

doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2016.12.074>

УДК 553.96:66.094.76:661.183

В.О. Кучеренко, Ю.В. Тамаркіна,
академік НАН України **А.Ф. Попов**

Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, Київ
E-mail: Tamarkina@nas.gov.ua

Лужна активація з тепловим ударом – новий спосіб отримання нанопоруватих вуглецевих адсорбентів

Запропоновано новий метод отримання нанопоруватих адсорбентів з імпрегнованого лугами МОН ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) бурого вугілля, який сполучає тепловий удар ($800\text{ }^\circ\text{C}$) і наступну ізотермічну витримку. Варіювання часу витримки ($0\text{--}60\text{ хв}$) та масового співвідношення МОН/вугілля ($0,2\text{--}1,0\text{ г/г}$) дає можливість цілеспрямовано змінювати характеристики поруватої структури. Пороутворююча активність лугів зростає в ряду $\text{LiOH} < \text{NaOH} < \text{KOH}$. Метод теплового удару в поєднанні з витримкою (5 хв) забезпечує основний ($\sim 2/3$) розвиток нанопоруватості і задає співвідношення пор різних розмірів. Найкращий адсорбент характеризується питомою поверхнею $1700\text{ м}^2/\text{г}$, сумарним об'ємом пор $1,00\text{ см}^3/\text{г}$, об'ємом мікропор $0,71\text{ см}^3/\text{г}$ та субнанопор $0,42\text{ см}^3/\text{г}$. Роботу орієнтовано на створення поруватих вуглецевих матеріалів для іоністорів.

Ключові слова: *буре вугілля, лужна активація, нанопоруваті адсорбенти*

Лужна активація — термоліз ($700\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$) вуглецевмісної твердої речовини з гідроксидами лужних металів МОН (зазвичай NaOH або KOH) застосовується для отримання нанопоруватих матеріалів (НПМ), які використовують як електроди в конденсаторах подвійного електричного шару, що їх також називають суперконденсаторами або іоністорами [1]. Процес є значно простішим, ніж темплатний (матричний) синтез НПМ (осадування шару С-атомів на високопоруватій неорганічній підкладці з наступним її розчиненням плавиковою кислотою [2]) або високотемпературне ($500\text{--}1300\text{ }^\circ\text{C}$) хлорування карбідів металів для виділення НПМ [3]. З цієї причини лужну активацію як метод отримання електродних матеріалів для іоністорів використано для переробки біомаси, коксу, нанотрубок, графену [4, 5], викопного вугілля [6, 7].

З усіх видів вугілля найбільш реакційноздатним щодо лугів є буре вугілля (БВ) унаслідок наявності в його просторовому каркасі різноманітних кисневих функціональних груп (фенольних, карбоксильних, хіноїдних, ефірних) та О-вмісних гетероциклів зі структурами фурану, пірану, пірону тощо [8]. Взаємодія МОН з БВ навіть при кімнатній температурі

© В.О. Кучеренко, Ю.В. Тамаркіна, А.Ф. Попов, 2016

спричинює утворення фенолятів та карбоксилатів, гетероліз С—О зв'язків естерних груп, формування семихінонних аніон-радикалів (що фіксується як підвищення концентрації неспарених електронів), дифузію і фіксацію іонів M^+ та OH^- і молекул MOH в об'ємі вугілля. Ці процеси призводять до реорганізації його просторового каркаса: при інтеркалюванні KOH підвищується міжшарова відстань (з 0,412 до 0,490 нм), висота (з 0,802 до 1,52 нм) та об'єм кристалітів (з 1,34 до 2,05 нм³). Причому глибина структурних змін лінійно зростає в ряду лугів від $LiOH$ до $CsOH$ зі збільшенням діаметра катіона [9].

За умов термопрограмованого нагрівання (4 град/хв) з гідроксидом калію (масове співвідношення $KOH/вугілля R = 0,5 \div 1,0$ г/г) БВ перетворюється на активоване вугілля (АВ) з виходом $\sim 30\%$ і величиною площі питомої поверхні $S_{BET} \sim 1000$ м²/г. Після заміни повільного нагрівання на тепловий удар (швидке введення імпрегнованого лугом вугілля в нагріту до 800 °С зону реактора) вдається досягти більшої величини площі питомої поверхні — $S_{BET} \leq 1700$ м²/г з такою самою кількістю лугу [10].

Мета даної роботи — вивчення закономірностей формування нанопоруватої структури буровугільного АВ в умовах лужної активації з тепловим ударом. Створення матеріалів з новими властивостями орієнтовано насамперед на використання їх як високопоруватих електродів у іоністорах, але також вірогідним вважається застосування цих матеріалів в інших галузях, наприклад у кріоадсорбції водню [11] або очищенні водних та повітряних середовищ від екоотоксикантів [12].

Експериментальна частина. Дослідження виконано на зразку БВ Олександрійського родовища (фракція 0,5–1,0 мм). Щоб запобігти можливим побічним реакціям з вугільними мінеральними компонентами, які можуть спотворювати взаємодії в системах БВ— MOH , напрацьовано зразки вугілля з низькою зольністю ($A^d = 0,5\%$). Демінералізація включала обробку розчином HCl (5 %, нагрівання 1,5 год на водяній бані при співвідношенні 5 см³ на 1 г БВ), фільтрування, відмивання, оброблення розчином HF (20 %, 5 см³ на 1 г БВ, 60 °С, 3 год), фільтрування, відмивання водою до нейтральної реакції та сушіння. Вміст основних елементів органічної речовини становить, %: С 70,6; Н 5,9; S 3,6; N 1,9; О 18,0.

Імпрегнування вугілля лугом виконували таким чином. Висушене вугілля (105–115 °С, 2 год) змішували з водним розчином (30 %) MOH , витримували 24 год при кімнатній температурі та сушили до постійної маси. Кількість лужного розчину вибирали таким чином, щоб забезпечити задане масове співвідношення $MOH/вугілля (R_{MOH}, г/г)$. У холостому досліді вугілля оброблено водою, витримане 24 год і висушене за тих самих умов, що і оброблений лугом зразок. Масове співвідношення луг/БВ обмежене 1 г/г, що є оптимальним у випадку застосування теплового удару [10], еквівалентне співвідношенню $KOH/вугілля 18$ ммоль/г та прийняте для $LiOH$ і $NaOH$.

Тепловий удар виконували у вертикальному трубчатому сталевому реакторі (0,2 дм³), який продували сухим аргоном (2 дм³/год). Зразок (5 г) вводили в попередньо нагріту до 800 °С зону реактора, витримували за цих умов заданий час (ізотермічна витримка, τ_B), висипали зразок з реактора в колбу, що продувається аргоном, і охолоджували до кімнатної температури. Для порівняння використано серію зразків, отриманих за умов термопрограмованого нагрівання (4 град/хв) замість термоудару. Після активації зразки відмивали водою, розчином соляної кислоти (0,1 М) та знову водою до від'ємної реакції на іони хлору (за $AgNO_3$), а потім висушували при 105 ± 5 °С. Похибка визначення виходу ($Y, \%$) вуглецевого продукту становить $\pm 2\%$. Тверді продукти активації, отримані з БВ без лугу (оброблені тільки водою), умовно позначені АВ—Н, а одержані за наявності лугу — АВ—М (R_{MOH}),

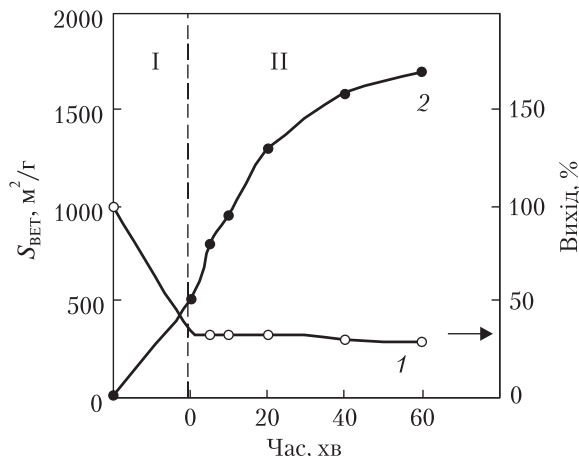


Рис. 1. Зміни виходу (1) та питомої поверхні (2) за умов теплового удару та ізотермічної витримки (зразки АВ–К(1,0), час теплового удару ≤ 5 с і збільшений для наочності)

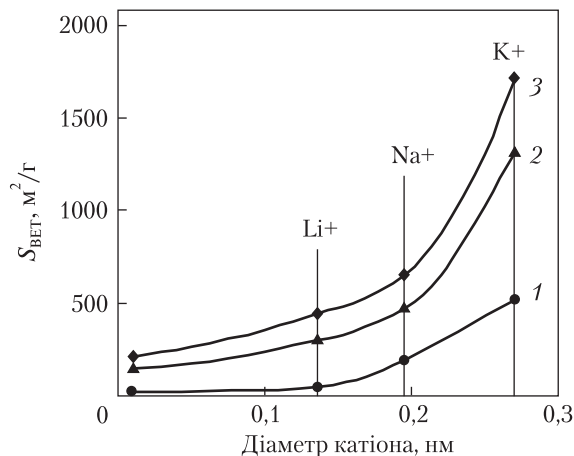


Рис. 2. Вплив катіона лужного металу на розвиток питомої поверхні за час ізотермічної витримки 0 хв (1), 20 хв (2) та 60 хв (3)

де $M = \text{Li, Na, K}$. Наприклад, АВ–К (0,5) означає, що зразок отримано при співвідношенні $R_{\text{KOH}} = 0,5$ г/г.

Параметри поруватої структури визначено на основі ізотерм адсорбції–десорбції азоту (77 К, прилад Micromeritics ASAP 2020). Перед вимірюваннями зразки АВ–Н та АВ–М дегазували при 200 °С протягом 20 год. Визначали [10] величину $S_{\text{ВЕТ}}$ ($\text{м}^2/\text{г}$), сумарний об'єм пор V_{Σ} ($\text{см}^3/\text{г}$), об'єм мікропор V_{mi} ($\text{см}^3/\text{г}$) та субнанопор – пор діаметром до 1 нм, $V_{1\text{nm}}$ ($\text{см}^3/\text{г}$). Також розраховували розподіл пор за розмірами та часткою мезопор V_{me}/V_{Σ} , мікропор V_{mi}/V_{Σ} і субнанопор $V_{1\text{nm}}/V_{\Sigma}$.

Результати та обговорення. Раніше показано [10], що після заміни термопрограмованого (4 град/хв) нагрівання на тепловий удар значно краще розвивається порувата структура АВ. Це лягло в основу розробки нового методу лужної активації, головна мета якої – створення матеріалу з високорозвинутою поверхнею (≥ 1000 $\text{м}^2/\text{г}$) при мінімальному співвідношенні луг/вугілля. При $R_{\text{KOH}} = 0,5 \div 1,2$ г/г вдалося збільшити площу питомої поверхні в 1,4–1,7 раза (табл. 1).

Вважалося за необхідне докладно вивчити закономірності розвитку нанопоруватості залежно від природи МОН, кількості реагента-активатора та тривалості ізотермічної витримки після теплового удару.

У загальному випадку зміни виходів твердих продуктів термолізу та величин питомої поверхні в ході двох головних послідовних стадій – теплового удару (стадія **I**) та ізотермічної витримки (стадія **II**), якісно подібні для всіх систем БВ–МОН (табл. 2) і наочно ілюструються даними рис. 1.

Таблиця 1. Питома поверхня ($\text{м}^2/\text{г}$) зразків АВ–К, отриманих лужною активацією в режимах термопрограмованого нагрівання (ТН) і теплового удару (ТУ)

Режим нагрівання	Масове співвідношення КОН/вугілля, г/г						
	0,2	0,5	0,8	1,0	1,2	1,5	2,0
ТН	530	870	980	1000	1040	990	1030
ТУ	660	1210	1350	1700	1550	1160	970

На стадії теплового удару (в період швидкого нагрівання до 800 °С) маса зразка зменшується за рахунок виділення суміші газів і летких S- та O-вмісних сполук – продуктів термодеструкції вугільної органічної речовини. Одночасно БВ транс-

формується в карбонізований матеріал зі значно більшою величиною питомої поверхні ($510 \text{ м}^2/\text{г}$ проти $4 \text{ м}^2/\text{г}$ у вихідного вугілля). Зі збільшенням часу термолізу вихід вуглецевого матеріалу знижується, а його питома поверхня зростає. У разі тривалості процесу більш ніж 1 год не спостерігається підвищення величини $S_{\text{ВЕТ}}$ у межах похибок вимірювань, і тому варіювання часу ізотермічної витримки обмежено діапазоном $\tau_{\text{В}} \leq 1$ год.

Уже на стадії теплового удару (I) природа лугу чинить помітний вплив на характеристики АВ (див. табл. 2). Згідно з результатами розрахунків виходу зразків АВ, отриманих без ізотермічної витримки ($\tau_{\text{В}} = 0$ хв), найвищий ступінь деструкції вихідного вугільного каркаса у варіанті із застосуванням КОН. Деструкційна активність NaOH близька до такої КОН, а активність LiOH значно нижча. З уведенням ізотермічної витримки вихід АВ знижується в 1,3–1,4 раза для всіх зразків унаслідок різноманітних термоініційованих реакцій вугілля з МОН [13].

Питома поверхня АВ збільшується для всіх зразків як на стадії теплового удару, так і протягом ізотермічної витримки $\tau_{\text{В}}$ (див. табл. 2). Для твердого продукту АВ–Н вона досягає $210 \text{ м}^2/\text{г}$. Наявність LiOH у початковий період ($\tau_{\text{В}} \leq 10$ хв) не позначається на величині $S_{\text{ВЕТ}}$ для АВ–Li і тільки в інтервалі $\tau_{\text{В}} = 20 \div 60$ хв ефект цього гідроксиду стає помітним. NaOH активніший, але найактивнішим пороутворювачем є КОН. Уже в перші 20 хв ізотермічної витримки значення $S_{\text{ВЕТ}}$ різко збільшуються до $\sim 1310 \text{ м}^2/\text{г}$ і далі продовжують зростати, але значно повільніше. Застосування КОН дає змогу отримати АВ з площею питомої поверхні $\geq 1000 \text{ м}^2/\text{г}$ за будь-який час активації в інтервалі $\tau_{\text{а}} = 10 \div 60$ хв. Навіть тільки за рахунок теплового удару без ізотермічної витримки ($\tau_{\text{а}} = 0$) за наявності КОН утворюється матеріал з площею питомої поверхні $510 \text{ м}^2/\text{г}$ (див. табл. 2). Формально середня сумарна швидкість пороутворюючих реакцій, яка визначена за перші 20 хв процесу, зростає в ряду лугів як $6 \text{ м}^2/(\text{г} \cdot \text{хв})$ (АВ–Н) $< 13 \text{ м}^2/(\text{г} \cdot \text{хв})$ (АВ–Li) $< 14 \text{ м}^2/(\text{г} \cdot \text{хв})$ (АВ–Na) $< 40 \text{ м}^2/(\text{г} \cdot \text{хв})$ (АВ–К). За інших рівних умов питома поверхня утворених вуглецевих матеріалів зростає зі збільшенням діаметра катіона лужного металу ($D_{\text{М}}$) (рис. 2).

На стадії I ефективність спільної дії теплового удару та лугів щодо розвитку питомої поверхні можна виразити коефіцієнтом $K = S_{\text{ВЕТ}}(\tau_{\text{В}} = 0) / S_{\text{ВЕТ}}(\text{БВ})$, де $S_{\text{ВЕТ}}(\tau_{\text{В}} = 0)$ – питома поверхня зразків, отриманих при $\tau_{\text{В}} = 0$ (див. табл. 2); $S_{\text{ВЕТ}}(\text{БВ})$ – питома поверхня вихідного вугілля ($4 \text{ м}^2/\text{г}$). Величина цього коефіцієнта різко відрізняється для різних

Таблиця 2. Вихід (Y) і питома поверхня ($S_{\text{ВЕТ}}$) твердих продуктів термолізу бурого вугілля з гідроксидами лужних металів ($R_{\text{МОН}} = 18 \text{ ммоль/г}$)

Вихідний зразок	Параметр	$\tau_{\text{В}}, \text{ хв}$					
		0	5	10	20	40	60
АВ–Н	$Y, \%$	60	59	55	53	52	46
	$S_{\text{ВЕТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	14	45	100	140	165	210
АВ–Li	$Y, \%$	50	48	44	39	37	36
	$S_{\text{ВЕТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	41	67	110	300	380	440
АВ–Na	$Y, \%$	42	41	41	36	35	32
	$S_{\text{ВЕТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	190	240	310	470	540	650
АВ–К	$Y, \%$	40	38	37	33	30	29
	$S_{\text{ВЕТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	510	680	960	1310	1590	1700

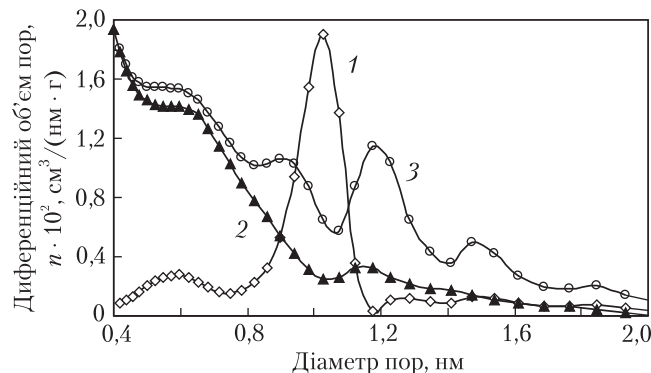
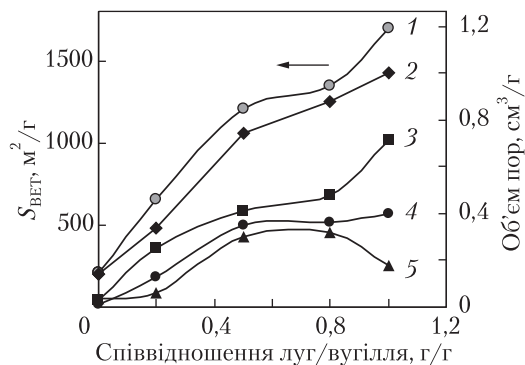


Рис. 3. Залежності питомої поверхні (1), сумарного об'єму пор (2) та об'єму мікропор (3), субнанопор (4) і мезопор (5) зразків АВ–К від співвідношення КОН/вугілля

Рис. 4. Розподіл мікропор за розмірами зразків АВ–К, отриманих при різних співвідношеннях КОН/вугілля: 1 – 0,2 г/г; 2 – 0,5 г/г; 3 – 1,0 г/г

зразків і зростає в такому ряду:

$$3,5 \text{ (матеріал АВ–Н)} < 10,3 \text{ (АВ–Li)} < 48 \text{ (АВ–Na)} < 128 \text{ (АВ–К)}.$$

Якщо аналогічний коефіцієнт $K = S_{\text{ВЕТ}}(\tau_{\text{В}} = 60) / S_{\text{ВЕТ}}(\tau_{\text{В}} = 0)$ використовувати для оцінки збільшення питомої поверхні за час ізотермічної витримки (стадія II), то матимемо зворотну залежність — зниження коефіцієнта в ряду

$$15,0 \text{ (матеріал АВ–Н)} > 10,7 \text{ (АВ–Li)} > 3,4 \text{ (АВ–Na)} > 3,3 \text{ (АВ–К)}.$$

Найбільший ефект на розвиток поверхні чинить тепловий удар у сполученні з КОН. Можна припускати, що пороутворюючий потенціал їх сумісної дії навряд чи вичерпаний і саме в цій області варіювання факторів процесу криється значний ресурс підвищення питомої поверхні АВ у разі зниження кількості лугу.

У табл. 3 наведено характеристики поруватості зразків АВ–К(1,0), отриманих при 800 °С і за різних час ізотермічної витримки. Загальний об'єм пор (V_{Σ}) у початковий період різко зростає: вже в перші 5 хв процесу формується ~2/3 усієї поруватості АВ. Об'єм мезопор ($V_{\text{ме}}$) на початку ($\tau_{\text{В}} \leq 5$ хв) зростає і далі майже не змінюється, варіюючи в інтервалі $0,15 \pm 0,2 \text{ см}^3/\text{г}$.

Таблиця 3. Зміни поруватості структури твердих продуктів АВ–К(1,0) зі збільшенням часу ізотермічної витримки при 800 °С

Параметр	$\tau_{\text{В}}$, хв					
	0	5	10	20	40	60
V_{Σ} , $\text{см}^3/\text{г}$	0,24	0,60	0,63	0,65	0,79	1,00
$V_{1\text{nm}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	0,11	0,24	0,29	0,30	0,35	0,42
$V_{1\text{nm}}/V_{\Sigma}$	0,46	0,40	0,46	0,46	0,44	0,42
$V_{\text{мі}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	0,15	0,34	0,39	0,45	0,57	0,71
$V_{\text{мі}}/V_{\Sigma}$	0,63	0,57	0,62	0,69	0,72	0,71
$V_{\text{ме}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	0,07	0,17	0,15	0,13	0,15	0,18
$V_{\text{ме}}/V_{\Sigma}$	0,29	0,28	0,24	0,20	0,19	0,18
$V_{\text{ма}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	0,02	0,09	0,09	0,07	0,07	0,11
$V_{\text{ма}}/V_{\Sigma}$	0,08	0,15	0,14	0,11	0,09	0,11

Мікропоруватість АВ сильно розвивається за умов теплового удару (до $V_{mi} = 0,15 \text{ см}^3/\text{г}$) і в перші 5 хв процесу (до $V_{mi} = 0,34 \text{ см}^3/\text{г}$); за цей період утворюється $\sim 2/3$ усіх мікропор. Далі зі збільшенням часу ізотермічної витримки до 60 хв формується додатковий об'єм мікропор; величина V_{mi} зростає практично з постійною швидкістю. Об'єм субнанопор (V_{1nm}) у ході ізотермічної витримки збільшується в ~ 4 рази практично симбатно збільшенню об'єму мікропор. У всіх зразках субнанопоруватість розвинена краще мезопоруватості, тобто виконується умова $V_{1nm} > V_{me}$.

У зразка, отриманого за умов тільки теплового удару, домінують мікропори ($\leq 2 \text{ нм}$), їх частка максимальна ($0,63V_{\Sigma}$). На частку мезопор припадає третина всіх пор (див. табл. 3), а частка макропор — незначна ($0,08V_{\Sigma}$). Протягом ізотермічної витримки частка пор змінюється, але неістотно. В період $\tau_B \leq 5 \text{ хв}$ частка макропор подвоюється і далі дещо знижується. Частка мезопор монотонно знижується (з $0,29V_{\Sigma}$ до $0,18V_{\Sigma}$) протягом усього періоду ізотермічної витримки синхронно з підвищенням частки мікропор. Таким чином, саме тепловий удар та 5-хвилинна витримка задають співвідношення пор, яке далі змінюється неістотно.

Характеристики буровугільних АВ значною мірою залежать від співвідношення луг/вугілля у зразках, отриманих за умов теплового удару з подальшою ізотермічною витримкою до 60 хв (рис. 3, 4).

За умов термообробки вихідного БВ без луку одержано зразок АВ—Н з питомою поверхнею $210 \text{ м}^2/\text{г}$, утворення якої обумовлено реакціями з газами термодеструкції вугілля. Величини об'єму пор в АВ—Н невеликі і становлять: $V_{\Sigma} = 0,14 \text{ см}^3/\text{г}$, $V_{mi} = 0,03 \text{ см}^3/\text{г}$, $V_{me} = 0,04 \text{ см}^3/\text{г}$. Більше половини ($0,53V_{\Sigma}$) усіх пор в АВ представлені макропорами; частки мікропор ($0,22V_{\Sigma}$) і мезопор ($0,25V_{\Sigma}$) близькі та приблизно вдвічі нижчі, субнанопори практично не утворюються ($V_{1nm} \leq 0,007 \text{ см}^3/\text{г}$).

Зі збільшенням співвідношення КОН/вугілля величина питомої поверхні зростає у 8 разів (від $210 \text{ м}^2/\text{г}$ до $1700 \text{ м}^2/\text{г}$) (див. рис. 3), сумарний об'єм пор — у 7 разів (від $0,14 \text{ см}^3/\text{г}$ до $1,00 \text{ см}^3/\text{г}$), а об'єм мікропор — у 24 рази (від $0,03 \text{ см}^3/\text{г}$ до $0,71 \text{ см}^3/\text{г}$). У зразках АВ—К частка макропор мала і не перевищує $0,11V_{\Sigma}$. Частка субнанопор є достатньо високою ($0,40$ – $0,46V_{\Sigma}$), тоді як у зразка АВ ці пори практично відсутні ($\leq 0,05V_{\Sigma}$).

У зразках серії АВ—К здебільшого розвинена мікропорувата структура, причому розподіл мікропор за розмірами істотно залежить від співвідношення $R_{\text{КОН}}$ (див. рис. 4). У зразка АВ—К(0,2) найбільше розвиваються пори діаметром $\sim 1 \text{ нм}$, а пори діаметром $0,7$ та $>1,5 \text{ нм}$ — набагато менше. Зразки АВ—К(0,5) та АВ—К(1,0), отримані при $R_{\text{КОН}} \geq 0,5 \text{ г/г}$, характеризуються значно розвиненішою системою пор діаметром $\leq 0,7$ і $\geq 1,2 \text{ нм}$. Порівнюючи властивості вищеписаних АВ з характеристиками вже розроблених електродних матеріалів [1–7], можна припустити, що отримані буровугільні адсорбенти виявлятимуть високу активність як електродні матеріали у суперконденсаторах — іоністорах.

Роботу виконано за фінансової підтримки НАН України в межах програми «Фундаментальні проблеми створення нових речовин і матеріалів хімічного виробництва».

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Conway B.E. Electrochemical supercapacitors — scientific fundamentals and technological applications. — New York: Kluwer, 1999. — 698 p.
2. Fuertes A.B., Lota G., Centeno T.A., Frackowiak E. Templated mesoporous carbons for supercapacitor application // Electrochim. Acta. — 2005. — **50**. — P. 2799–2805.

3. Gao P.-C., Tsai W.-Y., Daffos B., Taberna P.-L., Pérez C. R., Gogotsi Y., Simon P., Favier F. Graphene-like carbide derived carbon for high-power supercapacitors // Nano Energy. — 2015. — **12**. — P. 197–206.
4. Gonzalez A., Goikoleva E., Barrena J.A., Mysyk R. Review on supercapacitors: technologies and materials // Renew. Sust. Energy Rev. — 2016. — **58**. — P. 1189–1206.
5. Li J., Cheng X., Shashurin A., Keidar M. Review of electrochemical capacitors based on carbon nanotubes and graphene // Graphene. — 2012. — **1**. — P. 1–13.
6. Xing B.-L., Guo H., Chen L.-J., Chen Z.-F., Zhang C.-X., Huang G.-X., Xie W., Yu J.-L. Lignite-derived high surface area mesoporous activated carbons for electrochemical capacitors // Fuel Process. Technol. — 2015. — **138**. — P. 734–742.
7. Zhao X.-Y., Huang S.-S., Cao J.-P., Xi S.-C., Wei X.-Y., Kamamoto J., Takarada T. KOH activation of a HyperCoal to develop activated carbons for electric double-layer capacitors // J. Anal. Appl. Pyrol. — 2014. — **105**. — P. 116–121.
8. Саранчук В.І., Ошовський В.В., Власов Г.О. Хімія і фізика горючих копалин. — Донецьк: Східний видавничий дім, 2003. — 204 с.
9. Кучеренко В.А., Зубова Т.И. Образование и термолит соединений включения угля с гидроксидами щелочных металлов // Журн. общей химии. — 1995. — **65**, вып. 8. — С. 1256–1264.
10. Kucherenko V.A., Shendrik T.G., Tamarkina Yu.V., Mysyk R.D. Nanoporosity development in the thermal-shock KOH activation of brown coal // Carbon. — 2010. — **48**. — P. 4556–4558.
11. Тамаркина Ю.В., Колобродов В.Г., Кучеренко В.А., Шендрик Т.Г. Свойства адсорбентов, полученных щелочной активацией Александрійського бурого угля // Хімія твердого палива. — 2009. — № 4. — С. 46–50.
12. Тамаркина Ю.В., Шендрик Т.Г. Буроугольные адсорбенты для улавливания экотоксикантов из водных и воздушных сред // Экология и пром-сть. — 2010. — № 4. — С. 45–48.
13. Тамаркина Ю.В., Кучеренко В.А., Шендрик Т.Г. Щелочная активация углей и углеродных материалов // Хімія твердого палива. — 2014. — № 4. — С. 40–48.

REFERENCES

1. Conway B.E. Electrochemical supercapacitors – scientific fundamentals and technological applications, New York: Kluwer, 1999.
2. Fuertes A.B., Lota G., Centeno T.A., Frackowiak E. Electrochim. Acta, 2005, **50**: 2799–2805.
3. Gao P.-C., Tsai W.-Y., Daffos B., Taberna P.-L., Pérez C. R., Gogotsi Y., Simon P., Favier F. Nano Energy, 2015, **12**: 197–206.
4. Gonzalez A., Goikoleva E., Barrena J.A., Mysyk R. Renew. Sust. Energy Rev., 2016, **58**: 1189–1206.
5. Li J., Cheng X., Shashurin A., Keidar M. Graphene, 2012, **1**: 1–3.
6. Xing B.-L., Guo H., Chen L.-J., Chen Z.-F., Zhang C.-X., Huang G.-X., Xie W., Yu J.-L. Fuel Process. Technol., 2015, **138**: 734–742.
7. Zhao X.-Y., Huang S.-S., Cao J.-P., Xi S.-C., Wei X.-Y., Kamamoto J., Takarada T. J. Anal. Appl. Pyrol., 2014, **105**: 116–121.
8. Saranchuk V.I., Oshovsky V.V., Vlasov G.O. Chemistry and physics of fossil fuels, Donetsk: Skhidnyi vydavnychiy dim, 2003 (in Ukrainian).
9. Kucherenko V.A., Zubova T.I. Zhurnal obschey himii, 1995, **65**, No 8: 1256–1264 (in Russian).
10. Kucherenko V.A., Shendrik T.G., Tamarkina Yu.V., Mysyk R.D. Carbon, 2010, **48**: 4556–4558.
11. Tamarkina Yu.V., Kolobrodov V.G., Kucherenko V.A., Shendrik T.G. Solid Fuel Chemistry, 2009, **43**: 233–237.
12. Tamarkina Yu.V., Shendrik T.G. Ecologiya i promyshlennost, 2010, No 4: 45–48 (in Russian).
13. Tamarkina Yu.V., Kucherenko V.A. Shendrik T.G. Solid Fuel Chemistry, 2014, **48**: 251–259.

Надійшло до редакції 18.05.2016

В.А. Кучеренко, Ю.В. Тамаркина, академик НАН України А.Ф. Попов

Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, Киев
E-mail: Tamarkina@nas.gov.ua

ЩЕЛОЧНАЯ АКТИВАЦИЯ С ТЕПЛОВОМ УДАРОМ – НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ АДсорбЕНТОВ

Предложен новый метод получения нанопористых адсорбентов из импрегнированного щелочами МОН ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) бурого угля, сочетающий тепловой удар ($800\text{ }^\circ\text{C}$) и последующую изотермическую выдержку. Варьирование времени выдержки (0–60 мин) и массового соотношения МОН/уголь (0,2–1,0 г/г) позволяет

целенаправленно изменять характеристики пористой структуры. Порообразующая активность щелочей возрастает в ряду $\text{LiOH} < \text{NaOH} < \text{KOH}$. Метод теплового удара в сочетании с выдержкой (5 мин) обеспечивает основное (~2/3) развитие нанопористой структуры и задает соотношение пор различных размеров. Наилучший адсорбент характеризуется удельной поверхностью $1700 \text{ м}^2/\text{г}$, суммарным объемом пор $1,00 \text{ см}^3/\text{г}$, объемом микропор $0,71 \text{ см}^3/\text{г}$ и субнанопор $0,42 \text{ см}^3/\text{г}$. Работа ориентирована на получение высокопористых углеродных материалов для ионисторов.

Ключевые слова: бурый уголь, щелочная активация, нанопористые адсорбенты.

V.O. Kucherenko, Yu.V. Tamarkina, Academician of the NAS of Ukraine A. F. Popov

L.M. Litvinenko Institute of Physical-Organic and Coal Chemistry of the NAS of Ukraine, Kiev

E-mail: Tamarkina@nas.gov.ua

THERMAL-SHOCK ALKALI ACTIVATION – A NEW METHOD OF THE PREPARATION OF NANOPOROUS CARBON ADSORBENTS

A new method for the preparation of nanoporous adsorbents from brown coals impregnated by alkalis MOH (M= Li, Na, K) which combines a heat shock (800 °C) and the following isothermal holding is proposed. Varying the holding time (0–60 min) and the weight MOH/coal ratio (0.2–1.0 g/g) allows one to purposefully change the characteristics of a porous structure. The pore-forming activity increases in the row $\text{LiOH} < \text{NaOH} < \text{KOH}$. The heat shock and the holding (5 min) provide the basic (~2/3) development of nanopores and determine the ratio of different size pores. The best adsorbent is characterized by a specific surface area of $1700 \text{ м}^2/\text{г}$, total pore volume of $1.00 \text{ см}^3/\text{г}$, micropore volume of $0.71 \text{ см}^3/\text{г}$, and subnanopore volume of $0.42 \text{ см}^3/\text{г}$. This work is focused on the preparation of highly porous carbon materials for supercapacitors.

Keywords: brown coal, alkali activation, nanoporous adsorbents.