

固体的**表面积与体积之比**是决定固体表面活性的**重要参量**。

例如，将固体粉碎时，其表面积增大，其单位质量的表面能也相应地增大，因而活性也增加。

当增大凝聚相的表面时，需要能量以使一些原子间的价键断开。因此，**比表面自由能**可以与凝聚相的**蒸发热** ($l \rightarrow g$) 或**升华热** ($s \rightarrow g$) 相类比 (**相关联**)。

比表面自由能的含意指的是**为了造成一个单位面积的表面所需要的能量**；

蒸发热或升华热是使一摩尔凝聚相中原子的键合**全部断开所需要的能量**。

为了使二者可以直接对比，就需要将**比表面自由能**转换为**摩尔表面自由能**。

设阿伏加德罗数 N 个原子占据的面积为 A （摩尔面积），原子体积为 $V_a = V_m / N = M / (N\rho)$ ，式中 V_m 为摩尔体积， ρ 为密度， M 为相对原子量，则每个原子的面积 A_a ，就可以由下式得：

$$A_a = f(V_a)^{2/3} = f(M \div (N\rho))^{2/3}$$

式中， f 为结构因数。 f ：结构因子，与结构相关的常数。简单立方(100)面： $f=1$ ；面心立方(111)面： $f=1.09$ ；体心立方(110)面： $f=1.12$ ；斜方(orthorhombic)晶系： $f=1.14$ (?why?)。

e.g. 体心立方 (110) : $f(a^3/2)^{2/3} = 2^{1/2}a^2/2 \rightarrow f = 1.12$

把液态的摩尔表面积和摩尔表面张力（或摩尔表面自由能）分别定义如下

$$A = NA_a = fN^{1/3} (M/\rho)^{2/3}$$

$$\gamma_{lm} = A \gamma_e(T)$$

式中， γ_{lm} 是固体在熔点时的摩尔表面自由能； $\gamma_e(T)$ 是该温度时的比表面张力。

右图中绘出了各种金属在其熔点时的摩尔表面自由能 γ_{lm} 和它们的蒸发热之间的关系：

用最小二乘法求得二者的直接关系式为：

$$\gamma_{lm} = 0.15\Delta H_{vap}$$

该方程的标准偏差为8%可以用于计算金属在熔点时的摩尔表面自由能。但不适用于有机液体。

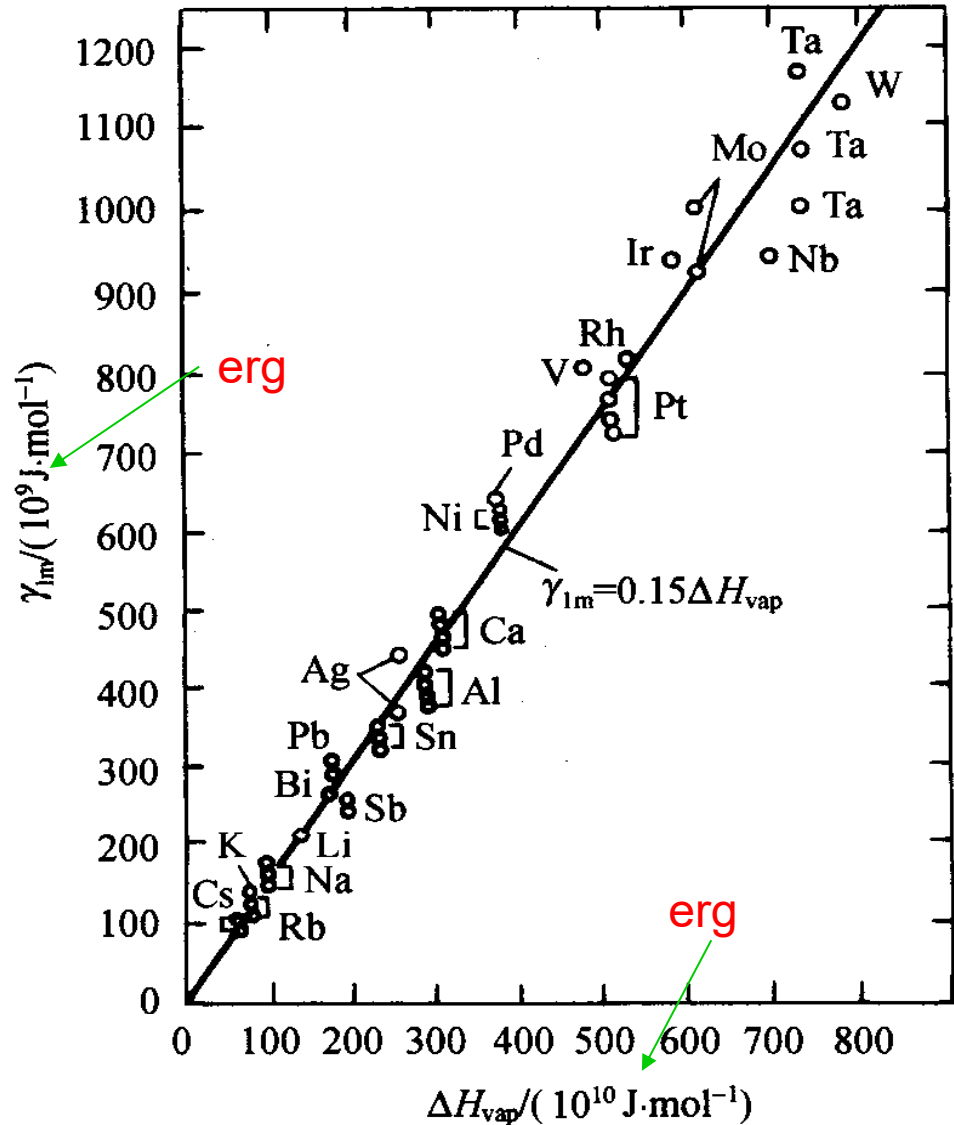


图 7-1 金属的摩尔表面张力与蒸发热的关系

测定单原子固体的表面张力比较困难，可以查到的数据很少，但当把这些少量数据换算成摩尔固态表面张力 γ_{sm} ，并把它们和相应的金属升华热 ΔH_{subl} 作图，则可以得到一根直线，如右图所示。

用最小二乘法求得直线的方程为

$$\gamma_{sm} = 0.16\Delta H_{subl}$$

实验结果表明，对于金属而言，当实验测定它们的表面张力有困难时可以利用上式计算其表面张力。

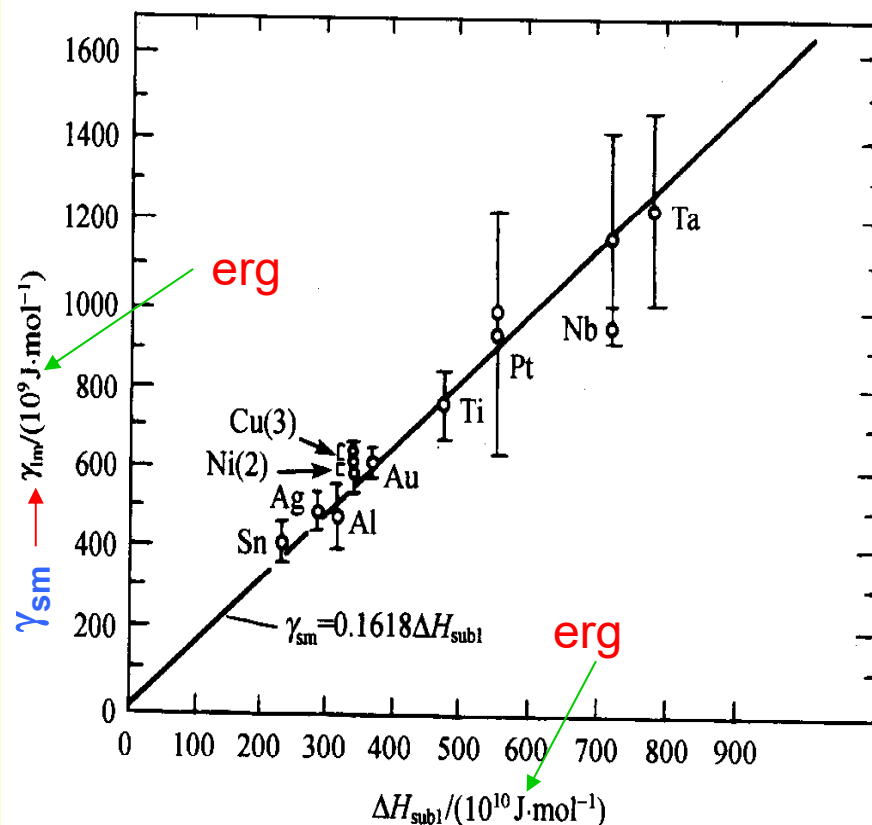


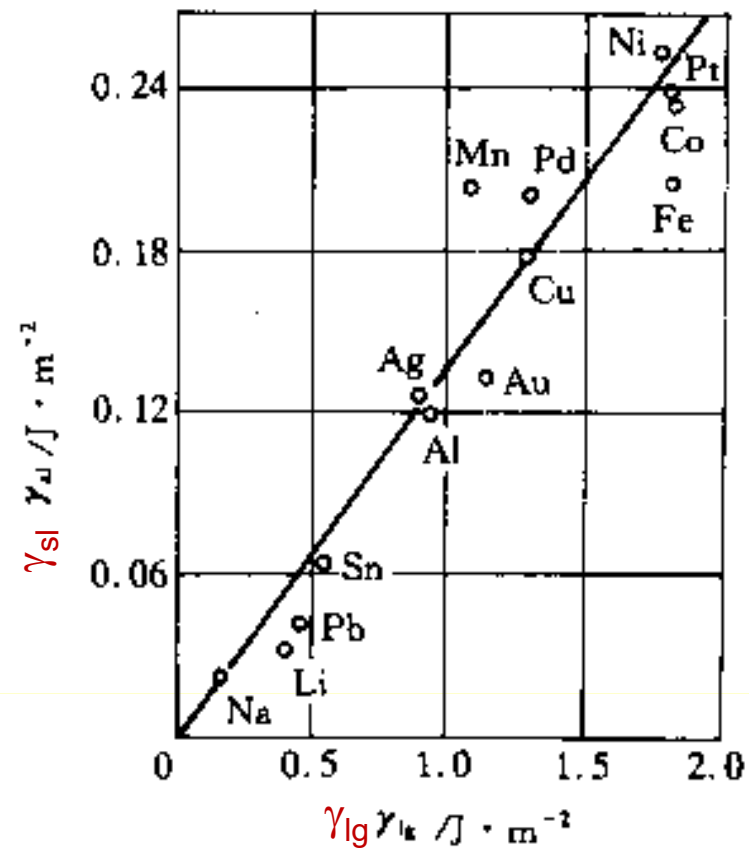
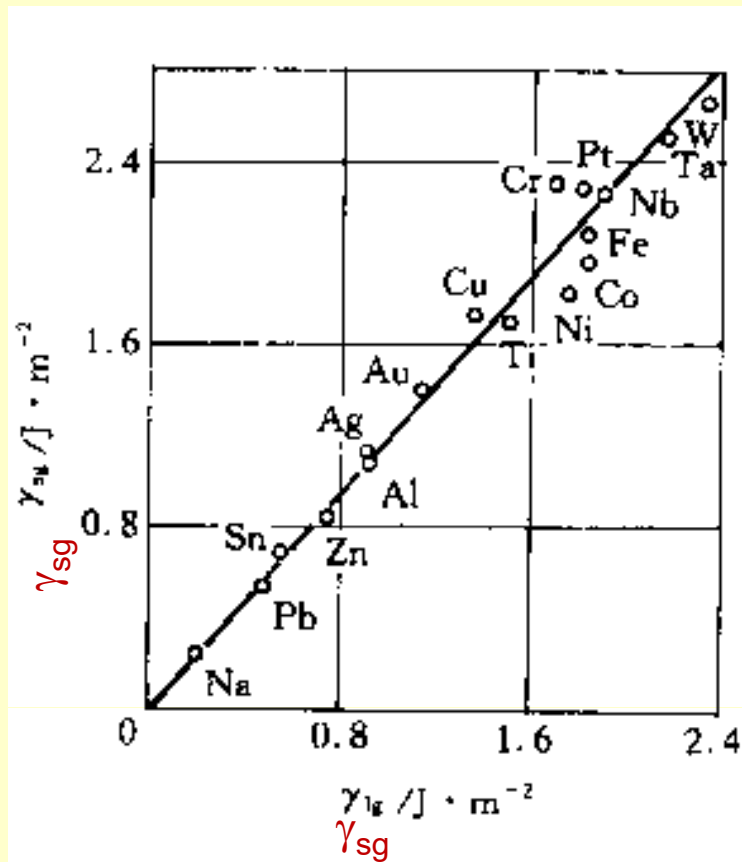
图 7-2 金属的摩尔表面张力与升华热的关系

高列斯基对许多金属在液态和固态下的表面张力进行了对比分析，得出以下规律：

$$\gamma_{sv} / \gamma_{lv} = 1.18$$

而且给出熔点时纯金属有：

$$\gamma_{sl} / \gamma_{lv} = 0.142$$



8.4 各种固体的表面能

固体的表面能可以通过实验测定或理论计算来确定。较普遍采用的实验方法是将固体熔化测定液态表面张力与温度的关系，作图外推到凝固点以下来估算固体的表面张力。理论计算比较复杂，下面介绍几种近似的理论计算方法。

(1) 金属的表面能

固体表面上的原子只有一侧存在近邻，因此表面上原子的近邻数会比内部的原子少。例如，面心立方结构（图6-6）体内原子的近邻数为12，对(111)、(100)、(110)面，则每个表面原子的近邻数分别减少3、4和5个，即最近邻数为9、8和7。不同结构晶面上原子近邻数列于表6-4。

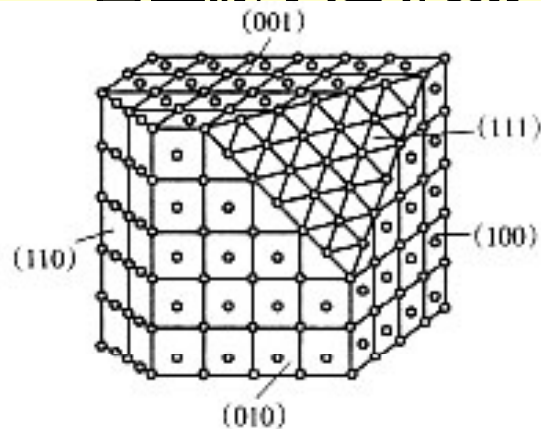


图 6-6 面心立方晶格的低指数面

表 6-4 晶面、表面原子密度及邻近原子数

| 构造 | 结晶面 | 表面密度 | 最近邻原子 | 次邻近原子 |
|------|-------|-------|-------|-------|
| 简单立方 | (100) | 0.785 | 5 | 4 |
| | (110) | 0.555 | 2 | 2 |
| | (111) | 0.453 | 6 | 6 |
| 体心立方 | (110) | 0.833 | 4 | 4 |
| | (100) | 0.598 | 4 | 4 |
| | (111) | 0.340 | 6 | 6 |
| 面心立方 | (111) | 0.907 | 9 | 6 |
| | (100) | 0.785 | 8 | 4 |
| | (110) | 0.555 | 7 | 2 |

注：“表面密度”以 πr^2 面积上的密度为单位（ r 为原子半径）。

各种固体的表面能

因为键合能是负值，表面上的原子将由于邻近键数的减少而增高其能量，比表面能的增量可表示为：

$$\gamma = (\Delta E - T\Delta S) / A$$

0K时 $T\Delta S$ 为0，由此可以根据材料的摩尔升华热 L_s 来估算0 K时的比表面能 γ_0 。如果采用简单的键合模型（只考虑最近邻间的相互作用），设每对原子键能为 ϵ ，晶体的配位数为 z ，阿伏加德罗数为 N_A ，则：

$$L_s = N_A z (\epsilon / 2)$$

要产生两个表面，需要拆开相应的原子键，设形成一个表面原子所需要拆开的键数为 z_0 ，原子间距为 a ，则有：

$$a^2 \gamma_0 = z_0 (\epsilon / 2)$$

考虑到摩尔体积 $V_m = N_A a^3$ ，即可根据上两式得出：

$$L_s = \alpha_1 \gamma_0 V_m^{2/3} \rightarrow \gamma_0 = L_s / (\alpha_1 V_m^{2/3})$$

其中 $\alpha_1 = (z/z_0) N_A^{1/3}$ ，对简单立方晶体（100）面， $z/z_0 = 6/1$ ，对面心立方结构的（111）面， $z/z_0 = 12/3$ 。对某一晶体来说， z_0 越大的表面，越具有较高的比表面能。在较高温度时还需要考虑表面熵，因熵值为正，故有 $\gamma < \Delta E/A$ 。研究已经得出，高熔点金属具有较高的 L_s 及高的表面能。

表 6-5 一些金属的平均表面自由能

| 晶体 | $T_m/^\circ\text{C}$ | $\gamma/(\text{mJ}/\text{m}^2)$ | 晶体 | $T_m/^\circ\text{C}$ | $\gamma/(\text{mJ}/\text{m}^2)$ |
|----|----------------------|---------------------------------|--------------|----------------------|---------------------------------|
| Su | 232 | 680 | Cu | 1084 | 1720 |
| Al | 660 | 1080 | δ -Fe | 1535 | 2080 |
| Ag | 961 | 1120 | Pt | 1769 | 2280 |
| Au | 1063 | 1390 | W | 3407 | 2650 |

各种固体的表面能

(2) 共价晶体表面能

共价晶体不需考虑长程力的作用，表面能(u_s)即是破坏单位面积上的全部键所需能量之半：

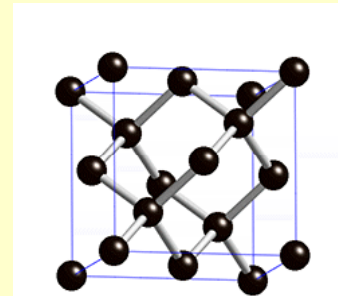
$$u_s = u_b/2$$

式中： u_b 为破坏化学键所需能量。

E. g. 金刚石（键能：为376.6kJ/mol）解理面(100)面：

$$\text{原子面密度} = (1 + 4 \times \frac{1}{4}) / (3.56 \times 10^{-8})^2 = 1.59 \times 10^{15} (\text{个} / \text{cm}^2)$$

$$u_s = \frac{1}{2} \times 2 \times 1.59 \times 10^{19} \times \frac{376.6 \times 10^3}{6.022 \times 10^{23}} = 9.93 \text{ J} / \text{m}^2$$



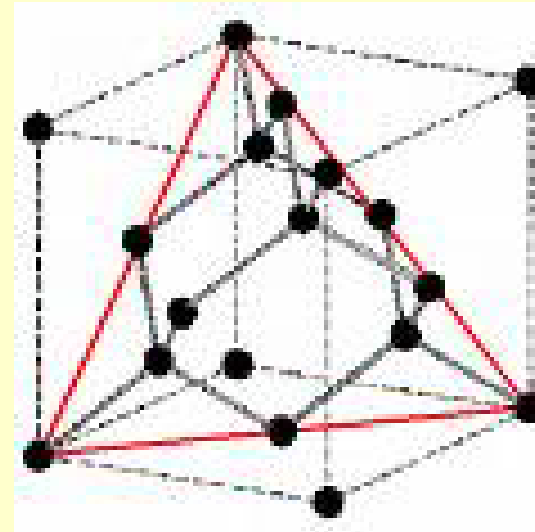
各种固体的表面能

(111) 面:

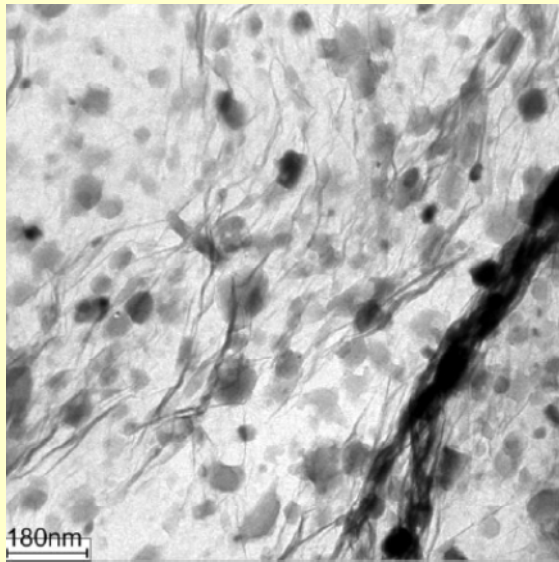
原子面密度 =

$$\left(3 \times \frac{1}{2} + 3 \times \frac{1}{6}\right) / \left[\frac{1}{2} \times \sqrt{2} \times \sqrt{2} \times \frac{\sqrt{3}}{2} \times (3.56 \times 10^{-8})^2\right] = 1.83 \times 10^{15} (\text{个} / \text{cm}^2)$$

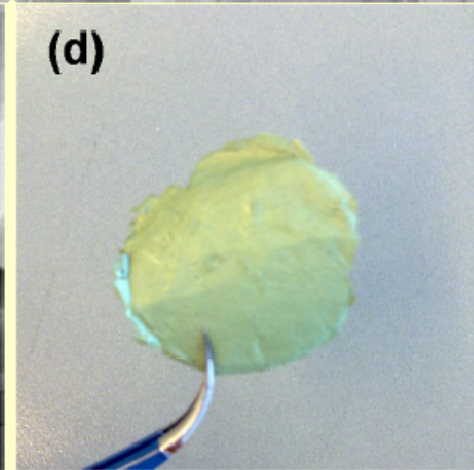
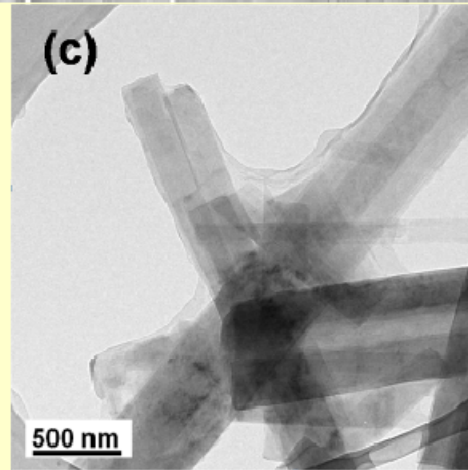
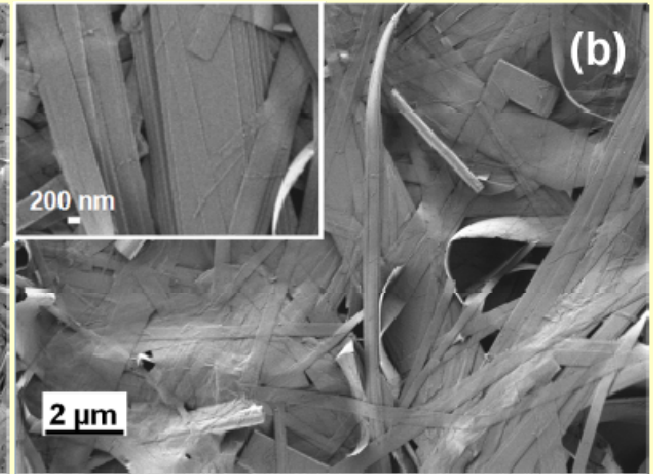
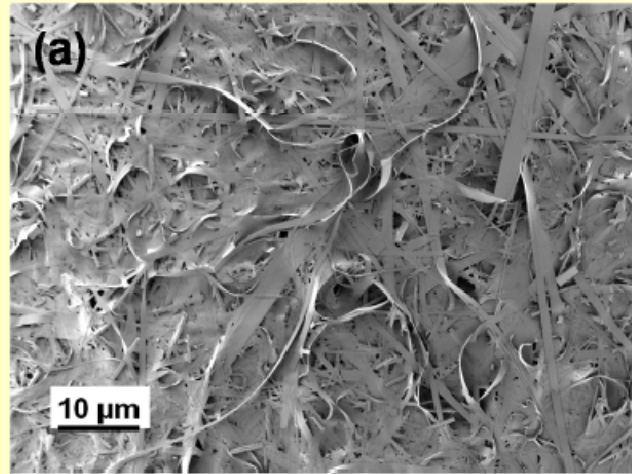
$$u_s = \frac{1}{2} \times 1.83 \times 10^{19} \times \frac{376.6 \times 10^3}{6.022 \times 10^{23}} = 5.72 \text{ J} / \text{m}^2$$



How about graphite?



RGO-enwrapped Li₃V₂(PO₄)₃



RGO-modified free-standing VO₂

各种固体的表面能

(3) 离子晶体表面能

取真空和绝对零度的条件，计算晶体中一个离子移到晶体表面时自由能的变化。在0K时，这个变化等于一个离子在这两种状态下的内能差 $(\Delta u)_{s,v}$ 。以 u_{ib} 和 u_{is} 分别表示第 i 个离子在晶内和在表面上时与最邻近离子的作用能，用 n_{ib} 和 n_{is} 分别表示第 i 个离子在晶体内和表面上的最邻近离子的配位数，则晶体中每取走一个离子所需能量为 $u_{ib} \cdot n_{ib} / 2$ ，在晶体表面则为 $n_{is} \cdot u_{is} / 2$ 。因为 $n_{ib} > n_{is}$ 而 $u_{ib} \approx u_{is}$ ，所以从晶体内取走一个离子比从晶体表面取走一个离子所需能量大。设 $u_{ib} = u_{is}$ ，我们得到第 i 个离子在体内和表面上两个不同状态下内能差为：

$$(\Delta u)_{s,v} = \left[\frac{n_{ib} u_{ib}}{2} - \frac{n_{is} u_{is}}{2} \right] = \frac{n_{ib} u_{ib}}{2} \left[1 - \frac{n_{is}}{n_{ib}} \right] = \frac{U_0}{N} \left[1 - \frac{n_{is}}{n_{ib}} \right]$$

U_0 为晶格能， N 为阿伏加德罗常数。如果 x_s 表示 1m^2 表面上的离子数，则： $(\Delta u)_{s,v} x_s = \gamma_0$ 就是0K时的表面能。

$$\gamma_0 = \frac{x_s U_0}{N} \left(1 - \frac{n_{is}}{n_{ib}} \right)$$

各种固体的表面能

- 考虑表面层结构与晶体内部结构的变化，计算值一般会比实验值高，例如MgO晶体 $U_0 = 3.93 \times 10^3 \text{ J/mol}$ ， $x_s = 2.26 \times 10^{19} / \text{m}^2$ ， $n_{is}/n_{ib} = 5/6$ ，由方程计算得 $= 24.5 \text{ J/m}^2$ 。在77K下，真空中测得MgO的为 1.28 J/m^2 。实测值比理想表面能值低的原因之一可能是表面结构与内部相比发生了改变，MgO晶体具有大阴离子和小阳离子的特征，表面将由可极化的氧离子所屏蔽，实际上等于减少了表面上的离子数，就导致降低。另一个原因可能是自由表面不是理想的平面，而是由许多离子尺度的阶梯构成，这样使实验数据中的真实面积实际上比理论计算所考虑的面积大，这也使计算偏大。
- 固体和液体的表面能与周围环境条件，如温度、气压、第二相的性质等条件有关。随着温度上升，表面能下降。

表 6-6 一些材料在真空或惰性气体中的表面能

| 材料 | 温度/°C | 表面能/(mN/m) |
|------------------------------------|-------|------------|
| 水 | 25 | 72 |
| NaCl(液) | 801 | 114 |
| NaCl(晶) | 25 | 300 |
| 硅酸钠(液) | 1 000 | 250 |
| Al ₂ O ₃ (液) | 2 080 | 700 |
| Al ₂ O ₃ (固) | 1 850 | 905 |
| MgO(固) | 25 | 1 000 |
| TiC(固) | 1 100 | 1 150 |

表面张力(比表面自由能)的估算

- 应该指出的是，表面张力同样是温度的函数，而在上面的计算中，并没有考虑温度的因素，但是对于多数金属而言，温度变化 100°C ，表面张力的变化小于5%，因此在一定的温度范围内，可以认为金属的表面张力不随温度而改变。
- 金属的表面张力比其相对应的氧化物的表面张力要大，因此，金属表面氧化后，其表面张力降低。
- 可以预期如果在热力学平衡的条件下，金属氧化物将均匀地覆盖在金属的表面上。

表面张力(比表面自由能)的估算

- 同样，在表面张力较大的金属上采用气相外延的方法生长另一种表面张力较小的金属薄膜时，有可能在基质金属上获得均匀的外延生长膜。
- 反之，如果将表面张力较大的金属沉积在表面张力较小的基质金属上时，则只能得到“岛状”生长，最后形成晶须。
- 例如：银 ($\gamma \sim 1.1 \text{ J/m}^2$) 可以均匀地蒸镀在镍 ($\gamma \sim 1.8 \text{ J/m}^2$) 的表面，但是镍不能均匀地覆盖在银的表面。

离子晶体的表面双电层

- 金属晶体周期性被破坏，引起表面附近的电子波函数发生变化，进而引起表面原子的排列发生改变。新的原子排列又影响电子波函数，此相互作用最后建立起一个与晶体内部不同的自洽势，形成表面势垒。当一部分动能较大的电子在隧道效应下穿透势垒，表面将形成双电层。