

УДК 538.971

DOI: 10.15372/ChUR2020245

Исследование структурных особенностей и емкостных параметров углеродных материалов на основе карбонизированной рисовой шелухи

З. А. МАНСУРОВ^{1,2}, А. П. НИКИТИН³, Г. Ю. СИМЕНЮК³, Ю. А. ЗАХАРОВ³, В. В. ПАВЛЕНКО^{1,2}, З. Р. ИСМАГИЛОВ³

¹Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, Алматы (Казахстан)

²Институт проблем горения, Алматы (Казахстан)

³Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, Кемерово (Россия)

E-mail: galina-simenyuk@yandex.ru

(Поступила 10.04.20)

Аннотация

Пористые углеродные материалы с удельной поверхностью 1200–1500 м²/г получены карбонизацией рисовой шелухи при 500 °С и последующей активацией ее с использованием гидроксида калия при температурах 700, 800, 900 °С и исследованы методом спектроскопии комбинационного рассеяния и электрохимическими методами. Установлено, что предварительная механическая активация рисовой шелухи позволяет увеличить удельную поверхность (до 2315 м²/г) и объем микропор (до 0.84 см³/г) в углеродном материале. В результате достигаются увеличение электрической емкости и снижение внутреннего сопротивления ячеек суперконденсаторов с электродами на их основе.

Ключевые слова: углеродные материалы, рисовая шелуха, карбонизация, электрохимические свойства

ВВЕДЕНИЕ

Пористые углеродные материалы (ПУМ) находят широкое применение в качестве адсорбентов, носителей катализаторов и электродных материалов [1–3]. Основными источниками сырья для получения высокопористых активированных углеродных материалов являются ископаемые бурый и каменный угли, древесина, древесный уголь, торф и др. В последнее время наблюдается тенденция к использованию в качестве прекурсоров отходов растительного сырья сельскохозяйственного производства (фруктовые косточки, скорлупа орехов, шелуха зерновых культур, солома, кукурузные початки и др.) [4–6].

Особого внимания заслуживает дешевое и доступное возобновляемое сырье – рисовая шелуха. Мировой объем производства риса составляет более 500 млн т в год, в качестве отходов образуется около 140 млн т рисовой шелухи [7]. Обычно рисовая шелуха используется в качестве дешевого источника энергии, сжигается на полях или складывается в виде отходов в огромных количествах, что оказывает неблагоприятное влияние на окружающую среду.

Основными компонентами рисовой шелухи являются целлюлоза, гемицеллюлоза, лигнин и минеральные компоненты (преимущественно соединения кремния), содержание которых зависит от сорта риса, климатических условий, химического состава почвы, способа культивации и

орошения земель, применяемых удобрений и других условий.

В связи с этим актуальна убраться разработкам способов получения ПУМ на основе рисовой шелухи [8–12], так как позволяет не только создавать материалы с уникальными адсорбционными и электроемкостными свойствами на основе дешевого и доступного сырья, но и решает проблему утилизации отходов, способствуя сохранению окружающей среды.

Варьируя условия карбонизации, активации и удаления оксида кремния при создании ПУМ, можно в широких пределах регулировать параметры пористой структуры (размеры, объем и структуру пор). В случае химической активации, которая в отличие от физической активации осуществляется при более низких температурах, для увеличения пористости используют гидроксид калия, карбонат калия, хлорид цинка, фосфорную кислоту и др. [2, 7, 13, 14]. Однако при использовании таких активаторов, как фосфорная кислота, хлорид цинка и ряда других, требуется дополнительно проводить выщелачивание оставшегося оксида кремния.

Поэтому особый интерес представляет оптимизация технологии производства высокопористых активированных углей из рисовой шелухи путем объединения процессов удаления оксида кремния и химической активации. Это достигается при использовании в качестве активатора гидроксида калия, который при высоких температурах не только способствует увеличению удельной поверхности образующего углеродного материала, но и взаимодействует с оксидом кремния с образованием водорастворимого силиката калия. Процесс последующего растворения силиката калия в холодной воде сопровождается увеличением пористости [12, 13, 15].

Благодаря высокоразвитой структуре мезо- и микропор данные материалы представляют интерес к использованию в качестве электродов в системах накопления и передачи энергии. Микропоры обеспечивают большую пористость для адсорбции ионов электролита, что приводит к высокой удельной емкости, в то время как мезопоры в сочетании с макропорами способствуют образованию транспортных каналов для ионов электролита. Трехмерная многомасштабная структура пор облегчает проникновение электролита и диффузию ионов, тем самым улучшая доступ ионов электролита к электроду. Высокая химическая устойчивость и хорошая электропроводность обеспечивают превосходную стабильность при многократном циклиро-

вании потенциала. Основные факторы, влияющие на характеристики материалов электродов суперконденсаторов (СК), – удельная поверхность [16], распределение пор по размерам [17], удельное сопротивление [18,19] и функциональные группы поверхности [20].

Однако использование избыточного количества гидроксида калия в качестве активирующего агента приводит: во-первых, к увеличению объема макропор и крупных мезопор, что вызывает уменьшение ван-дер-ваальсовых сил внутри пор и негативно влияет на емкостные характеристики; во-вторых, к уменьшению плотности материала в результате более “жестких” условий активации, что снижает объемную емкость – наиболее важную для практического применения характеристику в сфере миниатюризации электроники; в-третьих, к снижению общего выхода углеродного материала, что неизбежно увеличивает себестоимость производства конденсаторов.

В связи с этим особенно актуально исследование процессов получения и свойств ПУМ на основе карбонизированной рисовой шелухи, обработанной с использованием оптимального количества активатора (гидроксида калия), так как позволяет в более “мягких” условиях (за меньшее количество стадий) получать с высоким выходом углеродный материал с преобладающей микропористостью, сочетающий умеренную долю мезопор, обеспечивающую облегченное распространение заряда при высоких скоростях сканирования.

Цель настоящей работы – исследование влияния условий проведения химической и механической активаций карбонизированной рисовой шелухи на структурные особенности получаемых углеродных материалов и емкостные характеристики электродов СК на их основе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

В качестве объекта исследования выбраны высокопористые активированные углеродные материалы на основе рисовой шелухи (RH), собранной в Алматинской области Республики Казахстан. Углеродные материалы получены в Институте проблем горения (Алматы, Республика Казахстан) по следующей методике: рисовую шелуху предварительно подвергли очистке, сушке и карбонизации при 500 °С в атмосфере азота в течение 40 мин (RH-C-500). Далее карбонизованную шелуху RH-C-500 смешивали с

КОН в массовом соотношении 2 : 1, помещали в тигель из нержавеющей стали и активировали в атмосфере азота при температурах 700, 800 и 900 °С в течение 1 ч. Полученную смесь промывали холодной водой до нейтрального значения рН среды, отделяя от жидкой фазы путем декантации, и затем сушили при 110 °С в течение 1 ч. Полученные в результате химической активации с гидроксидом калия образцы активированного углеродного материала (RH-CA-700, RH-CA-800 и RH-CA-900) исследовали различными методами. Для сравнения был приготовлен образец RH(M)-CA-800 на основе предварительно механически активированной (измельченной до фракции 500 мкм) рисовой шелухи, которую подвергали карбонизации и активации в условиях, аналогичных образцу RH-CA-800.

Физико-химические исследования

Удельную поверхность и объемы пор оценивали с помощью сорбтометра Autosorb-1 (Quantachrome instruments, Великобритания) по методу Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) по изотермам низкотемпературной (77 К) сорбции азота. Перед проведением анализа углеродные материалы дегазировали при 350 °С в течение 12 ч в вакууме.

Исследование образцов методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) проводили с помощью спектрометра Renishaw InVia Basis (Renishaw, Великобритания) с использованием длины волны возбуждения 514.5 нм и времени экспозиции на каждый спектр 90 с.

Электрохимические измерения

Электрохимические исследования проводили в двухэлектродной ячейке симметричной конструкции с графитовыми токосъемниками с помощью потенциостата-гальваностата-импедансометра Parstat 4000 (Princeton Applied Research, США) с использованием в качестве электролитов водных растворов 1 М H₂SO₄ или 6 М КОН, в качестве сепаратора – пористую полипропиленовую мембрану ПОРП-А1 (Россия).

Кривые циклической вольтамперометрии (ЦВА) регистрировали в потенциальном окне от –1 В до +1 В при скоростях развертки потенциала 10, 20, 40 и 80 мВ/с.

Измерения методом гальваностатического заряда-разряда проводили при силе тока заряда +10 мА, силе тока разряда –10 мА, времени

разряда/заряда 10 с, плотности тока 0.5 А/г (в пересчете на массу двух электродов). На основании полученных данных рассчитывали значения удельной емкости и внутреннего сопротивления.

Импедансометрические измерения проводили в потенциостатическом режиме в диапазоне частот от 10⁻² до 10⁴ Гц.

Методика расчетов электроемкостных характеристик приведена в работах [21–23].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Пористый материал, полученный в результате карбонизации рисовой шелухи, характеризуется невысокой удельной поверхностью (149 м²/г) и содержит значительное количество аморфного оксида кремния. После химической активации карбонизованной шелухи с использованием КОН происходит значительное увеличение удельной поверхности и пористости, особенно после удаления кремнезема. При температуре активации 800 °С удельная поверхность и общий объем пор достигают наибольших значений, дальнейшее увеличение температуры до 900 °С приводит к снижению пористости (рис. 1). Таким образом, температура 800 °С является оптимальной для высокотемпературной активации карбонизованной рисовой шелухи с помощью гидроксида калия. Установлено, что предварительная механическая активация рисовой шелухи позволяет дополнительно примерно в 1.5 раза увеличить удельную поверхность и объем микропор.

КР-спектры образцов представлены на рис. 2. Видно, что характер кривых спектра карбонизованной рисовой шелухи (RH-C-500) (см. рис. 2, а) резко изменяется после ее механической и химической активации (см. рис. 2, б–д). Высокая интенсивность фона люминесценции (см. рис. 2, а) свидетельствует о том, что в структуре материала присутствуют не только С–С связи, но и, скорее всего, кислородсодержащие функциональные группы. Анализ КР-спектров первого порядка заключается в разложении этих спектров по модели 5V (пяти колебаний, описываемых функциями псевдо-Фойгта), с последующим расчетом числовых характеристик для описания степени дефектности углеродного каркаса исследуемых материалов.

В спектральном диапазоне 900–1900 см⁻¹ к основным колебаниям атомов углерода, входя-

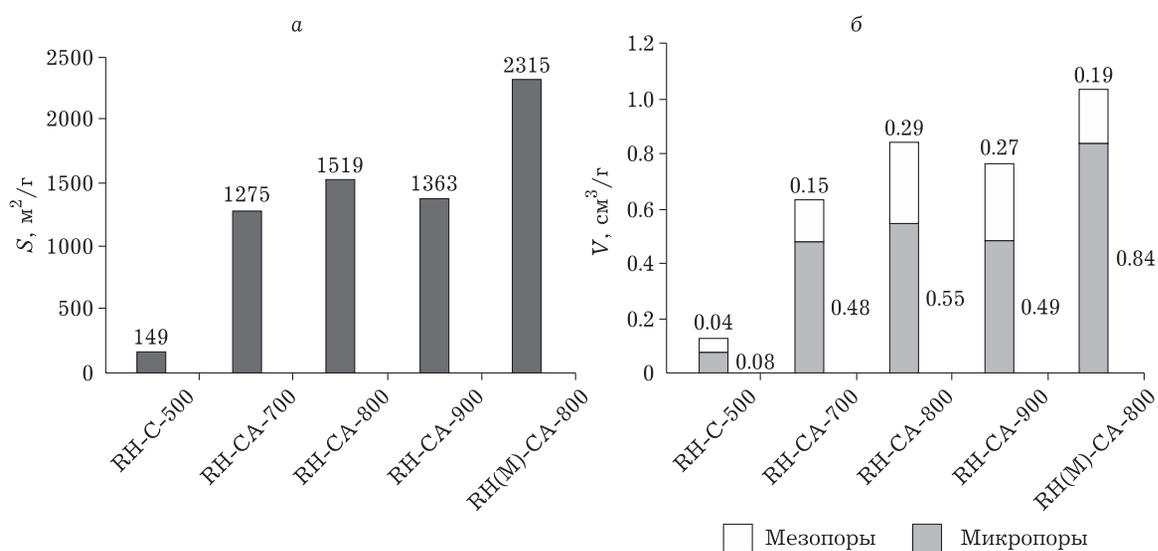


Рис. 1. Текстуальные характеристики углеродных материалов на основе рисовой шелухи: а – удельная поверхность; б – объемы мезо- и микропор.

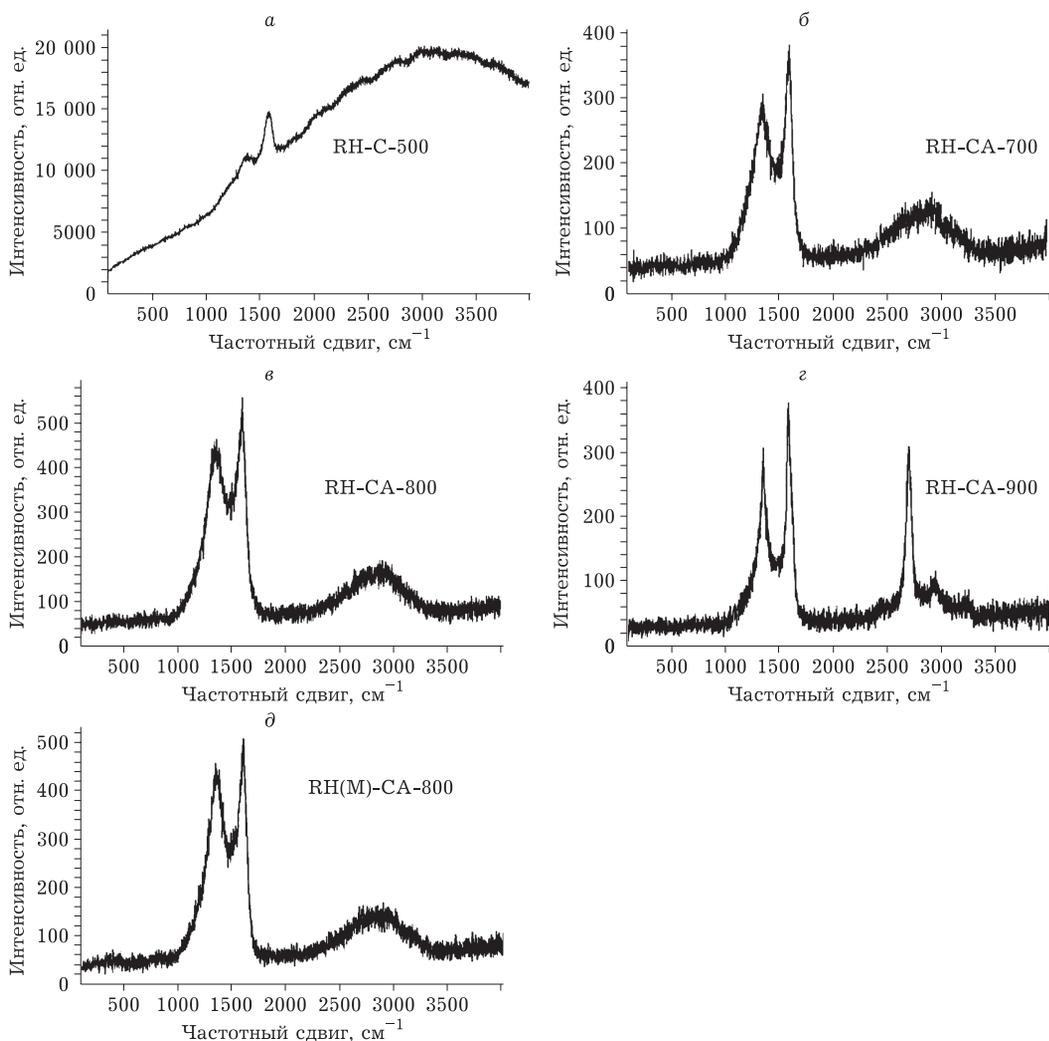


Рис. 2. КР-спектры углеродных материалов на основе рисовой шелухи: RH-C-500 (а), RH-CA-700 (б), RH-CA-800 (в), RH-CA-900 (г), RH(M)-CA-800 (д).

щих в состав различных молекулярных формирований, отнесены следующие полосы [24–27]:

D4-полоса $\sim 1200 \text{ см}^{-1}$ (смешанная структура sp^3 - sp^2 -гибридизованного углерода);

D-полоса $\sim 1360 \text{ см}^{-1}$ (sp^3 -атомы углерода в алмазоподобной структуре или наличие гетероатомов в графитовой плоскости);

D3-полоса $\sim 1520 \text{ см}^{-1}$ (междоузельные дефекты вне графитовых слоев, обусловленные возникновением органических молекул, фрагментов или функциональных групп, образующих аморфные углеродные фазы);

G-полоса $\sim 1585 \text{ см}^{-1}$ (колебания sp^2 -атомов углерода в графитовых плоскостях);

D2-полоса $\sim 1620 \text{ см}^{-1}$ (краевые дефекты графитовой плоскости sp^2).

При увеличении температуры активации от 700 до 900 °C отношение интегральных интенсивностей D- и G-полос (I_D/I_G), которое показывает меру структурной разупорядоченности, уменьшается от 0.92 до 0.76, т. е. структура становится менее дефектной. При 800 °C наблюдается максимальное значение I_D/I_G , равное 1.05. Таким образом можно предположить, что увеличение температуры с 700 до 800 °C приводит к значительной перестройке углеродной структуры, с последующим упорядочиванием при 900 °C. На КР-спектре образца RH-CA-900 (см. рис. 2, з) зафиксирована узкая интенсивная полоса при $\sim 2700 \text{ см}^{-1}$, характерная для графита и других высокосимметричных углеродных материалов с низким содержанием структурных дефектов. Скорее всего, это явление можно отнести к начальной стадии графитизации углеродного материала.

Дополнительным доказательством данного предположения может служить положение максимума интенсивности (частотный сдвиг, ν , см^{-1}) и полуширины спектральных полос ($\Delta\nu$, см^{-1}) основных колебаний. G-полосу на КР-спектре образца RH-CA-700 можно описать следующими значениями: $\nu(\text{G}) = 1602 \text{ см}^{-1}$ и $\Delta\nu(\text{G}) = 78 \text{ см}^{-1}$. Характеристика для D-полосы: $\nu(\text{D}) = 1354 \text{ см}^{-1}$ и $\Delta\nu(\text{D}) = 183 \text{ см}^{-1}$. Это означает, что графитоподобные кристаллиты, входящие в структуру карбонизата, состоят из сопряженных бензойных колец, имеющих меньшую длину связи по сравнению с насыщенными шестичленными циклами, что и приводит к высокому значению ν G-полосы.

Увеличение температуры химической активации до 800 °C незначительно изменяет спектральные характеристики: $\nu(\text{G}) = 1601 \text{ см}^{-1}$,

$\Delta\nu(\text{G}) = 87 \text{ см}^{-1}$, $\nu(\text{D}) = 1356 \text{ см}^{-1}$, $\Delta\nu(\text{D}) = 215 \text{ см}^{-1}$. Уширение G- и D-полос свидетельствует об увеличении структурной разупорядоченности: возникают дефекты, ранее не присутствовавшие в графитоподобных кристаллитах. Именно поэтому для образца RH-CA-800 характерно высокое значение параметра I_D/I_G (1.05).

Дальнейшее увеличение температуры до 900 °C приводит к изменению колебательного спектра: полосы обладают минимальной шириной, и положение G-полосы смещается в спектральную область, характерную для графита: $\nu(\text{G}) = 1587 \text{ см}^{-1}$, $\Delta\nu(\text{G}) = 43 \text{ см}^{-1}$, $\nu(\text{D}) = 1353 \text{ см}^{-1}$, $\Delta\nu(\text{D}) = 87 \text{ см}^{-1}$. Тем самым углеродная структура образца RH-CA-900 является наиболее упорядоченной, с наименьшим количеством дефектов. Это служит причиной уменьшения удельной поверхности (см. рис. 1).

Параметры D-полосы ($\nu(\text{D}) = 1353 \text{ см}^{-1}$, $\Delta\nu(\text{D}) = 176 \text{ см}^{-1}$) для предварительно механически активированного образца RH(M)-CA-800 отличаются от таковых для образца без механической активации (RH-CA-800). Характеристики G-полосы ($\nu(\text{G}) = 1601 \text{ см}^{-1}$, $\Delta\nu(\text{G}) = 86 \text{ см}^{-1}$) для обоих образцов близки, т. е. процесс предварительной механической активации не повлиял на формирование упорядоченной фазы. При этом уменьшение ширины D-полосы может быть следствием отжига части структурных дефектов. Для образца RH(M)-CA-800 значение $I_D/I_G = 1.25$, а значит структура образца более дефектная. Скорее всего это связано с увеличением доли краевых дефектов (D4-полоса), которые на КР-спектре расположены в высокочастотном плече G-полосы. Увеличение интенсивности D4-полосы сопровождается уменьшением интенсивности G-полосы, поэтому увеличивается значение I_D/I_G . Рост количества краевых дефектов графитоподобных кристаллитов приводит к увеличению удельной поверхности образца (см. рис. 1).

Кривые ЦВА симметричных ячеек СК представлены на рис. 3. Видно, что ячейки СК с электродами на основе карбонизованной шелухи RH-C-500, не подвергнутой химической активации, как в щелочном, так и в кислотном электролите не проявляют емкостных свойств; формы кривых – непрямоугольные, а площадь, ограниченная кривыми ЦВА, незначительна. Максимальное значение силы тока при 80 мВ/с не превышает 0.6–0.7 мА (или 0.03 А/г); емкость электродов при скорости сканирования 10 мВ/с составила 32–34 Ф/г, а при 80 мВ/с – 4–5 Ф/г.

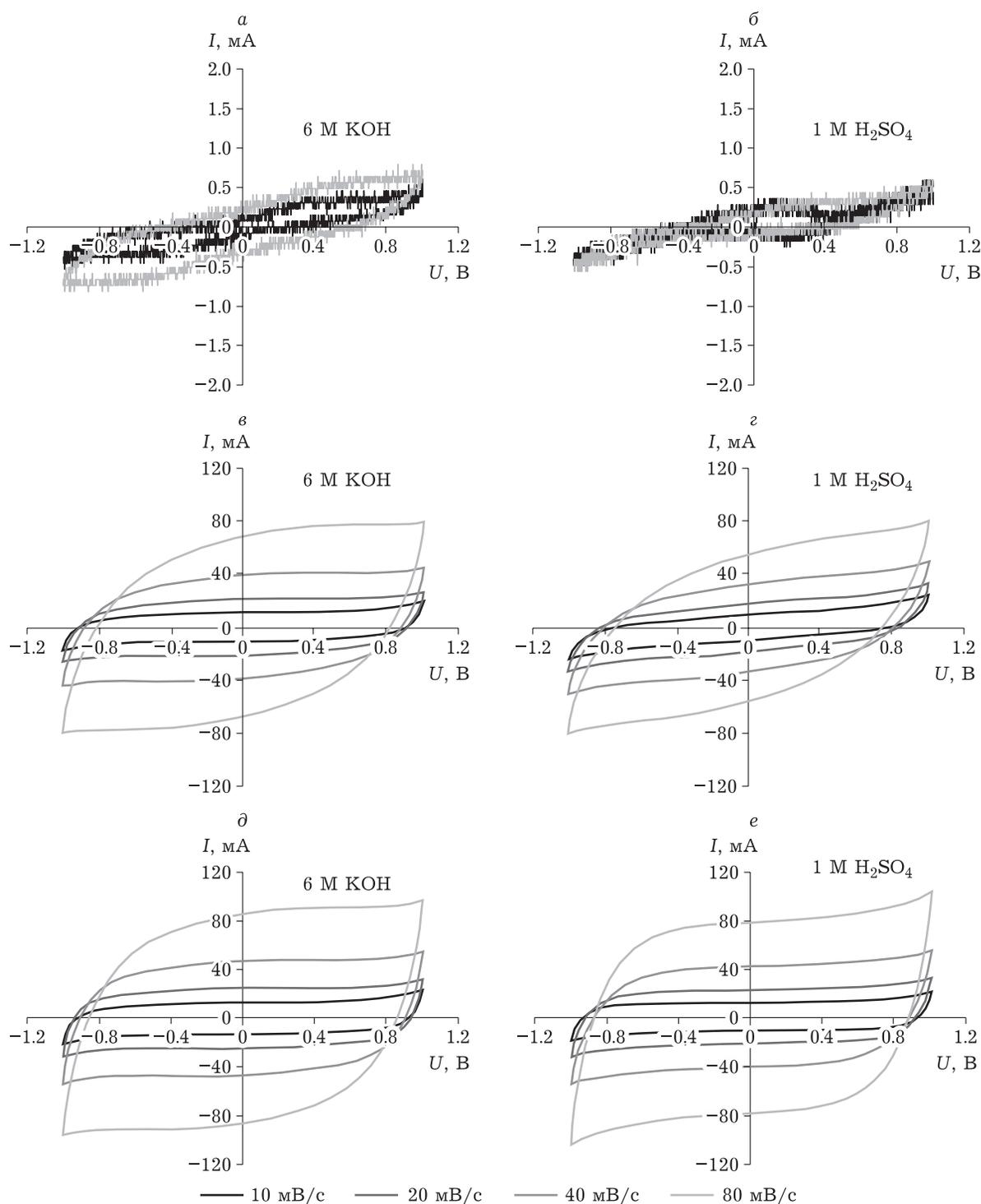


Рис. 3. Кривые ЦВА симметричных ячеек суперконденсаторов в щелочном (а, в, д) и кислотном (б, г, е) электролитах. Электродные материалы: а, б – RH-C-500; в, г – RH-CA-800; д, е – RH(M)-CA-800.

Для ячеек с электродными материалами на основе образцов, подвергнутых высокотемпературной химической активации (RH-CA-700, RH-CA-800, RH-CA-900), форма кривых близка к прямоугольной, особенно для предварительно механически активированного образца RH(M)-CA-800,

что характерно для СК, накапливающих энергию за счет двойного электрического слоя (ДЭС). Площади, ограниченные кривыми ЦВА, для активированных образцов во много раз выше, чем при использовании неактивированной карбонизованной рисовой шелухи (RH-C-500). Плотности

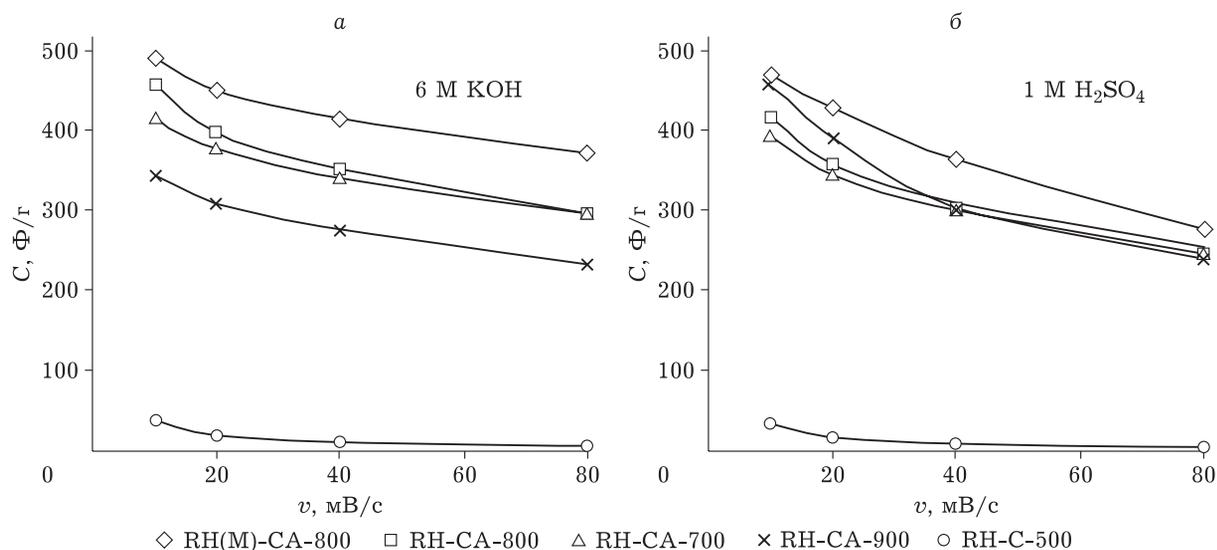


Рис. 4. Зависимость удельной емкости электродных материалов от скорости сканирования потенциала в щелочном (а) и кислотном (б) электролитах.

тока при использовании RH-CA-700, RH-CA-800, RH-CA-900 при 80 мВ/с достигали 4–5 А/г (в пересчете на массу двух электродов).

На рис. 4 представлены зависимости удельной емкости электродов (C) в симметричных ячейках СК от скорости сканирования потенциала (v). Видно, что наиболее высокая емкость наблюдается при использовании в качестве электродного материала предварительно размолотой карбонизованной шелухи, подвергнутой химической активации при 800 °С (RH(M)-CA-800): 491 Ф/г – в растворе 6 М KOH, 469 Ф/г – в растворе 1 М H₂SO₄.

При сопоставлении данных исследования в двух электролитах видно, что при высоких скоростях сканирования несколько более высокие параметры выявлены у ячейки с щелочным электролитом (6 М KOH). Из активированных в щелочном электролите, наименьшая емкость наблюдалась для образца RH-CA-900: в кислот-

ном электролите (1 М H₂SO₄) при низких скоростях сканирования (10 мВ/с) емкость данного электродного материала составила 458 Ф/г, что сопоставимо с емкостью RH(M)-CA-800. Однако, в отличие от последнего, форма кривых ЦВА не прямоугольная, а вытянутая по диагонали, а при скорости сканирования 80 мВ/с емкость RH-CA-900 заметно снижается до 235 Ф/г.

В табл. 1 приведены результаты расчетов, выполненных на основании кривых гальваностатического заряда-разряда.

По сравнению с данными ЦВА, относительно более низкие значения емкости ячеек, рассчитанные по кривым разряда, обусловлены большими скоростями изменения потенциала, особенно для образцов с низкой емкостью и высоким внутренним сопротивлением. Наиболее высокая емкость и наименьшее внутреннее сопротивление наблюдались при использовании образца RH(M)-CA-800 в щелочном электроли-

ТАБЛИЦА 1

Значения удельной емкости электродов и внутреннего сопротивления ячеек суперконденсатора, рассчитанные по кривой разряда

Образец	Удельная емкость, Ф/г		Внутреннее сопротивление, Ом	
	6 М KOH	1 М H ₂ SO ₄	6 М KOH	1 М H ₂ SO ₄
RH-C-500	3	2	963.0	971.0
RH-CA-700	167	174	5.6	5.8
RH-CA-800	193	181	3.9	4.0
RH-CA-900	175	172	4.8	6.2
RH(M)-CA-800	206	189	3.2	3.4

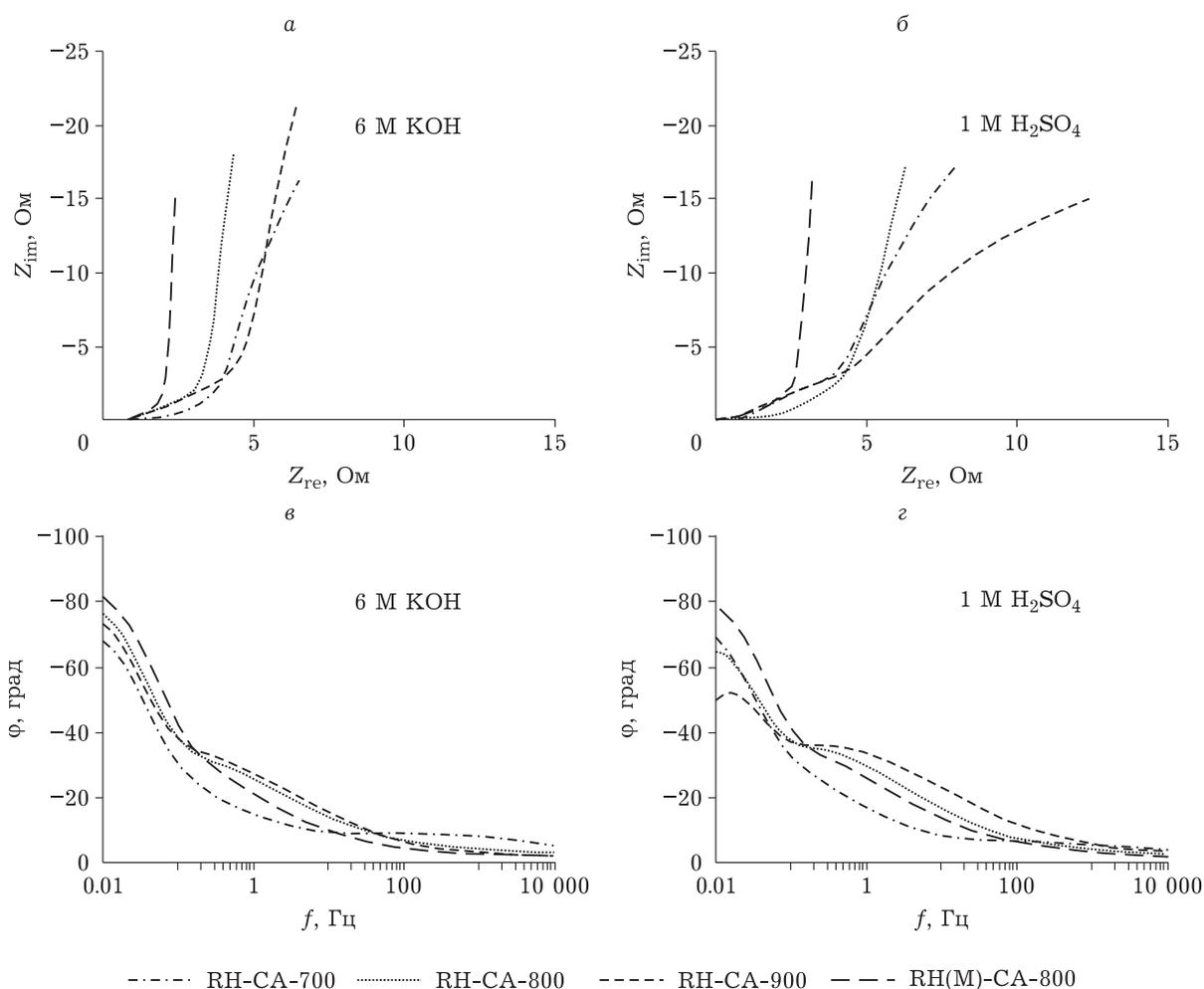


Рис. 5. Диаграммы Найквиста (а, б) и зависимости фазового угла (φ) ячеек суперконденсаторов от частоты (f) тока (в, г) в различных электролитах.

те. Видно, что высокотемпературная химическая активация карбонизированной рисовой шелухи гидроксидом калия позволяет в 55–95 раз увеличить емкость и в 150–300 раз уменьшить внутреннее сопротивление по сравнению с электродным материалом RH-C-500.

На рис. 5 приведены диаграммы Найквиста и зависимости фазового угла (φ) от частоты (f) для ячеек СК с исследуемыми электродными материалами. Самое низкое сопротивление наблюдается при использовании активированных при 800 °С углеродных материалов, особенно предварительно механически активированного образца RH(M)-CA-800. Диаграммы Найквиста для ячеек с электродными материалами на основе образцов RH-CA-800 и RH(M)-CA-800 по форме соответствуют годографам импеданса СК, в которых преимущественный вклад в емкость вносит ДЭС; для других электродных материалов при уменьшении частоты тока на-

блюдается существенное увеличение активной составляющей импеданса и уменьшение фазового угла. Для химически неактивированного образца (RH-C-500, на рис. 5 не показан) фазовый угол находится в интервале 15–25 град, активная и реактивная составляющие импеданса – 0,5–2 кОм, что согласуется с данными ЦВА, гальваностатического заряда-разряда и указывает на низкие емкостные характеристики и невозможность применения неактивированной рисовой шелухи в качестве электродов СК. Для активированных образцов наименьшее значение активной составляющей импеданса наблюдается для образца, активированного при 800 °С. Дополнительная предварительная механическая активация карбонизированной шелухи способствует снижению активной составляющей импеданса до 2–3 Ом при частоте 0,01 Гц и увеличению фазового угла до 80 град. Это свидетельствует, что

основной вклад в емкость обусловлен накоплением заряда за счет ДЭС.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом комбинационного рассеяния и электрохимическими методами исследованы высокопористые активированные углеродные материалы, полученные карбонизацией и последующей активацией гидроксидом калия рисовой шелухи. Образцы характеризуются высокой удельной поверхностью (1200–2300 м²/г) и объемом пор (до 1.03 см³/г), в том числе микропор (до 0.84 см³/г). Установлено, что оптимальная температура химической активации составляет 800 °С. Выявлено, что предварительная механическая активация рисовой шелухи с последующей химической активацией с использованием гидроксида калия позволяет значительно увеличить удельную электрическую емкость до 450–490 Ф/г и уменьшить импеданс ячеек, что обусловлено повышением дефектности структуры, увеличением удельной поверхности и объема пор, прежде всего микропор.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-13-00129), с использованием оборудования Центра коллективного пользования ФИЦ УУХ СО РАН (Кемерово).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Tadda M. A., Ahsan A., Shitu A., ElSergany M., Arunkumar T., Jose B., Razzaque A. M., Daud N. N. A review on activated carbon: Process, application and prospects // *Journal of Advanced Civil Engineering Practice and Research*. 2016. Vol. 2, No. 1. P. 7–13.
- Menya E., Olupot P. W., Storz H., Lubwama M., Kiros Y. Production and performance of activated carbon from rice husks for removal of natural organic matter from water: A review // *Chemical Engineering Research and Design*. 2018. Vol. 129. P. 271–296.
- Iqbal S., Khatoon H., Pandit A. H., Ahmad S. Recent development of carbon based materials for energy storage devices // *Materials Science for Energy Technologies*. 2019. Vol. 2. P. 417–428.
- Gao Z., Zhang Y., Song N., Li X. Biomass-derived renewable carbon materials for electrochemical energy storage // *Mater. Res. Lett.*, 2017. Vol. 5, No. 2. P. 69–88.
- Fic K., Platek A., Piwek J., Frackowiak E. Sustainable materials for electrochemical capacitors // *Materials Today*. 2018. Vol. 21. P. 437–454.
- Herou S., Schlee P., Jorge A. B., Titirici M. Biomass-derived electrodes for flexible supercapacitors // *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*. 2018. Vol. 9. P. 18–24.
- Chen Y., Zhu Y., Wang Z., Li Y., Wang L., Ding L., Gao X., Ma Y., Guo Y. Application studies of activated carbon derived from rice husks produced by chemical-thermal process - a review // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2011. Vol. 163. P. 39–52.
- Satayeva A. R., Korobeinyk A. V., Inglezakis V. J., Howell C. A., Mikhailovsky S. V., Jandosov J., Mansurov Z. A. Investigation of rice husk derived activated carbon for removal of nitrate contamination from water // *The Science of the Total Environment*. 2018. Vol. 630. P. 1237–1245.
- Kerimkulova A. R., Azat S., Mansurov Z. A., Tulepov M. I., Kerimkulova M. R., Imangazy A., Velasco L., Lodewyckx P., Berezovskaya I. Granular rice husk based sorbents for sorption of vapors of organic and inorganic matters // *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. 2019. Vol. 54. No. 3. P. 578–584.
- Seitzhanova M. A., Mansurov Z. A., Yeleuov M., Roviello V., Capua R. D. The characteristics of graphene obtained from rice husk and graphite // *Eurasian Chemico-Technological Journal*. 2019. Vol. 21, No. 2. P. 149–156.
- Gao Y., Li L., Jin Y., Wang Y., Yuan C., Wei Y., Chen G., Ge J., Lu H. Porous carbon made from rice husk as electrode material for electrochemical double layer capacitor // *Applied Energy*. 2015. Vol. 153. P. 41–47.
- Ismagilov Z. R., Shikina N. V., Andrievskaya I. P., Rudina N. A., Mansurov Z. A., Burkitbaev M. M., Biisenbaev M. A., Kurmanbekov A. A. Preparation of carbonized rice husk monoliths and modification of the porous structure by SiO₂ leaching // *Catalysis Today*. 2009. Vol. 147. P. 58–65.
- Liou T., Wu S. Characteristics of microporous/mesoporous carbons prepared from rice husk under base- and acid-treated conditions // *J. Hazard. Mater.* 2009. Vol. 171(1-3). P. 693–703.
- He X., Ling P., Yu M., Wang X., Zhang X., Zheng M. Rice husk-derived porous carbons with high capacitance by ZnCl₂ activation for supercapacitors // *Electrochim. Acta*. 2013. Vol. 105. P. 635–641.
- Liu D., Zhang W., Huang W. Effect of removing silica in rice husk for the preparation of activated carbon for supercapacitor applications // *Chinese Chemical Letters*. 2019. Vol. 30, P. 1315–1319.
- Pandolfo A. G., Hollenkamp A. F. Carbon properties and their role in supercapacitors // *Journal of Power Sources*. 2006. Vol. 157, No. 1. P. 11–27.
- Largeot C., Portet C., Chmiola J., Taberna P.-L., Gogotsi Y., Simon P. Relation between the ion size and pore size for an electric double-layer capacitor // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. Vol. 130. P. 2730–2731.
- Da Silva L. M., Cesar R., Moreira C. M. R., Santos J. H. M., De Souza L. G., Pires B. M., Vicentini R., Nunes W., Zanin H. Reviewing the fundamentals of supercapacitors and the difficulties involving the analysis of the electrochemical findings obtained for porous electrode materials // *Energy Storage Materials*. 2020. Vol. 27. P. 555–590.
- Zhang L., Hu X., Wang Z., Sun F., Dorrell D. G. A review of supercapacitor modeling, estimation, and applications: A control/management perspective // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2018. Vol. 81. P. 1868–1878.
- Zuliani J. E., Tong S., Jia C. Q., Kirk D. W. Contribution of surface oxygen groups to the measured capacitance of porous carbon supercapacitors // *J. Power Sources*. 2018. Vol. 395. P. 271–279.
- González A., Goikolea E., Barrera J. A., Mysyk R. Review on supercapacitors: Technologies and materials // *Re-*

- newable and Sustainable Energy Reviews. 2016. Vol. 58. P. 1189–1206.
- 22 Simenyuk G. Y., Puzynin A. V., Podyacheva O. Y., Salnikov A. V., Zakharov Y. A., Ismagilov Z. R. Development of a technique and investigation of capacitance characteristics of electrode materials for supercapacitors based on nitrogen-doped carbon nanotubes // Eurasian Chemico-Technological Journal. 2017. Vol. 19, No. 3. P. 201–208.
- 23 Simenyuk G. Y., Zakharov Y. A., Pavelko N. V., Dodonov V. G., Pugachev V. M., Puzynin A. V., Manina T. S., Barnakov C. N., Ismagilov Z. R. Highly porous carbon materials filled with gold and manganese oxide nanoparticles for electrochemical use // Catalysis Today. 2015. Vol. 249. P. 220–227.
- 24 Manoj B. A comprehensive analysis of various structural parameters of Indian coals with the aid of advanced analytical tools // Int. J. Coal Sci. Technol. 2016. Vol. 3, No. 2. P. 123–132.
- 25 Han Y. N., Liao J. J., Bai Z. Q., Bai J., Li X., Li W. Correlation between the combustion behavior of brown coal char and its aromaticity and pore structure // Energy & Fuels. 2016. Vol. 30, No. 4. P. 3419–3427.
- 26 Xu J., Bai Z., Bai J., Kong L., Lv D., Han Y., Dai X., Li W. Physico-chemical structure and combustion properties of chars derived from co-pyrolysis of lignite with direct coal liquefaction residue // Fuel. 2017. Vol. 187. P. 103–110.
- 27 Nikitin A. P., Zykov I. Y., Kozlov A. P., Ismagilov Z. R. Structure of carbon sorbents produced from coal // Coke and Chemistry. 2018. Vol. 61, No. 12. P. 463–468.