

Tartu Ülikool  
Loodus- ja täppisteaduste valdkond  
Keemia instituut

Laura Kalder

D-glükoosist hüdrotermiliselt sünteesitud osaliselt grafitiseerunud süsinike  
mikrostruktuuri uurimine SANS ja WAXS meetoditega

Magistritöö

Juhendajad: Riinu Härmas, Ph.D;  
Eneli Härk (Monerjan), Ph.D

Tartu 2022

# Sisukord

Sissejuhatus .....	2
1. Lühendite ja tähiste loend.....	3
2. Kirjanduse ülevaade .....	5
2.1. Mittegrafitiseeruva süsiniku struktuur.....	5
2.1.1. Hüdrotermiline karboniseerimine .....	7
2.2. Süsinikmaterjalide uurimismeetodid.....	8
2.2.1. Röntgen- ja neutronhajumise meetodid.....	9
2.2.2. Laianurgaline röntgenhajumine .....	11
2.2.3. Väikesenurgalise neutronhajumise meetod .....	17
3. Metoodika.....	23
3.1. Süsinikmaterjalide süntees .....	23
3.2. Katsete läbiviimine ja analüüs.....	23
3.2.1. WAXS analüüs .....	23
3.2.2. SANS analüüs .....	24
4. Tulemuste arutelu .....	26
4.1. WAXS analüüsi tulemused .....	26
4.2. SANS analüüsi tulemused .....	29
5. Kokkuvõte .....	33
6. Kasutatud kirjandus .....	34
Summary.....	40
Lisad .....	41

## Sissejuhatus

Süsinikmaterjalid on erinevates tehnoloogiates leidnud palju kasutust oma mitmekesise struktuuri poolest [1–8]. Nimelt on võimalik sünteesida küllaltki erineva struktuuriga (pinnastruktuur,  $sp^2/sp^3$  vahekord, grafiitsus, poorsus jm) süsinikmaterjale, mille omadused oleks optimaalsed konkreetsete rakenduste jaoks [1,9–12]. Süsinikmaterjali struktuuri täpne kirjeldamine võimaldab mõista seoseid materjali omaduste ja sünteesitingimuste vahel, mis omakorda avab uusi perspektiive paremate materjalide valmistamiseks.

Ebakorrapäraste süsinike struktuuri uurimiseks saab kasutada nii elektronmikroskoopiat [4,13,14] kui ka hajumismeetodeid (laienurgalist ja väikesenurgalist röntgen/neutron hajumist [15–17]). Kui elektronmikroskoopia annab täpset ja suhteliselt lihtsalt interpreteeritavat infot väga väikese proovi osa kohta, siis hajumismeetodite eeliseks on keskmistatud info saamine terve proovi kohta. Samas nõuab hajumisandmete interpreteerimine hoolikat andmete analüüsi, eriti ebakorrapäraste materjalide puhul, sest hajumiskõveratel olevad maksimumid on laiad [17–19].

Väikesenurgalise– ja laienurgalise hajumise meetodeid (ingl k *Small-Angle Scattering*, SAS, *Wide-Angle Scattering*, WAS) kasutatakse aina enam ebakorrapäraste süsinikmaterjalide uurimiseks, võimaldades kirjeldada mittegrafiitsete süsinikmaterjalide struktuuri suuruse vahemikus 0,03–450 nm [20,21]. Siiski ei ole meile teadaolevalt neid meetodeid süsinikmaterjali kirjeldamiseks omavahel kombineeritud, mistõttu püütakse selles töös luua empiirilisi seoseid SAS ja WAS meetodite vahel.

Töös teostatakse nelja D-glükoosist hüdrotermilise karboniseerimise teel sünteesitud ning erineval temperatuuril pürolüüsitud süsinikmaterjali [22–25] detailne analüüs, kasutades laienurgalise röntgenhajumise (WAXS) ja väikesenurgalise neutronhajumise (SANS) meetodeid. WAXS meetodi hajumiskõverate analüüs teostati Rulandi ja Smarsly mudelil [26]. SANS meetodi hajumiskõverate graafilise analüüsi teostati kasutades kombineeritult Schilleri, Meringu, Perreti ja Rulandi lähendusi [17,27–29]. Lisaks viidi läbi empiiriline analüüs, kasutades WAXS analüüsist saadud kihtide vahelise kauguse parameetrit SANS analüüsi korrapärasuse määra arvutamise sisendina. Töö koosneb kolmest osast: esimeses osas peatutakse põgusalt varasematel teadmistel ebakorrapärase süsiniku struktuurist; teises osas kirjeldatakse detailselt kasutatavat meetodikat; kolmandas osas on saadud tulemuste interpreteerimine ja järelduste tegemine.

# 1. Olulisemate lühendite ja tähiste loend

$2\theta$  – Braggi nurk

$a_3$  – Tasandite vaheline kaugus (WAXS)

$a_3'$  – Fikseeritud tasanditevaheline kaugus

$a_{3,\min}$  – Minimaalne tasanditevaheline kaugus (WAXS)

$B_{fl}$  – Fluktuatsiooni komponent (SANS)

$C$  – Tausta hajumise komponent (SANS)

$C_{\text{non}}$  – Organiseerimata süsiniku kontsentratsioon (WAXS)

$C_N$  – Organiseerimata lämmastiku kontsentratsioon (WAXS)

$C_O$  – Organiseerimata hapniku kontsentratsioon (WAXS)

$e_o$  – Eelorientatsioon (WAXS)

$f_s$  – Skaleerimise koefitsient (SANS)

GDC – Glükoosist sünteesitud süsinikmaterjal (ingl k *Glycose Derived Carbon*)

$I_{e.u.}$  – Teoreetiline intensiivsuse jaotus, mis on normaliseeritud elektronühikutes süsinikuaatomi kohta (WAXS)

$I_{\text{kihisisene}}$  – Kihisisese hajumise intensiivsus (WAXS)

$I_{\text{kihtidevaheline}}$  – Kihtidevahelise hajumise intensiivsus (WAXS)

$I_{\text{obs}}$  – Eksperimentaalselt mõõdetud intensiivsus (WAXS)

$L_a$  – Keskmise grafeenikihi läbimõõt (WAXS)

$L_c$  – Keskmise grafeenikihtide virna kõrgus (WAXS)

$l_{cc}$  – Süsinik-süsinik sideme pikkus (WAXS)

$L_R$  – Rulandi pikkus (SANS)

$N$  – Grafeenikihtide arv kihtide virnas (WAXS)

$P_m$  – Porodi koefitsient (SANS)

$q$  – Hajumisvektor ( $q = 4 \pi \sin \theta / \lambda$ )

$Q_m$  – Invariant Q summa (SANS)

SANS - Väikesenurgaline neutronhajumine (ingl k *Small-Angle Neutron Scattering*)

SAS - Väikesenurgaline hajumine (ingl k *Small-Angle Scattering*)

SAXS - Väikesenurgaline röntgenhajumine (ingl k *Small-Angle X-ray Scattering*)

SD – Proovi ja detektori vaheline kaugus (ingl k *sample-detector*) (SANS)

SEM – Skanneeriv elektronmikroskoopia

SIB – Naatrium-ioon aku (ingl k *Sodium-Ion Battery*)

SLD – Hajumispikkuse tihedus (ingl k *Scattering Length Density*)

$T_p$  – Pürolüüsi temperatuur

TEM – Lävivalgustav mikroskoopia (ingl k *Transmission Electron Microscopy*)

$u_3$  – Termilise liikumise parameeter (WAXS)

WANS – Laianurgalise neutronhajumise meetod (ingl k *Wide-Angle Neutron Scattering*)

WAS – Laianurgalise hajumise meetod (ingl k *Wide-Angle Scattering*)

WAXS – Laianurgalise röntgenhajumise meetod (ingl k *Wide-Angle X-ray Scattering*)

XRD - Röntgendifraktsiooni meetod (ingl k *X-Ray Diffraction*)

$\theta$  – Nurk aatomtasandi pinna ja langeva kiire vahel e hajumisnurk

$\lambda$  – Kiirguse lainepikkus

$\kappa_a$  – Kõõlu pikkuse polüdisperssus (WAXS)

$\kappa_c$  – Virna kõrguse polüdisperssus (WAXS)

$\sigma_1$  – Esimese naabri jaotuse standardhälve (WAXS)

$\sigma_3$  – Kihtidevahelise kauguse standardhälve (WAXS)

$\eta$  – Kihtide virna homogeensus (WAXS)

$\frac{d\Sigma_m}{d\Omega}(q)$  – Massnormaliseeritud diferentsiaalne hajumise ristlõige (SANS)

$\frac{d\Sigma_{poorid}}{d\Omega}(q)$  – Ideaalse kahefaasilise süsteemi diferentsiaalne hajumise ristlõige (SANS)

$\frac{d\Sigma_{flukt}}{d\Omega}(q)$  – Fluktuatsioonide diferentsiaalne hajumise ristlõige (SANS)

$\rho_f$  – Proovi näiline tihedus (SANS)

$\rho_{sk}$  – Skeletitihedus (SANS)

$\rho_g$  – Süsinikmaterjali osakese masstihedus (ingl k *grain density*) (SANS)

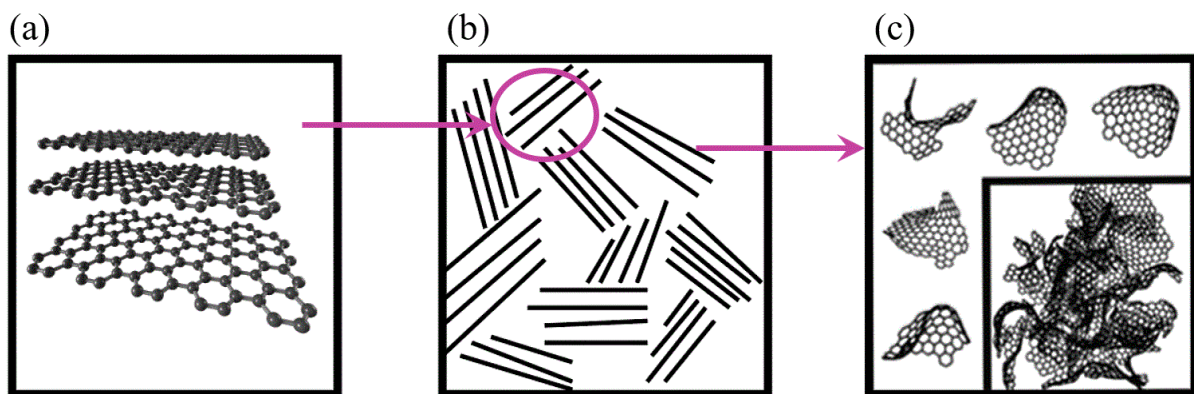
$\frac{S}{m}$  – Sisemine pindala (SAS andmete põhjal arvutatud parameeter) (SANS)

$\phi$  – Poorsus (SAS andmete põhjal arvutatud parameeter) (SANS)

## 2. Kirjanduse ülevaade

### 2.1. Mittegrafiitseeruva süsiniku struktuur

Mittegrafiitseteks süsinikeks nimetatakse tahkeid süsinikmaterjale, mis koosnevad peamiselt  $sp^2$  süsinikust ja millel puudub laiaulatuslik kolmemõõtmeline korrapära. Sellistes materjalides esineb vaid lähikorrapära, mis leidub grafeenilaadsetes (aga mitte tingimata tasapinnalistes), meekärge meenutavates võredest. Lähikorrapära seisneb süsiniku aatomite vahel, mis paiknevad kihi sees (nn 2D korrapära), aga ka süsiniku aatomite vahel, mis asetsevad üksteisega paralleelsetes kihtides (nii moodustub mõningane 3D korrapära) (Joonis 1a) [30].



**Joonis 1.** (a) Lihtsustatud ettekujutus paralleelsetest üksteise kohal asetsevatest grafeenikihtidest. (b) Lihtsustatud skemaatiline kujutus mittegrafiitse süsiniku struktuurist. (c) Skemaatiline kujutus grafeenilaadsetest kihtidest mittegrafiitses süsinikus [20,31,32].

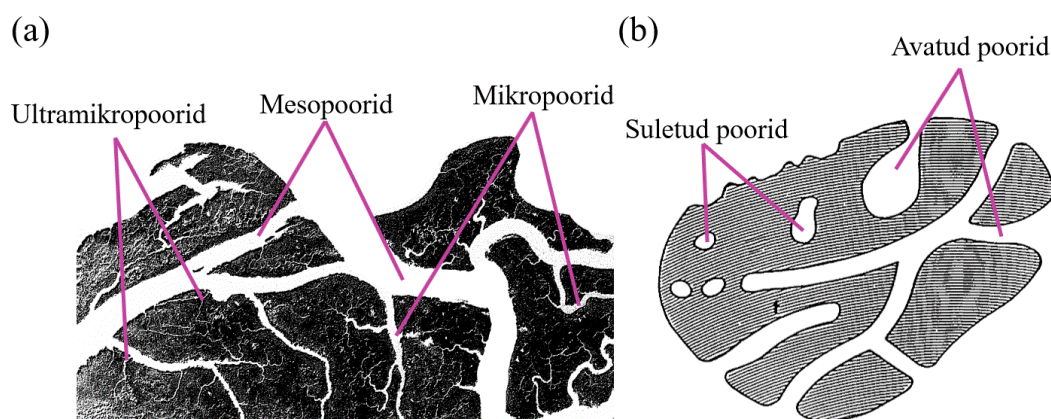
Grafeenikihtide orientatsioon on juhuslik (Joonis 1b), mille tõttu on materjalis erinevate suuruste ning kujuga tühimikud ja poorid. Süsinike grafeenikihid ei pruugi olla lamedad, vaid võivad olla kõverad, painutatud, keerdunud ja kortsus (Joonis 1c), kihte ei saa lahti voltida ega tasandada ning need on üksteise peale virnastunud Van der Waals-i jõududega [20].

Mõned mittegrafiitsed süsinikud muutuvad kõrgtemperatuurisel töötlemisel (tüüpiliselt kuni  $3000\text{ °C}$ ) grafiitseteks [31]. Franklini järgi nimetatakse grafiitseteks süsinikeks selliseid süsinikke, mille difraktogrammis on (hkl) refleksid, ehk mis omavad tõelist 3D korrapära [31]. Selliseid materjale, mis kuumutamisel muutuvad grafiitseteks, nimetatakse grafitiseeruvateks süsinikeks ehk „pehmeteks süsinikeks“ (ingl k *soft carbons*). Osad süsinikmaterjalid ei muutu grafiitseteks ka väga kõrgetel temperatuuridel ( $>3000\text{ °C}$ ) kuumutades ning neid nimetatakse mittegrafiitseeruvateks süsinikeks [31]. Mittegrafiitseeruvaid süsinikke nimetatakse ka „kõvadeks süsinikeks“ (ingl k *hard carbons*). Nimetus „kõvad süsinikud“ tuleneb mehaanilisest kõvadusest võrreldes „pehmete süsinikega“, mistõttu on see väljend varases akadeemilises ja

patendikirjanduses levinud [33–35]. Sellegipoolest võivad mehaaniliselt kõvad süsinikud olla grafitiseeruvad, samas kui mittegrafitiseeruvad süsinikud võivad olla ka pehmed [20].

Võrreldes grafiitsete süsinikega asuvad mittegrafitiseeruvates süsinikes grafeeni kihid üksteisest kaugemal. Grafiitsetes materjalides on keskmine kihtidevaheline kaugus ligikaudu 0,335 nm, aga mittegrafitiseeruvates süsinikes on see keskmiselt 0,344 nm [31].

Mittegrafiitsed süsinikud võivad sisaldada ka palju poore, ehk avasid, tühimikke, kanaleid ja õõnsusi. Poore liigitatakse IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*)<sup>1</sup> põhjal mikro-, meso- ja makropoorideks. Mikropooride puhul on poori laius alla 2 nm, mesopooride laius jääb 2 nm ja 50 nm vahele ning makropoorid on laiemad kui 50 nm (Joonis 2a) [36,37]. Vastavalt poori avatusele liigitatakse poore avatud poorideks ja suletud poorideks (Joonis 2b) [38]. Suletud poorid on teistest pooridest täielikult isoleeritud; avatud poor on näiteks materjali pinnaga ühendatud jätkuv kanal; tupikpoor e vaid ühest küljest avatud poorid või läbiv poor e mõlemast otsast avatud poor [39] (Joonis 2b).



**Joonis 2.** Erinevad mittegrafiitse süsinikmaterjali poorid. (a) Pooride liigitamine poori suuruse põhjal ning (b) avatud ja suletud poorid [39].

Süsinikmaterjali mikrostruktuur sõltub olulisel määral sünteesimeetodist ja lähteainest. Kõvasid süsinikke sünteesitakse peamiselt puhaste orgaaniliste ühendite või biomassist saadud lähteainetest. Lähteainetena kasutatavad süsinikurikkad ained lagunevad kõrgetel temperatuuridel, mida nimetatakse karboniseerimiseks, kuna sellega kaasneb materjali suhtelise süsinikusisalduse suurenemine. Karboniseerimiseks on erinevaid võimalusi, näiteks pürolüüs ja hüdrotermiline karboniseerimine. Pürolüüsi käigus kuumutatakse lähteainet inertses keskkonnas kõrgetel temperatuuril. Selle mõjul toimuvad samaaegselt dehüdrogeenimine,

<sup>1</sup> Keemia esindusorganisatsioon, mille üks olulisi tegevusvaldkondi on keemiterminoloogia (<https://iupac.org/>).

kondenseerumine, vesiniku ülekanne ja isomerisatsioon ning eralduvad gaasid H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO ning CO<sub>2</sub> [38]. Valitud pürolüüsi temperatuur mõjutab palju süsinikmaterjali struktuuri [20,21,40,41], mistõttu võib ühest algmaterjalist samal meetodil sünteesida hulga erinevate omadustega (nagu näiteks, elektrijuhtivus, poorsus, eripindala, mehhaaniline tugevus jne) süsinikmaterjale.

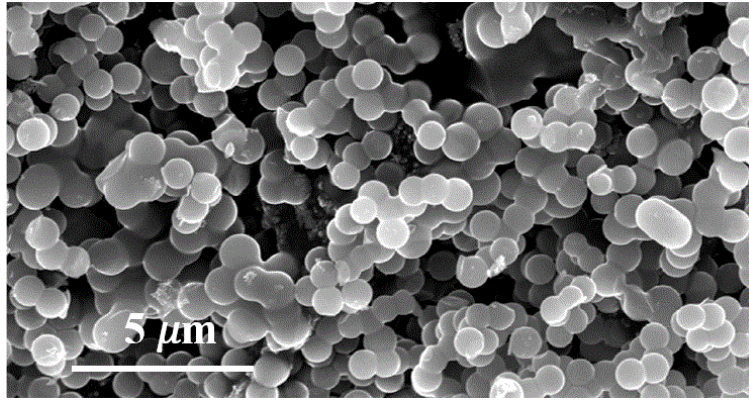
Lähteainete mõju kohta on leitud, et vesinikurikkast toorainest saab tüüpiliselt sünteesida grafitiseeruvaid süsinikke ja hapnikurikkast toorainest peamiselt mittegrafitiseeruvaid süsinikmaterjale [38,42].

### **2.1.1. Hüdrotermiline karboniseerimine**

Hüdrotermiline karboniseerimine (ingl k *hydrothermal carbonization* e HTC) on üks biomassi termokeemilise muundamise protsessidest, mille käigus saadakse tahke söelaadne materjal, vähendades algmaterjalis hapniku ja vesiniku sisaldust. HTC käigus kuumutatakse madalal temperatuuril (150–350 °C [43]) suletud ruumalas biomassi ja vee suspensiooni. Sünteesi läbiviimiseks ei ole vaja katalüsaatorit ja lahustiks on vesi, mistõttu on protsess suhteliselt keskkonnasõbralik. HTC lähteaineks sobib igasugune biomass, sealhulgas tselluloos ja ligniin, aga ka puit, muu taimekude, vaik ja turvas [2,5,42].

Hüdrotermilise karboniseerimise protsessi läbiviimise tingimused on piiratud vee alamkriitiliste tingimustega. Nii peab temperatuur olema üle 100 °C, kusjuures märkimisväärne hüdrolüüs algab temperatuuril 180 °C. Oluline on kasutada vedelat vesifaasi, mistõttu peab rõhk süsteemis olema võrdne või suurem kui vee küllastusrõhk ning algmaterjal peab kogu protsessi vältel olema vee sees [42].

Kui HTC lähteaineks on sahhariidi lahus, siis on produktiks must süsinikurikas lahustumatu materjal, mille struktuur sõltub lahuse kontsentratsioonist, protsessi temperatuurist, reaktsiooni toimumise ajast ja algmaterjali H/C ja O/C suhetest [44]. D-glükoos on enim levinud sahhariid biomassis ning põhiline produkt lignotselluloosi sisaldava biomassi happelisel hüdrolüüsil. Seetõttu on D-glükoos senini üks levinumaid lähteaineid HTC süsiniku sünteesimisel [43]. Glükoosi puhul on O/C suhe 1,00 ning H/C suhe 2,00. Hüdrotermilise karboniseerimise protsessi käigus tekib sahhariidist sfäärilise morfoloogiaga osakestest koosnev materjal (Joonis 3) [2,44].



**Joonis 3.** Skanneeriva elektronmikroskoobiga (SEM) tehtud mikrograaf HTC süsinikmaterjali pinnast [45].

HTC protsessi käigus saadud süsinikurikkale materjalile tehakse tihti ka järeltöötlus ja/või aktiveerimine, et suurendada saadud materjali mikropooride hulka ning tekitada juurde uusi mesopoores [12,45]. Näiteks sobib väikeste orgaaniliste molekulide eemaldamiseks ja pinna puhastamiseks pürolüüs (kuni 2000 °C) inertses atmosfääris ning poorsuse suurendamiseks HTC süsiniku aktiveerimine KOH-ga. Pürolüüsi tulemusena võivad tekkida materjali ka ultramikropoorid (poori diameeter <0,7 nm) [5,46] (Joonis 2a).

## **2.2. Süsinikmaterjalide uurimismeetodid**

Mittegraafitsete süsinike mikrostruktuuri uurimiseks kasutatakse tüüpiliselt Raman spektroskoopiat [47,48], gaasiadsorptisooni [49–51], transmissioonelektronmikroskoopiat (TEM) [13,52,53], skanneerivat elektronmikroskoopiat (SEM) [4,14,54,55] ning erinevaid röntgen- ja neutronhajumis meetodeid [8,15,20,38,56].

Raman spektroskoopia on suhteliselt lihtne ning vähedestruktiivne meetod, mille abil saab kirjeldada süsinikmaterjali elektroonset struktuuri. Kaudselt, empiiriliste valemite abil saab Raman spektri järgi hinnata ka keskmist grafeenikihi laiust. Raman spektrite interpreteerimine nõuab hoolikat modelleerimist ja nende interpreteerimine on keerukas [57–60].

Elektronmikroskoopia meetodid ehk TEM ja SEM annavad täpse pildi väikesest piirkonnast proovil, kuid need tulemused ei esinda tervet proovi. TEMi abil saab näha materjali struktuuri nanoskaalal, nt on võimalik näha juhuslikult orienteeritud grafiidilaadseid virnasid süsinikmaterjalis [20,61]. SEM abil uuritakse peamiselt süsinikmaterjalide pinna morfoloogiat [14,62,63].

Gaasiadsorptisooni meetodiga saadakse infot materjali eripinna, pooriruumala, aga ka pooride suurusjaotuse kohta (e kui palju on mikro-, meso- ja makropoores) [36,64]. Gaasiadsorptisooni

isotermide mõõtmiseks ja analüüsimiseks on standardsed lahendused, mis tagavad hea võrreldavuse kirjandusega. Samas ei saa selle meetodiga kirjeldada suletud poorsust. Selle meetodi puuduseks on ka mudelite rakendamine andmete analüüsimisel, mistõttu tuleb teha eelduseid, mis võivad viivad eksliku tulemuseni [20,36,38].

Väikesenurgalise neutron/röntgen hajumise (SANS/SAXS) meetodi abil saab infot materjali poorse struktuuri, sealhulgas ka suletud poorsuse kohta [20]. SANS/SAXS tulemused on keskmistatud ja kirjeldavad kogu proovi. Võimalik on leida ka 0,1–1 nm läbimõõduga osakeste suuruste jaotust, mõnel juhul saab infot ka osakeste kuju kohta [15,17,65,66]. Laianurgaline neutron/röntgen hajumine (WANS/WAXS) annab infot materjali struktuuri kohta suurusjärgus 0,03–2 nm [20,21,67,68].

### **2.2.1. Röntgen- ja neutronhajumise meetodid.**

Laianurga (ingl k *wide-angle scattering* e WAS) ja väikesenurga (ingl k *small-angle scattering* SAS) hajumismeetodid on üksteist täiendavad meetodid, kirjeldades ära laia ulatuse (struktuuriüksused mõõteskaalas 0,03–450 nm) materjali struktuurist. SAS meetodid annavad süsinikmaterjalide puhul enim infot materjali poorsuse kohta [17,20,69] ning WAS meetoditega on võimalik kirjeldada materjali nanostruktuuri parameetreid nagu grafeenikihtide paiknemine ja nende suurus materjalis (Joonis 4) [8,69,70].

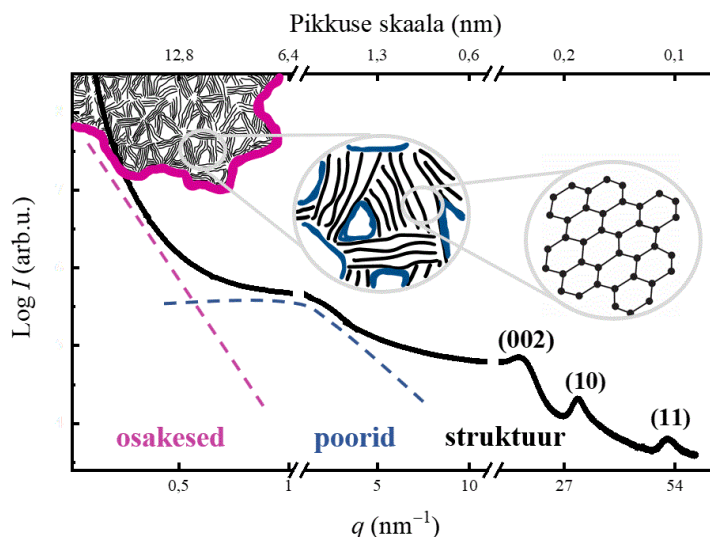
WAS ja SAS on olemuselt difraktsioonimeetodid, mille põhiliseks erinevuseks on proovile pealelangeva ja hajuva (difrageeruva) kiire nurk (hajumisnurk  $\theta$ ). Kui kiirgusena kasutatakse Cu K $\alpha$  röntgenkiirgust (lainepikkus 1,5406 Å), siis SAS  $2\theta$  vahemik on tüüpiliselt 0,01°–11° ning WAS puhul on  $2\theta$  vahemik 5°–90° [21,66,71]. Laianurga röntgenhajumine (WAXS) on tuntud ka kui röntgendifraktsiooni (XRD) meetod. Nimetus WAXS on levinud teatavate rakenduste (nt polümeeride keemia või süsinikmaterjalide uurimisel), et vastanduda väikesenurga hajumise meetoditele [72].

SAS ja WAS füüsikaliseks aluseks on konstruktiivne interferents, mis tekib, kui lained hajuvad korrapärastelt struktuuridelt. Seda nähtust kirjeldab Braggi seadus (vt Lisa 1.), mille kaudu on võimalik välja arvutada aatomtasandite vahelist kaugust.

$$2d \sin \theta = n \lambda . \quad (1)$$

$d$  on aatomtasandite vaheline kaugus,  $\theta$  on nurk aatomtasandi ja langenu kiire vahel ning  $n\lambda$  on täisarvkordne lainepikkus. Seda valemit nimetatakse Vulfi-Bragg'i valemiks (Lisa 1) [73].

Selleks, et mõõta hajumiskõver, muudetakse kindla sammuga Braggi nurka  $2\theta$  ning registreeritakse detektorisse jõudnud kiirgust. Kui on täidetud Braggi tingimus (1), ilmub hajumiskõverale refleks [73]. Braggi seadusest lähtub, et mida suurem on  $2\theta$ , siis seda väiksem on aatomtasandite kaugust kirjeldav  $d$  ja vastupidi.



**Joonis 4.** Kasutades laianurga- ja väikesenurga hajumise meetodeid, saab kirjeldada erineva suurusjärguga struktuuriüksuseid süsinikmaterjalis. Hajumisvektor  $q = 4\pi\sin\theta/\lambda$  [20].

#### 2.2.1.a. Röntgen- ja neutronikiirguse kasutamine hajumismeetodites

WAS ja SAS puhul kasutatakse pealelangeva kiirgusena nii röntgenikiirgust kui ka neutronikiirgust (nimetused vastavalt WAXS/WANS ja SAXS/SANS). Saadav info materjali struktuuri kohta on laias plaanis sarnane, kuid mõned erisused siiski on [21,71,74,75].

Nimelt hajuvad röntgenkiired aatomi elektronkattelt, neutronit aga aatomi tuumadelt. Seetõttu on neutronhajumine tundlik väikese aatommassiga elementide suhtes, samas kui röntgenikiirgusega „näeb“ paremini suurema aatommassiga elemente, milles on rohkem elektrone [76]. SAS meetodi korral tekib röntgenkiire puhul kontrast elektrontiheduse erinevustest proovis, aga neutronite korral aga tekib kontrast hajumispikkuse tiheduse (ingl *scattering length density*, SLD) erinevustest proovis.

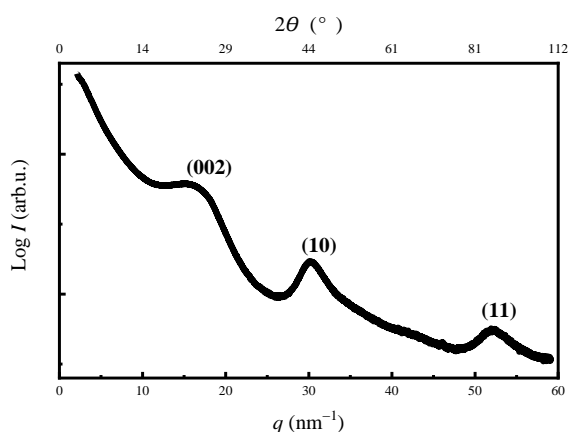
SANSi üks suuri eeliseid on kontrasti sobitamise analüüsi võimalus. Näiteks saab kasutades deutereeritud solventi (nt deutereeritud tolueni), mille SLD sarnaneb proovi SLDga, tahtlikult „peita“ avatud poorid ja nii muuta „nähtavaks“ suletud poorid [75,77–79]. Röntgenikiirgust kasutades on ka võimalik teha kontrasti sobitamise analüüsi, aga võrreldes neutronhajumisega on selle teostamine süsinikmaterjalide puhul keerukas. Süsinikproovide puhul kasutatakse pooride täitmiseks väävlit [79–81].

Üheks oluliseks erinevuseks neutron- ja röntgenhajumise meetodi vahel on kättesaadavus. Neutronhajumise mõõtmisi saab teostada vaid suurtes neutronasutustes, aga röntgenkiirt on võimalik saada ja kasutada ka laboriseadmes [67]. Neutronkiire puhul võib tekida probleem fooniga mittekoherentse hajumise tõttu (eriti just suurte hajumisnurkade juures), mis röntgenhajumismeetodite puhul probleemiks ei ole [71,82,83].

### 2.2.2. Laianurgaline röntgenhajumine

Laianurga röntgenhajumise meetodiga saab eristada  $sp^2$  ja  $sp^3$  süsinikke, sealhulgas teemanti, grafiiti, grafitiseeruvaid, mittegrafitiseeruvaid süsinikke, grafeeni ning mittegrafiitse materjali grafitiseeritavust (hkl) reflekside olemasolu ja kuju kaudu [20].

Tüüpiline mittegrafiitse süsiniku hajumiskõver sisaldab lai ja osaliselt kattuvaid reflekse, mis vastavad tasanditele (00l) ja (hk) (Joonis 5). (hkl) reflekside puudumine viitab sellele, et materjalis puudub laiaulatuslik 3D korrapära, mis on iseloomulik grafiidile. Mittegrafiitse süsiniku (00l) refleks kirjeldab grafeenikihtide paiknemist kihtide virnana, kusjuures kihid võivad olla üksteise suhtes pööratud (umbes nagu segamini kaartide kuhjas, vt Joonis 1b), ning seda iseloomustab parameeter  $L_c$  ehk virna kõrgus. (hk) refleks kirjeldab süsiniku kihi sisest korrapära ning seda kirjeldab parameeter  $L_a$  ehk kihi läbimõõt [8].



**Joonis 5.** Tüüpilisel mittegrafiitse süsiniku difraktogrammil olevad refleksid kirjeldavad tasandeid, mis vastavad grafeenikihtide virnale - tasand (002) ja grafeenikihi lateraalsele ulatusele - tasandid (10) ja (11) [8,16].

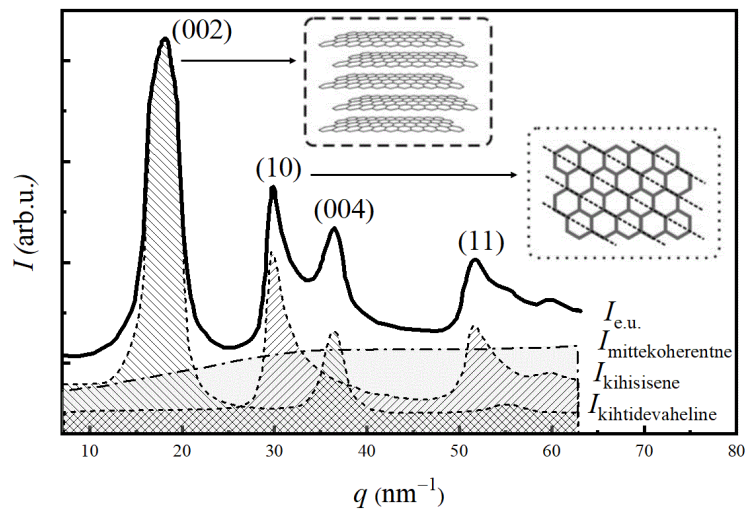
#### 2.2.2.a. Mittegrafiitse süsiniku WAXS andmete analüüs

Laianurgalise röntgenhajumise (WAXS) meetodil mõõdetud süsinikmaterjalide hajumiskõvera analüüsimine on keerukas, sest refleksid on laiad, ebasümmeetrilised ning võivad kattuda. Seetõttu grafeenikihi läbimõõdu ( $L_a$ ) arvutamine piigi laiuse järgi, kasutades Scherrer'i valemit,

võib osutada ebatäpseks [84]. Rietveldi lähenduse kasutamine mittegrafiitse süsiniku hajumiskõvera analüüsiks on samuti problemaatiline, kuna tuleb arvestada asjaoluga, et virnas olevad grafeenikihid ei paikne üksteise suhtes korrapäraselt [85].

Lisaks üksikutest refleksidest struktuuriparameetrite arvutamisele on loodud mudeleid, mis võtavad arvesse kogu hajumiskõvera kuju ühe katkematu funktsioonina. Shi ja Dahn koostasid algoritmi, mis sarnaneb olemuselt Rietveldi lähendusega, aga võtab arvesse ka virna korrapäratuse ja kihtidevahelise kauguse fluktuatsioonid [86]. Ka Rulandi ja Smarsly algoritm [26] on välja töötatud terve hajumiskõvera arvesse võtmiseks mittegrafiitse süsiniku struktuuriparameetrite arvutamisel. Mudel koosneb kahest matemaatiliselt sõltumatust pidevast funktsioonist – kihtidevahelise hajumise funktsioonist,  $I_{kihtidevaheline}$ , ja kihisese hajumise funktsioonist  $I_{kihisisene}$  (Joonis 6).  $I_{kihtidevaheline}$  hõlmab parameetreid, mis mõjutavad kihtide paralleelset paigutumist virnaks ning  $I_{kihisisene}$  kirjeldab grafeenikihti kirjeldavaid parameetreid [8]. Rulandi ja Smarsly mudelil on kolm põhilist eeldust:

- grafeenikihid on lamedad;
- kristalliidi suurus ja disorientatsioon ei korreleeru;
- uuritav materjal on homogeenne, ega sisalda teiste ainete faase [67].



**Joonis 6.** Ruland ja Smarsly mudel jaotab difraktsioonijoone kaheks osaks, kihtidevaheliseks hajumiseks ( $I_{kihtidevaheline}$ ) ja kihiseseks hajumiseks ( $I_{kihisisene}$ ). Mittekoherentne (organiseerimata aatomitelt) hajumine ( $I_{mittekoherentne}$ ) põhjustab hajumiskõveral fooni [8].

Eksperimentaalselt mõõdetud intensiivsuse ( $I_{obs}$ ) kaudu saab leida teoreetilise intensiivsuse jaotuse, mis on normaliseeritud elektronühikutes süsinikuaatomi kohta ( $I_{e.u.}$ ):

$$I_{obs} = kAP(I_{e.u.} \otimes h_b) \quad (2)$$

$k$  on normaliseerimiskoeffitsent,  $A$  on absorptsiooni faktor,  $P$  on polarisatsiooni faktor,  $h_b$  märgib instrumentaalset laienemist.  $\otimes$  esindab  $h_b$  ja  $I_{e.u.}$  vahelist konvolutsiooni väikeste  $2\theta$  vahemike piires. Absorptsiooni faktor sõltub seadme geometriast.

Hajumisnurk  $2\theta$  on seotud hajumisvektoriga  $q^2$ :

$$q = \frac{4\pi\sin\theta}{\lambda} \quad (3)$$

$I_{e.u.}$  on summa elastsest- ja mitteelastest (Comptoni) hajumisest:

$$I_{e.u.} = I_{elastne} + I_{mitteelastne} \quad (4)$$

Elastne hajumine koosneb kihisisesest ( $I_{kihisisene}$ ) ja kihtidevahelisest hajumisest ( $I_{kihtidevaheline}$ ):

$$I_{elastne} = f_C^2 (I_{kihisisene} + I_{kihtidevaheline}) \quad (5)$$

$f_C$  on süsiniku aatomhajumise faktor. Saadud valem kehtib juhul, kui kõik süsiniku aatomid on organiseeritud grafeenikihtidesse. Kui aga leidub üksikuid aatomeid või  $sp^3$  süsinikke, siis tuleb valemisse lisada täiendavad liikmed [8,26].

Kihisese hajumise ( $I_{kihisisene}$ ) funktsiooni puhul (Joonis 7) esitatakse 2D heksagonaalne võre kõõlu (ingl *chord*) intensiivsuse jaotusena  $I_{hk}$  pöördvõres. Kõõlu kaugus pöördruumis on  $q_{hk}$ :

$$q_{hk} = \frac{2}{3} l_{CC} (h^2 + k^2 + hk)^{1/2} \quad (6)$$

$l_{CC}$  on süsinik-süsinik sideme pikkus,  $hk$  on vastava tasandi Milleri indeksid.

Kõõlu intensiivsuse jaotuse  $I_{hk}$  radiaalse keskmistamise tulemusena saadakse ebasümmeetrilise kujuga  $J_{hk}$ , mis on  $hk$  refleksi normaliseeritud profiiliks. Kui  $I_{hk}$  on radiaalselt sümmeetriline, siis avaldub  $J_{hk}$ :

$$J_{hk}(q) = \frac{2\pi}{q} \int_0^\infty P_{hk}(r) \cdot J_0(rq_{hk}) \cdot \sin(rq) dr \quad (7)$$

$P_{hk}$  on  $I_{hk}$  funktsiooni Fourier' teisendus, ning  $J_0$  on esimest järku Besseli funktsioon.

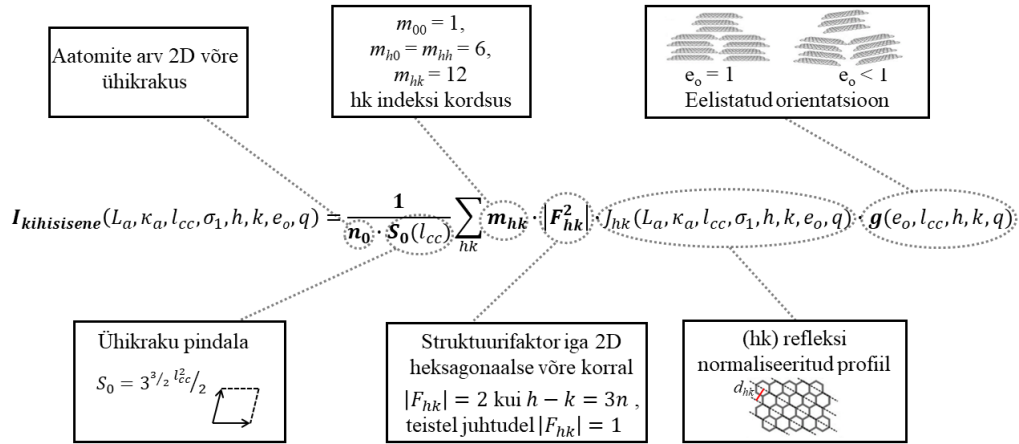
Kui grafeeni kihil on lõplikud mõõtmed ja kõik aatomid on jagatud ideaalsesse 2D heksagonaalsesse võresse, siis kõik ( $hk$ ) jooned sõltuvad samast suuruse funktsioonist  $P_L$ . Kui

<sup>2</sup> Kirjanduses kasutatakse paralleelselt kahte erinevat hajumisvektori definitsiooni,  $s = \frac{2\sin\theta}{\lambda}$  ja  $q = \frac{4\pi\sin\theta}{\lambda}$ , aga selles töös on kasutusel viimane.

aga esineb ebakorrapära, siis (hk) joonte laius kasvab koos kõõlu pikkusega,  $q_{hk}$ . Eeldusega, et grafeenikihi suurus ja selle desorientatsioon ei korreleeru, saab avaldada  $P_{hk}$ :

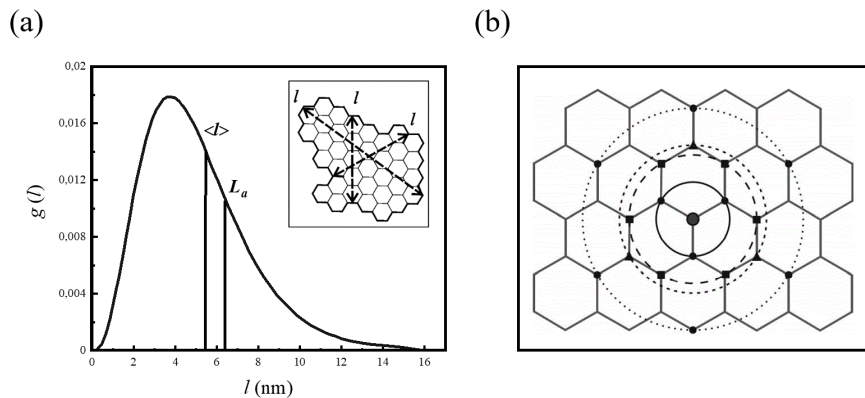
$$P_{hk}(r) = P_L(r)P_{D,hk}(r) \quad (8)$$

$P_L$  on kõõlu pikkuse funktsioon ja  $P_{D,hk}$  on ebakorrapära funktsioon.



**Joonis 7.** Kihisese hajumise funktsioon [8].

Grafeenilehe suurust iseloomustava funktsiooni  $P_L$  määramiseks kasutatakse kõõlu pikkuste jaotusfunktsiooni. Kõõlu pikkus  $l$  on kihi kahe äärepunkti vaheline kaugus. Kihi pikkuste jaotuste gammafunktsioon on määratletud kahe matemaatilise parameetriga  $\nu$  ja  $\alpha$  mille eesmärgiks on jaotusfunktsiooni ebasümmeetrilise kuju parem sobitamine (Joonis 8a).



**Joonis 8.** (a) Gamma jaotusfunktsiooni abil keskmise grafeenikihi ulatuse,  $L_a$ , leidmine. (b) Süsiniku aatomi naabruses asuvate aatomite skemaatiline kujutus kahedimensionaalses heksagonaalses võres. Kõige lähemad naabrid moodustuvad esimeses ringis asuvad kolm süsiniku aatomit [8].

$$g(l) = \frac{\alpha^\nu}{\Gamma(\nu)} l^{\nu-1} e^{-\alpha l} \quad (9)$$

Kus  $\Gamma(x)$  on lõplik gammafunktsioon,  $\nu$  ja  $\alpha$  on matemaatilised muutujad ning  $l$  on kõõlu pikkus. Selle lähenemise eeliseks on tõenäosuse jaotusfunktsiooni asümmeetriline kuju, mille kaks matemaatilist muutujat võimaldavad täpsemat joone kuju sobitamist.

Kõõlu pikkuse  $l$  funktsioon kaugusega  $r$  kihi tasandil avaldub kui:

$$P_L(r) = \frac{1}{\langle l \rangle} \int_r^\infty (l - r)g(l)dl \quad (10)$$

$l$  on kõõlu pikkus,  $r$  on kaugus kihi tasandil ning  $g(l)$  on gamma jaotusfunktsioon. Valemite (9) ja (10) kombineerimisel avaldub funktsiooni lõplik kuju:

$$P_L(r) = \frac{1}{\Gamma(\nu + 1)} [\Gamma(\nu + 1, \alpha r) - \alpha r \cdot \Gamma(\nu, \alpha r)] \quad (11)$$

$\Gamma(x)$  on lõplik ja  $\Gamma(\alpha, x)$  lõpetamata gammafunktsioon.

Selleks, et leida keskmine grafeenilaadse kihi läbimõõt, jagatakse gammajaotuse dispersioon  $\langle l^2 \rangle$  gammajaotuse keskväärtusega  $\langle l \rangle$ :

$$L_a = \frac{\langle l^2 \rangle}{\langle l \rangle} = \frac{\nu + 1}{\alpha} \quad (12)$$

Kihi pikkuse jaotuse polüdisperssus ( $\kappa_a$ ) on antud analoogselt molekulaarsele osakaalule:

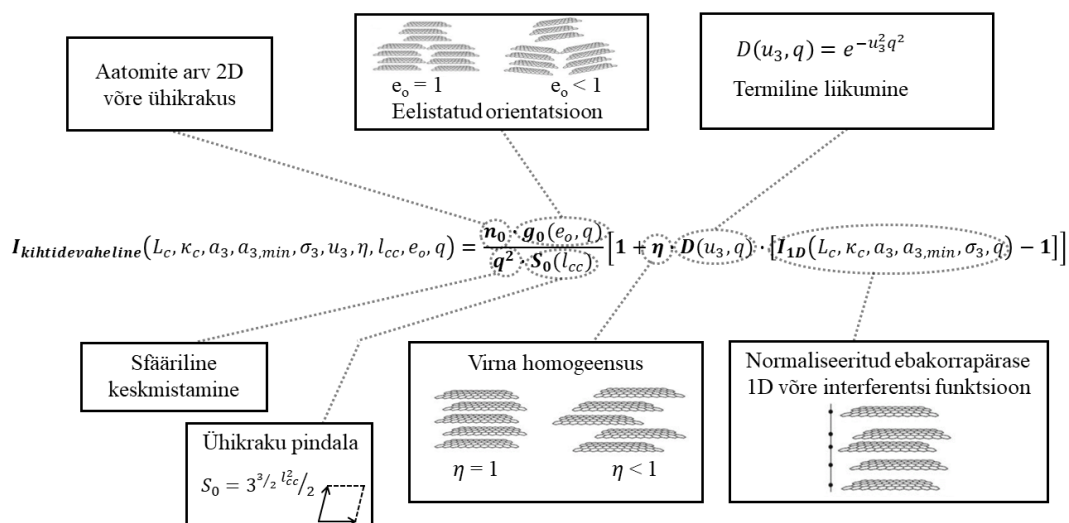
$$\kappa_a = \frac{L_a}{\langle l \rangle} - 1 = \frac{\langle l^2 \rangle}{\langle l \rangle^2} - 1 = \frac{1}{\nu} \quad (13)$$

Ebakorrapära funktsioon  $P_{D,hk}$  avaldub:

$$P_{D,hk}(r) = e^{-\sigma_1^2 \frac{1}{3l_{CC}} r q_{hk}^2} \quad (14)$$

$\sigma_1$  on standardhälve esimese naabriaatomi jaotuses, mis kirjeldab süsinikuaatomi keskmist kaugust seda ümbritsevatest naaberaatomitest (Joonis 8b);  $r$  on aatomite vaheline kaugus kihi tasandil ning  $l_{CC}$  on süsinik-süsinik sideme pikkus [8,26].

Lisaks võtab kihipealse hajumise funktsioon arvesse eelorientatsiooni ( $e_o$ ), mis on oluline proovi ettevalmistusel materjali pinna silumise tagajärjel tekkinud eelorientatsiooni tõttu. Kui kõik kristalliidid on proovihoidjaga paralleelselt orienteeritud, siis  $e_o = 1$ . Kui aga kristalliidid on orienteeritud teatud nurga all proovihoidja suhtes, siis  $e_o < 1$  [8].



**Joonis 9.** Kihtidevahelise hajumise funktsioon [8].

Grafeenikihtide paralleelse paigutuse kirjeldamiseks vaadeldakse seda nagu ühe-dimensionaalset võre, kus iga võre punkt (võresõlm) esindab ühte kihti virnas. (Joonisel 9 normaliseeritud ebakorrapärase 1D võre interferentsi funktsioon,  $I_{1D}$ ). Ühe-dimensionaalse võre normaliseeritud interferentsi funktsioon:

$$I_{1D}(q) = \text{Re} \left[ \frac{1 + H}{1 - H} - \frac{2H(1 - \langle H^N \rangle)}{\langle N \rangle (1 - H)^2} \right] - \frac{1}{a_3} I_0(q) \quad (15)$$

$H$  on ühe-dimensionaalse võre esimese naabri jaotuse Fourier teisendus, mis vastab gammajaotusele algusega punktist  $a_{3,\min}$  ning keskpunktis  $r = a_3$ , dispersiooniga  $\sigma_3^2$ . Tegemist on asümmeetrilise jaotusfunktsiooniga, mis võtab arvesse, et väga väikesed  $a_3$  väärtused on ebarealistlikud  $\pi$ -elektronide tõukumise tõttu.  $\langle \ \rangle$  tähistavad keskmist väärtust,  $\frac{1}{a_3} I_0(q)$  on (000) refleksi panus reaalse (001) refleksi intensiivsustele.  $N$  tähistab hajumise punktide arvu ehk kihtide arvu kristalliidis, mis on defineeritud gammafunktsiooniga, kasutades matemaatilisi parameetreid  $\mu$  ja  $\beta$ .  $N$  leitakse sarnaselt  $L_a$  leidmisele, ehk jagatakse gammajaotuse teine moment  $\langle N^2 \rangle$  gammajaotuse esimese momendiga  $\langle N \rangle$ :

$$N = \frac{\langle N^2 \rangle \mu + 1}{\langle N \rangle \beta} \quad (16)$$

Leidmaks keskmist kristalliidi kõrgust,  $L_c$ , tuleb kihtide arv  $N$  korrutada kihtidevahelise kaugusega  $a_3$ :

$$L_c = a_3 N = a_3 \frac{\mu + 1}{\beta} \quad (17)$$

Kristalliidi kõrguse polüdisperssus on avaldatud kui:

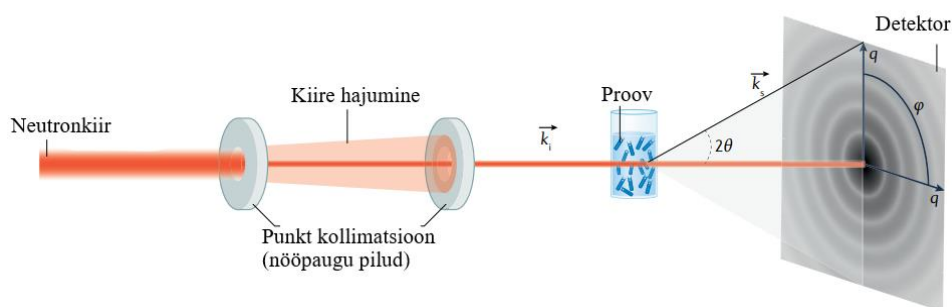
$$\kappa_c = \frac{1}{\mu} \quad (18)$$

Rulandi ja Smarsly mudel [26] võimaldab leida kuni 16 parameetrit, aga kõik parameetrid ei ole matemaatiliselt sõltumatud.  $L_c$ ,  $N$ ,  $\kappa_c$ ,  $L_a$ , ja  $l$  leitakse matemaatiliste parameetrite abil vastavate gamma jaotusfunktsioonide põhjal. Lisaks ei kirjelda kõik parameetrid süsiniku struktuuri – termiline liikuvus ja heteroatomite kontsentratsiooni parameetrid ( $c_{\text{non}}$ ,  $c_N$  ja  $c_O$ ) mõjutavad signaali tausta, aga mitte kuju. Neid parameetreid kasutatakse kui WAXS andmete korrektsiooni [8].

### 2.2.3. Väikesenurgalise neutronhajumise meetod

Väikesenurgalise neutronhajumise (SANS) ja väikesenurgalise röntgenhajumise (SAXS) meetoditega uuritakse tüüpiliselt materjalide osakesi või struktuure, mis on suuruskaalas 0,1–100 nm ebahomogeensed, näiteks biomolekule, polümeere, emulsioone, kolloidsuspensioone, aga ka järjest enam süsinikmaterjale [26,27,29,87–91].

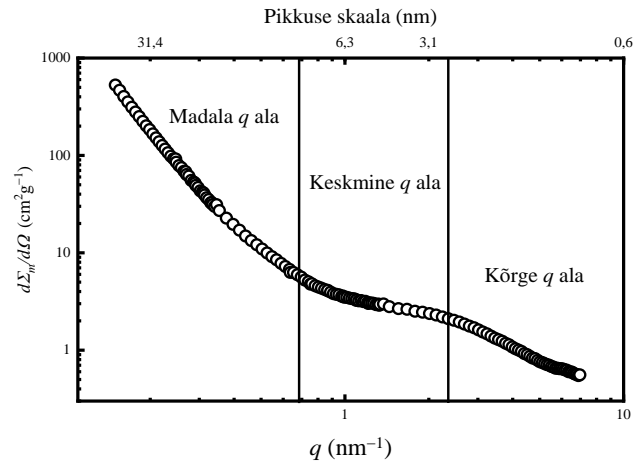
Kindlatel nurkadel hajunud kiirte interferentsi tulemusena tekib intensiivsuse muster,  $I(q)$ , mis on hajumisvektori ( $q$ ) funktsioon [17,75].



**Joonis 10.** Klassikalise SANS seadistuse skeem – kiir liigub läbi kiire geometriat ja suunda korrigeerivate avade proovile. Proovi aatomitelt hajunud kiirgus registreeritakse detektoril. Joonisel tähistab  $\vec{k}_i$  langevat kiirt,  $\vec{k}_s$  hajunud kiirt,  $2\theta$  on hajunud kiire Braggi nurk,  $q$  on hajumisvektor ning  $\varphi$  on asimuut [92].

SANS hajumist saab mõõta erinevatel detektori kaugusetel ja samuti erinevatel lainepikkustel ( $\lambda$ ), millele vastavalt saadakse erineva hajumisvektori  $q$  piirkonnad hajumiskõveral (Joonis 11).

Näiteks mikropoorsete süsinikmaterjalide korral tekib hajumiskõveral hajumisvektori  $2 \text{ nm}^{-1}$  piirkonda iseloomulik kühm, mis viitab materjalis olevatele u 3 nm läbimõõduga pooridele (Joonis 11).



**Joonis 11.** GDC-1000 SANS massnormaliseeritud hajumise kõver. Joonisel  $2 \text{ nm}^{-1}$  piirkonda tekkiv kühm on iseloomulik mikropoorsetele materjalidele [17,29,71,93].

Kõrge  $q$  alas olev graafiku tõus on ideaalse kahefaasilise poorse struktuuri korral  $q^{-4}$  [27,29,94]. Esmakordselt käsitles kõrvalekallet ideaalsest kahefaasilisest süsteemist ja seonduvast Porodi seadusest Schiller ja Mering aastal 1967 [28]. Hiljem, Perret ja Ruland [29] ning Ruland ja Smarsly täiendasid graafilise analüüsi mittegraafitsete süsinikmaterjalide jaoks [26]. Süsinikmaterjalide puhul on tõus tüüpiliselt aga  $q^{-2}$  kuni  $q^{-3}$ , sest süsiniku struktuur ei ole homogeenne ja selle sees on tiheduse fluktuatsioonid (Joonis 1c). Selleks, et saaks kõveralt leida materjali poorset struktuuri kirjeldavad parameetrid, on vaja kõigepealt arvesse võtta tausta- ja süsiniku tihedusefluktuatsiooni osakaal [27].

### 2.2.3.a. SANS analüüsi algoritm

Süsinikmaterjalid proov on tüüpiliselt pulbrilisel kujul. Seega ei täida süsinik kiiritatud ruumala täielikult ning diferentsiaalne hajumise ristlõige ehk  $\frac{d\Sigma_m}{d\Omega}(q)$  tuleb enne analüüsi süsiniku massiga normaliseerida, jagades  $\frac{d\Sigma_m}{d\Omega}(q)$  läbi näilise tihedusega,  $\rho_f$ . See normaliseerimine annab intensiivsuse ühikuks  $\text{cm}^2\text{g}^{-1}$ :

$$\frac{d\Sigma_m}{d\Omega}(q) = \frac{1}{\rho_f} \frac{d\Sigma}{d\Omega}(q) \quad (19)$$

Kus  $q$  on hajumisvektor (3). Näilise tiheduse mõõtmiseks tuleb määrata proovi küveti ruumala lahustiga, mille tihedus on teada, seejärel täita küvett uuritava materjaliga ning määrata küvetis oleva materjali mass. Massi ja näiliselt täidetud ruumala jagatis on näiline tihedus [17,75,95]. Üldjuhul koosneb diferentsiaalne hajumise ristlõige kolmest üksteisest statistiliselt sõltumatu hajumise komponendist, ideaalsest kahefaasilisest süsteemist,  $\frac{d\Sigma_{poorid}}{d\Omega}(q)$ , süsiniku sisesest tiheduse fluktuatsioonidest põhjustatud hajumise komponendist,  $\frac{d\Sigma_{flukt}}{d\Omega}(q)$  ja tausta komponendist  $C$ :

$$\frac{d\Sigma_m}{d\Omega}(q) = \frac{d\Sigma_{poorid}}{d\Omega}(q) + \frac{d\Sigma_{flukt}}{d\Omega}(q) + C \quad (20)$$

$C$  on konstantne taust, mis kirjeldab hajumisvektorist sõltumatu amorfse faasi 3D tiheduse fluktuatsioone, mis võib lisanduda juhul kui tegemist on sidusainega või on süsiniku pinnale midagi sadestatud. See liige aga ei avalda mõju süsiniku struktuurile [96]. Liige  $C$  on paljude süsinikmaterjalide korral tühise väärtusega ( $C \sim 0$ ) [17,94]. Lähenedes suurtele  $q$  väärtustele valemis (20) saame modifitseeritud Porodi seaduse (Joonis 12a) [17,27,91]:

$$\frac{d\Sigma_m}{d\Omega}(q) \xrightarrow{qL \gg 1} \frac{(2\pi)^4 P_m}{q^4} + \frac{B_{fl}}{q^2} + C \quad (21)$$

$L$  on struktuuri mõõteskaala. See tähendab, et kui koostada graafik  $q^4 \frac{d\Sigma_m}{d\Omega}(q)$  vs  $q^2$  siis suurte  $q$  väärtuste korral tekib andmetesse ligilähedaselt lineaarne ala (Joonis 12a). Kui  $C = 0$  on tingimusele (7) vastav ala lineaarne, kui  $C \neq 0$ , siis on see piirkond polünoomse kujuga. Kehtib seos:

$$q^4 \frac{d\Sigma_m}{d\Omega}(q) = (2\pi)^4 P_m + B_{fl} q^2 + C q^4 \quad (22)$$

$P_m$  on Porodi konstant ning  $B_{fl}$  on materjali ebakorrapära kirjeldav komponent. Kui  $C = 0$ , siis  $(2\pi)^4 P_m$  on lineaarse sirge vabaliige ning  $B_{fl}$  on tõus, mis domineerib funktsioonis, kui süsinikus esineb palju ebakorrapära. Kui  $C \neq 0$ , siis on tingimusele (21) vastav piirkond polünoomse kujuga (Joonis 12b) [28,29,75].

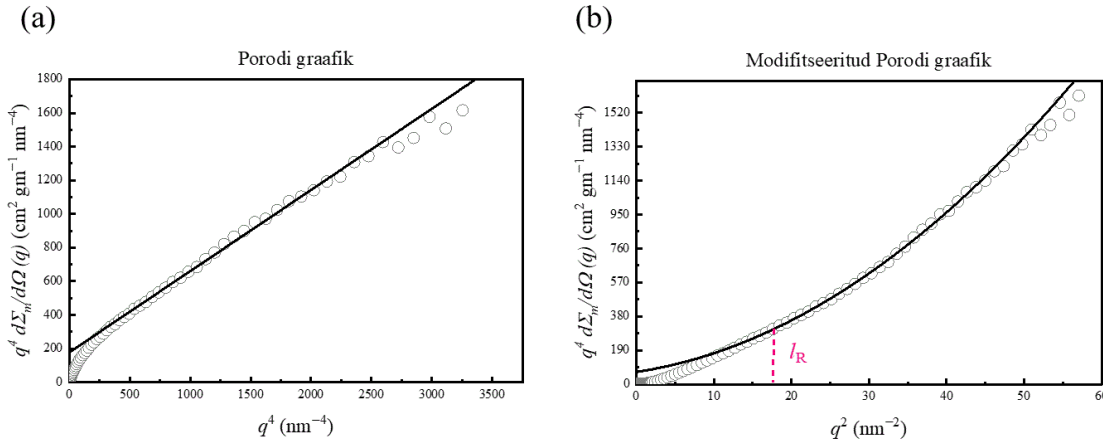
Modifitseeritud Porodi graafiku vabaliikmest,  $(2\pi)^4 P_m$ , tuletatakse sisemise pindala parameeter,  $\frac{S}{m}$  järgmiselt:

$$P_m = \frac{\Delta\rho^2 S}{(2\pi)^3 m}, \quad (23)$$

kus  $\Delta\rho$  on hajumispikkuse tiheduse kontrast.

Neutronhajumise korral tuleb kasutada hajumispikkuse tihedusi (ingl k *scattering length density* e SLD) [97–100], kust skaleerimiskoeffitsent  $f_s$ <sup>3</sup> avaldub süsinikmaterjali korral kui:

$$f_s = \left( \frac{SLD_{neutronid}}{SLD_{röntgen}} \right)^2 \approx 6,47 \quad (24)$$



**Joonis 12.** GDC-1000 materjali (a) Porodi seadust kirjeldav graafik, (b) modifitseeritud Porodi graafik, mille sobitamisel määratakse Porodi konstant,  $P_m$ , fluktuatsiooni komponent,  $B_{fl}$  ja tausta komponent,  $C$  Joonisel vastab Rulandi pikkus  $l_R$  sellele  $q$  väärtusele, millest alates kehtib seos (22).

Grafeenikihtide lateraalse ebakorrapärasuse makroskoopilise hajumise ristlõige avaldub kui:

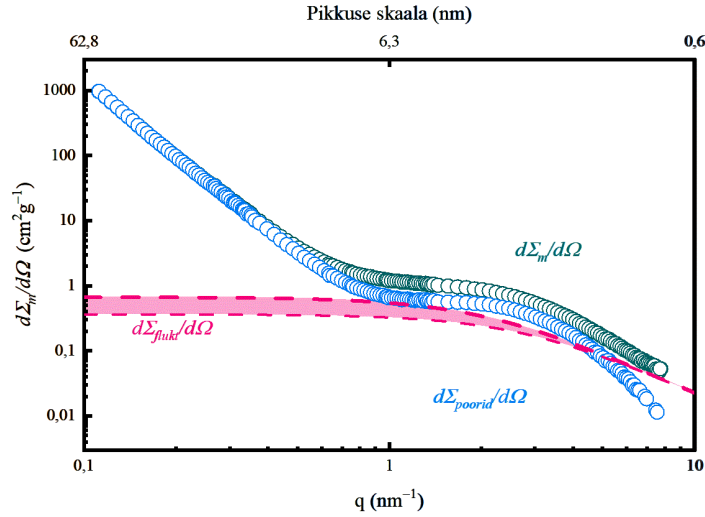
$$\frac{d\Sigma_{flukt}}{d\Omega}(q) = \frac{B_{fl} l_R^2 (18 + l_R^2 q^2)}{(9 + l_R^2 q^2)^2}, \quad (25)$$

kus  $l_R$ , Rulandi pikkus, on süsinikukihi sisene lateraalse korrelatsiooni pikkus (Joonis 12b). Selleks, et hinnata fluktuatsiooni osakaalu, tuleb korrektselt määratleda Rulandi pikkus,  $l_R$ .  $l_R$  väärtus määratakse nii, et valemis (10) tulemusena saadud hajumiskõver ei ületaks kogu hajumise kõverat ehk  $\frac{d\Sigma_{flukt}}{d\Omega}(q) < \frac{d\Sigma_m}{d\Omega}(q)$  (Joonis 13). Võrrand (25) võimaldab eraldada fluktuatsioonide osa  $\frac{d\Sigma_{flukt}}{d\Omega}(q)$  ideaalse kahefaasilise süsteemi hajumisest  $\frac{d\Sigma_{poorid}}{d\Omega}(q)$ . Selleks

<sup>3</sup> Skaleerimisfaktor  $f_s$  on arvatud NIST andmebaasis toodud andmete põhjal (<https://www.nndc.bnl.gov>)

lahutatakse massi järgi normaliseeritud hajumise intensiivsusest  $\frac{d\Sigma_m}{d\Omega}(q)$  fluktuatsiooni komponent  $\frac{d\Sigma_{flukt}}{d\Omega}(q)$ , kasutades seost (20) [17,95].

Pärast fluktuatsioonikomponendi arvesse võtmist allub hajumiskõvera tõus kõrge  $q$  alas tõusule  $q^{-4}$ , mis vastab ideaalsele kahefaasilisele poorsele struktuurile [101], seega toimub edasine analüüs vaid ideaalse kahefaasilise süsteemi komponendiga, mida edaspidi nimetatakse pooride hajumise komponendiks,  $\frac{d\Sigma_{poorid}}{d\Omega}(q)$ .



**Joonis 13.** Diferentsiaalse hajumise ristlõike  $\frac{d\Sigma_m}{d\Omega}(q)$  statistiliselt iseseisvad komponendid  $\frac{d\Sigma_{poorid}}{d\Omega}(q)$  ja  $\frac{d\Sigma_{flukt}}{d\Omega}(q)$ . Punktiirjoonega on toodud fluktuatsioonikomponendi piirid maksimaalse Rulandi pikkuse,  $l_{R,max}$  ja minimaalse võimaliku Rulandi pikkuse,  $l_{R,min}$  väärtuse korral. Rulandi pikkus jääb piiride keskele ning piirid võetakse arvesse mõõtemääramatusena.

Kõigepealt tuleb leida invariandi  $Q$  summa,  $Q_m$ , mis on integraalsete parameetrite arvutamiseks vajalik parameeter ning see arvutatakse pooride hajumise komponendist kui:

$$Q_m = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^{\infty} \frac{d\Sigma_{poorid}}{d\Omega}(q) 4\pi q^2 dq \quad (26)$$

Invariandi  $Q$  summa on seotud poorsuse parameetriga  $\phi$ :

$$Q_m = \frac{\Delta\rho^2}{\rho_g} \phi(1 - \phi) \quad (27)$$

$\rho_g$  on süsinikmaterjali osakese (või tera) massitihedus (ingl. k *grain density*).  $\rho_g$  väärtus on suurem kui näilise tiheduse  $\rho_f$  väärtus, kuna näilise tiheduse puhul on süsinikuosakeste vahel

ka tühja ruumi. Süsinikmaterjali osakese tihedus on seotud materjali skeletitihedusega,  $\rho_{sk}$ , läbi seose:

$$\rho_g = \rho_{sk}(1 - \phi) \quad (28)$$

Skeletitihedusest arvutatakse neutronite korral hajumispikkuse tiheduse kontrasti valemist:

$$\Delta\rho = \frac{N_A \rho_{sk} b_c}{A_C} \quad (29)$$

$N_A$  on Avogadro arv,  $b_c$  on süsiniku aatomi seotud elastse hajumise hajumispikkus, mille väärtus on  $6,6460 \cdot 10^{-15}$  m (NIST andmebaasist [102]) ja  $A_C$  on süsiniku aatomi aatommass. Valemeid (28) ja (29) kombineerides avaldub poorsus,  $\phi$  kui:

$$\phi = \frac{Q_m}{\rho_{sk}} \frac{A_C^2}{N_A^2 b_c^2} \quad (30)$$

Skeletitiheduse,  $\rho_{sk}$ , väärtuseks on süsinike korral  $2 \text{ g cm}^{-3}$  [103].

Keskmiist süsteemi struktuuri pikkust, Porodi pikkust,  $l_p$ , arvutatakse  $Q_m$  ja Porodi konstandi,  $P_m$  kaudu:

$$l_p = \frac{Q_m}{2\pi^3 P_m} \quad (31)$$

Kombineerides fluktuatsiooni hajumise grafeenikihtide komponenti  $B_{fl}$  kahefaasilise süsteemi invariandi  $Q_m$  summaga, avaldub üldine korrapäratuse määr kui:

$$\frac{B_{fl}\phi}{2\pi a_3 Q_m} = \frac{\langle \Delta^2 a'_3 \rangle}{\langle a'_3 \rangle^2} + \frac{\langle \Delta^2 l_R \rangle}{\langle l_R \rangle^2}, \quad (32)$$

kus  $a'_3$  on fikseeritud grafeenikihtide vaheline kaugus (fikseeritud väärtuseks on võetud 0,335 nm) [16,31].

### 3. Metoodika

#### 3.1. Süsinikmaterjalide süntees

Selles töös uuritakse süsinikmaterjale, mis on sünteesitud D-glükoosist kolme etapi kaudu: hüdrottermiline karboniseerimine, pürolüüs ning järeltöötlus (v.a GDC-1400 [22]) (Tabel 1). 2 M D-glükoosi vesilahuse hüdrottermiline karboniseerimine viidi läbi 200 °C juures, 24 h [23]. Kuivatatud süsinikurohket materjali pürolüüsiti erinevatel temperatuuridel,  $T_p$  (700 °C, 1000 °C, 1100 °C ja 1400 °C) argooni keskkonnas 2 h. Pärast pürolüüsi tehti kolmele uuritavale materjalile, GDC-700, GDC-1000 ja GDC-1100 ka järeltöötlus  $H_2$  keskkonnas 2 h 800 °C juures, et eemaldada materjali pinnal olevaid funktsionaalseid rühmasid [24,25]. Nende materjalide sünteesi kohta saab täpsemalt lugeda viidetest [22–25].

**Tabel 1.** Süsinikmaterjalide sünteesitingimused sünteesi kohta [22–25].

Süsinik	$T_p$ , gaas, aeg	Järeltöötlus
GDC-700	700 °C, Ar, 2 h	800 °C, $H_2$ , 2 h
GDC-1000	1000 °C, Ar, 2 h	800 °C, $H_2$ , 2 h
GDC-1100	1100 °C, Ar, 2 h	800 °C, $H_2$ , 2 h
GDC-1400	1400 °C, Ar, 2 h	–

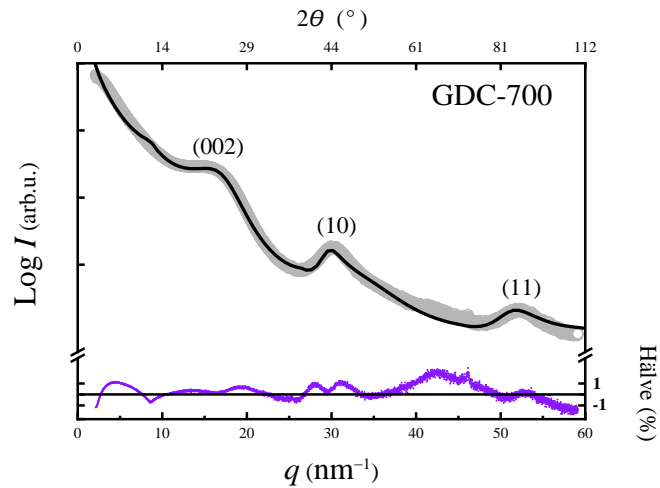
GDC-X, kus X tähistab pürolüüsitemperatuuri ning GDC tähistab glükoosist sünteesitud süsinikku (ingl k *glycose derived carbon*),  $T_p$  tähistab pürolüüsitemperatuuri.

#### 3.2. Katsete läbiviimine ja analüüs

##### 3.2.1. WAXS analüüs

Uuritavate materjalide laianurga röntgenhajumise mõõtmised viidi läbi Bruker D8 Advance (Bruker Corporation) difraktomeetriga, kasutades Cu  $K\alpha$  kiirgust ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ). Mõõtmine toimus Bragg-Brentano geomeetrias, sammuga  $d\theta = 0,025^\circ$  piirkonnas  $5 < 2\theta < 90^\circ$ . Proov oli surutud 0,5 mm sügavusega räni monokristallist proovihoidjasse.

Registreeritud hajumiskõvera edasine analüüs toimus CarbX tarkvaraga (<https://www.uni-giessen.de/CarbX>) [104]. Hajumiskõvera automaatse sobitamise jaoks kasutati Wolfram Mathematica (<https://www.wolfram.com/mathematica/>) tarkvara (WAXS sobitatud kõverad on toodud Lisas 2).



**Joonis 14.** GDC-700 WAXS hajumiskõver (halliga), sobitatud kõver (must joon) ja hälve (violetne) (ülejäänud materjalide kohta sarnased graafikud Lisas 4).

Modelleeritud kõvera põhjal arvutakse struktuuriga seotud parameetrid (vt pkt 2.2.3.a). Parameetritest fikseeriti  $\kappa_a$  väärtus 0,25 (ehk  $\nu = 1/\kappa_a$  väärtus fikseeriti väärtusele 4) ning  $u_3$  fikseeriti väärtusele 0, kuna väärtused, mis on suuremad kui 0,1 mõjutavad oluliselt tausta ja  $a_3$  ja  $\sigma_3$  parameetrite leidmist. Lisaks määrati  $a_{3,\min}$  väärtusele miinimumi piir 0,30 nm juures, kuna väiksemad vahed süsinikukihtide vahel oleksid füüsikaliselt ebatõenäolised [8].  $c_N$  ja  $c_O$  parameetrite väärtusteks fikseeriti 0, kuna nende mõju kõverale on tühine, kui O ja N kontsentratsioon süsinikmaterjalis on väike. Mõõtemääramatused leiti, muutes ühte parameetrit seni, kuni sobitatud kõvera kuju oluliselt ei muutunud. Sobitatud kõvera headust hinnati sobitatud kõvera ja WAXS andmete erinevusest tuleneva hälbe statistilisest jaotumisest hajumisvektori telje ulatuses (Joonis 14) [8].

### 3.2.2. SANS analüüs

SANS mõõtmised viidi läbi väikesenurga hajumise instrumendil V4, mis asus Helmholtz-Zentrum Berliini (HZB) *Cold Neutron Guide* neutron uurimisinstituudis. Enne SANS mõõtmiste teostamist kuumutati süsinikmaterjalid argooniga täidetud kuivkapis asuvas vaakumahjus vakumeeritult 120 °C juures 48 h. Proovid valmistati mõõtmisteks ette kuivkapis, suleti õhukindlalt ning kaaluti enne- ja pärast SANS eksperimenti. Proovid kanti Hellma® kvartsküvettesse (optiline teepikkus 1 mm) ja asetati mõõtmiseks vastavasse proovihoidjasse neutronikiire teel. Proovi ette asetati kaadmiumist valmistatud seib ava läbimõõduga 6 mm. 2D hajumise andmed teisendati BerSANS (arendaja Uwe Keiderling) tarkvara abil 1D hajumiskõveraks ( $\frac{d\Sigma}{d\Omega}(q)$  vs  $q$ ). Seejärel korregeeriti toorandmed läbilaskvuse suhtes, lahutati

kvartsi (tühi proovihoidja) kiirgus ja teisendati absoluutsetesse ühikutesse, võttes arvesse veest tulenevat hajumist [105]. V4 seadmel mõõdetud neutronite voog kahe kasutatud lainepikkuse,  $\lambda = 4,5 \text{ \AA}$  ja  $6,07 \text{ \AA}$  puhul oli  $\sim 106 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  [99]. Hajumisandmed saadi kolmel erineval proovi ja detektori vahelisel kaugusel (ingl k *sample-detector* ehk SD), 1,0 m, 4,0 m ja 15,75 m, mis andsid kogu hajumisvektori vahemikuks  $0,1 \text{ nm}^{-1} < q < 7 \text{ nm}^{-1}$ . 1,0 m SD mõõtmisel kasutati lühemat lainepikkust,  $4,5 \text{ \AA}$ , ning detektor oli tõstetud proovi suhtes 20 cm võrra, et laiendada  $q$  piirkonda.

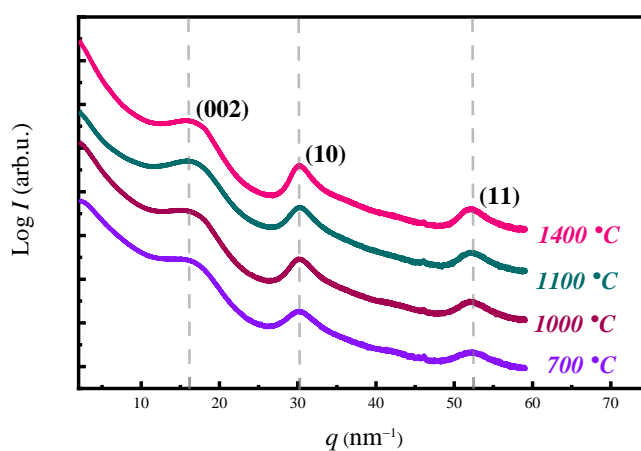
Registreeritud SANS hajumiskõverate detailne analüüs viidi läbi kasutades kombineeritud Schilleri, Meringu ja Perreti ning Rulandi lähendusi [17,27–29] (vt ptk 2.2.3.a). Lähenduste alusel teostati registreeritud hajumisandmete graafiline analüüs programmiga OriginPro (*OriginLab Corporation*, USA). Graafilise andmeanalüüsi etapid olid järgnevad.

- i. Hajumiskõver normeeriti massi järgi (19).
- ii. Koostati modifitseeritud Porodi graafik, seda sobitati polünoomse funktsiooniga (22) (kõigi uuritud materjalide mod. Porod graafikud Lisas 2).
  - a. Modifitseeritud Porodi graafiku polünoomse sobitamise tulemusena leiti konstandi,  $P_m$ , fluktuatsiooni komponendi  $B_{fl}$  ja taustamõju komponendi  $C$  väärtused (Joonis 12b).
  - b. Rulandi pikkuse,  $l_R$  määramine modifitseeritud Porodi graafikult (Joonis 12b).
  - c. Sisemise pindala,  $\frac{S}{m}$  parameetri arvutamine  $P_m$  järgi (23).
- iii. Fluktuatsiooni hajumise osa  $\frac{d\Sigma_{flukt}}{d\Omega}(q)$  määramine ja arvesse võtmine (25) ja (20). Kui  $\frac{d\Sigma_{flukt}}{d\Omega}(q)$  kõver ületab kogu hajumise kõverat või  $\frac{d\Sigma_{poorid}}{d\Omega}(q)$ . katkeb, siis tuleb kohandada muuta Rulandi pikkust ja uuesti minna etappi (ii.) (Fluktuatsiooni hajumise piirid on toodud Lisas 4).
- iv. Invariandi  $Q_m$  arvutamine (26), poorsuse ja Porodi pikkuse arvutamine (30) ja (31)
- v. Üldise korrapäratuse määra arvutamine (32) ja empiiriline analüüs
  - a. Fikseeritud kihtide vahelist kaugust kasutades ( $a_3' = 0,335 \text{ nm}$  [31]).
  - b. Empiiriline korrelatsioon leiti WAXS analüüsist saadud keskmist kihtide vahelist kaugust,  $a_3$ .

## 4. Tulemuste arutelu

### 4.1. WAXS analüüsi tulemused

Kõik uuritud materjalid on mittegraafiitsed, sest WAXS hajumiskõverad sisaldavad mittegraafiitsele süsinikule iseloomulikke reflekse (002), (10) ja (11) (Joonis 15). 700 °C juures pürolüüsitud süsinikmaterjali hajumiskõvera kuju iseloomustavad laiad ja lühikesed refleksid, võrreldes 1400 °C juures pürolüüsitud süsinikmaterjali kõveraga, mille refleksid on kitsamad ja kõrgemad, mis viitab suuremale korrapärale süsinikmaterjalis.



**Joonis 15.** D-glükoosist erinevatel pürolüüsi temperatuuridel (joonisel märgitud) sünteesitud mittegraafiitsete süsinikmaterjalide WAXS hajumiskõverad. Kõveraid on intensiivsuse telje suhtes tõstetud 0,5 võrra.

Rulandi ja Smarsly mudeliga [26] leiti uuritavate süsinikmaterjalide struktuuriparameetrid (Tabel 2). Pürolüüsi temperatuur ( $T_p$ ) mõjutab selgelt grafeenikihi läbimõõdu,  $L_a$  ja kõõlu pikkuse,  $l$ , väärtust, mis kasvavad  $T_p$  suurenedes. Lisaks mõjutab  $T_p$  ka grafeenikihtide virnastumist, st mida kõrgem on  $T_p$ , seda suurem on kihtide virn,  $L_c$  ning seda suurem on kihtide arv virnas,  $N$ . Tuli välja, et mida kõrgem on  $T_p$ , seda väiksem on virna polüdisperssus,  $\kappa_c$ , mis on selgitatav materjali korrapära suurenemisega. WAXS analüüsist ilmselt, et  $T_p$  ei mõjuta oluliselt kihtide vahelist kaugust,  $a_3$ , süsinik-süsinik sideme pikkust,  $l_{cc}$ , esimese naabri jaotuse standardhälvet,  $\sigma_1$  ja kihtide virna homogeensust,  $\eta$ .

**Tabel 2.** Laianurga röntgenhajumise analüüsi tulemused

	Parameeter	GDC-700	GDC-1000	GDC-1100	GDC-1400	Trend
Kihi struktuur	$L_a$ (nm)	$4,2 \pm 0,7$	$6,3 \pm 0,8$	$7 \pm 1$	$10 \pm 2$	↑
	$l$ (nm)	$3,3 \pm 0,6$	$5,0 \pm 0,6$	$5,7 \pm 0,8$	$8,0 \pm 1,7$	↑
	$\kappa_a$	0,25	0,25	0,25	0,25	–
	$l_{CC}$ (nm)	$0,142 \pm 0,005$	$0,142 \pm 0,005$	$0,141 \pm 0,002$	$0,141 \pm 0,005$	–
	$\sigma_1$	$0,166 \pm 0,001$	$0,191 \pm 0,005$	$0,191 \pm 0,008$	$0,156 \pm 0,005$	–
Kihtide virna struktuur	$N$	$1,50 \pm 0,06$	$1,8 \pm 0,1$	$2,17 \pm 0,07$	$2,3 \pm 0,1$	↑
	$L_c$ (nm)	$0,55 \pm 0,02$	$0,64 \pm 0,04$	$0,81 \pm 0,03$	$0,83 \pm 0,04$	↑
	$\kappa_c$	$3,2 \pm 0,5$	$1,4 \pm 0,1$	$0,48 \pm 0,02$	$0,296 \pm 0,002$	↓
	$a_3$ (nm)	$0,366 \pm 0,003$	$0,365 \pm 0,003$	$0,373 \pm 0,002$	$0,365 \pm 0,002$	–
	$a_{3,\min}$ (nm)	$0,30 \pm 0,03$	$0,30 \pm 0,02$	$0,34 \pm 0,02$	$0,31 \pm 0,02$	–
	$\sigma_3$ (nm)	$0,040 \pm 0,005$	$0,044 \pm 0,003$	$0,060 \pm 0,003$	$0,041 \pm 0,001$	–
	$u_3$ (nm)	0	0	0	0	–
	$\eta$	$0,96 \pm 0,01$	$0,95 \pm 0,02$	$0,99 \pm 0,01$	$0,84 \pm 0,02$	–
	$e_o$	$0,258 \pm 0,010$	$0,176 \pm 0,005$	$0,110 \pm 0,005$	$0,075 \pm 0,007$	↓
Ebapuhutuse parameetrid	$c_{non}$	$0,16 \pm 0,01$	$0,05 \pm 0,01$	$0,20 \pm 0,02$	$0,25 \pm 0,01$	↑
	$c_N$	0	0	0	0	–
	$c_O$	0	0	0	0	–

$L_a$  – keskmine kihi läbimõõt (↑);  $l$  – keskmine kõõlu pikkus (↑);  $\kappa_a$  – kõõlu pikkuse polüdisperssus;  $l_{CC}$  – keskmine süsinik-süsinik sideme pikkus;  $\sigma_1$  – esimese naabri jaotuse standardhälve;  $N$  – keskmine grafeenikihtide arv kihivirnas (↑);  $L_c$  – keskmine virna kõrgus (↑);  $\kappa_c$  – virna kõrguse polüdisperssus (↓);  $a_3$  – keskmine kihtidevaheline kaugus;  $a_{3,\min}$  – miinimum kihtidevaheline kaugus;  $\sigma_3$  – kihtidevahelise kauguse standardhälve;  $u_3$  – termilise liikumise parameeter;  $\eta$  – kihtide virna homogeensus;  $e_o$  – eelistatud orientatsiooni parameeter (↓);  $c_{non}$  – organiseerimata süsiniku sisaldus (↑);  $c_N$  – organiseerimata lämmastiku sisaldus;  $c_O$  – organiseerimata hapniku sisaldus.

Need tulemused toetavad ka varasemad süsinikmaterjalide struktuuri uuringud [14,31,38,106,107], mille põhjal on alust väita, et mida kõrgem on  $T_p$ , seda suurem on süsinikmaterjali grafitiseerumine ehk seda korrapärasemaks muutub materjal ja seda suuremaks

muutuvad grafeenikihi läbimõõt,  $L_a$  ja kihtide virna kõrgus,  $L_c$ . Kirjanduses on peamisteks avaldatud parameetriteks  $L_a$ ,  $L_c$ ,  $a_3$  ja  $N$ , mida on leitud röntgendifraktsiooni meetodil saadud difraktogrammide analüüsil [11,14,54,67,108] ja lisaks on kirjanduses leitud  $L_a$  parameetrit ka Raman spektroskoopiaga [14]. Töös ilmnes selge  $L_a$  parameetri sõltuvus  $T_p$ . Siiski peab tulemuse suhtes olema kriitiline, kuna tegu on ebakorrapäraste materjalidega ning Rulandi ja Smarsly algoritmi üheks eelduseks on, et grafeeni kihid on lamedad [26].

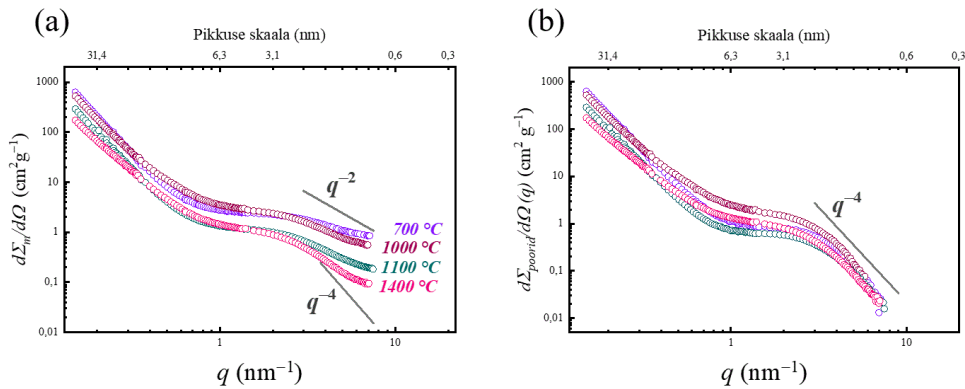
Varasemalt avaldatud publikatsioonides toodud tulemuste kohaselt mõjub  $T_p$  ka  $a_3$  parameetrile, näidates pürolüüsi temperatuuri tõstmisel langevat trendi [8,11,14,54]. Selles töös uuritud süsinikmaterjalide korral sellist trendi ei ilmnenud ning selle väärtus jäi kõigi uuritavate materjalide korral vahemikku 0,362–0,375 nm. Grafiidis on süsiniku kihtide vaheline kaugus 0,335 nm [31].

Materjali korrapära kasvamisest  $T_p$  suurenedes kirjeldab ka kihtide virna polüdisperssuse,  $\kappa_c$  vähenemine, mis viitab sellele, et kõrgema  $T_p$  juures on kihtidevahelised kaugused materjali sees väiksema erinevusega kui madalama  $T_p$  materjalidel. Parameeter  $\eta$  ehk kihtide virna homogeensus, kirjeldab kihtide paiknemist üksteise suhtes ning väärtuse 1 korral on tegemist korrapärase kihivirnaga [19]. Töö tulemuste järgi paiknevad uuritavates materjalides grafeeni virnad väga homogeenselt ning kõige suurem ebahomogeensus on märgatav kõige kõrgema  $T_p$  materjali puhul. See võib viidata sellele, et kõrgema  $T_p$  juures tekivad uuritud süsinikes laiemad süsinikukihid, mis on ka suuremates virnades koos. Suuremate grafeenikihtide korral ei pruugi aga kihid asetseda korrapäraselt üksteise all, mistõttu ebahomogeensus suureneb.

$T_p$  korreleerub veel organiseerimata süsiniku sisaldus proovis, mille all peetakse silmas grafeenikihi otstes olevaid metüülrühmi [19]. Mida kõrgem on temperatuur, seda rohkem on metüülrühmi süsinikmaterjali proovis. Siinkohal võib tulemust mõjutada järeltöötlus, mida ei teostatud GDC-1400 süsinikmaterjalile. Kui GDC-1400 materjal tulemuste hulgast välja jätta, siis  $T_p$  seost ei ilmne.

## 4.2. SANS analüüsi tulemused

Nelja uuritava materjali SANS hajumiskõverate vaatlusel ühes teljestikus ilmneb, et massi järgi normeeritud kõverad ei allu kõrge hajumisvektori,  $q$  piirkonnas tõusule  $q^{-4}$  mis tõendab, et materjalide süsinikufaasis esineb tiheduse fluktuatsioone (Joonis 16a) [28]. Kõrge  $q$  piirkonnas on näha hajumiskõverate puhul suuremat muutust, mis on vastavuses  $T_p$  erinevusega. Enne fluktuatsiooni hajumise arvesse võtmist leiti parameetrid  $P_m$ ,  $B_{fl}$ ,  $S/m$ ,  $l_R$  ning  $C$  (mod. Porodi polünoomes funktsiooni analüüsi graafikud on toodud Lisas 3). Peale fluktuatsiooni hajumise osa arvesse võtmist saadud pooride hajumise graafikul alluvad kõigi kõverate tõusud kõrge  $q$  piirkonnas  $q^{-4}$ , mis tõendab fluktuatsiooni hajumise osa arvestamise tulemuslikkust (Joonis 16b).



**Joonis 16.** Erinevatel  $T_p$  väärtustel D-glükoosist hüdrotermilise karboniseerimise teel sünteesitud süsinikmaterjalide (a) väikesenurga neutronhajumise massi järgi normeeritud hajumiskõverad,  $\frac{d\Sigma_m}{d\Omega}(q)$  ning (b), ideaalse kahefaasilise poorse süsinikmaterjali hajumiskõverad,  $\frac{d\Sigma_{poorid}}{d\Omega}(q)$ .

$\frac{d\Sigma_{poorid}}{d\Omega}(q)$  põhjal arvutati parameetrid  $Q_m$ ,  $\phi$ ,  $l_p$ ,  $l_{poorid}$ ,  $l_{tahke}$ ,  $l_c$ ,  $l_p/l_s$ ,  $\frac{\Delta^2 a_3}{a_3^2} + \frac{\Delta^2 l_R}{l_R^2}$  ja  $\frac{\Delta^2 a_3}{a_3^2} + \frac{\Delta^2 l_R}{l_R^2}$ .

Kõik SANS analüüsist leitud parameetrid on toodud Tabelis 3. Lisaks viidi läbi empiiriline analüüs korrapäratuse määraga, kus võrreldi fikseeritud kihtide vahelise kaugusega  $a_3$  leitud korrapäratuse määra WAXS analüüsist saadud  $a_3$  väärtusest arvatud korrapäratuse määraga (Tabel 3).

Analüüsi tulemusena saadi 13 struktuuri kirjeldavat parameetrit, mis on koondatud Tabelis 3. Ilmneb sõltuvus  $T_p$  ja fluktuatsiooni komponendi  $B_{fl}$ , tausta komponendi  $C$ , sisemise pindala  $S/m$ , Rulandi pikkuse,  $l_R$ , invariandi  $Q$  summa  $Q_m$ , poorsuse  $\phi$  ja korrapäratuse määra väärtuste vahel, kusjuures  $T_p$  tõustes  $C$ ,  $B_{fl}$ ,  $S/m$ ,  $Q_m$ ,  $\phi$  ja korrapäratuse määr väärtused vähenevad, aga  $l_R$  väärtus suureneb (Tabel 3).

**Tabel 3.** Väikese nurga neutronhajumise analüüsi tulemused.

	Parameeter	GDC-700	GDC-1000	GDC-1100	GDC-1400	Trend
Algandmetest arvatatud parameetrid	$C$ ( $\text{cm}^2\text{g}^{-1}$ )	$0,69 \pm 0,04$	$0,40 \pm 0,03$	$0,13 \pm 0,05$	$0,037 \pm 0,006$	↓
	$B_{fl}$ ( $\text{cm}^2\text{nm}^{-2}\text{g}^{-1}$ )	$7 \pm 2$	$7 \pm 2$	$2,3 \pm 0,3$	$1,8 \pm 0,3$	↓
	$P_m$ ( $\text{cm}^2\text{g}^{-1}\text{nm}^{-4}$ )	$0,05 \pm 0,03$	$0,03 \pm 0,01$	$0,026 \pm 0,004$	$0,025 \pm 0,003$	–
	$S/m$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	$419 \pm 237$	$382 \pm 157$	$257 \pm 32$	$170 \pm 20$	↓
	$l_R$ (nm)	$0,65 \pm 0,08$	$0,9 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,2$	$1,4 \pm 0,2$	↑
	Poorsusega seotud parameetrid	$Q_m$ ( $\text{cm}^2\text{g}^{-1}\text{nm}^{-3}$ )	$1,8 \pm 0,6$	$1,7 \pm 0,5$	$1,0 \pm 0,2$	$0,8 \pm 0,2$
$\phi$		$0,8 \pm 0,3$	$0,8 \pm 0,2$	$0,5 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,1$	↓
$l_p$ (nm)		$0,6 \pm 0,4$	$0,6 \pm 0,3$	$0,5 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,2$	–
$l_{poorid}$ (nm)		$3,2 \pm 2,2$	$2,8 \pm 1,4$	$1,0 \pm 0,2$	$0,9 \pm 0,2$	↓
$l_{tahke}$ (nm)		$0,7 \pm 0,5$	$0,8 \pm 0,4$	$1,2 \pm 0,3$	$1,8 \pm 0,5$	↑
$l_c$ (nm)		$7,6 \pm 2,5$	$7,1 \pm 2,0$	$6,5 \pm 1,5$	$5,5 \pm 1,4$	↓
$l_c/l_p$		$12,7 \pm 2,5$	$11,3 \pm 2,0$	$11,9 \pm 1,5$	$8,8 \pm 1,4$	↓
$\frac{\Delta^2 a'_3}{a'^2_3} + \frac{\Delta^2 l_R}{l^2_R}$		$1,5 \pm 0,6$	$1,4 \pm 0,4$	$0,49 \pm 0,07$	$0,38 \pm 0,07$	↓
Empiiriline analüüs	$\frac{\Delta^2 a_3}{a^2_3} + \frac{\Delta^2 l_R}{l^2_R}$	$1,4 \pm 0,5$	$1,3 \pm 0,4$	$0,44 \pm 0,07$	$0,35 \pm 0,06$	↓

$B_{fl}$  – fluktuatsiooni komponent (↓);  $C$  – tausta hajumine (↓);  $l_R$  – Rulandi pikkus (↑);  $P_m$  – Porodi konstant;  $S/m$  – sisemine pindala massiühiku kohta (↓);  $Q_m$  – invariant  $Q$  summa (↓);  $\phi$  – poorsus (↓);  $l_p$  – Porodi pikkus;  $l_{poorid}$  – pooride keskmine läbimõõt (↓);  $l_{tahke}$  – poori seina keskmine paksus (↑);  $l_c$  – keskmine kõõlu pikkus (↓);  $l_c/l_p$  – anisomeetriline suhe, mis kirjeldab poori kuju (↓);  $\frac{\Delta^2 a'_3}{a'^2_3} + \frac{\Delta^2 l_R}{l^2_R}$  – korrapäratuse määr fikseeritud kihtidevahelise kaugusega (↓),  $a_3$ ,  $\frac{\Delta^2 a_3}{a^2_3} + \frac{\Delta^2 l_R}{l^2_R}$  – korrapäratuse määr WAXS analüüsist saadud kihtidevahelise kaugusega,  $a_3$  (↓).

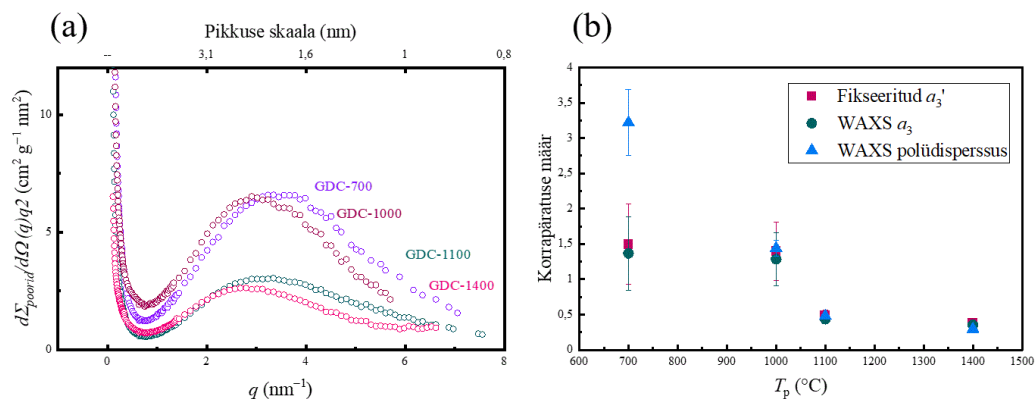
$l_R$  väärtus (Joonis 12b) on sisu poolest sarnane WAXS analüüsi põhjal saadud  $L_a$  väärtusega ning mõlema parameetri väärtus kasvab  $T_p$  tõustes (Tabel 2). Samas, kuna  $l_R$  parameetri väärtus kannab endas ka infot grafeenikihi ebakorrapärasuse kohta, aga  $L_a$  parameetriga seda arvesse ei võeta, siis on  $L_a$  väärtused märksa suuremad kui  $l_R$  väärtused. Nii nagu WAXS analüüsi puhul tähendas  $T_p$  suurendamisel  $L_a$  väärtuse suurenemine grafeenikihi läbimõõdu suurenemist, näitab ka  $l_R$  parameeter grafeenikihi mõõtmete suurenemist, arvestades lisaks ka kihisisest ebakorrapära (Joonis 1c).

Uuritud süsinikmaterjalide  $\phi$  väheneb  $T_p$  kasvades. Poorsuse kirjeldamiseks on koostatud Kratky graafik [109], millel on pooridelt hajunud kiirguse intensiivsuse sõltuvus hajumisnurgast  $q$  (Joonis 17a). Kratky graafikul väljendab kõvera joonealune pindala materjali poorsust mahuosa kohta. Kõige suurem  $\phi$  on materjalis, mis on pürolüüsitud 700 °C juures ning kõige väiksem  $\phi$  esineb materjalis, mida on pürolüüsitud 1400 °C juures. Selgitamaks välja täpsemad muutused materjali poorses struktuuris, uuriti ka kõõlu pikkuseid süsiniku tahkes ja pooride faasides, mis näitavad poori seina paksust ja poori läbimõõtu. Leiti, et mida suurem on  $T_p$ , seda paksem on poori seina paksus  $l_{\text{tahke}}$  ning seda väiksem on poori läbimõõt  $l_{\text{poorid}}$ . Seda nähtust võib põhjustada see, et kui korrapära suureneb, siis on kihid sirgemad ja suuremad ning varem eksisteerinud tühimikud/poorid kasvavad kokku, mistõttu  $l_{\text{tahke}}$  suureneb. Seda väidet toetab ka, et WAXS analüüsi tulemusena leitud  $L_c$  suurenemine  $T_p$  tõstmisel (Tabel 2). Nimelt poorid kaovad, sest süsiniku kihid korrastuvad ja selle tagajärjel jääb ebakorrapärase paigutuse tõttu tekkinud tühimikke vähemaks.

Kratky graafikult ilmneb poorsuses hüppeline langus üleminekul  $T_p = 1000$  °C ja  $T_p = 1100$  °C juures (Joonis 17a). Sarnane nähtus avaldub ka WAXS analüüsis, kus  $L_c$  kasvas hüppeliselt 1000 °C juures pürolüüsitud süsinikmaterjali ja 1100 °C juures pürolüüsitud süsinikmaterjali vahel. Seega võib järeldada, et nende pürolüüsitemperatuuride vahele jääb lävi, mille ületamisel hakkab toimuma suurem materjali grafitiseerumine.

Porodi pikkus,  $l_p$ , väärtus on kõigi materjalide puhul 0,6 nm piirkonnas, mis viitab sellele, et materjali poorid jäävad ultramikropooride ja mikropooride piirile [17]. Pooride kuju kirjeldab anisomeetiline suhe, mille väärtused vähenevad  $T_p$  tõustes (Tabel 3). See viitab asjaolule, et pooride asümmeetrilisus on väiksem nendes materjalides, mille  $T_p$  on suurem ning kõigi materjalide poorid on pilutaolise kujuga.

Lisaks viidi läbi empiiriline analüüs korrapäratuse määraga, kus võrreldi fikseeritud kihtidevahelise kaugusega  $a_3'$  leitud korrapäratuse määra WAXS analüüsist saadud  $a_3$  väärtusest arvatud korrapäratuse määraga (Tabel 3) (Joonis 17b). Pürolüüsitemperatuuril on selge mõju korrapäratuse määrale, mis tuleb välja nii fikseeritud  $a_3'$  kui ka WAXS analüüsi tulemustena saadud  $a_3$  väärtust kasutades. Mida kõrgem on  $T_p$ , seda väiksem on materjali korrapäratuse määr ehk seda korrapärasem on materjali struktuur. Kui võrrelda kahte leitud korrapäratuse määra omavahel, siis on saadud väärtused väga sarnased. See tulemus on väga huvitav, kuna ainuüksi WAXS analüüsist ei ilmnenud seost  $a_3$  väärtuse ja  $T_p$  vahel. See on teadaolevalt esmakordne juht, kus WAXS analüüsi tulemusena saadud parameetreid kasutatakse SANS analüüsis ning saadud empiirilise analüüsi tulemusena võib väita, et selline parameetrite ülevõtmine on õigustatud (Joonis 17b).



**Joonis 17.** (a) Erinevatel pürolüüsitemperatuuridel (joonisel märgitud) D-glükoosist hüdrottermilise karboniseerimise teel sünteesitud süsinikmaterjalide e GDC väikesenurga neutronhajumise Kratky kõverad. (b) WAXS ja SANS parameetrite empiiriline võrdlus (WAXS  $a_3$  – korrapäratuse määr, kasutades WAXS analüüsist arvatud  $a_3$  väärtust; Fikseeritud  $a_3'$  – fikseeritud  $a_3'$  väärtusega arvatud korrapäratuse määr ja WAXS polüdisperssus on  $K_c$ ).

Korrapäratuse määra komponenti saab võrrelda WAXS analüüsi kihtide virna polüdisperssusega  $\kappa_c$ , kuna WAXS analüüsis on grafeenikihi läbimõõdu polüdisperssus võetud konstantseks, mistõttu jääb korrapäratuse määra teise liikme väärtuseks 0. Seega on võimalik neid parameetreid omavahel võrrelda ning tulemustest ilmneb, et nende parameetrite väärtused ühtivad kolme kõrgemal temperatuuril pürolüüsitud materjali puhul, mis võib tuleneda sellest, et madalamal temperatuuril on materjali korrapäratuse määr ka kihisiselt suurem ning see hakkab mängima rohkem rolli kogu korrapäratuse arvestamisel. (WAXS ja SANS kõverad ühistel telgedel on toodud Lisas 5)

## 5. Kokkuvõte

Töös kirjeldati detailselt nelja D-glükoosist sünteesitud süsinikmaterjalide struktuuri kasutades WAXS ja SANS meetodeid. WAXS meetodil registreeritud hajumiskõverate analüüs teostati Rulandi ja Smarsly algoritmiga [26]. SANS meetodil registreeritud hajumiskõverate mudelivaba graafiline analüüs teostati, kasutades kombineeritud Schilleri, Meringu Perreti ning Rulandi lähendusi [17,27–29]. kokku leiti 13 kihi ja kihtide virna struktuuri ja korrapära kirjeldavat parameetrit WAXS analüüsist ning 13 poorust ja ebaühtlust materjalis kirjeldavat parameetrit SANS graafilisest analüüsist.

WAXS kõverate järgi on uuritud süsinikud on mittegrafiitsed, sest neil kõveratel puudusid (hkl) refleksid. WAXS analüüsi tulemusena leiti, et pürolüüsi temperatuuri kasvades suurenes keskmine grafeenikihi läbimõõt, kihtide virna suurus, kihtide arv virnas ja vähenes virna kõrguse polüdisperssus. See näitab, et kõrgema pürolüüsiteperatuuri korral on materjalid korrapärasemad. Kõvadele süsinikele iseloomulikult oli keskmine süsinikukihtide vaheline kaugus vahemikus 0,362–0,375 nm, mis on oluliselt suurem kui süsinikukihtide vaheline kaugus grafiidis (0,335 nm [31]). Lisaks ilmnes analüüsist, et järeltöötlusel võib olla seos organiseerumata süsiniku sisaldusega, kuna järeltöötlemata süsiniku puhul oli selle parameetri näit suurem kui teistel süsinikmaterjalidel. SANS analüüsi tulemusena leiti, et pürolüüsi temperatuuri kasvades väheneb materjali sisemine pindala ja poorsus, kusjuures pooride seinad paksenevad, suureneb grafeenikihtide läbimõõtu iseloomustav Rulandi pikkus ja materjali korrapära. Nii WAXS analüüsi kihtide virna kõrguse parameeter kui ka SANS analüüsi poorsus näitasid suurt hüpet pürolüüsiteperatuuride 1000 °C ja 1100 °C vahel, mis võib kirjeldada läve, mille ületamisel hakkab toimuma suurem materjali grafitiseerumine.

WAXS ja SANS analüüsides saadud parameetrite kõrvutamisel leiti, et WAXS analüüsist arvatud kihtidevahelist kaugust saab kasutada ka SANS analüüsis. Varem on SANS korrapäratuse parameetri arvutamiseks kasutatud fikseeritud kihtidevahelist kaugust (0,335 nm) mis kirjeldab pigem grafiiti kui uuritavaid materjale (kihtidevaheline kaugus 0,362–0,375 nm) Lisaks leiti, et WAXS analüüsist saadud polüdisperssuse parameeter on empiiriliselt korreleeruv SANS analüüsi korrapäratuse määruga ning nende parameetrite väärtused olid kolme materjali korral mõõtemääramatuse piirides samad. Tulevikus on plaanis kasutada saadud tulemusi, et kõrvutada neid materjalide elektrokeemiliste omadustega, selgitamaks võimalikke korrelatsioone materjali sünteesitingimuste, struktuuri omaduste ja elektrokeemilise iseloomu vahel.

## 6. Kasutatud kirjandus

- [1] M. Thompson, Q. Xia, Z. Hu, X. Song Zhao, A review on biomass-derived hard carbon materials for sodium-ion batteries, *Mater. Adv.*, 2 (2021) 5881–5905.
- [2] M.-M. Titirici, R.J. White, C. Falco, M. Sevilla, Black perspectives for a green future: hydrothermal carbons for environment protection and energy storage, *Energy Environ. Sci.*, 5 (2012) 6796–6822.
- [3] 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.
- [4] Y. Zhang, L. Yang, Y. Tian, L. Li, J. Li, T. Qiu, G. Zou, H. Hou, X. Ji, Honeycomb hard carbon derived from carbon quantum dots as anode material for K-ion batteries, *Mater. Chem. Phys.*, 229 (2019) 303–309.
- [5] H. Marsh, F.R. Reinoso, *Activated Carbon*, Elsevier, 2006.
- [6] M. Arulepp, J. Leis, M. Lätt, F. Miller, K. Rumma, E. Lust, A.F. Burke, The advanced carbide-derived carbon based supercapacitor, *J. Power Sources*, 162 (2006) 1460–1466.
- [7] P. Simon, Y. Gogotsi, Materials for electrochemical capacitors, *Nat. Mater.*, 7 (2008) 845–854.
- [8] K. Faber, F. Badaczewski, W. Ruland, B.M. Smarsly, Investigation of the Microstructure of Disordered, Non-graphitic Carbons by an Advanced Analysis Method for Wide-Angle X-ray Scattering, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.*, 640 (2014) 3107–3117.
- [9] L. Zhang, X. Hu, Z. Wang, F. Sun, D.G. Dorrell, A review of supercapacitor modeling, estimation, and applications: A control/management perspective, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 81 (2018) 1868–1878.
- [10] P.K. Nayak, L. Yang, W. Brehm, P. Adelhelm, From Lithium-Ion to Sodium-Ion Batteries: Advantages, Challenges, and Surprises, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 57 (2018) 102–120.
- [11] F. Wu, M. Zhang, Y. Bai, X. Wang, R. Dong, C. Wu, Lotus Seedpod-Derived Hard Carbon with Hierarchical Porous Structure as Stable Anode for Sodium-Ion Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 11 (2019) 12554–12561.
- [12] M. Härmas, T. Thomberg, T. Romann, A. Jänes, E. Lust, Carbon for Energy Storage Derived from Granulated White Sugar by Hydrothermal Carbonization and Subsequent Zinc Chloride Activation, *J. Electrochem. Soc.*, 164 (2017) A1866–A1872.
- [13] J. Yang, X. Zhou, J. Li, Y. Zou, J. Tang, Study of nano-porous hard carbons as anode materials for lithium ion batteries, *Mater. Chem. Phys.*, 135 (2012) 445–450.
- [14] Q. Wang, X. Zhu, Y. Liu, Y. Fang, X. Zhou, J. Bao, Rice husk-derived hard carbons as high-performance anode materials for sodium-ion batteries, *Carbon*, 127 (2018) 658–666.
- [15] M. Teusner, J. Mata, N. Sharma, Small angle neutron scattering and its application in battery systems, *Curr. Opin. Electrochem.*, 34 (2022) 100990.
- [16] F.M. Badaczewski, M.O. Loeh, T. Pfaff, D. Wallacher, D. Clemens, B.M. Smarsly, An advanced structural characterization of templated meso-macroporous carbon monoliths by small- and wide-angle scattering techniques, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 11 (2020) 310–322.
- [17] E. Härk, M. Ballauff, Carbonaceous Materials Investigated by Small-Angle X-ray and Neutron Scattering, *C*, 6 (2020) 82.
- [18] H. Schnablegger, Y. Singh, *The SAXS Guide Getting Acquainted with the principles*, 4th edition, Anton Paar GmbH, 2017.
- [19] K. Faber, F. Badaczewski, M. Oschatz, G. Mondin, W. Nickel, S. Kaskel, B.M. Smarsly, In-Depth Investigation of the Carbon Microstructure of Silicon Carbide-Derived Carbons by Wide-Angle X-ray Scattering, *J. Phys. Chem. C*, 118 (2014) 15705–15715.

- [20] X. Dou, I. Hasa, D. Saurel, C. Vaalma, L. Wu, D. Buchholz, D. Bresser, S. Komaba, S. Passerini, Hard carbons for sodium-ion batteries: Structure, analysis, sustainability, and electrochemistry, *Mater. Today*, (2019).
- [21] R. Härmas, The structure and H<sub>2</sub> diffusion in porous carbide-derived carbon particles, Thesis, 2022.
- [22] R. Väli, J. Aruväli, M. Härmas, A. Jänes, E. Lust, Glycine-Nitrate Process for Synthesis of Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> Cathode Material and Optimization of Glucose-Derived Hard Carbon Anode Material for Characterization in Full Cells, *Batteries*, 5 (2019) 56.
- [23] M. Härmas, T. Thomberg, A. Jänes, Effect of Zinc Chloride Activation on D-Glucose Derived Carbons Based Capacitors Performance in Ionic Liquid, *J. Electrochem. Soc.*, 167 (2020) 080533.
- [24] R. Väli, A. Jänes, T. Thomberg, E. Lust, Synthesis and characterization of d-glucose derived nanospheric hard carbon negative electrodes for lithium- and sodium-ion batteries, *Electrochimica Acta*, 253 (2017) 536–544.
- [25] J.K. Mathiesen, R. Väli, M. Härmas, E. Lust, J.F.V. Bulow, K.M.Ø. Jensen, P. Norby, Following the In-plane Disorder of Sodiated Hard Carbon through Operando Total Scattering, *J. Mater. Chem. A*, 7 (2019) 11709–11717.
- [26] W. Ruland, B. Smarsly, X-ray scattering of non-graphitic carbon: an improved method of evaluation, *J. Appl. Crystallogr.*, 35 (2002) 624–633.
- [27] W. Ruland, Small-angle scattering of two-phase systems: determination and significance of systematic deviations from Porod's law, *J. Appl. Crystallogr.*, 4 (1971) 70–73.
- [28] C. Schiller, J. Mering, P. Cornuault, F. Du Chaffaut, Defaults structuraux dans les carbones graphitables effets des traitements thermiques—partie II, *Carbon*, 5 (1967) 507–516.
- [29] R. Perret, W. Ruland, X-ray small-angle scattering of non-graphitizable carbons, *J. Appl. Crystallogr.*, 1 (1968) 308–313.
- [30] E. Fitzer, K.-H. Kochling, H.P. Boehm, H. Marsh, Recommended terminology for the description of carbon as a solid (IUPAC Recommendations 1995), *Pure Appl. Chem.*, 67 (1995) 473–506.
- [31] R.E. Franklin, J.T. Randall, Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons, *Proc. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Sci.*, 209 (1951) 196–218.
- [32] Scientific Image - Graphite models | NISE Network, (n.d.).
- [33] G.C. Desmond, P.W. Duncan, Manufacture of hard carbon products from pitch, US2674763A, 1954.
- [34] C. Yokokawa, K. Hosokawa, Y. Takegami, Low temperature catalytic graphitization of hard carbon, *Carbon*, 4 (1966) 459–465.
- [35] J.C. Krejci, Carbon black process, US2375795A, 1945.
- [36] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.*, 87 (2015) 1051–1069.
- [37] K.S.W. Sing, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984), *Pure Appl. Chem.*, 57 (1985) 603–619.
- [38] D. Chen, W. Zhang, K. Luo, Y. Song, Y. Zhong, Y. Liu, G. Wang, B. Zhong, Z. Wu, X. Guo, Hard carbon for sodium storage: mechanism and optimization strategies toward commercialization, *Energy Environ. Sci.*, 14 (2021) 2244–2262.

- [39] J. Rouquerol, D. Avnir, C.W. Fairbridge, D.H. Everett, J.M. Haynes, N. Pernicone, J.D.F. Ramsay, K.S.W. Sing, K.K. Unger, Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report), *Pure Appl. Chem.*, 66 (1994).
- [40] M. Paalo, Synthesis and characterization of novel carbon electrodes for high power density electrochemical capacitors, Thesis, 2022.
- [41] R. Väli, Glucose-derived hard carbon electrode materials for sodium-ion batteries, Thesis, 2019.
- [42] A. Funke, F. Ziegler, Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering, *Biofuels Bioprod. Biorefining*, 4 (2010) 160–177.
- [43] M. Sevilla, A.B. Fuertes, The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose, *Carbon*, 47 (2009) 2281–2289.
- [44] 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.
- [45] M. Härmas, T. Thomberg, H. Kurig, T. Romann, A. Jänes, E. Lust, Microporous–mesoporous carbons for energy storage synthesized by activation of carbonaceous material by zinc chloride, potassium hydroxide or mixture of them, *J. Power Sources*, 326 (2016) 624–634.
- [46] T. Thomberg, T. Tooming, T. Romann, R. Palm, A. Jänes, E. Lust, High Power Density Supercapacitors Based on the Carbon Dioxide Activated D-Glucose Derived Carbon Electrodes and Acetonitrile Electrolyte, *J. Electrochem. Soc.*, 160 (2013) A1834–A1841.
- [47] X. Cheng, H. Li, Z. Zhao, Y. Wang, X. Wang, The use of in-situ Raman spectroscopy in investigating carbon materials as anodes of alkali metal-ion batteries, *New Carbon Mater.*, 36 (2021) 93–105.
- [48] J.S. Weaving, A. Lim, J. Millichamp, T.P. Neville, D. Ledwoch, E. Kendrick, P.F. McMillan, P.R. Shearing, C.A. Howard, D.J.L. Brett, Elucidating the Sodiation Mechanism in Hard Carbon by Operando Raman Spectroscopy, *ACS Appl. Energy Mater.*, 3 (2020) 7474–7484.
- [49] D. Lozano-Castelló, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, Usefulness of CO<sub>2</sub> adsorption at 273 K for the characterization of porous carbons, *Carbon*, 42 (2004) 1233–1242.
- [50] B. Ashourirad, A.K. Sekizkardes, S. Altarawneh, H.M. El-Kaderi, Exceptional Gas Adsorption Properties by Nitrogen-Doped Porous Carbons Derived from Benzimidazole-Linked Polymers, *Chem. Mater.*, 27 (2015) 1349–1358.
- [51] B. McEnaney, Adsorption and structure in microporous carbons, *Carbon*, 26 (1988) 267–274.
- [52] J. Wang, J.-L. Liu, Y.-G. Wang, C.-X. Wang, Y.-Y. Xia, Pitch modified hard carbons as negative materials for lithium-ion batteries, *Electrochimica Acta*, 74 (2012) 1–7.
- [53] H. Au, H. Alptekin, A.C. S. Jensen, E. Olsson, C. A. O’Keefe, T. Smith, M. Crespo-Ribadeneyra, T. F. Headen, C. P. Grey, Q. Cai, A. J. Drew, M.-M. Titirici, A revised mechanistic model for sodium insertion in hard carbons, *Energy Environ. Sci.*, 13 (2020) 3469–3479.
- [54] K. Wang, Y. Xu, Y. Li, V. Dravid, J. Wu, Y. Huang, Sodium storage in hard carbon with curved graphene platelets as the basic structural units, *J. Mater. Chem. A*, 7 (2019) 3327–3335.
- [55] X. Zhao, Y. Ding, Q. Xu, X. Yu, Y. Liu, H. Shen, Low-Temperature Growth of Hard Carbon with Graphite Crystal for Sodium-Ion Storage with High Initial Coulombic Efficiency: A General Method, *Adv. Energy Mater.*, 9 (2019) 1803648.

- [56] Y. Morikawa, S. Nishimura, R. Hashimoto, M. Ohnuma, A. Yamada, Mechanism of Sodium Storage in Hard Carbon: An X-Ray Scattering Analysis, *Adv. Energy Mater.*, 10 (2020) 1903176.
- [57] E. Smith, G. Dent, *Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach*, 2 edition, Wiley, Hoboken, NJ, 2019.
- [58] M.S. Amer, P. O'Brien, H. Craighead, Raman Spectroscopy, the Diagnostic tool, in: *Raman Spectrosc. Fuller. Nanotechnol.*, Royal Society of Chemistry, 2010: pp. 43–101.
- [59] A. Cuesta, P. Dhamelincourt, J. Laureyns, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, Raman microprobe studies on carbon materials, *Carbon*, 32 (1994) 1523–1532.
- [60] C. Hu, S. Sedghi, A. Silvestre-Albero, G.G. Andersson, A. Sharma, P. Pendleton, F. Rodríguez-Reinoso, K. Kaneko, M.J. Biggs, Raman spectroscopy study of the transformation of the carbonaceous skeleton of a polymer-based nanoporous carbon along the thermal annealing pathway, *Carbon*, 85 (2015) 147–158.
- [61] T. Chen, L. Ma, B. Cheng, R. Chen, Y. Hu, G. Zhu, Y. Wang, J. Liang, Z. Tie, J. Liu, Z. Jin, Metallic and polar Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> inlaid carbon hollow nanopolyhedra as efficient polysulfide mediator for lithium–sulfur batteries, *Nano Energy*, 38 (2017) 239–248.
- [62] T.E. Davies, H. Li, S. Bessette, R. Gauvin, G.S. Patience, N.F. Dummer, Experimental methods in chemical engineering: Scanning electron microscopy and X-ray ultra-microscopy—SEM and XuM, *Can. J. Chem. Eng.*, n/a (n.d.).
- [63] K.L. House, L. Pan, D.M. O'Carroll, S. Xu, Applications of scanning electron microscopy and focused ion beam milling in dental research, *Eur. J. Oral Sci.*, 130 (2022) e12853.
- [64] X. Li, X. Sun, X. Hu, F. Fan, S. Cai, C. Zheng, G.D. Stucky, Review on comprehending and enhancing the initial Coulombic efficiency of anode materials in lithium-ion/sodium-ion batteries, *Nano Energy*, 77 (2020) 105143.
- [65] Y.B. Melnichenko, G.D. Wignall, Small-angle neutron scattering in materials science: Recent practical applications, *J. Appl. Phys.*, 102 (2007) 021101.
- [66] J. Zhang, G. Cheng, Technical Aspects of the Pore Structure in Shale Measured by Small-Angle and Ultrasmall-Angle Neutron Scattering: A Mini Review, *Energy Fuels*, 35 (2021) 1957–1965.
- [67] T. Pfaff, F.M. Badaczewski, M.O. Loeh, A. Franz, J.-U. Hoffmann, M. Reehuis, W.G. Zeier, B.M. Smarsly, Comparative Microstructural Analysis of Nongraphitic Carbons by Wide-Angle X-ray and Neutron Scattering, *J. Phys. Chem. C*, 123 (2019) 20532–20546.
- [68] M.A. Graewert, D.I. Svergun, Impact and progress in small and wide angle X-ray scattering (SAXS and WAXS), *Curr. Opin. Struct. Biol.*, 23 (2013) 748–754.
- [69] Y. Meng, C.I. Contescu, P. Liu, S. Wang, S.-H. Lee, J. Guo, T.M. Young, Understanding the local structure of disordered carbons from cellulose and lignin, *Wood Sci. Technol.*, 55 (2021) 587–606.
- [70] M. Povia, J. Sottmann, G. Portale, K.D. Knudsen, S. Margadonna, S. Sartori, Operando SAXS/WAXS on the a-P/C as the Anode for Na-Ion Batteries, *J. Phys. Chem. C*, 122 (2018) 5917–5923.
- [71] C.J. Jafta, A. Petzold, S. Risse, D. Clemens, D. Wallacher, G. Goerigk, M. Ballauff, Correlating pore size and shape to local disorder in microporous carbon: A combined small angle neutron and X-ray scattering study, *Carbon*, 123 (2017) 440–447.
- [72] S.G. Podorov, N.N. Faleev, K.M. Pavlov, D.M. Paganin, S.A. Stepanov, E. Förster, A new approach to wide-angle dynamical X-ray diffraction by deformed crystals, *J. Appl. Crystallogr.*, 39 (2006) 652–655.
- [73] A. Haav, Röntgenpraktikumi juhend, Tartu Riiklik Ülikool eksperimentaalfüüsika kateeder, Tartu, 1981.

- [74] E. Hoinkis, E.B.F. Lima, P. Schubert-Bischoff, A study of carbon black Corax N330 with small-angle scattering of neutrons and X-rays, *Langmuir ACS J. Surf. Colloids*, 20 (2004) 8823–8830.
- [75] E. Härk, A. Petzold, G. Goerigk, M. Ballauff, B. Kent, U. Keiderling, R. Palm, I. Vaas, E. Lust, The effect of a binder on porosity of the nanoporous RP-20 carbon A combined study by small angle X-ray and neutron scattering, *Microporous Mesoporous Mater.*, 275 (2019) 139–146.
- [76] Comparison to X-ray | NIAG | Paul Scherrer Institut (PSI), (n.d.).
- [77] H. Kurig, M. Russina, I. Tallo, M. Siebenbürger, T. Romann, E. Lust, The suitability of infinite slit-shaped pore model to describe the pores in highly porous carbon materials, *Carbon*, 100 (2016) 617–624.
- [78] Z. Mileeva, D.K. Ross, D. Wilkinson, S.M. King, T.A. Ryan, H. Sharrock, The use of small angle neutron scattering with contrast matching and variable adsorbate partial pressures in the study of porosity in activated carbons, *Carbon*, 50 (2012) 5062–5075.
- [79] A. Petzold, A. Juhl, J. Scholz, B. Ufer, G. Goerigk, M. Fröba, M. Ballauff, S. Mascotto, Distribution of Sulfur in Carbon/Sulfur Nanocomposites Analysed by Small-Angle X-ray Scattering, *Langmuir*, 32 (2016) 2780–2786.
- [80] S. Humbert, E. Devers, C. Lesage, C. Legens, L. Lemaitre, L. Sorbier, F. De Geuser, V. Briois, ASAXS study of the influence of sulfidation conditions and organic additives on sulfide slabs multiscale organisation, *J. Catal.*, 395 (2021) 412–424.
- [81] E. Smorgonskaya, R. Kyutt, V.A. Shuman, A.M. Danishevskii, S. Gordeev, A. Grechinskaya, Small-angle x-ray scattering in a carbon-sulfur nanocomposite produced from bulk nanoporous carbon, *Phys. Solid State*, 44 (2002) 2001–2008.
- [82] P.J. Hall, S. Brown, J. Fernandez, J.M. Calo, The effects of the electronic structure of micropores on the small angle scattering of X-rays and neutrons, *Carbon*, 38 (2000) 1257–1259.
- [83] J.M. Calo, P.J. Hall, M. Antxustegi, Carbon porosity characterization via small angle neutron scattering, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, 187–188 (2001) 219–232.
- [84] A.L. Patterson, The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination, *Phys. Rev.*, 56 (1939) 978–982.
- [85] H.M. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *J. Appl. Crystallogr.*, 2 (1969) 65–71.
- [86] H. Shi, J.N. Reimers, J.R. Dahn, Structure-refinement program for disordered carbons, *J. Appl. Crystallogr.*, 26 (1993) 827–836.
- [87] P. Bernadó, N. Shimizu, G. Zaccai, H. Kamikubo, M. Sugiyama, Solution scattering approaches to dynamical ordering in biomolecular systems, *Biochim. Biophys. Acta BBA - Gen. Subj.*, 1862 (2018) 253–274.
- [88] J.S. Pedersen, Analysis of small-angle scattering data from colloids and polymer solutions: modeling and least-squares fitting, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 70 (1997) 171–210.
- [89] K. Larson-Smith, A. Jackson, D.C. Pozzo, Small angle scattering model for Pickering emulsions and raspberry particles, *J. Colloid Interface Sci.*, 343 (2010) 36–41.
- [90] W. Ruland, Carbon Fibers, *Adv. Mater.*, 2 (1990) 528–536.
- [91] W. Ruland, Apparent fractal dimensions obtained from small-angle scattering of carbon materials, *Carbon*, 39 (2001) 323–324.
- [92] C.M. Jeffries, J. Ilavsky, A. Martel, S. Hinrichs, A. Meyer, J.S. Pedersen, A.V. Sokolova, D.I. Svergun, Small-angle X-ray and neutron scattering, *Nat. Rev. Methods Primer*, 1 (2021) 1–39.
- [93] B. Smarsly, M. Antonietti, T. Wolff, Evaluation of the small-angle x-ray scattering of carbons using parametrization methods, *J. Chem. Phys.*, 116 (2002) 2618–2627.

- [94] G. Porod, *General theory*, Academic Press, United Kingdom, 1982.
- [95] E. Härk, A. Petzold, G. Goerigk, S. Risse, I. Tallo, R. Härmas, E. Lust, M. Ballauff, Carbide derived carbons investigated by small angle X-ray scattering: Inner surface and porosity vs graphitization, *Carbon*, 146 (2019) 284–292.
- [96] K. Schutjajew, P. Giusto, E. Härk, M. Oschatz, Preparation of hard carbon/carbon nitride nanocomposites by chemical vapor deposition to reveal the impact of open and closed porosity on sodium storage, *Carbon*, 185 (2021) 697–708.
- [97] R. Gilles, U. Keiderling, A. Wiedenmann, Silver behenate powder as a possible low-angle calibration standard for small-angle neutron scattering, *J. Appl. Crystallogr.*, 31 (1998) 957–959.
- [98] P. Strunz, J. Saroun, U. Keiderling, A. Wiedenmann, R. Przenioslo, IUCr, General formula for determination of cross-section from measured SANS intensities, *J. Appl. Crystallogr.*, 33 (2000) 829–833.
- [99] U. Keiderling, A. Wiedenmann, New SANS instrument at the BER II reactor in Berlin, Germany, *Phys. B Condens. Matter*, 213–214 (1995) 895–897.
- [100] F. Zhang, J. Ilavsky, G.G. Long, J.P.G. Quintana, A.J. Allen, P.R. Jemian, Glassy Carbon as an Absolute Intensity Calibration Standard for Small-Angle Scattering, *Metall. Mater. Trans. A*, 41 (2010) 1151–1158.
- [101] J. Méring, D. Tchoubar, Interprétation de la diffusion centrale des rayons X par les systèmes poreux I, *J. Appl. Crystallogr.*, 1 (1968) 153–165.
- [102] Scattering Length Density Calculator, (n.d.).
- [103] M. Camps-Arbestain, J.E. Amonette, B. Singh, T. Wang, H.P. Schmidt, A biochar classification system and associated test methods, in: *Biochar Environ. Manag.*, 2nd ed., Routledge, 2015.
- [104] T. Pfaff, M. Simmermacher, B.M. Smarsly, CarbX : a program for the evaluation of wide-angle X-ray scattering data of non-graphitic carbons, *J. Appl. Crystallogr.*, 51 (2018) 219–229.
- [105] U. Keiderling, The new ‘BerSANS-PC’ software for reduction and treatment of small angle neutron scattering data, *Appl. Phys. A*, 74 (2002) s1455–s1457.
- [106] F. Badaczewski, M.O. Loeh, T. Pfaff, S. Dobrotka, D. Wallacher, D. Clemens, J. Metz, B.M. Smarsly, Peering into the structural evolution of glass-like carbons derived from phenolic resin by combining small-angle neutron scattering with an advanced evaluation method for wide-angle X-ray scattering, *Carbon*, 141 (2019) 169–181.
- [107] J.N. Rouzaud, A. Oberlin, Structure, microtexture, and optical properties of anthracene and saccharose-based carbons, *Carbon*, 27 (1989) 517–529.
- [108] J. Machnikowski, B. Grzyb, J.V. Weber, E. Frackowiak, J.N. Rouzaud, F. Béguin, Structural and electrochemical characterization of nitrogen enriched carbons produced by the co-pyrolysis of coal-tar pitch with polyacrylonitrile, *Electrochimica Acta*, 49 (2004) 423–432.
- [109] O. Kratky, I. Pilz, P.J. Schmitz, Absolute intensity measurement of small angle x-ray scattering by means of a standard sample, *J. Colloid Interface Sci.*, 21 (1966) 24–34.

# SANS And WAXS Study of the Nanostructure of Partially Graphitized Carbon Synthesized from D-glycose via Hydrothermal Carbonization

Laura Kalder

## Summary

The structure of disordered carbon materials is a compelling topic due to the possibility of designing its nanostructure suitably for a wide variety of applications [1,9–12]. A detailed structural analysis must be conducted to find optimal structural properties for specific applications. Therefore, the rise in interest in WAS and SAS methods for disordered carbons have emerged [17–19]. WAS and SAS are complementary methods, describing wide length scale of different structural units (0.03–450 nm) [20,21]. Although these methods have been used to characterize carbon materials, to our knowledge, they have not been used combined together. Thus, WAXS and SANS methods were chosen for the structure research carried out in this study. WAXS analysis for the carbon materials was carried out using Ruland and Smarsly model [26]. SANS graphic analysis was carried out using the combined Schiller, Mering, Perret and Ruland approaches [17,27–29].

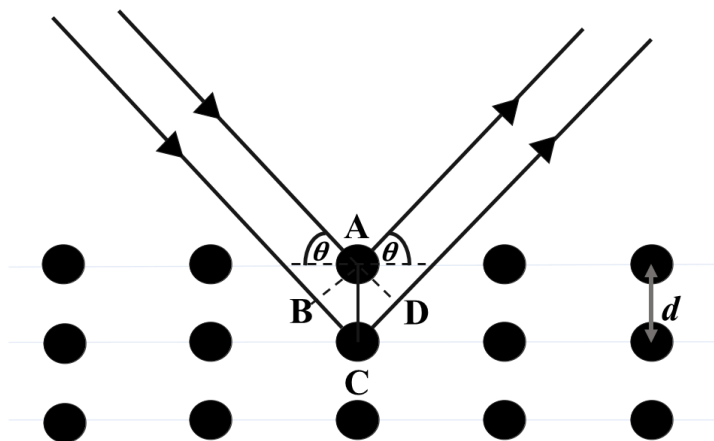
Detailed investigation for four hard carbon materials derived from D-glycose via hydrothermal carbonization process and pyrolyzed at 700 °C, 1000 °C, 1100 °C and 1400 °C [22–25] were carried out to describe the pyrolysis temperature impact on hard carbon disordered structure. 16 structure parameters in WAXS and 13 structure parameters in SANS were obtained. An empirical correlation for the degree of disorder has been carried out with the interlayer spacing calculated from WAXS analysis.

The WAXS and SANS analysis result showed that the pyrolysis temperature impacted the disorder and porosity of carbon structure, which is in agreement with published data [19,21,31,38,95]. The porosity parameter from SANS analysis and the average stack height in WAXS study showed rapid changes between pyrolysis temperatures 1100 °C and 1000 °C that could indicate the threshold of more extensive graphitization. It was additionally noted that the interlayer spacing was more immense (0.362–0.375 nm) than in graphite (0.335 nm [31]) and was therefore used in SANS calculations for the degree of disorder. The empirical correlation proved this combination to be relevant. Results of the work will be correlated to the electrochemical performance of the materials in the future.

## Lisad

### LISA 1. Braggi valemi tuletus

Kui võtame vaatluse alla ühe aatomtasandite parve Milleri indeksid (hkl), siis olgu tasandite vaheline kaugus  $d$  ning langegu sellele paralleelne monokromaatne kiirte kimp lainepikkusega  $\lambda$ . Nurk langeva kiire ja aatomtasandi vahel on  $\theta$ . Peegeldumisseaduse põhjal peab ka nurk aatomtasandi ja peegeldunud kiire vahel olema  $\theta$  (Joonis L1.).



Joonis L1. Vulfi-Braggi valemi tuletamine [73]

Konstruktivse interferentsi tingimuse järgi peavad erinevatele tasanditele langevate kiirte lained olema samas faasis, ehk:

$$BC + CD = n \lambda,$$

kus  $n$  on täisarv kordaja.

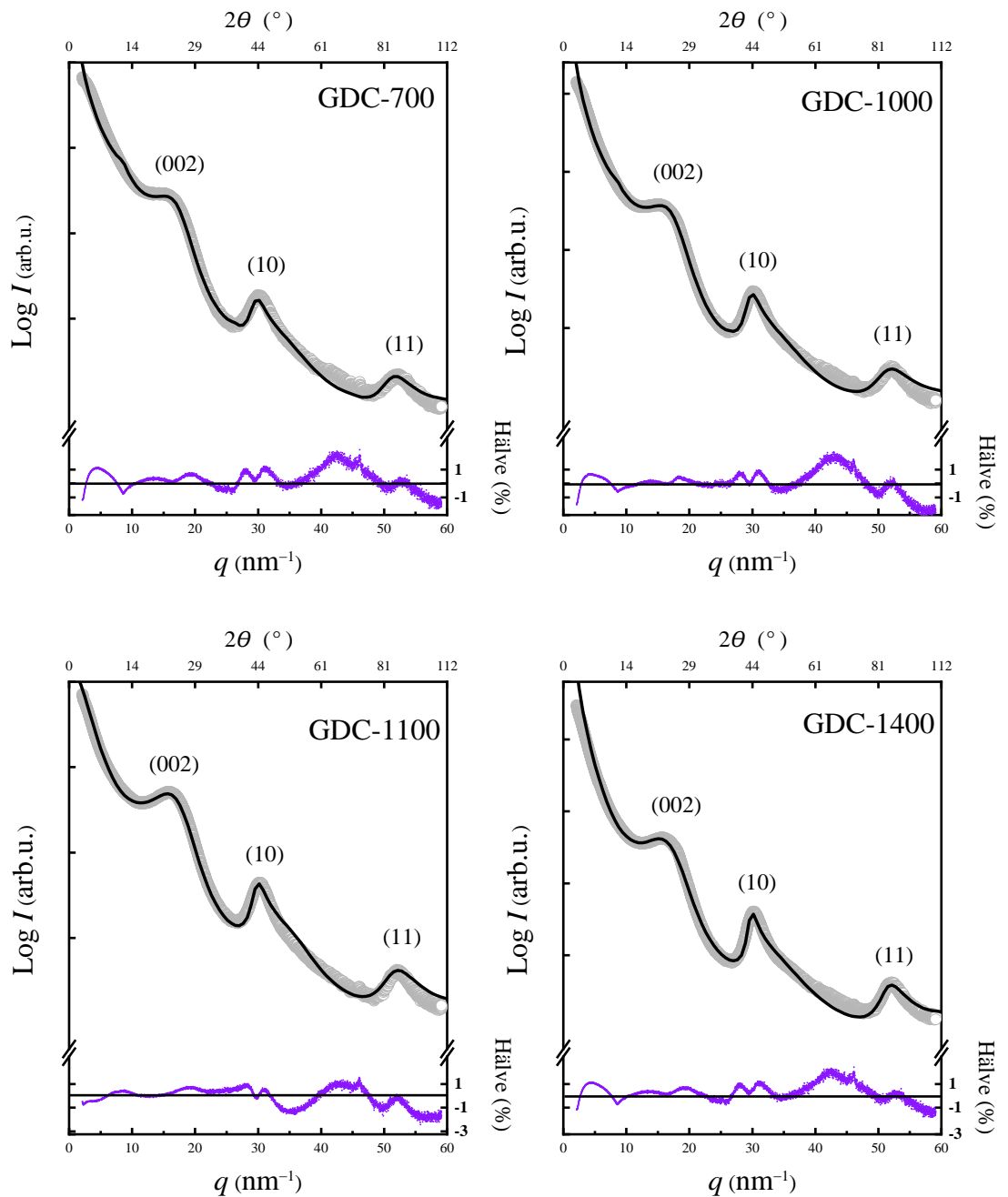
$$BC = CD = d \sin \theta,$$

Siis

$$2d \sin \theta = n \lambda$$

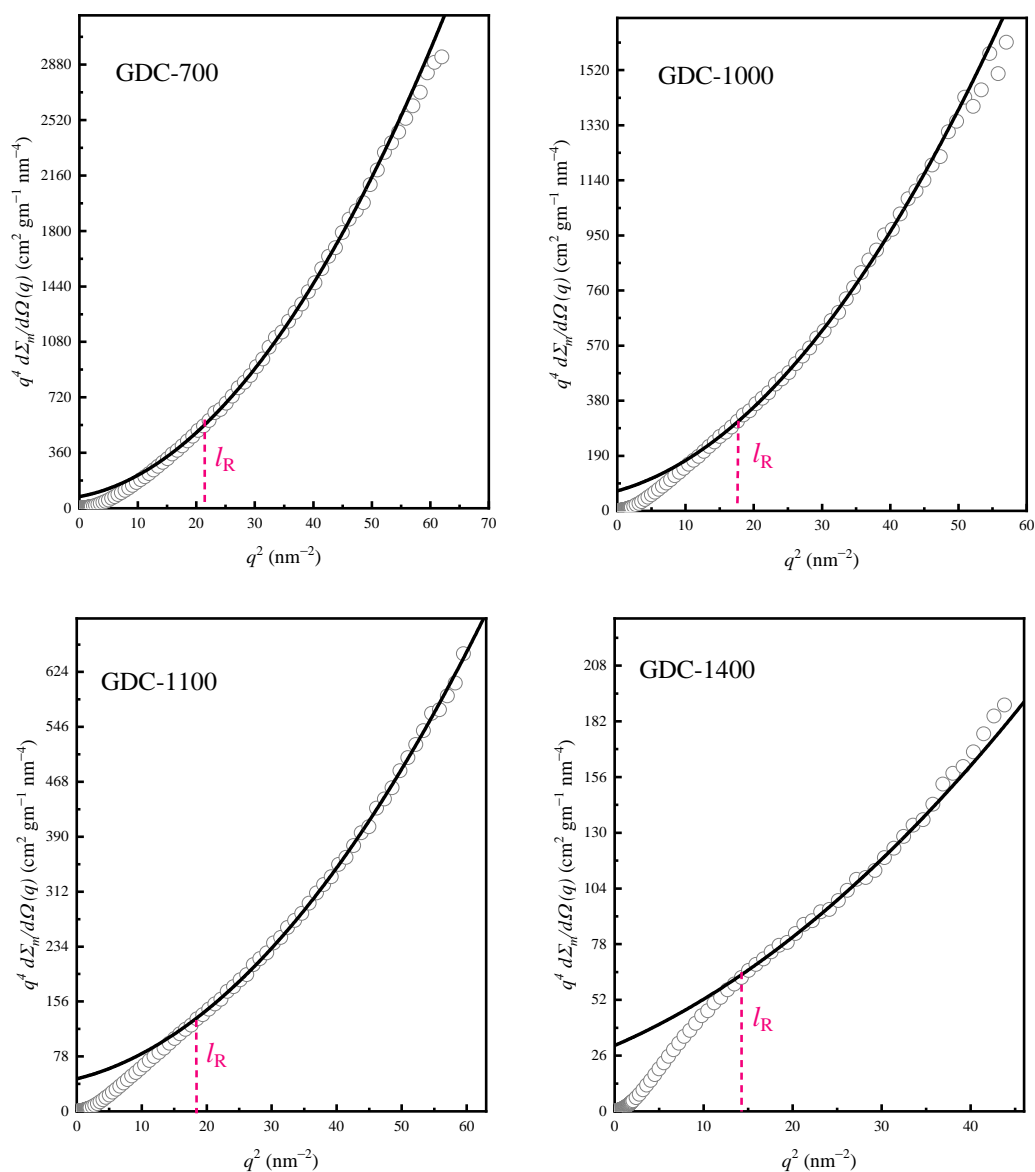
Seda valemit nimetatakse Vulfi-Bragg'i valemiks [73].

## LISA 2. WAXS sobitatud kõverad



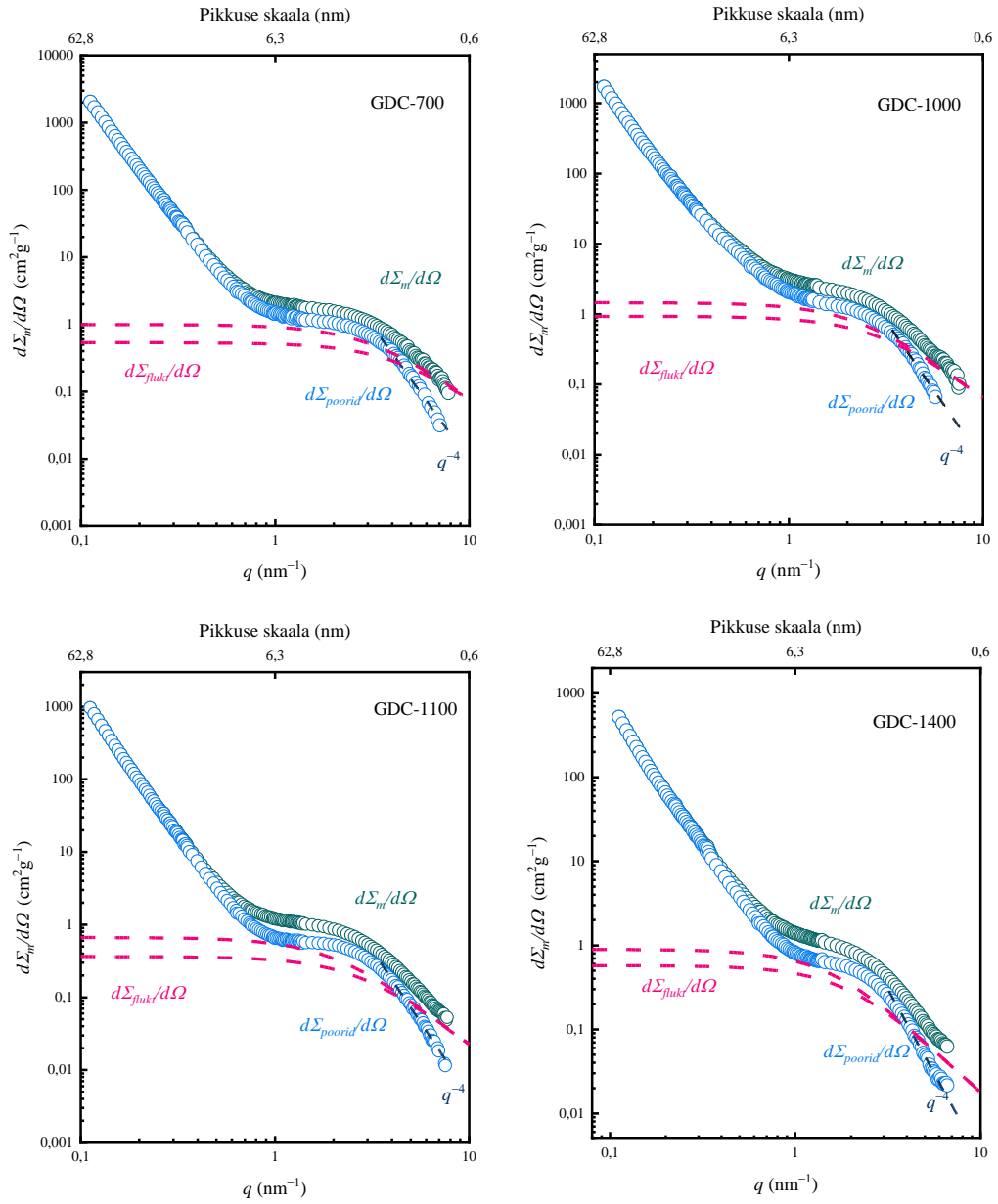
Uuritavate süsinike WAXS hajumiskõverad (halliga), sobitatud kõverad (must joon) ja hälbed (violettne). Kõigi materjalide puhul ilmnevad kolm mittegraafitsetele süsinikele iseloomulikku refleksi, (002), (10) ja (11), mis vastavad materjalis olevale lähikorrapärale virnastatud paralleelsete grafeenikihtide näol. Sobitamise tulemust on hinnatud sobitatud joone hälbega algandme kõverast. Materjalide tähistused on toodud graafikutel.

### LISA 3. Materjalide SANS hajumiskõvera modifitseeritud Porodi graafikud.



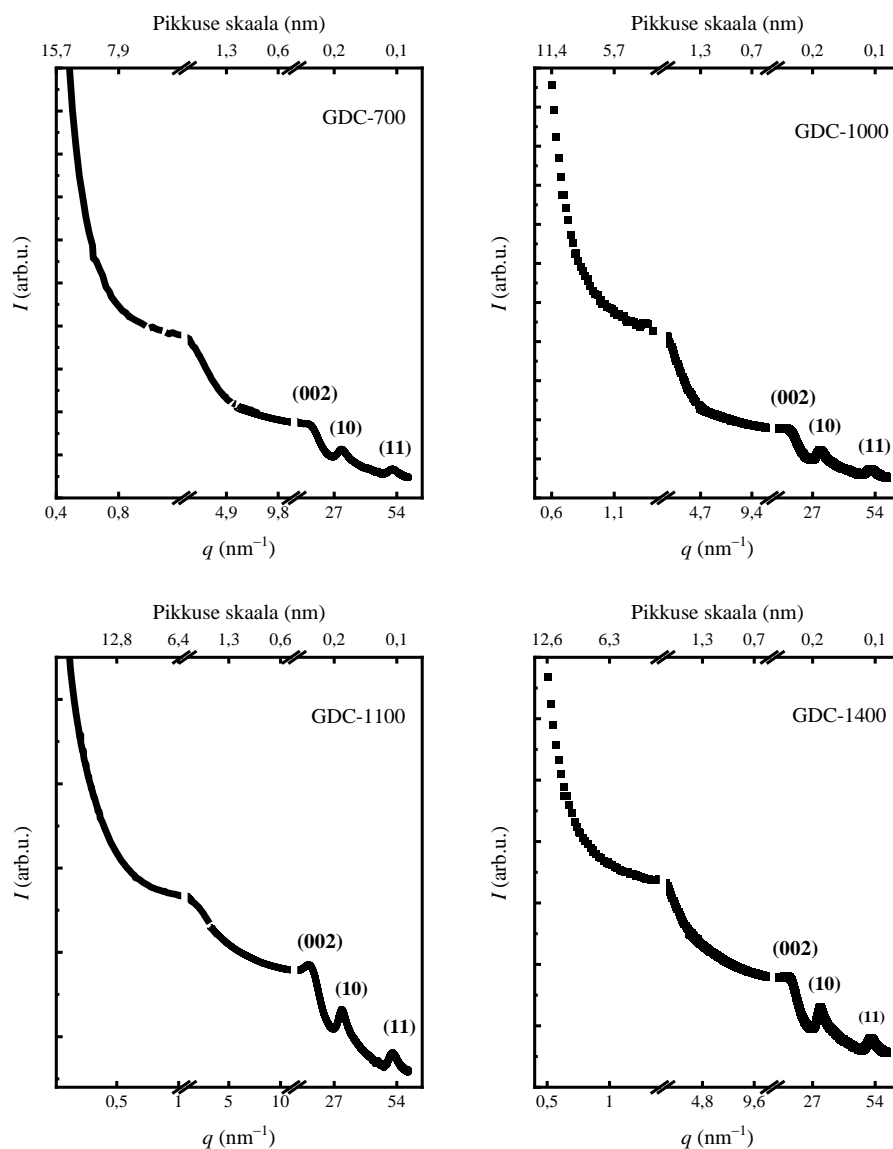
Nelja uuritava materjali Modifitseeritud Porodi polünoomse funktsiooni analüüs. Selle analüüsituumaks on sobitamisel Porodi konstandi,  $P_m$ , fluktuatsiooni komponendi,  $B_{fl}$ , tausta komponendi,  $C$  ja Rulandi pikkuse,  $l_R$ , määramine.  $P_m$ ,  $B_{fl}$  ja  $C$  saadakse polünoomsest funktsioonist ning  $l_R$  komponent tähistab punkti, kus eksperimentaalsed andmed hakkavad kõrvale kalduma polünoomsest funktsioonist. Uuritava materjali tähistused on toodud igal graafikul.

#### LISA 4. SANS fluktuatsioonikomponendi määramine.



Uuritud materjalide diferentsiaalse hajumise ristlõike statistiliselt iseseisvad komponendid. Algandmete tõus kõrge  $q$  piirkonnas vastab tõusule  $q^{-2}$ , mis viitab süsiniku faasis olevatele tiheduse fluktuatsioonidele [101]. Punktirjoonega on toodud fluktuatsioonikomponendi piirid maksimaalse Rulandi pikkuse,  $l_{R,max}$  ja minimaalse võimaliku Rulandi pikkuse,  $l_{R,min}$  väärtuse korral. Pärast fluktuatsioonikomponendi arvesse võtmist saadud pooride hajumiskõvera tõus kõrge  $q$  alas vastab tõusule  $q^{-4}$ , mis vastab ideaalsele kahefaasilisele poorsele struktuurile. Materjalide tähistused on toodud graafikutel.

## LISA 5. WAXS ja SANS kõverad ühes teljestikus



Uuritavate materjalide WAXS ja SANS kõverad ühes teljestikus. Materjalide koodid on toodud graafikutel. Ilmneb, et WAXS analüüs kirjeldab ära kõrged hajumisvektori piirkonnad  $1 - 55 \text{ nm}^{-1}$  ja SANS kirjeldab ära hajumisvektori piirkonna  $0,5 - 5 \text{ nm}^{-1}$ . Seega on meetodid materjali kirjeldamisel üksteist täiendavad, kirjeldades ära materjali struktuuriüksused suurusjärgus  $0,1 - 12 \text{ nm}$ . Uuritavate materjalide tähistused on toodud graafikutel.

**Infoleht** Laura Kalder, magistritöö (2022) „D-glükoosist hüdrotermiliselt sünteesitud osaliselt grafitiseerunud süsinike mikrostruktuuri uurimine SANS ja WAXS meetoditega“

*Sheet of information for Laura Kalder's Masters' thesis (2022) „SANS and WAXS study of the nanostructure of partially graphitized carbon synthesized from D-glycose via hydrothermal carbonization “*

**Märksõnad:** süsinik, kõva süsinik, SAS, WAS, graafiline analüüs, ebakorrapärane süsinik

**Key words:** carbon, hard carbon, SAS, WAS, graphic analysis, disordered carbon

### **Lühikokkuvõte**

Ebakorrapärase  $sp^2$  struktuuriga süsinikmaterjalid on kasutusel paljudes erinevates valdkondades tänu struktuuriomaduste suurele varieeruvusele. Süsinikmaterjali optimaalseks rakendamiseks tuleb aga täpselt välja selgitada nende rakendamise seisukohalt olulised struktuuriomadused. Süsinikmaterjalide analüüsiks kasutatakse aina enam WAS ja SAS meetodeid, mis võimaldavad ära kirjeldada laia suurusjärgu struktuuriüksuseid. Tavaliselt kasutatakse neid meetodeid eraldiseisvatena aga selles töös rõhuti meetodite vaheliste seoste loomisele läbi nelja uuritava materjali struktuuriomaduste leidmise. Töös leiti WAXS meetodil Rulandi ja Smarsly algoritmiga 13 ja SANS meetodil mudelivaba graafilise analüüsiga 13 süsinike struktuuri kirjeldavat parameetrit. Ilmnes materjali korrapära sõltuvus pürolüüsi temperatuurist ning empiiriline seos tõestas, et meetodite kombineeritud kasutamine on õigustatud ebakorrapäraste süsinikmaterjalide struktuuri uurimisel.

### **Abstract**

*A particularly compelling area of study is the search for carbon materials with a disordered  $sp^2$  structure that could be used in different areas due to its variations of the nanostructure. Thus, the study of the properties of carbon materials could aid in developing more efficient applications. There has been a rise in interest in using WAS and SAS complementary methods to characterize disordered carbons, but to our knowledge, these methods have not been used combined yet. Thus, we aimed to study four hard carbons utilizing WAXS and SANS methods to associate the material's nanostructure with the pyrolysis temperature. 13 structure parameters using WAXS Ruland and Smarsly algorithm and 13 structure parameters using SANS model-free graphic analysis with combined Schiller, Mering, Perret and Ruland approaches were obtained. It was noted that the pyrolysis temperature affected the order parameters. The results indicate that complementary techniques can be used together to describe the structure of disordered carbon materials.*

## **Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks**

Mina, Laura Kalder,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose D-glükoosist hüdrotermiliselt sünteesitud osaliselt grafitiseerunud süsinike mikrostruktuuri uurimine SANS ja WAXS meetoditega,

mille juhendajad on Riinu Härmas ja Eneli Härk,

reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada digitaalarhiivi DSpace kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.

2. Annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu Creative Commons'i litsentsiga CC BY NC ND 4.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, alates **24.05.2024** kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
3. Olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
4. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

*Laura Kalder*

**23.05.2022**