

DOI: 10.3969/j.issn.0254-0150.2013.06.012

双电层间相互作用力的 AFM 实验研究*

陈英俊^{1,2,3} 左启阳⁴ 黄平²

(1. 广东石油化工学院机电工程学院 广东茂名 525000; 2. 华南理工大学机械与汽车工程学院 广东广州 510640; 3. 清华大学摩擦学国家重点实验室 北京 100084; 4. 深圳市金洲精工科技股份有限公司 广东深圳 518116)

摘要: 对2个双电层间的作用力进行理论分析,并利用CSPM5500型原子力显微镜考察不同电解质浓度,具有对称双电层结构或非对称双电层结构的探针和样品的相互作用力情况。理论分析表明,电解质溶液的浓度对双电层间作用力有明显的影 响。实验结果表明,对称双电层间的相互作用力必然是斥力,电解质浓度低时的力-距离关系符合Stern理论模型,电解质浓度高的力-距离关系符合Helmholtz理论模型;非对称双电层间的相互作用力可以是排斥的,也可以是吸引的,这主要取决于电解质浓度和pH值。

关键词: 双电层; 作用力; 固液界面; 电解质

中图分类号: TH789 **文献标识码:** A **文章编号:** 0254-0150(2013)6-057-7

Experimental Investigation in the Acting Forces between Double-electric Layers

Chen Yingjun^{1,2,3} Zuo Qiyang⁴ Huang Ping²

(1. College of Mechanical and Electrical Engineering, Guangdong University of Petrochemical Technology, Maoming Guangdong 525000, China; 2. South China University of Technology, Guangzhou Guangdong 510640, China; 3. State Key Laboratory of Tribology, Tsinghua University, Beijing 10084, China; 4. Shenzhen Jinzhou Precision Technology Corporation, Shenzhen Guangdong 518116, China)

Abstract: The force between the two double-electric layers of a lubrication system was discussed theoretically, and the mutual acting force between probes and samples with symmetrical double-electric layers or asymmetrical double-electric layers was studied by the CSPM5500 atomic force microscopy under different electrolyte concentrations. Theoretical analysis shows that the electrolyte concentration has significant influence on the acting force between double layers. The experimental results show that there must be a force of repulsion between symmetrical double-electric layers, and the relationship between force and distance under low and high electrolyte concentration conform to the theoretical model of Stern and Helmholtz respectively. The acting force between non-symmetrical double-electric layers may be attractive or repulsive, which depends on the electrolyte concentration and the pH value.

Keywords: double-electric layers; acting force; solid-liquid interface; electrolyte

双电层是固液界面处普遍存在的一种现象,它的

影响范围大致是在几十纳米之间。一个润滑系统有2个固液界面,因此通常就存在2个双电层。研究表明:双电层间的相互作用对微纳尺度润滑产生显著影响^[1-3]。其影响机制主要包括两方面:一方面是润滑区中2个双电层间的相互吸引或排斥作用,这相当于给润滑系统额外增加或减小了载荷;另一方面是双电层引发的动电效应,在润滑区中产生所谓的电黏度和电黏滞力现象。本文作者通过AFM实验研究第一方面的影响,为在微纳尺度上控制黏着和边界润滑提

* 基金项目:清华大学摩擦学国家重点实验室开放基金资助项目(SKLT12B14);广东高校石油化工过程装备故障诊断与信息化控制工程技术开发中心资助项目(512033);广东石油化工学院重点学科资助项目(512057)。

收稿日期:2012-11-18

作者简介:陈英俊(1979—),男,博士研究生,讲师,主要从事润滑理论和微机电系统理论及应用研究。E-mail:hs_chan@163.com.

供参考,从而指导微机电系统等精密设备的设计和维护。

1 双电层间作用力的理论分析

经典的双电层结构的理论模型有 Helmholtz 平板双电层结构模型和 Stern 扩散双电层模型,如图 1、2 所示。Helmholtz 模型认为正负离子整齐地排列于固液界面层的两侧,反离子层的厚度等于或近似等于离子或者分子直径,但模型过于简单,只适用于浓溶液,且无法对动电现象做出解释。Stern 模型考虑了离子的实际体积,认为溶液中的反离子的浓度随着与质点的距离增大而减小,并把反离子浓度分为两层,包括紧密层和扩散层,紧密层的电势变化情况与 Helmholtz 模型类似,扩散层按 Boltzmann 分配律分布。

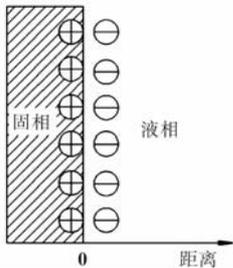


图 1 Helmholtz 平板双电层模型

Fig 1 Helmholtz model of plane EDL

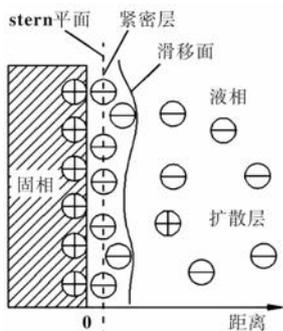


图 2 Stern 扩散双电层模型

Fig 2 Stern model of diffusive EDL

当 2 个固/液界面相互不断接近致使其双方的双电层扩散层离子氛发生叠加时,都会导致它们的 2 个双电层发生相互作用力(斥力或引力)。具体地说,即当 2 个固体表面带同种表面电荷时,若它们界面处的双电层离子氛发生叠加,离子氛中的反离子被压缩而会相互排斥,其作用力表现为斥力,反之,当 2 个固体表面带异种表面电荷时,它们界面处的双电层则

会相互吸引,其作用力表现为引力。

以带对称双电层结构的两平行板间双电层的作用力为例对双电层间作用力及其随电解质浓度等变化的情况加以讨论。假设该电对称的两平行板的距离为 $2d$,则其双电层间作用力的计算公式^[4]为:

$$p_c - p_0 = 2k_B T n \left[\cosh\left(\frac{z_e e \psi_c}{k_B T}\right) - 1 \right] = F_{er} \quad (1)$$

式中: $p_c - p_0$ 表示两平行板中间位置所受的净压力,此净压力相当于本体溶液与双电层叠加区溶液间的渗透压,同时它也等于此两平行板推开距离为 $2d$ 的静电斥力 F_{er} ; k_B 为 Boltzmann 常数,取值 1.38×10^{-23} J/K; T 为绝对温度; n 为体相溶液中的离子个数浓度,单位为 m^{-3} ; z_e 为离子价; e 为元电荷,取值 1.602×10^{-19} C; ψ_c 为两平行板间中心位置处的静电势,由于 2 个双电层的结构相同,假设它们的表面热力学电势均为 ψ_0 ,则它可表示为:

$$\Psi_c = \left(\frac{8k_B T \gamma_0}{z_e e} \right) \exp(-\kappa d) \quad (2)$$

式中,

$$\gamma_0 = \left[\exp\left(\frac{z_e e \psi_0}{2k_B T}\right) - 1 \right] / \left[\exp\left(\frac{z_e e \psi_0}{2k_B T}\right) + 1 \right],$$

若外界温度和介质不变,它为一常数。

若将式(1)中的 $\cosh\left(\frac{z_e e \psi_c}{k_B T}\right)$ 以指数函数展开,由于 ψ_c 很小,可近似地只取前两项 $1 + \frac{(z_e e \psi_c / k_B T)^2}{2!}$,则式(1)可变为:

$$F_{er} = k_B T n \left(\frac{z_e e \psi_c}{k_B T} \right)^2 \quad (3)$$

把式(2)代入上式,整理后可得:

$$F_{er} = 64k_B T n \gamma_0^2 \exp(-2\kappa d) \quad (4)$$

双电层 Debye 长度倒易参数 κ 随 $n^{1/2}$ 变化 ($\kappa = \left(\frac{\epsilon k_B T}{8\pi n e^2 z_e^2}\right)^{-0.5}$),因此由上式可见,电解质溶液的浓度对双电层斥力有明显的影。

上述的分析是基于理想平行板模型的,且具有对称的双电层结构。由于本文的实验研究借助的对象是 AFM 的探针和样品,所用的双电层间作用力计算公式不能完全照搬上述的公式,但上述的结论对于本文的实验分析有着定性的指导意义。

就 AFM 对双电层间作用力的研究而言,大多数的 AFM 探针与样品具有不同的表面电荷密度,亦即具有非对称的双电层结构。目前,利用 AFM 研究双

电层或表面静电力相互作用的工作最为突出的首推德国学者 Butt 等^[5-6]。Butt 推导了一个相距为 d 的平面样品 (假设表面电荷密度为 σ_s) 和球形探针 (假设表面电荷密度为 σ_T , 半径为 R) 模型的双电层相互作用力计算公式为:

$$F_{er} = \frac{\pi}{\epsilon_0 \epsilon_r \kappa^2} [(\sigma_T^2 + \sigma_s^2)(2\kappa R + e^{-2\kappa R} - 1) \cdot e^{-2\kappa R} + 4\sigma_s \sigma_T \cdot (\kappa R + e^{-\kappa R} - 1) \cdot e^{-\kappa d}] \quad (5)$$

式中: ϵ_0 为真空介电常数, 取值 8.854×10^{-12} F/m; ϵ_r 为介质的相对介电常数, F/m。

从上述关系式可以推断, 具有不同表面电荷 (即具有非对称双电层结构) 的 AFM 样品和探针之间的双电层作用力可以是相互吸引的, 也可能不是, 而具有相同表面电荷 (即具有对称双电层结构) 的情况下, 则总是排斥的。

目前, 由于 AFM 几乎可以用于所有类型的物质在各种溶液中进行高分辨率的力的特征研究, 因此 AFM 已经成为一个常规工具来研究双电层间相互作用力。AFM 的力 - 距离曲线测量模式是较为常规的对双电层间相互作用力的研究手段, 如比较典型的有 Weisenhorn 等^[6] 和 Senden 等^[7] 的研究。事实上, AFM 甚至可以对双电层间相互作用力进行直接的成像^[8]。

2 实验原理与条件

AFM 设备是 CSPM5500 扫描探针显微镜, 在液相环境下使用接触模式测定力 - 距离曲线。

图 3 所示的是典型的 AFM 力 - 距离曲线及其探针的对应状态。在 1 点处, 探针针尖距离样品很远, 针尖与样品之间没有力的作用; 在 2 点处, z 轴压电陶瓷驱动器伸长到使针尖与样品表面很接近, 针尖因受到样品表面的引力而突然跳跃式地与样品表面发生接触; 随着压电陶瓷的继续伸长, 样品也进一步向上移动, 并导致针尖压迫样品表面, 如 3 点处; 压电陶瓷伸长至设定值后, 开始收缩, 如 4 点; 由于样品对针尖的黏附作用, 针尖不会随样品的下降而马上和样品表面分离, 直至微悬臂弯曲变形产生的弹性力与黏附力平衡时, 针尖才与样品分离, 如 5 点处; 在 6 点处, 微悬臂的弹性导致针尖与样品表面突然分离, 并在分离后瞬间产生一定的振动; 这之后, 压电陶瓷继续收缩直至设定值, 带动样品离开针尖至一定的位置; 在 7 点处, 等待下一个循环。

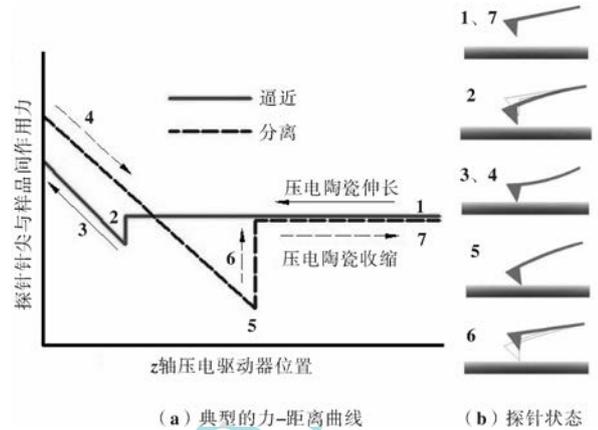


图 3 典型的力 - 距离曲线及探针的对应状态

Fig 3 A typical force-vs-distance curves and the corresponding conditions of probe

本实验分别利用同种材料和不同种材料的 AFM 探针和样品来构建对称双电层结构和非对称双电层结构进行力曲线测量。因为, 一般来说材料相同的 AFM 探针和样品是具有相同的表面电荷的, 因此可认为它们的表面处具有对称的双电层结构, 反之, 材料不同的 AFM 探针和样品表面则具有非对称双电层结构。

就具有对称双电层结构的 AFM 探针和样品而言, 它们之间的双电层作用力总是排斥的, 因此, 实验的目的只需要研究该排斥相互作用力在不同的双电层性质中的强弱变化情况。电解质浓度对双电层厚度有着明显的影响, 改变双电层性质途径之一是改变溶液的电解质浓度。本实验将通过不同电解质浓度溶液环境中的探针和样品的力 - 距离曲线进行测量, 来考察具有对称双电层结构的样品和探针之间的排斥相互作用力情况。

对于具有非对称双电层结构的 AFM 探针和样品之间的相互作用力的研究则相对复杂些, 因为该作用力既可以表现为吸引力也可以表现为排斥力, 而且即使探针和样品不变, 但溶液环境的改变也可能会导致该作用力由相互吸引转变为相互排斥, 或者相互排斥变为相互吸引。溶液环境的改变, 除了可由电解质浓度因素导致外, 还有另外一个因素就是溶液的酸碱度, 即溶液的 pH 值。溶液的 pH 值影响双电层间作用力的重要指标是等电点 (Isoelectric point, 简称为 IEP), 即一个分子或者表面不带电荷时的 pH 值。若溶液的 pH 值大小位于探针和样品的等电点之间, 则探针和样品是相互吸引的, 因为探针和样品界面处的双电层电荷分布是相异的; 反之, 当溶液的 pH 值均大于或者均小于探针和样品的等电点, 则探针和样品是相互排斥。因此, 本实验将通过不同 pH 值溶液

环境中的探针和样品的力-距离曲线进行测量,来考察非对称双电层结构的样品和探针之间的相互吸引或排斥作用力情况。

本实验所研究的对称双电层结构相互作用对象由硅探针和单晶硅片所构建,而非对称双电层结构模型则由 Si_3N_4 探针分别和石英片 (SiO_2) 和蓝宝石片 (Al_2O_3) 构建。所用的溶液包括有蒸馏水(因受空气中 CO_2 溶解影响, $\text{pH} = 6.5$)、不同电解质浓度的和不同酸碱度的水溶液。各种浓度水溶液的配制所用的电解质为 KCl 。各种 pH 值的水溶液利用 NaOH 配制。

3 实验结果与分析

3.1 对称双电层实验

图4所示的是“硅探针/硅样品”在纯蒸馏水环境中的力-距离曲线测量结果。可以看出,在纯蒸馏水环境中,“硅探针/硅样品”的力-距离曲线与一般典型的力-距离曲线相类似,即在1点处向2点处逼近的过程中,由于距离较远,针尖与样品间没有明显的力作用;当针尖逼近到2点处时,针尖因受到样品表面的引力而突然跳跃至与样品表面发生接触。这个过程与在大气环境中测量的结果相类似,因此,图中的曲线表明,针尖与样品间没有明显的双电层作用力,这是由于纯蒸馏水中的离子含量稀少,在针尖与样品的表面处积聚反离子数相对较少而难以形成明显的双电层现象所致。然而,根据 Weisenhorn 等^[9] 早前的研究可知,在大气条件下,大多数样品表面都吸附有一个几纳米厚的覆盖层,当探针针尖接触到这个吸附层时,毛细作用会使探针进入吸附层并产生向下作用力,增加了探针对样品的总作用力,而在液相中,由于探针和样品完全浸泡在液体里,不存在毛细作用,所以可减小检测时探针对样品的作用力。因此可判断,在此次力-距离曲线测量中,由于探针和样品完全浸泡在纯蒸馏水里,毛细作用被屏蔽,所以检测到的针尖与样品的作用力相对于大气环境中的较小。

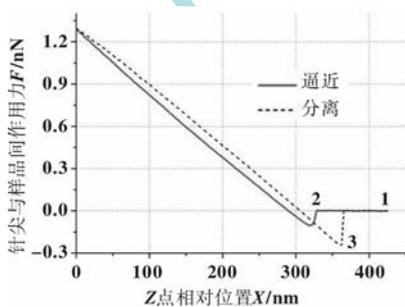


图4 “硅探针/硅样品”在纯蒸馏水环境中的力-距离曲线
Fig 4 Force-vs-distance curves of “silicon probe/silicon sample” in pure distilled water

图5所示的是“硅探针/硅样品”在 1×10^{-4} mol/L 的 KCl 溶液环境中的力-距离曲线,可以看出,探针针尖与样品表面间存在着明显的双电层作用力。从“逼近”曲线可知:当针尖从较远处(1点以外)逼近到2点时,针尖开始检测到长程排斥力的作用;当针尖进一步向着样品表面逼近时,长程排斥力逐渐加大;当到达3点处,由于针尖受到样品表面的短程引力(非双电层间作用力)作用而跳跃至与样品表面发生接触。

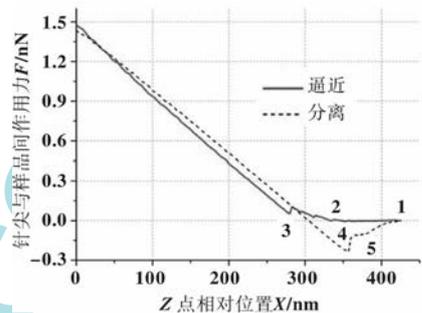


图5 “硅探针/硅样品”在 1×10^{-4} mol/L 的 KCl 溶液环境中的力-距离曲线

Fig 5 Force-vs-distance curves of “silicon probe/silicon sample” in 1×10^{-4} mol/L KCl aqueous solution

值得注意的是,从图5所示的“分离”曲线可以看出,针尖与样品表面的分离过程是类似于阶梯式的(4点处和5点处),而并不是一次性地完成分离。这个现象可由 Stern 双电层理论模型得到合理解释,在紧靠样品表面处总有相当数量的反离子与其紧密结合而形成一层紧密层,该层的厚度等于或近似等于离子或者分子直径,在紧密层之外,反离子在溶液中呈扩散分布,形成扩散层。

在针尖向着样品逼近过程中,双电层间的长程排斥力来自于2个扩散层中反离子的压缩和排挤;而在针尖与样品表面分离过程中,开始时(即压电陶瓷刚刚开始收缩时)针尖是紧紧压迫着样品表面的,针尖与样品表面是直接接触的(甚至是压入样品表面内的);当分离到达4点处时,微悬臂弯曲变形产生的弹性力与黏附力达到平衡,针尖与样品开始分离;在分离瞬间,随着针尖与样品表面的间隙加大,样品表面处紧密层中的反离子(也有可能是针尖表面处紧密层中的反离子)填充入针尖与样品表面的间隙,这些反离子通过静电作用又紧紧地吸引着针尖,使针尖不能马上分离恢复至没有弯曲变形的状态,而在4点处的分离时出现了二次黏附现象,此

时, 填充入针尖与样品表面间隙处的反离子既紧紧地附着样品表面, 同时也紧紧地附着针尖表面; 当压电陶瓷进一步收缩, 微悬臂弯曲变形产生的弹性力又不断增大, 并逐渐大于针尖与样品表面间隙的反离子对针尖的吸引力, 针尖又开始与样品表面分离 (5点处), 并逐渐回复至没有相互作用力的状态 (从5点处到1点处, 可以看出, 这个二次分离的过程是缓慢地进行的, 而不是跳跃式的)。

根据上述的分析可知, 在4点处针尖与样品表面的第一次分离距离为一层紧密层的厚度, 也即等于或近似等于反离子的直径, 因此可由针尖的这一次与样品表面的分离距离来大致估算反离子的直径。经计算, 图5所示曲线的4点针尖与样品表面的分离距离为0.64 nm, 显然, 该值即约为紧密层的厚度。

图6给出了在高浓度 (1 mol/L) KCl 溶液环境中测得的“硅探针/硅样品”的力-距离曲线。与图5相比, 图6所示的“逼近”曲线表明, 针尖逼近到样品表面处 (2点处) 时, 针尖与样品表面的相互作用力首先表现的不是排斥力, 而是吸引力; 然后随着针尖的进一步逼近, 才表现出排斥力; 随后逼近到达3点处, 针尖又再一次受到吸引力的作用。出现这样的现象, 究其原因是由于在高浓度电解质溶液环境中, 固体表面处的双电层的扩散层厚度较小, 甚至会因为溶液中离子的数量过多而难以形成扩散层, 出现了类似于 Helmholtz 平板双电层模型这样的双电层结构, 即反离子紧密整齐地排列于固体表面处, 在液相中只形成一紧密层的双电层结构。

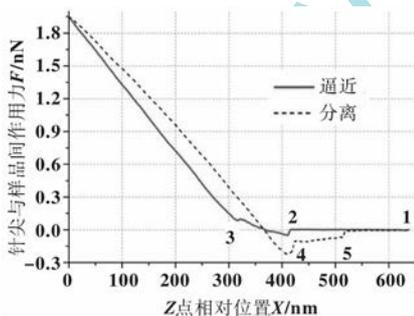


图6 “硅探针/硅样品”在1 mol/L的KCl溶液环境中的力-距离曲线

Fig 6 Force-vs-distance curves of “silicon probe/silicon sample” in 1 mol/L KCl aqueous

由于在高浓度溶液环境中双电层结构的这种表现, 使得针尖与样品表面间没有出现像在低浓度溶液中存在的扩散层反离子云叠加和压缩时产生的排斥力

作用。当针尖进一步逼近到使针尖和样品表面双方的紧密层接触时, 在针尖的压迫作用下, 针尖表面紧密层处的反离子受到排挤, 由于沿针尖表面任意切线方向的“机械阻力”相对于法线方向的较小, 因此这些反离子会沿着表面移动开来, 此时, 针尖会暴露在样品表面紧密层处的反离子的静电吸引作用中 (也有可能是样品表面紧密层处的反离子受到排挤沿着表面移动开来, 此时是样品表面暴露在针尖表面紧密层处的反离子的静电吸引作用中), 就出现了图中2点处的吸引现象。这时, 针尖与样品表面间只有一层紧密层, 该紧密层为针尖表面与样品表面所共有。正如前面所述, 在表面处的紧密层处的反离子都是溶剂化的, 使紧密层成为一层溶剂化膜 (水化膜), 且这层水化膜中的水分子是定向排列的。因以, 当压电陶瓷进一步伸长, 该紧密层水化膜就被挤压变形, 这样就使针尖受到一定的排斥力; 当压电陶瓷继续伸长, 由于该层水化膜被挤压破坏, 针尖受到样品表面的短程吸引力, 如3点处所示。

从“分离”曲线可知, 针尖与样品表面的分离过程同样也是阶梯式的 (4点处和5点处)。在4点处, 针尖跳跃式地与样品表面完成第一次分离, 但由于紧密层反离子对针尖与样品表面间隙的填充和对针尖的吸引, 使“分离”曲线在4点处出现了二次黏附现象; 当压电陶瓷进一步收缩, 微悬臂弯曲变形产生的弹性力不断增大以至于大于该紧密层反离子对针尖的吸引力, 在5点就再次出现了分离。

3.2 非对称双电层实验

对于非对称双电层间相互作用的研究, 本实验选取了“ Si_3N_4 探针/蓝宝石样品”和“ Si_3N_4 探针/石英样品”作为对象, 考察它们在不同 pH 值的溶液环境中的相互作用表现。根据文献 [10] 给出的测量结果: Si_3N_4 在 25 °C 溶液环境中的等电点为 6; 蓝宝石的主要化学成分是 Al_2O_3 , 在 25 °C 溶液环境中的等电点大约为 10; 石英的主要化学成分是 SiO_2 , 在 25 °C 溶液环境中的等电点大约为 2。本实验所用的不同 pH 值溶液利用 NaOH 配制。

图7所示的是“ Si_3N_4 探针/蓝宝石样品”在纯蒸馏水环境中测得的力-距离曲线。本实验所用蒸馏水的 pH 值为 6.5 (原因是在蒸馏过程中大气中的 CO_2 溶解到水蒸气中致使其偏轻微酸性)。从图中的力曲线可以看出, 由于蒸馏水的 pH 值与 Si_3N_4 的等电点比较接近, 所以针尖与样品表面间表现的双电层相互作用力并不十分明显, 所测得的曲线与一般典型的力曲线相类似。

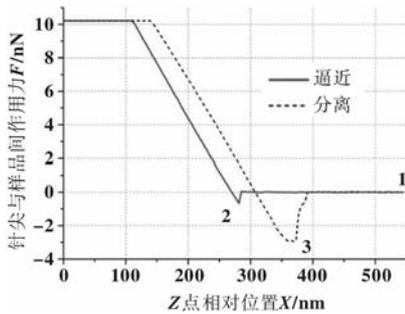


图7 “氮化硅探针/蓝宝石样品”在纯蒸馏水环境中的力-距离曲线

Fig 7 Force-vs-distance curves of “ Si_3N_4 probe/sapphire sample” in pure distilled water

Si_3N_4 探针针尖与蓝宝石样品表面间的双电层相互作用在 $\text{pH} = 6.5$ 的蒸馏水环境中表现得不是很明显, 是因为 Si_3N_4 的等电点与液相环境的 pH 值非常接近, 这样就不利于双电层间相互作用的观察。不妨考虑当液相环境的 pH 值均大于或者均小于 Si_3N_4 和蓝宝石等电点时的情况, 探针针尖与样品具有同种的表面电荷, 因此它们的双电层应表现为相互排斥作用。图8所示的是本实验在 $\text{pH} = 11.8$ 溶液环境中“ Si_3N_4 探针/蓝宝石样品”所测得的力-距离曲线。从图中的“逼近”曲线可以看出有明显的双电层排斥作用的存在; 此外, 从“分离”曲线可见, 针尖与样品表面的分离过程不是一次性完成的, 表明了样品或针尖表面的双电层紧密层存在有对针尖的二次吸附现象。同样, 可以利用这个二次吸附现象计算出 Si_3N_4 探针针尖和蓝宝石样品表面间紧密层的厚度, 即吸附反离子的直径, 为 1.18 nm 。

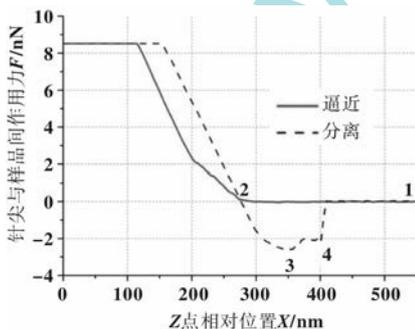


图8 “氮化硅探针/蓝宝石样品”在 $\text{pH} = 11.8$ 的 NaOH 溶液环境中的力-距离曲线

Fig 8 Force-vs-distance curves of “ Si_3N_4 probe/sapphire sample” in NaOH aqueous solution with $\text{pH} = 11.8$

察了“ Si_3N_4 探针/石英样品”的双电层间相互作用。石英的主要化学成分是 SiO_2 , 在 25°C 溶液环境中的等电点大约为 2, 因此, 即使在纯蒸馏水环境中, 由于 pH 值均大于样品和探针的等电点, 针尖与样品表面间的双电层应该表现为相互排斥作用, 如图9所示。可见, 针尖与样品表面间的双电层排斥力与它们间的短程吸引力大致相等, 所以刚好起到了屏蔽针尖与样品表面的短程吸引力的作用。图10所示的是“ Si_3N_4 探针/石英样品”在 $\text{pH} = 11.8$ 的 NaOH 溶液环境中的力-距离曲线。从图中的“逼近”曲线可知, 由于溶液的 pH 值比纯蒸馏水的更大, 因此针尖与样品表面间的双电层排斥力表现得更为显著。

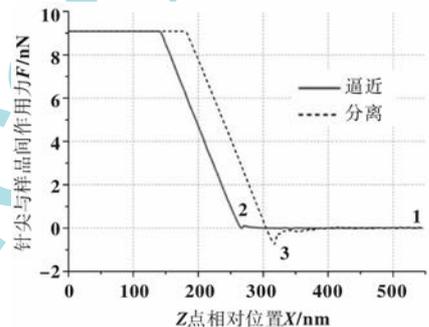


图9 “氮化硅探针/石英样品”在纯蒸馏水环境中的力-距离曲线

Fig 9 Force-vs-distance curves of “ Si_3N_4 probe/quartz sample” in pure distilled water

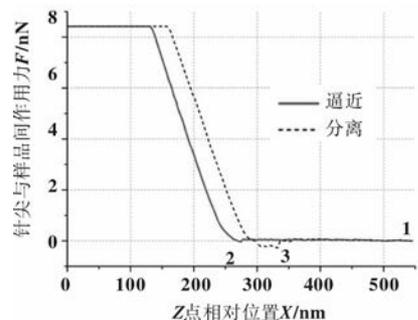


图10 “氮化硅探针/石英样品”在 $\text{pH} = 11.8$ 的 NaOH 溶液环境中的力-距离曲线

Fig 10 Force-vs-distance curves of “ Si_3N_4 probe/quartz sample” in NaOH aqueous solution with $\text{pH} = 11.8$

4 结论

(1) 相同固体介质组成的润滑系统, 其形成的对称双电层间的相互作用力必然是斥力, 电解质浓度低的测量曲线与 Stern 理论模型相吻合, 测量曲线反映了紧密层的厚度, 电解质浓度高的测量曲线与

除了“ Si_3N_4 探针/蓝宝石样品”外, 本实验还考

Helmholtz 理论模型相吻合,无明显扩散层。

(2) 非对称双电层间的相互作用力可以是排斥的,也可以是吸引的,这主要取决于电解质浓度和pH值。当pH值等于润滑系统固体介质等电点的时候,双电层间作用力不明显;若溶液的pH值大小位于两固体介质的等电点之间,双电层间表现出引力;当pH值均大于或均小于润滑系统两固体介质等电点的时候,双电层间表现出斥力。

(3) 可以通过合理利用不同性质的溶液方便地控制非对称双电层间的相互作用。鉴于双电层间的相互作用对纳米级润滑所起的显著影响,如双电层间的引力或斥力相当于给润滑系统额外增加或减小了载荷,因此,实验的结论对于在微纳尺度下的润滑控制有指导意义。

参考文献

- [1] 白少先,黄平. 薄膜润滑中双电层效应影响分析[J]. 润滑与密封,2005,30(1):12-14.
Bai Shaoxian, Huang Ping. Analysis of influence of electric double layer on thin film lubrication[J]. Lubrication Engineering,2005,30(1):12-14.
- [2] 白少先,黄平. 双电层电粘度对薄膜润滑影响的试验研究与数值分析[J]. 机械工程学报,2004,40(5):34-38.
Bai Shaoxian, Huang Ping. Experimental and numerical study on influence of electro-viscosity of electric double layer in thin

film lubrication[J]. Chinese Journal of Mechanical Engineering,2004,40(5):34-38.

- [3] Zuo Q Y, Lai T M, Huang P. The effect of the electric double layer on very thin thermal elastohydrodynamic lubricating film[J]. Tribology Letters,2012,45(3):455-463.
- [4] 腾新荣. 表面电化学[M]. 北京:化学工业出版社,2009:109-136.
- [5] Butt H J. Electrostatic interaction in atomic force microscopy[J]. Biophysical Journal,1991,60(4):777-785.
- [6] Weisenhorn A L, Maivald P, Butt H J, et al. Measuring adhesion, attraction, and repulsion between surfaces in liquids with an atomic-force microscope[J]. Physical Review B,1992,45(19):11226-11232.
- [7] Senden T J, Drummond C J, Kekicheff P. Atomic force microscopy: imaging with electrical double layer interactions[J]. Langmuir,1994,10(2):358-362.
- [8] Manne S, Cleveland J P, Gaub H E, et al. Direct visualization of surfactant hemimicelles by force microscopy of the electrical double layer[J]. Langmuir,1994,10(12):4409-4413.
- [9] Weisenhorn A L, Hansma P K, Albrecht T R, et al. Forces in atomic force microscopy in air and water[J]. Applied Physics Letters,1989,54(26):2651-2653.
- [10] Arai T, Aoki D, Okabe Y, et al. Analysis of surface forces on oxides in aqueous solutions using AFM[J]. Thin Solid Films,1996,273(1/2):322-326.

(上接第56页)

- 电靴的摩擦磨损特性[J]. 润滑与密封,2006,31(6):36-38.
Dong Lin, Li Fengxue, Chen Guangxiang, et al. Friction and wear of steel aluminum composite conductor rail/collector shoe with and without direct current[J]. Lubrication Engineering,2006,31(6):36-38.
- [4] 蒋慧平,董霖. 钢铝复合轨/受电靴摩擦热与接触电阻热耦合的温度场有限元模拟研究[J]. 润滑与密封,2010,35(1):45-48.
Jiang Huiping, Dong Lin. FE simulation research of temperature field couple under contact resistor-friction thermal between third rail and collector shoe[J]. Lubrication Engineering,2010,35(1):45-48.
- [5] 孙乐民,沈向前,张永振. 载流摩擦磨损规律研究[J]. 材料保护,2004,37(7B):132-133.
Sun Lemin, Shen Xiangqian, Zhang Yongzhen. Law study on friction and wear with electric current[J]. Materials protection,2004,37(7B):132-133.
- [6] 徐永智. 直流磁场强度对铁磁性材料摩擦副摩擦特性的影响[J]. 安阳工学院学报,2009(2):6-10.

Xu Yongzhi. The analysis of the tribological property of the ferromagnetic materials couples[J]. Journal of Anyang Institute of Technology,2009(2):6-10.

- [7] 马行驰,何国求,陈成澍,等. 现代轨道交通摩擦集电材料及相关载流摩擦磨损研究进展[J]. 材料导报,2007,21(3):63-66.
Ma Xingchi, He Guoqiu, Chen Chengshu, et al. Research and development of sliding-collecting-current materials in modern railway transportation and related current-carrier friction abrasion[J]. Materials Review,2007,21(3):63-66.
- [8] 徐建生,王仕仙,卢霞,等. 滑动摩擦热结构耦合的有限元分析[J]. 润滑与密封,2009,34(3):24-31.
Xu Jiansheng, Wang Shixian, Lu Xia, et al. Finite element analysis of thermal-structural couple field of sliding friction[J]. Lubrication Engineering,2009,34(3):24-31.
- [9] 张国智,胡仁喜,陈继刚,等. Ansys10.0热力学有限元分析实例指导教程[M]. 北京:机械工业出版社,2007.
- [10] 张朝晖. Ansys8.0热分析教程与实例解析[M]. 北京:中国铁道出版,2005.
- [11] H 霍夫特 H G 施耐德. 电接触[M]. 北京:机械工业出版社,1988.