

# 6

## 固体表面化学

### 本章基本要求

1. 了解固体表面化学的基本概念.
2. (重点) 掌握固体表面的类型和含义, 包括理想表面、清洁表面、吸附表面等.
3. (重难点) 知道表面结构的厚度范围, 掌握表面结构的分类和表面双电层模型.
4. (重点) 掌握不同金属在其熔点时的摩尔表面自由能和蒸发热之间的关系.

### 6.1 引言

#### 1. 基本概念

界面和表面: 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(interface), 如果其中一相为气体, 这种界面通常称为表面(surface).

界面现象和表面现象: 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.

#### 2. 研究固体表面的三个方面

(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、表面的吸附、蒸发和生长过程、比表面、表面的浸润等性质;

(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.

## 6.2 固体的表面及其结构

### 6.2.1 固体的表面

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, 从理论上看是结构完整的二维点阵平面.

(1) 理想表面前提条件: 忽略了晶体内部周期性势场在晶体表面中断的影响; 忽略了表面原子的热运动、热扩散和热缺陷等; 忽略了外界对表面的物理化学作用等.

(2) 理想表面的特点: 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): 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.

(1) 台阶表面: 由有规则的或不规则的台阶所组成;

(2) 弛豫表面: 表面上原子产生的相对于正常位置的上下位移;

(3) 重构表面: 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与体内相同.

3. 吸附表面 (adsorption surface): 有时也称界面, 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. 根据原子在基底上的吸附位置一般可分为顶吸附、桥吸附、填充吸附和中心吸附四类.

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;

(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. 表面张力较小的组分将在表面上偏析 (富集), 表面张力相等时不发生偏析.

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.

(1) 化学力: 本质是静电力, 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 van der Waal 力, 指固体表面与被吸附质点间的相互作用.

分子引力来源于三种不同效应:

(i) 定向作用: 主要发生在极性分子 (离子) 之间.

(ii) 诱导作用: 主要发生在极性分子与非极性分子之间.

(iii) 色散作用: 主要发生在非极性分子之间.

### 6.3 固体的表面结构

1. 表面结构：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0.5~2nm；表面结构是表面上0.5~2nm原子的排列。

2. 表面结构的分类：

- (1) 弛豫；
- (2) 重构；
- (3) 偏析；
- (4) 化学吸附；
- (5) 化合物；
- (6) 台阶。

3. 表面双电层模型：产生表面双电层效应的程度主要取决于离子极化性能。表面效应所能达到的深度与阴、阳离子的半径差有关，差值越大深度越深。离子极化性能越大，双电层越厚，表面能越低、硬度越低。

4. 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越来越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。

5. 玻璃表面结构、实际表面的微观结构特征和实际表面的化学组成：

贝尔比层：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5~100nm。

### 6.4 固体表面的特征

1. 表面张力：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  $\text{erg}/\text{cm}^2$  为量纲。

2. 体系的总表面能：表面张力（即比表面自由能） $\gamma$  和有效表面积  $A$  的乘积。

3. 通常具有最密堆积的晶面，其表面张力值最小；当晶面上存在有空位缺陷或原子偏离平衡位置时，其表面张力值较大。

4. 比表面自由能：为了造成一个单位面积的表面所需要的能量。

5. 不同金属在其熔点时的摩尔表面自由能  $\gamma_{lm}$  和蒸发热  $\Delta H_{vap}$  之间的关系

$$\gamma_{lm} = 0.15\Delta H_{vap}. \quad (6.4.1)$$

对于金属而言，当实验测定它们的表面张力有困难时，可使用金属升华热计算摩尔固态表面张力。

$$\gamma_{sm} = 0.16\Delta H_{subl}. \quad (6.4.2)$$

6. 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

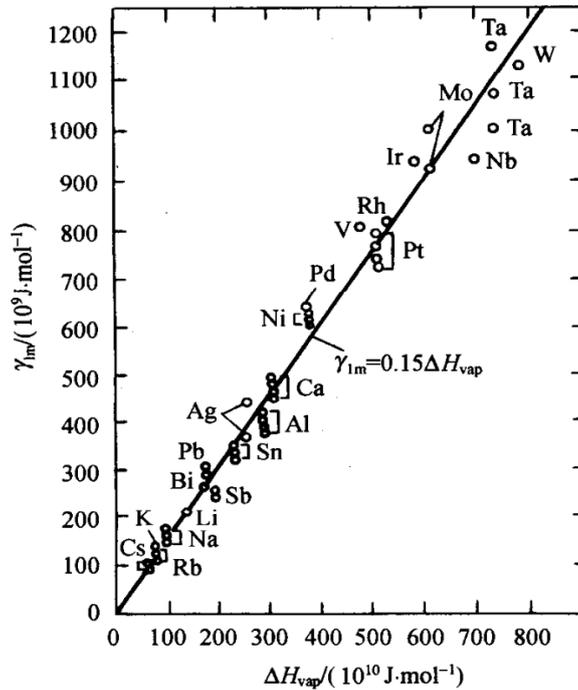


图 6.1 不同金属在其熔点时的摩尔表面自由能  $\gamma_{lm}$  和蒸发热  $\Delta H_{vap}$  之间的关系

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.

### 复习题 6

1. 固体的表面结构就是表面上下列厚度范围的原子的排列方式:
  - A) 0~10 nm;
  - B) 2~50 nm;
  - C) 0.5~2 nm;
  - D) 5~20 nm
2. 晶体材料的理想表面是:
  - A) 凸多面体的各个表面之总和;
  - B) 半无限晶体的表面;
  - C) 经过晶格弛豫后的表面;
  - D) 经过重构后的表面.
3. 吸附表面不包括:
  - A) 顶吸附;
  - B) 桥吸附;
  - C) 多层吸附;
  - D) 中心吸附
4. 下列固体的表面张力顺序正确的是:

- A)  $\text{Ag} > \text{Na} > \text{W} > \text{石墨}$ ;
- B)  $\text{Na} > \text{Ag} > \text{W} > \text{石墨}$ ;
- C)  $\text{W} > \text{Ag} > \text{Na} > \text{石墨}$ ;
- D)  $\text{石墨} > \text{Ag} > \text{Na} > \text{W}$ .
5. 下列固体的硬度顺序正确的是:
- A)  $\text{PbI}_2 > \text{SrSO}_4 > \text{PbF}_2 > \text{CaF}_2$ ;
- B)  $\text{PbI}_2 < \text{SrSO}_4 < \text{PbF}_2 < \text{CaF}_2$ ;
- C)  $\text{PbI}_2 < \text{SrSO}_4 < \text{PbF}_2 < \text{CaF}_2$ ;
- D)  $\text{PbI}_2 < \text{PbF}_2 < \text{SrSO}_4 < \text{CaF}_2$ .
6. 下列材料的扩散系数顺序正确的是:
- A)  $\text{O in CoO} > \text{Co in CoO} > \text{Ba in BaO} > \text{Si in SiO}_2$ ;
- B)  $\text{Ba in BaO} > \text{O in CoO} > \text{Co in CoO} > \text{Si in SiO}_2$ ;
- C)  $\text{Ba in BaO} > \text{Si in SiO}_2 > \text{O in CoO} > \text{Co in CoO}$ ;
- D)  $\text{Co in CoO} > \text{O in CoO} > \text{Ba in BaO} > \text{Si in SiO}_2$ .

## 参考答案与解析 6

### 复习题 6

1. C (表面结构是表面上  $0.5 \sim 2\text{nm}$  原子的排列)
2. B (理想表面是半无限的晶体)
3. C (根据原子在基底上的吸附位置吸附表面一般可分为顶吸附、桥吸附、填充吸附和中心吸附四类)
4. C (通过图6.1可得)
5. D (离子的变形性越大, 对应的硬度越小, 对于简单阴离子, 由于  $\text{F}^-$  的离子半径更小, 因此变形性  $\text{I}^- < \text{F}^- \approx \text{SO}_4^{2-}$ , 离子半径大小  $\text{Pb}^{2+} > \text{Sr}^{2+}$ ; 离子极化性能越大, 双电层越厚, 表面能越低、硬度越低)
6. D ( $\text{Si}^{4+}$  处于  $\text{O}^{2-}$  形成的四面体中心, 很难扩散;  $\text{CoO}$  和  $\text{BaO}$  属于  $\text{NaCl}$  结构, 离子半径  $\text{Co}^{2+} < \text{O}^{2-} < \text{Ba}^{2+}$ , 因此  $\text{Co}^{2+}$  扩散速率最快)