

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. М. ЛУКЬЯНОВИЧ и Л. В. РАДУШКЕВИЧ

**ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ФОРМЫ ПЕРЕХОДНЫХ ПОР АКТИВНЫХ УГЛЕЙ ИЗ САХАРА**

(Представлено академиком М. М. Дубининым 19 V 1953)

Согласно представлениям, развитым М. М. Дубининым (1), активные угли в общем случае содержат, кроме микропор, также так называемые переходные поры, размеры которых лежат в области 10^{-6} — 10^{-5} см. Степень развития переходных пор может иметь существенное значение в определении суммарной сорбционной способности активных углей, так как эти поры заполняются оживаемыми парами сорбируемых веществ при высоких относительных давлениях. С помощью теории капиллярной конденсации на основании десорбционной ветви изотермы получают распределение объема переходных пор по их эффективным радиусам. Однако адсорбционный метод, равно как и метод вдавливания ртути, не может дать ответа на важный вопрос о форме переходных пор. В этом отношении более определенные результаты могут быть получены путем применения электронного микроскопа, охватывающего указанную выше область величин.

Опубликованные до настоящего времени работы по электронно-микроскопическому исследованию активных углей не затрагивали вопроса о форме переходных пор ввиду трудности изучения объектов, в частности, из-за наблюдаемого на снимках эффекта перекрывания стенок пор (2). Кроме того, большое значение имеет методика приготовления препаратов. Часто применяемое сильное измельчение образца в жидкой среде в данном случае непригодно, так как при высыхании капли суспензии на подложке объектодержателя наблюдается агрегация частиц угля, приводящая к искажению действительной картины. Поэтому вызывают сомнения результаты, полученные Рюссом и Рустоном (3); вероятно, по той же причине эти работы не получили дальнейшего развития.

В качестве объектов данного исследования нами были выбраны угли, полученные из сахарозы с применением активирующих неорганических добавок (4). Такие угли, согласно адсорбционным данным (4), отличаются сильно развитой переходной пористостью и с этой стороны являются благоприятным материалом для исследования. В то же время эти угли сравнительно хорошо препарировались сухим методом (2): после раскалывания кусочков угля стальным предметом в электронном микроскопе довольно часто можно обнаружить тонкие клиновидные пластинки, позволяющие видеть поры не только на краях частиц угля, но и в их толще.

Для получения более полного пространственного представления о структуре активных углей нами применялось также стереоскопическое фотографирование объектов в электронном микроскопе при угле наклона, равном 4° .

С помощью электронного микроскопа были изучены не подвергавшийся активированию сахарный кокс и угли, проактивированные до обгара около 50%. Во всех случаях применялось сухое препарирование, позволяющее в наиболее доступной степени сохранять ненарушенной первоначальную структуру угля. Фотографирование в приборе производилось при увеличении 8000, дальнейшее увеличение достигалось оптическим путем.

Ниже из большого числа полученных нами электронно-микроскопических снимков приводятся наиболее типичные. На рис. 1 *а* приведена фотография частицы сахарного кокса, имеющей клинообразную форму. Рис. 1 *б* представляет собой увеличенную часть рис. 1 *а*. На фотографиях отчетливо видны пронизывающие массу кокса пустоты — переходные поры. Большой частью эти поры имеют размеры около 100—200 Å, что согласуется с результатами адсорбционных исследований. Как видно из фотографий и в особенности выявляется при рассматривании негатива, поры содержатся не только в утоньшенной части куска, но равномерно распределены во всей его массе.

Представленный на рис. 1 *б* снимок угля интересен в том отношении, что здесь в тонкой пластинке материала поры в основном расположены в предельно тонком слое, вследствие чего почти совсем отсутствует наложение изображений различных пор друг на друга, что обычно сильно затрудняет изучение фотографий активных углей. Поэтому в данном случае на основании силуэтных изображений переходных пор в виде светлых пятен можно получить представление об их форме. Как видно на снимке, сечение большинства пор имеет круглую или слегка овальную форму. Удлиненные каналы практически отсутствуют. Хотя местами на снимке такие каналы как будто заметны, это связано лишь с технической невозможностью передать в печати все детали, различимые на негативе. Внимательное рассмотрение негативов с помощью оптических приборов убеждает, что в подавляющем большинстве случаев эти, казалось бы, каналы образованы цепочкообразно расположенными порами со слабо заметными перешейками.

Электронно-микроскопические фотографии сахарного угля с обгаром около 50% приведены на рис. 2. На снимках хорошо видны переходные поры, имеющие тот же характер и примерно те же размеры, как и в случае сахарного кокса.

На рис. 3 приведены стереоскопические фотографии угля с обгаром около 50%. Отдельные поры, различимые на фотографиях (в особенности на негативах) в виде объемных образований с очень тонкими стенками, слишком малы для того, чтобы на основании только этих фотографий получить исчерпывающие данные об их форме. Однако стереоскопические изображения позволяют составить представление о пространственном расположении пор и лучше уяснить структуру угля. Совокупность результатов обычного и стереоскопического электронно-микроскопического исследования активных углей из сахарозы приводит к выводу, что переходные поры в углях имеют форму, близкую к шарообразной. Это заключение не является вполне неожиданным, так как известно, что образование переходных пор обусловлено газовой выделением в процессе карбонизации содержащего углерод материала. При карбонизации пузырьки газа выделяются в вязкой среде, которая, затвердевая, может фиксировать возникшую пенообразную структуру. Из электронно-микроскопических фотографий видно, что переходная пористость примерно в одинаковой степени развита как в сахарном коксе, так и в углях с обгаром около 50%. Следовательно, переходные поры действительно формируются в процессе карбонизации, и последующее активирование, во всяком случае до умеренных обгаров, не вызывает существенного изменения переходной пористости. Такие же выводы были сделаны ранее на основании адсорбционных измерений (4).

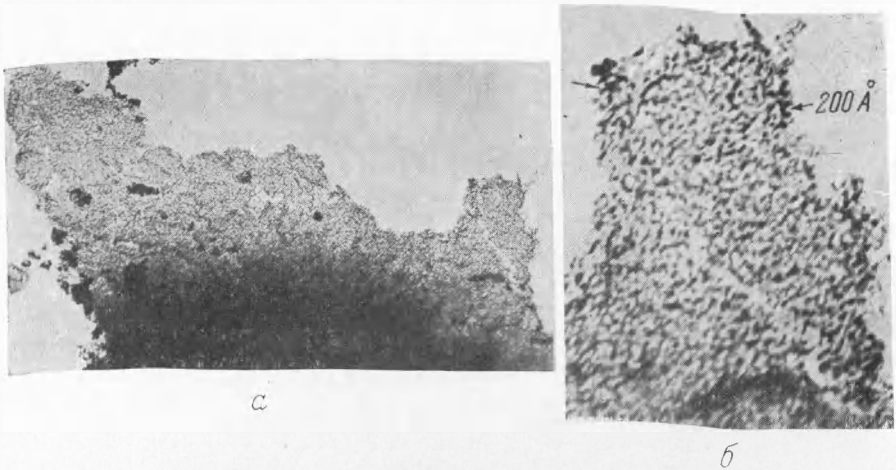


Рис. 1. Электронно-микроскопические фотографии сахарного кокса: *a* — $\times 13400$; *b* — часть рис. 1*a*, $\times 47000$. Стрелкой слева показаны сообщающиеся переходные поры

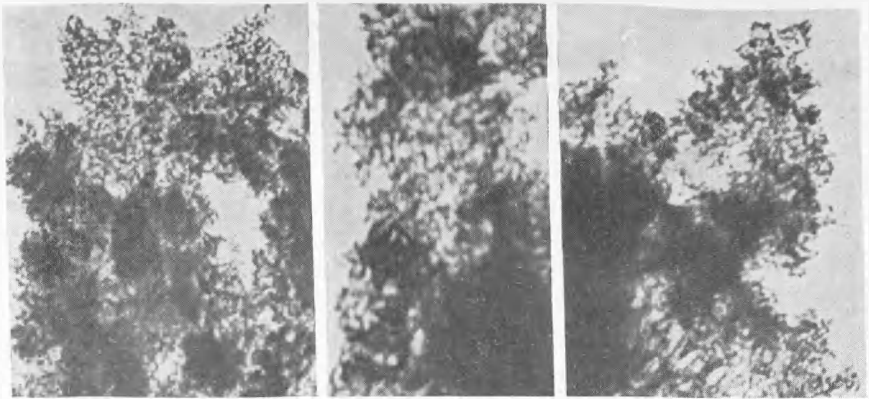


Рис. 2. Электронно-микроскопические фотографии сахарного угля с обгаром около 50%. Монтаж из разных снимков, $\times 47000$

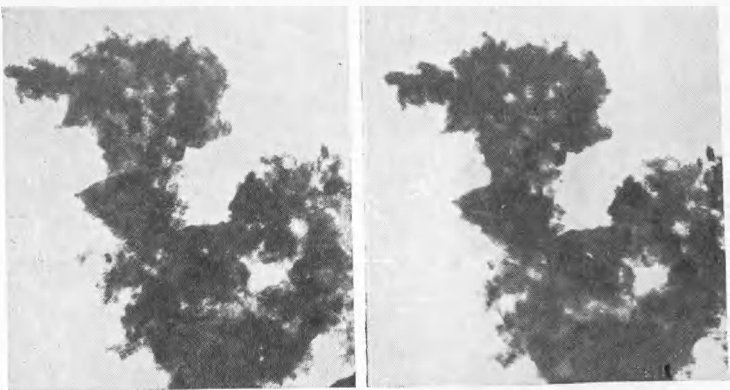


Рис. 3. Стереоскопические электронно-микроскопические фотографии сахарного угля с обгаром около 50%, $\times 11000$

Остается не вполне ясным, каким образом переходные поры соединяются между собой. То обстоятельство, что их соединение должно иметь место, вытекает из значительной сорбционной емкости сахарного кокса и углей в области капиллярной конденсации. Если бы поры были замкнутыми, то их заполнение ожижаемым паром, естественно, не могло бы происходить. Возможно, на известной стадии карбонизации происходит растрескивание стенок пор, которое не может быть обнаружено на электронно-микроскопических фотографиях. Однако во многих случаях, как уже отчасти отмечалось выше, на фотографиях видны цепочкообразно расположенные поры, иногда почти сливающиеся одна с другой (например, как на рис. 1 *б* указана стрелкой). Это позволяет высказать предположение, что соседние поры сообщаются между собой короткими ходами, например наподобие шариков в шариковом холодильнике. Схематическое изображение такой системы дано на рис. 4. Утолщение слоя углерода в местах контакта пор при получении электронно-микроскопических изображений должно создавать впечатление разобщенности пор тонкими прослойками вещества, что мы и наблюдаем на фотографиях.

Адсорбционные измерения указывают, что в отличие от сахарного кокса активированные угли содержат большое количество микропор с размерами порядка 10^{-7} см. Эти поры, образующиеся при выгорании угля в процессе активирования, могут находиться лишь в стенках частично разрушенных переходных пор и тем самым, повидимому, дают возможность дополнительного сообщения между последними.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
21 IV 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. М. Дубинин, Юбил. сборн. АН СССР, ч. 1, 1947, стр. 562. ² Л. В. Радушкевич, В. М. Лукьянович, ЖФХ, 24, 21 (1950). ³ G. Ruess, W. Ruston, Monatsh. f. Chem., 78, 193 (1948). ⁴ М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина, ДАН, 84, 93 (1952).

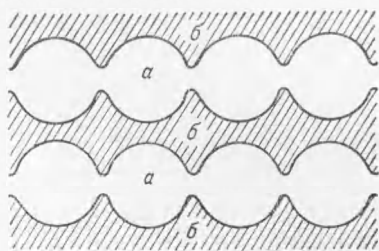


Рис. 4. Схематическое изображение переходных пор в сахарных углях: *а* — переходные поры; *б* — области расположения микропор