

第八章 固体表面化学

8.1 引言

- 任何凝聚态物质都具有表面或界面。
- 界面(interface) 表面(surface)
- 密切接触的两相之间的过渡区(约几个分子的厚度)称为**界面**，如果其中一相为气体，这种界面通常称为**表面**。

凡是在相界面上所发生的一切物理化学现象统称为**界面现象**(interface phenomena)或**表面现象**(surface phenomena)，如毛细现象、润湿作用、液体过热、蒸气过饱和、吸附作用等。

研究各种表面现象实质的科学称为**表面化学**。

研究表面的困难

1. 表面上原子的密度比体相中原子密度小得多；
2. 要获得仅有几个原子层厚度的表面原子的行为信息需要高度灵敏的检测设备和手段；
3. 暴露在大气中的固体表面上总是吸附着各种各样的杂质(在 10^{-6} mmHg的高真空下，在表面上覆盖一层气体分子仅需要1s，而在 10^{-8} mmHg的超高真空下，需要100s)，**只有在 10^{-9} - 10^{-10} mmHg的超高真空下，才可以认为固体表面是纯净的，也才有可能获得表面原子的真实信息。**

$$1 \text{ mmHg} = 1 \text{ Torr} = 131.6 \text{ Pa}$$

对固体表面的认识包括三个方面

- 1) **表面的热力学**：反映的是表面原子性质的集合，包括表面自由能、表面的吸附、蒸发和生长过程、比表面、表面的浸润等性质，这是经典的表面化学的内容。
- 2) **表面的原子结构**：研究的是表面原子的有序排布以及其中的各种缺陷，以及它们与表面性质的关系。
- 3) **表面的电子结构**：由于晶体点阵在表面上突然被切断，造成了晶体表面上电子分布的特殊性。表面电子结构影响并规定着表面原子的电离、电子发射、电荷迁移、表面原子与吸附分子间的化学键以及表面上化学反应等方面的性质。

固体表面和液体表面的异同

与液体表面相比，固体表面的分子（原子、离子）几乎是定域的，而液体表面分子是很容易发生移动，因此液体总是形成光滑均匀的表面（why?），而固体表面几乎总是凹凸不平和不均匀的，这也使得对固体表面的理论研究变得相当困难。然而这样表面的不均匀性对于表面的各种行为有着十分重要的影响。

固体表面的不均匀性，表现在：

- 绝大多数晶体是各向异性，因而同一晶体可以有許多性能不同的表面。（晶面米勒指数）
- 同一种物质因制备和加工条件不同也会有不同的表面性质。
- 晶格缺陷、空位或位错而造成表面不均匀。
- 在空气中暴露，表面被外来物质所污染，吸附外来原子可占据不同的表面位置，形成有序或无序排列，也引起表面不均匀。
- 固体表面无论怎么光滑，从原子尺寸衡量，实际上也是凹凸不平的。

8.2 固体的表面及其结构

8.2.1 固体的表面

- 1、理想表面
- 2、清洁表面
- 3、吸附表面
- 4、固体的表面自由能和表面张力
- 5、表面偏析
- 6、表面力场

1、理想表面 (Ideal surface)

没有杂质的单晶，作为零级近似可将表面看作为一个理想表面。

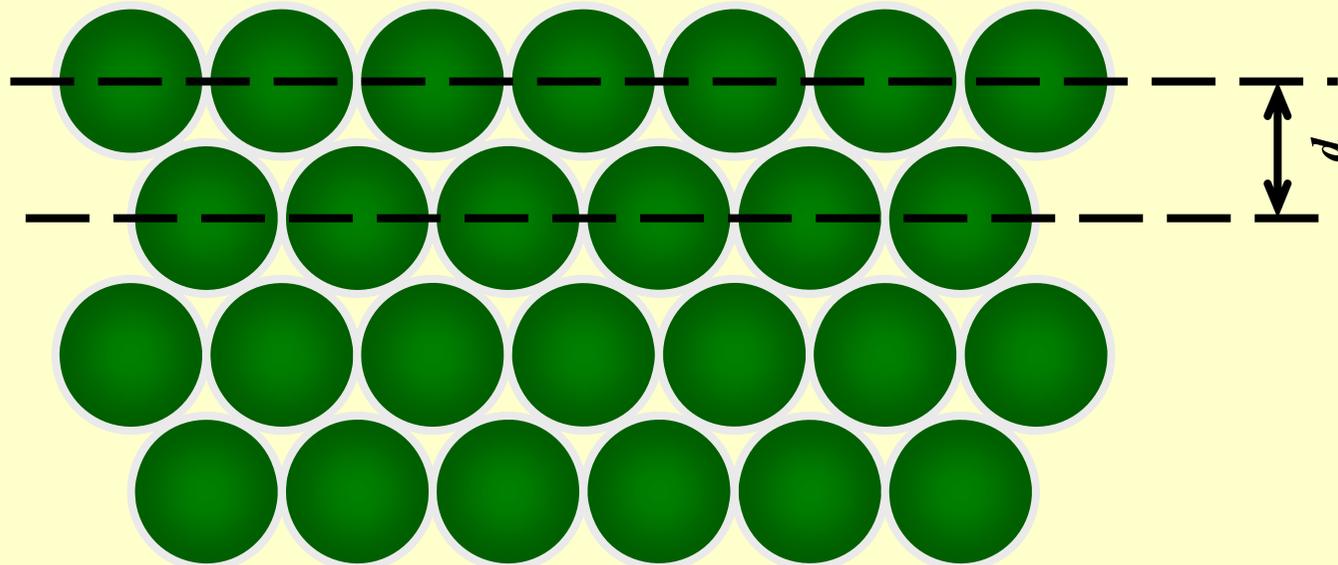
从理论上讲，它是结构完整的二维点阵平面。

理想表面前提条件：

- ① 忽略了晶体内部周期性势场在晶体表面中断的影响；
- ② 忽略了表面原子的热运动、热扩散和热缺陷等；
- ③ 忽略了外界对表面的物理化学作用等。

理想表面的特点：

理想表面作为半无限的晶体，体内原子的位置及其结构的周期性，与原来无限的晶体完全一样。



2、**清洁表面** (Clean surface)

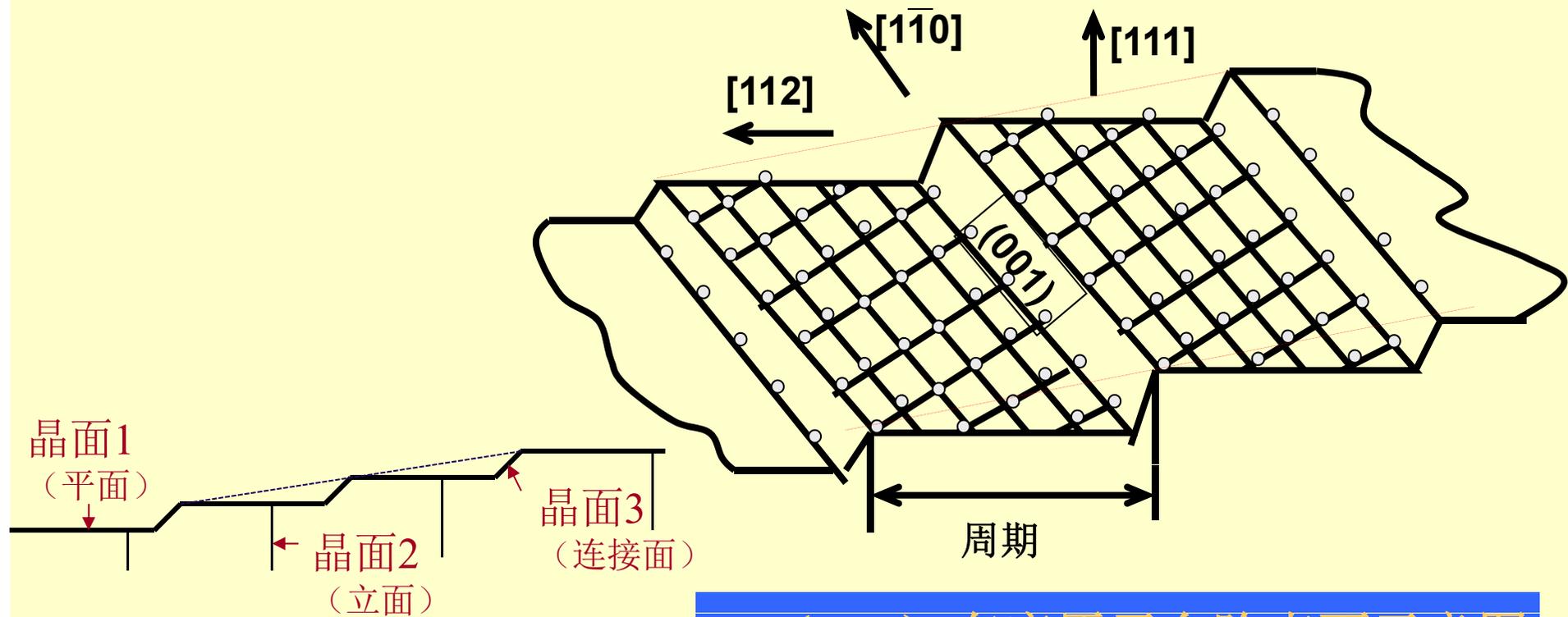
清洁表面是指**不存在任何吸附、催化反应、杂质扩散等物理化学效应的表面。**

清洁表面的**化学组成**与体内相同，但**周期结构**可以不同于体内。

根据**表面原子的排列**，清洁表面又可分为**台阶表面、弛豫表面、重构表面**等。

(1) 台阶表面

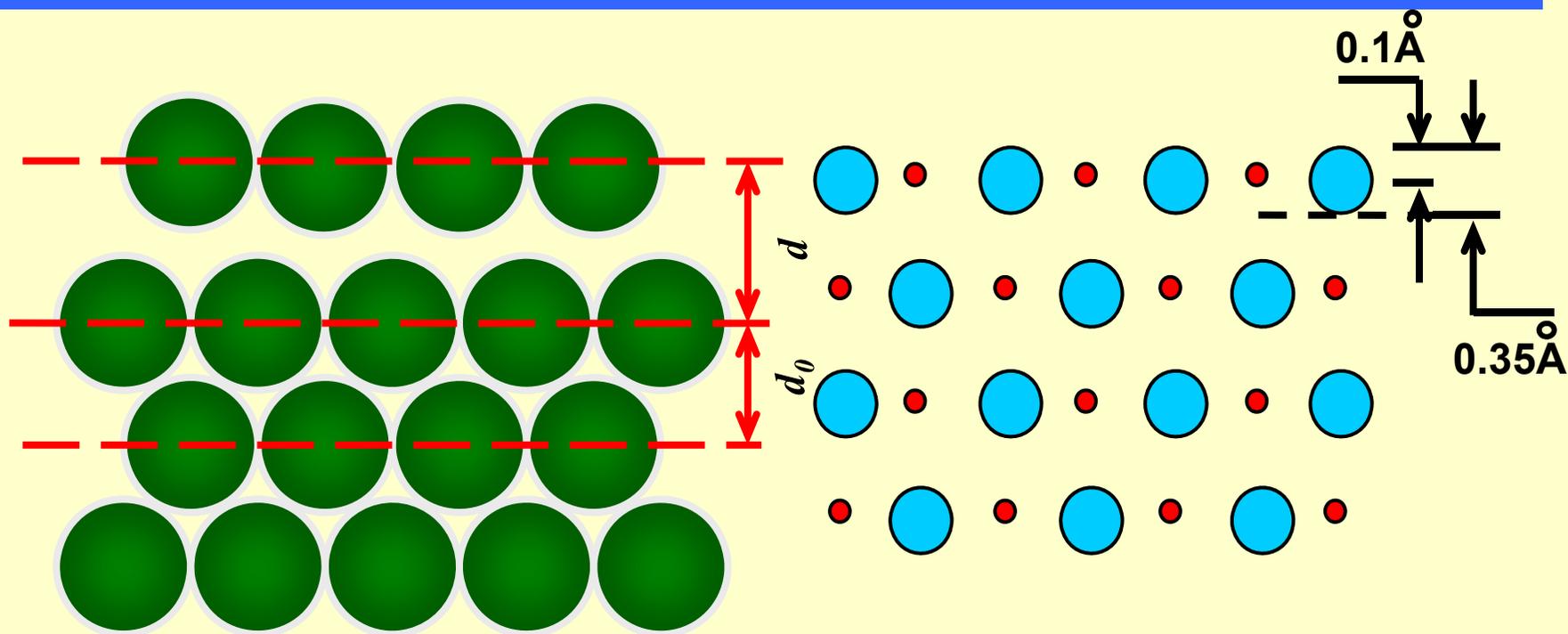
台阶表面不是一个平面，它是由有规则的或不规则的台阶所组成。



Pt (557) 有序原子台阶表面示意图

(2) 弛豫表面

在固体表面处，由于固相的三维周期性突然中断，表面上原子产生的相对于正常位置的上、下位移，称为**表面弛豫**。可能涉及几个原子层。

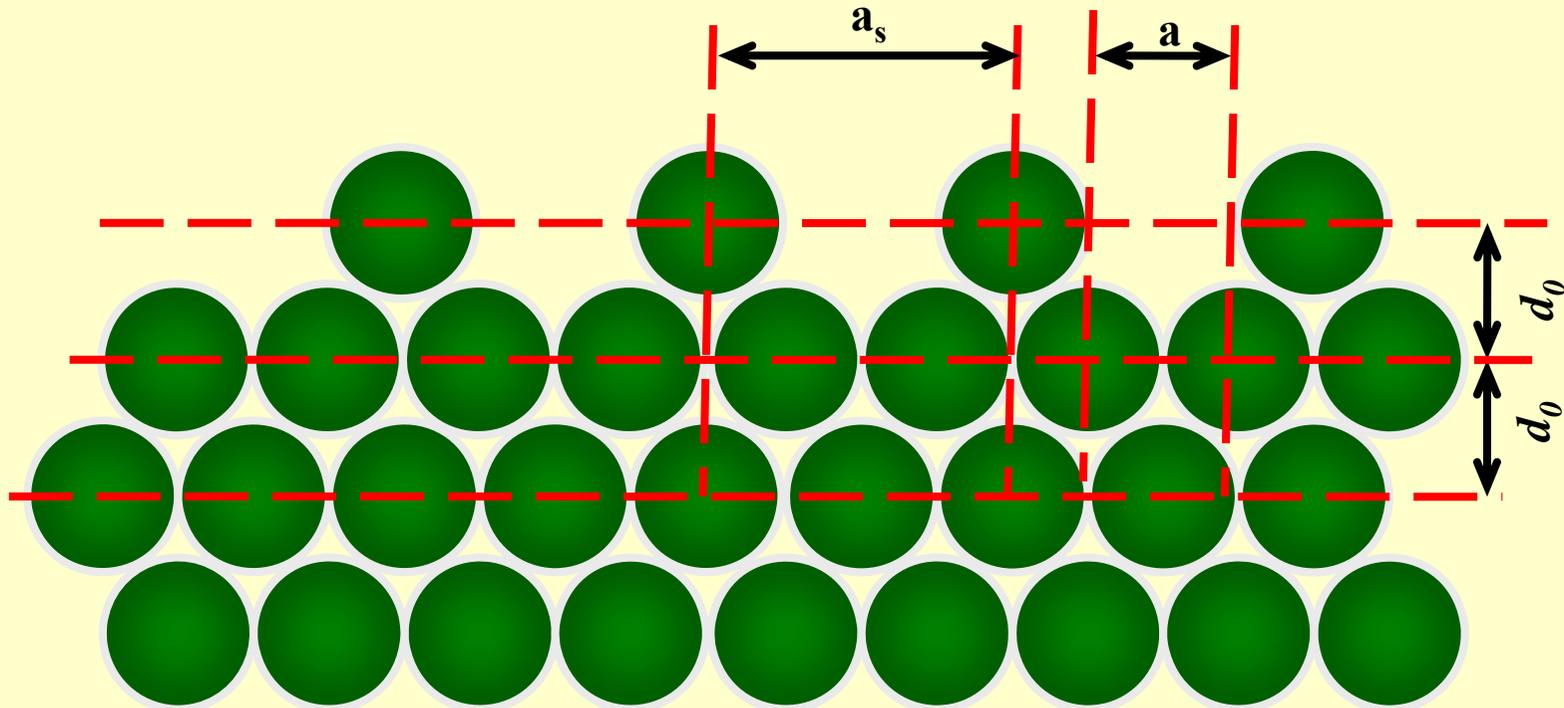


弛豫表面示意图

LiF(001)弛豫表面示意图，
· Li ○ F

(3) 重构表面

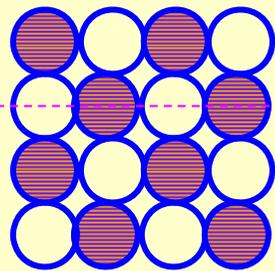
重构是指表面原子层在水平方向上的周期性不同于体内，但在垂直方向上的层间距则与体内相同。



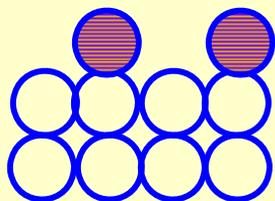
重构表面示意图

3、吸附表面

吸附表面有时也称界面，是指在清洁表面上，来自体内扩散到表面的杂质和来自表面周围空间吸附在表面上的质点所构成的表面。吸附表面根据原子在基底上的吸附位置，一般可分为四种吸附：①顶吸附；②桥吸附；③填充吸附；④中心吸附。

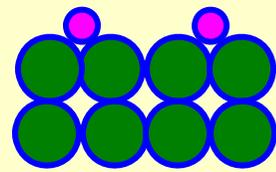
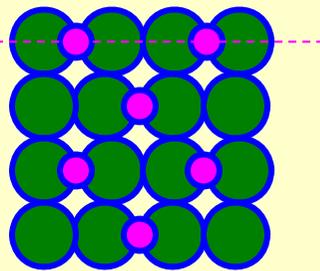


俯视图

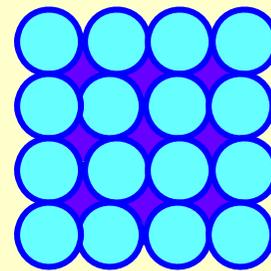


剖面图

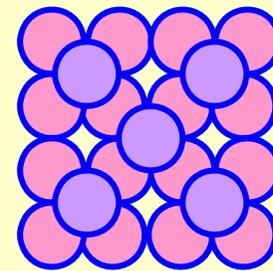
顶吸附



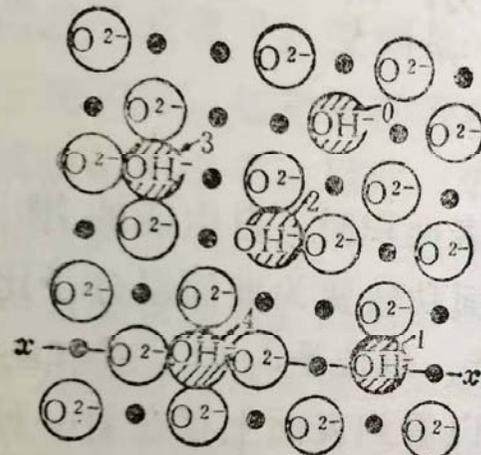
桥吸附



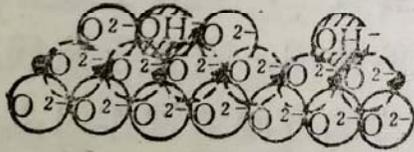
填充吸附



中心吸附



(a)



(b)

图 6-4 氧化铝表面的氢羟基
 (b)图是(a)图在xx轴处的断面，图中黑点表示 Al^{3+}

4、固体的表面自由能和表面张力

相比于液体，固体表面自由能和表面张力具有下列四个特点：

①固体的表面自由能中包含了弹性能。表面张力在数值上不等于表面自由能（但高温时接近）；

②固体的表面张力是各向异性的。

③实际固体的表面绝大多数处于非平衡状态，形成固体表面时的条件以及它所经历的历史，决定着固体表面的形态。

④固体的表面自由能和表面张力的测定非常困难。

5、表面偏析

不论表面进行多么严格的清洁处理，总有一些杂质由体内偏析到表面上来，从而使固体表面组成与体内不同，称为表面偏析。

将偏析与表面张力联系起来：

(1) 若 γ_2 (杂质) $<$ γ_1 (基体)， 表面张力较小的组分

将在表面上偏析(富集)；

(2) 若 $\gamma_2 = \gamma_1$ ， 不存在表面偏析。

6、表面力场

固体表面上的吸引作用（固体表面力），是固体表面力场和被吸引质点的力场相互作用所产生的。

依性质不同，表面力可分为：

- 1) 化学力
- 2) 分子引力

(1) 化学力

化学力的本质是静电力。

例如：大多数金属表面上氧气的吸附：

当金属利用表面质点的不饱和价键将氧气吸附到表面之后，金属中的电子完全给予氧气，使氧变成负离子 (O^{2-})；

例如：在钨的表面吸附钠蒸气：

钠蒸气将其电子完全给予金属钨，而变成吸附在钨表面上的正离子 (Na^+)。

大多数情况下的吸附在固体吸附剂和吸附物之间共有电子，并且经常是不对称的。

对于离子晶体，表面主要取决于晶格能和极化作用。

(2) 分子引力

也称范德华力，一般是指固体表面与被吸附质点之间相互作用力。例如，固体表面与气体分子之间的作用力。

分子引力来源于三种不同效应：

- ①、定向作用。主要发生在极性分子（离子）之间。
- ②、诱导作用。主要发生在极性分子与非极性分子之间。
- ③、色散作用。主要发生在非极性分子之间。

对于不同的物质，定向、诱导和分散三种作用不是均等的。

例如，对于非极性分子，定向作用和诱导作用很小，可以忽略，主要是色散作用。

8.2.2 固体的表面结构

- 1、表面结构及其分类
- 2、晶体表面结构
- 3、粉体表面结构
- 4、玻璃表面结构
- 5、固体表面的几何结构

1、表面结构及其分类

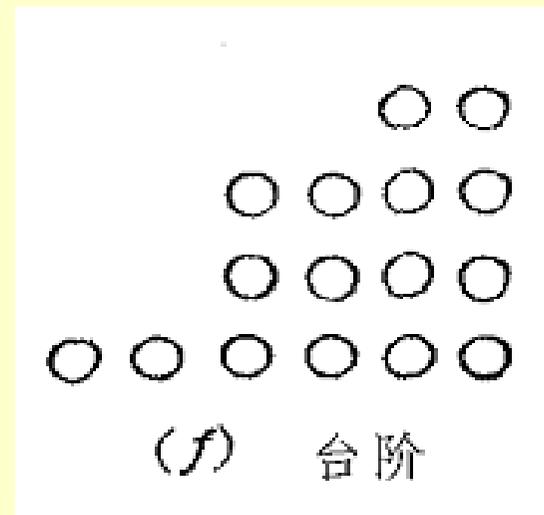
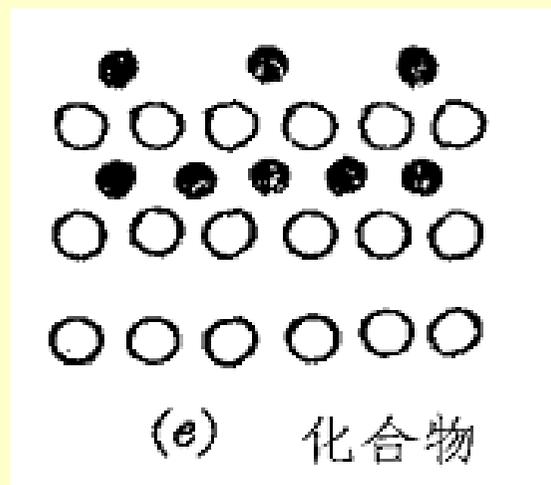
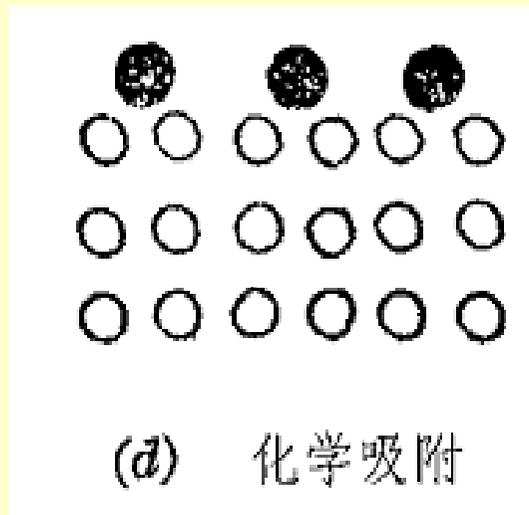
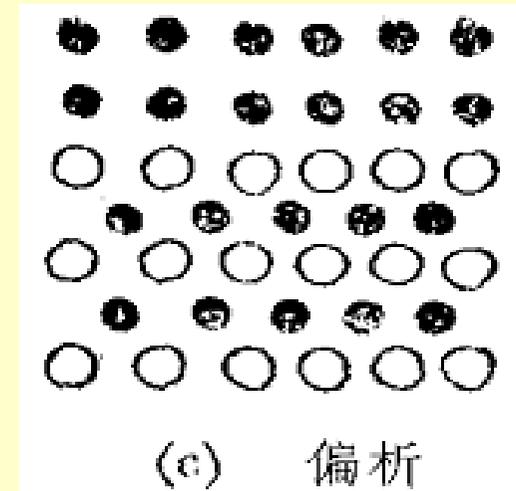
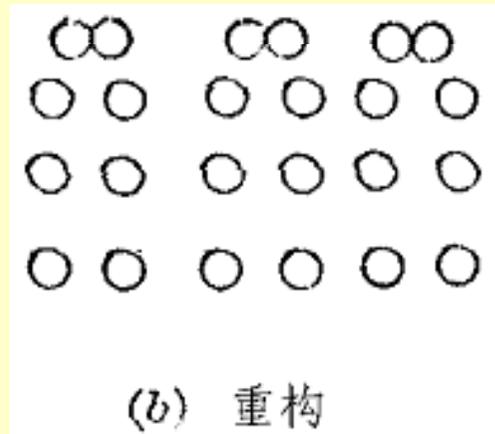
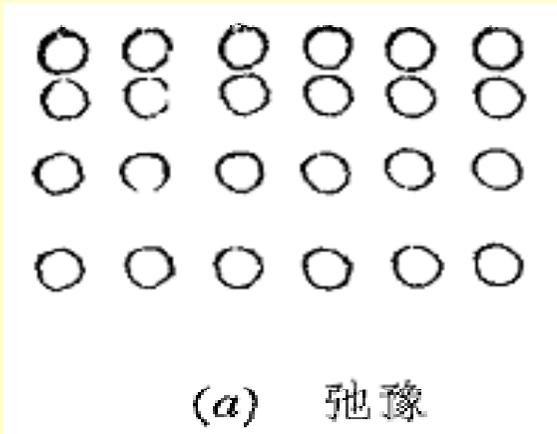
① 表面结构

1877年 J.W.Gibbs首先提出“**表面相**”的概念，指出在气--固界面处存在一种**二维的凝聚物质相**，它的性质与固体体内有很大的差异。

由于固体只有通过其表面才能与周围的环境发生相互作用，这种**表层的存在**将对**固体的物理化学特性**有很大影响。

很多重要的应用课题，如**金属的腐蚀与回火变脆、多相催化、材料的外延生长和表面电子器件**等都和固体表面的状态有密切的关系。

②表面结构分类



通常所说的表面是指大块晶体的三维周期结构与真空之间的过渡区，它包括所有不具有体内三维周期性的原子层，一般是一个到几个原子层，厚度约为**0.5~2 nm**；

表面结构就是表面上**0.5~2 nm**原子的排列。

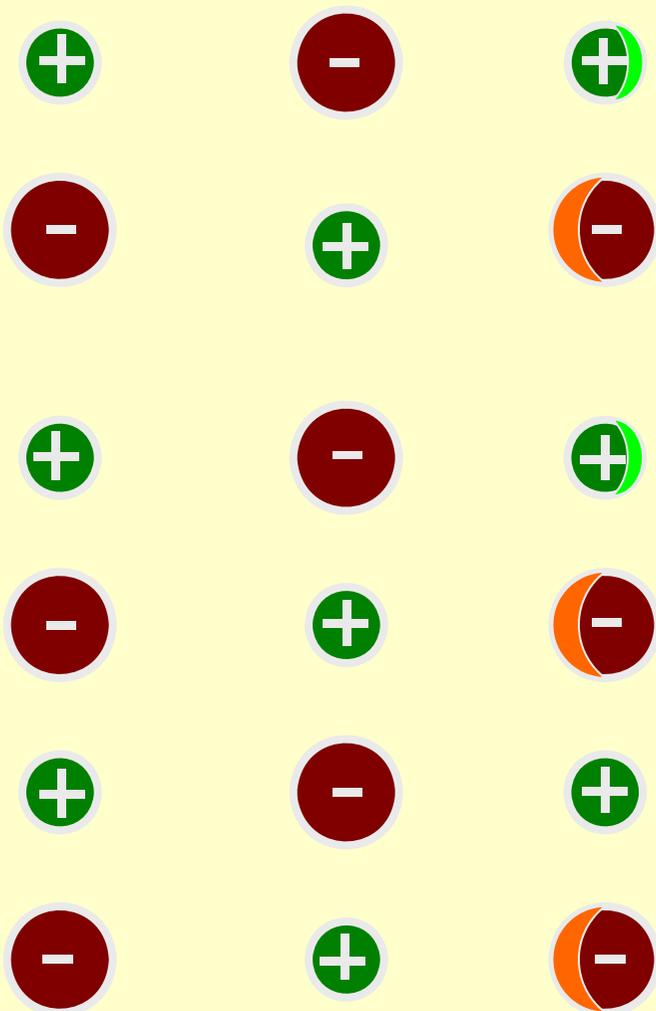
2、晶体表面结构

表面力的存在使固体表面处于较高能量状态。但系统总会通过各种途径来降低这部分过剩的能量，这就导致表面质点的极化、变形、重排并引起原来晶格的畸变。

对于不同结构的物质，由于表面力的大小和影响不同，因而表面结构状态也会不同。

Weyl等人基于结晶化学原理，研究了晶体表面结构，认为晶体质点间的相互作用是影响表面结构的重要因素，提出了晶体的表面双电层模型，如图1及图2所示。

NaCl晶体



表面离子受内部离子作用电子云变形、离子重排、表面能减少。

图1 离子晶体表面的电子云变形和离子重排

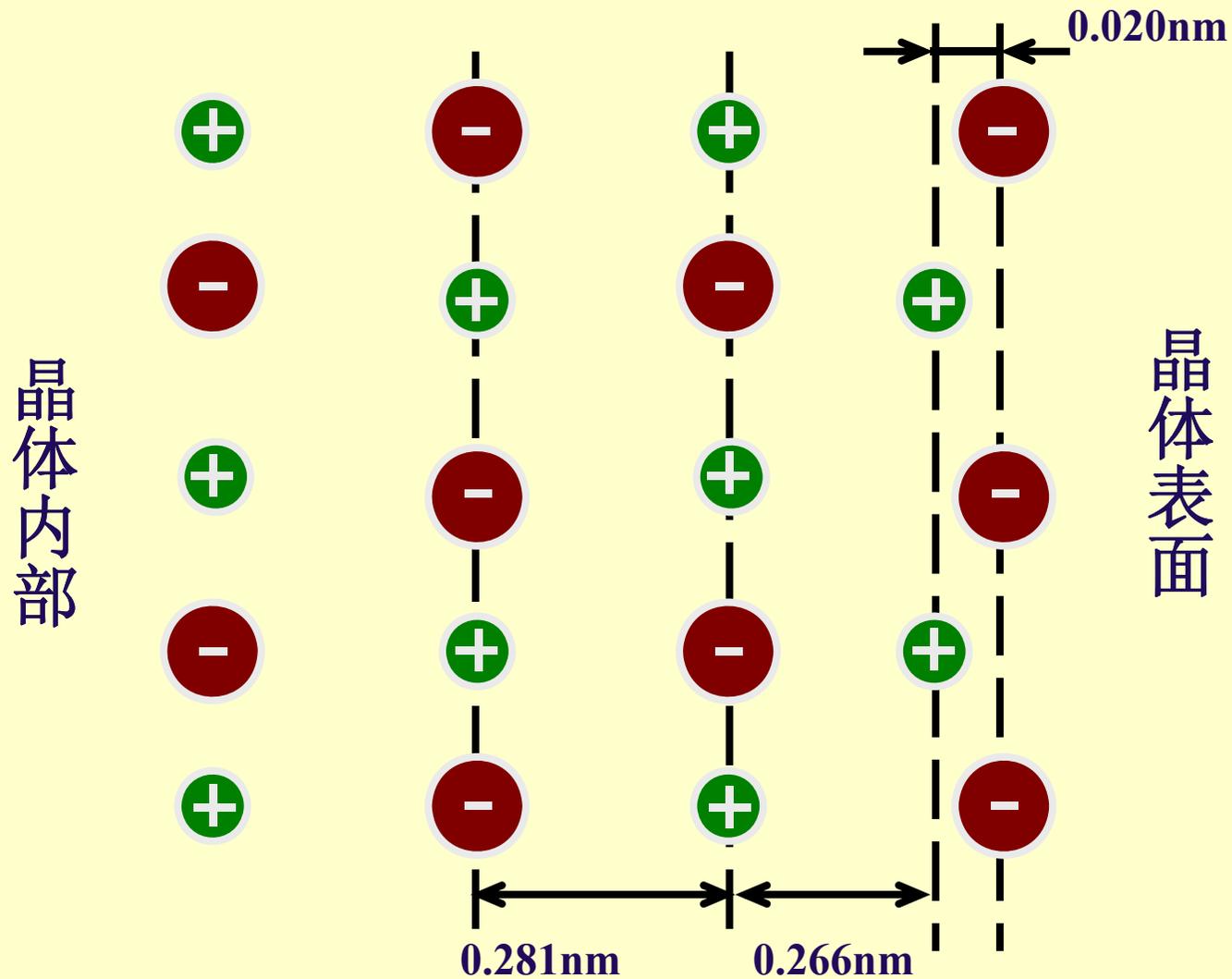


图2 NaCl表面层中Na⁺向里；Cl⁻向外移动并形成双电层。

可以预期，对于由半径大的负离子与半径小的正离子组成的化合物，特别是金属氧化物如 Al_2O_3 、 SiO_2 等也会有相应的**表面双电层**效应。

而产生这种**表面双电层**效应的程度主要取决于**离子极化性能**。

如： PbI_2 表面能最小（130尔格 / 厘米²）， PbF_2 次之（900尔格 / 厘米²）， CaF_2 最大（2500尔格 / 厘米²）。这正因为 **Pb^{2+} 与 I^- 都具有大的极化性能**所致。

当用极化性能较小的 Ca^{2+} 和 F^- 依次置换 PbI_2 中的 Pb^{2+} 和 I^- 离子时，相应的表面能和硬度迅速增加。可以预料相应的**表面双电层厚度**将减小。

离子晶体的表面双电层

- NaCl形成双电层厚度为0.02nm，在 Al_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 等表面上也会形成双电层。
- 当表面形成双电层后，它将向内层发生作用，并引起内层离子的极化和重排，这种作用随着向晶体的纵深推移而逐步衰减。表面效应所能达到的深度，与阴、阳离子的半径差有关，差值愈大深度愈深。
- 离子极化性能愈大，双电层愈厚，从而表面能愈低。

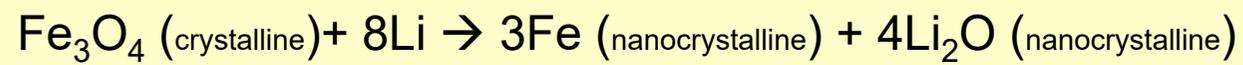
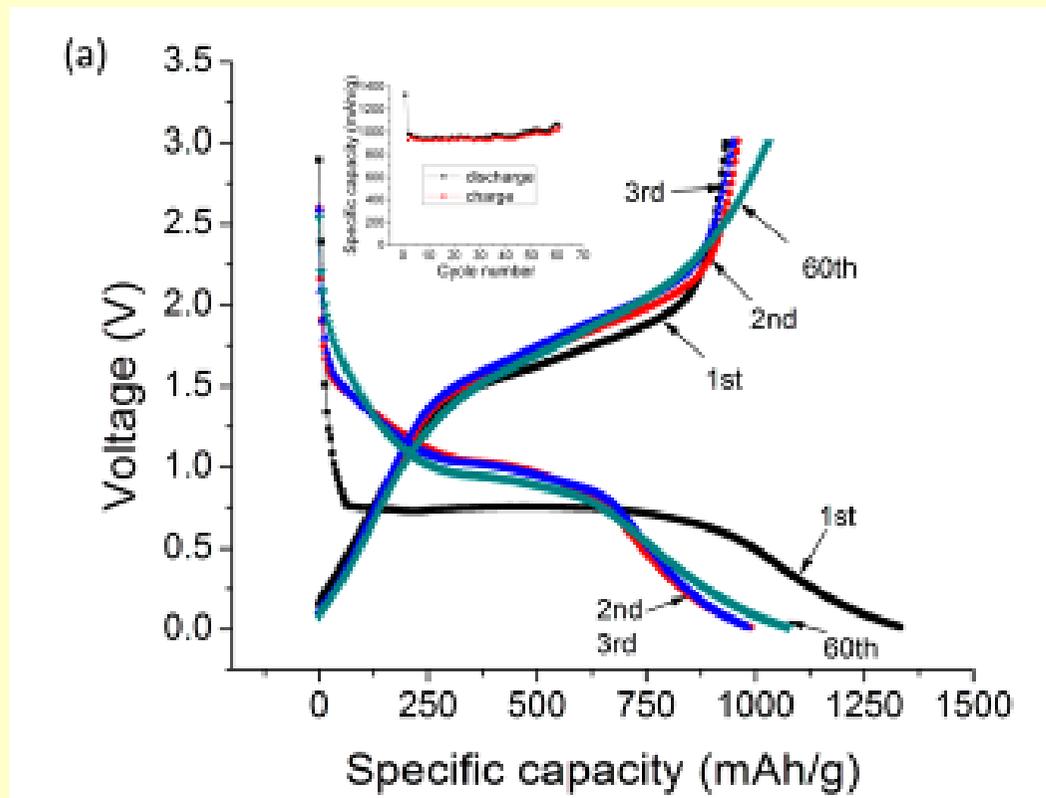
表 6-3 某些晶体中极化性能与表面能的关系

化合物	表面能/(N/m)	硬度
PbI_2	0.13	1
PbF_2	0.90	2
BaSO_4	1.25	2.5~3.5
SrSO_4	1.40	3.0~3.5
CaF_2	2.50	4

3、粉体表面结构

粉体在制备过程中，由于反复地破碎，不断形成新的表面。表面层离子的极化变形和重排使表面晶格畸变，有序性降低。

因此，随着粒子的微细化，比表面增大，表面结构的有序程度受到愈来愈强烈的扰乱并不断向颗粒深部扩展，最后使粉体表面结构趋于无定形化。（例：电极粉体的voltage profile）



4、玻璃表面结构

表面张力的存在，使玻璃表面组成与内部显著不同。

在熔体转变为玻璃体的过程中，为了保持最小表面能，各成分将按照它们对表面自由能的贡献能力自发地转移和扩散。

在玻璃成型和退火过程中，碱、氟等易挥发组分可以通过表面的挥发而损失掉。

因此，即使是新鲜的玻璃表面，其化学成分、结构也会不同于内部。这种差异可以从表面折射率、化学稳定性、结晶倾向以及强度等性质的观测结果得到证实。

玻璃中的可极化离子会对表面结构和性质产生影响。

对于含有较高极化性能的离子如 Pb^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Sb^{3+} 、 Cd^{2+} 等的玻璃，其表面结构和性质会明显受到这些离子表面排列取向的影响。这种作用本质上是极化问题。

例如铅玻璃，由于铅原子最外层有4个价电子（ $6\text{S}^2 6\text{P}^2$ ），当形成 Pb^{2+} 时，因最外层尚有两个电子，对接近于它的 O^{2-} 产生斥力，致使 Pb^{2+} 的作用电场不对称， Pb^{2+} 以 $2\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Pb}^{4+} + \text{Pb}^0$ 方式被极化变形。

在常温时，表面极化离子（Pb）的偶极矩通常是朝内部取向以降低其表面能。因此，常温下铅玻璃具有特别低的吸湿性。

随温度升高，热运动破坏了表面极化离子的定向排列，故铅玻璃呈现正的表面张力温度系数。

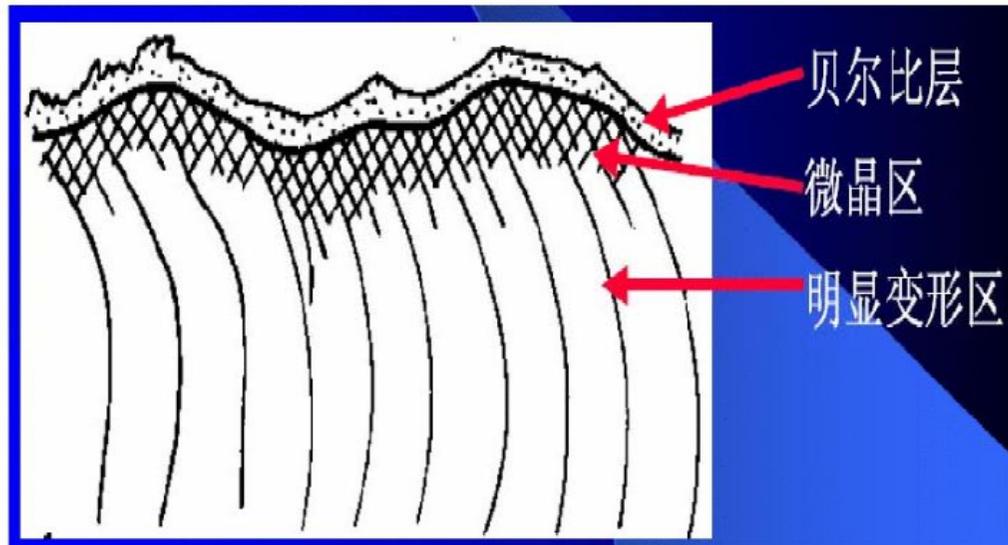
5、实际表面的微观结构特征

(1) 金属材料

一般金属表面要经过**研磨抛光**，表面在结构和组成上都会发生变化。

研磨时，金属表面的温度可达 $500-1000^{\circ}\text{C}$ ，有时会产生熔化。金属导热好，冷却迅速，熔化的原子来不及回到平衡位置，造成晶格畸变。畸变区的深度范围可达几十微米。随深度增加，畸变程度降低。

在距离表面 $1\mu\text{m}$ 内，晶粒尺寸与体内显著不同。离表面越近，晶粒越小。在最表层一般产生一薄层与体内性质有明显差异的非晶态层，称为**贝尔比层**，其厚度为 $5-100\text{ nm}$ 。



● 贝尔比层形成与作用

- 抛光时抛光剂磨去表面层原子，下面一层在瞬间内保持流动性（熔化），在凝固前，由于表面张力的作用使表面变得平滑。
- 由于金属有高的热导率，表面层又迅速地凝固成 20\AA 左右的非晶态层。
5-100 nm
- 对于金属和合金来说，它们的抛光表面大都有一层**贝尔比层**，其成分是金属和它的氧化物的混合物。贝尔比层可起到**耐蚀、强化**的作用。

(2) 无机非金属材料

● 抛光表面的特征:

- 从微观结构层次来看，抛光后表面会产生**形变**。其变形程度与硬度有关。表面层结构仍可能由**非晶态**、**微晶**和**小晶块**组成。
- 表面层的**厚度有限**。微观结构与内部差别不像金属那样大。
- 表面的缺陷比较多（**空洞**和**微裂缝**）

6、实际表面的化学组成

1. 金属表面成分

- 一般特征：“**金属/过渡层/空气**”，而“**金属/空气**”极为少见。
- 过渡层中常由**氧化物**、**氮化物**、**硫化物**、**尘埃**、**油脂**、**吸附气体**（氧、氮、二氧化碳和水汽等）所组成。
- 过渡层为氧化物最为常见。由于一些金属元素的氧化态可变，因此，在氧化层中也包含不同氧化态的氧化物。

➤**铜**：1000℃以下为：空气/CuO/Cu₂O/Cu；

1000℃以上为：空气/Cu₂O/Cu。

➤**铁**：570℃以下为：空气/Fe₂O₃/Fe₃O₄/Fe；

570℃以上为：空气/Fe₂O₃/Fe₃O₄/FeO/Fe。

2. 合金表面成分

- 一般特征：“**金属/过渡层/空气**”。其过渡层中出现情况更为复杂。
- 过渡层常为**氧化物**，但可能出现硫化物和碳化物等。
- 如果过渡层仅出现氧化物，那么该氧化物层中的组成与合金成分有关。
- **Fe-Cr合金**（1200℃以下），表面氧化物成分随Cr含量而变：
 - **5%Cr**: 气相/ Fe_2O_3 / Fe_3O_4 / FeO / $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ / $\text{Fe}+\text{Cr}_2\text{O}_3$ / $\text{Fe}+\text{Cr}$
 - **10%Cr**: 气相/ Fe_2O_3 / Fe_3O_4 / $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ / $\text{Fe}+\text{Cr}_2\text{O}_3$ / $\text{Fe}+\text{Cr}$
 - **25%Cr**: 气相/ Cr_2O_3 / $\text{Fe}+\text{Cr}$
- 表面出现不同氧化物的作用。 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 不致密； Cr_2O_3 致密且硬。
- 当表面形成 Cr_2O_3 时，对材料能起到保护作用，使氧化反应不会继续进行，达到防锈的目的。

影响表面组成的因素

● 举例：Fe-Cr合金不锈钢

- **加工方式的影响**：用HF处理，或用10% HNO₃处理均会使表面铬含量增加。
- **吸附气体的影响**：CO吸附在表面后，使铬含量减少，即使CO是0.1个单分子层，也会使铬含量减少20%。这是因为Cr₂O₃与CO发生反应，生成了Cr(CO)_n或其它可挥发/升华的不稳定化合物的缘故。
- **合金中微量元素的影响**：不锈钢中碳含量为0.01~0.05%，则不锈钢抗氧化能力会大大减弱（在晶界上会形成FeC，而FeC易被腐蚀）。如添加铈后，则能增大抗氧化能力，还能抑止存在的恶化作用（形成ZrC并不被腐蚀，消耗了C元素）。

3. 氧化物表面成分

- 一般特征：空气/非化学计量层/氧化物。
- 非化学计量层形成：表面比较容易形成缺陷，如氧空位。
- 举例：
 - Al_2O_3 表面： Al_2O ， AlO 。
 - TiO_2 表面： TiO ， Ti_2O_3
- 氧化物表面易具有电偶极矩，即有极性。易发生明显的吸附效应。
- 初生的氧化物表面通常有相当活泼的化学反应能力，特别会吸附水分子，并解离成羟基（ OH^- ），而使表面的物理化学性质发生显著的变化。

玻璃表面

- 玻璃表面：**空气/表面组成/设计组成。**
- 表面组成：表面能小的氧化物易在玻璃表面富集，如PbO，B₂O₃氧化物。
- 表面成分易随时间变化而改变。
- 举例：硅酸铝玻璃表面区0.3μm范围内随时间变化的情况。

	Si/Na	Si/Ca	Si/K	Si/Al
“老”的表面	280	900	22	3
刚制成的表面	140	450	5	5

长期暴露在大气中，表面Na、K、Ca离子会减少。可利用其变化规律来提高玻璃化学稳定性。

《固体表面化学》-1

复习:

- 0、表面结构就是表面上0.5~2 nm原子的排列
- 1、理想表面：半无限晶体
- 2、清洁表面：台阶表面、弛豫表面、重构表面
- 3、吸附表面：①、顶吸附；②、桥吸附；③、填充吸附；④、中心吸附
- 4、固体的表面自由能和表面张力
- 5、表面偏析：若 $\gamma_2 < \gamma_1$ ，表面张力较小的组分将在表面上偏析(富集)
- 6、表面力场：化学键和分子间作用力
- 7、物理吸附：吸附热~1-10kcal/mol
- 8、表面双电层—离子变形性—表面能—硬度—正表面张力
温度系数

8.3 固体表面的特征

8.3.1 固体的表面能

从晶体的角度来看，表面是指晶体三维周期结构和其他介质之间的过渡区域，在表面的原子层不具备晶体体相的三维周期性。

当晶体中原子的周期有序排列被突然中断，形成表面时，表面上原子的配位状态会与固体内部的原子完全不同。

将规则排列的原子点阵切断，造成固体表面所需要的能量称为表面自由能（表面能）。

表面自由能是正值，使得固体（注：液体亦然）具有一种“反抗”扩展其表面的力或具有表面收缩的倾向，这种力称为表面张力。

表面张力可定义为：

扩大一个单位面积表面时所增加的表面自由能，或叫做单位面积的表面自由能，以 erg/cm^2 为量纲。

体系的总表面能是表面张力（即比表面自由能） γ 和有效表面积 A 的乘积。

对于液体来说，原子的排列是各向同性的，它可以使其表面收缩为表面积最小的球形，从而保持其表面能为最小值。

对于固体来说，由于各方向上具有特殊的晶面，各晶面上原子的排列各不相同，导致各个晶面的**各向异性**，表面张力随晶面指数的不同而有差别。

因此，固体**不同晶面上的化学反应性能、催化性能等也不相同。**

通常具有最密堆积的晶面，其表面张力 γ 值最小；

当晶面上存在有空位缺陷或原子偏离平衡位置时， γ 值也较大。