

Исследование микроструктуры активированных углей методом малоуглового рассеяния медленных нейтронов

© М.А. Авдеев, Н.М. Благовещенский*, П.Н. Мартынов*, В.П. Мельников*, А.Г. Новиков*, А.В. Пучков*

Объединенный институт ядерных исследований,
Дубна, Московская обл., Россия

* Государственный научный центр РФ — Физико-энергетический институт им. А.И. Лейпунского,
Обнинск, Калужская обл., Россия

E-mail: novikov@ippe.ru

Методом малоуглового нейтронного рассеяния исследованы характеристики пористости активированного угля марки СКТ-3, чистого и пропитанного специальным импрегнантом, усиливающим поглощательную способность угля к йоду. Установлено, что пропитка импрегнантом слабо сказывается на характеристиках пористости СКТ-3, а средний размер рассеивающего объекта оценен как $R \sim 500 \text{ \AA}$.

Активированные угли находят широкое применение на практике и, в частности, как сорбционно-фильтрующие среды, используемые в фильтрах для очистки воздуха от примесей, в том числе и радиоактивных. Метод малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) позволяет исследовать структуру вещества на надатомном и надмолекулярном уровне, т. е. в наноразмерном диапазоне, на который как раз и приходится структурные особенности, связанные с пористостью активированных углей.

Настоящая работа посвящена исследованию структурных особенностей активированного угля СКТ-3 методом МУРН. Активированный уголь марки СКТ-3 имеет следующие характеристики. Внешний вид — цилиндрические гранулы темно-серого или черного цвета. Основной размер частиц 1.5–3.6 mm, прочность гранул на истирание не менее 71%. Массовая доля влаги не более 3.0%, массовая доля золы не более 20%. Насыпная плотность не более 550 g/dm³, истинная плотность 1970 g/dm³. Суммарный объем по воде не менее 0.7 cm³/g. Динамическая активность по бензолу не менее 125 g/dm³, статическая активность по бензолу не менее 145 g/dm³.

Эксперименты были выполнены на спектрометре малоуглового рассеяния будапештского нейтронного центра (Венгрия). Измерения проводились на двух образцах угля: чистом СКТ-3 и этом же угле, пропитанном импрегнантом состава 2 wt.% K₂[HgI₄] + 2 wt.% ТЭДА (триэтилендиамин), усиливающим поглощательную способность угля к йоду. Далее приводятся основные выводы, которые были сделаны на основе анализа полученного экспериментального материала.

Как известно, появление малоуглового рассеяния нейтронов связано с наличием флуктуаций плотности рассеяния в исследуемом веществе, т. е. в данном случае с характеристиками пористости углей. Полученная нами интенсивность нейтронного рассеяния $I(Q)$ как функция передачи волнового вектора нейтрона Q (в двойном

логарифмическом масштабе) для обоих сортов угля приведена на рис. 1. Из близости обеих кривых интенсивности рассеяния следует, что присутствие пропитки заметным образом не сказывается на характеристиках пористости СКТ-3.

Второй этап анализа экспериментальных данных включал в себя изучение кривых рассеяния в области малых Q (больших масштабов в прямом пространстве) с целью поиска области Гинье [1]. Экспериментальные данные, представленные в форме $I(Q)$, $Q^*I(Q)$, $Q^{2*}I(Q)$ и построенные в полулогарифмическом масштабе, позволяют сделать заключение о том, могут ли рассеивающие объекты рассматриваться как совокупность изолированных монодисперсных рассеивателей различной формы. Для этого участок экспериментальной кривой

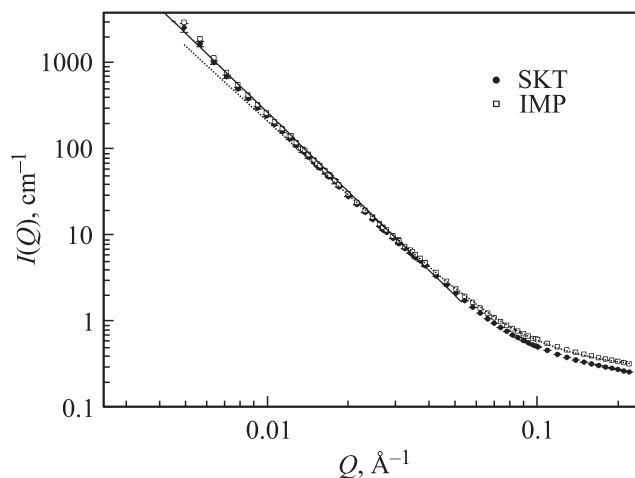


Рис. 1. Интенсивность малоуглового нейтронного рассеяния на чистом (СКТ) и пропитанном (IMP) образцах СКТ-3. Пунктир — расчет по формуле (3) при $P = 2.86$, сплошная прямая — расчет по формуле (4) при $P = 3.08$.

в области самых малых передач волнового вектора нейтрона представляют в одной из форм, соответствующих сферическим, сплюснутым (шайбовидным) или вытянутым (стержневидным) рассеивателям,

$$I(Q) \sim \exp(-Q^2 R_g/3), \quad I(Q) \sim Q^{-1} \exp(-Q^2 R_g/2),$$

$$I(Q) \sim Q^{-2} \exp(-Q^2 R_g). \quad (1)$$

Здесь R_g — радиус гирации. Из рассмотрения экспериментальных кривых следовало, что ни для одной из упомянутых форм рассеивателей явно выраженной области Гинье в нашем случае не существует. Следовательно, или реальная структура рассеивающего вещества не может быть корректно описана моделью изолированных монодисперсных частиц одной из указанных выше форм, а если таковые и присутствуют, то система является мелкодисперсной; или размеры этих частиц находятся за пределами диапазона величин, доступных наблюдению на данном приборе.

На следующем этапе анализа экспериментальная интенсивность рассеяния была описана выражением

$$I(Q) = BQ^{-P} + C, \quad (2)$$

где константа C учитывает асимптотическое поведение интенсивности рассеяния при больших Q . Из рис. 1, где экспериментальная интенсивность рассеяния представлена в двойном логарифмическом масштабе, видно, что выражение

$$\ln[I(Q) - C] \sim B - P \ln Q \quad (3)$$

в целом неплохо описывает экспериментальные данные, давая величину $P = 2.86 \pm 0.02$, однако в области малых Q такое описание едва ли можно признать удовлетворительным (пунктирная кривая). Поэтому на следующем этапе анализа мы отбросили область больших Q ($Q > 0.04 \text{ \AA}^{-1}$), а оставшуюся часть экспериментальных данных описали прямой

$$\ln[I(Q)] \sim B - P \ln Q. \quad (4)$$

Видно, что теперь в области передач волнового вектора нейтрона $0.005 < Q < 0.04 \text{ \AA}^{-1}$ эксперимент (с учетом ошибок) неплохо описывается прямой, имеющей наклон $P = 3.08 \pm 0.02$. Такое поведение интенсивности рассеяния означает, что мы имеем дело с фракталоподобными рассеивающими объектами [2]. Протяженность линейного участка по Q позволяет оценить примерные размеры этих объектов. В нашем случае они оказываются лежащими в интервале $\sim 160 < r < \sim 1200 \text{ \AA}$. В области самых больших Q мы имеем дело с минимальными по размеру рассеивателями, которыми могут быть некие базовые элементы, составляющие рассеивающие объекты большего размера, соответствующие областям меньших Q .

Величина показателя P дает возможность судить о существующих в рассеивателе поверхностных или объемных фрактальных структурах. Известно, что, если

$3 < P < 4$, мы имеем дело с поверхностными фракталами, а если $P < 3$, то с объемными [2]. В нашем случае с интерпретацией показателя P возникают некоторые неясности, связанные с тем, что полученное нами значение P лежит на стыке эффектов, обусловленных рассеянием на поверхностных и объемных фракталах. Однако существует возможность обратиться и еще к одному варианту интерпретации полученных результатов. Как отмечалось в [3], степенная зависимость интенсивности рассеяния $I(Q)$ будет возникать и в том случае, если рассматривается мелкодисперсная система независимых нефрактальных рассеивающих объектов, размеры которых распределены по степенному закону

$$V(x) = B_0 x^{-\alpha}. \quad (5)$$

Подробное обсуждение этого вопроса можно найти в [3].

Более определенной интерпретации полученных данных мы в настоящий момент дать не можем.

Воспользуемся двумя методами для оценки среднего размера рассеивающих объектов.

1) Понятием инварианта Порода, часто применяемым при анализе результатов малоуглового рассеяния и связанным с его интегральными характеристиками [1],

$$S = \int Q^2 I(Q) dQ, \quad \langle V \rangle = 2\pi^2 I(0)/S, \quad (6)$$

и из объема рассеивающего объекта $\langle V \rangle$ находим его средний размер $\langle R \rangle$ (здесь $I(0)$ — интенсивность рассеяния при $Q \rightarrow 0$). Он оказывается равным $\langle R \rangle \sim 560 \text{ \AA}$.

2) Понятием корреляционной функции частицы, несущей в себе информацию о геометрических особенностях рассеивающего объекта [1]

$$\gamma(r) = 1/2\pi^2 \int I(Q) Q r^{-1} \sin(Qr) dQ. \quad (7)$$

Если принять $I(Q)$ за аналог структурного фактора, получаемого в обычных дифракционных экспериментах,

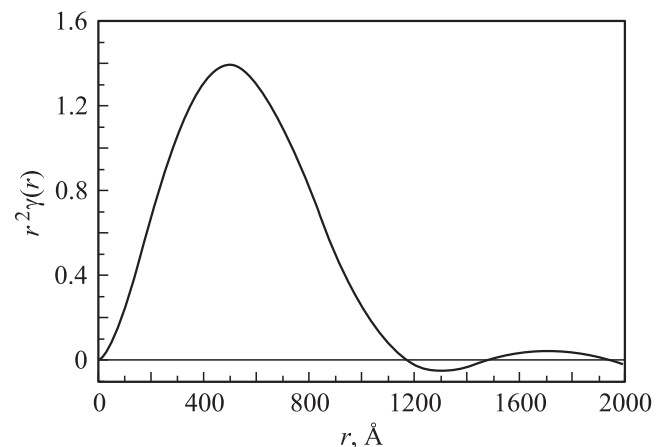


Рис. 2. Функция распределения рассеивающих объектов по размерам.

то функцию $\gamma(r)$ можно понимать как парную корреляционную функцию, а величину $r^2\gamma(r)$ (рис. 2) — как функцию радиального распределения, дающую количество вещества, находящегося в сферическом слое единичной толщины на расстоянии r от центра рассеивающего объекта. Видно, что и из этих данных его размер $\langle R \rangle \sim 520 \text{ \AA}$, т.е. близок к тому, что было получено ранее.

В заключение отметим, что в литературе существуют данные по исследованию пористости в углеродных системах и, в частности, природных углях с использованием метода малоуглового рассеяния [4]. Хотя области Гинье в этих экспериментах также не было обнаружено, однако полученные результаты в отличие от нашего случая были интерпретированы как рассеяние на поверхности фракталах.

На основании результатов настоящей работы можно сделать следующие выводы.

1) Установлено, что пропитка импрегантом не влияет заметным образом на характеристики пористости угля СКТ-3.

2) Исследуемый материал не может рассматриваться как монодисперсная среда рассеивающих объектов сферической, сплюснутой или вытянутой формы, размеры которых не превышают $\sim 1000 \text{ \AA}$.

3) В области промежуточных значений передач волнового вектора нейтрона $0.005 < Q < 0.04 \text{ \AA}^{-1}$ (в прямом пространстве это соответствует масштабу $\sim 160 < r < \sim 1200 \text{ \AA}$) экспериментальные данные, представленные в двойном логарифмическом масштабе, ложатся на ниспадающую прямую, что может быть интерпретировано либо как рассеяние на фрактальных структурах, либо как рассеяние на мелкодисперсной среде с размерами рассеивающих объектов, распределенными по степенному закону со средним размером $\sim 500 \text{ \AA}$.

Список литературы

- [1] Д.И. Свєргун, Л.А. Фейгин. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. Наука, М. (1986). 280 с.
- [2] D.W. Schaefer, R.K. Brow, B.J. Oliver, T. Rieker, G. Beaucage. In: Modern aspects of small angle scattering / Ed. H. Brumberger. Kluwer Acad. Publ., Netherlands (1995). P. 299.
- [3] P. Schmidt. J. Appl. Cryst. **24**, 414 (1991).
- [4] H. Bale, P. Schmidt. Phys. Rev. Lett. **53**, 596 (1984).