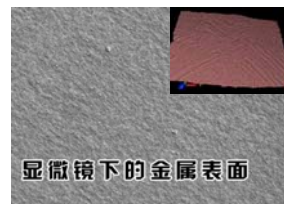
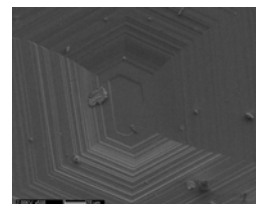


第十一讲 固体的表面

主讲：张骞

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

1

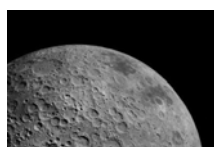


显微镜下的金属表面

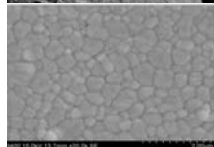
材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

2

固体间接触界面



表面：固体与真空的界面



界面：结晶空间的交界面



相界面：相邻相之间的交界面

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

固体的表面

- 1.理想表面
- 2.清洁表面
 - (1) 台阶表面
 - (2) 弛豫表面
 - (3) 重构表面
- 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

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

4

理想表面

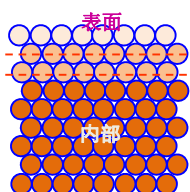
理论上结构完整的二维点阵平面。

理论前提：

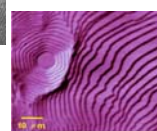
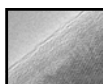
- 1、不考虑晶体内部周期性势场在晶体表面中断的影响；
- 2、不考虑表面原子的热运动、热扩散、热缺陷等；
- 3、不考虑外界对表面的物理-化学作用等；
- 4、认为体内原子的位置与结构是无限周期性的，则表面原子的位置与结构是半无限的，与体内完全一样。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

理想表面示意图

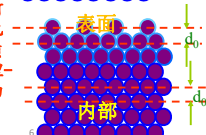


5



清洁表面

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。



1、**台阶表面**：表面不是平面，由规则或不规则台阶组成。

2、**弛豫表面**：指表面层之间以及表面和体内原子层之间的垂直间距 d_s 和体内原子层间距 d_0 相比有所膨胀和压缩的现象。可能涉及几个原子层。

3、**重构表面**：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 d_0 与体内相同。

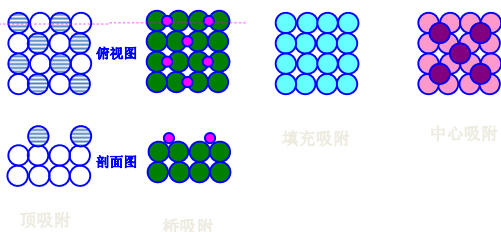
材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

6

吸附表面

在清洁表面上有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。

吸附表面可分为四种吸附位置：顶吸附、桥吸附、填充吸附、中心吸附



材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

固体的表面自由能和表面张力

与液体相比：

- 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，决定固体表面形态的主要是形成固体表面时的条件以及它所经历的历史。
- 4) 固体的表面自由能和表面张力的测定非常困难。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

$$d(AF^s)_{T,V,n} = \gamma_1 dA_1 + \gamma_2 dA_2$$

式中：

F^s —单位面积的自由能
 A —固体的表面积
 γ —固体表面张力

$$G^s = U^s - TS^s + PV^s$$

由于 PV^s 可以忽略

$$G^s \approx U^s - TS^s = F^s$$

$$d(AG^s)_{T,V,n} = \gamma_1 dA_1 + \gamma_2 dA_2 = G^s dA + AdG^s$$

对于各向同性的固体有：

$$\gamma = G^s$$

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

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。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

表面力场

固体表面上的吸引作用，是固体的表面力场和被吸引质点的力场相互作用所产生的，这种相互作用力称为固体表面力。

依性质不同，表面力可分为：

- 1) 化学力：本质上是静电力。
 - 2) 分子引力：也称范德华(van der Waals)力，一般是指固体表面与被吸附质点（例如气体分子）之间相互作用力。主要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) 分散作用。主要发生在非极性分子之间。
- 对不同物质，上述三种作用并非均等的。例如对于非极性分子，定向作用和诱导作用很小，可以忽略，主要是分散作用。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

固体的表面结构

- 1、晶体表面结构
- 2、粉体表面结构
- 3、玻璃表面结构
- 4、固体表面的几何结构

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

1、晶体表面结构

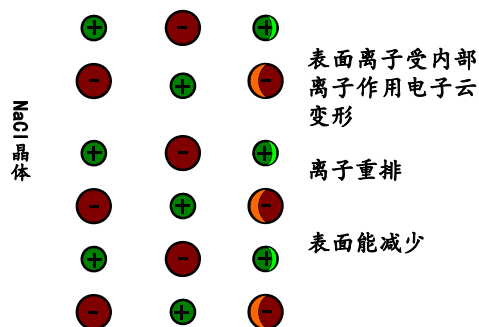
表面力的存在使固体表面处于较高能量状态。但系统总会通过各种途径来降低这部分过剩的能量，这就导致表面质点的极化、变形、重排并引起原来晶格的畸变。对于不同结构的物质，其表面力的大小和影响不同，因而表面结构状态也会不同。

威尔（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，键强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

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

13

晶体表面结构



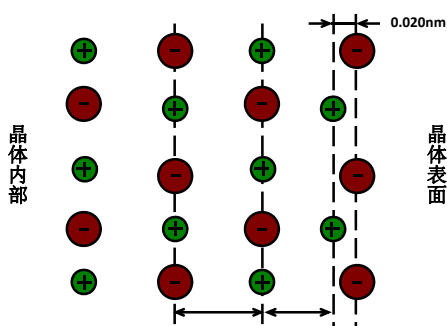
Weyl等人提出了晶体的表面双电层模型

离子晶体表面的电子云变形和离子重排

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

14

NaCl表面层中Na⁺向里；
Cl⁻向外移动并形成双电层



材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

15

可以预期，对于其它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Al₂O₃、SiO₂等也会有相应效应。而产生这种变化的程度主要取决于离子极化性能。如：PbI₂表面能最小（130尔格/厘米²），PbF₂次之（900尔格/厘米²），CaF₂最大（2500尔格/厘米²）。这正因为Pb⁺⁺与I⁻都具有大的极化性能所致。当用极化性能较小的Ca²⁺和F⁻依次置换PbI₂中的Pb⁺⁺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。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

16

2、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。

基于X射线、热分析和其它物理化学方法对粉体表面结构所作的研究测定，提出两种不同的模型。

✓ 认为粉体表面层是无定形结构；

✓ 认为粉体表面层是粒度极小的微晶结构。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

17

3、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，各成分将按其对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、氟等易挥发组分自表面挥发损失。

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。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

18

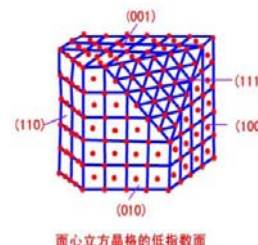
4、固体表面的几何结构

实验观测表明，固体实际表面是不规则而粗糙的，存在着无数台阶、裂缝和凹凸不平的峰谷。这些不同的几何状态同样会对表面性质产生影响，其中最重要的是表面粗糙度和微裂纹。

19

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

- 结晶面不同，表面上原子密度也不同。如图(100)、(010)、(111)三个晶面上原子的密度存在着很大差别，这也是不同结晶面上吸附性、晶体生长、溶解度及反应活性不同的原因。



20

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

表面粗糙度会引起表面力场变化，进而影响其表面性质。

从色散力的本质可见，位于凹谷深处的质点，其色散力最大，凹谷面上和平面上次之，位于峰顶处则最小；反之，对于静电力，则位于孤立峰顶处应最大，而凹谷深处最小。

由于固体表面的不平坦结构，使表面力场变得不均匀，其活性和其它表面性质也随之发生变化。其次，粗糙度还直接影响到固体比表面积、内、外表面积比值以及与之相关的属性，如强度、密度、润湿、孔隙率和孔隙结构、透气性和浸透性等。此外，粗糙度还关系到两种材料间的封接和结合界面间的吻合和结合强度。

21

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

表面微裂纹是由于晶体缺陷或外力作用而产生。微裂纹同样会强烈地影响表面性质，对于脆性材料的强度这种影响尤为严重。

脆性材料的理论强度约为实际强度的几百倍，正是因为存在于固体表面的微裂纹起着应力倍增器的作用，使位于裂纹尖端的实际应力远远大于所施加的应力。

葛里菲斯(Griffith)建立了著名的玻璃断裂理论，并导出了材料实际断裂强度与微裂纹长度的关系

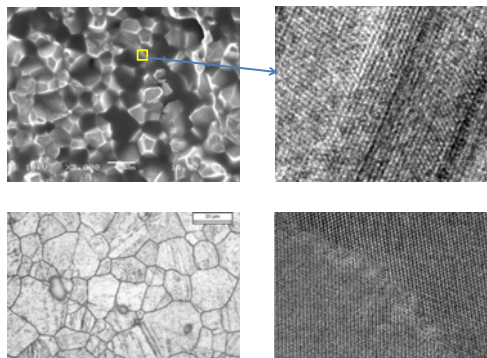
式中， R 为断裂强度， C 为微裂纹长度， E 为弹性模量， α 是表面自由能。

$$R = \sqrt{\frac{2E\alpha}{\pi C}}$$

22

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

固体的界面及其结构



23

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

固体表面活性

固体表面活性的产生及机理

热力学： $\Delta G < 0$ 越多，说明反应前系统自由焓 G 愈高，则进行反应趋势愈大；

动力学：反应活化能 E 愈小，说明该反应所需克服的能垒愈小，反应速度愈快，则活性愈大。

即：固体活性状态 \leftarrow 较高能位。

具有极高反应能力的固体物质称为活性固体。

24

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

产生活性的本质原因：固体比表面积增大、晶格畸变、结构缺陷

凡是能够通过机械或化学方法使固体微细化、比表面积增加、表面能增高或使晶格畸变、结构疏松、结构缺陷增加，就能使固体的活性增加，获得活性固体。

机械方法：粉碎研磨

化学方法：热分解—低温煅烧：活性MgO

高温煅烧：惰性MgO

重结晶—共沉淀

25

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

固体表面改性

表面改性：利用固体表面吸附特性通过各种表面处理改变固体表面的结构和性质，以适应各种预期的要求。

表面改性实质：改变固体表面结构状态和官能团。

方法：最常用的是采用各种有机表面活性剂。

表面活性剂：能够显著降低体系的表面（或界面）张力的物质，如润湿剂、乳化剂、分散剂、塑化剂、减水剂、去污剂等。

26

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

谢谢各位！

27

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering