

УДК 552.576.1: 66.040.2: 661.183.2

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ БУРОГО УГЛЯ ПРИ ЩЕЛОЧНОЙ АКТИВАЦИИ С ТЕПЛОВЫМ УДАРОМ

© 2019 г. В. А. Саберова^{1,*}, Ю. В. Тамаркина^{1,**}, В. А. Кучеренко^{1,***}

¹ Институт физико-органической химии и углехимии имени Л.М. Литвиненко НАН Украины, 02160 Киев, Украина

*e-mail: Saberova@nas.gov.ua

**e-mail: Tamarkina@nas.gov.ua

***e-mail: V.O.Kucherenko@nas.gov.ua

Поступила в редакцию 26.11.2018 г.

После доработки 26.11.2018 г.

Принята к публикации 06.02.2019 г.

Исследованы твердые продукты термолитиза (ТПТ) бурого угля, образующиеся при щелочной активации с тепловым ударом (ТУ) – быстрым введением угля с КОН в нагретый до $t_{\text{ТУ}} \leq 850^\circ\text{C}$ реактор. Установлено, что при $t_{\text{ТУ}} \leq 400^\circ\text{C}$ доминирует структурная фрагментация угля (гетеролиз С–О- и С–С-связей). С повышением $t_{\text{ТУ}}$ до 850°C параллельно с ростом полиаренов и их конденсации в полиарилены идет образование субнанопор (≤ 1 нм), которое лимитируется диффузией КОН (или К) и формирует финальную пористую структуру ТПТ.

Ключевые слова: бурый уголь, щелочная активация, твердые продукты, структура

DOI: 10.1134/S0023117719030101

ВВЕДЕНИЕ

Нагревание углеродсодержащих веществ с гидроксидом калия в инертной среде представляет собой один из распространенных методов химической активации, который используют для получения активированных углей (АУ) из твердых горючих ископаемых, различных видов биомассы, искусственных углеродистых материалов [1]. Общим свойством АУ является высокоразвитая пористая структура и большая удельная поверхность $S \geq 2000$ м²/г, которая варьируется в зависимости от исходного материала, например 3030 м²/г (бурый уголь) [2], 2540 м²/г (каменный уголь) [3], 2480 м²/г (антрацит) [4], 2500 м²/г (древесина) [5], 3237 м²/г (биомасса) [6], 3595 м²/г (полимер) [7], 3950 м²/г (кокс) [8], 3100 м²/г (графен) [9]. В [10] рассматривалась конверсия карбамид-формальдегидного полимера в АУ с аномально высокими величиной поверхности $S = 4547$ м²/г и общим объемом пор 4.50 см³/г. АУ с такими свойствами образуются при массовом соотношении КОН/углеродное вещество $R_{\text{КОН}} \geq 2$ г/г в обычном режиме активации, включающем две стадии: 1) термопрограммируемое нагревание (4–5 град/мин) до $800 \pm 100^\circ\text{C}$ и 2) изотермическую выдержку (≥ 1 ч) при конечной температуре активации.

Если первую стадию заменить на тепловой удар – быстрое введение обработанного щелочью образца в предварительно нагретую зону реактора, то при том же количестве активатора (КОН) образуются АУ с увеличенной (в 1.3–2.0 раз)

удельной поверхностью. Такая замена при активации бурого угля (800°C , $R_{\text{КОН}} = 1$ г/г) повышает величину поверхности с 1000 м²/г до 1300 м²/г (щелочная обработка – смешение [11]) или до 1700–2000 м²/г (щелочная обработка – импрегнирование [12]). Полученные в этих условиях бурогольные АУ характеризуются общим объемом адсорбирующих пор ≤ 1.0 см³/г и объемом микропор ≤ 0.65 см³/г, в котором основная доля ($\leq 75\%$) представлена порами с шириной $W \leq 1.0$ нм, названных субнанопорами.

Основываясь на этих данных, процесс щелочной активации с тепловым ударом (сокращенно АТУ-процесс) оказался эффективным для развития нанопористой структуры бурогольных адсорбентов при относительно небольших соотношениях щелочь/уголь $R_{\text{КОН}} = 0.5–1.0$ г/г. Применительно к бурому углю АТУ-процесс исследован при фиксированной температуре теплового удара (800°C), но варьировании природы щелочи (LiOH, NaOH, КОН) и соотношения $R_{\text{КОН}}$ (в пределах 0.1–1.2 г/г) [12].

Цель работы – исследование влияния температуры теплового удара на изменение пространственной, молекулярной и пористой структуры углеродных материалов, полученных из бурого угля в АТУ-процессе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования выполнены на образце бурого угля (БУ) Александрийского месторождения, де-

минерализованного до зольности $0.5 \pm 0.1\%$ с целью минимизации побочных реакций щелочи с неорганическими компонентами угля. Минеральная часть БУ удалена обработкой кислотами HCl и HF [13]. Элементный состав органического угольного вещества следующий (%): С 70.6; Н 5.9; S 3.6; N 1.9; O 18.0 (по разности). Величина удельной поверхности $S = 4.0 \text{ м}^2/\text{г}$, содержание фенольных групп 4.1 ммоль/г, карбоксильных групп – 1.8 ммоль/г.

Обработку БУ гидроксидом калия выполняли импрегнированием, включающим следующие стадии: 1) смешивание высушенного БУ (100 г) и 30%-ного водного раствора КОН (333 г) для обеспечения массового соотношения КОН/уголь – $R_{\text{КОН}} = 1.0 \text{ г/г}$; 2) выдержку 24 ч при комнатной температуре; 3) удаление водной фазы при 90–100°C и остаточной воды при $120 \pm 10^\circ\text{C}$. Бурогольный образец сравнения без щелочи получен в той же последовательности операций, но с обработкой водой на первой стадии.

АТУ-процесс проводили в продуваемом сухим аргоном ($\sim 2 \text{ дм}^3/\text{ч}$) реакторе из нержавеющей стали (диаметр 40 мм, высота рабочей зоны 150 мм) с сеткой в нижней части. Реактор нагревали до заданной температуры теплового удара $t_{\text{ТУ}} = 150\text{--}800^\circ\text{C}$, затем импрегнированный уголь быстро вводили в нагретую зону, выдерживали в течение 1 ч и быстро охлаждали в токе аргона. Образовавшийся твердый продукт термолитиза (ТПТ) последовательно отмывали от щелочи водой, 0.1M раствором HCl и снова водой до отрицательной реакции на ионы Cl^- (по AgNO_3). Образующиеся в интервале $t_{\text{ТУ}} \leq 350^\circ\text{C}$ продукты ТПТ содержат значительные количества ($\leq 63\%$) веществ, подобных гуматам калия, которые образуются вследствие термоинициируемого щелочного гетеролиза C–O- и C–C-связей угольного каркаса [13]. Они растворимы в щелочных водных растворах и неконтролируемо удаляются при отмывке щелочи водой. Эти образцы сразу обрабатывали 0.1M HCl (для перевода водорастворимых гуматов калия в нерастворимые гуминовые кислоты), затем H_2O до отсутствия хлорид-ионов в промывных водах. ТПТ сушили при $120 \pm 10^\circ\text{C}$ до постоянного веса и определяли выход (ошибка $\pm 2\%$). Синтезированные при разных температурах образцы обозначены ТПТ($t_{\text{ТУ}}$), например ТПТ(600) – образец, полученный при $t_{\text{ТУ}} = 600^\circ\text{C}$.

Пространственную структуру ТПТ изучали методом РФА с помощью дифрактометра *Bruker D8*. Условия записи дифрактограмм следующие: излучение CuK_α (30 кВт, 50 мА, длина волны $\lambda = 0.154 \text{ нм}$), шаг сканирования – 0.019 град, время накопления сигнала – 20 с/шаг, время регистрации интервала $2\theta = 5\text{--}50$ град составляет 13 ч. Для последующего анализа отражение пространственного каркаса ТПТ отделяли от узких рефлексов минеральных компонентов интерполя-

цией, а затем осуществляли деконволюцию выделенной дифрактограммы с выделением “классической” γ -полосы, рефлексов (002) и (100) [14, 15]. Определяли следующие параметры надмолекулярной структуры: межслоевое расстояние в кристаллитах d_{002} , высоту L_c , средний диаметр L_a и объем кристаллита $V_{\text{кр}}$, интенсивность I_{002} (отн. ед.) рефлекса (002), а также число полиареновых слоев $N = (L_c/d_{002}) + 1$. Величину d_{002} находили по формуле Брэгга $d_{002} = \lambda/2\sin\theta_{002}$, величину L_c определяли по формуле Шеррера $L_c = 0.9\lambda/\beta_{002}\cos\theta_{002}$ [15], величину L_a по формуле Уоррена $L_a = 1.84\lambda/\beta_{100}\cos\theta_{100}$ [16], где θ_{002} и θ_{100} – угловое положение рефлексов (002) и (100) соответственно; β_{002} и β_{100} – ширина (в радианах) на половине высоты рефлексов (002) и (100) соответственно.

Молекулярную структуру ТПТ изучали анализируя ИК-спектры, полученные для таблеток смеси образца ТПТ (0.5%) и KBr (99.5%) на приборе *Thermo Nicolet IR 300* сложением 256 сканов в диапазоне $4000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$ с разрешающей способностью 2 см^{-1} . Отнесения полос сделаны на основании данных работ [17, 18]. Вклад поглощения отдельных типов связей в каркасах ТПТ в общее поглощение ИК-излучения оценивали интенсивностью $I_v = D_v - D_{\text{ф}(v)}$, где D_v – оптическая плотность при волновом числе v , $D_{\text{ф}(v)}$ – оптическая плотность фонового поглощения при том же значении v . Дополнительно определяли содержание кислотных (суммы карбоксильных и фенольных) функциональных групп в БУ и ТПТ методом оценки общей кислотности низкотемпературно-изолированных углей, основанном на ионном обмене с катионами Ba^{2+} [19]. Навеску (0.1 г) образца приводили в контакт с 20 см^3 0.05N водного раствора гидроксида бария. По истечении заданного времени (≥ 1 сут) отбирали аликвоту (10 см^3) и титровали 0.05N раствором HCl. Разность количеств $\text{Ba}(\text{OH})_2$ отнесли за счет поглощения реагента угольным образцом.

Характеристики пористой структуры ТПТ определены на основании изотерм низкотемпературной (77 К) адсорбции – десорбции азота, зарегистрированных прибором *Micromeritics ASAP 2020*, позволяющим анализировать поры при относительных давлениях $p/p_0 = 10^{-7}\text{--}10^{-8}$. Перед измерениями образцы ТПТ дегазировали 20 ч при 200°C . Общий объем пор V ($\text{см}^3/\text{г}$) определяли по количеству N_2 , адсорбированного при относительном давлении $p/p_0 \sim 1.0$. Величину удельной поверхности S ($\text{м}^2/\text{г}$), объемы мезопор (V_{me} , $\text{см}^3/\text{г}$) и микропор (V_{mi} , $\text{см}^3/\text{г}$), а также распределение пор по размерам определяли используя интегральные и дифференциальные зависимости указанных характеристик от средней ширины пор (W , нм), полученные методом *2D-NLDFT* [20].

Объем макропор (V_{ma} , см³/г) оценивали по разности $V - (V_{me} + V_{mi})$. Отдельно рассчитывали объем пор с шириной ≤ 1 нм (V_{1nm} , см³/г), поскольку они могут отвечать за специфические адсорбционные свойства углеродных АУ [21, 22]. В данной работе эти поры условно названы субнанопорами, поскольку их ширина находится ниже наноразмерного диапазона. Также рассчитывали доли макропор (V_{ma}/V_{Σ}), мезопор (V_{me}/V_{Σ}), микропор (V_{mi}/V_{Σ}) и субнанопор (V_{1nm}/V_{Σ}).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

С ростом температуры выход ТПТ снижается до $15 \pm 2\%$ при 850°C (рис. 1) вследствие двух групп реакций: 1) деструктивных реакций органического угольного вещества, протекающих преимущественно в области основного термического разрушения (примерно до 500°C), 2) термоинициируемых реакций угля с КОН, протекающих во всем исследуемом температурном диапазоне [23].

Некоторая часть вещества ТПТ, полученных при температурах $150\text{--}350^{\circ}\text{C}$, растворима в щелочных водных растворах и по этому признаку может быть отнесена к гуматам калия (ГК). Их содержание в ТПТ с ростом температуры теплового удара $t_{\text{ТУ}}$ меняется экстремально (рис. 1, кривая 2). При удалении ГК водно-щелочной промывкой образуется “остаточный” угольный продукт с малой величиной $S \leq 10$ м²/г.

Повышение температуры $t_{\text{ТУ}}$ приводит к образованию ТПТ с возрастающей удельной поверхностью (рис. 1, кривая 3). Зависимость S от $t_{\text{ТУ}}$ характеризуется двумя примерно линейными участками, отвечают интервалам $t_{\text{ТУ}} = 400\text{--}650^{\circ}\text{C}$ и $t_{\text{ТУ}} = 650\text{--}850^{\circ}\text{C}$ и характеризуются разной степенью влияния температуры на развитие удельной поверхности. В интервале $400\text{--}650^{\circ}\text{C}$ температурный коэффициент приращения поверхности составляет 2.60 м²/град, во втором интервале ($650\text{--}850^{\circ}\text{C}$) он в 3.37 раз выше (8.75 м²/град). Таким образом, в плане влияния температуры теплового удара на развитие удельной поверхности проявляются три области: I) ≤ 400 , II) $400\text{--}650^{\circ}\text{C}$, III) $650\text{--}850^{\circ}\text{C}$ (рис. 1).

В области I доминируют термоинициируемые реакции гетеролиза С–О- и С–С-связей, который по сути “раскалывает” угольный пространственный каркас на фрагменты с меньшей молекулярной массой – гуматы калия (ГК). Они обладают хорошей растворимостью в водно-щелочных средах и по этому признаку похожи на гуминовые кислоты [23]. С учетом того, что при гетеролитическом расщеплении С–О- и С–С-связей образуются ОН-группы [23], ГК могут содержать структурные фрагменты полифенолов. В общем случае, твердые продукты щелочного гетеролиза как “осколки” исходного угольного кар-

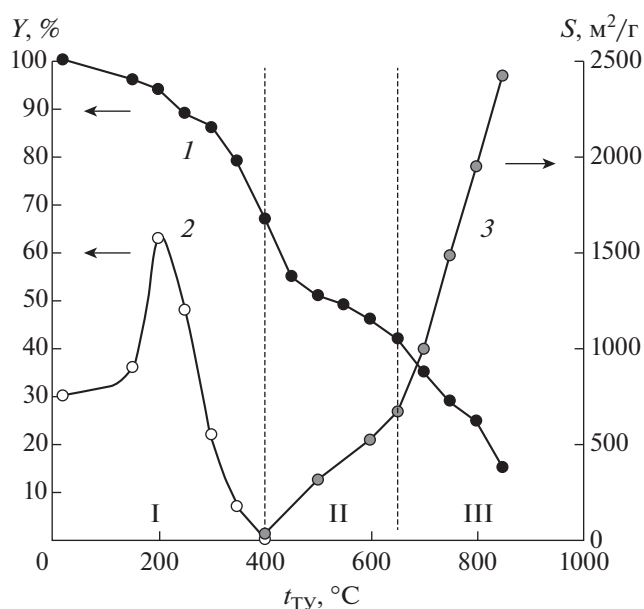


Рис. 1. Зависимости выхода (1), содержания гуматов калия (2) и удельной поверхности (3) в ТПТ от температуры теплового удара.

каса не обладают значимой удельной поверхностью ($S \leq 14.7$ м²/г), но являются стартовым материалом для формирования вторичного каркаса пористого углеродного материала.

Температурные области II и III отвечают за формирование пористой структуры ТПТ, но с существенно разным влиянием температуры теплового удара на величину удельной поверхности. Основываясь на закономерностях превращений угля при нагревании [24] и данных о термоинициируемых реакциях угля с КОН [23], можно предполагать следующее. В области II продукты ТПТ формируются при конкурентном протекании порообразования за счет реакций с КОН и термоконденсации, ведущей к образованию низкопористых фрагментов трехмерного каркаса ТПТ. В области III доминирует процесс развития пористой структуры за счет реакций угля с КОН и вторичными продуктами (K_2O , металлический калий [23]) с образованием дополнительного количества летучих продуктов, что отражается в более резком снижении выхода ТПТ с ростом температуры в интервале $t_{\text{ТУ}} = 650\text{--}850^{\circ}\text{C}$ (рис. 1, кривая 1). Представлялось целесообразным более подробно изучить влияние температуры теплового удара на структурные характеристики ТПТ.

Пространственная структура. Структурные параметры кристаллитов ТПТ зависят от температуры теплового удара (табл. 1). С ростом $t_{\text{ТУ}}$ до 650°C межслоевое расстояние меняется мало, проявляя тенденцию к возрастанию, но затем резко снижается с 0.420 нм до 0.350 нм при $t_{\text{ТУ}} \rightarrow 850^{\circ}\text{C}$ (рис. 2, кривая 1).

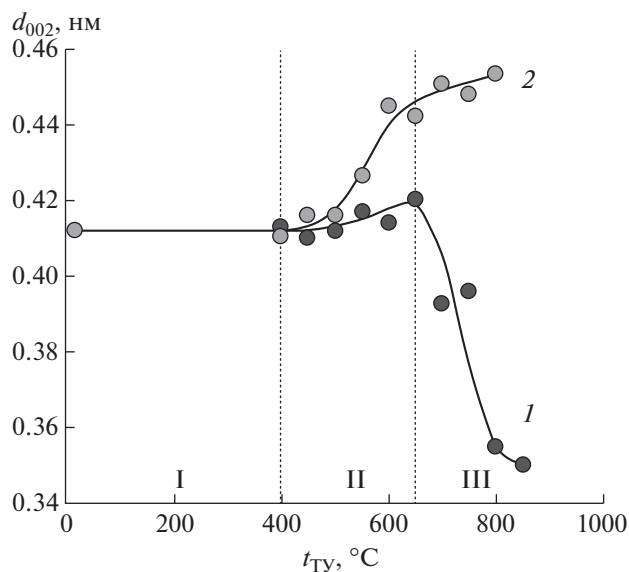
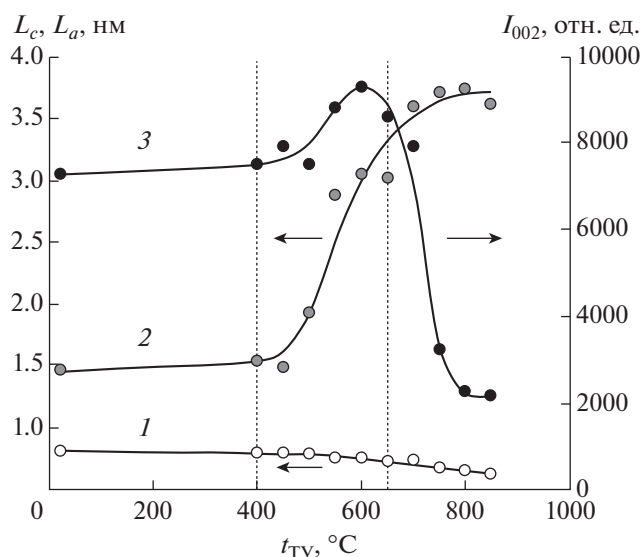
Таблица 1. Структурные параметры кристаллитов и содержание ОН-кислотных групп твердых продуктов термоллиза

$t, ^\circ\text{C}$	$d_{002}, \text{нм}$	$L_c, \text{нм}$	$L_a, \text{нм}$	N	$I_{002}, \text{отн. ед.}$	$[-\text{OH}], \text{ммоль/г}$
20	0.412	0.802	1.46	2.95	7300	5.90
400	0.413	0.792	1.53	2.92	7500	2.15
450	0.410	0.794	1.48	2.94	7900	2.07
500	0.412	0.777	1.93	2.89	7500	1.62
550	0.417	0.749	2.87	2.80	8800	1.14
600	0.414	0.752	3.04	2.82	9300	0.83
650	0.420	0.728	3.01	2.73	8600	0.98
700	0.393	0.735	3.60	2.87	7900	1.21
750	0.396	0.666	3.71	2.68	3200	1.33
800	0.355	0.651	3.73	2.83	2250	1.14
850	0.350	0.624	3.62	2.78	2170	0.89

Высота кристаллитов при $t_{\text{ТУ}} \leq 400^\circ\text{C}$ практически не меняется, а далее снижается до $L_c = 0.624 \text{ нм}$, то есть уменьшается на 22%. Среднее число полиареновых слоев в кристаллите варьируется в узких пределах ($N = 2.68\text{--}2.95$) и, вероятно, не зависит от $t_{\text{ТУ}}$ (табл. 1). Средний диаметр полиаренового слоя L_a до 450°C не меняется, а в интервале $t_{\text{ТУ}} = 450\text{--}850^\circ\text{C}$ возрастает примерно в 2.5 раза (рис. 3, кривая 2). Интенсивность рефлекса I_{002} на дифрактограммах ТПТ, полученных при разных $t_{\text{ТУ}}$, меняется сложным образом (рис. 3, кривая 3): возрастает до максимума при $t_{\text{ТУ}} = 600^\circ\text{C}$ и далее снижается в 4.3 раза.

Уменьшение межслоевого расстояния (рис. 2, кривая 1) в температурной области III (650–850°C) оказалось неожиданным. В обычном ре-

жиме щелочной активации увеличение удельной поверхности и микропористости способствует структурному разупорядочению пространственного каркаса ТПТ, что вызывает рост значений d_{002} . Именно такая картина описана в работе [25]: с повышением температуры до 850°C величина d_{002} растет до 0.46 нм независимо от степени метаморфизма угля (диапазон $S^{daf} = 77.8\text{--}93.2\%$). Аналогичный результат получен для нашего БУ: щелочная активация с термопрограммируемым нагреванием (4 град/мин) также увеличивает d_{002} (рис. 2, кривая 2). Создается впечатление, что повышение температуры теплового удара в области III усиливает структурную упорядоченность ТПТ и величина d_{002} сдвигается к значению для графита ($d_{002} = 0.3354 \text{ нм}$). В согласии с этим растет средний диаметр графенового слоя (рис. 3, кривая 2).

**Рис. 2.** Межслоевое расстояние ТПТ, полученных в АТУ-процессе (1) и в режиме термопрограммируемого нагревания (2).**Рис. 3.** Высота кристаллитов L_c (1), диаметр графенового слоя L_a (2) и интенсивность рефлекса I_{002} (3) на дифрактограммах ТПТ.

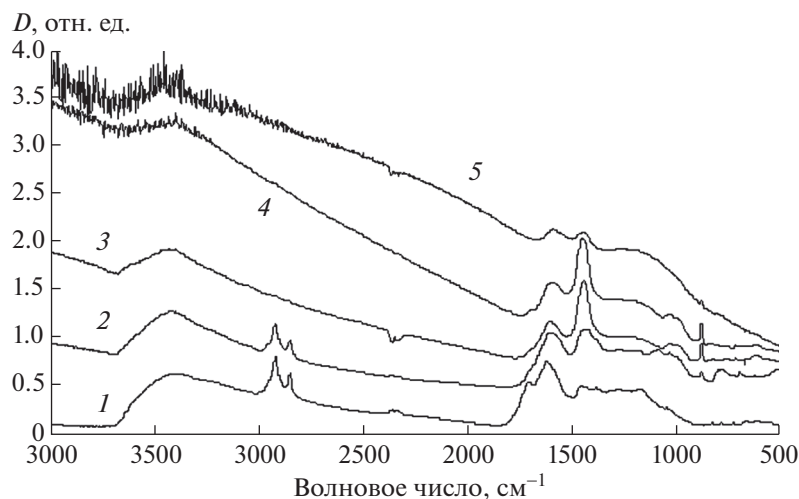


Рис. 4. ИК-спектры исходного бурого угля (1) и ТПТ, полученные при 400°C (2), 500°C (3), 600°C (4) и 700°C (5).

В то же время, высота кристаллитов L_c с ростом $t_{\text{ТУ}}$ в интервале 400–850°C монотонно снижается (рис. 3, кривая 1) антибатно росту удельной поверхности S (рис. 1, кривая 3), что согласуется с тенденцией пространственного разупорядочения каркаса ТПТ с увеличением пористости. Более вероятно следующая гипотеза. С ростом $t_{\text{ТУ}}$ в интервале 600–850°C общее содержание кристаллитов в аморфной матрице ТПТ уменьшается за счет убыли наименее упорядоченных из них. Следствием этого является резкое снижение интенсивности I_{002} (рис. 3, кривая 3), которая обычно пропорциональна содержанию фазы, регистрируемой методом РФА. Соответственно, в составе ТПТ остаются наиболее упорядоченные графитоподобные кристаллиты, более инертные к действию гидроксида калия. Поскольку в термопрограммируемом режиме активации подобный эффект не наблюдается, очевидно, что за него отвечает именно тепловой удар.

Молекулярная структура. Известно, что пространственный каркас БУ и ТПТ содержит полиареновые фрагменты, как структурно организованные в кристаллиты, так и одиночные, связанные алифатическими и эфирными связями. В ИК-спектре исходного БУ (рис. 4, кривая 1) поглощение валентных колебаний $C_{ar}-H$ -связей (3030 см^{-1}) не проявляются на фоне широкой полосы с максимумом при $\sim 3400\text{ см}^{-1}$. Наблюдается поглощение в области скелетных колебаний $C_{ar} = C_{ar}$ при $\sim 1600\text{ см}^{-1}$ (есть вклад поглощения воды) и $1450\text{--}1500\text{ см}^{-1}$, на которое накладывается поглощение деформационных колебаний $C_{alk}-H$ -связей. Также проявляются полосы поглощения внеплоскостных деформационных колебаний $C_{ar}-H$ -связей, свидетельствующие о присутствии в полиаренах двух (825 см^{-1}) и трех (780 см^{-1}) соседствующих Н-атомов. Судя по отсутствию полосы при $870\text{--}900\text{ см}^{-1}$, изолирован-

ные Н-атомы отсутствуют либо их концентрация ниже порога обнаружения.

Сильно проявляются полосы поглощения колебаний $C_{alk}-H$ -связи метильных групп ($\nu_{as} = 2960\text{ см}^{-1}$, $\nu_{sym} = 2860\text{ см}^{-1}$, $\delta_{as} = 1455\text{ см}^{-1}$, $\delta_{sym} = 1380\text{ см}^{-1}$) и метиленовых групп ($\nu_{as} = 2922\text{ см}^{-1}$, $\nu_{sym} = 2850\text{ см}^{-1}$, $\delta_{as} = 1455\text{ см}^{-1}$, $\delta_{sym} = 1380\text{ см}^{-1}$). Симметричные валентные колебания $C_{alk}-H$ -связи проявляются одной полосой поглощения при $2855 \pm 5\text{ см}^{-1}$ и ее интенсивность пропорциональна суммарному содержанию $-CH_2-$ и CH_3 -групп. Доминирующими фрагментами в БУ и ТПТ являются $-CH_2-$ группы, а содержание метильных групп мало: интенсивность полосы поглощения CH_3 -групп ($\nu_{as} = 2960\text{ см}^{-1}$) мала и соответствующая полоса проявляется лишь как плечо. За полосу при $\sim 1700\text{ см}^{-1}$ отвечают $C=O$ -связи карбоксильных и сложноэфирных групп, а полоса при 1275 см^{-1} характерна для $C-O$ -связи ароматических простых эфиров. В спектрах обработанных КОН образцов полоса при $\sim 1700\text{ см}^{-1}$ пропадает вследствие расщепления сложных эфиров и превращения карбоксилатов в карбоксилаты калия, но соответствующие полосы ($\nu_{as} = 1610\text{--}1550\text{ см}^{-1}$, $\nu_{sym} = 1400\text{ см}^{-1}$) не детектируются.

Нагревание вызывает реорганизацию молекулярной структуры ТПТ, приводящую к изменениям в ИК-спектрах, которые мы рассмотрим ниже как зависимости от температуры теплового удара. С ростом $t_{\text{ТУ}}$ спектры ТПТ трансформируются в сторону повышения оптической плотности D , уменьшения числа и интенсивности идентифицируемых полос (рис. 4). Во избежание наложения спектров значения D уменьшены на 0.4D для исходного угля и увеличены на 0.2D для ТПТ(400), на 0.4D для ТПТ(500) и на 0.5D для ТПТ(600). ИК-спектры ТПТ, полученных при $t_{\text{ТУ}} \geq 750^\circ\text{C}$, оказались не информативными ввиду сильного поглощения во всем диапазоне волно-

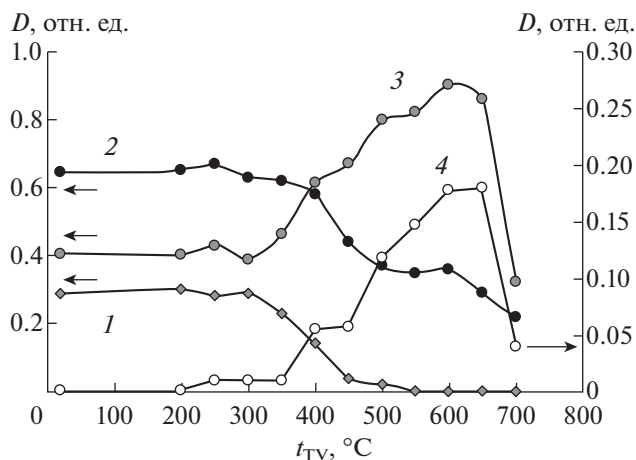


Рис. 5. Температурные зависимости интенсивностей полос поглощения $C_{alk}-H$ -связей при 2850 см^{-1} (1), плоскостных $C_{ar}=C_{ar}$ -связей при 1600 см^{-1} (2) и 1460 см^{-1} (3), внеплоскостных связей $C_{ar}-H$ при 875 см^{-1} (4).

вых чисел ($4000-400\text{ см}^{-1}$) и из рассмотрения исключены.

Интенсивность полосы поглощения колебаний $C_{alk}-H$ -связей (I_{2850}) с ростом t_{TY} снижается (рис. 5, кривая 1), причем наиболее сильно в интервале основного термического разрушения ($300-500^\circ\text{C}$). В ИК-спектре ТПТ(550) полосы метильных и метиленовых групп не наблюдаются.

Поглощение скелетных колебаний $C_{ar}=C_{ar}$ (I_{1600} и I_{1460}) с ростом температуры демонстрирует сложную картину. У образцов ТПТ, полученных до 350°C , значения I_{1600} и I_{1460} практически постоянны. При более высоких температурах вклад I_{1600} (рис. 5, кривая 2) с увеличением t_{TY} снижается, а вклад второй полосы поглощения $C_{ar}=C_{ar}$ -связей (I_{1460}) возрастает до максимума при $\sim 600^\circ\text{C}$ и далее резко снижается. Соотношение параметров (I_{1460}/I_{1600}) изменяется от 0.63 (исходный БУ) до 2.97 у ТПТ(650) и снижается до 1.48 у ТПТ(700). Следует подчеркнуть, что резкое снижение интенсивностей всех полос поглощения для образцов ТПТ(650)–ТПТ(850) обусловлено существенным ростом фонового поглощения и по этой причине трудно судить об изменении содержания различных групп ТПТ в интервале $t_{TY} = 700-850^\circ\text{C}$.

В ИК-спектрах ТПТ, полученных при $t_{TY} \geq 400^\circ\text{C}$, появляется полоса при 875 см^{-1} , отвечающая изолированным H-атомам в полиаренах, которая не наблюдается в спектре исходного угля. Причем полосы, отвечающие двум, трем (800 см^{-1}) и четырем (778 см^{-1}) соседствующим H-атомам, сохраняются. Интенсивность поглощения $C_{ar}-H$ изолированных H-атомов (I_{875}) демонстрирует температурную зависимость (рис. 5, кривая 4), аналогичную параметру I_{1460} , так что можно предполагать одинаковую причину их изменения. Хо-

рошо детектируемая в исходном БУ полоса поглощения карбонильных групп ($\sim 1700\text{ см}^{-1}$) в спектрах ТПТ не наблюдается, за исключением образцов ТПТ(500)–ТПТ(600), для которых она проявляется как плечо. Из полос поглощения, характерных для фенолов, в ИК-спектрах ТПТ наблюдается широкая полоса около 3400 см^{-1} . Полосы, характерные для связи O–H (1378 см^{-1}) и C–O (1180 см^{-1}) в образцах, полученных при $t_{TY} \geq 500^\circ\text{C}$, не различимы на фоне поглощения других структурных фрагментов ТПТ. Судя по данным функционального анализа, фенольные группы присутствуют во всех ТПТ (табл. 1).

При нагревании углей с гидроксидами щелочных металлов протекают различные термоиницируемые реакции щелочной деструкции и конденсации [23]. Первые приводят к расщеплению C–C- и C–O-связей каркасообразующих цепей и отщеплению боковых заместителей ареновых фрагментов. Параллельно протекают реакции конденсации, ведущие к росту размеров угольных полиаренов, образованию между ними ковалентных $C_{ar}-C_{ar}$ “сшивок” и формированию вторичной трехмерной сетки углеродной решетки ТПТ. Следствия этих процессов обнаружены и в нашем случае. В интервале $t_{TY} = 300-500^\circ\text{C}$ разрушаются почти все алифатические группы вследствие их термодеструкции и взаимодействия с КОН, например, щелочного дегидрирования $Ar(Ar_1)CH_2 + KOH \rightarrow Ar(Ar_1)C(H)-OK + H_2$ [26]. В этой же температурной области происходит гетеролиз $C_{alk}-C_{alk}$ -связей и расщепление C–O связей простых и сложных эфиров, а также S- и O-содержащих гетероциклов [23]. Эти реакции ведут к “раскалыванию” буроугольного пространственного каркаса на фрагменты с меньшей молекулярной массой, подобные гуматам калия (рис. 1, кривая 2) и являющиеся “предшественниками” будущего каркаса ТПТ. Карбоксильные и карбоксилатные группы термолабильны и разрушаются до температуры 400°C вследствие реакций декарбоксилирования и декарбонилирования [23]. Появление COOH-групп в ТПТ(500)–ТПТ(600), идентифицируемое по возникновению в ИК-спектрах полосы при $\sim 1700\text{ см}^{-1}$, может быть следствием вторичных процессов, как, например, деструкция антрахинона до бензойной кислоты в условиях щелочного плавления [27].

Реакции дегидрирования также протекают с аренами $Ar-H + KOH \rightarrow Ar-OK + H_2$ и ведут к образованию фенолятов и затем фенольных групп после солянокислотной отмывки ТПТ от щелочи. Этой реакцией можно объяснить более высокое содержание OH-кислотных групп в ТПТ(600)–ТПТ(800) (табл. 1) и отсутствие соседствующих H-атомов в полиаренах в ИК-спектрах ТПТ полос поглощения ($800-825\text{ см}^{-1}$ и 780 см^{-1}). Снижение содержания соседствующих H_{ar} -атомов сопровождается увеличением содержания изолиро-

ванных N_{ar} -атомов, что подтверждает рост интенсивности I_{875} (рис. 5, кривая 4), однако при более высоких температурах ($\geq 650^\circ\text{C}$) их содержание, вероятно, стремится к нулю. Изменение природы и количества заместителей в полиаренах с повышением температуры термоллиза приводит к изменению асимметрии π -электронной плотности, которая определяет интенсивность полос скелетных валентных колебаний $C_{ar}=C_{ar}$ -связей [17]. Снижение общего числа заместителей с увеличением размеров угольных полиаренов вследствие конденсационных процессов (рис. 3) ведет к уменьшению величины I_{1600} (рис. 5). Такой же эффект может дать снижение интенсивности поглощения ножничных колебаний H_2O ($\sim 1600\text{ см}^{-1}$), содержание которой в каркасе ТПТ снижается с ростом температуры. Причина роста величины I_{1460} пока не ясна. Обычно интенсивность полосы поглощения усиливается в тех случаях, когда во время колебаний значительны изменения дипольного момента. С ростом $t_{\text{ТУ}}$ структурное окружение $C_{ar}=C_{ar}$ -связей меняется в сторону усиления этого эффекта, но конкретные структуры не определены.

Таким образом, с ростом температуры теплового удара доминирующими процессами с участием полиаренов угля являются следующие.

1. Реакции с заместителями (отщепление $-CH_2-$ и CH_3- групп, гетеролиз $C-O-C$ -связей, дегидрирование с образованием OH -групп и др.), ведущие к изменениям типа замещения и снижению общего числа заместителей.

2. Конденсационные реакции, идущие по двум основным параллельным маршрутам. Первый связан с увеличением размеров полиаренов (рис. 3, кривая 2) без дополнительной агрегации в кристаллиты. Второй маршрут – формирование полиариленовых структур за счет образования одинарных мостиковых $C_{ar}-C_{ar}$ -связей между полиаренами, которые пространственно разориентированы относительно друг друга. Результатом совместного действия теплового удара и щелочного активатора является трехмерносшитый пористый каркас.

Пористая структура. С ростом $t_{\text{ТУ}}$ возрастает удельная поверхность ТПТ (рис. 1, кривая 3) и изменяется форма интегральных зависимостей величины S от ширины пор W . Удельная поверхность ТПТ(400) формируется за счет мезопор с $W \geq 4$ нм (рис. 6, кривая 1), причем поры шириной 10–20 нм почти не развиваются. У ТПТ(500) зависимость S от W иная: у образца наиболее сильно возрастает поверхность пор шириной $W = 2-4$ нм и заметно развивается поверхность микропор ($W = 1-2$ нм); вклад поверхности мезопор с $W \geq 5$ нм в величину S мал и составляет 5.7%.

Повышение температуры $t_{\text{ТУ}}$ увеличивает, главным образом, поверхность микропор и мало влияет на поверхность мезопор с $W \geq 5$ нм. Такая

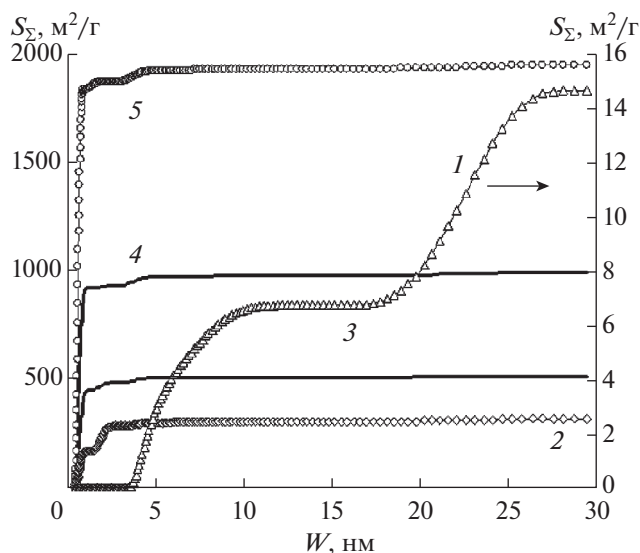


Рис. 6. Интегральные зависимости удельной поверхности от ширины пор для ТПТ, полученных при температурах теплового удара 400°C (1), 500°C (2), 600°C (3), 700°C (4) и 800°C (5).

ситуация характерна для интервала $t_{\text{ТУ}} \geq 500^\circ\text{C}$. В ряду образцов от ТПТ(500) до ТПТ(850) величина S растет преимущественно за счет микропор и мезопор с $W = 2-5$ нм, что наглядно видно из сравнения зависимостей 2–5 на рис. 6. Вклад удельной поверхности пор с $W \leq 5$ нм в величину S_Σ составляет 97.0–98.5%. Таким образом, тепловой удар в сочетании с КОН развивает поры шириной до 5 нм.

В табл. 2 приведены характеристики пористой структуры полученных образцов ТПТ. С повышением температуры в интервале $t_{\text{ТУ}} = 400-850^\circ\text{C}$ общий объем адсорбирующих пор V увеличивается в 8.4 раза, главным образом за счет микропор, объем которых возрастает от 0 до $0.789\text{ см}^3/\text{г}$ (табл. 2).

Объем субнанопор V_{Inm} также и их вклад в общую микропористость образцов ТПТ(600)–ТПТ(850) является доминирующим ($\geq 84\%$). С ростом $t_{\text{ТУ}}$ доля поверхности микропор S_{mi}/S сильно возрастает (от 0 до 0.93) в интервале $t_{\text{ТУ}} = 400-600^\circ\text{C}$ (табл. 2) и далее изменяется мало, хотя тенденция возрастания этого параметра сохраняется до 850°C . Похожим образом изменяется доля субмикропор S_{Inm}/S (рис. 4, кривая 2), но с запаздыванием по температуре.

Следует подчеркнуть, что резкое увеличение доли поверхности микропор с ростом $t_{\text{ТУ}}$ до 600°C происходит на фоне относительно невысокого приращения общей удельной поверхности S , составляющего примерно 20% от максимально достигнутой $S = 2414\text{ м}^2/\text{г}$ (рис. 1, кривая 3). Таким образом, повышение температуры в области II ($t_{\text{ТУ}} = 400-650^\circ\text{C}$) качественно меняет тип пористой структуры, переводя ТПТ из мезопористых

Таблица 2. Характеристики пористой структуры ТПТ, полученных из бурого угля в АТУ-процессе

Параметр	Температура теплового удара $t_{\text{ТУ}}$, °C							
	400	500	600	650	700	750	800	850
V , см ³ /г	0.124	0.355	0.322	0.471	0.568	0.867	0.892	1.042
V_{Inm} , см ³ /г	0	0.051	0.142	0.180	0.283	0.426	0.526	0.692
V_{mi} , см ³ /г	0	0.126	0.169	0.197	0.293	0.433	0.547	0.789
V_{me} , см ³ /г	0.108	0.200	0.131	0.245	0.231	0.388	0.310	0.211
V_{ma} , см ³ /г	0.016	0.029	0.022	0.029	0.044	0.046	0.035	0.042
V_{Inm}/V	0	0.144	0.441	0.382	0.498	0.491	0.590	0.664
V_{mi}/V	0	0.355	0.525	0.418	0.516	0.499	0.613	0.757
V_{me}/V	0.871	0.563	0.407	0.520	0.407	0.448	0.348	0.203
V_{ma}/V	0.129	0.082	0.068	0.062	0.077	0.053	0.039	0.040
S , м ² /г	14.7	317	515	664	993	1481	1947	2414
S_{Inm} , м ² /г	0	166	444	581	917	1365	1840	2230
S_{mi} , м ² /г	0	252	478	601	930	1380	1869	2363
S_{Inm}/S	0	0.524	0.862	0.875	0.923	0.922	0.945	0.924
S_{mi}/S	0	0.795	0.928	0.905	0.937	0.932	0.960	0.979

материалов в микропористые с доминированием субнанопор (рис. 4).

Увеличение $t_{\text{ТУ}}$ приводит к росту величины V за счет пор с шириной $W \leq 5$ нм. В этой области распределение пор по размерам характеризуется тремя максимумами величин dV/dW , соответствующими субнанопорам с шириной $W \leq 1$ нм (dV_1), микропорам с $W = 1-2$ нм (dV_2) и мезопорам с $W = 3-5$ нм (dV_3), как показано на рис. 7. Этим же интервалам W соответствуют три максимума (dS_1 , dS_2 и dS_3) на кривых распределения удельной поверхности S по ширине пор. Значения dV/dW в области субнанопор (≤ 1 нм) уменьшены в 10 раз, а значения dS/dW в 100 раз для наглядности. Для других ТПТ указанные распределения качественно аналогичны, но существенно отличаются численными значениями dV и dS , а также соответствующих им величин ширины пор (табл. 3).

С ростом температуры $t_{\text{ТУ}}$ значения dV_1 и dS_1 возрастают экспоненциально (табл. 3). Параметры dV_2 и dS_2 меняется сложным образом: наибольшие значения зарегистрированы для ТПТ(500) ($dV_2 = 0.155$ см³/г нм, $dS_2 = 169$ м²/г нм) и ТПТ(850) ($dV_2 = 0.137$ см³/г нм, $dS_2 = 187$ м²/г нм), минимальные значения ($dV_2 = 0.007$ см³/г нм, $dS_2 = 9.2$ м²/г нм) наблюдаются для ТПТ(750). То есть максимальная скорость прироста объема и поверхности микропор с шириной $W = 1-2$ нм характерна для $t_{\text{ТУ}} = 500^\circ\text{C}$. В интервале $t_{\text{ТУ}} = 500-750^\circ\text{C}$ величина dV_2 снижается в 22 раза (dS_2 – в 20 раз), а соответствующая этим максимумам ширина пор смещается в сторону меньших значений – с 1.81–1.85 нм до 1.36–1.39 нм (табл. 3). Значения

параметров dV_3 и dS_3 растут в интервале 400–750°C, при дальнейшем повышении $t_{\text{ТУ}}$ проявляют тенденцию снижаться, но варьируется в относительно узких интервалах значений: $dV_3 \leq 0.115$ см³/г нм, $dS_3 \leq 63$ м²/г нм (табл. 3).

Температурные зависимости $\ln(dV_1) - T^{-1}$ и $\ln(dS_1) - T^{-1}$ в интервале $t_{\text{ТУ}} = 500-800^\circ\text{C}$ линеаризуются (рис. 8): $\ln(dV_1) = 6.767 - 6742/T$ ($R^2 = 0.989$); $\ln(dS_1) = 15.027 - 6823/T$ ($R^2 = 0.983$). Если использовать метод расчета “классической” энергии активации E , то можно определить формально похожие параметры $E(V_1)$ и $E(S_1)$, которые характеризуют влияние температуры тепло-

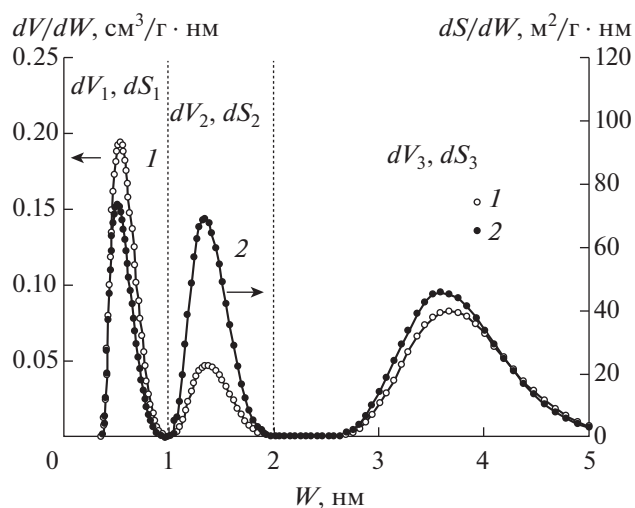
**Рис. 7.** Распределение объемов (1) и удельной поверхности (2) по ширине пор для ТПТ(800).

Таблица 3. Параметры dV и dS распределений объемов и удельной поверхности пор по их ширине для образцов ТПТ, полученных при разных температурах теплового удара

Параметр	Температура теплового удара, °С							
	400	500	600	650	700	750	800	850
$dV_1, \text{см}^3/\text{Г нм}$	0	0.151	0.371	0.522	0.826	1.203	1.944	1.982
$W, \text{нм}$	—	0.59	0.61	0.59	0.59	0.59	0.54	0.59
$dV_2, \text{см}^3/\text{Г нм}$	0	0.155	0.045	0.034	0.019	0.007	0.047	0.137
$W, \text{нм}$	—	1.85	1.85	1.85	1.85	1.55	1.39	1.48
$dV_3 \times 10^2, \text{см}^3/\text{Г нм}$	0.5	2.52	3.41	5.55	6.26	11.5	8.25	5.08
$W, \text{нм}$	4.29	3.75	3.75	3.59	3.75	3.75	3.67	3.75
$dS_1, \text{м}^2/\text{Г нм}$	0	538	1260	1850	2930	4230	7340	7000
$W, \text{нм}$	—	0.55	0.56	0.55	0.55	0.54	0.51	0.55
$dS_2, \text{м}^2/\text{Г нм}$	0	169	49.0	37.5	21.6	9.2	69	187
$W, \text{нм}$	—	1.81	1.77	1.77	1.77	1.55	1.36	1.45
$dS_3, \text{м}^2/\text{Г нм}$	2.3	13.4	18.8	30.9	34.3	63.0	45.8	27.0
$W, \text{нм}$	4.19	3.75	3.59	3.59	3.59	3.59	3.59	3.59

вого удара на приращение объема и удельной поверхности субнанопор с увеличением их ширины ($W \leq 1$ нм). В нашем случае эти параметры составляет $E(V_1) = 56.1$ кДж/моль, $E(S_1) = 56.7$ кДж/моль, где моль – количество поверхностных атомов, которые необходимо удалить для формирования единицы объема или поверхности субнанопор. По физическому смыслу параметры $E(V_1)$ и $E(S_1)$ не совпадают с энергией активации химической реакции E (хотя имеют ту же размерность), поскольку величина E характеризует влияние температуры на развитие процесса во времени, а $E(V_1)$ и $E(S_1)$ – влияние температуры на развитие субнанопористой структуры.

Но на качественном уровне параметры E , $E(V_1)$ и $E(S_1)$ связаны между собой: с ростом температу-

ры увеличивается скорость взаимодействия угля с КОН согласно величине E и, соответственно, увеличивается результат этого взаимодействия – объем субнанопор $V_{1\text{нм}}$ и скорость его приращения согласно величине $E(V_1)$, удельная поверхность $S_{1\text{нм}}$ и скорость ее приращения dS_1 согласно величине $E(S_1)$. Таким образом, значения $E(V_1)$ и $E(S_1)$ будут определяться реакционной способностью исходного углеродного вещества. Начальной стадией АТУ-процесса в интервале 500–850°С является формирование субнанопор вследствие термоинициируемых реакций КОН с органическими фрагментами угля, и повышение температуры теплового удара промотирует именно этот процесс. Вероятно, образование субнанопор лимитируется диффузией активанта (КОН или атомов К как продуктов восстановления ионов K^+ [23, 26]) внутри формирующегося каркаса ТПТ, а характерные для диффузионных процессов в конденсированной фазе значения $E(V_1)$ и $E(S_1)$ подтверждают это. Последующие трансформации субнанопор под действием щелочи (увеличение ширины пор W за счет удаления поверхностных С- и О-атомов, образование каналов между порами, слияние) формируют пористую структуру ТПТ в целом.

ВЫВОДЫ

1. Температура теплового удара ($t_{\text{ТУ}}$) – основной фактор структурной реорганизации бурого угля при щелочной (КОН) активации. При $t_{\text{ТУ}} \leq 400^\circ\text{C}$ протекают реакции с заместителями в полиаренах и гетеролиз С–О- и С–С-связей, раскалывающий угольный каркас на структурные фрагменты – предшественники вторичного каркаса пористого материала. При $t_{\text{ТУ}} = 400\text{--}850^\circ\text{C}$

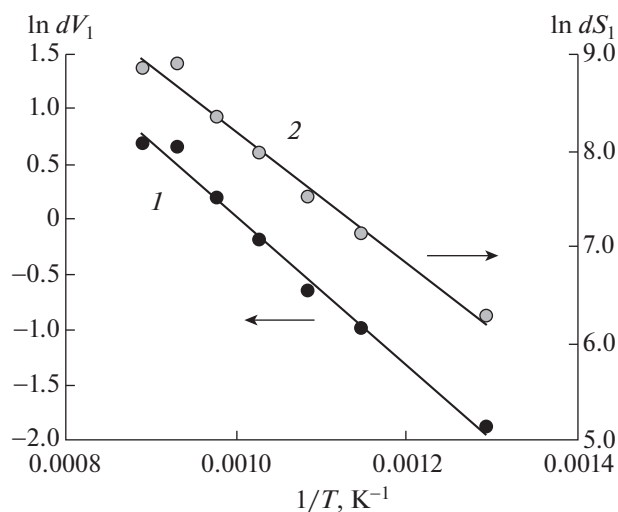


Рис. 8. Температурные зависимости $\ln(dV_1) - T^{-1}$ (1) и $\ln(dS_1) - T^{-1}$ (2) в интервале $t_{\text{ТУ}} = 500\text{--}800^\circ\text{C}$.

доминируют конденсационные реакции, ведущие к 1) увеличению размеров полиаренов без дополнительной агрегации в кристаллиты и 2) формированию пространственно разориентированных полиариленовых структур за счет образования одинарных $C_{ar}-C_{ar}$ -связей между полиаренами.

2. Совместное действие теплового удара и щелочного активатора развивает пористость в интервале $t_{TY} = 400-850^{\circ}C$. Повышение t_{TY} увеличивает удельную поверхность S до $2414 \text{ м}^2/\text{г}$, общий объем V до $1.04 \text{ см}^3/\text{г}$, но снижает выход материала с 67% до 15%.

3. Рост значений S с температурой t_{TY} обусловлен увеличением удельной поверхности микропор S_{mi} (от 0 до $2363 \text{ м}^2/\text{г}$). Ее доля возрастает от 0 до 0.93, что трансформирует материалы из мезопористых в микропористые.

4. Совместное действие КОН и теплового удара развивает преимущественно поры с шириной $W \leq 5 \text{ нм}$. Распределения dV/dW и dS/dW характеризуются максимумами, соответствующими субнанопорам (dV_1, dS_1), микропорам с $W = 1-2 \text{ нм}$ (dV_2, dS_2) и мезопорам с $W = 3-5 \text{ нм}$ (dV_3, dS_3). Величины dV_1 и dS_1 экспоненциально зависят от t_{TY} ($R^2 = 0.983-0.989$), что позволяет рассчитать параметры $E(V_1) = 56.1 \text{ кДж/моль}$ и $E(S_1) = 56.7 \text{ кДж/моль}$, которые формально подобны "классической" энергии активации и характеризуют влияние t_{TY} на увеличение объема субнанопор с увеличением их ширины.

5. При щелочной активации тепловой удар промотирует формирование субнанопор, которое лимитируется диффузией активанта внутри образующегося трехмерного каркаса. Последующие трансформации субнанопор под действием КОН формируют финальную пористую структуру углеродного материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Novel Carbon Adsorbents / Ed. *J.M.D. Tascon*. Amsterdam: Elsevier, 2012. 686 p.
- Xing B.-L., Guo H., Chen L.-J., Chen Z.-F., Zhang C.-X., Huang G.-X., Xie W., Yu J.-L.* // Fuel Process. Technology. 2015. V. 138. P. 734. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.07.017>
- Zhao X.-Y., Huang S.-S., Cao J.-P., Xi S.-C., Wei X.-Y., Katamoto J., Takarada T.* // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2014. V. 105. P. 116. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2013.10.010>
- Zhang C., Zhang R., Xing B., Cheng G., Xie Y., Qiao W., Zhan L., Liang X., Ling L.* // New carbon materials. 2010. V. 25. № 2. P. 129. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(09\)60020-2](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(09)60020-2)
- Ivanov I.P., Mikova N. M.* // SibFU Journal. 2016. V. 9. № 1. P. 78. DOI: <http://elib.sfu-kras.ru/handle/2311/20287>
- Wei L., Yushin G.* // Nano Energy. 2012. V. 1. № 4. P. 552. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2012.09.008>
- Heimböckel R., Kraas S., Hoffmann F., Fröba M.* // Appl. Surface Sci. 2018. V. 427. Pt A. P.1055. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.08.095>
- Mochizuki T., Kubota M., Matsuda H., D'Elia Camacho L.F.* // Fuel Proc. Technol. 2016. V. 144. P. 164. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.12.012>
- 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. V. 332. № 6037. P. 1537. DOI: 10.1126/science.1200770
- Tiwari D., Bhunia H., Bajpai P.K.* // Appl. Surface Sci. 2018. V. 439. P. 760. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.12.203>
- Тамаркина Ю.В., Кучеренко В.А., Шендрик Т.Г.* // ХТТ. 2012. № 5. С. 13. [Solid Fuel Chemistry. 2012. V. 46. № 5. P. 289. DOI: 10.3103/S0361521912050114]
- Кучеренко В.А., Тамаркина Ю.В., Раенко Г.Ф., Попов А.Ф.* // Вопросы химии и химической технологии. 2017. № 4. С. 49.
- Кучеренко В.А., Тамаркина Ю.В., Раенко Г.Ф., Чернышова М.И.* // ХТТ. 2017. № 3. С. 16. DOI: 10.7868/S0023117717030033 [Solid Fuel Chemistry. 2017. V. 51. № 3. P. 147. DOI: 10.3103/S0361521917030065]
- Вишневецкий В.Ю., Кучеренко В.А.* // Вопросы химии и химической технологии. 2014. Т. 5–6 (98). С. 4.
- Li M., Zeng F., Chang H., Xu B., Wang W.* // Int. J. Coal Geol. 2013. V. 116–117. P. 262. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.coal.2013.07.008>
- Warren B.E.* // Phys. Rev. 1941. V. 59. № 9. P. 693.
- Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Мир, 1963. 509 с.
- Орлов Д.С., Осипова Н.Н.* Инфракрасные спектры почв и почвенных компонентов. М.: Изд-во Московского ун-та, 1988. 89 с.
- Allardice D.J., Clemov L.M., Jackson W.R.* // Fuel. 2003. V. 82. № 1. P. 35. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(02\)00193-X](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00193-X)
- Jagiello J., Olivier J.P.* // Carbon. 2013. V. 55. P. 70. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.12.011>
- Chmiola J., Yushin G., Gogotsi Y., Portet C., Simon P., Taberna P.L.* // Science. 2006. V. 313. № 5794. P. 1760. DOI: 10.1126/science.1132195
- Robertson A.W., Lee G.-D., He K., Gong C., Chen Q., Yoon E., Kirkland A.L., Warner J.H.* // ACS Nano. 2015. V. 9. № 12. P. 11599. DOI: 10.1021/acs.nano.5b05700
- Тамаркина Ю.В., Кучеренко В.А., Шендрик Т.Г.* // ХТТ. 2014. № 4. С. 38. DOI: 10.7868/S0023117714040112 [Solid Fuel Chemistry. 2014. V. 48, № 4. P. 251. DOI: 10.3103/S0361521914040119]
- Саранчук В.И., Бутузова Л.Ф., Минкова В.Н.* Термохимическая деструкция бурых углей. Киев: Наук. думка, 1993. 224 с.
- Yoshizawa N., Maruyama K., Yamada Y., Ishikawa E., Kobayashi M., Toda Y., Shiraishi M.* // Fuel. 2002. V. 81. № 13. P. 1717. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(02\)00101-1](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00101-1)
- Chun S.-E., Whitacre J.F.* // Micropor. Mesopor. Materials. 2017. V. 251. P. 34. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.05.038>
- Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А.* Начала органической химии. М.: Химия, 1974. Кн. 2. 744 с.