

ческим свойствам (плотность, температуре кипения и т.д.). Основные физико-химические свойства индивидуальных составляющих сольвента и наиболее часто используемы в флексографии растворителей приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Свойства чистых веществ

| Вещества       | Плотность, г/см <sup>3</sup> | T <sub>кип</sub> , °С | T <sub>пл</sub> , °С |
|----------------|------------------------------|-----------------------|----------------------|
| Толуол         | 0,8669                       | 110,6                 | - 95,0               |
| Этилацетат     | 0,9020                       | 77,0                  | - 84,0               |
| Этанол         | 0,7893                       | 78,4                  | - 114,3              |
| Этилцеллозольв | 0,9310                       | 135,6                 | - 70,0               |
| Ацетон         | 0,7899                       | 56,1                  | - 95,0               |
| Бутилацетат    | 0,8800                       | 126,0                 | - 74,0               |
| Бензол         | 0,8786                       | 80,1                  | 5,5                  |

В литературе [3] также найдены данные по равновесию жидкость пар в бинарных системах:

- этанол – бензол;
- бутанол – толуол
- этанол-ацетон;
- этилацетат-этанол;
- ацетон-бензол;
- этилацетат-толуол;
- этанол-толуол.

Анализ данных показал, что ряд бинарных систем образуют азеотропные смеси, и разделение их обычными методами ректификации невозможно.

Таким образом, необходимо рассмотреть специальные методы ректификации, в частности азеотропная ректификация с использованием полярных растворителей.

Регенерация сольвента также может быть проведена с помощью процесса экстракции неполярным экстрагентом – пентаном и полярным растворителем – диметилформамидом. Экстракт и рафинат в дальнейшем будут ректифицироваться с получением сольвента и регенерированных экстрагентов [4].

При разработке способов регенерации растворителей в флексографии нами будут рассмотрены и экспериментально изучены различные методы химической технологии. Выбор технологии будет основываться на ее экологических показателях и технико-экономическом обосновании.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1) Пат. 2264840 РФ, МПК<sup>7</sup> В01D3/00, С07С9/00, С07С11/00, С07С13/00, С07С15/00, С07С49/00. Универсальная установка для очистки ректификацией растворителей, Вендело А.Г., Трохин В.Е., опубл. 27.11.2005.
- 2) Пат. 2104731 РФ, МПК<sup>7</sup> В01D3/14. Способ очистки органических жидкостей. Соколов А.Ю., Аристович В.Ю., Аристович Ю.В., опубл. 20.02.1998.
- 3) Справочник Равновесие жидкость – пар, Г. С. Людмирская, Т.А. Барсукова, А.М. Богомольный 1987г.
- 4) Патент на изобретение №: 2185416 Способ одновременного получения экологически чистого дизельного топлива и ароматического растворителя /Сомов В.Е., Гайле А.А., Залищевский Г.Д., Семенов Л.В., Варшавский О.М., Ерженков А.С., Колдобская Л.Л., Кайфаджан Е.А., опубл. 20.07.2002.

УДК 546.3:664.85(0.45)

**СТРУКТУРНЫЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СОРБЦИИ ГАЗОВ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫМ СОРБЕНТОМ**

О.В.Кибальникова

*Методом газовой хроматографии исследована сорбция газообразного пиридина нанокпозиционным сорбентом, представляющим собой электрохимически активную гетерограницу. Образующиеся в результате сорбции ионные пары А<sup>-</sup>Н<sup>+</sup> ( Н<sup>+</sup> - карбкатион; А<sup>-</sup> - карбанион) исследованы методом Монте-Карло и методом пересекающихся парабол.. Образование ион-проводящих структур связывается с каталитическим процессом, протекающим по механизму Ленгмюра-Хиншельвуда. Дискретный характер специфически адсорбированных ионов на внутренней плоскости Гельмгольца объясняется эффектом Есина-Маркова.*

*Ключевые слова: нанокпозиционный сорбент; гетерограница, ионные пары, метод Монте-Карло; механизм Ленгмюра-Хиншельвуда; плоскость Гельмгольца; эффект Есина-Маркова.*

## ВВЕДЕНИЕ

Наноматериалы и нанотехнологии в последнее десятилетие 20 века стали предметом [1] активного изучения и применения в физике, химии, биологии, материаловедении. В аналитической химии появился термин «наноаналитика», отражающий использование новых типов материалов и технологий. Выделяют три направления наноаналитики: 1 – методология, связанная с использованием в анализе нанореакторов, представляющих собой жидкие наносистемы, применяемые практически во всех методах разделения, концентрирования и анализа [2]; 2 – использование твердых наноматериалов [3]: разные виды наночастиц (трехмерные и нульмерные (квантовые точки) объекты), нанопленки (двухмерные объекты), нанотрубки, наностержни, нановолокна (одномерные объекты) и пористые наноматериалы [4]. Кроме поверхностных факторов важнейшую роль в них играют квантовые эффекты и этим они радикально отличаются от классических жидких наносистем [5]. К третьему направлению наноаналитики относят 3D [6] измерения наноразмерных объектов на поверхности, а также непосредственные измерения атомов и молекул, включая биомолекулы. Не осталась в стороне и электрохимия, в которой появился термин «наноэлектрохимия», занимающаяся исследованием квантовых и размерных эффектов наносистем, двойного электрического слоя возникающего на поверхности наноматериалов и сорбирующихся газов, процессов сорбции, адсорбции, катализа, кинетики процессов, переноса заряда и т.п., поскольку переход от массивных макро- или даже микро-размеров приводит к качественным изменениям физических (электропроводность, магнетизм, поглощение и излучение света, оптического преломления, термических свойств, прочности) и химических (каталитической или реакционной способности) свойств соединений и свойств композиционных материалов.

В связи с этим представляет особый интерес исследование эффекта Есина-Маркова при сорбции газов нанокomпозиционным сорбентом.

В настоящей работе методом Монте – Карло моделируются ион-проводящие структуры пиридина, образующиеся при сорбции на нанокomпозиционном сорбенте.

Реакция образования ион-проводящих структур исследовалась методом пересекающихся парабол. В этом методе реакция протонного переноса рассматривается как

результат пересечения двух потенциальных кривых, одна из которых характеризует валентное колебание атакуемой связи, а другая – образующейся связи. Колебания связей считают гармоническими. При рассмотрении двойного электрического слоя, возникающего при специфической адсорбции анионов, рассматривается эффект Есина-Маркова.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводили на хроматографе «Кристалл-2000М» с пламенно – ионизационным детектором и колонкой 1 м, внутренним диаметром 3 мм. В качестве газоносителей использовали водород и воздух. Температура колонки варьировалась в пределах 120÷185°С. В качестве адсорбента используется наноструктурированный материал – 10% 3-нитрилпропанамин на цветохроме (фракция 0,14÷0,25 мм), представляющий собой электрохимически активную гетерограницу «протонный проводник - гидрируемый металл» [7]. В качестве адсорбата исследовали газообразный пиридин (V=0,5 мл). Опытным путем при исследовании сорбции газа с помощью изотермы Фрумкина установлено, что при введении пробы значение аттракционной постоянной  $a > 2$ , что соответствует образованию димеров. Для исследования ион-проводящих структур использовали метод Монте–Карло (МК), основывающийся на нахождении минимума потенциальной энергии канонического ансамбля при заданных постоянном объеме и температуре [8]. Для газовых димеров метод МК представлен:

$$U_{i,j} = \frac{z_i z_j e_o^2}{2\pi\epsilon \cdot r} - \frac{A}{r_{i,j}^6} + \frac{B}{r_{i,j}^{12}}. \quad (1)$$

Второе и третье слагаемые в правой части уравнения (1) отвечают соответственно притяжению и отталкиванию колец пиридина, т.е. стэкинг взаимодействию. Константа ассоциации соотносится с минимумом потенциальной энергии уравнением:

$$k_{acc} = \frac{4\pi N_A r_{min}^3}{3000} \exp \left[ -U(r_{min}) / kT \right], \quad (2)$$

где  $k_{acc}$  - константа ассоциации; T- температура колонки;  $r_{ij}$  –расстояние на которое сближаются ионы;  $U(r_{min})$  – минимум потенциальной энергии;  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость.

В методе пересекающихся [9] парабол рассчитывают следующие параметры: 1) классическую энтальпию  $\Delta H_H$ , вклю-

чающую разность нулевых колебаний атакуемой ( $D_i$ ) и образующейся ( $D_f$ ) связей ( $\Delta H_H = D_i - D_f + 0,5hN_A(v_i - v_f)$ ), где  $h$  – постоянная Планка,  $N_A$  – число Авогадро,  $v_i$  и  $v_f$  – частоты нулевых колебаний атакуемой и образующейся связей соответственно); 2) классическим потенциальным барьером  $E_H$ , который связан с экспериментально определяемой аррениусовской энергией активации  $E_a$  уравнением:  $E_H = E_a + 0,5(hN_A v_i - RT)$  (3); 3) коэффициентами  $b_i$  и  $b_f$ , описывающими зависимость потенциальной энергии от амплитуды колебания атомов вдоль валентной связи  $b = \pi v_i (2\mu)^{1/2}$ , (где  $\mu$  – приведенная масса атомов), образующих связь и параметром  $\alpha = \frac{b_i}{b_f}$  4) параметром  $\gamma_e$ , который характеризует суммарное растяжение или сжатие двух реагирующих связей в переходном состоянии. Эти параметры связаны следующим соотношением:

$$br_e = \alpha(E_H - \Delta H_H)^{1/2} + E_H^{1/2} \quad (4),$$

где  $b=b_i$  относятся к атакуемой связи в молекуле.

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ**

Данные констант ассоциации ионных тройников, степени ассоциации, минимума потенциальной энергии представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Параметры ассоциации ион-проводящих структур

| T, °C | $\alpha_{diss} \cdot 10^{-7}$ | $K_{ass.}$           | U Дж/mol           | $\Delta G_{ass.}$ Дж/моль |
|-------|-------------------------------|----------------------|--------------------|---------------------------|
| 120   | 0,52                          | $8,2 \cdot 10^{12}$  | $-1,74 \cdot 10^5$ | $-49,23 \cdot 10^4$       |
| 130   | 1,37                          | $1,3 \cdot 10^{12}$  | $-3,64 \cdot 10^5$ | $-9,295 \cdot 10^4$       |
| 140   | 1,25                          | $1,42 \cdot 10^{12}$ | $-4,09 \cdot 10^5$ | $-9,59 \cdot 10^4$        |
| 150   | 1,69                          | $7,85 \cdot 10^{11}$ | $-2,54 \cdot 10^5$ | $-9,6 \cdot 10^4$         |
| 160   | 1,86                          | $6,48 \cdot 10^9$    | $-2,62 \cdot 10^5$ | $-8,1 \cdot 10^4$         |
| 170   | 0,19                          | $1,34 \cdot 10^{11}$ | $-1,95 \cdot 10^5$ | $-9,42 \cdot 10^3$        |
| 180   | 2,72                          | $3,03 \cdot 10^{11}$ | $-5,57 \cdot 10^5$ | $-9,06 \cdot 10^4$        |
| 185   | 2,45                          | $3,74 \cdot 10^{11}$ | $-3,37 \cdot 10^5$ | $-10,1 \cdot 10^4$        |

Q – заряд иона;  $\Delta G_{ass.}$  – свободная энергия Гиббса при образовании ассоциатов;  $K_{acc.}$  – константа ассоциации;  $\alpha_{diss}$  – степень диссоциации.

Результаты моделирования двумерных ион-проводящих структур пиридина Монте-Карло представлены в таблице 2.

Таблица 2 - Параметры моделирования Монте-Карло

| U J/mol            | T <sub>col.</sub> °C | A, Дж·А <sup>6</sup> /mol | B, J·А <sup>12</sup> /mol | $\frac{z_i z_j e^2}{2\pi\epsilon_{ij}}$ Дж/mol |
|--------------------|----------------------|---------------------------|---------------------------|------------------------------------------------|
| $-1,74 \cdot 10^5$ | 120                  | 80,45                     | $-44,6 \cdot 10^5$        | 8,3                                            |
| $-3,64 \cdot 10^5$ | 130                  | 77,13                     | $-76,69 \cdot 10^5$       | 35,4                                           |
| $-4,09 \cdot 10^5$ | 140                  | 16,3                      | $-4,09 \cdot 10^5$        | 18                                             |
| $-2,54 \cdot 10^5$ | 150                  | 10,69                     | $-1,2 \cdot 10^5$         | 25,8                                           |
| $-2,62 \cdot 10^5$ | 160                  | $2,39 \cdot 10^{-2}$      | -2,38                     | 4,14                                           |
| $-1,95 \cdot 10^5$ | 170                  | 1,92                      | $-0,14 \cdot 10^5$        | 1,8                                            |
| $-5,57 \cdot 10^5$ | 180                  | 1,36                      | -5295                     | 5,27                                           |
| $-3,37 \cdot 10^5$ | 185                  | 0,37                      | -322                      | 0,95                                           |

Зависимость образования  $U(r_{min})$  ион-проводящих структур сорбирующегося газообразного пиридина от температуры колонки представлена на рис. 1

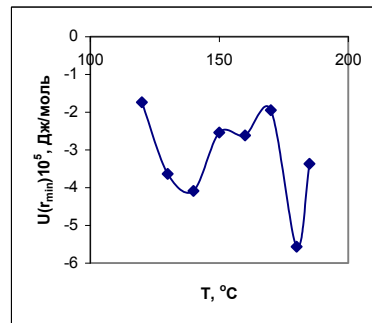


Рисунок 1 - Зависимость образования  $U(r_{min})$  ион-проводящих газовых структур при сорбции пиридина ( $V=0,5$  мл) от температуры колонки

Поскольку внутренняя плоскость Гельмгольца при сорбции ион-проводящих частиц пиридина имеет разные значения заряда мигрирующего иона, то предполагается дискретный характер специфически адсорбированных частиц.

На рис.2 представлена зависимость величины мигрирующего заряда от температуры колонки.

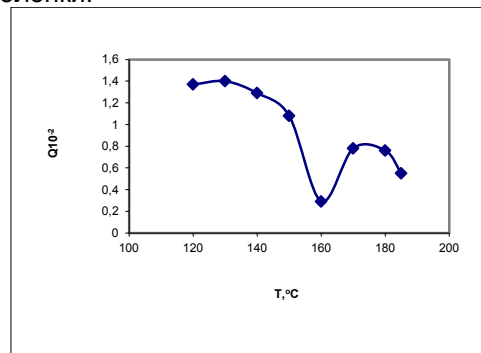


Рисунок 2 – Зависимость заряда от температуры колонки

Кроме разности потенциалов, создаваемой зарядами сорбента и ионами двойного слоя, электрические свойства границы раздела зависят от находящегося на поверхности сорбента растворителя. Общий скачок потенциала  $\varphi$ , равен падению потенциала в слое Гельмгольца  $\psi$  (пси- потенциал) плюс падение потенциала в диффузном слое  $\psi_1$  (пси-прим-потенциал):

$$\varphi = \psi + \psi_1 \quad (5)$$

Диффузная область представляет собой слой ионов, которые находятся в своеобразной потенциальной яме. Переход их в раствор требует преодоления некоторого потенциального барьера. В отличие от внутренней внешней плоскости Гельмгольца представляет собой границу, до которой могут подходить молекулы адсорбата (точнее их электрические центры), участвующие в тепловом движении.

Первые количественные оценки эффекта дискретности были сделаны О.А.Есиным и сотр. Эффект дискретности проявляется наиболее сильно, т.к. специфически адсорбированные ионы лежат посередине плотного слоя.

Эффект дискретности ( $\lambda=0,5$ ) заключается в том, что отталкивание между ионами оказывается меньше, чем при равномерно размазанном по внутренней плоскости Гельмгольца заряде. Исследование эффекта Есина-Маркова, подтверждающего дискретный характер специфически адсорбированных анионов на внутренней плоскости Гельмгольца, проводили по методике [8].

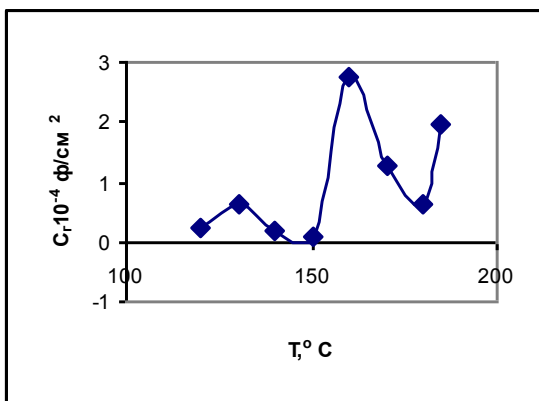


Рисунок 3 - Зависимость емкости Гельмгольца от температуры колонки

Результаты исследования эффекта Есина - Маркова при сорбции газа приведены в табл.3.

Таблица 3 - Исследование специфической адсорбции ион-проводящих структур пиридина нанокпозиционным сорбентом ( $\lambda=0,5$ )

| T, °C | B <sub>q</sub> | q <sub>1m</sub> · 10 <sup>-2</sup> , кл | K <sub>12</sub> , кл/в·м <sup>2</sup> | $(\frac{d\varphi_o}{d \ln c_i})_{q=0}$ В |
|-------|----------------|-----------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------------|
| 120   | 0,49           | 1,4                                     | 2,84 · 10 <sup>-3</sup>               | -5,0                                     |
| 130   | 0,5            | 1,4                                     | 2,83 · 10 <sup>-3</sup>               | -5,0                                     |
| 140   | 0,37           | 1,35                                    | 3,14 · 10 <sup>-3</sup>               | -5,6                                     |
| 150   | 0,23           | 1,23                                    | 3,26 · 10 <sup>-3</sup>               | -6,67                                    |
| 160   | 0,03           | 0,66                                    | 1,83 · 10 <sup>-3</sup>               | -25,0                                    |
| 170   | 0,14           | 1,03                                    | 2,77 · 10 <sup>-3</sup>               | -10,0                                    |
| 180   | 0,18           | 1,02                                    | 2,1 · 10 <sup>-3</sup>                | -10,0                                    |
| 185   | 0,09           | 0,81                                    | 2,0 · 10 <sup>-3</sup>                | -14,29                                   |

где K<sub>12</sub> – интегральная емкость пространства между внутренней и внешней плоскостями Гельмгольца ( $K_{12} = -\frac{z\lambda F q_{1m}}{2RTa}$ );

q<sub>1m</sub> – предельное значение q<sub>1</sub>, отвечающее  $\theta=1$ ; B<sub>q</sub> ( $B_q = \frac{z_i^2 \lambda F}{2RTK_{12}}$ ) – второй вириальный

коэффициент, характеризующий отталкивание между специфически адсорбированными ионами при заданном q=const;  $(\frac{d\varphi_o}{d \ln c_i})_{q=0}$  -

значение сдвига п.н.з.

На рис. 4 представлена зависимость поверхностного натяжения образующихся димеров от температуры колонки.

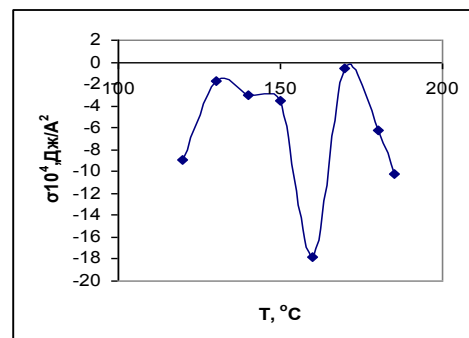


Рисунок 4 - Зависимость поверхностного натяжения димеров от температуры колонки

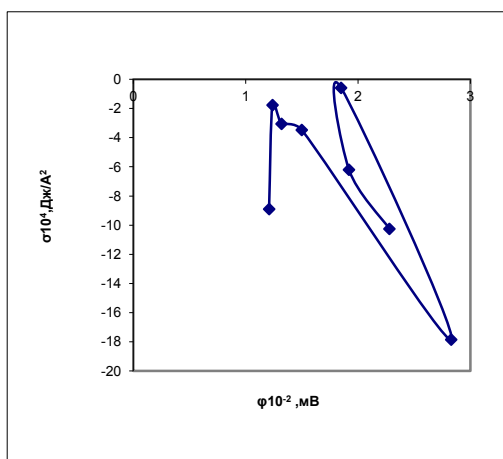


Рисунок 5 - Зависимость поверхностного напряжения димеров от потенциала сорбента

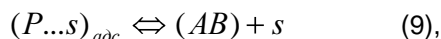
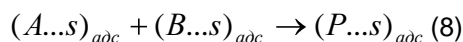
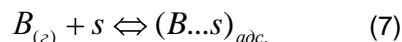
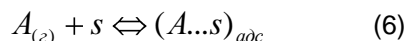
Результаты исследования образования ион-проводящих пиридина структур по методу пересекающихся парабол представлены в табл.4.

Таблица 4 - Данные метода МПП

| Режим                                                                         | $E_e$ , Дж/моль    | $b\gamma_e \cdot 10^3$ (Дж/моль) <sup>1/2</sup> | $b \cdot 10^{11}$ , кг-моль/с | $\gamma_e$ , м       |
|-------------------------------------------------------------------------------|--------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------|----------------------|
| $T_{дет} - 150^\circ C$<br>$T_{исп} - 120^\circ C$<br>$T_{кол} - 120^\circ C$ | $-2,78 \cdot 10^3$ | 3,33                                            | 0,32                          | $1,82 \cdot 10^{-8}$ |
| $T_{дет} - 150^\circ C$<br>$T_{исп} - 120^\circ C$<br>$T_{кол} - 130^\circ C$ | $-2,84 \cdot 10^3$ | 3,37                                            | 1,85                          | $1,82 \cdot 10^{-8}$ |
| $T_{дет} - 150^\circ C$<br>$T_{исп} - 120^\circ C$<br>$T_{кол} - 140^\circ C$ | $-2,95 \cdot 10^3$ | 3,44                                            | 1,80                          | $1,91 \cdot 10^{-8}$ |
| $T_{дет} - 150^\circ C$<br>$T_{исп} - 120^\circ C$<br>$T_{кол} - 150^\circ C$ | $-3,17 \cdot 10^3$ | 3,44                                            | 1,71                          | $2,01 \cdot 10^{-8}$ |
| $T_{дет} - 150^\circ C$<br>$T_{исп} - 120^\circ C$<br>$T_{кол} - 160^\circ C$ | $-4,51 \cdot 10^3$ | 4,25                                            | 0,87                          | $4,9 \cdot 10^{-8}$  |
| $T_{дет} - 150^\circ C$<br>$T_{исп} - 120^\circ C$<br>$T_{кол} - 170^\circ C$ | $-3,6 \cdot 10^3$  | 3,79                                            | 1,54                          | $2,46 \cdot 10^{-8}$ |
| $T_{дет} - 150^\circ C$<br>$T_{исп} - 120^\circ C$<br>$T_{кол} - 180^\circ C$ | $-3,71 \cdot 10^3$ | 3,85                                            | 1,54                          | $2,5 \cdot 10^{-8}$  |
| $T_{дет} - 150^\circ C$<br>$T_{исп} - 120^\circ C$<br>$T_{кол} - 185^\circ C$ | $-4,08 \cdot 10^3$ | 4,04                                            | 1,32                          | $3,06 \cdot 10^{-8}$ |

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Таким образом в результате сорбции газообразного пиридина наноконпозиционным сорбентом образуются ионные пары  $A^-H^+$  ( $A^-$  - карбанион;  $H^+$  - карбкатион), образующие ион-проводящие структуры. Образование двумерных комплексов с переносом заряда предположительно происходит по механизму Лэнгмюра-Хиншельвуда [10]. Реакции можно представить уравнениями:



т.е. компоненты реагируют, находясь в хемосорбированном состоянии. Это означает, что при сольволизе может реализоваться пушпульный механизм. Одной из особенностей этих реакций является когерентность, т.е. возникновение колебательных режимов. В данном случае возникает квантовая [11] когерентность, которая проявляется в форме электронно-спиновых квантовых биений.

При электронно-спиновой когерентности осуществляется осцилляция спиновых пар между синглетом и триплетом.

На сорбенте наблюдается аномально высокий сдвиг п.н.з.  $(\frac{d\varphi_o}{d \ln c_i})_{q=0}$ , который

зависит от температуры сорбента, заряда поверхности и составляет  $\sim -5 \div -25$  В. При температуре сорбента  $160^\circ C$  эффект имеет максимальное значение.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Аналитическая химия – новые методы и возможности. Съезд аналитиков России и школа молодых ученых. Апрель 2010 Москва. С.15
2. Штыков С.Н.// Журн. аналит. Т.57.№10. С.1018.
3. Нанотехнологии. Наноматериалы, Наностемная техника/Сб.под ред П.П. Мальцева. М.: Техносфера, 2008.432 с.
4. Нанотехнологии. Азбука для всех/ Под ред Ю.Д. Третьякова. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008.368 с.
5. Штыков С.Н., Русанова Т.Ю.// Рос.хим. журн.2008.Т.52.№2.С.92
6. Nanotechnology 6: Nanoprobes, H. Fuchs (Ed.), Wiley.-VCH,2009.
7. Кремер Г. «Квазиэлектрическое поле и разрывы зон. Обучение электронов новым фокусам. Нобелевская лекция»// Успехи физических наук. Т.172 №9. 2002. С.1089
8. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. М: Химия, КолосС, 2006.672 с.
9. Денисова Е.Т., Демина Т.Г. «Физико-химические аспекты изомеризации свободных радикалов»//Успехи химии Т. 73 № 11, 2004 с.1181-1209
10. Байрамов В.М. Основы химической кинетики и катализа М.: Изд. Центр «Академия», 2003.- 256 с.
11. В.В. Вольхин Когерентность в химических реакциях СПб: Из-во «Лань», 2008,- 448 с.