

## УГОЛЬ, АКТИВИРОВАННЫЙ КОН И NaOH: ПОЛУЧЕНИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> И Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

© 2019 г. Ху Ле Ван<sup>a, \*</sup>, Туй Ленг Ти Ту<sup>a</sup>, Ха Нгуен Ти Ту<sup>a</sup>, Хунг Ван Хоанг<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Отделение физической и теоретической химии, химический факультет,  
Ханойский национальный педагогический университет, 136 Ксюн Туи, Кау Гяй, Ханой, Вьетнам

\*e-mail: khulv@hnie.edu.vn

Поступила в редакцию 04.08.2018 г.

После доработки 03.12.2018 г.

Принята к публикации 18.01.2019 г.

Активированные угли успешно получены из рисовой шелухи (РШ) посредством химической активации с использованием КОН (РШ-К4) или NaOH (РШ-Н3) в качестве активаторов и исследованы методами СЭМ, ЭРС, ИК-ПФ, КР, титрования по Бему и ТГА. Полученные образцы активированного угля представляют собой сферические частицы, содержащие многочисленные трещины и щели, которые показывают снятые методом СЭМ изображения. Они содержат многочисленные поверхностные функциональные группы, о чем свидетельствуют результаты, полученные методами ИК-ПФ и титрования по Бему. Результаты КР показали, что размер кристаллита в направлении базовой плоскости ( $L_a$ ) РШ-К4 и РШ-Н3 составляет 3.27 и 3.46 нм соответственно, что демонстрирует более высокую степень разупорядоченности РШ-К4 по сравнению с РШ-Н3. Циклическая вольт-амперометрия и испытания на заряд-разряд показывают электрические двойнослойные емкостные характеристики электродов. РШ-К4 проявляет лучшие характеристики при низкой скорости развертки потенциала и плотности тока, в то время как РШ-Н3 является превосходным при высокой скорости развертки потенциала и плотности тока. При всех исследованных экспериментальных условиях полученные электроды проявляют лучшие характеристики в электролите K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, чем в электролите Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

**Ключевые слова:** активированный уголь, химическая активация, электрохимический конденсатор, электролит

DOI: 10.1134/S0424857019070119

### ВВЕДЕНИЕ

С ростом информированности о необходимости охраны окружающей среды во всем мире возрастает привлекательность переработки сельскохозяйственных отходов в активированный уголь (АУ) и его применения [1, 2]. В ряду доступных богатых лигноцеллюлозой предшественников находится рисовая шелуха (РШ), которая производится в больших количествах во Вьетнаме, занимающем третье место в мире по производству и экспорту риса. Активированный уголь, полученный из РШ, обычно производят посредством химической и физической активации. Химическая активация имеет многочисленные преимущества, такие как низкая температура, короткое время, высокая удельная площадь поверхности и высокоразвитая пористость, которые делают ее предпочтительной по сравнению с физической активацией.

В ряду экспериментальных условий, которые значительно воздействуют на свойства получаемого активированного угля, такие как время активации, активатор и температура, активатор производит существенное влияние на развитие пор и характеристики поверхности получаемого активированного угля. Активаторы могут способствовать устранению примесей, таких как спирты, кислоты, альдегиды и другие вещества, которые присутствуют в углеродистых исходных материалах, что, в свою очередь, открывает поры и увеличивает их диаметр, а также удельную площадь поверхности. Наиболее часто используемые активаторы представляют собой кислоты (HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>...), гидроксиды щелочных металлов (KOH, NaOH...) и соли (ZnCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, NaCl...). Недостаток кислотных активаторов заключается в том, что они легко вызывают проблемы коррозии оборудования, а недостаток солей заключается в том, что активированный уголь

легко загрязняется солью [3]. Кроме того, в случае использования рисовой шелухи в качестве источника исходного материала высокое содержание диоксида кремния в рисовой шелухе все же представляет собой препятствие для синтеза чистого активированного угля. Щелочная активация может быть весьма эффективной для удаления диоксида кремния посредством образования силиката натрия, и щелочь может быть легко удалена в процессе промывания. Кроме того, активированный уголь, полученный посредством щелочной активации, является в высокой степени микропористым и содержит многочисленные функциональные группы  $-OH$  на поверхности углерода [4].

В случае щелочной активации высокая площадь поверхности активированного угля может быть достигнута посредством реакции твердых и жидких веществ, в которой гидроксиды превращаются в водород, щелочные металлы и карбонаты щелочных металлов и некоторые остаточные углеродные соединения. Гидроксид калия и гидроксид натрия широко используются в качестве активатора. Оказалось, что активация с помощью КОН производит активированный уголь с большей удельной площадью поверхности и развитостью пор, чем активация с помощью NaOH [5]. Однако существует недостаток аналитической информации о взаимосвязи между активатором и электрохимическими характеристиками получаемого активированного угля.

В настоящей работе активированные угли получали с помощью КОН или NaOH и исследовали методами СЭМ, ЭРС, ИК-ПФ, КР, титрования по Бему и ТГА. Кроме того, была исследована взаимосвязь между электрохимическими свойствами и активаторами в электролитах  $K_2SO_4$  и  $Na_2SO_4$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Получение активированного угля*

В качестве исходного материала была использована рисовая шелуха из вьетнамской провинции Виньфук. Активированный уголь получали согласно процедуре, описанной в предшествующей работе [6]. Рисовую шелуху нагревали со скоростью  $30^\circ C/мин$  в атмосфере азота при скорости потока от  $300 \text{ мл мин}^{-1}$  до  $500^\circ C$  и обугливали в течение 90 мин. Уголь собирали и пропитывали КОН или NaOH (массовое соотношение уголь/КОН и уголь/NaOH составляло 1/4 и 1/3 соответственно) в течение 15 ч. После этого температуру повышали до  $400^\circ C$  в течение 20 мин, чтобы удалить избыток воды; затем температуру повышали до  $800^\circ C$  при скорости нагревания  $10^\circ C/мин$  и поддерживали в течение 60 мин в атмосфере азота при скорости потока  $300 \text{ мл/мин}$ . Полученные в

результате образцы промывали  $2M \text{ HCl}$ , а затем теплой дистиллированной водой (около  $70^\circ C$ ) до pH 6.6–7.0. Наконец, образцы высушивали на воздухе при  $120^\circ C$  в течение 15 ч. Полученные активированные угли обозначали РШ-К4 и РШ-Н3, где РШ означает рисовую шелуху, буквы означают активатор, а числа означают массовое соотношение.

### *Исследование активированного угля*

Морфологию образцов АУ иллюстрировали с помощью прибора S4800 (Hitachi). Элементный анализ осуществляли с помощью прибора SM-6510LV (Jeol). Спектры ИК-ПФ регистрировали в таблетках, содержащих KBr, используя спектрометр Nexus 670 (Nicolet). Спектры КР регистрировали, используя микроскоп КР (Renishaw). Размер кристаллита в направлении базовой плоскости ( $L_a$ ) вычисляли по следующему уравнению [7]:

$$L(\text{нм}) = \frac{4.35I_G}{I_D}, \quad (1)$$

где  $I_G$  и  $I_D$  представляют собой интенсивности полос D и G соответственно.

Поверхностные функциональные группы определяли методом титрования по Бему [8]. Смешивали 0.5 г каждого углеродного материала и 25 мл раствора 0.1 M NaOH, 0.1 M  $NaHCO_3$ , 0.1 M  $Na_2CO_3$  или 0.1 M HCl. Смеси встряхивали в течение 48 ч, удаляли углерод, а затем титровали раствором 0.1 M HCl или 0.1 M NaOH. Кислотные числа определяли в предположении, что NaOH нейтрализует карбоксильные, фенольные и лактонные группы;  $Na_2CO_3$  нейтрализует карбоксильные и лактонные группы, и  $NaHCO_3$  нейтрализует только карбоксильные группы. Число основных групп определяли по требуемому количеству HCl.

Термогравиметрический анализ осуществляли, используя прибор DTG-60H (Shimadzu). Перед измерением образцы АУ высушивали на воздухе при  $120^\circ C$  в течение 2 ч для удаления адсорбированной воды. Термогравиметрический анализ осуществляли при скорости нагревания  $10^\circ C/мин$  от 120 до  $650^\circ C$  на воздухе.

### *Получение*

#### *и емкостные характеристики электродов*

Электрод получали, используя 10 мас. % политетрафторэтилена, 10 мас. % технического углерода и 80 мас. % активного материала. Материалы смешивали в этаноле, намазывали на пеноникель ракейльным ножом и высушивали в печи при  $120^\circ C$  в течение 15 ч. Полученный в результате об-

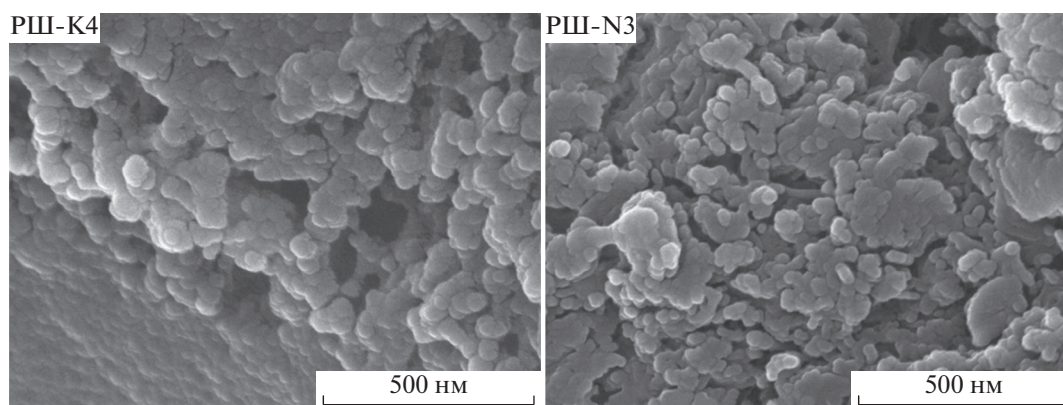


Рис. 1. Снятые методом СЭМ изображения PШ-K4 и PШ-N3. Ув. 100.

разец прессовали под давлением  $80 \text{ Н м}^{-2}$  в течение 30 мин.

Электрохимические измерения осуществляли на потенциостате Autolab 302N, используя платиновый лист в качестве противоиэлектрода, насыщенный каломельный электрод в качестве электрода сравнения и нанесенный на пеноникель активированный уголь (геометрическая площадь  $1 \text{ см}^2$ ) в качестве рабочего электрода. Исследования методом циклической вольтамперометрии (ЦВ) осуществляли в диапазоне от  $-1.0$  до  $0.0 \text{ В}$  при скорости развертки потенциала в диапазоне от  $2$  до  $100 \text{ мВ с}^{-1}$ . Гальваностатические исследования заряда-разряда осуществляли в том же диапазоне потенциала при плотности тока от  $0.2$  до  $3 \text{ А г}^{-1}$ . Все измерения осуществляли при комнатной температуре в электролите  $0.5 \text{ М K}_2\text{SO}_4$  и  $0.5 \text{ М Na}_2\text{SO}_4$ . Значения емкости вычисляли по результатам измерений методом ЦВ ( $C_{CV}$ ) и исследований заряда-разряда ( $C_{CP}$ ), используя следующие уравнения:

$$C_{CV} = \frac{\sum |I| \Delta t}{2m\Delta V}, \quad (2)$$

$$C_{CP} = \frac{I_d \Delta t_d}{m\Delta V}, \quad (3)$$

где  $\sum |I| \Delta t$  представляет собой площадь под кривой зависимости тока (А) от времени (с),  $m$  — массу активного материала в электроде (г),  $I_d$  — ток разряда (А),  $\Delta t_d$  — продолжительность разряда (с), и  $\Delta V$  представляет собой интервал потенциала (В).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### Исследование активированного угля

Полученные методом сканирующей электронной микроскопии изображения на рис. 1 представляют морфологию образцов АУ, активированных с помощью КОН или NaOH. Образцы АУ

состоят из сферических частиц, которые образуют неплотную структуру, содержащую трещины и щели. Размер частиц PШ-K4 составляет от  $40$  до  $80 \text{ нм}$ , превышая размер частиц PШ-N3, который составляет приблизительно от  $20$  до  $50 \text{ нм}$ .

Элементный анализ PШ-K4 и PШ-N3 и их атомные соотношения представлены в табл. 1. Содержание углерода составляет  $95.55\%$  в PШ-K4 и  $96.01\%$  в PШ-N3. Ни один из образцов не содержит ни калия, ни натрия, и остаточное содержание Si составляет менее чем  $0.05\%$ , свидетельствуя, что в процессе получения и промывания успешно удаляются соединения калия или натрия, а также силикаты (которыми обогащена рисовая шелуха). Источник следовых примесей Cr и Fe может представлять собой контейнер реактора в течение процесса синтеза.

Анализ методом ИК-ПФ использовали для получения информации о поверхностных функциональных группах, присутствующих в двух образцах, и результаты представлены на рис. 2. Спектры ИК-ПФ имеют аналогичные формы, в которых большинство полос расположено в одном диапазоне волновых чисел. Широкая полоса при  $3430 \text{ см}^{-1}$  соответствует валентным колебаниям связей O–H фенольных и карбоксильных групп, а также адсорбированных молекул воды [9]. Пик при  $1630 \text{ см}^{-1}$  может соответствовать полосам поглощения связи C=O в лактонных, карбоксильных и ангидридных группах [10]. Сильный пик при  $1380 \text{ см}^{-1}$  соответствует валентным колебаниям –CH<sub>3</sub> [11]. Пик при  $1050 \text{ см}^{-1}$  со-

Таблица 1. Элементный анализ PШ-K4 и PШ-N3

Образец	Элементный состав, %						сумма
	C	O	Si	Cl	Cr	Fe	
PШ-K4	95.55	4.21	0.04	0.13	0.07	0.07	100
PШ-N3	96.01	3.67	0.03	0.11	0.09	0.09	100

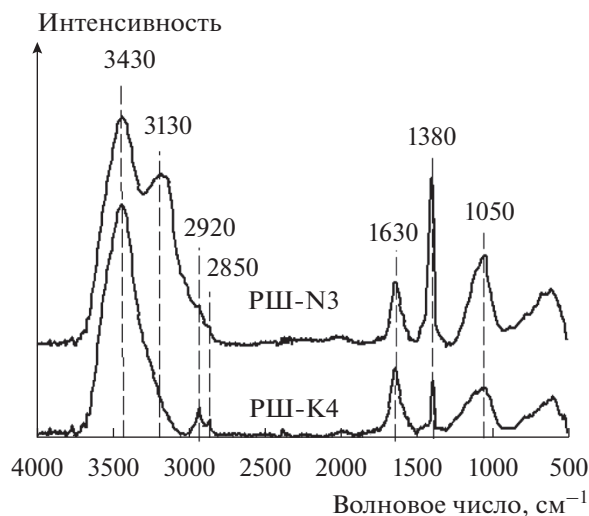


Рис. 2. Спектры ИК-ПФ образцов АУ.

ответствует валентным колебаниям связей С–О сложных эфиров, фенолов, спиртов или простых эфиров [9, 12]. Для образца РШ-К4 существуют два пика при 2920 и 2850  $\text{см}^{-1}$ , которые могут соответствовать асимметричным и симметричным колебаниям  $\text{CH}_2$ . С другой стороны, РШ-N3 имеет единственный пик при 3130  $\text{см}^{-1}$ , который соответствует валентным колебаниям С–Н в ароматическом скелете [13]. Здесь отсутствуют пики поглощения  $\text{SiO}_2$  (при 1101, 944 и 789  $\text{см}^{-1}$  [14]), свидетельствуя, что диоксид кремния успешно удален из образцов.

Спектроскопию КР использовали для получения информации о структурной разупорядоченности в образцах активированного угля. Две характеристические полосы углеродистых материалов наблюдаются в спектрах КР, представленных на рис. 3. Полоса D при 1350  $\text{см}^{-1}$  свидетельствует о структурных дефектах вследствие колебаний  $sp^3$ -связанного атома углерода, в то время как полоса G при 1580  $\text{см}^{-1}$  соответствует упорядоченным  $sp^2$ -связанным атомам углерода [15]. Здесь отсутствуют значительные различия между положениями двух полос. Соотношение интенсивностей двух полос D и G ( $I_D/I_G$ ) представляет собой показатель разупорядоченности, которую обуславливают вакансии, краевые дефекты и аморфные углеродные частицы [7]. Соотношение  $I_D/I_G$  для РШ-К4 (табл. 2) составляет 1,329 и превышает соответствующее значение для РШ-N3 (1,258), свидетельствуя о разупорядоченности РШ-К4 по сравнению с РШ-N3. Кроме того, РШ-К4 имеет размер кристаллита в направлении базовой плоскости ( $L_a$ ), который составляет 3,27 нм, менее чем соответствующее значение для РШ-N3 (3,46 нм).

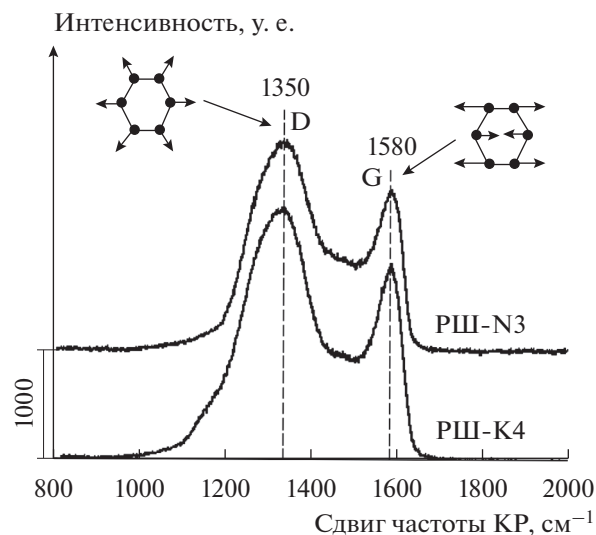


Рис. 3. Спектры КР РШ-К4 и РШ-N3.

Поверхностные функциональные группы, такие как фенольные, лактонные, и карбоксильные, определяли методом титрования по Бему. Как представлено в табл. 3, результаты титрования по Бему показывают, что кислотные группы преобладают по сравнению с основными группами для обоих образцов АУ. Однако сумма кислотных групп и сумма основных групп РШ-К4 всегда составляют более чем соответствующие суммы РШ-N3. Этот результат хорошо согласуется с результатом ЭРС, что содержание кислорода выше в РШ-К4, чем в РШ-N3. Высокое содержание поверхностных функциональных групп РШ-К4 может также объяснить более высокий уровень разупорядоченности РШ-К4.

Термогравиметрический анализ осуществляли, чтобы определить термическую устойчивость образцов АУ, что представлено на рис. 4. Наблюдаются две основных стадии потери массы от 120 до 630°C: 1) первая потеря массы составляет менее, чем 5%, происходит приблизительно от 120 до 350°C и обусловлена разложением некоторых кислородсодержащих групп (карбоксил 100–250°C, лактон 200–400°C [16]). Методом титрования по Бему обнаружено, что суммарное содержание карбоксильных и лактонных групп составляет 1,02 ммоль  $\text{г}^{-1}$  для РШ-N3 и 0,75 ммоль  $\text{г}^{-1}$  для РШ-К4. В результате этого потеря массы РШ-К4 в данном диапазоне (3,92%) составляет

Таблица 2.  $I_D$ ,  $I_G$ ,  $I_D/I_G$  и  $L_a$ 

Образец	$I_D$ , у. е.	$I_G$ , у. е.	$I_D/I_G$	$L_a$ , нм
РШ-К4	2300	1731	1,329	3,27
РШ-N3	1900	1510	1,258	3,46

Таблица 3. Результаты титрования по Бему

Образец	Функциональные группы				
	карбоксил, ммоль/г	лактон, ммоль/г	фенол, ммоль/г	сумма кислот, ммоль/г	сумма оснований, ммоль/г
РШ-К4	0.59	0.16	0.79	1.54	0.50
РШ-N3	0.52	0.50	0.20	1.22	0.40

менее чем потеря массы РШ-N3 (4.99%). 2) Вторая потеря массы, которая наблюдается от 350 до 630°C и сопровождается экзотермическим пиком приблизительно при 500°C, может быть обусловлена удалением более устойчивых групп, а именно фенольных, карбонильных и хиноновых, а также сгоранием углерода.

В итоге, структурный анализ показал, что АУ, полученный из рисовой шелухи посредством активации NaOH или KOH, состоит из сферических наночастиц (менее 80 нм), причем размер частиц уменьшается, когда активацию осуществляют с помощью NaOH. Полученный АУ содержит кислотные и основные поверхностные функциональные группы при большинстве кислотных групп. Суммарное количество кислотных и основных групп увеличивается в случае активации с помощью KOH, что, в свою очередь, приводит к большей разупорядоченности в образце, активированном с помощью KOH.

#### Электрохимические свойства образцов АУ

Чтобы оценить электрохимические характеристики образцов АУ, исследование методом циклической вольтамперометрии (ЦВ) осуществляли при потенциалах в диапазоне от  $-1.0$  до  $0.0$  В от-

носительно НКЭ в двух электролитах, включая  $0.5$  М  $K_2SO_4$  и  $0.5$   $Na_2SO_4$  (рис. 5). Кривые ЦВ двух электродов проявляют близкую к прямоугольной форму, что предполагает характеристики электрического двойнослойного конденсатора (ЭДСК). Однако существует небольшой горб, наблюдаемый на кривой ЦВ для РШ-К4, который объясняется реакцией поверхностных функциональных групп [17]. Для образцов РШ-N3 этот горб не наблюдается вследствие малочисленности поверхностных функциональных групп.

При более высокой скорости развертки потенциала наблюдается отклонение, которое может быть обусловлено ограниченной диффузией. Очевидно, что: 1) в том же электролите отклонение в случае РШ-К4 является более выраженным, чем в случае РШ-N3. Это можно объяснить согласно литературе тем, что активированный уголь, полученный с помощью KOH, является менее мезопористым, чем в случае активации с помощью NaOH [5], что, в свою очередь, уменьшает миграцию ионов электролита и вызывает увеличение времени отклика для приема/высвобождения заряда; 2) при одинаковой скорости развертки потенциала степень отклонения кривой ЦВ в электролите  $Na_2SO_4$  является выше, чем в электролите  $K_2SO_4$ . Это может быть обусловлено меньшим радиусом гидратированного иона  $K^+$  ( $3.31$  Å), чем  $Na^+$  ( $3.53$  Å) [18, 19], а также более высокой ионной проводимостью в случае  $K^+$  ( $73.5$  См  $см^2$   $моль^{-1}$ ), чем в случае  $Na^+$  ( $50.11$  См  $см^2$   $моль^{-1}$ ) [20]. В результате этого ионы  $K^+$  могут легче мигрировать в поры и принимать участие в образовании электрохимического двойного слоя.

Чтобы лучше понимать электрохимическое поведение электродных материалов в двух электролитах, емкость РШ-К4 и РШ-N3 при различных скоростях развертки потенциала в двух электролитах вычислена согласно уравнению (2) и проиллюстрирована на одном чертеже (рис. 6). Электроды РШ-К4 и РШ-N3 проявляют наиболее высокую удельную емкость, составляющую  $196$  и  $159$   $Ф$   $г^{-1}$  соответственно, при скорости развертки потенциала  $2$   $мВ$   $с^{-1}$ . Эти значения составляют приблизительно в два раза выше, чем в случае активированного угля PISATIF при той же скорости развертки потенциала [21]. В исследуе-

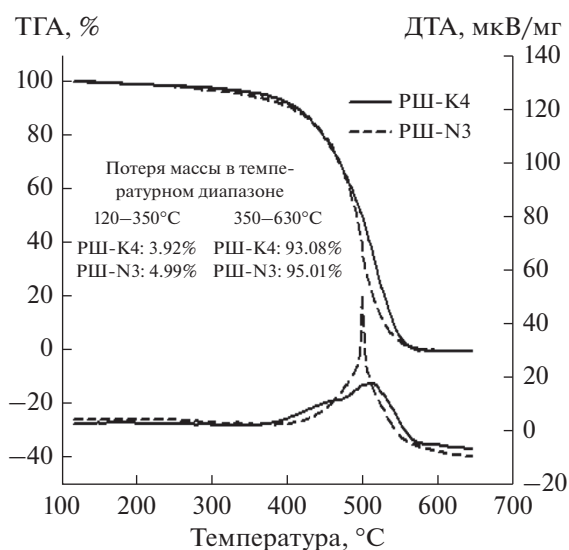


Рис. 4. Термограммы ТГА РШ-К4 и РШ-N3.

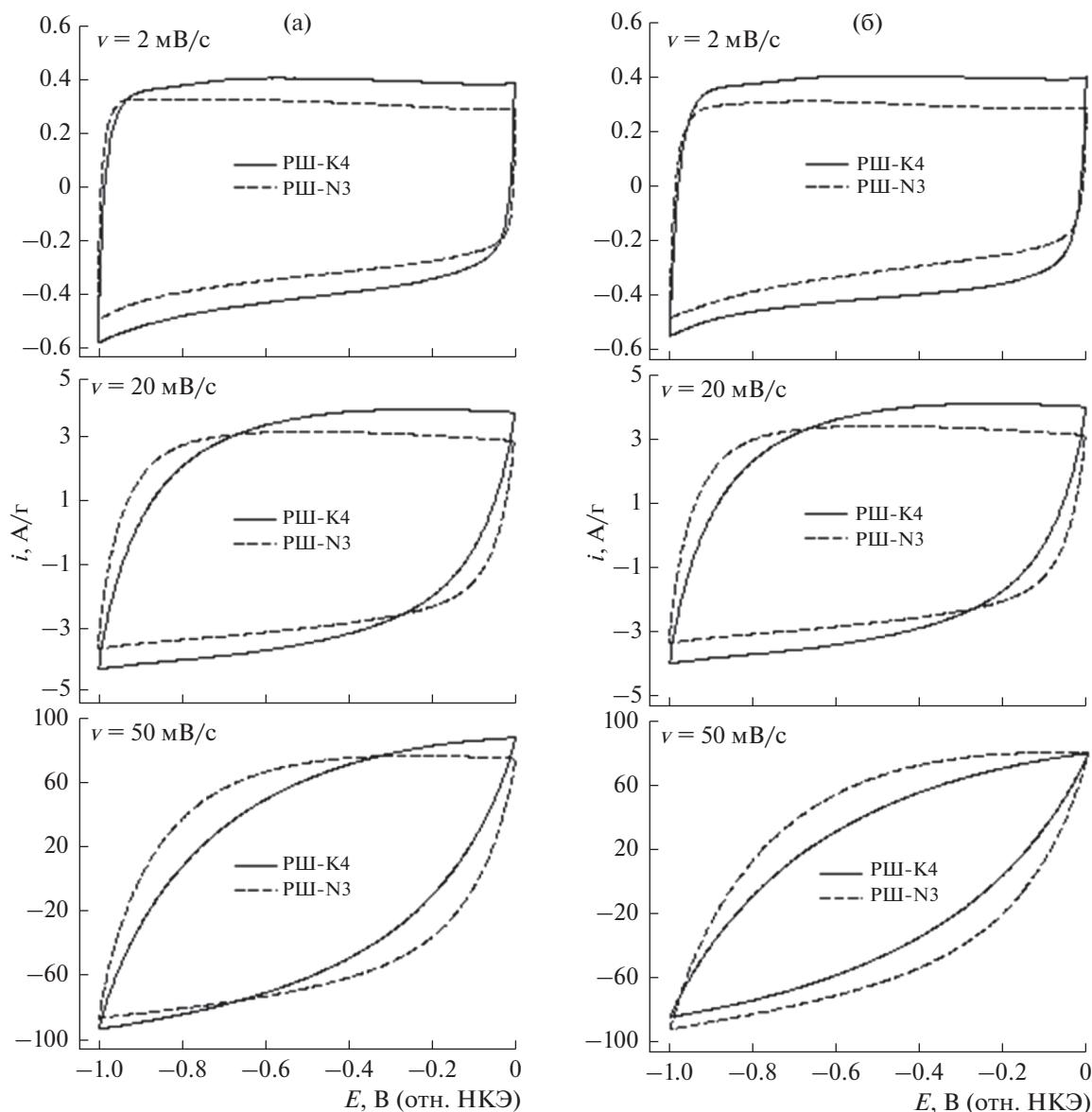


Рис. 5. Циклические вольтамперограммы PШ-K4 и PШ-N3 в 0.5 M  $K_2SO_4$  (а) и 0.5 M  $Na_2SO_4$  (б) при различных скоростях развертки потенциала.

мом диапазоне скорости развертки потенциала от 2 до 100  $mV\ s^{-1}$  удельная емкость уменьшается при увеличении скорости развертки потенциала, но она всегда выше в электролите  $K_2SO_4$ , чем в электролите  $Na_2SO_4$ . Это уменьшение удельной емкости может быть обусловлено ограничением диффузии. При повышенной скорости развертки потенциала задерживается миграция ионов  $K^+$  и  $Na^+$  в поровые каналы. Кроме того, радиус гидратированного иона  $Na^+$  составляет более чем в случае иона  $K^+$ , что затрудняет миграцию ионов  $Na^+$  в поры (особенно в микропоры). В результате этого удельная емкость является выше в электролите  $K_2SO_4$ , чем в электролите  $Na_2SO_4$ .

На рис. 6 можно также видеть, что при скорости развертки потенциала, составляющей менее чем 30  $mV\ s^{-1}$ , электрод PШ-K4 в обоих электролитах проявляет более высокую удельную емкость, чем PШ-N3. Высокая удельная емкость PШ-K4 может быть вызвана фарадеевской окислительно-восстановительной реакцией благодаря высокому содержанию поверхностных функциональных групп. Когда скорость развертки потенциала увеличивается, удельная емкость уменьшается с различными наклонами для двух электролитов. Интересно, что при скорости развертки потенциала, составляющей более чем 30  $mV\ s^{-1}$  в электролите  $Na_2SO_4$  и более чем

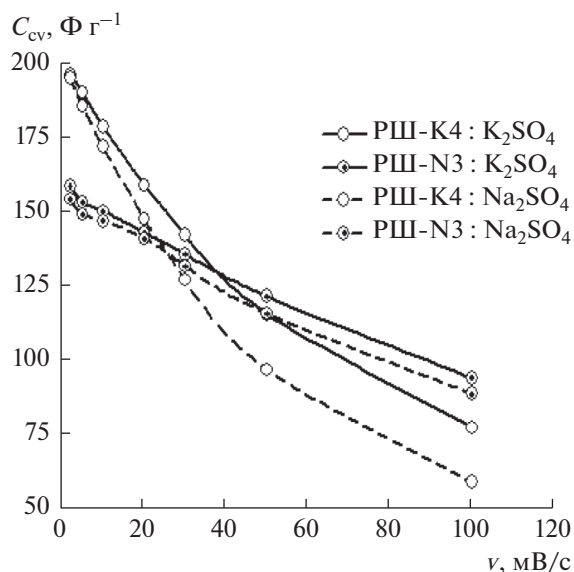


Рис. 6. Изменения емкости электродов PШ-K4 и PШ-N3 при различных скоростях развертки потенциала в 0.5 М  $K_2SO_4$  и 0.5 М  $Na_2SO_4$ .

50  $mV s^{-1}$  в электролите  $K_2SO_4$ , удельная емкость PШ-N3 является выше, чем в случае PШ-K4. Удельная емкость PШ-K4 и PШ-N3 составляет, соответственно, 126 и 132  $\Phi g^{-1}$  при скорости развертки потенциала 30  $mV s^{-1}$  в электролите  $Na_2SO_4$  и 116 и 122  $\Phi g^{-1}$  при скорости развертки потенциала 50  $mV s^{-1}$  в электролите  $K_2SO_4$ . Это может быть обусловлено влиянием различного содержания мезопор, как объясняется выше. Кроме того, радиус гидратированного иона  $Na^+$  составляет более чем в случае  $K^+$ , и в результате этого явление, согласно которому удельная ем-

кость PШ-N3 является выше, чем в случае PШ-K4, возникает раньше в электролите  $Na_2SO_4$  (при 30  $mV s^{-1}$ ), чем в электролите  $K_2SO_4$  (50  $mV s^{-1}$ ).

Характеристики заряда-разряда полученных электродов измеряли при плотностях тока от 0.2 до 3.0  $A g^{-1}$  в диапазоне потенциалов от -1.0 до 0.0 В. Кривые заряда-разряда PШ-K4 и PШ-N3 в электролитах  $K_2SO_4$  и  $Na_2SO_4$  при двух типичных плотностях тока представлены на рис. 7.

Можно видеть, что все представленные кривые заряда-разряда являются линейными и образуют симметричный треугольник, свидетельствуя о хорошей емкости ЭДСК. Изображения на вставках представляют падение потенциала в начале разряда постоянного тока. Следует отметить, что падение IR в случае PШ-N3 составляет менее чем в случае PШ-K4 в обоих электролитах, что свидетельствует о низком внутреннем сопротивлении PШ-N3. Это могут обуславливать различные скорости миграции ионов, степени поверхностной разупорядоченности и размеры кристаллитов в направлении базовой плоскости ( $L_a$ ) образцов. PШ-N3 имеет  $I_D/I_G = 1.258$ , что составляет менее чем в случае PШ-K4 (1.329), а также имеет  $L_a = 3.46$  нм, что составляет более чем в случае PШ-K4 (3.27 нм), приводя к более высокой электропроводности, т.е. меньшему внутреннему сопротивлению.

Удельные емкости, вычисленные по кривым заряда-разряда согласно уравнению (3), представлены на рис. 8.

На рис. 8 можно видеть, что в диапазоне плотностей тока от 0.2 до 3.0  $A g^{-1}$ , удельная емкость обоих электродов уменьшается при увеличении плотности тока. Кроме того, удельная емкость PШ-K4 всегда является выше, чем в случае PШ-N3 в обоих электролитах. При плотности тока

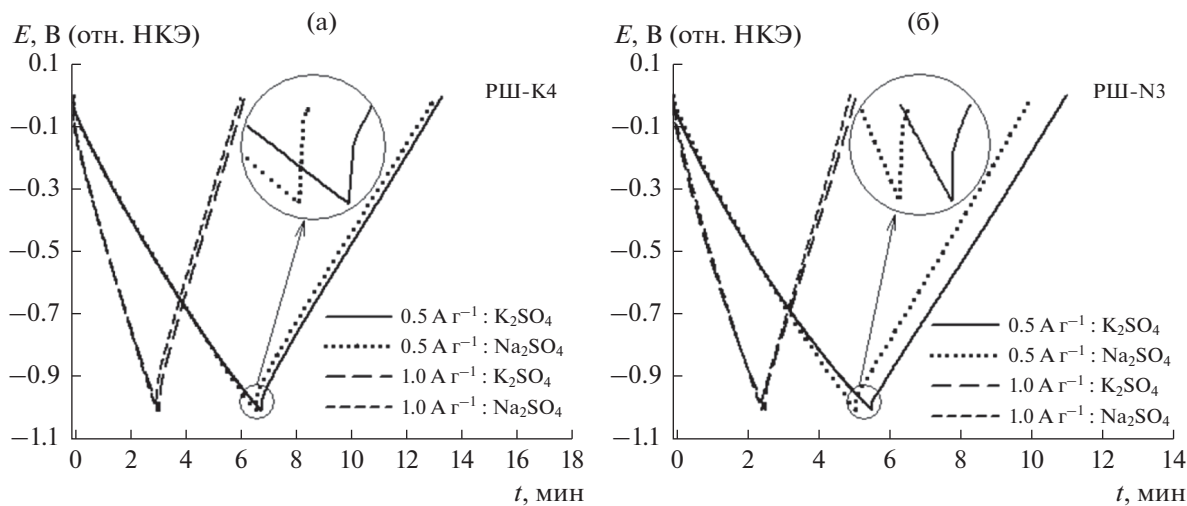


Рис. 7. Кривые заряда-разряда PШ-K4 (а) и PШ-N3 (б) при 0.5 и 1.0  $A g^{-1}$  в электролитах 0.5 М  $K_2SO_4$  и 0.5 М  $Na_2SO_4$ .

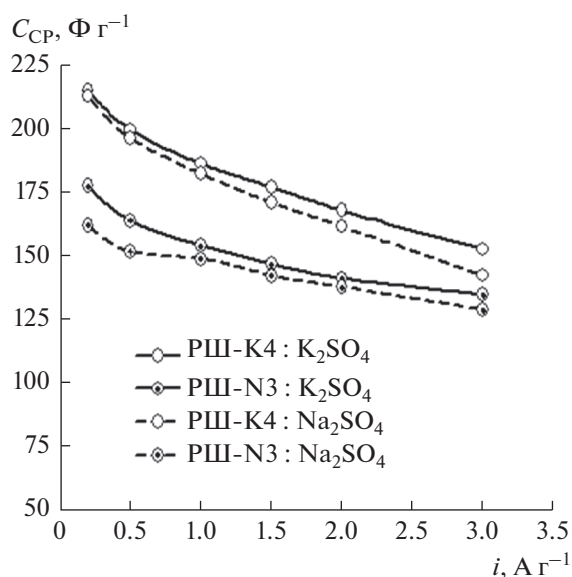


Рис. 8. Изменения емкости электродов РШ-К4 и РШ-Н3 при различных плотностях тока в 0.5 М K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 0.5 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

0.2 А г<sup>-1</sup> удельная емкость РШ-К4 и РШ-Н3 составляет 215 и 178 Ф г<sup>-1</sup> в электролите K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и составляет 213 и 162 Ф г<sup>-1</sup> в электролите Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. В то же время при плотности тока 3.0 А г<sup>-1</sup> получаемые значения составляют, соответственно, 153 и 135 Ф г<sup>-1</sup> в электролите K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 143 и 129 Ф г<sup>-1</sup> в электролите Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Этот результат может обуславливать решающую роль адсорбции ионов электролита на поверхности углерода в порах активированного угля. На рис. 8 также можно видеть, что удельная емкость двух электродов АУ в электролите K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> всегда выше, чем в случае электролита Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Это подтверждает, что полученные электроды проявляют более высокую электрохимическую активность в электролите K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, чем в электролите Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

## ВЫВОДЫ

Образцы активированного угля получены посредством химической активации с использованием КОН или NaOH в качестве активаторов. Измерение методом ЭРС показывает, что содержащийся диоксид кремния успешно устраняется. Анализ методом ИК-ПФ и титрование по Бему свидетельствуют, что полученный активированный уголь содержит многочисленные поверхностные функциональные группы. Спектры КР показывают, что РШ-К4 имеет более высокую степень разупорядоченности, чем РШ-Н3. Электрохимические свойства АУ исследовали в электролитах 0.5 М K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 0.5 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> методами циклической вольтамперометрии и испытаниями

на заряд-разряд. При низкой скорости развертки потенциала и плотности тока РШ-Н3 обладает меньшей емкостью, чем РШ-К4. При этом, при высокой скорости развертки потенциала и плотности тока более высокой емкостью обладает РШ-Н3. Наиболее высокая полученная емкость составляла 196 Ф г<sup>-1</sup> при 2 мВ с<sup>-1</sup> и 215 Ф г<sup>-1</sup> при 0.2 А г<sup>-1</sup> в 0.5 М K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Результаты также показали, что два электрода на основе АУ имеют лучшие эксплуатационные характеристики в электролите K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, чем в электролите Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, что обусловлено высокой скоростью миграции и малым радиусом иона K<sup>+</sup>.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Настоящую работу финансировало Министерство образования и обучения Вьетнама в рамках основного исследовательского проекта, грант № B2016-SPH-20.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Doczekalska, B., Kusmierek, K., Swiatkowski, A., and Bartkowiak, M., Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid onto activated carbons derived from various lignocellulosic materials, *J. Environ. Sci. Health, Part B*, 2018, vol. 53(5), p. 290.
2. Li, B., Zhang, H., Wang, D., and Lv, H., Agricultural waste-derived activated carbon for high performance lithium-ion capacitors, *RSC Advances*, 2017, vol. 7, p. 37923.
3. Buczed, B., Preparation of active carbon by additional activation with potassium hydroxide and characterization of their properties, *Adv. Mater. Sci. Eng.*, 2016, vol. 2016, p. 5819208.
4. Chen, J.P. and Wu, S., Acid/Base-treated activated carbons: Characterization of functional groups and metal adsorptive properties, *Langmuir*, 2004, vol. 20, p. 2233.
5. Muniandy, L., Adam, F., Mohamed, A.R., and Ng, E.P., The synthesis and characterization of high purity mixed microporous/mesoporous activated carbon from rice husk using chemical activation with NaOH and KOH, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2014, vol. 197, p. 316.
6. Le Van, K. and Luong, T.T.T., Activated carbon derived from rice husk by NaOH activation and its application in supercapacitor, *Prog. Nat. Sci-Mater*, 2014, vol. 24, p. 191.
7. Tuinstra, F. and Koenig, J.L., Raman spectrum of graphite, *J. Chem. Phys.*, 1970, vol. 53, p. 1126.
8. Boehm, H.P., Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons, *Carbon*, 1994, vol. 32, p. 759.
9. Puziy, A.M., Poddubnaya, O.I., Martínez-Alonso, A., and Suárez-García, F., Synthetic carbons activated with phosphoric acid: I. Surface chemistry and ion binding properties, *Carbon*, 2002, vol. 40, p. 1493.



10. Li, L., Liu, S., and Liu, J., Surface modification of coconut shell based activated carbon for the improvement of hydrophobic VOC removal, *J. Hazard. Mater.*, 2011, vol. 192, p. 683.
11. Hadoun, H., Sadaouib, Z., Souami, N., and Sahel, D., Characterization of mesoporous carbon prepared from date stems by  $H_3PO_4$  chemical activation, *Appl. Surf. Sci.*, 2013, vol. 280, p. 1.
12. Tongpoothorn, W., Sriuttha, M., Homchan, P., and Chanthai, S., Preparation of activated carbon derived from *Jatropha curcas* fruit shell by simple thermochemical activation and characterization of their physico-chemical properties, *Chem. Eng. Res. Des.*, 2011, vol. 89(3), p. 335.
13. Subrahmanyam, C., Bulushev, D.A., and Kiwi-Minsker, L., Dynamic behavior of activated carbon catalysts during ozone decomposition at room temperature, *Appl. Catal. B*, 2005, vol. 61, p. 98.
14. An, D., Guo, Y., Zou, B., and Zhu, Y., A study on the consecutive preparation of silica powders and active carbon from rice husk ash, *Biomass Bioenergy*, 2011, vol. 35, p. 1227.
15. Kumar, S.V., Huang, N.M., Lim, H.N., and Zainy, M., Preparation of highly water dispersible functional graphene/silver nanocomposite for the detection of melanie, *Sens. Actuat. B-Chem.*, 2013, vol. 181, p. 885.
16. Figueiredo, J.L., Pereira, M.F.R., Freitas, M.M.A., and Orfao, J.J.M., Modification of the surface chemistry of activated carbons, *Carbon*, 1999, vol. 37, p. 1379.
17. Zhang, M., Li, Y., Si, H., and Wang, B., Preparation and electrochemical performance of coconut shell activated carbon produced by the  $H_3PO_4$  activation with rapid cooling method, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2017, vol. 12, p. 7844.
18. Qu, Q.T., Wang, B., Yang, L.C., and Shi, Y., Study on electrochemical performance of activated carbon in aqueous  $Li_2SO_4$ ,  $Na_2SO_4$  and  $K_2SO_4$  electrolytes, *Electrochem. Commun.*, 2008, vol. 10, p. 1652.
19. Reddy, R.N. and Reddy, R.G., Sol-gel  $MnO_2$  as an electrode material for electrochemical capacitors, *J. Power Source*, 2003, vol. 124, p. 330.
20. Zhong, C., Deng, Y., Hu, W., and Qiao, J., A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, vol. 44, p. 7484.
21. Brouse, T., Taberna, P.L., Crosnier, O., and Dugas, R., Long-term cycling behavior of asymmetric activated carbon/ $MnO_2$  aqueous electrochemical supercapacitor, *J. Power Sources*, 2007, vol. 173, p. 633.