

А. Д. ГРИШИНА

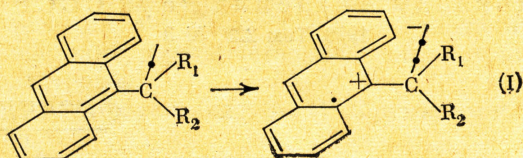
ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ Э.П.Р. МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛОЖИТЕЛЬНО ЗАРЯЖЕННОГО АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С АКЦЕПТОРАМИ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 14 IV 1976)

В настоящей работе методом э.п.р. рассмотрен механизм образования положительного заряда на поверхности активированного угля при взаимодействии с акцепторами. Структурной единицей угля является область полисопряжения. Электронодонорная способность сопряженных систем хорошо известна ⁽¹⁾ и обусловлена их сравнительно низким потенциалом ионизации. Ниже сопоставлены эффекты от введения в контакт с акцепторами двух типов (I и II) сахарных углей, активированных в токе CO_2 при 900°C . Непременным условием приготовления угля I было непрерывное вращение реакционного сосуда в процессе активации, обеспечивающее равномерный доступ CO_2 к материалу. Ранее ⁽²⁾ было установлено, что за спектр э.п.р.—одиночную линию—в угле I ответственные дефекты структуры типа разорванных π -связей и ароксильные радикалы. Относительное содержание последних возрастает от 60 до 95% по мере увеличения продолжительности непрерывной активации от 3 до 16 час. Оно близко к 100% в образцах, имеющих развитой объем пор (до $1,9\text{ см}^3/\text{г}$) благодаря применению обработки циклами (1 цикл—окисление на воздухе 4 час. при 450°C и последующая активация 6 час. ^(2, 3)). Ароксильные радикалы разрушаются при высокотемпературном вакуумировании и возникают при окислении образцов, обуславливая соответствующее изменение суммарной концентрации парамагнитных центров (п.м.ц.). Для исходных углей I характерна независимость концентрации п.м.ц. от температуры измерения. Указанные свойства характерны для отечественных промышленных углей АГ-3 ⁽²⁾ и БАУ ⁽⁴⁾.

В настоящей работе установлено, что в том случае, когда не обеспечивается равномерный доступ активирующего CO_2 к материалу (например, при активации без перемешивания), формируется уголь типа II. Спектр э.п.р. его состоит, как правило, из двух линий: на собственную линию угля, шириной 5—15 э, в центре наложена узкая линия, шириной ~ 1 э, обусловленная неудаленными продуктами разложения ^(5, 6). Вакуумирование угля II при 900°C приводит, как показано на рис. 1, не к снижению, а к увеличению концентрации п.м.ц. Из рис. 1 видно, что в угле II концентрация п.м.ц. (измеренная по отношению к стандартному сигналу со смещенным g -фактором) линейно возрастает при повышении температуры измерения. Это свойство характерно для продуктов высокотемпературного вакуумного пиролиза многих органических соединений ⁽⁷⁾ и свидетельствует о том, что за парамагнетизм ответственны свободные носители тока и что уровень Ферми проходит внутри зоны разрешенных состояний. К этому типу относится французский активированный уголь DARCO-60 ⁽⁸⁾.

Исходя из представлений, развитых Мрозовским ⁽⁷⁾, и расчетов Коулсона ⁽⁹⁾, можно предположить, что уровень Ферми смещен внутрь валентной зоны из-за высокой концентрации акцепторных дефектов структуры и что последними являются разорванные σ -связи, взаимодействующие с системой полисопряжения по механизму сверхсопряжения:



Дырки, возникающие по схеме (1) в формирующих зону областях K (рис. 2а), объединены в свободный дырочный газ, неспаренная часть которого

$$N = n_f(E) \cdot kT \quad (2)$$

(рис. 2б) незначительна по сравнению с общим числом самих ионизированных областей:

$$K = \int_{E_f}^{E_0} n(E) dE.$$

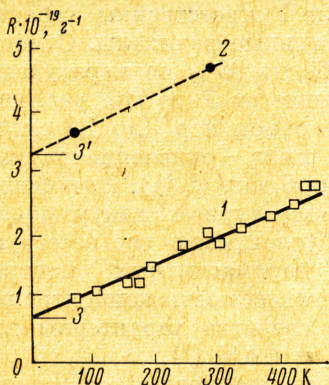
Обнаруживаемая методом э.п.р. концентрация п.м.ц.

$$R = R_0 + n_f(E) kT \quad (3)$$

включает также концентрацию изолированных, т. е. отделенных прослойками или пустотами Π (рис. 2а), ионизированных областей полисопряжения R_0 . Здесь $n(E)$ — плотность состояний, $n_f(E)$ — плотность состояний вблизи уровня Ферми (E_f), E_0 — положение верхнего края валентной зоны, k — постоянная Больцмана, T — температура ($^{\circ}\text{K}$).

Тот факт, что после вакуумирования при 900°C концентрация п.м.ц. в угле Π на один-два порядка выше, чем в угле I , может быть связан с тем, что возникающие при пиролизе разорванные σ -связи (акцепторные дефекты) сохраняются в окончательном продукте при недостаточном доступе активирующего газа, в то время как из-за реакции с активирующим газом в условиях его достаточного поступления расходуются и только малая часть принимает форму ароксильных радикалов. Ранее было установлено (^{3, 10, 11}), что уголь I после удаления кислородсодержащих групп вакуумированием при 900°C передает заряд акцептору в зависимости от

Рис. 1. Температурная зависимость концентрации п.м.ц. (R) в угле Π . 1 — исходный, 2 — вакуумирован при 900°C , 3, 3' — R_0



размеров областей полисопряжения либо полностью, либо частично (вводились тетрацианэтилен (¹⁰), тетрацианохинодиметан (¹¹), кислород (³)). Электронодонорная способность угля I возрастает при увеличении продолжительности активации (¹¹), что обусловлено соответствующим увеличением размеров областей полисопряжения и, следовательно, снижением их потенциала ионизации. Известно (¹), что переход заряда с донора на акцептор энергетически выгоден в том случае, когда

$$I_{0.п} < A_e + Q + P,$$

т. е. когда потенциал ионизации области полисопряжения $I_{0.п}$ оказывается меньше суммы сродства к электрону акцептора A_e , выигрыша энергии за счет кулоновского взаимодействия между возникшими ион-радикалами Q и энергии поляризации P .

В соответствии с электрохимическими представлениями, развитыми Фрумкинским и сотрудниками (¹²⁻¹⁴), именно переходом электрона с угля

на кислород и образованием положительно заряженной поверхности после десорбции части анионов кислорода обусловлена адсорбция углем анионов из растворов солей и кислот. При рассмотрении этого явления методом э.п.р. доказательством образования положительного заряда на поверхности угля является установление факта десорбции акцептора в форме анион-радикала. Для этой цели в качестве акцептора не может быть использован кислород, так как в силу особенностей строения его анион-радикальная форма имеет недетектируемую широкую линию в аморфной среде. Измерения были проведены при использовании тетрацианэтилена

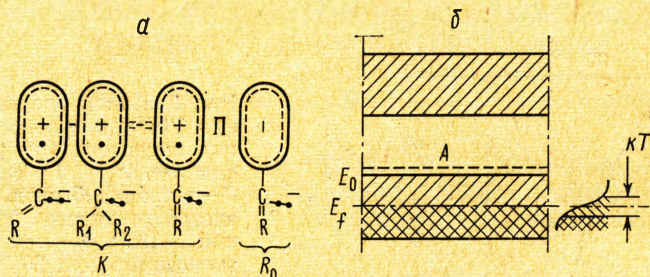


Рис. 2. а — области полисопряжения с сильным обменным взаимодействием (K) и изолированные (R_0); б — зональ уголь II (A — акцепторные дефекты структуры)

(ТЦЭ) и угля I, полученного обработкой пятью циклами после 3 час. активации. Введение акцептора в контакт с углем проводилось из газовой фазы при 20°C после 3 час. вакуумирования угля при 900°C и 10^{-5} мм рт. ст. Чтобы ответить на вопрос, десорбируется ли акцептор в виде молекулы или анион-радикала, необходимо было сохранить десорбированный ТЦЭ в исследуемом объеме.

С этой целью к системе уголь — ТЦЭ применяли в вакууме наполнитель — неполярный силикагель или полярный тетрацианбензол. Последний является хорошим акцептором, однако его контакт с углем не привел к появлению парамагнитных центров. Как сообщалось ранее ⁽¹⁰⁾, спектр э.п.р. возникающих при контакте с углем анион-радикалов ТЦЭ состоит из 9 линий с.т.с. при -196°C (константа с.т.с. составляет 5,4 э), но при 20°C из-за уширения отдельных компонент с.т.с. преобразуется в одиночную огибающую, шириной 11 э. При нагревании системы уголь — ТЦЭ в отсутствие наполнителя заметна возгонка ТЦЭ в верхнюю часть ампулы в области $50-60^\circ\text{C}$, что свидетельствует о десорбции акцептора. На рис. 3 показано, что при десорбции концентрация п.м.ц. необратимо снижается при использовании силикагеля, но сохраняется постоянной при полярном наполнителе. В последнем случае в области температур десорбции $50-60^\circ\text{C}$ необратимо изменяется форма спектра: записанный при 20°C он из одиночной огибающей в условиях контакта с углем преобразуется в 9-компонентный спектр после десорбции (ср. рис. 3б и рис. 3в). Следовательно, ТЦЭ выходит из контакта с углем при нагревании в виде нейтральной молекулы в случае неполярного наполнителя и в форме анион-радикалов в полярной среде.

Это различие в характере десорбции может быть интерпретировано в рамках развитых Маллиkenом ⁽¹⁾ представлений о донорно-акцепторном взаимодействии. Основное состояние системы является результатом смешивания нейтрального ван-дер-ваальсова взаимодействия и ионного. Наличие спектра анион-радикалов ТЦЭ⁻ указывает на то, что адсорбированное состояние является чисто ионным. При увеличении равновесной координаты в процессе повышения температуры основное состояние системы становится сначала смешанным (образуется непарамагнитный комплекс с переносом заряда уголь $+^{\delta}\text{ТЦЭ}^{-\delta}$), а затем — нейтральным. Иными словами акцептор в процессе десорбции возвращает заряд углю.

Полярная среда снижает ионный уровень на величину энергии поляризации P . Поскольку при десорбции в полярную среду сохраняется форма анион-радикалов ТЦЭ^- , можно предположить, что в этом случае ионный уровень является основным при всех значениях равновесной координаты, включая состояние десорбции. Таким образом, возникновение положительно заряженной поверхности активированного угля в результате перехода электрона с угля на акцептор и последующей десорбции акцептора в полярную среду в форме анион-радикалов является надежно установленным фактом.

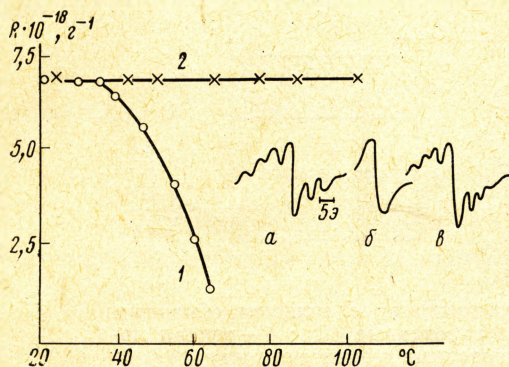


Рис. 3. Изменение концентрации ТЦЭ^- в процессе десорбции акцептора при 20° С. Наполнитель: 1 — силикагель, 2 — тетраантрацен. Спектры адсорбированного ТЦЭ^- : а — при -196°; б — при 20°; в — записанные при 20° после десорбции

Проведенное ранее (¹⁰) сопоставление эффектов от введения в контакт с ТЦЭ^- угля I, полученного 16 часовой активацией, показало, что спектр из 9 компонент возникал при использовании глубоко вакуумированных образцов. В исходном угле донорно-акцепторное взаимодействие проявлялось в сужении одиночной линии э.п.р. и в увеличении концентрации п.м.с. По-видимому, характерные для исходных образцов ароксильные радикалы, т. е. делокализованные по системе полисопряжения неспаренные электроны, обеспечивают значительное обменное взаимодействие между возникающими анион-радикалами, обуславливая превращение 9-компонентного спектра в узкую одиночную линию.

Следует особо отметить, что из установленного ранее (¹³) электрохимического механизма адсорбции вытекало представление об активированном угле как металлическом электроде. Привнесенное в настоящее рассмотрение дополнение к этим представлениям основано на хорошо установленных в настоящее время положениях, что электронное поведение активированного угля обусловлено свойствами его структурной единицы — области полисопряжения.

Автор глубоко благодарен акад. А. Н. Фрумкину за постановку задачи и обсуждение результатов в ходе выполнения работы.

Институт электрохимии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
14 IV 1976

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. S. Mulliken, W. S. Person, Molecular Complexes, N. Y., 1969.
- ² Е. А. Вакс, А. Д. Гришина и др., Электрохимия, т. 7, 1655, № 11 (1971).
- ³ А. Д. Гришина, А. П. Семенов, Электрохимия, т. 9, № 5, 719 (1973).
- ⁴ В. В. Печковский, А. Н. Кетов, Б. Е. Шенфельд, Общая и прикладная химия, в. 4, Минск, «Высшая школа», 1972, стр. 125.
- ⁵ Н. А. Бах, А. В. Ванников, А. Д. Гришина, Электропроводность и парамагнетизм полимерных полупроводников, М., «Наука», 1971, гл. 3–5.
- ⁶ I. D. Donnet, M. Rigaut et al., Carbon, v. 11, № 1, 68 (1973).
- ⁷ S. Mrozowski, Carbon, v. 9, № 2, 97 (1971).
- ⁸ M. F. Charlier, G. Kappel et al., J. Chim. phys., v. 66, № 6, 1158 (1969).
- ⁹ C. A. Coulson, Proc. IV Conf. on Carbon, N. Y., Pergamon Press, 1960, p. 215.
- ¹⁰ А. Д. Гришина, ДАН, т. 199, № 6, 1339 (1971).
- ¹¹ А. Д. Гришина, Электрохимия, т. 10, № 2, 291 (1974).
- ¹² А. Н. Фрумкин, Адсорбция и окислительные процессы, Изд-во АН СССР, 1951.
- ¹³ Р. Х. Бурштейн, Е. М. Кучинский, А. Н. Фрумкин, ЖФХ, т. 14, 441 (1940).
- ¹⁴ А. Н. Фрумкин, Е. А. Пономаренко, Р. Х. Бурштейн, ДАН, т. 149, 1123 (1963).