

УДК 532.614:541.183

Ю.И.Тарасевич

## ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

На основании собственных и литературных данных развиты и реализованы подходы для определения полных термодинамических характеристик поверхности гидрофобных и гидрофильных твердых тел. Оценены термодинамические характеристики практически важных сорбентов и катализаторов — силохрома, силикагеля,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , слоистых силикатов с жесткой структурной ячейкой. Специальное внимание уделено свойствам поверхности графита, графитированной термической сажи, графена.

**ВВЕДЕНИЕ.** При изучении взаимодействия различных веществ с поверхностью твердых тел методами адсорбции, газовой хроматографии, калориметрии характеристикам собственно поверхности уделяется недостаточно внимания. В адсорбционном эксперименте, например, адсорбент зачастую рассматривают лишь как источник внешнего поля и обычно характеризуют его пористость и размеры удельной поверхности. В адсорбционно-калориметрическом эксперименте исследователи получают кривую дифференциальных теплот адсорбции, которую анализируют, как правило, с позиций распределения активных адсорбционных центров по энергиям без оценки интегральных термодинамических характеристик адсорбированного вещества и тем более адсорбента.

Но твердое тело в процессах адсорбции, смачивания выступает равноправным партнером с адсорбированным веществом. Комплексные калориметрические и дилатометрические измерения показывают, что на долю адсорбента приходится порядка 40 % теплоты адсорбции, фиксируемой в калориметрическом эксперименте [1–3]. Поэтому становится все более важным знать характеристики самой поверхности твердого тела и, прежде всего, его поверхностную энергию.

В настоящей работе обобщены собственные и литературные данные по свободной поверхностной энергии (поверхностному натяжению) жидкостей и твердых тел с низко- и высокоэнергетической поверхностью.

**ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** *Жидкости.* Для равновесных жидкостей механическое ( $\gamma$ ) и термодинамическое ( $\sigma$ ) значение поверхностного натяжения (поверхностной свободной энергии) совпадают, хотя  $\gamma$  оп-

ределяется как избыточное тангенциальное напряжение в мН/м, а  $\sigma$  — в мДж/м<sup>2</sup>, как работа образования единицы поверхности.

Образование новой поверхности, которая тождественна по своей природе первоначальной, связано с увеличением числа атомов или молекул на поверхности. Растягивание существующей поверхности жидкостей путем приложения усилий сдвига из-за высокой подвижности атомов или молекул, составляющих жидкость, действительно приводит к их выходу из глубины жидкости на поверхность. В итоге для жидкостей работа, затраченная на образование единицы новой поверхности, и работа, затраченная на растяжение исходной поверхности с тем, чтобы величина этой поверхности возросла на единицу, эквивалентны по величине.

Для жидкостей теория и практика определения свободной поверхностной энергии (поверхностного натяжения) в настоящее время в основном разработана. Этому вопросу посвящена фундаментальная монография [4]. Ниже мы кратко остановимся только на вопросе, который не рассматривается в монографии [4], а именно: обсуждению влияния электрического поля на поверхностное натяжение жидкостей. Эти вопросы изложены в статьях [5, 6].

Для неравновесной жидкости выполняется следующее соотношение:

$$\sigma = \gamma + \sum (\mu_i^k - \mu_i^\alpha) N_i^k, \quad (1)$$

в котором  $\mu_i$  — электрический потенциал слоев  $\alpha$  и  $k$  соответственно вблизи разделяющей поверхности и  $k$ -го элементарного слоя в поверхностном слое;  $N_i^k$  — количество  $i$ -го компонента в  $k$ -м слое;  $i$  — сорт частиц.

В общем случае произвольно направленно-

го по отношению к плоской межфазной границе однородного внешнего электрического поля вектор избыточной поверхностной поляризации  $P$  имеет две составляющие: тангенциальную  $P_X$  и нормальную к поверхности  $P_Z$ , которая складывается из спонтанной поляризации  $P_0$  (она существует и в отсутствие внешнего поля) и наведенной внешним полем  $P_Z$ .

С привлечением поверхностной поляризации выражения для  $\gamma$  и  $\sigma$  имеют вид:

$$\begin{aligned} \gamma &= \gamma_0 + 0.5P_Z D_Z, \\ \sigma &= \sigma_0 - P_0 D_Z + 0.5P_X D_X - 0.5P_Z D_Z, \end{aligned} \quad (2)$$

где  $\gamma_0 = \sigma_0$  — поверхностное натяжение в отсутствие внешнего поля;  $D_X$  и  $D_Z$  — составляющие вектора электрической индукции.

Из этих формул следует, что механическое поверхностное натяжение оказывается независимым от тангенциальной составляющей поля. Специальные оценки показывают, что поверхностное натяжение  $\gamma$  всегда увеличивается во внешнем электрическом поле. Влияние направления поля на величину  $\sigma$  проявляется в линейном по полю вкладе, причем этот вклад обусловлен наличием спонтанной поверхностной поляризации. Если знаки  $P_0$  и  $D_Z$  совпадают, то линейный член дает отрицательный, а если нет, то положительный вклад в  $\sigma$ .

*Твердые тела с низкоэнергетической поверхностью.* В эту группу твердых тел входят твердые органические соединения, главным образом, полимеры с молекулярным типом химической связи, гидрофобизованные сорбенты и наполнители полимерных материалов. Для этих веществ свободная поверхностная энергия  $\sigma$  не превышает 100—150 мДж/м<sup>2</sup>. К материалам с низкоэнергетической поверхностью следует также отнести графит, графитированную термическую сажу и тем более графен [3, 7], базальные грани триоктаэдрического слоистого силиката талька [8, 9].

Для твердых тел с низкоэнергетической поверхностью механическое ( $\gamma$ ) и термодинамическое ( $\sigma$ ) поверхностные натяжения не совпадают. Это различие объясняется медленностью установления равновесия. Однако различия между  $\gamma$  и  $\sigma$  не столь велики, и в практической работе обычно определяют одну из этих величин и в дальнейшем используют как свободную поверхностную энергию твердого тела.

При определении величины  $\sigma$  твердых тел с низкоэнергетической поверхностью наибольшее распространение получил метод, сочетающий экспериментальное определение краевого угла смачивания ( $\cos \theta$ ) на трехфазной границе раздела: твердое тело—капля смачивающей жидкости—ее насыщенный пар или воздух и подстановку полученного результата в полуэмпирические зависимости, связывающие поверхностную свободную энергию с поверхностным натяжением смачивающей жидкости и краевым углом смачивания.

Различные полуэмпирические зависимости, связывающие  $\sigma$  с  $\cos \theta$  и  $\gamma$  смачивающей жидкости, представлены в работах [3, 4, 10] и здесь анализироваться не будут. Мы ограничимся только расчетными формулами при определении значения  $\sigma$  для того или иного твердого тела.

Среди материалов с низкоэнергетической поверхностью в литературе наиболее исследован графит и графитированная термическая сажа (ГТС). В частности, в работе [11] для двух образцов графита (высокодисперсного  $A$  и низкодисперсного  $B$ ) были определены суммарные интегральные теплоты смачивания ( $q$ ) водой и другими жидкостями. При смачивании водой для графита  $A$   $q$  равно 47.5, графита  $B$  — 56 мДж/м<sup>2</sup>.

В статье [12] было установлено, что в области заполнения условного монослоя на поверхности сажи “графон” молекулы воды заполняют лишь 1/1500 часть ее поверхности. По нашим данным [13], в области заполнения условного монослоя на поверхности ГТС сорбируется примерно только шестисотая часть емкости плотного монослоя. Публикации [12, 13] дали основание их авторам сделать вывод, что на поверхности непористых углеродных материалов молекулы воды адсорбируются в виде кластеров, сконцентрированных вокруг остаточных гидрофильных центров.

В табл. 1 приведены полученные из эксперимента [14—16] данные о предельной адсорбции  $a_{\max}$  паров воды при  $p/p_S = 1.0$ , концентрации активных центров  $C$  на поверхности ГТС и, для сравнения, на поверхности гидрофильного кварца. Делением величины предельной адсорбции на концентрацию  $C$  получены числа молекул воды в кластерах  $n$  в области адсорбционного насыщения. Их анализ показывает, что активность (гидрофильность) центров на поверхности образцов ГТС близка к таковой для кла-

Т а б л и ц а 1

## Физико-химические характеристики адсорбентов

Сорбент	$\Sigma(N_2)$ , м <sup>2</sup> /г	$a_{\max}$	$C$	$n_{\max}$	Литература
		мкмоль/м <sup>2</sup>			
ГТС	54	4.4	0.11	40	[14]
ГТС окисленная	70	11.1	0.36	31	[15]
Кварц	4.3	500	12.1	41	[16]

стеров, формирующихся вокруг ОН-групп поверхности кварца. Конечно, различные концентрации активных центров на поверхности гидрофильных и гидрофобных сорбентов приводят к их различному поведению по отношению к поглощению воды.

Важен вопрос о структуре водных кластеров вблизи гидрофильных центров графитированной термической сажи. Эти данные были получены хроматографическим методом из изотерм адсорбции паров воды при малых заполнениях поверхности, обработаны в координатах обобщенного уравнения Ленгмюра и квантово-химических данных [17,18]. Показано, что микрокластеры воды, образующиеся на остаточных гидрофильных центрах, имеют циклическую структуру, включающую 3–4 молекулы воды и 3–2 атома кислорода базальной (боковой) поверхности графенового слоя ГТС (итого 6 атомов кислорода в цикле). Специально отмечено хорошее согласие приведенных выше данных с результатами квантово-химических исследований взаимодействия молекул воды с поверхностными активными группами углеродных сорбентов, которые были получены французскими исследователями [19, 20].

Большое внимание в литературе уделяется идентификации активных центров на поверхности углеродных непористых материалов. Прежде всего, следует отметить классические исследования Ш.Бозма [21], который показал, что главными активными центрами на поверхности ГТС являются сильно кислые карбоксильные и слабо кислые фенольные гидроксильные группы. Кроме того, на поверхности углеродных материалов, по данным [21], присутствуют также лактонные, альдегидные, кетонные, пероксидные, эфирные и другие группировки. Кстати, этот автор ввел в научную терминологию еще в 1962 году понятие “графенового слоя” [22]: “... это эле-

ментарный (единичный) слой ароматического углерода, изолированного от графитовой чешуйки; этот единичный слой углеродных атомов присутствует во многих типах углеродных материалов”.

В работе [23] приведены структуры поверхностных графеновых комплексов ArCOH, ArC–O, ArC–COOH, Ar–C–OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> и ArC–OR, где ArC — ароматический углерод графенового слоя, и вычислены энергии их взаимодействия с фенолом и его производными.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS-спектроскопия) в работе [24] изучена химия поверхности углеродных нанотрубок диаметром 5–50 нм, содержащих 15–20 концентрических графеновых слоев и различные количества поверхностных кислородных соединений — от 4.3 до 22.3 % атомных О. Показано, что примерно 75 % поверхностных кислородных соединений графенового слоя существует в виде гидроксильных (–ОН) групп. На графеновой поверхности присутствуют также карбонильные (C=O) и, возможно, хинонные (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O) группы.

Предельная величина адсорбции паров ( $a_s$ ) воды на окисленной поверхности нанотрубок (22.3 % атомных О) составляет 0.91 ммоль/г. В то же время обычная поверхность нанотрубок (4.3 % атомных О) характеризуется значением  $a_s = 0.12$  ммоль/г [25]. Удельная теплота смачивания водой обычной и окисленной поверхности нанотрубок ( $q$ ) равна соответственно 54 и 192 мДж/м<sup>2</sup>. Теплота смачивания водой бескислородной (гидрофобной) поверхности графита по оценкам [25] составляет 35 мДж/м<sup>2</sup>.

Дзета-потенциал ( $\zeta$ ) еще одного представителя углеродных материалов фуллерена в водной среде равен –30 — –50 мВ [26]. Источником отрицательного заряда частиц фуллерена типа C<sub>60</sub> являются ионы гидроксидов ОН<sup>–</sup>. Их появление на сферических частицах фуллерена связано с локализованным гидролизом некоторых участков поверхности этой сферической макромолекулы.

Для получения теплоты смачивания  $q_0$  бескислородной поверхности ГТС исследователи изучают теплоту смачивания этого сорбента с различным содержанием на поверхности поверхностных атомов кислорода и затем аппроксимируют эту зависимость на нулевое содержание кислорода в ГТС. Были получены следующие значения  $q_0$ : 23 [27] и 35–40 мДж/м<sup>2</sup> [28]. В своих

первых исследованиях (см., например, [7]) мы использовали более низкое значение  $q_0$  из двух приведенных выше значений. Затем в совместных исследованиях с сотрудниками Института физической химии АН СССР [29] была получена величина  $q_0 = 39$  мДж/м<sup>2</sup>, которая согласуется с приведенным выше более высоким значением  $q_0$ .

В дальнейшем значение  $q_0 = 35-45$  мДж/м<sup>2</sup> использовано при построении корреляционных графиков  $(\sigma_S - \sigma_{SL})(q)$  и  $\sigma_S(q)$ , предложенных для оценки значения  $\sigma_S$  ряда аморфных и псевдо-аморфных твердых тел — силихрома, силикагеля,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Методом раскалывания кристаллов в работе [30] были получены экспериментальные значения свободной поверхностной энергии  $\sigma_S = 127-135$  мДж/м<sup>2</sup> и поверхностной энтальпии  $H_S = 155$  мДж/м<sup>2</sup> графита. Это позволяет проверить применимость молекулярной теории смачивания Джирифалко–Гуда [31] для оценки термодинамических характеристик поверхности графита и графитированной сажи. В практических расчетах наибольшее распространение получило объединенное уравнение Джирифалко–Гуда–Юнга [32]:

$$\cos \theta_V = 1 + 2\Phi(\sigma_S/\sigma_{LV})^{1/2} - \pi/\sigma_{LV}, \quad (3)$$

где  $\theta_V$  — краевой угол смачивания поверхности твердого тела в насыщенных парах смачивающей жидкости (в нашем случае воды), равный для графита 82°;  $\pi$  — поверхностное давление пленки адсорбированной на графите (графитированной саже) воды  $\pi = 21$  мДж/м<sup>2</sup>;  $\Phi$  — параметр взаимодействия, определяемый в соответствии с молекулярной теорией смачивания:

$$\Phi = \frac{\sigma_S + \sigma_{LV} - \sigma_{SL}}{2\sqrt{\sigma_S \cdot \sigma_{LV}}} \approx 0.54. \quad (4)$$

В уравнении (4)  $\sigma_{SL}$  находили из уравнения Юнга  $\sigma_{SL} = \sigma_S - \pi - \sigma_{LV} \cdot \cos \theta = 96$  мДж/м<sup>2</sup>. Подстановка численных значений  $\theta_V$  и  $\Phi$  в уравнение (3) дает тождество  $0.14 = 0.14$ .

Избыточную поверхностную энтальпию графита можно найти, пользуясь уравнением молекулярной теории смачивания [33]:

$$H_S = (H_{LV} - h)^2 / (4H_{LV} \cdot \Phi^2), \quad (5)$$

где  $h = -q$  — энтальпия смачивания.

Полученная величина  $H_S = 169$  мДж/м<sup>2</sup> удовлетворительно совпадает с экспериментальным значением  $H_S = 155$  мДж/м<sup>2</sup> и подтверждает применимость молекулярной теории смачивания для оценки термодинамических характеристик поверхности графита.

Интересным объектом среди слоистых силикатов является тальк. Поверхность его боковых граней гидрофильна, а поверхность базальных граней гидрофобна. В табл. 2 представлены определенные в работе [9] термодинамические характеристики поверхности обоих типов граней талька. Они лишь дополнены найденными нами для настоящей работы термодинамическими характеристиками межфазных границ раздела твердое тело—вода (подстрочный индекс рассчитанных характеристик “<sub>SL</sub>”).

Из анализа данных, представленных в табл. 2, видно, что базальные грани талька действительно относятся к низкоэнергетическим поверхностям:  $\sigma_S < 150$  мДж/м<sup>2</sup>. Вообще, значения  $\sigma_S$ ,  $H_S$ ,  $S_S$ , указанные в табл. 2, будучи избыточными относительно характеристики самого твердого тела, положительны по определению [4]. Что

Т а б л и ц а 2

**Физико-химические и термодинамические характеристики боковых и базальных граней кристаллов талька**

Характеристики	Грани	
	боковые	базальные
Поверхность по адсорбции азота $\Sigma$ , м <sup>2</sup> /г	0.8	4.3
Площадка, занимаемая молекулой воды в условном монослое по БЭТ, $\omega$ , нм <sup>2</sup>	0.09	0.29
Удельная теплота смачивания водой $q$ , мДж/м <sup>2</sup>	480	144
Контактный угол смачивания в насыщенных парах воды $\theta_V$ , град	23	80
Поверхностная свободная энергия $\sigma_S$ , мДж/м <sup>2</sup>	480	127
Избыточная поверхностная энтальпия $H_S$ , мДж/м <sup>2</sup>	535	196
Избыточная поверхностная энтропия $S_S$ , мДж/(м <sup>2</sup> ·К)	0.19	0.24
Межфазная свободная энергия $\sigma_{SL}$ , мДж/м <sup>2</sup>	150	27.4
Избыточная межфазная энтальпия $H_{SL}$ , мДж/м <sup>2</sup>	55	52
Избыточная межфазная энтропия $S_{SL}$ , мДж/(м <sup>2</sup> ·К)	-0.35	0.08

касается величин  $\sigma_{SL}$ ,  $H_{SL}$  и  $S_{SL}$ , то они являются избыточными относительно смачивающей жидкости и должны интерпретироваться, исходя из структуры межфазной области [34]. Так, для гидрофильной поверхности боковых граней кристаллов талька отрицательное значение  $S_{SL}$  прямо свидетельствует, что структура воды в прилегающей к этой поверхности области более упорядочена по сравнению с жидкой водой (см. подробнее монографию [3]).

Для гидрофобной поверхности базальных граней кристаллов талька, равно как и для представленных в табл. 3 гидрофобных материалов, значения  $S_{SL}$  положительны. Это служит доказательством более разупорядоченной структуры воды в межфазной области по сравнению с жидкой водой и совпадает с адсорбционно-калориметрическими исследованиями гидрофобизованного каолинита [35]. В цитируемой работе было показано, что средняя молярная энтропия адсорбированной на этом образце воды выше энтропии жидкой воды.

Т а б л и ц а 3

**Термодинамические характеристики гидрофобных материалов**

Материал	$q$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\theta_V$ , град	$\sigma_S$	$\sigma_{SL}$	Литература
			мДж/м <sup>2</sup>		
Парафин	-38	101	25.0	50.0	[33, 36]
Тефлон	-46	98	17.6	18.9	[32, 37]
Мусковит*	—	95	27.0	34.0	[38]

\* Модифицирован диметилдиоктадециламмонием.

В табл. 3 приведены термодинамические характеристики некоторых материалов с предельно выраженной гидрофобной поверхностью. Данные этой таблицы позволяют отметить основные черты гидрофобных материалов. Более подробный их анализ можно найти в наших публикациях [16, 37, 39].

Основное свойство предельно гидрофобных материалов заключается в более высоком значении  $\sigma_{SL}$  по сравнению с поверхностной энергией самого твердого тела на границе с вакуумом (воздухом). Неравенство  $\sigma_{SL} > \sigma_S$  указывает на важную роль дисперсионной среды в формировании конечного значения свободной поверхностной

энергии твердого тела. Отрицательные теплоты смачивания водой парафина и тефлона указывают на несмачиваемость поверхности этих материалов. Однако даже наличие незначительных количеств гидрофильных центров на поверхности тефлона приводит к обращению теплоты из отрицательной в положительную область [45]. Расчетное значение  $S_{SL}$  для поверхности гидрофобных материалов положительно. Это, как уже было сказано, указывает на менее упорядоченную структуру воды вблизи гидрофобной поверхности по сравнению с жидкой водой.

*Твердые тела с высокоэнергетической поверхностью.* Термодинамические характеристики поверхности и межфазной границы гидрофильных сорбентов существенно отличаются от гидрофобных. В частности, различия между свободной поверхностной энергией  $\sigma_S$  и избыточной поверхностной энтальпией  $H_S$  становятся менее заметными. Это легко показать на примере данных для боковых и базальных граней кристаллов талька (табл. 2). Для гидрофобной поверхности базальных граней  $f = \sigma_S/H_S = 0.65$ . В то же время для гидрофильных боковых граней кристаллов талька  $f = 0.9$ . Именно такое соотношение между свободной поверхностной энергией и избыточной поверхностной энтальпией ( $\sigma_S/H_S$ ) = 0.9 рекомендовал использовать С.Брунауэр [41] для высокогидрофильных материалов.

Что касается сорбентов с гидрофобной поверхностью, то авторы работы [42] предлагают использовать для этой группы материалов постоянное отношение  $\sigma_S/H_S = 0.45$  (const). Действительно, для модифицированных (гидрофобизованных) силохрома и каолинита по данным работы [3, табл. 8.5]  $f = 0.41—0.45$ . Однако для этих сорбентов оба значения — и  $\sigma_S$ , и  $H_S$  были получены расчетным путем с использованием уравнений молекулярной теории смачивания, основанной на теории регулярных растворов неэлектролитов Гильдебранда [43]. Значение  $f = 0.45$  заложено в самой сути этих теорий. Об этом, в частности, свидетельствует значение  $f = 0.42—0.61$  для ряда жидкостей [44].

В связи со сказанным выше заслуживают внимания данные по коэффициенту  $f$  для графита (графитированной сажи), поскольку для этого материала  $\sigma_S = 127—135$  мДж/м<sup>2</sup> и  $H_S = 155$  мДж/м<sup>2</sup> были найдены из эксперимента. Расчет показы-

вает, что для графита коэффициент  $f = 0.82—0.87$ , что существенно ближе к отношению С.Бранауэра  $f = 0.9$ , чем к молекулярной теории смачивания с  $f = 0.45$ .

Далее остановимся на термодинамических характеристиках трех высокогидрофильных адсорбентов: кварце, мусковите и диоксиде титана (рутиле), для которых, кроме адсорбционно-калориметрических данных

по удельной теплоте смачивания  $q$ , поверхностному давлению  $\pi$ , термическому коэффициенту поверхностного давления  $d\pi/dT$ , имеется эксперимент по основной характеристике их поверхности — свободной поверхностной энергии  $\sigma_S$ .

Указанные характеристики сорбентов представлены в табл. 4. Данные по термическим коэффициентам поверхностного давления были получены по корреляционному графику  $d\pi/dT(\pi)$ , впервые предложенному нами в статье [8] и затем уточненному в работах [3, 16].

Для материалов с высокогидрофильной поверхностью можно принять, что краевой угол смачивания их водой близок к нулю, то есть  $\cos\theta_V \approx 1.0$ . Это дает возможность для проверки данных, представленных в табл. 4, применить сокращенную форму объединенного уравнения Гиббса-Гельмгольца-Юнга:

$$q = \pi - T \cdot d\pi/dT + U_{LV}, \quad (6)$$

где  $U_{LV}$  — полная поверхностная энергия жидкой воды, равная  $116.7 \text{ мДж/м}^2$  при  $20^\circ\text{C}$ . Такая проверка показала надежность представленных в табл. 4 данных.

Некоторые вопросы возникают к определению теплоты смачивания непористого рутила. За основу было использовано значение  $q$ , измеренной для образца, подвергнутого предварительному вакуумированию при  $100^\circ\text{C}$ . Известно, что повышение температуры вакуумирования рутила приводит к резкому повышению измеряемой теплоты  $q$  от  $320$  до  $500 \text{ мДж/м}^2$ . Однако диоксид титана и в форме рутила, и в форме анатаза относится к адсорбентам с “мягким” гидроксильным покровом [45]. Это означает, что при температуре вакуумирования выше  $100^\circ\text{C}$  происходит дегидроксилирование поверхности сорбента, что, безусловно, будет искажать результаты измерения. Поэтому был выбран опти-

Т а б л и ц а 4

Термодинамические характеристики адсорбентов

Сорбент	$q$	$\pi$	$d\pi/dT$ , мДж/(м <sup>2</sup> ·К)	$\sigma_S$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\pi/q$	$\pi/\sigma_S$
	мДж/м <sup>2</sup>					
Кварц	430	215	-0.27	455	0.50	0.47
Мусковит (гидрослюда)	485	253	-0.38	480	0.52	0.53
Диоксид титана (рутил)	320	180	-0.20	341	0.56	0.53

мальный вариант: температура вакуумирования образца  $\text{TiO}_2$  составляла  $100^\circ\text{C}$ .

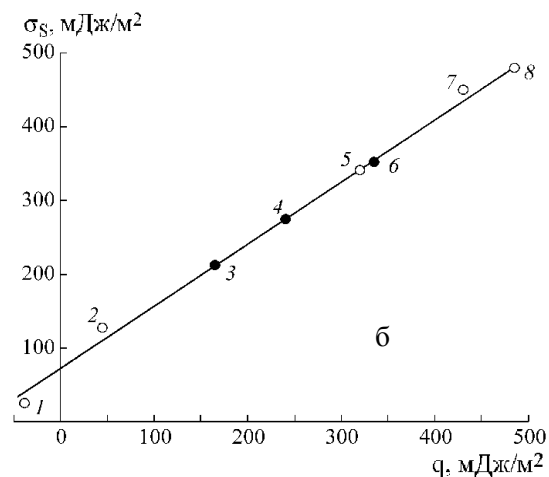
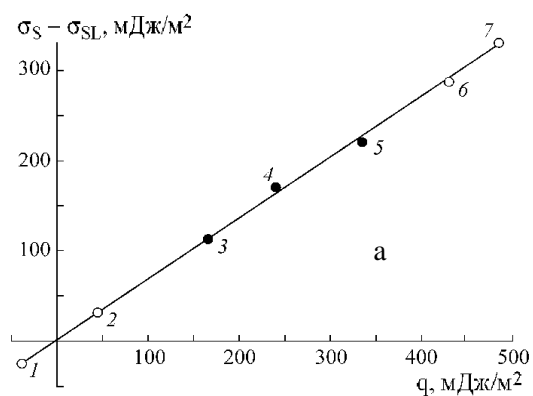
Из табл. 4 видно, что значения  $q$  и  $\sigma_S$  для адсорбентов с гидрофильной поверхностью близки. Это приводит к примерно одинаковым отношениям  $\pi/q = \pi/\sigma_S \approx 0.5$ . Ранее [16, 39] было предложено использовать формулу  $\pi/\sigma_S \approx 0.5$  в качестве эмпирического соотношения для оценки свободной поверхностной энергии (по известному поверхностному давлению) ряда гидрофильных оксидов и силикатов. В частности, для внешней поверхности палыгорскита  $\pi = 257 \text{ мДж/м}^2$ ,  $\sigma_S = 515 \text{ мДж/м}^2$ ; Са-каолинита —  $\pi = 240 \text{ мДж/м}^2$ ,  $\sigma_S = 480 \text{ мДж/м}^2$ ; гематита —  $\pi = 140 \text{ мДж/м}^2$ ,  $\sigma_S = 280 \text{ мДж/м}^2$ .

По аналогии с эмпирическим соотношением С.Брунауэра [41]  $\sigma_S/H_S \approx 0.9$  мы предположили [46], что между  $\sigma_S - \sigma_{SL}$  и  $H_S - H_{SL} = q$  также должно существовать постоянное соотношение. Подстановка конкретных цифр в формулу  $(\sigma_S - \sigma_{SL})/q$  позволила получить следующие результаты: кварц  $287:430 = 0.67$ , мусковит  $330:485 = 0.68$ , диоксид титана  $230:320 = 0.72$ . Таким образом, можно рассматривать отношение  $(\sigma_S - \sigma_{SL})/q = 0.67$  как полезную константу, позволяющую при известных величинах  $\sigma_S$  и  $q$  найти  $\sigma_{SL}$  для гидрофильных оксидов и силикатов.

Корреляционный график (рисунок, а), взятый из работы [46], демонстрирует линейную зависимость  $(\sigma_S - \sigma_{SL})$  от  $q$  с угловым коэффициентом, равным  $0.67$ , в том числе и для парафина:  $(-25):(-38) = 0.66$ .

Выше было отмечена близость значений  $\sigma_S$  и  $q$  для гидрофильных сорбентов. Это позволило связать указанные термодинамические характеристики корреляционным графиком  $\sigma_S(q)$  с угловым коэффициентом, близким к единице. Соответствующий график, взятый из работы [46], представлен на рисунке, б. Данные для гидро-

фобных сорбентов парафина и графитированной сажи, вполне естественно, не укладываются на эту линейную зависимость. Что касается гидрофильных сорбентов силикагеля, силохрома,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , то этот график позволяет по определенной из эксперимента теплоте смачивания этих материалов оценить их свободную поверхностную энергию. Табл. 5 суммирует данные, представленные на рисунке *а* и *б*.



Корреляционный график между  $(\sigma_S - \sigma_{SL})$  и  $q$  (*а*),  $\sigma_S$  и  $q$  (*б*) для дисперсных материалов: *а*: 1 – парафин, 2 – графит, 3 – силохром, 4 – силикагель, 5 –  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 6 – кварц, 7 – мусковит; *б*: 1 – парафин, 2 – графит, 3 – силохром, 4 – силикагель, 5 – оксид титана, 6 –  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 7 – кварц, 8 – мусковит. Черными точками обозначены искомые термодинамические характеристики твердых тел.

В заключение отметим, что в данной статье на основе собственных и литературных данных развит и реализован подход для определения полных термодинамических характеристик поверхности гидрофобных и гидрофильных материа-

Т а б л и ц а 5

Термодинамические характеристики поверхности твердых тел в единицах  $\text{мДж/м}^2$

Материал	$q$	$\sigma_S - \sigma_{SL}$	$\sigma_S$
Известные			
Парафин	-38	-25	25
Графит	45	32	127
Мусковит	485	330	480
Диоксид титана	320	230	341
Искомые			
Силохром	165	110	190
Силикагель	240	170	260
$\gamma$ -Оксид алюминия	335	230	350

лов. Впервые оценены свободная поверхностная энергия и избыточная межфазная энтальпия аморфных или плохо окристаллизованных практически важных сорбентов и катализаторов силикагеля, силохрома,  $\alpha$ -оксида алюминия. Оценена свободная поверхностная энергия ряда слоистых силикатов с жесткой структурной ячейкой. Показана связь избыточной межфазной энтропии с подвижностью адсорбированной воды вблизи поверхности раздела твердое тело—вода.

РЕЗЮМЕ. На основі власних і літературних даних розвинено та реалізовано підходи для визначення повних термодинамічних характеристик поверхні гідрофобних і гідрофільних твердих тіл. Оцінено термодинамічні характеристики практично важливих сорбентів і катализаторів — силохрому, силикагелю,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , шаруватих силікатів з жорсткою структурною коміркою. Спеціальну увагу присвячено властивостям поверхні графіту, графітованої термічної сажі, графену.

SUMMARY. The approaches for the determination of total thermodynamic characteristics of surface of hydrophobic and hydrophilic solids, based on own and literature data, are developed and implemented. The thermodynamic characteristics of the sorbents and catalysts important from practical point of view: silochrom, silica gel,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , layer silicates with rigid structural cell are estimated. The special attention is paid to the surface properties of graphite, graphitised thermal carbon black, and graphene.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Твардовский А.В., Фомкин А.А., Тарасевич Ю.И. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. -1991. -№ 6. -С. 1270—1275.
2. Tvardovski A.V., Fomkin A.A., Tarasevich Yu.I. et al. // J. Colloid and Interface Sci. -1994. -**164**, № 1. -P. 114—118.
3. Тарасевич Ю.И. Поверхностные явления на дисперсных материалах. -Киев: Наук. думка, 2011.
4. Русанов А.И., Прохоров В.А. Межфазная тензиометрия. -С.-Петербург: Химия, 1994.
5. Русанов А.И., Кузьмин В.Л. // Коллоид. журн. -1977. -**39**, № 2. -С. 388—390.
6. Бродская Е.Н., Русанов А.И. // Там же. -1983. - **45**, № 4. -С. 636—643.
7. Тарасевич Ю.И. // Там же. -1992. -**54**, № 4. -С. 191—193.
8. Тарасевич Ю.И. // Журн. физ. химии. -1990. -**64**, № 9. -С. 2452—2459.
9. Тарасевич Ю.И., Малыш Г.Н. // Укр. хим. журн. -2008. -**74**, № 9. -С. 42—45.
10. Липатов Ю.С. Межфазные явления в полимерах. -Киев: Наук. думка, 1980.
11. Bartell F.E., Suggitt R.M. // J. Phys. Chem. -1954. -**58**, № 1. -P. 36—40.
12. Young G.J., Chessick J.J., Healey F.H., Zettlemoyer A.C. // Ibid. -1954. -**58**, № 4. -P. 313—315.
13. Тарасевич Ю.И. // Адсорбция, адсорбенты и адсорбционные процессы в нанопористых материалах. -М.: Изд. группа “Граница”, 2011. -Гл. 7. -С. 190—207.
14. Tarasevich Yu.I., Bondarenko S.V., Zhukova A.I. // Adsorption. -2005. -**11**, № 3/4. -P. 385—391.
15. Вартапетян Р.Ш., Волощук А.М., Исирикян А.А., Поляков Н.С. // Коллоид. журн. -1994. -**56**, № 2. -С. 299—300.
16. Тарасевич Ю.И. // Там же. -2007. -**69**, № 2. -С. 235—243.
17. Тарасевич Ю.И., Аксененко Е.В., Бондаренко С.В., Жукова А.И. // Теорет. и эксперим. химия. -2007. -**43**, № 3. -С. 176—182.
18. Tarasevich Yu.I., Akseenenko E.V., Zhukova A.I., Bondarenko S.V. // Adsorption Sci. and Technology. -2008. -**26**, № 1/2. -P. 47—57.
19. Collignon B., Hoang P.N.M., Picaud S., Rayez J.C. // Comput. Lett. -2005. -**1**, № 4. -P. 277—287.
20. Collignon B., Hoang P.N.M., Picaud S., Rayez J.C. // Chem. Phys. Lett. -2005. -**406**, № 4—6. -P. 430—435.
21. Boehm H.P. // Carbon. -1994. -**32**, № 5. -P. 759—769.
22. Boehm H.P., Clauss A., Fischer G.O., Hofmann U. // Z. Anorg. Allg. Chem. -1962. -**316**, № 3/4. -P. 119—127.
23. Humpola P., Odetti H.S., Albesa A.G. et al. // Adsorption Sci. and Technology. -2013. -**31**, № 4. -P. 359—371.
24. Bradley R.H., Cassity K., Andrew R. et al. // Appl. Surface Sci. -2012. -**258**. -P. 4835—4843.
25. Bradley R.H., Andrew R., Cassity K. et al. // Adsorption Sci. and Technology. -2010. -**28**, № 10. -P. 903—912.
26. Mchedlov-Petrosyan N.O. // Chem. Rev. -2013. -**113**, № 7. -P. 5149—5193.
27. Kraus G. // J. Phys. Chem. -1955. -**59**, № 4. -P. 343—345.
28. Bradley R.H., Pendleton Ph. // Adsorption Sci. and Technology. -2013. -**31**, № 2/3. -P. 113—133.
29. Vartapetyan R.Sh., Voloshchuk A.M., Isirikyan A.A. et al. // Colloids and Surf. A. -1995. -**101**, № 2/3. -P. 227—232.
30. Abrahamson J. // Carbon. -1973. -**11**, № 4. -P. 337—362.
31. Girifalco L.A., Good R.J. // J. Phys. Chem. -1957. -**61**, № 7. -P. 904—909.
32. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. -М.: Мир, 1979.
33. Good R.J., Girifalco L.A., Kraus G. // J. Phys. Chem. -1958. -**62**, № 11. -P. 1418—1421.
34. Гуд Р.Дж., Бафф Ф.П. // Современная теория капиллярности. -Л.: Химия, 1980. -С. 62—85.
35. Tarasevich Yu.I., Polyakova I.G., Polyakov V.E. // Adsorption Sci. and Technology. -2002. -**20**, № 9. -P. 927—935.
36. Israelachvili J.M. Intermolecular and surface forces. -London; New York: Academ. Press, 1985.
37. Тарасевич Ю.И. // Теорет. и эксперимент. химия. -2006. -**42**, № 2. -С. 87—91.
38. Claesson P.M., Blom Ch.E., Herder P.C., Ninham B.W. // J. Colloid and Interface Sci. -1986. -**114**, № 1. -P. 234—242.
39. Тарасевич Ю.И. // Теорет. и эксперим. химия. -2006. -**42**, № 3. -С. 133—149.
40. Chessick J.J., Healey F.H., Zettlemoyer A.C. // J. Phys. Chem. -1956. -**60**, № 10. -P. 1345—1347.
41. Brunauer S. // Pure and Appl. Chem. -1965. -**10**, № 4. -P. 293—307.
42. Douillard J.M., Zajac J., Malandrini H., Clauss F. // J. Colloid and Interface Sci. -2002. -**255**, № 2. -P. 341—351.
43. Hildebrand J.H., Skott R.L. Solubility of nonelectrolytes. -New York: Reinhold publ., 1950.
44. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. -М.: Химия, 1989.
45. Zettlemoyer A.C., Mc Cafferty E. // Croat. Chem. Acta. -1973. -**45**, № 1. -P. 173—187.
46. Тарасевич Ю.И. // Теорет. и эксперимент. химия. -2007. -**43**, № 2. -С. 75—80.

Институт коллоидной химии и химии воды  
им. А.В.Думанского НАН Украины, Киев

Поступила 29.07.2013