

ТЕРМОДЕСОРБЦІЙНІ ДОСЛІДЖЕННЯ БРОМОВАНОГО ВУГІЛЛЯ СКН

К.І. Веселовська, В.Л. Веселовський, Т.М. Захарова, О.А. Бєда,
В.Є. Діюк, О.В. Іщенко

Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
бул. Володимирська, 64, 01601 Київ, Україна;
тел.: (044) 239-34-38; e-mail: Veselovskyi.V@gmail.com

Вивчено термічну стійкість прищеплених груп та стан поверхні вихідного та модифікованих зразків активованого вугілля (АВ) за допомогою методу температурно-програмованої десорбційної мас-спектрометрії (ТПД-МС) та термогравіметричного аналізу (ТГА). Згідно з даними ТПД-МС досліджень, прищеплений бром, незалежно від його природи та температури модифікування, десорбується лише у вигляді молекули HBr , тоді як нітрогенвмісні групи – у вигляді нітрогенвмісних іонів NH_2^+ , $CH_2NH_2^+$ та $CH_3CHNH_2^+$. Продемонстровано, що газофазне бромовання АВ є ефективним методом модифікування і приводить до отримання зразків, що містять до 2,5 ммоль/г хімічно прищепленого бромованого вугілля. Встановлено, що активний поверхневий бром заміщується на нітрогенвмісні групи у кількостях до 1,1 ммоль/г при рідкофазному амінуванні бромованих зразків.

Вступ

Активоване вугілля є перспективним матеріалом для створення адсорбентів і каталізаторів, оскільки поєднує хімічну стійкість вуглецевої матриці в різних середовищах з великою питомою поверхнею і розвиненою пористою структурою [1–5]. Властивості АВ суттєво залежать від функціональних поверхневих груп, які формуються при його одержанні, або можуть бути введені в поверхневий шар при модифікуванні [6–9]. Створення сучасних носіїв, сорбентів та каталізаторів на основі АВ вимагає цілеспрямованої зміни фізико-хімічних властивостей його поверхні, що потребує вдосконалення вже існуючих та розробки нових методів хімічного модифікування вуглецевої поверхні. Оптимальним є введення в поверхневий шар АВ груп на основі гетероатомів, що дозволяє варіювати кислотно-основні характеристики поверхні та створювати специфічні центри адсорбції [1–3, 6, 7]. Галогенування та подальше нуклеофільне заміщення галогену є класичним органічним методом, який має високі виходи і приводить до формування на поверхні АВ специфічних Hal -, N -, S -вмісних груп.

Попередніми дослідженнями було встановлено, що бромовання АВ розчинами бромованої води або рідким бромом дозволяє ввести в поверхневий шар лише до 0,6 ммоль/г бромованого вугілля. Цей метод ускладнюється значним окисненням поверхні, результатом чого є формування 1,0–1,5 ммоль/г фенольних груп [8, 9]. Збільшення ефективності галогенування було реалізоване з використанням газофазного методу [5, 8, 9], який дозволив одержати матеріали з вмістом бромованої води в поверхневому шарі до 2,5 ммоль/г. Вагомою перевагою газофазного бромовання є можливість його реалізації в широкому температурному інтервалі (200–500°C) в інертній атмосфері, уникаючи, таким чином, небажаного окиснення поверхні.

У даній роботі за допомогою ТПД-МС та ТГА методів вивчено термічну стійкість бромованого вугілля, прищепленого з використанням газофазного методу модифікування АВ, досліджено ефективність заміщення бромованої води на аміногрупи та запропоновано схеми реакцій, які перебігають в поверхневому шарі АВ при його модифікуванні.

Експериментальна частина

У представленій роботі було використано АВ марки СКН (сферичне нітрогенвмісне вугілля), що характеризується питомою поверхнею 1050 м²/г та загальним об'ємом пор

990 мм³/г. Бромовані зразки СКН отримувалися методом газофазного бромовання вугілля паром Br₂ [9] за різних температур (200, 300, 400 та 500 °С) у потоці аргону зі швидкістю 40 мл/хв. Концентрація бромуючого агента в потоці складала 1,1 ммоль/л і досягалася насиченням Ar паром бромом при 0 °С. Аміновані зразки СКН одержувалися методом рідкофазного амінування попередньо бромованих зразків АВ диетиламіном (ДЕА). Герметично закриті автоклави з вугіллям (~0,3 г), ДЕА (1,5 мл) та 0,25 мл дистильованої води поміщались у піч, де витримувались при 100 °С протягом 10 год. Залишки ДЕА розчинялися HCl з наступним витриманням у розчині Na₂CO₃ та промиванням великою кількістю дистильованої води до рН промивних вод 7,5–8,0 і висушуванням при 120 °С.

Стан хемосорбованих частинок на поверхні одержаних зразків АВ вивчався термодесорбційним методом з мас-спектрометричним аналізом частинок, що десорбуються (ТПД-МС). Досліджувані зразки одразу після експерименту переносилися до кварцової ампули, після чого, для видалення фізично сорбованих речовин, вакуумувалися до тиску 10⁻⁴–10⁻⁵ Па. ТПД-МС дослідження проводилися за допомогою однополярного квадрупольного мас-спектрометра MX7304A у температурному інтервалі 30–800 °С зі швидкістю нагріву 14 °С/хв.

Термічна стійкість функціональних поверхневих груп одержаних зразків АВ вивчалася методом термогравіметричного аналізу (ТГА). ТГА дослідження (маса наважки ~50 мг) проводилися у температурному інтервалі 30–800 °С зі швидкістю нагріву 10 °С/хв в інертній атмосфері аргону зі швидкістю потоку 40 мл/хв.

Вміст бромом в модифікованих зразках АВ кількісно визначався хімічним аналізом – методом оберненого титрування Фольгарда [10]. Зразки АВ розчинялися в розплаві NaNO₂–KOH у срібному тиглі за температури >500 °С. Після охолодження розплав розчинявся у дистильованій воді та кількісно переносився у колбу для титрування, де підкислювався нітратною кислотою до значення рН близько 5,0 з наступним додаванням значного надлишку аргентум нітрату (10 мл). Концентрація Br⁻ визначалася титруванням 0,05 н розчином калій роданіду надлишку титрованого розчину аргентум нітрату в присутності розчину іонів Fe³⁺ як індикатора. Слід відмітити, що даний аналіз дає можливість визначити вміст бромом за умови присутності останнього > 0,1 ммоль/г. Визначення концентрації аміногруп проводилось за допомогою ТГА з урахуванням втрати маси за характерних температур деструкції нітрогеновмісних груп (150–400 °С).

Результати та їхнє обговорення

Вихідне вугілля СКН перед модифікуванням досліджувалося за допомогою ТПД-МС та ТГА методів. На термодесорбційних (ТД) профілях (рис. 1а) спостерігається десорбція H₂O в широкому температурному інтервалі (50–800 °С), десорбція CO при температурах вище 400 °С та, значно меншої інтенсивності, десорбція CO₂, що може бути пов'язано з термічною деструкцією оксигеновмісних груп на поверхні вугілля СКН. Інтенсивну десорбцію в температурному інтервалі 50–200 °С на ТД профілі з *m/z* = 18 можна пояснити десорбцією фізично адсорбованої води. ТГА крива вихідного зразка (рис. 1б, крива 1) характеризується незначними втратами маси (до 4,5 % мас. при 800 °С), основний внесок в які має десорбція фізично адсорбованої води (близько 2,0 % мас., 50–200 °С). Десорбційні піки в температурних інтервалах: 200–400 °С та 600–800 °С можна віднести до термічної деструкції карбоксильних та фенольних груп відповідно.

Функціоналізація поверхні вугілля СКН проводилася методом газофазного бромовання паром Br₂ за наступних температур: 200, 300, 400 та 500 °С [9]. На рис. 2 наведено ТД профілі з *m/z* = 28, 44, 80, 82 для бромованих зразків вугілля СКН.

Згідно з отриманими даними ТПД-МС досліджень, прищеплений бром, незалежно від температури бромовання, десорбується лише у вигляді молекули HBr. На ТД профілях з *m/z* = 80, 82 в температурному інтервалі 50–500 °С спостерігається десорбція двох форм HBr для зразків, бромованих при 200–400 °С (під час бромовання при 200 °С друга форма значно меншої інтенсивності, див. рис. 2а), та десорбція однієї форми – для зразка СКН-Br(500) (бромованого при 500 °С). Слід відмітити, що з підвищенням температури

бромовання зростає інтенсивність десорбції другої форми (у порівнянні з першою) НВr (див. рис. 2), а також величина її температурного максимуму ($t_{\text{макс. 2}}$, див. табл. 1).

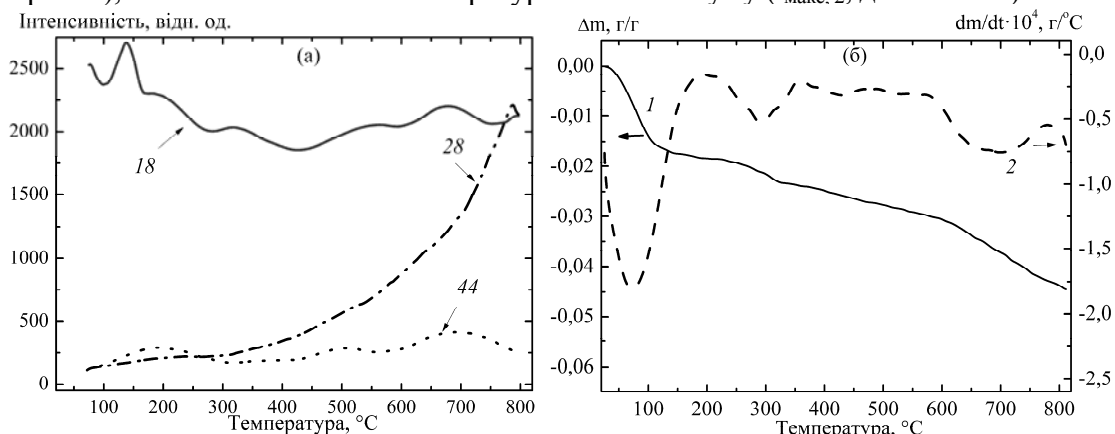


Рис. 1. ТД профілі (а) H_2O ($m/z = 18$), CO ($m/z = 28$), CO_2 ($m/z = 44$) та ТГА крива (б) в інтегральній (1) і диференціальній (2) формах для вихідного зразка СКН.

Наявність інтенсивної десорбції першої форми НВr на ТД профілях може свідчити про значний внесок десорбції фізично адсорбованого броду, тоді як на його відсутність на поверхні зразка СКН-Br(500) вказує висока температура початку десорбції НВr ($\Delta t_{\text{заг}} = 150\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$). Десорбція НВr за температур вище $700\text{ }^\circ\text{C}$ може бути пов'язана з десорбцією міцнозв'язаної форми броду. Десорбцію CO при температурах вище $400\text{ }^\circ\text{C}$ та десорбцію CO_2 (значно меншої інтенсивності) можна пов'язати з термічною деструкцією карбоксильних та фенольних груп на поверхні вугілля СКН, що залишились з вихідного вугілля.

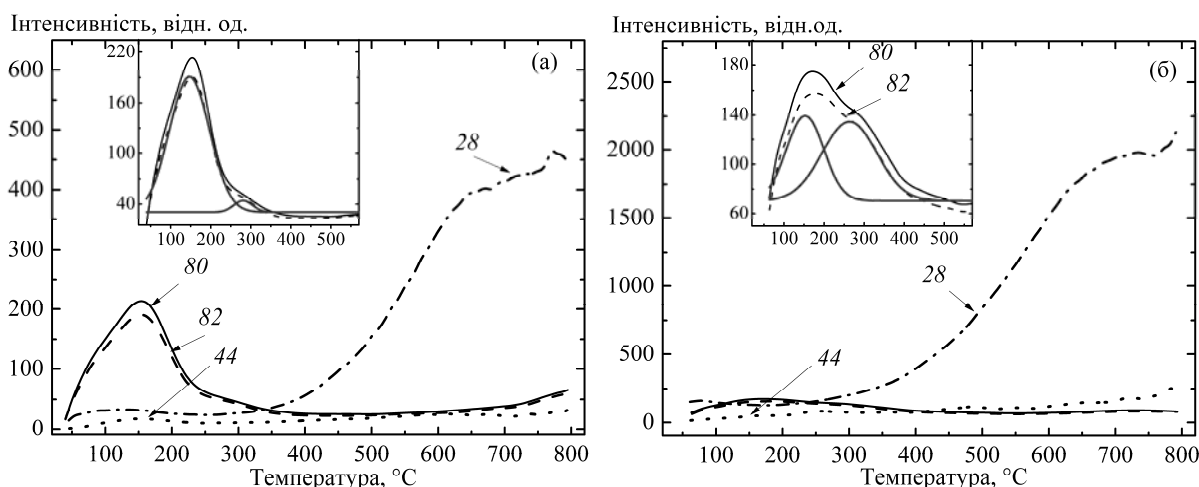


Рис. 2. ТД профілі CO ($m/z = 28$), CO_2 ($m/z = 44$) та НВr ($m/z = 80, 82$) для зразків СКН, бромованих при: а – $200\text{ }^\circ\text{C}$, б – $400\text{ }^\circ\text{C}$.

Таблиця 1. Температурний інтервал ($\Delta t_{\text{заг}}$), температури максимумів десорбції першої ($t_{\text{макс. 1}}$) та другої ($t_{\text{макс. 2}}$) форм НВr для бромованих зразків СКН.

Зразок	$\Delta t_{\text{заг}},\text{ }^\circ\text{C}$	$t_{\text{макс. 1}},\text{ }^\circ\text{C}$	$t_{\text{макс. 2}},\text{ }^\circ\text{C}$
СКН-Br(200)	50–350	150	290*
СКН-Br(300)	70–400	160	260
СКН-Br(400)	70–450	160	270
СКН-Br(500)	150–500	-	310

* – дуже малої інтенсивності.

На рис. 3 наведено ТГА криві для бромованих зразків СКН. Інтегральні криві характеризуються трьома ефектами втрати маси. Низькотемпературний мінімум можна віднести до десорбції фізично адсорбованих води та бромиду. Другий ефект пов'язаний з десорбцією найбільш активної форми бромиду з поверхні зразка (хімічно слабкозв'язана). Температурний інтервал десорбції активної форми бромиду залежить від температури бромовання зразка і при підвищенні температури обробки зсувається у високотемпературну область. Високотемпературний ефект пояснюється десорбцією найбільш стійкої форми бромиду (хімічно міцнозв'язана) та деструкцією фенольних груп (найбільш стійкі оксигенвмісні поверхневі груп). У табл. 2 представлено температурні інтервали десорбції (Δt_1 , Δt_2 та Δt_3) та втрати маси (Δm_1 , Δm_2 та Δm_3) при зростанні температури бромовання СКН. Згідно з наведеними даними, значення Δm_1 та Δm_3 є близькими для всіх досліджених зразків, тоді як Δm_2 – зменшується з підвищенням температури бромовання. Слід зауважити, що Δm_2 є максимальним (9.1 %) для зразка СКН-Br(200), що може бути пояснено значною десорбцією цієї форми при більших температурах бромовання СКН. Найбільше значення Δm_3 (14.4 %) для зразка СКН-Br(400) серед досліджених зразків можна пов'язати з найбільш ефективним співвідношенням процесів адсорбції/десорбції за цих умов модифікування. Загалом характер температурних залежностей зміни маси вказує на значну термічну стійкість прищеплених бромвмісних груп на поверхні зразків СКН.

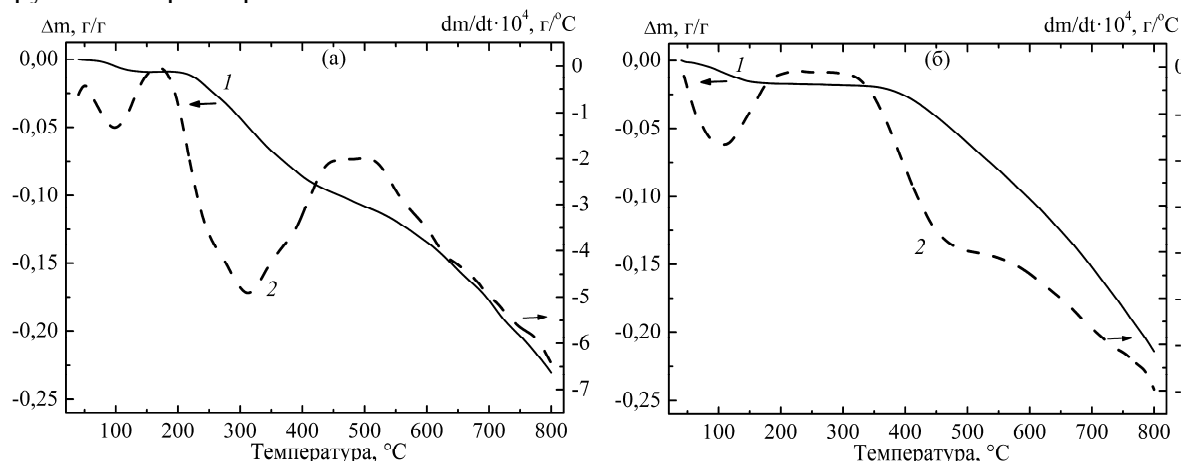


Рис. 3. ТГА криві для зразків СКН-Br(200) (а) та СКН-Br(400) (б) в інтегральній (1) та диференціальній (2) формах.

Дані хімічного аналізу (див. табл. 2) показують, що кількість приєднаного бромиду найбільша для зразка, бромованого при 200°C (2,7 ммоль/г). Концентрація бромиду зменшується зі збільшенням температури бромовання, що може підтверджувати імовірність утворення двох форм хімічно зв'язаного бромиду (слабко та міцно) на поверхні АВ. Так, вміст низькотемпературної форми бромиду поступово зменшується зі зростанням температури бромовання, тоді як вміст високотемпературної форми приєднаного бромиду є приблизно сталим та практично не залежить від температури.

Таблиця 2. Дані ТГА та хімічного аналізу для бромованих зразків СКН.

Зразок	Δt_1 , °C	Δm_1 , % мас.	Δt_2 , °C	Δm_2 , % мас.	Δt_3 , °C	Δm_3 , % мас.	$\Delta m_{\text{заг}}$, % мас.	C_{Br} , ммоль/г
СКН-Br(200)	50–160	0,9	170–450	9,1	460–800	13,1	23,1	2,7
СКН-Br(300)	50–200	1,6	240–490	5,5	490–800	13,2	20,3	2,5
СКН-Br(400)	50–180	1,8	320–520	5,2	530–800	14,4	21,4	2,0
СКН-Br(500)	50–170	1,6	270–550	4,6	560–800	13,0	19,2	1,9

Одержані залежності зміни маси бромованих зразків СКН добре узгоджуються зі схемою, наведеною на рис. 4. Так, у результаті бромовання першочергово утворюється

дибромпохідна (продукт I), що є хімічно активною та легко відщеплює молекулу HBr при нагріванні (другий ефект втрати маси) з утворенням монобромпохідної (продукт II), що є термічно стійкішою та розкладається за більш високих температур (третій ефект втрати маси). За низьких температур бромовання (зокрема, 200 °C) також можливим є утворення сполук типу інтеркалятів за участі графітоподібних ділянок АВ та бромованню, що пояснює більшу кількість приєднаного бромованню та його низькі температури десорбції для зразка СКН-Br(200).

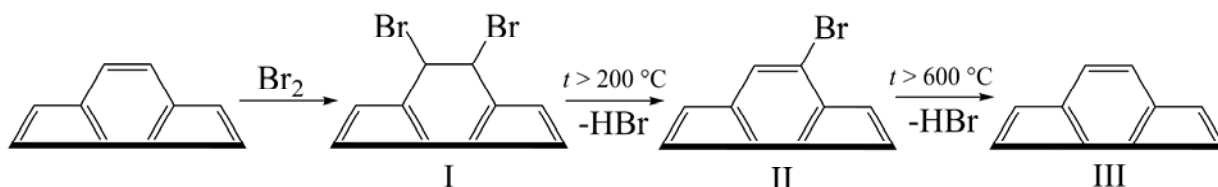


Рис. 4. Схема хімічних перетворень вуглецевої поверхні під час бромовання поверхневих C=C зв'язків.

Запропонована схема перебігу реакції бромовання також добре узгоджується із гідролітичними властивостями прищепленого бромованню. Так, хімічний аналіз бромованих зразків СКН після витримки в 0,1 н розчинах КОН продемонстрував зменшення концентрації бромованню на поверхні вугілля приблизно в 2 рази для СКН-Br(200) і близько 35% для СКН-Br(400), що корелює з термодесорбційними даними.

Здатність прищепленого до вуглецевої поверхні бромованню заміщуватися на нітрогенвмісну групу було досліджено методом рідкофазного амінування зразків СКН, попередньо бромованих за різних температур, диетиламіном.

Стан поверхні бромованих зразків СКН, що були модифіковані ДЕА, було досліджено методом ТПД-МС. На рис. 5 представлено ТД профілі десорбції частинок з $m/z = 16, 28, 30, 44, 80$ та 82 для амінованих зразків СКН, попередньо бромованих. Десорбція HBr ($m/z = 80, 82$) після амінування для всіх досліджених зразків є мало інтенсивна (практично відсутня) і спостерігається лише за температур вище 300 °C. Слід звернути увагу на те, що на ТД профілях десорбція частинок з $m/z = 44$ може свідчити про десорбцію CO₂ та (або ж) нітрогенвмісного іону CH₃CHNH₂⁺ з поверхні досліджених зразків після амінування. Таким чином, більша інтенсивність ТД профіля з $m/z = 44$ може вказувати на одночасну десорбцію CO₂ і CH₃CHNH₂⁺. Також після амінування з поверхні досліджених зразків десорбуються частинки з $m/z = 16$ та 30 , що можуть бути віднесені до нітрогенвмісних іонів NH₂⁺ та CH₂NH₂⁺ відповідно. Слід відмітити, що до проведення амінування десорбція даних іонів не спостерігалася. Отже, беручи до уваги вищенаведену інформацію, можна зробити висновок, що внаслідок рідкофазного амінування бром заміщується на нітрогенвмісні групи.

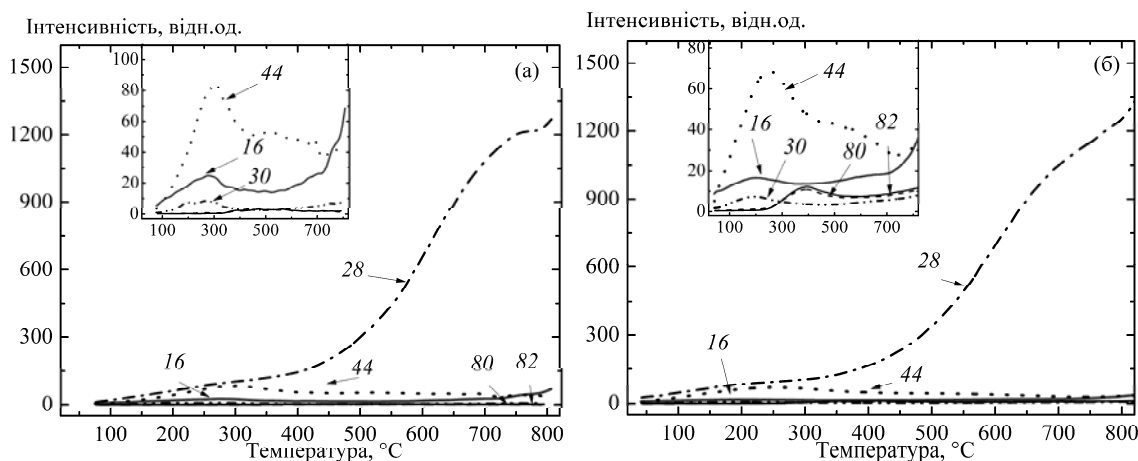


Рис. 5. ТД профілі з $m/z = 16, 28, 30, 44, 80$ та 82 для амінованих зразків СКН, попередньо бромованих при: а – 200 °C, б – 400 °C.

На рис. 6 представлено ТГА криві для амінованих зразків СКН, що були попередньо бромовані. З наведених даних видно, що обробка диетиламіном спричинює істотне зростання ефекту втрати маси в температурному інтервалі 150–400 °С. При цьому ефекти, пов'язані з десорбцією бромованих груп, суттєво зменшуються.

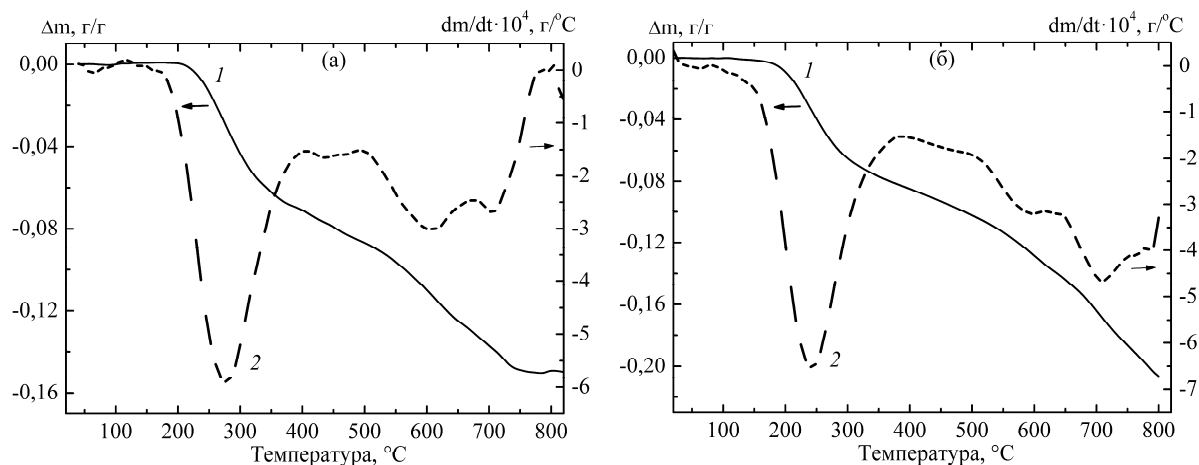


Рис. 6. ТГА криві для зразків СКН-Br(200)ДЕА (а) та СКН-Br(400)ДЕА (б) в інтегральній (1) та диференціальній (2) формах.

Перший ефект втрати маси пояснюється термічною деструкцією нітрогенвмісних груп, тоді як високотемпературний – десорбцією найбільш стійкої форми бромованих груп та деструкцією фенольних груп. За допомогою хімічного аналізу в амінованих зразках вугілля було виявлено залишковий бром (див. табл. 3). Наявність залишкового бромованого на поверхні досліджених зразків може вказувати на те, що під час амінування тільки певна частина прищепленого бромованого (хімічно активного) заміщується нітрогенвмісними групами.

У табл. 3 представлено температурні інтервали десорбції (Δt_1 та Δt_2) та втрати маси (Δm_1 та Δm_2) для амінованих зразків СКН. Згідно з наведеними даними, бромовані зразки здатні досить ефективно заміщувати поверхневий бром нітрогенвмісними групами. Слід відмітити, що найбільша кількість нітрогенвмісних груп спостерігається для зразка СКН-Br(400)ДЕА (1,1 ммоль/г). Значення Δm_2 збільшується з підвищенням температури попереднього бромовання, що може вказувати на прищеплення більшої кількості міцно зв'язаної форми бромованих груп до поверхні вугілля за вищих температур бромовання. Така закономірність добре узгоджується з даними хімічного аналізу, який виявив максимальну кількість залишкового бромованого для зразка, попередньо бромованого при 500 °С (1,1 ммоль/г).

Слід зазначити, що модифікування поверхні вихідного вугілля СКН (не бромованого парою Br₂) характеризується незначними концентраціями приєднаної нітрогенвмісної групи (~0,1 ммоль/г).

Таблиця 3. Дані ТГА та хімічного аналізу для амінованих зразків СКН.

Зразок	Δt_1 , °С	Δm_1 , % мас.	$C_{\text{ДЕА}}$, ммоль/г	Δt_2 , °С	Δm_2 , % мас.	$\Delta m_{\text{заг}}$, % мас.	$C_{\text{Br/ДЕА}}$, ммоль/г
СКН-Br(200)ДЕА	170–410	7,3	1,0	500–800	7,6	14,9	1,0
СКН-Br(300)ДЕА	170–370	6,4	0,9	380–800	10,1	16,4	0,9
СКН-Br(400)ДЕА	150–380	8,1	1,1	400–800	12,4	20,5	1,0
СКН-Br(500)ДЕА	140–390	6,6	0,9	480–800	13,2	19,8	1,1

Хімічні перетворення вуглецевої поверхні під час модифікування бромовмісних зразків вугілля за допомогою диетиламіну можна узагальнити схемою, що наведена на рис. 7.

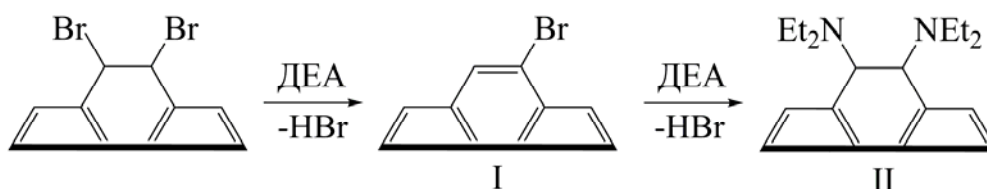


Рис. 7. Схема хімічних перетворень вуглецевої поверхні під час амінування попередньо бромованих зразків СКН.

Таким чином, обробка бромовмісних зразків АВ диетиламіном (ДЕА) веде до видалення приблизно половини бромовмісту. Стадія елімінування НВr швидка, її результатом є відновлення подвійного зв'язку на поверхні АВ (продукт I). НВr, який виділяється у розчин, утворює з ДЕА сіль. Наявність атому бромовмісту активує сусіднє положення подвійного периферійного зв'язку і полегшує подальше приєднання ДЕА до вуглецевої поверхні. Далі може відбуватися заміщення другого атому бромовмісту на залишок ДЕА (продукт II) і, таким чином, можливе повне видалення бромовмісту з вуглецевої поверхні.

Висновки

Таким чином, газофазне бромовання вугілля СКН є ефективним методом модифікування і приводить до отримання зразків, що містять до 2,5 ммоль/г хімічно прищепленого бромовмісту. Встановлено, що всі одержані бромовані зразки СКН є перспективними прекурсорами для одержання нітрогенвмісного АВ. Проведені дослідження демонструють, що рідкофазне амінування ДЕА попередньо бромованих зразків дозволяє прищепити на вуглецеву поверхню до 1,1 ммоль/г нітрогенвмісних функціональних груп. Згідно з даними ТПД-МС досліджень, прищеплений бром десорбується лише у вигляді молекули НВr, а нітрогенвмісні групи – у вигляді нітрогенвмісних іонів NH_2^+ , CH_2NH_2^+ та $\text{CH}_3\text{CHNH}_2^+$. Отримані результати хемосорбції бромовмісту поверхнею СКН дозволяють використовувати даний метод модифікування вугілля для отримання носіїв та сорбентів з високою концентрацією прищеплених груп.

Література

1. Stavropoulos G.G., Samaras P., Sakellaropoulos G.P. Effect of activated carbons modification on porosity, surface structure and phenol adsorption // *J. Hazard. Mater.* – 2008. – V.151, №2-3. – P. 414–421.
2. Chen L.C., Peng P.Y., Lin L.F., Yang T. C.K., Huang C.M. Facile Preparation of Nitrogen-Doped Activated Carbon for Carbon Dioxide Adsorption // *Aerosol Air Qual. Res.* – 2014. – V. 14. – P. 916–927.
3. Ledesma B., Román S., Álvarez-Murillo A., Sabio E., González J.F. Cyclic adsorption/thermal regeneration of activated carbons // *J. Anal. Appl. Pyrol.* – 2014. – V.106. – P. 112–117.
4. Yanga G., Chena H., Qina H., Feng Y. Amination of activated carbon for enhancing phenol adsorption: Effect of nitrogen-containing functional groups // *Appl. Surf. Sci.* – 2014. – V. 293. – P. 299–305.
5. Diyuk V.E., Zaderko A.N., Veselovska K.I., Lisnyak V.V. Functionalization of surface of carbon materials with bromine vapors at mediate high temperature: A thermogravimetric study // *J. Thermal Anal. Calor.* – 2015. – V.120, №3. – P. 1665–1678.
6. Xianglan Zh., Shengfu D., Qiong L., Yan Zh., Lei Ch. Surface functional groups and redox property of modified activated carbons // *Mining Sci. Tech. (China)*. – 2011. – V.21, №2. – P. 181–184.
7. Trostová S., Stibor I., Karpíšková J., Kolská Z., Švorčík V. Characterization of surface chemical modified carbon nano-particles // *Mater. Lett.* – 2013. – V. 102–103. – P. 83–86.
8. Діюк В.Є., Гріщенко Л.М., Задерко О.М., Безугла Т.М., Місчанчук О.В. Галогенування та амінування поверхневого шару активованого вугілля // *Катализ и нефтехимия*. – 2014. – № 23. – С. 91–96.
9. Veselovska K.I., Veselovskiy V.L., Zaderko O.M., Diyuk V.E., Ishchenko O.V. Effect of

- the oxidation and thermal treatment on bromination of activated carbon // J. Superhard Mater. – 2015. – V. 37(1). – P. 39-43.
10. Yoder L. Adaptation of the Mohr volumetric method to general determinations of chlorine // J. Ind. Eng. Chem. – 1919. – V. 11. – P. 755.

ТЕРМОДЕСОРБЦИОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ БРОМИРОВАННОГО УГЛЯ СКН

**К.И. Веселовская, В.Л. Веселовский, Т.М. Захарова, А.А. Беда,
В.Е. Диюк, Е.В. Ищенко**

*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
ул. Владимирская, 64, 01601 Киев, Украина;
тел.: (044) 239-34-38; e-mail: Veselovskyi.V@gmail.com*

Изучено термическую устойчивость привитых групп и состояние поверхности исходного и модифицированных образцов активированного угля (АУ) с помощью метода температурно-программируемой десорбционной масс-спектрометрии (ТПД-МС) и термогравиметрического анализа (ТГА). Согласно данным ТПД-МС исследований, привитый бром, независимо от его природы и температуры модифицирования, десорбируется только в виде молекулы HBr, тогда как нитрогенсодержащие группы – в виде нитрогенсодержащих ионов NH_2^+ , $CH_2NH_2^+$ и $CH_3CHNH_2^+$. Продемонстрировано, что газофазное бромирование АУ является эффективным методом модифицирования и приводит к получению образцов, содержащих до 2,5 ммоль/г химически привитого брома. Установлено, что активный поверхностный бром замещается на нитрогенсодержащие группы в количестве до 1,1 ммоль/г при жидкофазном аминировании бромированных образцов.

THERMAL-DESORPTION INVESTIGATION OF BROMINATED SCN CARBONS

**K.I. Veselovska, V.L. Veselovskyi, T.M. Zakharova, A.A. Byeda,
V.E. Diyuk, E.V. Ishchenko**

*Taras Shevchenko National University of Kyiv,
64, Volodymyrska Street, 01601 Kyiv, Ukraine;
tel: (044) 239-34-38; e-mail: Veselovskyi.V@gmail.com*

It was studied the thermal stability of the grafted groups and the state of the surface of the initial and modified activated carbons (ACs) samples by Temperature-programmed desorption mass spectrometry (TPD-MS) and thermogravimetric analysis (TGA). According to TPD-MS studies, grafted bromine, regardless of its nature and modification temperature, is desorbed just as molecules HBr, while nitrogen-containing group – as nitrogen-containing ions NH_2^+ , $CH_2NH_2^+$ and $CH_3CHNH_2^+$. It was shown that the gas-phase bromination of ACs is an effective method of modification and leads to obtaining samples with up to 2.5 mmol/g of chemically grafted bromine. It was found that the active surface bromines is substituted with nitrogen-containing groups in amounts up to 1.1 mmol/g at the liquid-phase amination of brominated samples.