process industries*, N. Harnby, E. M. F and A. W. Nienow, Eds., Eastbourne, 2001, pp. 189, 191

COMSOL Multiphysick®, The Navier-Stokes Application Mode, In: Modeling Guide – Version 3.5, 2005, <http://math.nju.edu.cn/help/mathhpc/doc/comsol/modeling.pdf>, [Viitattu 25.3.2015]

Dahm, M.M., Evans, D.E., Schubauer-Berigan, M.K., Birch, M.E., Fernback, J.E., Occupational Exposure Assessment in CarbonNanotube and Nanofiber Primary and Secondary Manufacturers, *Ann. Occup. Hyg.* 56(2011), 546-554

El Chaar, L., Iamont, L.A., El Zein, N., Review of photovoltaic technologies, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(2011), p. 2173

Frackowiak, E., Béguin, F., Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors, *Carbon*, 39(2001), pp. 937-939, 942

Gui, Z., Zhu, H., Gillette, E., Han, X., Rubloff, G.W., Hu, L., Lee, S.B., Natural Cellulose Fiber as Substrate for Supercapacitor., In: *ACS Nano*, 7(2013), pp. 6037-6038, 6044

Hall, S., Pacek, A.W., Kowalski, A.J., Cooke, M., Rothman, D., The effect of scale and interfacial tension on liquid-liquid dispersion in in-line Silverson rotor-stator mixers, *Chemical Engineering Research and Design*, 91(2013), p. 2161

Harnby, N., Introduction to mixing problems, In: *Mixing in the Process Industries*, Harnby N., Edwards, M.F., Nienow, A.W., Eds., Eastbourne, Butterworth-Heineman, 2001, pp. 9-10

Hatzell, K.B., Beidaghi, M., Campos, J.W., Dennison, C.R., Kumbur, E.C., Gogotsi, Y., A high performance pseudocapacitive suspension electrode for the electrochemical flow capacitor, In: *Electrochimica Acta*, 111(2013), pp. 888-889

IKA®-Werke GmbH & Co. KG, Data Sheet: S 25 N -25 G Dispersing element, 2015. [Online]. http://www.ika.com/owa/ika/catalog.product_downloads?iProduct=1713300&iCS=2&iProductgroup=177&iSubgroup=1, [Viitattu 7.3.2015]

Inagaki, M., Kang, F., Toyoda., M., Konno, H., Chapter 11 – Carbon Materials for, Electrochemicval Capacitors, *Advanced Materials Science and Engineering of Carbon*, 2014, pp. 237-238

Legay, M., Gondrexon, N., Le Person, S., Boldo, P., Bontemps, A., Enhancement of Heat Transfer by Ultrasound: Review and Recent Advances, *International Journal of Chemical Engineering*, 2011, pp. 2-3

Leong, T. Ashokkumar, M., Kentish, S., The Fundamentals of Power Ultrasound - A Review, *Acoustics Australia*, 39(2011), pp. 54-56, 60

Liew, K.M., Lei, Z.X., Zhang, L.W., Mechanical analysis of functionally graded carbon nanotube reinforced composites: A review, *Composite Structures*, 120(2015), p. 9

Lämmel, C., Scheiner, M., Weiser, M., Michaelis, A., Investigations of electrochemical double layer capacitor (EDLC) materials – a comparison of test methods, In: *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.*, 44(2013), pp. 641, 643-644

Jagaleesh, P., Murali, K., 2005, Application of Low-Re Turbulence Models for Flow Simulations past Underwater Vehicle Hull Forms, In: *Journal of Naval Architecture and Marine Engineering*, 2005, pp. 43-44

Monnier, H., Wilhelm, Delmas, H., Influence of ultrasound on mixing on the molecular scale for water and viscous liquids, *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 6, 1999, p. 68

Mufti, M., Lone., S.A., Igbal, S.J., Ahmad, M., Ismail, M., Super-capacitor based energy storage system for improved load frequency control, *Electric Power Systems Research*, 79(2009), pp. 227-229

Murashko, Kirill, LUT School of Energy Systems, Suullinen tiedonanto, 2/2015

Pandolfo, A.G., Hollencamp, A.F., Carbon properties and their role in supercapacitors, *Journal of Power Sources*, 157(2006), pp.12-14, 23

Presser, V., Dennison, C.R., Campos, J., Knehr, K.W., Kumbur, E.C., Gogotsi, Y., The Electrochemical Flow Capacitor: A New Concept for Rapid Energy Storage and Recovery, In: *Adv. Energy Mater.*, 2(2012), 895-890

Pushparaj, V.L., Shaljumon, M.M., Kumar, A., Murugesan, S., Ci, L., Vajtai, R., Linhart, R.J., Nalamasu, O., Ajayan, M., Flexible energy storage devices based on nanocomposite paper, *PNAS*, 104(2007), no. 34, p. 13547

Rodgers, T.L., Cooke, M., Hall, S., Pacek, A.W., Kowalski, A.J., Rotor-Stator Mixers, *Chem. Eng. Trans.*, 24(2011), pp. 1411-1413

Rodgers, T.L., Cooke, M., Rotor-stator devices: The role of shear and stator, *Chemical Engineering Research and Design*, 9(2012), pp. 323-324

Savolainen, K., Pyökkänen, L., Norppa, H., Falck., Lindberg, H., Tuomi T., Vippola M., Alenius H., Hämeri K., Koivisto J., Brouwer D., Mark D., Bard D., Berges M., Jankowska E., Posniak M., Farmer P., Singh R., Krombach F., Bihari P., Kasper G., Seipenbusch M., Nanotechnologies, engineered nanomaterials and occupational health and safety – A review, In: *Safety Science*, 48(2010), pp. 957-963

Shi, H., Activated Carbons and Double Layer Capacitance, In: *Electrochimica Acta*, 41(1996), 1633-1634

Sparks, T., Fluid Mixing in Rotor/Stator Mixers. PhD. Cranfield: Cranfield University, 1996

Suslick, K., Price, P., Applications of Ultrasound to Materials Chemistry, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 29(1999), p. 296

Utomo, A.T., Baker, M., Pacek, A.W., Flow pattern, periodicity and energy dissipation in a batch rotor-stator mixer, *Chemical Engineering Research and Design*, 86(2008), pp. 1397-1378, 1042-1405, 1048

Utomo, A.T., Baker, M., Pacek, A.W., The effect of stator geometry on the flow pattern and energy dissipation rate in a rotor stator mixer, *Chemical Engineering Research and Design*, 87(2009), pp. 533, 536, 540-541

Xie, L., Rielly, C.D., Eagles, W., Özcan-Taşkin, G., Dispersion of nano-particle clusters using mixed flow and high shear impellers in stirred tanks, *Trans IChemE*, 85(2007), no. A5, pp. 676, 683-684

Zhang, H., Wang, Z., Zhang Z., Wu, J., Zhang. J., He, J., Regenerated-Cellulose/Multiwalled-Carbon-Nanotube Composite Fibers with Enhanced Mechanical Properties Prepared with the Ionic Liquid 1-Allyl-3-methylimidazolium Chloride, *Advanced Materials*, 19(2007), p. 968

Zlokarnik., M, Stirring, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012, p.

Özcan-Taskin, N.G., Padron, G., Voelkel, A., Effect of particle type on the mechanisms of break up of nanoscale particle clusters, In: *Chemical Engineering Research and Design*, 87(2009), pp. 468-469

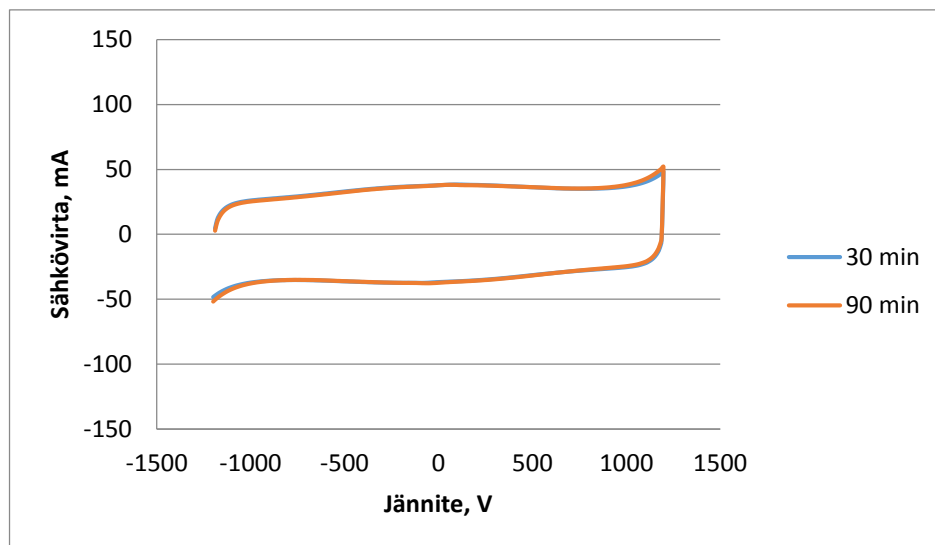
KOKEELLISEN OSAN MITTAUSPARAMETRIT JA TULOKSET

LIITE I 1(1)

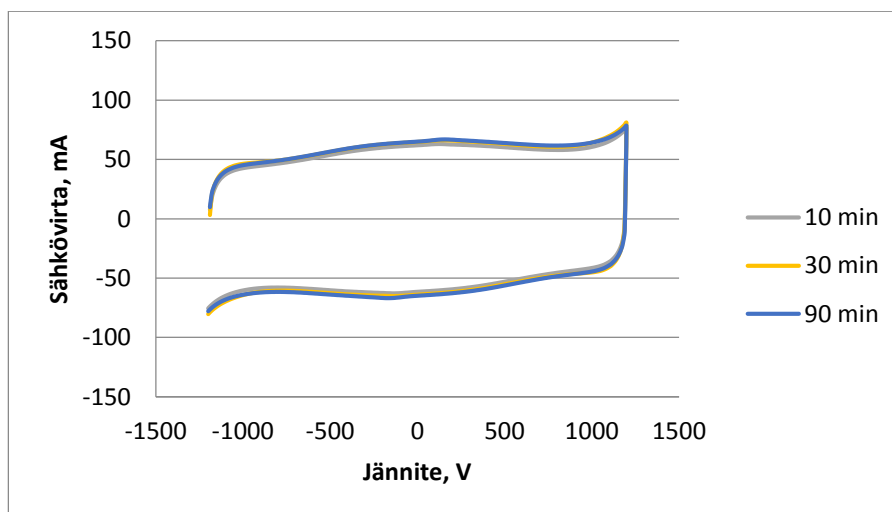
Taulukko XVI. Kokeellisen osan mittauspöytäkirja. Massaosuudet kuivan elektrodiarkin massasta

Koodi	Massa/geli	Aktiiviset aineet	MWCNT [m-%]	SWCNT [m-%]	Karkea aktiivihäili [m-%]	Hieno aktiivihäili [m-%]	Hälinnusta [m-%]	Kuitu [m-%]	Ultra-Turrax [min]	Sonkointi [min]	C ₁ [F/g]	C ₂ [F/g]	C ₃ [F/g]
Pulp2-MW25-10 min	Pulp 2	MWCNT Elkcarb	25	-	-	-	-	75	10	10	28,8	-	8,1
Pulp2-MW25-30 min	Pulp 2	MWCNT Elkcarb	25	-	-	-	-	75	10	30	25,3	-	7,4
Pulp2-MW25-90 min	Pulp 2	MWCNT Elkcarb	25	-	-	-	-	75	10	90	29,5	-	13,1
Pulp2-MW40-10 min	Pulp 2	MWCNT Elkcarb	40	-	-	-	-	60	10	10	29,2	-	10,3
Pulp2-MW40-30 min	Pulp 2	MWCNT Elkcarb	40	-	-	-	-	60	10	30	24,8	-	11,6
Pulp2-MW40-90 min	Pulp 2	MWCNT Elkcarb	40	-	-	-	-	60	10	90	27,9	-	9,3
Pulp2-MW65-10 min	Pulp 2	MWCNT Elkcarb	65	-	-	-	-	35	10	10	29,8	-	8,1
Pulp2-MW65-30 min	Pulp 2	MWCNT Elkcarb	65	-	-	-	-	35	10	30	27,9	-	6,7
Pulp2-MW65-90 min	Pulp 2	MWCNT Elkcarb	65	-	-	-	-	35	10	90	29,0	-	9,0
Pulp2-MW25-UTT10 min	Pulp 2	MWCNT Elkcarb	25	-	-	-	-	75	10	0	27,2	-	15,7
Pulp2-MW25-UTT20 min	Pulp 2	MWCNT Elkcarb	25	-	-	-	-	75	20	0	29,7	-	14,3
Pulp2-MW25-UTT30 min	Pulp 2	MWCNT Elkcarb	25	-	-	-	-	75	30	0	30,3	-	14,1
Pulp2-MW40-UTT10 min	Pulp 2	MWCNT Elkcarb	40	-	-	-	-	60	10	0	28,9	-	11,1
Pulp2-MW40-UTT20 min	Pulp 2	MWCNT Elkcarb	40	-	-	-	-	60	20	0	28,9	-	11,4
Pulp2-MW40-UTT30 min	Pulp 2	MWCNT Elkcarb	40	-	-	-	-	60	30	0	29,6	-	11,2
2889AC40-MW10-5/5 min	Pulp 2	Karkea aktiivihäili + MWCNT	10	-	40	-	-	50	5	5	77,8	-	16,0
2889AC40-MW10-5/60 min	Pulp 2	Karkea aktiivihäili + MWCNT	10	-	40	-	-	50	5	60	79,9	-	10,2
2889AC40-MW10-25/5 min	Pulp 2	Karkea aktiivihäili + MWCNT	10	-	40	-	-	50	25	5	79,6	-	8,4
2889AC40-MW10-25/60 min	Pulp 2	Karkea aktiivihäili + MWCNT	10	-	40	-	-	50	25	60	79,9	-	8,5
Pulp2-MW5-30 min	Pulp 2	MWCNT Elkcarb	5	-	-	-	-	95	10	30	24,7	-	14,5
Pulp2-MW10-30 min	Pulp 2	MWCNT Elkcarb	10	-	-	-	-	90	10	30	23,6	-	10,0
Pulp2-MW25-30 min	Pulp 2	MWCNT Elkcarb	25	-	-	-	-	75	10	30	25,3	-	7,4
Pulp2-MW40-30 min	Pulp 2	MWCNT Elkcarb	40	-	-	-	-	60	10	30	24,8	-	11,6
Pulp2-MW50-30 min	Pulp 2	MWCNT Elkcarb	50	-	-	-	-	50	10	30	27,5	-	6,6
Pulp2-MW65-30 min	Pulp 2	MWCNT Elkcarb	65	-	-	-	-	35	10	30	27,9	-	6,7
Pulp2-MW75-30 min	Pulp 2	MWCNT Elkcarb	75	-	-	-	-	25	10	30	28,8	-	7,3
Pulp2-SW5-60 min	Pulp 2	SWCNT	5	-	-	-	-	95	25	60	0,1	-	61,7
Pulp2-SW10-60 min	Pulp 2	SWCNT	10	-	-	-	-	90	25	60	0,4	-	61,0
Pulp2-SW25-60 min	Pulp 2	SWCNT	25	-	-	-	-	75	25	60	26,4	-	30,5
Pulp2-SW40-60 min	Pulp 2	SWCNT	40	-	-	-	-	60	25	60	28,8	-	11,2
Pulp2-SW50-60 min	Pulp 2	SWCNT	50	-	-	-	-	50	25	60	25,3	-	22,0
Pulp2-SW65-60 min	Pulp 2	SWCNT	65	-	-	-	-	35	25	60	32,6	-	8,2
4386AC40-CB10	Pulp 2	SWCNT	80	-	-	-	-	20	25	60	29,3	-	13,4
2889AC40 + CB10-10min	Pulp 2	Hieno aktiivihäili + Hälinnusta	-	-	40	-	10	50	10	10	9,8	-	52,2
2889AC40 + MW10-10min	Pulp 2	Hieno aktiivihäili + Hälinnusta	10	-	40	-	10	50	10	10	28,0	-	43,9
4386AC40-MW10	Pulp 2	Karkea aktiivihäili + MWCNT	10	-	40	-	-	50	10	10	90,6	-	7,8
Pulp2HE-MW25-30 min	Pulp 2	MWCNT Elkcarb	25	-	-	-	-	75	10	30	33,1	-	11,2
2-MW25-30 min	DP coarse gel	MWCNT Elkcarb	25	-	-	-	-	75	10	30	31,9	-	7,7
3-MW25-30 min	DP fine gel	MWCNT Elkcarb	25	-	-	-	-	75	10	30	30,8	-	8,3
1-MW25-30 min	DP WD pulp	MWCNT Elkcarb	25	-	-	-	-	75	10	30	27,6	-	11,7
4-MW25-30 min	DP finest gel	MWCNT Elkcarb	25	-	-	-	-	75	10	30	26,6	-	11,8
6-MW25-30 min	Pine coarse gel	MWCNT Elkcarb	25	-	-	-	-	75	10	30	32,6	-	8,4
7-MW25-30 min	Pine fine gel	MWCNT Elkcarb	25	-	-	-	-	75	10	30	31,5	-	9,6
8-MW25-30 min	Pine finest gel	MWCNT Elkcarb	25	-	-	-	-	75	10	30	28,6	-	10,0
5-MW25-30 min	Pine WD pulp	MWCNT Elkcarb	25	-	-	-	-	75	10	30	27,9	-	10,3
AC4 - MW1 - Fibre4	Pulp 2	Karkea aktiivihäili + MWCNT	11	-	44	-	-	44	30	30	70,9	-	12,3
AC4 - MW1 - Fibre2	Pulp 2	Karkea aktiivihäili + MWCNT	14	-	57	-	-	29	30	30	76,0	-	9,3
AC4 - MW1 - Fibre6	Pulp 2	Karkea aktiivihäili + MWCNT	9	-	36	-	-	55	30	30	77,1	-	11,9
AC3 - MW2 - Fibre4	Pulp 2	Karkea aktiivihäili + MWCNT	22	-	33	-	-	44	30	30	57,8	-	12,1
AC1 - MW4 - Fibre4	Pulp 2	Karkea aktiivihäili + MWCNT	44	-	11	-	-	44	30	30	37,7	-	15,5
AC2 - MW3 - Fibre4	Pulp 2	Karkea aktiivihäili + MWCNT	33	-	22	-	-	44	30	30	48,5	-	14,9

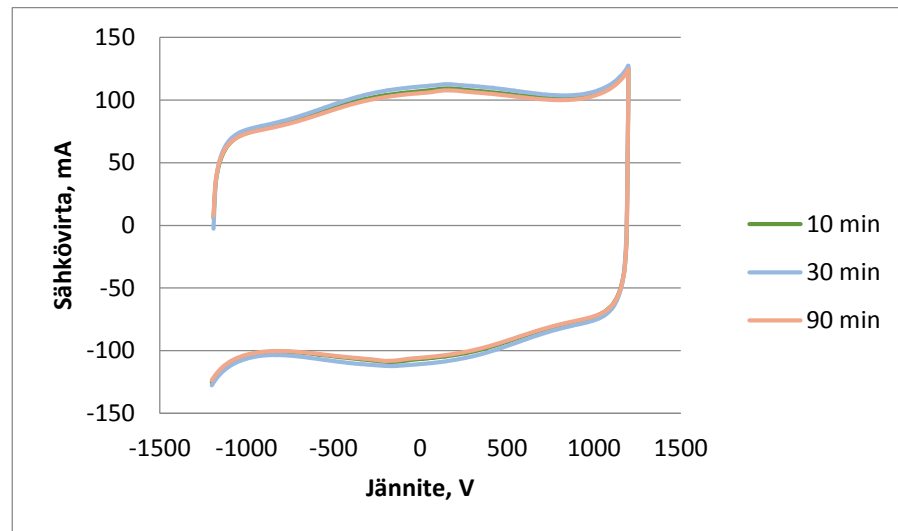
Tässä liitteessä on esitetty potentiostaatilla mitatut nettovirran muutokset jännitteen funktiona elektrodiarkeissa. Kaikissa esitetyissä tuloksissa pyyhkäisynopeutena on käytetty 100 mV/s



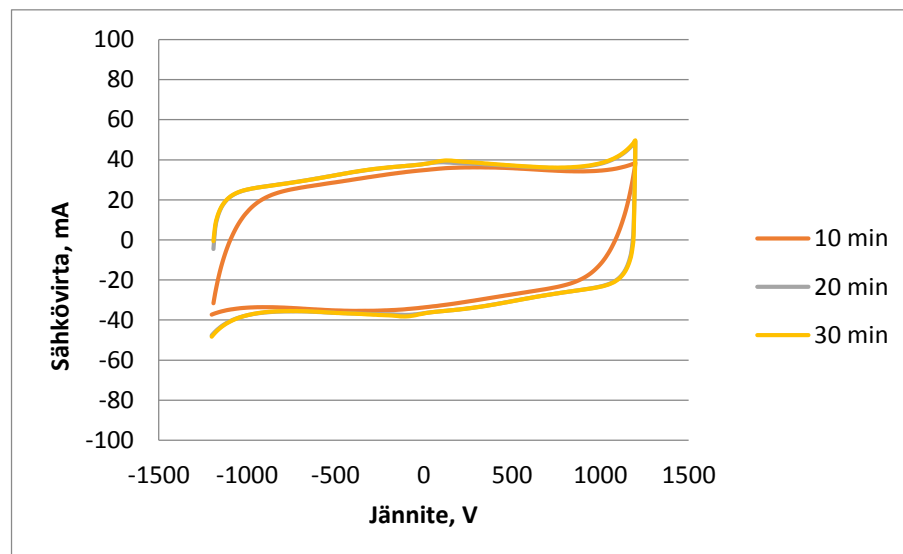
Kuva 25. Elektrodiarkkien voltamogrammi, kun parametrina on käytetty sonikointiaikaa. Kuivan elektrodin massasta on 25 % MWCNT:tä ja sellugeelinä käytetty Pulp 2:ta. Mekaaninen sekoitus roottoristaattorilla 10 min. Elektrolyyttinä 30 m-% KOH-liuosta.



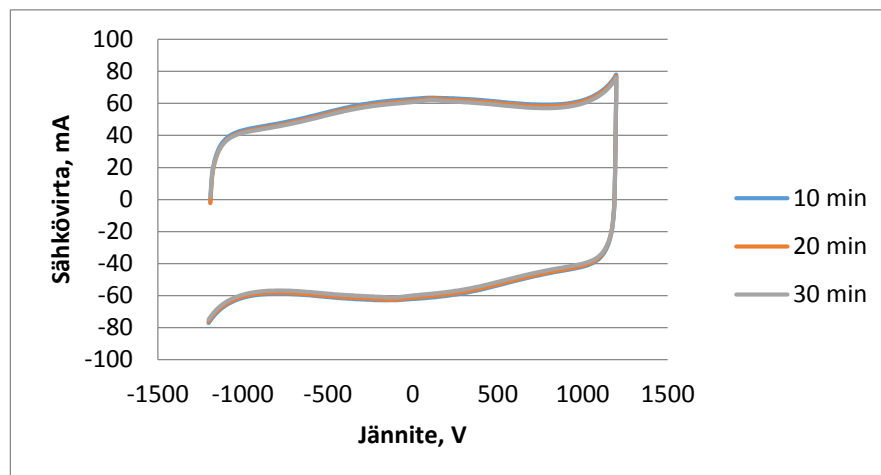
Kuva 26. Elektrodiarkkien voltamogrammi, kun parametrina on käytetty sonikointiaikaa. Kuivan elektrodin massasta on 40 % MWCNT:tä ja sellugeelinä käytetty Pulp 2:ta. Mekaaninen sekoitus roottoristaattorilla 10 min. Elektrolyyttinä 30 m-% KOH-liuosta.



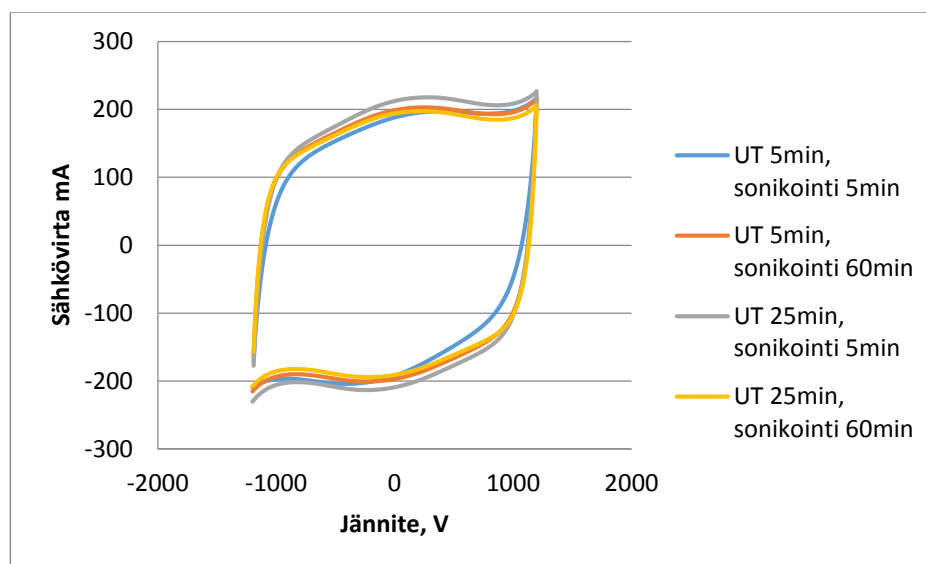
Kuva 27. Elektrodiarkkien voltamogrammi, kun parametrina on käytetty sonikointiaikaa. Kuivan elektrodin massasta on 65 % MWCNT:tä ja sellugeelinä käytetty Pulp 2:ta. Mekaaninen sekoitus roottoristaattorilla 10 min. Elektrolyyttinä 30 m-% KOH-liuosta.



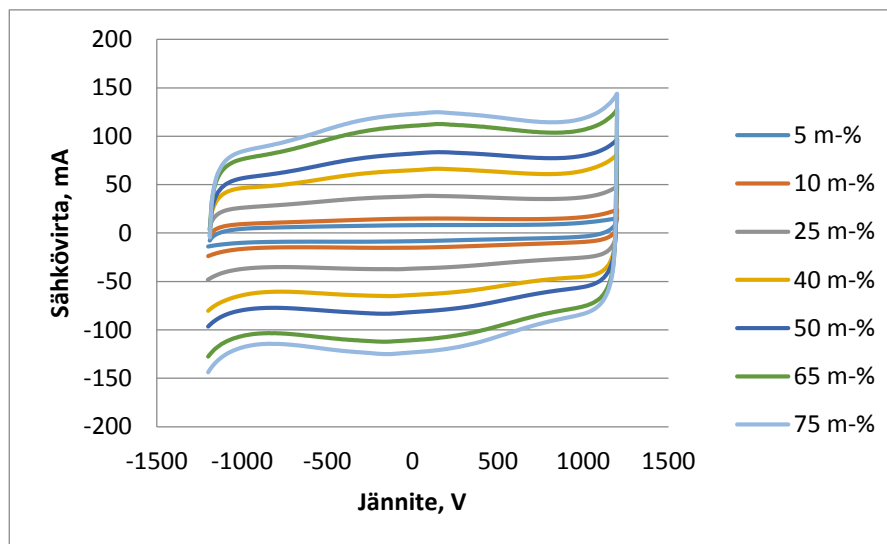
Kuva 28. Elektrodiarkkien voltamogrammi, kun parametrina on käytetty mekaanista sekoitusta roottoristaattorilla. Kuivan elektrodin massasta on 25 % MWCNT:tä ja sellugeelinä käytetty Pulp 2:ta. Sonikointiaika 0 min. Elektrolyyttinä 30 m-% KOH-liuosta.



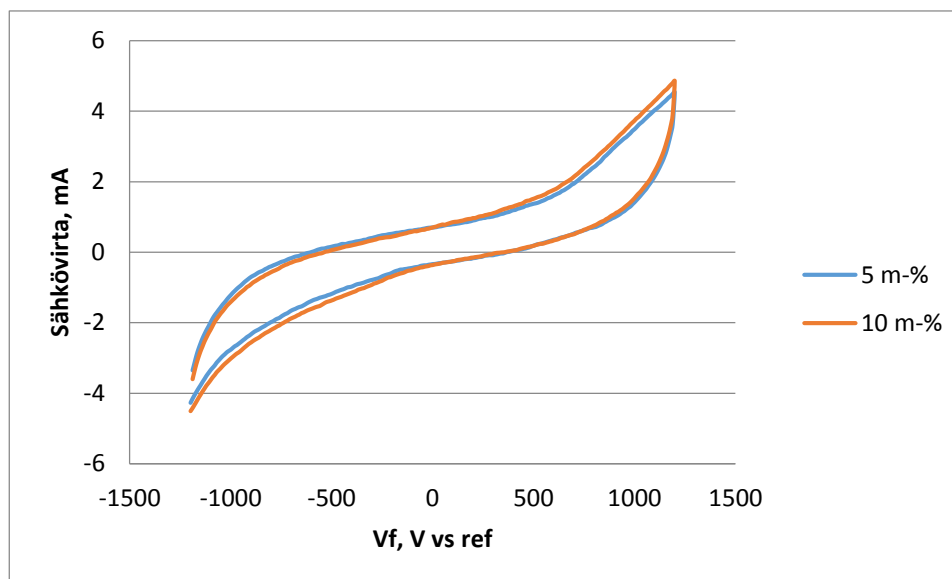
Kuva 29. Elektrodiarkkien voltamogrammi, kun parametrina on käytetty mekaanista sekoitusaikaa roottoristaattorilla. Kuivan elektrodin massasta on 40 % MWCNT:tä ja sellugeelinä käytetty Pulp 2:ta. Sonikointiaika 0 min. Elektrolyyttinä 30 m-% KOH-liuosta.



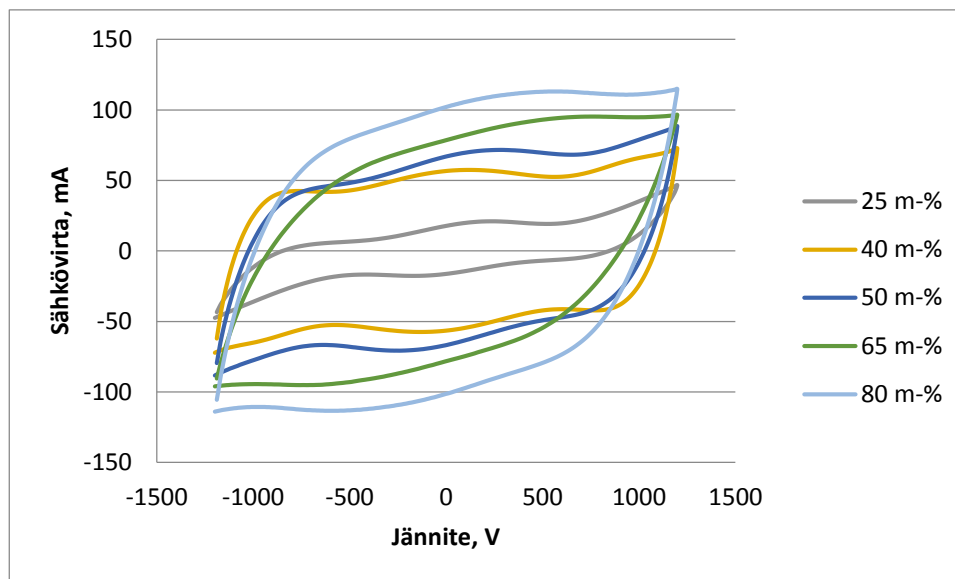
Kuva 30. Elektrodiarkkien voltamogrammi, kun parametrina on käytetty mekaanista sekoitusaikaa roottoristaattorilla ja sonikointiaikaa. Kuivien elektrodienmassasta 40 %- aktiivihiiltä ja 10 m-% MWCNT:tä. Sellugeelinä käytetty Pulp 2:ta. Elektrolyyttinä 30 m-% KOH-liuosta.



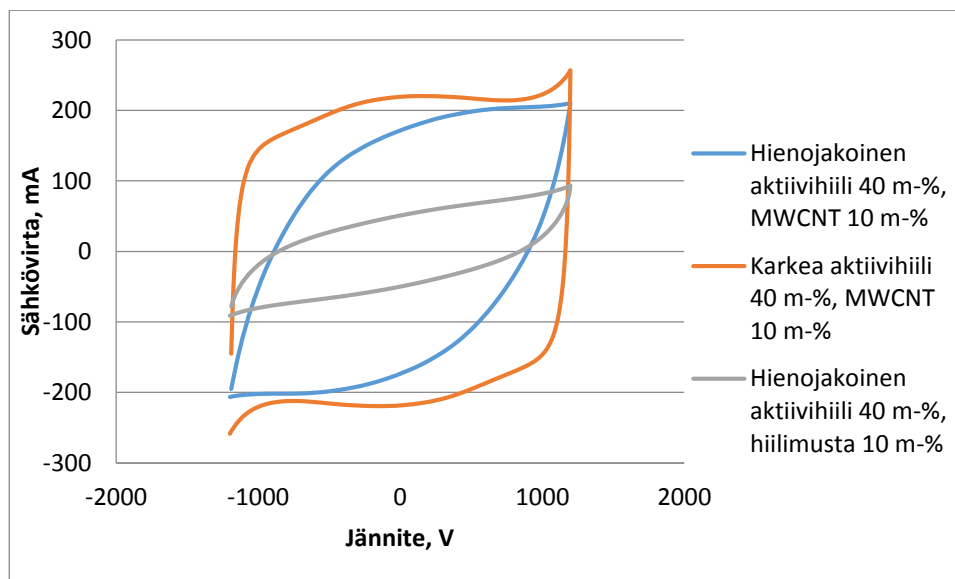
Kuva 31. Elektrodiarkkien voltamogrammit, kun parametrina käytetty MWCNT:n konsentraatiota kuivassa kakussa ja sellugeelinä käytetty Pulp 2:ta. Mekaaninen sekoitusaika roottoristaattorilla 10 min ja sonikointiaika 30 min. Elektrolyyttinä 30 m-% KOH-liuosta.



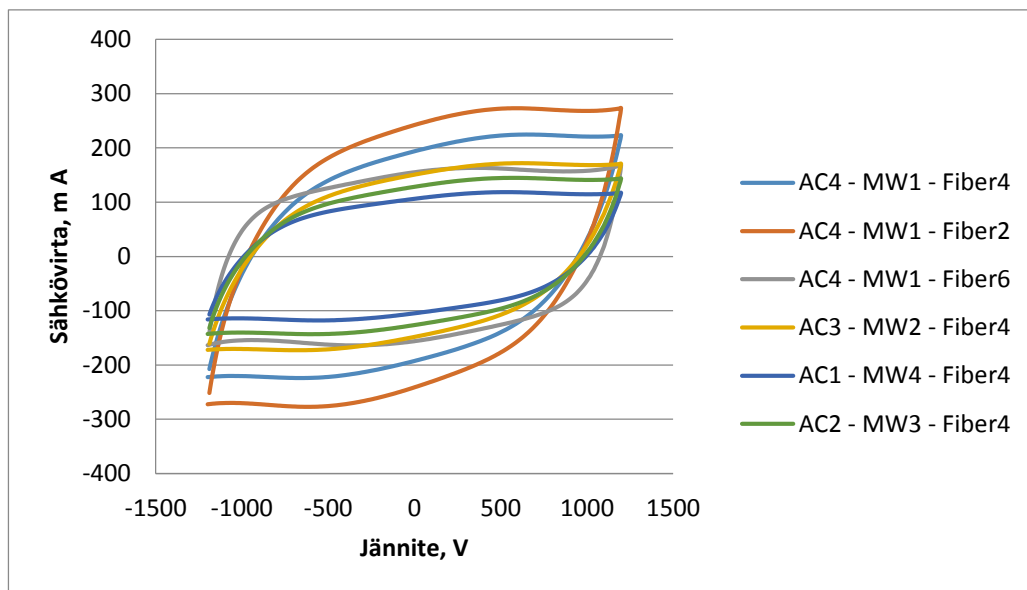
Kuva 32. Elektrodiarkkien voltamogrammit, kun parametrina käytetty SWCNT:n konsentraatiota kuivassa kakussa (konsentraatiot 5 – 10 %) ja sellugeelinä käytetty Pulp 2:ta. Mekaaninen sekoitusaikarottoristaattorilla 10 min ja sonikointiaika 30 min. Elektrolyyttinä 30 m-% KOH-liuosta.



Kuva 33. Elektrodiarkkien voltamogrammit, kun parametrina käytetty SWCNT:n konsentraatiota kuivassa kakussa (konsentraatiot 25 – 80 %) ja sellugeelinä käytetty Pulp 2:ta. Mekaaninen sekoitusaika roottoristaattorilla 10 min ja sonikointiaika 30 min. Elektrolyyttinä 30 m-% KOH-liuosta.



Kuva 34. Aktiivihiilen ja elektrodiaineen vaikutus elektrodien voltamogrammeihin. Mekaaninen sekoitusaika 10 min ja sonikointiaika 30 min. Karkean aktiivihiilen ja hiilimustan vastaava koesarja puuttuu. Elektrolyyttinä 30 m-% KOH-liuosta.



Kuva 35. Seossuhteiden vaikutus elektrodiarkkien voltamogrammeihin. Mekaaninen sekoitusaika 10 min, sonikointiaika 30 min. Aineiden suhteelliset osuudet kuivassa elektrodissa on esitetty tunnuksenn perässä olevalla luvulla. Raaka-aineet karkeaa aktiivihiiltä (AC), MWCNT:tä (MW) ja Pulp 2 kuitua (Fiber). Elektrolyyttinä 30 m-% KOH-liuosta.

Ominaislämpökapasiteetti: $c = 4,18 \text{ kJ/ (kg } ^\circ\text{C)}$

Fluidin massa: $m = ,2 \text{ kg}$

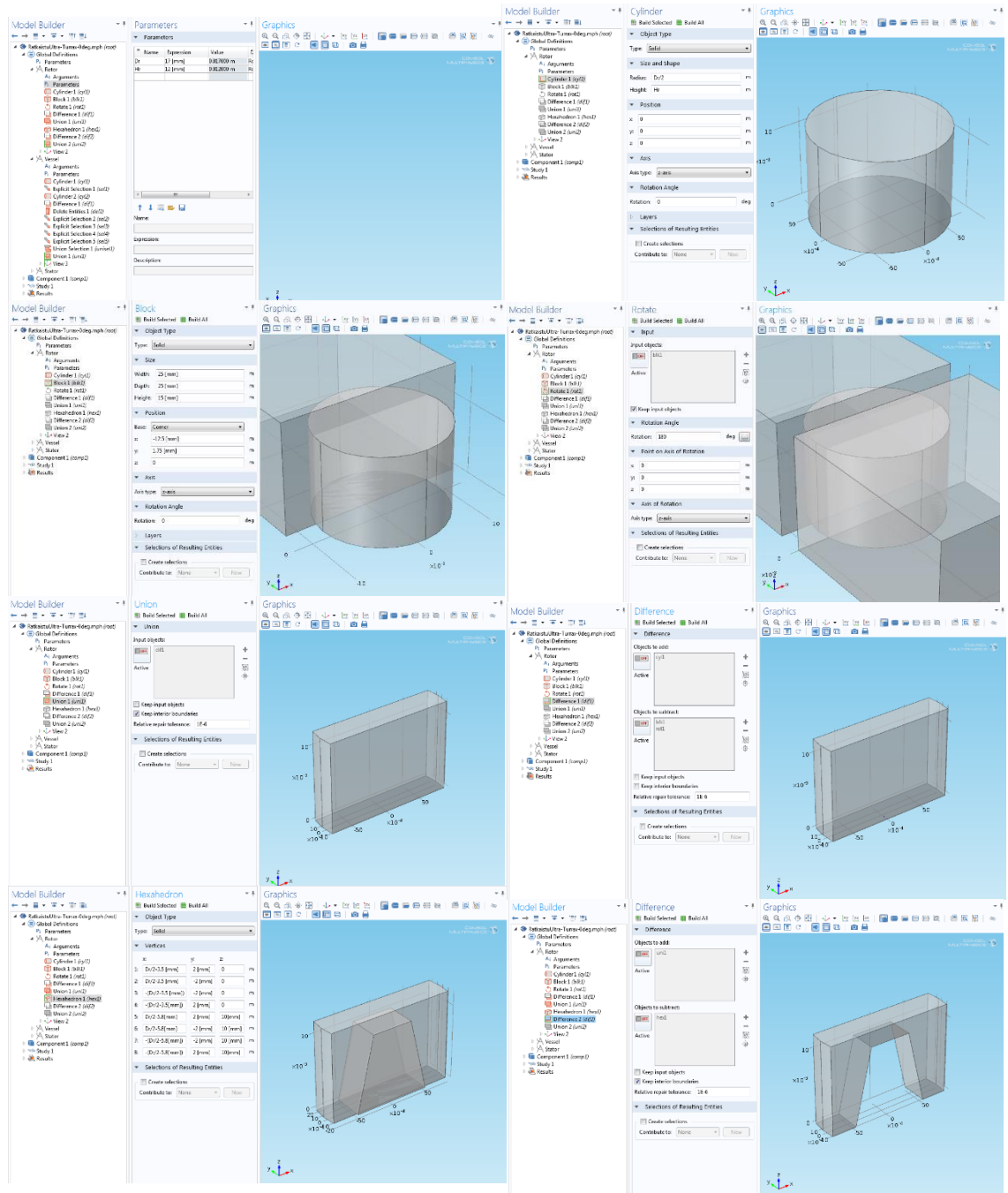
Taulukko XVII. Fluidin lämpötilamuutos sonikoinnin aikana aikana (Sonopuls HD 2200)

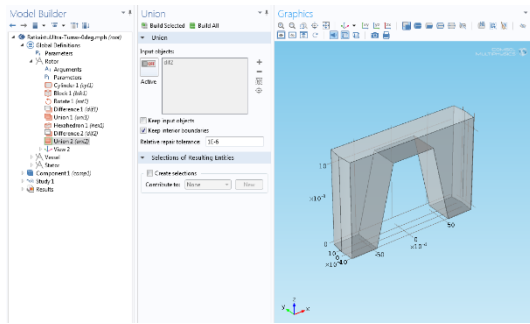
Aika [s]	T ₁ [°C]	T ₂ [°C]	T ₃ [°C]	T ₄ [°C]	T ₅ [°C]
0	20,3	21,8	21,7	21,5	23,4
30	23,2	24,8	24,9	24,7	26,5
60	26,2	28,0	28,4	27,9	30,1
90	29,1	31,0	31,9	31,0	33,5
120	32,0	33,9	35,2	34,1	37,0
150	34,6	36,6	38,4	37,0	40,1
180	37,3	39,2	41,6	39,8	43,5

Taulukko XVIII. Fluidin lämpötilamuutos mekaanisen sekoituksen aikana roottoristaattorilla (Ultra-Turrax IKA t-25)

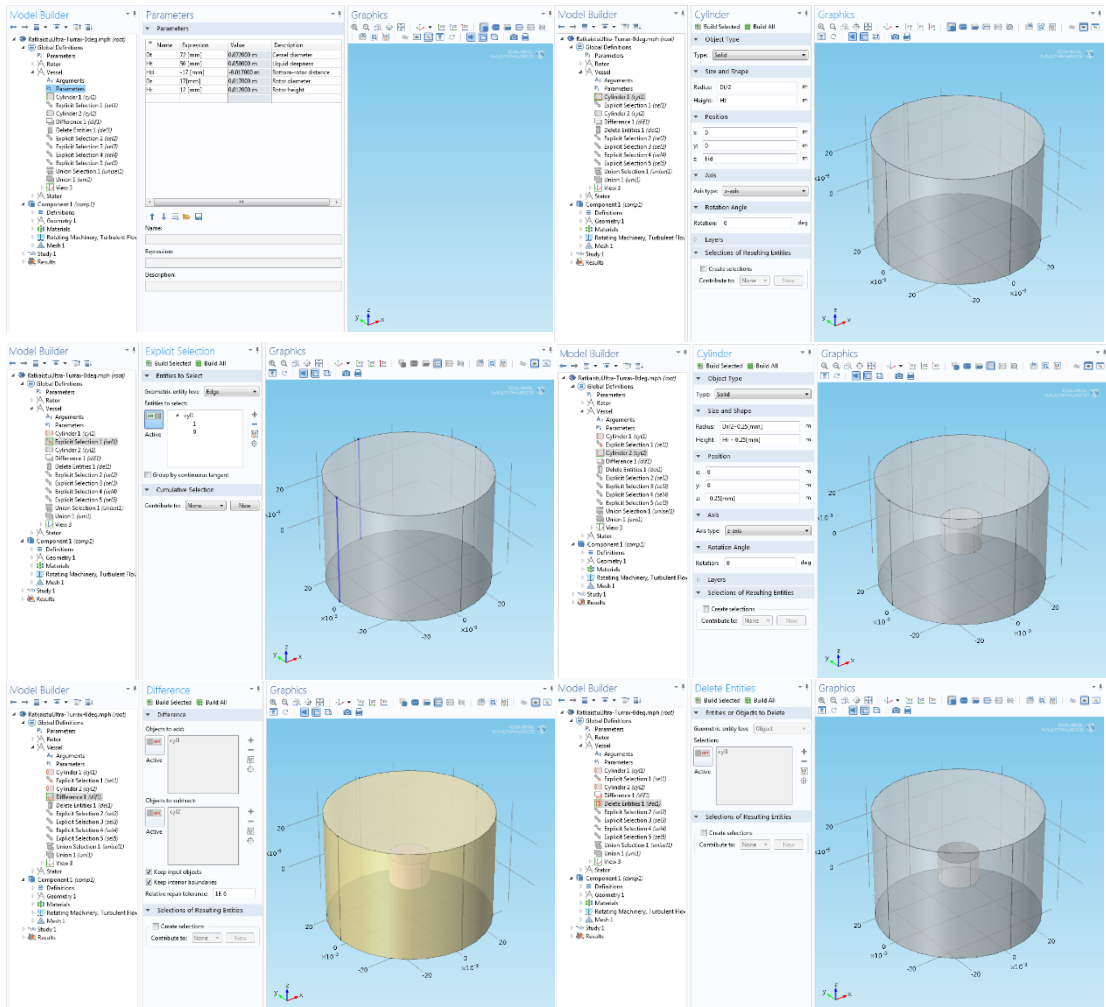
Aika [s]	T ₁ [°C]	T ₂ [°C]	T ₃ [°C]	T ₄ [°C]	T ₅ [°C]
0	23,7	23,9	23,7	23,5	23,4
30	24,8	24,9	24,7	24,1	24,5
60	25,8	26,0	25,8	25,8	25,6
90	27,0	27,1	26,1	26,1	26,7
120	28,0	28,2	28,0	28,0	27,8
150	29,1	29,4	29,0	29,0	28,8
180	30,0	30,5	30,0	30,0	30,0

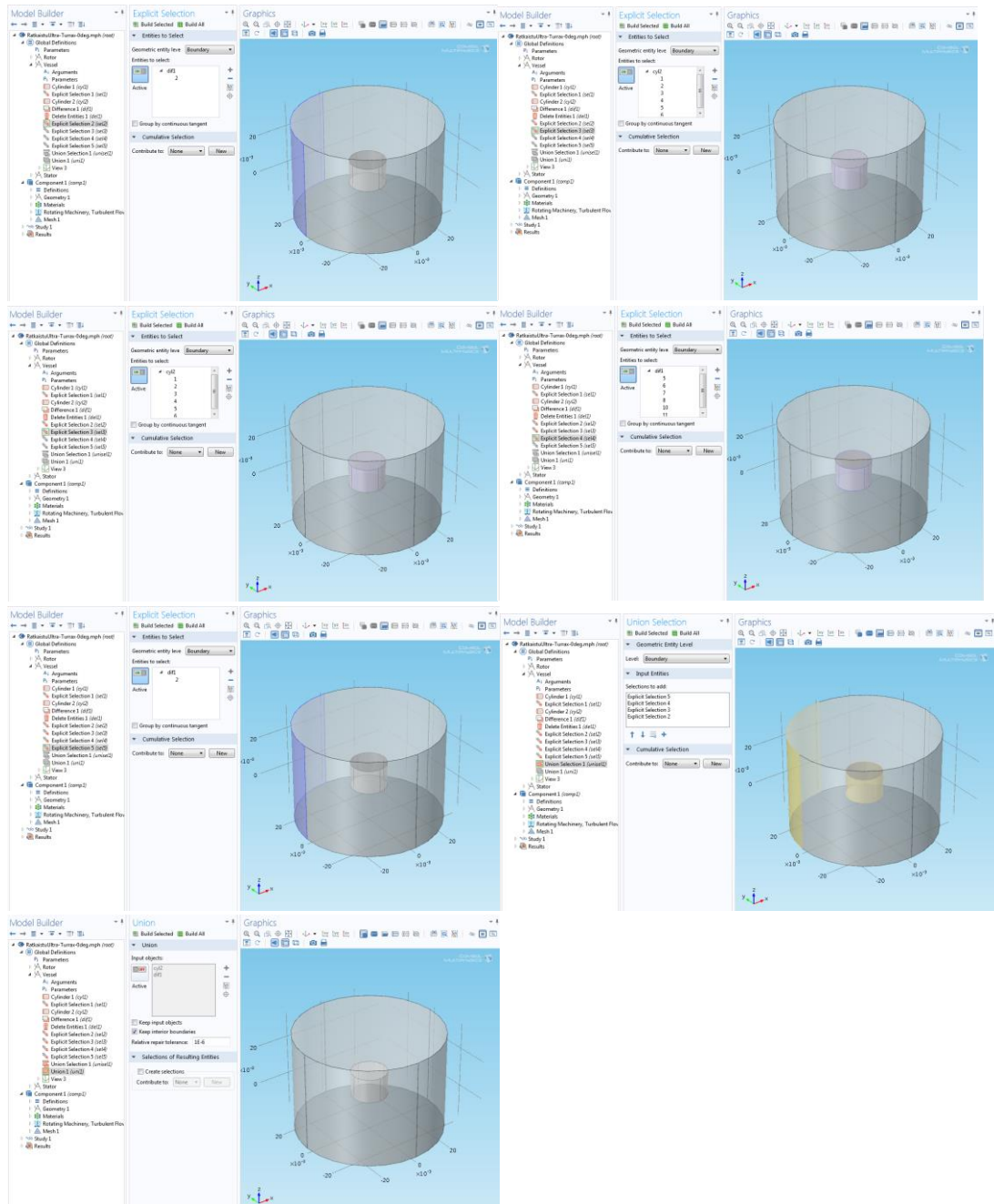
Roottorisan geometrian mallinnus





Sekoitusastian geometrian mallinnus

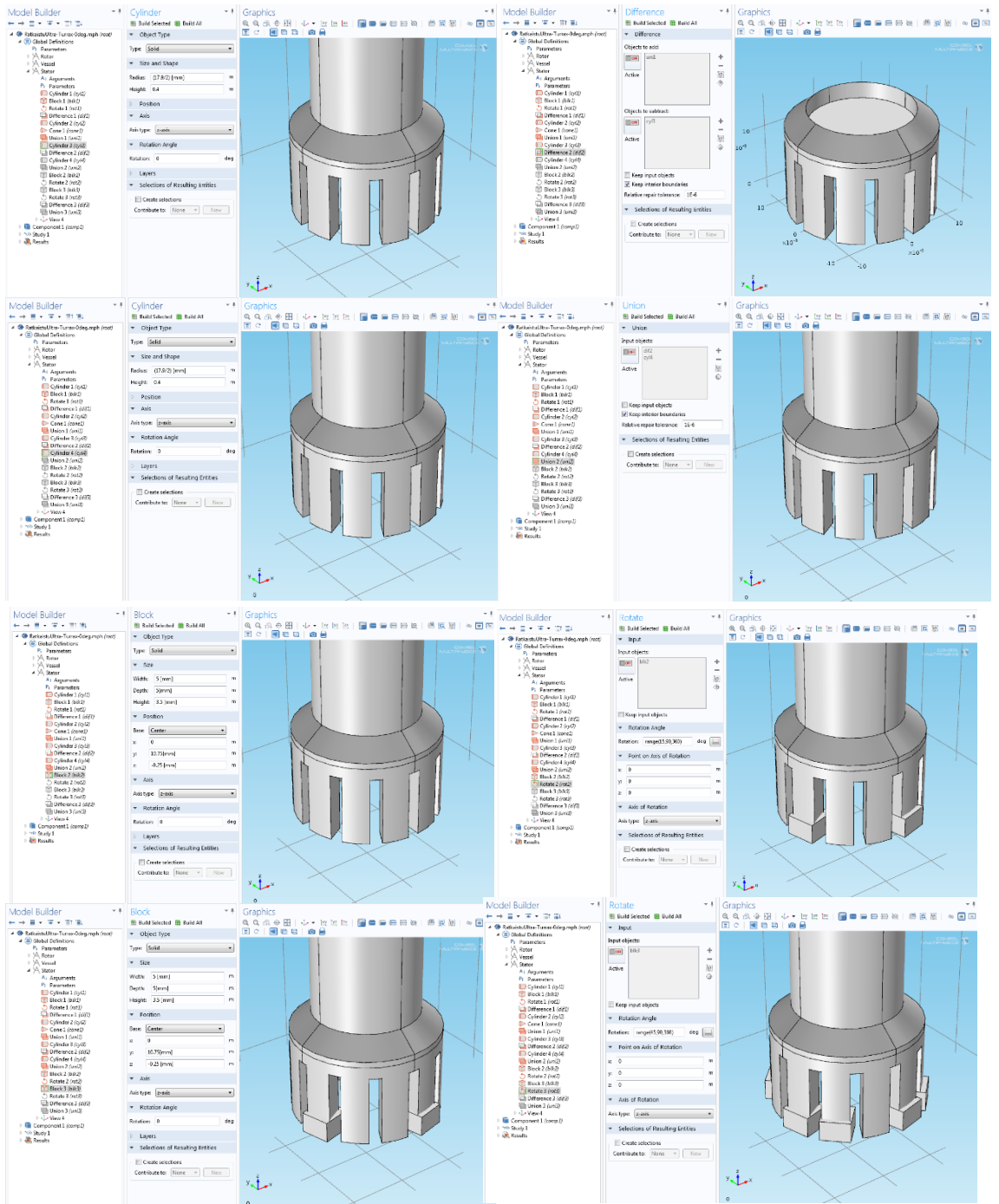


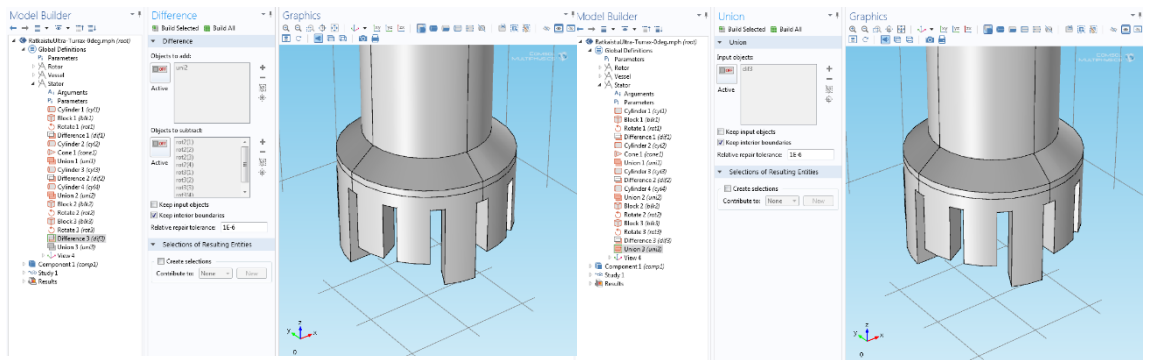


Staattorin geometrian mallinnus

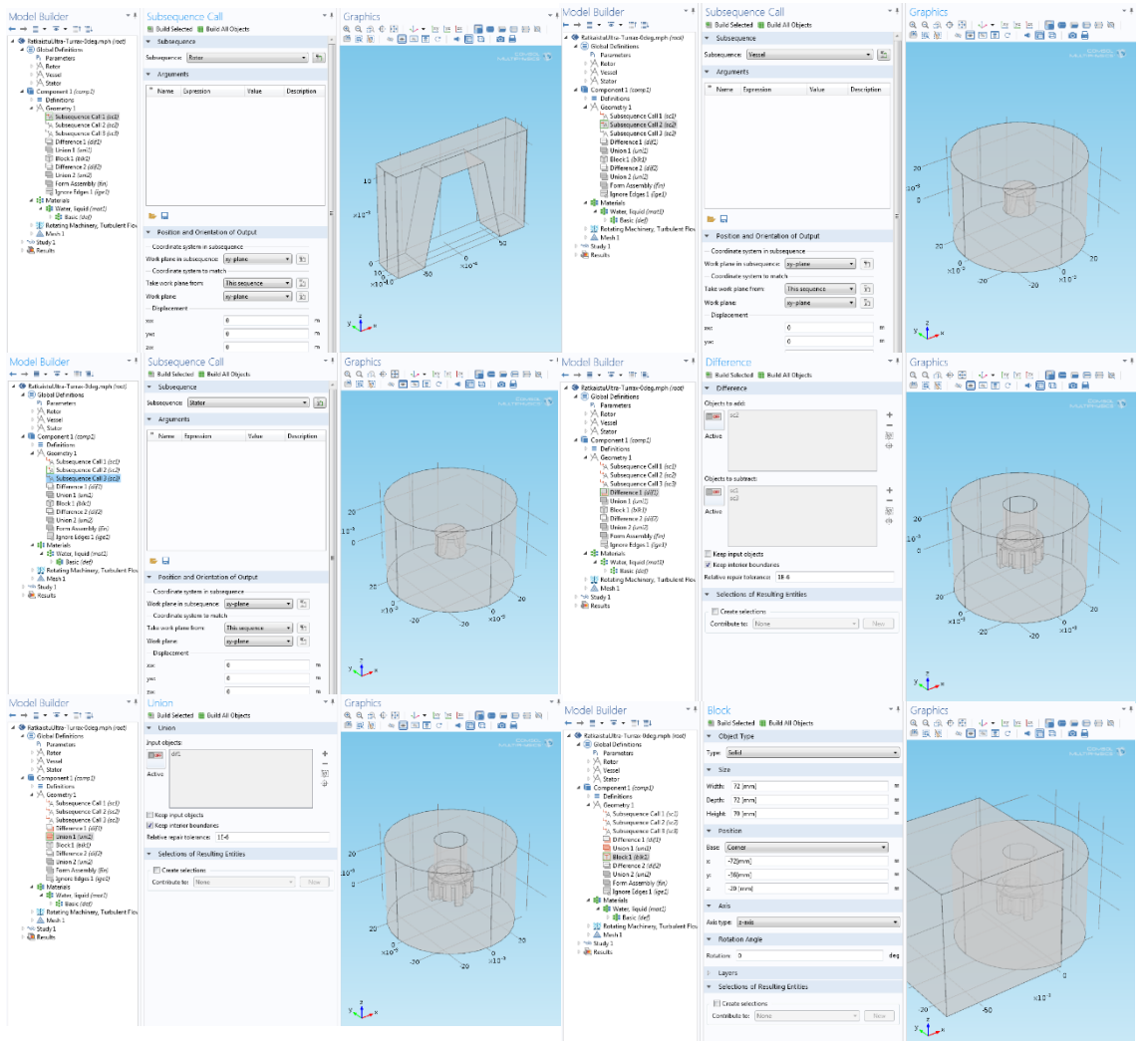
The image displays a series of 12 screenshots from the COMSOL Multiphysics 4.4 software interface, illustrating the step-by-step construction of a stator geometry. Each screenshot shows a different stage of the model building process, with the corresponding software panels (Model Builder, Parameters, Graphics, and Object Properties) visible.

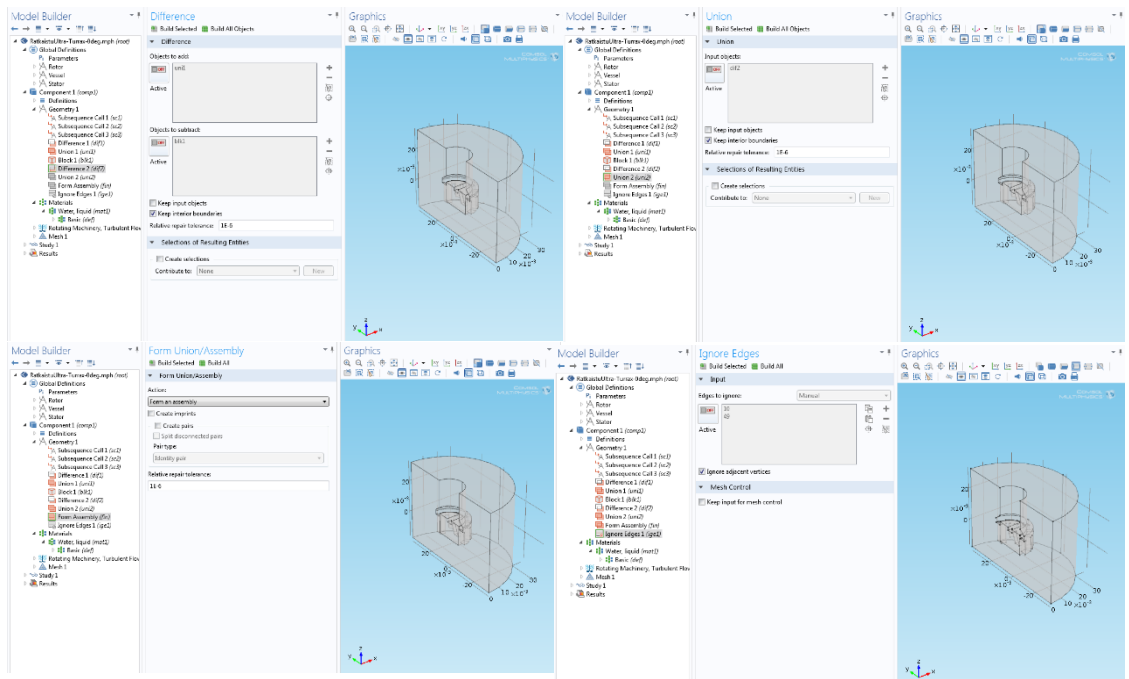
- Screenshot 1:** Shows the initial setup with a cylinder created. The **Parameters** panel lists dimensions: D1 (25 mm), D2 (17.8 mm), D3 (3.5 mm), H1 (1.4 mm), H2 (2.2 mm), and H3 (2.5 mm).
- Screenshot 2:** Shows the cylinder being rotated around its axis.
- Screenshot 3:** Shows a block being subtracted from the cylinder.
- Screenshot 4:** Shows the creation of a block with parameters: Width (3 mm), Depth (2 mm), and Height (12 mm).
- Screenshot 5:** Shows the block being subtracted from the cylinder.
- Screenshot 6:** Shows the creation of a cylinder with parameters: Radius (0.2 m) and Height (1 mm).
- Screenshot 7:** Shows the cylinder being subtracted from the previous model.
- Screenshot 8:** Shows the creation of a cone with parameters: Bottom radius (0.2 m) and Height (1 mm).
- Screenshot 9:** Shows the cone being subtracted from the previous model.
- Screenshot 10:** Shows the use of the **Union** operation to combine the parts.
- Screenshot 11:** Shows the subtraction of a cylinder from the union.
- Screenshot 12:** Shows the final subtraction of a cylinder to complete the stator geometry.



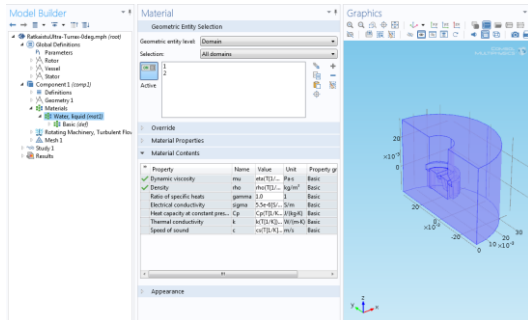


Laskenta-alue

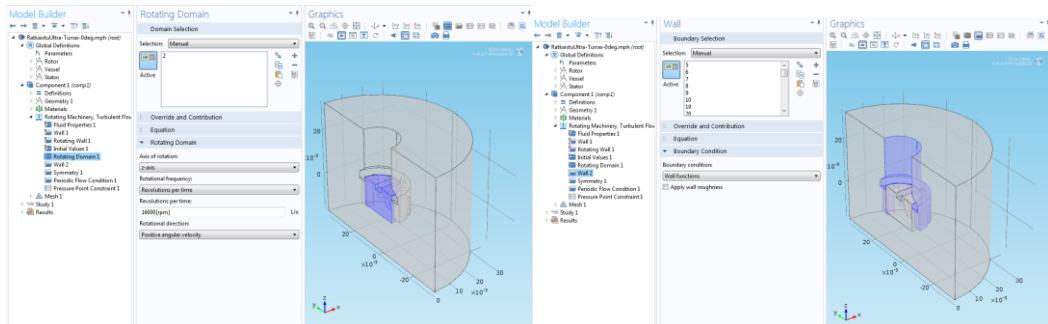




Materiaaliominaisuuksien määrittäminen



Laskentamoduuli: Rotating Machinery, Turbulent Flow, k-ε



ROOTTORISTAATTORIN VIRTAAUSSIMULAATIO COMSOL MULTIPHYSICS 4.4 -OHJELMALLA

LIITE IV 8(8)

