

**KEEMIA- JA MATERJALITEHNOLOOGIA TEADUSKOND  
TEADUS- JA ARENDUSTEGEVUSE AASTAARUANNE 2015**

**1. Teaduskonna/asutuse (edaspidi struktuurüksus) struktuur (seisuga 31. detsember)**

**KEEMIA- JA MATERJALITEHNOLOOGIA TEADUSKOND  
FACULTY OF CHEMICAL AND MATERIALS TECHNOLOGY**

Dekaan: Juhtivteadur Malle Krunks

+372 620 3363

malle.krunks@ttu.ee

Teadus- ja arendusprodekaan: Professor Andres Õpik

+372 620 2802

andres.opik@ttu.ee

**Keemiatehnika instituut**

**Department of Chemical Engineering**

Direktor: Professor Vahur Oja, vahur.oja@ttu.ee, +372 620 2852

Keemiatehnika õppetool/Chair of Chemical Engineering

Professor Vahur Oja, [vahur.oja@ttu.ee](mailto:vahur.oja@ttu.ee), +372 620 2852

Keskkonnakaitse ja keemiatehnoloogia õppetool/Chair of Environmental and Chemical Technology

Professor Marina Trapido, marina.trapido@ttu.ee, +372 620 2855

1.1 Struktuuriüksusesse kuuluvad uurimisrühmad

- **Keemiatehnika uurimisgrupp**
- **Keskkonnakaitse ja keemiatehnoloogia uurimisrühm**

**Uurimisrühm 1**

Keemiatehnika uurimisrühm

Chemical Engineering Research Group;

**Uurimisrühma juht:**

Vahur Oja, instituudi direktor, professor, keemiatehnika õppetool;

**Uurimisrühma liikmed :**

Hanna-Liina Astra, nooremteadur, keemiatehnika õppetool;

Tiina Albert, magistrant, keemiatehnika õppetool;

Zachariah Steven Baird, nooremteadur, keemiatehnika õppetool;

Oliver Järvik, vanemteadur, keemiatehnika õppetool;

Paula Kristel Kaljula, magistrant, keemiatehnika õppetool;

Inna Kamenev, dotsent, keemiatehnika õppetool;

Marina Kritševskaja, vanemteadur, keemiatehnika õppetool;

Madis Listak, teadur, keemiatehnika õppetool;

Riina Maruštšak, magistrant, keemiatehnika õppetool;

Natalja Pronina, insener, doktorant, keemiatehnika õppetool;

Rivo Rannaveski, assistent, doktorant, keemiatehnika õppetool;

Seidy Salundi, magistrant, keemiatehnika õppetool;

Carmen Siitsman, doktorant, keemiatehnika õppetool

Jelena Veressinina, lektor, keemiatehnika õppetool

**- teadustöö ülevaade (kokku kuni 1 lehekülj):**

Teadustöö oli otseselt seotud ETF Grantides „ETF9297 Hapnikurikaste vesiniksidemeid moodustavate ühendite ja nende kompleksete segude aurustumisparameetrid“ ja „ETF8978 "Toksiliste keskkonnoahtlike ainete lagundamine vees fotokatalüüsi ja bioloogilise oksüdatsiooni kombineerimisel ning õhus fotokatalüüsiga“ ning sihtfinantseerimsteemas „SF0140022s10 "Keemiatehnilised aspektid keskkonnariskide hindamisel“ ettenähtud eesmärkide täitmistega.

Teadustöö üldiseks valdkonnaks oli keemiatehnilised aspektid riskihinnangutes. Uuritavad teemad olid kahes laialdasemas alavaldkonnas: (1) süsteemide termodünaamika ja termodünaamilised omadused, seotud kondenseeritud faasist gaasifaasi aurustumisega ja (2) gaasifaasiline fotokatalüütiline oksüdatsioon. Teadustöö väljundid: 2015. aastal publitseeriti 7 artiklit klassifikaatoriga 1.1 ning osaleti 4 rahvusvahelisel

konverentsil 6 ettekandega (3 suulise ettekandega ja 3 posterettekandega). 2015 aastal juhendati 5 doktoranti, 6 magistranti. Lõpetamiseni viidi 5 magistranti ja 4 bakalaureust.

• **teadustöö lühikirjeldus (eesti ja inglise keeles)**

2015 aastal teostati teadustööd üldises valdkonnas „keemiatehnilised aspektid riskihinnangutes“. Uuritavad tegevused olid kahes laialdasemas alavaldkonnas: (1) orgaaniliste ainete põhiste süsteemide termodünaamika ja termodünaamilised omadused ja (2) orgaaniliste ainete gaasifaasiline fotokatalüütiline oksüdatsioon.

Esimeses alamvaldkonnas uuriti peamiselt hüdroksüülrühmi sisaldavaid orgaanilisi ühendite (seal hulgas fenooli, bensüülalkohole) ja kukersiitset põlevkivist toodetud hüdroksüülrühmi sisaldava utteõli tehniliste fraktsioonide termodünaamilisi omadusi. Töö tulemusena on mõõdetud uusi katseandmeid ja on tegeletud neid katseandmeid kirjeldavate rakenduslike empiiriliste määramiskorrelatsioonide arendamisega, põhinedes nii omaduste vahelistel kui ka FTIR spektri põhistel regressioonidel.

Teises alavaldkonnas uuriti titaandioksiidi peenkilede võimet lagundada lenduvaid orgaanilisi aineid (akrüülnitriil, metüül-tert-butüüleeter) gaasifaasis fotokatalüütilise oksüdatsiooni protsessiga. Pandi kokku mitmeseksiooniline pidevas režiimis töötav fotokatalüütiline reaktor. Uuriti ning optimeeriti katsetingimuste mõju, nagu on saasteainete viibimisaeg reaktoris, saasteainete lähtekontsentratsioonid, õhu niiskussisaldus ning kiiritamise allikad. Jätkati titaandioksiidi keramsiiti graanulitele kinnitamisemeetodi täiustamist ning fotokatalüütilise keevkihireaktori energiakulude optimeerimist.

In 2015 the research team has been actively engaged in the following research areas: (1) thermodynamic and transport properties of oxygenated pure compounds; thermodynamic and transport properties of complex mixtures; vaporization of target compounds from complex matrices; (2) gas phase photocatalytic oxidation.

In the first sub-field, the activities were directed towards measuring thermodynamic properties of oxygenated organic compounds and narrow boiling range Kukersite oil shale oil fractions. Based on these data, the possibility of developing empirical thermodynamic property estimation techniques based on bulk properties and FTIR spectra was investigated.

In the second sub-field, research into the photocatalytic oxidation of gaseous mixtures of acrylonitrile, toluene, acrylic acid, styrene and ozone was carried out using laboratory-synthesized and commercial titanium dioxide nanomaterials for the preparation of catalytic coatings. As a part of the study, a multi-sectional plug flow gas-phase photocatalytic reactor was assembled. The reactor operating parameters, such as air residence time, initial content of pollutants, air humidity and irradiation source were studied and optimized. The experimental research into the preparation of titanium dioxide coatings on lightweight porous ceramic granulated media to be used in the fluidized-bed reactor was undertaken. The synthesis procedures were performed via a sol-gel method using dip-coating techniques.

• **aruandeaastal saadud kõige olulisemad teadustulemused (eesti ja inglise keeles);**

Esimese alamvaldkonna olulisemateks teadustulemusteks on olnud uued katseandmed hapnikurikaste orgaaniliste ühendite ja õlide termodünaamiliste omaduste valdkonnas. Need katseandmed on kasutatavad nii tehnoloogiate arendustes kui ka riskihinnangute teostamisel.

Teise alamvaldkonna olulisemad teadustulemused on olnud järgnevad: orgaaniliste õhu saasteainete gaasifaasiline fotokatalüütiline oksüdatsioon optimaalsetel reaktori töötingimustel viis täieliku saasteainete mineraliseerumiseni; titaandioksiidi peenkiled näitasid fotokatalüütilist aktiivsust nähtava valguse all; protsessi tööparameetrite valik võimaldas rahuldava saasteainete eemaldamist, tagades samuti katete pikaajalise fotokatalüütilise toime, vaatamata märkimisväärsele ristjõule, mis on tüüpiline keevkihi režiimile.

In the first sub-field the research resulted in new experimental data on various thermodynamic properties of oxygenated organic compounds and oils. The data can be used in chemical engineering process design and environmental risk assessment.

In the second sub-field the following main outcomes were achieved: the mineralization of hazardous organic air pollutants was observed in the course of gas-phase photocatalytic oxidation at optimized reactor operating conditions; titanium dioxide thin films showed the photocatalytic activity under visible light; despite the considerable shear forces typical for the fluidized-bed regime, the choice of operating parameters could provide satisfactory pollutants' removal ensuring long-term performance of photocatalytic coatings.

- **koostöö teiste TA asutuste ja ettevõtetega (sh välisriikidest) ;**

- Department of Environmental Sciences, Faculty of Science and Engineering, Macquarie University in Sydney, Australia (contact person **Prof. Vladimir Strezov**).
- School of Engineering, Brown University, USA (contact person Prof. Eric. M. Suuberg)
- Clausthal University of Technology, Germany.

### - kuni 3 olulisemat aruandeaastal ilmunud artiklit

1. Oja, V. (2015). Examination of molecular weight distributions of primary pyrolysis oils from three different oil shales via direct pyrolysis Field Ionization Spectrometry. *Fuel*, 159, 759 - 765.
2. Baird, Z. S.; Oja, V.; Järvik, O. (2015). Distribution of hydroxyl groups in kukersite shale oil: quantitative determination by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 68(5), 555 - 562.
3. Pronina, N.; Klauson, D.; Moiseev, A.; Deubener, J.; Krichevskaya, M. (2015). Titanium dioxide sol-gel-coated expanded clay granules for use in photocatalytic fluidized-bed reactor. *Applied Catalysis B: Environmental*, 178, 117 - 123.

### Uurimisrühm 2

#### Innovatiivsete keskkonnatehnoloogiate uurimisrüh

Research group of Innovative Environmental Technologies

#### **Uurimisrühma juht:**

Marina Trapido, professor, keemiatehnika instituut

#### **Uurimisrühma liikmed :**

Anna Goi, vanemteadur, keemiatehnika instituut  
 Deniss Klauson, vanemteadur, keemiatehnika instituut  
 Niina Dulova, vanemteadur, keemiatehnika instituut  
 Marika Viisimaa, teadur, keemiatehnika instituut  
 Inna Kamenev, dotsent, keemiatehnika instituut  
 Juri Bolobajev; doktorant, keemiatehnika instituut  
 Enelinis Kattel, doktorant, keemiatehnika instituut  
 Tatjana Tjuljukova, magistrant, keemiatehnika instituut  
 Martin Haug, magistrant, keemiatehnika instituut  
 Leena Aus, magistrant, keemiatehnika instituut  
 Polina Solovjova, magistrant, keemiatehnika instituut  
 Sandra Salom, magistrant, keemiatehnika instituut  
 Marge Nõmmik, magistrant, keemiatehnika instituut  
 Kristi Auger, magistrant, keemiatehnika instituut  
 Valeria Budarova, magistrant, keemiatehnika instituut

#### **teadustöö ülevaade eesti keeles:**

2015. aastal keskendus uurimustöö süvaoksüdatsioonitehnoloogiate kasutusala laiendamisele esilekerkivate saaste- ja mikrosaasteainete ärastamiseks väliskeskonnast. Uuriti ja võrreldi antibiootikumide lagundamist veekeskonnas uudsetes kahevalentse raua, vesinikperoksiidi ja aktiveeritud persulfaadi süsteemides. Leiti, et sidrunhappega kelateeritud kahevalentse raua kasutamisel aktivaatorina kiireneb tunduvalt nende ühendite lagunemine. Tehti kindlaks, tanniin- ja askorbiinhappe võime taandada Fe<sup>3+</sup> Fenton-sarnases protsessis võimaldab reoveetöötlemises tekkivat eeltöötlemata raudoksühüdrosiidi sadet kasutada H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oksüdatsiooni aktiveerimiseks happelises keskkonnas. Fotokatalüütiliste protsesside uurimisel oli põhirõhk vedelfaasiliste fotokatalüütiliste protsesside üleviimisel perioodilistest suspensioonireaktoritest poolpidevatesse reaktoritesse, täpsemalt keevkiht- ja läbivoolureaktoritesse immobiliseeritud titaandioksiidiga (kas puhtal või legeeritud kujul). PCB-d sisaldava elektriisoleerõliga saastunud pinnase töötlemise jaoks oli tõhusaim ultraheli ja madalate oksüdeerivate kemikaalide dooside kombineeritud kasutamine.

#### **teadustöö ülevaade inglise keeles:**

In 2015 the research was mainly focused on extending advanced oxidation technologies (AOTs) application to environment protection from priority pollutants and emerging micropollutants. The performance of antibiotics degradation in aqueous solutions in the novel ferrous ion-activated persulfate, peroxide-activated persulfate, and base-activated persulfate systems was evaluated and compared. It was ascertained that the use of citric acid-chelated ferrous ion as an activator for hydrogen peroxide, persulfate and combined hydrogen peroxide/persulfate oxidation accelerated substantially the degradation of abovementioned compound. It was demonstrated that tannic acid and ascorbic acid are able to participate in  $\text{Fe}^{3+}$  reductive pathway and, as a result, allow reusing of non-regenerated ferric oxyhydroxide sludge for activation of  $\text{H}_2\text{O}_2$  oxidation in wastewater treatment at acidic pH. The main goal in photocatalytic process investigation was the transfer of aqueous-phase photocatalysis from batch slurry reactors to (semi-)continuous plug flow fixed bed reactor and fluidised bed reactor; both pure and doped titania photocatalysts were used. Process integration, achieved by the joint application of ultrasound and oxidizing chemicals in moderate doses was found to be an effective option for the treatment of PCB-containing electrical insulating oil contaminated soil.

**Aruandeaastal saadud kõige olulisemad teadustulemused (eesti keeles):**

- Uudne aktiveeritud persulfaadi süsteem osutus perspektiivikaks mikrosaaasteaineid sisaldava põhjavee *in-situ* töötlemiseks.
- Uuriti orgaaniliste taandajate mõju  $\text{Fe}^{3+}$  katalüütilisele toimele Fenton-sarnases töötluses ning tõestati, et raudoksühüdrosiidi sadet on võimalik taaskasutada.
- Kõrgaktiivse pallaadiumiga legeeritud titaandioksiid osutus efektiivseks antibiootikumide fotokatalüütilisel lagundamisel.

**Aruandeaastal saadud kõige olulisemad teadustulemused (inglise keeles):**

- The novel activated persulfate system showed high potential for *in-situ* remediation of micropollutant containing the groundwater.
- The influence of the organic reductive compound on catalytic behaviour of  $\text{Fe}^{3+}$  in the Fenton-based treatment has been studied and the ferric oxyhydroxide sludge reuse opportunity was confirmed.
- Highly active Pd-doped titanium dioxide photocatalyst was very efficient in photocatalytic degradation of antibiotics

**- 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, süvaoksüdatsiooniprotsesside uurimise ning saastatud pinnase taastamise valdkondades. Tihedam koostöö fotokatalüütiliste protsesside uurimisel toimub ülikoolidega Hiinas (South China University of Technology), Saksamaal (Clausthal Technical University) ning USAs (University of Colorado at Boulder). Süvaoksüdatsiooniprotsesside uurimisel on meie põhilisteks partneriteks Poola (Adam Mickiewicz University), Soome (Lappeenranta University of Technology ning University of Eastern Finland), Rootsi (Umea University) ning Taani (Technical University of Denmark) ülikoolid. 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 tötlusmeetodite väljatöötamisel. Viimase teema puhul on meie partneriks AS Viimsi Vesi.

**Olulisemad artiklid**

- Bolobajev, J.; Trapido, M.; Goi, A. (2015). Improvement in iron activation ability of alachlor Fenton-like oxidation by ascorbic acid. *Chemical Engineering Journal*, 281, 566–574.
- Epold, I.; Trapido, M.; Dulova, N. (2015). Degradation of levofloxacin in aqueous solutions by Fenton, ferrous ion-activated persulfate and combined Fenton/persulfate systems. *Chemical Engineering Journal*, 279, 452–462.
- Klauson, D. ; Klein, K.; Kivi, A.; Kattel, E.; Viisimaa, M.; Dulova, N.; Velling, S.; Trapido, M.; Tenno, T. (2015). Combined methods for the treatment of a typical hardwood soaking basin wastewater from plywood industry. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 12(11), 3575 - 3586.

1.2 Loetelu struktuuriüksuse töötajate olulisematest siseriiklikest ja välisriiklikest T&A-ga seotud tunnustustest (*näidates töötaja nime, allüksuse ja ametikoha ning tunnustuse*).

1.3 Loetelu struktuuriüksuse töötajatest, kes on riiklike T&A-ga seotud otsustuskogude liikmed (*näidates töötaja nime, allüksuse ja ametikoha ning otsustuskogu nimetuse*).

1.4 Loetelu struktuuriüksuse töötajatest, kes on välisriikide akadeemiate või muude oluliste T&A-ga seotud välisorganisatsioonide liikmed (*näidates töötaja nime, allüksuse ja ametikoha ning välisakadeemia või muu olulise T&A-ga seotud välisorganisatsiooni nimetuse*).

### **Prof Vahur Oja-**

European Federation of Chemical Engineering, töögrupi „Thermodynamics and Transport Properties“ liige

European Federation of Chemical Engineering, töögrupi „Education“ liige

Rahvusvahelise konverentsi „Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry (CEEC-TAC3)“ rahvusvahelise teaduskomisjoni liige

1.5 Struktuuriüksuses järel doktorina T&A-s osalenud isikute loetelu (*nii ETIS-e kaudu esitatud taotluste alusel kui muude meetmete alusel TTÜ-sse saabunud näidates ära järel doktori nime, allüksuse ja ametikoha, perioodi, päritolumaa ja asutuse ning meetme, mille alusel järel doktorit rahastatakse.*)

Eraldi tuuakse loetelu TTÜ-st järel doktorantuuri suundunud struktuuriüksuse töötajatest (*nii ETIS-e kaudu esitatud taotluste alusel kui muude meetmete alusel TTÜ-st välja suundunud näidates ära järel doktori nime, allüksuse ja ametikoha, perioodi, sihtkoha riigi ja asutuse ning meetme, mille alusel järel doktorit rahastatakse.*)

1.6 Soovi korral esitatakse muu informatsioon aruandeaasta T&A tegevuse kohta, sh saadud T&A-ga seotud tunnustused (va punktis 2.2 toodud tunnustused), ülevaade teaduskorralduslikust tegevusest, teadlasmobiilsusest ning hinnang struktuuriüksuse teadustulemustele, arengukava täitmisele vm.

#### 2.6.1 Teaduskorralduslik tegevus

- **Prof Vahur Oja** - TTÜ nõukogu liige, TTÜ akadeemilise komisjoni ja õppekomisjoni liige, TTÜ Keemia- ja materjalitehnoloogia teaduskonna dekaani kt, nõukogu esimees
- TTÜ Keemia- ja materjalitehnoloogia teaduskonna nõukogu õppekavakomisjoni esimees
- Eesti Keemia Seltsi volikogu liige
- Ajakirja "Oil Shale" nõuandva kolleegiumi liige
- Konverentsi CEEC-TAC3 (2015) teaduskomitee liige
- **Prof Marina Trapido** - Scientific Committee of INNO INDIGO Partnership Programme liige, Scientific Committee of Fourth European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes (EAAOP4 Conference) liige, KAKB ja KAKM õppekavade akadeemiline juht, TTÜ Keemia- ja materjalitehnoloogia teaduskonna nõukogu liige, TTÜ Keemia- ja materjalitehnoloogia teaduskonna õppekomisjoni liige, Eesti Toksikoloogia Seltsi liige ja revisjonikomisjoni esimees
- **Emeriitprof Valdek Mikkal**- Eesti Keemia Seltsi volikogu liige

#### 2.6.2 Teadlasmobiilsus

Professor Vahur Oja –

- 10th European Congress of Chemical Engineering, Nice, France, September 27-October 1. , 1466 (2015). Esinemine posterettekandega
- X Iberoamerican Conference on Phase Equilibria and Fluid Properties for Process Design, Alicante (Hispaania), 28 juuni-1 juuli, 2015. Esinemine suuline ettekandega
- 28th European Symposium on Applied Thermodynamics, Athens, Greece, 11-14 juuni 2015. , 140. Esinemine suuline ettekandega

Vanemteadur Oliver Järvik

- 10th European Congress of Chemical Engineering, Nice, France, September 27 - October 1. , 1464 (2015). Esinemine posterettekandega
- Vanemteadur Marina Kritševskaja
- 4th European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes (EAAOP-4), Athens, Greece, 21-14 October 2015. Suuline ettekanne, posterettekannet.

Professor Marina Trapido

- 4th European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes (EAAOP4), Athens, Greece, 21-24 October 2015. Suuline ettekanne.
- Vanemteadur Niina Dulova
- 4th European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes (EAAOP4), Ateena, Kreeka, 21.-24. oktoober 2015. Suuline ettekanne.
- 250th American Chemical Society National Meeting & Exposition, Boston, Ameerika Ühendriigid, 16.-20. august 2015. Suuline ettekanne.

Vanemteadur Deniss Klauson

- 4th European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes (EAAOP4), Ateena, Kreeka, 21.-24. oktoober 2015. Suuline ettekanne.

Doktorant Natalja Pronina

- 4th European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes, Athens, Kreeka, 21-24 oktoober 2015. Suuline ettekanne.
- The 25th Jüvaskylä Summer School, Jyväskylä, Soome, 09.-20. august 2015. Enesetäiendamine

### 2.6.3 Hinnang oma teadustulemustele

Keemiatehnika uurimisrühma tegevus on olnud edukas (suurepärase)

#### Materjaliteaduse instituut

##### Department of Materials Science

Direktori kt: Marit Kauk-Kuusik, marit.kauk-kuusik@ttu.ee, +372 6203360

##### Füüsikalise keemia õppetool/Chair of Physical Chemistry

Professor Andres Õpik, andres.opik@ttu.ee, +372 620 2802

##### Pooljuhtmaterjalide tehnoloogia õppetool/Chair of Semiconductor Materials Technology

Professor, Enn Mellikov, enn.mellikov@ttu.ee, +372 620 2798

##### Keemiliste kiletehnoloogiate teaduslaboratoorium/Laboratory of Thin Film Chemical Technologies

Juhtivateadur Malle Krunks, malle.krunks@ttu.ee, +372 620 3363

#### Struktuuriüksusesse kuuluvad uurimisrühmad

##### Uurimisrühm 1

##### Biotundlikud materjalid molekulaarselt jäljendatud polümeeridest

Research group of Molecularly Imprinted Materials for biosensing

**Uurimisrühma juht:** Vitali Sõritski, vanemteadur, füüsikalise keemia õppetool

##### **Uurimisrühma liikmed:**

- Andres Õpik, professor, füüsikalise keemia õppetool
- Jekaterina Reut, teadur, füüsikalise keemia õppetool
- Aleksei Tretjakov, doktorant, füüsikalise keemia õppetool
- Akinrinade George Ayankojo, doktorant, füüsikalise keemia õppetool
- Roman Boroznjak, doktorant, füüsikalise keemia õppetool
- Anna Kidakova, doktorant, füüsikalise keemia õppetool
- Le Liu, magistrant

#### Teadustöö ülevaade

##### **Teadustöö lühikirjeldus** (eesti ja inglise keeles)

Uurimisrühma teadustöö on suunatud molekulaarse jäljendamise tehnoloogia abil biotundlike funktsionaalsete materjalide väljatöötamisele, mis on võimelised selektiivselt kinni püüdma ja määrama nii väikesed (aminohapped, erinevad ravimijääd jt.) kui ka biomakromolekule (eeskätt valgumolekule nagu antikehi ja neurotroopseid ühendeid). Molekulaarselt jäljendatud polümeerid (MJP) integreeritakse erinevate sensorplatvormidega, mis võimaldavad määrata analüüdi sihtmolekule märgistamiseta ja kõrge tundlikkusega. Eeskätt on erinevatel sensorplatvormidel valmistatud MJP materjalide eelisteks töökindlus, omaduste stabiilsus ja odavam ning lihtsam süntees. MJP on perspektiivsed materjalid biosensorite

valmistamiseks, olles alternatiiviks bioloogilistele retseptoritele, kemosensorite valmistamiseks kliinilise diagnostika ja keskkonna analüütika tarbeks ja spetsiifiliste ravimikandjate loomiseks.

The group develops biosensing functional materials based on molecular imprinting technology for selective capturing and detection of small (amino acid, traces of different antibiotics) and biomacromolecules (proteins as antibodies and neurotrophic factors). Molecularly Imprinted Polymer (MIP) films generated by our technology are integrated with a variety of sensor platforms aiming at label-free detection of a target analyte with high sensitivity and selectivity. Molecularly Imprinted Polymers are commercially attractive, particularly for biosensing application, where they offer clear advantages over natural recognition elements showing higher stability and inexpensive synthesis in many instances. The most promising contribution of our research is that it offers a premise for cost effective fabrication of multianalyte chemosensors for clinical and environmental diagnostic purposes, as well as provides insight into future development of MIP-based, tailor-made drug delivery materials

#### **Aruandeaastal saadud kõige olulisemad teadustulemused** (eesti ja inglise keeles)

- Töötati välja elektrokeemilisel polümerisatsioonil põhinev immunoglobuliin G molekulaarse jäljendamise meetodika, mis võimaldab integreerida MIP kile pinna akustiliste lainete (SAW) meetodil põhineva sensorplatvormiga; Valmistatud IgG-MJP – SAW sensor võimaldas selektiivselt määrata IgG sub-nanomolaarsel kontsentratsioonil ning samal ajal eristada interfereerivaid valke IgA ja HSA. Valmis doktoritöö, mis tuleb katsmisele märtsis 2016.
- Töötati välja meetodika sulfametisooliga (SMZ) jäljendatud MIP kilede (SMZ-MIP) valmistamiseks. Optimaalse funktsionaalse monomeeri leidmiseks kasutati molekulaarset modelleerimist ja spektroskoopilisi uuringuid. Selle tulemusena on SMZ-MJP kile SAW sensorplatvormil võimeline määrama SMZ kontsentratsioonil 8 nM määramispiiriga 1.7 nM. Valmistatud SMZ-MJP sensor on võimeline eristama SMZ struktuurseid analooge - sulfonüülamiidi ja sulfadimetoksiini.
- Jätkuvad uuringud eesnäärme vähkkasvaja markeri PSA-ga jäljendatud polümeerkilede valmistamise meetodi väljatöötamiseks kasutades “micro-contact” jäljendamise tehnoloogiat.
- We have synthesized and characterized Immunoglobulin G (IgG) selective MIP films (IgG-MIPs). A facile electrochemical method was developed allowing to interface the IgG-MIP films with the surface acoustic wave (SAW) sensing platform. We have demonstrated that our IgG-MIP sensor was capable of selectively detecting sub-nanomolar concentrations of IgG and discriminate it among IgA and HSA.
- We have synthesized and characterized antibiotic (sulfamethizole, SMZ) MIP (SMZ-MIP) films. To optimize performance of SMZ-MIPs, a special attention was paid to the rational selection of the functional monomer using computational and spectroscopic approaches. The SMZ-MIP film interfaced with SAW sensor could distinguish SMZ at 8 nM with LOD of 1.7 nM. Moreover, the SMZ-MIP was able to discriminate among structurally similar molecules, i.e., sulfanilamide and sulfadimethoxine.
- We are designing a prostate specific antigen (PSA)-imprinted polymer films (PSA-MIP) using the micro-contact imprinting approach.

#### **Koostöö teiste TA asutuste ja ettevõtetega (sh välisriikidest)**

- 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.
- Icosagen AS (Eesti): MJP sünteetiliste retseptorite väljatöötamine ja uurimine spetsiifiliste antikehade ja neurotroopsete faktorite selektiivseks tuvastamiseks.
- University of Helsinki, Prof. M. Saarma's group (Soome): MJP sünteetiliste retseptorite väljatöötamine neurotroopsete faktorite selektiivseks tuvastamiseks.
- University of Helsinki, Prof. Risto Kostiaainen's group (Soome): MJPide integreerimine mikrofluidik kiipidele proovide valmistamiseks ja puhastamiseks (Integration of MIPs with microfluidic chips for sample preparation and purification).
- AirDetect Oy (Soome): Moodul-sensori väljatöötamine ruumide siseõhu kvaliteedi jälgimiseks. (Development of a modular sensor system for indoor air quality monitoring).

- 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".

### 3 olulisemat aruandeaastal ilmunud artiklit

1. Tretjakov, A.; Syritski, V.; Reut, J.; Boroznjak, R.; Öpik, A., Molecularly imprinted polymer film interfaced with Surface Acoustic Wave technology as a sensing platform for label-free protein detection. *Analytica Chimica Acta*, Publication Date (Web): 17 November 2015, DOI:10.1016/j.aca.2015.11.004.
2. Ayankojo, A. G.; Tretjakov, A.; Reut, J.; Boroznjak, R.; Öpik, A.; Rappich, J.; Furchner, A.; Hinrichs, K.; Syritski, V., Molecularly Imprinted Polymer Integrated with a Surface Acoustic Wave Technique for Detection of Sulfamethizole. *Analytical chemistry*, Publication Date (Web): December 25, 2015, DOI: 10.1021/acs.analchem.5b04735.
3. Kanyong, P.; Sun, G. G.; Rosicke, F.; Syritski, V.; Panne, U.; Hinrichs, K.; Rappich, J., Maleimide functionalized silicon surfaces for biosensing investigated by in-situ IRSE and EQCM. *Electrochem Commun* 2015, 51, 103-107.

### Uurimisrühm 2

#### Pooljuhtmaterjalide tehnoloogia uurimisgrupp

Research group of Semiconductor Materials technology

**Uurimisrühma juht:** Maarja Grossberg, vanemteadur, pooljuhtmaterjalide tehnoloogia õppetool

#### **Uurimisrühma liikmed:**

- Mare Altosaar, juhtivteadur, pooljuhtmaterjalide tehnoloogia õppetool
- Jüri Krustok, vanemteadur, pooljuhtmaterjalide tehnoloogia õppetool
- Marit Kauk-Kuusik, vanemteadur, pooljuhtmaterjalide tehnoloogia õppetool
- Olga Volobujeva, vanemteadur, pooljuhtmaterjalide tehnoloogia õppetool
- Enn Mellikov, professor, pooljuhtmaterjalide tehnoloogia õppetool
- Kristi Timmo, vanemteadur, pooljuhtmaterjalide tehnoloogia õppetool
- Jaan Raudoja, vanemteadur, pooljuhtmaterjalide tehnoloogia õppetool
- Valdek Mikli, vanemteadur, pooljuhtmaterjalide tehnoloogia õppetool
- Sergei Bereznev, vanemteadur, pooljuhtmaterjalide tehnoloogia õppetool
- Tiit Varema, vanemteadur, pooljuhtmaterjalide tehnoloogia õppetool
- Revathi Naidu, vanemteadur, pooljuhtmaterjalide tehnoloogia õppetool
- Andri Jagomägi, teadur, pooljuhtmaterjalide tehnoloogia õppetool
- Mati Danilson, teadur, pooljuhtmaterjalide tehnoloogia õppetool, doktorant
- Maris Pilvet, teadur, pooljuhtmaterjalide tehnoloogia õppetool, doktorant
- Taavi Raadik, nooremteadur, pooljuhtmaterjalide tehnoloogia õppetool, doktorant
- Inga Leinemann, nooremteadur, pooljuhtmaterjalide tehnoloogia õppetool, doktorant
- Suresh Kumar, nooremteadur, pooljuhtmaterjalide tehnoloogia õppetool, doktorant
- Mihkel Loorits, insener, pooljuhtmaterjalide tehnoloogia õppetool, doktorant
- Jelena Gurevits, insener, pooljuhtmaterjalide tehnoloogia õppetool, doktorant
- Maria Safonova, insener, pooljuhtmaterjalide tehnoloogia õppetool, doktorant
- Sha Li, magistrant
- Adekunle Idris Lasisi, magistrant
- Andrei Ogloblin, magistrant
- Hrachya Kocharyan, magistrant,
- Denisa Dosenovicova, magistrant
- Esin Ören, magistrant

### Teadustöö ülevaade

#### **Teadustöö lühikirjeldus** (eesti keeles/inglise keeles)

Uurimisrühma teadustöö on suunatud uudsete absorbermaterjalide (kesteriidid, SnS) väljatöötamisele, nende fundamentaalsete omaduste uurimisele ning monoterakiht ja õhukesekileliste päikesepatareide arendamisele nende materjalide baasil. Peamised uurimisteed on:

- Uudse vahekihi loomine absorbermaterjali pinnakihi oküdeerimisel enne p-n siirde loomist CZTS monoterakiht päikesepatareides
- ZnSnS<sub>3</sub> kui vahe-puhverkihi keemiline sadestamine



- CZTS materjalides esineva korrastatud ja korrastamata kristallstruktuuri mõju optoelektronsetele omadustele ja päikesepatarei väljundparameetritele
- SnS rekristallisatsioon erinevates sulasoolades ( $\text{CdI}_2$ ,  $\text{SnCl}_2$  ja KI)
- Uudne absorbermaterjal SnS õhukesed kiled erinevatel keemilistel ja füüsikalistel meetoditel
- Õhukesekileliste CZTSe optoelektronsete omaduste uurimine elektropeegelduse, neeldumise ning fotoluminestsentsi meetodil

The fundamental research is addressed to new type absorber materials (kesterites, SnS) as well as to the development of monograin layer (MGL) and thin film solar cells based on these absorbers. Main research themes are:

- Development of novel intermediate layer by oxidative chemical treatment before formation of  $p-n$  junction on the CZTS monograin layer solar cells
- Development ZnSnS<sub>3</sub> intermediate buffer layers by chemical solution method
- Order- disorder related band gap changes in CZTS: Impact on solar cell performance
- Development of polycrystalline SnS recrystallization in different molten salts -  $\text{CdI}_2$ ,  $\text{SnCl}_2$  and KI
- Development of SnS absorber layers by different chemical and physical methods
- The optoelectronic properties of thin films of CZTSe by electroreflectance, absorption and photoluminescence studies

#### **Aruandeaastal saadud kõige olulisemad teadustulemused (eesti keeles/inglise keeles)**

1. Oksüdeeriva  $\text{Br}_2$ -metanoolis lahuse kasutamine CZTS monoterapulbrite pinna söövitajana enne  $p-n$  siirde loomist parandab monoterakiht päikesepatareide efektiivsust 9.4%-ni.
2. CZTS monoterakiht päikesepatarei  $p-n$  siirde omaduste parandamiseks on võimalik kasutada ZnSnS<sub>3</sub> keemiliselt sadestatud vahe-puhverkihti. Sadestatud ZnSnS<sub>3</sub> on polümeriseerunud kalkogeniid-võrgustik, mis on püsiv kuumutamisel kuni 450°C-ni.
3. CZTS materjalide kristallstruktuuri korrastatuse astet on võimalik reguleerida madaltemperatuursete järellõõmutusega, mis muudab absorbermaterjali keelutsooni laius ~60 meV.
4. Homogeenset ühefaasilist SnS monoterapulbrit on võimalik sünteesida KI sulandajas 740°C ja  $\text{SnCl}_2$  sulandajas 500°C juures.
5. Arendati välja optimaalsed tehnoloogilised tingimused keemilisel vannisadestusel ühefaasiliste, hea adhesiooniga SnS kilede saamiseks.
6. Elektropeegelduse andmetest määrati CZTSe keelutsooni temperatuursooluvus ning leiti, et keelutsoon nihkub vaid 13 meV võrra temperatuurivahemikus 300 K kuni 0 K.
7. CZTSe õhukeste kilede uurimisel leiti, et kvaliteetsetes kiledes oli domineerivateks rekombinatsiooni mehhanismideks tsoon-saba ning tsoon-tsoon üleminekud.

1. The performance of CZTS monograin layer solar cells improved by oxidative chemical treatment before formation of  $p-n$  junction up to 9.4%.
2. The deposited ZnSnS<sub>3</sub> structure was not crystalline – it had been formed as polymerized chalcogenide networks, stable even after heating at 450°C.
3. Cu–Zn disorder and different defect clusters are the primary cause of the CZTS absorber material band gap fluctuations. Degree of Cu–Zn disordering can be changed by using different cooling regimes after high temperature treatments.
4. Single phase SnS monograin powder was obtained in KI at 740°C and in  $\text{SnCl}_2$  at 500°C.
5. Optimal deposition conditions for single phase with good adhesion SnS thin films by chemical bath deposition were found.
6. The temperature dependence of the band-gap energy for CZTSe was determined from ER data and it was found to shift only about 13 meV from room temperature to T=0 K.
7. In CZTSe thin films band-to-tail and band-to-band transitions were found to be dominating recombination.

#### **Koostöö teiste TA asutuste ja ettevõtetega (sh välisriikidest):**

Uurimisgrupp osaleb rahvusvahelistes koostööprogrammides nagu EERA-PV, M-ERA.NET, ERA.NET-Rus, Baltic-PV ja Nordic PV. Monoterpulbertehnoloogia arendamisel tehakse aktiivselt koostööd firmaga crystalsol OÜ. Samuti leiab aset koostöö välispartneritega Norra Energeetika Instituudist SnS kvantkeemiliste arvutuste vallas, Aveiro Ülikooliga Portugalis SnS õhukeste kilede uuringute vallas, Northumbria Ülikooliga Inglismaal ning Kataloonia Energeetika Uuringute Keskusega (IREC) kesteriitsete õhukeste kilede uuringute vallas. Monoterakiht päikesepatareide arendamisel tehakse koostööd FP7

projekti CHEETAH (Cost-reduction through material optimisation and Higher Energy output of solar photovoltaic modules - CHEETAH") raames eelkõige Helmholtz Zentrum Berlin-iga. Prantsuse-Eesti koostööprogrammi G.F. PARROT reisigrandi „Uudsete materjalide ja struktuuride uuringud päikeseenergeetika rakendusteks“ raames tehakse kesteriitsete absorbermaterjalide uuringute vallas koostööd IMEP-LAHC, LMGP ja CEA-LITEN uurimiskeskustega Grenoble Innovation for Advanced New Technologies (GIANT) tehnoloogialinnakust. ERA.NET RUS PLUS projekti Flexapp "Flexible hybrid heterojunction nanostructures for optoelectronic applications" raames tehakse koostööd Forschungszentrum für Energietechnologie uurimiskeskusega Saksamaalt ning Skolkovo Teaduse ja Tehnoloogia instituudiga Venemaalt.

**Kuni 3 olulisemat aruandeaastal ilmunud artiklit** (ETIS klassifikaatori alusel 1.1, erandjuhul 3.1). Eraldi tuuakse välja monograafiad (ETIS klassifikaatori alusel 2.1). Publikatsioonid peavad olema kajastatud ETIS-es

1. M. Kauk-Kuusik, K. Timmo, M. Danilson, M. Altosaar, M. Grossberg, K. Ernits. *p-n junction improvements of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>/CdS monograin layer solar cells*. Applied Surface Science 357 (2015) 795–798.
2. J. Krustok, T. Raadik, M. Grossberg, S. Giraldo, M. Neuschitzer, S. López-Marino, E. Saucedo. Temperature dependent electroreflectance study of Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> solar cells. Materials Science in Semiconductor Processing 39 (2015) 251–254.
3. N. Revathi, S. Bereznev, J. Lehner, R. Traksmaa, M. Safonova, E. Mellikov, O. Volobujeva. Thin Tin Monosulfide films deposited with the HVE method for photovoltaic applications. Materials and technology, 49 (1), (2015) 149–152.

Kogumikraamat: Mellikov, E.; Altosaar, M.; Kauk-Kuusik, M.; Timmo, K.; Meissner, D.; Grossberg, M.; Krustok, J.; Volobujeva, O. (2015). Growth of CZTS-Based Monograins and Their Application to Membrane Solar Cells. In: K. Ito (Ed.). Copper Zinc Tin Sulfide-Based Thin Film Solar Cells (289–309). Wiley-VCH.

### Uurimisrühm 3

#### Keemiliste kiletehnoloogiate uurimisrühm

Research group of Thin Film Chemical Technologies

**Uurimisrühma juht:** Malle Krunks, juhtivteadur, Materjaliteaduse instituut; Keemiliste kiletehnoloogiate teaduslaboratoorium

#### **Uurimisrühma liikmed:**

- Iлона Oja Acik, vanemteadur, Keemiliste kiletehnoloogiate teaduslaboratoorium
- Arvo Mere, vanemteadur, Keemiliste kiletehnoloogiate teaduslaboratoorium
- Jaan Hiie, vanemteadur, Keemiliste kiletehnoloogiate teaduslaboratoorium
- Atanas Katerski, teadur, Keemiliste kiletehnoloogiate teaduslaboratoorium
- Tatjana Dedova, teadur, Keemiliste kiletehnoloogiate teaduslaboratoorium
- Erki Kärber, teadur, Keemiliste kiletehnoloogiate teaduslaboratoorium
- Natalia Maticiu, insener, Keemiliste kiletehnoloogiate teaduslaboratoorium, doktorant
- Merike Kriisa, nooremteadur, Keemiliste kiletehnoloogiate teaduslaboratoorium, doktorant
- Nicolae Spalatu, nooremteadur, Keemiliste kiletehnoloogiate teaduslaboratoorium, doktorant
- Svetlana Polivtseva, Keemiliste kiletehnoloogiate teaduslaboratoorium, doktorant,
- Inga Gromõko, Keemiliste kiletehnoloogiate teaduslaboratoorium, doktorant
- Ibrahim Dünder, magistrant
- Abayomi Oluwabi, magistrant
- Wangjun Yang, magistrant
- Ajiboye Olasunkanmi John, magistrant
- Jako Siim Eensalu, magistrant
- Aleksei Goland, magistrant
- Mart Kukk, magistrant
- Tarmo Unt, magistrant

### Teadustöö ülevaade

**Teadustöö lühikirjeldus** (eesti keeles/inglise keeles)

Uurimistöö viidi läbi projektide IUT194, TK114 „Mesosüsteemid - teooria ja rakendused“, energiatehnoloogia projekti „Uued materjalid päikeseenergeetikale“, TTÜ baasfinantseerimise projekt B24, ja ETF grantide 9081 ja 9142 teemaatikates ja finantside toel. Uurimisgrupp publitseeris 2015.aastal 19 teadusartiklit, sh 17 WoS artiklit ja 2 konverentsikogumiku artiklit, kaitsti 2 magistritööd (T. Unt, M. Kukk) ja 1 doktoritöö (N. Maticiuc, juhendaja J. Hiie)

Peamised uurimisteemad:

- ZnO nanovarraste kasvatamine keemilistel meetoditel, struktuuride fotokatalüütilised omadused
- CdS ja CdTe kilede omaduste optimeerimine termiliste järeltöötlustega ja mõju CdS/CdTe päikeseptareie efektiivsusele
- Metalloksiid kilede tehnoloogia arendus rakendusteks elektroonikaseadistes
- Plasmon resonantsefekt õhukestes kiledes – komposiitmaterjalide tehnoloogia arendus, omadused ja rakendus päikeseptareides
- Uudsete absorbermaterjalide (SnS, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) õhukesed kiled keemilise pihustamise meetodil

Main research themes:

- Development of ZnO nanorod layers by chemical solution methods, photocatalytic properties
- Optimization of CdS and CdTe films by post-deposition thermal treatments and effect on the parameters of CdS/CdTe solar cells
- Development of metal oxide thin films for electronic devices
- Surface plasmon resonance effect in thin films – development and properties of composite materials, application in solar cell
- Development of novel thin film absorbers (SnS, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) by chemical spray method

#### **Aruandeaastal saadud kõige olulisemad teadustulemused**

- Kiired ja odavad aerosoolmeetodid on rakendatavad kõrge efektiivsusega päikeseptareide tehnoloogias – Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> päikeseptareie (Bosch Solar CISTech GmbH), kus Zn(O,S) puhverkiht valmistati aerosooltehnikaga näitas kõrgemat efektiivsust kui ptareid, kus puhverkihina kasutati klassikalistel meetoditel valmistatud CdS või In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> puhverkihte.
- Määrati kindlaks termiliste järeltöötluste mehhanism ja mõju CdS ja CdTe kilede struktuursetele, optilistele ja elektrilistele omadustele, ning CdS/CdTe päikeseptareie väljundparameetritele.
- Arendati välja nanokomposiitide, mis koosnevad TiO<sub>2</sub>, ZnO ja CdTe kihtidest, millesse on inkorporeeritud Au-nanoosakesed, tehnoloogia. Au-nanoosakeste poolt tekitatud plasmonresonants efekti rakendati valguse neeldumise suurendamiseks õhukestes kiledes ning CdS/CdTe päikeseptareie efektiivsuse tõstmiseks.
- TiO<sub>2</sub> kile faasikoostist ja elektrilisi omadusi saab juhtida kilede sadestustehnoloogiaga – faasikoostist mõjutavad Ti kompleksi koostis ja geelistaja kogus pihustuslahuses.
- ZnO nanovardad ja hierarhilised struktuurid on efektiivsed materjalid orgaaniliste saasteainete fotokatalüütiliseks lagundamiseks.

#### **Main scientific results**

- Fast and inexpensive aerosol-assisted deposition technique proved its capability to be used for fabrication of high-efficient thin film solar cells: industrially manufactured Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> absorber (Bosch Solar CISTech GmbH) solar cell with Zn(O,S) buffer layer fabricated by aerosol-assisted deposition technique show similar or better conversion efficiencies compared to those obtained with CdS or In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> buffer layers made by classical methods.
- The regularities on the effect of post-deposition thermal treatments on the structural, optical and electrical properties of CdS and CdTe thin films have been elicited and favourable conditions for improvement of CdS/CdTe solar cell efficiency are presented.
- Nanocomposite layers of TiO<sub>2</sub>, ZnO or CdTe with embedded Au-nanoparticles exhibit surface plasmon resonance band and increased light absorption ability, the effect has been applied to enhance CdS/CdTe solar cell current density and efficiency.
- The structure and electrical properties of sprayed TiO<sub>2</sub> films are controlled by the degree of chelation and the amount of chelating agent in the precursor solution.
- ZnO nanorod layers and hierarchical structures obtained by chemical spray are effective structures for photocatalytic degradation of organic pollutants.

#### **Koostöö teiste TA asutuste ja ettevõtetega (sh välisriikidest) ;**

Koostöö Tartu Ülikooli füüsikainstituudiga materjalide füüsikaliste omaduste uurimise alal (I. Sildos, K. Utt, L. Dolgov) 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, ning firmaga crystalsol OÜ materjalide karakteriseerimise alal.

Väliskoostöö Helmholtz Centrum Berlin (C.-H. Fischer, R. Saez-Araoz, Y. Fu, M.-C. Lux-Steiner), firmaga Bosch Solar (F. Hergert) ja Moldaavia Riikliku Ülikooliga (T. Potlog) päikesepatareide tehnoloogia arenduse alal, ja Budapesti Tehnikaülikooliga (J. Madarasz, G. Pokol) termoanalüütiliste uuringute alal.

### **Kuni 3 olulisemat aruandeaastal ilmunud artiklit**

1. M. Kriisa, R. Saez-Araoz, C.-H. Fischer, T. Kohlberg, E. Kärber, Y. Fu, F. Hergert, M.-C. Lux-Steiner, M. Krunks. Study of Zn(O,S) films grown by aerosol assisted chemical vapour deposition and their application as buffer layers in Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> solar cells. *Solar Energy*, 115 (2015) 562-568.
2. N. Maticiuc, N. Spalatu, V. Mikli, J. Hiie, Impact of CdS annealing atmosphere on the performance of CdS- CdTe solar cell, *Applied Surface Science*, 350 (2015) 14-18.
3. I. Oja Acik, N. G. Oyekoya, A. Mere, A. Loot, L. Dolgov, V. Mikli, M. Krunks, I. Sildos. Plasmonic TiO<sub>2</sub>:Au composite layers deposited in-situ by chemical spray pyrolysis. *Surface and Coatings Technology*, 271 (2015) 27-31.

### **Uurimisrühm 4**

#### A2B6-tüüpi materjalide uurimisrühm

Research group of A2B6-type materials

**Uurimisrühma juht:** Andres Öpik, professor/ Kalju Lott dotsent, füüsikalise keemia õppetool

#### **Uurimisrühma liikmed:**

- Tiit Nirk, dotsent
- Kalju Lott, dotsent
- Svetlana Shinkarenko, doktorant

### **Teadustöö ülevaade**

#### **Teadustöö lühikirjeldus** (eesti keeles/inglise keeles)

Uurimisgrupi teadustöö eesmärgiks on ZnS ja ZnO kristalldefektide termodünaamilise tasakaalu uurimine. Meie eesmärgiks on arendada välja füüsiko-keemiline koosleegerimise meetod kristallide edasiseks küllastamiseks madalate nivoodega aktseptoritega (p-tüüpi materjali loomine). See töö eeldab erinevate lisandite ja leegerimismeetodite uurimist eduka koosleegerimise nimel. Käesolevas töös kasutatakse spetsiifilisi uurimismeetodeid nagu defektide tasakaalu uurimine kõrgtemperatuurse elektrijuhtivuse isobaaride ja isotermide mõõtmise teel ning legeerivate lisandite lahustuvuste isobaaride ja isotermide määramine. Kasutades meie poolt eksperimentaalselt tsinksulfiidis leitud antistruktuurset korrastamatust ning tsinkoksiidis uuritud kõrvalekallet stöhhiomeetrisest koostisest, on eesmärgiks luua kõikehõlmavaid defektide termodünaamilise tasakaalu mudeleid. Defektide keemia uuringud nendes süsteemides saab rakendada päikesepatareide ja erinevate katalüsaatorite loomisel.

The aim of our scientific work is the investigation of thermodynamic equilibrium of defects in ZnS and in ZnO. Our aim is to develop physical-chemical methods of codoping for the purposes of further saturation of these crystals with shallow level acceptors (creation of p-type material). This work predicts investigation of different dopants and different methods of doping for successful codoping purposes. In this project specific methods for investigation as determination of high temperature defect equilibrium by measuring of high temperature electrical conductivity isotherms and isobars and measuring of dopant solubility isotherms and isobars were introduced. Using antstructure disorder in zinc sulphide (found by us) and investigated by us deviation from stoichiometry composition in zinc oxide, we create the general models of thermodynamic equilibrium of defects for these compounds. Defect chemistry investigations in these systems will be used for purposes of photovoltaic conversion and different catalyzer devices.

#### **Aruandeaastal saadud kõige olulisemad teadustulemused** (eesti keeles/inglise keeles)

Aruandeaastal uuriti keraamiliste ZnO objektide defektstruktuuri kõrgtemperatuurse elektrijuhtivuse mõõtmise abil. Leiti, et võrreldes samadel tingimustel mõõdetud elektrijuhtivuse väärtustega ZnS monikristallidega on ZnO keraamiliste objektide elektrijuhtivus oluliselt suurem. Kõrgtemperatuurse elektrijuhtivuse aururõhu temperatuursõltuvuste kalded olid vahemikus 0 – 0,2. Esitati sellistele sõltuvustele vastav defektstruktuuri mudel.

The results of high temperature electrical conductivity (HTEC) measurements in undoped ceramic ZnO sample are presented. In these experiments the absolute value of HTEC in ZnO samples was several orders of magnitude higher than in undoped ZnS measured under the same conditions. Slopes of HTEC isotherms in ZnO samples varied with component vapor pressure in the range from 0 to 0.2. Defect model for explanation of this experiment is discussed.

**Koostöö teiste TA asutuste ja ettevõtete (sh välisriikidest) ;**

Prof A. Visnjakov D.Mendelevjevi nim. Venemaa Keemilise Tehnoloogia Ülikool, pooljutühendite aururõhkude termodünaamilised uuringud aatom-absorptsiooni meetodil

**3 olulisemat aruandeaastal ilmunud artiklit**

Lott, K.; Nirk, T.; Gorokhova, E.; Türn, L.; Viljus, M.; Öpik, A.; Vishnjakov, A. (2015). High temperature electrical conductivity in undoped ceramic ZnO. Crystal research and technology, 50 (1), 10–14, 10.1002/crat.201400138

**1.7 Loetelu struktuuriüksuse töötajate olulisematest siseriiklikest ja välisriiklikest T&A-ga seotud tunnustustest (näidates töötaja nime, allüksuse ja ametikoha ning tunnustuse).**

- tunnustused 2015 a. puuduvad

**1.8 Loetelu struktuuriüksuse töötajatest, kes on riiklike T&A-ga seotud otsustuskogude liikmed (näidates töötaja nime, allüksuse ja ametikoha ning otsustuskogu nimetuse).**

- Andres Öpik- TTÜ kuratooriumi liige, Eesti Teaduste Akadeemia juhatuse liige

**1.9 Loetelu struktuuriüksuse töötajatest, kes on välisriikide akadeemiate või muude oluliste T&A- ga seotud välisorganisatsioonide liikmed (näidates töötaja nime, allüksuse ja ametikoha ning välisakadeemia või muu olulise T&A-ga seotud välisorganisatsiooni nimetuse).**

- Enn Mellikov EV esindaja EL koostöövõrgus MEERA, EERA-PV
- Maarja Grossberg esindaja koostöövõrgus EERA-PV, PV-Baltic
- Marit Kauk-Kuusik esindaja koostöövõrgus Nordic-PV
- Olga Volobujeva esindaja koostöövõrgus PV-Baltic, MEERA

**1.10 Struktuuriüksuses järel doktorina T&A-s osalenud isikute loetelu (nii ETIS-e kaudu esitatud taotluste alusel kui muude meetmete alusel TTÜ-sse saabunud näidates ära järel doktori nime, allüksuse ja ametikoha, perioodi, päritolumaa ja asutuse ning meetme, mille alusel järel doktorit rahastatakse.)**

- Naidu Revathi, pooljuhtmaterjalide tehnoloogia õppetool, vanemteadur, 01.02.2012-31.01.2015, India, Mobilitas järel doktorantuuri toetus (MJD213)

Eraldi tuuakse loetelu TTÜ-st järel doktorantuuri suundunud struktuuriüksuse töötajatest (nii ETIS-e kaudu esitatud taotluste alusel kui muude meetmete alusel TTÜ-st välja suundunud näidates ära järel doktori nime, allüksuse ja ametikoha, perioodi, sihtkoha riigi ja asutuse ning meetme, mille alusel järel doktorit rahastatakse.)

-

**1.11 Soovi korral esitatakse muu informatsioon aruandeaasta T&A tegevuse kohta, sh saadud T&A-ga seotud tunnustused (va punktis 2.2 toodud tunnustused), ülevaade teaduskorralduslikust tegevusest, teadlasmobiilsusest ning hinnang struktuuriüksuse teadustulemustele, arengukava täitmisele vm.**

- T. Raadik, I preemia Üliõpilaste teadustööde riiklikul konkursil doktoriõppe kategoorias, loodusteadused ja tehnika
- E. Kärber, A. Katerski ja M. Krunks – 2015. aastal TTÜ parimaks teadusartikliks valitud teaduspublikatsiooni (tehnika- ja tehnoloogia valdkond) autorid.

2015. aastat võib pidada Materjaliteaduse instituudile edukaks. Instituudi teadustegevuse tulemuslikkusest annab tunnistust 50 kõrgetasemelise teaduspublikatsiooni avaldamine rahvusvahelistes väljaannetes s.h. 31 klassifikatsioonile 1.1. vastavat artiklit ja 9 rahvusvahelise konverentsi kogumiku artiklit ( klassifikatsioon 3.1).

2015 aastal kaitsi Materjaliteaduse instituudi töötajate juhendamisel 4 bakalaureusetööd, 9 magistritööd ja 2 doktoritööd.

Kaitstud doktoritööd:

- **Taavi Raadik** „Application of Modulation Spectroscopy Methods in Photovoltaic Materials Research“, Juhendajad: Jüri Krustok, professor; Maarja Grossberg, vanemteadur
- **Natalia Maticiu** "Mechanism of changes in the properties of chemically deposited CdS thin films induced by thermal annealing", Juhendajad: Jaan Hiie, vanemteadur; Tamara Potlog, dotsent

Teadustöö on olnud koordineeritud 2015 aastal **2 EV tippkeskuse projekti**: “Kõrgtehnoloogilised materjalid jätkusuutlikuks arenguks” ja “Mesosüsteemide teooria ja rakendused”, **4 EV riikliku programmi**: “Uued materjalid päikeseenergeetikale”, teekaart “Nanomaterjalid - uuringud ja rakendused”, “Ehitisintegreeritud fotoelektriliste päikesepaneelide kasutamine Eesti tingimustes” ja “Kesteriitsete materjalide moodustumise mehhanism ja kineetika“, **2 PUT-i**: “CZTS (Kesterite) monoterakihid kui võimalus vee elektrokeemiliseks lagundamiseks“ ja „Uue põlvkonna biotundlike süsteemide uurimine ja väljatöötamine molekulaarselt jäljendatud polümeeride baasil“, **2 IUT-iga**: “Uued materjalid ja tehnoloogiad päikeseenergeetikale“ ja „Õhukesed kiled ja nanomaterjalid keemilistel vedeliksadestusmeetoditel uue põlvkonna fotovoltseadistele“, lisaks **6 ETF granti**, siseriiklikud ja välislepingud ning Euroopa 7. raamprogrammi projekt „CHEETAH“ ning baasfinatseerimise lepingud. Projektides osalevad väga aktiivselt ja tulemuslikult ka doktorandid, magistrandid.

Aktiivne on olnud teaduskorralduslik tegevus. M. Krunks on ajakirja *Materials Science in Semiconductor Processing* toimetuskolleegiumi liige; rahvusvaheliste konverentside teaduskomiteedesse kuulusid: M. Krunks (CEEC-TAC3 konverents), J. Krustok (6<sup>th</sup> European Kesterite Workshop) teaduskomitee liige.

Materjaliteaduse instituudi teaduslike tulemustega on otseselt seotud arendustööd firmaga crystalsol OÜ. Osalesime ja jätkuvalt osaleme rahvusvahelistes koostööprogrammides nagu EERA-PV, mERA, ERA.NET-Rus, Baltic-PV ja Nordic PV.

## **Polümeermaterjalide instituut**

### **Department of Polymer Materials**

Direktor: Professor Andres Krumme, andres.krumme@ttu.ee, +372 620 2907

#### Polümeeride tehnoloogia õppetool/Chair of Polymer Technology

Professor Andres Krumme, andres.krumme@ttu.ee, +372 620 2907

#### Puidutöötlemise õppetool/Chair of Woodworking

Professor Jaan Kers, jaan.kers@ttu.ee, +372 620 2910

#### Tekstiilitehnoloogia õppetool/Chair of Textile Technology

Lektor Tiia Plamus, tiia.plamus@ttu.ee, +372 620 2904

#### Põlevkivi ja taastuvkütuste teaduslaboratoorium Laboratory of Oil Shale and Renewables Research

Vanemteadur Hans Luik, hans.luik@ttu.ee, +372 5301 6322

#### Mööbli ja puitmaterjalide katselaboratoorium/Laboratory for Furniture and Wood Materials Testing

Teadur Triinu Poltimäe, triinu.poltimae@ttu.ee, +372 620 2910

#### Tekstiili katselaboratoorium/Laboratory for Textile Testing

Lektor Tiia Plamus, tiia.plamus@ttu.ee, +372 620 2904

## 1.12 Struktuuriüksusesse kuuluvad uurimisrühmad

### **Uurimisrühm 1**

#### Polümeermaterjalide uurimisrühm

Research team of polymeric materials

**Uurimisrühma juht:** prof. Andres Krumme; instituudi direktor, õppetooli juhataja; TTÜ polümeermaterjalide instituut, polümeeride tehnoloogia õppetool

**Uurimisrühma liikmed:** kõik TTÜ polümeermaterjalide instituut, polümeeride tehnoloogia õppetool

- Dr. Elvira Tarasova, vanemteadur,

- Dr. Natalja Savest, teadur,
- Dr. Illia Krasnou, teadur,
- Dr. Triin Märtson, insener,
- Ms.Sci. Tiia Plamus, lektor, doktorant,
- Ms.Sci. Mihkel Viirsalu, insener, doktorant,
- Ms.Sci. Viktoria Gudkova, doktorant,
- Ms.Sci. Gashif Javed, doktorant
- Teadus- ja arendusprojektidega tegeleb 10 magistranti

#### - teadustöö ülevaade

- **teadustöö lühikirjeldus** (eesti ja inglise keeles),

Uuriti üliõhukeste ja painduvate elektrootide valmistamise võimalusi superkondensaatorite jaoks kasutades elektroketrustehnoloogiat. Selgitati erinevate maatrikspolümeeride, süsinikupõhiste täiteainete ja lisandite mõju elektrootide mehaanilistele ja elektrokeemilistele omadustele. Uuriti, kuidas mõjutavad ioonvedelikud polüakrüülnitriilist elektrokedratud membraanide juhtivust ning polüaniliini sisaldavate membraanide juhtivust. Viidi läbi polüioonvedeliku monomeeri elektroketrus ja polümerisatsioon vahetult peale ketrusprotsessi. Täiustati unikaalset elektroketrustehnoloogiat, mis võimaldab valmistada naokiulisi lõngu.

1. Production of flexible sub-micron thick electrodes by electrospinning technology was investigated. The investigation addresses flexible ultracapacitor composed of ultra-thin carbon composite electrodes. Effect of type of carbon, type of polymeric matrix and additives (ionic liquids (ILs), etc.) on mechanical and electrochemical properties of the membrane was assessed. From the electrode material the EDL capacitors were assembled and the cells were electrochemically tested using cycling voltammetry, galvanostatic and impedance measurement techniques.
2. Effect of ILs on conductivity of polyacrylonitrile PAN membranes was studied. Three different ionic liquids (1-butyl-methylimidazolium chloride [BMIm]Cl, 1-ethyl-3-methylimidazolium bromide [EMIm]Br, and 1-ethyl-3-methylimidazolium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imide [EMIm]TFSI) were used with concentration up to 10 wt% in three different solvents.
3. Electrospinning of polyaniline conductive membranes has been performed. PANi salt, as a conductive additive, with concentration from 3 wt% up to 40 wt% is used in PAN matrix. The solution has been prepared by dissolving PANi salt blended with 9 wt% of polyacrylonitrile in dimethylsulphoxide (DMSO). To improve the dispersion of PANi salt 5 wt% of ionic liquid, butyl-methyl-imidazolium chloride is added. In the present research, for the first time, the influence of IL on the morphology and the conductivity of electrospun PANi membranes has been investigated.
4. Investigation into polymerization of IL-s with electrospinning of was conducted. At first step the IL, 1-(6-hydroxyhexyl)-3-methylimidazolium bromide was synthesized. In the second step, IL was acrylated with methacryloyl chloride. In the third step, obtained monomer of polyionic liquid (m-PIL) was dissolved in DMF together with styrene-acrylonitrile (SAN) as supportive polymer and tiny amount of azobisisobutyronitrile (AIBN) as polymerization initiator and electro-spun into mat. Spun mat exposed to UV irradiation of 365 nm for polymerization of PIL.
5. Development of unique electrospinning unit for nano-yarn production continues. Novel electrospinning unit was designed and tested. Using rotary moving air column, the formed fibers were aligned and slightly twisted together to roving. After roving formation it was drawn by rollers and twisted in to yarn.

- aruandeaastal saadud kõige olulisemad teadustulemused (eesti ja inglise keeles);

Elektrokedratud elektrootidel on suur potentsiaal üliõhukeste ja painduvate superkondensaatorite valmistamiseks. Elektrooti elektrokeemilised omadused vajavad siiski parendamist. Polüakrüülnitriili ja polüaniliini sisaldavate elektrokedratud membraanide juhtivus kasvas ioonvedelike lisamisega märgatavalt. Selgitati perkolaatsiooniväärtus ja maksimaalne ioonvedeliku sisaldus elektroketruses. Elektroketruse teel õnnestus saada polüioonvedelikest kiude, mis osutusid siiski habrasteks. Nende kiudude tugevdamiseks rakendati kahekihilist elektroketrust painduva polümeeriga välimises kihis. Lõngade elektroketrustehnoloogia täiustamisel õnnestus saavutada seniste tulemustega võrreldes väga suur tootmiskiirus, kuni 230 m/min.

1. The electrospun electrodes for supercapacitors had good mechanical properties. EDL capacitors assembled from the electrode material proved the concept but still had moderate electrochemical values. Improvement routes were proposed.

2. The results have shown that the conductivity of PAN membranes increases significantly with increasing concentration of added ILs. At concentration 8 wt% of ILs the percolation threshold was observed that has shown the maximum conductivity (2.39  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) of the electrospun membranes with all used ILs.
3. IL increases the conductivity of the PANi salt containing membranes. Still, with the concentration of IL higher than 5 wt% fibre formation in electrospinning was restricted.
4. Polymerization of IL-s after electrospinning allows to produce fibers of average diameter of 262 nm and conductivity of 0.02  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Still, the fibers were fragile. Therefore coaxial electrospinning was performed having m-PIL in core layer and SAN in sheath as supportive layer. This method allows obtaining double layered fibers of average diameter of 675 nm.
5. Continuous roving from polyacrylonitrile (PAN) solution was prepared by the unique electrospinning unit for nano-yarn production. Very high production rate, up to 230 m/min was achieved at the average diameter of the roving of 75  $\mu\text{m}$ .

- **koostöö teiste TA asutuste ja ettevõtetega (sh välisriikidest) ;**

TÜ Füüsika Instituut

TÜ Keemia Instituut

Skeleton Technologies OÜ

Fein-Elast Estonia OÜ

Esfil Tehno AS

Novaticus OÜ

Helsinki Ülikool (Soome)

Läti Ülikool (Läti)

ITV Denkendorf (Saksamaa)

COST tegevus MP1206 “Electrospun Nano-fibres for bio inspired composite materials and innovative industrial applications”

COST tegevus CA15107 „Multi-Functional Nano-Carbon Composite Materials“

**3 olulisemat aruandeaastal ilmunud artiklit**

1. Tarasova, E.; Byzova, A.; Savest, N.; Viirsalu, M.; Gudkova, V.; Märtsen, T.; Krumme, A. (2015). Influence of preparation process on morphology and conductivity of carbon black based electrospun nanofibers. Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, 23 (8), 695–700
2. Tarasova, E.; Tamberg, K.-G.; Viirsalu, M.; Savest, N.; Gudkova, V.; Krasnou, I.; Krumme, A. (2015). Formation of uniform PVDF fibers under ultrasound exposure in presence of anionic surfactant. Journal of Electrostatics, 76, 39–47
3. Gudkova, V.; Krumme, A.; Märtsen, T.; Rikko, M.; Tarasova, E.; Savest, N.; Viirsalu, M. (2015). 1-butyl-3-methylimidazolium chloride assisted electrospinning of SAN/MWCNTs conductive reinforced composite membranes. Journal of Electrostatics, 78, 11–16.

**Uurimisrühm 2**

Puitmaterjalide ja komposiitide uurimisrühm

Research team of wooden materials and composites

**Uurimisrühma juht:** prof. Jaan Kers, õppetooli juhataja; TTÜ polümeermaterjalide instituut, puidutöötlemise õppetool

**Uurimisrühma liikmed:** kõik TTÜ polümeermaterjalide instituut, puidutöötlemise õppetool:

- Triinu Poltimäe, teadur
- Rein Reiska, emeriitdotsent
- Üllar Luga, lektor
- Ahto Reiska, laborant
- Heikko Kallakas, insener, doktorant
- Kaarel Saar, doktorant
- Laura Liibert, doktorant
- Teadusprojektidega tegeleb 15 magistranti

- **teadustöö (kokku 1 lehekülg):**

- teadustöö lühikirjeldus (eesti ja inglise keeles):



2015 a. uuriti puidujahu osakeste suuruse mõju puitplaskkomposiidde mehaanilistele ja füüsikalistele omadustele. Testiti puidujahu keemilise modifitseerimise mõju puitplaskkomposiidde mehaanilistele ja füüsikalistele omadustele. Uuriti pulbrilise puit-täiteaine baasil valmistatud puitplastkomposiidide vastupidavust väliskeskkonnas UV kiirgusele, niiskusele ja temperatuurile. Teise alateemana uuriti kase väärlülipuidust spooni mikrostruktuuri, pinnaomadusi, liimitavust- ja viimistletavust. Kolmandaks katsetati erinevatest puiduliikidest ja termiliselt modifitseeritud puidust klapplaua funktsionaalsust ja vastupidavust väliskeskkonnas. Katseid teostatakse 3 aasta jooksul paralleelselt 28 Euroopa riigis. Rakendusliku uuringuna on üheks alateemaks kanepikiust komposiitmaterjalide kasutamine bioloogiliste ehitusmaterjalide valmistamiseks nagu isolatsioonplaadid, viimistlusplaadid ja soojustusvill.

The effect of wood flour chemical modification and fraction size on the mechanical and physical properties of WPC was investigated. The effect of accelerated weathering with moisture absorption, UV radiation and temperature on the mechanical and physical properties of WPC materials was evaluated. Second sub-theme was investigation of characteristics of birch false heartwood veneer surfaces that affect adhesion and finishing properties. Thirdly a folding table with boards made from three different wood species and thermally modified wood was used as test object. Performance data of table under climatically different exposure conditions around Europe (28 countries) is collected during 3 years. As applied research the hemp fibre composites usage for making bio-based building materials such as insulation boards, finishing boards and thermal insulation was under study.

- aruandeaastal saadud kõige olulisemad teadustulemused (eesti ja inglise keeles);

Puidujahu keemilise modifitseerimise tulemusena paranesid puitplastkomposiidde mehaanilised omadused ja PPK kristallilisus, sulamistemperatuur aga vähenes. Kase väärlülipuidu omaduste uurimisel selgus, et kase väärlülipuidust kooritud spooni pinna märgumise omadused on halvemad kasespoonist. Hariliku kase maltspuidust spoon imab vedelikke kiiremini ja on paremini liimitav kui väärlülipuidust spoon. Erinevatest puiduliikidest klapplaua funktsionaalsusse ja vastupidavuse uurimisel selgus et, UV kiirgus muudab modifitseerimata puidu pinna tumedamaks ja pleegitab termopuidu pinda. Termopuit on seentele ja hallitustele vastupidavam. Termotöödeldud puit ei lõhene nii palju kui töötlemata puit. Väliskeskkonnas kasutamiseks sobivad ainult roostevabad kinnituskruvid.

Influence of different chemical modifications of WF on the mechanical and physical properties of wood-plastic composites (WPCs) showed that WPC mechanical properties and crystallinity increased the while melting temperature decreased. Birch veneer surface contact angle measurements showed that the discolouration of sapwood which is referred to false heartwood affects wetting properties. It can be said that contact angles formed on the surface depend on time. Regular sapwood absorbs liquids faster than false heartwood and has better adhesion properties. A folding table with boards made from three different wood species tested in outside showed that UV light exposure darkens lighter unmodified wood and bleaches thermally modified wood (TMT). Thermal modification does not provide resistance from UV light. TMT is more resistant to fungus and mould than unmodified wood. TMT does not crack as much as unmodified timber if you don't over process it.

- koostöö teiste TA asutuste ja ettevõtetega (sh välisriikidest);

- Kasespoonide pakkude leotamistemperatuuri mõju uurimine kooritud spooni pinna omadustele koostöös USA Department of Forest Products Technology Madison Wisconsin ja School of Chemical Technology, Aalto University ja uurimisasutustega. Ühine tulemuste publitseerimine kirjarija BioResources artiklis: „The effect of log soaking and temperature of peeling on the properties of rotary cut birch (*Betula pendula* Roth) veneer bonded with phenol formaldehyde adhesive“ (2016).
- COST Action FP 1303 programmis teadusuuringute tegemine koostöös teiste programmiga liitunud riikidega. Koostöö Leibniz University of Hannover, Faculty of Architecture and Landscape Sciences, Institute of Vocational Sciences in the Building Trade COST FP1303 raames ja ühise artikli avaldamine:

Humar, M. et al. (2015) *Introduction of the COST FP 1303 Cooperative Performance Test*. In: International Research Group on Wood Protection Conference 2015, Vina del Mar, Chile.

- COST Action FP1306 Osalemine üle Euroopalises koostöövõrgustiku projektis. Lignotselluloosse biomassi kõrvalproduktide väärtustamine säästva tootmise eesmärgil kemikaalide, materjalide ja kütuste tootmiseks.
- COST Action FP1407 Osalemine üle Euroopalises koostöövõrgustiku projektis. Puidumodifitseerimise uurimine lähtudes teaduslikust lähenemisest ja keskkonna mõjust. Toodete elutsükli mudeldamine ja analüüs tarkvara abil.
- Puidutöötlemise ja mööblitootmise kompetentsikeskus TSEENTER
- Koostöö ettevõtete teadustöö raames: Neiseri Gupp AS, Arcwood by Peetri Puit OÜ, Tarmeko LPD OÜ
- UPM-Kymmene Otepää AS

### 3 olulisemat aruandeaastal ilmunud artiklit

1. Kallakas, H.; Shamim, M.A.; Olutubo, T.; Poltimäe, T.; Süld, T.M.; Krumme, A.; Kers, J. (2015). Effect of chemical modification of wood flour on the mechanical properties of wood-plastic composites. *Agronomy Research*, 13 (3), 639–653.
2. Kallakas, H.; Poltimäe, T.; Süld, T.-M.; Kers, J.; Krumme, A. (2015). The influence of accelerated weathering on the mechanical and physical properties of wood-plastic composites. *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences*, 64, 94–104.
3. Saar, K.; Kers, J.; Luga, Ü.; Reiska, A. (2015). Detachable connecting fittings failure loads on plywood furniture. *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences*, 64 (15), 113–117.

### Uurimisrühm 3

#### Põlevkivi ja taastuvkütuste teaduslaboratoorium

Laboratory of Oil Shale and Renewables Research

**Uurimisrühma juht:** Vanemteadur Hans Luik, TTÜ polümeermaterjalide instituut, põlevkivi ja taastuvkütuste teaduslaboratoorium

**Uurimisrühma liikmed :** kõik TTÜ polümeermaterjalide instituut, põlevkivi ja taastuvkütuste teaduslaboratoorium

- Ille Johannes, vanemteadur
- Kristjan Kruusement, teadur
- Lea Luik, teadur
- Laine Tiikma, teadur
- Julia Krasulina, insener (kaitses doktorikraadi 2015)
- Galina Šarajeva, insener, doktorant
- Jelena Jurjeva, insener, doktorant
- Andre Gregor, doktorant
- Mihhail Bitjukov, insener
- Igor Nechaev, insener
- Reet Põldoja, insener
- Natalia Vink, insener

#### - teadustöö ülevaade

- teadustöö lühikirjeldus (eesti ja inglise keeles),
- **(AR12004)** Põlevkivi maksimaalse vääristamise alused :Põlevkivi vedeldamise tehnoloogiate väljatöötamine eesmärgiga töötada välja uudsed tehnoloogilised alused põlevkiviõli tootmiseks ja kompleksse väärimisskeemi välja töötamine.  
Fundamentals to oil shale maximum upgrading : The project is a continuation of the competence in the field of oil shale liquefaction via complex investigations leading to the new technologies, and the direct goals of the project include working out novel technological fundamentals of shale oil production and complex upgrading scheme of liquid, gaseous and solid products formed in thermochemical destruction of different oil shales.

- **(ETF 9331)** Diktüoneema põlevkivi orgaanilise aine vedeldamine superkriitiliste lahustite ja reagentidega : Uuritakse diktüoneema põlevkivi termokeemilise vedeldamise ja väärindamise seaduspärasusi. Kasutatakse superkriitilist ekstraktsiooni ja hüdrokeenimist autoklaavis erinevate solventide ja reagentide juuresolekul ja uuritakse saadud produktide saagist ja koostist sõltuvalt temperatuurist ja ajast.  
Liquefaction of the organic matter of dictyonema oil shale with supercritical solvents and reagents : Regularities of thermochemical liquefaction and upgrading of the dictyonema oil shale with the aim of estimating its potential as a source for synthetic petroleum will be investigated. As a conversion method supercritical extraction in autoclave in the presence of various solvents and reagents is used. The effect of supercritical water, benzene, hexane, methanol, ethanol and acetone on products yield and composition will be investigated. In order to obtain the maximum yield of oil rich in hydrocarbons parameters of kerogen liquefaction process (temperature, liquefaction time, pressure in autoclave and weight ratio of initial substances) will be largely varied and some selected reagents (H-donors, NaOH, zinc) are added to evoke the hydrogenation, cracking and other reactions. Physical-chemical and technological fundamentals for the sustainable utilisation of the huge reserve of so far industrially unused oil shale type will be created.
- aruandeaastal saadud kõige olulisemad teadustulemused (eesti ja inglise keeles);
- **(AR12004)** On töötatud välja uudne kukersiitpõlevkivi vedeldamise ja väärindamise tehnoloogia, mis haarab endasse kukersiidi termilise lahustamise esimeses etapis ja sellele järgnevalt saadud vedelprodukti hüdrokeenimise teises etapis, mille tulemusena saab kerogeenist rohkem sünteetiliseks naftaks kvalifitseeruvat rafinaati (kuni 79%) kui pürolüüsil Fischeri retordis primaarset poolkoksistamisõli (65 %).  
The innovative technology for kukersite oil shale liquefaction and upgrading has been worked out including kerogen thermal dissolution in first stage followed by thermobitumen hydrogenation in second stage and as a result synthetic petroleum in higher yields (up to 79% on kerogen bases) compared with semicoking oil in Fischer assay (65 %) can be obtained.
- **(ETF 9331)** Diktüoneema põlevkivi orgaanilise aine vedeldamisel poolkoksistamise, termilise lahustamise ja hüdrokeenisatsiooni meetoditega on näidatud, et suurima vedelprodukti saagise annab hüdrokeenisatsioon 350-390 °C juures (51-53% orgaanilise aine kohta) ja vähima poolkoksistamisel (15%)  
Liquefaction of organic matter of Estonian Dictyonema oil shale using semicoking, thermal dissolution and hydrogenation methods demonstrated that the maximum quantum of kerogen (51-53%) can be transformed into oil by hydrogenation at 350-390 °C while in semicoking only 15% oil was yielded.

### 3 olulisemat aruandeaastal ilmunud artiklit

1. Johannes, I.; Luik, H.; Palu, V.; Kruusement, K.; Gregor, A. (2015). Synergy in co-liquefaction of oil shale and willow in supercritical water. *Fuel*, 144, 180–187, 10.1016/j.fuel.2014.12.031.
2. Tiikma, L.; Johannes, I.; Luik, H.; Lepp, A.; Sharayeva, G. (2015). Extraction of oil from Jordanian Attarat oil shale. *Oil Shale*, 32 (3), 218–239, 10.3176/oil.2015.3.03.

1.13 Loetelu struktuuriüksuse töötajate olulisematest siseriiklikest ja välisriiklikest T&A-ga seotud tunnustustest (*näidates töötaja nime, allüksuse ja ametikoha ning tunnustuse*).

1.14 Loetelu struktuuriüksuse töötajatest, kes on riiklike T&A-ga seotud otsustuskogude liikmed (*näidates töötaja nime, allüksuse ja ametikoha ning otsustuskogu nimetuse*).

1.15 Loetelu struktuuriüksuse töötajatest, kes on välisriikide akadeemiate või muude oluliste T&A- ga seotud välisorganisatsioonide liikmed (*näidates töötaja nime, allüksuse ja ametikoha ning välisakadeemia või muu olulise T&A-ga seotud välisorganisatsiooni nimetuse*).

1.16 Struktuuriüksuses järel doktorina T&A-s osalenud isikute loetelu (*nii ETIS-e kaudu esitatud taotluste alusel kui muude meetmete alusel TTÜ-sse saabunud näidates ära järel doktorit nime, allüksuse ja ametikoha, perioodi, päritolumaa ja asutuse ning meetme, mille alusel järel doktorit rahastatakse*.)

**Jagannath Sardar (India)**, TTÜ polümeermaterjalide instituut, ERASMUS MUNDUS stipendium 2014-2015

Eraldi tuuakse loetelu TTÜ-st järeldoktorantuuri suundunud struktuuriüksuse töötajatest (*nii ETIS-e kaudu esitatud taotluste alusel kui muude meetmete alusel TTÜ-st välja suundunud näidates ära järeldoktori nime, allüksuse ja ametikoha, perioodi, sihtkoha riigi ja asutuse ning meetme, mille alusel järeldoktorit rahastatakse.*)

1.17 Soovi korral esitatakse muu informatsioon aruandeaasta T&A tegevuse kohta, sh saadud T&A-ga seotud tunnustused (va punktis 2.2 toodud tunnustused), ülevaade teaduskorralduslikust tegevusest, teadlasmobiilsusest ning hinnang struktuuriüksuse teadustulemustele, arengukava täitmisele vm.

**TTÜ polümeermaterjalide instituudi puidutöötlemise õppetooli poolt on korraldatud rahvusvaheline konverents:**

Joint Technical Workshop of COST Action FP1303 and COST Action FP1404 „Performance Testing and Testing Methodologies of Non-wood Biobased Materials“, 4-5 March, 2015, Tallinn, Estonia

**TTÜ polümeermaterjalide instituudi puidutöötlemise õppetooli poolt on osaletud järgmistel rahvusvahelistel teaduslikel konverentsidel:**

- 6th International Conference "Biosystems Engineering 2015", May 7-8, 2015, Tartu, Estonia. (1 posterettekanne)
- Northern European Network for Wood Science and Engineering (WSE) 11th Annual Meeting, 14-15 September 2015, Poznan, Poland. (1 posterettekanne)
- Sixth WPC & NFC Conference „Wood and Natural Fibre Composites“, 16-17 December 2015, Cologne, Germany
- Joint FP1303 conference with the International Panel Products Symposium (IPPS), 7-8 October 2015, Llandudno, UK
- 8th European Conference on Wood Modification (ECWM8), 26-27 October 2015, Helsinki, Finland

**TTÜ polümeermaterjalide instituudi polümeeride tehnoloogia õppetooli poolt on osaletud järgmistel rahvusvahelistel teaduslikel konverentsidel:**

- NART 2015 NANOFIBERS, APPLICATIONS AND RELATED TECHNOLOGIES August 31 - September 2, 2015, Liberec, Czech Republic (publikatsioon)
- BALTIC POLYMER SYMPOSIUM, September 16 - 18, 2015, Sigulda, Latvia (5 posterit)
- 24th International Baltic Conference in cooperation with IFHTSE ENGINEERING MATERIALS & TRIBOLOGY BALTMATTRIB, November 5-6, 2015, Tallinn, Estonia (suuline ettekanne, publikatsioon)

**Toiduainete instituut****Department of Food Processing**

Vanemteadur Loreida Timberg, loreida.timberg@ttu.ee, +372 6202957

Toiduteaduse õppetool/Chair of Food Science

Professor Raivo Vokk, raivo.vokk@ttu.ee, +372 620 2952

Toidutehnoloogia õppetool/Chair of Food Technology

Professor Toomas Paalme, toomas.paalme@ttu.ee, +372 620 2954

**Uurimisgrupi nimetus**Toiduteaduse ja tehnoloogia uurimisrühm

Research group of Food Science and Technology

**Uurimisrühma juht:** Toomas Paalme, prof. TTÜ, toiduainete instituut

**Uurimisrühma liikmed:**

Signe Adamberg, vanemteadur, Toiduainete instituut  
 Kaarel Adamberg, vanemteadur, Toiduainete instituut  
 Inga Sarand, vanemteadur, Toiduainete instituut  
 Katrin Laos, dotsent, Toiduainete instituut  
 Ildar Nisamedtinov, vanemteadur, Toiduainete instituut  
 Kristel Vene, vanemteadur, Toiduainete instituut  
 Loreida Timberg, vanemteadur, Toiduainete instituut  
 Anna Traksmäa, vanemteadur, Toiduainete instituut  
 Sirli Seisonen, doktorant  
 Allan Vilbaste, doktorant  
 Rain Kuldjärv, doktorant  
 Aleksei Kaleda, doktorant  
 Kärt Kontram, doktorant

**Teadustöö ülevaade:**

- teadustöö lühikirjeldus (eesti ja inglise keeles),

Toidu kättesaadavus, maitse ja tervislikkus on inimese heaolu seisukohast ühed kõige olulisemad aspektid. Hiljutine süsteemibioloogia, oomika jt. meetodite areng on avanud uued võimalused komplektseteks uuringuteks toidutehnoloogia ja toitumise valdkonnas ning toidu käitlemisahela optimeerimiseks. Uurimistöö eesmärgiks on uurida teravilja, piima ja pärimi tehnoloogiad rõhuasetusega mikroobsetele ja ensümaatilistele protsessidele, nende mõjule toidu maitseomadustele ja seedimisprotsessile. Erilist tähelepanu pööratakse mikroobide süsteemibioloogiale, et mõista ja optimeerida mikroorganismidega (pärmidega, bakteritega), aga ka toidus sisalduvate bioaktiivsete ainetega toimuvaid protsesse nii toidu tootmise kui ka seedeprotsessides. Uurimistöö haarab metagenoomika meetodite arendust ja rakendamist koos teiste oomika meetoditega mikroobikonsortsiumide uurimisel nii juustu, rukkileiva tootmisel kui ka inimese seedetraktis, eriti jämesooles. Uurimustöö teine põhiosa kontsentreerub metaboolomika meetodite väljaarendamisele bioaktiivsete ainete (vitabooloom, peptidoom) omastamise uurimiseks nii toidu tootmisel kasutatavate mikroorganismide poolt kui ka inimese seedetraktis.

Food, particularly its nutritional and sensory quality is becoming an increasingly important factor of human wellbeing. Recent developments of systems biology, omics methods etc. have opened up new possibilities for studies of food production technologies and human nutrition. This new approach, foodomics, make possible integrated optimization of the food supply chains from farm to fork and even further taking into account also processes of human nutrition. The aim is to study cereal and dairy technologies with the emphasis on the description of microbial metabolism and interactions of microorganisms in consortia and with the food matrices. The research includes development of quantitative metagenomics and proteomics, which will be used in combination with the other omics

methods for the study the fermentation processes in milk, rye bread sourdough and human gastrointestinal tract

- aruandeaastal saadud kõige olulisemad teadustulemused:
  - Levan soodustab inimesele kasulike propionaati ja butüraati tootvate bakterite kasvu ja võib seeläbi osutada positiivset efekti inimese tervisele
  - Piimhappelisel ja alkohoolisel kääritamisel on mitmete aminohapete eelistatud allikaks peptiidid
  - Sekveneeriti ja analüüsiti 4 haputaigna piimhappe bakteri geenijärjestus. Tuvastati, et haputaignas domineerivate tüvede genoom on tehtud eriti väikseks ja rRNA geenide arv on kõrge. Kokkuvõttes võimaldab see neil suurendada maksimaalset kasvu erikiirust ja konkurentsivõimet haputaigna tsükliks.
  - Töötati välja meetod seedetraktis assimileeritavate B vitamiinide määramiseks, baseerudes sea peensoole mukoosakihi assotsieerunud ensüümide kasutamisel vitamiinide vabastamiseks kofaktoriteks
- most important scientific results:
  - Levan supports the growth of propionate and butyrate producing bacteria, which are dominating species in gut microbiota of healthy people
  - During brewing several amino acids are more readily obtained from peptides than „free“ amino acids
  - Genomes of the four lactic acid bacteria isolated either from industrial (*Lactobacillus helveticus* N92, E96 and N720 strains) or spontaneous (*Lactobacillus brevis* M30I-2) rye sourdoughs were sequenced and analyzed. It was found that genome of those strains was significantly reduced and number of rRNA genes increased compared to type strains. Those traits enable to increase the specific growth rate of those bacteria.
  - Porcine small intestine brush-border membrane enzyme preparation is capable to liberate simple forms of vitamers from their bound forms

### Koostöö teiste TA asutuste ja ettevõtetega (sh välisriikidest)

Tartu Ülikool, Molekulaar- ja Rakubioloogia instituut (Tiina Alamäe), Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instituut (Olesja Bondarenko), Valerio Paziienza, Gastroenterology Unit, I.R.C.C.S. “Casa Sollievo della Sofferenza” Hospital San Giovanni Rotondo (FG) Italy, Prof. P. Schieberle (Technical University of Munich), Andrea Strube (SAM Sensory and Marketing GmbH, Munich), Toidu ja Fermentatsioonitehnoloogiate Arenduskeskus (Tallinn)

### Publikatsioonid

1. Adamberg K, Tomson K, Talve T, Pudova K, Puurand M, Visnapuu T, Adamberg S. (2015) Levan Enhances Associated Growth of Bacteroides, Escherichia, Streptococcus and Faecalibacterium in Fecal Microbiota. PLoS ONE 10(12): e0144042. doi:10.1371/journal.pone.0144042
2. Adamberg K, Valgepea K, Vilu R. (2015) Advanced continuous cultivation methods for systems microbiology. Microbiology 161: 1707–1719. doi: 10.1099/mic.0.000146
3. Seisonen, S, Kivima, E; Vene, K (2015) Characterisation of the aroma profiles of different honeys and corresponding flowers using solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry/olfactometry. Food chemistry 169: 34-4

### Kaitsmised 2015.a.

MSc 22

PhD Mary-Liis Kütt

Magistritöö eriauhinna "Turunduse tulejoonel vol 7" sai ENID UDRAS „Lastele suunatud toiduturundus“ <http://mi.ee/100ideed/turunduse-tulejoonel-vol-7-toi-avalikkuse-ette-turismikampaania-epicestonia>

**Materjaliuuringute teaduskeskus**  
**Centre for Materials Research**

Vanemteadur, emeriitprofessor, Urve Kallavus, urve.kallavus@ttu.ee, +372 620 3152

Materjaliuuringute õppetool/Chair of Materials Research

Vanemteadur, emeriitprofessor Urve Kallavus, urve.kallavus@ttu.ee, +372 620 3152

Materjaliuuringute teadus- ja katselaboratoorium/Laboratory for Materials Research

**Uurimisgrupi nimetus**

Materjaliuuringute uurimisrühm

Research group for materials research

**Uurimisrühma juht:** Urve Kallavus, vanemteadur, emeriitprofessor, Materjaliuuringute teaduskeskus

**Uurimisrühma liikmed:** Materjaliuuringute teaduskeskus

- Mart Viljus, vanemteadur
- Rainer Traksmäe, teadur
- Matti Elomaa, vanemteadur
- Kärt Kärner, doktorant
- Eva-Liisa Eirand, magistrant

**Teadustöö lühikirjeldus (eesti ja inglise keeles)**

Uurimisrühma teemad jagunevad järgmiselt:

1. Tselluloosi funktsionaalsed aerogeelid / cellulose based functional aerogels

Töö eesmärgiks oli tselluloosi makromolekulide modifitseerimine erinevate omadustega nanostruktuurse hüdro- ja aerogeeli formeerimiseks. Uuriti kõrgfibrilleeritud tselluloosi struktuuride keemilist koostist, moodustamise kineetikat, mudeleid ja pinnamorfoloogiat. Alusuuringu tulemused on sisendiks isetaastuvast toorainest valmistatud tulevikumaterjalide tootmistehnoloogiate väljatöötamiseks.

The overall goal of this work was to supply a basic knowledge in the area of cellulose macromolecule engineering, particularly in hydro- and aerogel formation in nanoscale, paying attention to chemistry, kinetics, modelling and surface characterization of highly fibrillated cellulose to obtain an attainment for the future engineering products.

2. Väliskeskkonna ja sisekliima mõju ehitusmaterjalidele / properties of building materials in outdoor and indoor conditions

Uuriti kaasaegsete ja ajalooliste ehitusmaterjalide käitumist ja biokahjustusi väliskeskkonnas ning hoonete sisekeskkonnas, sealhulgas veega liikuvate soolade hooajalist käitumist ja kivimüüride niiskusesisalduse dünaamikat. Töö toimus koostöös Füüsika Instituudiga ja Ehituste projekteerimise instituudiga.

The aim of this work was to follow the behavior and biodeterioration of present-day and historical building materials in outdoor and indoor conditions, particularly paying attention to the movable by moisture salts and moisture distribution in massive stone walls. The work was done with co-operation of Institute of Physics and the Department of Structural Design.

3. Keraamika-baasil komposiitmaterjalid / composite materials based on hard sintered ceramics

Eesmärk oli ekstreemtingimusteks (intensiivne kulumine, kõrged temperatuurid, komplitseeritud mehaanilised koormused, oksüdeeriv/korrodeeriv keskkond) sobivate keraamika-baasil komposiitmaterjalide, pinnete ja multimaterjalisüsteemide arendamine ja valmistamine. Selle käigus uuriti nende materjalide struktuuri ja koostist, nende muutusi tehnoloogiliste protseduuride käigus.

The goal of research topic was development, optimization and production of ceramic-based composites, coatings and multi-materials systems for application in extreme conditions – severe wear, high temperatures, complex mechanical loads, oxidative/corrosive media. Structural changes and redistribution of chemical components were determined in the course of technological procedures.

**Aruandeaastal saadud kõige olulisemad teadustulemused (eesti ja inglise keeles)**

Projekti SmaCell teostamise käigus saadi rida väga huvitavaid teoreetilisi ja (tulevikus) praktikas kasutatavaid tulemusi. Haava puitmassi kiudude väliskihide eraldamiseks on kõige sobivamaks meetodiks külmtöötlus aluselises keskkonnas, millele järgneb kuumtöötlus happelises keskkonnas. See on efektiivseks alternatiiviks seni kasutatud kõrge energiakuluga defibreerimise meetodile. Antud meetodi puhul kasutatakse vaid keskkonnasõbralikke regenereeritavaid kemikaale (alused, happed, alkoholid). Nanokiudude funktsionaliseerimisel vetika furtsellaraaniga, katmisel hõbeda nanoosakestega antakse

tselluloosi hüdro- ja aerogeelile uued omadused, mis on aluseks uute materjalide väljatöötamisel. Saadud tooted ei ole nanotoksilised ning sobivad kasutamiseks mitmesugustes toodetes.

TiC-Nimo metallkeraamikas on suhteliselt madal tihedus kombineeritud suure kõvadusega. Kuna niklit tuntakse toksiinina ja allergeeninina ja niklist põhjustatud allergia on kasvav nähtus, on viimastel aastatel on hakatud aktiivselt otsima alternatiive nikli sideainega metallkeraamikale. Samuti on see ülemaailmne teadus- ja tehnilise arengu trend pulbermetallurgia metallkeraamika tööstuses. Praeguses teadusuuringus saadi TiC baasil uudne metallkeraamika FeCrMn sideaine süsteem, mida uuriti nii struktuuri kui ka koostise järgi.

Highly interesting theoretical and (future) results in practice were obtained in the Project SmaCell. The most suitable method for the separation of outer layers of Aspen pulp fibers occurred cold processing in an alkaline medium, followed by heat treatment in an acidic medium. This is an effective alternative to the defibrillation methods with high energy consumption. Only environmentally friendly and simple chemical reagents were explored (alkali, acids, alcohols). Obtained nanofibres were functionalised by algal furcellaran, nanoparticles of silver to obtain new properties for the future materials. Produced nanostructures proved not to be nanotoxic and therefore suitable for the usage in various products. TiC-NiMo cermets combine relatively low density with high hardness. Because nickel is known as a toxin and allergen and allergy to nickel is a phenomenon which has assumed growing importance in recent years there has been a flurry of activity to find alternatives to the nickel binder in cermets. It is also the global research and technical development trend in the powder metallurgy cermets industry. In present research innovative TiC-based cermets with FeCrMn binder system were fabricated and investigated structurally.

#### **Koostöö**

KBFI, TÜ, TLÜ, Muinsuskaitseamet, Kultuuriministeerium,  
University of Helsinki, Aalto University, Latvian State Institute of Wood Chemistry  
Estonian Cell, Est-Agar, SUVA.

#### **Kuni 3 olulisemat aruandeaastal ilmunud artiklit**

- Kallavus, U.; Kärner, K.; Kärner, K.; Elomaa, M. (2015). Rapid semi-quantitative determination of aspen lignin in lignocellulosic products. Proceedings of the Estonian Academy of Sciences, 64, 105–112, 10.3176/proc.2015.1S.06.
- Arumägi, E.; Kalamees, T.; Kallavus, U. (2015). Indoor climate conditions and hygrothermal loads in historic wooden apartment buildings in cold climate. Proceedings of the Estonian Academy of Sciences, 64 (2), 146–156, 10.3176/proc.2015.2.03.
- Bogatov, A; Viljus, M; Raadik, T; Hantschel, T; Podgursky, V. (2015). Nanocrystalline Diamond Films Deformation Observed During Sliding Tests Against Si3N4 Balls as a Possible Cause for Ripple Formation on Wear Scars Surface. Materials Science (Medžiagotyra), 21 (3), 349–352.

1.18 Loetelu struktuuriüksuse töötajate olulisematest siseriiklikest ja välisriiklikest T&A-ga seotud tunnustustest (*näidates töötaja nime, allüksuse ja ametikoha ning tunnustuse*).

-----

1.19 Loetelu struktuuriüksuse töötajatest, kes on riiklike T&A-ga seotud otsustuskogude liikmed (*näidates töötaja nime, allüksuse ja ametikoha ning otsustuskogu nimetuse*).

-----

**1.20 Loetelu struktuuriüksuse töötajatest, kes on välisriikide akadeemiate või muude oluliste T&A-ga seotud välisorganisatsioonide liikmed** (*näidates töötaja nime, allüksuse ja ametikoha ning välisakadeemia või muu olulise T&A-ga seotud välisorganisatsiooni nimetuse*).

Urve Kallavus

- Eesti riigi ametlik esindaja Euroopa Komisjoni juures tegutsevas Ehitusmaterjalide ohtlike ainete töögrupis, Euroopa Komisjon;
- Kaunas University of Technology, Academy of Sciences of Lithuania, ajakirja "Materials Science - Medžiagotyra" Editorial Board, liige.
- HORIZON 2020 independent expert, reviewer of ongoing projects.

1.21 Struktuuriüksuses järel doktorina T&A-s osalenud isikute loetelu (*nii ETIS-e kaudu esitatud taotluste alusel kui muude meetmete alusel TTÜ-sse saabunud näidates ära järel doktori nime*,



*allüksuse ja ametikoha, perioodi, päritolumaa ja asutuse ning meetme, mille alusel järeldoktorit rahastatakse.)*

-----

Eraldi tuuakse loetelu TTÜ-st järeldoktorantuuri suundunud struktuuriüksuse töötajatest (*nii ETIS-e kaudu esitatud taotluste alusel kui muude meetmete alusel TTÜ-st välja suundunud näidates ära järeldoktori nime, allüksuse ja ametikoha, perioodi, sihtkoha riigi ja asutuse ning meetme, mille alusel järeldoktorit rahastatakse.*)

1.22 Soovi korral esitatakse muu informatsioon aruandeaasta T&A tegevuse kohta, sh saadud T&A-ga seotud tunnustused (va punktis 2.2 toodud tunnustused), ülevaade teaduskorralduslikust tegevusest, teadlasmobiilsusest ning hinnang struktuuriüksuse teadustulemustele, arengukava täitmisele vm.

-----

### **Anorgaaniliste materjalide teaduslaboratoorium**

#### **Laboratory of Inorganic Materials**

Vanemteadur, professor Andres Trikkel, andres.trikkel@ttu.ee, +372 6202872

**1.23 Struktuuriüksusesse kuuluvad uurimisgrupid** (*kõik uurimisgrupid näidatakse aruandes eraldi, järgides alltoodud ülesehitust*).

#### **Uurimisrühma nimetus**

#### Anorgaaniliste materjalide uurimisrühm

Research group of inorganic materials

**Uurimisrühma juht:** Andres Trikkel, professor, Anorgaaniliste materjalide teaduslaboratoorium

#### **Uurimisrühma liikmed:**

- Tiit Kaljuvee – vanemteadur
- Juha Kallas – vanemteadur
- Rein Kuusik – juhtivteadur, kuni 31.08.2015; alates 01.09.2015 vanemteadur
- Andres Trikkel – vanemteadur
- Kaia Tõnsuaadu – vanemteadur
- Mai Uibu – vanemteadur
- Jekaterina Jefimova – teadur
- Olga Velts-Jänes – teadur (tööleping peatatud)
- Marve Einard – keemiainsener
- Merli Keelmann – insener (tööleping peatatud)
- Kadriann Tamm – insener, doktorant
- Helle Ehala – laborant, kuni 31.08.2015
- Regiina Viires – laborant, alates 05.05.2015

#### **Uurimisgrupi teadustöö ülevaade**

**Teadustöö lühikirjeldus.** Laboratooriumi teadustöö on käesoleval perioodil 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 sadestatud kaltsiumkarbonaadi ja tarduvmaterjalide saamisega, tuha 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.

[eng] 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 related to PCC production 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.

**Olulisemad teadustulemused.** Määrati põlevkivitööstuses tekkivate uute tuhaliikide omadused, leostuskarakteristikud ning sideainelised omadused kaevanduste tagasitäite kontekstis, hinnates olulisimad tarduvsegudega seotud keskkonnaprobleemid. Mudelsüsteemide baasil selgitati põlevkivituuhkades sisalduvate peamiste komponentide leostuskäitumine ning koostati vastavad reaktsioonikineetikal ning termodünaamilisel baseeruvad matemaatilised mudelid. Selgitati, kuidas mõjutab reovee koostis (P keemiline vorm ja orgaaniliste ühendite sisaldus) munitsipaalreovees sisalduva fosfori sidumisel hüdratiseeritud põlevkivituuhkaga tekkivate ühendite koostist ja struktuuri ning nende püsivust ja analüüsi fosfororgaaniliste ühendite jaotust eri faasides. Näidati hapnikus-põletamise rakendatavus põlevkivi ja poolkoksi utiliseerimisel ning modelleeriti gaasiliste ja tahkete produktide koostised ja vood eri režiimidel. Selgitati CO<sub>2</sub> tsüklilise sidumise protsessi peamised mõjufaktorid ning võimalused sidumisparameetrite parendamiseks. Näidati, et Eesti põlevkivituuhad on granuleeritavad eesmärgiga kasutada neid muldade lupjamiseks. Fikseeriti protsessi parameetrid ja selgitati eel- ning järeltöötamise viisid, millest sõltub protsessi tulemuslikkus. Uute keraamiliste materjalide osas, uuriti savi ja põlevkivituuhaga segude kuumutamisel toimuvaid transformatsioone ning tõestati valitud tuhaliikide kasutatavus keemiliselt stabiilsete ehituskeraamiliste toodete saamiseks.

[eng] Properties, leaching characteristics and binder properties of new types of ashes in the context of back-filling of mines were determined, estimating most important environmental problems related to curing mixtures. Leaching behavior of key compounds in model systems was described by mathematical models based on kinetics and thermodynamics of the processes. It was clarified how the the composition of wastewater (chemical state of P and presence of organic matter) affect composition, structure and stability of the compounds formed in phosphorus removal from municipal wastewater using OSA. Solubility of the products formed and distribution of phosphorus-organic compounds between different phases was determined. Applicability of oxy-combustion for carbonate-rich oil shales and semicokes was shown. Composition and flows of gaseous and solid products were described under different process regimes. Main impact factors of the process of CO<sub>2</sub> binding in Ca-looping were determined, testing possibilities for improving binding parameters. It was shown that OSA can be granulated to get liming agents of acidic soils. Process parameters as well as pre- and post-treatment methods of ashes and granulated products to improve their properties were fixed. Concerning new ceramic materials, the transformations at thermal treatment were studied and possibilities to get chemically stable ceramic building materials were proven.

#### **Koostöö teiste TA asutuste ja ettevõtete (sh välisriikidest)**

Põlevkivi ja taastuvkütuste teaduslaboratoorium; Polümeerimaterjalide instituut; Materjaluuringu 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; Vilniuse Ülikool; Rijnsburger Holding BV; Crystasol OÜ;

#### **Uurimisgrupi kuni 3 olulisemat publikatsiooni aruandeaastal.**

1. Uibu, M.; Tamm, K.; Velts-Jänes, O.; Kallaste, P.; Kuusik, R.; Kallas, J. (2015). Utilization of oil shale combustion wastes for PCC production: Quantifying the kinetics of Ca(OH)<sub>2</sub> and CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O dissolution in aqueous systems. *Fuel Processing Technology*, 140, 156–164. 10.1016/j.fuproc.2015.09.010.
2. Yörük, C. R.; Meriste, T.; Trikkel, A.; Kuusik, R. (2015). Thermo-oxidation characteristics of oil shale and oil shale char under oxy-fuel combustion conditions. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. Vol. 121, No 1. P. 509 – 516.
3. 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.

#### **Loetelu struktuuriüksuse töötajate olulisematest siseriiklikest ja välisriiklikest T&A-ga seotud tunnustustest**

- **T&A Rein Kuusik** – Tallinna Tehnikaülikooli teenetemedal „Mente et manu”
- **Rein Kuusik** – Pfeil Award 2015 (The Institute of Materials, Minerals and Mining (IOM3 - <http://www.iom3.org/about-iom3>) is a major UK engineering institution whose activities encompass the whole materials cycle, from exploration and extraction, through characterisation, processing, forming, finishing and application, to product recycling and land reuse.). Sellega tunnustati artiklit : Marangoni, M.; Ponsot, I.; Kuusik, R.; Bernardo, E. (2014). Strong and chemically inert sinter crystallised glass ceramics based on Estonian oil shale ash. *Advances in Applied Ceramics*, 113(2), 120 - 128.
- International Biographical Centre: ettepanek **Mihkel Veiderma** nimetamisest aasta „100 top-educator” hulka
- Marquis Who`s Who: teade **Mihkel Veiderma** sissekandest 33-sse köitesse (2016).
- **Priit Kallaste** (magistrant, juhendaja K.Tamm) – UUV E KIRSO nimeline stipendium - Sihtasutuse Tallinna Tehnikaülikooli Arengufondi 2014/2015. õppeaasta kevadisel stipendiumikonkursil

#### **1.24 Loetelu struktuuriüksuse töötajatest, kes on riiklike T&A -ga seotud otsustuskogude liikmed.**

**Kuusik Rein**, juhtivteadur/vanemteadur – EV Riikliku Üliõpilastööde konkursitööde hindaja;

#### **1.25 Loetelu struktuuriüksuse töötajatest, kes on välisriikide akadeemiate või muude oluliste T&A -ga seotud välisorganisatsioonide liikmed.**

**Kallas Juha**, v.teadur – International Ozone Assosiation, programmkomitee liige

– European-African-Australian Group, programmkomitee liige

**Kuusik Rein**, j.teadur/v.teadur – rahvusvahelise võrgustiku GlobalTraPs (Global Transdisciplinary Process For Sustainable Phosphorus Management), 2010-2015 rahvuslik ja TTÜ koordinaator;

**Kaia Tõnsuaadu**, v.teadur – Läti teadusnõukogu projekti hindamiskspert;

**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 hindamiskspert;

– 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) grandiprojekti hindamiskspert

**Mihkel Veiderma**, emeriitprofessor – Eesti Teaduste Akadeemia energeetikanõukogu liige;

– Soome Tehnicateaduste Akadeemia välisliige;

– Soome Keemikute Seltsi kirjavahetajaliige;

– projekti GlobalTraPs juhtasutuse (Zürich) kirjavahetajaliige;

– Current Inorganic Chemistry külalistoimetaja

*1.26 Struktuuriüksuses järel doktorina T&A-s osalenud isikute loetelu (nii ETIS-e kaudu esitatud taotluste alusel kui muude meetmete alusel)*

- **Merit Kindsigo**, vanemteadur; 01.03.2012 – 31.10.2015; Soome, Lappeenranta Tehnikaülikool; Mobilitas;
- **Irma Bogdanoviciene**, vanemteadur; 15.10.2012-14.10.2015; Leedu, Vilniuse Ülikool; Ermos;

Soovi korral esitatakse aruandeaastal saadud **T&A-ga seotud tunnustused** (va punktis 2.2 toodud tunnustused), ülevaade teaduskorralduslikust tegevusest, **teadlasmobiilsusest ning hinnang oma teadustulemustele.**

*Tunnustused*

**Helle Ehala, Marve Einard, Tiit Kaljuvee, Kaia Tõnsuaadu** – TTÜ rektori tänukiri

*Teaduskorralduslik tegevus*

**Mihkel Veiderma** bibliogaafia ja publikatsioonide näitus - esitlus TTÜ-s, jaanuar 2015.a.

Näitus: „**Anorgaaniliste materjalide teaduslaboratoorium - 50**“ – 26.05.– 12.06.2015

*Teadlasmobiilsus*

**Rahvusvahelised konverentsid:** 7 konverentsil osales 7 teadustöötajat

**Siseriiklikud konverentsid:** 3 konverentsil osales 6 töötajat

*Väliskülalised*

*SA Archimedes, DoRa Programmi raames:*

Thomáš Hulan – Slovakkia; 01.03.–31.05.2015;

*Koostöölepingu raames:*

Dr Keesjan Rinjsberger – Innovation Concepts Inc., 20.–25. aprill 2015;

Dr. Michel Gruselle – Pariisi PM Curie nim. Ülikool; 09.–19. november 2015;

*Juhendatavad doktoritööd*

- **Can Rüstü Yörük** – Mass and heat transfer phenomena in CFBC boiler under oxy-fuel conditions for Estonian oil shale. Juhendajad Andres Triikkel, Andres Siirde, Rein Kuusik
- **Kadriann Tamm** –Leaching of the Water-Soluble Calcium Components of Oil Shale Wastes. Juhendajad Rein Kuusik, Mai Uibu, Juha Kallas.
- **Tõnis Meriste** – Eesti põlevkivi hapnikuspõletamise alused, Juhendajad Andres Triikkel, Rein Kuusik
- **Kärt Kärner** – Smart aerogels based on the wood nanostructured cellulose. Juhendajad Urve Kallavus, Kaia Tõnsuaadu, Matti Elomaa
- **Ana Jurkevicate** – Synthesis of modified resin resorcinol and oil alkylresocinol basis. Juhendajad Larisa Grigorieva, Kaia Tõnsuaadu

*Juhendatavad magistritööd:* 4

*Juhendatud ja kaitstud magistritööd:* 3

*Juhendatavad bakalaureusetööd:* 1