

С.С.Ставицкая, Т.И.Миронюк, Н.В.Сыч

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЭПР ПРИГОДНОСТИ АНТРАЦИТА ДЛЯ СОЗДАНИЯ КИСЛОРОДНЫХ СЕНСОРОВ

Для изучения влияния кислорода на характер спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) синтезированы образцы Донецкого антрацита, термообработанные в различных температурных режимах (375, 875 °С) разными реагентами — водяным паром, аргоном, воздухом и в вакууме. Исследовано наличие кислородного эффекта на полученных сорбентах и зависимость параметров ЭПР спектров от концентрации кислорода. Дана оценка пригодности использования антрацита в качестве сенсора кислорода.

*ВВЕДЕНИЕ.* Понимание механизма первичных стадий химических и физических превращений может оказаться чрезвычайно полезным для целенаправленного синтеза углеродных сорбентов с комплексом заданных свойств. Несмотря на большое количество работ по изучению антрацита [1–10], в том числе с применением метода ЭПР, такие процессы, как его окисление, изучены явно недостаточно. Привлечение метода ЭПР является актуальным дополнением существующих методик исследования накопления кислородсодержащих групп на поверхности углеродных матриц антрацита.

Давно замечено влияние кислорода на характер ЭПР спектров ископаемых углей. При наполнении ампулы с образцом угля кислородом интенсивность сигнала резко падает, а ширина сигнала растет. Дальнейшее вакуумирование приводит к восстановлению интенсивности сигнала, что свидетельствует о десорбции кислорода при кратковременном его взаимодействии с исследуемым образцом. Этот эффект называется кислородным, на нем основывается использование углеродных материалов в качестве сенсоров кислорода.

В настоящее время все большее распространение находит класс сенсоров на основе углеродных материалов для определения концентрации кислорода в биологических средах (в том числе *in vivo*). Изучению кислородного эффекта посвящено много исследований, выводы которых противоречивы. Кислородный эффект объясняется тем, что молекулы кислорода оказывают влияние на систему сопряженных связей, что приводит к изменению характера электрон-

ного взаимодействия. При этом не исключают возможность “внедрения” кислорода между отдельными ароматическими “сетками” макромолекул углеродных веществ. Аналогичная картина наблюдается как для синтезированного, так и для природного угля [1]. Определено, что влияние кислородного эффекта при контакте с кислородом снижается с уменьшением стадии метаморфизма углей; для некоторых образцов бурого и каменного углей с низкой степенью метаморфизма кислородный эффект вообще отсутствует, что можно объяснить сложной структурой исследуемых углей.

В настоящей работе исследовано взаимодействие кислорода с известным и хорошо изученным природным углем — антрацитом. Цель — установление корреляции между степенью окисления образцов донецкого антрацита и спектрами электронного парамагнитного резонанса, оценка окисленного антрацита в качестве потенциального сенсора кислорода.

*ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.* Нами был выбран образец каменного угля предельной стадии метаморфизма — антрацит марки А Донецкого бассейна, измельченный до фракции 0.5–1 мм — дешевый природный уголь с неограниченными запасами, высоким содержанием углерода, низкой зольностью. Характерным для высокометаморфизованного угля — антрацита является низкое содержание легких веществ, что обуславливает его слабую реакционную способность: он с трудом поддается активированию и окислению [11–13], что является важной предпосылкой для создания сенсора кислорода для биологических сред.

Каменные угли (в том числе и антрацит) —

это природные образования с неразвитой пористостью. Удельная поверхность ископаемого антрацита достигает всего 0.7—1.0 м<sup>2</sup>/г. Согласно работам [1, 3], в начальный период окисления на поверхности частичек образуются нестабильные комплексы, которые на более низких стадиях окисления переходят в стабильные соединения, в том числе и радикалы перекисного типа.

Таким образом, для исследования и правильной интерпретации спектров ЭПР углей разной степени окисления и их микрокомпонентов необходим тщательный выбор условий проведения опытов. Нами была предложена предварительная обработка образцов антрацита водяным паром при термообработке последовательно — 1 ч при 500 °С, затем по 1 ч при 600 и 700 °С. Предположительно при этом образец антрацита становится более однородным по составу, без возможных случайных примесей и перекисей. В дальнейшем этот уголь служил исходным для всех последующих операций. От данного образца антрацита не было сигнала в присутствии кислорода воздуха, что являлось показательным для высокометаморфизированного угля, он давал интенсивный, довольно широкий сигнал при вакуумировании (концентрация парамагнитных центров (ПМЦ) составляла  $\sim 1.4 \cdot 10^{17} \text{ г}^{-1}$ ) — удалении кислородсодержащих групп.

Согласно литературным данным [1–3], известно большое влияние кислородсодержащих групп на формирование, динамику поведения и структуру полисопряженных участков и, как следствие, на парамагнитные и диэлектрические свойства угля. Диапазон изменения концентрации ПМЦ и кислородсодержащих групп значительно шире в условиях термоокислительной деструкции. Это происходит из-за наложения деструктивных процессов и окислительных превращений. Перестройка структуры проявляется в возрастании степени насыщения, а также в разной чувствительности образцов к кислороду.

Для выявления способности антрацита к созданию кислородных сенсоров было проведено детальное исследование образцов антрацита, которые подвергали разнообразной обработке: активированию водяным паром при 875 °С в течение 4 ч (1); окислению в течение 3.5 ч (2) и 8 ч (3) при 375 °С; термообработке в аргоне при 875 °С (4), то же с предварительно активированным антрацитом (5) и в вакууме (6); повторной

термообработке в аргоне при 875 °С в вакууме образца после контакта с кислородом воздуха (7).

Для всех образцов записывали спектры ЭПР при комнатной температуре в присутствии кислорода или в вакууме на радиоспектрометре СЭПР-03 в трехсантиметровом диапазоне. Полученные данные приведены в табл. 1.

*Оценка парамагнитных характеристик исходного образца.* Сигнал исследуемого образца на воздухе — широкий синглет. При изменении СВЧ-мощности на его фоне виден узкий сигнал, они поразному насыщаются. Деминерализация (кипячение на протяжении 2 ч в 6 %-й соляной кислоте) приводит к более четкому разрешению этих двух сигналов, не изменяя их параметров. По всей видимости, кипящая соляная кислота растворяет имеющееся в образцах небольшое количество оксидов металлов и никак не влияет на угольную матрицу, что свидетельствует о малой причастности ионов-комплексобразователей к образованию ПМЦ.

В процессе работы установлено, что дегазация образца при 200 °С на протяжении часа приводит к заметному увеличению узкой компоненты спектра и исчезновению широкой его составляющей. При контакте образца с кислородом воздуха спектр восстанавливается практически мгновенно, что говорит о квазихимическом характере взаимодействия ПМЦ с кислородом. Зависимость интенсивности сигнала от степени дисперсности образца антрацита также является следствием действия кислорода, так как порошок обладает повышенной способностью его сорбции из-за более развитой поверхности частиц.

Природу ПМЦ органической массы углей в разное время объясняли при помощи различных гипотез: о свободно-радикальной природе ПМЦ, о явлении парамагнитного резонанса без образования свободной валентности, о бирадикальной природе ПМЦ в сопряженных системах, об образовании ПМЦ в полисопряженных структурах в результате возникновения комплексов с переносом заряда и др.

В настоящее время принята теория, согласно которой ПМЦ углей не являются центрами единой природы и принадлежат к разным химическим структурам; часть ПМЦ относится к радикальному типу, а другие отождествляются с электронами проводимости [14].

По данным литературы [1–5] в каменных

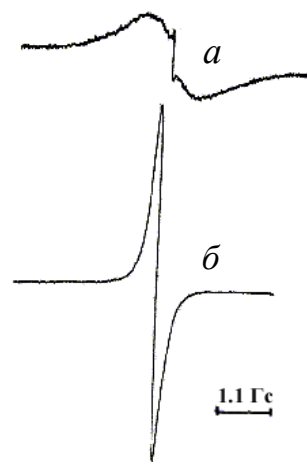
Т а б л и ц а 1

## Характеристики спектров ЭПР образцов антрацита разной модификации

Вид обработки	Сигнал ( $\Delta H$ , Гс; интенсивность $I$ , отн.ед.)		$V_s$ , см <sup>3</sup> /г (СОЭ, мг-экв/г)
	на воздухе	в вакууме	
Дробленный ископаемый уголь (1)	Узкий синглет на фоне широкого	Широкий сигнал исчез, узкий	0.001
Обработка водяным паром при 500–700 °С – исходный уголь (2)	Сигнал не детектируется	Синглет ( $\Delta H=9.3$ ; $I=156$ )	0.015
Активирование при 875 °С водяным паром (3)	–’–	Сигнал не появился	0.475
Окисление влажным воздухом 3.5 ч при 375 °С (4)	Синглет ( $\Delta H=5.5$ ; $I=119$ )	Интенсивный синглет сузился ( $\Delta H=3.9$ ; $I=6426$ )	(0.1)
Окисление влажным воздухом 8 ч при 375 °С (5)	Синглет ( $\Delta H=6.4$ ; $I=64$ )	Синглет ( $\Delta H=5.4$ ; $I=332$ )	(0.8)
Термообработка в аргоне, 875 °С (6)	Сигнал не детектируется	Сигнал не появился	—
Активирование в аргоне (7)	–’–	–’–	—
Термообработка исходного угля в вакууме при 875 °С (8)	–’–	Симметричный интенсивный синглет ( $\Delta H=2.7$ ); после доступа воздуха сигнал пропал	—
Повторная термообработка образца 8 в вакууме после контакта с O <sub>2</sub> (9)	–’–	Несимметричный, уширенный слабый сигнал ( $\Delta H=14$ )	—

углях предполагается наличие ПМЦ всех типов, которые встречаются в объектах органической природы. Их возникновение связывают с процессами аэробного окисления при диагенезе, с воздействием радиационного излучения и протеканием пиролизических реакций. Образование в углях средней стадии метаморфизма свернутых глобулярных систем сопровождается снижением числа ПМЦ; аналогичным образом происходит снижение числа ПМЦ у антрацита — в результате совершенствования фибриллярных надмолекулярных образований.

На рисунке приведены типичные спектры ЭПР ископаемого антрацита на воздухе и в вакууме. Анализ спектров показал, что параметры линий для образцов антрацита ближе к таковым для Лоренцевой, чем для Гауссовой кривой. Это говорит о том, что обменные взаимодействия в данном угле проявляются значительно сильнее дипольных. Показано, что насыщение мощностью сверхвысокой частоты сопровождается изменением ширины и формы спектра, смещением положения резонансной линии и изменением соотношения между интегральными ин-



Типичный спектр ЭПР образцов антрацита, полученный на воздухе (а) и в вакууме (б).

тенсивностями широкой и узкой линии в суммарном спектре.

*Термическая обработка образцов антрацита.* Предварительное активирование исследованных образцов проводится для развития пор. Объем пор увеличивается в процессе высокотемпературной активации. Это происходит, очевидно, за

счет выгорания малоструктурированных участков, размеры которых уменьшаются по мере возрастания времени предварительной активации. Рост концентрации ПМЦ, по-видимому, связано с протеканием мономолекулярного радикального распада, увеличением системы сопряженных связей. Параметры образца ископаемого антрацита отличны от параметров образца прокаленного при соответствующей температуре, но при обработке антрацита в инертной атмосфере линия сигнала становится значительно шире.

Пористость исследуемых образцов антрацита оценивали путем измерения объема сорбционных пор по бензолу. Полную информацию о пористой структуре получали при помощи физической адсорбции азота при температуре 77 К, используя газоадсорбционный анализатор NOVA 2200 (Quantachrome, USA). Перед измерениями образцы выдерживали в вакууме  $1 \cdot 10^{-4}$  Торр при температуре 180 °С в течение 4 ч. Удельную поверхность ( $S_{уд}$ ) рассчитывали по уравнению БЭТ ( $S_{БЭТ}$ ).  $t$ -Plot метод применяли для оценки объема мезо- и микропор ( $V_{mi}$ ), а также поверхности микропор ( $S_{mi}$ ). Суммарный объем пор ( $V_s$ ) устанавливали исходя из объема жидкого азота, адсорбированного при относительном давлении  $p/p_0=0.99$ . Объем мезопор вычисляли как разницу между суммарным объемом пор и объемом микропор. Характеристики углей представлены в табл. 2.

Как видно, в процессе активирования удается значительно развить пористую структуру. Активированный образец обладает объемом сорбционных пор, равным  $0.35 \text{ см}^3/\text{г}$ , в то время как исходный образец практически не пористый. Удельная поверхность по БЭТ такого образца достигает  $840 \text{ м}^2/\text{г}$ . При его окислении порометри-

ческие характеристики продолжают возрастать и  $V_s$  составляет уже  $0.39 \text{ см}^3/\text{г}$ , а удельная поверхность —  $930 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Однако после термической активации ожидаемого увеличения количества ПМЦ, связанного с протеканием мономолекулярного радикального распада и увеличением системы сопряженных связей, мы не получили. Это можно объяснить тем, что, согласно современным представлениям, термическая деструкция углей рассматривается как непрерывный процесс превращения вновь образующихся продуктов, отдельные стадии которого тесно связаны и не могут рассматриваться изолированно от других. Данный процесс складывается из параллельных конкурирующих реакций деструкции и синтеза, в основе которых лежит свободно-радикальный механизм.

Изменение молекулярной структуры и надмолекулярной организации органической массы угля в период термического разложения связано с разрыхлением (в инертной среде) или разрушением (в присутствии кислорода) пакетов углеродных сеток в результате разрыва химических связей, преимущественно эфирных, и образования активных кислородсодержащих групп. Исчезновение сигнала в образцах антрацита после активирования говорит о том, что система становится более упорядоченной и структурированной. Частично это подтверждается тем, что после термообработки активированного образца (875 °С) в вакууме сигнал не появлялся (обработка б).

Помимо предварительного активирования, образец антрацита подвергался активированию водяным паром при температуре 875 °С. Спектр активированного антрацита представлен типичным синглетом. При слабой интенсивности сигнал характеризуется превышением ширины сигнала исходного угля.

Уширение линии после термообработки в атмосфере водяного пара при одновременном увеличении количества ПМЦ можно объяснить наличием сверхтонкого взаимодействия между ПМЦ и протонами атомов водорода.

При прокаливании образцов антрацита при тех же температурах в инертной атмосфере (в токе аргона), в отличие от окис-

Т а б л и ц а 2

Физико-химические и порометрические свойства исследуемых углей

Вид обработки	$t, \text{ }^\circ\text{C}$	СОЕ, мг-экв/г		$S_{уд}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_s, \text{ см}^3/\text{г}$
		по HCl	по NaOH		
Исходный зерненный антрацит	—	—	—	1.0	0.008
Активирование паром	850	0.6	—	840	0.35
Окисление влажным воздухом	370	0.1	1.5	930	0.39
Выдержка в инертной атмосфере	370	—	—	910	0.38

лительной атмосферы, не происходит накопления ПМЦ, что свидетельствует о возможности протекания реакции окислительной конденсации при термоокислительной деструкции угля.

*Окисление.* Из литературы известно, что накопление кислородсодержащих групп на поверхности углеродной матрицы оказывает большое влияние на формирование, динамику, поведение и структуру полисопряженных участков и, как следствие, на парамагнитные и диэлектрические свойства углей. В условиях термоокислительной деструкции значительно усиливаются пределы изменения концентраций ПМЦ и кислородсодержащих групп. Это происходит в результате наложения деструктивных процессов и окислительных превращений. Кинетика накопления ПМЦ имеет экстремальный характер: после достижения максимума наблюдается снижение концентрации, что свидетельствует о взаимодействии с кислородом.

В зависимости от температуры окисления максимальное количество ПМЦ достигается на протяжении разного времени: резкое возрастание — за 3.5 ч при 375 °С; при 80 °С — за 24 ч; при комнатной температуре, скорее всего, этот процесс будет растянут во времени. Дальнейшее уменьшение количества ПМЦ в процессе окисления, вероятно, связано с последующим преобразованием продуктов — расходом ПМЦ при более глубоком окислении. Конечным продуктом этого взаимодействия являются свободные карбоксильные группы. С этим же связано антибатное поглощение кислорода и увеличение статической емкости угля (СОЕ). Все описанные выше образцы исследовали с целью нахождения наличия кислородного эффекта и линейности зависимости параметров ЭПР от концентрации кислорода. Для этого изучали кинетику реакций “гибели” ПМЦ при контакте вакуумированных образцов с кислородом воздуха (обработка 7).

Показано, что сложность молекулярной и надмолекулярной структуры антрацита затрудняет объяснение полученных данных, интерпретацию причин и последствий проведенных опытов. Как и в случае других углеродных материалов, уширение сигналов спектров ЭПР антрацитов не имеет прямой линейности в зависимости от концентрации кислорода, и для объяснения полученных результатов потребуются дополнительные исследования.

*Термообработка в вакууме.* Исходные образцы антрацита подвергали термообработке при 875 °С в вакууме. Известно [1–3], что при этом происходит удаление поверхностных кислородных групп с углеродной матрицы. Об этом свидетельствуют и данные спектров ЭПР исследуемых образцов антрацита после различных обработок в вакууме как при высокой температуре, так и при комнатной, до и после контакта с кислородом. Так, исходный образец в вакууме при комнатной температуре имел в спектре ЭПР линии с полушириной 9.3 Гс, высокотемпературное вакуумирование при 875 °С эту величину снизило до 2.7 Гс (из-за удаления кислородсодержащих групп). После контакта образца с кислородом полуширина линии вновь увеличилась с 2.7 до 7.1 Гс; при повторной обработке кислородом — до 14.0 Гс (табл. 3).

Т а б л и ц а 3

**Параметры спектров ЭПР образцов антрацита при циклической термообработке в вакууме**

Образец	Полуширина линии Δ, Гс	Сигнал
Исходный в вакууме	9.3	Симметричный интенсивный синглет
Вакуумированный при 875 °С	2.7	Тот же
Вакуумированный при 875 °С после контакта с кислородом	7.1	Симметричный, очень интенсивный синглет

*ВЫВОДЫ.* Методом ЭПР исследовано возможное наличие кислородного эффекта у антрацита, пригодность этого сорбента для создания сенсоров кислорода. Для изучения влияния кислорода на характеристики спектров ЭПР синтезированы образцы донецкого антрацита, активированные водяным паром, аргоном при высокой температуре и в вакууме, а также окисленные кислородом воздуха при 375 °С за 3.5 и 8 ч. Полученные образцы после воздействия вакуума подвергали повторному воздействию кисло-

рода. Использовали 7 способов обработки антрацитов. Для всех синтезированных углей записаны спектры ЭПР при комнатной температуре. Изучены их некоторые физико-химические и поперметрические свойства. Найдено, что спектр образцов активированного антрацита представляет типичный синглет. Сигнал характеризуется превышением ширины по сравнению с исходным образцом. Наблюдается уширение линии после термообработки водяным паром (взаимодействие с кислородом), при одновременном увеличении количества ПМЦ. В условиях термоокислительной деструкции значительно расширяются пределы изменения концентраций ПМЦ и кислородсодержащих групп. Кинетика накопления ПМЦ имеет экстремальный характер: после достижения максимума наблюдается снижение концентрации, что говорит о взаимодействии синтезированных углей с кислородом.

Установлен кислородный эффект на антраците по изменению характера спектра ЭПР под влиянием кислорода — исчезновение сигнала на образце, обработанном кислородом, и его наличие при вакуумировании. Однако уширение сигнала ЭПР антрацитов не имело прямой линейной зависимости от концентрации кислорода, что связано со сложностью молекулярной и надмолекулярной структуры антрацита. Это затрудняет анализ полученных данных.

**РЕЗЮМЕ.** Для вивчення впливу кисню на характер спектрів ЕПР синтезовано зразки донецького антрациту, термооброблені в різних температурних режимах (375, 875 °С) різними реагентами — водяною парою, аргоном, повітрям і у вакуумі. Досліджено наявність кисневого ефекту на отриманих сорбентах і залежність параметрів ЕПР спектрів від концентрації кисню. Зроблено оцінку придатності використаня антрациту в якості сенсора кисню.

Институт сорбции и проблем эндоэкологии  
НАН Украины, Киев

**SUMMARY.** To study the effect of oxygen on the character of the EPR spectra samples obtained from Donetsk anthracite, heat-treated at different temperatures (375, 875 °C) different reagents — water vapor, argon, air and in vacuum have been synthesized. The effect of oxygen on the sorbents and the dependence of EPR spectra parameters of the oxygen concentration has been investigated. The estimation of the suitability of anthracite as an oxygen sensor has been done.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кучер Р.В., Бутузова Л.Ф., Компанец В.А. и др. // Химия тв. топлива. -1978. -№ 6. -С. 22—30.
2. Кучер Р.В., Компанец В.А., Бутузова Л.Ф. Структура ископаемых углей и их способность к окислению. -Киев: Наук. думка, 1980.
3. Бутузова Л.Ф. Геохимические превращения кислородсодержащих групп углей. Дисс. ... докт. хим. наук. -Донецк, 1999.
4. Бутузова Л.Ф. // Сб. Адсорбенты на основе природных углей. -Киев.: Наук.думка,1989. -С. 37—49.
5. Кучеренко В.А. // Сб. тр. ИнФОУ НАН Украины. -Донецк, 1998. -С. 69—72.
6. Сыч Н.В. Автореф. ... канд. техн. наук. -Киев, 2004.
7. Пат. № 61810 Украина А МКИ В 01J20/20, В 01J 20/30. -Опубл. 10.10.2003; Бюл. № 11.
8. Сыч Н.В., Картель Н.Т., Ковтун М.Ф. // Журн. прикл.химии. -2003. -76, № 9. -С. 1463—1466.
9. Сыч Н.В., Картель Н.Т., Стрелко В.В. // Доп. НАН України. -2003. -№ 7. -С. 53—57.
10. Сыч Н.В., Ставицкая С.С., Цыба Н.Н. // Журн. прикл.химии. -2003. - 86, № 2. -С. 171—177.
11. Lyubchik K.B., Bennaddi H., Shpranov V.V., Beguin F. // Carbon. -1997. -35. -P. 162—165.
12. Yu-Ling Wang, Yue-min Zhao, Jian-guo Yang // J. China Univ. Mining Technol. -2008. -18. -P. 580—583.
13. Ставицкая С.С., Гоба В.Е., Петренко Т.П. и др. // Химия тв. топлива. -2003. -№ 2. -С. 56—63.
14. Блюменфельд Л.А., Воеводский В.В., Семенов А.Г. Применение электронного парамагнитного резонанса в химии. -Новосибирск: Изд-во Сибирского отд. АН СССР, 1969.

Поступила 17.11.2014