

05;11

Влияние механоактивации на экзоэмиссионные свойства активированного угля

© В.А. Ключев, О.А. Кутузова, Е.С. Ревина, Ю.П. Топоров

Институт физической химии РАН, Москва

Поступило в Редакцию 21 сентября 2000 г.

Экспериментально показано, что механоактивационная обработка материала приводит к росту общего тока экзоэлектронной эмиссии и числа пиков эмиссии, возбуждаемых при нагреве образца.

Механохимическая, и в частности механоактивационная, обработка находит в последнее время все более широкое применение для модифицирования свойств различных материалов [1,2]. При этом направленное изменение свойств обрабатываемых материалов возможно лишь при соблюдении оптимальных режимов и продолжительности процесса механоактивации [3].

В то же время оценка степени активации очень затруднена. Известно [4,5], что механоактивация (МА) есть результат накопления в материале различного рода дефектов. "Именно образование дефектов, а не диспергирование и связанное с этим образование новой поверхности является главным фактором, вызывающим изменение реакционной способности твердого вещества", — утверждал академик В.В. Болдырев, обосновывая важность изучения дефектов при механической активации [5]. В настоящее время для исследования дефектов, образующихся при механоактивации, применяются различные методы. В частности, нарушения в решетке кристаллов исследуются методом рентгеновской дифракции. Довольно широко используются инфракрасная спектроскопия и радиоспектроскопия, ядерный магнитный резонанс, электронный парамагнитный резонанс, мессбауэровская спектроскопия [5]. К сожалению, сложность применяемой при этом аппаратуры ограничивает ее использование. Настоящая работа посвящена изучению возможности использования для оценки степени механоактивации метода экзоэмиссии.

Для этой цели исследовано влияние механоактивации на параметры термостимулированной экзоэлектронной эмиссии.

Экспериментальная часть. В качестве объекта исследования был выбран активированный уголь (АУ) типа ФАС, полученный из фурфурола. Выбор данного объекта был обусловлен тем, что для данного материала ранее было тщательно изучено влияние механоактивации на адсорбционные свойства и микропористую структуру [6].

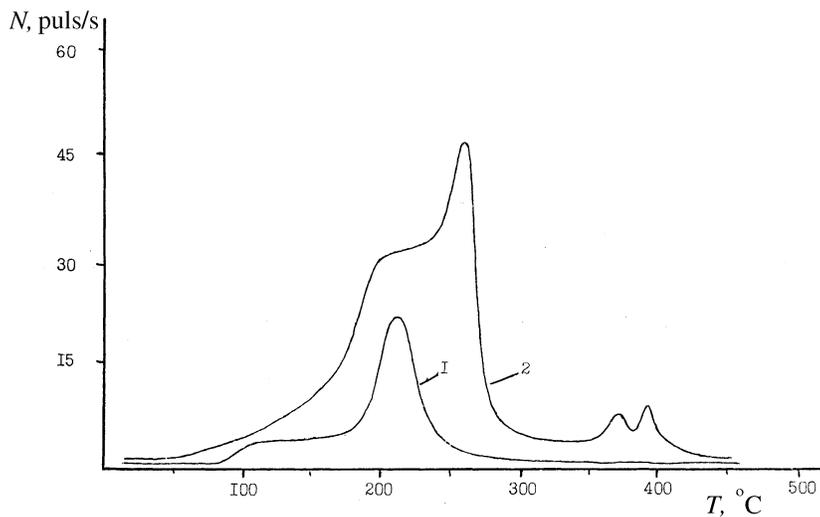
Механоактивационную обработку проводили в планетарно-центробежном активаторе ФГО-2У с использованием стальных шаров из стали ШХ-15 диаметром 8 mm. Энергонапряженность процесса составляла $\sim 5 \text{ kW/lm}^3$. Конструкция активатора предусматривала постоянное погружение барабанов с материалом в проточную воду, что обеспечивало термостатирование при температуре около 10°C . Наряду с углем, подвергнутым механоактивационной обработке, изучался такой же уголь, разрушенный вручную в агатовой ступке (этот образец рассматривался в качестве исходного, неактивированного). Из исходного и активированного порошков прессовались таблетки, на которых и проводились исследования экзоэмиссии.

Изучение термостимулированной экзоэлектронной эмиссии (ТСЭЭ) осуществлялось стандартным методом с использованием в качестве детектора электронов канального умножителя КЭУ, работавшего в режиме счета отдельных импульсов.

Исследуемые образцы (таблетки $\varnothing 10$ и толщиной 2 mm) подвергались предварительной активации плазмой коронного разряда на воздухе. Снятие кривых зависимости тока эмиссии от температуры нагрева образцов ("глоу-кривых") осуществлялось в вакууме 10^{-4} Torr при линейном нагреве образцов со скоростью 10 grad/min.

Результаты. Результаты исследования ТСЭЭ образцов, исходного и МА-обработанного в течение 10 min, приведены на рисунке. Видно, что спектр ТСЭЭ неактивированного угля ФАС-2 состоит из одного пика эмиссии при 215°C небольшим подъемом, который начинается при 100°C . Спектр ТСЭЭ механоактивированного угля более сложен: наряду с пиком при 215°C наблюдаются большой пик при 260°C и два малых пика при 375 и 385°C . При этом обращает на себя внимание резкое увеличение амплитуды пиков на спектре и общего тока эмиссии.

Известно [7], что количество пиков на глоу-кривой спектра экзоэмиссии соответствует числу типов центров эмиссии (и, следовательно, числу типов дефектов), а амплитуды пиков пропорциональны относи-



Спектры термостимулированной экзоэлектронной эмиссии угля типа ФАС-2 в исходном состоянии (1) и после механоактивации (2).

тельной концентрации соответствующих дефектов. Исходя из сказанного, сравнение кривых на рисунке наглядно показывает, что в результате МА-обработки происходит возрастание концентрации имевшихся в исходном состоянии дефектов и появление дефектов другого нового типа.

Отметим, что проведенные ранее исследования влияния МА-обработки на активированный уголь ФАС-2 [6] показали, что уже после 10-минутной обработки наблюдается стойкое изменение свойств угля, связанное с увеличением дефектности структуры и образованием дополнительных первичных адсорбционных центров, приводящее, в частности, к росту адсорбции паров воды в области малых относительных давлений. Т. е. данные, полученные методом ТСЭЭ, полностью коррелируют с данными, полученными в работе [6] адсорбционным и рентгеноструктурным методами.

Таким образом, проведенные исследования показали, что метод ТСЭЭ может оказаться весьма полезным и информативным методом оценки степени активации материалов и определения оптимальных режимов процесса активации.

Список литературы

- [1] *Аввакумов Е.Г.* Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука. Сиб. отд., 1986. 305 с.
- [2] *Болдырев В.В.* Механохимический синтез в неорганической химии. Новосибирск: Наука. Сиб. отд., 1991. С. 3–32.
- [3] *Хренкова Т.М.* Механохимическая активация углей. М.: Недра, 1993. 175 с.
- [4] *Бутягин П.Ю.* // Успехи химии. 1968. Т. 37. С. 898–916; 1972. Т. 40. С. 1935–1951.
- [5] *Болдырев В.В.* Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ. Новосибирск: Наука. Сиб. отд., 1983. 64 с.
- [6] *Вартапетян Р.Ш., Волощук А.М., Плавник Г.М., Топоров Ю.П., Хрусталева Г.Н.* // Журнал физической химии. 1995. Т. 69. № 10. С. 1831–1835.
- [7] *Кортов В.С., Слесарев Ф.И., Рогов В.В.* Экзоэлектронный контроль поверхности деталей после обработки. Киев: Наук. думка, 1986. 175 с.