

В.М. Ващинський, І.В. Семків, А.І. Кашуба, Р.Ю. Петрусь

ВПЛИВ УМОВ КАРБОНІЗАЦІЇ НА ПОРИСТУ СТРУКТУРУ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ

Національний університет «Львівська політехніка»
вул. Степана Бандери, 12, Львів, 79013, Україна, E-mail: v.vashchynskiy@gmail.com

В цій роботі досліджені зміни пористої структури вуглецевого матеріалу при хімічній активації абрикосової кісточки при різних температурах. Основна мета роботи полягала у вивченні особливостей внутрішньої мікро- та мезоструктури поверхні вуглецю, а також встановленні закономірностей у розподілі пор за розмірами залежно від температури карбонізації вихідної сировини рослинного походження та наступної хімічної активації.

Об'єкт дослідження – пористий вуглецевий матеріал, одержаний із сухих фруктових кісточок абрикосу, попередньо подрібнених та очищених від серцевини. Дана сировина карбонізувалась при 300–900 °С з інтервалом 100 °С та піддавалась хімічній активації гідроксидом калію у ваговому відношенні X_K , де $X_K = m(\text{KOH})/m(\text{C})$. Таким чином отримано серію зразків С3–С9.

Характеристики пористої структури (питому площу поверхні і загальний об'єм пор) пористого вуглецевого матеріалу було визначено на основі аналізу ізотерм адсорбції/десорбції азоту. Встановлено, що дані матеріали мають каркасну структуру з великою кількістю мікропор. З аналізу літературних даних виявлено, що експериментальні криві належать до ізотерм, які характерні для багатошарової адсорбції в мікро- та мезопорах матеріалів органічного походження. Петля гістерезису, що спостерігається на цих ізотермах, пов'язана із процесами сорбції у вузьких порах. Показано, що карбонізація вихідної сировини та хімічна активація сприяють очищенню каркасної структури, а також існують прийнятні режими термообробки вихідної сировини рослинного походження, які визначають оптимальний розподіл пор за розмірами та мають питому площу поверхні $S = (1042\text{--}1313) \text{ м}^2/\text{г}$.

За допомогою скануючої електронної мікроскопії досліджено особливості утворення включень на поверхні вихідних зразків та встановлено їхню природу. Встановлено, що найбільшу загальну площу пор має зразок, карбонізований при 600 °С, а найбільший об'єм пор $V_{\text{total}} = 0.68 \text{ см}^3/\text{г}$ для зразка С3 пов'язаний із значною кількістю мезопор у пористій структурі. При збільшенні температури карбонізації до 800–900 °С відбувається виродження вузьких мікропор та трансформація вуглецевої матриці, внаслідок чого спостерігається зменшення як загальної площі пор, так і сумарного пористого об'єму.

Ключові слова: пористий вуглецевий матеріал, карбонізація, хімічна активація, питома поверхня, скануюча електронна мікроскопія

ВСТУП

Отримання пористого вуглецевого матеріалу (ПВМ) з великою питомою поверхнею відкрило широкий індустріальний сектор для його практичного використання. Структурні особливості вуглецевих матеріалів дозволяють їх ефективно застосовувати, як сорбенти у медицині, очистці води, побутовій сфері та для створення різного роду енергозберігаючих пристроїв [1]. Одним із прогресивних напрямів створення перезаряджуваних джерел електричної енергії є створення електрохімічних конденсаторів (ЕК), що використовують механізм заряду/розряду подвійного електричного шару на поляризованих електродах з розвинутою

пористою поверхнею [2]. Головним етапом при розробці таких накопичувачів енергії є отримання електродного матеріалу з високорозвинутою поверхнею. Такими матеріалами можуть бути оксиди металів [3], полімерні матеріали [4] та ін. Проте зараз хотілось би відзначити пористий вуглецевий матеріал, оскільки разом із високопористою структурою він характеризується і цілим рядом інших позитивних властивостей, таких як хімічна стійкість до електролітів, простота у виготовленні та обробці, доступність та відносно низька собівартість. При синтезі вуглецевого матеріалу з питомою площею поверхні більшою 1000 м²/г особливу увагу варто звертати на умови карбонізації або термічної модифікації вихідної сировини [5].

Основним методом отримання ПВМ є карбонізація вихідної сировини при різних температурах з подальшою газовою активацією. Як вихідну сировину використовують різні сорти деревини, шкаралупу та кісточку фруктів, кокс, смоли, цукор, натуральні та синтетичні тканини і т.і. [6, 7]. У результаті карбонізації отримують матеріал, який містить до 90 % вуглецю. Тому, як правило, карбонізований матеріал перед активацією піддають хімічній обробці (відмиванню) для видалення неконтрольованих домішок та зміни структури, оскільки ступінь графітизації, аморфності, пористості та стану поверхні ПВМ у значній мірі залежить від режимів такої обробки [8]. Крім того, властивості отриманого ПВМ залежать і від ряду інших чинників, наприклад, середовища, в якому відбувається карбонізація та активація (газ, рідина), умов і режимів наступної обробки [9].

Основна мета наукової роботи полягала у вивченні особливостей внутрішньої мікро- та мезоструктури поверхні вуглецю, а також встановленні закономірностей у розподілі пор за розмірами залежно від температури карбонізації вихідної сировини рослинного походження та наступної хімічної активації.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Як об'єкт дослідження використовували ПВМ, отриманий із сировини рослинного походження шляхом її карбонізації та активації гідроксидом калію. Вихідною сировиною були сухі абрикосові кісточку, подрібнені до фракції 0.25–1 мм. Для вивчення впливу температури карбонізації на структуру та енергетичні характеристики отриманого ПВМ, вихідну сировину карбонізували в діапазоні температур 300–900 °С з інтервалом 100 °С, швидкість нагріву становила 10 °С/хв. Отриманий карбонізований вуглець механічно подрібнювали до фракції 200–250 мкм і змішували з гідроксидом калію та водою у ваговому відношенні: $X_K = 1:1, 1:2, 1:3, 1:4$, де $X_K = m(\text{KOH})/m(\text{C})$.

Отриману суміш ретельно перемішували впродовж 1–2 год, після чого її висушували у термостаті до постійної маси при 90 °С. Сухий матеріал поміщали у піч та нагрівали в атмосфері аргону в температурному інтервалі 850–920 °С при швидкості нагріву 10 °С/хв і

витримували впродовж 20 хв. Тверді продукти термолізу промивали від мінеральних домішок та золи спочатку соляною кислотою, потім дистильованою водою до нейтрального рН і висушували в сушильній шафі до постійної маси. Отримані зразки нумерувались відповідно до температури карбонізації та відношення КОН і С. Наприклад, С31 – матеріал, карбонізований при 300 °С і змішаний у співвідношенні 1:1 з гідроксидом калію, а С51, С61 – ПВМ, отримані шляхом карбонізації фруктових кісточок при 500 та 600 °С і активовані гідроксидом калію у тому ж співвідношенні С : КОН. Таким чином отримана серія зразків С3–С9.

Характеристики пористої структури (площу поверхні і загальний об'єм пор) ПВМ визначали на основі аналізу ізотерм адсорбції/десорбції азоту при температурі його кипіння (77 К), які отримані на приладі NOVA2200e (Quantachrome, USA). Перед вимірюваннями зразки дегазували при 180 °С протягом 18 год. Площу питомої поверхні ($S_{\text{вст}}, \text{ м}^2/\text{г}$) визначали багатоточковим методом Брунауера-Еммета-Теллера (БЕТ) в області ізотерми, обмеженої діапазоном відносного тиску $P/P_0 = 0.050\text{--}0.35$. Загальний об'єм пор ($V_{\text{total}}, \text{ см}^3/\text{г}$) розраховували за кількістю адсорбованого азоту при $P/P_0 \sim 1.0$. Об'єм мікропор ($V_{\text{micro}}, \text{ см}^3/\text{г}$), величини питомих поверхонь мікро- ($S_{\text{micro}}, \text{ м}^2/\text{г}$) і мезопор ($S_{\text{mezo}}, \text{ м}^2/\text{г}$) знаходили, використовуючи *t*-метод та теорію DFT (Density Functional Theory) [10].

Дослідження структури проводились на растровому електронному мікроскопі JSM - 6700F з енергодисперсійною системою для мікроаналізу JED-2300. Для растрової електронної мікроскопії та рентгено-спектрального мікроаналізу зразку монтували у шашку з епоксидної смоли тонким шаром. Розмір зразків не перевищував $D = 25$ мм при висоті 10 мм.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХНЕ ОБГОВОРЕННЯ

Вибір температур карбонізації та активації вихідної сировини обумовлений тим, що піроліз та карбонізація вихідної твердофазної речовини відбуваються в інтервалі температур 300–900 °С. Підтвердженням цього є дані термогравіметричних досліджень [11]. З аналізу

літературних джерел [12, 13] встановлено, що при температурах від 25 до 350 °С втрата маси вихідної сировини внаслідок нагрівання становить 60 % від початкової маси внаслідок вигорання органічних сполук та випаровування води.

На рис. 1 представлені типові ізотерми адсорбції/десорбції азоту для досліджуваних

вуглецевих матеріалів. Вони належать до ізотерм, які характерні для багатошарової адсорбції в мікро- та мезопорах матеріалів органічного походження. Для всіх зразків спостерігається петля гістерезису типу Н4 за класифікацією ІUPAC [10], яку пов'язують із сорбційними процесами у вузьких порах.

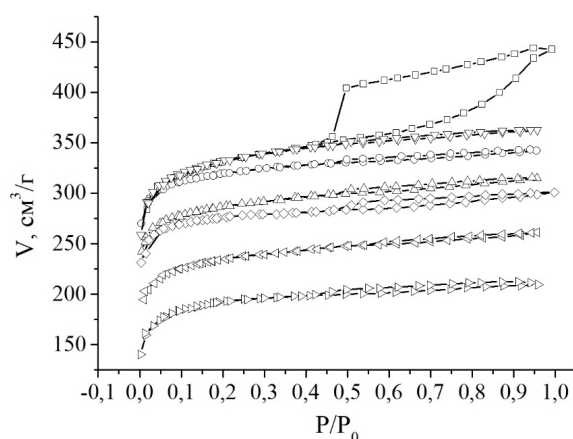


Рис. 1. Ізотерми адсорбції азоту вуглецевих зразків: – C31 –□–; C41–○–, C51 –Δ–, C61 –∇–, C71 –◀–, C81 –◇–, C91 –>–

Ізотерми сорбції, отримані для зразків C41–C91, характерні для типових мікропористих матеріалів. Такий тип ізотерм пов'язують із сорбційними процесами, що відбуваються переважно у вузьких мікропорах [14]. Для зразка C31 спостерігається значний гістерезис, пов'язаний із процесом сорбції азоту у пори мезорозмірів. Матеріал C31 характеризується площею мезопор, втричі більшою в порівнянні з іншими вуглецевими зразками.

Аналіз ізотерм сорбції дав можливість визначити параметри пористої поверхні вуглецевих матеріалів після хімічної модифікації та термічної обробки (Таблиця).

Порівнюючи результати, отримані ВЕТ-методом, чітко простежуються два максимуми зростання питомої поверхні матеріалу при 300 та 600 °С. Подальше підвищення температури карбонізації веде до зменшення питомої поверхні і для зразка C91 становить всього 721 м²/г. Характер зміни загального об'єму пор також різний. Для зразка C31 він найбільший і дорівнює 0.68 см³/г, вуглецеві матеріали C51 і C71 мають практично однакові об'ємні значення. З даної групи випадає зразок C6, який, маючи середні значення загального об'єму пор (0.55 см³/г), має перевагу у мікрооб'ємі перед усіма іншими зразками.

Таблиця. Основні характеристики пористої структури вуглецевого матеріалу, одержаного при різних температурах активації

| Зразок | $S_{\text{ВЕТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$ | $S_{\text{DFT}}, \text{ м}^2/\text{г}$ | $S_{\text{micro}}, \text{ м}^2/\text{г}$ | $S_{\text{meso}}, \text{ м}^2/\text{г}$ | $V_{\text{micro}}, \text{ см}^3/\text{г}$ | $V_{\text{total}}, \text{ см}^3/\text{г}$ |
|--------|--|--|--|---|---|---|
| C31 | 1313 | 1196 | 1067 | 246 | 0.44 | 0.68 |
| C41 | 1188 | 1303 | 1148 | 40 | 0.47 | 0.52 |
| C51 | 1068 | 1216 | 1018 | 50 | 0.42 | 0.47 |
| C61 | 1213 | 1332 | 1160 | 53 | 0.48 | 0.55 |
| C71 | 1042 | 1214 | 984 | 58 | 0.40 | 0.46 |
| C81 | 837 | 894 | 804 | 33 | 0.33 | 0.40 |
| C91 | 721 | 731 | 692 | 29 | 0.27 | 0.32 |

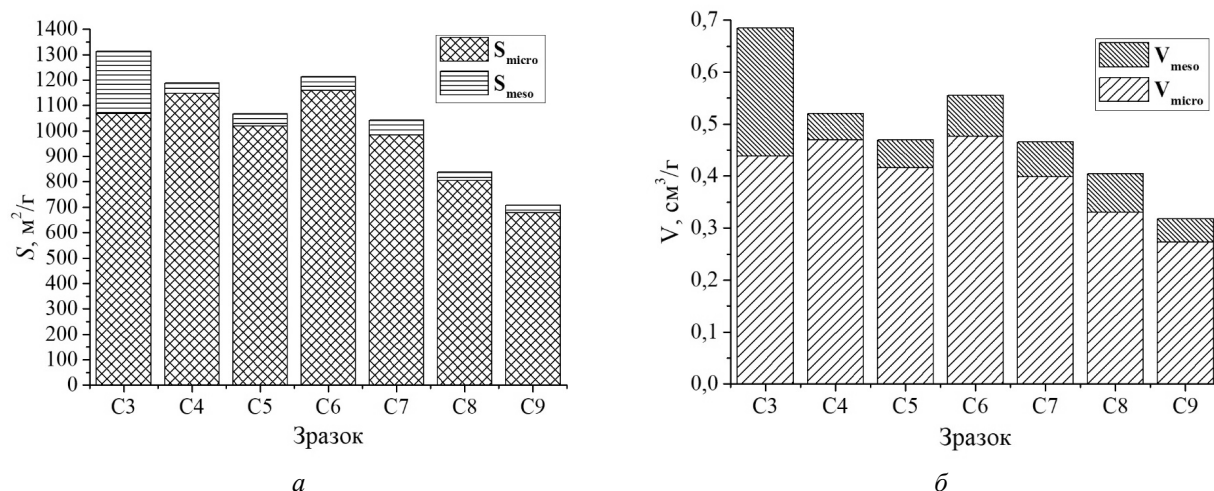


Рис. 2. Гістограми порівняння питомих площ поверхнь (а) і об'ємів пор (б) вуглецевих матеріалів

Залежності питомої поверхні від температури мають хвилеподібний характер. Із підвищенням температури карбонізації загальна площа пор зменшується. Незначне збільшення питомої поверхні активованого вугілля спостерігається для матеріалу С61. Це пов'язано із тим, що при задовільних значеннях сумарного об'єму пор (0.55 см³/г) відбувається незначне збільшення об'єму мезопор та в порівнянні із зразками С41 та С51, відповідно, збільшення загального об'єму пор V_{total} .

Подібні зміни у розвитку пористої структури вуглецевої матриці, що впливають на сумарний об'єм пор, спостерігались і для зразків з меншим відсотковим вмістом гідроксиду калію, тому представлені на гістограмі є усередненими результатами досліджень.

Максимальний сумарний об'єм пор 0.68 см³/г, представлений як мікропорами, так і мезопорами, характерний для зразка С3. Даний матеріал характеризується розвинутою мікропористою структурою та мезопорами, які відіграють роль транспортних каналів для потрапляння адсорбату в мікропори.

Для вивчення структурних змін пористих вуглецевих матеріалів необхідно насамперед володіти інформацією про структуру (форма, розмір, тип) пор, які утворюються у даних матеріалах внаслідок технологічної процедури одержання. Трансформація структури поверхні вуглецевого матеріалу проходить поступово: під час карбонізації і потім, відповідно, на етапі хімічної активації.

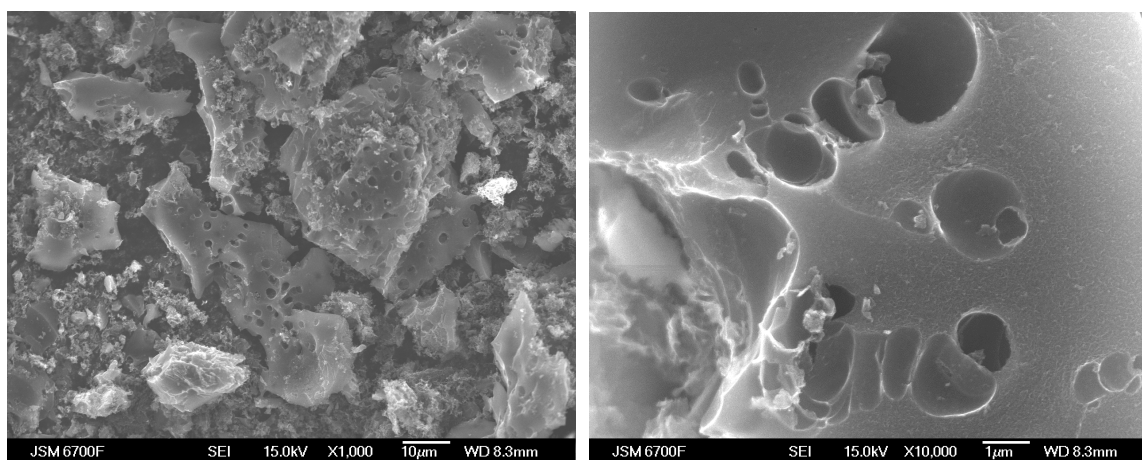


Рис. 3. СЕМ зображення поверхні пористого вуглецевого матеріалу

На рис. 3 представлені мікрофотографії вуглецевих матеріалів, які характеризуються мезо- та переважно мікропористою структурою (при різних збільшеннях), отримані методом скануючої електронної мікроскопії. На зображеннях чітко видно поверхневі мікротріщини та наявність круглих або овальних транспортних пор розмірами 0,4–4 мкм. По всій поверхні спостерігаються включення білого кольору, пов'язані із залишками золи та продуктів взаємодії гідроксиду калію з вуглецевим матеріалом. У структурі матеріалу присутні

також голкоподібні та волокнисті включення, які мають вигляд розмитих кілець.

З метою вивчення впливу кількості луку на структурно-адсорбційні властивості досліджуваних зразків проводили хімічну активацію з використанням гідроксиду калію. На рис. 4 представлені мікроскопічні зображення (збільшення $\times 30000$) досліджуваних зразків при зростанні концентрації КОН на етапі хімічної активації. Видно, що введення луку сприяє утворенню великої кількості пор та формуванню губчатої структури вуглецю.

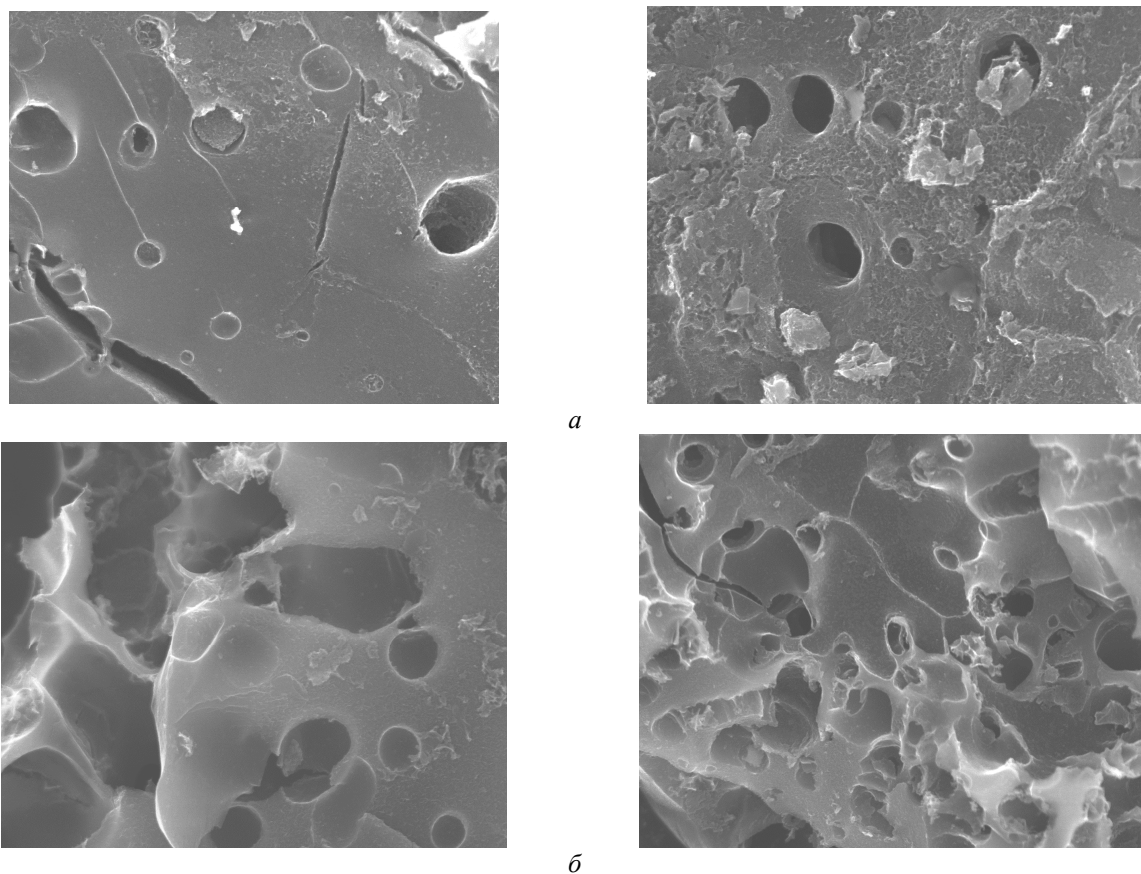


Рис. 4. Мікроструктура поверхні зразків: *a* – C52, C54; *б* – C62, C64

При низьких концентраціях луку первинна карбонізація практично не порушує морфологію вихідної сировини (рис. 4 *a*), однак зростання концентрації гідроксиду калію впливає на пористу структуру вуглецевого матеріалу після нагрівання матеріалу в атмосфері аргону при 850–920 °С і витримці протягом 20 хв. При розгляді внутрішньої поверхні видно, що матеріал пронизаний великою кількістю пор.

З рис. 4 видно, що серія зразків С6 порівняно з С5 має більш розвинену поверхню, тобто при підвищенні температури карбонізації відбуваються інтенсивні зміни поверхневої структури, що підтверджується даними адсорбційної порометрії (Таблиця). Отримані результати дають можливість припустити, що з додаванням в каркас вуглецевого матеріалу так званого активатора, тобто, коли з'являється «вільний»

луг, то відбувається розвиток поверхні, обумовлений реакціями лугу з фрагментами каркасу: гетероліз С-О і поляризованих С-С зв'язків [15], розщеплення О- та S-вмісних гетероциклів [14]. Всі ці процеси проходять із виділенням водню та метану і сприяють інтенсивному розвитку мікропористої структури за рахунок збільшення кількості та об'єму пор та зростання $S_{\text{ВЕТ}}$ на $145 \text{ м}^2/\text{г}$.

Використання гідроксиду калію як активуючого агента в процесі хімічної активації сировини рослинного походження дозволяє отримати матеріал з характерною пористою структурою, мереживною морфологією текстури. Фотографії скануючої електронної мікроскопії зразка С31, отриманого карбонізацією сировини рослин-

ного походження та хімічною активацією гідроксидом калію у співвідношенні 1:1, представлено на рис.5. За результатами параметрів пористої поверхні саме цей матеріал має найбільш широко розвинену мікро- і мезоструктуру пор. Наявність достатньої кількості пор на поверхні слугує відмінною транспортною системою для матеріалу, по каналах якої сорбовані речовини потраплятимуть у мікро- чи мезопори з рідкої чи газоподібної фази. Загальний вигляд матеріалу має наступні морфологічні особливості: при невеликому збільшенні матеріал характеризується пухкою, з великою кількістю мікропор структурою.

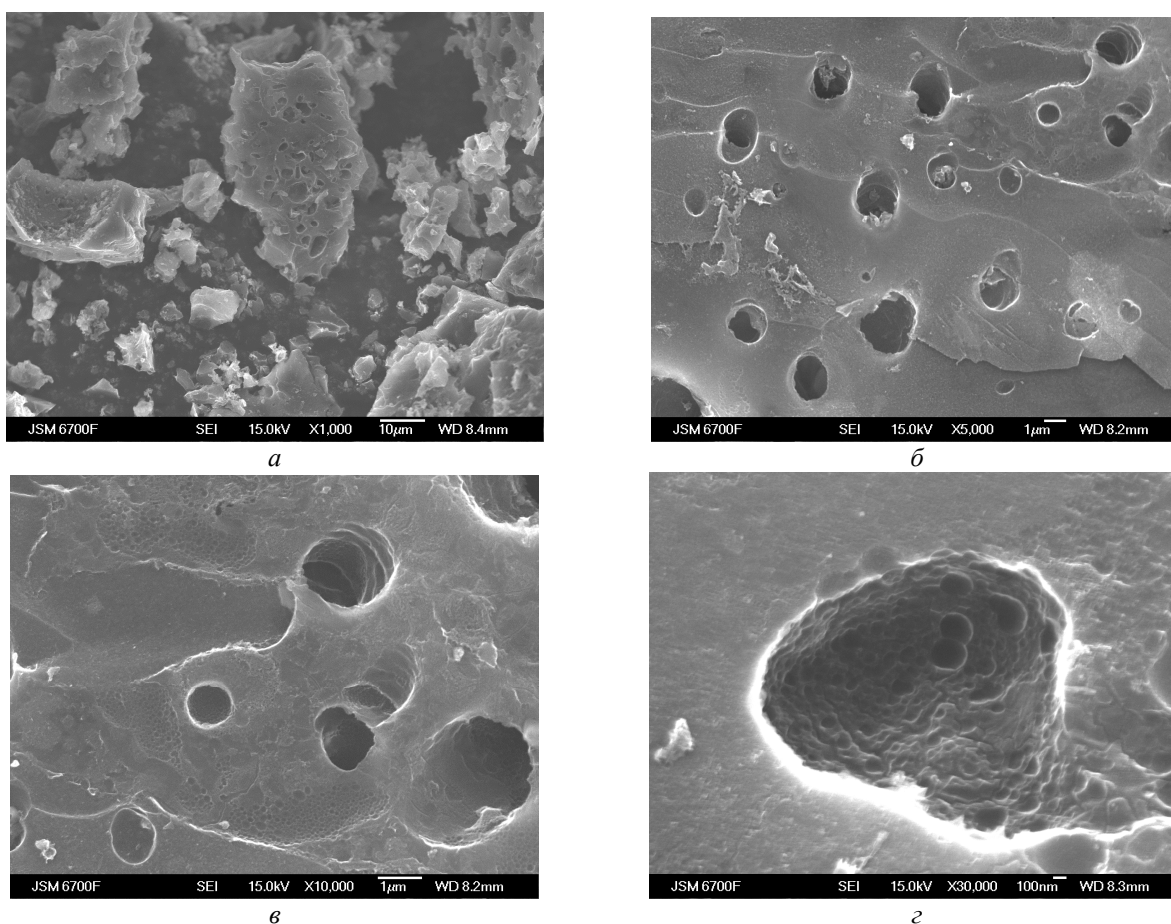


Рис. 5. СЕМ-зображення зразка, карбонізованого з кісточок абрикосів: *а* – $\times 1000$; *б* – $\times 5000$; *в* – $\times 10000$; *г* – $\times 30000$

При збільшенні до $\times 5000$ (рис. 5 *б*) на поверхні та навколо видні чіткі вкраплення світлого кольору, пов'язані із залишками хімічного активатора після відмивання

дистильованою водою. Подальше збільшення ($> \times 30000$) показало наявність у ПВМ пор, які у свою чергу пронизані цілим ансамблем заглибин та субмікропор.

Як видно із зображень СЕМ, карбонізація вихідної сировини та хімічна активація дозволяє отримати розвинену поверхню з великою поруватістю. Висока сорбційна здатність визначається пористою структурою сорбентів, а також хімічною взаємодією із функціональними групами, що присутні у вуглецевих матеріалах.

ВИСНОВКИ

Карбонізація сировини рослинного походження при різних температурах з наступною хімічною активацією гідроксидом калію призводить до утворення високопористого вуглецевого матеріалу. Методом адсорбції/десорбції азоту встановлено, що збільшуючи температуру карбонізації вихідної сировини можна контролювати розподіл пор за розмірами в одержуваному нанопористому вугліці. Зокрема, при 400–600 °С переважають мікропори, а при

300 °С та відношенні КОН/С = 1:1 формується мезопориста структура поверхні. Варто зазначити, що для серії зразків С3 мезопори становлять близько 20 % від загальної питомої площі, а вклад мезопор у загальний об'єм пор дорівнює 35 %.

Аналіз пористої структури вуглецевих матеріалів із використанням доповнюючих методів скануючої електронної мікроскопії та адсорбційної порометрії дозволив встановити оптимальні умови для одержання ПВМ із розвиненою мікро- та мезопористою структурою та широким розподілом пор за розміром (2–25 нм). Виявлено, що при високих температурах карбонізації відбувається виродження вузьких мікропор та трансформація вуглецевої матриці, внаслідок чого спостерігається тенденція до зменшення як загальної площі пор, так і питомої площі мікропор.

Influence of carbonization conditions on porous structure of carbon materials

V.M. Vashchynskiy, I.V. Semkiv, A.I. Kashuba, R.Yu. Petrus'

Lviv Polytechnic National University
12 S. Bandery Str., Lviv, 79013, Ukraine, v.vashchynskiy@gmail.com

In this paper, changes in the porous structure of carbon material are investigated during chemical activation of apricot pit at different temperatures. The main purpose of the research has been to study the features of the internal micro- and mesostructure of the carbon surface, as well as to find patterns in the size distribution of pores dependent on the carbonization temperature of plant raw materials and subsequent chemical activation.

The object of the study is porous carbon material, obtained from dried apricot fruit pits, pre-crushing, and cleaned from the core. This raw material has been carbonized at 300–900 °C with an interval of 100 °C and subjected to chemical activation by potassium hydroxide in the weight ratio X_K , where $X_K = m(\text{KOH})/m(\text{C})$. Thereby, a series of samples C3–C9 has been obtained.

The porous structure characteristics (specific surface area and total pore volume) of porous carbon material have been determined based on the analysis of nitrogen adsorption / desorption isotherms. It has been found that these materials have a frame structure with a large number of micropores. The analysis of literature data has revealed that the experimental curves belong to the isotherms that are characteristic of multilayer adsorption in micro- and mesopores of materials of organic origin. The hysteresis loop observed on these isotherms is related to the sorption processes in narrow pores. It has been found that carbonization of raw materials and chemical activation contribute to the cleaning of the frame structure, and there are acceptable modes of heat treatment of raw materials of plant origin, which determine the optimal pore size distribution and have a specific surface area $S = (1042–1313) \text{ m}^2/\text{g}$.

With the help of scanning electron microscopy, the peculiarities of the formation of impurities on the surface of the original samples have been studied and their nature has been elucidated. It has been found that the largest total pore area has a sample carbonized at 600 °C, and the largest pore volume $V_{\text{total}} = 0.68 \text{ cm}^3/\text{g}$ for sample C3 is associated with a significant number of mesopores in the porous structure. As the carbonation temperature increases

to 800-900 °C, narrow micropores degenerate and the carbon matrix transforms, resulting in a decrease in both the total pore area and the total porous volume.

Keywords: porous carbon material, carbonization, chemical activation, specific surface, scanning electron microscopy

ЛІТЕРАТУРА

1. Viswanathan B., Indra Neel P., Varadarajan T. *Methods of activation and specific applications of carbon materials*. – India: Chennai, 2009. – 160 p.
2. Conway B.E. *Electrochemical supercapacitors. Scientific fundamentals and technological applications*. – Kluwer Academic. – New York: Plenum Publ., 1999. – 698 p.
3. Sugimoto W., Iwata H., Yasunaga Y. et al. Preparation of ruthenic acid nanosheets and utilization of its interlayer surface for electrochemical energy storage // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2003. – V. 42, N 34. – P. 4092-1–4096-5.
4. Rudge A., Davey J., Raistrick I. et al. Conducting Polymers as Active Materials in Electrochemical Capacitors // *J. Power Sources*. – 1994. – V. 47, N 1–2. – P. 89–107.
5. Шпак А.П., Будзюляк І.М., Лисовський Р.П. та ін. Отримання та модифікація нанопористого вуглецю для молекулярних накопичувачів електричної енергії. – Київ: Наукова думка, 2006. – 82 с.
6. Бутырин Г.М. Высокопористые материалы. – Москва: Химия, 1976. – 192с.
7. Фридман Л.И., Гребенников С.Ф. Теоретические аспекты получения и применения волокнистых адсорбентов. // *Хим. Волокна*. – 1990. – № 6. – С. 10–13.
8. Будзюляк І.М., Лисовський Р.П., Мерена Р.І., Миронюк І.Ф., Остафійчук Б.К., Соловко Я.Т. Модифікація свойств активированного углерода, используемого в конденсаторостроении // *Электрохимическая энергетика*. – 2005. – Т. 6, № 2. – С. 97–101.
9. Vashchynskiy V.M., Boychuk A.M., Vashchynska Ya.B. Structural Properties of Porous Carbon Material Formation Activated with Potassium Hydroxide // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. – 2019. – V. 11, N 3. – P. 03012-1–03012-5.
10. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. – Москва, Мир, 1984. – 306 с.
11. Будзюляк І.М., Ващинський В.М., Рачій Б.І. Адсорбційні властивості пористих вуглецевих матеріалів, отриманих методом хімічної активації // *Фізична інженерія поверхні*. – 2015. – Т. 13, № 1. – С. 84–90.
12. Лурье Ю.Ю. *Справочник по аналитической химии*. – Москва: Рипол Классик, 2013. – 446 с.
13. Тамаркина Ю.В., Кучеренко В.А., Шендрик Т.Г. Щелочная активация углей и углеродных материалов // *Химия твердого топлива*. – 2014. – № 4. – С. 38–46.
14. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. – Новосибирск, Наука. Сиб. предприятие РАН, 1999. – 470 с.
15. Тамаркина Ю.В., Бован Л.А., Кучеренко В.А. Образование гуминовых кислот при термоллизе бурого угля с гидроксидом калия // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2008. – № 2. – С. 112–116.

REFERENCES

1. Viswanathan B., Indra Neel P., Varadarajan T. *Methods of activation and specific applications of carbon materials*. (India: Chennai, 2009).
2. Conway B.E. *Electrochemical supercapacitors. Scientific fundamentals and technological applications*. (Kluwer Academic. New York: Plenum Publ., 1999).
3. Sugimoto W., Iwata H., Yasunaga Y., Murakami Y., Takasu Y. Preparation of ruthenic acid nanosheets and utilization of its interlayer surface for electrochemical energy storage. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003. **42**(34): 4092.
4. Rudge A., Davey J., Raistrick I., Gottesfeld S., Ferraris J.P. Conducting Polymers as Active Materials in Electrochemical Capacitors. *J. Power Sources*. 1994. **47**(1–2): 89.
5. Shpak A.P., Budzulyak I.M., Lisovskyi R.P., Merena R.I., Berkeshchuk M.V. *Removal of that modification of nanoporous carbon for molecular storage of electrical energy*. (Kyiv: Naukova Dumka, 2006). [in Ukrainian].
6. Butyrin H.M. *Highly porous materials*. (Moscow: Khimiia, 1976). [in Russian].

7. Fridman L.I., Hrebennikov S.F. Theoretical aspects of obtaining and using fibrous adsorbents. *Khim. Volokna*. 1990. **6**: 10. [in Russian].
8. Budzulyak I.M., Lisovskyi R.P., Merena R.I., Myronyuk I.F., Ostafiychuk B.K., Solovko Ya.T. Modification of the properties of activated carbon used in capacitor engineering. *Elektrokhimicheskaya enerhetika*. 2005. **6**(2): 97. [in Russian].
9. Vashchynskyi V.M., Boychuk A.M., Vashchynska Ya.B. Structural Properties of Porous Carbon Material Formation Activated with Potassium Hydroxide. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2019. **11**(3): 03012.
10. Hreh S., Sinkh K. *Adsorption, specific surface area, porosity*. (Moscow: Mir, 1984). [in Russian].
11. Budzulyak I.M., Vashchynskyi V.M., Rachiy B.I. Adsorption properties of porous carbon materials obtained by chemical activation. *Fizychna inzheneriya poverkhni*. 2015. **13**(1): 84. [in Ukrainian].
12. Lurie Yu.Yu. *Handbook of Analytical Chemistry*. (Moscow: Ripol Klassik, 2013). [in Russian].
13. Tamarkina Yu.V., Kucherenko V.A., Shendrik T.G. Alkaline activation of coals and carbon materials. *Khimiya tverdogo topliva*. 2014. **(4)**: 38. [in Russian].
14. Karnaukhov A.P. *Adsorption. Texture of dispersed and porous materials*. (Novosibirsk: Nauka. Sib. predpriyatiye RAN, 1999). [in Russian].
15. Tamarkina Yu.V., Bovan L.A., Kucherenko V.A. Formation of humic acids during the thermolysis of brown coal with potassium hydroxide. *Voprosy khimii i khimicheskoy tekhnologii*. 2008. **(2)**: 112. [in Russian].

Надійшла 06.06.2022, прийнята 05.09.2022