

Tartu Ülikool
Loodus- ja täppisteaduste valdkond
Tehnoloogiainstituut

Sarah Maasikmets

**Aktiveeritud süsiniktekstiilist elektrood kindla
iooniliigi elektrostaatilise kuivhoiustajana**

Bakalaureusetöö (12 EAP)
Materjaliteaduse eriala

Juhendajad:
Indrek Must, PhD
Urmas Johanson, PhD

Tartu 2025

Resümee/Abstract

Elektrokeemiline ionide salvestamine põhineb ionide liikumisel elektrolüüdilahusest elektroodide elektrilisse kaksikkihti, kui süsteemile rakendatakse potentsiaali. Monoliitsetest kiududest koosneva aktiveeritud süsiniktekstiili suur elektrijuhtivus ja eripind teevad sellest sobiliku elektroomaterjali ning seda eriti rakendustes, kus on oluline elektroodi painduvus. Uudne idee on ionide elektrostaatiline kuivhoiustamine aktiveeritud süsiniktekstiilist elektroomodidele, mis võimaldab valida ionid ning need elektroomodidelt sobival ajahetkel vabastada. Käesolevas töös loodi selleks esmane prototüüp ning FT-IR meetodiga tõestati kvalitatiivselt vabastatud ionide olemasolu soolalahuses. Tuvastati sünteesitud soolalahustesse lekkinud segavad lisandid, mis olid pärit nii elektroomodmaterjalina kasutatud tööstuslikust aktiveeritud süsiniktekstiilist kui ka elektroodi isoleerimiseks kasutatud UV-polümeriseeruvast vaigust. Töö tulevikuperspektiiviks on ioondosaator, mis võimaldaks ioone etteantud koguses süsteemi doseerida.

Märksõnad: elektriline kaksikkiht, aktiveeritud süsiniktekstiil, ionide kuivhoiustaja

CERCS kood: T150 Materjalitehnoloogia

Electrochemical ion storage is based on the movement of ions from an electrolyte solution into the electrical double layer of electrodes under an applied potential. Activated carbon textile made from monolithic fibres is a suitable electrode material due to its high conductivity and large surface area, especially in applications where flexibility is important. This work presents a novel concept: electrostatic dry storage of ions on activated carbon textile electrodes, enabling selective ion capture and timed release. A primary prototype was developed, and the presence of released ions in salt solution was qualitatively confirmed using FT-IR spectroscopy. Interfering impurities were detected in the synthesized salt solutions, originating from both the industrial carbon textile and the UV-curable resin used for electrode insulation. As an outlook, this concept supports the development of an ion dosing system capable of delivering specific amounts of ions into a target system.

Keywords: electrical double layer, activated carbon cloth, ion dry storage

CERCS code: T150 Material technology

Sisukord

Resümee/Abstract	2
Sissejuhatus.....	4
1 Kirjanduse ülevaade.....	5
1.1 Elektriline kaksikkiht	5
1.2 Aktiveeritud süsinikmaterjalid.....	6
1.3 Elektroodi ionide sidumisvõime	7
1.4 Elektrokeemiline voogkondensaator.....	9
1.5 Mahtuvuslik veemagestus	10
1.6 Tekstiilirobot	11
2 Eksperimentaalne osa.....	13
2.1 Soola ja lahusti valik	13
2.2 Elektroodide valmistamine	13
2.3 Elektrokeemiline rakk	14
2.4 Sobiva elektrolüüdilahuse kontsentratsiooni leidmine	15
2.5 Süsiniktekstiilist elektroodide ettevalmistamine.....	16
2.6 Ioonide salvestamine tekstiilelektroodile.....	16
2.7 Ioonide vabastamine	17
2.8 Meetodid ionide tuvastamiseks	18
3 Tulemused ja arutelu	20
3.1 Elektroodmaterjali sobivuse analüüs	20
3.2 Ioonide kuivhoiustaja prototüüp	23
3.3 Ioonide kuivhoiustaja demonstratsioon	26
Kokkuvõte.....	33
Summary	34
Kasutatud kirjandus	35
Lihtlitsents.....	37

Sissejuhatus

Elektrokeemia on arenev valdkond, tänu millele saab tehnoloogiat muuta aja-, energia- ja ressursisäästlikumaks. Elektrokeemilistes protsessides kasutatakse üha enam elektroodmaterjalina aktiveeritud süsinikmaterjale, mis on tuntud oma suure eripinna ja poorsuse poolest. Superkondensaatorites salvestatakse nendesse elektrostaatiliselt energia. Täpsemalt toimub potentsiaali rakendamisel elektrolüüdilahuses olevate ionide liikumine elektroodi pinnal moodustuvasse elektrilisse kaksikkihti, mille tulemusel süsteem laadub. Salvestatud energiat saab kasutada elektroodi kontaktidele tarbija ühendamisel. [1] Ioonide salvestamist kasutatakse ka vee magestamiseks, kuid sellisel juhul on eesmärgiks mitte energiasalvestus nagu superkondensaatori korral, vaid vees sisalduvate ionide sidumine [2]. Voogkondensaatori korral on näidatud, et erimärgiliselt laetud aktiivsöeosakesi on võimalik eraldi reservuaarides hoiustada [3].

Praegusel ajal enim kasutatavate aktiveeritud süsiniku vormide peamiseks probleemiks on halb elektrijuhtivus, mis tuleneb süsinik-süsinik laenguülekanne kadudest. Aktiveeritud süsiniktekstiil koosneb monoliitsetest kiududest, mis tagavad parema elektrilise kontakti ning seega ka parema elektrijuhtivuse. Lisaks on tekstiili eeliseks selle painduvus, mis võimaldab kasutada seda lahendustes, kus on oluline materjali ühilduvus ümbritseva. [4]

Käesolev töö pakub välja elektrostaatilise ionide hoiustamise meetodi, milles kindeliooniliik on salvestatud elektroodi elektrilisse kaksikkihti.

Töö eesmärgiks on:

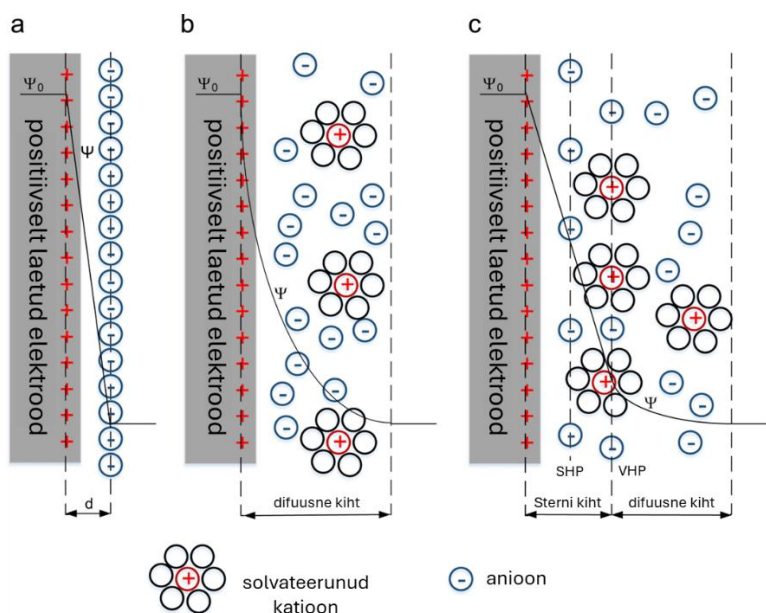
- 1) hinnata aktiveeritud süsiniktekstiili sobilikkust elektroodmaterjaliks ja
- 2) kontrollida, kas ioone on võimalik hoiustada laetud kuivades elektroodides.

Ioonide kuivhoiustamine pakub võimalust valida sobivad ioonid ning neid lahusesse vabastada, mille tulemusel saaks valmistada soovitud ioone sisaldava soolalahuse. Kuigi varasemalt on palju uuritud elektrokeemilisi energiasalvestuse mehhanisme, mis toimivad samadel põhimõtetel, pole teadaolevalt ionide hoiustamist kuivades tingimustes kirjeldatud. Meetodil oleks potentsiaalne rakendus kantavates robotites, kus on tarvis kindlal ajahetkel ja etteantud koguses ioone süsteemi lisada.

1 Kirjanduse ülevaade

1.1 Elektriline kaksikkiht

Ioonid paigutuvad süsinikelektroodile ja selle lähedusse elektrilise kaksikkihi teooria kohaselt. Elektrolüüdilahusesse asetatud elektrootide välise vooluallikaga ühendamisel moodustub elektrootide pinnale elektriline kaksikkiht. Pinnalaengu kompenseerimiseks hakkavad elektrolüüdilahuses olevad anioonid ja katioonid vastavalt liikuma. [5] Elektrilise kaksikkihi kohta on aja jooksul avaldatud erinevaid teooriaid, millest tuntuimad on Helmholtzi, Gouy-Chapman ja Sterni teooria (joonis 1).



Joonis 1. Erinevad elektrilise kaksikkihi teooriad: a) Helmholtz, b) Gouy-Chapman, c) Stern. [1]

Teadaolevalt esimesena kirjeldas elektrilist kaksikkihti Hermann von Helmholtz, kes väitis, et elektrooti pinnalaengu neutraliseerimiseks kogunevad vastasmärgilise laenguga ioonid pinna lähedusse ühtlasele kaugusele. Kaugus on sel juhul vahemaa elektrooti pinna ja iooni keskpunkti vahel. Helmholtzi teooria puhul väheneb potentsiaal elektrootist kaugenemisel lineaarselt, kuid see ei kirjelda adekvaatselt tegelikult kaksikkihis toimuvat. Helmholtzi teooriat täiendas märkimisväärselt Louis Georges Gouy, kes arvas, et ioonid ei paikne elektrootist samal kaugusel ega staatilise ühtlase kihina, vaid toimub soojusliikumine ja selle tulemusel ionide difundeerumine vedelfaasi. [1]

Samas pole ka Gouy-Chapmani teooria realistlik, sest eeldab, et ioonid on punktlaengud ehk ilma mõõtmata. Sel juhul saaksid vastasmärgilise laenguga ioonid liikuda elektroodile lõpmatult lähedale, mistõttu kasvaks mahtuvus lõpmatult suureks. Uue teooria, milles arvestati ka ionide suurusega, lõi Otto Stern ning seda võib pidada Helmholtzi ja Gouy-Chapmani teooriate kombinatsiooniks. Elektriline kaksikkiht jaguneb Sterni ja difuusseks kihiks. Sterni kihis on ioonid adsorbeerunud elektroodi pinnale erinevalt, nimelt jaotatakse see veel omakorda kaheks osaks, millest elektroodile lähemas kihis (ehk sisemises Helmholtzi pinnas, SHP) on ioonid tihedalt pakitud ning kaugemas kihis (ehk välimises Helmholtzi pinnas, VHP) on sisemisele Helmholtzi pinnaioonidele vastaslaenguga ioonid. Difuusne kiht vastab Gouy-Chapmani mudelile. Sterni teoorial põhineva elektrilise kaksikkihi kogumahtuvus moodustub selles sisalduvate kihtide mahtuvustest. Seega käitub süsteem jadaühenduses olevate kondensaatoritena, mille kogumahtuvuse pöördväärtus on võrdne kondensaatorite (Sterni kiht ja difuusne kiht) pöördväärtuste summaga. [6]

1.2 Aktiveeritud süsinikmaterjalid

Aktiveeritud süsinikeks loetakse erinevaid süsinikmaterjale, mis on sünteesi/aktiveerimise tulemusel omandanud suure poorsuse ja eripindala. Nende omaduste tõttu on aktiveeritud süsinikmaterjalid praegusel ajal laialdaselt kasutusel puhastus-, eraldus- ja energiasalvestuse protsessides. Selle omadused sõltuvad lähtematerjali koostisest, aktiveerimisprotsessi tüübist ning selle tingimustest. Levinuimateks lähtematerjalideks on lignotselluloos, pähklikoored või erinevad süsinikurikkad maavarad nagu turvas, antratsiit ja ligniit. [7] Lisaks sellele otsitakse üha enam lahendusi aktiveeritud süsiniku tootmiseks jäätmetest ning põllumajandusjääkidest, mis võiks potentsiaalselt olla väiksema keskkonnamõjuga [8]. Poorse süsiniku valmistamine ning aktiveerimine liigitatakse füüsikalisteks või keemilisteks meetoditeks. Füüsikalisel aktiveerimisel lagundatakse kõigepealt lähtematerjal termiliselt (pürolüüs) inerts keskkonnas ning seejärel aktiveeritakse oksüdeerivates gaasides (näiteks süsihappegaasis või veeaurus). Temperatuurivahemik, mida selleks kasutatakse, on 800-1000 °C. Kuigi füüsikaline aktiveerimine on soodne ja kemikaalide vaba meetod, siis selle miinuseks on valmistatud materjali väike absorbeerimisvõime.

Keemilise aktiveerimise esimeses etapis töödeldakse lähtematerjali sobivate keemiliste ühenditega (ZnCl_2 , H_3PO_4 või KOH lahustega) ning pärast seda kuivatatakse ja pürolüüsitakse 400-900 °C

juures. Sellele järgneb aktiveeritud süsiniku pesemine, et eemaldada jääkaineid. Siiski ei pruugi tööstuslik kraaniveega puhastamine olla piisav, et tagada analüütilist puhtust. Lähtematerjali karboniseerimine ja aktiveerimine toimuvad üheaegselt. Lisaks parematele struktuursetele omadustele peetakse keemilist aktiveerimist seetõttu ka ökonoomsemaks meetodiks kui füüsikalist. [9], [10]

1.2.1 Aktiveeritud süsiniktekstiil

Käesolevas töös kasutatakse elektroomaterjalina aktiveeritud süsiniktekstiili, mis on komertsiaalne toode, mida tavaliselt kasutatakse erinevate objektide kaitseks keskkonnamõjude eest. Tekstiilil on mitmeid eeliseid teiste aktiveeritud süsiniku vormide suhtes. Süsiniku fiibrid moodustavad monoliitsed kiud, mis omakorda moodustavad lõimed, mille korrapärase paigutamise tulemuseks on tekstiil. Pürolüüsi ja aktiveerimisega saavutatakse tekstiilist söestunud aktiveeritud olek. Kuna monoliitsete kiudude omavaheline kokkupuutepind on suur, saavad elektronid nendest vabalt liikuda, mis tagab oluliselt parema elektrijuhtivuse kui on pulbrilistel aktiveeritud süsinikel. [4] Viimaste puhul lisatakse elektrijuhtivuse parandamiseks süsteemi polümeerset sideainet. Aktiveeritud süsiniktekstiilil on täheldatud ka suuremat eripinda ja poorsust, mis tagavad suurema mahtuvuse ning kiirema osakeste adsorptsiooni [11]. Lisaks on tekstiili eripäraks selle kergus ja paindumus, mistõttu ühildub materjal hästi ümbritseva [12].

1.3 Elektroodi ionide sidumisvõime

Elektrokeemilises rakus kasutatavatel elektroomidel on sõltuvalt materjali omadustest ja mõõtmetest kindel mahtuvus. Seda on oluline teada selleks, et leida optimaalseim elektrolüüdilahuse kontsentratsioon, mille puhul ionid potentsiaali rakendamisel elektroomidesse salvestatakse. Nii liiga kõrge kui ka madala elektrolüüdi sisalduse puhul väheneb meetodi efektiivsus. Kui elektrolüüdi kontsentratsioon lahuses on liiga kõrge, panustab süsteemile antav laeng lisaks ionide salvestamisele suures osas ka kõrvalreaktsioonide toimumisele. Lisaks on ebavajalikult suur kontsentratsioon kulukam ja keskkonnakahjulik.

Elektroomide ionide sidumisvõimet on võimalik numbriliselt hinnata laenguhulga kaudu Faraday I seadusega (valem 1.1).

$$n = \frac{Q}{zF} \quad (1.1)$$

Selle kohaselt on seotav ainehulk n võrdeline elektrilaenguga Q , mis elektroode läbib. F on Faraday konstant ja z on konkreetsete ionide laeng. Kuna elektrilise kaksikkihi struktuur sisaldab endas ka difuusset kihti, siis ei kirjelda seadus tegelikkust, vaid on lähendus Helmholtzi elektrilise kaksikkihi teooriale. Tegelikult kulub seega osa voolust kõrvalreaktsioonidele, mistõttu oleks tegelik ionide sidumiseks kulunud laeng leitav ainult sellele vastavast voolutugevuse kaudu (valem 1.2).

$$I_{\text{sidumisvõime}} = I_{\text{kogu}} - I_{\text{kõrvalreaktsioonid}} \quad (1.2)$$

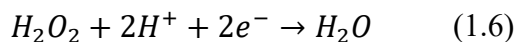
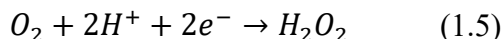
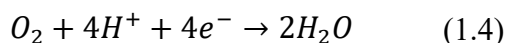
Muutuva elektrivoolu korral on laeng Q võrdne voolu integraaliga ajas (valem 1.3).

$$Q = \int_0^t I(t) dt \quad (1.3)$$

Laadimisprotsessi jooksul toimuvate kõrvalreaktsioonide tõttu on korrektsem leida elektroodi mahtuvus lühistamisel mõõdetava laenguhulga järgi.

1.3.1 Elektroodidel toimuvad kõrvalreaktsioonid

Seoses sellega, et käesolevas töös ei toimunud elektroodide laadimine inertgaasi atmosfääris, siis võib oletada, et elektrolüüdilahuses lahustunud hapnik põhjustab elektrokeemilist reaktsiooni negatiivse laenguga elektroodil, kus toimub õhuhapniku elektrokeemiline redutseermine. Toimuvad nii neljaelektroonsed (1.4) kui ka kaheelektroonsed protsessid (1.5), millest viimane võib jätkuda vesinikperoksiidi lagunemisega (1.6). [13]

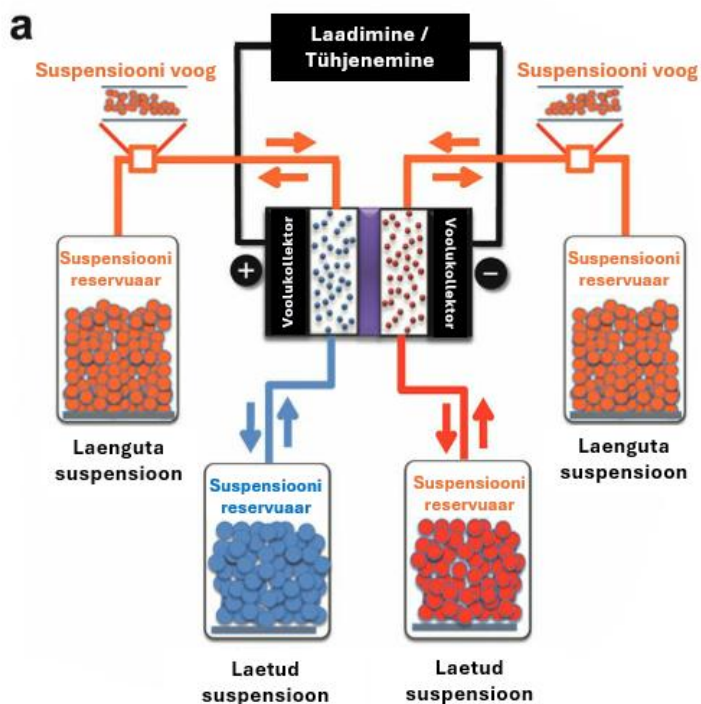


Nende reaktsioonide tõttu tarvitatakse osa laengut ära ilma, et see panustaks elektrilise kaksikkihi laadumisse.

Õhus leiduv süsinikdioksiid võib lahustuda elektrolüüdilahuses ja moodustada vesinikkarbonaatioone, need anioonid võivad omakorda seostuda ja/või asendada kaksikkihti seotud kindla soola anioonid. See protsess ei ole aga kõigi eelduste kohaselt kuigi oluline, sest süsinikdioksiid sisaldus õhus on väga madal.

1.4 Elektrokeemiline voogkondensaator

Elektrokeemiline voogkondensaator on seade, mis võimaldab elektrienergiat süsteemist läbi pumbatavale aktiivsõe suspensioonile salvestada. Üldiselt sarnaneb see tööpõhimõttelt superkondensaatoriga, kus paarsete elektrootide pinnalaengute tasakaalustamiseks moodustub elektriline kaksikkiht. Elektrokeemilise voogkondensaatori eripära seisneb selles, et energiat ei salvestata mitte tahketesse elektrootidesse, vaid liikuvasse suspensiooni. Viimati nimetatud sisaldab süsiniku mikro- ja nanoosakesi ning seda pumbatakse läbi polariseeritud kanalite, mis on eraldatud ioone läbilaskva membraaniga (joonis 2). Kanalis süsinikuosakesed laaduvad ning nende pinnale moodustub elektriline kaksikkiht. Erimärgiliselt laetud suspensioonid kogutakse reservuaaridesse, mis on teineteisest eraldatud. Kui tekib vajadus salvestatud energiat kasutada, siis tuleb läbi viia pöördprotsess ja seega pumbata laetud suspensioone kanalite kaudu. [3]



Joonis 2. EFC süsteemi ülesehitus. [3]

Elektrokeemilisel voogkondensaatoril on mitmeid huvitavaid omadusi, mida varasemates energiasalvestusviisides pole olnud. Esmatähtis on seejuures sisuliselt piiramatu elektrootmaterjali hulk (aktiivsõe pulbri suspensioon elektrolüüdis), mida saab vastavalt

vajadusele kasutada kas energia 1) salvestamiseks voogkondensaatori laadimisel või 2) kasutamiseks voogkondensaatori tühjendamisel. Sarnaselt elektrokeemilise voogkondensaatoriga, soovitakse ka käesolevas töös laetud elektroode laadimissüsteemist eraldada, kuid sellega sarnasus piirdub ning muud aspektid on väga erinevad.

1.5 Mahtuvuslik veemagestus

United Nations'i poolt välja antud ülemaailmsete säästva arengu eesmärkide (Sustainable Development Goals - SDG) seas on kuuendal kohal puhta vee ja sanitaartingimuste poole püüdlemine, mis on eriti aktuaalne probleem vaesemates piirkondades. Kasvava rahvastiku ja sellest tingitud keskkonnamõjude leevendamiseks on vajadus efektiivsemate ja soodsamate veepuhastuse lahenduste järele üha suurenenud. [14]

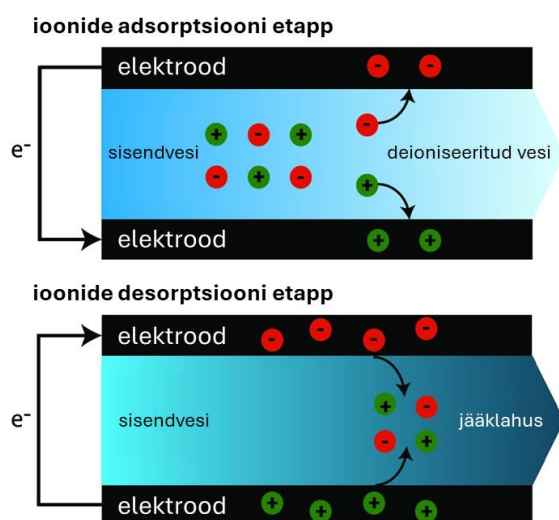
Praegusel ajal enim kasutatud veemagestuse tehnoloogiad on 1) termilistel mehhanismidel põhinevad nagu erinevad destilleerimised ning 2) membraaneraldusmeetodid nagu pöördosmoos ja elektrodialüüs. Töötatakse nende tehnoloogiate energia- ja kulutõhusamaks muutmise nimel.

Mahtuvusliku deioniseerimise eeliseks on protsessi toimumine normaalarõhul, mistõttu on sellest tulenev energiakulu väike. Lisaks tuuakse meetodi eelisena välja laetud elektroodidest energia tagasisaamise võimalust ionide vabastamisel. Samas on mahtuvuslikul deioniseerimisel ka miinuseid, mistõttu pole seda eriti laialdaselt puhastamiseks kasutusele võetud. Näiteks ei ole meetod efektiivne merevee ega muude kõrge soolsusega vesilahuste puhastamiseks. [2], [15]

Mahtuvuslikul magestamisel kasutatakse kahte paarset elektroodi, mis võivad olla nii staatilised kui ka suspensiooni kujul liikuvad ning neid eraldab teineteisest ioone läbilaskev membraan. Enamasti on elektroodide materjaliks süsinikaerogeelid ja teised suure eripinnaga süsiniku vormid, nagu näiteks karbiidist saadud süsinikud, grafeen, süsiniknanotorud, mesoporsed süsinikud ja nende erinevad komposiidid. [16] Elektroodidele pinge rakendamisel liiguvad vees olevad soola ionid elektrilisse kaksikkihti elektroodide pinnal. Soola ionid on elektrostaatiliselt seotud kuni nende vabastamiseni elektroodide lühistamisel või polaarsuse muutmisel (joonis 3).

Mahtuvuslikul deioniseerimisel, nagu ka superkondensaatorite puhul, on oluline soovimatute elektrokeemiliste reaktsioonide vältimine ja suur erimahtuvus. Kahel meetodil on aga erinevad eesmärgid, milleks voog- ja superkondensaatorites on tõhus energiasalvestus ja mahtuvuslikul deioniseerimisel maksimaalne ionide eraldamine. Erinevalt superkondensaatoritest on seega mahtuvusliku deionisatsiooni korral esmatähtis kasutatavate elektroodide ionide sidumise

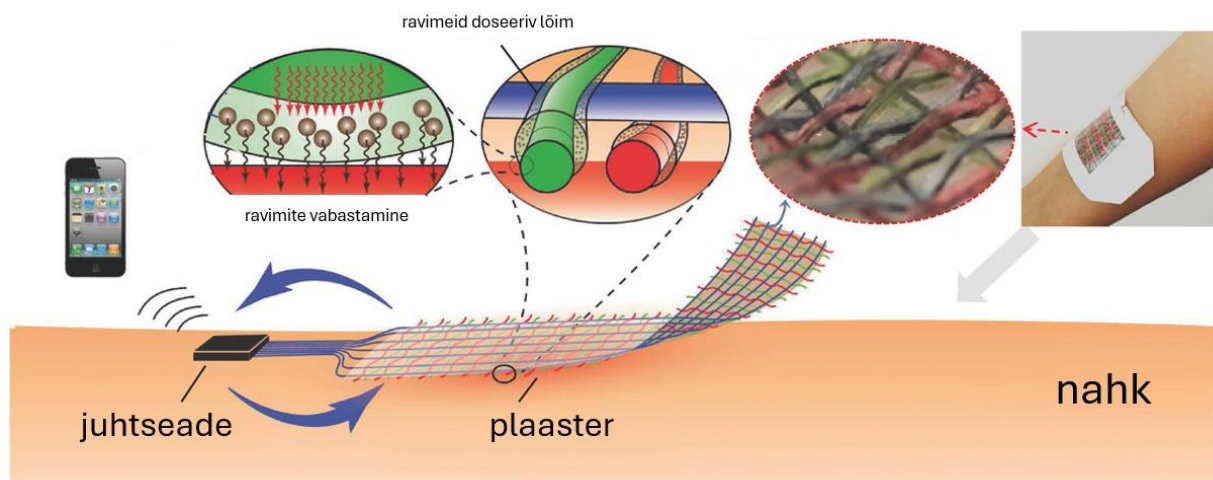
efektiivsus, mis vastab adsorbeerunud ionide arvule laengu ühiku kohta. Laengu efektiivsuse langust põhjustavad eelkõige redoksreaktsioonid (elektrokeemilised reaktsioonid). Laengu efektiivsus määrab meetodi rakendamiseks vajamineva energia, seega mida rohkem ioone suudetakse siduda laengu kohta, seda väiksem on vee puhastamiseks kuluv energiahulk. [16] Sarnaselt käesoleva tööga, salvestatakse katioonid ja anioonid eraldi elektrodidele ning vabastatakse seejärel soovitud ajahetkel.



Joonis 3. Mahtuvuslik veemagestus: ionide salvestamine elektrodidele ning nende vabastamine jääklahusesse.[17]

1.6 Tekstiilirobot

Inimesed hakkasid kandma riideid seetõttu, et kaitsta end ilmastiku vastu. Praegusel ajal on riietel lisaks sellele oluline osa välimuse kujundamises ning üha rohkem pööratakse tähelepanu ka nende multifunktsionaalsusele. Keha- ja keskkonnamuutustele reageerivad riided saavad pakkuda paremat kasutuskogemust ning seetõttu saab neid kanda erinevates tingimustes. Sellised riided aitaksid paremini jälgida ka näiteks erinevaid tervisenäitajaid ning nendele vastavalt käituda. [4] Üheks võimalikuks rakenduseks käesolevale tööle oleks tekstiilrobotist ravimidosaaator, mis suudaks sobival ajahetkel ning koguses ravimeid inimorganismi viia (joonis 4). Selle eelduseks on täpse koguse spetsiifiliste ionide sidumine süsiniktekstiili pindalaühiku kohta, mis võimaldaks laetud tekstiilmaterjali pindala kaudu määrata doseeritavate ionide hulka elektrodide lühistamisel.



Joonis 4. Tekstiilplaaster ajalise ja annuselise kontrollitud ravimite manustamiseks. [18]

2 Eksperimentaalne osa

Antud peatükis räägitakse kõigepealt ionide kuivhoiustaja prototüübi valmistamise etappidest, sellega ionide salvestamise ja vabastamise läbiviimisest ning seejärel ionide tuvastamisest.

2.1 Soola ja lahusti valik

Töö rakendusliku poole näitlikustamiseks valiti kaks soolapaari, milleks osutusid 1-etüül-3-metüülimidiasoolium trifluorometaansulfonaat (EMIM OTf) ja tetraetüülammoonium tolüeensulfonaat (TEA OTs). Täpsemalt on soolade valikut kirjeldatud tulemuste ja arutelu peatükis. Lahustiks valiti vesi, mis on väga hea polaarne solvent, milles paljud polaarsed ja ioonsed ühendid lahustuvad. Need moodustavad elektrolüüdilahuse, mis on tänu oma ioonsele iseloomuleioonjuhtivad. Lisaks toimuks ka kuivhoiustaja potentsiaalse robotika rakenduse kontekstis ionide vabastamine vesikeskkonda.

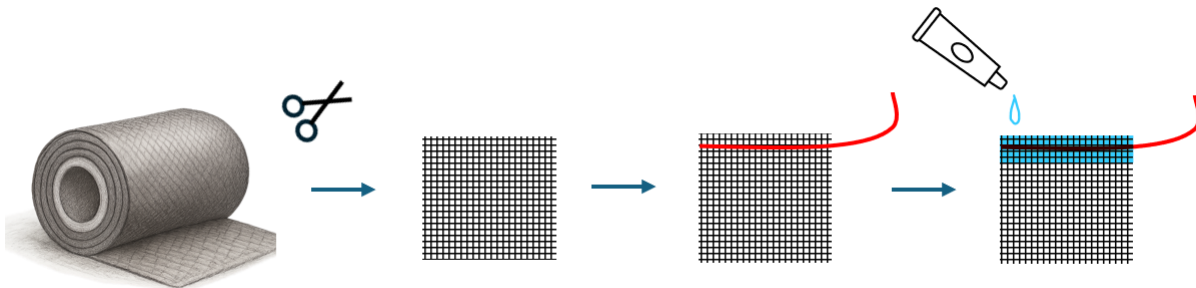
2.2 Elektroodide valmistamine

Elektroodid valmistati aktiveeritud süsiniktekstiilist (Zorflex FM10, tootja Calgon Carbon), millest lõigati 7x7 cm² suurused tükid. Tootja andmelehe põhjal oli tekstiili lähtematerjaliks viskoos.

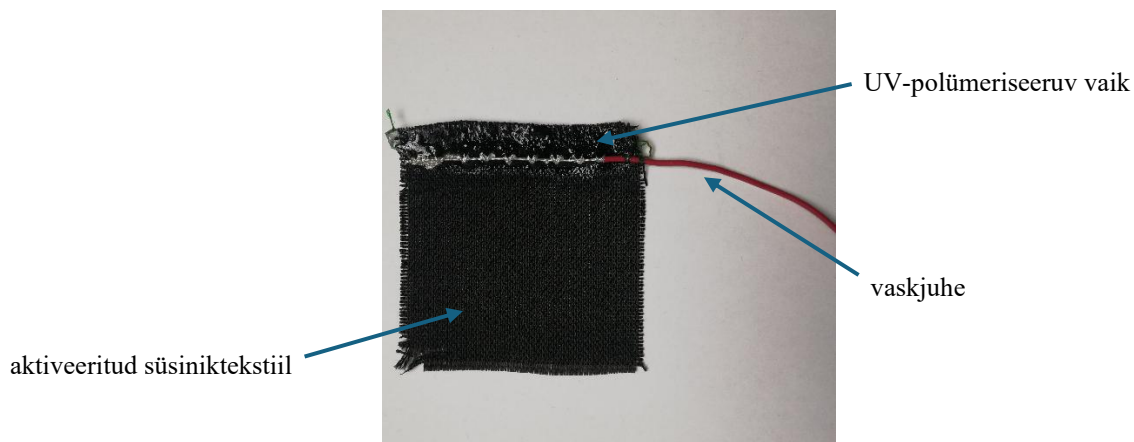
Valmistati ette elektrivoolu tekstiili juhtivad juhtmed. Selleks lõigati peenekiulisest vaskjuhtmest 25 cm pikkune osa ning eemaldati sellest 6 cm isoleermaterjali. Isoleerimata juhtme osa õmmeldi õmblusmasinaga tekstiili tüki võimalikult ühe serva lähedale. Kuna süsiniktekstiil on habras ning selle kiud eralduvad tekstiilist lihtsalt, tuli seadistada õmblusmasin tegema suure sammuga õmbluspisteid, et tekstiil kahjustuks võimalikult vähe. Juhe õmmeldi risti vähem veniva tekstiili suunaga, et tagada juhtme tugevam mehaaniline kinnitus. Süsiniktekstiili ja vaskjuhtme parema kontakti tagamiseks kaeti selle isoleerimata osa koos kokkupuutuva süsiniktekstiili ala elektrit juhtiva hõbekattega vaseosakesi sisaldava liimiga (843 WB Electromagnetic Shielding Paint, MG Chemicals).

Kontaktiala kaeti isoleermaterjaliga nii, et see kattis lisaks tekstiiliosa 1 cm laiuselt. Meetodi 1 puhul isoleeriti juhe tinakatalüsaatorit sisaldava silikoonelastomeeriga (Polastosil M-2000, tootja Silikony Polskie). Selle kuivamine oli aeganõudev ning silikoon kippus mööda riiet edasi imbuma, mis vähendas tekstiili aktiivset ala. Meetodi 2 ja 3 korral võeti kasutusele UV-polümeriseeruv

akrüülvaik (Clear Acrylic Resin), mida töödeldi UV-lambiga (36 vatti) 2-4 minutit. Elektroodide valmistamist kirjeldab joonis 5 ja elektroodi osad on tähistatud joonisel 6.



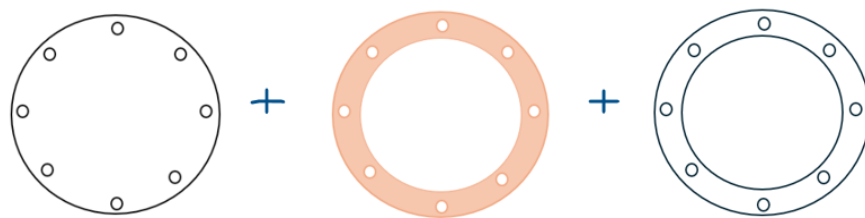
Joonis 5. Elektroodide valmistamise skeem. Tekstiilirulli pilt on loodud Open AIga, kasutades selleks ChatGPT juturobotit [19].



Joonis 6. Valmistatud elektrood.

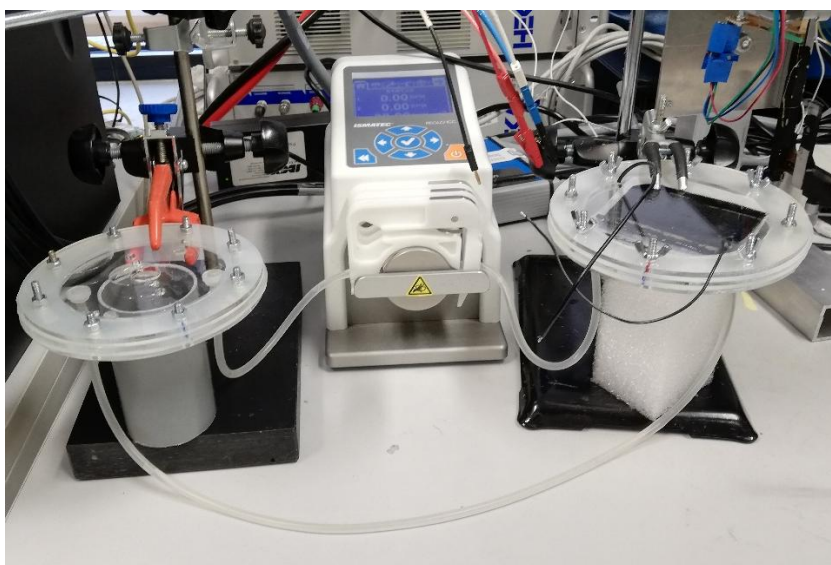
2.3 Elektrokeemiline rakk

Elektrokeemiliste eksperimentide läbiviimiseks konstrueeriti rakk, mida oleks võimalik meetodile vastavalt moduleerida (joonis 7). Raku detailide joonestamiseks kasutati vabavaralist programmi Inkscape ning need lõigati välja laserlõikuspingiga MLE-40 (Full Spectrum Laser). Detailide materjaliks oli polümetüülmetakrülaad (PMMA) paksusega 2,9 mm. Sobiva kujuga tihendid lõigati välja silikoonlehest.



Joonis 7. Elektrokeemilise raku detailid.

Vastavalt vajadusele sai rakukihte lisada ja vähendada. Eksperimentide jooksul oli kasutusel mitmeid erinevaid variatsioone elektrokeemilisest rakust. Näiteks koostati ühes etapis läbivoolurakk, kus kahe raku vahele lisati elektrolüüdilahuse liikuma panemiseks peristaltiline pump (joonis 8).



Joonis 8. Läbivoolurakk ja elektrolüüdilahuse liikuma saamiseks lisatud peristaltiline pump.

2.4 Sobiva elektrolüüdilahuse kontsentratsiooni leidmine

Elektroodide ionide sidumisvõimet hinnati Faraday I seadusega. Elektroode läbiv laeng Q leiti varasemast eksperimentidest, kus elektrokeemilisele rakule rakendati potentsiostaadiga kronoamperomeetriat (BP-300, Biologic). Eksperimenti käigus mõõdeti voolutugevuse muutust ajas. Ioonide vabastamisele vastavat voolukõverat integreeriti ning saadi protsessile vastav laenguhulk. Faraday elektrolüüsi valemiga leiti ainehulk, mida elektroodid suudavad laadimise käigus siduda. Arvestati, et valitud soolade ioonid on ühelaengulised ($z = 1$).

Elektrolüüdilahuse kontsentratsiooni arvutuskäik:

$$Q = 10,2 \text{ C}$$

Ainehulk leiti valemiga 1.1.

$$n = \frac{Q}{zF} = \frac{10,2 \text{ C}}{1 \times 96500 \text{ C/mol}} = 0,11 \text{ mmol}$$

Leiti tühja ja veega täidetud elektrokeemilise raku kaalumisel selle ruumala, arvestades vee tiheduseks 1 g/cm^3 .

$$V_{\text{rakk}} = 20 \text{ ml}$$

Arvutati elektrolüüdilahuse kontsentratsioon:

$$c = \frac{n}{V} = \frac{0,11 \text{ mmol}}{20 \text{ ml}} = 5,5 \text{ mM}$$

Seega oli elektrodide sidumisvõime arvestamisel sobivaks elektrolüüdilahuse kontsentratsiooniks 5,5 mM. Kuna see kontsentratsioon on väga madal, valmistati algul suurema kontsentratsiooniga lahused, mida töölahuse saamiseks lahjendati. Töös kasutatud nõud pesti eelnevalt MilliQ veega ning lahuste valmistamisel järgiti analüütilise keemia õppeaines omandatud töövõtteid selleks, et tagada korrektsus.

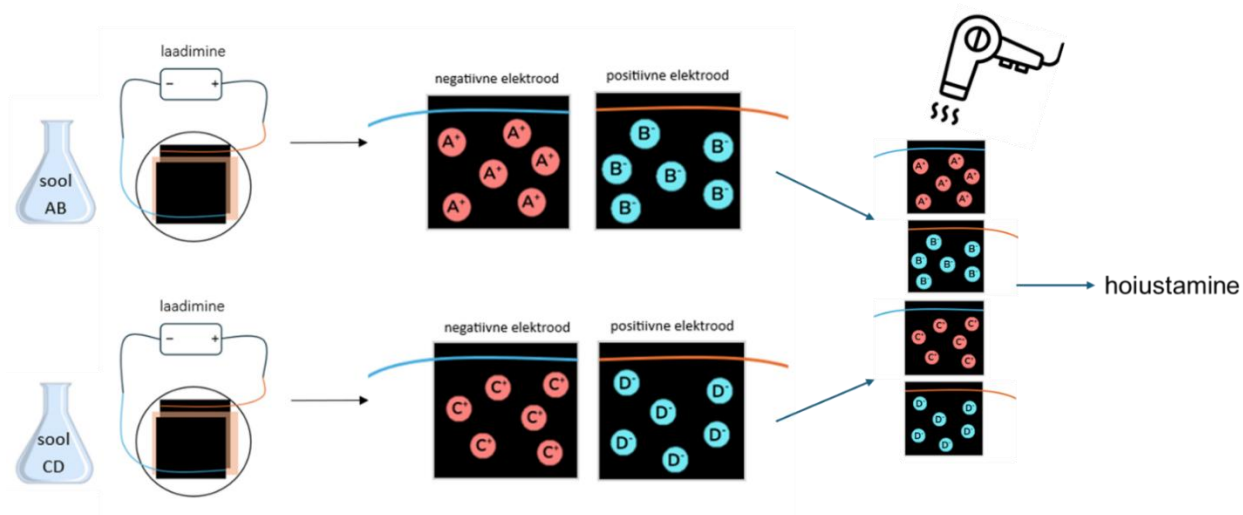
2.5 Süsiniktekstiilist elektrodide ettevalmistamine

Süsiniktekstiilist elektrodid paigutati rakku ning lisati MilliQ vesi. Elektrodid ühendati potentsiostaadiga ning rakendati konstantseid potentsiaale 1 V; 0 V; -1 V ja 0 V, et eraldada tekstiilist võimalikke lisandeid. Saadud lahus koguti rakust kokku, aurutati kokku, tahke jääk kuivatati ning analüüsiti SEM-EDXiga. Pärast elektrodide puhastamist kuivatati need fooniga ning hoiustati polüetüleenkotis (LDPE).

2.6 Ioonide salvestamine tekstiilelektroodile

Puhastatud elektrodide paigutamisel rakku jälgiti, et elektrodide aktiivsed alad oleksid teineteise kohal ning täielikult filterpaberiga (paksus $150 \mu\text{m}$) eraldatud. Joonisel 9 on välja toodud ionide salvestamise protsessi skeem, kus selle lihtsustamiseks on valitud soolad tähistatud kui sool AB ja sool CD. Elektrokeemilisse rakku lisati soola AB lahus ning elektrodid ühendati potentsiostaadiga BP-300 (BioLogic). Konstantset potentsiaali (1V) rakendati 30 minutit ja mõõdeti voolu väärtused igal ajahetkel. Konkreetse eksperimendi seadetes määrati potentsiaali rakendamise kestuseks siiski sellest pikem aeg, et oleks võimalik elektrodid seadme küljest pinge

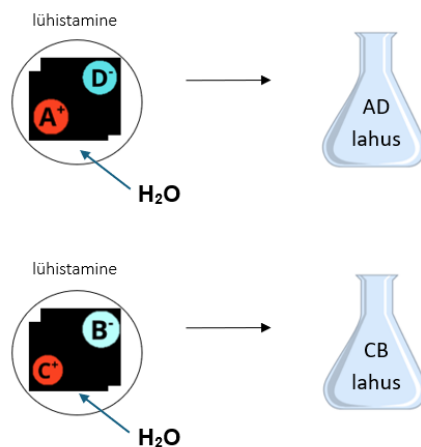
all lahti ühendada. Selleks tõsteti enne laadimise lõppu elektrodid lahusest välja ning katkestati ühendus potentsiostaadiga. Elektrodid kuivatati fööniga, et vähendada aeglaselt õhu käes kuivamise korral toimuvate kõrvalreaktsioonide ulatust. Samasid etappe korrati ka soola CD lahusega. Tulemusena saadi kaks positiivse laenguga elektroodi (vastavalt B^+ ja D^+ ionidega) ja kaks negatiivse laenguga elektroodi (A^- ja C^- ionidega).



Joonis 9. Elektrodidele ionide salvestamise skeem.

2.7 Ioonide vabastamine

Tavatingimustes hoiustatud elektrodidest valiti välja uue soola sünteesimiseks negatiivne (A^+ ionidega) ning positiivne (D^- ionidega). Ioonide vabastamiseks viidi läbi elektrodide lühistamine, milleks paigutati rakus üks elektrod teise peale otsekontakti (ilma filterpaberit vahele lisamata). Elektrodide kontaktid ühendati potentsiostaadiga MUX8-R2 (PalmSens) millega mõõdeti avatud ahela potentsiaali kahe elektroodi vahel 30 min jooksul. Mõõtmine käivitati enne MilliQ vee lisamist raku. Elektrodide potentsiaal mõõdeti Ag/AgCl võrdluselektroodi suhtes. Pärast mõõtmist eemaldati elektrodid rakust ning saadud lahus koguti koonilisse kolbi. Sama protsess viidi läbi ka B^+ ioone ja D^- ioone sisaldavate elektrodidega. Joonis 10 kujutab lihtsustatud skeemi ionide vabastamisest.



Joonis 10. Elektroodidest ionide vabastamise ja uue soola lahuse saamise skeem.

2.8 Meetodid ionide tuvastamiseks

Uute soolade tekkele hinnangu andmiseks katsetati kolme ionide sisalduse määramise meetodit. Esimese kahe meetodi puhul olid sooladena kasutusel KNO_3 ja NaClO_4 ning kolmandas meetodis EMIM OTf ja TEA OTs.

Meetod 1: Ioonselektiivsete elektroodidega (ISE) ionide kontsentratsioonimuudu tuvastamine *in situ* elektrokeemilises rakus.

Kasutusel olid K^+ (CNT_ISE M039), Na^+ (CNT_ISE M023), NO_3^- (CNT_ISE M062) ja ClO_4^- (CNT_ISE M099) ioonselektiivsed elektroodid, mis olid toodetud NT Sensors'i poolt. Nendega tuvastati vastavate ionide sisaldusi kindla kontsentratsiooniga soolalahustes KNO_3 ja NaClO_4 . Ioonselektiivsed elektroodid paigutati elektrokeemilisse rakku nii, et nende ioontundlik membraan oleks elektrolüüdilahuses. Süsiniktekstiilelektroodidid ühendati potentsiostaadiga BP-300, millega laeti ja seejärel tühjendati elektroode. Ionide sisalduse muutuste tuvastamiseks ühendati ioonselektiivsed elektroodid potentsiostaadiga MUX8-R2 ning mõõdeti nende potentsiaale laadimise ja tühjenemise käigus. Potentsiaale mõõdeti Ag/AgCl võrdluselektroodi suhtes.

Meetod 2: Meetod 1 + Skaneeriva elektronmikroskoobi (SEM) ja energiadiispersiivse röntgenspektroskoopiaga (EDX) sünteesitud soolade analüüs.

Sarnaselt meetodile 1, mõõdeti ISEdega reaajas ionide sisalduse muutumist elektrolüüdilahuses. Süsteem koosnes kahest elektrokeemilisest rakust, millest ühte olid paigutatud ISEd ja teise süsiniktekstiilelektroodid. Kahe raku vahele, mis olid omavahel ühendatud

voolikutega, lisati elektrolüüdilahuse liikuma panemiseks peristaltiline pump, milleks tuli puurida avaused raku seintesse. ISEdega tuvastati ionide sisaldust nii elektrootide laadimis- kui ka tühjenemisprotsesside jooksul. Laadimisjärgselt ühendati juhtmed potentsiostaadi küljest lahti ning tõsteti elektrootid rakust välja. Elektrootde kuivatati ja hoiustati. ISEde potentsiaali mõõdeti küllastatud KCl-lahusega Ag/AgCl võrdluselektrooti suhtes. Sünteesitud soolalahused koguti rakust kokku ning selle kontsentratsiooni suurendamiseks aurutati osa veest lahusest välja. Lahused pipeteeriti SEM proovihoidjale kinnitatud süsinikteibile. Soolade elementanalüüsiks kasutati skaneerivat elektronmikroskoopi (SEM; Hitachi TM3000 Tabletop) koos energiadiispersiivse röntgenmikroanalüsaatoriga (EDX; Oxford Instruments, SwiftED-3000).

Meetod 3: Fourier' teisenduse infrapunaspektromeetriaga (FT-IR) sünteesitud soolade analüüs. Süsiniktekstiilelektrootde laeti ja tühjendati potentsiostaadiga BP-300.

Analüüsitava lahusest aurutati vesi välja rotatsioonaurutiga Rotavapor R-3 (Buchi). Kuivaks aurutatud proov lisati lahustina paar tilka metanooli, mis valiti madala keemistemperatuuri ja hea lahustusvõime alusel. Sünteesitud soolasid analüüsiti Fourier' teisenduse infrapunaspektromeetriaga (FT-IR; Bruker Alpha, Alpha II). FT-IR on analüütiline meetod ühendite tuvastamiseks nende infrapuna spektris esinevate neeldumiste mõõtmiseks.

Meetod 1 ja 2 osutusid ebasobilikeks, kuna esinesid mitmed lisafaktorid, mis tegid analüüsi keeruliseks, millest on täpsemalt räägitud tulemuste peatükis.

3 Tulemused ja arutelu

3.1 Elektroodmaterjali sobivuse analüüs

Käesolevas töös taheti teada saada, kas aktiveeritud süsiniktekstiil sobib kindlateiooniliikide kuivhoiustamiseks. Materjal on leidnud juba palju kasutust erinevates tekstiilirobotites, kus ka kuivhoiustajal oleks oluline roll, mistõttu võiks see hästi sobida. Samas pole varasemalt olnud niivõrd oluline selle puhtus, mis selles töös mängib olulist rolli. Lisaks on aktiveeritud süsiniktekstiili puhul tegemist tehnilise tootega, mis tähendab, et selle puhtuse saavutamine pole valmistusprotsessis esmatähtis. Seetõttu oli vajalik viia läbi tekstiilis sisalduvate lisandite analüüs.

3.1.1 SEM-EDX analüüs

Aktiveeritud süsiniktekstiili tootmisprotsessis sellesse materjali jäänud lisandite kohta saadi infot SEM-EDX analüüsiga. Sama meetodiga määrati ka elektrookeemiliselt puhastatud süsinikmaterjali sisse ja pinnale jäänud lisandite koostisesse kuuluvate elementide sisaldus ning lisaks määrati selle puhastusprotsessi käigus pesulahusest välja leostunud ühendite elementkoostis EDX analüüsiga. Saadud tulemused on esitatud tabelis 1.

Tabel 1. Lisandite massiprotsendid erinevates objektides.

Element / Proov	Pinnalt		Lõime ristlõikes	Pesulahuses
	Enne elektroodi ettevalmistusprotsessi (massi%)	Pärast elektroodi ettevalmistusprotsessi (massi%)	(massi%)	(massi%)
C	82	83	84	
N	3	5	5	7,1
O	9,0	9,9	8,9	33,8
Na	0,3	≤0.1	≤0.1	11,8
Mg	≤0.1	≤0.1	≤0.1	2,1
Al	2,2	1,2	0,7	≤0.1
Si	≤0.1	≤0.1	≤0.1	0,2
P	≤0.1	≤0.1	≤0.1	≤0.1
S	≤0.1	≤0.1	≤0.1	1,2
Cl	0,3	≤0.1	≤0.1	30,8
K	≤0.1	≤0.1	≤0.1	1,6
Ca	≤0.1	≤0.1	≤0.1	5,8
Zn	2,2	0,8	0,4	3,6
Pb				1,4

Pesulahust lisati mikroskoobi proovihoidjale kinnitatud süsinikteibile optimaalne kogus – piisavalt, et oleks võimalik anorgaaniliste ühendite koostist määrata ja mitte liiga palju, et vältida erineva lahustuvusega ühendite kristallumist erinevatesse kihtidesse, mis omakorda vähendaks tulemuste esinduslikkust. Optimaalse koguse lisandite korral ei katnud väljakristallunud ühendid süsinikalusteipi täielikult ja seetõttu oli algandmetes süsinikusisaldus ebaproportsionaalselt suur ja süsinik jäeti elementkoostise määramisel välja.

Elementide sisaldused on väljendatud massiprotsendina analüüsitud proovis. Iga proovi jaoks koguti andmeid mitmest korduskatsesest ning leiti nende aritmeetilised keskmised.

Proovides sisalduv hapnik pärineb erinevatest ühenditest nagu sulfaadid, karbonaadid ja oksiidid ning mineraalsete lisanditega tugevalt seotud kristallveest.

Suure massiprotsendiga lisanditeks olid naatrium (Na), alumiinium (Al), kloor (Cl) ja tsink (Zn), mis on tabelis tähistatud värviliselt. Lähtematerjalist aktiveeritud tekstiili saamiseks kasutatakse pürolüüsil aktiveerimisühendina tsinkkloriidi (ZnCl_2) ning seega on tsingi ja kloori olemasolu proovides ootuspärane. Lisaks on pesemata süsiniktekstiilis arvestatav kogus alumiiniumi ja naatriumi, mis võivad samuti pärineda aktiveerimisel kasutatud lisanditest. Magneesium (Mg), väävel (S) ja kaltsium (Ca) ning osaliselt ka kloor (Cl) on tüüpiliselt iseloomulikud kraaniveele, mis võib viidata sellele, et toodet on sellega tehases pestud. Kuna tegemist on tehnilise tootega, siis ei eeldata sellelt ka analüütilist puhtust.

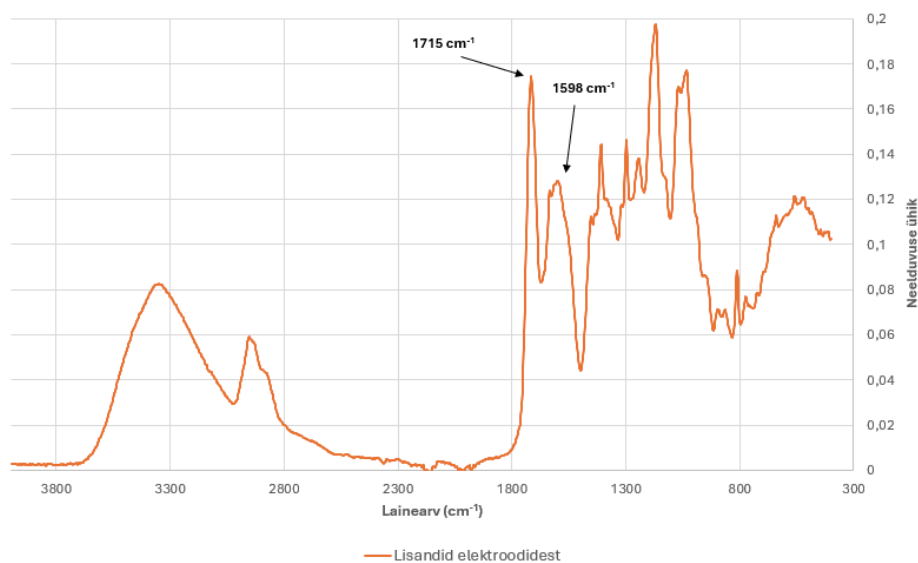
Hästi liikusid elektrokeemilise puhastamisega tekstiilist välja naatrium ja kloor, millele viitavad madal sisaldus puhastatud tekstiilis ja kõrge sisaldus väljaleostunud ühendeid sisaldavas lahuses. Madal naatriumi ja kloori sisaldus puhastatud tekstiili ristlõikes viitab sellele, et leostumine võis toimuda ka süsinikku seest, mitte ainult selle pinnalt. Osaliselt jäi tekstiili tsinki ning alumiiniumi, mistõttu võib järeldada, et töös kasutatud elektrokeemiline puhastusmeetod ei taganud nende elementide osas piisavat puhastuse määra.

Väikestes kogustes esines magneesiumit (Mg), räni (Si), fosforit (P), väävlit (S), kaaliumit (K) ja kaltsiumit (Ca), mis jäid erinevates proovides mõõtevea piiridesse. Pliid (Pb) tuvastati ainult süsiniktekstiilist väljaleostunud ühendite lahuses ja selle päritolu jäi ebaselgeks.

3.1.2 FT-IR analüüs

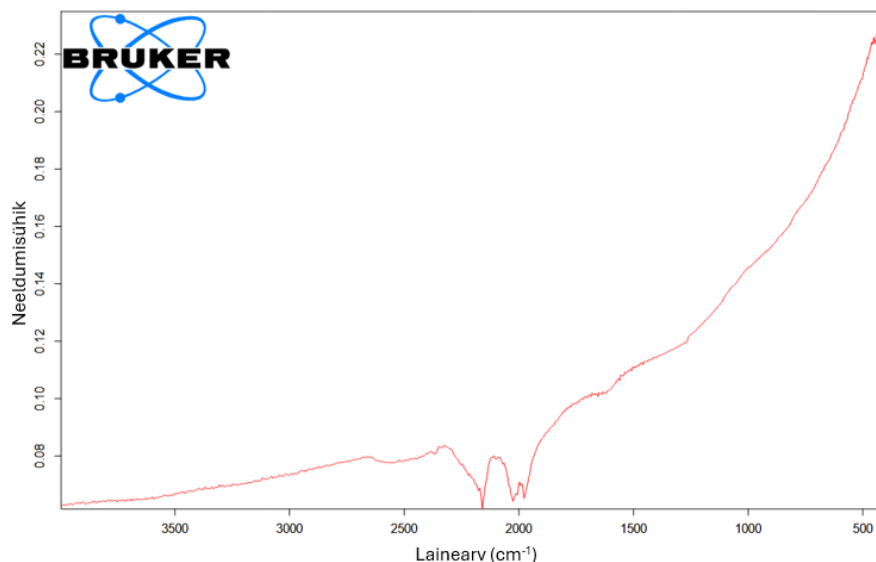
Elektrokeemiliselt puhastatud elektroodidest väljaleostunud lahust analüüsiti ka infrapuna spektromeetriga, et tuvastada võimalikke orgaanilisi lisandeid. Teiseks potentsiaalseks orgaaniliste lisandite allikaks võis olla süsinikriide ja vaskjuhtme vahelise kontakti isoleerimiseks kasutatud

UV-vaik. See sisaldab erinevaid koostisosi, mis elektrolüüdilahusega kokkupuutel võisid minna lahusesse ning avalduda analüüside käigus. Võimalike vaigust väljalekkivate ühendite tuvastamiseks pandi tükk UV-vaiku paariks päevaks deioniseeritud vette seisma. Saadud lahusest aurutati vesi välja, lisati metanool ning mõõdeti infrapuna spekter. Joonisel 11 on toodud välja elektrodidest elektrokeemilise puhastamise käigus väljaleostunud lahuse spektrijoon, kus esines ka tükke süsiniktekstiilist.



Joonis 11. Elektrodidest elektrokeemilise puhastamisega väljaleostunud lisandite FT-IR spektrijoon.

Spektris esineb tugev neeldumisjoon lainearvul 1715 cm^{-1} , mis vastab $\text{C}=\text{O}$ (karbonüülrühma) sideme võnkumisele. Lisaks on näha ka mitmeid teisi neeldumispunkte vahemikus $400\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$. Lainearvul 1598 cm^{-1} esines näiteks neeldumispunkt, mis oli väga lähestikku sünteesitud soola iooni neeldumispunktiga ja segas seetõttu kvantitatiivset analüüsi. Elektrodidest väljaleostunud lahuse spektrijoone foon on kõrge võimalike vett siduvate anorgaaniliste ühendite olemasolu tõttu. Kuna joonis 12 kirjeldab elektrodidele vastavat spektrit, siis võisid neeldumispunktid pärineda lisaks tekstiilile ka teistest elektrodiosadest. Sel põhjusel koguti ka ainult aktiveeritud süsiniktekstiili infrapunaspekter (joonis 12), millelt on näha infrapuna neelduvuse intensiivsuse kasvu väiksemate lainearvude korral.



Joonis 12. Aktiveeritud süsiniktekstiilile iseloomulik infrapunaspekter.

3.2 Ioonide kuivhoiustaja prototüüp

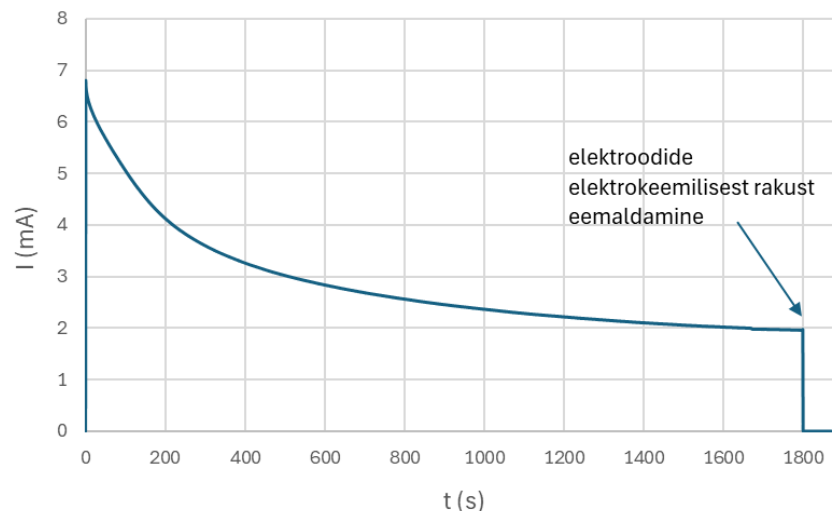
3.2.1 Ioonide salvestamine

Töös oli oluline, et elektrodidele seotaks soolalahusest kindel iooniliik. Selektiivsuse parandamiseks võeti arvesse järgmiseid faktoreid:

- a) **Madal elektrolüüdilahuse kontsentratsioon.** Kindlat liiki ionide sidumisel kaksikkihti seotakse kaksikkihi difuusesse ossa ka vastasmärgilisi ioone ja seega ei saa üksnes katioone ja anioone vastasmärgilistele elektrodidele siduda. Küll aga saab elektrolüüdilahuse kontsentratsiooni alandamisega difuusesse kihti seotud vastasioonide hulka vähendada ja seeläbi kindla iooni suhet vastasioonidesse tõsta.
- b) **Potentsiostaatiline laadimine.** Potentsiostaatilise signaali rakendamisel on potentsiaal konstantne (kontrollitud) ning püsib seega solvendi elektrokeemilise stabiilsuse aknas. See aitab vältida täiendavaid elektrokeemilisi reaktsioone. Töös kasutatud lahusti (vesi) elektrokeemilise stabiilsuse aknaks on 1,23 V, seega oli mõistlik valida laadimispotentsiaaliks 1 V. Laadimisajaks valiti 30 minutit, mis oli piisavalt pikk aeg, et arvestatav osa ioone saaks elektrodidele salvestatud ning oli seega heaks kompromissiks. Töös ei kasutatud kogu elektroodi pinnaga kontaktis olevat voolukollektorit, sest pole head ja sobivat voolukollektorit vesikeskkonna jaoks, samas on süsiniktekstiili elektrijuhtivus süsinikmaterjali kohta suhteliselt hea, sest see koosneb monoliitsetest süsinikkiududest.

- c) **Elektroodide pinge all lahti ühendamine.** Elektrolüüdilahuses põhjustab lahustunud hapnik elektrokeemilisi kõrvalreaktsioone, mille tõttu negatiivsel elektroodil toimub lisaks kaksikkihi laadumisele sellest reaktsioonist tingitud laengu tarbimine. Selle vältimiseks tõsteti elektroodid enne juhtmekontaktidest lahti ühendamist elektrolüüdilahusest välja ja katkestati sel moel kiirelt vooluring.
- d) **Elektroodide kuivatamine.** Laetud elektroode kuivatati koheselt õhuvoolus niikaua kuni ei täheldanud enam kuivamisprotsessiga seonduvaid muutusi. Tehti eeldus, et valdav osa ioone on seotud elektroodi pooridesse. Selektiivsust oleks saanud suurendada elektroodide vees loputamisega, sest nii saab eemaldada elektrolüüdilahusega kaasa kanduva soola, kuid selle aja kestel oleks toimunud edasi hapniku redutseerumine ja sellega seotud katioonide vabanemine kaksikkihist. Selle vältimiseks otsustati kuivatada elektroodid koheselt pärast elektrolüüdilahusest eemaldamist ning järgnevalt hoiustati kuivalt.

Ioonide liikumisel elektroodidele hakkas voolutugevus ajas kahanema, seoses mahtuvusliku süsteemi laadimismäära kasvuga (joonis 14). Ideaalse mahtuvusliku süsteemi puhul kahaneks voolutugevus nulli, kuid käesoleva töö korral säilib ka laadimise lõpus võrdlemisi suur voolutugevus ja seda eelkõige süsiniktekstiilelektroodi suhteliselt suurest takistusest tingitud potentsiaaligradiendist pikki elektroodi.

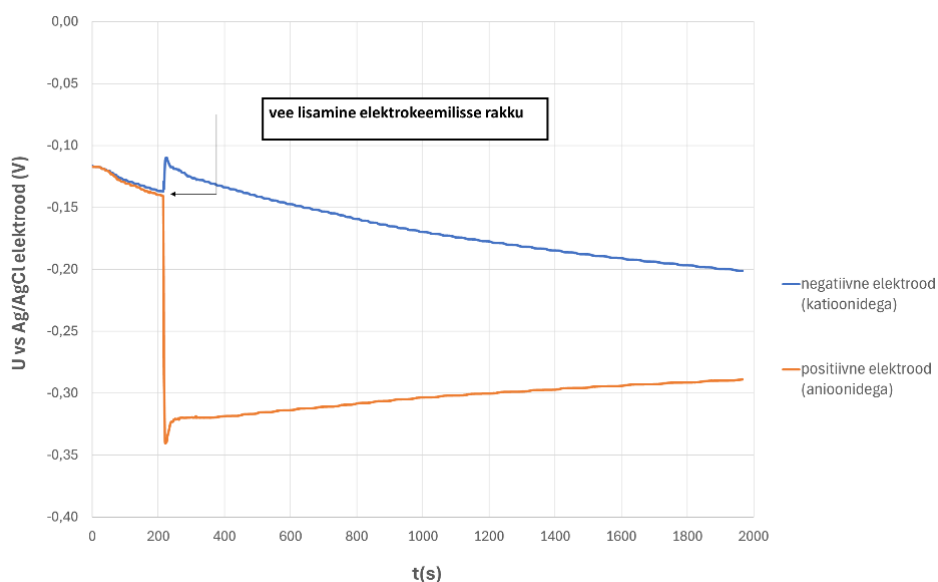


Joonis 13. Voolutugevuse sõltuvus ajast elektroodidele konstantse potentsiaali rakendamisel. Elektroodid eemaldati rakust 30 minuti möödumisel laadimise algusest.

Kuna elektrolüüdilahuse kontsentratsioon oli väga madal (ca 5 mM), siis mõjutasid voolukõverat lisandite vabanemine ja sellest tingitud kõrvalreaktsioonide toimumine. Vooltugevuse väärtus eksperimendi lõpetamisel sõltub laadimise kestusest ja pikema laadimisaja korral oleks see olnud väiksem.

3.2.2 Ioonide vabastamine

Ioonid vabastati elektrootidelt nende lühistamisega. Kuivhoiustaja prototüübi loomisel sooviti arvesse võtta selle potentsiaalsest lõppkasutamise situatsiooni, kus kindlaid iooniliike sisaldavad tekstiilid pannakse omavahel kokku, mille tulemusel saab doseerida soola lahusesse. Seetõttu otsustati lühistamine teostada elektrootide vahetu kokkupuutega. Elektrootide juhtmete olemasolu võimaldas mõõta nende potentsiaali lühistamise käigus (joonis 14), millest sai teha mitmeid järeldusi ioonide vabastamise kohta sellise lühistamismeetodiga.



Joonis 14. Elektrootide lühistamisele iseloomulik potentsiaalimuut.

Enne deioniseeritud vee lisamist puudus elektrootide vahel potentsiaalide erinevus ning väärtus triivis. Vee lisamisel moodustus vooluring ning ioonid hakkasid elektrootidelt vabanema, kuhu need olid laadimisel salvestunud. Ioonide vabastamist kirjeldab potentsiaalikõverate lähenemine üksteisele. Vaatamata sellele, et elektrootidel on suur pind, moodustuvad vaid suhteliselt halva juhtivusega puutekontaktid erinevate elektrootide kokkupuutuvate kiudude vahel ja seetõttu on

ioonide vabastamiseks kuluv aeg oluliselt pikem kui väga head ühendust omavate juhtmekontaktide kaudu laadimisel. Positiivne elektrood, millele oli eelnevalt salvestatud anioonid, jäi mõõtmistulemuste põhjal pärast laadimist saavutatud potentsiaalst üpris kaugele. See võib viidata sellele, et ionide lahkumine oli sellel elektroodil pärsitud. Elektroodidele seotud vastasmärgiliste ionide vabastamiseks ja soolalahuse valmistamiseks ei piisa paljudel juhtudel üksnes elektroodide lühistamisest, sest ionid võivad olla kemisorbeerunud või spetsiifiliselt adsorbeerunud ning selleks, et ionid lahkuksid elektroodi pinnalt, tuleb rakendada vastasmärgilist potentsiaali.

Võimalike fikseeritud ionide vabastamiseks otsustati lühistatud elektroode mõjutada välise pingeallikaga. Ioonide vabastamiseks kasutati potentsiodünaamilist meetodit tsüklilist voltamperomeetriat, mille korral polariseeriti potentsiaalide vahemikus -1 ja +1 V potentsiaali laotuskiirusega 1 mV/s^{-1} ja bipolaarset siinuspinget amplituudiga 200 mV. Tekkinud soolalahuse koostise kohta saadi kvalitatiivset infot infrapunaspektroskoopiaga.

3.3 Ioonide kuivhoiustaja demonstratsioon

3.3.1 Ioonide tuvastusmeetodi valik

Meetod 1 (ISE)

Käesolevas töös ei andnud ioonselektiivsete elektroodidega reaalajas lahuse kontsentratsioonimuutu mõõtmine soovitud tulemusi. Ioonselektiivsed elektroodid (ISE) võimaldavad tuvastada erinevate ionide kontsentratsiooni uuritavas lahuses. Selle eeliseks teiste meetoditega võrreldes on odavus, lihtsus ja kohapeal mõõtmine (*in situ*). Seetõttu kasutatakse ISEsid näiteks keskkonnanalüüsides tegemisel.[20] Samas on meetodi puuduseks suur tundlikkus väliste muutuvate tegurite suhtes. Kuna esines suur potentsiaali triiv, siis ei saadud korrektseid tulemusi ionide sisaldusest elektrolüüdilahuses erinevatel ajahetkedel. Meetod 2 SEM-EDX analüüsist järeldati, et selle põhjuseks on Ag/AgCl võrdluselektroodist foonelektrolüüdi lekkimine soolalahusesse. ISEd mõõdavad ainult selle membraaniga kokku puutuvate ionide kontsentratsiooni. Kuna ioonselektiivseid elektroode kasutati ionide sisalduse pidevaks jälgimiseks, oli elektrolüüdilahusel selle aja jooksul võimalik ebaühtlaselt rakus jaotuda ja põhjustada selle tulemusel kontsentratsioonigradiente.

Meetod 2 (ISE + SEM-EDX):

Teise meetodi puhul prooviti ISEdega ionide sisalduse muutumist reaajas jälgida ning kontrolliks analüüsida sünteesitud soolalahuseid SEM-EDXiga.

Kontsentratsioonigradientide vähendamiseks lisati elektrolüüdilahuse pidevaks liikumiseks kahe läbivooluraku vahele peristaltiline pump. Kuigi lahus liikus pumba rootori pöörlemisel ja vooliku kokkupressimisel edasi, ei parandanud see oluliselt tulemusi.

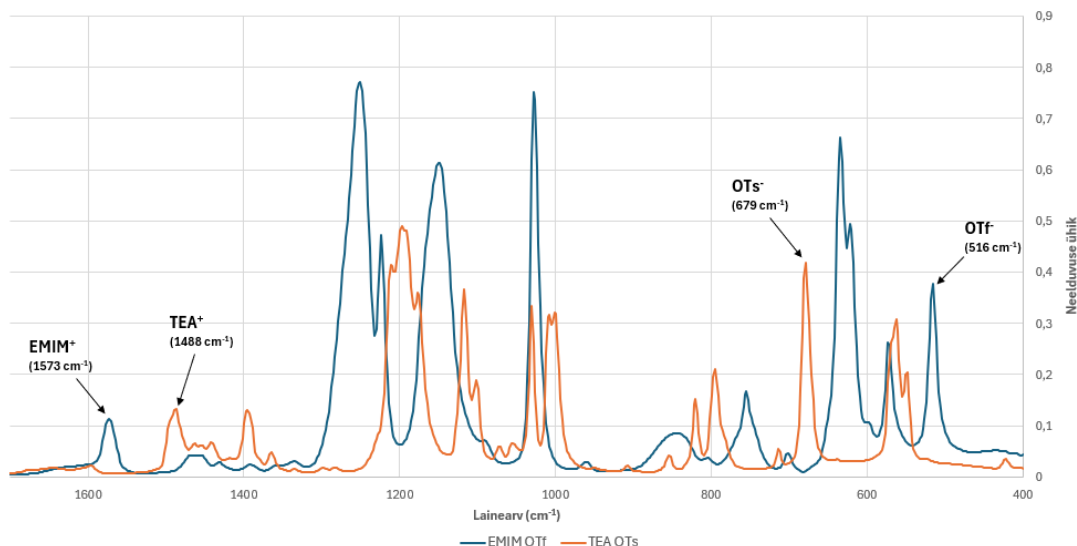
SEM-EDXiga mõõtmisel oli suureks probleemiks soolade erinevast lahustuvusest tulenev kihiti kristallumine, mistõttu polnud võimalik kvantitatiivselt võrrelda eri laadimis-tühjenemise tsükli etappide soolade sisaldusi. Lisaks tuvastati analüüsi käigus, et võrdluselektroodidest eraldub elektrootide foonelektrolüüti (KCl) uuritavasse soolalahusesse. Kuna kontsentratsioonid on eksperimendis väikesed, siis polnud võimalik ioonselektiivsete elektrootide ja SEM-EDXi meetodit omavahel kombineerida.

Meetod 3 (FT-IR):

Soolalahuste analüüsimiseks ei kasutatud enam ioonselektiivseid elektrootde ega võrdluselektrooti, mille tulemusel muutus eksperimendi ülesehitus lihtsamaks ning paremini kontrollitavaks. Meetodi tulemuste analüüs on toodud välja järgmistes alapeatükkides.

3.3.2 Soolade valik

Soolade sünteesimise demonstreerimiseks oli algaineteks vaja leida kaks soola, mille ionide sidemete võnkumistele vastavad neeldumised oleksid tuvastatavad infarpunaspektromeetriga. Eelduseks olid ka ionide stabiilsus ja soolade lahustuvus vees. Valituks osutusid 1-etüül-3-metüülimidasoolium trifluorometaansulfonaat (EMIM OTf) ja tetraetüülammoonium tolüeensulfonaat (TEA OTs). Mõlemad soolad sisaldavad suure polaarsusega hüdrofiilseid ioone ning lahustuvad seega vees hästi. Soolade sobivust kinnitas ka tehisaru keelemudel ChatGPT, millelt küsiti analüüsitavatele ionidele vastavate piikide asukohti [19]. Selle põhjal tehti valik, milliseid neeldumispikke edasises analüüsis arvestatakse. Joonisel 15 on näidatud ionidele iseloomulikud neeldumispigid ja nende väärtused vahemikus 400-1600 cm^{-1} .

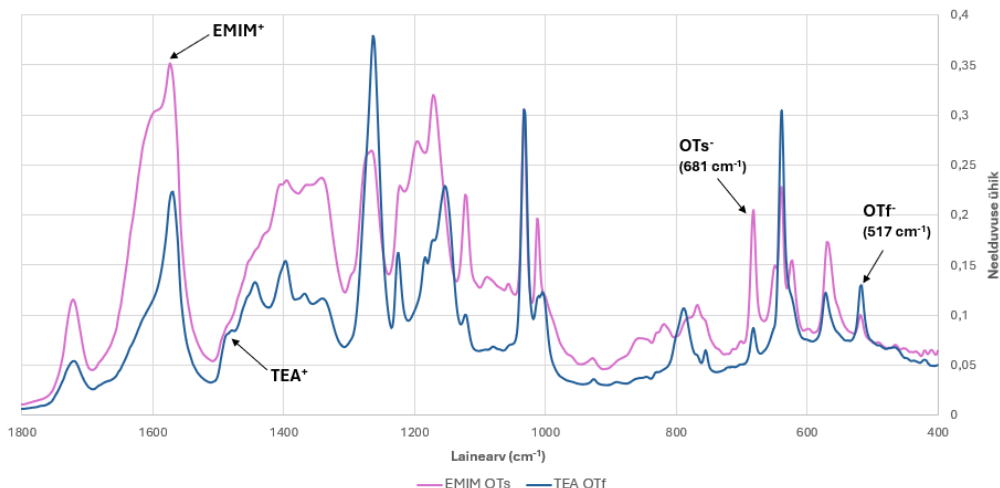


Joonis 15. Lähteainete EMIM OTf ja TEA OTs infrapuna neeldumisspektrid ja nende ioonidele iseloomulikud piigid.

Lähteainetes olid valitud piigid teineteisest hästi eristatavad. OTs⁻ ja OTf⁻ ioonidele leiti suure intensiivsusega teravad neeldumiskiigid (lainearvud vastavalt 679 cm⁻¹ ja 516 cm⁻¹). EMIM⁺ ja TEA⁺ ioonide neeldumiskiigid olid võrdlemisi madala intensiivsusega (lainearvud vastavalt 1573 cm⁻¹ ja 1488 cm⁻¹).

Joonisel 16 on näidatud sünteesitud soolalahuste spektrijooned. EMIM OTs soolalahuse spektris oli selgelt tuvastatav OTs⁻ioon ning TEA OTf spektris OTf⁻ioon. EMIM⁺ ja TEA⁺ ioonid olid soolalahustes halvasti tuvastatavad ning seda tõenäoliselt segavate lisandite olemasolu tõttu.

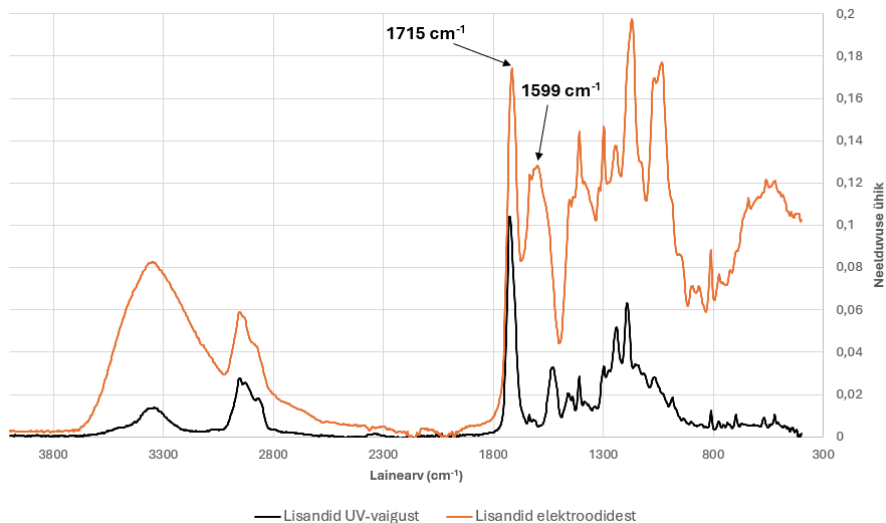
Sünteesitud soolade infrapunaspektrite põhjal saab järeldada, et kindlate iooniliikide elektroodidest vabastamisel tekkisid neile vastavad soolad.



Joonis 16. Sünteesitud soolade infrapuna spektrijooned.

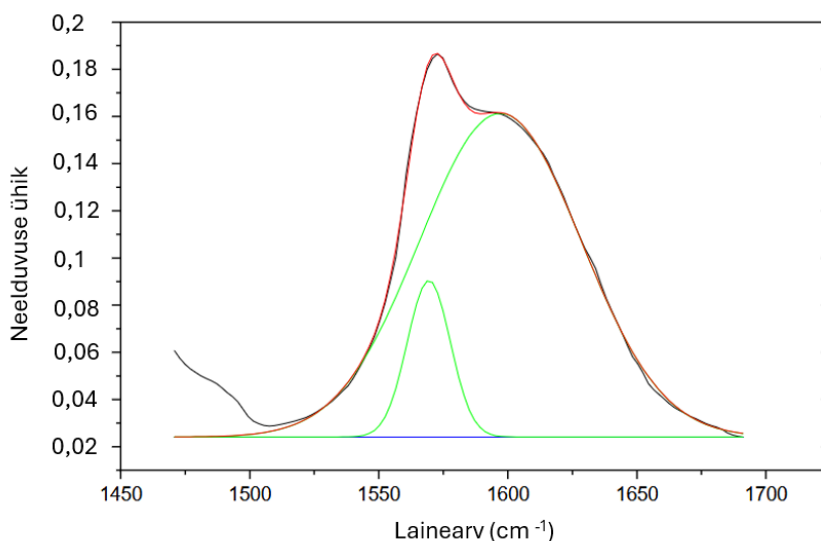
3.3.3 Segavad lisandid

Segavad lisandid tuvastati juba peatükis 3.1.2 elektrodidest elektrokeemilisel puhastamisel väljaleostunud lahusest. Kuna elektroodi juhtme kontaktiala oli kaetud UV-polümeriseeruva vaiguga, siis analüüsiti ka selle koostist infrapuna spektromeetriga. Selleks hoiti ööpäev tükki UV-vaigust vees ning saadud lahus aurutati rotatsioonaurutiga kokku. Seejärel lisati metanooli ning koguti infrapunaspekter. Joonisel 17 on näha, et UV-vaigus esineb mitmeid neeldumispiike, mis olid ka elektrodidest väljaleostunud lahuses. Sellest võib järeldada, et UV-vaik oli üheks segavate lisandite allikaks.



Joonis 17. UV-vaigu ja elektrodidest pärit lisandite infrapunaspektrite võrdlus.

EMIM⁺ iooni tuvastamiseks valitud piik kattus olulisel määral tundmatu lisandi laia neeldumispikiiga (laine arvuga 1599 cm⁻¹), mis esines ainult elektrodide lisandite spektris. Neeldumispiki oli arvatavasti seetõttu pärit aktiveeritud süsiniktekstiilist. EMIM⁺ iooni neeldumispiki ja segava piiki lahutamiseks kasutati Origini tarkvara piikide lahutamise rakendust (Peak Deconvolution). Selle tulemusel oli uuritava piiki (1569 cm⁻¹) tegelik intensiivsus ligikaudu kaks korda väiksem kui algselt saadud spektris. Jooniselt 18 on näha, et süsiniktekstiilist pärit piik on oma laiuse tõttu liikunud üle EMIM⁺ iooni neeldumispiki ja seda oluliselt intensiivsemaks muutnud.



Joonis 18. Sünteesitud soola piiki intensiivsust suurendav jääkaine piik.

Kuna metanoolis lahustatud puhastes ainetes segavat piiki ei esinenud, siis ei osatud esialgu ionide tuvastamiseks sobivate piikide valikul selle probleemiga arvestada.

3.3.4 Kalibreerimisgraafiku koostamine

Neeldumispiki suhetest sünteesitud aine hulga leidmiseks koostati järgmise etapina kalibreerimisgraafik. Valmistati erinevate suhtarvudega segud algainetest (EMIM OTf ja TEA OTs) ning koguti nende spektrid. Huvipakkuvate neeldumispiki intensiivsuste suhted leiti võrdlus-soolalahustes (tabel 2).

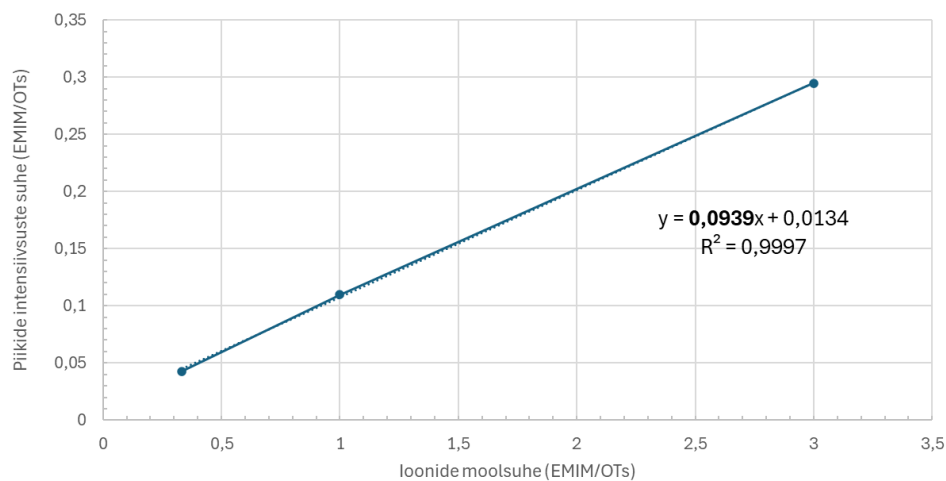
Võrdlus-soolalahuste moolsuhted olid järgmised:

- 3 osa EMIM OTf ja 1 osa TEA OTs (segu 3:1)
- 1 osa EMIM OTf ja 1 osa TEA OTs (segu 1:1)
- 1 osa EMIM OTf ja 3 osa TEA OTs (segu 1:3)

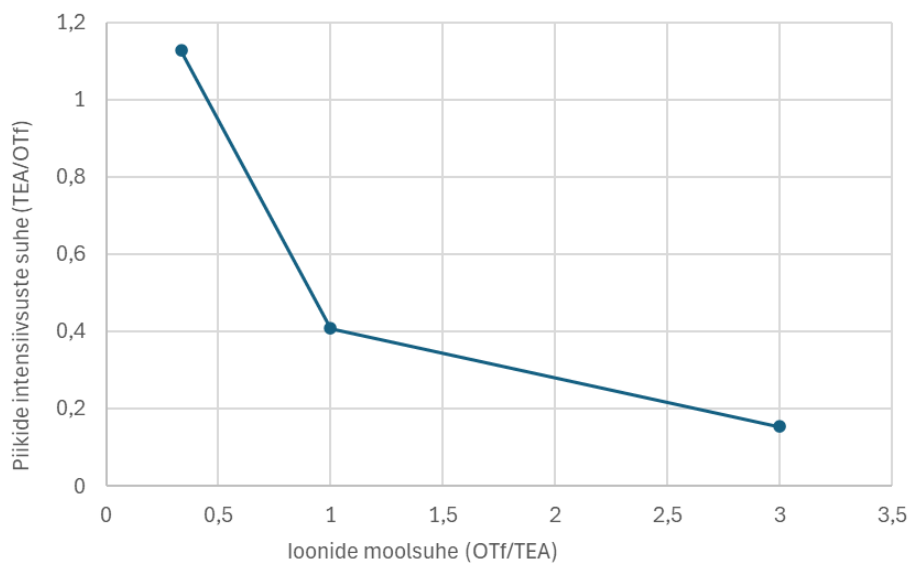
Tabel 2. Ioonide neeldumispikiidele vastavate intensiivsuste suhted eri moolsuhetega soolalahustes.

	segu 3:1 piikide suhted	segu 1:1 piikide suhted	segu 1:3 piikide suhted
EMIM ⁺ / OTs ⁻	0,29	0,11	0,04
TEA ⁺ / OTf ⁻	0,15	0,41	1,13

Nende andmete põhjal koostati kalibreerimisgraafik, kus x-teljel on moolsuhted ja y-teljel ioonidele vastavate neeldumispikiide intensiivsuste suhted võrdlussoolalahustes (joonis 19 ja joonis 20).



Joonis 19. Kalibreerimisgraafik EMIM OTs sisalduse määramiseks sünteesitud saaduses.



Joonis 20. Kalibreerimisgraafik TEA OTf sisalduse määramiseks sünteesitud saaduses.

Sünteesitud soolade võrdlemiseks kalibreerimisgraafikutega tuli leida nende ioonide neeldumispikide intensiivsuste suhted. EMIM OTs sisalduse määramiseks võeti arvesse EMIM^+ ioonid neeldumispiki intensiivsust pärast segava piigi maha lahutamist. OTs^- iooni neeldumispikist arvutati käsitsi maha segav foon. Neeldumispikide intensiivsuste suhe on toodud välja tabelis 3.

Sünteesitud aine: EMIM OTs

Tabel 3. Sünteesitud soola EMIM OTs ioonide neeldumispikide intensiivsuste suhted.

	lainearv (cm^{-1})	neeldumisühik	neeldumisühikute suhe ($\text{EMIM}^+ / \text{OTs}^-$)
EMIM^+	1573	0,066	1,048
OTs^-	681	0,063	

Kalibreerimisgraafiku võrrandisse väärtuse asendamisel leiti EMIM OTs ioonide moolsuhte väärtuseks ligikaudu 18, mis on graafiku vahemikust väljas. Ideaaljuhul oleks spekter pidanud vastama puhtale uuele soolale ja koosnema üksnes vastavaid ioone iseloomustavatest neeldumispikidest selliselt, et katioonide ja anioonide moolsuhe on 1:1. Piikide intensiivsuste suhtarvu suurt erinevust põhjustasid segavate lisandite olemasolu proovis, mille mõju on keeruline arvutuslikult maha lahutada. Kuna TEA OTf sisalduse määramiseks koostatud kalibreerimisgraafik polnud lineaarne, ei saanud soolale kvantitatiivset analüüsi teha.

Kokkuvõte

Käesolevas töös loodi esmane prototüüp kindla iooniliigi kuivhoiustamiseks aktiveeritud süsiniktekstiilis. Selleks valmistati eelmainitud tekstiilist elektroodid ning elektrokeemiline rakk ionide salvestamise ning hoiustamisjärgselt vabastamise läbiviimiseks. Lähteainetest EMIM OTf ja TEA OTs õnnestus sünteesida soolad EMIM OTs ja TEA OTf ning nende olemasolu ka kvalitatiivselt tõestada. Mõlemast lähteainest salvestati ionid potentsiaali rakendamisega elektrilisse kaksikkihti, mille tulemusel saadi neli kindlat iooniliiki sisaldavat elektroodi. Pärast elektroodide kuivalt hoiustamist valiti olemasolevatest ionidest uued soolapaarid ning lühistamisega liikusid ionid vesilahusesse.

Ioonide tuvastamiseks sünteesitud soolalahustes katsetati töö käigus mitmeid eri meetodeid, millest osutus parimaks infrapunaspektroskoopia. Infrapuna spektromeetriga tuvastati sünteesitud soolalahustes ionidele vastavad neeldumispikiidid, kuid kvantitatiivse analüüsi tegi keeruliseks segavate lisandite olemasolu.

Aktiveeritud süsiniktekstiili ning sellest elektrokeemilisel puhastamisel väljaleostunud lahust analüüsiti SEM-EDX meetodiga. Kõige rohkem esines tsinki, alumiiniumi, naatriumi ja kloori, mis on kasutatavad aktiveerimisühendites ning võivad pärineda ka kraaniveest. Andmed näitavad, et elektrokeemilise puhastamise järgselt jäi süsiniktekstiili arvestatavas koguses tsinki ja alumiiniumi, mistõttu saab järeldada, et puhastamine polnud piisav. Elektrokeemilisel puhastamisel väljaleostunud lahust analüüsiti ka infrapuna spektromeetriga ning leiti mitmeid sünteesitud soolalahuste spektreid moonutavaid neeldumispikke. Suurimaks segavate lisandite allikaks oli elektroodide valmistamisel kasutatud UV-polümeriseeruv vaik.

Töö tulemused näitavad, et ionide kuivhoiustamine aktiveeritud süsiniktekstiilis on võimalik ning nende kombineerimisel saab soovitava soola ioone sisaldava lahuse. Lisandite vältimiseks oleks vajalik saavutada puhtam aktiveeritud süsiniktekstiil ja leida alternatiiv UV-polümeriseeruvale vaigule. Loodud prototüüp kuivhoiustajast ning aktiveeritud süsiniktekstiili sobivuse hinnang elektroodmaterjaliks on olulised sammud lähemale tekstiilrobotis ionide doseerimisele.

Summary

This thesis presents the development of a primary prototype for the dry storage of specific ion species in activated carbon textile. Electrodes were fabricated from this textile, and an electrochemical cell was constructed to facilitate both the storage and subsequent release of ions. From the precursors EMIM OTf and TEA OTs, the salts EMIM OTs and TEA OTf were successfully synthesized and their presence qualitatively confirmed. By applying an electrical potential, ions from each precursor were stored in the electrical double layer, resulting in four electrodes, each containing a defined ion species. After dry storage, new salt pairs were formed from the existing ions, and short-circuiting allowed their release into aqueous solution.

Various detection methods were tested to identify the ions in the synthesized salt solutions, with infrared (IR) spectroscopy proving to be the most effective. Characteristic absorption peaks corresponding to the target ions were observed; however, quantitative analysis was hindered by the presence of interfering impurities.

The activated carbon textile and its electrochemically leached solution were analyzed using SEM-EDX. The main elements detected were zinc, aluminum, sodium, and chlorine – components commonly found in activation agents or possibly originating from tap water. Results indicated that significant amounts of zinc and aluminum remained in the textile after electrochemical cleaning, suggesting the purification process was insufficient. Further FT-IR analysis of the leachate also revealed absorption peaks that distorted the spectra of the synthesized salt solutions. The primary source of these impurities was identified as the UV-curable resin used to insulate the electrodes.

The findings demonstrate that dry ion storage in activated carbon textile is feasible and that desired salt ion combinations can be obtained upon release. To minimize contamination, purer carbon textile materials and alternatives to UV-curable resin are needed. The prototype developed in this work, along with the evaluation of activated carbon textile as an electrode material, represents a significant step toward future applications such as ion dosing systems in textile robots.

Kasutatud kirjandus

- [1] A. González, E. Goikolea, J. A. Barrena, ja R. Mysyk, „Review on supercapacitors: Technologies and materials,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 58, 1189–1206, (2016).
- [2] S. Porada, R. Zhao, A. van der Wal, V. Presser, ja P. M. Biesheuvel, „Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization,” *Progress in Materials Science*, 58, 8, 1388–1442 (2013).
- [3] V. Presser, C. R. Dennison, J. Campos, K. W. Knehr, E. C. Kumbur, ja Y. Gogotsi, „The Electrochemical Flow Capacitor: A New Concept for Rapid Energy Storage and Recovery,” *Advanced Energy Materials*, 2, 7, 895–902 (2012).
- [4] O. Syzoniuk, S. Banerji, A. Aabloo, ja I. Must, „A decrease in impedance of monolithic activated carbon cloth electrodes at increased charge density,” *2023 IEEE International Conference on Soft Robotics (RoboSoft)*, pp. 1–6 (2023).
- [5] C. Merlet *et al.*, „The Electric Double Layer Has a Life of Its Own,” *J. Phys. Chem. C*, 118, 32, 18291–18298 (2014).
- [6] L. L. Zhang, X. S. Zhao, „Carbon-based materials as supercapacitor electrodes,” *Chem. Soc. Rev.*, 38, 9, 2520–2531 (2009).
- [7] Z. Heidarinejad, M. H. Dehghani, M. Heidari, G. Javedan, I. Ali, ja M. Sillanpää, „Methods for preparation and activation of activated carbon: a review,” *Environ Chem Lett*, 18, 2, 393–415 (2020).
- [8] G. Crini, E. Lichtfouse, L. D. Wilson, ja N. Morin-Crini, „Conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment,” *Environ Chem Lett*, 17, 1, 195–213 (2019).
- [9] A. W. Samsuri, F. Sadegh-Zadeh, ja B. J. Seh-Bardan, „Characterization of biochars produced from oil palm and rice husks and their adsorption capacities for heavy metals,” *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 11, 4, 967–976 (2014).
- [10] N. Rambabu, B. V. S. K. Rao, V. R. Surisetty, U. Das, ja A. K. Dalai, „Production, characterization, and evaluation of activated carbons from de-oiled canola meal for environmental applications,” *Industrial Crops and Products*, 65, 572–581 (2015).
- [11] A. L. Cukierman, „Development and Environmental Applications of Activated Carbon Cloths,” *International Scholarly Research Notices* (2013).
- [12] I. Must, E. Sinibaldi, ja B. Mazzolai, „A variable-stiffness tendril-like soft robot based on reversible osmotic actuation,” *Nature Communications*, 10, 1, 344 (2019).

- [13] G. Gotti, D. Evrard, K. Fajerwerg, ja P. Gros, „Oxygen reduction reaction features in neutral media on glassy carbon electrode functionalized by chemically prepared gold nanoparticles,“ *J Solid State Electrochem*, 20, 6, 1539–1550 (2016).
- [14] Riigikantselei, Ülemaailmsed säästva arengu eesmärgid, <https://www.riigikantselei.ee/valitsuse-too-planeerimine-ja-korraldamine/valitsuse-too-toetamine/saastev-areng> (vaadatud: 13.03.2025).
- [15] Y. Jiang, L. Jin, D. Wei, S. I. Alhassan, H. Wang, ja L. Chai, „Energy Consumption in Capacitive Deionization for Desalination: A Review,“ *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 19, 17 (2022).
- [16] M. E. Suss, S. Porada, X. Sun, P. M. Biesheuvel, J. Yoon, ja V. Presser, „Water desalination via capacitive deionization: what is it and what can we expect from it?,“ *Energy & Environmental Science*, 8, 8, 2296–2319 (2015).
- [17] Interdisciplinary Research Center for Membranes and Water Security, Capacitive Deionization (CDI), [https://ri.kfupm.edu.sa/irc-mws/research/technology/capacitive-deionization-\(cdi\)](https://ri.kfupm.edu.sa/irc-mws/research/technology/capacitive-deionization-(cdi)) (vaadatud: 29.05.2025).
- [18] P. Mostafalu *et al.*, „A Textile Dressing for Temporal and Dosage Controlled Drug Delivery,“ *Advanced Functional Materials*, 27, 41, 1702399 (2017).
- [19] OpenAI. (2025). Chat GPT (27. mai versioon) [suur keelemudel].
- [20] J. Bobacka, „Conducting Polymer-Based Solid-State Ion-Selective Electrodes,“ *Electroanalysis*, 18, 1, 7–18 (2006).

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Sarah Maasikmets,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose „Aktiveeritud süsiniktekstiilist elektrood kindla iooniliigi elektrostaatilise kuivhoiustajana“, mille juhendajad on Indrek Must ja Urmas Johanson, reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada Tartu Ülikooli digitaalarhiivi kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni;
2. annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi kaudu Creative Commons'i litsentsiga CC BY NC ND 4.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, 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 isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

Sarah Maasikmets

29.05.2025