

**TAL
TECH**

TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL
INSENERITEADUSKOND
Energiatehnoloogia instituut

**IOONSETE VEDELIKE KASUTAMINE
SOOJUSENERGIA SALVESTAMISEL**

**APPLICATION OF IONIC LIQUIDS IN THERMAL ENERGY
STORAGE**

BAKALAUREUSETÖÖ

Üliõpilane: Margot Leheroo

Üliõpilaskood 206190

Juhendajad: Inna Kamenev, vanemlektor
Liisa-Maria Kaljusmaa, doktorant

Tallinn 2023

(Tiitellehe pöördel)

AUTORIDEKLARATSIOON

Olen koostanud lõputöö iseseisvalt.

Lõputöö alusel ei ole varem kutse- või teaduskraadi või inseneridiplomit taotletud.

Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud.

“30” mai 2023.

Autor: Margot Leheroo

/ allkirjastatud digitaalselt /

Töö vastab bakalaureusetöö/magistritööle esitatud nõuetele

“30” mai 2023

Juhendaja: Inna Kamenev

/ allkirjastatud digitaalselt /

Juhendaja: Liisa-Maria Kaljusmaa

/ allkirjastatud digitaalselt /

Kaitsmisele lubatud

“.....”.....20... .

Kaitsmiskomisjoni esimees Oliver Järvik

/ allkirjastatud digitaalselt /

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks¹

Mina Margot Leheroo

1. Annan Tallinna Tehnikaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose
IOONSETE VEDELIKE KASUTAMINE SOOJUSENERGIA SALVESTAMISEL
mille juhendajad on Inna Kamenev ja Liisa-Maria Kaljusmaa.

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

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

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

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

30.mai 2023 (kuupäev)

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

Energiatehnoloogia instituut

LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

Üliõpilane: Margot Leheroo 206190EACB
Õppekava, peeriala: EACB17/20 Keskkonna-, energia- ja keemiatehnoloogia
Juhendaja(d): vanemlektor Inna Kamenev, 56692170
doktorant Liisa-Maria Kaljusmaa

Lõputöö teema:

Ioonsete vedelike kasutamine soojusenergia salvestamisel
Application of Ionic Liquids to Thermal Energy Storage

Lõputöö põhieesmärgid:

1. Tutvuda kirjanduse põhjal prootiliste ja aprootiliste ioonsete vedelike olemuse ja omadustega ning ioonsete vedelike kasutamisevõimalustega energiatehnoloogias ning soojusenergia salvestamisel.
2. Koostada kirjanduse põhjal ülevaade prootiliste ja aprootiliste vedelike kasutamisest soojusenergia salvestamisel, võimalikest probleemidest ning arengusuundadest.

Lõputöö etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Tutvumine kirjandusega prootiliste ja aprootiliste ioonsete vedelike kohta ja nende rakendusvõimaluste kohta	3.04.2023
2.	Kirjandusülevaate koostamine prootiliste ja aprootiliste ioonsete vedelike ja nende rakendusvõimaluste kohta energiatehnoloogias ning soojusenergia salvestamisel	02.05.2023
3.	Analüüsida võimalikke probleeme ioonsete vedelike rakendamisel ja arengusuundi	22.05.2023
4.	Lõputöö vormistamine	28.05.2023

Töö keel: eesti **Lõputöö esitamise tähtaeg:** "30" mai 2023.a

Üliõpilane: Margot Leheroo "30" jaanuar 2023a

Juhendaja: Inna Kamenev "30" jaanuar 2023a

Konsultant: Liisa-Maria Kaljusmaa "30" jaanuar 2023a

Programmijuht: Oliver Järvik "30" jaanuar 2023a

/allkirjastatud digitaalselt/

SISUKORD

EESSÕNA	6
Lühendite ja tähiste loetelu.....	7
SISSEJUHATUS	8
1 IOONSED VEDELIKUD, NENDE OMADUSED NING KASUTAMINE	9
1.1 Ioonsete vedelike omadused	10
1.1.1 Ioonsete vedelike eelised rakendustes	10
1.1.2 Prootiliste ioonsete vedelike omadused	12
1.1.3 Aprootiliste ioonsete vedelike omadused	17
1.2 Ioonsete vedelike rakendused	21
1.3 Ioonsete vedelike süntees ja tootmine.....	26
1.4 Ioonsete vedelike kasutamine energiatehnoloogias	29
2 SOOJUSENERGIA SALVESTAMINE	32
2.1 Soojusenergia salvestamise võimalused	32
2.2 Ioonsete vedelike kasutamine soojusenergia salvestamisel	37
2.2.1 Soojusenergia salvestamine kasutades traditsioonilisi materjale.....	38
2.2.2 Soojusenergia salvestamine kasutades ioonseid vedelikke.....	40
2.3 Ioonsete vedelike kasutamisega kaasnevad probleemid	42
JÄRELDUSED.....	44
KOKKUVÕTE	46
SUMMARY	47
KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU	48

EESSÕNA

Bakalaureusetöö teema valisin Tallinna Tehnikaülikooli Inseneriteaduskonna Energiatehnoloogia instituudi vanemlektori Inna Kamenevi poolt välja pakutud teemadest. Töö on koostatud perioodil märts 2023 kuni mai 2023. Töös on kasutatud teadusartikleid ja varem teostatud uuringuid.

Autor soovib tänada oma juhendajaid Inna Kamenevi ja Liisa-Maria Kaljusmaad.

Märksõnad: ioonsed vedelikud, energiatehnoloogia, soojussalvestamine, faasimuutusega soojusenergia salvestamine, bakalaureusetöö

Lühendite ja tähiste loetelu

CAILD	arvutipõhine ioonsete vedelike disain (ingl k <i>computer-aided ionic liquid design</i>)
CAMD	arvutipõhine molekulaarne disain (ingl k <i>computer-aided molecular design</i>)
C_p	soojusmahtuvus
E^v	faasimuutusega mahuline energiasalvestus (ingl k <i>latent volumetric energy storage</i>)
E^{v*}	mahuline energia salvestamine 20 °C juures (ingl k <i>volumetric energy storage within 20 °C of T_m</i>)
NDC	lämmastikuga legeritud süsinik (ingl k <i>nitrogen doped carbon</i>)
ORC	Organic Rankine Cycle
PCM	faasimuutusega aine (ingl k <i>phase change material</i>)
PSC	Perovskite päikesepatarei (ingl k <i>Perovskite solar cell</i>)
POW	süsteemi soojussalvestusvõimsus
TES	soojusenergia salvestamine (ingl k <i>thermal energy storage</i>)
T_m	sulamistemperatuur
ΔH_f	sulamisentalpia
ρ	tihedus
λ	soojusjuhtivustegur

SISSEJUHATUS

Kliima soojenemine, ohtu seatud ökosüsteemid ja halvast õhukvaliteedist tingitud inimeste tervise probleemid on suuresti tulenenud jätkuvast fossiilkütuste kasutamisest energia saamiseks. Lisades sellele veel kiirenevas tempos ammenduma hakkavad fossiilkütuse varud ilmneb, et energeetika sektori üleminek süsinikuvabale energia tootmisele tuleb realiseerida võimalikult kiiresti.

Arvestades maailma aina suurenevat energiavajadust ning Euroopa rohelist kokkulepet, mille eesmärgiks on saavutada kliimanetraalsus aastaks 2050, on suurenenud vajadus taastuvenergia järgi. Tänapäevaks on sõlmitud Euroopa Liidu kokkulepe, millega muudeti rangemaks Euroopa Liidu taastuvenergia direktiivi nõudeid, mis aitavad kaasa „Eesmärk 55“ valmimisele. Kokkuleppega suurendati taastuvenergia osakaalu kogu energia tootmisest 42,5 %-ni, kuid sihiks seati 45 %.

Taastuvaid energiaallikaid on aga piisavalt, kuid probleemiks on energia salvestamine. Arvestades taastuvenergia tootmise kasvu kahekordistumist on vajalik kuus kuni seitseteist korda suurendada kasutusele võetud akude salvestusmahtu.

Seega arvestades suurenevat taastuvenergia vajadust ning seetõttu ka energia salvestusvõimsuste suurenemist tuleb välja töötada alternatiivsed ja keskkonnasõbralikud salvestustehnoloogiad. Ionsed vedelikud on selles valdkonnas esile kerkinud kui potentsiaalsed ained, mida on võimalik soojussalvestussüsteemides kasutada, kuid enne nende kasutusele võtmist tuleks kindlaks teha, millised ionsed vedelikud oma omaduste poolest sobiks energiasalvestamiseks ning millised probleemid nende kasutusele võtmisega kaasnevad.

Seega on käesoleva bakalaureusetöö eesmärgiks koostada kirjanduse põhjal ülevaade prootiliste ja aprootiliste ionsete vedelike omadustest ning ionsete vedelike kasutamise võimalustest energiatehnoloogias ning soojusenergia salvestamisel. Samuti on eesmärgiks analüüsida ionsete vedelike kasutamise põhiprintsiipe ning võimalikke probleeme nende rakendamisel.

1 IOONSED VEDELIKUD, NENDE OMADUSED NING KASUTAMINE

Ioonsed vedelikud on vedelas olekus soolad. Vahel kasutatakse ioonse vedeliku terminit soolade puhul, mille sulamistemperatuur on alla 100 °C. Kui tavalised vedelikud koosnevad enamasti elektriliselt neutraalseist molekulidest, mis on elektriliselt neutraalsed, siis ioonsed vedelikud koosnevad ionidest ja ionipaaridest. Enamasti on need kvaternaarsed ammooniumi- või imidasooliumisoolad, mis esinevad toatemperatuuril vedelas olekus.

Ioonsed vedelikud saab jagada kahte suure rühma – prootilised ja aprootilised ioonsed vedelikud. [1]

Aprootilised ioonsed vedelikud on sellised vedelikud, mida sünteesitakse amiinidest või fosfiinidest (katioonne osa) ning alküülhalogeenidest (anioonne osa) alküünimise teel, millele järgneb anioonvahetusreaktsioon, näiteks anioonne metatees. Aprootilised ioonvedelikud on näiteks 1-detsüül-3-metüülimidiasooliumpalmitaat ning koliiniumatsetaat. [2]

Prootilised ioonsed vedelikud on need vedelikud, mida sünteesitakse lihtsama meetodiga - neutralisatsiooniga Brønsted'i happe ja Brønsted'i aluse vahel. Ioonsete vedelike katiooni ja aniooni valik on võtmetähtsusega, sest see määrab ära nende termofüüsikalised omadused ning sellest tulenevalt ka nende kasutusala. Prootilised ioonsed vedelikud on näiteks guanidiiniummesülaat ja koliiniumtartraat. [3]

Ioonsetel vedelikel on palju omadusi, mida on võimalik mõjutada või disainida vastavalt vajadusele ja kasutuseesmärgile muutes nende ühendite keemilist koostist. Tänu sellele leiavad nad kasutust väga erinevates valdkondades.

Käesolevas peatükis antakse ülevaade ioonsete vedelike omadustest, nende rakendustest ning tööstuslikust tootmisest.

1.1 Ioonsete vedelike omadused

Ioonseid vedelikke peetakse kolmandaks lahustite rühmaks, vee ja orgaaniliste lahustite järel. Ioonseid vedelikud koosnevad nii orgaanilistest kui ka anorgaanilistest katioonidest ja anioonidest, kusjuures ioonsete vedelike keemiline struktuur mõjutab nende omadusi. Ioonsetele vedelikele on iseloomulikud sellised omadused nagu mittelenduvus, kõrge termiline ja keemiline stabiilsus ning suurioonjuhtivus. Tänu oma unikaalsetele omadustele on ioonseid vedelikud leidnud rakenduse erinevates tehnoloogiates. Selleks, et valida või disainida mingi tehnoloogia jaoks sobivat ioonset vedelikku, on oluline teada, millised on eelistatud omadused ning millest need sõltuvad.

Seetõttu esitatakse käesolevas peatükis ülevaade ioonsete vedelike olulisematest omadustest, mis annavad neile eelised võrreldes teiste materjalidega.

1.1.1 Ioonsete vedelike eelised rakendustes

Ioonsete vedelike omadused, tänu millele eelistatakse neid mitmetes rakendustes, on mittelenduvus, kõrge termiline ja keemiline stabiilsus ning suurioonjuhtivus. Ioonsetel vedelikel on tahkete soolade omadused, olles vedelas olekus. [4]

Ioonsete vedelike eelis soojuse salvestamisel on kindlasti lai temperatuurivahemik, kus ioonseid vedelikud on vedelas olekus. Nende sulamistemperatuur on kergesti reguleeritav valides erinevate katioonide ja anioonide vahel. Nende reguleeritavad omadused muudavad nad kasulikuks erinevates valdkondades, kuna vedeliku omadusi on võimalik muuta vastavalt konkreetsetele nõuetele.

Ioonsetel vedelikel on väga madal lenduvus, kuna neil on väga madal aururõhk tulenevalt sellest, et need koosnevad ioonidest, mitte molekulidest. Ioonid on omavahel tugevalt seotud elektrostaatiliste jõududega (iooniline side), mis hoiavad neid vedelas olekus ka siis, kui aurustumistemperatuur on saavutatud. Võrreldes teiste orgaaniliste lahustitega, mis koosnevad molekulidest, on ioonseid vedelikud madalama aururõhuga ja seega sobilikud kasutamiseks suletud süsteemides nagu akud jt energiasalvestus seadmed. [5]

Tulenevalt ioonide suurest tihedusest vedelikus ning asjaolust, et ioonid on dissotsieerunud olekus, on ioonsetel vedelikel suurioonjuhtivus. Ioonid ei esine neutraalsete ioonipaaridena, mis ei võimaldaks neile iseloomulikku madalat aururõhku.

Ionjuhtivus on tihedalt seotud vedeliku viskoossusega, kuna ionide transport ja levi toimub viskoosse vooluga. Üldiselt sõltub ionsete vedelike molaarne juhtivus viskoossusest vastavalt Waldeni reeglile, mis seob molaarse juhtivuse viskoossuse pöördväärtusega (1.1). [5]

$$\Lambda = \text{const} * \eta^{-1} \quad (1.1)$$

Kus Λ – molaarne juhtivus,
 η – dünaamiline viskoossus.

Energiasalvestuse valdkonnas on ionsete vedelike kasutamisel oluliseks eelduseks nende elektrijuhtivus. Ioonid on alati laetud olekus, kuna koosnevad elektriliselt laetud osakestest, seega on ionsetele vedelikele, mis koosnevadki ainult ionidest, omane kõrge elektrijuhtivus.

Ionsetele vedelikele on omane kõrge termiline stabiilsus s.o vastupidavus termilisele lagunemisele. See omadus tuleb kasuks, kui tegemist on kõrgemaid temperatuure vajavate kasutusvaldkondadega nagu näiteks soojusenergia salvestus. [4], [1]

Tänu madalale lenduvusele on ionsete vedelike kasutamisel õhusaaste oht madal, kuid neil on märkimisväärne lahustuvus vees, mistõttu võivad ioonsete vedelikud sattuda vesikeskkonda. Ionsete vedelike peamisteks puudusteks on nende toksilisus ja halb lagundatavus keskkonnas, kuid ionide erinevad kominatsioonid võimaldavad kavandada ja sünteesida uusi keskkonnasõbralikke ioonsete vedelike. [6]

On leitud, et prootilistel ionsetel vedelikel on üldiselt madalam toksilisus kui aprotiilistel ionsetel vedelikel, mis on suuresti tingitud aprotiilistes ionsetes vedelikes kasutatavate kationide olemusest, kusjuures eriti amiinidel on märkimisväärne panus toksilisusesse. [2] Samuti on leitud, et dikatioonsete ionsete vedelike toksilisus on madalam kui monokatioonsetel ionsetel vedelikel. Tuntumate ja enam uuritud kationide toksilisus suureneb üldiselt järgmiselt:

koliinium < imidasoolium (prootiline < aprotiiline) < fosfoonium.

Teadaolevalt soodustab suurenev kationide alküülkõlgahela pikkus ning lipofiilsus samuti toksilisust.

Kuigi anioonidel on teadaolevalt väiksem roll toksilisuse põhjustajana, siis looduslikest allikatest pärinevad anioonid nagu tartraat ja rasvhapped, on kindlasti kõige keskkonnasõbralikumad ning nende kõrge biolagunevus väldib nende keskkonda sattumisel keskkonnareostust. Näiteks metaansulfonaadi anioon on madala

toksilisusega, moodustades tavaliselt hästi lahustuvaid mitteohtrikke sooli. Veelgi enam, kuigi fluoritud anioonid, nagu $[\text{BF}_4]^-$ ja $[\text{PF}_6]^-$, võivad rakendustes hüdroolüüsil olla toksilised, kuna aniooni lagunemisel võib HF vabaneda, on need keskkonnale vähem ohtrikud kui näiteks fluoriid, boraat ja fosfaatsoolad. [2]

Seega ionsete vedelike omadused olenevad oluliselt katioonide ja anioonide valikust, samuti vedeliku struktuurist ning ionse vedeliku alküülahela pikkusest.

1.1.2 Prootiliste ionsete vedelike omadused

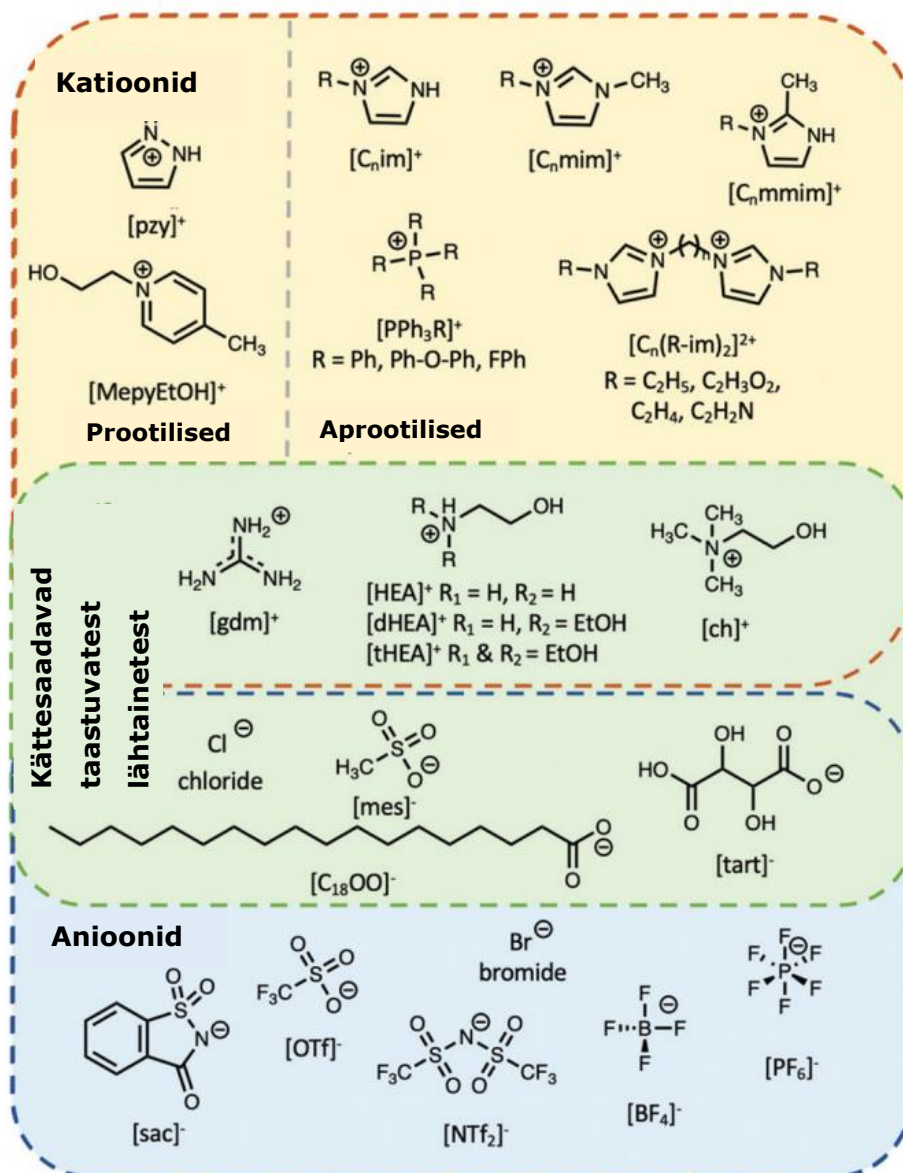
Prootiliste ionsete vedelike eeliseks on nende lihtne süntees, kuna need moodustuvad lihtsa prootoniülekanne teel reaktsiooniga Brønsteadi happe ja Brønsteadi aluse vahel. Samas võib selline mittepüsiv prooton tuua kaasa liiga madala aururõhu, mis osade rakenduste puhul on puuduseks. [2]

Prootilised ioonsed vedelikud on atraktiivsed oma jätkusuutlikkuse poolest, nende sünteesil toimub 100%-line aatomimajandus, mis tähendab, et reaktsioonis kasutatakse ära kõik reaktsioonis osalenud aatomid. Selline süntees hõlmab endas teatud roheline keemia põhimõtteid (Principles of Green Energy), kuna jäätmete teke on minimeeritud, kusjuures reaktsioon ei anna kõrvalsaadusi ning enamasti viiakse läbi puhastes tingimustes.

Faasimuutusmaterjalidena on uuritud mitmeid prootilisi soolaid, nende hulgas guanidiiniumi ja koliiniumi koos erinevate anioonidega nagu näiteks metaansulfonaat (mesülaat), trifluorometaansulfonaat (triflaat) ja tartraat. Guanidiiniummesülaati peeti atraktiivseks kandidaadiks keskmise temperatuuriga TES-i (Thermal Energy Storage, soojusenergia salvestamise) jaoks, sest see sulab 208 °C juures sulamisentalpiaga 190 J/g. [2]

Antud soola (guanidiiniummesülaat) suur tekkeentalpia on tingitud laialdastest vesiniksidemetest kristallvõres, mis meenutab olemuselt metallisoola hüdraati.

Juba uuritud ionsete vedelike katioonid ja anioonid, mida oleks võimalik faasimuutusmaterjalidena kasutada, on toodud järgneval Joonisel 1.1.

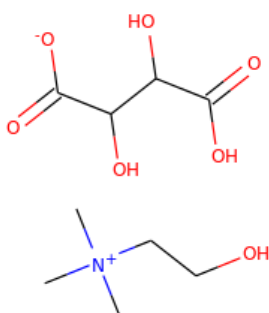


Joonis 1.1 Protonilistes ionsetes vedelikes kasutatavad katioonid ja anioonid [2]

Metallisoola hüdraadid on vanimad ja enim uuritud faasimuutusmaterjalid, kuid neil on mitmeid puudusi. Näiteks on nende sulamine väga ebaühtlane, mis omakorda viib faaside eraldumiseni ning seetõttu pole neid võimalik kasutada soojuse salvestamise tsüklites. Metallisoola hüdraatides eksisteerivate vesiniksidemete kopeerimine materjalidesse, mis ei läbi faaside eraldamist, võib olla võti selliste ideaalse termilise toimega faasimuutusmaterjalide (PCM) saamiseks, mis oleksid tsükli ajal stabiilsed.

Näiteks guanidiiniummesülaadi põhjalikum uurimine näitas, et see on tsükli jooksul stabiilne ning korduval kasutamisel ei täheldatud muutusi 400 kuumutamise- ja jahutamistsükli jooksul. Antud soolal on ka suur tihedus, 1440 kg/m³, mis võimaldab suure hulga energia salvestamist. [2]

Samuti peetakse potentsiaalseks kandidaadiks PCM-i rakenduste jaoks, koliiniumtartraati (Joonis 1.2) sulamistemperatuuriga 151 °C, sulamisentalpiaga 129 J/g. Kuigi selle energiasalvestustihedus on väiksem kui guanidiiniummesülaadil, on võimalik nii katiooni kui ka aniooni saada taastuvatest lähteainetest, mis teeb sünteesi ja kasutamise keskkonnasõbralikumaks – mõlemaid peetakse isegi inimestele allaneelamisel ohutuks.



Joonis 1.2 Koliiniumtartraat [7]

Nagu sageli juhtub, nõuab ideaalse PCM-i kindlakstegemine kompromissi, kusjuures kõige säästvama energiasalvestustehnoloogia saavutamiseks on vaja tasakaalustatult arvestada energia salvestamise tihedusega koos materjali päritolu või sünteesi viisidega. [2]

Väga väikese süsinikujalajäljega tehnoloogiate jaoks on taastuvate lähteainete kasutamisest saadav kasu märgatav. Aastas tekib looduses kuni 170 miljardit tonni taimset biomassi, mida on võimalik madala energiakulu ja mittetoksiliste protsessidega muuta kasulikuks lähteaineks mitmetes rakendustes vähendades sedasi (tekkivate) kasvuhoonegaaside hulka. [2]

Rasvhapetel põhinevad ioonsed vedelikud on suund, mille kaudu on võimalik keskkonnasäästlikkust saavutada. PCM rakenduste jaoks on need atraktiivsed tänu nende erinevatele kombineerimisvõimalustele. Neid on võimalik kavandada nii, et neil oleks kulonilise (elektriliste), vesiniksideme ja van der Waalsi jõudude koosmõjul kõrge sulamisentalpia. [2]

Rasvhapetest prootiliste ionvedelike termilise käitumise, reoloogia ja isekooste mõistmiseks on võrreldud mitmesuguseid prootilisi ionvedelikke (mono, di, tri asendatud) etanoolamiini katioonide ja taimeõlidest saadud anioonidega. Uuringus [2]

käsitletud etanoolamiini rasvhapete ioonsete vedelike puhul oli madalaima sulamistemperatuuriga di-asendatud katioonide või küllastumata anioonidega soolad. Seda tingis ilmselt asümmeetria, mis soodustab hälveid ning vähendab katioonide ja anioonide vastastikmõju. Sarnast uuringut on läbi viidud ka etanoolamiini katiooni ja tetrafluoroboraadi aniooniga, kus sulamistemperatuur ning entalpia olid samuti madalaimad di-asendatud ainel. Madal sulamistemperatuur on täheldatud ka koliiniumi katiooniga orgaaniliste soolade puhul, kus oletatakse, et katiooni asümmeetria takistab tavapärasest pakkimiskorraldust, mille tulemuseks on madalad sulamistemperatuurid. Need tähelepanekud annavad struktuursed variatsioonid, mis võimaldavad valida sulamistemperatuurid teatud PCM-rakendusele. [2]

Tabelis 1.1 on toodud olulisemate ioonsetel vedelikel põhinevate faasimuutusega ainete (PCM-de) termilised omadused.

Tabel 1.2 Peamiste ionsetel vedelikel põhinevate faasimuutusega ainete (PCM-de) termilised omadused

PMC-d on järjestatud keskkonnasõbralikkuse järgi ülevalt alla. [2]

PCM	T_m , °C	ΔH_f , J/g	ρ , g/cm ³	E^v , MJ/m ³	E^{v*} , MJ/m ³
[ch][tart]	151	129	1,47	190	234
MgCl ₂ *6H ₂ O	111	155	1,60	248	296
[HEA][C ₈ OO]	40	132	-	198	243
[HEA][C ₁₈ OO]	76	167	1,99	166	196
[HEA][BF ₄]	34	58	-	87	132
[ch][dhp]	123	6	-	9	54
[ch][tos]	105	69	-	104	149
[ch][ac]	86	106	-	159	204
Galactitol	187	357	1,50	534	579
[gdm][mes]	208	190	1,44	274	317
[dHEA][BF ₄]	31	38	-	57	102
[tHEA][BF ₄]	72	65	-	98	143
[pzy][mes]	168	160	1,59	254	302
[C ₁₆ mim]Br	67	153	-	230	275
[C ₁₀][C ₁₆ OO]	61	120	-	180	225
[C ₂ H ₃ O ₂ mim]Br	177	104	-	156	188
[C ₂ H ₃ O ₂ mmim]Br	148	58	-	87	132
[C ₁₆ mim][sac]	55	110	-	165	210
[C ₄ (mim) ₂][BF ₄] ₂	81	83	1,56	129	176
[C ₄ (mim) ₂][PF ₆] ₂	111	85	1,63	139	187
[PPh ₃ - <i>p</i> -Ph-O-Ph][NTf ₂]	102	47	-	71	116
[C ₂ (mim) ₂](BF ₄) ₂	145	94	-	141	186

1.1.3 Aprotiiliste ioonsete vedelike omadused

Aprotiiliste ioonsete vedelike sünteesi saab jagada kaheks põhietapiks: soovitud katiooni moodustamine, millele järgneb vajadusel anioonivahetus soovitud soola saamiseks. [2]

Monokatioonsed imidasoolil põhinevad ioonised vedelikud

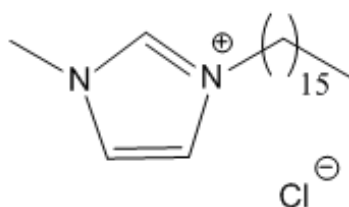
Enamik teadaolevatest aprotiilistest ioonvedelikest, mida soojusenergia salvestamiseks kasutatakse sisaldavad imidasooliumi katiooni erinevate struktuuriliste variatsioonidega saavutamaks soovitud soojuslike omadusi. 2009. aastal teatati mitmetest alküülimidiasooliimbromiididest ja kloriididest, mille entalpia on kuni 153 J/g sulamistemperatuuri 64 °C juures. Autorid leidsid, et kolme analoogse 1-alküül-2,3-metüülimidiasooliimbromiidi soola puhul ahela pikkustega 4, 10 ja 16 suurenes sulamisentalpia ΔH_f alküülahela pikenemisega. [2] $[C_n\text{mim}]\text{Br}$ soolade puhul suurenes sulamistemperatuur T_m järjekorras $C_{10} < C_4 < C_{16}$. See on kooskõlas suundumusega, mida on täheldatud alküülalendatud imidasooliumi ioonsete vedelike puhul, ahela pikenemine nullist kümneni ($n = 0$ kuni $n = 10$) vähendab esialgu sulamissoojust, millele järgneb pidev sulamistemperatuuri suurenemine, kui ahela pikkus on üle $n = 8-10$ van der Waalsi jõudude mõjul. [2]

On uuritud ka $[C_{16}\text{mim}]^+$ katioonidega ioonsete vedelike kasutamist PCM-ina ning leiti, et sahhariidi analoogi $[C_{16}\text{mim}][\text{sac}]$ sulamisentalpia on 110 J/g temperatuuri 55 °C juures. Märkigi, et faasikäitumine on keerulisem, kõigepealt tekib vedelkristalliline faas, seejärel toimub täielik sulamine. Sarnast nähtus täheldati ka $[C_{16}\text{mim}]\text{Cl}$ (Joonis 1.3) puhul ning see on tüüpiline alküülimidiasooliumi sooladele, mille süsinike arv on suurem kui 12. On uuritud ka lühemate, ahela pikkusega 4-10, 1-alküül-3-metüülimidiasoolium sahhariitide kasutamist TES-ides (soojusenergia salvestamisel) faasimuutuseta soojuse salvestamisel, kuna need on soolad, millel on kõrge erisoojus ning on samas toatemperatuuril vedelas olekus. [2]

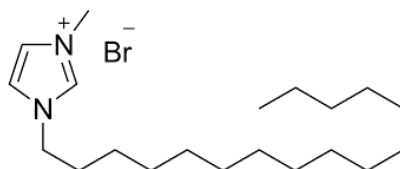
Biswa jt on uurinud 1-alküül-3-metüülimidiasooli ioonsete vedeliku faasilist käitumist seotult erinevate rasvhapete anioonidega. Kuigi nende uuring ei keskendunud nende TES-ides kasutamisele, leidsid nad, et 1-detsüül-3-metüülimidiasoolium palmitaadi ($[C_{10}\text{mim}][C_{16}\text{OO}]$) sulamisentalpia temperatuuril 61 °C on 120 J/g. Autorid kasutasid molekulaarstruktuuri ja ioonipaaride interaktsioonide uurimiseks tihedusfunktsionaalseid meetodeid ning leidsid, et domineerivaks katiooni-aniooni interaktsiooniks on vesinikside, kus teisel kohal asuv süsiniku prooton ja katioonis oleva 3-metüülrühma prooton moodustavad kumbki vesiniksideme hapnikuaatomiga aniooni

rühmal. Ilmselt on vesiniksideme ja van der Waalsi jõudude ühise panuse tõttu [C₁₀mim][C₁₆OO] suhteliselt kõrge sulamisentalpia. [2]

Kui võrrelda [C₁₀mim][C₁₆OO] ja [C₁₀mim]Br, (ΔH_f on vastavalt 120 J/g ja 67 J/g), näib, et Br⁻ asendamine palmitaadiga toob kaasa sulamisentalpia väärtuse kahekordistumise. Tulevikus plaanitakse uurida, kas kõrgemat sulamisentalpiat on võimalik saavutada, asendades Br⁻ palmitaadiga [C₁₆mim]Br-s (Joonis 1.4) (või teiste rasvhapetega mistahes muu pika ahelaga alküülasendatud imidasooliumhalogeniidi sooladega, millel on kõrge sulamisentalpia), sest pika ahelaga rasvhapetel põhinevad materjalid on orgaanilist päritolu ja üldiselt mittetoksilised. Ka teised uuringud on näidanud imidasooliumi põhistes ioonsetes vedelikes vesiniksideme suurt rolli nende sulamisentalpia suurendamisel. Erinevused sulamisentalpiates 2-metüülitud ja 2-metüülimata analoogsete imidasooliumsoolade vahel võivad ulatuda kuni 79 %. [2]



Joonis 1.3 1-alküül-3-metüülimidasoolium kloriid [C₁₆mim]Cl [8]



Joonis 1.4 1-detsüül-3-metüülimidasoolium bromiid [C₁₆mim]Br [9]

Dikatioonsed imidasoolil põhinevad ioonsed vedelikud

Teised imidasoolil põhinevad aprotiilistele ioonsetele vedelikele keskendunud uuringud on vaadanud dikatioonsetele imidasooli katioonidele, kus kaks katioonset imidasoola fragmenti on eraldatud alküüllinkerahelaga (alkyl linker chain). Kuigi andmeid nende ühendite kohta on vähe, võimaldavad dikatioonsed ioonsed vedelikud muuta termilisi omadusi alküüllinkerahela pikkuse suurendamisega mõlema katioonse osa asendamise teel pika ahelaga alküül- või muude funktsionaalrühmadega. Lisaks on viimased uuringud näidanud, et dikatioonsed ioonsed vedelikud on termiliselt stabiilsemad ning need on vähem toksilised kui monokatioonsed imidasoola ioonsed vedelikud. Samuti on nende sulamissoojus üldiselt kõrgem kui monokatioonsetel analoogidel. Selle põhjuseks on nende ühendite katioonide ja anioonide suurenenud elektrostaatiline ja

vesiniksideme vastastikmõju. Sarnaselt monokatioonsetele ioonsetele vedelikele on 2-metüülimidasooliumi derivaatidel tavaliselt madalam sulamisentalpia, kuna imidasooliumi katioonide teisel positsioonil oleva süsiniku prootoni vesiniksideme vastasmõjud puuduvad. Erinevalt monokatioonsetest imidasooliumipõhistest ioonsetest vedelikest langetab metüülimine C2 süsiniku juures materjalide sulamistemperatuuri. [2]

On täheldatud, et elektronegatiivsete funktsionaalrühmade lisamine imidasoolile suurendab sulamisentalpiat. Zhang jt on uurinud erinevate funktsionaalrühmadega külgahelate mõju dikatioonsetele imidasooli ioonsete vedelike termilistele omadustele. Külgahela asendamine funktsionaalrühmaga, mis on võimeline looma vesiniksidemeid, suurendab sulamisentalpiat. Viiest nende poolt uuritud funktsionaalrühmast, milleks olid vinüül, karboksüül, etüül, eeter ja tsüanometüül, oli kõrgeim sulamisentalpia vinüüli sisaldaval derivaadil $[C_4(C_2H_3im)_2]Br_2$ ($\Delta H_f = 159$ J/g). [2]

Liu jt uurisid geminaalseid dikatioonseid ioonseid vedelikke, kus imidasooli teine lämmastik asendati metüülrühmaga. Leiti, et aniooni laengu hajuvusel on märkimisväärne mõju sulamisentalpiale. [2] Kooskõlas teiste sarnaste uuringutega leidsid autorid, et vähem hajutatud anioonid suurendasid soolade soojusenergia salvestamise tihedust. Leiti, et uuritud geminaalsetest dikatioonsetest ioonsetest vedelikest on kõrgeim sulamisentalpia $[C_4(C_2H_3im)_2]Br_2$ -l, mis sulab 135 °C juures entalpiaga 159 J/g. Energia salvestustihedus on 283 MJ/m³, mis on võrreldav teiste soojusenergia salvestamiseks kasutatavate materjalidega. Hetkel ei ole veel andmeid, mitut termilist (soojuse salvestamise) tsükli antud ioonne vedelik talub ilma oma termilisi omadusi muutmata. [2]

Teised aprotiilsed ioonsed vedelikud

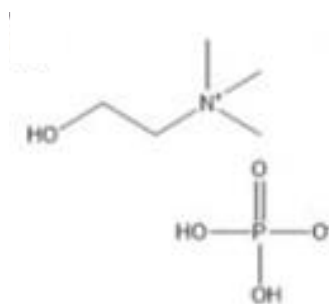
Kuigi termofüüsikalised andmed näitavad, et imidasoolil põhinevad ioonsed vedelikud on sobilikud faasimuutusega soojusenergia salvestamiseks, on nende toksilisus ja täielik biolagunevus muret tekitavad. Mõlemad omadused võivad saada takistuseks suurte koguste tootmisel ja turustamisel.

Alternatiivina on uuritud koliini katioonil põhinevaid ioonseid vedelikke, mille tootmine on odav ning nad on keskkonda sobivad ja mittetoksilised. Parajo jt on uurinud koliinipõhiste ioonsete vedelike termilisi omadusi. Nad käsitlesid oma uuringus kolme erinevat koliinipõhist ioonset vedelikku, milleks olid koliiniumdivesinikfosfaat ([ch][dhp]), koliiniumtosülaat ([ch][tos]) ja koliiniumatsetaat ([ch][ac]). Nad leidsid, et sulamistemperatuurid olid vastavalt 123 °C, 105 °C ja 86 °C, sulamisentalpia oli

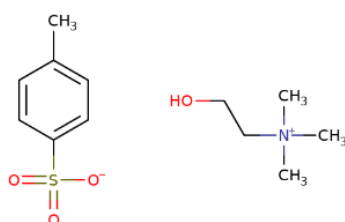
kõrgeim koliiniumatsetaadil, 106 J/g ning samuti oli suurim soojusmahtuvus samal ainel. Põhjuseks peavad autorid nii koliini kui ka atsetaadi võimet luua vesiniksidemeid. Teise kahe aine sulamisentalpia oli madalam, koliiniumvesiniksulfaadil kõigest 6 J/g. [2]

Ionsete vedelike omadused sõltuvad suuresti nende koostises olevatest funktsionaalsetest rühmadest. Eeterrühma lisamine on näiteks vähendanud sulamistemperatuuri, sest takistab ionide tihedat pakkimist. Samas mahukate sümmeetriliste rühmade lisamine suurendab sulamistemperatuuri ja termilist stabiilsust. Fosfooniumil põhinevad, eriti tetraarüülfosfooniumil põhinevad ioensed vedelikud on näidanud väga head termilist stabiilsust isegi üle 400°C juures, samas kui nende sulamistemperatuur jääb vahemikku 100 – 150 °C. Sellised omadused muudavad need väga perspektiivseteks päikesesoojuse ja liigse tuuleenergia salvestamise rakendustes. [2]

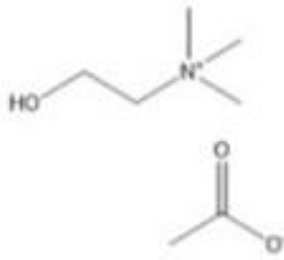
Samuti on täheldatud, et asendusrühma asend (*orto*, *meta*, *para*), mängib rolli sulamistemperatuuri puhul. Näiteks on märgitud, et fenoksüfenüülrühma liigutamine *orto*-asendist *para*-asendisse vähendab nii sulamistemperatuuri kui ka entalpiat. [2]



Joonis 1.5 Koliiniumdivesinikfosfaat [10]



Joonis 1.6 Koliiniumtosülaat ([ch][tos]) [11]



Joonis 1.7 Koliiniumdivesinikfosfaat [10]

Kirjanduse põhjal võib ionsete vedelike omaduste ja kasutamise eeliste kohta teha järgmised järeldused

- Ionsete vedelike eelised sellistes rakendustes on madal lenduvus, kõrge termiline stabiilsus ja suur elektrijuhtivus.
- Ionsete vedelike omadused on disainitavad vastavalt tehnoloogia vajadusele.
- Ionsete vedelike omadusi mõjutavad alküülahela pikkus ning vastav kationide ja anioonide komplekteerimine.
- Ioonsete vedelikud on sobilikud oma omaduste poolest soojusenergia salvestamiseks.
- Võttes arvesse keskkonnaohutust, on mõistlikum kasutada prootilisi ioonsete vedelike soojusenergia salvestamiseks.

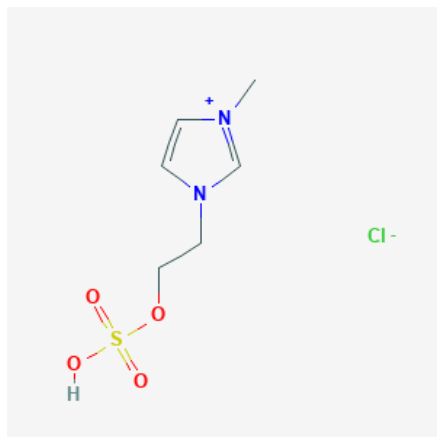
1.2 Ionsete vedelike rakendused

Ionsete vedelike mitmekülgsed omadused, mida on võimalik varieerida vastavalt vajadusele ja kasutuseesmärgile annavad võimaluse kasutada neid ained väga erinevates valdkondades. Antud peatükis tutvustatakse lühidalt ionsete vedelike rakendusvaldkondi.

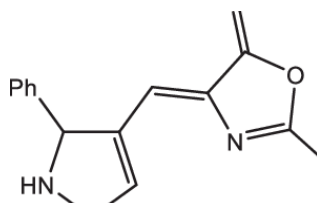
Keemia- ja materjalitehnoloogia

Ioonsete vedelike saab kasutada paljudes keemiavaldkondades. Näiteks sobivad osad ioonsete vedelikud katalüüsiks, reaktsiooni läbiviimise keskkonnaks ning samuti ainete sünteesiks. Ioonsete vedelikud võimaldavad lahustada teatud metallisoolasid, mis on kasulik metallitööstuses. Samuti saab teatud ioonsete vedelikega lahustada erinevaid polümeere nagu tselluloosi ja kitiini ning orgaanilisi ühendeid nagu süsivesinikke, benseeni ja tolueni, mida tavalised lahustid ei ole võimelised lahustama. [12]

Katalüsaatoritena kasutatakse näiteks 1-metüül-3-(2-(sulfooksü)etüül)-1 H-imidasool-3-iumkloriidi (*1-methyl-3-(2-(sulfooxy)ethyl)-1H-imidazol-3-ium chloride*) (Joonis 1.8) ja 4-arülideen-2-fenüül-5(4H)-oksasolooni (*4-arylidene-2-phenyl-5(4H)-oxazolones*) (Joonis 1.9), mis on olulised mitmesuguste bioaktiivsete molekulide ja peenkemikaalide sünteesil Erlenmeyeri reaktsioonis. [13]



Joonis 1.8 1-metüül-3-(2-(sulfooksü)etüül)-1 H-imidasool-3-iumkloriid [14]



Joonis 1.9 4-arilideen-2-fenüül-5(4H)-oksasoloon [15]

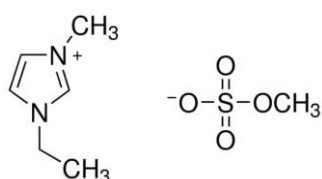
Ravimitööstus

Ionseid vedelikke on kasutatud ka farmaatsia- ja meditsiinitööstuses lahustitena. Nad on tõestanud juba oma potentsiaali lahustina paljude lahustumatute või raskesti lahustuvate ravimite lahustamisel nende koostamise ja manustamise jaoks. Ioonsetel vedelikel on potentsiaali lahendamaks paljude tahkete ravimitega seotud probleeme nagu madal lahustuvus, stabiilsus ja biokättesaadavus (*bioavailability*). [15]

Ioonsed vedelikud on näidanud häid tulemusi ka resistentsete ja biokilet moodustavate mikroorganismide kasvu inhibeerimisel. [C₁₆mim][Cl] on madalate kontsentratsioonide juures pärssinud tugevalt multiresistentse *Candida tropicalis*'e kasvu. 1-alküül-3-metüülimidasooliumkloriidid, -bromiidid ja -jodiid on olnud aktiivsed nii planktoni- kui ka biokilebakterite ja seente suhtes ning asolaadianioonidega ammoniumioonsed vedelikud on tugevad antibakteriaalsed ja seenevastased ained. [16]

Vetikatööstus

Üks võimalus ionsete vedelike kasutamiseks vetikatööstuses on nende kasutamine kasvu stimulaatorina. On leitud, et mõned ioonised vedelikud suurendavad vetikate kasvu kiirust ning võivad aidata kaasa nende biomassi suurendamisele. Samuti on leitud, et ionsete vedelike kasutamine vetikate ekstraheerimisel ja isoleerimisel võib olla tõhusam kui traditsiooniliste lahustite kasutamine. Mõned ioonised vedelikud võivad lahustada rohkem vetika biomassi kui tavalised lahustid ning neid on võimalik taaskasutada, vähendades seeläbi jäätmete hulka. Wahidini jt uuringud on näidanud, et 1-etüül-3-metüülimidazooliummetüülsulfaadi kasutamine ekstraheeriva lahustina võimaldab *Nannochloropsis* biomassi töötleda *in situ* meetodil ühe etapina biodiisli tootmisel. [17]



Joonis 2. 1-etüül-3-metüülimidazooliummetüülsulfaat [18]

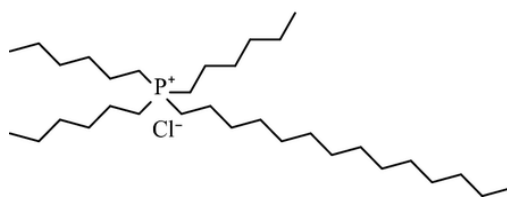
Jäätmekäitlus

Ioonseid vedelikke kasutatakse laialdaselt sünteetiliste materjalide, plastide ja metallide ümbertöötlemisel, kuna need võimaldavad kiiret ja tõhusat lahustumist ning separeerimist. Plastide ja polümeeride ümbertöötlemisel võivad ioonised vedelikud olla efektiivsed polümeeride lahustamisel ning nende eraldamisel segust. See võimaldab plastitööstustel korduvkasutada polümeere ning vähendada seeläbi plastijäätmete hulka. [19]

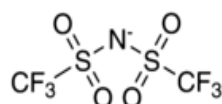
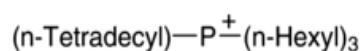
Koos tehnoloogia arenemisega on suurenenud ka nõudlus maapõuest pärinevate metallide järele. Elektroonikajäätmed ehk e-jäätmed tekivad seadmete kasutusaja lõppedes ning vajavad saastamise/reostamise vältimiseks spetsiaalset kõrvaldamist ning ringlusse võtmist. Metallide lahustamine on hüdrometallurgilises protsessis esimene etapp, kus lahutina kasutatakse erinevaid ioonseid vedelikke. On leitud, et ioonised vedelikud suudavad separeerida märgataval määral kulda, vaske, hõbedat, pliid ning vaske. Tulenevalt ionsete vedelike omadustest on ringlusesse võetud ka liitiumioonakusid. [20]

Hinnanguliselt on mobiiltelefonides ligikaudu 70 korda rohkem kulda kui kullamaagis, seetõttu on kasumlikum toota kulda e-jäätmetest kui kaevandatavast maagist. Fosfooniumipõhiseid ioonseid vedelikke Cyphos-101 ja Cyphos-109 on kasutatud

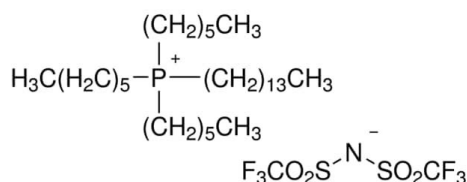
edukalt hõbedat ja kulla ekstraheerimiseks happelistest lahustest, millega antud elemendid eemaldatakse elektroonikajäätmetest. Wang jt testisid 2019. aastal kolme uutset ioonset vedelikku ning tegid kindlaks, et [EtbetmMor][Tf₂N]-I (*Trihexyl(tetradecyl)phosphonium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide*, *Triheksüül(tetradetsüül)fosfooniumbis(trifluorometaansulfonyl)amiid*) on kõige suurema efektiivsusega kulla ekstraheerimisel happelisest kloriidkeskkonnast anioonvahetusreaktsiooniga. Selle protsessiga suudeti ekstraheerida kuni 97,8 % kulda ning osaliselt oli võimalik seda teha ka metallide segalahusest. Kuld eemaldati ioonse vedeliku faasist oksaalhappega sadestamise teel. Lisaks on [EtbetmMor][Tf₂N] kergesti ringlusesse võetav, tänu sellele muutub protsess keskkonnasõbralikumaks. [21]



Joonis 1.10 Cyphos-101 [23]



Joonis 1.11 Cyphos-109 [24]



Joonis 1.12 Triheksüül(tetradetsüül)fosfooniumbis(trifluorometaansulfonyl)amiid [EtbetmMor][Tf₂N] [22]

Tuumkütused ja elektrokeemia

On uuritud tuumkütuste taaskasutust ning jääkide väärimist ioonvedelike abil. Ioonseid vedelikke on uuritud ka kütuseelementide valmistamisel ja töötlemisel, näiteks kasutatud tuumkütuse rikastamise ja töötlemise protsessides. Ioonsete vedelike kasutamisel on eeliseks nende võime eraldada uraani- ja plutooniumisoolasid teistest radioaktiivsetest jäätmetest, mis muudab nende käitlemise lihtsamaks ja vähem ohtlikuks. Näiteks võivad ioonised vedelikud aidata kaasa kütuseelementide valmistamise protsessi optimeerimisele, kuna neil on võime lahustada ja eraldada kütuseelementide komponente.

Kõikide tuumkütusetsüklis osalevate ainete puhul on oluline, et nad oleksid kiirgusstabiilsed. Uuringud on näidanud, et teatud ioonsed vedelikud, nagu näiteks 1-,3-dialküülimidasooliumnitraadi ja 1-,3-dialküülimidasooliumkloriidi vastupidavus igasugusele kiirgusele on parem kui PUREX ümbertöötlemismeetodil (peamine tuumkütuse jääkide ümbertöötlemise meetod, ingl k *plutonium uranium reduction extraction*) kasutataval ainel. Vaatamata oma tööstuslikule kasutamisele ei sobi PUREX-protsess paljudele kaasaegsetele kütusetüüpidele (inertmaatriksoksiid, karbiid, metall jne), mida kasutatakse IV põlvkonna tuumareaktorites. Seetõttu on huvi mittevesi- või pürokeemilise ümbertöötlemise meetodite vastu tõusuteel, kusjuures kõige lootustandvamad on kõrgel temperatuuril sulatatud soola tehnoloogiad.

Sulasooladel on mitmeid eeliseid alustades kiirgus-, ja termilise stabiilsusega ning suure lahustuvusega, kuid kõrgetel töötemperatuuridel on sellised protsessid väga energiamahukad ning tulenevalt kõrgest temperatuurist ohtlikud. Ioonsete vedelike kasutamine kasutatud tuumkütuste ümbertöötlemisel kõrgetel temperatuuridel sulatatud soolade asemel võib aga täita enamiku „roheline keemia“ põhimõtetest. [23]

Keskkonnatehnoloogia

Ioonvedelikke on uuritud ka keskkonnauuringute raames, näiteks raskemetallide eemaldamiseks vee- ja pinnaseproovidest. Kirjanduses on laialdaselt kirjeldatud ionsete vedelike kasutamist värvainete, metalliioonide, orgaaniliste ainete ja muude saasteainete eemaldamiseks olme- ja tööstusreoveest. Teostatud uuringutes käigus selgus, et ioonsed vedelikud suudavad reoveest eemaldada värvaineid ja fenoole efektiivsusega üle 90 %. Vees olevatest raskmetallidest, nagu kaadmium, vask ja tsink, suudeti eemaldada kuni 99 %. Reovees olevad saasteained saab eraldada ekstraktsioonil ionse vedelikuga. Hiljem saab ionfaasis olevaid saasteaineid eraldada näiteks hüdrofoobse faasi tsentrifuugimisel või mehaanilise eemaldamisega membraanide või vaikude abil.

Teiseks võimaluseks on saasteainete otsene lagundamine. Näiteks saab klooripõhiseid saasteaineid fotolüütilise lagunemise teel lagundada. Oluline on ka ionse vedeliku puhastus (regenereerimine) peale saasteainete eemaldamist reoveest. Naatriumhüdroksiidil põhinev pesemine suudab puhastada kuni 97 % ionsest vedelikust. [24]

Energiatehnoloogia

Ioonsetel vedelikel on oluline roll energiatehnoloogias ja soojusenergia salvestamisel tänu oma stabiilsusele ja võimele lahustada erinevaid ühendeid. Ioonsete vedelike kasutamine energiatehnoloogias hõlmab nende kasutamist elektrolüütidenä patareides ja akudes, kütuseelementides ja päikesepatareides, samuti ka katalüsaatoritena keemilistes protsessides. Lisaks sellele kasutatakse ioonseid vedelikke soojusenergia salvestamisel, mis on eriti oluline taastuenergiaallikate, nagu päikese- ja tuuleenergia, kasutamisel. Salvestatud soojusenergiat võib hiljem konverteerida elektrienergiaks, kui vajadus tekib. Ioonsete vedelike kasutamise eelised hõlmavad nende head termilist ja keemilist stabiilsust, madalat lenduvust ja head lahustuvust erinevates ühendites. Seetõttu on nad muutumas üha olulisemaks energiatehnoloogia valdkonnas.

Kokkuvõtteks

Ioonsed vedelikud on leidnud tänu oma spetsiifilistele omadustele rakendamist paljudes erinevates tehnoloogiates. Käesolev bakalaureusetöö keskendub ioonsete vedelike kasutamisele energiatehnoloogias, täpsemalt ioonsete vedelike potentsiaalile energia ja soojusenergia salvestamisel.

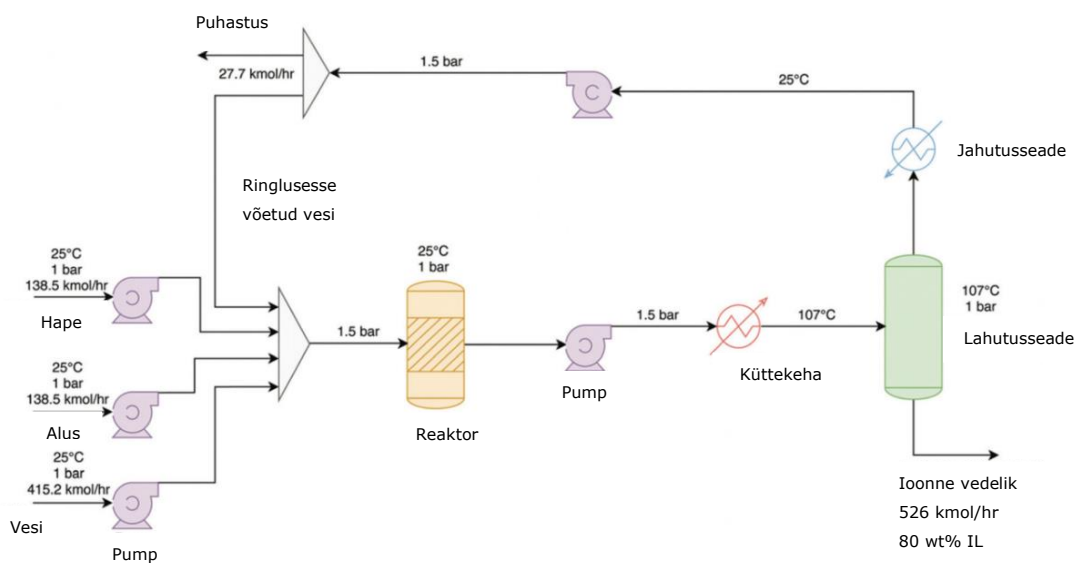
1.3 Ioonsete vedelike süntees ja tootmine

Ioonseid vedelikke kasutavad tehnoloogiad suudavad konkureerida alternatiivsete tehnoloogiatega nii kulude kui ka efektiivsuse osas. Kuid ioonsete vedelike kaubanduslikke rakendusi saab kasutada vaid siis, kui on olemas jätkusuutlikud ja mõõdetavad sünteesiprotsessid. Järgnevalt esitatakse lühidalt ioonsete vedelike sünteesi ja tootmise põhimõtted.

Sageli põhinevad tööstuslikes protsessides toodetavad ionsed vedelikud tuntud sooladel nagu näiteks tetraalküülfosfooniumjodiid. Ülesandespetsiifiliste ioonsete vedelike jaoks on vaja välja töötada keerukamad süsteemid, mis mõjutab otseselt ioonsete vedelike hinda, sest süntees nõuab rohkemaid etappe. Mõnel juhul võib suuremat tootmist piirata ka lähteaine kättesaadavus, mõjutades samuti otseselt sünteesi hinda. Enamasti on aga tuntud anioonid kättesaadaval metallisoolade või hapete kujul. Suurenev ioonsete vedelike tootmine aitab kaasa nende laiaulatuslikule uurimisele ja termiliste omaduste kindlaks tegemisele. Praeguse hinnangu järgi on kaubanduslikult kättesaadavad kuni 500 ioonset vedelikku koguses 1 g kuni 10 kg,

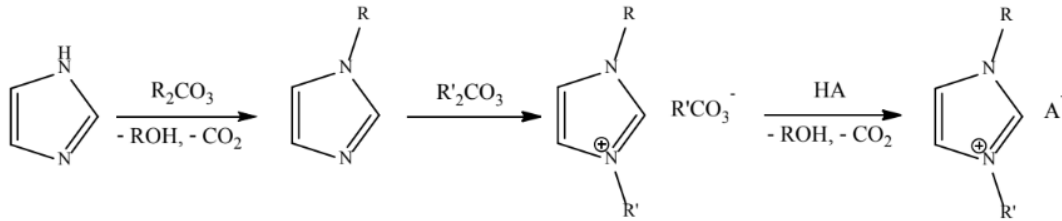
massiga 10 kg kuni 1000 kg on kättesaadavad parkümmend ning koguseliselt rohkem kui 1 tonn on võimalik saada 10 ioonset vedelikku. [25]

2014. aastal leidsid Chen jt, et prootilistel ioonsetel vedelikel on kaubanduslikku elujõulisust suuremahuliste ioonsetel vedelike põhinevate protsesside jaoks, hinnates trietüülammooniumvesiniksulfaadi [TEA][HSO₄] tootmiskuludeks 1,24 \$/kg, mis on odavam paljudest tavalistest orgaanilistest lahustitist (nt atsetoon ja etüülatsetaat). Nad leidsid, et "intensiivistatud" protsess, milles kasutatakse suure kontaktpindalaga läbivoolureaktoreid (*flow reactor*), on energeetiliselt soodsam võrreldes tavaliste protsessidega, milles kasutatakse skaleeritud laboritingimusi. Baaqeli jt järeluuring parandas seda tootmisprotsessi veelgi ning [TEA][HSO₄] tootmise maksumuseks oli siis vaid 0,78 \$/kg. Selle uuringu käigus modelleeriti ka selle ioonse vedeliku tootmise keskkonnakulusid, leides, et see on keskkonnale vähem kahjulik kui atsetooni või glütserooli tootmine, millest viimast peetakse tavaliselt "roheliseks" lahustiks. Jõuti järeldusele, et selle protsessiga saab toota ka teisi prootilisi ioonseid vedelikke, mis moodustuvad Brønsteadi happe/aluse neutraliseerimisreaktsioonide käigus. [2]



Joonis 1.13 Baaqeli jt poolt täiustatud [TEA][HSO₄] tootmise skeem [2]

Proionic töötas hiljuti välja uudse ioonse vedeliku sünteesimeetodi, mis suudab praegu toota suurusjärgus mõni tonn ioonset vedelikku. CBILS® meetod (karbonaadil põhinev ioonse vedeliku süntees) on täielikult halogeenivaba (<5 ppm) ja seda saab muu hulgas kasutada ka puhta imidasooliumi-, pürrolidiiniumi- ja fosfooniumipõhiste ioonsete vedelike tootmiseks.



Joonis 1.14 CBILS® meetod imidasooliumil põhineva ioonse vedeliku tootmiseks [25]

Soovitud 1-alküülimidasool sünteesitakse 1H imidasooli või tertsiarse fosfiini/amiini alküülimisel süsihappe dialküülestriga (R_2CO_3) temperatuuril kuni 130 °C. Seejärel lastakse 1-alküülimidasool reageerida täiendava R'_2CO_3 liigiga alkohollahustis ($R'OH$) temperatuuril 100–150 °C, et saada 1,3-dialküülimidasooliumalküülkarbonaat. Viimases etapis sisestatakse valitud anioon tiitrimise teel mis tahes Brønsted'i happega, mille pKa on alla üheksa, hüdrolüüsidest alküülkarbonaadi aniooni ja andes lõpptoote, mida saab puhastada lihtsalt selle aurustamisega. Alkoholi ja CO_2 kõrvalsaadusi saab taaskasutada R_2CO_3 -ks, tagades sedasi jäätmevaba protsessi ja tootmise. Samuti on näidatud, et see protsess võib toimuda pidevalt. Pidevad meetodid kujutavad endast säästvat ionsete vedelike sünteesimeetodit, millel on parem soojus-/massiülekanne ja protsessi intensiivsus, kuna seda saab rakendada katkestusteta pikema aja jooksul.

Solvionic toodab suure puhtusastmega ioonseid vedelikke katalüüsi, pinnaviimistlus- ja energiasalvestusrakenduste jaoks. Nende 2021. aasta prognoosi järgi pidid nad tootma 1,5 tonni ioonseid vedelikke kuus ning 2023. aastal pidi maht kasvama 50 tonnini kuus. Sellega loodavad nad tuua ionsete vedelike hinnad kuni 10 korda madalamale.

Ionsete vedelike tuntud puuduseks on nende kõrge hind. Samas võib ionsete vedelike kasutamine erinevates protsessides kaasa tuua suuri eeliseid nagu katalüsaatori ja lahusti ringlusesse võetavuse parandamine, ainete suurem eraldusvõime, reaktsioonikiiruse kasv, tuues nii majanduslikku kasu muudes valdkondades.

Paljudes elektrokeemilistes rakendustes kasutatava bistriflimiidaniooni $[NTf_2]^-$ sünteesiks on vaja 37 etappi selle sünteesiks. Suur etappide arv tarbib palju energiat ning vähendab selle läbi aine keskkonnasõbralikkust, seega ei ole võimalik selle hinda vähendada, vaid tuleb leida alternatiiv. Aprotiiliste ionsete vedelike alternatiivina on võimalik kasutada protiilisi ioonseid vedelikke, mille süntees on lihtsam ning tänu sellele ka keskkonnasõbralikum ja odavam. [25]

Kokkuvõtteks

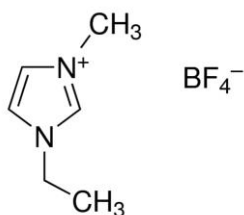
Ioonsete vedelike kasutamine on võrreldes teiste ainete kasutamisega konkurentsivõimeline, kuid tööstuslikes protsessides kasutatavad ioonsed vedelikud põhinevad praegusel ajal enamasti tuntud sooladel. Prootiliste ioonsete vedelike süntees on lihtsam, keskkonnasõbralikum ja odavam alternatiiv aprootilsetele ioonsetele vedelikele.

1.4 Ioonsete vedelike kasutamine energiatehnoloogias

Üks olulisemaid rakendusuringute valdkondi on ioonsete vedelike kasutamine energiatehnoloogias. Maailmas on suurenev nõudlus puhta ja säästva energia, eriti energia salvestamise ja muundamise järele. Ioonsete vedelike omadused on selleks sobivad.

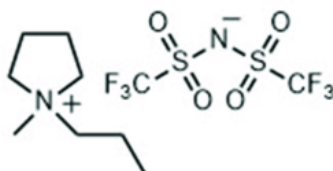
Praegu on ioonsed vedelikud kasutusel elektrolüütidena liitiumakudes ja kütuseelementides, mille laialdasem kasutusvaldkond on hübriid- ja elektriautod ning kütuseelementidega sõidukid. [3]

Suure keemilise, termilise ja elektrokeemilise stabiilsuse ning madala aururõhu tõttu on ioonseid vedelikke hakatud laialdasemalt kasutama elektrilise kaksikkihi kondensaatorites, patareides ning madalatel temperatuuridel töötavates kütuseelementides. Need omadused tagavad töökindluse ning hoiavad ülekuumenemisel või ülelaadimisel ära vooluallika plahvatused. Võrreldes vesikeskkonnaga ei toimu ioonse vedeliku keskkonnas laias potentsiaalivahemikus metalli- ega süsinikelektroodi elektriliselt laadides elektroodil reaktsioone. Kui võrrelda vesikeskkonda EMImBF₄-ga (*1-Ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate*) on süsinikelektroodi potentsiaalivahemik kaks korda suurem kui vesilahustel baseeruvates elektrolüütides. See on võrreldav laialdaselt kasutusel oleva atsetonitriilil põhinevate elektrolüütidega, mis on aga keskkonnale ohtlikud ning vajavad asendamist keskkonnasõbralikumate ainetega, milleks võiksid olla ioonsed vedelikud. [26]



Joonis 1.15 1-etüül-3-metüülimidasooliumtetrafluoroboraat EMImBF₄ [27]

Ionseid vedelikke on võimalik geelistada neid polümeeridega segades ning seejärel saadakse nn ioongeelid. Ioongeele on võimalik kasutada akudes elektrolüütidena, ioonsed vedelikud on neid piiratud polümeermaatriksiga ning see aitab vältida elektrolüüdi lekke tekkimist ning muudab aku seeläbi ohutumaks. Ioongeelide kasutamist liitumpatareides on uuritud palju, näiteks Passerini jt valmistasid ioongeele, mis koosnesid polüetüleenoksiidist, Li[TFSA]-st ning toatemperatuuril olevast ionsest vedelikust [C₃mpyr][TFSA]. Töökäigus näitasid nad sellise aku tööd 40 °C juures. [3]



Joonis 1.16 [C₃mpyr][TFSA] [28]

Perovskite päikesepatareisid (PSC) on viimastel aastatel laialdaselt uuritud tänu nende suurele võimsuse muundamise efektiivsusele (kuni 25,2 %) ja madalale lähteainete ja tootmiskuludele. PSC-d on tavaliselt konstrueeritud n-tüüpi elektronide transpordikihiga ja p-tüüpi aukude transpordikihiga, mis on ühendatud hübriidhalogeniidperovskiidki kihiga.

Imidasooliumil põhinevad ioonseid vedelikke on lisatud lahustiteks elektrolüütidele stabiilsuse parandamiseks värvitudlikes päikesepatareides. Samuti on ionsetel vedelikel oluline roll homogeenise tuuma moodustamisel, pinnadefektide muutmisel ja energiataseme reguleerimisel mõjutades sedasi PSC väljade kristallide kasvu ning laengu/energia transportimise kineetikat. Cao jt on uurinud erinevate ionsete vedelike mõju perovskiidkihtile ning leidnud, et tetrafenüülfosfooniumjodiid (TPPI) ja kloriid (TPPCI) olid perovskiidkihtile kristallilisuse ja pinnakatte suurendamisel kõige tõhusamad. [29]

Viimastel aastatel on märkimisväärselt suurenenud huvi superkondensaatorite vastu. See on tingitud nende kiirest laadimis- ja tühjendamiskiirusest, millega kaasneb suurem võimsus ja pikem tööiga võrreldes kütuseelementide ja akudega. Uudsetes superkondensaatorites kasutatakse poorse süsiniku asemel lämmastikuga legeeritud süsinikku (NDC). NDC-d pakuvad täiendavat salvestamise mehhanismi, milles laeng salvestatakse kiire pinnareaktsiooni kaudu. Lämmastiku kaasamine süsinikvõresse muudab süsinikmaterjalide hüdrofoobset pinda ning muudab seeläbi pinna märguvamaks suurendades sedasi erimahtuvust. Ioonsetest vedelikest saadud NDC-sid peetakse perspektiivseteks superkondensaatorite elektrodimaterjalideks. Ioonsetest vedelikust on NDC võimalik saada karboniseerimise, ioonsete vedelike matriitsi karboniseerimise või lisandiga ioonse vedeliku karboniseerimise teel. [3]

Esimese peatüki kokkuvõtteks võib öelda järgmist:

- Energiatehnoloogia rakendusvaldkonna jaoks on tähtsamaid ioonsete vedelike omadused madal aururõhk (vähendab plahvatusohtu ning keskkonnaohtlikkust) ning suur keemiline ja termiline stabiilsus.
- Ioonseid vedelike on võimalik sünteesida arvestades vastava tehnoloogia vajadusi.
- Prootiliste ioonsete vedelike süntees on lihtsam ja keskkonnasõbralikum kui aprotiiliste ioonsete vedelike süntees, see muudab ka tööstusliku tootmise kuluefektiivseks.
- Ioonsed vedelikud leiavad laialdast kasutust energiatehnoloogia valdkonnas.

2 SOOJUSENERGIA SALVESTAMINE

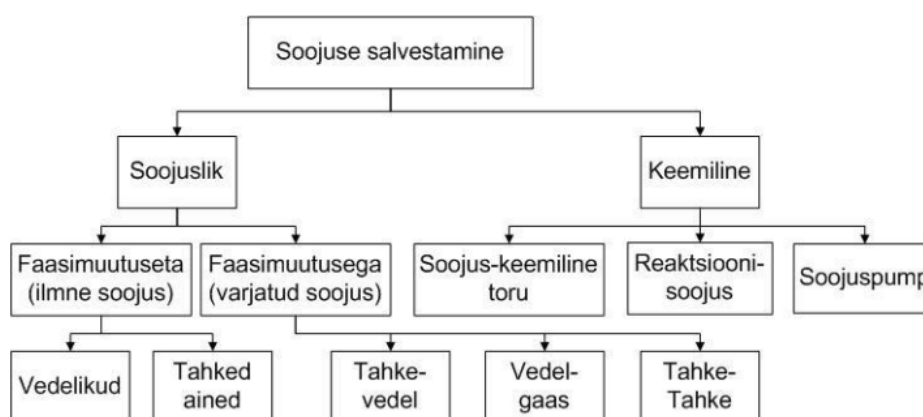
Arvestades suurenevat taastuvenergia vajadust ning seetõttu ka energia salvestusvõimsuste suurenemist tuleb välja töötada alternatiivsed ja keskkonnasõbralikud salvetustehnoloogiad. Eelnevas peatükis toodud ülevaate põhjal võib öelda, et ioonset vedelikud on selles valdkonnas esile kerkinud kui potentsiaalsed ained, mida on võimalik soojussalvestussüsteemides kasutada.

Käesolevas peatükis esitatakse lühiülevaade soojusenergia salvestamise võimalustest ning ioonsete vedelike kasutamisest soojusenergia salvestamisel. Samuti on käsitletud probleeme ja kitsaskohti, mis ioonsete vedelike kasutamisega kaasnevad.

2.1 Soojusenergia salvestamise võimalused

Energiat salvestatakse üldiselt mingil kujul, kas elektri või soojusena, et kasutada seda hiljem energiavajaduse katmiseks. Salvestamine aitab tasakaalustada tootmise ja tarbimise erinevusi ning kasutada efektiivsemalt energiatootmisseadmeid. Energiasalvestamise saab jagada kolmeks lihtsaks etapiks: salvesti täislaadimine ehk energia juurde andmine salvestisse, salvestamine ning salvesti tühjaks laskmine ehk energia ära kasutamine salvestist.

Soojusenergia salvestamiseks on väga erinevaid meetodeid ja rakendusi.



Joonis 2.1. Päikeselt saadava energia soojusena salvestamise võimalused [30]

Soojuse salvestamiseks juhitakse soojus salvestavale ainele, mis soojuse kasutamisel ainelt eemaldatakse.

Eristatakse madala- ja kõrgetemperatuurilist soojuse salvestamist. Esimene neist on temperatuuridel kuni 200 °C, teine temperatuuridel, mis on üle 200 °C. Madalatemperatuuriline soojussalvestamine leiab rakendust peamiselt hoonete kütte- ja jahutussüsteemides. Kõrgetemperatuurilist soojuse salvestamist kasutatakse tööstuses ning elektrijaamades.

Soojuse salvestamist võib klassifitseerida salvestusmehhanismi järgi (faasimuutuseta, faasimuutusega ning keemiline) või salvestuskäsituse järgi (aktiivne, passiivne). [30]

Faasimuutuseta ehk ilmne soojus ei ole varjatud kujul, vaid on kogu aeg tajutav. Kui ainet soojendatakse, siis selle temperatuur tõuseb ning keha või vedeliku siseenergia suureneb. Faasimuutuseta salvestussüsteemis on tavaliselt üsna lihtsa ehitusega ning odavad võrreldes teise soojussalvestussüsteemidega. Salvesti soojus on seotud materjali erisoojuse, massi ning temperatuuri erinevustega. Antud soojussalvestusviis on enimlevinud ning laialdaselt kasutusel veeboilerites, ahjudes ning hoonete küttesüsteemides.

Faasimuutuseta salvestites kasutatakse väga erinevaid tahkeid ning vedelaid materjale. Tabelis 2.1. on esitatud enamlevinud materjalide füüsikalised omadused.

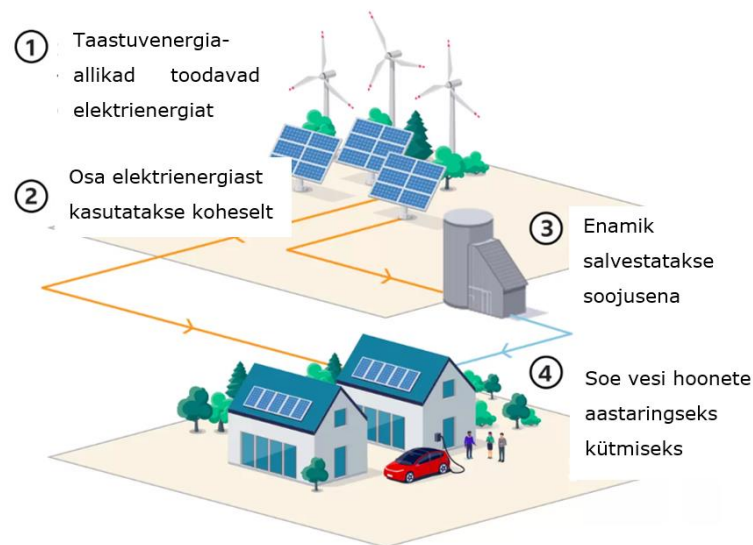
Tabel 2.1. Enamlevinud materjalide füüsikalised omadused

Materjal/Aine		Tihedus	Erisoojus	Mahuline salvestusvõime
		kg·m ⁻³	J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹	10 ⁶ J·m ⁻³ ·K ⁻¹
Tahke	Betoon	2000	880	1,76
	Graniit	2700	790	2,13
	Savi	1458	879	1,28
	Tellis	1800	837	1,51
	Teras	7840	465	3,68
	Maapind (kuiv)	1260	795	1,00
	Paekivi	2500	900	2,25
	Alumiiniumoksiid	3900	840	3,27
	Naatriumkarbonaat	2510	1090	2,73
Vedel	Vedel liitiumi sool	510	1300	0,66
	Vesi	988	4182	4,17
	Vesi-etüleenglükool 50/50	1050	3470	3,64
	Õli (mootori)	880	1880	1,65
	Etanool	790	1300	1,02
	Propanool	800	2500	2,00

Antud materjalidega soojussalvestussüsteemid on väga suured, süsteemis tekivad soojuskaod ning soojust saab salvestada ja väljastada mittekonstantsel temperatuuril.

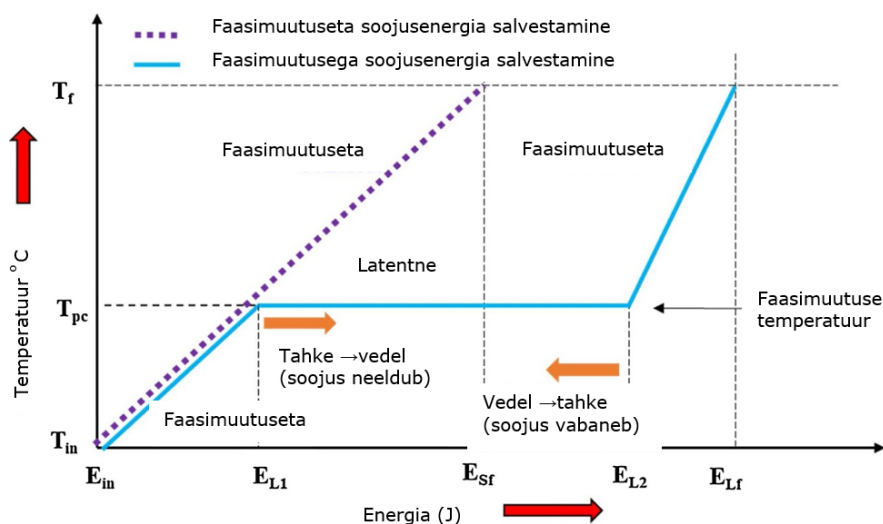
Üks uudsemaid tehnoloogiaid, mida faasimuutuseta salvestamiseks kasutatakse, on kasutusele võetud Soomes. Soojussalvestiks on teraskorpusest isoleeritud silohoidla, mis on täidetud ehitustööstusele mitte sobiva liiva ja soojusülekandevõimega. Maksimaalne temperatuur soojushoidlas on kuni 600 °C. Soojusvaheti tühjendatakse torudesse jaheda õhu laskmisega. Õhk soojeneb hoidlat läbides ning seejärel on seda võimalik kasutada vee muutmiseks auruks või kaugküttevõrgu soojendamiseks õhk-vee soojusvahetis. Liiva soojendamiseks kasutatakse madala hinnaga taastuvenergiaallikaid. [31], [32] Joonisel 2.2 on esitatud liivaaku tööpõhimõte.

Liivaaku tööpõhimõte



Joonis 2.2 Liivaaku tööpõhimõte [21]

Faasimuutusega soojussalvestamine (Joonis 2.3) ehk varjatud soojuse salvestamine põhineb aine faasimuutusel, see tähendab, et aine agregaatolek muutub protsessi käigus. Faasimuutusega salvestamise eeliseks on suurem energiatihedus kui faasimuutuseta salvestamisel. Mahu või massi ühiku kohta saab salvestada rohkem soojusenergiat. Samuti saab energiat salvestada ligikaudu konstantsel temperatuuril, mis on sama temperatuur, kus toimub faasimuutus. Faasimuutusega süsteemid on aga aeglased materjalide madala soojusjuhtivusteguri tõttu.



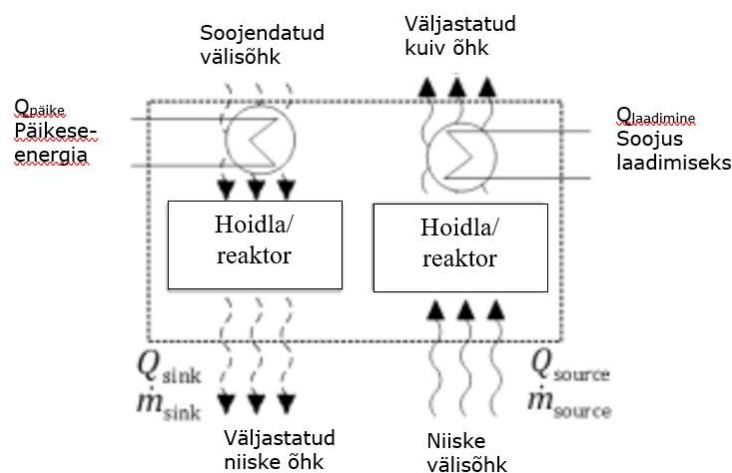
Joonis 2.3 Faasimuutusega soojusesalvestamise põhimõte [33]

Materjalid, mida faasimuutusega salvestamiseks kasutatakse jagatakse kolme peamisesse gruppi: orgaanilised, anorgaanilised ning eutektikumid. Orgaaniliste ainetena kasutatakse parafiine ning rasvhappeid. Rasvhapped võimaldavad kõrgemal temperatuuril soojuse salvestamist kui parafiinid, kuid nende maksumus on tööstuslikest parafiinidest kaks korda suurem. Anorgaaniliste ainetena kasutatakse soolahüdraate ning metalle. Metallide eeliseks on kõrge soojusjuhtivus võrreldes teiste faasimuutusega materjalidega, kuid nende suure massi tõttu ei ole need laialdaselt kasutusel. Eutektikumid on homogeenid segud, mille sulamistemperatuurid on madalamad kui segu koostisosadel.

Keemilise soojussalvestamise saab jagada keemilistel reaktsioonidel põhinevaks ning termokeemilisteks protsessideks. Keemiliseks salvestamiseks kasutatavate materjalide salvestusmaht on kõige suurem. Samuti on soojuskadud konvektsiooni ja kiirguse teel minimaalsed.

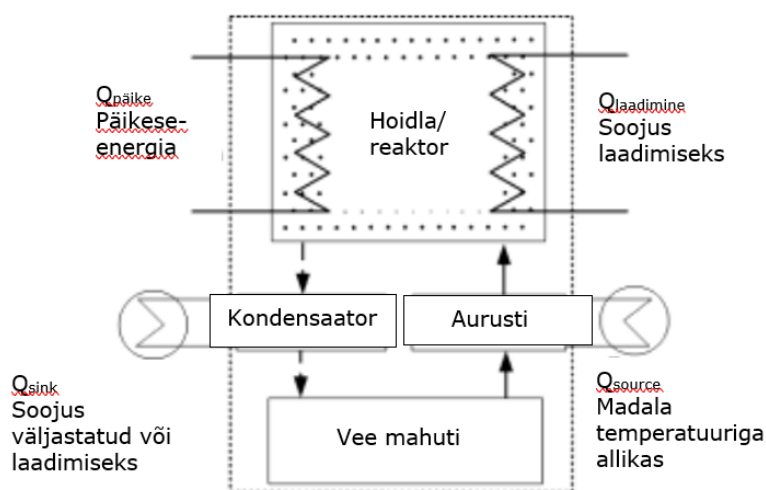
Keemiline salvestus põhineb keemiliste sidemete energial. Keemilisel salvestamisel antakse salvestisse soojust, millele järgneb endotermiline reaktsioon. Soojuse vabastamiseks toimub salvestis eksotermiline reaktsioon. Sellisel viisil salvestatava soojuse hulk sõltub reaktsioonisoojusest ning reaktsioonil vabaneva soojuse tõttu tõuseb keskkonna temperatuur. See protsess sõltub molekulide vaheliste sidemete tugevusest. Mida tugevamad on reaktsiooni produktides sidemed, seda rohkem soojust vabaneb eksotermilisel reaktsioonil ning seda kõrgem on temperatuur. Antud soojussalvestusviisi eeliseks on kindlal temperatuuril soojuse vabastamine. Puuduseks peetakse sarnaselt faasimuutusega salvestamisele aeglast soojusülekannet, madalat stabiilsust ning kõrget hinda.

Termokeemiline süsteem jagatakse omakorda avatud ja suletud süsteemiks. Avatud süsteemi puhul on töövedelikuna võimalik kasutada ainult veeauru, kuna gaasiline töövedelik eraldub otse ümbritsevasse keskkonda. Antud süsteem põhineb adsorptsioonil ning soojendatud õhku tuleb kasutada otse kütteks. [34]



Joonis 2.4 Avatud termokeemilise süsteemi tööpõhimõte [35]

Suletud süsteemis on kasutusel töövedeliku ning soojusvaheti suletud ringlus. Suletud süsteem saab töötada kahel põhimõttel: adsorptsioonil ja absorptsioonil. Adsorptsiooni puhul on sidemed tahke keha ja gaasilise töövedeliku vahel, absorptsioonil tekib aga uus segu absorbendist ja töövedelikust.



Joonis 2.5 Suletud termokeemilise süsteemi tööpõhimõte [35]

Desorptsiooniprotsessides kasutatakse soojust vedeliku ja absorbeeritava või adsorbeeritava aine molekulidevaheliste sidemete lõhkumiseks. Soojus eraldub peale

protsessi uuesti töövedeliku abil süsteemi. Levinuim töövedelik on vesi, mida kasutatakse veeauruna nii jahutus- kui ka soojussalvestamisel. Sorbeerivate ainetena kasutatakse silikageeli, zeoliiti ning soolahüdraate, veemolekulide ja viimase aine vahel on aga nõrgad sidemed ning seetõttu ka madal soojusenergia väljastustemperatuur. [30], [34]

Aktiivset soojussalvestussüsteemi iseloomustab peamiselt sundkonvektsiooniga soojus- ja mõnikord ka massiülekanne. Sellist süsteemi saab kasutada näiteks soojusvaheti, päikeseenergia vastuvõtja või aurugeneraatoriga. Aktiivsed süsteemid omakorda jagunevad otsesteks ja kaudseteks süsteemideks. Otsestes süsteemis toimib soojuskandja soojussalvestina. Kaudses süsteemides kasutatakse soojuse salvestamiseks teist keskkonda. [36]

Passiivse soojussalvestussüsteemi korral on tegemist soojusülekandega soojuskandja ja mingisuguse materjali vahel. Soojust salvestavaks aineks võib olla näiteks tahke aine, vedelik, faasimuutusega materjal või mõni aine keemiliseks soojuse salvestamiseks.

Peamised nõuded, mis kehtivad kõikidele soojuse salvestamiseks kasutatavatele materjalidele on suur materjali erisoojus, hea soojusülekanne soojussalvesti materjali ja soojuskandja vahel ning madal soojuskadu salvestusperioodil. Samuti on süsteemi jaoks olulised aine mehhaaniline ja keemiline stabiilsus, laadimise ja tühjendamisetsüklite arv ning aine soojusjuhtivustegur, mis määrab ära salvesti laadimise ja tühjendamise kiiruse. [34]

Kõikidel soojussalvestusmeetoditel ning -ainetel on omad eelised ja puudused, seetõttu otsitakse uudseid lähenemisi ning materjale soojussalvestamiseks.

2.2 Ioonsete vedelike kasutamine soojusenergia salvestamisel

Ioonsete vedelike kasutamine soojusenergia salvestamisel on muutumas üha populaarsemaks ja paljulubavamaks tehnoloogiaks. Tänu varem mainitud ioonsete vedelike omadustele on leitud, et nende kasutamine võiks olla tõhus ja jätkusuutlik lahendus suureneva energiavajaduse katmiseks.

Käesolevas peatükis esitatakse ülevaade soojusenergia salvestamisest nii traditsiooniliste materjalidega kui ka ionsete vedelikega.

2.2.1 Soojusenergia salvestamine kasutades traditsioonilisi materjale

Soojusenergia salvestamise süsteemid (TES) kujutavad endast head ja odavat lahendust, mis ei võimalda mitte ainult salvestada ja transportida energiat, vaid ka suudavad energiat salvestada ning muundada energiat selle erinevate vormide vahel, näiteks muuta soojusenergia elektrienergiaks.

Faasimuutuseta materjalide kasutamine

TES süsteem võimaldab teoreetiliselt kavandada lihtsaid ja väga tõhusaid tehnoloogilisi protsesse. Praegused TES-tehnoloogiad kasutavad kõige sagedamini sulasooli, millel on kõrge erisoojus, mis võimaldab salvestada suuri koguseid ilmset s.o faasimuutuseta soojust. Neid süsteeme kasutatakse kõige sagedamini päikeseelektrijaamades, et ka päikesevalguse puudumise korral säilitada ühtlast elektrienergia tootmist. Seda tüüpi TES-süsteem on tõhus ja keskkonnasäästlik – 2013. aastal kasutas Gemasolari päikeseelektrijaam Hispaanias sulasoola tehnoloogiat, et tarnida 36 päeva jooksul ühtlaselt energiat. See üksainus jaam toodab piisavalt energiat 25 000 kodu toiteks, vähendades CO₂ heitkoguseid 30 000 tonni aastas. [2]

Samuti on päikesetornide ja päikesekülade (*solar trough*) kasutusele võtmine võimaldanud soojusenergiat akumulierida sellisel määral, et päikeseenergiaga suudetakse toita traditsioonilist küttauru tsükli, pakkudes alternatiivi fossiilsete kütuste kasutamisele soojusenergia tootmises. Materjalid, mis on päikeseenergia salvestamise ja ülekandmise jaoks olulised, hõlmavad endas soojusülekandevedelikke, mis on piisava soojusmahtuvus- ja soojusjuhtivusvõimsusega, samuti salvestusvõimsusega selleks ajaks, kui päikese kiirguse tase langeb.

Kuigi päikeseenergia seadmeid on võimalik ühendada traditsioonilisse kõrge temperatuuriga aurutsükklisse, siis orgaanilised Rankine'i tsüklid (ORC) pakuvad võimalust töötada madalama temperatuuriga kaugemal asuvate ja väiksemamahuliste soojussalvestusseadmetega. Soojustehnikas on orgaaniline Rankine'i tsükkel (ORC) üks termodünaamilise tsükli tüüpe, mis on variatsioon Rankine'i tsüklist, sest kasutab orgaanilist, suure molekulmassiga vedelikku, mille aurustumistemperatuur on madalam

kui vee oma. Vedelik võimaldab soojust kasutada madalama temperatuuriga allikatest nagu biomassi põletamine, tööstuslik heitsoojus, maasoojus, päikesetiigid (*solar pond*) jne. Madala temperatuuriga soojus muundatakse kasulikuks tööks, mida saab seejärel muundada elektriks. ORC kasutamine soojusenergia salvestamise süsteemis, TES-is, annab võimaluse soojusenergiat salvestada temperatuuri vahemikus 75-200 °C, mis on madalam temperatuur kui traditsioonilises soojussalvestamise süsteemis kasutatavate materjalide temperatuur. [37]

Faasimuutusega materjalide kasutamine

Faasimuutusega materjalid salvestavad soojusenergiat varjatud soojusena faasisiirdel ning need materjalid absorbeerivad või vabastavad suurel hulgal energiat ühe faasi üleminekul teiseks faasiks. Varjatud ehk latentne soojus on energia, mis kantakse üle protsessis faasimuutusel, mis toimub ilma aine temperatuuri muutumiseta. [37]

Kuigi anorgaaniliste soolade tüüpiliselt kõrge sulamistemperatuur on soojusenergia salvestamiseks tõhus, piirdub nende materjalide kasutamine kõrge temperatuuriga tsüklitega, jättes kõrvale madalama temperatuuriga TES-rakenduste kasutamise (nt ruumi ja vee soojendamise, heitsoojuse taaskasutamine jne). Lisaks vajavad sulasooladega süsteemid täpset temperatuuri reguleerimist, kuna tahkumine võib seadmeid kahjustada. Madalama temperatuuriga rakendustes kasutatakse tavaliselt vett soojussalvestusvahendina, kuna veel on madal hind ja toksilisus, kuid kõrge erisoojusmahtuvus ($C_p = 4,2 \text{ J/g}$), kuid see piirdub temperatuuridega kuni 100 °C.

TES-süsteemide efektiivsust saab oluliselt parandada, kui töötemperatuuri vahemik sisaldab faasisiiret soojusenergiat salvestavas materjalis, mis võimaldab salvestada täiendavat energiat latentse soojuse kujul. Kuigi kasutada võib erinevaid faasisiirdeid (vedelik-gaas, tahke-gaas), on tahkest faasist vedelasse ülemineku eelistatud, sest sel juhul ei pea isolatsioonimahutid arvestama suure mahu muutusega. Tahkete ja vedelate PCM-ide puhul määrab energia salvestamise tiheduse materjali sulamisentropia (ΔH_f). Erinevalt faasimuutuseta soojussalvestussüsteemidest võivad latentssed soojussalvestussüsteemid pakkuda kõrget energiasalvestustihedust kitsas temperatuurivahemikus. [2]

Üldiselt kasutatakse madala sulamistemperatuuriga PCM-e (<20 °C) jahutus- ja külmutusrakendustes, ümbritsevas keskkonnas temperatuuril 20–40 °C sulavaid faasimuutvaid materjale kütmisel, PCM-sid sulamistemperatuuriga, mis on kõrgem kui ümbritseva keskkonna temperatuur (40–80 °C) tarbevee soojendamiseks ja kõrgema

temperatuuriga PCM-sid (>200 °C) heitsoojuse taaskasutamiseks ja päikeseenergia salvestamiseks.

Nendes erinevates rakendustes kasutatakse PCM-idenä suurt hulka materjale, sealhulgas parafiine, metallisoolahüdraate ja polümeere. Kahjuks on paljudel nendest materjalidest nende olemusest tulenevad puudused, mis muudavad nende praktilise kasutamise keeruliseks. Sellisteks puudusteks on näiteks süttivus, söövitavus, ülejähutuse tendents ja halb tsükli stabiilsus, mis on tingitud faaside eraldumisest või ebastabiilsusest. Tsükli stabiilsus on aga kriitilise tähtsusega faasimuutusega materjalide kasutamisel soojussalvestustehnoloogias, et pakkuda pikaajalist lahendust. Seetõttu on nõudlus uute materjalide järele, mis pakuvad ideaalseid soojuslikke omadusi ning on ohutud, ökonoomsed ja stabiilsed antud rakenduste kontekstis. [2]

2.2.2 Soojusenergia salvestamine kasutades ioonseid vedelikke

Sel ajal, kui maailm hakkas leppima süsinikupõhise energiasektori karmide tagajärgedega, kerkis esile ja arenes ionsete vedelike valdkond kiiresti, kui teadlased püüdsid keskkonnasäästlikumate keemiliste protsesside poole. Esialgne töö ionsete vedelike valdkonnas keskendus nende potentsiaalile toimida nn roheliste ehk keskkonnasõbralike lahustitena tänu peatükis 1.1 Ionsete vedelike omadused kirjeldatud omadustele. Viimastel aastatel on jõutud järeldusele, et need omadused on PCM-ide valdkonnas kasulikud. Nimelt ionsetel vedelikel pole praeguste PCM-materjalide puudusi nagu näiteks süttivus, lenduvus, söövitavus. Lisaks võimaldavad ionsete vedelike tüüpiliselt suured tihedused suure mahulisi energiasalvestusmahtusid (MJ/m^3) ning kationide ja anioonide struktuurimuutused annavad võimaluse reguleerida keemilisi ja termilisi omadusi soovitud rakendusele vastavaks. [2]

Ionsete vedelike optimaalseks kujundamiseks erinevate rakenduste jaoks on laialdaselt kasutusel CAMD (arvutipõhine molekulaarne disain, ingl k *computer-aided molecular design*) meetod. Arvutipõhise ionsete vedelike disaini (CAILD) abil on leitud 9 parimate omadustega ionset vedelikku TES rakenduste jaoks. Need üheksa parimat ionset vedelikku koos aine omadustega peale 10 tunnist laadimist on esitatud järgnevas tabelis (Tabel 2.2). [38]

Tabel 2.2. CALID mudeldamise käigus leitud 9 parimat faasimuutusega ionset vedelikku [38]

Jr nr	Kombinatsioonid	POW* W	T_m K	C_p J/(kg K)	ρ kg/ m ³	ΔH_f J/kg	λ W/(m K)
1	2 CH ₂ , 1 OH, 1 [MPy][TfO]	4575,9	323,85	2171	1426	134263	0,158
2	1 CH ₂ , 1 OH, 1 [MPy][TfO]	4513,6	327,61	2166	1474	137321	0,162
3	2 CH ₂ , 1 OCH ₃ , 1 [MPy][TfO]	4501,9	323,99	1758	1333	151571	0,152
4	1 CH ₂ , 1 OCH ₃ , 1 [MPy][TfO]	4440,3	327,75	1793	1374	155325	0,156
5	1 OH, 1 [MPy][TfO]	3870,2	331,37	2146	1530	140709	0,166
6	1 OCH ₂ , 1 CH ₃ , 1 [MPy][TfO]	3814,9	327,75	1793	1374	117804	0,156
7	1 OCH ₃ , 1 [MPy][TfO]	3749,9	331,51	1811	1420	159463	0,160
8	1 CH ₃ , 4 CH ₂ , 1 [MPy][TfO]	3733,4	326,94	1628	1264	130595	0,149
9	1 OCH ₃ , 1 [MIm][NO ₃]	3716,0	329,45	1499	1261	134122	0,204
BM	Paraffin Wax 60	3160,5	333,05	2150	850	190000	0,230

*Süsteemi soojussalvestus võimsus

TES süsteemi keskmine võimsus väheneb, kui ionsete vedelike sulamistemperatuur tõuseb temperatuurilt 323,15 K kuni temperatuurini 343,15 K. Madalama sulamistemperatuuriga ionsete vedelike puhul on temperatuurigradient tahke-vedeliku piirpinnal suur, mis muudab latentse soojuse neeldumise kiiremaks ning suurendab seeläbi soojuse salvestamise võimsust. Antud uuringu käigus võrreldi ioonseid vedelikke traditsiooniliselt faasimuutusmaterjalina kasutatava Paraffin Wax 60-ga. Mudeldamise käigus selgunud 9 parimat ionset vedelikku näitavad kõik paremaid tulemusi TES süsteemis rakendamiseks kui parafiin 10 tunnise laadimisajaga. Parafiini kasuks on ainult selle suur latentne soojus, kuid selle kõrgem sulamistemperatuur ja väiksem tihedus muudavad parafiini ionsetest vedelikest halvemaks variandiks. [38]

On leitud, et [MPy][TfO] on TES-i süsteemi maksimeerimiseks kõige parem ionsete vedelike rühm. Tabelis 2.2 seitsmenda ja üheksanda ioonse vedeliku võrdlemisel leiti, et [MPy][TfO]-l on suur panus tihedusse ja latentssesse soojusesse, mis muudab selle rühma uuritud TES-i jaoks paremaks kui [MIm][NO₃].

Funktsionaalrühmade osas on OH ja OCH₃ väga kasulikud ionsete vedelike soojussalvestusvõimsuse suurendamiseks. Kui põhirühmaks on valitud [MPy][TfO], on OH-rühm parem kui OCH₃. Kuigi OCH₃-rühm suurendab latentset soojust, on siiski OH-rühmal suurem panus nii soojusmahtuvusesse kui ka tihedusse. Võrreldi ka 1., 2. ja 5.

ioonset vedelikku ja 3., 4. , 7. ioonset vedelikku ning leiti, et kaks CH₂-rühma on soojussalvesti jaoks kõige kasulikumad. Alküülahela pikkuse suurendamine nullist kaheni muudab sulamistemperatuuri madalamaks ning suurendab seeläbi ioonse vedeliku soojussalvestusvõimsust. [38]

Kokkuvõtteks

- Olulisemad soojussalvestamisel kasutatavate vedelike omadused on tihedus, soojusmahtuvus, soojusjuhtivus, faasimuutuste temperatuurid, sulamisentalpia, termilise lagunemise temperatuur, viskoosus ja leekpunkt. [37]
- Soojuse salvestamisel on otstarbekas kasutada ioonseid vedelikke, millel on madal sulamistemperatuur ning suur tihedus. On leitud, et [MPy][TfO] rühm on nende omaduste saavutamiseks parim. Samuti on toodud esile OH- ja OCH₃ -rühmi sisaldavad ioonised vedelikud. Antud funktsionaalrühmad mõjuvad üldiselt soodsalt ioonse vedeliku soojusenergia salvestusvõimsusele.

2.3 Ioonsete vedelike kasutamisega kaasnevad probleemid

Käesolevas peatükis käsitletakse ioonsete vedelike kasutamisega kaasnevaid probleeme.

Maksumus

Peamine puudus, mis on takistanud ioonsete vedelike suurt tööstuslikku kasutuselevõttu, on ioonsete vedelike enda hind ja lähteainete hind ning mitte nii väga seotud nende tootmistehnoloogia hinnaga. [15] Samuti on ioonse vedeliku puhtusastme saavutamise sünteesil väga oluline, kuid see võib muutuda väga kalliks. Seega on oluline leida ioonised vedelikud, mida ei ole vaja laboritingimustes puhastada. [39]

Toksilisus ja keskkonnaandmete puudulikkus

Ioonsete vedelike rakendamisel on lisaks majanduslikele kuludele oluline pöörata tähelepanu ka nende keskkonnamõjule, mis on seotud ökotoksilisusega. Kuigi ioonsete vedelike eeliseks on see, et need ei satu keskkonda aurustumisega, tänu madalale aururõhule, on ioonised vedelikud siiski sageli vees lahustuvad ja võivad sattuda vesikeskkonda. Nende kõrge stabiilsus soodustab halba biolangunevust, seetõttu on paljud ioonised vedelikud keskkonnas väga püsivad. Näiteks Amado Alviz ja Alvarez

leidsid, et võrreldes [C₄mim]Br ja atsetüülsalitsüülhappe (aspiriini) tootmisel lahustitena tavapäraselt kasutatavat tolueni, on [C₄mim]Br keskkonnamõju suurem kui aspiriinil ja toluenil tulenevalt [C₄mim]Br ökotoksilisusest. Toksikoloogiline teave ionsete vedelike kohta on seega väga oluline nende keskkonnasõbralikkuse kindlaksmääramisel, kas siis tavapäraselt kasutatud materjalide asendamisel või nende kasutamisel uutes protsessides – ühe keskkonnaprobleemi lahendamisel teise arvelt on saadav kasu piiratud. [15]

Probleemid taaskasutatavusega

Üks suur probleem on ka ionsete vedelike tõhusa taastamise strateegiate puudumine. Ultrafiltreerimise ja destilleerimise meetodid on osutunud imidasooliumipõhiste ionsete vedelike taastamiseks üpris tõhusaks. Prootiliste ionsete vedelike puhul võib süsteemi takistuseks olla pöördprotoniülekanne reaktsioon (võrreldes sünteetilise teega), mis võib viia lähteainete eraldumiseni. Sellisel juhul võib *in situ* uuesti segamine olla regenereerimise tee, mis pikendab materjali eluiga, eeldusel, et lagunemist ei ole toimunud. [15]

Ionsete vedelike eluea pikendamine, korduskasutamine või ringlussevõtt aitab seega minimeerida sünteesi kulusid vähendades samal ajal ka kahjulikku keskkonnamõju.

JÄRELDUSED

Käesoleva bakalaureusetöö eesmärgiks oli koostada kirjanduse põhjal ülevaade ioonsete vedelike omadustest ning ioonsete vedelike kasutamisevõimalustest energiatehnoloogias ning soojusenergia salvestamisel.

Ioonsed vedelikud on vedelas olekus soolad, mille sulamistemperatuur on alla 100 °C. Kui tavalised vedelikud koosnevad enamasti elektriliselt neutraalseist molekulidest, mis on elektriliselt neutraalsed, siis ioonsed vedelikud koosnevad ioonidest ja ioonpaaridest. Enamasti on need kvaternaarsed ammoniumi- või imidasooliumisoolad, mis esinevad toatemperatuuril vedelas olekus.

Kirjanduse põhjal võib ioonsete vedelike omaduste ja kasutamise eeliste kohta teha järgmised järeldused:

- Ioonsete vedelike eelised on nende kõrge keemiline ja termiline stabiilsus, suur elektrijuhtivus ning madal lenduvus, mille tõttu loetakse ioonseid vedelikke keskkonnasõbralikeks.
- Ioonsete vedelike omadusi mõjutavad alküülahela pikkus ning struktuuris olevad katioonid ja anioonid. Ioonsete vedelike mitmekülgsed omadused, mida on võimalik varieerida vastavalt vajadusele ja kasutuseesmärgile, annavad võimaluse kasutada neid ained väga erinevates valdkondades.
- Ioonsetel vedelikel on ka oluline roll energiatehnoloogias ja soojusenergia salvestamisel. Ioonsete vedelike kasutamine energiatehnoloogias hõlmab nende kasutamist elektrolüütidenä patareides ja akudes, kütuseelementides ja päikesepatareides. Lisaks sellele kasutatakse ioonseid vedelikke soojusenergia salvestamisel, mis on eriti oluline taastuenergiaallikate, nagu päikese- ja tuuleenergia, kasutamisel.
- Soojuse salvestamisel on põhilised salvestusmehhanismi - faasimuutusega, faasimuutusega ning keemiline salvestamine.
- Faasimuutusega soojussalvestamine põhineb aine faasimuutusel. Selle eeliseks on suurem energiatihedus kui faasimuutusega salvestamisel. Samuti saab energiat salvestada konstantsel temperatuuril s.o faasimuutuse temperatuuril (näiteks sulamistemperatuuril).
- Olulisemad soojussalvestamisel kasutatavate vedelike omadused on tihedus, soojusmahtuvus, soojusjuhtivus, faasimuutuste temperatuurid, sulamisentalpia, termilise lagunemise temperatuur, viskoosus ja leekpunkt.
- Soojuse salvestamisel on otstarbekas kasutada ioonseid vedelikke, millel on madal sulamistemperatuur ning suur tihedus. On leitud, et [MPy][TfO] rühm on nende

omaduste saavutamiseks parim. Samuti on toodud esile OH- ja OCH₃-rühmi sisaldavad ioonsed vedelikud. Antud funktsionaalrühmad mõjuvad üldiselt soodsalt ioonse vedeliku soojusenergia salvestusvõimsusele.

- Energia salvestamiseks sobivad nii prootilised kui ka aprootilised ioonsed vedelikud, kuid arvestades toksilisust ning tööstusliku tootmise maksumust, on otstarbekam kasutada prootilisi ioonseid vedelikke.
- Faasimuutusega materjalid suudavad salvestada rohkem soojusenergiat kui faasimuutuseta materjalid.
- Termofüüsikalised andmed näitavad, et imidasoolil põhinevad ioonsed vedelikud on sobilikud faasimuutusega soojusenergia salvestamiseks, on nende puuduseks toksilisus ja täielik biolagunevus.
- Ioonsete vedelike kasutamine on võrreldes teiste ainete kasutamisega konkurentsivõimeline, kuid tööstuslikes protsessides kasutatavad ioonsed vedelikud põhinevad praegusel ajal enamasti tuntud sooladel.

KOKKUVÕTE

Käesoleva bakalaureusetöö eesmärgiks oli koostada kirjanduse põhjal ülevaade prootiliste ja aprootiliste ionsete vedelike omadustest ning ionsete vedelike kasutamise võimalustest energiatehnoloogias ning soojusenergia salvestamisel. Samuti oli eesmärgiks analüüsida ionsete vedelike kasutamise põhiprintsiipe ning nende rakendamisega kaasnevat probleeme.

Bakalaureusetöö on jaotatud kahte põhiossa. Töö esimeses osas antakse ülevaade ionsete vedelike omadustest ning nende kasutamisest erinevates valdkondades, sh energiatehnoloogias. Lisaks antakse lühiülevaade ionsete vedelike tööstuslikust tootmisest ning nende sünteesi ja tootmise maksumusest.

Töö teises osas antakse ülevaade erinevatest soojusenergia salvestamiseks kasutatavatest meetoditest ning soojusenergia salvestamiseks kasutatavatest materjalidest. Teises peatükis kirjeldatakse lähemalt ka ionsete vedelike kasutamist soojusenergia salvestamisel, tuuakse välja erinevate uuringute käigus esile kerkinud potentsiaalsed ioonsed vedelikud, mida oleks soojusenergia salvestus rakendustes kasutada võimalik ning analüüsitakse probleeme, mis on ionsete vedelike kasutusele võtmisel takistavateks.

Käesolevas töös analüüsiti ionsete vedelike omadusi, mis toetavad või takistavad nende energiatehnoloogia rakendustes, sh soojusenergia salvestamiseks kasutusele võtmist. Anti ülevaade, milliseid ioonseid vedelikke juba kasutatakse ning millised on potentsiaalsed erinevates rakendustes kasutusele võtmiseks. Ioonsed vedelikud vajavad veel täiendavaid uuringuid leidmaks, milliseid neist on võimalik kasutusele võtta tööstuslikes rakendustes arvestades nii nende tootmise maksumust kui ka keskkonnaohutust.

SUMMARY

APPLICATION OF IONIC LIQUIDS IN THERMAL ENERGY STORAGE

The main purpose of this Bachelor's Thesis was to compose the overview of the properties of protic and aprotic ionic liquids and the possibilities of using ionic liquids in energy technology and thermal energy storage based on the literature. The second objective was to analyze the basic principles of using ionic liquids and the problems associated with their application.

The Bachelor Thesis consists of the two main parts. The first part of the work presents the overview of the properties of ionic liquids and their use in various fields, including energy technology. In addition, a brief overview of the industrial production of ionic liquids and the cost of their synthesis and production is given.

The second part of the work gives an overview of the different methods used for thermal energy storage and the materials used for thermal energy storage. In the second chapter, the use of ionic liquids in thermal energy storage is described in more detail, the potential ionic liquids that emerged during various studies that could be used in thermal energy storage applications are addressed, and the problems that hinder the use of ionic liquids are analyzed.

This work analyzed the properties of ionic liquids that support or hinder their use in energy technology applications, including thermal energy storage. An overview was given of which ionic liquids are already used and which are potential for use in various applications. Ionic liquids still need further research to find out which of them can be used in industrial applications considering both the cost of their production and environmental safety.

KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU

- [1] S. Faraji, H. Shekaari, M. T. Zafarani-Moattar ja M. Mokhtarpour, „Experimental studies on thermophysical properties of protic ionic liquids,“ *Journal of Energy Storage*, 2022.
- [2] S. L. Piper, M. Kar, D. R. MacFarlane, K. Matuszek ja J. M. Pringle, „Ionic liquids for renewable thermal energy storage - a perspective,“ *Green Chemistry*, kd. 24, nr 1, p. 396, 2022.
- [3] M. Watanabe, M. L. Thomas, S. Zhang, K. Ueno, T. Yasuda ja K. Dokko, „Application of Ionic Liquids to Energy Storage and Conversion Materials and Devices,“ *Chemical Reviews*, 2017.
- [4] E. J. García-Suarez, „IONIC LIQUIDS: EXTRAORDINARY PROPERTIES AND GREAT POTENTIAL FOR CLEAN HYDROGEN GENERATION AND THERMAL ENERGY STORAGE,“ 5 juuli 2022. [Võrgumaterjal]. Available: <https://cicenergigune.com/en/blog/ionic-liquids-extraordinary-properties-and-potential-for-clean-hydrogen-generation-thermal-energy-storage>. [Kasutatud 7 aprill 2023].
- [5] A. Matic ja B. Scosati, „Ionic liquids for energy applications,“ *Cambridge University Press*, 2013.
- [6] R. M. Filho, „Are ionic liquids eco-friendly?,“ *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2022.
- [7] „Choline tartrate,“ Chemchart, [Võrgumaterjal]. Available: <http://chemchart.com/choline-tartrate-detail.html>. [Kasutatud 28 mai 2023].
- [8] „Ionic Liquid 98%+1-Hexadecyl-3-Methylimidazolium Chloride/[C16-MIm]Cl CAS#61546-01-8 | Jenny Chem,“ Jenny Chem, [Võrgumaterjal]. Available: <https://jennyschem.com/c16-mimcl-cas61546-01-8/>. [Kasutatud 24 mai 2023].
- [9] „[C16MIM]Br,“ ChemBK, [Võrgumaterjal]. Available: [https://www.chembk.com/en/chem/\[C16MIM\]Br](https://www.chembk.com/en/chem/[C16MIM]Br). [Kasutatud 24 mai 2023].
- [10] M. Quental, „Chemical structure of the investigated ILs and PPG,“ ResearchGate, [Võrgumaterjal]. Available: https://www.researchgate.net/figure/Chemical-structure-of-the-investigated-ILs-and-PPG-A-ChDHP-B-ChAc-C_fig2_274838965. [Kasutatud 24 mai 2023].

- [11] „Choline tosylate,“ Biosynth, [Võrgumaterjal]. Available: <https://www.biosynth.com/p/FCA35738/55357-38-5-choline-tosylate>. [Kasutatud 24 mai 2023].
- [12] J. Claus, F. O. Sommer ja U. Kragl, „Ionic liquids in biotechnology and beyond,“ *Solid State Ionics*, kd. 314, 2018.
- [13] A. P. d. I. Ríos, A. Irabien, F. Hollmann ja F. J. H. Fernández, „Ionic Liquids: Green Solvents for Chemical Processing,“ *Jpurnal of Chemistry*, 2013.
- [14] „1-Methyl-3-(2-(sulfooxy)ethyl)-1h-imidazol-3-ium chloride,“ PubChem, [Võrgumaterjal]. Available: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/44225419>. [Kasutatud 24 mai 2023].
- [15] R. M. Moshikur, M. R. Chowdhury, M. Moniruzzaman ja M. Goto, „Biocompatible ionic liquids and their applications in pharmaceuticals,“ *Green Chemistry*, 2020.
- [16] K. S. Egorova, E. G. Gordeev ja V. P. Ananikov, „Biological Activity of Ionic Liquids and Their Application in Pharmaceuticals and Medicine,“ *Chemical reviews*, 2017.
- [17] J. S. Tan, S. Y. Lee, K. W. Chew, M. K. Lam, J. W. Lim, S.-H. Ho ja P. L. Show, „A review on microalgae cultivation and harvesting, and their biomass extraction processing using ionic liquids,“ *Bioengineered*, kd. 1, 2020.
- [18] „1-Ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate,“ Sigmaaldrich, [Võrgumaterjal]. Available: <https://www.sigmaaldrich.com/EE/en/product/aldrich/900772>. [Kasutatud 24 mai 2023].
- [19] E. Evans ja S. Egharevba, „Applications of Ionic Liquids in Plastic and Lignin Waste Recycling,“ *Sustainable Bioconversion of Waste to Value Added Products*, 2021.
- [20] Y. Barrueto, P. Hernández, Y. P. Jiménez ja J. Morales, „Properties and application of ionic liquids in leaching base/precious metals from e-waste. A review.,“ *Hydrometallurgy*, 2022.
- [21] G. Inman, I. C. Nlebedim ja D. Prodiu, „Application of Ionic Liquids for the Recycling and Recovery of Technologically Critical and Valuable Metals,“ *energies*, 2022.
- [22] „Trihexyltetradecylphosphonium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide,“ Sigmaaldrich, [Võrgumaterjal]. Available:

- <https://www.sigmaaldrich.com/EE/en/product/aldrich/50971>. [Kasutatud 24 mai 2023].
- [23] M. Straka, „Toward a Greenish Nuclear Fuel Cycle: Ionic Liquids as Solvents for Spent Nuclear Fuel Reprocessing and Other Decontamination Processes for Contaminated Metal Waste,” *Physical Sciences Reviews*, 2016.
- [24] R. Goutham, P. Rohit, S. S. Vigneshwar, A. Swetha, J. Arun, K. P. Gopinath ja A. Pugazhendhi, „Ionic liquids in wastewater treatment: A review on pollutant removal and degradation, recovery of ionic liquids, economics and future perspectives,” *Journal of Molecular Liquids*, kd. 349, 2022.
- [25] A. J. Greer, J. Jacquemin ja C. Hardacre, „Industrial Applications of Ionic Liquids,” *molecules*, 2020.
- [26] E. Lust ja K. Lust, „Toatemperatuuril vedelad soolad. Kas keemikute vingerpuss või on neist ka kasu?,” *Sirp*, 2016.
- [27] „1-Ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate,” Sigmaaldrich, [Võrgumaterjal]. Available: <https://www.sigmaaldrich.com/EE/en/product/aldrich/900772>. [Kasutatud 24 mai 2023].
- [28] „Chemical structures of [C 3 mpyr][TFSA], and Acβ-CD.,” Research Gate, [Võrgumaterjal]. Available: https://www.researchgate.net/figure/Chemical-structures-of-C-3-mpyrTFSA-and-Acb-CD_fig1_331230209. [Kasutatud 24 mai 2023].
- [29] X. Denga, L. Xiea, S. Wanga, C. Li, A. Wang, Y. Yuan, Z. Cao, T. Li, L. Ding ja F. Hao, „Ionic liquids engineering for high-efficiency and stable perovskite solar cells,” *Chemical Engineering Journal*, nr 398, 2020.
- [30] A. Rosin, S. Link ja I. Drovtar, „Energia lokaalse tootmise analüüs büroohoonele osa II ENERGIASALVESTID JA SALVESTUSTEHNOLOOGIAD,” Tallinna Tehnikaülikool, Tallinn, 2013.
- [31] M. McGrath, „Climate change: 'Sand battery' could solve green energy's big problem,” *BBC News*, 2022.
- [32] P. N. Energy, „What Is a ‘Sand Battery’?,” Polar Night Energy, [Võrgumaterjal]. Available: <https://polarnightenergy.fi/sand-battery>. [Kasutatud 23 mai 2023].
- [33] K. Reddy, V. Mudgal ja T. Mallick, „Review of latent heat thermal energy storage for improved material,” *Journal of Energy Storage*, kd. 15, pp. 205-227, 2018.

- [34] M. Koger, „SOOJUSALVESTI ENERGIABILANSS,“ Eesti Maaülikool, Tartu, 2015.
- [35] J. H. Davidson, J. Quinnell, J. Burch, H. Zondag, R. d. Boer, C. Finck, R. Cuypers, L. F. Cabeza, A. Heinz, D. Jahnig, S. Furbo ja F. Bertsch, „Development of Space Heating and Domestic Hot Water Systems with Compact Thermal Energy Storage,“ e IEA Solar Heating and Cooling / Energy Conservation through Energy Storage programme, 2013.
- [36] L. Navarro, A. d. Gracia, S. Colclough, M. Browne, S. J. McCormack, P. Griffiths ja L. F. Cabeza, „Thermal energy storage in building integrated thermal systems: A review. Part 1. active storage systems,“ *Renewable Energy*, kd. 88, 2016.
- [37] D. R. MacFarlane, N. Tachikawa, M. Forsyth, J. M. Pringle, P. C. Howlett, G. D. Elliott, J. James H. Davis, M. Watanabe, P. Simon ja C. A. Angell, „Energy applications of ionic liquids,“ *Energy and Environmental Science*, 2013.
- [38] H. Shi, X. Zhang, K. Sundmacher ja T. Zhou, „Model-based optimal design of phase change ionic liquids for efficient thermal energy storage,“ *Green Energy & Environment*, kd. 6, nr 3, pp. 392-404, 2021.
- [39] S. Saar, „Vedelad soolad aitavad ökoloogilist jalajälge vähendada,“ *Universitas Tartuensis*, kd. 1, 2017.
- [40] „Scheme 7. Synthesis of 4-arylidene-2-phenyl-5(4H)-oxazolone,“ Research Gate, [Võrgumaterjal]. Available: https://www.researchgate.net/figure/Scheme-7-Synthesis-of-4-arylidene-2-phenyl-54H-oxazolone-16_fig1_346104810. [Kasutatud 24 mai 2023].
- [41] „Trihexyl(tetradecyl)phosphonium chloride, min. 95% CYPHOS IL 101,“ STREM, [Võrgumaterjal]. Available: <https://cymitquimica.com/products/08-15-6382/258864-54-9/trihexyltetradecylphosphonium-chloride-min-95-cyphos-il-101/>. [Kasutatud 24 mai 2023].
- [42] „Trihexyl(tetradecyl)phosphonium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide Cyphos-109,“ STREM, [Võrgumaterjal]. Available: <https://cymitquimica.com/products/08-15-6370/460092-03-9/trihexyltetradecylphosphonium-bis-trifluoromethanesulfonylamide-min-97-cyphos-il-109/>. [Kasutatud 24 mai 2023].