

Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut, 2016. aasta teadus- ja arendustegevuse aruanne

Department of Materials and Environmental Technology
Malle Krunks, malle.krunks@ttu.ee, +372 620 3363

1. Keemiliste kiletehnoloogiate uurimisrühm

Thin Film Chemical Technologies

Juht: **Malle Krunks**, juhtivteadur, Keemiliste kiletehnoloogiate teaduslaboratoorium

Liikmed:

Ilona Oja Acik, vanemteadur, Keemiliste kiletehnoloogiate teaduslaboratoorium

Arvo Mere, vanemteadur, Keemiliste kiletehnoloogiate teaduslaboratoorium

Atanas Katerski, teadur, Keemiliste kiletehnoloogiate teaduslaboratoorium

Tatjana Dedova, teadur, Keemiliste kiletehnoloogiate teaduslaboratoorium

Erki Kärber, teadur, Keemiliste kiletehnoloogiate teaduslaboratoorium

Natalia Maticiuc, teadur, Keemiliste kiletehnoloogiate teaduslaboratoorium

Jaan Hiie, vaneminsener, Keemiliste kiletehnoloogiate teaduslaboratoorium

Nicolae Spalatu, nooremteadur, Keemiliste kiletehnoloogiate teaduslaboratoorium, doktorant

Merike Kriisa, nooremteadur, Keemiliste kiletehnoloogiate teaduslaboratoorium, doktorant

Svetlana Polivtseva, doktorant

Inga Gromõko, doktorant

Ibrahim Dündar, magistrant, doktorant-nooremteadur

Abayomi Oluwabi, magistrant, doktorant-nooremteadur

Wangjun Yang, magistrant

Jako Siim Eensalu, magistrant

Marvin Üürike, magistrant

Aleksei Golland, magistrant

Stephen Ikechukwu Okpara, magistrant

Jude Awele Okolie, magistrant

Kirill Balmassov, magistrant

Teadustöö ülevaade

Uurimisvaldkond – materjaliteadus.

T&A temaatika - õhukesed kiled ja nanomaterjalid keemilistel meetoditel uue põlvkonna päikesepatareide, elektroonika seadiste ja sensorite valmistamiseks, ning keskkonnakaitseliseks otstarbeks

T&A ühiskondlik mõjukus – materjalide arendus jätkusuutliku päikeseenergeetika ja elektroonika seadiste, ning keskkonnakaitselisteks rakendusteks keemiliste meetoditega. Eesmärk odavus ja lihtsus, automatiseeritud masstootmisele üleviimiseks sobivate tehnoloogiate arendus.

Uuriti Sb_2S_3 kihi valmistamist pihustusmeetodil õhu keskkonnas, uurimistöö tulemusena leiti tehnoloogilised tingimused, mis võimaldavad valmistada ühefaasilist Sb_2S_3 kihti, eksperimentaalselt tõestati pihustusmeetodil valmistatud materjali võimekus töötada absorberkihina hübriidses päikesepatareis. Jätkub uurimistöö Sb_2S_3 absorberkihi rakendamiseks eta-tüüpi päikesepatareides.

Uuriti SnS absorberkihi valmistamist kasutades uudse väävlilise allikana *L-cysteine*, mis on vähem toksiline kui klassikaliselt kasutatav tiokarbamiid ning efektiivse keelistajana võimaldab kasutada vähemhappelisi pihustuslahuseid. Uurimistöö tulemusena leiti, et vaatamata asjaolule, et pihustamiseks saab kasutada väiksema happesusega vesilahused ja pihustatud kilede faasikoostis ja struktuur on sarnased kiledele, millised on valmistatud tiokarbamiidse ligandiga lahustest, kaasneb *L-cysteine* kasutamisega kõrgem orgaaniliste produktide sisaldus kiles mis omakorda sunnib rakendama kõrgemaid

sadestustemperatuure neist vabanemiseks. Jätkub uurimistöö SnS kilede omaduste parendamiseks rakendades termilisi järeltötlusi erinevates keskkondades.

Uuriti mitmeetapilise termilise järeltötluse mõju CdS ja CdTe kilede struktuursetele, optilistele ja elektrilistele omadustele, ning CdS/CdTe päikesepatarei väljundparameetritele. Katseandmete põhjal selgitati välja termiliste tötluste füüsiko-keemiline mehhanism CdTe kiledes.

Uuriti Zr-ga legerimise mõju pihustusmeetodil valmistatud TiO₂ kilede omadustele. Mõõtmiste tulemused näitasid, et Zr-ga legerimine stabiliseerib anatasi faasi, vähendab ligi kuus korda kile pinnakaredust ja tõstab neli korda dielektrilise konstandi väärtust. Töö tulemustest järeldus, et pihustusmeetod võimaldab valmistada dielektrilisi kihte, milliseid sobib kasutada õhukesekileliste elektroonikaseadiste, näiteks TFT-de valmistamiseks.

Jätkusid uurimistööd erinevatel meetoditel valmistatud ZnO nanostruktuuride märguvuse ja fotokatalüütiliste omaduste uurimise alal, ning plasmonefekti tekitamises ALD-TiO₂ kiledes rakendades pihustusmeetodil valmistatud Au nanoosakesi.

The formation of Sb₂S₃ layer by chemical spray pyrolysis method in air was studied. Based on this research, the technological conditions, enabling to deposit single phase Sb₂S₃ layer, were determined.

The capability to apply sprayed Sb₂S₃ layer as an absorber layer in hybrid solar cells was proved experimentally. Further studies are focused on application of Sb₂S₃ absorber layer in eta solar cells.

We studied the formation of SnS absorber layer by the chemical spray pyrolysis method using aqueous solutions containing L-cysteine as a novel sulphur source instead of commonly used thiourea. Use of L-cysteine as sulphur source allows using of less acidic aqueous spray solutions. It was found that SnS films deposited from solution containing L-cysteine as sulphur-source indicate phase composition and structure similar to SnS films deposited from thiourea as sulphur source. However, SnS films sprayed from L-cysteine solution contain higher amount of organic residues, indicating that higher deposition temperatures are necessary to remove organic residues from the film. Studies on effect of post-deposition thermal treatments on properties of SnS thin films are in progress.

The effects of the multi-step post-deposition thermal treatments on the structural, optical and electrical properties of CdS and CdTe thin films and out-put characteristics of CdS/CdTe solar cells have been elicited. Based on this research the physicochemical mechanism of thermal treatments and chlorine doping in CdTe films was proposed.

The effect of Zr doping on the properties of TiO₂ films deposited by chemical spray pyrolysis was studied. It was found that, Zr-doping stabilised the anatase phase, decreased 6 times the rms roughness and increased 4 times the dielectric constant of the film compared to undoped TiO₂. The studies showed that the chemical spray pyrolysis method is suitable for fabrication of dielectric films, which are applicable in thin film electronic devices, for example in TFT devices.

The studies on wetting and photocatalytic properties of ZnO nanostructures obtained by different methods are in progress. It has been proved that Au nanoparticles made by CSP method are effective to cause plasmon resonance effect in ALD-TiO₂ films.

Loetelu uurimisrühma liikmete aruandeaastal juhitud olulisematest projektidest/lepingutest

- IUT19-4 "Õhukesed kiled ja nanomaterjalid keemilistel vedeliksadestusmeetoditel uue põlvkonna fotovoltseadistele (1.01.2014–31.12.2019)", projektijuht M. Krunks
- TK141 "Uudsed materjalid ja kõrgtehnoloogilised seadmed energia salvestamise ja muundamise süsteemidele (1.01.2016–1.03.2023)", uurimisgrupi juht M. Krunks
- DAR16030 „Funktsionaalsete materjalide ja tehnoloogiate doktorikool, FMDTK“, projektijuht TTÜ-s I. Oja Acik
- ASTRA 5.1 Õppetaristu Keemia- ja materjalitehnoloogia teaduskonnas (2016), projektijuht M. Krunks
- ASTRA 5.7 Teadustaristu Keemia- ja materjalitehnoloogia teaduskonnas (2016), projektijuht M. Krunks

Uurimisrühma liikmete koostöö teiste TA asutuste ja ettevõtetega (sh välisriikidest) ;

Koostöö:

Tartu Ülikool, Füüsikainstituut, materjalide füüsikaliste omaduste uurimise ja pinnaresonantsefekti tekitamise alal ALD sadestatud materjalides (J. Aarik, K. Kukli, A. Tamm); TTÜ, anorgaaniliste materjalide teaduslaboriga (K. Tõnsuaadu) termoanalüütika alal ja TTÜ Keemiatehnika instituudiga (D. Klauson, M.

Krichevskaya, N. Pronina) materjalide fotokatalüütiliste omaduste uurimise alal; optoelektronsete materjalide teaduslabor (V. Mikli) materjalide SEM uuringute alal, TTÜ Materjalitehnika instituut (J. Kübarsepp) materjalide karakteriseerimise alal (XRD); TTÜ Keemiainstituut (M. Koel) materjalide karakteriseerimise alal (XRD).

Firmad: Crystalsol OÜ ning Skeleton Technologies - materjalide karakteriseerimise alal.

Väliskoostöö:

Department of Materials and Interfaces, Weizmann Institute of Science, Israel (G. Hodes) hübriidsete päikesepatareide materjalide alal;

Moldaavia Riiklik Ülikool (I. Caraman, M. Caraman, L. Leontie) päikesepatareide materjalide arenduse alal;

Universite Grenoble Alpes, Prantsusmaa (R. Parize, V. Consonni, L. Rapenne) hübriidsete päikesepatareide valmistamise ja karakteriseerimise alal;

Nova Universidade de Lisboa, Portugal (L. Pereira, V. Khranovskyy) TFT-de arenduse alal.

3 olulisemat aruandeaastal ilmunud artiklit

1. E. Kärber, A. Katerski, I. Oja Acik, A. Mere, V. Mikli, M. Krunks. Sb₂S₃ Grown by Ultrasonic Spray Pyrolysis, and Implementation in a Hybrid Solar Cell, Beilstein J. Nanotechnology, 7 (2016)1662-1673.
2. A. Juma, I. Oja Acik, A.T. Oluwabi, A. Mere, V. Mikli, M. Danilson, M. Krunks. Zirconium doped TiO₂ films deposited by chemical spray pyrolysis. Applied Surface Science 387 (2016) 539–545.
3. S. Polivtseva, I. Oja Acik, A. Katerski, A. Mere, V. Mikli, M. Krunks. Tin sulfide films by spray pyrolysis technique using L-cysteine as a novel sulfur source. Physica Status solidi c, 2016, 13 (1), 18-23.

Uurimisgrupis osalenud järel doktorite ning TTÜ-st järel doktorantuuri suundunud uurimisgrupi töötajate loetelu

Järel doktorantuuri suundus uurimisgrupi liige teadur Erki Kärber, USA, University of Nevada, Las Vegas (UNLV), Department of Chemistry and Biochemistry, Heske Research Group. Ajavahemik 1.11.2016-30.11.2017, rahastaja BAFF.

Loetelu uurimisgrupi liikmetest, kes on riiklike T&A-ga seotud otsustuskogude liikmed

M. Krunks, juhtivteadur, Eesti Teaduste Akadeemia L'Oreal Baltic For Women in Science Fellowship Programme, hindamiskomisjoni liige

Rahvusvahelistumine ja mobiilsus

Uurimisgrupi liikmed osalesid viiel rahvusvahelisel konverentsil 9 ettekandega, sh 1 kutsutud ettekanne.

Väliskülalised TTÜ-s:

Prof. Dr. Ali GÜNGÖR, Bahcesehir University (BAU), Türgi, 2 nädalat

Prof. Gary Hodes, Weizmann Institute of Science, Israel, 1 nädal

Doktorant Romain Parize ja professor Estelle Appert, Universite Grenoble Alpes, Prantsusmaa; 10 päeva

Doktorant Acelya Atalay, Istanbul Technical University, 3 kuud.

TTÜ-st välislaboris:

Doktorant Inga Gromöko - Universite Grenoble Alpes, Prantsusmaa;

Teadur Erki Kärber - Universite Grenoble Alpes, Prantsusmaa;

Juhtivteadur Malle Krunks – Nova Universidade de Lisboa, Portugal.

Loetelu uurimisgrupi liikmetest, kes on välisriikide akadeemiate ja/või muude oluliste T&A-ga seotud välisorganisatsioonide liikmed

M.Krunks, juhtivteadur, Rahvusvahelise termilise analüüsi ja kalorimeetria konföderatsiooni (ICTAC) liige; Ajakirja „Materials Science in Semiconductor Processing“ toimetuskolleegiumi liige; Israeli Teadusfond, ekspert; Läti Teadusfond, ekspert.

Muu informatsioon aruandeaasta T&A tegevuse kohta,

16.03.2016 anti välja kaitsedokumendid patenditaotlusele „Päikesepatarei ZnO nanovarraste baasil“ järgnevalt: Euroopa Liit, EP2174352B1; Suurbritannia ja Põhja-Iiri Ühendkuningriik GB-EP2174352B1; Prantsuse Vabariik FR- EP2174352B1 ja Saksamaa Liitvabariik DE- EP2174352B1.

2. Anorgaaniliste materjalide teaduslabor Laboratory of Inorganic Materials

Juht: **Andres Triikkel**, professor/vanemteadur

Liikmed:

Tiit Kaljuvee – vanemteadur, Anorgaaniliste materjalide teaduslabor

Juha Kallas – vanemteadur, Anorgaaniliste materjalide teaduslabor

Rein Kuusik – vanemteadur, Anorgaaniliste materjalide teaduslabor

Andres Triikkel – vanemteadur/professor, Anorgaaniliste materjalide teaduslabor

Kaia Tõnsuaadu – vanemteadur, Anorgaaniliste materjalide teaduslabor

Mai Uibu – vanemteadur, Anorgaaniliste materjalide teaduslabor

Jekaterina Jefimova – teadur (tööleping lõppes 31.12.2016), Anorgaaniliste materjalide teaduslabor

Olga Velts-Jänes – teadur (tööleping peatatud), Anorgaaniliste materjalide teaduslabor

Marve Einard – keemiainsener, Anorgaaniliste materjalide teaduslabor

Kadriann Tamm – teadur, doktorant, Anorgaaniliste materjalide teaduslabor

Can Rüstü Yörük – insener, doktorant, Anorgaaniliste materjalide teaduslabor

Regiina Viires – laborant, magistrant, Anorgaaniliste materjalide teaduslabor

Teadustöö ülevaade

Laboratooriumi teadustöö on suunatud jäätmete käitlusele valdavalt põlevkiviga seotud tööstuses – põlevkivituha kasutamisele ja kasvuhoonegaaside emissiooni piiramisele eesmärgiga selgitada keemilis-tehnoloogilised alusteadmised sellega seotud protsessidest komplekssetes mineraalorgaanilistes lahustepõhistes või gaas - tahke süsteemides. Uurimissuunad on seotud erinevate tööstusjäätmete taaskasutusega tarduv- ja täitematerjalide saamiseks, põlevkivituhatuha kasutamisega fosfori sorbendina ja apatiitide keemiaga, põlevkivi hapnikus-põletamisega jt. termiliste protsessidega, võimaldades jõuda teostatavate, keskkonnasõbralike, optimeeritud rakendusteni nii eksperimentaalsel teel kui matemaatilise modelleerimise abil, üldistades saadud uudsed teadmised.

Research of the laboratory at current period is focused on waste management, mainly, in oil shale industry – to reuse oil shale ash and diminish GHG emissions with the aim to clarify chemical-technological fundamentals of the processes in the complex mineral-organic aqueous or gas – solid systems. Research directions are focused to the development of filling and curing materials, using ash as phosphorus sorbent together with extended chemistry of apatites, oil shale or semicoke oxy-combustion and other thermal processes, enabling to reach to feasible, environmentally sound, optimized applications using experimental research together with mathematical modelling, and generalize the novel know-how obtained.

Uurimisgrupi aruandeaastal saadud kõige olulisemad teadustulemused

Anorgaaniliste materjalide teaduslaboratooriumi 2016. aasta teadustöö tulemustena töötati välja meetodika, mille alusel saab simuleerida tuhaväljadel toimuvaid protsesse eesmärgiga projekteerida leostusreaktor sadestatud kaltsiumkarbonaadi tootmiseks lähtuvalt eri tüüpi põlevkivijäätmete leostuskineetikast ning selgitati kohalike tööstusheitmete kasutatavust ehituslike täitematerjalide saamiseks koos kaasneva CO₂ sidumisega. Kirjeldati protsesse, mis toimuvad apatiidil L-Ser või L-O-PSer lahustes sõltuvalt lahuse pH väärtusest ning aminohapete dissotsiatsiooniproduktidest. Iseloomustati vaskioonide suhtelist lahustuvust Cu(2+) asendusega apatiidist, vastavate komplekside teket, ning näidati asenduste ulatuse mõju L-Ser ja L-O-PSer adsorptsioonile. Jätkati erinevate põlevkivide hapnikus-põletamise seaduspärasuste selgitamist ning kirjeldati modelleerimise teel gaasiliste produktide ning tuhade tasakaalsed koostised ja vood, tuues sisse täiendavad tahke faasi reaktsioonid. Arvutati

vastavad soojuskoormused eri režiimidel (kuiv ja märg tsirkulatsioon). Uuriti CO₂ sidumist erinevate dolomiidiproovidega nn. CO₂ tsüklilise sidumise protsessis ning alustati protsessi mudelite koostamisega. Näidati põlevkivituhkade granuleeritavus ning tehti kindlaks tuha ning granulaadi eel- ja järeltöötlusprotsessi vajalikud tehnoloogilised parameetrid, mis võimaldaksid reguleerida ja kontrollida tuhakomponentide väljaleostumise kiirusi muldades, pikendada nende neutraliseerivat toimet, vääristada granulaati taimedele vajalike toiteelementidega ning vähendada-elimineerida põhja- ja pinnavete reostust.

On the basis of the research in the Laboratory of Inorganic Materials in 2016 a method for simulating the leaching streams from ash fields and leaching behaviour of various types of oil shale residue was developed to design leaching reactor for getting precipitated calcium carbonate. Possibilities of producing light-weight aggregates from local industrial residues together with CO₂ abatement were clarified. It was shown that the processes taking place in the L-Ser or L-O-PSer solution at apatite depend strongly on the solution pH and respective amino acid ionic states. The relative release of Cu(2+) ions from Cu substituted apatite in both AA solutions, the formation of respective complexes and the effect of Cu substitution level on L-Ser and L-O-PSer adsorption was clarified. Oxy-combustion studies of oil shale were continued. Equilibrium composition and flows of gaseous and solid products were described by modelling, widening the list of possible solid phase reactions. Heat duties were calculated for different process regimes (dry and wet circulation). The process of CO₂ binding by dolomite samples was studied in Ca-looping and process modelling was started. It was proven that different oil shale ashes can be granulated and required process parameters were determined in order to regulate the leachability of ash components in soils, to extend and optimize their neutralizing impact, to benefit granulated products with different plant nutrients and to diminish probable contamination of subsoil water and water-bodies.

Loetelu uurimisrühma liikmete aruandeaastal juhitud olulisematest projektidest/lepingutest

- IUT3319 – Multikomponentsete mineraal-orgaaniliste süsteemide käitlemise alused: keemia, modelleerimine ja kestlik kasutus; Fundamentals of multicomponent mineral-organic systems: Chemistry, modeling and sustainable processing (Andres Trikkel)
- Lepinguline uurimistö Lep12115 ja Lep12115/2 "Põlevkivi termooksüdatsioon - hapnikus-õõletamise alusnähtused 2" (Andres Trikkel)
- Lepinguline uurimistö Lep12116/2 "Granuleeritud põlevkivituhk lubiväetisena-saamine ja iseloomustamine" (Tiit Kaljuvee)
- KIK17083 "Uuring tööstusjäätmetest ehituslike täitematerjalide saamiseks koos CO₂ sidumisega (21.12.2016–1.06.2018)" (Mai Uibu)

Uurimisrühma liikmete koostöö teiste TA asutuste ja ettevõtetega (sh välisriikidest) ;

Põlevkivi ja taastuvkütuste teaduslaboratoorium; Polümeermaterjalide instituut; Materjaliuuringute teaduskeskus; Materjaliteaduse instituut ; Keemiliste kiletehnoloogiate teaduslaboratoorium; Ehitustootluse instituut; Ehitusmaterjalide teadus- ja katselaboratoorium; TTÜ Geoloogia instituut; Soojustehnika instituut; Keemiainstituut;

Eesti Energia AS; Tartu Ülikooli Füüsika Instituut; Tartu Ülikool; Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instituut; Eesti Maaviljeluse Instituut;

Aalto Ülikool; Pariisi Pierre ja Marie Curie nimeline Ülikool; Institute of Mineralogy and Crystallography, Bulgarian Academy of Science; Constantine the Philosopher University in Nitra, Slovakia; Rijnsburger Holding BV; Crystasol OÜ; Skeleton Technologies; Carbon 8; Greenwich University.

3 olulisemat aruandeaastal ilmunud artiklit

1. Uibu, Mai; Somelar, Peeter; Raado, Lembi-Merike; Irha, Natalja; Hain, Tiina; Koroljova, Arina; Kuusik, Rein (2016). Oil shale ash based backfilling concrete – Strength development, mineral transformations and leachability. *Construction and Building Materials*, 102 (1), 620–630, 10.1016/j.conbuildmat.2015.10.197.
2. Tõnsuaadu, K.; Bogdanoviciene, I.; Traksmäa, R. (2016). Purity test of precipitated apatites by TG/DTA/EGA–MS. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 124 (2), 1–7, 10.1007/s10973-016-5447-1.

3. Yörük, C. R.; Trikkel, A.; Kuusik, R. (2016). Prediction of Flue Gas Composition and Comparative Overall Process Evaluation for Air and Oxyfuel Combustion of Estonian Oil Shale, Using Aspen Plus Process Simulation. *Energy & Fuels*, 1–8, 10.1021/acs.energyfuels.6b00022.

Loetelu uurimisgrupi liikmetest, kes on riiklike T&A-ga seotud otsustuskogude liikmed

Kuusik Rein, v.teadur – EV Riikliku Üliõpilastööde konkursitööde hindaja

Loetelu uurimisgrupi liikmetest, kes on välisriikide akadeemiate ja/või muude oluliste T&A-ga seotud välisorganisatsioonide liikmed

Juha Kallas, v.teadur, International Ozone Association, programmkomitee liige;

European-African-Australian Group, programmkomitee liige

Rein Kuusik, v.teadur, Rahvusvahelise võrgustiku GlobalTraPs (Global Transdisciplinary Process For Sustainable Phosphorus Management) TTÜ koordinaator

Kaia Tõnsuaadu, v.teadur, Läti teadusnõukogu projektide hindamiseksperit

Tiit Kaljuvee, v.teadur, Ajakirja *JTAC* piirkondlik toimetaja, Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry organiseerimiskomitee liige; Shota Rustaveli (Georgia) Rahvusliku Teadusfondi grandiprojektide hindamiseksperit; ICTAC (International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry) liige;

Andres Trikkel, v.teadur, *IGIP* (International Society for Engineering Education and Modern Engineering Pedagogy) liige;

Mai Uibu, v.teadur, Rumeenia Rahvusliku Teadusfondi (UEFISCDI - The Executive Agency for Higher Education, Research, Development and Innovation Funding) grandiprojektide hindamiseksperit

Mihkel Veiderma, emeriitprofessor, Soome Tehnikateaduste Akadeemia välisliige, Soome Keemikute Seltsi kirjavahetajaliige;

Rahvusvahelistumine ja mobiilsus

Osalemine 7 rahvusvahelisel ja 3 siseriiklikul konverentsil ettekannetega. Kolm välislähetust rahvusvahelise koostöö raames.

Väliskülalised: Ron Zevenhoven, PhD, ChemEng, professor Åbo Akademi, Faculty for Science and Technology, Thermal and Flow Engineering Lab

Mikä Järvinen, PhD, Academy of Finland Research Fellow and Professor (fixed term), Lappeenranta University, Dept. of Mechanical Engineering

Juhendamised

Kaitstud doktoritööd

Kadriann Tamm – Leaching of the Water-Soluble Calcium Components of Oil Shale Wastes (Veeslahustuvate kaltsiumiühendite leostumine põlevkivijäätmetest). Juhendajad Rein Kuusik, Mai Uibu, Juha Kallas.

Can Rüstü Yörük – Experimental and Modeling Studies of Oil Shale Oxy-fuel Combustion (Põlevkivi hapnikus-põletamise eksperimentaalne uurimine ja modelleerimine). Juhendajad Andres Trikkel, Rein Kuusik.

4. Keskkonnatehnoloogia teaduslabor Laboratory of Environmental Technology

Juht: **Marina Trapido**, professor, Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

Liikmed:

Anna Goi, vanemteadur, Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

Deniss Klauson, vanemteadur, Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

Niina Dulova, vanemteadur, Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

Marina Kritševskaja, vanemteadur, Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

Marika Viisimaa, teadur, Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

Juri Bolobajev, teadur, Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

Eneliis Kattel, doktorant, Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut
 Natalja Pronina, nooremteadur, doktorant, Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut
 Kristi Auger, magistrant
 Valeria Budarova, magistrant
 Jaagup Pihu, magistrant
 Maarja Kask, magistrant
 Silvia Kimmel, magistrant
 Anett Esnar, magistrant
 Angelina Prokofjeva, magistrant
 Anna Jurtsevitš, magistrant
 Balpreet Kaur, magistrant
 Maarja Sammelselg, magistrant
 Yuan Liang, magistrant
 Liina Kuntus, magistrant
 Merylin Kurst, magistrant
 Olufemi Abraham Ojedokun, magistrant

Teadustöö ülevaade

2016. aastal jätkus uurimustöö süvaoksüdatsioonitehnoloogiate kasutusala laiendamiseks esilekerkivate saaste- ja mikrosaasteainete ärastamisel väliskeskkonnast. Integreeriti sonolüüsi vesinikperoksiidi oksüdatsiooniprotsessiga klorofeeni lagundamiseks ning saadud andmete põhjal pakuti välja võimalik lagundamismehhanism. Uuriti kombineeritud oksüdatsioonimeetodit, mis koosnes fotokatalüütilisest oksüdatsioonist ning sellele järgnevast aeroobsest bioloogilisest töötlustest. Optimeeriti mitmeseksioonilise pidevas režiimis töötava fotokatalüütilise reaktori töötingimusi. Jätkus töö erinevate ZnO baasil sünteesitud õhukesekileliste materjalide fotokatalüütilise toime uurimiseks antibiootikumide lagundamisel väiksemamõdulises UV-LED-iga varustatud reaktoris. Jätkati kunstlike magusainete lagundamise uurimist erinevates vesikeskkondades UVA-kiirgusega aktiveeritud süsteemides. Uuriti beetalaktaam-antibiootikumi, amoksitsilliini, lagundamist erinevates vesikeskkondades (ülipuhas vesi, joogivesi, põhjavesi, heitvesi) foto-aktiveeritud H_2O_2 ja $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ süsteemidega. Uuringute tulemused on teoreetiliseks aluseks nende tehnoloogiate juurutamisel mikrosaasteainete kõrvaldamiseks. VillageWaters projektis töötatakse välja kulutõhus ja keskkonnasõbralik reovee puhastamise lahendus toitainete koormuse vähendamiseks hajaasustusalade majapidamistest, mis on saastekoormuse vähendamiseks Eesti maapiirkondades väga oluline.

In 2016 the research continued on extending advanced oxidation technologies (AOTs) application to environment protection from priority pollutants and emerging micropollutants. The degradation of chlorophene was studied in ultrasound – hydrogen peroxide integrated oxidation system and the mechanism of the degradation was proposed. The combined system including photocatalytic oxidation and following aerobic biological treatment was studied. The operation conditions of multi-section plug-flow photocatalytic reactor were optimized. The study on the photocatalytic performance of ZnO-based thin films in the oxidation of antibiotics in a small lab-scale reactor equipped with UV-LED was continued. A study on the degradation of artificial sweeteners in difference matrices by UVA-radiation activated systems was carry. The degradation of β -lactam antibiotic amoxicillin by photo-activated H_2O_2 and $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ systems in different water matrices (ultrapure water, potable water, groundwater, surface water) was studied. The outcome of the research will provide the scientific basis and recommendations for AOPs implementation for micropollutants' control. In VillageWaters project a cost-effective and environmentally friendly wastewater treatment solution to reduce the nutrient load from the scattered dwelling households is developed that is of high importance for pollution load reduction in Estonian rural areas.

Aruandeaastal saadud kõige olulisemad teadustulemused

Sonolüüsi integreerimine vesinikperoksiidi oksüdatsiooniprotsessiga osutus efektiivseks mikrosaasteainete lagundamisel.

Fotokatalüütilisel oksüdatsioonil, kus toimus katalüsaatori desaktiveerumine leiti tingimusi, mis lubasid mitmekordselt lühendada katalüsaatori aktiivsuse taastamisega.

Foto-aktiveeritud persulfaadi süsteem osutus tõhusaks beetalaktaam-antibiootikumi lagundamiseks

erinevates looduslikes ja tööstuslikes vesikeskkondades.

Process integration by the joint application of ultrasound and hydrogen peroxide was found to be an effective option for degradation of micropollutants.

Specific process conditions accelerating the restoration of photocatalytic activity of the catalyst in case of its deactivation were found.

Photo-activated persulfate system proved effective for beta-lactam antibiotic degradation in different natural and industrial water matrices.

Loetelu uurimisrühma liikmete aruandeaastal juhitud olulisematest projektidest/lepingutest

- Hajaasustusalade reostuskoormuse vähendamine - Läänemere piirkonna külad pilootobjektidena (VIR16015; Interreg Baltic Sea Region, EL struktuurifondid (ERDF)); juht vanemteadur Niina Dulova
- Keemiatehnikapõhine lähenemisviis prioriteetsete saasteainete ja uute esilekerkivate mikrosasteainete kõrvaldamisele veest/reoveest ja pinnasest: täiustatud oksüdatsioonitehnoloogiate kasutamine ja optimeerimine (IUT107); juht professor Marina Trapido

Koostöö teiste TA asutuste ja ettevõtetega (sh välisriikidest)

Uurimisgrupil on väljakujunenud sidemed ülikoolidega Soomes, Poolas, Saksamaal, Ukrainas, Türgis, Hiinas ja USAs. Tänu sellele toimub informatsiooni vahetus, lühiajalised ning pikemaajalised üliõpilaste ning doktorantide stažeerimised. Koostöö raames avaldati ühisartikleid fotokatalüüsi valdkonnas. Tihedam koostöö fotokatalüütiliste protsesside uurimisel toimub ülikoolidega Hiinas (South China University of Technology) ja Saksamaal (Clausthal Technical University). Süvaoksüdatsiooniprotsesside uurimisel on meie põhilisteks partneriteks Poola (Adam Mickiewicz University), Soome (Lappeenranta University of Technology ja University of Eastern Finland) ning Taani (Technical University of Denmark) ülikoolid ning teadusasutused Hispaanias (Spanish Applied Research Centre (CARTIF)) ja Soomes (Natural Resources Institute Finland (LUKE)). Saastatud pinnaste taastamise valdkonnas toimub koostöö Ukraina (Lviv Polytechnic National University) ning Türki (Bogazici University) teadlastega. Eestis toimub tihedam koostöö Tartu Ülikooliga reovete kombineeritud skeemide väljatöötamisel ning Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instituudi teadlastega toksikoloogia valdkonnas ja Tartu Ülikooli Füüsika Instituudiga veekäitlusjaamade radioaktiivsete jäätmete töötlusmeetodite väljatöötamisel. Viimase teema puhul on meie partneriks AS Viimsi Vesi.

Loetelu uurimisrühma töötajate olulisematest sise- ja välisriiklikest T&A-ga seotud tunnustustest

Niina Dulova, Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut, TTÜ 2016. aasta noorteadlane.

Juri Bolobajev, Marina Trapido, Anna Goi. TTÜ 2016. aasta teadusartikkel tehnika valdkonnas.

3 olulisemat aruandeaastal ilmunud artiklit

1. Bolobajev, J., Trapido, M., Goi, A. (2016). Interaction of tannic acid with ferric iron to assist 2,4,6-trichlorophenol catalytic decomposition and reuse of ferric sludge as a source of iron catalyst in Fenton-based treatment. *Applied Catalysis B: Environmental*. 187, pp. 75–82. DOI: 10.1016/j.apcatb.2016.01.015.
2. Kattel, E.; Trapido, M.; Dulova, N. (2016). Treatment of landfill leachate by continuously reused ferric oxyhydroxide sludge-activated hydrogen peroxide. *Chemical Engineering Journal*, 304, 646–654, 10.1016/j.cej.2016.06.135.
3. Pronina, N.; Klauson, D.; Rudenko, T.; Künnis-Beres, K.; Kamenev, I.; Kamenev, S.; Moiseev, A.; Deubener, J.; Krichevskaya, M. (2016). Elimination of persistent emerging micropollutants in suspended-bed photocatalytic reactor: influence of operating conditions and combination with aerobic biological treatment. *Photochemical and Photobiological Sciences*, 12, 1492–1502.

4. Pooljuhtmaterjalide tehnoloogia uurimisrühm

Research group of Semiconductor Materials Technology

Juht: **Maarja Grossberg**, vanemteadur, Optoelektronsete materjalide füüsika labor

Uurimisrühm koosneb *Optoelektronsete materjalide füüsika laborist /Laboratory of Optoelectronic Materials Physics* juht Maarja Grossberg, vanemteadur ning

Päikeseenergeetika materjalide teaduslaborist /Laboratory of Photovoltaic Materials Research, juht Marit Kauk-Kuusik, vanemteadur

Liikmed:

Marit Kauk-Kuusik, vanemteadur, Päikeseenergeetika materjalide teaduslabor

Mare Altosaar, vanemteadur, Päikeseenergeetika materjalide teaduslabor

Enn Mellikov, emeriitprofessor, Päikeseenergeetika materjalide teaduslabor

Jüri Krustok, vanemteadur, Optoelektronsete materjalide füüsika labor

Olga Volobujeva, vanemteadur, Optoelektronsete materjalide füüsika labor

Valdek Mikli, vanemteadur, Optoelektronsete materjalide füüsika labor

Sergei Bereznev, dotsent, Optoelektronsete materjalide füüsika labor

Kristi Timmo, vanemteadur, Päikeseenergeetika materjalide teaduslabor

Jaan Raudoja, vanemteadur, Päikeseenergeetika materjalide teaduslabor

Revathi Naidu, vanemteadur, Optoelektronsete materjalide füüsika labor

Andri Jagomägi, teadur, Optoelektronsete materjalide füüsika labor

Mati Danilson, teadur, Optoelektronsete materjalide füüsika labor

Taavi Raadik, teadur, Optoelektronsete materjalide füüsika labor

Tiit Varema, insener, Päikeseenergeetika materjalide teaduslabor

Liina Reichmann, insener, Päikeseenergeetika materjalide teaduslabor

Maris Pilvet, teadur, Päikeseenergeetika materjalide teaduslabor, doktorant

Suresh Kumar, insener, Päikeseenergeetika materjalide teaduslabor, doktorant

Jelena Gurevits, insener, Päikeseenergeetika materjalide teaduslabor, doktorant

Inga Leinemann, nooremteadur, Päikeseenergeetika materjalide teaduslabor, doktorant

Mihkel Loorits, insener, Päikeseenergeetika materjalide teaduslabor, doktorant

God'swill Chimezie Nkwusi, Päikeseenergeetika materjalide teaduslabor, doktorant

Reelika Kaupmees, Optoelektronsete materjalide füüsika labor, magistrant

Sha Li, Päikeseenergeetika materjalide teaduslabor, magistrant

Andrei Ogloblin, Optoelektronsete materjalide füüsika labor, magistrant

Hrachya Kocharyan, Optoelektronsete materjalide füüsika labor, magistrant

Denisa Dosenovicova, Optoelektronsete materjalide füüsika labor, magistrant

Sergii Akhinko, Optoelektronsete materjalide füüsika labor, magistrant

Dmytro Yakobiuk, Optoelektronsete materjalide füüsika labor, magistrant

Iryna Yakobiuk, Optoelektronsete materjalide füüsika labor, magistrant

Dmitry Shiryayev, Optoelektronsete materjalide füüsika labor, magistrant

Robert Võeras, Optoelektronsete materjalide füüsika labor, magistrant

Artur Dzhafarov, Optoelektronsete materjalide füüsika labor, magistrant

Büşra Yılmaz, Optoelektronsete materjalide füüsika labor, magistrant

Siim-Erik Alamaa, Optoelektronsete materjalide füüsika labor, magistrant

Kang Zhong, Päikeseenergeetika materjalide teaduslabor, magistrant

Teadustöö ülevaade

Uurimisrühma teadustöö on suunatud uudsete absorbermaterjalide väljatöötamisele, nende fundamentaalsete omaduste uurimisele ning monoterakiht ja õhukesekileliste päikeseplatade arendamisele nende materjalide baasil. Peamised uurimisteemad aruandeaastal olid:

Uute monoterakileliste päikeseplatade absorbermaterjalide kasvumehhanismide, erinevate termiliste ja keemiliste järeltötluste (temperatuur, keskkond) mõju uurimine materjali koostisele ja optoelektronsetele omadustele ning neist valmistatud päikeseplatade parameetritele.

Al₂O₃ vahekihi sadestamine ALD/PLD meetoditel enne p-n siirde loomist kesteriitsetes ja kalkopüriitsetes monoterakiht päikesepatareides.

Kristallstruktuuri korrastatuse mõju uurimine stanniitse Cu₂CdSnS₄ optoelektronsetele omadustele.

Monoterakiht päikesepatarei Kuu keskkonna tingimustes kasutamise võimalikkuse uuringud.

2D materjalide (WS₂, MoSe₂) optoelektronsete omaduste uuringud.

Uurimisgrupi teadustöö tulemused on suunatud maailma energiakriisi lahendamisele läbi jätkusuutliku päikeseenergeetika materjalide ja seadiste väljatöötamise ning uuringute.

Aruandeaastal saadud kõige olulisemad teadustulemused

1. Näitasime esmakordselt eksperimentaalselt, et stanniites Cu₂CdSnS₄ päikesepatarei absorbermaterjalis esineb sarnaselt kesteriitsetele materjalidele kristallstruktuuri Cu/Cd korrastatus, mille astet on võimalik reguleerida madaltemperatuurse järellõõmutusega. Leidsime, et kristallstruktuuri korrastatuse astme muutusega muutuvad materjali optoelektronised omadused sealhulgas kiirgusliku rekombinatsiooni mehhanism.
2. Koostöös mitme ülikooliga alustasime uuringuid MoSe₂ monokihtidega, mis olid valmistatud Si/SiO₂ alustele keemilise aursadestuse meetodil Rice Ülikoolis USA-s. Näitasime esmakordselt, et MoSe₂ monokihid ei ole ajas stabiilsed ning vananemise tagajärjel tekivad monokihis lokaalseid pingeid, millega kaasneb eksitonide lokaliseerumine. Kasutasime uudset teoreetilist mudelit sellise eksitonide käitumise kirjeldamiseks monokihtides.
3. Uurisime H₂SeO₃ lisandi mõju CdS elektrokeemilisele sünteesile ning omadustele. Leidsime, et 0.05–0.5 mM H₂SeO₃ lisamine elektrolüüdile muudab CdS kile tekkemehhanismi soodustades idu teket ning tihedama, ühtlasema ning stabiilsema heksagonaalse struktuuriga polükristalse kile kasvu. H₂SeO₃ lisamise tulemusena suurenes CdS keelutsooni väärtus 2.3 eV –lt 2.5 eV-le.

The aim of the research is the development of low-cost absorber materials and technologies for photovoltaics. The fundamental research is addressed to kesterite- type absorber materials as well as to the development of monograin layer (MGL) and thin film solar cells based on these absorbers. Main research topics of the reporting period include:

Studies of the influence of growth mechanisms, different thermal and chemical treatments (temperature, environment) on the composition and optoelectronic properties of the kesterite monograin powders and on the corresponding monograin layer solar cell (MGL) performance.

Development of Al₂O₃ intermediate layers by ALD/PLD methods for kesterite and chalcopyrite MGL solar cells.

Studies of the influence of the crystal structure ordering in stannite type Cu₂CdSnS₄ on its optoelectronic properties.

Studies of the possible use of MGL solar cells under environmental conditions of the Moon.

Studies of optoelectronic properties of 2D materials (WS₂, MoSe₂).

The outcome of the research is contributing to the development of sustainable energy technologies through the development and studies of materials and devices for photovoltaics.

1. We were first to show experimentally the presence of Cu/Cd disordering in the crystal structure of Cu₂CdSnS₄ absorber material for solar cells. We determined the influence of the degree of disordering on the optoelectronic properties of Cu₂CdSnS₄ and found change in the radiative recombination mechanism.
2. In close co-operation with different universities we started a new study of MoSe₂ monolayers grown by chemical vapour deposition method on Si/SiO₂ substrate at Rice University, USA. It was shown that MoSe₂ monolayers are not stable in time as previously considered and aging induces local tensile strain in the monolayer that causes exciton localization. Novel theoretical model was used to describe such behaviour of localized excitons in monolayers.

- We studied the influence of the H_2SeO_3 micro-additive on the properties and electrochemical synthesis of the CdS thin films. It was found that the presence of 0.05–0.5 mM of H_2SeO_3 in the electrolyte changes the mechanism of the CdS film formation that facilitates nucleation and a growth of a more dense and uniform polycrystalline CdS film with more stable hexagonal structure. As a result of H_2SeO_3 addition the bandgap energy value of CdS was increased from 2.3 eV to 2.5 eV.

Loetelu uurimisrühma liikmete aruandeaastal juhitud olulisematest projektidest/lepingutest

- 2014–2019 IUT 19-28 „Uued materjalid ja tehnoloogiad päikeseenergeetikale (“New materials and technologies for solar energetics”), projektijuht M. Grossberg
- 2016–2020 Teaduse tippkeskuse projekt TK141 "Uudsed materjalid ja kõrgtehnoloogilised seadmed energia salvestamise ja muundamise süsteemidele" (koostöös TÜ-ga) (Advanced materials and high-technology devices for energy recuperation systems), TTÜ poolne juht M. Grossberg
- 2014–2017 VFP638, EU FP7 projekt „Cost-reduction through material optimisation and Higher EnErgy output of solAr pHotovoltaic modules -CHEETAH", TTÜ poolne projektijuht M. Grossberg
- 2008–2017 Arendusleping Lep12065 “CZTS monoterakiht päikeseplatade efektiivsuse parandamine” (R&D project related to research for Crystalsol GmbH), projektijuht M. Kauk-Kuusik
- 2016 VA16006 "Crystalsoli toote kohandamine Kuu keskkonna tingimustele“ projektijuht M. Kauk-Kuusik
- 2016–2021 AR17092 Tuumiktaristuprojekt “Nanomaterjalide tehnoloogiate ja uuringute keskus (NAMUR+)” (koostöös TÜ ja KBFI-ga), TTÜ poolne projektijuht M. Kauk-Kuusik
- 2015-2016 Prantsuse-Eesti koostööprogrammi G.F. PARROT reisigrant „Uudsete materjalide ja struktuuride uuringud päikeseenergeetika rakendusteks“, projektijuht M. Grossberg
- 2016-2017 ETAG15028 project ERA.NET RUS PLUS Flexapp "Flexible hybrid heterojunction nanostructures for optoelectronic applications", projektijuht S. Bereznev
- 2012-2017 ETF9369 "Kesteriitsete absorbermaterjalide optilised uuringud" projektijuht M. Grossberg
- 2016-2018 B54 "SnS thin films for solar cells", projektijuht R. Naidu.
- 2016 Lep16077 „ Skeleton Technologies OÜ materjalide katsetamine" projektijuht O. Volobujeva

Uurimisrühma liikmete koostöö teiste T&A asutuste ja ettevõtetelega

Uurimisgrupp osaleb rahvusvahelistes koostööprogrammides nagu EERA-PV, M-ERA.NET, ERA.NET-Rus, Baltic-PV ja Nordic PV, millede raames on partneritega ühised projektid. Monoterpultertehnoloogia arendamisel tehakse aktiivselt koostööd firmaga crystalsol OÜ.

3 olulisemat aruandeaastal ilmunud artiklit

- K. Timmo, M. Kauk-Kuusik, M. Pilvet, V. Mikli, E. Kärber, T. Raadik, I. Leinemann, M. Altosaar, J. Raudoja. Comparative study of SnS recrystallization in molten CdI_2 , SnCl_2 and KI. *physica status solidi (c)*, 13(1), 8-12 (2016).
- J. Krustok, T. Raadik, R. Jaaniso, V. Kiisk, I. Sildos, M. Marandi, H.-P. Komsa, B. Li, X. Zhang, Y. Gong, and P. M. Ajayan. Optical study of local strain related disordering in CVD-grown MoSe_2 monolayers, *Appl. Phys. Lett.* 109, 253106 (2016).
- J. Maricheva, S. Bereznev, R. Naidu, N. Maticiuc, V. Mikli, J. Kois. Improved electrodeposition of CdS layers in presence of activating H_2SeO_3 microadditive. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 54, 14–19 (2016).

Loetelu uurimisrühma töötajate olulisematest sise- ja välisriiklikest T&A-ga seotud tunnustustest

Maarja Grossberg, Pooljuhtmaterjalide tehnoloogia õppetool, TTÜ aasta noorteadlane 2015.

Maarja Grossberg, Eesti Noorte Teaduste akadeemia (ENTA) asutava kogu liige.

Loetelu uurimisgrupi liikmetest, kes on välisriikide akadeemiate ja/või muude oluliste T&A-ga seotud välisorganisatsioonide liikmed

Maarja Grossberg, esindaja koostöövõrgustikes EERA-PV, PV-Baltic.

Marit Kauk-Kuusik, esindaja koostöövõrgus Nordic-PV.

Olga Volobujeva, esindaja koostöövõrgustikes PV-Baltic, MEERA.

5. Polümeeride ja tekstiilitehnoloogia labor Laboratory of Polymers and Textile Technology

Juht: **Andres Krumme**, professor

Liikmed:

Elvira Tarasova, vanemteadur, Polümeeride ja tekstiilitehnoloogia labor

Natalja Savest, teadur, Polümeeride ja tekstiilitehnoloogia labor

Illia Krasnou, teadur, Polümeeride ja tekstiilitehnoloogia labor

Tiiu Plamus, lektor, doktorant, Polümeeride ja tekstiilitehnoloogia labor

Mihkel Viirsalu, insener, doktorant, Polümeeride ja tekstiilitehnoloogia labor

Viktoria Vassiljeva, insener, doktorant, Polümeeride ja tekstiilitehnoloogia labor

Kersti Merimaa, insener, Polümeeride ja tekstiilitehnoloogia labor

Tea-Mall Krumme, laborant, Polümeeride ja tekstiilitehnoloogia labor

Kashif Javed, doktorant

Teadustöö ülevaade

Uurimisrühma alusuuringute käigus keskendutakse uudsete nanostruktuursete kiudude, lõngade ja kiudkomposiitide valmistamisele elektroketruse teel. Kiudkomposiitides kasutatakse maatrikspolümeeri lisandina juhtivaid polümeere, süsiniku allotroope, ioonvedelikke või nende polümerisatsiooniprodukte. Ioonvedelike kasutamist selles valdkonnas uuritakse mitmest aspektist: ioonvedelike polümeriseerimise võimalused elektroketruse käigus, ioonvedelike mõju kiudude kujule, morfoloogiale, juhtivusele ning uute komposiitsete nanokiudude erilised omadused ja rakendused. Juhtivaid polümeere lisatakse kiudkomposiitide juhtivuse suurendamiseks ja süsiniku allotroope mahtuvuslike omadustega nanokiudude saamiseks. Eelnevale tuginedes avab uurimistöö tee mitmetes kõrgtehnoloogilistes valdkondades kasutatavate atraktiivsete kiudmaterjalide saamisele elektroketruse teel. Ioonvedelike polümeriseerimine elektroketruse käigus on täiesti uudne uurimisvaldkond ja taotluse autoritele teadaolevalt seni kirjanduses käsitlemata.

Uurimisrühma rakendusliku teaduse ja arendustöö peamiseks eesmärgiks on teadmiste omandamine põlevkivituha kasutamise võimalustest täitematerjalina primaarses ja taaskasutatud plastmaterjalis. Antud teadmised võimaldavad oluliselt suurendada keskkonnahoidu läbi kahte tüüpi jäätmete, põlevkivituha ja plastijäätmete ümbertöötamise erinevateks ekstrusioonitoodeteks nagu kile ja ehitusprofiilid. Projekti eeldatavaks tulemuseks on efektiivsem ning keskkonnasäästlikum ressursside kasutus põlevkivikeemia tööstuses ning plastiringluses.

Novel nanostructured fibres, yarns and fibrous composites prepared by electrospinning are investigated during fundamental studies of the research team. Conductive polymers, carbon allotropes, ionic liquids or their polymerisation products are used as fillers for the matrix polymer in the nanofibrous composites. Several aspects of use of ionic liquids in this field are studied: new polymerization routes of ionic liquids, effect of ionic liquids on shape/morphology/ conductivity of the fibres and finally, specific behaviour and applications of the new (composite) nanofibers. Conductive polymers are added for improving conductivity and carbon allotropes for improving capacitance of the nanofibers. The study will find the common denominator of these aspects in order to open the route for preparing very attractive fibrous materials for several high-technological fields by electrospinning. Polymerization of ILs during electrospinning is totally novel, unpublished research field, to the best of the knowledge of the authors of this application.

Main goal of applied research and development of the research team is obtaining thorough knowledge about usage options of oil-shale ash as filler in primary and recycled plastic materials. This knowledge allows significantly increase environmental sustainability by recycling two types of waste, oil-shale ash and plastics, to different extrusion based products, as films and construction profiles. Predicted output of the project is more efficient and sustainable usage of resources in chemical, oil-shale based industry and recycling of plastics.

Uurimisrühma tegevusel on suur ühiskondlik mõjukus. Uudsed nanokiulised materjalid on kavas lähima paari aasta jooksul viia reaalsesse toodetesse, ennekõike kondensaatorite valdkonnas. Koostöös

ettevõttega Skeleton Technologies OÜ töötatakse välja uued, valdavalt elektroketrusel põhinevad superkondensaatorid (vt. publikatsioon nr. 3) mis peab töötama kõrgel sagedusel ja keerulistes tingimustes, nagu avakosmos. Rakendusliku suunaga uurimuse eesmärgiks on võimaldada põlevkivitööstuse jääkide kooskasutus plastijääkidega, asendades kriidil põhinevad plastide täiteained põlevkivitööstuse jääkidega. Ka sellel ideel on mitmeid toetajaid nii põlevkivi- kui ka plastitööstuse poolel.

Activities of the research team have high social impact. It is planned to commercialise the new nanofibrous materials in the field of capacitors in the few nearest years. New, electrospun supercapacitors (see ref. 3) for high frequency applications and for harsh conditions, as space, are developed in cooperation with Skeleton Technologies OÜ. Main goal of applied study of the research team is utilisation of waste of oil-shale industry in composites with plastic waste for replacing calcium carbonate in such composites. This concept is supported both by oil-shale and plastic industry.

Aruandeaastal saadud kõige olulisemad märkimist väärivad teadustulemused

Leiti ja selgitati uusi võimalusi ionvedelike kasutamiseks abiainena elektroketruses (vt. publikatsioon 1). Tõestati suure süsinikusaldusega nanokiuliste kiudude kasutamine superkondensatorites ilma karboniseerimiseta. Arendati vastavate kiudude saamise meetodikat ja kondensaatori koostamise põhimõtteid. (vt. publikatsioon 3).

Töötati välja põlevkiviõli tootmise jääkidel ning esmasel või sekundaarsel polüolefiinil põhinev plastkomposiit, milles traditsiooniliselt kasutatav kriit on asendatud nimetatud jäägiga (vt. projekt KIK16001).

Publitseeriti tulemused, mis kirjeldavad polüamiidi jääkide modifitseerimist ja ümbertöötlemist uudsete omadustega 3D printimise filamendiks (Publikatsioon nr. 2)

New possibilities were found and explained for using ionic liquids as assisting substance in electrospinning (see ref. 1)

Usage of carbon rich nanofibres in supercondensators without carbonisation was proved. Production methodology of such fibres was developed and build-up of new type of capacitors explained (see ref. 3)

Oil-shale oil production residues and primary or secondary polyolefine residues based composite was developed. The mentioned oil production residues in these composites replace traditionally used calcium carbonate (see project KIK16001)

Results were published, which describe modification and recycling of polyamide waste to 3D printing filaments having novel properties (see ref. 2)

Loetelu uurimisrühma liikmete aruandeaastal juhitud olulisematest projektidest/lepingutest

KIK16001 Põlevkivi tuha vääristamine täiteainena taaskasutatud plastil põhinevates toodetes 01.01.2016 20.11.2017 Andres Krumme Tallinna Tehnikaülikool, Keemia ja materjalitehnoloogia teaduskond, Polümeerimaterjalide instituut, Polümeeride tehnoloogia õppetool 53 906,40 EUR

Uurimisrühma liikmete koostöö teiste T&A asutuste ja ettevõtetega

Development of ionic liquid based composite materials, Martin Järvekülg, Urmas Joost, Ph.D University of Tartu, Institute of Physics, Estonia

Development of poly ionic liquids, polymerisation routes and copolymers, Prof. Heikki Tenhu University of Helsinki, Laboratory of Polymer Chemistry, Finland

Development of technology of nanofibrous textile materials, Martin Dauner, Ph.D Institute of Textile Technology and Process Engineering Denkendorf, Germany

Investigation into polymerisation routes of ionic liquids, Uno Mäeorg, Ph.D University of Tartu, Institute of Chemistry, Estonia

Development of electrospun electrode materials for supercapacitors, Taavi Madiberk Skeleton Technologies OÜ, Estonia

Utilisation of residues of oil-Shale oil production in plastic composites, Marti Viirmäe, Viru Keemia Grupp AS, Estonia

Development of nanofibrous reinforcement and sensing materials Andrey Aniskevich, Ph.D. University of Latvia, Institute of Polymer Mechanics, Latvia

3 olulisemat aruandeaastal ilmunud artiklit

1. Savest, N.; Plamus, T.; Tarasova, E.; Viirsalu, M.; Krasnou, I.; Gudkova, V.; Küppar, K.-A.; Krumme, A. (2016). The effect of ionic liquids on the conductivity of electrospun polyacrylonitrile membranes. *Journal of Electrostatics*, 83, 63–68, 10.1016/j.elstat.2016.07.006.
2. Mägi, P.; Krumme, A.; Pohlak, M. (2016). Recycling of PA-12 in Additive Manufacturing and the Improvement of its Mechanical Properties. In: Hussainova, I.; Veinthal, R. (Ed.). *Engineering Materials and Tribology* (9–14). Trans Tech Publications Ltd. (Key Engineering Materials; 674).
3. Patentne leiutis US62/301,649 1.03.2016 Rahvusvaheline (IPC) A method for manufacture of electrochemical system of supercapacitor of flexible ultra-thin structure Andres Krumme; Natalja Savest; Jaan Leis; Mati Arulepp; Anti Perkson; Siret Malmberg Tallinna Tehnikaülikool; Skeleton Technologies OÜ

Loetelu uurimisgrupi liikmetest, kes on välisriikide akadeemiate ja/või muude oluliste T&A-ga seotud välisorganisatsioonide liikmed

Andres Krumme:

2014–... M-ERA.NET ekspert

2014–... COST tegevuse MP1206 "Electrospun nano-fibres for bio inspired composite materials and innovative industrial applications" liige

2016–... COST tegevuse CA15107 „Multi-Functional Nano-Carbon Composite Materials Network (MultiComp)“ liige

6. Biofunktsionaalsete materjalide teaduslaboratoorium Biofunctional Materials Laboratory

Juht: **Vitali Sõritski**, vanemteadur, Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

Liikmed:

Andres Öpik, professor, Biofunktsionaalsete materjalide teaduslaboratoorium

Jekaterina Reut, teadur, Biofunktsionaalsete materjalide teaduslaboratoorium

Akinrinade George Ayankajo, doktorant

Roman Boroznjak, doktorant

Anna Kidakova, doktorant

Anatstassija Gazejeva, doktorant

Teadustöö ülevaade

Biotundlike materjalide uurimisrühm tegeleb uute nutikate funktsionaalsete materjalide väljatöötamisega tehnoloogiliste lahenduste tarbeks inimese elu olulistes valdkondades, nagu näiteks keskkonnakaitses, meditsiinilises diagnostikas ja ravis. Teadustöö on suunatud molekulaarse jäljendamise tehnoloogia abil biotundlike funktsionaalsete materjalide väljatöötamisele, mis on võimelised selektiivselt kinni püüdma ja määrama nii väikeseid (aminohapped, erinevad ravimijäägid jt.) kui ka biomakromolekule (eeskätt valgumolekule nagu antikehi ja neurotroopseid ühendeid). Antud tehnoloogia aluseks on molekulaarse jäljendamise meetod, mis võimaldab valmistada nn "molekulaarselt jäljendatud polümeere" (MJP), näiteks sünteetiliste retseptorite valmistamiseks. Selliste materjalide positiivseks omaduseks võrreldes looduslike retseptoritega on hea keemiline ja termiline stabiilsus, omaduste reprodutseeritavus ja valmistamise tehnoloogia odavus. MJP hästi integreeritakse erinevate sensorplatvormidega, mis võimaldavad määrata analüüdi sihtmolekule märgistamiseta ja kõrge tundlikkusega.

Tehnoloogia üheks eeldatavaks väljundiks on kõrgselektiivsed ja töökindlad multiplekssed MJP-mikrokiibid, mis võimaldavad tulevikus muuta tunduvalt efektiivsemaks praeguse meditsiinilise diagnostika, paljud laborianalüüsid saab selle abil muuta mugavamaks kodustes tingimustes. Väljund personaalmeditsiini diagnostikasse on lähitulevikus nii Eestis kui maailmas mastaabis väga oluline. MJP-d osutuvad perspektiivseks materjalideks ka keskkonnaanalüütikas keemiliste sensoritena, mis võimaldavad madalatel kontsentratsioonidel ohtlike saasteainete reaajas tuvastamist olles alternatiiviks kallitele ja töömahukatele kromatograafilistele meetoditele.

The group develops smart biosensing functional materials to propose solutions with considerable potential impact on essential areas of human life such environmental protection, medical diagnostics and cure. Employing the molecular imprinting technology, the group designs and synthesizes polymeric materials capable of selective capturing and detection of small- (amino acid, traces of different antibiotics) and biomacromolecules as proteins (e.g. antibodies and neurotrophic factors). The main benefits of these materials, so called Molecularly Imprinted Polymer (MIP), are related to their synthetic nature, i.e., excellent chemical and thermal stability associated with reproducible, cost-effective fabrication.

MIPs can be easily integrated with a variety of sensor platforms allowing label-free detection of a target analyte with high sensitivity and selectivity offering thus solutions for design of multianalyte chemosensors at low cost. The promising practical applications of such sensors could be found in clinical diagnostics, where MIP-based sensors could be implemented in devices for point-of-care testing (POCT). It is expected that POCT market segment will continue to grow at a rapid rate and thus will have immense importance in the healthcare systems in both Estonia and the world over. MIPs could be also attractive materials for cost effective fabrication of chemosensors for real-time analysis of hazardous pollutants in aquatic environment as an alternative for traditional costly and lengthy chromatography-based methods.

Aruandeaastal saadud kõige olulisemad teadustulemused

Arendati molekulaarse jäljendamise tehnoloogiat pindmiste mälupeadega materjalide loomisega, mis võimaldab nende ühildamists märgisevabade määramise meetoditega suurte biomolekulide, nagu proteiinid, sidumiseks. Töö tulemusena leiutati tehnoloogia sensori ehituseks, mis võimaldab otseselt, reaajas määrata immuunseid valke veelahuses. See on väga oluline edasiminek ekspress-analüüside tegemisel meditsiinis ning võiks haiguste diagnoosimist oluliselt lihtsamaks, odavamaks ja kiiremaks teha.

Kasutades arvutuskeemilist molekulaarset modelleerimist töötati välja meetod, mis võimaldab optimeerida sobiliku funktsionaalse monomeeri valikut efektiivsema makromolekulidega jäljendatud polümeeri valmistamiseks. Tulemuste põhjal valminud artikkel on vastuvõetud avaldamiseks teadusajakirjas "Journal of Molecular Recognition".

Välja töötatud meetodikat rakendati MJP retseptoriga sensori valmistamiseks, mis võimaldab märgisevabalt tuvastada neurotroofsete faktorite molekule. Saadud tulemused on aluseks uuele meetodile neurodegeneratiivsetele haigustele iseloomulike biomarkerite määramiseks veres kasutades MJP-ga modifitseeritud mitmekanaliliste sensorplatvorme.

We have developed a method for the synthesis of a MIP film capable of selectively rebinding protein-sized biomolecules. The method is compatible with various label-free techniques, providing facile, robust and real-time detection of immunoglobulins. This is a significant progress beyond state of the art and makes the realized concept potentially suitable for cost-effective fabrication of protein-specific biosensors for express testing in medical diagnostics.

We have developed a computational approach allowing rational selection of an optimal functional monomer for building a MIP capable of selectively rebinding macromolecular analytes. The respective results have been accepted as a publication in "Journal of Molecular Recognition".

We have developed a novel method allowing preparation of a MIP for selective recognition of neurotrophic factor protein, cerebral dopamine neurotrophic factor. Implementation of this method can be a prospective platform for building novel MIP-based diagnostic tools for neurodegenerative diseases, where presymptomatic diagnostics does not exist.

Koostöö teiste TA asutuste ja ettevõtetega (sh välisriikidest)

University of Helsinki (Soome), Prof. M. Saarma's group (Soome): MJP sünteetiliste retseptorite väljatöötamine neurotroofsete faktorite selektiivseks tuvastamiseks;

Icosagen AS (Eesti): MJP sünteetiliste retseptorite välja töötamine ja uurimine spetsiifiliste antikehade ja neurotroofsete faktorite selektiivseks tuvastamiseks;

AirDetect Oy (Soome): läbirääkimised võimaliku koostöö kohta nutika spetsialiseerumise rakendusuuringu toetuse taotlemisel teemal "Sensori prototüübi väljatöötamine neurodegeneratiivsete haiguste biomarkerite määramiseks";

Institute of Physical Chemistry, Prof. W. Kutner's and Prof. K. Noworyta's group (Poola): Eesti Teaduste Akadeemia ja Poola Teaduste Akadeemia teaduskoostööprojekt "Imprinted polymers, integrated with acoustic sensors, for cancer biomarker determination";
 Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH (Saksamaa): ultraõhukeste polümeerkilede uurimine ja iseloomustamine;
 Leibniz-Institut für Analytische Wissenschaften-ISAS-e.V. (Saksamaa): ultraõhukeste polümeerkilede uurimine spektroskoopilise ellipsomeetria ja infrapunase mikroskoopia analüüsi abil.

3 olulisemat aruandeaastal ilmunud artiklit

1. Tretjakov, A., et al., Molecularly imprinted polymer film interfaced with Surface Acoustic Wave technology as a sensing platform for label-free protein detection. *Analytica Chimica Acta*, 2016. 902: p. 182-188.
2. Ayankojo, A.G., et al., Molecularly Imprinted Polymer Integrated with a Surface Acoustic Wave Technique for Detection of Sulfamethizole. *Analytical Chemistry*, 2016. 88(2): p. 1476-1484.

Tunnustused

A. Tretjakov, peapreemia üliõpilaste teadustööde riiklikul konkursil doktoritöö „Sünteesilised retseptorid molekulaarselt jäljendatud polümeeridest biomakromolekulide märgisevabaks määramiseks” eest.

V. Sõritski, tänukiri üliõpilaste teadustööde riikliku konkursi peapreemia pälvinud teadustöö juhendajale.

Rahvusvahelistumine ja mobiilsus

Ajavahemikus 01.08-02.10 2016 olid uurimistösse kaasatud 2 välisdoktoranti Saksamaalt DoRa+ (tegevus 2) ESF programmi raames.

Projektid

- "Uue põlvkonna biotundlike süsteemide uurimine ja väljatöötamine molekulaarselt jäljendatud polümeeride baasil. Investigation and development of new generation biosensing selective recognition elements based on Molecularly Imprinted Polymers (1.01.2013–31.12.2016)". PUT150 Vastutav täitja: Vitali Sõritski.
- Eesti ja Poola Teaduste Akadeemiate vaheline teaduskoostööprojekt, "Imprinted polymers, integrated with acoustic sensors, for cancer biomarker determination" (1.01.2016–31.12.2018). Vastutav täitja: Vitali Sõritski.

7. [Puidutehnoloogia labor](#) [Laboratory of Wood Technology](#)

Juht: **Jaan Kers, professor**

Liikmed:

Triinu Poltimäe, teadur, Puidutehnoloogia labor

Üllar Luga, lektor, Puidutehnoloogia labor

Heikko Kallakas, nooremteadur, doktorant, Puidutehnoloogia labor

Ahto Reiska, insener, Puidutehnoloogia labor

Villu Kukk, insener, Puidutehnoloogia labor

Karmo Kiiman, insener, Puidutehnoloogia labor

Kaarel Saar, doktorant, Puidutehnoloogia labor

Laura Liibert, doktorant, Puidutehnoloogia labor

Rein Reiska, emeriitdotsent, Puidutehnoloogia labor

Jaana-Janette Honka, magistrant, Puidutehnoloogia labor

Kertu Võrk, magistrant, Puidutehnoloogia labor

Merili Närep, magistrant, Puidutehnoloogia labor
 Martin Püssa, magistrant, Puidutehnoloogia labor
 Markkus Sepp, magistrant, Puidutehnoloogia labor
 Marek Ōunpuu, magistrant, Puidutehnoloogia labor
 Jaan Uudelt, magistrant, Puidutehnoloogia labor
 Peeter Tubli, magistrant, Puidutehnoloogia labor
 Mihkel Martin, magistrant, Puidutehnoloogia labor
 Siim-Emil Sassi, magistrant, Puidutehnoloogia labor
 Giovanni Luciani, magistrant, Puidutehnoloogia labor
 Ricardo Horta, magistrant, Puidutehnoloogia labor
 Margus Laur, magistrant, Puidutehnoloogia labor
 Karl Robam, magistrant, Puidutehnoloogia labor
 Percy Festus Alao, magistrant, Puidutehnoloogia labor
 Gbenga Solomon Ayansola, magistrant, Puidutehnoloogia labor
 Magdalena Anna Lemańczyk, magistrant, Puidutehnoloogia labor

Teadustöö ülevaade

Uuriti eraldiseisvana kasepalgi (*Betula pendula* Roth) leotustemperatuuri ja koorimistemperatuuri mõju kasespõni füüsikalistele omadustele ja liimühenduse kvaliteedile. Teostati pinna kareduse uuring, skaneeriv elektronmikroskoopia (SEM), pinna puhtuse uuring, värvuse mõõtmine ja puidu liimühenduse katse automaatse liimühenduse seadmega.

- Uuriti termotöödeldud halli lepa (*Alnus incana*) puidukiudude (keskmine suurus 0,05mm) keemilist modifitseerimist naatriumhüdroksiidi (NaOH) ja 3-aminopropüültriethoxysilaaniga (APTES) ja selle mõju puitplastkomposiitide (PPK) mehaanilis-füüsikalistele omadustele.
- Ristkihtpuidust (CLT) paneelides uuriti niiskuse ja temperatuuri mõju pragude tekkele.
- Uuriti kanepi kiudmati keemilise modifitseerimise mõju kanepikomposiitide füüsikalise mehaanilistele omadusi. Maatriksina kasutati antud töös polüetüleenkilet (PE).
- The aim of the study was to separate the influence of soaking temperature and peeling temperature on the physical properties of rotary-cut birch (*Betula pendula* Roth) veneer surface and bonding quality. Surface roughness measurements, scanning electron microscopy (SEM), surface integrity testing, color measurements, and wood-adhesive bond testing were conducted with an automated bonding evaluation system.
- The effect of chemical modification with sodium hydroxide (NaOH) and 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) on fine wood flour (mesh size 0.05mm) from heat-treated grey alder (*Alnus incana*) to the mechanical and physical properties of wood polymer composite (WPC) was investigated.
- Impact of moisture content and temperature to crack formation in cross-laminated timber (CLT) panels was investigated.
- The effects of fiber modification to the mechanical and physical properties of hemp fiber-mat reinforced polyethylene (PE) film composites were investigated.

Uurimisgrupi T&A ühiskondlik mõjukus

- Teadustöö näitas, et kasepalgi kõrgem leotustemperatuur 70 °C parandab kasespõni pinnaomadusi ja liimühenduse kvaliteeti.
- Termotöödeldud puidust PPK segud olid paremate löögiomadustega kui töötlemata komposiidid.
- Niiskes ja külmas keskkonnas hoitud CLT paneelidel tekkisid kasutusea alguses keskmiselt kaks korda laiemad praod kui kuivas keskkonnas hoitud paneelidel.
- The study indicated that the used high temperature 70 °C in birch (*Betula pendula* Roth) log soaking had positive effect on peeled veneer surface properties and bond strength.
- WPC mixtures from thermally treated wood showed greater impact strength values than untreated composite mixtures.
- In CLT panels stored in a humid and cold environment grew approximately twice wider cracks compared to CLT panels stored in a dry environment.

Loetelu uurimisrühma liikmete aruandeaastal juhitud olulisematest projektidest/lepingutest

- Lep. nr. 12-1/173, OneWood OÜ „Puitplastkomposiidist toodete väljatootamine ja testimine“, projektijuht H. Kallakas, 26.04-26.10.2016.
- Fieldec OÜ „Ehitusmaterjalide tootmise jaoks materjalikulu välja arvutamine ja nõustamine“ projektijuht H. Kallakas, kestvus 30.03-19.12.2016
- EU50837 Aktsiaselts Neiseri Grupp projekt „Pehmemööblis kasutatavate poroloonmaterjaliade arendamine ja katsetamine“. Projektijuht TTÜ-s H. Kallakas, 06.12.2016-31.05.2017.

Uurimisrühma liikmete koostöö teiste T&A asutuste ja ettevõtetega

Jaan Kers on korralduskomitee liige kolmes COST tegevuses: FP1306 (Valorisation of lignocellulosic biomass side streams for sustainable production of chemicals, materials & fuels using low environmental impact technologies), FP1303 (Performance of biobased building materials) ja FP1407 (Understanding wood modification through an integrated scientific and environmental impact approach (ModWoodLife)). Uurimisrühm osaleb 3-aastasest üleeuroopalises puidu välikatsetuste teadusprojektis.

- Jaan Kers on rahvuslik koordinaator koostöövõrgustikus Northern European Network for Wood Science and Engineering (WSE).
- Jaan Kers on Eesti Metsa- ja Puidutööstuse Liidu juhatuse liige
- Jaan Kers on Eesti Mööblitootjate Liidu juhatuse liige
- Puidutöötlemise ja mööblitootmise kompetentsikeskus TSENTER
- Neiseri Grupp AS – pehmemööbli arendus
- Arcwood by Peetri Puit OÜ – CLT paneelide arendus
- Tarmeko LPD OÜ – kasespooni uuringud
- Tempest AS – mööblitööstuse tehnoloogia alane koolitus
- Alpek FL OÜ – pehmemööblitehnoloogia õppeaines tootearendusprojekti juhendamine
- OneWood OÜ – puitplastkomposiidist toodete arendamine
- Pohjanmaan Kaluste OY – pehmemööblitehnoloogia õppeaines tootearendusprojekti juhendamine
- Fieldec OÜ – tootearenduse alane nõustamine

3 olulisemat aruandeaastal ilmunud artiklit

1. Rohumaa, A.; Yamamoto, A.; Hunt, C. G.; Frihart, C. R.; Hughes, M.; Kers, J. (2016). Effect of log soaking and the temperature of peeling on the properties of rotary-cut birch (*Betula pendula* Roth veneer bonded with phenol-formaldehyde adhesive. *BioResources*, 11 (3), 5829–5838.
2. Kallakas, H.; Martin, M.; Goljandin, D.; Poltimäe, T.; Krumme, A.; Kers, J. (2016). Mechanical and physical properties of thermally modified wood flour reinforced polypropylene composites. *Agronomy Research*, 14 (S1), 994–1003.

TTÜ Puidutehnoloogia labori poolt on osaletud järgmistel rahvusvahelistel teaduslikel konverentsidel:

7th International Conference "Biosystems Engineering 2016" May 12-13, 2017 in Tartu, Estonia (suuline ettekanne ja teadusartikli avaldamine)

12th Annual Meeting of the Northern European Network for Wood Science and Engineering WSE, 12-13 September, 2016, Riga, Latvia (3 suulist ettekannet, 3 posterettekannet, 2 teadusartikli avaldamine)

Biocomp2016: the 13th Pacific Rim Bio-Based Composite Symposium, Bio-based composites for sustainable future. November 13-15, 2016, Concepcion, Chile (posterettekannet)

EWLP 2016: 14th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp, June 28-30, 2016 - Autrans, France.

Osalemine COST Action FP1306 seminaril Leipzgis.

Osalemine COST FP 1303 seminaril Madridis ja COST FP 1306 seminaril Brnos.