

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 darba kopsavilkums

Zinātniskie vadītāji:

Dr. sc. ing.

Aivars Žūriņš

Dr. sc. ing.

Jānis Ločs

Zinātniskā konsultante

Dr. habil. chem.

Gaļina Dobeļe

RTU Izdevniecība

Rīga 2021

Pļavniece A. Lignocelulozes izcelsmes nanoporaini oglekļa materiāli degvielas šūnām. Promocijas darba kopsavilkums.

Rīga: RTU Izdevniecība, 2021. – 41 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 dzīļu 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.

<https://doi.org/10.7250/9789934226823>

ISBN 978-9934-22-682-3 (pdf)

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.

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 Volpertam, 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.* Līlijai 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

PROMOCIJAS DARBA VISPĀRĪGS RAKSTUROJUMS.....	7
Tēmas aktualitāte	7
Darba mērķi un uzdevumi.....	8
Darba zinātniskā nozīme un novitāte.....	8
Darba praktiskā nozīme	8
Galvenās izvirzītās tēzes aizstāvēšanai.....	9
Darba aprobācija	9
1. LITERATŪRAS APSKATA KOPSAVILKUMS	11
2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA	13
3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS.....	16
3.1. Karbonizācijas vides ietekme uz materiāla struktūru	16
3.2. Porainās struktūras izmaiņas aktivācijas laikā.....	19
3.3. Aktivētās ogles struktūras izmaiņas pēc dopēšanas ar slāpekli	26
3.4. Dopētas aktivētās ogles izmantošana skābekļa reducēšanas reakcijā (ORR).....	29
Dopētas aktivētās ogles paraugu izejvielas un aktivācijas temperatūras ietekme uz ORR elektroķīmiskajiem raksturlielumiem	29
Dopētas aktivētās ogles paraugu ORR raksturlielumi atkarībā no dopēšanas reaģenta	31
Atkārtotas termiskās apstrādes ietekme uz ORR elektroķīmiskajiem raksturlielumiem	33
ORR katalizatoru aktivitātes salīdzinājums	35
4. AR SLĀPEKLI DOPĒTAS AKTIVĒTĀS OGLES IZGATAVOŠANAS TEHNOLOĢIJA	37
SECINĀJUMI.....	39
IZMANTOTĀ LITERATŪRA	40

PROMOCIJAS DARBA VISPĀRĒJS RAKSTUROJUMS

Tēmas aktualitāte

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 datoru, planšetdatoru 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 pārnesei 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 slāpeklis, 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 pārnese uz oglekli. Dopētas AO kā degvielas šūnu skābekļa reducēšanās katalizators ķīmiskās enerģijas pārvēršanai elektrībā ir ne tikai daudzsološs jauns oglekļa saturošu materiālu lietojuma veids, bet var sniegt arī ieguldījumu enerģijas uzkrāšanas un pārveides problēmu risināšanā.

Neskatoties uz daudzajiem pētījumu 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 aktivētās 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 aktivētās 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 nekā 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 diciandiamīdu 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 tālāko 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. Kruusenberg, 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. Kruusenberg, 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. Kruusenberg, 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. Kruusenberg, 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, Bulgaria (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, Latvia (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 APSKATA KOPSAVILKUMS

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.

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, 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 (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 [2]. Poras tiek iedalītas trīs grupās: mikroporās (diametrs < 2 nm), mezoporās (diametrs 2–50 nm) un makroporās (diametrs > 50 nm) [2]. 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. Elementāri mikrostrukturāli karbonizāta fragmenti, kas iegūti ar slāpekli dopētu 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 grafītizācijas 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 lietošanu.

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 lielu 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 par to, 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 grafītiskā 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

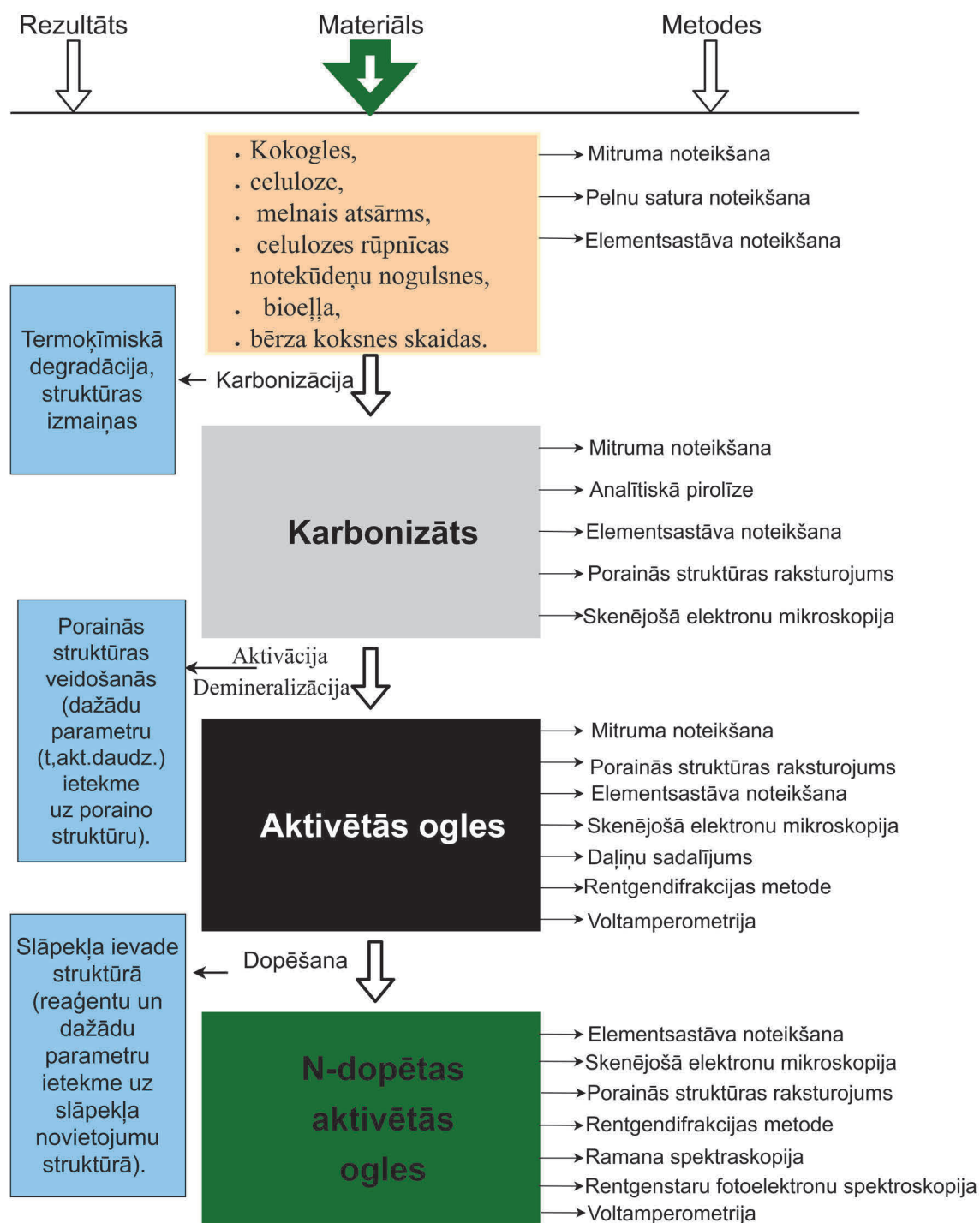
Promocijas darba eksperimentālā gaita, izmantotās analīzes metodes un iegūstamie rezultāti, galvenie procesi un tajos noritošās materiāla struktūras izmaiņas shematiski attēloti 1. attēlā.

Darbā tika izmantotas sešu veidu lignocelulozes biomasas izejvielas ar dažādu oglekļa saturu un zemu slāpekļa daudzumu: bērza koksne, kokogles (SIA "Fille 2000", Latvija), celuloze, melnais atsārms (lignīnu saturošais celulozes ražošanas blakusprodukts), celulozes rūpnīcas notekūdeņu (CRN) nogulsnes (Kehras celulozes rūpnīcas Igaunijā (Horizon Pulp and Paper Ltd.)) un bioeļļa (iegūta Latvijas Valsts koksnes ķīmijas institūtā ātrās pirolīzes iekārtā pēc levoglikozāna (LG) izdalīšanas). N-dopēta AO iegūšanai izmanto trīs stadiju termiskās apstrādes sintēzi. Sintēzes pirmajā stadijā materiāls tika karbonizēts, ko veica, 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.

Otrā stadija ir termokīmiskā 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 ($K = 1 - 4$), pēc tam pievieno H_2O (80 ml) un intensīvi krata 5 min. Iegūtā masa tika pārvietota uz nerūsējoša tērauda konteineru ar vāku. Aktivāciju veic 60 minūtes $600\text{--}800\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūrā argona plūsmā (200 l/h), izmantojot Vācijā ražotu krāsni Nabertherm L40/11, kurā temperatūras kontrole veikta ar Controltherm MV programmatūru. Pēc aktivācijas AO poras ir aizpildītas ar neizreaģējušā 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 [3], ka kvalitatīvāku AO var iegūt demineralizācijas procesā, kurā izmanto HCl. Pamatojoties uz iegūtajiem rezultātiem, šajā darbā tika izmantota divu stundu AO demineralizācija ar 10 % HCl un skalošana ar demineralizētu ūdeni līdz pH 5–6. Demineralizēto materiālu žāvē žāvskapī divpadsmit stundas $105 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūrā.



1. att. Izmantotās analīzes metodes.

Trešā stadija ir dopēšana, ko 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 šajā temperatūrā divas stundas.

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

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

Lai izpētītu ORR kinētiku, tika reģistrētas lineārās skenēšanas voltmetrija līknes, izmantojot rotējošos disku elektrodus (RDE). Pēc tam, izmantojot *Koutecký–Levich* modeli, lineārās skenēšanas voltmetrija līknes tiek apstrādātas [4], [5] saskaņā ar vienādojumu

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

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 C · mol⁻¹;

ω – elektroda rotācijas ātrums, rad · s⁻¹;

C_{O_2} – O₂ koncentrācija elektrolītā, mol · cm⁻³;

D_{O_2} – difūzijas koeficients;

v – elektrolīta kinemātiskā viskozitāte, cm² · 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 ($\approx 0,24$ – $0,5$).

3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

3.1. Karbonizācijas vides ietekme uz materiāla struktūru

AO ražošana no biomasas pēdējos gados ir plaši aprakstīta [6], [7], taču karbonizācijas procesā iegūtā materiāla veidošanās mehānismi ievērojami atšķiras atkarībā no reakcijas vides un temperatūras.

Karbonizācijas procesā apstākļi nosaka grafēna slāņu izmērus un skaitu, kas citādāk tiek saukti par koherentās izkļiedes apgabaliem, karbonizātā. Savukārt kristalītu izmērs un orientācija nosaka materiāla tekstūru un elektrovadītspēju [8]. 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 (koku), kas radies pirolīzes produktu sekundārās kondensācijas un karbonizācijas rezultātā. Aktivācijas procesā notiek aizpildīto poru atvēršana un materiāla porainās struktūras attīstība.

Saskaņā ar 1. tabulas rezultātiem, kur parādīti iznākumi dažādos karbonizācijas apstākļos, var secināt, ka vislielākais karbonizāta iznākums tiek 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 %, PirK350 – 66,14 %.

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

1. tabula

Izejmateriāla karbonizācijas apstākļi, iznākumi un elementu analīze

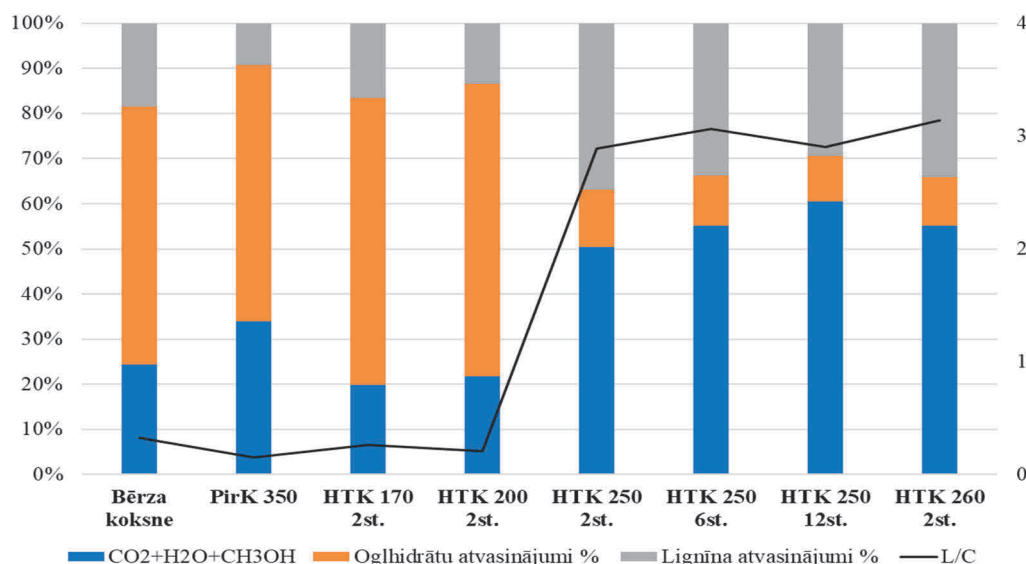
Izejas materiāls	Paraugs	Karbonizācija, °C, st., vide	Iznākums no a.s. masas, %	C, %	N,%	H,%	O,%
Bērza koksne	PirK350	350, Ar	38,4	66,14	0,25	4,93	28,65
	PirK500	500	31,7	81,74	0,97	1,47	15,82
	HTK170-2st.	170, 2, ūdens	69,1	49,41	0,24	5,38	44,97
	HTK200-2st.	200, 2, ūdens	63,4	51,52	0,17	5,23	43,00
	HTK240-4st.	240, 4, ūdens	49,1	69,80	0,33	1,17	28,70
	HTK250-2st.	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
	HTK260-2st.	260, 2, ūdens	46,6	71,05	0,15	4,85	23,95
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

Biomases karbonizācija 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 [9]. Salīdzinot ar pirolīzi, hidrotermiskās karbonizācijas reakcijas notiek relatīvi zemā temperatūrā hidrotermiskos apstākļos. Lielākā daļa hemiceluložu no lignocelulozes pāriet ūdenī hidrotermiskā procesa temperatūrā zem 180 °C, bet celulozes noārdīšanās kļūst acīmredzama, kad hidrotermiskā temperatūra sasniedz 230 °C [10].

Karbonizācijas procesā izejmateriāls tiek pakļauts termiskās sadalīšanās procesam, ko raksturo gaistošo komponentu izdalīšanās. Lai izprastu karbonizācijas vides ietekmi uz ogles struktūru, tika veikta analītiskā pirolīze, ar kuru pēc gaistošo produktu relatīvā sastāva iespējams novērtēt atšķirības karbonizātu sastāvā.

Identificētie koksnes, tās pirolīzes (PirK350, PirK500) un HTK (170 °C, 200 °C, 250 °C (2 st., 4 st., 6 st., 12 st.), 260 °C) karbonizātu sadalīšanās produkti tika iedalīti trīs grupās: pirmā – ogļhidrātu sadalīšanās produkti; otrā – lignīna sadalīšanās produkti; trešā – viegli gaistošie produkti, tādi kā $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH}$ (2. att.).

Saskaņā ar analītiskās pirolīzes datiem izejas koksnes paraugā, tāpat kā PirK350, HTK170 un HTK200 karbonizātos, ogļhidrātu saturs (~ 50 %) gaistošajos produktos ir līdzīgs (3.2. att.), un oglekļa saturs pēc karbonizācijas ir zems (1. tab.), kas liecina par nepilnīgu karbonizācijas procesu. Savukārt PirK500 un HTK250 paraugos oglekļa saturs (1. tab.) ir augstāks, un gaistošajos produktos lignīna un ogļhidrātu atvasinājumu (L/C) attiecība (2. att.) strauji palielinājās, paaugstinot karbonizācijas temperatūru.



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

Turklāt atšķirībā no pirolīzes procesā iegūtajām oglēm hidrotermiskā karbonizācijā iegūtās ogles satur vairāk funkcionālo grupu, piemēram, hidroksil- un karboksilgrupas, 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 (2. tab.). Nemainīgā HTK karbonizācijas temperatūrā, mainot reakcijas laiku, elementu sastāvs praktiski nemainās [11].

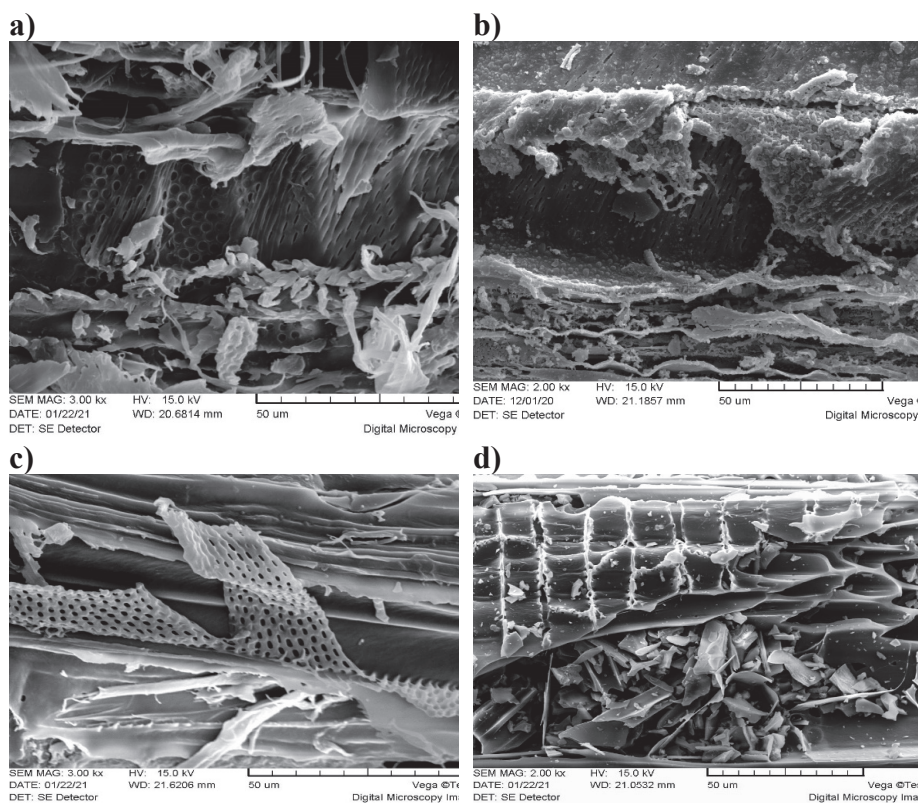
Izmantojot N₂ adsorbcijas izotermas 77 K temperatūrā, iegūtajiem OM tika aprēķināta īpatnēja virsma (pēc BET teorijas), kopējais poru tilpums, mikroporu tilpums (DR), poru platums karbonizētajiem materiāliem (2. tab.). Apskatīto karbonizātu gadījumā īpatnējais virsmas laukums ir ļoti zems, taču tas pieaug, palielinoties karbonizācijas temperatūrai. HTK250-4 st. un 12 st. kopējais poru tilpums (113–114 mm³/g) ir uz pusi mazāks nekā PirK500 (226 mm³/g), savukārt mikroporu tilpums – gandrīz 10 reizes mazāks (12–17 mm³/g un 105 mm³/g), un vidējais poru platums – gandrīz septiņas reizes lielāks (9,4–9,9 nm un 1,4 nm).

2. tabula

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. 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.b att.), savukārt pirolīzes laikā koksnes šūnu sienīgas paliek gludas, poras aizpildās ar pirolīzes produktu karbonizācijas produktiem un, palielinot temperatūru no 350 °C līdz 500 °C, tās paliek trauslas (3. c, d att.).



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

3.2. Porainās struktūras izmaiņas aktivācijas laikā

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. Savukārt, 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. tab.), kā arī ar sekojošu porainās struktūras un īpašību testēšanu (4. tab.).

Ķīmiskās aktivācijas aģentu mijiedarbības mehānisms detalizēti 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 [12]. Karbonizāta struktūra un skābekļa saturošas funkcionālas grupas (skābekļa daudzums – 1. tab.) ir tie parametri, kas ietekmē aktivācijas efektivitāti. Jo materiāls satur vairāk skābekļa, jo efektīvāk notiek aktivācija. Aktivācijas procesā Na^+ joni mijiedarbojas ar skābekli saturošām funkcionālajām grupām, kas atrodas uz ogļu kristālītu plakņu malu virsmas [13].

Saskaņā ar 3. 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 tajās samazinās. Savukārt nemainīgos aktivācijas apstākļos ($T_{akt} = 700$, $K = 3$), dažādām izejvielām, vislielākais AO iznākums tika sasniegts, kā prekursoru izmantojot HTK bērza koksni (9,2 %). Vismazākais iznākums sasniegts, kā izejvielu izmantojot melno atsārmu (5,93 % un 2,27 %).

3. tabula

Karbonizācijas, aktivācijas apstākļi un AO iznākums uz dažādu izejmateriālu bāzes

Izejmateriāls	Paraugs	K	Aktivācija, °C	Iznākums no a.s. izejvielas masas, %	O, %
Kokogles	AWC-2-700	2	700	11,3 ¹	4,46
	AWC-3-600	3	600	9,9 ¹	5,51
	AWC-3-650	3	650	8,7 ¹	3,96
	AWC-3-700	3	700	7,9 ¹	3,37
	AWC-3-750	3	750	6,4 ¹	3,09
	AWC-3-800	3	800	6,1 ¹	2,25
	AWC-4-700	4	700	8,0 ¹	3,15
Celuloze	AC	3	700	7,3	5,77
Melnais atsārms ²	AMA	1	700	5,9	7,21
CRN nogulsnes	ASD	2	700	9,3	6,43
Bērza koksnes skaidas	AHTK (HTK-250-4st.)	3	700	9,2	6,91
Bioeļļa-LG	ABL	3	700	7,0	5,99

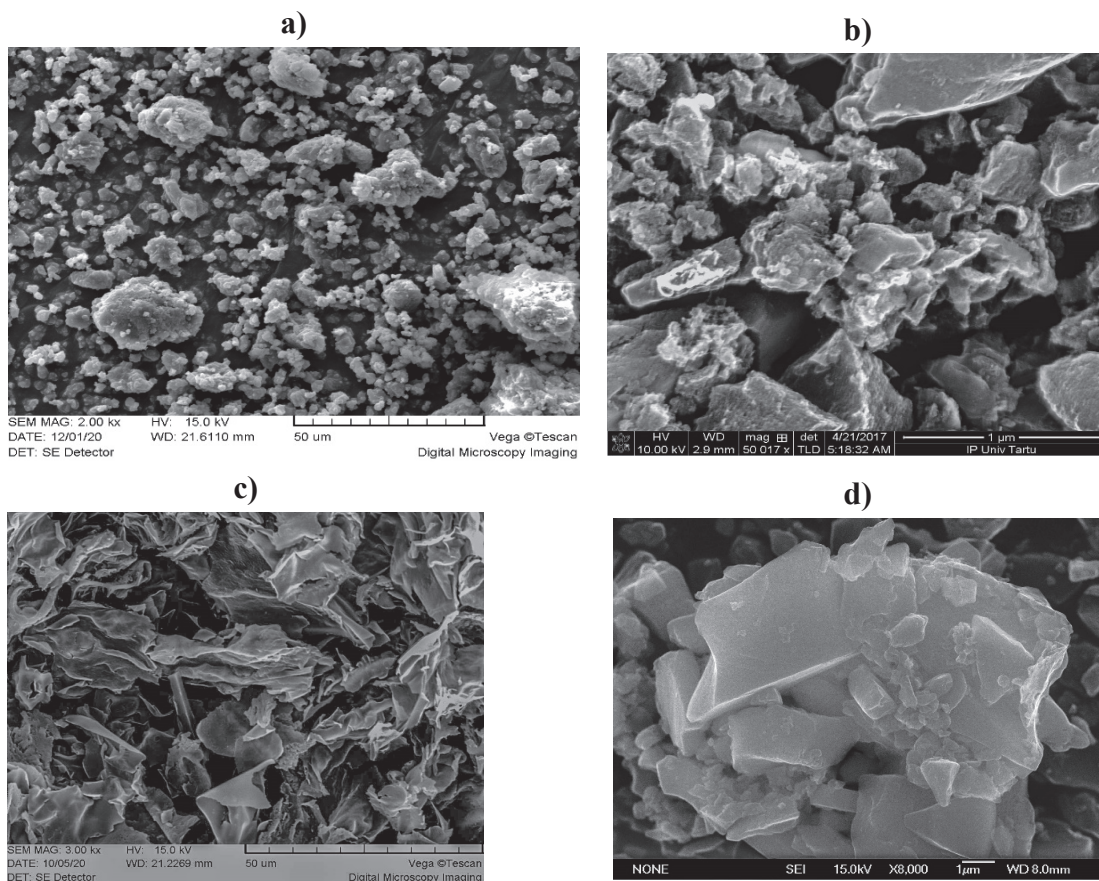
¹ Iznākums no a.s koksnes masas.

² Izejviela pirms aktivācijas netika karbonizēta.

K – NaOH un karbonizāta masas attiecība.

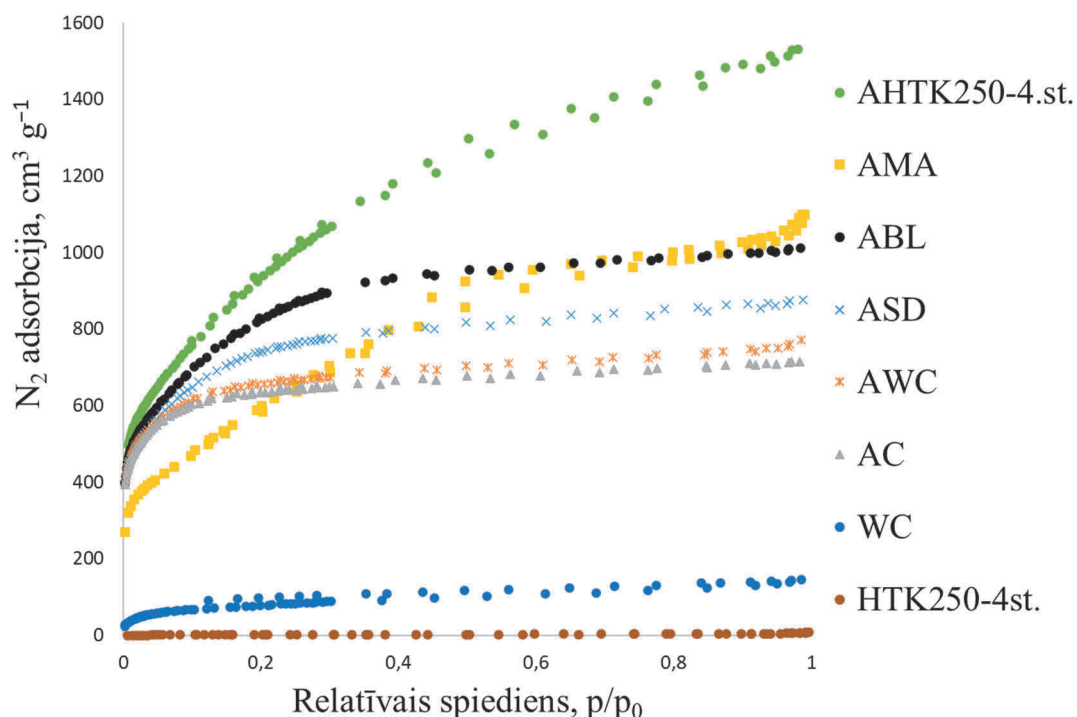
SEM rezultāti parādīja, ka AWC paraugu, kas iegūti pēc koksnes termiskās karbonizācijas, daļiņām piemīt slāņaina struktūra (4. d att.), savukārt pēc koksnes hidrotermiskās karbonizācijas iegūtajām AHTK daļiņām ir pārsļveida struktūra (4. c att.). Hidrotermiskās karbonizācijas ceļā iegūtā karbonizāta struktūra ir mazāk blīva nekā pirolīzes karbonizāta struktūra. Tādēļ aktivācijas laikā ir iespējama daudz lielāka molekulu un jonu kustība. Nātrija jonu un skābekli saturošo funkcionālo grupu reakcijas karbonizātos izraisa saišu šķelšanos starp blakus esošiem slāņiem, kā arī jaunu – C-C- saišu veidošanos. HTK aktivācijas laikā saites tiek pārrautas vieglāk, un plāksnes atdalās cita no citas. Savukārt termiskas karbonizācijas gadījumā kokogles struktūra ir blīvāka, saites – spēcīgākas. Turklāt reducētais metāliskais nātrijs, kas veidojas aktivācijas procesā, iesaistās sistēmā starp kristalītu slāņiem, veidojot karbonātu sāļus, un pēc demineralizācijas procesa, kad Na sāļi ir izskaloti, veidojas poras [14].

Lai panāktu optimālu AO poru struktūru, 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 N₂ adsorbcijas izoterms, porainā struktūra mainās atkarībā no izejmateriāla (5. att.). Pirms aktivācijas karbonizāti ir ar relatīvi zemu īpatnējo virsmas laukumu un porainību.



4. att. SEM mikrofotogrāfijas:

a – HTK karbonizāts; b – WC; c – AHTK; d – AWC; AO iegūtas pie 700 °C temperatūrā un $K = 3$.



5. att. Karbonizātu un aktīvo ogļu adsorbcijas izotermas ($K = 3$, $T_{\text{akt}} = 700$ °C).

Spriežot pēc adsorbcijas izotermu slīpuma, AO no kokoglēm, celulozes, notekūdeņu nogulsnešiem un bioeļļas adsorbcija atbilst I tipa izotermām (5. att.), kas ir raksturīgas oglēm, kas galvenokārt satur 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 papildīšanas mehānisma. Savukārt mezoporu klātbūtnē pie relatīvā slāpekļa spiediena, kas pārsniedz 0,4, adsorbcija notiek pēc polimolekulāras kondensācijas mehānisma [15], [16].

Izmantojot N_2 adsorbciju iegūtajiem AWC paraugiem, tika aprēķināti porainās struktūras parametri (4. tab.). Saskaņā ar 4. 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 augstākā aktivācijas temperatūrā sāk samazināties, iespējams, pateicoties tam, ka mikroporas apvienojas lielākās porās, jo saskaņā ar 4. tabulas rezultātiem to 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 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūrā veicina īpatnējās virsmas maksimālā rādītāja sasniegšanu $2845\text{ m}^2/\text{g}$ sasniegšanas, tomēr zemākās temperatūrās rezultāti būtiski samazinājās ($\sim 2300\text{ m}^2/\text{g}$ – $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūrā). Vislielākais īpatnējais mikroporu virsmas rādītājs sasniegts pie $K = 3$ un aktivācijas $650\text{--}700\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūrās, un tas ir praktiski vienāds, attiecīgi – $2735\text{ m}^2/\text{g}$ un $2726\text{ m}^2/\text{g}$.

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

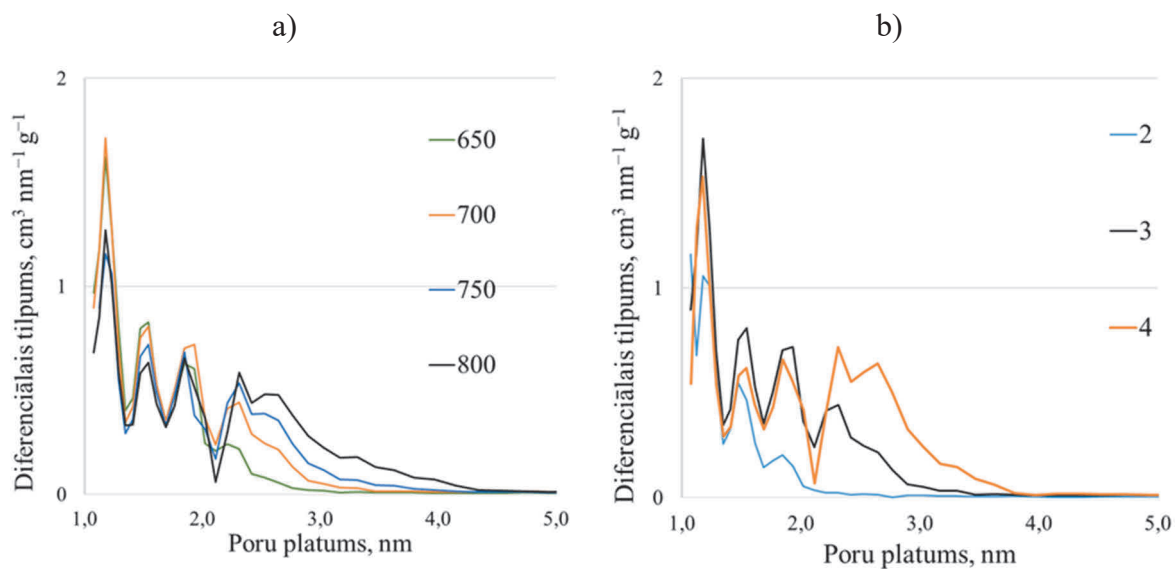
Regulējot aktivācijas parametrus, un tādējādi arī poraino struktūru, iespējams izvēlēties piemērotākās AO, lai tās izmantotu kā izejvielu katalizatoru ieguvei ORR degvielas šūnām. Oglekļa materiāla ORR veikspēja ir atkarīga no aktīvo centru daudzuma un tādām galvenajām īpašībām kā īpatnējā virsma un poru izmēru sadalījums [17], [18]. Piemēram, augsts īpatnējās virsmas laukums un piemērots poru izmēru sadalījums var nodrošināt pietiekami daudz aktīvo centru un attiecīgi – ātru masas pārneši [19], [20]. 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 [21], [22]. Tāpēc oglekļa struktūrā ir jānodrošina optimāls poru izmēru sadalījums, lai nodrošinātu maksimālu masas pārneši un samazinātu lādiņa pārnesei pretestību.

AO porainās struktūras parametri uz dažādu izejmateriālu bāzes

Paraugs	Poru tilpums, cm ³ /g				Mikroporu platums, nm	Īpatnējā virsma, m ² /g		
	$V_{kop.}$	$V_{mikro (DR)}$	V_{mezo}	V_{DFT}	L_{DR}	S_{BET}	S_{DR}	S_{DFT}
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
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-250-4st.	2,11	1,02	1,09	2,17	1,47	3465	3019	2274

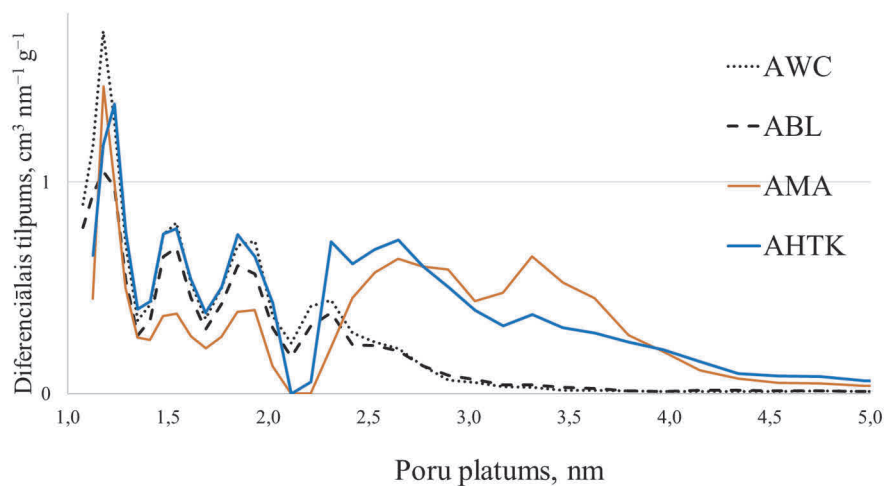
Poru sadalījumu ietekmē vairāki faktori: izejas materiāls un tā karbonizācijas apstākļi (temperatūra, reakcijas laiks un vide), aktivatora daudzums un aktivācijas temperatūra.

Kā var redzēt 3.3. a, b attēlā, palielinot aktivācijas temperatūru un/vai aktivatora daudzumu, AWC paraugos parādās mezoporas ar izmēru virs 2 nm, 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.



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

Salīdzinot AWC, ABL, AMA un AHTK paraugus (7. att.), var redzēt, ka ABL poru izmēru sadalījums ir līdzīgs AWC paraugam, tikai ar mazāku poru tilpumu, savukārt AMA un AHTK paraugam ir vairāk mezoporu ar izmēru no 2–4,5 nm.



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

3.3. Aktivētās ogles struktūras izmaiņas pēc dopēšanas ar slāpekli

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.

Slāpekļi struktūrā tika ievadīts, izmantojot divas dažādas metodes un reagentus, ar tam sekojošu termisko apstrādi 800 °C vai 950 °C temperatūrā.

Ievadīto slāpekļa saturu ietekmē materiāla struktūra pirms dopēšanas (5. tab.). Veicot dopēšanu pirms aktivācijas, kokoglēs ir iespējams ievadīt vislielāko slāpekļa daudzumu (15–20 masas %), taču 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 faktu, ka dopēšanas reāģents reaģē ar AO virsmas grupām un slāpekļi aizvieto skābekli, veidojot ķīmiskas saites ar oglekli saturošiem struktūras elementiem. Skābekļa saturs AO samazinās (3. 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 °C un DCDA attiecības pret oglekli 20 : 1 pie dopēšanas temperatūrā 800 °C (9,93 %, 5. tab.). Savukārt, palielinot aktivatora daudzumu līdz $K = 3$ un aktivācijas temperatūru līdz 800 °C, tādos pašos dopēšanas apstākļos tika iegūts mazāks slāpekļa saturs (2,48 %, 5. tab.).

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
AWC	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 - 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	3,700 ⁴ - DMF ¹ , DCDA ² ,800 ³	4,42	94,81	0,46	0,31
	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 ⁴ -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

No literatūras zināms [23], ka, kā dopēšanas reaģentu izmantojot melamīnu, ir nepieciešama augstāka dopēšanas temperatūra, tāpēc AWC_{MEL}800 un AHTK_{MEL}800 veikta atkārtota sildīšana līdz 950 °C temperatūrai. Palielinot dopēšanas temperatūru no 800 °C līdz 950 °C, slāpekļa saturs samazinājās no 4,3 % līdz 2,4 %.

8. 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 tā samazinās, palielinot AO aktivācijas temperatūru. Tas ir saistīts ar faktu, ka lielākā daļa no N-dopētas aktivētās ogles 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 [24], [25], savukārt citas nav atradušas korelāciju starp slāpekļa saturu un elektroķīmisko aktivitāti [26], [27], [28]. Lai noskaidrotu, kādā formā ir slāpekļis, N1s pīķi (8. b att.) tika dekonvolūti, izmantojot vienāda platuma Gausa līnijas. Tika konstatēts, ka lielākā daļa slāpekļa bija piridīna (399,2 eV) un piroliskā (401,2 eV) formā un

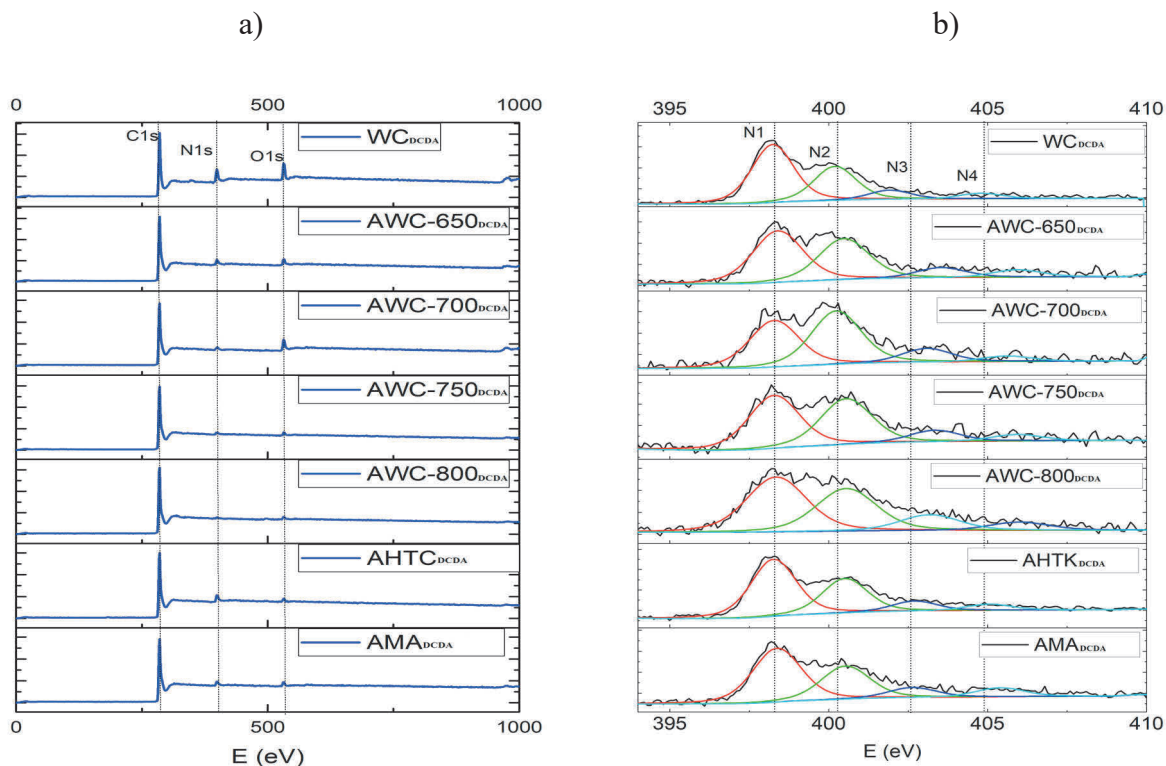
¹ Šķīdinātājs, kurā izšķīdināts diciāndiamīds.

² Dopēšanas reaģents.

³ Dopēšanas temperatūra.

⁴ Karbonizācijas apstākļi.

neliels daudzums bija grafitiskā formā (402,4 eV), kā arī tika konstatēts slāpekļa oksīda formā (405 eV).



8. att. N-dopētas aktivētās ogles XPS: a) pārskata spektri; b) N1s spektri.

6. tabulā apkopota dažādu izejas materiālu un dopēšanas reaģentu ietekme uz slāpekļa grupu sadalījumu. Pēc dopēšanas ar DCDA iegūto slāpekļa formu saturs N-dopētā aktivētā ogle mainās, mainoties izejas materiālam. AWC paraugiem, kas iegūti dažādās aktivācijas temperatūrās, slāpekļa saturs piridīna formā palielinās, aktivācijas temperatūrai palielinoties no 700–800 °C, un pie 800 °C sasniedz 48 %. Savukārt AHTK un AMA paraugiem 800 °C temperatūrā tas ir lielāks, attiecīgi – 53 % un 50,5 %.

6. tabula

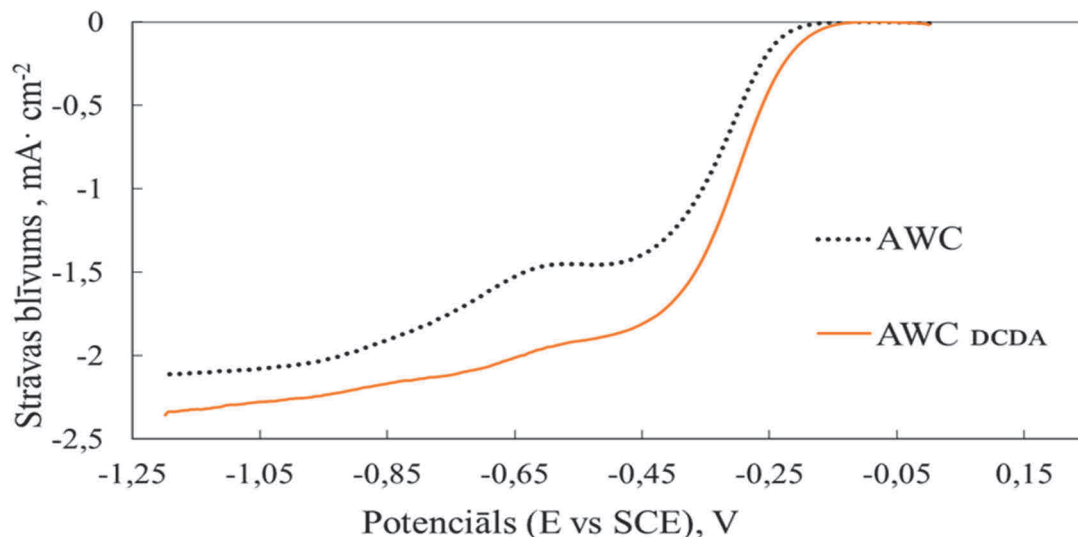
Slāpekļa grupu sadalījums uz N-dopētas aktivētās ogles virsmas

Izejas materiāls	Dopēšanas 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

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

Skābekļa reducēšanas reakcija (ORR) ir galvenā reakcija degvielas šūnās. Ar slāpekli dopēti OM kā nemetāla katalizatori uzrāda augstu elektrokatalītisko aktivitāti skābekļa reducēšanās 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].

9. attēlā 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, salīdzinot ar AWC paraugu, savukārt 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 slāpekļi tikai paaugstina katalizatora aktivitāti, jo aktīvo centru daudzumu nodrošina pietiekami liels virsmas laukums un jonu transportam ir nodrošināts nepieciešamais mezoporu tilpums.

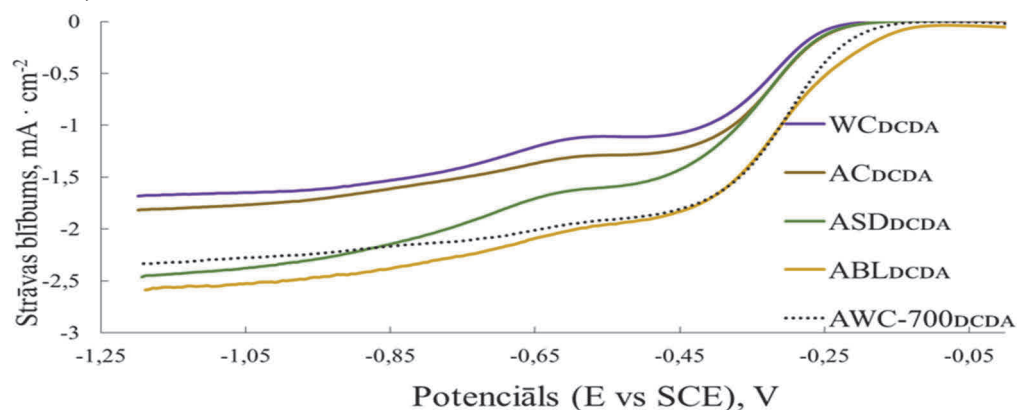


9. att. Rotējošā diska elektroda voltmetrijas līknes skābekļa reducēšanai AWC paraugiem ($T_{akt} = 700$ °C, $K = 3$) pirms un pēc N-dopēšanas DCDA.

Dopētas aktivētās ogles paraugu izejvielas un aktivācijas temperatūras ietekme uz ORR elektroķīmiskajiem raksturlielumiem

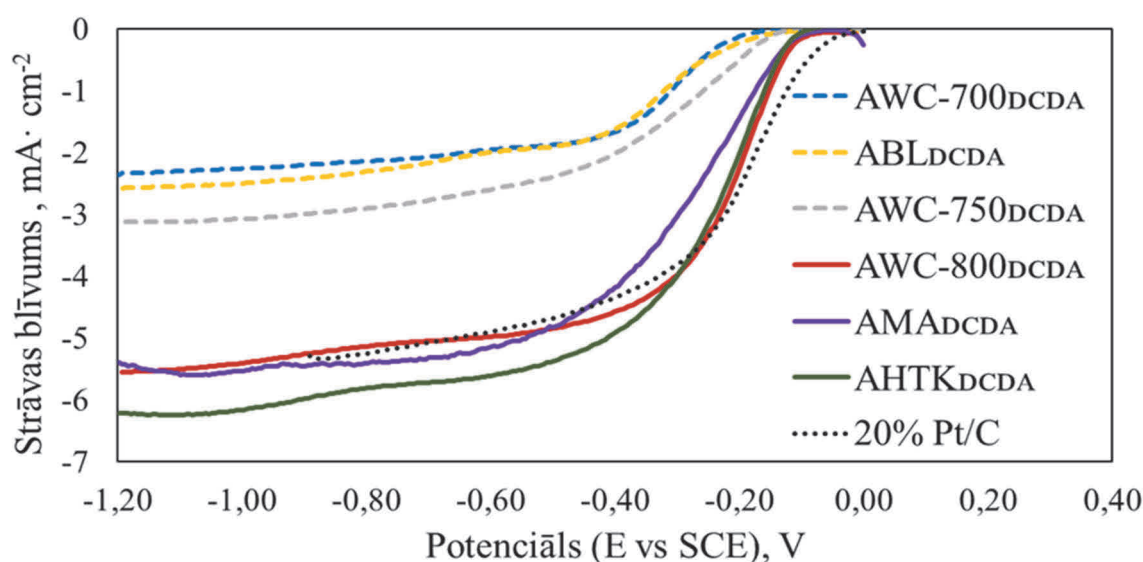
ORR elektroķīmiskie raksturlielumi tika pētīti mikroporainiem AWC paraugiem, kas tika iegūti dažādos aktivācijas apstākļos. Tāpat tika izpētīti ABL, AC, ASD un mikro-mezoporainie AHTK, AMA paraugi, kuriem ir atšķirīga porainā struktūra, kā arī slāpekļa saturs un forma. 10. attēlā ir salīdzinātas skābekļa reducēšanās voltmetrijas līknes dopētam neaktivētam kokogļu paraugam (WC_{DCDA}) un AO_{DCDA} paraugiem no dažādām izejvielām nemainīgos aktivācijas apstākļos ($T_{akt} = 700$ °C; $K = 3$). Izmantojot ORR kā katalizatoru WC_{DCDA}, ASD_{DCDA} un AC_{DCDA}, sākuma potenciāls ($-0,25$ V WC_{DCDA} un ASD_{DCDA}) un pusviļņu potenciāls ($-0,31$ V WC_{DCDA} un ASD_{DCDA}) praktiski nemainās, taču 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 nekā AWC_{DCDA}.



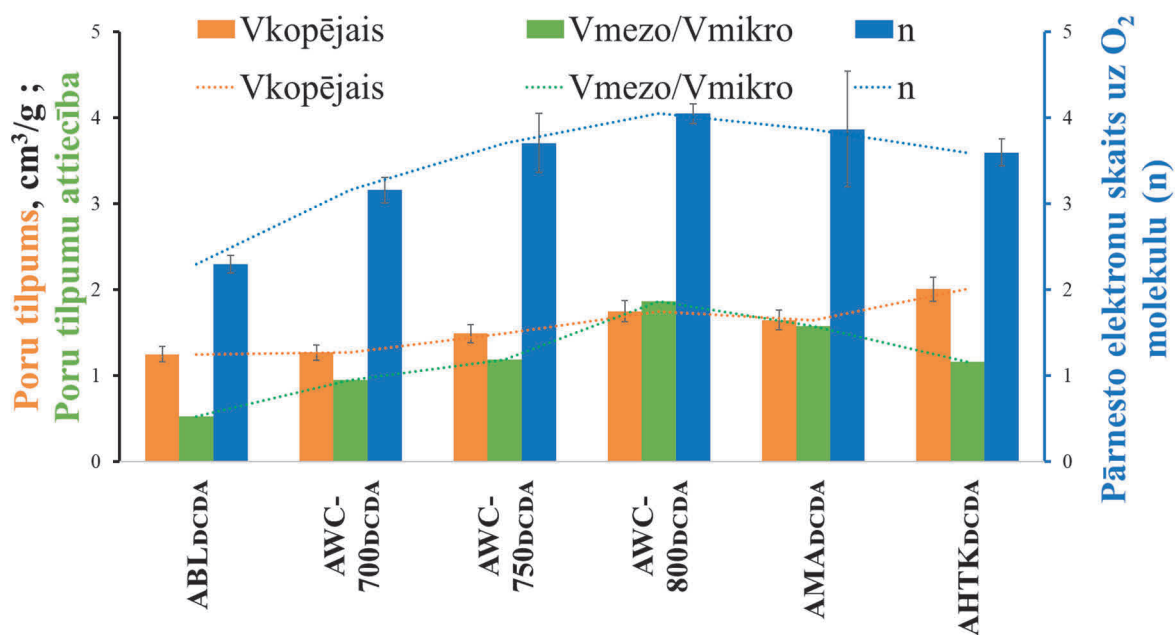
10. att. Rotējošā diska elektroda voltmetrijas līknes skābekļa reducēšanai uz AO_{DCDA} paraugiem un N-dopētas kokogles.

11. attēlā ir salīdzinātas skābekļa reducēšanās voltmetrijas līknes AWC_{DCDA} ($T_{akt} = 700^{\circ}\text{C}$, 750°C , 800°C ; $K = 3$), AMA_{DCDA}, ($T_{akt} = 700^{\circ}\text{C}$; $K = 2$), un AHTK_{DCDA} ($T_{akt} = 700^{\circ}\text{C}$; $K=3$) 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 pusvilņu potenciāls praktiski nemainās, taču tajā pašā laikā ar difūziju ierobežotās strāvas blīvuma vērtības nedaudz samazinās un iegūst minimumu $-6,2$ mA/cm² AHTK_{DCDA} gadījumā.



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

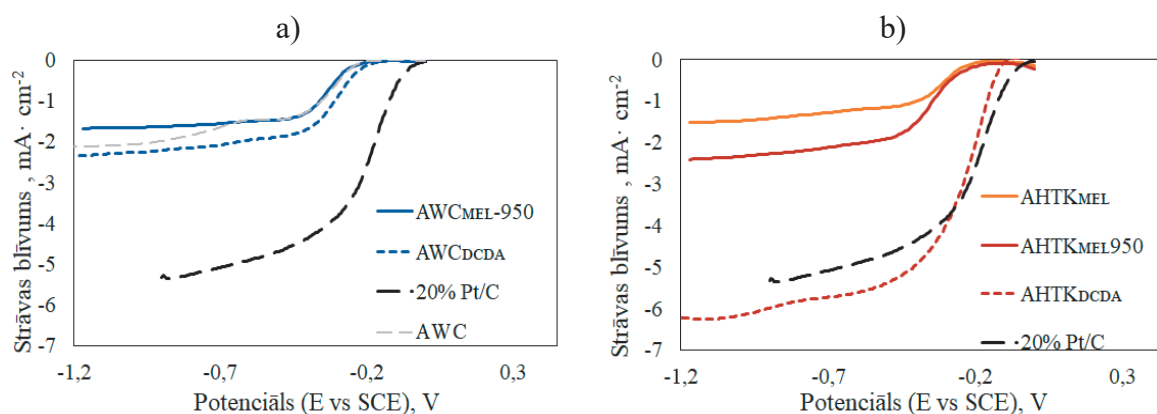
Pārnesto elektronu skaita (uz O₂ molekulu) izmaiņas atkarībā no kopējā poru tilpuma un mikroporu un mezoporu tilpuma redzamas 12. attēlā. Palielinoties aktivācijas temperatūrai, kopējais poru tilpums palielinās lineāri. Lineāri palielinās arī mezoporu tilpums un pārnesto elektronu skaits. AMA_{DCDA} un AHTK_{DCDA} paraugiem šie parametri nedaudz samazinās. Efektīvākā elektronu pārnese notiek, kad mezoporu (ar izmēru 2,5–5 nm) tilpums ir lielāks nekā mikroporu tilpums (pie nemainīga kopējā poru tilpuma).



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

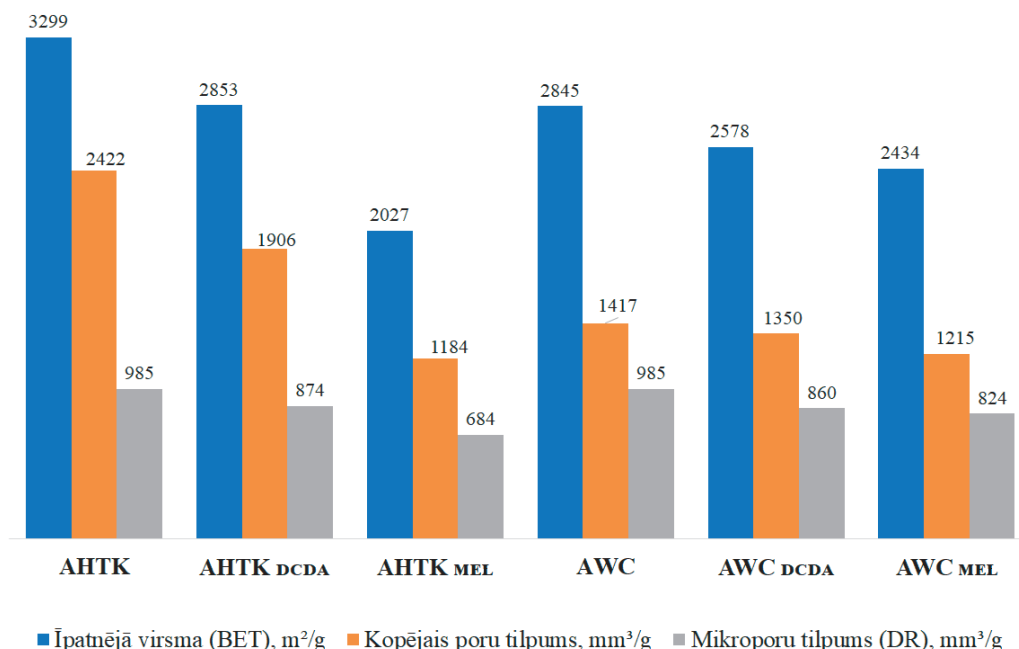
Dopētas aktivētās ogles paraugu ORR raksturlielumi atkarībā no dopēšanas reaģenta

Lai izpētītu dopēšanas reaģenta ietekmi uz skābekļa reducēšanās reakciju, 13. 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 ($T_{\text{aktivācijas}} = 700\text{ °C}$; $K = 3$). Zemākie rezultāti iegūti, dopējot AHTK ar MEL. AWC-N_{DCDA} sākuma potenciāls un pusvīļņu potenciāls kļūst nedaudz pozitīvāks nekā AWC_{MEL}-950, 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 tas ir, dopējot ar MEL.



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

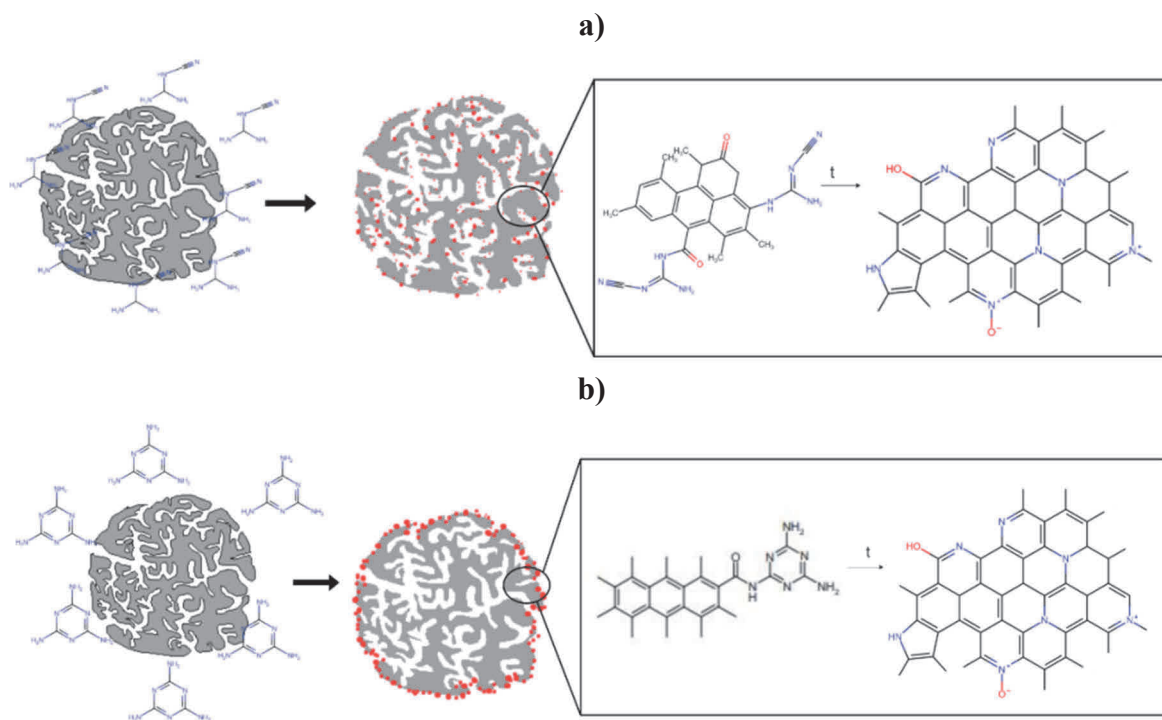
Pēc paraugu dopēšanas mainās arī oglekļa materiālu porainās struktūras parametri. Kā var redzēt 14. attēlā, eksperimenti ar AWC paraugu parāda, ka, izmantojot impregnēšanai MEL, porainās struktūras rādītāji samazinās nedaudz vairāk nekā eksperimentos, kuros izmantots DCDA, taču abos gadījumos tie ir zemāki nekā izejas aktivētajām oglēm. Porainās struktūras izmaiņas ir lielākas, ja slāpekļis tiek ievadīts AHTK struktūrā. Ja tiek izmantots DCDA, īpatnējās virsmas laukums, kopējais poru tilpums un mikroporu tilpums samazinās līdzīgi kā AWC gadījumā, savukārt, ja tiek izmantots MEL, porainās struktūras rādītāji samazinās gandrīz par trešdaļu.



14. att. Izejas AO un N-dopētu AWC ($K = 3$; $T = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$) un N-dopētas AHTK ($T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, 4 st.) paraugu porainās struktūras parametri.

Pēc iegūtajiem rezultātiem tika izveidoti iespējamie dopēšanas mehānismi ar DCDA un MEL (15. att.). Ievadot DCDA, reaģents piesaistās pie poru virsmas, savukārt MEL gadījumā

reakcija galvenokārt notiek uz AO daļiņas ārējās virsmas. Salīdzinot ar MEL, paraugi, kuros kā dopēšanas aģents izmantots DCDA, uzrāda daudz augstāku aktivitāti skābekļa reducēšanas reakcijā, jo MEL polimerizācijas rezultātā nosprosto daļu no porām.



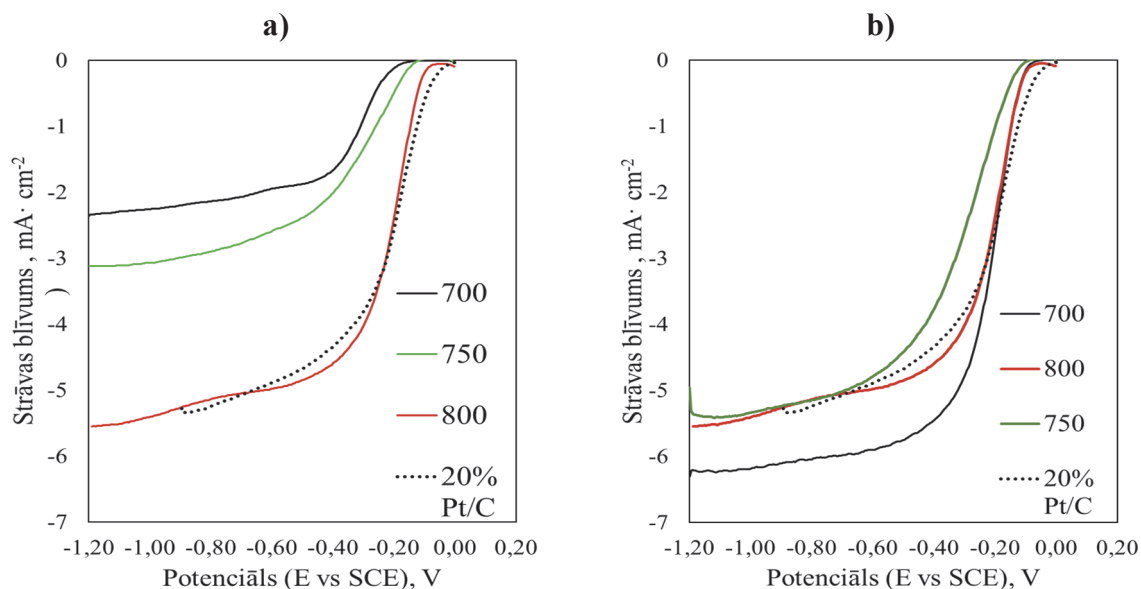
15. att. Dopēšanas reaģentu a) DCDA; b) MEL iespējamais N-piesaistīšanās mehānisms. Sarkanie punktiņi attēlo dopēšanas reaģenta piesaistes vietas uz poru virsmas.

Atkārtotas termiskās apstrādes ietekme uz ORR elektroķīmiskajiem raksturlielumiem

Lai paaugstinātu elektroķīmisko aktivitāti AWC_{DCDA} , tika veikta paraugu “trenēšana”, izmantojot atkārtoto termisko apstrādi $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūrā. Salīdzinot AWC_{DCDA} ($T_{akt} = 700\text{--}800\text{ }^{\circ}\text{C}$) ORR līknes pirms un pēc atkārtotas termiskās apstrādes, var redzēt, ka katalizatora aktivitāte paaugstinās (16. att.). Sākuma potenciāls kļūst pozitīvāks, un $AWC\text{-}700_{DCDA}\text{-}800$ gadījumā nobīde ir vislielākā, kā rezultātā līknes sākums praktiski pārklājas ar $AWC\text{-}800_{DCDA}$ ($AWC\text{-}700_{DCDA}$ $E_{onest} = -0,17\text{ V}$ pirms atkārtotas termiskās apstrādes un $E_{onest} = -0,1\text{ V}$ pēc tās). Pusvilņu potenciāls mainās līdzīgi, $AWC\text{-}700_{DCDA}\text{-}800$ iegūst nelielu pozitīvāku vērtību nekā $AWC\text{-}800_{DCDA}$. Difūzijas ierobežotā strāvas blīvuma vērtības ievērojami samazinās un iegūst minimumu, $-6,2\text{ mA/cm}^2$ $AWC\text{-}700_{DCDA}\text{-}800$ gadījumā (pirms atkārtotas termiskās apstrādes $-2,3\text{ mA/cm}^2$). $AWC\text{-}750_{DCDA}\text{-}800$ parauga aktivitāte ir augstāka, savukārt aktivitāte ir ievērojami zemāka nekā $AWC\text{-}700_{DCDA}\text{-}800$ gadījumā.

Atkārtotas termiskās apstrādes laikā $AWC\text{-}700_{DCDA}\text{-}800$ katalizatora struktūra mainās, jo īpatnējais virsmas laukums nelielu samazinās (BET pirms apstrādes – $2435\text{ m}^2/\text{g}$; pēc termiskās apstrādes – $2245\text{ m}^2/\text{g}$), jo, poru sienām salūstot, veidojas lielākas poras (L pirms – $1,36\text{ nm}$; pēc termiskās apstrādes – $1,63\text{ nm}$) un palielinās kopējais poru tilpums (V_k pirms apstrādes – $1,27\text{ cm}^3/\text{g}$ pēc termiskās apstrādes – $1,34\text{ cm}^3/\text{g}$) (7. tab.). Atkārtota sildīšana

samazina slāpekļa saturu AWC_{DCDA} no 5,55 % līdz 2,75 %, un tā rezultātā piridīna-N forma pieaug no 39 % (AWC-700_{DCDA}) līdz 59 % (AWC-700_{DCDA}-800). Gan teorētiskie aprēķini [29], gan eksperimenti ar katalizatoriem, kas satur gandrīz tikai piridīnisko slāpekli [30], ir pierādījuši, ka piridīna-N ir visaktīvākā slāpekļa daļa. Gandrīz puse slāpekļa AWC-700_{DCDA}-800 ir piridīna formā, tāpēc efekts ir ievērojams, lai arī kopējais slāpekļa saturs ir būtiski pazeminājies.



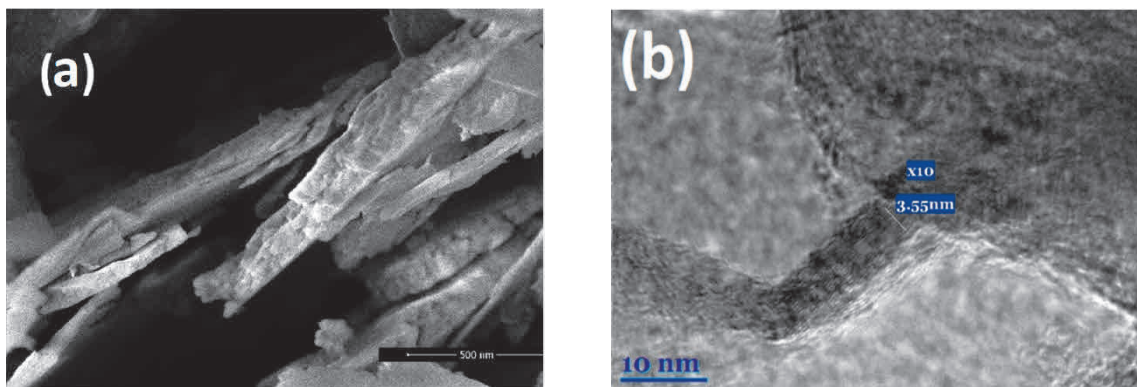
16. att. AWC_{DCDA} paraugu (T_{akt} : 600 °C, 700 °C, 750 °C, 800 °C) rotējošā diska elektroda voltmetrijas līknes ORR līknes: a) bez papildu apstrādes; b) pēc atkārtotas termiskās apstrādes 800 °C temperatūrā.

7. 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 (17. a att.), temperatūras ietekmē AWC-700_{DCDA}-800 daļiņas ir sadalījušās plāksnēs, kuru biezums 50–20 nm. TEM mikrofotogrāfijās (17. b att.) redzams, ka materiāls sastāv no grafēna režģa plākšņu aglomerātiem un amorfā oglekļa zonām, kurām ir poraina struktūra. Dažu slāņveida katalizatora daļiņas biezums ir 3,55 nm, un starpslāņu atstatums starp diviem slāņiem ~ 0,35 nm, kas liecina, ka dažām katalizatora daļiņām piemīt grafēnam līdzīga struktūra [31], [32].



17. att. AWC-N700_{DCDA}-800 mikrofotogrāfijas: a) SEM; b) TEM. Attēli pārpublicēti ar American Chemical Society izdevniecības atļauju [33].

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 (AM_{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 N-dopētiem katalizatoriem četriem – AHTK_{DCDA}, AM_{DCDA}, AWC800_{DCDA} un AWC700_{DCDA}-800 – ORR līknes praktiski sakrīt ar salīdzināšanai izvēlēto, komerciālo 20 % Pt/C katalizatoru. 8. tabulā parādīti ORR elektroķīmiskie raksturlielumi, porainā struktūra, slāpekļa saturs un tā forma, kā arī iznākums no absolūti sausas izejmateriāla masas. AHTK_{DCDA}, AM_{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, taču palielina piridīna-N formas saturu līdz 59 %, kas apstiprina, ka piridīna-N forma ir aktīvākā slāpekļa daļa katalītiskajā skābekļa reducēšanas reakcijā.

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

8. tabula

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

Katalizators	N, %	Piridīna- N forma, %	Kopējais poru tilpums, mm ³ /g	$V_{\text{mezo}}/V_{\text{mic}}$	Pārnesto e^- skaits (n)	J , mA/cm ²	Iznākums no a.s. izejmateriāla masas, %
AHTK _{DCDA}	5,31	53,0	2,01	1,16	3,60	-6,22	9,2
AMAD _{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

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. Paredzētais eksperimentālās līnijas ražošanas apjoms ir neliels – 1 t/gadā jeb 3,86 kg dienā. Tajā pašā laikā, ņemot vērā to, 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, ko iegūst no parastajām kokoglēm, ko ražo Latvijā, un to ieguves tehnoloģijas apraksts dots A. Volperta promocijas darbā [3], tādēļ tiek pieņemts, ka šīs ogles tiks ražotas atsevišķā ražotnē. Šādu aktīvo ogļu pašizmaksa ir relatīvi zema, un pēc aprēķiniem tā ir 16 EUR/kg, kas ir ievērojami zemāka par iepriekš minētajām izejvielām.

AO_{DCDA} ieguves procesam ir šādas stadijas:

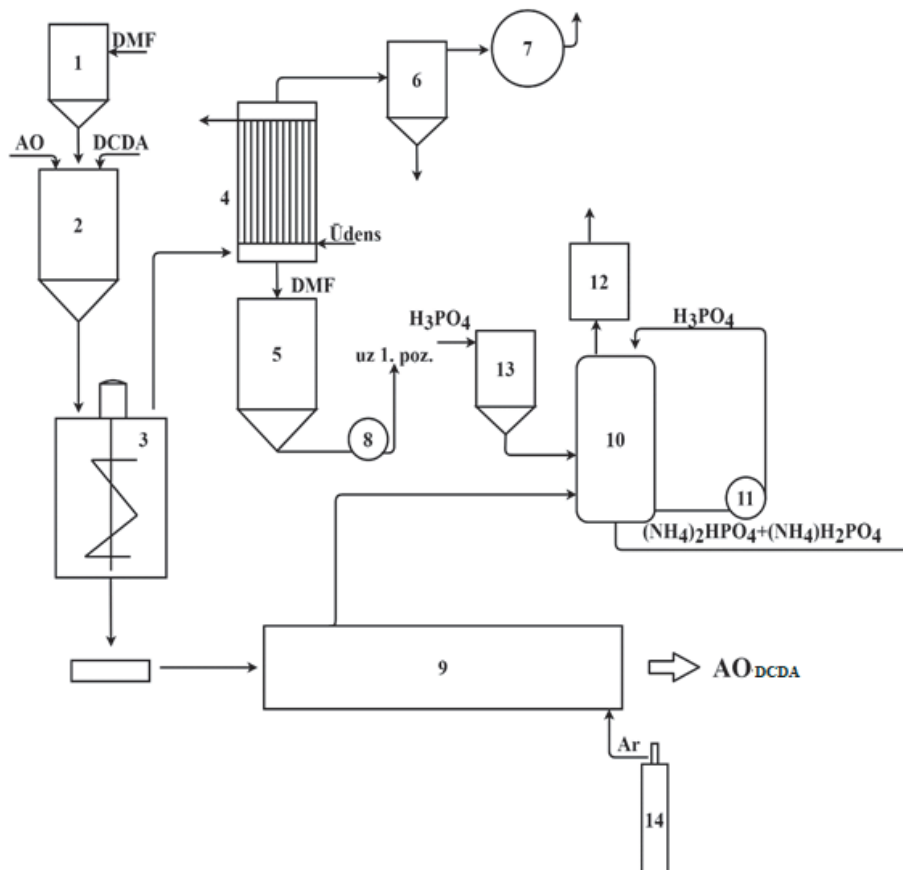
- 1) aktīvo ogļu impregnācijas ar DCDA šķīdumu DMF;
- 2) DMF atdestilācijas;
- 3) aktīvo ogļu dopēšanas pie 800 °C temperatūrā.

Impregnācijas tvertnē ar maisītāju (18. att., 2. poz.), no mērtvertnes (18. att., 1. poz.) iekrauj 484 litrus DMF un maisot caur iekraušanas lūku pieber 78,7 kg DCDA, 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 paštecēs ceļā padod uz vakuumžāvētāju ar mehānisko maisītāju un elektroapsildi (18. att., 3. poz.), kur tiek atdestilēts DMF. DMF tiek kondensēts dzesētājā (18. att., 4. poz.) un savākts tvertnē (18. att., 5. poz.), no kurienes to atgriež impregnācijas procesā mērtvertnē (18. att., 1. poz.), izmantojot sūkni (18. att., 8. poz.). Vakuums sistēmā tiek nodrošināts caur starptvertni (18. att., 6. poz.) ar bezeļļas vakuumsūkni (18. att., 7. poz.).

Sausais impregnētais produkts (~ 83 kg) caur izkraušanas lūku vakuumžāvētāja apakšā tiek mehāniski izkrauts pa ~8 kg porcijām metāliskos konteineros, kuru izmērs ir 700 mm × 500 mm × 150 mm, un transportēts dopēšanai uz nepārtrauktas darbības tuneļkrāsni (18. att., 9. poz.). Konteinerus ievada nepārtrauktas darbības tuneļkrāsnī, kas ir nerūsoša tērauda tunelis, caur kuru uz veltnīšiem pārvietojas konteineri ar dopēšanas maisījumu. Apsilde tiek realizēta ar elektrisko sildelementu palīdzību. Krāsns ir sadalīts uzsildīšanas, dopēšanas un dzesēšanas sekcijās, kas 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 800 °C temperatūrā. Tuneļkrāsnī nodrošina argona plūsmas virspiedienu no tvertnes (18. att., 14. poz.), lai aktivācijas krāsnī neiekļūtu atmosfēras gaiss, iekraujot un izkraujot konteinerus.

Dopēšanas procesā notiek DCDA sadalīšanās, veidojot galvenokārt amonjaku, slāpekļa oksīdus, ogļskābo gāzi un nedaudz cianīdus, savukārt neliels daudzums oglekļa monoksīda un dioksīda rodas no aktivēto ogļu skābekli saturošajām grupām. Tādēļ procesā izdalījušos gāzu un tvaiku plūsmu ievada skruberī (18. att., 10. poz.), kur amonjaku neitralizē ar fosforskābi,

Kopējā izejvielu un enerģētisko resursu balance, rēķinot uz 1 t AO_{DCDA}, dota 9. tabulā.



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

9. tabula

Kopējā izejvielu un enerģētisko resursu balance, 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

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] 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.
- [3] A. Volperts, *Multifunkcionālie Oglekļa materiāli uz lignoceluložu bāzes*. Rīga, 2017.
- [4] 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.
- [5] L. Khotseng, “Oxygen Reduction Reaction,” in *Electrocatalysts for Fuel Cells and Hydrogen Evolution – Theory to Design*, IntechOpen, 2018.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] G. Dobeles, A. Volperts, L. Jašina, and A. Žūrinš, “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.
- [9] 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.
- [10] F. Cheng and X. Li, “Preparation and Application of Biochar-Based Catalysts for Biofuel Production,” *Catalysts*, vol. 8, no. 9, p. 346, Aug. 2018.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] R. C. Bansal and M. Goyal, *Activated Carbon Adsorption*, 1st Editio. CRC Press, 2005.
- [16] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, P. Llewellyn, and G. Maurin, *Adsorption by powders and porous solids*. Academic Press, 2014.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] 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.
- [24] 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.
- [25] 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.
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] 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.
- [29] 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.
- [30] 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.
- [31] 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.
- [32] 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.
- [33] 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.