TARTU ÜLIKOOL

Loodus- ja tehnoloogiateaduskond

Keemia Instituut

MAIKE KÄÄRIK

KATALÜSAATORITE TOIME KARBIIDSET PÄRITOLU SÜSINIKMATERJALIDE POORSUSELE JA MIKROSTRUKTUURILE

Magistritöö

Juhendajad: Professor Mati Karelson

Vanemteadur Jaan Leis

Tartu 2008

Sisukord

1 Sissejuhatus....3
2 Kirjanduse ülevaade....5
2.1 Karbiidne süsinik....5
2.2 Struktuuranalüüsi meetodid....7
2.3 Adsorptsioonanalüüs....10
2.4 Grafitisatsiooni katalüsaatorite toime süsinikmaterjalidele....13
3 Eksperimentaalne osa....17
3.1 Süsinikmaterjalide süntees ja uurimismeetodid....17
3.1.1 Süsinikmaterjalide süntees....17
3.1.2 Süsinikmaterjalide uurimismeetodid....19
4 Tulemused ja arutelu....21
4.1 Adsorptsioonanalüüs....21
4.2 Struktuuranalüüs....24
4.2.1 Röntgendifraktsioonanalüüs....24
4.2.2 Raman analüüs....27
4.3 Katalüsaatorite efekt erinevatele karbiididele....32
5 Kokkuvõte....36
6 Summary....38
Kasutatud kirjandus....39
Tänusõnad....44
Publikatsioonide loetelu....45

1 Sissejuhatus

Karbiidseks süsinikuks (*carbide-derived carbon*, CDC) nimetatakse metalli või mittemetalli karbiidist sünteesitud süsinikmaterjale. Lisaks mineraalsele päritolule on CDC omapäraks, et süsiniku osakesed „mäletavad“ lähtekarbiidi kuju ja mõõtmeid ning on oluliselt mõjutatud selle keemilisest koostisest ja struktuurist. Seega on võimalik valmistada soovitud mikro- ja makrostruktuuriga süsinikmaterjale, varieerides lähtekarbiidi ja sünteesitingimusi [1]. CDC-le hakati suuremat tähelepanu pöörama alates 1959. aastast, kui Mohun [2] tutvustas neljandat amorfset süsinikku, mineraalset süsinikku kolme teadaoleva kõrvale (kõvasüsinik, pehme süsinik ja nn *Carbon Black)*. Mineraalseks süsinikuks nimetatakse karbiidist kloreerimise teel saadud süsinikku, eristamaks teda orgaanilisest süsinikust. Mohun laiendas oma tööd ja patenteeris uue materjali ja selle valmistamise protsessi 1962. aastal [3]. CDC-le on omistatud palju strateegiliselt tähtsaid kasutusvaldkondi: molekulaarsõeladena gaaside ja vedelike puhastamiseks ning sidumiseks, alternatiivsete energiaallikate elektroodimaterjalidena, vesiniku ning teiste madalmolekulaarsete gaaside salvestajana ning viimasel ajal ka pooljuhtelektroonikas [1]. Oma laialdaste kasutusvaldkondade jaoks sobivate omaduste ja koguste tootmine nõuab aga piisavalt odavat sünteesiskeemi ja vajadust täpselt kontrollida tekkiva materjali struktuuri. Nende ülesannete lahendamisega on intensiivselt tegeldud viimased kümmekond aastat. Üldiselt on teada, et mida kõrgem on sünteesitemperatuur, seda grafiitsema struktuuriga süsinik tekib. Kõrged sünteesitemperatuurid seavad aga tehnoloogiliselt tülikaid nõudeid reaktorimaterjalidele ning on energiakulukad. Samas on hästi teada, et grafitisatsiooni ja süsiniku nanostruktuuride teket on võimalik mõjutada ka katalüsaatorite abil. Kasutades katalüsaatoritena näiteks d-metallide kloriide, on võimalik sünteesida grafiitse struktuuriga karbiidset süsinikku oluliselt madalamal temperatuuril kui ilma katalüütiliste lisanditeta [4,5]. Kasutades katalüsaatoreid on võimalik kõrge grafiitsusastmega CDC-d valmistada näiteks kvartsreaktorites, kus kõrgeim lubatud temperatuur ulatub vaid 1100ºC-ni.

Käesoleva magistritöö eesmärgiks oli ränikarbiidist kloreerimismeetodil süsinikmaterjalide valmistamine ja nende struktuursete omaduste muutmine, varieerides

reaktsiooni temperatuuri ja katalüsaatorite kogust. Katalüsaatoritena kasutati Co(II), Ni(II) ja Fe(III) kloriide segu kontsentratsioonivahemikus 0-15 massiprotsenti Valmistatud süsinikmaterjalide struktuurseid erinevusi uuriti madaltemperatuurse N_2 adsorptsiooni, toatemperatuuril teostatud benseeni aurude adsorptsiooni, pulbriliste ainete röntgendifraktsioonanalüüsi ja Raman spektroskoopia abil. Töös tuuakse välja CDC struktuuri muutused sõltuvalt lähtekarbiidist, sünteesitemperatuurist ja katalüsaatori kontsentratsioonist. Antud magistritöös valmistatud süsinikmaterjalide rakendatavust nähakse eelkõige elektron-väljaemissiooni vallas.

Töö tulemused on esitatud avaldamiseks CC ajakirjas ja on osaliselt kajastatud ka Eesti XXX Keemiapäevade konverentsil ning on taotletud ka Eesti patent.

2 Kirjanduse ülevaade

2.1 Karbiidne süsinik

Karbiidseks süsinikuks (CDC) nimetatakse metalli- või mittemetalli karbiidist karbiidi moodustava elemendi ekstraktsioonil valmistatud süsinikku. Enimkasutatud meetodiks on kõrgtemperatuurne halogeenimine, aga kasutatakse ka näiteks vaakumis lagundamist või superkriitilise keskkonna toimet eraldamaks metalli aatomeid karbiidi kristallvõrest. Levinumaks meetodiks on siiski halogeenimine, kusjuures tavaliselt kasutatakse kõrgtemperatuurset kloreerimist. Esimest korda viidi karbiidi kloreerimine läbi 1918 aastal, kuid siis kasutati seda kloriidi valmistamiseks ning tekkinud süsinik põletati lihtsalt ära. Sünteesitava süsiniku makro- ja mikrostruktuur järgib lähtekarbiidi kuju ja mõõtmeid, süsiniku aatomite ümberpaiknemine ja seondumine naaberaatomitega sõltub süsiniku aatomite esialgsest asukohast karbiidi kristallvõres. Teine oluline faktor on reaktsiooni temperatuur: mida kõrgem on sünteesitemperatuur, seda korrastatuma struktuuriga süsinikmaterjal tekib, seega on sõltuvalt reaktsioonitingimustest võimalik sünteesida erinevate omadustega süsinikmaterjale. Süsinikmaterjali struktuuri mõjutavad ka karbiidi moodustava elemendi reaktsioonivõime ja mitmesuguste lisandite ja katalüsaatorite kasutamine reaktsioonikeskkonnas [1]. Seega lubab karbiidi halogeenimine (peamiselt kasutatakse kloreerimist) sünteesida praktiliselt kõiki süsiniku struktuure [4-13]: amorfsest korrapäratust struktuurist kuni grafiitse või teemandilaadse korrastatud struktuurini. Karbiidse süsiniku eripind võib varieeruda 50 kuni 2000 cm^2/g. Suurt eripinda omavad süsinikmaterjalid tänu grafeeni-kihtide vahel moodustunud üliväikestele pooridele nn nanopooridele [11].

Karbiidi kloreerimist kirjeldab üldine reaktsioonivõrrand:

$$MC + \frac{x}{2} Cl_2 = MCl_x + C,$$

kus M on karbiidi moodustav keemiline element. Kloreerimist võib teostada kas statsionaarses kihis, keevkihis või pöörlevas reaktoris. Reaktsiooni käigus tekkivad

kloriidid ja kloori liig neutraliseeritakse harilikult leelise lahusega. Kloriidid on võimalik ka kinni püüda ning suunata taaskasutusse. Kloriidi – oksiidi – karbiidi tsükliline taaskasutus CDC valmistamisel on kirjeldatud Tartu Tehnoloogiate patenditaotluses [14]. Läbi halogeenimise on süsinikku valmistatud väga paljudest erinevatest karbiididest nagu näiteks SiC, TiC, ZrC, Mo_2C, VC, B_4C, Al_4C_3, Fe_3C ja paljudest teistest karbiididest [4-13,15].

CDC-l on mitmeid olulisi kasutusvaldkondi: adsorptsioonil ja elektroonsetel omadustel põhinevad. Adsorptsioonilisi omadusi kasutatakse mitmesuguste madalmolekulaarsete ainete (nt atsetoon, benseen, metaan, süsinikoksiid) puhastamiseks või sidumiseks. Mõningad nanopoorsed CDC materjalid on suurepärased molekulaarsõelad, mida saab kasutada näiteks väärisgaaside eraldamiseks gaasisegust. Süsinikmaterjale kasutatakse ka joogivee puhastamiseks ning mereveemagestites. Vesiniku salvestamist on viimasel ajal väga palju käsitletud ja teatud omadustega nanostruktuurne süsinik pakub konkurentsi isegi ballooniga asile [16,17].

Elektrienergiat salvestavates seadmetes on süsinikmaterjale kasutatud aastakümneid. Karbiidsete süsinikelektroodidega superkondensaatoreid iseloomustavad väga suur mahtuvus, erivõimsus ning pikk tööiga. Kondensaatorite töö põhineb elektrilise kaksikkihi mehhanismil, seega peab vastav süsinikmaterjal olema suure eripinnaga väga hea adsorbent. Teoreetiliselt, mida suurem eripind, seda suurem elektriline mahtuvus saadakse, praktikas siiski ei ole erimahtuvuse ja elektroodimaterjali vaheline seos kirjeldatav üheparameetrilise sõltuvuse abil [18,19].

Väga aktuaalne on CDC kasutamine liitiumakudes. CDC on nn kõvasüsiniku analoog, mis on võimeline salvestama oluliselt suuremat hulka liitiumi kui harilik grafiit [20,21].

Viimastel aastatel on palju uuritud süsinikmaterjalide kasutamist elektronemissiooni vallas. CDC-de elektronemisiooni võime on tugevalt mõjutatud nende nanostruktuurist ja grafeeni lehtede paigutusest süsinikust. On leitud, et CDC materjalide emissioonivõime korreleerub grafitisatsiooniastme ja suhtelise poorsusega [22-24].

2.2 Struktuuranalüüsi meetodid

Röntgendifraktsioonanalüüs (XRD) on üks põhjalikumaid tehnikaid iseloomustamaks kristalset struktuuri ning kuna enamik süsinikmaterjale on polükristallilised, siis sobib XRD nende iseloomustamiseks suurepäraselt. Pulbriliste karbiidset päritolu süsinikmaterjalide röntgenispektritel võib harilikult näha kuni 4 difraktsiooni maksimumi – 002 ja 004 Braggi difraktsioonipiigid, mis vastavad paralleelselt orienteeritud grafeeni kihtidele ning 10 ja 11 difraktsioonipiigid, mis iseloomustavad grafeeni kihi korrapära. Naturaalse grafiidi korral on piik 10 lõhenenud piikideks 100 ja 101, kusjuures suure tasapinnalise kristalse korrapära tõttu on piigid palju suurema intensiivsusega ja palju kitsamad võrreldes amorfse süsinikuga [25]. Kasutades Sherreri valemit (1) on võimalik välja arvutada kristalliidi keskmine läbimõõt L_a ja kristalliidi kõrgus L_c:

$$L_{a;\,c} = K\lambda/\beta\cos\Theta, \qquad (1)$$

kus λ on kasutatud röntgenkiirguse lainepikkus, β on vastava piigi laius poolel kõrgusel radiaanides 2Θ skaalas, Θ on piigi asukoht radiaanides ja K on konstant, mis sõltub peegeldustasandist (002 piigi korral on K = 0,89 ja 100 piigi korral K = 1,84) [25].
L_c arvutamiseks kasutatakse piikide 002 või 004 väärtusi ja L_a arvutamiseks kas piikide 10, 11 või 100 väärtusi [26-28]. L_a, L_c ja d_{002} on seega põhilised parameetrid, mida on võimalik anda süsinikmaterjalide struktuuri iseloomustamiseks kasutades XRD analüüsi [25].
CDC iseloomustamiseks XRD analüüsi abil on kasutatud ka spektri tõusunurka (α), mis näitab amorfse süsiniku osa materjalis, samuti on leitud suhteline grafiitsus (G) vastavalt valemile 2:

$$G = \frac{I_{002}/I_{10}}{C_{emp}}100\%, \qquad (2)$$

kus C_{emp} on empiiriline konstant ning I_{002} ja I_{10} on vastavate piikide integreeritud intensiivsused [29].

Grafiitsete materjalide korral kasutatakse grafitisatsiooniastme arvutamiseks valemit, mis lähtub 002 piigi asukohast [30,31]:

$$G = \frac{3{,}44 - d_{002}}{3{,}44 - 3{,}356} \qquad (3)$$

Väga hea vahend iseloomustamaks kristallilist, nanokristallilist ja amorfset süsinikmaterjali on Raman spektroskoopia [32]. Põhisuurused süsinikmaterjalide Ramani esimest järku spektritel on nn D (*disordered*) ja G (*graphitic*) piigid, mis asuvad ~1360 cm^{-1} ja ~1560 cm^{-1}. G piik omab E_{2g} sümmeetriat, mis hõlmab tasapinnalist paarissüsinike sp^2 sidemete valentsvõnkumist. D piik seevastu iseloomustab sp^2 süsinikest koosnevate kuuelüliliste tsüklite võnkumist. D piik omab A_{1g} sümmeetriat, mida perfektse grafiidi korral ei esine ja mis tuleb päevakorrale ainult materjali korrapäratuse korral [32]. Kasutades Tuinstra ja Koeningi valemit (3), on võimalik leida L_a (kristalliidi keskmine läbimõõt) [33]:

$$L_a = 4{,}4 I_D / I_G, \qquad (4)$$

kus I_D ja I_G on vastavalt D ja G piigi pindalad või intensiivsused.
Antud valem ei ole kasutatav kristalliitide korral, mis on väiksemad kui 2nm [25]. Amorfsemate materjalide korral on õigustatud Ferrari-Robertsoni (F-R) valemi kasutamine:

$$I_D / I_G = C'(\lambda) L_a^2, \qquad (5)$$

kus $C'(\lambda)$ on lainepikkusest sõltuv konstant [32].
Lisaks esimest järku spektri piikidele iseloomustavad süsinikmaterjale ka teist järku spektri piigid, peamine neist asub ~ 2700 cm^{-1}, ajalooliselt nimetatakse seda G' piigiks, aga kuna nüüdseks on teada, et see on D piigi teine järk, siis nimetatakse seda tänapäeval ka 2D piigiks. Teist järku spektritel on ka piik asukohaga ~3250 cm^{-1}, mis aga ei ole G

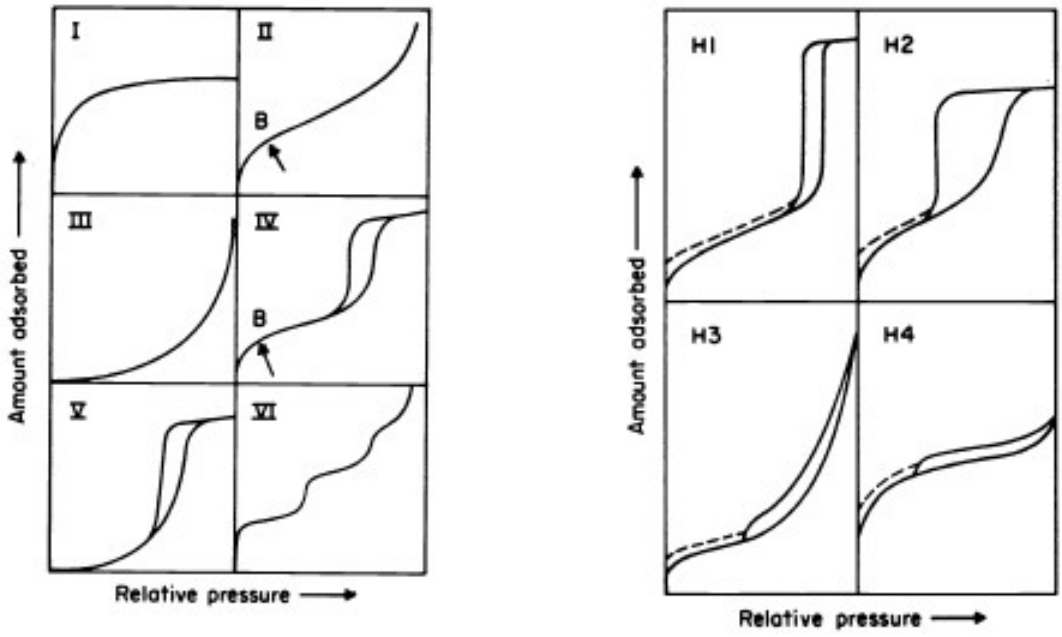
piigi teine järk, vaid D' (korrapäratusest tekkiv piik ~1620 cm^{-1}) piigi teine järk ning nimetatakse seda 2D' piigiks [34].

Raman-spektritest leitavad peamised karakteristikud on D ja G piikide laiused poolel kõrgusel ning piikide omavaheline suhe I_D/I_G, mis näitab süsinikmaterjali grafiitsuse astet: mida väiksem on I_D/I_G suhe, seda grafiitsem materjal on ja seda suurem on kristalliidi keskmine läbimõõt (L_a). Alati ei ole selgelt väljendatud, kas I_D/I_G on piigi kõrguste või pindalade suhe. Grafiitsema struktuuri korral pole erilist vahet millist suhet kasutada, küll aga on see oluline amorfse struktuuri korral ja siis on soovitatav kasutada piigi kõrguste suhet. Enamasti antakse pindalade suhe, kui spektri sobitamiseks on kasutatud Gaussi mudeli järgi lähendamist, ja kõrguste suhe, kui on kasutatud Breit-Wigner-Fano (BWF) ja Lorentzi järgi lähendamist. Lihtsaim viis piikide sobitamiseks on kasutada kahe piigi sobitamist Lorentzi või Gaussi mudeli järgi [15,32]. Kuna see meetod iga materjali jaoks ei pruugi sobida, kasutatakse ka 3-5 piigi sobitamist [6,28]. Grafiitse materjali korral on tihti kasutatud Lorentzi mudelit ja amorfse struktuuri korral Gaussi mudelit, kõige kasutatavam alternatiiv Gaussi mudeli asemel on aga Breit-Wigner-Fano (BWF) mudel G piigi jaoks ja Lorentzi mudel D piigi jaoks [32,35].

Elektronmikroskoopia on väga hea vahend uurimaks erinevate materjalide omadusi [25,35]. Süsinikmaterjalide struktuuri uurimiseks kasutatakse peamiselt läbivalgustavat elektronmikroskoopiat (*Transmission Elektron Microscopy*, TEM), elektroni energiakadude spektroskoopiat (*Electron Energy Loss Spektroscopy*, EELS) ning skaneerivat elektronmikroskoopiat (*Scanning Electron Microscopy,* SEM). SEM on sobilik materjalide pinna või pinnalähedase struktuuri uurimiseks ning kasutatakse harvemini CDC-de uurimiseks, kuigi SEM analüüs annab hea üldise visuaalse pildi osakese morfoloogiast ja võrreldes seda lähtekarbiidiga saab informatsiooni kloreerimise ulatusest [6,35]. TEM on üks võimsamaid vahendeid uurimaks materjalide mikrostruktuuri, viimasel ajal avaldatud süsinikmaterjalide uurimustöödesse on kaasatud peaaegu alati ka TEM analüüs [4-9,35]. TEM on väga hea vahend näitamaks temperatuuri mõju süsinikmaterjali struktuurile [6-8], lähtekarbiidi mõju [35] või katalüsaatori mõju CDC-e struktuurile [4-5]. Süsinikmaterjalide elektronstruktuur-uuringud kasutades EELS meetodit on leidnud kajastamist veel vähestes töödes [36].

2.3 Adsorptsioonanalüüs

Adsorptsioon kujutab endast adsorbeeruva aine kogunemine adsorpendile adsorptsioonirõhku suurendades, desorptsiooni käigus vastupidiselt eemaldatakse adsorbeeruv aine adsorbendilt vähendades rõhku või suurendades temperatuuri. Adsorbeeruva ainena kasutatakse tavaliselt gaase, aga ka vedelikke, adsorbent ise on tahke aine. On kaks põhilist meetodit mõõtmaks adsorptsiooni isoterme: mahtanalüüs ja kaalanalüüs, mõlemal juhul hoitakse adsorbent konstantsel temperatuuril, tavaliselt adsobeeruva aine keemispunkti lähedal [37]. Adsorptsiooni isoterm on lihtne sõltuvus adsorpendi koguse ja rõhu vahel. IUPAC-i klassifikatsiooni järgi on kuus põhilist isotermi tüüpi, mis on toodud joonisel 1 [38].



Joonis 1. Adsorptsiooni isotermid IUPAC-i järgi [38].

I tüüpi isotermi põhitunnus on pikk platoo, mis viitab väga mikropoorsele materjalile. II tüüpi isoterm on iseloomulik materjalile, mis on mittepoorne või on makropoorne ja omab kõrget adsorptsiooni energiat. Ka III tüüpi isoterm iseloomustab mittepoorset või siis makropoorset materjali, mis aga omab madalat adsorptsiooni energiat. IV tüüpi

isoterm on iseloomulik materjalile, mis on mesopoorne ja omab kõrget adsorptsioonienergiat. Enamasti on IV tüüpi isotermil näha ka hüstereesisilmus. Ka V tüüpi isotermil on näha hüstereesisilmus ja seda tüüpi isoterm on samuti iseloomulik mesopoorsele materjalile, mis aga omab madalat adsorptsioonienergiat. Viimane, VI tüüpi isoterm on teistest eristuv tänu sammsammulisele kiht-kihilisele adsorptsiooni protsessile [37-39]. Hüsterees seostub enamasti mesopooride kapillaarse kondensatsiooniga. Hüstereesisilmuseid on nelja erinevat tüüpi H1 – H4 (joonis 1) [38]. H1 tüüpi hüsterees on iseloomulik sarnase poorijaotusega ja hea pooride omavahelise seotusega materjalidele. H2 tüüpi hüsterees iseloomustab lähedase ja sarnase poorijaotusega materjale, aga on üsna raskesti interpreteeritav. H3 ja H4 hüsterees on iseloomulik pilulaadsete pooride korral, H3 tüüpi hüsterees esineb koos II tüüpi isotermiga ja H4 hüstereesisilmus koos I tüüpi isetermiga. H4 tüüpi hüsterees seostub sageli kitsaste pilulaadsete pooridega [38,39].

Isotermide kvantitatiivne tõlgendus on vajalik, et võrrelda erinevaid materjale. Tõlgenduste meetodeid on palju, enim kasutatavad tõlgendused on Brunauer, Emmet and Teller (BET), Dubinin-Radushkevich (D-R), Langmuir ja *t-plot* mudelid [40].

BET meetod on saanud kõige kasutatavamaks mudeliks määramaks eripinda poorsetel materjalidel. BET valem on esitatud järgnevalt:

$$\frac{p}{V(p^0 - p)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(c-1)p}{V_m c p^0}, \qquad (6)$$

kus V on adsorbendi kogus suhtelisel rõhul p/p^0 [cm^3g^{-1}] ja V_m on monokihi mahtuvus [cm^3g^{-1}], c on keskmine adsoptsiooni energia, p on tasakaalu rõhk ja p^0 küllastusrõhk. BET valem ei kirjelda kogu isotermi, parim tulemus saadakse kui $p/p^0 < 0{,}15$ mikropoorsete materjalide jaoks ja kasutades N_2 adsorptsiooni [40].

D-R valem on esitatud järgnevalt:

$$W = W_0 \exp\left[(-BT/\beta\,(\log^2(p^0/p)\right], \qquad (7)$$

kus W on adsorbendi ruumala mikropoorides [$cm^3\ g^{-1}$], W_0 on koguruumala mikropooride süsteemis [$cm^3\ g^{-1}$]. D-R valemi eeliseks on see, et seda saab kasutada hindamaks isoterme madala suhtelise rõhu juures. Enamasti rakendatakse D-R valemit CO_2 isotermide tõlgendamisel. D-R valem ei baseeru adsorptsiooni protsessil, vaid on matemaatiliselt tuletatud Rayleighi, Gaussi ja Lorentsi valemitest [33].

Langmuir valem on esitatud järgmiselt:

$$\frac{p/p^0}{n^a} = \frac{1}{bn_m^a} + \frac{p/p^0}{n_m^a}, \qquad (8)$$

kus p on tasakaalu rõhk [Pa], p^0 on küllastusrõhk [Pa], n^a on adsorbeerunud kogus [mmol g^{-1}] ja n_m^a on monokihi mahtuvus [mmol g^{-1}] [40].

Niinimetatud *t-plot* mudel eeldab, et mikropooride adsorptsioon on lõppenud enne kui ülejäänud pinna adsorptsioon [41]. Selle mudeli järgi saab leida nii mikropooride kui ka meso- ja makropooride eripinda ja ruumala ning adsorptsioon on kirjeldatav lineaarse funktsiooni abil:

$$a(x) = a_{micro,max} + k\, S_{ext}\, t_{layer}(x), \qquad (9)$$

kus $x = p/p_0$, $a_{micro,max}$ on küllastunud pooride adsordeerunud kogus [$cm^3\ g^{-1}$], S_{ext} on mikropooridest suuremate pooride eripind [$cm^2\ g^{-1}$], t_{layer} adsorbeerunud kihi statistiliselt hinnatud paksus [nm], mis on leitud kasutades Harkins-Jura (HJ) või Halsey valemit. Kasutatakse ka *t-ploti* modifitseeritud α_s mudelit [41].

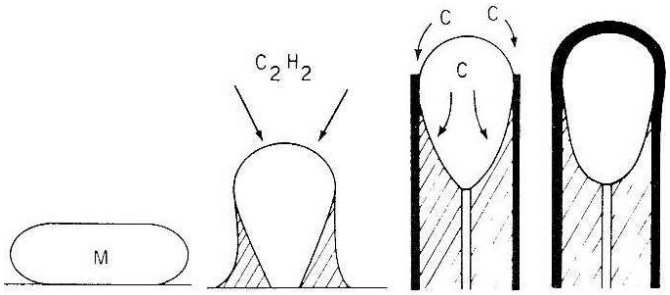
IUPACi klassifikatsiooni järgi jagatakse poorid järgnevalt: poore, mis on väiksemad kui 2 nm nimetatakse mikropoorideks, poore vahemikus 2-10 nm nimetatakse mesopoorideks ja üle 10 nm diameetriga poore nimetatakse makropoorideks [38]. Süsinikmaterjalide poorsuse kirjeldamiseks antavad parameetrid on pooride ruumalad ja struktruur, materjali eripind ning poori suuruse jaotis (*pore size distributions*, PSD). PSD hindamiseks kasutakse erinevaid meetodeid, sõltuvalt pooride suurusest. Mikropooride hindamiseks kasutatakse Dubinin-Radushkevichi ja Horvath-Kawazoe (HK) [7,11,42] meetodit, mesopooride korral kasutatakse peamiselt Barrett-Joyner-Halenda (BJH) [43] meetodit.

Levinuim meetod kirjeldamaks nii mikro- kui mesopoorsete materjalide poorijaotust baseerub tihedusfunktsionaali teoorial (*Density Functional Theory*, DFT) [8,42,44], mida viimasel ajal on palju kasutatud. DFT mudel põhineb ideel, et süsteemi, nagu vedelik poorses materjalis, vaba energiat saab väljendada tihedusfunktsioonina. Teades seda funktsiooni saab kõiki termodünaamilisi funktsioone arvutada, kõrvutades saadud andmeid teadaolevatega. DFT modifitseeritud mudel - mittelokaalne tihedusfunktsioonaali teooria (NLDFT) on tihti kasutusel poori jaotuse iseloomustamiseks [45,46].

Süsinikmaterjalide iseloomustamiseks on peamiselt kasutatud Ar, N_2 ja CO_2 gaasadsorptsiooni, peamiselt kasutatakse madaltemperatuurset N_2 adsorptsiooni ja Ar adsorptsiooni, vähem on kasutatud CO_2 adsorptsiooni [38]. N_2 adsorptsioon [2-10] ei anna meile objektiivset infot väga mikropoorsete materjalide korral, eriti kui poorid on väiksemad kui 0,5 nm. CO_2 adsorptsioon on kasutusel just väga mikropoorsete materjalide korral, samas ei anna ta enam informatsiooni kui pooride mõõtmed on suuremad kui 1 nm. Seega on mõlemad meetodid vajalikud, et anda täielik pilt süsinikmaterjalide poorsusest [40].

2.4 Grafitisatsiooni katalüsaatorite toime süsinikmaterjalidele

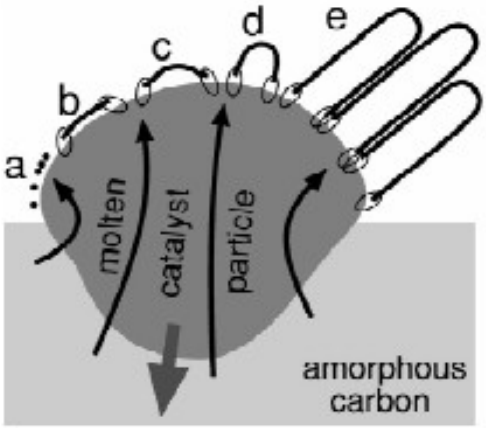
Grafitisatsiooni katalüsaatorid on keemilised reagendid, mis soodustavad korrapäraste sp^2-süsinikaatomitest koosnevate nanostruktuuride teket. Üldjuhul grafitiseerub katalüsaatorite toimel süsinik palju madalamatel temperatuuridel kui ilma katalüsaatorita. Katalüsaatoritena kasutatakse enamasti d-metalle nagu koobalt, nikkel, raud või nende segu. Metall-katalüsaatoreid kasutatakse harilikult süsiniknanotorude valmistamisel – süsiniku katalüütilisel sadestamisel gaasi-faasist [47-50] ja nanofiibrite valmistamisel [51,52]. Esimene detailsem katalüsaatori toime mudel kirjeldati Baker'i ja tema kaastöötajate poolt 1972. aastal süsiniku kiudude kasvatamisel metallosakeste abil. Baker'i süsiniku katalüütilise kasvu mudel, mis kirjeldab süsiniku läbi metalli sulandumise mehhanismi on esitatud joonisel 2.



Joonis 2. Baker'i süsiniku katalüütilise kasvu mudel [48]

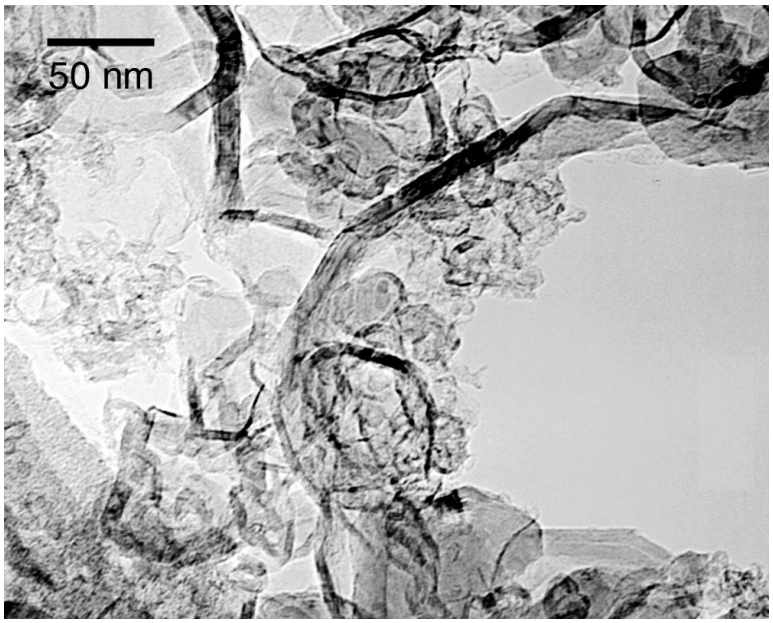
Katalüsaatorite abiga on teostatud ka süsinikmaterjali pindgrafitiseerimist, valmistamaks sobilike struktuursete omadustega materjali Li-aku elektroodidele [53].

Metall-katalüsaatorite toime võib üldjoontes jagada kaheks, geomeetriline ja elektroonne toime. Geomeetrilise toime korral toimub füüsikaliste van der Waalsi jõudude mõjul süsiniku osakeste kuhjumine ümber metalli. Elektroonse toime korral kasutatakse ära d-metallide võime moodustada süsiniku ja metalli vahelisi komplekse [51]. Viimastel aastatel on tehtud suuri jõupingutusi ja konstrueeritud mitmeid mudeleid, et mõista katalüütilise grafitisatsiooni mehhanismi, eriti just süsiniku nanotorude valmistamisel. Üks neist mudelitest on tahke-vedel-tahke (*Solid-Liquid-Solid*, SLS) mudel, mis baseerub süsiniku lahustumise ja sadestumise protsessil, sulanud metalli nanoosakese küllastamisel süsinikuga. SLS mudel on esitatud joonisel 3 [54,55].



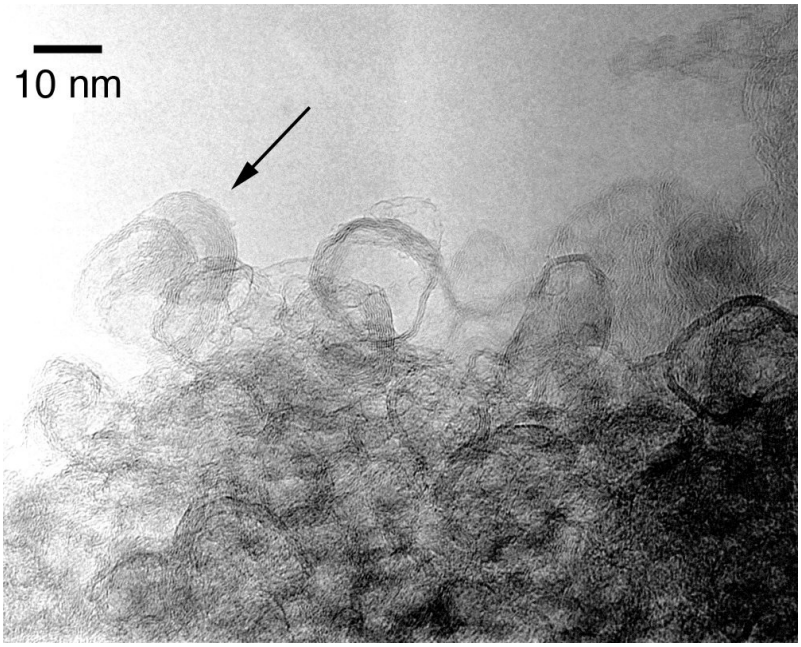
Joonis 3. SLS katalüütiline üheseinaliste nanotorude kasvatamise mudel [55]

Nanotorude suurus-diameeter on oluliselt mõjutatud katalüsaatori osakese suurusest [48]. Katalüsaatorite manulusel on valmistatud ka karbiidset süsinikku: Al_4C_3-, TiC-, B_4C- ja SiC-st. Üldine tähelepanek on, et katalüsaatorite manulusel moodustuvad karbiidses süsinikus kõverdunud grafiitsed lamellid, lindid või siis karmimates tingimustes (kõrgemal temperatuuril) turbostraatne süsinik (joonis 4). Huvitavaid tulemusi on saadud Al_4C_3 katalüütilisel kloreerimisel, kus temperatuuridel 600°C-700°C moodustus mitmeseinaliste nanotorude sarnane süsinik. Kuna moodustunud nanotorud olid lühemad ning meenutasid mitmeseinalisi süsinikhelbeid, siis autorid nimetasid need nanotünnideks (joonis 5) [4,5,56] Karbiidide kloreerimine on tahkefaasiline keemiline protsess ja seetõttu mõjutavad katalüsaatorid peamiselt pindmiste kihtide struktuuri.



Joonis 4. Turbostraatse süsiniku HRTEM pilt

Suurema katalüsaatori kontsentratsiooni korral toimub osaliselt ka katalüsaatori osakeste difusioon sisemistesse kihtidesse. Seega, mida väiksemad on reageerivate ainete osakesed, seda ulatuslikum on katalüsaatorite toime ja mida kõrgem on katalüsaatori kontsentratsioon, seda ulatuslikum grafitisatsioon toimub [56].



Joonis 5. HRTEM pilt süsiniku nanotünnidest

3 Eksperimentaalne osa

Antud töö eksperimentaalses osas sünteesiti SiC-st viisteist erinevat süsinikmaterjali ja uuriti saadud materjalide poorsust ja struktuuromadusi. Süntees viidi läbi kolmel erineval temperatuuril, igal temperatuuril viie erineva katalüsaatori kontsentratsiooni juures. Sünteesitud süsinikmaterjalide poorse struktuuri iseloomustamiseks teostati benseeni aurude adsorptsiooni ja madaltemperatuurse lämmastiku adsorptsiooni mõõtmised. Süsinikmaterjalide puhtust hinnati tuhastamise teel. Struktuuranalüüs teostati röntgendifraktsioonspektroskoopia ja Raman spektroskoopia abil. SiC-st katalüütilisel kloreerimisel saadud CDC-de omadusi võrreldi B_4C-, Al_4C_3- ja TiC-st katalüütilisel kloreerimisel saadud CDC-ga.

3.1 Süsinikmaterjalide süntees ja uurimismeetodid

3.1.1 Süsinikmaterjalide süntees

Süsinikmaterjalide süntees viidi läbi toetudes järgnevale reaktsioonivõrrandile:

$$SiC + 2Cl_2 \rightarrow C + SiCl_4$$

α-SiC, lähtekogusega 10g (Sika Tech, FCP13C, 0,8 μm), segati eelnevalt valmistatud katalüsaatorite seguga. Sobiva kontsentratsiooniga katalüsaatorite segu Co (II), Ni (II) ja Fe(III) kloriididest valmistati etanoolilahusesse. Süntees viidi läbi kolmel erineval temperatuuril, kasutades viit erinevat katalüsaatorite kontsentratsiooni (tabel 1). Sünteesi kestvuseks kõrgematel temperatuuridel oli 45 minutit ja 900 ºC juures 60 minutit.
Ränikarbiidist ja katalüsaatorite etanoollahusest segati pasta, millest aurutati solvent välja temperatuuril 70-100ºC. Seejärel kanti katalüsaatoriga rikastatud karbiid kvartspaadile, asetati horisontaalsesse kvartsreaktorisse ja voolutati argooniga (AGA, 99,99%) (2 l/min) kuni soovitud sünteesitemperatuuri püstitumiseni. Edasi juhiti reaktorist läbi 45 minuti (temperatuuril 900ºC 60 min) jooksul gaasilist kloori (AGA, 99,999%) kiirusega 1,5

l/min. Kõrvalsaadus $SiCl_4$ juhiti jääk-kloori voolus reaktorist välja neutralisaatorisse, kus see NaOH-i lahust kasutades neutraliseeriti. Peale reaktsiooniaja lõppu suunati reaktorisse taas argooni vool (2 l/min) ning reaktori temperatuur viidi 60 minutiks 1000 ºC juurde, et vabaneda materjali pinnale kogunenud $SiCl_4$-st ja kloorist. Süsiniku pinna lõplikuks dekloreerimiseks asetati moodustunud süsiniku pulber (~3g) teise eraldi asetsevasse kvartsreaktorisse ja töödeldi seal gaasilise vesinikuga (AGA, 99,99995%), voolukiirusel 1,5 l/min ~3 tundi. Järeltöötlus loeti lõppenuks, kui väljuvate gaaside vesilahuse pH oli neutraalne. Süsinikmaterjalide lõppsaagis jäi vahemikku 80–93%. Antud töös valmistatud süsinikmaterjalide (**1**-**15**) sünteesitingimused ja saagised on esitatud tabelis 1.

Tabel 1. Antud töös sünteesitud süsinikmaterjalide sünteesitingimused, saagised ja tuhasus

Süsinik #	T_{kl} [°C]	Katalüsaatori kogus[mg g^{-1}]	Saagis [%]	Tuhasus [%]
1	900	0	80	0,48
2		3	93	0,31
3		15	94	0,67
4		30	93	0,82
5		150	93	1,44
6	1000	0	80	0,61
7		3	86	0,30
8		15	82	1,07
9		30	91	1,26
10		150	93	0,70
11	1100	0	85	1,21
12		3	92	0,27
13		15	93	0,60
14		30	89	0,99
15		150	91	0,38

3.1.2 Süsinikmaterjalide uurimismeetodid

Gravimeetrilised benseeni aurude adsorptsiooni (W_s) [4,5] mõõtmised viidi läbi toatemperatuuril kasutades analüütilisi kaalusid (HR-202) ja automatiseeritud kaalumist võimaldavat tarkvara. Eelnevalt ühe tunni jooksul vaakumis 300°C juures kuumutatud süsiniku proov (~30 mg) asetati alusega keeduklaasi, mille põhjas oli benseenikiht ja registreeriti algkaal. Kaalumuutus registreeriti iga 10 sekundi järel kuni kaalu stabiliseerumiseni ehk adsorptsiooni/desorptsiooni tasakaalu püstitumiseni. Benseeni aurude adsorptsiooni (W_s) arvutamisel kasutati järgmist valemit:

$$W_s = (m_2 - m_1)/m_1 \cdot d_{benseen}, \quad (10)$$

kus m_1 ja m_2 on vastavalt proovi alg- ja lõppkaalutis ja $d_{benseen}$ on benseeni tihedus vastaval temperatuuril.

Madaltemperatuurse N_2 sorptsiooni mõõtmised viidi läbi kasutades Gemini sorptomeetrit 2375 (Micromeritics). Enne mõõtmist kuumutati süsiniku proovi (~60 mg) 300°C juures ~12h vaakumis, pärast mida taastäideti süsteem argooniga. Eripind (S_A) arvutati lähtuvalt BET teooriale lämmastiku suhtelisel rõhul 0,2. Pooride koguruumala (V_{tot}) arvutati lämmastiku suhtelisel rõhul 0,97. Mikropooride parameetrid leiti *t-plot* meetodil, kus t_{layer} on leitud Harkins - Jura meetodi järgi. Pilukujuliste pooride keskmine suurus (*APS*) arvutati vastavalt valemile:

$$APS = (2V_{tot})/S_A, \quad (11)$$

milles V_{tot} on pooride koguruumala ja S_A on süsiniku eripind vastavalt BET teooriale.

Tuhasuse määramiseks asetati süsiniku proov portselantiiglisse ja hoiti atmosfäärirõhul 60 minutit 800ºC juures. Proovi algse ja põletamisjärgse kaalutiste vahest arvutati tuhasusprotsent proovi algse massi kohta.

Röntgendifraktsioonanalüüs (XRD) viidi läbi Siemens difraktomeetriga toatemperatuuril kasutades CuKα kiirgust (λ = 1.54 Å). Mõõtmine teostati plastikalusel, millele oli kantud 1mm-ne analüüsitava süsiniku kiht. Saadud spektreid töödeldi kasutades EVA 5.0 ja ORIGIN pro8 programme. Saadud andmete põhjal arvutati kristalliidi suurused L_a (kristalliidi keskmine läbimõõt) ja L_c (kristalliidi kõrgus) kasutades Scherreri valemit (1). Difraktsioonispektrite analüüsi tulemuste alusel arvutati ka süsinikmaterjalide suhteline grafiitsus (G), kasutades valemeid (2) ja (3).

Süsinikmaterjalidele viidi läbi ka mikro-Raman spektroskoopia mõõtmised, kasutades Nd:YAG laserit (λ = 532 nm) ja lainepikkuste vahemikku 700–4000 cm^{-1}. Enne mõõtmiste seeriat viidi läbi masina kalibreerimine naftaleeniga. Raman spektreid töödeldi ORIGIN pro8 programmi abil. Saadud andmete põhjal leiti Ramani esimest järku spektri D ja G piikide laiused piigi poolel kõrgusel ja piikide intensiivsuste (I_D/I_G) suhe ja selle suhte järgi arvutatud kristalliidi suurus (L_a) kasutades Tuinstra ja Koeningi valemit.

4 Tulemused ja arutelu

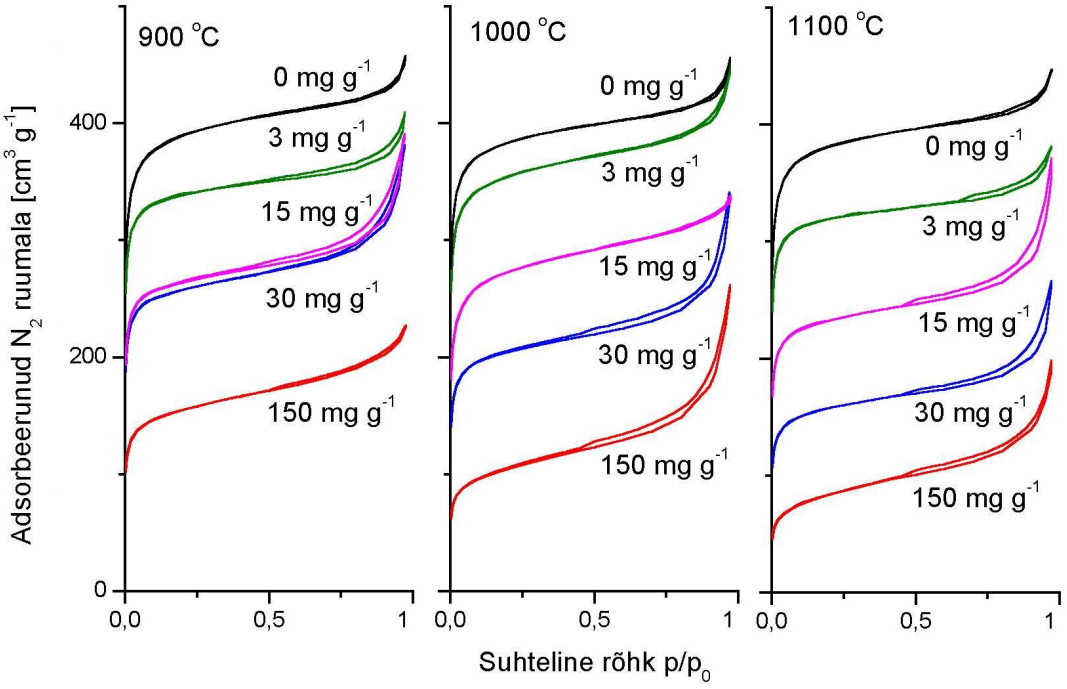
4.1 Adsorptsioonanalüüs

Sünteesitud süsinikmaterjalide (proovid **1-15**) sorptsiooni karakteristikud on esitatud tabelis 2. Andmete põhjal on näha, et mida suurem on lisatud katalüsaatori kogus ja mida kõrgem sünteesitemperatuur, seda suuremaid poore ja väiksemat eripinda materjal omab. Kõige suurem eripind (S_A) 1359 m^2g^{-1} on proovil **1**, mis on sünteesitud 900 °C juures ilma katalüsaatorite juuresolekuta. Samas proovi nr **5**, mis on sünteesitud ka 900 °C juures kõige kõrgema katalüsaatori kontsentratsiooniga (150 mg/g) eripind (S_A) on seevastu ainult 543 m^2g^{-1}. Eripinna vähenemist katalüsaatori kontsentratsiooni suurenedes on märgata ka 1000°C ja 1100°C juures. Samuti on andmetest näha ka, et eripinna vähenemine toimub ka sünteesi temperatuuri tõustes. Erandiks on siin proovid **7** ja **8**, mille eripinnad on suuremad võrreldes proovidega **2** ja **3**, see on ilmselt tingitud asjaolust, et adsorbendi difusioon väikestesse mikropooridesse on piiratud ja selle tõttu on eripind väiksem. Sellele eeldusele saab kinnituse ka vaadates proovide **2** ja **3** adsorptsiooni isoterme, millel on näha hüsterees, mis on tingitud molekulaarsõelade efektist [38]. Mikropooride hulk (V_μ) väheneb märgatavalt katalüsaatori kontsentratsiooni suurenedes, aga ka sünteesitemperatuuri tõustes, seda eriti kõrgemate katalüsaatori kontsentratsiooniga proovide korral. Sama tendentsi järgib ka benseeni aurude adsorptsioon (W_s), mis on heas korrelatsioonis V_μ väärtustega.

Tabel 2. Süsinikmaterjalide poorsuse karakteristikud

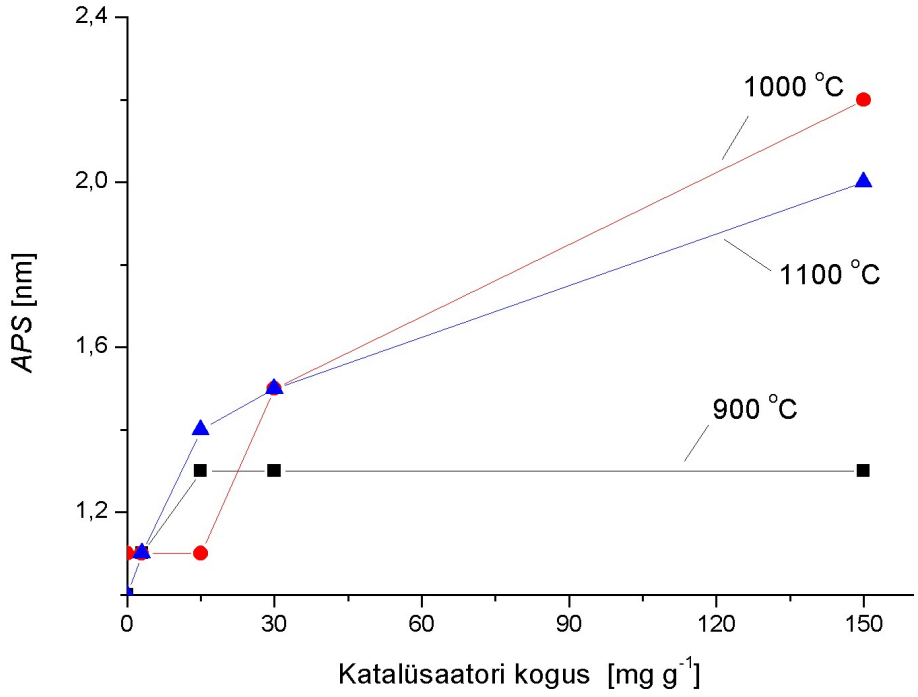
Süsinik #	T_{kl} [°C]	Katalüsaatori kogus[mg g^{-1}]	S_A [m^2g^{-1}]	V_{tot} [cm^3g^{-1}]	V_μ [cm^3g^{-1}]	W_s [cm^3g^{-1}]	*APS* [nm]
1		0	1359	0,71	0,59	0,58	1,0
2		3	1177	0,63	0,51	0,48	1,1
3	900	15	918	0,61	0,37	0,40	1,3
4		30	897	0,59	0,36	0,37	1,3
5		150	543	0,35	0,22	0,30	1,3
6		0	1336	0,71	0,58	0,57	1,1
7		3	1235	0,70	0,53	0,56	1,1
8	1000	15	956	0,52	0,40	0,45	1,1
9		30	714	0,52	0,28	0,33	1,5
10		150	368	0,41	0,11	0,18	2,2
11		0	1327	0,69	0,57	0,55	1,0
12		3	1110	0,59	0,48	0,47	1,1
13	1100	15	810	0,55	0,33	0,34	1,4
14		30	551	0,41	0,22	0,28	1,5
15		150	296	0,29	0,10	0,15	2,0

Antud töös valmistatud süsinikmaterjalide adsorptsiooni isotermid on esitatud joonisel 6. Adsorptsiooni isotermid materjalidel, mis on sünteesitud temperatuuril 1000°C näitavad, et katalüsaatori kontsentratsiooni suurenedes väheneb mikropooride kogus ja suureneb mesopooride osakaal. Küll aga ei mõjuta katalüsaatori kogus mikropooride struktuuri, seda kinnitab kiire platoo püstitumine ja isotermide ühesugune tõus. Ilma katalüsaatorita ja madalamate katalüsaatori kontsentratsiooniga proovide isotermid kuuluvad IUPACi nomenklatuuri järgi [38] I tüüpi isotermide hulka, mis vastavad mikropoorsele materjalile. Suurendades katalüsaatori kogust, hakkavad materjalide adsorptsiooni isotermid meenutama II tüüpi adsorptsiooni isotermi, mis kinnitavad laiemat pooride jaotust.



Joonis 6. Sünteesitud süsinikmaterjalide N_2 adsorptsiooni isotermid

Kõigil 1100 °C juures sünteesitud materjalidel ja 1000 °C korral kahe kõrgema katalüsaatori kontsentratsiooniga materjalidel (joonis 6) on rõhu vahemikus 0,4-0,5 näha H4 tüüpi hüsterees, mis on põhjustatud kapillaarsest kondensatsioonist, mis esineb pilulaadsete mesopooride olemasolu korral süsinikmaterjalis. Pilulaadsete mesopooride olemasolu viitab süsinikmaterjali grafiitsusele. Pooride keskmise suuruse sõltuvus katalüsaatori kontsentratsioonist on esitatud joonisel 7. Lähtudes IUPACi poori suuruse jaotusest [38] on näha, et kõrgematel temperatuuridel kõrgema katalüsaatori kontsentratsiooni korral võib rääkida juba mesopoorsest materjalist (mesopoorid > 2nm). Adsorptsiooni isotermidelt on näha, et nii sünteesitemperatuuri kui ka katalüsaatori kontsentratsiooni suurenedes suureneb süsinikmaterjalide grafiitsus.



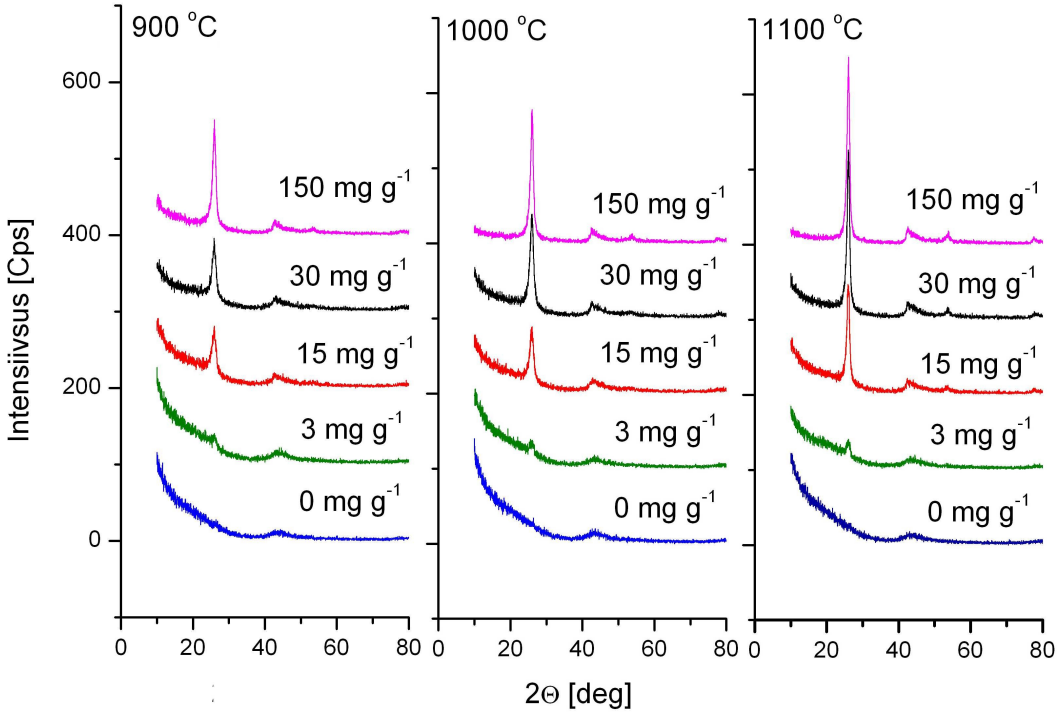
Joonis 7. Sünteesitud süsinikmaterjalide poori keskmise suuruse (*APS*) sõltuvus katalüsaatori kogusest.

4.2 Struktuuranalüüs

4.2.1 Röntgendifraktsioonanalüüs

Sünteesitud süsinikmaterjalide XRD spektrid erinevatel sünteesitemperatuuridel ja erineva katalüsaatori koguse juures on esitatud joonisel 8. Jooniselt 8 on näha, et temperatuuri kasvades ja katalüsaatori koguse suurenedes muutub materjal grafiitsemaks. Grafiitsema struktuuri tekkimisele viitab eelkõige piikide 002 ja 004 (2Θ ~ 26° ja 54°) intensiivsuse kasv, mis näitab paralleelsete grafeeni kihtide olemasolu materjalis. Piigid 10 ja 11 (2Θ ~ 43° ja 78°) iseloomustavad grafeenikihi korrapära. Grafitisatsiooni suurenedes lõheneb piik 10 piikideks 100 ja 101 ning kasvab 11 piigi intensiivsus (proovid **9 ja 10** ning **14 ja 15**). Spektritelt on näha ka, et materjalid on puhtad

lisanditest, mida kinnitavad ka süsinikproovide tuhastamise tulemused, milles tuhastusjääkide hulgad jäid vahemikku 0,3 % - 1,4 %.



Joonis 8. Sünteesitud süsinikmaterjalide röntgendifraktsiooni spektrid

Kasutades Sherreri valemit (1) leiti sünteesitud süsinikmaterjalide kristalliidi suurused L_a ja L_c. Piikide lahutus viidi läbi kasutades ORIGIN tarkavara ja Lorentzi mudeli järgi sobitamist. Võrreldes XRD analüüsil saadud andmeid kirjanduses leiduvaga, tuleb jälgida, millist piiki on kasutatud L_a arvutamiseks, sest erinevad autorid kasutavad erinevaid piike (10, 100 või 11) ning need väärtused ei ole alati võrreldavad [26-28]. Lisaks erinevate piikide kasutamisele sõltuvad andmed alati ka sellest, kui hästi on suudetud piik 100 lahutada piigist 101 ning piikide intensiivsusest. Antud töös leiti L_a väärtused kasutades piike 100 ja 11, ainult kõige grafiitsematele materjalidele kus oli võimalik lahutada piigid 100 ja 101 ning milledel oli nähtav ka piik 11. Saadud L_a ja L_c väärtused on esitatud tabelis 3. Andmetest on näha, et kristalliidi suurused kasvavad nii sünteesitemperatuuri kasvades kui ka katalüsaatori kontsentratsiooni kasvades.

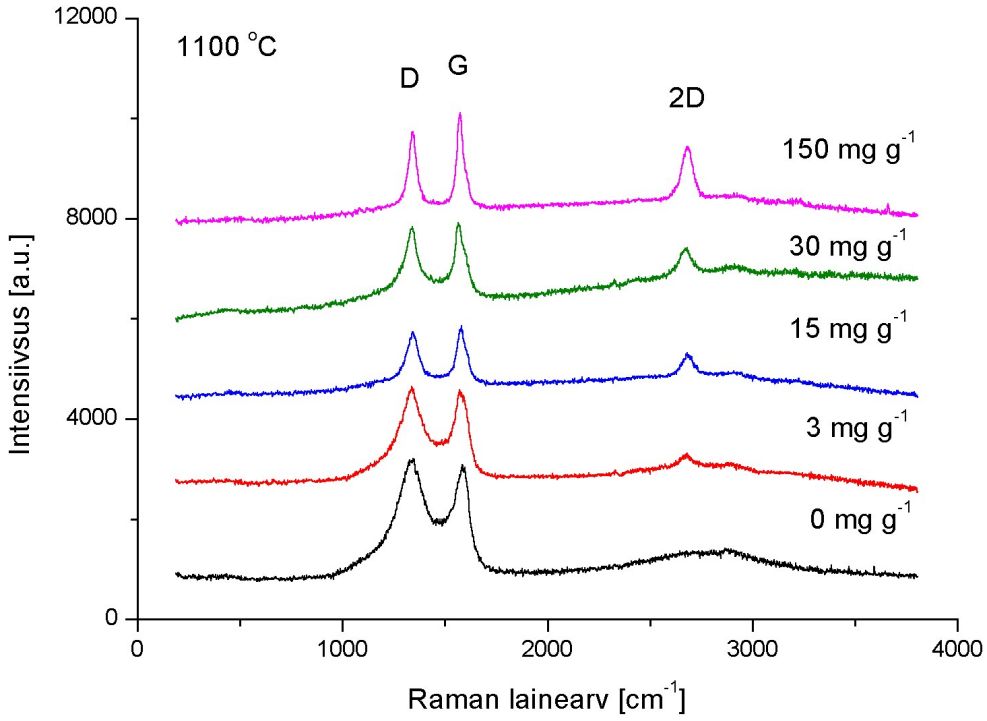
Tabel 3. XRD analüüsi abil leitud karakteristikud

	T_{kl} [°C]	Katalüsaatori kogus[mg g^{-1}]	d_{002} [nm]	G [%]	L_a (100) [nm]	L_a (11) [nm]	L_c (002) [nm]
1		0	-	-	-		-
2		3	-	-	-		-
3	900	15	0,343	14	-		5,9
4		30	0,343	24	10,1	5,3	6,2
5		150	0,343	36	15,1	10,2	7,8
6		0	-	-	-		-
7		3	0,343	4	-		6,4
8	1000	15	0,344	19	-		6,6
9		30	0,342	26	17,0	15,2	7,0
10		150	0,342	39	20,4	17,6	8,5
11		0	-	-	-		-
12		3	0,342	4	-		8,5
13	1100	15	0,342	25	10,4	-	9,4
14		30	0,343	39	16,7	12,8	9,3
15		150	0,341	43	18,0	21,2	9,5

Omavahel on üsna hästi võrreldavad ka L_a väärtused arvutatuna piikide 100 ja 11 järgi. Tabelis 3 esitatud d_{002} väärtus osutab turbostraatsele süsinikule, mille d_{002} väärtus on ~0,344 nm, grafiidi korral on d_{002} ~ 0,3354 [25]. Kasutades empiirilist valemit (2) saab hinnata materjalide grafitisatsiooniastet (G) (tabel 3). See valem on hea võrdlemaks antud seeria materjalide sõltuvust katalüsaatori kontsentratsioonist ja ka sünteesi temperatuurist kuid ei anna meile täpset ja üheselt mõistetavat pilti materjali struktuurist. Madaltemperatuursed proovid (**1** ja **2)** ning ilma katalüsaatorita proovid (**6** ja **11)** on amorfse struktuuriga, proovi **11** spektrilt on näha, et SiC korral ei toimu ilma katalüsaatorita veel olulist grafitiseerumist isegi 1100°C juures. Proovile **15** arvutati võrdluseks grafitisatsiooniaste kasutades valemit (3), mida kasutatakse grafiitsete materjalide korral [30,31]. Valemit (3) kasutades saadi proovi **15** grafitisatsiooniastmeks 36, mis oluliselt ei erinegi valemi (2) abil arvutatud väärtusest. Tabelis 3 esitatud tulemustest on näha, et grafiitsus kasvab nii katalüsaatori kontsentratsiooni kui ka sünteesi temperatuuri kasvades.

4.2.2 Raman analüüs

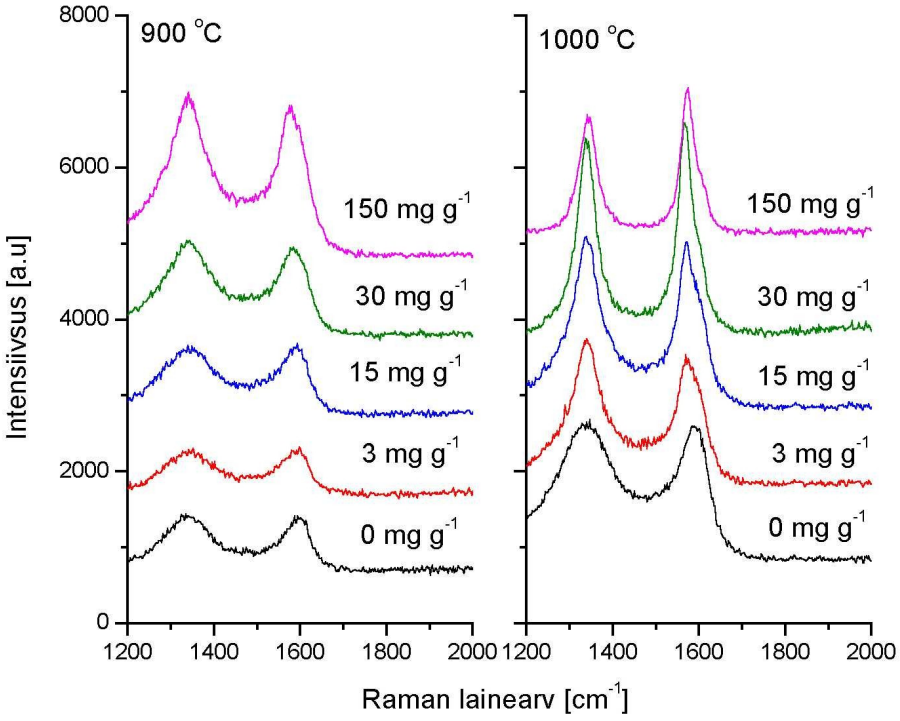
Erinevate katalüsaatori konsentratsioonide ja 1100°C juures sünteesitud süsinikmaterjalide Raman täisspekter on esitatud joonisel 9.



Joonis 9. Raman spekter 1100°C juures sünteesitud materjalidele.

Ramani esimest järku spektrid süsinikmaterjalidele, mis on valmistatud sünteesitemperatuuridel 900°C ja 1000°C on esitatud joonisel 10. Süsinikmaterjalide esimest järku spektritel on näha kaks maksimumi: korrapäratusest tingitud D piik asukohaga ~ 1350 cm^{-1} ja grafiidi G piik asukohaga ~ 1580 cm^{-1}. Täisspektril (joonis 9) on näha ka maksimum ~2700 cm^{-1}, mis on D piigi teist järku piik nn 2D piik. 2D piigi intensiivsus on seotud grafeeni kihtide 2-dimensionaalse korrapära suurenemisega [34].

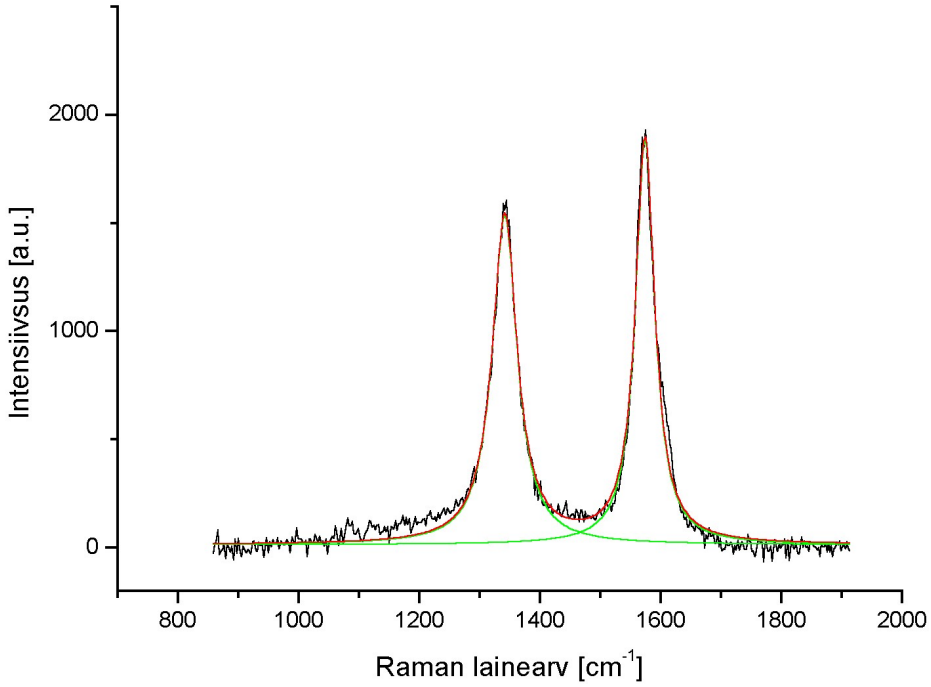
Spektrite kvantitatiivseks analüüsiks viidi läbi spektrite sobitamine Lorentzi mudeli järgi. Antud töös kasutati kahe piigi sobitamist, kuna see mudel andis kõige parema sobivuse kõigi viieteistkümne proovi jaoks. Lorentzi mudeli järgi sobitamine proovi **15** spektrile on esitatud joonisel 11. Materjalide Raman spektritest saadud andmed on esitatud tabelis 4 ning D ja G piigi intensiivsuste suhe on esitatud joonisel 12. Jooniselt 12 on näha, et temperatuuridel 1000°C ja 1100°C sünteesitud materjalid on üsna sarnased kuid on küllaltki erinevad materjalidest, mis on sünteesitud 900°C juures. Materjalide märgatav erinevus on näha ka joonisel 10, kus on esitatud Raman esimest järku spektrid.



Joonis 10. Süsinikmaterjalide Raman esimest järku spekter.

Madalatel temperatuuridel saadud materjalid on tunduvalt amorfsema struktuuriga kui 1000°C juures sünteesitud materjalid. See on tingitud ilmselt asjaolust, et 900°C juures mõjutab grafitiseerumist ja grafeeni kihtide moodustumist ainult katalüsaatori kontsentratsioon, kõrgematel temperatuuridel mõjutab grafitiseerumist juba ka

temperatuur. Üldiselt on spektritelt näha, et katalüsaatori kontsentratsiooni ja sünteesi temperatuuri suurenedes suureneb G piigi intensiivsus ja väheneb D piigi intensiivsus. Nende kahe piigi intensiivsuste suhtest sõltub kristalliidi suurus L_a, mille saab arvutada Tuinstra ja Koeningi meetodi abil.



Joonis 11. Lorentzi mudeli sobitamine proovi **15** Raman esimest järku spektril

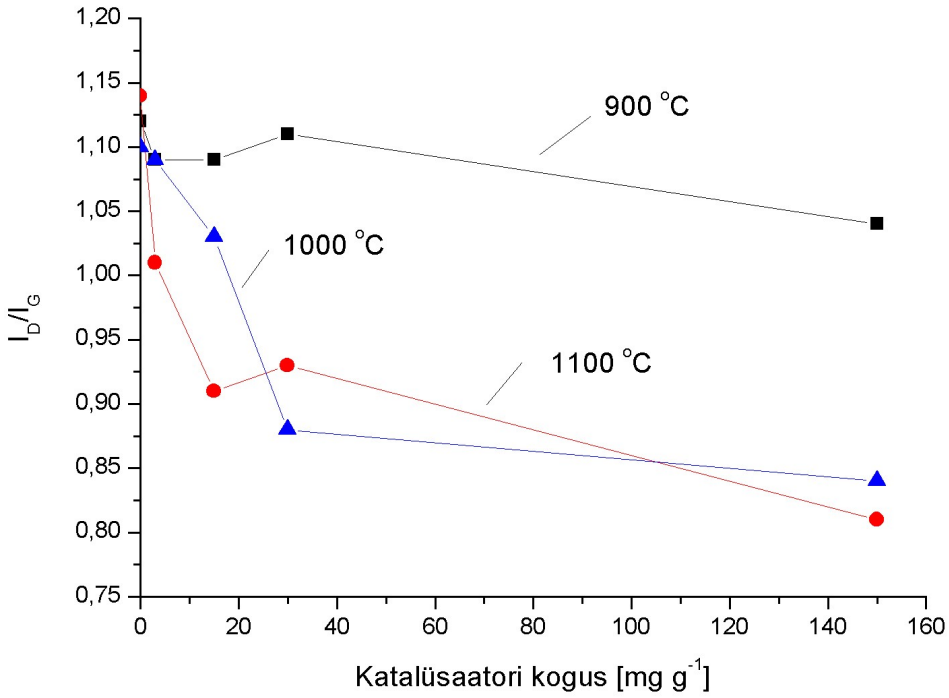
Süsinikmaterjalide I_D/I_G väärtused, L_a ning D ja G piigi laiused piigi poolel kõrgusel on esitatud tabelis 4. Antud magistritöös kasutati I_D/I_G suhte leidmiseks piikide intensiivsuste suhet. I_D/I_G väärtused vähenevad materjalide korrapäratuse vähenedes, L_a väärtused jäävad suhteliselt väikesesse vahemikku (4-5 nm), mis viitab sellele, et kõige grafiitsemate materjalide korral on ilmselt grafeeni kihid märgatavalt kaardunud. Eelistada tuleks L_a arvutamiseks XRD analüüsi, sest Ramani järgi arvutamiseks kasutatav suhe I_D/I_G on hajuv, sest D piik on hajuv, seda eriti amorfsete süsinikmaterjalide korral [32].

Tabel 4. Raman spektritelt leitud süsinikmaterjalide karakteristikud

Carbon #	T_{kl} [°C]	Katalüsaatori kogus[mg g^{-1}]	I_D/I_G	L_a [nm]	D piigi LPK [cm^{-1}]	G piigi LPK [cm^{-1}]
1		0	1.12	3.9	190,0	70,0
2		3	1.09	4.0	210,7	76,5
3	900	15	1.09	4.0	206,6	80,0
4		30	1.11	4.0	182,8	80,5
5		150	1.04	4.2	159,8	77,4
6		0	1.1	4.0	214,1	81,8
7		3	1.09	4.0	122,2	73,8
8	1000	15	1.03	4.3	107,2	68,4
9		30	0.88	5.0	58,1	46,4
10		150	0.84	5.2	52,8	41,4
11		0	1.14	3.9	210,4	82,3
12		3	1.01	4.4	175,7	79,1
13	1100	15	0.91	4.8	85,0	79,1
14		30	0.93	4.7	88,7	63,0
15		150	0.81	5.4	50,0	38,9

Tabelis 4 on esitatud ka D ja G piigi laiused piigi poolel kõrgusel (LPK). G piigi korral LPK väärtus ei muutu nii suures ulatuses kui D piigi korral, eriti on see märgatav kõrgematel sünteesitemperatuuridel. 900°C juures saadud materjalide korral ei ole näha selget ja märgatavat poollaiuste väärtuse vähenemist kontsentratsiooni suurenedes.

Kokkuvõttes kinnitab ka Raman-spektrite analüüs analoogiliselt XRD ja adsortsioonanalüüsiga, et nii temperatuuri kui katalüsaatori kontsentratsiooni suurenedes suureneb materjalide grafitiseerumine.

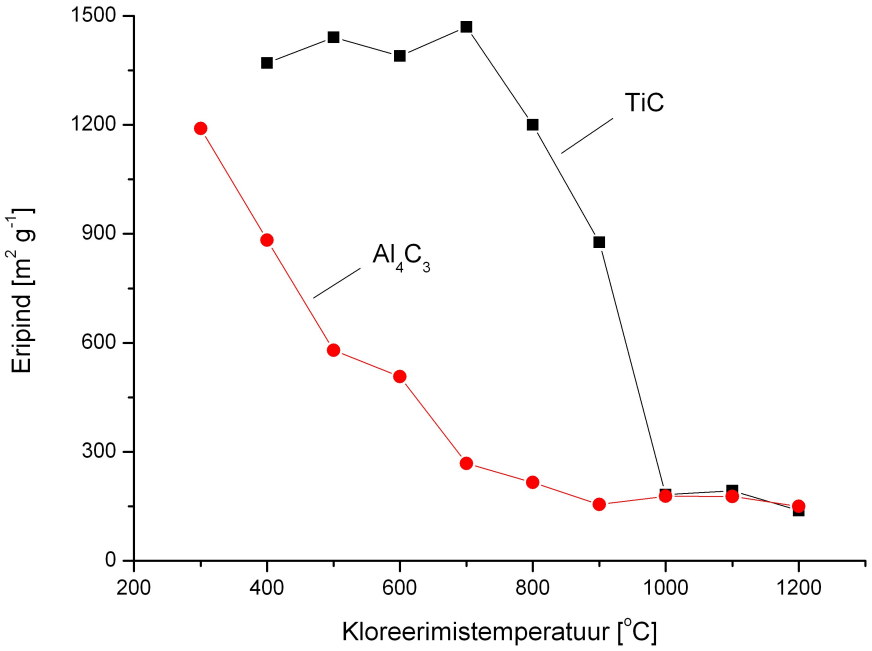


Joonis 12. D ja G piikide intensiivsuste suhte (I_D/I_G) sõltuvust katalüsaatori kontsentratsioonist

4.3 Katalüsaatorite efekt erinevatele karbiididele

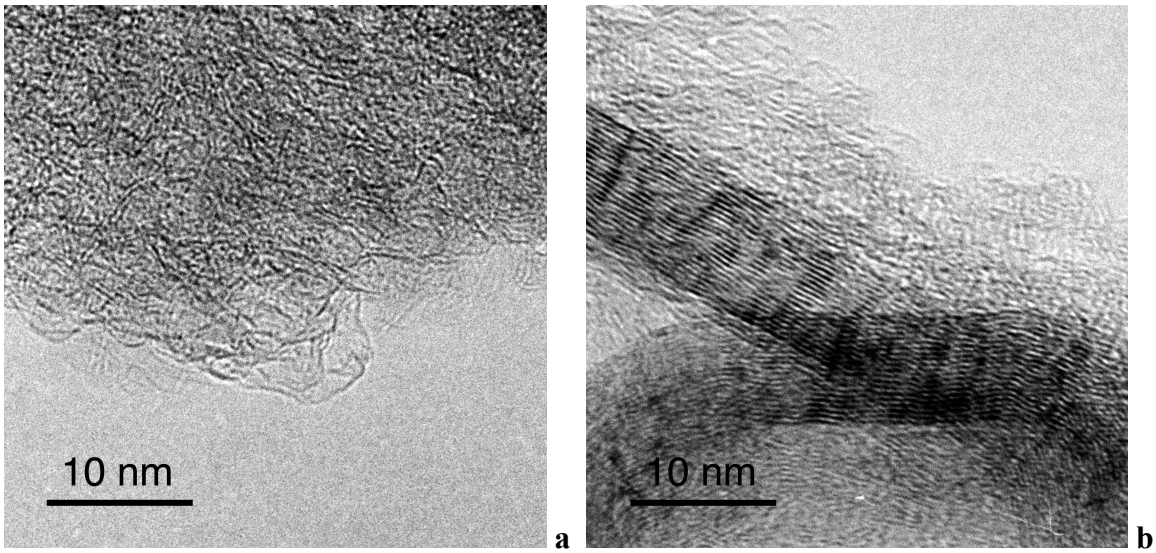
Lisaks SiC-le on katalüsaatorite toimet uuritud ka Al_4C_3 [5], TiC [4] ja B_4C kasutamise korral süsinikmaterjalide sünteesi lähteainena [56].

Antud töös juba eelnevalt mainiti, et katalüsaatorite efekt igale karbiidile on erinev. Joonisel 13 on näidatud sünteesi temperatuuri mõju TiC (H.C.Stark, C.A.) ja Al_4C_3 (Accumet, 99,8%) valmistatud süsinikmaterjalide eripinna suurusele katalüsaatori kontsentratsioonil 210 mg ühe grammi karbiidi kohta. Jooniselt 13 on näha, et TiC-st saadud materjalide korral algab märgatav eripinna vähenemine toimuma 700°C juures, madalamatel temperatuuridel ei avalda katalüsaator olulist mõju süsiniku struktuurile. Ilma katalüsaatorita jääb samadel sünteesitemperatuuridel saadud materjalide eripinna väärtus vahemikku 1070–1580 m^2g^{-1}, katalüütilisel kloreerimisel on madalaim eripinna väärtus 138 m^2g^{-1}, kusjuures samal temperatuuril (1200°C) ilma katalüsaatorita on eripinna väärtus 1070 m^2g^{-1}. HRTEM pildid TiC-st 1000°C juures ilma katalüsaatorita ja katalüüsaatoriga sünteesitud süsiniku proovidest on esitatud joonisel 14 [4].



Joonis 13. Sünteesi temperatuuri mõju Al_4C_3 [5] ja TiC [4] katalüütilisel kloreerimisel saadud süsinikmaterjalide eripinna suurusele.

Al_4C_3-st saadud materjalide korral on katalüsaatori märgatav efekt ilmne juba alates 300°C-st. Kõrgematel sünteesi temperatuuridel (alates 700°C) enam olulist muutust eripinna väärtustes ei toimugi, küll aga ilmnevad olulised nanostruktuuri muutused. Temperatuuride vahemikus 600-800°C Al_4C_3 saadakse katalüütilisel kloreerimisel mitmeseinaliste nanotorude sarnane süsinik eripinnaga 300-600 m^2g^{-1}; autorite poolt nimetati need nanotünnideks (joonis 3) [5]. Sarnane süsinik on saadud teatud Al_4C_3 (Alfa, 99%) kloreerimisel ka ilma katalüsaatori lisamiseta, kuna antud lähtekarbiid sisaldas juba ise vähesel hulgal nn tehnoloogilist koobalti lisandit, mis toimis kloreerimisel katalüsaatorina [9]. Seega on lähtekarbiidi puhtus oluline parameeter soovitud omadustega süsinikmaterjali valmistamisel.



a **b**

Joonis 14. HRTEM pildid TiC-st 1000°C juures ilma katalüsaatorita (a) ja katalüüsaatori lisandiga (b) sünteesitud süsiniku proovidest [4].

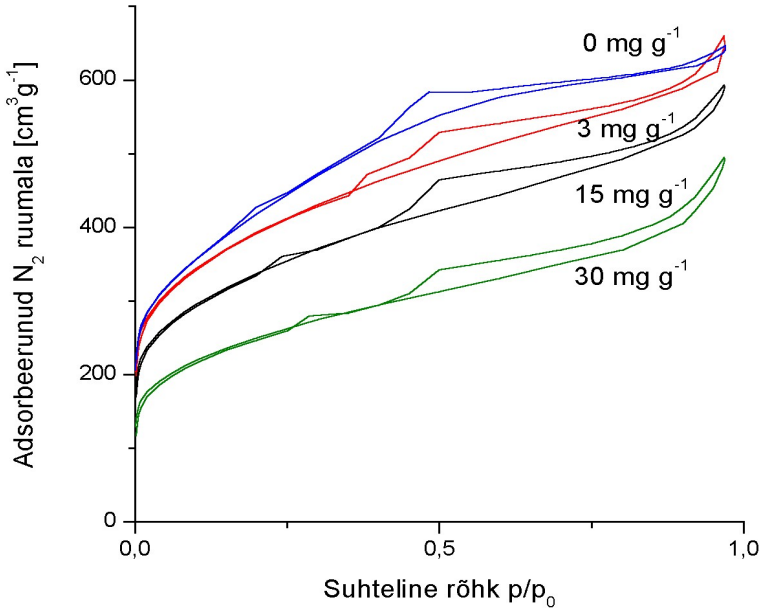
Boorkarbiidi (H.C. Starck) kloreerimisel tekkiva süsinikmaterjali poorsus on mõnevõrra suurem kui ränikarbiidist tekkiva süsinikmaterjali poorsus. See tuleneb lähtekarbiidide stöhhiomeetriate erinevusest ning süsinikuaatomite suuremast eraldatusest B_4C kristallvõres. B_4C-st katalüütilisel kloreerimisel 1000°C valmistatud süsinikmaterjalide mõned karakateristikud on esitatud tabelis 5, joonistel 15 ja 16 on esitatud adsorptisooni isotermid ning XRD difraktsioonispektrid. Andmetest on näha, et katalüsaatori

lisamisega ja selle kontsentratsiooni muutmisega on B_4C kloreerimisel võimalik laiades piirides muuta poorsuse ja grafiitsuse karakteristikuid.

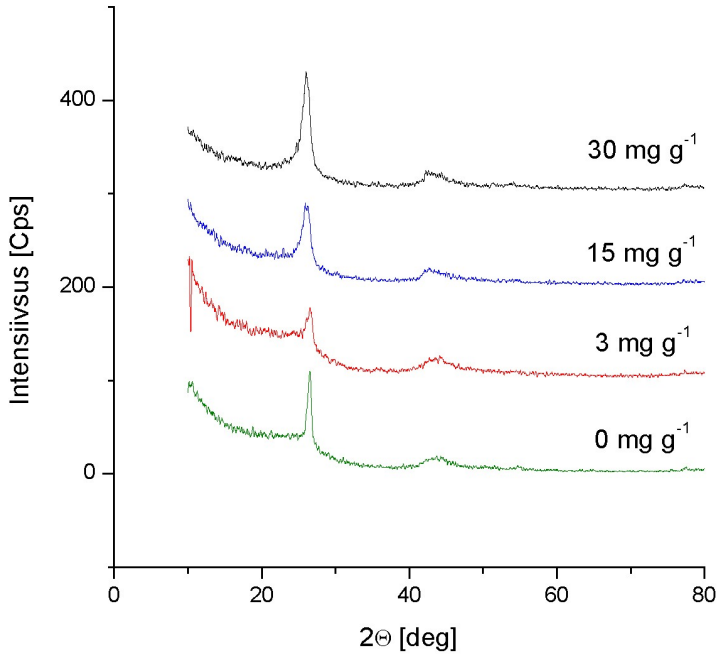
Tabel 5. B_4C-st katalüütilisel kloreerimisel 1000°C valmistatud süsinikmaterjalide karakateristikud

Carbon #	Katalüsaatori kogus[mg g^{-1}]	S_A [m^2g^{-1}]	*APS* [nm]	d_{002} [nm]	G [%]	L_a (100) [nm]	L_c (002) [nm]
1	0	1424	1,3	0,336	5	-	13,8
2	3	1332	1,4	0,336	10	-	7,3
3	15	1163	1,5	0,344	28	12,3	6,2
4	30	871	1,6	0,342	41	17,7	6,6

Joonisel 15 esitatud N_2 adsorptsiooni isotermid vastavad IUPACi nomenklatuuri [38] järgi I tüüpi isotermidele. H4 hüsterees on tingitud kapillaarsest kondensatsioonist ning viitab pilulaadsetele mesopooridele materjalis. Võrreldes SiC-st sünteesitud süsinikmaterjalidega on B_4C-st samadel tingimustel valmistatud süsinikmaterjalide üldine poorsus suurem. Samuti on suurem keskmine pooride suurus (*APS*). B_4C-st valmistatud süsinikmaterjalide röntgendifraktsiooni spektritelt (joonis 16) on näha, et 1000°C juures moodustuvad grafiidi nanoklastrid ka ilma katalüsaatori lisandita, millele viitab intensiivne ja kitsas 002 Braggi difraktsiooni piik. Katalüütilisel kloreerimisel samal temperatuuril valmistatud süsinikmaterjalide korral on tekkinud 002 piik aga palju laiem ja sama suhtelise intensiivsuse saavutab alles kõrge katalüsaatori kontsentratsiooni (30 mg/g) juures. Ka kristalliidi suurus L_c (tabel 5) järgib sama tendentsi, kõige suurem kristalliit on ilma katalüsaatori lisandita süsinikmaterjalil. See on ilmselt tingitud sellest, et katalüütiline efekt avaldub vaid materjali pinnapealsetes kihtides, temperatuur aga mõjutab süsiniku aatomite ümberpaiknemist ühtlaselt üle kogu materjali ning B_4C korral on juba 1000°C sünteesitemperatuur piisav, et hakkaks toimuma termiliselt indutseeritud grafitisatsioon. Samas on eksperimentaalsed tulemused näidanud, et alates 900-950°C on B_4C kloreerimine autokatalüütiline ega vaja reaktsioonikeskkonda väljaspoolt lisatud soojust. Seega on võimalik, et grafiitjad nanoklastrid mittekatalüütiliselt valmistatud süsinikes on tingitud eksotermilisest reaktsioonist põhjustatud lokaalsetest „ülekuumenemistest“.



Joonis 15. B_4C-st katalüütilisel kloreerimisel 1000°C valmistatud süsinikmaterjalide adsorptsiooni isotermid.



Joonis 16. B_4C-st katalüütilisel kloreerimisel 1000°C valmistatud süsinikmaterjalide röntgendifraktsiooni spektrid

5 Kokkuvõte

Käesoleva magistritöö eesmärgiks oli uurida katalüüsatorite toimet kloreerimismeetodil valmistatud karbiidsete süsinikmaterjalide mikro- ja makrostruktuurile. Uurimistöös keskenduti peamiselt α-SiC valmistatud süsinikmaterjalide sünteesile ja omaduste uurimisele. Töö tulemusi võrreldi ka teistest karbiididest (TiC, Al_4C_3 ja B_4C) valmistatud süsinikmaterjalide omadustega.

SiC kloreerimine viidi läbi kolmel erineval temperatuuril, vahemikus 900-1100°C, ilma katalüsaatori lisandita ja nelja erineva katalüsaatori kontsentratsiooni juures. Katalüsaatoritena kasutati Co(II), Ni(II) ja Fe(III) kloriide segu kontsentratsioonivahemikus 0,3-15 massiprotsenti. Valmistatud süsinikmaterjalide struktuurseid erinevusi uuriti madaltemperatuurse N_2 adsorptsiooni, toatemperatuuril teostatud benseeni aurude adsorptsiooni, pulbriliste ainete röntgendifraktsioonanalüüsi ja Raman spektroskoopia abil. Töös tuuakse välja α-SiC-st sünteesitud CDC struktuuri muutused sõltuvalt sünteesitemperatuurist ja katalüsaatori kontsentratsioonist.

Töö tulemused näitavad, et süsinikmaterjalide struktuur sõltub nii katalüsaatori kontsentratsioonist kui ka sünteesi temperatuurist. Suurima eripinnaga materjal sünteesiti 900°C juures ilma katalüsaatori lisandita (S_A = 1359 cm^2 g^{-1}) ja väikseima eripinnaga materjal saadi 1100°C juures kõige kõrgema antud töös kasutatud katalüsaatori kontsentratsiooni juures (S_A = 296 cm^2 g^{-1}). Nii XRD kui ka Raman analüüs näitavad, et kristalliidi suurus kasvab nii sünteesitemperatuuri tõustes kui ka katalüsaatori kontsentratsiooni suurenedes. Raman-spekrtite analüüs näitas, et 900°C juures sünteesitud süsinikmaterjalide struktuur on amorfne ka suuremate katalüsaatori kontsentratsioonide korral, kuigi XRD järgi kasvab Braggi 002 difraktsioonpiigi intensiivsus koos katalüsaatori kontsentratsiooni suurenemisega. Ülaltoodu põhjal võib väita, et Ni-Co-Fe katalüsaatori grafitiseeriv toime SiC korral avaldub märgatavalt 1000°C-1100°C juures, samas ei toimu veel neil temperatuuridel materjali grafitiseerumist ilma katalüütilise lisandita. Kuigi XRD spektritelt on näha, et tõusunurk 002 Braggi difraktsiooni piigi all on kõrgemate katalüsaatorite kontsentratsioonide ja 1100°C juures sünteesitud materjalidel praktiliselt olematu, mis viitab amorfse osa

puudumisele materjalis, siis Raman-spektritest ilmneb, et antud tingimuste juures pole amorfne osa veel materjalist täielikult kadunud.

Käesolevas uurimustöös tõestati, et on võimalik valmistada soovitud poorsuse ja grafiitsuse suhtega süsinikmaterjale varieerides sünteesi temperatuuri ja Co-Ni-Fe katasüsaatori kogust.

6 Summary

A number of carbide-derived carbon (CDC) samples were synthesized through the reaction between α-SiC and gaseous chlorine at temperatures 900, 1000 and 1100°C and by varying the amount of catalyst. The chlorides of Co (II), Ni (II) and Fe (III) were used as catalytic additives in a range of concentration of 0-15 % (wt). The structural differences of the obtained carbons were studied by low-temperature nitrogen adsorption, benzene adsorption, X-ray diffraction and Raman spectroscopy. Results showed that porosity, specific surface area and graphitization degree of the CDC materials is a function of chlorination temperature and catalyst concentration. The material with the largest specific surface area was synthesized without catalyst at 900°C and the material with the smallest specific surface area was obtained at 1100°C by using 15% (wt) of the catalyst. The Raman and XRD studies show that the size of the crystallite increases with the increase of both catalyst concentration and the temperature. Yet the changes in L_a values were rather small according to the I_D/I_G from Raman spectra. According to the Raman spectra, the bulk structure of α-SiC derived carbons made at 900°C is amorphous even in the catalytically made samples, which produce the well observed Bragg 002 diffraction peak in XRD spectra. It was also revealed that the Ni-Co-Fe catalyst significantly increases the structural order in the SiC derived carbon at 1000-1100°C. However, even though the angle of baseline under the 002 signal of carbon, made from SiC with high concentration of catalysts at 1100°C, closes to 0 degree, which indicates on the absence of amorphous phase in carbon, the XRD and Raman analyses both show that the disorder has not completely disappeared.

Finally, it may be concluded that the structural order, porosity and the relative amount of graphitic phase of α-SiC derived carbon can be well tuned by varying of chlorination temperature and amount of Ni-Co-Fe catalyst surface-contacted to silicon carbide.

Kasutatud kirjandus

1. Yushin, G., Nikitin, A., Gogotsi, Y. *Carbide-derived carbon. In Nanomaterials Handbook*, CRC Taylor&Francis, 2006, 239-273.
2. Mohun, W. A. *A novel amorphous carbon*. Proc. of the "4th Biennial Conference on Carbon", Pergamon, Oxford, 1959, 443-53
3. Mohun, W. A. Mineral active carbon and process for producing same. US patent No. 3,006,099, **1962**
4. Leis, J.; Perkson, A.; Arulepp, M.; Nigu, P.; Svensson, G. Catalytic effect of metals of the iron subgroup on the chlorination of titanium carbide to from nanostructural carbon. *Carbon* **2002**, *40*, 1559-1564.
5. Perkson, A.; Leis, J.; Arulepp, M.; Käärik, M.; Urbonaite, S.; Svensson, G. Barrel-like carbon nanoparticles from carbide by catalyst assisted chlorination. *Carbon* **2003**, *41*, 1729-1735.
6. Dimovski, S.; Nikitin, A.; Ye, H.; Gogotsi, Y. J. Synthesis of graphite by chlorination of iron carbide at moderate temperatures. *Material Chemistry* **2004**, *14*, 238 – 243.
7. Dash, K. R.; Nikitin, A.; Gogotsi, Y. Microporous carbon derived from boron carbide. *Microporous and Mesoporous Materials* **2004**, *72***,** 203 – 208.
8. Dash, K. R.; Yushin, G.; Gogotsi, Y. Synthesis, structure and porosity analysis of microporous and mesoporous carbon derived from zirconium carbide. *Microporous and Mesoporous Materials* **2005**, *86***,** 50-57.
9. Leis, J.; Perkson, A.; Arulepp, M.; Käärik, M.; Svensson, G. Carbon nanostructures produced by chlorinating aluminium carbide. *Carbon* **2001**, *39*, 2043-2048.
10. Gogotsi, Y.; Welz, S.; Ersoy, D. A.; McNallan, M. J. Conversion of silicon carbide to crystalline diamond-structured carbon at ambient pressure. *Nature* **2001**, *411*, 283 -287
11. Gogotsi, Y.; Nikitin, A.; Ye, H.; Zhou, W.; Fischer, J. E.; Yi, B.; *et al* Nanoporous carbide-derived carbon with tunable pore size. *Nature materials* **2003**, *2*, 591-594
12. Zheng, J.; Eckström, T. C.; Gordeev, S. K.; Jacob, M. Carbon with an onion-like structure obtained by chlorinating titanium carbide. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1039-1041

13. Welz, S.; Gogotsi, Y.; McNallan, M. Nucleation, growth, and graphitization of diamond nanocrystals during chlorination of carbides. *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 4207-4214
14. Leis, J.; Arulepp, M.; Lätt, M.; Kuura, H.; Kuura, A. A method for manufacturing the nanoporous SkeletonC material. US Patent Appl. 11/407,202, **2006**
15. Jänes, A.; Thomberg, T.; Lust, E. Synthesis and characterisation of nanoporous carbide-derived carbon by chlorination of vanadium carbide. *Carbon* **2007**, *45*, 2717-2722
16. Arulepp, M.; Leis, J. Nanostruktuurne süsinik – tuleviku energiakandja. *Keskkonnatehnika* **2006**, *8*, 26- 28.
17. Johansson, E.; Hjörvarsson, B.; Ekström, T.; Jacob, M. Hydrogen in carbon nanostructures. J. *Alloys Compd*. **2002**, *330-332*, 670 -675
18. Permann, L.; Lätt, M.; Leis, J.; Arulepp, M. Electrical double layer characteristics of nanoporous carbon derived from titanium carbide. *Electrochimica Acta* **2006**, *51*, 1274-1281
19. Arulepp, M.; Leis, J.; Lätt, M.; Miller,F.; Rumma, K.; Lust, E.; Burke, A. F. The advandsed carbide- derived carbon based supercapacitor *Journal of Power Sourses* **2006**, *162*, 1460-1466
20. Kotina, I. M.; Lebedev, M. V.; Ilves, A.G.; Patsekina, G. V.; Tuhkonen, L. M.; Goreev, S. K.; Yagovkina, M. A.; Ekström, T. Study of the lithium diffusion in nanoporous carbon materilas produced from carbides *Journal of Non-Crystalline* Solids. **2002**, *299-302*, 815-819.
21. Flandrois, S.; Simon, B. Carbon materials for lithium-ion rechargeable batteries. *Carbon* **1999**, *37*, 165- 180
22. Bondarenko, V. B.; Gabdullin, P. G.; Gnuchev, N. M.; Davydov, S. N.; Korablev, V. V.; Kravchik, A. E.; Sokolov, V.V. Emissivity of powders prepared from nanoporous carbon. *Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki* **2004**; *74*, 113-116 (in Russian)
23. Kim, J. M.; Moon, H. S.; Gabdullin, G. P.; Davydov, N. S.; Korablev, N. S..; Kravchik, E. A.; et al. Method of preparing a carbonaceous material for an emitter of an electron emission device. European Patent Appl. EP1916223

24. Obraztsov, A. N.; Zakhidov, A. Low-field electron emission from nano-carbons *Diamond and Related Materials* **2004**, *13*, 1044-1049
25. Inagaki, M. *New Carbons – control of structure and functions*, Elsevier, 2000, 1-29.
26. Cuesta, A.; Dhanelincourt, P.; Laureyns, J.; Martinez-Alonso, A.; Tascon, J. M. D. Comparative performance of X-ray diffraction and Raman microprobe techniques for the study of carbon materials. *Journal of Materials Chemistry* **1998**, *8*, 2875-28
27. Sharma, A.; Kyotani, T.; Tomita, A. Comparisison of structural parameters of PF carbon from XRD and HRTEM technique *Carbon* **2000**, *38*, 1977-1984
28. Zickler, G. A.; Smarsly, B.; Gierlinger, N.; Peterlik, H.; Paris O. A reconsideration of the relationship between the crystallite size L_a of carbons determined by X-ray diffraction and Raman spectroscopy. *Carbon* **2006**; *44*:3239-46
29. Kravchik, A.E.; Osmakov, A.S.; Avarbe, R.G. Paracrystalline and turbostratic carbon materials: structure analysis. *Zhurnal Prikladnoy Khimii* **1989**, *11*, 2430-2435 [in Russian]
30. Skury, A. L. D.; Bobrovnitchii, G. S.; Monteiro, S. N.; The graphitization process and the synthesis of diamonds from a C-Ni-Mn system. *Carbon* **2004**, *42*, 2369-2373
31. Liu, W. Q.; Ma, H. A.; Li, X. L.; Liang, Z. Z.; Liu, M. L.; Li, R.; Jia, X. P. Effect of Carbon Source with Different Graphitization Degrees on the Synthesis of Diamond *Chin. Phys. Lett*. **2007**, *24*, 1749-1752
32. Ferrari, A.C.; Robertson, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B* **2000**, *61*, 14095-14107.
33. Tuinstra, F.; Koening, J. L. Raman Spectrum of Graphite. *Chem. Phys.* **1970**, *53*, 1126-1130.
34. Ferrari, A. C. Raman spectroscopy of grapheme and graphite: disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications* **2007**, *143*, 47-57.
35. Urbonaite, S. *Synthesis and Characterisation of Carbide Derived Carbons*. Doctoral Thesis in Structural Chemistry at Stockholm University, Sweden, 2008
36. Urbonaite, S.; Washtmeister, S.; Mirguet, C.; Coronet, E.; Zou, W. Y.; Csillag, S.; Svensson, G. EELS studies of carbide derived carbons *Carbon* **2007**, *45*, 2047-2053

37. Condon, J. B. *Surface area and porosity determinations by physisorption*, Elsevier, 2006, 1-27
38. Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T. Reporting Physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the Determination of surface Area and Porosity (Recommendations 1984) *Pure & Appl. Chem*. **1985**, *57(4)*, 603-619
39. Rouquerol, J.; Roquerol, F.; Sing, K. *Absorption by powders and porous solid*. Academic press, 1998, 439-446.
40. Marsh, H.; Reinoso, F. R. *Activated carbon* Elsevier, 2006, 143-242
41. http://adsorption.org/awm/ads/t-plot.htm viimati uuendatud 05/04/2004
42. Jagiello, J.; Thommes, M. Comparison of DFT characterization methods based on N_2, Ar, CO_2 and H_2 adsorption applied to carbons with varios pore size distributions, *Carbon* **2004**, *42*, 1227-1232
43. Avila-Brande, D.; Katcho, N. A.; Urones-garrote, E.; Gomez-Herrero, A.; Landa-Canovas, A. R.; Otero-Diaz, L. C. Nano-structured carbon obtained by chlorination of NbC *Carbon* **2006**, *44*, 753-761
44. Urbonaite, S.; Juarez Galan, J. M.; Leis, J.; Rodriques-Reinoso, F.; Svensson, G. Porosity development along the synthesis of carbons from metal carbides *Microporous and Mesoporous Materialt*, **2007**, alates 04.11.2007 saadaval veebist, http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.10.046
45. Olivier, J.P. Modeling Physical Adsorptin on Porous and Nonporous Solids Using Density Functional Theory *Journal of Porous Materials* **1995**, *2*, 9-17
46. El-Merraoui, M.; Aoshima, M.; Kaneko, K. Micropore Size Distribution of Activated Carbon Fiber Using the Density Functional Theory and Other Methods *Langmuir* **2000**, *16*, 4300-4304
47. Journet, C.; Bernier, P. Production of carbon nanotubes. *Appl. Phys*. **1998**, *A 67*, 1-9
48. Harris, P. J. H. *Carbon nanotubes and related structures*. Cambridge University Press, 1999, 16-60
49. Bernholc, J.; Brabec, C.; Buongiorno Nardelli, M.; Maiti, A.; Roland, C.; Yakobson, B. I. Theory of growth and mechanical properties of nanotubes. *Appl. Phys*. **1998**, *A 67*, 39-46

50. Gavillet, J.; Loiseau, A.; Ducastelle, F.; Thair, S.; et al Microscopic mechanisms for the catalyst assisted growth of single-wall carbon nanotubes. *Carbon* **2002**, *40*, 1649-1663
51. Anderson, P. E.; Rodriguez, N. M *Effect of catalyst supports in the synthesis of graphite nanostructures* Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 593, 2000, 45-50
52. Harris, P. J. H. *Carbon nanotubes and related structures*. Cambridge University Press, 1999, 186-212
53. Yamazaki, Y. Surface graphitized carbon material and process for producing the same. US Patent No 6,022,518, **2000**
54. Ordas, N.; Garcia-Rosales, C.; Lindig, S.; Balden, M.; Wang, H. Effect of Catalytic Graphitation on the thermo-Mechanical Properties of Isotropic Graphite Doped with Metallic Carbides *Physica Sctipta* **2004**, *T111*, 190-194
55. Gorbunov, A.; Jost, O.; Pompe, W.; Graft, A. Solid-liquid-solid growth mechanism of single-wall carbon nanotubes *Carbon* **2002**, *40*, 113-118
56. Leis, J.; Käärik, M.; Arulepp, M.; Kuura, H.; Lätt, M.; Kuura, A. Meetod modifitseeritud mikrostruktuuriga süsinikkomposiitmaterjali valmistamiseks ning selliselt valmistatud süsinikkomposiitmaterjal. Eesti Patendi taotlus Nr. P200800008

Tänusõnad

Antud magistritöö praktiline osa valmis Tartu Tehnoloogiad OÜ-s. Aitäh kõigile kolleegidele Tartu Tehnoloogiates, kes olid abiks proovide ettevalmistamisel ja mõõtmisel. Suur tänu minu juhendajatele Jaan Leisile ja Mati Karelsonile, kelle nõuanneteta poleks see töö valminud. Aitäh ka Martti Pärsile ja Ahti Niiliskile kes abistasid mind Raman spektroskoopia mõõtmiste läbiviimisel. Sooviksin tänada ka oma sõpru ja eriti oma perekonda, kes olid suureks abiks selle töö valmimisel.

Publikatsioonide loetelu

1. Leis, J.; Perkson, A.; Arulepp, M.; **Käärik, M.**; Svensson, G. Carbon nanostructures produced by chlorinating aluminium carbide. *Carbon* 2001, *39*, 2043-2048
2. Perkson, A.; Leis, J.; Arulepp, M.; **Käärik, M**.; Urbonaite, S.; Svensson, G. Barrel-like carbon nanoparticles from carbide by catalyst assisted chlorination. *Carbon* 2003, 41, 1729-1735
3. Leis, J.; **Käärik, M**.; Arulepp, M.; Kuura, H.; Lätt, M.; Kuura, A. Meetod modifitseeritud mikrostruktuuriga süsinikkomposiitmaterjali valmistamiseks ning selliselt valmistatud süsinikkomposiitmaterjal. Eesti Patendi taotlus Nr. P200800008
4. **Käärik, M**.; Kuura, H.; Lätt, M.; Arulepp, M.; Perkson, A.; Leis, J. Katalüsaatorite toime mõnede karbiidsete süsinikmaterjalide mikrostruktuurile. Stendiettekanne konverentsil „XXX Eesti Keemiapäevad“ Tartu, 2007, P-30
5. Lätt, M.; **Käärik, M**.; Permann, L.;Kuura, H.; Leis, J Arulepp, M. A Structural Influence on the EDL Characteristics of Al_4C_3 Derived Carbon. Stendiettekanne konverentsil „5th Baltic Conference on Electrochemistry“, Tartu, 2008, P-26
6. **Käärik, M.;** Arulepp, M.; Karelson, M.; Leis, J. The effect of graphitization catalyst on the structure and porosity of SiC derived carbons. *Submitted*