

Tartu Ülikool
Loodus- ja täppisteaduste valdkond
Tehnoloogiainstituut

Johannes Muru

Loonne termoelektriline energiakorje

Bakalaureusetöö (6 EAP)

Füüsika eriala

Juhendajad:
Indrek Must, PhD
Urmas Johanson, PhD
Friedrich Kaasik, MSc

Tartu 2019

Resümee/Abstract

Süsiniktekstiilelektroodidel baseeruvast mahtuvuslikus süsteemis, milles elektrolüüdina kasutatakse ioonset vedelikku, tekib elektrivool, kui süsteemi elektrodid viia erinevatele temperatuuridele. Soret' efekt elektrolüüdis ning soojuslikud efektid elektrilises kaksikkihis on kaks peamist mehhanismi termovoolu tekkimisel. Soret' efekti tulemusel tekib elektrolüüdis kontsentratsioonigradient, mille tõttu esineb laengute liikumine elektrodide vahel. Elektrilise kaksikkihi soojuslikul paisumisel muutub soojema elektroodi piirpinnale moodustunud elektrilise kaksikkihi paksus, mille tagajärjel elektrivälja energia kaksikkihis suureneb. Laengute liikumine väljendub voolu tekkimises elektrodide vahel, kusjuures süsteemi mahtuvusliku iseloomu tõttu salvestatakse tekkinud laeng sellesama süsteemi poolt. Antud töös demonstreeritakse, et selline süsteem on kasutatav diferentsiaalse temperatuurisensorina või termoelektrilise energiakorje seadmena.

Märksõnad: termoelekter, termoelektriline muundur, Soret' efekt, elektriline kaksikkiht, Seebecki koefitsient

CERCS kood: T150 Materjalitehnoloogia

A carbon textile electrode based supercapacitor-like system, where an ionic liquid used as an electrolyte, exhibits thermoelectric properties when different temperatures are applied to its two electrodes. Two phenomena contribute to the generation of thermocurrent. Firstly concentration gradient is generated inside the electrolyte due to the Soret' effect. This separates different ionic charges generating electric current between the electrodes. Secondly the energy of the electric field inside the electrical double layer near the heated electrode increases due to thermal expansion of the double layer. Thermocurrent is generated through the motion of ionic charges. The capacitor-like properties of the system allow storage of the generated charge produced by the same system. It is shown that such a system could be used as a differential temperature sensor or as an energy harvester.

Keywords: thermoelectricity, thermoelectric generator, Soret' effect, electrical double layer, Seebeck coefficient

CERCS code: T150 Material technology

Sisukord

Resümee/Abstract	2
Sissejuhatus	4
1 Ülevaade termoelektrilisest energiakorjest	6
1.1 Energiasalvestus	6
1.2 Termoelekter	6
1.2.1 Termoelektriline efekt	7
1.2.2 Termodifusioon	8
1.2.3 Elektriline kaksikkiht	9
1.2.4 Soojuslikud efektid elektrilises kaksikkihis	10
1.3 Superkondensaatorid	12
2 Töö eesmärk	13
3 Eksperimentaalne osa	15
3.1 Katseseadme koostamine	15
3.2 Katsekeha	16
3.3 Mõõtmine	17
4 Tulemused	21
4.1 Karakteriseerimine	21
4.2 Arutelu	25
Kokkuvõte	28
Ionic thermoelectric energy harvesting	29
Kasutatud kirjandus	31
Lihtlitsents	33

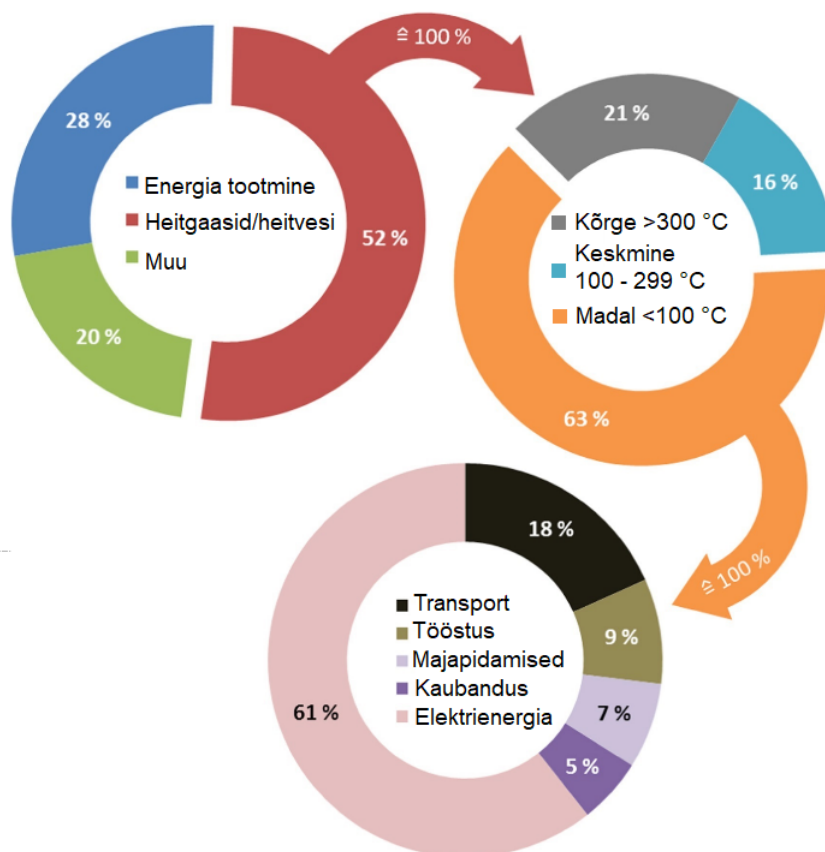
Sissejuhatus

Tänapäeva suur energiatarve motiveerib üha enam otsima uudseid keskkonnasäästlikke tehnoloogiaid inimkonna energiatarbe rahuldamiseks. OECD 2018. aasta maailma energiatarbimise statistika aruande kohaselt toodeti aastal 2016 maailmas ligi 25 miljonit GWh elektrienergiat ning 14 miljonit TJ soojusenergiat, millest lõpptarbimisse jõudis vastavalt 21 miljonit GWh elektrienergiast ja 12 miljonit TJ soojusenergiast [1]. Need suurused on rahvastiku suurenemise ning tehnoloogia arenguga viimaste aastakümnete jooksul üha enam kasvanud ning ilmselt jätkavad kasvamist ka tulevikus. Energiatootmise protsess koosneb mitmest etapist, mille käigus esineb palju kadusid. Energia lõpptarbijani jõudmisel esineb suur energiakadu just jääksoojuse kujul, mis tihtipeale eraldub ümbritsevasse keskkonda. Sellest jääksoojusest suurema osa moodustab madaltemperatuurne soojus ($<100\text{ }^{\circ}\text{C}$), mis eelkõige pärineb heitgaasidest ning heitveest, eraldudes erinevate tööstuslike protsesside käigus (joonis 1) [2]. Säästlikuma energiatarbimise ning efektiivsuse suurendamise huvides oleks kasulik ka see jääksoojus maksimaalsel määral ära kasutada.

Termoelektrilised materjalid võimaldavad soojusenergia muundamist elektriliseks energiaks. Tüüpilised termoelektrikud põhinevad metalsetel- või pooljuhtmaterjalidel [3]. Lähiaastatel on huvi koondunud uuemate termoelektriliste materjalide suunas, mis võiksid muuta elektri tootmise soojusest veelgi efektiivsemaks. Üks uuemaid käsitusi puudutab aga ionseid mahtuvuslikke süsteeme, kus termoelektrit genereeritakse elektrolüüdi ionsete laengute termodifusiooni (Soret' efekti) läbi. Selliste süsteemide juures on saavutatud üha kõrgemaid soojuslikult indutseeritud termopinge (Seebecki koefitsiendi) väärtuseid. Näiteks polüetüleenoksiidi sisaldava ioonse süsteemi korral on saadud selleks kuni 10 mV/K [4] või tselluloosmembraaniga varustatud naatriumhüdroksiid elektrolüüdi puhul isegi 24 mV/K [5], mis on senini üks parimaid tulemusi antud valdkonnas.

Ioonsetel vedelikel põhinevad süsteemid on samuti näidanud kõrget potentsiaali termoelektrilistes rakendustes. Ionseid vedelikke on mitmeid ning nende genereeritav termopinge võib jääda vastavalt vedeliku omadustele $10\text{ }\mu\text{V/K}$ kuni 10 mV/K suurusjärku [6].

Käesolevas töös uuritakse süsteemi, milles elektrolüüdina kasutatakse ioonset vedelikku 1-etüül-3-metüülimidasoolium trifluorometaansulfonaat (EMIM Otf). Nimetatud ioonset vedelikku sellises rakenduses varasemalt uuritud ei ole. Töö annab seega ettekujutuse, kas EMIM Otf on elektrolüüdina toimiv termoelektrilises süsteemis.



Joonis 1. Peamised jääsoojusliku energia edasikandjad, soojuse tüüp ning peamised jääsoojusega heitgaaside ja heitvee allikad sektorite kaupa maailmas [2].

Klassikalised termoelektrilised muundurid koosnevad üldjuhul jäikadest materjalidest (termopaar, Peltier' element) [3]. See võib piirata nende rakendatavust. Käesolevas töös uuritava süsteemi muudab eriliseks see, et elektroodmaterjalina kasutatakse monoliitset süsiniktekstiili. Süsiniktekstiili kasutamine ioonsetes mahtuvuslikes elementides on uudne lähenemine, eriti termoelektrilistes rakendustes. Elektroodi monoliitsus ning elastsus annaks mitmeid eeliseid sellel baseerual termoelektrilise muunduri juures: monoliitsus võimaldab vähese vaevaga vormida mistahes kuju ja suurusega elektroode; elastsus annab süsteemile painduvuse ning võimaldab seda rakendada ebatasastel pindadel, näiteks soojaveetoru ümber.

Käesolev töö on autori hinnangul esimene, mis uurib termoelektrilisi omadusi süsiniktekstiil-elektroodidega mahtuvuslikus elemendis, kus elektrolüüdina kasutatakse ioonset vedelikku. Sellised süsteemid on uudne lähenemine termoelektrilises valdkonnas ning aitaksid kindlasti leevendada ühiskonnas üha süvenevat nõudlust elektrienergia järele.

1. Ülevaade termoelektrilisest energiakorjest

1.1 Energiasalvestus

Energiaakorjet võib defineerida kui protsessi, mille käigus mõnda liiki ümbritsevat energiat salvestatakse ning muundatakse teist liiki energiaks. Energiaakorje seadmete kasutatavus sõltub korjatava energia tüübist ning kogusest, samuti ka muunduri mõõtmetest ning materjalist [7]. Näiteks on keeruline termopaariga tagada piisavalt suur võimsus sülearvuti töös hoidmiseks. Seevastu on termopaar ideaalne seade temperatuurisensorina.

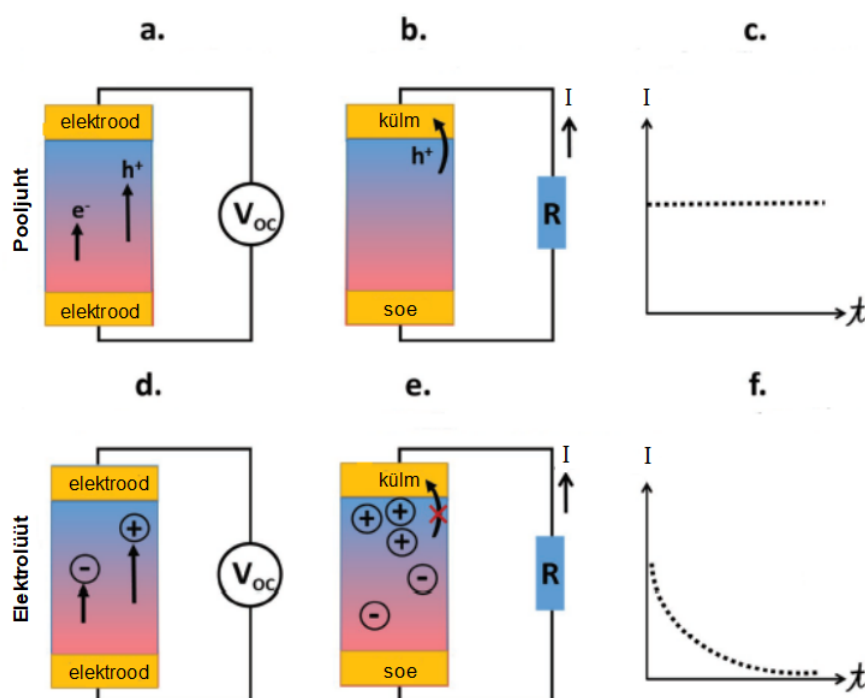
Energiaakorjet on võimalik teostada mehaanilise liikumise, temperatuurigradiendide, valguse, elektromagnetilise kiirguse, elektrostaatiliste jõudude kui ka keemiliste protsesside arvelt. Selle alusel jaotatakse ka energiaakorjeseadmed erinevateks tüüpideks. Piesoelektrilise efekti käigus muudetakse mehaaniline energia elektriliseks energiaks. Termaalne energia muundatakse elektriliseks termoelektrilise efekti vahendusel. Fotoelektrikud toodavad elektrienergiat valguse arvelt. Induktsiooni tulemusena korjatakse elektrienergiat elektromagnetilisest kiirgusest. Keemilised energiamuundurid põhinevad keemilistel reaktsioonidel vabaneva energia salvestamisel [7].

1.2 Termoelekter

Termoelekter on vahetult soojusenergiast tekkiv elekter [8]. Kaks peamist termoelektrilist efekti on Seebecki ja Peltier' efekt. Need kaks nähtust põhinevad elektroonsete laengukandjate liikumisel [9]. Ioonsetes süsteemides on laengukandjate - ionide - liikumist põhjustavad mehhanismid teised. Peamiseks mehhanismiks peetakse temperatuurigradiendi mõjul tekkivat kontsentratsioonigradiendi tekkimist ioonides lahuses, mis viib erimärgiliste laengute eraldamiseni. Seda efekti nimetatakse termodifusiooniks [10].

Erinevus elektroonse Seebecki efekti ning termodifundeerunud ionide vahel seisneb selles, et ioonid ei saa liikuda välisesse vooluahelasse. Seega ei ole ioonne süsteem efektiivne pideva elektrivoolu tagamiseks. Ioonid seevastu liiguvad elektrodini, kus moodustavad elektrilise kaksikkihi, mis väljendub superkondensaatori laadumisena. Selline ionide liikumine põhjustab välises ahelas elektrivoolu, mis aja jooksul läheneb nullile. Joonisel 2 on kujutatud pooljuhtidel

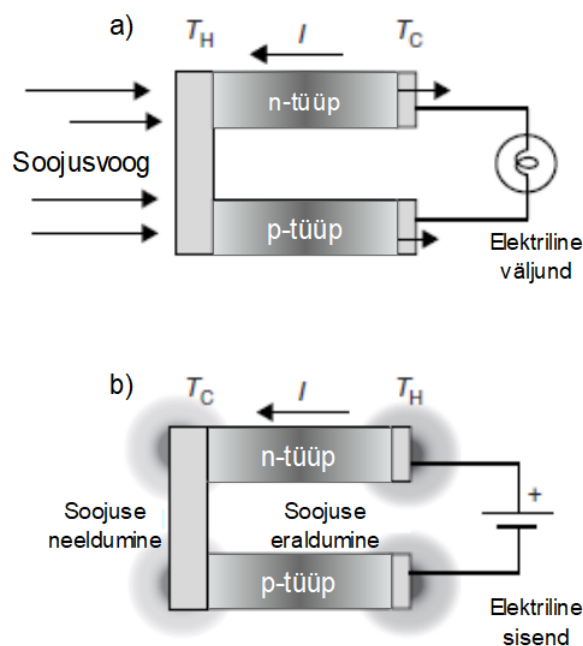
ning elektrolüütidel põhinevate termoelektriliste muundurite põhimõttelist erinevust [11].



Joonis 2. Termoelektriline efekt elektroonsete laengukandjatega pooljuhis (a,b,c) ning ioonsete laengukandjatega elektrolüüdis (d,e,f) [11].

1.2.1 Termoelektriline efekt

Termoelektrilist efekti tuntakse selle avastaja järgi ka Seebecki efekti nime all. Seebecki efekt on füüsikaline nähtus, mille korral temperatuuride erinevus kahe juhi liitekohtades kutsub vooluahelas esile elektromotoorjõu. Termoelektrilise generaatori tööpõhimõte on kujutatud joonisel 3, kus kaks materjali on ühest otsast elektriliselt ühendatud. Sellele liitekohale rakendatakse temperatuur T_H , samal ajal hoitakse materjalide teised otsad madalamal temperatuuril T_C . Temperatuuride erinevus põhjustab soojuse kandumise kuumalt küljelt jahedama poole. Seda soojusvoogu kantakse edasi elektronide või aukude ja ka foononite vahendusel. Liikuvad laengud tekitavad ruumlaengu materjalide liitekohtades, mis omakorda tekitab tasakaalu huvides liikumist pidurdava elektrivälja. Samade materjalide puhul tekkinud termopinge tasakaalustub, kuid kahe erineva materjali korral on termopinge nullist erinev [7].



Joonis 3. Termoelektrilise generaatori tööpõhimõte: a) Seebecki efekt. b) Peltier efekt [9].

Tekkiv termopinge on antud valemiga

$$U = S(T_1 - T_2), \quad (1.1)$$

kus S on Seebecki koefitsient [9]. Seebecki koefitsient näitab kui suur termopinge genereeritakse juhi otstel ühikulise temperatuurimuudu kohta:

$$S = \frac{U}{\Delta T}, \quad (1.2)$$

Metallide Seebecki koefitsient jääb $10 \mu\text{V/K}$ suurusjärku, pooljuhtmaterjalide korral on see suurusjärgus $100 \mu\text{V/K}$ [12].

Levinuim Seebecki generaator on klassikaline termopaar, mis koosneb kahest metallist või metallide sulamist. Tüüpilise termopaari Seebecki koefitsient on $10 \mu\text{V/K}$ suurusjärgus. Termopaare kasutatakse laialdaselt nii temperatuurisensoritena, külmutusseadmete juures kui ka muu automaatika juhtimiseks [9].

Peltier' efekt on Seebecki efekti pöörddefekt. Kui elektrivool läbib kahe erinevast materjalist juhi liitekohti, eraldub või neeldub, vastavalt voolu suunale, liitekohtades soojust (joonis 3) [9].

1.2.2 Termodifusioon

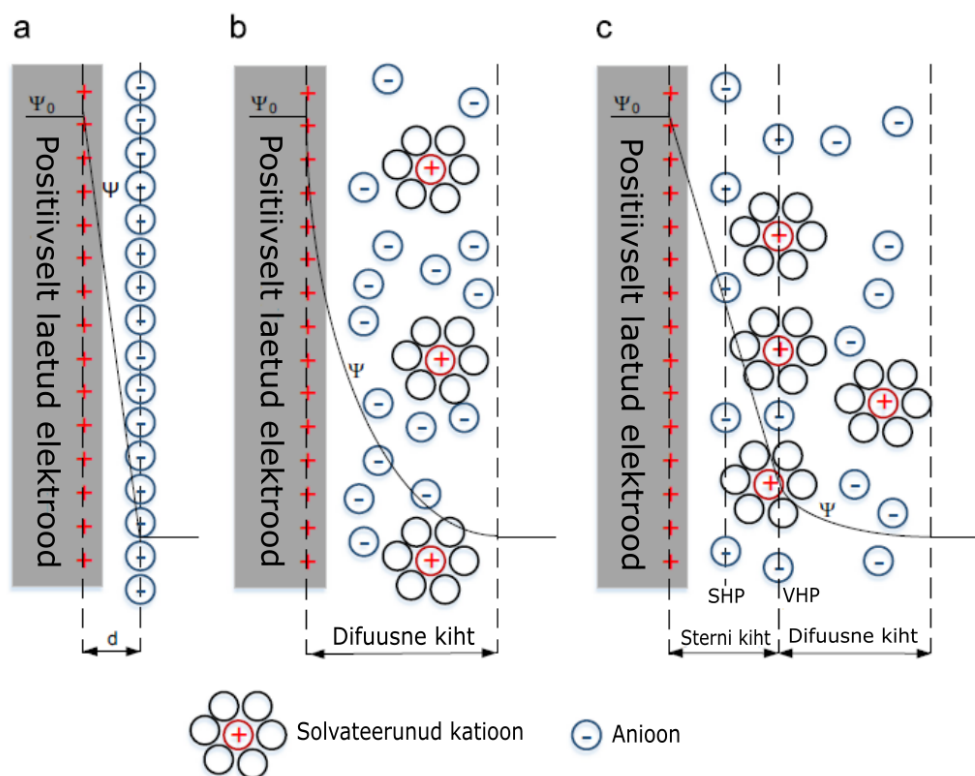
1879. aastal täheldas Šveitsi teadlane Charles Soret naatriumkloriidi ja kaaliumnitraadi lahuste juures kontsentratsiooni muutumist katseklaasi otstes, kui ta oli need erinevatele temperatuuridele viinud [10]. Seda nähtust nimetatakse termodifusiooniks või Soret' efektiks [13].

Efekti nimetatakse termodifusiooniks väikeste molekulide, gaaside või vedelate lahuste korral. Suspensiooni või aerosooli korral kasutatakse eelkõige väljendit termoforees. Termoforeesiks nimetatakse osakeste liikumist termoforeetilise jõu mõjul. Termodifusioon iseloomustab massi ümberjaotumist. Seega viitab termoforees osakese kiirusele (m s^{-1}), termodifusioon aga voolutihedusele ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) [14].

Soret' efekt on positiivne, kui osakesed liiguvad temperatuurigradiendi suunas, ehk soojema piirkonna poole, ning negatiivne, kui liikumine toimub külmema piirkonna poole. Selle alusel jaotatakse osakesi ka „termofiilseteks“ ja „termofoobseteks“ [15].

1.2.3 Elektriline kaksikkiht

Elektriline kaksikkiht (EKK) on struktuur, mis tekib elektronjuhtiva elektroodi piirpinnale selle sukeldumisel elektrolüüdi lahusesse ning sellele järgneva laadimise käigus [16]. Joonisel 4 on kujutatud kolme kõige tuntumat kaksikihi mudelit: Helmholtzi, Gouy-Chapman'i ja Sterni.



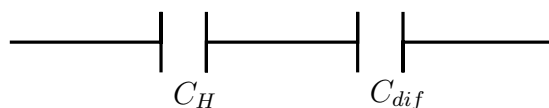
Joonis 4. Elektrilise kaksikihi mudelid: a) Helmholtzi mudel, b) Gouy-Chapman'i mudel, c) Sterni mudel [16].

Kõige lihtsamat kaksikihi käsitlust kirjeldab Helmholtzi mudel. Elektroodi laengu tasakaalustamiseks koguneb elektrolüüdi vastasmärgilistest ioonidest moodustunud ühtlane kiht elektroodi piirpinnale kaugusele d (joonis 4.a) [16]. Sellest ka nimetus „kaksikkiht“. Antud vormis võib kaksikkihti vaadelda ka kui tavalist tasapinnalist kondensaatorit. Potentsiaal väheneb elektroodist kaugenemisel lineaarselt (joonis 4.a). Kuigi mudel on lihtne ning kooskõlas eksperimentaalsete tulemustega, ei seleta see adekvaatselt looduses toimuvat [16].

Helmholtzi mudelit täiendas oluliselt Louis Georges Gouy. Gouy mudeli põhjal ei asetse ioonid lahuses staatiliselt ühtse kihina, vaid difundeeruvad määratud kihi ulatuses vastavalt Boltzmanni jaotusseadusele [17]. Difuusse kihi paksuse määrab ionide kineetiline energia [16]. Antud mudel käsitleb ioone punktlaengutena, mis aga viib vastuoluni. Nimelt on kaksikkihi mahtuvus pöördvõrdelises seoses kihtide vahekaugusega ning punktlaengute korral saaksid ioonid elektrodile lõputult läheneda, kasvatades seeläbi mahtuvuse lõpmatult suureks [17]. Mudeli põhjal väheneb potentsiaal eksponentsiaalselt elektrodist eemaldudes (joonis 4.b), mis aga ei vasta tegelikkusele, eelkõige elektrodilähedases kihis. Lõpliku matemaatilise kuju Gouy mudelile andis Chapman, millest kujuneski välja Gouy - Chapmani elektrilise kaksikkihi mudel.

Järgnevalt täiendas elektrilise kaksikkihi mudelit Stern. Tema mudeli põhjal jaotuvad ioonid elektrolüüdis kahe eraldi kihi vahel (joonis 4.c). Sisemine, nn Sterni kiht, on tihedalt pakitud ionide kiht, mis on adsorbeerunud elektroodi pinnale. Sellest väljapoole jäävat kihti võib käsitleda difundeerunud ionilaengu piirkonnana [17]. Sterni kiht koosneb omakorda elektrodile adsorbeerunud ionidest (sisemine Helmholtzi pind), millele järgneb vastaslaenguga ioonide kiht (välimine Helmholtzi pind) [16]. Sisuliselt ühendas Stern eelnevalt kirjeldatud kaks mudelit. Stern eeldas, et ioonid omavad siiski lõplikke mõõtmeid (vastupidiselt Gouy mudelile, kus ioone vaadeldakse punktlaengutena), defineerides seeläbi geomeetriliselt minimaalse Helmholtzi kihi paksuse. Sellega laheneb ka Gouy mudeli ennustatav liiga suur mahtuvus.

Mudeli põhjal saab järeldada, et kogu kaksikkihi mahtuvus sõltub kahe järjestikühenduses oleva kihi mahtuvusest [17]. Sellise elektrilise ühenduse ekvivalentskeem on toodud joonisel 5, kus C_H tähistab Helmholtzi kihi mahtuvust ning C_{dif} difuusse kihi mahtuvust.



Joonis 5. Sterni kaksikkihi ekvivalentskeem

Elektrilise kaksikkihi kogumahtuvus on leitav valemiga

$$\frac{1}{C_{ekk}} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{dif}} \quad (1.3)$$

1.2.4 Soojuslikud efektid elektrilises kaksikkihis

Kahe elektriliselt aktiivse keha omavaheline mahtuvus C iseloomustab, kui suure laengu q üleviimisel ühelt kehalt teisele tekib kehade vahel ühikuline pinge U .

$$C = \frac{q}{U} \quad (1.4)$$

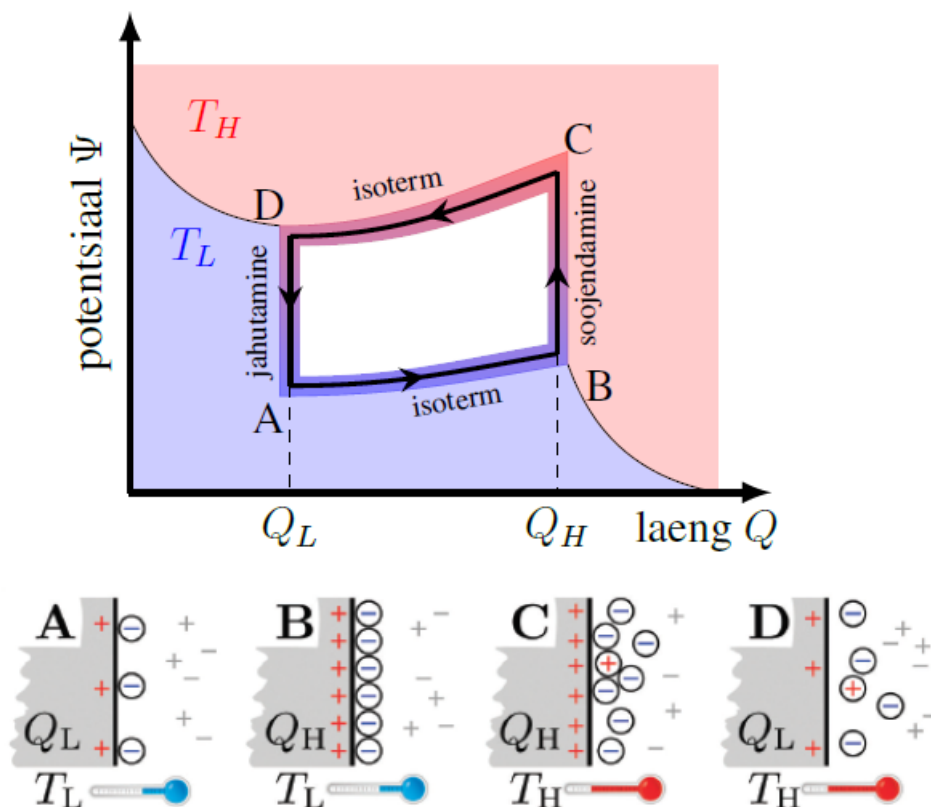
Tavalise plaatkondensaatori korral on selleks kehade süsteemiks kaks juhtivat plaati ehk katet, mille vahel asetseb dielektriku kiht. Plaatkondensaatori mahtuvus on võrdeline katete

pindalaga S , katetevahelise aine dielektrilise läbitavusega ϵ ning pöördvõrdeline katete vahetavusega d :

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon S}{d}, \quad (1.5)$$

ϵ_0 tähistab vaakumi dielektrilist läbitavust. Kondensaatoris salvestuv energia avaldub kujul

$$E = \frac{1}{2} C U^2, \quad (1.6)$$



Joonis 6. Laadumis-soojenemis-tühjenemis-jahutamis tsükkel [18].

Elektrilises kaksikkihis (EKK) esinevaid soojuslikke efekte võib kirjeldada joonisel 6 kujutatud ringprotsessi abil, mille käigus muutuvad mahtuvusliku süsteemi elektroodi potentsiaal ning laeng. Lõigu A-B käigus antakse elektrodile laeng, mille tagajärjel moodustub elektrolüüdi ja elektroodi piirpinnale elektriline kaksikkiht. Sellist struktuuri võib aga lähendada klassikalise plaatkondensaatori ehitusele, kus üheks katteks on superkondensaatori elektrod ning teiseks katteks elektrolüüdis ionidest moodustunud ühtlane kiht. EKK soojendamisel lõigul B-C suureneb kaksikkihi ionide soojuslik liikumine, mis viib EKK paisumiseni. Seda võib vaadelda plaatkondensaatori katete omavahelise kauguse suurenemisena, ehk valemi 1.5 alusel EKK mahtuvus väheneb. See aga tähendab omakorda valemi 1.4 põhjal EKK pin-

ge suurenemist, sest lõigul B-C on EKK laeng jääv suurus. Niisiis tähendab see valemi 1.6 järgi elektrilise kaksikkihi energia tõusu, kusjuures EKK energia on võrdeline pinge ruuduga. Edasi toimub lõigul C-D kondensaatori tühjaks laadimine, mille käigus soojuslikult salvestatud energia vabaneb. Lõigul D-A toimub algoleku taastamine läbi EKK jahutamise [18].

1.3 Superkondensaatorid

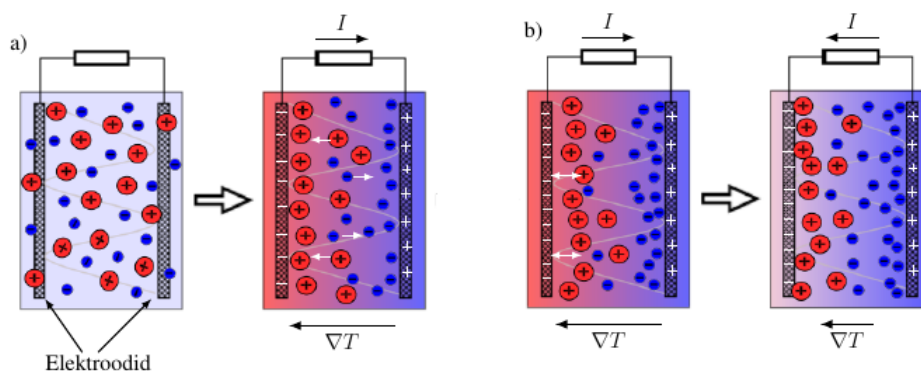
Elektrokeemilised superkondensaatorid koosnevad kahest elektroodist, mida eraldab separaator või membraan. Separaator peab olema võimalikult madala elektronjuhtivusega ja võimalikult kõrge ioonjuhtivusega, et tagada ionide liikuvus elektroodide vahel [16]. Superkondensaatorite energiasalvestuse mehhanism põhineb EKK tekkes, mistõttu on oluline suure eripinnaga materjalide ($\sim 1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) kasutamine elektroodmaterjalina. See tagab kondensaatorite suure mahtuvuse. Seetõttu on elektroodid tavaliselt valmistatud poorsest süsinikmaterjalist [16, 17].

Superkondensaatorid omavad oluliselt suuremat võimsustihedust kui patareid ($\sim 10 \text{ kW kg}^{-1}$ ja $< 1 \text{ kW kg}^{-1}$), kuid väiksemat võimsustihedust kui dielektrilistel materjalidel põhinevad kondensaatorid ($> 10 \text{ kW kg}^{-1}$). Superkondensaatorite mahtuvus ja energiatihedus ($\sim 10 \text{ Wh kg}^{-1}$) aga ületab kordades elektrolüütkondensaatoreid ($\sim 0.1 \text{ Wh kg}^{-1}$), kuid patareide energiatihedus on omakorda suurem ($\sim 100 \text{ Wh kg}^{-1}$). Seega asetuvad superkondensaatorid karakterselt elektrolüütkondensaatorite ning patareide vahele [16]. Suure võimsustiheduse ning lühikese tühjenemisaja tõttu leiavad nad kasutust eelkõige suurt võimsusimpulssi väljastavate seadmetena [19].

Lisaks suurele erivõimsusele on superkondensaatorite eeliseks lühike laadimis- ning tühjenemistsüklid ning samuti pikk eluiga, mis võimaldab vastu pidada suurt hulka laadimis- ning tühjenemistsükleid [16].

2. Töö eesmärk

Töö käigus keskendutakse mitmekihilises ioonses süsteemis (edaspidi termorakk) tekkiva elektrivoolu mõõtmisele, mis esineb temperatuurigradiendi rakendamisel sellele süsteemile. Siis on tegemist kondensaatori laadimisega soojusliku energia arvelt. Kuigi töö ei keskendu termorakus võimalike esinevate efektide otsesele mõõtmisele, siis on alust arvata, et muutuva temperatuuri keskkonnas on soojusest voolu tekkimine seletatav peamiselt kahe efekti, Soret' efekti (joonis 7.a) ning EKK-s esinevate soojuslike efektide koosmõjul (joonis 7.b). Töö käigus hinnatakse, milline neist efektidest on domineerivam termovoolu tekkimise põhjus.



Joonis 7. Termoelektrilised efektid elektroliidis. a) Esmalt ühtlaselt difundeerunud erimärgilised ioonid eraldatakse Soret' efekti tulemusena. Laengu ümberpaigutamise tagajärjel tekib elektrivool termoraku sees. b) EKK soojendamise ning jahutamise tagajärjel kaksikkihi paksus muutub, mis kutsub esile laengu ümberpaigutamise termorakus.

Töö käigus püstitati hüpotees: **süsinikelektroodidel põhinev ioonne mahtuvuslik süsteem toimib termoelektrilise energiakorje seadmena.**

Hüpoteesi kontrollimiseks seati järgmised tööeesmärgid:

- Välja töötada meetod termoelektriliste mõõtmiste läbiviimiseks
- Valmistada sobiv ioonne termoelektriline muundur ning iseloomustada selle termoelektrilisi omadusi

Mõõtmismeetodi väljatöötamisel peeti silmas mõõtesüsteemi autonoomsust - mõõteseadme juhtimine kui ka andmete kogumine pidi toimuma ühe arvutiga. Kuna uuritavat termorakku käsitletakse jääksoojuse kogujana, siis võeti eesmärgiks simuleerida termiliselt reostatud

veevõrku. Sellega rõhutatakse uuritava termoelektrilise muunduri võimalikule rakenduslikule poolele. Nimelt esineb majapidamistes veevõrk, milles suurem osa soojast veest juhitakse lihtsalt kanalisatsiooni. Selle asemel oleks aga võimalik vees olev soojusenergia kokku koguda ning muundada kasulikuks elektrienergiaks.

3. Eksperimentaalne osa

3.1 Katseseadme koostamine

Eksperimendi läbiviimiseks koostati katseseade, millega oli võimalik temperatuuri termoraku ühel poolel reguleerida. Raku teist poolt hoiti konstantsel temperatuuril. Selline ülesehitus võimaldas tekitada temperatuurigradiendi üle termoraku. Eksperimendi korratavuse huvides pidi gradiendi rakendamine ning eemaldamine toimuma tsükliliselt.

Temperatuurigradiendi tekitamiseks plaaniti esialgu kasutada kahte Peltier' elementi, mis paigutati kahele poole termorakku. Selline süsteem ei osutunud aga sobivaks, kuna Peltier' elementidega ei olnud võimalik piisavalt kiired temperatuuri ümberlülitused. Seetõttu otsustati ehitada süsteem, kasutades soojusvahetina veesärki. See andis mitmeid eeliseid. Esiteks võimaldas selline konstruktsioon väga kiiret temperatuuri muutmist. Teiseks kõrvaldati võimalikud elektromagnetilised häired, mis kaasneksid Peltier' elementide kasutamisega. Lisaks oleks selline süsteem ilmeka näide jääksoojuse kogumisest, kuna soojusvahetis kasutati vett üldotstarbelisest veevõrgust. Katseseadme disainimise protsessi võib jagada neljaks etapiks.

Esimeses etapis asetati termoraku teisele poole radiaator. See aga ei andnud soovitud tulemust, sest temperatuur katsekeha küljel, mida plaaniti hoida konstantsena, hakkas suhteliselt kiiresti triivima.

Teises etapis prooviti radiaator asetada jäävette. See andis oluliselt parema tulemuse, kuid arvestades eksperimendi suhteliselt pikka kestust, ei olnud seegi lahendus piisav.

Kolmandas etapis asetati termoraku teisele poolele teine soojusvaheti, mis ühendati samuti veevõrguga. Selline süsteem andis senini proovitud lahendustest parima tulemuse. Siiski esines sellises lahenduses jätkuvalt probleem: võrgust saadav vesi ei olnud alati jääval temperatuuril ning kohati esines kuni 5 °C kõikumisi.

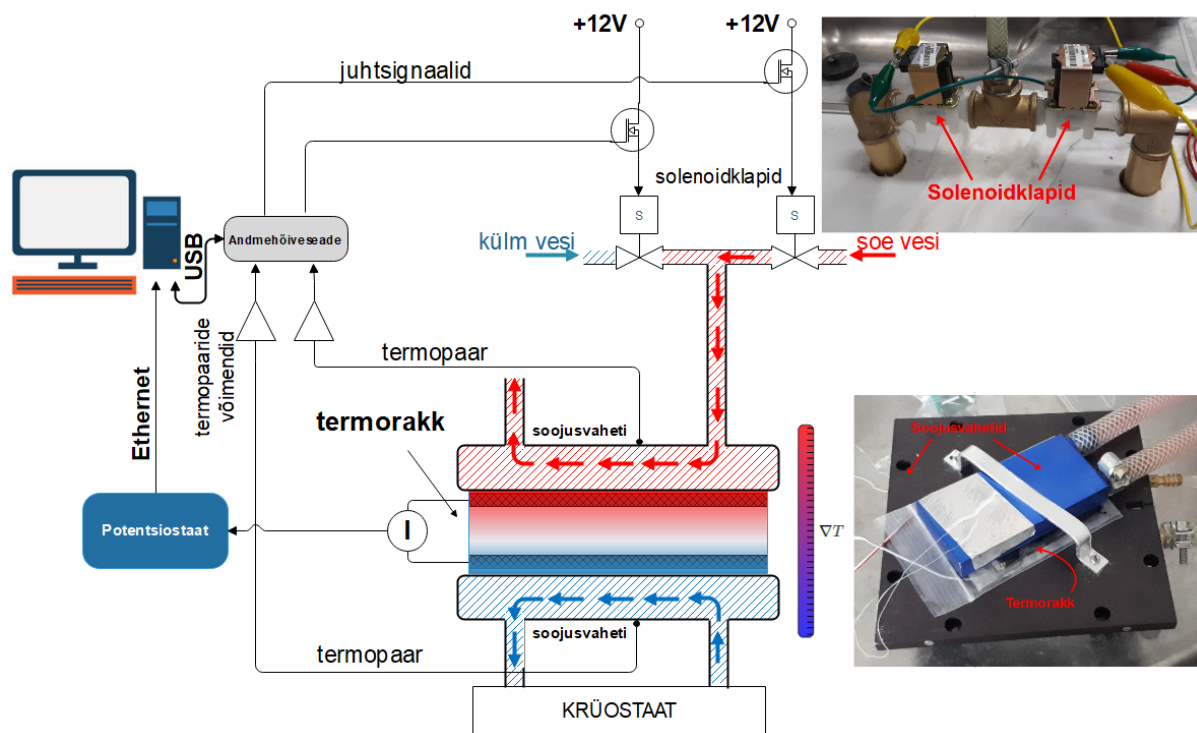
Viimase süsteemina ühendati üks soojusvahetitest krüostaadiga, mis andis ka soovitud tulemuse. Krüostaat võimaldas temperatuuri raku ühel küljel hoida stabiilsena.

Katseseadme ülesehituse võib jaotada kolmeks osaks:

- Temperatuuri mõõtmine
- Elektrivoolu mõõtmine

- Soojusvahetite juhtimine

Temperatuuri mõõdeti kahe K - tüüpi termopaariga (Labfacility), mis kinnitati soojusvahetite külge. Kasutati termopaaride võimendit AD8495 (Analog Devices). Voolu mõõtmiseks kasutati potentsiostaati BP-300 (BioLogic). Soojusvaheti temperatuuri reguleeriti külma ja sooja veega. Vee soojusvahetisse juhtimine toimus kahe solenoidklapiga, mida lülitati kahel väljatransistori (IRFZ44N) baasil koostatud kontrollerskeemi vahendusel. Termopaaride väljundi lugemiseks, samuti solenoidklappide juhtsignaalide genereerimiseks kasutati andmehõiveseadet USB-6009 (National Instruments). Lõpliku süsteemi plokk skeem on toodud joonisel 8.



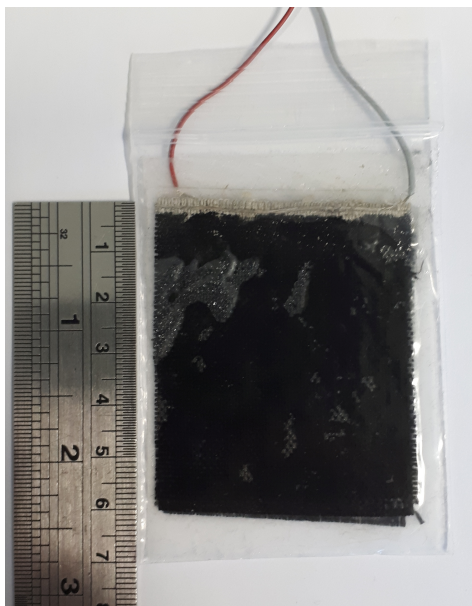
Joonis 8. Eksperimendi plokk skeem

3.2 Katsekeha

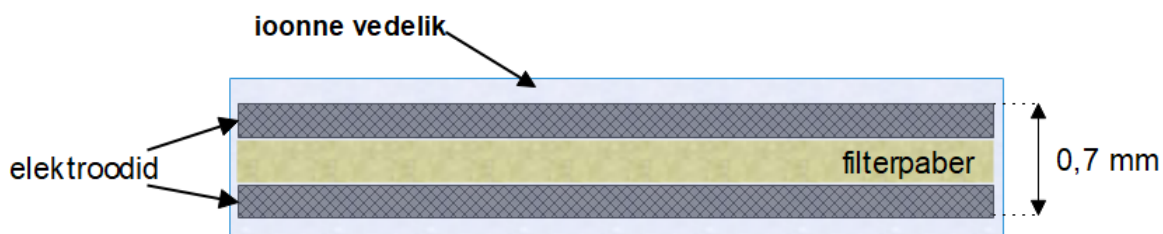
Esialgne katsekeha koosnes siidarmeeringule kantud membraanilahusest, mis kaeti kullast elektroodidega. Membraani valmistamisel kasutati elektrolüüdina ioonset vedelikku 1-etüül-3-metüülimidiasooliumtrifluorometaansulfonaat (EMIM Otf) (Solvionic), sideainena polümeeri polüvinülideendifluoriid (PVdF) (Sigma Aldrich), lahustina N,N-dimetüülacetamiidi (DMA) (Sigma Aldrich) ja propüleenkarbonaati (PC) (Sigma Aldrich) plastifikaatorina.

Kirjeldatud mahtvuslikus süsteemis ei kasutatud elektrodmaterjalina aktiivsütt. Tõenäoliselt on see ka põhjus, miks termoelektrilisi efekte süsteemis näha ei olnud. Poorne süsinikmaterjal on oluline elektrilise kaksikkihi tekkeks superkondensaatorites. Süsiniku puudumisel süsteemi mahtvuslikud omadused muutuvad. Ühtlasi viitab see asjaolule, et soojuslikud efektid EKK-s on oluline komponent termovoolu tekkes.

Järgmise ioonse mahtuvusliku süsteemi loomisel peeti silmas süsteemi lihtsust. Koostatud termorakk koosnes filterpaberiga eraldatud süsiniktekstiilist valmistatud elektrootidest. Süsteem asetati polüetüleenkotti (LDPE), seejärel immutati läbi ioonse vedelikuga EMIM Otf (joonis 9). Kontaktid olid elektrolüüdist silikooniga eraldatud.



Joonis 9. Termorakk



Joonis 10. Termoraku ristlõige

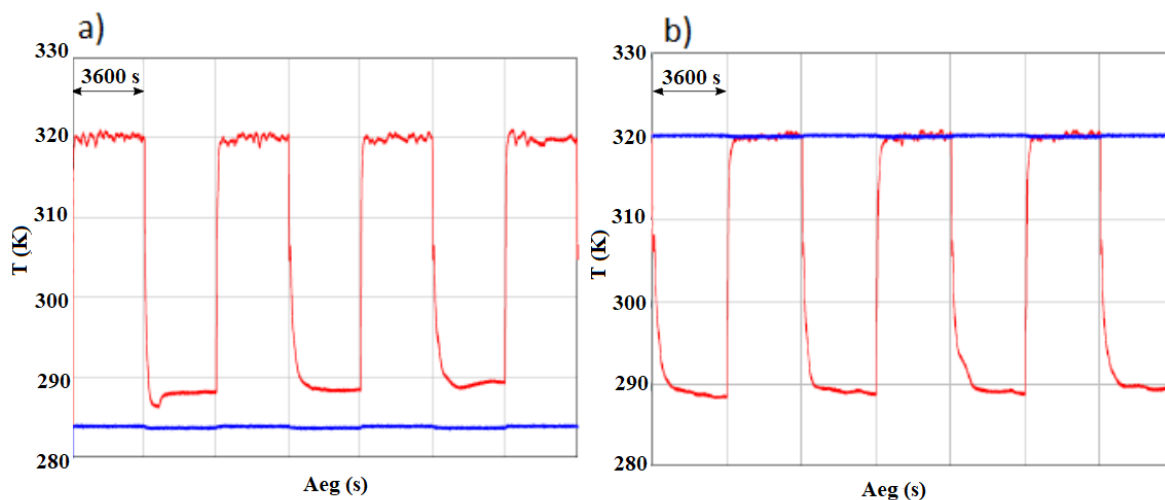
3.3 Mõõtmine

Mõõtmiseks paigutati termorakk kahe soojusvaheti vahele. Ühte soojusvahetit hoiti konstantsel temperatuuril ning teise soojusvahetisse juhiti tsükliliselt erineva temperatuuriga vesi. Solenoidklappide juhtimiseks ning mõõteandmete kogumiseks koostati programm keskkonnas LabView 15 (National Instruments). Programm koosnes kahest osast:

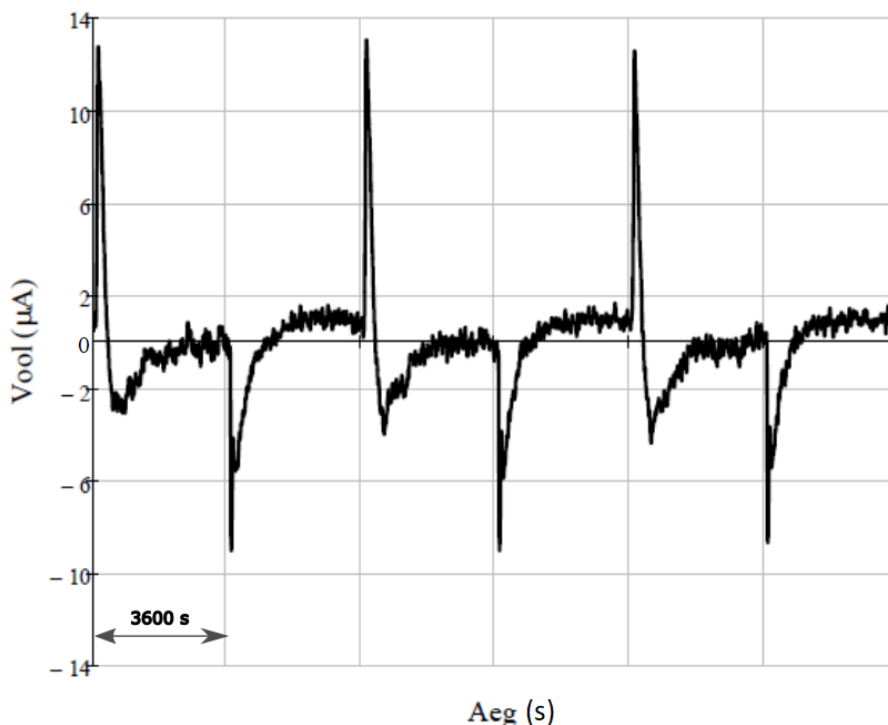
- Mõõteandmete (vool ja temperatuur) kogumine
- Solenoidklappide juhtimine

Programmi parameetriteks olid temperatuurigradiendi tekitamise ning hoidmise poolperioodi pikkus ning mõõdetavate poolperioodide arv.

Eksperimenti käigus tekitati tsükliliselt temperatuuride vahe termoraku külgedel (joonis 11) ning mõõdeti tekkinud termovoolu. Katse korratavuse näitamiseks koosnes üks eksperiment vähemalt viiest tsüklist. Ühe poolperioodi pikkuseks määrati 3600 sekundit. Karakterne mõõdetud termovoolu ajaline käik on toodud joonisel 12.



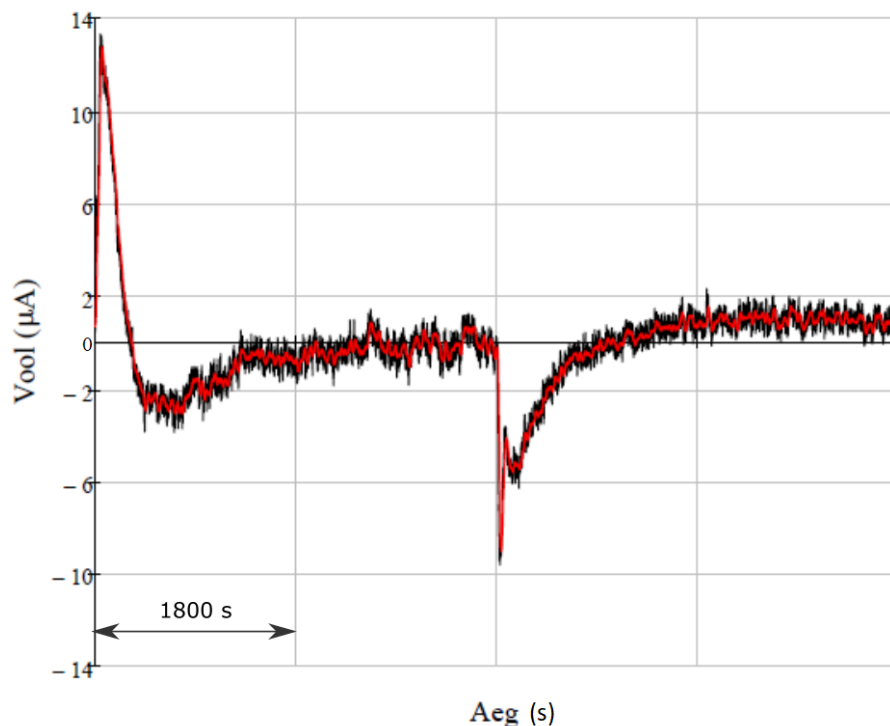
Joonis 11. Tsükliline temperatuurigradiendi tekitamine. Erinevad värvid vastavad erinevate soojusvahetite temperatuurile. Joonised a ja b eristab temperatuurigradiendi suund.



Joonis 12. Tüüpiline mõõdetud voolu ajaline käik

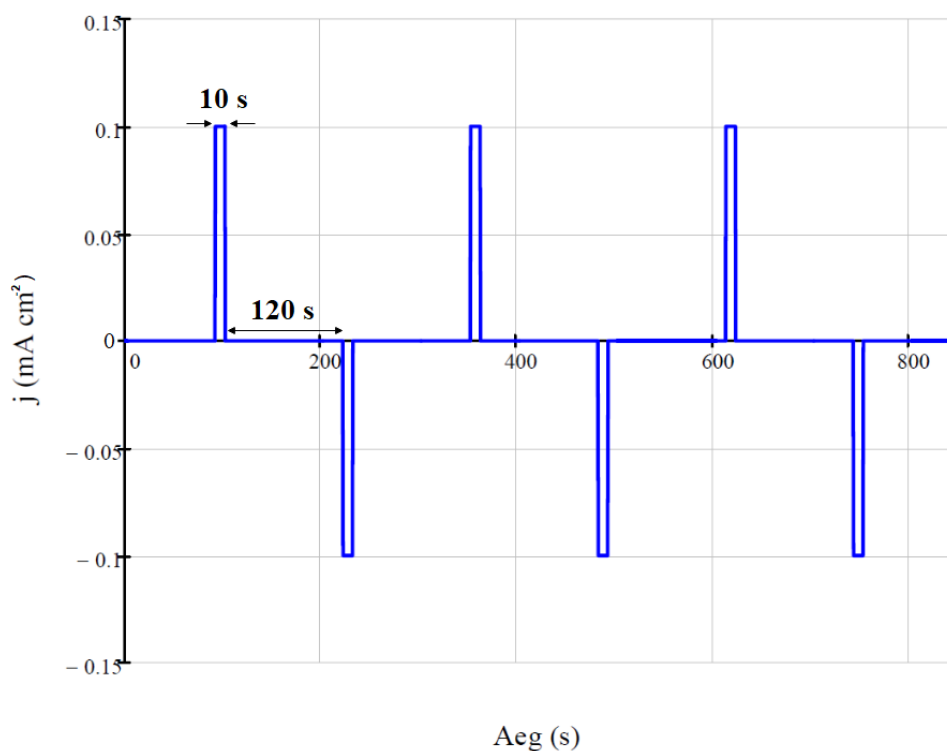
Mõõdetud voolu signaal oli küllaltki mürane. Mõõtmise käigus koguti kümme andmepunk-

ti sekundis. Signaali filtreerimiseks kasutati liikuva keskmise meetodit, filtri laiuseks võeti 100 andmepunkti, seega toimus signaali keskmistamine kümne sekundi ulatuses. Filtreerimiseks koostati programm keskkonnas LabView. Joonisel 13 on kujutatud filtreeritud signaal algse signaali taustal.

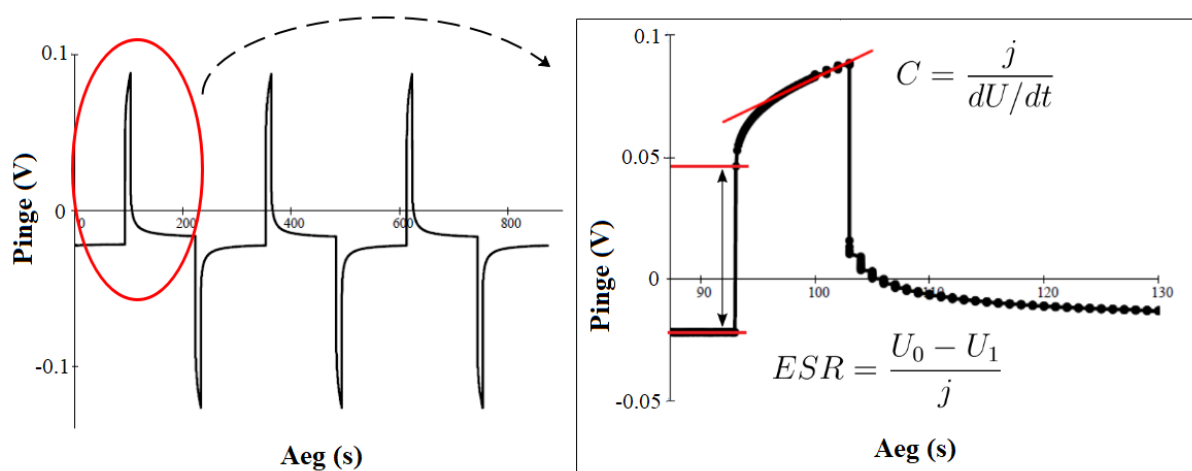


Joonis 13. Filtreeritud signaal (punane) mõõdetud signaali taustal (must).

Süsteemi mahtuvuse leidmiseks kasutati kronopotsiomeetrilist meetodit. Termorakule juhi tsükliliselt konstantne vool (joonis 14) ning mõõdeti süsteemi elektrootide pinget (joonis 15). Leides graafiku selle osa tõusu, mis kirjeldab mahtuvusliku süsteemi laadumist konstantse voolu korral, on võimalik leida kogu süsteemi mahtuvus.



Joonis 14. Galvanostaatiline voolusignaal



Joonis 15. Galvanostaatiline pinge

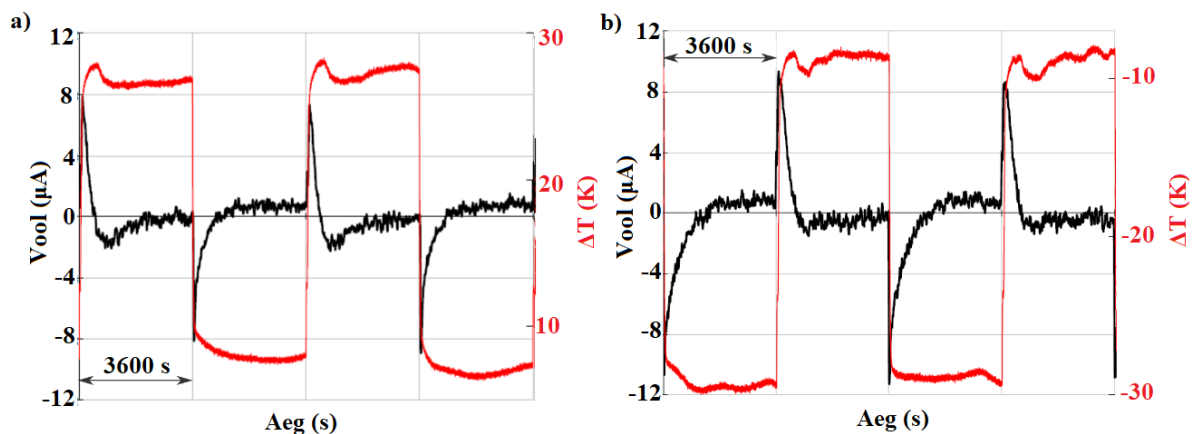
Graafikult on võimalik hinnata ka süsteemi sisetakistust. Selleks tuleb leida nende pinge-nivoode vahe, mis iseloomustavad süsteemi avatud ahela pinget ning laadumiskõvera algust (joonis 15). Nende nivoode vahe jagatis voolutihedusega annab süsteemi sisetakistuse.

4. Tulemused

4.1 Karakteriseerimine

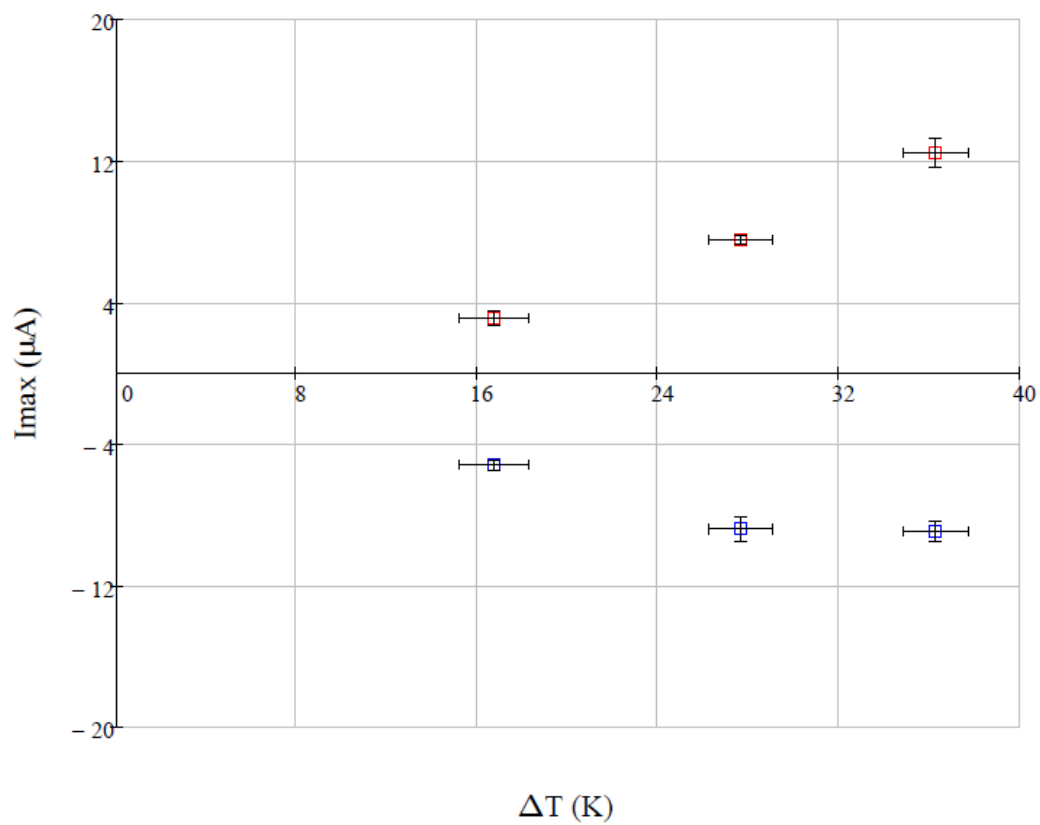
Katseandmete analüüsiks kasutati programme PTC Mathcad 15 ning OriginLab 8.0.

Joonisel 16 on näidatud termovoolu karakterstset muutumist temperatuurigradiendi rakendamisel ning eemaldamisel. On näha, et voolu tekkimine on seotud temperatuurigradiendi muutumisega. Jooniseid 16.a ja 16.b eristab temperatuurigradiendi suund - joonis 16.a vastab olukorrale, mida on kujutatud joonisel 11.a ning joonisele 16.b olukord joonisel 11.b.



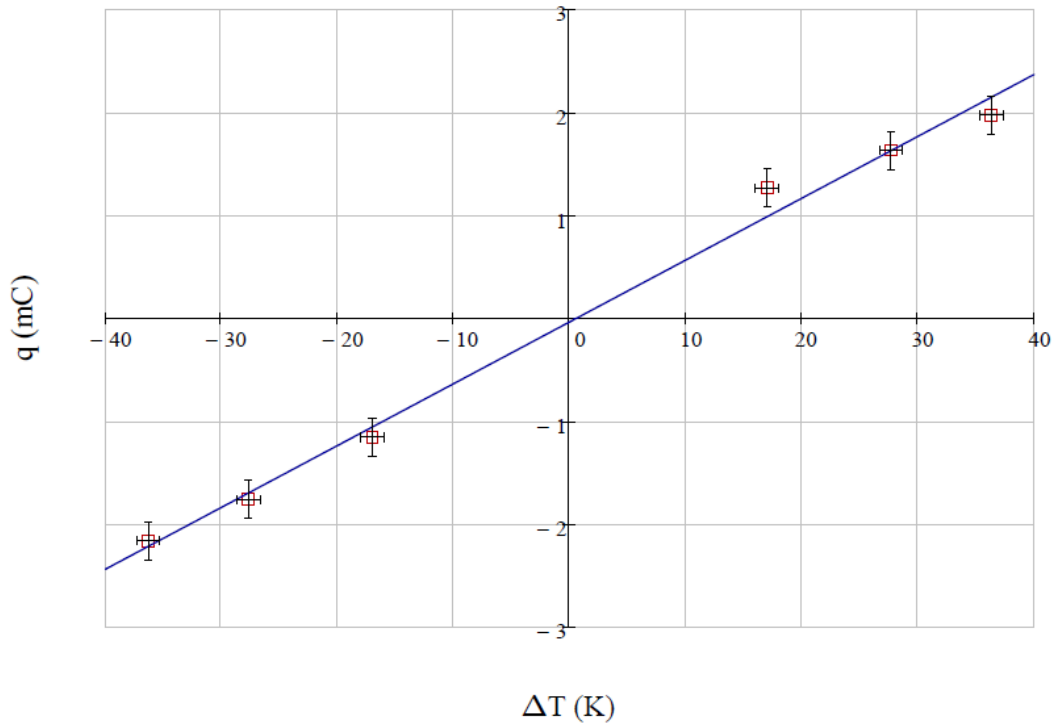
Joonis 16. Mõõdetud voolu ajaline käik temperatuurigradiendi rakendamisel erinevat pidi

Joonisel 17 on kujutatud voolupiikide maksimaalne väärtus erineva temperatuuride vahekorral.



Joonis 17. Voolupiikide maksimaalsete väärtuste sõltuvus temperatuurimuudust

Mõõdetud voolukõverate integreerimisel leiti termoraku laeng, mille sõltuvust temperatuuride vahest on kujutatud joonisel 18. Positiivne temperatuurimuudu väärtus kirjeldab temperatuurigradiendi rakendamist termorakule, negatiivne selle gradiendi eemaldamist.



Joonis 18. Laengu sõltuvus temperatuurimuudust

Termovool laeb süsteemi kui kondensaatorit, seega on süsteemi iseloomustamiseks vaja mõõta selle mahtuvust. Metoodikat süsteemi mahtuvuse mõõtmiseks kirjeldati peatükis 3.3. Nagu jooniselt 15 on näha, peab mahtuvuslikku osa lähendama sirgega ning alles seejärel on võimalik leida selle sirge tõus. Sirge tõusust on vastavalt valemile 4.1 võimalik leida süsteemi mahtuvus, milleks saadi 1.3(2) faradit.

$$C = \frac{j}{dU/dt} \quad (4.1)$$

Peatükis 3.3 kirjeldatud meetodil leiti valemiga 4.2 ka süsteemi järjestiktakistus, milleks saadi 22,7 Ω.

$$ESR = \frac{U_0 - U_1}{j} \quad (4.2)$$

Leitud mahtuvuse ning laengu põhjal on nüüd võimalik arvutuslikult hinnata termoraku Seebecki koefitsienti. Seebecki koefitsient on leitav valemiga 4.3, kus $\Delta q/\Delta T$ on jooniselt 18 kujutatud sirge tõus. Termoraku Seebecki koefitsiendiks saadi 45(9) μV K⁻¹.

$$S = \frac{\Delta q}{\Delta T} \frac{1}{C} \quad (4.3)$$

Joonis 19 kujutab termoraku termoelektrilisel laadimisel omandatavat energiat ühe elektroodi ühikpindala kohta. Elektroodi pindalaks saadi ca 30 cm². Sinised ruudud kujutavad eks-

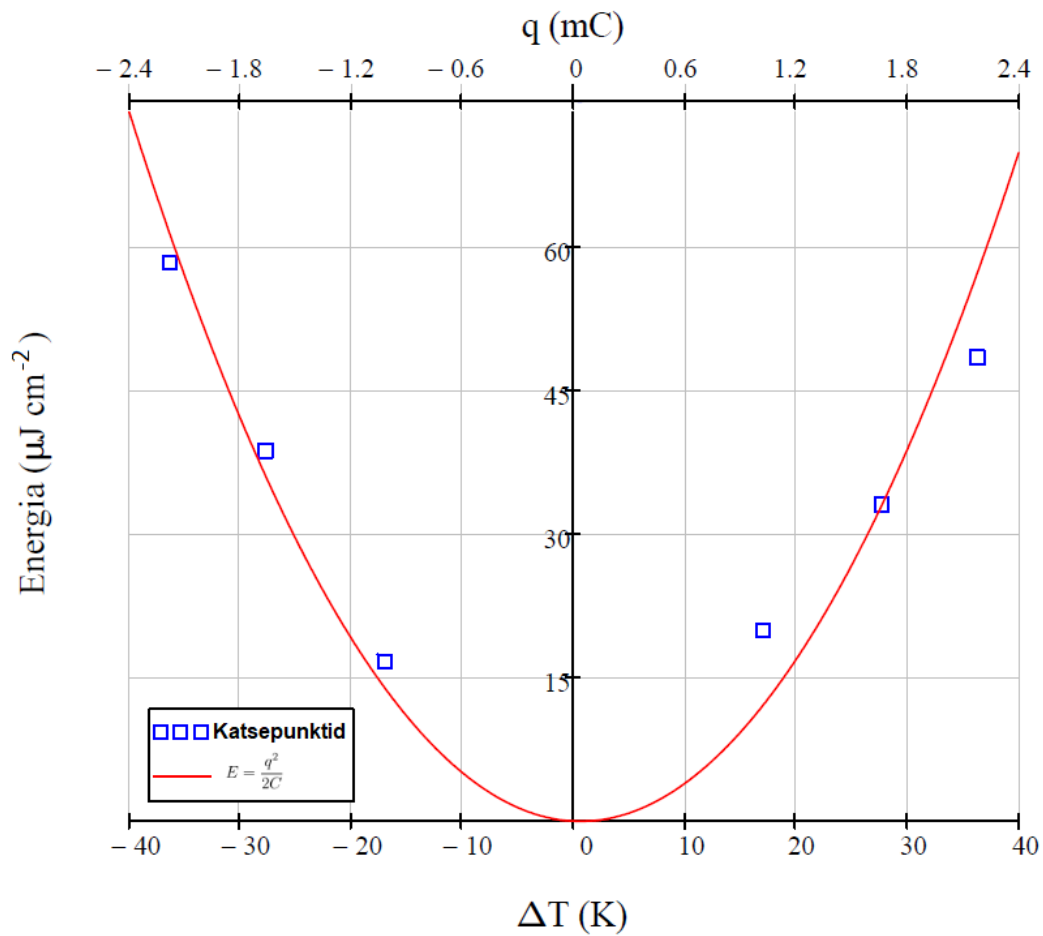
perimentaalsel katsepunktidel vastavalt valemile 4.4 arvutatud energiat ühikpindala kohta.

$$E = \frac{q^2}{2C} \quad (4.4)$$

Termoelektrilise generaatori salvestatud energia on väljendatav funktsioonina seda kirjeldavast Seebecki koefitsiendist:

$$E = \frac{1}{2}C(S\Delta T)^2, \quad (4.5)$$

kus $S\Delta T$ on tekkiv termopinge.



Joonis 19. Termoraku energiatihedus. Sinised ruudud tähistavad mõõdetud katsepunkte, punane on katsepunktide lähenduskõver.

4.2 Arutelu

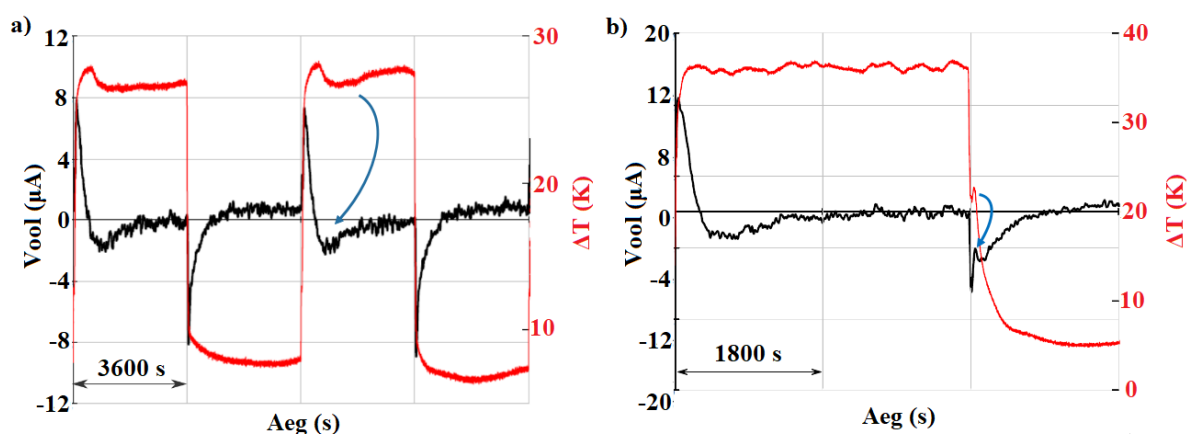
Termovool

Jooniselt 16 on näha, et termovoolu suund sõltub termorakule rakendatava gradiendi suunast - temperatuurigradiendi eri pidi rakendamisel on näha voolupiikide polaarsuse muutumist. See on loogiline tulemus Soret' efekti seisukohalt. Temperatuurigradiendi rakendamisel ühte pidi tekib elektrivool vastavalt sellele, kas liiguvad ioonid on termofobsed või termofiilsed. Mõõtes sama elektroodi suhtes voolu olukorras, kus temperatuurigradiend rakendatakse süsteemile teist pidi, liiguvad ioonid Soret' efekti tõttu teises suunas. Seega on elektrivool vastasmärgiline.

Ioonsete süsteemide laadimisel peaks tekkiv elektrivool süsteemi tasakaalustumisel ajas nullile lähenema (joonis 2). Jooniselt 16 on aga näha, et termoraku laadumisel hakkab vool ajas nullile lähenema, ületab nullnivoo ning seejärel läheneb nullile teiselt poolt. See võib olla seletatav mitme efekti põhjal.

Esiteks võib seda põhjendada ionide erineva liikuvusega. Gradiendi rakendamisel tekib domineeriv voolupiik suurema liikuvusega ionide mõjul. Süsteemi tasakaalustumise käigus võivad hiljem domineerima hakata vastupidiselt liiguvad ioonid, mis tekitavad ka voolu polaarsuse muutumise. Ühtlasi viitab see Soret' efekti mõjule elektrolüüdis.

Teiseks võib kirjeldatud nähtus tuleneda mõõteseadme iseloomust. Kuna mõõteseadmes kasutati temperatuurigradiendi tekitamiseks vett veevõrgust, siis ilmnes, et selle temperatuur kõikus paari kraadi ulatuses. Seega võivad muutused voolus olla tingitud just nendest temperatuurikõikumistest nagu kujutatud joonisel 20.a. Seda on näha ka joonisel 20.b, kus isegi väikese temperatuuri muutuse esinemisel on näha ka muutust termovoolus. Siiski ei saa kindlalt väita, et voolu negatiivseks muutumine on tingitud ainult sellest. Jooniselt 20.b on näha, et kuigi temperatuurigradiend on püsinud suhteliselt stabiilsena, muutub voolu väärtus negatiivseks ka sellisel juhul.



Joonis 20. Temperatuuri kõikumisest nähtav termovoolu muutumine. Sinised nooled viitavad kohtadele, kus on näha temperatuuri kõikumisest tulenev voolu kõikumine.

Joonis 17 näitab kuidas voolupiikide maksimaalne väärtus sõltub rakendatavast temperatuur-

ride vahest. Positiivne piigi väärtus saadi süsteemile temperatuurigradiendi rakendamisel, negatiivne selle sama temperatuurigradiendi eemaldamisel. Saadud sõltuvust on keeruline lähendada mõnele teoreetilisele kõverale, sest on ebaselge, millest piigi konkreetne väärtus võiks sõltuda. Ilmselt sõltub voolu maksimaalne väärtus nii elektrolüüdi Seebecki koefitsiendist kui ka konkreetsest temperatuurigradiendi saavutamise kiirusest.

Mõõdetud voolukõverate integreerimisel saab analüüsida süsteemile antavat laengut, mis võiks kirjeldada süsteemi täpsemalt.

Laeng ning energia

Joonisel 18 on kujutatud laengu sõltuvust temperatuuride vahest. Temperatuuride vahe positiivne suund kirjeldab temperatuurigradiendi rakendamist, negatiivne suund selle eemaldamist. Nimetatud joonisel on näha, et termoraku laeng on lineaarselt sõltuv sellele rakendatavast temperatuuride vahest. Temperatuuride vahe eemaldamisel ($\Delta T = 0\text{K}$) on laengu väärtus null. See on eeldatav tulemus, sest termoelektrilises võtmes temperatuurigradiendi puudumisel ei ole välist stiimulit, mis süsteemis ionide liikumist tekitaks. Seega ei saa süsteemis tekkida elektrivoolu, mis süsteemi laeks.

Termoraku energiatihedus on toodud joonisel 19. See energia on avaldatud ühe elektroodi pinnaühiku kohta.

Energeetilise väärtuse poolest on käesolevas töös uuritud termorakk võrreldav varasemalt uuritud polüetüleenoksiidil baseeruva ionse süsteemiga [4]. Süsteemi energietiline väärtus on samas suurusjärgus võrreldava süsteemi vastava karakteristikuga. Näiteks suudab polüetüleenoksiidil baseeruv süsteem talletada 10 K temperatuurimuudu korral ligi $6\text{ }\mu\text{J cm}^{-2}$ elektrienergiat, kui käesolevas süsteemis on vastav suurus sama temperatuurimuudu korral ligi $4\text{ }\mu\text{J cm}^{-2}$ (joonis 19).

Töös uuritud termoraku Seebecki koefitsiendiks saadi arvutuslikult $45(9)\text{ }\mu\text{V K}^{-1}$, jäädes samasse suurusjärku metallide Seebecki koefitsientidega. Näiteks klassikalisel kromell-alumell K tüüpi termopaaril on vastav näitaja $40\text{ }\mu\text{V K}^{-1}$ [20]. Ioonsetel vedelikel jääb see näitaja üldiselt $10\text{ }\mu\text{V K}^{-1}$ kuni 10 mV K^{-1} suurusjärku [6]. Polüetüleenoksiidiga ioonses süsteemis on saadud Seebecki koefitsiendiks $11,1\text{ mV K}^{-1}$ [4], tselluloosmembraanil baseeruva süsteemi korral isegi 24 mV K^{-1} [5]. Uuritud mahtuvusliku süsteemi Seebecki koefitsiendi tõstmiseks oleks ilmselt vaja optimeerida süsteemis kasutatavat elektrolüüti ningioonjuhtivat membraani.

Uuritud ioonset süsteemi kirjeldab selle mahtuvuslik omadus. Töö käigus näidati, et temperatuurigradiendi rakendamisel esineb süsteemis elektrivool (joonis 16). Uuritud süsteem on oma olemuselt superkondensaator, mida hakkab laadima seesama termovool. Laeng salvestatakse süsteemis tekkiva elektrivälja energiana (joonis 19). Seega on süsteemi puhul üheaegselt tegemist nii energia kogumisega kui ka selle salvestamisega, kusjuures energiat on võimalik koguda pika aja vältel. Superkondensaatori tühjaks laadimisel on väikese sisetakistuse tõttu ($22,7\text{ }\Omega$) võimalik salvestatud laeng lühikese aja jooksul võimsusimpulsina väljastada. Seda on varasemalt näidatud sarnasel süsteemil põhineva hügroelektrilise generaatori baasil, kus elekt-

rienergiat salvestatakse niiskusgradiendi arvelt [21].

Kokkuvõte

Käesolevas töös püstitati hüpotees: süsinikelektroodidega ioonne mahtuvuslik süsteem töötab termoelektrilise energiakorje seadmena. Selle kontrollimiseks koostati kirjeldatud süsteem ioonse vedeliku EMIM Otf baasil ning iseloomustati selle termoelektrilisi omadusi.

Töö käigus üritati selgitada, millised energiakorjemehhanismid panustavad termovoolu tekkimisele süsteemis. Oma osa võivad mängida nii soojuslikud efektid superkondensaatori elektrilises kaksikihis kui ka elektrolüüdis vastasmärgilisi ioone eraldav Soret' efekt. Antud töös on raske kindlalt väita, milline neist efektidest on mõõdetud termovoolu peamine põhjus, kuid siiski on alust arvata, et mõlemad efektid esinevad.

Mõõdetud voolukõverates oli termorakule temperatuurigradiendi rakendamisel näha kohe- selt tekkivat voolupiiki, mis aga superkondensaatori termoelektrilise laadimise käigus muutus ühel hetkel vastupidiseks. See osutab termoraku elektrolüüdis olevate ionide erinevale liikuvusele. Negatiivse voolu tekitasid vastupidises suunas liikuvad ioonid, viidates Soret' efekti esinemisele elektrolüüdis.

Termoelektriliste omaduste karakteriseerimiseks ehitati mõõtesüsteem, millega simuleeriti jääksoojusega reostatud veevõrku. Sellega näidati termoraku võimalikku rakendust soojusener- gia muundajana. Koostatud mõõtesüsteem annab võimaluse ka järgnevates termoelektrilisteks mõõtmisteks tulevikus.

Töö lõpuks õnnestus näidata, et monoliitsetel süsinikelektroodidel põhinev ioonne mahtu- vuslik süsteem töötab termoelektrilise energiakorje seadmena. Kuna süsteemi puhul on põhi- mõtteliselt tegu superkondensaatoriga, siis lisaks energia korjamisele toimub ka selle energia samaaegne salvestamine. Süsteemi iseloomustamiseks arvutati termoelektrilist efektiivsust kir- jeldav Seebecki koefitsient, mis on samas suurusjärgus termopaarides kasutatavate metallide vastava näitajaga. See näitab, et uuritud süsteem töötab küllaltki hästi diferentsiaalse tempera- tuurisensorina, mis reageerib temperatuuri vahele süsteemi eri külgedel.

Termoelektriliste omaduste parandamiseks oleks vajalik edasine süsteemi parameetrite op- timeerimine. Fookusesse tuleks võtta samas süsteemis teiste elektrolüütidega ja/või membraa- nimaterjalidega katsetamine, mis võiksid suurendada süsteemi termoelektrilist efektiivsust.

Ionic thermoelectric energy harvesting

In the framework of this bachelor's thesis the following hypothesis was proposed: a carbon textile electrode based ionic capacitor-like system can be used as an thermoelectric energy harvesting device. The device was manufactured using EMIM Otf ionic liquid as the electrolyte.

During the course of the work the goal was to find out which mechanisms give rise to the generation of thermocurrent inside the ionic system. Thermal effects in the electrical double layer near the heated electrode and Soret' effect, that separates the ionic charges inside the electrolyte, may both contribute to the generation of thermocurrent. It can be speculated that both of these effects are present in the given ionic system yet it is difficult to argue which is more dominant.

When a temperature gradient is applied to the thermocell, a current peak can be measured. Due to the capacitor-like properties of the thermocell the current approaches zero over time. At some point during the thermoelectric charging, the current was reversed indicating that ions with different mobilities were present inside the electrolyte. The reversed current was generated by ions migrating to the opposite direction. This indicates a concentration gradient forming inside the electrolyte caused by the Soret' effect.

To characterize the thermoelectric cell, a measurement device was built simulating a water network contaminated with residual heat. This shows a potential usage for the thermocell as a waste heat energy harvester. Also the manufactured device allows additional thermoelectric measurements to be carried out in the future.

It was shown that the ionic system with monolithic carbon textile electrodes can be used as an thermoelectric energy harvester. Moreover due to its supercapacitor-like properties the charge generated inside the system can also be collected and stored by the same system.

The Seebeck coefficient of the system was also calculated. It turned out to be at the same order of magnitude as the Seebeck coefficients of various metals used in common thermocouples. This shows that the thermocell could be used as a differential temperature sensor.

Additional measurements and optimisation should be carried out. Experimenting with different electrolytes and/or membrane materials could further improve the thermoelectric efficiency of the system.

Tänuavaldused

Töö autor tänab juhendajaid Indrek Musta, Urmas Johansonit ja Friedrich Kaasikut pideva motivatsiooni sisestamise ning sisutihedate vestluste eest, mis aitasid käesoleva bakalaureusetöö võidukalt lõpule viia. Täname ka Robert Valnerit, kes aitas töö algusjärgus tekkinud tarkvara- ja tehniliste probleemidega mõõtesüsteemi ehitamise juures. Samuti tänatakse Pille Rinnet, kes aitas töö autorit esimese mahtuvusliku süsteemi valmistamisel. Lõpetuseks tänab autor kõiki 2016. aasta FKM kursuse kaastudengeid kolme kaasahaarava õppeaasta kujundamise eest.

Kasutatud kirjandus

- [1] IEA, World Energy Statistics 2018 (OECD Publishing, Paris, 2018), https://www.oecd-ilibrary.org/energy/world-energy-statistics-2018_world_energy_stats-2018-en (vaadatud: 26.05.2019)
- [2] Forman, Clemens, Ibrahim Kolawole Muritala, Robert Pardemann, ja Bernd Meyer, „Estimating the global waste heat potential,“ *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 57, 1568–1579 (2016).
- [3] Goldsmid, H. Julian, *Introduction to Thermoelectricity* (Springer Series in Materials Science, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010).
- [4] D. Zhao, H. Wang, Z. U. Khan, J. C. Chen, R. Gabrielsson, M. P. Jonsson, M. Berggren, ja X. Crispin, „Ionic Thermoelectric Supercapacitors,“ *Energy & Environmental Science* 9 (4): 1450–1457 (2016).
- [5] T. Li, X. Zhang, S. D. Lacey, R. Mi, X. Zhao, F. Jiang, J. Song, Z. Liu, G. Chen, J. Dai, Y. Yao, S. Das, R. Yang, B. M. Briber, L. Hu, „Cellulose Ionic Conductors with High Differential Thermal Voltage for Low-Grade Heat Harvesting,“ *Nature Materials* 18 (6): 608–613 (2019).
- [6] E. Laux, S. Uhl, L. Jeandupeux, P. P. López, P. Sanglard, E. Vanoli, R. Marti, H. Keppner, „Thermoelectric Generators Based on Ionic Liquids,“ *Journal of Electronic Materials* 47 (6): 3193–3197 (2018).
- [7] M. E. Kiziroglou, E. M. Yeatman, „Materials and techniques for energy harvesting,“ *koogumikus Functional Materials for Sustainable Energy Applications*, J. A. Kilner, S. J. Skinner, S. J. C. Irvine, ja P. P. Edwards. (Woodhead Publishing, Cambridge, 2012), lk 541–572.
- [8] Eesti Keele Instituut, e-keelenõu, <http://kn.eki.ee/?Q=Termoelekter> (vaadatud: 30.05.2019)
- [9] D. M. Rowe, *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano* (CRC Press, 2006).

- [10] M. A. Rahman, ja M. Z. Saghir, „Thermodiffusion or Soret effect: Historical review,“ *International Journal of Heat and Mass Transfer* 73: 693–705 (2014).
- [11] H. Wang, D. Zhao, Z. U. Khan, S. Puzinas, M. P. Jonsson, M. Berggren, X. Crispin, „Ionic Thermoelectric Figure of Merit for Charging of Supercapacitors,“ *Adv. Electron. Mater.* 3 (4): 170013 (2017), <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/aelm.201700013>.
- [12] T. M. Tritt, „Thermoelectric Phenomena, Materials, and Applications,“ *Annu. Rev. of Mater. Res.*, 41: 433–448 (2011).
- [13] Y. Demirel, „Heat and Mass Transfer,“ kogumikus Nonequilibrium Thermodynamics (Third Edition), Y. Demirel, (Elsevier, Amsterdam, 2014), lk 341 - 380.
- [14] E. Bringuier, A. Bourdon, „Kinetic theory of colloid thermodiffusion,“ *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 385 (1): 9–24 (2007).
- [15] S. Duhr, D. Braun, „Why molecules move along a temperature gradient,“ *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 103 (52): 19678–19682 (2006).
- [16] A. González, E. Goikolea, J. A. Barrena, R. Mysyk, „Review on supercapacitors: Technologies and materials“. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 58: 1189–1206 (2016).
- [17] B. E. Conway, „The Double Layer at Capacitor Electrode Interfaces: Its Structure and Capacitance“ kogumikus *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*, (Springer, Boston, MA, 1999)lk 105–124.
- [18] A. Härtel, M. Janssen, D. Weingarth, V. Presser, R. van Roij, „Heat-to-Current Conversion of Low-Grade Heat from a Thermocapacitive Cycle by Supercapacitors“. *Energy & Environmental Science* 8 (8): 2396–2401 (2015).
- [19] A. Burke, „Ultracapacitors: why, how, and where is the technology,“ *Journal of Power Sources* 91 (1): 37–50 (2000).
- [20] C. J. M. Lasance, „The Seebeck Coefficient,“ *Electronics Cooling*, (2016) <https://www.electronics-cooling.com/2006/11/the-seebeck-coefficient/> (vaadatud: 22.05.2019)
- [21] I. Must, U. Johanson, F. Kaasik, In. Põldsalu, A. Punning, A. Aabloo, „Charging a Supercapacitor-like Laminate with Ambient Moisture: From a Humidity Sensor to an Energy Harvester“. *Physical Chemistry Chemical Physics* 15 (24): 9605–9614 (2013).

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Johannes Muru,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose
„Ioonne termoelektriline energiakorje“,
mille juhendajad on Indrek Must, Urmas Johanson, Friedrich Kaasik,
reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada digitaalarhiivi DSpace
kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
2. Annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu
Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu Creative Commons'i
litsentsiga CC BY NC ND 3.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada
ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, alates
31.05.2022 kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
3. Olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
4. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega isik-
kuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

Tartu, 31.05.2019