

А. А. ШКЛЯЕВ, В. Ф. АНУФРИЕНКО, Л. М. ВАСИЛЬЕВА

**ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ КИСЛОРОДА
НА ФЮЗЕНЕ АНТРАЦИТА МЕТОДОМ Э.П.Р.**

(Представлено академиком М. М. Дубининым 24 IV 1971)

Эффект влияния адсорбированных парамагнитных газов на сигналы э.п.р. каменных углей хорошо известен ⁽¹⁾ и может быть использован в некоторых случаях для изучения адсорбционных свойств угля ^(2, 3). Так, данные о влиянии кислорода на сигнал э.п.р. антрацита показывают ⁽³⁾, что адсорбция на антраците сопровождается процессом медленной диффузии адсорбируемого газа в глубь образца. Наличие нескольких систем парамагнитных центров ^(4, 5) в ископаемых углях и возможное различие адсорбционных свойств отдельных петрографических компонент ⁽²⁾ усложняет изучение влияния адсорбции парамагнитных газов на спектры э.п.р. угля. Фюзен антрацита характеризуется большой однородностью парамагнитных центров, и в настоящей работе проведено изучение влияния характера адсорбции кислорода на спектры э.п.р. фюзена антрацита.

Спектры э.п.р. снимались на радиоспектрометре JES — 3BQ (λ 3 см) в интервале температур от +200 до -150° и при -196° С. Амбула с образцом сообщалась с вакуумной установкой и давление контролировалось манометром. Изобары адсорбции снимались после напуска кислорода на вакуумированный образец при высокой температуре, и спектры э.п.р. записывались при понижении температуры с определенной скоростью.

Спектр фюзена антрацита Листвянского месторождения (пласт Главный) (ФАГ), возникающий при вакуумировании образца, представляет собой узкую линию лоренцевой формы с g -фактором равным $2,0026 \pm 0,0001$ и шириной 0,4 Гс при 20°. Интегральная интенсивность сигнала соответствует концентрации порядка 10^{18} — 10^{19} спин/г.

Характерно, что образцы размерами $\sim 1,5$ мм фюзена антрацита того же месторождения пласт Новый (ФАН) дают асимметричную линию (рис. 1а). Прокаливание образца при 570° в вакууме в течение 40 мин. вызвало существенное увеличение асимметрии спектра (рис. 1б). Наблюдаются также значительные изменения формы спектра ФАН от температуры измерений (рис. 1в, г). Заметим, что электропроводность (о которой можно судить по изменению добротности резонатора) возрастает после термообработки. Измельчение образца ФАН, дающего асимметричный сигнал, приводит к лоренцевой форме спектра э.п.р. Такая асимметрия спектров э.п.р. (рис. 1) характерна для подвижных носителей парамагнетизма — дайсоновская форма спектра. Дайсон ⁽⁶⁾ рассмотрел эффект влияния скин-слоя на форму сигнала э.п.р. электронов проводимости в металлах и показал, что асимметрия возникает при условии $T_T \gg T_D$, $T_T \gg T_1$, где T_T — время, необходимое электрону для пересечения всего образца, T_D — время диффузии электрона через скин-слой, T_1 — время электронной релаксации ($T_1 = T_2$). В этом случае ⁽⁷⁾ форма спектра э.п.р. определяется значениями параметров $\lambda = r/\delta$ и $R = \sqrt{T_D/T_1}$, где δ — глубина скин-слоя, r — размер образца. Высокая объемная электропроводность образца, экспоненциально возрастающая с температурой, обеспечивает условия, необходимые для возникновения асимметричного спектра $\lambda \gg 1$, $R \ll 1$ ^(6, 7), поскольку

глубина скин-слоя $\delta = c / (2\lambda\omega\sigma)^{1/2}$ зависит от электропроводности образца σ , а значение $T_D \sim \delta / 2D$, D — константа диффузии. Тогда понятно отличие спектра ФАН от ФАГ, поскольку малая электропроводность ФАГ приводит к условию $\lambda < 1$, обуславливающему лоренцеву форму спектра, не зависящую от диффузии (7).

Важным следствием теории Дайсона (6) является то, что параметр асимметрии спектра A/B — отношение амплитуды положительной части производной поглощения к отрицательной — может принимать значения больше 2,7 лишь для случая подвижных носителей парамагнетиз-

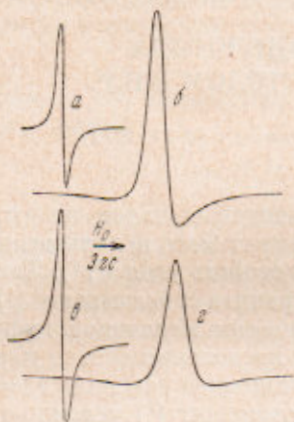


Рис. 1

Рис. 1. Спектры э.п.р. фюзена антрацита. a — исходный образец, b — после прокалики при 570°C в течение 40 мин. при 20° , θ — при -196° и z — при 200°

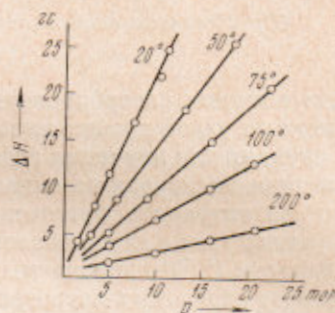


Рис. 2

Рис. 2. Изотермы адсорбции кислорода на ФАГ

ма. Наблюдаемые для асимметричных спектров фюзенов (рис. 16, 2) значения $A/B = 5-8$ подтверждают, что парамагнетизм обусловлен подвижными носителями, являющимися скорее электронами проводимости, делокализованными по π -системе сопряженных связей ароматической структуры угля (8).

Адсорбция кислорода на образцах обоих фюзенов сопровождается уширением линии с сохранением ее формы. Поскольку поведение фюзенов при адсорбции одинаково, детальное изучение адсорбции было проведено на образцах ФАГ, дающих симметричную линию.

Напуск кислорода при комнатной температуре приводит к уширению линии э.п.р., пропорциональному давлению (рис. 2). Интегральная интенсивность при этом постоянна и форма спектра остается строго лоренцевой. Линейность зависимости равновесной ширины от давления сохраняется во всем интервале давлений, при которых удается регистрировать сигнал.

С другой стороны, равновесная концентрация адсорбированного газа в области малых давлений описывается линейным уравнением изотермы адсорбции:

$$c = \Gamma p, \quad (I)$$

где p — давление в газовой фазе, Γ — коэффициент Генри. Зависимость концентрации адсорбированного газа от температуры определяется величиной теплоты адсорбции Q

$$\Gamma = \Gamma_0 \exp(Q/RT). \quad (II)$$

Из наблюдаемой линейной зависимости ширины линии от давления (рис. 2) можем заключить, что при условии выполнения закона Генри, ширина меняется пропорционально концентрации адсорбированного кислорода. С учетом (I) и (II) получим:

$$\Delta H = \alpha \Gamma_0 p \exp(Q/RT), \quad (III)$$

где α — коэффициент пропорциональности. Экспоненциальный характер зависимости ширины от температуры при постоянном давлении (рис. 3) свидетельствует о выполнении закона Генри для адсорбции кислорода на фюзене в области температуры выше 0° .

После напуска кислорода на ФАГ ширина линии по истечении некоторого времени (рис. 4) достигает своего предельного значения, соответствующего данному давлению, и с понижением температуры адсорбции время, необходимое для установления равновесной ширины спектра, резко возрастает. Так,

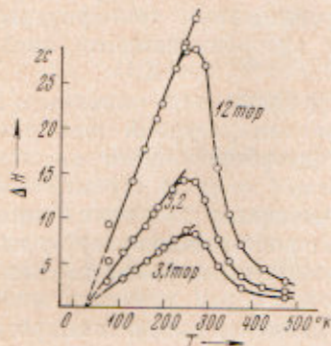


Рис. 3

Рис. 3. Изобары адсорбции кислорода на ФАГ, полученные при охлаждении образца

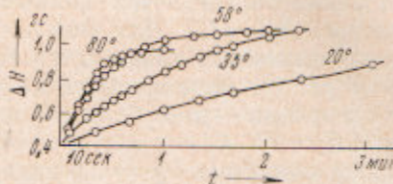


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость изменения ширины линии э.п.р. от времени при напуске кислорода ($p \approx 0,6$ тор) при разных температурах

в интервале от $+80^\circ$ до $+20^\circ$ время установления равновесия увеличивается в 50 раз и при 0° это время возрастает до часов. При достаточно низких температурах вследствие столь сильного замедления скорости адсорбции последней можно пренебречь, и поведение изобар ниже 0° (рис. 3) объясняется прекращением адсорбции. Очевидно, что измеряемая ширина спектра при температурах ниже 0° является неравновесной.

Можно полагать, что уменьшение скорости с понижением температуры обусловлено активированным характером процесса адсорбции. В этом случае скорость адсорбции пропорциональна числу свободных мест, и уравнение для скорости может быть записано в виде

$$\frac{dC}{dt} = kp \left(1 - \frac{C}{C_0} \right), \quad (\text{IV})$$

где C_0 — равновесная концентрация адсорбированного газа при давлении p и k — константа скорости адсорбции, зависимость которой от температуры описывается уравнением Аррениуса

$$k = k_0 \exp(-E_a/RT). \quad (\text{V})$$

Считая, что ширина пропорциональна величине адсорбции, константу k можно получить из изменения ширины линии со временем после напуска кислорода (рис. 4) при помощи выражения

$$\ln(1 - C/C_0) = -kt/\Gamma. \quad (\text{VI})$$

Результаты измерения показали, что уравнение для адсорбции в области малых давлений выполняется с большой точностью. Из температурных измерений найдена величина энергии активации адсорбции $E_a = 13$ ккал/моль. Необычно линейное уменьшение ширины линии э.п.р. с понижением температуры ниже 0° (рис. 3); из условий эксперимента следует, что при понижении температуры адсорбция кислорода растет только при уменьшении температуры до 0° . Очевидно, что для температур ниже 0° количество адсорбированных молекул кислорода остается постоянным или слабо увеличивается. Другими словами, наблюдаемое изменение шири-

ны линии не может быть объяснено на основе изменения концентрации адсорбированного кислорода.

Если резко повысить температуру от любого значения ниже 0° до температуры выше 0° , то ширина спектра в первый момент увеличивается в соответствии с линейной зависимостью, а в дальнейшем приходит к равновесному значению, соответствующему точке на изобаре адсорбции. Таким образом, уменьшение ширины спектра с понижением температуры обусловлено специфическим взаимодействием адсорбированного кислорода с электронами проводимости фюзенов.

Отметим, что изобары адсорбции (рис. 3) могут быть описаны в целом следующим образом. В соответствии с низкотемпературной частью изобар ширина линии определяется количеством адсорбированного кислорода и температурой $\Delta H = CT$. Для этой части изобар $C = \text{const}$. Практически это выражение описывает изобары и выше 0° , поскольку при этих температурах $C = G_0 \exp^{Q/RT}$ и падение ширины сигнала с ростом температуры выше 0° за счет адсорбции — десорбции более быстрое, чем уширение за счет зависимости ΔH от T .

Теплота адсорбции ($Q = 3,9$ ккал/моль), измеренная по температурной зависимости ширины линии в высокотемпературной области, обычна для физической адсорбции и близка значениям, найденным для адсорбции метана и азота на каменных углях ⁽⁸⁾. Можно отметить, что в данном случае не имеет места ударное уширение ⁽¹⁾, связанное с газовой фазой, поскольку ширина линии определяется концентрацией адсорбированных молекул.

Неизменность формы спектров э.п.р. фюзенов при адсорбции кислорода с сохранением интегральной интенсивности свидетельствует о большой однородности парамагнитной системы, которая обеспечивается высокой степенью делокализации неспаренных электронов с сильным обменным взаимодействием между ними. Линейность зависимости ширины сигнала от температуры наблюдается в металлах ⁽¹⁰⁾ и графитах ⁽¹¹⁾. Наличие в фюзенах антрацита локальных образований с высокой удельной электропроводностью металлического характера может обеспечить подобный релаксационный механизм ^(10, 11), ответственный за изменение ширины линии с температурой.

Таким образом, в результате проведенной работы установлено следующее: 1) спектры э.п.р. фюзена антрацита обусловлены электронами проводимости, 2) ширина спектра э.п.р. пропорциональна количеству физически адсорбированного кислорода (активированная адсорбция), что позволяет определить теплоту и энергию активации адсорбента; 3) ширина линии линейно зависит от температуры; не обнаружено ударного уширения из газовой фазы.

Авторы признательны К. М. Салихову и А. П. Карнаухову за полезные дискуссии.

Институт катализа
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
23 IV 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. Инграм, ЭПР в свободных радикалах, ИЛ, 1961. ² Д. А. Кичигин, Укр. физ. журн., 6, 255 (1961). ³ К. И. Копоненко, Е. А. Костюк, Укр. физ. журн., 13, 2057 (1968). ⁴ А. А. Сидоров, В. Ф. Ануфриенко, Кинетика и катализ, 7, 1060 (1966). ⁵ Л. М. Васильева, В. Ф. Ануфриенко, А. А. Шкляев, Кинетика и катализ, 12, в. 5 (1971). ⁶ F. J. Dyson, Phys. Rev., 98, 349 (1955). ⁷ Hiroshi Koderu, J. Phys. Soc. Japan, 28, 89 (1970). ⁸ А. А. Дулов, А. А. Слинкин, Органические полупроводники, «Наука», 1970. ⁹ P. Zwietering, D. W. van Krevelen, Fuel, 33, 331 (1954). ¹⁰ Z. Feher, A. F. Kip, Phys. Rev., 96, 337 (1955). ¹¹ Z. Wagoner, Phys. Rev., 118, 647 (1960).