

В.О. Кучеренко, Ю.В. Тамаркіна, О.О. Абакумов

ФОРМУВАННЯ МІКРОПОРИСТОЇ СТРУКТУРИ ДОВГОПОЛУМЕНЕВОГО ВУГІЛЛЯ ПРИ ЛУЖНІЙ АКТИВАЦІЇ. ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ

Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка Національної академії наук України
вул. Харківське шосе, 50, Київ, 02160, Україна, E-mail: Tamarkina@nas.gov.ua

Мета роботи – дослідження впливу температури активації на характеристики пористої структури вуглецевих матеріалів (ВМ), отриманих з довгополуменевого (Д) вугілля в умовах термопрограмованої активації при співвідношенні КОН/вугілля $R_{\text{КОН}} = 1.0$ г/г.

Зразки ВМ отримували в аргоні в три стадії: 1) нагрівання (4 град/хв) до заданої температури t в межах 350–825 °С; 2) ізотермічна витримка 1 год; 3) охолодження, відмивка від луку та сушка. Зразки позначено як ВМ(t). Визначено вихід ВМ (Y , %) та елементний склад. За низькотемпературними (77 К) ізотермами адсорбції-десорбції азоту методом 2D-NLDFT-HS розраховано (програма SAIEUS) інтегральні та диференціальні залежності питомої площі поверхні $S_{\text{ДФТ}}$ ($\text{м}^2/\text{г}$) та об'єму пор V ($\text{см}^3/\text{г}$) від середнього діаметру пор (D , нм). З них визначено об'єми ультрамікропор ($V_{\text{умі}}$), супермікропор ($V_{\text{смі}}$) та мікропор ($V_{\text{мі}}$). Загальний об'єм пор V обчислений за кількістю азоту, адсорбованого при відносному тиску $p/p_0 \sim 1.0$. Аналогічно визначено питомі поверхні ультрамікропор ($S_{\text{умі}}$), супермікропор ($S_{\text{смі}}$) та мікропор ($S_{\text{мі}}$).

Встановлено, що вихід ВМ лінійно ($R^2 = 0.979$) знижується з 70.2 до 45.3 % зі зростанням температури від 350 до 825 °С. Вміст вуглецю знижується до мінімального значення при 500 °С (72.6 %), а потім збільшується до максимальної величини (87.5 %) при 825 °С; антибатно змінюється вміст кисню. Виявлено дві температурні області: область I (≤ 500 °С) збільшення вмісту кисню за рахунок реакції, у яких КОН виступає донором О-атомів; область II (≥ 500 °С) домінування термодеструкції функціональних груп (карбоксильних, лактонних, естерних) з виділенням СО та СО₂ та конденсації, що збільшують розміри поліаренів вторинного каркаса ВМ та утворюють між ними одинарні $C_{\text{ar}}-C_{\text{ar}}$ зв'язки. Знайдено, що зразок ВМ(350) містить тільки мезопори ($D \geq 10$ нм) і макропори. Підвищення температури активації до 400 °С ініціює додаткове утворення мікропор та мезопор малого діаметра і в зразках ВМ(400) – ВМ(825) основна частка новостворених пор припадає на пори з $D \leq 5$ нм зі зростанням температури об'єм мікропор майже лінійно ($R^2 = 0.992$) збільшується. Об'єми $V_{\text{умі}}$ і $V_{\text{смі}}$ збільшуються до 600 °С, а за більш високих температур об'єм ультрамікропор знижується, оскільки ультрамікропори ($D \leq 0.7$ нм) трансформуються в супермікропори ($D = 0.7-2.0$ нм). Частка об'єму ультрамікропор змінюється екстремально з максимумом (23.9 %) у зразка ВМ(600). Питома поверхня $S_{\text{ВЕТ}}$ лінійно ($R^2 = 0.992$) збільшується з температурою до 1729 $\text{м}^2/\text{г}$. Значення $S_{\text{ДФТ}}$ близькі до $S_{\text{ВЕТ}}$, але помітно менше (1514–1530 $\text{м}^2/\text{г}$) для ВМ(785)–ВМ(825). Питома поверхня мікропор збільшується до 1415 $\text{м}^2/\text{г}$, а ультрамікропор $S_{\text{умі}}$ змінюється екстремально з максимумом (526 $\text{м}^2/\text{г}$) у зразка ВМ(600), що й слід очікувати, виходячи з температурної залежності параметра $V_{\text{умі}}$. Зниження величини $S_{\text{умі}}$ після максимуму компенсується збільшенням питомої поверхні супермікропор. Такий ефект – перерозподіл пор за розмірами у мікропористому діапазоні ($D \leq 2$ нм) зі зростанням температури лужної активації в літературі не описаний. Частка поверхні мікропор є домінуючою (92.6–97.0 %) у зразків, отриманих при $t \geq 450$ °С. Частка поверхні ультрамікропор максимальна (56.3 %) у ВМ(500). Виявлено пори, які взагалі не утворюються при 450–750 °С. Це супермікропори ($D = 0.96-2.00$ нм) та мезопори малих діаметрів ($D = 2.0-2.82$ нм). Припуцено, що цей ефект обумовлено властивостями супрамолекулярного каркаса ВМ, який утворюється з поліаренових фрагментів вихідного та активованого вугілля, які мають той самий порядок діаметрів (1.68–2.54 нм).

Ключові слова: довгополуменева вугілля, лужна активація, вуглецевий матеріал, мікропористість, вплив температури активації

ВСТУП

Лужна активація – добре відомий метод отримання нанопористих вуглецевих матеріалів (ВМ) з різних речовин, що містять вуглець. Головною перевагою застосування

гідроксидів лужних металів як активаторів (переважно КОН) є можливість синтезу матеріалів з дуже високою питомою поверхнею $S \geq 3000$ $\text{м}^2/\text{г}$. У науковій літературі описано отримання таких ВМ з нафтового коксу (3950 $\text{м}^2/\text{г}$) [1], бітуму

(3851 м²/г) [2], кам'яновугільного пеку (3145 м²/г) [3], фенолформальдегідної смоли (≤ 3595 м²/г) [4], відходів переробки грибів (3342 м²/г) [5], трави (3265 м²/г) [6], поліакрилонітрилу (3751 м²/г) [7], бамбука (3250 м²/г) [8], суміші соломи та харчових відходів (3977 м²/г) [9], органічного шламу (3473 м²/г) [10], біомаси чагарників (3783 м²/г) [11]. Також повідомлено про отримання ВМ з $S \geq 4000$ м²/г, а саме ВМ з антрациту (≤ 4012 м²/г) [12] та карбамід-формальдегідної смоли (4547 м²/г) [13].

Такі ВМ мають розвинену мікропористість внаслідок взаємодії КОН з вихідною речовиною та ультрамікропористість, яка формується за допомогою хімічно зв'язаних іонів K^+ , рівномірно розподілених у просторовому каркасі прекурсора ВМ [14]. Субнанометровий діапазон пор (пори з середнім діаметром $D \leq 1$ нм) визначає аномальне збільшення електричної ємності суперконденсаторів [15, 16], високу адсорбційну ємність по CO_2 при тиску ≤ 0.1 МПа [17] та формування шарів адсорбованого H_2 з густиною рідкого або твердого водню [18]. Субнанопори ВМ розрізняють катіони за розмірами, що уможливило їхній поділ у процесі циклічного заряду/розряду при електросорбції [19].

Збільшення питомої поверхні ВМ до наведених вище значень досягається при використанні великих вагових співвідношень КОН/вихідна речовина $R_{\text{КОН}} \geq 3$ г/г [1–13], що є головним технологічним та екологічним недоліком лужної активації. З цієї причини постійно проводяться роботи, націлені на зниження кількості КОН, а також дослідження застосування інших типів активаторів [20], у тому числі солей калію: карбонату, ацетату, оксалату, силікату та інших [21].

Раніше вивчена термопрограмована лужна активація викопного вугілля всього ряду метаморфізму (від бурого вугілля до антрациту) при невисокому співвідношенні $R_{\text{КОН}} = 1$ г/г [22]. Встановлено, що матеріали з найбільш розвиненою поверхнею утворюються з кам'яного вугілля низькою СМ з вмістом вуглецю $C^{\text{daf}} = 80\text{--}81$ %. Зокрема, довгополуменеве вугілля при $R_{\text{КОН}} = 1$ г/г і 800 °С (ізотермічна витримка 1 год) утворює мікропористий матеріал

$S \geq 1500$ м²/г, що є високим значенням для активації при малих співвідношеннях $R_{\text{КОН}}$.

Мета даної роботи – дослідження впливу температури активації на характеристики пористої структури ВМ, отриманих з довгополуменевого вугілля в умовах термопрограмованої активації при співвідношенні КОН/вугілля $R_{\text{КОН}} = 1.0$ г/г.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Дослідження виконано на зразку довгополуменевого вугілля марки Д з розміром частинок 0.16–0.25 мм (геологічний індекс вугільного пласта k_8). Результати технічного аналізу показують, що зразок характеризується вологістю 10.9 %, зольністю 1.8 %, виходом летких продуктів 44.8 %. Елементний склад органічної вугільної речовини (% daf): С 78.6; Н 5.5; N 1.9; S 1.2; О 12.8 (за різницею), де daf (dry ash free basis) означає розрахунок на суху беззольну масу вугілля.

Обробку вугілля гідроксидом калію виконували імпрегуванням в три стадії: 1) змішування висушеного вугілля (10 г) і водного розчину КОН (30 %, 33.3 г) для забезпечення вагового співвідношення КОН/вугілля – $R_{\text{КОН}} = 1.0$ г/г; 2) витримку 24 год при 20–30 °С; 3) видалення водної фази при 90–100 °С та залишкової води при 120±10 °С (120±10 °С, ≥ 2 год).

Зразки ВМ отримували в умовах термопрограмованої лужної активації, яка включає нагрівання імпрегнованого вугілля (~40 г) в атмосфері аргону з швидкістю 4 град/хв до заданої температури t , ізотермічну витримку 1 год та охолодження в потоці аргону до $t \leq 50$ °С. Утворений вуглецевий продукт послідовно відмивали від сполук калію (КОН, $KHCO_3$, K_2CO_3) водою, розчином HCl (0.1M) і знов водою до негативної реакції на іони Cl^- (за $AgNO_3$), потім сушили (120±5 °С) до постійної ваги і визначали вихід Y (%). Похибка визначення виходу ВМ становить ± 2 %. Синтезовані за різних температур зразки позначено ВМ(t), наприклад, ВМ(700) – зразок, отриманий при $t = 700$ °С.

Елементний склад ВМ визначено аналізатором Carlo Erba 1106. Характеристики пористості ВМ визначено за ізотермами низькотемпературної (77 К) адсорбції – десорбції азоту (прилад Sorptomatic 1990,

Thermo Finnigan, США), який аналізує пори, починаючи з відносного тиску $p/p_0 = 10^{-6}$ – 10^{-7} . Перед вимірюваннями зразки ВМ дегазували 20 год (260 °С). Загальний об'єм пор V_t (см³/г) визначали за кількістю N₂, адсорбованого при відносному тиску $p/p_0 \sim 1.0$. Методом 2D-NLDFT-HS (2-Dimensional Non-local Density Functional Theory, Heterogenous Surface) [23, 24] (програма SAIEUS) розраховували інтегральні та диференційні залежності питомої поверхні S_{DFT} (м²/г) та об'єму пор V (см³/г) від середнього діаметра пор (D , нм). З інтегральних залежностей « $V-D$ » та « $S_{DFT}-D$ » визначали об'єми ультрамікропор (V_{umi}), супермікропор (V_{smi}) та мікропор (V_{mi}); $V_{mi} = V_{umi} + V_{smi}$. Сумарний об'єм мезо- і макропор розраховували за різницею $V_{me+ma} = V_t - V_{mi}$. Аналогічно визначали питому поверхню ультрамікропор (S_{umi}), супермікропор (S_{smi}), мікропор (S_{mi}) та сумарну поверхню мезо- і макропор (S_{me+ma}). Позначення пор та їхні середні діаметри прийняті відповідно до рекомендації IUPAC [25]: ультрамікропори ($D \leq 0.7$ нм), супермікропори ($D = 0.7$ – 2.0 нм), мікропори ($D \leq 2.0$ нм). Зазначені вище категорії пор об'єднуються терміном «нанопори» з верхньою межею $D \leq 100$ нм [25]. Також розраховували частки (P_V , %) об'єму різних

пор у загальному об'ємі адсорбуючих пор та частки поверхні (P_S , %) різних пор в загальній питомій поверхні (S_{DFT}) зразків ВМ.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Вихід ВМ. Зі зростанням температури від 350 до 825 °С вихід ВМ знижується з 70.2 до 45.3 % за 825 °С (табл. 1) внаслідок двох груп реакцій: 1) деструктивних реакцій органічної вугільної речовини, що перебігають переважно в області основного термічного руйнування (приблизно до 500 °С) [26], 2) термоініційованих реакцій структурних фрагментів вугілля з КОН, які перебігають у всьому досліджуваному температурному діапазоні [27]. Температурна залежність виходу ВМ в інтервалі значень $Y = 45.3$ – 70.2 % апроксимується лінійним кореляційним рівнянням $Y = 92.61 - 0.059 \cdot t$ ($R^2 = 0.979$). Зразок ВМ(350) містить гумінові кислоти (17 %), які при відмиванні ВМ від лужного активатора переходять у водну фазу у формі гуматів калію. Для виключення втрат кінцевого твердого продукту виділення цього зразка проводили обробкою спочатку 0.1М розчином НСІ (для переведення гуматів калію в гумінові кислоти, нерозчинні у воді), а потім водою. Інші ВМ не містять речовин, які розчинні у водно-лужних середовищах.

Таблиця 1. Вихід та елементний склад ВМ, отриманих лужною активацією за різних температур

Зразок	Y, %	A ^d , %	C ^d , %	H ^d , %	N ^d , %	S ^d +O ^d , %
Д		1.8	77.2	5.4	1.9	13.7
ВМ(350)	70.2	2.5	73.7	4.6	1.4	17.8
ВМ(400)	68.8	2.3	74.0	3.6	1.3	18.8
ВМ(450)	66.5	2.1	73.2	2.6	1.3	20.8
ВМ(500)	65.1	1.9	71.3	2.2	1.2	23.4
ВМ(550)	61.5	1.8	72.2	1.8	1.1	23.1
ВМ(600)	58.8	1.6	72.7	1.7	0.6	23.4
ВМ(650)	56.5	1.3	74.5	1.6	0.3	22.3
ВМ(700)	49.3	1.2	77.7	1.1	0.2	19.8
ВМ(750)	47.7	0.9	79.7	1.1	0	18.3
ВМ(785)	45.9	0.9	84.9	1.0	0	13.2
ВМ(800)	45.5	0.9	85.5	1.0	0	12.6
ВМ(825)	45.3	0.9	85.9	1.0	0	12.2

Елементний склад. Температура отримання зразків ВМ істотно впливає на їхній елементний склад (табл. 1). З її підвищенням до 500 °С вміст вуглецю знижується до мінімального значення (72.6 %), а потім збільшується до

максимальної величини (87.5 %) при 825 °С (рис. 1). Сумарний вміст кисню та сірки (S^d+O^d) зі зростанням температури змінюється антибатно вмісту вуглецю C^d. Оскільки вміст сірки у вихідному вугіллі малий (S^d = 1.0 %), а лужна обробка

додатково видаляє сірку зразків [28], можна вважати, що зміна параметра S^d+O^d з температурою визначається головним чином зміною вмісту кисню.

Вміст водню за відносно низьких температур (до 350 °С) змінюється несуттєво, а потім, в інтервалі 350–825 °С зменшується відповідно до статичної залежності

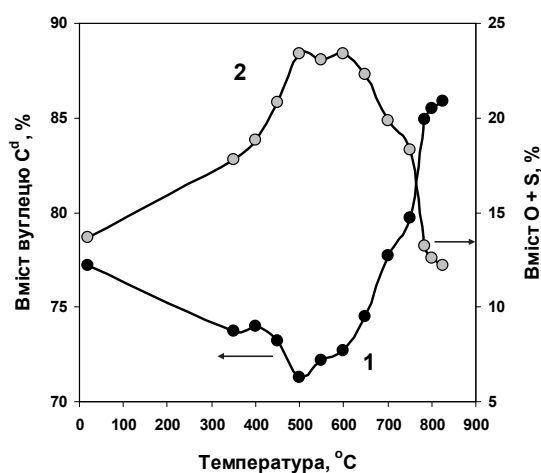


Рис. 1. Вміст вуглецю (1) та суми кисню+сірки (2) зразків ВМ, отриманих за різних температур лужної активації

По зміні елементного складу можна виділити дві температурні області: область I (≤ 500 °С) і область II (≥ 500 °С). У першій домінують реакції, що призводять до збільшення вмісту кисню у ВМ. Друга область характеризується підвищенням вмісту вуглецю та зниженням значень O^d . У ній вміст азоту знижується до нуля і вміст водню змінюється з виходом значення на плато при $H^d = 1.0$ % (рис. 2). Зміна елементного складу є наслідком термоініційованих реакцій вугілля з КОН.

Область I визначається реакціями накопичення кисню, у яких гідроксид калію виступає донором О-атомів під час утворення нових структурних фрагментів ВМ. До них належить термоініційований лужний гетероліз С-О і С-С зв'язків вугільного каркаса. Приклади таких реакцій добре відомі в органічній хімії: гетероліз етерів $Ar-C(O)-R + KOH \rightarrow Ar-COOK + HO-R$, розщеплення N-, O- і S-вмісних гетероциклів [27, 28], С-С зв'язків ароматичних кетонів $(C_6H_5-C(O)-C_6H_5 + NaOH \rightarrow C_6H_5-C(O)-ONa + C_6H_5-C(O)-C_6H_6)$ та хіноїдних циклів, як це

($R^2 = 0.981$). Зразки ВМ, одержані в інтервалі 700–825 °С, характеризуються низьким та однаковим вмістом водню (табл. 1). Вміст азоту знижується з підвищенням температури практично лінійно до 550 °С, потім зменшується до нуля у зразків ВМ(750) – ВМ(825).

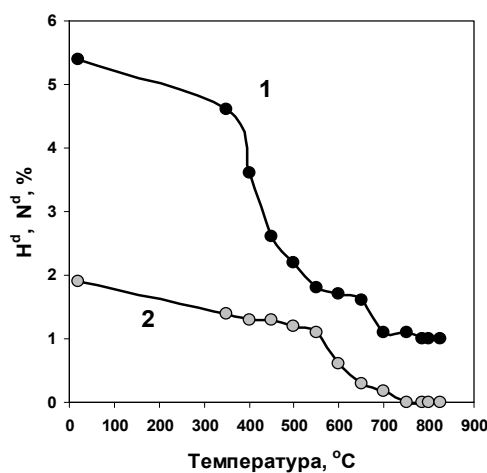


Рис. 2. Вміст водню (1) та азоту (2) зразків ВМ, отриманих за різних температур лужної активації

відбувається при утворенні бензоату натрію в умовах термолізу антрахінону з NaOH [29]. Наслідком таких реакцій є розколювання каркасоутворюючих ланцюгів вугілля з утворенням гуматів калію, які є інтермедіатами при формуванні вторинного просторового каркасу ВМ [30]. Підвищення вмісту кисню у каркасі ВМ також відбувається внаслідок реакцій дегідрування ($Ar-H + KOH \rightarrow ArOK + H_2$; $Ar-CH_2-R + KOH \rightarrow Ar-CH(OK)-R + H_2$ [31, 32]), які утворюють фенолятні і алкогольятні групи, що також відомо для реакцій піридину з КОН за 400 °С [29]. До збільшення значень O^d з одночасним зниженням вмісту вуглецю призводить лужне деалкілювання ($Ar-R + KOH \rightarrow Ar-OK + HR$), яке вивчено за виділення алканів C_nH_{2n+2} ($n \leq 4$) при термолізі бурого вугілля з КОН [33].

Область II визначається домінуванням реакцій термодеструкції кисневмісних функціональних груп з виділенням CO та CO₂, а також конденсаційними процесами, що збільшують розміри ароматичних фрагментів вторинного каркасу ВМ та утворюють між

ними одинарні $C_{ar}-C_{ar}$ зв'язки [34]. Термоініційована лужна конденсація відома для індивідуальних сполук, наприклад синтез коронену сплавленням похідного диметилпентацену з КОН при 320 °С [35] або конденсація бензантрон у віолантрон в присутності КОН при 220–250 °С [29, 35]. В області II також перебігають реакції утворення K_2CO_3 , K_2O та металевого калію за рахунок відновлення катіонів K^+ електронами вуглецевого каркаса при 400–700 °С (зафіксовано вихід 0.04–0.328 ммоль/г [36, 37]).

Найчастіше взаємодію лугу з вуглецем описують реакцією $6KOH + 2C \rightarrow 2K + 2K_2CO_3 + 3H_2$ [27, 38–41], акцентуючи увагу на утворенні металевого калію та карбонату. Також наводять реакцію $4KOH + C \rightarrow K_2O + K_2CO_3 + 2H_2$, яка передбачає первинне утворення оксиду калію [20, 42). Калієві сполуки також взаємодіють з вуглецем з утворенням CO ($K_2O + C \rightarrow 2K + CO$, $K_2CO_3 + 2C \rightarrow 2K + 3CO$) и CO_2 ($4KOH + C \rightarrow 4K + CO_2 + 2H_2O$) [20, 27, 39, 40]. Сукупність цих реакцій веде до видалення деякого числа С-атомів у зовнішнє середовище, що визначає кінцевий вихід ВМ ($Y = 45.3\text{--}70.2\%$), його елементний склад та пористу структуру.

Об'єми пор. На рис. 3 наведено приклади ізотерм адсорбції-десорбції азоту зразками ВМ. Ізотерма зразка ВМ(350) показує незначне збільшення об'єму адсорбованого

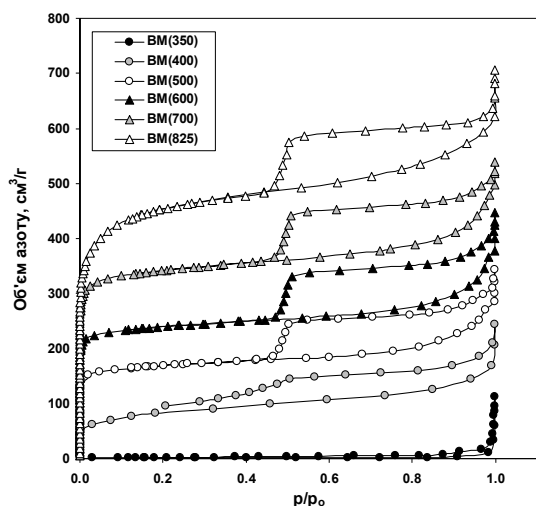


Рис. 3. Ізотерми адсорбції-десорбції азоту зразками ВМ

азоту V_{N_2} до відносного тиску $p/p_0 \leq 0.9$ і наступне різке зростання величини V_{N_2} при $p/p_0 \rightarrow 1.0$, що свідчить про існування макропор. Ізотерма ВМ(400) показує присутність мікропор та гістерезис низького тиску – перевищення десорбційної гілки над адсорбційною в області малих значень $p/p_0 \leq 0.4$. Ізотерми інших зразків ВМ якісно схожі і за класифікацією IUPAC [25] належать до типу II з гістерезисом типу H4. Вони демонструють різку висхідну гілку в області низьких значень p/p_0 (прояв мікропористості), петлю гістерезису при $p/p_0 = 0.4\text{--}0.9$ (капілярна конденсація у мезопорах) і зростання V_{N_2} при $p/p_0 \rightarrow 1.0$ (заповнення макропор).

Розраховані методом 2D-NLDFT залежності загального об'єму пор V від їхнього середнього діаметра D свідчать про наступне (рис. 4). Зразок ВМ(350) (рис. 4, лінія 1) містить тільки мезопори ($D \geq 10$ нм) і макропори. Підвищення температури активації до 400 °С призводить до формування мікропористості (рис. 4, лінія 2). В інших зразках ВМ(400) – ВМ(825) основна частка новоутворених пор припадає на пори з $D \leq 5$ нм, мезопористість при $D 5\text{--}20$ нм розвивається слабо, а пори з $D \geq 20$ нм формуються помітно (рис. 4). Розраховані із залежностей V від D об'єми різних видів пор і відповідні їм величини питомої поверхні зведено в табл. 2.

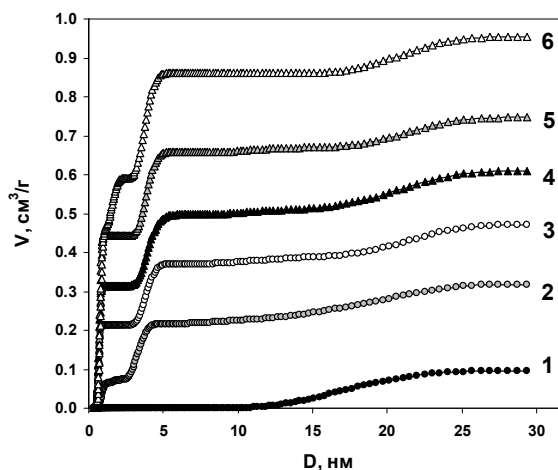


Рис. 4. Інтегральні залежності об'єму пор від середнього діаметра D для зразків ВМ, отриманих за 350 (1), 400 (2), 500 (3), 600 (4), 700 (5) та 825 °С (6)

Таблиця 2. Об'єм і питома поверхня різних видів пор в зразках ВМ, отриманих за різних температур лужної активації ($R_{\text{КОН}} = 1.0 \text{ г/г}$)

Зразок	Об'єм пор, см ³ /г					Питома поверхня пор, м ² /г					
	V	V_{umi}	V_{smi}	V_{mi}	$V_{\text{me+ma}}$	$S_{\text{ВЕТ}}$	$S_{\text{ДФТ}}$	S_{umi}	S_{smi}	S_{mi}	$S_{\text{me+ma}}$
ВМ(350)	0.175	0	0	0	0.175	4.5	11.1	0	0	0	11.1
ВМ(400)	0.378	0.025	0.070	0.095	0.283	299	250	91	108	199	51
ВМ(450)	0.486	0.096	0.096	0.192	0.294	542	589	315	235	550	39
ВМ(500)	0.532	0.126	0.111	0.237	0.295	655	725	408	285	693	32
ВМ(550)	0.602	0.141	0.160	0.301	0.301	834	894	447	413	860	34
ВМ(600)	0.691	0.165	0.180	0.345	0.346	946	1021	526	464	990	31
ВМ(650)	0.750	0.151	0.266	0.417	0.333	1145	1176	481	660	1141	35
ВМ(700)	0.837	0.144	0.327	0.471	0.366	1363	1318	447	821	1268	50
ВМ(750)	0.913	0.149	0.368	0.517	0.396	1457	1426	428	937	1365	61
ВМ(785)	1.047	0.145	0.445	0.590	0.457	1677	1522	458	985	1443	79
ВМ(800)	1.074	0.142	0.454	0.596	0.478	1708	1530	440	977	1417	113
ВМ(825)	1.091	0.128	0.481	0.609	0.482	1729	1514	405	1010	1415	99

З підвищенням температури активації в інтервалі 350–825 °С загальний об'єм адсорбуючих пор V збільшується в 6.2 рази і задовільно описується лінійним кореляційним рівнянням $V = 0.0017 \cdot t - 0.3603$ ($R^2 = 0.975$).

Зразок ВМ(350) містить тільки мезопори та макропори із сумарним об'ємом $V_{\text{me+ma}} = 0.175 \text{ см}^3/\text{г}$ (табл. 2). Підвищення температури активації до 400 °С збільшує цей параметр в 1.6 рази (до $V_{\text{me+ma}} = 0.283 \text{ см}^3/\text{г}$). В інтервалі 400–550 °С значення $V_{\text{me+ma}}$ змінюються мало (в межах 6 %), а при підвищенні температури від 550 до 825 °С зростають до $V_{\text{me+ma}} = 0.482 \text{ см}^3/\text{г}$, тобто також в 1.6 рази. Частка $V_{\text{me+ma}}$ в загальному об'ємі пор знижується зі 100 % у зразка ВМ(350) до 43 % у ВМ(650) і залишається постійною для зразків ВМ, отриманих в інтервалі 650–825 °С.

Об'єм мікропор лінійно збільшується зі зростанням температури (рис. 5, лінія 1) відповідно до рівняння $V_{\text{mi}} = 0.0012 \cdot t - 0.3963$ ($R^2 = 0.992$). Температурна залежність об'єму ультрамікропор (V_{umi}) складніша: значення V_{umi} збільшуються до 600 °С, а потім трохи знижуються (рис. 5, лінія 2). Цю залежність можна описати (до певної міри умовно) двома лінійними кореляційними рівняннями: $V_{\text{umi}} = 0.0007 \cdot t - 0.2344$ ($R^2 = 0.946$) для області температур 350–600 °С і $V_{\text{umi}} = -0.0001 \cdot t + 0.2305$ ($R^2 = 0.748$) для 600–825 °С. Відповідно виділяються два температурні інтервали на залежності від об'єму супермікропор V_{smi} (рис. 5, лінія 3), оскільки за умовами наших вимірів

$V_{\text{mi}} = V_{\text{umi}} + V_{\text{smi}}$. Зростання V_{smi} до 600 °С передається рівнянням $V_{\text{smi}} = 0.0007 \cdot t - 0.2188$ ($R^2 = 0.956$), а в інтервалі 600–825 °С – рівнянням $V_{\text{smi}} = 0.0013 \cdot t - 0.603$ ($R^2 = 0.990$). Бачимо, що зі зростанням температури активації до ~600 °С об'єми V_{umi} і V_{smi} збільшуються, а за вищих температур величина V_{umi} знижується, оскільки ультрамікропори ($D \leq 0.7 \text{ нм}$) трансформуються в супермікропори ($D = 0.7\text{--}2.0 \text{ нм}$).

Частка об'єму мікропор збільшується зі зростанням температури активації з виходом на плато (~56 %) для зразків ВМ(700) – ВМ(825) (рис. 6, лінія 1). Відповідно частка об'єму мезо- та макропор знижується з 100 % до 44 % (рис. 6, лінія 2). Частка об'єму ультрамікропор змінюється екстремально з максимумом, який відповідає зразку ВМ(600) (23.9 %) і далі знижується до 11.7 % у ВМ(825) (рис. 6, лінія 3).

Питома поверхня пор. Питома поверхня $S_{\text{ВЕТ}}$ зразків ВМ лінійно ($R^2 = 0.992$) збільшується з температурою. Значення $S_{\text{ДФТ}}$ для зразків ВМ(350)–ВМ(750) близькі до значень $S_{\text{ВЕТ}}$, але помітно менше (на 150–200 м²/г) для ВМ(785)–ВМ(825) (табл. 2). Температурна залежність $S_{\text{ДФТ}}$ краще передається логарифмічною залежністю ($R^2 = 0.993$) порівняно з лінійною ($R^2 = 0.968$). Питома поверхня мікропор збільшується із зростанням температури активації, що відображається лінією $S_{\text{mi}} = 1707 \cdot \ln(t) - 9949$ ($R^2 = 0.988$) (рис. 7). Поверхня ультрамікропор S_{umi} змінюється з температурою екстремально з максимумом у зразка ВМ(600), що й слід очікувати, виходячи з

температурної залежності параметра V_{umi} (рис. 5, лінія 2). Зниження величини S_{umi} після максимуму компенсується збільшенням питомої поверхні супермікропор і на температурній залежності параметра S_{smi}

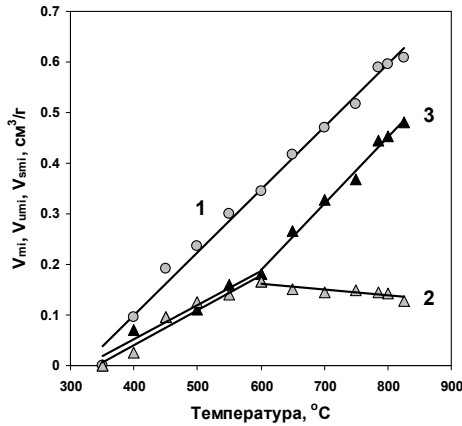


Рис. 5. Залежності об'ємів пор зразків ВМ від температури лужної активації

позначається мало. Ефект зміни розподілу пор за розмірами у мікропористому діапазоні (≤ 2 nm) зі зростанням температури лужної активації в літературі не наведено.

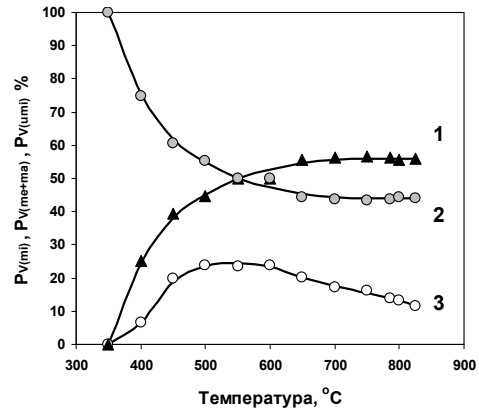


Рис. 6. Температурні залежності часток об'ємів пор зразків ВМ: 1 – $P_{V(mi)}$, 2 – $P_{V(me+ma)}$, 3 – $P_{V(umi)}$

Температурні залежності часток питомої поверхні різних пор у загальній поверхні S_{DFT} наведено на рис. 8. Зі зростанням температури активації частка поверхні мікропор $P_{S(mi)}$ швидко зростає, і у зразків, отриманих при $t \geq 450^\circ\text{C}$, є домінуючою ($P_{S(mi)} = 92.6-97.0\%$). Частка поверхні ультрамікропор зростає від нуля до $P_{S(umi)} = 56.3\%$ у ВМ(500) і далі знижується до 26.8%. Відповідно підвищується внесок супермікропор, оскільки

виконується умова $S_{mi} = S_{umi} + S_{smi}$. Внесок сумарної питомої поверхні мезо- і макропор $P_{S(me+ma)}$ є істотним тільки у зразків ВМ, отриманих за температури 400°C . Для інших ВМ значення такого параметра є малими та варіюються в діапазоні $P_{S(me+ma)} = 3.0-7.4\%$. Зростання температури активації сприяє формуванню мікропористої ВМ, але змінює переважання у загальній мікропористості від ультрамікропор до супермікропор.

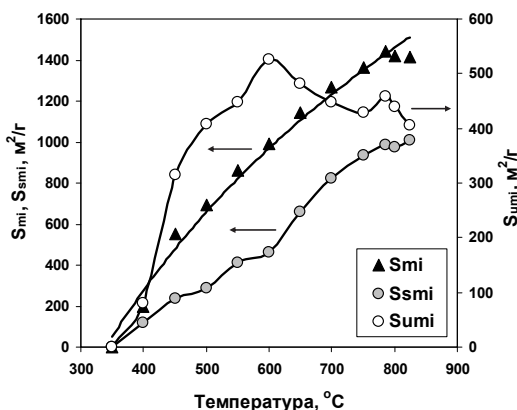


Рис. 7. Температурні залежності питомої поверхні мікропор (S_{mi}), ультрамікропор (S_{umi}) та супермікропор (S_{smi}) зразків ВМ

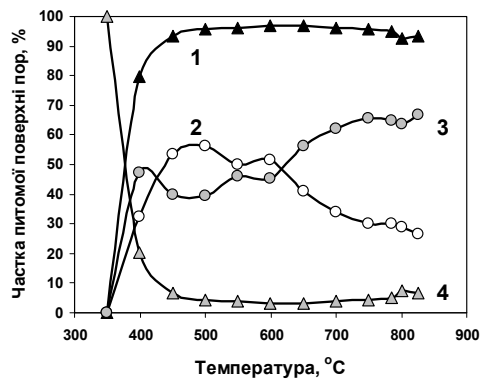


Рис. 8. Температурні залежності часток питомої поверхні мікропор (S_{mi}), ультрамікропор (S_{umi}), супермікропор (S_{smi}) і сумарної поверхні мезо- та макропор (S_{me+ma}) зразків ВМ

Розподіл пор. Як видно з інтегральних залежностей об'єму пор від їхніх розмірів (рис. 4), збільшення температури активації призводить до зростання величини V за рахунок пор з $D \leq 5$ нм.

У цій області зразки ВМ (крім ВМ(350), у якому пори з $D \leq 5$ нм відсутні) показують два види розподілу пор за розмірами. Перший вид (рис. 9, лінія 1) характеризується трьома максимумами величин dV/dD , які виявляються в ділянці ультрамікропор (максимум dV_1), супермікропор (dV_2) та мезопор з $D = 3-5$ нм (dV_3). Цим же

інтервалам D відповідають три максимуми (dS_1 , dS_2 і dS_3) на кривих розподілу питомої поверхні S_{DFT} за діаметром пор. Такий вид показують зразок ВМ(400) та високотемпературні матеріали ВМ(785) – ВМ(825). Інші зразки показують другий тип розподілу (рис. 9, лінія 2), в якому збільшення супермікропор мало, відповідні їм максимуми не зафіксовані, тобто $dV_2 = 0$ та $dS_2 = 0$. Чисельні значення зазначених максимумів, визначені із залежностей dV/dD від діаметра пор D , варіюються зі зміною температури отримання ВМ (табл. 3).

Таблиця 3. Параметри dV_1 , dV_2 та dV_3 розподілу пор за розмірами та параметри dS_1 , dS_2 і dS_3 розподілу питомої поверхні для зразків ВМ, отриманих при різних температурах активації

Параметр	Температура активації, °C										
	400	450	500	550	600	650	700	750	785	800	825
dV_1 , см ³ /г·нм	0.06	0.66	0.93	1.18	1.32	1.75	1.95	1.88	1.71	1.68	1.48
dV_2 , см ³ /г·нм	0.16	0	0	0	0	0	0	0	0.14	0.18	0.20
dV_3 , см ³ /г·нм	0.02	0.11	0.13	0.13	0.14	0.14	0.18	0.21	0.25	0.24	0.22
dS_1 , м ² /г·нм	232	2007	2831	3474	3926	4905	5389	4975	4703	4613	4022
dS_2 , м ² /г·нм	181	0	0	0	0	0	0	0	187	225	258
dS_3 , м ² /г·нм	77	76	68	68	71	76	94	115	138	133	120

Зі зростанням температури активації до 700 °C значення dV_1 і dS_1 збільшуються лінійно (табл. 3), що може бути описано кореляційними рівняннями $dV_1 = 0.0058 \cdot t - 2.06$ ($R^2 = 0.979$) і $dS_1 = 16.07 \cdot t - 5591$ ($R^2 = 0.972$). В інтервалі 700–825 °C значення dV_1 і dS_1 знижуються, тобто збільшення об'єму і питомої поверхні ультрамікропор зі зростанням температури сповільнюється.

Максимуми інтервалу супермікропор dV_2 і dS_2 виявлено тільки для зразків ВМ(400) і ВМ(785) – ВМ(825). Для зразків ВМ(450) – ВМ(750) ці максимуми не зафіксовано, але утворення супермікропор відбувається і проявляється низхідними гілками на максимумах dV_1 і dS_1 , значення яких прагнуть до нуля вже в області супер-мікропор ($D = 0.7-2.0$ нм). Спостерігається інтервал діаметрів пор, які взагалі не утворюються при 450–750 °C. Його ширина для конкретного ВМ визначається умовами $dV/dD = 0$ і $dS/dD = 0$. Це показано на прикладі залежності dV/dD від D для ВМ(600) на рис. 9. Для одержаних зразків ВМ зазначені інтервали як функції температури активації наведено на рис. 10 і включають супермікропори ($D = 0.96-2.00$ нм) та

мезопори малих діаметрів ($D = 2.0-2.82$ нм). Зі зростанням температури верхня межа виявляє слабку тенденцію знижуватися (рис. 10, лінія 1). Нижня межа інтервалу мало змінюється до 700 °C, але різко зростає за $t \geq 750$ °C (лінія 2). Значення параметрів dV_3 і dS_3 варіюються у відносно вузьких межах ($dV_3 = 0.02-0.25$ см³/г·нм, $dS_3 = 68-120$ м²/г·нм, табл. 3) і зі зростанням температури лужної активації виявляють тенденції лінійно зростати, судячи з величин $R^2 = 0.910$ (для dV_3) і $R^2 = 0.754$ (для dS_3).

Можна вважати, що початковою стадією формування мікропористої структури ВМ, що утворюються при лужній активації довгополуменового вугілля, є утворення ультрамікропор. Їхня питома поверхня S_{umi} збільшується зі зростанням температури до 600 °C випереджаючими темпами (табл. 2). При подальшому підвищенні температури до 825 °C середній діаметр ультрамікропор збільшується за рахунок видалення С-атомів стінок пор (у вигляді СО і СО₂) і вони трансформуються в супермікропори, що відбивається нисхідними гілками температурних залежностей V_{umi} і S_{umi} (рис. 5 і 7).

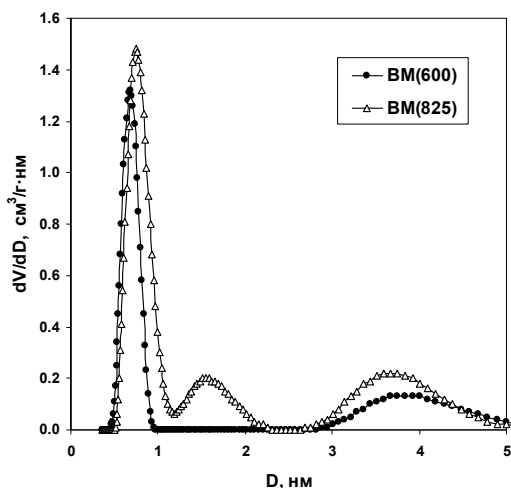


Рис. 9. Два види розподілу пор за розмірами зразків ВМ

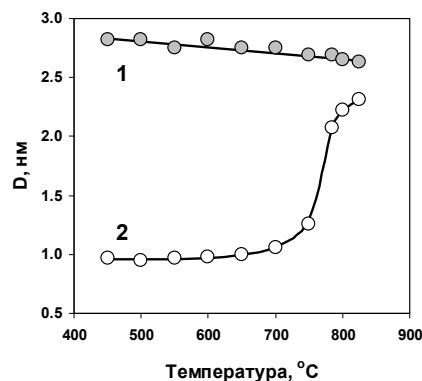


Рис. 10. Верхня (1) та нижня (2) межі інтервалу діаметрів пор, в яких пористість не розвивається

Деякі супермікропори та мезопори малого діаметра в температурних межах 450–750 °C не утворюються, що викликає появу інтервалу з $dV/dD = 0$ и $dS/dD = 0$ на розподілах об'єму та питомої поверхні пор від їхнього середнього діаметра. Причини цього явища поки що не зрозумілі. При лужній активації бурого вугілля в таких умовах утворюються пори всіх діаметрів [43] і подібну картину не зафіксовано. Можна припустити, що поява вищезгаданого інтервалу обумовлена властивостями супрамолекулярного вторинного каркасу ВМ, який утворюється з поліаренових (графенових) фрагментів каркаса вихідного вугілля марки Д. Одна з можливих гіпотез наступна. За даними РФА [44], середній діаметр поліаренів вихідного вугілля становить $L_a = 1.68$ нм, а після лужної активації – $L_a = 2.54$ нм. Ці параметри мають той самий порядок величин, що інтервал діаметрів пор на рис. 10. Як тільки формується порожнина майбутньої пори відповідних розмірів, поліарени її заповнюють (наприклад, упаковуються в кристаліт) і, в результаті, такі пори в каркасі ВМ відсутні. Утворенню дрібніших і більших пор поліарени не заважають внаслідок розбіжності розмірів. Крім того, при термолізі поліарени зв'язуються одинарними $C_{ar}-C_{ar}$ зв'язками, що фіксує їхню стеричну розорієнтацію один відносно одного. Це є

просторовою передумовою існування пор інших діаметрів, насамперед ультрамікропор з $D \leq 0.7$ нм. Загалом питома поверхня ВМ, отриманих при температурах ≥ 450 °C, визначається загальною мікропористістю зразків на 93–98 %. Мезо- і макропори роблять несуттєвий внесок в поверхню і відіграють роль транспортних каналів у каркасі вуглецевого матеріалу.

ВИСНОВКИ

1. Температура – ключовий фактор формування мікропористої структури вуглецевих матеріалів (ВМ), які утворюються з довгополуменевого вугілля при лужній активації з малим співвідношенням $KOH/вугілля$ (1 г/г). Зі зростанням температури з 350 до 825 °C вихід ВМ знижується з 70.2 до 45.3 %, об'єм мікропор підвищується з 0 до 0.596 cm^3/g (55.8 % загальної пористості). Питома поверхня мікропор зростає до 1443 m^2/g (при 785 °C), що становить ~ 95 % загальної поверхні ВМ.

2. З ростом температури питома поверхня мікропор підвищується монотонно, а поверхня ультрамікропор S_{umi} змінюється екстремально з максимумом (526 m^2/g) у ВМ, отриманого при 600 °C. Зниження величини S_{umi} після максимуму компенсується збільшенням питомої поверхні супермікропор.

3. Частка питомої поверхні мікропор зразків, отриманих в температурному

діапазоні 450–825 °С, практично не залежить від температури і варіюється в межах 93–97 %.

4. Термоініційовані реакції вугілля з КОН формують переважно поверхню пор з $D \leq 5$ нм. Розподіл питомої поверхні пор характеризується максимумами, відповідними ультрамікропорам з $D \leq 1$ нм (максимум dS_1), супермікропорам з $D = 1-2$ нм (dS_2) та мезопорам з $D = 3-5$ нм (dS_3). Для зразків ВМ, отриманих при 450–750 °С, максимумами dS_2 не

зафіксовано, але утворення супермікропор відбувається.

5. Виявлено інтервал діаметрів пор, які взагалі не утворюються при 450–750 °С. Він включає супермікропори ($D = 0.96-2.00$ нм) та мезопори малих діаметрів ($D = 2.0-2.82$ нм). Припущено, що його поява обумовлена властивостями супрамолекулярного каркаса ВМ, який утворюється з поліаренових фрагментів вихідного та активованого вугілля, які мають той самий порядок діаметрів (1.68–2.54 нм).

Formation of long-flame coal microporous structure under alkali activation. Influence of temperature

V.O. Kucherenko, Yu.V. Tamarkina, O.O. Abakumov

L.M. Litvinenko Institute of Physical-Organic and Coal Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
50 Kharkivske shose Str., Kyiv, 02155, Ukraine, Tamarkina@nas.gov.ua

The purpose of this work is to study the influence of the activation temperature on the porous structure characteristics of carbonaceous materials (CMs) prepared from long-flame coal under thermoprogrammed activation at the KOH/coal ratio $R_{\text{KOH}} = 1.0$ g/g.

The CMs were obtained in argon in three stages: 1) heating (4 grad/min) to the specified temperature t in the range of 350–825 °C; 2) isothermal exposure 1 h; 3) cooling, washing from alkali and drying. Samples are denoted as CM(t). The CM yield (Y , %) and CMs elemental composition are determined. Based on low-temperature (77 K) nitrogen adsorption-desorption isotherms, integral and differential dependences of the specific surface area S_{DFT} (m^2/g) and pore volume V (cm^3/g) on the average pore diameter (D , nm) were calculated by 2D-NLDFT-HS method (SAIEUS program). They were used to define volumes of ultramicropores (V_{umi}), supermicropores (V_{smi}) and micropores (V_{mi}). The total pore volume V was calculated from the nitrogen amount adsorbed at a relative pressure $p/p_0 \sim 1.0$. The S values of ultramicropores (S_{umi}), supermicropores (S_{smi}) and micropores (S_{mi}) were similarly determined.

The CM yield was established to decrease linearly ($R^2 = 0.979$) from 70.2 to 45.3 % with an increase in temperature from 350 to 825 °C. The carbon content decreases to a minimum value at 500 °C (72.6 %), and then increases to a maximum value (87.5 %) at 825 °C; the oxygen content changes antibatically. Two temperature regions were identified: region I (≤ 500 °C) of increasing the oxygen content due to reactions in which KOH acts as a donor of O atoms; region II (≥ 500 °C) of dominating the thermal destruction of functional groups (carboxyl, lactone, ester) with the release of CO and CO₂, and condensation increasing the size of polyarenes of the CM secondary framework and forming single $C_{\text{ar}}-C_{\text{ar}}$ bonds between them. The CM(350) sample was found to contain only mesopores ($D \geq 10$ nm) and macropores. An activation temperature increase to 400 °C initiates the additional formation of small-diameter micropores and mesopores. In samples CM(400) - CM(825), the main portion of newly formed pores falls on pores with $D \leq 5$ nm. With increasing temperature, the micropores volume increases almost linearly ($R^2 = 0.992$). The V_{umi} and V_{smi} volumes increase up to 600 °C. At higher temperatures the ultramicropores volume decreases due to transforming ultramicropores ($D \leq 0.7$ nm) into supermicropores ($D = 0.7-2.0$ nm). Portion of the ultramicropores volume changes with a maximum (23.9 %) in the CM(600) sample. The S_{BET} specific surface area linearly ($R^2 = 0.992$) increases with temperature up to 1729 m^2/g . The S_{DFT} values are close to S_{BET} , but noticeably lower (1514–1530 m^2/g) for CM(785)-CM(825). The micropores specific surface area increases to 1415 m^2/g , and ultramicropore surface S_{umi} changes extremely with a maximum (526 m^2/g) for the CM(600) sample, which should be expected based on the temperature dependence of the V_{umi} parameter. The decrease in S_{umi} values after the maximum is compensated by an increase in the supermicropore surface. Such an effect - the redistribution of pores by size in the microporous range ($D \leq 2$ nm) with an increase in the alkaline activation temperature is not described in the literature. The portion of the micropores surface is dominant (92.6–97.0 %) in samples prepared at

$t \geq 450$ °C. The portion of the ultramicropore surface is maximum (56.3 %) in CM(500). Pores are revealed that do not form at all at 450–750 °C. These are supermicropores ($D = 0.96$ – 2.00 nm) and mesopores of small diameters ($D = 2.0$ – 2.82 nm). This effect was assumed to be due to the properties of the CM supramolecular framework, which is formed from polyarene fragments of the initial and activated coals having polyarenes with diameters of the same order (1.68–2.54 nm).

Keywords: long-flame coal, alkali activation, carbonaceous material, microporosity, influence of activation temperature

ЛІТЕРАТУРА

1. Mochizuki T., Kubota M., Matsuda H., D'Elia Camacho L.F. Adsorption behaviors of ammonia and hydrogen sulfide on activated carbon prepared from petroleum coke by KOH chemical activation // *Fuel Process. Technol.* – 2016. – V. 144. – P. 164–169.
2. Javed H., Luong D.X., Lee C.-G. et al. Efficient removal of bisphenol-A by ultra-high surface area porous activated carbon derived from asphalt // *Carbon.* – 2018. – V. 140. – P. 441–448.
3. Wei F., Zhang H., He X. et al. Synthesis of porous carbons from coal tar pitch for high-performance supercapacitors // *New Carbon Mater.* – 2019. – V. 34, Is. 2. – P. 132–139.
4. Heimböckel R., Kraas S., Hoffmann F., Fröba M. Increase of porosity by combining semi-carbonization and KOH activation of formaldehyde resins to prepare high surface area carbons for supercapacitor applications // *Appl. Surf. Sci.* – 2018. – V. 427, Part A. – P. 1055–1064.
5. Cheng J., Gu J.-J., Tao W. et al. Edible fungus slag derived nitrogen-doped hierarchical porous carbon as a high-performance adsorbent for rapid removal of organic pollutants from water // *Bioresour. Technol.* – 2019. V. 294. – Article 122149.
6. Yakaboylu G.A., Yumak T., Jiang C. et al. Preparation of highly porous carbon through slow oxidative torrefaction, pyrolysis, and chemical activation of lignocellulosic biomass for high-performance supercapacitors // *Energy Fuels.* – 2019. – V. 33, Is. 9. – P. 9309–9329.
7. Li Y., Liang Y., Hu H. et al. KNO_3 -mediated synthesis of high-surface-area polyacrylonitrile-based carbon material for exceptional supercapacitors // *Carbon.* – 2019. – V. 152. – P. 120–127.
8. Liang Y., Huang G., Zhang Q. et al. Hierarchical porous carbons from biowaste: Hydrothermal carbonization and high-performance for Rhodamine B adsorptive removal // *J. Mol. Liq.* – 2021. – V. 330. – Article 115580.
9. Liu Z., Hu J., Shen F. et al. Trichoderma bridges waste biomass and ultra-high specific surface area carbon to achieve a high-performance supercapacitor // *J. Power Sources.* – 2021. – V. 497. – Article 229880.
10. Du Z., Wang Q., Du Y. et al. Obtaining high-value nitrogen-containing carbon nanosheets with ultrahigh surface area from waste sludge for energy storage and wastewater treatment // *Sci. Total Environ.* – 2021. – V. 805. – Article 150353.
11. Zhao R., Yang X., She Z. et al. Ruan Ultrahigh-surface-area and N,O co-doping porous carbon derived from biomass waste for high-performance symmetric supercapacitors // *Energy Fuels.* – 2023. – V. 37, Is. 4. – P. 3110–3120.
12. Hamyali H., Nosratinia F., Rashidi A., Ardjmand M. Anthracite coal-derived activated carbon as an effectiveness adsorbent for superior gas adsorption and CO_2/N_2 and CO_2/CH_4 selectivity: Experimental and DFT study // *J. Environ. Chem. Eng.* – 2022. – V. 10, Is. 1. – Article 107007.
13. Tiwari D., Bhunia H., Bajpai P.K. Adsorption of CO_2 on KOH activated, N-enriched carbon derived from urea formaldehyde resin: kinetics, isotherm and thermodynamic studies // *Appl. Surf. Sci.* – 2018. – V. 439. – P. 760–771.
14. Zhang P., Wang J., Fan W. et al. Ultramicroporous carbons with extremely narrow pore size distribution via in-situ ionic activation for efficient gas-mixture separation // *Chem. Eng. J.* – 2019. – V. 375. – Article 121931.
15. Chmiola J., Yushin G., Gogotsi Y. et al. Taberna Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer // *Science.* – 2006. – V. 313, Is. 5794. – P. 1760–1763.
16. Jiang Y., Chen J., Zeng Q. et al. Facile method to produce sub-1 nm pore-rich carbon from biomass wastes for high performance supercapacitors // *J. Colloid Interface Sci.* – 2022. – V. 612. – P. 213–222.
17. Guerrero J.V., Burrow J.N., Eichler J.E. et al. Evaluation of two potassium-based activation agents for the production of oxygen- and nitrogen-doped porous carbons // *Energy Fuels.* – 2020. – V. 34, Is. 5. – P. 6101–6112.
18. So S.H., Lee S., Mun J. et al. What induces the dense storage of hydrogen of liquid- or solid-like density levels in carbon nanopores with sub-1 nm diameters? // *Carbon.* – 2023. – V. 204. – P. 594–600.

19. Zhang Y., Peng J., Feng G., Presser V. Hydration shell energy barrier differences of sub-nanometer carbon pores enable ion sieving and selective ion removal // Chem. Eng. J. – 2021. – V. 419. – Article 129438.
20. Gao Y., Yue Q., Gao B., Li A. Insight into activated carbon from different kinds of chemical activating agents: A review // Sci. Total Environ. – 2022. – V. 746. – Article 141094.
21. Singh G., Ruban A.M., Geng X., Vinu A. Recognizing the potential of K-salts, apart from KOH, for generating porous carbons using chemical activation // Chem. Eng. J. – 2023. – V. 451, Part 4. – Article 139045.
22. Тамаркіна Ю.В., Аніщенко В.М., Редько А.М., Кучеренко В.О. Активоване лугом викопне вугілля. Мікропориста структура та здатність адсорбувати фенольні сполуки // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2022. – Т. 13, № 1. – С. 111–124.
23. Jagiello J., Olivier J.P. 2D-NLDFT adsorption models for carbon slit-shaped pores with surface energetical heterogeneity and geometrical corrugation // Carbon. – 2013. – V. 55. – P. 70–80.
24. Jagiello J., Kyotani T., Nishihara H. Development of a simple NLDFT model for the analysis of adsorption isotherms on zeolite templated carbon (ZTC) // Carbon. – 2020. – V. 169. – P. 205–213.
25. Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) // Pure Appl. Chem. – 2015. – V. 87, Is. 9–10. – P. 1051–1069.
26. Саранчук В.И., Бутузова Л.Ф., Минкова В.Н. Термохимическая деструкция углей. – Киев: Наукова думка, 1993. – 222 с.
27. Tamarkina Yu.V., Kucherenko V.A., Shendrik T.G. Alkaline activation of coals and carbonbase materials // Solid Fuel Chem. – 2014. – V. 48, N 4. – P. 251–259.
28. Utz B.R., Nowak M.A., Fauth D.J. Nucleophilic properties of molten hydroxides in the desulfurization of coal and model compounds // Proceedings of 1989 ICCS, October 23–27, Tokyo, Japan. – V. 1. – P. 197–200.
29. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии. – Москва: Химия, 1974. – Книга 2. – 744 с.
30. Тамаркіна Ю.В., Сабєрова В.О., Кучеренко В.О. Утворення гуматів калію при лужній активації бурого вугілля // Питання хімії та хімічної технології. – 2019. – № 6. – С. 221–227.
31. Yoshizawa N., Maruyama K., Yamada Y. et al. XRD-evaluation of KOH activation process and influence of coal rank // Fuel. – 2002. – V. 81, Is. 13. – P. 1717–1722.
32. Lillo-Rodenas M.A., Juan-Juan J., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A. About reactions occurring during chemical activation with hydroxides // Carbon. – 2004. – V. 42, Is. 7. – P. 1371–1375.
33. Тамаркіна Ю.В., Тамко В.А., Кучеренко В.А., Шендрік Т.Г. Образование алканов C₁-C₄ при щелочной активации бурого угля // Журнал прикладной химии. – 2013. – Т. 86, Вып. 12. – С. 1226–1831.
34. Saberova V.A., Tamarkina Yu.V., Kucherenko V.A. Changing the structure of brown coal by alkaline activation with thermal shock // Solid Fuel Chem. – 2019. – V. 53, Is. 3. – P. 135–144.
35. Клар Э. Полициклические углеводороды. Т.2. – Москва: Химия, 1971. – 456 с.
36. Yang T., Lua A.C. Characteristics of activated carbons prepared from pistachio-nut shells by potassium hydroxide activation // Microporous Mesoporous Mater. – 2003. – V. 63, Is. 1–3. – P. 113–124.
37. Xiao R., Xu S., Li Q., Su Y. The effects of hydrogen on KOH activation of petroleum coke // J. Anal. Appl. Pyrolysis. – 2012. – V. 96. – P. 120–125.
38. Lillo-Ródenas M.A., Marco-Lozar J.P., Cazorla-Amorós D., Linares-Solano A. Activated carbons prepared by pyrolysis of mixtures of carbon precursor/alkaline hydroxide // J. Anal. Appl. Pyrolysis. – 2007. – V. 80, Is. 1. – P. 166–174.
39. Illingworth J.M., Brian R., Williams P.T. Understanding the mechanism of two-step, pyrolysis-alkali chemical activation of fibrous biomass for the production of activated carbon fibre matting // Fuel Proces. Technol. – 2022. – V. 235. – Article 107348.
40. Serafin J., Dziejarski B., Cruz Junior O.F., Sreńscek-Nazzal J. Design of highly microporous activated carbons based on walnut shell biomass for H₂ and CO₂ storage // Carbon. – 2023. – V. 201. – P. 633–647.
41. Singh G., Ruban A.M., Geng X., Vinu A. Recognizing the potential of K-salts, apart from KOH, for generating porous carbons using chemical activation // Chem. Eng. J. – 2023. – V. 451, Part 4. – Article 139045.
42. Abbaci F., Nait-Merzoug A., Guellati O. et al. Bio/KOH ratio effect on activated biochar and their dye based wastewater depollution // J. Anal. Appl. Pyrolysis. – 2022. – V. 162. – Article 105452.
43. Кучеренко В.О., Тамаркіна Ю.В., Сабєрова В.А. Вплив температури на розвиток поверхні буровугільних матеріалів при лужній активації з тепловим ударом // Питання хімії та хімічної технології. – 2019. – № 1. – С. 100–106.
44. Тамаркіна Ю.В., Сабєрова В.А., Мысык Р.Д., Кучеренко В.А. Изменение надмолекулярной структуры ископаемых углей при активации гидроксидом калия // Углекимический журнал. – 2019. – № 4. – С. 4–11.

REFERENCES

1. Mochizuki T., Kubota M., Matsuda H., D'Elia Camacho L.F. Adsorption behaviors of ammonia and hydrogen sulfide on activated carbon prepared from petroleum coke by KOH chemical activation. *Fuel Process. Technol.* 2016. **144**: 164.
2. Javed H., Luong D.X., Lee C.-G., Zhang D., Tour J.M., Alvarez P.J.J. Efficient removal of bisphenol-A by ultra-high surface area porous activated carbon derived from asphalt. *Carbon.* 2018. **140**: 441.
3. Wei F., Zhang H., He X., Ma H., Dong S., Xie X. Synthesis of porous carbons from coal tar pitch for high-performance supercapacitors. *New Carbon Mater.* 2019. **34**(2): 132.
4. Heimböckel R., Kraas S., Hoffmann F., Fröba M. Increase of porosity by combining semi-carbonization and KOH activation of formaldehyde resins to prepare high surface area carbons for supercapacitor applications. *Appl. Surf. Sci.* 2018. **427**(Part A): 1055.
5. Cheng J., Gu J.-J., Tao W., Wang P., Liu L., Wang C.-Y., Li Y.-K., Feng X.-H., Qiu G.-H., Cao F.-F. Edible fungus slag derived nitrogen-doped hierarchical porous carbon as a high-performance adsorbent for rapid removal of organic pollutants from water. *Bioresour. Technol.* 2019. **294**: Article 122149.
6. Yakaboylu G.A., Yumak T., Jiang C., Zondlo J.W., Wang J., Sabolsky E.M. Preparation of highly porous carbon through slow oxidative torrefaction, pyrolysis, and chemical activation of lignocellulosic biomass for high-performance supercapacitors. *Energy Fuels.* 2019. **33**(9): 9309.
7. Li Y., Liang Y., Hu H., Dong H., Zheng M., Xiao Y., Liu Y. KNO₃-mediated synthesis of high-surface-area polyacrylonitrile-based carbon material for exceptional supercapacitors. *Carbon.* 2019. **152**: 120.
8. Liang Y., Huang G., Zhang Q., Yang Y., Zhou J., Cai J. Hierarchical porous carbons from biowaste: Hydrothermal carbonization and high-performance for Rhodamine B adsorptive removal. *J. Mol. Liq.* 2021. **330**: Article 115580.
9. Liu Z., Hu J., Shen F., Tian D., Huang M., He J., Zou J., Zhao L., Zeng Y. Trichoderma bridges waste biomass and ultra-high specific surface area carbon to achieve a high-performance supercapacitor. *J. Power Sources.* 2021. **497**: Article 229880.
10. Du Z., Wang Q., Du Y., Xu Q., Wang D., Zhang W. Obtaining high-value nitrogen-containing carbon nanosheets with ultrahigh surface area from waste sludge for energy storage and wastewater treatment. *Sci. Total Environ.* 2021. **805**: Article 150353.
11. Zhao R., Yang X., She Z., Wu Q., Shi K., Xie Q., Ruan Y. Ultrahigh-surface-area and N,O co-doping porous carbon derived from biomass waste for high-performance symmetric supercapacitors. *Energy Fuels.* 2023. **37**(4): 3110.
12. Hamyali H., Nosratinia F., Rashidi A., Ardjmand M. Anthracite coal-derived activated carbon as an effectiveness adsorbent for superior gas adsorption and CO₂ / N₂ and CO₂ / CH₄ selectivity: Experimental and DFT study. *J. Environ. Chem. Eng.* 2022. **10**(1): Article 107007.
13. Tiwari D., Bhunia H., Bajpai P.K. Adsorption of CO₂ on KOH activated, N-enriched carbon derived from urea formaldehyde resin: kinetics, isotherm and thermodynamic studies. *Appl. Surf. Sci.* 2018. **439**: 760.
14. Zhang P., Wang J., Fan W., Zhong Y., Zhang Y., Deng Q., Zeng Z., Deng S. Ultramicroporous carbons with extremely narrow pore size distribution via in-situ ionic activation for efficient gas-mixture separation. *Chem. Eng. J.* 2019. **375**: Article 121931.
15. Chmiola J., Yushin G., Gogotsi Y., Portet C., Simon P., Taberna P.L. Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer. *Science.* 2006. **313**(5794): 1760.
16. Jiang Y., Chen J., Zeng Q., Zou Z., Li J., Zeng L., Sun W., Li C.M. Facile method to produce sub-1 nm pore-rich carbon from biomass wastes for high performance supercapacitors. *J. Colloid Interface Sci.* 2022. **612**: 213.
17. Guerrero J.V., Burrow J.N., Eichler J.E., Rahman M.Z., Namireddy M.V., Friedman K.A., Coffman S.S., Calabro D.C., Mullins C.B. Evaluation of two potassium-based activation agents for the production of oxygen- and nitrogen-doped porous carbons. *Energy Fuels.* 2020. **34**(5): 6101.
18. So S.H., Lee S., Mun J., Rho J., Park C.R. What induces the dense storage of hydrogen of liquid- or solid-like density levels in carbon nanopores with sub-1 nm diameters? *Carbon.* 2023. **204**: 594.
19. Zhang Y., Peng J., Feng G., Presser V. Hydration shell energy barrier differences of sub-nanometer carbon pores enable ion sieving and selective ion removal. *Chem. Eng. J.* 2021. **419**: Article 129438.
20. Gao Y., Yue Q., Gao B., Li A. Insight into activated carbon from different kinds of chemical activating agents: A review. *Sci. Total Environ.* 2022. **746**: Article 141094.
21. Singh G., Ruban A.M., Geng X., Vinu A. Recognizing the potential of K-salts, apart from KOH, for generating porous carbons using chemical activation. *Chem. Eng. J.* 2023. **451**(4): Article 139045.

22. Tamarkina Yu.V., Anishchenko V.M., Redko A.M., Kucherenko V.O. Alkali activated coals. Microporous structure and capability to adsorb phenol compounds. *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*. 2022. **13**(1): 111. [in Ukrainian].
23. Jagiello J., Olivier J.P. 2D-NLDFT adsorption models for carbon slit-shaped pores with surface energetical heterogeneity and geometrical corrugation. *Carbon*. 2013. **55**: 70.
24. Jagiello J., Kyotani T., Nishihara H. Development of a simple NLDFT model for the analysis of adsorption isotherms on zeolite templated carbon (ZTC). *Carbon*. 2020. **169**: 205.
25. Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem*. 2015. **87**(9–10): 1051.
26. Saranchuk V.I., Butuzova L.F., Minkova V.N. *Thermochemical destruction of coals*. (Kyiv: Naukova dumka, 1993). [in Russian].
27. Tamarkina Yu.V., Kucherenko V.A., Shendrik T.G. Alkaline activation of coals and carbonbase materials. *Solid Fuel Chem*. 2014. **48**(4): 251.
28. Utz B.R., Nowak M.A., Fauth D.J. Nucleophilic properties of molten hydroxides in the desulfurization of coal and model compounds. In: *Proceedings of 1989 ICCS*, October 23–27, Tokyo, Japan. **1**: 197.
29. Nesmeyanov A.N., Nesmeyanov N.F. *Beginnings of inorganic chemistry*. Part 2. (Moskow: Khimia, 1974). [in Russian].
30. Tamarkina Yu.V., Saberova V.O., Kucherenko V.O. Formation of potassium humates during alkaline activation of brown coal. *Issues of Chemistry and Chemical Technology*. 2019. **6**: 221. [in Ukrainian].
31. Yoshizawa N., Maruyama K., Yamada Y., Ishikawa E., Kobayashi M., Toda Y., Shiraishi M. XRD-evaluation of KOH activation process and influence of coal rank. *Fuel*. 2002. **81**(13): 1717.
32. Lillo-Rodenas M.A., Juan-Juan J., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A. About reactions occurring during chemical activation with hydroxides. *Carbon*. 2004. **42**(7): 1371.
33. Tamarkina Yu.V., Tamko V.A., Kucherenko V.A., Shendrik T.G. Formation of alkanes C₁-C₄ under alkali activation of brown coal. *J. Appl. Chem*. 2013. **86**(12): 1226. [in Russian].
34. Saberova V.A., Tamarkina Yu.V., Kucherenko V.A. Changing the structure of brown coal by alkaline activation with thermal shock. *Solid Fuel Chem*. 2019. **53**(3): 135.
35. Clar E. *Polycyclic Hydrocarbons*. (New York: Academic Press, 1964). [in Russian].
36. Yang T., Lua A.C. Characteristics of activated carbons prepared from pistachio-nut shells by potassium hydroxide activation. *Microporous Mesoporous Mater*. 2003. **63**(1–3): 113.
37. Xiao R., Xu S., Li Q., Su Y. The effects of hydrogen on KOH activation of petroleum coke. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2012. **96**: 120.
38. Lillo-Ródenas M.A., Marco-Lozar J.P., Cazorla-Amorós D., Linares-Solano A. Activated carbons prepared by pyrolysis of mixtures of carbon precursor/alkaline hydroxide. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2007. **80**(1): 166.
39. Illingworth J.M., Brian R., Williams P.T. Understanding the mechanism of two-step, pyrolysis-alkali chemical activation of fibrous biomass for the production of activated carbon fibre matting. *Fuel Proces. Technol*. 2022. **235**: Article 107348.
40. Serafin J., Dziejarski B., Cruz Junior O.F., Sreńscek-Nazzal J. Design of highly microporous activated carbons based on walnut shell biomass for H₂ and CO₂ storage. *Carbon*. 2023. **201**: 633.
41. Singh G., Ruban A.M., Geng X., Vinu A. Recognizing the potential of K-salts, apart from KOH, for generating porous carbons using chemical activation. *Chem. Eng. J*. 2023. **451**(4): Article 139045.
42. Abbaci F., Nait-Merzoug A., Guellati O., Harat A., El Haskouri J., Delhalle J., Mekhalif Z., Guerioune M. Bio/KOH ratio effect on activated biochar and their dye based wastewater depollution. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2022. **162**: Article 105452.
43. Kucherenko V.A., Tamarkina Yu.V., Saberova V.A., Influence of temperature on the surface area development of brown coal materials under heat shock alkali activation. *Issues of Chemistry and Chemical Technology*. 2019. **1**: 100. [in Ukrainian].
44. Tamarkina Yu.V., Sabierova V.O., Mysyk R.D., Kucherenko V.O. Change of coals supramolecular structure during activation of potassium hydroxide. *J. Coal Chemistry*. 2019. **4**: 4. [in Russian].

Надійшла 01.11.2023, прийнята 27.05.2024