

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND
Füüsika Instituut

Agnes Kuus

**MAKROPOORSE RÄNIOKSIIDVAHU VALMISTAMINE JA
KARAKTERISEERIMINE**

Bakalaureusetöö (12 EAP)

Juhendaja: Martin Timusk, PhD

Tartu 2016

Infoleht

MAKROPOORSE RÄNIOKSIIDVAHU VALMISTAMINE JA KARAKTERISEERIMINE

Käesoleva töö eesmärgiks oli välja töötada uudne makropoorse ränioksiidvahu valmistamise meetod, kasutades selleks paralleelselt sool-geel meetodit ja H_2O_2 katalüütilist lagunemist MnO_2 toimel. Samuti oli eesmärgiks uurida erinevate parameetrite mõju vahu kvaliteedile, struktuurile ja omadustele ning määrata skaneeriva elektronmikroskoobiga pooride läbimõõdud, pooride vaheseinte paksused ja vahukilede paksused. Lisaks määrati vahtude tihedused ja soojusjuhtivustegurid. Valmistatud suletud makropooridega vahud olid aerogeelidele sarnase tihedusega ja aerogeelidest vaid veidi suurema soojusjuhtivusteguriga ning on seega potentsiaalselt kasutatavad kõrgete temperatuuride juures soojusisolatsioonimaterjalidena.

Märksõnad: ränioksiid, makropoorne vaht, sool-geel meetod, vesinikperoksiidi katalüütiline lagunemine, soojusjuhtivustegur, aerogeel, soojusisolatsioon.

CERCS klassifikatsioon: T153, keraamilised materjalid ja pulbrid.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF THICK MACROPOROUS SILICA FOAM FILMS

The purpose of this research was to develop a novel method for the preparation of macroporous silica foam films by combining sol-gel method with the catalytic decomposition of H_2O_2 ; and to determine the influence of different parameters on the quality, structure and properties of the foam. The pore diameters, the thickness of the pore walls and the thickness of the foam films were studied with a scanning electron microscope. Additionally, the densities and thermal conductivities of the foams were measured. The densities of the prepared closed-cell macroporous foam films were similar to aerogel and the thermal conductivities of the foams were only a little higher than that of the aerogels, thus the foams are potentially usable as high-temperature thermal insulators.

Keywords: silica, macroporous foam, sol-gel method, catalytic decomposition of hydrogen peroxide, thermal conductivity, aerogel, thermal insulation.

CERCS classification: T153, ceramic materials and powders.

Sisukord

1	Sissejuhatus	5
1.1	Autori osa töös.....	6
2	Kirjanduse ülevaade	7
2.1	Sool-geel meetod	7
2.2	H ₂ O ₂ katalüütiline lagunemine	10
2.3	Poorsete oksiidmaterjalide valmistamismeetodid	11
2.3.1	Faasieraldus.....	11
2.3.2	Emulsioonidel põhinev meetod.....	12
2.3.3	Vahustamine.....	13
2.3.4	Geelide superkriitiline kuivatamine	14
2.3.5	Gaasi faasi keemiline tekitamine soolis	14
2.4	Elektrokeemiline sadestamine	15
2.5	Raman spektroskoopia.....	15
2.6	Skaneeriv elektronmikroskoopia	16
2.7	Poorsete materjalide soojusjuhtivus	16
3	Eksperimentaalne osa	18
3.1	Kasutatud reagentid ja lahustid.....	18
3.2	Kasutatud seadmed	18
3.3	MnO ₂ kilede valmistamine	19
3.4	Soolide sünteesimine	20
3.4.1	Soolide karakteriseerimine Raman spektroskoopia meetodil	21
3.5	SiO ₂ vahtude valmistamine pihustusmeetodil ja termiline töötlemine.....	21
3.6	SiO ₂ vahtude karakteriseerimine	22
3.6.1	Karakteriseerimine skaneeriva elektronmikroskoobiga.....	22
3.6.2	Tiheduse määramine	22
3.6.3	Soojusjuhtivusteguri määramine	22

4	Tulemused ja analüüs	25
4.1	Raman spektri mõõtmine	25
4.2	H ₂ O ₂ kontsentratsiooni varieerimise seeria	26
4.3	Lahusti varieerimise seeria	26
4.4	Lahusti kontsentratsiooni varieerimise seeria.....	28
4.5	Paksuse seeria	29
4.6	Soojusjuhtivusteguri määramine	30
4.7	Võrdlus aerogeelidega	31
5	Kokkuvõtte ja järeldused.....	33
6	Summary	35
7	Kasutatud kirjandus.....	37
8	Tänuavaldused.....	40

1 Sissejuhatus

Soojusisolatsioonimaterjalidena kasutatakse tihti polümeerseid vahtusid, näiteks polüüretaani, mis on küll väga hea soojusisolatsioonivõimega (soojuisjuhtivusteguriga $0,02 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$), kuid ei ole rakendatavad kõrgete temperatuuride juures. Teiseks laialt levinud soojustusmaterjalide klassiks on anorgaanilised fiibrilised materjalid, põhiliselt klaasvill ja kivivill, mille soojusisolatsioonivõime on halvem (alates $0,03 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$), kuid töötemperatuur kõrgem. Sellegipoolest on maksimaalne kasutustemperatuur klaasvillal vaid 500°C ja kivivillal 750°C juures. [1] Seetõttu tuleb kõrgetemperatuurilistes keskkondades (näiteks sisepõlemismootorites, kosmosetehnoloogias, industriaalahjudes, küttesüsteemides) soojusisolatsioonina kasutada keraamilisi materjale, mille temperatuuritaluvus on oluliselt suurem. Üheks selliseks keraamiliseks materjaliks on mikro- ja mesopooridega oksiidne aerogeel, mille valmistamist ja potentsiaalseid kasutusalasid on viimase paarikümne aasta jooksul palju uuritud selle väga väikese tiheduse ja suurepärase soojusisolatsioonivõime tõttu. Samas on aerogeelide valmistamine aeganõudev ja kallid ning seetõttu oleks vaja leida alternatiivseid keraamilisi materjale, mis oleksid sarnaste omadustega, kuid kiiremini ja odavamalt valmistatavad. Üks selline uudne ränioksiididel vahul baseeruv makropoorne materjal on valmistatud ja karakteriseeritud antud uurimistöös.

Käesoleva uurimistöo eesmärgiks on valmistada ränioksiidseid makropoorseid vahtusid, uurida erinevate parameetrite mõju vahtude struktuurile ja omadustele ning valmistatud vahtusid karakteriseerida.

Ränioksiidseid vahud valmistati ränialkoksiidi tetrametoksüsilaani baasil, kasutades selleks sool-geel meetodit ja vesinikperoksiidi katalüütilist lagunemist MnO_2 toimel. Kui vesinikperoksiidi sisaldav sool pihustati MnO_2 kilega kaetud substraadile, toimusid samaaegselt H_2O_2 lagunemine ja sooli geelistumine, andes tulemuseks tahke ränioksiidse vahu. Pärast vahtude vananemist kuumutati neid 600°C juures ja seejärel tehti vahtudest skaneeriva elektronmikroskoobiga pildid, mõõdeti keskmine poori diameeter, pooride vaheseina paksus, vahu paksus, arvutati tihedus ja määrati soojuisjuhtivustegur. Valmistatud vahud olid hästi defineeritud suletud makropooridega, mille diameeter oli $29\text{-}47 \mu\text{m}$. Vahud olid kuni $530 \mu\text{m}$ paksud, tihedusega alates $64 \text{ kg}/\text{m}^3$ ja väga väikese soojuisjuhtivusteguriga ($0,03 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$).

Antud uurimistöo eksperimentide põhjal kirjutati ka teadusartikkel, mis on avaldamiseks esitatud ajakirjale *Materials & Design*.

1.1 Autori osa töös

Autor ei sooritanud ise vesinikperoksiidi sisaldava sooli Raman spektri mõõtmist ega teinud vahuobjektidest skaneeriva elektronmikroskoobiga pilte. Samuti ei konstrueerinud töö autor soojusjuhtivusteguri mõõtmise aparatuuri ega mõõtmiseks kasutatud arvutiprogrammi.

2 Kirjanduse ülevaade

2.1 Sool-geel meetod

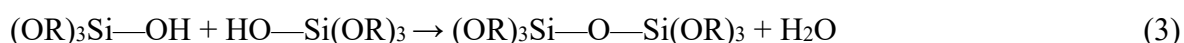
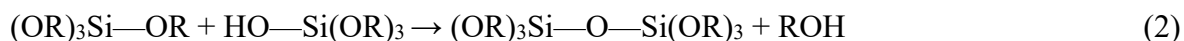
Sool-geel meetodit kasutatakse laialdaselt oksiidsete keraamiliste materjalide ja klaaside valmistamiseks. Sel viisil on võimalik teha nii suuri monoliite kui ka fiibreid, kilesid ja pulbreid. [2]

Sool-geel meetod sisaldab sooli ehk kolloidlahuse valmistamist, sooli muundumist geeliks ja sellele järgnevat lahusti eemaldamist. Enim kasutatakse sool-geel protsessis lähteainena ränialkoksiide ja erinevate metallide alkoksiide, mis läbi hüdrolyüsi- ja kondensatsioonireaktsioonide moodustavad Me-O-Me sidemetest koosneva kolmedimensionaalse tahke võrgustiku. Metallide ja ränialkoksiidide reaktiivsus vee suhtes on erinev, ränialkoksiidid on oluliselt madalama reaktiivsusega ja seetõttu on nende reaktiivsuse tõstmiseks tihti vaja kasutada katalüsaatorit. Kõrgema reaktiivsusega metallialkoksiidide puhul kasutatakse lisandeid, mis reageerimiskiirust hoopis vähendavad, et soovitud struktuuriga geeli saada. Ränialkoksiidide puhul on valmistatud geeli struktuuri ja omadusi võimalik mõjutada, varieerides näiteks vee ja räni molaarset suhet või katalüsaatori kontsentratsiooni. [3-5]

Hüdrolyüsireaktsioon (reaktsioon 1) on nukleofiilne asendusreaktsioon, kus vees sisalduv hapnik atakeerib räni aatomit. Reaktsiooni käigus asendatakse vastavalt vee ja katalüsaatori hulgale üks või mitu alkoksürühma (-OR) hüdroksüülrühmadega (-OH) ning kõrvalproduktina tekib alkohol. [3]



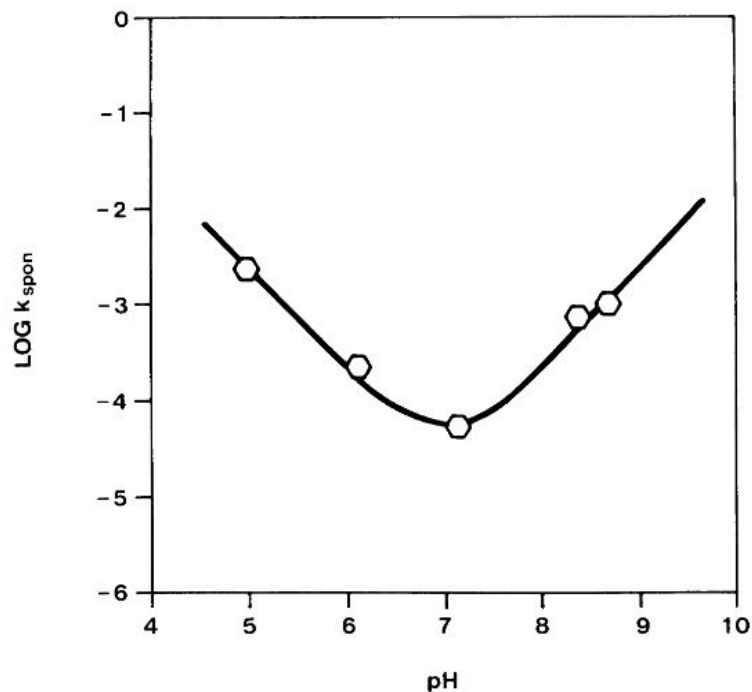
Kondensatsioonireaktsioonis ühinevad omavahel kaks osaliselt hüdrolyüsunud ränialkoksiidi molekuli. Alkoksürühma ja hüdroksüülrühma vahelisel kondensatsioonil (reaktsioon 2) tekib kõrvalproduktina alkohol, hüdroksüülrühmade vahelisel kondensatsioonil (reaktsioon 3) tekib kõrvalproduktina vesi. [3]



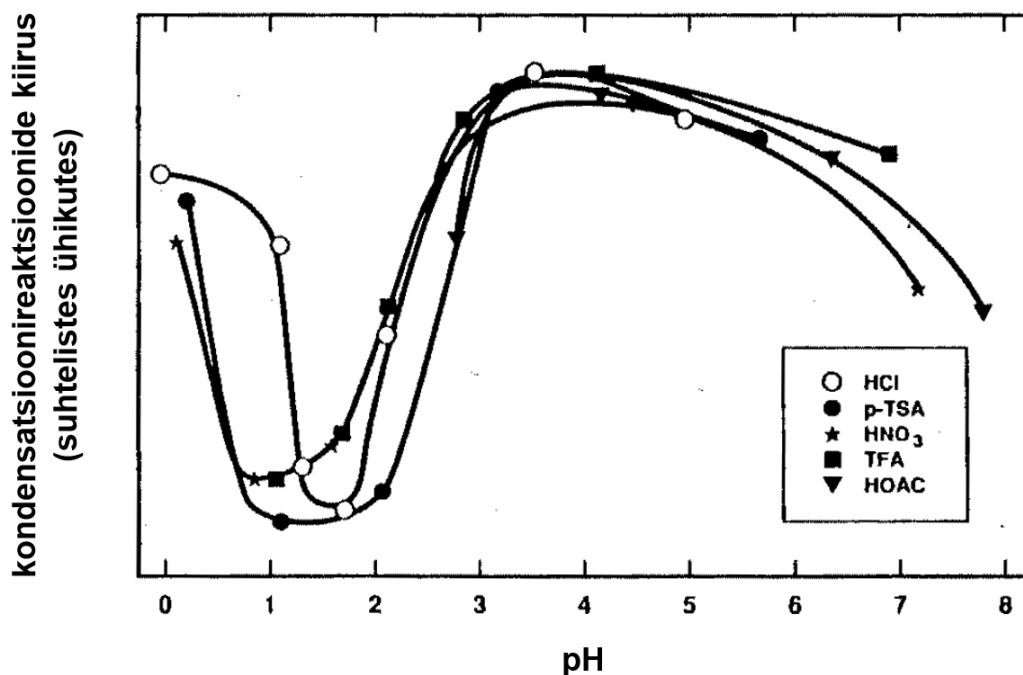
Enamiku pH-väärtuste juures algavad kondensatsioonireaktsioonid enne, kui hüdrolyüs on lõppenud. Samas väga madala pH korral ($pH < 2$) on hüdrolyüsi kiirus oluliselt suurem kui kondensatsioonireaktsioonide toimumise kiirus ning sel juhul lõpeb hüdrolyüs enne, kui polükondensatsioon saab märkimisväärses ulatuses toimuda. Kuna ränialkoksiidid ei lahustu

vees, siis on reaktsioonisegu homogeniseerimiseks vaja lisada ka lahustit, näiteks alkoholi. Alkohol võib lisaks lahusti funktsioonile osa võtta ka reaktsioonidest, osaledes hüdrolüüsi- ja kondensatsioonireaktsioonide pöördreaktsioonides. [3]

Hüdrolüüsi- ja kondensatsioonireaktsioone kiirendab ja soodustab katalüsaatori kasutamine, enamasti kasutatakse katalüsaatorina mineraalhappeid või ammoniaaki. Reaktsioonide kiirust ja ka moodustuva võrgustiku struktuuri mõjutab tugevalt pH. Hüdrolüüsireaktsiooni kiirus on minimaalne neutraalse pH juures (joonis 1), kondensatsioonireaktsioonide kiirus on aga minimaalne pH 2 lähedal ränidioksiidi isoelektrilise punkti tõttu ja kiirus on väiksem ka neutraalse pH juures (joonis 2). [3, 6] Samuti mõjutab hüdrolüüsi- ja kondensatsioonireaktsioone vee ja räni molaarne suhe, R. Suurem R-i väärtus kiirendab hüdrolüüsi, aga samas soodustab suurem R-i väärtus ka kondensatsiooni pöördreaktsiooni toimumist, kuna vesi on kondensatsiooni kõrvalproduktiks. Lisaks sõltub R-i väärtusest see, milline kondensatsioonireaktsioon on eelistatud. Väiksema R-i väärtuse korral on eelistatud alkoholi moodustumisega kondensatsioonireaktsioon, suurema R-i väärtuse korral vee moodustumisega kondensatsioonireaktsioon. [3]



Joonis 1. Hüdrolüüsi kiiruskonstandi sõltuvus pH-st [6].



Joonis 2. Kondensatsioonireaktsioonide kiiruse sõltuvus pH-st erinevate katalüsaatoritega [3].

Läbi kondensatsioonireaktsioonide tekkivad ränioksiidi klastrid suurenevad, kuni need põrkuvad ja ühinevad, moodustades lõpuks ühe suure klastri – geeli. Geel moodustub hetkel, kui suur klaster ulatub anuma ühest otsast teise. Sellega tõuseb järsult sooli viskoossus, sool kaotab voolavuse ning muutub elastseks geeliks. Geelistumise hetkel on paljud väiksemad klastrid veel sooli faasis, põimunud suure klastri vahele, aga mitte sellega ühendatud. Aja möödudes moodustavad ka need suure klastriga sidemed ja geeli jäikus suureneb. Geelistumise protsessi kiirendavad suurem R-i väärtus, temperatuur ja alkoksiidi kontsentratsioon ning väiksem alkoksürühmade suurus. [3]

Geelistumisele järgneb geeli vananemine, mille jooksul jätkuvad kondensatsioonireaktsioonid, põhjustades võrgustiku tugevuse ja jäikuse suurenemist, muutusi poorsuses ning võrgustiku kokkutõmbumist. Geeli vananedes võib toimuda ka faasieraldus. Vananenud geel kuivatatakse, mille käigus vedelik aurustub ning struktuur tõmbub kokku. Kokkutõmbumise lõpule võib järgneda geeli pragunemine, pragunemist soodustavad kiire kuivamiskiirus ning suurem keha või kile paksus. Pragunemise tõenäosust saab vähendada, suurendades pooride suurust, lisades soolile pindaktiivseid aineid, tugevdades geeli struktuuri läbi eelneva vananemisprotsessi või kuivatades geeli superkriitiliste tingimuste juures. [3, 7]

2.2 H₂O₂ katalüütiline lagunemine

Vesinikperoksiidi katalüütilisel lagunemisel moodustuvad eksotermilise reaktsiooni käigus vesi ja hapnik (reaktsioon 4). H₂O₂ lagunemine toimub nii heterogeensete, homogeensete kui ka ensümaatiliste (näiteks katalaas) katalüsaatorite abil, kuid heterogeensetel katalüsaatoritel on mitmeid eeliseid, näiteks saab neid kasutada ka neutraalse pH korral. H₂O₂ lagunemise kineetika sõltub pH-st, temperatuurist, vesinikperoksiidi algsest kontsentratsioonist ja katalüsaatorist. Vesinikperoksiidi lagunemist soodustab aluseline keskkond ja kõrgem temperatuur, samuti suurem vesinikperoksiidi algne kontsentratsioon ja suurem katalüsaatori kontsentratsioon. [8, 9]



Enamasti kasutatakse katalüsaatoritena siirdemetalle ja nende okside ning soolasid, näiteks hõbedat, koobaltit, rauda, mangaani ja nende okside ning soolasid. Kõige aktiivsemalt lagundavad vesinikperoksiidi pH 4,5-7 juures mangaanioksiidid. [10] Erinevate füüsikaliste ja keemiliste omadustega siirdemetallide ja nende ühendite puhul on H₂O₂ lagunemise mehhanismid erinevad [11].

MnO₂ poolt katalüüsitud vesinikperoksiidi lagunemise mehhanismi on uurinud paljud teaduslaborid ning peamiselt on välja pakutud kaks erinevat versiooni. Esimese mehhanismi korral võib H₂O₂ lagunemise algatada elektronide vahetus katalüsaatori pinna ja H₂O₂ molekulide vahel, mille käigus MnO₂ (Mn oksüdatsiooniaste +4) redutseerub madalama oksüdatsiooniastmega mangaaniühendiks ja seejuures tekivad HO* ja HO₂* radikaalid (reaktsioon 5). Teise mehhanismi korral algatab katalüsaatori pinnal H₂O₂ lagunemise vesinikperoksiidis leiduva O-O sideme lõhustumine ning tekivad HO* radikaalid (reaktsioon 6). Mõlema mehhanismi korral moodustuvad radikaalid reageerivad vesinikperoksiidiga, tekitades suure tõenäosusega ahelreaktsiooni (reaktsioonid 7-8). Eriti tõenäolised on ahelreaktsiooni tekkimine ja teine reaktsioonimehhanism kõrgemate temperatuuride korral. Ahelreaktsioon lõpeb, kui hüdroperoksüülradikaal oksüdeerib mangaan(III)oksiidi jälle algseks mangaan(IV)oksiidiks (reaktsioon 9). [12-14]





Tõenäoliselt reageerib reaktsioonis 9 tekkiv hüdroksiidioon reaktsioonis 5 tekkiva prootoniga ning moodustub vesi [12]:



Samas on teaduskirjanduses pakutud välja ka mitmeid teisi reaktsioonimehhanisme koos toetavate eksperimentaalsete andmetega, sealhulgas reaktsioonimehhanisme, mis ei kulge üle radikaalide [15]. Seetõttu ei ole veel jõutud ühisele arusaamisele, kuidas täpselt MnO_2 poolt katalüüsitud vesinikperoksiidi lagunemine toimub.

2.3 Poorsete oksiidmaterjalide valmistamismeetodid

Poorne oksiidne keraamika on suhteliselt madala tiheduse ja soojusjuhtivusega, suhteliselt suure mehaanilise tugevusega, korrosioonikindel ning stabiilne kõrgete temperatuuride juures. Sellised omadused võimaldavad poorseid oksiidmaterjale kasutada väga erinevates rakendustes, näiteks kõrgetemperatuuriliste filtritena, katalüsaatorite alustena või heli- ning soojusisolatsioonimaterjalidena kõrgete temperatuuride juures. [16]

Poorne keraamika saab olla avatud pooridega või suletud pooridega. Avatud pooridega keraamikas on poorid omavahel ühendatud ning moodustavad võrgutaolise struktuuri, nii et vedelikel on võimalik struktuurist läbi tungida. Suletud pooridega keraamikas on poorid eraldatud üksteisest tahkete vaheseintega ning vedelike läbitungimisvõime on oluliselt väiksem kui avatud pooridega materjali korral. [16]

Poorset keraamikat saab jaotada ka pooride suuruse järgi: mikropoorses materjalis on pooride suurus alla 2 nm, mesopoorses materjalis on pooride suurus vahemikus 2-50 nm ning makropoorses materjalis on pooride suurus üle 50 nm [16].

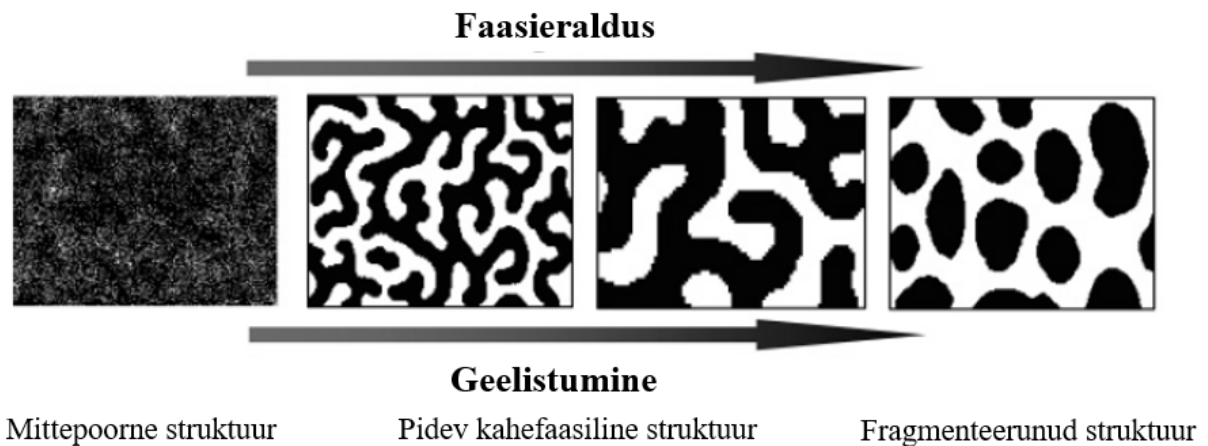
Erinevate spetsiifiliste rakenduste jaoks on vaja valmistada erinevate poorisuurustega, erineva koostisega ja erineva mikrostruktuuriga poorset keraamikat. Kõiki neid omadusi saab suures ulatuses varieerida erinevate lähteainete ja valmistamismeetoditega. [16]

2.3.1 Faasieraldus

Sool-geel protsessi käigus vähendavad polükondensatsioonireaktsioonid geeli faasi polaarsust hüdroksüülrühmade ära reageerimise tõttu, samas kui vedela faasi polaarsus ei kahane. Polaarse faasi ja vähempolaarse faasi vastastikuse lahustuvuse vähenemine põhjustab faasieralduse. Kui faasieraldus toimub paralleelselt geelistumisega, moodustub kahest faasist koosnev struktuur,

kus mõlemad faasid on pidevad ja omavahel seotud. Kuivatamisel vedel faas aurustub ja saadakse avatud pooridega materjal. [17]

Poorse struktuuri morfoloogia sõltub faasieralduse ja geelistumise kiirustest ning erinevate heterogeensete faaside stabiilsusest. Mida kauem saab faasieraldus kesta, seda jämedakoelisemaks muutub struktuur, purunedes vahel isegi väikesteks osakesteks (joonis 3). Seega kõik parameetrid, mis mõjutavad geelistumise kiirust (temperatuur, pH, vee-räni molaarne suhe), mõjutavad ka saadava struktuuri poorsust. Suurendades geelistumise kiirust, väheneb tekkivate pooride suurus. Paralleelse faasieralduse ja sool-geel protsessi tulemusel saadud avatud pooride suurus võib ulatuda ühest nanomeetrist kuni mitmekümnete mikromeetriteni. [18]



Joonis 3. Faasieralduse kestvuse suurenedes muutub struktuur jämedakoelisemaks [17].

2.3.2 Emulsioonidel põhinev meetod

Emulsioon on segu kahest teineteises mittelahustuvast vedelikust, kus üks vedelik on tilkadena disperseerunud teise vedeliku pidevasse faasi. Üldiselt on olemas kahte tüüpi emulsioone: õli vees, kus tilkadeks on orgaaniline solvent ja pidevaks faasiks vesi, ja vesi õlis, kus vesi või vesilahus on disperseerunud orgaanilises pidevas faasis. Emulsiooni stabiliseerimiseks on tavaliselt vaja lisada sobivat emulgaatorit. Poorsete oksiidide valmistamisel lisatakse sooli lähteainet pidevasse faasi (enamasti vette) ning geelistumine indutseeritakse pH muutmisega. Geelistumisel tekib oksiidne võrgustik, aga samal ajal säilitatakse ka emulsiooni struktuur. Tilkade faasi eemaldamisel saadakse enamasti makrosuuruste suletud pooridega struktuur, aga soolile lisandite lisamisel on võimalik saada ka väiksemaid mesopore. Materjali kuumutamisel läheb suletud pooridega struktuur enamasti katki ning tulemuseks on avatud pooridega oksiidmaterjal. [18]

Emulsiooni kasutamisel poorsete oksiidide valmistamiseks on mitmeid eeliseid: õlitilgad vähendavad oma suure deformeerumisvõime tõttu geeli pragunemist, õlitilkasid on kerge eemaldada aurustamise või ekstraheerimise teel ning pooride suurust on võimalik varieerida 50 nanomeetrist paarikümne mikromeetrini. [18, 19]

Tilkade ruumtihedust emulsioonis on võimalik varieerida ja seega on materjali poorsust võimalik muuta suures ulatuses. Kui tilkade ruumala suhe pidevasse faasi on üle 74%, siis tilgad deformeeruvad ja moodustub vahusarnane struktuur. [18]

2.3.3 Vahustamine

Poorsete materjalide valmistamisel vahustamise meetodiga viiakse suspensiooni või vedeliku sisse õhku ja seejärel vedel keskkond muudetakse tahkeks, et säilitada õhumullidega struktuur. Enamasti järgneb sellele materjali termiline töötlemine, et saada suurema tugevusega poorset keraamikat. Vedeliku sisse on võimalik õhku viia mitmete meetoditega, näiteks mehaanilise vahustamisega, gaasi süstimisega, või indutseerides vedelas keskkonnas keemilise reaktsiooni, mille saadusteks on gaasilised ühendid. [20]

Saadava struktuuri poorsuse hulk on määratud õhu kogusega, mis vahustamise protsessi käigus vedelasse keskkonda viiakse. Pooride suurus oleneb märja vahu stabiilsusest. Märjad vahud on termodünaamiliselt ebastabiilsed süsteemid, milles toimuvad mullide ühinemise ja lõhkemise protsessid, mis vähendavad süsteemi vabaenergiat. Seetõttu mida ebastabiilsem on märj vah, seda suuremad poorid on pärast kõvastumist saadud tahkes materjalis. [20]

Et märja vahtu stabiliseerida ja seega lõppmaterjalis väiksemaid poore saada, kasutatakse pindaktiivseid aineid, näiteks lipiide ja valkusiid, mis adsorbeeruvad õhumullide pinnale ja vähendavad sellega mullide ühinemist ja lõhkemist. Samas ei suuda pindaktiivsed ained hoida märja vahtu stabiilsena üle paari tunni ja seega on vaja vahule lisada kõvendusainet, mis märja vahu kiiresti tahkeks poorseks struktuuriks muudaks. Mida efektiivsemaid pindaktiivseid aineid ja kõvendusaineid kasutatakse, seda väiksemaid poore on võimalik saada, kuid üldiselt algavad saadavad poorisuurused 50 mikromeetrist. Struktuuri poorsus võib varieeruda alates 40% kuni 97%-ni ning poorid võivad olla nii avatud kui ka suletud. [20]

Märja vahtu on võimalik stabiliseerida ka tahkete kolloidosakestega, mis adsorbeeruvad õhumullide pinnale oluliselt püsivamalt. Kolloidosakestega on võimalik vahtu hoida stabiilsena mitu päeva ja seega saada poorset keraamikat, kus poorisuurus on 4-5 korda väiksem kui pindaktiivsete ainetega stabiliseeritud vahtude korral. [20]

2.3.4 Geelide superkriitiline kuivatamine

Sool-geel meetodis on probleemseks etapiks geeli kuivatamine, sest selle käigus geeli ruumala väheneb ja võib praguneda kapillaarjõudude tõttu. Neid probleeme saab ära hoida, kui pooridest eemaldatakse vedelik tingimustes, kus temperatuur ja rõhk ületavad vedeliku kriitilise temperatuuri ja kriitilise rõhu (ehk kriitilise punkti). Sel juhul ei erine enam vedeliku- ja gaasifaasid üksteisest, nende tihedused on võrdsed ja puudub kapillaarrõhk. Superkriitilise kuivatamise protsessis pannakse märg geel autoklaavi ja temperatuuri ning rõhku tõstetakse sellisel viisil, et ei toimuks faasiüleminekut. Pärast kriitilise punkti ületamist vedelik ventileeritakse ning saadakse poorne materjal, mille ruumala on sarnane algse märja geeli ruumalale. Sel viisil on võimalik toota monoliitseid avatud pooridega oksiidmaterjale ehk aerogeele, mille suurust piirab autoklaavi ruumala. [3]

Kõrgete temperatuuride ja rõhkude tõttu on superkriitilise kuivatamise protsess kallis ja ohtlik, seetõttu vahetatakse enne superkriitilist kuivatamist poorides olev vedelik ainega, millel on oluliselt madalam kriitiline punkt, enamasti vedela süsihappegaasiga [3]. Ränioksiidsed aerogelid on suure poorsusega (enamasti moodustavad 95% ruumalast poorid), madala tihedusega ($3\text{--}350\text{ kg/m}^3$) ja väikese soojusjuhtivusteguriga ($0,02\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$), kui lähteaineks on tetrametoksisülaan). Ränioksiidsed aerogelid sisaldavad erinevas suuruses avatud poore, mille diameetrid jäävad 5 ja 100 nm vahele, kuid keskmine poorisuurus on umbes 20 nm. [21, 22]

2.3.5 Gaasi faasi keemiline tekitamine soolis

Teaduskirjandusest on leitavad mitmed meetodid, kus poorseid oksiidmaterjale on valmistatud keemilistes reaktsioonides tekkivate gaasiliste ühendite abil.

Mitmed teadlased on vahtude tegemiseks kasutanud vesinikperoksiidi lagunemist, mille käigus tekib gaasiline hapnik. Chandrappa jt valmistasid sel viisil makropoorset vanaadiumoksiidivahtu, kus vesinikperoksiidi lagunemise algatas vanaadiumoksiidiga reageerimine. Tekkinud vaht sisaldas paarimikromeetrise diameetriga poore, mida ümbritsesid ühe mikromeetri paksused vanaadiumoksiidist seinad. [23] Choi ja Paek valmistasid samal põhimõttel avatud makropooridega SnO_2 vahtu [24] ja Vuong jt makropoorseid TiO_2 ja NbO_2 vahtusid. Lisaks väitsid samas artiklis Vuong jt, et nad valmistasid ka SiO_2 vahtu, kuid selle protsessi kirjeldus puudus. [25]

Gambaryan-Roisman jt valmistasid vahtu *poly(silsesquioxane)*'ist. Kui ühendit kuumutati temperatuuridel üle 200°C , toimusid hüdroksüül- ja etoksüülrühmade vahel kondensatsioonireaktsioonid, mille tulemusena moodustusid gaasilised vesi ja etanool. Samal

ajal vahu moodustumisega suurenes Si-O-Si sidemete arv, põhjustades viskoossuse kasvu ja vahu stabiliseerumist. [26, 27]

Colombo jt valmistasid makropooridega SiOC vahtu, kus pooride suurus varieerus 100-600 mikromeetri vahel ja olenevalt valmistamise tingimustest olid kas avatud või suletud pooridega. Pürolüüsi käigus muutus polümeerne lähteaine keraamiliseks materjaliks (temperatuuridel üle 800°C) ja samal ajal lagunes reaktsioonisegus olev polüuretaan. Kui pürolüüs viidi läbi õhus, siis reageeris polüuretaani lagunemisel tekkiv süsinik hapnikuga, moodustades gaasilise süsihappegaasi ja andes tulemuseks oksiidse vahu. [28]

2.4 Elektrokeemiline sadestamine

Elektrokeemiline sadestamine on meetod, millega saab elektrit juhtiva substraadi pinna katta õhukese ja tugevalt kinnitunud metalli, oksiidi või soola kilega, kasutades selleks soovitud metalliooni või selle kompleksi sisaldava lahuse elektrolüüsi. Elektrokeemiliseks sadestamiseks on vaja kasutada elektrokeemilist raku. Elektrokeemiline rakk koosneb kahest eraldatud elektroodist, mis on sukeldatud elektrolüüdi lahusesse. Elektroodide ühendamine pingesallikaga muudab ühe neist negatiivselt (katood) ja teise positiivselt (anood) laetuks. Elektrolüüdi lahuses olevad positiivsed ioonid liiguvad katoodile ning redutseeruvad, negatiivsed ioonid liiguvad anoodile ja oksüdeeruvad. [29]

Saadava kile omadusi mõjutavad substraadi eelnev töötlemine ja puhastamine, ionide kontsentratsioon elektrolüüdi lahuses, segamine, voolutihedus, temperatuur, elektrolüüdi lahuse juhtivus, pH ja lisandid [29]. Elektrokeemilist sadestamist kasutades on võimalik valmistada erineva struktuuriga MnO₂ kilesid, mida saab kasutada katalüsaatorina vesinikperoksiidi lagundamisel [30].

2.5 Raman spektroskoopia

Raman spektroskoopia põhineb valguse mitteelastsel hajumisel ehk Raman hajumisel. Raman hajumise korral erineb hajunud kvandi energia molekulile langenud kvandi energiast ning enamasti on hajunud kvandi energia väiksem. Kuna Raman hajumise tõenäosus on väga väike, siis selle intensiivsus on madal ja valgusallikana kasutatakse monokromaatset ja intensiivset laserit valguse nähtavas või lähiiinfrapunases alas. [31]

Raman spektroskoopia võimaldab uurida proovi keemilist koostist, sest igal molekulil on erinev komplekt vibratsioonienervanivoosid ja seetõttu on hajunud kvantide energiamuutused ehk sageduste muutused erinevad. Erinevad piigid Raman spektris vastavad erinevatele Raman

ergastustele ehk erinevatele keemilistele sidemetele ja funktsionaalrühmadele, võimaldades kindlate piikide järgi identifitseerida neile vastava molekuli. [31]

Raman spektroskoopia eelisteks on proovi ettevalmistuse puudumine ja võimalus mõõta vesilahuseid. Samuti on piikide intensiivsus spektris proportsionaalne ainete kontsentratsioonidega proovis ja spektrit üldiselt ei mõjuta temperatuurimuutused. [31]

2.6 Skaneeriv elektronmikroskoopia

Skaneeriv elektronmikroskoop (SEM) kasutab suure energiaga fokuseeritud elektronkiirt tahkete proovide pinna ja struktuuri uurimiseks. Elektronide ja proovi interaktsiooni tulemusel osad elektronid peegelduvad suunamuutusega tagasi ja osad elektronid annavad oma energia ära proovis olevatele elektronidele, lüües objektist välja sekundaarelektronid. SEM-iga objektist pildi tegemisel skaneeritakse elektronikiirega üle teatud ala ning detekteeritakse sealt tagasipeegeldunud elektronid ja tekkinud sekundaarelektronid. Selle tulemusel saadakse 2D pilt, kus on näha topograafilist kontrasti või aatomnumbri kontrasti. [32]

Topograafiline kontrast tuleneb sellest, et sekundaarelektronidel on objekti servadest ja teravatest kohtadest võimalik kergemini väljuda, mistõttu on need kohad heledamad. Aatomnumbri kontrast tuleneb sellest, et erineva koostisega faaside olemasolu korral peegeldub suurema aatomnumbriga aladelt rohkem elektrone tagasi ja seega on need alad heledamad. [32]

SEM vajab töötamiseks vaakumit, sest muidu ei oleks võimalik tekitada fokuseeritud elektronkiirt. Seega peab objekt olema vaakumit taluv, lisaks peab objekt olema ka elektrit juhtiv või kaetud õhukese juhtiva kihiga, et vältida objekti pinna laadumist. [32]

2.7 Poorsete materjalide soojusjuhtivus

Materjali soojusjuhtivust iseloomustab arvuliselt soojusjuhtivustegur ehk soojushulk, mis läbib materjali ristlõiget ajaühiku ja temperatuurigradiendi kohta. Mida väiksem on materjali soojusjuhtivustegur, seda parem soojusisolaator see on. Kuna õhu soojusjuhtivustegur ($0,024 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$) on oluliselt väiksem kui tahke faasi soojusjuhtivustegur, siis materjali efektiivset soojusjuhtivust on võimalik oluliselt vähendada, suurendades selle poorsust. Soojusjuhtivustegur oleneb materjali keemilisest koostisest ja mikrostruktuurist. Kui poorsuurus suure poorsusega materjalis on alla 5 mm, siis ei olene materjali soojusjuhtivus temperatuurist. Soojuse läbimineku poorsest materjalist takistavad mitmed tegurid: tahke faasi väike osa koguhulgast, väike poorsuurus ning korduv soojuse neeldumine ja peegeldumine pooriseintelt. Eriti väikeste soojusjuhtivusteguritega on suletud pooridega materjalid. [33, 34]

Teatud tiheduse juures on poorne materjal minimaalse soojusjuhtivusteguriga, sellest kõrgema tiheduse juures läbib soojus materjali peamiselt tahke faasi soojusjuhtivuse tõttu ning sellest madalama tiheduse juures peamiselt läbi pooriseinte kiirgumise tõttu. Kindla tiheduse korral väheneb poorse materjali soojusjuhtivustegur poorisuuruse vähenedes. [34]

Soojusjuhtivustegurit on võimalik määrata, pannes uuritava objekti kahe soojust hästi juhtiva ja ümbritsevast keskkonnast isoleeritud ploki vahele. Kui hoida ühe ploki temperatuuri teatud konstantsel temperatuuril, siis soojus kandub läbi uuritava objekti ning teise ploki temperatuur hakkab tõusma. Mõõtes ajast sõltuvalt plokkide temperatuuride vahet, saab teha graafiku teljestikus $\ln(T_1 - T)$ ja t , kus T_1 on soojendava ploki temperatuur, T soojust vastuvõtva ploki temperatuur ja t aeg, ning leida saadud sirge tõusu abil soojusjuhtivusteguri λ :

$$\lambda = \frac{-k * l * c * m}{S}, \quad (11)$$

kus k on sirge tõus, l on objekti paksus, c on soojust vastuvõtva ploki materjali erisoojus, m on soojust vastuvõtva ploki mass ja S on soojusvoo ristlõikepindala. [35]

3 Eksperimentaalne osa

3.1 Kasutatud reagensid ja lahustid

- Metanool (Sigma–Aldrich, $\geq 99,8\%$)
- Atsetoon (Sigma–Aldrich, $\geq 99,5\%$)
- Deioniseeritud vesi (Milli–Q, eritakistus $18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)
- Kaaliumpermanganaat (Sigma–Aldrich, $\geq 99,0\%$)
- Tetrametoksüsilaan (TMOS) (Fluka, $\geq 98,0\%$)
- 30% vesinikperoksiidi vesilahus (Sigma–Aldrich)
- Etanool (Sigma–Aldrich, $\geq 99,8\%$)
- 1-propanool (Sigma–Aldrich, $\geq 99,0\%$)
- 1-butanool (Sigma–Aldrich, $\geq 99,4\%$)
- 1-pentanool (Sigma–Aldrich, $\geq 99\%$)
- 70% lämmastikhappe vesilahus (Sigma–Aldrich)
- Nonüülfenool etoksülaad (Tergitol NP-10) (Sigma)

3.2 Kasutatud seadmed

Indium-tinaoksiidkilega kaetud klaaside töötlemiseks kasutati plasmakambrit Harrick Plasma PDC-002.

Soolis sisalduva vesinikperoksiidi võimalike kontsentratsioonimuutuste uurimiseks kasutati Renishaw inVia mikro-Raman spektromeetrit koos 514 nm lainepikkusel töötava argoonioonilaseriga ja 20x objektiiviga, mida kasutati laserkiire fookustamiseks ja tagasihajunud Raman signaali kogumiseks.

Soolide pihustamiseks MnO_2 kiledega kaetud substraatidele kasutati pihustit Conrad Electronic HP150 düüsisuurusega 0,4 mm.

Tiheduse arvutamiseks kaaluti vahtusid kaaluga KERN ABS 80-4.

Skaneerivaid elektronmikroskoobe Tescan VEGA II ja FEI Helios Nanolab 650 kasutati vastavalt vahtudest SEM-i piltide ja pooride vaheseintest suure resolutsiooniga SEM-i piltide tegemiseks. Parema elektrijuhtivuse saamiseks kaeti vahuobjektid eelnevalt *ca* 5 nm kullapallaadiumi sulami kihiga, kasutades selleks katmismasinat Quorum Technologies SC7640 Sputter Coater.

3.3 MnO₂ kilede valmistamine

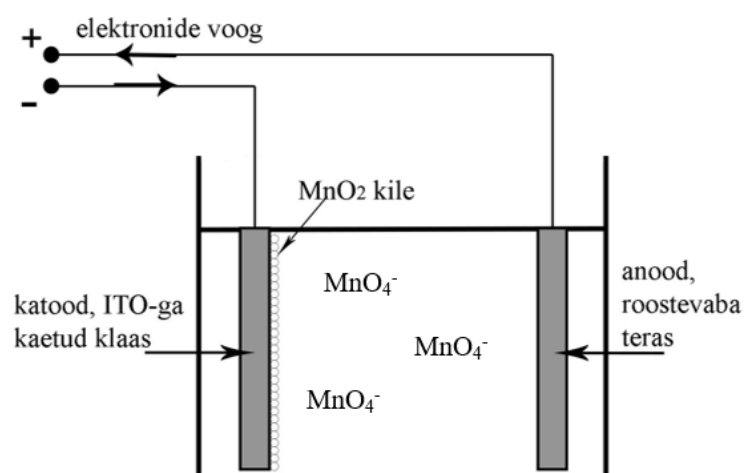
MnO₂ kiled valmistati indium-tinaoksiidkilega (ITO) kaetud klaasidele (Kintec), kasutades katoodset elektrokeemilist sadestamist samal viisil, nagu kirjeldatud Zhitomirsky ja Jacobi artiklis [30].

Elektrokeemiline sadestamine viidi läbi 0,02 M KMnO₄ vesilahuses. Katoodiks oli ITO-klaas, mis oli eelnevalt puhastatud metanooliga, atsetooniga, deioniseeritud veega ning töödeldud plasmakambris 10 minutit. Anoodiks oli roostevabast terasest foolium (paksusega 0,075 mm, Goodfellow), mis oli puhastatud metanooli, atsetooni ja deioniseeritud veega. Elektrokeemiline sadestamine viidi läbi pulseerival režiimil, mis koosnes neljast järjestikusest tsüklist. Üks tsüklil sisaldas 15 sekundi pikkust perioodi, kus voolutihedust hoiti konstantselt 2,08 mA/cm² juures, ja 10 sekundi pikkust perioodi, kus voolutihedus oli 0 mA/cm² ehk elektrodid ei olnud ühendatud pingeallikaga.

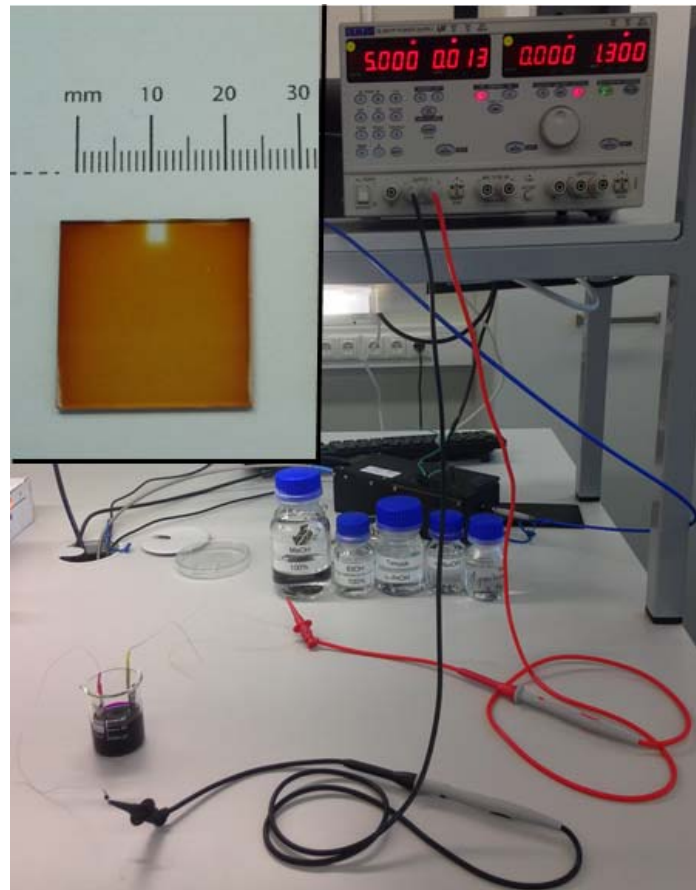
15-sekundiliste perioodide jooksul liikusid MnO₄⁻ ioonid katoodile, kus Mn⁷⁺ osakesed redutseerusid Mn⁴⁺ osakesteks, ning katoodile moodustus õhuke ja suhteliselt tihe MnO₂ kile (reaktsioon 12). 10-sekundiliste perioodide käigus ühtlustus lahuses MnO₄⁻ ionide kontsentratsioon difusiooni tõttu. [30]



Pärast elektrokeemilist sadestamist loputati MnO₂ kiled destilleeritud veega, puhuti lämmastikuvooluga kuivaks ja seejärel kuivatati 70°C juures 24 tundi. Elektrokeemilise sadestamise skeem on joonisel 4, katseseade ja valmistatud MnO₂ kile on toodud joonisel 5.



Joonis 4. Elektrokeemilise sadestamise skeem.



Joonis 5. Elektrokeemilise sadestamise katseseade ja MnO₂ kilega kaetud klaas.

3.4 Soolide sünteesimine

Soolid valmistati sool-geel meetodil happelist katalüüsi kasutades ning soolides varieeriti H₂O₂ kontsentratsiooni, lahustit ja lahusti kontsentratsiooni, et uurida nende parameetrite mõju vahu moodustumisele ja struktuurile.

Kasutades 30% H₂O₂ vesilahust, 70% HNO₃ vesilahust ja Milli-Q vett, valmistati esmalt seeria 0,2 M HNO₃ lahuseid, milles varieeriti vesinikperoksiidi kontsentratsiooni. Lahused tehti massiprotsendi järgi 0%, 10%, 20% ja 30% vesinikperoksiidi sisaldusega.

Seejärel valmistati soolid, segades TMOS-i lahustiga (metanooliga, etanooliga, 1-propanooliga, 1-butanooliga või 1-pentanooliga) ja lisades sellele magnetsegajal tilkhaaval H₂O/H₂O₂/HNO₃ lahust.

Lahusti varieerimise seerias oli TMOS-i ja metanooli molaarne suhe 1:0,5. Teiste lahustite korral oli kasutatav ruumala sama, mis metanooli korral. 1-propanooli sisaldavate soolidega tehti TMOS-i ja lahusti molaarse suhte seeria, kus varieeritavad suhted olid 1:0,1; 1:0,3; 1:0,5 ja 1:0,7. Kõikides seeriates oli H₂O ja TMOS-i molaarne suhe 1,8:1.

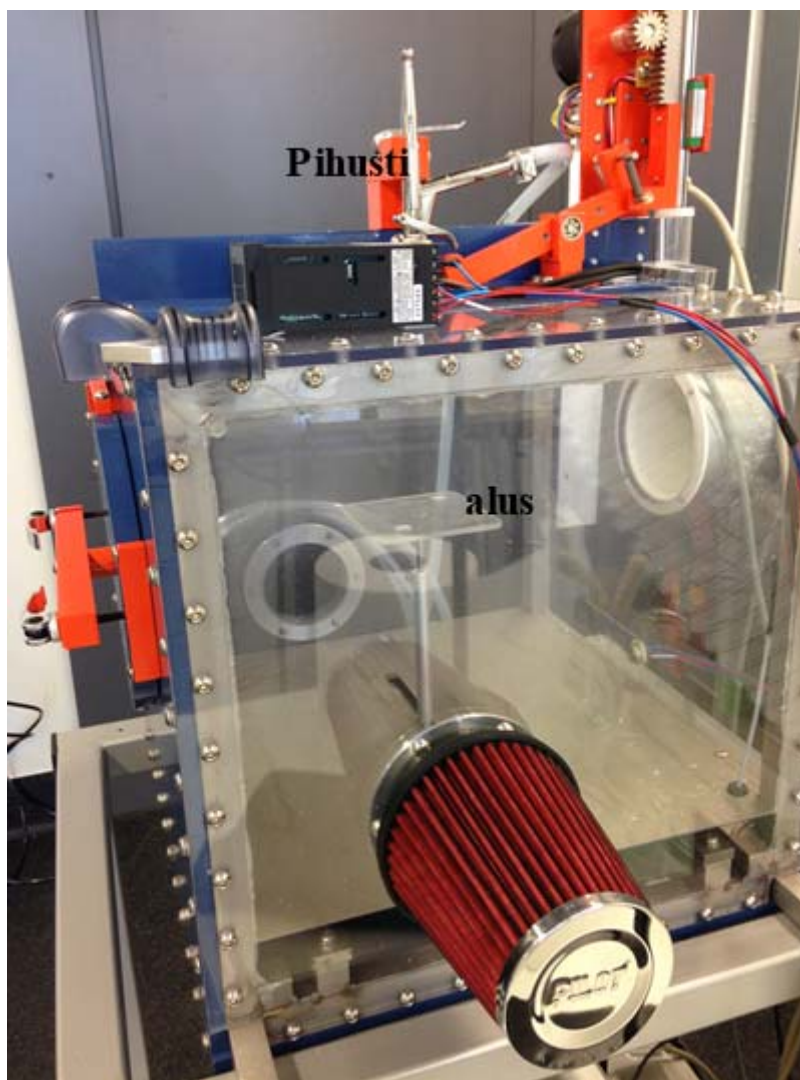
Pärast 1 tundi hüdrolüüsi lisati soolidele ruumala järgi 7% pindaktiivset ainet Tergitoli.

3.4.1 Soolide karakteriseerimine Raman spektroskoopia meetodil

Et uurida võimalikku vesinikperoksiidi kontsentratsiooni muutust soolis keemiliste reaktsioonide tõttu, mõõdeti kvartsküvetis metanooli sisaldava sooli Raman spekter 120 minuti jooksul. Esimene Raman spekter mõõdeti 8 minutit pärast $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{HNO}_3$ lahuse lisamist.

3.5 SiO_2 vahtude valmistamine pihustusmeetodil ja termiline töötlemine

Pärast 1-tunnist reageerimist ja Tergitoli lisamist pihustati sool MnO_2 kilega kaetud klaasidele, kasutades selleks vertikaalselt paigutatud pihustit ja lämmastikuvoolu. N_2 rõhk oli 1,5 baari ja aluse ja pihusti vaheline kaugus 15 cm. Sooli voolukiirust läbi pihusti düüsi hoiti konstantselt $25 \mu\text{L/s}$ juures, mille tulemusena sooli voolukiirus aluse pinnale oli *ca* $0,16 (\mu\text{L}/\text{cm}^2)/\text{s}$. Pihustamiseks kasutatud seade on näha joonisel 6.



Joonis 6. Pihustuskamber.

Tavaliselt kasutati pihustamiseks 250 μL sooli, kuid vahu paksuse seeria tegemisel varieeriti pihustatava sooli hulka ning pihustamiseks kasutati 100, 200, 300, 400 või 500 μL sooli, kus TMOS-i ja 1-propanooli molaarne suhe oli 1:0,5, sool oli valmistatud 30% vesinikperoksiidi sisaldavat $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{HNO}_3$ lahust kasutades ja sool sisaldas 7 ruumalaprotsenti Tergitoli.

Pihustamise hetkel toimus kaks paralleelset protsessi: esiteks lagundas MnO_2 katalüütiliselt soolis olevat vesinikperoksiidi ja teiseks sool geelistus samaaegselt kiiresti, kuna suurem osa lahustist aurustus pihustamise käigus ja samas suurenes vee ja TMOS-i molaarne suhe H_2O_2 lagunemise käigus tekkiva vee tõttu. Nende kahe paralleelse protsessi tulemusel moodustus MnO_2 alusele ränioksiidne vaht. Pärast SiO_2 vahtude valmistamist lasti neil 2 päeva toatemperatuuril vananeda ning seejärel kuumutati neid ahjus, kus temperatuur tõsteti 10 tunniga 600°C -ni, mille juures hoiti vahtusid 10 tundi.

3.6 SiO_2 vahtude karakteriseerimine

3.6.1 Karakteriseerimine skaneeriva elektronmikroskoobiga

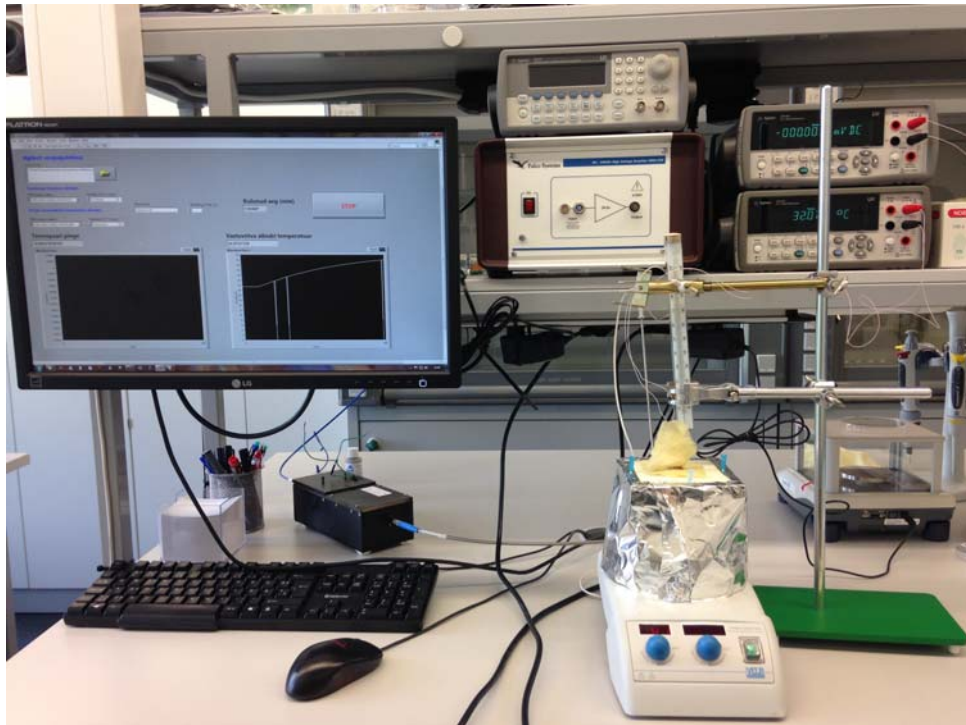
Pärast vahtude katmist kulla-pallaadiumi sulami kihiga saadi vahtudest ja pooride vaheseintest kujutised skaneeriva elektronmikroskoobi abil. SEM-i piltidel mõõdeti vahukilede paksused, pooride suurused ja pooride vaheseinte paksused.

3.6.2 Tiheduse määramine

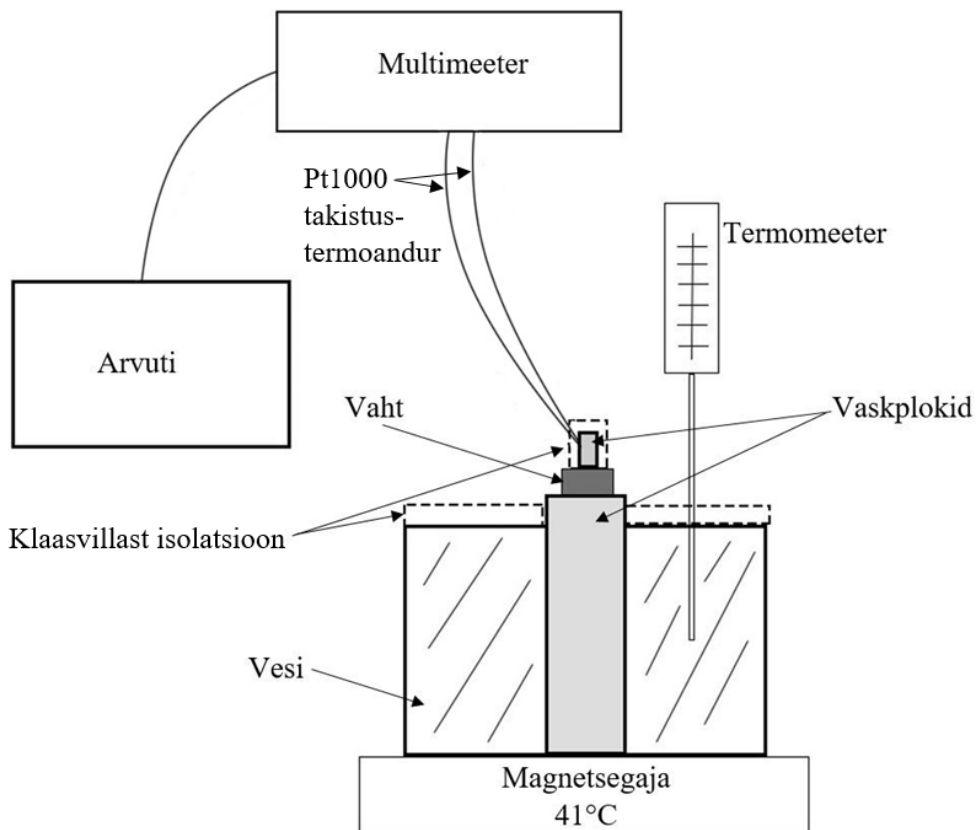
Vahtude tiheduste arvutamiseks kaaluti vahud ja mõõdeti nende pindalad ning paksused.

3.6.3 Soojusjuhtivusteguri määramine

Vahu soojusjuhtivusteguri määramiseks asetati õhuke vahuobjekt kahe vaskploki vahele. Alumine vaskplokk oli ümbritsetud veega ning selle temperatuuri konstantsena hoidmiseks kasutati temperatuurikontrolleriga varustatud magnetsegaja kuumutusplaati, mida hoiti *ca* 41°C juures. Ploki täpse temperatuuri määramiseks kasutati plokki ümbritsevasse vette sukeldatud elavhõbeda termomeetrit. Vaskploki veest välja ulatuv osa oli ümbritsetud klaasvillaga. Ülemine vaskplokk oli soojust vastuvõtva plokiks ning oli soojuskadude miinimumi viimiseks ümbritsetud klaasvillaga. Ülemise vaskploki temperatuuri mõõtis Pt1000 takistustermoandur, mis oli ühendatud multimeetriga (Agilent 34410A). Multimeeter oli ühendatud arvutiga ning mõõtmisi teostati arvutiprogrammi abil, mis mõõtis 1-sekundiliste vahedega ülemise vaskploki temperatuuri. Katseseade ja katseskeem on toodud joonistel 7 ja 8.



Joonis 7. Soojusjuhtivusteguri määramise katseseade.



Joonis 8. Soojusjuhtivusteguri määramise katseskeem. Näitlikustamise huvides ei ole vahu paksus esitatud õiges mõõtskaalas.

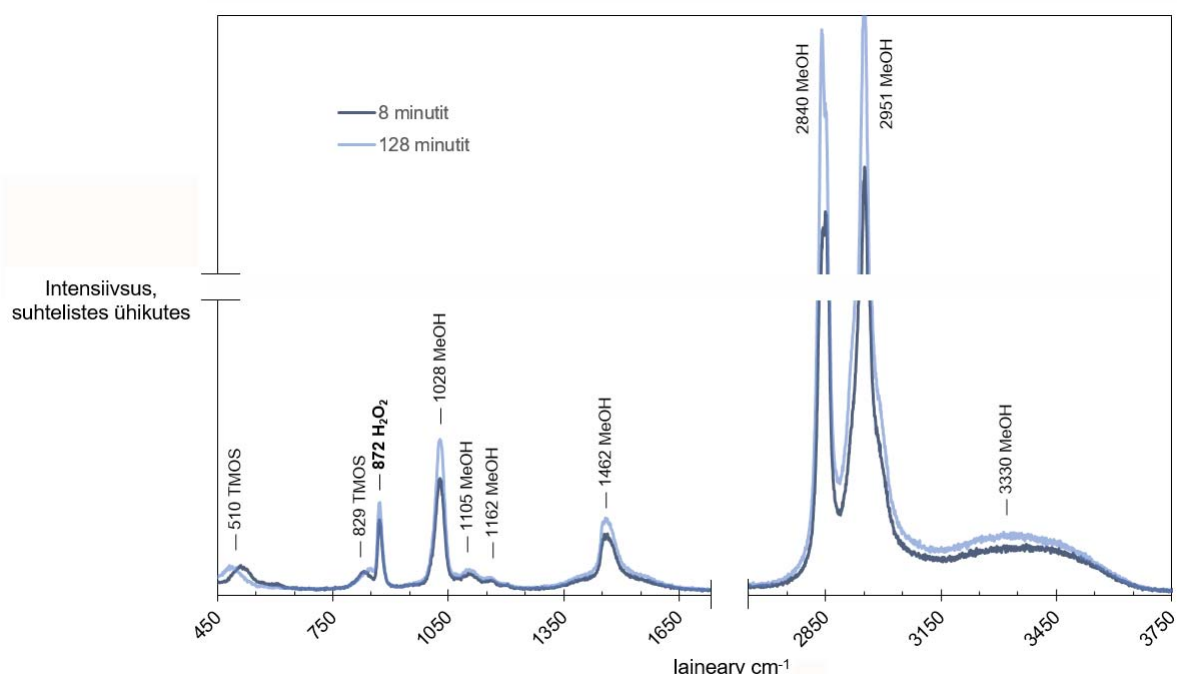
Kuna ülemise vaskploki ristlõikepindala oli väiksem kui vahu kile pindala, saab olla kindel, et ülemise ploki temperatuuritõus oli põhjustatud ainult läbi vahu kandunud soojusest. Võimalikeks määramatuse allikateks soojusjuhtivusteguri määramisel olid temperatuuri mõõtmise ebatäpsused, ebatäiuslik soojuslik kontakt ja soojuskaod. Klaasvillast soojusisolatsiooni kasutamise tõttu saab väita, et soojuskaod olid minimaalsed ja seetõttu oli soojusjuhtivusteguri mõõtmine muudetud võimalikult täpseks. Samuti tehti kordusmõõtmisi.

Soojusjuhtivustegur mõõdeti kahel vahu objektil, nende valmistamiseks kasutatud soolis oli TMOS-i ja 1-propanooli molaarne suhe 1:0,3 ning pihustamiseks kasutatud sooli kogus 400 μL . Vahu paksus oli mikromeeterkravikuga mõõtes 0,366 mm ja tihedus 101,4 kg/m^3 . Ülemise vasksilindri diameeter oli 9,78 mm ja mass 6,275 g.

4 Tulemused ja analüüs

4.1 Raman spektri mõõtmine

Vesinikperoksiidi ja metanooli sisaldava sooli Raman spektri mõõtmine 120 minuti jooksul kinnitas, et ränialkoksiid vesinikperoksiidiga 120 minuti jooksul ei reageerinud, sest H_2O_2 molekulis oleva O–O sideme võnkumisele vastav piik, mis asub lainearvu 872 cm^{-1} juures [36], püsis 120 minuti jooksul muutumatuna (joonis 9). Samas juba 8 minutit pärast $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ lahuse lisamist TMOS-ile, mil mõõdeti esimene spekter, ei sisaldanud sool enam vett. Metanoolile vastavad piigid asuvad $1028, 1105, 1162, 1462, 2840, 2951$ ja 3330 cm^{-1} juures [37] ning nende intensiivsus kasvas hüdroksüül- ja metoksürühmade vaheliste kondensatsioonireaktsioonide tõttu, mille saaduseks on metanool.

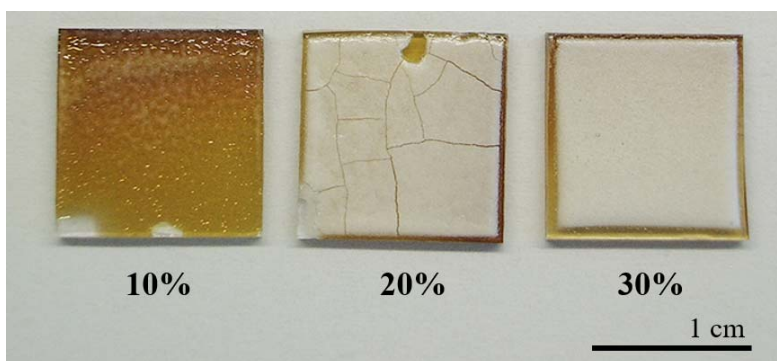


Joonis 9. Sooli Raman spektrid 8 minutit ja 128 minutit pärast vee lisamist soolile.

Kuna hüdrolüüsi- ja polükondensatsioonireaktsioonid ning sooli pihustamine toimusid toatemperatuuride juures, siis oli H_2O_2 termiline lagunemine tühine. Kui vesinikperoksiidi sisaldavat sooli pihustati ilma MnO_2 kileta klaasile ning ilma vesinikperoksiidita sooli MnO_2 kilega klaasile, ei tekkinud kummalgi juhul vahtu. Sellest saab järeldada, et ainult MnO_2 põhjustas vesinikperoksiidi katalüütilise lagunemise sooli pihustamisel mangaandioksiidiga kaetud kilele. Vahtude stabiliseerimiseks lisati enne pihustamist soolidele pindaktiivset ainet Tergitoli.

4.2 H₂O₂ kontsentratsiooni varieerimise seeria

Vahtude kvaliteeti mõjutas suurel määral vesinikperoksiidi kontsentratsioon soolis. Olenemata kasutatud lahustist saadi kõrgeima kvaliteediga vahud 30% vesinikperoksiidi lahuse kasutamisel, 20% lahuse kasutamisel oli tekkinud vaht oluliselt õhem ja pragunes vananemisel ning 10% lahuse kasutamisel ei moodustunud vahtu peaaegu üldse (joonis 10).



Joonis 10. Vahu kvaliteedi sõltuvus sooli valmistamiseks kasutatud H₂O/H₂O₂/HNO₃ lahuse H₂O₂ kontsentratsioonist. Foto on tehtud enne vahtude kuumutamist.

0% vesinikperoksiidi sisaldusega lahuse kasutamisel olid tulemuseks paksud homogeenid kuivamisel pragunevad kiled, mis on sool-geel kilede puhul tavaline. Samas vahud, mille valmistamisel oli kasutatud 30% vesinikperoksiidi lahust, ei pragunenud toatemperatuuril vananemisel ega ka kõrge temperatuuri juures kuumutamisel, välja arvatud 1-butanooli ja 1-pentanooli sisaldavad vahud. Viimast saab seletada nende lahustite väiksema lenduvusega ja sellest tulenevalt soolide pikema geelistumisajaga, võrreldes metanooli, etanooli ja 1-propanooliga.

Vahtude olulise kvaliteedivahe tõttu kasutati järgnevate seeriade tegemiseks ainult 30% vesinikperoksiidi sisaldavat H₂O/H₂O₂/HNO₃ lahust.

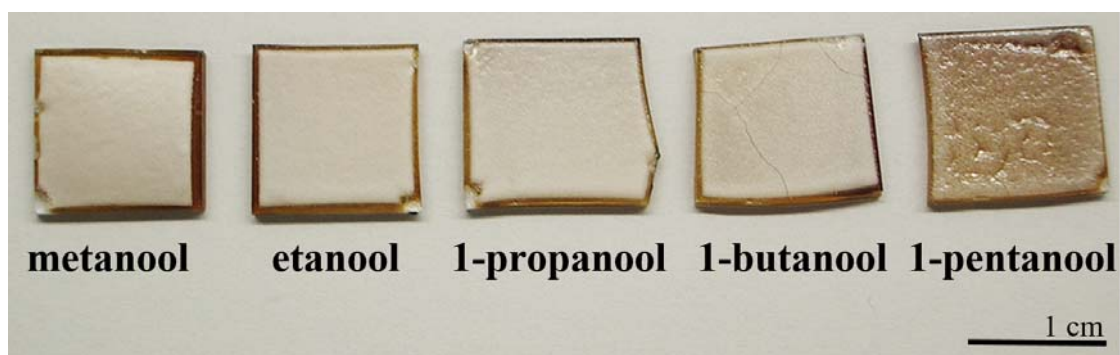
4.3 Lahusti varieerimise seeria

Vahtude omadused ja struktuur sõltusid kasutatud lahustist suhteliselt palju ning on esitatud kokkuvõtlikult tabelis 1. Kuna 1-pentanooliga valmistatud vaht oli liiga halva kvaliteediga, et sellest saaks SEM-i pildi jaoks proovi valmistada (joonis 11), siis 1-pentanooliga valmistatud vahu kohta andmed puuduvad.

Lahusti	Vahu paksus (μm)	Keskmine poori diameeter (μm)	Vahu tihedus (kg/m^3)
metanool	177	29,9	94,5
etanool	254	37,5	64,2
1-propanool	229	39,7	68,5
1-butanool	253	47,7	65,5

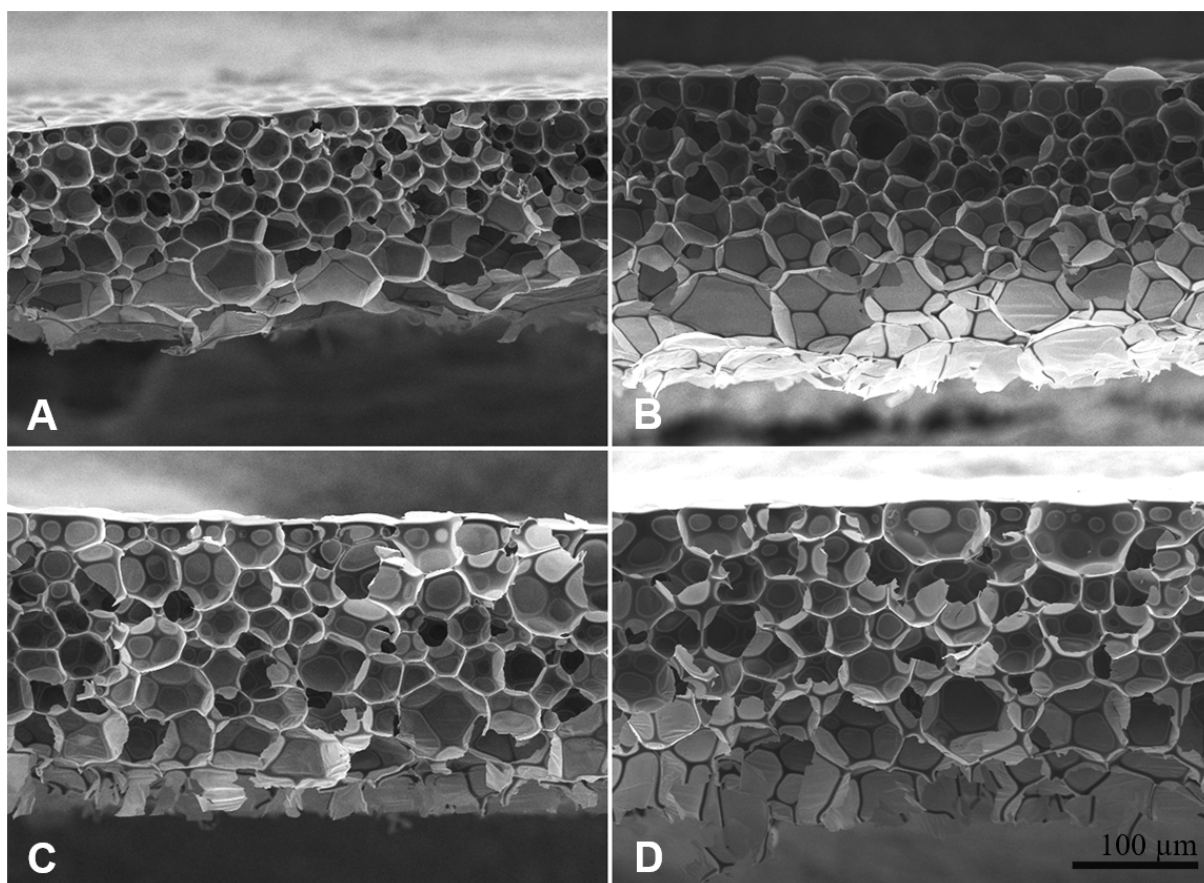
Tabel 1. Erinevate lahustitega valmistatud vahtude omadused.

Nagu on näha tabelist 1, siis mida pikema süsinikuahelaga alkoholi on vahu valmistamiseks kasutatud, seda suurem on keskmine poori diameeter vahus. Samas vahtude tihedused ja paksused on etanooli, 1-propanooli ja 1-butanooli korral sarnased.



Joonis 11. Erinevate lahustitega valmistatud vahud. Foto on tehtud enne vahtude kuumutamist.

Kuumutamise käigus tõmbusid vahud kokku ning nende lineaarsed mõõtmed vähenesid *ca* 21% võrra. Seetõttu vahud delamineerusid MnO_2 kilega kaetud substraadi küljest ning tulemuseks olid paksud vahukiled, mis olid piisavalt tugevad, et neid saaks pintsettide vahel hoida. SEM-i piltide tegemiseks muriti vahukiled pooleks, et pildistada nende ristlõiget. SEM-i pildid erinevate lahustitega valmistatud vahtudest on joonisel 12.



Joonis 12. Skaneeriva elektronmikroskoobi abil saadud kujutised erinevate lahustitega valmistatud vahukilede ristlõigetest, kus A – metanool, B – etanool, C – 1-propanool, D – 1-butanoool.

SEM-i piltidelt on näha, et kõikidel vahtudel on hästi defineeritud suletud makropooridega struktuur, mis annab eelise soojusisolatsioonimaterjalide valmistamiseks. Kõikidel vahtudel esineb poori suuruse gradient ja pooride vaheseina paksuse gradient piki vahu ristlõiget. Substraadi lähedal olnud poorid on suuremad ja õhemate vaheseintega kui pinnalähedased poorid, mis tuleneb sellest, et lahusti aurustumise ja õhuniiskusega kokkupuutumise tõttu geelistub sool pinna lähedal kiiremini ja seega on pinnalähedastel mullidel vähem aega omavahel ühineda ja lõhkeda kui substraadilähedastel mullidel. Eriti suur on poori diameetri gradient metanooli ja etanooliga valmistatud vahtude korral. Kuna 1-propanooliga valmistatud vaht oli kõige ühtlasema morfoloogiaga, kasutati seda lahustit ka järgmiste seeriatega tegemisel.

4.4 Lahusti kontsentratsiooni varieerimise seeria

Erinevate 1-propanooli kontsentratsioonide juures saadud vahtude paksused ja tihedused on esitatud tabelis 2. 1-propanooli ja TMOS-i molaarse suhte 0,7:1 korral oli vahukile mass liiga väike, et seda saaks piisava täpsusega kaaluda ja seetõttu ei olnud võimalik arvutada vahu

tihedust. Vahu väiksem mass tuleneb sellest, et 1-propanooli kontsentratsiooni suurenemise arvelt sisaldab vaht pärast kuivamist vähem tahket faasi, mis sellele massi annab.

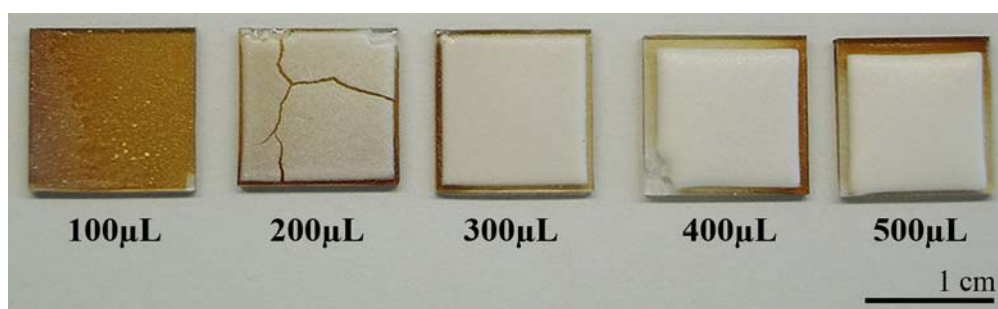
1-propanooli ja TMOS-i molaarne suhe	Vahu paksus (μm)	Vahu tihedus (kg/m^3)
0,1	273	77,9
0,3	309	70,4
0,5	239	68,3
0,7	171	–

Tabel 2. Erinevate 1-propanooli kontsentratsioonidega valmistatud vahtude omadused.

Valmistatud vahtude paksus ei korreleerunud 1-propanooli kontsentratsiooniga, kuid vahtude tihedus vähenes 1-propanooli kontsentratsiooni suurenedes. 0,1 ja 0,3 molaarse suhte korral esines vahtudes pooride suuruse gradient ja seega oli väiksema kontsentratsiooniga lahusti kasutamisel sama efekt, nagu väiksema süsinikuahelaga alkoholi kasutamisel.

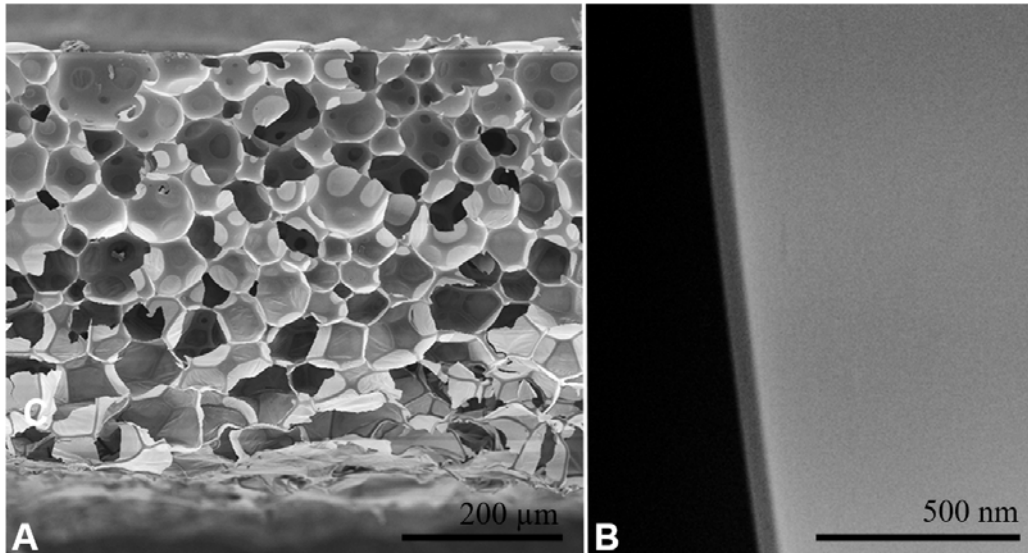
4.5 Paksuse seeria

Vahu paksus ja kvaliteet sõltus suurel määral substraadile pihustatud sooli kogusest (joonis 13). 100 μL sooli pihustamisel ei tekkinud vahtu peaaegu üldse ja 200 μL sooli pihustamisel pragunes vaht vananemisel. 200, 300, 400 ja 500 μL sooli pihustamisel saadud vahtude paksused olid vastavalt 208, 421, 526 ja 365 μm .



Joonis 13. Erineva sooli kogusega pihustatud vahud. Foto on tehtud enne vahtude kuumutamist.

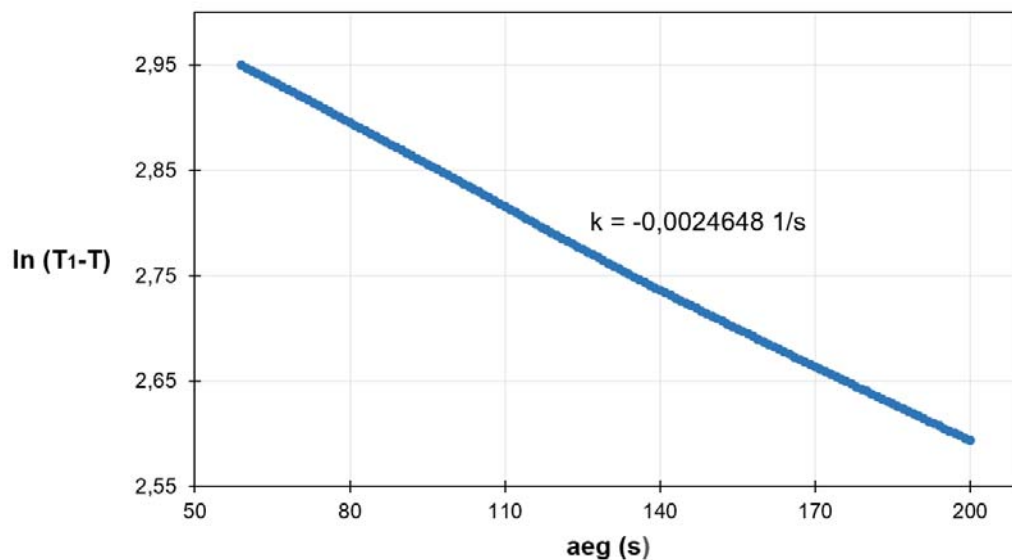
Pihustamise meetodil valmistatud kuumutatud vahukile paksus on limiteeritud *ca* 530 μm juures, kuna enam kui 400 μL sooli pihustamisel suureneb pihustamiseks kuluv aeg sedavõrd, et pihustatav sool hakkab juba tekkinud vahtu hävitama. Joonisel 14 on näha 400 μL sooliga valmistatud vahu ristlõiget ja tüüpilise pooride vaheseina ristlõiget. Pooride vaheseinte paksus jäi üldiselt kõikide vahtude korral 16-50 nm vahele.



Joonis 14. A – 400 μL sooli pihustamisel valmistatud vahu ristlõige. B – ristlõige tüüpilisest pooride vaheseinast.

4.6 Soojusjuhtivusteguri määramine

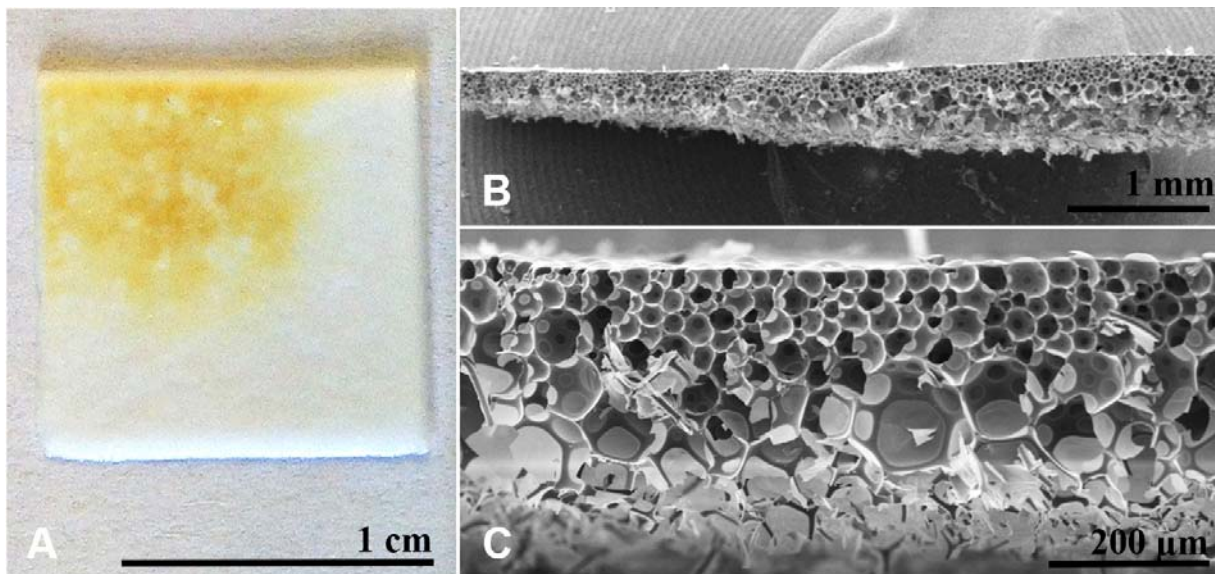
Soojust andva ja soojust vastuvõtva vaskploki temperatuuride vahe naturaallogaritmi sõltuvust ajast ühe vahukile korral kirjeldab joonis 15, kus k on sirge tõus, mille abil arvutati vahu soojusjuhtivustegur. Vahu soojusjuhtivusteguriks saadi $0,029 \text{ W}/(\text{m}^*\text{K})$.



Joonis 15. Plokkide temperatuuride vahe naturaallogaritmi sõltuvus ajast, kus k on sirge tõus.

Soojusjuhtivusteguri määramisel mõõdeti kontrolliks ka teise katsekeha soojusjuhtivust, mõlema puhul saadi soojusjuhtivusteguriks *ca* $0,03 \text{ W}/(\text{m}^*\text{K})$. Samas ei olnud soojusjuhtivusteguri määramiseks kasutatud vahud kõige parema kvaliteediga. Foto ja SEM-i

pildid 0,029 W/(m*K) soojusjuhtivusteguriga vahust on toodud joonisel 16. Vaht oli suhteliselt suure paksuse gradiendiga piki ristlõiget ja samuti esines vahus väga suur poori suuruse gradient. Vahu halvem kvaliteet võrreldes joonisel 14A esineva vahuga, millel oli sarnane valmistamisprotokoll, tuleneb ilmselt erinevast õhuniiskuse tasemest ja samuti erinevast pihustamiskiirusest, mida ei saanud kasutatud pihustiga väga täpselt kontrollida. Paksuse gradient tulenes ilmselt sellest, et MnO₂ kilega kaetud substraadi pinnale ei jõudnud kõikidesse punktidesse sama kogus sooli, mis võis tuleneda antud eksperimendi jaoks kasutatud suuremast substraadist ja substraadi asetsemisest aerosooli joa keskpunktist eemal. Samuti sõltub soojusjuhtivustegur tihedusest ning võrreldes eelnevates seeriates 1-propanooliga valmistatud vahtudega, oli antud eksperimendi jaoks valmistatud vaht oluliselt suurema tihedusega (101 kg/m³ vs. 68 kg/m³). Seetõttu võib arvata, et parema kvaliteediga ja väiksema tihedusega vahukile korral oleks selle soojusjuhtivustegur veelgi väiksem. Samas on ka see tulemus oluliselt parem kui tavalistel kõrgetemperatuurilistel soojusisolaatoritel, mille puhul jääb soojusjuhtivustegur 0,05 ja 2 W/(m*K) vahele [38].



Joonis 16. A – foto vahust peale selle kuumutamist. B – SEM-i pilt vahu ristlõikest väiksema suurendusega. C – SEM-i pilt vahu ristlõikest suurema suurendusega.

4.7 Võrdlus aerogelidega

Valmistatud vahtude tihedused (64-101 kg/m³) on võrreldavad ränioksiidsete aerogelide tihedustega (3-350 kg/m³), aga erinevalt aerogelidest, mis sisaldavad põhiliselt avatud mikro- ja mesopore, on valmistatud vahud suletud makropooridega. Samuti on nii antud töös valmistatud vahud kui ka aerogelid väga suure poorsusega ja sarnase soojusjuhtivusteguriga

(0,029 W/(m*K) vahtude puhul ja 0,02 W/(m*K) aerogelide puhul, kui lähteaineks on TMOS). Ilmselt oleks võimalik saavutada aerogelidele veelgi lähedasemat soojusjuhtivustegurit, kui mõõta kõrgema kvaliteediga vahtu.

Samas on siinsete vahtude valmistamine oluliselt vähem aega nõudev ja odavam kui aerogelide valmistamine, mis vajab ajakulukaid ja kalleid lahustite vahetamise ja superkriitilise kuivatamise protsesse. Siin kirjeldatud vahtude valmistamiseks on vaja vaid sool pihustada katalüsaatoriga kaetud alusele ja seejärel vahtusid ahjus kuumutada.

5 Kokkuvõte ja järeldused

Käesoleva uurimistöö eesmärgiks oli valmistada uudseid ränioksiidseid makropoorseid vahtusid, kasutades selleks sool-geel meetodit ja vesinikperoksiidi katalüütilist lagunemist; uurida H₂O₂ kontsentratsiooni, kasutatava lahusti, lahusti kontsentratsiooni ja pihustatava sooli koguse mõju vahu struktuurile ja omadustele ning määrata vahu soojusjuhtivustegur. Valmistatud vahtude struktuuri uuriti skaneeriva elektronmikroskoobiga, millega mõõdeti pooride läbimõõdud, pooride vaheseinte paksused, vahtude paksused ning vaadati võimalikke ebahütlusi vahu struktuuris. Lisaks arvutati vahtude tihedused.

Saadud tulemuste põhjal saab teha järgnevad järeldused:

- Erinevalt veest ei reageeri vesinikperoksiid ränialkoksiidiga ja on ränialkoksiidi lahuses keemiliselt stabiilne vähemalt 120 minuti vältel.
- Vahu kvaliteet sõltub oluliselt vesinikperoksiidi kontsentratsioonist, kõige parema kvaliteediga vaht saadi 30% vesinikperoksiidi lahust kasutades.
- Kõige ühtlasema struktuuriga vahud saadi lahustina 1-propanooli kasutades, väiksema süsinikuahelaga lahustite puhul oli pooride suuruse gradient suurem ja suurema süsinikuahelaga lahustite puhul halvenes vahtude kvaliteet.
- Mida pikema süsinikuahelaga oli kasutatud alkohol, seda suurem oli keskmine poori diameeter vahus. Vahtude tihedused ja paksused olid etanooli, 1-propanooli ja 1-butanooli korral sarnased ning nende tihedused on võrreldavad aerogeelide tihedusega.
- Lahusti kontsentratsioon ei korreleerunud vahu paksusega, kuid suurem lahusti kontsentratsioon vähendas vahu tihedust. Väiksema lahusti kontsentratsiooni kasutamisel oli struktuuri homogeensusele sama mõju, nagu väiksema süsinikuahelaga lahusti kasutamisel.
- Vahu paksus ja kvaliteet sõltusid suurel määral pihustatava sooli kogusest, kuid selle meetodiga ei olnud võimalik valmistada vahukilesid paksusega üle ca 530 µm.
- Vahtude soojusjuhtivustegur on väiksem kui enamikul kõrgete temperatuuride juures kasutatavatel soojusisolatsioonimaterjalidel ja ilmselt oleks veelgi lähedasem aerogeeli soojusjuhtivustegurile, kui mõõtmisi teostada parema kvaliteediga vahuga.
- Lisaks eelnevatele teguritele mõjutavad vahtude kvaliteeti suurel määral ka õhuniiskus ja sooli pihustamise kiirus.

Kokkuvõttes saab sellisel uudsel meetodil valmistada makropoorseid ränioksiidseid vahtusid, mida on võimalik väikese tiheduse ja suure soojusisolatsioonivõime tõttu kasutada kõrgetemperatuuriliste soojusisolatsioonimaterjalidena.

6 Summary

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF THICK MACROPOROUS SILICA FOAM FILMS

The purpose of this research was to develop a novel method for the preparation of macroporous silica foam films by combining sol-gel method with the catalytic decomposition of hydrogen peroxide; and to determine the influence of the concentration of hydrogen peroxide, solvent, the concentration of solvent and the amount of sol used for spray-coating on the structure and the properties of the foam. The structure of foams was investigated with a scanning electron microscope, which was used to measure the diameter of pores, the thickness of pore walls, the thickness of foam films and to examine possible inhomogeneities in the foam structure. In addition, the densities and thermal conductivities of the foams were measured.

Based on the results the following conclusions can be drawn:

- Unlike water, hydrogen peroxide did not react with silicon alkoxides and was stable in the silicon alkoxide solution for at least 120 minutes.
- The quality of the foam depended strongly on the concentration of hydrogen peroxide; foams with the best quality were obtained when the 30% hydrogen peroxide solution was used.
- Foams with the most homogeneous structure were obtained when 1-propanol was used as the solvent. When methanol or ethanol was used, the pore size gradient increased and when 1-butanol or 1-pentanol was used, the foams possessed much lower quality.
- The average pore diameter increased as a progressively higher alcohol was used as the solvent. The thicknesses and densities of the foams were similar when ethanol, 1-propanol or 1-butanol was used and the densities were comparable to that of the aerogels.
- The concentration of 1-propanol did not correlate well with the thickness of the foam but a higher concentration resulted in a lower density of the foam. Using a lower concentration of 1-propanol had the same effect as using a lower alcohol.
- The thickness and the quality of the foam depended highly on the amount of the sol used for the spray-coating but it was not possible to prepare foam films with a thickness over 530 μm .

- The thermal conductivities of the foams were smaller than the majority of high-temperature thermal insulators have but it is likely that even a more similar thermal conductivity to that of the aerogels could have been obtained when the measuring was carried out with a foam with a better quality.
- In addition to the previous factors, the quality of the foams was also strongly influenced by the ambient humidity and the deposition rate during the spray-coating.

In conclusion, a novel method was developed for the preparation of macroporous silica foam films that can be used as high-temperature thermal insulators due to their small density and good thermal insulation abilities.

7 Kasutatud kirjandus

1. A. M. Papadopoulos, 2005. „State of the art in thermal insulation materials and aims for future developments.“ *Energy and Buildings* 37, lk 77-86.
2. B. K. Coltrain jt, 1994. „The chemistry of hydrolysis and condensation of silica sol-gel precursors.“ *The Colloid Chemistry of Silica* 234, lk 403-418.
3. C. J. Brinker, G. W. Scherer, 1990. „Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing.“ San Diego: Academic Press, Inc, lk 1-454.
4. C. J. Brinker jt, 1988. „Hydrolysis and condensation of silicates: effects on structure.“ *Journal of Non-Crystalline Solids* 100, lk 31-50.
5. U. Schubert jt, 2005. „Chemical modification of titanium alkoxides for sol-gel processing.“ *Journal of Materials Chemistry* 15, lk 3701-3715.
6. E. R. Pohl, F. D. Osterholtz, 1985. „Kinetics and mechanism of aqueous hydrolysis and condensation of alkyltrialkoxysilanes.“ *Polymer Science and Technology Series* 27, lk 157-170.
7. G. W. Scherer jt, 1990. „Theory of drying.“ *Journal of the American Ceramic Society* 73 (1), lk 3-14.
8. F. A. P. Voll jt, 2011. „Influence of catalyst treatments on the decomposition of hydrogen peroxide on supported palladium catalysts“. *Latin American applied research* 41 (4), lk 305-310.
9. A. R. Sorge jt, 2004. „Decomposition of hydrogen peroxide on MnO₂/TiO₂ catalysts“. *Journal of Propulsion and Power* 20 (6), lk 1069-1075.
10. V. Russo jt, 2013. „Hydrogen peroxide decomposition on manganese oxide supported catalyst: from batch reactor to continuous microreactor“. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 52 (23), lk 7668-7676.
11. H. Zhou jt, 1998. „Studies of decomposition of H₂O₂ over manganese oxide octahedral molecular sieve materials“. *Journal of Catalysis* 176, lk 321-328.
12. M. J. Schöning jt, 2014. „Detection of hydrogen peroxide vapor by use of manganese(IV) oxide as catalyst for calorimetric gas sensors“. *Physical Status Solidi A* 6, lk 1372-1376.
13. C. M. Lousada jt, 2012. „Mechanism of H₂O₂ decomposition on transition metal oxide surfaces“. *The Journal of Physical Chemistry* 116, lk 9533-9543.
14. P. A. Giguere, I. D. Liu, 1957. „Kinetics of the thermal decomposition of hydrogen peroxide vapor“. *Canadian Journal of Chemistry* 35 (4), lk 283-293.

15. M. Wekesa, Y. Ni, 2003. „Further understanding of the chemistry of manganese-induced peroxide decomposition“. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 81, lk 968-972.
16. P. S. Liu, G. F. Chen, 2014. „Porous materials: processing and applications.“ Elsevier, lk 11-15.
17. J. Konishi jt, 2006. „Monolithic TiO₂ with controlled multiscale porosity via a template-free sol-gel process accompanied by phase separation.“ *Chemistry of Materials* 18 (25), lk 6069-6074.
18. A. Feinle jt, 2016. „Sol-gel synthesis of monolithic materials with hierarchical porosity.“ *Chemical Society Reviews*.
19. A. Imhof, D. J. Pine, 1998. „Uniform macroporous ceramics and plastics by emulsion templating.“ *Advanced Materials* 10 (9), lk 697-700.
20. A. R. Studart jt, 2006. „Processing routes to macroporous ceramics: a review.“ *Journal of the American Ceramic Society* 89 (6), lk 1771-1789.
21. A. S. Dorcheh, M. H. Abbasi, 2008. „Silica aerogel; synthesis, properties and characterization.“ *Journal of Materials Processing Technology* 199, lk 10-26.
22. P. B. Wagh jt, 1999. „Comparison of some physical properties of silica aerogel monoliths synthesized by different precursors.“ *Materials Chemistry and Physics* 57, lk 214-218.
23. G. T. Chandrappa jt, 2002. „Macroporous crystalline vanadium oxide foam.“ *Nature* 416, lk 702.
24. M.-H. Choi, S.-M. Paek, 2013. „Synthesis and Characterization of New Macroporous SnO₂ Foams.“ *Bulletin Korean Chemical Society* 34 (5), lk 1388-1390.
25. G.-T. Vuong jt, 2008. „A strategy towards macroporous sponge-like networks of metal oxide-surfactant mesophases and bulk metal oxides.“ *Journal of Porous Materials* 15, lk 679-683.
26. T. Gambaryan-Roisman jt, 2000. „Formation and properties of poly(siloxane) derived ceramic foams.“ *Euromat* 99 (12), lk 247-251.
27. J. Zeschky jt, 2003. „Pre-ceramic polymer derived cellular ceramics.“ *Composites Science and Technology* 63, lk 2361-2370.
28. P. Colombo, E. Bernardo, 2003. „Macro- and micro-cellular porous ceramics from pre-ceramic polymers.“ *Composites Science and Technology* 63, lk 2353-2359.
29. C. A. D. Rodriguez, 2013. „Electrochemical deposition.“ *Encyclopedia of Tribology*, lk 918-922.

30. I. Zhitomirsky, G. Moses Jacob, 2008. „Microstructure and properties of manganese dioxide films prepared by electrodeposition.“ *Applied Surface Science* 254, lk 6671-6676.
31. P. S. Sindhu, 2006. „Fundamentals of molecular spectroscopy.“ Delhi: New Age International, lk 176-204.
32. R. F. Egerton, 2006. „Physical principles of electron microscopy: an introduction to TEM, SEM and AEM.“ New York: Springer Science & Business Media, lk 125-149.
33. D. S. Smith jt, 2013. „Thermal conductivity of porous materials.“ *Journal of Materials Research* 28 (17), lk 2260-2272.
34. P. S. Liu, G. F. Chen, 2014. „Porous materials: processing and applications.“ Elsevier, lk 521-522.
35. H. Siimon, 2013. Praktikumijuhend „Halbade soojusjuhtide soojusjuhtivuse mõõtmise.“ Aines „Materjalifüüsika praktikum I. Mehaanika ja soojus.“ Kasutatud 09.05.2016.
36. R. C. Taylor, P.C. Cross, 1956. „Raman spectra of hydrogen peroxide in condensed phases. I. The spectra of the pure liquid and its aqueous solutions.“ *The Journal of Chemical Physics* 24, lk 41-44.
37. J. F. Mammone jt, 1980. „Raman spectra of methanol and ethanol at pressures up to 100 kbar.“ *The Journal of Physical Chemistry* 84 (23), lk 3130–3134.
38. E. Litovsky jt, 1996. „Gas pressure and temperature dependences of thermal conductivity of porous ceramic materials: part 2, refractories and ceramics with porosity exceeding 30%.“ *Journal of the American Ceramic Society* 79 (5), lk 1366.

8 Tänuavaldused

Soovin tänada kõiki, kes aitasid kaasa minu bakalaureusetöö valmimisele, Triin Kangurit ja Rando Saart SEM-i piltide tegemise eest, Kathriin Utti Raman spektrite mõõtmise eest ja eelkõige oma juhendajat Martin Timuskit, kes andis mulle võimaluse tohutult areneda ja toetas alati nii nõu kui jõuga.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Agnes Kuus
(sünnikuupäev: 08.10.1994),

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose „Makropoorse ränioksiidvahu valmistamine ja karakteriseerimine“,

mille juhendaja on Martin Timusk,

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 kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, 01.06.2016