

А. Д. ГРИШИНА

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА НА ПОВЕРХНОСТИ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 4 II 1971)

В настоящей статье изложены результаты исследования эффектов, которые обнаруживаются методом э.п.р. при адсорбции молекул тетрацианэтилена (ТЦЭ) и хемосорбции кислорода на поверхности активированного угля. Рассматриваются 3 типа углей, называемые в дальнейшем исходными, бескислородными и окисленными. Исходные угли были приготовлены из сахарного кокса его непрерывной активацией в токе CO_2 при 900°C и после непродолжительной активации при 900° обработкой циклами, включающими повторное чередование 4-часового окисления на воздухе при 450° и 6-часовой активации в токе CO_2 при 900° . После охлаждения до 20° в токе CO_2 исходный уголь выносился на воздух. Из исходного угля были приготовлены длительным вакуумированием при 900° бескислородные образцы и окислением на воздухе при 450° — окисленные.

Таблица 1

№ обр.	Продолж., час	Тип угля	Уголь			Уголь + ТЦЭ		
			$R \cdot 10^{-10}, \text{Г}^{-1}$	$\Delta H_{\text{max}}, \text{Гс}$		$R \cdot 10^{-10}, \text{Г}^{-1}$	$\Delta H_{\text{max}}, \text{Гс}$	
				-196°	20°		-196°	20°
1	3	Исходный	1,7	1,2	3,0	1,7	1,2	3,0
2	6	»	1,1	2,6	3,2	1,1	2,6	3,2
3	10	»	0,8	6,3	8,5	1,2	3,5	3,5
4	14	»	0,6	8,3	8,3	1,2	1,7	2,0
5	16	»	0,6	6,5	8,2	1,2	2,0	3,0
6	16	Бескислородный	0,1	80	80	Сложный спектр		
7	16	Окисленный	1,2	2,0	3,2	1,2	2,0	3,2
8	3+5 циклов	Бескислородный	0,2	170	—	Сложный спектр		
9	3+5 циклов	Окисленный	1,2	1,7	3,5	1,2	1,7	3,5

В табл. 1 приведены парамагнитные характеристики: концентрация п.м.д. (R) и ширина линии (ΔH_{max}), измеренные до и после их растирания на воздухе с ТЦЭ в углях, различающихся продолжительностью (τ) непрерывной активации, а также в образцах, обработанных 6 циклами после 3-часовой активации. Измерения были проведены после вакуумирования образцов при 20° . (До смешивания с ТЦЭ бескислородные образцы не приводились в контакт с кислородом после вакуумирования при 900° .) В табл. 1 показано, что переход от исходных образцов к бескислородным сопровождается значительным снижением концентрации п.м.д. и уширением линии, а окисление вызывает некоторое увеличение концентрации п.м.д. и существенное сужение линии. Кроме того, видно, что парамагнитные свойства не изменяются при введении в контакт с ТЦЭ углей, непродолжительно активированных (обр. №№ 1 и 2) или активированных продолжительно, но затем окисленных при 450° (обр. №№ 7 и 9). Видно так-

же, что растирание с ТЦЭ вызывает в исходных углях, активированных продолжительно, некоторое увеличение концентрации п.м.ц. и сужение линии.

Существенно отличные эффекты наблюдаются при смешивании ТЦЭ с бескислородными углями (образцы №№ 6 и 8). В результате растира-

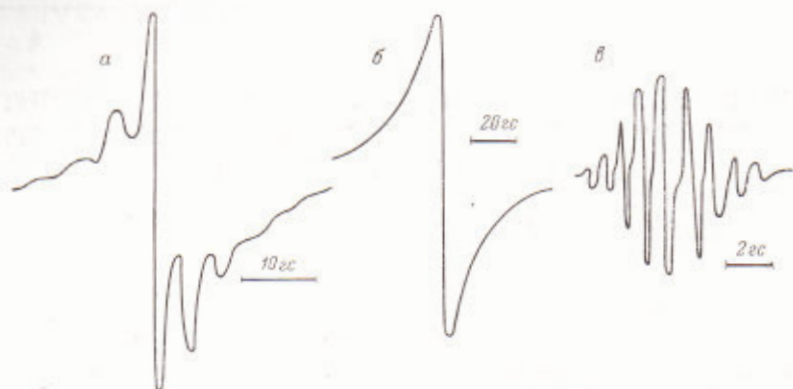


Рис. 1. Спектры анион-радикала ТЦЭ⁻. а — измерение при -196°, ТЦЭ⁻ в адсорбированном состоянии и в растворе; б — при 20°, ТЦЭ⁻ в адсорбированном состоянии; в — при 20°, ТЦЭ⁻ — в растворе

ния ТЦЭ с бескислородными образцами появляется спектр э.п.р., характеризующийся при -196° 9 линиями с.т.с. с расщеплением 5,4 гс (рис. 1а), переходящий в одиночную огибающую этого спектра с $\Delta H_{\text{max}} = 11,7$ гс

при переходе к измерению при 20° (рис. 1б). Этот спектр приписан анион-радикалу ТЦЭ на том основании, что при -196° он очень близок по виду спектру аниона, образующегося при введении щелочи в спиртовой раствор ТЦЭ. Известно (1), что в последней системе анион-радикал возникает вследствие перехода электрона с иона OH^- на ТЦЭ. Аналогичный спектр имеет при -196° ТЦЭ⁻, приготовленный добавлением иодистого натрия к раствору ТЦЭ в гидрофуране (2, 3). Образование анион-радикала при адсорбции ТЦЭ на твердой поверхности наблюдали ранее в случае Al_2O_3 (3) и облученного пористого стекла (4). Можно предположить, что

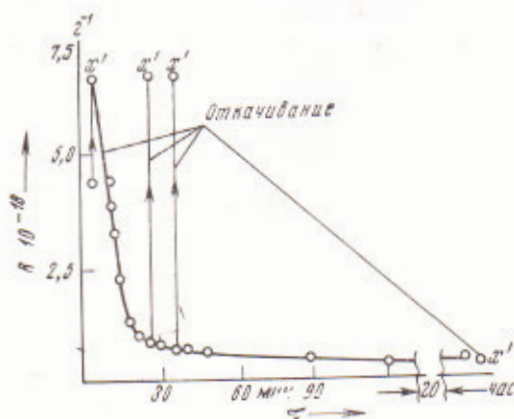


Рис. 2. Зависимость концентрации ТЦЭ⁻ от продолжительности выдерживания образцов на воздухе при 20°. Температура измерения -196°. x' — концентрация после откачки

для ТЦЭ⁻, находящегося на поверхности бескислородного угля, переход от разрешенного спектра при -196° к его огибающей при +20° связан с соответствующим усилением взаимодействия с адсорбентом. Важно отметить, что при 20° из-за ограничений для хаотического движения спектр адсорбированного на твердой поверхности ТЦЭ⁻ существенно отличается от спектра этого анион-радикала в растворе, имеющего 9 узких линий с расщеплением 1,6 гс (рис. 1в) (2, 5, 6). Содержание ТЦЭ в смеси соответствует $7 \cdot 10^{20}$ молек. на 1 г угля, а концентрация образующихся анион-радикалов составляет $6 \cdot 10^{18}$ г⁻¹ при -196°, так и при +20°. Концентрация анион-радикалов убывает при хранении вакуумированных образцов: она

снизилась на порядок за 20 дней хранения при 20° и за 15 мин. выдерживания при 100°. На рис. 2 показано, что концентрация ТЦЭ^+ уменьшается также в результате контакта образцов с воздухом и что это уменьшение обратимо, если продолжительность контакта не превышает нескольких десятков минут, но необратимо в случае контакта с воздухом в течение нескольких десятков часов.

По мере снижения концентрации анион-радикала все четче обнаруживается новый спектр, ранее завуалированный спектром ТЦЭ^- и представляющий одиночную линию с $\Delta H_{\text{max}} = 60$ гс (рис. 3а). Концентрация п.м.ц., ответственных за эту линию, составляет $6 \cdot 10^{18}$ и $1,2 \cdot 10^{19} \text{ г}^{-1}$ при -196 и 20° соответственно. Мы приписываем эту линию дыркам, возникающим в неокисленном угле при его ионизации. Измерения, проведенные при -196° , показали, что в отличие от спектра ТЦЭ^- линия дырок не насыщается при повышении с.в.ч. мощности. Поскольку смешивание бескислородных образцов с ТЦЭ происходило после вынесения угля на воздух, дырки здесь могли возникнуть в результате переноса заряда не только на ТЦЭ , но и на хемосорбированный кислород. Известно из анализа электрохимических закономерностей (⁷), что кислород, хемосорбированный на поверхности бескислородного угля, захватывает электроны и образует в угле дырки. Для того чтобы установить, регистрируются ли эти дырки методом э.п.р., образцы № 8 (табл. 1) вскрывались на воздухе и вновь откачивались при 20°. После контакта с воздухом одиночная линия, отвечающая также $\Delta H_{\text{max}} 60$ гс и концентрации п.м.ц. $6 \cdot 10^{18}$ и $1,2 \cdot 10^{19} \text{ г}^{-1}$ при -196 и 20° соответственно регистрировалась. Возрастание концентрации дырок с повышением температуры измерения свидетельствует о том, что хемосорбированный кислород создает акцепторные уровни, заполнение которых электронами возрастает с повышением температуры. Измерения, проведенные на бескислородных углях, показали, что увеличение продолжительности контакта образцов с воздухом сопровождается сужением линии. В этом проявляется, по-видимому, известное (⁷) упрочнение связи между кислородом и углем и постепенный переход от хемосорбированного кислорода к окислам. Следует отметить, что аналогом ранее рассматриваемого неокисленного угля (^{7, 8}) в данном случае служит не исходный уголь, совпадающий с неокисленным по способу приготовления, а бескислородный. Достаточно высокая концентрация п.м.ц. и узкая линия в исходных образцах (см. табл. 1) свидетельствует о наличии в них окислов, т. е. о возможном проникновении кислорода в систему в процессе получения угля.

На основании изложенных фактов для случая бескислородных образцов № 8 трудно сказать, происходит ли перенос электрона на молекулу ТЦЭ с угля или через посредство хемосорбированного кислорода. В отличие от этих образцов в других бескислородных образцах № 6 (табл. 1) концентрация п.м.ц. увеличивается в результате контакта с воздухом лишь незначительно: от $\sim 1 \cdot 10^{18}$ до $\sim 1,5 \cdot 10^{18} \text{ г}^{-1}$, но отвечает образованию $6 \cdot 10^{18} \text{ г}^{-1}$ угля анион-радикалов ТЦЭ^- .

Данные, приведенные в табл. 1, свидетельствуют о том, что образование анион-радикалов ТЦЭ^- , т. е. полный перенос заряда на адсорбированную молекулу, происходит только в бескислородных углях. Можно предположить, что увеличение концентрации п.м.ц. под воздействием ТЦЭ в длительно активированных исходных углях без образования анион-радикалов обусловлено увеличением степени разделения зарядов на имеющихся в угле дефектах типа неполного переноса заряда. Последовательное из-

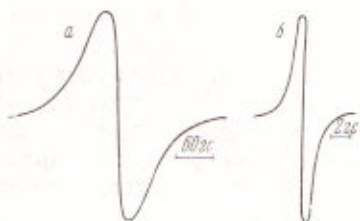


Рис. 3. Спектр дырок (а) и спектр анионов ТЦЭ^- , находящихся в двойном слое (б)

менение эффекта, вызванного адсорбцией ТЦЭ, при переходе от бескислородного через исходный к окисленному углю, отражает, по-видимому, возрастание потенциала ионизации при переходе от бескислородной сопряженной системы к кислородсодержащей (^{9, 10}).

При рассмотрении взаимодействия ТЦЭ с электродом из бескислородного угля, электролит — 1N раствор H_2SO_4 в C_2H_5OH — заливался в электрохимическую ячейку, конструкция которой включает помещенный в резонатор отрожек с угольным электродом. При введении в раствор тетрацианэтилена в отсутствие угля спектр э.п.р. не регистрируется, но при наличии электрода появляется сигнал — одиночная линия с ΔH_{max} — 11,7 гс при 20° (рис. 1б) и 9-линейчатый спектр с расщеплением 5,4 гс при —196° (рис. 1а), т. е. спектр анион-радикалов ТЦЭ⁻ в адсорбированном состоянии. Концентрация ТЦЭ⁻ и в этом случае адсорбции из раствора составляет $6 \cdot 10^{18}$ г⁻¹ и не зависит от температуры измерения. Включение катодной поляризации приводит к появлению и постепенному росту интенсивности спектра, представленного на рис. 1в, принадлежащего анион-радикалу в растворе. После переключения знака поляризации этот спектр постепенно преобразуется в одиночную линию с ΔH_{max} — 1,6 гс (рис. 3б), а концентрация п.м.д. при этом уменьшается. Последний спектр связан, по-видимому, с анион-радикалами, сосредоточенными в плотной части двойного слоя, и узость линии обусловлена сильным обменным взаимодействием в этих условиях. Действительно, в такую узкую одиночную линию обращается спектр анион-радикала в растворе (рис. 1в) при увеличении концентрации тетрацианэтилена.

Автор выражает глубокую признательность проф. Н. А. Бах за ценные советы в ходе выполнения работы.

Институт электрохимии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
1 II 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. В. Фомин, Л. А. Блюменфельд, Б. И. Сухоруков, ДАН, 157, 1199 (1964). ² J. A. Brivati, J. M. Gross et al., J. Chem. Soc., 1965, 6504. ³ B. D. Flockhart, I. R. Leith, R. C. Pink, Trans. Farad. Soc., 65, 542 (1969). ⁴ P. K. Wong, A. O. Allen, J. Chem. Phys., 70, 774 (1970). ⁵ R. H. Rieger, J. Bernal, G. K. Fraenkel, J. Am. Chem. Soc., 81, 3918 (1961). ⁶ J. Gendell, J. H. Freed, G. K. Fraenkel, J. Chem. Phys., 41, 949 (1964). ⁷ А. Н. Фрумкин, Адсорбция и окислительные процессы, Изд. АН СССР, 1951. ⁸ А. Н. Фрумкин, Е. А. Пономаренко, Р. Х. Бурштейн, ДАН, 149, 1123 (1963). ⁹ В. И. Веденеев, Л. В. Гурвич и др., Потенциалы и сродство к электрону, Справочник, Изд. АН СССР, 1962. ¹⁰ А. Д. Гришина, Н. А. Бах, Электрохимия, 2, 614 (1966).