

Функционализированные углеродные материалы, полученные из рисовой шелухи, для применения в мембранной и инверсионной емкостной деионизации

А.Ю. Захаров^{1*}, А.В. Тукешева¹, Е.С. Ихсанов², Ж.А. Супиева^{1,2},
Ж.Е. Аяганов^{1,2}, В.В. Павленко^{1,2}

¹Институт проблем горения, ул. Богенбай батыра, 172, Алматы, Казахстан

²Казахский национальный университет им. аль-Фараби, пр. аль-Фараби, 71, Алматы, Казахстан

АННОТАЦИЯ

Емкостная деионизация воды (ЕДВ) привлекает пристальное внимание как перспективная, недорогая и энергоэффективная технология опреснения воды. Невысокая стоимость устройства, в первую очередь, обуславливается возможностью использования углеродных материалов из природного сырья. Одна из последних концепций развития ЕДВ подразумевает применение инвертированного профиля потенциала в процессе работы (сорбция при 0 В, десорбция при небольшом значении потенциала), что дополнительно снижает энергопотребление системы. Для работы такой системы необходимо использование углеродных материалов, несущих поверхностный заряд, который обеспечит сорбцию при отсутствии внешнего потенциала. В данной работе авторы представляют простую двухстадийную методологию создания высокопористых углеродных материалов из рисовой шелухи и их последующую химическую функционализацию азотсодержащими группами $-\text{NO}_2$ и $-\text{NH}_2$, несущими отрицательный и положительный заряды, соответственно. За счет использования модифицированных материалов удалось достичь высоких значений удельной емкости в 253 Ф/г. Применение полученных материалов в качестве электродов в мембранных и инверсионных ячейках ЕДВ продемонстрировало их высокую эффективность, увеличив на 15% (до 16,91 мг/г) максимальную удельную адсорбционную емкость (УАЕ) по сравнению с симметричными мембранными ячейками с использованием немодифицированных углей.

Ключевые слова: емкостная деионизация воды, инверсная емкостная деионизация, активированный уголь, биоуголь

1. Введение

Глобальное изменение климата, быстрый рост экономики и населения привели к взрывному увеличению потребления воды во всем мире [1-3]. В то же время наблюдается загрязнение источников пресной воды различными органическими и неорганическими веществами. Центральная Азия является одним из регионов, где водный кризис ощущается особенно остро. В этом регионе большая часть водных запасов относится к соленым и солоноватым водам, непригодным для технического, бытового и пищевого применения. Кроме того, из-за различной плотности населения в регионе, разрозненности и относительной неразвитости инфраструктуры строительство промыш-

ленных опреснительных установок с использованием классических технологий обессоливания (обратный осмос, многоступенчатая дистилляция и др.) экономически не оправдано [4].

Одно из решений проблемы снабжения пресной водой удаленных регионов предполагает использование перспективных установок ЕДВ, отличающихся низким энергопотреблением и имеющим возможность работы от автономных источников зеленой энергии (ветровой или солнечной) [5-7]. В отличие от обратного осмоса и дистилляции, отделяющих воду от солей, ЕДВ нацелена на удаление растворенных веществ путем их накопления в двойном электрическом слое на поверхности электрода за счет приложенного потенциала. При заполнении поверхности электроды могут быть

*Ответственный автор
E-mail: alexan.zakharov@ya.ru

регенерированы за счет приложения нулевого или инверсного потенциала [8-10].

Основными проблемами классической ЕДВ являются окисление электродов в процессе работы [11], необратимое забивание пор при десорбции при нулевом потенциале [12], кросс-сорбция ионов в случае десорбции при отрицательном потенциале [13] и ко-ионное отталкивание [14]. Одним из решений обозначенных проблем является использование в ячейке ионселективных мембран [15, 16]. В дальнейшем для сокращения операционных затрат такая ячейка может быть модифицирована с помощью электродов, имеющих поверхностный заряд благодаря функциональным группам [17]. Такая модификация позволяет не прикладывать потенциал к ячейке на этапе сорбции, ограничиваясь только десорбционным этапом.

Одним из типичных материалов, применяющихся в качестве электродов в ячейках ЕДВ, является активированный уголь, получаемый из различного природного сырья (рисовая шелуха (РШ), скорлупа грецкого ореха, кофейный жмых и др.) [18, 19]. Углеродный материал, полученный из рисовой шелухи, хорошо зарекомендовал себя как в процессах ЕДВ, так и в применении к суперконденсаторам [20-22].

Однако имеется сравнительно небольшое количество исследований, посвященных химической модификации материала с целью изменения заряда на поверхности и исследованиям свойств таких функционализированных материалов. Одним из вариантов химической модификации с целью придания поверхности заряда является допирование угля различными гетероатомами, такими как В, О или N, имеющими отличную от углерода электроотрицательность [11]. Допирование в большинстве случаев осуществляется на стадии карбонизации исходного сырья за счет использования прекурсоров, содержащих соответствующие элементы [23, 24]. Другой подход – химическая модификация поверхности готового углеродного материала, позволяющая более гибко подходить к выбору исходного органического сырья. Введение типичных функциональных групп, несущих отрицательный заряд (таких как $-\text{OH}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{PhSO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$), осуществляют путем обработки углеродного материала различными сильными кислотами-окислителями [25-28]. Функциональные группы, несущие положительный заряд, в большинстве случаев являются производными аминогрупп и вводятся на поверхность углеродного материала за счет относительно сложных синтетических процедур или путем

восстановления функциональных групп, несущих отрицательный заряд (в первую очередь $-\text{NO}_2$) [11, 29-31].

В настоящей работе описывается процесс получения и простой двухстадийной модификации высокопористого углеродного материала из рисовой шелухи для применения в качестве электродов в инверсионной и мембранной ячейках емкостной деионизации. Первая стадия позволяет получить углеродный материал, модифицированный отрицательно заряженными группами $-\text{NO}_2$, вторая – положительно заряженными группами $-\text{NH}_2$.

2. Экспериментальная часть

2.1 Изготовление угля из рисовой шелухи и его модификация

Рисовую шелуху, полученную из местных хозяйств Алматинской области (Казахстан), промывали и высушивали до постоянной массы при температуре $100\text{ }^\circ\text{C}$ в сушильном шкафу. Подготовленную рисовую шелуху карбонизировали при температуре $500\text{ }^\circ\text{C} \pm 10\text{ }^\circ\text{C}$ в токе азота со скоростью потока газа 150 мл/мин в течение $1,5\text{ ч}$. Далее выщелачивали избытком NaOH (1:2 по массе), промывали карбонизат дистиллированной водой до нейтральной реакции pH и высушивали до постоянной массы при температуре $110\text{ }^\circ\text{C}$. Химическую активацию проводили с помощью KOH при температуре $800\text{ }^\circ\text{C} \pm 10\text{ }^\circ\text{C}$ в потоке азота со скоростью 150 мл/мин в течение 1 ч , соотношение карбонизат:активатор составляло 1:4 по массе. Активированный уголь промывали дистиллированной водой до pH 7-8 и обрабатывали 500 мл 20% HCl , после чего промывали дистиллятом до нейтрального значения pH и высушивали до постоянной массы. Активированный уголь подвергали постобработке при температуре $800\text{ }^\circ\text{C} \pm 10\text{ }^\circ\text{C}$ в токе азота со скоростью потока 150 мл/мин в течение 1 ч для удаления поверхностных функциональных групп.

Модификацию угля заряженными функциональными группами проводили по методикам, описанных ранее [32-34]. Для введения групп, несущих отрицательный заряд ($-\text{NO}_2^{\ominus}$), чистый активированный уголь ($1,5\text{ г}$) вымачивали в 60 мл смеси концентрированных азотной и серной кислот (1:10 по объему) в течение 10 ч , после чего промывали дистиллятом до нейтрального значения pH. Получение углеродного материала с положительно заряженными функциональными группами на поверхности осуществляли пу-

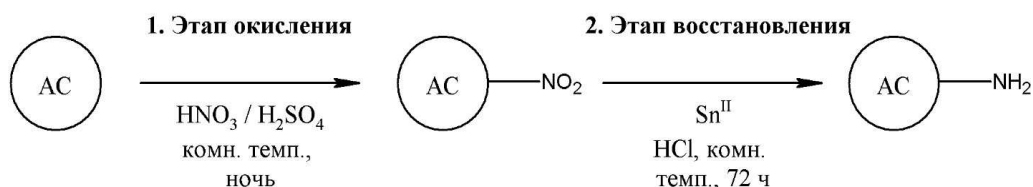


Рис. 1. Принципиальная схема получения функционализированных углей, несущих положительный и отрицательный заряды: AC – немодифицированный углеродный материал; AC-NO₂ – углеродный материал, несущий отрицательно заряженные функциональные группы; AC-NH₂ – углеродный материал, несущий положительно заряженные функциональные группы.

тем восстановления введенных на предыдущем этапе –NO₂ групп с помощью Sn^{II} в кислой среде. Для этого 1,0 г углеродного материала смешивали с 1,26 г SnSO₄, предварительно растворенного в 10 мл концентрированной HCl. Смесь выдерживали при комнатной температуре в течение трех суток, после чего промывали до нейтрального значения pH. Полученный материал высушивали до постоянной массы. Принципиальная схема получения функционализированных углей представлена на рис. 1.

2.2 Изготовление свободностоящих электродов

Свободностоящие электроды для электрохимических измерений готовили следующим образом: 85 мас.% активированного угля смешивали с 5 мас.% проводящей добавки (TIMCAL SUPER C45 Conductive Carbon Black) и 10 мас.% связующего (60% водной дисперсии ПТФЭ, Sigma-Aldrich). Смешивание проводили с добавлением изопропанола до получения жидкой суспензии, которую в дальнейшем выпаривали на магнитной мешалке при температуре 70 °С до образования пластилинообразной массы. Уголь раскатывали до толщины 200 мкм, после чего высушивали в вакууме при температуре 120 °С в течение ночи. Готовый электрод необходимого размера вырезали по трафарету с помощью бритвенного лезвия. Полученные углеродные материалы были обозначены как: AC (немодифицированный), AC-NO₂ (модифицированный с помощью HNO₃), AC-NH₂ (модифицированный с помощью HNO₃ и восстановленный Sn^{II}).

2.3 Характеризация углеродного материала

Морфологию поверхности образцов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Quanta 200i 3D при ускоряющем напряжении HV=15 кВ.

Химический состав поверхности полученных

углеродных материалов был проанализирован с помощью рентгеновского фотоэлектронного спектрометра (РФС) с монохроматическим рентгеновским источником Al-Kα излучения при 1486,6 эВ (NEXSA, Thermo Scientific).

Электрохимические измерения, такие как циклическая вольтамперометрия при различных скоростях развертки и гальваностатический заряд/разряд при различных плотностях тока, производили с помощью потенциостата-гальваностата Corrtest CS2350 (точность регистрации силы тока ±1 пА, точность регистрации потенциала ±10 мкВ). Измерения производили до двух сходящихся результатов с расхождением не более 10%.

Для расчета удельной емкости электродов в двухэлектродной системе использовали следующую формулу:

$$C_{el} = \frac{2}{m_{total} * v(V_b - V_a)} \int_{V_a}^{V_b} IdV \quad (1)$$

где: C_{el} – удельная емкость (Ф/г); $V_b - V_a$ – конечный и начальный потенциал (В); I – ток (А); v – скорость сканирования (В/с); m_{total} – общая масса двух электродов (г).

Методика расчета на основе данных GCD была аналогична представленной в работе [2].

2.4 Поведение углей в ячейке ЕДВ

Исследования поведения углей в процессах ЕДВ проводились в циклическом режиме при скорости потока 17 мл/мин на установке, состоящей из потенциостата-гальваностата Elns P1505, перистальтического насоса MasterFlex L/S, резервуара для жидкости объемом 200 мл и разработанной в нашей лаборатории ячейки ЕДВ (включающей ионселективные мембраны Fumasep fas-pet-130 и Fumasep fks-pet-130, Китай). Схема установки представлена на рис. 2. Измерения pH и электропроводности проводились с помощью Multiparameter Meter Bante 900 с

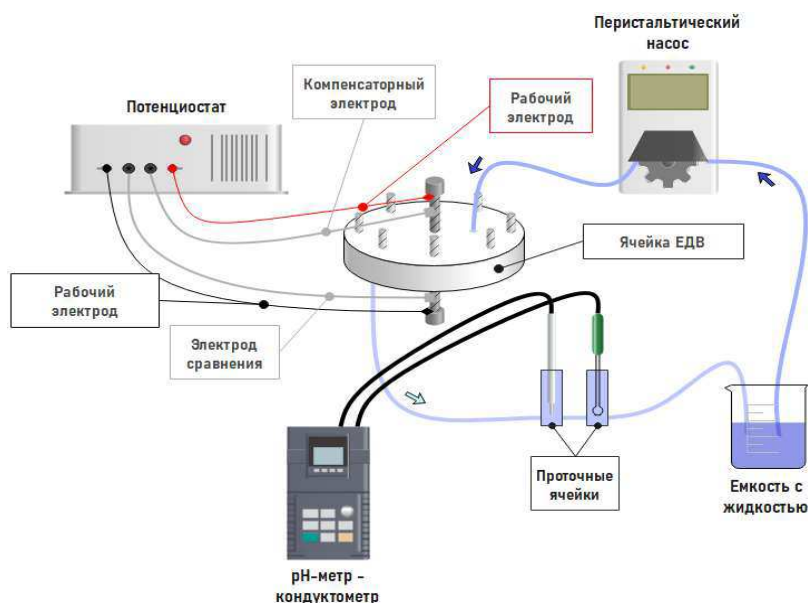


Рис. 2. Принципиальная схема установки ЕДВ.

электродами E201-BNC (погрешность измерения ± 0.002 ед. рН) и CON-1 (погрешность измерения ± 1 мкСм/см).

Для исследований поведения модифицированных углей в процессах емкостной деионизации, ячейки ЕДВ собирались в двух вариантах. В первом случае собирали инверсионную ячейку (иЕДВ), в которой углеродный материал на основе АС-NH₂ помещали на отрицательный электрод и отделяли от раствора анионообменной мембраной, а материал на основе АС-NO₂ – на положительный электрод и отделяли от раствора катионообменной мембраной. Сорбцию осуществляли при 0 В, десорбцию – при +0,4 В, время каждого этапа – 30 минут.

Во втором случае ячейку собирали как классическую мембранную (Ф-МЕДВ): АС-NH₂ помещали на положительном электроде с анионообменной мембраной, а АС-NO₂ – на отрицательном с катионообменной мембраной. Сорбция проходила при +1,2 В, десорбция при -0,5 В, каждый этап занимал 30 минут. В качестве сравнения использовали симметричную мембранную ячейку на основе углей АС. Тестирование каждой ячейки осуществляли не менее 45 ч, до двух повторностей с расхождением результатов определения удельной сорбционной емкости не более 15%/цикл. Концентрация раствора NaCl – 0,001 М.

Удельную адсорбционную емкость (мг/г) рассчитывали по формуле:

$$V_{AE} = \frac{(C_0 - C_1)V}{0,85m} \quad (2)$$

где: C_0 – начальная концентрация (мг/л); C_1 – минимальная концентрация в цикле сорбции (мг/л); V – объем циркулирующей жидкости (л); m – масса углеродных электродов (г).

Значения электропроводности и потенциала на ионселективных электродах пересчитывали в значения концентрации с помощью предварительно построенных калибровочных кривых. Для этого готовили растворы исследуемых солей с концентрациями $1,25 \cdot 10^{-4}$ М, $2,5 \cdot 10^{-4}$ М, $5 \cdot 10^{-4}$ М, $1 \cdot 10^{-3}$ М и $2 \cdot 10^{-3}$ М и определяли значения электропроводности/потенциала ионселективного электрода при прокачке калибровочного раствора через установку без использования углеродных электродов.

3. Результаты и обсуждение

3.1 Характеризация углеродного материала

Морфологию поверхности угля, полученного из рисовой шелухи, оценивали с помощью сканирующей электронной микроскопии. Частицы полученного угля однородные, имеют размеры от 10 до 50 мкм, поверхность типичная, высоко-развитая, характеризуется большим количеством макропор (рис. S1).

На рис. 3 представлены спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии образцов АС, АС-NO₂ и АС-NH₂. По полным спектрам (рис. 3а) видно, что образцы имеют высокую степень чистоты и не содержат значимых количеств элементов, кроме С, N, О. Деконволюированные пики N1s представлены на рис. 3б-г, деконволю-

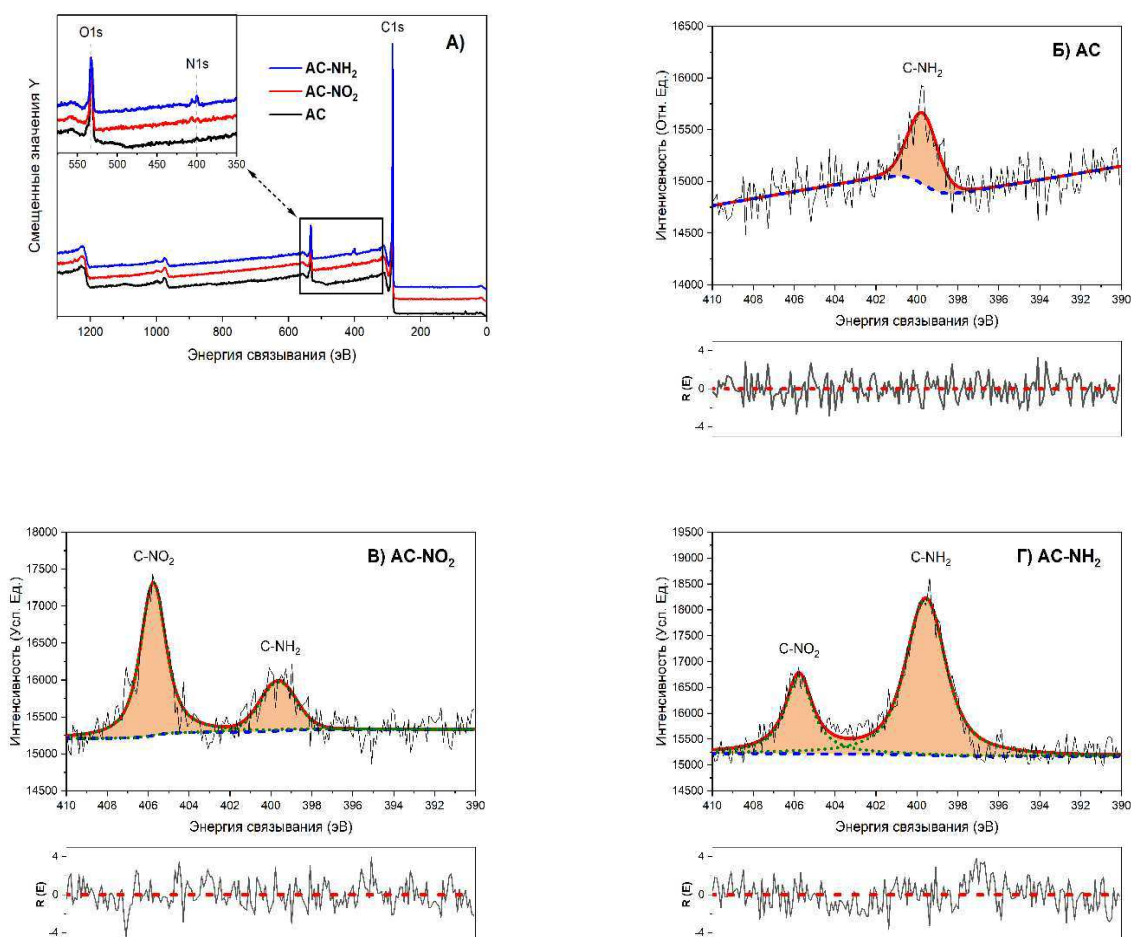


Рис. 3. А: Полные спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии углеродных материалов. Деконволюция пиков N1s спектров образцов Б: AC, В: AC-NO₂, Г: AC-NH₂.

ированные пики C1s и O1s представлены на рис. S2. Результаты количественного анализа образцов собраны в таблицах S1-S3. Можно видеть, что исходный уголь содержит незначительное (0,27%) количество NH₂ групп (рис. 3б), которые сохраняются после нитрования, о чем свидетельствует наличие пиков при 399,7 еV и 405,7 еV (рис. 3в). После аминирования количество –NH₂ групп на поверхности образца увеличивается (с 0,31% до 1,93%, табл. S2-S3). Однако на поверхности остается часть –NO₂ групп в количестве 0,73% (табл. S3), что свидетельствует о неполном протекании

Таблица 1. Количественное содержание С, N, O в углеродных материалах AC, AC-NO₂, AC-NH₂ по данным XPS

Образец	Кол-во С, ат. %	Кол-во O, ат. %	Кол-во. N, ат. %
AC	90,35	9,37	0,27
AC-NO ₂	91,35	7,50	1,15
AC-NH ₂	91,12	6,22	2,66

процесса. Итоговый образец можно считать преимущественно модифицированным –NH₂ группами. Суммарное количественное содержание С, N, O для каждого образца представлено в табл. 1.

3.2 Электрохимические измерения

Результаты исследований методом циклической вольтамперометрии представлены на рис. 4. Для асимметричных ячеек на основе пар функционализированный электрод-нефункционализированный электрод подтверждает предположение об структурных изменениях на стадии кислотной обработки. Таким образом, удельная емкость при тестировании пар AC/AC-NO₂ и AC/AC-NH₂ показывает практически одинаковые значения при всех скоростях развертки (рис. 4г), что свидетельствует о существенных изменениях на стадии нитрования, но не восстановления азотсодержащих групп.

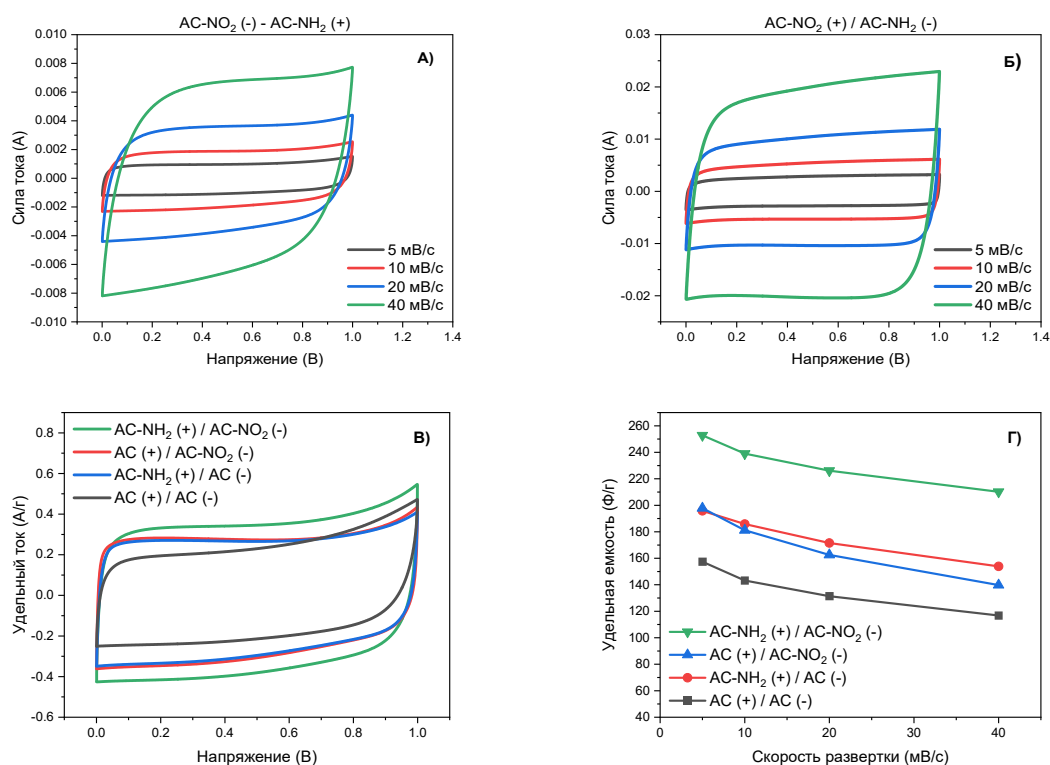
Остальные тенденции для ячеек на основе модифицированного и немодифицированного электродов при тестировании в обычном и «инверси-

Таблица 2. Данные удельной емкости, полученные по результатам исследований циклической вольтамперометрии для ячеек различной конфигурации

Отрицательный электрод (-)	Положительный электрод (+)	Напряжение, В	Скорость развертки, мВ/с	Удельная емкость, Ф/г
АС-NO ₂	АС-NH ₂	1	5	252,79
АС-NH ₂	АС-NO ₂	1	5	225,90
АС-NO ₂	АС	1	5	197,80
АС	АС-NO ₂	1	5	187,10
АС	АС-NH ₂	1	5	195,82
АС-NH ₂	АС	1	5	184,89
АС	АС	1	5	157,40

Таблица 3. Сравнение ключевых характеристик различных систем ЕДВ

Тип системы	Материал электродов	Напряжение на ячейке в режиме сорбции / десорбции, В	Концентрация солевого раствора, мг/л	УАЕ, мг/г	Ссылка
ЕДВ	Иерархический пористый углерод	+1,2 / 0	500	17,83	[36]
ЕДВ	Уголь из рисовой шелухи (+) / УР-80Р (-)	+1,2 / 0	600	15,5	[22]
мЕДВ	Коммерческий уголь СЕР-21К	+1,25 / 0	1000	9,4	[37]
иЕДВ	СС-COOH (+) / СС-NH ₂ (-) СС = углеродная ткань SpectraCarb	0 / +0,8	250	1,7	[38]
Ф-ЕДВ	СК-SO ₃ H (-) / СК-NH ₂ (+) СК = коммерческий уголь СЕР-21К	+1,0 / 0	500	14,7	[39]
Ф-мЕДВ	АС-NO ₂ (-) / АС-NH ₂ (+) АС = уголь из рисовой шелухи	+1,2 / -0,5	58,5	16,91	Данная работа

**Рис. 4.** Циклические вольтамперограммы для ячейки с различным расположением функционализированных электродов при различных скоростях развертки (А, Б); сравнение кривых циклической вольтамперометрии при скорости 5 мВ/с (В) и удельной емкости при различных скоростях развертки (Г) для различных вариантов сборки ячейки.

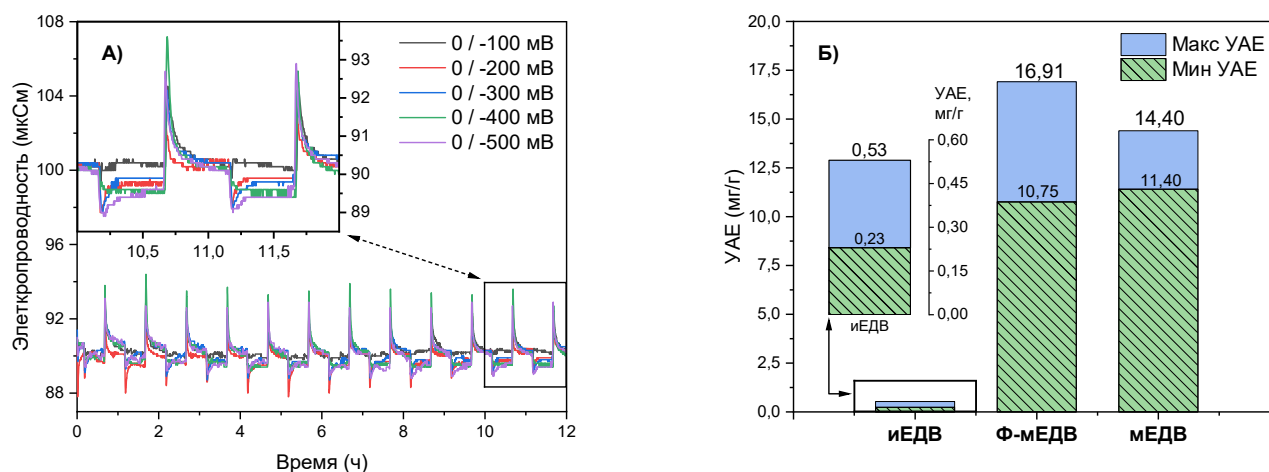


Рис. 5. Сравнительное поведение кривых электропроводности при тестировании инверсионной ячейки ЕДВ при различных потенциалах десорбции (А); сравнение максимальных и минимальных значений удельной адсорбционной емкости различных типов ячеек ЕДВ (Б).

онном» расположениях схожи с описанным выше. Стоит отметить, что для всех случаев наблюдается типичная форма кривой, соответствующая образованию двойного электрического слоя без протекания побочных окислительно-восстановительных процессов. Кривые циклической вольтамперометрии для всех комбинаций электродов суммированы на рис. S3, результаты измерений сведены в табл. 2.

Максимальное значение удельной емкости 252,79 Ф/г наблюдалось в случае использования модифицированных электродов: АС- NO_2 в качестве отрицательного, АС- NH_2 в качестве положительного. Полученная удельная емкость более чем в 1,5 раза превышает удельную емкость немодифицированной симметричной ячейки с электродами из АС. Увеличение емкости наблюдается и для ячейки с инверсным расположением модифицированных электродов: АС- NO_2 как положительный, АС- NH_2 как отрицательный, однако в этом случае удельная емкость составляет 225,9 Ф/г. Снижение удельной емкости при «инверсионном» расположении, в первую очередь, объясняется увеличением диффузного сопротивления, при котором функциональные группы препятствуют сорбции одноименно заряженных ионов. Это подтверждается и изменением формы кривой CV: при «инверсионном» расположении электродов обратный ход кривой более резкий за счет взаимного отталкивания одноименно заряженных ионов (рис. 4б). С другой стороны, относительно симметричной немодифицированной ячейки наблюдается значительное увеличение удельной емкости. По-видимому, этот феномен связан с процессом первой кислотной обработки,

при котором сильная кислота может выступать в качестве вещества-активатора, протравливая пористую поверхность углеродного материала и дополнительно увеличивая его площадь поверхности.

Исследования методом гальваностатического заряда-разряда подтверждают тенденции, описанные выше, типичные кривые приведены на рис. S3е.

3.3 Тестирование в ячейке ЕДВ

Предварительно определяли оптимальное напряжение десорбции для инверсионной ячейки. Для этого был проведен ряд предварительных тестов (по 12 ч каждый), при которых использовали различные потенциалы на цикле десорбции (от 0,1 до 0,5 В). Было установлено, что различия между поведением ячейки при 0,4 В и 0,5 В незначительны, вследствие чего напряжение в 0,4 В было принято в качестве оптимального потенциала десорбции для дальнейших исследований. Кривые электрохимического поведения ячейки иЕДВ при различных потенциалах десорбции и рассчитанные значения УАЕ для различных типов ячеек приведены на рис. 5.

Тем не менее, тестирование модифицированных углеродных материалов в инверсионной сборке ячейки показало несостоятельность подобной концепции. Так, рассчитанные значения удельной солевой емкости в данном режиме оказались неприемлемо маленькими и составили от 0,53 до 0,23 мг/г (рис. 5б). Подобное более, чем двукратное снижение УАЕ в течение 45 циклов может быть связано с забиванием пористой структуры

или дефункционализацией угля под действием экстремальных значений pH в приэлектродном слое, которые могут достигать от 3 единиц для прианодного слоя до 11 единиц для прикатодного [35]. Можно предположить, что подобное поведение ячейки, в первую очередь, обусловлено недостаточной функционализацией поверхности, которая, соответственно, не обладает достаточным потенциалом для устойчивой значительной сорбции ионов раствора.

На основе электрохимических исследований, показавших большую емкость модифицированных углеродных материалов по сравнению с немодифицированными при их применении с идентично заряженными электродами, была предложена архитектура мембранной ЕДВ ячейки на основе модифицированных углей. Кривые изменения электропроводности и УАЕ в процессе долгосрочного тестирования различных вариантов ячеек ЕДВ приведены на рис. S4. Максимальное значение УАЕ при этом составило 16,91 мг/г, что выше средней удельной емкости углеродных материалов, составляющей порядка 15 мг/г [13]. Это значение также оказывается выше, чем аналогичное для симметричной мембранной ячейки на основе немодифицированных электродов АС/АС (УАЕ = 14,40 мг/г), что свидетельствует о наличии добавочной сорбционной емкости, обусловленной наличием функциональных групп на поверхности углей АС-NH₂ и АС-NO₂. Тем не менее, снижение сорбционной емкости в случае модифицированных углей снова оказывается значительным и составляет 37% (с 16,91 до 10,75 мг/г) в течение 46 циклов. Для мембранной ячейки также наблюдается снижение сорбционной емкости с 14,40 до 11,40 мг/г, что составляет менее 20% потери эффективности за 46 циклов. Максимальные и минимальные значения УАЕ для трех типов ячеек представлены на рис. 5б. По-видимому, более резкое снижение удельной сорбционной емкости связано с дефункционализацией поверхности углеродного материала и, как следствие, потерей экстра-емкости из-за наличия функциональных групп.

4. Заключение

В данной работе описана методика получения высокопористых углеродных материалов на основе рисовой шелухи с модифицированной поверхностью, несущей положительный или отрицательный заряды. Было продемонстрировано успешное применение полученных материалов

в качестве электродов в ячейках мембранной и инверсной емкостной деионизации. В процессе тестирования асимметричной мембранной ячейки емкостной деионизации был достигнут 15% прирост УАЕ относительно симметричной мембранной ячейки на основе немодифицированных углей из рисовой шелухи (16,91 и 14,40 мг/г соответственно). Однако, наиболее устойчивой в процессе долгосрочного циклирования в течение ~50 циклов оказывается симметричная ячейка на основе классических углей АС-АС. Для функционализированных углей, показывающих более высокую эффективность на первых циклах работы мембранной ячейки, наблюдается снижение удельной емкости на 37-50% при долгосрочном циклировании из-за процессов дефункционализации поверхности в условиях экстремальных pH приповерхностных слоев.

В совокупности, результаты работы ставят под сомнение обоснованность применения функционализированных углеродных материалов в ячейках мембранной деионизации вследствие дороговизны их производства, небольшого прироста ключевых характеристик и невысокой циклической стабильности.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан по проекту грантового финансирования AP14872549.

Список литературы

- [1]. Fricke K. Analysis and Modelling of Water Supply and Demand Under Climate Change, Land Use Transformation and Socio-Economic Development: The Water Resource Challenge and Adaptation Measures for Urumqi Region, Northwest China // Springer International Publishing. – 2014. – P. 243.
- [2]. He C. et al. Future global urban water scarcity and potential solutions // Nature Communications. – 2021. – Vol. 12(1). – P. 4667.
- [3]. Qin Y. et al. Flexibility and intensity of global water use // Nature Sustainability. – 2019. – Vol. – 2(6). – P.515-523.
- [4]. Liu X. et al. Cost Comparison of Capacitive Deionization and Reverse Osmosis for Brackish Water Desalination // ACS ES&T Engineering. – 2021. – Vol. 1(2). – P. 261-273.
- [5]. Bales C. et al. Photovoltaic powered operational scale Membrane Capacitive Deionization (MCDI) desalination with energy recovery for treated domestic wastewater reuse // Desalination. – 2023. – Vol. 559. – P. 116647.

- [6]. Tan C. et al. Integration of photovoltaic energy supply with membrane capacitive deionization (MCDI) for salt removal from brackish waters // *Water Research*. – 2018. – Vol. 147. – P. 276-286.
- [7]. Gude V.G. Desalination and sustainability – An appraisal and current perspective // *Water Research*. – 2016. – Vol. 89. – P. 87-106.
- [8]. Suss M.E. et al. Water desalination via capacitive deionization: what is it and what can we expect from it? // *Energy & Environmental Science* – 2015. – Vol. 8(8). – P. 2296–2319.
- [9]. Volkovich Yu.M. Capacitive deionization of water (a review) // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2020. – Vol. 56(1). – P. 18-51.
- [10]. Folaranmi G. et al. Towards electrochemical water desalination techniques: a review on capacitive deionization, membrane capacitive deionization and flow capacitive deionization // *Membranes*. – 2020. – Vol. 10(5). – P. 96.
- [11]. Cheng Y. et al. A review of modification of carbon electrode material in capacitive deionization // *RSC Advances*. – 2019. – Vol. 9(42). – P. – 24401-24419.
- [12]. Barcelos K.M., Oliveira K.S.G.C., Ruotolo L.A.M. Insights on the role of interparticle porosity and electrode thickness on capacitive deionization performance for desalination // *Desalination*. – 2020. – Vol. 492. – P. 114594.
- [13]. Zakharov A. et al. Review of the current state of technology for capacitive deionization of aqueous salt solutions // *Bulletin of the Karaganda University. Series «Physics»*– 2023. – Vol. 111(3). – P. 16-33.
- [14]. Kim M. et al. Enhancing capacitive deionization performance with charged structural polysaccharide electrode binders // *Water Research*. – 2019. – Vol. 148. – P. 388-397.
- [15]. Lee J.H., Choi J.H. The production of ultrapure water by membrane capacitive deionization (MCDI) technology // *Journal of Membrane Science*. – 2012. – Vol. 409–410. – P. 251-256.
- [16]. Pawlowski S. et al. On operation of reverse electrodialysis (RED) and membrane capacitive deionisation (MCDI) with natural saline streams: A critical review // *Desalination*. – 2020. – Vol. 476. – P. 114–183.
- [17]. Hu C.C. et al. How to achieve the optimal performance of capacitive deionization and inverted-capacitive deionization // *Desalination*. – 2018. – Vol. 442. – P. 89–98.
- [18]. Sayed E.T. et al. Application of bio-based electrodes in emerging capacitive deionization technology for desalination and wastewater treatment // *Ain Shams Engineering Journal*. – 2023. – Vol. 14(8). – P. 102130.
- [19]. Zeng Z.H. et al. Development of biochar electrode materials for capacitive deionization: preparation, performance, regeneration and other challenges // *New Carbon Materials*. – 2023. – Vol. 38(5). – P. 837-860.
- [20]. Arkhipova E.A. et al. Rice husk-derived activated carbon electrode in redox-active electrolyte – New approach for enhancing supercapacitor performance // *Journal of Energy Storage*. – 2022. – Vol. 55. – P. 105699.
- [21]. Pavlenko V., Supiyeva Zh. Application of Carbons Produced from Rice Husk in the Process of Capacitive Deionization // *Eurasian Chem. Tech. J.* – 2020. – Vol. 22(4). – P. 277.
- [22]. Silva A.– P. et al. Ultrafast capacitive deionization using rice husk activated carbon electrodes // *Separation and Purification Technology*. – 2021. – Vol. 271. – P. 118872.
- [23]. Tian W. et al. Porous Carbons: Structure-Oriented Design and Versatile Applications // *Advanced Functional Materials*. – 2020. – Vol. 30(17). – P. 1909265.
- [24]. Matsagar B.M. et al. Recent progress in the development of biomass-derived nitrogen-doped porous carbon // *J. Mater. Chem. A. The Royal Society of Chemistry*. – 2021. – Vol. 9(7). – P. 3703-3728.
- [25]. Yao Z. et al. Thiol-rich, porous carbon for the efficient capture of silver: Understanding the relationship between the surface groups and transformation pathways of silver // *Chemical Engineering Journal*. – 2022. – Vol. 427. – P. 131470.
- [26]. Wu T. et al. Asymmetric capacitive deionization utilizing nitric acid treated activated carbon fiber as the cathode // *Electrochimica Acta*. – 2015. – Vol. 176. – P. 426-433.
- [27]. Niu R. et al. An insight into the improved capacitive deionization performance of activated carbon treated by sulfuric acid // *Electrochimica Acta*. – 2015. – Vol. 176. – P. 755-762.
- [28]. Li F. et al. Phosphorus-modified porous carbon aerogel microspheres as high volumetric energy density electrode for supercapacitor // *Electrochimica Acta*. – 2019. – Vol. 318. – P. 151-160.
- [29]. Watkins J.D. et al. Carbon nanoparticle surface functionalisation: converting negatively charged sulfonate to positively charged sulfonamide // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2010. – Vol. 12(18). – P. 4872-4878.
- [30]. Pantarotto D. et al. Functionalized Carbon Nanotubes for Plasmid DNA Gene Delivery // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2004. – Vol. 43(39). – P. 5242-5246.
- [31]. Biniak S. et al. The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups // *Carbon*. – 1997. – Vol. 35(12). – P. 1799-1810.
- [32]. Fretz S.J. et al. Amine- and amide-functionalized mesoporous carbons: A strategy for improving sulfur/host interactions in li-s batteries // *Batteries & Supercapacitors*. – 2020. – Vol. 3(8). – P. 757-765.
- [33]. Teng W. et al. Amino-functionalized ordered mesoporous carbon for the separation of toxic

- microcystin-LR // *Journal of Materials Chemistry A* – 2015. – Vol. 3(37). – P. 19168-19176.
- [34]. Abe M. et al. Amination of activated carbon and adsorption characteristics of its aminated surface // *Langmuir*. – 2000. – Vol. 16(11). – P. 5059-5063.
- [35]. Landon J. et al. Emerging investigator series: local pH effects on carbon oxidation in capacitive deionization architectures // *Environmental Science: Water Research & Technology* – 2021. – Vol. 7(5). – P. 861-869.
- [36]. Zhao S. et al. Creating 3D Hierarchical Carbon Architectures with Micro-, Meso-, and Macropores via a Simple Self-Blowing Strategy for a Flow-through Deionization Capacitor // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2016. – Vol. 8 (28). – P. 18027-18035.
- [37]. Choi J.-H., Yoon D.-J. A stable operation method for membrane capacitive deionization systems without electrode reactions at high cell potentials // *Water Research*. – 2019. – Vol. 157. – P. 167-174.
- [38]. Gao X. et al. Enhanced Salt Removal in an Inverted Capacitive Deionization Cell Using Amine Modified Microporous Carbon Cathodes // *Environmental Science & Technology*. – 2015. – Vol. 49, № 18. – P. 10920-10926.
- [39]. Haq O. ul et al. Carbon electrodes with ionic functional groups for enhanced capacitive deionization performance // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2020. – Vol. 83. – P. 136-144.
- [7]. Gude VG (2016) *Water Research* 89: 87-106. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.11.012>
- [8]. Suss ME, Porada S, Sun X, Biesheuvel PM, Yoon J, Presser V (2015) *Energy & Environmental Science* 8(8):2296-2319. <https://doi.org/10.1039/C5EE00519A>
- [9]. Volkovich YuM (2020) *Russian Journal of Electrochemistry* 56(1):18–51. <https://doi.org/10.1134/S1023193520010097>
- [10]. Folaranmi G, Bechelany M, Sifat P, Cretin M, Zaviska F (2020) *Membranes* 10(5):96. <https://doi.org/10.3390/membranes10050096>
- [11]. Cheng Y, Hao Z, Hao C, Deng Y, Li X, Li K, Zhao Y (2019). *RSC Advances* 9(42):24401-24419. <https://doi.org/10.1039/C9RA04426D>
- [12]. Barcelos KM, Oliveira KSGC, Ruotolo LAM (2020) *Desalination* 492: 114594. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114594>
- [13]. Zakharov A, Tukesheva A, Pavlenko V, Bin Haque SF, Ferraris J, Zakhidov A, Tazhibayeva, T, Bazarbayeva T(2023) *Bulletin of the Karaganda University. 'Physics' Series*, 111(3): 16-33. <https://doi.org/10.31489/2023PH3/16-33>
- [14]. Kim M, Cerro M, Hand S, & Cusick RD (2019). *Water Research* 148: 388-397 <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.10.044>
- [15]. Lee JH, Choi JH (2012) *Journal of Membrane Science* 409–410:251-256. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.03.064>
- [16]. Pawlowski S, Huertas RM, Galinha CF, Crespo JG, & Velizarov S (2020) *Desalination* 476: 114183. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2019.114183>
- [17]. Hu CC, Hsieh CF, Chen YJ, Liu CF (2018) *Desalination* 442: 89-98. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.05.013>
- [18]. Sayed ET, Olabi AG, Shehata N, Radi MA, Muhaisen OM, Rodriguez C, Atieh MA, & Abdelkareem MA (2023) *Ain Shams Engineering Journal* 14(8): 102030. <https://doi.org/10.1016/j.asej.2022.102030>
- [19]. Zeng ZH, Yan LL, Li GH, Rao PH, Sun YR, & Zhao ZY (2023) *New Carbon Materials* 38(5): 837-860. [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(23\)60779-6](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(23)60779-6)
- [20]. Arkhipova EA, Novotortsev RYu, Ivanov AS, Maslakov KI, & Savilov SV (2022). *Journal of Energy Storage* 55: 105699. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.105699>
- [21]. Pavlenko V, & Supiyeva Zh (2020) *Eurasian Chemico-Technological Journal* 22(4): 277. <https://doi.org/10.18321/ectj996>
- [22]. Silva AP, Argondizo A, Juchen PT, & Ruotolo LAM (2021) *Separation and Purification Technology* 271:118872. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118872>
- [23]. Tian W, Zhang H, Duan X, Sun H, Shao G, Wang S (2020) *Advanced Functional Materials* 30(17):1909265. <https://doi.org/10.1002/adfm.201909265>
- [24]. Matsagar BM, Yang RX, Dutta S, Ok YS, & Wu K CW (2021) *Journal of Materials Chemistry A*

References

- [1]. Fricke K. (2014). *Analysis and Modelling of Water Supply and Demand Under Climate Change, Land Use Transformation and Socio-Economic Development: The Water Resource Challenge and Adaptation Measures for Urumqi Region, Northwest China*. Springer International Publishing. ISBN: 978-3-319-37647-9
- [2]. He C, Liu Z, Wu J, Pan X, Fang Z, Li J, & Bryan, BA (2021) *Nature Communications* 12(1): 4667. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-25026-3>
- [3]. Qin Y, Mueller ND, Siebert S, Jackson RB, AghaKouchak A, Zimmerman JB, Tong D, Hong C, & Davis SJ (2019) *Nature Sustainability* 2(6):515–523. <https://doi.org/10.1038/s41893-019-0294-2>
- [4]. Liu X, Shanbhag S, Bartholomew TV, Whitacre JF, Mauter MS (2021) *ACS ES&T Engineering* 1(2):261-273. <https://doi.org/10.1021/acsestengg.0c00094>
- [5]. Bales C, Lian B, Zhu Y, Zhou H, Wang Y, Fletcher J, & Waite TD (2023) *Desalination* 559:116647. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2023.116647>
- [6]. Tan C, He C, Tang W, Kovalsky P, Fletcher J, Waite TD (2018) *Water Research* 147:276-286. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.09.056>

- 9(7):3703-3728. DOI: <https://doi.org/10.1039/D0TA09706C>
- [25]. Yao Z, Shao P, Fang D, Shao J, Li D, Liu L, Huang Y, Yu Z, Yang L, Yu K, & Luo X (2022) *Chemical Engineering Journal* 427: 131470. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131470>
- [26]. Wu T, Wang G, Dong Q, Qian B, Meng Y, Qiu J (2015) *Electrochimica Acta* 176: 426-433. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.07.037>
- [27]. Niu R, Li H, Ma Y, He L, Li J (2015) *Electrochimica Acta* 176: 755-762. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.07.012>
- [28]. Li F, Ahmad A, Xie L, Sun G, Kong Q, Su F, Ma Y, Chao Y, Guo X, Wei X, Chen CM (2019). *Electrochimica Acta* 318:151-160 <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.06.057>
- [29]. Watkins JD, Lawrence R, Taylor JE., Bull SD, Nelson GW, Foord JS, Wolverson D, Rassaei L, Evans NDM, Gascon SA, Marken F (2010). *Physical Chemistry Chemical Physics* 12(18): 4872-4878. <https://doi.org/10.1039/B927434K>
- [30]. Pantarotto D, Singh R, McCarthy D, Erhardt M, Briand JP, Prato M, Kostarelos K, & Bianco A (2004) *Angewandte Chemie International Edition* 43(39): 5242-5246. <https://doi.org/10.1002/anie.200460437>
- [31]. Biniak S, Szymański G, Siedlewski J, Świątkowski A (1997) *Carbon* 35(12): 1799-1810. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(97\)00096-1](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(97)00096-1)
- [32]. Fretz SJ, Agostini M, Jankowski P, Johansson P, Matic A, Palmqvist AEC (2020) *Batteries & Supercaps* 3(8): 757-765. <https://doi.org/10.1002/batt.202000027>
- [33]. Teng W, Wu Z, Fan J, Zhang W, Zhao D (2015). *Journal of Materials Chemistry A* 3(37): 19168-19176. <https://doi.org/10.1039/C5TA05320J>
- [34]. Abe M, Kawashima K, Kozawa K, Sakai H, & Kaneko K (2000) 16(11): 5059-5063. <https://doi.org/10.1021/la990976t>
- [35]. Landon J, Gao X, Omosebi A, Liu K (2021). *Environmental Science: Water Research & Technology* 7(5): 861-869. <https://doi.org/10.1039/D1EW00005E>
- [36]. Zhao S, Yan T, Wang H, Zhang J, Shi L, & Zhang D (2016) *ACS Applied Materials & Interfaces* 8(28): 18027-18035. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b03704>
- [37]. Choi JH, Yoon DJ (2019) *Water Research*, 157:167-174. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.03.083>
- [38]. Gao X, Omosebi A, Landon J, Liu K (2015) *Environmental Science & Technology* 49(18):10920–10926. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b02320>
- [39]. Haq O, Choi DS, Choi JH, & Lee YS (2020) *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 83:136-144. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.11.021>

Functionalised carbon materials obtained from rice husk for membrane and inversion capacitive deionisation applications

A.Yu. Zakharov¹, A.V. Tukesheva¹, E.S. Ihsanov², Zh.A. Supieva^{1,2}, Zh.E. Ayaganov^{1,2}, V.V. Pavlenko^{1,2}

¹Institute of Combustion Problems, 172 Bogenbay batyr str., Almaty, Kazakhstan

²Al-Farabi Kazakh National University, 71, Al-Farabi ave., Almaty, Kazakhstan

ABSTRACT

Capacitive water deionisation (CDI) is attracting a lot of attention as a promising low-cost and energy-efficient desalination technology. The low cost of the device is primarily due to the possibility of using carbon materials from natural raw materials. One of the recent concepts of CDI development involves the use of inverted potential profile during operation (sorption at 0 V, desorption at low potential value), which further reduces the energy consumption of the system. The operation of such a system requires the use of carbon materials carrying a surface charge that will ensure sorption in the absence of an external potential. In the present work, we present a simple two-step methodology for the creation of highly porous carbon materials from rice husk and their subsequent chemical functionalisation with nitrogen-containing -NO₂ and -NH₂ groups carrying negative and positive charges, respectively. By using the modified materials, high values of specific capacitance of 253 F/g were achieved. The application of the obtained materials as electrodes in CDI membrane and inversion cells demonstrated their high efficiency, increasing the maximum specific adsorption capacity (SAC) by 15% (to 16.91 mg/g) compared to symmetric membrane cells using unmodified carbons.

Keywords: capacitive deionisation, inverted capacitive deionisation, activated carbon, biochar

Мембраналық және инверсиялық сыйымдылықты ионсыздандыруда қолдану үшін күріш қабығынан алынған функционалды көміртекті материалдар

А.Ю. Захаров¹, А.В. Тукешева¹, Е.С. Ихсанов²,
Ж.А. Супиева^{1,2}, Ж.Е. Аяганов^{1,2}, В.В. Павленко^{1,2}

¹Жану проблемалары институты, Бөгенбай батыр көш.,
172, Алматы, Қазақстан

²Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті,
әл-Фараби даңғ. 71, Алматы, Қазақстан

АНДАТПА

Суды сыйымлықпен ионсыздандыру (ССИ) суды тұщыландырудың перспективалы, арзан және энергияны үнемдейтін технологиясы ретінде назар аударады. Құрылғының төмен құны, ең алдымен, табиғи шикізаттан көміртекті материалдарды пайдалану мүмкіндігіне байланысты. Дамудың соңғы тұжырымдамаларының бірі жұмыс процесінде инверттелген потенциал профилін қолдануды білдіреді (0В-та сорбция, по-

тенциалдың аз мәніне десорбция), бұл жүйенің қуат тұтынуын одан әрі төмендетеді. Сыртқы потенциалдың болмауы жағдайында, мұндай жүйенің жұмыс істеуі сорбцияны қамтамасыз ететін беттік зарядты тасылмайтын көміртекті материалдарды қолдануды қажет етеді. Бұл жұмыста авторлар күріш қауызынан жоғары кеуекті көміртекті материалдарды жасаудың қарапайым екі сатылы әдіснамасын және олардың кейіннен теріс және оң зарядты тасымалдайтын NO₂ және –NH₂ азотты топтарымен химиялық функционализациясын ұсынады. Модификацияланған материалдарды пайдалану арқылы 253 Ф/г меншікті сыйымдылықтың жоғары мәндеріне қол жеткізілді. Алынған материалдарды мембраналық және инверсиялық жасушаларда электрод ретінде қолдану ССИ-дың жоғары тиімділігін көрсетті, модификацияланбаған көмір қолданылған симметриялы мембраналық жасушалармен салыстырғанда максималды меншікті адсорбциялық сыйымдылық (МАС) 15% - ға (16,91 мг/г дейін) артты.