

Tartu Ülikool
Loodus- ja täppiseaduste valdkond
Keemia instituut

Airiin Liisbet Strandson

**Adsorbeerunud vesiniku liikumise uurimine poorses süsinikus kvaasi- ja
mitteelastse neutronhajumise meetoditega**

Bakalaureusetöö (6 EAP)
Füüsika eriala

Juhendajad: Riinu Härmas, Ph.D;
Miriam Koppel, M.Sc

Tartu 2022

Adsorbeerunud vesiniku liikumise uurimine poorses süsinikus kvaasi- ja mitteelastse neutronhajumise meetoditega

Kui kütusena kasutada vesinikku, siis selle põlemisel eraldub vaid puhas H₂O. Üks suuri põhjuseid, miks vesinikutehnoloogiad ei ole veel laialt levinud, on vesiniku keeruline hoiustamine ja transport. Ühes hoiustamise variandiks on poorne süsinikmaterjal, kus vesinik adsorbeerub.

Uuritavaks süsinikmaterjaliks oli sool-geel meetodil titaankarbiidist 950 °C temperatuuri juures sünteesitud süsinik (sgTiC-CDC). Süsinikmaterjalile tehti gaasisorptsiooni analüüs, mille käigus mõõdeti N₂ ja CO₂ gaasi isothermid ning arvutati eripind ja pooride ruumala.

Vesiniku liikuvuse sgTiC-CDC-s teada saamiseks viidi läbi kvaasi- ja mitteelastse neutronhajumise katsed (vastavalt QENS ja INS) temperatuurivahemikus 20 – 100 K ja rõhkudel 13,5 mbar, 220 mbar ja 1 bar. Tulemuseks saadi, et temperatuuri tõustes muutub vesinik liikuvamaks, kuna difusioonikoefitsiendid suurenevad. Madal rõhul vesiniku adsorptsiooni anisotroopne interaktsiooni on kõrge, kuna esines ebasümmeetriline orto-para ülemineku kuju ja rõhu suurenedes kuju muutus sümmeetrilisemaks ehk adsorptsiooni anisotroopne interaktsioon vähenes.

Märksõnad: vesinik, vesiniku hoiustamine, vesiniku difusioon, kvaasielastne neutronhajumine, mitteelastne neutronhajumine, karbiidset päritolu süsinik, gaasisorptsioon, orto-para üleminek

CERCS kood: P400 Füüsikaline keemia

The quasi and inelastic neutron scattering study of H₂ adsorbed in porous carbon material

When hydrogen is used as a fuel, it burns only pure H₂O. One of the major reasons why hydrogen technologies are not yet widespread is the complex storage and transport of hydrogen. One storage option is a porous carbon material where hydrogen is adsorbed.

The carbon material studied was carbon synthesized from titanium carbide at 950 °C (sgTiC-CDC) by the sol-gel method. The carbon material was subjected to gas sorption analysis, during which the isotherms of N₂ and CO₂ gas were measured and the specific surface area and pore volume were calculated.

To find out the mobility of hydrogen in the sgTiC-CDC, quasi- and inelastic neutron scattering experiments (QENS and INS, respectively) were performed at temperatures between 20 and 100 K and pressures of 13.5 mbar, 220 mbar and 1 bar. As a result, as the temperature rises, the hydrogen becomes more mobile as the diffusion coefficients increase. The anisotropic interaction of hydrogen adsorption at low pressure is high because of the asymmetric para-ortho transition shape and the shape became more symmetrical with increasing pressure, i.e. the anisotropic interaction of adsorption decreased.

Keywords: hydrogen, hydrogen storage, hydrogen diffusion, quasi-elastic neutron scattering, carbide- derived carbon, gas sorption, ortho-para conversion

CERCS code: P400 Physical chemistry

Sisukord

Lühendid ja mõisted.....	4
Sissejuhatus.....	5
1. Kirjanduse ülevaade.....	6
1.1 Vesiniku eripärad ja selle hoiustamine	6
1.1.1 Vesiniku hoiustamine poorsetes süsinikmaterjalides.....	7
1.1.2 Vesiniku difusioon	9
1.1.3 Vesiniku orto-para vormid.....	10
1.2 Gaasisorptsioon.....	12
1.3 Neutronhajumise meetodid	15
1.3.1 Kvaasielastne neutronhajumine	18
1.3.2 Mitteelastne neutronhajumine.....	20
2. Eksperimentaalne osa.....	23
2.1 Süsinike süntees	23
2.2 Gaaside adsorptsioon	23
2.2.1 Pooride suurusjaotuse ja eripinna arvutamine	23
2.2.1 Gaasiadsorptsiooni analüüsi tulemused	23
2.1 Kvaasielastne neutronhajumine	25
2.1.1 Metoodika	25
2.1.2 Andmetöötlus.....	26
2.1.3 Tulemuste analüüs	27
2.2 Mitteelastne neutronhajumine.....	29
2.2.1 Metoodika	29
2.2.2 Analüüs ja tulemused.....	30
Kokkuvõte.....	33
Kasutatud kirjandus	34
Summary	37
Lisad.....	39
Lisa 1.....	39
Lisa 2.....	39

Lühendid ja mõisted

2D-NLDFT-HS – *Two-Dimensional Non-local Density Functional Theory for Heterogeneous Surface* – Kahedimensionaalne mittelokaalne tihedusfunktsionaali teooria heterogeense pinnaga materjalide jaoks

ASAP 2020 – *Accelerated Surface Area and Porosity System*

BET – Brunauer-Emmet-Teller

QENS – *Quasi-Elastic Neutron Scattering* – Kvaasielastne neutronhajumine

SAIEUS – *Solution of Adsorption Integral Equation Using Splines* – Integraalse adsorptsioonivõrrandi lahendamise meetod pooride suurusjaotuse arvumiseks

CDC – *Carbide-derived carbon* – Karbiidist sünteesitud süsinik

SAIEUS – *Solution of Adsorption Integral Equation Using Splines*

MOFs – *Metal-organic frameworks* – Metall-orgaanilised võrestikud

INS – *Inelastic neutron scattering* – Mitteelastne neutronhajumine

$S(Q,E)$ – dünaamiline mittekoherentne struktuurifaktor

\vec{Q} – hajumisvektor $\vec{Q} = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$, kus θ on hajumisnurk ja λ on lainepikkus

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

Sissejuhatus

Energiat saab väga erinevatest allikatest. Näiteks inimkehale annab funktsioneerimiseks energiat toit. Sõidua autod vajavad edasi liikumiseks kütust, osa autosid kasutavad selleks bensiini või mõnd muud põlevat kütust, osal on vaja, et oleks elektrit. Energiat on alati vaja, aga mõnikord saab energiakandjat valides targemaid valikuid teha. Nagu me ka tahame endale võimalikult puhas toitu, siis võiks ka muu energia, mida me tarbime, puhas olla. Praegused fossiilsetelt kütustelt pärinev energia aga ei ole keskkonna jaoks „puhas“, sest põlemisel tekkivad kasvuhooonegaasid mõjutavad meie keskkonda. Näiteks 2019. aastal oli transpordisektoris õhku paisatud CO₂ kogus 1,4 miljonit tonni, mis on 10% kogu CO₂ heite kogusest Eestis [1]. Kui auto kütusena kasutada vesinikku, siis selle põlemisel eraldub vaid puhas H₂O. Üks suuri põhjuseid, miks vesinikutehnoloogiad ei ole veel laialt levinud, on vesiniku hoiustamine ja transport. [2] Vesinik on kõige väiksema tihedusega gaas (tavatingimustel 0,09 kg m⁻³), mistõttu selle efektiivsemaks hoiustamiseks on vaja vesinikku veeldada (– 253 °C), suurendada rõhku (tüüpiliselt 200-700 bar), hoiustada keemilise sidemega, näiteks metallihüdriidides või materjali poorides (poorne süsinik, metall-orgaanilised võrestikud) [3].

Selles töös uuriti poorses süsinikmaterjalis adsorbeerunud vesinikku. Täpsemalt seda, kuidas H₂ poorides liigub. Vesiniku füüsikaline adsorptsioon poorides toimub madala temperatuuril (tüüpiliselt < 150 K) aga on kiire ja pöörduv. Uuritavaks süsinikmaterjaliks oli sool-geel meetodil titaankarbiidist 950 °C temperatuuri juures sünteesitud süsinik (sgTiC-CDC) [4]. Töös analüüsiti sgTiC-CDC poorset struktuuri gaasiadsorptsiooni (N₂ ja CO₂) meetodiga. Selle tulemusel määrati sgTiC-CDC süsinikmaterjali eripind ja pooride ruumala.

Selleks, et teada saada kuidas vesinik sgTiC-CDC poorides liigub, viidi läbi neutronhajumise katse temperatuuride vahemikus 20–100 K ja H₂ laadimisrõhkudel 13,5 mbar, 220 mbar ja 1 bar. Kvaasielastse neutronhajumise meetodiga määrati vesiniku difusioonikoefitsient, paigalolekuaeg ja hüppepikkus. Lisaks vaadeldi mitteelastse neutronhajumise meetodiga vesiniku orto-para üleminekut, mis võimaldab kirjeldada adsorbeerunud vesinikku poorides.

1. Kirjanduse ülevaade

1.1 Vesiniku eripärad ja selle hoiustamine

Universumis leidub üle 90% vesinikku, kuid puhtal kujul esineb Maal seda vähe, sest vesinik on väga aktiivne ja moodustab teiste keemiliste ainetega ühendeid. Vesiniku energiasisaldus massi kohta on väga suur, aga ruumala kohta on see väike (Tabel 1). Vesiniku tiheduse suurendamiseks ruumala kohta on vaja suurendada rõhku, veeldada vesinikku või salvestada vesinikku materjalides. [3]

Vesiniku veeldumistemperatuur tavarõhul on $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nii madala temperatuurini jahutamine on aja- ja energiakulukas, sest vesiniku mass väheneb 0,5 – 1% päevas [5]. Veeldatud vesiniku energiatihedus on 3 – 5 korda väiksem võrreldes vedelkütustega (Tabel 1), aga suurem kui kokku surutud gaasilisel vesinikul [6]. Vesiniku energia on ligikaudu 142 MJ kg^{-1} , mis on peaaegu kolm korda suurem kui diisilil või bensiinil [7]. Vesiniku gaasilisel kujul hoiustamiseks surutakse seda kokku rõhuga 200 – 700 bar, kuid süsteemid on keerulised ja kallid ning suure rõhu tõttu on see lahendus energiakulukas. Selle protsessi puhul kulub kuni 20% energiast gaasi kokku surumiseks. [2]

Tabel 1. Keemilised omadused vesiniku ja bensiini kohta. [7,8,9]

	Molaarmass (g mol^{-1})	Keemistemperatuur tavarõhul ($^{\circ}\text{C}$)	Tihedus vedelal kujul (kg L^{-1})	Energia* (MJ kg^{-1})	Energiatihedus* (MJ L^{-1})
Vesinik H_2	2	-253	0,07	141,7	12,7 (vedelal kujul)
Bensiin $\text{C}_4 - \text{C}_{12}$	100 – 105	27 – 225	0,72 – 0,78	46,4	34,2

* ülemine kütteväärtus ehk maksimaalne soojushulk, mis vabaneb ühe ühiku kütuse täielikul põlemisel hapnikus, tekkinud veeaur kondenseerub veeks.

Vesinikku on võimalik hoiustada keemilise sideme tekke abil ehk hüdriididena või poorsetes materjalides. [10] Vesiniku ühendid, mida saab kasutada vesinikukandjatena, on näiteks ammoniaak, metanool ja metallihüdriid (TiH_2 , LaNi_5H_x jne [11]). Kui H_2 hoiustada keemilise sidemega, saavutatakse tavaliselt suur vesiniku tihedus. [2] H ja teiste elementide vahelise keemilise sideme katkestamiseks on vaja lisaenergiat. Näiteks magneesiumhüdriidil, mis on üks

enim uuritud, odav ja looduslikult leiduv ühend, on kõrge vesiniku salvestamise võime (kuni 7,6%), kuid H_2 vabanemiseks on vaja kuumutada kuni 300 °C-ni. [10]

Vesiniku hoiustamiseks sobivad ka poorsed materjalid suure eripinnaga, kus H_2 molekulide ja pooride pinna vahel mõjuvad nõrgad Van der Waalsi jõud. Seda tüüpi salvestamise jaoks on kõige perspektiivikamad materjalid metall-orgaanilised võrestikud (MOFs, ingl k *metal-organic frameworks*) ja poorsed süsinikmaterjalid, kuna nendel on potentsiaali saavutada suur vesiniku salvestamise võimsus. Hetkel on vesiniku tihedus keemilisel salvestamisel suurem. [6] Süsinikmaterjalide sünteesimisel saab luua materjale, millel on süstemaatiliselt erinev pooride suurusjaotus. [12]. Kõrge vesiniku salvestamise tihedus poorsetes materjalides sõltub paljuski pooride suurusjaotusest ja on saavutatav vaid madalatel temperatuuril (tüüpiliselt < 150 K). Toatemperatuuri juures seovad poorsed materjalid H_2 vaid tühisel määral [10].

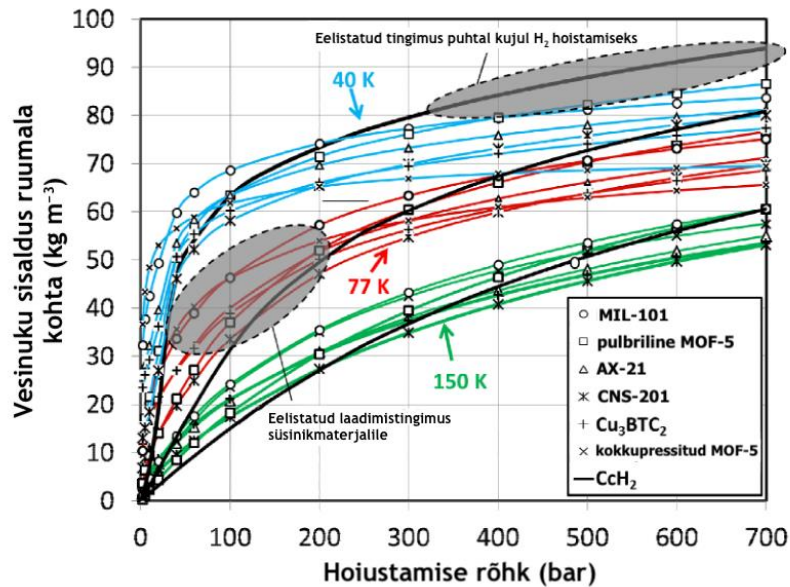
1.1.1 Vesiniku hoiustamine poorsetes süsinikmaterjalides

Keemiliselt stabiilsel ja väikese tihedusega süsinikmaterjalil võib olla suur eripind, mis tuleb poorsusest [13]. Vesiniku hoiustamisel poorses materjalis ei kulu palju energiat vesiniku sidumiseks ning laadimis- ja tühjenemisprotsessid toimuvad kiiresti ja pöördvalt [2]. Vesiniku hoiustamine süsinikus sõltub materjali eripinnast, pooride suurusjaotuses ja ka poori kujust. Poorid liigitatakse läbimõõdu (e W) järgi ultramikro- ($W < 7 \text{ \AA}$), mikro- ($7 \text{ \AA} < W < 20 \text{ \AA}$), meso- ($20 \text{ \AA} < W < 500 \text{ \AA}$) ja makropoorideks ($W > 500 \text{ \AA}$) [14]. Maksimaalselt seostunud H_2 kogus massi kohta muutub vastavalt pooride jaotusele ja mõõtmistingimustele (ehk temperatuur ja rõhk). Hoiustatud vesiniku kogus on suurem madala temperatuuri ja kõrge rõhu juures. Sarnase eripinnaga, aga erineva pooride jaotusega süsinikmaterjalidel on vesiniku seostumise tugevus erinev [15]. Kõige tugevamini seovad vesinikku ultramikro- ja mikropoorid, st H_2 adsorbeerub nendes poorides kõige madalama H_2 rõhu juures [16]. Poorid võivad olla kera-, silindri- või pilukujulised. Sfääri- ja silindri-laadse kujuga poorid piiravad tugevalt H_2 difusiooni ja suurendavad sellega H_2 hoiustamise võimet. [15]

Mida kõrgem on rõhk, seda suurem on vesiniku tihedus nii puhtal kujul kui süsinikmaterjalis. Poorses materjalis saavutatakse teatud tingimustel suurem H_2 tihedus võrreldes H_2 hoiustamisega puhtal kujul (Joonis 1), sest H_2 adsorbeerumine poorse materjali pinnal vähendab H aatomite vahelist tõukumist. Kõige suurem erinevus hoiustatud vesiniku hulgas tekib 100 bar ja 77 K juures,

kus poorses materjalis salvestatud vesiniku tihedus ruumala kohta võib olla kuni 50% suurem võrreldes H₂ hoiustamisega puhtal kujul.

Eksperimendid on näidanud, et kui rõhk on üle 400 mbar ja T = 77 K, siis on mõistlikum H₂ hoiustada puhtal kujul, kuna siis on vesiniku sisaldus ruumala kohta kõrgem kui süsinikmaterjalides seni on saadud. [17] Süsinikmaterjali AC-K5 vesiniku sisalduseks 77 K ja 1 bar juures on saadud 2,49 massiprotsenti ja 20 bar juures 7,08 massiprotsenti, mis on 43,2 kg m⁻³ vesinikku ja üks suurimaid koguseid, mida poorne süsinik suudab salvestada [18]. Aktiivsütt (AC, ingl k *active carbon*) saab sünteesida mitmesugustest orgaanilistest lähteainetest, sealhulgas põllumajandusjäätmetest, nagu pähklikoored, sojaoad ja õliseemned. Karbiidist sünteesitud süsinikul (CDC, ingl k *carbide-derived carbon*) on vesiniku salvestusmahud atmosfäärirõhul ja 77 K juures ligikaudu 3mass% [19]. CDC-d materjalides on tihti suur ultramikropooride ruumala, aga väike lisandite hulk [20]. Kuna muutes CDC sünteesitemperatuuri ja/või lähtekarbiidi saab suurel määral mõjutada CDC poori jaotust, on need head mudelmaterjalid. [19]



Joonis 1. Vesiniku sisaldus ruumala kohta vs H₂ hoiustamise rõhk; H₂ puhtal kujul (mustad jooned) ja poorsetes materjalides (märgitud joonisel). Sinised jooned vastavad 40 K, punased jooned 77 K, rohelised jooned 150 K. [17]

1.1.2 Vesiniku difusioon

Difusioon on soojusliikumisest tingitud osakeste isevooluline liikumine kõrgema kontsentratsiooni alalt madalamale poole, kuni kontsentratsioonid on võrdsustunud. Enesedifusioon (ingl k *self-diffusion*) on üksikute molekulide kulgliikumine, mis toimub ka ilma kontsentratsioonigradiendi olemasoluta. [12] Difusiooni saab kirjeldada matemaatiliselt Ficki seaduste abil. Osakeste voog läbi ühikulise ristlõikepinna on Ficki I seaduse kohaselt võrdeline kontsentratsioonigradiendiga:

$$J = -D \frac{dc}{dx}, \quad (1)$$

kus J ($\text{mol}(\text{s m}^2)^{-1}$) on ainehulga liikumise kiirus ehk osakeste voog. Difusioonikoefitsient D ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) näitab läbi pinna difundeerunud aine hulka, kui kontsentratsioonigradient on võrdne ühega. Kontsentratsioonigradient dc/dx (mol m^{-4}) on kontsentratsiooni muutus pikkusühiku kohta. Miinusmärk on võrrandis vajalik seetõttu, et kontsentratsioonimuutus dc on negatiivne ehk difusiooni tulemusena kontsentratsioon väheneb. [21]

Enesedifusiooni kirjeldab üksikute osakeste liikumise keskmise ruuthälbe sõltuvus ajast ja on defineeritud Einsteini valemiga:

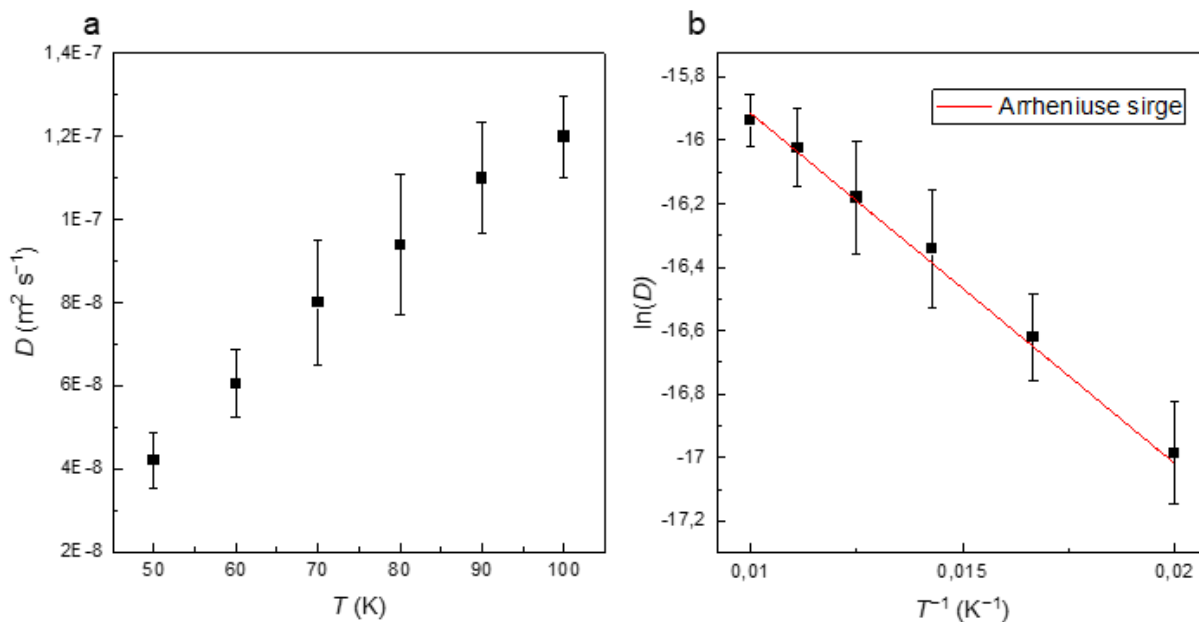
$$D_s(c) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle |\vec{r}_k(t) - \vec{r}_k(0)|^2 \rangle, \quad (2)$$

kus D_s ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) on enesedifusiooni koefitsient, $\vec{r}_k(t)$ tähistab k osakese asukohta ajahetkel t . Nurksulud näitavad terviku keskmist. [12]

Difusioonikoefitsient D sõltub temperatuurist, keskkonna viskoossusest ning osakeste suuruselt. Tavatemperatuuril gaasifaasis on aine $D \sim (1 \dots 10) 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, aga tahketes kehaes on difusiooni kiirus väiksem ja saab märgatavaks pikema katseaja korral. Difusioonikoefitsientide temperatuurisõltuvust (Joonis 2a) saab lähendada Arrheniuse seosega (valem 3), kui teisendada T ja D vastavalt $1/T$ ja $\ln(D)$. Kui seos on uuritavas temperatuurivahemikus lineaarne (Joonis 2b), siis saab sirge tõusu ja y-telje lõikepunkti järgi arvutada difusiooniprotsessi iseloomustavad suurused – aktivatsioonenergia ja maksimaalse difusioonikoefitsiendi. [21]

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}}, \quad (3)$$

kus D_0 ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) on maksimaalne difusioonikoefitsient, mis on difusioonikoefitsient lõpmatult kõrgel temperatuuril, E_a (J mol^{-1}) on difusiooniprotsessi aktivatsioonienergia, mis on energiahulk, mida aatomid peavad omama, et toimuks difusiooniprotsess. Universaalne gaasikonstant $R = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ja T (K) on temperatuur. [21]



Joonis 2. Näide difusioonikoefitsiendi sõltuvusest temperatuurist (a) ja Arrheniuse sirge graafikust (b) y-teljel on $\ln(D)$ ja x-teljel on T^{-1} . Sirge tõus on $-E_a R^{-1}$ ja vabaliige $\ln(D_0)$. [21]

1.1.3 Vesiniku orto-para vormid

Kasutades kvantmehaanikat saab tuletada vesiniku molekuli erinevad isomeere. Kvantmehaanikas omab pöördliikumise kvantarv ehk kogumoment J ainult diskreetseid väärtuseid ($J = 0, 1, 2$ jne) ja sisemise impulssmomendi ehk spinni s väärtus on poolearvuline. Vesiniku prootoni spinn s_p on $1/2$ ja spinn-magnetkvantarv $m_s = \pm 1/2$. [22] Vesiniku molekuli summaarne tuumaspinn S võib seega olla antiparalleelne ehk $S = 0$ või paralleelne, kus $S = 1$ ning sellest tulenevalt leidub kahte liiki vesinikku, para- ja orto- H_2 [23]. Para- H_2 olek on singletne ja antisümmeetriline, $S = 0$ ja magnetkvantarv $m_1 = 0$. Magnetkvantarv määrab energianivoode lõhustumise magnetväljas. Orto- H_2 olek on tripletne ja sümmeetriline, $S = 1$ ja $m_1 = -1, 0, +1$. [24] Toatemperatuuri juures on vesiniku orto- H_2 ja para- H_2 isomeeri suhe 3:1, kuid alla 20 K juures on p- H_2 ülekaalus, moodustades kuni 98% vesinikest [14] (Joonis 3a).

Para-H₂ oleku lainefunktsioon [25]:

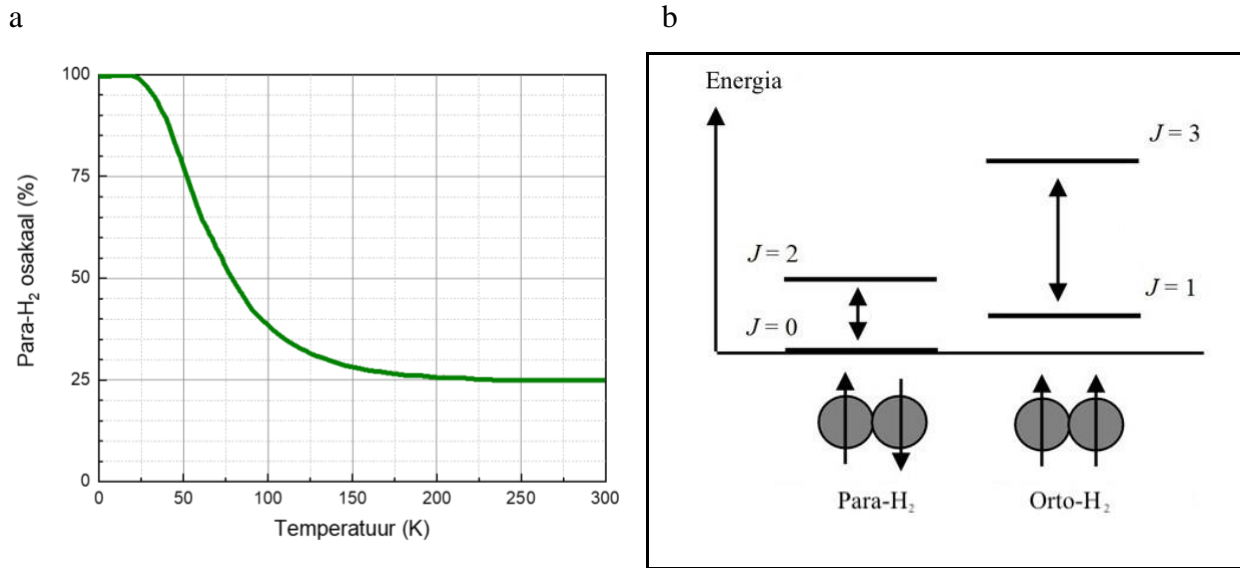
$$|\Psi\rangle_0 = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (4)$$

Orto-H₂ oleku lainefunktsioonid [25]:

$$|\Psi\rangle_{-1} = |\downarrow\downarrow\rangle \quad (5)$$

$$|\Psi\rangle_0 = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (6)$$

$$|\Psi\rangle_{+1} = |\uparrow\uparrow\rangle \quad (7)$$



Joonis 3. Para-H₂ %-line koostis temperatuuri muutudes (a) [26], antiparalleelsete spinnidega para-H₂ ja paralleelsete spinnidega orto-H₂ pöördliikumise energia E muutus pöördliikumise kvantarvu J muutumisel (b) [27].

Molekuli kogulainefunktsioon peab olema antisümmeetriline, nii et paralleelsete tuumaspinnidega (orto-H₂) molekulid eksisteerivad ainult paaritu pöörlemistasemega ($J = 1, 3, 5, \dots$) ja molekul pöörleb. Molekulid, millel on võrdsetel tasemetel antiparalleelsed spinnid (para-H₂) on paaris pöörlemistasemega ($J = 0, 2, 4, \dots$) ja molekul ei pöörle. [28] Kui pöördliikumise kvantarv muutub ± 1 , siis on toimunud orto-para üleminek ehk summaarse tuumaspinni muutus. [24]

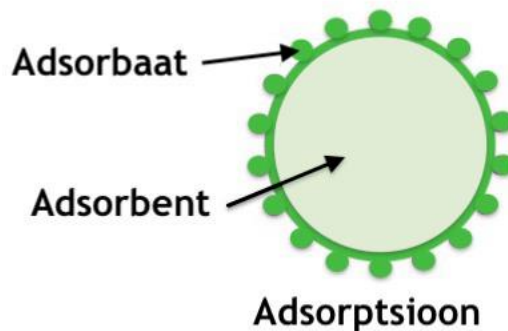
Tahke vesiniku molekuli võib pidada jäigaks pöörlejaks, energiatasemetega:

$$E = BJ(J + 1), \quad (8)$$

kus E on pöördliikumise energia, vesiniku pöörlemiskonstant $B = 7,35$ meV ja J pöörlemise kvantarv [29].

1.2 Gaasisorptsioon

Sorptsiooniprotsesside liikideks on absorptsioon, adsorptsioon ja nende kahe pöördprotsess - desorptsioon. Adsorptsioon toimub kui gaas või vedelik ehk adsorbaat puutub kokku tahke pinnaga ehk adsorbendiga (Joonis 4) ja aine kontsentratsioon pinnal on suurem kui faasi sisemuses. [30] Adsorptsioon jaguneb füüsikaliseks ja keemiliseks adsorptsiooniks ehk kemisorptsiooniks. Füüsikaline adsorptsioon ja kemisorptsioon erinevad üksteisest põhiliselt moodustunud sideme poolest. Kemisorptsioonis moodustuvad keemilised sidemed, mille sidumisenergia on $40 - 100 \text{ kJ mol}^{-1}$. Füüsikalise adsorptsiooni sidumisenergia on väiksem, $4 - 10 \text{ kJ mol}^{-1}$ ja uusi keemilisi sidemeid ei teki. Kemisorptsiooni käigus moodustub ainult monokiht, samas kui füüsikalise adsorptsiooni käigus võivad tekkida ka monokihile järgnevad adsorbeerunud kihid. Füüsikaline adsorptsioon on pöörduv, keemiline adsorptsioon on reeglina pöördumatu. [6]

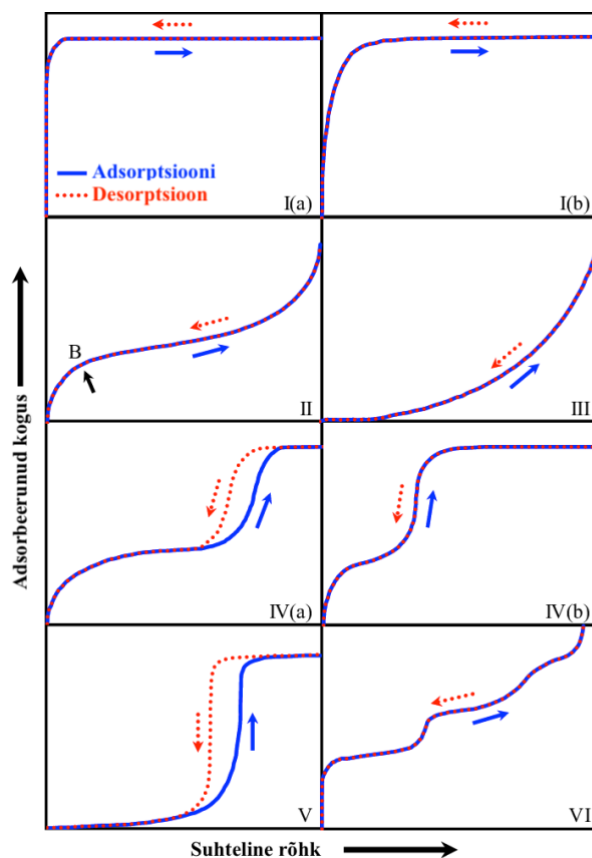


Joonis 4. Adsorptsioon käigus tekib adsorbendile adsorbaadi kiht. [30]

Adsorptsiooniisotermid kirjeldavad adsorptsiooni tasakaalu konstantsel temperatuuril ja selle põhjal saab hinnata poorsete materjalide eripinda ja pooride suurusjaotust. Adsorptsiooniisotermi mõõtmise käigus tõstetakse järkjärgult adsorbaadi rõhku, mistõttu tekib pinnale esialgu monokiht

ja rõhu edasisel suurendamisel kasvab kihtide arv. Kui adsorbaadi rõhk läheneb küllastusrõhule, siis hakkab adsorbaat (gaas) veelduma täites kõigepealt väiksemad poorid ja edasi aina suuremaid. Rõhku suurendatakse lõpliku küllastumiseni ehk kuni kõik poorid on täitunud vedelikuga. Seejärel hakatakse rõhku vähendama, toimub desorptsioon ja kondenseerunud gaas aurustub uuesti. [32]

Adsorptsiooni- ja desorptsioonikõvera kuju ja hüstereesi olemasolu sõltub materjalist ning nende kirjeldamiseks on kuus erinevat isotermi tüüpi IUPAC klassifikatsiooni aluseks võttes (Joonis 5) [31]. I tüüpi isotherm on p/p° telje suhtes nõgus ja adsorbeerunud kogus läheneb piirväärtusele. Tüüp I(a) isothermid saadakse peamiselt materjalidega, kus on kitsad mikropoorid (laiusega $< 10 \text{ \AA}$). I(b) tüüpi isotherme leidub materjalides, kus pooride suuruse jaotus on laiemas vahemikus ja kus on laiemad mikropoorid või kitsad mesopoorid ($< 25 \text{ \AA}$). II ja III tüüpi isothermid saadakse mittepoorsetel või makropoorsetel adsorbentidel. Punkt B vastab tavaliselt monokihi katte lõppemisele (Joonis 5). Küllastusrõhul ehk $p/p^\circ = 1$ juhul mitmekihilise kihi paksus suureneb piiramatult ja see on iseloomulik II tüüpi isothermile. III tüüpi isothermil jääb adsorbeerunud kogus küllastusrõhul piiratuks. IV tüüpi isothermi annavad mesopoorised materjalid ja tüüpiline tunnus on muutuva pikkusega küllastusplatoo. IVa tüüpi isothermi korral kaasneb kapillaarkondensatsiooniga hüsterees. IVb tüüpi isotherm täheldatakse täielikult pöörduva mesopooridega materjalilt. Madala p/p° vahemikus on V tüüpi isothermi kuju väga sarnane III tüüpi isothermiga ja seda võib seostada suhteliselt nõrka adsorbendi-adsorbaadi interaktsioonidega. Kõrgema p/p° korral pooride täitumine sarnaneb molekulaarsele klastrile. VI tüüpi isotherm esineb ühtlasel mittepoorsel pinnal adsorptsiooni kihtide kaupa. [31]



Joonis 5. Adsorptsiooni isothermide tüübid. [33]

Gaasiadsorptsiooni isotherme saab mõõta erinevate gaasidega, näiteks N_2 , H_2 , Ar või CO_2 -ga. Gaasid hakkavad pinnale adsorbeeruma erineva temperatuuri ja suhtelise rõhu p/p° väärtuse juures (Tabel 2), mistõttu annavad erinevad gaasid uuritava materjali poorsuse kohta erinevat informatsiooni. [34] CO_2 ja N_2 gaasi molekulimõõtmed on sarnased, kuid CO_2 molekulid pääsevad kõrgema rõhul ja temperatuuril adsorbeerumise tõttu paremini ligi väiksematele pooridele, mistõttu on CO_2 -ga analüüs mõnikord täpsem ja ka kiirem just väiksemate pooride kirjeldamiseks. Vesinikuga mõõdetud isothermid annavad informatsiooni ultramikropooride ning isegi suletud poorsuse kohta. Lämmastiku ja argooni isothermid annavad informatsiooni nii mikro- kui ka mesopooride kohta ja poorijaotus on sarnane, kui uuritav materjal on puhas ehk ei sisalda jääke. Jaotus võib erineda funktsionaalrühma olemasolul, kuna siis adsorbeerida eelistatult lämmastik, mis on aktiivsem kui argoon. [30]

Adsorptsiooniisothermide analüüsimiseks saab kasutada BET (Brunauer-Emmett-Teller) [35] analüüsi meetodit ja/või NLDFT (ingl *non-local density functional theory*) ehk mitte-lokaalset

tihedusfunktsionaali teooriat [30]. Pooride suurusjaotuse ja eripinna arvutamiseks tihedusfunktsionaali teooriaga lähendatakse eksperimentaalne isotherm võimalikult sarnase arvutatud isothermiga. BET analüüsi tulemusel saadakse materjali hinnanguline eripind. NLDFT arvutatud isothermid on saadud mudelmaterjalide järgi, mille pooride suurusjaotused on teada. NLDFT meetod eeldab siledat ja homogeenset pinda proovil. [25] Selle mudeli edasiarendus 2D-NLDFT-HS mudelid, mis arvestavad, et adsorbeeriv pind on nii energeetiliselt kui ka pooride struktuuri poolest heterogeenne. [36]

Tabel 2. N₂, H₂, Ar ja CO₂ isothermid mõõtmise temperatuur T (K), suhtelise rõhu väärtus p/p° , mille juures mõõtmistemperatuuril algab adsorptisoon ja mõõtmistest saadav informatsioon pooride läbimõõdu kohta W (Å). [34, 37]

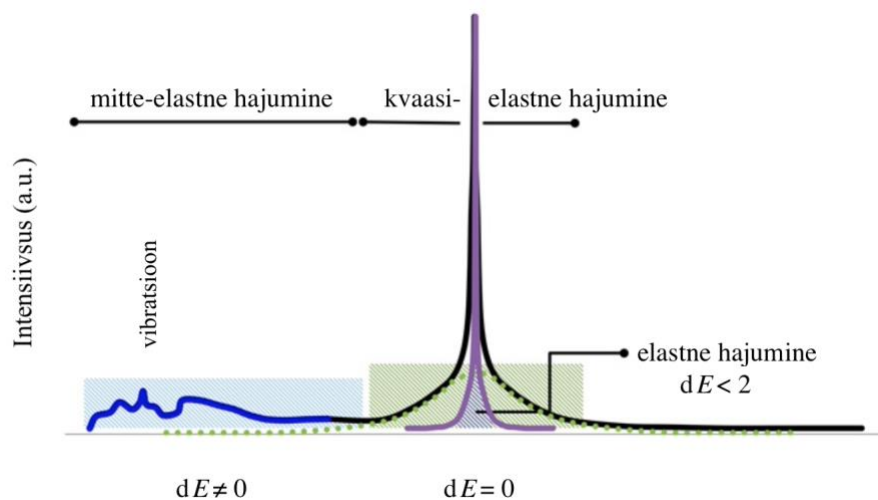
Isoterm	T (K)	p/p°	W (Å)
N ₂	77	$\sim 10^{-7}$	$7 < W < 500$
H ₂	77	$\sim 10^{-5}$	$W < 7$
Ar	87	$\sim 10^{-6}$	$7 < W < 500$
CO ₂	273	$\sim 10^{-4}$	$4 < W < 10$

1.3 Neutronhajumise meetodid

Neutronhajumismeetoditega saab aatomtasandil aine struktuuri ja liikumise kohta infot. Neutron on massiga $1,6749 \cdot 10^{-27}$ kg ja laenguta elementaariosake, mille magnetmoment on $5,051 \cdot 10^{-27} \text{ J T}^{-1}$. Tuumaga mitteseotud neutronite eluiga on umbes 15 minutit. Kuna neutronil pole elektrilist laengut, siis toimub interaktsioon aatomi tuumaga tugeva vastastikmõju kaudu ja neutron siseneb proovis sügavamale kui elektronid või ioonid. [38] Võrreldes röntgenkiirgusega on neutronhajumine oluliselt vähem destrukttiivne. Sama lainepikkusega röntgenkiirtel on rohkem energiat kui neutronkiirtel. Näiteks 1,5 Å juures on neutroni energiaks $E_n = 0,036$ eV ja röntgenkiirel $E_{X\text{-ray}} = 8265$ eV. Röntgenkiired hajuvad aatomi tuuma ümbritsevatelt elektronidelt. Hajunud röntgenkiirguse intensiivsuse ja elemendi elektronide arvu vahel on lineaarne sõltuvus, mistõttu ei ole võimalik näha väikese aatomnumbriga elemente. Kergete elementide puhul, nagu näiteks H, lähevad röntgenkiired otse läbi, ilma et muutuks nende energia või impulss (suund). Neutronhajumine toimub edukalt aga ka kergetelt aatomitelt, sest puudub lineaarne seos elemendi aatomnumbri ja neutronhajumise ristlõike vahel. Seetõttu on võimalik eristada kerged elemente,

perioodilisustabelis olevaid naaberelemente ja isegi sama elemendi erinevaid isotoope, nt H ja D. [39]

Neutronhajumine jaguneb neutroni energiamuudu, dE , järgi elastseks ($dE = 0$), mitteelastseks ($dE \neq 0$) ja kvaasielastseks hajumiseks ($dE < 2 \text{ meV}$) (Joonis 6). Selleks, et uurida korruga struktuuri ja selle liikumist, peab langeva neutronikiire lainepikkus või energia olema sarnane proovis uuritava struktuuri mõõtmetega ja/või liikumiste ergastussagedusega. Neutronallika ja moderaatori abiga on võimalik saada erinevate lainepikkustega neutroneid. De Broglie seose põhjal võivad neutronid avaldada lainetaolist käitumist lainepikkuste vahemikus ~ 1 kuni 50 \AA . [39] Neutronhajumise puhul kasutatakse neutroneid, mille lainepikkuste vahemik $0,5 - 20 \text{ \AA}$ ja energia on kuni 330 meV [38]. Neutronhajumise instrumendi energiaakna ehk suurima detekteeritava neutroni energiamuudu määrab pealelangeva kiire energia, st neutron saab kaotada maksimaalselt vaid nii palju energiat, kui sellel alguses on. Mida suurem on energiaaken, seda kiiremat vesiniku liikumist on võimalik tuvastada [39].



Joonis 6. Neutronhajumine jaguneb neutroni energiamuudu dE järgi elastseks ($dE = 0$), kvaasielastseks ($dE < 2 \text{ meV}$) ja mitteelastseks ($dE \neq 0$). [39]

Neutroni lainevektori väärtust iseloomustab valem:

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (9)$$

kus lainevektor \vec{k} sõltub lainepikkusest λ (m) [39].

Neutroni liikumissuunda ja kiirust kirjeldab valem:

$$\frac{h \vec{k}}{2\pi} = m\vec{v} \quad (10)$$

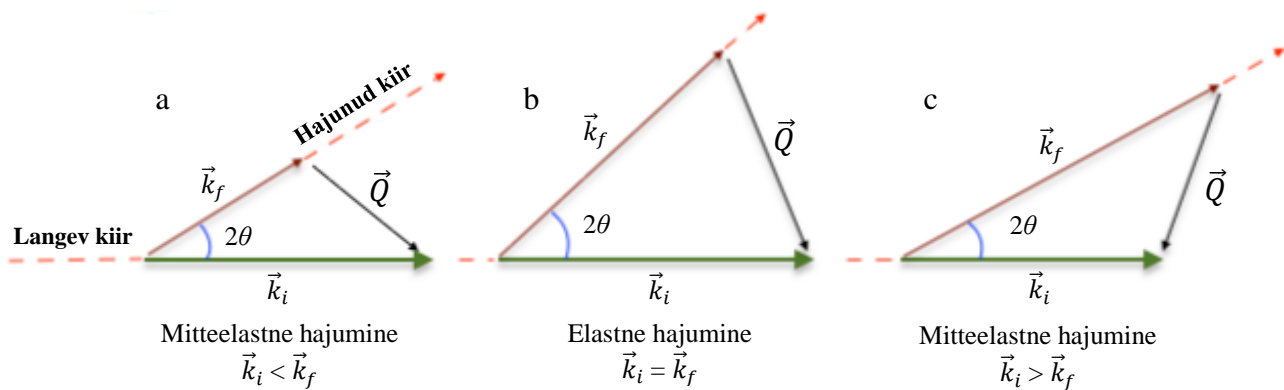
kus h ($\text{m}^2 \text{kg s}^{-1}$) on Plancki konstant, \vec{k} (m^{-1}) on neutroni lainevektor, m (kg) on neutroni mass ja \vec{v} (m s^{-1}) on neutroni kiirusvektor, $m\vec{v}$ (kg m s^{-1}) on neutroni impulss ning \vec{v} ja \vec{k} on kollineaarsed. [40]

Neutroni impulsimuutu saab iseloomustada hajumisvektoriga \vec{Q} :

$$\vec{Q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f, \quad (11)$$

kus \vec{k}_i on langeva neutroni lainevektor ja \vec{k}_f on hajuva neutroni lainevektor. [40]

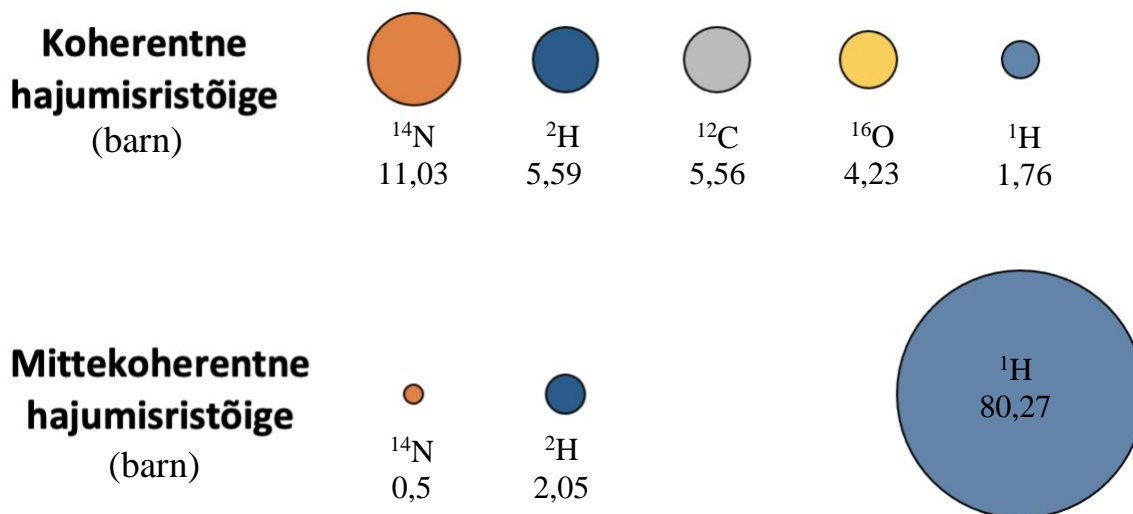
Kui neutron hajub liikuvalt aatomituumalt, muutub neutroni energia ja seega ka lainevektori pikkus. Sel juhul on tegemist mitteelastse või kvaasielastse neutronhajumisega, mida põhjustavad aatomite pöörd- ja kulgliikumised ning võnkumised (Joonis 7a, 7c). [40] Kui lainevektori pikkused on võrdsed ehk $\vec{k}_i = \vec{k}_f$, tähendab see seda, et neutron ei kaota ega saa energiat juurde. Sel juhul on tegemist elastse hajumisega, mis toimub ruumis paigal olevatelt tuumadel ja annab infot materjali staatilise struktuuri kohta (Joonis 7b). [40]



Joonis 7. Mitteelastset ja elastset ja hajumist iseloomustavad kolmnurgad, kus (a) neutron kaotas energiat ja (b) neutroni energia ei muutu, (c) neutron sai energiat juurde. Suurused \vec{k}_i ja \vec{k}_f on vastavalt langeva ja hajuva neutroni lainevektorid, \vec{Q} on hajumisvektor ja 2θ on neutroni hajumisnurk. [40]

Aatomituumalt neutroni hajumise tõenäosusust iseloomustab aatomi hajumisristlõige. Eristatakse koherentset ja mittekoherentset hajumisristlõiget, mis iseloomustavad vastavalt koherentse või

mittekoherentse hajumise tõenäosust. Koherentse hajumise korral hajunud lained interfereeruvad ja seega saab koherentse hajumise kaudu informatsiooni materjali struktuuri kohta. Mittekoherentset hajunud lained ei interfereeru, nende abil saab uurida üksikute aatomite liikumist, nt aatomite difusiooni. Koherentse ja mittekoherentse hajumise osakaal sõltub proovi aatomkoostisest, sest eri elementidel (täpsemalt ka eri isotoopidel) on erinev koherentne ja mittekoherentne hajumisristlõige. [40] Vesiniku mittekoherentne hajumisristlõige on väga suur, 80,27 barni ($\text{barn} = 10^{-28} \text{ m}^2$), selle koherentne hajumisristlõige on oluliselt väiksem, 1,76 barni. Ka võrreldes enamiku teiste elementidega on vesiniku mittekoherentne hajumisristlõige väga suur (Joonis 8), mistõttu neutronhajumine on vesiniku suhtes väga tundlik. [41]



Joonis 8. Erinevate elementide koherentse ja mittekoherentse hajumisristlõike võrdlus barnides. [41]

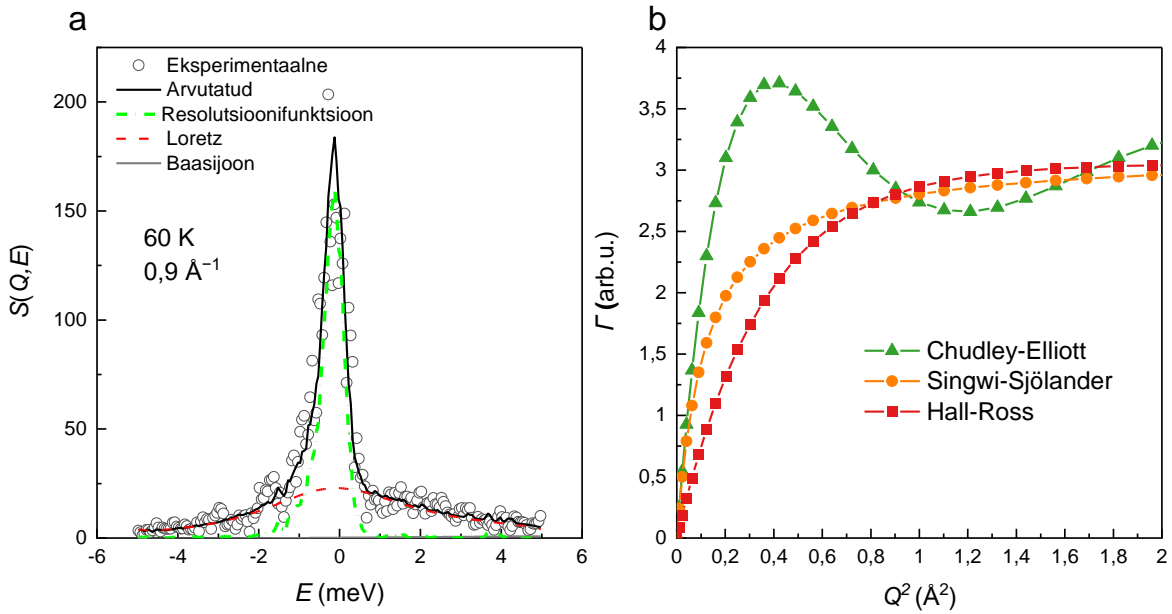
Para- H_2 neutronite hajumise ristlõige moodustab ligikaudu 3% orto- H_2 ristlõikest ja hajub ainult koherentset. Mittekoherentse ja koherentse hajumise suhe orto- H_2 puhul on ligikaudu 45:1. Vesiniku üleminek ortost para vormi põhjustab hajumise intensiivsuse olulise languse. [14]

1.3.1 Kvaasielastne neutronhajumine

Kvaasielastse neutronhajumise meetodiga mõõdetakse proovi dünaamilist mittekoherentset struktuurifaktorit $S(Q,E)$, mis kätkeb informatsiooni nii selle kohta, kuidas muutus hajumise käigus neutroni impulss kui ka selle kohta, kuidas muutus neutroni energia. Kui leiab aset

kvaasielastne hajumine, siis koosneb $S(Q,E)$ vähemalt kahest osast, millest üks iseloomustab kvaasielastset, teine elastset hajumist (Joonis 9a). [42]

Kvaasielastselt hajuvad neutronid näiteks difusiooni teel liikuvatelt molekulidelt, mida kirjeldab matemaatiliselt Lorentzi jaotus. Γ (meV) on Lorentzi jaotuse täislaius poolel kõrgusel (FWHM, ingl *k full-width at half-maximum*). Kui aatomid proovis on paigal või liiguvad aeglasemalt kui instrumendi lahutusvõime võimaldab detekteerida (ehk aeglasemalt kui instrumendi nõ ajaaken), siis tekib elastne hajumine. Elastne hajumine on $S(Q,E)$ komponent, mida matemaatiliselt kirjeldab instrumendi resolutsioonifunktsioon. Γ sõltuvust Q -st saab lähendada hüppelist difusiooni kirjeldavatele mudelitele (Joonis 9b), mille abil on võimalik kindlaks teha enesedifusiooni kirjeldav difusioonikoefitsient, paigalolekuaeg ja hüppepikkus. [39]



Joonis 9. Elastselt ja kvaasielastselt hajunud neutronite jaotus (a), Lorentzi jaotuse poollaius poolel kõrgusel Γ ja hajumisvektori \vec{Q} sõltuvus (b) hüppelist difusiooni kirjeldava Chudley-Elliotti (12), Hall-Rossi (13) ja Singwi-Sjölander (14) mudelite korral [39],

Hüppelist difusiooni kirjeldab näiteks Chudley-Elliotti mudel (12), kus eeldatakse, et osakesed on teatud aja jooksul liikumatud enne fikseeritud pikkusega hüpet. Algselt töötati välja selleks, et selgitada difusiooni vedelikus, kuid mudel on rakendatav ka tahkete süsteemide jaoks ja leiab rakendust läbi võre difundeeruvate aatomite uurimiseks [39]:

$$\Gamma(Q, FWHM) = \frac{2\hbar}{\tau} \left(1 - \frac{\sin(Ql)}{Ql} \right) \quad (12)$$

kus τ (ps) on molekuli kahe järjestikuse hüppe vahel paigaloleku aeg ja l (Å) on hüppepikkus paigalolekute vahel [43].

Hall-Rossi mudel on välja töötatud juhusliku hüppe difusiooni jaoks. Kasutatakse selgitamiseks difusiooni vedelikus ja eeldatakse, et hüppepikkused on Gaussi jaotusega:

$$\Gamma(Q, FWHM) = \frac{2\hbar}{\tau} \left[1 - e^{-\frac{Q^2 \langle l^2 \rangle}{6}} \right] \quad (13)$$

kus $\langle l^2 \rangle$ (Å) on keskmine hüppepikkus [43].

Singwi-Sjölander mudeli puhul iga molekul võngub vahepealse aja enne kui läbib pidevat lineaarset difuusset liikumist. Tuletati vee difusiooni uurimiseks. [39]

$$\Gamma(Q, FWHM) = \frac{2 \hbar D Q^2}{1 + D Q^2 \tau} \quad (14)$$

Hüppepikkus l saadakse difusioonikoefitsendi ja paigalolekuaja korrutisena [39]:

$$l = D \tau. \quad (14)$$

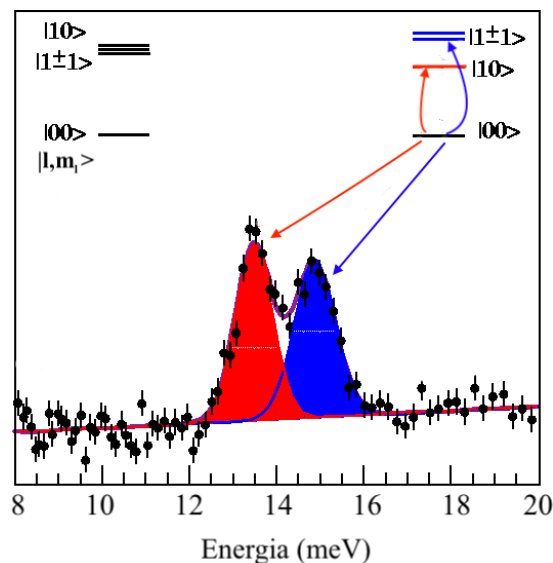
1.3.2 Mitteelastne neutronhajumine

Kui neutroni energia muutub hajumise käigus üle $\gg 2$ meV, nimetatakse seda mitteelastseks hajumiseks (INS, ingl k *inelastic neutron scattering*) (Joonis 6). Mitteelastselt ja koherentselt hajunud neutronid annavad infot tüüpiliselt kvantiseeritud liikumistelt materjalis, nt foononitelt. [39] Kõige levinumad meetodid molekulaarsete vibratsioonide uurimiseks on infrapuna ja Ramani spektroskoopia, mis on tundlikud rasketele aatomitele, kus on palju elektrone. Neutronhajumise puhul on vesiniku aatomi mittekoherentne hajumise ristlõige suurem kui ühelgi teisel aatomil (Joonis 8). INS-i katses jälgitakse, kuidas neutronite hajumise tugevus varieerub sõltuvalt energia

ja impulsi ülekandest. Spektri horisontaalteljel on tavaliselt neutronite energiamuut, kus energia kandub peale langevatelt neutronitelt proovis olevatele aatomitele. Vaadeldava ülemineku tugevus sõltub selle vibratsiooni ajal toimuvast aatomi nihkest (omavektorist) ja neutroni kaotatud impulsist. Aatomi nihked määravad omakorda molekuli struktuuri ja molekulisisesed jõud. [44]

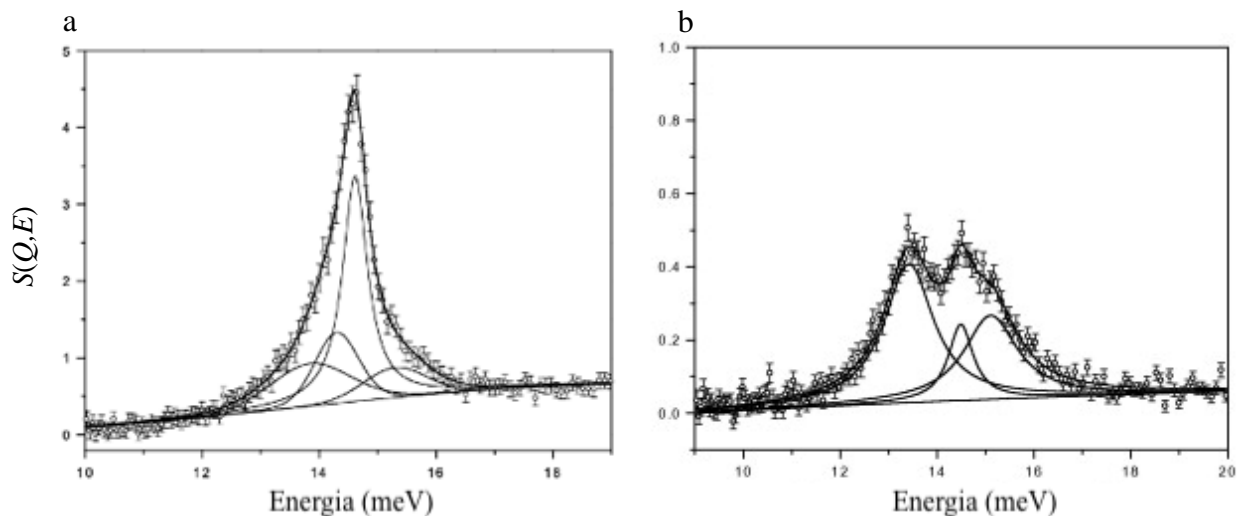
Temperatuuridel, kus vesinik on vedelas faasis, näitavad neutronhajumise tulemused elastset komponenti ja kvaasielastsete joonte laiused on kitsamad. Tugeva moonutuse graafiku kujus annab ka orto-para üleminek. [45] Vesiniku orto-para üleminekul neutroni energia neeldub (umbes 14,7 meV), kuna toimub vesiniku üleminek madalamalt energia tasemelt (para) kõrgemale (orto) [44]. Para-orto INS-i joone kuju kõrvalekalded vaba pöörlemise käitumisest annavad täiendava ülevaate H₂ ja pooride pinna vaheliste interaktsioonide tugevusest. Molekulid, mis on adsorbeerunud teises või kõrgemas molekulaarses kihis ja kus interaktsioon süsiniku pinnaga on palju nõrgem, tekitavad piigi asukohas nihkeid [46]. Kui H₂ on adsorbeerunud süsinikmaterjalis, on sellel orto-para ülemineku kujule suur mõju. Nimelt on näidanud, Georgiev et. al [46], et orto-para ülemineku piirkonnas võib olla kuni neli erinevat piiki asukohtades 13,5, 14,4, 14,6 ja 15,1 meV (Joonis 11) ja igale piigile on antud seletus.

Esimene ja viimane piik vastavalt 13,5 ja 15,1 meV juures suurenevad vesiniku kogusega pinnal ja küllastuvad, kui umbes 50% pinnast on kaetud. Nende piikide pindalade suhe on umbes 2:1 sõltumata temperatuurist ja rõhust. Adsorbeerunud H₂ pöördliikumine on tugevalt takistatud ja piigid tulenevad hajumisest para olekust ($J = 0$) orto olekusse ($J = 1$), kus viimase oleku kolmekordne kõdumine annab kaks olekut. Ühes olekus on nurkimpulss pinnaga risti ($m_l = \pm 1$) ja teises pinnaga paralleelse nurkmomendiga ($m_l = 0$) (Joonis 10). [46]



Joonis 10. Orto-para üleminekul tekkinud piikide lahkemise näide - lõksustunud D_2 pöörlemisdünaamika oktaeedrilises $C60$. Orto-para ülemineku energia on adsorptisooni tõttu eri kohtades, punase piigi puhul $J = 1, m = 0$ ja sinise piigil $J = 1, m = \pm 1$. [47]

Teine tipp, mille maksimum on 14,4 meV juures, toimub hajumine adsorbeerunud paravesinikult ja näitab süsinikmaterjalil H_2 monokihi olemasolu. Väikese vesiniku laadimisrõhu puhul pole proovis piisavalt vesinikku, et katta materjal monokihiga ja sel juhul teine piik puudub. Kolmanda piigi keskpunkt on 14,6 meV juures ja on tingitud nõrgemalt seotud molekulidest. Toimub vaba vesiniku hajumine põhiolekust $J = 0$ pöörlemise kaudu $J = 1$ tasemele. Intensiivsema piigi korral on mikropoorid küllastunud ja adsorptsioon toimub suuremates poorides, kus liikumine vabam. [46, 48]



Joonis 11. Orto-para piirkonna sobitamine nelja (a) ja kolme piigiga (b). [46]

2. Eksperimentaalne osa

2.1 Süsinike süntees

Uuritud süsinikmaterjal on sool-geel meetodil sünteesitud titaankarbiidist kloreerimise teel saadud süsinik (sgTiC-CDC). TiC reageeris Cl₂-ga temperatuuril $T = 950$ °C.



Kuumutamise ja jahutamise etapis eemaldati reaktorist kõrvalproduktid argooni vooluga. Saadud CDC-d töödeldi seejärel H₂-ga temperatuuril 900 °C 1,5 tundi, et pulber põhjalikult deklorida ning eemaldada uuritava poorse süsiniku pinnalt jääkkloriidid, kloor ja hapnikku sisaldavad funktsionaalrühmad. Kommertsiaalsest titaankarbiidist sünteesitud süsinikega võrreldes on sgTiC-CDC materjalidel suurem eripind ja rohkem poore läbimõõduga 20–100 Å. [4]

2.2 Gaaside adsorptsioon

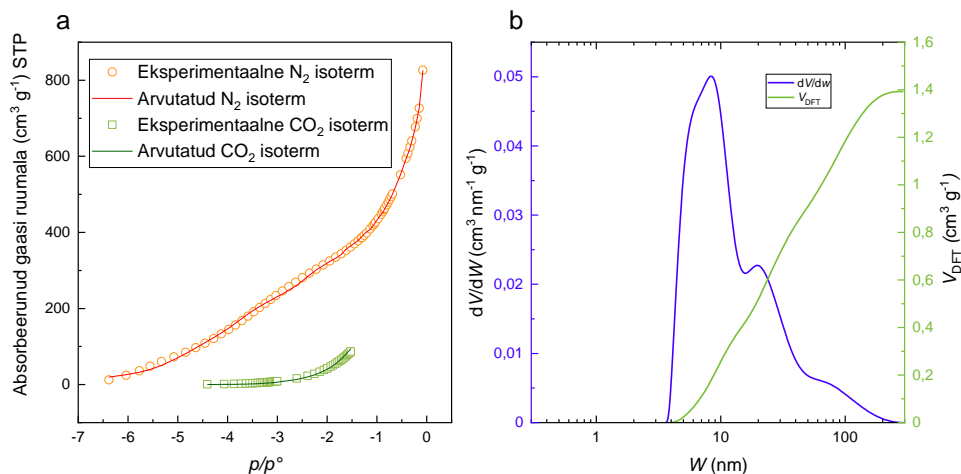
2.2.1 Pooride suurusjaotuse ja eripinna arvutamine

Enne gaasiadsorptsiooni mõõtmisi sgTiC-CDC degaseeriti 300 °C temperatuuri juures rõhul 13 µbar 12 h. Adsorptsiooni- ja desorptsiooniisotermide mõõtmised viidi läbi instrumendiga ASAP 2020 (Micromeritics, USA). Iso terme mõõdeti lämmastiku ja süsihappegaasiga temperatuuridel vastavalt –196 °C ja 0 °C ja rõhuvahemikus 0,1 kuni 1 bar. Programmiga SAIEUS (Micromeritics, USA) arvutati pooride suurusjaotused kombineeritud N₂ ja CO₂ adsorptsiooni isotermide põhjal kasutades 2D-NLDFT-HS mudelid (Joonis 12a). Pooride suurusjaotuse arvutamiseks kasutatud mudelid olid Jagiello ja Olivieri [49] poolt välja töötatud mudelid „Carbon-N2-77, 2D-NLDFT Heterogeneous Surface“ ja „Carbon-CO2- 273, 2D-NLDFT Heterogeneous Surface“. Mõlemat isotermi sobitati samaaegselt vastavate mudelitega (Joonis 12) ja selle tulemusena saadi pooride suurusjaotus ja eripind. Programmi piirangu tõttu saab kirjeldada alla 30 nm poore ehk $W < 300$ Å. [36]

2.2.1 Gaasiadsorptsiooni analüüsi tulemused

Gaasiadsorptsiooni analüüs võimaldab määrata tahke aine eripinna ja poorijaotuse. BET teooriat kasutades arvutatud eripind S_{BET} on antud võrdluseks 2D-NLDFT-HS mudeli põhjal arvutatud eripinna S_{DFT} väärtusega. BET teooria võtab arvesse kõik poorid, mis on analüüsisgaasile

(lämmastikule) ligipäasetav, seetõttu on BET teooria järgi uuritava materjali arvatud eripind suurem 2D-NLDFT-HS mudeliga arvatud eripinnast (Tabel 3). Üldiselt arvatakse, et suurem S_{BET} pindala ja suurem pooride maht suurendab maksimaalset poorses materjalis hoiustatava H_2 kogust, kuid on näidatud, et see seos kehtib vaid juhul kui $S_{\text{BET}} < 2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [6]. Pooride koguruumala V_{kogu} on enamuse pooride pooriruumala, mis on arvatud N_2 hulga järgi proovis, kui N_2 rõhk on ligilähedaselt võrdne küllastusrõhuga ($p/p^\circ = 0,95$). V_{DFT} on 2D-NLDFT-HS mudeli põhjal arvatud pooriruumala. Joonisel 12b on arvatud poorijaotus, millest on näha, et sgTiC-CDC sisaldab nii ultramikro- ($W < 7 \text{ \AA}$), mikro- ($7 \text{ \AA} < W < 20 \text{ \AA}$) ja mesopooride ($20 \text{ \AA} < W < 300 \text{ \AA}$) ruumala. Tulemustest ilmneb, et kõige suurem koguruumala on mesopooridel, mille ruumala on $0,88 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, poole väiksem on mikropooridel ja ultramikropooridel on $0,11 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Kokku on V_{DFT} $1,39 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ja pooride kogumaht on $1,83 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$.



Joonis 12. N_2 ja CO_2 eksperimentaalne isoterm lähendatud vastava arvatud isotermiga (a), kus p/p° on suhteline rõhk. Mõlema N_2 ja CO_2 adsorptsiooni isotermide samaaegsel sobitamisel saadud poorijaotus (b) ehk dV/dW vs W (sinine joon) ja kumulatiivne poori ruumala V_{DFT} vs W (roheline joon).

Tabel 3. sgTiC-CDC BET ja 2D-NLDFT-HS mudelite põhjal arvatud eripinnad ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), pooriruumalad ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) ja eri läbimõõtudega pooride ruumalad.

	Eripind		Pooriruumala		Poorijaotus		
	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	S_{DFT} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_{kogu} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_{DFT} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_{DFT} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) $W < 7 \text{ \AA}$	V_{DFT} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) $7 \text{ \AA} < W < 20 \text{ \AA}$	V_{DFT} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) $20 \text{ \AA} < W < 300 \text{ \AA}$
sgTiC-CDC	1781	1493	1,83	1,39	0,11	0,40	0,88

2.1 Kvaasielastne neutronhajumine

2.1.1 Metoodika

Vesiniku liikuvuse kohta saadi andmed kvaasielastse neutronhajumise katsel spektromeeter MARI-ga, mida haldab ISISe uurimiskeskus Rutherford Appletoni laboris Oxfordshire'is, Inglismaal. Katse viidi läbi sgTi-CDC materjaliga erinevatel temperatuuridel ja laadimisrõhkudel (Tabel 4)

Enne QENS uuringuid süsinikproov degaseeriti ja vakumeeriti, et eemaldada kõrvalised ained. Seejärel mõõdeti neutronhajumise signaali vakumeeritud süsinikproovis 20 kuni 100 K juures. Edasi jahutati proov temperatuurini 77 K ja proovihoidjasse doseeriti vesinikku ettenähtud laadimisrõhu, $p_{\text{H}_2, \text{load}}$ saavutamiseni. Pärast vesiniku lisamist oodati rõhu stabiliseerumist ja adsorptsioonitasakaalu teket. Seejärel märgiti tasakaaluline rõhk üles kui laadimisrõhk, $p_{\text{H}_2, \text{load}}$. Edasi rõhu doseerimise süsteem suleti ja proovihoidja temperatuur langetati 20 K-ni, oodati tasakaalu teket ja seejärel alustati andmete kogumist. Igal temperatuuril mõõdeti keskmiselt 3,5 tundi.

Proovile langeva neutronkiirte energia oli 20 meV ja vastav instrumendi energieresolutsioon selle energiaga neutronite puhul 0,43 meV. Praktikas on igal detektoril veidi erinev neutronite tuvastamise efektiivsus. Sellise varieeruvuse korrigeerimiseks koguti andmeid õhukese seinaga vanaadiumi silindril, mis hajutab neutroneid nii elastselt kui ka isotroopselt ja millest saadakse iga detektori jaoks efektiivsuse parandustegur [39].

Tabel 4. sgC-TiC neutronhajumise mõõtmised spektromeeter MARI-ga erinevatel laadimisrõhkudel $p_{\text{H}_2, \text{load}}$ (bar) ja temperatuuridel (K).

$p_{\text{H}_2, \text{load}}$ (bar)	20 K	40 K	50 K	60 K	80 K	90 K	100 K
0,135	+	+		+	+		
0,220	+	+	+	+	+		+
1	+	+	+	+	+	+	+

2.1.2 Andmetöötlus

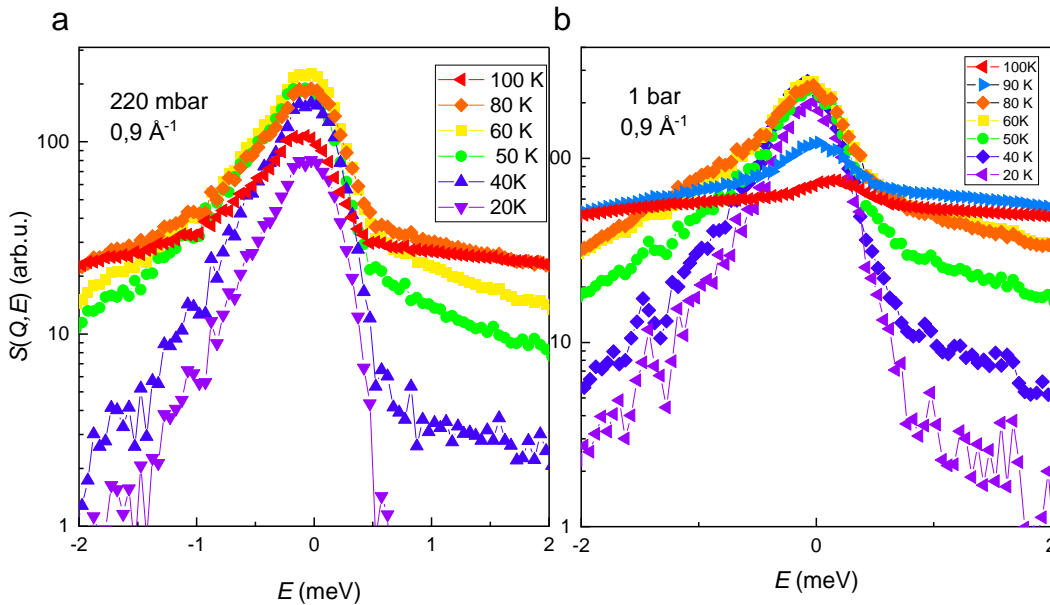
MARI detektorid katavad hajumisnurkade vahemiku 3° kuni 134° [50]. Suurte asukohatundlike detektorite kaudu kogutud andmed on vaja esmalt koondada gruppidesse (ingl k *data binning*). Selleks ja ka andmete analüüsiks kasutati analüüsi- ja visualiseerimisprogrammi Mantid (<https://www.mantidproject.org/>) [51]. Q väärtused keskmistati väärtustele $0,4 - 1,4 \text{ \AA}^{-1}$ sammuga $0,1 \text{ \AA}^{-1}$ ja energiamuudu vahemikuks -20 kuni 20 meV , sammuga $0,1 \text{ meV}$.

QENS eksperimendi käigus saadud vesiniku keskkonnas süsinikmaterjali andmetelt lahutati vaakumis olnud süsiniku neutronhajumise intensiivsus ja saadi vesiniku dünaamiline struktuurifaktor $S(Q, E)$ (Joonis 13a). Vesiniku dünaamilisi struktuurifaktoreid analüüsiti $13,5 \text{ mbar}$, 220 mbar ja 1 bar vesiniku laadimisrõhu ning temperatuuride 20 K , 40 K , 50 K , 60 K , 80 K , 90 K ja 100 K juures. Vesiniku kvaasielastset hajumist analüüsiti Q vahemikus $0,4 - 1,4 \text{ \AA}^{-1}$ sammuga $0,1 \text{ \AA}^{-1}$, mis tähendab, et kokku oli 11 erinevat Q väärtust ühe mõõtmistingimuse kohta. Kvaasielastset laienemist 20 K ja 40 K juures ei tuvastatud, sest vesinik liikus liiga aeglaselt, et olla instrumendi resolutsiooni piires detekteeritav.

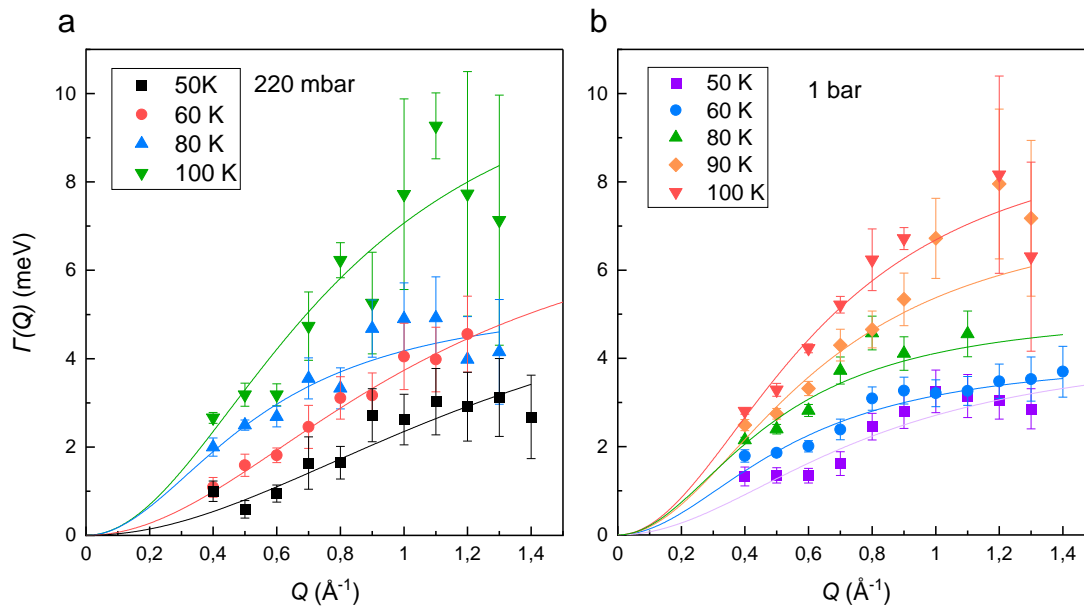
Vesiniku $S(Q, E)$ sõltuvus energiamuudust E , ehk $S(Q, E)$ vs E , jaotati eri Q väärtuste juures elastse (instrumendi resolutsioonifunktsioon) ja kvaasielastse (Lorentzi jaotus) hajumise vastavateks osadeks. Lorentzi jaotusest saadi $\Gamma(Q)$ (Joonis 9a). Edasise analüüsi ning graafikute tegemiseks kasutati programmi OriginPro 2020 (OriginLab, USA). Singwi-Sjölander mudelit (valem 9) lähendati eksperimentaalselt määratud $\Gamma(Q)$ vs Q andmetele (Joonis 14) ja selle põhjal arvutati H_2 difusiooni iseloomustavad parameetrid - difusioonikoefitsient, paigalolekuaeg ning keskmine hüppepikkus (vt Lisa 1).

2.1.3 Tulemuste analüüs

Kvaasielastse neutronhajumise katse tulemusena saadi infot vesiniku liikuvuse kohta süsiniku poorides. Joonis 13 on näha temperatuuri muutumise mõju materjalis oleva vesiniku dünaamilisele struktuurifaktorile. Temperatuuri tõustes muutub $S(Q,E)$ Lorentzi jaotus laiemaks, sest kõrgematel temperatuuridel muutub vesinik liikuvamaks. Temperatuuri tõustes 60 K juurest 100 K signaali intensiivsus väheneb, sest vesinik desorbeerub materjalist ja muutub liikuvamaks. Oluliselt kasvab ka baasijoon, kuna kiire ees paikneb vesinik, mis liigub kiiremini kui instrumendi energiaaken. Temperatuuri tõustes vesiniku difusioonikoefitsient suureneb (Joonis 14) ja paigalolekuaeg väheneb.

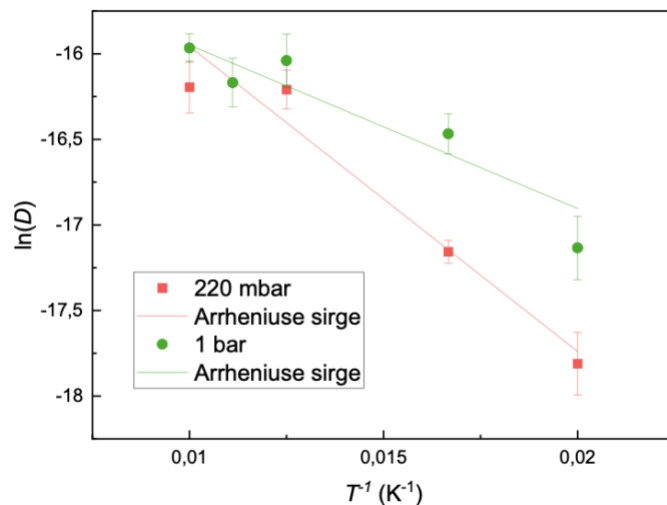


Joonis 13. Vesiniku dünaamilise struktuurifaktori $S(Q,E)$ sõltuvus energiamuudust E hajumisvektori väärtusel $Q = 0,9 \text{ \AA}^{-1}$ kuul erineval temperatuuril, rõhul 220 mbar (a) ja rõhul 1 bar seitsmel erineval temepartuuril (b).



Joonis 14. Lorentzi jaotuse täislaiuse poolel kõrgusel ehk $\Gamma(Q)$ ja Singwi-Sjölanderi mudeli lähendamisel saadud kõverad 220 mbar (a) ja 1 bar (b) puhul.

Koostades vesiniku difusioonikoefitsiendi naturaallogaritmi väärtuse sõltuvuse temperatuuri pöördväärtusest, saadi Arrheniuse-tüüpi graafik (Joonis 15). Sirge vabaliikme abil arvutatakse D_0 ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) ja sirge tõusu abil E_a (kJ mol^{-1}).



Joonis 15. Graafiku y-teljel on $\ln(D)$ ja x-teljel on T^{-1} . Saadi sirge, mille tõus on $-E_a R^{-1}$ ja vabaliige on $\ln(D_0)$.

Tõusu ja vabaliikme põhjal arvatud vesiniku difusiooniprotsessi aktivatsioonienergia 220 mbar juures on $1,48 \pm 0,26 \text{ kJ mol}^{-1}$ ning maksimaalne difusioonikoefitsient $0,79 \pm 0,16 \text{ \AA}^2 \text{ ps}^{-1}$. Kõrgemal rõhul ehk 1 bar juures saadi aktivatsioonienergiaks $3,08 \pm 0,77 \text{ kJ mol}^{-1}$ ja maksimaalseks difusioonikoefitsiendiks $6,98 \pm 3,35 \text{ \AA}^2 \text{ ps}^{-1}$.

Saadud tulemusi saab võrrelda varem kirjanduses esitatud andmetega (Tabel 5). Töös uuritud sgTiC-CDC E_a on 0,22 bar juures kõrgem kui C-Mo₂C 900 1 bar juures, sest 0,22 bar juures on H₂ kogus süsinikus madalam kui 1 bar juures ja tugevamad adsorptsioonitsentrid on täidetud, seega vesinik on ka tugevamini kinni. Võrreldes varem uuritud materjalidega on sgTiC-CDC-s adsorbeerunud vesinikul suurem aktivatsioonienergia ja materjalil on suurem pooriruumala. Aktivatsioonienergia puhul on aga töös tehtud mõõtmised suurema energiaknaga, mis detekteerib kiiremaid liikumisi ja seetõttu võib E_a olla suurem.

Tabel 5. Karbiidist sünteesitud süsinikmaterjalide vesiniku difusiooni aktivatsioonienergia (E_a), maksimaalse difusioonikoefitsient (D_0) ja vesiniku laadimisrõhk ($p_{\text{H}_2, \text{load}}$).

Materjal	E_a (kJ mol ⁻¹)	D_0 (Å ² ps ⁻¹)	$p_{\text{H}_2, \text{load}}$ (bar)
sgTiC-CDC	$1,48 \pm 0,26$	$0,79 \pm 0,16$	0,22
sgTiC-CDC	$3,08 \pm 0,77$	$6,98 \pm 3,35$	1
C-TiC 950 ^a	$1,18 \pm 0,18$	$1,1 \pm 0,3$	0,01
C-Mo ₂ C 900 ^a	$1,04 \pm 0,08$	$4,6 \pm 0,7$	0,09
C-Mo ₂ C 900 ^a	$1,67 \pm 0,09$	$21,7 \pm 3,7$	1

^a artiklist [15].

2.2 Mitteelastne neutronhajumine

2.2.1 Metoodika

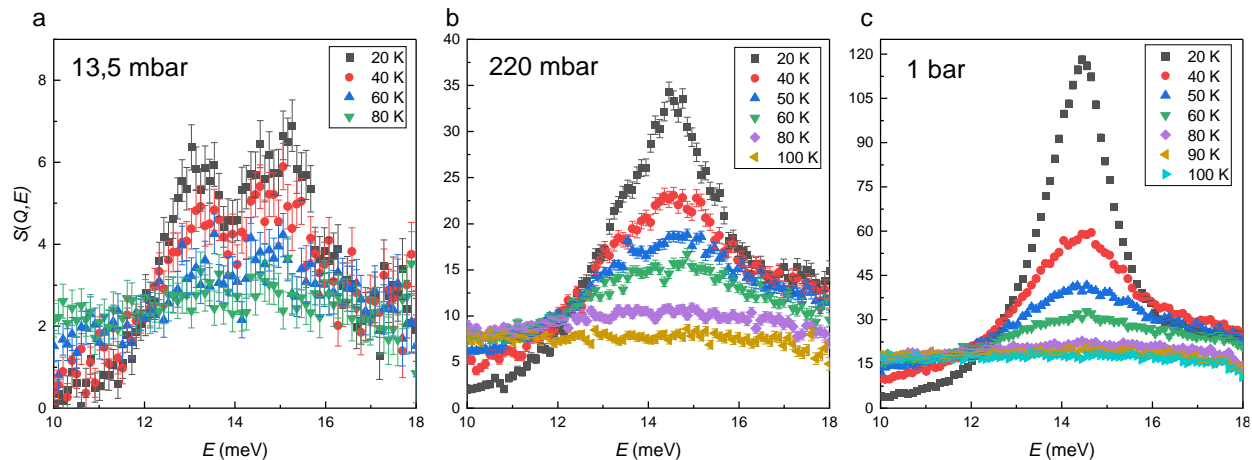
Mitteelaste hajumise puhul on võetud kõigi mõõdetud rõhkude tulemused ja maha pole lahutatud süsinikmaterjali signaali, erinevalt kvaasielastse hajumise analüüsist. Tulemusi on analüüsitud OriginPro programmiga. Energiavahemikus 10–18 meV sobitati signaali kolme või nelja piigiga. Baasijooneks määrati 10 ja 18 meV juures oleva signaali punktid. Jälgiti, et piikide maksimumid

oleksid erinevatel mõõtmistingimustel ligikaudselt sama asukohaga ja edasises analüüsis eeldati, et piikide asukoht on kõigil tingimustel sama, nagu kirjanduses leitud on [46]. Lisaks arvutati kogu signaali joonealune pindala samas energiamuudu vahemikus.

2.2.2 Analüüs ja tulemused

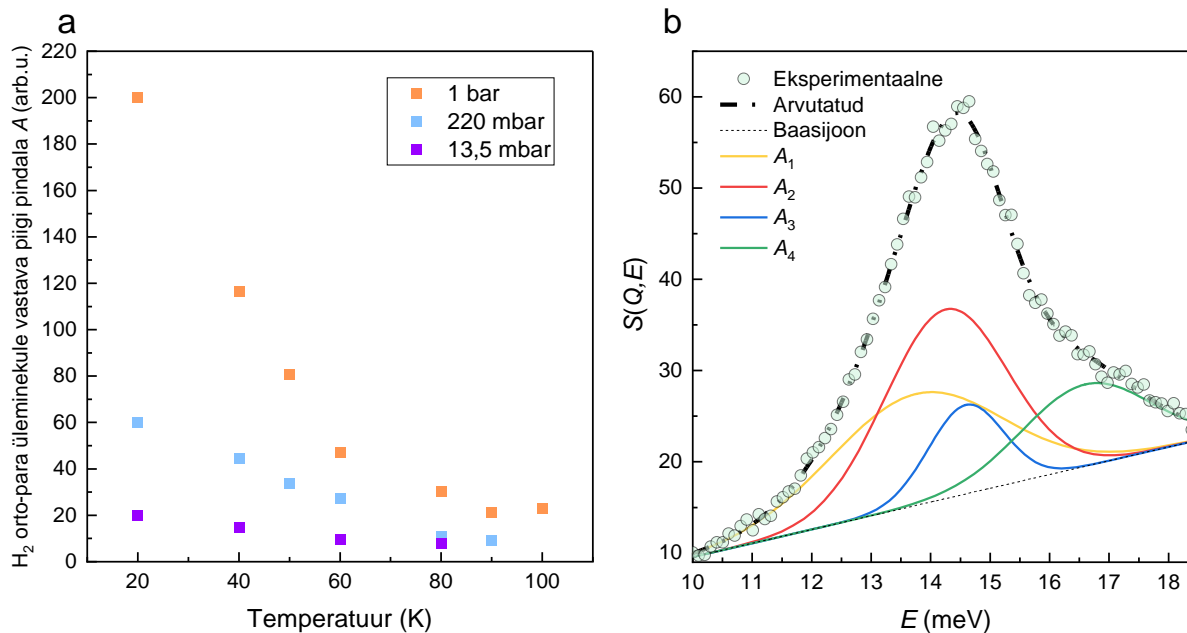
Katsetulemustes on näha 10–18 meV juures neutronhajumise signaali intensiivsuse suurenemist, mida põhjustab vesiniku parast ($J = 0$) ortosse ($J = 1$) üleminek. Üleminekule vastav energia on 2B ehk 14,7 meV. Igal temperatuuril mõõtmine kestis ligikaudu 3 h, seega eeldame tasakaalulist orto-para koostist ja gaasifaasi orto-para muutumine signaali ei anna. Orto-para signaali põhjustavad adsorbeerunud vesiniku molekulid, kus pöördliikumine on ka pärast adsorptsiooni, kuid selle olemust muudab adsorptsioonipotentsiaal. Nõrga isotroopse potentsiaali korral käitub adsorbeeritud H_2 jätkuvalt vaba rootorina. Kui potentsiaal on anisotroopne, on pöörlemissümmeetria häiritud. Kui adsorptsioonipotentsiaali anisotroopia on väike, on efektiliselt pöörlemistaseme väike nihe ja H_2 käitub peaaegu vaba rootorina. Suure anisotroopse potentsiaali korral toimub kõdumine H_2 molekuli $J = 1$ tasemel ja signaal lahkneb kaheks. [29]

Katses näeme, et madala rõhul (13,5 mbar) on interaktsioon anisotroopne ja piik koosneb selgelt rohkem kui ühest komponendist (Joonis 16a). Seda takistatud pöördliikumist täheldatakse sageli H_2 puhul, mis on adsorbeeritud mikropoorsetes materjalides, mille pooride suurus on molekuli läbimõõdu lähedal. Vesiniku koguse suurenedes käituvad H_2 molekulid peaaegu vaba rootorina, mis tähendab madalamat anisotroopset interaktsiooni ja signaal ei lahkne visuaalselt mitmeks komponendiks. [52] Antud katse puhul täheldati seda laadimisrõhu 220 mbar ja 1 bar puhul (Joonis 16b ja 16c). Temperatuuri tõustes piikide kogumiku pindala väheneb, kuna vesinik desorbeerub süsinikult ja ei ole enam poorides tugevalt kinni (Joonis 17a).



Joonis 16. Orto-para signaali kuju muutumine erinevatel temperatuuridel ja kolmel erineval rõhul.

Kõrgeimal laadimisrõhul (1 bar) kõigi temperatuuride on orto-para piirkonna piikide kogumikku sobitatud kolme või nelja Gaussi funktsiooniga (Joonis 17b) ja tulemused on Tabel 7. Piigid on tähistatud järjekorras A_1 , A_2 , A_3 , A_4 , millele vastavad ligikaudsed piikide maksimumid 13,7, 14,2, 14,6 ja 16,2 meV juures. Piikide pindalade rõhusõltuvuse näide on toodud lisas.



Joonis 17. Orto-para signaali pindala muutus temperatuuri ja rõhu muutudes (a), 1 bar ja 40 K juures intensiivsuse tõusu sobitamine 4 piigiga.

Temperatuuri tõustes üle rõhu esimese ja viimase piigi pindala ehk A_1 ja A_4 vähenevad, sest vesinik ei ole enam tugevalt poorides kinni, mistõttu on ka vähem vesinikku, millelt neutronid saavad hajuda (Tabel 7). Teise piigi pindala A_2 näitab süsinikmaterjalil adsorbeerunud vesiniku monokihi

olemasolu [46]. Temperatuuridel 50 – 80 K teist piiki ei täheldatud, sest vesinik oli juba desorbeerunud. Samas 20 – 40 K juures oli A_2 piik olemas, mis näitab, et nendel tingimustel oli süsiniku pinnal H_2 monokiht olemas. Näiteks 40 K juures kõige madalama laadimirõhul A_2 piiki ei olnud, mis näitab, et 13,5 mbar ja 40 K juures ei olnud süsinikmaterjali pind monokihiga veel täitunud (Lisa 2). Piik pindalaga A_3 näitab rotatsiooniliselt liikuva ehk vabalt pöörleva vesiniku olemasolu [46]. See komponent on olemas kõikide temperatuuride juures, kuid nende tulemuste põhjal ei paista temperatuurisõltuvust olevat. Temperatuurisõltuvuse puudumist/olemasolu on plaanis tulevikus kontrollida.

Tabel 6. Kõrgeimal laadimirõhul (1 bar) kõigil temperatuuridel orto-para ülemineku nelja piigi pindalad A_{1-4}

	Temperatuur (K)	A_1	A_2	A_3	A_4
1 bar	20	64,61	105,96	5,8	25,26
	40	44,15	53,27	15,35	24,21
	50	33,87	–	31,54	17,69
	60	25,69	–	8,66	13,11
	80	20,61	–	2,89	7,96

Tulemuste ja varasema kirjanduse põhjal [14], [29], [46], [52] saab öelda, et vesiniku molekulid, mis olid lõksustunud ultramikopooridesse ($<7 \text{ \AA}$) on temperatuuril alla 20 K liikumatud (instrumendi resolutsiooni arvestades). Liikuvus suurenes tunduvalt koos temperatuuri kasvuga. See vihjab sellele, et temperatuuri 20 K oli vesinik veel ligilähedaselt tahke ja alles peale temperatuuri tõstmist üle 20 K, hakkas liikumine. Vesiniku tavaoleku sulamistemperatuur on 13,9 K.

Kokkuvõte

Uuritavaks süsinikmaterjaliks oli sool-geel meetodil sünteesitud karbiidist kloreerimise teel saadud süsinik, mis pakub võimalust uurida H₂ lõksustumist erineva suuruse ja kujuga poorides, et paremini mõista H₂ ja erineva struktuuriga adsorbentide vahelisi koostoimeid. Gaasiadsorptsiooni analüüsi käigus määrati sünteesitud sgTiC-CDC eripind, pooriruumala ja poorijaotus. Arvutamiseks kasutati korraga N₂ ja CO₂ mittelokaalse tihedusfunktsionaali teooria mudeleid heterogeense pinna korral (2D-NLDFT-HS).

Vesiniku liikuvuse kohta teada saamiseks viidi läbi neutronhajumise katse temperatuurivahemikus 20–100 K ja rõhkudel 13,5 mbar, 220 mbar ja 1 bar. Analüüsiti kvaasi- ja mitteelastset neutronhajumist (QENS ja INS). QENS tulemuste põhjal arvutati Singwi-Sjölander'i hüppe difusiooni mudelit kasutades vesiniku difusioonikoefitsiendid (D) ja Arrheniuse võrrandit kasutades vesiniku difusiooniprotsessi iseloomustavad parameetrid – aktivatsioonienergia (E_a) ja maksimaalne difusioonikoefitsient (D_0). INS tulemuste põhjal sai arvutada orto-para üleminekule vastavad piikide üldpindala, kui ka piikide kogumike pindala.

QENS mõõtmise tulemustest on näha, et mida suurem on temperatuur, seda suurem on vesiniku difusioonikoefitsient, st vesinik muutub temperatuuri suurenedes liikuvamaks. Temperatuuri tõustes 60 K juurest 100 K signaali intensiivsus väheneb, sest vesinik desorbeerub materjalist. Kasvab ka baasijoon, kuna kiire ees paikneb desorbeerunud vesinik, mis liigub kiiremini kui instrumendi energiaaken.

INS tulemuste põhjal on samuti näha, et temperatuuri tõustes piikide üldpindala väheneb, kuna vesinik desorbeerub süsinikult ja ei ole enam poorides kinni. Orto-para piigi kuju sõltub palju laadimisrõhust. Mida madalam oli rõhk, seda ebasümmeetrilisem oli orto-para ülemineku kuju, sest takistatud oli H₂ pöördliikumine ehk vesinik oli adsorbeerunud mikropoorides, mille pooride suurus on molekuli läbimõõdu lähedal. Mida kõrgem oli rõhk, seda sümmeetrilisem oli orto-para ülemineku kuju, sest adsorptsiooni anisotroopne interaktsiooni oli madalam. Seega H₂ molekulid käituvad peaaegu vaba rootorina. Märgata oli liikuvuse olulist suurenemist peale temperatuuri tõusmist üle 20 K. Sellest võib järeldada, et temperatuuril 20 K oli vesinik veel ligilähedaselt tahke ja alles peale temperatuuri tõstmist üle 20 K, hakkas liikumine, kuigi vesiniku tavaoleku sulamistemperatuur on 13,9 K.

Kasutatud kirjandus

- [1] Statistikaameti andmebaas (2022). Vaadatud 20.05.2022 https://andmed.stat.ee/et/stat/keskkond__keskonna-arvepidamine__ehuemissioonide-arvepidamine/KK31.
- [2] R. Moradi ja K. M. Groth, „Hydrogen storage and delivery: Review of the state of the art technologies and risk and reliability analysis“, *International Journal of Hydrogen Energy*, kd 44, nr 23, lk 12254–12269, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.041>.
- [3] M. Hirscher, A. Züttel, A. Borgschulte, ja L. Schlapbach, „Handbook of hydrogen storage“, *Ceramic Transactions*, kd 202, 2009.
- [4] M. Pohl, H. Kurig, I. Tallo, A. Jänes, ja E. Lust, „Novel sol-gel synthesis route of carbide-derived carbon composites for very high power density supercapacitors“, *Chemical Engineering Journal*, kd 320, lk 576–587, juuli 2017, doi: [10.1016/j.cej.2017.03.081](https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.081).
- [5] A. Scipioni, A. Manzardo, ja J. Ren, *Hydrogen economy: Supply chain, life cycle analysis and energy transition for sustainability*. Academic Press, 2017.
- [6] J. Ren, N. M. Musyoka, H. W. Langmi, M. Mathe, ja S. Liao, „Current research trends and perspectives on materials-based hydrogen storage solutions: A critical review“, *International Journal of Hydrogen Energy*, kd 42, nr 1, lk 289–311, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.11.195>.
- [7] Engineering ToolBox (2022). Vaadatud 23.05.2022 https://www.engineeringtoolbox.com/fuels-higher-calorific-values-d_169.html, 2003.
- [8] R. B. Gupta, *Hydrogen fuel: production, transport, and storage*. CRC press, 2008.
- [9] Y. Xia, Z. Yang, ja Y. Zhu, „Porous carbon-based materials for hydrogen storage: advancement and challenges“, *Journal of Materials Chemistry A*, kd 1, nr 33, lk 9365–9381, 2013.
- [10] W. I. David, „Effective hydrogen storage: a strategic chemistry challenge“, *Faraday Discussions*, kd 151, lk 399–414, 2011.
- [11] A. I. Skoulidas ja D. S. Sholl, „Self-Diffusion and Transport Diffusion of Light Gases in Metal-Organic Framework Materials Assessed Using Molecular Dynamics Simulations“, *J. Phys. Chem. B*, kd 109, nr 33, lk 15760–15768, aug 2005, doi: [10.1021/jp051771y](https://doi.org/10.1021/jp051771y).
- [12] A. Jänes, T. Thomberg, H. Kurig, ja E. Lust, „Nanoscale fine-tuning of porosity of carbide-derived carbon prepared from molybdenum carbide“, *Carbon*, kd 47, nr 1, lk 23–29, 2009.
- [13] C. I. Contescu, D. Saha, N. C. Gallego, E. Mamontov, A. I. Kolesnikov, ja V. V. Bhat, „Restricted dynamics of molecular hydrogen confined in activated carbon nanopores“, *Carbon*, kd 50, nr 3, lk 1071–1082, 2012, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.10.016>.
- [14] R. Härmas *et al.*, „Transport properties of H₂ confined in carbide-derived carbons with different pore shapes and sizes“, *Carbon*, kd 155, lk 122–128, dets 2019, doi: [10.1016/j.carbon.2019.08.041](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.08.041).
- [15] E. Masika ja R. Mokaya, „Hydrogen Storage in High Surface Area Carbons with Identical Surface Areas but Different Pore Sizes: Direct Demonstration of the Effects of Pore Size“, *J. Phys. Chem. C*, kd 116, nr 49, lk 25734–25740, dets 2012, doi: [10.1021/jp3100365](https://doi.org/10.1021/jp3100365).
- [16] G. Petitpas, P. Bénard, L. E. Klebanoff, J. Xiao, ja S. Aceves, „A comparative analysis of the cryo-compression and cryo-adsorption hydrogen storage methods“, *International Journal of Hydrogen Energy*, kd 39, nr 20, lk 10564–10584, juuli 2014, doi: [10.1016/j.ijhydene.2014.04.200](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.04.200).

- [17] H. Wang, Q. Gao, ja J. Hu, „High hydrogen storage capacity of porous carbons prepared by using activated carbon“, *Journal of the American Chemical Society*, kd 131, nr 20, lk 7016–7022, 2009.
- [18] S. J. Yang, H. Jung, T. Kim, ja C. R. Park, „Recent advances in hydrogen storage technologies based on nanoporous carbon materials“, *Progress in Natural Science: Materials International*, kd 22, nr 6, lk 631–638, dets 2012, doi: 10.1016/j.pnsc.2012.11.006.
- [19] V. Presser, M. Heon, ja Y. Gogotsi, „Carbide-derived carbons—from porous networks to nanotubes and graphene“, *Advanced Functional Materials*, kd 21, nr 5, lk 810–833, 2011.
- [20] P. W. Atkins ja J. De Paula, „Physical chemistry“. Oxford university press, Oxford UK, 1998.
- [21] P. Tenjes, "Mikromaailma füüsika loengukonspekt, aatomi ehitus“.
- [22] J. Schwinger ja E. Teller, „The scattering of neutrons by ortho-and parahydrogen“, *Physical Review*, kd 52, nr 4, lk 286, 1937.
- [23] N. J. Turro *et al.*, „Demonstration of a chemical transformation inside a fullerene. The reversible conversion of the allotropes of H₂@ C₆₀“, *Journal of the American Chemical Society*, kd 130, nr 32, lk 10506–10507, 2008.
- [24] K. Fukutani ja T. Sugimoto, „Physisorption and ortho–para conversion of molecular hydrogen on solid surfaces“, *Progress in surface science*, kd 88, nr 4, lk 279–348, 2013.
- [25] E. Tzimas, C. Filiou, S. Peteves, ja J. Veyret, „Hydrogen storage: state-of-the-art and future perspective“, *EU Commission, JRC Petten, EUR 20995EN*, 2003.
- [26] K. Tamura, „Determination of ortho- / para- hydrogen ratio using Raman spectroscopy – Application to fuel cells“.
- [27] P. Egelstaff, B. Haywood, ja F. Webb, „Molecular motions in liquid and solid hydrogen and deuterium“, *Proceedings of the Physical Society (1958-1967)*, kd 90, nr 3, lk 681, 1967.
- [28] J. Bahadur *et al.*, „Properties of immobile hydrogen confined in microporous carbon“, *Carbon*, kd 117, lk 383–392, juuni 2017, doi: 10.1016/j.carbon.2017.03.007.
- [29] J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin, ja K. S. Sing, *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications*. Academic press, 2013.
- [30] M. Thommes *et al.*, „Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)“, *Pure and applied chemistry*, kd 87, nr 9–10, lk 1051–1069, 2015.
- [31] „P.A. Webb, C. Orr, R.W. Camp, J.P. Olivier, Y.S. Yunes, *Analytical Methods in Fine Particle Technology*, 1st edition, Micromeritics Instrument“.
- [32] M. Rahman, M. Muttakin, A. Pal, A. Z. Shafiullah, B. B. Saha, ja others, „A statistical approach to determine optimal models for IUPAC-classified adsorption isotherms“, *Energies*, kd 12, nr 23, lk 4565, 2019.
- [33] J. Jagiello ja M. Thommes, „Comparison of DFT characterization methods based on N₂, Ar, CO₂, and H₂ adsorption applied to carbons with various pore size distributions“, *Carbon*, kd 42, nr 7, lk 1227–1232, jaan 2004, doi: 10.1016/j.carbon.2004.01.022.
- [34] S. Brunauer, P. H. Emmett, ja E. Teller, „Adsorption of gases in multimolecular layers“, *J Am Chem Soc*, kd 60, nr 2, lk 309–319, veebr 1938, doi: 10.1021/ja01269a023.
- [35] J. Jagiello, C. Ania, J. B. Parra, ja C. Cook, „Dual gas analysis of microporous carbons using 2D-NLDFT heterogeneous surface model and combined adsorption data of N₂ and CO₂“, *Carbon*, kd 91, lk 330–337, sept 2015, doi: 10.1016/j.carbon.2015.05.004.
- [36] P. I. Ravikovitch, A. Vishnyakov, R. Russo, ja A. V. Neimark, „Unified approach to pore size characterization of microporous carbonaceous materials from N₂, Ar, and CO₂ adsorption

- isotherms“, *Langmuir*, kd 16, nr 5, lk 2311–2320, 2000.
- [37] J. L. Atwood, *Comprehensive supramolecular chemistry II*. Elsevier, 2017.
- [38] M. T. F. Telling, *A Practical Guide to Quasi-elastic Neutron Scattering*. 2020.
- [39] R. Pynn, „Neutron Scattering - a Primer“, *Los Alamos Science*, kd 19, lk 33, 1990.
- [40] Neutron scattering lengths and cross sections (2022). Vaadatud 20.05.2022.
<https://www.ncnr.nist.gov/resources/n-lengths/>
- [41] R. Mukhopadhyay ja S. Mitra, „Molecular diffusion and confinement effect: Neutron scattering study“, 2006.
- [42] J. P. Embs, F. Juranyi, ja R. Hempelmann, „Introduction to quasielastic neutron scattering“, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, kd 224, nr 1–2, lk 5–32, 2010.
- [43] P. C. H. Mitchell, *Vibrational spectroscopy with neutrons: with applications in chemistry, biology, materials science and catalysis*, kd 3. World Scientific, 2005.
- [44] F. Fernandez-Alonso, F. J. Bermejo, C. Cabrillo, R. O. Loutfy, V. Leon, ja M.-L. Saboungi, „Nature of the bound states of molecular hydrogen in carbon nanohorns“, *Physical review letters*, kd 98, nr 21, lk 215503, 2007.
- [45] P. Georgiev *et al.*, „In situ inelastic neutron scattering studies of the rotational and translational dynamics of molecular hydrogen adsorbed in single-wall carbon nanotubes (SWNTs)“, *Carbon*, kd 43, nr 5, lk 895–906, 2005.
- [46] Quantum rotation of hydrogen in single-wall carbon nanotubes. Vaadatud 20.05.2022
<https://www.ncnr.nist.gov/staff/taner/nanotube/dynamics.html>.
- [47] P. Georgiev *et al.*, „Hydrogen site occupancies in single-walled carbon nanotubes studied by inelastic neutron scattering“, *Journal of Physics: Condensed Matter*, kd 16, nr 8, lk L73, 2004.
- [48] J. Jagiello ja J. P. Olivier, „Carbon slit pore model incorporating surface energetical heterogeneity and geometrical corrugation“, *Adsorption*, kd 19, nr 2, lk 777–783, 2013.
- [49] ISIS MARI. Vaadatud 01.05.2022 <https://www.isis.stfc.ac.uk/Pages/mari.aspx>.
- [50] O. Arnold *et al.*, „Mantid—Data analysis and visualization package for neutron scattering and μ SR experiments“, *Nuclear instruments and methods in physics research section a: accelerators, spectrometers, detectors and associated equipment*, kd 764, lk 156–166, 2014.
- [51] P. Georgiev, D. Ross, P. Albers, ja A. Ramirez-Cuesta, „The rotational and translational dynamics of molecular hydrogen phisorbed in activated carbon: a direct probe of microporosity and hydrogen storage performance“, *Carbon*, kd 44, nr 13, lk 2724–2738, 2006.
- dme

The quasi and inelastic neutron scattering study of H₂ adsorbed in porous carbon material

The porous structure of TiC derived carbon (synthesized by the sol-gel method) was investigated, which provides an opportunity to study H₂ trapping in pores of different sizes and shapes to understand better the interactions between H₂ and adsorbents with different structures. The specific surface area, pore volume and pore size distribution of the synthesized sgTiC-CDC were calculated during gas adsorption analysis. Non-local density functional theory models of N₂ and CO₂ for a heterogeneous surface (2D-NLDFT-HS) were used for the calculation.

A neutron scattering experiment was conducted at temperatures between 20 and 100 K and pressures of 13.5 mbar, 220 mbar and 1 bar. Quasi- and inelastic neutron scattering (QENS and INS) were analyzed. Based on the QENS results, the hydrogen diffusion coefficients (D) were calculated using the Singwi-Sjölander jump diffusion model and the parameters characterizing the hydrogen diffusion process - activation energy (E_a) and maximum diffusion coefficient (D_0) - were calculated using the Arrhenius equation. Based on the INS results, the total area of the peaks corresponding to the ortho-para conversion and the area of the peak collections were calculated.

The results of the QENS measurements show that the diffusion coefficients of hydrogen increased with temperature. As the temperature rises from 60 K to 100 K, the signal intensity decreases as hydrogen is desorbed from the material. The baseline also increases as the desorbed hydrogen is in front of the beam, and hydrogen moves faster than the instrument's energy window.

The results of the INS measurements show that the total area of the peaks decreases as the temperature increases. The shape of the ortho-para peak depends a lot on the loading pressure. At low pressure (13.5 mbar), the shape of the para-ortho conversion was asymmetric because the inverse movement of H₂ was impeded, i.e. hydrogen was adsorbed in micropores with a pore size close to the molecular diameter. At higher loading pressure, the shape of the para-ortho transition was more symmetrical because the anisotropic interaction of adsorption was lower. Thus, the H₂ molecules act as an almost free rotor. A significant increase in mobility was observed after the temperature rose above 20 K. It can be concluded that at 20 K the hydrogen was still solid and

after the temperature rose above 20 K, hydrogen became more mobile, although the melting point of hydrogen is 13.9 K.

Lisad

Lisa 1.

Tabel 7. TiC-st 950 °C juures sool-geel meetodil sünteesitud süsiniku Singwi-Sjölanderi mudeli lähendamisel erinevate rõhkude ja temperatuuride korral saadud H₂ difusioonikoefitsiendid D (Å²·ps⁻¹), paigalolekuajad τ (ps) ning keskmine hüppepikkused l (Å).

220 mbar					
	50 K	60 K	80 K	90 K	100 K
D (Å ² ·ps ⁻¹)	1,84 ± 0,34	3,54 ± 0,24	9,13 ± 1,04	-	9,27 ± 1,40
τ (ps)	0,31 ± 0,12	0,25 ± 0,03	0,37 ± 0,04	-	0,18 ± 0,04
l (Å)	0,57 ± 0,31	0,90 ± 0,17	3,37 ± 0,71	-	1,62 ± 0,61
1 bar					
	50 K	60 K	80 K	90 K	100 K
D (Å ² ·ps ⁻¹)	3,62 ± 0,67	7,05 ± 0,82	10,82 ± 1,68	9,51 ± 1,34	11,64 ± 0,97
τ (ps)	0,46 ± 0,08	0,49 ± 0,04	0,39 ± 0,06	0,27 ± 0,05	0,21 ± 0,02
l (Å)	1,67 ± 0,58	3,47 ± 0,66	4,26 ± 1,23	2,54 ± 0,77	2,48 ± 0,45

Lisa 2.

Tabel 8. Kõikidel laadimisrõhkudel temperatuuril 40 K orto-para ülemineku nelja piigi pindalad A_{1-4}

40 K	$p_{\text{H}_2, \text{load}}$ (bar)	A_1	A_2	A_3	A_4
	1	44,15	53,27	15,35	24,21
	0,220	21,14	7,16	5,53	10,54
	0,135	4,38		2,35	2,25

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Airiin Liisbet Strandson

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose „Adsorbeerunud vesiniku liikumise uurimine poorses süsinikus kvaasi- ja mitteelastse neutronhajumise meetoditega”, mille juhendajad on Miriam Koppel, Riinu Härmas, 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 4.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, alates **27.05.2024** kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
3. Olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
4. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

Airiin Liisbet Strandson
27.05.2022