中国科学: 技术科学 2012 年 第 42 卷 第 4 期: 395 ~ 401
www.scichina.com tech.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

泥沙颗粒表面电荷分布的初步研究

黄磊[①*], 方红卫[①], 陈明洪[②]

① 清华大学水利水电工程系, 水沙科学与水利水电工程国家重点实验室, 北京 100084;
② 中国农业大学水利与土木工程学院, 北京 100083
* E-mail: huangl05@mails.tsinghua.edu.cn

收稿日期: 2011-05-09; 接受日期: 2011-08-24

摘要 泥沙颗粒表面电荷分布, 是研究其与污染物之间吸附和解吸的基础. 本文以石英砂颗粒为例, 利用扫描探针显微镜(SPM)中的静电力显微镜(EFM)测量技术, 用相位成像模式测量了石英砂颗粒表面的微形貌和电荷分布, 并统计了两者间的关系. 研究表明, 石英砂颗粒表面形貌复杂, 表面形貌对电荷分布影响较大, 电荷大多集中在颗粒表面的鞍部、凸起和凹地部位, 而在凹槽、凸脊和平坦部位分布较少. 上述研究为揭示其吸附机理和进一步研究天然河流泥沙颗粒的相关性质奠定了基础.

关键词
泥沙颗粒
表面电荷
微形貌

近年来随着社会经济的快速发展, 农业面源与工业点源污染导致河流水体污染日趋严重, 污染物与泥沙颗粒之间存在强烈的物理、化学和生物作用. 泥沙颗粒表面电荷分布, 是研究其与污染物之间吸附和解吸的基础. 目前关于胶体、泥沙等颗粒物表面电荷特性对吸附及絮凝影响, 国内外学者已经做了不少相关研究, 这些研究大都借鉴胶体化学里的 DLVO 理论. DLVO 理论是描述胶体稳定性的理论, 它是一种理想模型(假定颗粒是均匀对称的球体、表面光滑、电荷在表面上均匀分布), 没有考虑颗粒表面复杂形貌及其表面电荷分布的不均匀性, 这会对颗粒表面的电化学作用产生一定的影响.

石英砂, 是指含二氧化硅较多的河砂、海砂、山砂等, 它是重要的工业矿物原料, 因其独特的物理、化学特性, 在航空、航天、电子、机械等行业占有举足轻重的地位. 国内外对石英砂的研究多集中在表面微结构分析和吸附特性等方面. 刘东生、孙有斌、胡兆国、马克俭等人[1~4]先后对中国黄土、红土壤、成都粘土及浙江海砂中的石英颗粒进行了扫描电镜观察, 并对微结构进行分析, 以揭示其搬运过程和沉积环境. 任朝华等人[5]研究了氨基磺酸型两性表面活性剂在石英砂上的吸附, 发现吸附具有 Langmuir 吸附等温式的特点, 且温度升高会导致平台吸附量显著降低. 屈撑囤等[6, 7]分别研究了盐类物质和醇类物质对热采添加剂在石英砂表面吸附的影响, 得出盐使吸附量增大, 醇会使吸附量减小的结论. 为了提升石英砂吸附能力, 研究者用铁盐、锰氧化物等对石英砂表面进行改性处理, 王卫文、邹卫华、许光眉等人[8~10]做了相关研究, 但都停留在宏观层面, 对石英砂颗粒吸附现象的微观机理缺乏深入认识.

静电力显微镜(EFM)是近十年来在原子力显微镜(AFM)[11]基础上发展起来的一项微纳米尺度表面分析技术. 与 AFM 等同属于扫描探针显微镜(SPM)大家族. 该技术可以在微纳米尺度下同时观察样品表面形貌和表面电荷分布等. 国内外不少研究者就各种材料的表面电荷特性进行了研究. 如韩立[12]利

英文版发表信息: Huang L, Fang H W, Chen M H. Experiment on surface charge distribution of fine sediment. Sci China Tech Sci, 2012, 55: 1146–1152, doi: 10.1007/s11431-011-4730-4

用静电力显微镜测量了聚酰胺薄膜表面的电荷分布状况, 杨吟野等人[13]测量了壳聚糖表面的电荷分布状况. Taboada-Serrano 等人[14]利用原子力显微镜在水溶液中原位测量了颗粒表面的不同特征点处在不同的 Ph 值及铜离子浓度下的力阵列曲线. Yin 等人[15]利用原子力显微镜测量了矿物界面区域表面的电荷分布. 而目前直接测量泥沙颗粒表面电荷分布的研究尚未见报道.

通过分析长江沿岸各站点泥沙颗粒的矿物成分, 我们发现, 其中 50%以上的成分是石英. 因此, 本文以石英砂颗粒为例, 利用原子力显微镜测量颗粒表面微形貌, 利用静电力显微镜测量其表面电荷分布, 重点分析表面微形貌对电荷分布的影响. 在深入理解石英砂颗粒表面电荷分布基础上, 为进一步研究石英砂以及泥沙颗粒的吸附和絮凝现象做出准备.

1 实验方法

取天然石英砂(粒径范围为 0.3~0.5 mm)若干, 储存在洁净的玻璃皿中, 以供使用. 试验时, 用镊子选取颗粒若干, 用双面胶粘在金属样品盘上, 然后放到扫描探针显微镜的样品操作台, 进行形貌及电荷测量, 整个过程要尽量地快, 以减少外界环境对样品的污染. 实验是用美国 DI 仪器公司生产的 Dimension 3100 型原子力显微镜, 在清华大学物理系完成.

AFM 形貌测量采用接触模式在大气环境下进行成像观察, 扫描范围 5 μm×5 μm、扫描点数 256×256, 所有图像均在恒力模式下获得. 这里对多个样品进行观测, 每个样品至少进行 3 次不同位置的 AFM 观测, 位置选取注重随机性, 同时尽量保证每个位置具有不同特点, 以提高其代表性.

EFM 电荷测量使用 MESP 探针, 探针表面镀有一层导电金属膜. 首先利用 AFM 的表面成像功能, 用微悬臂梁顶端的导电探针对样品表面形貌进行扫描, 实验中采用 Tapping 模式对表面进行扫描. 为了排除表面形貌对 EFM 信号产生的影响, 在 AFM 将样品的形貌特征记录下来后, 让探针回到扫描前的位置, 并在竖直方向上抬高 50 nm, 这样既可以避免形貌对于电场力的影响, 又可以得到较为敏感的电场力的探测效果. 之后, 关掉闭环反馈系统, 使探针按照刚才记录的样品表面形貌特征, 再进行一次开环扫描. 这就是扫描电场力显微镜的 lift-mode 功能[16~19], 该功能排除了表面形貌在电场力测量中的影响.

EFM 电荷测量得到相位图, 即压电陶瓷激励器所加激励信号的相位与实际微探针的振动信号相位之间的相位差图像[20]. 样品表面电荷产生的电场作用到探针上, 引起探针共振相位发生改变, 经 EFM 的信号采集与处理系统转化为图像呈现在屏幕上. Magonov 等人[21]通过引入有效力常数来解释探针和样品表面相互作用对探针运动的影响, 得出

$$\Delta\phi_0 \approx \frac{Q\sigma}{k}, \tag{1}$$

其中 $\Delta\phi_0$ 表示相位差; Q 是探针的品质因子; k 是探针的力常数; $\sigma = \sum \partial F_i / \partial z$, 代表作用在探针上所有力 F_i 的力导数之和.

这里仅考虑静电力作用 $F = -\frac{k' q_{\text{tip}} q_{\text{surf}}}{z^2}$, 则有

$$\sigma = \frac{\partial F}{\partial z} = \frac{2k' q_{\text{tip}} q_{\text{surf}}}{z^3}, \tag{2}$$

其中 k' 为静电力常数; q_{tip} 为探针表面电荷量, 当探针所加电压给定时, q_{tip} 为常数, q_{surf} 为样品表面电荷量. 于是有

$$\Delta\phi_0 \approx \frac{Q}{k} \cdot \frac{2k' q_{\text{tip}} q_{\text{surf}}}{z^3} \propto q_{\text{surf}}. \tag{3}$$

从上式中可以看出, 当探针与样品间作用力为引力时, 探针振动滞后, 相位差为负值; 相反, 若作用力为斥力, 则相位差为正值; 且样品表面电荷密度越大, 相位差越大. 于是, 通过对相位差图像的分析, 我们便可以得出样品表面电荷的分布情况.

2 结果与讨论

2.1 石英砂表面三维形貌

图 1 是测得的石英砂颗粒的三维形貌, 图 1 中给出了纳米尺度下泥沙颗粒的表面形貌, 亮的区域表示该处的高程较高. 图形纵坐标和横坐标的单位都是μm, 表面高差达 200 nm 左右. 图 2 是将所得高度值用 Matlab 软件进行形貌重构所得, 横纵坐标表示像素点序列.

从图 2 中还可以看出, AFM 图像的分辨率很高, 图 2 中采样点数为 256×256, 采样点数越多图像的分

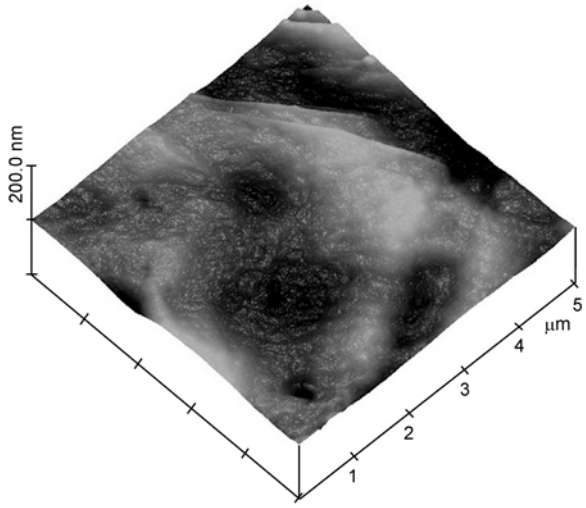

图 1　石英砂颗粒的 AFM 图像

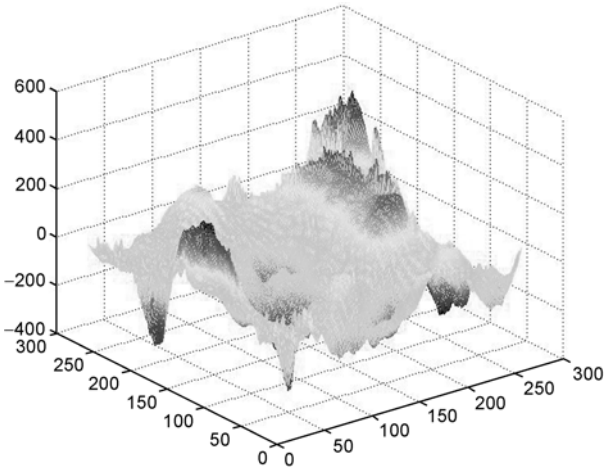

图 2　石英砂颗粒的形貌重构

辨率越高, 亦即单位尺度上采样数据密度越大, 愈能描述更加细致的表面. 与扫描电镜图像相比[1~4], 原子力显微镜不但图像的分辨率高, 而且能够直接给出石英砂颗粒表面的高度值, 为数据分析提供了方便, 而扫描电镜图像要将表面灰度矩阵转化为高度矩阵, 涉及图像光学方面的问题, 要求在获取图像时表面散射光强的一致性.

2.2　石英砂表面电荷分布

图 3 是静电力显微镜测量的结果, 扫描面积为 10 μm×10 μm, 采样点数为 256×256, 采样点的间距约为 39 nm, 较为精细地在 x, y 方向上测量了石英砂颗粒的表面形貌与电荷分布状况. 左图为形貌图, 图中亮的区域表示该处的高程较高, 暗色的区域表明该处的高程较低. 右图为相位图, 图中亮的区域相位差为正, 作用力为斥力; 暗色的区域相位差为负, 作用力为引力. 相位差的正负可以判断电荷特性, 相位差的大小可以判断电荷的强弱.

右图是在导电针尖上施加+5 V 电压时所测得的相位图, 图中亮的区域表明该区域相位差为正, 作用力为斥力, 即该区域带正电, 区域越亮电荷强度越强; 图中暗的区域表面该区域相位差为负, 作用力为引力, 即该区域带负电, 区域越暗电荷强度越强. 对比左图可以看出表面电荷分布强弱与石英砂颗粒的形貌有一定的相关关系, 石英砂颗粒表面形貌复杂的地方电荷密度相对较大. 当导电针尖电压为 0 V 时, 即不加电压时所测得的电荷分布信息较弱; 当导电针尖电压为−5 V 时, 分析得出的结果与+5 V 电压时一致.

为反映石英砂颗粒表面电荷分布的统计特性, 将实验测得的表面电荷强度的物理量(相位差)绘成直方图. 图 4 即为导电针尖电压分别为+5 V 和−5 V 时石英砂颗粒表面相位差的统计分析结果. 从图 4 中可以看出, 石英砂颗粒表面的相位差分布基本上符合标准正态分布, 在+5 V 电压下, 相位差的均值为负值(−0.02°)总体表现为吸引, 即整体带负电; 而在−5 V 电压的作用下, 相位差的均值为正值(+0.008°)总体表现为排斥, 同样说明颗粒表面整体带负电, 验证了+5 V 电压下所得结论. 相位服从正态分布, 表明石英砂颗粒表面既有正电荷区域, 也有负电荷区域, 但样品整体上带负电, 而且电荷信息较弱.

进一步, 我们选取石英砂颗粒表面的两个截面进行分析. 图 5 是与图 3 相对应的形貌截面图, 图 6 为与图 3 对应的截面在导电针尖分别施加−5, 0 和+5 V 电压利用相位成像技术得到的相位差截面图, 同时它也反映了截面电场力的分布情况. 在利用 EFM 的 lift-mode 进行扫描的过程中, 探针抬举高度为 50 nm, 从小至大所加电压分别为−5, 0 和+5 V. 从图 6 可以看出, 在电场力图成像过程中, 当探针所加电压为 0 V 时, 实验所测得的表面电荷强度较弱, 在零值上下小范围内波动; 当导电针尖所加电压为−5 V 时, 针尖在正电荷区域上方经过时会受到吸引力的作用, 相位差为负, 对应截面图中波形凹陷的部位, 而在负电荷上方经过时所受到的排斥力大于吸引力, 相位差为正, 对应截面图中波形凸起的部位[18~21].

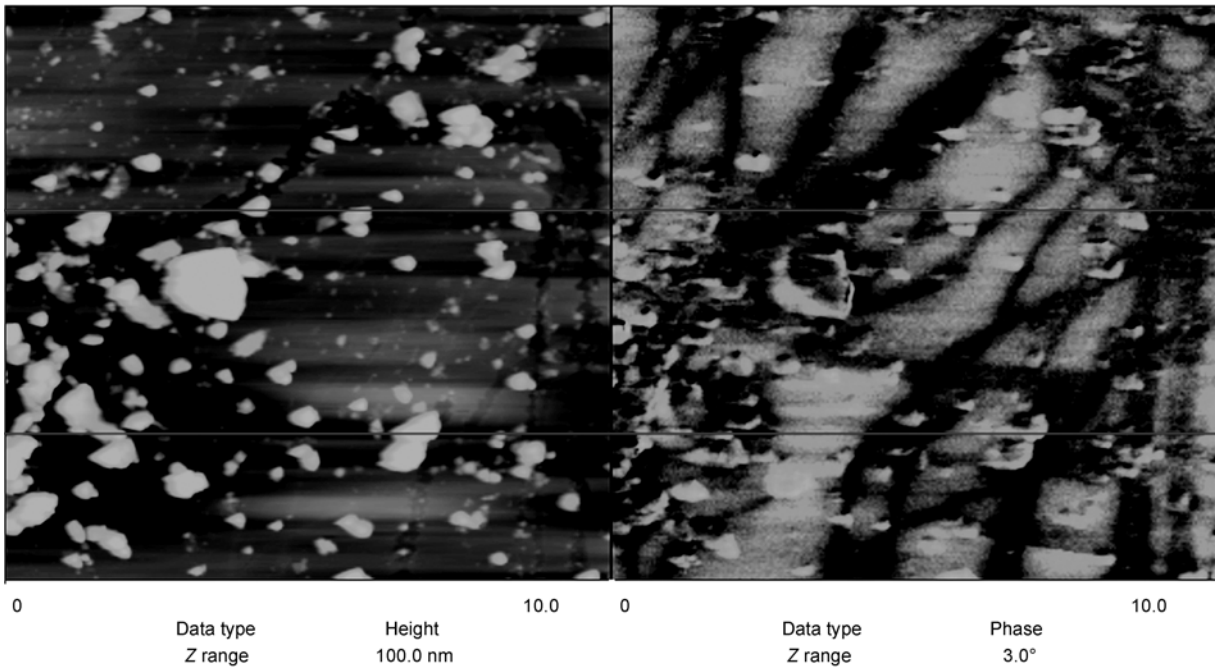

图 3　石英砂颗粒的表面形貌(左)与相位图(右)(针尖电压为+5 V)

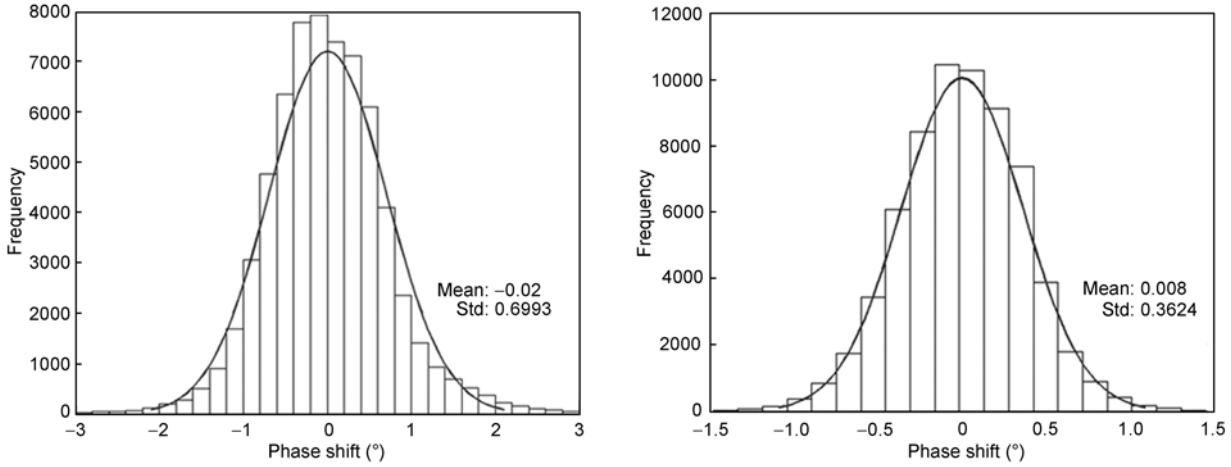

图 4　石英砂颗粒表面相位差统计直方图(针尖电压分别为+5 和−5 V)

同理, 当针尖所加电压为+5 V 时, 正电荷区域对应波形凸起部位, 而负电荷区域对应波形凹陷部位. 从图 6 中可以看到, −5 V 电压下波形凹陷部位正好对应+5 V 电压下的凸起部位, 而−5 V 电压下波形凸起部位也正好对应+5 V 电压下的凹陷部位, 由此可见, 导电针尖分别施加−5 和+5 V 电压时得出的截面电场力分布情况是一致的.

同时, 对比图 5 和图 6, 我们容易发现, 在表面形貌复杂(起伏)的地方, 相位差也相应较大, 即电荷强度较强.

2.3　电荷分布与形貌的统计分析

为了进一步分析电荷分布位置与颗粒表面微结构的相关关系, 分析哪些地方电荷分布更为集中, 我们进行了相关统计分析. 这里我们根据高斯曲率 K 和平均曲率 H 将颗粒表面分为凹地、凸起、凹槽以及凸脊、平点和鞍部, 具体分类方法见表 1. 表 2 统计了两组石英砂颗粒表面电荷分布位置所对应的表

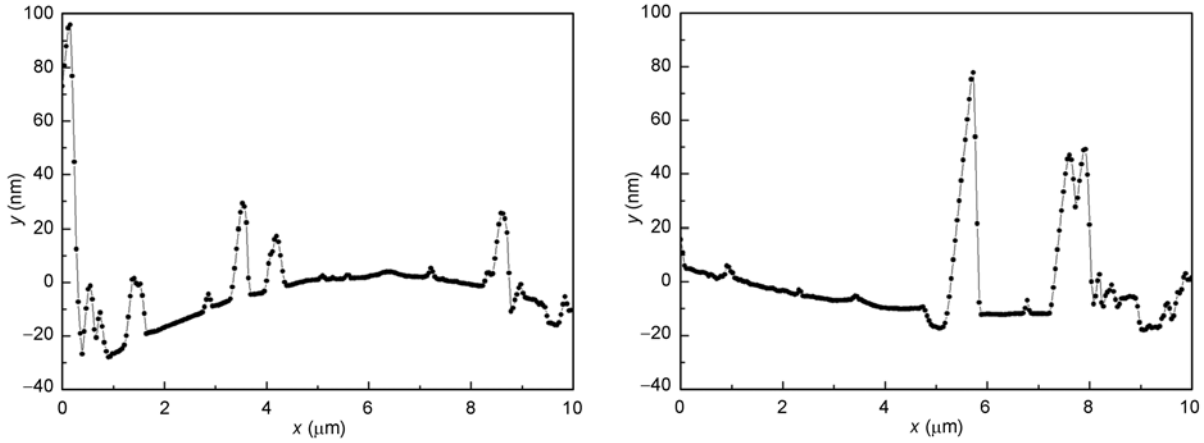

图 5　石英砂颗粒表面形貌截面图

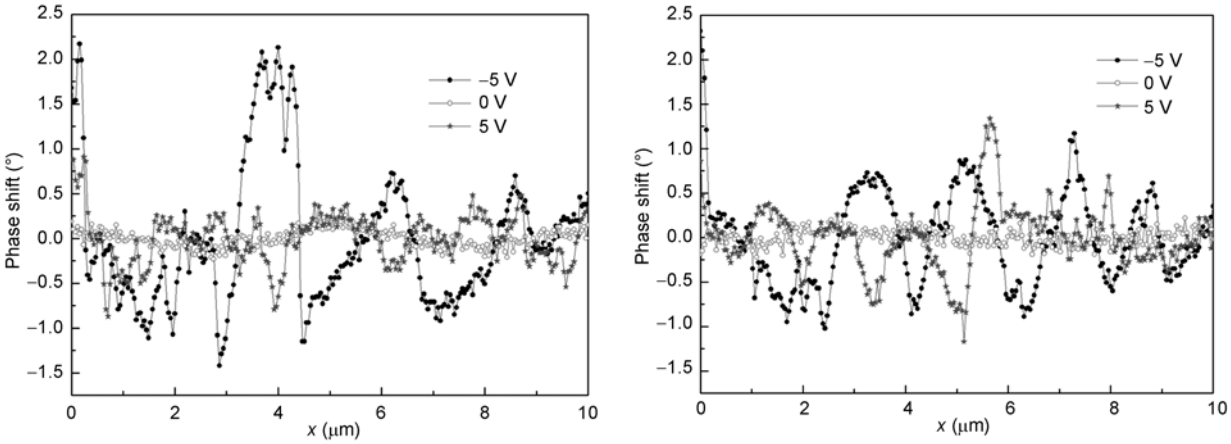

图 6　针尖电压为–5, 0, 5 V 时相位差截面图

表 1　颗粒表面形态结构分类[22]

Geometry	Micro-morphology	Gaussian curvature *K*	Mean curvature *H*
Elliptic point	Concave	>0	>0
	Convex	>0	<0
Parabolic point	Groove	=0	>0
	Ridge	=0	<0
Flat point	Flat	=0	=0
Hyperbolic point	Saddle	<0	–

表 2　表面电荷分布与颗粒微形貌关系

Group		Saddle	Convex	Concave	Groove	Ridge	Flat	Total
1#	Number	31886	13229	12745	106	104	906	58070
	%	54.91	22.78	21.95	0.18	0.18	1.56	100
2#	Number	33959	14955	14485	119	133	1000	64651
	%	52.53	23.13	22.40	0.18	0.21	1.55	100
Total	Number	65845	28184	27230	225	237	1906	123627
	%	53.26	22.80	22.03	0.18	0.19	1.54	100

面形态结构, 可以看出, 电荷大多集中分布在颗粒表面的鞍部、凸起和凹地部位, 且百分比相对稳定, 分别为 53.26%, 22.80%和 22.03%, 而在凹槽、凸脊和平坦部位分布较少.

静电力作用是导致吸附发生的重要原因之一, 电荷分布集中的地方活性点位较多, 更容易吸附污染物. 由此不难预测石英砂颗粒表面的鞍部、凸起和凹地部位容易吸附, 而凹槽、凸脊和平坦部位相对困难. 陈明洪[23]曾就磷元素在泥沙颗粒表面的电荷分布做过相关研究, 通过 EDS 能谱分析发现: 污染物磷元素在泥沙颗粒表面的鞍部、凸起和凹地部位容易吸附, 吸附量分别占 57.5%, 20.80%和 21.6%, 而在凹槽、凸脊和平坦部位分布较少. 因此, 陈明洪的研究从侧面验证了我们的结论, 即颗粒表面的鞍部、凸起和凹地部位电荷分布集中, 而在凹槽、凸脊和平坦部位电荷分布较少.

进一步, 我们统计了表面电荷与非球状曲率 T 的关系, 如图 7 所示. 在球面上, 最大曲率和最小曲率相等, $T = 0$, T 越大表示表面形貌越不平缓, 表面形貌越复杂[24]. 图 7 中纵坐标为相位差, 相位差大小表征了表面电荷量的多少, 由于该统计是在探针表面施加+5 V 电压时进行, 因此正相位差代表正电, 负相位差代表负电; 横坐标为非球状曲率 T, 为消除颗粒尺寸的影响, 提高普适性, 这里已将曲率标准化, 令所有曲率值都除以曲率中的最大值, 同时采用对数坐标. 统计分布与拟合结果相似, 可用下式表示:

$$\Delta\phi_0 = 0.20 + 0.27\mathrm{e}^{-15.06T} - 0.38\mathrm{e}^{-1.80T}. \quad (4)$$

(4)式反映了表面形貌对电荷分布的影响, 利用该式结合非球状曲率计算, 可以估算出颗粒表面电荷分布.

从图 7 中可以看到, 当 $0.05<T<0.5$ 时, 表面带负电荷, 且在 T=0.2 附近取得极值; 当 $0<T<0.05$ 时, 表面带正电荷, 且非球状曲率越小, 电荷量越大, 逐渐趋于恒定; 当 $0.5<T<1$ 时, 表面也带正电荷, 非球状曲率越大, 电荷量越大, 且增长速率较快.

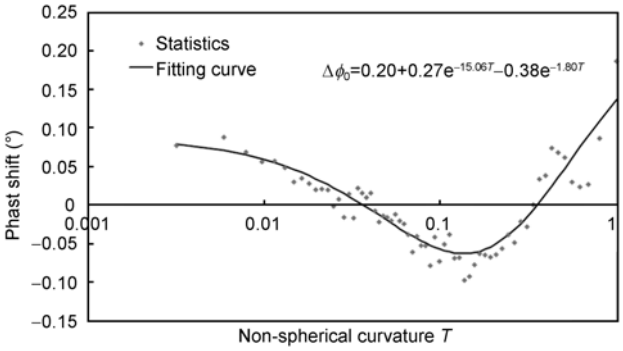

图 7 表面电荷分布与非球状曲率关系

3 结论

本文利用静电力显微镜对石英砂颗粒表面的电荷分布进行了实验研究, 主要得到以下结论.

1) 与扫描电镜图像相比, 原子力显微镜不但图像的分辨率高, 而且能够直接给出颗粒表面的高度值, 是真三维成像, 为数据分析提供了方便; 而扫描电镜图像只能获取颗粒表面的灰度值信息, 不是真实的颗粒形貌信息.

2) 石英砂颗粒的原子力显微镜观察表明石英砂颗粒表面有极其复杂的形貌, 且表面形貌对电荷分布有较大影响, 电荷大多集中分布在颗粒表面的鞍部、凸起和凹地部位, 分别为 53.26%, 22.80%和 22.03%, 而在凹槽、凸脊和平坦部位分布较少.

3) 石英砂颗粒表面既有正电荷区域, 也有负电荷区域, 但总体上带负电. 统计发现, 表面电荷性质与非球状曲率存在较好对应关系.

本文以石英砂为例, 分析了表面微形貌对电荷分布的影响, 为进一步研究泥沙颗粒表面性质以及吸附絮凝现象做了准备, 但泥沙颗粒表面形貌更为复杂, 起伏较大, 直接用静电力显微镜进行电荷分布测量存在困难, 因此还需进行更深入的研究.

参考文献

1 刘东生, 安芷生, 文启忠, 等. 中国黄土的地质环境. 科学通报, 1978, 23: 1–9
2 孙有斌, 安芷生. 风尘堆积物中石英颗粒表面微结构特征及其沉积学指示. 沉积学报, 2000, 18(4): 506–510
3 胡兆国, 冯金良, 鞠建廷. 成都粘土中石英的粒度分布及其表面微结构特征. 山地学报, 2010, 28(4): 392–406
4 马克俭. 浙江海岸带石英砂表面微形貌结构的初步研究. 东海海洋, 1991, 9(3): 50–57

5 任朝华, 陈大钧, 罗跃. 氨基磺酸型两性表面活性剂在石英砂上的吸附. 日用化学工业, 2010, 40(6): 410–413
6 屈撑囤, 高晓萍. 盐对热采添加剂在石英砂表面吸附的影响. 西安石油学院学报, 1995, 10(4): 50–52
7 屈撑囤. 醇对热采添加剂在石英砂表面吸附的影响. 西安石油学院学报, 1995, 10(1): 37–39
8 王卫文. 铁盐改性石英砂的制备及其吸附 Cu2+性能研究. 能源环境保护, 2010, 24(4): 20–24
9 邹卫华, 陈宗璋, 韩润平, 等. 锰氧化物/石英砂(MOCS)对铜和铅离子的吸附研究. 环境科学学报, 2005, 25(6): 779–784
10 许光眉, 施周, 邓军. 石英砂负载氧化铁吸附除锑、磷的 XRD, FTIR 以及 XPS 研究. 环境科学学报, 2007, 27(3): 402–407
11 Martin Y, Abraham D W, Wickramasinghe H K. High-resolution Capacitance Measurement and Potentiometry by Force Microscopy. Appl Phys Lett, 1988(52): 1103–1105
12 韩立. 利用扫描探针显微镜的纳米加工技术. 博士学位论文. 北京: 清华大学物理系, 1999
13 杨吟野, 汤洪敏. 扫描探针显微镜测壳聚糖材料的表面电荷分布. 材料科学与工程学报, 2005, 23(5): 606–608
14 Taboada-Serrano P, Vithayaveroj V, Yiacoumi S, et al. Surface Charge Heterogeneities Measured by AFM. Environ Sci Tech, 2005, 39: 6352–6360
15 Yin X H, Jaroslaw D. Surface charge microscopy: Novel technique for mapping charge-mosaic surfaces in electrolyte solutions. Langmuir, 2008, 24(15): 8013–8020
16 Dianoux R, Martins F, Marchi F, et al. Detection of electrostatic forces with an atomic force microscope: Analytical and experimental dynamic force curves in the nonlinear regime. Phys Rev B, 2003(68): 045403–045408
17 赵慧斌, 韩立, 王秀凤. 基于静电力显微镜的绝缘体表面电荷微纳米尺度测量系统. 绝缘材料, 2007, 40(2)
18 赵慧斌, 任权, 韩立.　聚酰亚胺薄膜表面微纳米尺度下电荷特性的研究. 微细加工技术, 2007, 3: 30–33
19 Terris B D, Stern J E, Rugar D, et al. Localized charge force microscopy. J Vac Sci Technol, 1990, A8: 374–377
20 李渊, 钱建强, 徐平, 等. 原子力显微镜相位成像模式的设计及研究. 电子显微学报, 2006, 25(4): 341–344
21 Magonov S N, Elings V, Whangbo M H. Phase imaging and stiffness in tapping-mode atomic force microscopy. Surf Sci, 1997, 375: L385–L391
22 方红卫, 陈明洪, 陈志和. 环境泥沙的表面特性与模型. 北京: 科学出版社, 2009
23 陈明洪. 泥沙吸附磷的规律及微观形貌变化的研究. 北京: 清华大学, 2008
24 陈志和. 泥沙吸附重金属铜离子后表面形貌和结构特性研究. 北京: 清华大学, 2008