

**АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ХІМІЇ ПОВЕРХНІ**

**на правах рукопису**

**УДК 541.183**

**ПОГОРІЛИЙ  
Костянтин Валерійович**

**ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ АДСОРБЦІЙНИХ  
КОМПЛЕКСІВ НА ГРАФІТИЗОВАНИХ ПОВЕРХНЯХ  
МЕТОДАМИ ЯМР СПЕКТРОСКОПІЇ ТА ЧИСЕЛЬНОГО  
МОДЕЛЮВАННЯ**

**02.00.18 — хімія, фізика та технологія поверхні**

**АВТОРЕФЕРАТ**

**дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук**

**Київ — 1993**

Дисертація є рукопис  
Робота виконана в Інституті хімії поверхні  
Академії наук України

Науковий керівник: кандидат хімічних наук  
**Туров Володимир Всеволодович**

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор  
**Картель Микола Тимофійович**  
кандидат хімічних наук  
**Ганюк Леонід Миколаєвич**

Провідна організація: Київський університет ім. Тараса Шевченка

Захист відбудеться «28» травня 1993 р. о 10  
годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д. 016.62.01 в  
МНТК «Хімія поверхні» АН України за адресою: 252028, Київ,  
просп. Науки, 31.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці інституту хімії  
поверхні АН України, 252028, Київ, просп. Науки, 31.

Автореферат розісланий «23» вересня 1993 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради

Приходько Г. П.

ЛННБ України ім.В.Стефаніка



00802410 (F)

ЛННБ ім. В. С.  
АН України

Актуальність роботи. Вуглецеві матеріали викликають великий інтерес в зв'язку з наявністю широких можливостей їх використання у різних областях техніки. Різноманітна структура поверхні вуглецевих матеріалів, наявність розвинутої системи пор у випадку активованих вуглів, присутність киснемістких поверхневих груп для окислених та терморозширених графітів, протяжних ділянок поверхні, представлених переважно базовою гранню графіту для графітизованих саж призводить до суттєвих відмін адсорбційних властивостей різних вуглецевих матеріалів.

Переважна частина виконаних досліджень процесів адсорбції-десорбції на поверхні вуглецевих матеріалів базується на низці експериментальних та теоретичних методів вивчення стану адсорбованих речовин при фіксованому ступені заповнення поверхні. Для різних класів адсорбованих речовин встановлені термодинамічні параметри адсорбції, структура та фазовий стан адсорбованих молекулярних плівок, параметри фазових переходів. Однак для отримання детальної інформації про механізми взаємодії речовин різної хімічної природи з вуглецевою поверхнею необхідне залучення нових експериментальних та теоретичних методів. Тому актуальним є пошук нових методів дослідження, що дають змогу вивчати речовину, молекули якої взаємодіють з різними адсорбційними центрами поверхні.

Одним з ефективних методів вивчення міжмолекулярних взаємодій є метод ЯМР спектроскопії. При застосуванні цього методу для вивчення адсорбційно-десорбційних процесів на поверхні в ряді випадків вдається виміряти спектроскопічні характеристики (хімічні зсуви та швидкості релаксації) молекул сорбату, що взаємодіють з різними активними центрами поверхні. Аналіз спектроскопічних даних дає змогу отримати інформацію про місця адсорбції молекул на поверхні, їх динамічну поведінку. Однак для графітизованих матеріалів застосування цього методу ускладнено присутністю на поверхні великої кількості вільнорадикальних центрів та електронів провідності, що призводить до різкого зменшення часів релаксації адсорбованих молекул, і, як наслідок, до значного уширення реєстрованих у спектрах сигналів.

Виходячи з цього впливають цілі та завдання дослідження:

Мета роботи: розробити надійний метод спостереження спектрів ЯМР сполук, адсорбованих на графітизованій поверхні і встановити взаємозв'язок між спектральними характеристиками

адсорбованих молекул та місцем їх локалізації на вуглецевій поверхні.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні завдання:

- вивчити спектральні характеристики сполук, адсорбованих на різних вуглецевих матеріалах,
- визначити параметри структури адсорбційних комплексів молекул, що взаємодіють з різними активними центрами вуглецевої поверхні,
- співставити експериментальні та розрахункові значення хімічних зсувів речовин, адсорбованих на різних вуглецевих поверхнях.

Наукова новизна. Доведено, що використання методів ЯМР спектроскопії для досліджень спектральних характеристик молекул, адсорбованих на графітизованих поверхнях можливе у випадку малих концентрацій вуглецевого матеріалу у вимірвальній ампулі. Виконано виміри спектроскопічних характеристик низки органічних молекул і води на декількох типах вуглецевих матеріалів (терморозширені та інтеркальовані графіти, сферичні вуглецеві адсорбенти).

Проведено співставлення експериментальних та розрахункових значень хімічних зсувів для молекул, адсорбованих на різних типах активних центрів. Місця адсорбції молекул визначались по методу атом-атомних потенціальних функцій.

На основі вивчення залежності форми перетину поверхні потенціальної енергії взаємодії адсорбованої у шілевидній порі молекули бензолу від значення міжплощинної відстані дано інтерпретацію температурних змін у спектрах ПМР та особливостей магнітної релаксації молекул бензолу, адсорбованих на сферичних вуглецевих адсорбентах.

Встановлено взаємозв'язок між спектральними характеристиками адсорбованих молекул та структуров адсорбційних комплексів на графітизованій поверхні.

Практичне значення роботи. Визначено оптимальні умови реєстрації спектрів ПМР речовин, адсорбованих на графітизованій поверхні. Показано, що розрахунок хімічних зсувів адсорбованих молекул можливий лише з використанням методу "кільцевих струмів" при умові врахування внеску у магнітне екранування

анізотропії тензору магнітної сприйнятливості вуглецевого матеріалу. Встановлено зв'язок між спектральними характеристиками адсорбованих молекул та місцем їх локалізації на вуглецевій поверхні.

Автором виносяться на захист:

- спосіб реєстрації спектрів ПМР молекул, адсорбованих на графітизованих поверхнях;
- геометричні та енергетичні параметри адсорбційних комплексів молекул на поверхні графіту;
- залежність хімічного зсуву адсорбованої молекули від природи первинного адсорбційного центру вуглецевої поверхні.

Публікації. По темі дисертації опубліковано 8 статей та тези 4 доповідей.

Апробація роботи. Основні результати роботи доповідались та обговорювались на 3 конференції молодих вчених-хіміків (Донецьк, 1991 р.) та Всесоюзній науково-технічній конференції "Фізика і технологія тонкоплівкових полімерних систем" (Ташкент, 1991 р.), International Conference on oxide surface chemistry and reaction mechanisms (Kiev, 1992).

Обсяг та структура дисертації. Дисертація складається з вступу, чотирьох глав, висновків, списку цитованої літератури. Дисертація викладена на 156 сторінках машинописного тексту, містить 15 таблиць, 23 рисунки та бібліографію з 95 найменувань.

В першій главі дан огляд літератури, присвяченої використанню методів спектроскопії ЯМР для вивчення молекул, адсорбованих на поверхні графітизованих саж та активних вуглів, а також наведено результати моделювання адсорбційних комплексів молекул на поверхні графіту методом атом-атомних потенціалів. У другій главі наведено опис методів та об'єктів дослідження. Третя глава присвячена опису результатів, отриманих методами ЯМР спектроскопії для речовин, що взаємодіють з інтеркальованими та терморозширеними графітами, а також із сферичними вуглецевими адсорбентами. У четвертій главі наведено результати моделювання методом атом-атомних потенціалів адсорбційних комплексів на поверхні графіту а також результати розрахунків хімічних зсувів молекул, адсорбованих на різних вуглецевих матеріалах.

На прикладі адсорбції води на поверхні терморозширеного графіту (TRГ) було вивчено вплив температури терморозширення, марки графіту та щільності дисперсного матеріалу на форму спектрів ПМР адсорбованих молекул. В спектрах ПМР адсорбовані із газової фази молекули води проявляються у вигляді одного сигналу, зміщеного у сильні магнітні поля на 4-5 м.ч. у порівнянні з сигналом чистої води. Його інтенсивність та ширина залежать від температури терморозширення і типу вихідного матеріалу. Для зразка марки ГАР інтенсивність реєстрованого сигналу максимальна. При цьому максимальна чутливість методу досягається тільки у випадку, коли у датчик ЯМР спектрометру дисперсний матеріал вмикують без попереднього пресування. Якщо об'єм дисперсного матеріалу зменшити більш ніж у 4 рази у порівнянні з вихідним, адсорбована на поверхні TRГ вода практично перестає спостерігатися у спектрах ПМР. Інтенсивність сигналу адсорбованої води зростає у випадку використання методіки заморожування рідкої фази. Сутність методу полягає у тому, що адсорбент вмикують у вимірвальну ампулу, а весь простір між твердими частинками заповнюють рідиною. Температуру зразка знижують до значення, нижчого від температури замерзання рідини і реєструють сигнал ПМР зразка. Оскільки часи поперечної релаксації протонів твердих речовин на декілька порядків менше, ніж адсорбованих молекул, у спектрах високого розділу спостерігається тільки сигнал від молекул, зв'язаних з поверхнею. Метод дає можливість реєструвати сигнали від максимально можливої кількості молекул, на які розповсюджується координувача для поверхні. В багатьох випадках вдається спостерігати сигнали ПМР речовин, що погано сорбуються на вуглецевій поверхні.

Для дослідження методами ЯМР взаємодії з реагентами різної хімічної природи була вивчена адсорбція  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  і  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$  на поверхні TRГ. У табл.1 наведено експериментальні та розрахункові значення хімічних зсувів адсорбованих молекул.

Як свідчать наведені у таблиці дані, хімічні зсуви для всіх досліджених адсорбованих речовин менше відповідних значень хімічних зсувів цих речовин у конденсованому стані. Ефект екранування зростає при переході від експериментів із заморожуванням рідкої фази до дослідів в умовах адсорбції з

газової фази. Однаковий знак ефекту для речовин, схильних до різних типів міжмолекулярних взаємодій, дає можливість зробити висновок, що саме поверхня базових граней графіту чинить

Табл. I. Експериментальні та розрахункові значення хімічних зсувів сигналів ПМР  $H_2O$ ,  $CH_4$  і  $C_2H_6$ , адсорбованих на ТРГ.

Речовина	Хімічний зсув, $\delta$ м.ч.			
	чиста речовина	адсорбція з газом	заморожування	розрахун. значення
$H_2O$	5	0	2,5	0.5
$CH_4$	2	-	0	-2
$C_2H_6$	7,5	-	5	3.2

магнітно-екранувчу дію на адсорбовані молекули. Протони адсорбованих молекул підпадають під екранувчу дію "кільцевих струмів" конденсованих бензольних ядер поверхні графіту, що призводить до зміщення сигналу адсорбованих молекул у сильні магнітні поля.

Для перевірки цього припущення нами були виконані розрахунки хімічних зсувів  $H_2O$ ,  $CH_4$  та  $C_2H_6$ , адсорбованих на поверхні графіту, з використанням методу "кільцевих струмів". Вихідними даними для розрахунків є параметри геометричної структури адсорбційних комплексів, які були отримані по методу атом-атомних потенціалів. Для води, адсорбованої на базовій грані графіту, структура адсорбційних комплексів наведена на рис. I. Отримані дані свідчать про практично паралельну орієнтацію молекули води відносно базової грані графіту та перпендикулярну орієнтацію відносно бокової грані. Енергія взаємодії з киснемісткими центрами адсорбції приблизно у три рази перебільшує енергію взаємодії води з базовою гранню. Відстань від молекули до поверхні складає 0.24...0.26 нм. Отримані значення координат протонів молекул  $H_2O$ ,  $CH_4$  і  $C_2H_6$  дозволили розрахувати хімічні зсуви, значення яких наведені у табл. I. З наведених значень випливає, що розраховані хімічні зсуви для  $CH_4$  та  $C_2H_6$

менш ніж при заморожуванні рідкої фази. Це викликано тим, що при реєстрації спектрів ПМР в умовах заморожування спостережаний сигнал є усередненим для молекул, що безпосередньо адсорбовані на поверхні, так і розташованих

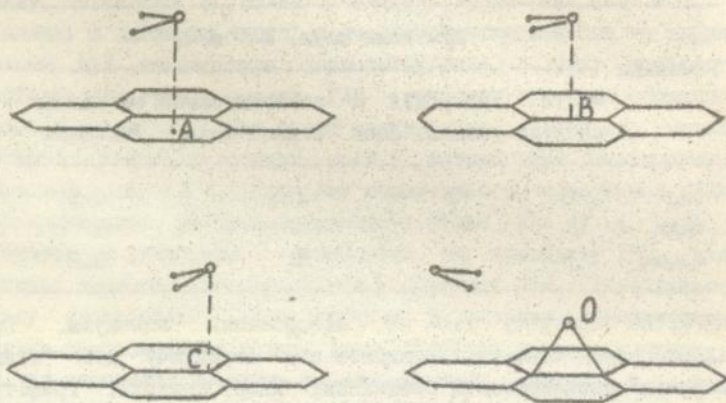


Рис. 1. Структура адсорбційних комплексів молекули  $H_2O$  на базовій грані графіту.

від неї на відстані 2-3 молекулярних діаметрів, але не входять у кристалічну ґратку замороженої рідини. При цьому за рахунок внеску від молекул, безпосередньо не взаємодіючих з областями локальної магнітної анізотропії, реєструється сигнал зміщується у бік слабких магнітних полів у порівнянні з сигналом, отриманим в умовах адсорбції із газової фази. Тому для адсорбованої на поверхні графіту води хімічний зсув, отриманий в умовах заморожування рідкої фази більше хімічного зсуву, отриманого при адсорбції з газової фази. У виконаних розрахунках можливість полімолекулярної сорбції не враховувалась, тому теоретичні хімічні зсуви для  $CH_4$  та  $C_2H_2NO_2$  відповідають сигналам ПМР цих молекул для випадку адсорбції із газової фази і є заниженими у порівнянні з сигналами, отриманими при заморожуванні рідкої фази.

Для з'ясування ступеня впливу структурних дефектів поверхні

ТРГ на характер його взаємодії з неполярними органічними молекулами була вивчена протонна магнітна релаксація бензолу у присутності ТРГ. Виявилось, що характер залежності (рис. 2.) часів поздовжньої ( $T_1$ ) і поперечної ( $T_2$ ) релаксації бензолу від щільності ТРГ у вимірвальній ампулі відмінен. Для поперечної

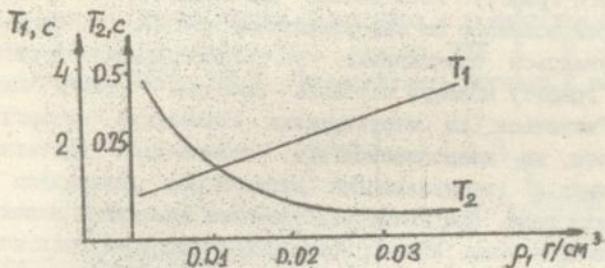


Рис. 2. Релаксація бензолу у присутності ТРГ

релаксації спостерігається зворотньопропорційна залежність, характерна для дисперсних систем, оскільки при збільшенні щільності дисперсного матеріалу відбувається зростання концентрації адсорбованих молекул, які мають низьку молекулярну рухливість та значні швидкості диполь-дипольної релаксації. Для поздовжньої релаксації спостерігається лінійно-зростаюча залежність. Уповільнення релаксаційних процесів в системі "рідина-тверде тіло" спостерігається тільки при зміні співвідношення внесків від різних механізмів релаксації. Вивчення температурних залежностей  $T_2$  дозволило встановити, що уповільнення поздовжньої релаксації при зростанні щільності ТРГ викликано адсорбцією на поверхні ТРГ розчиненого у бензолі кисню, що призводить до зняття ефективності релаксації молекул бензолу на парамагнітних молекулах розчиненого кисню.

В багатьох матеріалах структурним елементом поверхні є більш чи менш протяжні системи графітних пластинок, що утворюють мікропористу структуру матеріалу. При цьому ступень графітності матеріалу визначається регулярністю розташування графітних пластинок, розміром графітних кластерів та відстанню між пластинками. Потрапляючи у щілину між двома графітними пластинками, адсорбована молекула відчуває магнітнокранувчу дію з боку обох пластинок, що дозволяє очікувати змінення сигналів адсорбованих

молекул у більш сильні магнітні поля у порівнянні з молекулами, зв'язаними з базовими графітними площинами. Для перевірки цього припущення нами було виконано спектроскопічне дослідження води, що знаходиться у міжплощинному просторі промитого інтеркальованого графіту. Дослідження проводились на зразках графіту, інтеркальованого по персульфатному методу. В процесі реакції відбувається проникнення у міжплощинний простір кристалічного графіту молекул сірчаної кислоти, частіна яких ковалентно зв'язується із структурними елементами поверхні. Молекули кислоти, що неспроможливі, залишаються достатньо рухливими. Реакція інтеркалювання зупиняється додаванням у систему надлишку води. При цьому відбувається заміщення молекул кислоти на молекули води. Шляхом тривалого промивання практично вся кислота може бути виведена з міжплощинного простору. Нами встановлено, що хімічний зсув молекул води, що знаходяться у міжплощинному просторі інтеркальованого графіту змінюється від 7 м.ч. при  $\text{pH}=0$  до -2,5 м.ч. для нейтрального зразку. Зміщення сигналу у бік слабких магнітних полів при зменшенні  $\text{pH}$  обумовлено надшвидким протонним обміном між молекулами кислоти і води. Оскільки протони молекул кислоти дають сигнал в дуже слабких магнітних полях (до 15-20 м.ч.), то присутність незначної кількості кислоти призводить до зміщення сигналу в бік слабких магнітних полів. Хімічний зсув води приймає аномально мале значення при найбільш повному вилученні кислоти з міжплощинного зазору інтеркальованого графіту. Екранувачий ефект поверхні для води в міжплощинному зазорі при цьому складає біля 7,5 м.ч.

Найбільш часто адсорбційні центри у вигляді діелектричного проміжку зустрічаються в активованих вуглях, що пройшли високотемпературну обробку без доступу кисню. При високих температурах у вуглецевому матеріалі має місце утворення та збільшення розміру графітних кластерів, причому графітизації підпадають у першу чергу мікропористі ділянки поверхні адсорбенту. В цьому випадку локальний ступень графітизації може бути різнов в порах різного розміру. Спектри ГМР речовин, адсорбованих на поверхні таких адсорбентів, достатньо складні.

Вид температурних змін в спектрах ГМР бензолу, адсорбованого в порах синтетичних вуглецевих адсорбентів марки

СВА, наведений на рис.3. Використовувались зразки СВА-2000, що пройшли термовакуумну обробку при температурі 2273 К. Виміри проводились методом заморожування рідкої фази. Як видно із рис.3, при температурі  $T < 278$  К в спектрах спостерігаються три сигнали. Сигнал 1 обумовлений молекулами бензолу, що знаходяться у просторі між гранулами адсорбента і у найбільш крупних порах. Він зникає при температурі, менше 278 К. В температурному інтервалі  $278 > T > 255$  К інтенсивність сигналу 2 зменшується за

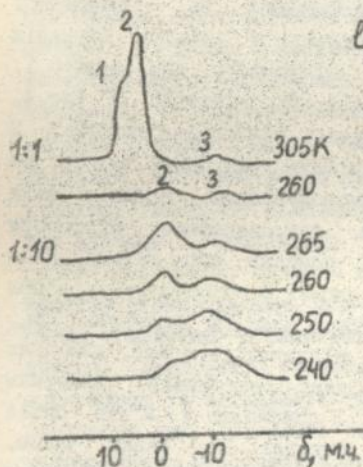


Рис.3. Спектри ПМР  $C_6H_6$ , адсорбованого на СВА-2000.

рахунок вимірювання бензолу у все більш дрібних порах, при цьому він зміщується в сильні магнітні поля. Інтенсивність сигналу 3 при цьому монотонно зростає при збереженні величини хімічного зсуву. Було показано, що присутність у спектрах сигналу 3 не залежить від присутності на поверхні адсорбенту молекулярно та хемосорбованого кисню, а визначається термообробкою. Це дозволило зробити висновок про те, що сигнал 3 обумовлений молекулами бензолу, адсорбованими на графітізованих ділянках поверхні.

Для виявлення взаємозв'язку між розміром пор і хімічним зсувом сигналів сорбату нами був використаний наступний прийом: була проведена адсорбція пар бензолу при низьких величинах

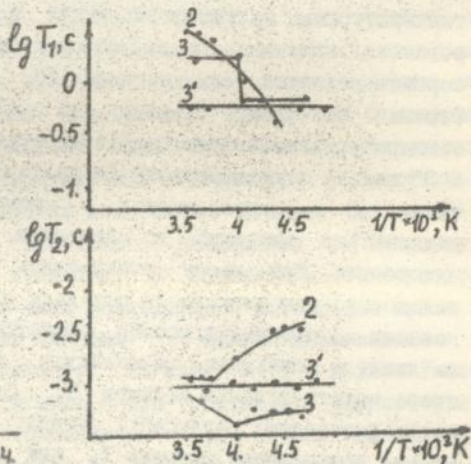


Рис.4. Релаксація  $C_6H_6$ , адсорбованого на СВА-2000.

відносного тиску  $p/p_s=0.1$ . При такому значенні  $p/p_s$  відбувається заповнення мікропор адсорбенту. Виміри, проведені для низки речовин показали, що при низьких відносних тисках пару в спектрах реєструється тільки сигнал, розташований у сильних магнітних полях. Таким чином, графітізовані ділянки поверхні знаходяться переважно у мікропорах адсорбенту.

Спектри ПМР бензолу, адсорбованого на поверхні СВА-2000, записані при різних температурах, були співставлені з температурними залежностями часів поздовжньої та поперечної релаксації для кожного із спостережуваних у спектрі сигналів сорбата, а також для сигналу  $3''$ , отриманого при  $p/p_s=0.1$ . Отримані залежності наведені на рис.4. Як випливає з рис.4, температурні залежності часів поперечної релаксації сигналів  $3$  і  $3''$  сильно відрізняються. Це протирічить припущенню про те, що сигнал  $3$  в експериментах з виморожуванням рідкої фази відноситься виключно до речовини, яка заповнює мікропори адсорбента. При цьому очікувались близькі або більші часи релаксації для сигналу  $3$ , оскільки сигнал  $3$  спостерігається при повному заповненні мікропор сорбатом, коли є молекули  $C_6H_6$ , зв'язані з поверхнею, та молекули, віддалені від неї, для яких треба чекати більших величин  $T_2$ . Однак реєстровані значення часів поперечної релаксації сигналу  $3$  приблизно у п'ять разів менші відповідних значень  $T_2$  для сигналу  $3''$ . Таким чином, сигнал  $3$  на рис.3, лише по величині хімічного зсуву співпадає з сигналом  $3''$  бензолу, адсорбованого при низькому тиску, але відноситься до молекул в порах більшого розміру.

Для пояснення змін в спектрах ПМР адсорбованого бензолу та характеру залежностей часів поздовжньої і поперечної релаксації від температури (рис.4) були використані дані, отримані при вивченні поверхні потенційної енергії (ПНЕ) взаємодії молекули  $C_6H_6$  з частково графітізованою поверхнею мелевидної пори сферичного вуглецевого адсорбента (СВА). Результати розрахунків свідчать, що найбільш енергетично вигідним є знаходження молекули бензолу в мікропорі СВА з відстанню між площинами 0.53 нм. Молекула  $C_6H_6$  лежить в площині, паралельній графітовим площинам. При цьому глобальний мінімум потенційної енергії знаходиться на однаковій відстані від кожної з площин. В такому стані адсорбована молекула відчуває однакову екрануючу

дів з боку кільцевих струмів конденсованих бензольних ядер графітових площин, що забезпечує максимальне зміщення сигналу в спектрі ПМР в область сильних магнітних полей. При зростанні міжплощинної відстані глибина потенційної ями зменшується і взаємодія адсорбованої молекули з поверхнею слабне. При подальшому зростанні міжплощинної відстані відбувається зміна форми перетину поверхні потенційної енергії (ПНЕ). Потенційна крива з одним мінімумом трансформується в криву з двома мінімумами, розташованими на відстані 0.28 нм від кожної з площин. В цьому випадку адсорбована молекула відчуває магнітно-екранувачу дію від найближчої площини, що призводить до зменшення спостережуваного екранувачого ефекту та зміщення сигналу в область більш слабких магнітних полей. Розрахунки свідчать, що зміна форми перетину ПНЕ відбувається у достатньо вузькому інтервалі міжплощинних відстаней. Відомо, що графіт має високий коефіцієнт термічного розширення у напрямку, перпендикулярному базовим площинам. З пониженням температури зростає кількість пор, для яких реалізується потенційна крива з одним мінімумом. В спектрах ПМР цей ефект проявляється у вигляді зростання інтенсивності сигналу 3 і відповідного зменшення інтенсивності сигналу 2 при пониженні температури. Одночасно при пониженні температури відбувається зменшення міжплощинних відстаней в порах, в яких реалізується крива з двома мінімумами. При цьому для адсорбованих молекул зростає вплив другої площини, що проявляється в спектрі у вигляді зміщення у сильні поля сигналу 2 (рис.3). Одним з механізмів релаксації протонів молекул, адсорбованих на графітізованих поверхні, є релаксація на електронах провідності, які делокалізовані у  $\pi$ -системах конденсованих бензольних кілець. Оскільки ефективність взаємодії з  $\pi$ -системами обох графітових шарів максимальна при розташуванні адсорбованої молекули посередині між площинами, тому для таких молекул треба чекати мінімальних значень  $T_2$ . Із даних рис.2 випливає, що часи релаксації сигналу 3 значно менші, ніж для сигналу 2. Відмінність у взаємодії з електронами провідності пояснюється також різниця у значеннях  $T_2$  для сигналів 3 і 3": чим більше графітний кластер, тим вища ймовірність делокалізації у ньому вільного електрона. Сигнал 3" обумовлений молекулами, що

знаходяться між відносно малими графітними кластерами, тому  $T_2$  для них суттєво більші, ніж для сигналу 3. Таким чином, запропонований підхід дозволяє дати інтерпретацію температурних змін в спектрах ПМР молекул, адсорбованих на СВА-2000, а також особливості релаксаційної поведінки адсорбованих молекул.

Для уточнення природи аномальних хімічних зсувів молекул, адсорбованих на СВА був виконаний розрахунок хімічних зсувів молекул, адсорбованих у шлієвидних порах, утворених графітизованими площинами. Хімічні зсуви розраховувалися з врахуванням екрануючої дії графітизованої поверхні та з врахуванням внеску у магнітне екранування адсорбованої молекули анізотропії тензору магнітної сприйнятливості вуглецевого матеріалу. Оскільки графітоподібна структура характерна не для всього вуглецевого матеріалу, а тільки для певної його частини, для розрахунків необхідно знати ступень графітизації матеріалу у місці локалізації адсорбованої молекули, яка була знайдена із співставлення експериментальних та розрахункових значень хімічних зсувів адсорбованих молекул. Отримані дані наведені у табл.2.

Таблиця 2

Спектральні характеристики молекул, адсорбованих на СВА-2000

речовина	Хімічний зсув $\delta$ м.ч.				розрахунок для молекул, адсорбованих із	
	Чиста речовина	Вимірювання рідкої фази		Адсорбція при 5 мм рт.ст.	газової фази	
		Сиг. 2	Сиг. 3	Сиг. 3"	Хім.зсув	Ступень графітизації $\epsilon$
$C_6H_6$	7,2	4-0,9	-11	-8,2	-8,7	0,08
$(CH_3)_2CO$	2,07	-	-	-15,3	-11,4	0,115
$CH_4$	0,3	-	-	-13,6	-12,7	0,084
$CH_2Cl_2$	5,28	-	-	-5,1	-9,1	0,02
$C_2H_4Cl_2$	3,7	2,5--5,5	-14,8	-12	-12,1	0,074
$CH_3CN$	1,98	-0,8--8,2	-18	-13,2	-13	0,071
$H_2O$	4,5	3 - -1	-13	-	-	-

Наведені дані свідчать, що теоретичні значення хімічних зсувів в цілому задовільно співпадають з експериментально спостережуваними. Усі розрахунки були виконані для шілевидної пори з міжплщинною відстанню  $\tau = 0.58$  нм, яка відповідає потенціяльній кривій з одним мінімумом. Для різних речовин отримані близькі значення коефіцієнту  $\alpha$ , що підтверджує коректність зробленого припущення про те, що величина  $\alpha$  обумовлена магнітноекранувчими властивостями вивчаємого вуглецевого матеріалу.

Таким чином, спираючись на отримані експериментальні та розрахункові результати може бути зроблено наступне віднесення сигналів ПМР речовин, адсорбованих на вуглецевій поверхні. Якщо хімічний зсув адсорбованих молекул близький до хімічного зсуву речовини у конденсованому стані, то речовина адсорбується на погано впорядкованій вуглецевій поверхні, ґратка якої має значну кількість структурних дефектів. При цьому адсорбовані молекули розташовуються хаотично відносно осей  $\pi$ -систем конденсованих бензолних ядер. При адсорбції на графітізованих ділянках поверхні молекули підпадають під екранувчу дію поверхні, величина якої залежить від усередненого положення протонів відносно осей  $\pi$ -систем базових графітових площин і складає для різних молекул 4-8 м.ч. У випадку полімолекулярної сорбції величина екранувчого ефекту зменшується за рахунок молекулярного обміну між шарами молекул біля поверхні, і віддаленими від неї.

Якщо адсорбовані молекули знаходяться у шілевидній порі, що утворена графітовими площинами, тоді вони можуть відчувати екранувчу дію з боку обох площин. Максимальний екранувчий ефект спостерігається при локалізації молекул на однаковій відстані від графітових площин. Екранувчий ефект поверхні в такому випадку може складати більш 15 м.ч. Величина екранувчого ефекту залежить від розмірів графітових кластерів, які утворюють шілевидну пору, і локального ступеня графітізації об'єму вуглецевого матеріалу. Чим більше розмір кластеру і більша графітізація, тим у більш сильних магнітних полях спостерігається сигнал ПМР адсорбованих молекул.

У разі взаємодії з окисленими ділянками поверхні молекул, що здатні до утворення з C=O групами поверхні воднев'язаних

комплексів, сигнал протонів буде знаходитись у слабких магнітних полях. Екранувчий ефект графітних площин при цьому не відчувається тому, що більшість кисневих центрів розташована на краях графітових площин. Якщо ж окислені атоми вуглецю розташовані на базових площинах, то поблизу них порушується ароматичність бензольних ядер, що також призводить до зменшення спостережуваного магнітноекранувчого ефекту поверхні.

#### ВИСНОВКИ.

1. Розроблено спосіб реєстрації спектрів ПМР речовин, адсорбованих на поверхні вуглецевих матеріалів з великим ступенем графітизації. Показано, що при зменшенні щільності графітизованого матеріалу у вимірвальній ампулі зростає роздільна здатність та чутливість методу. Спектральні характеристики адсорбованих речовин можуть бути виміряні у тих випадках, коли щільність дисперсного матеріалу не перебільшує  $0.3 \text{ г/см}^3$ .

2. Визначено спектральні характеристики води та низки органічних сполук ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ), адсорбованих на ТРГ і СВА, а також води у міжплощинному просторі інтеркальованого графіту. Виміри проводились для випадків адсорбції з газової фази при фіксованих тисках пару та методом заморожування рідкої фази. Показано, що сигнали ПМР адсорбованих речовин зміщені в область сильних магнітних полів у порівнянні з відповідними сигналами молекул у розчинах цих речовин. Це обумовлено адсорбцією молекул на ділянках поверхні, що утворюють навколо себе області локальної магнітної анізотропії з сильним екранувчим ефектом.

3. Отримано розрахункові значення хімічних зсувів адсорбованих на ТРГ та СВА молекул, що задовільно співпадають з експериментально встановленими. Розрахунок хімічних зсувів молекул, адсорбованих на поверхні ТРГ і СВА можливий лише з використанням наближення "кільцевих струмів" поверхневих конденсованих систем та з врахуванням внеску анізотропії тензору магнітної сприйнятливості вуглецевого матеріалу. Вихідними даними для розрахунків є параметри геометричної структури адсорбційних комплексів, отримані по методу атом-атомних потенціалів.

4. Визначено часи поздовжньої та поперечної магнітної релаксації бензолу у присутності ТРГ. Встановлено, що при збільшенні концентрації ТРГ відбувається уповільнення релаксації поздовжньої складової ядерної намагніченості. Доведено, що знайдений ефект обумовлений розчином у бензолі молекулярним киснем, який при взаємодії з ТРГ сорбується на поверхні, що призводить до суттєвого зниження ефективності релаксації молекул бензолу на парамагнітних молекулах кисню.

5. Показано, що бензол, адсорбований на вуглєк СВА, спостерігається у спектрах ЛМР у вигляді трьох сигналів, що відповідають утворенню трьох типів адсорбційних комплексів. Інтерпретація температурних змін у спектрах дана на основі припущення про те, що сигнали у сильних магнітних полях обумовлені речовиною, адсорбованою у шілевидних порах, утворених графітисованими площинами. На основі вивчення форми поверхні потенційної енергії молекули бензолу для пор з різними міжплощинними відстанями показано, що перерозподіл інтенсивності між сигналами із зниженням температури, а також особливості у релаксації бензолу викликані зменшенням міжплощинних відстаней у шілевидних порах, що призводить до зміни місця локалізації адсорбованого бензолу.

6. На основі стриманих експериментальних результатів показано, що існує зв'язок між різницею хімічних зсувів речовин в адсорбованому та конденсованому стані ( $\Delta$ ) і місцем їх переважної локалізації на вуглецевій поверхні. При цьому спектрально від'ємні чотири типи адсорбційних комплексів: 1.  $\Delta=0$  м.ч. - адсорбція молекул відбувається на раупорядкованій вуглецевій поверхні; 2.  $\Delta=-(5...10)$  м.ч. - адсорбція на графітисованій поверхні; 3.  $\Delta=-(7...20)$  м.ч. - адсорбція у шілевидних мікропорах, утворених графітовими площинами; 4.  $\Delta>0$  м.ч. - взаємодія з окисленими центрами вуглецевої поверхні.

#### СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ РОБІТ.

І. Туров В.В., Погорельї К.В., Миконова Л.А., Чуйко А.А. Исследование методами  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии адсорбции воды на терморасширенных графитах // Журн. физ. химии. - 1991. - 65, N 1. - С. 170-174.

2. Туров В.В., Погорелый К.В., Миронова Л.А., Чуйко А.А. Исследование методами  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии адсорбции простых молекул на поверхности терморасширенного графита // Докл. АН УССР. -1991. -N 3. -С. 133-137.

3. Погорелый К.В., Туров В.В., Миронова Л.А., Чуйко А.А. Математическое моделирование спектров ПМР молекул, адсорбированных на графитной поверхности // Докл. АН УССР. -1991. -N 4. -С. 128-131.

4. Погорелый К.В. Исследование методами  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии взаимодействия с поверхностью терморасширенного графита простых молекул // Материалы III научн. Конф. мол. ученых ИХП АН УССР, Киев, 20-21 июня 1990 г., Киев, 1990, -118 с. - Деп. в ВИНИТИ 12.12.90. N 6197Ж. -90. С. 85-90.

5. Погорелый К.В. Теоретическое и экспериментальное изучение адсорбции на поверхности терморасширенного графита // Тезисы 3 Конф. молодых ученых-химиков, Донецк, 25-30 мая 1991 г. -Донецк. -1991.-С. 129.

6. Погорелая С.Н., Погорелый К.В. Моделирование адсорбционных комплексов воды на поверхности графита // Тезисы 3 Конф. молодых ученых-химиков, Донецк, 25-30 мая 1991 г. -Донецк. -1991. -С. 130.

7. Погорелый К.В., Туров В.В. Исследование методами  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии тонких пленок простых молекул на поверхности термографенита // Тезисы Всесоюз. научно-практ. конф. "Физика и технология тонкопленочных систем", Ташкент, 16-18 сентября 1991 года. -Ташкент. -1991. -С. 50-55.

8. Туров В.В., Погорелый К.В., Чуйко А.А. Протонная магнитная релаксация бензола в присутствии терморасширенного графита // Укр. хим. журнал. -1992. -58, N 5. -С. 388-390.

9. Туров В.В., Погорелый К.В., Кольчев В.И., Бурушкина Т.Н. Протонная магнитная релаксация бензола в порах частично графитизированных углеродных адсорбентов // Укр. хим. журнал. -1992. - 58, N 6. -С. 50-55.

10. V.V.Turov, K.V.Pogorely, T.N.Burushkina. Anomalous chemical shifts of water and organic molecules adsorbed on graphitized surfaces of various types // Int. Conf. "Oxide surface chemistry and reaction mechanisms". Kiev, Sept. 13-20, 1992. -Pt 2. -p. 215-218.

Підп. до друку 14.09.93. Формат 60×84 1/16. Папір офс. Офсетний друк. Ум.  
друк. арк. 0,93. Тираж 100 прим. Зам. 1733в.

ВПП корпорації УкрНТІ, 252171, Київ 171, вул. Горького, 180

АВ 28.170