

Tartu Ülikool
Loodus- ja täppisteaduste valdkond
Tehnoloogiainstituut

Risto Künnapas

Füüsika, keemia ja materjaliteadus

**Muudetava juhtivusega mahtuvusliku targa tekstiili
karakteriseerimine**

Bakalaureusetöö (6 EAP)

Juhendajad: dotsent Indrek Must

teadur Urmas Johanson

Tartu 2019

Resümee/Abstract

Muudetava juhtivusega mahtuvusliku targa tekstiili karakteriseerimine

Käesoleva töö eesmärgiks on arendada targa tekstiili ehk e-riide disainimise, valmistamise ja iseloomustamise metoodikat. Uurimuse käigus valmis süsinikkangast muudetava juhtivusega ioonne mahtuvuslik tekstiil, mille elektrilisi parameetreid karakteriseeriti. Avastati, et 3 elektroodiga elektrilise kaksikkihi kondensaatoris on juhtivuse muutmine keskmise elektroodiga on teataval määral teostatav.

CERCS: P260 Tahke aine: elektrooniline struktuur, elektrilised, magneetilised ja optilised omadused, ülijuhtivus, magnetresonants, spektroskoopia; T150 Materjalitehnoloogia; T470 Tekstiilitehnoloogia; T125 Automatiseerimine, robotika, control engineering; T170 Elektroonika; T190 Elektrotehnika; T140 Energeetika; T370 Süsinikukeemia, naftakeemia, kütuste ja lõhkeainete tehnoloogia; T390 Polümeeride tehnoloogia, biopolümeerid

Märksõnad: tark tekstiil, pehme robotika, elektroonika, superkondensaatorid

Smart textile supercapacitor with electrically tunable conductivity

This thesis goal is to develop smart textile design, manufacturing and characterization methodology. In order for that the author composed a system from carbon textile that has supercapacitor properties and where the conductivity can be electrically tunable. It was discovered that in 3 electrode electric double layer supercapacitor the change in conductivity is in some order of magnitude achievable.

CERCS: P260 Condensed matter: electronic structure, electrical, magnetic and optical properties, supraconductors, magnetic resonance, relaxation, spectroscopy; T150 Material technology; T470 Textiles technology; T125 Automation, robotics, control engineering; T170 Electronics; T190 Electrical engineering; T140 Energy research; T370 Carbochemistry, petrochemistry, fuels and explosives technology; T390 Polymer technology, biopolymers

Keywords: smart textile, soft robotics, electronics, supercapacitors

Kasutatud lühendid

AC - aktiveeritud süsinik

ACM – aktiveeritud monoliitne süsinikkangas

CDC – karbiidne süsinik

CNT – süsinik nanotorud

DEAP – dielektrilised elektroaktiivsed polümeerid

EKK – elektriline kaksikkiht

EKKK – elektrilise kaksikkihi kondensaator

EMIM OTF - 1-Etüül-3-metüülimidasoolium trifluorometaansulfaat

ESR – järjestiktakistus

IEAP – ioonse elektroaktiivsed polümeeri

PVDF - polüvinüülideen difluoriid

RF - resortsioonool-formaldehüüd

SMU – source/measure unit

PVDF - polüvinüülideen difluoriid

Sisukord

Resümees/Abstract.....	2
Kasutatud lühendid.....	3
Sissejuhatus	6
1 Mahtuvuslik tehnoloogia ja materjalid	8
1.1 Süsinikelektroodide materjalid.....	9
1.1.1 Pulbrilised materjalid	9
1.1.2 Monoliitsed materjalid	11
1.2 Elektrolüüdid	13
1.3 Separaatorid ehk membraanid	14
1.4 Rakendused.....	15
1.4.1 Elektrilise kaksikkihi kondensaator (EKKK).....	15
1.4.2 Mahtuvuslikud täiturid	17
1.4.3 Mahtuvuslikud sensorid	19
1.5 Targad tekstiilid.....	19
2 Probleemi ülevaade.....	21
2.1 Töö hüpotees ja eesmärgid	21
3 Juhtivuse muutmine mahtuvuslikes ioonsetes süsteemides	22
3.1 Eksperimendi kontseptsioon.....	22
3.1.1 Muudetava juhtivuse tekkimise põhimõtted mahtuvuslikus ioonsetes süsteemis. 22	
3.1.2 Mõõtmised ja iseloomustamine.....	24
3.2 Tekstiilist disain ja valmistamine	25
3.3 Karakteriseerimismetoodika ja -vahendid	27
3.3.1 Aparatuur.....	27

3.3.2	Tarkvara	28
3.3.3	Algoritm	28
3.4	Tulemused ja analüüs	34
3.5	Järeldused ja arutelu	37
	Kokkuvõte	39
	Kasutatud kirjandus	41
	Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks	45

Sissejuhatus

Tekstiili kõige olulisemateks omadusteks on alati olnud funktsionaalsus ja esteetilisus. Alates inimkonna algusajast on riie olnud metafooriliselt öelduna „kilbiks“, mis kaitsnud meid külma ja vihma eest. Esteetilisuse aspekt on lisandunud tunduvalt hiljem ajaloos. Nüüdisajal toimuvad isegi eri aastaegadele pühendatud moeshow`d ja sageli riietest rääkides võrreldakse ajastule iseloomulikke stiile: vanakreeka, keskaeg, kuldsed 90ndad. Ilu pole raske tagada, sest tegemist pole otseselt riide kui materjali omaduste, vaid välimuse muutmises värvide või muude materjalidega.

Funktsionaalsus teiselt poolt, riide põhifunktsioon ja -roll alates inimkonna tekkeajast, pole aga sisuliselt ajas muutunud. Näiteks: kui kätel hakkab ka 21. sajandil külm, siis su kindad ei suuda käte langevat temperatuuri tuvastada ning seejärel neid soojendada. Või rügedes ämma põllu peal palaval suvepäeval tööd teha, siis su särk ei aita sul kahjuks ennetavalt maha jahtuda, vaid lihtalt märgub higiga.

Ühelt poolt seetõttu, et nimetat probleemid jätkuvalt eksisteerivad ning teisalt meie materjalitehnoloogia viimase paarikümne aasta kiire arengu tõttu, on üha populaarsemaks muutumas tarkade tekstiilide valdkond.

Targad tekstiilid on materjalid, mis reageerivad välisele stiimulile. Need on materjalid, mis võivad aidata kontrollida su lihaste liikumist, reguleerida kehatemperatuuri ning kaitsta sind halbade keskkonnamõjude eest, nagu kiirgus. Enam-vähem samamoodi, nagu tekib inimesel näiteks nägemisaisting.

Algul tuvastatakse materjali poolt signaal (valgus langeb silma võrkkestale) ning seejärel reageeritakse vastavalt (näiteks intensiivse valguse korral suletakse silmad). Targa tekstiili vastu on maailmas suur huvi alates militaarsektorist kuni meditsiinitööstuseni. Mitmete hinnangute kohaselt 5-kordistub targa tekstiili turuosa 2025. aastaks seniselt umbes 1 miljardilt dollarilt ca 5 miljardi dollarini. (Sharma, 2017; Bhisey, 2016). Kasvu prognoositakse väga paljude eri lahenduste kommertsialiseerumisest ning turuosa juhivad rakendused pehmest robootikast kuni tööstuseni.

Tulenevalt faktist, et targa tekstiili valdkonda on võrdlemisi vähe uuritud ning enamuse uurimussuunast keskendub tänapäeval polümeeride ja fiibrilaadsete metallide käsitlemisele, siis

võib öelda, et antud töös uuritakse ebakonventsionaalset, kuid suurt potentsiaali omavat süsteemi (Koncar, Smart Textiles and their Applications, 2016).

Käesoleva töö eesmärgiks on valmistada ja uurida ionset tekstiili, mis omaks passiivkomponendi (superkondensaatori) omadusi, kuid suudaks samuti käituda aktiivelemendina (väljatransistor). Teadaolevalt pole selliseid kaks-ühes ioonseid süsteeme uuritud ega isegi kokku pandud. Täpsema ülevaate töö eesmärkides saab eksperimentaalse osa peatüki „2. Töö hüpotees ja eesmärgid“ all (lk 21)

1 Mahtuvuslik tehnoloogia ja materjalid

Kaasajal pakub teadlastele rakendusseisukohast eriti suurt huvi mitmete materjali omaduste ühildamine, eesmärgiga saavutada uut funktsionaalsust. Selliste disainide eeliseks on tavaliselt üha väiksem mass, mõõtmed ning lihtsus. Käesolevas töös saab tutvuda ühe sellise näitega, kui superkondensaatori ülesehitust ja elektrilisi omadusi muutes tekitatakse väljatransistorile sarnane käitumine.

Materjalide omadust laengut erinevalt koguda kasutatakse nii energiasalvestites, sensorites kui ka lihtsamates täiturites. Mahtuvuslik tehnoloogia on teadmiste ja oskuste kogum, mida kasutatakse selliste seadmete tootmiseks. Seda, kui palju laengut salvestatakse elektrijuhile rakendatud ühikulise pinge korral, nimetatakse mahtuvuseks:

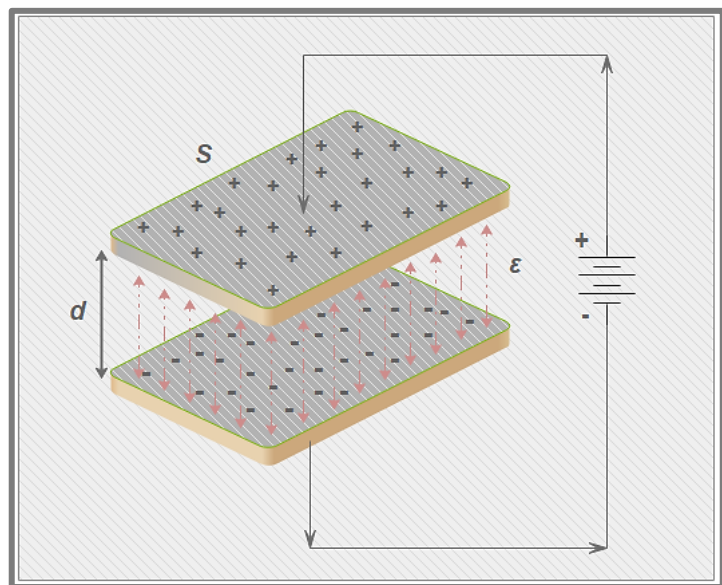
$$C = \frac{q}{U},$$

kus q on laeng (1 kulon) ja U pinge (1 volt). Antud valemit võib mõista samuti kui süsteemi laengu hulga muutumist potentsiaali muutumise tagajärjel. Mahtuvust mõõdetakse faradides (1 F).

Kõikide teadaolevate mahtuvuslike süsteemide korral võib väita, et mahtuvuse suurust mõjutavaid parameetreid on kokku kolm:

1. elektroodide (kuhu kogunevad süsteemi laengud) pindade kuu ja mõõtmed, S
2. süsteemi laenguid elektriväljas siduvate ja kandvate polariseeritud osakeste vaheline kaugus, d
3. elektroodide vahele jääva materjali dielektriline läbitavus, ϵ

Mahtuvuse tekitamiseks kasutatakse väga erinevates mõõteskaalades ning omadustega materjale. Üldiselt iseloomustab mahtuvuslikku tehnoloogiat väga rakenduspõhine lähenemine. Näiteks SMD (ingl *surface mount components*) ehk pindjoodetavad komponendid sobivad oma väiksuse tõttu suurepäraselt elektroonikaplaatidele voolu väga lühiajaliseks hoiustamiseks ning



Joonis 1. Plaatkondensaatori, kui lihtsaima mahtuvusliku süsteemi näitel, on visualiseeritud mahtuvuse suurust mõjutavad parameetrid.

signaalide filtreerimiseks, kuid mitte kuidagipidi ei sobi autode pidurdamisest saadava kineetilise energia salvestamiseks ja mõne minutiliseks hoiustamiseks. Selle jaoks kasutatakse suure võimsustihedusega energiasalvesteid ehk superkondensaatoreid.

Targa tekstiili seisukohast on keerulisemate süsteemide huviorbiidis pigem superkondensaatoreile vastavad painduvad ning mehhaaniliselt vastupidavad süsteemid, mistõttu käsitletakse järgnevalt antud töös ennekõike nende lähtematerjale (Koncar, Smart Textiles and their Applications, 2016).

1.1 Süsinikelektroodide materjalid

Suurema osa mahtvuslike süsteemide parameetrid on ära määratud elektroodmaterjali poolt. Kõige laiemalt on senimaani kasutust leidnud erinevad süsinikul baseeruvad elektroodid, mida on lihtne ja odav toota. Süsinik on väga hea materjal, millel on nii keemia kui ka füüsika seisukohast lähtuvalt mitmeid huvitavaid omadusi: üks kõrgeima elektrijuhtivusega materjale, inertne (kõrge reaktsioonilävi), suure eripindalaga. (Poonam, et al., 2019; Gonzalez, et al., 2016)

1.1.1 Pulbrilised materjalid

Pulbrilised materjalid on väga väikses mõõteskaalas toodetud süsinikuosakesed (tüüpiliselt 10^9 - 10^6 m). Nende käsitlemine kui ka suuremas skaalas kasutamine on kerge lenduvuse ja makroskoopilise vormi puudumise tõttu komplitseeritud. Enamasti lisatakse selleks otstarbeks pulbrile sideainet, kuid sedasi kaotatakse suurem osa süsiniku poorsusest, mis avaldub omakorda drastiliselt mahtuvuse vähenemises. (Ruiz, et al., 2009)

1.1.1.1 Aktiveeritud süsinik (AC)

Aktiveeritud süsinik (ingl *activated carbon*, lühend AC) on käesoleval ajal mahtvuslikes süsteemides kõige laialdasemalt kasutusel olev elektroodmaterjal. Ta on nii suure eripindala ja poorsusega kui ka hea elektrijuhtivusega ning võrdlemisi odav. Madala hinna tagavad mitmekülgsed orgaanilised lähtematerjalide allikad: aktiveeritud süsi on võimalik toota kõikidest süsinikku sisaldavatest materjalidest alates kivisöest bambuseni. (Miller, Hua, & Tezel, 2018)

Aktiveeritud söe sünteesimine on tüüpiliselt kaheetapiline protsess: algul eemaldatakse lähteainest kõrgetemperatuurilises vakumeeritud keskkonnas süsinik ning seejärel aktiveeritakse ehk muudetakse füüsikalisi või keemilisi meetodeid kasutades süsiniku osakesed poorseks. Mõlema meetodi ühiseks eesmärgiks on eri vahendeid kasutades suurendada

materjali adsorptsioonivõimet ehk süsiniku osakeste eripindala ja pooride suurust. Füüsikalise kui ka keemilise protsessi lõpptulemiks on amorfne süsinik. (Gonzalez, Goikolea, Barrena, & Mysyk, 2016)

Tavaliselt jaotatakse süsinikus tekkinud pooride suurused kolme klassi: mikropoorid (< 2 nm), mesopoorid (2-50 nm) ja makropoorid (>50 nm). Kommertsiaalsed aktiveeritud süsiniku lähteainete eripindalad jäävad 1000-2000 m²*g⁻¹ juurde, kuigi on erandeid nagu *beer lees*, mille aktiveeritud süsiniku eripindala on isegi ca 3500 m²*g⁻¹. Põhjus, miks suurema eripindalaga materjale väga ei kasutata seisneb elektrolüütides olevate ionide suuruses – keerulisem ja pikaajalisem aktivatsiooniprotsess ei tasu ennast ära, kui suurem osa materjali jääb ionide suure diameetri tõttu kasutamata. (Gonzalez, Goikolea, Barrena, & Mysyk, 2016)

1.1.1.2 Karbiidne süsinik (CDC)

Karbiidne süsinik ehk täpsemalt muudetava nanopoorusega süsinik (ingl *carbide-derived carbon*, lühend CDC) on peamiselt metallilistest ühenditest, nagu näiteks SiC, TiC, Ti₃SiC₂ ekstraheeritud süsinik. Süsiniku eemaldamiseks on mitmeid viise alates keemilistest kuni füüsikalisteni. Enim levinud keemiline meetod on kõrgtemperatuuriline halogeenimine, mida viiakse läbi klooriga. Protseduuri järgselt viiakse läbi tavaliselt järeltöötlus, et eemaldada võimalikud tekkinud kloori ja metalliühendid süsiniku pinnalt ning pooridest. Seda meetodit rakendas vähemalt mõnda aega teadaolevalt edukalt Eesti ettevõtte Skeleton Technologies. (Gonzalez, et al., 2016; Madiberk, 2012)

Füüsikaline meetod, mille abil süsinikku laialdaselt eemaldatakse on vaakum-lagundamine. Vaakum-lagundamine, nagu nimigi vihjab, toimub vakumeeritud keskkonnas suure temperatuuri abil. Meetodi rakendamise aluseks on süsiniku kõrge sulamistemperatuur – karbiidi ühendis olevad metallid sulavad ning aurustuvad jättes alles vaid süsiniku. Mõlema meetodi puhul on võimalik temperatuuri muutes saada väga erineva struktuuriga ja omadustega süsinikku. (Gonzalez, Goikolea, Barrena, & Mysyk, 2016)

Karbiidse süsiniku suureks eeliseks teiste süsinike, nagu aktiveeritud süsiniku ees, on võimalus toota konkreetse elektrolüüdi ionidele vastava pooride suuruse ja jaotusega elektroodid. Korreleeruv poorsus saavutatakse valides sobiv karbiidühend või/ja temperatuur. Väärib mainimist, et kui sünteesitemperatuur ületab 1300 kraadi, siis sageli lagunevad materjalis olevad poorid ära ehk tekkiv mahtuvus on tunduvalt väiksem. (Gonzalez, Goikolea, Barrena, & Mysyk, 2016)

1.1.1.3 Süsinik nanotorud (CNT)

Süsinik nanotorud (CNT) ja süsinik nanofiibrid on ühed paljudest süsiniku allotroopsetest vormidest, mille struktuurielemendid jäävad nanomaterjalide ehk ≤ 100 nm skaalasse. Süsiniknanotorudes on süsiniku struktuur sarnane süsiniku paiknemiskorrale grafiidis; süsiniknanotorudes on süsiniku heksagonaalne struktuur silindrilises kujus, grafiidis aga sama struktuur tasapinnalises vormis. (Gonzalez, Goikolea, Barrena, & Mysyk, 2016)

Süsiniknanotorud võivad olla nii ühe (SWCNT) kui ka mitme seinalised (MWCNT). Mitmeseinalised nanotorud on mehhaaniliselt nõrgemad struktuurid, sest torude seinte vahel on väga nõrgad sidemed, mis katkevad kergesti. Seetõttu kasutatakse laiemalt üheseinalisi nanotorusid, mida on samuti lihtsam toota. (Gonzalez, Goikolea, Barrena, & Mysyk, 2016)

Süsiniknanotorusid toodetakse süsiniku lagundamisel katalüütilises tsükliis. Aine mahtvusparameetrid sõltuvad suuresti materjali puhtusest ja morfoloogiast – mida puhtam ja paremas koostöös on süsiniknanotorudest tehtavate elektrodide poorid elektrolüüdis olevate ionide suurusega, seda suurem on energiasalvesti mahtvus. Tüüpiliselt jääb erimahtvus sellisel juhul 20-80 $F \cdot g^{-1}$. Mõnede modifitseerimismeetoditega, nagu funktsionaalsete rühmade tekitamisega oksüdatsiooni reaktsioonides, on suudetud erimahtuvust suurendada isegi umbes 130 $F \cdot g^{-1}$. (Gonzalez, Goikolea, Barrena, & Mysyk, 2016)

CNT eeliseks teiste elektrodide lähtematerjalide ees on pooride suuruse täpne reguleerimine. Nende eripindala on aga piiratud suurusega, mis võimaldab pigem keskpäraseid mahtvusväärtusi saavutada. (Poonam, Arora, & Tripathi, 2019)

1.1.2 Monoliitsed materjalid

Suurem osa superkondensaatoritest toodetakse jäikade struktuuridena pulbrilistest materjalidest (Ruiz, et al., 2009). Samas on palju selliseid rakendusi nii igapäevaelus ja tööstuses, kus liikuvate mehhanismide kompaktsemaks ning portatiivsemaks tegemise piiranguteks on tihtilugu energiasalvestite suurused ja mõõtmed. Juhul, kui energiasalvestid oleksid võimalised painduma ning matkima konkreetse objekti kuju lahendaks see antud valdkonna ühe aktuutsema probleemi.

Monoliitsed süsinikmaterjalid, nagu aktiveeritud süsinikmonoliit ja aerogeel on tuntuimad süsiniku baasil sünteesitud ained, mida kaasajal superkondensaatorite jaoks uuritakse. Monoliitseks muudab süsiniku vastastikku üksteisega seotud ahelad, mis moodustavad kokku ühe makroskoopilise materjali tüki (He, Brabazon, & Zeng, 2016).

Kuigi monoliitseid materjale saab sünteesida erineva kuju ja suurusega, siis käesoleval ajal pole veel kahjuks välja töötatud piisavalt head sünteesimeetodit, millega ei kaotaks suuremat osa materjali mahtuvusest seda tootes. Lisaks sellele on tegemist võrdlemisi kalli ja mõnel juhul väga toksilise protseduuriga. (Ruiz, et al., 2009)

Samas omavad monoliitsed materjalid väga suurt perspektiivi, sest neid saab toota konkreetseks eesmärgiks vajamineva kuju ja suurusega. Pulbrilised materjalid on kergesti lenduvad ning tuleb spetsiaalselt eraldi segada sideainega, nagu polümeersete solventidega, et neist oleks võimalik valmistada õigete mõõtmetega objekte. Viimaste aastate jooksul on mitmed töörühmad saavutanud monoliitsete materjalidega juba isegi paremaid tulemusi kui sideainetega pulbrilistes süsteemides. Mõnede konkreetsete näidetega on võimalik tutvuda alljärgnevalt. (Kokubo, et al., 2013; He, et al., 2016)

1.1.2.1 Aktiveeritud süsinikkangas

Aktiveeritud süsinikkangas (ingl *activated carbon monolithe*, lühend ACM) on kaasajal kõige rohkem uuritud monoliitne materjal. ACM valmistamine toimib üldjoontes sama põhimõtte alusel nagu pulbrilise AC – algul pürolüüsitakse lähetaine, mis seejärel kas füüsikaliselt või keemiliselt aktiveeritakse. Lähteainete rohkuse tõttu on tootmisprotsess tavaliselt konkureerivate lahendustega võrreldes väga odav. (He, Brabazon, & Zeng, 2016)

Monoliitsete aktiveeritud süsinikkangaste tegemiseks on erinevaid mooduseid. Mõnede uurimuste raames on lähteainet, nagu oliivikivi immutatud teatud keemiliste ühenditega (H_3PO_4 ja $ZnCl_2$) ning seejärel silindrilises vormis materjali massi suure rõhu ja temperatuuri abil kokku pressitud üheks kehaks enne keemiliselt aktiveerimist. Sellisel viisil on saavutatud suur materjali poorsus, kuid täpsemad mahtuvused on uurimusgruppide poolt jäänud hindamata; suure tõenäosusega halbade elektriliste omaduste tõttu. (Ruiz, et al., 2009)

Samas on valmistatud näiteks isepaagutuval vaheolekul põhinevatest lähteainetest (ingl *selfsintering mesofase based precursor*) elektroode, mille elektrilised omadused on tunduvalt paremad, kui sideainega pulbriliste süsinike. Ühe uurimuse raames saavutati antud meetodiga erimahtuvuse väärtuseks $334 F \cdot g^{-1}$ ning maksimaalne energiatihedus $12 Wh \cdot kg^{-1}$ 1 V piires. (Ruiz, et al., 2009)

1.1.2.2 Süsinikaerogeel

Süsinikaerogeel on väga kerge, suure pooruse ning eripindalaga materjal, mida sünteesitakse sool-geel meetodiga valmistatud läbipaistavate geelide superkriitilisel kuivatamisel (Tamon &

Olabi, 2015; Karaaslan, et al., 2015). Lähteühendiks kasutatakse enamasti orgaanilist aerogeeli resortsionool-formaldehüüd ehk RF (Worsley & Baumann, 2016).

Süsinikaerogeelides on kuni paarikümne nanomeetri suurusega poorid, mis võivad kogu pindalast kokku moodustuda rohkem kui 90 % (Saliger, Fischer, Herta, & Fricke, 1998). Sp^2 sidemete tõttu on süsinik aerogeelidel head mehaanilised ja elektrijuhtivuse omadused. Lisaks sellele on võimalik aerogeelide valmistamisprotsessiga väga täpselt ära määrata iooni suurusele vastavad pooride mõõtmed (Karaaslan, Kadla, F., & Ko, 2015).

Aerogeelide valmistamiseks kasutatavad lähtematerjalid on väga kallid ja mürgised, mistõttu uuritakse erinevaid sünteesimeetodeid ja aineid, mis oleksid odavad ja samas keskkonnasõbralikud. Näiteks on aerogeeli toodetud ligniini ehk ühendi baasil, mis annab puudele nende tugevuse. (Tamon & Olabi, 2015)

Tavaliselt toodetakse aerogeeli pürolüüsis inertse gaasi (lämmastiku, argooni) keskkonnas temperatuuridel $+600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pürolüüsi tagajärjel tekib amorfse süsiniku ja grafiidi korrastamata struktuurikogum. Süsinikaerogeeli omadusi saab mõjutada peamiselt kolmel viisil:

1. pürolüüsi tingimusi muutes
2. pinnatöötlemisega keemiliselt või kõrge temperatuuri abil aktiveerides
3. sool-geel reaktsiooniga. (Tamon & Olabi, 2015)

Reguleerides kõrge temperatuuriga aktiveerimisel aktivatsiooniaja pikkust on saavutatud eripindalaks $3100\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ja pooride eriruumalaks $1.8\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$. Üldiselt pole monoliitsete aerogeelidega veel pulbriliste süsinikega võrreldavaid mahtuvuse tulemusi saavutatud. Näiteks eripindalaga $400\text{--}560\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ süsinikaerogeelidest tehtud elektroodidega on 30% väävelhappes mõõdetud vaid $130\text{--}170\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ vahele jäävaid väärtusi. (Ruiz, et al., 2009)

1.2 Elektrolüüdid

Laias laastus jagatakse mahtuvuslikes süsteemides kasutatavad elektrolüüdid kolmeks:

1. vesilahusega elektrolüüdid
2. orgaanilise lahusega elektrolüüdid
3. ioonsed vedelikud. (Gonzalez, Goikolea, Barrena, & Mysyk, 2016)

Elektrolüüdid on laengut vahendavaks keskkonnaks ehk määravad ära juhtivuse elektroodide pindade vahel. Mahtuvuslike süsteemide seisukohalt on oluline, et elektrolüüti oleks süsteemis piisavas koguses, elektrolüüdi juhtivus ja ionide suurus oleks elektroodidega vastavuses ning

püsiks elektrokeemiline inertsus keskkonnatingimuste (temperatuur, niiskus) muutumisel (Miller, Hua, & Tezel, 2018).

Vesilahustel baseeruvad elektrolüüdid on kõige odavamad ja enamuste elektrodide puhul parimate mahtuvuslike parameetritega. Mahtuvuslikud parameetrid on paremad, sest vesilahuse elektrolüütide ionide suurused on esiteks väiksemad ning lahuseid on võimalik kontsentreeritumaid teha, kui näiteks orgaanilisi lahuseid. Kuigi vesilahuste juhtivusnäitajad on vähemalt 20 korda ning tüüpiliselt 50 korda paremad orgaaniliste lahuste juhtivuse väärtustest, siis on suureks probleemiks ühe raku madal pinge väärtus (1 V). Teoreetiliselt asub küll piirang 1,23 V juures, kuid antud pinge väärtuse korral võib juba kindel olla, et toimuma hakkab vesilahuse elektrolüüs. (Gonzalez, Goikolea, Barrena, & Mysyk, 2016)

Orgaaniliste elektrolüütide raku pinget võib küündida u 2,7 V ja kõrgemalegi. Samas on jällegi ionide mõõtmed suuremad ning tootmisprotsess kallim. Orgaanilistes lahustes ehk mittevesilahustes tohib vett leiduda vaid väga väikeses koguses, sest muidu toimuks kõrgema nimipinge juures vee elektrolüüs, mis kahjustaks potentsiaalselt elektroode ja vähendaks elektrolüüdi juhtivust. (Gonzalez, Goikolea, Barrena, & Mysyk, 2016)

Ioonised vedelikud on lahused, kus sool eksisteerib vaid vedeldatud kujul ehk lahuse tegemiseks pole kasutatud solventi. Elektrokeemia seisukohast lähtuvalt on ioonsel vedelikul võrdlemisi palju huvitavaid omadusi: tunduvalt kõrgem pingetaluvus (u 4,5 V – 6 V), stabiilsus. Samas teisest küljest lähtuvalt on juhtivus puhtal kujul võrdlemisi madal ning lahus üpris tundlik keskkonnamõjudele. Elektrolüüdi juhtivus on otseses korrelatsioonis viskoossusega, mis omakorda sõltub temperatuurist ja niiskusest. (Miller, et al., 2018; Gonzalez, et al., 2016)

1.3 Separaatorid ehk membraanid

Separaatorid on dielektrilised materjalid, mis eraldavad mahtuvuslikes süsteemides erimärgilisi elektroode üksteisest. Ioonsetes süsteemides määrab separaatori valiku ära kasutatav elektrolüüt: vesilahuste korral kasutatakse rohkem tselluloosil põhinevaid ja muude elektrolüütide korral sünteetilisi, plastikul põhinevaid polümeermembraane. Põhjus seisneb eri materjalide hügrooskoopsuses ning ionide suuruses: näiteks vesilahusest elektrolüüt ei märgaks suure tõenäosusega ioonse ega orgaanilise elektrolüüdi membraane piisavalt. (Gonzalez, Goikolea, Barrena, & Mysyk, 2016)

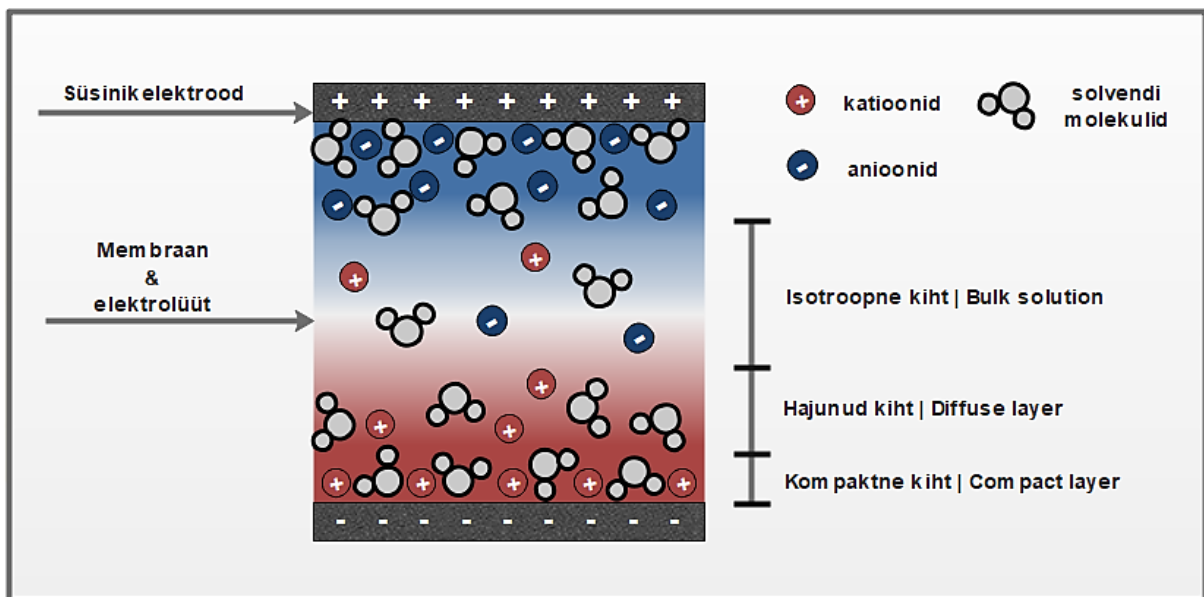
Separaatorid ei osale otseselt üheski elektrokeemilises protsessis, kuid on oluline, et nad oleksid piisavalt poorsed elektrolüüdis olevate ionide läbilaskmiseks, stabiilsed ning vastupidavad

võimalike reaktsioonide suhtes. Samaaegselt peavad need materjalid elektrolüüdis lihtsasti märguma ning olema suutelised oma struktuuri hoidma. Seetõttu on separaatormaterjalid olulised, sest mõjutavad süsteemi järjestiktakistust (ESR) ja lekkevoolu. Mida õhem on separaator ning mida suurem on poorsus, seda vähem on ionide liikumisel elektrolüüdis takistust ning seda paremad on omakorda võimsustihedus ning mahtuvuslikud parameetrid. (Poonam, et al., 2019; Gonzalez, et al., 2016)

1.4 Rakendused

1.4.1 Elektrilise kaksikkihi kondensaator (EKKK)

Elektrilise kaksikkihi kondensaatorid (samuti nimetatakse superkondensaatoriteks, ultrakondensaatoriteks) on elektrokeemilised energiasalvestid. EKKK-d salvestavad energiat elektroodi ja elektrolüüdi piirpinnale tekkivas kaksikkihis ehk Helmholtzi kihi elektriväljas. Kõige lihtsama skeemi järgi (joonis 2) koosneb EKKK vähemalt kahte eri laengut omavast elektroodist, nende vahele jäävast elektrolüüdist ning separaatorist, mis ei juhi elektrone. (Kötz & Carlen, 2000)



Joonis 2. Elektrilise kaksikkihi kondensaatori ülesehitus (Cagle, 2009). Värvigradient iseloomustab osakeste kontsentratsiooni muutust. Kihtide visualiseerimise huvides on kahe elektroodi vahele jäävast membraani kuvamisest loobutud; antud jooniseid võib huvi korral näha töö eksperimentaalses osas.

Helmholtzi teooria järgi moodustub elektriline kaksikkiht väga piiratud alale, kus potentsiaal on konstantne – hiljem on näidatud, et potentsiaali muutus süsteemis on tegelikult gradient (Cagle, 2009). Pinge rakendamisel toimub lahuses laengukandjate ümberpaiknemine –

negatiivselt polariseeritud elektroodi laengut asuvad tasakaalustama katioonid ning positiivse potentsiaaliga elektroodi anioonid. Süsteemi tasakaaluoleku saavutamisel tekib olukord, kus elektrolüüdis tekivad laengukandjate kontsentratsiooniga kihid. Seda kuidas erinevates kihtides osakeste kontsentratsioon erineb kirjeldab võrdlemisi täpselt Boltzmanni jaotusseadus (Gonzalez, Goikolea, Barrena, & Mysyk, 2016).

Elektrilise kaksikkihi kondensaatorid on:

- 1) väga suure mahtuvusega (erienergia 10-100 korda suurem elektrolüüt-kondensaatoritest)
- 2) suudavad energiat kiiresti salvestada ja edasi anda
- 3) laadimistsüklite arv on akudest (< 2000 tsüklit) kuni 50 korda parem (< 100 000 tsüklit)
- 4) väga pika elueaga (kuni 10 a)
- 5) ning turvalised ehk mitteplahvatusohtlikud (liitiumioon akud). (Gonzalez, et al., 2016; Kötz & Carlen, 2000)

Kõige suuremaks miinuseks EKKK-de puhul võib lugeda madalat energiatihedust ($5-8 \frac{Wh}{kg}$ võrreldes liitiumioon akude $\sim 180 \frac{Wh}{kg}$) ning pinge suurust (1 rakk on võimeline sõltuvalt elektrolüüdist tekitama pinget 1-3 V). (Kötz & Carlen, 2000)

Mida paksem on elektroodi ja elektrolüüdi struktuuri-elementide pinnal tekkiv kaksikkiht, seda rohkem energiat on võimalik kondensaatoris salvestada. Maksimaalse kaksikkihi paksus sõltub enamasti kolmest tegurist:

- 1) elektroodide poorsusest – tavaliselt valmistatakse EKKK-sid aktiivsöest (eripindala $2000 \frac{m^2}{g}$)
- 2) elektrolüüdis olevate ionide suurusest
- 3) elektrolüüdi kontsentratsioonist. (Gonzalez, Goikolea, Barrena, & Mysyk, 2016)

Kontsentreeritud elektrolüütide korral jääb kaksikkihi paksus tavaliselt 5-10 Å juurde, mille määrab ära ionide diameeter (Miller, et al., 2018; Kötz & Carlen, 2000). Kokkuvõtvalt võib öelda, et EKKK-de peamised omadused on tingitud kasutatavate materjalide võimalikult suurest eripindalast ja elektrolüüdi lahuste adsorbeerimisvõimest.

Sümmeetrilise elektrilise kaksikkihi kogumahtuvus kondensaatori ehk raku (2 elektroodi ja elektrolüüdi) kohta on arvutatav alljärgneva valemiga:

$$\frac{1}{C_{rakk}} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad (1)$$

Tegemist kahe elektriahelas järjestikku ühendatud kondensaatori mahtuvusega. Lihtsustatud viisil võibki elektrilisest kaksikkihi kondensaatorist mõelda, kui kahest jadamisi omavahel ühendatud plaatkondensaatorist. Seda, kui suur on süsteemi mahtuvus määrab otseselt ära kaksikkihi ionide omavaheline kaugus – mida suurem, seda väiksem on mahtuvus (vahemaa avaldub mahtuvuses pöördvõrdelisena).

Tavaliselt arvutatakse superkondensaatorite omavaheliseks võrdlemiseks välja vaid ühe elektroodi mahtuvus:

$$C_{elektrood} = \frac{2C_{rakk}}{m_{el}}, \quad (2)$$

kus m_{el} on ühe elektroodi mass grammides (1 g). (Gonzalez, Goikolea, Barrena, & Mysyk, 2016)

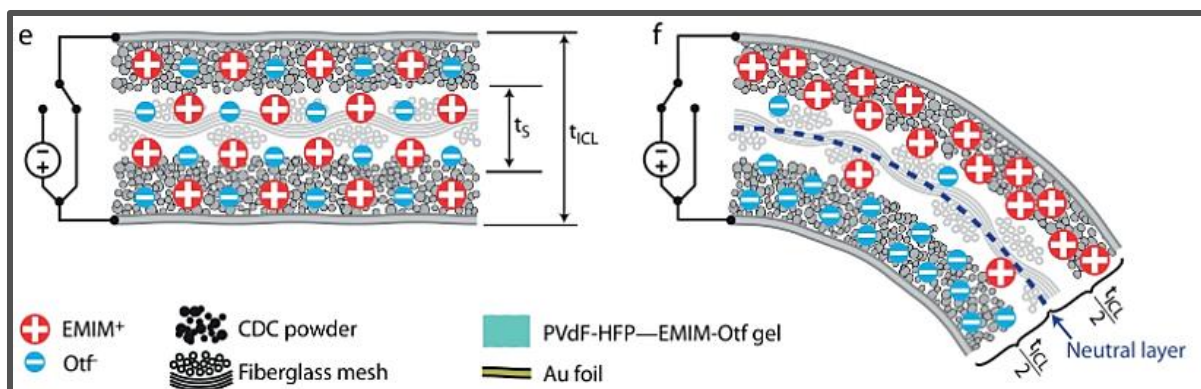
Tänapäeval on kaasaskantavate süsteemide juures aktuaalseks väljakutseks muutunud võimalikult suure elektrilaengu salvestamine võimalikult väikse massi ja ruumalaga seadmetes ehk energiatihedus. Sõltuvalt sellest millist elektrolüüti kondensaatoris kasutada võib energiatiheduste erinevus olla mitmekordne (valem 3). Näiteks vesilahustel põhinevate elektrolüütide pinge U_0 jääb umbes 1 V, kuid orgaaniliste elektrolüütlahuste korral ligikaudu 2,3 V juurde:

$$E = \frac{1}{2} C U_0^2, \quad (3)$$

kus E on maksimaalne salvestatav energia (1 J), C kondensaatori mahtuvus (1 F) ja U_0 pinge (1 V) (Gonzalez, et al., 2016; Kötz & Carlen, 2000).

1.4.2 Mahtuvuslikud täiturid

Täiturid on seadmed, mis muudavad vastuvõetava signaali kõige elementaarsemaks liikumiseks ehk üheks mehaaniliseks operatsiooniks. Seega on täituriel olemas vaid üks vabadusaste: näiteks elektriline täitur muudab elektrienergia mehaaniliseks ringliikumiseks. Täiturid võivad saada oma töö tegemiseks vajaliku energia eri allikatest, nagu gaasist või vedelikust, kuid suurema osa modernsete täitursüsteemide toimimise aluseks on ikkagi elektrienergia. Maailmas



Joonis 3. Elektroode eraldav ja tugevust andev tekstiilist membraaniga ioonse vedelikuga karbiidest süsinikust täitur (Kaasik, et al., 2016). Valmistatud ja iseloomustatud TÜ Tehnoloogiainstituudis.

on kokku miljardeid tooteid, alates väga keerulistest (autod, lennukid) kuni lihtsateni (ventilaatorid, pesumasinad), mis kasutavad oma igapäevatoös erineva eesmärgiga täitureid.

Mahtvuslikud täiturid on üks osa täituri kategooriast, mida iseloomustab kuju või mõõtmete muutumine välise elektrivälja toimel. Kõige suuremateks eelisteks mahtvuslikel täituriel konventsionaalsete, ühes tükis ja jäikade täituri ees, on nende suur elastsus ja vastupidavus deformatsioonile, mis võimaldab imiteerida loodusele sarnaseid liikumisi ning vorme. Miinusteks võib samas pidada kiiruse ja jõu vahetõrget eri suuruste korral (mida väiksem on täitur, seda kiirem ning mida suurem on täitur, seda aeglasem), mõõtmete ja omaduste skaleeritavuse puudust, keerulist täpissuhtimist. (Wang, et al., 2016)

Laias laastus saab mahtvuslikud täiturid jagada 2 alamklassi: dielektrilised (DEAP) ja ioonsed täiturid (IEAP). Kõige olulisemateks erinevusteks DEAP-de ja IEAP-de vahel on struktuurne ülesehitus, töömehhanism ning pinge ja voolu vahetõrget liikumise efekti esile kutsumiseks. Käesolevas uurimuses tegeletakse IEAP laadsete materjalidega, mistõttu järgnevalt antakse ülevaade nendest. (Wang, et al., 2016)

Ioonsed EAP-d töötavad madalal pingel (1-5 V), kuid tarvitavad võrreldes DEAP-dega rohkem voolutugevust. Kõige lihtsamad IEAP-d koosnevad 2 välimisest elektroodist ning õhukesest membraanist. Membraan võib olla läbitav nii katioonidele kui anioonidele või siis spetsiifilisel juhul vaid ühele neist. (Wang, et al., 2016)

Tavaolekus on membraanis teoreetiliselt nii katioonid, anioonid ja solvent materjalis ühtlaselt jaotunud. Elektrilise pinge rakendamisel (joonis 3) liiguvad laengukandjad koos solvendi molekulidega erinevale poole materjali kihti ning tekitavad sellega sisepinge, mis kutsub esile terve keha liigutamise. IEAP kõige suuremaks tugevuseks on hea paindumisvõime ja suutlikkus

taluda deformeerivat jõudu suures mastaabis. Miinusteks samas keeruline juhtimine ning sõltuvalt ioonse vedeliku tüübist vajadus eraldatuseks ümbritsevast keskkonnast. (Wang, et al., 2016)

1.4.3 Mahtuvuslikud sensorid

Mahtuvuslikud sensorid on kommertsiaalselt laialt levinud seadmed suure töökindluse ja lihtsa -põhimõtte pärast. Nendega saab teostada mõõtmisi nii juhtivate kui ka mittejuhtivate objektide suhtes, eeldusel, et dielektriline konstant pole võrdne õhuga.

Mahtuvuslike sensoreid kasutatakse alates kosmosetööstusest kuni meditsiini valdkonnani. Siinkohal toon ühe reaalse näite sensorist, mida on võimalik kokku panna just eelmainitud materjalide omadusi ekspuuteerides.

Üheks selliseks paljudest on mahtuvuslik niiskussensor. Sensori tööpõhimõte on väga lihtne – mahtuvuslikus laminaadis oleva ioonse elektrolüüdi viskoossus on sõltuv väliskeskonna parameetritest; kõige enam temperatuurist ja niiskusest. Mida suurem on niiskuse tase ümbritsevas ruumis, seda viskoossemaks muutub ioonne vedelik ning seda parem on omakorda kogu laminaadi juhtivus. Mõõtes ära näivtakistuse ehk impedantsi kahe elektroodi vahel on võimalik juhtivusväärtuste põhjal tuletada niiskuse %-sisaldus keskkonnas. Selline sensor on näiteks valmis tehtud ja karakteriseeritud TÜ Tehnoloogiainstituudis oleva arukate materjalide ja süsteemide töögrupi poolt. (Must, et al., 2013)

1.5 Targad tekstiilid

Tekstiil on läbi aegade täitnud eri rolle inimest keskkonna tingimuste eest kaitsmisel ning pindade katmisel ja tugevdamisel. Viimaste aastakümnete jooksul on üha tähtsamaks muutunud samuti kolmas eesmärk – intelligentsus. Ühelt poolt seetõttu, et kaasaegne tekstiilitööstus ei suuda sünteesida ja olemasolevate kangatüüpide põhifunktsionaalsust enam piisavalt kiiresti täiendada. Teisalt üha kasvavate tarbijate nõudmiste ja vajaduste tõttu.

Tark tekstiil on materjal, mis tuvastab ja reageerib välisele stiimulile loogilisel viisil. Tegemist võib olla näiteks liikumist abistava skeletiga, vastavalt kehatemperatuurile jahutust või lisasoojust pakkuva ülikonnaga. Seniajani pole täpselt kokku lepitud, milles peaks seisnema materjali „tarkus“ täpsemalt, kuid on määratud rohkemal või vähemal määral aspektid, mis eristavad tarka tekstiili tavalisest kõrgtehnoloogilisest tekstiilist.

Kokkuleppeliselt nimetatakse tekstiilset materjali, mis võib olla nii fiibrite, filamentide ja kanga kujul intelligentseks juhul, kui tal on olemas vähemalt sensorid, täiturid ning energiasalvestus

omadused. Ühtlasi juhtsüsteem, mis kogub ja haldab infovahetust eri osade vahel. Suur roll selles osas on e-tekstiilide ehk elektrooniliste komponentide ja tekstiili omaduste integreerimisel. Hetkel valmistatavad passiivsed ja aktiivsed elektroonika komponendid on väga jäigad ning paindumatud, mis takistab suuresti selle valdkonna kiiret arengut. (Koncar, Smart Textiles for In Situ Monitoring of Composites, 2018)

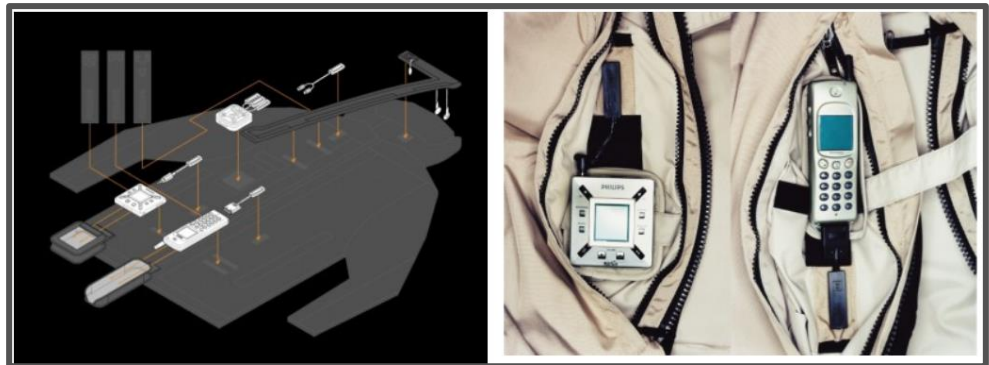
Targa tekstiili põlvkonnad jaotatakse kolmeks:

1. Esimene põlvkond – passiivne tark tekstiil. Tekstiili ja elektroonika komponendid on ühildatud makroskoopilisel tasemel ilma nende omadusi muutmata (kaabel pannakse riidekihtide vahele). Võimelised tuvastama keskkonna ja kandja stiimuleid. (Koncar, Smart Textiles for In Situ Monitoring of Composites, 2018)
2. Teine põlvkond – aktiivne tark tekstiil. Teises põlvkonnas on ühendatud sensorite, täiturite ja energiasalvestite funktsioonid. Seda põlvkonda iseloomustab suutlikkus tuvastada konkreetne parameeter (niiskus) ning reageerida vastavalt (veekindluse tekitamine). (Koncar, Smart Textiles for In Situ Monitoring of Composites, 2018)
3. Kolmas põlvkond – väga targad tekstiilid. See põlvkond suudab tuvastada, reageerida ning vajadusel ajas muutuvate tingimustega kohaneda. (Koncar, Smart Textiles for In Situ Monitoring of Composites, 2018)

Targa tekstiili valdkond sai kommertsiaalse alguse juba 90ndate lõpus, kui Philips ja Levi's

koostööst sündis esimene passiivne kantava elektroonika toode.

Tulemuseks oli mantel, mille külge sai mugavalt



Joonis 4. Philipsi ja Levi'se koostöös valminud esimene kommertsiaalne kantava elektroonikaga riideese ICD+ mantel. (Brand, 2000)

kinnitada eri seadmeid, nagu Philips Xenium telefoni, MP3-mängijat ja kõrvaklappe (joonis 4). Lisaks oli olemas sisseehitatud pult süsteemi juhtimiseks. Komponentide vahelised ühendused olid tehtud spetsiaalsete ühenduspesadega, mille juhtmed olid peidetud tekstiili kihtide vahele. (Koncar, Smart Textiles for In Situ Monitoring of Composites, 2018)

2 Probleemi ülevaade

2.1 Töö hüpotees ja eesmärgid

Käesoleva bakalaureusetöö „Muudetava juhtivusega mahtuvusliku targa tekstiili karakteriseerimine“ põhiliseks eesmärgiks on arendada targa tekstiili ehk e-riide disainimise, valmistamise ja uurimise metoodikat.

Antud töös uuritakse 3 elektroodiga mahtuvuslike omadusi evivat tekstiili kihti. Teadaolevalt on uuritud ja varem valmistatud tekstiili omadustega vaid 2 elektroodseid ioonseid mahtuvuslikke süsteeme. Käesolev uurimus erineb teistes samalaadsetest juba seetõttu, et 3 elektroodiga süsteemi korral on võimalik lisaks mahtuvuslikele efektidele muuta juhtivust. Sedasi ühildatakse mitu funktsiooni ühes materjalis korraga – (1) tekstiil, (2) elektroaktiivsete polümeersüsteemide tunnused (energiasalvesti, sensor, täitur) ning (3) kondensaatori ja väljatransistori omadused.

Käesoleva töö hüpotees on: targa kihilise tekstiili elektrilisi parameetreid on võimalik programmeerida – mahtuvusliku süsteemi juhtivust saab muuta.

Sellest tulenevalt on uurimuse eesmärkideks:

1. Koostada muudetava juhtivusega mahtuvuslik ioonne tekstiil
2. Süsteemi iseloomustamise metoodika välja töötamine
 - a. Algoritm programmeerimiseks ja mõõtmiseks. Programmeerimisena mõeldakse elektriliste signaalide kasutamist süsteemi käitumise muutmiseks. Mõõtmiseks selle tagajärjel süsteemi oleku muutumise tuvastamist.
3. Süsteemi iseloomustamise metoodika tõestamine
 - a. Demonstreerida tekstiili elektriliste parameetrite sõltuvust elektroodide laetuse määrast

3 Juhtivuse muutmine mahtvuslikes ionsetes süsteemides

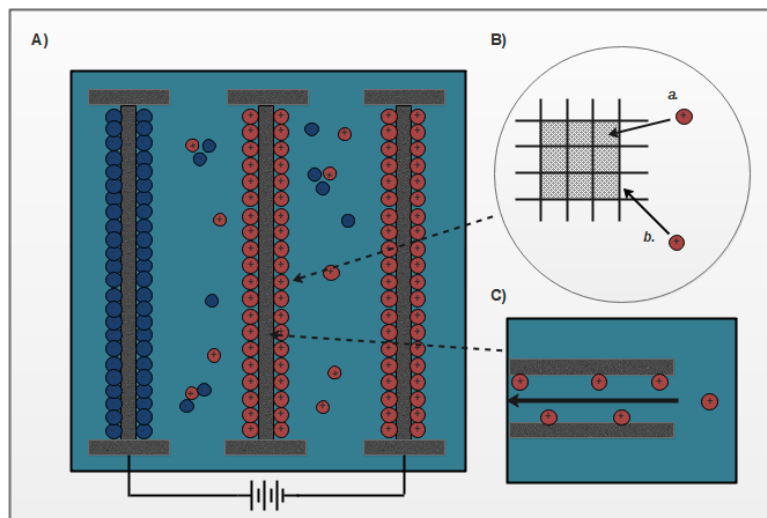
3.1 Eksperimendi kontseptsioon

Käesolevas peatükis antakse ülevaade töö eesmärkide kontseptsionaalsetest lahendustest enne, kui käsitletakse nende saavutamise tehnilisi iseärasusi.

3.1.1 Muudetava juhtivuse tekkimise põhimõtted mahtvuslikus ioones süsteemis

Töö esmaseks eesmärgiks on valmistada mahtvuslik tekstiilne süsteem, mille juhtivust saaks muuta. Juhtivuse muutus saab EKKK avalduda mitmete efektide tagajärjel ESR (ingl *Effective Series Resistance*) ehk järjestiktakistuse kaudu. ESR on kogu süsteemi komponentide takistuste summa ehk sisetakistus. Mehhanisme, mis kirjeldavad elektrilises kaksikkihis muudetava juhtivuse tekkimist

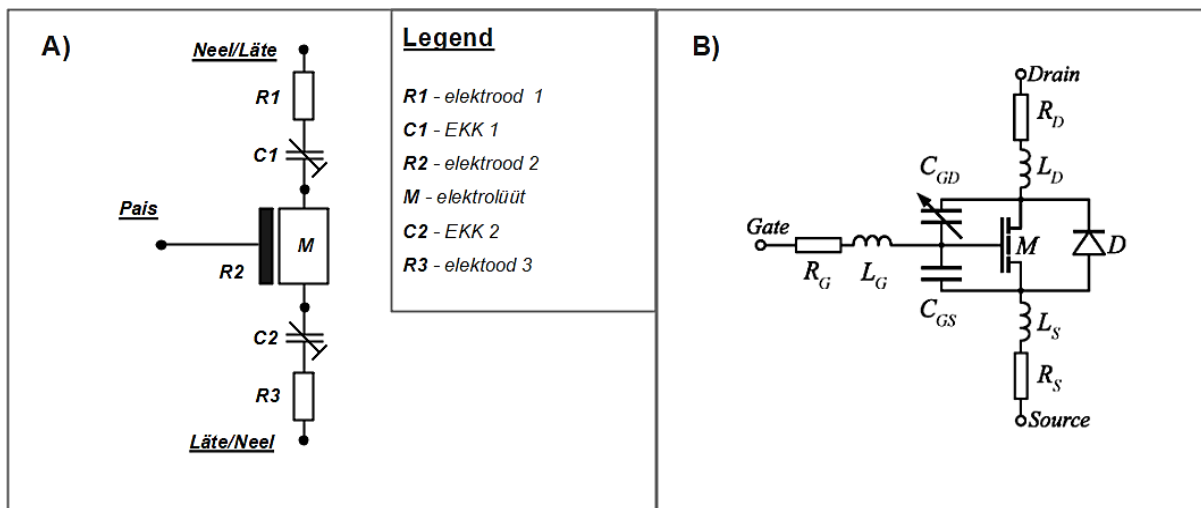
ESR kaudu on peamiselt kaks. Ühel juhul (joonis 5) liigub laengukandja läbi lõime või võre, mille pinnal on samal ajal EKK. Kui laengukandja satub elektivälja, siis tema liikumise kiirus süsteemis muutub, sest elektroodil olev ekvipotentsiaalpind avaldab tema liikumisele mõju (tõukub-
tõmbub). Teisel juhul tekib juhtivuse muutus laengukandjate



Joonis 5. Muudetava juhtivuse tekkimine. Pilt A eestvaates 3 elektroodiga EKKK, pilt B katiooni võimalikud liikumisvariandid ning pilt C katiooni liikumise teekond läbi materjali.

konsentratsiooni muutuse tõttu lahuses. Laengukandjad kogunevad elektroodide pinnale, ning selle tõttu jääb lahuses vabu laengukandjaid vähemaks. Tagajärjeks on ESR kasv. Efekt avaldub juba siis, kui veerand lahuses olevatest ionidest seotakse EKK-s.

Tulenevalt fenomenist, et elektrilistes kaksikkihi kondensaatorites on elektriväli piiratud suurusega (ca 10 \AA), elektriväli tekib elektroonjuhtiva ja ioonjuhtiva pinna vahele ning suurem osa elektrolüüdist panustab kaksikkihi tekkimisse saab üles ehitada väga huvitavaid lahendusi, eriti kui elektroodid on ionidele veel samal ajal läbitavad ehk poorsed.



Joonis 6. Ioonse mahtvusliku ja konventsionaalse väljatransistori ekvivalentskeem (Buttay, Morel, Allard, Lefranc, & Brevet, 2006)

Poorsete või tekstiilsete materjalide korral, kus EKK tekib vaid süsiniku pooride või lõimede ning elektrolüüdi piirpinnal, saavad osa ioone vabalt liikuda läbi avauste ning kanda laengut edasi. Süsteemis, kus elektrilise potentsiaali rakendamise tagajärjel toimub tasakaalu saavutamiseks laengute füüsiline ümberpaiknemine mitte elektriline indutseerimine on võimalik laengukandjate liikumisele avaldatava jõu suurus elektrivälja abil mõjutada.

Selle jaoks on vaja konstrueerida vähemalt 3 poorsest elektroodist koosnev süsteem. Kolmanda elektroodiga saab kahe välimise eri polaarsusega elektroodide vahele tekitada laengute liikumist takistava keskkonna. Analoogsel põhimõttel - ühe terminali abiga muudetakse süsteemi juhtivust - töötab ka näiteks suurem osa tänapäeval kasutatavast pooljuhttehnoloogiast ehk väljatransistorid (joonis 5).

Väljatransistorid (ingl MOSFET, eesti keeles MOP ehk metall-oksiid-pooljuht) omab kolme terminali – pais, neel ja läte – kus pais on tavaliselt elektriliselt kahest muust terminalist isoleeritud ning omab erinevat juhtivustüüpi (n- või p-tüüpi). Rakendades paisule õiget pinget on võimalik tekitada neelu ja läte vahele juhtiv tsoon, kus laengukandjad saavad liikuda. Selle kanali takistust on võimalik paisule rakendatava pingega muuta – sisuliselt muudetakse sedasi elektrivälja kui kraani abil laengukandjate kontsentratsiooni läte ja neelu vahel (kõige täpsemini vastab sellele analoogiale isoleeritud paisuga väljatransistor).

Konventsionaalsete ning ioonsete mahtvuslike väljatransistorite vahel on mitmeid erinevusi (tabeli 1).

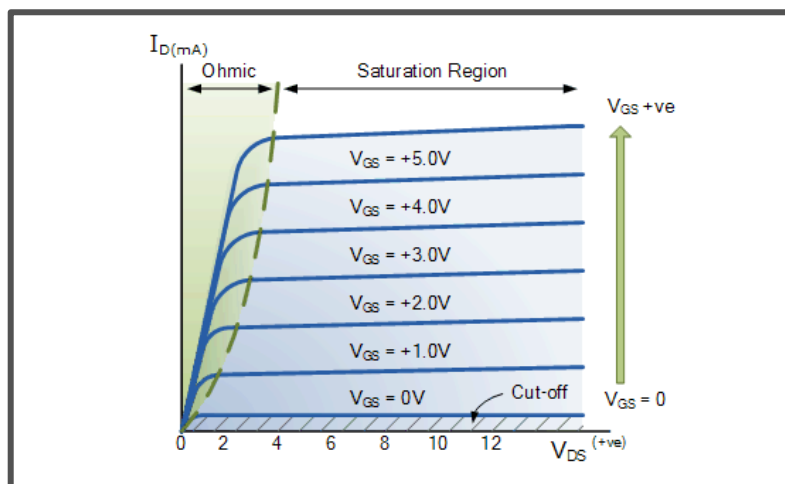
	Ioonse mahtvuslik transistor (IMT)	Väljatransistor (MOSFET)
Voolu liik	Vahelduvvool	Alalisvool
Polaarsus	Bipolaarne	Unipolaarne

Juhtivustüüp	Ioonjuht	Pooljuht
--------------	----------	----------

Tabel 1. Peamised erinevused IMT ja MOSFET vahel.

Ioonsetes mahtuvuslikes transistorites ehk IMT-des on neelu ja lääte vaheline ala läbitav vai vahelduvvoolule. Konventsionaalsed MOSFET`id on üles ehitatud aga sisuliselt ühesuunaliste voolulülititena: vooluhulka

saab kontrollida vaid ühes suunas kanalis (lättest neelu või neelust lättesse), kuid samal ajal mitte teises suunas (nähtav ka elektriskeemilt, kus diood lubab voolul liikuda lättest neelu, kuid mitte vastupidi). See tähendab seda, et tavalised väljatransistorid on alalisvoolu edastajad. Samuti on erinev see, mis osakesed on laengukandjateks.



Joonis 7. Klassikalise väljatransistori voolu-pinge karakteristika. (ElectronicsTutorials)

Sarnasusteks on näiteks elektrooniliselt isoleeritud pais (antud töös separaatoriga) ja takistuse suuruse tüürimine elektrivälja tugevuse abil.

3.1.2 Mõõtmised ja iseloomustamine

Väljatransistori ja uuritava muudetava juhtivusega süsteemi osaliselt sarnaste tunnustega tööpõhimõte võimaldab nende omavaheliseks võrdlemiseks kasutada analoogset mõõte- ja karakteriseerimismetoodikat.

Enamasti kasutatakse väljatransistori omaduste uurimiseks 2 eri signaali – ühte paisu jaoks ning teist läte ja neelu vahelise takistuse uurimiseks. Käesolevas töös nimetatakse neid vastavalt laadimis- ja moduleeritud signaalideks.

Üleüldine loogika, mis selliste omaduste iseloomustamise taga on võrdlemisi lihtne. Esiteks rakendatakse väljatransistori paisule konstantne pingesignaal. Teiseks uuritakse läte ja neelu vahelist kanali avatust voolusignaali. Protsessi tsüklilise kordamise tulemusel eri väärtustega on võimalik koostada graafik, mis näitab täpselt neelu läbinud voolu suhet paisu ning läte vahel oleva pinge kohta. Sedasi saab igale pingevahemikule vastavale vooluhulgale näidata

samuti süsteemi takistuse järk-järgulist muutumist. Käesolevas töös valmistatud süsteemiga talitatakse väga sarnaselt.

3.2 Tekstiilist disain ja valmistamine

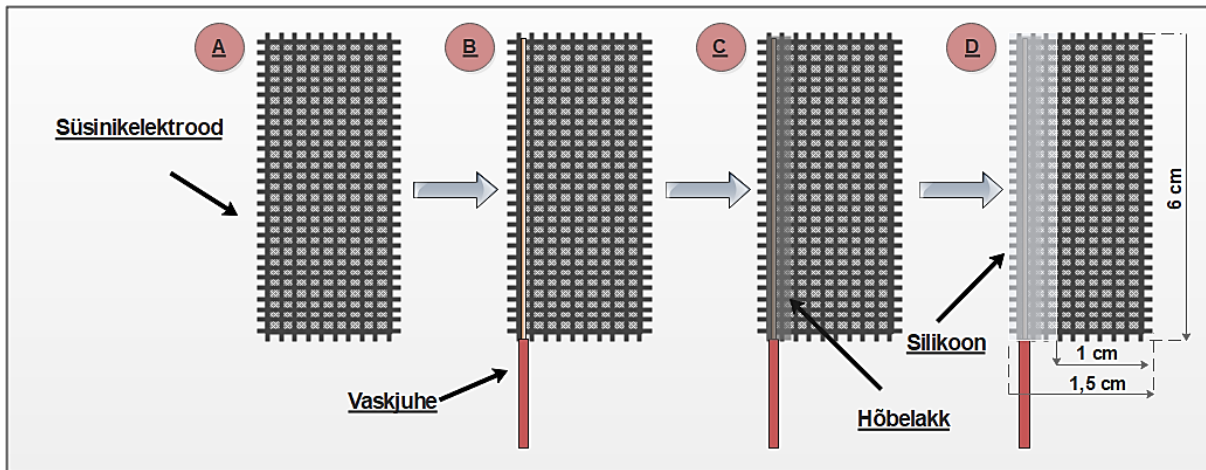
Antud uurimustöö raames kontrollitakse meetodikat kahe tekstiilist süsteemi korral. Enne valmistama asumist mõeldi lõppdisainile ning valiti sellele vastavalt välja lähteained. Kõik töös kasutatavad materjalid, alates membraanidest kuni süsinikelektroodideni, on tekstiilile sarnanevate omadustega ehk painduvad.

Ühes süsteemis kasutatakse 1-Etüül-3-metüülimidasoolium trifluorometaansulfaat (EMIM OTF) ioonset vedelikku toodetuna Solvionic`u poolt (hügroskoopne ehk niiskust imav) ja teises enda tehtud 0,005 mol Na₂SO₄ vesilahust. Na₂SO₄ on võrdlemisi ohutu ning samas väga suure juhtivusega ning elektrokeemilise stabiilsusega.

Separatuuriks kasutatakse ioonse vedelikuga tekstiilis polüvinüülideen difluoriid (PVDF) ja vesilahusega süsteemi korral tselluloosi baasil valmistatud filterpaberit. Põhjus siinkohal erineva membraani materjali valimiseks tulenes lõpuks liiga halvast vesilahuse määrgavusest PVDF membraanil.

Elektroodide valmistamiseks kasutatakse süsinikkangast, mis on pürolüüsitud ja seejärel aktiveeritud. Kasutatav süsinikkangas on kommertsiaalselt müügil ja populaarne toode hinnaliste ja niiskusele tundlike eesmete katmiseks. Tegemist pole täielikult ainult süsinikust riidega vaid ta sisaldab ka vähesel määral eri funktsionaalrühmasid, peamiselt keemilisi sidemeid hapnikuga. Teisalt on tegemist väga hästi vastupidava materjaliga, mis ei pudene kergelt ning talub isegi piki kiude paindumist mõõdukal määral. Peale lähteainete välja valimist ning nende omadustega kurssi viimist tuli järgmise sammuna välja selgitada parim meetodika elektroodide pindadel toimuvate protsesside uurimiseks. Selleks otstarbeks lõigati esmalt süsinikkangast iga süsteemi jaoks välja 3 ühesuurust 6x1 cm tekstiili tükki. Järgnevalt valiti välja juhe elektrilise kontakti tekitamiseks – selleks valiti kiuline vaskjuhe diameetriga 1 mm oma hea painduvuse ning elektrijuhtivuse tõttu. Seejärel asetati juhe süsinikelektroodi pikemale küljele ning fikseeriti näpitsklambritega alusmati külge juhtme mõlemast otsast (juhtme nihkumise vältimiseks). Pikemale küljele asetati juhe, sest risti kiudu on elektriline kontakt suurema osaga materjali pinnast kui pikki kiudu. Seda on näha ka alljärgnevalt jooniselt.

Pärast juhtme elektroodile kinnitamist kaeti see 1:1 hõbelakiga segatud 4-metüül-2-pentanooliga. Eelmainitud solvent tagab hõbeda parema voolavuse ja aeglasema kuivamise – seetõttu on tunduvalt mugavam lakki juhtmele peale kanda. Hõbelakk täidab kahte funktsiooni: ühelt poolt liimib ta juhtme materjali külge, teisalt tagab samaaegselt kindla elektrijuhtivuse süsinikkanga ja juhtme vahel. Seda, et juhtme ja elektroodi vahel oleks tagatud võimalikult hea



Joonis 8. Ühe elektroodi ettevalmistusprotsess A-D.

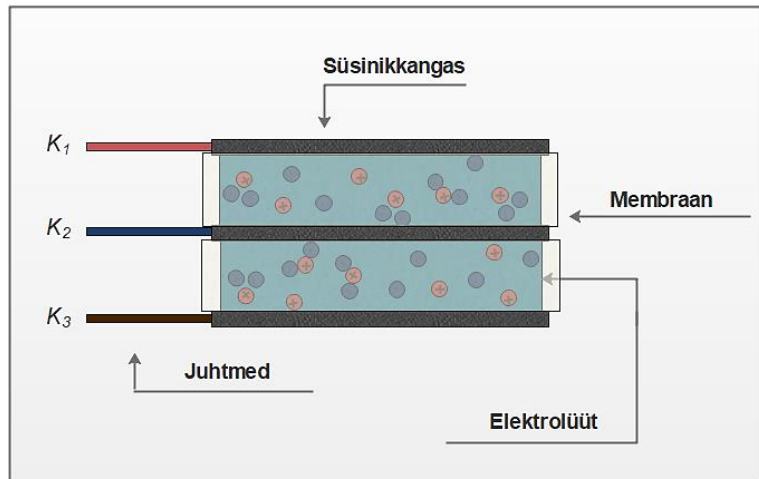
kontakt (juhe poleks kusagil elektroodi pinnast kõrgemal), sai mitu korda visuaalselt üle kontrollitud ning 2-kordse lakikihiga kindluse mõttes juhe kaetud. Lõpetuseks kanti lakikihile, mõlemale poole elektroodi, silikoonist kattekiht hõbeda isoleerimiseks elektrolüüdist ning seega samuti võimalikest elektrookeemilistest protsessidest. Juhul, kui hõbedat ei isoleeritaks, siis tekiks korrosioon. Seda, et hõbedat poleks sattunud elektroodi reaktiivsele pinnaosale kontrolliti põgusalt optilise mikroskoobiga.

Silikooni peale kandmisel oli oluline paari asja arvesse võtta: silikooni viskoossust, kapillaarjõudude mõju ja silikooni imbumist materjalis. Vältimaks silikooni juhuslikku laiuli valgumist (joonis 8.D) asetati millimeeterpaberi peal elektroodi reaktiivsele pinnaosale katseklaas ning fikseeriti see laua ääre juures survenäpitsatega. Sedasi saavutati väga sirge ja kõikide elektroodide puhul õige laiusega silikooniriba äär.

Protsessi korrati 6 korda ning võrreldi millimeeterpaberil tulemusi. Süsinikelektroodide ning mitmest kihist koosneva tekstiili (joonis 9) valmis tegemine oli vaid üks osa kogu protsessist. Lisaks sellele tuli mõelda, kuidas vältida tekstiilikihtide võimalikku nihkumist üksteise suhtes.

Katsetamise tulemusel selgus, et kõige lihtsam ja paremaid tulemusi andev kinnitusviis on panna kogu süsteem kahe katseklaasi vahele. Katseklaaside pind on küll võrdlemisi sile ja

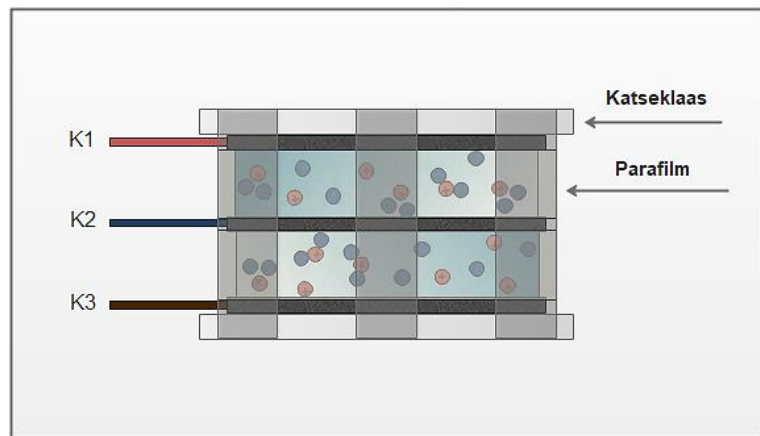
võimaldab elektroodide vabalt libisemist nende peal, kuid samas pole liiga kare, et elektroodide pindadele kahjustusi tekitada. Vältimaks elektroodide nihkumist katseklaaside peal asetati esmalt viiekihiline tekstiil ettevaatlikult katseklaaside vahele ning pingutati ajutiselt näpitsklambritega. Seejärel, kui



Joonis 9. 5-kihilise mahtuvusliku ioonse tekstiili mudel.

veenduti, et katsekeha elektroodid asuvad üksteise suhtes jätkuvalt õigetes positsioonides pingutati kogu süsteem kahelt poolt väikeste survenäpitsatega lisakindluse andmiseks ning fikseeriti mitmest kohast mõõdukalt veniva kilega. Lõpptulemust kujutatakse joonisel 10.

Andmaks lisakaitset asetati valminud uurimusobjektid polüetüleenist taassuletavasse kotti. Na₂SO₄ vesilahusega tekstiili korral täitis kott samuti elektrolüüdi hoidmise keskkonna eesmärgi. Põhjus seisnes pideva elektrolüüdi olemasolu tagamise kindlustamises – vesilahusega



Joonis 10. Tekstiili kinnitamisviis.

süsteemi korral on olemas võimalus, et osa vedelikust aurustub, mistõttu süsteemis pole piisavalt elektrolüüti lõpuks järel. Ioonse vedelikuga seda ohtu pole, sest antud elektrolüüt omab tühiselt väikest aururõhku.

3.3 Karakteriseerimismetoodika ja -vahendid

3.3.1 Aparatuur

Töös läbiviidavad mõõtmised voolu ja pingega mitmes eri vahemikus 3 elektroodiga süsteemi korral tähendab vajadust vähemalt 3 kanaliga potentsiostaadi järele. Potentsiostaadid on seadmed, millega mõõdetakse ning rakendatakse tavaliselt elektrokeemilisele rakule väga täpselt voolu ja pinget.

Mõõtmiste tegemiseks polnud 3 kanaliga potentsiostaati autori laboris olemas, mistõttu kasutati selle asemel kolme kanaliga Keysight U2722 SMU aparati. SMU (*source measure unit*) on seade, mis on võimeline üheaegselt voolu või pinget rakendama kui ka mõõtma voolu ja pinget (Anon., 2017). Sisuliselt võib öelda, et tegemist on potentsiostaadi analoogiaga, mis evib samaväärseid funktsionaalsusi. Erinevalt potentsiostaatidest on aga SMU minimaalse pinge ja voolu väärtuse muutus ehk samm tavaliselt tunduvalt suurem (teisisõnu vähemtäpsem) ning sagedus väiksem (kilohertsides, potentsiostaatidel tüüpiliselt MHz) (Tektronix, 2015). Seetõttu sobivad SMU rohkem alalisvoolu või madalama sagedusega mõõtmiste teostamiseks. Käesoleva töö raames pole need puudujäägid olulised, sest läbi viiaksegi vaid madalatel sagedustel mõõtmisi (~0,01-0,1 Hz).

3.3.2 Tarkvara

SMU mõõtemasina väljundite programmeerimiseks kasutatakse tarkvara Labview versiooniga 15.0 (32 bit). Labview on visuaalprogrammeerimiskeskond, mis võimaldab koguda ja analüüsida andmeid reaajas või pärast testide sooritamist. Lisaks sellele pakub Labview tarkvara müüv ettevõtte National Instruments mitmesuguseid draivereid ning tarkvaramooduleid, mis on kasulikud seadmete tegevuse haldamisel Labview tarkvaraga.

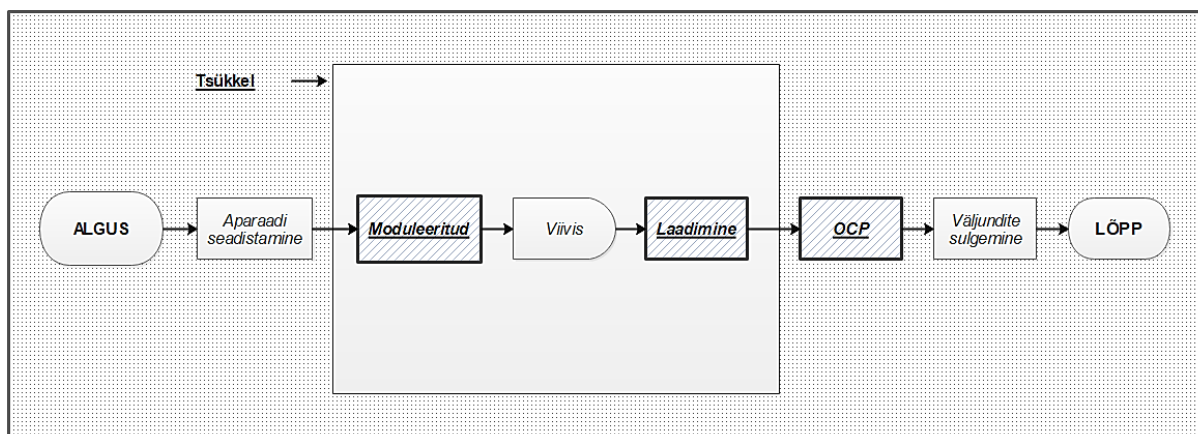
Kõik vajalikud programmid ning samuti mõned firma poolt pakutud vigased draiverid kirjutati juhendaja kaasabil ümber. Andmete kogumiseks ja analüüsi teostamiseks kasutatati kokku 6 eri programmi. Neist viite kasutati info hankimiseks, millest neli on alammodulid ehk juhitakse ühe peamise programmi poolt; analüüsiks kasutati 1 programmi.

3.3.3 Algoritm

Karakteriseerimaks juhtivuse muutust on tarvis:

- a. muuta süsteemi omadusi (programmeerida tekstiili käitumine väljatransistorile analoogseks)
- b. tuvastada süsteemi omaduste muutumine (mõõta sisetakistust).

Kirjutatud programmide antakse ülevaade voodiagrammide kujul, kus igal elemendil on oma tähendus. Põhiprogramm on ülesehitatud alamprogrammide juhtimisele – moduleeritud signaali, laadimise ja OCP (ingl *open source potential* ehk avatud ahela potentsiaal). Programmi töö (joonis 11) algab SMU masina kalibreerimisest ja ettevalmistamisest. Selle jooksul määratakse ära kõik masina ja tarkvara ühildust täpsustavad nüansid – näiteks ühendusliides (USB 2.0) ja katkestused ehk vead programmi läbiviimisel, mille tagajärjel masin oma töö

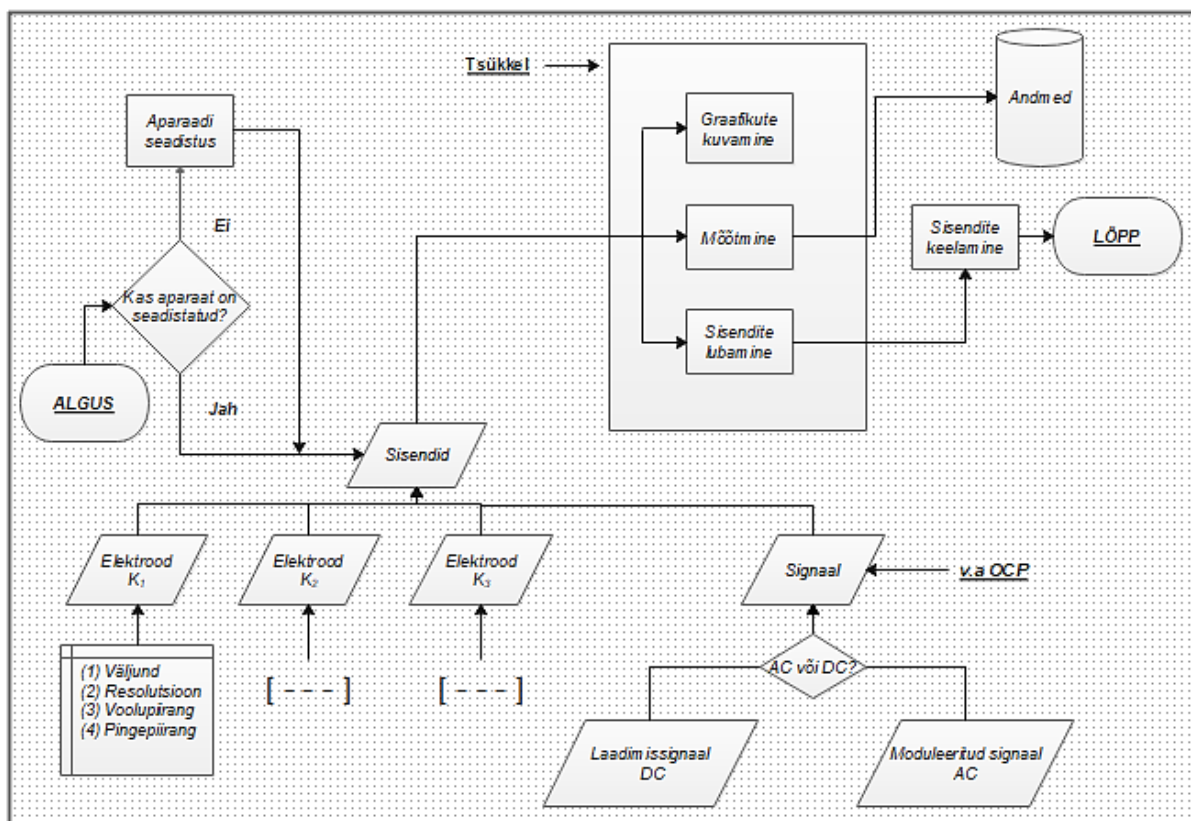


Joonis 11. Põhiprogrammi ülesehitus. Programm koosneb 3 alamprogrammist, mis on ära viirutatud kastides.

peatab. Seejärel sisenetakse *for*-tsükklisse, kus moduleeritud signaaliga tekitatakse laengukandjate liikumine esimese ja kolmanda elektroodi vahel. Järgnevalt laetakse teist ehk keskmist elektroodi - enne, kui tsükkel uuesti peale hakkab. Vältimaks moduleeritud ja laadimisprogrammi üheaegset algust on mõlema vahel väike ajaline viivis (1 s). Tsükli töö lõppedes sisenetakse programmi OCP ehk avatud ahela potentsiaali mõõtmine. OCP eesmärgiks on laadimise lõpuks saada ülevaade süsteemi keskmise ja välimise elektroodi pingest. Programmi lõpuks suletakse aparraadi sisendid ja väljundid.

Alamprogrammide (joonis 12) moduleeritud-laadimine-OCP ülesehitus on tunduvalt keerulisem. Neid on võimalik kasutada sõltumatult peaprogrammist, mistõttu on seal mõningaid korduvaid elemente. Elektriliselt karakteriseerimise ja mõõtmise jaoks on oluline, et enne, kui nimetatud programmid tööle hakkavad tuleb neis kindlasti ära määrata sisendite parameetrid. Igale elektroodile määratakse kas voolu või pinge väärtus, mille juures SMU neid hoidma peab. Samuti pinge- ja voolupiirangud, et vältida tekstiilist raku kahjustumist. Määrata tuleb lisaks voolu ja pinge mõõtmiseks mõeldud resolutsioon, mis voolu korral on 10mA või 120 mA ja pinge korral 2 V või 20 V. Signaaliks kasutatakse ühes programmis kas moduleeritud mõõtesignaali või laadimissignaali. OCP programmis pole signaali millega süsteemi omadusi muuta, sest tegemist on mõõteprogrammiga olemuselt.

Sisenditega määratakse samuti ära väärtused, mida saab mõõta. Juhul, kui sisendiks on näiteks 0 V igale elektroodile, siis mõõta saab igalt elektroodilt ainult 0 V, sest masin proovib hoida operatsioonivõimendite abil süsteemi negatiivsena tagasisidestatud ehk oma kanalite väljundeid võimalikult konstantsena isegi, kui need loomulikult nii poleks.



Joonis 12. Modulatsiooni/Laadimise/OCP programmi ülesehitus. OCP programmis puudub signaali osa – antud programmis mõõdetakse ainult avatud ahela potentsiaali kahe elektroodi vahel.

Edasi liigub programm *for*-tsükklisse, kus käitatakse 3 protsessi paralleelselt: süsteemi olek, mõõtmist ja graafikute kuvamist. Signaaliga juhitud programmides, nagu moduleeritud ja laadimine, tähendab see tsükliliselt signaali jooksumist ning samal ajal mõõtmiste teostamist kui ka graafikute kuvamist reaalajas. Graafikute kuvamine on kasulik, kui soovetakse katsetada ja uurida erinevaid süsteemi parameetrite muutumisi enne, kui asutakse sooritama pikaajalisi mõõtmisi. OCP programmi jaoks otseselt tsükli vaja pole, kuid graafikute reaalajas näitamise eesmärgil käitatakse seda samuti ajalise piiranguga tsüklis. Programmi lõppedes lõpetatakse seadme väljundite töö.

3.3.3.1 Moduleeritud signaali parameetrid

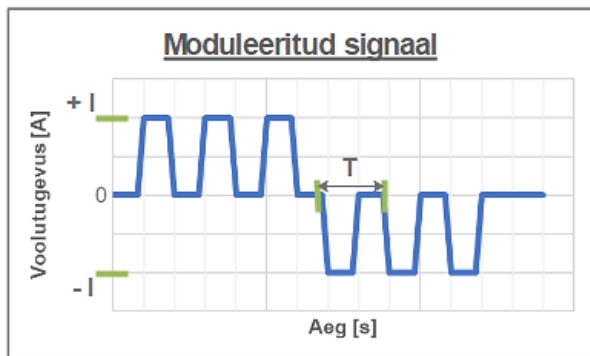
Moduleerides edastatakse välimisele elektrodile perioodiline ajas püsiva sageduse ja amplituudiga kastsignaali, mis tekitab vooluimpulssidega (joonis 13). Algul on moduleeritud signaal positiivse voolu suunaga ning seejärel negatiivse, sest eesmärgiks on laadimisprogrammi alguseks algolukord taastada ning elektrivooluga süsteemi uurimise võimalikud efektid välja taandada.

Moduleerimissignaali lõpus on samuti lühiajaline avatud ahela potentsiaali mõõtmine, nagu on võimalik näha kõrvalolevalt jooniselt. Olukorra saavutamiseks, kus ühest välimisest elektroodist (lättest) läbi keskmise (paisu) liiguvad laengud teise välimise elektroodini (neeluni) tuleb määrata mõõteseadmele õiged sisendid.

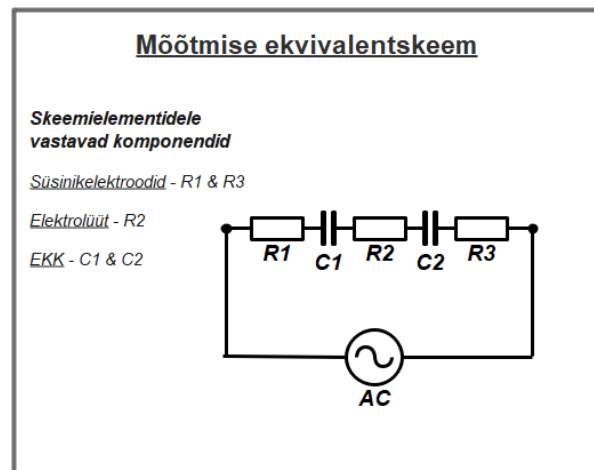
Kõige lihtsam on sisendite määramist mõista elektrilise ekvivalentskeemi alusel, mida soovitakse õigete SMU väärtuste määramisega saavutada (joonis 14). Süsteemis, kus pais pole otseselt laengukandjatest eraldatud, vaid moodustab juhtivustsooni osa, tuleb kindlasti tagada paisuelektroodi „elektriliselt isoleeritus“ moduleerimise ajal. Selle all mõeldakse seda, et süsteemis tuleb tekitada 2 erinimeliselt polariseeritud ehk potentsiaaliga elektroodi, millest 1 poleks keskmine elektrood. Samal ajal ei tohi kuidagi keskmise elektroodi enda olekut muuta.

Seda arvesse võttes määrame elektroodi K_1 pingeks nulliks ($K_1 = 0 \text{ V}$), keskmise ehk K_2 voolu nulliks ($K_2 = 0 \text{ A}$) ning kolmanda elektroodi signaali sisendiks ($K_3 = I_M$) – soovitan vaadata joonis 10. Sisendite määramisega öeldakse aparaadile konkreetselt, mis füüsikalist suurust, millise väärtuse juures hoida.

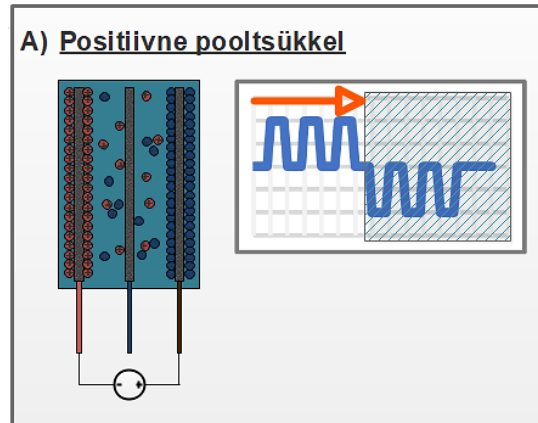
Moduleeritud etapi korral tähendaks see võrreldes üldise elektrilise ekvivalentskeemiga (joonis ..) võrreldes lihtsamat elektrilist keemi, sest keskmine elektrood ei mõjuta ega ole oluline skeemi seisukohalt, kuivõrd tekitab ta muidugi järgneva



Joonis 13. Moduleeritud signaal ehk läte ja neelu vahelise juhtivuse muutumist mõõtev signaal. Selleks kasutatakse perioodilist signaali, mille amplituut I ja periood T muudetakse.



Joonis 14. Moduleeritud signaali elektriline ekvivalentskeem.



laadimise käigus tugevama elektrivälja, mille tõttu juhtivus muutub ehk sisuliselt laengute kontekstis läbivusbarjäär suureneb.

Joonis 15 A-C on näha moduleeritud signaali mõju süsteemi laengukandjatele juhul, kui keskmise elektroodi ümber pole EKK. Positiivse pooltsükliga polarisieritakse elektroodid ühte pidi ning negatiivse tsükliga vahetatakse polarisatsioon vastupidiseks. Tulemuseks on olukord, kus terve tsükli läbimisel jääb süsteemi algolek täpselt samasuguseks, nagu enne.

Kõik juhtivuse mõõtmiseks vajalikud parameetrid saan kätte moduleeritud signaali kandesignaalist. Kandesignaalist arvutatakse ESR ja mahtuvuse suurus (joonis 16). ESR ehk süsteemi järjestiktakistus avaldub graafikult mahtuvusliku kõvera alumise platoo ja ülemise platoo pingeväärtuse vahelt:

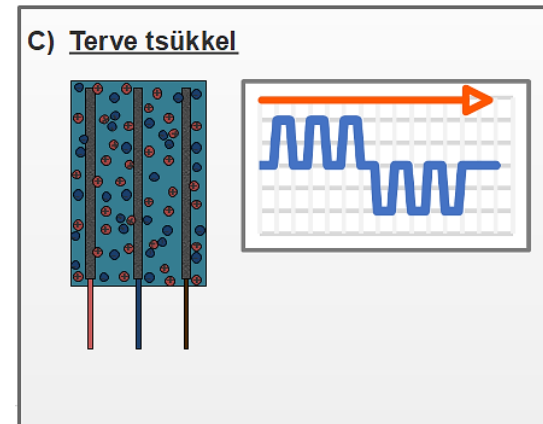
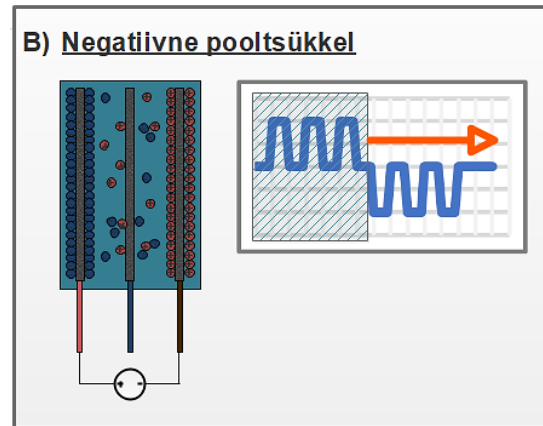
$$ESR = \left(\frac{U_c - U_0}{J} \right),$$

kus U_c on pinge (1 V) pärast ja U_0 pinge (1 V) väärtus enne voolutüheduse J (1 A/m²) rakendamist.

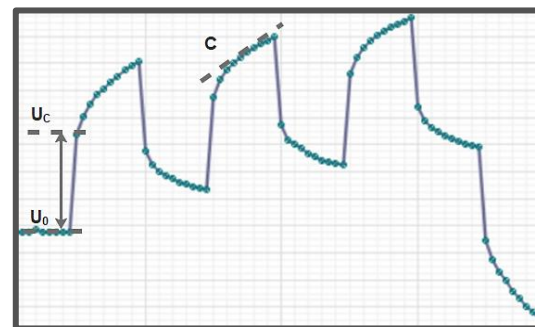
Mahtuvus leitakse graafikult kandesignaali harjale lähendatud sirge tõusuga. Sirge tõusu ühikuks on V/s kohta ning mahtuvus arvutatakse selle põhjal valemiga:

$$C = \frac{I}{k},$$

kus I on moduleeriva signaaliga rakendatava voolutugevuse maksimaalne väärtus amprites (1 A) ja k tõusu väärtus voltides sekundi kohta (1 V/s) ning mahtuvus C faradides (1 F).



Joonis 15. Kujutatud on süsteemi oleku muutumist (joonised A-C).



Joonis 16. Moduleeritud signaali kandesignaali.

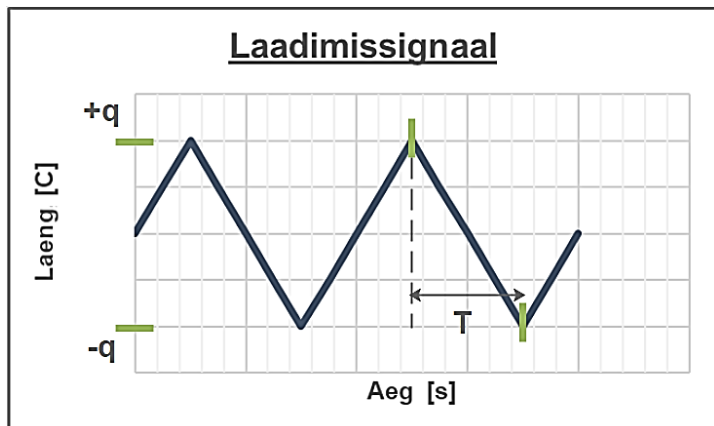
3.3.3.2 Laadimissignaali parameetrid

Laadimisetapis laetakse läbi keskmise elektroodi mõlemat äärmist elektroodi - signaaliks kasutatakse alalisvoolu (joonis 17). Laadimist viiakse läbi tsükliliselt ning eesmärgiga kaardistada ära võimalikult suure diapasooni pingevahemik. Hilisema juhtivust iseloomustava graafiku koostamise lihtsamaks tegemiseks kantakse kogu aeg ühes tsüklis elektroodile konstantne arv laenguid. Laadimissignaali on kaks sisendit: laeng ja voolutugevus. Laengud on esitatud järjendi kujul, kus eksperimentaator saab ise määrata, kui palju kannab ta korraga elektroodile positiivseid laenguid ning kui palju negatiivseid laenguid. Samuti, mis intervalliga. Konstantse voolu korral tähendab see, et muutuvaks suuruseks, mida programm arvutama peab on t ehk aeg (graafikul esitatud perioodina, T).

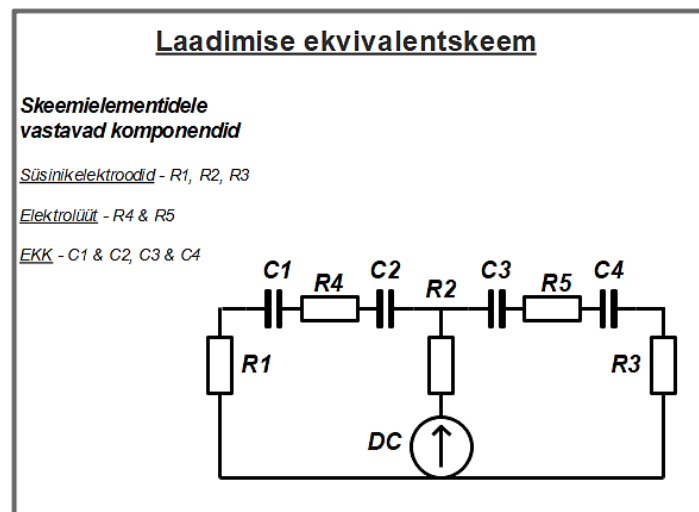
Laadimisprogrammi eesmärgiks on tekitada keskmisele elektroodile sobiv pinge välimiste elektroodide suhtes (joonis 18).

Antud loogika järgi määratakse kanalite sisenditeks:

1. $K_1 = 0 \text{ V}$
2. $K_2 = I_c$
3. $K_3 = \text{OCP pinge.}$

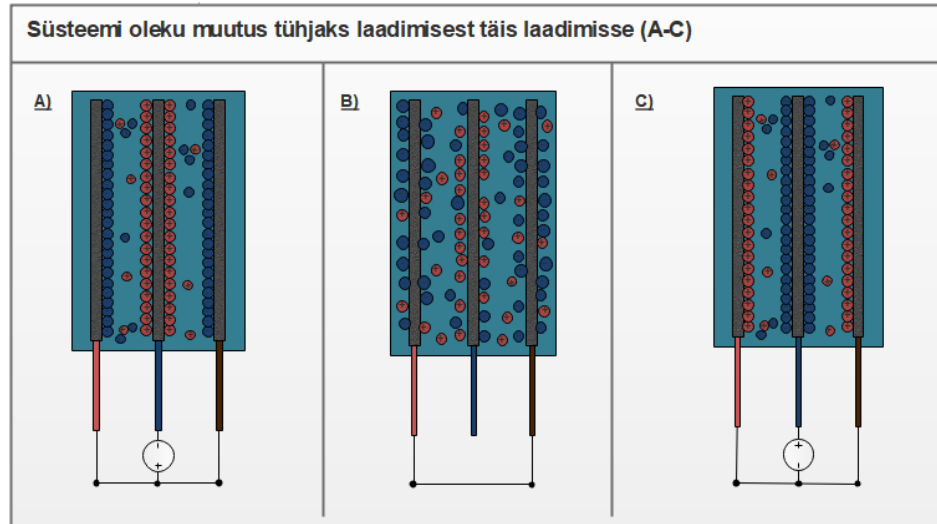


Joonis 17. Laadimissignaali. Teades voolutugevust ja laengu suurust, mida soovitakse elektroodile viia, saab laadimise ühes või teises suunas määrata laengu tsüklite arvuga, kus muutuvaks parameetrik on periood T . Sedasi on võimalik saada sümmeetrilise graafiku.



Joonis 18. Laadimise elektriline ekvivalentskeem.

Põhjus, miks kolmandale elektroodile määratakse OCP pinge seisneb süsteemi kiiremas laadimises. Antud nüansist ei sõltu süsteemi laaduvuse sümmeetrilisus – selle osas saab



Joonis 19. Kujutatud on süsteemi oleku muutumist.

veenduda mõõtegraafikutelt pinge muutumisi vaadates. Laadimise ekvivalentskeem on esmapilgul keerulisema ülesehitusega, sest eelistatud on arusaadavust – EKKK on jagatud elektroodide järgi, mis järjestikühenduses võiks lihtsustatuna võtta võrdseks samuti 1 kondensaatoriga (kogumahtuvus jadaühenduse korral on süsteemi mahtuvuste pöördväärtuste summa).

Laadimissignaali mõju süsteemi muutusele on kujutatud joonisel 19. Süsteemi täis laadides omandavad välimised elektroodid keskmise suhtes erineva polariseerituse. Tühjaks laadides omab süsteem teatavat inertsust oleku muutuse suhtes, mistõttu vastupidine elektroodide polariseeritus pole momentaalne, vaid võtab veidi aega. Lõpuks jagunevad laengukandjad elektroodidel energiapiimumprintsipi alusel sedasi, et süsteemi kogulaeng oleks koguaeg 0.

3.3.3.3 Avatud ahela potentsiaali parameetrid

Avatud ahela potentsiaali mõõtmisega kontrollitakse keskmise ja äärmise elektroodi vahel pinge suurust. Seetõttu nende elektroodide, mille vahel mõõtmist läbi viiakse tuleb voolu väärtusi hoida 0 A juures. Et kolmas elektrood ehk mõõtmistest välja jääv elektroodi pinget teiste elektroodide suhtes ei mõõdetaks, siis sinna määrasin 0 V. Selle käigus määratud kanali parameetriteks $K_1 = 0 \text{ V}$, $K_2 = 0 \text{ A}$, $K_3 = 0 \text{ A}$.

3.4 Tulemused ja analüüs

Töö raames mõõdeti kahe erineva elektrolüüdi ja separaatori materjaliga tekstiili elektrilisi omadusi. Üheks neist oli ioonne vedelik koos PVDF membraaniga, teiseks 0,005 mol kontsentratsiooniga Na_2SO_4 vesilahus tselluloosist filterpaberiga.

Mõõtmiste teostamisel varieeriti tsüklite arvu ehk põhiprogrammis *for*-tsükli käitatavusi, moduleerimis- ja laadimissignaali pikkusi, samuti voolu suuruseid ja moduleeriva signaali mõõtepunktide sagedust (*sampling rate*). Umbes paarikümne mõõtmise käigus selgus, millised on rohkemal või vähemal määral süsteemi omadused ning vastavalt sellele pandi paika mõõtmiste parameetrid. Võrreldavate tulemuste saamiseks määrati mõlemale tekstiilile täpselt samad sisendid – välja arvatud pingepiirang, mis ioonse vedelikuga tekstiili puhul oli 3,5 V ning vesilahusega elektrolüüdi korral maksimaalselt 1 V. Suurused said valitud ettevaatusabinõust, et süsteemi juhtivusomadused mitte mingil juhul katsetamiste käigus halvemaks ei saaks minna. Mainimist on väärt, et tegemist pole kindlasti maksimaalsete väärtustega, mille juures pinge mõõtmisi sooritada saab – see sõltub sisetakistusest. Sellegipoolest pole tegelik väärtus kuigivõrd suurem, sest on määratud suuremalt jaolt elektrolüüdi omadustega.

Mõõtmisel sooritati järjest kokku 5x10 moduleeritud ja laadimise tsükli kogupikkusega umbes 30 min. Voolutugevuseks laadimisel ja moduleerimisel oli 10 mA, laadimissignaali kestus 10 s ja moduleerimissignaali 14 s. Mõõtes prooviti süsteemi laadida sümmeetriliselt ehk lisada ja ära võtta nii palju laenguid, et graafiku algus- ja lõpp-punkt langeksid kokku.

Tulemuste põhjal (tabel 2) selgus, et kõige suurema mahtuvusega süsteem on vesilahuse elektrolüüdiga (425 mF). Esmapilgul ootamatu on niivõrd madal ioonse vedelikuga tekstiili

	0,005 mol Na ₂ SO ₄ vesilahus	Ioonne vedelik
Mahtuvus	425 mF	135 mF
Erimahtuvus	71 mF/cm ²	23 mF/cm ²
Maksimaalne salvestatav energia	0,2 J	0,8 J
ESR	7,4 +/- 0,2 Ω	34,5 +/- 0,3 Ω
ESR ekstreemumite keskmine muutus 1 tsükli kohta 10 andmepunktiga (triiv)	0,7 +/- 8,2*10 ⁻³ Ω	0,6 +/- 8,6*10 ⁻³ Ω
ESR keskmine muutus	9,6 %	1,9 %

Tabel 2. Töö põhilised arvulised tulemused.

mahtuvus (u 3 korda väiksem). Mahtuvuste väärtuste põhjal leiti samuti mahtuvuse väärtus pindala kohta ehk erimahtuvus, mis sama suurte süsteemide korral (6 cm²) on proportsioonis mahtuvuse enda väärtustega. Tulemused on samas igatepidi ootuspärased, sest vesilahuses on elektrolüüdi ionide diameeter tunduvalt suurem, kui ioonsetes vedelikes. See tingib lõpuks

samuti tunduvalt parema elektrijuhtivuse, mis avaldab suure tõenäosusega laengu kaudu mahtuvuses.

Teades mahtuvuse ning pinge väärtuseid (ioonse vedeliku korral 3,5 V ja vesilahusega 1 V), mille juures süsteeme laadida tohib, saab välja arvutada superkondensaatoris maksimaalse salvestatava energia:

$$E = \frac{C * V^2}{2},$$

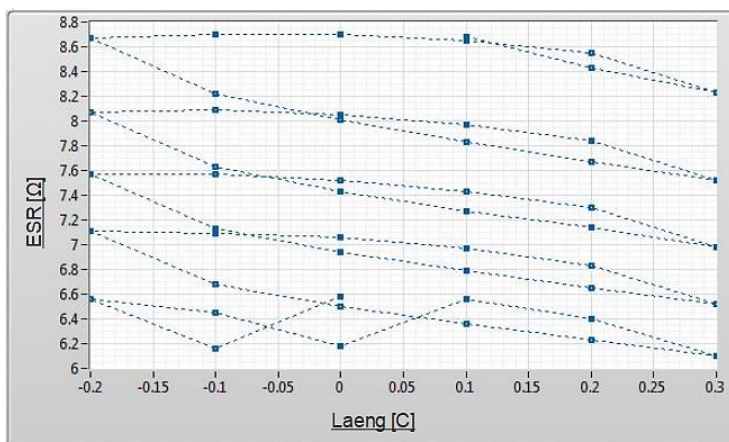
kus C on süsteemi mahtuvus (1 F), V pinge (1 V) ja E energia (1 J).

Arvutuste tulemusel selgus, et tunduvalt kõrgemal raku pingel (3,5 V) töötav ionse vedelikuga tekstiili maksimaalne salvestatav energia on 75 % suurem ionse vedelikuga tekstiilist.

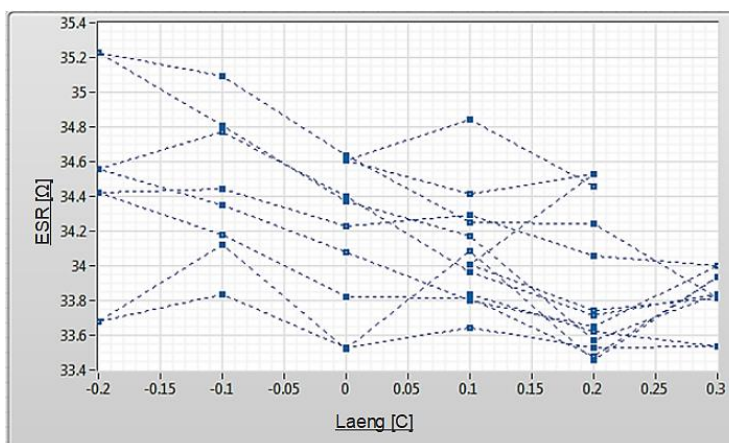
Järjestiktakistus ehk ESR erineb mõlema süsteemi korral veidi alla viie korra. Ionse vedelikuga süsteemi standardhälbeks saadi seejuures 0,52 Ω ning vesilahuse elektrolüüdiga 1,34 Ω.

Standardhälve baasilt saab mõlemat juhtu analüüsidis öelda, et ionse vedelikuga süsteemi puhul pole efekt välja tulnud.

Võrreldes protsentuaalset erinevust selgus, et nii ionse vedeliku kui ka vesilahuse elektrolüüdiga saavutatud efekt on tunduvalt erinev (joonis 20, 21). Ionse vedeliku korral oli maksimaalne juhtivuse muutus ühes 10 andmepunktiga tsüklis algse ja lõpliku ESR väärtuse erinevus pingevahemikes -3 V - +3,25 V ainult 1,9 %. 0,005 mol Na₂SO₄ vesilahusega oli pingevahemikes -0,8 V - +0,7 V erinevus pea 5 korda suurem ehk 9,6 %. Vesilahusega süsteemi käitumist ja graafikut saab selgitada kontsentratsiooni muutusest ajas aurustumise tõttu – taassuletav kott, kus katsekeha hoiti koos elektrolüüdiga polnud täielikult hermeetiline.



Joonis 20. 0,005 mol Na₂SO₄ vesilahusega tekstiili hüstereesigraafik.



Joonis 21. EMMIM OTF ionse vedelikuga tekstiili hüstereesigraafik.

Vastasel juhul oleksid hüsteresikõverad moodustunud sarnaselt ioonsele vedelikule, kus terve tsükli punktide (50 kokku) ekstreemumite protsentuaalne erinevus on vaid 4,86 % võrreldes ioonse vedeliku 33,33 %.

Juhtivuse muutumine on ioonsete süsteemide korral võimalik väiksel määral samuti keskkonna parameetrite muutumisel – näiteks temperatuuri. Selliste mõjude vältimiseks sooritati kõik mõõtmised kontrollitud tingimustega – fikseeritud temperatuuri ja niiskuse tasemega keskkonnas.

3.5 Järeldused ja arutelu

Uurimuse käigus leidis töö autori poolt seatud hüpotees kinnitust – mahtvuslikes ioonsetes süsteemides on juhtivuse muutmine täheldatav. Ioonse vedeliku korral jäi efekt marginaalseks, kuid vesilahusega elektrolüüdi korral oli keskmine ESR väärtuse muutus 1 tsüklis ekstreemumväärtuste vahel ca 10 % marginaalse a-tüüpi mõõtemääramatusega. Samuti said täidetud autori poolt seatud eesmärgid – valmistatud ioonne mahtvuslik tekstiil, välja töötatud iseloomustamise ja mõõtmise meetoodika ning samuti valmistatud targal tekstiilil see tõestatud.

Teiste poolt publitseeritud sarnasel temaatikal tulemusi, mida saaks käesoleva tööga otseselt kõrvutamiseks kasutada pole suure tõenäosusega olemas. Siiaamaani on targa tekstiili kui ka transistorite tehnoloogia arendamine valdavalt väga väikese teadusringkonna temaatika. Tegeletakse peamiselt konventsionaalsete või enda huviorbiidis olevate materjalide omaduste edasi arendamisega. Tingituna sellest, et sarnased tööd puuduvad poleks adekvaatne enda tehtud ja hoopis teisel tööpõhimõttel töötavaid süsteeme võrdlema hakata.

Ühe mahtvusliku ja muudetava juhtivusega süsteemiga käesoleva töö tulemusi sellegipoolest võrreldakse. Tegemist on täiesti erineva tööga, sest muudetav juhitavus on süsteemis tekitatud pooljuhiga. Jaapanis valmistasid Nagoya ülikooli teadlased 2013. aastal 2 paisuga elektrilise kaksikkihi väljatransistor. Üks transistori paisudest kasutab dielektrikuks ioonset vedelikku DEME-TFSI ning teine ränidioksiidi (SiO_2). Pooljuhtivus on tekitatud orgaanilise substraadiga oktatio[8]tsirkuleen (inglise keeles rohkem tuntud kui sulflower). Kahe paisuga transistorite ülesehitus on tunduvalt keerulisem, kuid omab mitmeid eeliseid 1 paisuga süsteemi ees. Enamasti kasutatakse neid väga stabiilset võimedust vajavate signaalide korral. Ühe paisuga süsteemid kannatavad Milleri efekti tõttu ehk süsteemi mahtvusliku omaduse – erinev impedants sisendil väljundi suhtes tähendab signaali kuju moondamist ning on halb. Töörühma tulemusi on raske otseselt võrrelda, sest tekkemehanismid ESR muutuse taga on kardiaalselt erinevad. Pooljuhtmaterjali kasutamise tõttu on saavutatud aga märksa suurem juhtivuse

muutumise efekt, kui käesolevas töös. Samas töös mõõdeti ka mahtuvuse suurused - ioonse vedeliku erimahtuvuseks saadi $1.1 \cdot 10^{-6} \text{ F/cm}^2$, mis on ligikaudu 1000 korda madalam, kui käesolevas töös saavutatud ($22,53 \text{ mF/cm}^2$). (Fujimoto & Awaga, 2013)

Kokkuvõte

Käesolevas uurimustöös „Muudetava juhtivusega targa tekstiili karakteriseerimine“ on teadaolevalt esmakordselt valmistatud ning iseloomustatud täielikult ioonsete elektrolüütide mahtvuslikele omadustele tuginev muudetava juhtivusega tark tekstiil. Valmistatud sai kaks erineva elektrolüüdi ja membraani materjaliga tekstiili – EMIM OTF ioonse vedelikuga ja 0,005 mol Na₂SO₄ vesilahusega. Tulemustest selgus, et kõige parema mahtuvuse ning juhtivusega on vesilahuse elektrolüüdiga tekstiil, mille mahtuvus oli ioonse vedelikuga süsteemi omast ca 3 korda parem ning juhtivuse efekt umbes 5 korda.

Enamus siiaamani uuritud süsteemidest on konstrueeritud väga sarnaselt klassikalise MOSFET'i ülesehitusele, kus mõned osad on välja asendatud. Näiteks pooljuhtivus on tekitatud orgaanilise ainega või dielektriline kiht on asendatud ioonse vedeliku elektrolüüdiga. Selliste süsteemide eelisteks on sageli väga sarnane ülesehitus klassikalistele väljatransistoritele.

Antud töös valmistatud süsteemide eeliseks on muudetava juhtivuse saavutamine läbi elektrilise kaksikkihi. Mida tugevam on elektrodide pinnal moodustuv elektriline kaksikkiht, seda rohkem on võimalik mõju ulatust laengute liikumisele avaldada. Lisaks sellele on käesolevas töös väljatransistorile analoogne süsteem kokku pandud tekstiilsetest materjalidest, mistõttu saab valmistatud süsteemi nimetada targaks tekstiiliks. Mõeldes konventsionaalsete elektrooniliste komponentide kontekstis, siis peaaegu ükski neist ei suuda tekstiilile sarnast painduvust ehk elastsust omada.

Targad tekstiilid omavad mitmeid huvitavaid rakendusi ning kuigi hetkel veel kommertsiaalselt neile väga laia kasutust pole leitud, siis on mitmeid valdkondi, kus tekstiili tasemeni viidud intelligentsus omab suurt perspektiivi. Kõrgema tasemega tarkade tekstiilide, mis on võimelised täitama mitut funktsiooni korraga – näiteks energiasalvesti, loogikaelement - arendamine ning uurimine on antud valdkonna nurgakivideks.

Edasi tasuks ja saab kindlasti antud tööle tuginedes kirjutada magistritöid, doktoritöid ja elutöid. Uurida tuleks ennekõike lähtematerjalide parameetrite mõju: elektrodide, elektrolüüdi ja membraani omadusi. Antud töö raames on valim liiga väike, et täielikult veel aru saada, milline kombinatsioon eelmainitutest lõpuks kõige suurema efekti põhjustab.

Summary of thesis

This thesis “Smart textile supercapacitor with electrically tunable conductivity“ is the first known publication where there has been fully manufactured and characterized electrical double-layer smart textile which conductivity can be changed. The author manufactured two different systems – with EMIM OTF ionic liquid and 0,005 mol Na₂SO₄ liquid electrolyte. The results showed that the best capacitance and tunable conductivity was present in the liquid electrolyte system where the capacitance was better over 3 times and conductivity effect almost 5 times.

Mostly so far manufactured systems with similar components have been very similar to a classical structure of a MOSFET, where some components have been substituted. For example semiconductor material is organic like SiO₂ or dielectric material is with ionic electrolyte. These systems have very similar construction compared to the conventional FET-s.

The system manufactured in this thesis has an advantage compared to the latter because of a strong electric double-layer. The stronger the electric double layer that arises on the electrode the better the influence on the movement of charges. Additionally the systems made in this thesis can be named smart textiles, because of their materials that have textile like properties. In comparison to the conventional electronic components then none of them almost have textile like properties e.g. elastic deformation ability.

Smart textiles have different interesting applications, even though commercially there is not have been still a breakthrough. There are different fields where intelligence that is involved in textile has great potential. Higher-end smart textiles that can have different functions at the same time – capacitor, logic element – are definitely the corner stones of the future perspective of this field.

Kasutatud kirjandus

- Bhisey, R. (29. september 2016. a.). Smart Textile Market - Global Industry (will reach US\$7.73 bn by 2023) Analysis, Size, Share, Growth, Trends and Forecast 2015 - 2023: TMR. *Transparency Market Research*. Kasutamise kuupäev: 12. mai 2019. a., allikas <https://www.globenewswire.com/news-release/2016/09/29/875784/0/en/Smart-Textile-Market-Global-Industry-will-reach-US-7-73-bn-by-2023-Analysis-Size-Share-Growth-Trends-and-Forecast-2015-2023-TMR.html>
- Brand, M. (2000). *PHILIPS/LEVIS ICD+*. Kasutamise kuupäev: 1. aprill 2019. a., allikas <https://www.vhmdesignfutures.com/project/192/>
- Buttay, C., Morel, H., Allard, B., Lefranc, P., & Brevet, O. (juuni 2006. a.). Model Requirements for Simulation of Low-Voltage MOSFET in Automotive Applications. *IEEE Transactions on Power Electronics*, 21(3), lk 12.
- Cagle, C. (2009). *Charging Kinetics of Electric Double Layer*. Clemson University. Kasutamise kuupäev: 9. jaanuar 2019. a., allikas <https://pdfs.semanticscholar.org/69fa/c73111c6ed738b1044da0934f6e938a0a684.pdf>
- ElectronicsTutorials. (kuupäev puudub). The MOSFET. Kasutamise kuupäev: 25. aprill 2019. a., allikas https://www.electronics-tutorials.ws/transistor/tran_6.html
- Fujimoto, T., & Awaga, K. (mai 2013. a.). Electric-double-layer field-effect transistors with ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(23).
- Gonzalez, A., Goikolea, E., Barrena, J. A., & Mysyk, R. (15. jaanuar 2016. a.). Review on supercapacitors: Technologies and materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 58, lk 18.
- Gualandi, I., Marzocchi, M., Achill, A., Cavedale, D., Bonfiglio, A., & Fraboni, B. (26. september 2016. a.). Textile Organic Electrochemical Transistors as a Platform for Wearable Biosensors. *Scientific reports*, lk 10.
- He, X., Brabazon, D., & Zeng, M. (detsember 2016. a.). Recent Progress in Fabrication of Nanostructured Carbon Monolithic. *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, lk 23.

- Kaasik, F., Must, I., Baranova, I., Põldsalu, I., Lust, E., Johanson, U., . . . Aabloo, A. (14. veebruar 2016. a.). Scalable fabrication of ionic and capacitive laminate actuators for soft robotics. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 246, lk 10.
- Karaaslan, M. A., Kadla, F., J., & Ko, F. K. (6. November 2015. a.). Lignin-Based Aerogels. *Lignin in Polymer Composites*, lk 27.
- Kokubo, H., Honda, T., Imaizumi, S., Dokko, K., & Watanabe, M. (2013). Effects of Carbon Electrode Materials on Performance of Ionic Polymer Actuators Having Electric Double-Layer Capacitor Structure. *Electrochemistry*, 81(10), lk 5.
- Koncar, V. (2016). Smart Textiles and their Applications. *Woodhead Publishing Series in Textiles*, lk 1-8.
- Koncar, V. (9. November 2018. a.). Smart Textiles for In Situ Monitoring of Composites. *The Textile Institute Book Series*, lk 152.
- Kötz, R., & Carlen, M. (Mai 2000. a.). Principles and applications of electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta*, 45(15-16), lk 2483-2498.
- Madiberk, T. (12. juuni 2012. a.). Skeleton Technologies' SkelCap Series: Ultracapacitor 2.0 Has Arrived. Skeleton Technologies. Kasutamise kuupäev: 16. märts 2019. a., allikas <https://pdf.pr.com/press-release/pr-419625.pdf>
- Merryman, S. A., & Hall, D. K. (1. jaanuar 1996. a.). Chemical double-layer capacitor power source for electromechanical thrust vector control actuator. *Journal of Propulsion and Power*(12).
- Miller, E. E., Hua, Y., & Tezel, F. H. (detsember 2018. a.). Materials for energy storage: Review of electrode materials and methods of increasing capacitance for supercapacitors. *Journal of Energy Storage*, 20, lk 11.
- Must, I., Johanson, U., Kaasik, F., Põldsalu, I., Punning, A., & Aabloo, A. (2013). An Ionic Liquid-Based Actuator as a Humidity Sensor. (lk 6). Wollongong, Australia: 2013 IEEE/ASME International Conference on Advanced Intelligent Mechatronics (AIM).
- Must, I., Kaasik, F., Põldsalu, I., Mihkels, L., Johanson, U., Punning, A., & Aabloo, A. (4. juuli 2014. a.). Ionic and Capacitive Artificial Muscle for Biomimetic Soft Robotics. *Advanced Engineering Materials*, 1(17).

- Poonam, K. S., Arora, A., & Tripathi, S. K. (veebbruar 2019. a.). Review of supercapacitors: Materials and devices. *Journal of Energy Storage*, 21, lk 25.
- Ren, J., Bai, W., Guan, G., Zhang, Y., & Peng, H. (6. november 2013. a.). Flexible and Weaveable Capacitor Wire Based on a Carbon Nanocomposite Fiber. 41, lk 5965-5970. Allikas: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/adma.201302498>
- Ruiz, V., Blanco, C., Santamaria, R., Ramos-Ferna'ndez, M., J., Marti'nez-Escandell, M., . . . Rodri'guez-Reinoso, F. (2. Oktoober 2009. a.). An activated carbon monolith as an electrode material for supercapacitors. *Carbon*, 47(1), lk 6.
- Saliger, R., Fischer, U., Herta, C., & Fricke, J. (19. november 1998. a.). High surface area carbon aerogels for supercapacitors. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 225(1), lk 5.
- Sharma, K. (mai 2017. a.). Smart Textile Market by Function (Energy Harvesting, Sensing, Thermoelectricity, Luminescent, and Others) and End User (Healthcare, Military & Defense, Entertainment, Automotive, Sport & Fitness) - Global Opportunity Analysis and Industry Forecast, 2014 -. Kasutamise kuupäev: 24. veebruar 2019. a., allikas <https://www.alliedmarketresearch.com/smart-textile-market>
- Tamon, H., & Olabi, A. G. (30. November 2015. a.). Carbon Aerogels. *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*.
- Technologies, K. (24. mai 2017. a.). *Keysight Technologies U2722A/U2723A USB Modular Source Measure Unit*. Kasutamise kuupäev: 2. september 2018. a., allikas Keysight Technologies: <https://literature.cdn.keysight.com/litweb/pdf/5990-7416EN.pdf?id=2028171>
- Tektronix, I. (12. 11 2015. a.). *How Source Measure Units can be used as Potentiostats for Cyclic Voltammetry, Chronoamperometry and other Electrochemical Tests*. Kasutamise kuupäev: 24. oktoober 2018. a., allikas Tektronix, Inc: <https://www.tek.com/blog/how-source-measure-units-can-be-used-potentiostats-cyclic-voltammetry-chronoamperometry-and-oth>
- U2722A USB Modular Source Measure Unit*. (kuupäev puudub). Allikas: Keysight Technologies: <https://www.keysight.com/en/pd-1369935-pn-U2722A/usb-modular-source-measure-unit?nid=-35489.774878&cc=US&lc=eng>

Wang, T., Farajollahi, M., Choi, Y. S., Lin, I.-T., Marshall, J. E., Thompson, N. M., . . . K., S.
(6. august 2016. a.). Electroactive polymers for sensing. The Royal Society.

Kasutamise kuupäev: 14. veebruar 2019. a., allikas

<https://royalsocietypublishing.org/doi/full/10.1098/rsfs.2016.0026>

Worsley, M. A., & Baumann, T. F. (jaanuar 2016. a.). Carbon Aerogels. Lawrence Livermore
National Laboratory. Kasutamise kuupäev: 22. märts 2019. a., allikas

<https://www.researchgate.net/publication/310495624>

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Risto Künnapas,

(autori nimi)

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose „Muudetava juhtivusega mahtuvusliku targa tekstiili karakteriseerimine“,
(lõputöö pealkiri)

mille juhendaja on Indrek Must ja Urmas Johanson,

(juhendaja nimi)

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 31.12.2022. a 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.

Risto Künnapas

25.05.2019