

Tartu Ülikool
Loodus- ja tehnoloogiateaduskond
Keemia instituut

Meelis Härmas

Keemilise aktiveerimise mõju süsinikmaterjalide füüsikalistele karakteristikutele

Bakalaureusetöö

Juhendajad: Ph. D Thomas Thomberg
Ph. D Alar Jänes

Tartu 2014

Sisukord

Kasutatud lühendid	4
1. Sissejuhatus.....	5
2. Kirjanduse ülevaade.....	7
2.1. Hüdrotermiline karboniseerimine	7
2.2. Süsiniku aktiveerimine.....	10
2.2.1. Keemiline aktiveerimine	10
2.2.2. Füüsikaline aktiveerimine.....	12
2.3. Adsorptsiooniteooriad	12
2.3.1. Pooride klassifikatsioon	12
2.3.2. Adsorptsiooni/desorptsiooni isotermid	13
2.3.3. Adsorptsiooni/desorptsiooni isoteramide hüstereeside klassifikatsioon	14
2.3.4. Brunauer-Emmett-Teller (BET) teooria	15
2.3.5. Summaarse pooriruumala ja poori raadiuse keskmise väärtuse leidmine	16
2.3.6. Adsorbeerunud kihi tiheduse (V-t) meetod.....	17
2.3.7. Poorijaotus ja mesopoorid materjalides	17
2.3.8. Mittelokaalse tihedusfunktsionaali teooria (NLDFT).....	19
2.4. Struktuuranalüüsimetodid.....	19
2.4.1. Raman spektroskoopia	19
2.4.2. Röntgendifraktsioonanalüüs	21
2.4.3. Skanneeriv elektronmikroskoopia	21
3. Eksperimentaalne osa.....	22
3.1. Hüdrotermiline karboniseerimine	22
3.2. Süsinikurikka materjali keemiline aktiveerimine ja pürolüüs.....	22
4. Katsete tulemused ning nende analüüs	24
4.1. Skaneeriva elektronmikroskoopia tulemuste analüüs	24
4.2. Struktuuranalüüsi tulemused	24
4.2.1. Raman spektroskoopia analüüsi tulemused	24
4.2.2. Röntgendifraktsioonanalüüsi tulemused.....	25
4.3. N ₂ Adsorptsiooni analüüsi tulemused	25
5. Kokkuvõte.....	27

6. Summary	29
7. Kasutatud kirjandus	30
8. Lisad.....	34

Kasutatud lühendid

BET	Brunauer–Emmett–Teller (teooria)
HMF	5-hüdroksümetüülfurfuraal
HRTEM	kõrglahutuvus läbivkiirguse elektronmikroskoopia
HTC	hüdrotermiline karboniseerimine
HTC süsinik	süsinik, mille valmistamise ühes etapis on kasutatud hüdrotermilise karboniseerimise meetodit
IUPAC	Rahvusvaheline Puhta ja Rakenduskeemia Liit (<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>)
NLDFT	mittelokaalse tihedusfunktsionaali teooria
SEM	skaneeriv elektronmikroskoopia
TEM	läbivkiirguse elektronmikroskoopia
XRD	röntgendifraktsioonanalüüs

1. Sissejuhatus

Maailma rahvaarvu jätkuv suurenemine ja tehnoloogia pidev areng toob endaga kaasa järjest suureneva vajaduse energia järele, mis omakorda tähendab, et järjest vajalikumaks muutub efektiivsemate ja odavamate energiamuundurite/energiasalvestite väljatöötamine ja arendamine.

Selles osas on tähtis roll ka süsinikmaterjalidel, mis leiavad kasutust nii patareide kui ka superkondensaatorite elektrodide materjalidena, katalüsaatori kandjana kütuseelementides ning vesiniku salvestamisel. Süsinikmaterjalidel on paljudes rakendustes mitmeid eeliseid tänu tema erinevatele allotroopsetele vormidele (teemant, grafiit, fullereenid, tahm, aktiveeritud süsinik jne), mille erinevad kombinatsioonid võimaldavad saavutada kasutatava materjali korral just soovitud eripära.

Viimastel aastatel on üha suuremat tähelepanu pälvinud hüdrotermilise karboniseerimise meetodi kasutamise teel valmistatud süsinikud ehk HTC süsinikud. HTC süsinikud paistavad silma peamiselt laia lähteainete valiku, madala hinna ja nõ rohelise keemia lähenemise poolest võimaldades seejuures lihtsate vahenditega kontrollida materjali morfoloogiat, poorsust ja funktsionaalsust. HTC meetodit peetakse nõ roheliseks peamiselt selle tõttu, et protsessiga ei kaasne süsinikdioksiidi emissiooni ning kogu protsess toimub vesilahuses. Lisaks on hüdrotermilise karboniseerimise näol tegemist maapõues pidevalt toimuva protsessiga, kus rõhud ja temperatuurid küündivad kõrgete väärtusteni. Sarnastes tingimustes formeerub suur hulk mineraale.

Tihti peale jäävad küll HTC süsinikud adsorptsioonilistelt omadustelt (eripind, poorijaotus ja poorsus) konkureerivatele materjalidele alla, aga nimetatud omadusi saab võrdlemisi lihtsalt parandada kasutades aktiveerimisprotsesse. Eelmainitud kahe protsessi kombineerimine optimaalsel viisil võib tõsta süsinikmaterjali eripinna üle 2000 m² g⁻¹.

Käesoleva töö eesmärgiks oli uurida keemilise aktiveerimise mõju HTC süsiniku poorsusele ja struktuurile, et tulevikus hinnata sünteesitud materjalide sobivust superkondensaatorite elektrodimaterjaliks. Selleks sünteesiti hüdrotermilise karboniseerimise meetodil süsinikurikas materjal, mida immutati erinevate aktiveerivate reagentidega (ZnCl₂ ja KOH) varieerides nende osakaalu immutusse. Immutatud süsinikurikka materjali pürolüüsime ja aktiveerime tulemusena saadi HTC süsinik. Aktiveerimise mõju uurimiseks HTC süsiniku morfoloogiale,

struktuurile ja poorsusele kasutati skaneeriva elektronmikroskoopia, Raman spektroskoopia, röntgendifraktsioonanalüüsi ja madaltemperatuurse lämmastiku sorptsioonanalüüsi meetodeid.

2. Kirjanduse ülevaade

2.1. Hüdrotermiline karboniseerimine

Hüdrotermiline karboniseerimine (HTC - *hydrothermal carbonization*) on süsinikku sisaldava orgaanilise aine vesikeskkonnas töötlemine kõrgetel temperatuuridel ja rõhkudel, ning alati on temperatuurid ja rõhud kõrgemad kui 100 °C ja 0.1 MPa. HTC jagatakse enamasti madaltemperatuuriliseks ja kõrgtemperatuuriliseks protsessiks. Viimase korral, kus temperatuurid on vahemikus 300-800 °C, on võimalik saada erinevaid süsiniku vorme alates amorfsest süsinikust kuni grafiitse süsiniku ja nanotorudeni välja. Madaltemperatuurse HTC puhul on tööstustemperatuurid alla 300 °C ning selliste tingimuste juures on võimalik lagundada paljusid orgaanilisi ühendeid [1]. Madaltemperatuuriline HTC meetod sobib sfääriliste geomeetriaga osakestega süsiniku saamiseks.

Madaltemperatuurse HTC korral kasutatakse lähtematerjalina erinevaid süsivesinikke nagu glükoos, tärklis, sahharoos, fruktoos jne. Reeglina toimub suhkrute lagunemine superkriitilistes tingimustes vesikeskkonnas dehüdratatsiooni ja aldoolkondensatsiooni reaktsioonide kaudu, kusjuures temperatuuridel kuni 300 °C on domineerivad dehüdratatsioonireaktsioonid. Heksooside (kuuelüliliste monosahhariidide) dehüdratatsioonil tekib esmalt 5-hüdroksümetüülfurfuraal (HMF). Kui see vaheühend on tekkinud, järgneb sellele keerukas keemiliste reaktsioonide kaskaad, mis koosneb samaaegsetest tsükliavamise ja ahelate kombineerumise reaktsioonidest, millega koos toimuvad aldoolkondensatsioonireaktsioonid. Aromaatseid struktuure tekivad Diels-Alderi reaktsioonide tulemusel (reaktsioonide lihtsustatud skeem lisas 1) [2].

Enamik HTC sünteesi vaheühenditest on furaanilaadsed ühendid, mis aldoolkondensatsiooni reaktsiooni tulemusena moodustavad vees lahustuvaid polümeere. Kui polümeeride kontsentratsioon kasvab kriitilise küllastuskontsentratsioonini, siis hakkab toimuma süsinikurikaste mikrosfääride väljasadenemine lahusest [3].

Alguses on väljasadenenud sfäärid diameetriga ~100-200 nm, mis reaktsiooni kulgedes hakkavad kasvama, kuni jõuavad lõpliku suuruseni. Lõplik sfääride suurus sõltub HTC protsessi temperatuurist. Temperatuuri kasvades sfääride keskmised diameetrid suurenevad. Veel mõjutab HTC protsessi temperatuur ka osakeste suurusjaotust. Mida kõrgem on temperatuur, seda ühtlasema suurusega on tekkivad süsinikurikka materjali mikrosfäärid [4].

Osakese diameetrit mõjutab veel ka HTC protsessi lähteaine koostis. Glükoosi, tärklise ja sahharoosi töötlemisel kõrgematel temperatuuridel kui 170 °C on tekkivate sfääriliste osakeste keskmine diameeter erinev. Sarnastel reaktsioonitingimustel kasvab keskmine osakeste diameeter suunas glükoos < tärklis < sahharoos.

Lisaks algainele ja temperatuurile mõjutab mikrosfääride suurust ka lähteaine kontsentratsioon ja reaktsiooni läbiviimise pikkus. Viimased kolm korreleeruvad esimeses lähenduses positiivselt keskmise osakese diameetriga. Näiteks kasvab sfääride diameeter umbes kaks korda kui reaktsioonitemperatuuri tõsta 10 °C võrra (170 vs 180 °C; 15 h; 0,5 M). Samas reaktsioonija suurendamine 10,5 tunni võrra (170 °C; 4,5 h vs 15 h; 0,5 M) toob kaasa sarnase kasvu osakeste keskmises diameetris. Algse glükoosi lahuse kontsentratsiooni tõstmise kaks korda (190 °C; 4,5 h; 0,5 vs 1 M) suurendas osakeste diameetrit ligikaudu 10% [5]. Ometi ei muutu süsiniku sfäärid algkontsentratsiooni kasvades lõputult suuremaks. Nimelt kui lahus muutub piisavalt tihedaks, jääb sfääride diameeter konstantseks [6].

Samuti mõjutab HTC protsessi läbiviimist algainena kasutatud suhkru reaktiivsus. Glükoosi reageerimiseks on vajalik temperatuur vähemalt 160 °C ja rõhku 6-7 atm, seevastu fruktoos dehüdreerub juba temperatuuridel 120 °C ning rõhkul 3-4 atm. Allapoole neid rõhke ja temperatuure mikrosfääride teket täheldatud ei ole [7].

Suurt rolli omab ka kuumutamise kiirus, millel on oluline mõju osakeste suurusjaotusele diameetri järgi. Suur temperatuuri tõstmise kiirus ($>10\text{ °C min}^{-1}$) soodustab monodisperse produkti saamist. Kasutades kuumutusrežiimi 2 °C min^{-1} , tekkisid M. Zhengi tööruhmal saadusteks süsiniksfäärid diameetriga 2,5-9 μm . Samas kuumutades kiirusega 20 °C min^{-1} saadi sfäärid diameetriga 1,5-1,8 μm . Seega saab kiiremini kuumutades sünteesida kitsama suurusjaotusega väiksemaid osakesi. Uuriti ka reaktsiooniaegade mõju tekkivate süsiniksfääride morfoloogiale. Ning täheldati, et reaktsioonija muutmisega 6 h kuni 12 h, ei kaasnud suuri muutusi süsiniksfääride morfoloogias. Teisalt jäi reaktsioon poolikuks, kui kasutatud reaktsiooniaeg on lühem kui 2 h, mille tulemusena langeb saagis märkimisväärselt [8].

Lisaks osakeste suuruse parameetrite mõjutamisele on tähtis saada võimalikult suur saagis, mis sõltub tihti reaktsiooni läbiviimise temperatuurist. HTC protsessi juures loetakse saagiseks tahke produkti (pestud ja kuivatatud süsinikurikas materjal) massi suhet lähteaine massi. Maksimaalne saagis glükoosi puhul saavutatakse 200 °C juures. Arvatakse, et 200 °C suurematel temperatuuridel hakkab saagis vähenema, sest gaasistumisreaktsioonid muutuvad

domineerivamateks ja seega osa süsinikku lendub madalmolekulaarsete ühenditena. Madalam saagis temperatuuridel alla 200 °C on põhjustatud glükoosi muutmiseks teisteks vees lahustuvateks kõrvalproduktideks nagu levuliinhape, dihidroksüatsetoon ja metaanhape [4].

Varasemates töodes vaadeldi reaktsioonikeskkondi, mis koosnesid suhkru vesilahustest. Produkti struktuuri võivad tugevalt mõjutada ka lahuses leiduvad lisandid. Näiteks karbonüülrühmadega rikastatud süsinikmaterjale võib saada glükoosi hüdrotermilisel karboniseerimisel akrüülhappe juuresolekul [9]. Veel on saadud ellipsoidi kujuga süsinikuosakesi (pikema külje suhe lühemasse 2,7), kasutades lahustina 50% etanooli lahust (lisa 2). Sellest järeldub, et etanooli juuresolek mõjutab osakese kasvukiirust anisotroopselt kusjuures etanool ise ei karboniseeru [10].

Olenevalt lisandist võib efekti saavutamiseks vajalik kontsentratsioon olla ka palju väiksemas suurusjärgus. Näiteks on võimalik saada nanopooridega kaetud süsiniksfääre kui kasutada Ca^{2+} lisandit algaine lahuses kontsentratsiooniga 0,05 M. Ca^{2+} kontsentratsiooni tõstmisel 1 M, saadi sfäärid, mille pind oli ebatasane (lisa 3). Reaktsiooniaja pikendamine põhjustab pooride kokkukasvamise, läbi mille muutuvad poorid suuremateks ja pooride asustustihedus väheneb [11].

Lisaks sfääride morfoloogia ja suuruse modifitseerimisele on võimalik sünteesida ka hübriidseid materjale, kus sfääride pind on kaetud väärismetallidega. Sun jt sünteesisid HTC meetodil süsiniku sfäärid, mille pind on kaetud hõbeda ja pallaadiumi kihiga. Lisaks toodi välja, et süsiniksfäärid on võimelised katma kulla ja hõbeda nanoosakesi, mille tulemusena väärismetalli tuum kapseldatakse süsiniksfääri sisse [12].

Märkimisväärset efekti annab ka HTC protsessi rakendamine glükoosi vesilahusele, millesse on lisatud albumiini. Selle tulemusena tekkisid 20–50 nm suurused süsinikurikka materjali nanostruktuurid, mille käsnalaadsed mesopooride võrgustikud on rikastatud lämmastikuga. Tekkinud sfäärilistes osakestes on kuni 8% lämmastikku. Lämmastiku lisamine süsinikmaterjalile tõstab selle katalüütilist aktiivsust, suurendab selle adsorptsioonivõimet ning parandab ka materjali vastupidavust oksüdeerivas keskkonnas [13].

2.2. Süsiniku aktiveerimine

2.2.1. Keemiline aktiveerimine

Keemiline aktiveerimine on protsess, mille abil on võimalik saada suure poorsuse ja eripinnaga süsinikmaterjale. Selle protsessi puhul immutatakse algset materjali erinevate kemikaalidega. Kõige sagedamini kasutatakse $ZnCl_2$, H_3PO_4 ja KOH , kuid levinud on ka töötlemine $AlCl_3$, $CaCl_2$ ja $NaOH$ [14]. Keemilise aktiveerimise algmaterjalina saab kasutada seejuures paljusid erinevaid süsinikurikkaid materjale: puit, turvas, kivisüsi, köögiviljade koored ja jäätmed (nt pähklikoored, puuviljade kivid) jne [15]. HTC meetodiga saadud süsinikurikka materjali keemilisel aktiveerimisel on võimalik saada suure eripinnaga mikropoorseid süsinikmaterjale, mille pooride suuruse jaotust mõjutab HTC protsessi läbiviimise temperatuur ja kestvus. HTC protsessi läbiviimine kõrgematel temperatuuridel (280 °C) toob kaasa materjali poorijaotuse kitsenemise ja ka eripinna vähenemise [16].

Erinevaid aktiveeritud süsinikke võrreldakse tihti eripinna alusel. Aktiveerivate ainete optimaalne aktiveerimistemperatuur, mille juures eripind on maksimaalne, varieerub tugevasti. Näiteks uurisid Hayashi jt kuidas erinevad aktiveerivad ained toimivad erinevatel temperatuuridel. Nad võrdlesid levinud aktiveerivate ainete: $ZnCl_2$, H_3PO_4 , K_2CO_3 , KOH ja $NaOH$ toimet ning uuritud ainetest eristus kaks aktiveerimistemperatuuride poolest erinevat gruppi. Esimese grupi moodustavad $ZnCl_2$ ja H_3PO_4 , mis mõlemad aktiveerivad efektiivselt ka temperatuuridel alla 500 °C . Eripind suureneb aktiveerimisel temperatuuride vahemikus $500\text{--}600\text{ °C}$ ning saavutab maksimumi 600 °C juures. Aktiveerimise temperatuuril üle 600 °C hakkasid produktide eripinnad vähenema (lisa 4). Teise aktiveerivate ainete grupi korral, kuhu kuuluvad K_2CO_3 , KOH ja $NaOH$, on 500 °C temperatuuril saavutatavad eripinna väärtused esimese grupiga võrreldes väga väikesed. Saavutatav süsinikmaterjali eripind tõusis peamiselt temperatuurivahemikus $500\text{--}800\text{ °C}$ ning jõudis maksimumi 800 °C juures. Leiti, et aktiveerimise temperatuuride vahemikus $800\text{--}900\text{ °C}$ valmistatud süsiniku maatriksis hakkasid ristsidemed purunema, mis põhjustas pooride kokkukukkumist ja eripinna vähenemist [17].

Lisaks temperatuurile on tähtis ka aktiveeriva aine spetsiifiline mõju algmaterjalile. F. Caturla jt leidsid, et tsinkloriid käitub pürolüüsi protsessis dehüdreerijana, mis soodustab süsinikurikka materjali lagunemist. Samuti pidurdab $ZnCl_2$ tõrva ja muude lenduvate produktide tekkimist ning suurendab seeläbi produkti saagist. Lisaks jääb produkti maatriksisse Zn^{2+} -ioone, mis pärast

väljapesemist jätavad materjali tühjad poorid. Kokkuvõttes suurendab $ZnCl_2$ aktiveerimine süsinikmaterjali meso- ja makropoorsust [18]. Aktiveeriva aine osakaalul proovis on samuti suur mõju produkti morfoloogiale. Ahmadopour ja Do näitasid, et kasutades tsinkkloriidi ja lähtesüsiniku segu massisuhtega alla 1:1, tekib süsinikku kõige enam mikropoore. Suurendades nimetatud massisuhet üle 2:1, muutub pooride laienemine domineerivamaks ja tekivad valdavalt mesopoorseid süsinikmaterjalid [19].

Kasutades aktiveerimiseks KOH, muutub KOH kõrgetel temperatuuridel esmalt K_2O (võrrand 1). Tekkinud K_2O redutseeritakse metalliliseks kaaliumiks (võrrand 2). Pärast järgnevaid reaktsioone muutub KOH lõpuks K_2CO_3 (võrrand 3). K_2CO_3 võib edasi reageerida süsinikuga ja selle tulemusena tekivad K ja CO (võrrand 4)



Süsiniku poorse struktuuri teke on mõjutatud peamiselt K_2O reaktsioonist süsinikuga ja kaaliumi intergaleerumisest süsinikumaatriksisse [20]. Hsu ja Teng leidsid, et produkti saagis väheneb kui aktiveerimistemperatuuri tõsta. Saagise vähenemist selgitati järjest suureneva gaasiliste produktide tekkimisega ja süsiniku oksüdeerimisel tekkivate karbonaatide moodustumisega (eelmainitud ained eemaldatakse pesemise käigus). Eelmainitud protsesside tõttu on tavaliselt KOH aktiveeritud süsinike saagis väiksem kui $ZnCl_2$ ja H_3PO_4 aktiveerimise korral. KOH aktiveeritud materjalid on valdavalt mikropoorsed. H_3PO_4 immutatud proovide puhul suureneb eripind vähem kui KOH või $ZnCl_2$ korral [21].

Fosforhape kasutamine aktiveeriva reagentina on efektiivsem ligniinirikaste tselluloosmaterjalide puhul, sest H_3PO_4 kiirendab tselluloosi ja ligniini vaheliste sidemete katkemist. Molina-Sabio ja Rodriguez-Reinoso katsetest järeldub, et fosforhappega aktiveerides suurenevad poorid võrdeliselt, mille tulemusena tekivad algainega võrreldes suuremad kuid sarnase poorijaotusega poorid [14].

Fosforhappe kasutamisel aktiveeriva reagentina on ka halbu külgi, sest fosfaat- ja polüfosfaatrühmad ühinevad aktiveerimise protsessi käigus süsinikmaatriksiga ning neid on hiljem raske pesemisel eemaldada. Kui algaine sisaldab väävli või metalle nagu Na, Mg, Al, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Sr, Zr, Mo ja Ba võivad samuti moodustuda erinevad fosforiühendid nagu FePO_4 , $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ ja $\text{Si}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Eelmainitud põhjustel vähenevad H_3PO_4 aktiveerimisel saadud süsinikmaterjalide mõõdetavad eripinnad veelgi [20].

2.2.2. Füüsikaline aktiveerimine

Materjali poorsust saab suurendada ka füüsikalise aktiveerimisega. Füüsikalise aktiveerimise korral süsinikmaterjali oksüdeeritakse erinevate gaasiliste ainetega. Aktiveerimine toimub kõrgetel temperatuuridel (800-1000 °C). Oksüdeerijatena kasutatakse üldiselt veeauru, CO_2 ja õhku (O_2). Samuti võib kasutada ka kloori, väävli auru, SO_2 ja ammoniaaki [22].

Üldiselt on füüsikalise aktiveerimisega võimalik valmistada sarnase poorsuse ja eripinnaga materjale. Samas erinevad füüsikalise aktiveerimise korral saadud materjalid tihti saagise ja produkti pinnamorfoloogia poolest. Füüsikalise aktiveerimise puhul on saagised reeglina palju väiksemad kui keemilise aktiveerimise puhul. Näiteks süsinikkiudude aktiveerimise korral on saagised vastavalt 6% ja 47%. Teisest küljest on keemilise aktiveerimisega võimalik saada vähem kahjustunud pinnaga süsinikmaterjale (selles artiklis fiibrите pind) [23].

2.3. Adsorptsiooniteooriad

2.3.1. Pooride klassifikatsioon

Pooride struktuur on üks põhilisi omadusi aktiveeritud süsiniku iseloomustamisel. IUPAC'i soovitusel saab poore klassifitseerida kolme peamise gruppi:

- Mikropoorid, poorilaius < 2 nm
- Mesopoorid, mille poorilaius jääb 2 ja 50 nm vahele
- Makropoorid, poorilaius > 50 nm

Poore saab jaotada omakorda veel avatud ja suletud poorideks [24].

2.3.2. Adsorptsiooni/desorptsiooni isotermid

Poorsete materjalide iseloomustamiseks kasutatakse enamasti gaaside adsorptsiooni ning adsorbeenuid gaasi/auru kogust (a) väljendatakse poorse aine (adsorbendi) massi kohta. Adsorbeerunud aine hulk sõltub gaasi rõhust (p), temperatuurist (T) ning gaasi ja adsorbendi vaheliste interaktsioonide tugevusest. Füüsikaline adsorptsioon toimub Van der Waals'i jõudude vahendusel.

Seda protsessi saab kirjeldada kui:

$$a = f(p, T) \quad (5)$$

ning konstantsel temperatuuril

$$a = f(p)_T \quad (6)$$

Neist viimane võrrand on adsorptsiooni isoterm, mis on tavaliselt graafiliselt esitletud viisil, kus x-teljel on p või p/p_0 (seejuures p_0 on gaasi küllastusrõhk mõõtmistemperatuuril) ja y-teljel on a .

Gaaside ja aurude adsorptsiooni ja desorptsiooni isotermidelt saab väärtuslikku infot poorse materjali struktuuri kohta. Poorsete materjalide analüüsiks kasutatakse selliseid gaase nagu: N_2 , Ar, Kr, CO_2 , erinevaid süsivesinikke (nii tsüklilisi kui ka mittetsüklilisi), alkohole, benseeni, süsiniktetrakloriidi, veeauru jne. Kuigi polaarsete adsorbaatide kasutamisega saadud isotermid sisaldavad infot nii eripinna kui ka pinna struktuuri kohta, on nende isotermide analüüsimine keerukam kui mittepolaarsete adsorbaatide kasutamisega saadud isotermide puhul. Seetõttu eelistatakse enamasti mittepolaarseid adsorbaate ning eriti levinud on N_2 ja Ar kasutamine adsorbeeruva/desorbeeruva gaasina.

Ekperimentaalselt saadud gaaside adsorptsiooni ja desorptsiooni isoterme saab jagada üldiselt kuueks eri tüübiks (lisa 5) [25].

- I tüüpi isotermile on iseloomulik järsk tõus madalatel suhtelistel rõhkudel p/p_0 , pärast mida adsorbeeruva gaasi hulk kasvab aeglaselt kuni jõuab maksimaalse väärtuseni. I tüüpi isoterm viitab tavaliselt mikropoorsele materjalile. Samas võib I tüüpi isoterm esineda ka mesopoorsetes materjalides kui kasutatakse N_2 või Ar, kus gaasid adsorbeeruvad vastavalt 77 K ja 87 K juures nn silindrikujulistes poorides.

Sellisel juhul lõpeb adsorbeeruva gaasi hulga kiire kasv suhtelise rõhu 0,1 juures. I tüüpi isotermil võib esineda hüsterees.

- II tüüpi isoterm on iseloomulik mittepoorsetele ja makropoorsetele materjalidele, kus saab takistamatult tekkida mitu adsorbendi kihti. Piirkonnas $0 < p/p_0 < 0,1$ kasvab adsorbeeruva gaasi hulk järsult kuni jõuab käänupunktini, kus hakkab tekkima polükihi adsorptsioon. Sealt edasi kasvab isoterm kuni suhteliste rõhkudeni 0,9, kus toimub teine järsk tõus.
- III tüüpi isoterm on nõrgusa kujuga, sest adsorbaadi osakesed interakteeruvad omavahel tugevamalt kui adsorbendi osakestega. Hüsterese ei esine.
- IV tüüpi isotermi korral tõuseb adsorbeeruva gaasi hulk väga aeglaselt, sest mesopoorides toimub kapillaarne kondensatsioon. Kuna kapillaarne kondensatsioon ja kapillaarne aurustumine ei toimu samadel rõhkudel, siis esineb alati hüsterees.
- V tüüpi isotermile on iseloomulik madala adsorptsioonienergiaga mesopoorsetele materjalidele. Sarnaselt IV tüübile esineb ka V tüüpi isotermides hüsterees.
- VI tüüpi isoterm iseloomustab kondensatsiooni-aurustumise protsessi pöördumist kapillaarides. VI tüüpi isoterm on iseloomulik mitmetele komposiitmaterjalidele, kus orgaaniline ja anorgaaniline osa on vaheldumisi ja makropoorid on ligipääsetavad.

2.3.3. Adsorptsiooni/desorptsiooni isotermide hüstereeside klassifikatsioon

Hüstereesi (adsorptsiooni ja desorptsiooni harude lahknemist) teket isotermil seostatakse tavaliselt kas termodünaamiliste või pooride võrgustiku efektidega või kahe viimase kombinatsiooniga. Termodünaamilisi efekte põhjustavad peamiselt kapillaarse kondensatsiooni ja aurustumise toimumine erinevatel rõhkudel. Teisalt võib hüstereesi põhjustada ka pooride võrgustiku eripära. Näiteks, kui suuremad poorid on väliskeskkonnaga ühendatud ainult kitsaste pooride kaudu, siis ei ole neid võimalik tühjendada samadel suhtelistel rõhkudel, kui neid täites.

IUPAC'i soovitusel kohaselt saab hüstereese jagada neljaks (lisa 6) [25]:

- H1 tüüpi hüsteresil on paralleelsed ja vertikaalsihis sirged adsorptsiooni- ja desorptsiooniharud. H1 hüsteres tekib valdavalt silindrikujuliste pooridega materjalidel, mille poorid on suuruse poolest sarnased.
- H2 tüüpi hüsteres on kolmnurgakujuline, mille desorptsiooni haru on terava langusega. Selline isotermi kuju on omane paljudele poorsetele anorgaanilistele oksiididele ja seda seostatakse tavaliselt pooride võrgustikust tingitud efektidega.
- H3 tüüpi hüsteres on võrreldes teiste hüsteresidega kitsama kujuga ja võib pikeneda kuni küllastusrõhkudeni. See hüsteres on iseloomulik pilukujuliste pooridega materjalidele, milles poorid asetsevad tasapinnaliste kihtide vahel.
- H4 hüsteresile on iseloomulik peaaegu horisontaalses sihis paralleelsed harud. H4 hüsteres esineb peamiselt kitsaste pilukujuliste pooridega ainete korral.

2.3.4. Brunauer-Emmett-Teller (BET) teooria

Materjali eripinna määramine BET meetodiga põhineb monokihi mahtuvuse (adsorbeerunud molekulide arv materjali pinnal) määramisel. Mahtuvuse määramiseks sisestakse eksperimentaalselt saadud gaasi adsorptsiooni andmed BET võrrandisse:

$$\frac{p/p_0}{a(1-\frac{p}{p_0})} = \frac{1}{a_m C} + \frac{C-1}{a_m C} \times \frac{p}{p_0}, \quad (7)$$

kus a on adsorbeerunud gaasi mass, a_m monokihi mahtuvus ja C on konstant, mis on seotud esimese adsorbeerunud kihi adsorptsioonienergiaga. Konstant C avaldub võrrandist:

$$C = \exp\left(\frac{q_I - q_L}{RT}\right), \quad (8)$$

kus $q_I - q_L$ on esimese adsorbeerunud kihi adsorptsiooni- ja kondensatsioonienergia vahe, T on temperatuur kelvinites ja R on universaalne gaasikonstant.

BET võrrand kehtib kui sõltuvus $(p/p_0)/n(p_0-p)$ ja p/p_0 vahel on lineaarne. Aktiveeritud süsinikmaterjalide korral jääb lineaarne ala suhteliste rõhude vahemikku 0,05-0,20.

Materjali eripinna (S_{BET}) leidmiseks saab kasutada järgnevat võrrandit:

$$S_{BET} = a_m \omega N_A, \quad (9)$$

kus a_m on monokihi mahtuvus, ω adsorbaadi molekuli või aatomi ristlõike pindala ja N_A on Avogaadro arv.

Võrrandi 9 peamised eeldused on järgmised: adsorbeeriv pind on tasapinnaline, kõik adsorptsioonikohad omavad sama adsorptsioonienergiat, puuduvad lateraalsed interaktsioonid adsorbeerunud molekulide vahel, adsorptsioonienergia kõikide molekulide jaoks on võrdne veeldumise energiaga (välja arvatud esimese kihi energia) ning moodustuda saab lõpmatu arv adsorbeerunud molekulide kihte. Aktiveeritud süsinike adsorptsiooniprotsessidel paraku ei kehti kõik eelmainitud eeldused ja seega ei pruugi BET'i meetodil saadud väärtused olla kõige täpsemad. Vaatamata neile probleemidele on BET meetod kujunenud momendil standardmeetodiks tahkiste eripinna määramisel [24].

2.3.5. *Summaarse pooriruumala ja poori raadiuse keskmise väärtuse leidmine*

Materjali summaarne pooriruumala on leitav valemist

$$V_{liq} = \frac{PV_{ads}V_m}{RT}, \quad (10)$$

kus P on rõhk, T on temperatuur, R on universaalne gaasikonstant, V_{ads} on adsorbeerunud gaasi ruumala ja V_m on gaasi molaarruumala.

See valem annab parimaid tulemusi, kui suhteline rõhk on võimalikult lähedane küllastusrõhule, kuna siis võib eeldada, et kõik poorid on täidetud vedela adsorbaadiga.

Eeldades, et materjalis adsorbeerub gaas ainult pooride pindadele ja et poorid on kõik silindrilise kujuga, on pooriraadiuse (r_p) keskmine väärtus leitav valemist :

$$r_p = \frac{2V_p}{S_{BET}}, \quad (11)$$

kus V_p on summarne pooriruumala ja S_{BET} on materjali BET meetodil määratud eripind.

Tähtis on ka materjali sorptsiooni isotermi kuju, sest kui isotermil ei teki platood, ei ole võimalik antud lähedusega mõõta summaarse pooriruumala väärtust.

2.3.6. Adsorbeerunud kihi tiheduse ($V-t$) meetod

$V-t$ meetod on Lippens'i ja de Boer'i poolt välja töötatud viis, kuidas hinnata poorses materjalis olevate mikropooride summarset ruumalat. See põhineb eksperimentaalselt saadud isotermi muutmisel nn t -kõveraks järgneval viisil: adsorbeerunud gaasi kogust n võrreldakse referentsmaterjalile adsorbeerunud polükihi paksusega t vastavatel suhtelistel rõhkudel $\left(\frac{p}{p_0}\right)$. Seeläbi on igasugune erinevus uuritava materjali isotermi ja referentsmaterjali t -kõvera vahel märgatav. Matemaatiliselt kirjeldab seda järgnev võrrand:

$$S(t) = \frac{M}{\rho} \times \frac{n}{t}, \quad (12)$$

kus $S(t)$ on eripind, ρ on gaasi tihedus ja M on gaasi molaarmass. Seejuures suhe $\frac{n}{t}$ on võrdne graafiku lineaarse osa tõusu väärtusega.

$V-t$ meetodit on keeruline rakendada materjalide korral, millel on esimese adsorbeerunud kihi adsorptsioonienergiad suhteliselt väikesed [26].

2.3.7. Poorijaotus ja mesopoorid materjalides

Materjali poorijaotuse hindamiseks pooride laiuse (raadiuse) järgi on kasutusel mitmeid meetodeid ja enamike neist saab rakendada ka nanopoorsetele materjalidele. Tavaliselt analüüsitakse nanopoorse materjali poorsust lämmastiku adsorptsiooniisotermi järgi, mis peegeldab järkjärgulist polükihilise adsorptsioonikihi moodustumist pooride seintele ja sellele järgnevat kapillaarset kondensatsiooni. Suhtelise rõhu sõltuvust adsorptsioonikihi paksusest

mõjutab ka adsorbendi pind. Seetõttu kasutatakse silindriliste pooride pooriraadiuste leidmiseks tavaliselt Kelvini võrrandit järgneval kujul:

$$r\left(\frac{p}{p_0}\right) = \frac{2\gamma V_m}{RT \ln\left(\frac{p}{p_0}\right)} + t\left(\frac{p}{p_0}\right), \quad (13)$$

kus γ on lämmastiku pindpinevus keemistemperatuuril, V_m on vedela lämmastiku molaarruumala, R on universaalne gaasikonstant, T on temperatuur kelvinites, p on adsorbaadi aururõhk, p_0 on adsorbaadi küllastusrõhk ja $t\left(\frac{p}{p_0}\right)$ on adsorbeerunud kihi statistiline paksus, mis on adsorbeerunud poori seintele analüüsis kasutatud suhtelistel rõhkudel. Väärtust t , millest tuleb ka meetodi nimetus, saab leida valemist

$$t = 3,54 \frac{V_{ads}}{V_m}, \quad (14)$$

kus 3,54 on lämmastiku monokihi paksus ning $\frac{V_{ads}}{V_m}$ on adsorbeerunud lämmastiku ruumala suhe monokihi lämmastiku ruumalasse samal suhtelisel rõhul mittepoorsel pinnal.

Adsorptsioonikihi paksuse hindamiseks on välja pakkunud oma meetodi ka Harkins ja Jura:

$$t\left(\frac{p}{p_0}\right) = 0,1 \left[\frac{13,99}{0,034 - \log\left(\frac{p}{p_0}\right)} \right]^{0,5} \quad (15)$$

ja Halsey:

$$t\left(\frac{p}{p_0}\right) = 0,354 \left[\frac{-5}{\ln\left(\frac{p}{p_0}\right)} \right]^{0,333}, \quad (16)$$

kus $t\left(\frac{p}{p_0}\right)$ on adsorbeerunud lämmastiku kihi statistiline paksus nanomeetrites ja $\left(\frac{p}{p_0}\right)$ on suhteline rõhk [24].

2.3.8. Mittelokaalse tihedusfunktsionaali teooria (NLDFT)

NLDFT teooria on laialt levinud pooride karakteriseerimise vahend, kus piiratud suurusega pooride tiheduse jaotust on võimalik modelleerida avatud süsteemi jaoks, milles poorid võivad astuda massivahetusse ümbritseva keskkonnaga. Seaton'i, Walton'i ja Quirke'i poolt välja töötatud lähenemine võimaldab hinnata täpsemalt pooride suurusjaotust mikropoorsete ja mesopoorsete materjalide korral.

Antud meetod võimaldab kvantitatiivse täpsusega modelleerida pilukujuliste pooride sees oleva vedeliku stuktuuri. Seejuures protsessi iseloomustava isotermi kuju määravad ära vedelik-tahkis ja vedelik-vedelik vahelised vastastikmõjud. Materjali pooride suuruste jaotuse leidmiseks on vaja lahendada adsorptsiooni kirjeldav integraalvõrrand, mis on esitatav kujul:

$$N(P) = \int_{H_{min}}^{H_{max}} \rho(P, H) f(H) dH, \quad (17)$$

kus $N(P)$ on punkt adsorptsiooni isotermil, H_{max} ja H_{min} on väikseima ja suurima poori laiused, $\rho(P, H)$ on lämmastiku keskmine tihedus poori laiuse H ja rõhu P juures ja $f(H)$ on poorijaotuse funtsioon laiuse järgi.

Tihedusfunktsionaali teooria abil on võimalik leida individuaalsed pooride adsorptsiooni isotermid $\rho(P, H)$, mis koos eksperimentaalselt saadud adsorptsiooni isotermide kasutamisega võimaldavad leida eelmainitud poorijaotuse $f(H)$ [27].

2.4. Struktuuranalüüsimeetodid

2.4.1. Raman spektroskoopia

Raman spektroskoopia on üks põhiline mittedestruktiivne analüüsimeetod erinevate süsinikmaterjalide iseloomustamiseks. Raman spekter saadakse kui proovi kiiritatakse tugeva laseriga (elektromagnetlainetusega), mis kiirgab nähtavas või infrapunases alas monokromaatset kiirgust. C. V. Raman avastas, et väike osa (0,0001%) pealelangevast kiirgusest hajub muutes lainepikkust. Lainepikkuste vahe jääb infrapuna kiirguse piirkonna keskele [28, 29].

Korrapäraselt orienteeritud grafiidis esineb Raman spektris ainult G-(*graphitic*) piik, mis jääb lainearvu 1580 cm^{-1} lähedale. Seda seostatakse sp^2 hübridisatsioonis olevate süsinike valentsvõnkumistega. Samas võib esineda ka teist järku G-piik piirkonnas 2400 ja tema ülemtoon 3300 cm^{-1} .

Teine levinud piik on D-(*disordered*) piik, mis esineb 1350 cm^{-1} juures amorfsete süsinikmaterjalide korral. D-piiki seostatakse kristaliitide piirpindadel asuvate sp^2 süsinike topeltresonantsiga, mis ei esine kui aines on täiuslik kristallstruktuur. Lisaks leidsid Thomsen ja Reich üllatavalt, et D-piigi asukoht võib muutuda kiirusega $\sim 40\text{-}50 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$ [30]. Seega ei oma D-piik tavaliselt täpset fikseeritud väärtust.

D- ja G-piikide paiknemine (olemasolu) ja nende intensiivsuste suhe (I_D/I_G) ning piigi laius poolel kõrgusel (full width at half maximum - FWHM) annavad informatsiooni materjali struktuuri kohta. Suurus I_D/I_G on proportsionaalne grafiitsuse astmega ja I_D/I_G kasvamisega kaasneb korrapärase grafiidi kristalliidi keskmise läbimõõdu vähenemine.

Kristalliidi keskmist läbimõõtu L_a saab leida Tuinstra-Koeningu (T-K) võrrandi abil:

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{C(\lambda)}{L_a}, \quad (18)$$

kus parameeter $C(\lambda)$ sõltub lainepikkusest ja seda iseloomustab võrrand

$$C \approx C_0 + \lambda C_1 \quad (19)$$

Piirkonnas $400 \text{ nm} < \lambda < 700 \text{ nm}$ on $C_0 = 12.6 \text{ nm}$ ja $C_1 = 0.033$. T-K meetod on rakendatav juhul kui kristalliidid on suuremad kui 2 nm . Kui kristalliidid on väiksemad kui 2 nm , saab L_a paremini leida Ferrari-Robertsoni (F-R) valemit kasutades:

$$I_D/I_G = C'(\lambda) L_a^2, \quad (20)$$

kus parameter C' sõltub lainepikkusest [29].

2.4.2. Röntgendifraktsioonanalüüs

Röntgendifraktsioonanalüüs ehk XRD on levinud meetod kristalliliste ühendite kvalitatiivseks tuvastamiseks. XRD on analüütiline meetod, mis võimaldab saada nii kvalitatiivset kui ka kvantitatiivset infot tahkes proovis sisaldavate ühendite struktuuri kohta. Meetod põhineb erinevate kristalliliste ainete röntgenkiirte difraktsioonimustri unikaalsusel [28].

Tüüpilises pulbrilises osaliselt grafitiseerunud materjali difraktogrammil esinevad 002 ja 100/101 piigid (vastavalt $2\theta \sim 26^\circ$ ja $\sim 54^\circ$) [31,32].

Süsinikmaterjalide puhul võimaldab XRD leida mitmeid iseloomustavaid suursi. Kristalliidi keskmist kõrgust ja laiust (vastavalt L_c ja L_a) on võimalik leida Scherrer'i võrrandist:

$$L_{c,a} = \frac{K\lambda}{\beta_{2\theta} \cos\theta}, \quad (21)$$

kus λ on kasutatava röntgenkiirguse lainepikkus, β on vastava piigi laius poolel kõrgusel radiaanides 2θ skaalas, θ on piigi asukoht radiaanides ja K on konstant, mis sõltub peegledustasandist. L_c ja L_a jaoks on K väärtus vastavalt 0,91 ja 1,84 [33].

2.4.3. Skanneeriv elektronmikroskoopia

Mitmete loodusteaduste harude jaoks on üks tähtsamaid infoallikaid füüsikalise struktuuri ja keemilise koostise määramiseks skanneeriva elektronmikroskoopia meetod (SEM), mida on täiendatud XRD analüüsiga keemilise koostise määramiseks (EDX). SEM pildi saamiseks pommitatakse proovi pinda fokuseeritud elektronide joaga. Elektronidega pommitamise tagajärjel võib tekkida erinevaid signaale – tagasipõrkunud elektronid, sekundaaremissiooni elektronid, Auger'i elektronid, fluorentsentskiirgus ja erinevate energiatega footonid. Kõiki neid signaale kasutatakse pinna uurimises, kuid kaks levinumat meetodit põhinevad kas tagasipõrkunud elektronide või sekundaaremissiooni elektronide signaali analüüsimisel. Kokkuvõttes võimaldab skanneeriv elektronmikroskoopia meetod saada infot tahkiste pinna morfoloogia kohta [28].

3. Eksperimentaalne osa

Töös läbiviimiseks kasutati järgnevaid kemikaale:

- D-(+)-glükoos (SIGMA, 99,5%)
- Kaaliumhüdrosiidi KOH 30% (massiprotsent) lahus (Alfa Aesar)
- Tsinkkloriid $ZnCl_2$ (SIGMA 99,99%)
- Vesinikkloriidhape HCl 50% (mahuprotsent) lahus (Alfa Aesar)
- Argoon Ar (AGA, 99,999%)
- Vesinik H_2 (Elektrolüüser, 99,9999%)
- Milli-Qvesi H_2O ($18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$)

3.1. Hüdrotermiline karboniseerimine

Viis seeriat süsinikmaterjale sünteesiti roostevabast terasest autoklaavis (BÜCHI AG Limbo; 350 bar; 350 °C; 285 ml) (lisa 7). Selleks valmistati 100 ml mahtkolvi 1 M glükoosi vesilahus, millel lasti homogeniseeruda 24 h jooksul. Lahus viidi seejärel üle autoklaavi, mille tööprogramm koosnes kolmest osast:

- 1) Temperatuuri tõsteti maksimaalse kiirusega toatemperatuurilt kuni töötemperatuurile.
- 2) Autoklaavi hoiti töötemperatuuri juures 24 tundi.
- 3) Autoklaav jahutati toatemperatuurile.

Toatemperatuurile jahutatud süsinikmaterjali pesti kolm korda ~600 ml Milli-Q veega (kõrvalproduktide eraldamiseks) ja filtreeriti. Filtraat kuivatati 24 tunni jooksul kuivatuskapis. Kuivatatud produkti keskmine saagis oli 38,3% (produkti massi suhe algsele suhkru massi), mis on väga lähedal teoreetilisele maksimaalsele saagisele (40%) [8].

3.2. Süsinikurikka materjali keemiline aktiveerimine ja pürolüüs

Eelmainitud 5 seeriat HTC süsinikmaterjale pandi kokku ja saadud segu kasutati keemilise aktiveerimise algmaterjalina. Kokku sünteesiti kuus süsinikmaterjali, millest üks materjal saadi

algse materjali pürolüüsil. Ülejäänud viie materjali valmistamiseks lisati algsele materjalile erinevas massivahekorras KOH ja ZnCl₂. Algsele materjalile lisati reagente tabelis 1 näidatud viisil.

Tabel 1. Reagentide massivahekorrad immutamisel.

Nr	C	KOH	ZnCl ₂
1	1	4	0
2	1	3	1
3	1	2	2
4	1	1	3
5	1	0	4
6	1	0	0

Aktiveeriva(te) reagenti(reagentide) ja süsinikmaterjali segule lisati ~70 mg Milli-Q vett ja asetati magnetsegajaga pliidile. Vesi aurustati ~70 °C (lahuse temperatuur) juures välja. Immutatud süsinikmaterjal viidi alumiiniumoksiidist laevukesse ja kuivatati vaakumkuivatusahjus.

Seejärel asetati laevuke alumiiniumoksiidist torusse ja see omakorda toruahju (CARBOLITE CTF 12/65/550). Esmalt voolutati süsteemi õhu elimineerimiseks argooniga voolukiirusel 300 ml min⁻¹ tund aega. Seejärel kuumutati ahi aktiveerimise temperatuurile X °C ja hoiti sellel temperatuuril Y h ning seejärel jahutati süsteem toatemperatuurini.

Saadud produkti pesti esmalt kolm korda ~600 ml Milli-Q veega ja filtreeriti. Järgnevalt lisati segule HCl ja ~600 ml Milli-Q vett, et välja pesta KOH ja ZnCl₂ jääke ning kuumutati segu 70 °C juures ~12 h. Seejärel pesti süsinikmaterjali veel kolm korda ~600 ml Milli-Q veega, kuumutati 70 °C juures ~12 h ning filtreeriti. Lõpuks pesti süsinikmaterjali veel kolm korda ~600 ml Milli-Q veega ning seejärel kuivatati süsinikmaterjal kuivatuskapis ~120 °C juures 24 h jooksul.

Hapnikurühmade sisalduse vähendamiseks redutseeriti aktiveeritud süsinikmaterjale eelmainitud toruahjus (CARBOLITE CTF 12/65/550) vesiniku keskkonnas X °C juures Y h jooksul.

Ainult ZnCl_2 aktiveeritud materjalide saagis oli mõnevõrra suurem kui algmaterjali pürolüüsitud proovi saagis (vastavalt 53% ja 46%). Süsinikmaterjal mida immutati ZnCl_2 ja KOH seguga massisuhtega ($\text{HTC}:\text{KOH}:\text{ZnCl}_2 = 1:1:3$) oli mõnevõrra suurema saagisega kui materjal mida immutati massisuhtega ($\text{HTC}:\text{KOH}:\text{ZnCl}_2 = 1:3:1$) (vastavalt 53% ja 39%). Kokkuvõttes olid keemilise aktiveerimise protsesside saagised märgatavalt kõrgemad kui enamike füüsilise aktiveerimisega saadud süsinikmaterjalide saagised [20, 23].

4. Katsete tulemused ning nende analüüs

4.1. Skaneeriva elektronmikroskoopia tulemuste analüüs

Aktiveeritud süsinike pinnamorfoloogia uurimiseks kasutati skaneeriva elektronmikroskoopia meetodit (FIB–SEM Helios Nanolab 600).

SEM kujutistelt järeldeb, et proov, mida ei aktiveeritud keemiliselt (lisa 8 A) (küll aga pürolüüsiti ja redutseeriti), koosneb ühtlase suurusega süsiniku sfääridest, mis on iseloomulik hüdrotermilistel meetodil valmistatud süsinikele [16, 34]. Ainult ZnCl_2 aktiveeritud proovi SEM pilt (lisa 8 B) on sarnane ilma keemilise reagendi lisandita saadud proovi pildile, sest HTC süsinikule iseloomulik sfääriline morfoloogia on säilinud (lisa 8 E-F).

Samas on näha SEM ülesvõtetelt ka KOH väga destruktiivset mõju algele süsinikmaatriksile. Seejuures, mida suurem oli kaaliumhüdroksiidi massisuhe algmaterjali immutamisel, seda moonutatam oli tekkiv aktiveeritud süsinikmaterjal võrreldes keemiliselt aktiveerimata prooviga. Proovis, kus hüdrotermilisel meetodil sünteesitud süsinikurikkale materjalile lisati 4 massiosa KOH, tundub, et algne süsinikmaatriks on täielikult asendunud käsnaaladse struktuuriga. Sarnaseid tulemusi on täheldanud ka teised autorid [34, 35, 36,].

4.2. Struktuuranalüüsi tulemused

4.2.1. Raman spektroskoopia analüüsi tulemused

Raman analüüsi andmed (lisa 9) näitavad, et kõikidel sünteesitud materjalidel oli amorfsele süsinikele iseloomulik struktuur [37 , 38 , 39], sest proovide spektritel esines kaks süsinikmaterjalile tüüpilist maksimumi: D-piik ($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$) ja G-piik ($\sim 1590 \text{ cm}^{-1}$) [29, 32].

Piikide laiused poolel kõrgusel (FWHM) leiti spektri lähendamisel Lorentzi võrrandile. Leitud piikide laiustest on näha, et ZnCl_2 massiosa suurenemisel reaktsioonisegus, muutuvad piigid kitsamaks, mis viitab materjali struktuuri muutumisele korrapärasemaks (lisa 10). Spektritelt (lisa 9) ja modelleerimise andmetest (lisa 10) võib täheldada ka, et KOH osakaalu vähendamise ja ZnCl_2 osakaalu suurendamisega immutussegu muutub D- ja G-piigi intensiivsuste suhe valdavalt väiksemaks, mis vastavalt Tuinstra-Koeningu võrrandile (võrrand 18) viitab kristalliidi suuruse kasvule.

4.2.2. Röntgendifraktsioonanalüüsi tulemused

Sünteesitud süsinikmaterjalide difraktogrammide koguti Bruker D8 difraktomeetriga (Bruker Corporation). Analüüsil kasutati $\text{CuK}\alpha$ kiirgust ning difraktogramm registreeriti positsioonitundliku LynxEye detektoriga. Detektori kogumise samm seadistati $0,025^\circ$ ja valitud kogumisaeg oli 2 s. Difraktsiooni spekter jäädvustati 25°C juures ja spektrit töödeldi Topas 4.1 programmiga (saadud tulemused on lisa 11). Difraktogrammidel esinesid grafiidile iseloomulikud 002 ja 100/101 piigid 2θ väärtuste vastavalt $\sim 26^\circ$ ja $\sim 46^\circ$ juures. Kõige intensiivsemaid difraktsiooni piike täheldati aktiveerimata süsinikmaterjali korral. Kõige vähem intensiivsemad piigid esinesid ainult kaaliumhüdrosiidiga aktiveeritud süsinikmaterjali difraktogrammil. Seda võib selgitada KOH kristallstruktuuri lõhkuva mõjuga, mida täheldati ka SEM piltide analüüsimisel. Üldiselt vähenes grafiitsele struktuurile viitavate piikide intensiivsus mõnevõrra kui KOH osakaal immutamise segus suurenes. Seega on röntgendifraktsioonanalüüsi tulemused väga heas kooskõlas Raman spektroskoopia tulemustega.

4.3. N_2 Adsorptsiooni analüüsi tulemused

Aktiveeritud süsiniku pooride struktuuri parameetreid mõõdeti N_2 sorptsiooni meetodil vedela lämmastiku keemistemperatuuril ($-195,8^\circ\text{C}$) ja mõõtmiseks kasutati ASAP 2020 (Micromeritics) süsteemi. Eripind arvutati lähtuvalt BET teooriast mitme punkti meetodi järgi suhtelistel rõhkudel (0,05-0,2). Summaarne pooriruumala arvutati lämmastiku suhtelisel rõhul 0,97 ning mikropooride ruumala ja eripind leiti $V-t$ meetodil.

Kõikide süsinikmaterjalide vastavad eksperimentaalsed isoterimid olid iseloomulikud I tüüpi isotermile, mida seostatakse mikropoorsete materjalidega (lisa 12). Adsorbeerunud lämmastiku hulk kasvas järeltöötamise järjestuses: $\text{HTC}:\text{KOH}:\text{ZnCl}_2 - 1:0:0 < 1:2:2 < 1:1:3 < 1:3:1 < 1:4:0 \sim 1:0:4$ (täpsem info on toodud lisa 13). Üks sellise järjestuse tekkepõhjuseid võib olla ZnCl_2 ja KOH vahelise reaktsiooni tulemusel moodustuv $\text{Zn}(\text{OH})_2$, mis ei sisene pooridesse ega mõjuta seeläbi oluliselt tekkiva materjali eripinda. Proovis, kus aktiveerivate reagentide massisuhe oli võrdne ($\text{HTC}:\text{KOH}:\text{ZnCl}_2 - 1:2:2$), tekib teoreetiliselt rohkem $\text{Zn}(\text{OH})_2$ võrreldes proovidega, kus ühte aktiveerivat reagenti oli rohkem. Suurem poorsus aktiveeritud süsinikmaterjali $\text{HTC}:\text{KOH}:\text{ZnCl}_2 - 1:3:1$ korral võrreldes $\text{HTC}:\text{KOH}:\text{ZnCl}_2 - 1:1:3$ süsinikuga on heas kooskõlas kirjanduse andmetega, mille põhjal KOH aktiveerimine võrreldes ZnCl_2 tekitab suuremat poorsust [17, 40]. Proovid, mida aktiveeriti ainult ühe reagentiga, paistsid silma väga kõrge eripinna poolest, $\sim 2150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Samas järjekorras kui kasvab hüdrotermilisel meetodil sünteesitud järelaktiveeritud süsinike eripind kasvab ka mikropooride eripind ja summaarne pooriruumala. Sünteesitud süsinikmaterjalide poorijaotused leiti NLDFIT meetodiga, eeldades, et poorid on pilukujulised. Eelmainitud poorijaotuse keskmise poorilaiuse graafikult (lisa 14) on näha, et aktiveerimata süsinikmaterjal on äärmiselt mikropoorne ja aktiveerivate reagentide lisamine erinevates osakaaludes mõjutab oluliselt produktis olevate mikropooride poorijaotust. Erinevate aktiveeritud süsinikmaterjalide poorijaotused on üsna sarnased ja enamasti materjale on valdavalt mikropoorsed. Süsinikmaterjalid, mis on saadud lähtematerjali aktiveerimisel ainult KOH või ZnCl_2 , sisaldavad ka lisaks mesopooridele, mis on eriti vajalikud kõrgeeffektiivsete superkondensaatorite valmistamiseks.

5. Kokkuvõte

Süsinikmaterjalidel on väga oluline roll erinevates energiasalvestussüsteemides ja seetõttu on oluline tegeleda selle valdkonna arendamise ja uurimisega. Üheks paljulubavaks süsinikmaterjalide arendamise suunaks on kujunemas hüdrotermilisel meetodil sünteesitud ning keemiliselt või füüsikaliselt järelaktiveeritud süsinike uurimine kuna nende tootmine on suhteliselt lihtne ja odav.

Käesolevas töös uuriti KOH ja $ZnCl_2$ kui aktiveeriva reagenti mõju hüdrotermilisel meetodil valmistatud süsiniku (HTC süsiniku) füüsikalistele omadustele, milleks sünteesiti kuus erinevat süsinikmaterjali. Esmalt sünteesiti 1 M D-(+)-glükoosi vesilahusest hüdrotermilise karboniseerimise meetodil süsinikurikas materjal. Üks süsinikmaterjal saadi algse süsinikurikka materjali pürolüüsil ja ülejäänud viie süsinikmaterjali saamiseks lisati süsinikurikkale materjalile erinevates massiekvivalentides KOH ja $ZnCl_2$, mis seejärel pürolüüsi, aktiveeriti ja puhastati. Kõikide süsinikmaterjalidega viidi läbi skaneeriva elektronmikroskoopia (SEM), röntgendifraktsioonanalüüsi (XRD), Raman spektroskoopia ja madaltemperatuurse lämmastiku sorptsioonanalüüsi mõõtmised.

SEM kujutistelt võis näha KOH mõju süsiniku morfoloogiale, mis oli seda märgatavam, mida suurem oli kaaliumhüdrosiidi osakaal immutamise segus. Seevastu $ZnCl_2$ osakaalu kasvades suurenes süsinike SEM piltide sarnasus ilma aktiveeriva lisandita prooviga.

Nii röntgendifraktsiooni kui ka Raman spektroskoopia analüüsist järeldub, et KOH osakaalu vähendamise ja $ZnCl_2$ osakaalu suurendamine algmaterjali aktiveerimissegus muudab süsinikmaterjali struktuuri grafiitsemaks ja korrapärasemaks.

Erinevast aktiveerimismehhanismist hoolimata näitasid mõlemad ainult ühe reagentiga aktiveeritud süsinikmaterjalid üles sarnaseid kõrgeid eripinna väärtusi ($\sim 2150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Samuti olid sarnased materjalide poorijaotused pooride laiuse järgi. Proovid, mida aktiveeriti reagentide seguga jäid oma sorptsiooninäitajate poolest ühe reagentiga aktiveeritud süsinikmaterjalide omadustele alla. SEM, XRD, Raman spektroskoopia ja sorptsioonanalüüsi tulemustest järeldub, et aktiveeriv reagent ja selle osakaal mõjutavad oluliselt HTC süsiniku kristallstruktuuri, poorsust ja pooride jaotust pooride laiuse järgi.

Töö tulemustest järeldub, et keemilise aktiveerimisega on võimalik saada paljulubavate parameetritega poorseid süsinikmaterjale, mida on kavas tulevikus kasutada superkondensaatori elektrootide materjalina.

6. Summary

Carbon materials have a very important role in energy storage and thus further development and research is required. One of the most promising directions of development is the research of functional hydrothermal carbons because of the simplicity and ease of their producing process.

In current thesis, the impact of KOH and ZnCl₂ as activating agents on the properties of the prepared carbon materials has been studied. Six different carbon materials were synthesized. The synthesis has been carried out by firstly producing the initial carbonaceous material by hydrothermal carbonization of 1 M D-(+)-glucose solution. One of the carbon materials has been prepared by pyrolyzing the initial carbonaceous material. The other five carbon materials have been produced by mixing the initial carbonaceous material with KOH and ZnCl₂ solution in different mass equivalents followed by pyrolysis, chemical activation and aftertreatment. Scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy and low-temperature nitrogen sorption analysis have been applied to characterize the prepared materials.

It can be concluded from SEM pictures that the chemical activation with KOH leads to a complete morphological change of carbon structure being more visible as the mass equivalent of KOH increased during the impregnation process. In the contrary, the SEM images for ZnCl₂-treated sample were similar to the images of a non-activated carbon sample.

Both XRD and Raman spectroscopy analysis refer to the formation of more graphitic carbon materials if the mass equivalent of KOH in the impregnation mixture increased and the mass equivalent of ZnCl₂ decreased.

Despite the different activation mechanism both carbon materials synthesized using one activating agent showed up similarly high values of specific surface area ($\sim 2150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) and the pore size distributions of studied materials were surprisingly similar as well. Samples activated with the mixture of two reagents had lower porosities compared to materials impregnated with pure KOH or ZnCl₂ only.

In conclusion, based on the results of current study it is feasible to produce hydrothermal carbon materials through the hydrothermal carbonization step followed by chemical activation. It is planned in the future to use the studied carbon materials as electrode materials in supercapacitors.

7. Kasutatud kirjandus

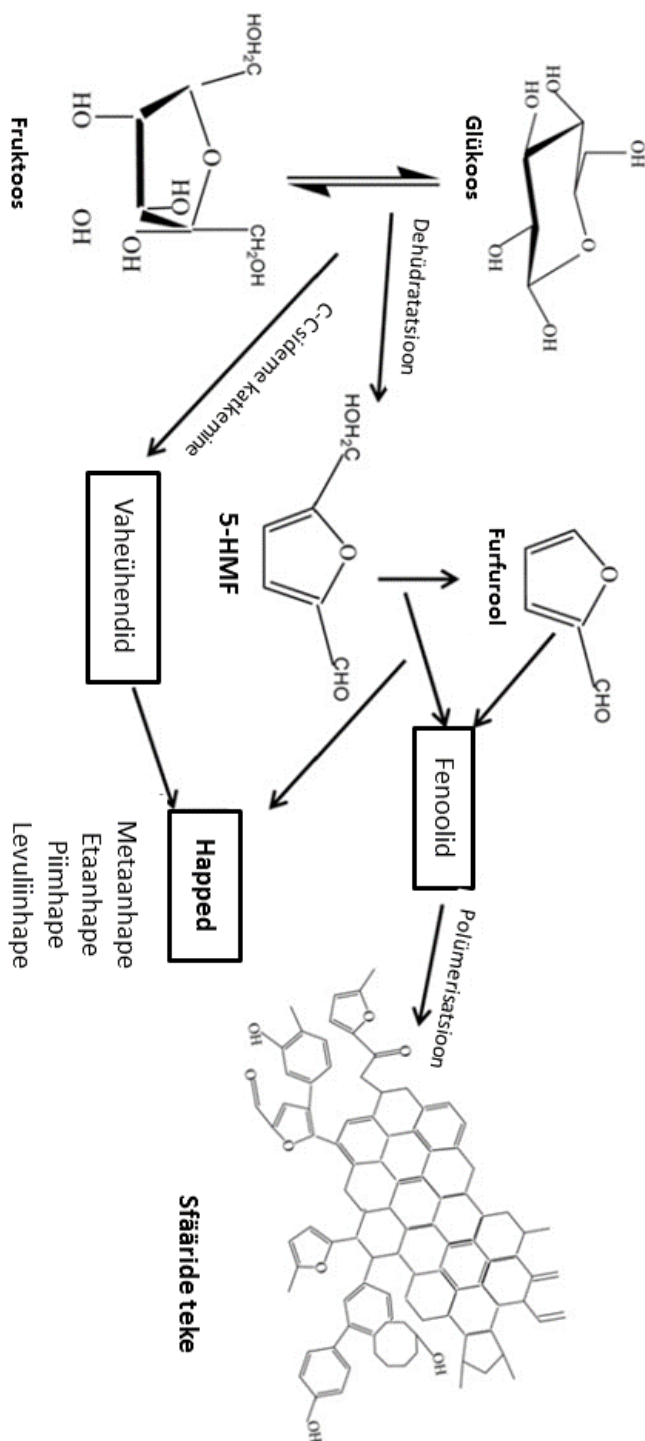
- [1] B. Hu, K. Wang, L. Wu, S.-H. Yu, M. Antonietti, M.-M. Titirici, Engineering carbon materials from the hydrothermal carbonization process of biomass, *Adv. Mater.* 22 (2010) 813–828.
- [2] M.-M. Titirici, R. J. White, C. F. M. Sevilla, Black perspectives for a green future: hydrothermal carbons for environment protection and energy storage, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 6796-6822.
- [3] S. Kumar, U. Kothari, L. Kong, Y. Y. Lee, R. B. Gupta, Hydrothermal pretreatment of switchgrass and corn stover for production of ethanol and carbon microspheres, *Biomass Bioenergy* 35 (2011) 956–968.
- [4] C. Falco, N. Baccile, M.-M. Titirici, Morphological and structural differences between glucose, cellulose and lignocellulosic biomass derived hydrothermal carbons, *Green Chem.* 13 (2011) 3273-3281.
- [5] M. Sevilla, A. B. Fuertes, Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of saccharides, *Chem. Eur. J.* 15 (2009) 4195-4203.
- [6] Q. Wang, H. Li, L. Chen, X. Huang, Monodispersed hard carbon spherules with uniform nanopores, *Carbon* 39 (2001) 2211 –2214.
- [7] C. Yao, Y. Shin, L.-Q. Wang, C. F. Windisch, Jr., W. D. Samuels, B. W. Arey, C. Wang, W. M. Risen, G. J. Exarhos, Hydrothermal dehydration of aqueous fructose solutions in a closed system, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 15141-15145.
- [8] M. Zheng, Y. Liu, Y. Xiao, Y. Zhu, Q. Guan, D. Yuan, J. Zhang, An easy catalyst-free hydrothermal method to prepare monodisperse carbon microspheres on a large scale, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 8455-8459.
- [9] R. Demir-Cakan, N. Baccile, M. Antonietti, M.-M. Titirici, Carboxylate-rich carbonaceous materials via one-step hydrothermal carbonization of glucose in the presence of acrylic acid, *Chem. Mater.* 21 (2009) 484–490.

- [10] M. Zheng, Y. Liu, K. Jiang, Y. Xiao, D. Yuan, Alcohol-assisted hydrothermal carbonization to fabricate spheroidal carbons with a tunable shape and aspect ratio, *Carbon* 48 (2010) 1224–1233.
- [11] J. Chen, Z. Chen, C. Wang, X. Li, Calcium-assisted hydrothermal carbonization of an alginate for the production of carbon microspheres with unique surface nanopores, *Mater. Lett.* 67 (2012) 365–368.
- [12] X. Sun, Y. Li, Colloidal carbon spheres and their core/shell structures with noble-metal nanoparticles, *Angew. Chem.* 43 (2004) 597–601.
- [13] M.-M. Titirici, M. Antonietti, Chemistry and materials options of sustainable carbon materials made by hydrothermal carbonization, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 103–116.
- [14] M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso, Role of chemical activation in the development of carbon porosity, *Colloids Surf. A* 241 (2004) 15–25.
- [15] N. R. Khalili, M. Campbell, G. Sandi, J. Golas, Production of micro- and mesoporous activated carbon from paper mill sludge I. Effect of zinc chloride activation, *Carbon* 38 (2000) 1905–1915.
- [16] C. Falco, J. P. Marco-Lozar, D. Salinas-Torres, E. Morallon, D. Cazorla-Amoros, M.-M. Titirici, D. Lozano-Castello, Tailoring the porosity of chemically activated hydrothermal carbons: Influence of the precursor and hydrothermal carbonization temperature, *Carbon* 62 (2013) 346–355.
- [17] J. Hayashi, A. Kazehaya, K. Muroyama, A. P. Watkinson, Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation, *Carbon* 38 (2000) 1873–1878.
- [18] F. Caturla, M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso, Preparation of activated carbon by chemical activation with $ZnCl_2$, *Carbon* 29 (1991) 999–1007.
- [19] A. Ahmadpour, D. D. Do, The preparation of activated carbon from macadamia nutshell by chemical activation, *Carbon* 12 (1997) 1723–1732.
- [20] N. Rambabu, R. Azargohar, A. K. Dalai, J. Adjaye, Evaluation and comparison of enrichment efficiency of physical/chemical activations and functionalized activated carbons derived from fluid petroleum coke for environmental applications, *Fuel Process. Technol.* 106 (2013) 501–510.

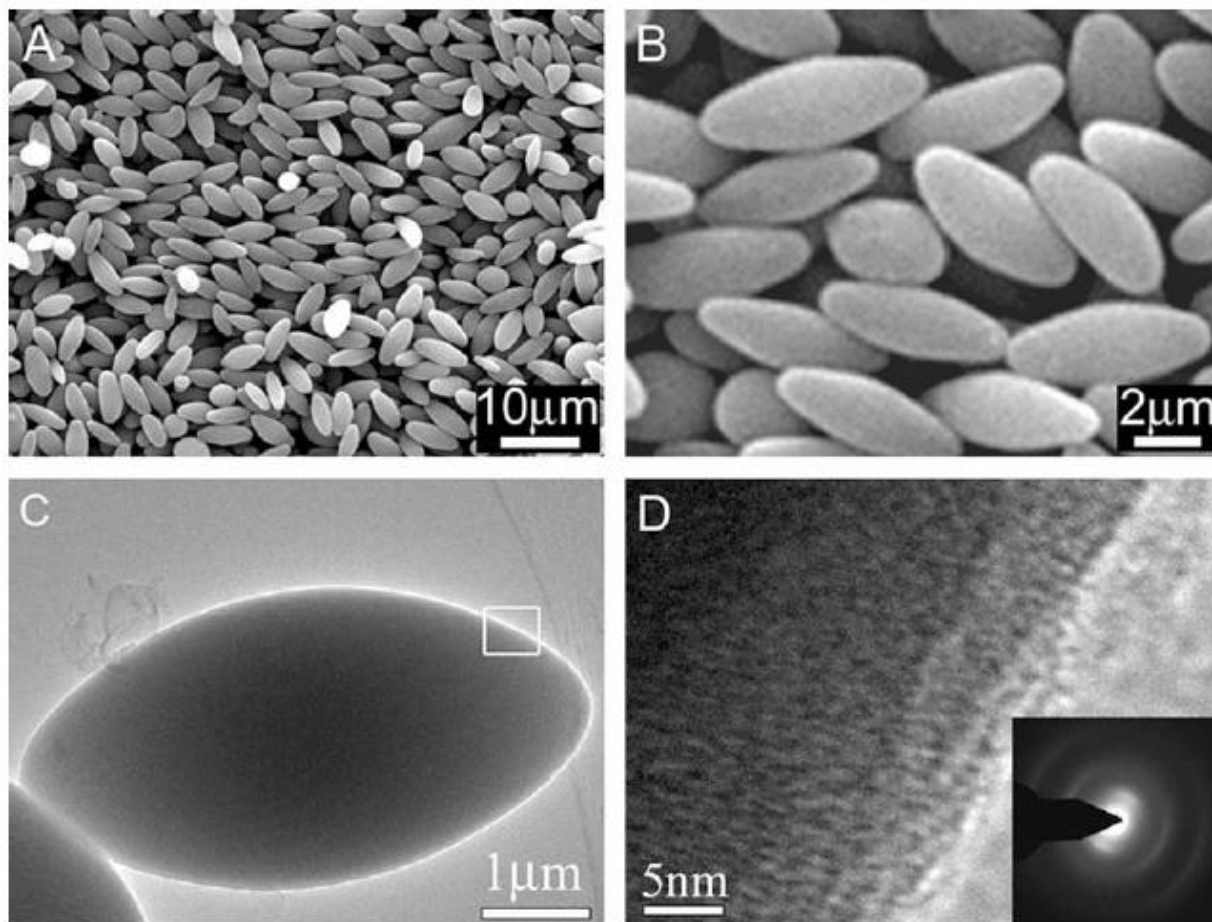
- [21] L.-Y. Hsu, H. Teng, Influence of different chemical reagents on the preparation of activated carbons from bituminous coal, *Fuel Process. Technol.* 64 (2000) 155–166.
- [22] D. Cuhadaroglu, O. A. Uygun, Production and characterization of activated carbon from a bituminous coal by chemical activation, *Afr. J. Biotechnol.* 7 (2008) 3703–3710.
- [23] J. A. Macia-Agullo, B. C. Moore, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, Activation of coal tar pitch carbon fibres: physical activation vs. chemical activation, *Carbon* 42 (2004) 1367–1370.
- [24] T. J. Bandoz, *Activated carbon surfaces in environmental remediation*, Elsevier, Oxford, 2006.
- [25] K. S. W. Sing, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure & Appl. Chem.* 54 (1982) 2201–2218.
- [26] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, *Adsorption by powders and porous solids*, Academic Press, San Diego, 1999.
- [27] C. Lastoskie, K. E. Gubbins, N. Quirke, Pore Size distribution analysis of microporous carbons: a density functional theory approach, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 4786–4796.
- [28] D. A. Skoog, J. J. Leary, *Principles of instrumental analysis*, fourth edition, Saunders College/Harcourt Brace Publishers, USA, 1992.
- [29] G. A. Zickler, B. Smarsly, N. Gierlinger, H. Peterlik, O. Paris, A reconsideration of the relationship between the crystallite size L_a of carbons determined by X-ray diffraction and Raman spectroscopy, *Carbon* 44 (2006) 3239–3246.
- [30] C. Thomsen, S. Reich, Double resonant raman scattering in graphite, *Phys. Rev. Lett.* 85 (2000) 5214–5217.
- [31] I. Tallo, T. Thomberg, H. Kurig, K. Kontturi, A. Jänes, E. Lust, Novel micromesoporous carbon materials synthesized from tantalum hafnium carbide and tungsten titanium carbide, *Carbon* 67 (2014) 607–616.
- [32] T. Thomberg, H. Kurig, A. Jänes, E. Lust, Mesoporous carbide-derived carbons prepared from different chromium carbides, *Micropor. Mesopor. Mat.* 141 (2011) 88–93.
- [33] A. Sharma, T. Kyotani, A. Tomita, Comparison of structural parameters of PF carbon from XRD and HRTEM techniques, *Carbon* 38 (2000) 1977–1984.

- [34] Y. Gao, Q. Yue, B. Gao, Y. Sun, W. Wang, Q. Li, Y. Wang, Preparation of high surface area-activated carbon from lignin of papermaking black liquor by KOH activation for Ni(II) adsorption, *Chem. Eng. J.* 217 (2013) 345–353.
- [35] M. Sevilla, A. B. Fuertes, R. Mokaya, High density hydrogen storage in superactivated carbons from hydrothermally carbonized renewable organic materials, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 1400–1410.
- [36] G. Pari, S. Darmawan, B. Prihandoko, Porous carbon spheres from hydrothermal carbonization and KOH activation on cassava and tapioca flour raw material, *Procedia Environ. Sci.* 20 (2014) 342 – 351.
- [37] R. J. Nemanich, S. A. Solin, First- and second-order Raman scattering from finite-size crystals of graphite, *Phys. Rev. B* 20 (1979) 392-401.
- [38] F. Tuinstra, J. L. Koenig, Raman spectrum of graphite, *J. Chem. Phys.* 53 (1970) 1126-1130.
- [39] A. C. Ferrari, J. Robertson, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, *Phys. Rev. B* 61 (2000) 14095-14107.
- [40] H. Chen, F. Wang, S. Tong, S. Guo, X. Pan, Porous carbon with tailored pore size for electric double layer capacitors application, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 6097– 6102.

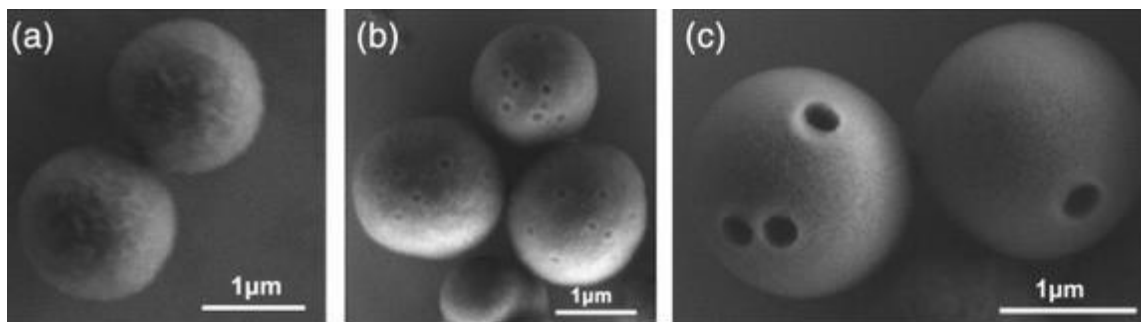
8. Lisad



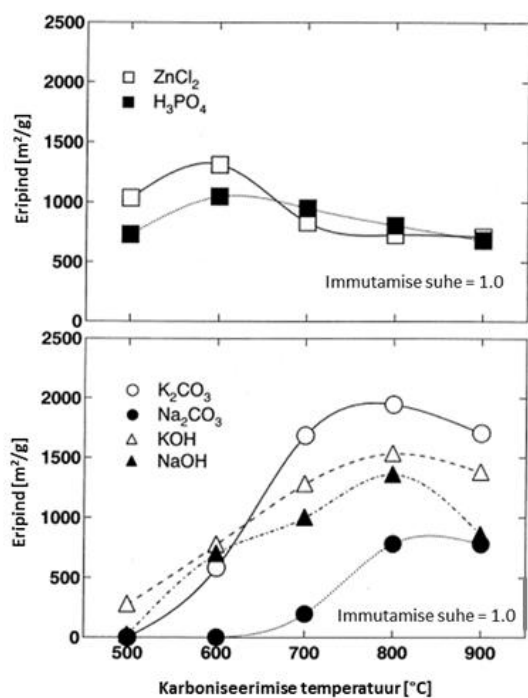
Lisa 1. Hüdrotermilisel meetodil tekkiva süsinikurikka materjali lihtsustatud reaktsiooniskeem glükoosi korral [3].



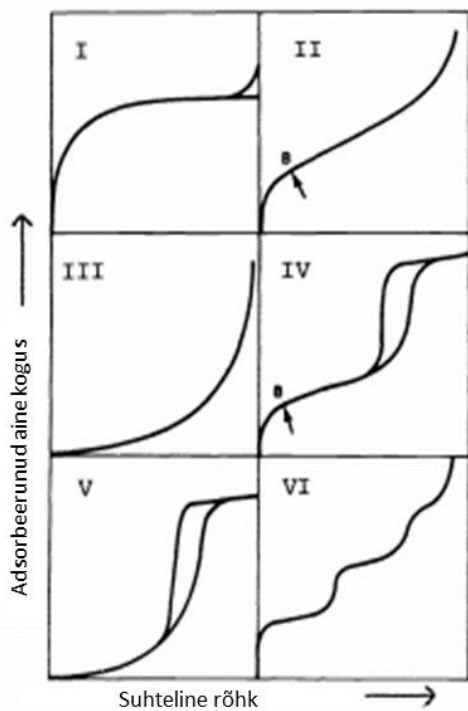
Lisa 2. Erinevad pildid ellipsikujulistest süsiniku osakestest: (A) madallahutuse SEM, (B) kõrglahutuse SEM, (C) TEM, (D) HRTEM [10].



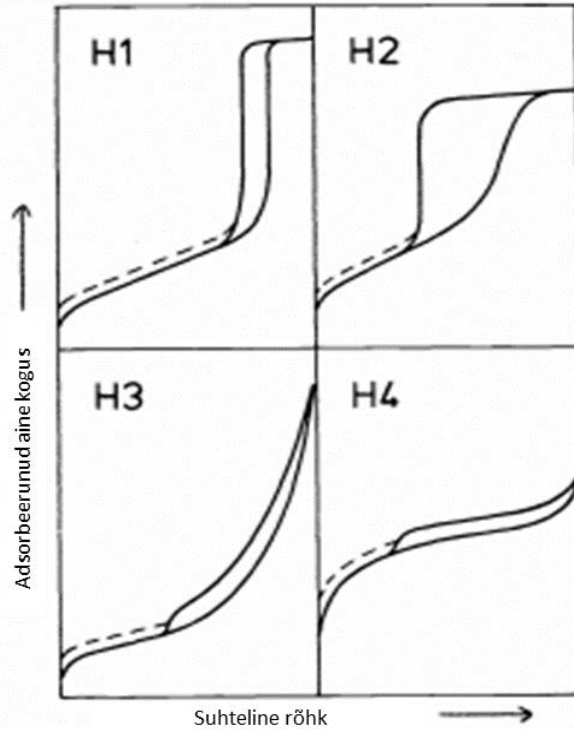
Lisa 3. Erinevad nanopooridega süsiniksfääride SEM kujutised, mis on sünteesitud 0,05 M CaCl_2 lahuses: (a) 1 h, (b) 4 h ja (c) 8 h jooksul [11].



Lisa 4. Aktiveeriva aine ja temperatuuri mõju produkti eripinna suurusele [17].



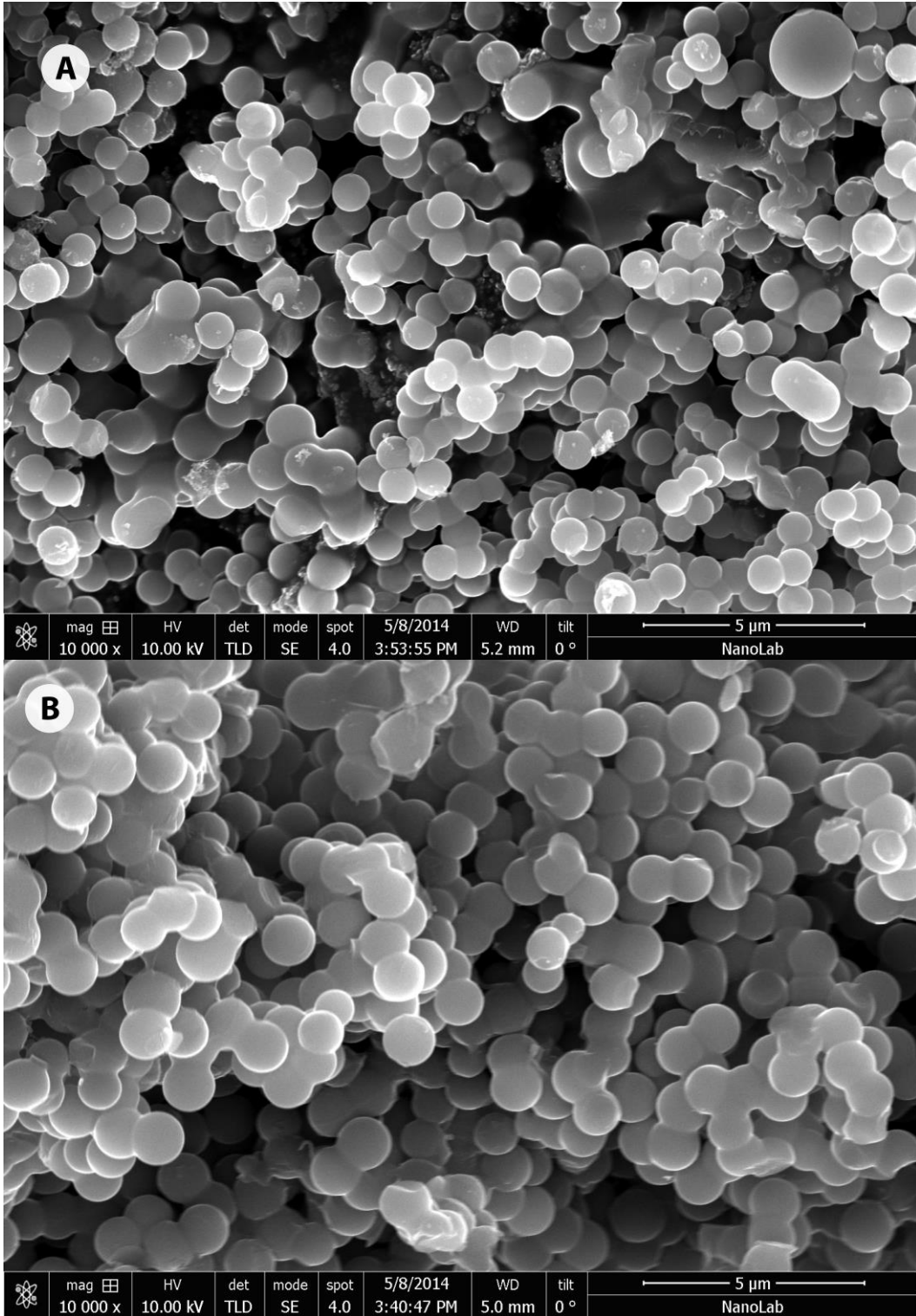
Lisa 5. Sorptsiooni isotermi tüübid IUPAC-i klassifikatsiooni järgi [25].



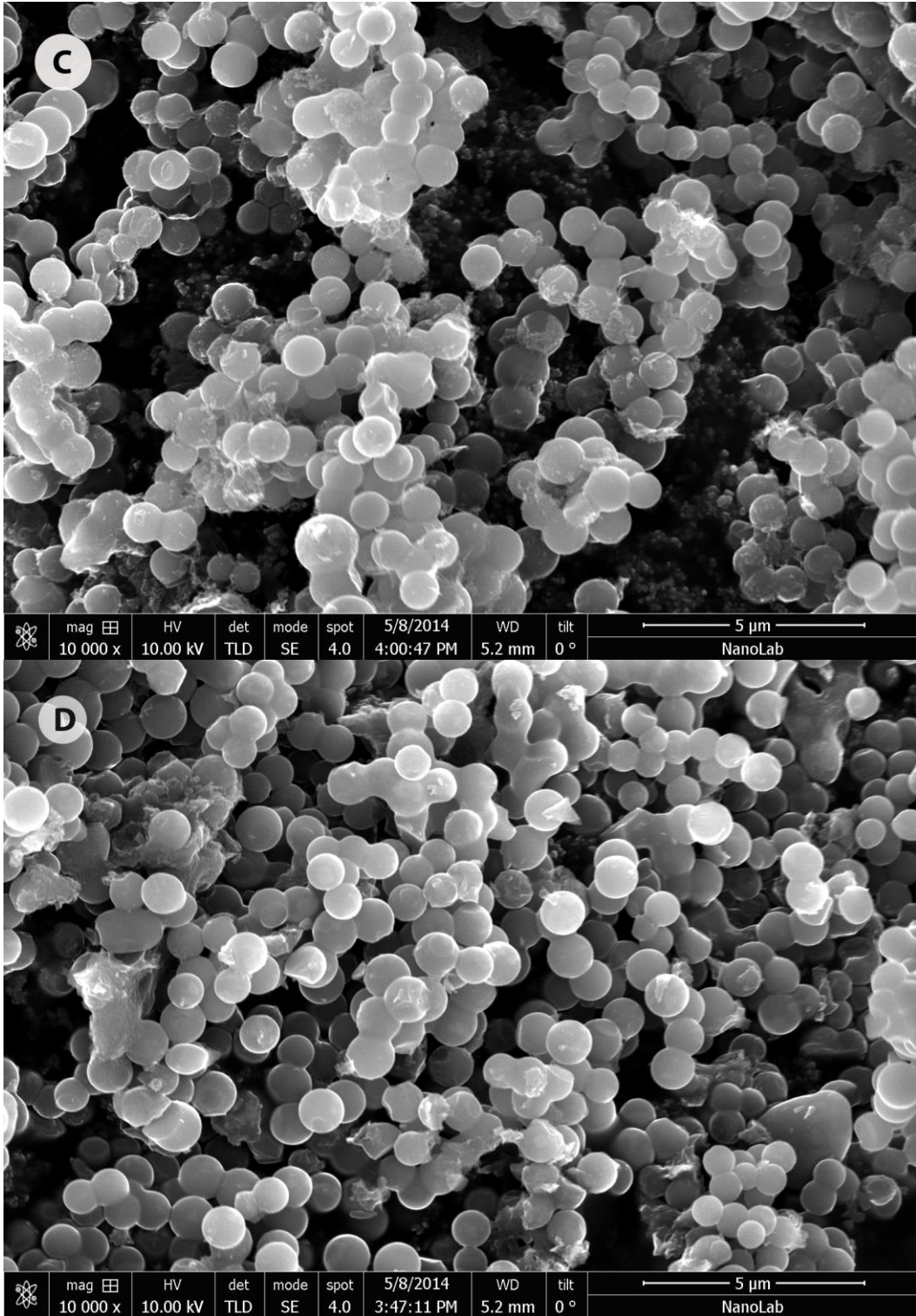
Lisa 6. Hüsterese tüübid IUPAC-i klassifikatsiooni järgi [25].



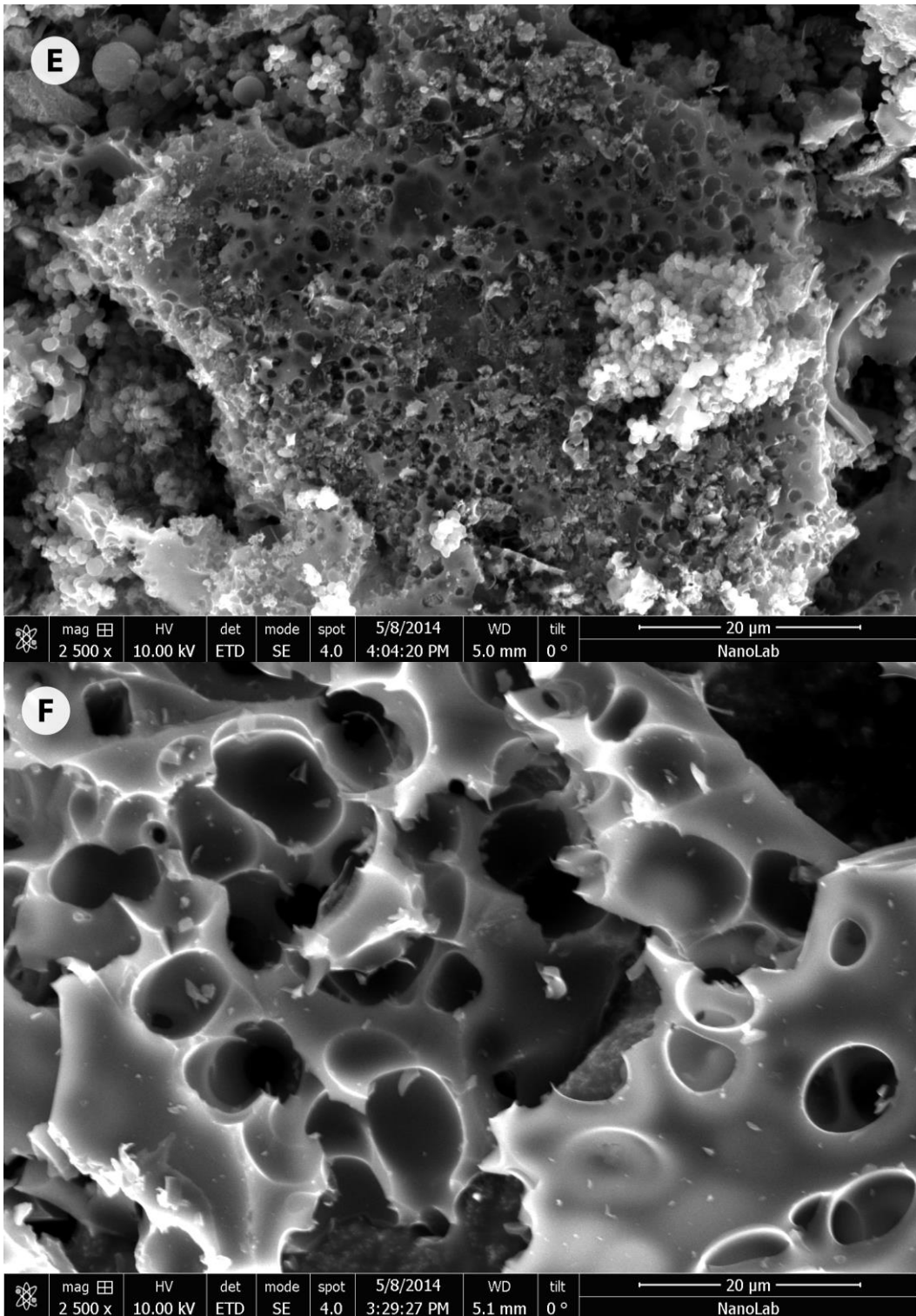
Lisa 7. HTC protsessi läbiviimiseks kasutatud autoklaav koos kontrolleriiga.



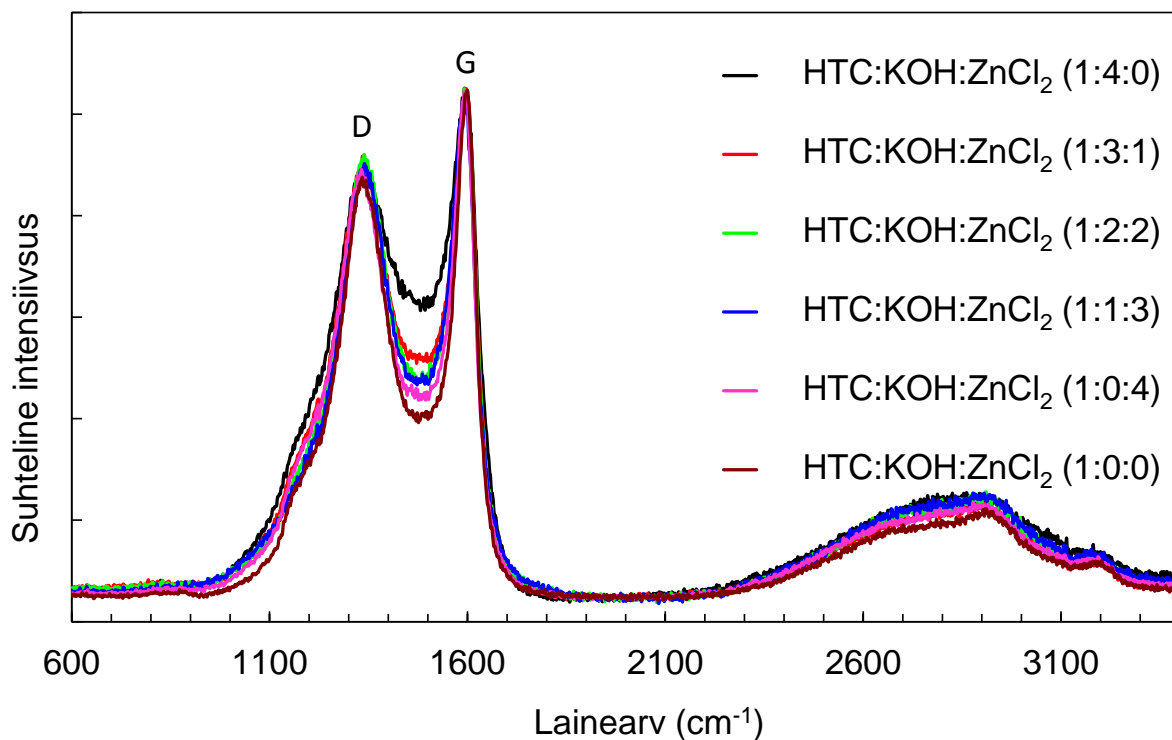
Lisa 8 (A) SEM kujutis aktiveeritud süsinikmaterjalist immutusastmega $\text{HTC}:\text{KOH}:\text{ZnCl}_2$ (1:0:0) ja (B) immutusastmega $\text{HTC}:\text{KOH}:\text{ZnCl}_2$ (1:0:4).



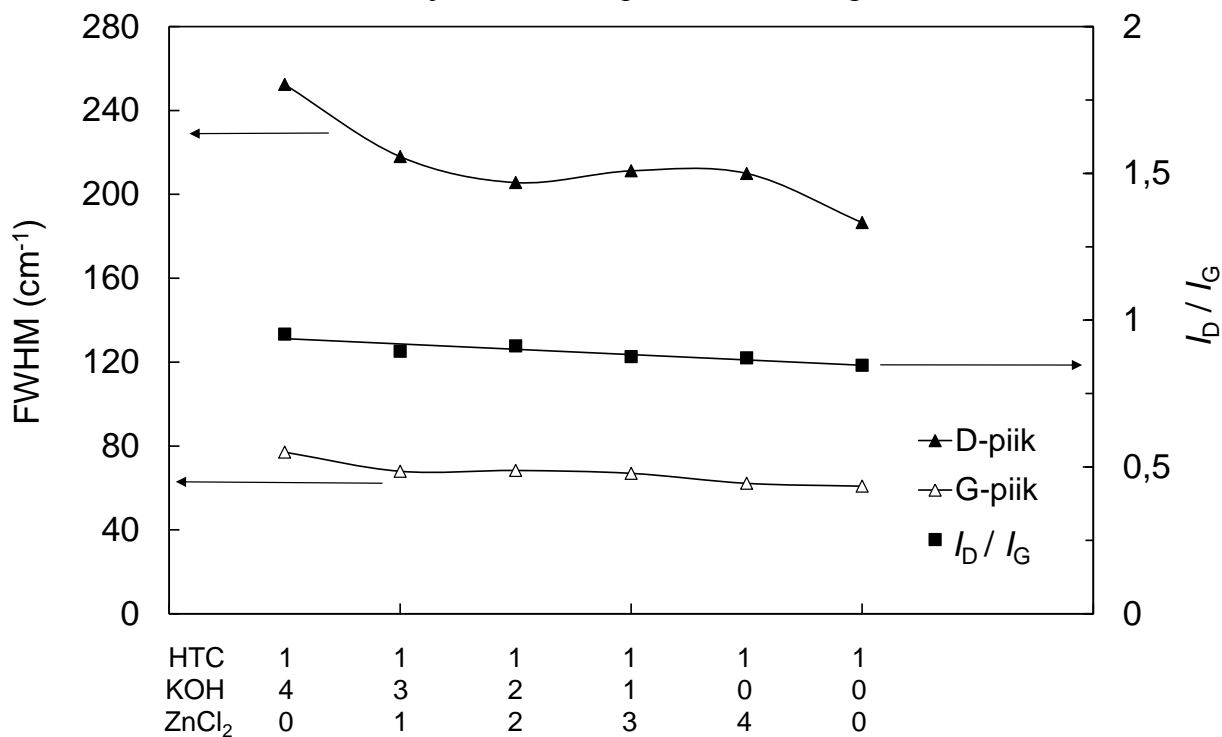
Lisa 8 (C) SEM kujutis aktiveeritud süsinikmaterjalist immutusastmega HTC:KOH:ZnCl₂ (1:1:3) ja (D) immutusastmega HTC:KOH:ZnCl₂ (1:1:2).



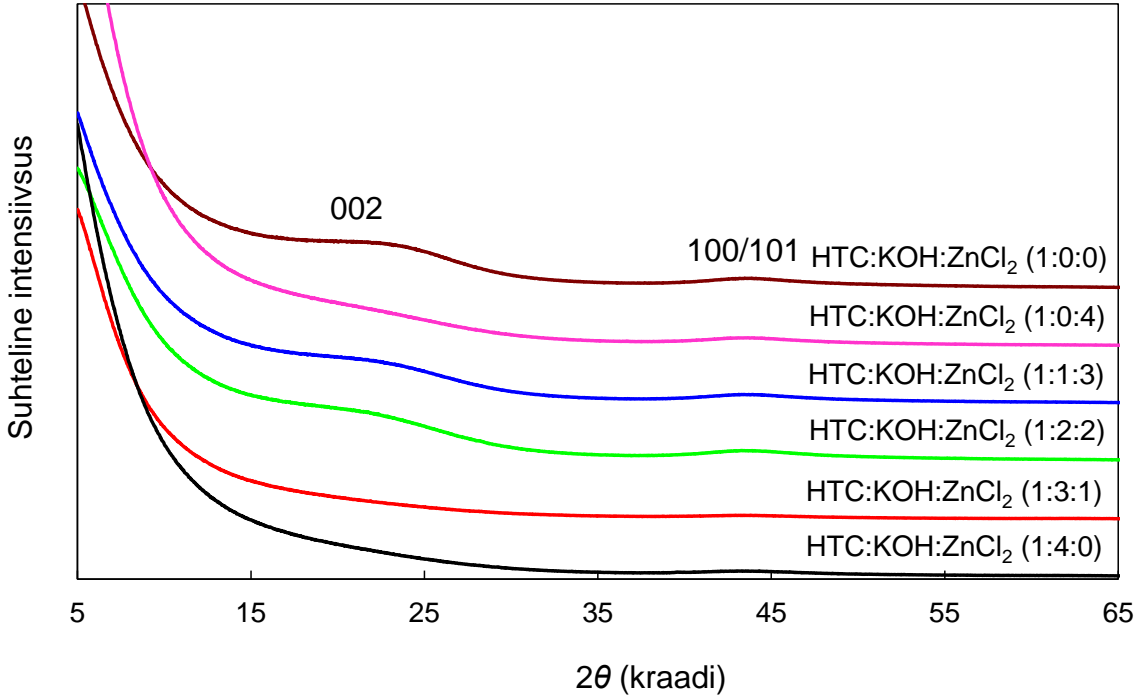
Lisa 8 (E) SEM kujutis aktiveeritud süsinikmaterjalist immutusastmega $\text{HTC}:\text{KOH}:\text{ZnCl}_2$ (1:3:1) ja (F) immutusastmega $\text{HTC}:\text{KOH}:\text{ZnCl}_2$ (1:4:0).



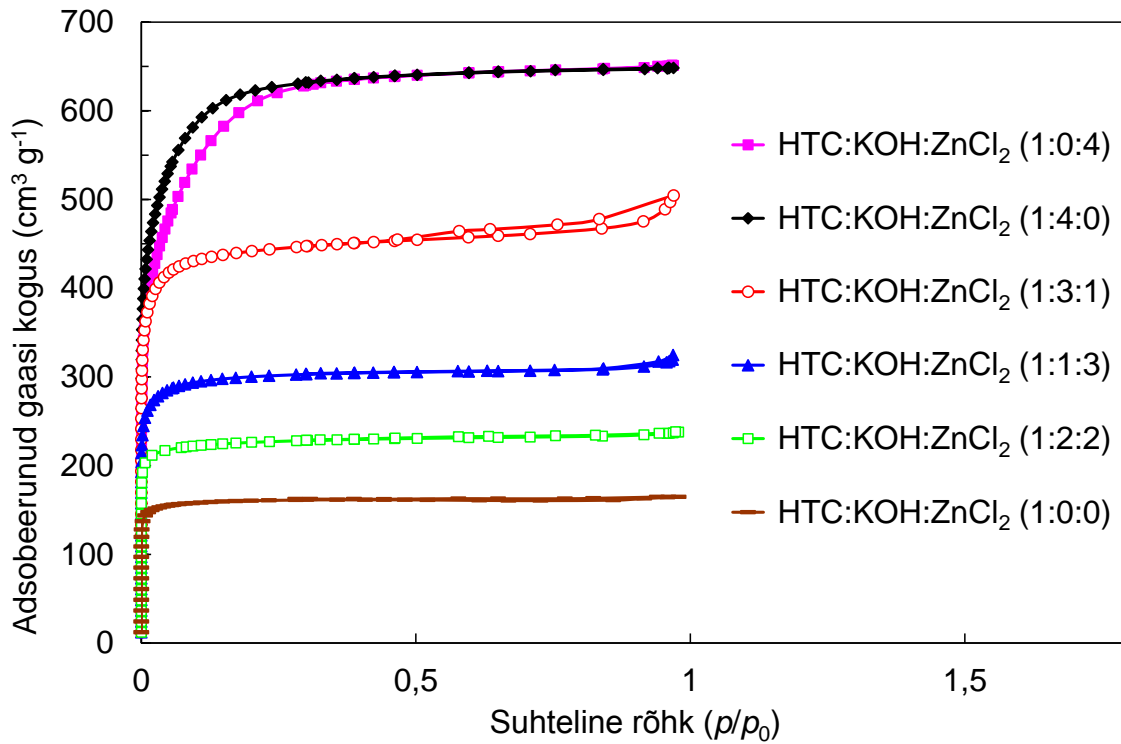
Lisa 9. Aktiveeritud süsinikmaterjalide Raman spektrite koonddiagramm.



Lisa 10. D- ja G-piigi FWHM (piigi laius poolel kõrgusel) väärtuste ja intensiivuste suhte I_D/I_G sõltuvus HTC süsiniku aktiveerimise tingimustest.



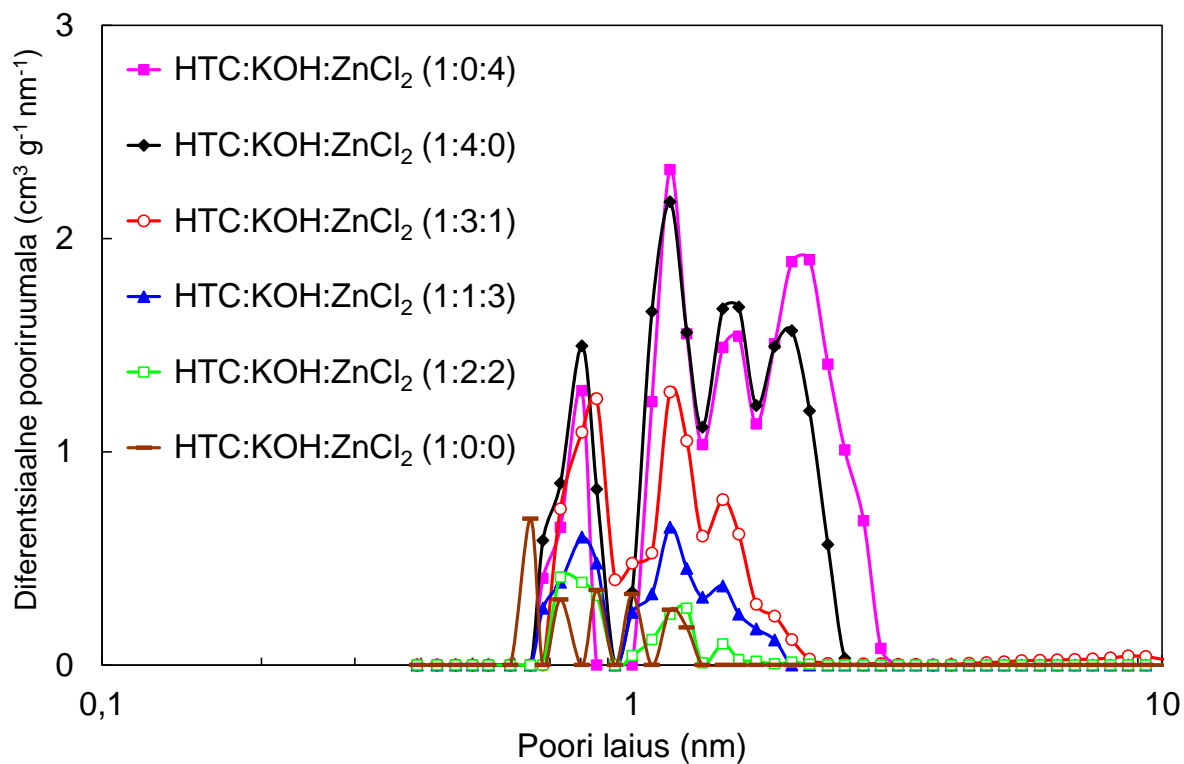
Lisa 11. Aktiveeritud süsinikmaterjalide röntgendifraktogrammid.



Lisa 12. Aktiveeritud süsinikmaterjalide sorptsiooni isothermid.

Lisa 13. Aktiveeritud süsinikmaterjalide sorptsioonanalüüsi tulemused.

Reagentide massisuhe	BET eripind ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Mikropooride eripind ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Mikropooride ruumala ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Summaarne pooriruumala ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
HTC:KOH:ZnCl ₂ 1:0:0	540	535	0.25	0.26
1:2:2	755	745	0.35	0.37
1:1:3	1020	1000	0.46	0.52
1:3:1	1500	1440	0.66	0.75
1:0:4	2150	2130	0.98	1.01
1:4:0	2150	2140	0.99	1.01



Lisa 14. Aktiveeritud süsinikmaterjalide poorijaotused poori laiuse järgi.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, _____ Meelis Härmas _____,
(*autori nimi*)

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose
Keemilise aktiveerimise mõju süsinikmaterjalide füüsikalistele karakteristikutele,
(*lõputöö pealkiri*)

mille juhendajateks on _____ Alar Jänes ja Thomas Thomberg _____,
(*juhendaja nimi*)

- 1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
- 1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu alates **01.09.2017** kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **29.05.2014**