

文章编号 1004-924X(2015)12-3343-07

静磁场对固液界面表面电荷性质的影响

景大雷¹, 潘昀路^{2*}

(1. 上海理工大学 机械工程学院, 上海 200093;

2. 哈尔滨工业大学 机电工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要:考虑磁场对固液界面表面电荷性质的影响与微纳流体系统的流体阻力相关, 本文采用原子力显微镜(AFM)研究了静磁场对去离子水黏度以及高硼硅玻璃-去离子水界面表面电荷性质的影响, 并分析了静磁场对去离子水性质的影响机理。研究表明, 将去离子水静置于磁场强度为 0~0.6 T 的静磁场下 30 min 时, 去离子水的黏度随磁场强度的增加而减小, 而高硼硅玻璃-磁化水界面的表面电荷密度随磁场强度的增加而增加; 静磁场对去离子水性质的影响机理是磁场引起的去离子水内氢键以及氢氧键的断裂。研究结果同时表明, 磁场可以有效地改变固液界面的表面电荷性质。本文的研究结果为利用磁场有效地控制微纳流体系统的流体阻力提供了可能。

关键词:微纳流体系统; 流体阻力; 磁场; 固液界面; 表面电荷

中图分类号: O351.2; O441.4 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/OPE.20152312.3343

Effect of static magnetic field on surface charges of solid-liquid interfaces

JING Da-lei¹, PAN Yun-lu^{2*}

(1. School of Mechanical Engineering, University of Shanghai for
Science and Technology, Shanghai 200093, China;

2. School of Mechatronics Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

* Corresponding author, E-mail: yunlupan@hit.edu.cn

Abstract: As the effect of a static magnetic field on the surface charge of solid-liquid interfaces is related to the fluid drag of micro/nano fluidic systems, this paper researches the effects of the static magnetic field on the viscosity of deionized (DI) water and the surface charges of borosilicate glass-DI water interfaces and analyzes the effect mechanism of static magnetic field on the properties of DI water. The experimental results show that when the DI water is exposed in the static magnetic field with a magnetic field intensity of 0 T to 0.6 T for 30 min, the viscosity of DI water decreases with increasing magnetic field intensity and the surface charge density of borosilicate glass-DI water interface increases with the increasing magnetic intensity. The effect mechanisms of static magnetic field on the properties of DI water are the breaking of hydrogen bond and O-H bond caused by the magnetic field. The research indicates that the static magnetic field changes the surface charge properties of solid-liquid in-

收稿日期: 2015-05-26; 修订日期: 2015-07-26.

基金项目: 国家自然科学基金青年基金资助项目 (No. 51505292, No. 51505108)

terfaces. The research in this paper provides a possible method to control the fluid drag at micro/nano scales using magnetic fields.

Key words: micro/nano fluidic system; fluid drag; magnetic field; solid-liquid interface; surface charge

1 引言

近年来,随着微纳加工制造技术的发展,微纳流体系统应运而生,并在生物、医学、化学等领域得到了广泛的应用,实现了诸如微量药物的传输与混合、生物医学检测与操作以及微电子器件的散热与冷却等重要应用^[1-2]。但是,由于微纳流体系统具有较小的尺度以及较大的表面积-体积比,微纳流体表现出与宏观流体不同的流动性能,它在传输过程中会承受更大的流体阻力。研究表明,固液界面的粗糙度、表面电荷、边界滑移以及纳米气泡等因素会对微纳流体产生重要的影响^[3-6]。以微管道压力驱动流为例,固液界面存在的表面电荷会改变液体中带电离子的分布,引起双电层,对流体产生所谓的电黏度效应,从而减小流体速度,增加流体阻力^[4]。目前,如何有效控制微纳流体系统的流体阻力已经得到了学术界广泛的关注与研究,不过已有研究大多集中在固体表面微结构、液体的 pH 与离子浓度等性质以及外加电场等因素对微纳尺度流体阻力的影响上^[3-6],而利用外加磁场控制微纳流体阻力的研究却相对较少。本文研究了外加静磁场对固液界面表面电荷性质的影响,以探索外加磁场控制微纳流体阻力的可能。

外加磁场的存在会对液体产生磁化效应,并改变液体的物理化学性质。水磁化就是利用磁场对水进行处理而改变其物理化学性质的一种技术。学者们利用多种实验和理论方法研究了水的磁化机理以及磁化水的物理化学性质^[7-11]。已有的理论与实验研究表明,水磁化的机理是磁场对水中的氢键以及分子结构的改变。部分学者认为,磁场会破坏水中的氢键,减少氢键的数量,减弱水分子之间的相互作用,进而改变水的物理化学性质^[10,12-13];而另一部分学者却认为磁场可以促进水中氢键的形成,增加水中氢键的数量进而增强水分子结构的稳定性^[14-16];还有学者发现水中的氢键会在磁场作用下同时发生破坏和形成并

具有不同的强弱程度,从而导致磁场对水物理化学性质的影响呈现多极值及一定的随机性^[17]。虽然磁场对水影响的机理尚不明确,但是大量研究表明磁场的存在会不可避免地影响水的黏度、密度、表面张力、导电率以及折射率等物理化学性质^[7-17]。尽管如此,开展磁场对固液界面性质影响的研究仍相对较少。因此,研究磁场对固液界面表面电荷等界面性质的影响,一方面可以完善水磁化机理方面的研究,另一方面还可以为控制微纳流体系统的流体阻力提供行之有效的方法。

本文利用原子力显微镜 (Atom Force Microscopy, AFM) 接触模式,测量了 AFM 胶体探针以恒定的驱动速度接近浸于磁化水中的固体样本过程中所受到的流体力与静电力,实验研究了静磁场对去离子水黏度以及高硼硅玻璃-去离子水界面上表面电荷性质的影响,并从磁场对去离子水中氢键影响的角度分析了磁场对去离子水黏度以及高硼硅玻璃-去离子水界面表面电荷性质的影响机理。

2 实验装置及样本

2.1 磁化水及实验样本

实验中采用磁极面积大、磁场分布均匀的电磁铁对去离子水进行磁化处理。取 5 mL 去离子水倒入容积为 20 mL 的试管内,并将试管放置于两磁极的工作气隙内。调整电磁铁的工作电流对去离子水施加磁场强度不同的静磁场,并使用北京卓盛佳公司的 SG-3-J 特斯拉计测量实验中设定的磁场。实验采用的磁场强度分别为 0.2, 0.4 和 0.6 T,去离子水的磁化处理时间为 30 min。

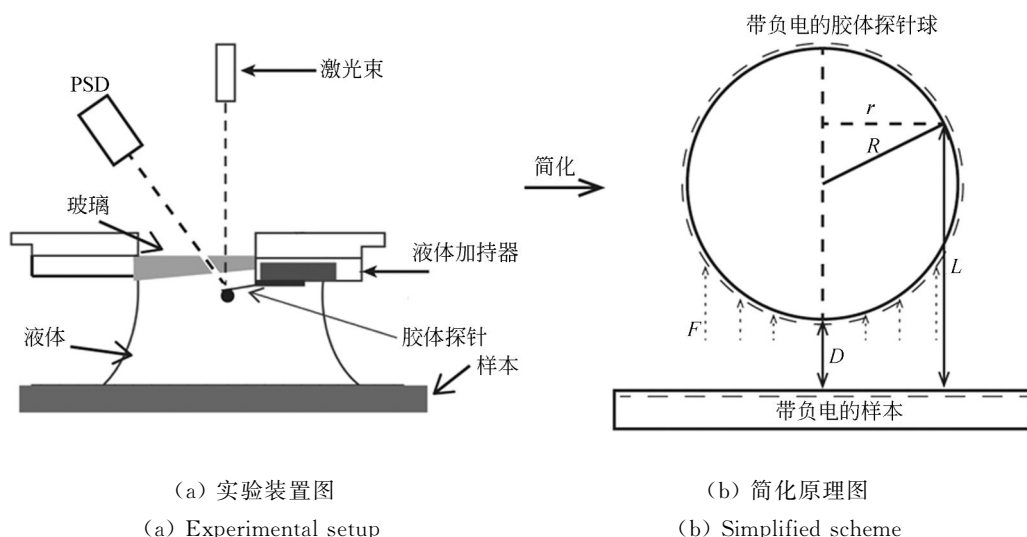
实验样本为高硼硅玻璃以及具有二氧化硅层、厚 300 nm 的 P 型硅片 (Silicon Quest International)。实验前,分别将高硼硅玻璃和硅片切成 1 cm × 1 cm 的正方形小片,然后将样本先后放在丙酮溶液和异丙醇溶液中进行 3 次时间均为 5 min 的超声清洗,最后将清洗后的样本表面用洁净空气吹干,以去除表面残留物质,保证样本表面清洁。

2.2 AFM 测量实验

2.2.1 AFM 实验装置

实验利用 Bruker 公司的 Innova 原子力显微镜的接触模式测量磁化水黏度及固液界面的表面电荷密度。为了测量用于得到磁化水黏度和固液界面表面电荷密度的流体力以及静电力,采用了在 AFM 探针针尖末端粘有微米球制备的胶体探针。胶体探针是在 Bruker 公司的 ORC8 型探针的末端用环氧树脂(Ergo 7200, Switzerland)粘上直径约为 $60\ \mu\text{m}$ 的高硼硅玻璃小球(BSGMS, Cospheric LLC, USA)制备而成的。为保证实验

数据的准确性,需保证胶体探针的清洁。由于胶体探针球具有较大的尺寸,胶体探针在接近样本表面的过程中作用在胶体探针悬臂梁上的力远小于作用于胶体探针球上的力,因此可以将 AFM 实验系统简化为球-平面系统。AFM 液下实验装置原理图以及简化的球-平面系统如图 1 所示。由于胶体探针技术采用具有较大直径的小球,不仅可以增加胶体探针和样本表面之间的相对作用面积,使得测量结果尤其是粗糙样本的测量结果更具有统计规律;而且可以增加作用在胶体探针上的流体力,进而增加信噪比。



(a) 实验装置图
(a) Experimental setup

(b) 简化原理图
(b) Simplified scheme

图 1 AFM 实验装置及原理

Fig. 1 AFM experimental setup and simplified scheme

2.2.2 静电力和流体力的测量

当 AFM 胶体探针在液态环境下以恒定的驱动速度接近固体样本表面时,作用在胶体探针上的力包括流体力和静电力。流体力 F_{hydro} 可以表示为^[18]:

$$F_{\text{hydro}} = f \frac{6\pi\mu R^2}{D} v, \quad (1)$$

其中: μ 为液体的动力学黏度, R 为胶体探针球的半径, D 为小球底部与样本之间的分离距离, $v = dD/dt$ 为胶体探针与样本之间的接近速度, f 为与样本滑移条件有关的修正系数。

由式(1)可以发现,作用于胶体探针上的流体力与探针和样本之间的相对接近速度成正比,而静电力与速度无关。因此当胶体探针以足够小的驱动速度接近样本表面时,作用于胶体探针上的

流体力会远小于静电力,此时作用在胶体探针上的力可以认为是静电力。当胶体探针以较大的速度接近样本表面时,作用于探针上的力为静电力和流体力的合力,此时将低速时得到的静电力除去就可以得到作用于探针上的流体力。实验中,测量静电力所采用的胶体探针的驱动速度为 $0.5\ \mu\text{m/s}$,此时作用于胶体探针上的流体力小于 $0.1\ \text{nN}$,远小于静电力;而测量流体力时采用的胶体探针驱动速度为 $60\ \mu\text{m/s}$ 。

需要指出的是,AFM 直接测量得到的是探针悬臂梁的变形量,而不是力学量。因此应首先确定胶体探针的弹性系数 k ,进而通过胡克定律将胶体探针的变形量转换为力学量。当胶体探针接近浸在去离子水中滑移长度为 0 的样本(此时,式(1)中 $f=1$),例如硅片时,胶体探针悬臂梁的

变形量 D_{ef} 可以表示为^[18]:

$$D_{ef} = \frac{F_{hydro}}{k} = \frac{6\pi\mu R^2}{kD} v. \quad (2)$$

利用式(2)拟合胶体探针变形量与分离距离之间的实验数据,得到公式中的 $6\pi\mu R^2/k$ 的拟合值,并在已知胶体探针球半径以及液体动力学黏度的情况下得到胶体探针的弹性系数。已知实验过程中所用小球的半径 $R=33.4 \mu\text{m}$,室温下去

$$F_{electro}(D) = \frac{2\pi(\sigma_1^2 + \sigma_2^2)}{\epsilon_0 \epsilon \kappa} \left[\frac{R}{e^{2\kappa(D+2R)} - 1} + \frac{R}{e^{2\kappa D} - 1} \right] - \frac{\pi(\sigma_1^2 + \sigma_2^2)}{\epsilon_0 \epsilon \kappa} \ln \left[\frac{e^{-2\kappa(D+2R)} - 1}{e^{-\kappa D} - 1} \right] + \frac{4\pi\sigma_1\sigma_2}{\epsilon_0 \epsilon \kappa} \left[\frac{R}{e^{\kappa(D+2R)} - e^{-\kappa(D+2R)}} + \frac{R}{e^{\kappa D} - e^{-\kappa D}} \right] - \frac{2\pi\sigma_1\sigma_2}{\epsilon_0 \epsilon \kappa^2} \ln \left[\frac{1 - e^{-\kappa(D+2R)}}{1 + e^{-\kappa(D+2R)}} \cdot \frac{e^{\kappa D} + 1}{e^{\kappa D} - 1} \right], \quad (3)$$

其中: ϵ_0 为真空的绝对介电常数, ϵ 为液体的相对介电常数, κ^{-1} 为液体的德拜长度,而 σ_1 和 σ_2 分别为胶体探针和样本表面上的表面电荷密度。

实验研究了高硼硅玻璃样本在磁化水中的表面电荷密度,由于胶体探针球的材料也为高硼硅玻璃,因此假设 $\sigma_1 = \sigma_2$ 。在此假设条件下,利用式(3)分析接近高硼硅玻璃时作用于胶体探针上的静电力,就可以得到高硼硅玻璃-磁化水界面上的表面电荷密度。需要指出的是,在表面电荷密度的测量过程中,忽略磁场对去离子水离子浓度及介电常数的影响,即磁化水具有相同的德拜长度。

实验采用硅片来研究磁场对去离子水黏度的影响。当胶体探针以恒定驱动速度接近硅片时,作用于胶体探针上的流体力为^[18]:

$$\frac{v}{F_{hydro}} = \frac{D}{6\pi\mu R^2}. \quad (4)$$

利用式(4)对实验得到的 v/F_{hydro} 进行线性拟合,拟合直线的斜率即为磁化水的黏度。由于在拟合胶体探针弹性系数的过程中使用了去离子水的动力学黏度,因此利用式(4)得到的去离子水黏度可以用来标定该方法。

3 结果及讨论

3.1 静磁场对磁化水黏度的影响

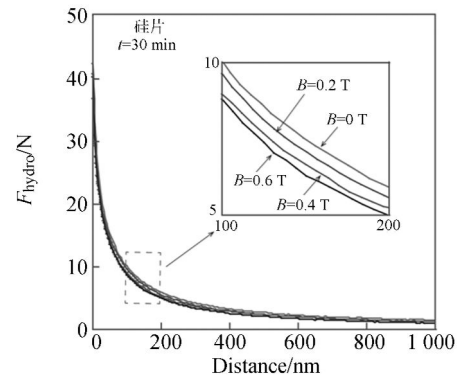
当胶体探针以 $60 \mu\text{m/s}$ 的驱动速度接近浸于磁化水中的硅片时,作用于胶体探针上的流体力 F_{hydro} 以及 v/F_{hydro} 如图 2 所示。由图可以发现,作用于胶体探针上的流体力随磁场强度的增

离子水的动力学黏度 $\mu = 9.8 \times 10^{-4} \text{ kg/ms}$ ^[19], 则胶体探针的弹性系数 k 的拟合值为 0.3 N/m 。

2.2.3 表面电荷密度和黏度的测量

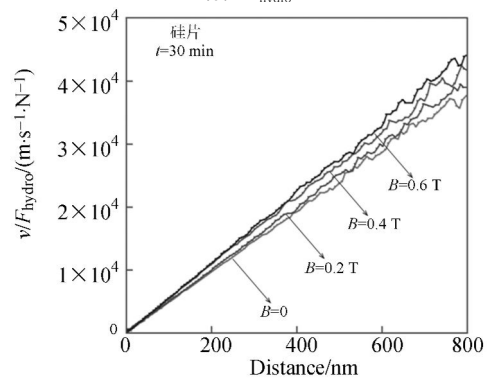
实验过程中利用静电力得到固液界面的表面电荷密度。如图 2(b) 所示的球-平面系统,小球所受静电力与样本以及小球表面电荷密度之间的关系为^[20]:

加而减小,但 v/F_{hydro} 却随着磁场强度的增加而增加。利用式(4)拟合 v/F_{hydro} 的数据可以得到如图 3 所示的磁化水黏度。由图 3 可以发现,磁化水的黏度随着磁场强度的增加而减小。



(a) 流体力

(a) F_{hydro}



(b) 速度/流体力

(b) v/F_{hydro}

图 2 作用于胶体探针上的流体力以及 v/F_{hydro}
Fig. 2 Hydrodynamic force and v/F_{hydro} applied on colloidal probe

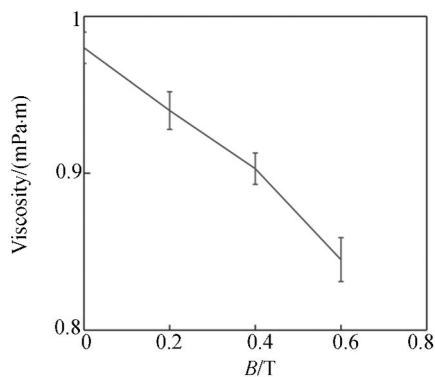
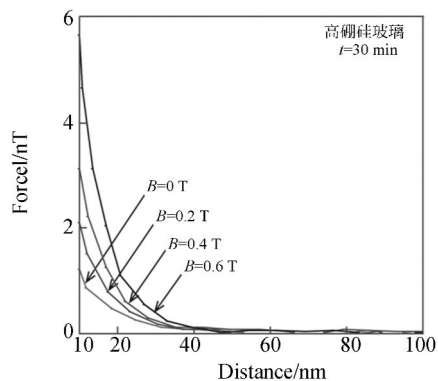


图 3 磁场对去离子水黏度的影响

Fig. 3 Effect of magnetic field on dynamic viscosity of DI water

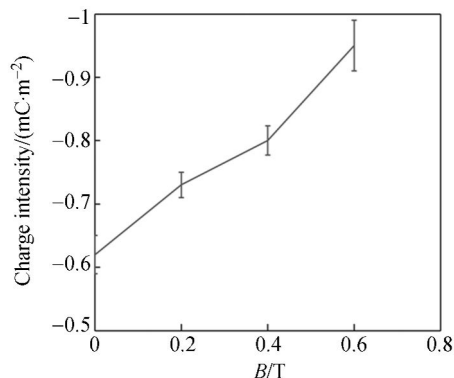
3.2 静磁场对固液界面表面电荷密度的影响

当胶体探针以 $0.5 \mu\text{m/s}$ 的驱动速度接近浸



(a) 静电力

(a) Electrostatic force



(b) 表面电荷密度

(b) Surface charge density

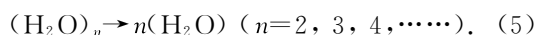
图 4 磁场对静电力以及固液界面表面电荷密度的影响

Fig. 4 Effect of magnetic field on electrostatic force and surface charge density at solid-liquid interface

于磁化水中的高硼硅玻璃样本时,作用于胶体探针上的静电力如图 4(a)所示。由图 4(a)可以发现,作用于胶体探针上的静电力随着磁场强度的增加而增加。在 $\sigma_1 = \sigma_2$ 的假设条件下,利用式 (3)分析图 4(a)所示的静电力数据,可以得到如图 4(b)所示的高硼硅玻璃-磁化水固液界面上的表面电荷密度。从图 4(b)可以发现,高硼硅玻璃-磁化水固液界面由于表面硅烷醇基的电离而带负电,表面电荷密度随着磁场强度的增加而增加。

3.3 磁化机理的讨论

已知常温下液体水并不是以单个水分子的形式存在的,而是通过氢键的作用以分子团聚或缔结物的形式存在的。氢键的存在会影响去离子水的黏度和密度等物理化学性质。液态水中的氢键越多,黏度越大。但是水分子之间的氢键键能较小,在外界作用下,水分子之间的氢键的键长、键角以及方向很容易发生改变,甚至发生如下断裂^[10,12-13,17]:



当对去离子水施加静磁场作用时,水分子在磁场的作用下内能增加,运动加剧,这导致水分子之间的氢键结构发生改变,氢键断裂,氢键数量减少,进而导致了去离子水的黏度出现如图 3 所示的结果,即随磁场强度的增加而减小。

对于高硼硅玻璃-去离子水界面,它由于表面硅烷醇基的电离而带负电,而且溶液离子浓度的变化会影响界面上的表面电荷密度。已知水分子中氢键的键能约为 4.8 eV ,去离子水在磁场作用下除了内能增加,粒子运动加剧导致的氢键断裂之外;还可能会提供克服氢氧键势垒所需的能量,导致氢氧键的断裂,进而增加去离子水中 H^+ 和 OH^- 的浓度^[10]。而去离子水中离子浓度的增加会减小固体表面相邻硅烷醇基的相互影响或增加双电层的电容,进而增加高硼硅玻璃-去离子水的表面电荷密度^[21],从而得到如图 4(b)所示的固液界面表面电荷密度随磁场的增加而增加的趋势。

综上所述,在静磁场的作用下,去离子水的内能增加,分子运动加剧导致水分子之间氢键的断裂,甚至会导致氢氧键的断裂,使得去离子水的黏度随磁场强度的增加而减小;而高硼硅玻璃-去离

子水的表面电荷密度随磁场强度的增加而增加。

由此表明,外加磁场通过改变去离子水的氢键以及电离程度等因素可以有效地改变固液界面的表面电荷性质,这为控制电黏度效应以及微纳流体系统的流体阻力提供了可能。同时,磁场对液体的影响具有可逆性。已有研究表明,去除磁场后,去离子水的磁化效果会在数小时内消失,这也利于对液体环境具有特殊要求的微纳流体系统(生物医学检测等)的实现。

4 结 论

本文利用 AFM 接触模式研究了静磁场对去

离子水黏度以及高硼硅玻璃-去离子水固液界面表面电荷性质的影响,并分析了去离子水的磁化机理。研究发现,将去离子水静置于 $B \leq 0.6$ T 的静磁场中 30 min 后,去离子水会在静磁场磁能的影响下内能增加,分子运动加剧,导致水分之间氢键以及氢氧键的断裂,进而影响了去离子水的黏度以及高硼硅玻璃-去离子水界面的表面电荷密度。同时,去离子水的黏度随磁场强度的增加而减小,而高硼硅玻璃-去离子水界面的表面电荷密度则随着磁场强度的增加而增加。实验结果表明,磁场可以有效地改变固液界面的表面电荷性质,这为控制微纳流体系统的流体阻力提供了一种有效的途径和方法。

参考文献:

- [1] BHUSHAN B. *Springer Handbook of Nanotechnology*[M]. Springer-Verlag, 2010.
- [2] LIN B. *Microfluidics: Technologies and Applications*[M]. Springer-Verlag, 2011.
- [3] OU J, PEROT B, ROTHSTEIN J P. Laminar drag reduction in microchannels using ultrahydrophobic surfaces[J]. *Physics of Fluids*, 2004, 16(12): 4635-4643.
- [4] LI D Q. *Electrokinetics in Microfluidics*[M]. Academic Press, 2004.
- [5] STEINBERGER A, COTTIN-BIZONNE C, KLEIMANN P, *et al.*. High friction on a bubble mattress [J]. *Nature Materials*, 2007,6(9):665-668.
- [6] JING D L, BHUSHAN B. Effect of boundary slip and surface charge on the pressure-driven flow[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, 392:15-26.
- [7] LI C, CHEN L, REN Z. Surface tensions of non-polar liquids in high magnetic fields[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2013, 181:51-54.
- [8] SUEDA M, KATSUKI A, NONOMURA M, *et al.*. Effects of high magnetic field on water surface phenomena [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111(39):14389-14393.
- [9] OTSUKA I, OZEKI S. Does magnetic treatment of water change its properties [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(4):1509-1512.
- [10] PANG X, DENG B. The changes of macroscopic features and microscopic structures of water under influence of magnetic field[J]. *Physica B*, 2008(19-20), 403:3571-3577.
- [11] SZCZES A, CHIBOWSKI E, HOZYSZ L, *et al.*. Effects of static magnetic field on electrolyte solutions under kinetic condition[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2011, 115(21):5449-5452.
- [12] TOLEDO E J, RAMALHO T C, MAGRIOTIS Z M. Influence of magnetic field on physical-chemical properties of the liquid water; insights from experimental and theoretical models[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2008, 888(1-3): 409-415.
- [13] ZHOU K X, LU G W, ZHOU Q C, *et al.*. Monte Carlo simulation of liquid water in a magnetic field[J]. *Journal of Applied Physics*, 2000, 88(4): 1802-1805.
- [14] CHANGA K T, WENG C I. The effect of an external magnetic field on the structure of liquid water using molecular dynamics simulation[J]. *Journal of Applied Physics*, 2006,100(4):1-6.
- [15] IWASAKAA M, UENO S. Structure of water molecules under 14T magnetic field[J]. *Journal of Applied Physics*, 1998,83(11):6459-6462.
- [16] GHOURIA S, ANSARI M. Increase of water viscos-

- ity under the influence of magnetic field[J]. *Journal of Applied Physics*, 2006,100(6):457-461.
- [17] 丁振瑞,赵亚军,陈凤玲,等. 磁化水的磁化机理研究[J]. 物理学报. 2011,60(6):064701.
- DING ZH R, ZHAO Y J, CHEN F L, *et al.*. Magnetization mechanism of magnetized water[J]. *Acta Physica Sinica*, 2011, 60(6):064701. (in Chinese)
- [18] VINOGRADOVA O I. Drainage of a thin liquid film confined between hydrophobic surfaces[J]. *Langmuir*, 1995, 11(6): 2213-2220.
- [19] HAYNES W M. *Handbook of Chemistry and Physics*[M]. Academic Press, 2010.
- [20] JING D L, BHUSHAN B. Quantification of surface charge density and its effect on boundary slip [J]. *Langmuir*, 2013, 29(23):6953-6963.
- [21] BOLT G H. Determination of the charge density of silica sols[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1957, 61(9):1166-1169.

作者简介:



景大雷(1987-),男,山东莱芜人,博士,讲师,2015年于哈尔滨工业大学获得博士学位,主要从事微纳尺度传热传质学方面的研究。E-mail: jingdalei_hit@126.com

通讯作者:



潘昀路(1985-),男,黑龙江哈尔滨人,博士,讲师,2014年于哈尔滨工业大学获得博士学位,主要从事纳米摩擦学、纳米测量技术等方面的研究。Email: yunlupan@hit.edu.cn

(版权所有 未经许可 不得转载)