

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕРМОЭЛЕКТРОННОЙ ЭМИССИИ
ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ РЕАКЦИЙ
ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКИСЛОВ МЕТАЛЛОВ**

В. С. АРХИПОВ, С. И. СМОЛЬЯНИНОВ

(Представлена научным семинаром органических кафедр
химико-технологического факультета)

Среди современных методов изучения химических реакций в твердой фазе все больше внимания уделяется использованию различных электрофизических эффектов. Например, для реакций термического разложения твердых неорганических соединений корреляция электрофизических характеристик с кинетикой разложения уже не вызывает сомнений [1].

Наряду с реакциями термического разложения электрофизические эффекты используются для изучения реакций восстановления окислов металлов. Так, Ю. С. Юсфин и А. А. Юсупходжаев применили измерение электропроводности при нагреве и восстановлении окислов железа [2]. В работах В. П. Елютина и др. [3] установлена корреляция между электропроводностью окисла и началом реакции восстановления окислов твердым углеродом.

Поскольку практически важные реакции восстановления протекают при довольно высоких температурах, целесообразно использовать для их изучения явление термоэлектронной эмиссии. Способность твердого тела испускать электроны при высоких температурах характеризуется работой выхода электрона. Работа выхода является электронной поверхностной характеристикой твердых веществ и зависит как от химической структуры вещества, так и от состояния его поверхности [4]. Измерение работы выхода находит широкое применение для изучения свойств поверхности эмиттеров, катализаторов, полупроводников [4, 5, 6]. Высокие температуры восстановления и полупроводниковый характер окислов создают предпосылки для надежного измерения тока эмиссии электронов. Очевидно, поток термоэлектронов будет тесно связан как с адсорбционными процессами на поверхности окисла, так и с кристаллохимической стадией реакции, поэтому измерение эмиссионного тока может характеризовать кинетику процесса восстановления.

Особенно эффективно измерение термоэлектронной эмиссии для изучения механизма процессов твердофазного восстановления, если использовать методику раздельного расположения компонентов [6]. При этом появляется возможность изучения в динамике стадии массопереноса между реагирующими веществами, а также процессов на поверхности реагентов. Целесообразность постановки таких экспериментов определяется недостатками существующих методик исследования, которые, как правило, основаны на регистрации суммарного итога множества элементарных реакций, протекающих между частицами твердого углерода и окисла: в то же время важнейшие процессы массопереноса между реаген-

тами остаются недостижимыми для исследования, что не позволяет однозначно истолковывать результаты исследования.

Методика и техника регистрации токов термоэлектронной эмиссии достаточно хорошо разработана. Обычно между эмиттером электронов и коллектором прикладывается тянущее электрическое поле, а возникающий ток измеряется гальванометром [4]. Однако при исследовании химических реакций электрическое поле может создать искажения в ходе реакции [6], поэтому целесообразно использовать область начальных токов вольт-амперной характеристики, когда внешнее напряжение отсутствует [3]. Исходя из приведенных соображений, можно представить схему измерения следующим образом: реагирующее вещество заключено в экранированный реакционный объем; в соответствии с химическими изменениями реагента между экраном и реагентом протекает ток термоэлектронной эмиссии, который измеряется чувствительным электрометром; зная эмиссионные свойства исходного вещества и продуктов реакции, по полученным данным можно описать кинетику процесса. Для экспериментальной проработки предлагаемой методики предполагается ее использование для изучения реакции твердофазного восстановления окислов железа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кабанов А. А. «Успехи химии», 1971, № 11, с. 2029—2046.
2. Юсфин Ю. С., Юсупходжаев А. А. В сб.: «Моск. ин-т стали и сплавов». М., «Металлургия», 1969, № 50, с. 71—79.
3. Елютин В. П., Павлов Ю. А., Шеболдаев С. Б. В сб.: «Высокотемпературные материалы». М., «Металлургия», 1968, с. 23—45.
4. Добрецов Л. Н., Гомоюнова М. В. Эмиссионная электроника. М., «Наука», 1966.
5. Рудницкий Л. А., Иванов М. М. Кинетика и катализ. Т. II, № 2, 1970, с. 403—412.
6. Еникеев Э. Х., Марголис Л. Я., Рогинский С. З. ДАН СССР, т. 124, 1959, № 3, с. 606—608.