

Ance Pļavniece

LIGNOCELULOZES IZCELSMES NANOPORAINI OGLEKĻA MATERIĀLI DEGVIELAS ŠŪNĀM

Promocijas darbs



RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE
Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte
Vispārīgās ķīmijas tehnoloģijas institūts

Ance Pļavniece

Doktora studiju programmas “Ķīmijas tehnoloģija” doktorante

LIGNOCELULOZES IZCELSMES
NANOPORAINI OGLEKĻA MATERIĀLI
DEGVIELAS ŠŪNĀM

promocijas darbs

Zinātniskie vadītāji:

Dr. sc. ing.

Aivars Žūriņš

Dr. sc. ing.

Jānis Ločs

Zinātniskā konsultante:

Dr. habil. ķīm.

Gaļina Dobeļe

RTU Izdevniecība

Rīga 2021

Pļavniece A. Lignocelulozes izcelsmes nanoporaini oglekļa materiāli degvielas šūnām. Promocijas darbs. Rīga: RTU Izdevniecība, 2021. – 92 lpp.

Iespiests saskaņā ar ķīmijas un ķīmijas inženierzinātnes zinātņu nozaru promocijas padomes “RTU P-01” 2021. gada 22. jūnija lēmumu, protokols Nr. 04030-9.1/24.



Promocijas darbs izstrādāts Latvijas Valsts koksnes ķīmijas institūtā no 2017. līdz 2021. gadam valsts pētījumu programmas (VPP), Eiropas pētniecības telpas tīkla-(M-ERA-Net) un Fundamentālo un lietišķo pētījumu (LZP FLPP) projektos:

- 1) valsts pētījumu programmas “Meža un zemes dziļu resursu izpēte, ilgtspējīga izmantošana – jauni produkti un tehnoloģijas (ResProd)” projekts Nr. 3 “Biomateriāli un bioprodukti no meža resursiem ar daudzpusīgu pielietojumu”, 2015-2018;
- 2) ERANET projektā, līgums 18-16 “Wood-based Carbon Catalysts for Low-temperature Fuel Cells (WoBaCat)”, 2016.–2019;
- 3) fundamentālo un lietišķo pētījumu projektā “Nanostrukturēti ar slāpekli dopēti oglekļa materiāli kā enerģijas ieguves un uzglabāšanas tehnoloģiju veicinātāji (NN-CARMA)”, 2018–2021.

PROMOCIJAS DARBS IZVIRZĪTS ZINĀTNES DOKTORA GRĀDA IEGŪŠANAI RĪGAS TEHNISKAJĀ UNIVERSITĀTĒ

Promocijas darbs zinātnes doktora (Ph. D.) grāda iegūšanai tiek publiski aizstāvēts 2021. gada 11. novembrī Rīgas Tehniskās universitātes Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātē, Paula Valdena ielā 3/7, 272. auditorijā un tiešsaistē *Zoom* platformā (<https://rtucloud1.zoom.us/j/9352086644>).

OFICIĀLIE RECENZENTI

Profesors *Dr. sc. ing.* Sergejs Gaidukovs,
Rīgas Tehniskā universitāte, Latvija

Dr. sc. ing. Vladimirs Biziks,
Georga Augusta Getingenes Universitāte, Getingene, Vācija

Dr. habil. chem. Yuriy A. Maletin,
Sorbcijas un endoekoloģijas problēmu institūts, Kijeva, Ukraina

APSTIPRINĀJUMS

Apstiprinu, ka esmu izstrādājusi šo promocijas darbu, kas iesniegts izskatīšanai Rīgas Tehniskajā universitātē zinātnes doktora (*Ph. D.*) grāda iegūšanai. Promocijas darbs zinātniskā grāda iegūšanai nav iesniegts nevienā citā universitātē.

Ance Pļavniece (paraksts)

Datums:

Promocijas darbs ir uzrakstīts latviešu valodā, tajā ir ievads, četras nodaļas, secinājumi, literatūras saraksts, 41 attēls, 20 tabulu, kopā 92 lappuses, neieskaitot pielikumus. Literatūras sarakstā ir 183 nosaukumi.

ANOTĀCIJA

Promocijas darbs „Lignocelulozes izcelsmes nanoporainu oglekļa materiāli degvielas šūnām” ir veltīts ar slāpekli dopētu nanoporainu oglekļa materiālu iegūšanai no koksnes un tās pārstrādes atlikumiem, izmantojot trīs stadiju iegūšanas procesu (karbonizāciju, ķīmisko aktivāciju un dopēšanu ar slāpekli), un iegūto oglekļa materiālu struktūras un īpašību izpētei ar mērķi izmantot tos kā skābekļa reducēšanās katalizatorus degvielas šūnās.

Promocijas darbs sastāv no ievada, literatūras apskata, eksperimentālās daļas, rezultātu izvērtējuma, secinājumiem, izmantotās literatūras saraksta un pielikumiem.

Literatūras apskatā apkopota literatūra par ar slāpekli dopētu aktivēto ogļu iegūšanas un analīzes metodēm, to struktūru un īpašībām, kā arī aplūkota degvielas šūnu uzbūve un darbības principi.

Otrajā nodaļā aprakstīti pielietotie materiāli, ar slāpekli dopētu aktivēto ogļu iegūšanas paņēmieni, un pielietotās pētīšanas metodes, kas izmantotas darbā izvirzītā mērķa un definēto uzdevumu sasniegšanai.

Trešajā nodaļā analizēti un apkopoti eksperimentālie rezultāti. Tajā izpētīta karbonizācijas vides ietekme uz oglekļa materiāla struktūras veidošanos, pētītas aktivēto ogļu porainās struktūras īpašības atkarībā no termoķīmiskās aktivācijas režīma (temperatūras, sārma daudzuma) un izejas materiāla, kā arī izpētīts slāpekļa satura un formas maiņa atkarībā no izejas materiāliem un to apstrādes metodēm. Darbā atrasta sakarība starp porainās struktūras parametriem, slāpekļa saturu un tā formu, kā arī skābekļa reducēšanās reakciju uz katalizatora virsmas.

Izstrādāti oriģinālas tehnoloģijas pamati ar slāpekli dopētas aktīvas ogles iegūšanai no Latvijā ražotām aktivētām oglēm.

Promocijas darbs ir uzrakstīts latviešu valodā, tajā ir ievads, 4 nodaļas, secinājumi, literatūras saraksts, 41 attēli, 20 tabulas, kopā 92 lappuses, neieskaitot pielikumus. Literatūras sarakstā ir 183 nosaukumi.

ANNOTATION

The PhD thesis "Lignocellulose based nanoporous carbon materials for fuel cells" is devoted to the synthesis of nitrogen-doped nanoporous carbon materials from wood and its processing residues using a three-stage obtaining process (carbonisation, chemical activation, nitrogen doping) and to study structure and properties of the obtained carbon materials for use as oxygen reduction catalysts in fuel cells.

The thesis contains an Introduction, Literature Review, Experimental part, Discussion of Results, Conclusions, List of References, and Appendices.

The literature review summarises the literature on the methods of obtaining and analysing nitrogen-doped activated carbon, their structure and properties, as well as the structure and operating principles of fuel cells.

The second part describes raw materials, chosen methods and procedures of nitrogen-doped activated carbon synthesis, and methods of testing used to achieve the goals and tasks of the thesis.

The third chapter analyses and summarises the experimental results. The influence of carbonisation environment on the formation of carbon material structure, the porous structure properties of activated carbon depending on the thermochemical activation conditions (temperature, alkali content) and starting material, as well as changes in nitrogen content and form depending on starting materials and their processing methods have been studied. The relationship between the parameters of the porous structure, the nitrogen content and its form, as well as the oxygen reduction reaction on the catalyst surface, was shown in the work.

The basics of original technology for obtaining nitrogen-doped activated carbon from activated carbon produced in Latvia have been developed.

The Doctoral Thesis has been written in Latvian. It consists of an Introduction; 4 Chapters; Conclusion; 41 figures; 20 tables; the total number of pages is 92, not including appendices. The Bibliography contains 183 titles.

PATEICĪBAS

Liels paldies promocijas darba zinātniskajiem vadītājiem – vadošajam pētniekam *Dr. sc. ing.* Aivaram Žūriņam un profesoram *Dr. sc. ing.* Jānim Ločam – par darba vadīšanu, savlaicīgu palīdzību, pacietību un morālu atbalstu darba izstrādes laikā!

Sirsnīgs paldies darba konsultantei vadošajai pētniecei *Dr. habil. chem.* Gaļinai Dobelei par padomiem, atbalstu, izpratni un sniegto atbalstu ar darba izstrādi saistītos jautājumos!

Paldies Latvijas Valsts koksnes ķīmijas institūta direktoram *Dr. sc. ing.* Uģim Cābulim par infrastruktūras nodrošināšanu, izstrādājot darbu biorafinēšanas laboratorijā.

Paldies Latvijas Valsts koksnes ķīmijas institūta kolēģiem, īpaši vadošajam pētniekam *Dr. sc. ing.* Jānim Rižikovam, pētniekam *Dr. sc. Ing.* Aleksandram Volpbertam, vadošajam pētniekam *Dr. sc. ing.* Aigaram Pāžem un pētniecei *Dr. chem.* Kristīnei Meilei, par padomiem un morālo atbalstu, zinātniskajam asistentam *Mg. sc.* Ralfam Pomilovskim, zinātniskajai asistentei *Mg. chem.* Veltai Fridrihsonei, zinātniskajai asistentei *Mg. sc.* Lilijai Jašinai, pētniekam *Dr. chem.* Anrijam Verovkinam, zinātniskajai asistentei *Mg. chem.* Vilhelmīnei Jurkjānei, zinātniskajam asistentam Dmitrijam Djačkovam, *Dr. chem.* Dzintrai Vilsonei un Rīgas Tehniskās universitātes kolēģiem par analīžu veikšanu, palīdzību un noderīgajiem padomiem eksperimentālajā darbā.

Paldies vadošajam pētniekam *Dr. phys. Ivar Kruusenberg* un pētniecei *Mg. sc. Kätlin Kaare* (*National Institute of Chemical Physics and Biophysics*, Talina, Igaunija) par sadarbību un palīdzību skābekļa reducēšanās reakcijas katalizatoru testēšanā.

Paldies vadošajam pētniekam *Dr. phys.* Jānim Kleperim un zinātniskajam asistentam Ingaram Lukoševičam (Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūts) par sadarbību un palīdzību ar XPS spektrometriju.

Paldies vadošajai pētniecei *Dr. chem.* Loreta Tamasauskaite-Tamasiunaite, profesoram *Dr. habil. chem. Eugenijus Norkus* (*Center For Physical Sciences and Technologie*, Viļņa, Lietuva) par sadarbību un palīdzību ar Ramana spektrometriju, SEM un TEM.

Vislielākais paldies manai ģimenei par sapratni, atbalstu un pacietību!

LIETOTIE SAĪSINĀJUMI

- ABL – aktivētās ogles uz bioeļļas bāzes
AC – aktivētās ogles uz celulozes bāzes
AHTK – aktivētās ogles pēc HTK
AMA – aktivētās ogles uz melnā atsārma bāzes
AO – aktivētā ogle (*activated carbon*)
ASD – aktivētās ogles uz celulozes rūpnīcas notekūdeņu nogulšņu bāzes
AWC – aktivētās ogles uz kokogļu bāzes
BET – Brunauera-Emeta-Tellera (metode)
DCDA – diciāndiamīds
DMF – dimetilformamīds
DR – Dubiņina-Raduškeviča (vienādojums)
HTK – hidrotermiskā karbonizācija
IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*
 $K = 1;2;3$ – vielas un aktivatora masas attiecība 1:1; 1:2; 1:3
LG – levoglikozāns
MEL – melamīns
N-dopēšana – oglekļa materiāla dopēšana ar slāpekli
OM – oglekļa materiāli
ORR – skābekļa reducēšanās reakcijas (*oxygen reduction reactions*)
PirK – pirolizēta koksne
SEM – skenējošā elektronu mikroskopija
 T_{akt} – aktivācijas temperatūra
TEM – transmisijas elektronu mikroskopija
WC – kokogles
XPS – rentgena fotoelektronu spektroskopija

SATURS

IEVADS	10
1. LITERATŪRAS APSKATS	13
1.1. Oglekļa materiāli ar lielu virsmas laukumu un to modifikācijas	13
1.2. Oglekļa materiālu dopēšana ar slāpekli un skābekļa reducēšanas mehānismi	15
1.3. Ar slāpekli dopētu oglekļa materiālu ieguve	18
Biomases termiskā karbonizācija	18
Biomases hidrotermiskā karbonizācija	19
Karbonizātu ķīmiskā aktivācija un tās nozīme	19
Oglekļa materiālu dopēšana ar slāpekli	20
1.4. Degvielas šūnu darbības principi	22
1.5. Literatūras apskata kopsavilkums	26
2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA	27
2.1. Izmantotās analīzes metodes	30
Mitruma noteikšana	31
Pelnu noteikšana	31
Elementanalīze / elementu sastāva noteikšana	31
Analītiskā pirolīze	31
Porainās struktūras raksturojums	32
Skenējošā elektronu mikroskopija un transmisijas elektronu mikroskopija	35
Daļiņu sadalījums	35
Voltamperometrija	35
Rentgendifrakcijas metode	37
Rentgenstaru fotoelektronu spektroskopija	37
Ramana spektrometrija	38
3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS	39
3.1. Izejvielu raksturojums	39
3.2. Karbonizācijas vides ietekme uz materiāla struktūru	39
3.3. Kokogļu aktivācijas parametru ietekme uz oglekļa materiāla struktūru	46
3.4. Izejvielu ietekme uz oglekļa materiāla struktūru	49

3.5. Slāpekļa dopēšanas ietekme uz AO struktūru	56
3.6. Dopētas aktivētās ogles izmantošana skābekļa reducēšanas reakcijā (ORR).....	63
Ar diciāndiamīdu dopētas aktivētās kokogles paraugu aktivācijas temperatūras ietekme uz ORR elektroķīmiskajiem raksturlielumiem.....	64
N-dopētas aktivētās ogles izejvielas ietekme uz ORR elektroķīmiskajiem raksturlielumiem.....	68
Dopētas aktivētās ogles paraugu ORR raksturlielumi atkarībā no dopēšanas reaģenta..	71
Atkārtotas termiskās apstrādes ietekme uz ORR elektroķīmiskajiem raksturlielumiem	72
ORR katalizatoru aktivitātes salīdzinājums	74
4. AR SLĀPEKLI DOPĒTAS AKTIVĒTĀS OGLES IZGATAVOŠANAS TEHNOLOĢIJA	77
4.1. Ar slāpekli dopētas aktivētās ogles ieguves tehnoloģiskā procesa apraksts	77
SECINĀJUMI	82
IZMANTOTĀ LITERATŪRA	83

IEVADS

Atjaunojamo enerģijas avotu (saules, vēja un ūdens) izmantošana elektroenerģijas ražošanā joprojām nav pietiekama, lai apmierinātu arvien pieaugošo cilvēces pieprasījumu pēc enerģijas. Tāpēc pasaules ekonomikas un enerģētikas forumu dokumentos ir uzsvērtā atjaunojamo enerģijas avotu, piemēram, degvielas šūnu, izmantošanas nozīme un nepieciešamība. Mobilie, atjaunojamie enerģijas avoti ir būtiski gan pārnēsājamai elektronikai (mobilie tālruņi, klēpj datorī, planšetdatori utt.), gan transporta līdzekļiem. Degvielas šūnu tehnoloģiju izpēte un izstrāde, kā arī to īpašību uzlabošana, tiek plaši pētīta visā pasaulē. Galvenā problēma ir augstā degvielas šūnu cena, kurā galvenais izmaksu avots ir katalizatora sastāvā nepieciešamais platīns. 2014. gadā ES izveidoja ekonomiski un stratēģiski svarīgu, bet ar augstu to piegādes risku saistītu kritisko izejvielu sarakstu (*CRM*), kurā iekļauti 54 prekursori, no kuriem platīns iekļauts augsta riska grupā [1].

Tehnoloģijas, kurās biomasu izmanto kā izejas materiālu, lai iegūtu, pārveidotu un uzglabātu elektrisko enerģiju, piesaista zinātnieku interesi visā pasaulē. Galvenie iemesli tam ir pašreizējie pētījumi, kas saistīti ar jauniem enerģijas avotiem un ekoloģiskām problēmām, ko rada, piemēram, siltumnīcefekta gāzu izdalīšanās fosilā kurināmā sadedzināšanas laikā, iegūstot elektroenerģiju.

Aktivētās ogles (AO) ir daudzfunkcionāli materiāli, kas, pateicoties to sorbcijas, jonu apmaiņas, kompleksu veidošanās, elektroķīmiskajām un katalītiskajām īpašībām, var tikt izmantotas plašā lietojuma diapazonā. Tām ir liels virsmas laukums, elektriskā vadītspēja un siltumizturība. Ir zināms arī tas, ka mikroporainas AO var sintezēt no lignocelulozes prekursoriem, izmantojot ķīmisko aktivāciju. Līdz ar to AO ir lētas, tām ir ļoti attīstīta specifiskā virsma, un tās var izmantot kā augstas kvalitātes sorbentus un katalizatorus. Šādu materiālu sintēzei visbiežāk kā aktivatori tiek izmantoti sārmu metālu savienojumi. Vēl viena AO priekšrocība ir iespēja tās modificēt, kas paplašina to lietošanas jomu. Dažādu heteroatomu ievadīšana aktivētās ogles struktūrā padara tās aktīvākas elektronu pārnese procesos, piemēram, molekulārā skābekļa un elektropozitīvo metālu reducēšanā, gaistošu hidrīdu un organisko savienojumu oksidēšanā.

Starp dažādiem praksē izmantotajiem heteroatomiem (N, B, P, S) visizdevīgākais oglekļa materiālu modificēšanai ir slāpekli, jo N un C atomu izmēri ir līdzīgi, kā arī tāpēc, ka starp tiem veidojas spēcīga kovalentā saite. Teorētiskie pētījumi ir parādījuši, ka slāpekli var uzskatīt par n-veida donoru, kas elektronus pārnēs uz oglekli. Dopētas AO kā degvielas šūnu skābekļa reducēšanās katalizators ķīmiskās enerģijas pārvēršanai elektrībā ir ne tikai daudzsolos jauns oglekļa saturošu materiālu lietojuma veids, bet var sniegt arī ieguldījumu enerģijas uzkrāšanas un pārveides problēmu risināšanā.

Neskatoties uz daudzajiem pētītiem centieniem uzlabot degvielas šūnu tehnoloģijas produktivitāti, efektivitāti un izturību, metālus, it īpaši platīna grupas metālus, nesaturošu katalizatoru liela mēroga komerciāls lietojums ir problemātisks. Līdz ar to joprojām aktuāls uzdevums ir izstrādāt degvielas šūnām lētu, platīnu nesaturošu katalizatoru, kam būtu līdzīga vai augstāka elektroķīmiskā aktivitāte un stabilitāte.

Darba mērķi un uzdevumi:

Promocija darba mērķis ir iegūt ar slāpekli dopētus, dažādas struktūras, biomasas izcelsmes oglekļa materiālus ķīmiskās aktivācijas ceļā, ko varētu izmantot degvielas šūnās.

Mērķa sasniegšanai ir izvirzīti šādi darba uzdevumi:

1. Izmantojot dažādas izejvielas (koksni, celulozi, celulozes rūpnīcas atlikumu produktus (celulozes rūpnīcas notekūdeņu nogulsnes, melnais atsārms), bērza koksnes bioeļļu) ar dažādām karbonizācijas metodēm (termisko un hidrotermisko) un tām sekojošu aktivāciju iegūt oglekļa materiālus ar attīstītu virsmas laukumu un noteiktu porainību.

2. Iegūt modificētus oglekļa materiālus, dopējot tos ar slāpekli.

3. Noteikt un salīdzināt iegūto dopēto oglekļa materiālu poraino struktūru, slāpekļa daudzumu un elektroķīmiskās īpašības atkarībā no prekursoriem un iegūšanas apstākļiem.

Darba zinātniskā nozīme un novitāte

Veikti sistemātiski pētījumi un iegūtas jaunas atziņas par lignocelulozes biomasas karbonizācijas, termoķīmiskās aktivācijas un dopēšanas ar slāpekli procesu parametru ietekmi uz iegūtās dopētās aktivētas ogles īpatnējo virsmu un poru tilpumu. Pierādīts, ka izmantojot hidrotermisko karbonizāciju, iespējams palielināt porainās aktivētās ogles iznākumu un uzlabot tās elektroķīmisko aktivitāti.

Pirmo reizi ar slāpekli dopētas aktivētas ogles iegūtas uz lignocelulozes biomasas bāzes ar regulējamu mikro- un mezoporainu struktūru, noteiktas likumsakarības starp porainas struktūras parametriem un to elektroķīmiskajām īpašībām. Iegūti ar slāpekli dopētas aktivētās ogles katalizatori uz lignocelulozes biomasas bāzes, kas degvelas šūnās spēj nodrošināt līdzvērtīgu un augstāku aktivitāti kā komerciālais Pt/C katalizators.

Darba praktiskā nozīme

Pētījumu rezultātā ir parādīts, ka uz lignocelulozes biomasas bāzes trīs stadiju termoķīmiskajā procesā iespējams iegūt augsti efektīvas mikro- un mezoporainas aktivētās ogles ar augstu pievienoto vērtību.

Izstrādāta metodoloģija ar slāpekli dopētu aktivēto ogļu iegūšanai sintēzē ar dīciandiamīdu dimetilformamīda suspensijā, kā izejmateriālu, izmantojot koksni, tās pārstrādes atlikumus un kokogles.

Pamatojoties uz eksperimentālajiem datiem, izstrādāta ražošanas tehnoloģija, noteiktas prasības tehnoloģiskajām iekārtām, sastādītas procesu materiālās un siltuma bilances ar slāpekli dopētu aktivēto ogļu iegūšanai no Latvijas dabas resursiem. Izstrādāto metodoloģiju un materiālo bilanci var izmantot kā izejas datus ar slāpekli dopētu aktīvo ogļu ražotnes projektēšanai Latvijā.

Galvenās izvirzītās tēzes aizstāvēšanai:

1. Aktivēto ogļu porainība ir atkarīga no aktivācijas apstākļiem un izejmateriālu īpašībām.

2. Karbonizācijas procesa vide ietekmē materiāla poraino struktūru pēc aktivācijas un dopēšanas.

3. Pastāv sakarība starp poru sadalījumu pēc izmēriem oglekļa materiāla struktūrā un katalizatora spēju reducēt skābekli uz tā virsmas.

Darba aprobācija

Promocijas darba galvenie zinātniskie sasniegumi un rezultāti ir prezentēti un saņēmuši pozitīvu vērtējumu 10 starptautiskās zinātniskās konferencēs un publicēti septiņās pilna teksta zinātniskajās publikācijās.

Publikācijas

1. **A. Plavniece**, A. Zhurinsh, G. Dobeļe, A. Volperts. Impact of biomass derived raw material on nitrogen doped porous carbon structure. *Key Engineering Materials*, 762, (2018), 99–103. (Scopus).
2. **A. Plavniece**, G. Dobeļe, A. Volperts, A. Zhurinsh. Wood-based nitrogen doped activated carbon for fuel cells. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. and Eng.* 503, (2019), 012011. (Scopus).
3. **A. Plavniece**, A. Zhurinsh, G. Dobeļe, J. Locs. Chemical activated hydrochar flakes from birch wood. *Key Engineering Materials* 800, (2019), 261–266. (Scopus).
4. A. Volperts, **A. Plavniece**, G. Dobeļe, A. Zhurinsh, I. Kruusenbergs, K. Kaare, J. Locs, L. Tamasauskaite-Tamasiunaite, E. Norkus. Biomass based activated carbons for fuel cells and supercapacitors. *Renewable Energy*, 141, (2019), 40–45. (Scopus).
5. **A. Plavniece**, G. Dobeļe, A. Volperts, A. Zhurinsh, K. Kaare, I. Kruusenbergs, J. Locs. Chemically activated and N-doped hydrochar flakes as a fuel cell catalysts. Proceedings of short papers “Alternative energy sources, materials and technologies (AESMT '20)” Publishing House: “Imeon” Sole-owner, 2, (2020), 79–80. ISSN 2603-364X.
6. **A. Plavniece**, G. Dobeļe, A. Volperts, A. Zhurinsh, K. Kaare, I. Kruusenbergs, J. Locs. “Chemically Activated N-doped Hydrochar flakes and Char for energy applications” *Special Issue C "Bulgarian Chemical Communications"*, 52, (2020), 20–25. (Scopus).
7. **A. Plavniece**, A. Volperts, G. Dobeļe, A. Zhurinsh, K. Kaare, I. Kruusenbergs, K. Kaprans, A. Knoks, J. Kleperis. Wood and Black Liquor-Based N-Doped Activated Carbon for Energy Application. *Sustainability*, 13, (2021), 9237. (Scopus).

Konferences

1. RTU 58. Starptautiskā zinātniskā konference “Material science and applied chemistry” MSAC 2017, 20.10.2017, Rīga, Latvija (mutiskais referāts).
2. LU Cietvielu fizikas institūta 34. zinātniskā konference (LU 76. zinātniskās konferences ietvaros), 20.–22.02.2018, Rīga, Latvija (stenda referāts).
3. Alternative energy sources, materials and technologies. AESMT'18, 14.–15.05.2018, Plovdiv, Bulgārija (stenda referāts).
4. Functional materials and nano technologies, FMNT 2018, 3.–5.10.2018, Rīga, Latvija (stenda referāts).
5. RTU 59. Starptautiskā zinātniskā konference “Material science and applied chemistry” MSAC 2018, 26.10.2018, Rīga, Latvija (stenda referāts).
6. Alternative energy sources, materials and technologies. AESMT'19, 3.–4.06.2019, Sofija, Bulgārija (stenda referāts).
7. Alternative energy sources, materials and technologies. AESMT'20, 8.–9.06.2020, Varna, Bulgārija (stenda referāts), (online).
8. RTU 61. Starptautiskā zinātniskā konference “Material science and applied chemistry”, MSAC 2020, 23.10.2020, (mutiskais referāts), (online).
9. LU Cietvielu fizikas institūta 37. zinātniskā konference (LU 79. zinātniskās konferences ietvaros), 23.–25.02.2021, Rīga, Latvija (mutiskais referāts), (online).
10. Green Carbon 2020, International Symposium on Functional Biomass-derived Carbon Materials, 9.–11.03.2021, Saragosa, Spānija (stenda referāts), (online).

1. LITERATŪRAS APSKATS

1.1. Oglekļa materiāli ar lielu virsmas laukumu un to modifikācijas

Oglekļa materiāli (OM) galvenokārt sastāv no oglekļa, taču to struktūras un īpašību dažādība ir milzīga. Iemesls tam ir oglekļa atoma koordinācijas ķīmija, kas nodrošina praktiski bezgalīgu skaitu trīsdimensiju struktūru, t.sk. hierarhisku, ar dažādu morfoloģiju. Tās spēj reaģēt ar citiem heteroatomiem, tādējādi veidojot funkcionālās grupas, kuras tālāk nosaka materiāla organizāciju, ķīmisko stabilitāti, aktivitāti un reaģētspēju.

Ogleklis un materiāli uz tā bāzes tiek plaši pielietoti industrijā, sākot ar sorbentiem un metālu kausēšanu, un beidzot ar sensoriem, superkondensatoriem un degvielas šūnām. Tādi jauni oglekļa materiāli, kā oglekļa nanocaurulītes, grafēns un fullerēni veicina progresu, bet šo un arī citu materiālu trūkums ir to fosilā izcelsme un augstā cena. Tas rada pieprasījumu pēc jauniem materiāliem, jo paredzams, ka nākotnē uz oglekli bāzētu sistēmu loma enerģijas uzkrāšanas un pārveides ierīcēs tikai pieaugs. Līdz ar to pieaugs arī nepieciešamība izmantot ilgtspējīgas oglekli saturošas izejvielas, lai aizstātu pašlaik izmantotos fosilos prekursorus.

Ogleklim ir vairākas unikālas īpašības, tai skaitā augsta elektriskā un siltuma vadītspēja, kā arī laba ķīmiskā stabilitāte gan skābā, gan bāziskā vidē [2]. Tas ir lēts un viegli pieejams. Pateicoties šīm īpašībām tas ir visplašāk izmantotais materiāls elektroķīmiskajās ierīcēs, piemēram, akumulatoros, kondensatoros un zemas temperatūras degvielas šūnu elementos [3]–[7]. Komerciālajās litija jonu baterijās grafitisko oglekli izmanto kā anodu, ņemot vērā tā augsto Li-jonu uzglabāšanas spēju, labu cikliskumu un dendrīta veidošanās slāpēšanu [3], [8]. Pateicoties poraino OM īpašajai virsmai un vadītspējai tos izmanto elektroķīmiskajos divslāņu kondensatoros [4]–[6]. Zemas temperatūras degvielas šūnās oglekli izmanto kā konstrukcijas komponentus bipolāru plākšņu un gāzu difūzijas slāņa (GDL) veidā un kā katalizatora pamatnes materiālu elektrodos [7].

Oglekļa struktūru var mainīt gan mikro, gan nano mērogā, un ir izstrādātas dažādas oglekļa formas, piemēram, pulveri, šķiedras, plānas plāksnītes, porainas loksnes un lieli bloki [2]. Nanostrukturēšana ir veicinājusi dažādu oglekļa morfoloģiju attīstību atomu mērogā, kā, piemēram, oglekļa nanocaurulītes, fullerēnus, nanodimantu un grafēna loksnes [8].

Oglekļa nanocaurulītes (CNT) var klasificēt kā vienslāņa oglekļa nanocaurulītes (SWCNT) vai daudzslāņu oglekļa nanocaurulītes (MWCNT) atkarībā no grafīta sienu skaita. Tām ir raksturīga arī dažāda simetrija, kas var būt krēsla, zigzaga un hirālā veidā, atkarībā no oglekļa saišu izvietojuma uz izliektās virsmas. CNT virsmas laukums ir atkarīgs no slāņu skaita, kuras veido sienas: 1315 m²/g vienam slānim, 680–580 m²/g diviem slāņiem, 295–430 m²/g pieciem slāņiem utt. [9].

Grafēns ir 2D sp² hibridizētu oglekļa atomu kristāls. Šajā formā ogleklim piemīt neparastas elektroķīmiskās īpašības, kuras mainās palielinoties slāņu skaitam. Slāņots grafēns ar 10 vai vairāk slāņiem darbojas kā plāna grafīta plēve [10]. Tam ir arī izturīgas mehāniskās īpašības, piemēram, ārkārtīgi augsta sabrukšanas izturība (~ 40 N/m) un Junga modulis (~ 1,0 TPa) [11]. Grafēna vienas plaknes teorētiskais īpatnējā virsmas laukums ir 2630 m²/g [9], tomēr izmantot

visu virsmas laukumu ir ļoti sarežģīti, jo tiem ir tendence Van der Vālsa spēku ietekmē veidot agregātus.

Viena no vissvarīgākajām OM īpašībām ir poru struktūra, kas nosaka virsmas laukumu un masas pārneši ķīmiskām un jonu grupām. OM ar poru izmēru zem 100 nm tiek saukti par nanoporainiem, un saskaņā ar *IUPAC* poras klasificē pēc to izmēriem [12]. Poras tiek iedalītas trīs grupās: mikroporās (diametrs < 2 nm), mezoporās (diametrs 2–50 nm) un makroporās (diametrs > 50 nm) [12]. Mikroporas tiek iedalītas vēl trīs grupās: submikroporas (diametrs < 0,4 nm), ultramikroporas (diametrs 0,4–0,7 nm), supermikroporas (diametrs 0,7–2 nm) [13]. Tipiskos oglekļa materiālos liels mikroporu daudzums nodrošina lielu virsmas laukumu sakarā ar augsto virsmas laukuma un tilpuma attiecību. No otras puses, mezoporas nodrošina efektīvāku masas pārneši nekā mikroporas. Tomēr lielākajai daļai materiālu ir gan mezoporas, gan mikroporas, kas līdzsvaro šos divus efektus, nodrošinot lielu virsmas laukumu un efektīvu masas pārneši. Tādējādi poru sadalījums ir ļoti nozīmīgs, jo nosaka materiāla veiktspēju.

OM mikrostruktūra sastāv no dažāda lieluma kristalītiem, kas ir sakārtoti nejauši. Katrs kristalīts sastāv no poliaromātiskiem oglekļa slāņiem. Daļēji piepildītās π -orbitāles nodrošina vadītspēju caur mobilajiem π -elektroniem. Interesantākie oglekļa reģioni ir malas un defektu vietas, kur ogleklim ir nepiepildītas valences orbitāles vai brīvas saites, jo šīs malas un defektu vietas ir ļoti aktīvas. Tiek uzskatīts, ka šīs malas / defektu vietas ir viss aktīvākās vietas uz oglekļa [14], kur tādi heteroatomi kā H, N un O šajās vietās var veidot saites ar oglekļa atomu. Šie heteroatomi ievērojami ietekmē oglekļa materiāla ķīmisko raksturu un pielietojumu.

Aktivētās ogles (AO) ir plašs jēdziens, kas ietver dažādus OM, kas atšķiras ar struktūru, poru izmēriem, formu un porainības dažādību. Tieši augsta porainība un liels iekšējās virsmas laukums nosaka AO plašo pielietojumu spektru [15].

AO ķīmiskā pamatstruktūra ir līdzīga tīra grafīta ķīmiskajai struktūrai. Grafīta kristāls sastāv no vairākiem slāņiem, kuru plaknes ir paralēlas un tās kopā satur vāji Van der Vālsa spēki. Katru slāņu plakni veido oglekļa atomi, kas sakārtoti regulārā sešstūrī ar C – C saitēm, kuru garums ir 0,142 nm [16]. AO mikrokristāliskā struktūra, kas sāk veidoties karbonizācijas procesa laikā un tālāk aktivācijas rezultātā tiek attīstīta, no grafīta struktūras atšķiras ar to, ka grafīta starpplākšņu attālums ir 0,335 nm, bet aktivētajai oglei tas ir robežās no 0,34 līdz 0,35 nm. Galvenā atšķirība ir grafīta un AO aromātisko mikrokristālisko slāņu orientācijā. AO tā ir haotiskāka, ko izsauc heteroatomu, tādu kā skābeklis un ūdeņradis, klātbūtne [17], [18].

AO ir ļoti spēcīgi attīstīts iekšējās virsmas laukums, kas ir aptuveni 500–2500 m²/g [19]. Tās parasti tiek raksturotas kā polidispersu kapilāru struktūra, kas sastāv no dažādu formu un izmēru porām [20]. Poras AO galvenokārt tiek dalītas divās grupās – transporta poras (makroporas ar izmēriem lielākiem par 25 nm) un adsorbējošās poras (kas tiek iedalītas mezo, mikro un submikroporās) [15], [21].

1.2. Oglekļa materiālu dopēšana ar slāpekli un skābekļa reducēšanas mehānismi

OM reaģētspēja zemās temperatūrās ir īpaši saistīta ar to virsmas ķīmiskajām īpašībām, kuras mainās atkarībā no funkcionālajām grupām [22]. Šobrīd ir noskaidrots, ka sorbcijas un elektroķīmiskās sorbcijas īpašības lielā mērā atkarīgas no dažādiem atomiem AO heterociklos. Heteroatomus OM ievada ar procesu, ko sauc par dopēšanu, un tam visbiežāk tiek izmantoti tādi heteroatomi kā slāpeklis [23], [24], bors [25], sērs [26] un fosfors [27]. Šādas oglekļa-heteroatomu virsmas grupas tiek uzskatītas par identiskām tām, kuras parasti atrodamas un aprakstītas aromātiskos organiskos savienojumos un ko var iegūt līdzīgi reaģējot ar daudziem ķīmiskiem reaģentiem [22]. Dopēšana ar slāpekli padara AO aktīvāku elektronu pārnesei tādos katalītiskajos procesos, kā skābekļa, organisko savienojumu [28] un elektropozitīvo metālu [29] reducēšanā un gaistošo hidrīdu oksidēšanā [30]. Heteroatomu dopēti OM ir perspektīvi, pateicoties to zemajām izmaksām, paaugstinātai katalītiskai aktivitātei un augstai tolerancei pret dažādiem kaitīgiem savienojumiem un to ietekmi uz aktivitātes zudumu darbības laikā. Šādi OM uzrāda labu skābekļa reducēšanas reakcijas aktivitāti degvielas šūnās.

Oglekļa atomiem ir unikāla spēja veidot dažāda veida hibridizāciju gan savstarpēji, gan ar citiem ķīmiskiem elementiem, pateicoties brīvajām oglekļa valences orbitālēm. Aromātiskā savienojumā C – N saites garums ir 134 pm (piridīnā) vai 137 pm (pirolā), bet C – C saites garums ir 140 pm (benzolā) [31]. Tā kā C – N saite ir tikai nedaudz mazāka par C – C saiti, tad ir iespējama slāpekļa iekļaušana, piemēram, grafēna struktūrā. Tāpat pie zemas slāpekļa atomu koncentrācijas grafēns saglabā 2D plaknes stāvokli. Tomēr pie augstas slāpekļa koncentrācijas mazās saišu garumu atšķirības var pietiekami uzkrāties, lai radītu būtiskas izmaiņas 2D struktūrā. Šī iemesla dēļ pēc N-dopēšanas tādās 2D struktūrās kā grafēns tiek novēroti pamatplakņu izliekumi [32], [33].

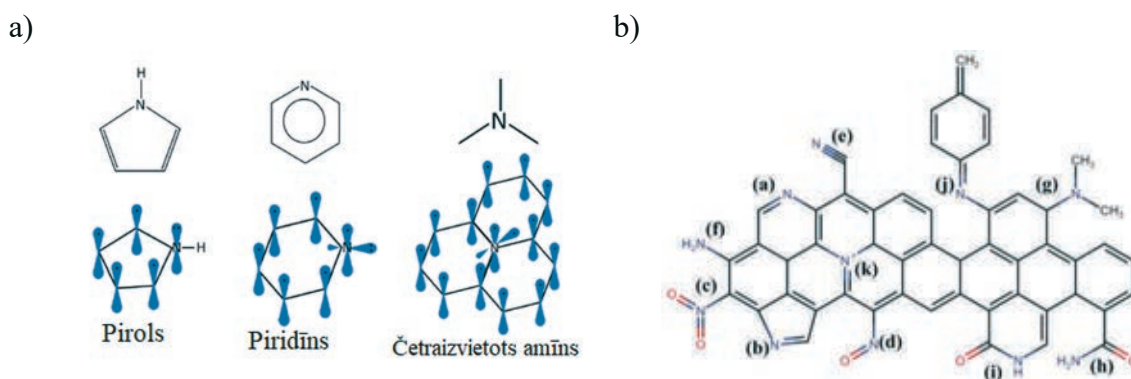
Līdz ar to paredzams, ka ar N-dopētam ogleklim būs lielākas izmaiņas struktūrā nekā pirms dopēšanas [34]. Tas arī nozīmē, ka ja vēlamies atrast un identificēt slāpekli oglekļa struktūrā, vajadzētu apskatīt pamatplakņu izmaiņas. Šīm mikrostrukturā izmaiņām jābūt viegli pamanāmām oglekļa nanostrukturās, kurās ir tikai daži grafēna slāņi, piemēram, grafēnā un CNT. Bet oglekļa nanostrukturās, kurās ir vairāki grafēna slāņi, šīs mikrostrukturālās izmaiņas varētu vairs būtiski neietekmēt to nanostruktūru. Tomēr šādas izmaiņas var radīt spraugas un plaisas grafitiskajā struktūrā, kur atrodas oglekļa atomi ar neierosinātu valences elektronu, tādējādi padarot tos aktīvākus.

Pēc N-dopēšana uz oglekļa virsmas rodas dažādas slāpekļa funkcionālās grupas. Diemžēl literatūrā nav informācijas par mehānismu, kā ar augstu precizitāti kontrolēt slāpekļa funkcionālās grupu veidu un saturu, jo oglekļa virsmas īpašības ir lielā mērā atkarīgas no slāpekļa funkcionālo grupu veida. Visizplatītākās slāpekļa funkcionālās grupas, kas atrodamas ar N-dopētos OM, ir pirola, piridīna, četraizvietota slāpekļa un grafitiskā slāpekļa grupas (1.2. att.) [31]. Amonjaka molekulā slāpekļa atomam ir četras sp^3 hibridizētas orbitāles [35]. Trijās no tām ir viens elektrons, kas saistīts σ saitēs ar ūdeņraža atomiem, bet atlikušajā orbitālē ir divi elektroni. Vientuļais elektronu pāris amonjaka molekulu padara spējīgu dalīties ar elektrofilām grupām, piemēram, H^+ , lai veidotu NH_4^+ . Savukārt pirolā ir četri π elektroni no

divām dubultsaitēm un nesadalīts elektronu pāris no slāpekļa atoma. Nesadalītais elektronu pāris darbojas kā elektronu donors, tādēļ uz sistēmas oglekļa atomiem izveidojas palielināts elektronu blīvums (1.1. att.).

Piridīna cikliski konjugētā sešu π elektronu sistēma ir līdzīga benzola sistēmai, tikai viena oglekļa atoma vietā ir slāpekļa atoms sp^2 hibridizācijas stāvoklī. Slāpekļa atomam ir nesadalīts elektronu pāris, kas nepiedalās konjugācijā, tā orbitāle ir vērsta perpendikulāri oglekļa atomu π orbitālēm (1.1. att.). Tā kā slāpekļa atomam ir lielāka elektrontieksme nekā oglekļa atomam, piridīna molekula ir polāra un tai ir dipola moments. Oglekļa atomi ir ieguvuši nelielus pozitīvus lādiņus, bet salīdzinājumā ar benzolu, piridīna elektrondonorās īpašības ir pavājinātas, kuras raksturo ar mazākiem jonizācijas potenciāliem. Tāpat ir iespējama elektronu atraušana no piridīna grupas nesadalītā elektronu pāra un no pirola molekulārās orbitāles.[31].

Grafitiskā slāpekļa trīs sp^2 orbitālēs ir viens elektrons, kas veido trīs σ saites ar oglekļa atomiem un aromātiskajai sistēmai tiek ziedota viena π -elektronu orbitāle. Savukārt atlikušais π -elektrons atrodas nesaistītā π -orbitālē un tiek delokalizēts. Tāpēc no elektronu konfigurācijām mēs varam teikt, ka pirola grupa būtiski nemaina sākotnējo oglekļa raksturu, bet piridīna un četraizvietots amīns grupām piemīt sārmainas īpašības un tām ir vislielākā ietekme uz N-dopēta oglekļa virsmas īpašībām [36], [37]. Grafitiskais-N ir interesants pateicoties tā atrašanās vietai plaknē. Nav arī skaidrs, vai grafitiskais-N ziedo elektronu delokalizētā π -elektrona dēļ vai arī piesaista elektronu slāpekļa elektronegativitātes dēļ. Tomēr daži pētījumi apgalvo, ka grafitiskais-N ir negatīvi lādēts, jo tam ir lielāka elektronegativitāte nekā oglekļa atomiem [38]–[40].

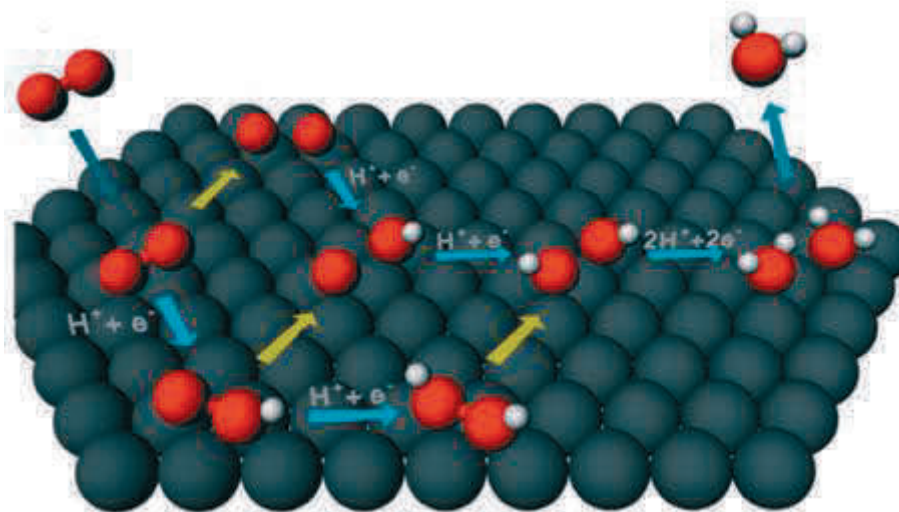


1.1. att. N-dopēta oglekļa virsmas slāpekli saturošās funkcionālās grupas:

- a) pirola, piridīna un grafitiskā slāpekļa ķīmiskā struktūra;
 b) slāpekļa atomu iespējamās funkcionālās grupas uz AO virsmas: (a) piridīna , (b) pirola , (c) nitro-, (d) nitrozo-, (e) nitrila-, (f) pirmējie amīni, (g) trešējie amīni, (h) otrējie amīni, (i) laktāmi, (j) imīni, (k) četraizvietotie amīni.

Daži pētnieki norāda, ka elektrokatalītiskā veiktspēja ir tieši saistīta ar kopējo slāpekļa saturu, bet citi ziņo, ka svarīgākais ir nevis tā daudzums, bet gan saistīšanas vieta porainajā oglekļa matricā. Slāpekļa atomi, kas atrodas piridīna vai grafitiskā slāpekļa grupās tiek uzskatīti par galvenajiem skābekļa reducēšanās reakcijas aktivitātes centriem [41]. Tāpat ir pierādīts, ka aktīvās vietas ir arī oglekļa atomi blakus piridīna grupai [42].

Slāpekļis piridīna grupās var veidot aktīvos centrus uz OM virsmas, kur līdz ar to notiek ātrākas elektrokatalītiskās skābekļa reducēšanās reakcijas ar uzlabotu kinētiku un lielāku iznākumu. Uz bāziskās ar slāpekli dopētās oglekļa plaknes skābeklis tiek reducēts līdz O^- , bet var tikt reducēts arī līdz O^{2-} , pateicoties reakcijas plaknes aktīvajiem centriem. Savukārt aktīvo centru aktivitāte palielinās līdz ar virsmas laukuma palielināšanos. Tieši šo iemeslu dēļ N-dopēta oglekļa sintēze ir atslēga uz palielinātu OM katalītisko aktivitāti [20] degvielas šūnās.



1.2. att. Skābekļa reducēšanās reakcijas uz katalizatora virsmas shematisks attēlojums. Attēls pārpublicēts ar *Elsevier* izdevniecības atļauju [42].

Melnās sfēras attēlo katalizatora atomus, sarkanās - skābekļa un baltās - ūdeņraža. Dzeltēnās bultiņas norāda uz O-O saites šķelšanos. Zilās bultiņas parāda protonu vai elektronu pārnesi.

1.2. att. shematiski attēlo skābekļa reducēšanās reakcijas mehānismu. Sākotnēji skābekļa molekula difundē uz elektroda virsmas un tur adsorbējas. Tālāk absorbētais skābeklis var tikt reducēts trīs veidos atkarībā no O - O saites disociācijas secības. Pirmo sauc par disociācijas ceļu, kas ir samērā vienkāršs, jo O - O saite tieši disociējas, veidojot O starpproduktu, kas tālāk tiek reducēts par OH un H_2O . Otrais ir asociatīvais ceļš, kur vispirms no O_2 tiek veidots OOH, un tālāk tiek sadalīta O - O saite, veidojot O un OH starpproduktus. Trešo sauc par peroksi vai otro asociatīvo ceļu, kur adsorbētā O_2 molekula tiek reducēta līdz HOOH un OOH pirms O - O saites disociācijas. Tātad O_2 var reducēties, izmantojot dažādus ceļus pie dažādiem apstākļiem, atkarībā no brīvās enerģijas barjeras. Starpproduktu adsorbēšana lielā mērā kontrolē ORR kinētiku. Elektronu un protonu pārnesšana nav iespējama pie ļoti lieliem potenciāliem, jo tad adsorbētais skābeklis uz elektroda virsmām ir stabils. Potenciālam pazeminoties, adsorbētā skābekļa stabilitāte samazinās un notiek reducēšanās reakcija. Līdz ar to, starpposma skābekļa grupu saistošā enerģija uz elektroda virsmas nosaka elektrokatalītisko aktivitāti [42].

Slāpekļis veido ūdeņraža saites ar ūdens molekulām, kas to padara polārāku. Tāpēc sagaidāms, ka N-dopētais ogleklis varētu vieglāk disperģēties polārajās šķīdinātājos, piemēram, ūdenī. *Zhou et al.* parādīja, ka N-dopēts grafiāts tiešām ir hidrofilāks nekā tā nedopētais ekvivalents [43]. Tā kā ir jāizgatavo oglekļa tinte pirms N-dopēta OM uzklāšanas uz elektroķīmiskās ierīces elektrodiem, tad slapināšanas palielināšana ievērojami uzlabo tā

vienmērīgu izkliedi. Parasti katalizatoru jonu izkļedēšanai tiek izmantots hidrofilis šķīdinātājs, kā arī slapināšanas palielināšana palīdz nogulsnēt katalizatoru.

N-dopēšana arī pastiprina paša oglekļa aktivitāti [44]. Piemēram, ORR laikā ar šīm N grupām saistītās vietās var notikt adsorbcijas reakcijas un O₂ disociācija. *Ni et al.* parādīja, ka O₂ adsorbcijas un disociācijas enerģijas barjera samazinās pēc grafēna N-dopēšanas [45]. Tas varētu būt iemesls augstākai ORR aktivitātei N-dopētam ogleklim salīdzinājumā ar nedopētu oglekli. N-dopēti OM uzrāda pietiekami daudzsoļas īpašības, lai tos perspektīvā plaši izmantotu kā katalizatorus zemas temperatūras degvielas šūnās [20], [46], [47].

1.3. Ar slāpekli dopētu oglekļa materiālu ieguve

Lielākā daļa rūpnieciski izmantojamās AO tiek iegūtas, izmantojot dabā sastopamus oglekli saturošus materiālus, piemēram, akmeņogles, naftu, kūdru, koksnes u.c. biomasu [17], bet šim nolūkam var izmantot arī ļoti dažādus rūpniecības un lauksaimniecības atliekas un blakus produktus, piemēram, bambusu, kokosriekstu čaumalas, rīsu sēnalas, rūpnieciskos lignīna atlikuma produktus, ananāsu mizas, kukurūzas vāļītes, riekstu čaumalas (mandeļu, lazdu riekstu, pistāciju, valriekstu čaumalas) [48] augļu kauliņus, arī riepās un notekūdeņu dūņas, u.c. Ekonomiski izdevīgāk Latvijā apstākļos tomēr ir lietot koksni, jo tā ir atjaunoties spējīgs vietējais resurss ar stabilām īpašībām un zemu pelnu saturu, kā arī tā ir viegli pieejama lielos daudzumos, un tās izmaksas ir salīdzinoši zemas. Cietus oglekļa materiālus iegūst no oglekli saturošiem organiskajiem materiāliem izmantojot vidējas vai augstas temperatūras apstrādi bezskābekļa vai ūdens vidē, kuras laikā veidojas ogles porainā struktūra [49]. Izejmateriāla izvēlei un karbonizācijas apstākļiem ir ļoti liela ietekme uz iegūtā oglekļa materiāla poraino struktūru un īpašībām [42].

Tekstūra jeb uzbūves īpatnību kopums, virsmas ķīmija un grafitizācijas pakāpe ir galvenie faktori, kas ietekmē aktivētās ogles daļiņu vadītspēju. Starp dažādiem faktoriem tekstūras ietekmi var uzskatīt par vienkāršāko un tādējādi vislabāk saprotamo un interpretējamo. Pēdējās desmitgadēs publicēti daudzi pētījumi par AO, kur plaši raksturota materiāla tekstūras atkarība no iegūšanas metodēm, aktivācijas apstākļiem (ar fizikālo un ķīmisko aktivāciju vai to kombināciju) un procesa parametriem (piemēram, karbonizācijas un aktivācijas temperatūra un laiks, izejvielu un aktivācijas reaģentu attiecības utt.). Visi šie apstākļi maina ne tikai materiāla tekstūru, bet arī grafitizācijas pakāpi un virsmas funkcionālo grupu daudzumu un sastāvu. Līdz ar to šo trīs faktoru sarežģītās mijiedarbības rezultātā mainās arī materiāla īpašības, t. sk. arī vadītspēja [22].

Biomassas termiskā karbonizācija

Pirolīzes procesi parasti tiek klasificēti pēc sildīšanas ātruma, kādā biomasas daļiņas sasniedz pirolīzes beigu temperatūru un to iedala divās grupās: ātrā un lēnā pirolīze. Ātrajā pirolīzē tiek izvēlēti tādi procesa apstākļi, lai maksimāli palielinātu bioeļļas frakcijas daudzumu. Savukārt lēnajā pirolīzē tiek nodrošināts maksimālais cietā produkta jeb ogļu daudzums. Termini "lēna pirolīze" un "karbonizācija" bieži ir savstarpēji aizstājami, tomēr lēno pirolīzi var uzskatīt par plašāku terminu, kas aptver gan karbonizāciju, gan torefikāciju [50].

Karbonizācija ir senākā pirolīzes forma, kas cilvēcei zināma kā kokogļu ražošana no koksnes biomasas [51].

Karbonizāts ir vispārējs termins, ko lieto, lai aprakstītu jebkuru cietu materiālu, kas iegūts, veicot pirolīzi vai karbonizāciju. Karbonizācijas procesa rezultātā gāzveida formā izdalās nekondensējamās gāzes, ieskaitot CO, CO₂ un H₂, kā arī ūdens tvaiks un kondensējamie produkti (organiskās skābes, fenoli u.c.), bet cietais atlikums relatīvi bagātinās ar oglekli [52].

Biomassas struktūras sastāvdaļas (hemiceluloze, celuloze, lignīns) sadalās dažādos temperatūras diapazonos. Hemiceluložu sadalīšanās notiek temperatūrā, kas zemāka par 300 °C, un iegūtā gāzes fāze parasti sastāv no nekondensējamām gāzēm, tādām kā CO, CO₂, H₂ un CH₄, savukārt tvaika fāze sastāv no ūdens un mazmolekulāriem skābekļa organiskajiem savienojumiem (galvenokārt etiķskābe, skudrskābe, metanols, acetons un furfurols) [53]. Palielinoties karbonizācijas temperatūrai, notiek celuloze un lignīna sadalīšanās. Temperatūrā aptuveni virs 300 °C, sadaloties celulozei, rodas levoglīkozāns, hidroksiacetaldehīds, etiķskābe, 5-hidroksimetilfurfurols un citi savienojumi [54], savukārt sadaloties lignīnam rodas monomēru un oligomēru formas fenolu savienojumi [55].

Biomassas hidrotermiskā karbonizācija

Hidrotermiskā karbonizācija (HTK) ir metode, kurā salīdzinoši zemā temperatūrā autogēnā spiedienā biomasa tiek pārvērsta cietos, ar oglekli bagātos materiālos [56]. Būtībā HTK ir termokīmiskā metode, kurā izmanto subkritisko ūdeni vai citu šķīdinātāju, lai mitru vai sausu biomasu pārvērstu oglekļa saturošos produktos [57]. HTK ir dabiskās karbonizācijas reprodukcija, kas dabā notiek miljoniem gadu laikā. HTK biomasu (izejas materiālu) pārvērš par oglekli, kā karbonizācijas vidi galvenokārt izmantojot ūdeni pie temperatūrām no 150–350 °C un spiedienu [58]. HTK temperatūra ir atkarīga no izejvielu veida [59]. HTK laikā notiek virkne dažādu reakciju, tādās kā, hidrolīze, dehidratācija, dekarboksilēšanās, demetanizācija un aromatizācija [60]. Skatoties no termodinamiskā viedokļa, HTK ir eksotermisks process un pēc procesa uzsākšanas reakcija ir autogēna. Rezultātā, piemēram, pēc 16 stundu ilga procesa tiek iegūtas daļiņas, kuru izmēri svārstās nanometru un mikrometru robežās [58]. Šādai oglei piemīt atšķirīgas īpašības, ieskaitot sfērai līdzīgu morfoloģiju un kodola-apvalka ķīmisko struktūru ar hidrofobu kodolu un hidrofilu apvalku ar augstu skābekļa saturošu funkcionālo grupu saturu, kas to padara par efektīvu prekursoru ķīmiski aktivētās ogles ražošanai. Ogles, kas iegūtas HTK un pirolīzes procesā, ievērojami atšķiras pēc savām fizikālķīmiskajām īpašībām, kas līdz ar to ietekmē tālāko potenciālo lietojumu [61]. Vēl viena HTK apstrādes priekšrocība ir daļēja hemiceluložu aizvākšana procesa laikā, tādējādi veicinot karbonizāta pieejamību aktivātoriem un katalizatoriem. Savukārt ūdenī izšķīdušās hemicelulozes piesaista uzmanību ne tikai zinātniski, kā interesanti polimēri, bet arī kā vērtīgs pentožu un furāna savienojumu avots ķīmiskajai rūpniecībai [62].

Karbonizātu ķīmiskā aktivācija un tās nozīme

Karbonizētai augu biomasai ir amorfa struktūra, kas sastāv no elementāriem kristalītiem ar daudzām spraugām līdzīgām porām starp tām [63]. Šīs poras ir slēgtas, jo ir piepildītas ar

karbonizētiem kondensētiem pirolīzes produktiem. Aktivācijas procesā ogleklis oksidējas un veidojas gaistoši produkti, kas noved pie slēgto poru atvēršanas un porainas struktūras veidošanās. Atkarībā no aktivācijas apstākļiem var iegūt AO ar dažādu poru tilpumu un poru lieluma sadalījumu. AO iegūšanai ir plaši patentētas daudzas dažādas metodes. Visas šīs metodes var iedalīt divās lielās grupās atkarībā no aktivācijas veida un tās iedala fizikālajās un ķīmiskajās [42].

Fizikālajā aktivācijā karbonizāts pie 800 °C līdz 1000 °C augstas temperatūras tiek pakļauts apstrādei ar oksidējošu reaģentu, kas parasti ir ūdens tvaiks, CO₂ vai gaiss.

Savukārt ķīmiskai aktivācijai, kur aktivējošo aģentu pirms aktivācijas ievada biomasā vai karbonizātā, ir vairākas priekšrocības. Galvenās no tām – lielāks AO iznākums, mazāks aktivācijas procesa laiks, to iespējams veikt pie zemākas temperatūras nekā fizikālo aktivāciju un ķīmiskās aktivācijas procesā labāk attīstās porainā struktūra [64]. Lielākais šīs metodes trūkums ir izmantoto ķīmisko aģentu augstās izmaksas un nepieciešamība pēc aktivācijas procesa pievienot vēl papildus mazgāšanas posmu, lai aizvāktu izmantoto aģentu un pēc tam to reģenerētu vai utilizētu.

Izmantojot ķīmisko aktivāciju, AO porainā struktūra attīstās termiskās apstrādes laikā, pie temperatūras robežās no 500 °C līdz 900 °C. Termiskās apstrādes temperatūra atkarīga no izmantotā ķīmiskā aģenta. Visbiežāk izmantotie ķīmiskie reaģenti ir fosforskābe, cinka hlorīds, sārmu hidroksīdi un sāļi. Pie tam katrs no reaģentiem veicina pilnīgi atšķirīgu poru attīstības mehānismu [12], [49].

Ķīmiskā aktivācijā ar sārmu hidroksīdiem augsti porainas AO iegūšanai visbiežāk izmanto KOH, retāk NaOH. Šādā veidā ir iespējams sintezēt AO ar augstu īpatnējo virsmu, kas ir tuvu teorētiskajai robežai. Sārmu metālu hidroksīdi un sāļi ir visefektīvākie aktivatori, dažos gadījumos ļaujot iegūt AO ar īpatnējo virsmu (aprēķinātu pēc BET teorijas), kas pārsniedz 3000 m²/g [2]. Galvenie mainīgie lielumi, kas ietekmē AO kopējo porainību, tās aktivējot ar sārmu hidroksīdu, ir prekursora un hidroksīda daba, prekursora/hidroksīda attiecība, sajaukšanas (jeb impregnēšanas metode), sildīšanas ātrums, reakcijas ilgums un temperatūra [65]. Impregnēšanā veic prekursoru sajaukšanas ar hidroksīda šķīdumu, maisot noteiktā temperatūrā [65] vai arī pulverveida oglekļa prekursors istabas temperatūrā tiek sajaukts ar atbilstošu daudzumu sausa, parasti granulēta hidroksīda. [66], [67].

Oglekļa materiālu dopēšana ar slāpekli

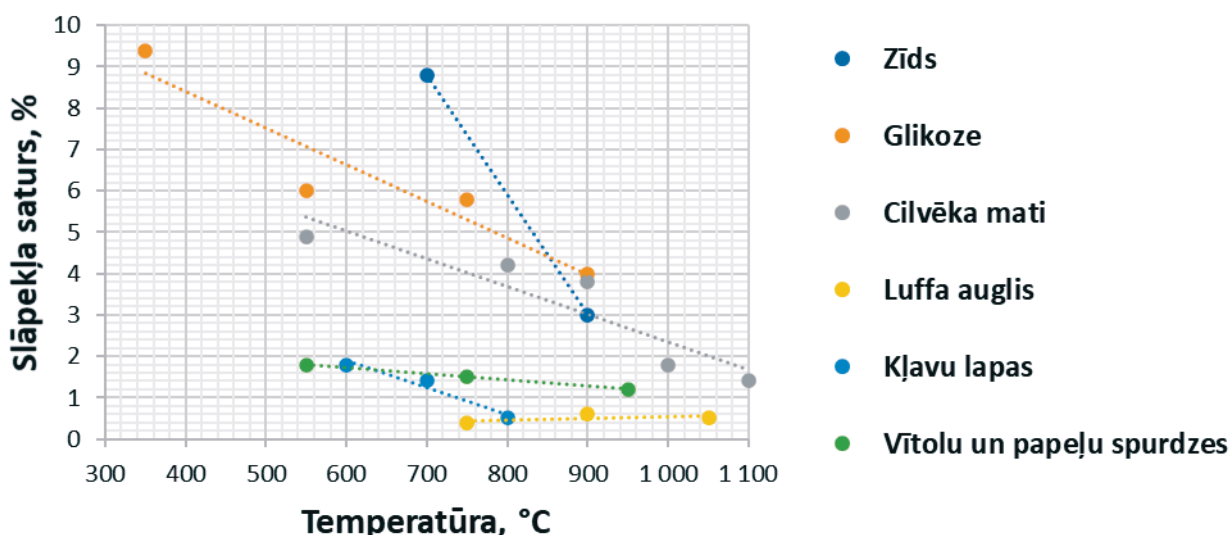
Pašlaik daudz uzmanības piesaista ar slāpekli modificēti oglekļa materiāli, jo tiem ir uzlabotas elektriskās, mehāniskās un strukturālās īpašības. Šādus materiālus kā katalizatorus var izmantot tādās enerģijas pārveides un uzkrāšanas ierīcēs, kā baterijās, saules baterijās un degvielas šūnās [69].

N-dopētu oglekli ar dažādu struktūru no biomasas var iegūt, izmantojot tiešās un netiešās sintēzes metodes. Pie tiešās sintēzes metodēm pieder oglekli un slāpekli saturoša izejmateriāla pirolīze, kas ļauj vienlaicīgi veikt karbonizāciju un dopēšanu, kā arī sintezēt dažādas materiālu modifikācijas. Metodes priekšrocības ir labāk saglabāta materiāla struktūra un vienmērīgs slāpekļa sadalījums, bet trūkums ir neliels iznākums un zems slāpekļa saturs tajā. Šo metodi

pamatā izmanto iegūstot N-dopētu oglekli no organiskajiem slāpekli saturošajiem savienojumiem un polimēriem, kā acetonitrils, anilīns, melamīns poliakrilnitrils, vinilpiridīns u.c.

Netiešā metode ir OM pēcapstrāde ar slāpekli saturošu prekursoru un tālāku termisko apstrādi, kas dod iespēju izmantot oglekļa matricu ar nepieciešamo struktūru un modificēt to ar slāpekli tā, lai tas būtu piridīna N formā, kas ļauj to efektīvi izmantot kā katalizatoru degvielas šūnās. Jāatzīmē, ka praksē bieži abas metodes tiek kombinētas, lai panāktu vēlamu rezultātu.

Literatūra aprakstīts, ka N-dopētu oglekli var iegūt pirolizējot slāpekli saturošus oglekļa prekursorus [70], [69], bet gadījumos, kad kā prekursoru izmanto biomasu, slāpekļa formu un daudzumu ir daudz grūtāk kontrolēt [71], [72]. Lielākai daļai biomasas, piemēram, lauksaimniecības un mežsaimniecības atkritumiem, ir mazs slāpekļa saturs [57], [73], [74], tādēļ papildus tiek ievadīti tādi slāpekli saturoši reaģenti, kā, piemēram, urīnviela [75] vai melamīns [76]–[78]. Iepriekš apskatītajās metodēs pirolīzi veic temperatūru diapazonā no 500 °C – 1200 °C un liela daļa slāpekļa tiek zaudēta pirolīzes laikā (sk.1.3.att.), kas ievērojami samazina tā saturu N-dopētā ogleklī [73], [74], [79]–[82].



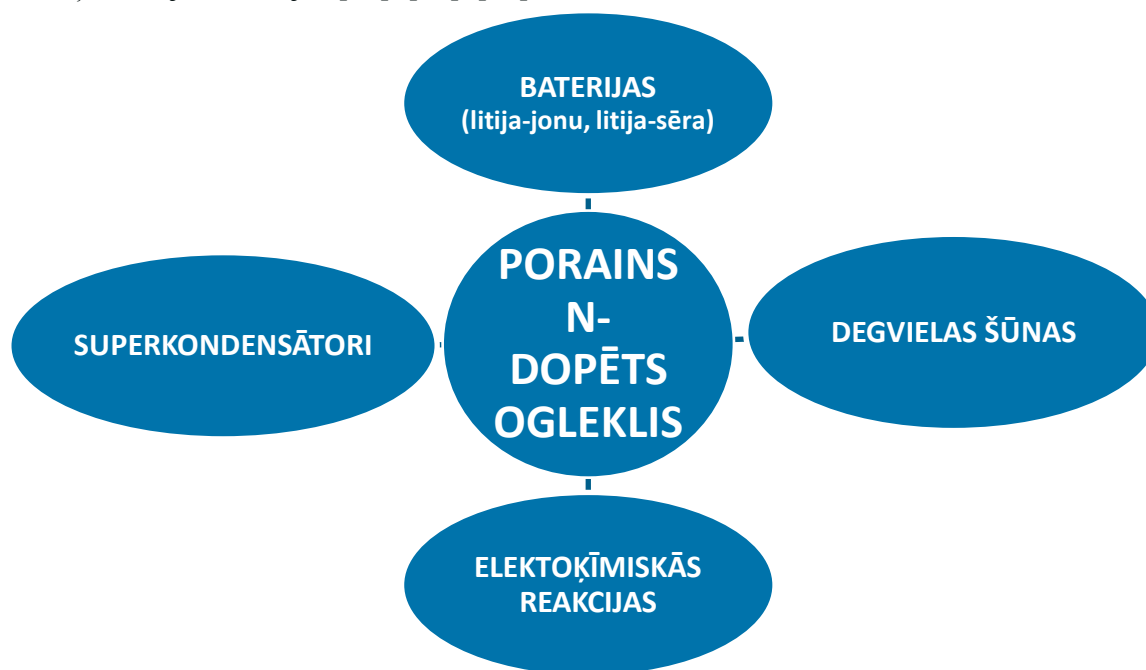
1.3. att. Slāpekļa daudzums karbonizātā atkarība no dopēšanas temperatūras, izmantojot dažādus izejmateriālus.

Pievadot papildu slāpekli saturošus prekursorus, iegūtajā materiālā ir vieglāk kontrolēt slāpekļa formu un saturu. Šādā gadījumā visbiežāk kā izejas materiālu N-dopēšanai izmanto smalku porainu OM vai AO, kur slāpekļa prekursors tiek ievadīts sausā, šķīduma vai suspensijas veidā. Tāpat izmanto arī apstrādi ar gāzveida slāpekli saturošiem prekursoriem, kā amonjaks, slāpekļis vai ūdeņraža cianīds. Pētījumos izmantoto slāpekļa prekursoru klāsts ir ļoti liels, bet visplašāk pielietotie ir amonjaks [83], [84], melamīns [85], [86], [87], urīnviela [88]–[90], ciāndiamīds [91] un diciāndiamīds [92], [93]. Slāpekļa dominējošo formu materiālā ir iespējams mainīt, izmantojot dažādus prekursorus. Piemēram, [94] izmantojot anilīnu, lielākā daļa slāpekļa bija piridīna-N formā, bet pirolu –pirola-N formā. Savukārt mainot apstrādes temperatūru, kurā amonjaks reaģē ar OM, iespējams panākt, ka zemākā temperatūrā (550 °C) slāpekļis ir piridīna formā, bet, paaugstinot temperatūru (850 °C un 1000 °C), tas ir piridīna un

grafītiskā N formās. Līdz ar to joprojām ir liels izaicinājums vienkāršā procesā iegūt N-dopētus OM ar labām katalītiskajām īpašībām.

1.4. Degvielas šūnu darbības principi

Porainam N-dopētam ogleklim ir plašs lietojums (1.4. att.) un to var izmantot kā elektrodu materiālu degvielas šūnās, atkārtojami lādējamās baterijās, superkondensatoros un elektroķīmiskajās reakcijās [95], [96], [97].



1.4. att. Poraina N-dopēta oglekļa izmantošana.

Degvielas šūnu elementi ir elektroķīmiskas ierīces, kas ķīmisko enerģiju pārvērš elektriskajā enerģijā [98]. Degvielas elementu pirmo reizi demonstrēja Viljams Grovs jau 1839. gadā [99]. Tie piedāvā augstāku elektrisko efektivitāti ($\geq 40\%$), salīdzinot ar parastajām elektroenerģijas ražošanas sistēmām, piemēram, ar virzuļdzinēju ($\approx 35\%$), turbīnu ģeneratoru ($30\text{--}40\%$), fotoelektrisko ($6\text{--}20\%$) un vēja turbīnām ($\approx 25\%$) [98].

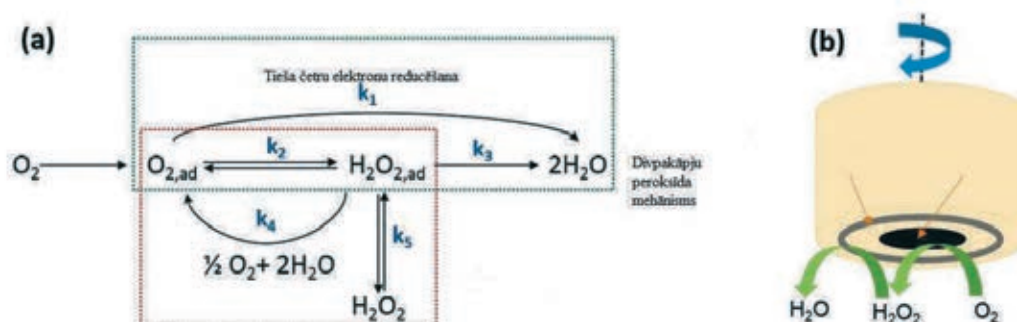
Citas priekšrocības ir degvielas elastība, tās darbojas bez trokšņa un ir viegli pārvietojami arī elektroenerģijas ražošanai ārpus tīkla, kas ļauj degvielas šūnas izmantot automašīnās, portatīvās elektroniskās ierīcēs, kā arī militārajās un kosmosa iekārtās. Lai gan 2011. gadā degvielas šūnu pielietojums ir pārsniedzis 100 MW, tomēr izmaksas joprojām ir galvenais šķērslis to komercializācijai [98]. Atšķirībā no akumulatoriem degvielas šūnās ir nepārtraukti jāpapildina degviela, lai nodrošinātu nepārtrauktu darbību. Tādējādi to nepārtrauktu darbību ierobežo tikai degvielas uzglabāšanas tvertnes ietilpība [99].

Degvielu šūnās uz platīna bāzes veidoti katalizatori ir elektrodi polimēru elektrolītu membrānās, kas tiek uzskatīta par efektīvu un darba vidē stabilu elektroķīmisko ierīci. Pamatā tādas alternatīvas degvielas kā ūdeņradis un metanols tiek oksidētas uz anoda un brīvi plūstošais gaiss tiek reducēts uz katoda, vienlaicīgi ražojot elektrību [100], [98].

Teorētiski jebkuru vielu, kas spēj ķīmiski oksidēties un ko var nepārtraukti piegādāt, var sadedzināt “galvaniski” kā degvielu pie degvielas šūnas anoda. Tāpat oksidētājs var būt jebkurš šķidrums, ko var reducēt ar pietiekamu ātrumu. Praktisku apsvērumu dēļ visizplatītākais oksidētājs ir gāzveida skābeklis, kas ir viegli pieejams no gaisa. Turklāt degvielas oksidācijas katalizatoru kinētisko ierobežojumu dēļ parasti izmanto degvielu ar vienkāršām molekulām, piemēram, ūdeņradi, metānu un metanolu [99].

Tipiskā degvielas šūnas elementā degviela tiek nepārtraukti padota anodam (negatīvajam elektrodam), un oksidētājs (parasti gaiss) nepārtraukti tiek padots katodam (pozitīvajam elektrodam). Rezultātā pie elektrodiem notiek elektroķīmiskās reakcijas un elektriskā strāva caur elektrolītu tiek padota patērētājam.

Skābekļa elektrodu reducēšana notiek pēc sarežģīta mehānisma, kas ietver daudzu elektronu pārnese procesu ar vairākiem elementāriem soļiem. *Wroblowa et.al.* pieņemtais modelis piedāvā vienkāršotus ceļus skābekļa reducēšanai, izmantojot vai nu “tiešo četru elektronu”, vai “divpakāpju peroksīda” procesu (1.4.a att.) [101]. Šajā mehānismā O_2 var tieši reducēt līdz ūdenim elektroķīmiski ar ātruma konstanti k_1 (tieša četru elektronu reducēšana); alternatīvi, to var reducēt līdz adsorbētam ūdeņraža peroksīdam ar ātruma konstanti k_2 (divu elektronu reducēšana)[102].



1.4. att. a) Vienkāršots ORR mehānisms, izmantojot tiešu četru elektronu reducēšanu (reakcijas konstante k_1) vai divpakāpju peroksīda ceļus (reakcijas konstantes k_2 un k_3). b)

Rotējošā gredzena diska elektroda konfigurācija: katalizatori, lai katalizētu skābekļa reducēšanu, ir novietoti uz stiklainā oglekļa diska. Iegūtais peroksīds tiek aizvadīts no katalizatora slāņa ar ātrgaitas rotācijas palīdzību un noteikts izmantojot Pt gredzenu (Pt-R).

Attēls pārpublicēts ar Wiley izdevniecības atļauju [102].

Lineārās skenēšanas voltmetrija līknes tiek reģistrētas, izmantojot rotējošos disku elektrodus (RDE), lai izpētītu ORR kinētiku. Pēc tam izmantojot *Koutecký – Levich* modeli lineārās skenēšanas voltmetrija līknes tiek apstrādātas [103], [104] saskaņā ar vienādojumu:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{0,62nFD_{O_2}^{2/3} \nu^{-1/6} C_{O_2}^b \omega^{1/2}} \quad (1.1.)$$

kur j – kopējais strāvas blīvums, A;

j_k – kinētiskais strāvas blīvums A;

j_d – difūziju ierobežots strāvas blīvums, A;

F – Faradejas konstante ($96\,486,4\text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$), $\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$;

ω – elektroda rotācijas ātrums, $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$;

C_{O_2} – O_2 koncentrācija elektrolītā, $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$;

D_{O_2} – difūzijas koeficients;

ν – elektrolīta kinemātiskā viskozitāte, $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$.

Pārnesto elektronu skaitu (n) var iegūt no *Koutecký – Levich* diagrammu slīpuma pie dažādiem potenciāliem pēc vienādojuma [15]:

$$n = \frac{4I_r}{I_d + \frac{I_r}{N}} \quad (1.2.)$$

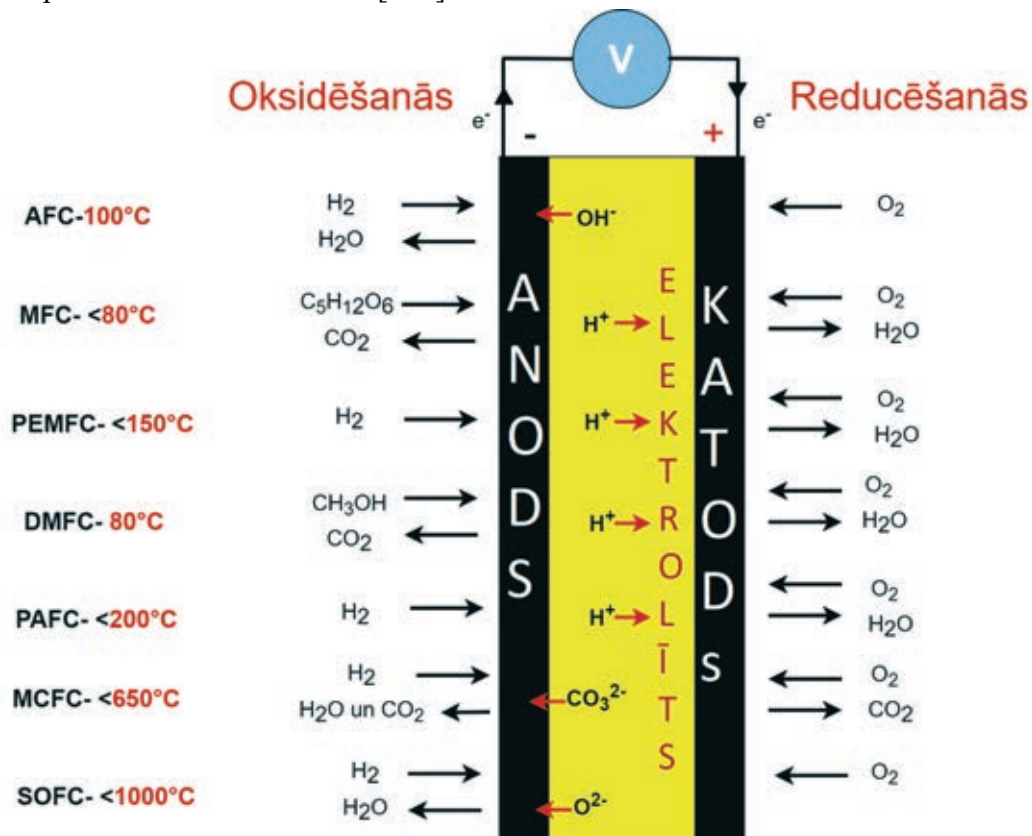
kur n – pārnesto elektronu skaits;

I_d – diska strāva, A;

I_r – gredzena strāva, A;

N – savākšanas efektivitāte ($\approx 0,24 - 0,5$)

Mūsdienīgajiem Pt bāzes elektrokatalizatoriem ORR galvenokārt notiek, izmantojot četru elektronu pārneses procesu, kas nozīmē, ka tiek ražots neliels daudzums peroksīda ($\sim 1\%$) un elektronu pārneses skaitlis ir tuvu 4 [102].



1.6. att. Dažāda tipa degvielas šūnu darbības princips. Attēls pārpublicēts ar *Elsevier* izdevniecības atļauju [42].

Balstoties uz izmantotajiem materiāliem un darba temperatūru, degvielas šūnu elementi galvenokārt tiek iedalīti piecās grupās (1.6. att.): polimēra elektrolītu degvielas šūnu elementi

(PEFC) (*polymer electrolyte fuel cell*) sārmainais degvielas šūnu elementi (AFC) (*alkaline fuel cell*), fosforskābes degvielas šūnu elementi (PAFC) (*phosphoric acid fuel cell*), kausēta karbonāta degvielas šūnu elementi (MCFC) (*molten carbonate fuel cell*) un cietā oksīda degvielas šūnu elementi (SOFC) (*solid oxide fuel cell*) [42]. Lai arī visu degvielas šūnu elementu darbības principus regulē Nernsta vienādojums, elektrodu reakcijas ir ļoti atšķirīgas atkarībā no protonu vai anjonu vadīšanas caur elektrolietu. Ja H₂ izmanto kā degvielu un O₂ izmanto kā oksidētāju, ideālais šūnas spriegums standarta stāvoklī ir 1,229 V, ja blakusprodukts ir šķidrums H₂O, un 1,18 V ja tas ir H₂O tvaiku veidā [98].

Pēdējā laikā dopētie OM ir piesaistījuši daudz uzmanības, jo dažas to īpašības pārspēj platīnu. Kā, piemēram, metanola degvielas šūnu sistēmās, metanols nenovēršami iziet cauri polimēru membrānai un nonāk katoda kambarī, kur tas strauji saindē platīnu un samazina tā aktivitāti. Savukārt oglekļa katalizatori tik ātri netiek saindēti. Tai pašā laikā N-dopētam ogleklim ir lielāka skābekļa reducēšanas spēja un tieši šīs augstās aktivitātes, zemo izmaksu un saindēšanas izturības dēļ N-dopēts ogleklis ir daudzsolos materiāls degvielas šūnām. Tādēļ, pateicoties N-dopēta oglekļa lielajai aktivitātei, tas tiek uzskatīts par labu materiālu arī kā katalizatoru pamatne degvielas šūnās [111], [112]. 1.1.tabulā ir salīdzināti N-dopētu oglekļu elektrokatalizatoru, kas iegūti no dažādām biomasas izejvielām un sintēzes metodēm, elektroķīmiskās īpašības.

1.1. tabula

ORR elektrokatalizatoru, kas iegūti uz celulozes un lignīna bāzes ar dažādām metodēm, elektroķīmisko īpašību salīdzinājums [113]–[116]

Biomassas avots	Citi prekursori	Sintēzes metodes	Dopētie atomi [%]	Īpatnējā virsma (BET), m ² /g	Kopējais poru tilpums, cm ³ /g	E_{onest} [V]	$E_{1/2}$ [V]	J [mA/cm ²]	Pārnests e ⁻ skaits (n)
Celulozes nano fibrilas	Amonija tiocianāts, melamīna-fītīnskābe	Hidrotermiskā apstrāde, liofilizācija, pirolīze	N: 3.3 P: 2.5 S: 0.6	682	–	0.02	-0.2	-3.3	3.6–3.9
Celulozes nanokristāli	Urīnviela	Liofilizācija, pirolīze	3.51	1362	3.36	0.02	-0.12	-6.4	~4
Lignīns	Ag(NO ₃) ₂	Elektro vērpsana, superkritiskā CO ₂ metode, termiskā apstrāde	Ag: 11 wt%	583	–	0.15*	-0.35	-3	3.9
Lignīns	Urīnviela	Pirolīze	N: 2.98 S: 0.31	1209	0.74	0.005	-0.12	-7	3.8

1.5. Literatūras apskata kopsavilkums

Aktivētās ogles (AO) ir daudzfunkcionāli materiāli, kurus sorbcijas, jonu apmaiņas, kompleksu veidošanās, elektroķīmisko un katalītisko īpašību dēļ var izmantot plašā diapazonā. Biomasa ir plaši izplatīts atjaunojamais resurss gan Latvijā, gan visā pasaulē. Aktivētās ogles kuru pamatā ir biomasa, ir salīdzinoši lētas, tām ir ļoti attīstīta īpatnējā virsma un tās var izmantot kā augstas kvalitātes sorbentus un katalizatorus. Oglekļa nanocaurulīšu vai grafēna izmaksas ievērojami pārsniedz AO cenu, īpaši tas attiecas uz visefektīvākajām vienslāņa nanocaurulītēm.

Viena no vissvarīgākajām oglekļa materiālu īpašībām ir to porainā struktūra, kas nosaka virsmas laukumu un masas pārnesei ķīmiskajām un jonu grupām. Poru sadalījums oglekļa materiālos ir ļoti nozīmīgs, jo nosaka materiāla veiktspēju. Elementāri mikrostrukturāli karbonizāta fragmenti, kas iegūti aktivēto ogļu sintēzes pirmajā posmā, rada oglekļa karkasu ar noteiktu funkcionālu sastāvu un struktūru, kam ir svarīga loma nanoporu veidošanā tālākajā termokīmiskās aktivācijas laikā. Tekstūras parametru izmaiņas karbonizācijas laikā ļauj iegūt aktivētās ogles ar kontrolētiem porainas virsmas parametriem, nanoporu tilpumu un poru izmēra sadalījumu, lai nodrošinātu vieglu piekļuvi elektrolītiem.

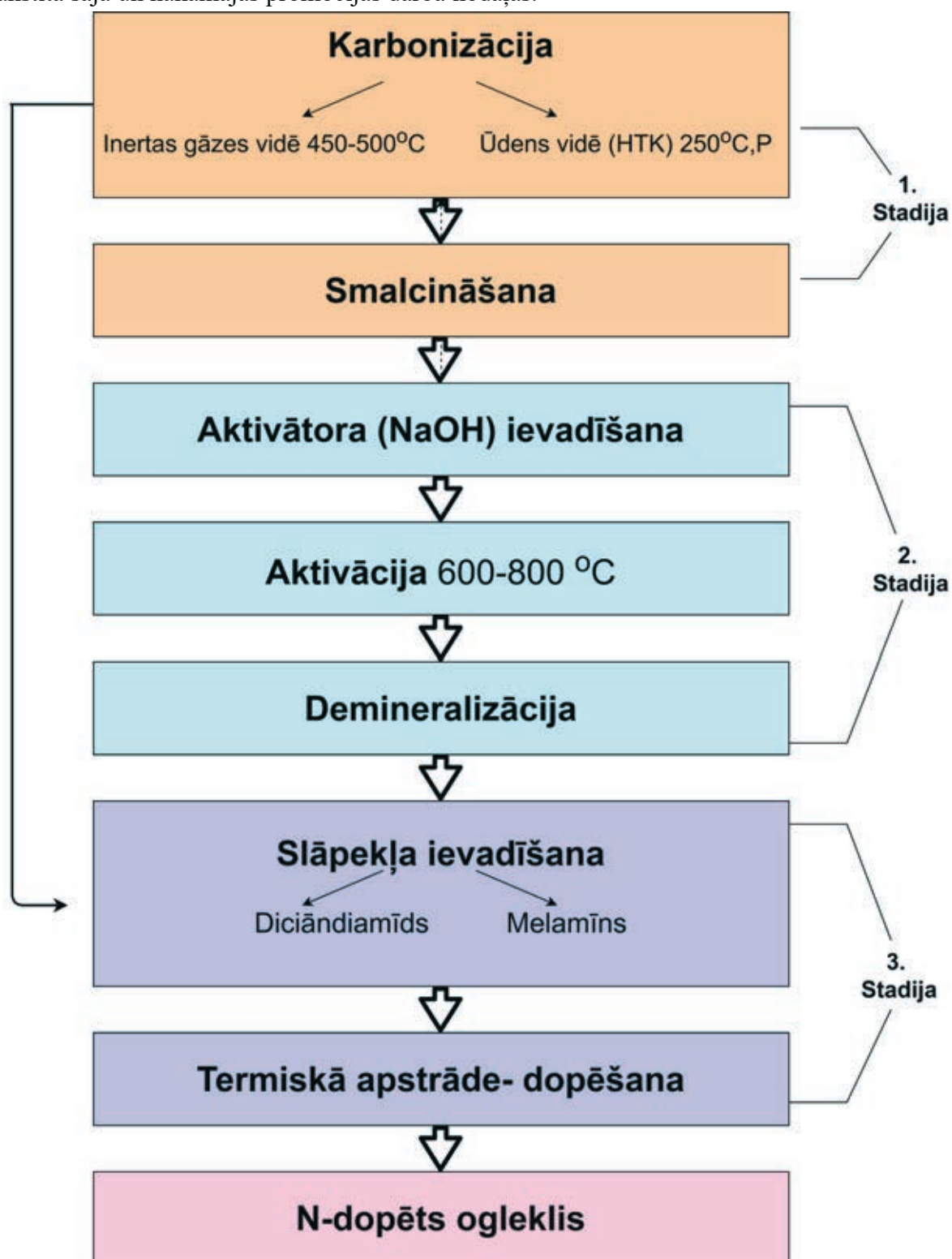
Izejmateriāla izvēlei un karbonizācijas apstākļiem ir ļoti liela ietekme uz iegūtā oglekļa materiāla poraino struktūru un īpašībām. Karbonizācijas un aktivācijas parametri maina ne tikai materiāla tekstūru, bet arī grafitizācijas pakāpi un funkcionālās grupas un šo trīs faktoru sarežģītās mijiedarbības rezultātā mainās arī materiāla vadītspēja. Tomēr literatūrā nav datu par aktivēto ogļu porainās struktūras optimālajiem parametriem, vēlamajiem izejvielu veidiem un dažādu termiskās apstrādes metožu pielietošanu.

Materiālu izstrāde elektroenerģijas ražošanai, pārveidošanai un uzglabāšanai, izmantojot biomasas oglekļa materiālus kā prekursorus, ir zinātniski nozīmīga visā pasaulē, pateicoties tādām aktīvo ogļu īpašībām kā augsta elektriskā un siltuma vadītspēja, kā arī laba ķīmiskā un termiskā stabilitāte gan skābā, gan bāziskā vidē. Pateicoties šīm īpašībām, tas ir visplašāk izmantotais materiāls elektroķīmiskajās ierīcēs, piemēram, akumulatoros, kondensatoros un zemas temperatūras degvielas šūnu elementos. Zemas temperatūras degvielas šūnās oglekļa materiāli tiek izmantoti kā konstrukcijas komponenti bipolāru plāksņu un gāzu difūzijas slāņa polimēru membrānās, kā arī elektrodos kā katalizatora pamatnes materiāli.

Pēdējā laikā N-dopēts ogleklis ir piesaistījis daudz uzmanību, jo dažas tā īpašības pārspēj platīnu. Parādīts, ka N-dopēti oglekļa materiāli uzrāda pietiekami daudzsoļas īpašības, lai tos izmantotu kā katalizatorus zemas temperatūras degvielas šūnās, kas ir elektroķīmiskas ierīces, kas ķīmisko enerģiju pārvērš elektriskajā enerģijā. Pašlaik nav viennozīmīga uzskata vai elektrokatalītiskā veiktspēja ir tieši saistīta ar kopējo slāpekļa saturu, vai arī svarīgākais ir nevis tā daudzums, bet slāpekļa saistīšanas vieta un veids porainā oglekļa matricā. Slāpekļa atomi, kas atrodas piridīna vai grafitiskā slāpekli saturošajās grupās, tiek uzskatīti par galvenajiem skābekļa reducēšanās reakcijas aktivitātes centriem, kā arī N-dopēšana pastiprina paša oglekļa katalītisko aktivitāti. Lai gan pētnieki izmanto dažādus slāpekļa prekursorus, maina izejvielas un reakcijas vidi, tomēr joprojām nav atrasti N-dopēta oglekļa materiālu optimālie sintēzes apstākļi.

2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

Promocijas darba eksperimentālā gaita shematiski attēlota 2.1. attēlā, kas detalizētāk aprakstīta šajā un nākamajās promocijas darba nodaļās.



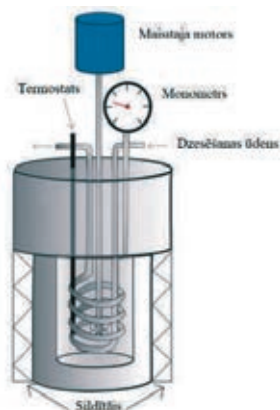
2.1. att. N-dopēta oglekļa iegūšanas shēma.

N-dopēta AO iegūšanai izmanto trīs stadiju termiskās apstrādes sintēzi (2.1. att.). Sintēzes pirmajā stadijā materiāls tiek karbonizēts un karbonizācija tika veikta izmantojot divas dažādas metodes.

1. Izejvielu uzkaršēja krāsnī (karsēšanas ātrums $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$) līdz $400\text{--}500\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūrai argona plūsmā un izturēja šajā temperatūrā 2–6 stundas.

2. Izejvielu (300 g absolūti sausas bērza skaidas) un ūdeni (4000 g) ievietoja nerūsējošā tērauda autoklāvā, kur tas tika uzsildīts līdz $180\text{--}250\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūrai, izturēts šajā temperatūrā vienu, divas, četras, sešas un divpadsmit stundas un pēc tam atdzesēts līdz istabas temperatūrai. Karbonizātu no ūdens šķīduma atdala filtrējot un pēc tam žāvē pie $105 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ žāvskapī.

a)

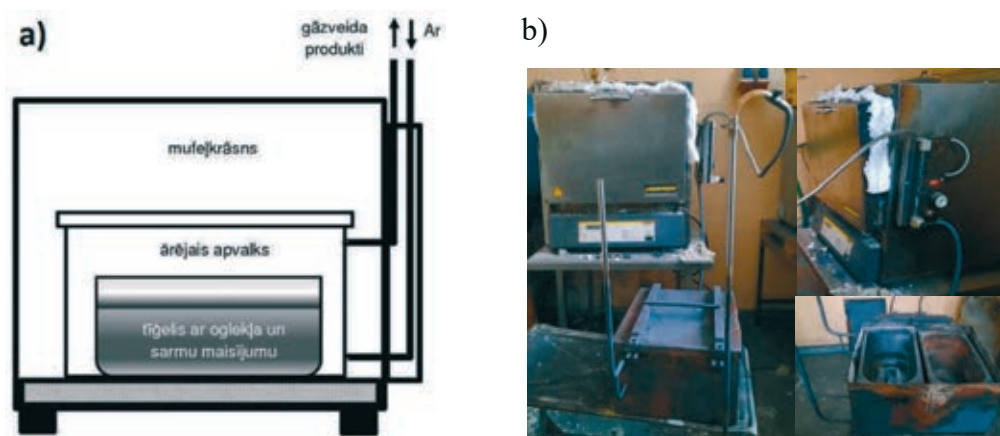


b)



2.2. att. Autoklāva shēma (a) un Parr 4554 nerūsējošā tērauda autoklāvs (b)

Otrā stadija ir termoķīmiskā aktivācija. Karbonizēto materiālu sasmalcina *Pulverisette 5 (Fritsch)* bumbu dzirnavās, lai iegūtu materiālu ar vienmērīgu daļiņu sadalījumu. Sagatavoto materiālu (50 g) polipropilēna tvertnē samaisa ar sausu aktivatoru (NaOH), kura masas attiecība pret absolūti sausu izejas masu – K ($K=1\text{--}4$), pēc tam pievieno H_2O (80 ml) un intensīvi krata 5 min. Iegūtā masa tika pārvietota uz nerūsējoša tērauda konteineru ar vāku (skat. 2.3.a att.). Aktivāciju veica 60 minūtes $600\text{--}800\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūrā argona plūsmā (200 l/h) izmantojot Vācijā ražotu krāsni *Nabertherm L40/11* (2.3.b att.), kurā temperatūras kontrole tika veikta ar *Controltherm MV* programmatūru. Pēc aktivācijas AO poras ir aizpildītas ar neizreāģējušā aktivācijas reaģenta atlikumu un reakcijas rezultātā radušajiem nātrija sāļiem. Lai iegūtu kvalitatīvu produktu, nepieciešams AO attīrīt. To dara, izmantojot demineralizācijas procesu. No iepriekšējiem pētījumiem noskaidrots [100], ka kvalitatīvāku AO var iegūt demineralizācijas procesā, kurā izmanto HCl. Pamatojoties uz iegūtajiem rezultātiem, šajā darbā tika izmantota 2 stundu AO demineralizācija ar 10 % HCl un skalošana ar demineralizētu ūdeni līdz pH 5–6. Demineralizēto materiālu žāvē 12 stundas pie temperatūras $105 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ žāvskapī.



2.3. att. a) Krāsns shēma ar ievietotu konteineru [117]; b) *Nabertherm* krāsns

Trešā stadija ir dopēšana, kuru veica izmantojot divus dažādus reaģentus:

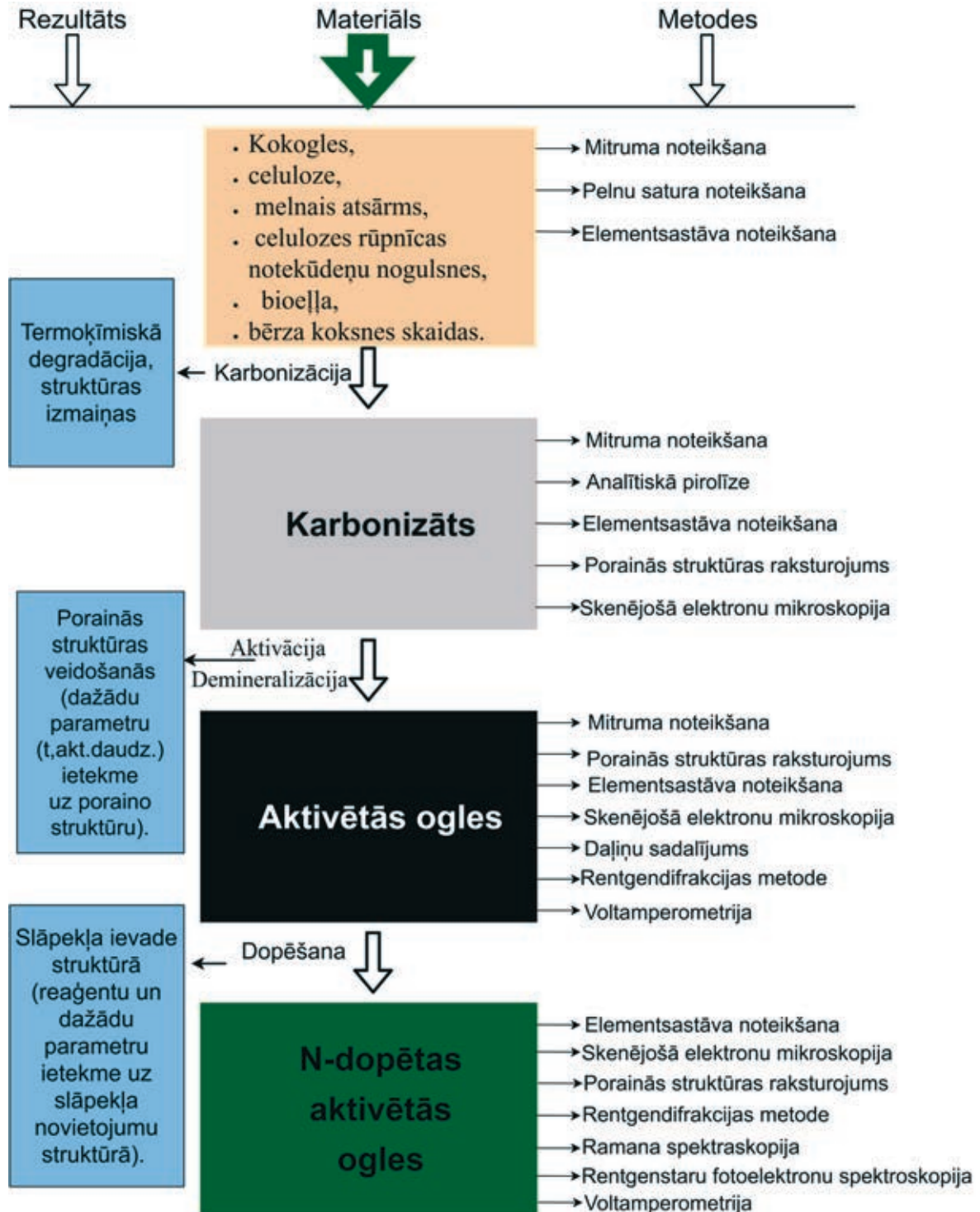
1. Iegūto AO pulveri stikla apaļkolbā sajauc ar diciāndiamīdu (masas attiecībā 1:20), pievieno DMF un samaisa, iegūstot melnas krāsas suspensiju. Apaļkolbu ievieto rotācijas vakuuma ietvaicētāja iekārtā. DMF pārtvaicēšanu veic 85 °C temperatūrā pie sākuma spiediena 60 mbar. Pārtvaicēšanas laikā vakuumu pakāpeniski palielina līdz 10 mbar. Pēc tam iegūto materiālu karsē *Nabertherm* krāsnī (karsēšanas ātrums 4°/min) līdz 800 °C un iztur pie šīs temperatūras 2 stundas.

2. Iegūto AO pulveri sajauc ar melamīnu (masas attiecībā 1:1) un ievieto *Pulverisette 5* bumbu dzirnavās, kur tas tiek homogenizēts 1 stundu (ātrums – 300 apgr./min). Iegūto materiālu pēc tam karsē *Nabertherm* krāsnī (karsēšanas ātrums 4°/min) līdz 800 °C vai 950 °C un pie šīm temperatūrām iztur 2 stundas.

Dažos eksperimentos N-dopēšana tika veikta izlaižot otro stadiju - aktivāciju.

2.1. Izmantotās analīzes metodes

Promocijas darbā izmantotās analīzes metodes, galvenie procesi un tajos noritošās materiāla struktūras izmaiņas shematiski attēlotas 2.4. attēlā, kas detalizētāk aprakstītas turpmākajās nodaļās.



2.4. att. Izmantotās analīzes metodes.

Mitruma noteikšana

Mitrumu noteica :

- a) Žāvskapī *Memmert*, žāvējot to līdz konstantam svaram pie 105 ± 5 °C pēc DIN 52183 [118] un EN 1477 [119];
- b) Ar firmas „*Kern*” mitruma svāriem „*KERN-ML B50-3*”;

Pelnu noteikšana

Pelnu noteikšana kokoglēm

Pelnus noteica pēc standarta DIN 51720 [120].

Samalto ~1 g paraugu iesver porcelāna tīģelī uz analītiskajiem svāriem. Pēc tam paraugu mufelī silda ar temperatūras kāpumu 5 °C/min līdz 710 ± 10 °C. Izņem paraugus no mufelja, atdzesē eksikatorā un nosver. Karsēšanu atkārti līdz konstantam svaram.

Pelnu masu aprēķina pēc formulas:

$$A = \frac{m_3 - m_2}{m_2 - m_1} \quad (2.1.)$$

- Kur A – Pelnu daudzums, g;
m₁ – masa tīģelim, g;
m₂ – masa tīģelim ar iesvaru, g;
m₃ – masa tīģelim ar pelniem, g;

Elementanalīze / elementu sastāva noteikšana

Elementsastāva noteikšanai izmantoja elementanalizatoru Vario MACRO CHNS (*Elementar Analysensysteme GmbH, Vario MACRO CHNS*) ar siltumvadīšanas detektoru.

Homogenizētu paraugu iepakoj alvas folijā, iepriekš tam pievienojot volframa oksīda (WO₃) pulveri, kas darbojās kā degšanas katalizators, kā arī, lai kolonas stiklu aizsargātu no nātrija, kālija un citu metālu iedarbības. Volframa oksīda pulveri pievieno attiecībā no 1:1 līdz 1:3, atkarībā no parauga dabas. Visu sapsesē tabletē un ievieto automātiskajā parauga padevējā.

Analītiskā pirolīze

Darbā izmantoja analītiskās pirolīzes iekārtu *Frontier Lab* (Japāna) *Micro Double shot Pyrolyser Py-2020iD* (pirolīzes temperatūra 773 K, sildīšanas ātrums 600 K s⁻¹), kas ir savienots ar *Shimadzu GC/MS-QP 2010* aparātu (Japāna) un kapilāru kolonnu RTX-1701 (*Restec, ASV*), 60 m × 0,25 mm × 0,25 m plēve (injektora temperatūra 523 K, jonu avots 523 K ar EI 70 eV, MS skenēšanas diapazons m/z 15- 50, nesējgāze- hēlijs ar plūsmas ātrumu 1 mL min⁻¹ un sadalījuma attiecību 1:30).

Parauga masa (atlikušais mitruma saturs <1 %) bija 1,00–2,00 mg. Krāsni sildīja no 333 K, līdz 543 K (sildīšanas ātrums- 6 K min⁻¹), un beigās izturēja 10 minūtes pie 543 K. Aparāts tika modificēts, uzstādot gāzes nesējplūsmas sadalītāju *Vitreous Silica Outlet Splitter VSOS* (SGE, Austrālija), lai vienlaikus darbinātu FID un MS detektorus. Masas spektrometru

darbināja elektronu triecienu režīmā, izmantojot 70 eV elektronu enerģiju. Fluorantēnu izmantoja kā iekšējo standartu atsevišķu fenolu satura kvantitatīvai noteikšanai. Atsevišķu savienojumu identifikācija tika veikta, pamatojoties uz GC/MS hromatogrammu, izmantojot *Library MS NIST 147*. Turpretī atsevišķu savienojumu pīķu relatīvo laukumu aprēķināja, izmantojot programmatūru *Shimadzu*, pamatojoties uz GC/FID datiem. Attiecīgo pīķu summētie laukumi tika normalizēti līdz 100 %, un tika aprēķināti vidējie piecu atkārtotu pirolīzes eksperimentu dati. Mērījumu relatīvā kļūda bija 1–3 %.

Porainās struktūras raksturojums

Īpatnējā virsma (m^2/g), poru tilpums (mm^3/g) un izmēri (nm) tika noteikti pēc slāpekļa adsorbcijas izotermām, izmantojot virsmas laukuma un poru izmēru analizatoru *Quantachrome Nova 4200e*, kurā kā adsorbcijas gāze tika izmantots slāpeklis.

Adsorbcijas procesu raksturo tā spēja saistīt uz savas virsmas noteiktu vielu molekulas. Adsorbciju izsauc pievilkšanas spēks uz cietā ķermeņa (adsorbenta) virsmas, kas piesaista gāzes molekulas (sorbāts). Adsorbcija notiek divos veidos – fizikālās vai ķīmiskās jeb hemosorbcijas adsorbcijas rezultātā [121].

Kompleksa adsorbcijas – desorbcijas cikla līdzsvara un kinētisko likumsakarību un palīgstadiju (atdzesēšana, žāvēšana) analīze ļauj noteikt adsorbenta iegūšanai optimālus procesa realizācijas apstākļus. Eksperimentāli līdzsvara adsorbcijas tilpumu nosaka kā funkciju no līdzsvara koncentrācijas un parciālā spiediena pie konstantas temperatūras (vienādojums 2.2.):

$$a = f(p, T) \quad (2.2.)$$

Poraino OM adsorbcijas spējas raksturošanai izmanto adsorbcijas atkarību no spiediena pie konstantas temperatūras (vienādojums 2.3.):

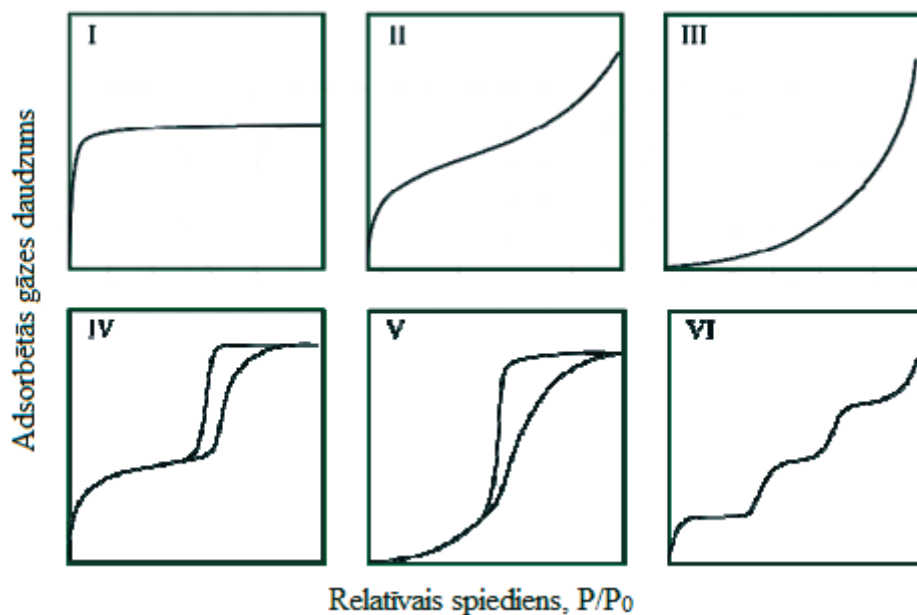
$$a = f(p), T = \text{const} \quad (2.3.)$$

Adsorbcijas process parasti tiek pētīts, izmantojot adsorbcijas izotermas. Tas ir grafiks, kas attēlo adsorbētās vielas daudzumu uz sorbenta virsmas atkarībā no spiediena izmaiņām konstantā temperatūrā. To var izmantot, lai noteiktu termodinamiskos parametrus, piemēram, adsorbcijas siltumu, poru sadalījumu un adsorbenta virsmas laukumu.

Pirmie, kas veica izotermu klasifikāciju bija Brunauers, Demings, un Tellers (*Brunauer, Deming, Deming, Teller*) (BDDT). 1940. gadā šie autori klasificēja piecus izotermu tipus, uz kuru pamata vēlāk tika izveidota IUPAC adsorbcijas izotermu klasifikācija. Pēc IUPAC klasifikācijas ir seši izotermu tipi, pieci BDDT un vēl viens, kuru ieviesa daudz vēlāk (2.5. att.) [19], [122].

I tipa adsorbcijas izoterma raksturīga mikroporainam materiālam. Ja AO ir izteikta šī tipa izoterma, tad to sauc par mikroporainu. Augsta adsorbcijas spēja novērojama pie zema relatīvā spiediena un, spiedienam pieaugot, iegūtā līkne praktiski nemainās un adsorbētās vielas daudzums ir sasniedzis maksimumu mikroporu gadījumā. Adsorbētās vielas daudzums var nedaudz pieaugt, ja materiālā ir arī mezoporas. I tipa izotermas sākuma posms attēlo mikroporu daudzumu adsorbentā, bet tālākā līknes daļa pie augstāka relatīvā spiediena attēlo vairākslāņu

adsorbcijas procesu – adsorbciju uz virsmas, kas neatrodas mikroporās, t.i., mezoporās, makroporās un uz ārējās virsmas. II un III tipa izoterma raksturīgas neporainiem materiāliem ar spēcīgiem un vājiem šķidrums-sieniņu pievilkšanās spēkiem. IV un V tipa izoterma raksturīga spēcīgiem un vājiem šķidrums-sieniņu pievilkšanās spēkiem, kad attiecīgi materiāls ir mezoporains vai porās notiek kapilārā kondensācija. Šiem izotermu tipiem līknē ir raksturīga histerēzes cilpa. VI tips ir raksturīgs dažiem materiāliem ar relatīvi stipriem šķidrums-sieniņu pievilkšanās spēkiem, parasti tad, kad temperatūra ir tuva adsorbētās gāzes kušanas temperatūrai [12].



2.5. att. Seši adsorbcijas izotermu tipi saskaņā ar IUPAC klasifikāciju. Attēls pārpublicēts ar Elsevier izdevniecības atļauju [122].

AO tiek uzskatīta par efektīvu adsorbentu tās porainības un augsti attīstītā virsmas laukuma dēļ, kas var sasniegt pat $2500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [122].

Ir daudz teorētisko modeļu, kā no gāzes izoterma datiem iegūt nepieciešamo informāciju par ogles virsmas fizikālajiem parametriem. Visvairāk izmantotie ir Lengmīra adsorbcijas izoterma vienādojums, Freindliha, Dubiņina un Raduškeviča (DR) vienādojumi, BET (Brunauers-Emets-Tellers) modelis.

AO virsmas laukuma noteikšanai visbiežāk izmanto BET teoriju, kaut gan tā var būt neprecīza daudzo pieņēmumu dēļ [12], [20]. Izmantojot BET teoriju, veic vairākus pieņēmumus:

- uz adsorbenta virsmas adsorbētās molekulas sakārtojas vairākos slāņos;
- adsorbētās molekulas uz adsorbenta virsmas ir nekustīgas;
- slānim nav obligāti jābūt papildītam, pirms sāk veidoties nākamais slānis;
- vienā slānī visām molekulām ir vienāda adsorbcijas entalpija;
- visos slāņos, izņemot pirmo ir vienāda adsorbcijas enerģija [21].

BET modelis ir 2-parametru adsorbcijas vienādojums šādā formā [19]:

$$\frac{P}{\sigma \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{\sigma_0 \cdot c} + \frac{(c-1) \cdot P}{\sigma_0 \cdot c \cdot P_0}, \quad (2.4.)$$

kur P – absorbāta līdzsvara spiediens, Pa;

P_0 – absorbāta piesātinātā tvaika spiediens, Pa;

σ – adsorbētās vielas daudzums pie spiediena P ;

σ_0 – monoslāņa ietilpība;

c – adsorbācijas konstante (pie izoterma temperatūras).

Līdz pat mūsdienām BET metode ir visvairāk izmantotā metode cietu materiālu īpatnējās virsmas noteikšanai. Lielākoties adsorbācijas procesam izmanto N_2 gāzi pie 77 K (-196 °C) temperatūras vai oglekļa dioksīdu. Tā kā porām ir dažāda forma un izmēri, tad ne visas gāzes var iekļūt vienās un tajās pašās porās, kas arī nosaka izmantojamās gāzes izvēli. Mikroporām ieteicamais spiediena intervāls ir 0,05-0,35 P/P_0 [12].

Dubiņina-Raduškeviča (DR) vienādojums tiek izmantots, lai aprakstītu adsorbācijas procesu uz mikroporainiem materiāliem. Tas ir balstīts uz pieņēmumiem par gāzes, adsorbētās fāzes un cietās virsmas potenciālās enerģijas izmaiņām, kas notiek porām aizpildoties visā tilpumā. DR vienādojums sniedz informāciju par mikroporu ietilpības spēju (t.i. adsorbētās vielas daudzumu), relatīvo poru izmēru sadalījumu u.c. parametriem [17], [124], [125]. Tā pamatforma ir:

$$\frac{W}{W_0} = \exp \left[\left(-\frac{A}{E} \right)^2 \right], \quad (2.5.)$$

kur W – adsorbētās vielas daudzums, mm^3/g ;

W_0 – mikroporu ietilpība, mm^3/g ;

E – šķidrums-cietas virsmas raksturojošā enerģija, J/mol;

A – adsorbācijas potenciāls.

Adsorbācijas potenciāls savukārt ir:

$$A = RT \ln \frac{p_0}{p}, \quad (2.6.)$$

kur p_0 – piesātināta tvaika spiediens pie temperatūras T ;

p – ir līdzsvara tvaika spiediens [123].

Apstrādes procesā iegūto izotermu objektīvākai izvērtēšanai tika izmantotas dažādas teorijas, bet lai izmantotu vienu vai otru teoriju, izvēlējās tai atbilstošus relatīvā spiediena punktus.

Aprēķinam tika izmantoti:

a) S - virsmas laukums pēc BET (P/P_0 - 0.05 - 0.35), DR (P/P_0 - 0.005 - 0.02) un DFT (P/P_0 - 0.005 - 0.99) teorijām, m^2/g ;

b) V_{mikro} – mikroporu virsmas laukums pēc DR un DFT teorijām, m^2/g ;

c) V_{total} – kopējais poru tilpums, pēc izoterma, mm^3/g ;

d) P_i – poru izmēru sadalījums pēc DFT vai DR teorijām.

Skenējošā elektronu mikroskopija un transmisijas elektronu mikroskopija

Ar skenējošo elektronu mikroskopu (SEM) karbonizāta un AO paraugiem tika iegūti augstas izšķirtspējas attēli, bet lai to varētu izdarīt, paraugam jāvada elektrība. Tāpēc uz SEM galdiņiem tika uzlīmēta abpusējā oglekļa līmlente un uzbērts neliels parauga daudzums (nepielīpušais materiāls tiek nopūsts). Galdiņi tiek ievietoti *Emitech K550X* apzeltītājā (izgatavotājs - *Emitech Ltd*, pilsēta - Ašforda, Kenta, Apvienotā Karaliste) un apzeltīti ar zelta plazmu divas reizes.

Sagatavotos paraugus ievietoja skenējošajā elektronu mikroskopā VEGA TS 5136MM. Izmantojot slāpekļa gāzi, tā kambarī un kolonnā iegūst vakuumu $7.9-8.5e^{-3}$ Pa. Attēli uzņēmti ar *Vega TC* programmatūru (versija – 2.9.9.21, izgatavotājs - *Tescan R&D Software Group*, pilsēta - Brno, Čehija), izmantotais spriegums 15 kV.

Sagatavoto paraugu morfoloģiju raksturoja, izmantojot SEM fokusētu jonu staru instrumentu (*Helios Nanolab 650*). Katalizatora daļiņu forma un izmērs tika tālāk pārbaudīti, izmantojot *Tecna G2 F20 X-TWIN* transmisijas elektronu mikroskopu, kas aprīkots ar EDAX spektrometru un r - TEM detektoru. 10 mg parauga vispirms tika apstrādāti ar 1 ml etanola un 1 stundu homogenizēti ultraskaņas vannā, pēc tam uzklāti uz Cu režģa, kas pārklāts ar nepārtrauktu oglekļa plēvīti [126].

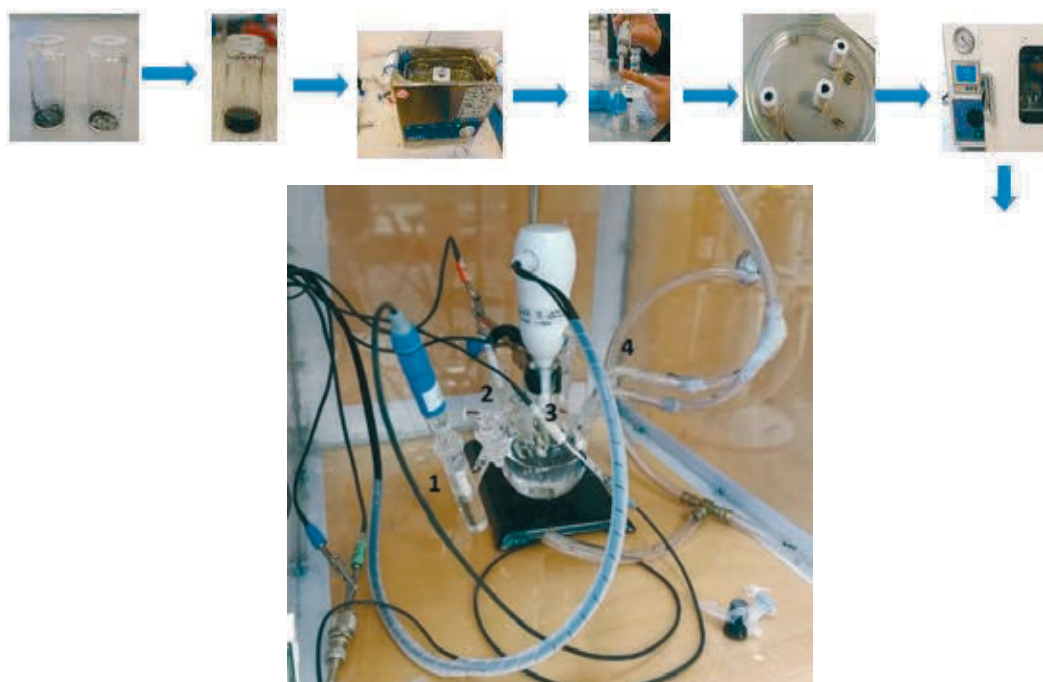
Daļiņu sadalījums

Lai noteiktu daļiņu izmēra izmaiņas karbonizāta malšanas procesā, to izmēri tika mērīti izmantojot lāzerdifrakcijas granulometriju. Iekārta - *Analysette 22 NanoTec (FRITSCH GmbH)*. Mērījuma vide – dejonizēts ūdens. Aprēķina metode – *Fraunhofer calculation*. Ultraskaņa mērījuma laikā: ieslēgta sūkņa jauda: 60 %. Tiesais lāzera stars aizsegts par 12 %. Aprēķina veids: *Automatic Model Detection*.

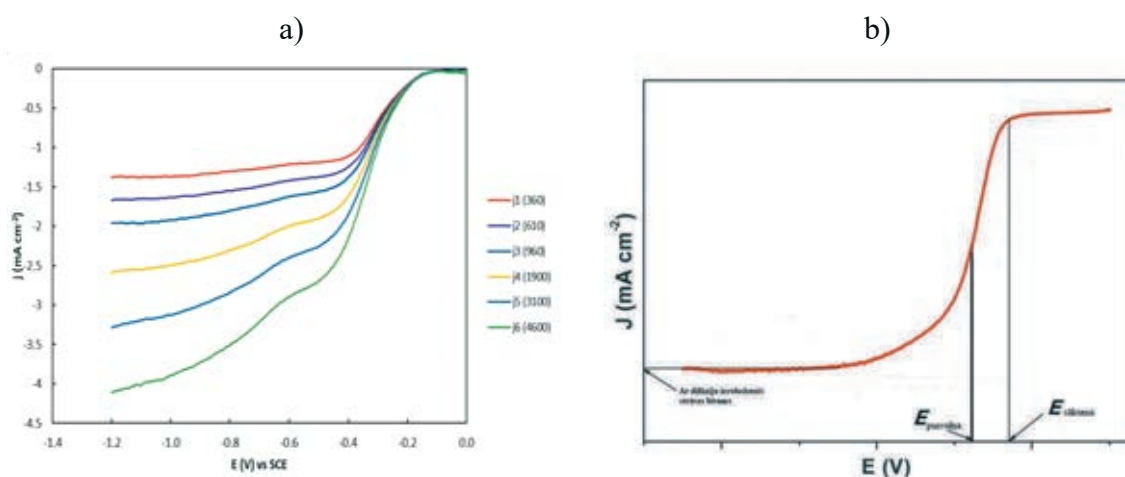
Voltamperometrija

Voltamperometrijā tika izmantota rotējošā diska elektroda metode (RDE). 2.6. attēlā parādīta eksperimenta gaita. RDE ir aprīkots ar CTV101 rotoru (*Radiometer*) Skābekļa reducēšanās tika pētīta istabas temperatūrā 0,1 M KOH šķīdumā trīselektrodu ķīmiskajās šūnās. Kā salīdzinošais elektrods tika izmantots standarta kalomela elektrods un visi potenciāli tika salīdzināti ar to. Kā katoda izejas materiāls tika izmantots stiklveida ogleklis, kas pirms katalizatora uzklāšanas tika speciāli apstrādāts un tad modificēts ar N-dopētu oglekļa ūdens suspensiju [92]. Katalizatoru aktivitāte tika pārbaudīta pie 6 dažādiem rotēšanas ātrumiem. Mainot elektroda rotēšanas ātrums no 360 līdz 4600 apgr./min (2.7. a att.) katalizatora elektroķīmiskā aktivitāte uzlabojas. Lai salīdzinātu katalizatora struktūras un slāpekļa satura ietekmi uz skābekļa reducēšanās reakciju, rezultāti tika salīdzināti pie rotēšanas ātruma 1900 apgr./min. 2.17. b attēlā parādītas tipiskās ORR rotējošā diska elektrodu polarizācijas līknes, no kurām ir norādīti daži reakcijas kinētikas indeksu parametri, piemēram, sākuma potenciāls, pusvilņu potenciāls un ar difūziju ierobežojošais strāvas blīvums.

Metode pamatojas uz to, ka noteiktos apstākļos caur materiālu plūstošās elektriskās strāvas stiprums ir proporcionāls šķīdumā esošajai jonu koncentrācijai. Pie tam strāvas plūšana novērojama tikai tad, ja pie elektrodiem noris kāda elektroķīmiskā reakcija. Tā kā daži joni (parasti katjoni) spēj izdalīties uz elektroda tikai pie noteikta tiem raksturīga sprieguma, tad tie dod atšķirīgus polarogrāfiskus viļņus. Polarogrāfijai ir vairākas priekšrocības – tā ir ātra un sniedz iespēju vienlaicīgi noteikt vairākus šķīdumā esošus jonus pat mazās koncentrācijās [99].



2.6. att. Katalizatora uzklāšana un skābekļa reducēšanās reakcijas eksperimentālā iekārta ar trīs elektrodu sistēmu: 1- references (salīdzināšanas, kalomela) elektrods, 2 - Pt katods, 3-darba elektrods, 4 - gāzu pievades/novades caurules.



2.7. att. Skābekļa reducēšanās voltampēriskās līknes izmantojot rotējošā diska elektrodu a) pie dažādiem rotācijas ātrumiem, b) sākuma, pusviļņa potenciāls un ar difūziju ierobežojošais strāvas blīvums.

Voltamperometrija ir viena no elektrodu reakciju metodēm, kurā elektrolīzes šūnā viens no elektrodiem ir nepolarizējams, bet otrs – stipri polarizējams. Par pirmo elektrodu parasti izmanto kalomela elektrodu, bet par polarizējamo – pilošo dzīvsudraba elektrodu vai cieto (Ag, Pt, Au, C) mikroelektrodu, kas stipri polarizējas sava niecīgā virsmas laukuma dēļ. Tā kā elektrodu virsma ir maza, svarīga ir to pastāvīga attīrīšana no elektrodu reakciju produktiem, kas traucē noteikšanu. Cieto mikroelektrodu attīrīšanu veic, tiem ātri rotējot vai vibrējot.

Rotējošā elektroda voltamperometrijā darba elektrods parasti ir rotējošā diska elektrods vai rotējošā gredzenveida diska elektrods, kas parasti rotē ar ļoti lielu ātrumu (2000 līdz 10000 apgr./min), lai varētu vienmērīgi nogādāt analizējamo šķīdumu uz elektroda virsmas. Šī metode ir noderīga pētīt pusreakcijās kinētisko un elektroķīmisko reakciju mehānismus.

Rentgendifrakcijas metode

Paraugu rentgendifrakcijas (XRD) ainu iegūšanai izmantots *PANalytical X'pert PRO* pulverveida materiālu rentgendifraktometrs. Difraktometra darba režīms: Cu K α starojums ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), anoda spriegums 40 kV, anoda strāva 30 mA, K β filtrs: 0,020 mm bieza niķeļa folija. Difrakcijas ainu uzņemšanai izmantotas fiksētas difrakcijas spraugas.

Viena no visplašāk izmantotajām metodēm materiālu kristālstruktūras raksturošanai ir rentgendifrakcijas metode. Tās princips balstīts uz rentgenstaru izkliedi un interferenci, tiem mijiedarbojoties ar materiālu veidojošo atomu elektroniem. Rentgenstariem, noteiktā leņķī krītot uz kristālisku materiālu, izpildās t.s. Brega nosacījums, kuru var aprakstīt ar Brega likumu (vienādojums 2.11.).

$$n\lambda = 2d \sin\theta, \quad (2.11.)$$

kur d – atomu starpplakņu attālums kristālā, nm;

λ – krītošā rentgenstarojuma viļņa garums, nm;

$2 \sin\theta$ – leņķis starp krītošo rentgenstarojumu un detektoru, °;

n – rentgenstaru atstarošanās kārtā, veselos skaitļos.

Izpildoties Brega nosacījumam, no parauga atstaroto rentgenstaru viļņu fāzes, sasniedzot detektoru, sakrīt, veidojot konstruktīvu interferenci, ko ieraksta detektors. Mainot leņķi starp krītošo rentgenstarojumu, paraugu un detektoru, iespējams iegūt attiecīgajam materiālam raksturīgo rentgendifrakcijas ainu ar difrakcijas maksimumiem (refleksiem) pie 2θ leņķiem, kuros izpildās konstruktīvā interference. Difrakcijas refleksi iegūtajā rentgendifrakcijas ainā atbilst atomu starpplakņu attālumiem un katram kristāliskam materiālam tie ir unikāli.

Rentgenstaru fotoelektronu spektroskopija

Rentgena fotoelektronu spektroskopijas (XPS) analīzei tika izmantots ESCALAB 250Xi (*Thermo Scientific*, ASV) spektrometrs ar vienkrāsainu Al K α starojuma ($h\nu = 1486,6 \text{ eV}$) ierosmi. Apsekojumam un augstas izšķirtspējas spektru iegūšanai tika izmantotas attiecīgi puslodes elektronu enerģijas analizatora 40 eV un 20 eV caurlaides enerģijas vērtības. Sistēmas enerģijas skala tika kalibrēta attiecībā uz Au 4f7 / 2, Ag 3d5 / 2 un Cu 2p3 / 2 pīķa pozīcijām.

ESCALAB 250Xi *Avantage* programmatūru izmantoja maksimālās dekonvolūcijas un atomu koncentrācijas aprēķina procedūrām. Visas spektru pielāgošanas procedūras tika veiktas, izmantojot simetriskas virsotnes un 70:30 Gausa-Lorenca funkciju attiecību, ja vien tekstā nav norādīts citādi.

Ar XPS metodi iespējams noteikt pētāmā materiāla ķīmisko sastāvu un ķīmisko saišu dabu. Lai iegūtu parauga XPS spektru, to apstaro ar noteikta viļņa garuma rentgenstarojumu. Rentgenstarojuma fotoni no materiālu veidojošo atomu elektronu čaulām var izsist elektronus, tiem piešķirot noteiktu kinētisko enerģiju, kuru iespējams noteikt ar speciāla detektora palīdzību. Izsistā elektrona kinētiskā enerģija atbilst raksturīgā rentgenstarojuma fotona enerģijas un attiecīgā elektrona jonizācijas enerģijas starpībai (vienādojums 2.12.).

$$KE = h\nu_{\text{fot}} - E_{\text{jon}}, \quad (2.12.)$$

Kur KE – izsistā elektrona kinētiskā enerģija, eV;

$h\nu_{\text{fot}}$ – raksturīgā rentgenstarojuma fotona enerģija, eV;

E_{jon} – elektrona jonizācijas enerģija, eV.

Tā kā elektrona kinētiskā enerģija ir zināma, tā jonizācijas enerģiju iespējams aprēķināt ar iepriekšminētā vienādojuma (2.12.) palīdzību. Tā kā katram atoma elektronu enerģijas līmenim ir sava raksturīgā jonizācijas enerģija, izmērot izsisto elektronu kinētisko enerģiju, iespējams iegūt informāciju par materiālu veidojošo atomu elektronu enerģijas līmeņiem un attiecīgi materiāla ķīmisko sastāvu, kā arī par, piemēram, materiālu veidojošo elementu oksidācijas pakāpēm. Tomēr jāpiemin, ka XPS ir materiālu virsmas analīzes metode, un sniedz informāciju tikai par 1 – 10 nm dziļu parauga virsmas slāni.

Ramana spektrometrija

Ramana spektraskopija ir plaši lietota vibrāciju spektroskopijas metode, kuru izmanto lai noteiktu AO struktūras izmaiņas. Spektus uzņēma uz *Renishaw inVia micro-Raman* aparātā, kas aprīkots ar argona lāzeru. Oglekļa materiālu Ramana spektri tika uzņemti istabas temperatūrā apgrieztas izkliedes apstākļos, izmantojot mikroskopu ar 50 kārtīgu palielinājumu un mikro – Ramana spektrometru, kas aprīkots ar argona lāzeru (532 nm, maksimālā jauda 0,6 mW). Spektrālo signālu izsijāja ar dispersijas režģi 1800 līnijas uz 1 mm un reģistrēja - 70 °C temperatūrā ar CDD detektoru. Ramana frekvences tika kalibrētas, izmantojot polistirola standartu. Joslu parametri tika noteikti, uzstādot eksperimentālos spektrus ar Gausa-Lorenca formas komponentiem, izmantojot programmatūru *GRAMS / AI 8.0 (Thermo Scientific)*.

3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

Pētījumu mērķis ir no lignocelulozes biomasas – koksnes un koksnes pārstrādes atlikumiem pēc karbonizācijas, pielietojot termokīmiskās aktivācijas metodi ar nātrija hidroksīdu un N-dopēšanu, iegūt nanostrukturētus ar slāpekli dopētus oglekļa materiālus, kas būtu konkurētspējīgi ar komerciālajiem katalizatoriem skābekļa reducēšanai degvielas šūnās.

3.1. Izejvielu raksturojums

Darbā tika izmantotas sešu veidu lignocelulozes biomasas izejvielas ar dažādu oglekļa saturu un zemu slāpekļa daudzumu: bērza koksne, kokogles, celuloze, melnais atsārms (lignīnu saturošais celulozes ražošanas blakusprodukts), celulozes rūpnīcas notekūdeņu (CRN) nogulsnes un bioeļļa (pēc levoglīkozāna (LG) izdalīšanas). Izejvielu raksturojums ir sniegts 3.1. tabulā.

Neaktivētas kokogles tika iegādātas no SIA „Fille 2000”, Latvija. Koksnes pārstrādes atkritumi no celulozes ražošanas (celuloze, melnais atsārms un celulozes rūpnīcas notekūdeņu nogulsnes) tika iegūti no Kehras celulozes rūpnīcas Igaunijā (*Horizon Pulp and Paper Ltd.*).

3.1. tabula.

Izejvielu raksturojums

Paraugs	Mitrums, %	Pelni, %	C, %	N, %	H, %	O, %
Bērza koksne	8,23	0,59	48,63	0,37	6,00	44,41
Celuloze (C)	4,56	1,33	44,63	0,51	4,93	49,42
Melnais atsārms (MA)	55,85	42,46	57,26	0,57	4,32	37,18
CRN nogulsnes (SD)	73,67	8,52	40,78	7,57	4,87	46,78
Bioeļļa – LG (BL)	16,17	0,03	69,80	0,16	5,72	24,32
Kokogles (WC)	8,16	1,36	81,74	0,97	1,47	15,82

Melnais atsārms rodas kā atlikums sulfātcelulozes iegūšanas procesā. Tam ir augsts pelnu saturs, jo satur celulozes ieguves procesa laikā vārīšanas šķīdumā izšķīdušo lignīnu, hemicelulozes, ekstraktvielas un ~ 20 % nātrija sāļus [127].

Bioeļļa tika iegūta Latvijas Valsts koksnes ķīmijas institūtā ātrās pirolīzes iekārtā. Pēc kondensācijas bioeļļa tika ietvaicēta, atdalīts levoglīkozāns, bet atsālnis, kā izejviela, tika izmantots tālākiem eksperimentiem.

3.2. Karbonizācijas vides ietekme uz materiāla struktūru

Neskatoties uz to, ka AO ražošana no biomasas pēdējos gados ir plaši aprakstīta [61], [128], karbonizācijas procesā iegūtā materiāla veidošanās ceļi/mehānismi ievērojami atšķiras atkarībā no reakcijas vides un temperatūras.

Šajā nodaļā tiks aprakstīta lignocelulozes biomasas noārdīšanās pirolīzes un hidrotermiskās karbonizācijas procesos, veidojot ogles struktūru.

Karbonizācijas procesā apstākļi nosaka grafēna slāņu izmērus un skaitu, kas savādāk tiek saukti par koherentās izkļiedes apgabaliem, karbonizātā. Savukārt, kristālītu izmērs un orientācija nosaka materiāla tekstūru un elektrovadītspēju [129]. Pirolīzes karbonizāts raksturojas ar zemu porainību un tā struktūru veido elementāri kristalīti, kas atdalīti ar daudzām spraugveida porām, tomēr šīs poras ir aizpildītas un aizbloķētas ar „neorganizētām” oglekļa paliekām (koksni), kas radies pirolīzes produktu sekundārās kondensācijas un karbonizācijas rezultātā. Aktivācijas procesā notiek aizpildīto poru atvēršana un materiāla porainās struktūras attīstība.

Saskaņā ar 3.3. tabulas rezultātiem, kur parādīti iznākumi dažādos karbonizācijas apstākļos, var izdarīt secinājumu, ka vislielākais karbonizāta iznākums tika sasniegts HTK 170. Palielinot HTK temperatūru līdz 260 °C, iznākums samazinās no 69,1 % līdz 46,6 %. Karbonizējot materiālu inertas gāzes vidē (350 °C un 500 °C), iznākumi ir ievērojami zemāki, viszemākais iznākums pēc karbonizācijas ir celulozei 21,4 %. Savukārt vislielākais oglekļa saturs pēc karbonizācijas ir PirK500, bioeļļai un celulozei, attiecīgi 81,74 % 81,27 % un 77,78 % un PirK350 - 66,14 %.

Karbonizātam pēc HTK oglekļa saturs palielinās paaugstinoties HTK temperatūrai no 170 °C līdz 260 °C (no 49,41 – 71,29 %). Karbonizētas notekūdeņu nogulsnes satur tikai 60,58 % oglekļa, bet atšķirībā no visām pārējām izejvielām, tās sastāvā jau ir 5,54 % slāpekļa.

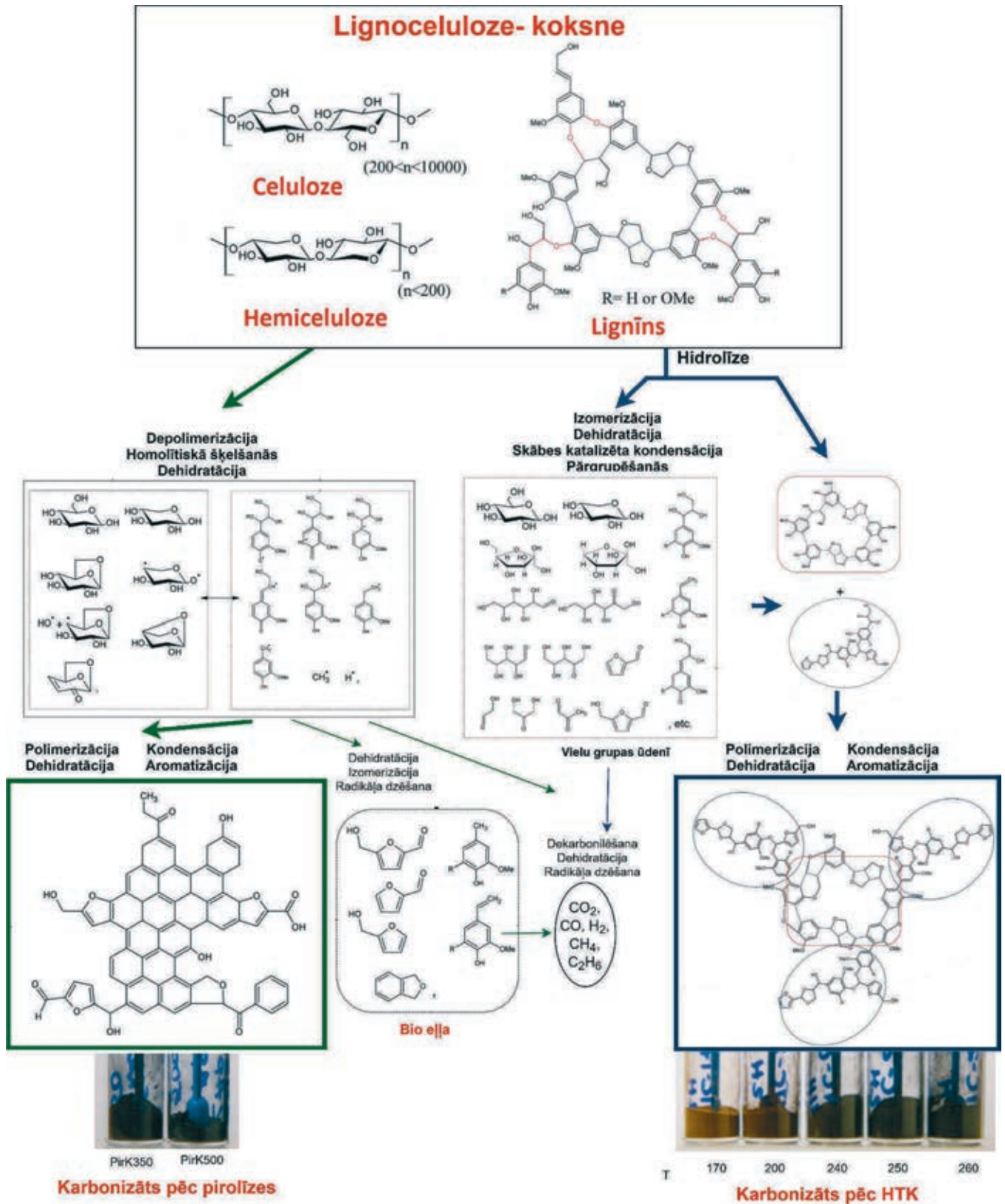
3.3. tabula

Izejmateriāla karbonizācijas apstākļi, iznākumi un elementu analīze

Izejas materiāls	Paraugs	Karbonizācija, °C, st., vide	Iznākums no a.s masas, %	C, %	N,%	H,%	O,%
Bērza koksne	PirK350	350, Ar	38,4	66,14	0,25	4,93	28,65
	PirK500	500	31,7	81,74	0,97	1,47	15,82
	HTK170-2st.	170, 2, ūdens	69,1	49,41	0,24	5,38	44,97
	HTK200-2st.	200, 2, ūdens	63,4	51,52	0,17	5,23	43,00
	HTK240-4st.	240, 4, ūdens	49,1	69,80	0,33	1,17	28,70
	HTK250-1st.	250, 1, ūdens	48,6	69,10	0,20	2,23	28,38
	HTK250-2st.	250, 2, ūdens	47,9	69,56	0,17	3,97	26,30
	HTK250-4st.	250, 4, ūdens	46,6	71,23	0,18	3,96	24,63
	HTK250-6st.	250, 6, ūdens	48,1	69,12	0,17	3,67	27,04
	HTK250-12st.	250, 12, ūdens	49,2	78,87	0,17	4,10	22,68
	HTK260-1st.	260, 1, ūdens	47,9	70,18	0,21	4,73	24,89
	HTK260-2st.	260, 2, ūdens	46,6	71,05	0,15	4,85	23,95
HTK260-4st.	260, 4, ūdens	48,0	71,29	0,25	1,20	27,26	
Celuloze	C	500, 3	21,4	77,78	0,42	3,48	18,32
CRN nogulsnes	SD	500, 4, Ar	30,2	60,58	5,54	3,01	30,87
Bioeļļa – LG	BL	500, 2, Ar	26,9	81,27	0,18	1,82	16,73

Biomassas karbonizācijas ir sarežģīts process ar daudzām reakcijām, kuru rezultātā veidojas nekondensējamas gāzes, šķidrie produkti jeb bioeļļa un cietais atlikums – karbonizāts. Tomēr

biomasas morfoloģija un mikrostruktūra karbonizācijas (līdz 600 °C) procesā būtiski nemainās [130]. Iespējamais pirolīzes procesā iegūto ogļu veidošanās ceļš ir parādīts 3.1. attēlā.



3.1. att. Iespējamais karbonizātu struktūras veidošanās mehānisms [130].

Salīdzinot ar pirolīzi, hidrotermiskās karbonizācijas reakcijas notiek relatīvi zemā temperatūrā. Lielākā daļa hemiceluložu no lignocelulozes pāriet ūdenī hidrotermiskā procesa temperatūrā zem 180 °C, bet celulozes noārdīšanās kļūst acīmredzama, kad temperatūra sasniedz 230 °C [131].

Karbonizācijas procesā izejmateriāls tiek pakļauts termiskās sadalīšanās procesam, ko raksturo gaistošo komponentu izdalīšanās. Lai izprastu karbonizācijas vides ietekmi uz oglekļa struktūru, tika veikta analītiskā pirolīze, ar kuru pēc gaistošo produktu relatīvā sastāva iespējams novērtēt atšķirības karbonizātu sastāvā. Lai gan izejas koksnes un dažādu karbonizātu analītiskās pirolīzes gaistošo produktu relatīvais daudzums pirogrammās ir atšķirīgs, par ko liecina kopējais pīķu skaits un to laukuma izmaiņas (sk. 3.2. tabulā), tomēr pīķu kopējā laukuma samazinājums atbilst arī gaistošo produktu samazinājumam. Tas skaidri parāda, ka, palielinot karbonizācijas procesa temperatūru un laiku, veidojas stabilāka oglekļa saturoša struktūra. Savukārt izmaiņas gaistošo produktu sastāvā ļauj spriest par to, kādas izmaiņas notiek ar koksnes galvenajiem komponentiem.

Identificētie koksnes, tās pirolīzes (PirK350, PirK500) un HTK (170, 200, 250 (2, 4, 6, 12 st.), 260 °C) karbonizātu sadalīšanās produkti tika sadalīti trīs grupās: pirmā – ogļhidrātu sadalīšanās produkti, otrā – lignīna sadalīšanās produkti, trešā – viegli gaistošie produkti, tādi kā, $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH}$ (3.2. attēls). Salīdzinot izejas materiālu (bērza koksni) ar PirK350, ogļhidrātu sadalīšanās produktu saturs praktiski nemainās (56,35 % un 56,13 %), bet HTK170 un HTK200 tas pieaug palielinoties temperatūrai no 170 °C – 200 °C (63,13 – 64,43 %) un tad strauji samazinās palielinoties HTK temperatūrai līdz 250 °C (12,30 %). Acīmredzot HTK (paaugstinātā temperatūrā, zem spiediena ūdens vidē) temperatūras diapazonā 150 °C–200 °C notiek lignīna-ogļhidrātu saišu šķelšanās un hemicelulozes un celulozes depolimerizācija un izšķīšana. HTK laikā celuloze un hemiceluloze sākotnēji tiek hidrolizētas oligo- un monosaharīdos, šķeloties to glikozīdu saitēm [132]. Šie ūdenī šķīstošie oligo- un monosaharīdi tiek tālāk hidrolizēti mazmolekulāros savienojumos.

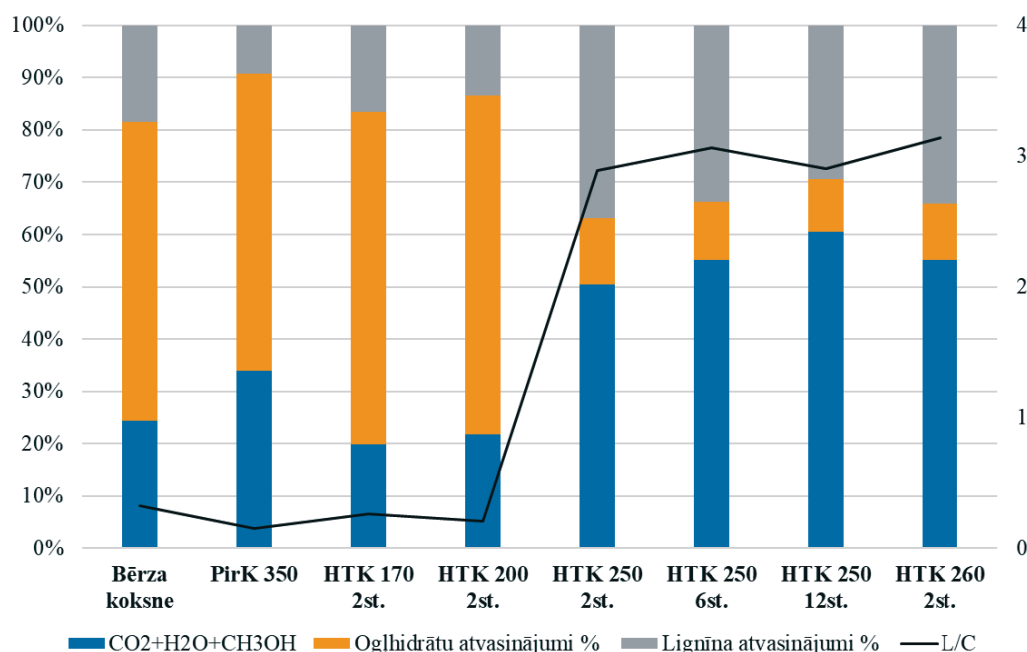
Palielinoties HTK temperatūrai līdz 200 °C, lignīna un ogļhidrātu pirolīzes produktu (L / C) attiecība karbonizātā samazinās no 0,26 līdz 0,20 un pēc tam palielinās ar turpmāku HTK temperatūras paaugstināšanos līdz 2,89 un 3,14 pie 250 °C–260 °C (3.2. att.). Galvenais ogļhidrātu sadalīšanās produktu satura palielināšanās cēlonis, palielinot HTK temperatūru līdz 200 °C, ir cukuru (koksne -7,68 %, HTK200 -38,47 %), konkrēti 1,6-anhidroglikopiranozes (levoglikozāna) pieaugums gaistvielās līdz 36,07 % (sk. 3.2. tabulā). Iespējams levoglikozāna veidošanās ir ne tikai saistīta ar celulozes struktūras izmaiņām [133] un ūdenī šķīstošo sārmu metālu sāļu atdalīšanu [134], bet arī ar hidrolīzes procesu HTK gaitā. Hidrolīze paātrina celulozes depolimerizāciju, jo notiek glikozīdu saites protonēšana ar organiskajām skābēm. Pārējo ogļhidrātu produktu grupu saturs samazinās līdz ar HTK temperatūras paaugstināšanos no 170 °C līdz 200 °C (3.2. tab.). Vislielākais samazinājums tiek novērots etiķskābei un tās metilesterim, ko, visticamāk, izraisa ogļhidrātu deacetilēšanās reakcijas HTK laikā.

Lignīna konversijas mehānismu var raksturot kā divpakāpju procesu [135]: 1) ātrā stadija, kad lignīna-ogļhidrātu saišu šķelšanās dēļ, lignīna molekulas ar zemu molekulmasu un augstu reakcijas spēju tiek izšķīdinātas, 2) lēnā stadija, kur HTK izveidoto organisko skābju klātbūtnē notiek lignīna kondensācija. Kā var redzēt 3.2. tabulā lignīna sadalīšanās produktu saturs

nenozīmīgi samazinās, HTK temperatūrai paaugstinoties līdz 200 °C – 13,35%, savukārt izejmateriālam tas bija 18,26 %. Paaugstinot HTK temperatūru līdz 250 °C, palielinās visu lignīna sadalīšanās produktu saturs līdz 35,56 %. Gvajacil- un siningilsavienojumu (G / S) attiecība pēc HTK palika relatīvi nemainīga, tādu pašu sakarību novēroja *Moritz Leschinsky* [136] savos eksperimentos.

No lignīna sadalīšanās produktiem, vislielākais pieaugums novērojams siringil atvasinājumiem no 9,03 % līdz 22,02 % HTK temperatūrai paaugstinoties no 200 °C līdz 250 °C. Siningil atvasinājumi mazāk iesaistās kondensācijas reakcijās, pateicoties metoksigrūpai aromātiskā gredzena 5. pozīcijā, bet palielinot HTK reakcijas laiku no 2 līdz 12 stundām, to relatīvais daudzums samazinās no 22,02 % līdz 15,92 %. Koksni hidrotermiski apstrādājot 240 °C temperatūrā, lignīna ēteriskās saites kļūst nestabilas un liels saturs lignīna tiek pārvērsts dažādos ūdenī šķīstošos fenola savienojumos [137]. Tomēr lielākā daļa oglekļa-oglekļa saites lignīnā ir samērā stabilas, kā rezultātā nesadalījušies lignīna fragmenti veido ogļu skeletu [138]. Pēc tā var secināt, ka HTK karbonizāts veidojas, izmantojot citu mehānismu nekā pirolīzē un iespējamais hidrotermiski iegūto ogļu veidošanās ceļš ir parādīts 3.1 attēlā [130].

Turklāt, atšķirībā no pirolīzes procesā iegūtām oglēm, hidrotermiskā karbonizācijā iegūta ogles satur vairāk funkcionālo grupu, piemēram, hidroksil- un karboksilgrūpas, kas liek domāt, ka hidrotermiskā karbonizācijā cieta produkta veidošana notiek izmantojot citu mehānismu. To var novērot pēc elementanalīzes rezultātiem, jo karbonizāts kas iegūts HTK satur vairāk skābekļa (3.3. tab.). Pie nemainīgas HTK karbonizācijas temperatūras, mainot reakcijas laiku, elementu sastāvs praktiski nemainās [139].



3.2. att. Koksnes, pirolizētas koksnes (350 °C) un hidrotermiski karbonizētas koksnes (170, 200, 250 (2, 4, 6, 12st.), 260 °C) analītiskās pirolīzes relatīvais gaistošo produktu sastāvs un lignīna/ ogļhidrātu attiecība (L / C).

Koksnes, pirolizētas koksnes (350 °C) un hidrotermiski karbonizētas koksnes (170, 200, 250 (2, 4, 6, 12st.), 260 °C) analītiskās pirolīzes rezultāti.

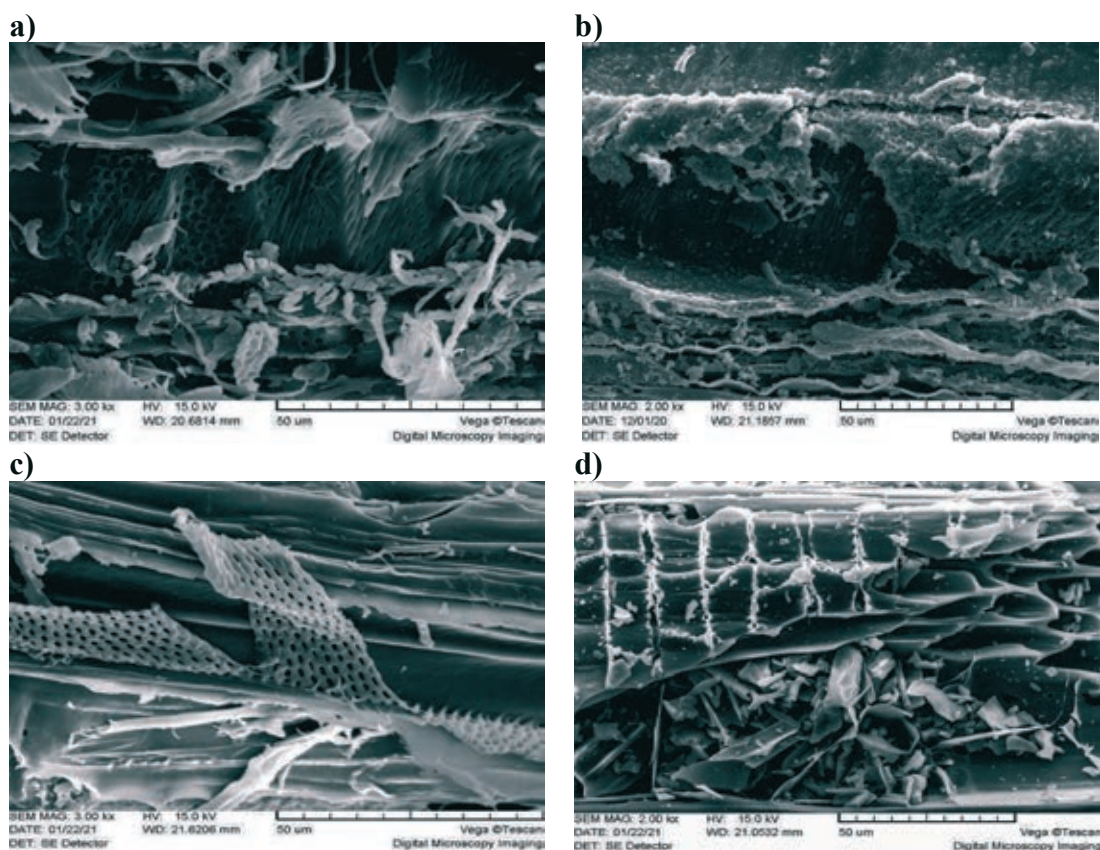
Sadalīšanās produkti	Bērza koksne	PirK 350	HTK 170 2 st.	HTK 200 2 st.	HTK 250 2 st.	HTK 250 6 st.	HTK 250 12 st.	HTK 260 2 st.
Pīķu skaits	116	90	101	100	83	82	79	82
Pīķu laukums, mLn	38,95	34,12	38,44	37,73	14,29	13,77	11,76	14,85
Ogļhidrātu sadalīšanās produkti %	56,35	56,13	63,13	64,43	12,30	10,75	9,92	10,54
Skābes, esteri	14,20	9,93	4,97	2,73	3,11	3,22	3,07	2,96
Spirti	0,77	0,36	1,08	0,73				
Aldehīdi, ketoni	17,96	20,96	13,41	10,47	1,79	1,81	1,99	1,67
Ciklopentāna atvasinājumi	2,92	2,82	1,86	1,51	3,26	3,24	3,07	3,06
Furāni	8,59	7,36	6,90	6,05	3,57	2,26	1,69	2,52
Pirāni	4,23	1,27	3,70	4,47				
Cukuri t. sk. levoglikozāns	7,68	13,43	31,21	38,47	0,57	0,22	0,10	0,33
	6,99	-	29,36	36,07	0,57	0,22	0,10	0,33
Lignīna atvasinājumi %	18,26	9,12	16,52	13,35	35,56	32,97	28,81	33,12
Fenil- un benzil-atvasinājumi	0,93	1,89	0,93	0,90	6,08	6,48	6,72	5,70
Gvajacil atvasinājumi	4,26	1,67	4,77	3,42	7,46	7,11	6,17	6,96
Siringil atvasinājumi	13,07	5,56	10,82	9,03	22,02	19,38	15,92	20,46
G/S	0,33	0,30	0,44	0,38	0,34	0,37	0,39	0,34
CO₂+H₂O+CH₃OH	24,04	33,59	19,82	21,76	48,81	53,86	59,56	53,59

Izmantojot N₂ adsorbcijas izoterma 77 K temperatūrā, tika aprēķināta īpatnēja virsma (pēc BET teorijas), kopējais poru tilpums, mikroporu tilpums (DR), poru platums karbonizētajiem materiāliem (3.4. tab.). Apskatīto karbonizātu gadījumā īpatnējais virsmas laukums ir ļoti zems, bet tas pieaug palielinoties karbonizācijas temperatūrai. HTK250-4 st. un 12 st. kopējais poru tilpums (113 – 114 mm³/g) ir uz pusi mazāks kā PirK500 (226 mm³/g), bet mikroporu tilpums gandrīz 10 reizes mazāks (12–17 mm³/g un 105 mm³/g) savukārt vidējais poru platums gandrīz 7 reizes lielāks (9,4 – 9,9 nm un 1,4 nm).

HTK250-4 st. un 12 st. un PirK500 īpatnējā virsmas laukuma, kopējā poru tilpuma, mikroporu tilpuma (DR) un poru platuma salīdzinājums atkarībā no karbonizācijas apstākļiem

Paraugi	Īpatnēja virsma (BET), m ² /g	Kopējais poru tilpums, mm ³ /g	Mikroporu tilpums (DR), mm ³ /g	Poru platums, nm
HTK250-4st.	4.2	113	12	9,4
HTK250-12st.	4,6	114	17	9,9
PirK500	279	226	105	1,4

Apskatot un salīdzinot koksnes karbonizātu un izejmateriālu mikrofotogrāfijas (3.3. b, c, d att.) var secināt, ka pēc karbonizācijas daļēji saglabājas koksnes hierarhiskā struktūra. HTK procesa rezultātā noārdījušies celulozes un hemicelulozes produkti reaģē savā starpā un kondensējas uz koksnes daļiņu virsmas (3.3.b att.), bet pirolīzes laikā koksnes šūnu sienas paliek gludas, poras aizpildās ar pirolīzes produktu karbonizācijas produktiem un, palielinot temperatūru no 350 °C līdz 500 °C, tās paliek trauslas (3.3. c, d att.).



3.3. att. SEM mikrofotogrāfijas: a – koksne, b - HTK250 c –PirK350, d-PirK500.

Nodaļas kopsavilkums:

1. Karbonizācijas apstākļi (reakcijas vide, temperatūra, laiks) ietekmē karbonizāta struktūras veidošanos.
2. HTK rezultātā noārdījušies celulozes un hemicelulozes produkti reaģē savā starpā un ar virsmas funkcionālām grupām, veidojot karbonizātu uz daļiņu virsmas.
3. Saskaņā ar analītiskas pirolīzes datiem, izejas koksnes paraugā, tāpat kā PirK350, HTK170 un HTK200 karbonizātos, ogļhidrātu saturs (~50%) gaistošajos produktos ir līdzīgs (sk. att. 3.2) un oglekļa saturs pēc karbonizācijas ir zems (3.3. tab.), kas liecina par nepilnīgu karbonizācijas procesu. Savukārt PirK500 un HTK250 paraugos oglekļa saturs (3.3. tab.) ir augstāks un gaistošajos produktos lignīna un ogļhidrātu atvasinājumu (L/C) attiecība (3.2. att.) strauji palielinājās paaugstinot karbonizācijas temperatūru.
4. HTK250-4 st. un HTK250 12 st. paraugiem, salīdzinot ar PirK500 ir mazāk blīva morfoloģija un gandrīz 7 reizes lielāks vidējais poru platums.

3.3. Kokogļu aktivācijas parametru ietekme uz oglekļa materiāla struktūru

Lai noskaidrotu termokīmiskās aktivācijas parametru ietekmi uz poraino struktūru, Latvijā ražotas kokogles no SIA „Fille 2000” tika aktivētas ar NaOH, izmantojot dažādus aktivatora daudzumus un aktivācijas temperatūras. Salīdzinājumā ar karbonizācijā izmantotajām izejvielām, aktivācijā izmantoto kokogļu daļiņu sadalījums pēc malšanas bija ar mazu izkliedi 1–25 μm. Izmantojot N₂ adsorbciju iegūtajiem AWC paraugiem, tika izrēķināti porainās struktūras parametri (3.7. tab.).

3.5. tabula

AO uz kokogļu bāzes (AWC) ieguves apstākļi un iznākums

Izejmateriāls	Paraugs	K*	Aktivācija, °C, min	AWC iznākums no a.s koksnes, %	AWC iznākums no a.s kokogles, %
Kokogles	AWC-2-600	2	600, 90	15,0	47,4
	AWC-2-650	2	650, 90	12,3	38,7
	AWC-2-700	2	700, 90	11,3	35,6
	AWC-3-600	3	600, 90	9,9	31,2
	AWC-3-650	3	650, 90	8,7	27,5
	AWC-3-700	3	700, 90	7,9	24,9
	AWC-3-750	3	750, 90	6,4	20,2
	AWC-3-800	3	800, 90	6,1	19,2
	AWC-4-700	4	700, 90	8,0	25,3

K*- NaOH un kokogles masas attiecība.

Saskaņā ar 3.5. tabulas rezultātiem, vislielākais AWC iznākums tika sasniegts izmantojot aktivatora daudzumu K=2 un aktivācijas temperatūru 600 °C (rēķinot uz a.s. koksni- 15,0 %) un viszemāko-izmantojot aktivatora daudzumu K=3 un aktivācijas temperatūru 800 °C (rēķinot uz a.s. koksni- 6,1 %). Tas nozīmē, ka palielinot aktivatora daudzumu un aktivācijas

temperatūru, AO iznākums un skābekļa saturs tajās samazinās (no 6,97 līdz 2,25), bet oglekļa saturs nedaudz palielinās (no 89,79 līdz 94,76 %).

Termoķīmiskās aktivācijas (K=2, 3, 4) rezultātā temperatūras intervālā no 600 °C līdz 800 °C tika iegūtas augsti porainas AO. 3.7. tabulā attēloti porainas struktūras parametri, kas aprēķināti atbilstoši trim izmantotajām teorijām, kas ir visplašāk izmantotas AO īpašību izvērtēšanai - BET, DR un DFT. Visizplatītākā teorija, ar kuru apraksta virsmas laukumu, ir BET- vienādojums, kas mūsu iegūtās augsti porainas ogles gadījumā sasniedz teorētiski neiespējamus lielumus $\sim 2600 \text{ m}^2/\text{g}$, kas nav iespējami pat tīram grafēnam [140].

3.6. tabula

AWC elementu analīze

Paraugs	C, %	H, %	N, %	O, %
AWC-2-600	89,79	2,45	0,79	6,97
AWC-2-650	92,89	2,23	0,89	3,98
AWC-2-700	92,64	2,14	0,76	4,46
AWC-3-600	91,59	2,19	0,70	5,51
AWC-3-650	93,04	2,31	0,69	3,96
AWC-3-700	93,80	2,34	0,13	3,37
AWC-3-750	93,79	2,43	0,69	3,09
AWC-3-800	94,76	2,19	0,80	2,25

Saskaņā ar 3.7. tabulas rezultātiem, kopējais īpatnējais poru tilpums AWC palielinās, palielinoties aktivatora daudzumam un aktivācijas temperatūrai, sasniedzot maksimumu $1,52 \text{ cm}^3/\text{g}$ K=3 gadījumā pie aktivācijas temperatūrā 800 °C. Tomēr svarīgi ir atzīmēt, ka pēc DR teorijas, kas izvērtē tikai mikroporu tilpumu, var redzēt, ka šis rādītājs mainās ne tik lineāri un pie augstākām aktivācijas temperatūrām sāk samazināties, iespējams pateicoties tam, ka mikroporas apvienojas lielākās porās, jo saskaņā ar 3.7. tabulas rezultātiem mikroporu izmēri palielinās. Aprēķinot mezoporu tilpumu var redzēt, ka tas, tāpat kā kopējais poru tilpums, pieaug palielinoties aktivācijas parametriem, sasniedzot maksimumu $0,66 \text{ cm}^3/\text{g}$ K=3 gadījumā pie aktivācijas temperatūras 800 °C.

Palielinot aktivatora daudzumu un paaugstinot temperatūru, īpatnējās virsmas laukums palielinās visu trīs teoriju gadījumā, līdzīga tendence tika novērota arī kopējā poru tilpuma gadījumā. Vislielākie īpatnējās virsmas rādītāji AWC paraugiem, saskaņā ar BET teoriju, tika iegūti K=3 gadījumā, savukārt aktivācija 700 °C temperatūrā noveda pie īpatnējās virsmas maksimālā rādītāja $2845 \text{ m}^2/\text{g}$ sasniegšanas, tomēr zemākās temperatūrās rezultāti būtiski samazinājās ($\sim 2300 \text{ m}^2/\text{g}$ - 600°C temperatūrā). Vislielākais īpatnējais mikroporu virsmas rādītājs sasniegts pie K=3 un aktivācija 650 °C un 700 °C temperatūrā ir praktiski vienāds, attiecīgi $2735 \text{ m}^2/\text{g}$ un $2726 \text{ m}^2/\text{g}$.

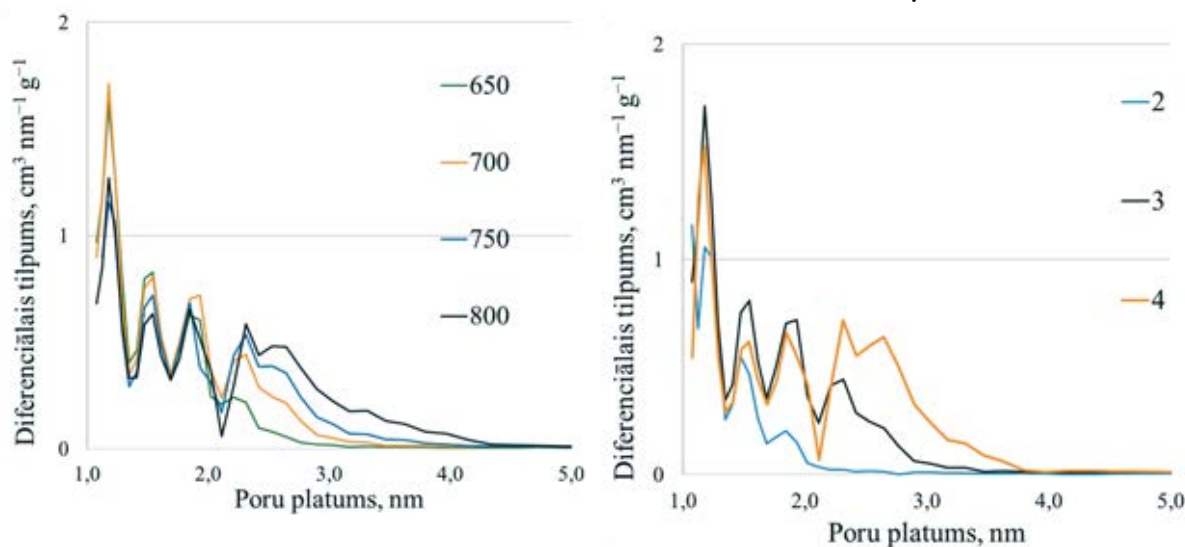
AO porainās struktūras parametri

Paraugs	Poru tilpums, cm ³ /g				Vidējais mikroporu platums, nm	Īpatnējā virsma, m ² /g		
	V _{kop.}	V _{mikro (DR)}	V _{mezo}	V _{DFT}	LDR	S _{BET}	S _{DR}	S _{DFT}
AWC-2-600	0,89	0,79	0,10	0,79	1,27	1787	2221	1586
AWC-2-650	1,00	0,86	0,14	0,89	1,29	2038	2419	1763
AWC-2-700	1,18	0,88	0,30	1,00	1,36	2295	2514	1768
AWC-3-600	1,20	0,94	0,26	1,06	1,35	2333	2642	1871
AWC-3-650	1,34	0,92	0,42	1,19	1,42	2699	2735	1917
AWC-3-700	1,42	0,99	0,49	1,23	1,42	2845	2726	1944
AWC-3-750	1,43	0,87	0,56	1,29	1,35	2750	2454	1833
AWC-3-800	1,52	0,86	0,66	1,37	1,37	2733	2429	1813
AWC-4-700	1,51	0,83	0,68	1,36	1,50	2696	2333	1614

Kā var redzēt 3.3. a, b attēlā, palielinot aktivācijas temperatūru un/vai aktivatora daudzumu AWC paraugos veidojas mezoporas ar izmēru virs 2 nm un to tilpumi un izmēri palielinās palielinot aktivācijas parametrus (no 2-3 nm pie 650 °C līdz 2-4,5 nm pie 800 °C un no 2 nm pie K=2 līdz 3,5 nm pie K=4). Parādoties mezoporām paraugu īpatnējās virsmas laukumi samazinās, it sevišķi pēc DR teorijas, jo tā raksturo mikroporu īpatnējo virsmas laukumu.

a)

b)



3.3. att. Poru izmēru sadalījuma AWC paraugos atkarībā no : a) aktivācijas temperatūras (K=3), b) aktivatora daudzuma (K=2;3;4 un T_{akt}=700).

Nodaļas kopsavilkums:

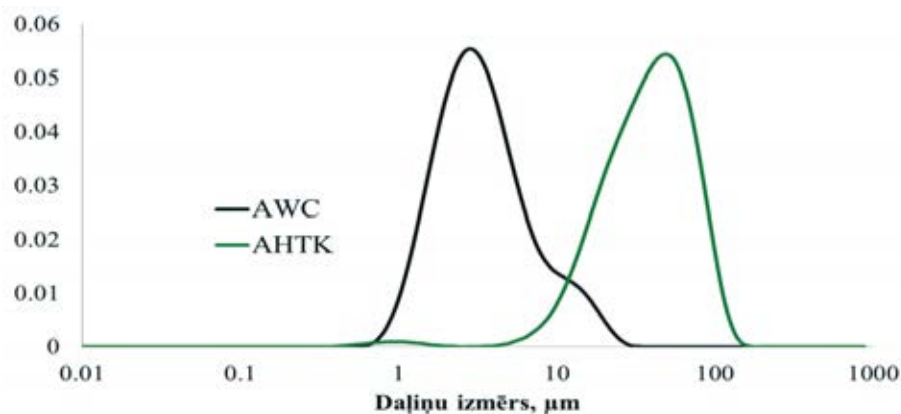
- 1) Palielinot aktivatora un kokogles daudzumu attiecību no 1 līdz 4 un aktivācijas temperatūru (T_{akt} 600 – 800 °C), AO iznākums samazinās no 47,4 % līdz 19,2 %.
- 2) Palielinot aktivatora saturu un paaugstinot temperatūru, īpatnējās virsmas laukums palielinās, izmantojot BET, DR, un DFT teorijas aprēķinu.
- 3) Kopējais poru tilpums (no 0,89 cm³/g līdz 1,52 cm³/g) un poru izmēri (mikroporas diapazonā no 1,27 nm līdz 1,39 nm; mezoporas diapazonā no 2-3 nm līdz 2-4,5 nm) paraugos palielinās, palielinoties aktivatora un kokogles daudzumu attiecībai un aktivācijas temperatūrai (T_{akt} 600 °C – 800 °C).

3.4. Izejvielu ietekme uz oglekļa materiāla struktūru

Lai salīdzinātu AO struktūru, dažādiem biomasas izcelsmes izejas materiāliem tika veikta aktivācija pie aktivatora un kokogles daudzumu attiecības 3 un aktivācijas temperatūras 700 °C (3.8. tab.), kā arī ar sekojošu porainās struktūras un īpašību testēšanu (3.9. tab.).

Lai pareizi novērtētu AO īpašības, nepieciešams zināt OM granulometrisko sastāvu, jo mazāks daļiņu izmērs veicina labāku skābekļa reducēšanās reakcijas (ORR) aktivitāti, savukārt lielākas poras veicināja ORR aktivitāti heterogēnā vidē ierobežotās difūzijas apstākļos [141].

Materiāla daļiņu izmaiņas malšanas procesā tika noteiktas ar lāzerdifrakcijas granulometriju un ir parādītas 3.4. attēlā. Kaut gan malti vienādos apstākļos, izmēri pēc aktivācijas atšķiras. AWC gadījumā iespējams iegūt daļiņas ar izmēriem 1–10 μm, bet AO pēc HTK (AHTK) (veicot smalcināšanu tādos pašos apstākļos) daļiņu izmēri ir ievērojami lielāki 10–100 μm.



3.4. att. AHTK un AWC paraugu daļiņu izmēra sadalījums paraugiem, kas iegūti pie 700 °C un $K=3$.

Detalizēti ķīmiskās aktivācijas aģentu mijiedarbības mehānisms vēl līdz galam nav izpētīts, tomēr ir zināms, ka aktivācijas aģenti reaģē ar skābekļa saturošajām funkcionālām grupām, praktiski maz skarot stabilās aril-aril C-C saites. Aktivācijas procesā veidojas virkne koksnei raksturīgu savienojumu, oglekļa oksīdi un ūdeņradis [142]. Karbonizāta struktūra un skābekļa saturošas funkcionālas grupas (skābekļa daudzumu sk. 3.3 tab.) ir tie parametri, kas ietekmē

aktivācijas efektivitāti. Jo materiāls satur vairāk skābekli, jo aktivācija notiek efektīvāk. Aktivācijas procesā Na⁺ joni mijiedarbojas ar skābekli saturošām funkcionālajām grupām, kas atrodas uz ogļu kristālītu plakņu malu virsmas [143].

Saskaņā ar 3.8. tabulas rezultātiem, vislielākais AO iznākums tika sasniegts, izmantojot kā prekursoru HTK bērza koksni (9,15 %-9,70 % no a.s masas). Vismazākais iznākums sasniegts kā izejvielu izmantojot melno atsārmu (5,93 % un 2,27 % no a.s masas).

3.8. tabula

Karbonizācijas, aktivācijas (700 °C, 90 min) apstākļi un AO iznākums uz dažādu izejmateriālu bāzes

Izejmateriāls	Paraugs	Karbonizācija, °C, min, vide	K	Iznākums no a.s masas, %
Celuloze	AC	500, 180, Ar	3	7,3
*Melnais atsārms	AMA	-	1	5,9
CRN nogulsnes	ASD	500, 180, Ar	2	9,3
Bērza koksnes skaidas	AHTK-200	200, 120, ūdens	3	13,4
	AHTK-240	240, 240, ūdens	3	9,7
	AHTK-250-1st.	250, 60, ūdens	3	9,5
	AHTK-250-2st.	250, 120, ūdens	3	9,3
	AHTK-250-4st.	250, 240, ūdens	3	9,2
	AHTK-250-6st.	250, 360, ūdens	3	9,4
	AHTK-250-12st.	250, 720, ūdens	3	9,6
AHTK-260	260, 240, ūdens	3	9,4	
Bioeļļa-LG	ABL	500, 120	3	7,0

* Izejviela pirms aktivācijas netika karbonizēta

Apskatot elementu analīzes rezultātus (3.9. tab.), var redzēt, ka pie nemainīgas aktivācijas temperatūras, izejviela maz ietekmē AO sastāvu. Oglekļa saturs pēc aktivācijas ir robežās no 86,18 līdz 92,97 %, bet skābekļa – no 3,76 % līdz 10,48 %.

SEM rezultāti parādīja, ka AWC paraugu, kas iegūti pēc koksnes termiskās karbonizācijas, daļiņām piemīt slāņaina struktūra (3.5.f att.), savukārt pēc koksnes hidrotermiskās karbonizācijas iegūtajām AHTK daļiņām ir pārsļveida struktūra (3.5. e att.). Impregnēšanas un ķīmiskās aktivācijas laikā, it sevišķi pēc NaOH kušanas temperatūras (318 °C [144]) sasniegšanas, aktivators vienmērīgi izplatās visā materiāla tilpumā [145]. Ogles porainās struktūras veidošanās notiek inertā atmosfērā aktivējošā aģenta un gaistošo produktu vidē, tādēļ ogles struktūras elementu veidošanās un to savstarpējās reakcijas ir atkarīgas no aktivējošā aģenta molekulu un jonu daudzuma, kustīguma un ķīmiskās aktivitātes, kā arī no karbonizāta strukturālajām īpatnībām [146]. Hidrotermiskās karbonizācijas ceļā iegūtā karbonizāta struktūra ir mazāk blīva, kā pirolīzes karbonizāta struktūra. Tādēļ aktivācijas laikā ir iespējama daudz lielāka molekulu un jonu kustība. Nātrija jonu un skābekli saturošo funkcionālo grupu reakcijas karbonizātos noved pie saišu šķelšanās starp blakus esošiem slāņiem, kā arī jaunu – C-C- saišu veidošanās. HTK aktivācijas laikā saites tiek pārrautas vieglāk un plāksnes atdalās

viena no otras. Savukārt termiskas karbonizācijas gadījumā kokogles struktūra ir blīvāka un saites ir spēcīgākas. Bez tam, reducētais metāliskais nātrijs, kas veidojas aktivācijas procesā, iesaistās sistēmā starp kristālītu slāņiem veidojot karbonātu sāļus un pēc demineralizācijas procesa, kad Na sāļi ir izskaloti, veidojas poras [147].

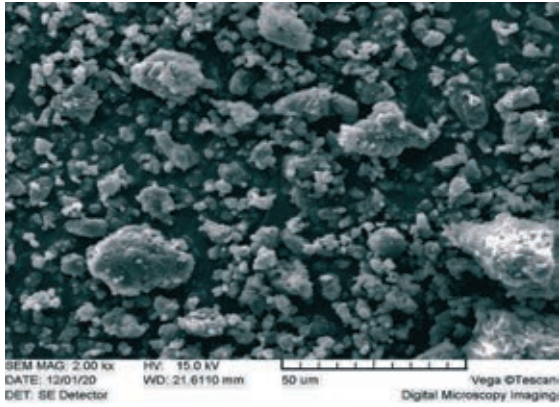
3.9. tabula

AO elementanalīze				
Paraugs	C, %	H, %	N, %	O, %
AC	93,25	0,14	0,89	5,77
AMA	89,21	0,74	0,74	7,21
ASD	91,32	0,89	1,36	6,43
AHTK-200	86,18	2,44	0,90	10,48
AHTK-240	90,43	2,18	0,88	6,52
AHTK-250-1st.	92,97	2,18	1,09	3,76
AHTK-250-2st.	91,11	2,32	1,13	5,44
AHTK-250-4st.	90,31	1,36	1,42	6,91
AHTK-250-6st.	91,93	2,49	0,91	4,67
AHTK-250-12st.	89,97	2,49	0,91	6,72
AHTK-260	91,69	2,25	1,21	4,85
ABL	91,31	1,79	0,92	5,99

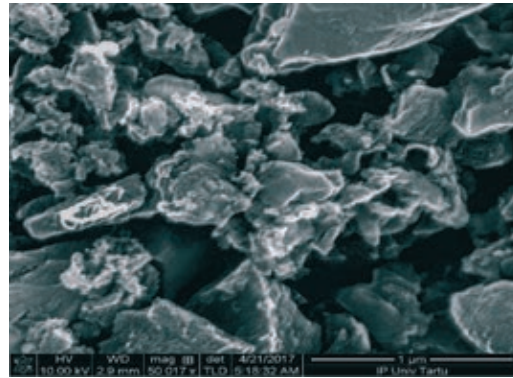
Aktivatora un temperatūras ietekmi uz HTK karbonizāta struktūru var novērot SEM mikrofotogrāfijās (3.5. c, d, e att.), kur ir redzams, kā noārdās koksnes sākotnējā struktūra un aktivācijas apstākļu ($T_{akt}=700$, $K=3$) rezultātā veidojas AHTK paraugi ar pārsļveida struktūru (3.5. e att.).

Lai panāktu optimālu AO poru struktūru, bija svarīgi noskaidrot, kā to ietekmē izmantotais izejas materiāls un tā karbonizācijas apstākļi. Ar šādu mērķi tika veikti ogles porainās struktūras pētījumi pirms un pēc aktivācijas. Kā parāda iegūtās N_2 adsorbcijas izoterms, porainā struktūra mainās atkarīgi no izejmateriāla (3.6. att.). Pirms aktivācijas karbonizāti ir ar relatīvi zemu īpatnējo virsmas laukumu un porainību.

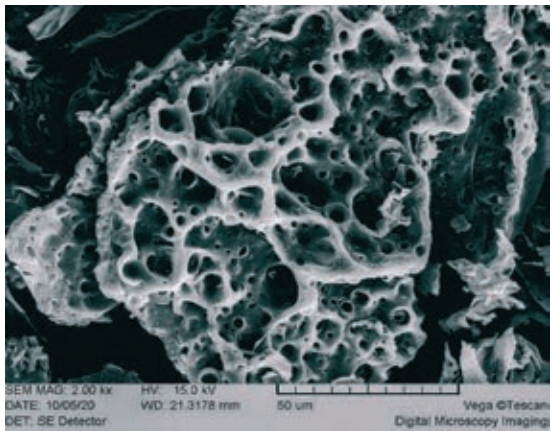
a)



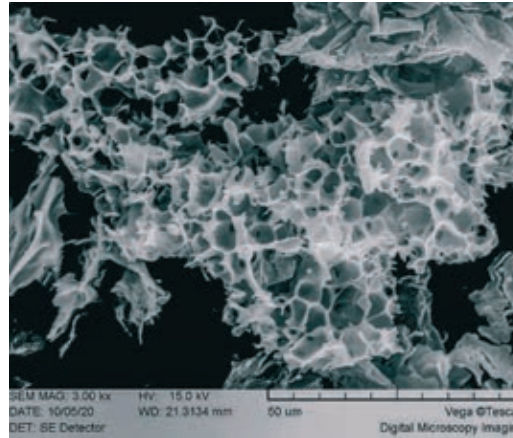
b)



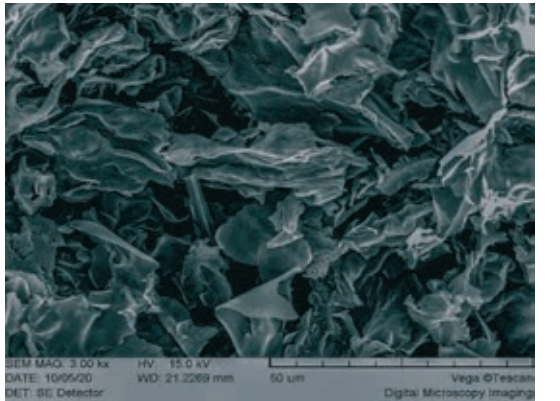
c)



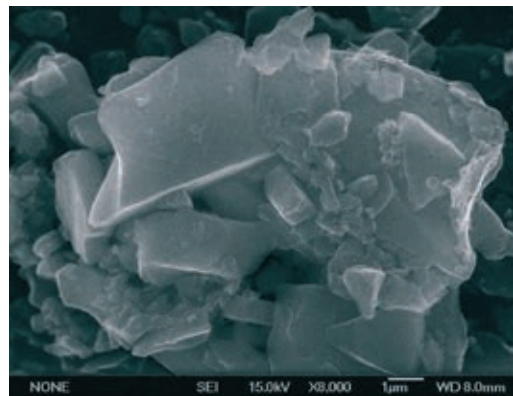
d)



e)

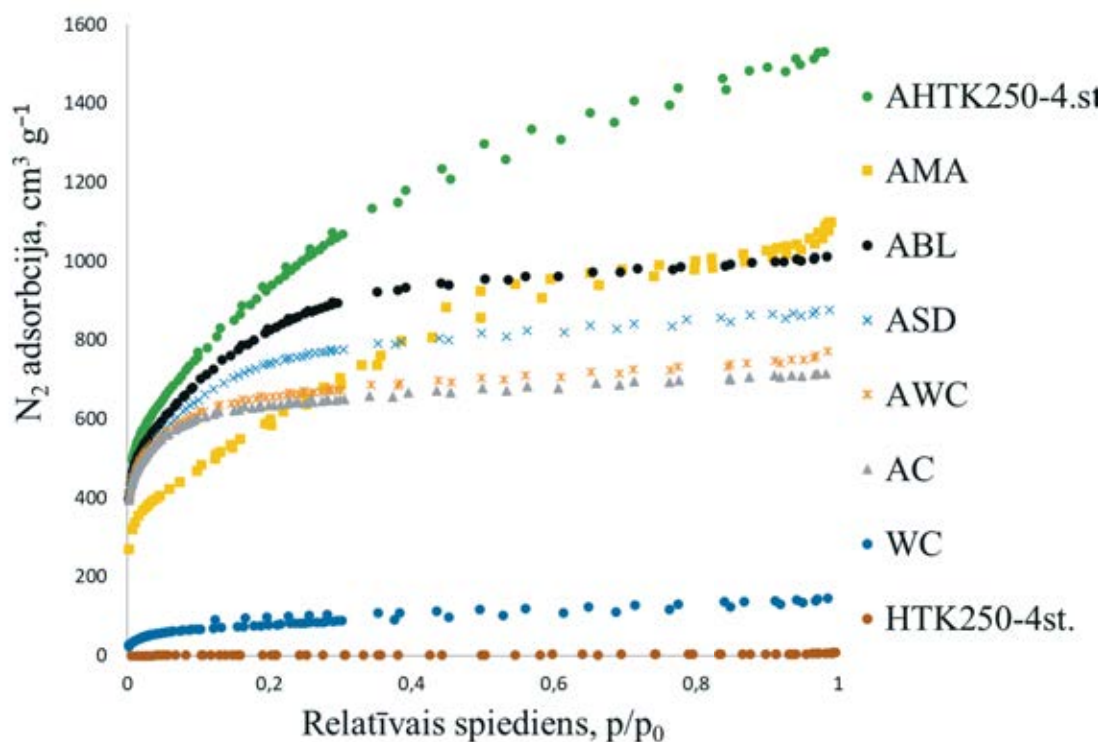


f)



3.5. att. SEM mikrofotoģrāfijas:

a - HTK karbonizāts; b - WC; c, d, e – AHTK; f - AWC; AO iegūtas pie 700 °C un K=3.



3.6. att. Karbonizātu un aktīvo ogļu adsorbcijas izoterms ($K=3$, $T_{akt}=700^{\circ}\text{C}$).

Spriežot pēc adsorbcijas izotermu slīpuma, AO no kokoglēm, celulozes, notekūdeņu nogulsnēm un bioeļļas adsorbcija atbilst I tipa izotermām (skat. att. 3.6.), kas ir raksturīgas oglēm, kas satur galvenokārt mikroporas.

AO, kas tika iegūtas aktivizējot HTK karbonizātu vai melno atsārmu, izotermu slīpums atšķiras no tipiski mikroporaina materiāla izotermām, kad saskaņā ar Dubiņina-Raduškeviča teoriju mikroporu adsorbcija notiek pēc tilpuma piepildīšanas mehānismu. Mezoporu klātbūtnē pie relatīvā slāpekļa spiediena, kas pārsniedz 0,4, adsorbcija notiek pēc polimolekulāras kondensācijas mehānisma [16], [148].

Analizējot rezultātus var secināt, ka ne tikai karbonizācijas un aktivācijas apstākļiem, bet arī izejas materiālam ir būtiska ietekme uz AO strukturālajām īpašībām.

Slāpekļa adsorbcijas izotermu aprēķini liecina, ka AWC, AC, ASD un ABL porainību galvenokārt veido mikroporas ar tilpumu $0,79 - 0,99 \text{ cm}^3/\text{g}$, vidējo platumu L_0 aptuveni 1 nm un nelielu mezoporu tilpumu. Savukārt AMA un AHTK porainību veido gan mikroporas ($V_{mikro} 0,88 - 1,07 \text{ cm}^3/\text{g}$), gan mezoporas ($V_{mezo} 0,91 - 1,44 \text{ cm}^3/\text{g}$). Mezoporu tilpums AHTK paraugiem palielinās pieaugot HTK ilgumam no 60 līdz 360 min un temperatūrai no 200°C līdz 250°C un sasniedz maksimumu $1,44 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Regulējot aktivācijas parametrus, un tādējādi arī poraino struktūru, iespējams izvēlēties piemērotākās AO, lai tās izmantotu kā izejvielu katalizatoru ieguvei ORR degvielas šūnām. Oglekļa materiāla ORR veikspēja ir atkarīga no aktīvo centru daudzuma un tādām galvenajām īpašībām kā īpatnējā virsma un poru izmēru sadalījums [149], [150]. Piemēram, augsts īpatnējās virsmas laukums un piemērots poru izmēru sadalījums var nodrošināt pietiekami daudz aktīvo centru un attiecīgi nodrošināt ātru masas pārneš [151], [152]. Turklāt attiecībā uz porainiem oglekļa materiāliem ir pierādīts, ka neliels mezoporu tilpums, un liels mikroporu tilpums radītu

lielu lādiņa pārnesei pretestību, samazinātu masas pārnesei un aktīvo centru izmantošanas iespējas. Savukārt pārmērīgi liels mezoporu tilpums un mazs mikroporu tilpums var ievērojami samazināt ORR aktīvos centrus un poraino virsmu [153], [154]. Tāpēc oglekļa struktūrā ir jānodrošina optimāls poru izmēru sadalījums, lai nodrošinātu maksimālu masas pārnesei un samazinātu lādiņa pārnesei pretestību.

3.10. tabula

AO porainās struktūras parametri uz dažādu izejmateriālu bāzes

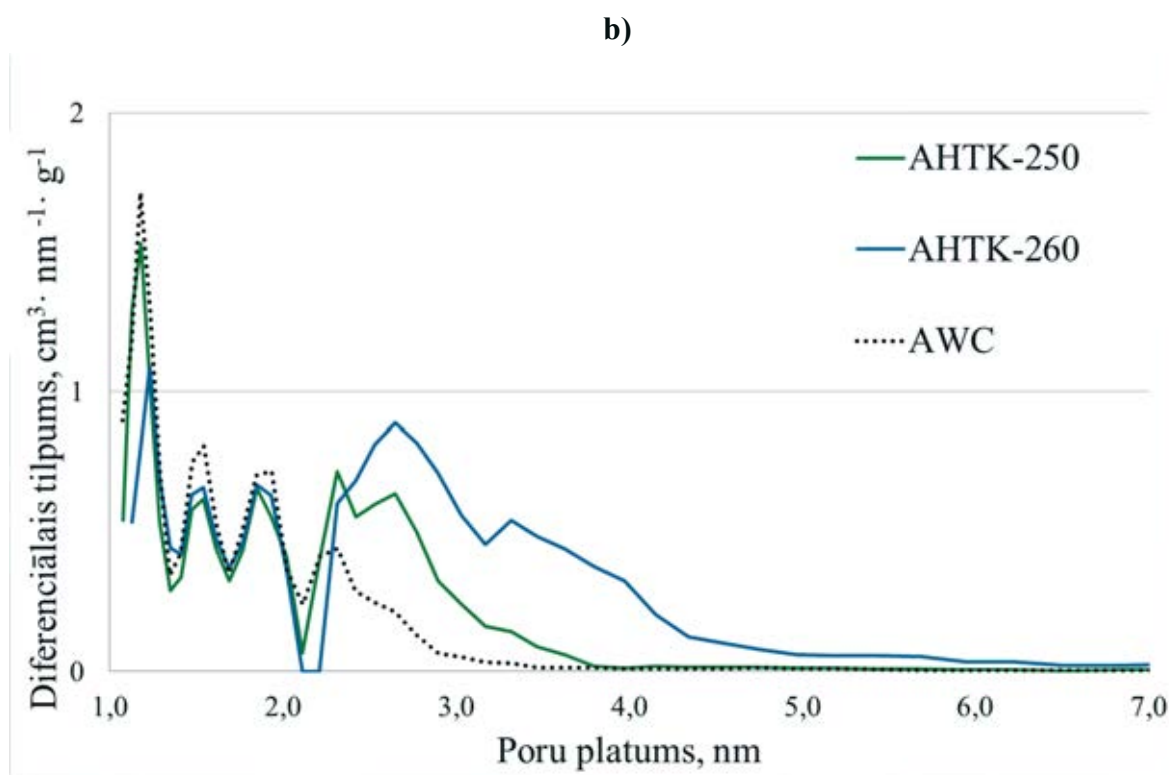
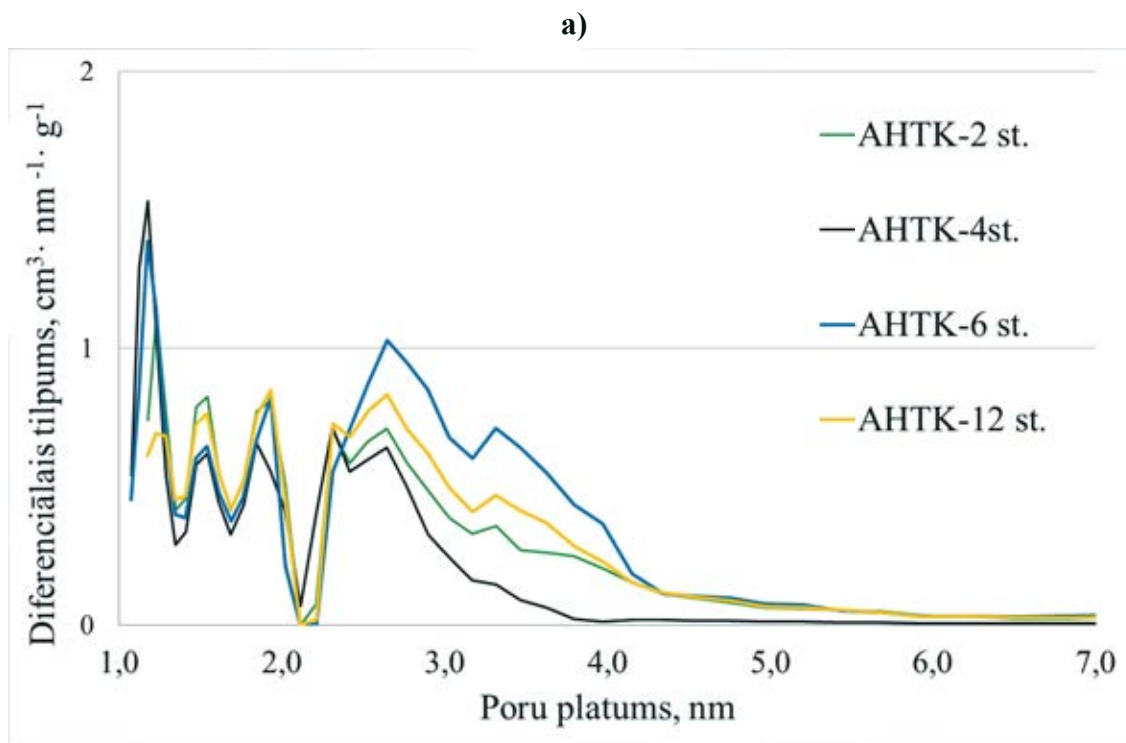
(aktivācijas apstākļi sniegti 3.8. tab.)

Paraugs	Poru tilpums, cm ³ /g				Mikroporu platums, nm	Īpatnējā virsma, m ² /g		
	V _{kop.}	V _{mikro (DR)}	V _{mezo}	V _{DFT}	LDR	S _{BET}	S _{DR}	S _{DFT}
AWC-3-700	1,42	0,99	0,49	1,23	1,42	2845	2726	1944
ABL	1,23	0,81	0,28	0,95	1,33	2209	2454	1715
AC	1,35	0,93	0,42	1,21	1,36	2728	2623	1919
ASD	1,31	0,86	0,45	1,18	1,36	2429	2418	1756
AMA	1,79	0,88	0,91	1,63	1,50	2770	2474	1817
AHTK-200	1,36	0,70	0,66	1,24	1,45	2208	1963	1465
AHTK-240	2,04	0,99	1,05	1,86	1,46	3157	2781	2044
AHTK-250-1st.	2,37	1,01	1,36	2,18	1,49	3325	2841	2205
AHTK-250-2st.	2,14	1,04	1,10	1,96	1,50	3307	2931	2203
AHTK-250-4st.	2,11	1,02	1,09	2,17	1,47	3465	3019	2274
AHTK-250-6st.	2,42	0,98	1,44	2,22	1,45	3299	2773	2087
AHTK-250-12st.	2,23	1,02	1,21	2,03	1,55	3291	2881	2179
AHTK-260	2,28	0,98	1,30	2,09	1,47	3205	2754	2104

Poru sadalījumu ietekmē vairāki faktori: izejas materiāls un tā karbonizācijas apstākļi (temperatūra, reakcijas laiks un vide), aktivatora daudzums un aktivācijas temperatūra.

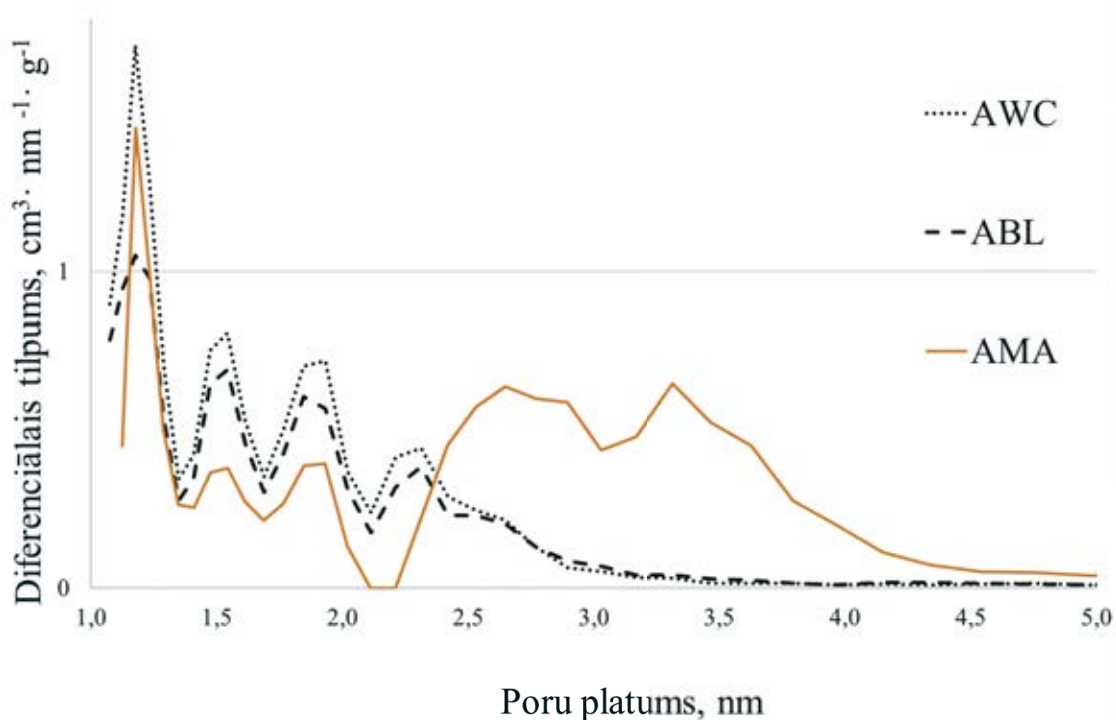
Kā var novērot 3.7. a attēlā, mainot HTK reakcijas laiku karbonizācijas stadijā pie nemainīgiem aktivācijas apstākļiem, būtiski mainās poru sadalījums. Kad HTK ilgums ir 4 un 6 stundas, AHTK paraugiem mikroporu izmēri ir vismazākie, bet savukārt mikroporu, ar poru platumu 1 – 1,5 nm, tilpums ir vislielākais. Tai pašā laikā, ja reakcijas laiks ir 6 stundas, AHTK ir vairāk mezoporas ar poru platumu no 2 – 5 nm, savukārt samazinot laiku līdz 4 stundām mezoporu platumi ir mazāki- aptuveni 2 – 3,5 nm.

Palielinot HTK temperatūru no 250 °C līdz 260 °C (3.7. b att.) AHTK paraugos mikroporu tilpumi samazinās, bet mezoporu izmēri un tilpums palielinās. Salīdzinot AHTK mezoporu izmērus ar AWC paraugiem pie vienādiem aktivācijas apstākļiem var redzēt, ka AHTK-260 mezoporu izmēri ir lielāki (2-5 nm) nekā AWC (2 – 3,5 nm).



3.7. att. AO poru izmēru sadalījums atkarībā no: a) HTK-250 reakcijas laika (2,4,6,12 stundas), b) HTK(4st.) temperatūras (250 °C un 260 °C) un AWC. Aktivācijas apstākļi - $T_{\text{akt}}=700$; $K=3$.

Salīdzinot AMA, ABL un AWC paraugus (3.8. att.) var redzēt, ka ABL poru izmēru sadalījums ir līdzīgs AWC paraugam, tikai ar mazāku poru tilpumu, bet ABL paraugam ir vairāk mezoporu ar izmēru no 2 – 4,5 nm.



3.8. att. AMA ($T_{akt}=700$; $K=2$), AWC ($T_{akt}=700$; $K=3$) un ABL ($T_{akti}=700$; $K=3$) paraugu poru izmēru sadalījums.

Nodaļas kopsavilkums:

- 1) AO struktūru īpašības ietekmē izejviela, kā arī karbonizācijas un aktivācijas apstākļi.
- 2) Pie nemainīgiem aktivācijas apstākļiem poru sadalījums būtiski mainās, mainot HTK ilgumu vai temperatūru.
- 3) AMA (uz melnā atsārma bāzes) un AHTK (pēc hidrotermiskās karbonizācijas) paraugiem poraino struktūru var raksturot kā mikro- mezoporainu, bet AWC (uz kokogļu bāzes), AC (uz celulozes bāzes), ASD (uz notekūdeņu nogulsniem) un ABL (uz bioeļļas bāzes) paraugiem struktūra ir mikroporaina.

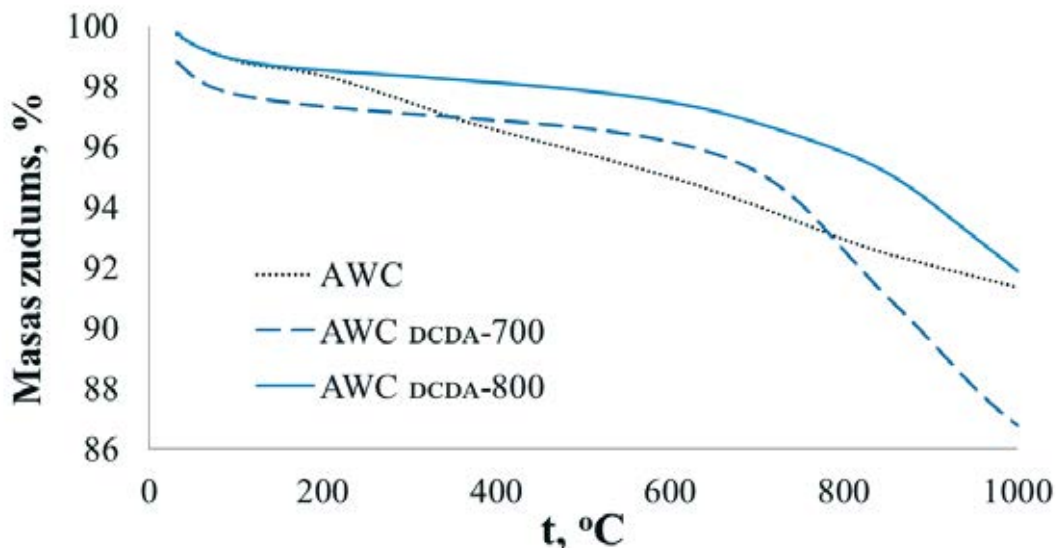
3.5. Slāpekļa dopēšanas ietekme uz AO struktūru

N-dopēšana ir oglekļa struktūras modifikācija ievadot tajā slāpekli, vienlaikus padarot aktīvākus tam blakus esošos oglekļa atomus, kas veido aktīvos centrus un tādējādi uzlabo materiāla elektroķīmiskās īpašības.

Slāpeklis struktūrā tika ievadīts, izmantojot divas dažādas metodes un reaģentus (sk. eksp. daļā), ar tam sekojošu termisko apstrādi pie 700 °C vai 800 °C temperatūras.

3.9. attēlā ir parādītas termogravimetrijas līknes AWC un AWC_{DCDA} paraugiem, kas ļauj novērtēt to termisko stabilitāti pirms un pēc dopēšanas. Masas zudums temperatūrās zem 200 °C ir attiecināms uz adsorbētā ūdens izdalīšanos un to var novērot visos paraugos. AWC paraugam pirms dopēšanas ir novērojams neliels (8 %) un vienmērīgs masas zudums temperatūras diapazonā 200 °C – 1000 °C, bet AWC_{DCDA}-700 ir novērojams lielāks masas

zudums intervālā 800 °C – 1000 °C (12 %). No literatūras zināms, ka masas zudums temperatūrā no 250 °C līdz 400 °C ir attiecināms uz skābekļa funkcionālo grupu (piemēram, karboksil- un laktona grupu) nestabilitāti, savukārt 620 °C – 630 °C temperatūrā – skābju anhidrīdu sadalīšanos [155]. Dopēšanas laikā lielākā daļa skābekļa tiek aizvietota ar slāpekli un līdz ar to skābekļa funkcionālo grupu daudzums samazinās. Dopēšanas temperatūras palielināšana no 700 °C – 800 °C palielina termisko stabilitāti oglekļa matricai (3.9. att.), jo vairāk grafitizēta oglekļa termiskā stabilitāte ir augstāka nekā amorfam ogleklim [156].



3.9. att. TG līknes AWC ($K=3$; $T=700$ °C) un $AWC_{DCDA700}$ un -800 paraugiem.

Literatūrā ir aprakstīta oglekļa materiālu dopēšana ar diciāndiamīdu (DCDA) [157]–[159], kur lai efektīvi ievadītu to AO struktūrā nepieciešams izmantot šķīdinātāju. *I. Krusenbergs et.al.* [92],[160] savos pētījumos, lai ievadītu ar DCDA slāpekli oglekļa nanocaurulišu struktūrā, kā šķīdinātāju izmantoja etanolu. Balstoties uz šiem eksperimentiem, sākumā arī šajā darbā kā šķīdinātājs DCDA un AO suspensijas izveidošanai tika izmantots etanols. Tomēr turpmāk, lai samazinātu nepieciešamā šķīdinātāja daudzumu, kā arī lai uzlabotu DCDA šķīdību, tika izmantoti arī citi šķīdinātāji. Analizējot šķīdības datus (3.11. tab.), tika secināts, ka vislabākais šķīdinātājs DCDA ievadīšanai ir DMF.

3.11. tabula

Diciāndiamīda šķīdība dažādos šķīdinātājos [161]

Šķīdinātājs	Šķīdība; g DCDA/100g šķīdinātāja
Ūdens	3,2
Acetons	0,8
Metanols	3,8
Etanols	2,1
DMF	27,2

Dopēšanai tika izmantotas iepriekšējās nodaļās aprakstītās kokogles un veikto eksperimentu rezultātā (3.12. tab.) tika noskaidrots, ka šķīdinātāja izvēle praktiski neietekmē dopēto produktu

poraino struktūru. Šī iemesla dēļ tālākos pētījumos kā šķīdinātājs tika izmantots DMF, kas ļāva būtiski samazināt nepieciešamos šķīdinātāja daudzumus.

3.12. tabula

N-dopētas kokogles (WC) porainās struktūras salīdzinājums atkarība no izmantotā šķīdinātāja (DCDA:WC 20:1, dopēšanas $t=700\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Parauga nosaukums	Īpatnējā virsma (BET), m^2/g	Kopējais poru tilpums, mm^3/g	Mikroporu tilpums (DR), mm^3/g	Vidējais poru platums, nm
WC	279	226	105	1,40
WC-N, DMF	101	114	42	1,75
WC-N, EtOH	111	109	48	1,91

Ievadīto slāpekļa saturu ietekmē materiāla struktūra pirms dopēšanas (3.13. tab.). Veicot dopēšanu pirms aktivācijas, kokoglēs ir iespējams ievadīt vislielāko slāpekļa daudzumu (15 – 20 masas %), bet tādos pašos apstākļos AO iespējams ievadīt ievērojami mazāku slāpekļa daudzumu (1 – 9 masas %). Palielinot ķīmiskās aktivācijas temperatūru, aktivatora daudzumu un dopēšanas temperatūru, slāpekļa saturs pēc dopēšanas samazinās. To var izskaidrot ar to, ka dopēšanas reaģents reaģē ar AO virsmas grupām un slāpekļis aizvieto skābekli, veidojot ķīmiskas saites ar oglekli saturošiem struktūras elementiem. Skābekļa saturs AO samazinās (3.6. tab. un 3.9. tab.), palielinot aktivācijas temperatūru un aktivatora daudzumu, kā arī mainās atkarībā no izejvielas. Ja kā dopēšanas aģentu izmanto DCDA, tad AWC paraugiem vislabākie rezultāti iegūti pie attiecības $K=2$, aktivācijas temperatūras $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ un DCDA attiecības pret oglekli 20:1 pie dopēšanas temperatūrā $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ (9,93 %, 3.13. tab.). Savukārt palielinot aktivatora daudzumu līdz $K=3$ un aktivācijas temperatūru līdz $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, tādos pašos dopēšanas apstākļos tika iegūts mazāks slāpekļa saturs (2,48 %, 3.13. tab.).

No literatūras zināms [100], ka izmantojot melamīnu kā dopēšanas reaģentu, ir nepieciešama augstāka dopēšanas temperatūra, tāpēc $\text{AWC}_{\text{MEL}800}$ un $\text{AHTK}_{\text{MEL}800}$ veikta atkārtota sildīšana līdz $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūrai. Izmantojot melamīnu kā dopējošo aģentu ir iespējams novērot līdzīgu sakarību. Palielinot dopēšanas temperatūru no $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ līdz $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ slāpekļa saturs arī samazinājās no 4,3 % līdz 2,4 %.

3.10.a attēlā rentgenstaru fotoelektronu spektroskopijas (XPS) pārskata spektros ir iespējams izšķirt oglekļa, slāpekļa un skābekļa pīķus. Salīdzinājumā ar oglekļa pīķi, slāpekļa un skābekļa pīķu intensitāte ir zema un samazinās palielinot AO aktivācijas temperatūru. Tas ir saistīts ar to, ka lielākā daļa no AO – N sastāv no oglekļa (~90 %) un tā saturs palielinās, palielinot aktivācijas temperatūru. Savukārt ievadītais slāpekļa daudzums samazinās palielinot aktivācijas temperatūru.

Viedokļi par slāpekļa aktivitāti oglekļa materiāla struktūrā vēl joprojām ir pretrunīgi. Dažas zinātnieku grupas uzskata, ka tieši augsts slāpekļa saturs uz virsmas ir galvenais faktors, lai sasniegtu augstu elektroķīmisko aktivitāti [162], [163], bet citas nav atradušas korelāciju starp slāpekļa saturu un elektroķīmisko aktivitāti [94], [164], [165]. Lai noskaidrotu kādā formā ir slāpekļis, N1s pīķi (3.10. b att.) tika dekonvulēti, izmantojot vienāda platuma Gausa līnijas.

Tika konstatēts, ka lielākā daļa slāpekļa bija piridīna (399,2 eV) un piroliskā (401,2 eV) formā un neliels daudzums bija grafitiskā formā (402,4 eV), kā arī tika konstatēts slāpeklis oksīda formā (405 eV).

3.13. tabula

N-dopētu kokogļu un AO uz dažādu prekursoru bāzes elementanalīze

Izejviela	Apstrādes apstākļi	N, %	C, %	H, %	O, %
WC	DMF ¹ , DCDA ² 700 ³	20,67	73,84	1,00	4,49
	Et ¹ , DCDA ² 700 ³	20,25	73,29	0,22	6,24
AWC	2,600 ⁴ - DMF ¹ , DCDA ² ,800 ³	9,93	87,53	0,81	1,73
	3,600 ⁴ - DMF ¹ , DCDA ² ,800 ³	7,52	89,53	0,68	2,27
	2,700 ⁴ -DMF ¹ , DCDA ² ,800 ³	4,26	92,33	0,63	2,78
	3-650 ⁴ - DMF ¹ , DCDA ² ,800 ³	6,72	91,12	0,70	1,46
	3,700 ⁴ -Et ¹ , DCDA ² ,700 ³	6,17	89,60	0,14	4,09
	3,700 ⁴ - DMF ¹ , DCDA ² ,800 ³	5,55	90,97	0,89	2,59
	3-750 ⁴ - DMF ¹ , DCDA ² ,800 ³	3,42	93,08	0,72	2,79
	3,800 ⁴ - DMF ¹ , DCDA ² ,800 ³	3,66	93,98	2,06	0,30
	4,700 ⁴ - DMF ¹ , DCDA ² ,800 ³	5,47	86,75	0,73	7,05
	3,700 ⁴ -MEL ² ,800 ³	4,3	91,47	0,2	4,03
	3,700 ⁴ -MEL ² ,950 ³	2,41	94,39	0,18	3,02
AC	2,700 ⁴ - DMF ¹ , DCDA ² ,800 ³	4,41	91,00	0,89	3,70
	3,700 ⁴ - DMF ¹ , DCDA ² ,800 ³	4,42	94,81	0,46	0,31
ASD	400 ⁵ -2,700 ⁴ - DMF ¹ , DCDA ² ,800 ³	5,83	90,23	0,81	3,13
	500 ⁵ -2,700 ⁴ -DMF ¹ , DCDA ² ,800 ³	6,78	89,67	0,63	2,92
AMA	2,700 ⁴ - DMF ¹ , DCDA ² ,800 ³	6,51	80,98	0,76	11,75
AHTC	250,4st ⁵ -3,700 ⁴ - DMF ¹ , DCDA ² ,800 ³	5,31	90,05	1,81	2,83
	250,4st ⁵ -3,700 ⁴ -MEL ² ,800 ³	5,78	91,23	1,65	1,34
	250,4st ⁵ -3,700 ⁴ -MEL ² ,950 ³	2,89	93,92	1,54	1,65
ABL	3,700 ⁴ - DMF ¹ , DCDA ² ,800 ³	5,61	90,4	1,44	2,55

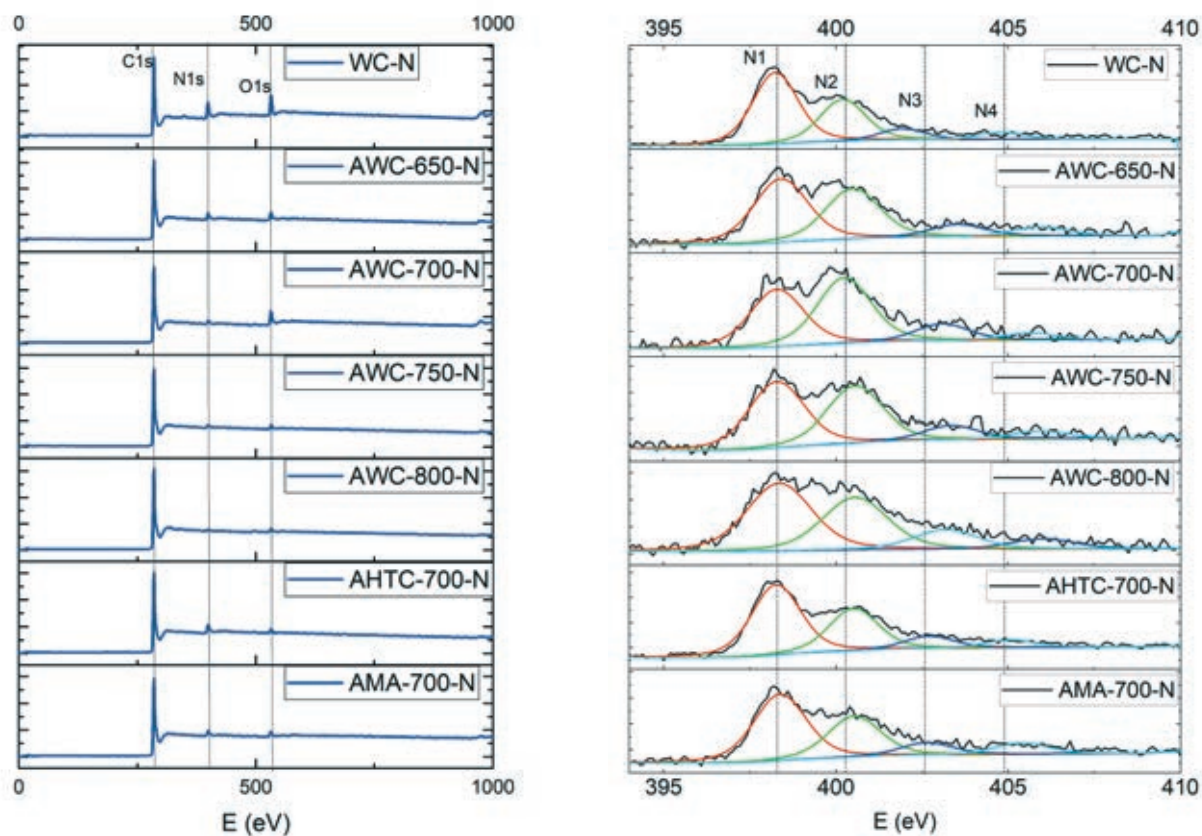
¹ Šķīdinātājs, kurā izšķīdināts dociāndiamīds.

² Dopēšanas reaģents.

³ Dopēšanas temperatūra.

⁴ Ķīmiskās aktivācijas apstākļi.

⁵ Karbonizācijas apstākļi.



3.10. att. AO – N XPS: a) pārskata spektri; b) N1s spektri.

3.14. tabulā ir apkopots dažādu izejas materiālu un dopēšanas reaģentu ietekme uz slāpekļa grupu sadalījumu. Pēc dopēšanas ar DCDA iegūto slāpekļa formu saturs AO – N mainās mainoties izejas materiālam. AWC paraugiem, kuri iegūti pie dažādām aktivācijas temperatūrām, slāpekļa saturs piridīna formā palielinās aktivācijas temperatūrai palielinoties no 700-800 °C un pie 800 °C sasniedz 48 %. Savukārt AHTK un AMA paraugiem pie 800 °C tas ir lielāks, attiecīgi, 53 % un 50,5 %.

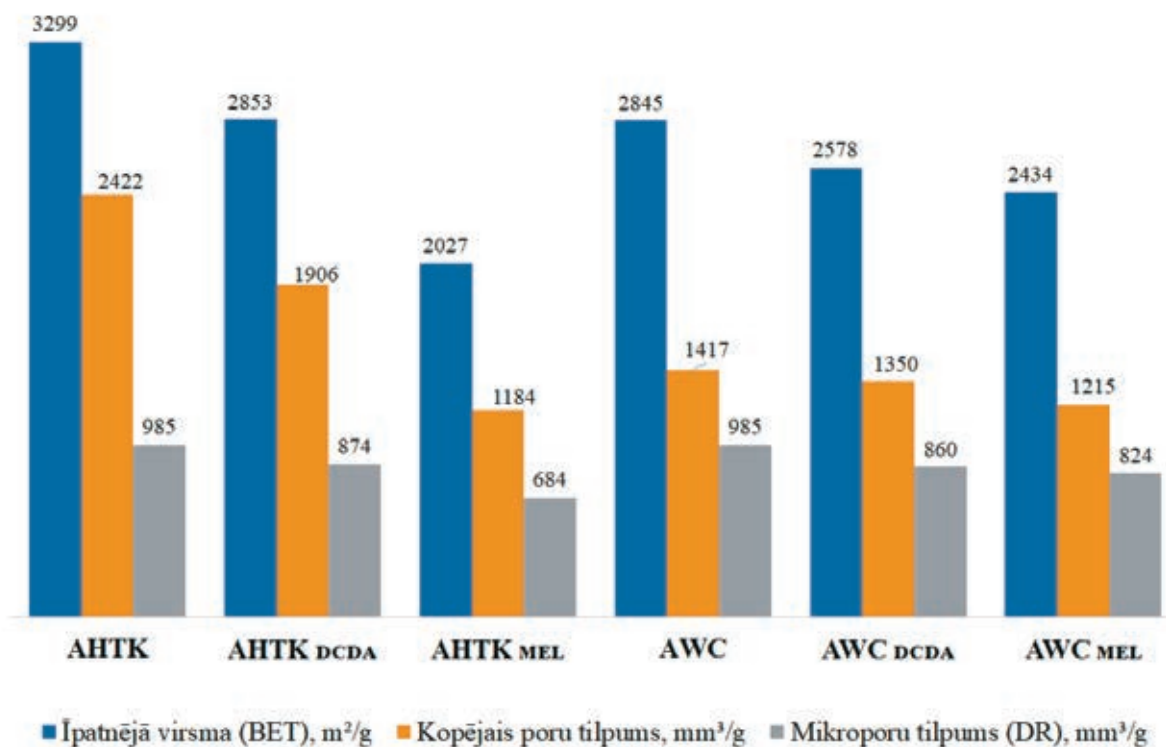
Pēc dopēšanas ar MEL izejas materiāla ietekme uz iegūtā slāpekļa formu saturu AO – N ir neliela. Piemēram, AWC un AHTK gadījumā slāpekļa saturs piridīna formā ir, attiecīgi, 50 % un 53 %.

Pēc paraugu dopēšanas mainās arī oglekļa materiālu porainās struktūras parametri. Lai salīdzinātu abas N-dopēšanas metodes, kā izejvielas tika izmantotas AO pēc termiskās karbonizācijas (AWC; K=3; T=700 °C) un pēc hidrotermiskās karbonizācijas (AHTK (T=250 °C, 4st.) K=3; T=700 °C). Kā var redzēt 3.11. attēlā, eksperimenti ar paraugu AWC parāda, ka, izmantojot impregnēšanai MEL, porainās struktūras rādītāji samazinās nedaudz vairāk nekā eksperimentos, kuros izmantots DCDA, bet abos gadījumos tie ir zemāki nekā izejas aktivētajām oglēm. Porainās struktūras izmaiņas ir lielākas, ja slāpekļis tiek ievadīts AHTK struktūrā. Ja izmantots DCDA, īpatnējās virsmas laukums, kopējais poru tilpums un mikroporu tilpums, samazinās līdzīgi kā AWC gadījumā, bet ja tiek izmantots MEL, porainās struktūras rādītāji samazinās par gandrīz trešdaļu.

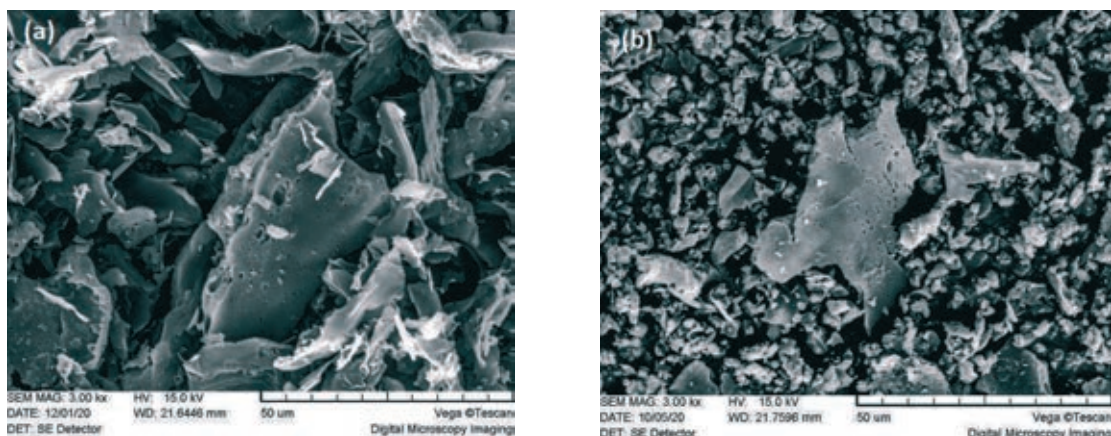
Slāpekļa grupu sadalījums uz AO – N virsmas

Izejas materiāls	Dopšanas reaģents	Piridīna-N, %	Pirola-N, %	Četraizvietots-N, %	N=O, %
WC	DCDA	54,0	32,0	8,5	5,5
AWC-3-650	DCDA	47,0	37,0	9,0	7,0
AWC-3-700	DCDA	39,0	45,0	11,5	4,5
AWC-3-750	DCDA	45,0	39,0	10,0	6,0
AWC-3-800	DCDA	48,0	36,0	9,0	7,0
AWC-3-700	MEL	50,0	28,0	14,0	8,0
AHTK-3-700	DCDA	53,0	32,0	9,0	6,0
AHTK-3-700	MEL	53,0	30,0	10,0	7,0
AMA-2-700	DCDA	50,5	31,0	10,0	8,5

Šīs atšķirības varētu skaidrot ar to, ka AHTK parauga daļiņas ir pārsveida (plakanas) ar trauslu struktūru un daļiņu izmēri ir 5 reizes lielāki nekā AWC gadījumā. Gan DCDA (3.12. a att.), gan MEL (3.12. b att.) gadījumā, termiskās apstrādes un slāpekļa ievadīšanas laikā, daļiņas lūst. Daļiņu izmēri samazinās un pēc melamīna ievadīšanas AHTK_{MEL} daļiņu izmēri ir 10 reizes mazāki un to forma vairs nav pārsveida. Tāpat arī pēc dopšanas ar MEL AO – N īpatnējās virsmas laukums, kopējais poru tilpums un mikroporu tilpums ievērojami samazinās.

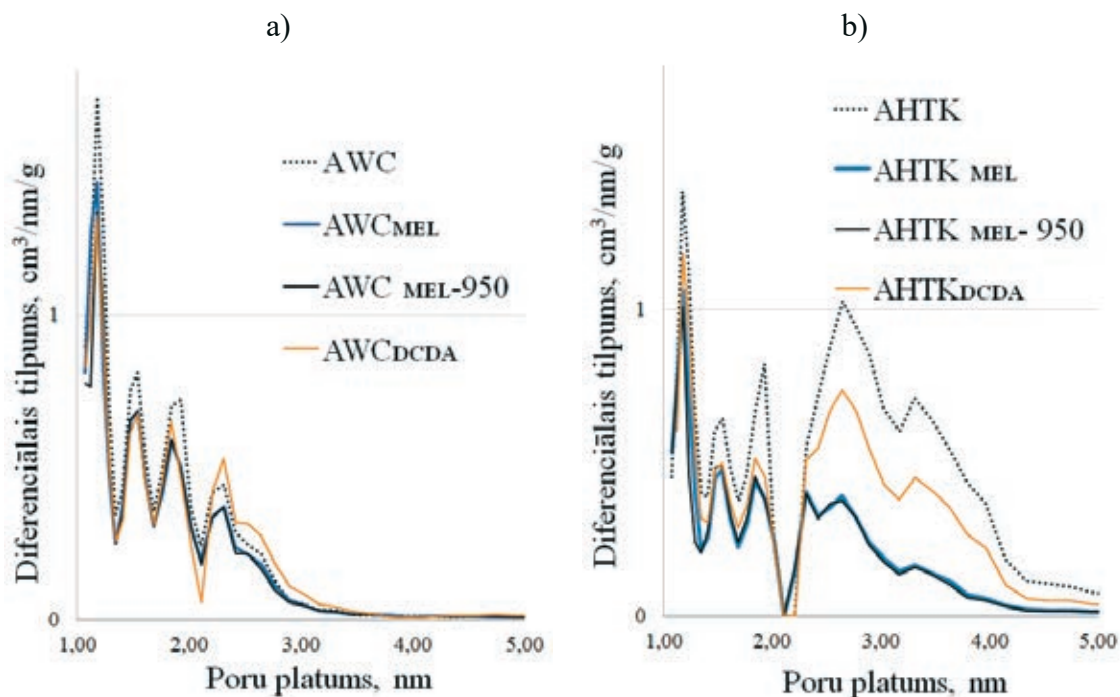


3.11. att. Izejas AO un N-dopētu AWC (K=3; T=700 °C) un N-dopētas AHTK (T=250 °C, 4 st.) paraugu porainās struktūras parametri.



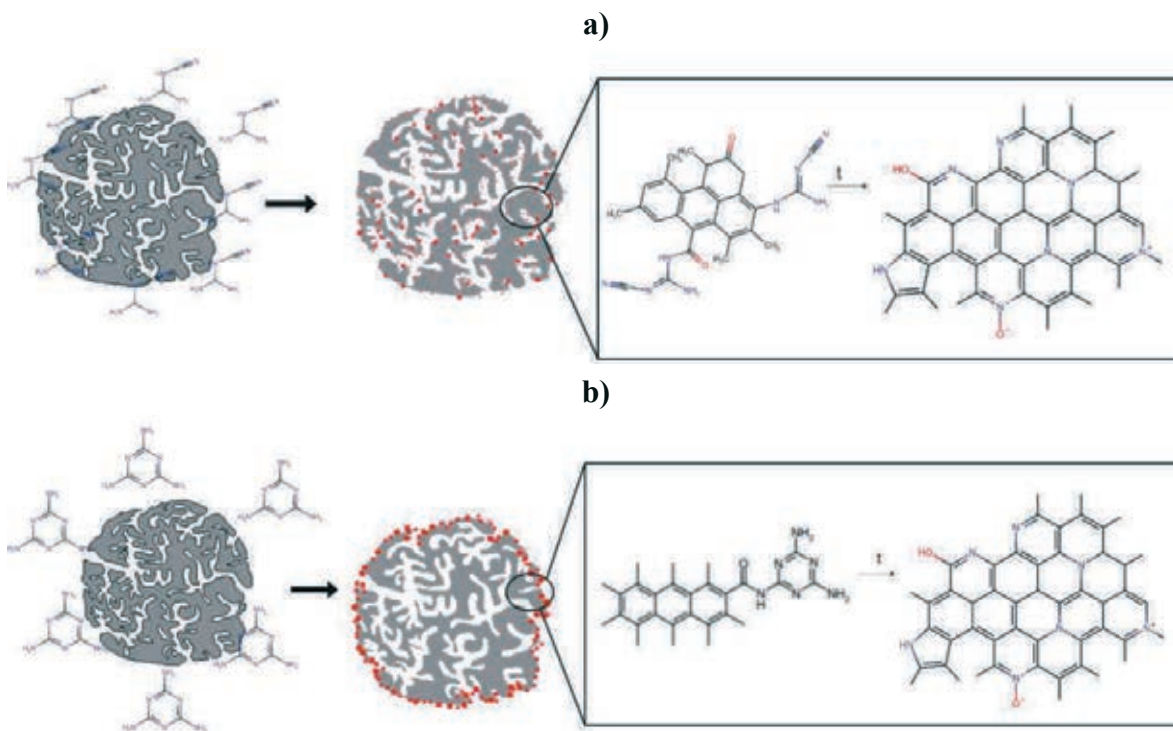
3.12. att. SEM (3000 X) AHTK paraugu daļiņu mikrofotogrāfijas: a) AHTK-DCDA; b) AHTK-MEL ($T_{akt}=700\text{ }^{\circ}\text{C}$; $K=3$).

3.13. attēlā parādīts poru izmēru sadalījumi pēc dopēšanas ar DCDA un MEL. AWC paraugiem pēc dopēšanas ar DCDA termiskās apstrādes ietekmē nedaudz palielinās poru izmērs, bet MEL gadījumā poru izmēri nemainās, bet samazinās to tilpums. Dopējot AHTK paraugu ar DCDA, mezoporu tilpumi ievērojami samazinās, bet MEL gadījumā to tilpumi samazinās vēl vairāk. Iespējams, daļa no porām tiek nosprostotas ar MEL un tā polimerizācijas produktu karbonizācijas produktiem.



3.13. att. a) AWC un b) AHTK paraugu poru sadalījums pēc dopēšanas ($T_{akt}=700\text{ }^{\circ}\text{C}$; $K=3$).

3.14. attēlā attēloti iespējamie dopēšanas mehānismi ar DCDA un MEL. Ievadot DCDA, reaģents piesaistās pie poru virsmas, bet MEL gadījumā reakcija pamatā notiek uz AO daļiņas ārējās virsmas.



3.14. att. Dopēšanas reaģentu a) DCDA un b) MEL iespējamais N-piesaistīšanās mehānisms. Sarkanie punktiņi attēlo dopēšanas reaģenta piesaistes vietas uz poru virsmas.

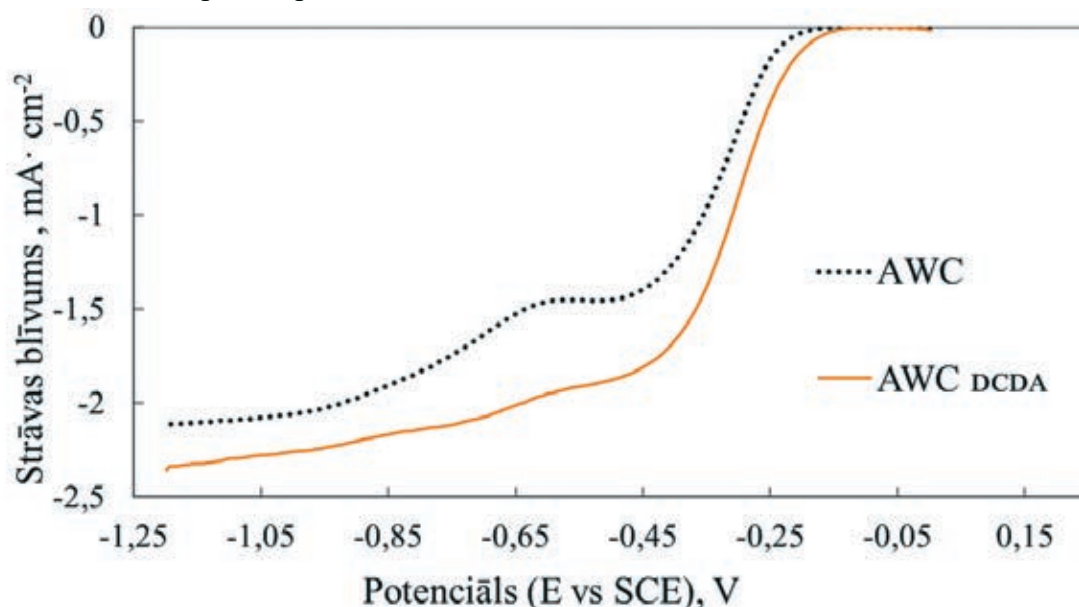
Nodaļas kopsavilkums:

- 1) DCDA šķīdināšanai AO dopēšanas procesā racionālāk ir izmantot dimetilformamīdu, nevis etanolu.
- 2) Slāpekli var vairāk ievadīt nesakārtotās OM struktūrās ar lielāku skābekļa daudzumu .
- 3) Pēc dopēšanas (ar DCDA vai MEL) pie 800 °C temperatūras dažādu prekursoru AO ($T_{akt}=700\text{ °C}$, $K=3$) slāpekļa saturs ir aptuveni 5 %, bet no tiem piridīna – N formā AWC_{DCDA} prekursoriem -39,01 %, savukārt pārējiem ir aptuveni 50 %, neatkarīgi no dopēšanas reaģenta.
- 4) Pēc N-dopēšanas N-dopētai AO paraugiem īpatnējā virsma, kopējais poru tilpums un mikroporu tilpums ir zemāki nekā izejas AO. Izmantojot dopēšanai MEL, porainās struktūras rādītāji samazinās vairāk nekā eksperimentos, ja tiek izmantots DCDA.

3.6. Dopētas aktivētās ogles izmantošana skābekļa reducēšanas reakcijā (ORR)

Skābekļa reducēšanas reakcija (ORR) ir galvenā reakcija degvielas šūnās un citās atjaunojamās enerģijas tehnoloģijās, piemēram, metāla-gaisa baterijās. AO – N kā nemetāla katalizatori uzrāda augstu elektrokatalītisko aktivitāti skābekļa reducēšanas reakcijās tādējādi tie ir vieni no daudzsološākajiem alternatīvajiem materiāliem, lai aizstātu dārgos Pt katalizatorus. Ir daudz publikāciju kurās ziņots, ka slāpekļa ievadīšana oglekļa struktūrā uzlabo OM spēju reducēt skābekli [6], [14], [15].

3.15. attēlā ir salīdzinātas AWC paraugu skābekļa reducēšanās voltmetrijas līknes pirms un pēc dopēšanas. AWC-DCDA parauga sākuma potenciāls (-0,25 V AWC un -0,20 V AWC_{DCDA}) un pusviļņu potenciāls (-0,32 V AWC un -0,30 V AWC_{DCDA}) ir nedaudz pozitīvāks salīdzinājumā ar AWC paraugu, bet ar difūziju ierobežotais strāvas blīvums sasniedz nedaudz zemākas (-2,1 AWC un -2,4 AWC_{DCDA}) vērtības, kas parāda, ka N-dopēšana paaugstina katalizatora īpašības. Jāatzīmē, ka slāpekli tikai paaugstina katalizatora aktivitāti, jo aktīvo centru daudzumu nodrošina pietiekoši liels virsmas laukums un jonu transportam ir nodrošināts nepieciešamais mezoporu tilpums.



3.15. att. Rotējošā diska elektroda voltmetrijas līknes skābekļa reducēšanai AWC paraugiem ($T_{akt}=700\text{ }^{\circ}\text{C}$, $K=3$) pirms un pēc N-dopēšanas DCDA.

Ar diciāndiamīdu dopētas aktivētās kokogles paraugu aktivācijas temperatūras ietekme uz ORR elektroķīmiskajiem raksturlielumiem

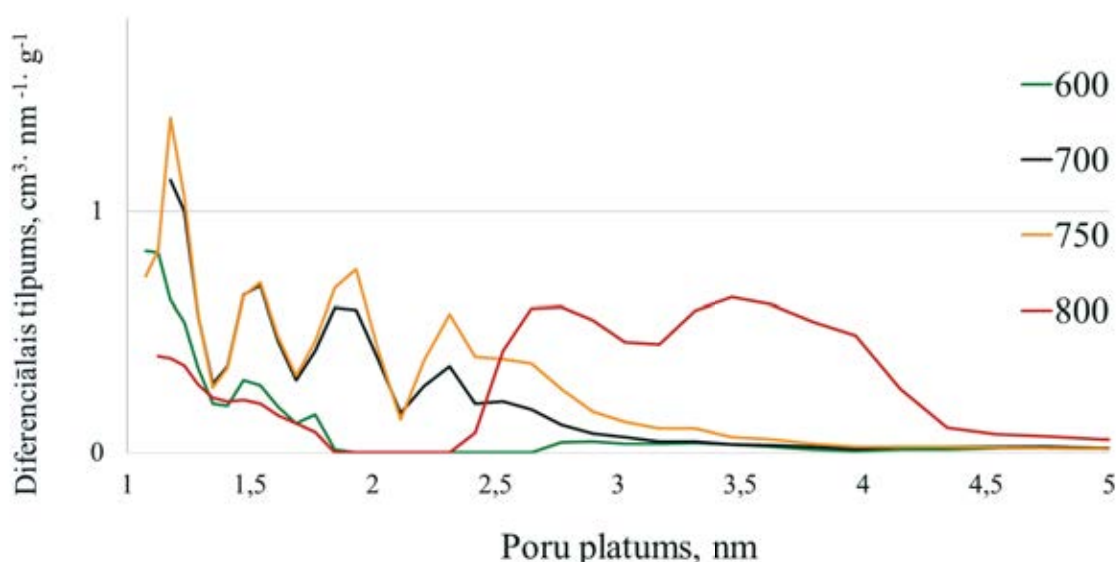
Lai novērtētu AWC_{DCDA} paraugiem aktivācijas temperatūras ietekmi uz skābekļa reducēšanās reakciju, tika veikti eksperimenti, izmantojot kokogli kā izejvielu un divu stadiju termoķīmisko sintēzi, 1. stadija – aktivācija (aktivatora daudzums $K=3$ un $T_{akt}=600\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $800\text{ }^{\circ}\text{C}$) un 2. stadija – dopēšana ar slāpekli (dopēšanas aģents- DCDA un temperatūra $800\text{ }^{\circ}\text{C}$). Izejviela tika izvēlēta tāpēc, ka tas ļauj procesu saīsināt līdz divām stadijām un komerciālajām oglēm ir stabilas īpašības un tās iegūtas Latvijā izstrādātā ražošanas ciklā un lielos apjomos.

Ir noteikts (3.14. tab.), ka visiem AWC paraugiem ir raksturīgs liels virsmas laukums (BET) no 1588 līdz pat 2788 m^2/g , kas ir norada uz lielu sorbcijas efektivitāti.

AWC_{DCDA} paraugu aktivācijas temperatūra un īpatnējā virsma

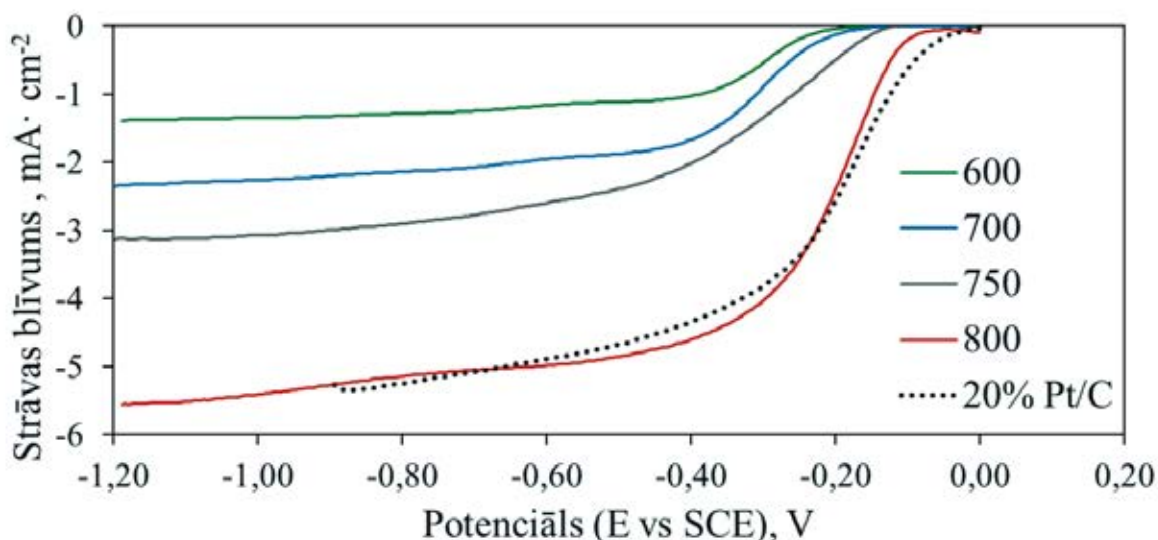
Paraugi	AWC-600 _{DCDA}	AWC-700 _{DCDA}	AWC-750 _{DCDA}	AWC-800 _{DCDA}
T _{akt} , °C	600	700	750	800
S _{BET} , m ² /g	1588	2435	2728	1924
V _k , cm ³ /g	0,96	1,27	1,49	1,75
V _{mikro} , cm ³ /g	0,66	0,65	0,86	0,61
V _{mezo} , cm ³ /g	0,30	0,62	0,63	1,14

3.16. attēlā salīdzināts poru sadalījums AWC – atkarībā no aktivācijas temperatūras. Palielinot aktivācijas temperatūru, palielinās poru izmēri. Zemā temperatūrā (600 °C) AWC_{DCDA} poru izmēri ir robežās no 1 – 2 nm un to tilpumi ir nelieli. Paaugstinot temperatūru, mikroporu tilpumi ar poru platumu 1 – 2 nm pieaug un sasniedz maksimumu pie aktivācijas temperatūras 750 °C. Paaugstinoties aktivācijas temperatūrai līdz 800 °C, mezoporu tilpumi ar poru platumu 2 – 5 nm pieaug un materiālā būtiski samazinās mikroporu tilpumi kopējā poru tilpumā.



3.16. att. AWC_{DCDA} paraugu poru izmēru sadalījums atkarībā no aktivācijas temperatūras (T_{akt}= 600; 700; 750; 800 °C; K=3).

3.17. attēlā ir salīdzināta skābekļa reducēšanās voltmetrijas līknes AWC_{DCDA} paraugiem, kas iegūti dažādās aktivācijas temperatūrās pie nemainīga aktivatora daudzuma attiecībā pret izejmateriālu K=3. Palielinoties aktivācijas temperatūrai no 600 °C līdz 800 °C, sākuma potenciāls (-0,26 V 600, -0,25 V 700, -0,17 V 750 un -0,13 V 800) un pusvilņu potenciāls (-0,32 V 600, -0,32 V 700, -0,27 V 750 un -0,22 V 800) kļūst nedaudz pozitīvāks, bet tajā pašā laikā ar difūziju ierobežotais strāvas blīvums sasniedz nedaudz zemākas vērtības (-1,4 mA/cm² – 600 °C; -2,3 mA/cm² – 700 °C; -3,1 mA/cm² – 750 °C; -5,5 mA/cm² – 800 °C). Savukārt, ja aktivācijas temperatūra ir 800 °C, līknes gandrīz sakrīt ar salīdzināšanai izvēlēto komerciālo 20% Pt/C katalizatoru.



3.17. att. Rotējošā diska elektroda voltmetrijas līknes skābekļa reducēšanai uz AWC_{DCDA} paraugiem atkarībā no aktivācijas temperatūras.

Oglekļa materiālu struktūras izmaiņas, mainot aktivācijas temperatūru ($T=700\text{ °C}$; 750 °C ; 800 °C), attēlotas 3.18. attēlā. Pētāmo paraugu Ramana izkliedes spektros novērojami divi maksimumi: 1350 cm^{-1} (D josla) un 1580 cm^{-1} (G josla) apgalā (3.18. a att.).

Josla D norāda uz pilnīgi simetrisku A_{1g} valences veidu, kas nav iespējama ideālu grafiņa kristālu gadījumā un parādās tikai defektu klātbūtnē [166]. Šī josla norāda uz amorfu oglekļa struktūru.

G josla norāda uz E_{2g} simetriju, un ir saistīta ar oglekļa atomu valentajām svārstībām aromātiskajā gredzenā un ķēdēs sp^2 hibridizācijas plaknē [167].

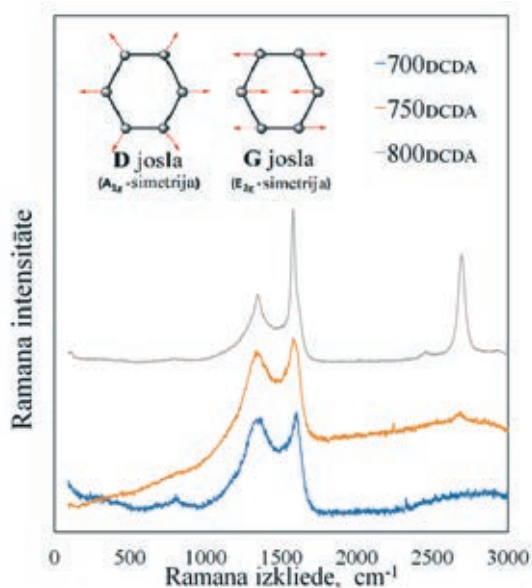
Palielinoties aktivācijas temperatūrai D un G pīķu intensitāte palielinās un AO – N paraugam pie aktivācijas temperatūras 800 °C spektrā novērojams maksimums G (vai 2D) $\sim 2500\text{ cm}^{-1}$ apgalā, kurš ir raksturīgs grafēnam un norāda uz divu dimensiju oglekļa struktūru klātbūtni [166].

Rentgenstaru difrakcija (XRD), ļauj ne tikai atšķirt dažādu oglekļa alotropu un politipu struktūras, bet arī ļauj noteikt, cik lielā mērā dotā oglekļa forma atšķiras no ideālās grafiņa struktūras [168]. Līdz ar to visi apstākļi, kas maina starpatomu attālumus – aktivācijas temperatūra, dopēšana jeb defektu radīšana struktūrā ievadot slāpekli, atkārtota karsēšana - tiek atspoguļoti pīķa pozīciju maiņā.

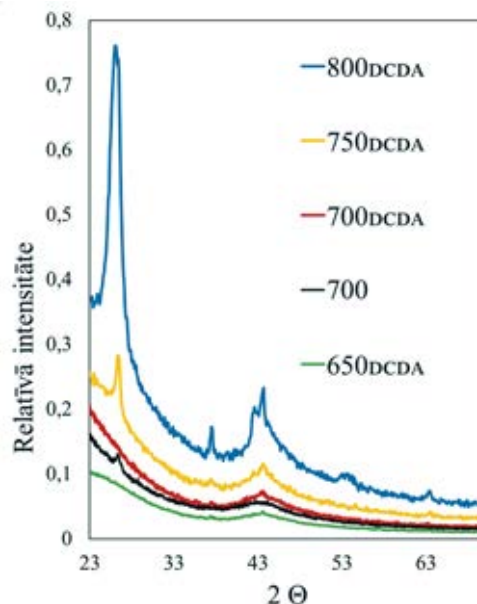
3.18. b attēlā visu iegūto paraugu rentgendifrakcijas ainās detektētie difrakcijas refleksi, kas centrēti ap $2\theta = 43\text{ °}$, tiek saistīti ar difrakciju 004 [169] vai 100/101 [170] plaknēs, tomēr novērojamas atšķirības to relatīvajās intensitātes un platumos atkarībā no paraugu aktivācijas temperatūras. Palielinot aktivācijas temperatūru, pīķu intensitāte pieaug un sasniedz maksimumu, kad aktivācijas temperatūra ir 800 °C AWC-800_{DCDA} gadījumā.

Paraugiem AWC-750_{DCDA} un AWC-800_{DCDA} rentgendifrakcijas ainās spektrā parādās pīķis, kas centrēts ap $2\theta = 26\text{ °}$ un tiek saistīts ar difrakciju C (002) (grafīts) [170], [171], kas atbilst amorfam ogleklim, un tas norāda uz nelielu daudzumu grafitizēta oglekļa, kas iestrādāts amorfā matricā.

a)



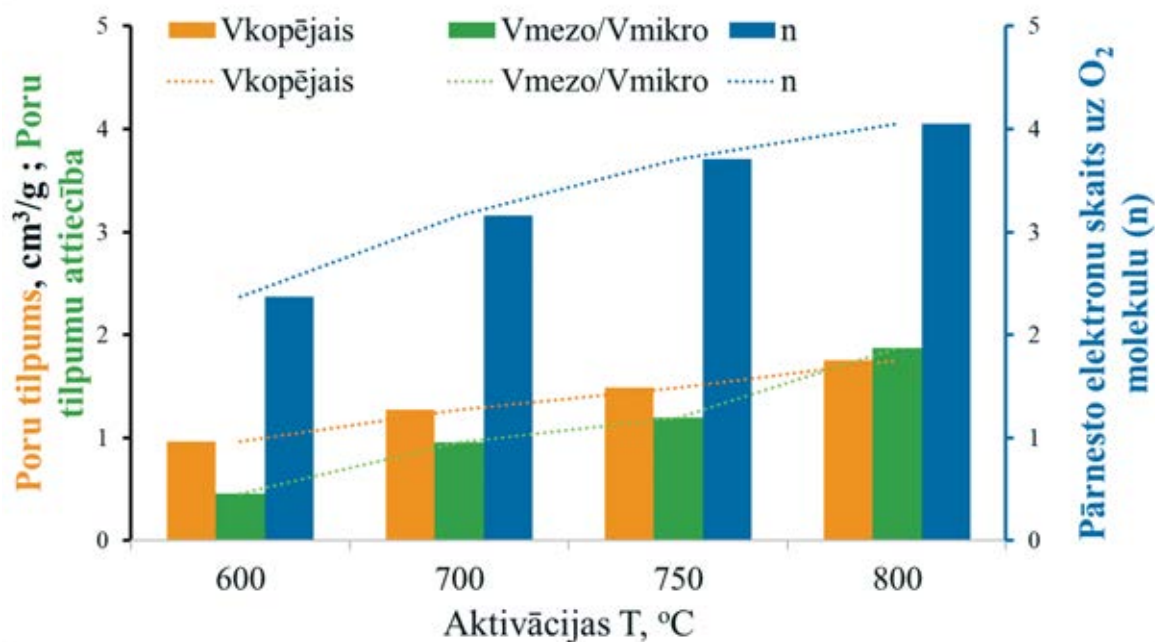
b)



3.18. att. AWC paraugu struktūras un īpašību salīdzinājums pēc N-dopēšanas atkarībā no aktivācijas temperatūras: a) Ramana spektri; b) rentgenstaru difrakcijas ainas

No iepriekšminētā var secināt, ka AWC-800_{DCDA} paraugam nav tikai kristāliska vai amorfā oglekļa forma, bet gan neviendabīgs domēnu maisījums, kas svārstās no viena grafēna līdz vairāku slāņu bieziem grafīta kristāliem [172].

Pārnesto elektronu skaitu (uz vienu O₂ molekulu) izmaiņas atkarībā no kopējā poru tilpuma, kā arī no mikro- un mezoporu tilpuma attiecības, parādītas 3.19. attēlā. Palielinoties aktivācijas temperatūrai, kopējais poru tilpums palielinās lineāri, kā arī palielinās mezoporu tilpums un pārnesto elektronu skaits, bet mikroporu tilpums samazinās. Efektīvākā elektronu pārnese notiek, kad mezoporu (ar izmēru 2,5–5 nm) tilpums ir lielāks nekā mikroporu tilpums, pie nemainīga kopējā poru tilpuma.

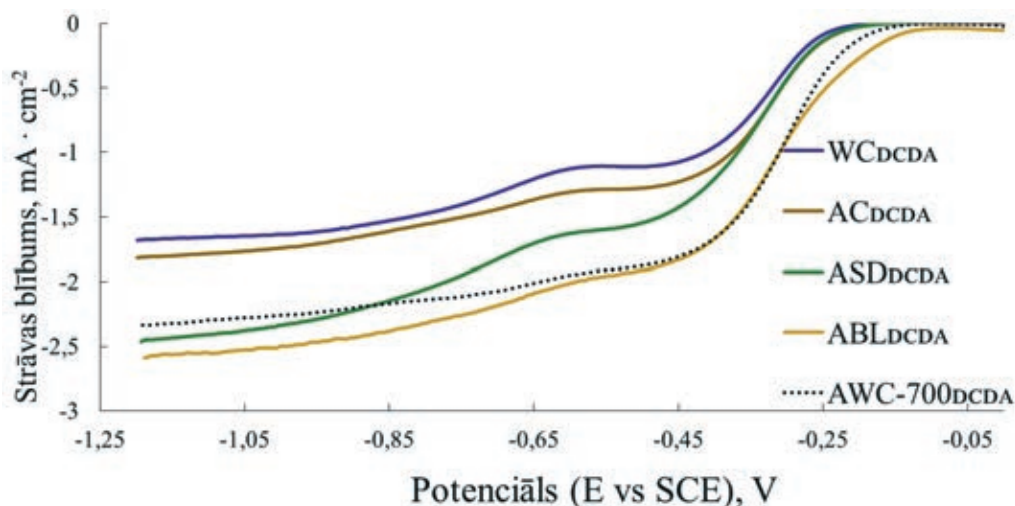


3.19. att. AWC_{DCDA} paraugu poru tilpuma un pārnesto elektronu skaita (uz O₂ molekulu) izmaiņu likumsakarības.

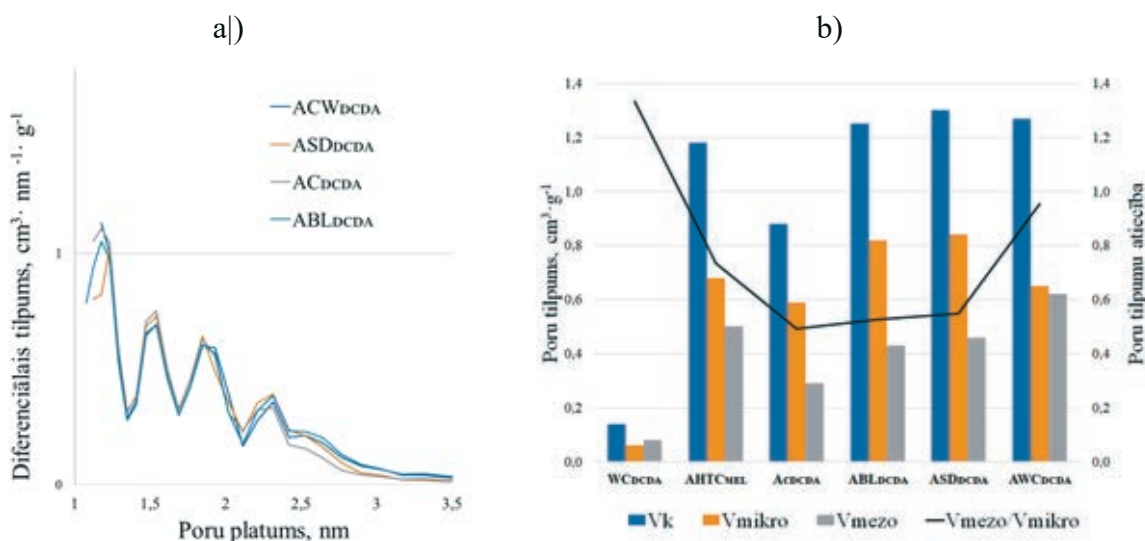
N-dopētas aktivētās ogles izejvielas ietekme uz ORR elektroķīmiskajiem raksturlielumiem

ORR elektroķīmiskie raksturlielumi tika pētīti mikroporainiem AWC paraugiem, kas tika iegūti dažādos aktivācijas apstākļos. Tāpat tika izpētīti ABL, AC, ASD un mikro-mezoporainie AHTK, AMA paraugi, kuriem ir atšķirīga porainā struktūra, kā arī slāpekļa saturs un forma. 3.20. attēlā ir salīdzinātas skābekļa reducēšanās voltmetrijas līknes dopētam neaktivētam kokogļu paraugam (WC_{DCDA}) un AO_{DCDA} paraugiem no dažādām izejvielām pie nemainīgiem aktivācijas apstākļiem ($T_{akt}=700\text{ °C}$; $K=3$). Izmantojot ORR kā katalizatoru WC_{DCDA}, ASD_{DCDA} un AC_{DCDA}, sākuma potenciāls (-0,25 V) un pusvilņu potenciāls (-0,31 V WC_{DCDA} un ASD_{DCDA} un 0,32V AC_{DCDA}) praktiski nemainās, bet tas kļūst nedaudz pozitīvāks ABL_{DCDA} un AWC_{DCDA} gadījumos (-0,20 V un -0,28 V), tajā pašā laikā ar difūziju ierobežotās strāvas blīvuma vērtības samazinās. ABL_{DCDA} iegūtie rezultāti ir līdzīgi AWC_{DCDA} paraugam. WC_{DCDA}, ASD_{DCDA}, un AC_{DCDA} katalizatoru aktivitāte ir zemāka kā AWC_{DCDA}.

Poru sadalījums (3.21. a att.) praktiski nemainās vienādos aktivācijas apstākļos, mainoties izejas materiālam, bet kopējais poru tilpums WC_{DCDA} gadījumā ir vismazākais (0,14 cm³/g), AC_{DCDA} gadījumā tas paaugstinās (0,88 cm³/g), bet vislielākais poru tilpums iegūts ABL_{DCDA}, ASD_{DCDA} un AWC_{DCDA} gadījumā (attiecīgi 1,25; 1,30 un 1,27 cm³/g). Salīdzinot ABL_{DCDA}, ASD_{DCDA} un AWC_{DCDA} mikro- un mezoporu tilpumus, var atzīmēt, ka ABL_{DCDA}, ASD_{DCDA} mikroporu tilpumi ir līdzīgi un lielāki nekā AWC_{DCDA} (attiecīgi 0,82; 0,84 un 0,65 cm³/g), savukārt mezoporu tilpums palielinās pretēji (attiecīgi 0,43; 0,46 un 0,62 cm³/g). Pēc tā var secināt, ka porainai struktūrai ir nepieciešams optimāls mikro- un mezoporu tilpuma sadalījums.

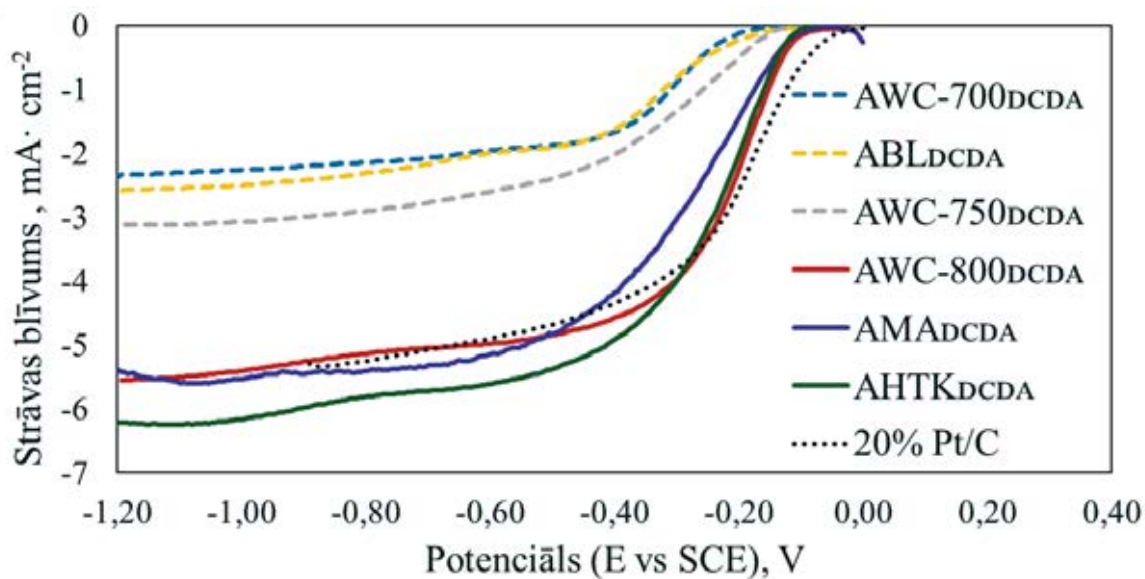


3.20. att. Rotējošā diska elektroda voltmetrijas līknes skābekļa reducēšanai uz AO_{DCDA} paraugiem un N-dopētas kokogles.



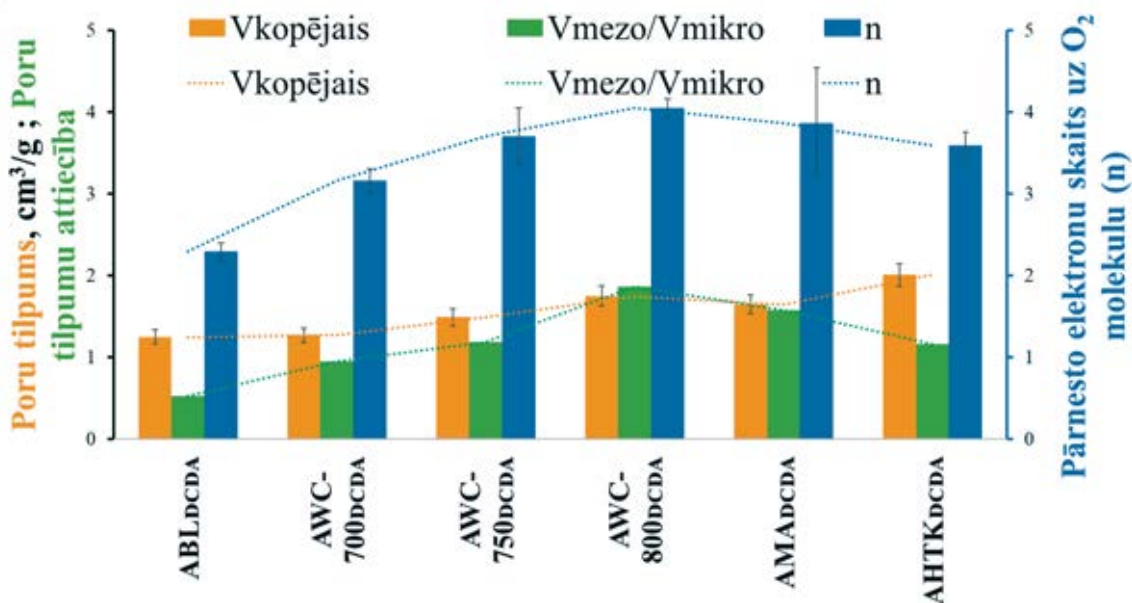
3.21. att. Poraina struktūra AO_{DCDA} paraugiem ($T_{akt}=700\text{ }^{\circ}\text{C}$; $K=3$): a) poru sadalījums; b) kopējais, mikroporu un mezoporu tilpums.

3.22. attēlā ir salīdzinātas skābekļa reducēšanās voltmetrijas līknes AWC_{DCDA} ($T_{akt} = 700, 750, 800\text{ }^{\circ}\text{C}$; $K=3$), AMA_{DCDA} , ($T_{akt} = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$; $K=2$), un $AHTK_{DCDA}$ ($T_{akt} = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$; $K=3$) paraugiem, lai varētu izdarīt secinājumus par mikro- un mezoporaina AO_{DCDA} katalizatora ietekmi uz skābekļa reducēšanās reakciju. ABL_{DCDA} un $AWC-700_{DCDA}$ paraugi ir mikroporaini, savukārt $AWC-800_{DCDA}$, AMA_{DCDA} un $AHTK_{DCDA}$ paraugi ir mikro-mezoporaini. Tiem sākuma potenciāls un pusviļņu potenciāls praktiski nemainās, bet tajā pašā laikā ar difūziju ierobežotās strāvas blīvuma vērtības nedaudz samazinās un iegūst minimumu $-6,2\text{ mA/cm}^2$ $AHTK_{DCDA}$ gadījumā.



3.22. att. Mikroporaina un mikro-mezoporaina AO_{DCDA} materiāla rotējošā diska elektroda voltmetrijas līknes skābekļa reducēšanai.

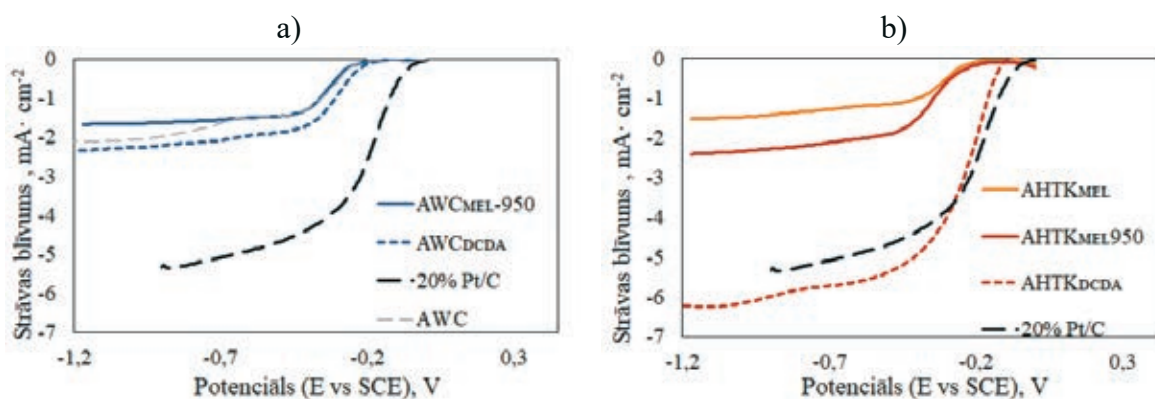
Pārnesto elektronu skaita (uz O₂ molekulu) izmaiņas atkarībā no kopējā poru tilpuma, kā arī mikroporu un mezoporu tilpuma parādītas 3.23. attēlā. Palielinoties aktivācijas temperatūrai, kopējais poru tilpums palielinās lineāri, kā arī lineāri palielinās mezoporu tilpums un pārnesto elektronu skaits. AMA_{DCDA} un AHTK_{DCDA} paraugiem šie parametri nedaudz samazinās.



3.23. att. AO_{DCDA} porainās struktūras parametru un pārnesto elektronu skaita (n) izmaiņu likumsakarības.

Dopētas aktivētās ogles paraugu ORR raksturlielumi atkarībā no dopēšanas reaģenta

Lai izpētītu dopēšanas reaģenta ietekmi uz skābekļa reducēšanās reakciju, 3.24. attēlā ir salīdzinātas skābekļa reducēšanās voltmetrijas līknes N-dopētas aktivētās kokogles (AWC_{DCDA} ; AWC_{MEL} ; $AWC_{MEL-950}$) un N-dopētas aktivētās ogles pēc HTK ($AHTK_{DCDA}$; $AHTK_{MEL}$; $AHTK_{MEL-950}$) paraugiem pie nemainīgiem aktivācijas apstākļiem ($T_{aktivācijas}=700\text{ }^{\circ}\text{C}$; $K=3$). Zemākie rezultāti iegūti, dopējot AHTK ar MEL, kas jau tika aprakstīts iepriekšējā 3.5. nodaļā, jo šī dopēšanas metode nelabvēlīgi ietekmē materiāla struktūru. $AWC-N_{DCDA}$ sākuma potenciāls un pusvīļņu potenciāls kļūst nedaudz pozitīvāks nekā $AWC_{MEL-950}$, bet tomēr ar difūziju ierobežotais strāvas blīvums sasniedz nedaudz zemākas vērtības ($-2,3\text{ mA/cm}^2$ - AWC_{DCDA} ; $-1,4\text{ mA/cm}^2$ - $AWC_{MEL-950}$). Savukārt $AHTK_{DCDA}$ parauga sākuma potenciāls un pusvīļņu potenciāls kļūst ievērojami pozitīvāks un ar difūziju ierobežotais strāvas blīvums sasniedz daudz zemākas vērtības ($-6,2\text{ mA/cm}^2$ - $AHTK_{DCDA}$; $-2,3\text{ mA/cm}^2$ - $AHTK_{MEL-950}$), nekā dopējot ar MEL.

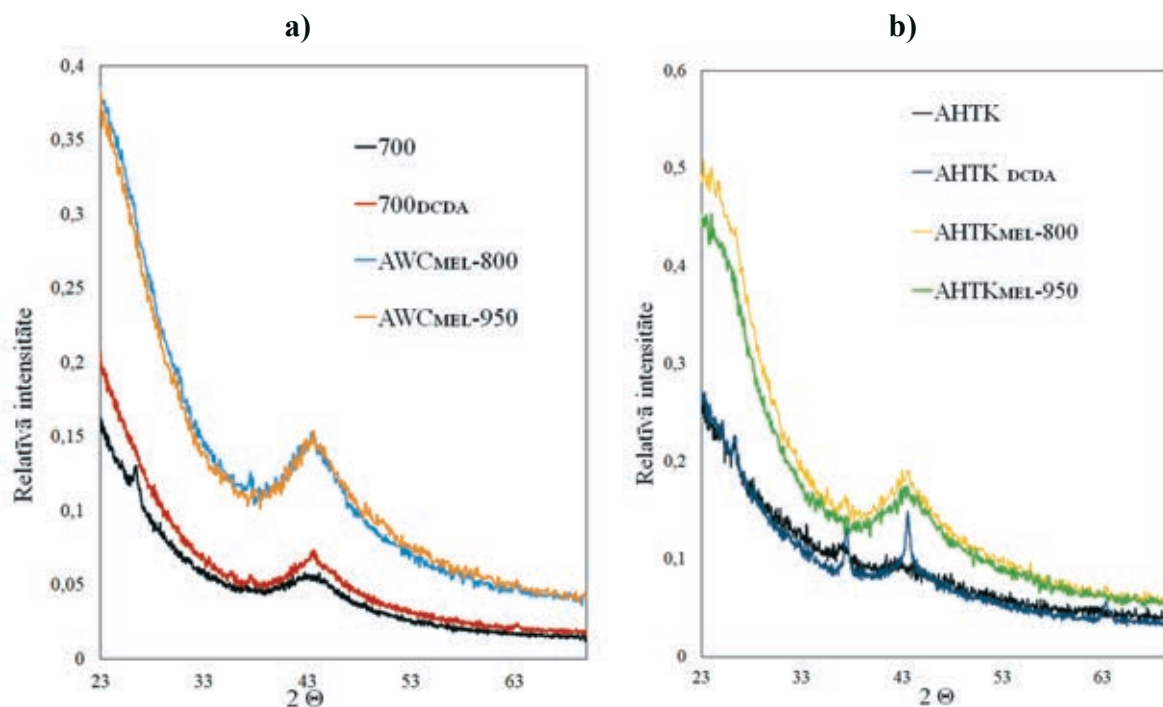


3.24. att. Rotējošā diska elektroda voltmetrijas ORR līknes atkarībā no dopēšanas aģenta un izejas materiāla : a) $AWC-N$ paraugiem un b) $AHTK-N$ paraugiem.

Iegūto paraugu rentgendifrakcijas ainās detektētie difrakcijas refleksi, kas centrēti ap $2\theta = 43^{\circ}$, tiek saistīti ar difrakciju 100/101 [170] plaknēs, tomēr novērojamas atšķirības to relatīvajās intensitātes un platumos, atkarībā no paraugu dopēšanas temperatūras un dopēšanas reaģenta (3.25. att.).

MEL saistās uz AO daļiņas ārējās virsmas un temperatūras ietekmē dopēšanas laikā rada nelielas struktūras izmaiņas. Savukārt DCDA saistoties uz poru virsmas dod spektrā nelielas intensitātes izteiktus pīkus, kas centrēti ap $2\theta = 43^{\circ}$. $AHTK_{DCDA}$ paraugam pēc dopēšanas 800°C temperatūrā spektrā parādās neliels maksimums pie 64° (103), kas pieder grafīta kristāliskā režģa plaknei [173].

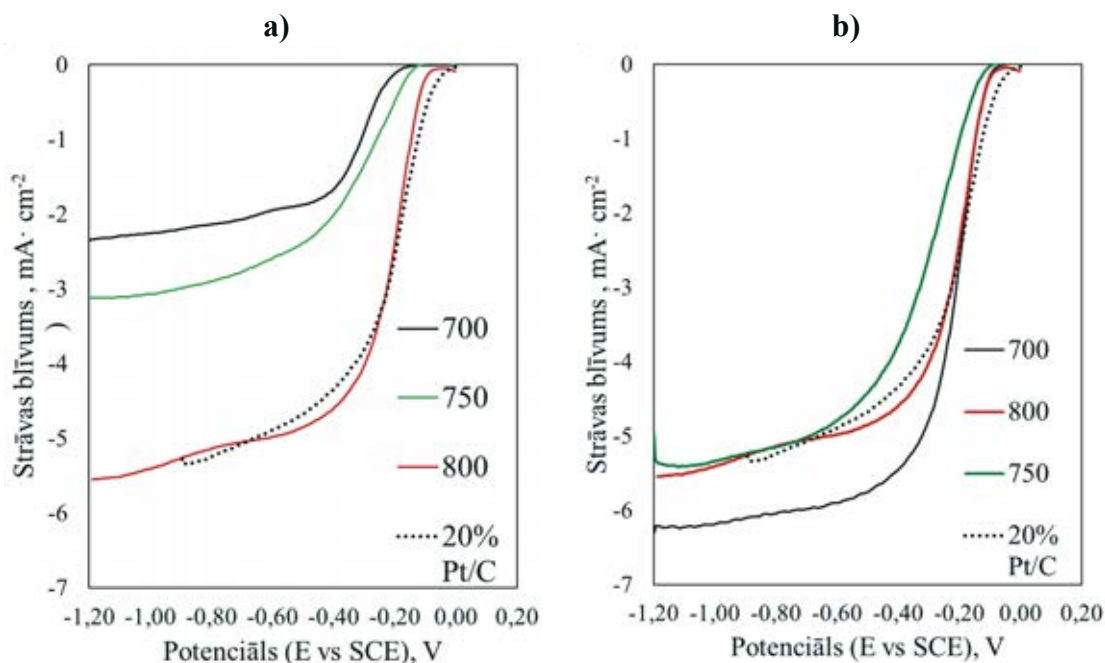
Visi šie pīki ir raksturīgi grafītiskai struktūrai un ir saistīti ar kristālu augstumu un platumu, tie kļūst izteiktāki, apstrādājot oglekļa materiālus augstākās temperatūrās [174].



3.25. att. Rentgenstaru difrakcijas ainu salīdzinājums: a) AWC pirms un pēc N-dopēšanas; b) AHTK pirms un pēc N-dopēšanas.

Atkārtotas termiskās apstrādes ietekme uz ORR elektroķīmiskajiem raksturlielumiem

Lai paaugstinātu elektroķīmisko aktivitāti AWC_{DCDA} , tika veikta paraugu “trenēšana”, izmantojot atkārtoto termisko apstrādi pie 800 °C temperatūras. Salīdzinot AWC_{DCDA} ($T_{akt}=700\text{ °C} - 800\text{ °C}$) ORR līknes pirms un pēc atkārtotas termiskās apstrādes, 3.26. attēlā var redzēt, ka katalizatora aktivitāte paaugstinājās. Sākuma potenciāls kļūst pozitīvāks un $AWC-700_{DCDA}-800$ gadījumā nobīde ir vislielākā, kā rezultātā līknes sākums praktiski pārklājas ar $AWC-800_{DCDA}$ ($AWC-700_{DCDA}$ $E_{onest}=-0,17\text{ V}$ pirms atkārtotas termiskās apstrādes un $E_{onest}=-0,1\text{ V}$ pēc). Pusviļņu potenciāls mainās līdzīgi, $AWC-700_{DCDA}-800$ iegūst nedaudz pozitīvāku vērtību, nekā $AWC-800_{DCDA}$. Difūzijas ierobežotā strāvas blīvuma vērtības ievērojami samazinās un iegūst minimumu, $-6,2\text{ mA/cm}^2$ $AWC-700_{DCDA}-800$ gadījumā (pirms atkārtotas termiskās apstrādes $-2,3\text{ mA/cm}^2$). $AWC-750_{DCDA}-800$ parauga aktivitāte ir augstāka, bet aktivitāte ir ievērojami zemāka, nekā $AWC-700_{DCDA}-800$ gadījumā.



3.26. att. AWC_{DCDA} paraugu (T_{akt} : 600, 700, 750, 800 °C) rotējošā diska elektroda voltmetrijas līknes ORR līknes: a) bez papildus apstrādes; b) pēc atkārtotas termiskās apstrādes pie 800 °C temperatūras.

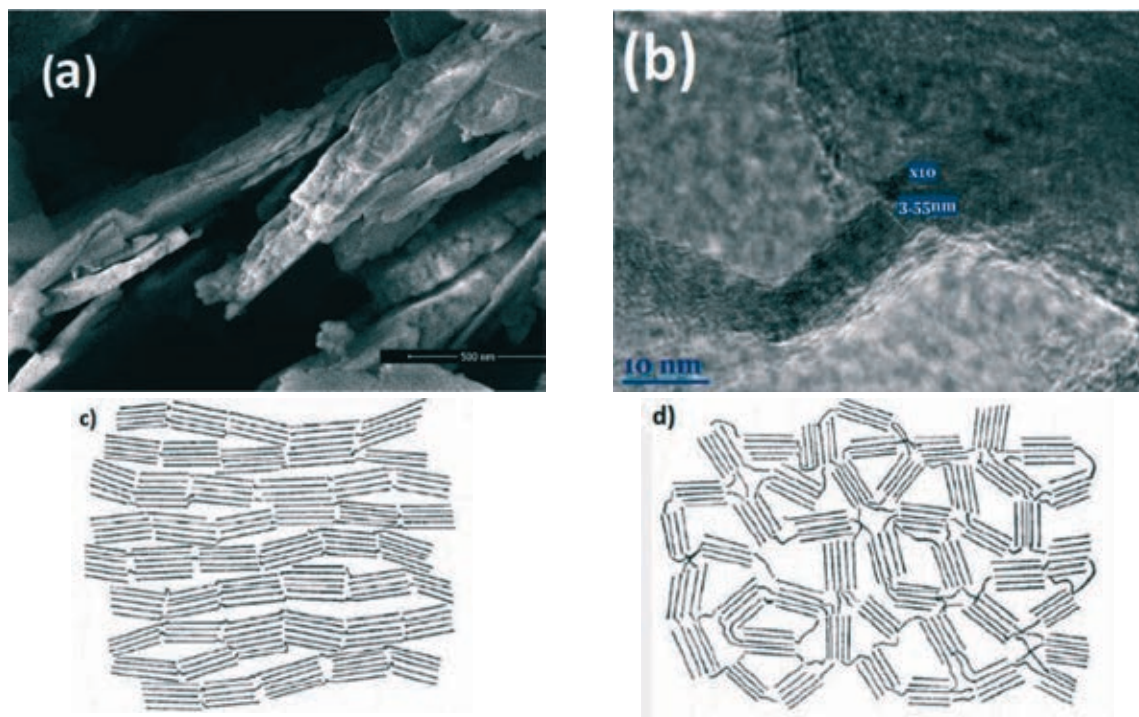
Atkārtotas termiskās apstrādes laikā $AWC-700_{DCDA}-800$ katalizatora struktūra mainās, jo īpatnējais virsmas laukums nedaudz samazinās (BET pirms apstrādes- 2435 m²/g; pēc termiskās apstrādes- 2245 m²/g), tāpēc, ka poru sienām salūstot veidojas lielākas poras (L pirms- 1,36 nm; pēc termiskās apstrādes- 1,63 nm) un palielinās kopējais poru tilpums (V_k pirms apstrādes- 1,27 cm³/g pēc termiskās apstrādes- 1,34 cm³/g) (3.16. tab.). Atkārtota sildīšana samazina slāpekļa saturu AWC_{DCDA} no 5,55 % līdz 2,75 %, kā rezultātā piridīna-N forma pieauga no 39 % ($AWC-700_{DCDA}$) līdz 59 % ($AWC-700_{DCDA}-800$). Gan teorētiskie aprēķini [175], gan eksperimenti ar katalizatoriem, kas satur gandrīz tikai piridīnisko slāpekli [176], ir pierādījuši, ka piridīna-N ir visaktīvākā slāpekļa daļa. Tā kā gandrīz puse slāpekļa $AWC-700_{DCDA}-800$ bija piridīna formā, efekts ir ievērojams, kaut arī kopējais slāpekļa saturs ir būtiski pazeminājies.

3.16. tabula

$AWC-700_{DCDA}$ paraugu porainās struktūras salīdzinājums pirms un pēc atkārtotas termiskās apstrādes

Parauga nosaukums	Īpatnējā virsma (BET), m ² /g	Kopējais poru tilpums, mm ³ /g	Mikroporu tilpums (DR), mm ³ /g	Mezoporu tilpums mm ³ /g	Vidējais poru platums, nm	N, %	Pirid. N, %
$AWC-700_{DCDA}$	2435	1,27	0,86	0,41	1,36	5,55	39
$AWC-700_{DCDA}-800$	2245	1,34	0,82	0,52	1,63	2,75	59

Kā var redzēt SEM mikrofotogrāfijās (3.27. a att.), temperatūras ietekmē AWC-700_{DCDA}-800 daļiņas ir sadalījušās plāksnēs ar biezumu 50-20 nm un TEM mikrofotogrāfijās (3.27. b att.) parāda, ka materiāls sastāv no grafēna režģa plāksņu aglomerātiem un amorfā oglekļa zonām, kurām ir poraina struktūra. Dažu slāņveida katalizatora daļiņas biezums ir 3,55 nm, un starpslāņu atstatums starp diviem slāņiem ir ~ 0,35 nm, kas liecina, ka dažām katalizatora daļiņām piemīt grafēnam līdzīga struktūra [177], [178].



3.27. att. AWC700_{DCDA}-800 mikrofotogrāfijas: a) SEM; b) TEM. Attēli pārpublicēti ar *American Chemical Society* izdevniecības atļauju [126]. Franklina piedāvātais c) grafitizējošo d) negrafitizējošo oglekļa materiāla struktūra. Attēls pārpublicēts ar *Elsevier* izdevniecības atļauju [122].

ORR katalizatoru aktivitātes salīdzinājums

Katalizatoru skābekļa reducēšanās reakcijas aktivitāte saskaņā ar eksperimentu rezultātiem samazinās šādā secībā: ar DCDA dopētas AO uz kokogles bāzes (AWC700_{DCDA}-800), ar DCDA dopētas AO uz kokogles bāzes (AWC800_{DCDA}), ar DCDA dopētas AO uz melnā atsārma bāzes (AMA_{DCDA}), ar DCDA dopētas AO pēc HTK (AHTK_{DCDA}), ar DCDA dopētas AO uz kokogles bāzes (AWC750_{DCDA}), ar MEL dopētas AO pēc HTK AHTK_{MEL}-950, ar DCDA dopētas AO uz kokogles bāzes (AWC700_{DCDA}), ar DCDA dopētas AO uz bioeļļas bāzes ABL_{DCDA}, ar DCDA dopētas AO uz celulozes rūpnīcas notekūdeņu bāzes ASD_{DCDA}, ar DCDA dopētas AO uz celulozes bāzes AC_{DCDA}, ar DCDA dopētas kokogles (WC_{DCDA}), ar MEL dopētas AO uz kokogles bāzes (AWC_{MEL}-950).

No iegūtajiem AO_{DCDA} katalizatoriem četriem- AHTK_{DCDA}, AMA_{DCDA}, AWC800_{DCDA} un AWC700_{DCDA}-800 ORR līknes praktiski sakrīt ar salīdzināšanai izvēlēto, komerciālo 20% Pt/C katalizatoru. 3.17. tabulā ir parādīti ORR elektroķīmiskie raksturlielumi, porainā struktūra, slāpekļa saturs un tā forma, kā arī iznākums no absolūti sausas koksnes masas. AHTK_{DCDA},

AMA_{DCDA}, AWC800_{DCDA} paraugiem, kuriem nav veikta atkārtota termiskā apstrāde, palielinoties mezo- un mikroporu attiecībai, palielinās arī pārnesto elektronu skaits, kas vislielāko 4,05 elektronu maksimumu sasniedz AWC800_{DCDA} gadījumā. Iegūtie rezultāti parāda, ka visefektīvākā elektronu pārnese notiek paraugos, kuros materiāla mezoporu tilpums ir lielāks nekā mikroporu tilpums, saglabājot nemainīgu kopējo poru tilpumu.

Jāatzīmē, ka AWC-700_{DCDA}-800 gadījumā, poru sadalījums nav galvenais faktors, kas uzlabo elektroķīmiskās īpašības. Atkārtota termiskā apstrāde 800 °C AWC-700_{DCDA} paraugu “trenēšanai” ievērojami uzlabo katalizatora aktivitāti un pārnesto elektronu skaits uz vienu skābekļa molekulu ir vislielākais- 4,6. Atkārtotā termiskā apstrāde samazina kopējo slāpekļa saturu, bet palielina piridīna-N formas saturu līdz 59 %, kas apstiprina, ka piridīna-N forma ir aktīvākā slāpekļa daļa katalītiskajā skābekļa reducēšanas reakcijā.

Lai gan AMA_{DCDA}, AWC800_{DCDA} paraugu elektroķīmiskā aktivitāte ir augsta, to iznākumi no absolūti sausas koksnes masas ir salīdzinoši zemi- 5,9 un 6,1 %, bet vislielākais iznākums ir AHTK_{DCDA}- 9,2 %.

3.17. tabula

ORR elektrokatalizatoru slāpekļa satura un formas, porainā struktūras īpašības un elektroķīmiskie raksturlielumi.

Katalizators	N, %	Piridīna-N forma, %	Kopējais poru tilpums, mm ³ /g	V _{mezo} /V _{mic}	Pārnesto e ⁻ skaits (n)	J, mA/cm ²	Iznākums no a.s. koksnes masas, %
AHTK _{DCDA}	5,31	53,0	2,01	1,16	3,60	-6,22	9,2
AMA _{DCDA}	6,51	50,5	1,65	1,58	3,87	-5,35	5,9
AWC800 _{DCDA}	3,66	48,0	1,75	1,87	4,05	-5,50	6,1
AWC700 _{DCDA} 800	2,75	59,0	1,34	0,63	4,60	-6,24	7,9

Nodaļas kopsavilkums:

1. Palielinoties aktivācijas temperatūrai no 600 °C līdz 800 °C (pie nemainīga aktivatora daudzuma K=3) sākuma potenciāls un pusvīļņu potenciāls kļūst nedaudz pozitīvāks, bet tajā pašā laikā ar difūziju ierobežotais strāvas blīvums sasniedz nedaudz zemākas vērtības (- 1,4 mA/cm²-600°C; -2,3 mA/cm²- 700 °C; -3,1 mA/cm² -750 °C; -5,5 mA/cm² - 800 °C). Pie aktivācijas temperatūras 800 °C līknes gandrīz pārklājas ar salīdzināšanai izvēlēto, komerciālo 20% Pt/C katalizatoru.

2. Palielinoties aktivācijas temperatūrai, lineāri palielinās kopējais poru un mezoporu tilpums, kā arī pārnesto elektronu skaits, savukārt mikroporu tilpums samazinās. Pēc tā var secināt, ka, lai notiktu efektīva elektronu pārnese, ir nepieciešamas mezoporās.

3. Iegūto katalizatoru skābekļa reducēšanās reakcijas aktivitāte samazinās šādā secībā : AWC700_{DCDA}-800, AWC800_{DCDA}, AMA_{DCDA}, AHTK_{DCDA}, AWC750_{DCDA}, AHTK_{MEL}-950, AWC700_{DCDA}, ABL_{DCDA}, ASD_{DCDA}, AC_{DCDA}, WC_{DCDA}, AWC_{MEL}-950. Iegūto mikroporaino katalizatoru elektroķīmiskā aktivitāte ir ievērojami zemāka nekā materiāliem ar mikro- un mezoporainu struktūru.

4. Salīdzinājuma ar MEL, paraugi, kuros kā dopēšanas aģents izmantots DCDA, uzrāda daudz augstāku aktivitāti skābekļa reducēšanas reakcijā.

5. AWC-700-DCDA-800 gadījumā, atkārtota termiskā apstrāde 800 °C ievērojami paaugstina katalizatora aktivitāti.

4. AR SLĀPEKLI DOPĒTAS AKTIVĒTĀS OGLES IZGATAVOŠANAS TEHNOLOĢIJA

Pamatojoties uz promocijas darbā veiktajiem eksperimentiem un iegūtajiem rezultātiem, tika izstrādāta ar slāpekli dopētas aktivētās ogles (AO_{DCDA}) izgatavošanas principiālā tehnoloģiskā līnija, kā arī sastādīta procesa materiālā un siltuma bilance.

Degvielas šūnu materiāli ir dārgi, piemēram, lētāko oglekļa nanocaurulišu cena ir 100 – 200 \$/kg [180] un tās vēl nepieciešams dopēt. Savukārt platīna cena ir virs 33 000 EUR/kg [181] un, ja tā saturs oglekļa materiālā ir 20 %, tad tikai tā cena vien 1 kg katalizatora sastāda 6600 EUR. Līdz ar to pašlaik šādu materiālu pieprasījums ir ierobežots un mūsu paredzētais eksperimentālās līnijas ražošanas apjoms ir neliels – 1 t/gadā jeb 3,86 kg dienā. Tai pašā laikā, ņemot vērā, ka, piemēram, vienam Toyota Mira auto modelim ar jaudu 113 kW nepieciešami 1,9 kg dopēto aktivēto ogļu, nākotnē paredzams pieaugums pēc šādiem produktiem.

Kā izejvielu AO_{DCDA} ražošanai paredzēts izmantot aktīvās ogles, kuras iegūst no parastajām kokoglēm, ko ražo Latvijā, un to ieguves tehnoloģijas apraksts dots A. Voļperta promocijas darbā [117], tādēļ tiek pieņemts, ka šīs ogles tiks ražotas atsevišķā ražotnē. Šādu aktīvo ogļu pašizmaksa ir relatīvi zema un pēc mūsu aprēķiniem tā ir 16 EUR/kg, kas ir ievērojami zemāka par augstāk minētajām izejvielām.

AO_{DCDA} ieguves procesam ir šādas stadijas:

- 1) aktīvo ogļu impregnācijas ar DCDA šķīdumu DMF;
- 2) DMF atdestilācijas;
- 3) aktīvo ogļu dopēšanas pie 800 °C temperatūrā.

AO_{DCDA} ieguves tehnoloģijas detalizētāks apraksts sniegts nākamajā nodaļā.

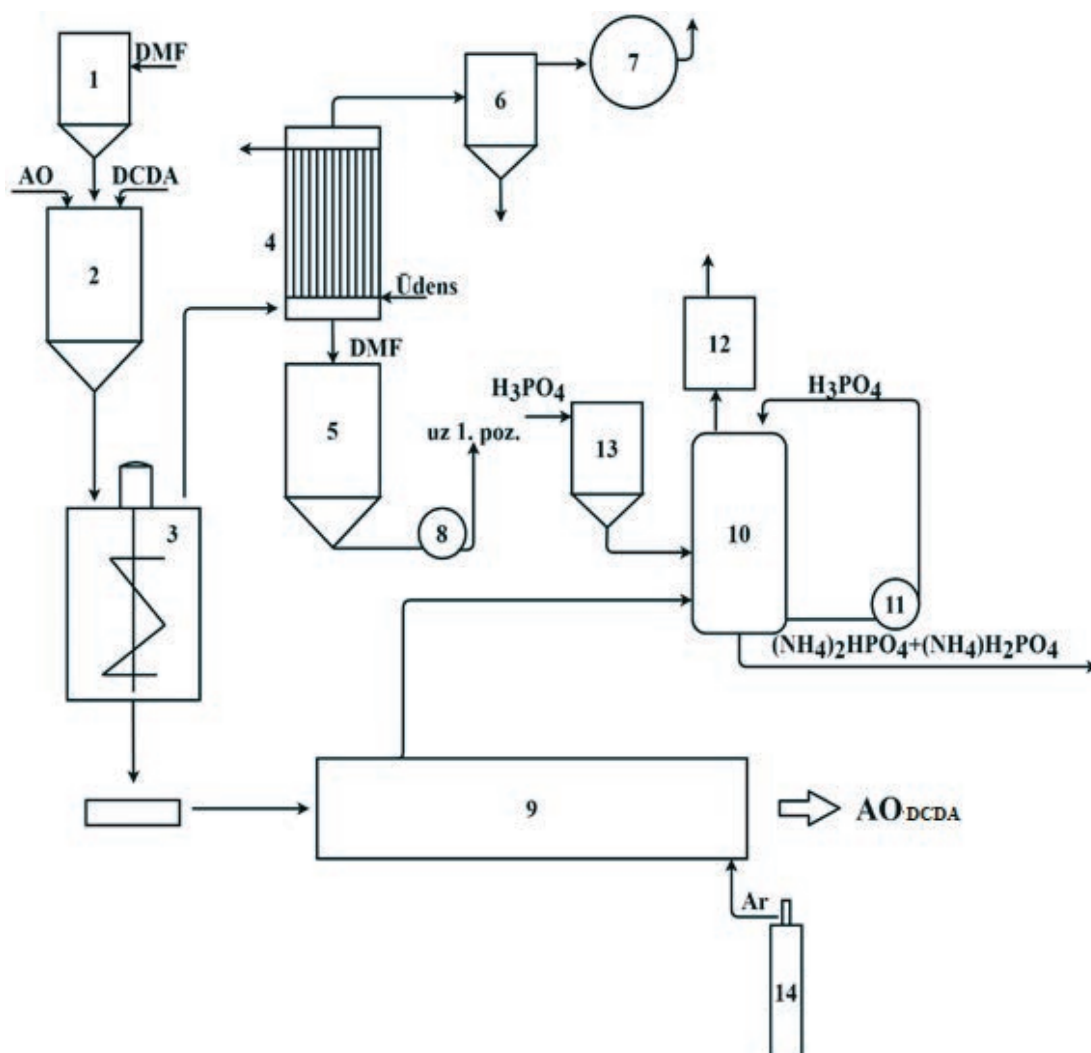
4.1. Ar slāpekli dopētas aktivētās ogles ieguves tehnoloģiskā procesa apraksts

Impregnācijas tvertnē ar maisītāju (4.1. att., 2. poz.), no mērtvertnes (4.1. att., 1. poz.) iekrauj 484 litrus DMF un maisot caur iekraušanas lūku pieber 78,7 kg DCDA un maisīšanu turpina vēl 15 minūtes. Aktivētās ogles (AO) no noliktavas piegādā polietilēna maisos, nosver 4,1 kg, iekrauj impregnācijas tvertnē un maisīšanu turpina vēl 30 minūtes. Pēc tam suspensiju pašteces ceļā padod uz vakuumžāvētāju ar mehānisko maisītāju un elektroapsildi (4.1. att., 3. poz.), kur tiek atdestilēts DMF. DMF tiek kondensēts dzesētājā (4.1. att., 4. poz.) un savākts tvertnē (4.1. att., 5. poz.). no kurienes to atgriež impregnācijas procesā mērtvertnē (4.1. att., 1. poz.) izmantojot sūkni (4.1. att., 8. poz.). Vakuums sistēmā tiek nodrošināts caur starptvertni (4.1. att., 6. poz.) ar bezeļlas vakuumsūkni (4.1. att., 7. poz.).

Sausais impregnētais produkts (~83 kg) tiek mehāniski caur izkraušanas lūku vakumžāvētāja apakšā izkrauts pa ~ 8 kg porcijām metāliskos konteineros ar izmēriem 700 mm × 500 mm × 150 mm un transportēts tālāk uz nepārtrauktas darbības tuneļkrāsni (4.1. att., 9. poz.) dopēšanai. Konteinerus ievada nepārtrauktas darbības tuneļkrāsni, kas ir nerūsošā tērauda tunelis caur kuru uz veltnīšiem pārvietojas konteineri ar dopēšanas maisījumu.

Apsilde tiek realizēta ar elektrisko sildelementu palīdzību. Krāsns ir sadalīta uzsildīšanas, dopēšanas un dzesēšanas sekcijās, kuras ir norobežotas ar slūžām, caur kurām periodiski tiek ievadīti un izvadīti konteineri. Konteinerus caur krāsni virza ar aprēķinu, lai tie atrastos dopēšanas zonā 120 minūtes pie 800 °C temperatūras. Tunelkrāsnī nodrošina argona plūsmas virspiedienu no tvertnes (4.1. att., 14. poz.), lai nenotiktu atmosfēras gaisa iekļūšana aktivācijas krāsnī, iekraujot un izkraujot konteinerus.

Dopēšanas procesā notiek DCDA sadalīšanās, veidojot galvenokārt amonjaku, slāpekļa oksīdus, ogļskābo gāzi un nelielu daudzumu cianīdus, savukārt neliels daudzums oglekļa monoksīda un dioksīda rodas no aktivēto ogļu skābekli saturošajām grupām. Tādēļ procesā izdalījušos gāzu un tvaiku plūsmu ievada skruberī (4.1.att., 10. poz.), kur amonjaku neitralizē ar fosforskābi, kuras cirkulāciju nodrošina ar sūkni (4.1.att., 11. poz.) un papildina no tvertnes (4.1. att., 13. poz.). Attīrīto gāzu plūsmu pēc tam caur adsorbcijas kolonnu, kas satur aktīvo ogli (4.1. att., 12. poz.), izlaiž atmosfērā. Gatavo AO_{DCDA} produktu fasē pa 10 kg un nosūta uz noliktavu.



4.1. att. AO_{DCDA} ieguves tehnoloģiskā shēma.

AO_{DCDA} ieguves procesa materiālā bilance, rēķinot uz 1 t AO_{DCDA} sniegta 4.1. tabulā.

AO_{DCDA} ieguves procesa materiālā bilance uz 1 t a.s. AO_{DCDA}

Impregnēšana					
Ienāk			Iziet		
Izejviela	Mērvienība	Daudzums	Produkts	Mērvienība	Daudzums
AO	kg	1060	Impregnētas		
t.sk. ūdens	kg	42	AO	kg	21528
DCDA	kg	20 400	t.sk.		
DMF	kg	118 240	AO		1018
			DCDA		20 400
			DMF		110
			DMF	kg	118 172
			t.sk. ūdens	kg	42
Kopā:	kg	139 700	Kopā:	kg	139 700
Dopēšana					
Ienāk			Iziet		
Izejviela	Mērvienība	Daudzums	Produkts	Mērvienība	Daudzums
Impregnētas			AO _{DCDA}	kg	1000
AO	kg	21 527	Zudumi ar		
t.sk.			gāzēm un		
AO	kg	1020	tvaikiem		
DCDA	kg	20 400		kg	20 527
DMF	kg	107			
Kopā:	kg	21 527	Kopā:	kg	21 527

- 1) AO mitruma saturs- 4 %
- 2) DMF atlikums impregnētajās aktīvajās ogles pēc atdestilācijas- 0,5 %
- 3) AO masas zudumi dopējot- 0,02 %

Nepieciešamais siltumenerģijas patēriņš, rēķinot uz 1 t AO_{DCDA} sniegts 4.2. tabulā.

4.2. tabula

Siltumenerģijas patēriņš uz 1 t a.s. AO_{DCDA}

	Process	Patēriņš, kJ
Impregnēšana		
1.	Aktīvo ogļu uzsildīšana	63 555
2.	Ūdens uzsildīšana un iztvaicēšana	296 484
3.	DCDA uzsildīšana	133 650
4.	DMF uzsildīšana un iztvaicēšana	89 048 988
	Kopā impregnēšanai:	89 542 678
Dopēšana		
5.	Aktīvo ogļu uzsildīšana	991 455
6.	DCDA uzsildīšana	507 756
7.	DCDA izkausēšana	5 569 200
8.	Argona uzsildīšana	243 126
9.	Metāla konteineru uzsildīšana	5 350 800
	Kopā dopēšanai:	12 662 337
	Kopā:	102 205 015
	Siltuma zudumi (20 %):	20 441 003
	Kopējais siltuma patēriņš ražošanā:	122 646 018

Kopējā izejvielu un enerģētisko resursu bilance, rēķinot uz 1 t AO_{DCDA} sniegta 4.3. tabulā.

4.3. tabula

Kopējā izejvielu un enerģētisko resursu bilance, rēķinot uz 1 t AO_{DCDA}

Nr.	Rādītāja nosaukums	Mērvienība	Īpatnējais patēriņš uz 1 t AO_{DCDA} (a.s.)
1.	Aktivētās ogles	kg	1060
2.	DCDA	kg	20 400
3.	DMF	kg	110
4.	Argons 4.0	m ³	560
5.	Elektroenerģija	kWh	32 428

1 kg AO_{DCDA} pašizmaksas aprēķins, ražotnei ar ražību 1 t AO_{DCDA} sniegts 4.4. tabulā.

1 kg AO_{DCDA} pašizmaksas aprēķins

Nr.	Rādītāju nosaukums	Mērvienība	Īpatnējais patēriņš uz 1 kg AO _{DCDA} (a.s.)	Cena par vienību EUR	Izmaksas uz 1 kg; EUR
1.	AC	kg	1,02	16,00	16,32
2.	DCDA	kg	20,40	2,08	42,43
3.	DMF	kg	0,11	1,25	0,14
4.	Elektroenerģija	kWh	34,1	0,14	4,75
5.	Argons , tehniskais	m ³	0,560	7,10	3,98
6.	Ūdens un kanalizācija	m ³	0,525	1,79	0,94
7.	Atalgojums	EUR			71,19
8.	Iekārtu amortizācija	EUR			12,41
9.	Ēku un būvju amortizācija	EUR			0,70
Kopā:					152,86

Pašizmaksas aprēķinā pieņemts, ka atalgojums veidosies no 4 darbinieku algas (4 x 1200.- EUR/mēnesī) un sociālā nodokļa (4 x 283,08 EUR/mēnesī). Ūdens apgādes un kanalizācijas izmaksas pieņemtas atbilstoši Rīgas pilsētai – 1,79 EUR/m³ [182].

Argona cena – 7.1- EUR/m³ (balonu saišķī) pieņemta saskaņā ar cenrādi [183].

Pašizmaksas aprēķinā nav ietverta fosforskābes un aktīvās ogles adsorbenta cena un ieņēmumi no minerālmēslu- amonija fosfāta sāļu pārdošanas, jo pieņemts, ka izdevumi un ieņēmumi būs līdzīgi.

SECINĀJUMI

1. Izpētīta principiāla iespēja un izstrādāti tehnoloģijas pamati dopētu mikro- un mezoporainu oglekļa materiālu iegūšanai, izmantojot dažādus karbonizācijas veidus un sekojošu ķīmisko aktivāciju ar NaOH no koksnes, tās pārstrādes atlikumiem un kokoglēm.

2. Novērtēti karbonizācijas, aktivācijas un dopēšanas režīmu un reaģentu ietekme uz materiāla poraino struktūru, iegūto oglekļa materiālu īpašībām un iespējamā izmantošana degvielas šūnās kā katalizatoru skābekļa reducēšanai.

3. Pierādīts, ka nemainīgos aktivācijas apstākļos poru sadalījums mainās atkarībā no izejvielas, karbonizācijas vides un procesa parametriem (temperatūra, laiks). Koksnes hidrotermiskās karbonizācijas rezultātā, salīdzinot ar termisko karbonizāciju inertas gāzes vidē, materiālam ir mazāk blīva morfoloģija un septiņas reizes lielāks vidējais poru platums nekā pirolīzes karbonizātam.

4. Noteikts, ka slāpekli var vairāk ievadīt nesakārtotās oglekļa materiāla struktūrās, kas satur lielāku skābekļa daudzumu. Pierādīts, ka, dopējot ar melamīnu, tas saistās pie aktivētās ogles poru ārējās sienas un reaģenta polimerizācijas rezultātā nosprosto daļu no porām, savukārt dociāndiamīds saistās pie poru sienīņu virsmām, praktiski nemainot poru tilpumu.

5. Novērtēts, ka dažādu izejvielu aktivēto ogļu ($T_{akt} = 700$, $K = 3$) pēc dopēšanas slāpekļa saturs ir aptuveni 5 %. No tiem aktīvākā piridīna-N formā katalizatoriem uz kokogles bāzes – aptuveni 39 %, pārējiem – 50 % neatkarīgi no dopēšanas reaģenta. Dopētas aktivētās ogles uz kokogles bāzes atkārtota termiskā apstrāde 800 °C temperatūrā samazina slāpekļa saturu, savukārt palielina piridīna-N formas saturu līdz 59 %, tādējādi paaugstinot katalizatora aktivitāti un palielinot pārnesto elektronu skaitu degvielas šūnās.

6. Pierādīts, ka, izmantojot iegūto oglekļa materiālu (kam nav veikta atkārtota termiskā apstrāde) degvielas šūnās, palielinoties mezo- un mikro poru attiecībai, palielinās pārnesto elektronu skaits. Visefektīvākā elektronu pārnese notiek tad, kad materiāla mezoporu tilpums ir lielāks nekā mikroporu tilpums pie nemainīga kopējā poru tilpuma.

7. Noteikts, ka ar trīs stadiju termoķīmisko procesu (karbonizācija, aktivācija, dopēšana ar dociāndiamīdu) iespējams iegūt skābekļa reducēšanās reakcijas aktivētās ogles katalizatorus uz hidrotermiski karbonizētas koksnes karbonizāta, melnā atsārma un kokogles (ar un bez papildu apstrādes) bāzes, kuru īpašības ir konkurētspējīgas ar komerciālo 20 % Pt/C katalizatoru.

8. Pamatojoties uz darbā iegūtajiem eksperimentālajiem rezultātiem, izstrādāta tehnoloģiskā shēma nanoporainu ar slāpekli dopētu aktivēto ogļu iegūšanai no aktivētās ogles, ko iegūst no parastajām kokoglēm. Aprēķināts kopējais un galveno ar slāpekli dopētas aktivētās ogles iegūšanas stadiju materiālu un enerģijas patēriņš 1 t ar slāpekli dopētas aktivētās ogles iegūšanai.

IZMANTOTĀ LITERATŪRA

- [1] “Priorities for critical materials for a circular economy,” EASAC policy report 29, 2016.
- [2] K. Kinoshita, *Carbon: Electrochemical and Physicochemical Properties*. New York: John Wiley & Sons, 1988.
- [3] M. Endo, C. Kim, K. Nishimura, T. Fujino, and K. Miyashita, “Recent development of carbon materials for Li ion batteries,” *Carbon N. Y.*, vol. 38, no. 2, pp. 183–197, 2000.
- [4] C. Liu, F. Li, L. Ma, and H. Cheng, “Advanced Materials for Energy Storage,” *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 8, pp. E28–E62, Feb. 2010.
- [5] E. Frackowiak and F. Béguin, “Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors,” *Carbon N. Y.*, vol. 39, no. 6, pp. 937–950, May 2001.
- [6] A. G. Pandolfo and A. F. Hollenkamp, “Carbon properties and their role in supercapacitors,” *J. Power Sources*, vol. 157, no. 1, pp. 11–27, Jun. 2006.
- [7] A. L. Dicks, “The role of carbon in fuel cells,” *J. Power Sources*, vol. 156, no. 2, pp. 128–141, Jun. 2006.
- [8] D. S. Su and R. Schlögl, “Nanostructured Carbon and Carbon Nanocomposites for Electrochemical Energy Storage Applications,” *ChemSusChem*, vol. 3, no. 2, pp. 136–168, Feb. 2010.
- [9] A. Peigney, C. Laurent, E. Flahaut, R. R. Bacsa, and A. Rousset, “Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes,” *Carbon N. Y.*, vol. 39, no. 4, pp. 507–514, Apr. 2001.
- [10] X. Lu *et al.*, “Enhanced antibacterial activity through the controlled alignment of graphene oxide nanosheets,” *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 114, no. 46, pp. E9793–E9801, Nov. 2017.
- [11] A. K. Geim, “Graphene: Status and Prospects,” *Science (80-.)*, vol. 324, no. 5934, pp. 1530–1534, Jun. 2009.
- [12] T. Khadiran, M. Z. Hussein, Z. Zainal, and R. Rusli, “Activated carbon derived from peat soil as a framework for the preparation of shape-stabilized phase change material,” *Energy*, vol. 82, pp. 468–478, Mar. 2015.
- [13] B. Zdravkov, J. Čermák, M. Šefara, and J. Janků, “Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective,” *Open Chem.*, vol. 5, no. 2, pp. 385–395, Jun. 2007.
- [14] F. Rodríguez-reinoso, “The role of carbon materials in heterogeneous catalysis,” *Carbon N. Y.*, vol. 36, no. 3, pp. 159–175, Jan. 1998.
- [15] Y. Ji, T. Li, L. Zhu, X. Wang, and Q. Lin, “Preparation of activated carbons by microwave heating KOH activation,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 254, no. 2, pp. 506–512, Nov. 2007.
- [16] R. C. Bansal and M. Goyal, *Activated Carbon Adsorption*, 1st Editio. CRC Press, 2005.
- [17] M. Kubota, A. Hata, and H. Matsuda, “Preparation of activated carbon from phenolic resin by KOH chemical activation under microwave heating,” *Carbon N. Y.*, 2009.
- [18] R. C. Bansal and M. Goyal, *Activated carbon adsorption*. Taylor & Francis, 2005.
- [19] Y. Chen *et al.*, “Application studies of activated carbon derived from rice husks produced by chemical-thermal process—A review,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 163, no. 1, pp. 39–52, Mar. 2011.
- [20] Y. Shao, J. Sui, G. Yin, and Y. Gao, “Nitrogen-doped carbon nanostructures and their composites as catalytic materials for proton exchange membrane fuel cell,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 79, no. 1, pp. 89–99, Feb. 2008.
- [21] F. Karacan, U. Ozden, and S. Karacan, “Optimization of manufacturing conditions for activated carbon from Turkish lignite by chemical activation using response surface methodology,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 27, no. 7, pp. 1212–1218, May 2007.

- [22] A. Barroso Bogeat, "Understanding and Tuning the Electrical Conductivity of Activated Carbon: A State-of-the-Art Review," *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, vol. 46, no. 1, pp. 1–37, Jan. 2021.
- [23] F. Gao, G.-L. Zhao, and S. Yang, "Catalytic Reactions on the Open-Edge Sites of Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes as Cathode Catalyst for Hydrogen Fuel Cells," *ACS Catal.*, vol. 4, no. 5, pp. 1267–1273, May 2014.
- [24] L. Meng, S. Kang, X. Zhang, Y. Wu, and R. Sun, "Comparative Characterization of Lignins Extracted from Cotton Stalk Based on Complete Dissolution in Different Systems," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, no. 29, pp. 9858–9866, Jul. 2012.
- [25] T. Van Tam, S. G. Kang, K. F. Babu, E. S. Oh, S. G. Lee, and W. M. Choi, "Synthesis of B-doped graphene quantum dots as a metal-free electrocatalyst for the oxygen reduction reaction," *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 21, pp. 10537–10543, 2017.
- [26] T. J. Bandoz and T.-Z. Ren, "Porous carbon modified with sulfur in energy related applications," *Carbon N. Y.*, vol. 118, pp. 561–577, Jul. 2017.
- [27] Y.-P. Zhu, Y. Liu, Y.-P. Liu, T.-Z. Ren, T. Chen, and Z.-Y. Yuan, "Direct Synthesis of Phosphorus-Doped Mesoporous Carbon Materials for Efficient Electrocatalytic Oxygen Reduction," *ChemCatChem*, vol. 7, no. 18, pp. 2903–2909, Sep. 2015.
- [28] С. В.В., *Селективная сорбция и катализ на активных углях и неорганических ионитах*. Киев: Наукова думка, 2008.
- [29] Y. A. Tarasenko, A. A. Bagreev, G. V. Reznik, and V. V. Strelko, "Reductive sorption methods for extraction of noble metals from solution," in *Hydrometallurgy '94*, Dordrecht: Springer Netherlands, 1994, pp. 517–526.
- [30] A. Bagreev, J. Angel Menendez, I. Dukhno, Y. Tarasenko, and T. J. Bandoz, "Bituminous coal-based activated carbons modified with nitrogen as adsorbents of hydrogen sulfide," *Carbon N. Y.*, vol. 42, no. 3, pp. 469–476, Jan. 2004.
- [31] O. Neilands, *Organiskā ķīmija*. Rīga: Zvaigzne, 1977.
- [32] Z. Sheng, L. Shao, J. Chen, W. Bao, F. Wang, and X. Xia, "Catalyst-Free Synthesis of Nitrogen-Doped Graphene via Thermal Annealing Graphite Oxide with Melamine and Its Excellent Electrocatalysis," *ACS Nano*, vol. 5, no. 6, pp. 4350–4358, Jun. 2011.
- [33] D. Long, W. Li, L. Ling, J. Miyawaki, I. Mochida, and S.-H. Yoon, "Preparation of Nitrogen-Doped Graphene Sheets by a Combined Chemical and Hydrothermal Reduction of Graphene Oxide," *Langmuir*, vol. 26, no. 20, pp. 16096–16102, Oct. 2010.
- [34] Q. Lv *et al.*, "Selectively nitrogen-doped carbon materials as superior metal-free catalysts for oxygen reduction," *Nat. Commun.*, vol. 9, no. 1, p. 3376, Dec. 2018.
- [35] T. Granzier-Nakajima, K. Fujisawa, V. Anil, M. Terrones, and Y.-T. Yeh, "Controlling Nitrogen Doping in Graphene with Atomic Precision: Synthesis and Characterization," *Nanomaterials*, vol. 9, no. 3, p. 425, Mar. 2019.
- [36] Y. Shao *et al.*, "The corrosion of PEM fuel cell catalyst supports and its implications for developing durable catalysts," *Electrochim. Acta*, vol. 54, no. 11, pp. 3109–3114, Apr. 2009.
- [37] A. B. Fuertes and T. A. Centeno, "Mesoporous carbons with graphitic structures fabricated by using porous silica materials as templates and iron-impregnated polypyrrole as precursor," *J. Mater. Chem.*, vol. 15, no. 10, p. 1079, Mar. 2005.
- [38] T. Holme, Y. Zhou, R. Pasquarelli, and R. O'Hayre, "First principles study of doped carbon supports for enhanced platinum catalysts," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 12, no. 32, p. 9461, Aug. 2010.
- [39] Y. Zhou, T. Holme, J. Berry, T. R. Ohno, D. Ginley, and R. O'Hayre, "Dopant-Induced Electronic Structure Modification of HOPG Surfaces: Implications for High Activity Fuel Cell Catalysts," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 1, pp. 506–515, Jan. 2010.
- [40] K. Gong, F. Du, Z. Xia, M. Durstock, and L. Dai, "Nitrogen-Doped Carbon Nanotube

- Arrays with High Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction,” *Science* (80-.), vol. 323, no. 5915, pp. 760–764, Feb. 2009.
- [41] C. P. Ewels *et al.*, “Nitrogen segregation in nanocarbons,” *Faraday Discuss.*, vol. 173, pp. 215–232, 2014.
- [42] P. Kaur, G. Verma, and S. S. Sekhon, “Biomass derived hierarchical porous carbon materials as oxygen reduction reaction electrocatalysts in fuel cells,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 102, pp. 1–71, May 2019.
- [43] Y. Zhou, R. Pasquarelli, T. Holme, J. Berry, D. Ginley, and R. O’Hayre, “Improving PEM fuel cell catalyst activity and durability using nitrogen-doped carbon supports: Observations from model Pt/HOPG systems,” *J. Mater. Chem.*, vol. 19, no. 42, pp. 7830–7838, 2009.
- [44] J. L. Faria and W. Wang, “Carbon materials in photocatalysis (Ch. 13), in *Carbon Materials for Catalysis*,” P. Serp and J. L. Figueiredo, Eds. Wiley & Sons, 2009, pp. 481–499.
- [45] S. Ni, Z. Li, and J. Yang, “Oxygen molecule dissociation on carbon nanostructures with different types of nitrogen doping,” *Nanoscale*, vol. 4, no. 4, pp. 1184–1189, Feb. 2012.
- [46] D.-W. Wang and D. Su, “Heterogeneous nanocarbon materials for oxygen reduction reaction,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 2, p. 576, 2014.
- [47] W. Y. Wong, W. R. W. Daud, A. B. Mohamad, A. A. H. Kadhum, K. S. Loh, and E. H. Majlan, “Recent progress in nitrogen-doped carbon and its composites as electrocatalysts for fuel cell applications,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 22, pp. 9370–9386, Jul. 2013.
- [48] T. M. Alslaibi, I. Abustan, M. A. Ahmad, and A. A. Foul, “A review: Production of activated carbon from agricultural byproducts via conventional and microwave heating,” *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 88, no. 7, pp. 1183–1190, Jul-2013.
- [49] V. L. Snoeyink and W. J. Weber, “The surface chemistry of active carbon; a discussion of structure and surface functional groups,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 1, no. 3, pp. 228–234, Mar. 1967.
- [50] P. Basu, *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction: Practical Design and Theory*, Edition 3. Academic Press, 2018.
- [51] M. J. Antal and M. Grønli, “The Art, Science, and Technology of Charcoal Production †,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 42, no. 8, pp. 1619–1640, Apr. 2003.
- [52] K. Yu, H. Zhu, H. Qi, and C. Liang, “High surface area carbon materials derived from corn stalk core as electrode for supercapacitor,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 88, no. March, pp. 18–22, Sep. 2018.
- [53] F. Ronsse, R. W. Nachenius, and W. Prins, “Carbonization of Biomass,” in *Recent Advances in Thermo-Chemical Conversion of Biomass*, Elsevier, 2015, pp. 293–324.
- [54] F. Ronsse, D. Dalluge, W. Prins, and R. C. Brown, “Optimization of platinum filament micropyrolyzer for studying primary decomposition in cellulose pyrolysis,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 95, pp. 247–256, 2012.
- [55] D. Mohan, C. U. Pittman, and P. H. Steele, “Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review,” *Energy & Fuels*, vol. 20, no. 3, pp. 848–889, May 2006.
- [56] M. Escala, T. Zumbühl, C. Koller, R. Junge, and R. Krebs, “Hydrothermal carbonization as an energy-efficient alternative to established drying technologies for sewage sludge: A feasibility study on a laboratory scale,” *Energy and Fuels*, vol. 27, no. 1, pp. 454–460, Jan. 2013.
- [57] Z. Liu, F.-S. Zhang, and J. Wu, “Characterization and application of chars produced from pinewood pyrolysis and hydrothermal treatment,” *Fuel*, vol. 89, no. 2, pp. 510–514, Feb. 2010.

- [58] R. Chetty *et al.*, “PtRu nanoparticles supported on nitrogen-doped multiwalled carbon nanotubes as catalyst for methanol electrooxidation,” *Electrochim. Acta*, vol. 54, no. 17, pp. 4208–4215, Jul. 2009.
- [59] M. Sevilla, A. B. Fuertes, and R. Mokaya, “High density hydrogen storage in superactivated carbons from hydrothermally carbonized renewable organic materials,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 4, pp. 1400–1410, Apr. 2011.
- [60] G. K. Parshetti, S. Kent Hoekman, and R. Balasubramanian, “Chemical, structural and combustion characteristics of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of palm empty fruit bunches,” *Bioresour. Technol.*, vol. 135, pp. 683–689, May 2013.
- [61] H. S. Kambo and A. Dutta, “A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 45, pp. 359–378, May 2015.
- [62] S. L. Candelaria *et al.*, “Nanostructured carbon for energy storage and conversion,” *Nano Energy*, vol. 1, pp. 195–220, 2012.
- [63] Y. V Tamarkina, T. G. Shendrik, V. A. Kucherenko, and T. V Khabarova, “Conversion of Alexandriya Brown Coal Into Microporous Carbons Under Alkali Activation,” *J. Sib. Fed. Univ. Chem.*, vol. 1, no. 5, 2012.
- [64] O. Ioannidou and A. Zabaniotou, “Agricultural residues as precursors for activated carbon production—A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 11, no. 9, pp. 1966–2005, Dec. 2007.
- [65] L. R. Radovic, *Chemistry and Physics of Carbon*, CRC Press. 2007.
- [66] J. M. Dias, M. C. M. Alvim-Ferraz, M. F. Almeida, J. Rivera-Utrilla, and M. Sánchez-Polo, “Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review,” *J. Environ. Manage.*, vol. 85, no. 4, pp. 833–846, Dec. 2007.
- [67] Q.-Y. Hu, M. Li, C. Wang, and M. Ji, “Influence of powdered activated carbon addition on water quality, sludge properties, and microbial characteristics in the biological treatment of commingled industrial wastewater,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 295, pp. 1–8, Sep. 2015.
- [68] G. Dobeles, D. Vervikishko, A. Volperts, N. Bogdanovich, and E. Shkolnikov, “Characterization of the pore structure of nanoporous activated carbons produced from wood waste,” *Holzforschung*, vol. 67, no. 5, pp. 587–594, Jan. 2013.
- [69] C. H. Choi, S. H. Park, M. W. Chung, and S. I. Woo, “Easy and controlled synthesis of nitrogen-doped carbon,” *Carbon N. Y.*, vol. 55, pp. 98–107, Apr. 2013.
- [70] F. Su *et al.*, “Pt Nanoparticles Supported on Nitrogen-Doped Porous Carbon Nanospheres as an Electrocatalyst for Fuel Cells †,” *Chem. Mater.*, vol. 22, no. 3, pp. 832–839, Feb. 2010.
- [71] K. Zhou *et al.*, “High-Performance Supercapacitors Based on Nitrogen-Doped Porous Carbon from Surplus Sludge,” *Sci. Adv. Mater.*, vol. 7, no. 3, pp. 571–578, Mar. 2015.
- [72] A. Marcilla, M. León, Á. N. García, E. Bañón, and P. Martínez, “Upgrading of tannery wastes under fast and slow pyrolysis conditions,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, no. 8, pp. 3246–3255, Feb. 2012.
- [73] J. Li, S. Wang, Y. Ren, Z. Ren, Y. Qiu, and J. Yu, “Nitrogen-doped activated carbon with micrometer-scale channels derived from luffa sponge fibers as electrocatalysts for oxygen reduction reaction with high stability in acidic media,” *Electrochim. Acta*, vol. 149, pp. 56–64, Dec. 2014.
- [74] Y. Ma *et al.*, “The production of carbon microtubes by the carbonization of catkins and their use in the oxygen reduction reaction,” *Carbon N. Y.*, vol. 49, no. 15, pp. 5292–5297, Dec. 2011.
- [75] X. Wang *et al.*, “Biomass derived N-doped biochar as efficient catalyst supports for CO₂

- methanation,” *J. CO₂ Util.*, vol. 34, pp. 733–741, Dec. 2019.
- [76] Y. Zhang *et al.*, “Glucose and melamine derived nitrogen-doped carbonaceous catalyst for nonradical peroxymonosulfate activation,” *Carbon N. Y.*, vol. 156, pp. 399–409, Jan. 2020.
- [77] C. Guo *et al.*, “A Highly Nanoporous Nitrogen-Doped Carbon Microfiber Derived from Bioresource as a New Kind of ORR Electrocatalyst,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 14, no. 1, p. 22, Dec. 2019.
- [78] C. Reimer *et al.*, “Synthesis and characterization of novel nitrogen doped biocarbons from distillers dried grains with solubles (DDGS) for supercapacitor applications,” *Bioresour. Technol. Reports*, vol. 9, p. 100375, Feb. 2020.
- [79] R. J. White, M. Antonietti, and M.-M. Titirici, “Naturally inspired nitrogen doped porous carbon,” *J. Mater. Chem.*, vol. 19, no. 45, p. 8645, 2009.
- [80] T. Iwazaki, H. Yang, R. Obinata, W. Sugimoto, and Y. Takasu, “Oxygen-reduction activity of silk-derived carbons,” *J. Power Sources*, vol. 195, no. 18, pp. 5840–5847, Sep. 2010.
- [81] K. N. Chaudhari, M. Y. Song, and J.-S. Yu, “Transforming Hair into Heteroatom-Doped Carbon with High Surface Area,” *Small*, vol. 10, no. 13, pp. 2625–2636, Jul. 2014.
- [82] B. Zhu, K. Qiu, C. Shang, and Z. Guo, “Naturally derived porous carbon with selective metal- and/or nitrogen-doping for efficient CO₂ capture and oxygen reduction,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 9, pp. 5212–5222, Mar. 2015.
- [83] S. Gadipelli and Z. X. Guo, “Graphene-based materials: Synthesis and gas sorption, storage and separation,” *Progress in Materials Science*, vol. 69. Elsevier Ltd, pp. 1–60, 01-Apr-2015.
- [84] X. Li, H. Wang, J. T. Robinson, H. Sanchez, G. Diankov, and H. Dai, “Simultaneous nitrogen doping and reduction of graphene oxide,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 43, pp. 15939–15944, Nov. 2009.
- [85] С. В. Ж. И. Н. Д. Н. Т. К. В. Д. Х. Ю. А. Тарасенко, “МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЛАМИНА С ПОВЕРХНОСТЬЮ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ,” pp. 129–138, 2010.
- [86] X. L. Yan *et al.*, “Melamine as a single source for fabrication of mesoscopic 3D composites of N-doped carbon nanotubes on graphene,” *RSC Adv.*, vol. 8, no. 22, pp. 12157–12164, Mar. 2018.
- [87] Z.-H. Sheng, L. Shao, J.-J. Chen, W.-J. Bao, F.-B. Wang, and X.-H. Xia, “Catalyst-Free Synthesis of Nitrogen-Doped Graphene via Thermal Annealing Graphite Oxide with Melamine and Its Excellent Electrocatalysis,” *ACS Nano*, vol. 5, no. 6, pp. 4350–4358, Jun. 2011.
- [88] G. Tao *et al.*, “N-doped hierarchically macro/mesoporous carbon with excellent electrocatalytic activity and durability for oxygen reduction reaction,” *Carbon N. Y.*, vol. 86, pp. 108–117, May 2015.
- [89] Y. Jiang *et al.*, “Nanostructured N-doped carbon materials derived from expandable biomass with superior electrocatalytic performance towards V²⁺/V³⁺ redox reaction for vanadium redox flow battery,” *J. Energy Chem.*, vol. 59, pp. 706–714, Aug. 2021.
- [90] Z. Lin, G. Waller, Y. Liu, M. Liu, and C.-P. Wong, “Facile Synthesis of Nitrogen-Doped Graphene via Pyrolysis of Graphene Oxide and Urea, and its Electrocatalytic Activity toward the Oxygen-Reduction Reaction,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 2, no. 7, pp. 884–888, Jul. 2012.
- [91] S. Hou *et al.*, “Nitrogen-doped graphene for dye-sensitized solar cells and the role of nitrogen states in triiodide reduction,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, no. 11, pp. 3356–3362, Nov. 2013.
- [92] S. Ratso *et al.*, “Highly active nitrogen-doped few-layer graphene/carbon nanotube

- composite electrocatalyst for oxygen reduction reaction in alkaline media,” *Carbon N. Y.*, vol. 73, pp. 361–370, Jul. 2014.
- [93] C. H. Choi, M. W. Chung, S. H. Park, and S. I. Woo, “Enhanced electrochemical oxygen reduction reaction by restacking of N-doped single graphene layers,” *RSC Adv.*, vol. 3, no. 13, pp. 4246–4253, Apr. 2013.
- [94] L. Lai *et al.*, “Exploration of the active center structure of nitrogen-doped graphene-based catalysts for oxygen reduction reaction,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 7, pp. 7936–7942, Jul. 2012.
- [95] L. Yan, J. Yu, J. Houston, N. Flores, and H. Luo, “Biomass derived porous nitrogen doped carbon for electrochemical devices,” *Green Energy and Environment*, vol. 2, no. 2. KeAi Publishing Communications Ltd., pp. 84–99, 01-Apr-2017.
- [96] S. Gao *et al.*, “Transforming organic-rich amaranthus waste into nitrogen-doped carbon with superior performance of the oxygen reduction reaction,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 1, pp. 221–229, Jan. 2015.
- [97] B. Wang, S. Li, X. Wu, J. Liu, and J. Chen, “Biomass chitin-derived honeycomb-like nitrogen-doped carbon/graphene nanosheet networks for applications in efficient oxygen reduction and robust lithium storage,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 30, pp. 11789–11799, 2016.
- [98] M. K. Mahapatra and P. Singh, “Fuel Cells: Energy Conversion Technology,” *Futur. Energy*, pp. 511–547, Jan. 2014.
- [99] K. Scott, E. H. Yu, M. M. Ghangrekar, B. Erable, and N. M. Duteanu, “Biological and Microbial Fuel Cells,” in *Comprehensive Renewable Energy*, vol. 4, Elsevier, 2012, pp. 277–300.
- [100] M. Seredych, D. Hulicova-Jurcakova, G. Q. Lu, and T. J. Bandosz, “Surface functional groups of carbons and the effects of their chemical character, density and accessibility to ions on electrochemical performance,” *Carbon N. Y.*, vol. 46, no. 11, pp. 1475–1488, Sep. 2008.
- [101] H. S. Wroblowa, Yen-Chi-Pan, and G. Razumney, “Electroreduction of oxygen. A new mechanistic criterion,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 69, no. 2, pp. 195–201, Apr. 1976.
- [102] M. Borghei, J. Lehtonen, L. Liu, and O. J. Rojas, “Advanced Biomass-Derived Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction,” *Advanced Materials*, vol. 30, no. 24. Wiley-VCH Verlag, 13-Jun-2018.
- [103] X. Z. Yuan and H. Wang, “PEM fuel cell fundamentals,” in *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications*, Springer London, 2008, pp. 1–87.
- [104] L. Khotseng, “Oxygen Reduction Reaction,” in *Electrocatalysts for Fuel Cells and Hydrogen Evolution - Theory to Design*, IntechOpen, 2018.
- [105] B. Lim *et al.*, “Fabrication and characterization of high-activity Pt/C electrocatalysts for oxygen reduction,” *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol. 31, no. 6, pp. 1577–1582, Jun. 2010.
- [106] E. H. Yu, U. Krewer, and K. Scott, “Principles and Materials Aspects of Direct Alkaline Alcohol Fuel Cells,” *Energies*, vol. 3, no. 8, pp. 1499–1528, Aug. 2010.
- [107] B. Wang, “Recent development of non-platinum catalysts for oxygen reduction reaction,” *Journal of Power Sources*, vol. 152, no. 1–2. Elsevier, pp. 1–15, 01-Dec-2005.
- [108] Z. Chen, D. Higgins, A. Yu, L. Zhang, and J. Zhang, “A review on non-precious metal electrocatalysts for PEM fuel cells,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 9, p. 3167, Aug. 2011.
- [109] M. Zhou, H. L. Wang, and S. Guo, “Towards high-efficiency nanoelectrocatalysts for oxygen reduction through engineering advanced carbon nanomaterials,” *Chemical Society Reviews*, vol. 45, no. 5. Royal Society of Chemistry, pp. 1273–1307, 07-Mar-2016.

- [110] W. Xia, R. Zou, L. An, D. Xia, and S. Guo, "A metal–organic framework route to in situ encapsulation of Co@Co₃O₄@C core@shell nanoparticles into a highly ordered porous carbon matrix for oxygen reduction," *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 2, pp. 568–576, Feb. 2015.
- [111] Y.-J. Wang, N. Zhao, B. Fang, H. Li, X. T. Bi, and H. Wang, "Carbon-Supported Pt-Based Alloy Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells: Particle Size, Shape, and Composition Manipulation and Their Impact to Activity," *Chem. Rev.*, vol. 115, no. 9, pp. 3433–3467, May 2015.
- [112] W. Yang, X. Liu, X. Yue, J. Jia, and S. Guo, "Bamboo-like Carbon Nanotube/Fe₃C Nanoparticle Hybrids and Their Highly Efficient Catalysis for Oxygen Reduction," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 4, pp. 1436–1439, Feb. 2015.
- [113] A. Mulyadi, Z. Zhang, M. Dutzer, W. Liu, and Y. Deng, "Facile approach for synthesis of doped carbon electrocatalyst from cellulose nanofibrils toward high-performance metal-free oxygen reduction and hydrogen evolution," *Nano Energy*, vol. 32, pp. 336–346, Feb. 2017.
- [114] Q. Liu, C. Chen, F. Pan, and J. Zhang, "Highly efficient oxygen reduction on porous nitrogen-doped nanocarbons directly synthesized from cellulose nanocrystals and urea," *Electrochim. Acta*, vol. 170, pp. 234–241, Jul. 2015.
- [115] C. Lai, P. Kolla, Y. Zhao, H. Fong, and A. L. Smirnova, "Lignin-derived electrospun carbon nanofiber mats with supercritically deposited Ag nanoparticles for oxygen reduction reaction in alkaline fuel cells," *Electrochim. Acta*, vol. 130, pp. 431–438, Jun. 2014.
- [116] X. Zhang, D. Yu, Y. Zhang, W. Guo, X. Ma, and X. He, "Nitrogen- and sulfur-doped carbon nanoplatelets via thermal annealing of alkaline lignin with urea as efficient electrocatalysts for oxygen reduction reaction," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 106, pp. 104183–104192, Nov. 2016.
- [117] A. Volperts, *Multifunkcionālie Oglekļa materiāli uz lignoceluložu bāzes*. Rīga, 2017.
- [118] "DIN 52183:1977-11 TESTING OF WOOD; DETERMINATION OF MOISTURE CONT." [Online]. Available: https://infostore.saiglobal.com/en-us/Standards/DIN-52183-1977-403459_SAIG_DIN_DIN_914351/. [Accessed: 29-Mar-2021].
- [119] "SVENSK STANDARD SS-EN 14774-1:2009." [Online]. Available: <https://www.sis.se/api/document/preview/71672/>. [Accessed: 29-Mar-2021].
- [120] "DIN 51720 - 1978-06 - Beuth.de." [Online]. Available: <https://www.beuth.de/de/norm/din-51720/573488>. [Accessed: 14-Jan-2021].
- [121] C. Nguyen and D. . Do, "The Dubinin–Radushkevich equation and the underlying microscopic adsorption description," *Carbon N. Y.*, vol. 39, no. 9, pp. 1327–1336, Aug. 2001.
- [122] *Activated Carbon*. Elsevier, 2006.
- [123] P. Vajda, A. Felinger, and A. Cavazzini, "Adsorption equilibria of proline in hydrophilic interaction chromatography," *J. Chromatogr. A*, vol. 1217, no. 38, pp. 5965–5970, Sep. 2010.
- [124] A. Vaseashta, "Nanostructured Materials Based Next Generation Devices and Sensors," in *Nanostructured and Advanced Materials for Applications in Sensor, Optoelectronic and Photovoltaic Technology*, Dordrecht: Springer Netherlands, 2007, pp. 1–30.
- [125] T. Wigmans, "Industrial aspects of production and use of activated carbons," *Carbon N. Y.*, vol. 27, no. 1, pp. 13–22, 1989.
- [126] K. Kaare *et al.*, "Highly active wood-derived nitrogen-doped carbon catalyst for the oxygen reduction reaction," *ACS Omega*, vol. 5, no. 37, pp. 23578–23587, Sep. 2020.
- [127] R. Fakhrai, "Black Liquor Combustion in Kraft Recovery Boilers-Numerical Modelling," KUNGL TEKNISKA HÖGSKOLAN, 2002.

- [128] J. Lee, K. H. Kim, and E. E. Kwon, "Biochar as a Catalyst," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 77. Elsevier Ltd, pp. 70–79, 01-Jan-2017.
- [129] G. Dobeles, A. Volperts, L. Jašina, and A. Žūriņš, "Synthesis and research of carbon materials with controlled porosity," in *Nanostructured Composite Materials for Energy Storage and Conversion: collection of articles*, Rīg: Latvijas Universitātes Akadēmiskais apgāds, 2019, pp. 9–24.
- [130] X. Cao, S. Sun, and R. Sun, "Application of biochar-based catalysts in biomass upgrading: A review," *RSC Advances*, vol. 7, no. 77. Royal Society of Chemistry, pp. 48793–48805, 16-Oct-2017.
- [131] F. Cheng and X. Li, "Preparation and Application of Biochar-Based Catalysts for Biofuel Production," *Catalysts*, vol. 8, no. 9, p. 346, Aug. 2018.
- [132] D. Fengel and G. Wegener, *Wood*. Berlin, New York: DE GRUYTER, 1983.
- [133] S. R. G. Oudenhoven, R. J. M. Westerhof, N. Aldenkamp, D. W. F. Brilman, and S. R. A. Kersten, "Deminerallization of wood using wood-derived acid: Towards a selective pyrolysis process for fuel and chemicals production," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 103, pp. 112–118, Sep. 2013.
- [134] R. L. Johnson *et al.*, "Pyrolysis gas chromatography mass spectrometry studies to evaluate high-temperature aqueous pretreatment as a way to modify the composition of bio-oil from fast pyrolysis of wheat straw," *Energy and Fuels*, vol. 23, no. 12, pp. 6242–6252, Dec. 2009.
- [135] G. Garrote, H. Domínguez, and J. C. Parajó, "Hydrothermal processing of lignocellulosic materials," *Holz als Roh- und Werkst.*, vol. 57, no. 3, pp. 191–202, Jun. 1999.
- [136] M. Leschinsky, G. Zuckerstätter, H. K. Weber, R. Patt, and H. Sixta, "Effect of autohydrolysis of Eucalyptus globulus wood on lignin structure. Part 2: Influence of autohydrolysis intensity," *Holzforschung*, vol. 62, no. 6, pp. 653–658, Nov. 2008.
- [137] Z. Wang, X. Wang, J. Jiang, Y. Fu, and M. Qin, "Fractionation and characterization of saccharides and lignin components in wood prehydrolysis liquor from dissolving pulp production," *Carbohydr. Polym.*, vol. 126, pp. 185–191, Aug. 2015.
- [138] S. Kang, X. Li, J. Fan, and J. Chang, "Characterization of Hydrochars Produced by Hydrothermal Carbonization of Lignin, Cellulose, D -Xylose, and Wood Meal," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, no. 26, pp. 9023–9031, Jul. 2012.
- [139] A. Plavniece, A. Zhurins, G. Dobeles, and J. Locs, "Chemically Activated Hydrochar Flakes from Birch Wood," *Key Eng. Mater.*, vol. 800, no. 1, pp. 261–266, Apr. 2019.
- [140] Y. Hanzawa, K. Kaneko, R. W. Pekala, and M. S. Dresselhaus, "Activated Carbon Aerogels," *Langmuir*, vol. 12, no. 26, pp. 6167–6169, Jan. 1996.
- [141] J. Woo, Y. J. Sa, J. H. Kim, H. W. Lee, C. Pak, and S. H. Joo, "Impact of Textural Properties of Mesoporous Porphyrinic Carbon Electrocatalysts on Oxygen Reduction Reaction Activity," *ChemElectroChem*, vol. 5, no. 14, pp. 1928–1936, Jul. 2018.
- [142] G. Dobeles, E. Jakab, A. Volperts, Z. Sebestyén, A. Zhurins, and G. Telysheva, "Formation of nanoporous carbon materials in conditions of thermocatalytic synthesis," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 103, pp. 173–180, Sep. 2013.
- [143] J. C. C. Freitas, M. A. Schettino, F. G. Emmerich, A. Wong, and M. E. Smith, "A multiple-field ²³Na NMR study of sodium species in porous carbons," *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, vol. 32, no. 4, pp. 109–117, Dec. 2007.
- [144] "ICSC 0360 - SODIUM HYDROXIDE." [Online]. Available: <http://www.inchem.org/documents/icsc/icsc/eics0360.htm>. [Accessed: 26-Feb-2021].
- [145] Ю. Л. Юрьев and Т. В. Штеба, "Исследование закономерностей активации углеродной нанопористой матрицы водяным паром," *Вестник Казанского технологического университета*, vol. 18, no. 4, pp. 194–197, 2015.
- [146] В. . Фенелонов, *Пористый углерод*. Новосибирск :Ин-т катализа СО РАН, 1995.

- [147] H. Marsh, D. S. Yan, T. M. O’Grady, and A. Wennerberg, “Formation of active carbons from cokes using potassium hydroxide,” *Carbon N. Y.*, vol. 22, no. 6, pp. 603–611, 1984.
- [148] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, P. Llewellyn, and G. Maurin, *Adsorption by powders and porous solids*. Academic Press, 2014.
- [149] S. Wang, Z. Cui, J. Qin, and M. Cao, “Thermally removable in-situ formed ZnO template for synthesis of hierarchically porous N-doped carbon nanofibers for enhanced electrocatalysis,” *Nano Res.*, vol. 9, no. 8, pp. 2270–2283, Aug. 2016.
- [150] W. He, C. Jiang, J. Wang, and L. Lu, “High-rate oxygen electroreduction over graphitic-N species exposed on 3D hierarchically porous nitrogen-doped carbons,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 53, no. 36, pp. 9503–9507, Sep. 2014.
- [151] R. Wu *et al.*, “Controlled synthesis of hollow micro/meso-pore nitrogen-doped carbon with tunable wall thickness and specific surface area as efficient electrocatalysts for oxygen reduction reaction,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 7, pp. 2433–2437, Feb. 2016.
- [152] S. Li, C. Cheng, H.-W. Liang, X. Feng, and A. Thomas, “2D Porous Carbons prepared from Layered Organic-Inorganic Hybrids and their Use as Oxygen-Reduction Electrocatalysts,” *Adv. Mater.*, vol. 29, no. 28, p. 1700707, Jul. 2017.
- [153] C. Du *et al.*, “Balancing the Micro-Mesoporosity for Activity Maximization of N-Doped Carbonaceous Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction,” *ChemSusChem*, vol. 12, no. 5, pp. 1017–1025, Mar. 2019.
- [154] J. C. Li *et al.*, “A 3D bi-functional porous N-doped carbon microtube sponge electrocatalyst for oxygen reduction and oxygen evolution reactions,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, no. 10, pp. 3079–3084, Oct. 2016.
- [155] P. Nowicki, “Effect of heat treatment on the physicochemical properties of nitrogen-enriched activated carbons,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 125, no. 3, pp. 1017–1024, Sep. 2016.
- [156] W. Kong, F. Liu, and Y. Liu, “Design of nitrogen-doped graphitized 2D hierarchical porous carbons as efficient solid base catalysts for transesterification to biodiesel,” *Green Chem.*, vol. 22, no. 3, pp. 903–912, Feb. 2020.
- [157] J. Liu, X. Kang, X. He, P. Wei, Y. Wen, and X. Li, “Temperature-directed synthesis of N-doped carbon-based nanotubes and nanosheets decorated with Fe (Fe₃O₄, Fe₃C) nanomaterials,” *Nanoscale*, vol. 11, no. 18, pp. 9155–9162, May 2019.
- [158] M. Vikkisk, I. Kruusenberg, U. Joost, E. Shulga, I. Kink, and K. Tammeveski, “Electrocatalytic oxygen reduction on nitrogen-doped graphene in alkaline media,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 147, pp. 369–376, Apr. 2014.
- [159] Y. Liu, “One-pot hydrothermal synthesis of nitrogen-doped hierarchically porous carbon monoliths for supercapacitors,” *J. Porous Mater.*, vol. 21, no. 6, pp. 1009–1014, Nov. 2014.
- [160] M. Vikkisk *et al.*, “Enhanced electrocatalytic activity of nitrogendoped multi-walled carbon nanotubes towards the oxygen reduction reaction in alkaline media,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 73, pp. 59495–59505, Jul. 2015.
- [161] “Dicyandiamide (DCD) TECHNICAL DATA SHEET.” [Online]. Available: <http://www.neochemical.kz/File/Dicyandiamide.pdf>. [Accessed: 24-Nov-2020].
- [162] H. S. Oh, J. G. Oh, W. H. Lee, H. J. Kim, and H. Kim, “The influence of the structural properties of carbon on the oxygen reduction reaction of nitrogen modified carbon based catalysts,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 14, pp. 8181–8186, Jul. 2011.
- [163] C. V. Rao, C. R. Cabrera, and Y. Ishikawa, “In search of the active site in nitrogen-doped carbon nanotube electrodes for the oxygen reduction reaction,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 1, no. 18, pp. 2622–2627, Sep. 2010.
- [164] E. J. Biddinger and U. S. Ozkan, “Role of graphitic edge plane exposure in carbon nanostructures for oxygen reduction reaction,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 36, pp.

- 15306–15314, Sep. 2010.
- [165] Y. She *et al.*, “Oxygen Reduction Reaction Mechanism of Nitrogen-Doped Graphene Derived from Ionic Liquid,” in *Energy Procedia*, 2017, vol. 142, pp. 1319–1326.
- [166] A. Lazzarini *et al.*, “A comprehensive approach to investigate the structural and surface properties of activated carbons and related Pd-based catalysts,” *Catal. Sci. Technol.*, vol. 6, no. 13, pp. 4910–4922, 2016.
- [167] A. Ferrari and J. Robertson, “Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 61, no. 20, pp. 14095–14107, May 2000.
- [168] *Adsorption by Carbons*, 1st Editio. Elsevier Science, 2008.
- [169] M. Hara *et al.*, “A carbon material as a strong protonic acid,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 43, no. 22, pp. 2955–2958, May 2004.
- [170] C. Zhao, Q. Wang, Y. Lu, B. Li, L. Chen, and Y.-S. Hu, “High-temperature treatment induced carbon anode with ultrahigh Na storage capacity at low-voltage plateau,” *Sci. Bull.*, vol. 63, no. 17, pp. 1125–1129, Sep. 2018.
- [171] G. A. Ferrero, K. Preuss, A. B. Fuertes, M. Sevilla, and M. M. Titirici, “The influence of pore size distribution on the oxygen reduction reaction performance in nitrogen doped carbon microspheres,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 7, pp. 2581–2589, Feb. 2016.
- [172] K. Jurkiewicz, M. Pawlyta, and A. Burian, “Structure of Carbon Materials Explored by Local Transmission Electron Microscopy and Global Powder Diffraction Probes,” *C*, vol. 4, no. 4, p. 68, Dec. 2018.
- [173] J. C. Arrebola, A. Caballero, L. Hernán, and J. Morales, “Graphitized Carbons of Variable Morphology and Crystallinity: A Comparative Study of Their Performance in Lithium Cells,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 156, no. 12, p. A986, 2009.
- [174] H. Aso, K. Matsuoka, A. Sharma, and A. Tomita, “Structural analysis of PVC and PFA carbons prepared at 500–1000 °C based on elemental composition, XRD, and HRTEM,” *Carbon N. Y.*, vol. 42, no. 14, pp. 2963–2973, 2004.
- [175] J. D. Wiggins-Camacho and K. J. Stevenson, “Effect of Nitrogen Concentration on Capacitance, Density of States, Electronic Conductivity, and Morphology of N-Doped Carbon Nanotube Electrodes,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 44, pp. 19082–19090, Nov. 2009.
- [176] D. Guo, R. Shibuya, C. Akiba, S. Saji, T. Kondo, and J. Nakamura, “Active sites of nitrogen-doped carbon materials for oxygen reduction reaction clarified using model catalysts,” *Science (80-.)*, vol. 351, no. 6271, pp. 361–365, Jan. 2016.
- [177] K. Derelizade, F. Venturi, R. G. Wellman, A. Khlobystov, and T. Hussain, “Structural changes of thermal sprayed graphene nano platelets film into amorphous carbon under sliding wear,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 528, Oct. 2020.
- [178] A. Ambrosi *et al.*, “Graphene and its electrochemistry-an update,” *Chemical Society Reviews*, vol. 45, no. 9. Royal Society of Chemistry, pp. 2458–2493, 07-May-2016.
- [179] R. E. Franklin, “Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons,” *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.*, vol. 209, no. 1097, pp. 196–218, Oct. 1951.
- [180] A. Douglas, R. Carter, M. Li, and C. L. Pint, “Toward Small-Diameter Carbon Nanotubes Synthesized from Captured Carbon Dioxide: Critical Role of Catalyst Coarsening,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, no. 22, pp. 19010–19018, Jun. 2018.
- [181] “Platinum Price of Today & Historical Platinum Prices - GoldRepublic.com.” [Online]. Available: <https://www.goldrepublic.com/platinum-price>. [Accessed: 14-Mar-2021].
- [182] “Pakalpojumu veidi un tarifi | Rīgas ūdens.” [Online]. Available: <https://www.rigasudens.lv/lv/pakalpojumu-veidi-un-tarifi>. [Accessed: 14-Mar-2021].
- [183] “Gāzes kods Taras kods Tilpums Daudzums Gāzes balonos.” [Online]. Available: https://tukumametals.lv/ELME_MESSER_gazu_cenu_lapa.pdf. [Accessed: 14-Mar-2021].