

УДК 543.5:546.26-116

Спектроскопия ^{129}Xe ЯМР адсорбированного ксенона: возможности в исследовании микропористых углеродных материалов

К. В. Романенко, О. Б. Лапина, К. Пи, Ж. Фрессар

КОНСТАНТИН ВИТАЛЬЕВИЧ РОМАНЕНКО — кандидат физико-математических наук, научный сотрудник группы твердотельной ЯМР-спектроскопии Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (ИК СО РАН). Область научных интересов: ЯМР твердого тела, ЯМР-томография.

ОЛЬГА БОРИСОВНА ЛАПИНА — доктор химических наук, ведущий научный сотрудник группы твердотельной ЯМР-спектроскопии ИК СО РАН. Область научных интересов: ЯМР твердого тела, катализ.

КСАВЬЕР ПИ (X. PY) — профессор, лаборатория технологических материалов и солнечной энергии Национального центра научных исследований Франции (CNRS). Область научных интересов: синтез пористых углеродных материалов и молекулярных сит.

ЖАК ФРЕССАР (J. FRAISSARD) — профессор, лаборатория квантовой физики Высшей инженерной физико-химической школы (Париж, Франция). Область научных интересов: катализ, ЯМР адсорбированных газов.

630090 Новосибирск, Россия, пр. Лаврентьева, 5, ИК СО РАН, тел. (007 383) 326-95-05, факс (007 383) 330-80-56, E-mail kostaromavita@ngs.ru

CNRS-PROMES, Processes Materials and Solar Energy Laboratory, Rambla de la Thermodynamique, Tecnosud, 66100 Perpignan Cedex, France, E-mail py@univ-perp.fr

Laboratoire de Physique Quantique, UMR CNRS 7142, Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles (ESPCI), 75231 Paris Cedex 05, France, E-mail jacques.fraissard@club-internet.fr

Введение

За последние три десятилетия опубликовано большое число работ по исследованию пористых материалов методом спектроскопии ЯМР адсорбированного ксенона, которые отражены в нескольких обзорах [1—3]. Метод был разработан для исследования свойств пористых тел, не поддающихся изучению традиционными физико-химическими методами. Впервые ^{129}Xe ЯМР опробован в исследованиях пористой структуры цеолитов [4]. В основе метода лежит идея использования инертной молекулы — зонда, детектируемого методом ЯМР. Ксенон с двумя магнитными изотопами (^{129}Xe и ^{131}Xe) идеален для этих целей: параметры ЯМР ^{129}Xe высокочувствительны к окружению ксенона, в том числе к слабым ван-дер-ваальсовым взаимодействиям. Изотоп ^{129}Xe (ядерный спин 1/2) позволяет работать на естественном содержании 26,4% (абсолютная чувствительность $5,60 \cdot 10^{-3}$). Изученный диапазон изменения химического сдвига ^{129}Xe составляет около 7500 м.д., при этом диапазон 1500 м.д. соответствует физической адсорбции.

Высокая чувствительность химического сдвига обусловлена свойствами электронной оболочки Хе.

^{129}Xe ЯМР зарекомендовал себя прежде всего в исследованиях катализаторов на основе SiO_2 . Количество ^{129}Xe ЯМР исследований углеродных систем несравненно меньше [5—18]. Это отчасти обусловлено тем, что большинству углеродных материалов свойственны сложная структура, плохая воспроизводимость свойств, неоднородность химического состава поверхности и наличие трудноудаляемых примесей. Ряд работ посвящен проблеме коксования в цеолитах: показана чувствительность ^{129}Xe ЯМР к природе органических молекул и их плотности в каналах цеолитов [19], изменение пористой структуры цеолитов при коксовании рассмотрено в [20, 21]. В целом ожидалось, что химический сдвиг ^{129}Xe ЯМР, как характеристика свойств углеродных материалов, будет описываться закономерностями, аналогичными полученным для материалов на основе SiO_2 . Чувствительность метода оптически поляризованного ксенона для исследования материалов с низкой удельной поверхностью была продемонстрирована в

[18] на примере графита. В [8] показано, что химический сдвиг ксенона, адсорбированного на микропористых углях, хорошо описывается линейной зависимостью от плотности Хе, как и в случае большинства цеолитов. Установлена корреляция между химическим сдвигом в пределе нулевой плотности, δ_S и средним размером микропор цеолитов [22]. Однако подобных корреляций не обнаружено для микропористых углеродных материалов. В целом ясно, что приближения метода ^{129}Xe ЯМР, развитые для цеолитов и различных материалов на основе SiO_2 , не универсальны и должны использоваться для описания углеродных систем с осторожностью [23].

Основные приближения метода ^{129}Xe ЯМР адсорбированного ксенона

В первых работах по исследованию цеолитов был принят ряд упрощений, в частности о суперпозиции различных вкладов в результирующее значение химического сдвига [24, 25]:

$$\delta = \delta_{ref} + \delta_S + \delta_{Xe} + \delta_E + \delta_M \quad (1)$$

где δ_{ref} — химический сдвиг эталона принимается равным нулю для газа при низком давлении; вклад δ_S учитывает взаимодействие ксенона с поверхностью (при наличии электрических зарядов на поверхности); вклад δ_{Xe} — взаимодействие атомов ксенона в пористой матрице; δ_E — учет градиентов локальных электрических полей, создаваемых обменными катионами и анионной решеткой цеолита (пример цеолитов Ca-NaY и Mg-NaY [26]). Легкие катионы не дают вклада δ_E [27]. Вклад δ_M важно учитывать для материалов с большим количеством парамагнитных частиц (например, цеолит Ni^{2+} -NaY [28]).

Изотропный химический сдвиг адсорбированного на цеолитах ксенона может быть представлен разложением по степеням плотности (ρ), аналогично результатам исследований газообразного ксенона [29]:

$$\delta(T, \delta) = \delta_S(T) + \delta_{Xe-Xe}(T)\rho + \delta_{Xe-Xe-Xe}(T)\rho^2 + \dots \quad (2)$$

Коэффициенты δ_S , δ_{Xe-Xe} , $\delta_{Xe-Xe-Xe}$ и т.д. зависят от температуры [30]. Для беспримесных материалов δ_S рассматривается как фундаментальная характеристика поверхности, зависящая от скорости диффузии. Вклад $\delta_{Xe-Xe}\rho$ описывает парные столкновения атомов ксенона в порах и зависит от размерности и геометрии пор. Члены разложения со степенями плотности больше первой, $\delta_{Xe-Xe-Xe} \cdot \rho^2$ и т.д., значительны только при высоких плотностях ксенона, $\rho \gg 10$ ммоль \cdot см $^{-3}$. В модели быстрого обмена δ_S записывается в виде:

$$\delta_S = (N_a \cdot \delta_a + N_v \cdot \delta_v) \cdot (N_a + N_v)^{-1} \quad (3)$$

где δ_a , N_a и δ_v , N_v — химические сдвиги и количества атомов на поверхности и в объеме пор, соответственно.

Установление взаимосвязи величин, измеряемых ^{129}Xe ЯМР с параметрами пористой структуры адсор-

бентов и катализаторов имеет большое практическое значение. В [22] выявлена корреляция между параметром δ_S и средней длиной свободного пробега l ксенона в порах цеолитов:

$$\delta_S = 243(1 + 4,869l)^{-1} \quad (4)$$

Подобная корреляция предложена для аморфных материалов на основе SiO_2 — силикагелей и стекол со средним размером пор, D , в диапазоне 0,5—40 нм [31]:

$$\delta_S = \delta_S \cdot \chi(\chi + D)^{-1} \quad (5)$$

где $\delta_S = 116 \pm 3$ м.д. и $\chi = 11,7 \pm 0,8$ нм — эмпирические параметры. Средние размеры пор, D , получены по данным низкотемпературной адсорбции азота.

Более детальные модели основаны на расчетах потенциалов Леннарда-Джонса [32, 33]. Несмотря на многочисленные попытки предсказания размеров пор по величинам δ_S , они не всегда надежны. В [32] было показано, что δ_S отражает размер пор, если он близок к диаметру ксенона, D_{Xe} . Для более широких пор δ_S — сложная функция их размера, энергии адсорбции и температуры. Поэтому существование единой для всех материалов корреляции параметров δ_S и D сомнительно. Химический сдвиг ксенона в цеолитах и мезопористых силикатных материалах как функция температуры, $\delta(T)$, описывается в [34—38] и [31], соответственно.

Коэффициент δ_{Xe-Xe} в степенном разложении (2) также представляет интерес. Вклад $\delta_{Xe-Xe}\rho$ описывает химический сдвиг за счет парных столкновений при плотности ксенона ρ , т.е. δ_{Xe-Xe} соответствует частоте парных столкновений на единицу плотности. Значение δ_{Xe-Xe} для газообразного ксенона составляет 12,2 м.д. \cdot см 3 \cdot ммоль $^{-1}$. Теоретические расчеты [39] подтвердили, что парные взаимодействия атомов ксенона приводят к значительному парамагнитному сдвигу за счет электронного обменного взаимодействия. Первые попытки анализа величин δ_{Xe-Xe} в отношении пористой структуры материалов выглядят многообещающе. В [40] показана зависимость δ_{Xe-Xe} от размера микропор аморфных микропористых силикатных материалов. Эти результаты вызывают сомнения, поскольку значения δ_{Xe-Xe} вычислялись как $d\delta/dP$, где P — равновесное давление. Корректный подход подразумевает расчет δ_{Xe-Xe} как $d\delta/d\rho$, где ρ — локальная плотность Хе, которая не прямо пропорциональна равновесному давлению в случае микропористых сорбентов. Тем не менее, на основе численного моделирования авторы [40] показали чувствительность δ_{Xe-Xe} к размеру микропор. В [41] впервые предложен расчет диаметра цилиндрических пор, основанный на модели упругих одномерных столкновений сферических шаров с максвелловским распределением по скоростям. Согласно [41] диаметр цилиндрического канала D_C (нм) и параметр δ_{Xe-Xe} (м.д. \cdot амага $^{-1}$) (1 амага = 0,045 ммоль \cdot см $^{-3}$) связаны соотношением:

$$D_C = 1,681 \delta_{Xe-Xe}^{1/2} \quad (7a)$$

или с использованием $\delta_{\text{Xe-Xe}}$ в единицах м.д.·см³·ммоль⁻¹:

$$D_C = 0,356 \delta_{\text{Xe-Xe}}^{1/2} \quad (7б)$$

Уравнение (7) задано для $D_{\text{Xe}} < D_C < 2D_{\text{Xe}}$, где D_{Xe} — кинетический диаметр ксенона (0,44 нм). Как видно, $\delta_{\text{Xe-Xe}}$ — возрастающая функция D_C . Рост частоты столкновений с D_C обусловлен низкой проницаемостью образца: если в узких каналах пор одновременно может пройти не больше одного атома газа [42—44], то при увеличении ширины каналов вероятность взаимодействия атомов возрастает. В достаточно узких каналах столкновения могут происходить реже, вследствие уменьшения сечения рассеяния s , или средней относительной скорости атомов u . В общем случае частота столкновений атомов в газе определяется как $\nu = \rho s u$. Таким образом, поскольку $\delta \sim \delta_{\text{Xe-Xe}} \cdot \rho \sim \nu \sim s \cdot u$, то $\delta_{\text{Xe-Xe}} \sim d\nu/d\rho = q \cdot s \cdot u$, где q — коэффициент, связанный с пористой структурой. Оценка D_C кристаллических микропористых материалов с помощью выражения (7а) по экспериментальным значениям $\delta_{\text{Xe-Xe}}$ согласуется в пределах 10% ошибки с характеристиками пористой структуры по данным рентгеноструктурного анализа. Для большинства рассмотренных микропористых образцов выражение (7а) дает более точную оценку, чем (4). Для цеолита Y поры лучше описываются сферической геометрией и ошибка наибольшая (~0,3 нм), что не удивительно, т.к. размер пор $D = 1,3 \text{ нм} > 2D_{\text{Xe}}$.

Экспериментальная часть

Эксперименты проводились на импульсном Фурье-спектрометре ЯМР марки Bruker ASX 500 на частоте 138,34 МГц. Длина радиочастотных импульсов 14 мкс соответствовала повороту намагниченности на $\pi/2$; полному восстановлению равновесной намагниченности соответствовала задержка между импульсами в 5 с. В работе использовали изотопно-обогащенный ксенон (99% ¹²⁹Xe) Зеленогорского электрохимического завода. Измерение химических сдвигов ¹²⁹Xe ЯМР производилось относительно сдвига газообразного ксенона при низком давлении. В ¹²⁹Xe ЯМР экспериментах использова-

лись 10 мм стеклянные (пирекс) ампулы, соединенные с коаксиальным вакуумным краном. Перед измерениями образцы дегазировали при 10⁻¹—10⁻² Па в течение 10 часов при 523 К.

В низкотемпературных измерениях в диапазоне 140—304 К ампула с образцом охлаждалась потоком газообразного азота. Свободный объем ампулы заполнялся крупнодисперсным непористым стеклом. Охлаждение ампулы до заданной температуры проводилось в течение 30 мин, затем 30 мин система выдерживалась при постоянной температуре для достижения равновесия.

Получение микропористых углеродных образцов

В работе исследовались коммерческие активированные угли марок AR (Sutcliffe Speakman Carbon, Ashton-in-Makerfield, Великобритания) и Nor (Norit, Amersfoort, Нидерланды) полученные из скорлупы кокоса и торфа, соответственно. Образец Sib принадлежит к семейству Сибунит, и представляет собой пористый пиролитический углерод [45, 46].

Серия микропористых углей AC приготовлена методом последовательной циклической обработки [47, 48]. Исходный образец из каменноугольной смолы (КС) активировали щелочью в массовом соотношении КС/КОН равным 2. Процедура окисления проводилась на воздухе при температуре 473 К в течение 8 ч; пиролиз — в течение 2 ч в азоте при 1173 К.

Обсуждение результатов

Коммерческие активированные угли

Текстурные характеристики образцов AR, Nor и Sib, полученные на основе анализа данных адсорбции азота, приведены в табл. 1. Образцы характеризуются высокой удельной поверхностью и удельным объемом в диапазоне 0,12—0,53 см³·г⁻¹. Зависимости химического сдвига от плотности ксенона $\delta(\rho)$ линейны (рис. 1), что также характерно и для цеолитов. Параметры δ_s и $\delta_{\text{Xe-Xe}}$ получены линейной аппроксимацией зависимостей $\delta(\rho)$ (табл. 1). Для расширенного анализа были использованы

Таблица 1

Текстурные характеристики коммерческих активированных углей по данным адсорбции азота и ¹²⁹Xe ЯМР

Марка образца	Средний размер пор D , нм	Удельный объем пор V , см ³ ·г ⁻¹	Удельная поверхность $S_{\text{ВЕТ}}$, м ² ·г ⁻¹	Химический сдвиг ¹²⁹ Xe ЯМР при нулевой плотности ксенона δ_s , м.д.	Градиент химического сдвига ¹²⁹ Xe ЯМР $\delta_{\text{Xe-Xe}}$, м.д.·см ³ ·ммоль ⁻¹
AR	1,5	0,12	1456	43	1,5
Nor	1,6	0,13	1119	46	2,1
				57	3,1
SA*	1,74	0,427	1140	46	6,3
DA*	1,62	0,242	742	50	5,5
CA1*	1,48	0,256	527	49	8,1
Sib	5,7	0,53	415	47	15,4

* Данные из статьи [8]

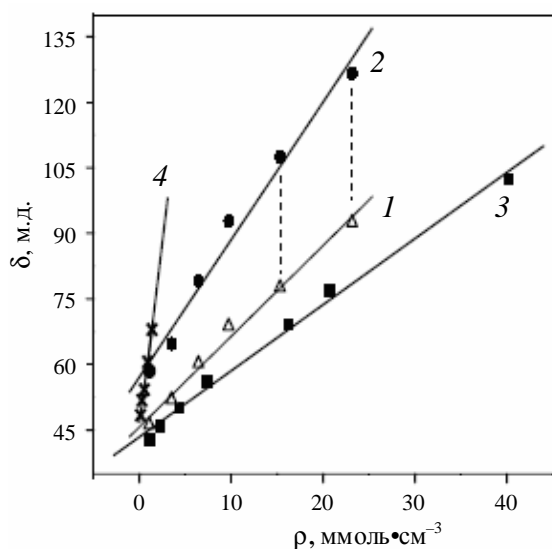


Рис. 1. Химические сдвиги ^{129}Xe ЯМР в зависимости от плотности адсорбированного на активированных углях ксенона:

1 — компонента 1 для угля Nor; 2 — компонента 2 для угля Nor; 3 — уголь AR; 4 — уголь Sib. Сплошные линии — линейные аппроксимации экспериментальных данных

данные для коммерческих микропористых углей SA (Strem Chem.), DA (Aldrich—Darco G-60) и CA1 (Shin Ki Chem.) [8], по которым были оценены δ_s и $\delta_{\text{Xe-Xe}}$.

На рис. 2А показаны спектры ^{129}Xe ЯМР ксенона, адсорбированного на углях AR и Nor при давлении около 100 кПа. В отличие от AR и Sib ^{129}Xe ЯМР-спектры образца Nor содержат две компоненты независимо от давления ксенона (рис. 2Б). В [8] подобный двухкомпонентный сигнал был отнесен к макроскопической неоднородности активированного угля (образец, обозначенный WA1 — Jeil Carbon). Однако, такая интерпретация неоднозначна. Количество линий в спектре и их ширина определяются не только строением и распределением

центров адсорбции, но и динамикой обмена между ними. Химический сдвиг ксенона чувствителен к среднему окружению на временном масштабе ЯМР эксперимента (0,1—1 мс). Например, в [49] было показано, что спектр ^{129}Xe ЯМР силикагеля КСМ-6 ($D = 2,3$ нм), истертого в ступке, представляет собой линию шириной 10 кГц. Отсевание частиц силикагеля размером менее 0,15 мкм привело к десятикратному сужению линии ^{129}Xe ЯМР. Таким образом, присутствие в образце достаточно мелких частиц может приводить к существенному уширению ^{129}Xe ЯМР линий.

Согласно оценкам адсорбционных измерений по азоту, средний размер пор образца Nor составляет 1,6 нм (табл. 1). При таком размере пор диффузия ксенона может быть достаточно быстрой для усреднения химического сдвига на масштабе микрометров. В случае быстрого обмена между двумя областями наблюдаемый химический сдвиг является средневзвешенным значением соответствующих величин в отсутствие обмена. Информацию о динамике обмена можно получить из экспериментов двумерной обменной спектроскопии EXSY [50]. Константы скоростей обмена рассчитываются из зависимости отношения интегральных интенсивностей кросс-пиков и диагональных пиков от времени смешения. Для точных расчетов также необходимо знание скоростей релаксации и равновесных населенностей областей адсорбции. В данном исследовании метод EXSY был использован для оценки скорости обмена между областями адсорбции, соответствующими компонентам 1 и 2 в спектре ^{129}Xe ЯМР активированного угля Nor (кривая *a* на рис. 2А). Двумерные спектры EXSY ^{29}Xe ЯМР образца Nor регистрировали при комнатной температуре. Параметр времени смешения t_m изменялся в пределах от 10^{-4} до 1 с. На рис. 3 показаны EXSY ^{29}Xe ЯМР спектры, записанные для $t_m = 10$ и 400 мс.

При $t_m = 10$ мс отсутствует существенный обмен между областями 1 и 2 (рис. 3а). Можно заключить, что частота обмена значительно меньше, чем $(10 \text{ мс})^{-1} =$

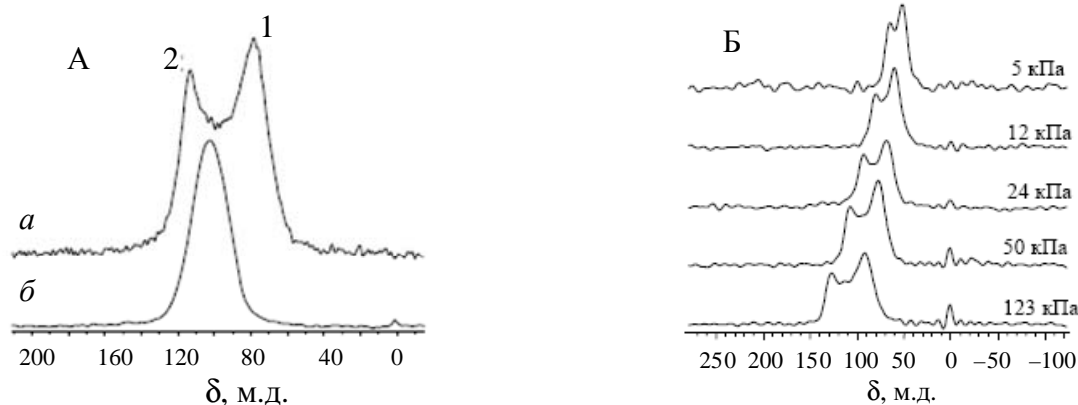


Рис. 2. Спектры ^{129}Xe ЯМР ксенона, адсорбированного на коммерческих активированных углях Nor (а) и AR (б):

А — равновесное давление ксенона 100 кПа; Б — спектры ксенона на угле Nor при различных равновесных давлениях

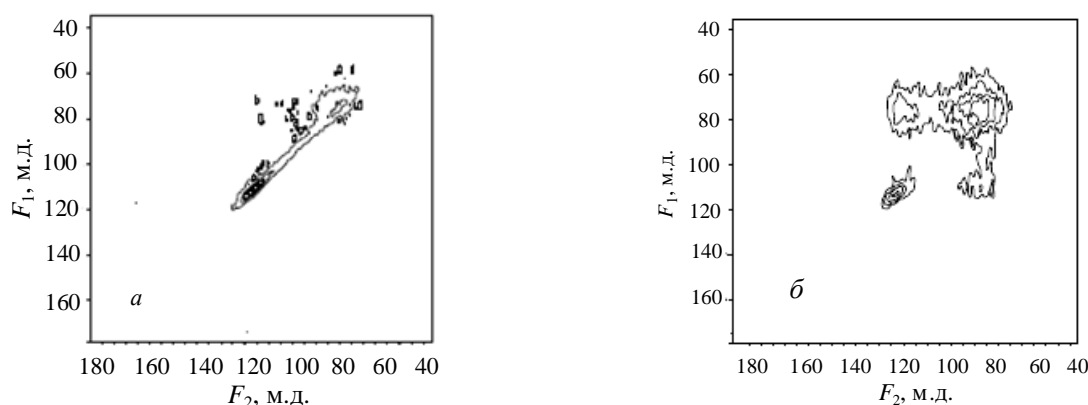


Рис. 3. Спектры EXSY ^{129}Xe ЯМР при различных временах смешения t_m и равновесном давлении ксенона ~ 100 кПа: а — $t_m = 10$ мс; б — $t_m = 400$ мс

100 Гц. На масштабе 400 мс наблюдаются уже интенсивные кросс-пики (рис. 3б), что соответствует частоте обмена $\sim 2,5$ Гц. Таким образом, разница частот компонент спектра 1 и 2 (~ 4830 Гц) существенно превышает частоту обмена $\sim 2,5$ Гц. Из этих оценок видно, что наблюдаемые химические сдвиги соответствуют значениям в отсутствие обмена.

Сопоставление среднего размера пор, удельного объема пор и удельной поверхности с величинами, измеренными методом ^{129}Xe ЯМР, не позволяет сделать однозначного вывода об их связи. По аналогии с ^{129}Xe ЯМР исследованиями цеолитов, ожидалось, что значение химического сдвига при нулевой плотности δ_S будет являться характеристикой среднего размера микропор D . Однако, видно, что δ_S не коррелирует с D и вообще изменяется мало (в пределах 10 м.д.) для рассматриваемых образцов. Например, значение δ_S для мезопористого Sib близко к остальным значениям δ_S для гораздо более узких пор.

Химический сдвиг δ_S зависит от размера пор, диффузионных характеристик и химических свойств поверхности, включая возможные структурные дефекты. В [8] продемонстрировано, что δ_S изменялся в зависимости от химического состояния углеродной поверхности, которую модифицировали обработкой в азотной кислоте. Появление функциональных поверхностных групп приводит к росту δ_S на 20 м.д., однако существенно не отражается на $\delta_{\text{Xe-Xe}}$. Таким образом, можно заключить, что δ_S отражает химическое состояние поверхности микропористых углеродных материалов. При этом химические свойства поверхности не влияют на $\delta_{\text{Xe-Xe}}$ — характеристику частоты парных столкновений. Примечательно, что $\delta_{\text{Xe-Xe}}$ изменяется более чем на порядок для рассматриваемых образцов, что свидетельствует о его высокой чувствительности к микропорам, по сравнению с δ_S (табл. 1).

Для образца Nog нами показано присутствие двух областей адсорбции, которым соответствуют две ком-

поненты в спектре ^{129}Xe ЯМР. Анализ спектров ^{129}Xe ЯМР при различных плотностях адсорбированного ксенона (рис. 2Б) показал, что эти компоненты характеризуются различными значениями параметров δ_S и $\delta_{\text{Xe-Xe}}$ (табл. 1). Основываясь на совокупности приведенных данных, можно предположить, что две области адсорбции Nog отличаются химическими свойствами поверхности (отличие по δ_S) и размером (отличие по $\delta_{\text{Xe-Xe}}$).

Отсутствие корреляции $\delta_S - D$ для рассматриваемых углеродных образцов может быть связано с их существенными различиями в пористой структуре и химическом составе поверхности, вызванными отличием исходных материалов и процедур приготовления и неоднозначностью определения текстурных характеристик адсорбционными методами.

Микропористые угли, полученные методом циклической активации

Адсорбционные данные

В методе циклической активации [47, 48] за один цикл активации проводится хемосорбция кислорода с последующей карбонизацией в азоте. На первом этапе этого процесса кислород равномерно хемосорбируется на призматических гранях доступных кристаллитов материала, на втором — кислородсодержащие группы удаляются вместе с атомами углерода, что приводит к уменьшению размера кристаллитов и увеличению размера пор. Циклическая активация позволяет избежать конкуренции диффузионных процессов (тепло- и массоперенос) и окислительных реакций внутри частиц материала. При использовании традиционных методов активации это приводит к широкому радиальному распределению параметров пористой текстуры. При циклической активации преимущественно зарождаются новые микропоры без значительного выгорания горл пор. Таким образом, серия образцов АС характеризуется узким распределением пор, сходной пористой структурой и, что самое главное, одинаковой химией поверхности. В

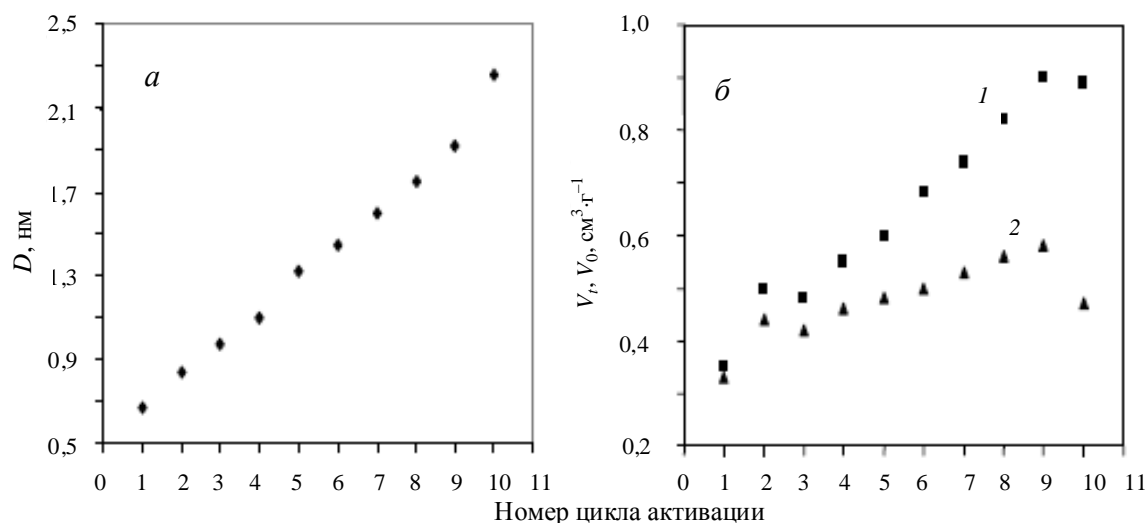


Рис. 4. Изменение параметров текстуры при циклической активации:

a — средний размер пор; *б*: 1 — полный удельный объем пор V_t ; 2 — удельный объем микропор V_0

Таблица 2

Текстурные характеристики циклически активированных углей по данным адсорбции азота

№ цикла	Средний размер пор D , нм	Полный удельный объем пор V_t , $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	Удельный объем микропор V_0 , $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	Удельная поверхность $S_{\text{ВЕТ}}$, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	Внешняя удельная поверхность, S_{EXT} , $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$
0	0,63	0,28	0,28	—	3
1	0,67	0,35	0,33	846	—
2	0,84	0,5	0,44	1157	8
3	0,97	0,48	0,42	1104	8
4	1,1	0,55	0,46	1236	17
5	1,32	0,6	0,48	—	—
6	1,45	0,68	0,5	1386	29
7	1,6	0,74	0,53	1464	36
8	1,75	0,82	0,56	1540	64
9	1,92	0,9	0,58	1522	71
10	2,26	0,89	0,47	1258	139

среднем приращение размера пор за цикл составило 0,16 нм (рис. 4а). На рис. 4б показано изменение полного удельного объема (V_t) и удельного объема микропор (V_0) в зависимости от номера цикла. В табл. 2 приведены параметры текстуры.

Данные метода ^{129}Xe ЯМР

В спектрах ^{129}Xe ЯМР ксенона, адсорбированного на образцы АС, наблюдается одна линия в диапазоне давлений 5—100 кПа. На рис. 5 для примера приведены спектры, записанные при давлении ксенона 100 кПа. При заданном давлении с ростом номера цикла активации наблюдается сужение линии ^{129}Xe ЯМР. Также можно отметить изменение формы линий ЯМР в зави-

симости от давления ксенона: для образцов 1—4 наблюдалось уширение и появление асимметрии спектров с увеличением плеча в сильном поле. Эти особенности изменения формы линии в зависимости от номера цикла активации, т.е. размера пор, и плотности адсорбированного ксенона можно связать с анизотропией химического сдвига и распределением параметров пористой структуры. Эти вклады в форму линии довольно сложно разделить однозначно. Однако, по аналогии с ^{129}Xe ЯМР исследованиями микропористых систем [21—24], анизотропия химического сдвига ожидается только для самых узких микропор. Начиная с $D > 1,1$ нм в спектрах проявляется только изотропный химический сдвиг за счет эффективного усреднения тензора химического

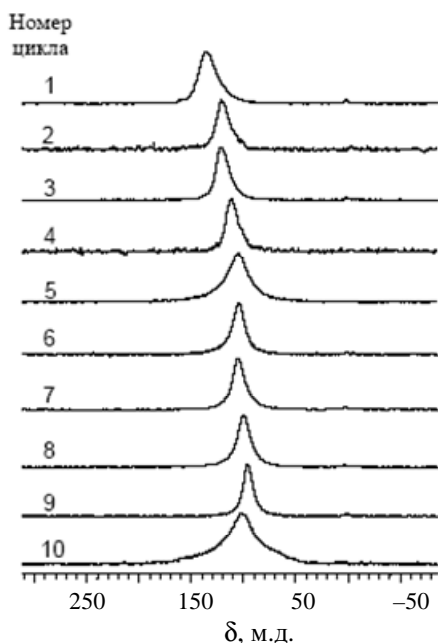


Рис. 5. Спектры ^{129}Xe ЯМР на образцах угля серии АС в зависимости от числа циклов активации:

Равновесное давление ксенона ~ 100 кПа

сдвига. ^{129}Xe ЯМР линия для образца 10 с максимальным размером пор уширена в несколько раз в сравнении с остальными. Такое отличие может быть связано с существенными изменениями пористой структуры при последнем цикле активации.

Зависимость химического сдвига ^{129}Xe ЯМР от плотности ксенона (ρ) измеряли для всей серии АС. Для примера на рис. 6 проиллюстрированы зависимости $\delta(\rho)$ для образцов 1, 3, 4, 6, 10. Плотность ксенона рассчиты-

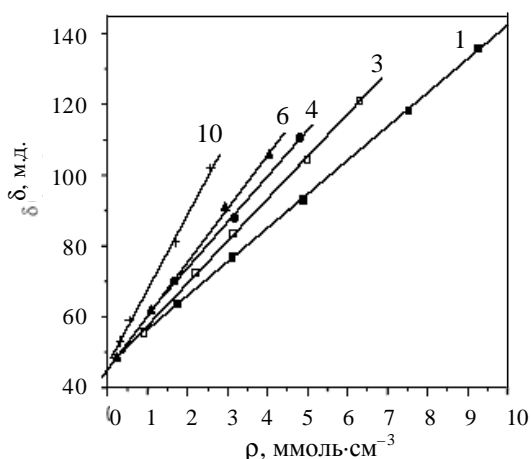


Рис. 6. Химические сдвиги ^{129}Xe ЯМР в зависимости от плотности ксенона на активированных углях из серии АС:

Цифры на прямых соответствуют номеру образца. Сплошные линии — линейные аппроксимации экспериментальных данных

валась как количество адсорбированного газа на единицу объема пор — N_{ads}/V_t ; в расчетах использовались значения V_t из табл. 2. В диапазоне ρ от 0—10 ммоль·см $^{-3}$ все зависимости $\delta(\rho)$ с хорошей точностью аппроксимируются прямой линией: $\delta_i = \delta_{iS} + \delta_{iXe-Xe} \cdot \rho$, где i — номер цикла активации.

Значения δ_{iS} и δ_{iXe-Xe} были сопоставлены с соответствующими средними размерами пор D . Величина δ_S хаотично изменяется в интервале 41—51 м.д. при изменении D в диапазоне 0,6—2,3 нм. В то же время корреляция δ_S с размером микропор цеолитов [1] имеет выраженный монотонно убывающий характер. Таким образом, δ_S , как характеристика пористой структуры активированных углей, мало информативен, поскольку изменяется в узком диапазоне порядка ~ 10 м.д. и не коррелирует со средним размером микропор. Данные наблюдения подтверждают выводы предыдущей части.

Принципиально новый результат был получен из анализа параметра δ_{Xe-Xe} , характеризующего частоту парных столкновений атомов ксенона. На рис. 7 показана экспериментальная зависимость δ_{Xe-Xe} от среднего размера микропор для циклически активированных углей. Величина δ_{Xe-Xe} изменяется в диапазоне 8—22 м.д. см 3 ·ммоль $^{-1}$, т.е. возрастает в несколько раз. При этом видно, что δ_{Xe-Xe} растет монотонно с D . В первом приближении установленная корреляция описывается линейной зависимостью:

$$\delta_{Xe-Xe} = \eta + \kappa D \quad (8)$$

где δ_{Xe-Xe} — второй вириальный коэффициент разложения химического сдвига по плотности, D — средний размер микропор (нм), $\kappa = 7 \pm 0,2$ (м.д.·см 3 ·ммоль $^{-1}$ ·нм $^{-1}$), $\eta = 5,1 \pm 0,3$ (м.д. см 3 ·ммоль $^{-1}$).

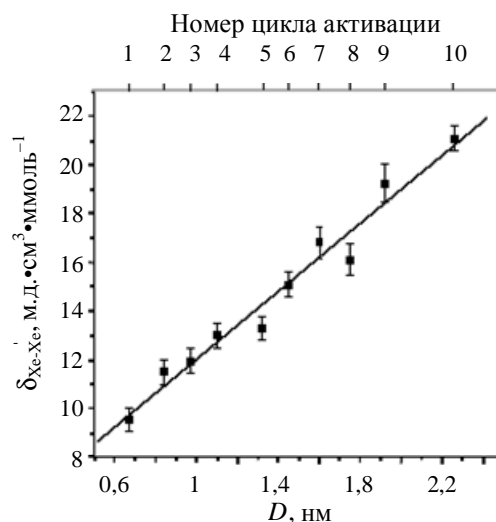


Рис. 7. Экспериментальные значения δ_{Xe-Xe} в зависимости от среднего размера пор D для циклически активированных углей:

Сплошная линия соответствует линейной аппроксимации экспериментальных данных по уравнению: $\delta_{Xe-Xe} = 5,1 + 7 \cdot D$

Необходимо отметить, что δ_{Xe-Xe} зависит от пористой структуры и, в частности, от размера пор, термодинамических параметров газа и пропорционален частоте парных столкновений атомов ксенона ν , зависящей от геометрии системы. Важным геометрическим фактором является сечение столкновения атомов s : $\nu = \rho s u$, где ρ и u — концентрация и средняя относительная скорость атомов, соответственно. Вообще говоря, частота столкновений изменяется при переходе от объемного газа к газу, адсорбированному в пористой среде. В [41] впервые продемонстрировано, что δ_{Xe-Xe} может быть использован для определения размеров пор цеолитов.

Несмотря на то, что простые геометрические приближения не описывают пористую структуру активированных углей (для циклически активированных углей это аргументировано в [51]), важно сравнить наши экспериментальные величины δ_{Xe-Xe} с данными [41] для цилиндрических пор. Из уравнения (7) можно выразить δ_{Xe-Xe} (м.д. $\text{см}^3 \cdot \text{ммоль}^{-1}$):

$$\delta_{Xe-Xe} = 7,89D^2 \quad (9)$$

Это уравнение определено на интервале порядка 9 \AA при $D_{Xe} \leq D \leq 2D_{Xe}$. Хотя средние размеры пор образцов 1—3 принадлежат этому интервалу, величины δ_{Xe-Xe} , полученные подстановкой значений D в формулу (9) в несколько раз меньше экспериментальных. Максимальное значение δ_{Xe-Xe} по формуле (9), $\delta_{Xe-Xe}(2D_{Xe}) \approx 6 \text{ м.д. см}^3 \cdot \text{ммоль}^{-1}$ близко к $\delta_{bulk}/2$, для газообразного ксенона $\delta_{bulk} = 12,2 \text{ м.д. см}^3 \cdot \text{ммоль}^{-1}$ [28]. Несоответствие выражения (9) нашим результатам не удивительно, поскольку его вывод проводился из модели соударений в цилиндрических порах. Описание динамики ксенона в сложной пористой матрице угля требует привлечения более сложных моделей с учетом распределения потенциала взаимодействия газа с поверхностью. Корреляция (8) свидетельствует о росте частоты межатомных соударений с ростом среднего размера микропор активированных углей и увеличением подвижности газа.

Температурная зависимость химического сдвига ксенона $\delta(T)$ содержит в себе полезную информацию о потенциале взаимодействия ксенона с поверхностью, т.е. о пористой структуре и свойствах поверхности материала. Измерения химического сдвига ^{129}Xe ЯМР в зависимости от температуры в диапазоне 150—304 К были проведены для образцов 1 и 9. Для уменьшения вклада в химический сдвиг от межатомных столкновений, измерения проводились при низкой плотности ксенона $\rho = 0,5 \text{ ммоль} \cdot \text{см}^{-3}$. Плотность $\rho = 0,5 \text{ ммоль} \cdot \text{см}^{-3}$ соответствует трем атомам на 10 нм^3 . Вследствие предельно низкой плотности ксенона, его переход в жидкое состояние маловероятен. Зависимости $\delta(T)$ для образцов 1 и 9 показаны на рис. 8. В интервале 150—304 К диапазоны изменения химических сдвигов составили 2 и 9 м.д. соответственно для образцов 1 и 9. Конденсация ксенона исключается, т.к. она сопровождалась бы появлением дополнительного сигнала в слабом поле, а низкотемпе-

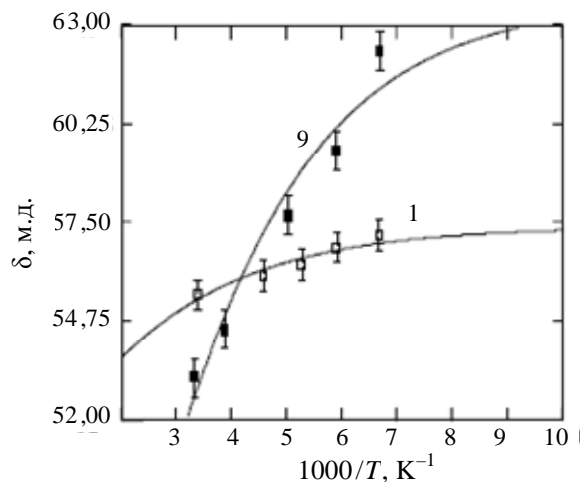


Рис. 8. Химические сдвиги ^{129}Xe ЯМР адсорбированного ксенона в зависимости от обратной температуры.

Ц, фры на кр, вых соответствуют номеру образца, сплошные л, н, , —яппрокс, мац, яяпоуравнен, юя(10)я

ратурные химические сдвиги совпали бы для всех образцов.

Поиск подходящей модели для описания химического сдвига как функции температуры является сложной задачей. Модель, описанная в [33], основана на рассмотрении потенциала атома ксенона в плоских, цилиндрических и сферических микропорах. В зависимости от размера пор химический сдвиг может быть возрастающей или убывающей функцией температуры. Первое наблюдается, если размер пор близок к кинетическому диаметру ксенона. В случае достаточно широких пор наблюдается убывающий характер $\delta(T)$, описываемый выражением (10) при $L+2R_a > 2,6(R_{Xe} + R_a)$, где R_{Xe} и R_a — ван-дер-ваальсовы радиусы ксенона и атома поверхности:

$$\delta(T) = C \cdot \epsilon \cdot (1 + F \cdot \exp(-\epsilon \cdot T^{-1}))^{-1} \quad (10)$$

где $F = (L - D_{Xe}) \cdot (2lm - 1)^{-1}$; $m = 1, 2$ и 3 для плоских, цилиндрических и сферических пор, соответственно; L , \AA — линейный размер пор указанной геометрии; ϵ (К) и l , \AA — глубина и ширина потенциальной ямы; C , м.д. К^{-1} — феноменологическая постоянная.

Модель (10) ограничена в отношении материалов с широким распределением структурных параметров. С целью проверки применимости уравнения (10) к активированным углям, экспериментальные данные $\delta(T)$ были обработаны при варьировании параметров F и ϵ в соответствии с [52] $C = 0,127k^{-1}$ м.д. К^{-1} (k — постоянная Больцмана). На основе теории возмущений было показано, что для атома с заполненной электронной оболочкой химический сдвиг прямо пропорционален энергии ван-дер-ваальсовского взаимодействия, $W(r)$: $\delta = -CW(r)$.

Параметр C зависит от потенциала ионизации ксенона и типа атомов на поверхности. Аппроксимация экспериментальных данных по уравнению (10) дала следующие значения параметров F и ε : $\varepsilon_1 = 451$ К, $F_1 = 0,17$ и $\varepsilon_9 = 500$ К, $F_9 = 1,1$, где индексы 1 и 9 соответствуют образцам 1 и 9. Из выражения для F получим: $l \cdot m = 1/2 + 1/2(L - D_{Xe})F^{-1}$. Полагая $D_{Xe} = 4,4$ Å, а L_1 и L_9 равными средним размерам пор образцов 1 и 9 ($D_1 = 6,7$ и $D_9 = 19,2$ Å, табл. 2), произведения параметров l и m : $l_1 m_1 = 7,4$ и $l_9 m_9 = 7,3$, для образцов 1 и 9, соответственно.

Приближение плоских пор является наиболее распространенным для описания пористой структуры активированных углей. Плоские поры соответствуют $m = 1$ и в случае образца 1 это дает величину $l_1 = 7,4$ Å, что не удовлетворяет условию модели (10), $2l_1 < D_1 = 6,7$ Å; т.е. между двумя соседними стенками поры должны укладываться две прямоугольные ямы шириной l_1 . Следовательно, $l_1 \leq D_1/2 \sim 3,3$ Å. Таким образом, если $l_1 m_1 = 7,4$ и $l_1 < 3,3$ получаем, $m_1 > 2,2$, т.е. поры образца 1 не описываются плоской геометрией. Полагая величины l близкими для образцов из серии АС, тот же вывод можно сделать и для образца 9. Действительно, представления о плоской геометрии пор углей, полученных циклической активацией, не подтвердились в [51]. Показано, что поры типа ребро-ребро и ребро-плоскость лучше всего подходят для описания экспериментальных текстурных данных.

Характер изменения с температурой химического сдвига ^{129}Xe ЯМР ксенона, адсорбированного на активированных углях, качественно согласуется с моделью [33]. Важно сравнить эти экспериментальные результаты с данными для широкого ряда цеолитов. Прежде всего, стоит отметить малый диапазон изменения химического сдвига $\Delta\delta \sim 2$ м.д. для образца с узкими микропорами (образец 1, $D = 6,7$ Å), сопоставимый с $\Delta\delta$ для цеолита ZSM-5. При размере пор ZSM-5 около 5,5 Å величина $\Delta\delta$ составила 6 м.д. в диапазоне температур 173—373 К [53]. Слабая зависимость химического сдвига от температуры в случае узких микропор свидетельствует о высокой однородности потенциала взаимодействия Xe с поверхностью в порах. С другой стороны, зависимость $\delta(T)$ при адсорбции Xe в широких микропорах цеолитов или мезопорах силикатных материалов более ярко выражена [49, 53—55]. Например, для цеолита Y, размер пор которого близок к 13 Å, было показано, что $\Delta\delta \sim 50$ м.д. в диапазоне температур 173—373 К. При этом для образца 9 величина $\Delta\delta$ составила всего 9 м.д. при среднем размере пор 19,2 Å. Таким образом, химический сдвиг ^{129}Xe ЯМР в случае микропористых углеродных материалов заметно менее чувствителен к температуре в сравнении с цеолитами.

Заключение

Проведенное исследование демонстрирует возможность метода ^{129}Xe ЯМР в изучении микропористых углеродных материалов. Впервые для углеродных материалов установлена четкая корреляция между средним

размером микропор и параметром $\delta_{\text{Xe-Xe}}$, характеризующим частоту парных столкновений атомов ксенона в микропористой матрице. Модели метода, развитые для описания химического сдвига ^{129}Xe ЯМР как функции размера пор цеолитов, не универсальны.

Авторы признательны французскому посольству в Москве за финансовую поддержку.

ЛИТЕРАТУРА

- Bonardet J. L., Fraissard J., Gedeon A., Springuel-Huet M.A. Catal. Rev. Sci. Eng., 1999, v. 41, p. 115—225.
- Barrie P. J., Klinowski J. Progress NMR spectroscopy, 1992, v. 24, p. 91—108.
- Raftery D., Chmelka B.F. NMR Basic principles and progress. Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 1994, v. 30, p. 112—158.
- Ito T., Fraissard J. Proc. 5th Int. Zeolite Conf., Naples, 1980. Ed. L.V. C. Rees. Heyden, London, 1980, p. 510—515.
- Bansal N., Foley H.C., Lafyatis D.S., Dybowski C. Catal. Today, 1992, v. 14, p. 305—316.
- Tsiao C.C., Botto R.E. Energy & Fuels, 1991, v. 5, p. 87—92.
- Romanenko K.V., Py X., d'Espinose de la Caillerie J.-B., Lapina O.B., Fraissard J. J. Phys. Chem. B, 2006, v. 110, p. 3055—3060.
- Suh D.J., Park T.J., Ihm S.K., Ryoo R.J. Ibid., 1991, v. 95, p. 3767—3771.
- Wernett P.C., Larsen J.W., Yamada O., Yue H.J. Energy & Fuels, 1990, v. 4, p. 412—413.
- McGrath K.J. Carbon, 1999, v. 37, p. 1443—1448.
- Saito K., Kimura A., Fujiwara H. Magnetic Resonance Imaging, 2003, v. 21, p. 401—403.
- Simonov P. A., Filimonova S.V., Kryukova G. N., Boehm H. P., Moroz E. M., Likholobov V. A., Kuretzky T. Carbon, 1999, v. 37, p. 591—600.
- Romanenko K.V., d'Espinose J.-B., Fraissard J., Reshetenko T.V., Lapina O.B. Micropor. Mesopor. Mater, 2005, v. 81, p. 41—48.
- Romanenko K.V., Fonseca A., Dumonteil S., B'Nagy J., d'Espinose J.-B., Lapina O.B., Fraissard J. Solid State NMR, 2005, v. 28, p. 135—141.
- Clewett C.F.M., Pietra T. J. Phys. Chem. B, 2005, v. 109, p. 17907—17912.
- Kneller J.M., Soto R.J., Surber S.E., Colomer J.-F., Fonseca A., Nagy J.B., Van Tendeloo G., Pietra T. J. Am. Chem. Soc., 2000, v. 122, p. 10591—10597.
- Ago H., Tanaka K., Yamabe T., Miyoshi T., Takegoshi K., Terao T., Yata S., Hato Y., Nagura S., Ando N. Carbon, 1997, v. 35, p. 1781—1787.
- Raftery D., Long H., Meersmann T., Grandinetti P.J., Reven L., Pines A. Phys. Rev. Lett., 1991, v. 66, p. 584—587.
- de Menorval L.C., Raftery D., Liu S.-B., Takegoshi K., Ryoo R., Pines A. J. Phys. Chem., 1990, v. 94, p. 27—31.
- Miller J.T., Meyers B.L., Ray G.J. J. Catal., 1991, v. 128, p. 436—446.
- Tsiao C., Dybowski C., Gaffney A.M., Sofranko J.A. Ibid., 1990, v. 128, p. 520—525.

22. Demarquay J., Fraissard J. Chem. Phys. Lett., 1987, v. 136, p. 314—318.
23. Annen M.J., Davis M.E., Hanson B.E. Catal. Lett., 1990, v. 6, p. 331—339.
24. Fraissard J., Ito T. Zeolites, 1988, v. 8, p. 350—361.
25. Chen Q., Springuel-Huet M.A., Fraissard J. J. Stud. Surf. Sci. Catal., 1991, v. 65, p. 219.
26. Ito T., Fraissard J. J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1987, v. 83, p. 451—462.
27. Ito T., Fraissard J. J. Chem. Phys., 1982, v. 76, p. 5225—5229.
28. Liu S.B., Yang T.C., Lin R.Y., Hong E.C., Lin T.S. Proc. of the 10th Int. Zeolite Conference. Zeolites and related microporous materials: state of the art 1994. Elsevier, 1994.
29. Jameson A.K., Jameson C.J., Gutowsky H.S. J. Chem. Phys., 1970, v. 53, p. 2310—2321.
30. Dybowski C., Bansal N., Duncan T.M. Ann. Rev. Phys. Chem., 1991, v. 42, p. 433—464.
31. Terskikh V., Moudrakovski I.L., Breeze S.R., Lang S., Ratcliffe C.I., Ripmeester J.A., Sayari A.A. Langmuir, 2002, v. 18, p. 5653—5656.
32. Ripmeester J.A., Ratcliffe C.I. J. Phys. Chem., 1990, v. 94, p. 7652—7656.
33. Cheung T.T.P. Ibid., 1995, v. 99, p. 7089—7095.
34. Springuel – Huet M. A., Fraissard J. Chem. Phys. Lett., 1989, v. 154, p. 299—302.
35. Ripmeester J.A., Ratcliffe C.I. J. Phys. Chem., 1995, v. 99, p. 619—622.
36. Jameson C.J., Dios A.C. J. Chem. Phys., 2002, v. 116, p. 3805—3821.
37. Jameson C.J. Ibid., 2002, v. 116, p. 8912—8929.
38. Cheung T.T.P. J. Phys. Chem., 1989, v. 93, p. 7549—7552.
39. Adrian F.J. Phys. Rev., 1964, v. 136, p. A980—A987.
40. Julbe A., Menorval L.C., Balzer C., David P., Palmeri P., Guizard C.J. Porous Mater., 1999, v. 6, p. 41—54.
41. Chen F., Chen C., Ding S., Yue Y., Ye C., Deng F. Chem. Phys. Lett., 2004, v. 383, p. 309—313.
42. Hahn K., Kärger J., Kukla V. Phys. Rev. Lett., 1996, v. 76, p. 2762—2765.
43. Roedenbeck G., Hahn K., Kärger J. Phys. Rev. E., 1997, v. 55, p. 5697—5712.
44. Demontis P., Gonzalez J. G., Suffritti G. B., Tilocca A. J. Am. Chem. Soc., 2001, v. 123, p. 5069—5074.
45. Likholobov V.A., Fenelonov V.B., Okkel L.G., Goncharova O.V., Avdeeva L.B., Zaikovskii V.I., React. Kinet. Catal. Lett., 1995, v. 54, p. 381—411.
46. US Patent № 4978649, 1989.
47. Cagnon B., Py X., Guillot A., Stoekli F. Micropor. Mesopor. Mater., 2003, v. 57, p. 273—282.
48. Cagnon B., Py X., Guillot A., Joly J.P., Berjoan R. Ibid., 2005, v. 80, p. 183—193.
49. Terskikh V., Moudrakovski I., Mastikhin V.J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1993, v. 89, p. 4239—4243.
50. Jeneer B.H., Bachmann P., Ernst R.R. J. Chem. Phys., 1979, v. 71, p. 4546—4553.
51. Py X, Guillot A., Cagnon B. Carbon, 2004, v. 42, p. 1743—1754.
52. Kromhout R.A., Linder B.J. J. Magn. Reson., 1969, v. 1, p. 450—463.
53. Chen Q.J., Fraissard J. J. Phys. Chem., 1992, v. 96, p. 1814—1819.
54. Conner W.C., Weist E.L., Ito T., Fraissard J. Ibid., 1989, v. 93, p. 4138—4142.
55. Moudrakovski I.L., Terskikh V.V., Ratcliffe C.I., Ripmeester J.A., Wang L.-Q., Shin Y., Exarhos G.J. J. Phys. Chem. B, 2002, v. 106, p. 5938—5946.