

POVRCHOVÁ ENERGIE PEVNÝCH LÁTEK

JINDŘICH LEITNER^a, PETR SLEPIČKA^a
a DAVID SEDMIDUBSKÝ^b

^a Ústav inženýrství pevných látek, ^b Ústav anorganické chemie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6
jindrich.leitner@vscht.cz

Došlo 17.4.20, přijato 9.6.20.

Klíčová slova: povrchová energie, rozpouštěcí kalorimetrie, DSC, měření kontaktních úhlů, Owensova-Wendtova metoda, Broken-bond, *ab-initio* výpočty

Obsah

1. Úvod
2. Termodynamický popis povrchů a fázových rozhraní
3. Experimentální stanovení povrchové energie pevných látek
 - 3.1. Stanovení entalpického příspěvku povrchové energie pomocí kalorimetrie
 - 3.2. Stanovení povrchové energie z měření kontaktních úhlů
4. Semiempirické a teoretické výpočty povrchové energie
 - 4.1. Metoda broken-bond
 - 4.2. *Ab-initio* výpočty
5. Teplotní závislost povrchové energie pevných látek
6. Závěr

1. Úvod

„God made the bulk; surfaces were invented by the devil“. Tento výrok Wolfganga Pauliho (Nobelova cena za fyziku v r. 1945) stejně jako řada praktických zkušeností ukazují, že povrchy a fázová rozhraní pevných látek patří k nejobtížnějším konceptům termodynamiky^{1–4}. Ačkoliv povrchová energie a povrchové napětí byly známy již počátkem 19. století (1805: Youngova rovnice, 1804–1805: Youngova-Laplaceova rovnice) a vliv zakřivených povrchů a fázových rozhraní na polohu termodynamické rovnováhy byl popsán v druhé polovině 19. století (1871: Kelvinova rovnice, 1888: Gibbsova-Thomsonova rovnice, 1900: Ostwaldova-Freundlichova rovnice)⁵, přetrvávají určité rozpory, a to jak v definici některých povrchových veličin a používané symbolice⁶, tak v interpretaci pozorovaných a popisovaných jevů.

2. Termodynamický popis povrchů a fázových rozhraní

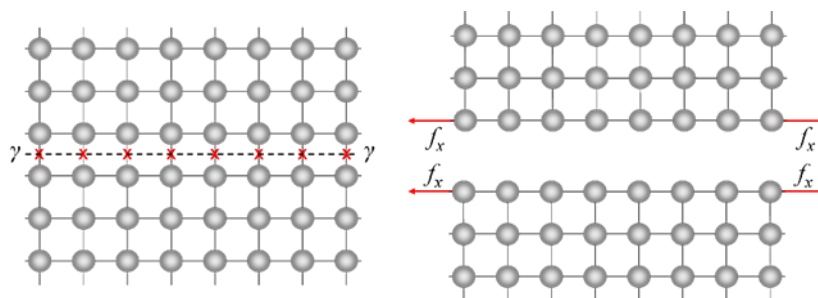
Povrchová/mezifázová energie (symbol γ , anglické pojmenování „surface/interfacial energy“) a povrchové/mezifázové napětí (symbol f , anglické pojmenování „surface/interfacial stress“) patří mezi nejkomplicovanější termodynamické veličiny. Ačkoliv tyto veličiny uvádí již ve své monumentální práci *On the Equilibrium of Heterogeneous Substances* z let 1876–1878 J. W. Gibbs, pojmové a interpretační zmatení stále přetrvává. V rámci svého termodynamického popisu fázových rozhraní mezi fluidními fázemi Gibbs zavádí pod názvem „superficial tension“ veličinu (původní symbol σ , současný symbol γ) definovanou v jednosložkovém systému vztahem:

$$\gamma = u^{\text{surf}} - T s^{\text{surf}} = h^{\text{surf}} - T s^{\text{surf}} = f^{\text{surf}} = g^{\text{surf}} \quad (1)$$

Symbole u^{surf} , h^{surf} , s^{surf} , f^{surf} a g^{surf} představují specifickou povrchovou/mezifázovou vnitřní energii, entalpii, entropii, Helmholtzovu energii a Gibbsovu energii vztahenou na jednotku plochy povrchu resp. fázového rozhraní a platí $u^{\text{surf}} = h^{\text{surf}}$ a $f^{\text{surf}} = g^{\text{surf}}$. Tyto povrchové veličiny (obecně $z^{\text{surf}} = Z^{\text{surf}}/A$) jsou definovány jako rozdíl celkové hodnoty pro heterogenní systém s daným rozhraním a součtu hodnot pro jednotlivé objemové fáze (φ) systém tvořící: $Z^{\text{surf}} = Z^{\text{sys}} - \sum Z^{\varphi}$.

Při následné analýze rozhraní mezi pevnou a fluidní fází Gibbs uvádí⁷: „As in the case of two fluid masses, we may regard σ as expressing the work spent in forming a unit of the surface of discontinuity—under certain conditions, which we need not here specify—but it cannot properly be regarded as expressing the tension of the surface. The latter quantity depends upon the work spent in **stretching** the surface, while the quantity σ depends upon the work spent in **forming** the surface. With respect to perfectly fluid masses, these processes are not distinguishable, ... But when one of the masses is solid, and its states of strain are to be distinguished, there is **no such equivalence between the stretching of the surface and the forming of new surface.**“

Velichinu γ (povrchovou energii) lze interpretovat jako vratně vykonanou práci při **vytvoření** jednotkové plochy **nového** povrchu/fázového rozhraní např. dělením pevné látky, nukleací pevné fáze z roztoků a tavenin nebo kondenzací kapek z plynné fáze. Je to veličina skalární, která je u krystalických látek závislá na krystalografické orientaci povrchu. Povrchové napětí (f) lze interpretovat jako vratně vykonanou práci při **zvětšení** jednotkové plochy **již existujícího** povrchu/fázového rozhraní jeho elastickou deformací, např. změnou zakřivení fázového rozhraní.

Obr. 1. K definici povrchové energie (γ) a povrchového napětí (f)

Obecně se jedná o veličinu tenzorovou (f_{ij} – napětí ve směrech $i = x, y$ a z a deformace ve směrech $j = x, y$ a z), která v případě izotropních rozhraní má charakter veličiny skalární. Stejně jako povrchová energie je u krystalických látek povrchové napětí závislé na krystalografické orientaci povrchu.

Vztah mezi oběma veličinami lze snadno odvodit na základě následující zjednodušené úvahy pro izotropní povrch (viz obr. 1):

- Vytvoříme nový povrch o ploše A dělením pevného tělesa, spotřebujeme práci γA . Tím danému počtu atomů zvýšíme energii o γA .
- V důsledku menšího počtu vazeb povrchových atomů je povrchová vrstva ve stavu elastického napětí, které lze interpretovat existencí sil v rovině povrchu ($f_x = f_y = f$), které působí na hranu či myšlenou přímku ležící v rovině povrchu o délce 1 m (v případě izotropního povrchu na směru nezáleží). Orientace těchto sil je ve směru snížení celkové povrchové energie daného povrchu (γA).
- Tuto sílu (povrchové napětí) lze pak vyjádřit jako změnu celkové povrchové energie při změně plochy povrchu elastickou deformací, tady:

$$f = \frac{d(\gamma A)}{dA} = \gamma + A \frac{d\gamma}{dA} \quad (2)$$

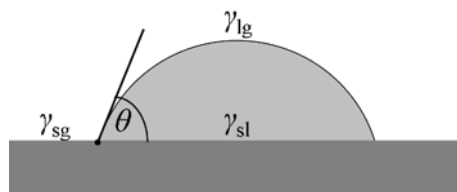
Na rozhraní fluidních fází je $(d\gamma/dA) = 0$ a $f = \gamma$. Bezprostředně při vzniku povrchu atomy zaujmou takové pozice, aby výsledná celková povrchová energie daného povrchu (γA) byla minimální, a tak síla působící v povrchu na jednotku délky je číselně rovna práci potřebné k vytvoření jednotkové plochy nového povrchu.

V řadě vztahů souvisejících s termodynamikou povrchů vystupuje buď povrchová energie nebo povrchové napětí, mezi kterými je třeba rozlišovat. V Youngově rovnici (kapka na podložce) vystupují povrchové energie a z měření kontaktních úhlů lze tak získat hodnoty povrchových resp. mezifázových energií. Naopak v Youngově-Laplaceově rovnici, která dává do souvislosti tlakový rozdíl s křivostí fázového rozhraní, vystupuje povrchové napětí. Youngova rovnice (1805) je odvozena z minima Helmholtzovy energie třífázového systému tvořeného kapkou na povrchu pevné látky a plynnou fází. Pro případ nedeformovatelného, dokonale hladkého, chemicky homo-

genního a inertního (vůči kapalině) povrchu pevné látky platí (viz obr. 2):

$$\gamma_s - \pi_e = \gamma_{sg} = \gamma_{sl} \cos \theta \quad (3)$$

γ_{sg} , γ_{lg} , γ_{sl} představují povrchové/mezifázové energie na příslušných fázových rozhraní a θ je kontaktní úhel. Hodnota γ_{sg} platí pro povrch pevné látky v plynné atmosféře nasycené parami příslušné kapaliny. V důsledku adsorpce na povrchu je tato hodnota nižší než „teoretická“ hodnota γ_s , která platí pro vakuum, resp. vlastní páry dané pevné látky. Mírou tohoto rozdílu je tzv. povrchový tlak (spreading pressure) π_e .



Obr. 2. K odvození Youngovy rovnice (3)

3. Experimentální stanovení povrchové energie pevných látek

Povrchovou/mezifázovou energii pevných látek lze jen velmi obtížně stanovit přímo, přičemž některé metody jsou použitelné pouze pro určité skupiny pevných látek (kovy, anorganické iontové sloučeniny, organické polymery atd.).

3.1. Stanovení entalpického příspěvku povrchové energie pomocí kalorimetrie

Obě dále zmíněné kalorimetrické metody vedou ke stanovení entalpického příspěvku povrchové energie h^{surf} :

$$h^{\text{surf}} = \left(\frac{\partial H^{\text{surf}}}{\partial A} \right)_{T,p} = \frac{H^{\text{surf}}}{A} \quad (4)$$

Lze předpokládat, že při pokojové teplotě se entropický příspěvek příliš neprojevuje, a tak $h^{\text{surf}} \approx \gamma_{\text{sg}}$.

Metoda založená na měření rozpouštěcích entalpií vzorků s různým specifickým povrchem byla vypracována profesorkou Navrotskou z University of California^{8–11}. h^{surf} získáme jako záporně vzatou směrnici regresní lineární závislosti rozpouštěcí entalpie ΔH_{sol} na specifickém povrchu rozpouštěných vzorků A vyjádřeném v m^2/mol . Jako příklad těchto měření jsou na obr. 3 uvedeny výsledky měření pro ZnO (cit.¹²).

Jelikož v případě prášků s velkým specifickým povrchem je prakticky nemožné vzorek před měřením dokonale vysušit, jsou měření rozpouštěcích tepel (která poskytují hodnoty povrchové energie pro hydratované povrchy) doprovázena měřením adsorbovaného množství vody na povrchu a měřením adsorpčních tepel vody. Kombinací těchto výsledků lze získat povrchové energie pro povrchy bezvodé.

Přímou metodu pro měření entalpického příspěvku povrchové energie h^{surf} pomocí DSC navrhl Castro a spol.^{13,14}. Postup spočívá v opakovaném ohřevu daného vzorku, přičemž sledujeme změnu specifického povrchu během prvního ohřevu. Z rozdílu kalorimetrického signálu v průběhu prvního a druhého ohřevu získáme křivku a z ní integrací tepelný efekt, který odpovídá změně specifického povrchu. Jako příklad je na obr. 4 uveden výsledek DSC měření pro nanokrystalický MgO (cit.¹³).

3.2. Stanovení povrchové energie z měření kontaktních úhlů

Tento postup byl úspěšně rozvíjen již od poloviny minulého století (viz historický vývoj nastíněný v práci R. J. Gooda¹⁵). Základem je Youngova rovnice (3), ve které při zanedbání povrchového tlaku π_c (což je pro jisté kombinace pevné látky a kapaliny oprávněné a platí $\gamma_{\text{sg}} \approx \gamma_s$) vystupují čtyři parametry: γ_{sg} , γ_{lg} , γ_{sl} a kontaktní úhel θ . Pro

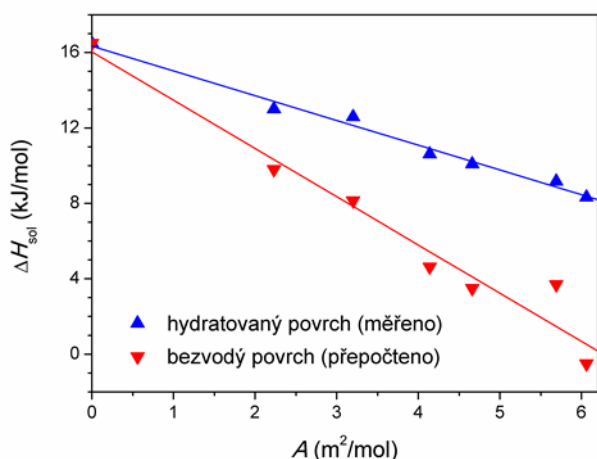
stanovení γ_{sg} při známých hodnotách γ_{lg} a θ je třeba dořešit mezifázovou energii γ_{sl} . Pro nízkoenergetické povrchy (např. organické polymery) byla navržena řada postupů (přehled např.^{16,17}), jak γ_{sl} vyjádřit. V dalším textu bude podrobně zmíněna často užívaná metoda navržená v r. 1960 Owensem a Wendtem (OW metoda)¹⁸. Historicky vzato tito autoři navazují na postup navržený Fowkesem^{19,20}, který se inspiroval v pracích Gooda a spol.^{21–23} věnovaných rozhraním nemísitelných kapalin (voda-organické látky, nemísitelné taveniny kovů, např. Ga-Hg). Výchozí premisou OW metody je existence nezávislých aditivních příspěvků povrchové energie, které odpovídají různým typům mezimolekulárních interakcí v pevné látce a kapalině (v rámci OW metody jsou uvažovány pouze disperzní příspěvek (γ^{d}) a příspěvek polární (γ^{p})). Mezifázová energie γ_{sl} je pak vyjádřena vztahem:

$$\gamma_{\text{sl}} = \gamma_{\text{lg}} + \gamma_{\text{sg}} - 2\sqrt{\gamma_{\text{lg}}^{\text{d}}\gamma_{\text{sg}}^{\text{d}}} - 2\sqrt{\gamma_{\text{lg}}^{\text{p}}\gamma_{\text{sg}}^{\text{p}}} \quad (5)$$

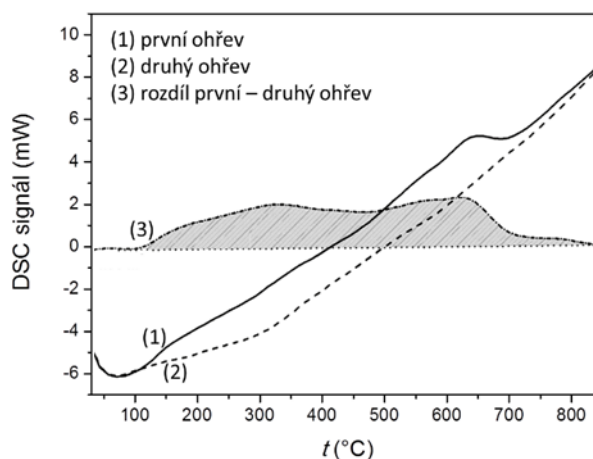
který koresponduje s původní Goodovou tezí, že tzv. adhezní práci $W_{\text{a(sl)}}$ ($-W_{\text{a}} = \gamma_{\text{sl}} - \gamma_{\text{sg}} - \gamma_{\text{lg}}$) lze vyjádřit jako **geometrický průměr** prací kohezních $W_{\text{c(s)}}$ ($W_{\text{c(s)}} = 2\gamma_{\text{sg}}$) a $W_{\text{c(l)}}$ ($W_{\text{c(l)}} = 2\gamma_{\text{lg}}$) s tím, že geometrický průměr je aplikován na jednotlivé příspěvky povrchových energií. Spojením vztahu (5) a Youngovy rovnice (3), ve které je zanedbán povrchový tlak π_c , získáme vztah:

$$\gamma_{\text{lg}}(1 + \cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_{\text{lg}}^{\text{d}}\gamma_{\text{sg}}^{\text{d}}} + 2\sqrt{\gamma_{\text{lg}}^{\text{p}}\gamma_{\text{sg}}^{\text{p}}} \quad (6)$$

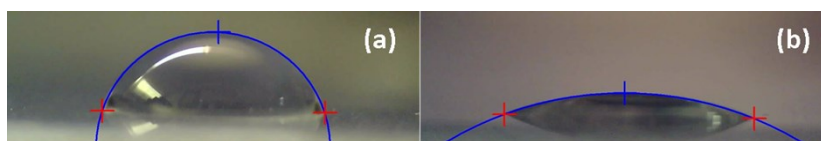
pomocí kterého lze ze změřených kontaktních úhlů alespoň dvou testovacích kapalin stanovit disperzní a polární složku povrchové energie pevné látky $\gamma_{\text{sg}}^{\text{d}} + \gamma_{\text{sg}}^{\text{p}} = \gamma_{\text{sg}}$. Jako příklad jsou dále zpracovány výsledky měření kontaktních úhlů vody (W) a dijudmethanu (DIM) na fólii z polyethylentereftalátu (PET) (viz obr. 5). Změřené úhly



Obr. 3. Závislosti rozpouštěcí entalpie ΔH_{sol} na specifickém povrchu rozpouštěných vzorků ZnO (cit.¹²) ($h^{\text{surf}}(\text{hydrat}) = 1,31 \text{ J/m}^2$, $h^{\text{surf}}(\text{anhydrat}) = 2,55 \text{ J/m}^2$)



Obr. 4. DSC měření nanokrystalického MgO (vyšrafovaná plocha pod křivkou (3) odpovídá tepelnému efektu spojenému se změnou specifického povrchu vzorku)¹³



Obr. 5. Měření kontaktních úhlů vody (a) a diiodomethanu (b) na PET (červené křížky odpovídají styku tří fází PET, testovací kapalina a vzduch). Barevná verze obrázku je dostupná na webových stránkách časopisu Chemické listy.

jsou $71,9^\circ$ (W) a $21,4^\circ$ (DIM). Pomocí vztahu (6) byly vypočteny hodnoty $\gamma_{sg}^d = 47,4 \text{ mJ/m}^2$, $\gamma_{sg}^p = 4,8 \text{ mJ/m}^2$ a $\gamma_{sg} = 52,2 \text{ mJ/m}^2$.

Jak bylo zmíněno již dříve, OW metoda byla navržena pro stanovení hodnot povrchové energie organických polymerů, které se pohybují v řádech 10^1 mJ/m^2 a jsou tak srovnatelné s hodnotami povrchové energie pro testovací kapaliny. Pro vysokoenergetické povrchy (kovy, oxidy aj., kde γ_{sg} je řádově 10^3 mJ/m^2) je však tato metoda nepoužitelná. Důvody jsou následující:

1. Původní Goodův koncept byl navržen pro tzv. „regulární“ rozhraní, která jsou vymezena jako rozhraní, na kterých mezimolekulární interakce (adheze) jsou stejné fyzikální podstaty jako interakce v jednotlivých fázích (koheze). Pro tato rozhraní lze použít pravidlo geometrického průměru a adhezní práci rozhraní (s)-(l) ($W_{ad(s)} = \gamma_{sg} + \gamma_{lg} - \gamma_{sl}$) lze vyjádřit jako geometrický průměr prací kohezí ($W_{coh(s)} = 2\gamma_{sg}$, $W_{coh(l)} = 2\gamma_{lg}$). V jiných případech je tento přístup problematický.

2. Tvar rovnice (6) limituje hodnoty γ_{sg}^d a γ_{sg}^p . Uvažujeme-li absolutní smáčení povrchu testovací kapalinou ($\theta \rightarrow 0^\circ$, $\cos\theta \rightarrow 1$), pak z rovnice (6) a podmínky

nezápornosti obou členů na její pravé straně plyne:

$$\gamma_{sg}^d(\text{max}) = \frac{\gamma_{lg}^2}{\gamma_d} \quad \text{a} \quad \gamma_{sg}^p(\text{max}) = \frac{\gamma_{lg}^2}{\gamma_p} \quad (7)$$

Pro vodu ($\gamma^d = 21,8 \text{ J/m}^2$, $\gamma^p = 51,0 \text{ J/m}^2$, $\gamma = 72,8 \text{ J/m}^2$) tak vypočteme $\gamma_{sg}^d(\text{max}) = 243,1 \text{ mJ/m}^2$ a $\gamma_{sg}^p(\text{max}) = 103,9 \text{ mJ/m}^2$.

3. V případě vysokoenergetických povrchů dochází k silné adsorpci par testovací kapaliny, a tak pro různé testovací kapaliny máme různé hodnoty γ_{sg} (různé hodnoty povrchového tlaku π_c) a tedy výpočet podle rovnice (6) je nemožný.

Navzdory výše uvedeným argumentům je OW metoda nevhodně užívána i pro oxidy. V tab. I jsou porovnány některé takto vypočtené hodnoty s údaji kalorimetrickými a ve všech případech jsou patrné řádové rozdíly těchto hodnot.

Tabulka I

Porovnání hodnot povrchové energie získaných na základě kalorimetrických měření (cal) a z měření kontaktních úhlů (CA) pro vybrané oxidy v termodynamicky stabilních strukturách (SolC – rozpouštěcí kalorimetrie)

Látka	$\gamma_{sg} \text{ (mJ/m}^2\text{) (cal)}$		$\gamma_{sg} \text{ (mJ/m}^2\text{) (CA)}$
	hydratovaný povrch	bezvodý povrch	
Al ₂ O ₃	400 ¹¹ (SolC)	2000 ¹¹ (SolC)	38,7–50,5 ^{24 a}
CeO ₂	860 ± 20 ¹¹ (SolC) 1230 ± 220 ¹⁴ (DSC)	1160 ± 20 ¹¹ (SolC)	47,0 ²⁴
MgO	1300 ± 100 ¹³ (SolC) 1200 ± 100 ¹³ (DSC)		
SnO ₂	1490 ± 10 ¹¹ (SolC)	1720 ± 10 ¹¹ (SolC)	41,0–43,4 ^{25 b} 43,6–44,2 ^{25 a}
TiO ₂	1290 ± 80 ¹¹ (SolC)	2220 ± 70 ¹¹ (SolC)	44,7 ²⁶
Y ₂ O ₃	1250 ± 170 ¹¹ (SolC)	2780 ± 490 ¹¹ (SolC)	43,1–43,7 ^{24 a}
ZnO	1310 ± 230 ¹¹ (SolC)	2550 ± 70 ¹¹ (SolC)	
ZrO ₂	2860 ± 310 ¹¹ (SolC)	3450 ± 280 ¹¹ (SolC)	42,0–42,8 ^{24 a}

^a Výpočet metodou van Oss-Good pro různé trojice testovacích kapalin, ^b výpočet metodou Owens-Wendt pro různé dvojice testovacích kapalin

4. Semiempirické a teoretické výpočty povrchové energie

Vypočtené hodnoty povrchové energie γ_s odpovídají povrchu pevných látek ve vakuu. Pro výpočty jsou užívány semiempirické metody a metody teoretické. Výsledkem je vždy pouze entalpický příspěvek resp. hodnota povrchové energie při teplotě 0 K.

4.1. Metoda broken-bond

Metoda broken-bond je semiempirická metoda^{27–30}, v rámci které je povrchová energie počítána jako energie přerušených vazeb na plošné jednotce povrchu s krystalografickou orientací (hkl) dle vztahu:

$$\gamma_{(hkl)} = \left(1 - \frac{Z_{\text{surf}(hkl)}}{Z_{\text{bulk}}} \right) E_c \rho_{(hkl)} \quad (8)$$

Z_{bulk} a $Z_{\text{surf}(hkl)}$ jsou koordinační čísla (počet vazeb mezi nejbližšími sousedy) v objemu a v povrchové rovině (hkl), E_c je kohezní energie vztahovaná na jeden atom a $\rho_{(hkl)}$ je atomární hustota v povrchové rovině (hkl). Tato metoda a její modifikované varianty byly použity pro určení povrchové energie prvků a řady anorganických sloučenin se strukturou halitu, wurzitu, fluoritu nebo kalcitu. Výhodou této jednoduché metody je predikce anisotropie povrchové energie pro různé (hkl) roviny v závislosti na parametrech $Z_{\text{surf}(hkl)}$ a $\rho_{(hkl)}$.

4.2. Ab-initio výpočty

Postup vychází z výpočtu celkové energie buňky ($E_{\text{slab}(hkl)}$) tvořené několika atomárními vrstvami dané struktury (tzv. *slab*) zakončené povrchovou vrstvou s příslušnou (hkl) orientací exponovanou ve vakuu^{31–35}. V nejjednodušším případě (stechiometrické nepolární povrchy) lze povrchovou energii počítat ze vztahu:

$$\gamma_{(hkl)} = \frac{E_{\text{slab}(hkl)} - E_{\text{bulk}}}{2A} \quad (9)$$

ve kterém E_{bulk} představuje vypočtenou celkovou energii stejného počtu atomů v objemu dané fáze a A je plocha rozhraní (s)-(vakuum). Z individuálních hodnot $\gamma_{(hkl)}$ lze vypočítat průměrnou hodnotu povrchové energie pro částici, jejíž tvar vychází z tzv. Wulfovovy konstrukce (minimální

povrchová Helmholtzova/Gibbsova energie) dle vztahu³⁶:

$$\gamma = \frac{n(hkl)}{\sum_n 1/\gamma_{(hkl)}} \quad (10)$$

kde $n(hkl)$ je počet rovin (hkl), pro které jsou hodnoty $\gamma_{(hkl)}$ vypočítány. Tímto postupem byly vypočteny povrchové energie pro různé (hkl) roviny pro řady kovů i anorganických sloučenin (oxidy, sulfidy, nitridy aj.). V mnoha případech se však vypočtené hodnoty liší, což je dáno použitou metodou *ab-initio* výpočtu (viz např. sebraná data pro ZnO (cit.^{37,38}) nebo CuO (cit.³⁹)). V následující tab. II jsou jako příklad uvedeny vypočtené hodnoty povrchové energie^{40,41} pro vybrané oxidy kovových prvků v halitové (NaCl) struktuře pro krystalografické roviny (100), (110) a (111) a dále průměrné hodnoty vypočtené dle vztahu (10). Vypočtené hodnoty povrchové energie pro sloučeniny typu A^{III}B^V ve sfaleritové (ZnS) struktuře uvádějí např. Liu a spol.⁴².

5. Teplotní závislost povrchové energie pevných látek

Jak bylo uvedeno dříve, lze na základě kalorimetrických měření rozpouštěcích tepel i teoretických výpočtů získat hodnoty specifické povrchové entalpie h^{surf} , které jsou rovny povrchové energii při teplotě 0 K. Pro přepočet na konečné teploty byla navržena řada empirických modelů, pro kovy např.^{43–45} nebo pro anorganické nekovové sloučeniny např.⁴⁶. Ve vztazích se objevuje celá řada parametrů, např. objem atomu, Debyeova teplota, tepelná kapacita při stálém tlaku, koeficient tepelné roztažnosti nebo Youngův modul pružnosti. Velmi přibližně lze pro kovy uvést hodnotu $s^{\text{surf}} = 0,1–0,5 \text{ J/m}^2/\text{K}$ a pokles povrchové energie od 0 K k teplotě tání cca 10 % (cit.⁴⁴).

6. Závěr

Ačkoliv povrchová energie pevných látek je velmi důležitá veličina charakterizující vlastnosti a chování heterogenních systémů, její koncept je v mnoha případech interpretován zkresleně s řadou nepřesností. Pro její stanovení lze využít různé experimentální metody, avšak použitelnost některých (např. stanovení povrchové energie

Tabulka II

Vypočtené hodnoty povrchové energie pro (100), (110) a (111) roviny vybraných oxidů⁴¹

(hkl)	$\gamma_{\text{sg}} \text{ (mJ/m}^2\text{)}$						
	BaO	SrO	CaO	MnO	FeO	MgO	NiO
(100)	540	660	740	900	940	1180	1140
(110)	1010	1500	1620	2020	2240	2360	2690
(111)	1160	1400	1790	2170	2420	2530	2950
Průměr	810	1036	1187	1451	1560	1800	1889

z měření kontaktních úhlů) je omezeno jen na určité typy povrchů. Porovnání experimentálně získaných a teoreticky vypočtených hodnot je velmi zavádějící, protože hodnota povrchové energie je zásadně ovlivněna prostředím, ve kterém se daná látka při měření nachází resp., které je při výpočtech uvažováno. V současné době existují rozsáhlejší soubory experimentálně získaných hodnot povrchových energií pouze pro kovy, např.^{44,47}. Pro některé další pevné látky jsou publikovány sady většinou vypočtených dat^{42,48,49}.

S ohledem na přiměřený rozsah nejsou v textu zmíněny různé empirické korelační vztahy mezi povrchovou energií a dalšími fyzikálními veličinami, např. kohezni energií, sublimační entalpií nebo teplotou tání nebo mezi povrchovou energií v pevném a kapalném stavu, které uvádějí např. práce^{44,45}. Rovněž zde není zmíněna závislost povrchové energie na křivosti povrchu resp. velikosti částic pevných látek, která je podrobně diskutována např. v práci Jianga a Lu^{50,51}.

Tato práce vznikla za finanční podpory GAČR v rámci projektu 20-03253S.

LITERATURA

- Couchman P., Jesser W.: *Surf. Sci.* 34, 212 (1973).
- Cammarata R. C., Sieradzki K.: *Annu Rev. Mater. Sci.* 24, 215 (1994).
- Linford R.: *Chem. Rev.* 78, 81 (1978).
- Müller P., Saül A., Leroy F.: *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology* 5, 013002 (2013).
- Leitner J., Kamrádek M.: *Chem. Listy* 107, 606 (2013).
- Linford R.: *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 43, 155 (1973).
- Gibbs J. W.: *"Scientific Papers: Thermodynamics,"* Vol. 1, p. 315. Dover Publications, (1961).
- McHale J., Auroux A., Perrotta A., Navrotsky A.: *Science* 277, 788 (1997).
- Navrotsky A.: *Phys. Chem. Miner.* 24, 222 (1997).
- Navrotsky A.: *J. Therm. Anal. Calorim.* 57, 653 (1999).
- Navrotsky A.: *ChemPhysChem* 12, 2207 (2011).
- Zhang P., Xu F., Navrotsky A., Lee J. S., Kim S., Liu J.: *Chem. Mater.* 19, 5687 (2007).
- Hayun S., Tran T., Ushakov S. V., Thron A. M., Van Benthem K., Navrotsky A., Castro R. H.: *The Journal of Physical Chemistry C* 115, 23929 (2011).
- Hayun S., Ushakov S. V., Navrotsky A.: *J. Am. Ceram. Soc.* 94, 3679 (2011).
- Good R. J.: *J. Colloid Interface Sci.* 59, 398 (1977).
- Kloubek J.: *Adv. Colloid Interface Sci.* 38, 99 (1992).
- Żenkiewicz M.: *Polym. Test* 26, 14 (2007).
- Owens D. K., Wendt R.: *J. Appl. Polym. Sci.* 13, 1741 (1969).
- Fowkes F. M.: *The Journal of Physical Chemistry* 66, 382 (1962).
- Fowkes F. M.: *Industrial & Engineering Chemistry* 56, 40 (1964).
- Girifalco L., Good R. J.: *The Journal of Physical Chemistry* 61, 904 (1957).
- Good R. J., Girifalco L. A., Kraus G.: *The Journal of Physical Chemistry* 62, 1418 (1958).
- Good R. J., Girifalco L.: *The Journal of Physical Chemistry* 64, 561 (1960).
- Gonzalez-Martin M., Labajos-Broncano L., Jańczuk B., Bruque J.: *J. Mater. Sci.* 34, 5923 (1999).
- Jańczuk B., Bruque J., González-Martín M., Del Pozo J. M.: *J. Colloid Interface Sci.* 161, 209 (1993).
- Matykina E., García I., De Damborenea J., Arenas M.: *Int. J. Adhes. Adhes.* 31, 832 (2011).
- Wang S., Tian E., Lung C.: *J. Phys. Chem. Solids* 61, 1295 (2000).
- Galanakis I., Papanikolaou N., Dederichs P.: *Surf. Sci.* 511, 1 (2002).
- Jiang Q., Lu H., Zhao M.: *J. Phys: Condens Matter.* 16, 521 (2004).
- Eberhart J. G., Horner S.: *J. Chem. Educ.* 87, 608 (2010).
- Vítos L., Ruban A., Skriver H. L., Kollar J.: *Surf. Sci.* 411, 186 (1998).
- Singh-Miller N. E., Marzari N.: *Phys. Rev. B* 80, 235407 (2009).
- Skorodumova N., Baudin M., Hermansson K.: *Phys. Rev. B* 69, 075401 (2004).
- Sigumonrong D. P., Music D., Schneider J. M.: *Computational Mater. Sci.* 50, 1197 (2011).
- Tran R., Xu Z., Radhakrishnan B., Winston D., Sun W., Persson K. A., Ong S. P.: *Scientific data* 3, 1 (2016).
- Zhang H., Huang F., Gilbert B., Banfield J. F.: *The Journal of Physical Chemistry B* 107, 13051 (2003).
- Leitner J., Sedmidubský D.: *Chem. Listy* 110, 406 (2016).
- Leitner J., Bartůněk V., Sedmidubský D., Jankovský O.: *Applied Materials Today* 10, 1 (2018).
- Leitner J., Sedmidubský D., Jankovský O.: *Materials* 12, 3355 (2019).
- Broqvist P., Grönbeck H., Panas I.: *Surf. Sci.* 554, 262 (2004).
- Reichel F., Jeurgens L., Mittermeijer E.: *Acta Mater.* 56, 659 (2008).
- Liu W., Zheng W., Jiang Q.: *Phys. Rev. B* 75, 235322 (2007).
- Tyson W.: *Can Metall Q* 14, 307 (1975).
- Liukkonen M.: *Assessment of Surface Energy Functions for Solid Elements*. TKK-MT-191, Helsinki University of Technology Publications in Materials Science and Metallurgy (2007).
- Tyson W., Miller W.: *Surf. Sci.* 62, 267 (1977).
- Cheng T., Fang D., Yang Y.: *J. Am. Ceram. Soc.* 100, 1598 (2017).
- Mills K. C., Su Y.: *Int. Mater. Rev.* 51, 329 (2006).
- Liu W., Liu X., Zheng W., Jiang Q.: *Surf. Sci.* 600, 257 (2006).
- Owolabi T. O., Akande K. O., Olatunji S. O.: *Int. J. Mater. Sci. Eng.* 3, 104 (2015).

50. Jiang Q., Lu H.: Surf. Sci. Rep. 63, 427 (2008).
51. Lu H.: *Size Dependent Interface Energy of Nanomaterials*, str. 3 in Solid State Phenomena. Vol. 155.

J. Leitner^a, P. Šlepička^a, and D. Sedmidubský^b
(^a Department of Solid State Engineering, ^b Department of Inorganic Chemistry, University of Chemistry and Technology Prague): **Surface Energy of Solids**

Surface and interfacial energies are crucial for most heterogeneous processes. They affect wettability and adhesion, adsorption, dissolution, nucleation, phase transformations and chemical reactions. The introduction of this work summarizes basic thermodynamic concepts about solid surfaces and interfaces between solid and liquid phases. In addition, two main methods for experimental

determination of surface energies are introduced, namely calorimetry and contact angle measurement. Owens-Wendt method for the determination of surface energy from contact angles is discussed in detail and the determination of surface energy of polyethylene terephthalate is shown as an example. At the same time, the reasons why this method is not applicable to high energy surfaces of metals and oxides are presented. In the final part of the review, the possibilities of semiempirical and theoretical (*ab-initio*) methods that allow the calculation of surface energy are outlined.

Keywords: surface energy, solution calorimetry, DSC, contact angle measurement, Owens-Wendt method, broken bond model, *ab-initio* calculation