

固液界面双电荷层结构的一个界面势模型*

万里¹ 徐士鑫³ 廖麦加² 柳春⁴ 沈平^{2,†}

(1 温州大学物理与电子信息工程学院 温州 325035)

(2 香港科技大学物理系 香港九龙清水湾)

(3 苏州大学数学科学学院 苏州 215021)

(4 美国宾州州立大学数学系 美国宾夕法尼亚 16802)

2014-02-13 收到

† email: sheng@ust.hk

DOI: 10.7693/wl20140903

A surface potential trap model for the electric double layer at solid—liquid interfaces

WAN Li¹ XU Shi-Xin³ LIAO Mai-Jia² LIU Chun⁴ SHEN Ping^{2,†}

(1 College of Physics and Electronic Information Engineering, Wenzhou University, Wenzhou 325035, China)

(2 Department of Physics, Hong Kong University of Science and Technology, Clear Water Bay, Kowloon, Hong Kong, China)

(3 School of Mathematical Sciences, Soochow University, Suzhou 215021, China)

(4 Department of Mathematics, Pennsylvania State University, University Park, Pennsylvania 16802, USA)

摘要 当液体受限在纳米尺度下时, 会呈现出跟宏观尺度下完全不同的输运性质。这些新的性质可以被应用于很多领域, 譬如对生物体中体液输运的研究, 液体抽运, 药物的混合和分离, 以及离子和胶体颗粒的选择等领域。为了充分利用这些新性质, 需要对纳米液体中最基本的双电荷层结构有深刻认识。文章回顾了传统的泊松—玻尔兹曼方程对双电荷层结构中液体离子分布的计算, 指出了其中的不足, 并提出一种基于液体电荷保持中性的固液表面势模型。

关键词 纳米液体, 双电荷层结构, 泊松—玻尔兹曼方程, 固液表面势

Abstract Confined nano-scale liquids can display very different behaviors compared to those on the macro scale. These characteristics can have important implications in many areas, such as the transport of biological fluids, liquid pumps with no moving mechanical parts, drug mixing/separation, the selection of colloidal particles, and ion-specific transport through ion channels. The study of the characteristics of nano-fluids requires a thorough understanding of one of the most basic phenomena at fluid—solid interfaces—the electrical double layer (EDL). This article points out some inadequacies in the Poisson—Boltzmann equation that are central to the traditional studies of EDL, and proposes a new framework based on the constraint of global charge neutrality, in conjunction with the introduction of a surface potential trap model.

Keywords nanofluid, electrical double layer, Poisson—Boltzmann equation, surface potential trap

* 香港政府研资局(批准号: SRF11/SC02, HKUST604211)资助项目; 美国国家自然科学基金(批准号: DMS-1109107, DMS-1216938, DMS-1159937)资助项目; 中国国家留学基金委员会资助项目

1 固液界面双电荷层结构研究的目的意义、方法和历史

随着纳米技术的发展，人们可以制备尺寸越来越小的材料和器件。这种技术上的成功引领了自然科学走向一个重要的研究方向，即在微观尺度下探讨物质的物理行为^[1]。当材料和器件的几何尺寸趋向纳米量级时，离子或电子可以活动的区域的界面对离子或电子物理行为的影响越来越重要，从而使材料和器件呈现出宏观尺度下不具备的物理效应。不仅固体如此，液体也有这样的性质。譬如，在一个半径为纳米尺度的管子两边加上电场，可以驱动该管子中的液体定向流动。这就是一百多年前Reuss在粘土中发现的电渗效应(electro-osmosis, EO)^[2]。这个现象经过历史上很多著名科学家的深入研究，目前已经有了比较明确的物理图像。大家认为，电解液中的某种离子(譬如负离子)被吸附在某些固液界面上(最常见为二氧化硅/水的界面)，剩余的离子(譬如正离子)就分散在液体空间中，构成了双电荷层结构(electric double layer, EDL)^[3]。图1是EDL的示意图。这个EDL的长度称为德拜(Debye)长度，大约为几百纳米。离子浓度越高，德拜长度越小。在宏观的液体中，这种EDL带来的界面效应可以忽略不计。但是在纳米液体里，EDL却对液体的电动行为(electrokinetics)起着至关重要的作用。外加的电场就是用来驱动那些分散在液体中的离子，进而带动液体流动，产生电渗效应。由EDL给纳米液体带来的其他效应还有流动电势效应(streaming potential, SP)、电泳效应(electrophoresis)和沉降势效应(sedimentation potential)等，此处不一一赘述^[4]。

双电荷层结构在纳米液体的研究中有很广泛的应用前景^[3]。如果将纳米管道比拟作血管，那么对生物体血液以及其他体液的运输研究就可以直接借鉴纳米液体的研究结果。利用纳米液体中的EDL，可以对不同电荷类型的离子作出选择，构建出离子通道。EDL还可以对胶体粒子、蛋白

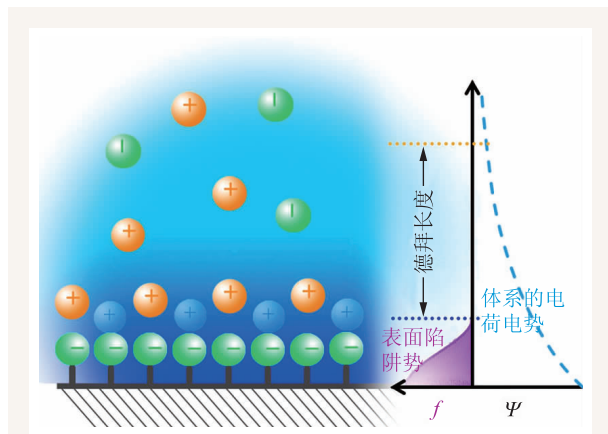


图1 双电荷层结构示意图。负离子被吸附在固液界面，正离子分散在液体里，构成双电荷层结构。在这个例子中，负离子是通过固液界面的表面陷阱势而被吸附在固液界面，如右边的小图所示，小图中的 f 为表面陷阱势的高度， ψ 为整个体系的电荷电势

质分子等实现大分子筛选和过滤。此外，通过外电路的控制，还能实现如同半导体器件那样的液体二极管等。在医疗技术方面，电渗效应可以直接应用于心脏起搏器和药物混合分离等方面。因此，纳米液体领域虽然有着很长的研究历史，但在如今纳米技术迅速发展的背景下，又有着非常强的研究活力。

如前所述，EDL是纳米液体的核心。为了了解纳米液体的物理性质和行为，需要研究EDL中的电荷分布，以及EDL对液体运输的影响。最严格的方法是去求解泊松—能斯特—普朗克(Poisson—Nernst—Planck, PNP)方程和纳维—斯托克斯(Navier—Stokes, NS)方程联立的方程组。PNP方程是揭示流体中电荷的分布情况。NS方程是流体方程，说明电荷驱动液体的流动情况。由于NS方程的非线性，该联立方程组的求解在计算上比较困难。一种简化手段是，在稳态下将PNP约化成泊松—玻尔兹曼(Poisson—Boltzmann, PB)方程，然后再跟NS方程联立求解。如果从PB方程中解出电势的空间分布，就可以求解出构成EDL的电荷空间分布情况，结合NS方程等，就可以进一步研究EDL带来的物理效应，如力学、运输等。本文不详细讨论跟流体运输有关的性质，而只着重介绍EDL。所以我们将只讨论跟PB方程有关的内容。

PB方程由两部分构成：一是泊松(Poisson)方程，它主要是联系电势 φ 和空间电荷分布密度，即

$$\nabla^2\varphi = -\frac{ze(p-n)}{\varepsilon}, \quad (1)$$

其中 z 是离子的价数(以下取其值为1)， e 是基本电荷， ε 是液体的介电常数， p 和 n 分别是正、负离子分布密度；二是玻尔兹曼(Boltzmann)电荷分布函数，它主要说明空间电荷分布密度和电势之间的关系，即

$$n = \alpha \exp[+e\varphi/k_B T], \quad (2)$$

$$p = \beta \exp[-e\varphi/k_B T], \quad (3)$$

式中 k_B 是玻尔兹曼常数， T 是绝对温度， α 和 β 是积分常数。此处，我们设定 $\alpha = \beta = n^*$ 。 n^* 是指液体在无穷大时自然状态下的离子浓度。换言之，在无穷远处，电势 φ 等于零，此处的离子浓度即为 n^* 。这也是我们获知液体性质的一个基本参数。以上两部分联立就构成一个关于 φ 自洽的PB方程：

$$\nabla^2\bar{\varphi} = \frac{1}{\lambda_D^2} \sinh(\bar{\varphi}), \quad (4)$$

此处 $\bar{\varphi} = e\varphi/k_B T$ ， $\lambda_D = \sqrt{\varepsilon k_B T / (2e^2 n^*)}$ 是德拜长度。通过PB方程的求解，就可以得知EDL中的电荷分布情况，从而为进一步的研究打下基础。

2 泊松—玻尔兹曼方程

求解PB方程，必须要给定边界条件。从微分方程的角度来说，有两种最基本的边界条件。一是Dirichlet边界条件，即在边界上给定电势的值，通常称之为 ζ 势边界条件。它的物理含义是在边界上吸附了一层电荷。根据泊松方程，这层电荷对应于一定的电势降。由于在边界上给定的 ζ 势是固定的，所以相对应边界上的电荷密度是不固定的，是随着具体的结构变化而变化。另一个是非齐次Neumann边界条件，就是在边界上给了电势的微分值，即边界上的电场强度。根据高斯定理，同时设定从边界外进入固体内的电场强度为零，这个边界条件在物理上是指给定边界上

的电荷密度分布。不同于Dirichlet条件，非齐次的Neumann边界条件给定了电荷值，但对应的 ζ 势是不确定的，随着结构的变化而变化。基于非齐次Neumann边界条件的PB方程求解模型又称为Gouy—Chapman模型^[5]。此外还有第三种边界条件，即由前面两种边界条件混合构成，又称为Robin边界条件。

在求解PB方程中， ζ 势边界条件应用比较广泛。 ζ 势作为一个基本的物理量出现在纳米液体的各种物理表达式中，可方便地对各种物理行为进行研究。譬如在电渗效应中，纳米液体流动的速度跟 ζ 势成正比关系，服从Smoluchowski速度关系式。因此，通过实验测量液体流动的速度，可以反过来求解 ζ 势的大小。在硅材料制成的纳米管道中，测量的(二氧化硅/水的界面) ζ 势大约为 -76.8 mV ^[6]。

根据PB方程和 ζ 势边界条件，可以求出液体内的电荷分布情况。在具体的计算中，我们很容易发现整个体系的正负电荷总量(净电荷)不等于零。换句话说，(4)式的右侧是一个由零开始的单调函数，它的积分不可能是零。这跟所设定的液体为电荷中性的条件相矛盾，这就是 ζ 势边界条件的一个主要缺陷。此外，该边界条件还有一个缺陷，即实验发现，改变液体的PH值，以及盐的浓度，相对应的 ζ 势也会改变^[7]。因此， ζ 势不能作为一个固定值出现在边界条件里。由于存在着上述两个根本的缺陷， ζ 势边界条件并不是最符合物理上的需要。

相比较而言，Gouy—Chapman模型是在边界上给定了表面电荷浓度。但是，该边界条件如同 ζ 势边界条件一样有着根本缺陷。实验证实，边界上给定的电荷密度随着液体的PH值，以及盐浓度变化而变化。这跟电荷密度为固定值的边界条件相冲突。为了解决这个矛盾，有一种做法就是根据实验值来不断地调整边界上的电荷值，称之为电荷调制模型(charge regulation)^[8, 9]。这个模型的不足之处就是依赖一些经验参数拟合出所需要的物理量，缺乏物理上的明确含义。所以Gouy—Chapman模型也不是最符合物理上的需

要。至于Robin边界条件，则兼顾了以上两种边界条件的缺陷。

根据以上对传统边界条件的分析，我们认为，合理的理论应该满足如下3个要求。第一，边界上的电荷浓度或者电势必须要随着液体中盐的浓度以及PH值的改变而改变，而不应该是一个固定值出现在边界条件中。正确的边界条件要区别于以上两种传统的边界条件，必须有明确的物理含义；第二，虽然正负离子在空间中是分离的，构成EDL，但是在整个液体体系中，包括边界条件，总的电荷量是中性的。即正负净电荷总量等于零；第三，在整个计算中不应该引入任何经验拟合参数。为了满足以上3个要求，我们需要重新思考经典的PB方程和边界条件。

3 电荷守恒的泊松—玻尔兹曼方程

为了保证整个计算中保持电荷守恒，我们采用了电荷守恒的PB(charge conserved PB, CCPB)方程^[10]。在体积为 V 的系统中，正负电荷密度的分布函数为

$$n = n^0 \frac{\exp[+e\varphi/k_B T]}{\frac{1}{V} \int dx \exp[+e\varphi/k_B T]}, \quad (5)$$

$$p = n^0 \frac{\exp[-e\varphi/k_B T]}{\frac{1}{V} \int dx \exp[-e\varphi/k_B T]}, \quad (6)$$

这里分母是玻尔兹曼因子的体积平均。以半径为 a 的圆柱纳米管为例，结合泊松方程，CCPB方程可表示为

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \varphi}{\partial r} \right) = \frac{ea^2 n^0}{2\epsilon} \times \left[\frac{\exp(e\varphi/k_B T)}{\int_0^a r \exp(e\varphi/k_B T) dr} - \frac{\exp(-e\varphi/k_B T)}{\int_0^a r \exp(-e\varphi/k_B T) dr} \right], \quad (7)$$

式中牵涉到的物理量 n^0 是体系中的单种电荷类型的总离子平均浓度。它的物理含义跟 n^* 不同，后面还会详细讲述。为了简单验证CCPB的电荷守恒性，可以将CCPB方程右边的电荷分布函数在

整个体系内积分。积分值为零，从而保证了该方程在求解过程中始终能保持电荷守恒这个原则。这个方程还有个特点，就是势函数 φ 加上或减去一个常数，均不影响该方程的解。这个特点说明，该方程的求解不依赖周边的参考电势，是符合物理上的需要的。

如果使用了前面提到的两种传统边界条件，我们会发现，CCPB所有的解均为常数的平凡解。我们用任何常数取代势函数，方程的等号始终成立。这样的解显然丢失了所有的物理内容，更不能解释EDL的形成和性质。由此可知，传统的边界条件对于CCPB是无意义的。对此，我们构造了一个新模型，即在边界上引入一个表面陷阱势(简称表面势)^[11]。如图1中右边的小图所示。

这个表面势是固液界面上存在着一定的电势，并向液体内部延伸小于1 nm的宽度。这个表面势主要是用于俘获液体内部的某种电荷的离子而排斥另一种电荷的离子，迫使电解液里的正负电荷在空间上分离，形成了EDL。这个表面势在物理上对应于固液界面上的悬挂键。我们认为，EDL中界面上的电荷是被固体表面的悬挂键吸附住的。这个悬挂键本质上是表面电子的量子行为，但是我们为了方便计算，将其简化为物理模型上的表面势。这个表面势可以采用不同的函数形式，但是必须要保证该函数形式不给体系带来额外的净电荷。即通过泊松方程，将该表面势转化成对应的电荷密度分布，然后对该电荷密度分布积分，得到的正负净电荷的总量为零。下面是表面势函数的一个例子：

$$f(r) = \frac{\gamma}{2} \left(1 + \cos \frac{\pi(r-a)}{\Delta} \right) \quad (a - \Delta \leq r \leq a), \quad (8)$$

$$f(r) = 0 \quad (0 \leq r \leq a - \Delta), \quad (9)$$

式中 Δ 是表面势向液体内部延伸的宽度。由于悬挂键的尺度大约只有8 Å，我们将 Δ 也设定为8 Å。虽然表面势是短程势，但在稳态下能实现电荷的空间分离。 γ 是表面势的电势高度，它取决于固液界面上悬挂键吸附离子的强度。对于不同材料， γ 可正可负，对应于吸附正离子或者负离子。由于引入了表面势，CCPB方程可改

写为

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) = \frac{ea^2 n^0}{2\epsilon} \left\{ \frac{\exp[e(\psi+f)/(k_B T)]}{\int_0^a \exp[e(\psi+f)/(k_B T)] r dr} - \frac{\exp[-e(\psi+f)/(k_B T)]}{\int_0^a \exp[-e(\psi+f)/(k_B T)] r dr} \right\} \quad (10)$$

式中 ψ 是液体中的电势分布，它在边界上等于零，即液体中的离子分布情况不能改变固体内的电势。

由于表面势的作用，我们能得到空间电荷分离的EDL。结合传统的物理图像，我们认为，在表面势中被俘获住的电荷为EDL传统意义上的同性离子(co-ions)，构成了斯坦层(Stern layer)，也对应于Gouy—Chapman模型中的表面电荷浓度。表面势之外的液体内部的离子为传统意义上的异性离子(counter-ions)，构成了EDL中的德拜层(Debye layer)。 ζ 势传统的含义就是边界上的电势与纳米管道中心的电势的差值。通过具体的计算，为了得到去离子水中跟实验符合的 $\zeta = -76.8 \text{ mV}$ 实验值，表面势的电势高度为 $\gamma = 320 \text{ mV}$ ，这个值跟氧化硅表面悬挂键的电势量级很接近，从而确证了我们提出表面势的合理性。而且，随着电解液中平均离子浓度的改变，相对应的 ζ 势和表面电荷浓度也随之变化，跟实验现象一致。另外，在计算中只需给定与固液界面有关的悬挂键情况以及液体中的平均电荷密度即可，无需其他额外的经验拟合参数。由此，我们提出的表面势模型很符合前面提出的3个需求。

4 化学势和表面电荷层

如前所述，平均电荷浓度 n^0 和宏观液体里的电荷浓度 n^∞ 具有不同的物理含义。 n^0 通常要大于 n^∞ 。这是因为 n^0 除了含有 n^∞ 的成分外，还包含了界面处的液体(譬如水分子)分解时产生新的离子的浓度。水分子在界面处的分解有一定的理论基础，而且也是前面所提到的电荷调制模型的

重要基础。由于在实验中我们能得到有关液体的离子浓度参数是 n^∞ ，我们需要将CCPB方程中的 n^0 用 n^∞ 取代，进而能求出 n^0 ，从而来了解表面水分子的分解情况。为了达到这个目的，我们将传统的PB方程改写为以下形式：

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) = \frac{en^\infty}{\epsilon} \left\{ \exp[e(\psi-\mu+f)/k_B T] - \exp[-e(\psi-\mu+f)/k_B T] \right\} \quad (11)$$

式中的 μ 为体系的化学势。由于体系中的电荷是守恒的，正电荷浓度的积分等于负电荷浓度的积分。再根据这个守恒的关系式，我们可以得到化学势的表达式：

$$\mu = \frac{k_B T}{2e} \ln \left\{ \frac{\int_0^a \exp[e(\psi+f)/k_B T] r dr}{\int_0^a \exp[-e(\psi+f)/k_B T] r dr} \right\} \quad (12)$$

根据(11)和(12)式，可以求出电势 $\psi(r)$ 在体系内的分布。(10)和(11)式描述的是同样的物理行为，所以它们的结果应该是相同的。于是可以通过调整CCPB方程(10)式中的 n^0 ，使得结果与方程(11)式的结果一致。通过这种自洽求解方法，得到的 n^0 和 n^∞ 之间的差别就是表面势分解水分子产生的多余离子浓度^[1]。我们定义这个界面产生离子的浓度为 σ ，它满足如下关系式：

$$n^0 = n^\infty + 2 \frac{\sigma}{a} \quad (13)$$

为了比较，我们还通过积分得到表面势中的离子浓度，记为 S 。这个物理量其实就是斯坦层中的电荷浓度，用于补偿液体的德拜层中的异性离子浓度。图2(a)为表面陷阱势 f 在圆柱半径 $a = 2.4 \mu\text{m}$ 时的空间分布图。图2(b)为表面电荷浓度 σ 和表面势中的电荷浓度 S 与圆柱半径之间的依赖关系。由图2(b)可知， S 始终是大于 σ ，那是因为 S 除了包含表面分解产生的 σ 外，还有从液体里俘获的部分离子。随着圆柱半径的增大，这两个物理量基本趋向常数，代表着界面对液体内部的影响减弱。

值得注意的是，当通道宽度小于德拜长度时，我们的模型能够自动预测到电荷调制的行为(见图2(b))，而无需任何额外的参数。这是电荷守恒效应产生的直接的结果，也是我们模型适用

于纳米液体的基础。

上述模型可以很容易地推广到添加盐离子的情况，也可以准确地预测用原子力显微镜测量的两个EDL之间在纳米距离时的排斥力。详情可参阅文献[1]。此外，当液体通道宽度远大于德拜长度时，我们模型的预测与传统PB方程的预测精确一致。下面我们证明这不是偶而是必然的结果。

5 重新推导PB方程和一个广义 ζ 电位的定义

到目前为止，我们利用CCPB方程(10)式得到等价的方程(11)式。其实，这些方程本质上并没有完全脱离传统的PB方程。或者说，传统的PB方程跟它们是自洽的。如果我们将计算区域稍微离开表面势，则表面势等于零，(11)式可改写为

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) = \frac{en^\infty}{\epsilon} \left\{ \exp[e(\psi - \mu)/k_B T] - \exp[-e(\psi - \mu)/k_B T] \right\} \quad (14)$$

若令 $\bar{\psi} = \psi - \mu$ ，以上的方程可简化为传统的PB方程：

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial r} \right) = \frac{en^\infty}{\epsilon} \left\{ \exp[e\bar{\psi}/k_B T] - \exp[-e\bar{\psi}/k_B T] \right\} \quad (15)$$

因此它们之间本质上是等价的。唯一的区别是，(14)式中的 ψ 在边界上取 $\psi = 0$ 。与此相对应，(15)式在边界上取 $\bar{\psi} = -\mu$ 即与(14)式等价。根据它们之间的自洽关系，我们可以得出一个非常有意义的结论，那就是在几何尺寸比较大的情况下，即在界面对液体内部的影响可以不考虑的情况下，传统的PB方程所需要的 ζ 边界条件就是等于负的化学势值 $-\mu$ 。为了进一步说明这个问题，我们根据前面的方法求出 $-\mu$ 跟半径的依赖关系，表示在图2(c)中。此外，我们还定义了广义的 ζ 势：

$$\zeta = \frac{2}{a^2} \int_0^a [(-\mu) - \bar{\psi}] r dr = -\frac{2}{a^2} \int_0^a \psi(r) r dr \quad (16)$$

在这个定义里， $\psi(r)$ 即为由CCPB方程解出来的

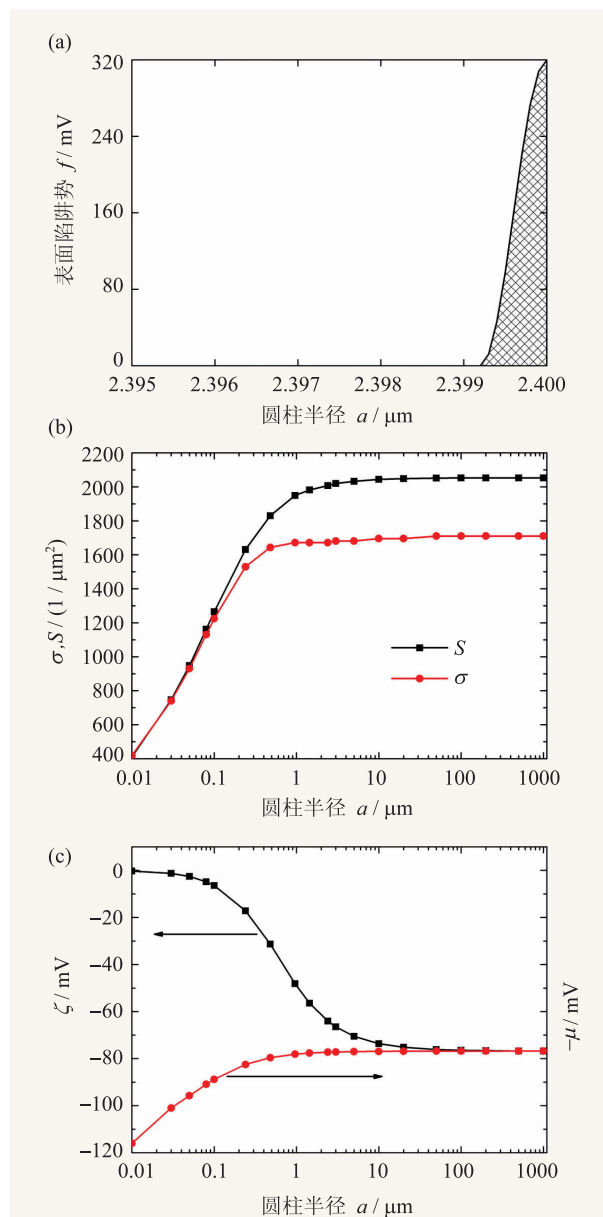


图2 (a)表面陷阱势 f 与圆柱半径 a 的关系示意图。这里取圆柱的半径为 $a = 2.4 \mu\text{m}$ ，函数形式为(8)式和(9)式；(b)表面电荷浓度 σ 和表面势中的电荷浓度 S 与圆柱半径之间的依赖关系；(c) ζ 势和 $-\mu$ 与圆柱半径的依赖关系。可以看出，当在半径大于 $10 \mu\text{m}$ 的圆柱管道内时， ζ 就等于 $-\mu$ 。这里的德拜长度约是 $0.5 \mu\text{m}$

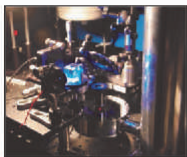
电势函数， $\bar{\psi}$ 为(15)式的解，即为经典PB方程的解。这个定义是基于Smoluchowski速度关系式对传统的 ζ 势计算做出一定的修正，使得计算结果更合理^[1]，因为广义 ζ 电位的绝对值与电动行为(electrokinetics)有直接的指示意义。而且根据我们的这个定义， ζ 不需要作为一个额外的参量出

Cryostats for Nanoscience

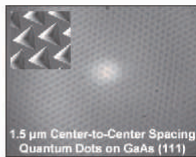
Micro-Spectroscopy



Ultra Low Vibrations
(3 - 5 nm)
Customized
Laboratory Systems
< 4 K to 800 K Operation



Photoluminescence
Microscope



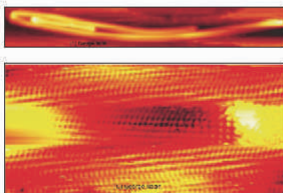
Optical image of resolved QD
array with cryocooler
operating

(courtesy of Prof E. Pelucchi)

Scanning Probe Microscopy (SPM)



Ultra-High Vacuum
Atomically Resolved Imaging
Nanoscience Applications



Lattice resolved image of CNT with ultra-
low vibration liquid helium free system
(courtesy of Prof G. Nazin)



**Advanced Research
Systems**

Email: ars@arscryo.com

www.arscryo.com

现而是直接通过 CCPB 方程的解求出来。这里需要注意的是，为了方便计算，积分是在整个区域内进行的。这是因为在表面势中的积分对整个积分的贡献很小，可以忽略不计。有了这个定义后，我们也将 ζ 与圆柱半径的依赖关系一并表示在图 2(c) 中。很显然，在半径大于 $10 \mu\text{m}$ 的圆柱里， ζ 就是等于 $-\mu$ 。这是因为在半径足够大乃至无穷大时，在圆柱的中心，由于电荷中性的要求，可按(11)式得出 $\psi = \mu$ 。反过来，从经典的 PB 方程角度来看，圆柱中心的电势等于零，那么在边界上的 ζ 就是等于 $-\mu$ 。只有在半径小于 $10 \mu\text{m}$ 的情况下，由于表面势对圆柱中心电势的影响， ζ 与 $-\mu$ 开始不一致。值得注意的是，负化学势和广义 ζ 电位之差(即 $-\mu - \zeta$)就是文献中的 Donnan 电位。

6 结束语

在液体电荷保持中性这个原则下，我们重新考虑了纳米液体中 EDL 的研究思路。主要是采用了 CCPB 方程，并且在固液界面上引入表面势模型，以及对传统 PB 方程进行改写。按我们提出的新思路，求解 EDL 的过程更加合理，而且不需要其他额外的经验拟合参数。计算出来的结果也符合实验结论。该思路和方法为纳米液体领域的深入研究提供了良好的基础。

参考文献

- [1] Wan L, Xu S X, Liao M J *et al.* Physical Review X, 2014, 4:011042
- [2] Reuss F F. Mem. Soc. Imp. Nat. Moscou, 1809, 2: 327
- [3] Schoch R B. Reviews of Modern Physics, 2008, 80: 839
- [4] Hunter R J. Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications. London: Academic Press, 1981
- [5] Chapman D L. Philos. Mag., 1913, 25: 475
- [6] Xu Z, Miao J Y, Wang N *et al.* Sol. St. Comm., 2011, 151: 440
- [7] Valle-Delgado J, Molina-Bolivar J A, Galisteo-Gonzalez F *et al.* J. Chem. Phys., 2005, 123: 034708
- [8] Chan D Y C, Carnie S L. J. Colloid Interface Sci., 1993, 155: 297
- [9] Behren S H, Borkovec M J. Phys. Chem. B, 1999, 103: 2918
- [10] Lee C C, Lee H, Hyon Y K *et al.* Nonlinearity, 2011, 24: 431