

03;05

Изменение парамагнитных свойств и скорости газообмена кислорода и водорода в медьсодержащем углеродном волокне из пека при восстановлении меди

© В.П. Бервено, Л.В. Брюховецкая, Т.М. Наймушина, Н.В. Трушкин

Кемеровский филиал Института химии твердого тела
и механохимии СО РАН
E-mail: carbnanof@kemnet.ru

Поступило в Редакцию 25 октября 2005 г.

Рассмотрено влияние изменения связи углеродной матрицы (УМ) с медью при восстановлении Cu^{2+} в Cu^0 на спектры ЭПР неспаренных электронов (НЭ) УМ и Cu , а также на скорость газообмена H_2 с O_2 в углеродном волокне (УВ). Установлено, что ионы Cu под влиянием УМ восстанавливаются H_2 до Cu^0 при меньшей температуре (150°C), чем в чистой соли. Восстановление $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0$ на УМ вызывает изменения в спектрах ЭПР НЭ УВ (g -фактора, ширины линии, насыщенности резонансных переходов). Связь H_2 с УВ + Cu^0 при этом упрочняется, и скорость вытеснения H_2 кислородом из пор снижается до скорости вытеснения O_2 водородом.

PACS: 81.05.Vx

Адсорбенты с нанесенной Cu известны как эффективные поглотители токсичных газов — NO_x , CO , HCl [1–6]. Сорбционные и электронообменные свойства сорбента с нанесенными частицами металла определяются энергией взаимодействия металла с матрицей и с адсорбированными молекулами газов в процессах сорбции, катализа. Обменные взаимодействия электронов нанесенных частиц металла и матрицы проявляются в спектрах электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) изменениями g -факторов, констант сверхтонкого расщепления, интенсивности линий, ширины спектров (ΔH) неспаренных электронов (НЭ) ионов металлов [1], УМ [7].

В данной работе рассмотрено влияние изменения связи Cu с УМ при восстановлении меди $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0$ из $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ на активированном УВ на спектры ЭПР НЭ Cu и областей полисопряжения УМ, а также на скорость газообмена O_2 с водородом в волокне.

Эксперимент. Активированное УВ получали из изотропного каменноугольного пека. Активировали волокно в парах воды при 700°C . Медь (3.7%) наносили на УВ из водного раствора двухлористой меди. Восстанавливали медь H_2 . Пропитку УВ раствором, сушку, восстановление Cu проводили в ампуле для ЭПР-спектроскопии. Спектры ЭПР регистрировали на спектрометре RadioPAN SE-X. В качестве ЭПР-стандарта использовали ионы марганца Mn^{2+} в окиси магния MgO и ионы железа в MgO (линию с g -фактором около 4.2). Относительную амплитуду (I_{rel}) спектра Cu^{2+} оценивали из сравнения с амплитудой спектра Fe^{3+} с g -фактором 4.2: ($I_{\text{Cu}}/I_{\text{Fe}}$); относительную амплитуду I_{rel} спектра НЭ УМ — из сравнения с четвертой линией спектра Mn^{2+} : ($I_{\text{C}}/I_{\text{Mn}}$). Спектры НЭ Cu и УМ регистрировали без ослабления электромагнитного сверхвысокочастотного поля (СВЧ) — при 0 dB и при ослаблении 20 dB. Насыщаемость резонансных переходов НЭ оценивали из сравнения значений I_{rel} спектров, записанных при полной мощности СВЧ-поля и при 20 dB ослабления: $(I_0 - I_{20})/I_{20}$. Кинетику газообмена O_2 и H_2 в УВ регистрировали по изменению амплитуды спектра ЭПР НЭ матрицы УВ [8]. Удельные объемы O_2 и H_2 , удерживаемые УВ, определяли хроматографическим методом. Текстуру УВ анализировали с помощью растрового электронного микроскопа BS-340 (TESLA).

Результаты и обсуждение. Исходное активированное УВ (АУВ) имеет диаметр около $15\mu\text{m}$, адсорбирует при 20°C 0.16 g/g воды и 0.16 g/g бензола (из насыщенных паров в эксикаторе). При 30°C АУВ удерживает $6\text{ cm}^3/\text{g}$ кислорода и $0.7\text{ cm}^3/\text{g}$ водорода (по данным хроматографии). Размеры частиц Cu на УВ после восстановления в H_2 при 150°C — за пределами разрешения микроскопа (менее 20 nm). После 60 min обработки УВ H_2 при 300°C частицы Cu спекаются в агрегаты размером 50–150 nm.

На рис. 1 представлены спектры ЭПР Cu^{2+} , Cu^0 на УВ и в порошке чистой $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Спектры Cu^{2+} в порошке и на УВ до термообработки различаются мало (рис. 1, табл. 1). После сушки при 100°C константа сверхтонкого расщепления (A) в спектрах Cu^{2+} в поликристаллическом образце около 400 G и на УВ — более 500 G. В спектре Cu^{2+} на УВ появляется вторая группа линий. В низкочастотной

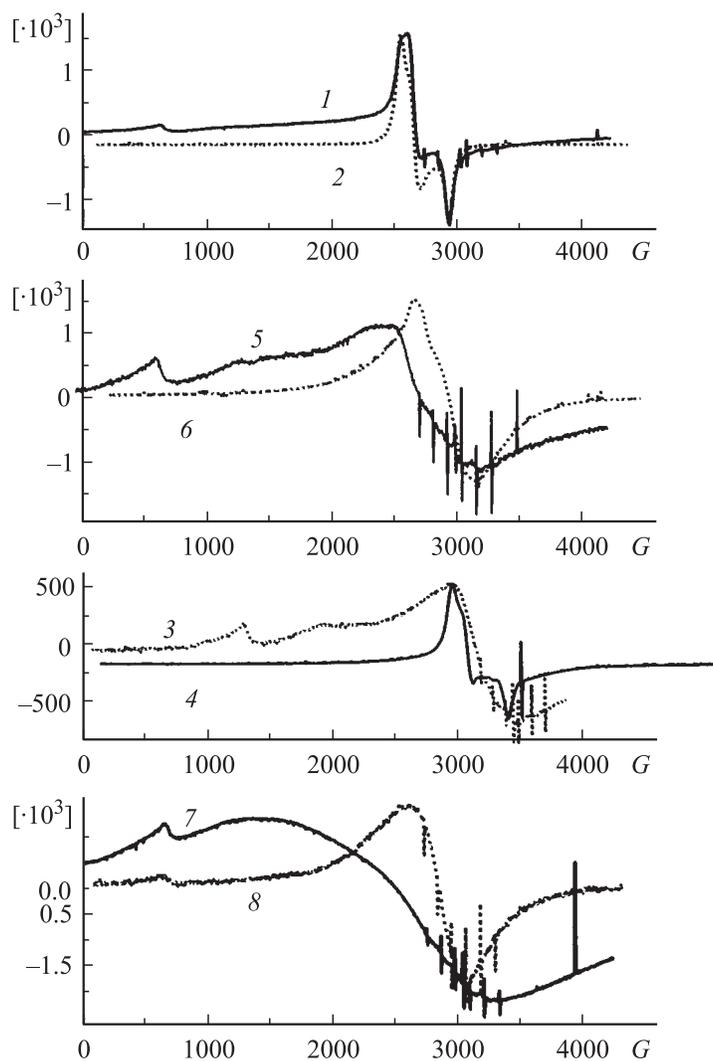


Рис. 1. Спектры ЭПР Cu^{2+} в $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — в порошке (2, 4, 6, 8) и на АУВ (1, 3, 5, 7): в CuCl_2 — после сушки при 100°C (1, 2) и 150°C (3, 4), после восстановления в водороде при 150°C (5, 6) и 300°C (7, 8).

Таблица 1. Характеристики спектров ЭПР Cu^{2+} и Cu^0 (в поликристаллической $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и на УВ)

Стадии обработки	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ на УВ						A, G (порошок $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
	g_{\perp}	g_{\parallel}	A, G	$I_{rel}=(I_{Cu}/I_{Fe})$		Насыща- емость	
				0 dB	20 dB		
Вакуум, 60°C, 60 min	2.2410	2.0191	350	8.0	7.1	0.13	390
Ar, 100°C, 60 min	2.3837	2.0270	600	5.0	4.6	0.087	390
H_2 , 150°C, 60 min	2.4841	1.9047	810	6.2	3.3	0.88	487
H_2 , 300°C, 60 min	3.0215	1.8035	1905	14	16.8	-0.17	500

части спектра Cu^{2+} проявились линии сверхтонкой структуры. Спектр чистой дисперсной $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ после аналогичной сушки изменился меньше. Эти изменения сопровождают дегидратацию $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Дальнейший нагрев УВ с $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в аргоне до 150°C сопровождается значительным уменьшением амплитуды спектры Cu^{2+} на УВ за счет превращения Cu^{2+} в Cu^+ в CuCl с непарамагнитным ионом меди. Подобные изменения интенсивности спектра меди установлены при нагревании аморфного углерода, модифицированного медью, при ее взаимодействии с водородом, связанным с углеродной матрицей [9]. Спектр ЭПР Cu^{2+} в чистой CuCl_2 при такой обработке меняется мало. При этом спектр ЭПР НЭ УВ почти не меняется (табл. 2). Скорость вытеснения O_2 водородом в порах УВ после разложения кристаллогидрата и последующих превращениях Cu^{2+} в Cu^+ снижается, а H_2 кислородом меняется мало (табл. 1). Восстановление Cu^{2+} в H_2 при 150°C сопровождается некоторым ростом амплитуды спектра ЭПР Cu на УВ (табл. 1).

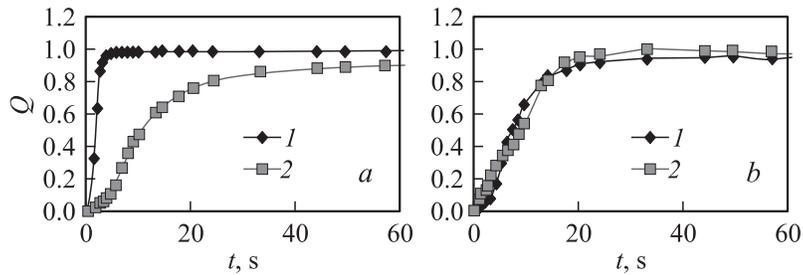
Меняются релаксационные характеристики НЭ Cu : появляется различие амплитуд спектров при разной мощности резонансного электромагнитного поля. Резонансные переходы НЭ Cu^{2+} в чистой порошкообразной $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ после обработки H_2 (150°C) не насыщаются. У спектра Cu на УВ после 60 min восстановления Cu H_2 при 150°C A возрастает более чем в 2 раза. У поликристаллической CuCl_2 после подобной обработки в H_2 спектр Cu^2 изменяется меньше (рис. 1). При этом у спектра НЭ УМ ширина увеличивается до 6.14 G, уменьшается насыщаемость переходов НЭ. Это свидетельствует об увеличении обменных взаимодействий НЭ УМ с решеткой под влиянием восста-

Таблица 2. Изменение характеристик спектров ЭПР УВ с медью при сушке и обработке водородом

Стадии обработки	Линии ЭПР УВ			Длительность 50% вытеснения, s				ΔH , G		Насыщаемость
	g-фактор	$I_{rel}=(I_C/I_{Mn})$		кислорода		водорода				
		0 дВ	20 дВ	0 дВ	20 дВ	0 дВ	20 дВ	0 дВ	20 дВ	
Вакуумная сушка	2.00232	0.63	0.24	11.0	—	1.5	3.4	4.52	4.44	1.62
Сушка в Ar	2.00238	0.66	0.28	3.8	6.7	1.5	2.0	4.89	4.44	1.36
H ₂ , 150°C	2.00245	0.31	0.12	13.0	—	1.5	3.5	5.25	6.14	1.58
H ₂ , 300°C, 20 min	—	0.35	0.22	9.0	5.0	7.5	5.0	—	—	0.59
60 min	2.00241	0.74	0.27	6.7	4	2.3	1.5	5.47	5.64	1.74

новленной Cu. Длительность 50% вытеснения O₂ водородом возрастает в 4 раза.

Последующий прогрев в течение 20 min в H₂ при 300°C сопровождается дальнейшим снижением насыщаемости переходов НЭ УМ УВ до 0.59. Длительности 50% вытеснения O₂ водородом и H₂ кислородом оказываются почти равными (рис. 2). Это — следствие выравнивания прочности взаимодействия H₂ и O₂ с УМ. После 60 min выдержки УВ в H₂ при 300°C появляется неразрешенный спектр ЭПР Cu⁰:

**Рис. 2.** Степень замещения водорода кислородом (1) и кислорода водородом (2) в УВ с Cu, после вакуумной сушки при 100°C (a) и обработки водородом при 300°C (b).

g_{\perp} — 3.0215, g_{\parallel} — 1.8035, с A около 1900 G. Значительно изменяется насыщенность переходов НЭ Cu. При этом скорость замещения H_2 кислородом в УВ увеличивается до значения, характерного для исходного УВ с $CuCl_2$ (табл. 2). В сторону приближения к исходным значениям изменяются ширина спектра, насыщенность переходов НЭ УВ. По данным микроскопического анализа УВ, частицы Cu^0 после 1 h прогрева УВ в H_2 при $300^{\circ}C$ спеклись в агрегаты размером 50–150 nm. Следовательно, взаимодействие Cu^0 и УМ уменьшалось за счет укрупнения частиц Cu^0 . Таким образом, длительная выдержка УВ с Cu в H_2 при $300^{\circ}C$ приводит к укрупнению частиц и ослаблению связи Cu^0 с УМ и УМ с H_2 .

Подобие изменений интенсивности спектра меди при нагревании и взаимодействии с водородом в углеродной матрице [9] или в нашей работе — сорбированным на поверхности может свидетельствовать об определяющей роли в процессе восстановления меди матрицы, обменного взаимодействия углерод–наночастицы меди. Перенос части заряда с Cu^0 на УМ (до $0.4e^-$) выявлен в работе [10]. Он проявляется, в частности, в увеличении проводимости матрицы.

Список литературы

- [1] *Крылов О.В., Киселев В.Ф.* Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах. М., 1981. С. 288.
- [2] *Nishi Y., Suzuki T., Kaneko K.* // Carbon. 1998. V. 36. P. 1870–1871.
- [3] *Ryu S.K., Lee W.K., Park S.J., Edie D.D.* // Extended Abstract Intern. Conf. Carbon 2004, Providence, Rhode Island, USA, July 11–16 2004 (CD ROM, L008).
- [4] *Yoshikawa M., Yasutake A., Mochida I.* // Applied catalysis A: General. 1998. V. 173. P. 239–245.
- [5] *Juntaravijit T.C., Halet G., Poovey H.G.* et al. // Gas Chromatography. АИНА. 2000. V. 61. P. 410–414.
- [6] *Choi S.R., Ryu S.K., Park S.J.* et al. // Extended Abstract Intern. Conf. Carbon 2004, Providence, Rhode Island, USA, July 11–16 2004 (CD ROM, L014).
- [7] *Блюменфельд Л.А., Воеводский В.В., Семенов А.Г.* Применение электронного парамагнитного резонанса в химии. Новосибирск, 1962. С. 240.
- [8] *Berveno V.* // Fuel. 1998. V. 77. N 7. P. 791–792.
- [9] *Звонарева Т.К., Иванов-Омский В.И., Попов Б.П., Штельмах К.Ф.* // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. В. 24. С. 56–63.
- [10] *Иванов-Омский В.И., Сморгонская Э.А.* // ФТТ. 1999. Т. 41. В. 5. С. 868–870.