

**ПЕРЕТВОРЕННЯ ДОВГОПОЛУМЕНЕВОГО ВУГІЛЛЯ В НАНОПОРИСТИЙ ВУГЛЕЦЕВИЙ МАТЕРІАЛ ПРИ КАРБОНІЗАЦІЇ З ГІДРОКСИДОМ КАЛІЮ**© В.О. Кучеренко<sup>1</sup>, Ю.В. Тамаркіна<sup>2</sup>, А.В. Редько<sup>3</sup>

Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, 02160, м. Київ, вул. Харківське шосе, 50, Україна

<sup>1</sup> Кучеренко Володимир Олександрович, докт. хім. наук, с.н.с., зав. відділом хімії вугілля (ВХВ), e-mail: [V.O.Kucherenko@nas.gov.ua](mailto:V.O.Kucherenko@nas.gov.ua)

<sup>2</sup> Тамаркіна Юлія Володимирівна, канд. хім. наук, с.н.с., старш. наук. співр. ВХВ, e-mail: [Tamarkina@nas.gov.ua](mailto:Tamarkina@nas.gov.ua)

<sup>3</sup> Редько Анастасія Володимирівна, провідний інженер ВХВ, e-mail: [redkoav0@gmail.com](mailto:redkoav0@gmail.com)

Статтю присвячено дослідженню змін супрамолекулярної і пористої структури довгополуменевого вугілля при його перетворенні в нанопористий матеріал в процесі карбонізації з гідроксидом калію при малому співвідношенні КОН/вугілля  $R_{\text{КОН}} = 1,0$  г/г.

Зразки вуглецевих матеріалів (ВМ) отримували в аргоні нагріванням (4 град/хв) до заданої температури  $t$  (в межах 350-825 °С), ізотермічною витримкою 1 год; охолодженням, відмивкою від лузу та сушкою. Зразки позначено як ВМ( $t$ ). Визначено вихід ВМ та елементний склад. Супрамолекулярну структуру ВМ вивчено методом РФА (Bruker D8). Визначено міжшарову відстань у кристалітах  $d_{002}$ , висоту  $L_c$ , середній діаметр  $L_a$  і об'єм кристаліта  $V_{\text{кр}}$ , інтенсивність  $I_{002}$  рефлексу (002). За низькотемпературними (77 К) ізотермами адсорбції-десорбції азоту методом 2D-NLDFT-HS розраховано (програма SAIEUS) інтегральні та диференціальні залежності площі питомої поверхні  $S_{\text{ДФТ}}$  (м<sup>2</sup>/г) та об'єму пор  $V$  (см<sup>3</sup>/г) від середнього діаметру пор ( $D$ , нм). З них розраховано об'єми ультрамікропор ( $V_{\text{умі}}$ ), супермікропор ( $V_{\text{смі}}$ ) та мікропор ( $V_{\text{мі}}$ ). Загальний об'єм пор обчислений за кількістю азоту, адсорбованого при відносному тиску  $p/p_0 \sim 1,0$ . Аналогічно визначено питомі поверхні ультрамікропор ( $S_{\text{умі}}$ ), супермікропор ( $S_{\text{смі}}$ ) та мікропор ( $S_{\text{мі}}$ ).

Встановлено, що в умовах лужної карбонізації з КОН довгополуменеве вугілля перетворюється у ВМ з виходом 45,3-70,2 %, питомою поверхнею до 1530 м<sup>2</sup>/г та загальним об'ємом адсорбуючих пор до 1,091 см<sup>3</sup>/г. З підвищенням температури вміст вуглецю ВМ знижується з 77,2 % до 71,3 % (при 500 °С), а потім зростає до 85,9 % (при 825 °С). Вміст кисню зростає до максимального при 500 °С за рахунок реакцій, в яких КОН є донором О-атомів, а потім знижується внаслідок термодеструкції функціональних груп та конденсаційних реакцій, які збільшують розміри поліаренів вторинного каркасу ВМ та утворюють між ними одинарні  $C_{ar}-C_{ar}$  зв'язки. Основні зміни супрамолекулярної структури відбуваються вище 400 °С та ведуть до збільшення  $d_{002}$  з 0,407 нм до 0,446 нм, зменшення  $L_c$  з 0,872 нм до 0,699 нм та зростання розмірів поліаренів  $L_a$  з 1,46 нм до 3,30 нм. Судячи зі зменшення інтенсивності  $I_{002}$  в  $\sim 3$  рази, вміст кристалітів зі зростанням температури суттєво зменшується, а ступінь аморфності просторового каркасу ВМ зростає. Знайдено, що термоініційовані реакції вугілля з КОН формують переважно пори з  $D \leq 5$  нм. Зі зростанням температури загальний об'єм пор та об'єм мікропор монотонно збільшуються. Величини  $V_{\text{умі}}$  та  $V_{\text{смі}}$  зростають до 600 °С, а при 600-825 °С об'єм  $V_{\text{умі}}$  знижується, оскільки ультрамікропори ( $D \leq 0,7$  нм) трансформуються в супермікропори ( $D = 0,7-2,0$  нм) за рахунок вигорання стін пор. Частка об'єму ультрамікропор максимальна (23,9%) у зразка ВМ(600). Частка питомої поверхні ультрамікропор максимальна (56,3 %) у ВМ(500). Частка поверхні мікропор є домінуючою (92,6-97,0 %) у ВМ, отриманих при  $t \geq 450$  °С. Розподіли об'єму та питомої поверхні пор характеризується максимумами, які відповідають субнанопорам з  $D \leq 1$  нм, супермікропорам та мезопорам з  $D = 3-5$  нм. Для зразків ВМ, отриманих при 450-750 °С, максимумами супермікропор відсутні, але їх утворення відбувається. Визначено, що найбільш мікропористі ВМ утворюються при 785-825 °С і характеризуються питомою поверхнею 1514-1522 м<sup>2</sup>/г, об'ємом пор 1,047-1,091 см<sup>3</sup>/г та поверхнею мікропор 1415-1443 м<sup>2</sup>/г, що складає не нижче 93 % загальної поверхні.

Ключові слова: довгополуменеве вугілля, лужна обробка, карбонізація, вуглецевий матеріал, супрамолекулярна структура, пористість.

Автор для листування Ю.В. Тамаркіна, e-mail: [tamarkina@nas.gov.ua](mailto:tamarkina@nas.gov.ua)

\*\*\*\*\*