

М. М. ПОЛЯКОВА и П. А. ТЕСНЕР

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ САЖЕВЫХ ЧАСТИЦ

(Представлено академиком М. М. Дубининым 16 X 1953)

В настоящей работе изучалось изменение поверхности частиц различных образцов сажи по мере покрытия их слоем углерода при термическом разложении углеводородов на поверхности. Если при окислении сажи поверхность сажевых частиц становится пористой и ее удельная поверхность возрастает (1-3), то при покрытии поверхности углеродом происходит сглаживание поверхности и удельная поверхность сажи падает (4, 5). Это было обнаружено при измерении удельной поверхности канальной сажи кинетическим методом, но детально этот процесс не был исследован.

Чтобы проследить за изменением структуры пористой углеродной поверхности при постепенном покрытии ее слоем углерода, были измерены удельные поверхности образцов сажи с различной степенью покрытия углеродом. С этой целью было приготовлено 23 образца канальной сажи, обработанных при температуре 900° в атмосфере углеводорода (бензол или метан) по ранее описанной методике (5). Для всех этих образцов были сняты изотермы адсорбции бензола и найдена удельная поверхность сажи для площадки, занимаемой молекулой бензола  $\omega_0 = 44,5 \text{ \AA}^2$  (6).

Изотермы адсорбции бензола на необработанной канальной саже и на 8 образцах с различной степенью покрытия поверхности углеродом показаны на рис. 1. На этом же рисунке приведена абсолютная изотерма адсорбции бензола для тех же образцов сажи. Эта изотерма достаточно точно повторяет абсолютную изотерму адсорбции бензола, полученную нами для различных образцов сажи (6). На рис. 2 показана зависимость удельной поверхности сажи от степени покрытия ее поверхности углеродом. Рассмотрение этой зависимости показывает, что при малых степенях покрытия поверхности углеродом (до привеса углерода

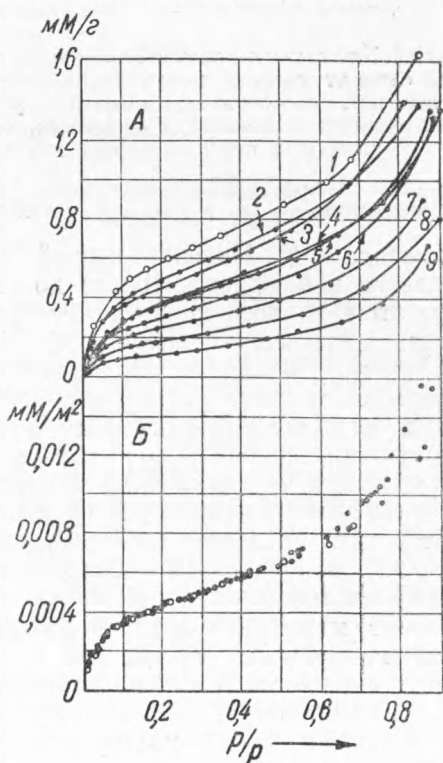


Рис. 1. А — изотермы адсорбции бензола на исходной канальной саже и на образцах с различной степенью покрытия поверхности углеродом. 1 — исходная сажа; 2 — привес углерода 1,14%; 3 — 3,45%; 4 — 6,74%; 5 — 11,84%; 6 — 52,1%; 7 — 98,1%; 8 — 140,0%; 9 — 202,7%  
Б — абсолютная изотерма адсорбции бензола для всех образцов

8—9%) наблюдается значительно более быстрое падение удельной поверхности, чем при больших степенях покрытия. Это естественно объяснить тем, что сначала идет сглаживание первоначально пористых частиц отлагающимся на поверхности углеродом, которое заканчивается при покрытии поверхности примерно молекулярным слоем углерода. Дальнейшее падение удельной поверхности объясняется увеличением веса навески за счет образовавшегося слоя углерода. Этот вывод становится очевидным, если вместо истинной удельной поверхности покрытого углеродом образца найти поверхность, соответствующую 1 г первоначальной навески, т. е. сделать поправку на привес навески при обработке. На рис. 2 эта зависимость показана пунктирной кривой. Ординаты этой кривой получены умножением ординат кривой истинной удельной поверхности на

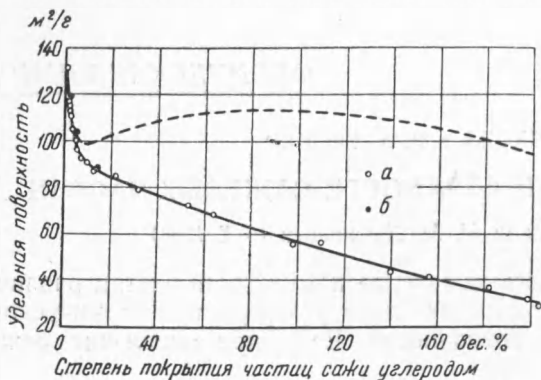


Рис. 2. Зависимость удельной поверхности канальной сажи от степени покрытия ее поверхности углеродом. *a* — образцы, покрытые углеродом при разложении бензола; *б* — образцы, покрытые углеродом при разложении метана

отношение  $\frac{100 + x}{100}$ , где  $x$  — соответствующий данной ординате привес углерода в %. Падение кривой удельной поверхности первоначальной навески наблюдается только до степени покрытия углеродом в 8—9%; при этом привесе удельная поверхность достигает минимума. Следовательно, покрытие поверхности примерно молекулярным слоем углерода приводит уже к полному сглаживанию первоначально пористой поверхности частиц канальной сажи. Дальнейшее покрытие поверхности углеродом приводит к некоторому повышению удельной поверхности первоначальной навески, которая достигает максимума в 112—114 м<sup>2</sup>/г при привесе 80—100%, а затем опять снижается. Наличие максимума объясняется тем, что сажа не представляет собой изолированных частиц, поверхность которых при увеличении диаметра монотонно растет пропорционально квадрату диаметра. Частицы сажи образуют цепочки сросшихся или соприкасающихся частиц и при покрытии слоем углерода срастаются. Это срастание и ограничивает рост поверхности. В частности, наблюдаемое повышение удельной поверхности сглаженных частиц от 98—100 до 112—114 м<sup>2</sup>/г в соответствии с результатами, полученными при изучении процесса срастания частиц при помощи кинетического метода (7), показывает, что каждая частица сажи касается других частиц в среднем в трех точках. Интересно отметить, что покрытие поверхности частиц одним и тем же количеством углерода за счет разложения бензола или метана приводит

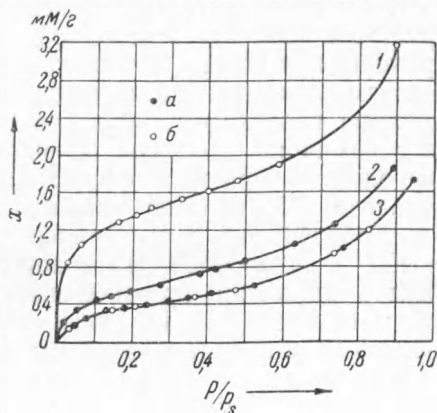


Рис. 3. Изотермы адсорбции бензола на окисленной канальной саже и на образцах с различной степенью покрытия поверхности углеродом. 1 — исходная сажа; 2 — привес углерода 15,6%; 3а — привес углерода 28,3%; 3б — привес углерода 32,7%

к одному и тому же уменьшению удельной поверхности образца. Это иллюстрирует рис. 2, где точки для разложения метана и бензола лежат на одной кривой.

Аналогичные опыты были проведены с предварительно окисленной канальной сажей с удельной поверхностью  $302 \text{ м}^2/\text{г}$ . На рис. 3 показаны изотермы адсорбции паров бензола на исходной саже и на образцах, покрытых различным количеством углерода. В связи с большой пористостью окисленной сажи привес в  $15,6\%$  недостаточен для сглаживания поверхности этой сажи и дальнейшее покрытие приводит к уменьшению удельной поверхности, но при привесе  $28,3\%$  поверхность уже сглаживается, так как при дальнейшем покрытии поверхности углеродом уменьшения удельной поверхности не происходит и изотермы адсорбции для образцов с привесом углерода  $28,3$  и  $32,7\%$  совпадают. По измерениям в электронном микроскопе удельная поверхность окисленной сажи оказалась равной  $89,6 \text{ м}^2/\text{г}$ , что хорошо совпадает с величиной удельной поверхности этой сажи после сглаживания ее частиц, которая составляет  $81 \text{ м}^2/\text{г}$  или с поправкой на привес углерода  $81 \cdot \frac{100 + 28,3}{100} = 103,9 \text{ м}^2/\text{г}$ .

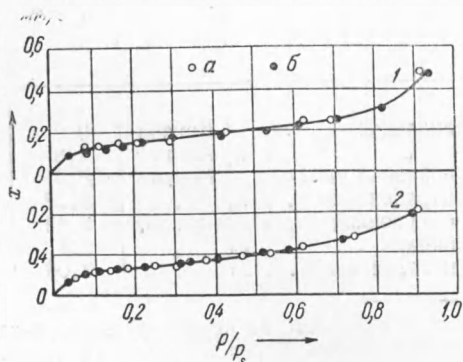


Рис. 4. Изотермы адсорбции бензола на сажах. 1 — печная (а — исходная сажа, б — сажа, покрытая углеродом, привес  $2,4\%$ ); 2 — форсуночная (а — исходная сажа, б — сажа, покрытая углеродом, привес  $3,13\%$ )

В противоположность результатам, полученным для пористых саж, покрытие слоем углерода частиц сажи с относительно гладкой поверхностью (печная, форсуночная, ацетиленовая и др.) не вызывает заметного уменьшения удельной поверхности сажи. В этом случае изотермы адсорбции паров бензола на исходных и обработанных образцах сажи практически совпадают (см. рис. 4).

Полученные результаты были применены для оценки степени пористости сажевых частиц. Для этого при помощи адсорбции измерялась удельная поверхность исследуемой сажи и той же сажи после сглаживания ее частиц после покрытия их слоем углерода. Отношение удельных поверхностей сажи до и после такой обработки характеризует степень пористости сажевых частиц и может быть названо «коэффициентом пористости». До настоящего времени такая оценка могла быть сделана только из сопоставления результатов измерения удельной поверхности сажи при помощи адсорбции и при помощи электронного микроскопа (3). При этом точность получаемого результата зависела от абсолютной точности этих измерений. Предлагаемый метод свободен от этого недостатка, так как основан на относительном измерении одним и тем же методом и является поэтому значительно более надежным.

В табл. 1 приведены результаты измерения пористости различных саж описанным способом и некоторые имеющиеся в литературе результаты оценки пористости из сопоставления адсорбционных и электронно-микроскопических измерений. Результаты этих измерений показывают, что только канальные сажи, близкая к канальной антраценовая и специально окисленные сажи имеют пористую поверхность. Все остальные сажи имеют относительно гладкую поверхность, так как коэффициент пористости для них не превышает  $1,1$ . Следует отметить, что при наличии достаточно тонких пор абсолютная величина коэффициента пористости будет зависеть от того, при помощи пара какого вещества производится

Таблица 1

Сажа	Адсорбируемое вещество	Степень покрытия сажи углеродом в вес. %	Уд. поверхность в м <sup>2</sup> /г		Коэффициент пористости $K = S_1/S_2$	
			исходного образца $S_1$	образца после покрытия углеродом* $S_2$	по предлож. методике	по сравнению уд. поверхности по адсорбции и по электронному микроскопу
Канальная . . . . .	Бензол	9,0	132	97,0	1,36	—
	Азот	11,8	172	96,3	1,78	1,43**
Канальная окислен.	Бензол	28,3	302	103,9	2,91	3,38***
Антраценовая . . . . .	"	4,77	112	79,5	1,41	—
Форсуночная . . . . .	"	3,13	27,6	27,6	1,0	—
Печная . . . . .	"	2,4	30,4	28,1	1,08	—
Ацетиленовая . . . . .	"	3,06	67,0	62,5	1,07	1,08****

\* В пересчете на первоначальную навеску.

\*\* По <sup>(3)</sup> для канальной сажи сферон-6.

\*\*\* По нашим измерениям.

\*\*\*\* По <sup>(3)</sup>.

измерение удельной поверхности, так как более крупные молекулы не проникнут в мелкие поры и дадут заниженное значение удельной поверхности необработанного образца. Это иллюстрируется табл. 1, где приведены результаты измерения коэффициента пористости канальной сажи при помощи бензола и азота. Удельная поверхность необработанной канальной сажи, а следовательно, и коэффициент пористости при измерении азотом выше, чем при измерении бензолом. Это показывает, что поры на поверхности канальной сажи имеют молекулярные размеры.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт природных газов

Поступило  
9 VII 1953

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> М. М. Дубинин, Д. П. Тимофеев, ДАН, 76, 555 (1951). <sup>2</sup> Р. Н. Emmett, M. Cins, J. Phys. Coll. Chem., 51, 1329 (1947). <sup>3</sup> R. V. Anderson, R. N. Emmett, J. Appl. Phys., 19, 367 (1948). <sup>4</sup> П. А. Теснер, И. С. Рафалькес, ДАН, 80, 401 (1951). <sup>5</sup> П. А. Теснер, И. С. Рафалькес, Тр. Всесоюз. н.-и. ин-та природн. газов, 1953, стр. 3. <sup>6</sup> М. М. Полякова, П. А. Теснер, ДАН, 93, № 5 (1953). <sup>7</sup> П. А. Теснер, Тр. Всесоюз. н.-и. ин-та природн. газов, 1953, стр. 40.