

TARTU ÜLIKOOL  
LOODUS- JA TEHNOLOOGIATEADUSKOND  
KEEMIA INSTITUUT

Rasmus Palm

**KARBIIDSET PÄRITOLU SÜSINIKMATERJALIDE POORI  
OMADUSTE MÕJU UURIMINE METAANI SORPTSIOONILE**

Magistritöö

Juhendajad: Ph.D Heisi Kurig

MSc Indrek Tallo

Tartu 2014

## Sisukord

1. Sissejuhatus.....	3
2. Kirjandusülevaade.....	5
2.1. Poorsed materjalid .....	5
2.1.1. Aktiveeritud söed ja nende valmistamine .....	5
2.1.2. Karbiidset päritolu süsinik ja selle valmistamine.....	5
2.2. Gaasi sorptsioon .....	7
2.2.1. Gaasi olekuvõrrandid .....	8
2.2.2. Adsorptsiooniteooriad .....	9
2.2.2.1. Langmuiri isoterm .....	9
2.2.2.2. Brunauer-Emmett-Telleri teooria .....	10
2.2.2.3. <i>t</i> -graafiku meetod.....	11
2.2.2.4. Tihedusfunktsionaali teooria .....	11
2.2.3. Gaasi sorptsiooni termodünaamika .....	12
2.3. Raman spektroskoopia.....	13
3. Eksperimentaalne osa.....	15
3.1. Süsinikmaterjalide süntees .....	15
3.2. Süsinikmaterjalide karakteriseerimine .....	15
3.2.1. N <sub>2</sub> ja CO <sub>2</sub> adsorptsioon .....	15
3.2.2. Raman spektroskoopia .....	15
3.3. CH <sub>4</sub> sorptsioon.....	16
4. Katsetulemused .....	18
4.1. Süsinikmaterjalide karakteriseerimine .....	18
4.1.1. N <sub>2</sub> ja CO <sub>2</sub> adsorptsioon CDC-del .....	18
4.1.2. Raman spektroskoopia andmed.....	18
4.2. CH <sub>4</sub> adsorptsioon.....	19
Kokkuvõte .....	22
Kasutatud kirjandus.....	23
Summary .....	27
Tänuõnad .....	28
Lisad .....	29

## 1. Sissejuhatus

Euroopa Komisjon, Ameerika Ühendriigid ja teised riigid on võtnud eesmärgiks vähendada kasvuhoonegaaside eraldumist energia tarbimisel ja minna üle nn. „rohelisele energiale“ ehk taastuvatest energiaallikatest (näiteks tuul, päike, tõusu-mööna tsüklid, lainetus meredes ja ookeanides ja biogaas) saadavale energiale [1-3]. Üleminek „rohelisele energiale“ toob endaga kaasa mitmete metaanirikaste gaaside kasutamise energiaallikatena. Näiteks kasutatakse Ameerika Ühendriikides maagaasi (metaan (55–98%), propaan (0,05-12%), etaan (0,1-20%), süsinikdioksiidi (0,2-30%) jt.) üleminekukütusena fossiilsetelt kütustelt „rohelistele kütustele“, et liikuda vähem kasvuhoonegaase eraldavate süsteemide poole. Üle maailma kogutakse erinevatest jäätmetest toodetud biogaasi (metaan (50-75%), süsinikdioksiid (25-45%) ning vesiniku, hapniku, lämmastiku, veeauru, ammoniaagi ja vesiniksulfiidi jäägid) fossiilset päritolu alkaanide asemel kasutamiseks [4]. Nimetatud gaaside energeetilise väärtuse määrab põhiliselt neis sisalduv metaani hulk.

Metaan on perspektiivikas alternatiiv fossiilset päritolu kõrgematel alkaanidel baseeruvatele kütustele tänu madalale CO<sub>2</sub> emissioonile ja kõrgele energiaks muundumise kasutegurile (55-65%) kütuseelemendi kütusena [5]. Lisaks sellele on metaani võimalik toota biogaasijaamas, kütuseelemendis või elektrolüüseris, kasutades ära elektri ülejääki madala elektrienergia tarbimise perioodil [6,7].

Metaani negatiivseks omaduseks on väike energiatihedus ruumalaühiku kohta standardtingimustel (273,15 K ja 100 kPa). Metaani energiatihedust ruumalaühiku kohta saab tõsta gaasi kokkusurudes, veeldades, või adsorbeerides poorsele või õhukesekihilisele kandjamaterjalile.

Metaani kokkusurumisel toatemperatuuril tuleb rakendada kõrget rõhku (20 kuni 25 MPa), mis toob kaasa energia kulused ja mõningaid ohutusriske metaani kasutamisel ja transportimisel.

Veeldamisel jahutatakse metaan -161°C-ni ning hoiustatakse 1 atm juures. Metaani veeldamise protsess on energiakulukas ja veeldatud metaani soojenedes võib konteinerite käitlemine muutuda ohtlikuks, kuna toimub rõhu kasvamine konteineris.

Ka erinevaid adsorbente kasutades on võimalik suurendada metaani energiatihedust ruumalaühiku kohta. Võrreldes metaani kokkusurumisega saavutatakse märgatav energiatiheduse kasv oluliselt madalamatel rõhkudel (2 kuni 4 MPa) vähendades nõnda kõrgetel rõhkudel salvestatud gaasiga seotud ohuriske. Samuti toimub metaani adsorptsioon

adsorbentidele juba oluliselt kõrgematel temperatuuridel kui metaani veeldamine, sest antud töös esitatud katseandmete kohaselt on süsinikmaterjalis võimalik salvestada temperatuuril  $-80^{\circ}\text{C}$  juba 0,16 g metaani grammi adsorbendi kohta, vähendades metaani salvestamiseks kulutatud energia hulka [8]. Adsorbeerunud gaasi hulk sõltub kasutatavast adsorbendist, sest adsorbendi eripind, materjalide pooride suurus ja pinnastruktuur (karedus, pooride kuju) määravad aktiivtsentrite hulga ning adsorbeeruva gaasi ja adsorbendi pinna vaheliste vastasmõjude tugevuse [9-15].

Käesolevas töös uuritakse süsiniku pooride suuruse mõju erinevate gaaside adsorptsioonile. Pooride suuruse mõju uurimiseks metaani adsorptsioonile valiti kolm erinevate omadustega (pooi suurus, eripind) karbiidset päritolu süsinikku (ingl. k – *carbide-derived carbon*, CDC) – titaankarbiidist kõrgtemperatuurisel ( $950^{\circ}\text{C}$ ) kloreerimisel sünteesitud C(TiC) 950, molübdeenkarbiidist kõrgtemperatuurisel ( $1000^{\circ}\text{C}$ ) kloreerimisel sünteesitud C(Mo<sub>2</sub>C) 1000 ja titaankarbiidist kõrgtemperatuurisel sünteesil ( $1100^{\circ}\text{C}$ ) vesinikkloriidiga töötlemisel sünteesitud C(TiC) 1100 HCl. CDC-d on suure eripinna, kitsa poorijaotusega ning laia poorisuuruse valikuga materjalid, mistõttu sobivad CDC-d ideaalselt mudelmaterjalideks kirjeldamiseks süsiniku struktuuri ja poorisuuruse mõju erinevatele metaani adsorptsiooniprotsessidele [16-18].

Validud CDC pooride suuruse ja materjali morfoloogia karakteriseerimiseks viidi läbi lämmastiku ja süsihappegaasi adsorptsiooni ning Raman spektromeetria mõõtmised ja analüüs. Lämmastiku ja süsihappegaasi adsorptsioonil määrati CDC-e poorijaotus ning eripind, Raman spektromeetria uuriti CDC-e struktuurilist korrapära.

Metaani adsorptsiooni mõõtmised CDC-l viidi läbi erinevatel rõhkudel ja temperatuuridel. Metaani eksperimentaalseid adsorptsiooniisoterme modelleeriti modifitseeritud Langmuiri isotermiga, et leida adsorptsiooni kirjeldavad parameetrid nagu tasakaalukoefitsient jt. Langmuiri isotermiga modelleerimisest saadud tasakaalukoefitsientidest leiti van't Hoffi ja Clausius-Clapeyroni võrrandit kasutades adsorptsioonientalpia ja –entroopia. Käesolevas töös võrreldakse metaani adsorptsioonist saadud tulemusi uuritavate süsinikmaterjalide pooride suuruse ja morfoloogiaga, et mõista paremini süsiniku ja metaani vahelisi interaktsioone mõjutavaid parameetreid ja võimaldada süsinikmaterjalide pooride suuruse ja pinna morfoloogia optimeerimist energeetiliselt efektiivseks metaani salvestamiseks.

## 2. Kirjandusülevaade

### 2.1. Poorsed materjalid

Materjalides esinevaid poore jaotatakse IUPAC-i (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) definitsiooni järgi mikropoorideks (poori laius 0,3 kuni 2 nm), mesopoorideks (poori laius 2 kuni 50 nm) ja makropoorideks (pooride laius üle 50 nm) [19].

Membranide, pinnakatete, sensorite, katalüsaatorite ja muude seadmete tööpõhimõtte ning efektiivsus sõltub poorsusest. Rakendades erinevaid sünteesimeetodeid on võimalik saada nii amorfse kui ka korrapärase struktuuriga mikro- ja mesopoorseid materjale, näiteks amorfne ränidioksiid, alumiiniumoksiid, aktiveeritud süsi, mikropoorne tseoliit ja teised materjalid. Poorseid materjale rakendatakse ühel või teisel põhjusel optikas, elektroonikas, reostuse leevendamisel ja likvideerimisel, puhastuses, bioloogias ja mujal. [20].

#### 2.1.1. Aktiveeritud söed ja nende valmistamine

Amorfse struktuuriga aktiveeritud süsi on laialdaselt kasutatud ja uuritud materjal. Suurima osakaalu aktiveeritud söe lähtematerjalist moodustab lignotselluloos, lisaks pähkli koored, ligniit, kivisüsi, pigi ja teised materjalid. Aktiveeritud söele on iseloomulik suur eripind, väikesed poorid ning pindmiste funktsionaalgruppide olemasolu. Need omadused sõltuvad sünteesitingimustest ja lähtematerjalist [20]. Amorfne mikropoorne struktuur tagab aktiveeritud söel suure eripinna (teoreetiliselt kuni 3000 m<sup>2</sup>/g) [21].

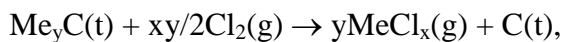
Poorsete süsinike valmistamiseks on palju meetodeid, näiteks pürolüüs, keemiline- ja füüsikaline aursadestus jpt. Söe aktiveerimise meetodid liigituvad füüsikalisteks ja keemilisteks. Füüsikalisel aktiveerimisel karboniseeritakse inertgaasi (tavaliselt argoon või lämmastik) atmosfääris ning aktiveeritakse oksüdeerivas keskkonnas, näiteks süsihappegaasi või veeauru juuresolekul. Mõlemad etapid viiakse läbi kõrgetel temperatuuridel (800 kuni 1000°C). Keemilisel aktiveerimisel toimub lähteaine kontrollitud oksüdeerimine (näiteks reaktsioon väävelhappe, fosforhappe või tsinkkloriidiga) temperatuurivahemikus 400-1000°C, seejärel pestakse oksüdeeriv aine saadud süsinikmaterjalist välja [20].

#### 2.1.2. Karbiidset päritolu süsinik ja selle valmistamine

Karbiidset päritolu süsinikke (ingl. k – *carbide-derived carbon*, CDC) saadakse valdavalt metallide ja mõningate mittemetallide (Me) eemaldamisel vastava karbiidi (MeC) struktuurist halogeenimisel, termilisel- või hüdrotermilisel töötlusel. Lisaks amorfsele süsinikule on võimalik saada osaliselt või täielikult grafitiseerunud süsinikku süsinik-

nanotorusid, fullereenide laadseid struktuure, süsinik-sibulaid ja nanokristallilist teemantit. Sünteesitingimuste ja lähtekarbiidi valikuga on CDC korral kontrollitavad nii keskmine poori suurus kui ka grafitiseeritusaste. CDC-d on keemiliselt ja elektrokeemiliselt stabiilsed, kitsa poorijaotusega ning sisaldavad vähe funktsionaalgruppe võrreldes tavaliste aktiveeritud sütega [16-18]. Valides sobivad sünteesitingimused on võimalik saada suure eripinnaga (kuni 3000 m<sup>2</sup>/g) CDC-sid [22]. CDC-d leiavad rakendust elektroodidena elektrilise kaksikkihi kondensaatorites ja akudes, gaaside salvestitena, adsorbentidena, vesi-õhk filtritena ja meditsiinilises aparatuuris [16,17,23].

Halogeenimisel eemaldatakse kõrgetel temperatuuridel (600-1200°C) metallide või mittemetallide aatomid. Valitud lähtekarbiidist ja sünteesitingimustest (temperatuur, järeltöötlus jms) sõltub sünteesitava CDC poorijaotus, keskmine poori suurus (pooi ruumala või pindala järgi), eripind ning grafitiseeritusaste [16-18,23]. Kasutatavate lähtekarbiidide valik on lai: SiC, TiC, V<sub>2</sub>C, Mo<sub>2</sub>C, WC, Fe<sub>3</sub>C jne. Süsiniku saamine halogeenimisel toimub lihtsustatult järgneva reaktsioonivõrrandi alusel:



kus Me on metalli, või mittemetalli ioonid karbiidis, MeCl<sub>x</sub> on eralduv gaasiline vastava metalli või mittemetalli kloriid, mis juhitakse reaktsiooninõust välja ja neutraliseeritakse KOH lahusega. Sünteesireaktori skeem on toodud Joonisel 1 [24].

Termilisel sünteesil aurustatakse karbiidist metall või mittemetall välja vaakumis või inertses atmosfääris kõrgetel temperatuuridel. See on võimalik, kuna süsiniku sublimatsioonitemperatuur (~3600°C) on palju kõrgem paljude metallide sulamis- ja aurustumistemperatuurist [18].

Hüdrotermilisel sünteesil kasutatakse metalli või mittemetalli karbiidist eemaldamiseks vett kõrgetel temperatuuridel (200 kuni 1000°C) ja rõhkudel (> 100 MPa). Lisaks süsinikule tekib sünteesi käigus Me-oksiid, metaan, süsihappegaas, süsinikmonooksiid ja vesinik [18].

## 2.2. Gaasi sorptsioon

Kui tahkis, ehk adsorbent, on kontaktis gaasi või vedelikuga, ehk adsorbaadiga, toimub sorptsioon. Sorptsioon jaguneb absorptsiooniks ja adsorptsiooniks. Absorptsiooni puhul difundeerub adsorbaat adsorbendi faasi sisemusse, mistõttu absorptsioon ei eelda kontsentratsioonigradiendi piirpinna läheduses. Adsorptsiooni puhul tekib adsorbendi piirpinna läheduses adsorbaadi kontsentratsioonigradiend, kus piirpinna läheduses oleva adsorbaadi kontsentratsioon on erinev võrreldes puhtas adsorbaadi faasis oleva adsorbaadi kontsentratsiooniga. Adsorptsioonile vastupidine protsess on desorptsioon ning tasakaalulises süsteemis on adsorptsiooniprotsessi ja desorptsiooniprotsessi kiirused võrdsed. Adsorptsiooni puhul adsorbaadi kontsentratsioon adsorbendi piirpinna läheduses suureneb, desorptsiooni puhul adsorbaadi kontsentratsioon adsorbendi piirpinna läheduses väheneb. Adsorptsioon jaguneb füüsikaliseks adsorptsiooniks ja kemisorptsiooniks. Füüsikalise adsorptsiooni puhul on adsorbeerunud aine kontsentratsioonigradiend piirpinna läheduses põhjustatud nõrkadest van der Waalsi jõududest ja keemilisi sidemeid adsorbaadi ja adsorbendi vahel ei moodustu. Kemisorptsiooni puhul tekivad kovalentsed sidemed, mistõttu on kemisorptsiooni korral adsorptsioonienergia suurem kui füüsikalisel adsorptsioonil. Kemisorptsiooni puhul on tavaliselt tegemist monokihi tekkega, sest adsorptsioonitsentrid küllastuvad keemiliste sidemete tekkel, füüsikalise adsorptsiooni puhul võib adsorbeeruda mitu kihti. Adsorptsiooniisoterm on konstantsel temperatuuril adsorbeerunud gaasi hulga sõltuvus suhtelisest rõhust ( $p/p^\circ$ ), kus  $p$  on gaasi rõhk ning  $p^\circ$  on gaasi veeldumise rõhk isotermi mõõtmistemperatuuril [9-11].

Füüsikalise adsorptsiooni puhul eristatakse kuut tüüpi isoterme (Joonis 2) [10,19]:

- I tüüpi isoterm on iseloomulik mikropoorsetele materjalidele, kus monokihi moodustumine toimub juba madalatel osarõhkudel ning kõrgematel rõhkudel jõuab isoterm platoole.
- II tüüpi isotermi puhul ei ole adsorptsioon piiratud monokihiga. Esimese kihi täitumisele viitab käänupunkt B Joonisel 2. II tüüpi isoterm on iseloomulik mittepoorsetele või makropoorsetele materjalidele.
- III tüüpi isoterm on kausja kujuga üle kogu suhteliste rõhkude vahemiku, kuna adsorbent-adsorbaat vastasmõju on nõrk. III tüüpi isotermid on haruldased.
- IV tüüpi isotermid erinevad II tüüpi isotermidest hüsteresi ning platootekkimise poolest kõrgetel suhtelistel rõhkudel.
- V tüüpi isoterm on sarnane III tüüpi isotermile, kus on iseloomulik nõrk adsorbaat-

adsorbent vastasmõju. V tüüpi isotermil esineb hüsterees ning nad on samuti haruldased.

- VI tüüpi isoterm, ehk astmeline isoterm, on seotud mitmekihilise adsorptsiooniga väga siledale pinnale, kus iga aste vastab järgmisele adsorptsioonikihi täitumisele.

Hüsterees on desorptsiooni- ja adsorptsioonikõvera osaline mittepöördumus piiratud rõhkude vahemikus, kus desorptsioon toimub madalamatel suhtelistel rõhkudel kui adsorptsioon. Hüsteres on põhjustatud kapillaarkondensatsioonist mesopooride täitumisel ja tühjenemisel [10,11,19].

Kemosorptsiooni korral jõuavad isotermid platoole madalamatel suhtelistel rõhkudel kui ilmub mikropooride täitumisega seotud platoo füüsikalise adsorptsiooni puhul. Kovalentselt seotud üksikkihi tekke ja adsorptsioonitsentrite küllastumise tõttu on edasine adsorptsioon sellisel adsorbendil piiratud [9-11].

Eksperimentaalselt saadud isotermide kuju on iseloomulik antud adsorbaat-adsorbent ning adsorbaat-adsorbaat vastasmõjudele. Olenemata adsorbeeruvate komponentide arvust on antud komponendi kontsentratsiooni gradiendi tekkel tahke adsorbendi piirpinna läheduses määravaks puhaste komponentide adsorptsioonitasakaal. Seetõttu saab adsorptsiooniisoterme kasutada ühe- ja mitmekomponendiliste süsteemide adsorptsioonitasakaalu ja termodünaamika uurimiseks.

### 2.2.1. Gaasi olekuvõrrandid

Ideaalgaasi olekuvõrrand,  $pV = nRT$ , kehtib rangelt kui  $p \rightarrow 0$ , seetõttu kõrgetel rõhkudel,  $> 1$  atm, on vaja kasutada olekuvõrrandeid, kus võtaks arvesse gaasi molekulide vahelised vastasmõjud ning tõsiasi, et reaalseid gaasi molekule ei saa käsitleda matemaatiliste punktidenäi vaid igal molekulil on oma kindel ruumala.

1976 aastal pakkusid Peng ja Robinson välja olekuvõrrandi, mis kirjeldab molekulide mittesfäärilisust läbi atsentrilisuse teguri,  $\omega$  [25]:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{aa}{V_m^2 + 2bV_m - b^2}, \quad (1)$$

$$a = \frac{0.4572R^2T_c^2}{P_c}, \quad (2)$$

$$b = \frac{0.07780RT_c}{P_c}, \quad (3)$$

$$\alpha = \left( 1 + \kappa \left( 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^{0,5} \right) \right)^2, \quad (4)$$

$$\kappa = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2, \quad (5)$$

kus  $a$  ja  $b$  on Peng-Robinsoni vastasmõju koefitsiendid,  $p$  on rõhk,  $T$  on temperatuur,  $V_m$  on gaasi molaarruumala,  $T_c$  on temperatuur ning  $p_c$  on rõhk kriitilises punktis. Seega Peng-Robinsoni võrrandi kuju määravad kriitilised parameetrid ja atsentrilisuse tegur. Antud mudel võtab arvesse aine minimaalse ruumala tänu tegurile ( $V_m - b$ ). Mudel on täpne kriitilise punkti läheduses, eriti kokkusurutavuse teguri ja vedeliku tiheduste arvutusteks. Segudes on üks vastasmõju parameeter iga kahe komponendi vastasmõju kohta, tänu millele on Peng-Robinsoni võrrand sobiv madaltemperatuursete ja kõrgrõhuliste metaani mõõtmiste jaoks [25].

## 2.2.2. Adsorptsiooniteooriad

Adsorptsiooni mõjutavate tegurite või uuritava materjali omaduste kohta lisainformatsiooni saamiseks kasutatakse adsorptsiooniisotermide analüüsimiseks ja adsorptsiooniprotsessi kirjeldavate parameetrite arvutamiseks katsetingimustega kokkusobivate eeldustega adsorptsiooniteooriaid. Järgnevalt kirjeldatakse lühidalt käesolevas töös kasutatud erinevaid adsorptsiooniteooriaid.

### 2.2.2.1. Langmuiri isotherm

1918 aastal pakkus Irving Langmuir välja mudeli, mille järgi tasakaalulisel sorptsioonil samaaegselt toimuva adsorptsiooni ja desorptsiooni kiirused on võrdsed [26,27]. Langmuiri mudel eeldab, et pind on homogeenne, adsorptsioonienergia on konstantne üle kogu pinna, adsorbeerunud molekul või aatom ei difundeeru pinnal, adsorptsioon toimub kindlatesse adsorptsioonitsentritesse, igas adsorptsioonitsentris saab olla ainult üks molekul või aatom ja adsorbeerunud molekul või aatom ei interakteeru ümbritsevate adsorptsioonitsentritega.

Langmuiri isotermi võrrand:

$$\theta = \frac{Kp}{(1 + Kp)}, \quad (6)$$

kus  $K$  on tasakaalukoefitsient ja  $K = Ae^{\left(\frac{E}{RT}\right)}$ ,  $E$  on adsorptsioonienergia,  $A$  on eksponendieelne kordaja,  $R$  on universaalne gaasikonstant,  $T$  on temperatuur,  $p$  on gaasi osarõhk rõhk ning  $\theta$  on pinnatäitumisaste.

Madalate pinnatäitumisastmete juures taandub Langmuiri isoterm Henry isotermiks:

$$p = k_H c, \quad (7)$$

kus  $p$  on gaasi osarõhk,  $k_H$  Henry konstant ja  $c$  on lahuses oleva gaasi kontsentratsioon. Henry isoterm sobib adsorptsiooni kirjeldamiseks madalatel pinnatäitumisastmetel, kus adsorbeerunud aine hulk sõltub lineaarselt osarõhust.

### 2.2.2.2. Brunauer-Emmett-Telleri teooria

1938 aastal töötasid Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmet ja Edward Teller välja adsorptsiooniteooria, mis nimetati autorite järgi Brunauer-Emmett-Telleri (BET) teooriaks [28]. BET teooria võtab arvesse mitmekihilise adsorptsiooni ning BET isotermi võrrand on:

$$n = \frac{n_m C p}{(p_0 - p) \left( 1 + (C - 1) \left( \frac{p}{p_0} \right) \right)}, \quad (8)$$

kus  $n$  on eksperimentaalselt mõõdetud adsorbeerunud aine hulk,  $n_m$  on maksimaalne monokihis adsorbeerunud gaasi hulk ning  $C$  on BET konstant.

Viies BET isotermi võrrandi lineaarsele kujule saame:

$$\frac{p}{n(p_0 - p)} = \frac{1}{n_m C} + \left( \frac{C - 1}{n_m C} \right) \frac{p}{p_0} \quad (9)$$

Graafikul, kus  $\frac{p}{n(p_0 - p)}$  on y-teljel ja  $\frac{p}{p_0}$  on x-teljel, saame sirge, mille tõus ( $s$ ) ja

algordinaat ( $i$ ) on antud kui:

$$s = \frac{(C - 1)}{n_m C}, \quad (10)$$

$$i = \frac{1}{n_m C}, \quad (11)$$

Tõusust ja algordinaadist saab arvutada monokihis adsorbeerunud gaasi hulga:

$$n_m = \frac{1}{s + i}, \quad (12)$$

Teades monokihis adsorbeerunud gaasi hulka saame arvutada adsorbendi eripinna:

$$S_{BET} = \frac{n_m N_A a_m}{m}, \quad (13)$$

kus  $N_A$  on Avogadro arv,  $a_m$  on adsorbaadi molekuli projekteeritud pindala ning  $m$  on adsorbendi mass. BET teooria on eripinna arvutamiseks kasutatav suhteliste rõhkude ( $p/p^\circ$ ) vahemikus 0,05 kuni 0,35, kuna selles vahemikus on  $\frac{p}{n(p_0 - p)}$  ja  $\frac{p}{p_0}$  lineaarses sõltuvuses.

### 2.2.2.3. $t$ -graafiku meetod

Kui uurida erineva eripinnaga kuid sarnase pindstruktuuriga ja pinnakeemiaga materjale samal temperatuuril saame sama adsorbaadi korral sarnase kujuga isotermid. Seetõttu on võimalik leida kindlale materjaligrupile standardne isotermi kuju, mis võimaldab määrata mikropooride ruumala, kindlaks teha mesopooride olemasolu ja adsorbeerunud kihi paksuse mesopoorides, kaasa arvatud antud kihi paksused makropoorides ning välisel pindalal [9-11,29].

$t$ -graafiku meetodi puhul standardse ja eksperimentaalse isotermi  $y$ -telg normeeritakse adsorbeerunud kihi keskmise paksuse ( $t$ ) suhtes. Adsorbeerunud kihi paksus leitakse lämmastiku adsorptsiooni korral järgnevalt:

$$t = 3,54 \left( \frac{n}{n_m} \right) \text{Å}, \quad (14)$$

kus  $n$  on eksperimentaalselt mõõdetud adsorbeerunud gaasi hulk,  $n_m$  on monokihti adsorbeerunud gaasi hulk ja 3,54 Å on lämmastiku monokihi paksus.

Graafikut  $n$  vs  $t$  kutsutakse  $t$ -graafikuks (Joonis 3). Mittepoorne materjal annab  $t$ -graafikul sirge. Poose materjali lineaarse osa ekstrapoleerimisel  $n$ -teljeni saame positiivse väärtuse, mis vastab mikropooride ruumalale (Joonisel 3 punkt A).

### 2.2.2.4. Tihedusfunktsionaali teooria

Tihedusfunktsionaali teooria (ingl.kl. *density functional theory, DFT*) puhul tuletatakse mittehomogeense vedeliku tihedusprofiil,  $\rho(r)$ , tahkise pinnal või poorides. Kui  $\rho(r)$  on arvatud, saab arvutada teoreetilise adsorptsiooniisotermi, mis võimaldab poorseid materjale kirjeldada. Lihtsaim mudelsüsteem on kahe paralleelse seinaga üksik poor [30]. Helmholti energia,  $F$ , on poori siseenergia ilma välise väljata ja kogupotentsiaalita (ingl.kl. *grand potential*),  $\Omega$ , kogupotentsiaal võtab arvesse kõik pooris olevad vastasmõjud kaasaarvatud süsiniku osa. Tasakaalulises olekus on adsorbaadiga täidetud poori Helmholti energia ja kogupotentsiaal alljärgnevas seoses:

$$\Omega[\rho(r)] = F[\rho(r)] - \int dr \rho(r) [\mu - V_{ext}(r)], \quad (15)$$

kus  $\rho(r)$  on adsorptsioonikihi tasakaaluline tihedus 3-mõõtmelise ruumi koordinaadis  $r$ ,  $\mu$  on keemiline potentsiaal ning  $V_{\text{ext}}(r)$  on molekulile mõjuv potentsiaal kaugusel  $r$ .

Integreerides üle kogu poori ruumala erinevatel  $\mu$ , väärtustel ehk gaaside adsorptsiooni puhul erinevatel  $p/p^\circ$  väärtustel, saadakse summaarne adsorptsiooniisoterm üle kõigi poorisuuruste.

Mittehomogeenses vedelikus on energiajaotus mitte-lokaalne ja energiajaotus sõltub molekulide vahelisest vastasmõjust kogu tihedusprofiili ulatuses. Mitte-lokaalsest energiajaotusest ja energiajaotuse sõltuvusest kogu tihedusprofiili ulatuses tekkivate matemaatiliste probleemide ületamiseks kasutatakse kaalu- ja tasandusfunktsioone, millest arendati välja mitte-lokaalne tihedusfunktsiooni teooria (ingl. kl. *non-local density functional theory*, NLDFT). NLDFT kasutatakse laialdaselt poori suurusjaotuse saamiseks adsorptsiooniisotermist [10,20,31-35].

### 2.2.3. Gaasi sorptsiooni termodünaamika

Adsorptsiooni iseloomustavad adsorptsiooniparameetrid nagu entalpia ( $H_{\text{ads}}$ ) ja adsorptsioonientroopia ( $S_{\text{ads}}$ ). Neid parameetreid on võimalik arvutada isotermidest kasutades van't Hoffi ja Clausius-Clapeyroni võrrandit [9,10,20].

Kombineerides Gibbsi vabaenergia võrrandit (16) Gibbsi isotermi võrrandiga (17) saame van't Hoffi võrrandi lineaarse vormi (18):

$$\Delta G^\theta = \Delta H^\theta - T\Delta S^\theta, \quad (16)$$

$$\Delta G^\theta = -RT \ln K, \quad (17)$$

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\theta}{RT} + \frac{\Delta S^\theta}{R}, \quad (18)$$

kus  $\Delta H^\theta$  on adsorptsioonientalpia standardtingimustel,  $\Delta S^\theta$  on adsorptsioonientroopia standardtingimustel,  $R$  on ideaalgaasi konstant,  $T$  on temperatuur ning  $K$  on adsorptsiooni-desorptsiooni tasakaalukonstant. Graafiku  $\ln(K)$  vs  $1/T$  tõusuks on  $-\Delta H^\theta/R$  ja algordinaadiks on  $\Delta S^\theta/R$  [9,10,20].

Clausius-Clapeyroni võrrand kirjeldab aururõhu,  $p$ , sõltuvust temperatuurist [36]:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{aur}}}{RT^2} \quad (19)$$

Diferentseerides üle temperatuuri konstantsel pinnatäitumisastmel,  $\theta$ , saame:

$$\ln p = -\left(\frac{\Delta H_{\text{aur}}}{RT}\right)_\theta \quad (20)$$

Seega graafiku  $\ln(p)$  vs  $1/T$  tõusuks on  $-(\Delta H_{\text{aur}}/R)_\theta$  [9,10,20].

### 2.3. Raman spektroskoopia

Raman spektroskoopia põhineb lähi-ultravioletse, nähtava ja lähi-infrapuna valguse mitteelastsel hajumisel. Mitteelastne hajumine toimub molekuli ergastamisel virtuaalsele energianivoole valguskvandi poolt. Molekul relakseerub tagasi sama elektroonse energianivoo mõnele teisele vibratsiooni alamnivoole, seega on hajuva kvandi sagedus nihkes peale langeva kvandi suhtes. Raman spektroskoopias vajatakse monokromaatseid ja intensiivseid valgusallikaid, milleks sobivad kõige paremini laserid. Raman spektris on nähtavad võnkumised mille käigus muutub molekuli polariseeritavus. Raman spektroskoopia on mittedestruktiivne analüütiline meetod [37].

Süsinikmaterjalide puhul tekib nähtava valguse ja lähi-infrapuna kiirguse Raman spektris kaks laia piiki. Neid nimetatakse D (ingl. k – *disordered*) ja G (ingl. k – *graphitic*) piikideks. Ergastuslainepikkusel 514 nm on kõrgorienteeritud pürolüütilises grafiidis näha G-piiki lainenumbril  $1582\text{ cm}^{-1}$ , kuid puuduvad piigid madalamatel lainepikkustel. Amorfses süsinikus tekib lisaks ka madalamatel lainenumbritel ( $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ ) esinev D-piik (Joonis 4). Nende piikide olemasolu, intensiivsuste suhe,  $I_D/I_G$ , ja laius poolel piigikõrgusel annavad informatsiooni süsinikmaterjalide struktuuri kohta [38-40].

G-piik vastab ühel tasandil paiknevate  $sp^2$  hübridisatsioonis olevate süsinike  $E_{2g}$  sümmeetriaga võnkumistele (Joonis 4), mis toimuvad kõigi  $sp^2$  sidemete juures (C-6 süsiniktsüklite olemasolu pole oluline) ning kirjeldavad grafiiditasandite korrapära. G-piigi laienemist võib tõlgendada sidemete vaheliste nurkade korrapära vähenemisega. D-piigi intensiivsus sõltub kuueastmelistest aromaatsete süsiniktsüklite  $A_{1g}$  sümmeetriaga võnkumistest, mis on korrapärases grafiidis keelatud. D-piigi tekkeks on vajalikud defektsed osad kuuesüsinikuliste tsüklite ümbruses. D-piigi laius on korrelatsioonis  $sp^2$  sidemete jaotusega eri suurustega süsiniktsüklite klastrites (Joonis 4). Piigi maksimumi asukoht on seotud korrapärase aromaatsete tsüklite olemasoluga, piigi laius on seotud korrapäratute aromaatsete tsüklite esinemisega süsinikmaterjalis. Tsüklid milles pole kuut süsinikku, kuid on  $sp^2$  hübridisatsioonis süsiniku aatomid, vähendavad piigi kõrgust ja suurendavad piigi laiust [38-40].

$2700\text{ cm}^{-1}$  juures tekib grafiitsete kihtide olemasolul piik mida nimetatakse G'-piigiks. G'-piigi kuju sõltub grafiitsete kihtide arvust uuritavas süsinikmaterjalis. Ühekihilise grafiidi puhul on üks selge piik, kihtide arvu suurenemisel jaotub põhipiik neljaks piigiks ning üle viie kihi olemasolul pole erinevust puhtast grafiidist näha. G' piigi intensiivsus sõltub

grafiitsete kihtide korrapärast, mida suurem on  $I_G/I_G$ , suhte väärtus seda suuremal määral sisaldab süsinikmaterjal korrapäraseid grafiitseid kihte [41].

### 3. Eksperimentaalne osa

#### 3.1. Süsinikmaterjalide süntees

CDC-de sünteesimiseks kasutati lähtematerjalina titaan- (TiC) ja molübdeenkarbiidi ( $\text{Mo}_2\text{C}$ ). Teostatud sünteesiprotsesse võib kirjeldada järgnevate reaktsioonivõrranditega [42-44]:

Materjali nimetus	Sünteesi reaktsioon	Sünteesi temperatuur
C(TiC) 950	$\text{TiC}(t) + 2\text{Cl}_2(g) \rightarrow \text{TiCl}_4(g) + \text{C}(t)$	950°C
C( $\text{Mo}_2\text{C}$ ) 1000	$\text{Mo}_2\text{C}(t) + 5\text{Cl}_2(g) \rightarrow 2\text{MoCl}_5(g) + \text{C}(t)$	1000°C
C(TiC) 1100 HCl	$\text{TiC}(t) + 4\text{HCl} \rightarrow \text{TiCl}_4(g) + \text{C}(t) + 2\text{H}_2(g)$	1100°C

Metallkarbiidid pandi kvartslaevukesse, mis asetati horisontaalsesse kvartsreaktorisse. Süsteem kuumutati argooni voolus vastavalt tabelis märgitud sünteesitemperatuurini. Sünteesi temperatuuri püstitumisel alustati süsteemi halogeenimist vastavalt reaktsioonivõrrandis märgitud gaasiga. Voolukiirused olid vastavalt 50 ml/min  $\text{Cl}_2$  puhul ja 100 ml/min HCl puhul. Kloreerimise kõrvalproduktid ( $\text{TiCl}_4$  ja  $\text{MoCl}_5$ ) juhiti reaktorist välja koos  $\text{Cl}_2$  või HCl liiaga. Gaasiliste kõrvalproduktide eemaldamiseks süsinikmaterjalist juhiti pärast kloreerimist süsteemist aeglaselt läbi argooni. CDC puhastati kloori, kloriidide jt jääkidest ja hapniku funktsionaalrühmadest  $\text{H}_2$  vooluga (800°C, 1,5 h) redutseerimisel.

#### 3.2. Süsinikmaterjalide karakteriseerimine

##### 3.2.1. $\text{N}_2$ ja $\text{CO}_2$ adsorptsioon

Lämmastiku ja süsihappegaasi adsorptsiooni kirjeldavad parameetrid mõõdeti füüsikalise adsorptsiooni analüsaatoril ASAP 2020 (Micromeritics, USA). Degaseerimiseks CDC-d vakumeeriti (1,3 Pa) ja kuumutati (90°C, 60 min), seejärel kuumutati kõrgemal temperatuuril (350°C, 720 min).  $\text{N}_2$  adsorptsiooniisoterm mõõdeti -196,15°C juures järkjärgulisel lämmastiku doseerimisel veeldumisrõhuni (101325 Pa).  $\text{CO}_2$  adsorptsiooniisoterm mõõdeti jäävee temperatuuril, 0°C, järkjärgulisel gaasi doseerimisel rõhuni 101325 Pa.

##### 3.2.2. Raman spektroskoopia

Raman spektrid mõõdeti inVia micro-Raman spektormeetriga (Renishaw, UK). Proovi ergastamiseks kasutati Ar laserit ( $\lambda_L = 514 \text{ nm}$ ).

Raman spektrist saadud andmete interpreteerimiseks modelleeriti spektritel esinevaid erinevaid piike kasutades Origin tarkvara. Lainepikkusel  $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$  esineva D-piigi modelleerimiseks kasutati Lorentzi võrrandit:

$$y(x) = y_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{w}{4(x-x_c)^2 + w^2}, \quad (21)$$

kus  $y$  on piigi kõrgus punktis  $x$ ,  $y_0$  on baasjoon,  $A$  on piigi pindala,  $x_c$  on piigi keskpunkt ning  $w$  on piigi laius poolel piigi kõrgusel.

G-piigi modelleerimiseks kasutati Breit-Wigner-Fano (BWF) funktsiooni [38]:

$$y(x) = y_0 + \frac{H \left( 1 + \frac{x-x_c}{qw} \right)^2}{1 + \left( \frac{x-x_c}{w} \right)^2}, \quad (22)$$

kus  $H$  on piigi maksimaalne kõrgus ning  $q$  on asümeetrilisuse faktor. BWF mudel valiti tema asümeetrilise kuju tõttu, mis kirjeldab hästi  $1100 \text{ cm}^{-1}$  ja  $1400 \text{ cm}^{-1}$  juures asuvaid Raman spektrite piikide kuju.

### 3.3. CH<sub>4</sub> sorptsioon

Metaani adsorptsiooni mõõdeti kemisorptsiooni analüsaatoril AutoChem 2950 HP (Micromeritics, USA), mille skeem on toodud Joonisel 5. Enne metaani sorptsiooni mõõtmisi kuivatati süsinikmaterjale temperatuuril  $200^\circ\text{C}$  Ar läbivoolus ( $10 \text{ cm}^3/\text{min}$ ) 24h jooksul.

Metaani adsorptsiooni mõõtmise läbiviimiseks kalibreeriti detektor (Joonis 5 (5))  $50 \text{ cm}^3/\text{min}$  He voolus. Kalibreerimiseks süstiti süsteemi selleks ette nähtud sisendi (Joonis 5 (9)) kaudu erinevad ruumalad metaani (vahemikus 0,1 kuni 10 ml). Metaani adsorptsiooni mõõtmisel juhiti proovist üle heeliumi ja metaani gaasisegu (ruumalasuhtes vastavalt 7:3) voolukiirusega  $50 \text{ cm}^3/\text{min}$ . Sorptsiooni tsükkel mõõdeti konstantsel rõhul ja adsorptsioonitasakaalul lasti püstitada uuritava temperatuuril. Gaasi desorbeerimiseks proovi pinnalt kuumutati proov 10 minutiks  $400^\circ\text{C}$ -ni (Joonis 6). Adsorbeerunud metaani koguse hindamisel eeldati, et desorbeerunud ja adsorbeerunud metaani kogused on võrdsed ning  $400^\circ\text{C}$  juures on metaan täielikult desorbeerunud. Mõõdeti proovi kuumutamisel desorbeerunud gaasi hulk, mida antud töö käigus nimetatakse edasipidi eksperimentaalseks gaasi hulgaks ( $n_{\text{eks}}$ ). Kõikidele töös esitatud adsorptsiooniisotermidele on tehtud vähemalt kolm korduskatset, millest arvutati keskmised väärtused ja standardhälbed kõikide mõõdetud

punktide jaoks. Adsorbeerunud gaasi ruumala arvutamiseks kasutati Peng-Robinsoni olekuvõrrandit (1) ja tarkvara „Prode“ [45].

Ekspérimentaalselt arvatatud adsorbeerunud gaasi hulk ( $n_{\text{eks}}$ ) ja tõeline adsorbeerunud hulk ( $n_{\text{ads}}$ ) ei ole samased kõrgetel metaani rõhkudel ja madalatel temperatuuridel. Erinevuse põhjuseks on mitte-täielik metaani desorptsioon, sest osa adsorbeerunud adsorbaati jääb adsorbendi pindkihti, mistõttu seda metaani hulka ei mõõdetata eksperimendi käigus, kuna adsorbaadi kontsentratsioon on kõrge proovi keskkonnas. Seetõttu modelleeriti eksperimenteraalselt mõõdetud adsorptsiooniisoterme modifitseeritud Langmuiri isotermiga (24).

## 4. Katsetulemused

### 4.1. Süsinikmaterjalide karakteriseerimine

#### 4.1.1. N<sub>2</sub> ja CO<sub>2</sub> adsorptsioon CDC-del

N<sub>2</sub> adsorptsiooni mõõtmistest BET teooria rakendamisel arvatud eripinnad koos *t*-graafikust arvatud mikropooride eripindadega on toodud Tabelis 1. Uuritud materjalidset on suurima eripinnaga (1450 m<sup>2</sup>/g) ning suurima mikropooride osakaaluga C(TiC) 950. C(TiC) 1100 HCl ning C(Mo<sub>2</sub>C) 1000 on lähedaste eripindadega, vastavalt 876 m<sup>2</sup>/g ning 816 m<sup>2</sup>/g. NLDF mudeli alusel arvatud diferentsiaalne eripind ja diferentsiaalne poori ruumala on erinevate CDC-de korral toodud Joonisel 7 ja 8. Neilt joonistel on näha, et C(TiC) 950 pooride diferentsiaalse ruumalajaotuse maksimum on 1 nm juures ning pooride laiused jäävad vahemikku 0,5–2 nm. C(TiC) 1100 HCl diferentsiaalse ruumalajaotuse maksimum on 3 nm juures ning enamuse pooride laiused jäävad vahemikku 3–10 nm. C(Mo<sub>2</sub>C) diferentsiaalse ruumalajaotuse maksimum on 10 nm juures ning enamus poore jäävad laiuse vahemikku 7–14 nm. C(TiC) 1100 HCl ja C(Mo<sub>2</sub>C) 1000 omavad lisaks eelnevalt mainitule väiksemas mahus mikropoore (< 1 nm). NLDF-st arvatud poori jaotuse ja *t*-graafikult arvatud mikropooride osakaalu põhjal võime väita, et uuritud materjalide poorid on kindlasti oluliselt erineva suurusega.

#### 4.1.2. Raman spektroskoopia andmed

Joonisel 9 on toodud uuritavate süsinikmaterjalide Raman spektrid. Raman spektrite D- ja G-piikide modelleerimistulemused vastavalt Lorentzi ja BWF funktsioonidega on toodud Tabelis 2.

Kõikide uuritud materjalide puhul on G-piigi asukoht sama. D-piik aga nihkub madalamate lainepikkuste suunas reas: C(Mo<sub>2</sub>C) 1000 < C(TiC) 1100 HCl < C(TiC) 950 [38].

Amorfse süsiniku korral, kui korrelatsioonipikkus on väiksem kui 2 nm, kehtib korrelatsioonipikkuse (*L<sub>a</sub>*) arvutamiseks valem [38]:

$$L_a = \sqrt{\frac{I(D)}{I(G) C'(\lambda)}}, \quad (23)$$

kus  $C'(\lambda) = 0,55$  nm. Tabelist 2 on näha, et korrelatsioonipikkus, D-piigi ning G-piigi intensiivsuste suhe ( $I_D/I_G$ ) ning D-piigi laius piigi poolel kõrgusel ( $D_{LPK}$ ) ei oma selget sõltuvust uuritavate materjalide sünteesitingimustest ega ka mõõdetud poorsusest, kuid jääb kõigi uuritud materjalide puhul amorfsete süsinikele iseloomulikku piirkonda (alla 2 nm). G'-

ja G-piigi intensiivsuste suhe ( $I_G/I_G$ ) on seda suurem, mida korrapärasem on süsinikmaterjalise grafiidilaadsete kihtide struktuur. Kõige suurem on  $I_G/I_G$  suhe uuritud materjalidest C(Mo<sub>2</sub>C) 1000 korral ja väiksem  $I_G/I_G$  suhe on leitud C(TiC) 950 jaoks (Joonis 9, Tabel 2). D-piigi asukohta ja  $I_G/I_G$  väärtuste põhjal võime väita, et uuritud materjalidest on kõige korrapärasema struktuuriga C(Mo<sub>2</sub>C) 1000 ja kõige väiksema korrapäraga on C(TiC) 950.

## 4.2. CH<sub>4</sub> adsorptsioon

Metaani adsorptsiooniisotermidel (Joonis 10) on näha, et adsorbeerunud gaasi hulk kasvab adsorbeeriva materjali eripinna kasvades. Kasutades adsorbendina C(TiC) 950 on leitud adsorbeerunud metaani ruumala peaaegu kaks korda suurem kui C(TiC) 1100 HCl ja C(Mo<sub>2</sub>C) 1000 puhul. Adsorbeerunud gaasi hulga normeermisel lämmastiku adsorptsiooniisotermidest BET teooria alusel arvatud adsorbendi eripinnaga saame leida adsorbeerunud metaani koguse pinnahiku kohta. Eripinnaga normeeritud isotermidelt (Joonis 11) on näha, et C(TiC) 1100 HCl ja C(Mo<sub>2</sub>C) 1000 käituvad sarnaselt ja samal temperatuuril adsorbeerub nendes materjalidesse peaaegu sama hulk metaani. C(TiC) 950 puhul adsorbeerus pinnahiku kohta 20% rohkem metaani, kui teiste uuritud CDC materjalide puhul.

Eksperimentaalselt mõõdetud metaani adsorbeerunud hulga ehk adsorptsiooni pindliia [12-15] modelleerimiseks ja reaalse adsorbeerunud metaani hulga arvutamiseks konstantsel temperatuuril kasutati Langmuiri (6) isotermi võrrandit (24). Lähtuvalt eksperimendi ülesehitusest tuli modelleerimisel arvesse võtta ka 400°C juures pindkihis olev mittepöörduvalt adsorbeerunud metaani hulk. Antud tingimustel on modelleerimisfunktsioon (25) ja reaalselt adsorbeerunud metaani kogus (26) esitatavad kujul:

$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp}, \quad (24)$$

$$n_{eks} = \theta(n_{ads}^{maks} - V_{adk}^{maks} \rho), \quad (25)$$

$$n_{ads} = \theta n_{ads}^{maks} \quad (26)$$

kus  $n_{eks}$  on eksperimentaalne adsorbeerunud metaani hulk,  $n_{ads}^{maks}$  on reaalne maksimaalne adsorbeerunud metaani hulk kindlal temperatuuril,  $V_{adk}^{maks}$  on maksimaalne adsorptsioonikihi paksus konstantsel temperatuuril,  $\rho$  on metaani tihedus 400°C juures eksperimendi rõhul,  $K$  on adsorptsiooni tasakaalukoefitsient ning  $p$  on metaani osarõhk.

Erinevatel temperatuuridel eksperimentaalselt mõõdetud metaani adsorptsiooniisotermide ja modelleerimisel modifitseeritud Langmuiri isotermi võrrandiga

saadud adsorptsiooniisotermide vahel saavutati hea kokkulangevus (Joonis 12). Võrdlus eksperimentaalselt mõõdetud adsorbeerunud gaasi hulkade ehk adsorptsiooni pindliia ja modelleerimisel arvatud reaalsete adsorbeerunud metaani hulkade vahel on toodud Joonisel 13. Kõrgematel metaani osarõhkudel ( $> 3$  atm) ja madalamatel temperatuuridel ( $< -80^{\circ}\text{C}$ ) on näha erinevust modelleerimisel saadud reaalsete ja eksperimentaalselt mõõdetud adsorbeerunud metaani hulkade vahel, kuna suurematel rõhkudel ei ole gaasi tihedus enam tühine võrreldes adsorbeerunud kihi tihedusega.

Langmuiri võrrandi tasakaalukoefitsient,  $K = \frac{K_{ads}}{K_{des}} = Ae^{\left(\frac{E}{RT}\right)}$ , kirjeldab tasakaalu

adsorptsiooni ja desorptsiooni vahel, kus  $E$  on adsorptsioonienergia,  $A$  on eksponendieelne kordaja, ja  $T$  on temperatuur. Eksperimentaalsete metaani adsorptsiooniisotermide modelleerimisel modifitseeritud Langmuiri isotermi võrrandiga saadud tasakaalukoefitsiendid (Joonis 14) sõltuvad selgesti CDC adsorbendi omadustest, kus suurema eripinnaga ja väiksemate pooridega C(TiC) 950 on suurima tasakaalukoefitsiendiga ja mesopoorne C(Mo<sub>2</sub>C) 1000 on uuritud materjalidest väikseima tasakaalukoefitsiendiga materjal. Lähtudes tasakaalukoefitsiendi definitsioonist on selge, et mida suurem on tasakaalukoefitsient, seda enam on tasakaal nihkunud adsorptsiooni suunas. Seega on uuritavatest süsinikmaterjalidest adsorptsioonitasakaal kõige rohkem adsorptsiooni poole nihkunud C(TiC) 950 korral.

Eksperimentaalselt mõõdetud metaani adsorptsiooniisotermide modelleerimisel modifitseeritud Langmuiri isotermi võrrandiga saadud tasakaalukoefitsientidest koostatud Arrheniuse graafikud uuritavate süsinikmaterjalide jaoks on toodud Joonisel 15. Van't Hoffi võrrandist (18) tulenevalt on Arrheniuse koordinaatides graafiku sirge tõus võrdeline adsorptsioonientalpiaga standardtingimustel ning algordinaat on võrdeline adsorptsioonientroopiaga standardtingimustel. Uuritavate süsinikmaterjalide jaoks standardtingimustel arvatud metaani adsorptsioonientalpiad ja -entroopiad on toodud Joonisel 16.

C(Mo<sub>2</sub>C) 1000 ja C(TiC) 1100 HCl adsorptsioonientalpiad standardtingimustel on võrdlemisi lähedased, kuid C(TiC) 950 adsorptsioonientalpiaga võrreldes negatiivsema väärtusega. Tõenäoliselt on C(Mo<sub>2</sub>C) 1000 negatiivseim adsorptsioonientalpia väärtus seotud süsinikmaterjali struktuuri grafitiseeritusega. Kuna kõikide uuritud CDC materjalide puhul adsorptsioonientalpia standardtingimustel on negatiivne ja metaani adsorptsiooniprotsess süsinikmaterjalile on eksotermiline, siis võime Gibbsi vabaenergia võrrandi põhjal (16) öelda, et entalpia negatiivsem väärtus soodustab adsorptsiooniprotsessi toimumist, mistõttu võime

väita, et metaani molekulid adsorbeeruvad grafiitsemale pinnale tugevamini, kui ebakorrapärasele ja defektsele süsinikpinnale.

Kõikide uuritavate materjalide korral on standardtingimustel adsorptsioonientroopia ootuspäraselt negatiivne, mis viitab sellele, et metaani adsorptsioonil süsinikmaterjalile korrapära süsteemis suureneb. Nagu näha Jooniselt 16, on adsorptsioonientroopiad seda negatiivsemad, mida suuremad on materjali poorid ja mida korrapärasema struktuuriga on uuritav süsinikmaterjal, mistõttu on uuritud materjalidest C(TiC) 950 positiivseima adsorptsioonientroopiaga ning C(Mo<sub>2</sub>C) 1000 negatiivseima adsorptsioonientroopiaga süsinikmaterjal. Gibbsi vabaenergia võrrandi põhjal (16) võime öelda, et adsorptsioonientroopia negatiivsem väärtus on adsorptsiooniprotsessi pidurdav. Seega selgub, et adsorptsioonientalpia ja -entroopia mõjutavad sorptsiooni tasakaalu uuritavate materjalide korral vastassuunaliselt. Kuna entroopia komponent Gibbsi vabaenergia võrrandis sisaldab ka temperatuuri, siis omab entroopia komponent suuremat osakaalu võrreldes adsorptsioonientalpia komponendiga. Seetõttu adsorbeerib ka kõige madalama adsorptsioonientalpia ja -entroopia väärtusega C(TiC) 950 kõige rohkem metaani ühikulise pinna (normeeritud BET järgi) kohta (Joonis 11).

Clausius-Clapeyroni võrrandit (19) rakendati adsorptsioonientalpia arvutamiseks konstantsel pinnatäitumisastmel (Joonis 17). Selgub, et adsorptsioonientalpia ei sõltu materjali pinnatäitumisastmest ning C(TiC) 950 adsorptsioonientalpia on -7,5 kJ/mol, C(TiC) 1100 HCl korral on adsorptsioonientalpia -9,5 kJ/mol ja C(Mo<sub>2</sub>C) adsorptsioonientalpia on -12 kJ/mol. Clausius-Clapeyroni võrrandiga arvutatud adsorptsioonientalpia väärtused on heas kooskõlas van't Hoffi arvutuskäigust saadud adsorptsioonientalpiatega standardtingimustel seega on valitud süsteemid matemaatiliselt hästi kirjeldatavad.

# Karbiidset päritolu süsinikmaterjalide poori omaduste mõju uurimine metaani sorptsioonile

Rasmus Palm

Kokkuvõte

Uuriti metaani sorptsiooni kolmel karbiidset päritolu süsinikmaterjalil (ingl. k. *carbide-derived carbon*, CDC): titaankarbiidist 950°C juures kloreerimisel sünteesitud C(TiC) 950, 1100°C juures vesinikkloriidi auruga töötlemisel saadud C(TiC) 1100 HCl ja molübdeenkarbiidist 1000°C juures kloreerimisel sünteesitud C(Mo<sub>2</sub>C) 1000. CDC-de karakteriseerimiseks kasutati lämmastiku- ja süsihappegaasi adsorptsiooni meetodeid, BET adsorptsiooniteooriat, *t*-graafikut ning mitte-lokaalset tihedusfunktsiooni teooriat. Uuritavad CDC-d olid suure eripinnaga (800–1450 m<sup>2</sup>/g) ja kitsa poorijaotusega, kusjuures kõikide uuritud materjalide poorisuurused (laiused) olid erinevad. C(TiC) 950, C(TiC) 1100 HCl ja C(Mo<sub>2</sub>C) 1000 poorijaotus graafikute maksimumid asuvasid vastavalt poorilaiustel 1, 3 ja 10 nm. Lisaks teostati Raman spektroskoopia mõõtmised, kus proovi ergastamiseks kasutati elektromagnetkiirgust lainepikkusega 514 nm. Selgus, et uuritavates materjalides kasvas osaliselt grafiitse struktuuri korrapära järjestuses: C(TiC) 950 < C(TiC) 1100 HCl < C(Mo<sub>2</sub>C) 1000

Materjalide struktuurilisi omadusi (eripind, pooride suurus, grafitiseeritusaste jms) võrreldi erinevatel metaani osarõhkudel (0,3 kuni 13,5 atm) ja temperatuuridel (-100°C kuni 40°C) mõõdetud adsorptsiooniisotermidega. Kõige rohkem metaani adsorbeeris kõige suurema eripinnaga süsinikmaterjal C(TiC) 950 (nii materjali koguse kui ka vaba pinna kohta) näidates oluliselt kõrgemaid väärtusi kui C(TiC) 1100 HCl ja C(Mo<sub>2</sub>C) 1000 süsinikmaterjalid. Eksperimentaalselt mõõdetud isoterme modelleeriti modifitseeritud Langmuiri isotermi võrrandiga ja leiti adsorptsiooni-desorptsiooni tasakaalukoefitsiendid, adsorptsioonientalpiad ja -entroopiad standardtingimustel ning ka adsorptsioonientalpiad konstantsel pinnatäitumisastmel. Selgus, et sorptsiooni tasakaalu püstitumisel mängib suuremat osa entroopiakomponent, mistõttu on suurema koguse metaani adsorbeerimiseks eelistatud vähem grafitiseeritud ja väiksema struktuurilise korrapäraga süsinikmaterjalid.

## Kasutatud kirjandus

- [1] “2030 climate and energy goals for a competitive, secure and low-carbon EU economy,” Press release, Brussels, 22 January 2014,  
[http://europa.eu/rapid/press-release\\_IP-14-54\\_en.htm](http://europa.eu/rapid/press-release_IP-14-54_en.htm)
- [2] “2014 national energy policy recommendations,” IEEE-USA policy position statement,  
<https://www.ieeeusa.org/policy/positions/IEEE-USA-NEPR-2014.pdf>
- [3] “A biogas road map for europe,” European Biomass Association,  
[http://www.aebiom.org/IMG/pdf/Brochure\\_BiogasRoadmap\\_WEB.pdf](http://www.aebiom.org/IMG/pdf/Brochure_BiogasRoadmap_WEB.pdf)
- [4] T. A. Seadi, D. Rutz, H. Prassl, M. Köttner, T. Finsterwalder, S. Volk and R. Janssen, *biogas handbook* (University of Southern Denmark Esbjerg, 2008)
- [5] W. G. Coors, “Protonic ceramic fuel cells for high-efficiency operation with methane,” *J. Power Sources* 118 150-156 (2003).
- [6] E. Harkins, M. Pando and D. Sobel, *Electrical energy storage using fuel cell technology*, Senior design report (University of Pennsylvania, 2011).
- [7] W. Davis and M. Martin, “Optimal year-round operation for methane production from CO<sub>2</sub> and water using wind energy,” *Energy* (accepted for publication) (2014).
- [8] C. Solar, A. G. Blanco, A. Vallone and K. Sapag, “Adsorption of methane in porous materials as the basis for the storage of natural gas,” in *Natural Gas*, P. Potocnik, ed. (Sciyo, 2010), pp 205-244.
- [9] D. D. Do, *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics* (Imperial College, London, 1998).
- [10] F. Rouquerol, J. Rouquerol and K. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids* (Academic, London, 1999).
- [11] P. A. Webb and C. Orr, *Analytical Methods in Fine Particle Technology* (Micromeritics, Norcross, 1997).
- [12] Y. Zhou and L. Zhou, „Fundamentals of high pressure adsorption,“ *Langmuir* 25 13461-13466 (2009).
- [13] M. M. K. Salem, P. Braeuer, M. V. Szombathely, M. Heuchel, P. Harting and K. Quitzsch, „Thermodynamics of high-pressure adsorption of argon, nitrogen, and methane on microporous adsorbents,“ *Langmuir* 14 3376-3389 (1998).
- [14] S. Himeno, T. Komatsu and S. Fujita, „High-pressure adsorption equilibria of methane and carbon dioxide on several activated carbons,“ *J. Chem. Eng. Data* 50

- 369-376 (2005).
- [15] F. O. Mertens, „Determination of absolute adsorption in highly ordered porous media,“ *Surf. Sci.* 603 1979-1984 (2009).
- [16] Y. Gogotsi, A. Nikitin, H. Ye, W. Zhou, J. E. Fischer, B. Yi, H. C. Foley and M. W. Barsoum, “Nanoporous carbide-derived carbon with tunable pore size,” *Nat. Mater.* 2 591-594 (2003).
- [17] R. K. Dash, G. Yushin and Y. Gogotsi, „Synthesis, structure and porosity analysis of microporous and mesoporous carbon derived from zirconium carbide,“ *Micropor. Mesopor. Mater.* 86 50-57 (2005).
- [18] V. Presser, M. Heon and Y. Gogotsi, “Carbide-derived carbons – from porous networks to nanotubes and graphene,” *Adv. Funct. Mater.* 21 810-833 (2011).
- [19] K. S. W. Sing, “Reporting physisorption data for gas/solid systems,” *Pure & Appl. Chem.* 54 2201-2218 (1982).
- [20] R. M. A. Roque-Malherbe, *Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials* (CRC, Boca Raton, 2007).
- [21] X. Shao, W. Wang, R. Xue and Z. Shen, “Adsorption of methane and hydrogen on mesocarbon microbeads by experiment and molecular simulation,” *J. Phys. Chem. B* 108 2970-2978 (2004).
- [22] M. Rose, E. Kockrick, I. Senkovska and S. Kaskel, “High surface area carbide-derived carbon fibers produced by electrospinning of polycarbosilane precursor,” *Carbon* 48 403-407 (2010).
- [23] G. Yushin, A. Nikitin and Y. Gogotsi, “Carbide-Derived Carbon,” in *Carbon Nanomaterials*, Y. Gogotsi, ed. (CRC, Boca Raton, 2006), pp 211-254.
- [24] I. Tallo, “Volframkarbiidist sünteestitud süsinik ning selle füüsikalised ja elektrokeemilised omadused”: magistritöö, Tartu Ülikool, Tartu, 2011.
- [25] D.-Y. Peng and D. B. Robinson, „A new two-constant equation of state,“ *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 15 59-64 (1976).
- [26] I. Langmuir, „The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids,“ *J. Am. Chem. Soc.* 38 2221-2295 (1916).
- [27] I. Langmuir, „The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum,“ *J. Am. Chem. Soc.* 40 1361-1403 (1918).
- [28] S. Brunauer, P. H. Emmet and E. Teller, “Adsorption of gases in multimolecular layers,” *J. Am. Chem. Soc.* 60 309-319 (1938).
- [29] J. H. de Boer, B. C. Lippens, B. G. Linsen, J. C. P. Broekhoff, A. van den Heuvel

- and T. J. Osinga, “The t-curve of multimolecular N<sub>2</sub>-adsorption,” *J. Colloid Interf. Sci.* 21 405-414 (1966).
- [30] C. Lastoskie, K. E. Gubbins and N. Quirke, “Pore size heterogeneity and the carbon slit pore: a density functional theory model,” *Langmuir* 9 2693-2702 (1993).
- [31] N. A. Seaton, J. P. R. B. Walton and N. Quirke, “A new analysis method for the determination of the pore size distribution of porous carbons from nitrogen adsorption measurements,” *Carbon* 27 853-861 (1989).
- [32] P. Tarazona and R. Evans, “A simple density functional theory for inhomogeneous liquids,” *Molecular Physics* 52 847-857 (1984).
- [33] P. Tarazona, “Free-energy density functional for hard spheres,” *Physical Review A* 31 2672-2679 (1985).
- [34] P. Tarazona, U. M. B. Marconi and R. Evans, “Phase equilibria of fluid interfaces and confined fluids,” *Molecular Physics* 60 573-595 (1984).
- [35] R. Evans, U. M. B. Marconi and P. Tarazona, “Fluids in narrow pores: Adsorption, capillary condensation, and critical points,” *J. Chem. Phys.* 84 2376-2399 (1986).
- [36] E. Clapeyron, “Mémoire sur la puissance motrice de la chaleur,” *Journal de l'École Polytechnique* XIV 153-190 (1834).
- [37] W. H. Weber and R. Merlin, *Raman Scattering in Materials Science* (Springer, Berlin, 2000).
- [38] C. Ferrari and J. Robertson, “Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon,” *Phys. Rev. B* 61 14095–14107 (2000).
- [39] J. Schwan, S. Ulrich, V. Batori, H. Ehrhardt and S. R. P. Silva, “Raman spectroscopy on amorphous carbon films,” *Journal of Applied Physics* 80 440–447 (1996).
- [40] S. Urbonaite, L. Hålldahl and G. Svensson, “Raman spectroscopy studies of carbide derived carbons,” *Carbon* 46 1942–1947 (2008).
- [41] A. C. Ferrari, “Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects,” *Solid State Commun.* 143 47 – 57 (2007).
- [42] A. Jänes, T. Thomberg, H. Kurig and E. Lust, „Nanoscale fine-tuning of porosity of carbide-derived carbon prepared from molybdenum carbide,“ *Carbon* 47 23-29 (2009).
- [43] I. Tallo, T. Thomberg, H. Kurig, A. Jänes, K. Kontturi and E. Lust, „Supercapacitors based on carbide-derived carbons synthesised using HCl and Cl<sub>2</sub> as reactants,“ *J. Solid State Electrochem.* 17 19-28 (2013).

- [44] Z. G. Cambaz, G. N. Yushin and T. Gogotsi, „Formation of carbide-derived carbon on  $\beta$ -silicon carbide whiskers,“ J. Am. Ceram. Soc. 89 509-514 (2006).
- [45] „Prode properties. Properties of pure fluids and mixture,“ User’s manual.  
<http://www.prode.com/docs/pppman.pdf>

# Investigation of CDCs pore characteristics influence on methane sorption

Rasmus Palm

## Summary

Adsorption of methane has been investigated on three different carbide-derived carbons (CDC): C(TiC) 950 and C(TiC) 1100 HCl synthesized from titanium carbide through chlorination at 950°C and treatment with gaseous hydrogen chloride at 1100°C, respectively, and on C(Mo<sub>2</sub>C) 1000 obtained from molybdenum carbide through chlorination at 1000°C. CDCs have been characterized by nitrogen and carbon dioxide adsorption using BET theory, *t*-plot and non-local density functional theory. CDCs have a high specific surface area (800–1450 m<sup>2</sup>/g), narrow pore size distribution and different pore sizes –the peak of the pore size distribution for C(TiC) 950, C(TiC) 1100 HCl and C(Mo<sub>2</sub>C) are 1, 3, and 10 nm, respectively. Raman spectra have been measured at 514 nm laser excitation. It was found that the ordering of the materials structure studied increased in the following sequence: C(TiC) 950 < C(TiC) 1100 HCl < C(Mo<sub>2</sub>C) 1000.

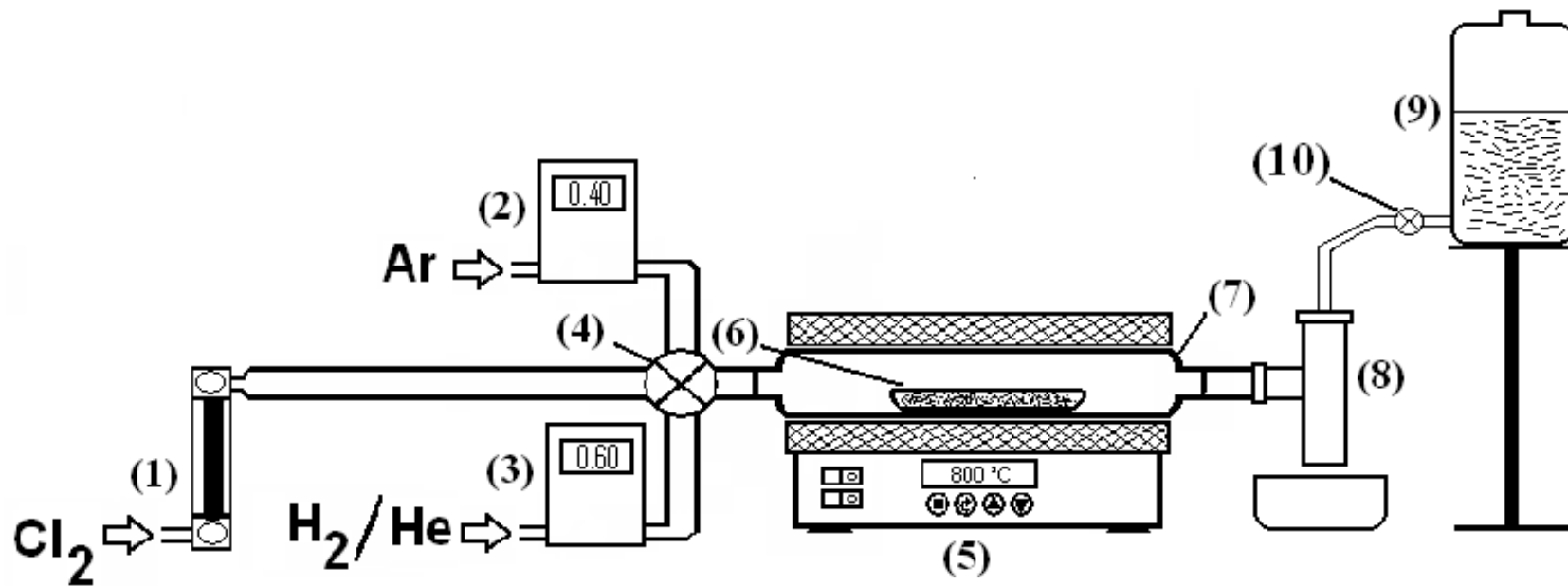
Structural properties (specific surface area, pore size, level of graphitization, etc.) were compared to the results of methane sorption measurements carried out at methane partial pressures from 0.3 to 13.5 atm and temperatures from -100°C to 40°C. C(TiC) 950 demonstrated the highest amounts of adsorbed methane both per mass and available surface area (calculated by BET method) compared to C(TiC) 1100 HCl and C(Mo<sub>2</sub>C) 1000. Isotherms measured experimentally were fitted with modified Langmuir isotherm equations. Equilibrium adsorption coefficients, adsorption enthalpies and adsorption entropies at standard conditions and enthalpies at constant surface coverage were obtained. It became clear that the adsorption entropy component plays more crucial role for determining the adsorption equilibration compared to enthalpy. For that reason, less graphitized and less ordered carbon materials are preferential for higher methane uptake.

## **Tänuõnad**

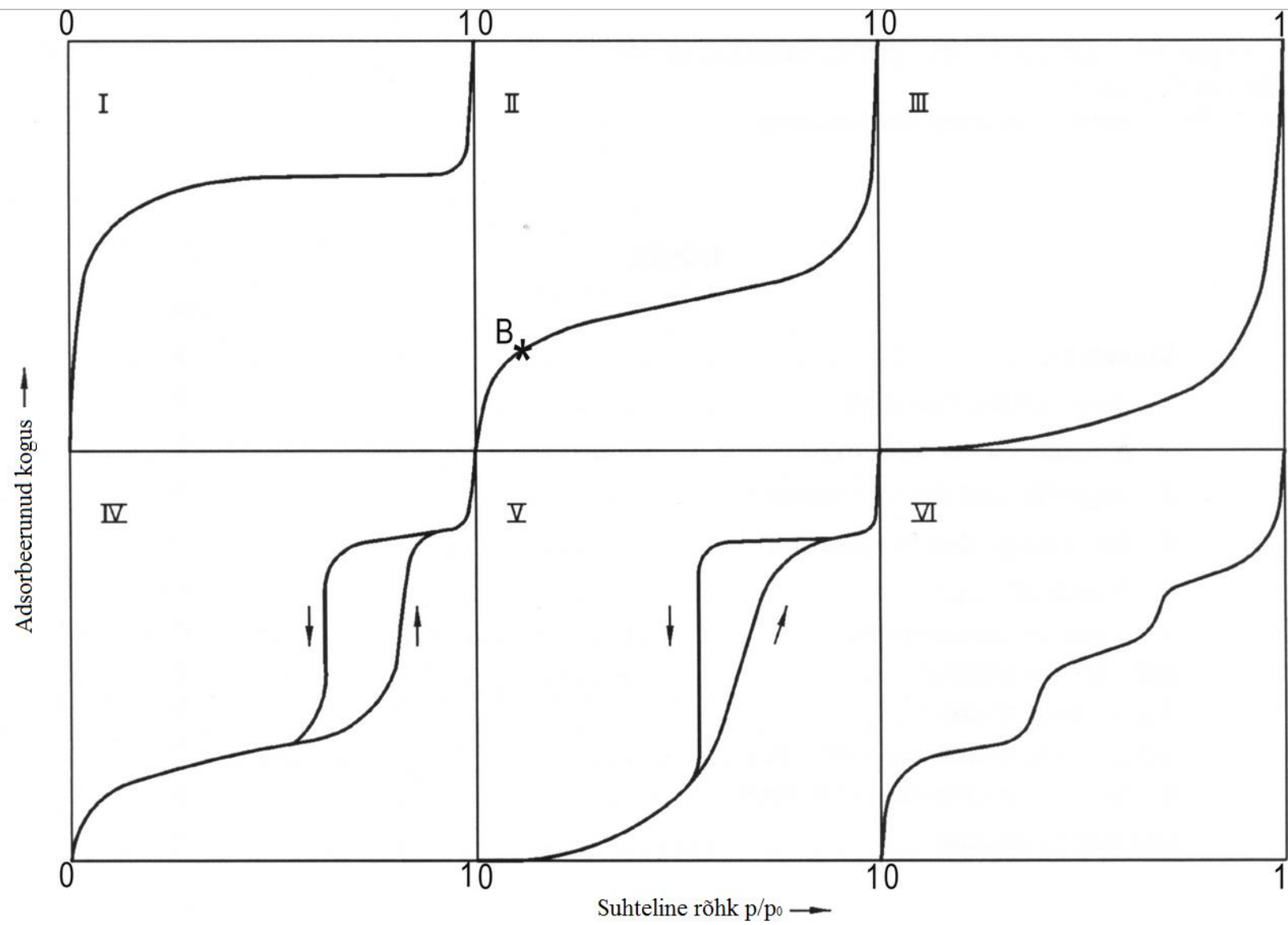
Esiteks ja kõige rohkem soovin tänada oma juhendajat, Heisi Kurigit, kes aitas mind läbi heast ja halvast ning säilitas usu minusse, alati lähenedes takistustele kui raskustele mida ületada, mitte alla vanduda. Tänan oma juhendajat Indrek Tallo hea nõu ning suurepäraste süsinikmaterjalide sünteesimise eest, mis tegid antud töö üldse võimalikuks. Tänan Tavo Romanni Raman spektri mõõtmiste eest ning kõiki kaastöötajaid hea nõu ning meeleoluka seltskonna eest.

Tänan SA Archimedest (projekt SLOKT 12180T) ning Teadus- ja Haridusministeeriumit (projektid TAP2-15, PUT55 ja IUT20-13) rahalise toetuse eest.

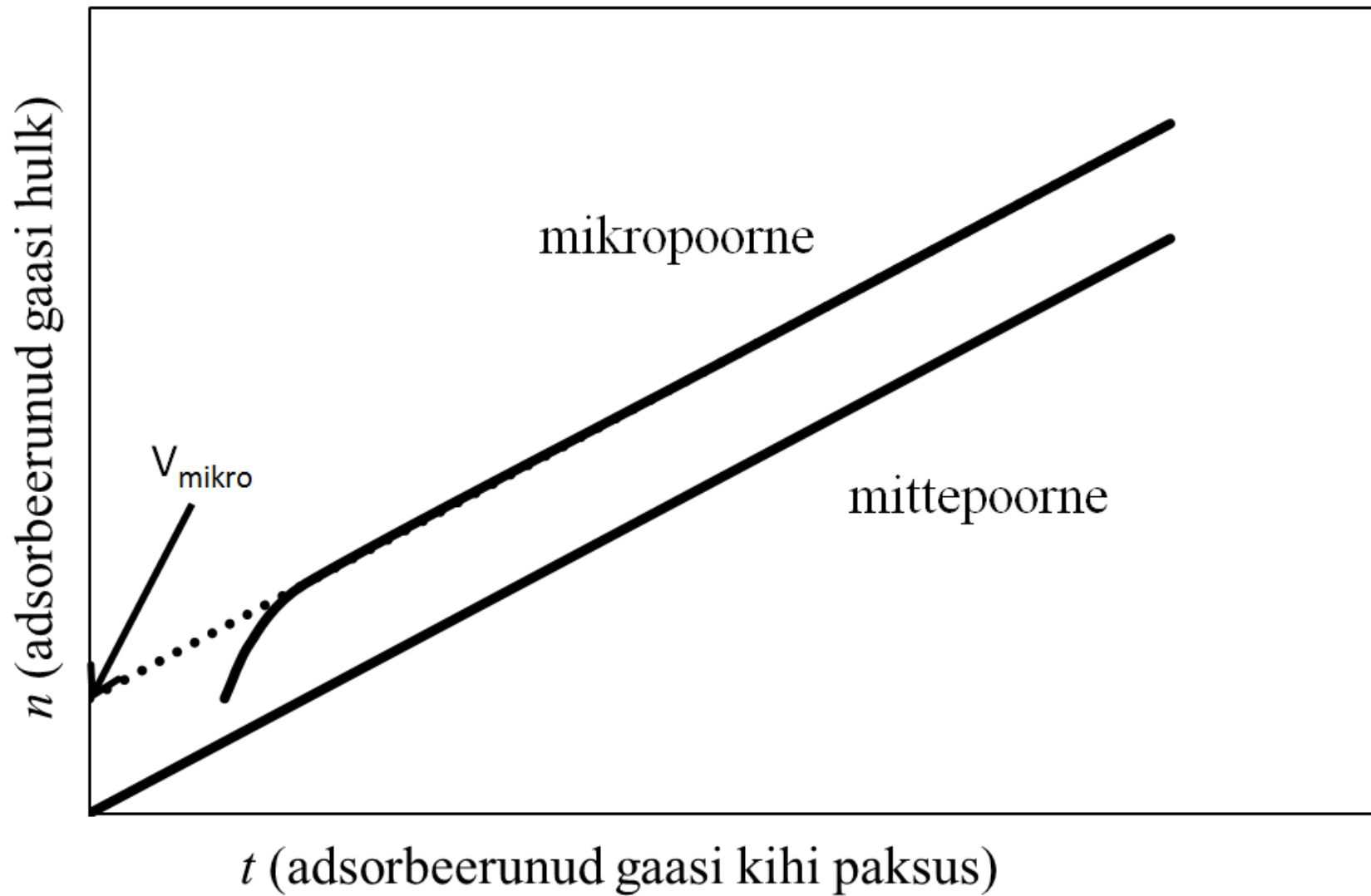
**Lisad**



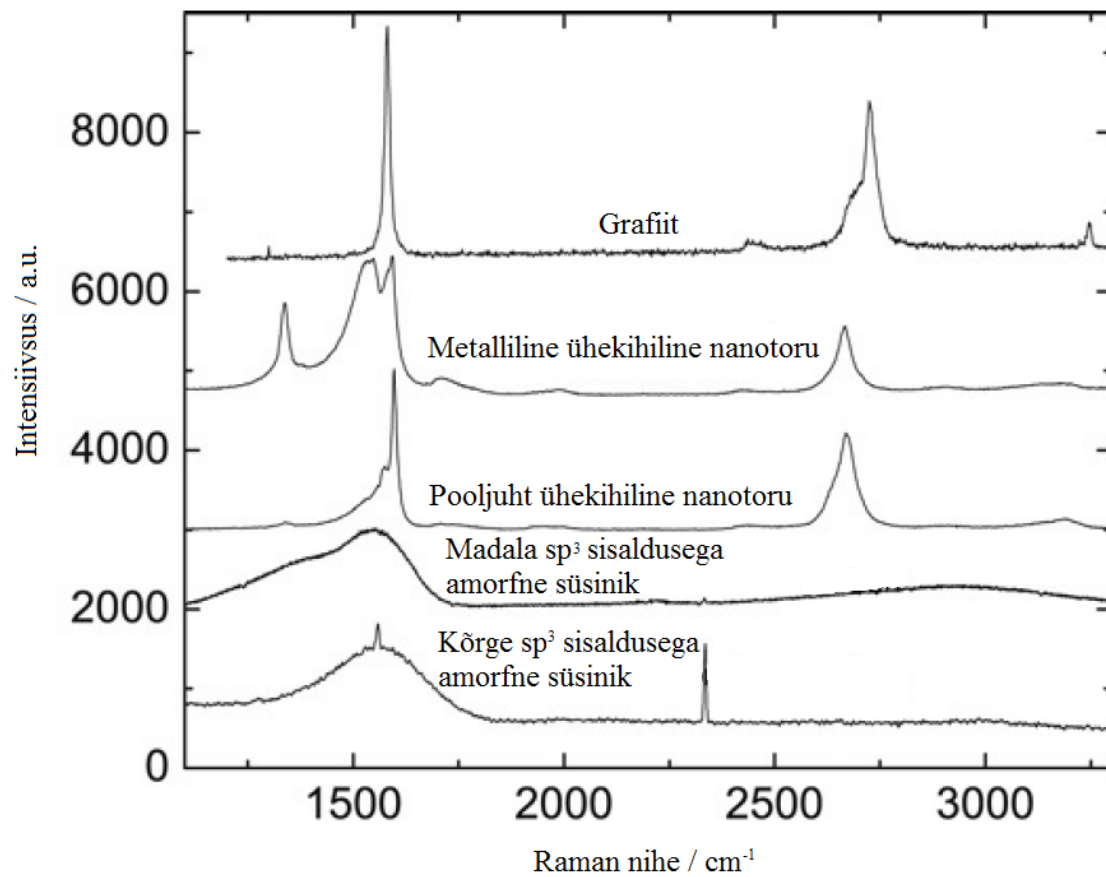
Joonis 1: Karbiidset päritolu süsiniku sünteesireaktor. (1) kloori voolukiirusemõõtja, (2,3) gaaside voolukiiruse kontrollid, (4) neljapositsiooniline kraan, (5) toruahi, (6) lähtekarbiidiga täidetud kvartsist „laevuke“, (7) kvartstoru, (8) neutraliseerimisnõu, (9) neutraliseerimislahuse anum, (10) neutraliseerimislahuse kraan [17].



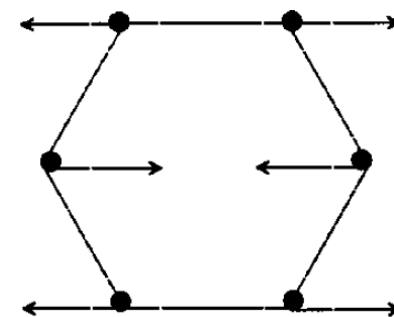
Joonis 2: Kuus isotermi tüüpi IUPAC klassifikatsiooni järgi [10].



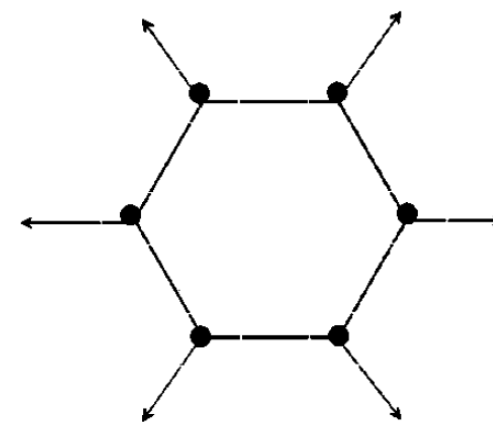
Joonis 3:  $t$ -graafik, kus on toodud mittepoorse ja mikropoorse materjalile vastav näide.  $V_{\text{mikro}}$  on mikropoorse materjali mikropooride ruumala, mis saadakse mikropoorse materjali lineaarse osa ekstrapoleerimisel.



B) G-piigi võnkumine

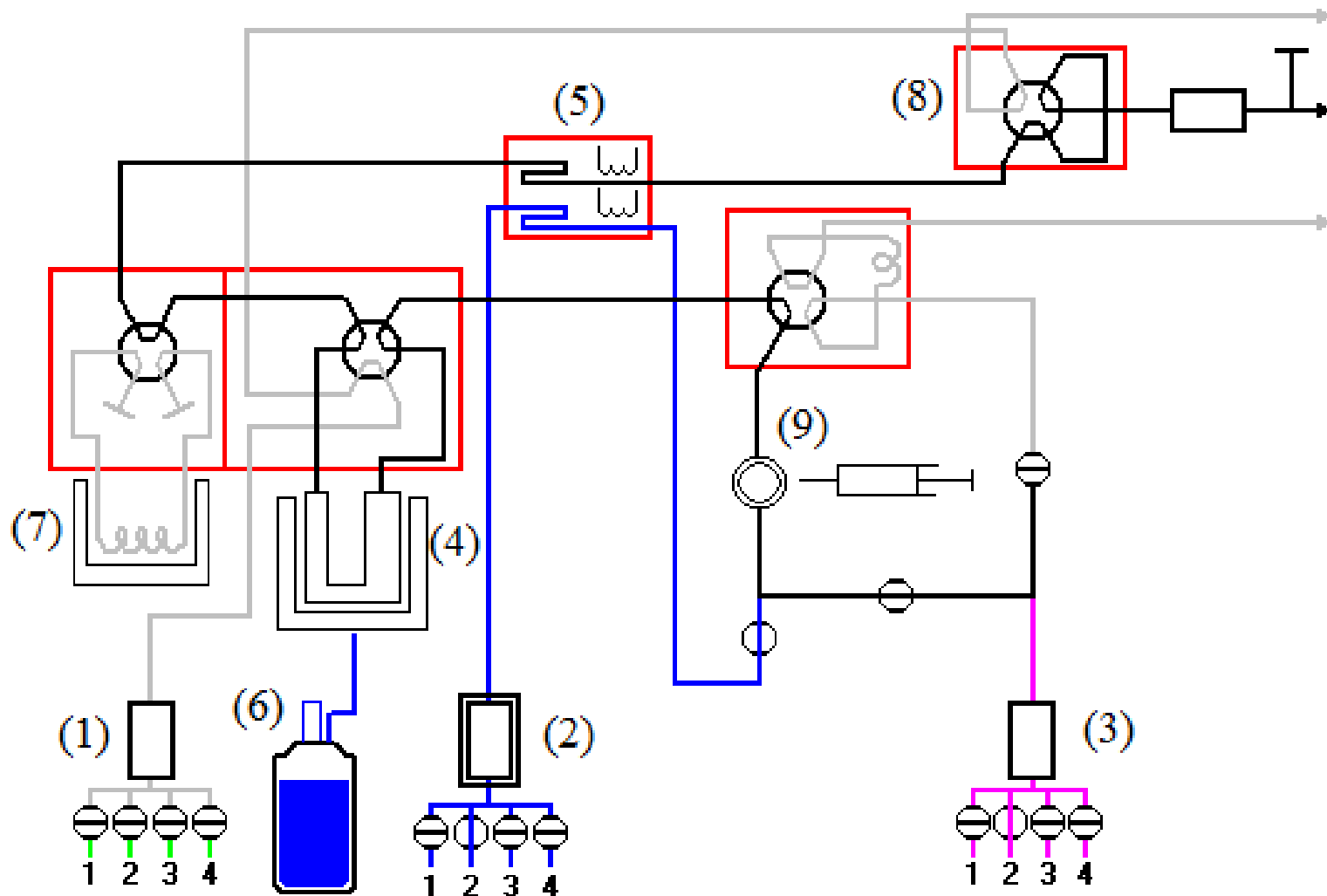


C) D-piigi võnkumine

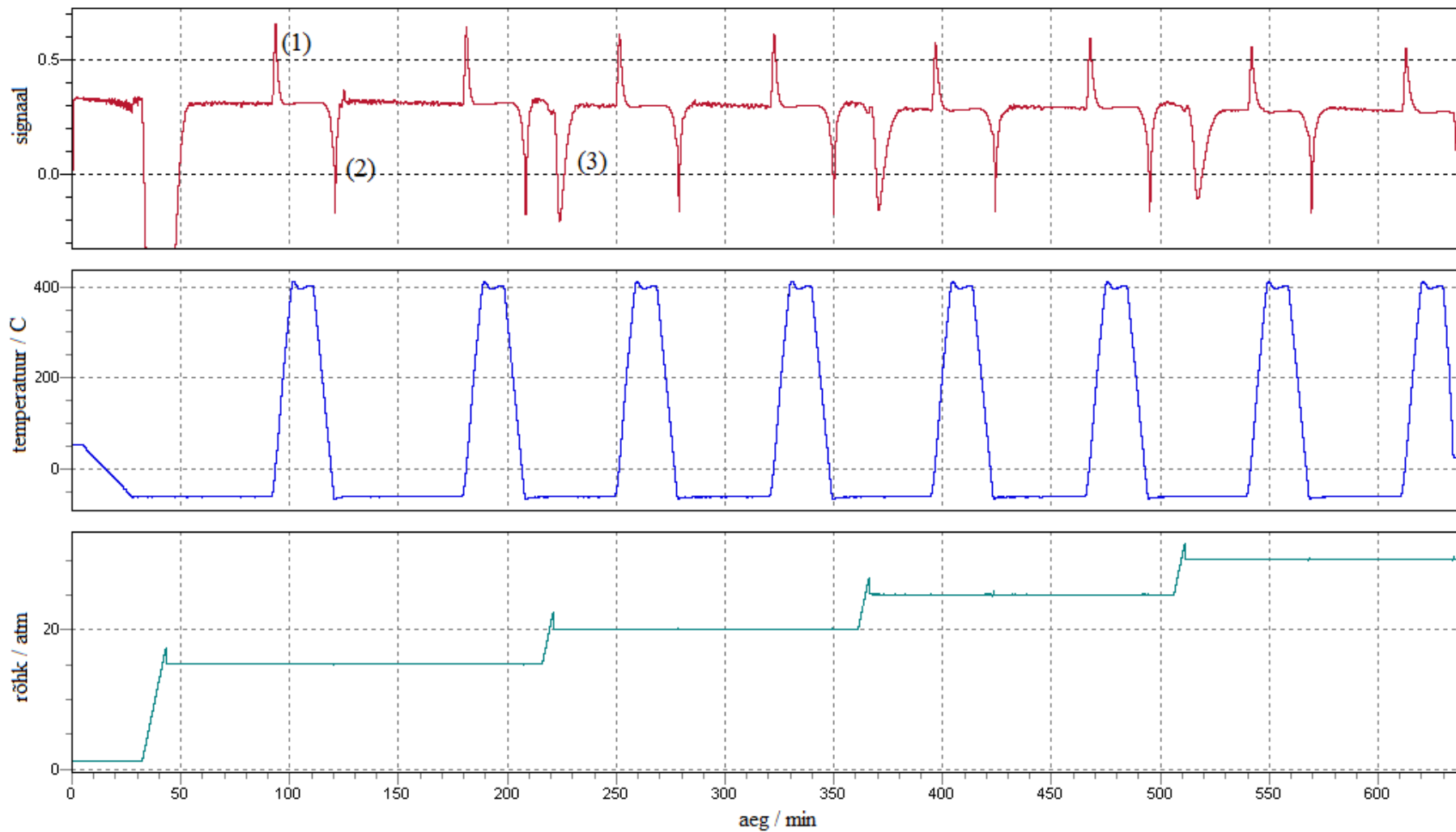


A)

Joonis 4: A) Erinevate süsinikmaterjalide Raman spektrid ergastuslainepikkusel 514 nm. B) G-piigi  $E_{2g}$  sümmeetriaga võnkumine. C) D-piigi  $A_{1g}$  sümmeetriaga võnkumine [38,41].



Joonis 5: Micromeritics AutoChem 2950 HP skeem. (1) Ettavalmistusgaasi sisend, (2) kandegaasi sisend, (3) analüüsgaasi sisend, (4) proov ja ahi, (5) detektor, (6) jahutusvedeliku nõu, (7) niiskustlõks, (8) rõhu kontrollier, (9) septum gaasi manuaalseks doseerimiseks.

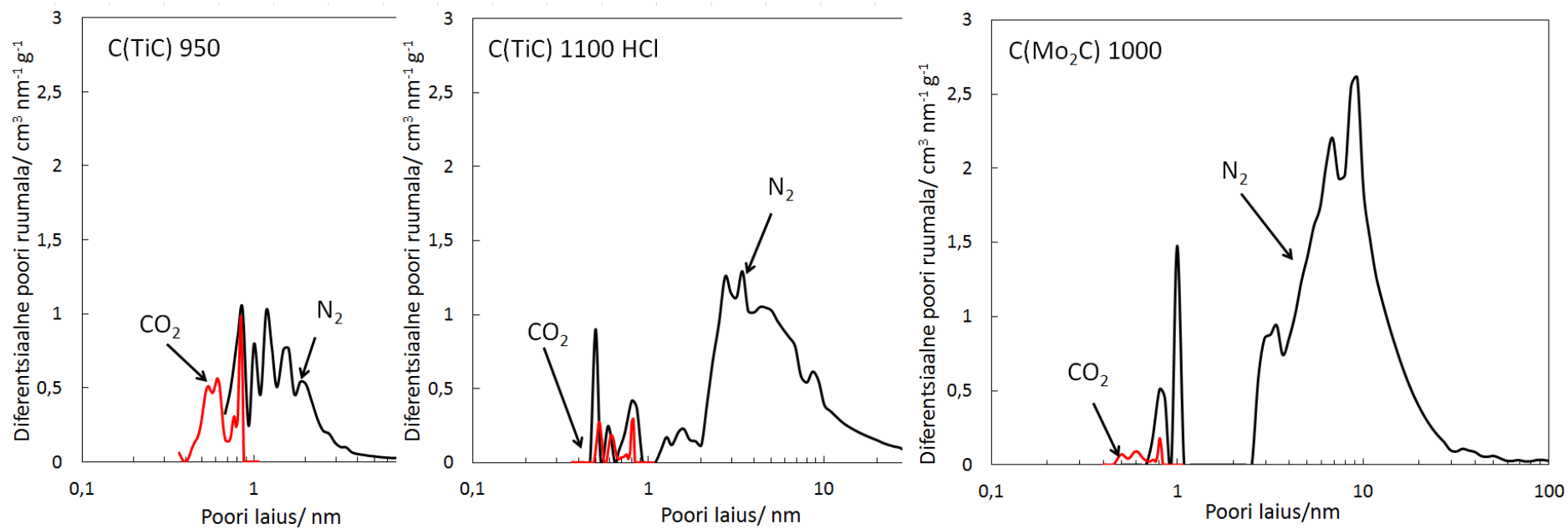


Joonis 6: Detektorsignaali, temperatuuri ja rõhu näidistsüklid metaani sorptsiooni mõõtmisel. Selgesti eristatavad on detektorsignaal (1) temperatuuri tõstmisest põhjustatud desorptsiooni signaal, (2) temperatuuri langetamisest põhjustatud adsorptsiooni signaal ja (3) rõhu tõstmisest põhjustatud metaani adsorptsiooni signaal.

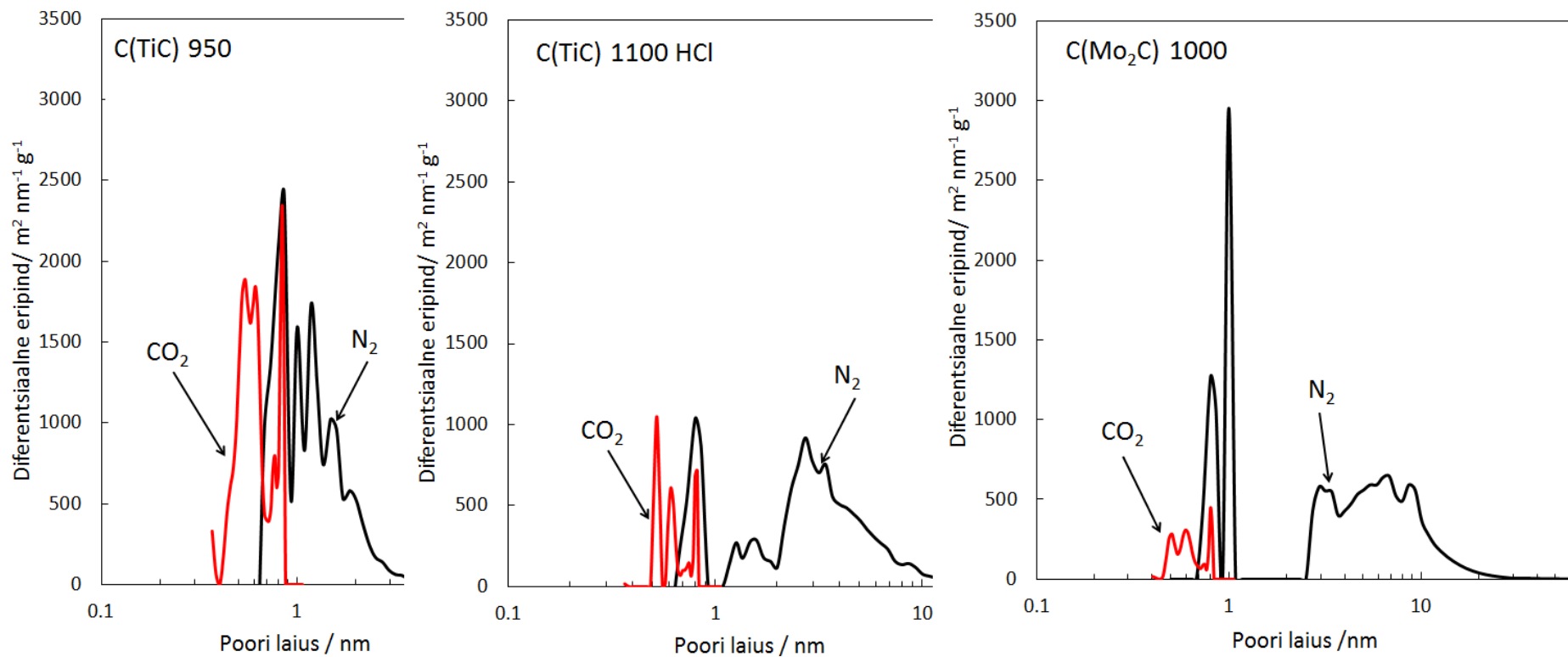
Tabel 1: Lämmastiku adsorptsiooniisotermidest arvatud karbiidset päritolu süsinikke karakteriseerivad suurused.

Süsinikmaterjal	$S_{\text{BET}}$	$S_{\text{mikro}}$	$S_{\text{mikro}}/S_{\text{BET}}$	$V_{\text{sum}}$	$V_{\text{mikro}}$	$V_{\text{mikro}}/V_{\text{sum}}$
	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$		$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	
	<b>C(TiC) 950</b>	1450		1420	0,98	
<b>C(TiC) 1100 HCl</b>	874	765	0,88	0,93	0,70	0,75
<b>C(Mo<sub>2</sub>C) 1000</b>	816	248	0,30	1,47	0,09	0,06

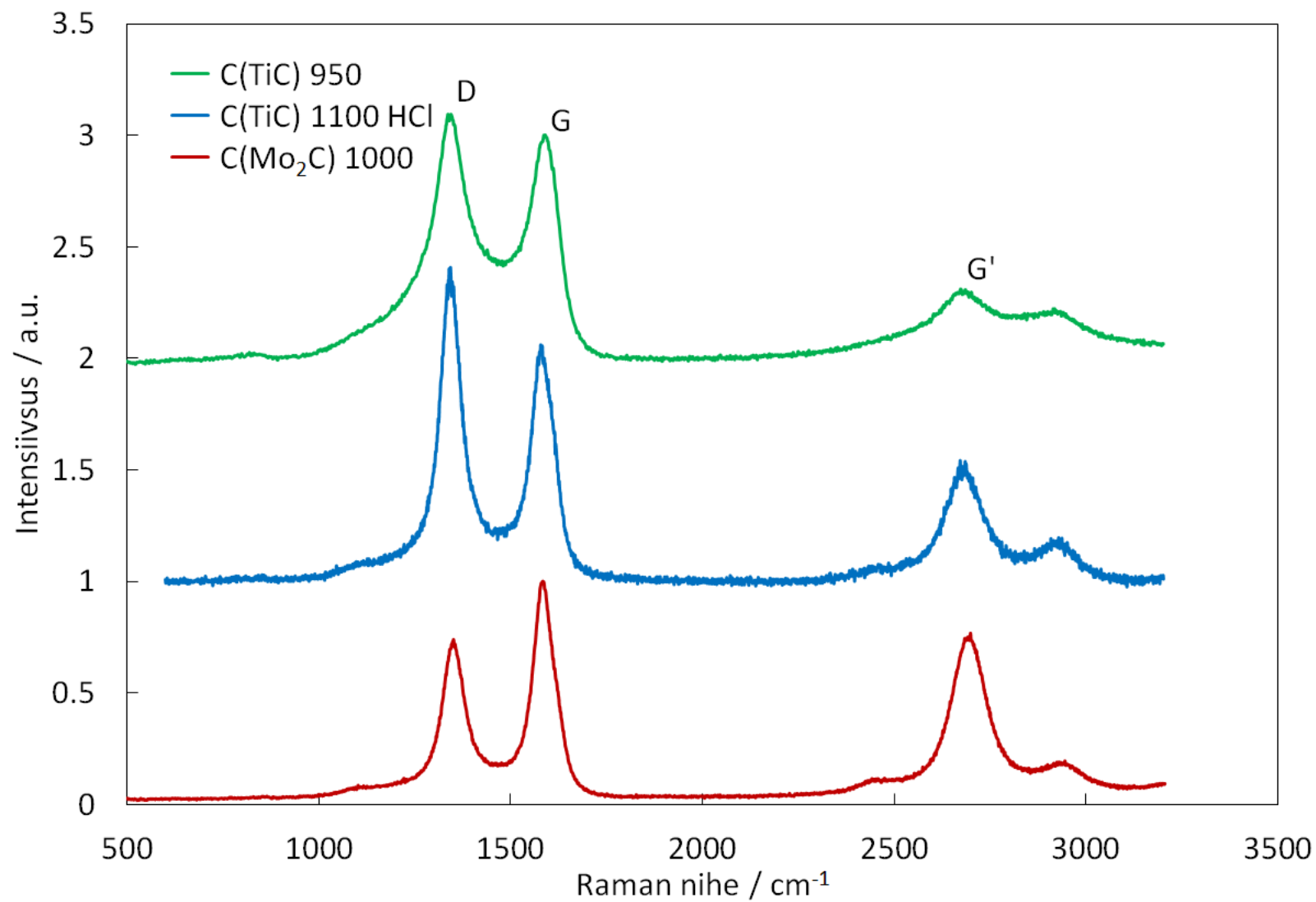
$S_{\text{BET}}$  on BET teooria abil arvatud materjali eripind,  $S_{\text{mikro}}$  on  $t$ -graafikult arvatud mikropooride eripind,  $V_{\text{tot}}$  on veeldumisele lähedasel rõhul adsorbeerunud gaasi hulgast arvatud pooride summaarne ruumala ja  $V_{\text{mikro}}$  on  $t$ -graafikult arvatud mikropooride ruumala.



Joonis 7: Mitte-lokaalse tihedusfunktsionaali teooria alusel lämmastiku adsorptsiooniisotermidest arvatud süsinikmaterjalide diferentsiaalse pooriruumala jaotus pooride laiuse järgi.



Joonis 8: Mitte-lokaalse tihedusfunktsionaali teooria alusel lämmastiku adsorptsiooniisotermidest arvatud süsinikmaterjalide diferentsiaalse eripinna jaotus pooride laiuse järgi.

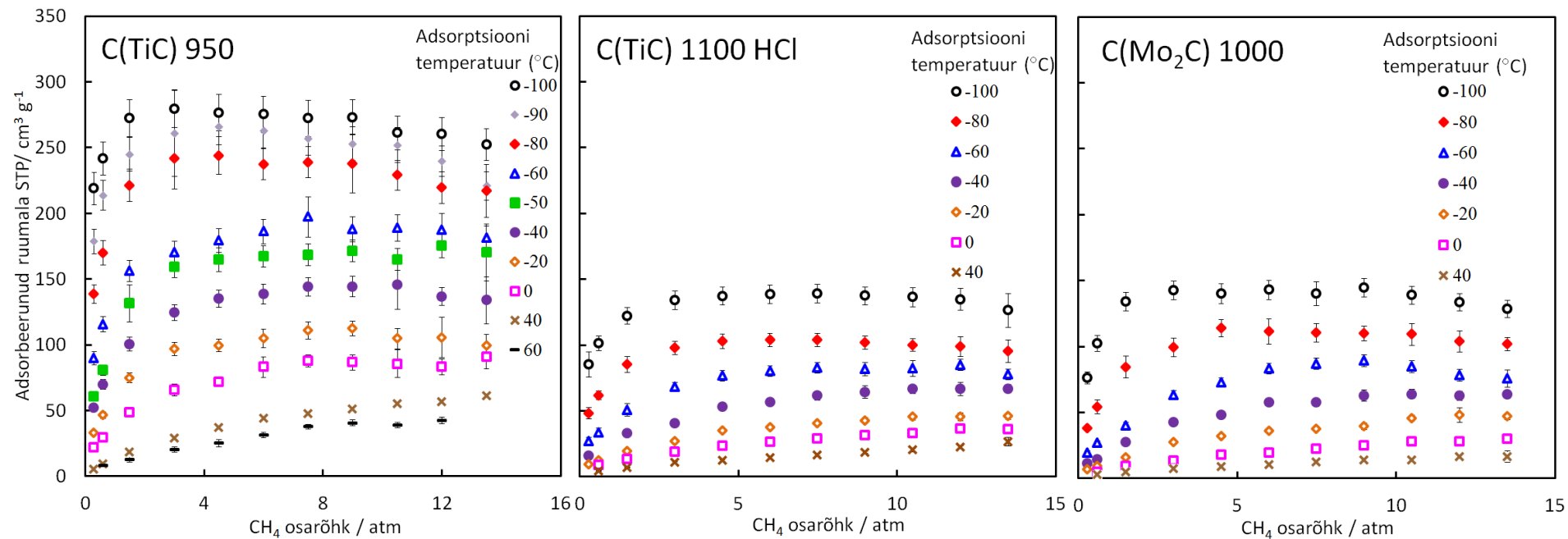


Joonis 9: Uuritavate süsinikmaterjalide Raman spektrid, mis on normeeritud G-piigi intensiivsuse suhtes. Proovi ergastamiseks kasutati elektromagnetkiirgust lainepikkusega 514 nm.

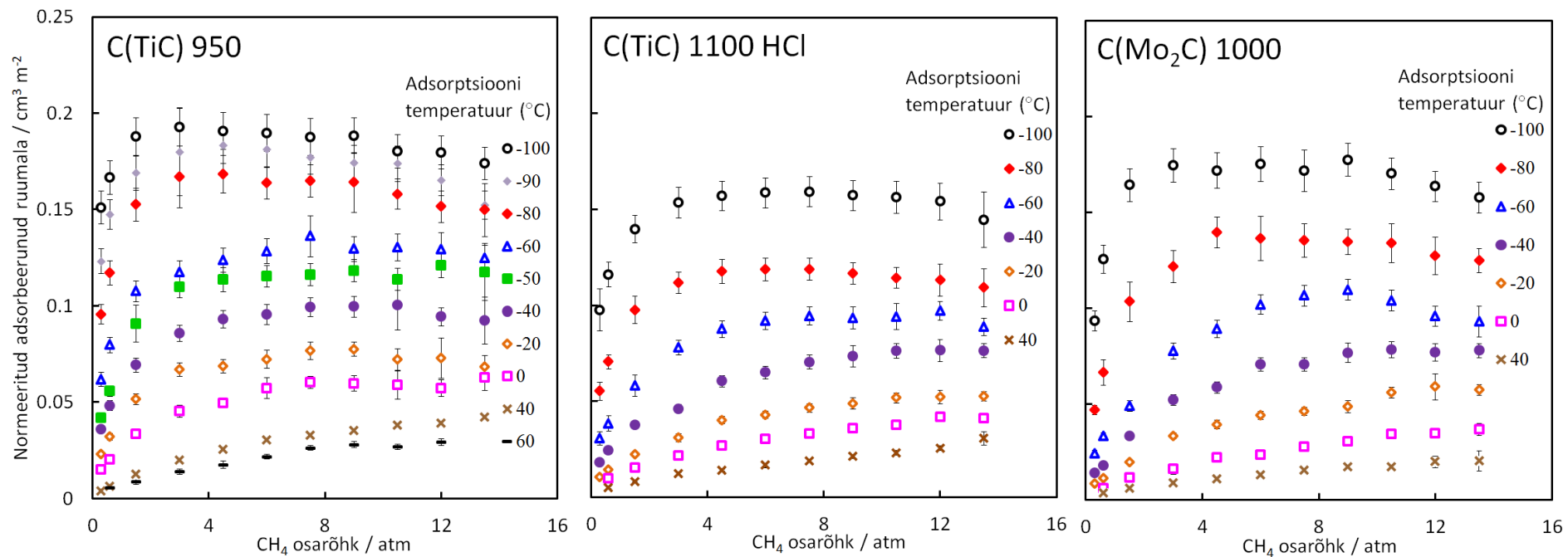
Tabel 2: Uuritavate süsinikmaterjalide Raman spektrite analüüsil arvatud karakteristikud. Raman spektrite mõõtmisel kasutati ergastuskiirgust lainepikkusega 514 nm. D- ja G-piike modelleeriti vastavalt Lorentzi ja BWF funktsioonidega.

	$G_{\text{piik}} / \text{cm}^{-1}$	$D_{\text{piik}} / \text{cm}^{-1}$	$L_a / \text{nm}$	$D_{\text{LPK}}$	$I_D/I_G$	$I_{G'}/I_G$
<b>C(TiC) 950</b>	1589,8	1343,0	1,33	129,1	0,98	0,31
<b>C(TiC) 1100 HCl</b>	1587,8	1347,0	1,53	66,5	1,28	0,52
<b>C(Mo<sub>2</sub>C) 1000</b>	1587,2	1350,7	1,12	70,7	0,70	0,75

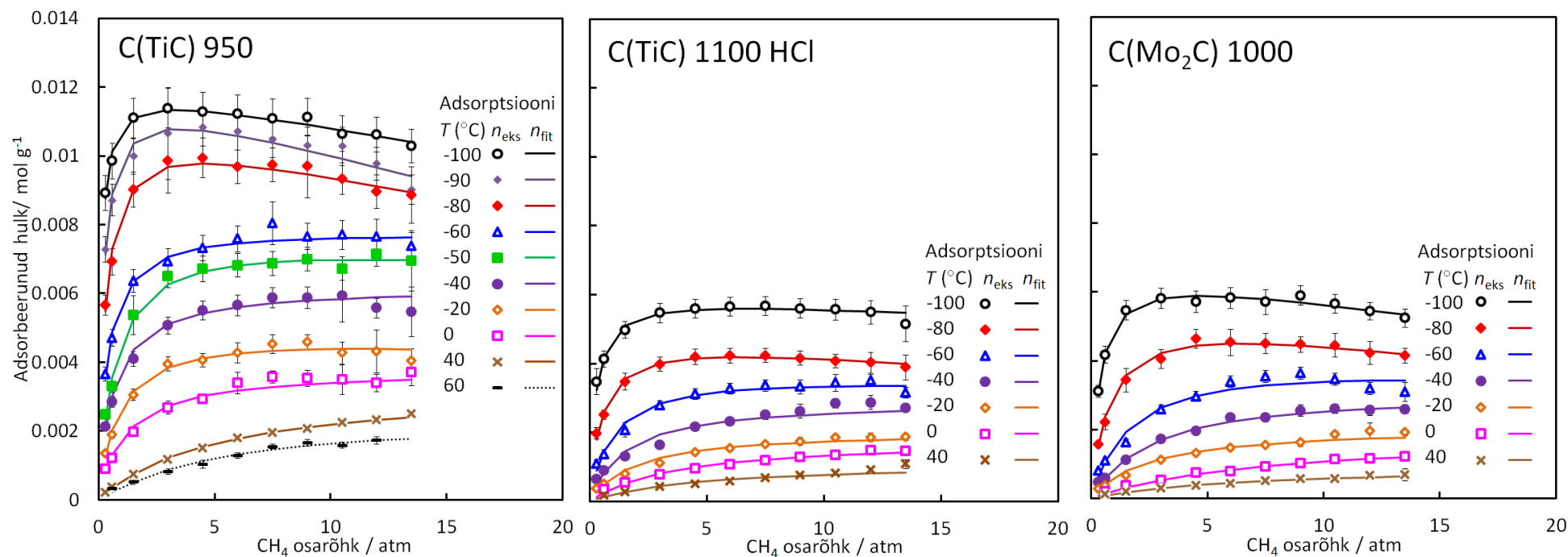
$G_{\text{piik}}$  - G-piigi maksimumi asukoht;  $D_{\text{piik}}$  - D-piigi maksimumi asukoht;  $L_a$  - korrelatsioonipikkus;  $D_{\text{LPK}}$  - D-piigi laius piigi poolel kõrgusel;  $I_D/I_G$  - D-piigi ja G-piigi intensiivsuste suhe;  $I_{G'}/I_G$  - G'-piigi ja G-piigi intensiivsuste suhe.



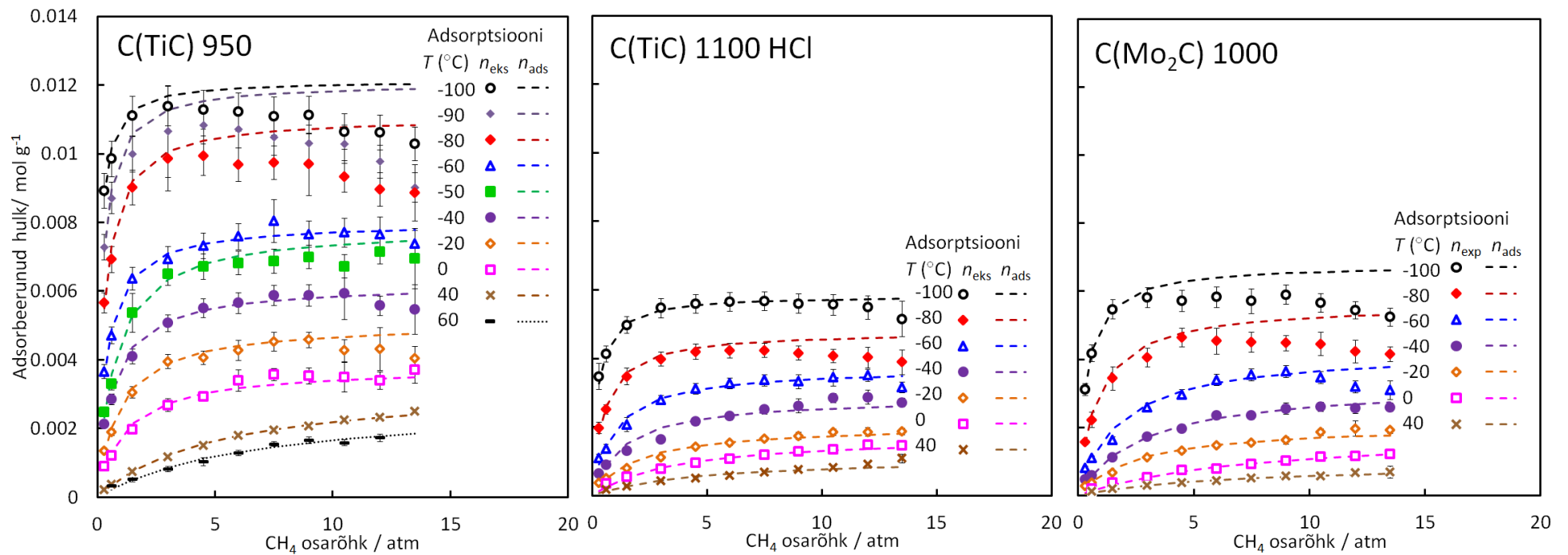
Joonis 10: Eksperimentaalselt mõõdetud metaani adsorptsiooniisotermid karbiidset päritolu süsinikel joonisel näidatud adsorptsiooni temperatuuridel.



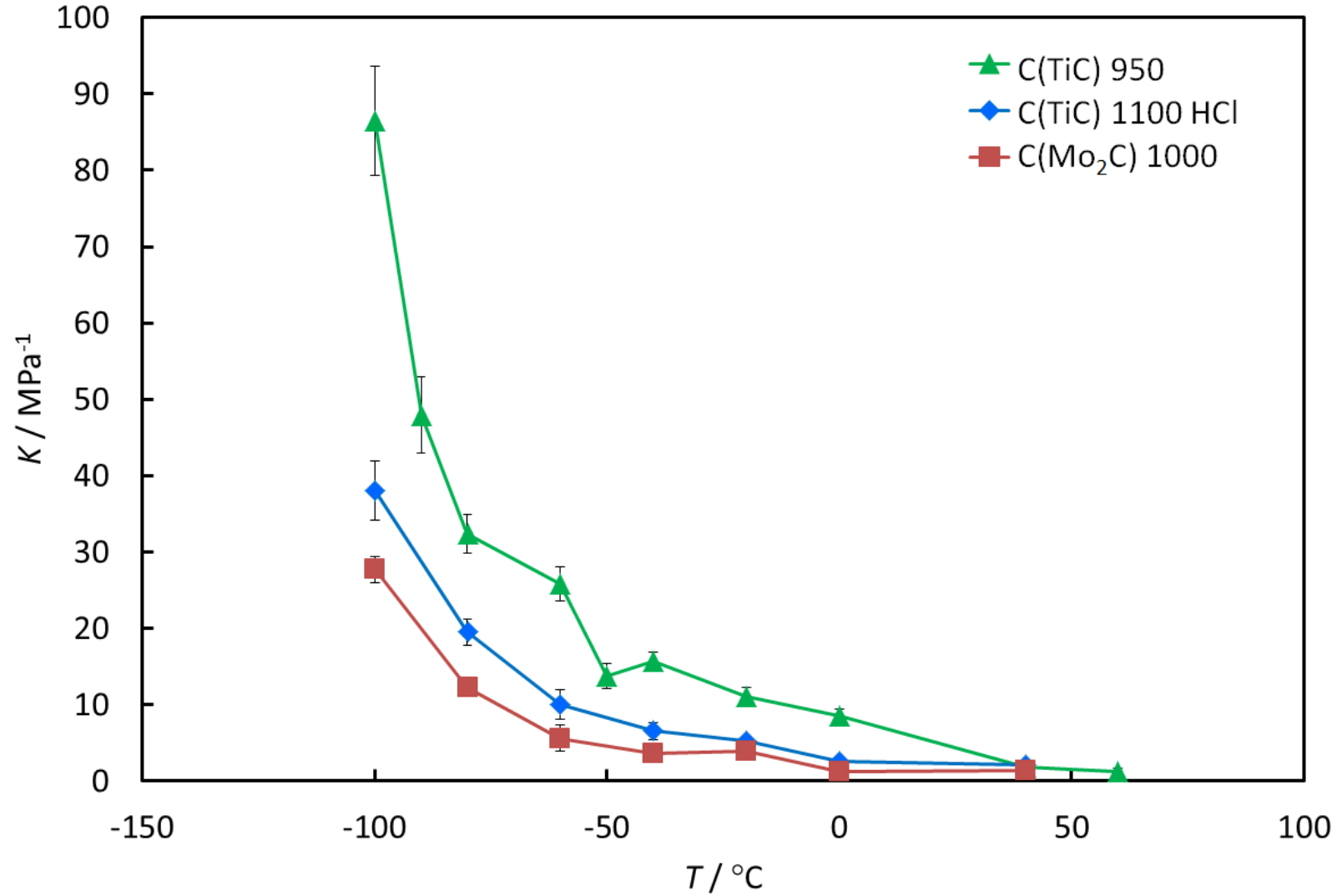
Joonis 11: Eksperimentaalselt mõõdetud karbiidset päritolu süsinike eripinna suhtes normeeritud metaani adsorptsiooniisotermid joonisel toodud temperatuuridel.



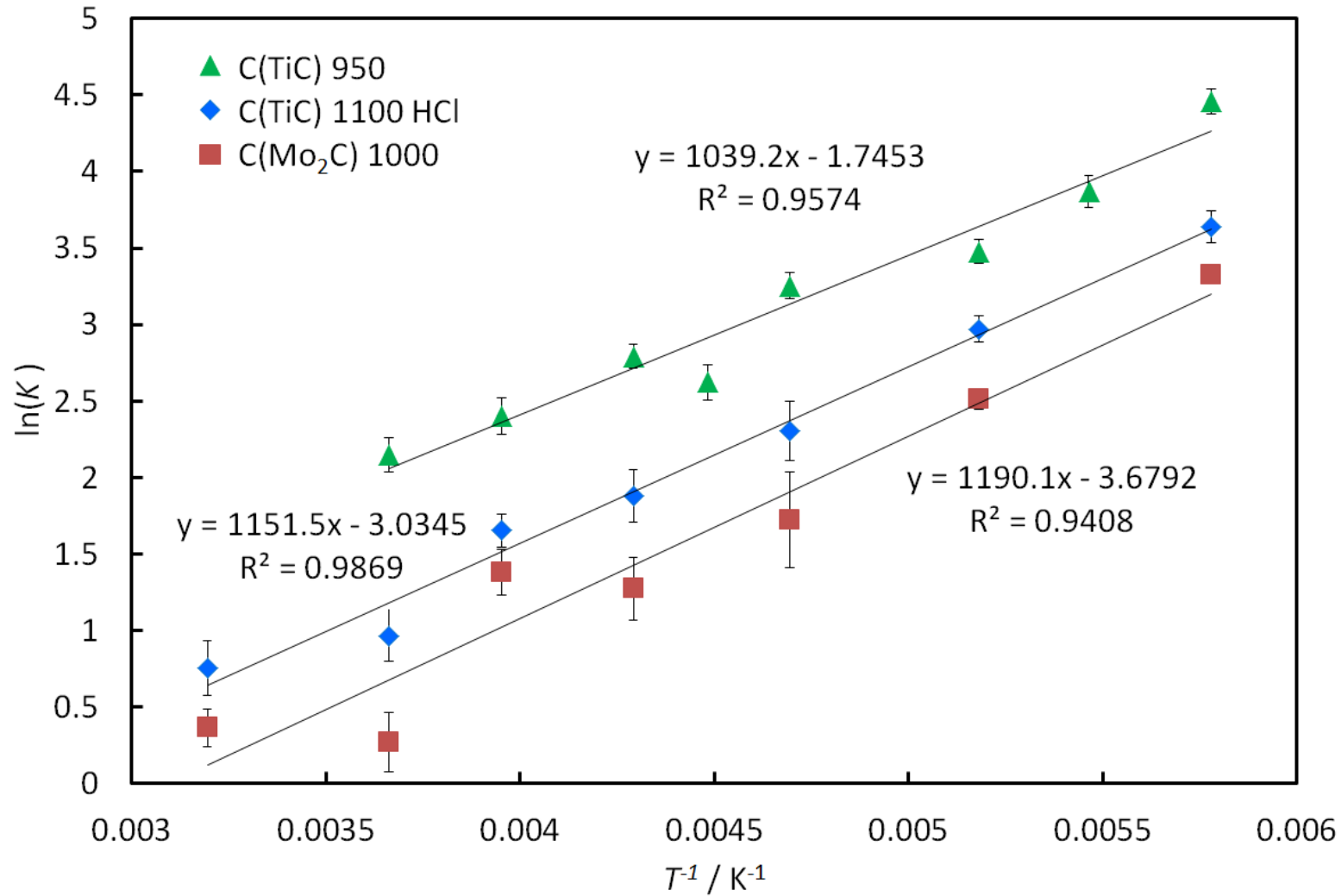
Joonis 12: Erinevatel temperatuuridel eksperimentaalselt mõõdetud metaani adsorptsiooniisotermid ( $n_{\text{eks}}$ , märgid) ja modifitseeritud Langmuiri isotermi võrrandiga modelleerimisel arvutatud metaani adsorptsiooniisotermid ( $n_{\text{fit}}$ , jooned).



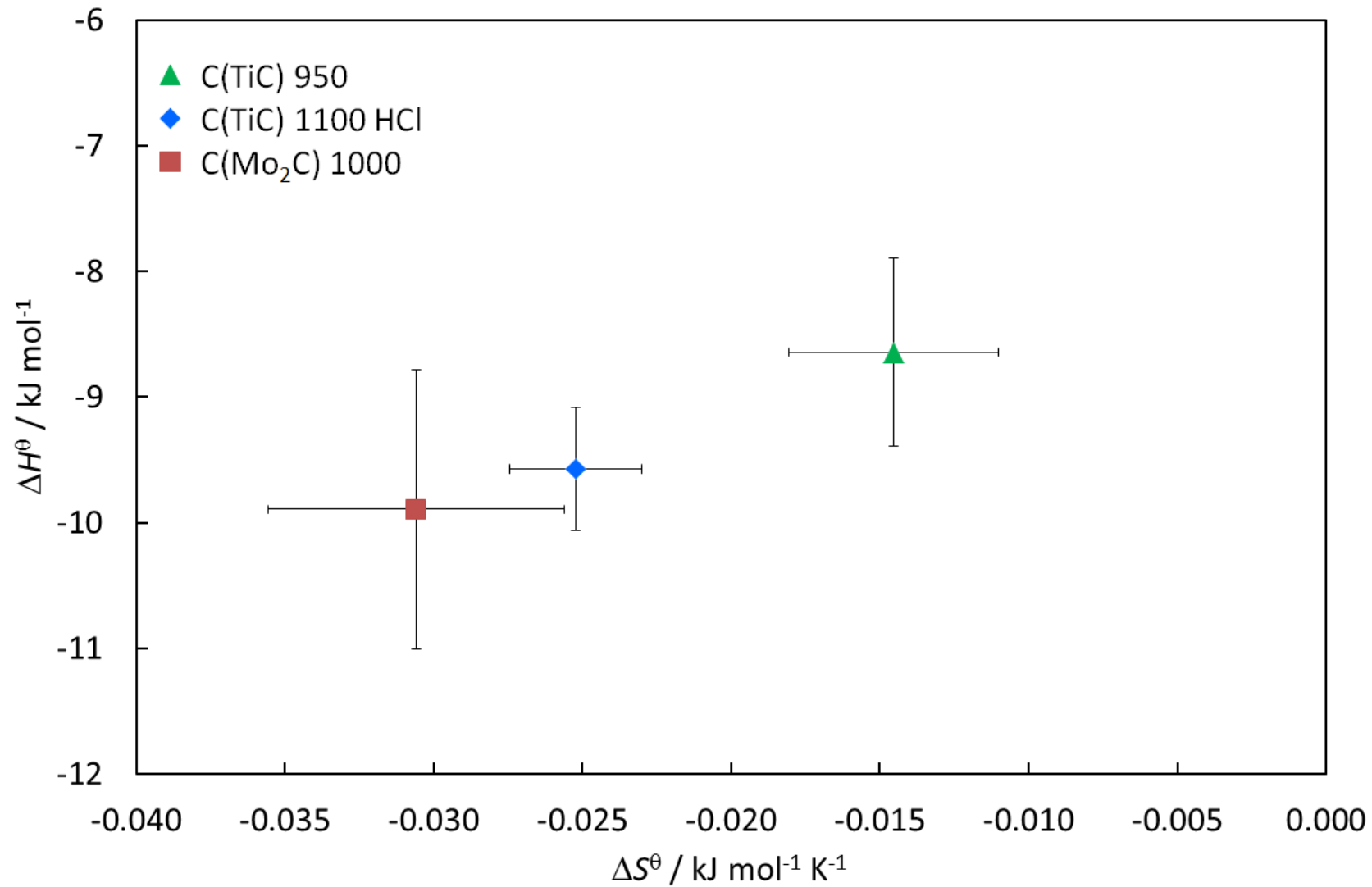
Joonis 13: Eksperimentaalselt mõõdetud adsorptsiooniisotermid, ehk adsorptsiooni pindliia sõltuvus metaani osarõhust ( $n_{\text{eks}}$ , märgid), ja modelleerimisel modifitseeritud Langmuiri adsorptsiooniisotermi võrrandiga leitud reaalsed metaani adsorptsiooniisotermid ( $n_{\text{ads}}$ , jooned).



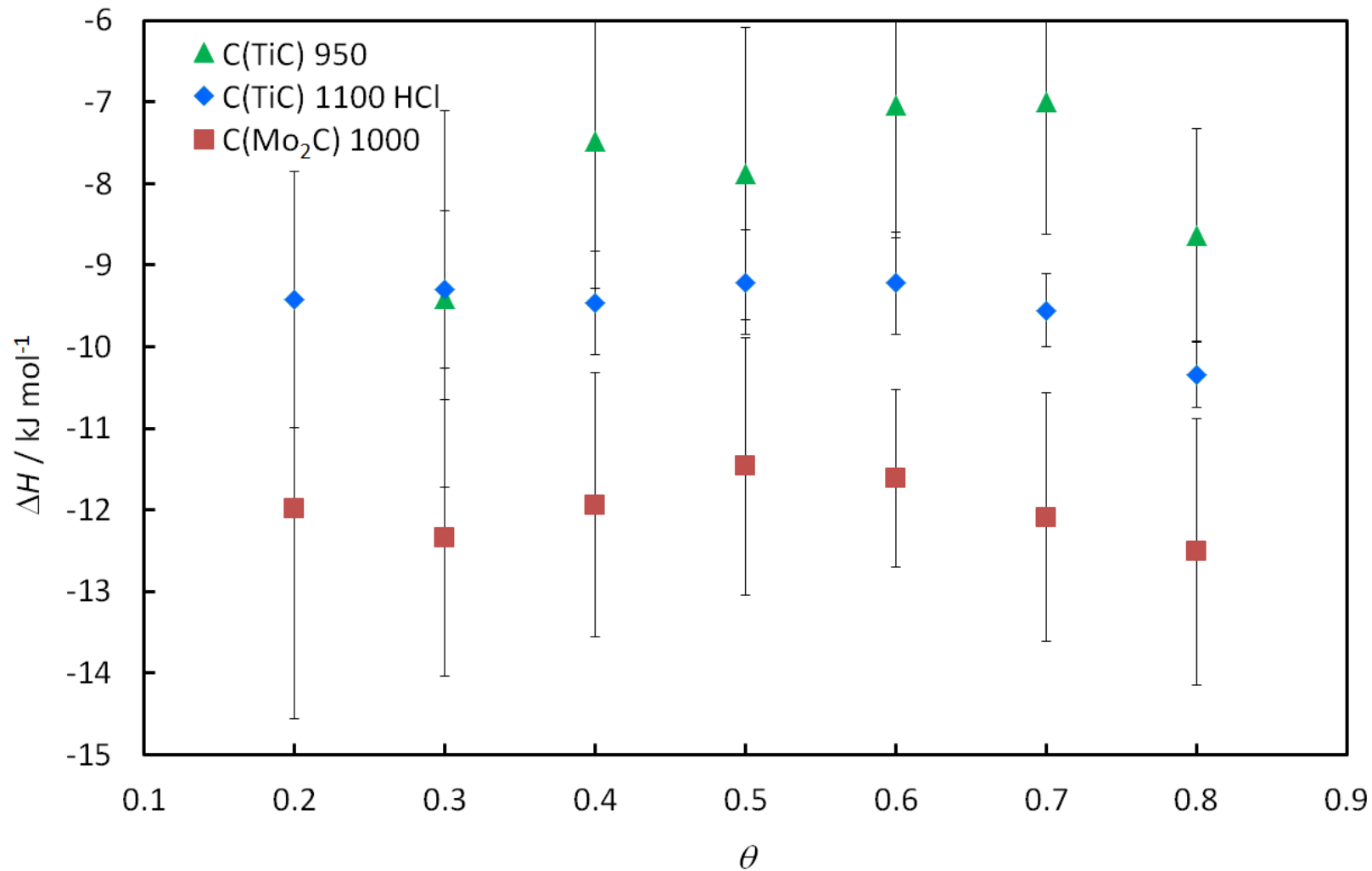
Joonis 14: Eksperimentaalsete metaani adsorptsiooniisotermide modelleerimisel modifitseeritud Langmuiri adsorptsiooniisotermi võrrandiga saadud adsorptsiooni tasakaalukoefitsiendi sõltuvus temperatuurist uuritavate karbiidset päritolu süsinikumaterjalide jaoks.



Joonis 15: Eksperimentaalselt mõõdetud metaani adsorptsiooniisotermide modelleerimisel modifitseeritud Langmuiri isotermi võrrandiga saadud adsorptsiooni tasakaalukoefitsientidest koostatud Arrheniuse graafik joonisel näidatud uuritavate karbiidset päritolu süsinikmaterjalide jaoks.



Joonis 16: Arrheniuse graafiku ja van't Hoffi võrrandi alusel arvatud metaani adsorptsioonientalpiad ja -entroopiad standardtingimustel uuritavate karbiidset päritolu süsinikmaterjalide jaoks.



Joonis 17: Eksperimentaalselt mõõdetud metaani adsorptsiooniisotermide modelleerimisel modifitseeritud Langmuiri isotermiga saadud sorptsiooni tasakaalukoefitsientidest Clausius-Clapeyroni võrrandi alusel arvatatud metaani adsorptsioonientalpiad konstantsel pinnatäitumisastmel uuritavate karbiidset pärtiolu süsinikmaterjalide jaoks.

## **Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks**

Mina, Rasmus Palm,

*(autori nimi)*

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose  
Karbiidset päritolu süsinikmaterjalide poori omaduste mõju uurimine metaani sorptsioonile,  
*(lõputöö pealkiri)*

mille juhendajad on Heisi Kurig ja Indrek Tallo,

*(juhendaja nimi)*

- 1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
- 1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu alates **01.06.2015** kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus/Tallinnas/Narvas/Pärnus/Viljandis, **29.05.2014**