

*На правах рукописи*

**Светлов Алексей Алексеевич**

**ИНВЕРСИОННАЯ ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ  
АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ  
НЕПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

02.00.04 – Физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Самара – 2010

Работа выполнена на кафедре "Аналитическая и физическая химия" ГОУ ВПО "Самарский государственный технический университет"

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент  
Яшкин Сергей Николаевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
Муринов Юрий Ильич

кандидат химических наук, доцент  
Нестерова Татьяна Николаевна

Ведущая организация: ГОУ ВПО "Уральский государственный университет им. А.М. Горького"

Защита состоится 6 июля 2010 г. в 14<sup>00</sup> на заседании диссертационного совета Д 212.217.05 при ГОУ ВПО "Самарский государственный технический университет": 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, Главный корпус, ауд. 200, e-mail: [kinterm@samgtu.ru](mailto:kinterm@samgtu.ru), факс: (846) 2784314.

Отзывы по данной работе в двух экземплярах, заверенные печатью, просим направлять по адресу: Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская 244, Главный корпус на имя ученого секретаря диссертационного совета Д 212.217.05; тел/факс: (846) 3335255, e-mail: [kinterm@samgtu.ru](mailto:kinterm@samgtu.ru)

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ГОУ ВПО "Самарский государственный технический университет".

Автореферат разослан 4 июня 2010 года

Ученый секретарь диссертационного совета,  
кандидат химических наук, доцент

Саркисова В.С.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Большинство известных методов статической и динамической адсорбции не позволяют исследовать состояние поверхности различных по структуре и химической природе адсорбентов в области предельно малых заполнений поверхности. Это создает серьезные ограничения в изучении наиболее активных участков поверхности, содержание которых, как правило, невелико, однако их вклад в адсорбционные свойства в целом оказывается весьма значительным. Преимуществом инверсионной газовой хроматографии при бесконечном разбавлении (ИГХ, Inverse Gas Chromatography at Infinite Dilution (IGC-ID)) является возможность непосредственного изучения адсорбционных свойств и характеристик наиболее активных участков поверхности в области изотермы адсорбции близкой к нулевому заполнению поверхности. Отмеченные участки поверхности могут сильно отличаться по своему химическому и фазовому составу, что непосредственно отражается на значениях их потенциальной энергии адсорбции, различия в которых определяют величину степени энергетической неоднородности поверхности адсорбента. Возможность строгого термодинамического обоснования получаемых величин, варьирование внешних условий (температуры, давления) и практически неограниченный круг сорбатов-реперов позволили ИГХ занять лидирующее положение среди современных физико-химических методов исследования поверхности твердого тела, растворов низко- и высокомолекулярных соединений, катализаторов и т.д.

Интересными объектами исследования адсорбционной активности и энергетической неоднородности поверхности являются различные типы саж, широко применяемые в промышленности в качестве наполнителей полимерных материалов и красящих пигментов. Вместе с тем практически не исследованы свойства наиболее активных участков поверхности указанных углеродных материалов и связанных с ними различных аллотропных (включая наноразмерные образования) модификаций, комплекс уникальных свойств которых напрямую зависит от структуры и энергетического состояния их поверхности.

Работа выполнялась при финансовой поддержке РФФИ "Исследование энергетической неоднородности и фрактальной размерности поверхности наночастиц углеродных сорбентов методами статической и динамической адсорбции" (№08-03-99033-р\_офи).

**Цель работы.** Изучение энергетической и геометрической неоднородности поверхности различных типов неграфитированных и графитированных саж посредством анализа экспериментальных термодинамических характеристик адсорбции (ТХА) молекул различного строения и состава, определенных в области предельно малых заполнений поверхности.

В соответствии с поставленной целью **основными задачами** диссертационной работы явились:

1. Экспериментальное определение термодинамических характеристик адсорбции реперных органических соединений различного строения и состава, выбранных в качестве молекул-зондов, на отличающихся по морфологии и адсорбционной активности поверхности непористых углеродных адсорбентах (сажах).

2. Проведение сравнительного анализа полученных термодинамических величин с последующим развитием теоретических подходов к описанию адсорбции на неоднородных графитоподобных углеродных поверхностях в области предельно малых

концентраций адсорбата в газовой фазе.

3. Изучение влияния процесса графитизации поверхности на спектр адсорбционно-хроматографических свойств саж. Установление количественных зависимостей, связывающих адсорбционную активность саж с морфологическими характеристиками их поверхности.

4. Определение значений "хроматографической полярности" углеродных адсорбентов на основе параметров модели Мак-Рейнольдса.

5. Установление воспроизводимых хроматографических критериев оценки геометрической неоднородности и фрактальной размерности непористых углеродных адсорбентов в области низких заполнений поверхности, а также изучение взаимосвязи фрактальной геометрии с адсорбционными свойствами саж.

6. Изучение хроматографической селективности саж с различным размером кристаллитов графита при разделении близких по структуре и свойствам соединений.

**Научная новизна работы** определяется совокупностью полученных в работе новых результатов:

Экспериментально методом ИГХ определены термодинамические характеристики адсорбции органических соединений различного строения и функциональности на поверхности саж и на их графитированных аналогах. Установлено влияние размера образующих поверхность сажи кристаллитов на общую энергию адсорбции на неоднородных и подвергнутых графитизации поверхностях.

Впервые рассмотрены методические аспекты достижения области Генри на неоднородных поверхностях в условиях ИГХ и осуществлен подробный анализ измеряемых на неоднородных поверхностях термодинамических величин (констант адсорбционного равновесия, теплот, энтропий и теплоемкостей адсорбции).

Исследована энергетическая неоднородность поверхности различных типов саж при адсорбции органических молекул в области малых заполнений поверхности. Определены значения дисперсионной и специфических компонент поверхностной энергии исследованных адсорбентов, а также зависимость указанных характеристик от температуры. Показано применение модели Мак-Рейнольдса для оценки способности углеродных адсорбентов к специфическим межмолекулярным взаимодействиям.

Впервые в условиях ИГХ исследована геометрическая неоднородность поверхности углеродных адсорбентов. Показано влияние фрактальной размерности на значения термодинамических характеристик адсорбции.

Показано, что с уменьшением размера частиц адсорбента в ряду графитированных саж увеличивается их структурная селективность при газохроматографическом разделении смесей близких по свойствам пространственных изомеров. Установлена высокая селективность адсорбентов такого типа при разделении близких по строению молекул циклических и каркасных углеводородов.

**Практическая значимость работы** связана с применением высокочувствительных и экспрессных методов газовой хроматографии в оценке комплекса адсорбционных свойств непористых углеродных материалов, включая наноразмерные частицы графита, нанотрубки и другие малоизученные аллотропные модификации углерода. Предложен ряд газохроматографических методик по оценке поверхностной активности большой группы саж, имеющих широкое практическое применение в качестве наполнителей полимерных материалов, сорбентов, красящих пигментов и

т.д. Установленная взаимосвязь между адсорбционными характеристиками и размером поверхностных кристаллитов графита может найти большое практическое применение при классификации углеродных материалов, а также в анализе состояния их поверхности. Предложена новая газохроматографическая методика, позволяющая в области предельно малых концентраций адсорбата в газовой фазе оценить размер геометрических неоднородностей поверхности на уровне нескольких нанометров, а также исследовать фрактальную структуру поверхности в наноразмерном масштабе.

**Основными положениями, выносимыми на защиту,** являются:

1. Экспериментально определенные термодинамические характеристики адсорбции молекул различного строения на углеродных непористых адсорбентах: сажах и их графитированных аналогах.

2. Метод определения степени энергетической и фазовой неоднородности поверхности углеродных адсорбентов, основанный на сравнении термодинамических характеристик адсорбции на исходном и графитированном образцах сажи с близкими значениями размеров кристаллитов графита.

3. Экспериментальные значения дисперсионных и специфических компонент свободной энергии поверхности адсорбентов, а также коэффициенты их температурных зависимостей для различных по степени энергетической и геометрической неоднородности саж и их графитированных аналогов.

4. Экспериментальные данные по значениям параметров Мак-Рейнольдса, количественно описывающих способность углеродных адсорбентов к различного типа межмолекулярным взаимодействиям. Вывод о целесообразности применения графитированной термической сажи в качестве реперного адсорбента при оценке хроматографической полярности в газоадсорбционной хроматографии.

5. Новые закономерности, связывающие зависимость теплот адсорбции молекул различной геометрии от величины фрактальной размерности поверхности адсорбента. Результаты исследования фрактальности поверхности саж в масштабе от 0.5 до 2.0 нм посредством адсорбции высокосимметричных адамантана и его производных с заместителями в узловых положениях.

**Публикации.** По теме диссертационной работы опубликовано 9 печатных работ, в том числе 2 статьи и 7 тезисов докладов.

**Апробация работы.** Материалы диссертационной работы докладывались на Всероссийском симпозиуме "Хроматография и хроматографические приборы" (Москва, 2004 г.), VI Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды "Экоаналитика-2006" (г. Самара, 2006 г.); III Международной конференции по коллоидной химии и физико-химической механике (Москва, 2008 г.), Всероссийской конференции "Химический анализ" (Москва, 2008 г.), II Международном форуме "Аналитика и Аналитики" (Воронеж, 2008 г.).

**Структура и краткое содержание диссертации.** Диссертация состоит из *введения*; *3-х глав*, *выводов* и *списка цитированной литературы*. Диссертация изложена на 180 страницах машинописного текста, включает 50 рисунков и 41 таблицу.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

**Объекты исследования.** В работе экспериментально исследованы поверхностные свойства 16 различных непористых углеродных адсорбентов, представляющих

собой сажи, с различным диаметром кристаллитов графита, их графитированные аналоги, а также графитированную термическую сажу марки Carborack C (Supelco). Процесс графитирования исходных саж был осуществлен в интервале температур от 800 до 1300 °С в атмосфере инертного газа (Degussa). В качестве сорбатов-зондов рассмотрены углеводороды различного строения (линейные, циклические и каркасные), а также молекулы с различными функциональными группами, различающиеся спектром проявляемых межмолекулярных взаимодействий.

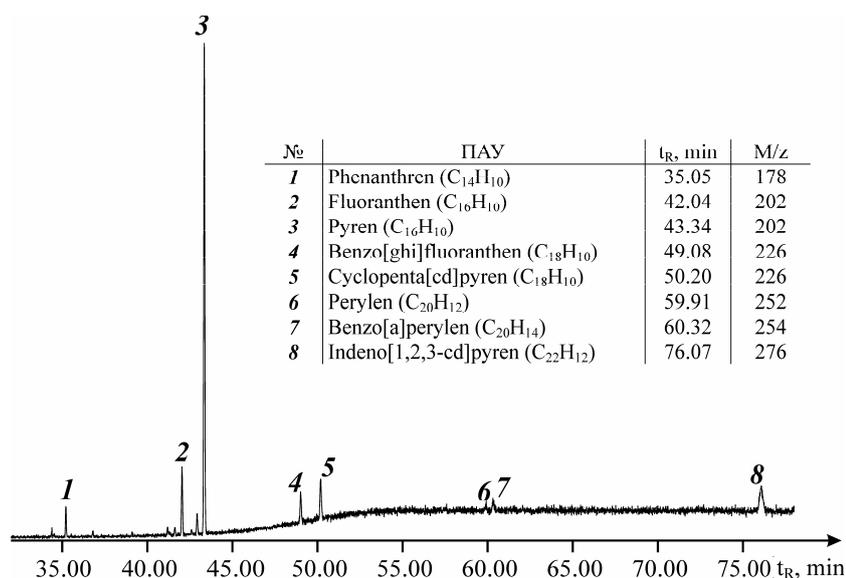
**Таблица 1.** Важнейшие характеристики исследованных образцов углеродных адсорбентов.

Адсорбент	$S_{N_2}^a$ , м <sup>2</sup> /г	$d$ , нм	$L_a$ , нм	ДВР-число, мл/100 г	Адсорбция $I_2$ , (мг/г)	$D_S(\sigma_{mp})^b$
<b>N115</b>	143	11-19	2.02	113	160	2.69±0.07
<b>N115(граф)</b>	115		–	–	–	2.30±0.05
<b>N134</b>	152	11-19	2.01	127	142	2.64±0.05
<b>N134(граф)</b>	113		–	–	–	2.33±0.03
<b>N220</b>	118	20-25	2.20	114	121	2.62±0.03
<b>N220(граф)</b>	88		–	–	–	2.29±0.05
<b>N234</b>	128		–	–	–	2.59±0.03
<b>N326</b>	78	26-30	2.26	72	82	2.55±0.04
<b>N326(граф)</b>	66		–	–	–	2.27±0.03
<b>N550</b>	44	40-48	2.30	121	43	2.53±0.02
<b>N550(граф)</b>	35		–	–	–	2.26±0.03
<b>N660</b>	37	49-60	2.32	90	36	2.51±0.04
<b>N660(граф)</b>	32		–	–	–	2.24±0.05
<b>N774</b>	34	61-100	2.36	70	29	2.48±0.02
<b>N990</b>	9	200-500	2.55	43	10	2.43±0.03
<b>Carborack C</b>	10	>300	>10	–	–	2.15±0.02

Примечание: <sup>a</sup>данные по величинам удельной поверхности ( $S_{N_2}$ ) получены объемным статическим методом с применением уравнения БЭТ для адсорбции  $N_2$  при 77 К; <sup>b</sup>данные по величинам фрактальной размерности ( $D_S$ ) получены с помощью метода мерок ("Yardstick-Method") в области мономолекулярной адсорбции молекул-зондов различного диаметра (данные предоставлены А. Шредером и С.Н. Яшкиным).

Адсорбенты для исследования любезно предоставлены сотрудниками Немецкого института технологии каучука (Ганновер, Германия) и фирмы Degussa (Германия). Важнейшие характеристики исследованных адсорбентов представлены в таблице 1.

Неграфитированные образцы саж подвергали предварительной экстракции с помощью различных растворителей в аппарате Сокслета (толуол – 36 ч; смесь  $CH_3OH-H_2O$  (1:1) – 36 ч). На рис. 1 приведена типичная хроматограмма разделения экстракта в толуоле для сажи N660.

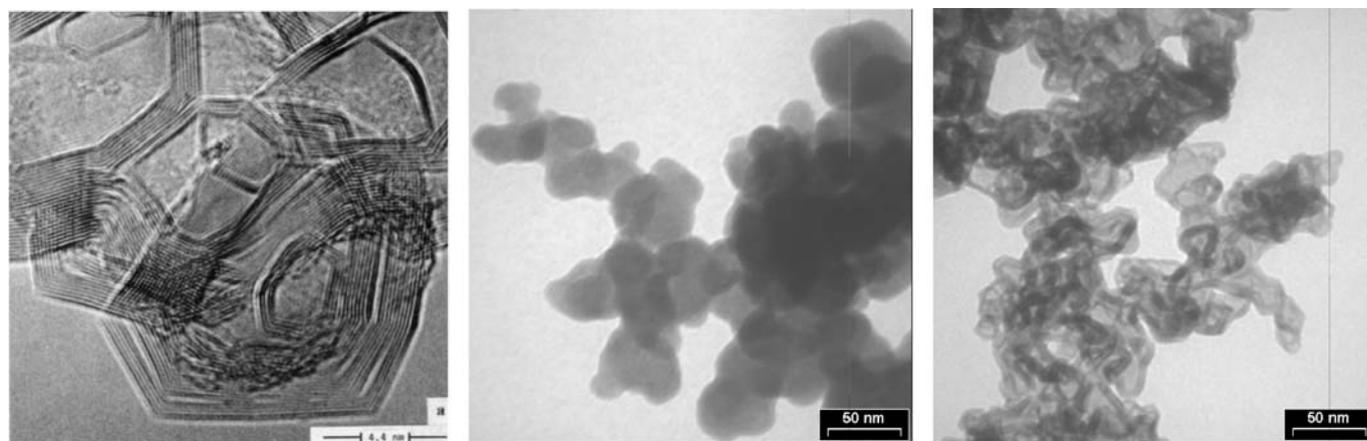


**Рис.1.** Хроматограмма разделения смеси ПАУ, содержащихся в экстракте (экстрагент - толуол) сажи N660, полученная на капиллярной колонке с DB-5 в условиях программирования температуры с масс-детектированием.

Удаление остатков растворителя проводили в трубчатой муфельной печи в токе гелия при 200°C. Затем образцы сажи в течение нескольких часов встряхивали до образования достаточно прочных шарообразных агрегатов, после чего отсеивали до получения узких по размерам частиц фракций адсорбента. Стеклообразные колонки, заполненные частицами сажи диаметром 0.3-0.4 мм, перед использованием подвергали термостатированию в токе газа-носителя при

220-250°C в течение 5-6 часов.

На рис.2 приведены результаты просвечивающей электронной спектроскопии (Transmissions-Electron-Microscopie, TEM) некоторых исследованных в работе типов углеродных адсорбентов.



**Carborack C**

**N220**

**N220(граф.)**

**Рис.2.** Просвечивающая электронная микроскопия (TEM) некоторых образцов исследованных в работе адсорбентов.

**Методы исследования.** При выполнении диссертационной работы использовался метод инверсионной газо-адсорбционной хроматографии. Статистическую обработку первичных экспериментальных хроматографических данных осуществляли по стандартным методикам. Относительная ошибка единичного хроматографического измерения не превышала 3-5 %.

Величины констант Генри ( $K_{1,C}$ , см<sup>3</sup>·м<sup>-2</sup>), равные при бесконечно малых заполнениях поверхности величине удельного удерживаемого объема исследуемого соединения на единицу площади поверхности адсорбента ( $V_{A,1}$ , см<sup>3</sup>·м<sup>-2</sup>), рассчитывали по известной формуле:

$$V_{A,1} = \frac{(t_R - t_M) \cdot j \cdot F_{P_i, T_a} \cdot P_i \cdot T}{m_A \cdot S_{N_2} \cdot P_a \cdot T_a}, \quad (1)$$

где  $t_R$  - время удерживания адсорбата (мин);  $t_M$  - время удерживания несорбирующегося вещества (мин);  $j$  - коэффициент Джеймса-Мартина, учитывающий сжимаемость газа-носителя;  $P_i$  - давление газа-носителя на входе в колонку (атм.);  $P_a$  - атмосферное давление (атм.);  $T_a$  - комнатная температура (К);  $T$  - температура колонки (К);  $F_{P_i, T_a}$  - объемная скорость газа-носителя при давлении  $P_i$  и температуре  $T_a$  ( $\text{см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$ );  $S_{N_2}$  - величина удельной поверхности адсорбента ( $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ );  $m_A$  - масса адсорбента в колонке (г).

Для определения величин мольных дифференциальных теплот и изменений энтропий адсорбции использовали различные приближения, основанные на зависимостях логарифма константы адсорбционного равновесия от обратной температуры. В первом приближении пренебрегали зависимостью  $\bar{q}_{\text{dif},1}$  и  $\Delta(\bar{S}_{1,C}^0)^S$  от температуры ( $\Delta\bar{C}_{1,p}^S=0$ ), а функциональную зависимость  $\ln V_{A,1}=f(1/T)$  аппроксимировали прямой (2). Во втором приближении учитывали вторую производную  $K_{1,C}$  от температуры ( $\Delta\bar{C}_{1,p}^S \neq 0$ ), а соответствующую температурную зависимость аппроксимировали с помощью модифицированного выражения (3), члены которого содержат  $\Delta\bar{C}_{1,p}^S$  - разность между величиной дифференциальной теплоемкости вещества в адсорбированном состоянии ( $\bar{C}_{\text{ads}}$ ) и мольной теплоемкости вещества в газовой фазе при  $p=\text{const}$  ( $\bar{C}_{\text{gas},p}$ ).

$$\ln V_{A,1} = \frac{(\Delta\bar{S}_{1,C}^0)^S + R}{R} + \frac{\bar{q}_{\text{dif},1}}{RT} = A_1 + \frac{B_1}{T}, \quad (2)$$

$$\ln V_{A,1} = \frac{\Delta(\bar{S}_{1,C}^0)^S - \Delta\bar{C}_{1,p}^S(\ln T_{\text{av}} + 1) - R \ln T_{\text{av}}}{R} + \frac{\bar{q}_{\text{dif},1} + RT_{\text{av}} + \Delta\bar{C}_{1,p}^S T_{\text{av}}}{RT} + \left[ \frac{\Delta\bar{C}_{1,p}^S + R}{R} \right] \ln T \approx \approx A_2 + \frac{B_2}{T} + C \ln T, \quad (3)$$

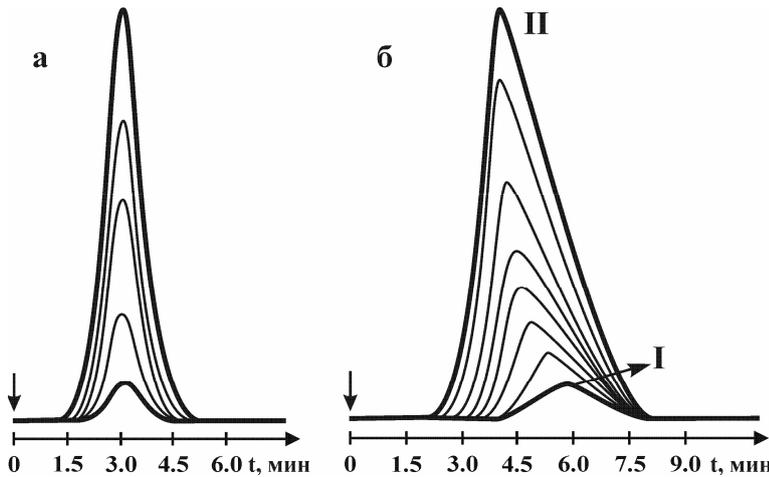
где  $R$  - универсальная газовая постоянная, равная  $8.314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$ ;  $T_{\text{av}}$  - температура, соответствующая середине исследуемого температурного интервала (К). Расчет ТХА на основании этих данных проводили по описанным выше формулам (2)-(3). Экспериментальная погрешность определения величин  $\bar{q}_{\text{dif},1}$  составляла  $\pm 1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ , а величин  $\Delta(\bar{S}_{1,C}^0)^S \pm 4.5 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$ .

Хроматографические измерения проводили на хроматографах серии "Цвет 100" и "Цвет 500", снабженных пламенно-ионизационным детектором. Газом-носителем служил гелий. Применялись стеклянные микронасадочные колонки длиной 50-100 см и внутренним диаметром 1.5-3 мм. Несорбирующимся веществом служил метан. Пробы адсорбатов вводили в колонку в виде разбавленных паровоздушных смесей.

## ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ В ОБЛАСТИ ПРЕДЕЛЬНО МАЛЫХ ЗАПОЛНЕНИЙ

### Термодинамика удерживания различных соединений на углеродных адсорбентах с различной степенью энергетической неоднородности

Газоадсорбционная хроматография (ГАХ) в "области Генри" и примыкающим к ней участкам изотермы адсорбции, наилучшим образом подходит для изучения адсорбционных свойств и природы наиболее неоднородных участков поверхности, вклад которых в общую величину энергии адсорбции при больших заполнениях может заметно нивелироваться и оказаться сопоставимым с ошибкой хроматографических измерений.



**Рис.3.** Хроматограммы *n*-пентана, полученные при различных малых концентрациях адсорбата в газовой фазе на графитированной саже N326(граф.) (а) и соответствующей экстрагированной неграфитированной саже N326(экст.) (б) при 413 К.

На рис.3 представлены хроматографические пики, полученные при адсорбции *n*-пентана в области предельно малых концентраций адсорбата в газовой фазе на неграфитированных и графитированных образцах сажи N326. Из рис.3(а) видно, что по мере увеличения концентрации *n*-пентана в случае адсорбции на графитированной саже N326 время удерживания остаётся постоянной величиной, а форма хроматографических

пиков близка к симметричной, что непосредственно свидетельствует о достижении "области Генри" ( $V_{A,1} \cong K_{1,C}$ ). В случае неграфитированного образца сажи N326, подвергнутого предварительной экстракции (рис.3(б)), с увеличением концентрации адсорбата в газовой фазе наблюдается монотонное уменьшение времени удерживания, а хроматографические пики становятся асимметричными. При этом форма пиков, соответствующих минимальной концентрации адсорбата в газовой фазе, близка к симметричной (тип I на рис.3(б)), что формально может свидетельствовать о достижении "области Генри" для адсорбции на неоднородной поверхности сажи. Отметим, что с увеличением концентрации различие во временах удерживания получаемых пиков на неграфитированных образцах постепенно уменьшается и в итоге её также, в рамках погрешности хроматографических измерений, можно принять постоянной. Соответствующие пики на рис.3(б) обозначены символом II. Таким образом, адсорбцию на неоднородной поверхности в области малых концентраций адсорбата характеризует некоторый интервал значений  $V_{A,1}$ , нижняя и верхняя граница которого определяются временами удерживания для пиков типа I и II. В качестве модельных сорбатов были выбраны *n*-пентан, бензол и ацетонитрил, для молекул которых характерны соответственно дисперсионные, индукционные и ориентационные межмолекулярные взаимодействия. В табл.2 представлены ТХА рассмотренных адсорбатов на некоторых изученных в работе сажах.

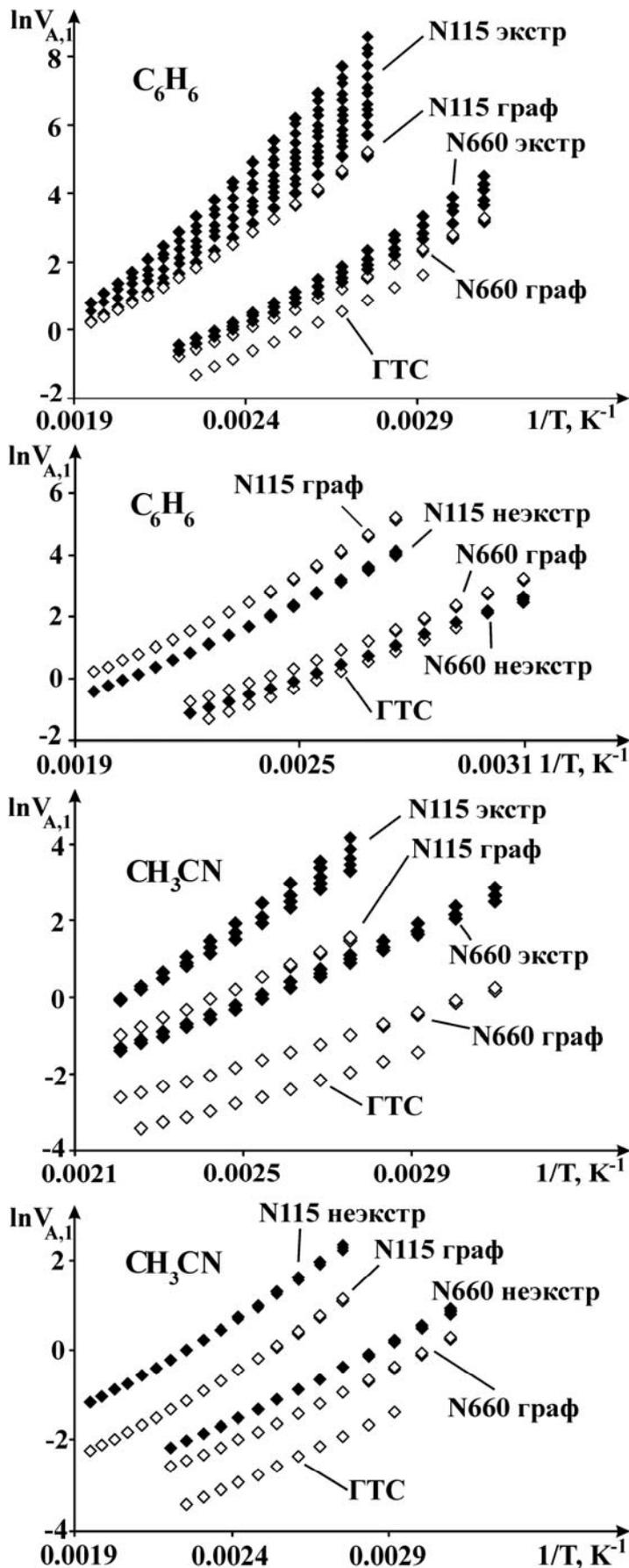
**Таблица 2.** Сравнение экспериментальных параметров адсорбции для *n*-пентана, бензола и ацетонитрила на сажах N115, N220, N326 и N660 и их графитированных аналогах

Сорбат/Сажа		<i>T</i> , К	<i>T</i> <sub>av</sub> , К	ln <i>V</i> <sub>A,1</sub> ( <i>T</i> <sub>av</sub> )	ln <i>V</i> <sub>A,1</sub> = <i>A</i> <sub>1</sub> + <i>B</i> <sub>1</sub> / <i>T</i>		ln <i>V</i> <sub>A,1</sub> = <i>A</i> <sub>2</sub> + <i>B</i> <sub>2</sub> / <i>T</i> + <i>C</i> ln <i>T</i>			
					$\bar{q}_{\text{dif},1}^r$	$\Delta(\bar{S}_{1,C}^o)^{s, \text{д}}$	$\bar{q}_{\text{dif},1}$	$\Delta(\bar{S}_{1,C}^o)^s$	$\Delta\bar{C}_{1,p}^s$	
<i>1</i>		<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>9</i>	
<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	N115 <sup>a</sup>	I	363-513	438	0.974	58.3	-132.1	55.4	-126.6	237
		II	363-513	438	0.657	45.4	-105.8	43.4	-102.0	160
	N115 <sup>б</sup>		363-513	438	0.581	41.9	-98.6	40.5	-95.9	114
	N115 <sup>B</sup>		363-513	438	0.448	38.0	-91.0	35.6	-85.8	107
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	N115 <sup>a</sup>	I	363-513	438	3.565	79.9	-159.6	77.8	-156.3	265
		II	363-513	438	2.216	55.9	-116.6	54.3	-114.1	194
	N115 <sup>б</sup>		363-513	438	1.974	51.4	-108.3	50.1	-106.2	159
	N115 <sup>B</sup>		363-513	438	1.263	46.9	-104.3	45.8	-102.6	127
CH <sub>3</sub> CN	N115 <sup>a</sup>	I	363-513	438	0.476	59.9	-140.1	58.5	-137.9	169
		II	363-513	438	0.352	48.3	-114.9	47.3	-113.4	114
	N115 <sup>б</sup>		363-513	438	-0.650	35.7	-94.7	34.9	-93.4	101
	N115 <sup>B</sup>		363-513	438	0.095	36.4	-90.1	35.6	-88.8	95
<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	N220 <sup>a</sup>	I	363-483	423	0.989	51.5	-120.9	50.3	-119.0	211
		II	363-483	423	0.748	45.2	-108.4	44.5	-107.3	125
	N220 <sup>б</sup>		363-483	423	0.473	39.1	-96.3	38.5	-95.4	101
	N220 <sup>B</sup>		363-483	423	0.068	34.6	-89.3	34.2	-88.6	73
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	N220 <sup>a</sup>	I	363-483	423	3.165	69.7	-145.7	68.4	-143.7	231
		II	363-483	423	1.910	50.9	-111.9	49.9	-110.4	172
	N220 <sup>б</sup>		363-483	423	1.703	47.8	-106.7	47.1	-105.5	128
	N220 <sup>B</sup>		363-483	423	1.294	43.3	-99.5	42.7	-98.5	109
CH <sub>3</sub> CN	N220 <sup>a</sup>	I	363-483	423	0.395	55.7	-135.1	54.5	-133.8	139
		II	363-483	423	0.226	46.3	-115.5	45.7	-114.5	110
	N220 <sup>б</sup>		363-483	423	-1.408	31.2	-93.4	30.7	-92.6	85
	N220 <sup>B</sup>		363-483	423	-1.123	32.4	-93.9	31.9	-93.1	87

Таблица 2 (продолжение)

			1	2	3	4	5	6	7	8	9
$H-C_5H_{12}$	N326 <sup>a</sup>	I	363-483	423	0.488	47.3	115.1	46.1	-115.0	201	
		II	363-483	423	0.388	42.0	103.8	41.3	-105.0	117	
	N326 <sup>б</sup>		363-483	423	0.281	38.4	96.2	37.8	-95.3	95	
	N326 <sup>B</sup>		363-483	423	0.146	34.0	87.0	33.6	-86.3	71	
$C_6H_6$	N326 <sup>a</sup>	I	363-483	423	1.625	58.5	-132.4	57.4	-130.5	209	
		II	363-483	423	1.113	48.2	-112.3	47.3	-110.9	152	
	N326 <sup>б</sup>		363-483	423	0.907	43.9	-103.9	43.2	-102.9	115	
	N326 <sup>B</sup>		363-483	423	0.573	40.2	-98.2	39.7	-97.4	81	
$CH_3CN$	N326 <sup>a</sup>	I	363-483	423	-0.071	48.2	-122.3	47.5	-121.2	114	
		II	363-483	423	-0.215	40.7	-105.9	40.1	-104.9	104	
	N326 <sup>б</sup>		363-483	423	-1.883	28.6	-91.1	28.1	-90.4	77	
	N326 <sup>B</sup>		363-483	423	-1.135	29.1	-92.6	28.6	-91.8	79	
$H-C_5H_{12}$	N660 <sup>a</sup>	I	323-453	388	0.710	38.0	-99.2	37.6	-96.5	167	
		II	323-453	388	0.608	33.9	-90.1	33.9	-92.8	98	
	N660 <sup>б</sup>		323-453	388	0.527	31.5	-84.8	31.2	-82.1	79	
	N660 <sup>B</sup>		323-453	388	0.294	27.9	-77.4	27.8	-79.1	62	
$C_6H_6$	N660 <sup>a</sup>	I	323-453	388	1.308	46.2	-115.4	44.9	-113.2	179	
		II	323-453	388	0.947	39.3	-101.0	38.4	-99.4	123	
	N660 <sup>б</sup>		323-453	388	0.760	37.6	-98.3	36.9	-97.1	91	
	N660 <sup>B</sup>		323-453	388	0.321	35.1	-95.6	34.5	-94.6	76	
$CH_3CN$	N660 <sup>a</sup>	I	323-453	388	0.253	39.0	-106.2	38.3	-104.9	102	
		II	323-453	388	0.097	36.5	-101.0	35.9	-100.0	76	
	N660 <sup>б</sup>		323-453	388	-1.658	26.9	-90.2	26.5	-89.4	63	
	N660 <sup>B</sup>		323-453	388	-1.025	28.9	-90.9	28.4	-90.0	65	
$H-C_5H_{12}$	ГТС		343-443	393	-0.620	32.9	-97.2	32.8	-97.1	37	
$C_6H_6$			343-443	393	-0.064	36.8	-102.5	36.5	-101.7	42	
$CH_3CN$			343-443	393	-2.603	25.4	-94.6	25.1	-93.8	51	

Примечание: <sup>a</sup> для экстрагированных образцов саж; <sup>б</sup> для соответствующих графитированных саж; <sup>B</sup> для соответствующих неэкстрагированных образцов саж; <sup>г</sup>кДж/моль; <sup>д</sup>Дж/(моль·К).



**Рис.4.** Зависимости  $\ln V_{A,1}$  от  $1/T$  для бензола и ацетонитрила на сажках N115 и N660 (проэкстрагированных, неэкстрагированных и подвергнутых графитизации).

На рис.4 приведены зависимости величин  $\ln V_{A,1}$  от  $1/T$ , полученные при различных малых концентрациях бензола и ацетонитрила в газовой фазе. Видно, что при фиксированном значении температуры, неграфитированные образцы саж характеризуются определенным интервалом значений  $V_{A,1}$ , максимальные из которых являются константами Генри  $K_{1,C}$ . Ширина данного интервала величин  $V_{A,1}$ , количественно отражает степень энергетической неоднородности рассматриваемой поверхности при данной температуре. Таким образом, величины  $V_{A,1}$  для случая I можно считать константами Генри ( $V_{A,1} \equiv K_{1,C}$ ), а для случая II представляют собой сумму различных величин  $K_{1,C}$ , которая в целом зависит от концентрации адсорбата в газовой фазе (т.е. степени заполнения различных по энергии адсорбции участков поверхности) и поэтому обозначать их символом  $K_{1,C}$  не корректно.

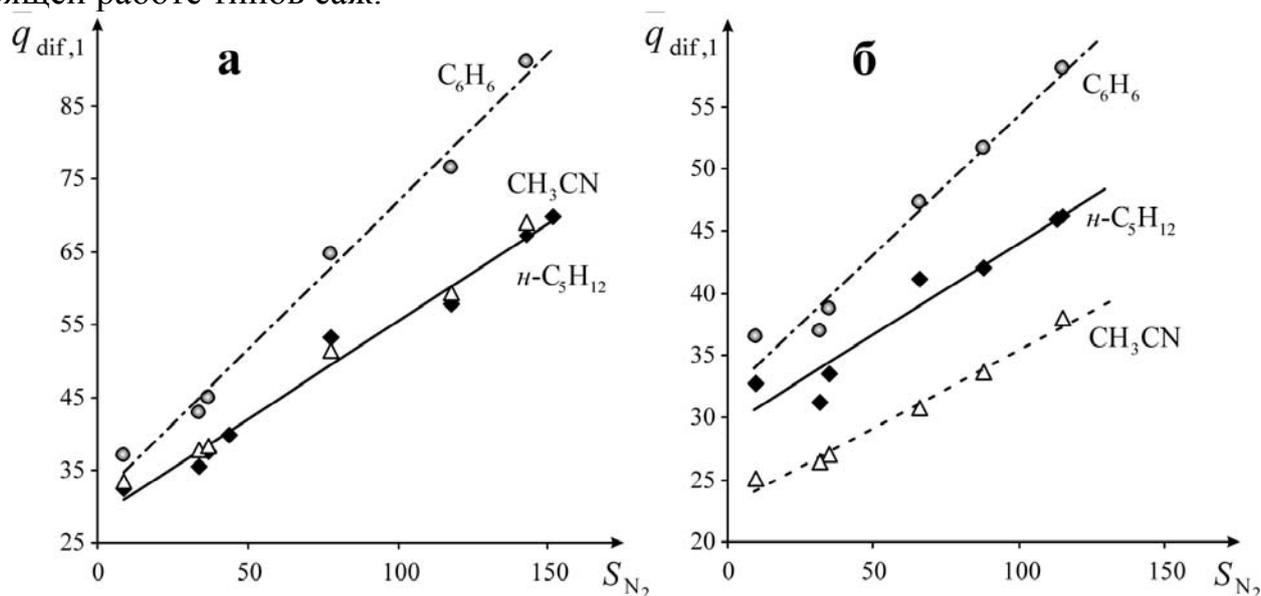
По мере увеличения размера частиц (кристаллитов) адсорбента ТХА рассмотренных адсорбатов существенно уменьшаются (табл.2). Очевидно, что относительно небольшие частицы характеризуются большим содержанием краевых фрагментов (в частности, призматические грани кристаллитов графита), обладающих повышенным по сравнению с базисной гранью адсорбционным потенциалом. Термическая обработка саж в области температур 800-1300°C (графитизация), в основном приводит лишь к уменьшению фазовой неоднородности поверхности (снижению аморфной составляющей и относительному упорядочению кристаллитов), удалению химических примесей с поверхности и лишь незначительно сказыва-

ется на уменьшении величины удельной поверхности, в целом определяемой размером кристаллита. Основным различием между графитированными образцами в ряду исследованных образцов саж являются геометрические размеры образующихся кристаллитов графита, из которых преимущественно и состоит графитированная поверхность сажи. В пользу данного предположения, в частности, указывают высокие относительно ГТС значения  $S_{N_2}$  для графитированных саж N115, N134, N220, N326, N550 и N660 (табл.1). Последнее приводит к тому, что при достаточно высокой степени фазовой однородности поверхности, ТХА, например, для N115(граф), оказываются заметно больше по сравнению ТХА на сажах, поверхность которых образована из более крупных кристаллитов. Очевидно, что таким же образом объясняется и взаимное расположение кривых зависимостей  $\ln V_{A,1}$  от  $1/T$  на рис.4.

В табл.2 приведены величины  $\bar{q}_{\text{dif},1}$  и  $\Delta(\bar{S}_{1,C}^0)^s$ , рассчитанные по уравнениям (2) и (3). Сопоставление соответствующих величин ТХА для различных образцов сажи показывает, что в достаточно широком температурном интервале, выражение (3) более надежно описывает зависимость величин  $\ln V_{A,1}$  от обратной температуры, поскольку позволяет рассчитать значения величин  $\Delta\bar{C}_{1,p}^s$ , которые непосредственно указывают на различия в энергетических состояниях молекул адсорбата в газовой фазе и на поверхности адсорбента. Такие различия позволяют лучше понять молекулярную картину и характер взаимодействий адсорбированных молекул с различными по энергии участками неоднородной поверхности и тем самым оценить энергетическую неоднородность изучаемой поверхности. Кроме того, наблюдаемые на рис.4 отклонения кривых  $\ln V_{A,1}=f(1/T)$  от линейной зависимости (2) также свидетельствуют о большей надёжности ТХА, рассчитываемых по уравнению (3). Из табл.2 видно, что наиболее высокими значениями ТХА характеризуется сажа N115 и по мере увеличения среднего диаметра частиц различие между величинами  $\bar{q}_{\text{dif},1}$  и  $\Delta(\bar{S}_{1,C}^0)^s$  для неграфитированных и подвергнутых графитизации образцов сажи уменьшаются. ТХА изученных адсорбатов на сажах N774 и N990 характеризуются близкими значениями для ГТС марки Carborack C (рис.5). На энергетическую неоднородность поверхности исходных саж также указывает различие в величинах  $\bar{q}_{\text{dif},1}$ , которые характеризуют области I и II. Сопоставление соответствующих значений показывает, что величина  $\bar{q}_{\text{dif},1}$ , полученная при предельно низких концентрациях адсорбата в газовой фазе (область I), значительно больше величины  $\bar{q}_{\text{dif},1}$  для области концентраций II.

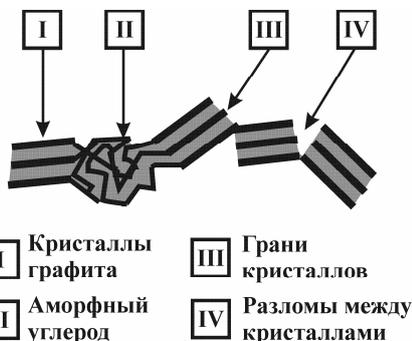
На рис.5 приведены графики зависимости  $\bar{q}_{\text{dif},1}$  от величины  $S_{N_2}$  в ряду исследованных адсорбентов для реперных адсорбатов. Видно, что в случае всех рассмотренных адсорбатов наблюдаются близкие к линейным зависимости  $\bar{q}_{\text{dif},1}=f(S_{N_2})$ , причем относительная разница в значениях  $\bar{q}_{\text{dif},1}$  для бензола, ацетонитрила и *n*-пентана меняется при переходе от исходных саж к их графитированным аналогам. Так, например, для сажи N220 значения  $\bar{q}_{\text{dif},1}$  (кДж/моль) при  $T_{\text{av}}=423$  К убывают в ряду бензол (68.4) - ацетонитрил (54.5) – *n*-пентан (50.3), что не совпадает с умень-

шением молекулярной поляризуемости ( $\alpha_M$ ) этих соединений. Однако на графитированном аналоге сажи N220(граф.) уменьшение теплот симбатно уменьшению величин  $\alpha_M$ , что характерно для систем с преобладанием дисперсионных межмолекулярных взаимодействий адсорбат-адсорбент. Логично предположить, что в случае неграфитированных саж помимо дисперсионных взаимодействий заметный вклад в величину  $\bar{q}_{\text{dif},1}$  будут вносить специфические взаимодействия, энергия которых, в частности, сильно зависит от величины дипольного момента молекулы адсорбата ( $\mu$ ). Аналогичные закономерности наблюдаются и для других исследованных в настоящей работе типов саж.



**Рис.5.** Зависимости величин  $\bar{q}_{\text{dif},1}$  от  $S_{N_2}$  для бензола, ацетонитрила и *n*-пентана на исследованных неграфитированных (а) и графитированных (б) сажах.

Из представленных в табл.2 и на рис.5 данных следует, что величины  $\bar{q}_{\text{dif},1}$  для каждого адсорбата изменяются в широком диапазоне в ряду рассмотренных образцов саж. Так, для *n*-пентана  $\bar{q}_{\text{dif},1}$  (кДж/моль) меняется от 31.2 (N660(граф.)) до 55.4 (N115); для бензола – от 36.5 (Carborack C) до 79.2 (N134); для ацетонитрила – от 25.1 (Carborack C) до 61.2 (N134). Такое существенное различие позволяет сделать



**Рис.6.** Схематичное изображение различных по энергии участков поверхности сажи.

вывод о высокой чувствительности величины  $\bar{q}_{\text{dif},1}$  к степени энергетической неоднородности поверхности и открывает возможность использования  $\bar{q}_{\text{dif},1}$  для её количественной оценки. Энергетическая неоднородность поверхности рассмотренных типов саж может быть обусловлена адсорбцией молекул зондов на различных по морфологии участках поверхности (кристаллиты графита, аморфный углерод, грани кристаллов, разломы между кристаллами, углеродные наноструктуры и др.) (рис.6)<sup>1,2</sup>. После

<sup>1</sup> Sciences of carbon materials / Eds. H. Marsh, F. Rodriguez-Reinoso, University of Alicante Press, 2000, 654 p.

<sup>2</sup> A. Schroeder, R.H. Schuster, M. Klueppel // Carbon, 2002, V.40, №2, P.207-210.

графитизации поверхность сажи включает только кристаллиты графита, а также соответствующие им грани. Таким образом, разница в теплотах адсорбции реперного адсорбата на неграфитированном и графитированном образце сажи с близкими размерами кристаллитов графита будет соответствовать адсорбционному вкладу на рассмотренных выше участках неоднородной поверхности ( $\delta \bar{q}_{\text{dif},1} = \bar{q}_{\text{dif},1}$  (неграф.) -  $\bar{q}_{\text{dif},1}$  (граф.)). В таблице 3. приведены полученные в данной работе значения  $\delta \bar{q}_{\text{dif},1}$ . Из табл.3 видно, что значения  $\delta \bar{q}_{\text{dif},1}$  для рассмотренных пар неграфитированных и

**Таблица 3.** Величины  $\delta \bar{q}_{\text{dif},1}$ , рассчитанные для *n*- $C_5H_{12}$ ,  $C_6H_6$  и  $CH_3CN$  на различных сажах ( $T=388$  K)

Адсорбент	Адсорбат		
	<i>n</i> - $C_5H_{12}$	$C_6H_6$	$CH_3CN$
N115	21.0	33.0	29.0
N220	15.7	24.9	25.7
N326	12.0	17.5	20.7
N550	6.3	9.2	12.4
N660	6.4	8.0	11.8
N990 <sup>a</sup>	-0.4	0.5	8.3
$C_{60}$ <sup>b</sup>	6.6 ( <i>n</i> - $C_6H_{14}$ )	-1.6	-5.0

Примечание: <sup>a</sup> в качестве стандарта использована ГТС марки Carborack C; <sup>b</sup> данные взяты из работы ( $T=373$  K)<sup>3</sup>.

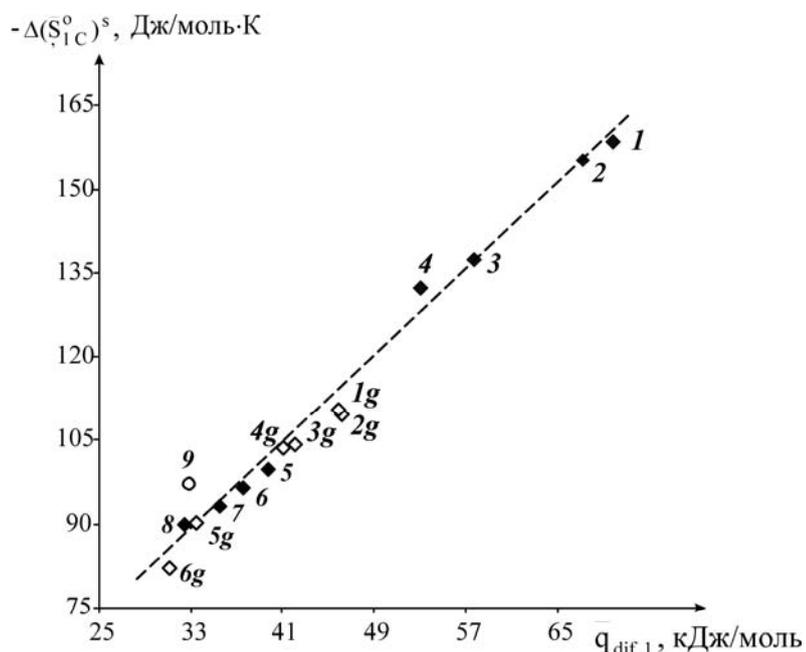
графитированных типов саж уменьшаются по мере увеличения размера частиц адсорбента, что свидетельствует о меньшей доле энергетической неоднородности поверхности саж с большим размером кристаллитов графита. Кроме того, значения  $\delta \bar{q}_{\text{dif},1}$  существенно зависят от природы адсорбата: самыми высокими значениями

$\delta \bar{q}_{\text{dif},1}$  характеризуется полярная молекула  $CH_3CN$ . В связи с этим, для оценки степени энергетической неоднородности посредством величин  $\delta \bar{q}_{\text{dif},1}$  целесообразно использовать адсорбаты-зонды, способные к реализации специфических межмолекулярных взаимодействий. Интересно отметить, что в случае адсорбции на кристаллах фуллерена  $C_{60}$  полярные молекулы характеризуются меньшими величинами  $\bar{q}_{\text{dif},1}$  относительно адсорбции на Carborack C, что, по-видимому, может быть объяснено меньшей поляризуемостью поверхности  $C_{60}$  (результат её кривизны и как следствие повышенная электронная плотность внутри фуллеренового ядра) по сравнению с плоской графитоподобной поверхностью Carborack C.

Сравнивая дифференциальные молярные изменения энтропии адсорбции  $|\Delta(\bar{S}_{1,C}^0)^s|$  для одного и того же адсорбата, полученные в приблизительно равных температурных интервалах на разных адсорбентах, можно сделать качественный вывод об относительной подвижности адсорбированных молекул: чем больше величина  $|\Delta(\bar{S}_{1,C}^0)^s|$ , тем меньше подвижность молекул на данном адсорбенте. Полученные нами данные указывают, что неграфитированные образцы саж всегда характеризуются большими значениями  $|\Delta(\bar{S}_{1,C}^0)^s|$  по сравнению с графитированными образцами. По-видимому, энергетическая неоднородность неграфитированных образцов придает адсорбции более локализованный характер. Можно предположить, что увеличение значений  $|\Delta(\bar{S}_{1,C}^0)^s|$  на неоднородных поверхностях в общем случае свя-

<sup>3</sup> В.Я. Давыдов, Т.М. Рощина, Г.Н. Филатова, Н.М. Хрусталева // Журн. физ. химии, 1996, Т.70, №9, С.1680-1684.

зано с превращением части поступательных степеней свободы во вращательные или колебательные относительно поверхности. На величину  $|\Delta(\bar{S}_{1,C}^0)^s|$  также в значительной степени должна влиять степень шероховатости поверхности, которую, как будет показано далее, удобно оценить с помощью фрактальной размерности поверхности ( $D_s$ ), значения которой заметно уменьшаются при графитизации исходного образца сажи.



**Рис.7.** Корреляция величин  $\Delta(\bar{S}_{1,C}^0)^s$  и  $\bar{q}_{dif,1}$  для адсорбции *n*-пентана ( $T=388$  K) на сажах разного типа: N134(1); N115(2); N220(3); N326(4); N550(5); N660(6); N774(7); N990(8); Carbopack C (9) (g обозначает соответствующий графитированный образец сажи).

венно указывают на имеющиеся различия в характере межмолекулярных взаимодействий молекул-зондов с поверхностью исследованных углеродных адсорбентов.

Сопоставляя величины  $\bar{q}_{dif,1}$  и  $\Delta(\bar{S}_{1,C}^0)^s$  для молекул *n*-пентана и бензола, можно отметить, что несмотря на близкие значения их молекулярных поляризуемостей ( $9.99 \cdot 10^{-24}$  см<sup>3</sup> и  $10.40 \cdot 10^{-24}$  см<sup>3</sup>, соответственно), ТХА для бензола существенно выше аналогичных величин для *n*-пентана. Причем, с уменьшением размера кристаллитов сажи и ростом величины  $S_{N_2}$  различие в ТХА существенно увеличивается, что объясняется, по-видимому, реализацией в случае бензола дополнительно к дисперсионным взаимодействиям более сильных по энергии индукционных  $\pi$ - $\pi$  взаимодействий между бензольными кольцами в адсорбате и на графитоподобной поверхности. Относительно высокие значения ТХА для ацетонитрила (среди выбранных реперных адсорбатов характеризуется самой низкой величиной молекулярной площадки  $\sigma_m \approx 0.372$  нм<sup>2</sup>) также свидетельствуют о возможности реализации дополнительных специфических межмолекулярных взаимодействий сильно поляризованной молекулы CH<sub>3</sub>CN ( $\mu=3.94$  D) с легко поляризуемой  $\pi$ -системой поверхности рассмотренных адсорбентов.

го образца сажи.

Наличие близкой к линейной корреляции между величинами  $\Delta(\bar{S}_{1,C}^0)^s$  и  $\bar{q}_{dif,1}$  для каждого адсорбата в ряду исследованных адсорбентов (рис.7) свидетельствует о том, что на поверхности рассмотренных саж реализуются межмолекулярные взаимодействия одинаковой природы. Коэффициент детерминации ( $r^2$ ) для зависимости  $\Delta(\bar{S}_{1,C}^0)^s = a + b \cdot \bar{q}_{dif,1}$  в случае каждого адсорбата составляет не менее 0.995. Численные значения параметров  $a$  и  $b$  соответственно составили: 22.945 и 1.960 (*n*-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>); 37.192 и 1.639 (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>); 45.134 и 1.645 (CH<sub>3</sub>CN). Наблюдаемые различия в коэффициентах  $a$  и  $b$  непосредственно указывают на имеющиеся различия в характере межмолекулярных взаимодействий молекул-зондов с поверхностью исследованных углеродных адсорбентов.

## Дисперсионный компонент свободной энергии поверхности твердого тела ( $\gamma_s^d$ )

Важной характеристикой поверхностной активности адсорбентов является величина стандартного изменения мольной энергии адсорбции Гиббса ( $\Delta(\bar{G}_{1,C}^0)$ , кДж·моль<sup>-1</sup>), которая в методе ИГХ определяется с помощью известного выражения:

$$\Delta(\bar{G}_{1,C}^0) = -RT \cdot \ln[(V_{A,1} \cdot p^0) / \pi^0], \quad (4)$$

где  $p^0$  – стандартное давление адсорбата в газовой фазе (Па);  $\pi^0$  – стандартное двумерное давление адсорбата;  $R=8.314$  Дж/(моль·К);  $T$  – температура (К).<sup>4</sup>

Величина  $\Delta(\bar{G}_{1,C}^0)$  может быть представлена в виде следующей суммы:

$$\Delta(\bar{G}_{1,C}^0) = \Delta(\bar{G}_{1,C}^0)^d + \Delta(\bar{G}_{1,C}^0)^{sp}, \quad (5)$$

где  $\Delta(\bar{G}_{1,C}^0)^d$  и  $\Delta(\bar{G}_{1,C}^0)^{sp}$  – вклады дисперсионного и специфического взаимодействий в суммарную свободную энергию адсорбции. Величина  $\Delta(\bar{G}_{1,C}^0)^d$  также может быть представлена в виде следующего выражения:

$$\Delta(\bar{G}_{1,C}^0)^d = N_A \sigma_m W_a = 2N_A \sigma_m \cdot (\gamma_1^d \cdot \gamma_s^d)^{1/2}, \quad (6)$$

где  $W_a$  – работа адгезии (мДж·м<sup>-2</sup>);  $N_A$  – число Авогадро (моль<sup>-1</sup>);  $\sigma_m$  – площадь посадки одной молекулы адсорбата на поверхности адсорбента (м<sup>2</sup>);  $\gamma_s^d$  – дисперсионный компонент энергии Гиббса поверхности твердого тела (мДж·м<sup>-2</sup>);  $\gamma_1^d$  – дисперсионный компонент поверхностной энергии адсорбата (мДж·м<sup>-2</sup>). Параметр  $\gamma_s^d$  является фундаментальным свойством поверхности и имеет большое практическое значение, поскольку непосредственно связан с энергией адгезии и смачиваемостью.

Величину  $\gamma_s^d$  рассчитывали по формуле:

$$\gamma_s^d = [(\Delta(\bar{G}_{1,C}^0)_{(CH_2)})^2 / (4 \cdot N_A^2 \cdot \sigma_{(CH_2)}^2 \gamma_{(CH_2)})], \quad (7)$$

где  $\gamma_{(CH_2)}$  (мДж·м<sup>-2</sup>) – часть свободной энергии, соответствующая адсорбции одной (CH<sub>2</sub>)-группы:  $\gamma_{(CH_2)} = 35.6 + 0.058 \cdot (293 - T(K))$ ;  $\sigma_{(CH_2)}$  – площадь поверхности одного метиленового звена в *n*-алканах (0.06 нм<sup>2</sup>);  $\Delta(\bar{G}_{1,C}^0)_{(CH_2)}$  – энергия адсорбции одной (CH<sub>2</sub>)-группы на данном адсорбенте, которая может быть рассчитана:

$$\Delta(\bar{G}_{1,C}^0)_{(CH_2)} = -RT \cdot \ln[V_{A,1}(C_{n+1}H_{2n+4}) / V_{A,1}(C_nH_{2n+2})]. \quad (8)$$

В таблице 4 приведены значения  $\Delta(\bar{G}_{1,C}^0)_{(CH_2)}$  и  $\gamma_s^d$ , рассчитанные из величин удерживания *n*-пентана и *n*-гексана на исследованных углеродных адсорбентах. Сравнительный анализ представленных в табл.4 величин показывает, что с ростом величины удельной поверхности адсорбента (табл.1) значения  $\gamma_s^d$  как в ряду графитированных, так и неграфитированных саж монотонно увеличиваются (рис.8). При этом важно отметить, что графитированные сажи характеризуются меньшими значениями  $\gamma_s^d$  по сравнению с неграфитированными аналогами. Кроме того, различие в величинах  $\gamma_s^d$  для соответствующих пар неграфитированных и графитированных образцов ( $\delta\gamma_s^d$ ) при переходе от N115 к N660 уменьшается, что непосредственно указывает на уменьшение в рассмотренном ряду адсорбентов вклада неоднородных участков необработанной сажи в суммарную величину поверхностной энергии.

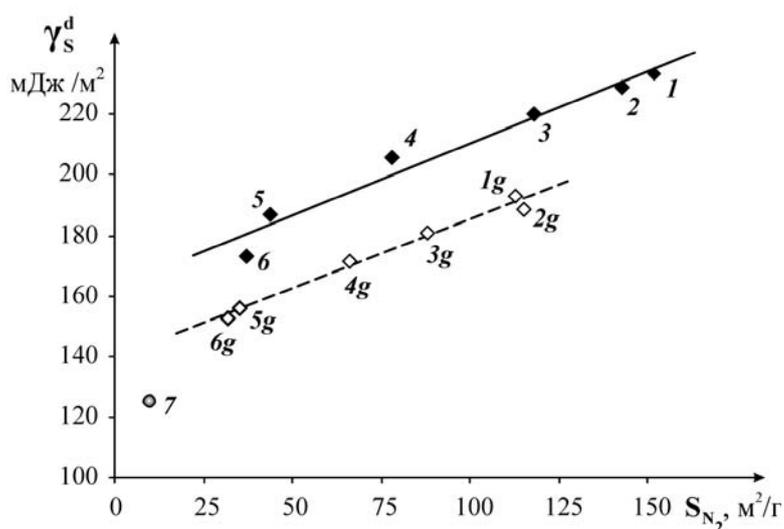
<sup>4</sup> Выбор стандартного состояния сделан по де Буру:  $p^0=1.013 \cdot 10^5$  Па(Н·м<sup>-2</sup>) и  $\pi^0=3.38 \cdot 10^{-4}$  Н·м<sup>-1</sup>; размерность величины  $V_{A,1}$  в уравнении (4) взята в метрах.

**Таблица 4.** Значения  $\gamma_s^d$  (мДж·м<sup>-2</sup>) и  $\Delta(\bar{G}_{1,C}^0)_{(CH_2)}$  (кДж·моль<sup>-1</sup>) для неграфитированных и графитированных углеродных адсорбентов при различных температурах.

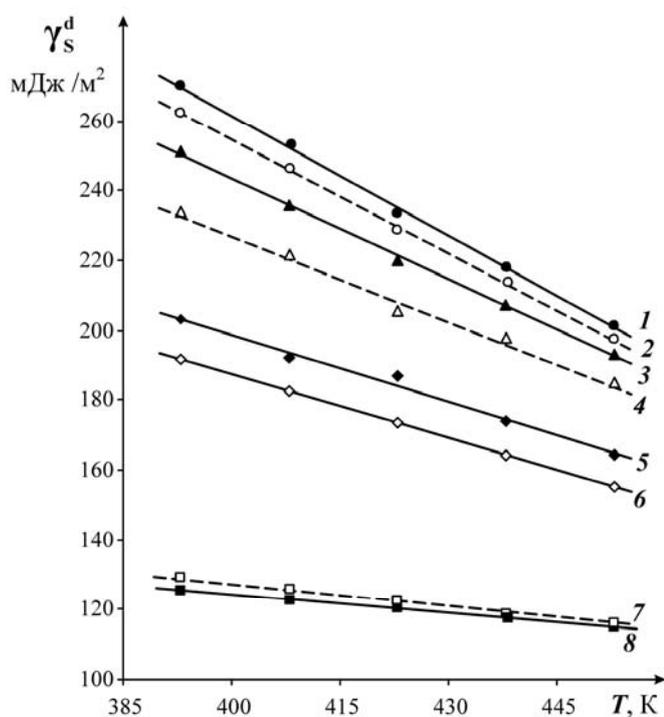
Адсорбент	T, К	неграфитированная		графитированная		$\delta\gamma_s^{da}$
		$\gamma_s^d$	$\Delta(\bar{G}_{1,C}^0)_{(CH_2)}$	$\gamma_s^d$	$\Delta(\bar{G}_{1,C}^0)_{(CH_2)}$	
N134	393	269.8	6.48	208.8	5.70	61.0
	423	233.6	5.85	193.1	5.32	40.5
	453	201.3	5.26	178.3	4.95	23.0
N115	393	262.4	6.39	203.0	5.62	59.4
	423	228.8	5.79	188.8	5.26	40.0
	453	197.5	5.21	175.4	4.91	22.1
N220	393	251.0	6.25	193.7	5.49	57.3
	423	220.2	5.68	181.0	5.15	39.2
	453	193.0	5.15	169.0	4.82	24.0
N326	393	233.7	6.03	183.9	5.35	49.8
	423	205.7	5.49	171.3	5.01	34.4
	453	184.8	5.04	165.5	4.77	19.3
N550	393	203.0	5.62	163.2	5.04	39.8
	423	186.7	5.23	155.9	4.78	30.8
	453	164.2	4.75	150.0	4.54	14.2
N660	393	191.6	5.36	159.4	4.98	32.2
	423	173.4	5.04	152.7	4.73	20.7
	453	155.3	4.62	148.0	4.51	7.3
Carborack C	393	–	–	130.7	4.51	–
	423	–	–	125.1	4.35	–
	453	–	–	120.5	4.07	–

Примечание:  $^a\delta\gamma_s^d = \gamma_s^d$  (неграф.) -  $\gamma_s^d$  (граф.).

Возможной причиной заметного увеличения значений  $\gamma_s^d$  в ряду исследованных саж, по-видимому, является сильное влияние размера кристаллитов, образующих поверхность первичных частиц сажи. Сопоставляя численные значения  $\delta\gamma_s^d$  с соответствующими величинами  $\gamma_s^d$  для неграфитированных и графитированных саж видно, что определяющий вклад в дисперсионную составляющую свободной энергии поверхности адсорбента вносит уже упомянутый выше размер кристаллитов адсорбента.



**Рис.8.** Зависимость значений  $\gamma_s^d$  (423.15 К) от величины удельной поверхности в ряду исследованных саж (1 — N134; 2 — N115; 3 — N220; 4 — N326; 5 — N550; 6 — N660; 7 — Carborack C; g обозначает соответствующий графитированный образец сажи).



**Рис.9.** Зависимость величин  $\gamma_s^d$  в ряду неграфитированных саж от температуры (1 – N134; 2 – N115; 3 – N220; 4 – N326; 5 – N550; 6 – N660; 7 – Carborack C; 8 – Carborack C (лит. данные)<sup>5</sup>.

отражают способность поверхности к слабым межмолекулярным взаимодействиям, наблюдаемые различия в численных значениях  $\gamma_s^d$  позволяют дифференцировать близкие по адсорбционным свойствам сажи и наблюдать изменения свойств, обусловленные термическим графитированием.

Наряду с величинами  $\gamma_s^d$ , в работе также были определены значения параметра  $I^{sp}$ , отражающего способность поверхности адсорбента к специфическим межмолекулярным взаимодействиям. Величины  $I^{sp}$  рассчитывали по разности свободных энергий адсорбции молекулы (X), способной к специфическим взаимодействиям с поверхностью ( $\Delta(\bar{G}_{1,C}^0)_X$ ), и молекулы соответствующего гипотетического *n*-алкана с одинаковым значением площади молекулярной площадки ( $\sigma_m$ ) ( $\Delta(\bar{G}_{1,C}^0)_{n-алкан}$ ):

$$I^{sp} = (\Delta(\bar{G}_{1,C}^0)_X - \Delta(\bar{G}_{1,C}^0)_{n-алкан}) / N_A \cdot \sigma_m.$$
 Отметим, что найденные в работе величины  $I^{sp}$  для бензола меньше соответствующих величин для ацетонитрила. Подробный анализ численных значений  $I^{sp}$  приведен в тексте диссертации.

### Параметры модели Мак-Рейнольдса

Система параметров Мак-Рейнольдса, основанная на моделировании основных типов межмолекулярных взаимодействий по разнице удерживания пяти тестовых веществ на изучаемом и реперном сорбентах, нашла широкое применение в практике газожидкостной хроматографии при оценке "хроматографической полярности" жидких неподвижных фаз. Вместе с тем, указанная модель может быть распростра-

Зависимость величин  $\gamma_s^d$  от температуры носит обратный характер, что объясняется влиянием энтропийного вклада в свободную энергию поверхности. Линейный характер представленных на рис.9 зависимостей  $\gamma_s^d = f(T)$  показывает, что в изученном температурном интервале (393 К–453 К) структура поверхности образцов саж не претерпевает изменений и характер межмолекулярных взаимодействий на поверхности остается постоянным. Для саж с высоким адсорбционным потенциалом поверхности характерен бóльший угол наклона прямых  $\gamma_s^d = f(T)$  в отличие от менее активных образцов. Сажа Carborack C характеризуется самым низким адсорбционным потенциалом, а величины  $\gamma_s^d$  незначительно уменьшаются с ростом температуры. Несмотря на то, что величины  $\gamma_s^d$

<sup>5</sup> Krawiec Z., Gonnord M.F., Guiochon G., Chretien J.R. // Anal. Chem., 1979, T.51, №11, С.1655-1660.

нена и на твердые адсорбенты в газоадсорбционной хроматографии, если в качестве реперного адсорбента рассматривать ГТС<sup>6</sup>.

Все рассмотренные в работе углеродные адсорбенты характеризуются положительными значениями  $\Delta I_i$  ( $\Delta I_i = I_{423,i}^{Ads} - I_{423,i}^{ГТС}$ ), что свидетельствует об их большей способности к специфическим взаимодействиям по сравнению с Carborack C. Из данных табл.5 видно, что в ряду саж N115-N660 значения  $\Delta I_i$  в целом монотонно уменьшаются, что можно объяснить уменьшением вклада специфических взаимодействий в суммарную величину удерживания. Самые высокие значения  $\Delta I_i$  наблюдаются в случае нитрометана, пиридина и 1-бутанола, что позволяет сделать вывод о проявлении сильных ориентационных (за счет высоких значений  $\mu$  сорбатов-реперов) взаимодействий. Кроме того, также возможна реализация водородной связью с наиболее активными участками поверхности (константы Y и U). Важно отметить, что в качестве таких участков могут выступать не только остаточные O-содержащие группы на поверхности (содержание последних по данным элементного анализа невелико (лит. данные)), но и возможно участие ароматических колец базисной грани кристаллитов в  $\pi$ - $\pi$  взаимодействиях<sup>7</sup>. Вместе с тем, по сравнению с другими углеродными материалами, отличающимися прежде всего морфологией поверхности (например, фуллерен C<sub>60</sub>), исследованные образцы саж характеризуются значительно более низкими величинами хроматографической полярности (P). Таким образом, параметры Мак-Рейнольдса могут быть использованы для количественной оценки способности рассмотренных углеродных адсорбентов к специфическим взаимодействиям.

**Таблица 5.** Значения констант Мак-Рейнольдса ( $\Delta I_i$ ), представляющие собой разность индексов удерживания тестовых сорбатов на исследуемом углеродном адсорбенте и реперном адсорбенте (ГТС) при T=423 K.

Сорбент	X <sup>a</sup>	Y <sup>b</sup>	Z <sup>b</sup>	U <sup>r</sup>	S <sup>d</sup>	P <sup>ж</sup>
Carborack C	0	0	0	0	0	0
N115	62	108	82	127	88	482
N115(граф)	31	55	41	73	47	247
N326	44	102	49	98	56	349
N326(граф)	25	46	33	59	38	201
N660	32	56	35	64	41	233
N660(граф)	13	20	17	27	23	100
Фуллерен C <sub>60</sub> <sup>3</sup>	-28	183	148	232	133	668

Примечание: <sup>a</sup>бензол (индукционные, дисперсионные и слабые протон-акцепторные взаимодействия) ( $I_{423}^{ГТС} = 563$ ); <sup>b</sup>бутанол-1 (ориентационные взаимодействия, водородная связь) ( $I_{423}^{ГТС} = 509$ ); <sup>b</sup>пентанон-2 (ориентационные и протон-акцепторные взаимодействия) ( $I_{423}^{ГТС} = 561$ ); <sup>r</sup>1-нитрометан (сильные ориентационные взаимодействия, слабая водородная связь) ( $I_{423}^{ГТС} = 388$ ); <sup>d</sup>пиридин (донорно-акцепторные и умеренно-ориентационные взаимодействия) ( $I_{423}^{ГТС} = 583$ ); <sup>ж</sup>условная хроматографическая полярность ( $P = X + Y + Z + U + S$ ); <sup>3</sup>рассчитано из данных<sup>3</sup> при 373 K.

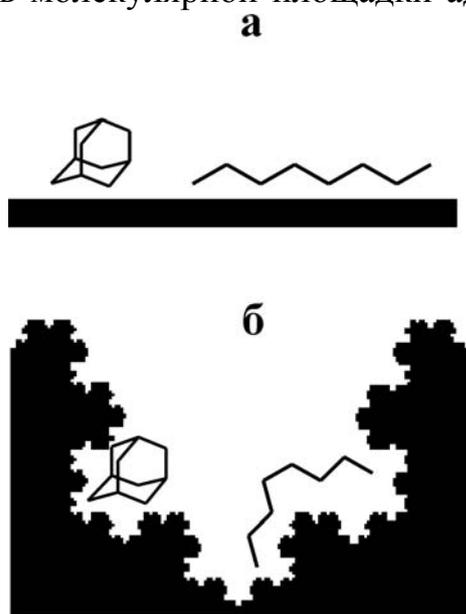
<sup>6</sup> Яшин Я.И., Яшин Е.Я., Яшин А.Я. Газовая хроматография. М.: ТрансЛит, 2009, С.209.

<sup>7</sup> Nishio M., Hirota M., Umezawa Y.  $\pi$ - $\pi$  interaction: evidence, nature, and consequences. New York: Wiley-VCH, 1998, 217 p.

## ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ И ФРАКТАЛЬНАЯ РАЗМЕРНОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ АДсорбЕНТОВ

### Влияние фрактальной размерности поверхности адсорбента на параметры адсорбции молекул различной геометрии

На рис.10 представлено схематическое изображение пространственного расположения молекул адамантана (объемная структура) и *n*-алкана (линейная структура) на плоской (геометрически однородной) и шероховатой (геометрически неоднородной) (на примере кривой Коха) поверхностях. Из рис.10 видно, что линейная молекула *n*-алкана в обоих случаях вследствие высокой конформационной гибкости повторяет рельеф поверхности твердого тела, в результате все её структурные фрагменты находятся в непосредственной близости к адсорбенту и характеризуются примерно равными вкладами в ТХА. По этой причине площадь молекулярной площадки в случае *n*-алкана при переходе от гладкой к шероховатой поверхности в случае неспецифической адсорбции можно считать постоянной. В отличие от *n*-алкана площадь молекулярной площадки адамантана при контакте с адсорбентом заметно



**Рис.10.** Особенности пространственного расположения молекул с объемной (адамантан) и линейной (*n*-алкан) структурой на плоской (а) и шероховатой (на примере кривой Коха) (б) поверхностях.

произвести рельеф поверхности адсорбента, что возможно в случае конформационно гибких молекул *n*-алканов. При адсорбции на шероховатой поверхности число звеньев молекулы адамантана, контактирующих с поверхностью увеличивается, что, очевидно, должно приводить к росту соответствующих значений теплоты адсорбции. В работе впервые установлено, что различие в теплотах сорбции близких по величинам молекулярной поляризуемости адамантана ( $16.8 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$ ) и *n*-нонана ( $17.2 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$ ) с ростом степени шероховатости поверхности будет уменьшаться, по сравнению с адсорбцией молекул этих соединений на гладкой поверхности: гладкая поверхность (ГТС) - 40.6 кДж/моль и 55.6 кДж/моль; шероховатая поверхность (сажа N115) - 97.0 кДж/моль и 98.0 кДж/моль, соответственно для адамантана и *n*-нонана. Небезынтересно отметить, что при рассмотрении теплот растворения

изменяется при переходе от гладкой поверхности к шероховатой. Как видно из рис.10 (а), в случае идеально гладкой поверхности молекула адамантана взаимодействует с адсорбентом только одним из четырех циклогексановых колец, которое, вносит основной вклад в теплоту адсорбции молекулы. Кроме того, вращение молекулы адамантана в адсорбированном состоянии на гладкой поверхности, приводит к реализации одинаковых по энергии адсорбции состояний, поскольку площадь контакта с поверхностью адсорбента при этом не изменяется.

Важно отметить, что вследствие конформационной жесткости адамантана, его молекула не способна вос-

$(\Delta_{sp} \overline{H}_i^0)$  в неполярных жидких фазах соответствующие значения для молекул этих соединений также оказываются близки: для фазы OV-101 - 34.4 кДж/моль (адамantan) и 33.0 кДж/моль (*n*-нонан). Таким образом, представляло интерес детальное исследование отмеченных выше особенностей адсорбции молекул с различной молекулярной структурой с последующим определением удобных критериев оценки степени шероховатости и фрактальной размерности поверхностей различных сорбентов.

Универсальная зависимость, связывающая  $\overline{q}_{dif,1}$  для большого числа адсорбентов с их критическими параметрами адсорбата в газовой фазе имеет вид:

$$\overline{q}_{dif,1} = D \cdot (T_c / \sqrt{P_c}), \quad (9)$$

где  $T_c$  (К) и  $P_c$  (бар) - критические параметры молекулы адсорбата в газовой фазе;  $D$  - константа, определяемая свойствами адсорбента (например,  $D(\text{графит}) = 0.446 \text{ кДж} \cdot \text{бар}^{1/2} / (\text{моль} \cdot \text{К})^8$ ). В настоящей работе предложено модифицированное выражение, содержащее свободный член  $c$ , поскольку проходящая через начало координат зависимость (9), на практике хуже описывает экспериментальные данные:

$$\overline{q}_{dif,1} (\Delta_{sp} \overline{H}_i^0) = d \cdot (T_c / \sqrt{P_c}) + c, \quad (10)$$

где  $d$  и  $c$  - константы, характеризующие сорбент. Необходимо отметить, что физический смысл константы  $d$  в (10) аналогичен параметру  $D$  в выражении (9), рассчитанному с помощью констант ван-дер-Ваальса для атомов адсорбента ( $a_{02}$  и  $b_{02}$ ). Заметим, что формула (10) может быть применена как для теплот адсорбции  $\overline{q}_{dif,1}$ , так и для теплот растворения  $\Delta_{sp} \overline{H}_i^0$ , полученных из данных ГЖХ. Использование  $T_c$  и  $P_c$  обусловлено тем, что они представляют удобные термодинамические характеристики межмолекулярных взаимодействий молекул в объемной газовой фазе. Уравнение (10) в рамках погрешности газохроматографических измерений надежно описывает экспериментальные значения теплот адсорбции *n*-алканов на исследованных адсорбентах.

В табл.6 приведены параметры уравнения (10), полученные для сорбции *n*-алканов на различных сорбентах, а также рассчитанные с помощью найденных зависимостей значения теплот сорбции для молекулы адамантана. Из представленных данных видно, что для ГТС, характеризующейся самым низким значением фрактальной размерности поверхности<sup>9</sup>, разница между теоретически рассчитанной по (10) и экспериментальной величиной  $\overline{q}_{dif,1}$  максимальна в ряду рассмотренных адсорбентов. Последнее свидетельствует о том, что в случае адсорбции на ГТС объемные свойства молекулы адамантана, описываемые трехмерными  $T_c$  и  $P_c$  реализуются в меньшей степени, поскольку на гладкой поверхности ГТС основной вклад в значение  $\overline{q}_{dif,1}$  для адамантана вносит только один непосредственно контактирующий с адсорбентом циклогексановый фрагмент. Напротив, для линейных молекул *n*-алканов геометрия адсорбционного пространства эквивалентна пространству меж-

<sup>8</sup> Березин Г.И. // Докл. АН. 1974. Т.217. №. С.843.

<sup>9</sup> Случай  $D_s=2$  соответствует **адсорбции** на идеально гладкой поверхности, в то время как если  $D_s=3$ , то происходит **абсорбция** вещества всем объемом сорбента. Фрактальная размерность реальной поверхности твердого тела изменяется в интервале:  $2 < D_s < 3$ .

молекулярных взаимодействий в газовой фазе и поэтому в непосредственном контакте с поверхностью адсорбента могут находиться все фрагменты молекулы.

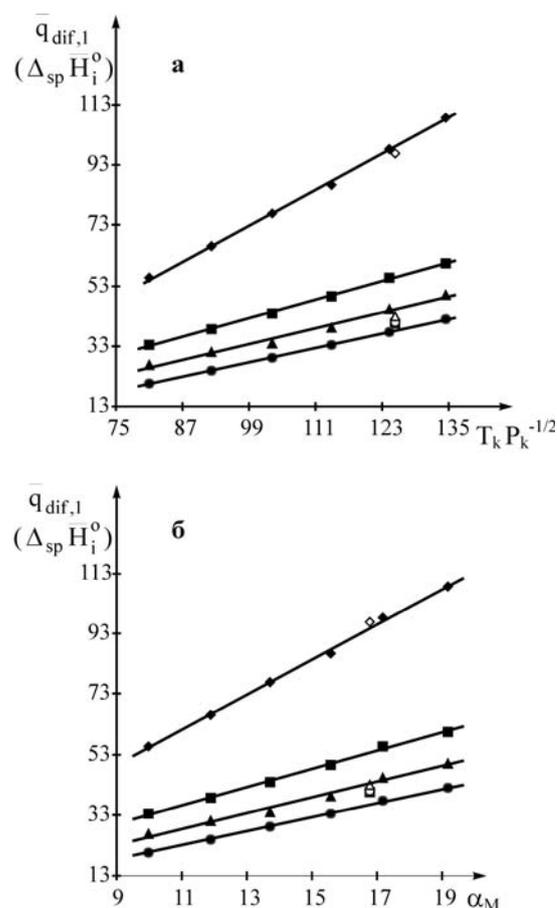
**Таблица 6.** Параметры поверхности исследованных сорбентов, экспериментальные и рассчитанные по уравнению (10) значения теплот сорбции адамантана

Сорбент	$S_{N_2}$	$D_s$	Параметры ур-я (10)			Теплота сорбции ( $C_{10}H_{16}$ ) <sup>a</sup>		
			$d$	$c$	$r^2$	эксп.	теор. (10)	$\Delta_{\text{теор/эксп.}}$
ГТС	10	2.05	0.5084	-8.1527	0.9981	40.6	55.6	15.0
N326(граф.)	66	2.27	0.6711	-16.2630	0.9995	60.1	67.9	7.8
N115(граф.)	115	2.30	0.7675	-20.7970	0.9986	67.5	75.4	7.9
N326	78	2.55	0.8812	-24.4140	0.9997	83.7	86.1	2.7
N115	143	2.61	0.9889	-25.0940	0.9988	97.0	98.9	1.9
$C_{78}H_{158}$	–	3.00	0.4105	-11.3420	0.9995	41.0	40.1	-0.9
$SiO_2-C_{16}H_{33}$	–	3.00	0.3737	-5.4287	0.9996	41.0	41.4	0.4
OV-101	–	3.00	0.3361	-8.7325	0.9996	34.4	33.4	-1.0
$SiO_2$ <sup>б</sup>	120	2.14	0.3630	-2.8273	0.9806	43.0/ 30.0 <sup>в</sup>	42.7	-0.3/ 12.7 <sup>в</sup>

Приложение: <sup>a</sup>кДж/моль; <sup>б</sup>Силохром С-120; <sup>в</sup>для неспецифической составляющей в теплоту адсорбции адамантана на  $SiO_2$ .

Из данных табл.6 следует, что рост фрактальной размерности поверхности адсорбентов приводит к заметному уменьшению разницы между экспериментальными и теоретическими значениями теплот сорбции и в случае сажи N115 с максимальным значением  $D_s=2.61$  указанная разница сопоставима с погрешностью экспериментального газохроматографического определения теплоты сорбции, а при переходе к сорбентам с  $D_s \approx 3$  ( $C_{78}H_{158}$ , OV-101,  $SiO_2-C_{16}H_{33}$ ) значения  $\Delta_{\text{теор/эксп.}}$  вообще стремятся к нулю.

Особого упоминания заслуживает сравнение величины  $\Delta_{\text{теор/эксп.}}$  для систем ГТС и  $SiO_2$ , для которых она сильно отличается, тогда как значения фрактальной размерности для этой пары адсорбентов достаточно близки. Кажущееся, на первый взгляд, противоречие легко снимается, если учесть, что теплота адсорбции на гидроксильированной поверхности  $SiO_2$  для молекулы адамантана помимо неспецифической составляющей, включает также специфические взаимодействия, возникающие между узловыми атомами Н в

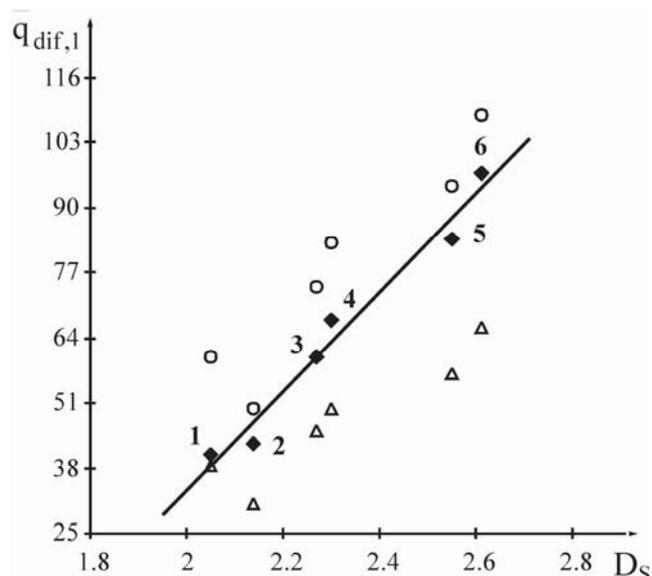


**Рис.11.** Зависимость теплоты сорбции *n*-алканов ( $C_5-C_{10}$ ) и адамантана от критических параметров газов (а) и молекулярной поляризуемости (б) а различных сорбентах: ● -  $C_{78}H_{158}$ ; ▲ - Силохром С-120; ■ - ГТС; ◆ - сажа N115 (темные обозначения - *n*-алканы, светлые - адамантан).

адамантановом каркасе и полярными фрагментами сорбентов, приводящих, например, в условиях ГЖХ к заметному увеличению удерживания этой молекулы на таких полярных НЖФ как Carbowax 20M и ТСЕР относительно других предельных карбоциклов<sup>10</sup>. В настоящей работе было установлено, что величина неспецифической составляющей в величину  $\bar{q}_{\text{dif},1}$  для адамантана на SiO<sub>2</sub> составляет около 30 кДж/моль, а значит значение  $\Delta_{\text{теор/эксп.}}$  для SiO<sub>2</sub> (табл.6) должно составлять примерно 12.7 кДж/моль, что хорошо согласуется с данными по величине  $D_S$  для рассмотренного в работе силикагеля.

На рис.11(а,б) представлены соответствующие графики зависимостей теплот сорбции *n*-алканов (C<sub>5</sub>–C<sub>10</sub>) и адамантана от их критических параметров и молекулярной поляризуемости, иллюстрирующие сформулированные выше выводы. Заметим, что молекулярная поляризуемость подобно  $T_c$  и  $P_c$  характеризует способность молекул к взаимодействию в объеме (размерность  $\text{Å}^3$ ), что обуславливает аналогичный характер рассмотренных зависимостей  $\bar{q}_{\text{dif},1}(\Delta_{\text{sp}} \bar{H}_i^0) = f(T_c, P_c)$  и  $\bar{q}_{\text{dif},1}(\Delta_{\text{sp}} \bar{H}_i^0) = f(\alpha_M)$ . Таким образом, по разнице в теплотах сорбции каркасной молекулы адамантана и гипотетического *n*-алкана с таким же значением объемной физико-химической характеристики в ряду близких по свойствам сорбентов может быть оценена степень геометрической неоднородности поверхности.

На рис.12 приведена зависимость  $\bar{q}_{\text{dif},1}$  молекул адамантана, *n*-декана и *n*-гексана от величины фрактальной размерности различных адсорбентов. Видно, что лучшая корреляция  $\bar{q}_{\text{dif},1} = f(D_S)$  наблюдается для адамантана, что, вероятно, обусловлено высокой симметрией и отсутствием конформационных изомеров у его молекулы. Последнее представляется очень важным обстоятельством, поскольку при адсорбции молекул с большим набором конформационных изомеров (например, *n*-алканы) различия в геометрии адсорбционного пространства в ряду адсорбентов будут определяться не только особенностями структуры их поверхности, но и в значительной степени будут зависеть от конформации адсорбирующейся молекулы в каждом конкретном случае. Очевидно, что сравнительный анализ строения поверхностей различных адсорбентов корректно проводить лишь при условии постоянства пространственной структуры молекулы адсорбата, а также одинаковом характере реализующихся на этих поверх-



**Рис.12.** Зависимость теплоты адсорбции адамантана (◆), *n*-декана (○) и *n*-гексана (△) на исследованных адсорбентах (1-ГТС; 2-SiO<sub>2</sub>; 3-N326(граф.); 4-N115(граф.); 5-N326; 6-N115) от величины фрактальной размерности их поверхности ( $\bar{q}_{\text{dif},1}$  (адамантан) =  $99.201 \cdot D_S - 164.83$ ;  $r=0.972$ ,  $s=4.18$ ).

<sup>10</sup> Курбатова С.В., Яшкин С.Н., Мусеев И.К., Земцова М.Н. // Журн. физ. химии, 1999, Т.73, №9, С.1645-1649.

ностях с данным адсорбатом-зондом межмолекулярных взаимодействий. Как следует из результатов настоящей работы адамантан идеально подходит для решения подобных задач. Кроме того, малые размеры молекулы адамантана (диаметр молекулы  $\approx 0.6$  нм) позволяют исследовать фрактальную структуру поверхности в масштабе нанодиапазона размерностей.

### Селективность разделения стереоизомерных молекул углеводородов на различных типах саж

Рассмотренные в работе графитированные сажи были использованы для разделения близких по свойствам пространственных изомеров углеводородов. Из данных табл.7 следует, что в ряду Carborack C – N115(граф.) наряду с ростом величин  $K_{1,C}$  заметно увеличиваются значения параметров селективности  $\alpha$  и  $R_s$ , что, вероятно, связано как с ростом удельной поверхности адсорбента, так и с повышенными значениями параметра  $\gamma_s^d$  для саж с малыми размерами кристаллитов графита. Полученные данные могут найти применение в практике газо-адсорбционной хроматографии при разделении и концентрировании компонентов сложных смесей пространственных изомеров.

**Таблица 7.** Константы сорбции и параметры селективности разделения некоторых стереоизомеров на колонках с исследованными графитированными сажками ( $T=423$  K).

Адсорбат	$K_{1,C}, \text{см}^3 \cdot \text{м}^{-2}$	$\alpha$	$k$	$R_s$
	Carborack C			
<i>цис</i> -Декалин	9.33	1.57	55.25	1.99
<i>транс</i> -Декалин	14.69		86.75	2.00
<i>цис</i> -1,4-Диметиладамантан	9.21	1.70	54.45	2.26
<i>транс</i> -1,4-Диметиладамантан	15.64		92.43	2.28
<i>эндо</i> -Децилин	3.74	1.48	22.10	1.73
<i>экзо</i> -Децилин	5.53		32.70	1.76
N326(граф)				
<i>цис</i> -Декалин	49.03	1.92	153.50	2.66
<i>транс</i> -Декалин	94.17		295.25	2.67
<i>цис</i> -1,4-Диметиладамантан	46.38	2.10	146.00	2.91
<i>транс</i> -1,4-Диметиладамантан	102.39		321.50	2.92
<i>эндо</i> -Децилин	18.83	1.63	59.25	2.12
<i>экзо</i> -Децилин	39.03		122.50	2.14
N115(граф)				
<i>цис</i> -Декалин	79.61	2.27	348.50	3.12
<i>транс</i> -Декалин	181.21		793.40	3.12
<i>цис</i> -1,4-Диметиладамантан	73.06	2.55	317.75	3.39
<i>транс</i> -1,4-Диметиладамантан	186.10		814.5	3.39
<i>эндо</i> -Децилин	29.17	2.07	127.65	2.87
<i>экзо</i> -Децилин	60.33		264.25	2.88
Сквалан (значения $K_{1,C}$ безразмерны)				
<i>цис</i> -Декалин	279.1	1.24	5.10	0.90
<i>транс</i> -Декалин	224.3		4.10	0.87
<i>цис</i> -1,4-Диметиладамантан	441.4	1.06	8.05	0.20
<i>транс</i> -1,4-Диметиладамантан	464.0		8.50	0.21
<i>эндо</i> -Децилин	217.0	1.14	4.00	0.55
<i>экзо</i> -Децилин	249.6		4.55	0.56

## ВЫВОДЫ

1. Методом ИГХ определены термодинамические характеристики адсорбции органических соединений различного строения и функциональности на поверхности непористых углеродных адсорбентов (саж), а также на их графитированных аналогах. Показано влияние размера кристаллита на общую энергию адсорбции на неоднородных и подвергнутых графитизации поверхностях. Установлено, что концентрационные границы хроматографически достигаемой "области Генри" для рассмотренных в работе адсорбентов с неоднородными поверхностями не могут быть точно определены с помощью обычного хроматографического анализа, однако эти границы значительно сужаются по мере увеличения степени энергетической неоднородности поверхности.

2. На основании ИГХ-данных посредством сравнения констант адсорбционного равновесия и теплот адсорбции для молекул-зондов на исходной и графитированной сажах оценена энергетическая неоднородность их поверхности, обусловленная присутствием различных по морфологии и адсорбционной активности аллотропных состояний углерода. Определены значения дисперсионной и специфических компонент поверхностной энергии исследованных адсорбентов, которые увеличиваются с ростом величины удельной поверхности. Показано, что с ростом температуры численные значения как дисперсионной, так и специфических компонент поверхностной энергии уменьшаются.

3. Показано применение модели Мак-Рейнольдса для оценки способности углеродных адсорбентов к специфическим межмолекулярным взаимодействиям. Найденные параметры "хроматографической полярности" могут быть использованы для хроматографической классификации рассмотренных в работе углеродных адсорбентов. Установлено, что за реперный адсорбент в построении модели Мак-Рейнольдса для газо-адсорбционной хроматографии целесообразно использовать графитированную термическую сажу.

4. Получены новые количественные соотношения, связывающие значения фрактальной размерности поверхности саж с её адсорбционным потенциалом. Установлена зависимость теплоты адсорбции молекулы каркасного строения от величины фрактальной размерности. Предложена газохроматографическая методика оценки геометрической неоднородности поверхности, основанная на различиях в сорбции молекул линейного и каркасного строения.

5. Показано, что уменьшение размера кристаллитов в ряду графитированных саж увеличивает их структурную селективность при газохроматографическом разделении смесей близких по свойствам пространственных изомеров. Установлено, что причина наблюдаемого эффекта обусловлена ростом величины удельной поверхности, высокими значениями дисперсионной составляющей свободной энергии поверхности, а также низкой фрактальной размерностью саж, подвергнутых графитизации.

### **Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:**

1. Яшкин С.Н., Светлов А.А., Светлов Д.А. Термодинамика удерживания изомерных молекул трицикло[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]декана на сорбентах различной природы в условиях газовой хроматографии // Журнал физической химии, 2008, Т.82, №7, С.1342-1349.
2. Яшкин С.Н., Светлов А.А. Исследование геометрической неоднородности по-

- верхности углеродных адсорбентов методом инверсионной газовой хроматографии // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология, 2009, Т.52, №9, С.70-77.
3. Светлов А.А., Яшкин С.Н. Термодинамические характеристики адсорбции органических соединений на сажах с энергетически неоднородной поверхностью // Всероссийский симпозиум "Хроматография и хроматографические приборы", Москва, 2004 (15-19 марта), С.150.
  4. Светлов А.А., Яшкин С.Н. Использование углеродных адсорбентов с различной степенью энергетической неоднородности поверхности в анализе загрязнителей окружающей среды // VI Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды "Экоаналитика-2006", Самара, 2006 (26-30 сентября), С. 256.
  5. Кудашева Н.В., Светлов А.А., Яшкин С.Н. Исследование термодинамики взаимодействия "сорбат-неподвижная фаза" с помощью предельных коэффициентов активности, определенных в условиях ГЖХ // Всероссийская конференция "Химический анализ", Москва, 2008 (21-25 апреля), С.63.
  6. Светлов А.А., Яшкин С.Н. Исследование шероховатости поверхности адсорбентов методом инверсионной газовой хроматографии // III Международная конференция по коллоидной химии и физико-химической механике, Москва, 2008, (24-28 июня), СР.44.
  7. Яшкин С.Н., Светлов А.А. Изучение энергетической неоднородности поверхности непористых углеродных адсорбентов // III Международная конференция по коллоидной химии и физико-химической механике, Москва, 2008, (24-28 июня), СР.48.
  8. Кудашева Н.В., Светлов А.А., Яшкин С.Н. Сравнительный анализ селективности различных сорбентов в газовой хроматографии адамантана и его производных // II Международный форум "Аналитика и Аналитики", Воронеж, 2008 (22-26 сентября), Т.1, С.342.
  9. Светлов А.А., Яшкин С.Н. Инверсионная газовая хроматография в исследовании геометрической и энергетической неоднородности поверхности углеродных адсорбентов // II Международный форум "Аналитика и Аналитики", Воронеж, 2008 (22-26 сентября), Т.1, С.128.

Отпечатано с разрешения диссертационного Совета Д 212.217.05  
ГОУ ВПО "Самарский государственный технический университет"  
Протокол №8 от 1 июня 2010 г.  
Заказ № 556 Объем 1.67 п.л. Тираж 100 экз.  
Форм. лист. 60×84/16. Отпечатано на ризографе.

---

ГОУ ВПО "Самарский государственный технический университет"  
Отдел типографии и оперативной полиграфии  
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244