

УДК 552.57:661.183.2

Ю.В. Тамаркина, Н.Н. Цыба, В.А. Кучеренко, Т.Г. Шендрик

## ПОЛУЧЕНИЕ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ЩЕЛОЧНОЙ АКТИВАЦИЕЙ ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ РАЗНОЙ СТЕПЕНИ МЕТАМОРФИЗМА

Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины  
Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины

Изучены высокопористые материалы (ВМ), полученные из ископаемых углей Донбасса ( $C^{daf}=80,0-95,2\%$ ) методом щелочной активации с тепловым ударом ( $800^{\circ}\text{C}$ ) при малом соотношении КОН/уголь до 1,0 г/г. С ростом  $C^{daf}$  выход ВМ линейно растет от 24,6% до 81,8%. Величина удельной поверхности и объема пор изменяются по кривым с максимумами ( $S_{\text{ВЕТ}}=1240-1280 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $V_y=0,60-0,62 \text{ см}^3/\text{г}$ ,  $V_{\text{mi}}=0,44-0,47 \text{ см}^3/\text{г}$  и объем субнанопор  $0,40-0,41 \text{ см}^3/\text{г}$  при  $C^{daf}=80-83,5\%$ ). Минимальную активируемость (способность образовывать ВМ) проявляют коксовый уголь и антрацит, дающие при активации с тепловым ударом материалы с наименее развитой пористостью ( $S_{\text{ВЕТ}}=470-480 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $V_e=0,21-0,25 \text{ см}^3/\text{г}$ ,  $V_{\text{mi}}=0,17-0,18 \text{ см}^3/\text{г}$ ,  $V_{\text{inn}}=0,15-0,16 \text{ см}^3/\text{г}$ ). Распределение пор по размерам существенно зависит от СМ угля и показывает, что при тепловом ударе наиболее сильно развиваются субнанопоры и поры с диаметрами 1,3, 1,6 и 3,8 нм.

### Введение

Эффективным способом получения углеродных высокопористых материалов (ВМ) из иско-

паемых углей является щелочная активация – термолиз ( $600-900^{\circ}\text{C}$ ) смеси угля с гидроксидами щелочных металлов МОН (обычно NaOH или

© Ю.В. Тамаркина, Н.Н. Цыба, В.А. Кучеренко, Т.Г. Шендрик, 2013

КОН) [1]. Он применим для переработки углей разной степени метаморфизма (СМ) – от бурых углей [2–4] до антрацитов [5–8].

Для получения ВМ с развитой пористой структурой (удельная поверхность  $S_{\text{ВЕТ}} \geq 1000 \text{ м}^2/\text{г}$ , общий объем пор  $V_{\Sigma} \geq 1,0 \text{ см}^3/\text{г}$ ) обычно требуется большое соотношение щелочь/уголь  $R_{\text{МОН}}$ , которое возрастает с ростом СМ и для антрацита достигает 4 г/г при использовании гидроксида калия как наиболее эффективного активатора [4] (и даже до 7 г/г при использовании LiOH [8]). При этом получают ВМ с выдающимися характеристиками пористой структуры ( $S_{\text{ВЕТ}} \geq 2500 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $V_{\Sigma} \geq 1,0 \text{ см}^3/\text{г}$ ) [4–8]. При больших значениях  $R_{\text{КОН}} \geq 3 \text{ г/г}$  материалы с высокоразвитой пористостью получают не только из ископаемых углей, но и других углеродных материалов: биомассы [9,10], пеков [11], коксов [12], углеродных волокон [13], графенов [14].

Помимо развития пористой структуры ВМ, щелочь обеспечивает высокую долю микропор, узкое распределение пор по размерам и значительно снижает зольность пористого материала (до  $A^d \leq 1\%$ ) за счет реакции с минеральными компонентами исходного сырья. Все эти преимущества существенно нивелирует главный недостаток метода – необходимость применения больших количеств щелочи ( $R_{\text{МОН}} \geq 2 \text{ г/г}$ ), что резко ухудшает процесс из-за высоких расходов реагентов и значительного количества щелочных сточных вод, образующихся при отмывке ВМ. Этот негативный эффект можно существенно снизить, если найти условия получения ВМ с высокоразвитой поверхностью при относительно небольших соотношениях щелочь/уголь, что повышает технологическую привлекательность щелочной активации.

Решение этой задачи может заключаться в изменении условий щелочной обработки (смешение или импрегнирование [3–7]), изменении температурного режима нагревания (медленное нагревание [9] или тепловой удар [15]), варьирование газовой фазы [16,17] или совместное использование щелочей разной природы [18]. Эффективным приемом улучшения характеристик пористой структуры ВМ при щелочной активации оказался тепловой удар – быстрое введение об-

разца в предварительно нагретую до температуры активации (800°C) зону реактора. Применение теплового удара вместо медленного (4 град/мин) нагревания оказалось эффективным при активации бурого угля при низком соотношении  $R_{\text{КОН}} = 1 \text{ г/г}$  [15]. Это позволило увеличить удельную поверхность (от 1000 до 1700  $\text{м}^2/\text{г}$ ), суммарный объем пор (с 0,55 до 1,0  $\text{см}^3/\text{г}$ ), а также объемы микропор (с 0,38 до 0,71  $\text{см}^3/\text{г}$ ) и субнанопор (с 0,28 до 0,40  $\text{см}^3/\text{г}$ ). Применительно к активации каменных углей разной СМ тепловой удар вообще не изучен.

Цель настоящей работы – исследование характеристик ВМ, полученных из углей разной степени метаморфизма в условиях щелочной активации с тепловым ударом при невысоком соотношении щелочь/уголь.

#### Экспериментальная часть

В работе исследованы образцы бурого угля (Александрийское месторождение) каменных углей (пласт  $I_4$ ) и антрацита (пласт  $h_8$ ) Донбасса с характеристиками, приведенными в табл. 1. Дисперсность угольных частиц составляет  $\leq 0,25 \text{ мм}$ .

Обработку угля гидроксидом калия осуществляли смешением – растиранием смеси предварительно высушенного угля (10 г) и твердого КОН (10 г) в фарфоровой ступке в течение 5 мин [19]. В этом случае весовое соотношение КОН/уголь составляет  $R_{\text{КОН}} = 1 \text{ г/г}$ .

Активацию выполняли в продуваемом сухим аргоном (2  $\text{дм}^3/\text{ч}$ ) реакторе из нержавеющей стали (диаметр 40 мм, высота рабочей зоны 150 мм) с сеткой в нижней части. Образец угля или смеси уголь-КОН (10 г) подвергали тепловому удару (быстро вводили в предварительно нагретую до температуры активации (800°C) зону реактора), выдерживали в течение 1 ч и охлаждали в токе аргона до комнатной температуры. Далее ВМ отмывали от щелочи и сушили при 105°C [15]. Для сравнения получены твердые продукты (ТП) термолитиза углей в тех же условиях теплового удара, но без гидроксида калия. Выходы ТП и ВМ обозначены как  $Y_{\text{ТП}} (\%)$  и  $Y_{\text{ВМ}} (\%)$ , соответственно.

Характеристики пористой структуры АУ определяли на основании низкотемпературных (77 К) изотерм адсорбции-десорбции азота, зарегистрированных с помощью прибора Quantachrome

Таблица 1

Характеристики исследуемых образцов углей Донбасса

Марка угля	Технический анализ, %				Элементный анализ, % daf				
	$W^a$	$A^d$	$S_t^d$	$V^{daf}$	C	H	S	N	O
Б	12,4	11,7	2,9	57,6	70,4	6,0	3,8	2,0	17,8
Д	11,1	1,8	1,0	43,8	80,0	5,3	1,0	1,9	11,8
Г	2,9	0,7	0,9	35,6	83,5	5,2	0,9	1,7	8,7
К	2,4	0,9	0,9	26,9	86,4	4,6	0,9	1,5	6,6
ОС	1,5	2,9	1,3	19,2	89,4	4,9	1,3	1,4	3,0
Т	1,2	4,8	2,8	5,1	91,2	3,3	2,8	1,2	1,5
А	4,4	4,4	2,1	2,6	95,2	1,3	2,0	0,8	0,7

Autosorb 6В после дегазации образцов ВМ при температуре 180°С в течение 20 ч. Удельную поверхность  $S_{\text{ВЕТ}}$  ( $\text{м}^2/\text{г}$ ) определяли по участку изотермы адсорбции, соответствующему относительному давлению азота  $p/p_0 \leq 0,3$  [20]. Суммарный объем пор  $V_c$  ( $\text{см}^3/\text{г}$ ) определяли по количеству азота, адсорбированного при  $p/p_0 \sim 1$ . Объем микропор  $V_{\text{mi}}$  ( $\text{см}^3/\text{г}$ ) определен методом Дубинина-Радушкевича [21]. Распределение микропор по размерам рассчитано методом теории функционала плотности (QSDFT), который исходит из модели щелевидных пор с идеально плоскими графеновыми стенками [22]. Объем мезопор  $V_{\text{me}}$  ( $\text{см}^3/\text{г}$ ) рассчитан из распределения мезопор по размерам (метод ВЈН) [23]. Объемы субнанопор ( $V_{\text{1nm}}$ ), представляющих собой микропоры со средним диаметром DJ1 нм, определены из интегральных кривых изменения объема микропор, полученных методом QSDFT. Объем субнанопор является важной характеристикой, определяющей высокие значения адсорбционной емкости по водороду [24] и электрохимической емкости в двойнослойных конденсаторах [25,26].

#### Результаты и обсуждение

**Выход ВМ.** Выходы ТП и ВМ из углей разной СМ приведены на рис. 1. С ростом СМ выход ТП возрастает с 43,7% (бурый уголь) до 92,0% (антрацит) (рис. 1) и описывается линейной зависимостью  $Y_{\text{ТП}} = 2,04C^{\text{daf}} - 104,2$  ( $r^2 = 0,968$ ). Выходы ВМ из тех же углей ниже (рис. 1), но также возрастают с ростом СМ (с 24,6% до 81,8%) и передаются корреляционным уравнением  $Y_{\text{ВМ}} = 2,17C^{\text{daf}} - 126,8$  ( $r^2 = 0,975$ ).

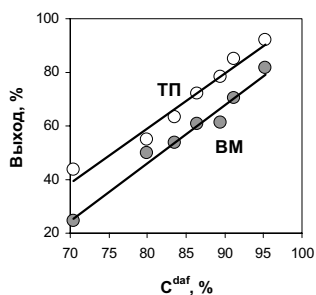


Рис. 1. Выходы ТП и ВМ из углей разной степени метаморфизма

#### Изотермы адсорбции-десорбции азота

На рис. 2 представлены типичные изотермы адсорбции-десорбции азота высокопористыми материалами, полученными из углей разной СМ. Изотерма 1 характерна для ВМ из углей марок Б, Д и Г. Изотерма 2 типична для ВМ из углей марок К и ОС, а для тощего угля и антрацита проявляется изотерма 3. Начальный участок всех изотерм подобен изотерме типа I по классификации IUPAC [27] и характеризуется резким увеличением количества адсорбированного азота с увеличением относительного давления в области  $p/p_0 \leq 0,1$ . Эта особенность изотерм свидетельствует

о наличии в структуре ВМ большого числа микропор, в основном узких щелевидных пор, на что указывает гистерезис типа Н4 по классификации [27].

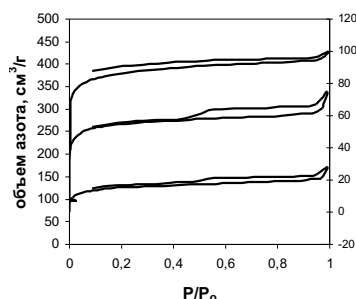


Рис. 2. Изотермы адсорбции-десорбции азота образцами ВМ, полученными из углей марок Д (1), К (2), А (3)

Для ВМ из углей средней и высокой СМ (марки К, ОС, Т и А) дополнительно проявляется гистерезис низкого давления (рис. 2, изотермы 2 и 3). Его обычно связывают с наличием в твердом теле ловушек, из которых молекулы азота десорбируются медленно. Различают два типа ловушек: диффузионные и химические. Первые — это полости молекулярных размеров, образованные вследствие адсорбционной перестройки пространственного каркаса твердого тела [28]. Химические ловушки — реакционные центры, химически взаимодействующие с молекулами адсорбата, как, например, в системах вода-шунгит, пиридин-монтмориллонит [29]. Для проявления гистерезиса при низкотемпературной (77 К) адсорбции азота значимыми представляются диффузионные ловушки, поскольку химическое взаимодействие  $\text{N}_2$  с поверхностью ВМ представить трудно. Еще одной причиной гистерезиса низкого давления в ВМ может быть удерживание молекул азота субнанопорами.

Независимо от природы ловушек, их образование вызывает увеличение потенциального барьера десорбции по сравнению с барьером адсорбции, что обуславливает появление петель гистерезиса.

#### Пористая структура

Площадь удельной поверхности ТП максимальна у образца, полученного из бурого угля ( $123 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и снижается с ростом СМ до  $3 \text{ м}^2/\text{г}$  у ТП из антрацита (рис. 3, линия 1). Тепловой удар исходных углей вызывает слабое развитие пористой структуры карбонизатов. Развитие пористости, вероятно, обусловлено локальными разрывами угольного каркаса за счет импульсного выделения низкомолекулярных летучих продуктов при разрушении термолабильных структурных фрагментов угля, например, карбоксильных групп. В согласии с этим увеличение удельной поверхности ТП симбатно росту содержания кислорода в угле с уменьшением его СМ (рис. 4).

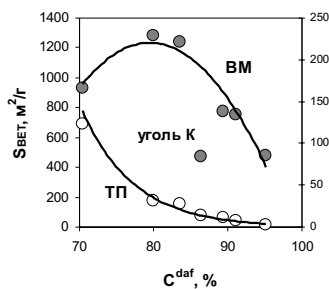


Рис. 3. Удельная поверхность образцов ТП и ВМ, полученных из углей разной степени метаморфизма

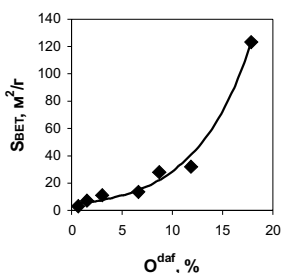


Рис. 4. Зависимость удельной поверхности ТП от содержания кислорода исходных углей

Образцы ВМ обладают большей удельной поверхностью (рис 3, линия 2), которая существенно отличается у ВМ из углей разной СМ. С ростом содержания углерода угля величина удельной поверхности возрастает с 930 м<sup>2</sup>/г (ВМ из бурого угля) до 1280 м<sup>2</sup>/г (ВМ из угля Д). ВМ из газового угля обладает близкой удельной поверхностью ( $S_{\text{BET}}=1240$  м<sup>2</sup>/г), а ВМ из других углей – более низкими значениями  $S_{\text{BET}}$ . Зависимость  $S_{\text{BET}}$  от  $C^{\text{daf}}$  (рис. 3) передается квадратным уравнением  $S_{\text{BET}}=-3,37(C^{\text{daf}})^2+537C^{\text{daf}}-20095$  ( $r^2=0,94$ ). Образец ВМ из угля марки К резко выпадает из этой зависимости и имеет неожиданно низкую удельную поверхность – 470 м<sup>2</sup>/г, хотя в обычных условиях щелочной активации (в отсутствие теплового удара) поверхность развивается до 1350 м<sup>2</sup>/г [30]. Причины этого эффекта пока не ясны. Вероятно, слабое развитие поверхности коксующегося угля марки К может быть вызвано образованием отдельной пластической микрофазы, которая гидрофобна и плохо смешивается со щелочью. Из-за этого взаимодействие с КОН протекает только на границе раздела фаз.

Суммарный объем ( $V_e$ ) адсорбирующих пор ВМ также зависит от СМ исходного угля, но характер зависимости иной (рис. 5). У ВМ из углей с содержанием углерода в интервале  $C^{\text{daf}}=70,4-83,5\%$  значения  $V_y$  практически одинаковы (0,61–0,62 см<sup>3</sup>/г), а с ростом  $C^{\text{daf}}$  от 83,5 до 95,2% объем  $V_y$  падает примерно в 3 раза (с 0,61 см<sup>3</sup>/г до 0,21 см<sup>3</sup>/г). ВМ из коксового угля выпадает из общей тенденции и по этому параметру. Он имеет низкий объем пор (0,25 см<sup>3</sup>/г), близкий к объему пор ВМ из антрацита (0,21 см<sup>3</sup>/г), обладающе-

го наименьшей реакционной способностью по отношению к гидроксиду калия.

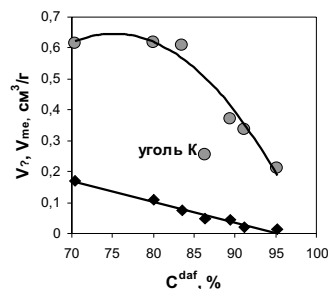


Рис. 5. Суммарные объемы пор (1) и объемы мезопор (2) ВМ из углей разной СМ

Объемы мезопор ( $V_{\text{ме}}$ ) малы для всех ВМ и находятся в интервале 0,01–0,17 см<sup>3</sup>/г (рис. 5). Максимальный объем мезопор наблюдается у ВМ из бурого угля. С увеличением степени метаморфизма значения  $V_{\text{ме}}$  линейно снижаются и передаются корреляционным уравнением  $V_{\text{ме}}=-0,007C^{\text{daf}}+0,64$  ( $R^2=0,980$ ). Распределение мезопор по размерам для интервала  $D=2-50$  нм единообразно. Дифференциальный объем пор  $dV_{\text{ме}}/dD$  для всех образцов примерно постоянен и варьируется в интервале  $10^{-5}-10^{-6}$  см<sup>3</sup>/нм<sup>2</sup>·г. Основные отличия в распределении мезопор зафиксированы в области диаметров пор 3–7 нм (рис. 6). Для антрацита наблюдается монотонное снижение дифференциального объема пор. Для остальных углей зафиксирован максимум при  $D=3,8\pm 0,1$  нм, значения которого увеличиваются при переходе от бурого угля к углю марки Г ( $C^{\text{daf}}=83,5\%$ ) а затем снижаются с ростом СМ (рис. 7).

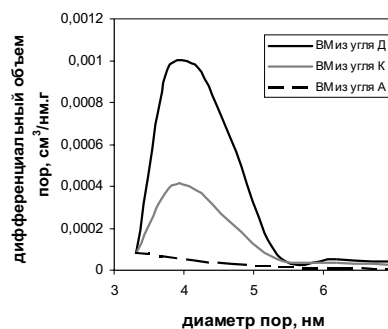


Рис. 6. Распределение мезопор по размерам (метод ВН [23])

Зависимости объемов микро- и субнанопор от содержания углерода (рис. 8) качественно подобны зависимости  $V_e$  от  $C^{\text{daf}}$ . Максимальные значения  $V_{\text{ми}}$  и  $V_{\text{нм}}$  показывают ВМ, полученные из низкометаморфизованных каменных углей ( $C^{\text{daf}}=80,0-83,5\%$ ). С ростом СМ объем микропор уменьшается (в 2,5 раза), а их доля в суммарном объеме пор возрастает до максимального значения у ВМ из антрацита (табл. 2). Причем у ВМ из каменных углей микропоры представлены глав-



## Характеристики пористой структуры ВМ

Марка	$C^{daf}$ , %	$Y_{BM}$ , %	$S_{BET}$ , $m^2/g$	$V_{\Sigma}$ , $cm^3/g$	$V_{me}$ , $cm^3/g$	$V_{mi}$ , $cm^3/g$	$V_{1nm}$ , $cm^3/g$	$V_{mi}/V_{\Sigma}$	$V_{1nm}/V_{\Sigma}$
БΣ	70,4	24,6	930	0,615	0,171	0,330	0,196	0,54	0,39
Д	80,0	49,9	1280	0,619	0,108	0,472	0,412	0,76	0,67
Г	83,5	53,6	1240	0,607	0,075	0,443	0,405	0,73	0,67
К	86,4	61,0	470	0,254	0,049	0,172	0,145	0,67	0,57
ОС	89,4	61,4	770	0,371	0,045	0,282	0,245	0,76	0,66
Т	91,2	70,5	750	0,337	0,021	0,265	0,238	0,79	0,71
А	95,2	81,8	480	0,212	0,012	0,175	0,156	0,83	0,74

ным образом (на 85–90%) субнанопорами (табл. 2). Распределение микропор по размерам приведено на рис. 9. Для ВМ из всех углей (кроме антрацита) характерно снижение дифференциального объема пор с ростом диаметра в интервале DJ1 нм. Для ВМ из углей низкой СМ проявляется максимум при  $D=1,2-1,3$  нм. Образцы ВМ среднеметаморфизованных углей (марки К и ОС) показывают аналогичное распределение, но максимум отвечает  $D=1,6$  нм. ВМ из угля Т проявляет два максимума, соответствующих диаметрам микропор 1,3 и 1,6 нм. Образец ВМ из антрацита имеет бимодальное распределение микропор по размерам с максимумами при 0,8 и 1,6 нм. Несмотря на различия в свойствах, образцы, полученные из углей разной СМ методом щелочной активации с тепловым ударом, являются преимущественно микропористыми материалами с развитой субнанопористостью.

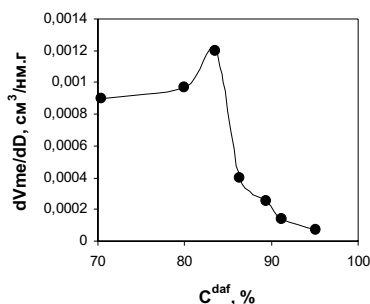


Рис. 7. Дифференциальный объем мезопор ( $dV_{me}/dD$ ) в максимуме 3,8–4,0 нм как функция содержания углерода исходного угля

## Выводы

1. Исследована пористая структура материалов, полученных из ископаемых углей разной степени метаморфизма ( $C^{daf}=70,4-95,2\%$ ) в процессе щелочной активации с тепловым ударом при малом соотношении КОН/уголь (1,0 г/г).

2. С ростом содержания углерода исходного угля от 80,0% до 95,2% выход высокопористых материалов растет от 24,6% до 81,8%, величина удельной поверхности и объемы пор изменяются по кривым с максимумами ( $S_{BET}=1240-1280 m^2/g$ ,  $V_e=0,60-0,62 cm^3/g$ ,  $V_{mi}=0,44-0,47 cm^3/g$  и объем субнанопор  $0,40-0,41 cm^3/g$  при  $C^{daf}=80-83,5\%$ ).

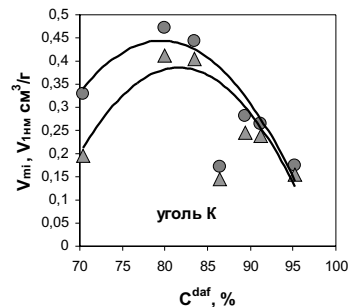


Рис. 8. Зависимость объемов микро- (1) и субнанопор (2) от содержания углерода исходного угля

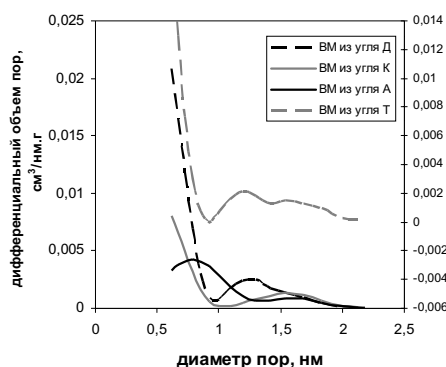


Рис. 9. Распределение микропор по размерам (метод QSDFT [22])

3. Минимальную активируемость проявляют коксовый уголь и антрацит, образующие при активации с тепловым ударом материалы с наименее развитой пористостью ( $S_{BET}=470-480 m^2/g$ ,  $V_e=0,21-0,25 cm^3/g$ ,  $V_{mi}=0,17-0,18 cm^3/g$ ,  $V_{1nm}=0,15-0,16 cm^3/g$ ).

4. Распределение пор по размерам существенно зависит от СМ угля и показывает, что при тепловом ударе наиболее сильно развиваются субнанопоры и поры с диаметрами 1,3, 1,6 и 3,8 нм.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Marsh H., Rodriguez-Reinoso F. Activated carbon. – Amsterdam: Elsevier, 2006. – 542 p.
2. Guy P.J., Perry G.J. Victorian brown coal as a source of industrial carbons: a review // Fuel. – 1992. – Vol.71. – № 10. – P.1083-1086.

3. *Amarasekera G., Scarlett M.J., Mainwaring D.E.* Development of microporosity in carbons derived from alkali digested coal // *Carbon*. – 1998. – Vol.36. – № 7-8. – P.1071-1078.
4. *Activated carbons prepared by pyrolysis of mixtures of carbon precursor/alkaline hydroxide / Lillo-Rydenas M.A., Marco-Lozar J.P., Cazorla-Amorys D., Linares-Solano A. // J. Anal. Appl. Pyrolysis*. – 2007. – Vol.80. – № 1. – P.166-174.
5. *XRD-evaluation of KOH activation process and influence of coal rank / Yoshizawa N., Maruyama K., Yamada Y., Ishikawa E., Kobayashi M., Toda Y., et al. // Fuel*. – 2002. – Vol.81. – № 15. – P.1717-1722.
6. *HRTEM study of activated carbons prepared by alkali hydroxide activation of anthracite / Lillo-Rydenas M.A., Cazorla-Amorys D., Linares-Solano A., Bignon F., Clinard C., Rouzaud J.N. // Carbon*. – 2004. – Vol.42. – № 7. – P.1305-1310.
7. *Nowicki P., Pietrzak R., Wachowska H.* Siberian anthracite as a precursor material for microporous activated carbons // *Fuel*. – 2008. – Vol.87. – Is.10-11. – P.2037-2040.
8. *Mikova N.M., Chesnokov N.V., Kuznetsov B.N.* Study of high porous carbons prepared by the alkaline activation of anthracites // *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. – 2009. – Vol.2. – Is.1. – P.3-10.
9. *Activated carbon with high capacitance prepared by NaOH activation for supercapacitors / Xu B., Chen Y., Wei G., Cao G., Zhang H., Yang Y. // Materials Chemistry and Physics*. – 2010. – Vol.124. – Is.1. – P.504-509.
10. *Preparation and N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> adsorption of super activated carbon derived from biomass source hemp (Cannabis sativa L.) stem / Yang R., Liu G., Li M., Zhang J., Hao X. // Micropor. Mesopor. Materials*. – 2012. – Vol.158. – P.108-116.
11. *Kryl M., Gryglewicz G., Machnikowski J.* KOH activation of pitch-derived carbonaceous materials – Effect of carbonization degree // *Fuel Processing Technology*. – 2011. – Vol.92. – Is.1. – P.158-165.
12. *Chen H., Hashisho Z.* Fast preparation of activated carbon from oil sands coke using microwave-assisted activation // *Fuel*. – 2012. – Vol.95. – P.178-182.
13. *Influence of carbon fibres crystallinities on their chemical activation by KOH and NaOH / J.A. Maciá-Agully, B.C. Moore, D. Cazorla-Amorys, A. Linares-Solano // Microporous and Mesoporous Materials*. – 2007. – Vol.101. – № 3. – P.397-405.
14. *Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene / Zhu Y., Murali S., Stoller M.D., Ganesh K.J., Cai W., Ferreira P.J., Pirkle A., Wallace R.M., Cychosz K.A., Thommes M., Su D., Stach E.A., Ruoff R.S. // Science*. – 2011. – Vol.332. – № 6037. – P.1537-1541.
15. *Nanoporosity development in the thermal-shock KOH activation of brown coal / V.A. Kucherenko, T.G. Shendrik, Yu.V. Tamarikina, R.D. Mysyk // Carbon*. – 2010. – Vol.48. – № 15. – P.4556-4558.
16. *On the reaction mechanism of the chemical activation of Quercus Agrifolia char by alkaline hydroxides / A. Robau-Sanchez, F. Cordero-de-la Rosa, J. Aguilar-Pliego, A. Aguilar-Elguezabal // J. Porous Materials*. – 2006. – Vol.13. – № 2. – P.123-132.
17. *Evidence for the presence of cyanide during carbon activation by KOH / Fuente E., Gil R.R., Giryn R.P., Lillo-Rydenas M.A., Montes-Morón M.A., Martín M.J., Linares-Solano A. // Carbon*. – 2010. – Vol.48. – № 4. – P.1032-1037.
18. *Physical properties of activated carbons derived from alkali treated victorian brown coal / Guy P.J., Verheyen T.V., Heng S., Felber M.D., Perry G.J. // Proceedings of 1989 ICCS, Tokyo, Japan*. – 1989. – Vol.1. – P.21-24.
19. *Пат. 61059 Україна, МПК8 С 01 В 31/08.* Спосіб отримання поруватого вуглецевого матеріалу з бурого вугілля // Ю.В. Тамаркіна, Т.В. Хабарова, Т.Г. Шендрік, В.О. Кучеренко (UA) / – № u201014280; Заявл. 29.11.2010; Опубл. 11.07.2011. Бюл. №13. – 5 с.
20. *Brunauer S., Emmett P.H., Teller E.* Adsorption of gases in multimolecular layers // *J. Am. Chem. Soc.* – 1938. – Vol.60. – № 2. – P.309-319.
21. *Dubinin M.M.* Fundamentals of the theory of adsorption in micropores of carbon adsorbents: characteristics of their adsorption properties and microporous structures // *Carbon*. – 1989. – Vol.27. – № 3. – P.457-467.
22. *Ravikovitch P.I., Neimark A.V.* Density functional theory model of adsorption on amorphous and microporous silica materials // *Langmuir*. – 2006. – Vol.22. – P.11171-11179.
23. *Barret E.P., Joyner L.C., Halenda P.P.* The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms // *J. Am. Chem. Soc.* – 1951. – Vol.73. – № 1. – P.373-380.
24. *Activation, characterization and hydrogen storage properties of the nanoporous carbon CMK-3 / Xia K., Gao Q., Wu C., Song S., Ruan M. // Carbon*. – 2007. – Vol.45. – № 10. – P.1989-1996.
25. *Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer / Chmiola J., Yushin G., Gogotsi Y., Portet C., Simon P., Taberna P.L. // Science*. – 2006. – Vol.313. – № 5794. – P.1760-1763.
26. *Буроугольные адсорбенты как электродные материалы для двойнослойных конденсаторов / Р.Д. Мысык, Ю.В. Тамаркина, В.А. Кучеренко, Т.Г. Шендрік // Вопр. химии и хим. технологии*. – 2010. – № 1. – С.189-193.
27. *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity / Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniewska T. // Pure & Appl. Chem.*, 1985. – Vol.57. – № 4. – P.603-619.
28. *Киселев В.Ф., Крылов О.В.* Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков. – М.: Наука, 1978. – 256 с.
29. *Адсорбционный гистерезис при низких относительных давлениях / В.В. Кутаров, Э. Робенс, Ю.И. Тарасевич, Е.В. Аксененко // Теорет. и эксперим. химия*. – 2011. – Т.47. – № 3. – С.156-160.
30. *Тамаркина Ю.В., Кучеренко В.А., Шендрік Т.Г.* Щелочная активация углей Донбасса разной степени метаморфизма // *Химия твердого топлива*. – 2013. – № 1. – С.3-7.

Поступила в редакцию 16.04.2013