

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ  
И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

УДК 544.6;546.05

СУПЕРКОНДЕНСАТОРЫ НА ОСНОВЕ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ –  
ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ ШЕЛУХИ РИСА

© 2021 г. Р. Ю. Новоторцев<sup>а</sup>, Е. В. Суслова<sup>а,\*</sup>, Кванки Чен<sup>б</sup>, А. Н. Акулич<sup>с</sup>,  
Ли Лу<sup>д</sup>, С. В. Савилов<sup>а,е</sup>

<sup>а</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет,  
119991, Москва, Россия

<sup>б</sup> Guangxi Key Laboratory of Electrochemical and Magneto-chemical Functional Materials,  
College of Chemistry and Bioengineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China

<sup>с</sup> ООО НПП “Экологическое природопользование”, Станица Холмская, 353307, Краснодарский край, Россия

<sup>д</sup> Department of Mechanical Engineering, National University of Singapore, 9 Engineering Drive 1, 117575, Singapore

<sup>е</sup> Российская академия наук, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, 119991, Москва, Россия

\*e-mail: suslova@kge.msu.ru

Поступила в редакцию 24.04.2020 г.

После доработки 17.08.2020 г.

Принята к публикации 07.09.2020 г.

Зола рисовой шелухи (ЗРШ), промышленно полученная при сжигании шелухи риса, произрастающего в Краснодарском крае Российской Федерации, впервые охарактеризована комплексом современных физико-химических методов исследования. Установлено, что она содержит аморфный кремнезем (более 70 мас. %) и углерод (~8 мас. %). Активированный уголь (АУ) получен при обработке ЗРШ раствором щелочи с последующим отжигом при 700°C. Площадь поверхности АУ составила 1442 м<sup>2</sup> г<sup>-1</sup> с преобладанием в его структуре мезопор. АУ был использован в качестве материала электродов двойнослойных суперконденсаторов (ДСК) с водным 6М КОН и органическим 1 М Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/PC электролитами. Значения энергоемкостей исследованных ДСК составили 299 и 131 Ф г<sup>-1</sup> соответственно.

**Ключевые слова:** активированный уголь, зола рисовой шелухи, суперконденсатор, емкость

**DOI:** 10.31857/S0044453721040191

Разработка и внедрение экологически безопасных технологий, включающих утилизацию и переработку отходов сельскохозяйственного производства, является приоритетной задачей развития многих стран. Мировое производство риса в 2019 году составило 512 млн т, при этом отходы в виде рисовой шелухи (РШ) – более 100 млн т [1]. РШ как сырье не имеет спроса, несмотря на большое количество инициатив, связанных с ее использованием, поэтому никаких экономически эффективных технологий ее переработки не существует. До сих пор основной способ утилизации РШ – сжигание, при этом образуется зола рисовой шелухи (ЗРШ), содержащая большое количество кремнезема и углерода. При относительно невысоких температурах пиролиза первый компонент получается аморфным и может быть применен в качестве наполнителей шин, компонента бетонов, сорбентов, источника поликристаллического кремния [2]. Углерод, получаемый из РШ, ЗРШ или любой другой биомассы может

применяться в качестве сорбентов, носителей катализаторов, материалов электродов источников хранения и накопления электроэнергии [3].

Особое место среди устройств хранения и накопления энергии занимают двойнослойные суперконденсаторы (ДСК), отличающиеся высокими мощностными характеристиками, быстротой и эффективностью заряда/разряда, продолжительной циклируемостью. Электроды ДСК, изготовленные из углерода, хорошо поляризуются, являются химически инертными, устойчивы в широком диапазоне температур. Аккумуляция энергии в ДСК происходит за счет накопления электростатического заряда на границе раздела электрод/электролит, поэтому эффективность материала увеличивается с ростом значения удельной площади поверхности  $S_{БЭТ}$  и доступности пор для проникновения электролита внутрь электродной массы.

Активированные угли (АУ), полученные из РШ, имеют, как правило, высокие значения  $S_{БЭТ}$



**Рис. 1.** РШ (а) и ЗРШ (б), полученные на базе ООО “Научно-производственное предприятие “Экологическое природопользование”.

(1000–3000 м<sup>2</sup> г<sup>−1</sup>). Увеличить долю мезопор в их структуре можно за счет физической или химической активации. Первая заключается в обработке углей или биомассы водяным паром, СО<sub>2</sub> или их смесью при 450°C [4, 5]. Под химической активацией подразумевают обработку углерода неорганическими солями, кислотами или щелочами при высоких температурах [6]. При химической активации удается получить более узкое распределение пор и одновременно функционализировать поверхность различными группами, способствующими сродству к водным или органическим электролитам [7].

АУ, полученные из РШ, неоднократно описаны в литературе в качестве материалов электродов ДСК и литиевых батарей [8–15]. Ряд работ посвящен способу активации углерода в составе РШ, подбору эффективного агента, его концентрации, температуры и условий обработки, поиску возможных корреляций между способом получения и характеристиками ДСК [6, 8, 9]. Например, АУ, полученный при карбонизации РШ при 800°C в азоте с последующим удалением SiO<sub>2</sub> обработкой при 100°C раствором NaOH, оказался более эффективен в устройствах ДСК по сравнению с АУ без удаления SiO<sub>2</sub> [9]. Карбонизацию РШ можно осуществлять и при более низких температурах. Например, авторы [8] описывают уголь, полученный каталитической карбонизацией РШ в кипящем слое при 465 и 550°C, с последующей активацией щелочами и карбонатами щелочных металлов. Характеристики ДСК на его основе зависели от полученных  $S_{БЭТ}$  и распределения пор по размерам: их емкость линейно увеличивалась с увеличением  $S_{БЭТ}$  при низких скоростях развертки потенциала (0.2 мВ с<sup>−1</sup>) и уменьшалась при высоких скоростях из-за эффектов пористой структуры.

В настоящей работе впервые в качестве источника углерода для ДСК использована промышленно полученная ЗРШ — продукт переработки сельскохозяйственных отходов риса Краснодарского края. Методом химической активации щелочью получен АУ с высокоразвитой поверхностью и контролируемой пористостью. Он использован в качестве материалов электродов ДСК с водными и органическими электролитами. На основании результатов циклической вольтамперометрии в широком диапазоне плотностей тока показано, что, несмотря на средние значения  $S_{БЭТ}$ , емкостные характеристики ДСК превосходят характеристики ДСК описанные ранее с водными электролитами [8–11, 14]. При этом потери при циклировании не превышают 8.5%, что существенно ниже описываемых в литературе [11, 12].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Исходные вещества*

Исходное сырье (РШ, отход рисового производства) предоставлено одним из лидеров российского рынка — “Южной рисовой компанией”, Краснодарский край, Россия. РШ перед использованием промывали дистиллированной водой для удаления пыли и растворимых примесей. ЗРШ получали пиролизом на оборудовании ООО “Научно-производственное предприятие “Экологическое природопользование” в станице Холмская (Краснодарский край, Россия) при крупнотоннажном сжигании РШ при рабочих температурах 600–750°C (рис. 1) [16]. Отметим, что максимальная температура обработки РШ не должна превышать 750°C, так как в противном случае происходит частичная или полная кри-

сталлизация аморфного  $\text{SiO}_2$  с формированием структур типа кристобалита или кварца [17].

Для получения АУ к навеске ЗРШ добавляли 6М раствор  $\text{NaOH}$  (мас. соотношение ЗРШ :  $\text{NaOH}$  = 1 : 1), суспензию перемешивали 24 ч при комнатной температуре, после чего углеродсодержащий осадок отфильтровывали. К осадку прибавляли сухой  $\text{NaOH}$  (мас. соотношении углеродный материал :  $\text{NaOH}$  = 1 : 3), 0.5 об. доли  $\text{H}_2\text{O}$  и нагревали до  $80^\circ\text{C}$  при перемешивании. Высушенную смесь переносили в трубчатую печь, прокаливали при  $700^\circ\text{C}$  в течение 2 ч в проточной атмосфере  $\text{Ar}$  и охлаждали до комнатной температуры для получения смеси АУ и натриевой соли. Полученную смесь фильтровали, промывая дистиллированной водой 3–4 раза. Затем АУ один раз промывали раствором разбавленной соляной кислоты и три раза дистиллированной водой до нейтрального значения рН промывных вод (рис. 2).

#### Методы исследования. Приборы и оборудование

Микрофотографии поверхности образцов и концентрации элементов на основе данных локального рентгеноспектрального анализа (EDX) получены на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) “JEOL JSM-6390LA” (Jeol, Япония), снабженном энергодисперсионным микроанализатором, под ускоряющим напряжением 25 кВ. Состав РШ и ЗРШ определяли усреднением по, как минимум, восьми точкам, с учетом данных предварительной калибровки.

Термический анализ проводили на приборе Jupiter STA 449 PC (Netzsch, ФРГ) с подключенным в линию квадрупольным масс-спектрометром Aeolos QMS 403C. Навеску образца (10–20 мг) в алундовом (либо платиновом) тигле нагревали в атмосфере воздуха или инертного газа со скоростью 5 К мин<sup>-1</sup>.

Удельную площадь поверхности ( $S_{\text{БЭТ}}$ ) и распределение пор по размерам определяли низкотемпературной адсорбцией азота по БЭТ на приборе AUTOSORB-1C/MS/TPR (Quantachrome, США). Для определения  $S_{\text{БЭТ}}$  400 мг материала помещали в ампуле в анализатор, вакуумировали штатным насосом и в процессе измерения строили изотерму адсорбции азота при температуре 77 К, по которой согласно модели БЭТ с помощью программного обеспечения прибора рассчитывали удельную поверхность, а по модели ВЖН – распределение пор в материале по размерам. Пробу предварительно дегазировали 3 ч при  $300^\circ\text{C}$ .

Рентгеновские дифрактограммы образцов получали с использованием автоматического порошкового дифрактометра STADI-P (STOE, ФРГ). Для съемки использовали излучение  $\text{CuK}_\alpha$ ;

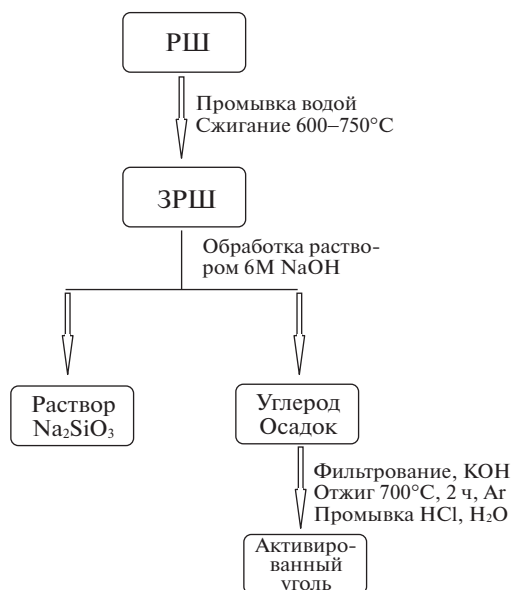


Рис. 2. Схема получения активированного угля из РШ.

регистрацию дифрактограмм проводили в геометрии Брегга–Брентано в диапазоне углов  $2\theta$  5– $80^\circ$ , выдержкой 5 с и шагом  $0.05^\circ$ .

#### Электрохимические измерения

Для определения энергоемкостных характеристик АУ в среде водного электролита электроды изготавливали следующим образом. Навески АУ и проводящей сажи “Super P” тщательно перетирали в ступке, после чего добавляли раствор (20 мг мл<sup>-1</sup>) политетрафторэтилена (ПТФЭ). Массовое соотношение АУ : “Super P” : ПТФЭ составило 8 : 1 : 1. К смеси при перемешивании добавляли этанол до комкования образца, который прокатывали между вальцами и комковали еще несколько раз. Наконец полученную толстую пленку разрезали на круглые фрагменты, которые еще раз прокатывали между вальцами. Для изготовления электродов полученные пленки сушили при  $80^\circ\text{C}$  в течение 12 ч, после чего запаивали между двумя коллекторами из Ni пены. Перед использованием электроды вымачивали ~12 ч в растворе 6М КОН. Для определения емкостных характеристик монтировали симметричную двухэлектродную ячейку типа coin cell 2032, в качестве электролита используя 6М раствор КОН, а сепаратора – полипропиленовую пленку.

Для определения емкостных характеристик в среде органического электролита монтаж двухэлектродной ячейки проводили схожим образом. АУ смешивали с проводящей сажей “Super P” и поливинилиденфторидом (ПВДФ) при массовом соотношении указанных компонентов 8 : 1 : 1,

**Таблица 1.** Составы РШ и ЗРШ, полученных при переработке отходов рисового производства Краснодарского края

| Образец | Элементный состав (EDX, мас. %) |             |             |      |           |           |           |      |      |      |
|---------|---------------------------------|-------------|-------------|------|-----------|-----------|-----------|------|------|------|
|         | Si                              | C           | O           | Na   | K         | Mg        | Ca        | Al   | S    | Cl   |
| РШ      | 17.50                           | 33.90       | 47.12       | 0.06 | 0.20      | 0.12      | 0.05      | 1.01 | 0.03 | —    |
| ЗРШ     | 19.27–35.52                     | 23.42–49.13 | 27.62–35.24 | —    | 2.84–4.85 | 0.14–0.22 | 0.44–0.73 | —    | —    | 0.32 |

добавляя N-метил-2-пирролидон. Полученную суспензию перемешивали при комнатной температуре в течение 12 ч и наносили на коллектор из Ni пены, после чего сушили при 120°C 2 ч на воздухе и прокатывали между вальцами. Для удаления остатков растворителя и влаги электроды сушили при 120°C в вакууме в течение 12 ч. В качестве электролита использовали 1М раствор  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  в пропиленкарбонате (1М  $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{PC}$ ), сепаратором служил стекловолоконный материал Whatman. Все операции по сборке ячеек и их тестированию осуществляли в сухом боксе производства MBraun (ФРГ) в атмосфере аргона.

Содержание воды в органическом электролите определяли кулонометрическим титрованием по Карлу Фишеру на приборе “Metrohm 756 KF Coulometer”. Масса проб составила 1.2–1.3 г. Содержание воды в 1М  $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{PC}$  – 24.1 ppm.

Электрохимические характеристики электродов исследовали методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) при 0–1.0 и 0.01–2.5 В для водного и органического электролитов соответственно со скоростью развертки от 2 до 500 мВ с<sup>-1</sup> и хронопотенциометрии при токах 0.2–1 А г<sup>-1</sup> на приборе IM6-ex (Zahner, ФРГ). Устойчивость в течение 500 циклов определяли с использованием потенциостата P-2000 (Neware, КНР).

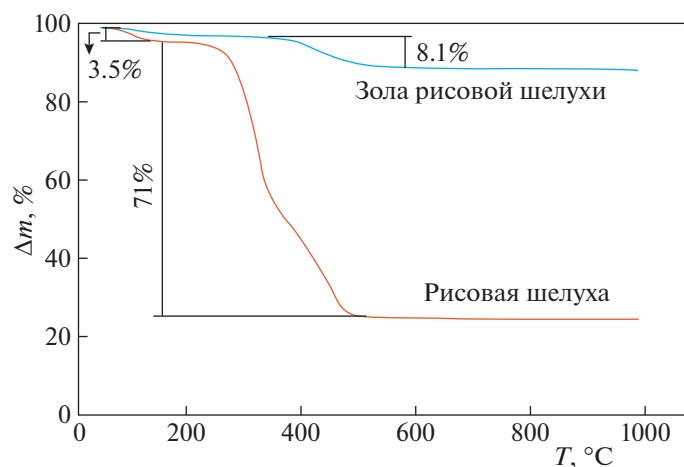
## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### *Состав и физико-химические характеристики РШ, ЗРШ и АУ*

На основании результатов EDX, основными компонентами РШ и ЗРШ являются кремнезем и углерод. Так же в образцах содержатся небольшие количества металлов I, II группы, Al и S (табл. 1), что хорошо согласуется с данными [18, 19].

Содержание углерода в исходной РШ и ЗРШ подтверждено методом термического анализа (рис. 3). Потеря массы РШ при 100°C составила 3.5 мас. %, что соответствует фактической влажности образцов, в диапазоне температур 117–500°C – ~71 мас. %, что связано с удалением органических компонент. Твердый остаток составил 25 мас. % от исходной навески РШ, что превышает типовую зольность РШ, которая, по данным [20], составляет до 18.6 мас. %. ТГ-анализ ЗРШ показал, что доля сгораемой компоненты – углерода – в ней составила 8.1 мас. %.

На рис. 4 приведена рентгеновская дифрактограмма осадка, образующего из ЗРШ после удаления аморфного  $\text{SiO}_2$  растворением в щелочи. Рефлекс при  $2\theta \sim 23$  соответствует межплоскостному расстоянию  $d_{002}$ , характерному для углеродных структур.

**Рис. 3.** Кривые ТГА, полученные при нагреве в атмосфере воздуха РШ (а) и ЗРШ (б).



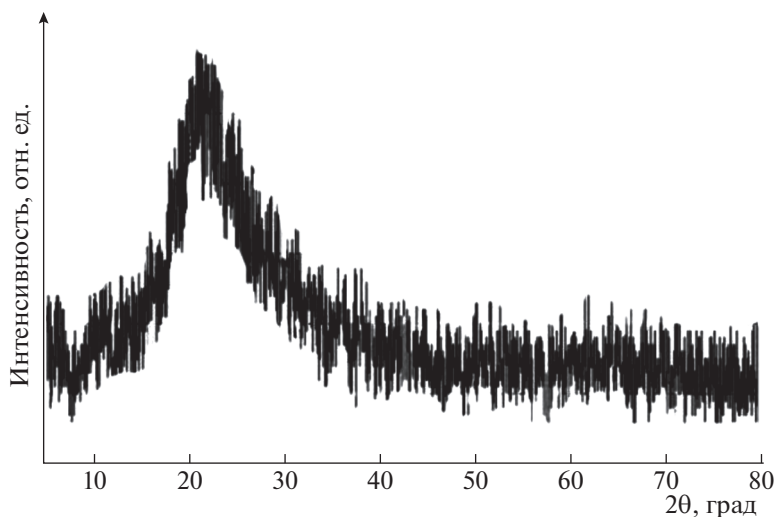


Рис. 4. Рентгеновская дифрактограмма остатка после обработки ЗРШ 6 М раствором NaOH.

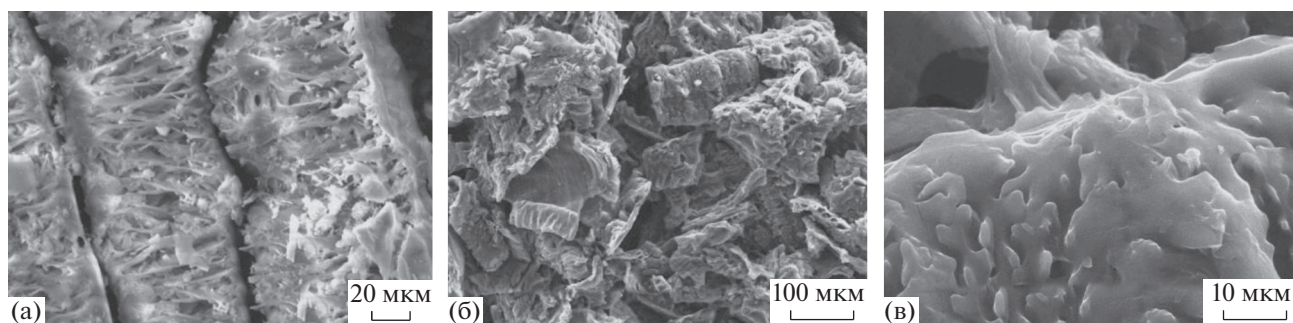


Рис. 5. Микрофотографии СЭМ РШ (а), угля из ЗРШ (б) и АУ (в).

Морфология РШ, остатка после обработки ЗРШ 6 М раствором КОН и АУ исследованы методом СЭМ (рис. 5). Фрагменты угля повторяют морфологию РШ, формируя иерархическую пористую структуру, являющуюся результатом вымывания кремнезема.

Морфология поверхностей РШ, угля из нее и АУ исследованы методом СЭМ. Поверхность угля повторяет морфологию РШ и имеет пористую структуру (рис. 5а). Кремнезем является каркасом структуры и при его удалении структура углерода, хотя и повторяет исходную морфологию (рис. 5б), но уже не обладает достаточной прочностью. При последующей активации и перетирании углерод может утрачивать исходную иерархическую структуру (рис. 5в), сохраняя при этом внутреннюю пористость.

Значение удельной площади поверхности  $S_{\text{БЭТ}}$  ЗРШ составило  $114 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ , после активации для АУ оно возросло до  $1442 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ . Изотерма адсорбции ЗРШ относится к смешанному I и IV типам: кривая выпуклая относительно оси  $P/P_0$ , однако не

выходит на насыщение при  $P/P_0 = 1$ . В области  $P/P_0 = 0.6$  наблюдается перегиб, характерный для изотерм адсорбции IV типа. Кривая десорбции не совпадает с кривой сорбции, однако повторяет ее характер при  $P/P_0 < 0.5$  (рис. 6а). Подобного рода кривые относятся к типу В, характерному для щелевидных пор. Изотерма адсорбции активированного угля ближе всего к типу II (рис. 6б).

Изотермы I типа характерны для микропористых материалов, а IV типа — для мезопористых. В ЗРШ присутствуют, как микро-, так и мезопоры, причем максимумы приходятся на мезопоры с размером  $\sim 18$  и  $32 \text{ нм}$  (рис. 6в). Изотермы II типа характерны для обратимой адсорбции на непористых или макропористых адсорбентах по механизму полимолекулярной адсорбции. Распределение пор по размерам в активированном угле более равномерное, с максимумом при  $18\text{--}30 \text{ нм}$  (рис. 6г). Общий объем пор, согласно модели ВЖН, составил  $0.0208$  и  $0.0516 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$  в угле и АГ соответственно.

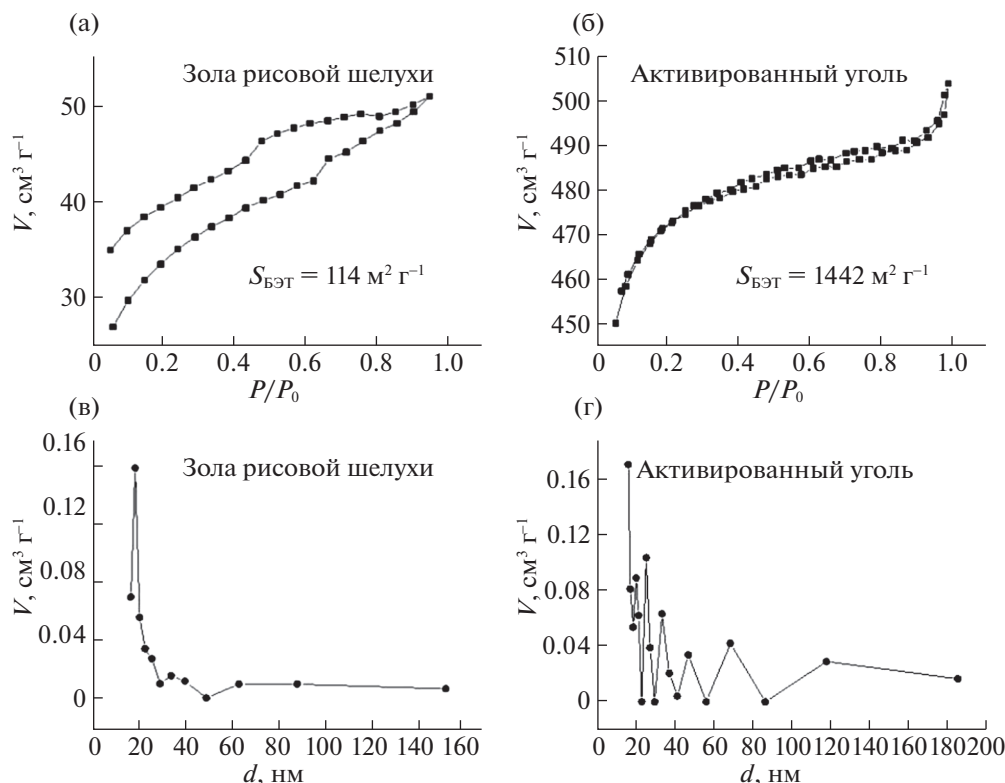


Рис. 6. Изотермы адсорбции азота ЗРШ(а), АУ (б) и распределение пор по размерам ЗРШ(в), АУ(г), согласно модели ВЖН.

### Электрохимические характеристики ДСК

Кривые ЦВА, как для водного, так и органического электролитов, не демонстрировали пиков, соответствующих протеканию электрохимических реакций, в интервале приложенных потенциалов, что свидетельствует об отсутствии каких-либо побочных окислительно-восстановительных процессов. С увеличением скоростей развертки потенциала ток в системе уменьшался (рис. 7а,б), что можно связать с процессами заряда и разряда двойного электрического слоя (ДЭС). При всех скоростях развертки формы кривых ЦВА отличаются от идеальной прямоугольной, что указывает на частичную потерю эффективности сборок.

Кривые заряда/разряда регистрировали в интервале потенциалов 0.005–1 В в водном электролите (рис. 7в) и 0.005–2.5 В в органическом (рис. 7г). С увеличением плотности тока от 0.2 до 1 А г⁻¹ время обоих процессов уменьшалось. Форма кривых была близка к линейным, что согласуется с данными ЦВА: накопление энергии происходит посредством формирования ДЭС.

Исходя из симметричности электродов, удельную емкость  $C_{уд}$  ДСК рассчитывали по формуле:

$$C_{уд} = \frac{C_{общ}}{m/2} = \frac{2C}{m/2} = \frac{4C}{m}, \quad (1)$$

где  $C_{общ}$  — это общая удельная емкость обоих электродов ДСК, выраженная в  $\Phi$  г⁻¹,  $C$  — емкость каждого из электродов, выраженная в  $\Phi$ ,  $m$  — масса нанесенного активированного углерода на оба электрода, выраженная в г.

Емкость можно выразить через заряд и напряжение:

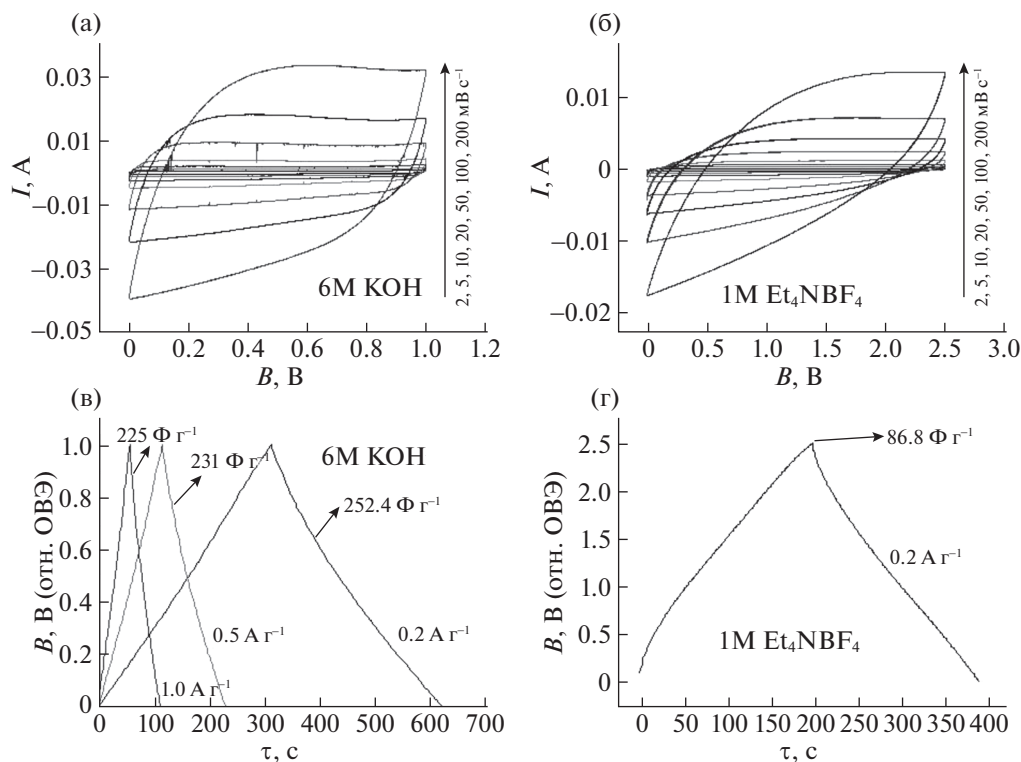
$$C = \frac{q}{\Delta V}, \quad (2)$$

где  $q$  — заряд, выраженный в Кл, а  $\Delta V$  — напряжение, выраженное в В. При постоянной силе тока заряд может быть также определен следующим образом:

$$q = It, \quad (3)$$

где  $I$  — сила тока, выраженная в амперах, а  $t$  — время, выраженное в секундах. Подставив выражения (2) и (3) в (1), получается формула:

$$C = \frac{It}{\Delta V m}. \quad (4)$$



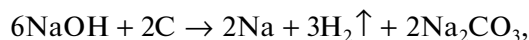
**Рис. 7.** Кривые ЦВА(а, б) и заряда/разряда ДСК(в, г) в растворах 6М КОН(а, в) и 1М Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/PC(б, д). Скорость развертки, плотность тока и рассчитанные значения удельной емкости указаны на рисунках (в, г);  $I$  — сила тока,  $B$  — потенциал.

Емкости ДСК в зависимости от скорости развертки потенциала с водным и органическим электролитами представлены в табл. 2.

Емкость 277 Ф г<sup>-1</sup> (5 мВ с<sup>-1</sup>, 0.2 А г<sup>-1</sup>), полученная для ДСК с водным 6М КОН электролитом, превышает значения, полученные другими авторами для АУ из РШ за исключением тех случаев, когда удавалось увеличить  $S_{\text{БЭТ}}$  более, чем 3000 м<sup>2</sup> г<sup>-1</sup> (табл. 3). Однако такие ДСК существенно теряют емкость при увеличении скорости развертки потенциала (315 и 163 Ф г<sup>-1</sup> при 0.5 и 20 мВ с<sup>-1</sup> соответственно), что связано с присутствием примесей в образцах [11]. Потеря емкости обсуждаемых сборок существенно ниже и составила 83.9% при увеличении скорости развертки потенциала от 0.2 до 20 мВ с<sup>-1</sup> (табл. 2).

Как правило, наиболее существенно на емкостные характеристики при низких значениях тока в ДСК влияет значение  $S_{\text{БЭТ}}$  (табл. 3). При увеличении скорости развертки потенциала существенно становится возможность проникать электролиту в поры материала для образования ДЭС [8]. В среде электролита 1М Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/PC емкость АУ (126 Ф г<sup>-1</sup>) ниже по сравнению с данными [13] и выше, чем с электролитами BMImBF<sub>4</sub> [8] и TEMA · BF<sub>4</sub>/PC или SPB · BF<sub>4</sub>/PC [15] (табл. 3).

Текстурные характеристики, в том числе и распределение пор по размерам, играют одну из ключевых ролей при использовании АУ в устройствах ДСК [21]. Щелочная активация РШ или ЗРШ позволяет получить оптимальные значения  $S_{\text{БЭТ}}$  и пористости структуры АУ, поверхность электродного материала становится доступной для органических электролитов. Это связано с присутствием в исходных РШ и ЗРШ атомов кислорода в составе функциональных групп на поверхности и в составе объемной фазы SiO<sub>2</sub> [6]. Удаление последней из ЗРШ в виде растворимого метасиликата натрия обеспечивает пористость материала. При последующей активации происходит элиминирование части атомов углерода в соответствии с реакцией:



что приводит к существенному увеличению  $S_{\text{БЭТ}}$ .

Стабильность ДСК с органическим электролитом исследовали в течение 500 циклов разряда/заряда. Емкость существенно уменьшается в течение первых 30 циклов с 131 до ~100 Ф г<sup>-1</sup> и практически не изменялась в дальнейшем (рис. 8). Уменьшение емкости после нескольких первых циклов связано, вероятно, с восстановлением

**Таблица 2.** Удельная емкость ДСК с электродами из активированного угля при различных скоростях раз-  
вертки ( $\nu$ ) потенциала в 6М растворе КОН и 1М рас-  
творе Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>. Удельный ток 0.2 А г<sup>-1</sup> ( $U$  – емкость)

| Электролит                              | $\nu$ , мВ с <sup>-1</sup> | $U$ , Ф г <sup>-1</sup> |
|-----------------------------------------|----------------------------|-------------------------|
| 6М КОН                                  | 2                          | 299                     |
|                                         | 5                          | 277                     |
|                                         | 10                         | 263                     |
|                                         | 20                         | 251                     |
|                                         | 50                         | 228                     |
|                                         | 100                        | 201                     |
|                                         | 200                        | 162                     |
| 1М Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> /PC | 2                          | 131                     |
|                                         | 5                          | 126                     |
|                                         | 10                         | 112                     |
|                                         | 20                         | 95                      |
|                                         | 50                         | 73                      |
|                                         | 100                        | 57                      |
|                                         | 200                        | 42                      |
|                                         | 500                        | 16                      |

кислорода, прочно сорбированного на поверхно-  
сти АУ, до Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub> [22].

Таким образом, в настоящей работе впервые  
охарактеризован продукт переработки рисовых

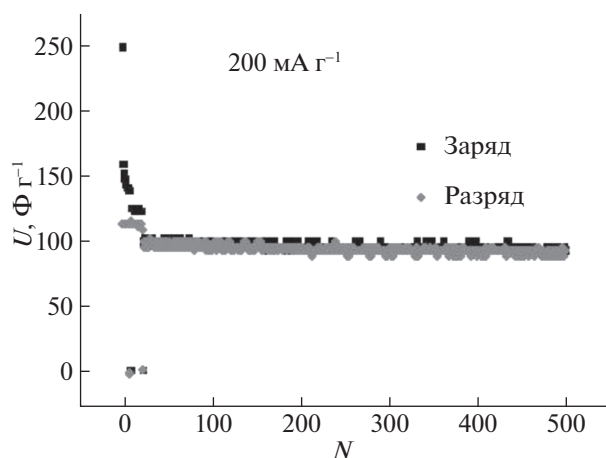
отходов Краснодарского края – ЗРШ, а также по-  
лученный на ее основе АУ. Показано, что в случае  
промышленного пиролиза РШ, который позво-  
ляет избежать кристаллизации SiO<sub>2</sub>, содержание  
углерода в продукте составляет ~8 мас. %. Амorf-  
ный SiO<sub>2</sub> может быть легко удален из структуры  
ЗРШ обработкой раствором NaOH при комнат-  
ной температуре. Показано, что последующую  
активацию углей из ЗРШ можно эффективно  
осуществлять отжигом при 700°C, что упрощает  
получение АУ и удешевляет конечный продукт.  
Установлено, что при активации угля из ЗРШ  
предложенным способом значение  $S_{БЭТ}$  увеличи-  
вается десятикратно (до 1442 м<sup>2</sup> г<sup>-1</sup>), меняется тип  
изотермы адсорбции, происходит перераспреде-  
ление пор в материале по размерам. Это способ-  
ствует успешному использованию полученных  
АУ в качестве материала электродов ДСК. Сбор-  
ки с водным 1М раствором КОН в качестве элек-  
тролита демонстрируют высокие значения емко-  
стей, которые превосходят большинство описы-  
ваемых в литературе. ДСК с органическим  
электролитом 1М Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/PC имели сравнимую  
с литературными данными емкость и высокие по-  
казатели циклируемости.

Работа выполнена при финансовой поддержке  
Российского фонда фундаментальных исследова-  
ний (код проекта № 19-03-00713а) в рамках госу-  
дарственных заданий МГУ имени М.В. Ломоно-  
сова и ИНХС имени А.В. Топчиева РАН. Авторы

**Таблица 3.** Емкость ДСК с материалами электродов из активированных углей ( $\rho$  – плотность тока)

| Прекурсор АУ                    | $S_{БЭТ}$ , м <sup>2</sup> г <sup>-1</sup> | Электролит                                  | $U$ , Ф г <sup>-1</sup> | $\nu$ , мВ с <sup>-1</sup> | $\rho$ , А г <sup>-1</sup> | Ссылка           |
|---------------------------------|--------------------------------------------|---------------------------------------------|-------------------------|----------------------------|----------------------------|------------------|
| Водные электролиты              |                                            |                                             |                         |                            |                            |                  |
| ЗРШ                             | 1442                                       | 6М КОН                                      | 277                     | 5                          | 0.2                        | Настоящая работа |
| РШ                              | 1260                                       | 1М Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>           | 125                     | 1                          | 0.2                        | [8]              |
| РШ                              | 2290                                       | 1М Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>           | 230                     | 1                          | 0.2                        | [8]              |
| РШ                              | —                                          | 4.9М Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>         | 230                     | 20                         | 0.46                       | [21]             |
| РШ (SiO <sub>2</sub> не удален) | 3263                                       | 6М КОН                                      | 315                     | 5                          | 0.5                        | [11]             |
| РШ                              | 2804                                       | 6М КОН                                      | 278                     | 5                          | 0.5                        | [10, 11]         |
| Карбонизированная РШ            | 527                                        | 6М КОН                                      | 110                     | 5                          | 0.1                        | [9]              |
| РШ                              | 2696                                       | 6М КОН                                      | 147                     | 5                          | 1                          | [14]             |
| РШ                              | 3145                                       | 6М КОН                                      | 367                     | 5                          | 2.27                       | [12]             |
| Органические электролиты        |                                            |                                             |                         |                            |                            |                  |
| ЗРШ                             | 1442                                       | 1М Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> /PC     | 126                     | 5                          | 0.2                        | Настоящая работа |
| РШ                              | 1260                                       | BMIImBF <sub>4</sub>                        | 100                     | 1                          | 0.2                        | [8]              |
| РШ                              | 2290                                       | BMIImBF <sub>4</sub>                        | 232                     | 1                          | 0.2                        | [8]              |
| РШ                              | 1892                                       | 1М Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> /PC     | 147                     | 5                          | 0.5                        | [13]             |
| РШ                              | 1442                                       | TEMA·BF <sub>4</sub> /PC                    | 120                     | 1                          | <10                        | [15]             |
| РШ                              | 1442                                       | SPB·BF <sub>4</sub> /PC                     | 80                      | 1                          | <10                        | [15]             |
| РШ                              | 3145                                       | 1.5М Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> /MeCN | 174                     | 5                          | 2.27                       | [12]             |





**Рис. 8.** Изменение зарядной и разрядной емкостей ДСК с 1M Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/PC электролитом в течение 500 циклов. Ток 0.2 А г<sup>-1</sup>, диапазон напряжений 0.005–2.5 В, *N* – номер цикла.

чрезвычайно признательны к.х.н. С.А. Черняку и к.х.н. А.В. Шумянцеву за регистрацию СЭМ-изображений и термограммы образцов соответственно.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. <http://www.fao.org/worldfoodsituation/csdb/ru/>
2. Shen Y. // *Renew. Sustain. Energ. Rev.* 2017. V. 80. P. 453. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.115>
3. Chen Y., Zhu Y., Wang Z. et al. // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2011. V. 163. № 1. P. 39. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2011.01.006>
4. Jiang C., Yakaboylu G.A., Yumak T. et al. // *Renew. Energ.* 2020. V. 155. P. 38. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.03.111>
5. Xia K., Gao Q., Jiang J., Hu J. // *Carbon.* 2008. V. 46. P. 1718. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.07.018>
6. Елецкий П.М., Яковлев В.А., Фенелонов В.Б., Пармон В.Н. // *Кинетика и катализ.* 2008. Т. 49. Вып. 5. С. 741.; Eletsii P.M., Yakovlev V.A., Fenelonov V.B., Parmon V.N. // *Russ. J. Kin. Cat.* 2008. V. 49. № 5. С. 708. <https://doi.org/10.1134/S0023158408050169>
7. Li X., Wei B. // *Nano Energ.* 2013. V. 2. № 2. P. 159. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2012.09.008>
8. Лебедева М.В., Елецкий П.М., Аюпов А.Б. и др. // *Кат. пром.* 2017. Т. 17. Вып. 6. С. 534. Lebedeva M.V., Eletsii P.M., Ayupov A.B. et al. // *Catalysis in Industry.* 2017. V. 17. № 6. P. 534. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2017-6-534-542>
9. Zhang W., Lin N., Liu D. et al. // *Energy.* 2017. V. 128. P. 618. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.04.065>
10. Liu D., Zhang W., Lin H. et al. // *RSC Adv.* 2015. V. 5. P. 19294. <https://doi.org/10.1039/C4RA15111A>
11. Liu D., Zhang W., Huang W. // *Chin. Chem. Lett.* 2019. V. 30. P. 1315. <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2019.02.031>
12. Gao Y., Li L., Jin Y. et al. // *Appl. Energ.* 2015. V. 153. P. 41. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.12.070>
13. Xiao C., Zhang W., Lin H. et al. // *New Carbon Mat.* 2019. V. 34. № 4. P. 341. [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(19\)60018-1](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(19)60018-1)
14. Teo E.Y.L., Muniandy L., Ng E.-P. et al. // *Electrochim. Acta.* 2016. V. 192. P. 110. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.01.140>
15. Kumagai S., Tashima D. // *Biomass Bioenerg.* 2015. V. 83. P. 216. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2015.09.021>
16. Патент РФ 2631294 (2016).
17. Адылов Г.Т., Файзиев Ш.А., Пайзуллаханов М.С. и др. // *Письма в ЖТФ.* 2003. Т. 29. Вып. 6. С. 7; Adylov G.T., Faiziev S.A., Paizullakhanov M.S. et al. // *Tech. Phys. Lett.* 2003. V. 29. № 6. P. 221.
18. Земнухова Л.А., Шкорина Е.Д., Федорищева Г.А. // *Журн. прикл. химии.* 2005. Т. 78. Вып. 2. С. 329. Zemnukhova L.A., Shkorina E.D., Fedorishcheva G.A. // *Russ. J. Appl. Chem.* 2005. V. 78. № 2. P. 324.
19. Земнухова Л.А., Полякова Н.В., Федорищева Г.А., Цой Е.А. // *Хим. раст. сырья.* 2013. Вып. 1. С. 209.
20. Ужахова Л.Я., Султыгова З.Х., Арчакова Р.Д. и др. // *Вестн. совр. наук.* 2017. № 2-1 (26). С. 36.
21. Вервикишко Д.Е., Школьников Е.И., Янилкин И.В. и др. // *Электрохимия.* 2017. Т. 53. Вып. 5. С. 567.; Vervikishko D.E., Shkol'nikov E.I., Yanilkin I.V. et al. // *Russ. J. Electrochem.* 2017. V. 53. № 5. P. 500. <https://doi.org/10.7868/S0424857017050164>
22. Рычагов А.Ю., Измайлова М.Ю., Сосенкин В.Е. и др. // *Электрохимическая энергетика.* 2015. Т. 15. Вып. 1. С. 3.