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

Aleksandrs VOĻPERTS
Doktora studiju programmas „Ķīmijas tehnoloģija" doktorants

MULTIFUNKCIONĀLIE OGLEKĻA MATERIĀLI UZ KOKSNES UN LIGNOCELULOŽU BĀZES

Promocijas darba kopsavilkums

Zinātniskie vadītāji

vadošā pētniece *Dr. habil. chem.*
GAĻINA DOBELE

profesors *Dr. sc. ing.*
JURIJS OZOLIŅŠ

RTU Izdevniecība
Rīga 2017

Voļperts, A. *Multifunkcionālie oglekļa materiāli uz koksnes un lignocelulozu bāzes*. Promocijas darba kopsavilkums. Rīga: RTU Izdevniecība, 2017. 35 lpp.

Iespiests saskaņā ar RTU Vispārīgās ķīmijas tehnoloģijas institūta 2017. gada 9. jūnija lēmumu, protokols Nr. 2-17/18.

ISBN 978-9934-22-024-1

PROMOCIJAS DARBS IZVIRZĪTS INŽENIERZINĀTŅU DOKTORA GRĀDA IEGŪŠANAI RĪGAS TEHNISKAJĀ UNIVERSITĀTĒ

Promocijas darbs inženierzinātņu doktora grāda iegūšanai tiek publiski aizstāvēts 2017. gada 6. decembrī plkst. 16 Rīgas Tehniskās universitātes Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātē, Paula Valdena ielā 3/7, 272. auditorijā.

OFICIĀLIE RECENZENTI

Profesors *Dr. habil. chem.* Valdis Kampars
Rīgas Tehniskā universitāte

Vadošais pētnieks *Dr. chem.* Bruno Andersons
Latvijas Valsts koksnes ķīmijas institūts, Latvija

Dr. habil. chem. Yuriy A. Maletin
Institute for Sorption and Problems of Endoecology, Kijeva, Ukraina

APSTIPRINĀJUMS

Apstiprinu, ka esmu izstrādājis šo promocijas darbu, kas iesniegts izskatīšanai Rīgas Tehniskajā universitātē inženierzinātņu doktora grāda iegūšanai. Promocijas darbs zinātniskā grāda iegūšanai nav iesniegts nevienā citā universitātē.

Aleksandrs Voļperts ……. (paraksts)

Datums: ……

Promocijas darbs uzrakstīts latviešu valodā, tā apjoms ir 153 lpp. Darbā ir 53 attēli, 20 tabulu, 23 formulas, trīs pielikumi un 182 izmantotās literatūras avoti.

PATEICĪBAS

Izsaku sirsnīgu pateicību promocijas darba zinātniskajiem vadītājiem – vadošajai pētniecei *Dr. habil. chem.* Gaļinai Dobelei un profesoram *Dr. sc. ing.* Jurijam Ozoliņam – par izpratni, atbalstu un palīdzību.

Paldies Latvijas Valsts koksnes ķīmijas institūta Lignīna ķīmijas laboratorijas līdzstrādniekiem, īpaši vadītājai *Dr. habil. chem.* Gaļinai Teliševai, vadošajai pētniecei *Dr. habil. chem.* Tatjanai Dižbitei un zinātniskai asistentei *Mg. sc. ing.* Lilijai Jašinai, kas mani atbalstīja promocijas darba izstrādes laikā.

Izsaku lielu pateicību vadošam pētniekam *Dr. sc. ing.* Aivaram Žūriņam par padomiem, palīdzību un sniegto atbalstu ar darba tapšanu saistītos jautājumos.

Paldies vadošam pētniekam *Dr. habil. phys.* Jevgeņijam Škoļņikovam un pētniecei *Dr. phys.* Darjai Vervikiško (*Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences*, Maskava, Krievija) par sadarbību un palīdzību superkondensatoru testēšanā.

Paldies vadošajai pētniecei *Dr. chem. Teresa Centeno* (*Instituto Nacional del Carbon-CSIC, Ovideo*, Spanija) par sadarbību un palīdzību paraugu un superkondensatoru testēšanā.

Paldies vadošajai pētniecei *Dr. chem. Emma Jakob* (*Institute of Materials and Environmental Chemistry, Research Centre for Natural Sciences*, Ungārija, Budapešta) par sadarbību un palīdzību TG/MS analīzes veikšanā.

Paldies vadošajai pētniecei *Dr. phys.* Ņinai Mironovai-Ulmane (Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūts, Rīga, Latvija) par sadarbību un palīdzību ar Ramana spektrometrijas veikšanā.

Vislielākais paldies manai ģimenei par sapratni, atbalstu un pacietību!

SATURS

GALVENO APZĪMĒJUMU UN SAĪSINĀJUMU SARAKSTS 6
PROMOCIJAS DARBA VISPĀRĒJS RAKSTUROJUMS 7
Tēmas aktualitāte 7
Darba mērķi un uzdevumi 7
Darba zinātniskā nozīme un novitāte 8
Darba praktiskā nozīme 8
Galvenās izvirzītās tēzes aizstāvēšanai 8
Darba aprobācija un publikācijas 8
LITERATŪRAS APSKATA ĪSS SATURS 9
EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA 10
REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS 12
1. Koksnes gaistošo produktu veidošanās termoķīmiskos procesos 12
2. AO struktūras raksturojums 15
3. Dažādu biomasas prekursoru izmantošanas iespēju analīze AO iegūšanai 17
4. AO elektroķīmiskās īpašības 19
5. Sakarības starp AO īpašībām un SK ar neorganisko elektrolītu elektroķīmiskajiem raksturlielumiem 20
6. Sakarības starp AO īpašībām un SK ar organisko elektrolītu elektroķīmiskajiem raksturlielumiem 24
7. Citu faktoru ietekme uz AO un SK īpašībām 26
AKTIVĒTAS OGLES IEGUŠANAS TEHNOLOĢIJA 28
SECINĀJUMI 31
LITERATŪRAS SARAKSTS 32
DARBA APROBĀCIJA 33

GALVENO APZĪMĒJUMU UN SAĪSINĀJUMU SARAKSTS

Adsorbcija – molekulu tilpuma fāzes koncentrēšanās uz cietas vielas virsmas un tās poru tilpumā, ko nosaka fizikālie starpmolekulārie mijiedarbības spēki;
Aktivācija – oglekļa materiālu apstrādes process ar oksidējošiem aģentiem augstā temperatūrā ar mērķi iegūt aktivētās ogles;
AO – aktivētā ogle;
DES – dubultais elektriskais slānis;
DFT – Density functional theory;
EDLC – kondensatori ar dubulto elektrisko slāni jeb superkondensatori;
K – aktivatora un izejvielas attiecība;
Kapilārā kondensācija – tvaika sašķidrināšana kapilāros, plaisās vai porās saistībā ar mezoporu klātbūtni adsorbentā;
Karbonizācija – oglekļa koncentrācijas paaugstināšana organiskā izejmateriāla prekursorā;
Karbonizāts – oglekļa materiāls, kas iegūts pēc karbonizācijas;
Karbonizāts-P – oglekļa materiāls, kas iegūts pēc karbonizācijas fosforskābes klātbūtnē;
Lignoceluloze – lignīna un celulozes komplekss koksnē, kā arī citos augu biomasas izcelsmes materiālos;
L_o – mikroporu platums;
NOM – nanoporainie oglekļa materiāli;
OM – oglekļa materiāli;
OS – oglekļa sorbenti;
POM – porainais oglekļa materiāls;
S_{BET} – porainā virsma pēc BET teorijas;
S_{DR} – porainā virsma pēc Dubiņina–Raduskeviča teorijas;
S_{DFT} – porainā virsma pēc DFT teorijas
SK – superkondensators;
TG/MS – termogravimetrija/masspektrometrija
V_{kop} – kopējais poru tilpums;
V_{mikro} – mikroporu tilpums.

PROMOCIJAS DARBA VISPĀRĒJS RAKSTUROJUMS

Tēmas aktualitāte

Aktivētā oglekļa (AO) un dažādu tā modifikāciju lietošanas iespējām ir būtiska zinātniska un praktiska nozīme, jo nemitīgi paplašinās to izmantošanas iespējas dažādās tehnikas nozarēs, nodrošinot gan retzemju metālu membrānu sadalīšanas tehnoloģiju, gan melnās un krāsainās metalurģijas, radioelektronikas, avio un kosmiskās tehnikas ka arī atomenerģētikas attīstības progresu.

Jauni pētījumu virzieni ir saistīti ar AO izmantošanu nozarēs, kurās tiek lietotas un attīstītas nanotehnoloģijas. Oglekļa atomu elektronu apvalku aizpildīšanas īpatnības ir iemesls tam, ka nanoporainie oglekļa materiāli (NOM) ieņem vienu no vadošajām vietām perspektīvo nanomateriālu vidū, piemēram, dažādās stratēģiskās elektronikas un enerģētikas nozarēs. Nanotehnoloģijas izpētes projektu izmaksas mūsdienās visā pasaulē ir vairāk nekā deviņi miljardi dolāru gadā. Trešdaļu no visām investīcijām nanotehnoloģijas izpētē veic ASV. Citi galvenie investori nanotehnoloģijas tirgū ir Eiropas Savienība un Japāna. Prognozes liecina, ka jau 2017. gadā ar nanotehnoloģijam saistītajās rūpniecības nozarēs strādājošā personāla skaits var sasniegt divus miljonus cilvēku, bet ar nanomateriālu tehnoloģijām iegūto preču summārā vērtība var sasniegt triljonu dolāru.

Jaunu enerģijas iegūšanas un uzglabāšanas tehnoloģiju izstrāde ir un būs aktuāli un prioritāri tehnikās un ekonomikas attīstības virzieni visā pasaulē. Esošajiem enerģijas uzglabāšanas paņēmieniem piemīt trūkumi, līdz ar to eksistē akūta nepieciešamība izstrādāt jaunas enerģijas uzglabāšanas sistēmas, kas atbilst mūsdienu enerģētikas prasībām.

Dažādas funkcionālas nozīmes elektroķīmisku iekārtu ražošanas attīstība, izmantojot NOM, ir priekšnoteikums ilgtspējīgu ekoloģiski tīru tehnoloģiju izstrādei, kas savukārt nodrošina dažādu tehnisku nozaru attīstību ar minimālu enerģijas un reaģentu patēriņu. Šajā ziņā perspektīvi ir no atjaunojamās augu valsts izejmateriāliem iegūtie nanoporainie oglekļa materiāli, ņemot vērā to zemo pašizmaksu, salīdzinot ar fullerēniem, nanocaurulēm un nanošķiedrām. Jaunu oglekļa materiālu struktūru atklāšana bija nevis iepriekš ieprogrammēts process, bet nejaušu eksperimentu rezultāts. Iespējamais iemesls tam ir daudzu nenovērtēto faktoru ietekme.

Fundamentālu un tehnoloģisku uzdevumu risināšanai nepieciešams izpētīt porainās struktūras veidošanās mehānismu un likumsakarības, kas dos iespēju iegūt materiālus ar nepieciešamajām īpašībām.

Darba mērķi un uzdevumi

Promocijas darba mērķis ir iegūt nanoporainu aktivētu ogli no koksnes un tās pārstrādes atlikumiem superkondensatoru elektrodiem ar protonu un aprotonu elektrolītiem, izmantojot termoķīmiskās aktivācijas metodi ar sārmu, izpētīt iegūtās aktivētas ogles struktūru un elektroķīmiskas īpašības.

Atbilstoši darba mērķim izvirzīti šādi uzdevumi:

1) izpētīt gaistošo produktu veidošanās procesu koksnei ar aktivējošām piedevām termodestrukcijas apstākļos;
2) izvērtēt koksnes, tās pārstrādes atlikumu, kā arī kokogles izmantošanas iespējas termoķīmiskai aktivācijai ar sārmu;

3) analizēt priekšapstrādes un aktivācijas režīmu ietekmi uz porainās struktūras veidošanos un iegūto aktivēto ogļu īpašībām;
4) izvērtēt dažādu aktivācijas apstākļu ietekmi uz aktivēto ogļu porainās struktūras izmaiņām un likumsakarības starp oglekļa materiālu struktūru un elektroķīmiskajām īpašībām, izmantojot aktivētās ogles superkondensatoru elektrodos;
5) izstrādāt principiālo nanoporaino oglekļa materiālu iegūšanas procesa tehnoloģisku shēmu, novērtējot materiālu un enerģijas patēriņu.

Darba zinātniskā nozīme un novitāte

Veikti sistemātiski pētījumi un iegūtas jaunas atziņas par koksnes sārmainās termoķīmiskās aktivācijas procesa parametru ietekmi uz iegūtās aktivētas ogles īpatnējo virsmu un poru tilpumu. Pirmo reizi pierādīts, ka ar NaOH termoķīmisko aktivāciju iegūto aktivēto ogli var izmantot kā pamatmateriālu superkondensatoru ar dubulto elektrisko slāni elektrodiem.

Parādīts, ka, izmantojot ortofosforskābi koksnes karbonizācijas stadijā, iespējams būtiski palielināt porainās ogles iznākumu, bet tas negatīvi ietekmē oglekļa elektroķīmiskās īpašības – elektriskā dubultā slāņa veidošanos.

Pirmo reizi nanolīmeņa aktivētas ogles iegūtas uz kokogļu bāzes un noteiktas likumsakarības starp to porainas struktūras parametriem un elektroķīmiskajām īpašībām.

Darba praktiskā nozīme

Pētījumu rezultātā ir parādīts, ka uz koksnes bāzes pēc NaOH termoķīmiskās aktivācijas iespējams iegūt augsti efektīvas nonaporainas aktivētās ogles ar augstu pievienoto vērtību.

Izstrādāta metodoloģija aktivēto ogļu iegūšanai termoķīmiskajā sintēzē ar sārmu, 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 aktivēto ogļu iegūšanai no Latvijas dabas resursiem. Izstrādāto metodoloģiju un materiālo bilanci var izmantot kā izejas datus aktivēto ogļu ražotnes projektēšanai Latvijā.

Galvenās izvirzītās tēzes aizstāvēšanai

1. Nanoporaino oglekļa materiālu porainās struktūras veidošanos un tās parametrus ietekmē iegūšanas procesa tehnoloģiskie parametri, un tos ir iespējams regulēt.
2. Eksistē sakarības starp poraina oglekļa materiāla iegūšanas režīmiem un īpatnējo elektrisko kapacitāti kondensatoros ar dubulto elektrisko slāni.

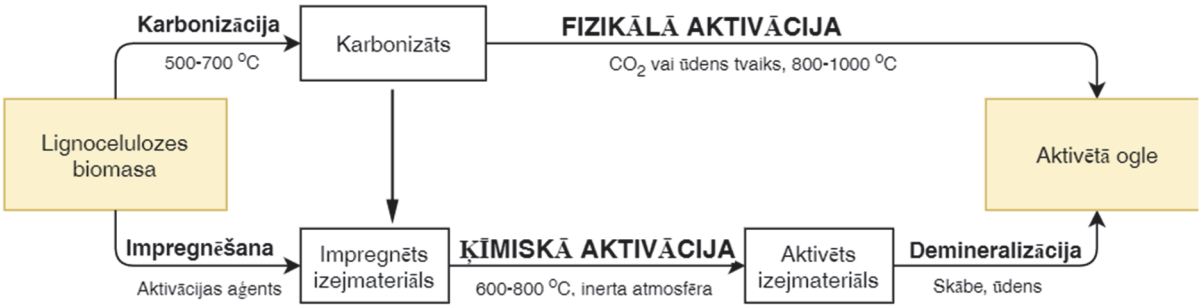
Darba aprobācija un publikācijas

Promocijas darba zinātniskie sasniegumi un galvenie rezultāti atspoguļoti 15 pilna teksta zinātniskās publikācijās, kā arī par tiem ziņots starptautiskās zinātniskās konferencēs (19 recenzētas zinātniskās konferenču tēzes). Ir iegūts viens starptautiskais un viens Latvijas Republikas patents.

LITERATŪRAS APSKATA ĪSS SATURS

Literatūras apskatā apkopota literatūra par AO iegūšanas un analīzes metodēm, to struktūru un īpašībām, kā arī aplūkota superkondensatoru (SK) uzbūve un darbības principi.

Kopējais AO ražošanas apjoms pasaulē mūsdienās ir vairāk nekā pusmiljonu tonnu gadā, kas tomēr atbilst tikai 80 % no pasaulē esošā pieprasījuma, pie tam jāatzīmē, ka Āzijas–Klusā okeāna reģions nodrošina 60 % no pasaules potenciāla. Uzskata, ka AO ražošanas jauda ir galvenais rādītājs, kas raksturo valstu tehnoloģiskās, ekoloģiskās un sociālās aizsardzības pakāpi. Biomasa kalpo par alternatīvu neatjaunojamiem oglekli saturošiem izrakteņu resursiem, tomēr tradicionāla pieeja biomasas izmantošanai ir kokogļu, kā arī oglekļa materiālu (OM) ar attīstītu porainu struktūru – AO iegūšana. Tās var izmantot katalizatoru nesēju un katalizatoru veidā [1] un šķidrumu attīrīšanai [2] daudzās lauksaimniecības un rūpniecības nozarēs. Lai iegūtu attīstītus porainos oglekļa materiālus, biomasu vispirms karbonizē, pēc tam, izmantojot tvaika-gāzes vai arī ķīmiskās aktivācijas metodes, karbonizātu aktivē pirolīzes ceļā. 1. attēlā dotas shematiskas fizikālās un ķīmiskās aktivācijas metožu stadijas AO iegūšanai no lignocelulozes biomasas.



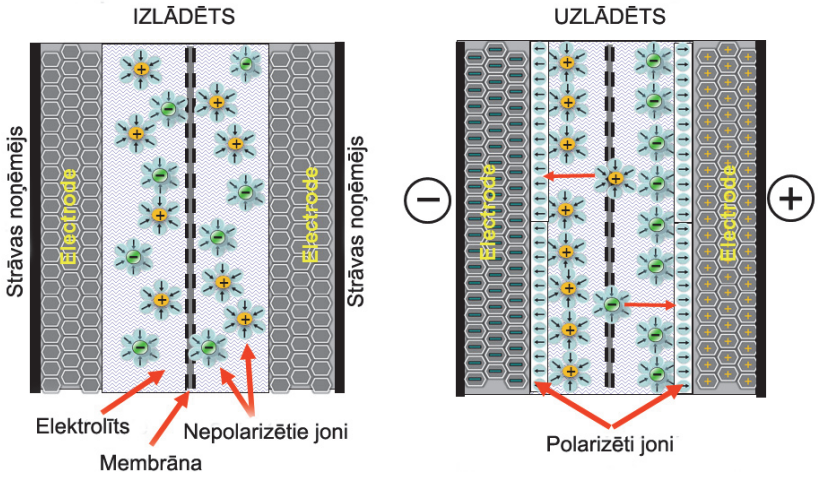
1. att. Divas galvenās aktivācijas metodes.

Aktivējot koksni, iegūst AO ar dažādu virsmu un poru tilpuma sadalījumu, kas ir atkarīgs no aktivācijas apstākļiem. AO izšķir makro-, mezo- un mikro- poras. Makroporu loma sorbcijas procesā ir nodrošināt absorbējamo vielu molekulu transportēšanu dziļāk sorbenta daļiņās. Mezoporas veidojas, gan prekursora karbonizācijas stadijā, gan arī nākamajā – aktivācijas – stadijā. Raksturīga mikroporu īpašība ir tā, ka atbilstoši izmēram tās ir samērāmas ar adsorbējamām molekulām un adsorbcijas enerģija mikroporās ir salīdzinoši augstāka, salīdzinot ar makro- un mezoporām. Ņemot vērā, ka šīm porām piemīt būtiski sorbcijas tilpumi, tām ir galvenā loma sorbcijas procesos [3].

Sākot no pagājušā gadsimta 80. gadiem, augsti porainos OM izmanto ne tikai sorbcijas tehnoloģijās, bet arī uzdevumu risinājumos, kas saistīti ar elektriskās enerģijas akumulēšanu un nodošanu patērētajiem, neizmantojot elektriskās enerģijas barošanas avotus, kā arī nodrošinot enerģijas patēriņa kompensāciju pīķa stundās. Vienu no vadošajām pozīcijām šo uzdevumu risināšanā ieņem elektroķīmiskie enerģijas uzkrājēji ar dubulto elektrisko slāni – superkondensatori [4]. Lādiņa akumulēšana un uzglabāšana elektroķīmiskajos kondensatoros notiek dubultajā elektriskajā slānī (DES), kas veidojas uz fāžu elektrods/elektrolīts sadales robežvirsmas, tāpēc elektrodu materiālam ir jāatbilst vairākiem kritērijiem, tādiem kā zems blīvums, elektrovadītspēja, attīstīta

īpatnējā virsma un porainās struktūras pielāgotība elektrolīta joniem un molekulām (2. att).

Pamats OM izmantošanai SK elektrodiem ir virkne unikālu oglekļa īpašību: augsta vadītspēja, attīstīta īpatnējā virsma, izturība pret koroziju, augsta temperatūras izturība, iespēja regulēt īpatnējo virsmu un porainās struktūras parametrus sintēzes procesā, ekspluatācijas parametri un iespējas izmantot kompozītmateriālu sastāvā, relatīvi zema pašizmaksa [5].



2. att. SK darbības principi.

Pašlaik valdošā tendence pasaulē ir pāreja uz atjaunojamiem energoresursiem, kā arī atjaunojamiem izejvielu resursiem un to maksimāli efektīva izmantošana atteicas arī uz AO iegūšanu. Arvien lielāka interese ir šiem mērķiem kā izejmateriālu izmantot atjaunojamos augu valsts produktu, it īpaši to pārstrādes atlikumus. Tajā paša laikā augsts porainu AO iegūšanas metožu lietošana lignocelulozes un koksnes pārstrādes atkritumiem vēl nav pilnībā izpētīta. Līdz ar to promocijas darba mērķis ir pētīt iespēju sintezēt augsti porainus oglekļa sorbentus no biomasas, kā aktivatoru izmantojot nātrija hidroksīdu, izstrādāt to iegūšanas tehnoloģiju un izvērtēt iespējas izmantot iegūto poraino materiālu kā elektrodus SK.

EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

Promocijas darba eksperimentālā gaita, izmantotās analīzes metodes un iegūstamie rezultāti shematiski attēloti 3. att.

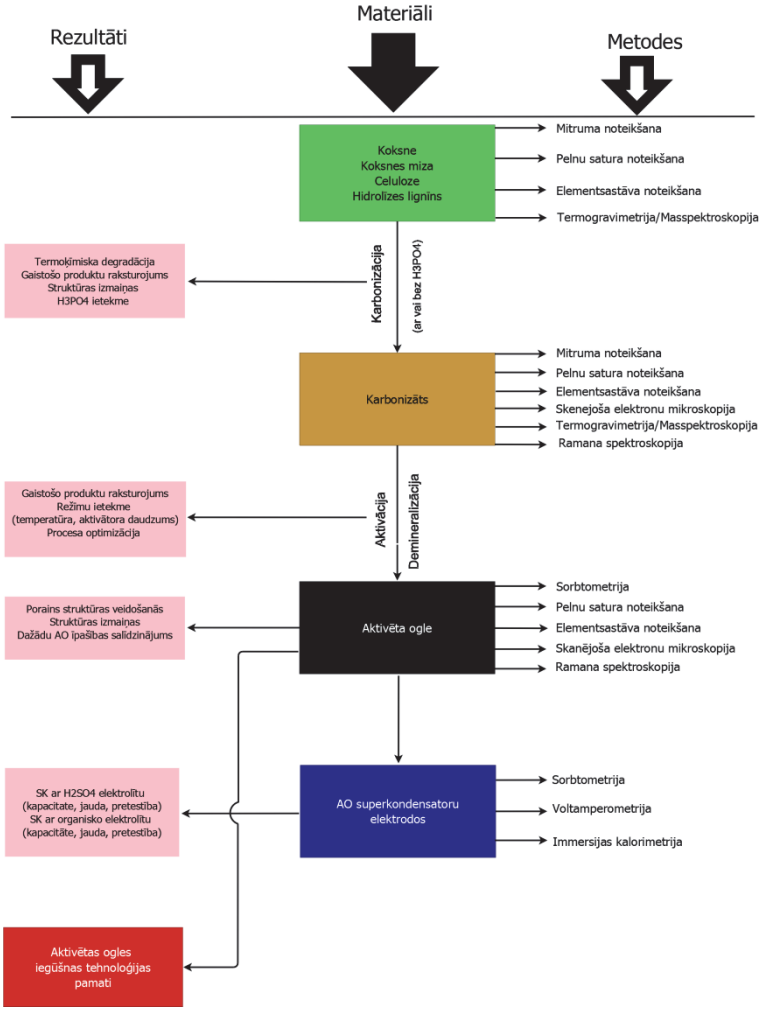
Pētījumā kā izejmateriāli tika izmantoti baltalkšņa un bērza koksnes mehāniskās pārstrādes atlikumi; baltalkšņa miza, kraft-celuloze, hidrolīzes lignīns un kokogle. Sintēze, kuras galvenā stadija ir ķīmiskā aktivācija ar nātrija hidroksīdu, AO iegūšana no koksnes un lignoceluložu materiāliem, sastāv no šādiem etapiem: 1. karbonizācija; 2. malšana; 3. impregnēšana ar sārmu; 4. aktivācija; 5. demineralizācija. AO iegūšanai izmanto divu stadiju termiskās apstrādes. Sintēzes pirmajā stadijā (karbonizācija) izejvielu uzkarsēja līdz 375–500 °C un izturēja šajā temperatūrā 90–120 min. Dažos eksperimentos pirms karbonizācijas izejmateriālu impregnēja ar fosforskābes šķīdumu (2 %, 4 % un 6 %), filtrēja un žāvēja. Nākamajā procedūrā – koksnes karbonizāta impregnēšana ar sārmu – izmantoja divus paņēmienus:

1) karbonizēto materiālu polipropilēna tvertnē piesūcināja ar 50 % sārma šķīdumu (*K* no 4 līdz 1);

2) karbonizēto materiālu polipropilēna tvertnē samaisīja ar sauso aktivatoru (*K* no 4 līdz 1), un pēc tam pievienoja H_2O un rūpīgi kratīja.

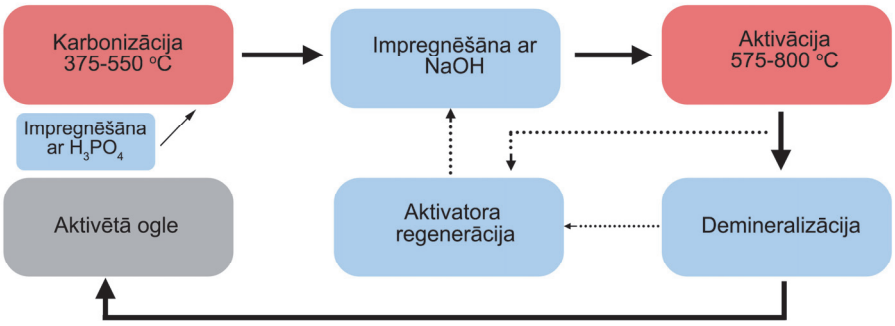
Iegūtā masa tika ievietota tīģelī ar nerūsošā tērauda vāku. Aktivāciju veica krāsnī pie 600–800 °C, ilgums 60–120 min argona plūsmā.

AO iegūšana uz augu biomasas bāzes ir shematiski attēlota 4. att.



3. att. Darba gaitā izmantotās analīzes metodes un iegūstamie rezultāti.

Pēc aktivācijas ogles-sāļu maisījumu atdzesē argona plūsmā un pievieno ūdeni. Pēc aktivācijas paraugus demineralizēja. Mitrai oglei pievieno 10 % sālsskābi un vārā divas stundas, pēc tam kolbas saturu karstu filtrē un mazgā ar dejonizētu ūdeni līdz neitrālām pH.



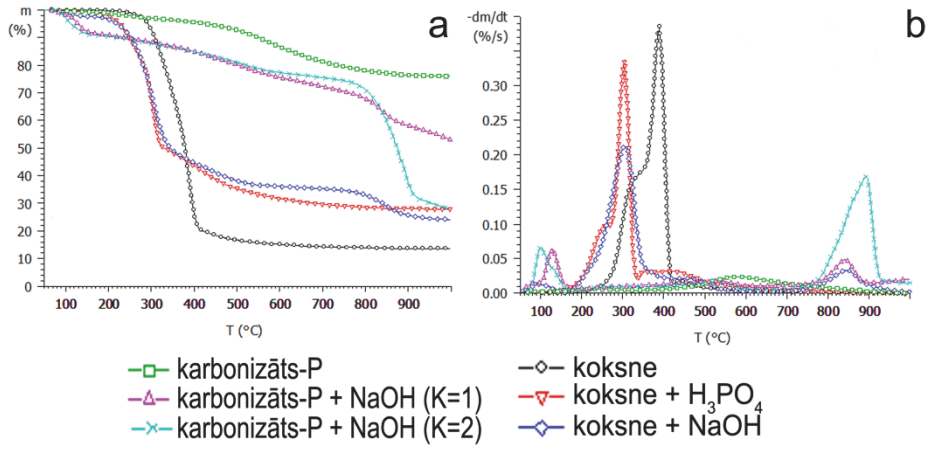
4. att. AO iegūšana uz augu biomasas bāzes.

Eksperimentālā daļā raksturotas darbā izmantotās iekārtas un pētīšanas metodes, kas lietotas izejmateriālu un AO īpašību raksturošanai. Lai noteiktu AO daļiņu izmērus pēc sasmalcināšanas, tika izmantota lāzerdifrakcijas granulometrija. Īpatnējā virsma, poru tilpums un izmēri tika noteikti pēc slāpekļa adsorbcijas, lietojot BET, DR un DFT metodes. Lai noteiktu karbonizāta un AO struktūras izmaiņas, tika izmantota Ramana spektrometrija. Elementu sastāva noteikšanai izmantoja CHNS elementanalizatoru. Individuālo gaistošo savienojumu veidošanās noteikšanai karbonizācijas un aktivācijas procesos izmantoja termogavimetriju ar masspektrometrisko detektoru (TG/MS metodi). Termodinamisko mijiedarbības (siltuma mijiedarbības) funkciju noteikšana šķidrumiem ar aktivēto ogļu funkcionālajām grupām atkarībā no iegūšanas nosacījumiem tika veikta ar immersijas kalorimetriju. Pelnu saturu noteica saskaņā ar STM D2866 standartu. Iegūtās AO mikrostruktūra pētīta ar skenējošo elektronu mikroskopu. SK elektrodu testēšana tika veikta, lietojot galvanostatisko uzlādēšanas-izlādēšanas metodi ar 2M H_2SO_4 ūdens šķīdumu vai 1 M $(C_2H_5)_4NBF_4$ šķīdumu acetonitrilā vai propilēnkarbonātā.

REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

1. Koksnes gaistošo produktu veidošanās termoķīmiskos procesos

Veicot koksnes karbonizāciju un iegūtā produkta aktivāciju, bija nepieciešams noskaidrot gaistošo produktu veidošanos termoķīmiskajos procesos ar H_3PO_4 un NaOH. Spriežot pēc TG/MS rezultātiem, izejas baltalkšņa koksnes termiskās degradācijas gaistošie produkti veidojas analoģiski citu lapu koksnes paraugiem [6] ar maksimumu DTG-līknē pie 388 °C (5. att.). Neskatoties uz atšķirīgo skābes un sārma darbības mehānismu, koksnes TG līknes pēc 6 % H_3PO_4 pievienošanas (turpmāk karbonizāts-P) ir praktiski analogas līknēm, ko iegūst, koksnes paraugam pievienojot NaOH (K = 1) (5. att.).



5. att. Izejas un ar H_3PO_4 (6 %) un NaOH piedevu koksnes un koksnes karbonizāta paraugu termogravimetrijas analīzes TG (a) un DTG (b) līknes.

Karbonizāta-P, kas iegūts, karsējot koksni H_3PO_4 (6 %) klātbūtnē, gaistošo produktu veidošanās, paaugstinot karsēšanas temperatūru, notiek ar pastāvīgu ātrumu, un process beidzas jau 800 °C temperatūrā. Ievadot karbonizātā-P sārmu, atšķirībā no izejas karbonizāta-P zemo temperatūru apgabalā līdz 170 °C notiek prekursora un sārma reakcija ar 10 % gaistošo produktu veidošanos (5. att., 1. tabula). Paaugstinot

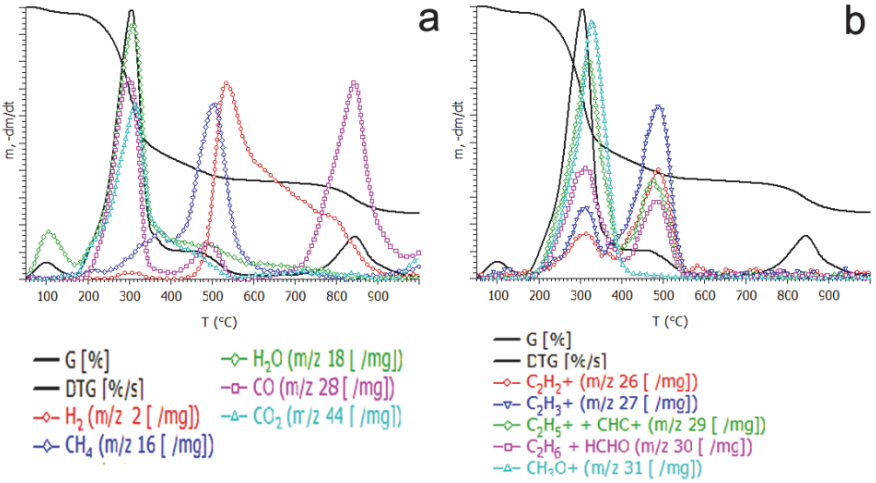
temperatūru no 170 °C līdz 780 °C, gaistošo produktu veidošanās ātrums visiem trim karbonizāta-P paraugiem ir praktiski vienāds (5. att).

Koksnei un karbonizātam-P ar sārma piedevu ir raksturīga gaistošo produktu veidošanās 800–900 °C temperatūras intervālā. Turklāt gaistošo produktu daudzums palielinās, palielinoties sārma daudzumam sastāvā, kas norāda uz reakcijām, kas saistītas ar NaOH aktivitāti. Individuālo gaistošo savienojumu veidošanās izejas koksnei notiek galvenajā termiskās degradācijas intervālā (200–340 °C), izņemot metānu (400–700 °C), ūdeņradi (450–900 °C) un oglekļa oksīdu (700–950 °C) (6. att.).

1. tabula

Gaistošo produktu veidošanās un masas zudumi pēc TG/MS rezultātiem koksnei un koksnes karbonizātam ar piedevām, %

Vielas	*T*, °C	Gaistošo produktu veidošanās, %					
		Baltalkšņa koksne	Koksne + H_3PO_4 (6 %)	Koksne+ NaOH (*K* = 1)	Karbonizāts-P	Karbonizāts-P + NaOH (*K* = 1)	Karbonizāts-P + NaOH (*K* = 2)
H_2	450–1000	0,1	0,2	0,3	0,4	0,4	0,3
H_2O	30–170	0,0	0,5	2,3	0,5	6,3	8,2
H_2O (pirolītiskais)	170–900	17,4	30,6	25,0	14,3	8,4	7,8
CO (1. stadija)	150–400	4,8	1,7	6,4			
CO (2. stadija)	400–950	2,1	5,6	7,3	5,7	9,3	33,2
CO_2 (neorg.)	50–160					2,0	1,6
CO_2	160–900	8,9	6,4	13,2	4,6	12,5	11,1
Gāzes summa	30–1000	33,3	44,8	54,6	25,6	38,9	62,2
Masas zudumi	30–1000	86,3	72,1	75,9	24,0	47,0	72,2



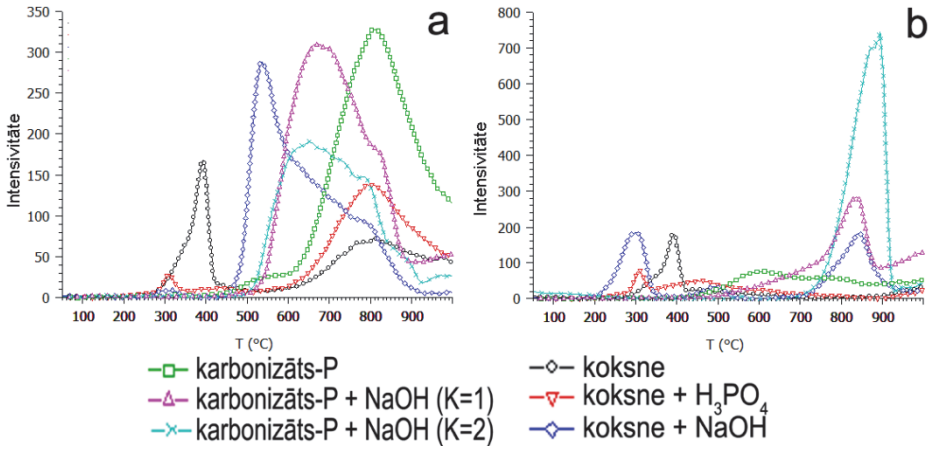
6. att. TG-, DTG līknes un dažu izdalīto no baltalkšņa koksnes ar pievienotā NaOH (*K* = 1) parauga gaistošo produktu jonu fragmenti (TG/MS metode) (a – viegli gaistošie; b – ar molekulāro masu 43–60 g/mol).

Koksnei pievienotais NaOH ietekmē individuālo gaistošo produktu veidošanos, salīdzinot ar izejas materiālu un paraugiem, kuriem tika pievienota H_3PO_4. Šajā gadījumā novēro masas zudumus plašākā temperatūru intervālā (6. att.). NaOH darbojas tādā veidā, ka gaistošie savienojumi, kas tiek fiksēti ar fragmentiem $C_2H_3^+$, $C_2H_2^+$, $C_2H_5^+$, CHO^+, $C_2H_6^+$, $HCHO^+$, CH_3O^+, veidojas arī pie augstākām temperatūrām ar

maksimumu DTG-līknēs pie 490 °C (6. b att.). Salīdzinot ar izejas koksni, NaOH ietekmē kopējais gāzveidīgo produktu daudzums palielinās par 20 %, neskatoties uz būtisku organiskās daļas samazināšanos parauga sastāvā (1. tabula). Galvenās izmaiņas gāzveida produktu iznākumā notiek, veidojoties metānam, ūdeņradim un oglekļa oksīdam (1. tabula). Oglekļa oksīda iznākums būtiski palielinās abās destrukcijas stadijās ar maksimumu 300 °C un 850 °C temperatūrā (6. a att.). Iespējams, pirmajā stadijā notiek sārma reakcija ar koksnes skābajām funkcionālajām grupām, savukārt otrajā – oglekļa struktūras poliaromatizācijas process.

Karbonizāta-P, kas tika iegūts, karsējot koksni ar H_3PO_4 vai NaOH piedevu, TG/MS rezultātu analīze parādīja, ka tā gaistošo produktu sastāvā nav prekursora struktūru veidojošie fragmentācijas joni un veidojas praktiski tikai ūdens un gāzveida produkti – metāns, oglekļa oksīdi un ūdeņradis (1. tabula). Minētais apliecina karbonizāta-P augsto termisko stabilitāti, ko izskaidro ar H_3PO_4 dehidratējošo ietekmi koksnes termiskās apstrādes laikā. Turklāt termisko pārvērtību rezultātā H_3PO_4, iespējams, veido uz karbonizāta-P virsmas polifosforskābju plēvīti, kas kavē termisko oksidēšanos [3].

Sārma mijiedarbība ar oglekļa prekursoru norāda uz vienu no galvenajām aktivācijas reakcijām. Koksnes ar NaOH gadījumā ūdeņradis izdalās plašā temperatūras diapazonā – no 480 °C līdz 900 °C – un sasniedz maksimālu ātrumu 500 °C temperatūrā. Karbonizāta-P ar NaOH gadījumā diapazons un maksimālais ātrums novirzās augstāku temperatūru intervāla virzienā, attiecīgi 550–900 °C un 700 °C (7. a att.). Maksimumi pie 800 °C raksturīgi visiem paraugiem, gan izejas parauga gadījumā, gan arī NaOH un H_3PO_4 gadījumā, un, iespējams, ūdeņraža veidošanās šajā procesā ir saistīta ar poliaromātiskās struktūras veidošanos.



7. att. DTG-līknes H_2 (a) un CO (b) izdalīšanās koksnes un karbonizāta-P paraugiem (TG/MS metode).

CO veidošanās notiek visos paraugos termiskās destrukcijas procesā (7. b att.). Otrā CO veidošanās stadija koksnes ar sārma piedevu destrukcijas procesā sakrīt ar šīs gāzes maksimuma veidošanos karbonizātā-P ar sārma piedevu. Turklāt, palielinot pievienojamā sārma daudzumu divas reizes, izdalījušās CO gāzes daudzums palielinās vairāk nekā trīs reizes (1. tabula).

Iegūtie TG/MS dati liecina par to, ka poliaromatiskās un porainās struktūras veidošanās visaktīvāk notiek ar H_2 un CO izdalīšanos paraugos ar NaOH piedevām.

2. AO struktūras raksturojums

Bija svarīgi noskaidrot, vai AO poru struktūru ietekmē izmantotais izejas materiāls. Tāpēc tika veikti porainas struktūras pētījumi AO paraugiem, kas iegūti no baltalkšņa koksnes un karbonizētas koksnes ar NaOH piedevām. Paraugiem veikta N_2 sorbcija, un iegūtās izotermas raksturs atbilda I tipa izotermām. Ir novērtēts [7], ka I tipa izotermas ir raksturīgas AO, kas satur galvenokārt mikroporas.

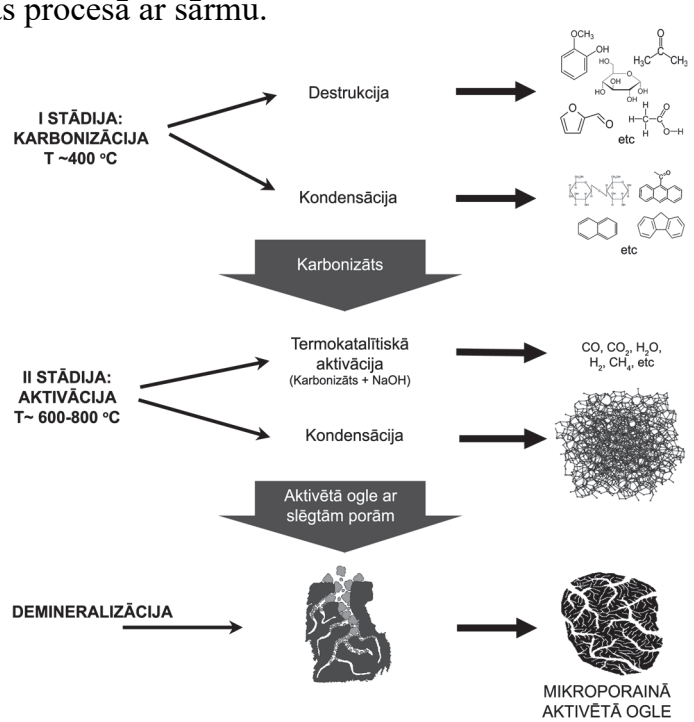
2. tabula

Porainas struktūras parametri paraugiem uz koksnes un karbonizāta-P bāzes ar NaOH piedevām

Paraugs	Vidējais mikroporu izmērs, nm	V_{micro}, cm^3/g	V_{kop}, cm^3/g	S_{DR}, m^2/g	S_{BET}, m^2/g
Koksne + NaOH, $K = 1$	1,50	0,49	0,53	856	1143
Karbonizāts-P + NaOH, $K = 1$	1,12	0,73	0,95	1423	1546
Karbonizāts-P + NaOH, $K = 2$	1,22	1,01	1,33	1857	1998

Karbonizētas koksnes gadījumā, salīdzinot ar izejas koksni, iegūstam attīstītāku struktūru, NaOH piedevas palielināšana intensificē šo procesu. Iepriekš karbonizētas koksnes gadījumā, pievienojot NaOH ar attiecību $K = 2$, iegūstam porainu struktūru, kurā īpatnējā poru virsma S_{BET} pieaug par 23 % un sasniedz 1998 m^2/g (2. tabula). Jāatzīmē, ka ir novērojama laba sakarība starp īpatnējas virsmas lielumiem, kas iegūti, apstrādājot eksperimentālos datus pēc BET teorijas un veicot aprēķinus pēc Dubiņina–Raduškeviča teorijas.

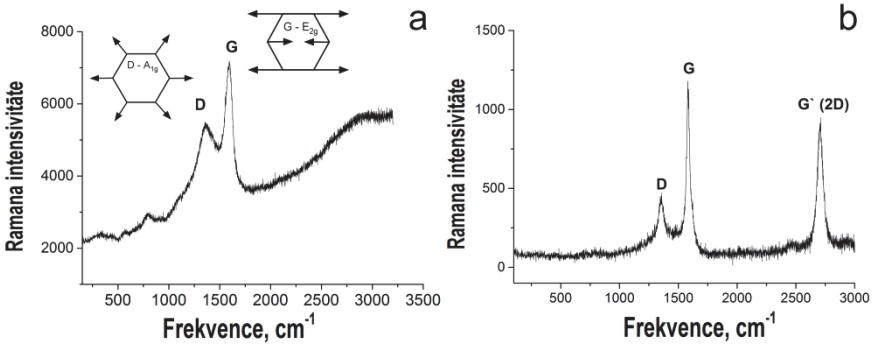
Pamatojoties uz TG/MS eksperimentāliem datiem un biomasas termoķīmiskās aktivācijas mehānismu sārma klātbūtnē, tika izveidota AO iegūšanas principiālā shēma (skat. 8. att.), tā sniedz vispārēju priekšstatu par AO porainās struktūras veidošanas stādijām aktivācijas procesā ar sārmu.



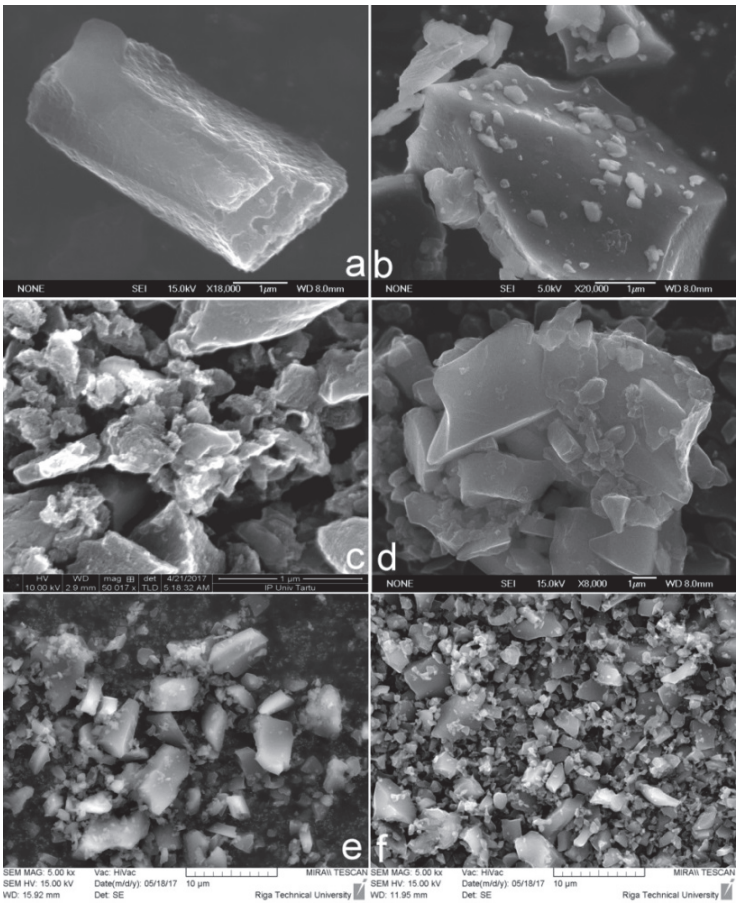
8. att. Augu biomasas termoķīmiskā aktivācija ar sārmu aktīvo ogļu iegūšanai.

Izmantojot Ramana spektroskopiju, tika mēģināts iegūt priekšstatu par AO struktūru. Pašreiz ir izplatīts uzskats, ka oglekļa cietās fāzes veidošanas procesā dominē

poliaromatisku grafēna klasteru veidošanās [8]. 9. attēlā redzami Ramana izklaides spektri paraugiem no karbonizētas koksnes un AO, kas iegūta no karbonizētas koksnes NaOH klātbūtnē 700 °C temperatūrā. No Ramana spektroskopijas datiem iespējams aprēķināt iegūtās AO oglekļa kristalītu izmērus, kam ir svarīga nozīme, lai nodrošinātu stabilu elektrisko darbību iekārtam ar augstu kapacitāti. Veicot Ramana spektru dekonvolūciju un skaitlisko integrēšanu, tika atrastas pētāmo paraugu vidējais kristalītu izmērs ~9,8 nm.



9. att. Ramana izkliedes spektri: koksnes karbonizāts (a); AO (karbonizāts-P + NaOH, K = 2, aktivācija pie 700 °C) (b)
(D – nesakārtota (amorfa) oglekļa struktūra; G – kristāliskais grafīts;
G`(vai 2D) – divu dimensiju oglekļa struktūras (grafēni)).



10. att. SEM AO daļiņu mikrofotogrāfijas:
a, b, e – karbonizāts; c, d, f – AO iegūta pie 700 °C un K = 2.

AO, kas iegūtas pirolīzes ceļā, atbilst spraugu poru modelim [9], kurā mikroporas tiek atspoguļotas kā atstarpes starp oglekļa slāņiem. Eksistē virkne hipotēžu, kas apraksta AO porainās struktūras veidošanos. Saskaņā ar darba [10] hipotēzi oglekļa porainās struktūras veidojas lignocelulozes prekursora karbonizācijas procesā, kuru tālāk aktivējot eliminējas oglekļa funkcionālās grupas un oglekļa atomi stabilizējas piecu, sešu un septiņu atomu ciklisku sistēmu veidā. Tiek pieņemts, ka šīs struktūras nav plakanas, bet veido šūnas, kas spēj sorbēt adsorbāta molekulas.

Iegūtajām AO daļiņām piemīt slāņaina struktūra, ko apliecina SEM AO daļiņu mikrofotogrāfijas (10. att.). Procesos, kad notiek karbonizāta (10. att. a un b) termoķīmiskā aktivācija sārmaina aktivatora klātbūtnē, var notikt šādas pārvērtības: izkausētais sārms, sasniedzot kušanas temperatūru, kontaktē ar daļiņu ārējo virsmu un iekļūst karbonizāta daļiņu makroporās un plaisās; paaugstinot temperatūru, sākas oglekļa oksidēšanās reakcijas ar gaistošo produktu veidošanos vietās, kur ogleklis nonāk saskarsmē ar sārmu, t. i., grafēnu perifērijā starp malējiem C-atomiem un izkausēto sārmu. Minētais process rada plaisu veidošanos izejas daļiņās un daļiņu izmēru samazināšanos (10. att. c, d, e, f). Rezultātā daudzas daļiņas iegūst raupjāku un robainu virsmu (10. att. c un d)., salīdzinot ar izejas karbonizātu (10. att. a un b).

Reakcijas notiek uz daļiņu ārējās virsmas, tāpēc iespējams poru neviendabīgs sadalījums: vislielākais poru skaits veidojas grafēna struktūru malās pa perimetru, jo tur visvieglāk notiek kontaktēšanās ar sārmu. Šis efekts ir jo izteiktāks, jo lielāks ir ogles daļiņu izmērs, kā arī palielinās neviendabīgums, palielinoties aktivatora daudzumam.

3. Dažādu biomasas prekursoru izmantošanas iespēju analīze AO iegūšanai

Lai plašāk izvērtētu AO uz biomasas bāzes iegūšanas iespējas, izmantojot dažādus prekursorus, tika veikta to karbonizācija, aktivācija un sekojoša paraugu demineralizācija, kā arī porainās struktūras un īpašību testēšana. Šie pētījumi bija nepieciešami, lai noskaidrotu optimālos AO iegūšanas režīmus un novērtētu NaOH un H_3PO_4 ietekmi uz to īpašībām – porainību, iznākumu un skābekļa saturu. Tas dod iespēju izvēlēties arī prekursoru un tā apstrādes un aktivācijas metodes tālākai izmantošanai SK elektrodiem. Šim nolūkam tika izpētīti 37 paraugi no kraft-celulozes, hidrolīzes lignīna, berza koksnes un mizas. Paraugi vispirms tika karbonizēti argona atmosfērā temperatūras intervālā no 375 °C līdz 550 °C, pēc tam impregnēti ar 50 % NaOH ūdens šķīdumu (K variēja robežās 0,50–2,15) un aktivēti (575–800 °C). Intensīvākai dehidratācijai un skābekli saturošo funkcionālo grupu samazināšanai vairākos eksperimentos izmantoja dehidratācijas aģentu – fosforskābi, pēc tam karbonizēja un aktivēja ar sarmu. Vislielākais AO iznākums tika sasniegts, kā prekursoru izmantojot hidrolīzes lignīnu – līdz 38,5 %. Tas ir saistīts ar to, ka jau pašā sākumā minētais materiāls saturēja visvairāk oglekļa. Vismazāko skābekļa daudzumu novēro celulozes parauga gadījumā, kas ir izturēts pēc aktivācijas (600 °C un K = 0,5) 800 °C temperatūrā – šis rādītājs samazinājās no 9,3 % līdz 5,9 %, kas norāda uz skābekli saturošo grupu sabrukšanu.

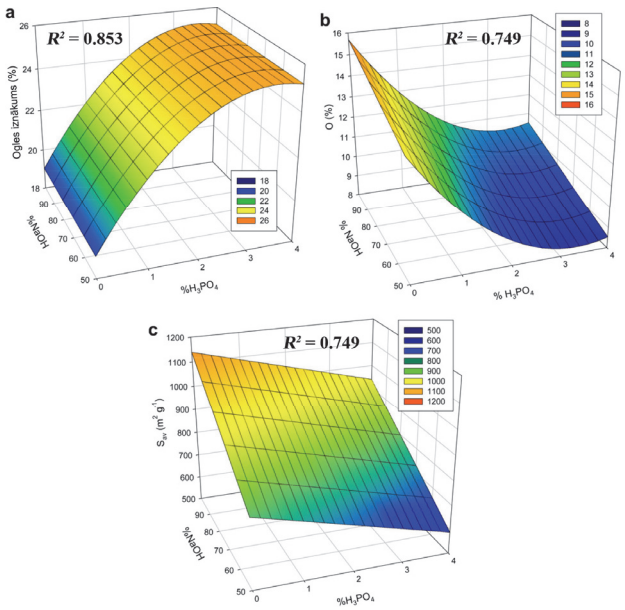
Iegūtajiem AO paraugiem tika veikta struktūras parametru analīze, lietojot N_2 sorbciju. Tika noteikts, ka ar NaOH ķīmisko aktivāciju temperatūru intervālā no 575 °C līdz 800 °C tika iegūtas augsti porainas ogles. Slāpekļa adsorbcijas izotermu analīze liecina, ka ogles porainību galvenokārt veido mikroporas ar tilpumu 0,24–1,15 cm^3/g un vidējo platumu aptuveni 1 nm ar nelielu mezoporu tilpumu, ko galvenokārt veidoja poras ar izmēriem mazākiem par 10 nm. To ieguldījums kopējā virsmas laukumā ir neliels – tikai aptuveni 3 % no visa īpatnējā virsmas laukuma. Vidējā vērtība īpatnējai

virsmai ir robežās no 420 m^2/g līdz 1469 m^2/g, lietot Dubiņina–Raduškeviča teoriju, un no 402 m^2/g līdz 3358 m^2/g BET teorijas gadījumā.

Kraft-celuloze tika izvēlēta kā objekts sīkākai pētīšanai, jo tai kā prekursoram piemīt stabilākas un paredzamākas īpašības, salīdzinot ar pārējiem izejas materiāliem. Uz kraft-celulozes bāzes AO kopējais īpatnējās virsmas laukums atrodas intervālā 600–1100 m^2/g un poru izmērs 1–1,4 nm. Savukārt lielākai daļai ogļu, kas tika iegūtas no hidrolizēta lignīna, koksnes skaidām un mizām, iegūtie paraugi uzrādīja augstāku porainību, sasniedzot īpatnējās virsmas laukumu daudz augstāku par 1100 m^2/g un poru izmērus, kas tuvāks supermikroporu rajonam (1,3–1,7 nm).

Analizējot šajā darbā iegūtos rezultātus, kā arī literatūras informāciju par AO, kas iegūta no dažādiem izejmateriāliem un aktivācijas paņēmieniem, tika konstatēts, ka nav novērojamas tiešas sakarības starp AO iznākumiem aktivācijas procesā un mikroporu tilpumu. Acīmredzot AO mikroporu tilpums galvenokārt ir atkarīgs no prekursora dabas, bet nevis no iegūšanas un aktivācijas apstākļiem. Visiem analizētajiem paraugiem bija novērojama zināma sakarība starp AO mikroporu tilpumu un mikroporu izmēriem. Iegūtie salīdzinošie dati ļauj prognozēt un izvērtēt dažādu prekursoru lietošanas potenciālu AO ražošanai.

Lietojot virsmas atsauksmes plāna metodi, tika novērtēta H_3PO_4 un NaOH ietekme uz termoķīmiskas aktivācijas procesu un AO iznākumu. Pētījumiem tika izvēlēta kraft-celuloze, kas iepriekš piesūcināta ar H_3PO_4 ar tai sekojošu aktivācijas procesu (11. att.). Kā redzams, izejmateriāla impregnēšana ar H_3PO_4 pirms aktivācijas ar sārmu palielina ogles iznākumu (11. a att.). Turklāt šiem paraugiem ir novērojams zemākais skābekļa saturs (11. b att.) – skābes klātbūtne to samazina un sekojošās termiskās apstrādes laikā sekmē dehidratācijas un kondensācijas reakcijas. Minētie procesi rada mazāku gaistošu produktu veidošanos un secīgi – augstāku ogles iznākumu. 11. c attēlā redzams, ka porainības attīstība AO mainās lineāri atkarībā no abiem mainīgajiem, turklāt izejmateriāla pirmsapstrāde ar H_3PO_4 kavē porainības attīstību, savukārt NaOH veicina poru veidošanas.



11. att. Ogles iznākuma (a), skābekļa satura (b) un kopējā virsmas laukuma (c) atsauces virsmas kā funkcijas atkarībā no H_3PO_4 % un NaOH % daudzuma.

Izvēloties optimālos AO ieguves apstākļus, acīmredzot jāņem vērā ekonomiskos apsvērumus, vērību pievēršot skābekļa saturam gala produktā, kas var ietekmēt SK īpašībās [11].

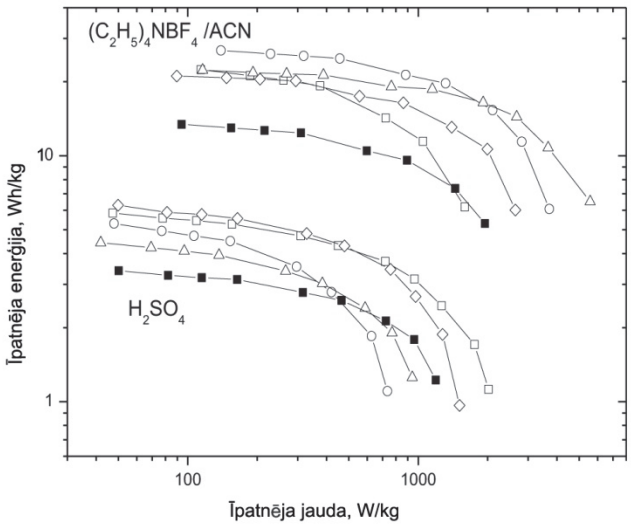
4. AO elektroķīmiskās īpašības

Iegūtās AO strukturālās un ķīmiskās īpašības norāda uz to iespējamo potenciālu kondensatoru elektrodu izgatavošanai. Lai testētu iegūtās AO kā superkondensatora elektrodus, tika izvēlēti AO paraugi ar salīdzinoši zemiem skābekļa satura rādītajiem. AO, kas iegūtas no koksnes skaidām un mizas, uzrādīja 308 F/g lielu kapacitāti sērskābes elektrolītā (BM-2) un 200 F/g organiskajā $(C_2H_5)_4NBF_4$/acetonitrila šķīdumā (BK-2), kas ir perspektīvi rezultāti, salīdzinot ar komerciālo AO (3. tabula). Tas un arī analīze, kas balstās un Ragona diagrammām, apstiprina no bērza koksnes iegūtas AO (BK-2 un BK-4) izmantošanas potenciālu kā elektrodu materiālu (12. att.) organiskajā un ūdens elektrolītu vidē, attiecīgi. Vertikālā ass šajā diagrammā norāda uz pieejamo īpatnējās enerģijas daudzumu iekārtā, bet horizontālā – cik ātri iekārta var atdot uzkrāto enerģiju. Kā parādīts 3. tabulā un 12. attēlā SK ar elektrodiem no AO iegūtiem uz koksnes un mizas bāzes, ūdens un organiskajā elektrolītā labvēlīgi konkurē ar aktivēto ogli SC-10, kas komerciāli tiek izmantota superkondensatoru ražošanā (firma *Arkema-Ceca, Spānija*).

3. tabula

Īpatnējā SK kapacitāte pie strāvas stipruma 1 mA/cm

AO	Īpatnēja kapacitāte, F/g		L_o, nm	S_{BET}, m^2/g
	2M H_2SO_4	1M $(C_2H_5)_4NBF_4$/acetonitrils		
BK-2	258	200	1,13	3358
BK-5	275	173	1,32	2174
BM-2	308	164	1,28	2192
BM-5	211	166	1,52	2596



12. att. Īpatnējā jauda un enerģija SK uz AO elektrodu bāzes, izmantojot ūdens (H_2SO_4) un organisko $(C_2H_5)_4NBF_4$/acetonitrils) elektrolītus. AO sintezētas no koksnes BK-2 (o), BK-4(□), un koksnes mizas BM-2 (Δ), BM-5 (◊). Komerciālās aktivētās ogles SC-10 (■) raksturlielumi ir doti salīdzināšanai. Datus normalizēja saskaņā ar AO masu elektrodos.

Pretēji gaidītajam SK elektrodi, kas tika iegūti uz kraft-celulozes un hidrolīzes lignīna bāzes, uzrādīja ne tik veiksmīgus rezultātus. Kaut gan minētie SK parāda specifisku kapacitāti virs 100 F/g ūdens šķīdumu elektrolītos, tie nesniedz gaidīto rezultātu augstas jaudas gadījumā organiskā elektrolītā, jo tiek novērota enerģijas blīvuma samazināšanās, palielinot jaudu.

Pieaugot AO poru tilpumam, palielinās to virsma, uz kuras veidojas dubultais elektriskais slānis, tomēr vienlaikus samazinās poru sieniņu biezums, kas var kavēt dubultā elektriskā slāņa veidošanos, pateicoties vienādi lādēto daļiņu mijiedarbībai, kas savukārt veicina lādēto daļiņu kustības bremzēšanos cietajā fāzē. Pie minētā var piebilst, ka daļiņu robežas poru sienas var būt vēl plānākas, pateicoties viegli gaistošo oglekļa savienojumu veidošanās procesam, kas notiek, oksidējoties ogleklim, tieši kontaktējoties ar izkusušo sārmu. Šo procesu acīmredzot sekmē sārma aktivatora daudzuma palielināšana. Pie tam ogles un to elektrodu omiskai pretestībai attiecīgi arī jāpaaugstinās, jo samazinās cietās fāzes kontakta virsmas laukums starp ogles daļiņām. Balstoties uz izskatītajiem modeļu veidiem, var pieņemt, ka lielākā neviendabīguma pakāpe, ko nosaka perimetra tuvumā izvietotais plāno sieniņu poru skaits, rada to, ka salīdzinoši lielu poru dziļumā neveidojas dubultais elektriskais slānis. AO, kam piemīt liels mikroporu tilpums, uzrāda zemu energoefektivitāti, pat pārrēķinot uz ogles sauso masu, un – jo vairāk, pārrēķinot uz ogles masu ar elektrolītu.

Tādējādi, izstrādājot AO sintēzes tehnoloģiju, izmantojot termiskās aktivācijas metodi ar sārmu aktivatoru, viens no galvenajiem uzdevumiem ir optimāla poru tilpuma un maksimāli viendabīgas poru struktūras veidošana daļiņas iekšienē. Svarīgākie faktori, kas sekmīgi ļauj izpildīt minēto uzdevumu, ir optimāls karbonizāta daļiņu izmērs, sārma aktivatora daudzums, karbonizāta un aktivātora masas attiecības un aktivācijas temperatūras izvēle.

5. Sakarības starp AO īpašībām un SK ar neorganisko elektrolītu elektroķīmiskajiem raksturlielumiem

Lai novērtētu AO īpašību ietekmi uz SK raksturlielumiem, tika veikti vairāki eksperimenti. Galvenais šo eksperimentu uzdevums bija noteikt perspektīvus sintēzes ceļus augstāku SK īpatnējās kapacitātes un jaudas rādītāju sasniegšanai. Kā iepriekš minēts, šī uzdevuma izpildei visperspektīvākā ir koksnes karbonizāta izmantošana prekursora veidā AO sintēzei. Ir noskaidrots, ka [12] AO, kas iegūts no bērza vai baltalkšņa koksnes, piemīt praktiski identiskas porainās struktūras īpašības, un var uzskatīt, ka abu kokšņu rezultāti šajā darbā ir savstarpēji aizvietojami.

Izmantojot divu stadiju termoķīmisko sintēzi uz koksnes bāzes (1. stadija – karbonizācija 400 °C temperatūrā, 2. stadija – aktivācija), tika iegūti AO ar dažādu NaOH masas attiecību pret karbonizātu (K = 3,7 un K = 1,25) (4. tabula, paraugi T-1 un T-3). Paraugs T-2 (4. tabula) tika iegūts uz komerciālās baltalkšņa kokogļu bāzes (SIA „Fille 2000”) un aktivēts identiskos apstākļos ar paraugu T-1 bez papildu karbonizācijas. Salīdzinoši lētās komerciālās kokogles ar stabilām īpašībām izmantošana tiek izskatīta triju iemeslu dēļ: pirmkārt, tehnoloģiski tas ļauj procesu saīsināt līdz vienai stadijai, otrkārt, tas ļaus izmantot vietējo pieejamo izejmateriālu, lai sintezētu produktu ar augstu pievienoto vērtību, treškārt, tas ir materiāls ar stabilām īpašībām, kas iegūts Latvijā izstrādātā ražošanas ciklā un lielos apjomos.

Visiem trim paraugiem ir raksturīgs liels virsmas laukums (S_{BET} T-1 – 3297 m^2/g, T-2 – 3304 m^2/g un T-3 – 1659 m^2/g), kas ir labs rādītājs. Visiem trim paraugiem mikroporu tilpumi ir līdzīgi (V_{mikro} T-1 – 823 m^3/g, T-2 – 828 m^3/g un T-3 – 791 m^3/g),

neskatoties uz atšķirīgu īpatnējo virsmu. Tas norāda uz būtisku mezoporu daudzuma klātbūtni paraugos, kas iegūti 700 °C temperatūrā pie $K = 3{,}7$, porainajā struktūrā. Neskatoties uz porainas struktūras atšķirībām, visus paraugus var potenciāli izmantot gan kā augsti efektīgus sorbentus, gan kā oglekļa materiālus SK elektrodiem. Ir noteikts, ka porainās struktūras radītāji paraugiem T-1 un T-2 ir līdzīgi. Tas norāda uz perspektīvu izmantot komerciālās kokogles kā prekursoru tālākos pētījumos. T-1 un T-2 un komerciālās AO no dažādam valstīm, kas izmantojamas elektrodu izgatavošanai, tika pārbaudītas SK ar H_2SO_4 elektrolītu. SK īpatnējā kapacitāte T-1 un T-2 paraugiem sasniedza attiecīgi 310 F/g un 318 F/g (4. tabula).

4. tabula

Raksturlielumu salīdzinājums SK ar dažiem AO un oglekļa audumu elektrodiem (2M H_2SO_4 elektrolīts)

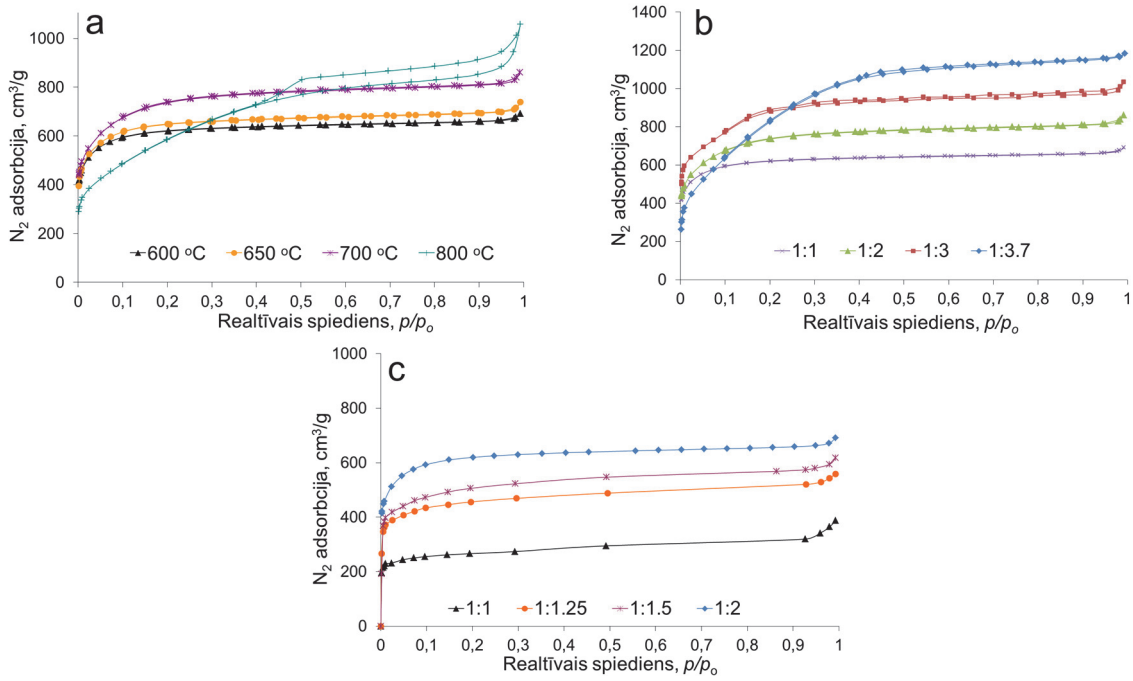
Paraugs	Īpatnēja kapacitāte F/g (pie 0,3 A/g)	Īpatnēja pretestība, Ω/cm	Poru tilpums (platums < 10 nm), mm^3/g	Elektrolīta tilpums, mm^3/g	Šūnu īpatnēja jauda, Wh/kg
T-1 (700 °C, *K* = 3,7)	**310**	**4,5**	1550	2311	**2,16**
T-2 (700 °C, *K* = 3,7)	**318**	**4,3**	1290	2202	**2,23**
T-3 (600 °C, *K* = 1,25)	**390**	**4,6**	799	1401	**3,06**
YP-50F Kuraray (Japāna)	182	4	800	1350	1,81
V2 EnerG2 (ASV)	182	4	800	1290	1,85
XH-001W Shanxi Xinhui (Ķīna)	254	4,4	1000	1670	2,4
Oglekļa audums *UVIS-AK – T 0.41* (Krievija)	211	7,5	370	1170	2,35
Maxsorb-3 (Japāna)	320	–	–	2800	–

Tomēr, iespējams, pateicoties lielam sintezēto AO poru tilpumam, elektrodiem bija zems blīvums un attiecīgi liela un neefektīva elektrolīta tilpums. Rezultātā, izmantojot T-1 un T-2 paraugus, pozitīvais SK augstas kapacitātes efekts, pārrēķinot uz sauso masu, nivelējās līdz ar elektrolīta tilpumu palielināšanos oglekļa elektrodu porās (4. tabula).

Lai noteiktu sakarību starp AO porainās struktūras parametriem un SK kapacitāti raksturojošiem lielumiem, tika izraudzīts netradicionāls ceļš – AO poru tilpumu samazināšana, mainot aktivatora daudzumu un aktivācijas temperatūru. Mērķa īstenošanai tika iegūti virkne AO uz kokogļu bāzes. AO porainās struktūras raksturlielumi tika izpētīti, izmantojot slāpekļa adsorbciju (13. att).

Spriežot pēc adsorbcijas izotermu noliekumiem, palielinot aktivācijas temperatūru no 600 °C līdz 700 °C (attiecība $K = 2$, 13. a att.), absorbētās gāzes tilpums palielinās, bet abas izotermas ir I tipa, kas liecina par to, ka iegūti mikroporainie AO. AO, kas tika iegūta 800 °C temperatūrā, izotermas tips mainās, salīdzinot ar zemākās temperatūrās iegūto AO izotermu tipiem. AO, kas tika iegūta 800 °C temperatūrā, izotermas noliekums norāda uz mikroporu un mezoporu klātbūtni. Analoģisku efektu demonstrē izotermas attēlā 13. b, kas raksturo AO, kas iegūtas pie 700 °C, izmantojot aktivācijai attiecības K no 1 līdz 3 (I tips). Pie attiecībām $K = 1$ vai 2, izotermas norāda uz to, ka paraugi atbilst mikroporainiem absorbentiem. Palielinot attiecību K līdz 3,7, relatīva spiediena apgabalā 0,1 un augstākā, izmainās adsorbcijas mehānisms un izotermu slīpums, kas norāda uz kapilāras kondensācijas procesiem un mezoporu klātbūtni, kā arī

plašāku poru izmēru sadalīšanās diapazonu. AO izotermas, kas iegūtas pie mazākas aktivācijas temperatūrā 600 °C un *K* attiecības (*K* = no 1 līdz 2) (13. c att.), raksturo OM kā mikroporainu. Palielinot aktivatora daudzumu un paaugstinot temperatūru, īpatnējās virsmas laukums palielinās.



13. att. N_2 adsorbcijas izotermas AO, kas iegūtais dažādos apstākļos: a – *K* = 2, atkarībā no aktivācijas temperatūras; b – aktivācijas temperatūra 700 °C, atkarība no *K* mainās no 1 līdz 3,7; c – aktivācijas temperatūra 600 °C, *K* mainās no1 līdz 2.

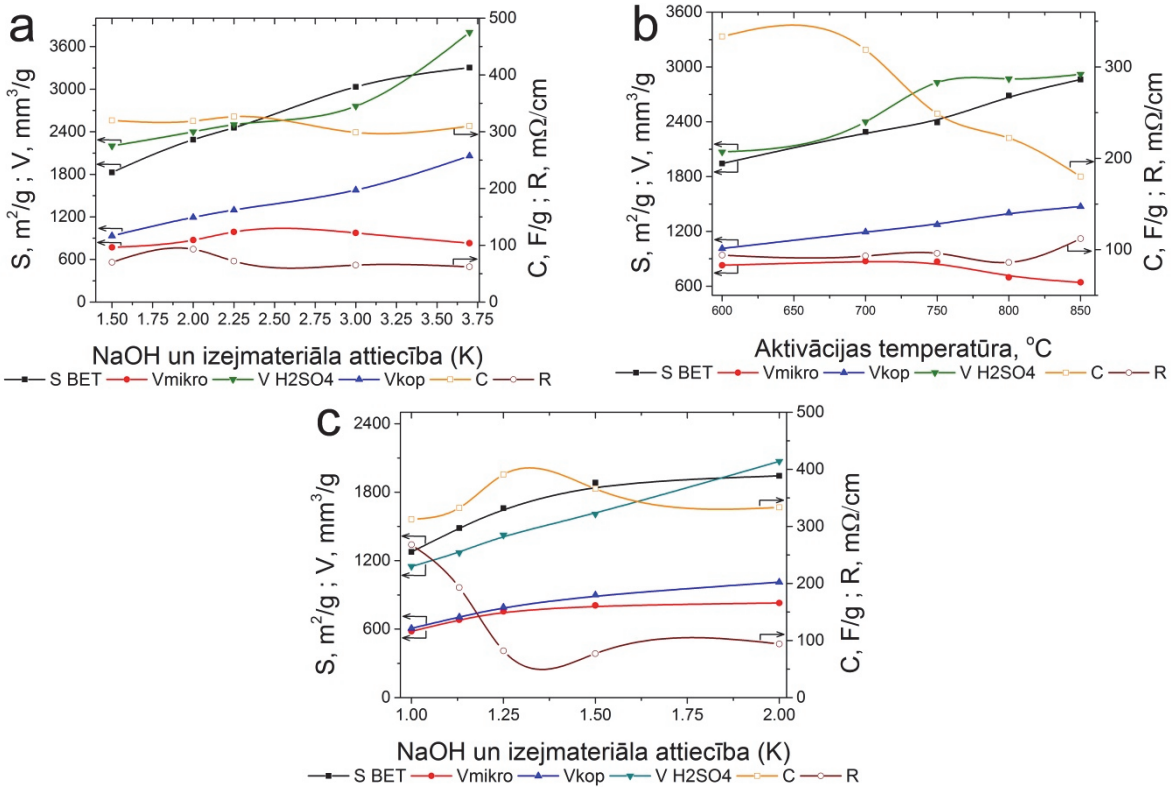
Iegūtie AO paraugi tika izmantoti SK šūnas elektrodiem ar sērskābi kā elektrolītu. Porainās struktūras un kondensatora šūnu parametru likumsakarības parādītas 14. att.

Izotermu aprēķinu rezultāti parādīja, ka aktivatora daudzuma palielināšana (*K* vērtību mainīja no 1,5 līdz 3,7) aktivācijas temperatūrā 700 °C veicina īpatnējo virsmu (S_{BET}) un kopējo poru apjoma (V_{kop}) attīstību, bet mikroporu tilpums (V_{mikro}) palielinājās līdz *K* = 2 un pēc tam praktiski nemainās (14. a att.). Ar poru tilpuma pieaugumu palielinājās arī kopējais aizturētā elektrolīta (V_{H2SO4}) daudzums elektrodā līdz *K* = 2,25, un tas nemainās līdz *K* = 3 un pēc tam strauji pieaug. Mainot aktivatora daudzumu, SK energoietilpība (C) izmainās tikai nedaudz. Tā ir praktiski vienāda paraugiem ar attiecībām *K* = no 1,7 līdz 3,7 un ir aptuveni 310 F/g.

Eksperimentus, kuros aktivatora daudzuma maiņa aktivācijas temperatūrā 700 °C tikai nedaudz ietekmē kapacitātes izmaiņas (14. a att.), var izskaidrot ar to, ka eksistē minimāls poru tilpums, kas nepieciešams, lai veidotos DES. Iespējams, šajā gadījumā eksistē faktors, kas nivelē AO mezoporainības pozitīvo efektu, Tāds faktors varētu būt skābekli saturošo funkcionālo grupu sastāva izmaiņas. Minētās funkcionālās grupas, pateicoties oksidēšanās-reducēšanās reakcijām, var attīstīt hidrofilās īpašības un ietekmēt poru virsmu, tādā veidā piedaloties DES veidošanā. Šī parametra izvērtēšana un apspriešana tiks veikta tālāk.

Cits svarīgs parametrs, kas ietekmē oglekļa materiāla īpašības sintēzes procesā, ir aktivācijas temperatūra. AO, kas iegūtas dažādās aktivācijas temperatūrās intervālā no 600–850 °C pie attiecības *K* = 2, raksturojošie parametri parādīti 14. b att. Paaugstinot aktivācijas temperatūru un saglabājot aktivatora un prekursora attiecību, kopējais poru

tilpums un īpatnēja virsma lēni pieaug, tomēr mikroporu tilpums praktiski nemainās līdz 750 °C un tālāk, paaugstinot temperatūru, samazinās.



14. att. Porainās struktūras parametru un elektroķīmiskas īpašību izmaiņu likumsakarības a) AO iegūtas 700 °C temperatūrā, variējot *K* attiecības; b) AO iegūtas pie attiecības *K* = 2, variējot aktivācijas temperatūru; c) AO iegūtas 600 °C temperatūrā, variējot *K* attiecības S_{BET}, V_{mikro}, V_{kop}, V_{H2SO4} – aizturētā elektrolīta daudzums, *R* – pretestība un *C* – SK šūnas elektriskā kapacitāte.

SK kapacitāte nemainās līdz 700 °C, un, aktivējot augstākā temperatūrā, pazeminājās zemāk par 200 F/g. Kapacitāte SK ar 600 °C temperatūrā iegūtu AO elektrodu, ir 330 F/g, bet 850 °C temperatūrā – samazinās līdz 180 F/g. Tas nozīmē, ka aktivācijas temperatūras un aktivatora daudzuma samazināšana pozitīvi ietekmē AO elektroķīmiskas īpašības, kas savukārt pozitīvi veicina AO pašizmaksas rādītāja samazināšanos.

Palielinot aktivācijas temperatūru, kopējais elektrolīta daudzums elektrodā ievērojami paaugstinās. Pie tam jāatzīmē, ka aktivācijas temperatūras paaugstināšana ar attiecīgu noturētā elektrolīta daudzuma palielināšanos praktiski nemaina iekšējo pretestību paraugiem, kas aktivēti 600 °C un 800 °C temperatūrā (14. b att.). Palielinot aktivācijas temperatūru virs 800 °C, elektrodu pretestība nedaudz pieaug, iespējams, lielo poru tilpumu palielināšanās dēļ. Iespējams, ka, paaugstinot aktivācijas temperatūru, C-O grupu saturs uz ogles virsmas samazinājies, kas attiecīgi ietekmē pseidotilpuma radītājus.

Aktivācijas temperatūras samazināšana pozitīvi ietekmē SK īpatnējos raksturlielumus, pārrēķinot uz šūnu masu. Ņemot vērā rezultātus, tika veikti pētījumi, izmantojot zemākas attiecības *K* un aktivācijas temperatūru 600 °C (14. c att.). Palielinot sārma daudzumu no *K* = no 1 līdz 2, novēro gan virsmas, gan kopējā poru tilpuma, gan

mikroporu tilpuma palielināšanos, pie tam mikroporu tilpums ar K = 1,5–2,0 nemainās. Palielinoties porainībai, pieaug noturamā elektrolīta daudzums. Ar K palielināšanu no 1,00 līdz 1,25 pieaug SK kapacitāte un samazinās OM pretestība, sasniedzot attiecīgi maksimumu un minimumu (T-3, 4. tabula). Iekšējā elektrodu pretestība, ko veido cietās fāzes omisko pretestību zudumu, elektrolīta pretestības un kontaktu pretestību summa pie tālākas K paaugstināšanas no 1,25 līdz 2,00 ir praktiski konstanta.

Rezultātā, mainot koksnes aktivācijas apstākļus, tieši pazeminot aktivācijas temperatūras un samazinot aktivatora daudzumu, izdevās palielināt īpatnējo SK energoefektivitāti par 30 %, rēķinot uz elementārās šūnas masu.

Acīmredzot, paaugstinot aktivācijas temperatūru un/vai palielinot aktivatora daudzumu, palielinās poru tilpumi, kuros sorbējas elektrolīts. Iespējams, ka poru tilpumu pieaugums ir saistīts ar to dziļuma un platuma palielināšanos, kas rada poru sieniņu biezuma samazināšanos, kas var negatīvi ietekmēt DES veidošanās efektivitāti porās. Tās saskan ar darba [13] rezultātiem, kas parāda, ka potenciālu sadale oglekļa materiālā prioritāri ietekmē sistēmas kapacitāti, salīdzinot ar tā sadali ūdens elektrolītā. Jāatzīmē, ka cietās fāzes pretestības ietekme uz SK iekšējo pretestību ir atšķirīga elektrolītiem ar augstu un zemu jonu vadītspēju. Ūdens šķīduma elektrolītam ar augstu jonu vadītspēju ietekme ir būtiskāka, salīdzinot ar organisko elektrolītu. Bez tam, poru sieniņu biezuma samazināšanās, acīmredzot negatīvi ietekmē saistīgumu cietajā fāzē starp ogles daļiņām elektrodos. Līdz ar to palielinās omiskie zudumi, kas rodas mijiedarbojoties ogles daļiņām.

Analizējot raksturlielumu savstarpējās sakarības, var secināt, ka elektrolīta daudzuma palielināšana, paaugstinot temperatūru, nerada iekšējās pretestības samazināšanos un īpatnējās kapacitātes palielināšanos. Tās var liecināt par to, ka līdz ar mikroporu tilpuma palielināšanos samazinās elektrolīta jonu pieejamība mikroporām. Šo fenomenu var izskaidrot ar diviem faktoriem – vispirms, mikroporu dziļuma palielināšanās sarežģī elektrolīta jonu iekļūšanu dziļi porās un vienmērīgu lādiņa sadalījumu tajās. Otrkārt, maza platuma mikroporu pozitīvā ietekme uz īpatnējo kapacitāti: tādās porās izkropļotie elektrolīta jonu solvatācijas apvalki ļauj jona centram pietuvoties elektroda virsmai, kas attiecīgi rada kapacitātes palielināšanos.

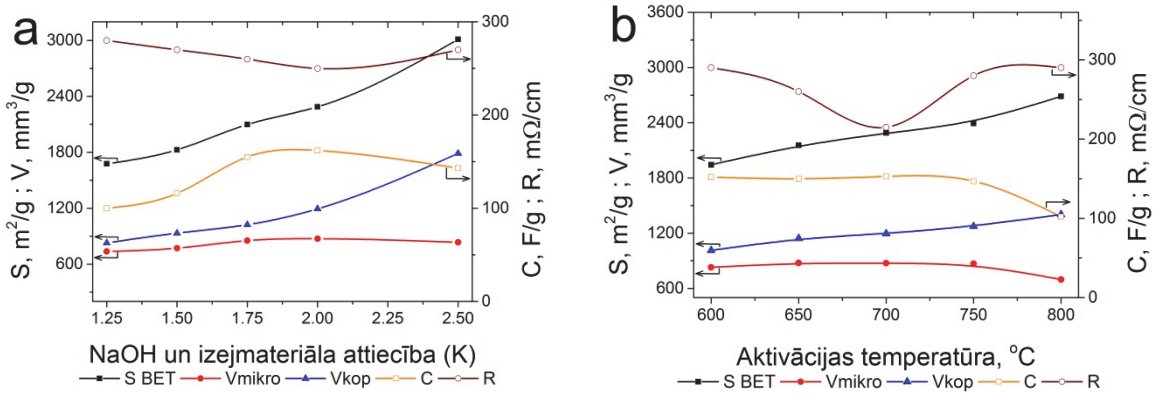
6. Sakarības starp AO īpašībām un SK ar organisko elektrolītu elektroķīmiskajiem raksturlielumiem

Oglekļa elektrodiem, darbojoties ūdens elektrolīta vidē, darba sprieguma limits ir mazāks par 1 V, jo pie lielākiem spriegumiem notiek neatgriezeniskas elektroķīmiskas reakcijas, kas rada smalkās oglekļa materiālu struktūras sagraušanos un straujas elektrodu izmantošanas ekspluatācijas laika samazināšanos. SK ar ūdens elektrolītiem atpazīstamību ieguva, pateicoties hibrīdu tipa avotiem, kas ļauj racionāli patērēt enerģiju transportā kustības pārejas režīmu laikā (paātrinājums un enerģijas rekuperācija bremzēšanas procesā). Analoģiskas problēmas tiek risinātas miniatūrās autonomās informācijas uzkrāšanas sistēmās, kas strādā impulsu režīmā. Minēto sistēmu darbu spēj nodrošināt tikai augstas elektriskās jaudas līmeņi, ar kuriem netiek galā vājākie elektriskās strāvas avoti.

Pāreja uz organiskiem un cietiem elektrolītiem dod iespēju palielināt darba spriegumu līdz 3 V, tomēr līdz ar to strauji samazinās elektrolīta īpatnējā elektrovadītspēja un attiecīgi palielinās kondensatora iekšējā pretestība, kas savukārt rada īpatnējās kapacitātes samazināšanos.

Lai izpētītu elektroķīmiskās īpašības un izmantošanas iespējas no iegūtas AO, tika izgatavoti elektrodi un veikti SK testa mēģinājumi ar organisko elektrolītu. Elektrodus piesūcināja vakuumā ar 1 M tetraetilamonija tetrafluorborāta ($TEABF_4$) šķīdumu. Kā šķīdinātājus izmantoja acetonitrilu un propilēnkarbonātu. Testu mērķis bija noteikt apstākļus, kas nodrošinātu augstu SK īpatnējās jaudas raksturlielumu sakarību ar augstu lietderības koeficentu un zemiem omiskiem zudumiem. Iepriekšējā sadaļā tika parādīts, ka AO, kas tika iegūta no koksnes, pie attiecības $K = 1{,}25$ (aktivācijas temperatūra 600 °C) ir optimālas SK elektrodiem, kuros kā elektrolītu izmantoja 4,9 M sērskābes šķīdumu, bet SK kapacitāte ar organisko elektrolītu, izmantojot AO, kas iegūta šos apstākļos, bija tikai 100 F/g. Acīmredzot, SK ar organisko elektrolītu dotā attiecība K nedod iespēju izveidot nepieciešamo poraino struktūru, lai veidotos efektīgs DES.

AO, kas paredzētas darbam ūdens elektrolītos ar samērā maziem jonu izmēriem, vajadzība pēc ievērojamiem mezoporu tilpumiem nav tik būtiska, bet elektrolītiem uz jonu šķīdumu bāzes poru izmēri spēlē noteicošo lomu stēriskā faktora dēļ, kas saistīts ar lielākiem jonu izmēriem.



15. att. Porainās struktūras parametru un elektroķīmiskās īpašību izmaiņu likumsakarības a) AO iegūtas 700 °C temperatūrā, variējot K attiecības; b) AO iegūtas pie attiecības $K = 2$, variējot aktivācijas temperatūru S_{BET}, V_{mikro}, V_{total}, R – pretestība un C – SK šūnas elektriskā kapacitāte.

Kā izriet no 15. a attēla, aktivatora daudzuma palielināšana līdz $K = 2$ pozitīvi ietekmē SK elektroķīmiskos parametrus un nodrošina augstāku īpatnējo SK kapacitāti (vairāk nekā 160 F/g), samazinot omiskos zudumus. Vadoties no šī secinājuma, turpmākos pētījumus, kas saistīti ar aktivācijas temperatūras ietekmi, veicām pie $K = 2$. Īpatnējais tilpums un poru virsma pieaug, veicot aktivāciju temperatūrā no 600 °C līdz 800 °C ($K = 2$) (15 b. att.). Līdz 750 °C mikroporu tilpums un kapacitāte praktiski nemainās. Aktivācija 800 °C temperatūrā rada mikroporu apjoma samazināšanos AO struktūrā, acīmredzot saistībā ar poru sienu sabrukumu un mazo poru apvienošanos lielākās porās. AO elektrodu pretestība samazinājās, paaugstinot temperatūru no 600 °C un sasniedzot minimumu 700 °C, bet tad vērojams tās pieaugums.

Tādējādi mikroporu tilpuma un SK īpatnējās kapacitātes samazināšanos atkarībā no aktivācijas temperatūras novēro augstākajā aktivācijas temperatūrā 800 °C. Maksimālu kapacitāti sasniedz AO, kas iegūtas pie $K = 2$, un tas praktiski nemainās 600–750 °C aktivācijas temperatūras diapazonā (15. b att.).

5. tabulā tika salīdzināti SK elektroķīmiskie rādītāji iegūtiem un komerciāliem AO.

5. tabula

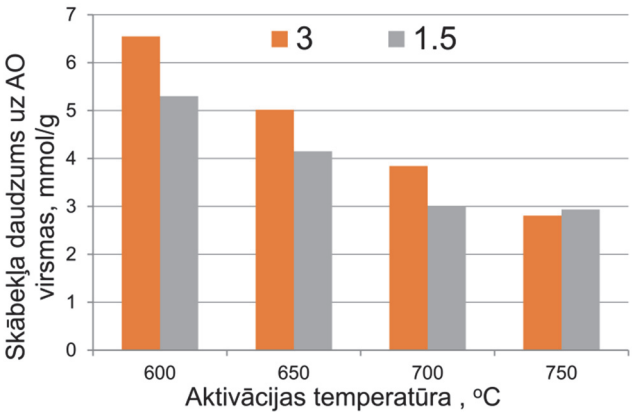
Raksturlielumu salīdzinājums SK ar dažiem AO un oglekļa audumu elektrodiem (1 M $(C_2H_5)_4NBF_4$/acetonitrils elektrolīts)

AO paraugi		Īpatnējā kapacitāte, F/g	Pretestība, mOhm/cm	Īpatnējā jauda (sausa ogle), Wh/kg Izlādēšana		Īpatnējā jauda (sausa ogle + elektrolīts), Wh/kg Izlādēšana		Efektivitāte, % pie strāvas	
				170–200 s	8–10 s	170–200 s	8–10 s	150 mA/cm^2	12 mA/cm^2
DLC SUPRA 30 (Norit, Holande)		86	250	18,3	16,3	8,7	7,7	n. a.	94
YP 50 (Kuraray, Japāna)		102	512	21,9	15,5	10,7	7,6	55	89
YP 80 (Kuraray, Japāna)		102	318	21,8	18,3	9,3	7,8	80	95
V2 (Energ2, ASV)		104	276	22,3	19,6	12,4	10,9	75	99
P2 (Energ2, ASV)		111	264	23	21,1	9,7	8,9	90	98
XH-001W (Ķīna)		143	290	30	23,7	15,2	12,1	82	97
AO 700 °C	*K* = 1,5	116	334	22,9	17,6	12,6	9,7	67	85
	K = 2,0	164	250	33,94	27,59	15,2	12,4	75	96
	K = 3,0	156	348	32	19,2	13,1	7,9	60	78

Eksperimentu laikā šūnas tika pētītas galvanostatiskajā režīmā, kurā izlādes laiks bija 8–10 s un 170–200 s. Variants 8–10 s ir tuvs reāliem dzīves apstākļiem, piemēram, automobiļa bremzēšanas enerģijas rekuperācijai. Ilgāks izlādes laiks (170–200 s) ļauj novērtēt maksimālu SK kapacitāti, jo tādā gadījumā šis raksturlielums netiks limitēts ar strāvas stiprumu. Tika noteikts, ka aktivācija pie K = 1,5 (700 °C) rada zemas īpatnējās kapacitātes, paaugstinātas elektriskās pretestības un zema lietderības koeficienta veidošanos. Izpētītajos AO paraugos visaugstākos kapacitātes rādītājus uzrāda AO paraugs, kas tika iegūts 700 °C aktivācijas temperatūrā pie sārma attiecības K = 2. Izmantojot šo AO paraugu, ieguva SK šūnas rādītājus, kas ir pielīdzināmi komerciālo AO. AO ar K, kas ir augstāks par 2, piemīt diezgan augstvērtīgi raksturlielumi pārrēķinot uz ogles masu. Tomēr, pateicoties būtiskam mezoporu tilpumam, SK raksturlielumi, pārrēķinot uz summāro ogle + elektrolīts masu, izrādās mazāk efektīgi.

7. Citu faktoru ietekme uz AO un SK īpašībām

Virsmas skābekļa grupas. Iepriekš tika pieminēta virsmas skābekli saturošo grupu ietekmes nozīme uz SK īpašībām. Lai noteiktu skābekli saturošo grupu saturu uz AO virsmas, tika izmantota immersijas kalorimetrija. Izmantojot dažādos AO mitrināšanas siltumus ūdenī un benzolā, iespējams raksturot skābekļa daudzumu uz AO virsmas. Benzolam piemīt liela saderība ar ogli, attiecīgi izdalās vairāk enerģijas un pretēji hidrofobā AO virsmas daba rada mazāku saslapināšanas siltuma lielumu ūdens gadījumā. Skābekļa daudzumi uz AO virsmas ir parādīti 16. attēlā. Palielinot aktivācijas temperatūru un samazinot aktivātora daudzumu, virsmas skābekli saturošo grupu saturs samazinās (16. att.).



16. att. Skābekļa daudzums uz AO virsmas atkarībā no aktivācijas temperatūras (K = 1,5 un K = 3).

Skābekļa saturs AO paraugiem, iegūtiem 750 °C ar K = 1,5 un K = 3, ir praktiski vienāds. Minēto var izskaidrot ar to, ka, samazinot NaOH daudzumu, sārmu reakcijas beidzas pie zemākām temperatūrām. Rezultātā izveidojošais Na_2CO_3 ir mazāk aktīvs, un reakcijas intensitāte samazinās. Tomēr šie dati ir nepietiekami, lai izskaidrotu SK elektroķīmiskās īpašības, un galvenā ietekme šajā gadījumā ir AO porainās struktūras raksturlielumiem.

Sērskābes elektrolīta gadījumā skābekli saturošās grupas, visdrīzāk, pateicoties pseidokapacitātes efektam, ietekmē kopējo SK kapacitāti, tādējādi palielinot kopējo iekārtas kapacitāti. Iespējams, arī šī iemesla dēļ SK ar elektrodiem, kas sintezēti no AO ar aktivācijas temperatūru 600 °C un K = 1,25, uzrāda vislabākos kapacitātes lieluma rezultātus pie minimālas pretestības. Aprotonā elektrolīta gadījumā virsmas grupu ietekme ir neliela. Šī veida SK būtiskākais ietekmes faktors ir AO porainā struktūra, tai pat laikā skābekli saturošās grupas ietekmē šūnas iekšējo pretestību.

Organiska elektrolīta izvēle. Darbā ir salīdzināti $TEABF_4$ acetonitrila un propilēnkarbonāta šķīdumi kā SK elektrolīti. Tika noteikts, ka acetonitrils ir vairāk efektīvs elektrolīts, jo tas dod iespēju sasniegt augstākas īpatnējās kapacitātes 164 F/g un lietderības koeficenta vērtības 96 %, kā arī iegūt zemākus omiskos zudumus 250 mΩ/cm, kamēr propilēnkarbonāta gadījumā šie radītāji bija attiecīgi 153 F/g, 85% un 650 mΩ/cm. Iespējams, svarīgie iemesli propilēnkarbonāta zemajiem rādītājiem ir tā augstais blīvums un viskozitāte. Šīs īpašības var būtiski aizkavēt efektīgu elektrolīta iespiešanos AO porās, kā arī ierobežot jonu mobilitāti un dubultā elektriskā slāņa veidošanos SK izlādes – uzlādes procesā. Propilēnkarbonāta augstāka caurspiešanās dielektriskā caurlaidība (elektriskā lauka intensitātes samazināšanās dielektriķī), kas sastāda 64 (acetonitrilam – 37,5), palielina iekārtas pretestību un samazina tās jaudu un lietderības koeficientu.

Aktivācijas maisījuma sastāvs. Lai novērtētu ūdens lomu aktivācijas maisījuma sastāvā, tika veikti eksperimenti, kuros aktivācijai izmantoja ne tikai sārma ūdens šķīdumu, bet arī karbonizāta un sārma maisījumu sausā veidā. Tika konstatēts, ka ūdens pievienošana impregnēšanas procesā ar sārma šķīdumu pozitīvi ietekmē poraino struktūru un SK elektroķīmiskos raksturlielumus. Impregnēšanas procesā ar sārma šķīdumu iegūtās AO īpatnējā kapacitāte bija vairāk nekā 164 F/g, kamēr AO paraugam, kas tika iegūts, sajaucot karbonizātu un sārmu, tikai 92 F/g. Ūdens pievienošana atstāja iespaidu arī uz SK lietderības koeficentu, kas attiecīgi palielinājās par 2 %. Acīmredzot

50 % NaOH šķīduma lietošana rada vienmērīgu aktivatora izkliedi starp karbonizāta daļiņām, un reakcija noris pilnīgāk, ko atspoguļo gan būtiski augstāki porainās struktūras rādītāji, gan SK parametri.

AKTIVĒTAS OGLES IEGŪŠANAS TEHNOLOĢIJA

Pamatojoties uz promocijas darbā iegūtajiem eksperimentāliem datiem, tika izstrādāta principiāla AO iegūšanas tehnoloģiskā līnija, sastādītas AO iegūšanas procesa materiāla un siltuma bilances. Ņemot vēra prasības AO ar paredzēto lietojumu superkondensatoru elektrodos un gāzu selektīvai sorbcijai [14], ir piedāvāta tehnoloģija aktīvo ogļu ieguvei no kokoglēm, apstrādājot tās ar nātrija sārmu pie inertas bezskābekļa atmosfēras 650–750 °C temperatūrā ar sekojošu sārma un minerālvielu atmazgāšanu un žāvēšanu. Paredzētā ražošanas apjoms – ~ 100 t AO gadā. Diennaktī vidēji paredzēts iegūt 0,334 t AO, kam kā izejviela tiks izmantoti 0,661 t samaltu kokogļu. Kopējais nepieciešamo izejvielu – gabalkokogļu – daudzums gadā, pieņemot zudumus izejvielu sagatavošanas procesā 0,1 %, (nodeguļi, slapjas kokogles, zudumi ar putekļiem) būs 199,9 t.

Iegūšanas procesam ir šādas galvenās stadijas (17. att.):
1) kokogļu smalcināšana un malšana;
2) kokogļu impregnēšana ar 50 % NaOH;
3) aktivācija nepārtrauktas darbības krāsnī;
4) dzesēšana un atmazgāšana no sārma un minerālvielām;
5) gatavās produkcijas žāvēšana.

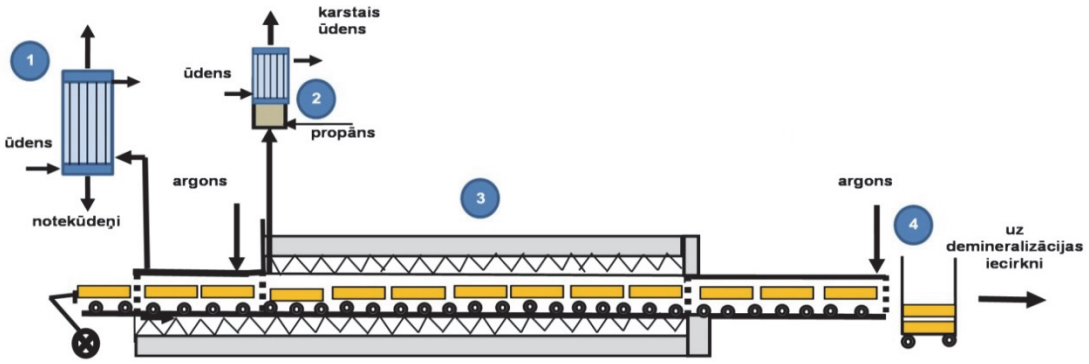
17. att. AO ieguves no kokoglēm tehnoloģijas galveni mezgli.

Apraksts svarīgākajiem aktivizēšanas un demineralizācijas ražošanas iecirkņiem un mezgliem tiek sniegts tālāk tekstā.

Aktivācijas iecirknis (18. att.) ir paredzēts aktivācijas maisījuma divu stundu aktivācijai pie 650 °C ar sekojošu atdzesēšanu inertās gāzes plūsmā. Aktivācijas krāsns (18. att., 3. poz.) ir nerūsošā tērauda tunelis caur kuru uz veltnīšiem vai citādi pārvietojas konteineri ar aktivācijas maisījumu. Apsilde tiek realizēta ar elektrisko sildelementu palīdzību. Krāsns ir sadalīta trīs sekcijās, ko norobežo ar elastīga metāliskam aizkariem, caur kuriem brīvi virzās:
1) uzsildīšanas sekcija, kurā tiek ievadīti konteineri ar sagatavoto aktivācijas pastu no sagatavošanas iecirkņa, notiek ūdens iztvaicēšana un maisījuma uzsildīšana līdz 350 °C temperatūrai. Tehniskais argons tiek padots sekcijas beigās un gāzu-tvaiku plūsmas virziens ir pretējs konteineru kustības virzienam. Gāzu-tvaiku maisījumu novada uz dzesinātāju (18. att., 1. poz.) bet iegūto kondensātu aizvada uz attīrīšanas ierīcēm;

2) aktivācijas sekcijā notiek pilnīga uzsildīšana līdz 650 °C temperatūrai un divu stundu aktivācija tehniskā argona plūsmā. Aktivācijas gāzu-tvaiku maisījumu novada uz utilizācijas katlu (18. att., 2. poz.), kurā tiek padota arī dabas gāze, lai nodrošinātu pilnīgu procesa gāzu sadedzināšanu. Iegūtā siltumenerģija tiek izmantota karstā ūdens ieguvei, ko izmanto demineralizācijas iecirknī.
3) dzesēšanas sekcijā (18. att., 4. poz.) notiek konteineru ar AO atdzesēšana tehniskā argona plūsmā, kas tiek padots izkraušanas galā, un tā plūsmas virziens tiek organizēts uz aktivācijas sekciju.

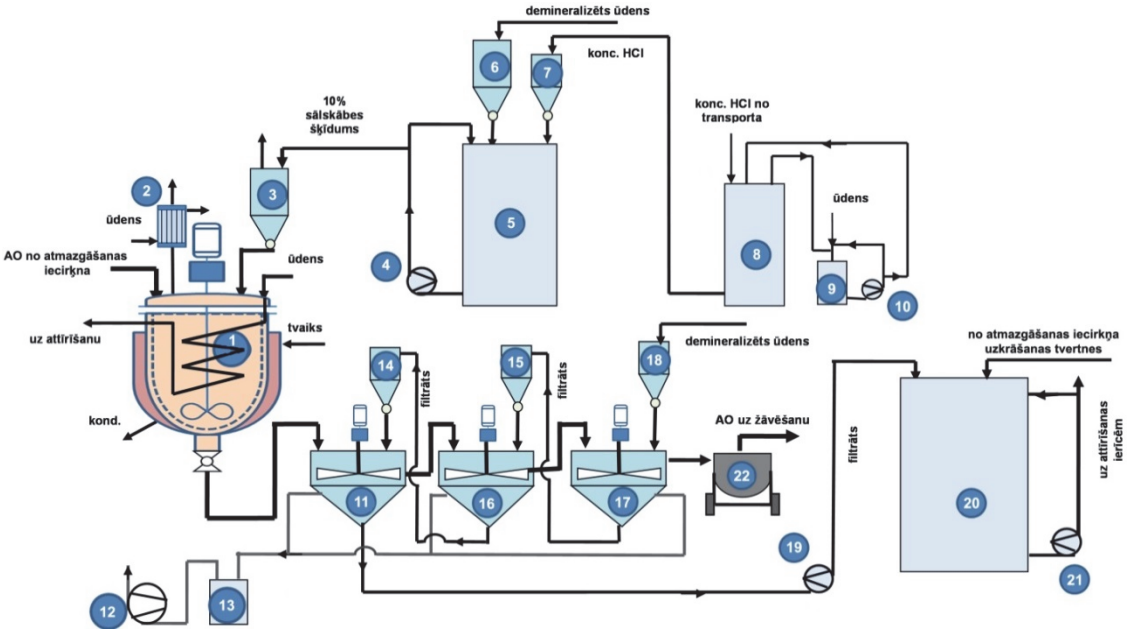
Argona plūsma tiek regulēta ar aprēķinu, lai nenotiktu atmosfēras gaisa iekļūšana aktivācijas krāsnī, iekraujot un izkraujot konteinerus. Atdzesētie konteineri tiek novietoti transportratiņos un nogādāti uz demineralizācijas iecirkni.



18. att. Aktivācijas iecirkņa tehnoloģiskā shēma: 1 – gāzu-tvaiku maisījuma dzesinātājs; 2 – aktivācijas gāzu-tvaiku maisījuma utilizācijas katls; 3 – aktivācijas krāsns; 4 – dzesēšanas sekcijā.

AO demineralizācija ar 10 % sālsskābes šķīdumu (19. att.): AO nogulsnes pēc atmazgāšana no nātrija sārma un karbonāta tiek iekrautas reaktorā (1. poz.), kas aprīkots ar maisītāju, glodeni dzesēšanai, attecēs dzesinātāju (2. poz.) un apvalku sildīšanai ar tvaiku. 10 % sālsskābi pagatavo, izmantojot koncentrētu tehnisko sālsskābi ar koncentrāciju 32,7 %, ko piegādā ar autotransportu un pārspiež uzglabāšanas tvertnē (8. poz.), kas aprīkota ar sālsskābes tvaiku uztveršanas skruberi (9. poz.), kas kalpo arī kā pārplūdes tvertne un aprīkots ar cirkulācijas sūkni (10. poz.). No uzglabāšanas tvertnes (8. poz.) sālsskābi ar saspiesta gaisa palīdzību pārspiež mērtvertnē (7. poz.) un pēc tam vajadzīgo daudzumu iekrauj 10 % sālsskābes šķīduma tvertnē (5. poz.), kur jau iepriekš no mērtvertnes (6. oz.) ir iekrauts demineralizēts ūdens, kas cirkulē pa noslēgtu cilpu ar sūkņa (4. poz.) palīdzību. Gatavais 10 % sālsskābes šķīdums tiek padots uz mērtvertni (3. poz.) ar sūkņa (4. poz.) palīdzību. No mērtvertnes (3. poz.) pievieno 10 % sālsskābes šķīdumu un ieslēdz maisītāju. Pēc uzsildīšanas līdz 100 °C temperatūrai demineralizācijas procesu zem atteces veic četras stundas. Suspensiju atdzesē reaktorā ar glodenes palīdzību līdz 60 °C temperatūrai un padod uz nučfiltru (11. poz). Suspensiju pēc filtrācijas ar vakuuma palīdzību, ko rada vakuuma sūknis (12. poz.), caur resīveru (13. poz.) atkārtoti skalo ar filtrātu pēc otrās skalošanas no nučfiltra (16. poz.), kas uzkrāts glabāšanas tvertnē (14. poz.). Skalošana notiek ar maisītāja palīdzību, atkārtoti suspendējot AO nogulsnes un maisot 15 min. Filtrāti ar sūkņa (19. poz.) palīdzību tiek padoti uz neitralizācijas tvertni (20. poz.), kur periodiski tiek padots sārmainais šķīdums no uzkrāšanas tvertnes, kas atrodas atmazgāšanas no nātrija sārma un karbonāta iecirknī. Pēc samaisīšanas ar cirkulācijas sūkņa (11. poz.) palīdzību filtrāts tiek padots uz attīrīšanas ierīcēm. Pēc tam nogulsnes pārkrauj nučfiltrā (16. poz.) un

līdzīgi skalo otro reizi ar filtrātu pēc trešās skalošanas no nučfiltra (17. poz.), kas uzkrāts glabāšanas tvertnē (15. poz.), un trešo reizi ar filtrātu pēc ceturtās skalošanas no nučfiltra (17. poz.). Pēc tam nogulsnes pārkrauj nučfiltrā (17. poz.) un skalo ceturto un piekto reizi ar demineralizētu ūdeni, kas uzkrāts tvertnē (18. poz.). Iegūtās demineralizētās AO nogulsnes izkrauj transporta ratiņos (22. poz.) un nogādā uz žāvēšanas un fasēšanas iecirkni.



19. att. AO demineralizācijas ar 10 % sālsskābes šķīdumu principiālā tehnoloģiskā shēma.

Kopējās materiālu un enerģijas bilances, rēķinot uz 1 tonnu AO, ir dotas 6. tabulā.

6. tabula

Izejvielu un enerģētisko resursu patēriņa kopēja bilance

Nr.	Rādītāju nosaukums	Mērvienība	Īpatnējais patēriņš uz 1 t AO (a. s.)
1	Kokogles	kg	1891,2
2	Nātrija sārms	kg	3980,4
3	Sālsskābe, 32,7 %	kg	4434,2
4	Argons 4.0	kg	831,7
5	Demineralizēts ūdens	m^3	79,64
6	Elektroenerģija[1]	kWh	17 220

[1]Elektroenerģijas patēriņš noteikts orientējoši pēc uzstādītajām iekārtu jaudām.

SECINĀJUMI

- Izpētīta principiāla iespēja un izstrādāti oriģinālas tehnoloģijas pamati nanoporaino aktivēto ogļu iegūšanai termoķīmiskās aktivācijas ceļā no lapu koksnes, tās atlikumiem un kokogles. Pamatojoties uz šiem pētījumiem, tika iegūts viens starptautiskais un viens Latvijas Republikas patents.
- Tika noteikts, ka koksnes un tā karbonizāta termodegradācijas procesā sārmu aktivējošā iedarbība un poliaromatiskās porainās struktūras veidošanās visaktīvāk notiek, veidojoties: maksimālam ūdeņraža daudzumam 550 °C un 700 °C temperatūrā un oglekļa oksīdu maksimālajam daudzumam 850 °C temperatūrā.
- Tika noskaidrots, ka priekšapstrādē karbonizācijas process pozitīvi ietekmē aktivācijas procesu.
- Noskaidrots, ka, veicot izejmateriāla pirmsapstrādi ar ortofosforskābi, var palielināt aktivēto ogļu iznākumu (no 12 % līdz 36 % bērza koksnes gadījumā), kopējo virsmas laukumu līdz 3358 m^2/g un samazināt skābekļa saturu līdz 5 %.
- Novērtēti un optimizēti pirmsapstrādes un aktivācijas režīmi, to ietekme uz materiāla poraino struktūru, iegūstamo oglekļa adsorbentu īpašībām un iespējamo izmantošanu superkondensatoros. Pierādīts, ka mikroporu ietilpība galvenokārt ir atkarīga no prekursora dabas.
- Noteikti optimālie koksnes termoķīmiskās aktivācijas apstākļi aktīvo ogļu porainās struktūras veidošanai un adsorbcijas īpašībām, kas nepieciešami elektriskā dubulta slāņa veidošanai superkondensatoru elektrodos.
- Noteiktas likumsakarības starp aktivēto ogļu iegūšanas apstākļiem, porainas struktūras parametriem un superkondensatora ar ūdens un organisko elektrolītu raksturlielumiem. Atrasts, ka sērskābes elektrolīta gadījumā, lietojot ogles ar īpatnējo poru tilpumu 791 mm^3/g un īpatnējo virsmu 1659 m^2/g, superkondensatora kapacitāte bija 390 F/g un jauda – 3,06 Wh/kg. $TEABF_4$/acetonitrila elektrolīta gadījuma bija lietota ogle ar īpatnējo poru tilpumu 1193 mm^3/g un īpatnējo virsmu 2289 m^2/g, un kapacitāte sasniedza 164 F/g, jauda – 15,2 Wh/kg.
- Pamatojoties uz darbā iegūtajiem eksperimentālajiem rezultātiem, izstrādāta tehnoloģiskā shēma nanoporainu oglekļa materiālu iegūšanai no Latvijā ražotām kokoglēm. Aprēķināts kopējais materiālu un enerģijas patēriņš 1 t AO iegūšanai, izstrādāts un aprēķināts galveno AO iegūšanas stadiju nepieciešamais tehnoloģiskais, materiālu un enerģijas resursu nodrošinājums.

LITERATŪRAS SARAKSTS

[1] H. T. Gomes, S. M. Miranda, M. J. Sampaio, A. M. T. Silva, and J. L. Faria, "Activated carbons treated with sulphuric acid: Catalysts for catalytic wet peroxide oxidation," *Catal. Today*, vol. 151, no. 1, pp. 153–158, 2010.

[2] S. Flandrois and B. Simon, "Carbon materials for lithium-ion rechargeable batteries," *Carbon N. Y.*, vol. 37, no. 2, pp. 165–180, 1999.

[3] H. Marsh and F. Rodriguez-Reinoso, *Activated Carbon*. Amsterdam: Elsevier Science, 2006.

[4] M. Inagaki, H. Konno, and O. Tanaike, "Carbon materials for electrochemical capacitors," *J. Power Sources*, vol. 195, no. 24, pp. 7880–7903, 2010.

[5] E. Frackowiak, "Supercapacitors based on carbon materials and ionic liquids," *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 17, no. 6, pp. 1074–1082, Oct. 2006.

[6] M. Wilk, A. Magdziarz, I. Kalemba, and P. Gara, "Carbonisation of wood residue into charcoal during low temperature process," *Renew. Energy*, vol. 85, pp. 507–513, 2016.

[7] R. C. Bansal and M. Goyal, *Activated carbon adsorption*. Taylor & Francis, 2005.

[8] I. L. Shabalin, "Ultra-High Temperature Materials I Carbon (Graphene/Graphite) and Refractory Metals A Comprehensive Guide and Reference Book."

[9] J. R. Fryer, "The micropore structure of disordered carbons determined by high resolution electron microscopy," *Carbon N. Y.*, vol. 19, no. 6, pp. 431–439, 1981.

[10] J. W. Patrick, *Porosity in carbons: characterization and applications*. Halsted Press, 1995.

[11] M. J. Bleda-Martínez, J. A. Maciá-Agulló, D. Lozano-Castelló, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós, and A. Linares-Solano, "Role of surface chemistry on electric double layer capacitance of carbon materials," *Carbon N. Y.*, vol. 43, no. 13, pp. 2677–2684, 2005.

[12] G. Dobele, D. Vervikishko, A. Volperts, and N. Bogdanovich, "Characterization of the pore structure of nanoporous activated carbons produced from wood waste," vol. 67, no. 5, pp. 587–594, 2013.

[13] E. I. Shkolnikov, E. V. Sidorova, A. O. Malakhov, V. V. Volkov, A. Julbe, and A. Ayral, "Estimation of pore size distribution in MCM-41-type silica using a simple desorption technique," *Adsorption*, vol. 17, no. 6, pp. 911–918, Dec. 2011.

[14] L. Weinstein and R. Dash, "Supercapacitor carbons," *Mater. Today*, vol. 16, no. 10, pp. 356–357, 2013.

DARBA APROBĀCIJA

Promocijas darba zinātniskie sasniegumi un galvenie rezultāti atspoguļoti 15 pilna teksta zinātniskās publikācijās, kā arī par tiem ziņots starptautiskās zinātniskās konferencēs (19 recenzētas zinātniskās konferenču tēzes). Ir iegūts viens starptautiskais un viens Latvijas Republikas patents. Ir sasniegts Hirša indekss 7 (*SCOPUS*).

Publikācijas

1. G. Dobele, **A. Volperts**, A. Zhurinsh, D. Vervikishko, E. Shkolnikov, J. Ozolinsh, Y. Yang, and J. Ozolinsh, "Wood based activated carbons for supercapacitor electrodes with sulfuric acid electrolyte," *Holzforschung*, Vol 32, No. 4, pp. 661–671, Jan. 2017. *SCOPUS*
2. A. Zhurinsh, G. Dobele, V. Jurkjane, K. Meile, **A. Volperts**, and A. Plavniece, "Impact of hot water pretreatment temperature on the pyrolysis of birch wood," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 124, pp. 515–522, 2017. *SCOPUS*
3. **A. Volperts**, G. Dobele, A. Zhurinsh, Z. Zalane, J. Ozolinsh, J. Kleperis, D. Vervikishko, and E. Shkolnikov, "Supercapacitor electrodes from activated wood charcoal," *Bulg. Chem. Commun.*, vol. 48, no. C, 2016. *SCOPUS*
4. P. Lesnicenoks, M. Zvine, A. Januskevica, V. L. Muzikants, M. K. Jurjans, K. Kaprans, **A. Volperts**, G. Kucinskis, G. Bajars, G. Dobele, and J. Kleperis, "Nanostructured carbon materials as promoters of energy storage," *Bulg. Chem. Commun.*, vol. 48, no. Special Issue E, pp. 365–372, 2016. *SCOPUS*
5. G. Dobele, **A. Volperts**, A. Zhurinsh, Z. Zalane, and L. Vevere, "Lignocelluosic-based nanoporous carbon materials for the supercapacitor," *14th Eur. Work. Lignocellul. Pulp – June 28–July 1, 2016 – Autrans, Fr.*, 2016.
6. **A. Volperts**, G. Dobele, A. Zhurinsh, D. Vervikishko, E. Shkolnikov, J. Ozolinsh, N. Mironova-Ulmane, and I. Sildos, "Highly Porous Wood Based Carbon Materials for Supercapacitors," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 77, no. 1, p. 12016, 2015. *SCOPUS*
7. **A. Volperts**, G. Dobele, J. Ozolins, and N. Mironova-Ulmane, "Synthesis and Application of Nanoporous Activated Carbon in Supercapacitors," *Mater. Sci. Appl. Chem.*, vol. 31, pp. 16–20, 2015.
8. G. Dobele, **A. Volperts**, G. Telysheva, A. Zhurinsh, D. Vervikishko, A. Sametov, E. Shkolnikov, and J. Ozolinsh, "Wood-based activated carbons for supercapacitors with organic electrolyte," *Holzforschung*, vol. 69, no. 6, pp. 777–784, 2015. *SCOPUS*
9. D. E. Vervikishko, I. V Yanilkin, G. V Dobele, **A. Volperts**, I. N. Atamanyuk, A. A. Sametov, and E. I. Shkol'nikov, "Activated carbon for supercapacitor electrodes with an aqueous electrolyte," *High Temp.*, vol. 53, no. 5, pp. 758–764, 2015. *SCOPUS*
10. G. Dobele, **A. Volperts**, G. Telysheva, D. Vervikishko, and E. Shkolnikov, "Wood based activated carbons for supercapacitors," *13th Eur. Work. Lignocellul. Pulp, EWLP 2014, June 24–27, 2014, Seville, Spain. Proc.*, pp. 327–330, 2014.
11. G. Dobele, 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, 2013. *SCOPUS*

12. G. Dobele, 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, 2013. *SCOPUS*
13. G. Dobele, T. Dizhbite, M. V. Gil, A. **Volperts**, and T. A. Centeno, "Production of nanoporous carbons from wood processing wastes and their use in supercapacitors and CO2 capture," *Biomass and Bioenergy*, vol. 46, pp. 145–154, 2012. *SCOPUS*
14. **A. Volperts**, N. Mironova-Ulmane, I. Sildos, D. Vervikishko, E. Shkolnikov, and G. Dobele, "Structure of nanoporous carbon materials for supercapacitors," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 38, no. 1, p. 12051, Aug. 2012. *SCOPUS*
15. A. Z. G. Dobele, **A. Volperts**, N. Mironova, "Woodwaste based nanoporous activated carbons". *12th Eur. Work. Lignocellul. Pulp, August 27-30, 2012, Espoo, Finl.*, pp. 228–231, 2012.

Konferences

1. G. Dobele, **A. Volperts**, N. Mironova, A. Zhurins. Woodwaste based nanoporous activated carbons . Proceeding : 12th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp, August 27–30, 2012, Espoo, Finland.
2. **A. Volperts**, G. Dobele, N. Mironova-Ulmane, I Sildos. Structure of nanoporous carbon materials for supercapacitors. Book of Abstracts, Inter. Confer. Functional materials and Nanotechnologies, 2012, April 17–20, Riga.
3. G. Telysheva, G. Lebedeva, G. Dobele, **A. Volperts**, L. Vevere. Corn plant development on the background of soil with low rate of biochar addition, International conference "EcoBalt 2012" Riga, Latvia, October 18–19, 2012.
4. G. Dobele, E. Jakab, S. Zoltan, **A. Volperts**, A. Zhurins, G. Telysheva. Formation of nanoporous carbon materials in thermocatalytic synthesis conditions. Book of Abstracts 19th International Symposium on Anal. and Appl. Pyrolysis, May 21–25, 2012.
5. Vervikishko, **A. Volperts**, G. Dobele, E. Shkolnikov. Research and development of Electrochemical Double Layer Capacitors with aqueous electrolyte. 3rd International Symposium on Enhanced Electrochemical Capacitors (ISEECAP 2013), Taormina, Italy, June 3–7, 2013
6. **A. Volperts,** G. Dobele, J. Ozoliņš. Nanoporous activated carbon synthesis and application in supercapacitors. RTU 55. Starptautiskā zinātniskā konference. 2014. 14–17. oktobris. Rīga, Latvija
7. **A. Volperts,** G. Dobele, D. Vervikishko, E. Shkolnikov. PYRO2014 Nanoporous wood based carbon materials for supercapacitors electrodes (20th International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis), Birmingham, UK, 19–23 May 2014
8. **А. Вольперт,** Г. Добеле, А. Журиньш, Д. Вервикишко, Е. Школьников. Мультфункциональные углеродные материалы на основе древесины. Modern problems of adsorption theory, porosity and adsorption selectivity. Moscow-Klazma, Russia. 14–18 april, 2014
9. Д. Вервикишко, Е. Школьников, **А. Вольперт,** Г. Добеле. Исследование нанопористой структуры активированных углей, полученных на основе древесины. Modern problems of adsorption theory, porosity and adsorption selectivity. Moscow-Klazma, Russia, 14–18 april, 2014
10. **А. Вольперт,** Г. Добеле, А. Журиньш, Д. Вервикишко, Е. Школьников. Микропористые угли на основе отходов древесины для электродов

суперконденсаторов. The 2nd conference “Modern problems of adsorption theory, porosity and adsorption selectivity”. Moscow-Klazma, Russia. 13–17 april, 2015

11. Янилкин И. В., Школьников, Е. И., Саметов А. А., Атаманюк И. Н., **Вольперт А.**, Добеле. Г. Пористая структура и электрическая емкость углей из древесины в водном и органическом электролите в зависимости от температуры щелочной активации. The 2nd conference “Modern problems of adsorption theory, porosity and adsorption selectivity”. Moscow-Klazma, Russia. 13–17 april, 2015
12. **A. Volperts,** G. Dobele, N. Mironova-Ulmane, I. Sildos, J. Ozolinsh. Nanoporous wood-waste based carbons for supercapacitors electrodes. EURONANOFORUM 2015, 10–12 June 2015, Riga, Latvia
13. **A. Volperts**, G. Dobele, N. Mironova-Ulmane, Z. Kivleniece, A. Sametov, E. Skolnikov, I. Sildos. Supercapacitors with electrodes from wood-based nanoporous carbon. FM&NT 2015: Functional Materials and Nanotechnologies, October 5th - 8th, Vilnius, Lithuania
14. **A. Volperts**, G. Dobele, A. Zhurinsh, D. Vervikishko, E. Shkolnikov, J. Ozolinsih. Wood Based Microporous Carbons for Supercapacitors Electrodes. CESP 2015 6th International Conference on Carbon for Energy Storage / Conversion and Environment Protection. Poznan, Poland October 18th to 22nd, 2015
15. **A. Volperts**, G. Dobele, A. Zhurinsh, Z. Zalane, J. Ozolinsh, D. Vervikishko, E. Shkolnikov. Supercapacitor electrodes from activated wood charcoal. Conference "RENEWABLE ENERGY & INNOVATIVE TECHNOLOGIES, 10–11 June, 2016, Smolyan, Bulgaria.
16. **A. Volperts**, G. Dobele, A. Zhurinsh, Z. Zalane, J. Ozolinsh, D. Vervikishko, E. Shkolnikov Supercapacitor electrodes from thermochemically synthesized lignocelulosic-based nanoporous carbon materials, 6th Baltic Electrochemistry Conference, Helsinki 15–17 June, 2016.
17. G. Dobele, **A. Volperts**, A. Zhurinsh, N. Mironova-Ulmane, Z. Zalane, J. Ozolinsh, Supercapacitors with electrodes from wood-based nanoporous carbons, EWLP-2016 Grenoble, France, June 28–30.
18. **A. Volperts**, G. Dobele, A. Zhurinsh, J. Kleperis, Z. Zalane. Performance Of Wood-Based Activated Carbons As Electodes. Institute of Solid State Physics University of Latvia, the 33rd Scientific Conference. February 22–24, 2017. Riga. Latvia.
19. **A. Volperts**, G. Dobele, A. Zhurinsh, J. Kleperis, J. Ozolinsh. Application Of Lignocellulosic Derived Activated Carbons For Supercapacitors. FM&NT-2017 International conference ‘Functional materials and Nanotechnologies-2017, Tartu, Estonia, April, 24–27, 2017.

Patenti

1. Verba I., Vervikishko D., **Volperts** A., Dizbite T., Dobele G., Dolgolaptev A., Zhurinsh A., Telysheva G., Shkolnikov E., Dementiev V. Method for obtaining carbon material for producing capacitor electrodes. Patent number: WO2014196888 (A1) 2014-12-11 11.12.2014.
2. 01J20/20 - 14683 B - P-13-50 20.10.2013. Gaļina Dobele, Gaļina Teliševa, Tatjana, Dižbite, Aleksandrs **Volperts**, Darja Vervikiško, Jevgenijs Škoļņikovs. Oglekļa sorbenta iegūšanas paņēmiens.