

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND

Füüsika instituut

Egert Möller

Tsinkloriidiga aktiveeritud turbasüsinikud vesiniku salvestamiseks

Bakalaureusetöö (6 EAP)

Materjaliteadus

Juhendajad: Meelis Härmas, Ph.D

Kenneth Tuul, B.Sc

Tartu 2021

Tsinkkloriidiga aktiveeritud turbasüsinikud vesiniku salvestamiseks

Vesiniku efektiivsemaks salvestamiseks arendatakse mitmeid uusi tehnoloogiaid. Üks paljulubavamaid on vesiniku salvestamine füüsikalise adsorptsiooni teel poorsetes süsinikmaterjalides. Selle meetodi eelduseks on odavalt ja lihtsalt töödeldav kõrge eripinnaga süsinikmaterjal. Käesolevas töös uuriti turbast sünteesitud $ZnCl_2$ -ga keemiliselt aktiveeritud süsinikmaterjale ja nende sobivust vesiniku salvestamiseks füüsikalise adsorptsiooni teel. Sünteesiti keemiliselt koostiselt heterogeenseid kõrge eripinna ja mikropooride osakaaluga süsinikmaterjale, mis suutsid vesinikku 77 K ja 1 bar juures salvestada kuni 1,5 massi% süsinikust.

Märksõnad: vesinik, vesiniku hoiustamine, süsinikmaterjalid, keemiline aktiveerimine, gaasisorptsioon

CERCS koodid: P400 füüsikaline keemia, T140 energeetika, T150 materjalitehnoloogia

Peat-derived chemically activated carbon materials for hydrogen storage

Several new efficient technologies for hydrogen storage are being developed. One possibility is hydrogen storage through physical adsorption in porous carbon materials. Cheap and easily manufactured carbon materials are a prerequisite for such a method. In this thesis, peat-derived carbon materials were synthesized by chemical activated with $ZnCl_2$. The resulting carbon materials were characterized for hydrogen storage by physical adsorption. Six chemically heterogeneous carbon materials were achieved with high specific surface area and microporosity. Hydrogen adsorption up to 1,5 wt% of carbon was achieved at 77 K and 1 bar.

Keywords: hydrogen, hydrogen storage, carbon materials, chemical activation, gas sorption

CERCS codes: P400 physical chemistry, T140 energy research, T150 material technology

Sisukord

Kasutatud lühendid.....	5
Sissejuhatus	6
1. Kirjanduse ülevaade	8
1.1. Aktiveeritud süsinikud	8
1.1.1. Aktiveeritud süsinikud vesiniku salvestamiseks	8
1.1.2. Süsinike süntees ja aktiveerimine	9
1.2. Süsinikmaterjalide karakteriseerimine	10
1.2.1. Gaaside sorptsioon	10
1.2.2. Skaneeriv elektronmikroskoopia ja energiadispersiivne röntgenspektroskoopia	14
1.2.3. Röntgendifraktomeetria.....	16
2. Eksperimentaalne osa.....	18
2.1. Süsinikmaterjalide süntees	18
2.2. Gaaside sorptsioon	18
2.3. Skaneeriv elektronmikroskoopia ja energiadispersiivne röntgenspektroskoopia	19
2.4. Röntgendifraktomeetria.....	19
3. Tulemused ja analüüs	21
3.1. Skaneeriv elektronmikroskoopia ja energiadispersiivne röntgenspektroskoopia	21
3.2. Röntgendifraktomeetria.....	22
3.3. Sorptsioonimõõtmised.....	23
3.4. Järeldused	27
Kokkuvõte	29
Kasutatud kirjandus.....	31
Peat-derived chemically activated carbon materials for hydrogen storage.....	35

Lisad	37
Lisa 1. Mikropooride eripinna ja ruumala arvutamine 2D-NLDFT-HS mudeliga saadud tulemuste põhjal.	37
Lisa 2. Energiadispersiivse röntgenspektroskoopia elementide ruumilise jaotuse kaardistamise tulemused	38
Lisa 3. 2D-NLDFT-HS mudeli lähendamine N ₂ ja CO ₂ isotermide andmetega.....	45
Lisa 4. H ₂ isotermide lähendused Sipsi mudeli järgi.	48

Kasutatud lühendid

2D-NLDFT-HS – *Two Dimensional Non-local Density Functional Theory for Heterogeneous Surface* – Kahedimensionaalne mittelokaalne tihedusfunktsionaali teooria heterogeensele pinnale

ASAP 2020 – *Accelerated Surface Area and Porosity System*

BET – Brunauer-Emmet-Teller

BSE – *Backscattered electron* – Tagasipeegeldunud elektron

EDS – *Energy-dispersive X-ray spectroscopy* – Energiadispersiivne röntgenspektroskoopia

FWHM – *Full width at half maximum* – Täislaius poolel kõrgusel

IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry* - Rahvusvaheline Puhta ja Rakenduskeemia Liit

PDAC – *Peat-derived activated carbon* – Turbast sünteesitud aktiveeritud süsinik

PDC – *Peat-derived carbon* – Turbast sünteesitud süsinik

SAIEUS – *Solution of adsorption integral equation using splines* – Integraalse adsorptsioonivõrrandi lahendamine splineide abil

SE – *Secondary electron* - Sekundaarelektron

SEM – *Scanning electron microscopy* – Skaneeriv elektronmikroskoopia

XRD – *X-ray diffraction* - Röntgendifraktomeetria

Sissejuhatus

Tänapäeval täidetakse valdav enamus inimkonna järjest kasvavast energianõudlusest fossiilset päritolu energiaallikatega. Antud energiaallika peamiseks miinusteks on selle kahjulik mõju keskkonnale ja suhteline stagnatsioon tööstuses fossiilsete kütuste kasutamise mugavuse tõttu. Fossiilsete kütuste põletamisel tekkivad kasvuhooonegaasid on panustanud kliima soojenemisse. Lisaks on fossiilsete kütuste põletamisel tekkiv õhusaaste (PM_{2,5} osakesed) tõsine probleem mitmetes suurlinnades toksiliste ning kantserogeensete ühendite tõttu [1]. Teisalt viib uute fossiilsete allikate otsimine ja kasutamine järjest rohkemate looduslike ökosüsteemide hävinemiseni.

Üks paljutõotav alternatiiv fossiilsetele kütustele on vesinik. Tegemist on energiakandjaga, mille kasutamisel kütuseelementides on ainukeseks jääkproduktiks vesi, ja mõju loodusele on tunduvalt väiksem. Kütuseelemendid muundavad vesiniku keemilise energia otse elektriliseks, mistõttu on nende kasutegur suurem fossiilsetel kütustel toimivate sisepõlemismootorite omadest. Lisaks on vesinikku võimalik toota elektrolüüsi teel taastuvate energiaallikate abil elektrivõrgu ülejääkidest - päevasel ajal päikeseenergiast või tuulisel ajal tuuleenergiast. Seejärel saab vesinikku kasutada energia tootmiseks taastuvallikate tootlikkuse mõõnaperioodil, näiteks öösel või tuulevaikselt ajal.

Vesiniku kasutamine energiakandjana on esile tõstnud aga vajaduse leida ohutu, odav ja efektiivne viis selle hoiustamiseks ning transpordiks. Ameerika Ühendriikide Energiaministeerium on 2025. aastaks seadnud eesmärgi töötada välja süsteem, mis suudaks salvestada vähemalt 5,5 massi% vesinikku ning sobiks kasutuseks transpordivahendites [2]. Rõhu all ning veeldatud kujul hoiustamine on suhteliselt madala energiatihedusega, seega uuritakse vesiniku salvestamist keemilistes ühendites (nt hüdroiidides, metanoolis) või poorsete materjalide pinnale füüsikalise adsorbeerunult [3]. Seeläbi on viimastel aastakümnetel tõusnud huvi spetsiifiliste füüsikaliste ja keemiliste omadustega aktiveeritud süsinike sünteesimise vastu [4] ning uuritakse erinevaid viise säärase süsinike saamiseks.

Käesoleva töö eesmärk on uurida ZnCl₂-ga aktiveerimise protsessi mõju turbast sünteesitud süsinikmaterjalide eripinnale ja pooride suurusjaotusele ning hinnata sünteesitud süsinike sobivust vesiniku salvestamiseks füüsikalise adsorptsiooni teel. Käesoleva töö raames sünteesiti ZnCl₂-ga aktiveerimise teel kuus süsinikmaterjali. Seejärel hinnati saadud süsinikmaterjalide morfoloogiat skaneeriva elektronmikroskoopiaga (SEM, ingl *scanning electron microscopy*), lisandite olemasolu röntgendifraktomeetria (XRD, ingl *X-ray diffraction*)

ja energiadispersiivse röntgenspektroskoopia (EDS, ingl *energy-dispersive X-ray spectroscopy*) meetoditega. Süsinike poorijaotused ning eripinnad leiti füüsilise adsorptsiooni mõõtmise meetodil, kasutades analüüsgaasidena N₂-te ja CO₂-te. Süsinike vesiniku salvestamise võimekust hinnati H₂ füüsilise adsorptsiooni mõõtmise teel temperatuuril 77 K ja rõhul kuni 1 bar lähendades Sipsi mudelit mõõtmistulemustega.

1. Kirjanduse ülevaade

1.1. Aktiveeritud süsinikud

Aktiveeritud süsinik on laiahaardeline termin, mille alla kuuluvad väga erinevate pooriomadustega kõrge eripinnaga süsinikurohked materjalid [5]. Aktiveeritud süsinikke on läbi ajaloo laialdaselt rakendatud tõhusate filtermaterjalina [6, 7]. Suur eripind ja pooriruumala [7] ning kitsastes poorides esinevad tugevad Van der Waalsi jõud [6] võimaldavad poorsel süsinikul endaga siduda suurel hulgal erinevaid keemilisi ühendeid ja aineid. Tööstuses on aktiveeritud süsinikud huvipakkuvad materjalid oma tootmisprotsessi lihtsuse, odavuse ja vajaduspõhiselt muudetavate pooriomaduste poolest [5–7]. Aktiveeritud süsinike poore saab laiuse (w) järgi liigitada kolmeks: mikropoorid ($w < 2$ nm), mesopoorid ($2 \leq w \leq 50$ nm) ja makropoorid ($w > 50$ nm) [6].

1.1.1. Aktiveeritud süsinikud vesiniku salvestamiseks

Vesinikku peetakse võtmetehnoloogiaks fossiilsetest kütustest edasi liikumiseks – tegemist on tunduvalt keskkonnasõbralikuma ning potentsiaalselt majanduslikult tasuvama energiakandjaga [7, 8]. Tähtis samm vesiniku kasutusele võtmise juures on vesiniku odav, ohutu ja suure tihedusega hoiustamine. Vesiniku hoiustamine gaasilisel kujul rõhu all olevates anumates on suhteliselt odav, aga madala vesiniku tihedusega ($\sim 40 \text{ g}_{\text{H}_2} \text{ dm}^{-3}$ rõhkudel alla 80 MPa) ja ohtlik plahvatusohu ning vesinikhapruse tõttu [3]. Veeldatud kujul hoiustamine saavutab suuremat tihedust ($\sim 71 \text{ g}_{\text{H}_2} \text{ dm}^{-3}$), aga ei ole majanduslikult tasuv vajamineva krüogeense aparatuuri maksumusest ja lisa energiakulust tingituna (vesiniku keemistemperatuur on 21 K) [3]. Metallhüdriidides on vesiniku hoiustamise tihedus tunduvalt kõrgem ($80 - 160 \text{ g}_{\text{H}_2} \text{ dm}^{-3}$) ja seega on tegemist ühe alternatiiviga praegustele meetoditele [3]. Lisaks on uurima hakatud vesiniku salvestamist poorses materjalides – eelkõige aktiveeritud süsinikes [8].

Vesiniku hoiustamisel kõrge eripinnaga süsinikes on adsorbeerunud gaasi tihedus kõrgem gaasilise vesiniku omast, saavutades veeldatud vesinikuga sarnaseid tihedusi ($\sim 70 \text{ g}_{\text{H}_2} \text{ dm}^{-3}$) [9]. Madal temperatuur ja kõrge rõhk soodustavad vesiniku salvestamist füüsikalise adsorptsiooni teel, aga suuremat rolli neist kahest mängib temperatuur [10]. Seega antud töö kontekstis võrdleme kirjanduses saavutatud tulemusi tingimustel 77 K ja 1 bar. Erinevate süsinikmaterjalide võrdlusel ilmneb, et kõige rohkem vesinikku massi kohta on võimalik salvestada kõrge eripinnaga materjalides, kuna füüsikalise adsorptsiooni teel salvestub vesinik

enamjaolt monokihiliselt. Seega saab vesiniku salvestamisel määravaks aine monokihi mahutavus, mis sõltub otseselt adsorbeeriva aine eripinnast. Vesiniku salvestamisel poorsetes süsinikmaterjalides on saavutatud märkimisväärseid tulemusi: 3,0 massi% kommertsiaalse süsinikuga [10], 3,28 massi% kanepist sünteesitud süsinikuga [11] ja 2,86 massi% õlipalmi koorest sünteesitud süsinikuga [12]. Kõik loetletud tulemused saavutati sorptsioonitingimustel 77 K ja 1 bar.

1.1.2. Süsinike süntees ja aktiveerimine

Sünteesitud süsiniku omadused on määratud lähtematerjali ning valitud sünteesi- ja aktiveerimismeetodite poolt. Biomass on üks paljulubavamaid lähtematerjale kõrge süsinikusisalduse, madala hinna, laialdase kättesaadavuse ja keskkonnasõbralikkuse tõttu. Kirjandusest leiab mitmeid näiteid varem uuritud variantidest: puit, riisikestad, ploomikivid jpt [13, 14]. Orgaanilistest lähtematerjalidest on üks odavamaid ja kättesaadavamaid turvas, kuna turbasammal katab Maa pindalast umbes 2,84% ning Eesti pindalast kuni 22,3%. Varasemad uurimused on näidanud, et turvas on sobiv lähtematerjal süsiniku sünteesiks, et saada kõrge eripinnaga adsorbenti [15] või elektrodimaterjali [16, 17].

Biomassist, ja seeläbi kitsamalt võttes ka turbast, süsiniku sünteesimiseks üks levinumaid meetodeid on pürolüüs ning sellele järgnev keemiline aktiveerimine [14]. Pürolüüsi käigus kuumutatakse turvast inertgaasi voolus [16, 18] ning temperatuuri tõustes hakkab turvas järk-järgult lagunema. Madalatel temperatuuridel (≤ 373 K) aurustub enamik vett, temperatuuri tõustes (> 473 K) hakkavad lagunema tselluloos ning ligniin [14]. Veelgi kõrgematel temperatuuridel (> 773 K) protsess kiireneb ning hakkavad toimuma erinevad dehüdraatumise ning dekarboksüleerumise reaktsioonid [19]. Turvas läbib pürolüüsi käigus karboniseerumise, mille käigus lahkuvad lenduvad ühendid ja enamik heteroatomitest ning alles jääb süsinikurikas materjal [14].

Keemiline aktiveerimine on levinud sünteesimeetod süsinikmaterjalide eripinna suurendamiseks. Keemiline aktiveerimine viiakse enamasti läbi paralleelselt pürolüüsiga - lähtematerjal segatakse aktiveeriva ainega ning seejärel karboniseeritakse valitud temperatuuril [14]. Varasemates töodes on $ZnCl_2$ -ga aktiveerides saavutatud kõrgeid eripindu (kuni $2200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) [20–22]. Lisaks on $ZnCl_2$ -ga aktiveerimisel võimalik saavutada suurt mikropooride osakaalu, sarnaselt KOH-ga aktiveerimisele [23]. Saadud materjal on sobilik H_2 hoiustamiseks [24]. $ZnCl_2$ loob süsiniku pinnal eelistatud tsentreid süsinikstruktuuri lagunemiseks aktiveerimise ajal [25]. Omavahel konkureerivad kaks efekti – $ZnCl_2$ mõjul tekivad uued

mikropoorid ning samal ajal laienevad olemasolevad poorid. $ZnCl_2$ väikeste kontsentratsioonide juures, s.t aktiveerivat ainet massi järgi vähem kui lähteainet, domineerib uute mikropooride teke. Suuremate kontsentratsioonide korral, kus aktiveerivat ainet on üle kahe korra rohkem kui lähteainet, hakkab domineerima olemasolevate pooride laienemine – suurendades eeskätt meso- ja makropooride osakaalu [26].

1.2. Süsinikmaterjalide karakteriseerimine

Vesiniku salvestamiseks mõeldud aktiveeritud süsinike kõige levinumalt uuritud omadused on antud süsiniku keemiline puhtus, eripind ja pooride omadused. Süsiniku keemiline puhtus lubab hinnata madala eripinna ning suure tihedusega lisandite osakaalu materjalis ning ära hoida võimalike segavate spetsiifiliste pinnaefektide olemasolu. Eripind ja pooride suurusjaotus ning kuju määravad ära konkreetse süsiniku eksperimentaalselt salvestatava vesiniku koguse [27, 28].

1.2.1. Gaaside sorptsioon

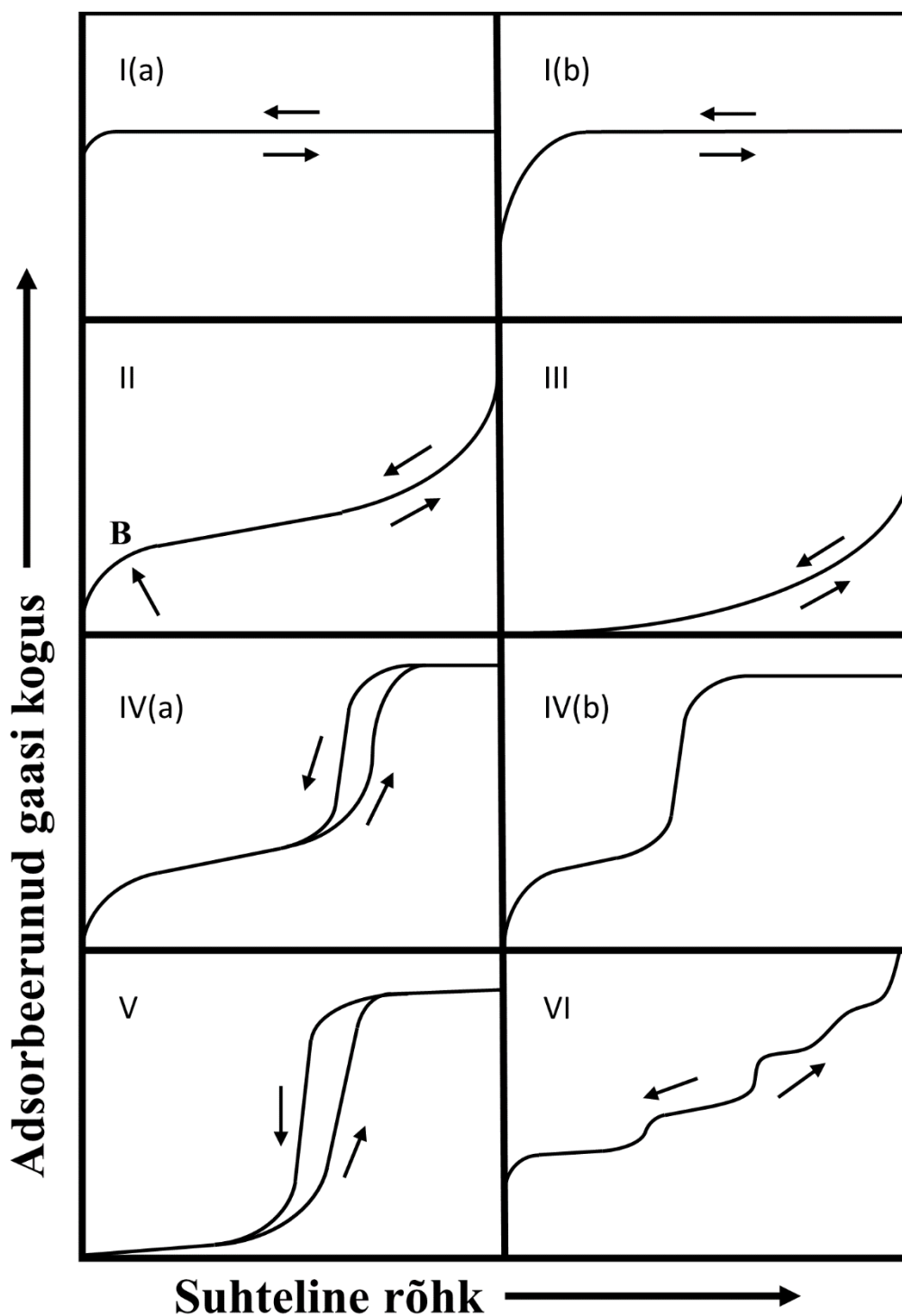
Gaaside sorptsiooniks nimetatakse gaasidega toimuvaid absorptsiooni- ja adsorptsiooninähtusi. Adsorptsiooni vastandprotsessiks on desorptsioon. Absorptsioon on ühe aine molekulide tungimine teise aine sisse molekulidevaheliste jõudude või keemiliste sidemete tekkimise tõttu. Adsorptsioon on ühe aine (adsorbaadi) kontsentratsiooni tõus teise aine (adsorbendi) piirpinnal pinnamõjude toimel nõnda, et adsorbaadi kontsentratsioon adsorbendi pinnal ületab selle kontsentratsiooni adsorbaadi faasis [29].

Adsorptsioon liigitub füüsikaliseks adsorptsiooniks ning keemiliseks adsorptsiooniks. Neid eristab adsorbeerumise mehhanism. Keemilise adsorptsiooni korral tekivad adsorbaadi ning adsorbendi vahel keemilised sidemed. Keemilise adsorptsiooni ($\Delta H \sim -200 \text{ kJ mol}^{-1}$) entalpia muut on suurem kui füüsikalisel adsorptsioonil ($\Delta H \sim -20 \text{ kJ mol}^{-1}$) [30, 31]. Keemiline adsorptsioon on alati monokihiline, kuna adsorbaadi molekulid omavahel sidemeid ei moodusta. Keemiline adsorptsioon ei pruugi olla täielikult pöörduv, seega võib öelda, et adsorbendi pinna keemiline koostis muutub protsessi käigus. Füüsikalise adsorptsiooni puhul on tegemist mittespetsiifilise täielikult pöörduva protsessiga, mis võib olla polükihiline. Füüsikalist adsorptsiooni kutsuvad esile elektrostaatilised jõud ning van der Waalsi toimed adsorbaadi- ja adsorbendiosakeste vahel [31]. Füüsikalise adsorptsiooni korral on energeetiline aktivatsioonibarjäär madal, seega adsorbeerumisprotsessi kineetikat temperatuur märgatavalt ei mõjuta [30].

Füüsikaline sorptsioon on tasakaaluline protsess - tasakaalu püstitumisel kulgevad adsorptsioon ja desorptsioon samal kiirusel. Tasakaalu mõjutavad süsteemi temperatuur ja rõhk. Kõrgem temperatuur ja madalam rõhk nihutavad sorptsiooniprotsesside tasakaalu desorptsiooni suunas [30].

Gaasisorptsiooni analüüsil mõõdetakse proovil adsorbeerunud ja desorbeerunud gaasi kogus. Seda tehakse konstantsel temperatuuril ning erinevatel antud gaasi suhtelistel rõhkudel p/p_0 , kus p on tasakaalulise adsorptsiooni rõhk ning p_0 vastab analüüsigaasi küllastunud aururõhule mõõtmistemperatuuril [29]. Tulemusena saadakse kõver, mida kutsutakse adsorptsiooni isotermiks. Isotermil on kujutatud adsorbeerunud gaasi koguse sõltuvus selle gaasi suhtelisest rõhust konstantsel temperatuuril. Gaasisorptsiooni analüüsi on võimalik teostada mitmete gaasidega. Erinevad gaasid annavad uuritava materjali kohta mõnevõrra erinevat informatsiooni [29].

Peamiselt kasutatakse gaasisorptsioonis analüüsigaasina N_2 -te, kuna see on suhteliselt odav ja inertne ning võimaldab mõõta nii mikro- kui mesoporsust. Polaarsete funktsionaalrühmadega pindade uurimiseks on vajadusel võimalik kasutada Ar-gaasi, mis on N_2 -st inertsem, aga samas ka kallim. Antud gaasidega mõõdetakse sorptsiooni nende veeldumistemperatuuril (vastavalt 77 K N_2 ning 87 K Ar jaoks). Need gaasid hakkavad süsiniku pinnale adsorbeeruma väga madalatel suhtelistel rõhkudel (vastavalt 10^{-7} ja 10^{-6} p/p_0). Madalatel osarõhkudel ning temperatuuril algava adsorbeerumise tõttu kulub antud gaasidel aga kaua, et väga kitsastesse (diameetriga kuni kaks-kolm gaasimolekuli) mikropooridesse difundeeruda. Väga kitsaste mikropooridega materjalide karakteriseerimiseks kasutatakse CO_2 -te, kuna sellega toimub gaasisorptsiooni mõõtmine 273 K juures ning füüsikaline adsorptsioon algab suhtelisel rõhul 10^{-4} p/p_0 . Seega toimub CO_2 difusioon väga kitsastesse mikropooridesse tunduvalt kiiremini ja antud gaas sobib taoliste mikropooridega pindade karakteriseerimiseks paremini kui Ar ja N_2 [29]. Lisaks on levinud ka sorptsioonimõõtmised H_2 -ga, kuna tänapäeval on üks kõrge eripinnaga materjalide potentsiaalseid rakendusi H_2 salvestamine mikropoorides [3].



Joonis 1. IUPACi füüsikalise adsorptsiooni isothermide liigitus [29].

Gaasisorptsiooni mõõtmisel saadakse isotherm, mille kuju abil on võimalik hinnata materjali teatud esmaseid omadusi, näiteks mikropoorsust või eripinda. Rahvusvaheline Puhta ja Rakenduskeemia Liit (IUPAC, ingl *International Union of Pure and Applied Chemistry*) jagab füüsikalise adsorptsiooni isothermid kaheksaks tüübiks (Joonis 1). I tüüpi isothermid

iseloomustavad mikropoorseid materjale, kus adsorptsiooni piirab mikropooride ligipääsetavus, mitte aine eripind. I tüüpi kujuga isothermile vastab ka kemisorptsioon. Tüüp I(a) korral on tegemist ainult väga kitsaste mikropooridega, tüüp I(b) korral võib eeldada ka laiemaid mikropoore ning mesopoore. II ja III tüüpi isothermid viitavad mitte- või makropoorsele materjalile. II tüüpi isothermis on selgelt nähtav punkt B, kus monokihiline adsorptsioon asendub polükihilisega. Tüüp III isothermis käänupunkti B ei eksisteeri, seega ei saa määrata kindlat punkti, kus adsorptsioon polükihiliseks muutub. Tüüp IV isothermid vastavad mesopoorsetele materjalidele; tüüp IV(a) korral on poorid piisavalt laiad, et kapillaarkondensatsioon hakkaks tekitama desorptsioonil hüsteresi. Tüüp IV(b) korral on tegemist aga kitsamate mesopooridega, kus kapillaarkondensatsioon hüsteresi ei tekita. Tüüp V isothermid viitavad nõrkadele adsorbendi ja adsorbaadi vahel olevatele jõududele ning suurematel osarõhkudel tekkivatele gaasimolekulide klastritele, mis poore täidavad. Tüüp VI isothermid korral on tegemist homogeensete mittepoorsete pindadega, kus on näha adsorptsiooni kihtide kaupa [29].

Isothermid andmeid töödeldes saab määrata materjali poorijaotust ning täpset eripinda, selleks on välja töötatud mitmeid teooriaid ja mudeleid. Lihtsaim võimalik adsorptsiooni iseloomustav mudel on Langmuir'i teooria järgi. Langmuir'i isotherm eeldab, et adsorptsioon on monokihiline, kõik võimalikud adsorptsioonitsentrid on energeetiliselt võrdväärsed ja sõltumatud naabertsentrite hõivatuse olekust. Mitmekihilise adsorptsiooni iseloomustamiseks on üks levinumaid meetodeid Brunauer-Emmet-Telleri (BET) teooria. BET teooria on Langmuir'i teooria edasiarendus, mille järgi võivad esimese adsorbeerunud kihi osakesed olla adsorptsioonitsentriteks järgmisele adsorbaadikihile [31]. Enamik reaalseid pindu on aga energeetiliselt mittehomoogensed ning seega ei sobi BET teooria hästi heterogeensete ja mikropoorsete materjalide pindade, nagu seda on turbasüsinikud, karakteriseerimiseks [29]. Samas on tegemist standardmeetodiga, mida kasutatakse teaduskirjanduses laialdaselt ja seetõttu võimaldab eri tulemusi omavahel võrrelda.

Täpsemaks alternatiiviks BET teooriale on heterogeensete pindadega materjalide poorijaotuse ning eripinna arvutamiseks välja töötatud mudel, mis põhineb kahedimensionaalse mittelokaalse tihedusfunktsionaali teorial heterogeensetele pindadele (2D-NLDFT-HS, ingl *Two Dimensional Non-local Density Functional Theory for Heterogeneous Surface*). Antud matemaatiline mudel arvestab materjali pinna ning pooride struktuuri energeetilise heterogeensusega. 2D-NLDFT-HS mudeliga materjali eripinna ning poorijaotuse arvutamisel võrreldakse eksperimentaalset isothermi teadaoleva poorijaotuse ning pooride struktuuriga

standardmaterjalide isothermidega. See lubab teha järeldusi ka väga heterogeense materjali eripinna ja poorijaotuse kohta [32, 33].

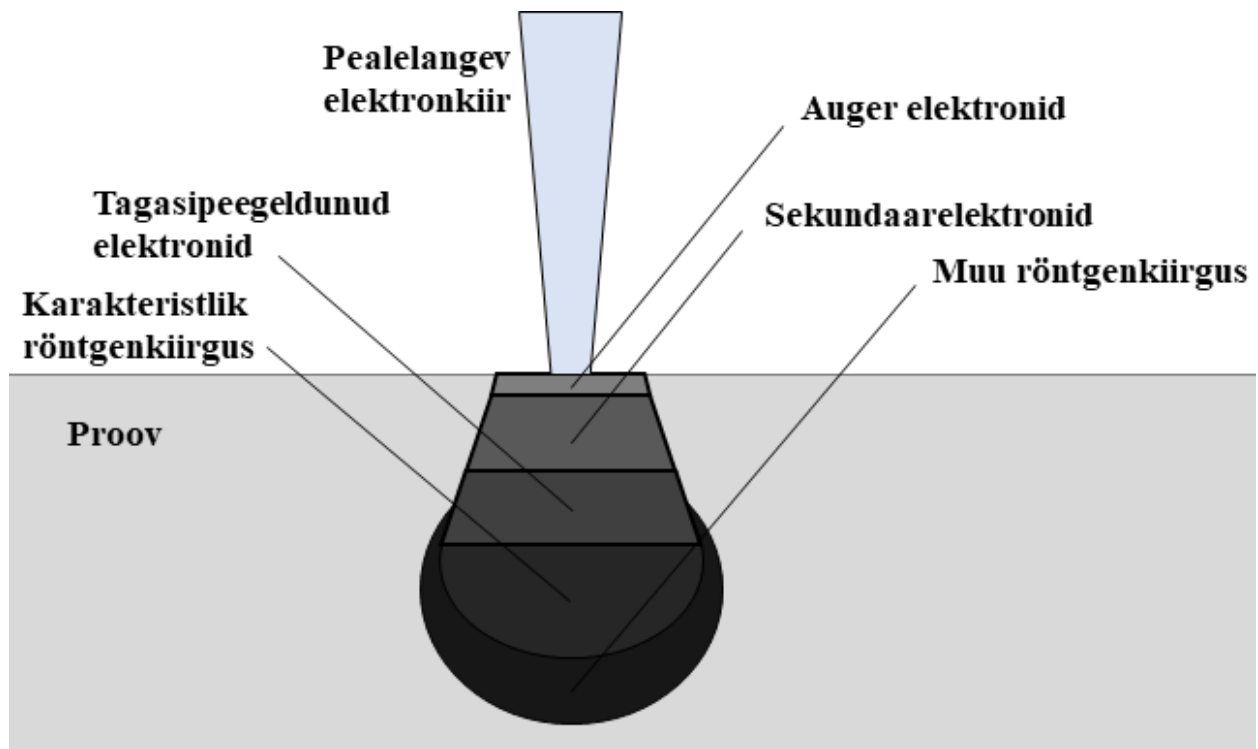
Üks viis mingil kindlal rõhul poorsele süsinikule adsorbeerunud H₂ koguse määramiseks adsorptsiooni mõõtmistulemuste põhjal on Sipsi mudel [24]. Tegemist on adsorptsioonimudeliga, mis eeldab aine pinnal olevate adsorptsioonitsentrite energeetilist jaotust olevat sarnaseks Gaussi jaotusega [34]. Sipsi mudel sobib hästi heterogeensete amorfsete süsinike karakteriseerimiseks [24, 35]. Sipsi mudeli matemaatiline kuju avaldub:

$$C_p = C_{\max} \frac{(b \cdot p)^{\frac{1}{n}}}{1 + (b \cdot p)^{\frac{1}{n}}}, \quad (1)$$

kus C_p on adsorbeerunud gaasi hulk rõhul p , C_{\max} on maksimaalne adsorbeerunud gaasi hulk, b on adsorptsiooni tasakaalukonstant ning n süsteemi heterogeensust iseloomustav parameeter. $n = 1$ korral iseloomustab Sipsi isotherm defektideta, energeetiliselt homogeenet pinda [36].

1.2.2. Skaneeriv elektronmikroskoopia ja energiadiispersiivne röntgenspektroskoopia

Skaneeriv elektronmikroskoopia (SEM, ingl *scanning electron microscopy*) on meetod, mis võimaldab uurida elektrit juhtivate proovide mikrostruktuuri, pinna morfoloogiat ning elementkoostist [37]. Proovi pinda skaneeritakse vaakumis fokuseeritud elektronkiirega. Elektronkiire väikese diameetri ja elektronide lühikese lainepikkuse tõttu on võimalik saavutada lateraalset lahutusvõimet nm suurusjärgus. Kiirendatud elektronid tabavad proovi aatomeid ning kutsuvad seal esile erinevaid interaktsioone, mille tulemusena tekkivad kiirgused ja osakesed detekteeritakse (Joonis 2). Tähtsamad neist on SEM-analüüsi mõistes sekundaarelektronid, tagasipeegeldunud elektronid ja karakteristlik röntgenkiirgus. Need signaalid annavad proovi kohta erinevat infot [38].



Joonis 2. Pealelangeva elektronikiire ja proovi aatomite vaheliste interaktsioonide tulemusena tekkivad osakesed ja kiirgused ning nende analüüsiruumid.

Sekundaarelektron (SE, ingl *secondary electron*) tekib mitteelastse hajumise tulemusena, kui skaneeriv kiir annab energiat proovi aatomile, misjärel selle elektronkattest lahkub madala energiaga (enamasti 3-5 eV, mitte rohkem kui 50 eV) elektron [37]. Suhteliselt madala energia tõttu on SE väljumissügavus üldiselt kuni 3 nm, seega annavad need infot vaid proovi pinnalähedaste aatomkihtide kohta [38]. SE režiimil saadud kujutis võimaldab uurida proovi pinna morfoloogiat. Saadakse kolmemõõtmelise proovi pinna kahemõõtmeline projektsioon, kus intensiivsuse kontrast vastab proovi topograafiale [37].

Tagasipeegeldunud elektron (BSE, ingl *backscattered electron*) tekib elastsel hajumisel, kui proovi sisenenud kiireelektron kaotab suhteliselt väikese osa oma energiast erinevate interaktsioonide käigus ning seejärel hajub proovist nurga all üle 90° [37, 38]. BSE omab märgatavalt suuremat energiat kui SE: vahemikus 60-80% pealelangeva kiire elektroni energiast [37]. BSE väljumissügavus ning tekkinud signaali hulk sõltuvad proovi faasilisest ja keemilisest koostisest, andes infot kuni mõne µm sügavuselt proovi seest [38]. Signaal on seda intensiivsem, mida raskemalt elemendilt elektron hajub. Seega näeme BSE režiimil saadud kujutisel aatomnumberkontrasti, mis võimaldab hinnata proovi koostise homogeensust [37].

Üks levinumaid täiendavaid meetodeid SEM-i juures on energiadispersiivne röntgenspektroskoopia (EDS, ingl *energy-dispersive X-ray spectroscopy*). See meetod võimaldab määrata ja kaardistada proovi elementkoostist. EDS-režiimis detekteeritakse elektronkiire ning proovi aatomite mitteelastsel interaktsioonil tekkivat kiirgust, millest kasulikku infot annab karakteristlik röntgenkiirgus. Selle väljumissügavus sõltub proovi tihedusest ja on μm suurusjärgus, seega saadakse infot proovi seest ning meetod pole pinnatundlik. Iga elektronüleminek kõrgemalt energialt madalamale kiirgab kindla energiaga karakterse röntgenkvandi. Tekkinud röntgenkiirgust detekteeritakse ning sellest saadud spektri abil määratakse proovi elementkoostis. SEM-EDS-i lateraalne lahutusvõime on suurusjärg 1 μm . Vajadusel saab signaali koguda suuremalt alalt ning kaardistada proovis leiduvate keemiliste elementide ruumilist jaotust [38].

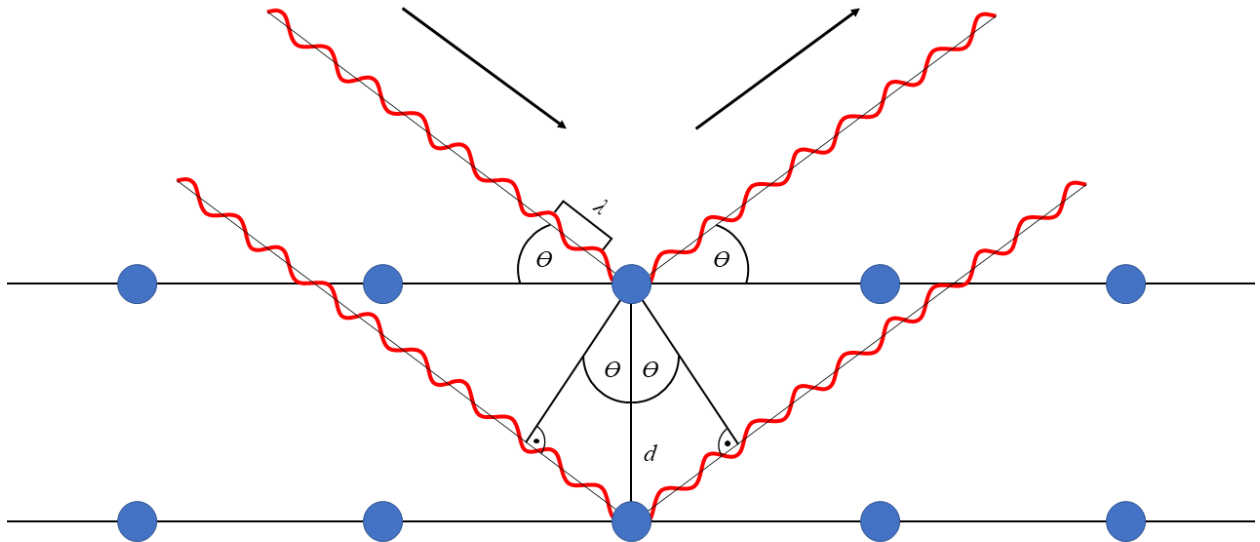
1.2.3. Röntgendifraktomeetria

Röntgendifraktomeetria (XRD, ingl *X-ray diffraction*) on meetod peamiselt kristalliliste ainete karakteriseerimiseks [39]. XRD võimaldab uurida aine faasilist ja keemilist koostist, määrata kristallitide suurust ning võreparameetreid. Kristalseteks loetakse korrapärase keemilise struktuuri ja aatomite asetusega aineid. XRD-s kasutatava röntgenkiirguse lainepikkus on samas suurusjärgus kristallis esinevate aatomite vahekaugustega, mis võimaldab difraktsiooninähtuste teket [40].

Röntgenkiirguse langemisel kristalsele ainele hajub see erinevatelt aatomkihtidelt. Hajunud kiirte liitumisel tekib interferents. Samas faasis olevad röntgenkiired tekitavad konstruktiivset interferentsi, mis kajastub mõõtmise tulemusena saadaval difraktogrammil intensiivsuse maksimumi ehk refleksina [40]. Konstruktiivse interferentsi teket mõjutab aine kristallstruktuur ning pealelangeva röntgenkiirguse lainepikkus. Antud seost kirjeldatakse Braggi seadusega:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin(\theta), \quad (2)$$

kus n on täisarv, λ on pealelangeva kiirguse lainepikkus, d on aatomtasandite vaheline kaugus ja θ on nurk pealelangeva kiirguse ning aatomtasandite vahel (Joonis 3) [41].



Joonis 3. Röntgenkiirguse difraktsioon kristallis.

Difraktogrammil saadud refleksid on iseloomulikud aine kristallstruktuurile. Reflekside laiust ning asukohta difraktogrammil mõjutavad kristalliidi suurus, defektide olemasolu ning aines esinevad sisepinged [40]. Amorfsetele süsinikele on iseloomulikud laiad ning madala intensiivsusega refleksid $2\theta \sim 26^\circ$ ja $2\theta \sim 43^\circ$ juures [23, 42]. Amorfsetes ainetes esineb väikseid piirkondi, mis on korrastatud struktuuriga – nendes võib tekkida konstruktiivne interferents. Kristalliidi suuruse vähenemine toob aga kaasa refleksi täislaiuse poolel kõrgusel (FWHM, ingl *full width at half maximum*) suurenemise – refleks on madala intensiivsusega ning lai [41].

2. Eksperimentaalne osa

2.1. Süsinikmaterjalide süntees

Sünteesi lähtematerjaliks olev turvas saadi Möllatsi turbamaardlast. Enne sünteesi turvas homogeniseeriti blenderiga (Sage, UK) ning seejärel uhmerdati. Vajaminevas vahekorras kaaluti analüütilisel kaalul AS310.R2 (Radwag, Poola) välja turvas ning süsiniku aktiveerimiseks vajalik ZnCl_2 (veevaba, $\geq 99,7\%$, Sigma-Aldrich) (Tabel 1). Sünteesisegu kuivatati vaakumahjus Vaciotem TV (J.P Selecta, Hispaania) 110 mbar ja 353 K juures 4 h, et vältida süsiniku veeauruga aktiveerimist.

Keemiline aktiveerimine teostati toruahjus Carbolite CTF 12/65/550 (Carbolite, UK) kvartstiiglis pidevas Ar-voolus (5.0, Linde). Temperatuuri tõsteti 5 K min^{-1} 973 K-ni, kus aktiveerimine toimus 2 tundi. Saadud aktiveeritud süsinikku loputati ülipuhta veega (18,2 M Ω cm 298 K juures, Milli-Q) ning seejärel vaakumfiltreeriti segu Büchneri letrit kasutades läbi tselluloosist filterpaberi, et eemaldada vees lahustuvad kõrvalproduktid. Süsinikku pesti 0,25 M HNO_3 (lähteaine kontsentratsioon $\geq 65\%$, Honeywell) lahuses ning seejärel loputati taas ülipuhta veega. Järeltöödeldud süsinik kuivatati vaakumahjus, kaaluti ning hoiustati klaasviaalides. Turbast sünteesitud süsinikud (PDAC, ingl *peat-derived activated carbon*) nimetati kasutatud aktiveeriva aine, ZnCl_2 , ja algse turba massisuhte järgi (Tabel 1).

Tabel 1. Sünteesitud süsinikmaterjalid koos aktiveeriva aine ja turba massisuhtega.

Süsiniku tähistus	ZnCl_2 : turvas massisuhe
PDC	ZnCl_2 -i pole
PDAC-2	1 : 0,5
PDAC-1	1 : 1
PDAC-0,5	1 : 2
PDAC-0,2	1 : 5
PDAC-0,15	1 : 7
PDAC-0,1	1 : 10

2.2. Gaaside sorptsioon

Sünteesitud süsinike eripinna arvutamiseks määrati gaaside füüsikalise adsorptsiooni isotermid instrumentidega 3Flex (Micromeritics, USA) ja ASAP 2020 (Micromeritics, USA).

Süsinikud kaaluti välja 50 - 150 mg proovidenä ja asetati proovihoidjatesse. Proove degaseeriti 12 h vältel 573 K ja 24 mbar juures, et eemaldada pooridesse adsorbeerunud vesi ja gaasid.

Mõõtmiste alguses proov vakumeeriti ning seejärel doseeris instrument gaasi kindlate programmis sätestatud rõhkude saavutamiseni. Triflexis teostati kõik mõõtmised lämmastikuga (6.0, Linde) adsorbaatgaasina, vedela lämmastiku vannis temperatuuril 77 K ja suhtelistel rõhkudel kuni $p/p_0 = 0,95$. ASAP 2020 võimaldas lisaks samadel tingimustel lämmastikuga mõõtmisele kasutada adsorbaadina ka süsihappegaasi (5.2, Linde) ning vesinikku (5.0, Linde). Mõõtmised süsihappegaasiga viidi läbi jäävee vannis 273 K juures ning suhtelisel rõhul kuni $p/p_0 = 0,03$. Vesinikuga teostati mõõtmised vedela lämmastiku vannis temperatuuril 77 K ja absoluutsel rõhul kuni 1140 mbar, et hinnata proovide võimet poorides vesinikku hoiustada.

Mõõtmistulemuste töötlemiseks kasutati programmi SAIEUS (Micromeritics, USA), mis kasutas 2D-NLDFT-HS mudelit materjali eripinna ning poorijaotuse arvutamiseks. 2D-NLDFT-HS mudelit lähendati korruga N₂ ja CO₂ mõõtmistulemustega. Mikropooride eripind ning pooriruumala määrati 2D-NLDFT-HS mudeli abiga pooridel, mille $w < 2$ nm (Lisa 1).

2.3. Skaneeriv elektronmikroskoopia ja energiadispersiivne röntgenspektroskoopia

Skaneeriva elektronmikroskoobiga uurimiseks kanti proovid proovihoidjal olevale süsinikeibile, täiendavaid ettevalmistusi süsinikud ei vajanud. Kõik ülesvõtted tehti Zeiss EVO MA 15 (Zeiss, Saksamaa) skaneerival elektronmikroskoobil. Mõõtmisel kasutati kiireenergiana nii SE kui ka BSE režiimil 20 keV ning kõik ülesvõtted tehti suurendustel 1500 ja 4000 korda.

EDS teostati Oxford AZtec MAX80 (Oxford Instruments, UK) energiadispersiivse spektromeetriga kiireenergial 20 keV. Elementide kaardistamine teostati 700-kordse suurendusega, et saada keskmistatud hinnang süsinike puhtusest. Seadme kasutamisel abistas Marian Külaviir TÜ geoloogia osakonnast.

2.4. Röntgendifraktomeetria

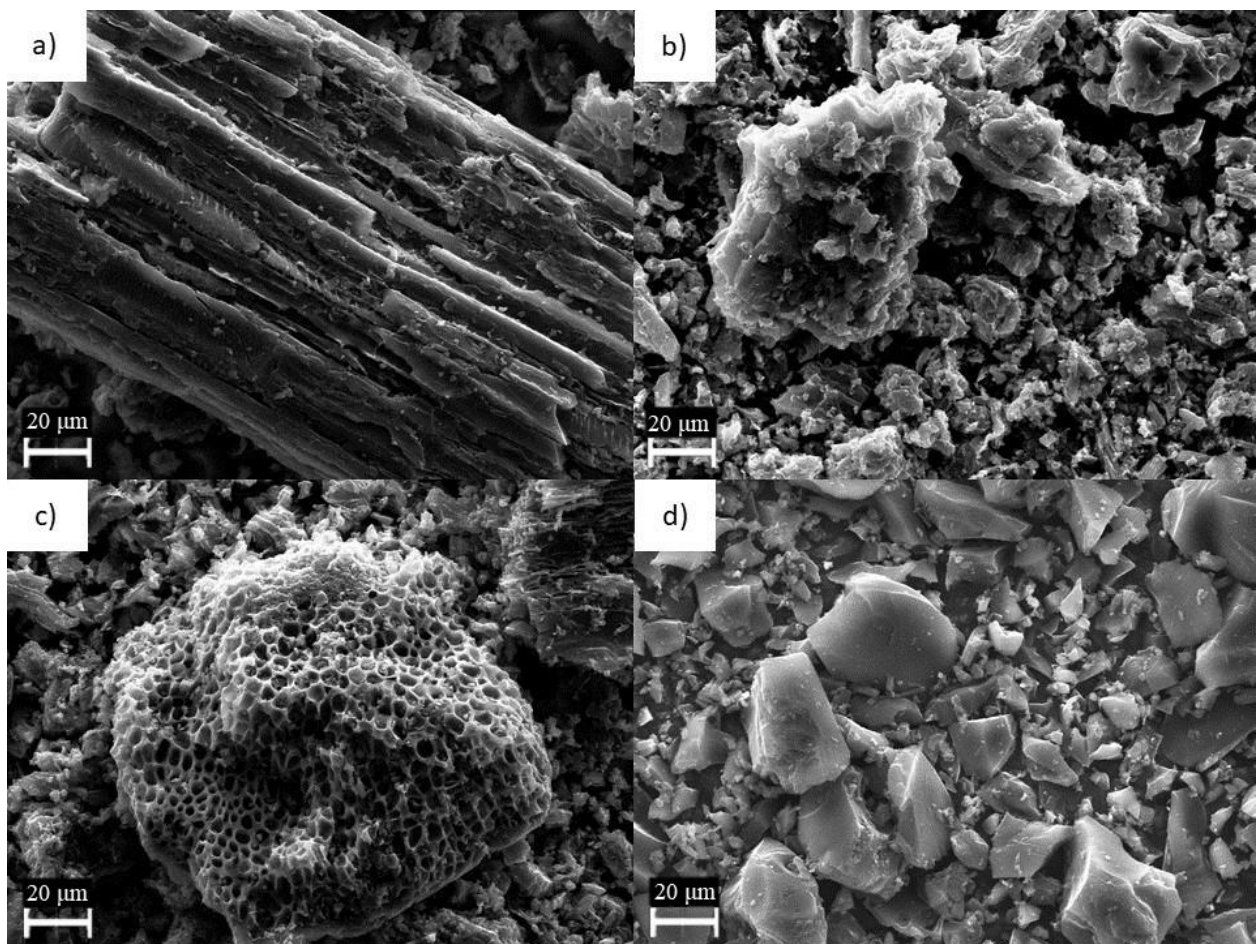
Sünteesitud süsinike kristallifaasilise koostise määramiseks ja anorgaaniliste lisandite olemasolu hindamiseks teostati mõõtmine röntgendifraktomeetriga D8 Advance (Bruker, USA). Mõõtmiseks kasutati madala fooniga Si-monokristallalust sügavusega 0,5 mm, Ni-filtreeritud Cu K α kiirgust ja LynxEye ribadetektorit. Mõõtmised teostati mõõtesammuga 0,013° ning 2θ vahemikus 3 - 93°. Iga andmepunkti loendusae oli 344 sekundit. Andmete analüüsimiseks kasutati tarkvarapaketti Diffrac Suite ning andmebaasi ICDD PDF4+ 2020.

aasta versiooni. Mõõtmisi teostasid Jaan Aruväli TÜ geoloogia osakonnast ning Ove Korjus keemia instituudist.

3. Tulemused ja analüüs

3.1. Skaneeriv elektronmikroskoopia ja energiadispersiivne röntgenspektroskoopia

SEM-iga hinnati proovide pinna morfoloogiat ning EDS-iga elementkoostist. SE režiimil saadud kujutistel on näha, et süsinik esineb peamiselt osakestena suuruses paar kuni parkümmend mikronit, aga leidub ka suuremaid osakesi (Joonis 4). Morfoloogialt on kõik süsinikud sarnased, ei leidu mingit korrelatsiooni aktiveerimiseks kasutatud $ZnCl_2$ hulga ning SEM-is nähtavate pinnastruktuuride vahel. Säilinud on mõned, arvatavasti taimse päritoluga, korrapärased struktuurid. Üldiselt on kõigi sünteesitud süsinike pinnastruktuurid ja morfoloogia heterogeensed.



Joonis 4. SE režiimil saadud SEM kujutised erinevatest sünteesitud süsinikest. Näha on suvalise kuju ning suurusjaotusega osakesi kujutistel b) ja d) vastavalt proovidelt PDAC-0,5 ja PDAC-1. Lisaks on kujutistel a) ja c) välja toodud taimseid struktuure meenutavat morfoloogiat, mis on tüüpiline biomassist sünteesitud süsinikele. Need kaks kujutist on saadud vastavalt proovidelt PDAC-0,15 ja PDAC-0,2.

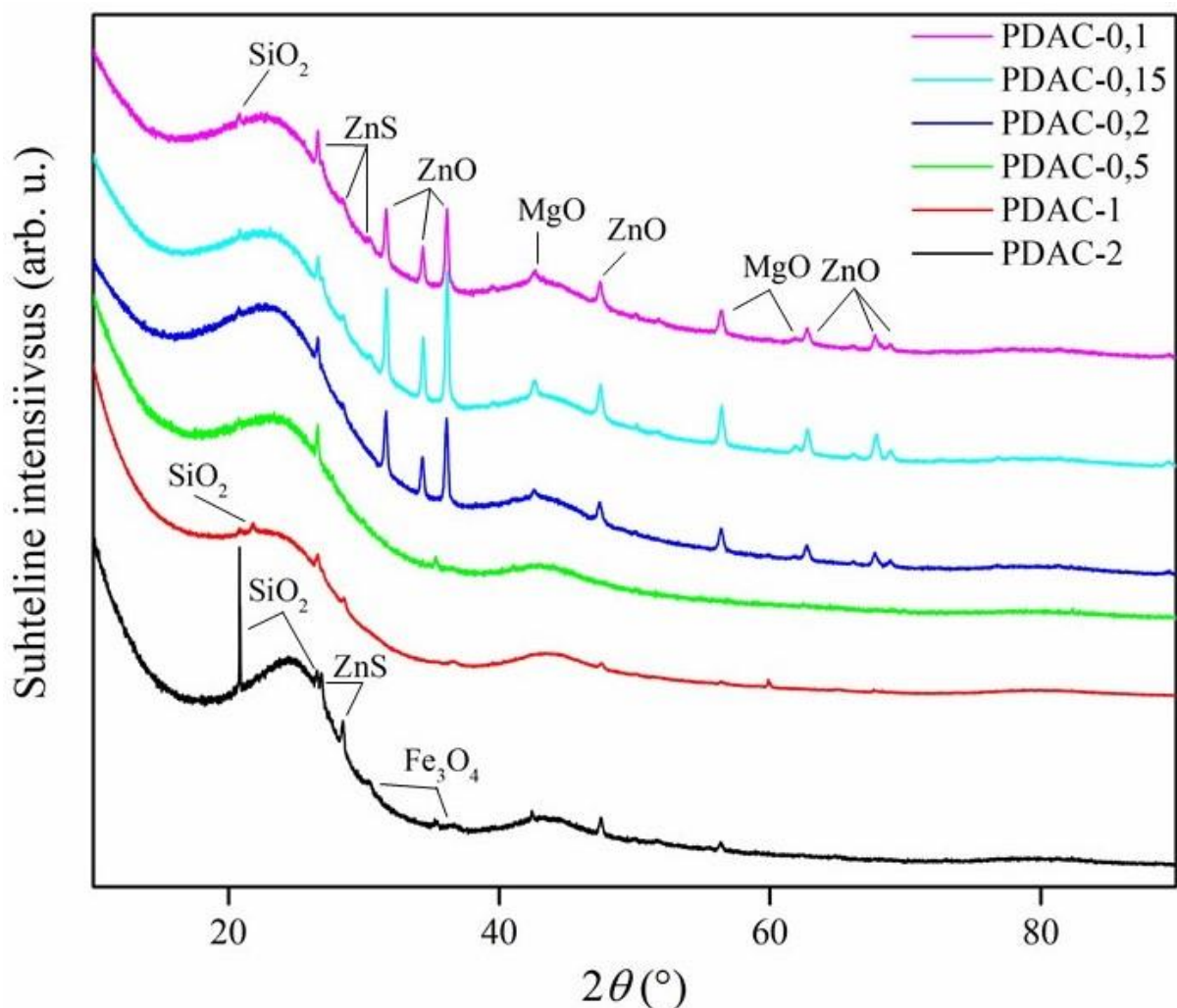
EDS tulemused näitavad, et proovis esineb lisaks süsinikule mitmeid lisandeid: hapnik, tsink, väävel, raud, räni jmt (Lisa 2). Proovis esinevad mõned üksikud kontsentreeritud lisandite kogumid, aga üldiselt on lisandid läbi proovi ühtlaselt jaotunud. Elementide ruumilise jaotuse kaardistamine annab alust arvata, et aktiveerimisprotsessist on proovi lisanditena jäänud erinevaid tsingiühendeid (nt Zn-le ja S-le vastavat signaali on mitmetes proovides saadud samadest ruumiosadest). Raua, väävli jt lisandite päritolu pole kindlalt teada, aga tõenäoliselt on need algmaterjali keemilise koostise heterogeensusest tulenevad.

3.2. Röntgendifraktomeetria

Kõigil proovidel esinesid $2\theta \sim 26^\circ$ ja $2\theta \sim 43^\circ$ juures asuvad amorfsele süsinikule karakterseid refleksid (Joonis 5). Lisaks esinesid kõigil proovidel mingis mahus tsingiühenditele vastavad refleksid, mis on kooskõlas SEM-EDS tulemustega. Vähem intensiivsemad lisanditest tingitud refleksid esinesid proovides, mille sünteesimisel oli $ZnCl_2$ massiosa suurem (PDAC-2, PDAC-1, PDAC-0,5).

Kinnitust said ka SEM-EDS tulemused teiste elementide suhtes, mille kohaselt esines proovides räni, väävli jt (Lisa 2). Erinevates proovides esineb erinevaid anorgaanilisi lisandeid, nt Fe_3O_4 , MgO ja SiO_2 . Lisandite esinemisel ei näi olevat otsest seost sünteesitingimustega. Samas on taaskord näha, et vähem intensiivsemad refleksid esinevad proovidel, mille sünteesisegus oli rohkem $ZnCl_2$ -te (PDAC-2, PDAC-1, PDAC-0,5).

On alust arvata, et anorgaanilised lisandid (v.a ZnO ja ZnS) tulenevad sünteesi lähtematerjali, turba, heterogeensusest keemilisest koostisest. ZnO ja ZnS tõenäoliseks päritoluks on $ZnCl_2$ termiline lagunemine sünteesiprotsessi käigus ja reageerimine turbas olevate ühenditega. Antud töö raames rakendatud järeltöötlus lahjas lämmastikhappe lahuses ei olnud piisav, et eemaldada kõik lisandid proovi seest. Samas võib öelda, et tegemist on süsinikmaterjalidega, millel võib olenemata järeltöötusest esineda erinevaid lisandeid, mida pole võimalik eemaldada.

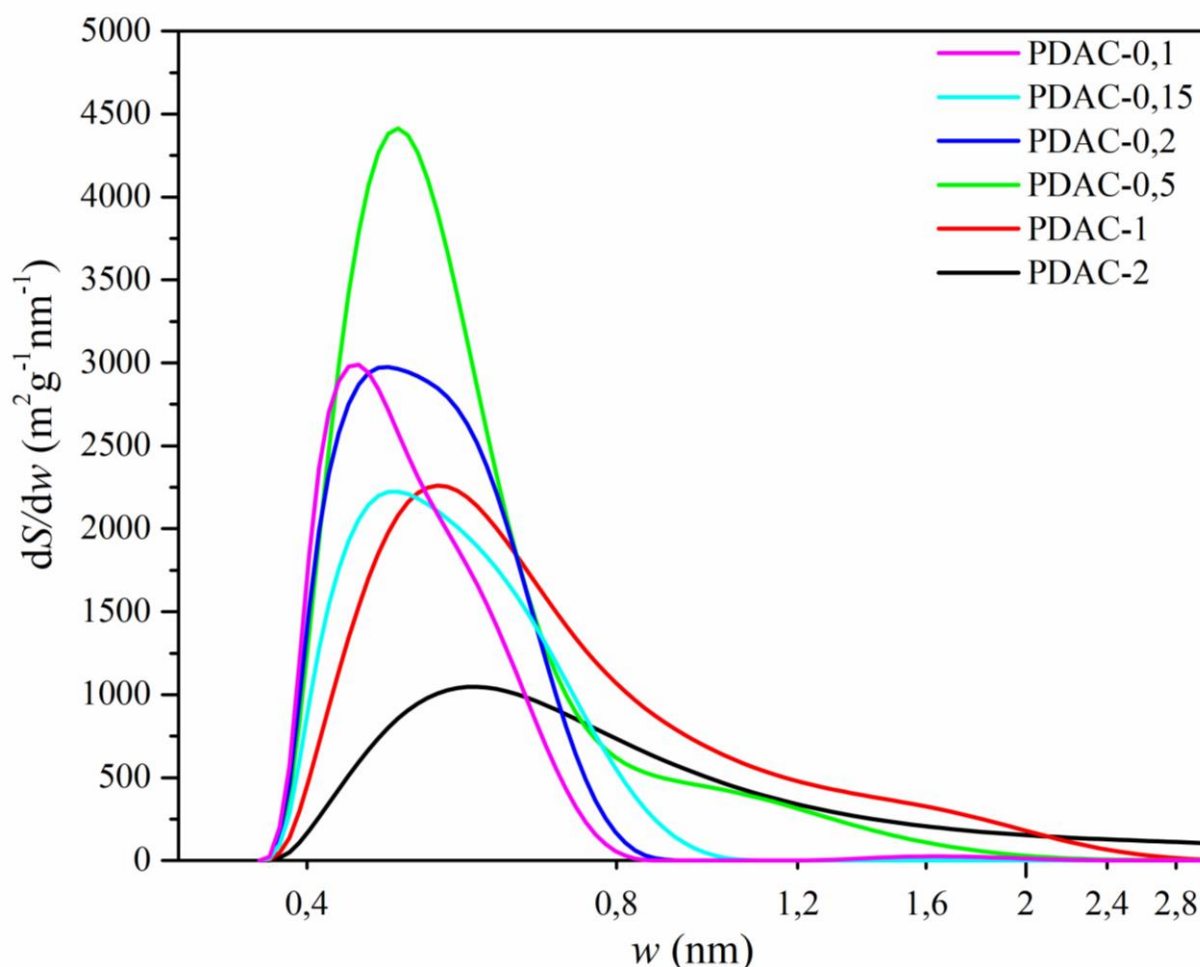


Joonis 5. Sünteesitud süsinike difraktogrammide. Jooned on üksteise suhtes nihutatud parema loetavuse jaoks ning järjestus graafikul vastavalt legendile.

3.3. Sorptsioonimõõtmised

SAIEUS-e abil 2D-NLDFT-HS mudeli lähendamisel N_2 ja CO_2 mõõtmistulemustega (Lisa 3) koos saadud pooride suurusjaotused (Joonis 6) näitavad, et kõikidel süsinikel on suur osa pooridest laiusega alla 1 nm ehk mikropoorid. Suurema aktiveerimiseks kasutatud $ZnCl_2$ osakaalu korral nihkub pooride keskmine suurusjaotus suuremate pooride suunas. Joonis 6-l on näha, et väiksema $ZnCl_2$ osakaalu korral (PDAC-0,1 kuni PDAC-0,2) on pea kõik poorid laiusega alla 1 nm, st mikropoorid. Suuremate $ZnCl_2$ osakaalude juures panustab mikropoorsus eripinda vähem ning mesopooride osakaal on mõnevõrra suurem. Võib öelda, et suurema $ZnCl_2$ koguse toimet areneb mikropoorsus mesopoorsuseks – mikropoore ümbritsev süsinikstruktuur laguneb aktiveeriva aine toimet ning mikropoorid ühinevad, moodustades mesopore. Selle

tõendamiseks on märkimist väärt, et poore laiusega üle 3 nm esines vaid suurima ZnCl₂ osakaaluga proovil (PDAC-2).



Joonis 6. Sünteesitud süsinike 2D-NLDFT-HS järgi lähendatud pooride suurusjaotused diferentsiaalse eripinna järgi; x-telg on logaritmiline.

N₂ sorptsioonimõõtmiste tulemusel ASAP2020 poolt esitatud BET meetodiga arvatud eripinnad näitavad, et ZnCl₂ massiosa tõstmisel sünteesisegus tõuseb ka saadud süsiniku eripind (Tabel 2). Maksimum saavutatakse üks-ühele segu korral (PDAC-1), sellest suurema ZnCl₂ hulga juures hakkab süsiniku eripind langema. PDAC-2 korral on tsinkkloriidi kaks korda rohkem kui turvast ning keemilise aktiveerimise käigus arenevad mikropoorid meso- ja makropoorideks ning materjali eripind väheneb. SAIEUS programmiga 2D-NLDFT-HS mudelit CO₂ ja N₂ mõõtmistulemustele lähendamisel näeme sarnast trendi ja maksimaalne eripind püstitub samuti PDAC-1 juures. Võrreldes aktiveerimata turbasüsinikuga, mille eripind on ligilähedasel 50 m² g⁻¹, on kõigi sünteesitud süsinike eripinnad märgatavalt suuremad.

Sarnaseid eripindu on turbasüsinikku ZnCl₂-ga aktiveerides varem saavutanud ka Varila *et al.* [4].

Tabel 2. Sünteesitud süsinike eripinnad ning pooriruumalad. S_{NLDFT} ja S_{NLDFT_m} tähistavad vastavalt süsiniku eripinda ning mikropooride eripinda, V_{NLDFT} ja V_{NLDFT_m} vastavalt pooriruumala ning mikropooride ruumala arvatuna 2D-NLDFT-HS mudeli järgi. S_{BET} tähistab proovi BET meetodiga arvatud eripinda.

Proov	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	S_{NLDFT} (m ² g ⁻¹)	S_{NLDFT_m} (m ² g ⁻¹)	V_{NLDFT} (cm ³ g ⁻¹)	V_{NLDFT_m} (cm ³ g ⁻¹)	$S_{\text{NLDFT}_m}/$ S_{NLDFT}	$V_{\text{NLDFT}_m}/$ V_{NLDFT}
PDAC-2	1240	1020	720	0,88	0,34	0,71	0,39
PDAC-1	1400	1280	1220	0,61	0,54	0,95	0,89
PDAC-0,5	1030	1260	1250	0,45	0,43	0,99	0,96
PDAC-0,2	470	790	790	0,22	0,22	1,00	1,00
PDAC-0,15	380	670	670	0,18	0,18	1,00	1,00
PDAC-0,1	370	630	630	0,18	0,17	1,00	0,98

Esitatud tulemustest näeme, et BET teooria järgi arvatud eripind erineb 2D-NLDFT-HS mudeliga saadud eripinnast märgatavalt. BET teooria ei ole väga täpne kirjeldama nõnda heterogeenseid materjale, nagu seda on turbasüsinikud, aga tegemist on teaduses väga laialdaselt kasutatava standardse väljendusviisiga. 2D-NLDFT-HS mudel lubab antud materjalide eripinda täpsemalt määrata, kuid ka sellel meetodil on märgatavad ebatäpsused osade proovide juures. Parem kokkulangevus eri mudelite tulemustes vastab ka suuremale usaldusvärsusele.

Vaadates uuritud süsinikuseeriat näeme, et PDAC-0,2 ja väiksema ZnCl₂ osakaaluga süsinikud omavad märgatavalt väiksemaid eripindu kui suurema ZnCl₂ osakaaluga sünteesitud süsinikud. Element- ja kristallifaasilisest analüüsist tingituna võib väita, et suuremast anorgaaniliste lisandite osakaalust johtuvalt omavad PDAC-0,2, PDAC-0,15 ja PDAC-0,1

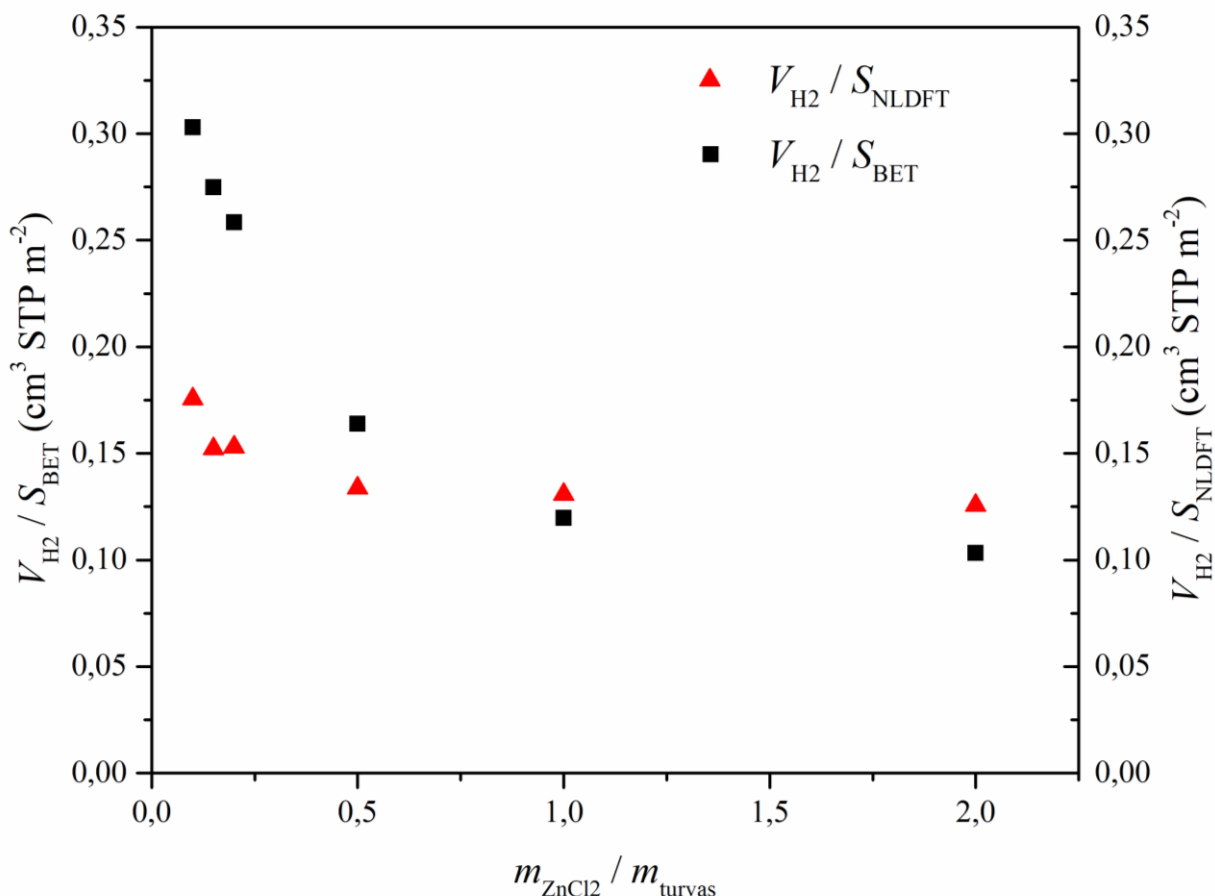
väiksemat eripinda, vaatamata suuremale mikropooride osakaalule. Süsinikust suurema tiheduse ja madalama adsorbeerimisvõimega anorgaanilised lisandid tõstavad süsinikmaterjali tihedust ja seeläbi vähendavad selle eripinda.

Tabel 3. Sünteesitud süsinike H₂ salvestamise hulk (V_{H_2}) ning adsorbeerunud H₂ massi% süsinikust (m_{H_2}) 77 K ja 1 bar juures. Arvutatud Sipsi võrrandi lähendamisel H₂ sorptsioonimõõtmiste tulemustega (Valem 1). Lisatud 2D-NLDFT-HS mudeliga saadud eripind (S_{NLDFT}) ning mikropooride osakaal (S_{NLDFTm} / S_{NLDFT}).

Proov	PDAC- 2	PDAC- 1	PDAC- 0,5	PDAC- 0,2	PDAC- 0,15	PDAC- 0,1
V_{H_2} (cm ³ STP g ⁻¹)	128	167	169	121	104	111
m_{H_2} (massi%)	1,14	1,48	1,50	1,07	0,93	0,99
S_{NLDFT} (m ² g ⁻¹)	1020	1280	1260	790	670	630
S_{NLDFTm} / S_{NLDFT}	0,71	0,95	0,99	1,0	1,0	1,0

Sorptsioonimõõtmised H₂-ga (Lisa 4) näitavad, et aktiveeritud süsiniku vesiniku salvestamise võimekus sõltub peamiselt materjali eripinnast. Parima tulemuse annavad aga kombineeritult kõrge eripind ning suur mikropooride osakaal. Suurima vesiniku salvestamise võimega antud seerias on PDAC-0,5 (Tabel 3), salvestades H₂-te 1,50 massi% süsinikust. Võrreldes teiste viimastel aastatel ilmunud tulemustega ei ole 1,50 massi% salvestatud H₂ 77 K ja 1 bar juures küll väga suur väärtus, aga materjali eripinda arvestades on tulemus ootuspärane [43, 44].

Võime hinnata ka salvestatud H₂ kogust materjali eripinna kohta – nimetagem seda H₂ salvestamise efektiivsuseks (Joonis 7). Näeme, et mida väiksem on keemiliseks aktiveerimiseks kasutatav ZnCl₂ hulk, seda suurema koguse vesinikku suudab süsinik salvestada eripinna kohta. Kuna teame, et väiksema sünteesis kasutatud ZnCl₂ osakaaluga saavutatakse suuremat mikropooride osakaalu, võime kinnitada oma tulemuste põhjal, et mikropoorid on vesiniku salvestamiseks võimekamad kui mesopoorid.



Joonis 7. 77 K ja 1 bar juures vesiniku salvestamise efektiivsuse sõltuvus sünteesiks kasutatud turba ning ZnCl_2 massisuhtest.

3.4. Järeldused

Füüsikalisesest karakteriseerimisest järeldub, et turbasüsiniku näol on tegemist poorse materjaliga, mis omab heterogeenset keemilist struktuuri ning sisaldab mõningaid lisandeid. Turbast on võimalik pürolüüsi ja keemilise aktiveerimise teel sünteesida erinevate pooriomadustega süsinikmaterjale. Sünteesitud süsinike keemilist puhtust mõjutab lisaks järeltötlusele ka aine poorsus – väga suure mikropooride osakaaluga süsinikmaterjali korral ei ole lahja HNO_3 lahus võimeline difundeerima väiksemate pooride sisse ning sealt lisandeid eemaldama.

Sorptsioonimõõtmiste tulemused kinnitavad, et keemiline aktiveerimine on täitnud eesmärgi ning kõigi sünteesitud süsinike eripinnad on tunduvalt kõrgemad kui aktiveerimata turbasüsiniku oma. Saavutatud eripinnad on võrreldavad varem kirjanduses samast lähtematerjalist ning sarnase meetodikaga saadud tulemustele [4]. Kõik sünteesitud süsinikud võimaldavad salvestada H_2 vähemalt $100 \text{ cm}^3 \text{ STP g}^{-1}$. Väiksem ZnCl_2 massiosa sünteesisegus

võimaldab sünteesida suurema mikropooride osakaaluga süsinikke. Väga kitsaste mikropooridega süsinike korral on saavutatav eripind aga madalam, kuna nii turbast endast kui ka aktiveerimisest tulenevad anorgaanilised lisandid lõksustuvad kitsaste pooride sisse, vähendades järeltötluse mõju. Arvatavasti seeläbi väheneb ka suurema mikropooride osakaaluga süsinikes salvestuva H_2 kogus.

Uurides H_2 salvestumise efektiivsust leiame, et suurema mikroportsuse osakaaluga süsinikud on võimekamad H_2 salvestamises. Samas on reaalne H_2 salvestamise võime, ehk salvestatud H_2 hulk massiprotsendina süsinikust endast, parem suurema $ZnCl_2$ osakaaluga sünteesitud süsinikmaterjalide korral. See johtub väiksemast lisandite hulgast ning sellest tulenevast materjali kõrgemast eripinnast. Antud sünteesitud seeriast on parimate H_2 salvestamise omadustega PDAC-1 ja PDAC-0,5.

Turbast sünteesitud aktiveeritud süsinikmaterjalide H_2 salvestamise omadusi edasi uurides on kaks peamist suunda, millele keskenduda. Esiteks võib muuta $ZnCl_2$ ja turba massisuhet, et saavutada eripinna ja mikropooride osakaalu optimum, mis oleks parim H_2 salvestamiseks. Teine võimalus on uurida võimalusi väga kitsaste mikropooridega süsinike puhtuse parandamiseks, muutes kas sünteesi või järeltötluse meetodikat.

Kokkuvõte

Antud töös uuriti turbast sünteesitud ning tsinkkloriidiga keemiliselt aktiveeritud süsinike sobivust vesiniku salvestamiseks füüsikalise adsorptsiooni meetodil. Selleks aktiveeriti kuuest erinevate turvas – tsinkkloriid massivahekordadega (vahemikus 1 : 2 kuni 10 : 1) sünteesisegust süsinikud. Seejärel hinnati nende mikrostruktuuri, pinna morfoloogiat ja lisandite hulka XRD ja SEM-EDS meetoditel. N₂ ja CO₂ füüsikalist adsorptsiooni süsinike pinnal mõõtes hinnati sünteesitud süsinike eripinna suurust ja pooride jaotust laiuse järgi. Rakenduse uurimiseks mõõdeti H₂ füüsikalist adsorptsiooni temperatuuril 77 K ja rõhul kuni 1 bar. Sipsi võrrandit lähendati mõõtmistulemustega. Seeläbi saadi süsinikel füüsikalise adsorbeeruv H₂ kogus 1 bar ja 77 K juures, mis oli vahemikus 0,93 - 1,50 massi% süsinikmaterjalist.

SEM-kujutised lubasid järeldada, et tegemist on laia osakeste suurusjaotuse ning heterogeense morfoloogiaga süsinikmaterjalidega. EDS tulemused andsid aimu ruumiliselt ühtlaselt jaotunud lisandite olemasolust süsiniku sees ka peale järeltöötlust. XRD analüüs kinnitas kristalliliste anorgaaniliste lisandite olemasolu süsinikes ning võrreldi ka sünteesitud süsinike puhtuse sõltuvust sünteesisegusse lisatud ZnCl₂ hulgast. Ilmnes, et väga kitsaste mikropooridega materjalid andsid intensiivsemaid reflekse lisandite hulgast tulenevalt. See lubas järeldada, et suurem mesopooride osakaal võimaldas märgataval määral suuremat efektiivsust HNO₃ järeltöötlusega lisandite eemaldamisel.

Gaasisorptsiooni mõõtmiste käigus määrati süsinikel 2D-NLDFT-HS mudeliga lähendades eripinnad vahemikus 630 – 1280 m² g⁻¹. Lisaks määrati N₂ ja CO₂ mõõtmiste tulemuste alusel eelmainitud mudeliga lähendades süsinike pooride suurusjaotused – kõik sünteesitud süsinikud olid valdavalt mikropoorsed. Leiti, et H₂ salvestumist mõjutasid kõige rohkem süsiniku eripind ning mikropooride osakaal – süsinikmaterjali kõrgem eripind ja suurem mikropoorsus võimaldasid süsinikul rohkem vesinikku salvestada.

Saadud tulemused langevad üldpildis kokku kirjanduses leiduvate andmetega. Kahjuks ei ole suures pildis tegemist märkimisväärselt kõrget eripinda või suurt H₂ kogust salvestavate süsinikmaterjalidega. Antud töö raames uuritud süsinikmaterjalide seeriat võib tulevikus mõlemast otsast oluliselt laiendada, et leida parim turba ning tsinkkloriidi omavaheline massisuhe, saamaks sobivaim materjal vesiniku salvestamiseks füüsikalise adsorptsiooni teel. Lisaks võib uurida erinevaid viise lisandite eemaldamiseks kitsaste mikropooridega süsinikest, et suurendada nende keemilist puhtust ja eripinda. Teoreetiliselt on võimalik ka sünteesi

lähtematerjalide säärane valimine, et kitsastesse mikropooridesse lõksustuksid lisandid, mis võiksid omada kasulikku mõju mõnes teises modifitseeritud süsinikmaterjalide rakendusvaldkonnas.

Kasutatud kirjandus

1. Pope III CA (2002) Lung Cancer, Cardiopulmonary Mortality, and Long-term Exposure to Fine Particulate Air Pollution. *JAMA* 287:1132. <https://doi.org/10.1001/jama.287.9.1132>
2. DOE Technical Targets for Onboard Hydrogen Storage for Light-Duty Vehicles. In: Energy.gov. <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-onboard-hydrogen-storage-light-duty-vehicles>. Vaadatud 05.05.21
3. Varin RA, Czujko T, Wronski ZS (2009) *Nanomaterials for Solid State Hydrogen Storage*. Springer US, Boston, MA
4. Varila T, Bergna D, Lahti R, et al (2017) Activated carbon production from peat using ZnCl₂: Characterization and applications. *BioRes* 12:8078–8092. <https://doi.org/10.15376/biores.12.4.8078-8092>
5. Bansal RC, Goyal M (2005) *Activated carbon adsorption*. Taylor & Francis, Boca Raton
6. Marsh H, Rodríguez-Reinoso F (2006) *Activated carbon*, 1st ed. Elsevier, Amsterdam ; Boston
7. Sevilla M, Mokaya R (2014) Energy storage applications of activated carbons: supercapacitors and hydrogen storage. *Energy Environ Sci* 7:1250–1280. <https://doi.org/10.1039/C3EE43525C>
8. de la Casa-Lillo MA, Lamari-Darkrim F, Cazorla-Amorós D, Linares-Solano A (2002) Hydrogen Storage in Activated Carbons and Activated Carbon Fibers. *J Phys Chem B* 106:10930–10934. <https://doi.org/10.1021/jp014543m>
9. Sdanghi G, Canevesi RLS, Celzard A, et al (2020) Characterization of Carbon Materials for Hydrogen Storage and Compression. *C* 6:46. <https://doi.org/10.3390/c6030046>
10. Zubizarreta L, Arenillas A, Pis JJ (2009) Carbon materials for H₂ storage. *Int. J. Hydrog. Energy* 34:4575–4581. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.07.112>
11. Yang R, Liu G, Li M, et al (2012) Preparation and N₂, CO₂ and H₂ adsorption of super activated carbon derived from biomass source hemp (*Cannabis sativa* L.) stem. Microporous Mesoporous Mater. 158:108–116. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.03.004>
12. Zhao W, Luo L, Chen T, et al (2018) Activated carbons from oil palm shell for hydrogen storage. *IOP Conf Ser: Mater Sci Eng* 368:012031. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/368/1/012031>
13. Contescu C, Adhikari S, Gallego N, et al (2018) Activated Carbons Derived from High-Temperature Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass. *C* 4:51. <https://doi.org/10.3390/c4030051>
14. Deng J, Li M, Wang Y (2016) Biomass-derived carbon: synthesis and applications in energy storage and conversion. *Green Chem* 18:4824–4854. <https://doi.org/10.1039/C6GC01172A>

15. Härmas M, Palm R, Thomberg T, et al (2020) Hydrothermal and peat-derived carbons as electrode materials for high-efficient electrical double-layer capacitors. *J Appl Electrochem* 50:15–32. <https://doi.org/10.1007/s10800-019-01364-5>
16. Teppor P, Jäger R, Paalo M, et al (2020) Peat-derived carbon-based non-platinum group metal type catalyst for oxygen reduction and evolution reactions. *Electrochem. Commun.* 113:106700. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106700>
17. Adamson A, Väli R, Paalo M, et al (2020) Peat-derived hard carbon electrodes with superior capacity for sodium-ion batteries. *RSC Adv* 10:20145–20154. <https://doi.org/10.1039/D0RA03212C>
18. Ding J, Wang H, Li Z, et al (2013) Carbon Nanosheet Frameworks Derived from Peat Moss as High Performance Sodium Ion Battery Anodes. *ACS Nano* 7:11004–11015. <https://doi.org/10.1021/nn404640c>
19. Shafizadeh F (1982) Introduction to pyrolysis of biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 3:283–305. [https://doi.org/10.1016/0165-2370\(82\)80017-X](https://doi.org/10.1016/0165-2370(82)80017-X)
20. Ozdemir I, Şahin M, Orhan R, Erdem M (2014) Preparation and characterization of activated carbon from grape stalk by zinc chloride activation. *Fuel Process. Technol.* 125:200–206. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.04.002>
21. Acharya J, Sahu JN, Mohanty CR, Meikap BC (2009) Removal of lead(II) from wastewater by activated carbon developed from Tamarind wood by zinc chloride activation. *Chem. Eng. J.* 149:249–262. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.10.029>
22. Liou T-H (2010) Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass-based activated carbon by phosphoric acid and zinc chloride activation. *Chem. Eng. J.* 158:129–142. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.12.016>
23. Ma Y (2017) Comparison of Activated Carbons Prepared from Wheat Straw via ZnCl₂ and KOH Activation. *Waste Biomass Valor* 8:549–559. <https://doi.org/10.1007/s12649-016-9640-z>
24. Lam ST, Ballinger R, Forsberg C (2018) Modeling and predicting total hydrogen adsorption in nanoporous carbon materials for advanced nuclear systems. *J. Nucl. Mater.* 511:328–340. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.09.009>
25. Khalili NR, Campbell M, Sandi G, Golaś J (2000) Production of micro- and mesoporous activated carbon from paper mill sludge. *Carbon* 38:1905–1915. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00043-9](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00043-9)
26. Ahmadpour A, Do DD (1997) The preparation of activated carbon from macadamia nutshell by chemical activation. *Carbon* 35:1723–1732. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(97\)00127-9](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(97)00127-9)
27. Ahmedna M, Marshall WE, Rao RM (2000) Surface properties of granular activated carbons from agricultural by-products and their effects on raw sugar decolorization. *Bioresour. Technol.* 71:103–112. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(99\)90069-X](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(99)90069-X)

28. Härmas R, Palm R, Russina M, et al (2019) Transport properties of H₂ confined in carbide-derived carbons with different pore shapes and sizes. *Carbon* 155:122–128. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.08.041>
29. Thommes M, Kaneko K, Neimark AV, et al (2015) Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 87:1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
30. Saha P, Chowdhury S (2011) Insight Into Adsorption Thermodynamics. In: Tadashi M (ed) *Thermodynamics*. InTech
31. Atkins PW, De Paula J (2006) *Physical chemistry*. Oxford University Press, Oxford
32. Puziy AM, Poddubnaya OI, Gawdzik B, Sobiesiak M (2016) Comparison of heterogeneous pore models QSDFT and 2D-NLDFT and computer programs ASiQwin and SAIEUS for calculation of pore size distribution. *Adsorption* 22:459–464. <https://doi.org/10.1007/s10450-015-9704-6>
33. Jagiello J, Ania C, Parra JB, Cook C (2015) Dual gas analysis of microporous carbons using 2D-NLDFT heterogeneous surface model and combined adsorption data of N₂ and CO₂. *Carbon* 91:330–337. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.05.004>
34. Sips R (1948) On the Structure of a Catalyst Surface. *J. Chem. Phys.* 16:490–495. <https://doi.org/10.1063/1.1746922>
35. Lam ST, Dolan K, Liu W, et al (2019) Weak and strong hydrogen interactions on porous carbon materials in high-temperature systems. *J. Nucl. Mater.* 519:173–181. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.03.036>
36. Do DD (1998) *Adsorption analysis: equilibria and kinetics*. Imperial College Press, London
37. Zhou W, Apkarian R, Wang ZL, Joy D (2006) Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM). In: Zhou W, Wang ZL (eds) *Scanning Microscopy for Nanotechnology*. Springer New York, New York, NY, pp 1–40
38. Goldstein JI, Newbury DE, Echlin P, et al (2003) *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. Springer US, Boston, MA
39. Shackelford JF (2015) *Introduction to materials science for engineers*, 8th ed. Pearson, Boston
40. Suryanarayana C, Norton MG (1998) *X-Ray Diffraction*. Springer US, Boston, MA
41. Ladd M, Palmer R (2013) *Structure Determination by X-ray Crystallography*. Springer US, Boston, MA
42. Härmas M, Thomberg T, Romann T, et al (2017) Carbon for Energy Storage Derived from Granulated White Sugar by Hydrothermal Carbonization and Subsequent Zinc Chloride Activation. *J Electrochem Soc* 164:A1866–A1872. <https://doi.org/10.1149/2.0681709jes>

43. Zhao W, Luo L, Fan M (2017) Preparation and Characterization of Nitrogen-Containing Cellular Activated Carbon for CO₂ and H₂ Adsorption. *NANO* 12:1750007. <https://doi.org/10.1142/S1793292017500072>
44. Gao A, Guo N, Yan M, et al (2018) Hierarchical porous carbon activated by CaCO₃ from pigskin collagen for CO₂ and H₂ adsorption. *Microporous Mesoporous Mater.* 260:172–179. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.08.048>

Peat-derived chemically activated carbon materials for hydrogen storage

The suitability of six peat-derived chemically activated carbon materials for hydrogen storage through physical adsorption was studied. Carbon materials were synthesized using chemical activation at 973 K in an Ar environment with different amounts of ZnCl₂. The microstructure and morphology of synthesized carbons were studied with scanning electron microscopy (SEM), while qualitative existence of impurities was assessed through X-ray diffraction (XRD) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). Gas sorption analysis with N₂, CO₂, and H₂ was used to measure the specific surface area, pore size distribution, and H₂ adsorption capabilities of synthesized carbon materials.

SEM images confirm peat-derived carbons have a heterogeneous microstructure and wide particle size distribution. XRD and EDS show the existence of impurities, some of which are in a crystalline phase. Impurities can be grouped by perceived origin: Zn-based impurities that most likely can be attributed to the chemical activation process with ZnCl₂, and other crystalline phases abundant in the source material, peat. In series, the carbon materials varied in chemical purity. Materials synthesized with more ZnCl₂ in the original mixture had less intense Bragg peaks in XRD results, indicating a lesser amount of crystalline impurities.

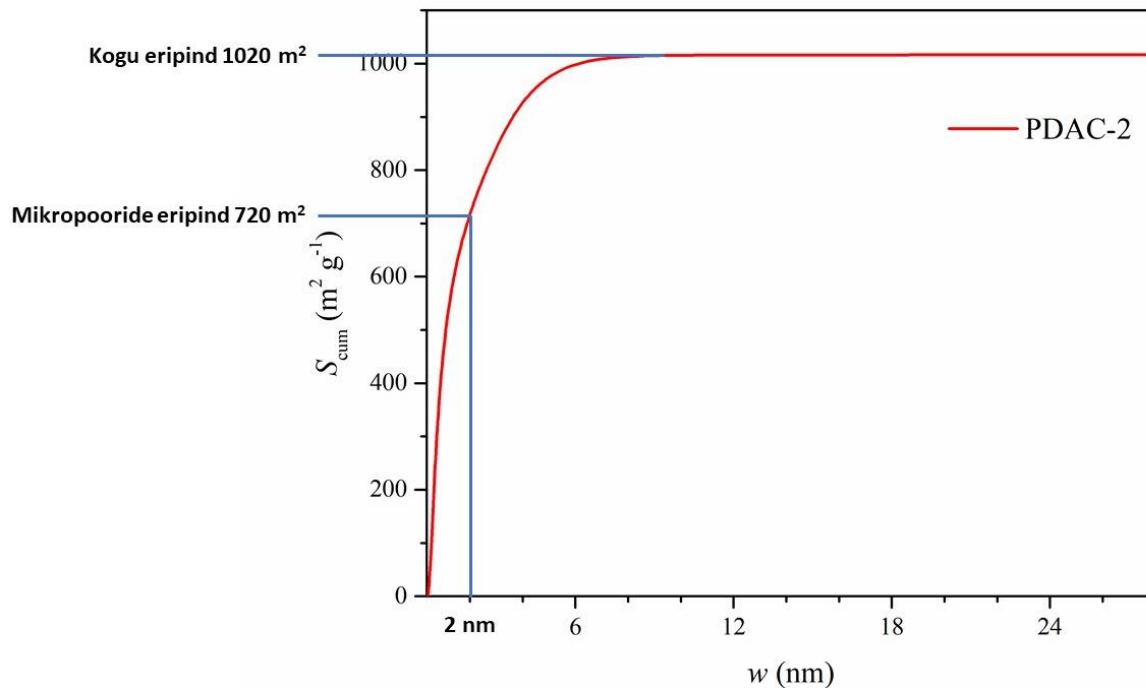
Gas sorption analysis data acquired with N₂ and CO₂ was used to determine the specific surface area and size distribution of pores. The effect of chemical activation was substantial as specific surface areas of up to 1280 m² g⁻¹ were reached, in contrast to the specific surface area of circa 50 m² g⁻¹ of non-activated peat-derived carbon. H₂ sorption data at 77 K and 1 bar was used to gauge the materials' capacity for hydrogen storage. Hydrogen adsorption in the range of 0,93 - 1,50 wt% of carbon was achieved. Smaller amounts of ZnCl₂ in the activation process resulted in higher microporosity, but, most likely due to a higher amount of crystal phase impurities, achieved specific surface areas were generally smaller.

Tänuavaldused

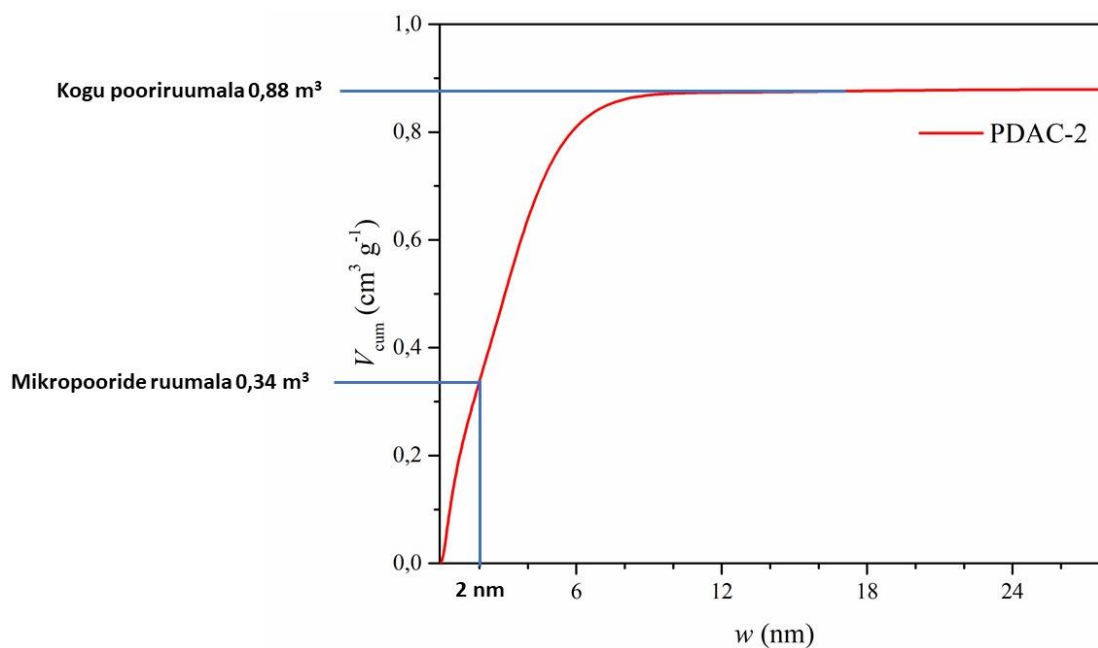
Suurimat tänu soovin avaldada oma juhendajatele Meelis Härmasele ja Kenneth Tuulele, kes on väsimatult mind innustanud, motiveerinud ja vajadusel ka nahutanud. Lisaks tooksin välja Rasmus Palmi, kes, isegi ametlikku juhendaja kohustust omamata, on samuti minu lõputöö parandamise ning täiustamise alla matnud üüratu aja. Soovin tänada Jaan Aruvälit XRD mõõtmiste ja andmete analüüsi ning Marian Külaviirt SEM-i mõõtmistel abistamise eest. Suur tänu professor Enn Lustile ning kogu ülejäänud füüsikalise keemia õppetooli seltskonnale suurepärase toe ja abi eest. Viimasena - aitäh FKM ja eeskätt puuraidurid, kellela oleks teekond siia olnud tunduvalt igavam ja kordades produktiivsem.

Lisad

Lisa 1. Mikropooride eripinna ja ruumala arvutamine 2D-NLDFT-HS mudeliga saadud tulemuste põhjal.

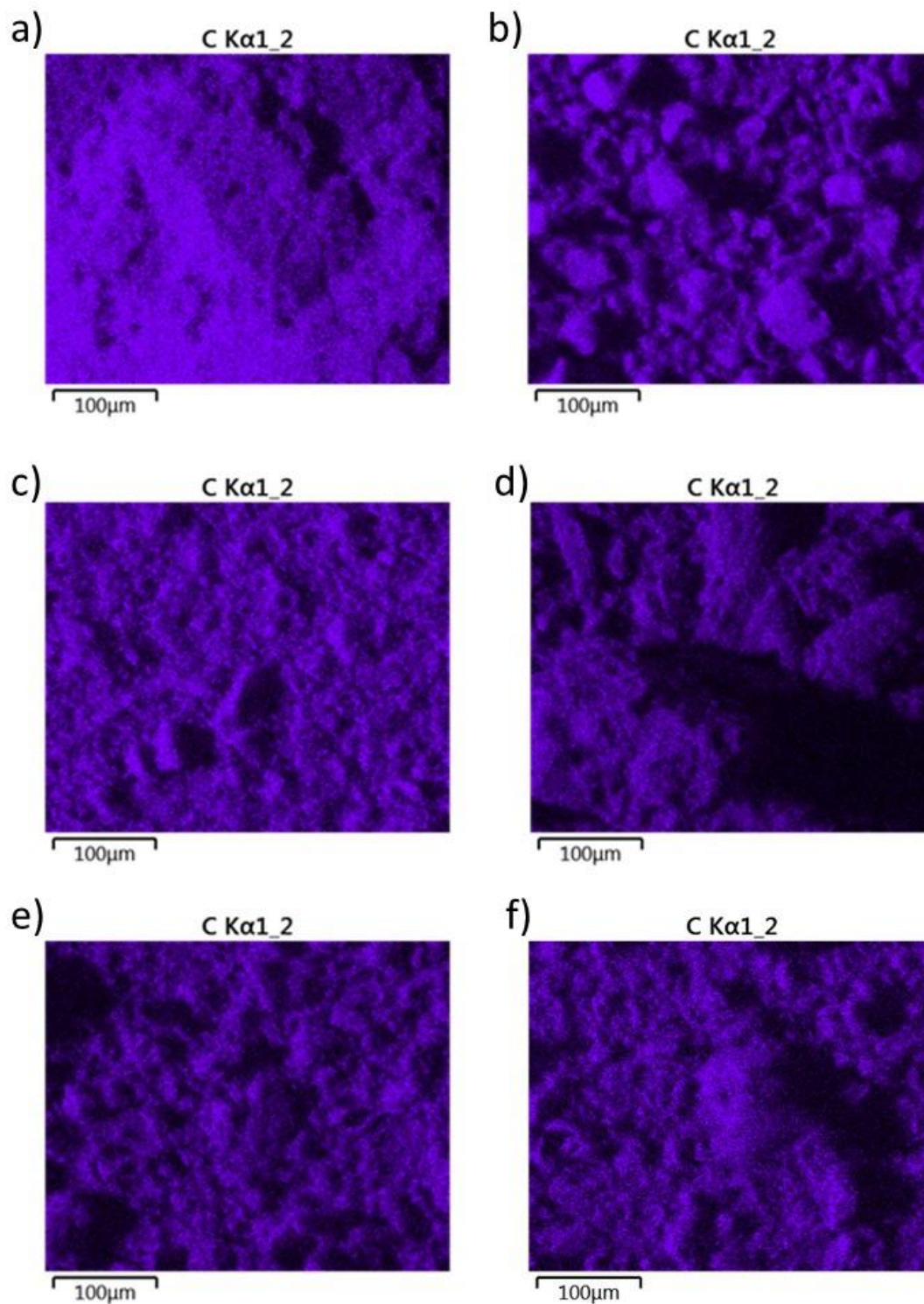


Joonis L1. Mikropooride eripinna ja kogu eripinna arvutamine 2D-NLDFT-HS mudeli abil saadud andmetest.

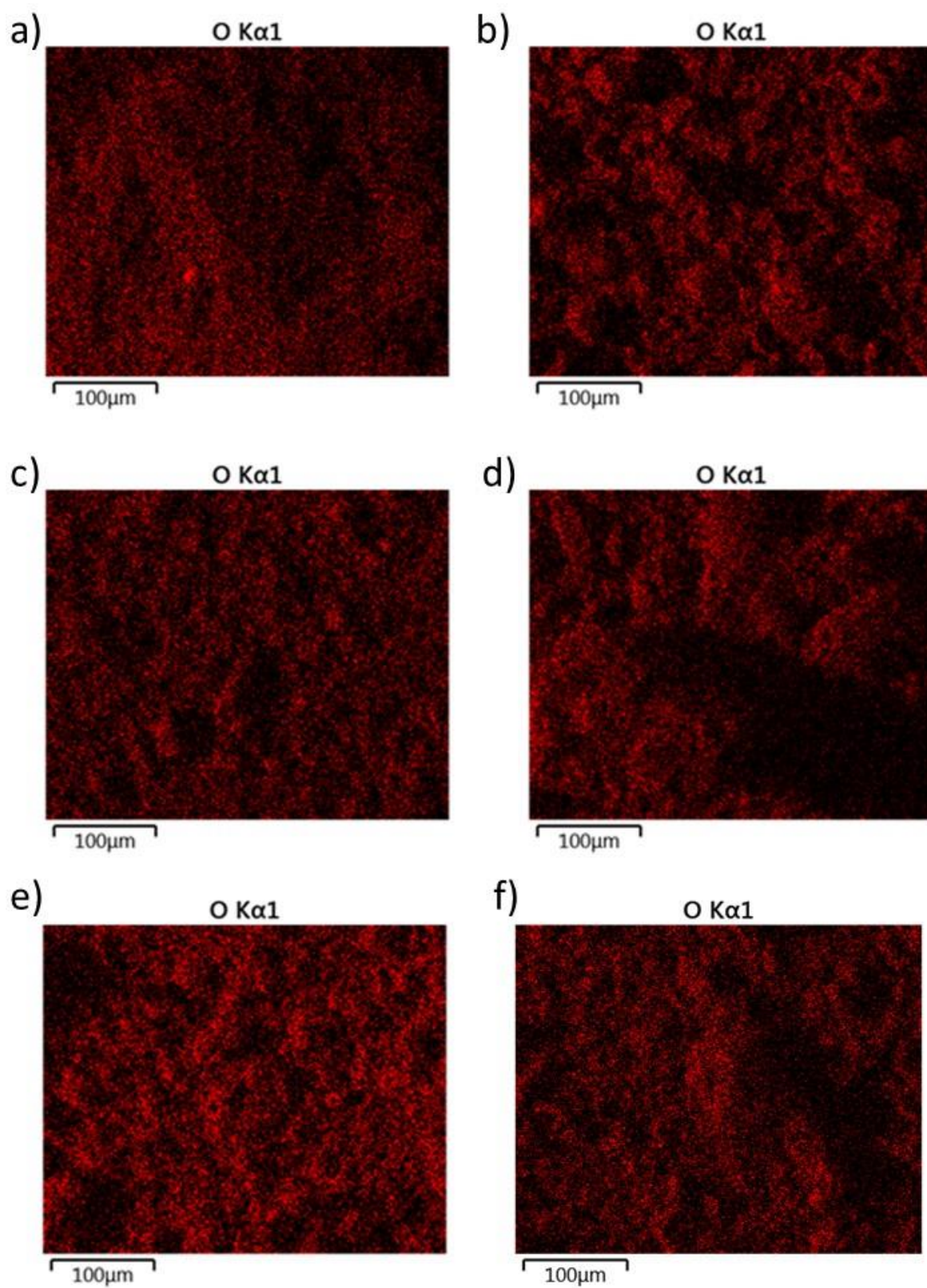


Joonis L2. Mikropooride ruumala ja kogu pooriruumala arvutamine 2D-NLDFT-HS abil saadud andmetest.

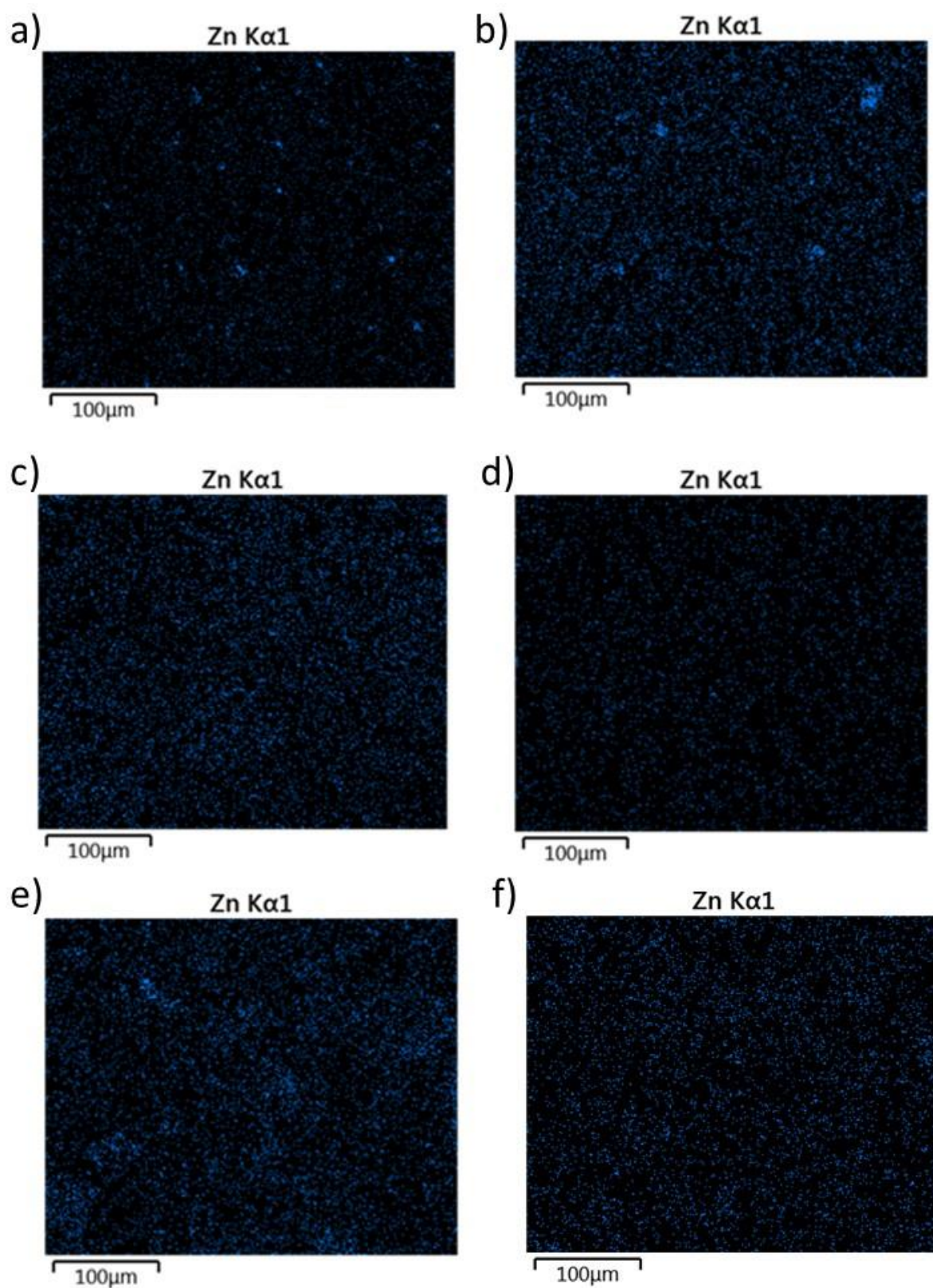
Lisa 2. Energiadispersiivse röntgenspektroskoopia elementide ruumilise jaotuse kaardistamise tulemused



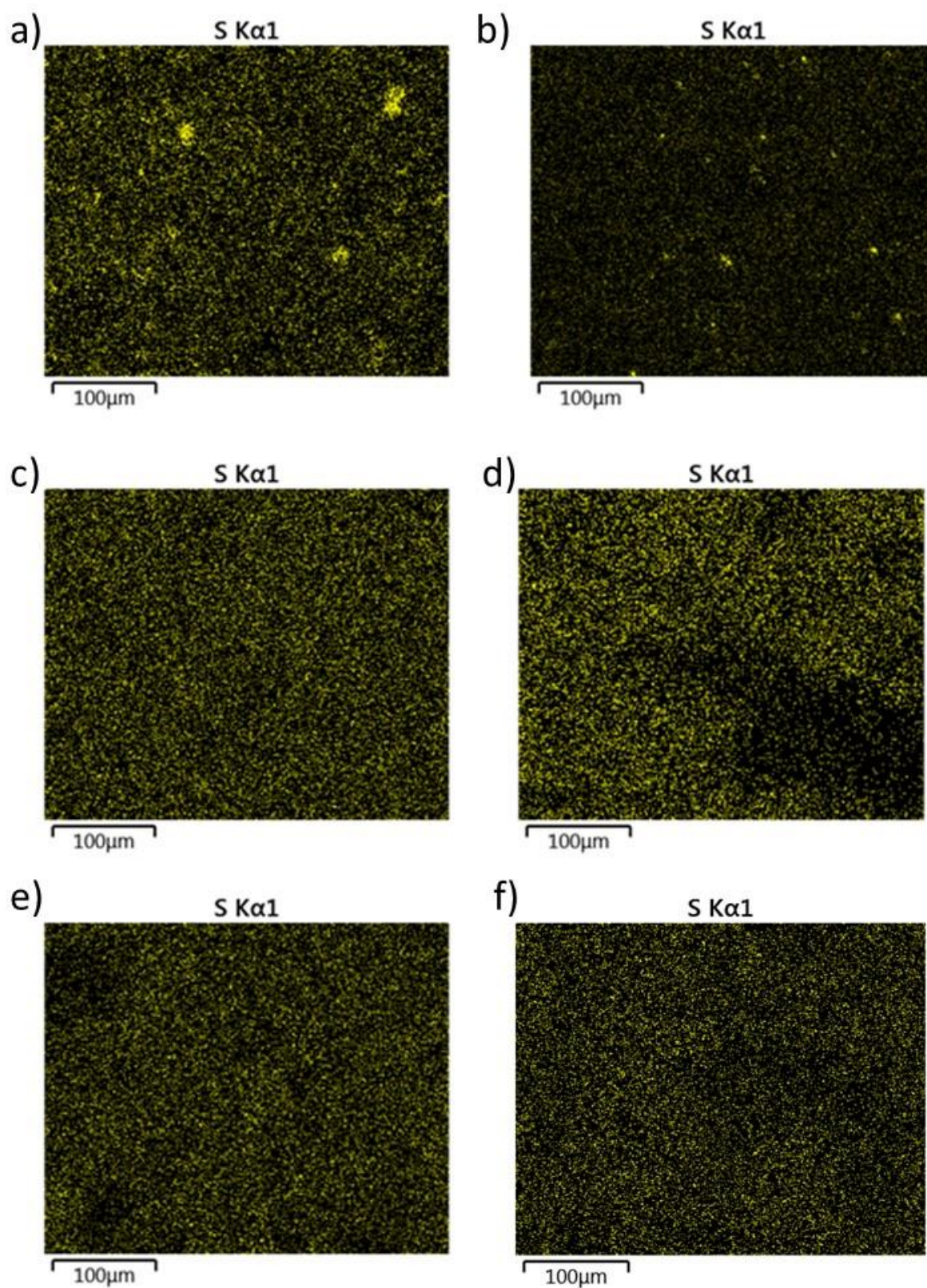
Joonis L3. Kõigi sünteesitud süsinike kvalitatiivne süsiniku sisaldus EDS järgi. a) PDAC-2; b) PDAC-1; c) PDAC-0,5; d) PDAC-0,2; e) PDAC-0,15; f) PDAC-0,1.



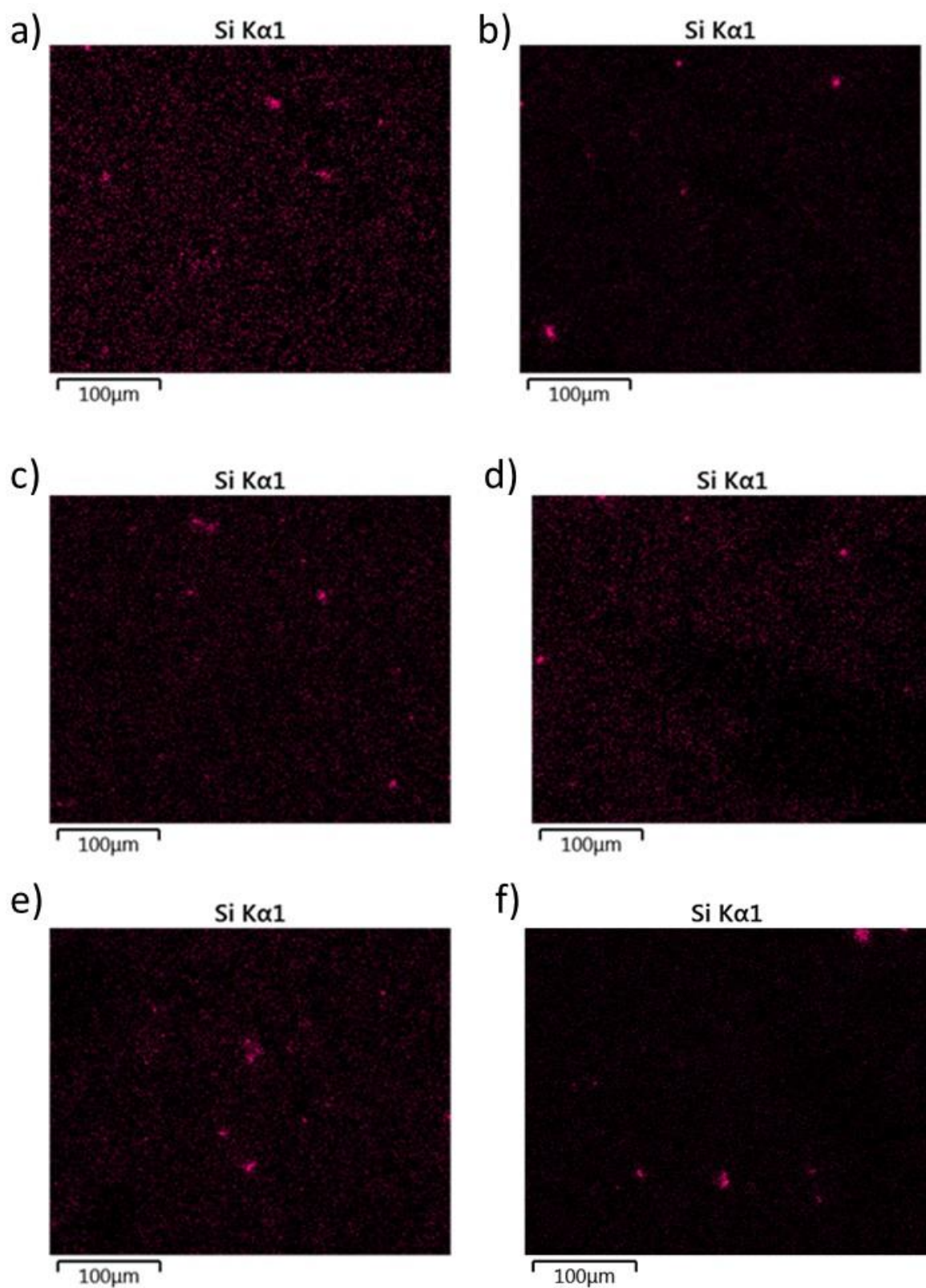
Joonis L4. Kõigi sünteesitud süsinike kvalitatiivne hapniku sisaldus EDS järgi. a) PDAC-2; b) PDAC-1; c) PDAC-0,5; d) PDAC-0,2; e) PDAC-0,15; f) PDAC-0,1.



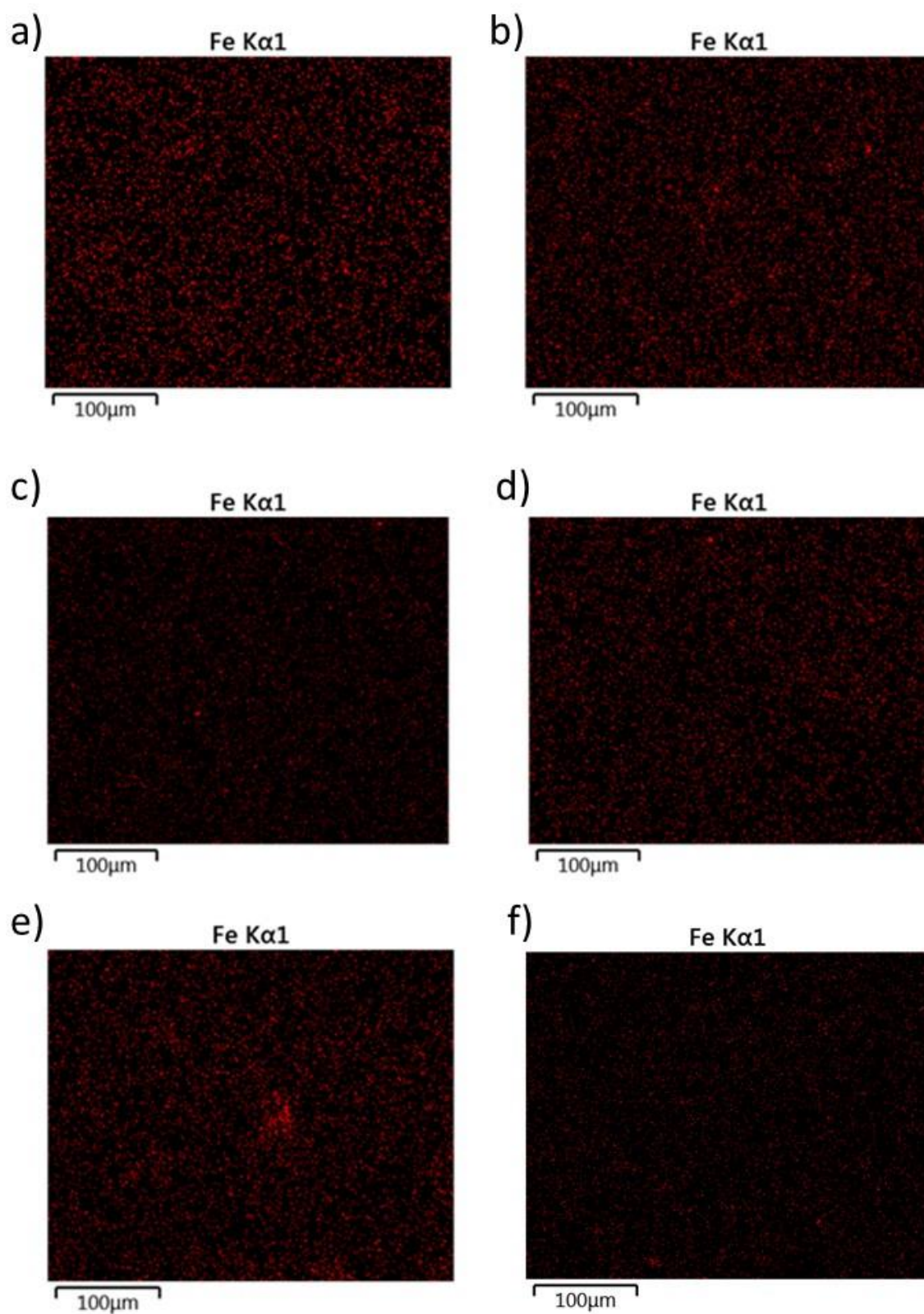
Joonis L5. Kõigi sünteesitud süsinike kvalitatiivne tsingi sisaldus EDS järgi. a) PDAC-2; b) PDAC-1; c) PDAC-0,5; d) PDAC-0,2; e) PDAC-0,15; f) PDAC-0,1.



Joonis L6. Kõigi sünteesitud süsinike kvalitatiivne väevli sisaldus EDS järgi. a) PDAC-2; b) PDAC-1; c) PDAC-0,5; d) PDAC-0,2; e) PDAC-0,15; f) PDAC-0,1.



Joonis L7. Kõigi sünteesitud süsinike kvalitatiivne räni sisaldus EDS järgi. a) PDAC-2; b) PDAC-1; c) PDAC-0,5; d) PDAC-0,2; e) PDAC-0,15; f) PDAC-0,1.

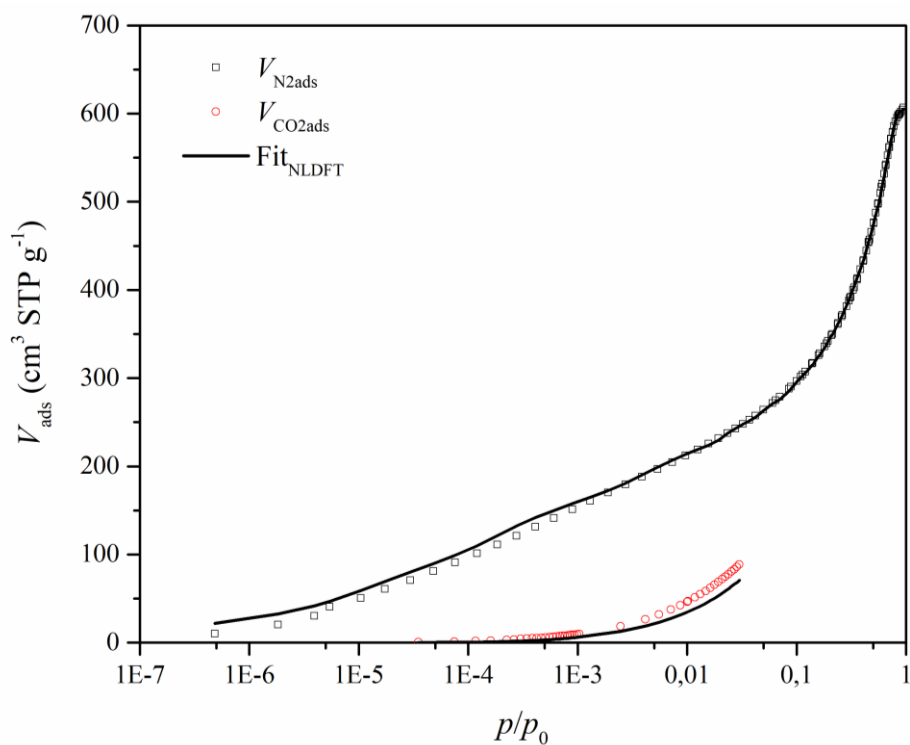


Joonis L8. Kõigi sünteesitud süsinike kvalitatiivne raua sisaldus EDS järgi. a) PDAC-2; b) PDAC-1; c) PDAC-0,5; d) PDAC-0,2; e) PDAC-0,15; f) PDAC-0,1.

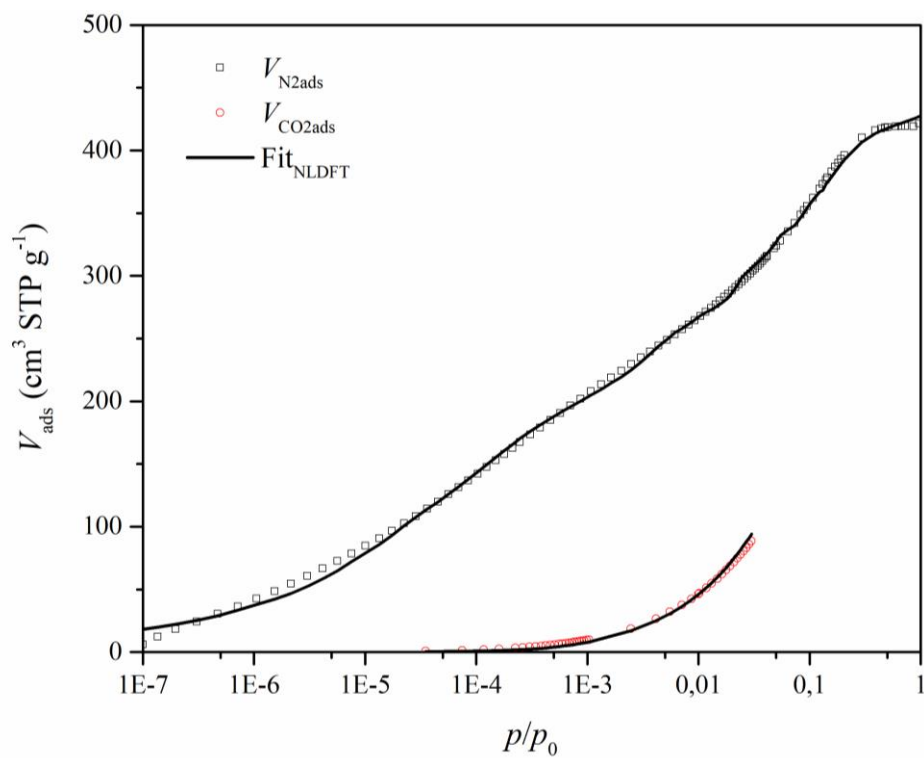
Tabel L1. EDS analüüsi arvilised tulemused tähtsamate elementide jaoks. Analüüsile järgnevalt läbis PDAC-1 täiendava pesu lahja HNO₃ lahuse ja ülipuhta H₂O-ga, mille efektiivsust kinnitas XRD. EDS analüüsi PDAC-1 prooviga uuesti ei teostatud.

Proov	C	O	Zn	S	Si	Fe
PDAC-2	88,2	10,3	0,6	0,4	0,1	0,3
PDAC-1	83,9	10,6	3,9	0,7	0,1	0,7
PDAC-0,5	86,1	12,7	0,2	0,4	0,2	0,3
PDAC-0,2	79,7	16,7	1,6	0,3	0,1	0,2
PDAC-0,15	81,6	14,7	1,3	0,5	0,2	0,3
PDAC-0,1	79,2	17,1	0,9	0,4	0,2	0,2

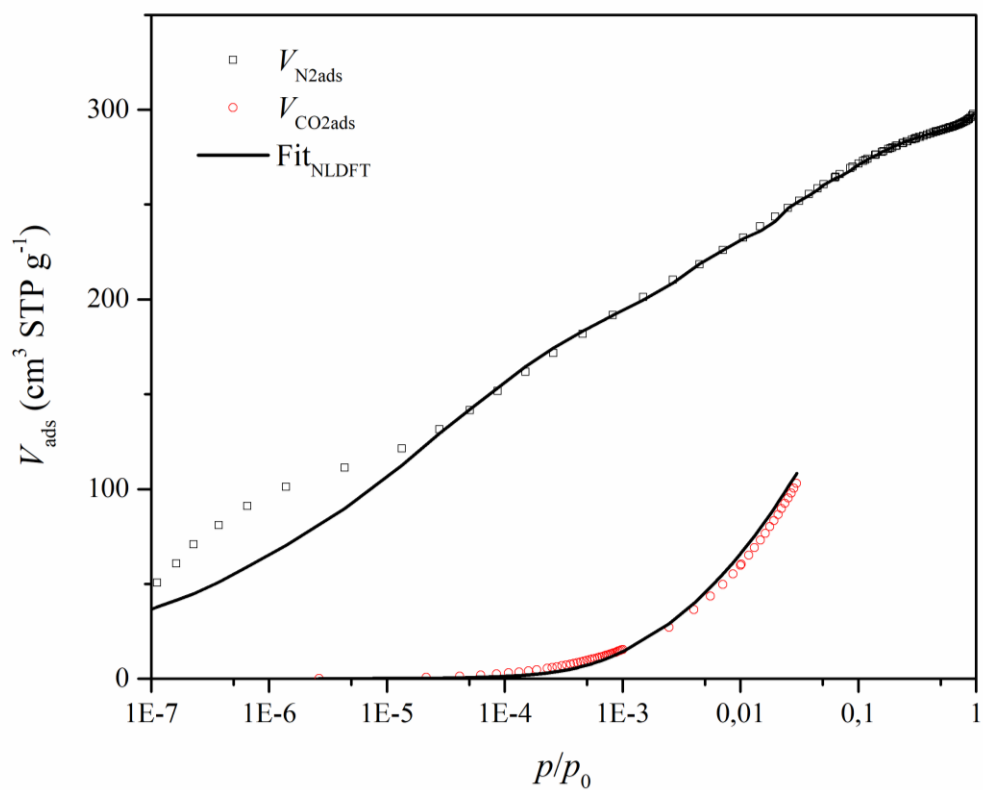
Lisa 3. 2D-NLDFT-HS mudeli lähendamine N₂ ja CO₂ isothermide andmetega.



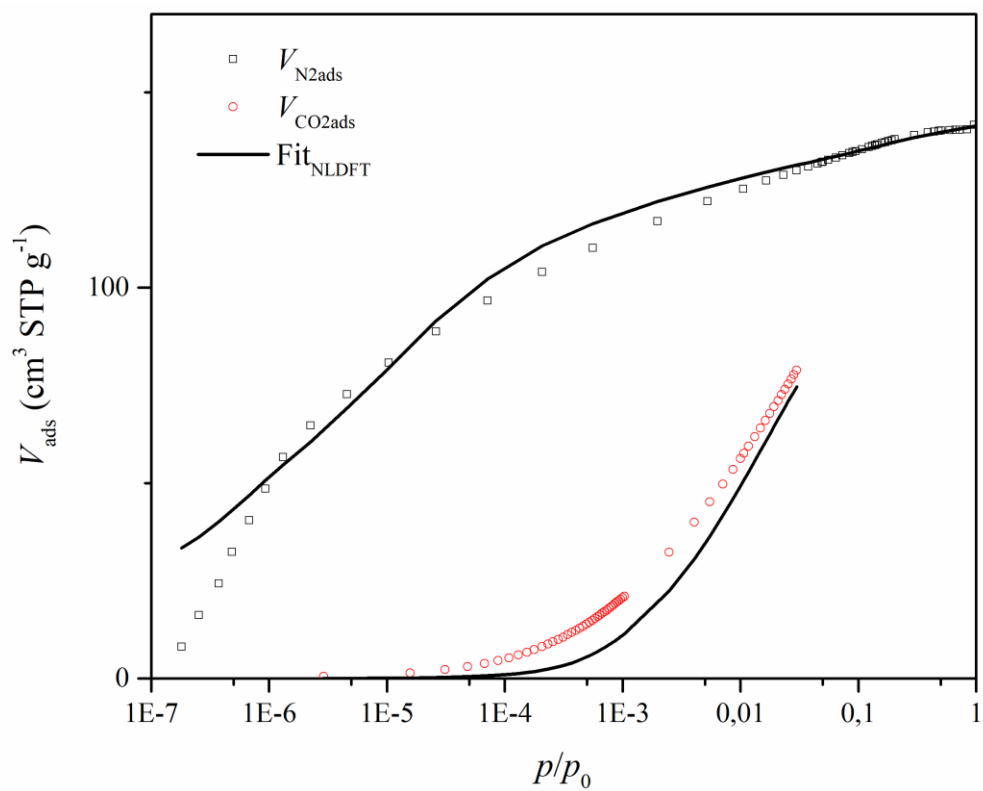
Joonis L9. 2D-NLDFT-HS mudeli lähendus PDAC-2 CO₂ ja N₂ sorptsioonimõõtmiste tulemustele.



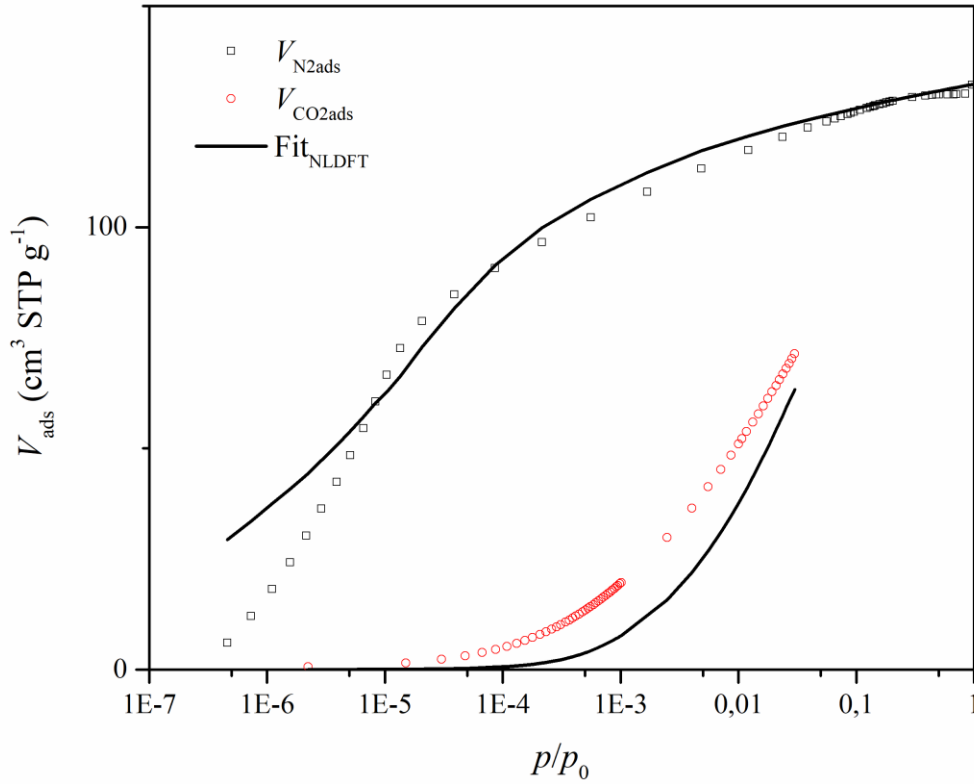
Joonis L10. 2D-NLDFT-HS mudeli lähendus PDAC-1 CO₂ ja N₂ sorptsioonimõõtmiste tulemustele.



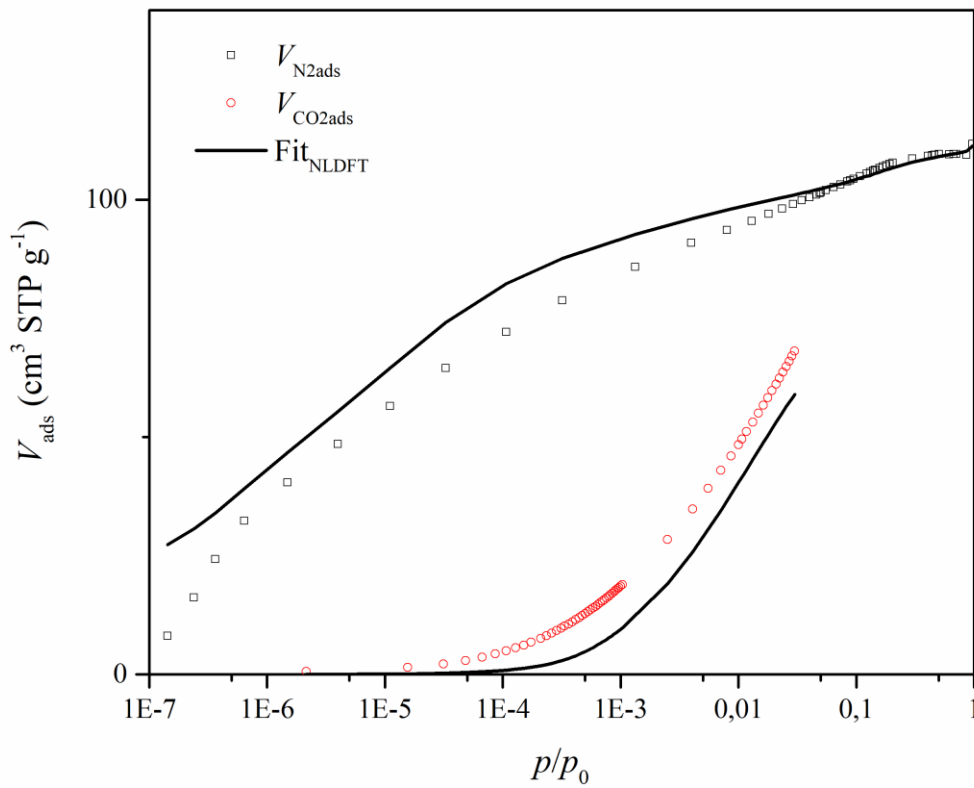
Joonis L11. 2D-NLDFT-HS mudeli lähendus PDAC-0,5 CO₂ ja N₂ sorptsioonimõõtmiste tulemustele.



Joonis L12. 2D-NLDFT-HS mudeli lähendus PDAC-0,2 CO₂ ja N₂ sorptsioonimõõtmiste tulemustele.

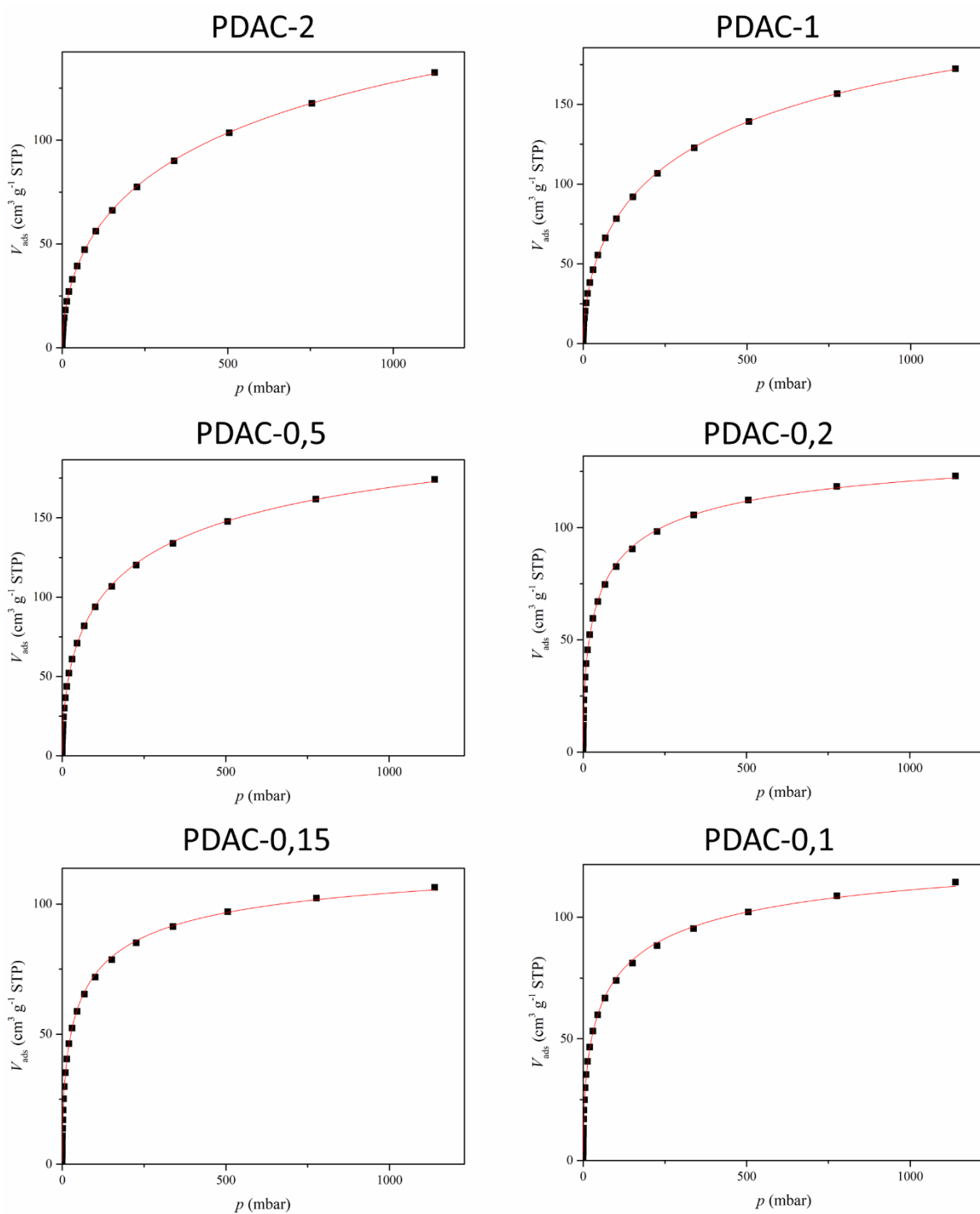


Joonis L13. 2D-NLDFT-HS mudeli lähendus PDAC-0,15 CO₂ ja N₂ sorptsioonimõõtmiste tulemustele.



Joonis L14. 2D-NLDFT-HS mudeli lähendus PDAC-0,1 CO₂ ja N₂ sorptsioonimõõtmiste tulemustele.

Lisa 4. H₂ isothermide lähendused Sipsi mudeli järgi.



Joonis L15. Kõigi sünteesitud süsinike Sipsi mudeli lähendused. Punktid tähistavad eksperimendi andmeid ning joon Sipsi mudeli lähendust.

Tabel L2. Sünteesitud süsinike H₂ isothermide Sipsi mudeli lähenduse põhjal arvatud parameetrid ja kohandatud R-ruut. C_{\max} on maksimaalne adsorbeerunud gaasi kogus, b on adsorptsiooni tasakaalukonstant ning n süsteemi heterogeensust iseloomustav parameeter.

Proov	C_{\max} (cm³ STP g⁻¹)	b	n	R_{adj}^2
PDAC-2	260 ± 6,8	9,4 · 10 ⁻⁴ ± 8,3 · 10 ⁻⁵	1,82 ± 0,02	0,99983
PDAC-1	280 ± 5,3	0,0019 ± 1,3 · 10 ⁻⁴	1,74 ± 0,02	0,99983
PDAC-0,5	250 ± 5,2	0,0042 ± 3,6 · 10 ⁻⁴	1,82 ± 0,03	0,99955
PDAC-0,2	145 ± 2,1	0,017 ± 0,0012	1,79 ± 0,03	0,99932
PDAC-0,15	125 ± 2,0	0,018 ± 0,0014	1,81 ± 0,04	0,99918
PDAC-0,1	140 ± 2,7	0,014 ± 0,0012	1,86 ± 0,04	0,99902

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Egert Möller,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose „Tsinkkloriidiga aktiveeritud turbasüsinikud vesiniku salvestamiseks“, mille juhendajad on Meelis Härmas ja Kenneth Tuul, reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada digitaalarhiivi DSpace kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
2. Annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu Creative Commonsi litsentsiga CC BY NC ND 3.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, alates **30.06.2023**, kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
3. Olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
4. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

Egert Möller

08.06.2021