

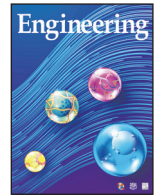


ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Engineering

journal homepage: www.elsevier.com/locate/eng



Research
Frontiers of Chemical Engineering—Review

工程过程中分子间和表面间相互作用

张嘉文, 曾宏波*

Department of Chemical and Materials Engineering, University of Alberta, Edmonton, AB T6G 1H9, Canada

ARTICLE INFO

Article history:

Received 29 March 2020

Revised 18 July 2020

Accepted 20 August 2020

Available online 9 December 2020

关键词

分子间和表面间相互作用

胶体

乳液

界面科学

工程过程

原子力显微镜

表面力仪

摘要

在复杂流体中, 化学试剂、固体颗粒、气泡、液滴和固体表面间的相互作用在许多工程过程中起着至关重要的作用, 如泡沫浮选、乳液和泡沫形成、吸附、污垢、防污现象等。这些在分子、纳米和微观尺度上的相互作用显著地影响并决定了相关工程过程的宏观性能和效率。理解工程过程中的分子间和表面间相互作用具有基础和实际意义, 这不仅改善了生产技术, 而且为新材料的开发提供了有价值的见解。本文首先介绍了各种工程过程中涉及的典型分子间和表面间相互作用, 包括Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) 相互作用 (即范德华相互作用和双电层相互作用) 和非DLVO相互作用 (如空间位阻和疏水相互作用)。本文简要介绍了用于测量复杂流体中分子间和表面间相互作用力的原子力显微镜和表面力仪等纳米力学技术; 综述了近年来我们对矿物浮选、石油工程、废水处理、储能材料这些工程体系中分子间和表面间相互作用的研究进展; 讨论了这些基本相互作用机制与解决工程挑战中的实际应用之间的相关性, 并对未来的研究领域进行前景展望。

© 2021 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. 引言

分子间和表面间相互作用在许多工业界面过程中起着关键作用, 如气泡附着、乳液稳定和聚结、絮凝和混凝、污垢和防污现象以及废水处理[1]。通过研究分子间及表面间相互作用, 可以促进对决定气/油/水/固界面间相互作用行为的基本工作原理的认识, 有利于调控相关工程过程并提高生产效率[2–5]。例如, 在石油工业中, 在水/油界面上吸附的沥青质可以稳定油包水 (water-in-oil, W/O) 或水包油 (oil-in-water, O/W) 乳液, 导致油水分离困难、管道污垢积累和腐蚀。由于其他界面活性成分的存在 (如细小固体颗粒、天然表面活性剂

和聚合物添加剂), 在石油生产过程中, 乳液液滴的表面间相互作用是复杂的, 决定了乳液的稳定性。了解这些相互作用机制有助于解决石油生产中与乳液和沥青质相关的技术难题。在矿物浮选中, 气泡选择性地附着在所需矿物的颗粒上, 而非脉石矿物上, 这对有效分离矿物至关重要。这种选择性附着可以通过调节气泡和矿物颗粒之间的相互作用, 以及添加某些化学添加剂 (如活化剂、捕收剂或抑制剂) 和水化学手段 (如pH值、盐度) 来调节矿物颗粒的表面化学。因此, 理解各种工程过程中涉及的分子间和表面间相互作用具有根本和实际的重要性。

人们在解读各种材料体系和工程过程中涉及的分子

* Corresponding author.

E-mail address: hongbo.zeng@ualberta.ca (H. Zeng).

间和表面间相互作用方面付出了巨大的努力，包括范德华（van der Waals, VDW）相互作用、静电相互作用[如离子、氢键、双电层（electrical double-layer, EDL）相互作用]、空间位阻效应、溶剂化相互作用（如水合、疏水和结构相互作用）等。例如，所有物质之间都存在VDW相互作用。在低盐度条件下，EDL排斥可防止细小固体聚集并稳定固体颗粒悬浮液。盐度的增加极大地压缩了EDL，因此VDW相互作用主导了固体颗粒的表面间相互作用[6,7]。本文首先介绍了工程过程中通常涉及的分子间和表面间相互作用。然后简要介绍了常用测力技术，即原子力显微镜（atomic force microscopy, AFM）和表面力仪（surface forces apparatus, SFA）的工作原理；综述了我们应用AFM和SFA在分子间和表面间相互作用机制方面的研究进展，这对矿物浮选、石油工程、废水处理和储能材料等工程领域的研究具有重要意义；阐明了这些系统中的相互作用机理、新型功能材料的制备和实际应用性能之间的关系。最后还讨论了一些尚存的挑战以及未来展望。

2. 分子间和表面间相互作用

本节简要介绍了一些常见的分子间和表面间相互作用，如VDW和EDL相互作用，一起被称为经典（Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek, DLVO）相互作用；还讨论了非DLVO相互作用，包括疏水力、空间位阻力、耗尽力、聚合物桥接相互作用和水合力。图1显示了颗粒或表面之间的常见DLVO和非DLVO力示意图。

2.1. 范德华相互作用

VDW相互作用源自两个分子彼此接近时的相关波动电偶极矩，包括诱导力、取向力和色散力，因此VDW力在分子和表面之间无处不在[6]。表1 [8]总结了以Hamaker常数 A 表示的、具有不同间距 D 的两个不同几何体之间的VDW相互作用能和力的表达式。 C_{VDW} 是与两个相互作用的分子/主体的极化率以及介质的介电常数有关的VDW常数。 C_{VDW} 等于德拜（Debye）感应常数 C_{ind} 、Keesom取向常数 C_{orient} 和London色散常数 C_{disp} 之和。

基于VDW力的Lifshitz理论，忽略原子结构，将宏观体视为连续介质。非迟滞Hamaker常数 A 可以被近似地表示为整体性质（即折射率 n 和介电常数 ϵ ）。如等式（1）所示，对于任何系统，包含介质（3）中两个相互

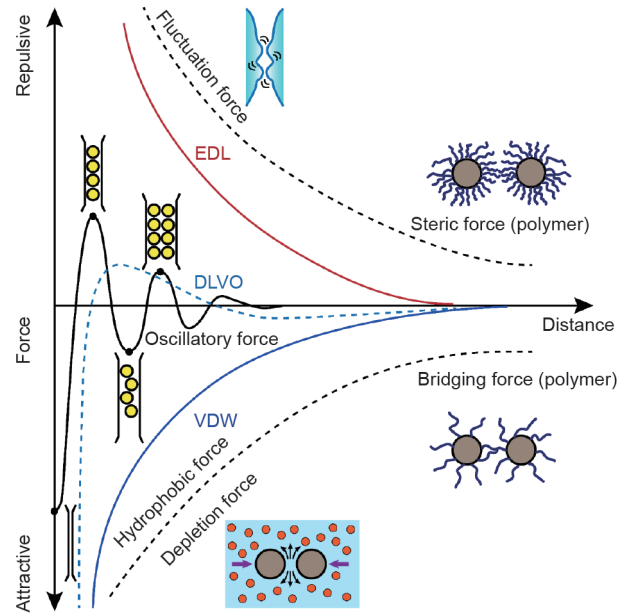


图1. 在工程过程中可能涉及的各种相互作用的颗粒/表面之间的力-距离曲线。VDW相互作用的符号取决于交互媒介的种类。在带相同电荷或相反电荷的粒子/表面，EDL相互作用分别表现为排斥和吸引。经典的DLVO力包括VDW和EDL相互作用。典型的非DLVO相互作用包括空间位阻力、溶剂化力（如疏水、水合和振荡结构相互作用）、聚合物桥接相互作用和耗尽相互作用。

作用的宏观体（1和2）且间距很小，假设3个相的吸收频率相同，则 A_{123} 可以被表示为：

$$A_{132} = A_{v=0} + A_{v>0} \approx \frac{3}{4} kT \left(\frac{\epsilon_1 - \epsilon_3}{\epsilon_1 + \epsilon_3} \right) \left(\frac{\epsilon_2 - \epsilon_3}{\epsilon_2 + \epsilon_3} \right) + \frac{3h_p v_e}{8\sqrt{2}} \frac{(n_1^2 - n_3^2)(n_2^2 - n_3^2)}{(n_1^2 + n_3^2)^{1/2} (n_2^2 + n_3^2)^{1/2} [(n_1^2 + n_3^2)^{1/2} + (n_2^2 + n_3^2)^{1/2}]} \quad (1)$$

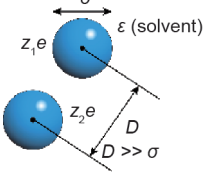
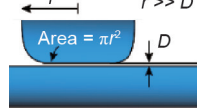
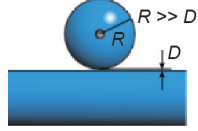
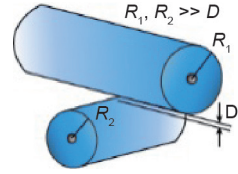
式中，前一个分量 $A_{v=0}$ 表示熵的零频率贡献，后一个分量 $A_{v>0}$ 表示色散能量贡献； k 表示玻尔兹曼常量； T 代表热力学温度； h_p 代表普朗克常量； v_e 代表电子紫外吸收频率。

如果介质（3）中的两个相互作用相（1）相同，则可近似地将 A 简化为：

$$A_{131} \approx \frac{3}{4} kT \left(\frac{\epsilon_1 - \epsilon_3}{\epsilon_1 + \epsilon_3} \right)^2 + \frac{3h_p v_e}{16\sqrt{2}} \frac{(n_1^2 - n_3^2)^2}{(n_1^2 + n_3^2)^{3/2}} \quad (2)$$

这些等式表明：①对于介质中两个相同的相互作用相， A 始终为正，因此，如表1所示， F 始终为负，即相互之间具有吸引力；②当介质中相互作用的宏观相不同时， A 可以为正或负，分别表示吸引力或排斥力 F ；③因为对于真空/空气而言， $\epsilon_3 = 1$ 且 $n_3 = 1$ ，所以对于空气/真空中的任何两个凝聚相，VDW力始终是吸引力。

表1 用Hamaker常数 A 表示具有分离距离 D 的不同几何形状的两个物体之间的VDW和EDL相互作用能和相互作用力[8]

Item	Two atoms or small molecules	Two flat surfaces	Sphere (radius R) and a flat surface	Two orthogonal rods/cylinders (radii R_1 and R_2)
Geometry of bodies with separation D ($D \ll R$)				
VDW interaction				
$W_{VDW}(D)$	$-C_{VDW}/D^6$	$W_{VDW,plane} = -A/(12\pi D^2)$	$-AR/(6D)$	$-A\sqrt{R_1 R_2}/(6D)$
$F_{VDW}(D)$	$-6C_{VDW}/D^7$	$-A/(6\pi D^3)$	$-AR/(6D^2) = 2\pi R W_{VDW,plane}$	$-A\sqrt{R_1 R_2}/(6D^2) = 2\pi\sqrt{R_1 R_2} W_{VDW,plane}$
EDL interaction				
$W_{EDL}(D)$	$\frac{+Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 D} \frac{e^{-\kappa(D-\sigma)}}{1+\kappa\sigma}$	$W_{EDL,plane} = [\kappa/(2\pi)] Z e^{-\kappa D}$	$R Z e^{-\kappa D}$	$\sqrt{R_1 R_2} Z e^{-\kappa D}$
$F_{EDL}(D)$	$\frac{+Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 D^2} \frac{1+\kappa D}{1+\kappa\sigma} \times e^{-\kappa(D-\sigma)}$	$[\kappa^2/(2\pi)] Z e^{-\kappa D}$	$\kappa R Z e^{-\kappa D} = \pi R W_{EDL,plane}$	$\kappa\sqrt{R_1 R_2} Z e^{-\kappa D} = 2\pi\sqrt{R_1 R_2} W_{EDL,plane}$

VDW interaction energy $W_{VDW}(D)$ and force $F_{VDW}(D) = -dW_{VDW}/dD$ in terms of Hamaker constant A . C_{VDW} is the VDW constant. EDL interaction energy $W_{EDL}(D)$ and force $F_{EDL}(D) = -dW_{EDL}/dD$ in terms of interaction constant Z , between two phases with various geometries. Negative F suggests attractive force, while positive F implies repulsive force. The expression for A is described by Eq. (1). Z is defined by Eq. (3). $1/\kappa$ is the Debye length.

2.2. 静电力

只有在一些有限的情况下，如在固体表面非极性液膜的润湿行为中，相互作用行为主要受VDW相互作用的控制。当将水溶液作为一种介质时，在大多数情况下，远程静电力会参与表面间相互作用，则其相互作用与VDW相互作用应一起被考虑。对于水中带电荷的表面，在其附近会形成EDL。为了描述EDL，人们开发了不同的模型，如Helmholtz模型、Gouy-Chapman模型和Stern模型。表面附近的静电势和电荷密度可以通过泊松方程（Poisson equation）进行关联，EDL中离子的空间分布可以通过玻尔兹曼统计法（Boltzmann statistics）给出。Poisson-Boltzmann方程描述了EDL中的静电势。对于携带相同电荷的颗粒，EDL表面间相互作用是排斥性的，从而阻止了颗粒的聚集和沉淀。在恒定表面电势的假设下，水介质中不同几何形状的两个相似相的EDL相互作用能 $W_{EDL}(D)$ 可以用相互作用常数 Z 、相互作用对象的尺寸和德拜长度 $1/\kappa$ 表示，如表1所示。EDL相互作用常数 Z ($J \cdot m^{-1}$ 或 N) 类似于VDW相互作用的Hamaker常数 A ，可被定义为

$$Z = 64\pi\epsilon_0\epsilon \left(\frac{kT}{ze}\right)^2 \tanh^2\left(\frac{ze\psi_0}{4kT}\right) \quad (3)$$

式中， ϵ_0 、 ϵ 分别为自由空间和介质的介电常数； z 为电解质化合价； ψ_0 为表面电位。对于一价1:1的电解质（如NaCl）， Z 在25 °C时可被表示为 $Z = [(9.22 \times 10^{-11})\tanh^2(\psi_0/130)] J \cdot m^{-1}$ ，

其中 ψ_0 的单位为mV。等式(3)表明 Z 受表面性质和溶液中电解质价态的影响。德拜长度 $1/\kappa$ 表示双层相互作用的衰变长度，其大小与温度、电解质类型和浓度有关。随着离子的浓度和化合价的增加， $1/\kappa$ 降低。

经典的DLVO理论已被广泛用于解释水性介质中胶体颗粒的稳定性，包括VDW和EDL相互作用。如表1所示，DLVO力作为分离距离的函数，可以是吸引力也可以是排斥力，这取决于表面性质和溶液条件[9]。

2.3. 非 DLVO 相互作用

除VDW和EDL相互作用外，疏水作用、空间位阻力、耗尽力、聚合物桥接作用和水合力等其他相互作用也会显著影响相关材料体系或工程过程中分子间与表面间的相互作用，但不能用经典的DLVO理论解释。这些相互作用通常被称为非DLVO相互作用。例如，疏水相互作用可以驱动水性介质中的疏水部分聚集，调节大分子或生物分子构象[10]、泡沫浮选[11]、胶束形成[12]和油水分离[13]。1982年，Israelachvili和Parshley [14]第一次直接测量到水溶液中两个疏水表面之间的长程吸引力，该吸引力远大于VDW相互作用。结果表明，这种疏水相互作用呈指数衰减，特征长度约为1 nm。此后，人们对不同物质体系中的疏水相互作用进行了大量的研究，但疏水相互作用的起源至今仍未被完全了解。疏水表面之间远距离吸引的可能机制包括表面纳米/微气泡的桥接[15–17]、表面接近或分离时气泡的空化[18–20]和疏水界

面上氢键网络的破坏以及改变导致熵的升高[21]。

当聚合物存在于固液界面时，由于聚合物链在接近两个表面时发生压缩，通常会产生排斥的熵力，称为空间位阻力[8,22,23]。聚合物的表面基团和易变形的界面（如气-液、液-液界面）总是发生热运动。在两个表面接近的过程中，这些热运动的波动范围通常会受到限制，从而导致熵的热波动力[24,25]。对于被相对少量的聚合物吸附的表面，与一个表面结合的聚合物自由端可能同时会与另一个表面结合，从而在两个表面之间产生黏附的桥接力[22,26]。如果聚合物没有化学/物理结合到任何表面，而是自由地存在于溶液中，则当两个表面相互靠近时，它们之间将出现一个没有聚合物的“耗尽区”[22,27]。聚合物本体溶液和“耗尽区”之间的聚合物浓度差会导致渗透压差，渗透压差会导致水分子从“耗尽区”迁移到散体溶液，从而产生一种耗尽力，使表面更靠近。

对于水性介质中的亲水性表面，由于与带电荷表面结合的水合离子具有空间位阻，因此水合力存在于短距离范围内的相互作用表面之间。水合力可以是单调排斥、振荡或整体排斥，但在较短的距离上表现出振荡行为。水合力取决于中间液体介质中的离子种类和浓度、表面粗糙度，以及外部Helmholtz层和固液物理界面的位置差异[28–30]。

3. 纳米力学技术

各种实验技术被开发，通过直接测量所涉及的相互作用力或能量以及表面变形和形态的相关变化，来表征分子间和表面间相互作用机理。在20世纪50年代初，Derjaguin和他的同事进行了一项具有开创性的表面力测量，他们测量了真空中玻璃表面之间的吸引力，并将其归因于VDW相互作用[31,32]。此后，随着先进的纳米力学工具的发展，人们开始研究各种系统中的相互作用力，如气体、蒸气伴随着冷凝液膜或本体液体中的固-固相互作用力以及液体溶液中的气泡/液滴-固体相互作用力和气泡-气泡相互作用力等。构建力-距离分布最直接的方法是测量两个面在接触和分开时相互作用的力。已开发的高精度力测量方法通常包括弹簧形变、磁场/电场、渗透/光压力、黏性力和浮力[8]。采用弹簧形变法，可由胡克定律得到作用力 F ：

$$F = k_{\text{spring}}\Delta x \quad (4)$$

式中， k_{spring} 为劲度系数； Δx 为弹性形变量。在表面力测量中，通常采用曲面，如表1所示，一些典型的结构包括球面-平面、两个球面和两个交叉的柱面。对于曲面，其接触面积要比两个平面之间的接触面积小得多，因此制备无尘表面并不困难。此外，与平行平面相比，曲面的对准难度大大降低。当分离距离 D 远小于曲面的半径 R 时，可以基于Derjaguin近似，将两个平面之间单位面积上的相互作用能 $W(D)_{\text{plane}}$ 与曲面（如两个垂直正交柱面，或一个球面与一个平面）之间的相互作用力 $F(D)$ 以等式(5)[8,33]进行转换。

$$W(D)_{\text{plane}} = \frac{F(D)}{2\pi R} \quad (5)$$

在过去的几十年中，各种先进的纳米力学技术得到了发展，如SFA、AFM、光镊（optical tweezer, OT）、磁镊（magnetic tweezer, MT）和JKR（Johnston-Kendall-Roberts）设备。表2总结了几种常见的力测量技术[34–39]。SFA和AFM是在各种工程过程和材料系统中探测分子间力和表面力最常使用的力测量技术之一，下文详细地介绍了其工作原理。其他纳米力学工具（如OT和MT）也已应用于测量不同材料之间的相互作用力。OT使用梯度激光来捕获和操纵介电粒子[6]，而MT可以通过梯度磁场操纵顺磁珠[39]。OT和MT的力灵敏度相对高于SFA和AFM，常被应用于生物体系[34,39]。OT对施加的力进行高度时间依赖的控制，并且可以很容易地操纵粒子[8,39]。OT技术的局限性在于：由于在测量过程中激光功率较强，会导致样品发热，这样可能会损坏样品[6]。MT技术可以同时控制多个磁珠，但是该技术的主要局限在于磁场的迟滞，以及时空分辨率受视频数据采集的限制，最近通过使用高速摄影机可以使这种情况得到改善[34,38,39]。

3.1. 表面力仪

SFA技术最早由Tabor、Winterton和Israelachvili开发[40–42]，在20世纪60年代末到70年代初，其主要用于测量真空或气体中原子级光滑的云母表面之间的表面力。随后，Israelachvili[8]将表面力测量扩展到不同的液体和蒸气环境，以及广泛的材料、生物和工程体系，显著促进了SFA技术的进步。本文第2节介绍的许多分子间和表面力（DLVO和非DLVO相互作用）都是Israelachvili和他的同事首次通过使用SFA测量的。

图2(a)展示了使用SFA进行力测量的典型实验装置。在一个典型的SFA实验中，首先将两块背面镀银的

云母薄片（约1~5 μm 厚）粘贴在两个半径为 R 的圆柱形玻璃圆盘上。背面银层的厚度约为50 nm，这是获得等色序条纹（fringes of equal chromatic order, FECO）多光束干涉的必要条件，FECO用于实时和原位监测表面分离、变形和接触面积[图2（b）]。这两个表面以交叉圆柱面的形式安装在SFA腔室中，根据Derjaguin近似，其相互作用相当于半径为 R 的球面与平面的相互作用。然后，一束白光光源产生的光束直接穿过这两个表面。干涉光被引导到带有衍射光栅的光谱仪上，并用摄像机记录下来。使两个表面相互靠近和分离，再利用胡克定律测量两表面之间的法向力。由驱动距离与利用FECO通过多光束干涉法（multiple beam interferometry, MBI）监

测的两个表面相互移动的实际距离之间的差来确定弹簧的形变。因此，SFA可以测量随两表面间绝对距离（分辨率高于0.1 nm）变化的两个曲面之间的力 F （灵敏度高于10 nN）。与AFM相比，SFA测量具有较高的 F/R 分辨率或单位面积相互作用能。SFA测量的环境条件（如温度、压力）也可以被很好地控制。如图2（c）所示，两个相对的云母表面可以被不同的有机和无机涂层（如二氧化硅、金、氧化物、表面活性剂、聚合物和蛋白质）以不对称或对称的构型进行修饰，周围的介质可以是气体、蒸气、水溶液或有机溶剂。SFA测量的表面或薄膜通常是透明或半透明的，且表面粗糙度较低[8]。

除了法向力，SFA还可以用于量化蒸气或液体介质

表2 几种常用测量技术的比较[34-39]

Force measurement techniques	Force measurement mechanism	Force sensitivity (N)	Distance resolution (nm)	Features	Limitations
AFM	Spring deflection	10^{-12} to 10^{-11}	~ 0.1	Used for both imaging of high resolution and force measurements	Arbitrarily determined separation distance, especially for soft materials and highly deformable surfaces
SFA	Spring deflection	$< 10^{-8}$	< 0.1	Measuring absolute surface separation distance, with high resolution of interaction energy per unit area	Commonly requiring (semi) transparent samples with low surface roughness
OTs	Gradient in light intensity	$\sim 10^{-14}$	0.2	Easy manipulation and high time-dependent control	Potential photo-damage and sample heating
MTs	Magnetic field gradient	10^{-15}	1	High force sensitivity, manipulation of multiple beads	Hysteresis of magnetic field, spatiotemporal resolution limited by video-microscopy

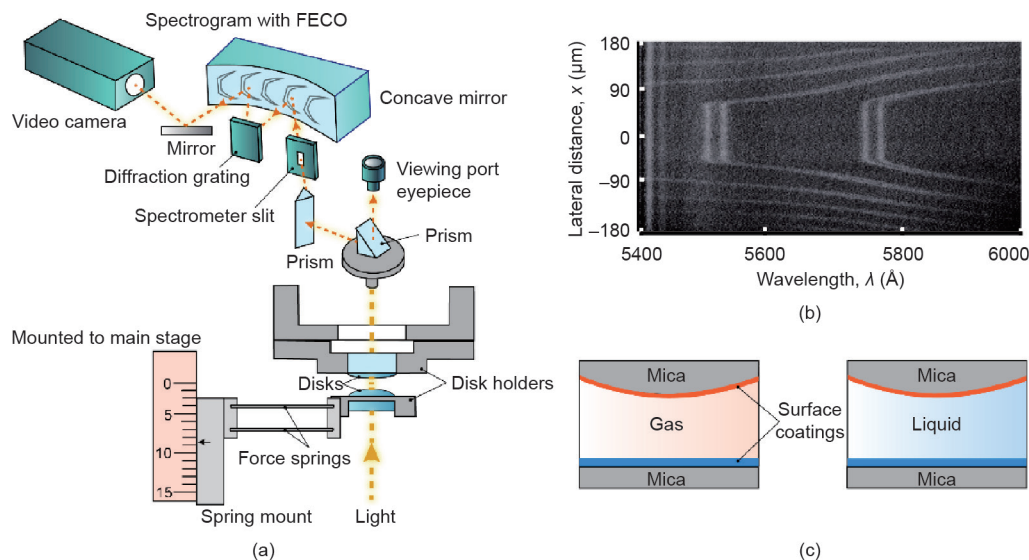


图2. (a) 使用SFA测量相互作用力 F 的典型实验装置示意图，该相互作用力是蒸气或液体介质中两个表面之间的距离 D 的函数。根据胡克定律，通过监测力弹簧的形变来施加和测量力。(b) 使用等色序条纹（FECO）的多光束干涉法（MBI）实时测量表面分离、变形、涂层厚度和接触面积。(c) 对蒸气或液体介质中对称或不对称构型的两个相互作用的表面进行力测量。

中两个表面之间的横向力，以研究纳米级的各种摩擦、流变和润滑现象[9,43,44,36,45,46]。将X射线衍射/光谱、电场调制、电化学控制和荧光成像耦合到SFA中，扩大SFA的能力，可以表征各种材料体系的分子间作用力和表面力[43,47-50]。

3.2. 原子力显微镜

1981年，Binnig等[51]发明了扫描隧道显微镜(scanning tunneling microscopy, STM)，用于导体和半导体表面的原子级成像。1982—1986年，Binnig、Quate和Gerber在STM的基础上，进一步开发了AFM，通过调节AFM探针和样品表面之间的力对导体和绝缘体表面进行高分辨率的形貌结构成像[52,53]。从那时起，AFM被广泛用于真空、气体和液体介质中多种材料的高分辨率成像和力测量[54,55]。AFM实验的典型装置如图3(a)所示。在进行力测量时，AFM悬臂弹簧上的尖端探针通过压电驱动接近和远离样品基底。通过监测悬臂弹簧的形变，再利用胡克定律可以确定具有皮牛灵敏度的相互作用力。弹簧的形变经由悬臂背面反射到四分光敏二极管上的激光束的位移获得[36]。然而，在AFM力测量中获得的间距通常是不确定的，尤其是对于柔软的材料和高度变形的表面。对于拓扑成像，驱动尖端探针以对样品表面进行栅格扫描，通常通过反馈回路将尖端与样品表面之间的力控制为恒定。这样，记录每个栅格点上的样本表面的高度以获得三维形貌图。

在过去的30年中，已开发了几种AFM尖端探针，并应用于多种材料和工程体系的力测量，包括纳米级尖端(或表面功能化尖端)探针、胶体探针、气泡或液滴探针，分别如图3(b)~(d)所示。胶体探针AFM技术可以在不同基底之间进行力测量[图3(c)]。胶体探针可以通过将胶体颗粒黏接在无尖端悬臂末端的底部来制备，颗粒的直径通常约为几微米[56,57]。对于气泡探针

[图3(d)]，典型的制备过程是首先将无尖端AFM悬臂末端下面的圆形金贴片疏水化，具体方法是将其浸入含 $10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 十二硫醇的无水乙醇中过夜。气泡通过超尖锐的玻璃滴管产生，并被固定在温和疏水化的玻璃基板上。降低疏水化的AFM悬臂以附着选定的气泡(标准半径为 $50\sim 100\ \mu\text{m}$)，然后升高悬臂以提起气泡。最后，将气泡探针横向移动到样品表面进行力测量。对于油滴探针的制备，通过可控的脱湿法在轻度疏水化的玻璃基板上产生油滴，然后通过强疏水化的无尖端探针悬臂将其提起[58]。对于液滴探针的制备，将水注入有机溶液，使液滴沉淀在高度疏水化的玻璃基板上，然后通过温和疏水化的悬臂将其提起[59]。胶体探针和气泡/液滴探针AFM技术可直接测量复杂流体中各种胶体颗粒、气泡和乳液滴的作用力。

4. 分子间力和表面力测量在工程过程中的应用

4.1. 矿物浮选

在矿物工程中，泡沫浮选是选择性地收集理想和有价值的矿物颗粒的关键工艺，典型的浮选过程如图4所示。将原矿矿石粉碎并研磨释放所需的成分，然后将其与含有调理剂(如收集剂、抑制剂)的水进一步混合，接着将气泡引入混合物中以捕获疏水性颗粒，疏水性颗粒一起向上流动并形成泡沫，而亲水性颗粒则保留在主体混合物中[59]。在该浮选工艺中，气泡-矿物质的相互作用起着决定性作用，这可能会受到颗粒表面吸附的界面活性剂和水相条件(如流体力学条件、离子类型和浓度)的影响[11]。因此，全面、基础地了解水介质中固体矿物颗粒、气泡和界面活性剂之间的相互作用，对于精确调节浮选工艺中相关的表面间相互作用以及开发先进的界面活性剂以提高分离效率具有重要意义。

迄今为止，气泡与矿物表面之间潜在的相互作用机

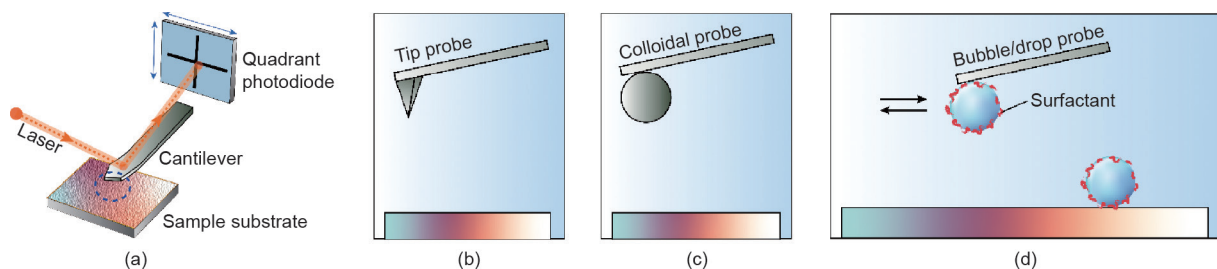


图3. (a) 用于表面成像和力测量的典型AFM实验装置示意图，蓝色虚线圆圈突出显示了探针在悬臂上的位置；(b)~(d) 用于力测量的典型AFM探针；(b) 纳米级尖端探针；(c) 胶体探针；(d) 气泡/液滴探针。力的测量可以在空气和液体介质中进行，这取决于不同的AFM探针和基底物质。

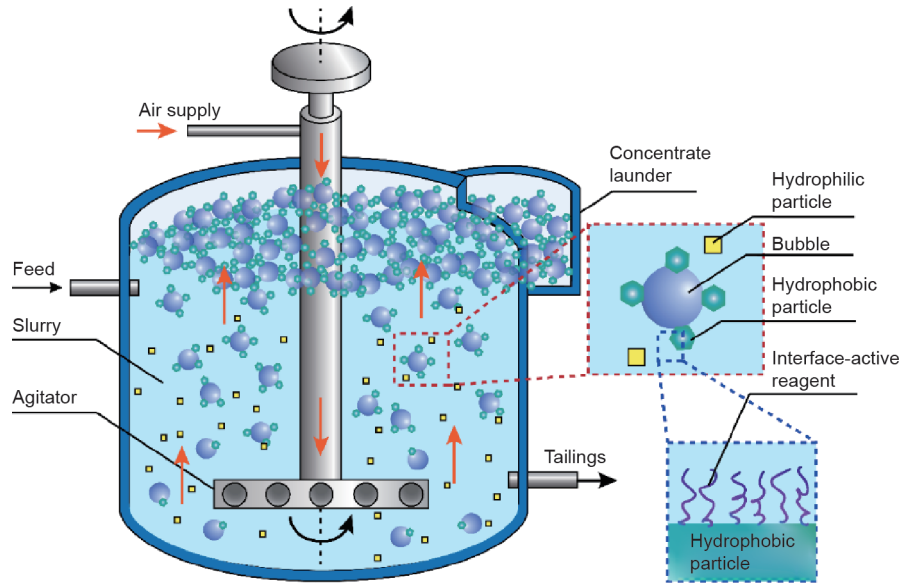


图4. 典型的矿物浮选工艺示意图。疏水颗粒附着在上升的气泡上以供收集。界面活性剂吸附在矿物颗粒上以改变其表面疏水性，从而影响浮选效率。

理已经得到广泛的研究，其中力的直接测量可以提供纳米级气泡-矿物相互作用机理的定量信息，显示出巨大的前景。随着胶体和气泡探针AFM技术的发展，AFM已成为应用最广泛的纳米级定量测量液体介质中气泡与固体表面之间相互作用力的技术之一。例如，具有不同疏水性的二氧化硅颗粒被用作模型胶体颗粒，以探测与表面固定气泡之间的相互作用[60–62]。然而对于许多天然存在的矿物颗粒（如云母、辉钼矿、闪锌矿），它们的形状是非球形的，这可能给使用胶体探针AFM技术测量的AFM实验结果的分析 and 拟合带来困难。

气泡/液滴探针AFM技术可以在悬臂附着的气泡或液滴与液体介质中的固体表面之间进行直接力测量，与传统的胶体探针AFM技术相比，由于平面矿物样品相对容易制造，因此具有一定的优势。例如，可以通过剥离轻松地制备光滑的云母、辉钼矿和闪锌矿表面，通过抛光制备平坦的黄铜矿表面[11,63–66]。利用气泡探针AFM技术，所测量的气泡与固体表面间的表面力被Stokes-Reynolds-Young-Laplace理论模型定量重构，以从理论上计算气泡与固体之间的分离距离（即受约束的薄水膜厚度）[57]。然而，由于气泡的变形，同时测量气泡与固体表面之间的相互作用力和分离距离仍然具有挑战性。Shi等[63]首次利用气泡探针AFM技术结合反射干涉对比显微镜（reflection interference contrast microscopy, RICM），实现了同步测量气泡与一系列不同疏水性云母表面之间的相互作用力和受限的薄水膜轮廓。AFM-RICM的典型实验装置如图5（a）所示。在气泡/

水和水/云母界面的单色光反射干涉下产生的条纹图案可以用RICM得到。通过分析干涉条纹图案的顺序和光强度确定受限的水膜厚度 $h(r, t)$ ，以可视化在气泡和云母表面之间捕获的薄水膜的时空演化过程[67]。AFM-RICM实验结果与基于Stokes-Reynolds-Young-Laplace模型的理论计算结果吻合较好，表现出对基本相互作用机制的精确解释。由气泡与疏水云母表面之间的相互作用[如Mica-十八烷基三氯硅烷（OTS）-90，静水-气接触角 θ_w 为 90°]导致的分离压力 $\Pi_H(h)$ 由等式（6）表示：

$$\Pi_H(h) = - \left[\frac{\gamma(1 - \cos\theta_w)}{D_H} \right] \exp\left(-\frac{h}{D_H}\right) \quad (6)$$

式中， γ 是空气-水的表面能； D_H 是疏水相互作用的特征衰减长度； h 表示表面分离距离。如图5（b）所示，通过理论计算可以很好地拟合气泡与Mica-OTS-90之间的力-时间曲线（红色曲线），其中 D_H 为1.0 nm。由于气泡-水-固体表面的VDW相互作用具有排斥性，在高盐度条件下EDL相互作用被显著抑制，并且在低接近速度下可以忽略水动力作用，因此气泡在Mica-OTS-90表面的附着应归功于疏水相互作用。如图5（c）所示，使用拟合的分离压力计算薄水膜轮廓（实曲线），这与实验结果（空心圆）非常吻合。计算出的气泡附着之前的临界薄水膜厚度也与通过RICM获得的实验结果一致。如图5（d）所示，当整体负分离压力的大小刚刚超过气泡的拉普拉斯压力时，气泡附着在疏水化的云母表面。在本研究中，气泡/液滴探针AFM-RICM技术被证明是量化气泡-固体表面间相互作用机制的有用工具。

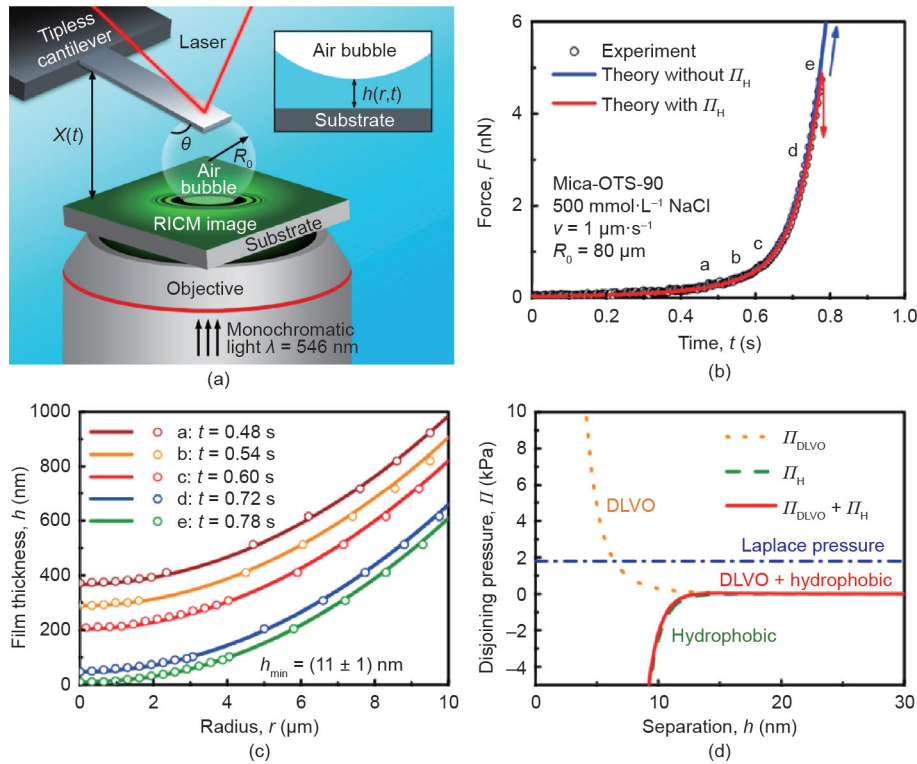


图5. (a) 使用气泡/液滴探针AFM技术结合反射干涉对比显微镜 (RICM) 同时分析气泡与不同疏水度的基底表面之间的相互作用力和密闭水膜的时空变化情况的实验装置示意图。(b) 在 500 mmol·L⁻¹ 的 NaCl 中, 气泡与疏水化的云母表面 (水接触角为 90°) 之间的相互作用力随时间变化的曲线。红色/蓝色实曲线分别表示在有/无疏水分离压力 (Π_H) 的情况下进行的理论计算。空心圆表示测得的力数据。(c) 不同时间间隔 [在图 (b) 中分别用 a、b、c、d、e 表示] 的水膜轮廓。空心圆表示 RICM 测量结果。实曲线代表理论计算结果。(d) 随分离距离 h 变化的分离压力的组分。转载自参考文献 [63], 经 American Chemical Society 许可, ©2015。

随后, 使用气泡探针 AFM 技术对气泡与矿物表面 (如闪锌矿、辉钼矿、黄铜矿) [11,64,66] 和其他一些固体表面 (如聚合物、沥青、超疏水性表面) [68–70] 之间的相互作用进行进一步定量测量, 解释了潜在的相互作用机理, 并深入研究溶液盐度、pH 值以及表面处理 (如聚合物吸附) 对相互作用的影响 [64,66,68,71]。例如, Xie 等 [66] 通过使用气泡探针 AFM 技术研究了气泡和辉钼矿基面之间的相互作用 [图 6 (a)]。在铜钼矿的浮选工艺中, 通常会添加水溶性聚合物以降低气泡与黄铜矿的附着, 而增加气泡与疏水性辉钼矿的附着, 这将有助于从大量矿物浆液中选择性地分离辉钼矿。但是, 添加的聚合物会对辉钼矿表面产生不利的吸附作用, 从而增加辉钼矿的表面亲水性并降低其可漂浮性 [72]。Xie 等 [66] 系统研究了聚合物作用时间、聚合物用量和电解质浓度对聚合物 (如瓜尔胶) 在辉钼矿表面的吸附覆盖率的影响以及聚合物覆盖对辉钼矿上气泡附着的影响。研究发现, 将 NaCl 的浓度从 100 mmol·L⁻¹ 降低至 1 mmol·L⁻¹, 可能会通过增大 EDL 排斥力而干扰气泡附着。在 100 mmol·L⁻¹ NaCl 中, 气泡与辉钼矿表面的疏水相互作用经过 1 ppm (1 ppm = 10⁻⁶) 瓜尔胶处理后得

到减弱, 疏水相互作用的衰减长度从 1.2 nm 降至 0.9 nm [图 6 (b)], 因此气泡附着变得更加困难。使用 5 ppm 的聚合物处理后, 基于 AFM 高度和相成像的结果表明, 辉钼矿表面的聚合物覆盖率为 44.5% 左右 [图 6 (c)]。在 100 mmol·L⁻¹ 的 NaCl 水溶液中, 当气泡接近处理过的辉钼矿表面 (用 5 ppm 聚合物进行处理) 时, 检测到了额外的排斥力 [图 6 (d), 空心符号]。这种额外的排斥作用归因于聚合物链延伸产生的空间位阻排斥力。有趣的是, 当吸附在辉钼矿表面的聚合物的覆盖率为 44.5% 左右时, 聚合物的空间位阻排斥力和明显降低的疏水相互作用, 足以抑制气泡的附着。力的测量结果与辉钼矿在各种处理条件下的浮选性能一致 [图 6 (e)]。气泡探针 AFM 技术在阐明气泡-矿物相互作用机制方面的有效性表明, 其有望被扩展到其他广泛的工程过程。将胶体相互作用行为的基本认识与其在实际浮选过程中的性能联系起来, 可为开发新型界面活性试剂和提高相关工艺效率提供有益的见解。

除了研究气泡与矿物表面之间的相互作用, 还使用 AFM 在水溶液中测量了调理剂与矿物表面之间的相互作用。通常, AFM 尖端用调理剂进行修饰后, 可以

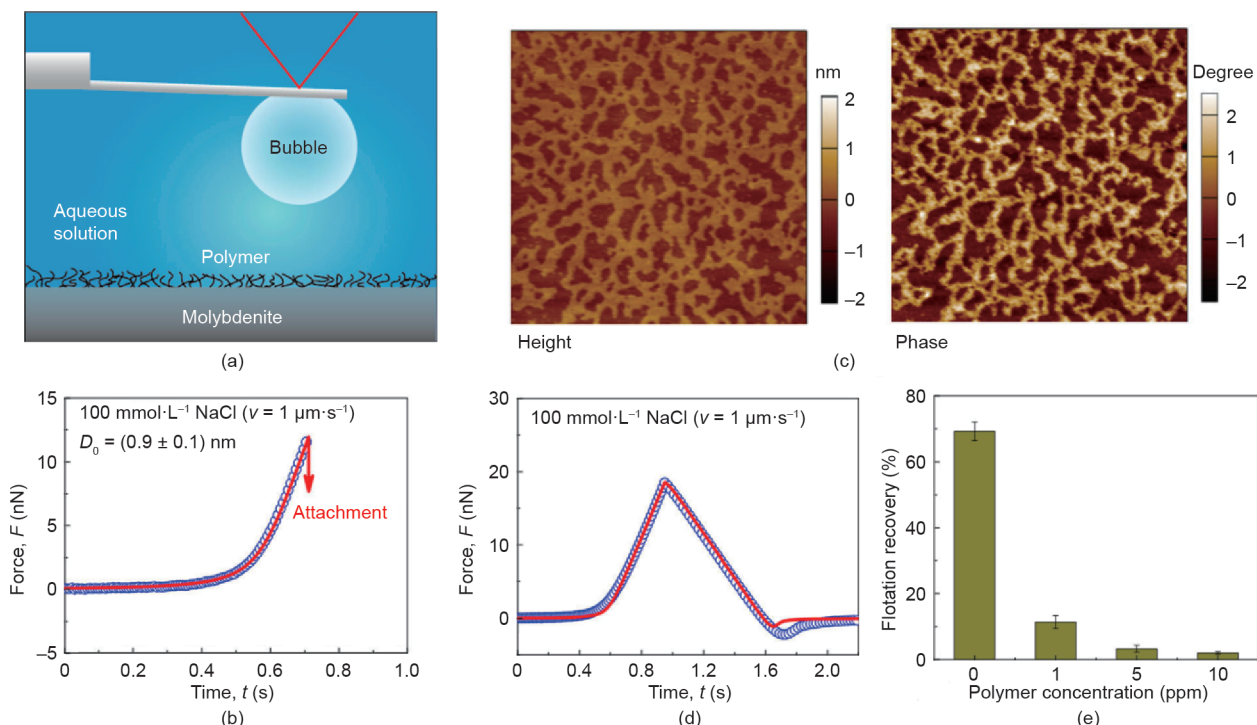


图6. (a) 使用气泡探针AFM技术测量水溶液中气泡与聚合物处理后的辉钼矿表面之间的力的示意图; (b) 气泡与用1 ppm瓜尔胶溶液处理的辉钼矿表面之间的相互作用力曲线; (c) 瓜尔胶 (5 ppm) 处理过的辉钼矿表面 ($5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$) 的AFM高度和相位图像; (d) 气泡与瓜尔胶 (5 ppm) 处理过的辉钼矿表面之间的力曲线; (e) 调节溶液的瓜尔胶浓度对辉钼矿浮选回收率的影响。转载自参考文献[66], 经American Chemical Society许可, ©2017。

用于研究其与矿物表面的分子间相互作用力和黏附力。Liu等[73]测量了用异羟肟酸酯官能化的AFM尖端与黑钨矿、方解石和石英表面之间的相互作用力[图7 (a)]。异羟肟酸是一类常用的捕收剂, 可通过选择性吸附在某些矿物上以增强其表面疏水性而促进混合矿物的分离。研究发现异羟肟酸酯官能化的AFM尖端与黑钨矿表面之间的黏合强度高于AFM尖端与方解石或石英表面之间的黏合强度[图7 (b)], 这归因于异羟肟酸酯基团与钨铁表面的铁原子的强结合。力测量结果与浮选结果一致[图7 (c)]。此外, AFM还可以与电化学装置一起使用。通过同时调节具有电化学活性的矿物表面的界面电化学反应, 可以检测AFM尖端与矿物表面之间的相互作用力或探测矿物表面形态。图7 (d) 展示了一个典型的实验装置, 用于在具有电化学活性的方铅矿表面进行形貌成像和力测量, 插图显示了圆锥形AFM尖端的几何形状[74]。直接量化OTS官能化的AFM尖端和方铅矿表面之间的相互作用力。通过增加施加在方铅矿表面的电势 (即从 -0.7 V 增加到 0.45 V , 以 $\text{Ag}/\text{AgCl}/3.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaCl}$ 参比电极为基准), 发现疏水相互作用的强度由于表面疏水性提高而增大。方铅矿表面的粗糙度也随着均匀氧化而增大。对电化学活性矿物表面的相互作用和形

貌信息的基本理解可以为矿物浮选工艺提供启示, 以调节矿物颗粒的均相和异相凝集。此外, 该方法可以被用于研究包含电化学活性成分的许多其他工程过程所涉及的相互作用。

4.2. 石油工程

随着常规原油资源的逐渐枯竭, 人们在有效开采油砂等非常规重油方面投入了大量精力。石油生产中需要解决的一些挑战包括O/W和W/O乳液的稳定/去稳定、污垢问题、油/水分离和尾矿水处理[35]。沥青质是石油流体中最重的馏分, 被定义为一类不溶于轻正构烷烃溶剂 (如正庚烷) 但溶于芳香族溶剂 (如甲苯) 的化合物。沥青质倾向于形成纳米聚集体, 通常具有界面活性, 并且对水-油、油-固界面有很强的吸附作用, 会导致形成不良的稳定乳状体, 对生产设施造成腐蚀和污垢积累, 甚至造成管道堵塞[75,76]。

沥青质在水-油界面的吸附作用可以改变界面张力、流变性、弹性和黏度。因此, 了解沥青质的界面性质及其对乳液稳定和去稳定机理的影响在重油工业中具有重要的实际意义。Shi等[77,78]通过液滴探针AFM技术研究了沥青对O/W和W/O乳液的稳定机理。直接定量检测

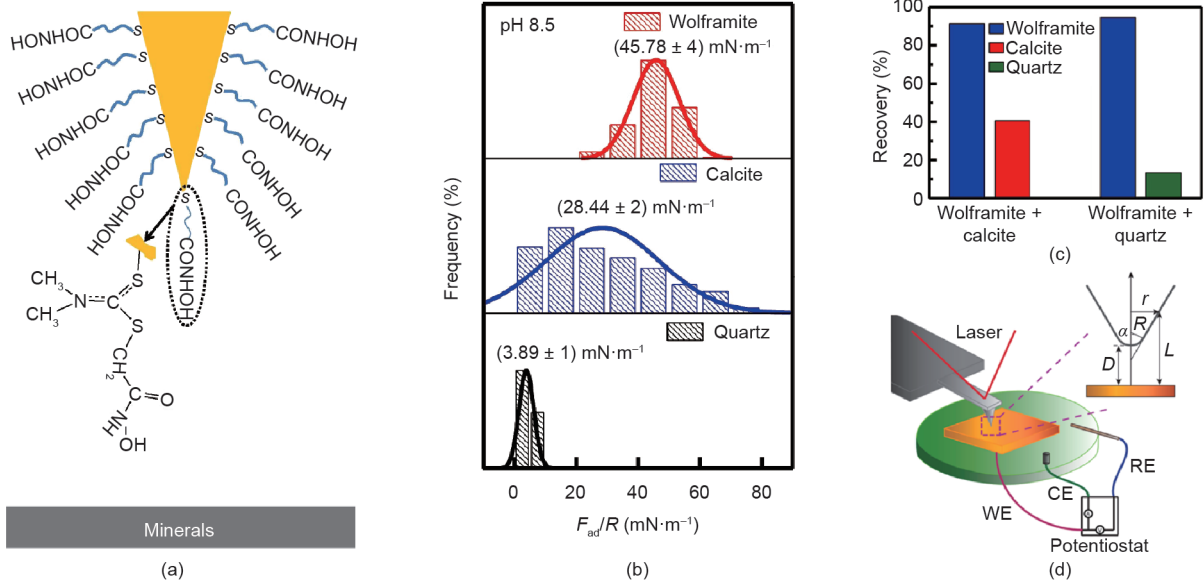


图7. (a) 异羟肟酸酯官能化的AFM尖端和矿物表面之间的表面力测量示意图; (b) 在 $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的NaCl溶液 ($\text{pH} = 8.5$)中, 异羟肟酸酯官能化的AFM尖端与黑钨矿、方解石和石英表面之间的归一化黏附力直方图; (c) 人工混合的矿物在 $0.2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的辛基异羟肟酸溶液 ($\text{pH} = 8.5$)中的浮选回收率; (d) 结合电化学装置进行AFM实验的示意图。(c) 转载自参考文献[73], 经Elsevier许可, ©2019; (d) 转载自参考文献[74], 经American Chemical Society许可, ©2016。

了水介质中的油滴, 或者有机溶液中两个液滴之间的纳米力学相互作用。

如图8 (a) 所示, 使用油滴探针AFM技术可以通过改变水的化学性质 (即pH和盐度) 来量化界面沥青质对两个油滴之间相互作用的影响[77]。所涉及的相互作用机制如图8 (b) 所示。研究发现, 在不存在沥青质的情况下, 两个纯油滴之间的相互作用力可以通过DLVO理论很好地描述, 并且在 $100 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl中可能发生聚结[图8 (c)]。刚聚结之前计算的油滴轮廓如图8 (e) 所示。在相同的水溶液条件下, 当存在沥青质时, 可以检测到额外的排斥力, 从而阻止了油滴的聚结[图8 (d)、(f)], 这归因于界面沥青质产生的空间位阻排斥力。用Alexander-de Gennes (AdG) 模型描述观察到的空间位阻排斥力:

$$\Pi_{\text{steric}}(h) \approx \frac{kT}{s^3} \left[\left(\frac{2L}{h} \right)^{9/4} - \left(\frac{h}{2L} \right)^{3/4} \right] \text{ for } D < 2L \quad (7)$$

式中, $\Pi_{\text{steric}}(h)$ 为空间位阻相互作用产生的排斥压力; s 为界面沥青质分子锚固位点之间的平均距离; L 为分子刷刷长。将沥青质的空间位阻排斥力包括在分离压力的理论计算中, 测得的力曲线的拟合是合理的[图8 (d)]。在两油滴分离的过程中, 偶尔会观察到界面黏附现象, 这表明界面沥青质的行为比AdG模型描述的更为复杂。降低pH值可以降低油滴之间的负表面电势, 从而减弱油滴之间的排斥力。研究发现, Ca^{2+} 可能通过与沥青质分子上的羧基等官能团的桥联作用,

扰乱沥青质的界面膜, 从而导致油滴聚结。

如图9 (a) 所示, 使用液滴探针AFM技术测量在有、无界面吸附沥青质条件下, 油 (即甲苯) 中两个液滴之间的相互作用力[78]。当界面上没有吸附沥青质时, 甲苯中的液滴很容易聚结[图9 (b)]。液滴在含沥青质 ($10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 的甲苯溶液中提前熟化5 min, 可以有效地抑制聚结[图9 (c)], 并且在甲苯中, 当两个液滴接近时, 可检测到强烈的排斥力, 这是由于界面沥青质的空间位阻排斥力造成的。在分离过程中, 在两个液滴之间观察到“跳出” (jump-out) 行为 (黏附)。这些相互作用行为不同于涂有沥青质的两个固体表面之间的相互作用, 后者仅在不良溶剂 (如庚烷) 中观察到黏附[79,80]。该差异归因于沥青质在油/水界面处的迁移率高于在固体表面上的迁移率。因此, 油/水界面处的沥青质更易于改变其构象、聚集和互穿, 从而导致液滴分离过程中的黏附。结果表明, 黏附力随界面沥青质含量的增大先升高后降低, 这归因于聚集沥青质的低迁移率。图9 (d) 显示了两个液滴在 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 沥青质溶液中熟化15 min后的不规则力曲线。测得的黏附力低于熟化5 min后液滴间的黏附力。图9 (d) 中的插图清楚地显示了熟化液滴周围的微小液滴和颗粒, 这应该是沥青质的聚集体。庚醇是庚烷和甲苯的混合物, 其中庚烷是沥青质的不良溶剂。如图9 (e) 所示, 在沥青质浓度较低 ($10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 的沥青质-甲苯溶液中, 随着庚醇中庚烷含量的增加, 熟化液滴之间的黏附力增强; 但在沥青质浓度相对较高

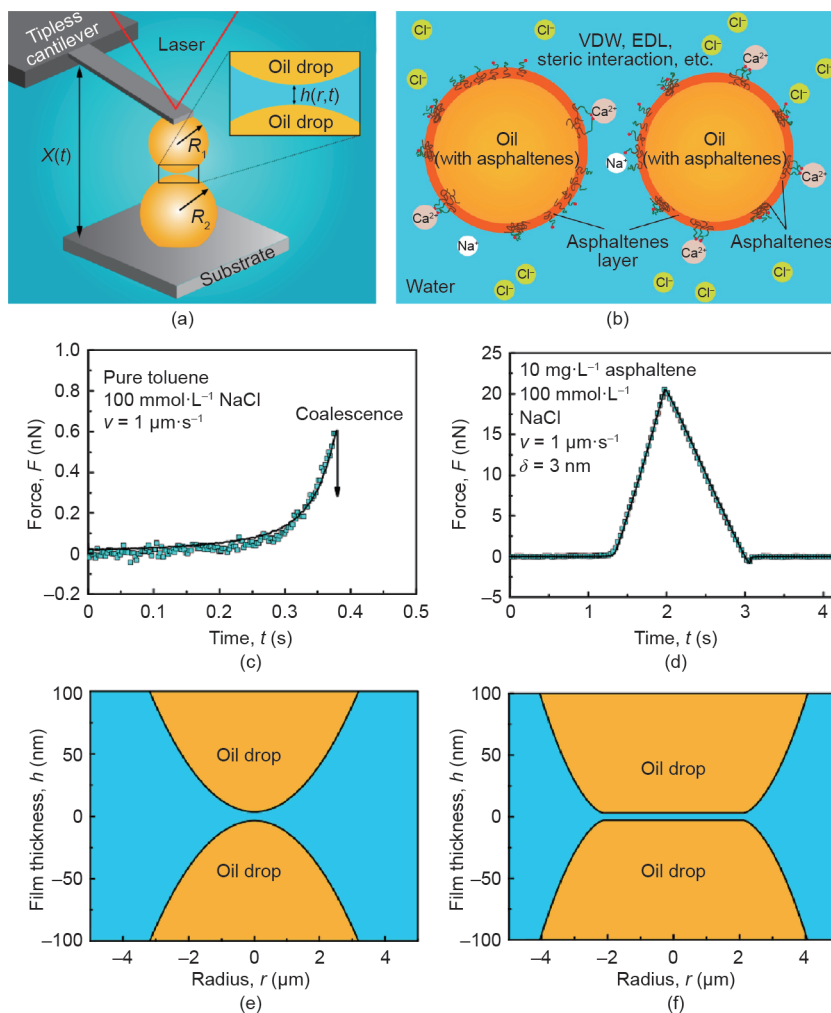


图8. (a) 用于测量水介质中两个油滴之间力的油滴探针AFM装置的原理图; (b) 水溶液中界面吸附沥青质的油滴之间的相互作用机理; (c)、(d) 典型力曲线; (e)、(f) 在 $100 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl水溶液中两个油滴 (即甲苯) 之间在最大载荷力作用下的液滴轮廓; (a)、(e) 不含沥青质的油滴; (d)、(f) 含有 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 沥青的油滴。在 (c) 和 (d) 中, 实曲线代表理论拟合结果, 蓝色方形符号代表实验结果。转载自参考文献[77], 经American Chemical Society许可, ©2016。

($50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 时, 黏附力减弱。界面沥青质层可能会因横向剪切作用而被破坏, 因此发生聚结。随后, Xie等[81]进一步研究了戊醇 (即戊烷和甲苯的混合物) 中液滴之间的表面相互作用, 研究了盐 (NaCl) 和沥青质的影响。这些研究系统地探查了影响以沥青质为模型界面活性剂的O/W和W/O乳液稳定性的因素, 并表征了潜在的相互作用机理。此外, 这些启示对于工程过程中的各种稳定化的O/W和W/O乳液都是有用的。

在细小固体矿物颗粒、储备装置固体和管道上的油污, 尤其是沥青质的顽固吸附和积聚可能危害石油生产, 并增加尾矿水处理的难度。因此, 实验研究了油和水中沥青质的组装行为及其在固体表面上的构象[75,76]。使用SFA和AFM [76]测量了沥青质包覆的固体表面之间的相互作用力。通过使用SFA, 在水溶液 [$1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl溶液, $\text{pH} = 8.5$, 图10 (a)、(c)]中

观察到两个涂有沥青质的固体表面之间的远距离排斥现象, 利用经典的DLVO理论无法对其进行描述。这种现象主要归因于空间位阻排斥力, 空间位阻排斥力继水中沥青质涂层形成薄饼状图案后出现, AFM拓扑成像证明了上述现象[图10 (b)]。相反, 在同一含水条件 ($1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl和 $\text{pH} = 8.5$) 下, 通过AFM测量氮化硅AFM尖端与沥青质表面之间的力曲线, 从理论上讲, 力分布可以通过DLVO得到很好的拟合, 这表明固体基底与沥青质之间的相互作用主要来自DLVO力。

使用SFA研究了不同甲苯/正庚烷比例的庚醇溶剂中沥青质涂层表面之间的相互作用[图11 (a)] [75]。在所有情况下, 由于受到空间位阻排斥效应的影响, 在两个沥青质表面接近的过程中都测得排斥反应。我们发现, 在整个距离范围内, 使用AdG模型无法通过单一拟合来很好地拟合力曲线, 但是可以在两个压缩状态中分

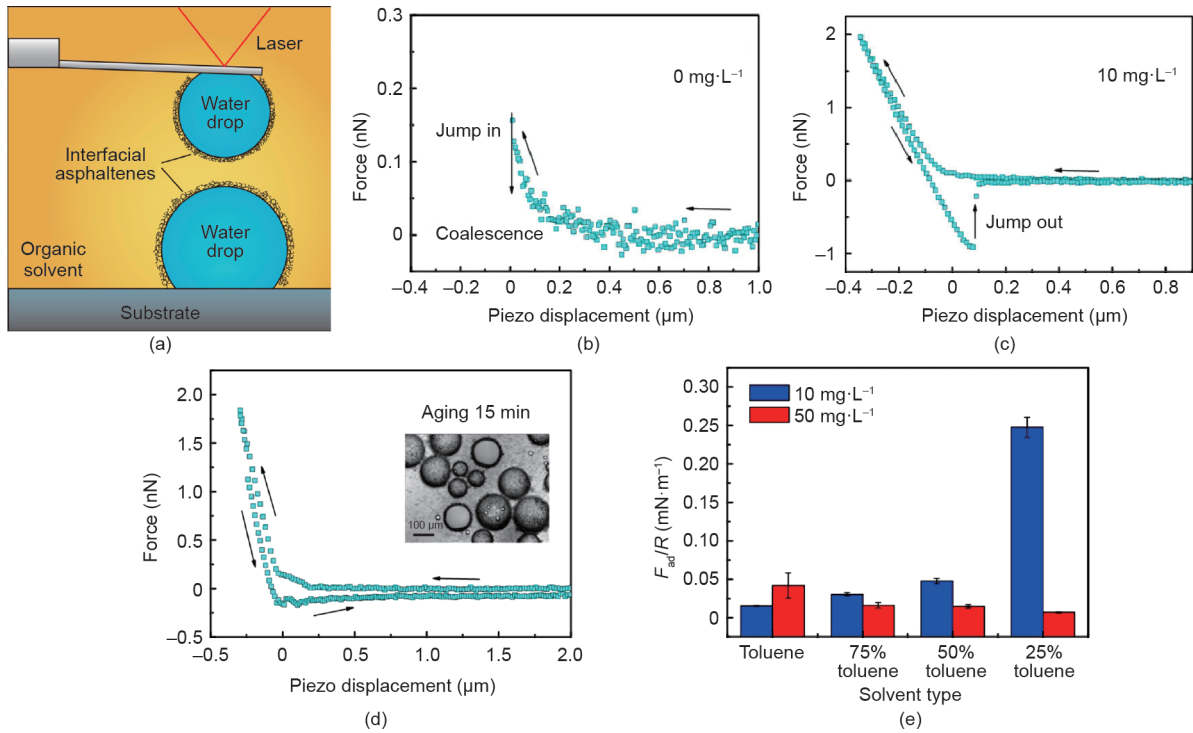


图9. (a) 使用液滴探针AFM技术测量甲苯中两个界面吸附了沥青质的液滴之间的表面力测量示意图。在 $0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (b) 和 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (c) 甲苯沥青质溶液中熟化5 min后, 测得的甲苯中两液滴之间的力曲线。(d) 在 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 沥青质溶液中熟化15 min后, 在甲苯中的两个液滴(半径约 $60 \mu\text{m}$) 之间测得的力曲线。插图显示了在 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 沥青质溶液中老化15 min的典型液滴。(e) 在 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 沥青质甲苯溶液中熟化后, 在庚醇(即甲苯和庚烷的混合物)中两个液滴之间测得的归一化黏附力。转载自参考文献[78], 经American Chemical Society, ©2017。

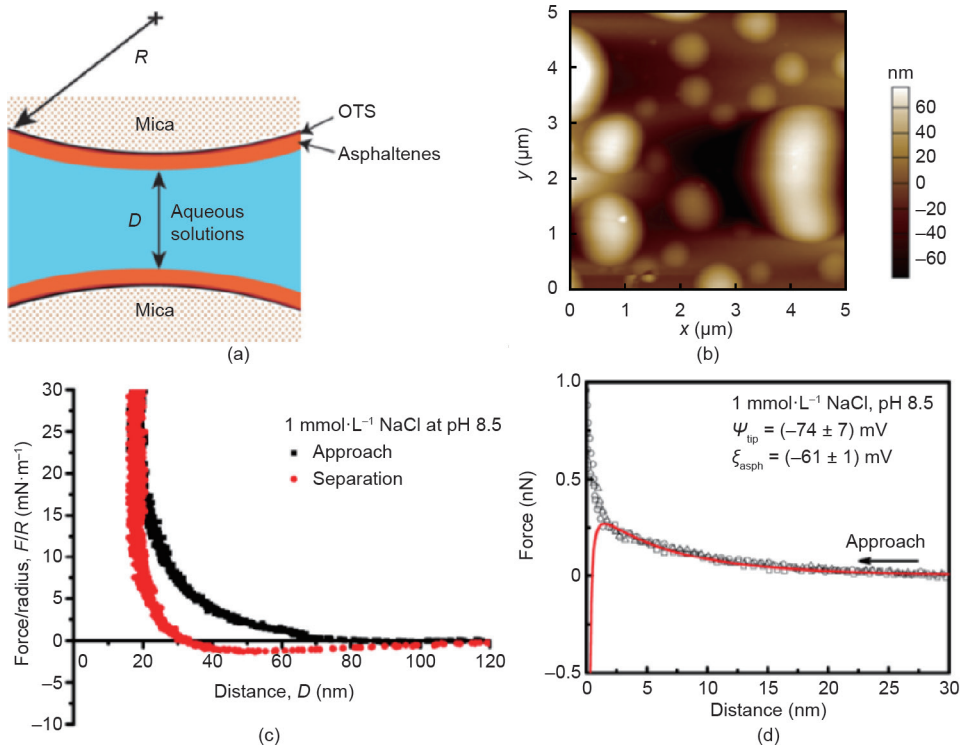


图10. (a) 水溶液中沥青质包覆的云母表面之间的SFA力测量示意图; (b) 在水溶液($1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl溶液, $\text{pH} = 8.5$) 中云母表面涂覆的沥青质的AFM拓扑图; (c) 在 $\text{pH} = 8.5$ 的 $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl溶液中, 在相互作用的两个沥青质表面之间测得的力-距离分布图; (d) 在 $\text{pH} = 8.5$ 的 $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl溶液中, 在氮化硅AFM尖端与沥青质表面之间测得的力-距离分布图。转载自参考文献[76], 经American Chemical Society许可, ©2017。

别合理地拟合它们[图11 (b)]。在表面分离过程中,在纯甲苯中未检测到黏附力,而在逐渐劣化的溶剂条件下,由于空间位阻排斥力的减小,增加庚烷质量分数会逐渐增大黏附力[图11 (c)]。这些结果提高了对沥青质分子间和表面间相互作用的基本认识,并为调节O/W或W/O乳液和石油生产过程中沥青质包覆的固体颗粒悬浮液的稳定性提供了有用的见解。

此外,为了解决沥青质在管道和其他设施上的污垢问题,人们对在固体基底上开发抗油污和自清洁涂层有强烈的需求。使用液滴探针AFM技术[84]发现了油中的液滴和聚电解质表面之间有很强的远距离吸引力。研究发现液滴与聚两性离子表面之间的吸引力强于液滴与阳离子或阴离子聚电解质表面之间的吸引力,并且这种长距离吸引力主要归因于液滴与具有较大偶极矩的聚电解质之间的偶极相互作用。对于具有高极性的分子,VDW相互作用能主要取决于Keesom取向相互作用的偶极项 C_{orient} , $C_{\text{orient}} = -(u_1^2 u_2^2) / [3(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2 kT]$, 其中 u 表示偶极矩; k 表示玻尔兹曼常量; T 表示热力学温度。聚(3-[二甲基(2-甲基丙烯酰氧基乙基)铵]丙烷磺酸盐)[poly(3-[dimethyl(2-methacryloyloxyethyl) ammonium] propanesulfonate) (PMAPS)]上的两性离子基团的偶极矩估计为25 D ($1\text{D} \approx 3.33564 \times 10^{-30} \text{C}\cdot\text{m}$), 比那些小分子偶极矩大得多,例如,水分子的偶极矩为1.85 D。因此,非极性油中水与PMAPS之间的VDW相互作用能

可能非常强,比两个小分子之间的VDW相互作用能高约两个数量级。受水和油中PMAPS之间的远距离吸引力以及PMAPS出色的防污性能的启发,一种简便且可扩大化生产的策略已经被开发,用于制造PMAPS-聚多巴胺(polydopamine, PDA)涂层[82]。当所制备的未被水润湿的涂层被含沥青质的油污染时,其首次表现出优异的可再生水下自清洁性能[图12 (a)]。此后,超亲水核壳 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ PDA-PMAPS微球(FPPM)被用来破坏W/O乳液的稳定性[83]。通过在玻璃瓶下放置一块磁铁,在外部磁场的作用下,制备的FPPM可以促进含有沥青质的W/O乳液的失稳[图12 (b)~(d)]。AFM测力实验还表明,在油/水界面吸附沥青质的情况下,PMAPS表面与油中的液滴之间有很强的吸引力。

在油砂中采用基于温水的沥青质提取法会产生大量尾矿。在加拿大艾伯塔省北部,油砂尾矿池占地约 220 km^2 。最初沉降后的油砂尾矿变成浓缩的细固体水性悬浮液,该悬浮液高度稳定,带有少量沥青残留物[85,86]。从油砂尾矿中快速释放水和令其固结具有挑战性。聚合物添加剂的絮凝作用在尾矿处理中具有有效性,并引起了广泛的关注[87,88]。然而,使用单一的聚合物絮凝剂很难同时提高尾矿悬浮液中固体颗粒的沉降速率和维持所释放的水的澄清度。通过依次添加阴离子Magnafloc-1011(MF,部分水解的聚丙烯酰胺)和阳离子壳聚糖,人们开发了一种两步絮凝工艺用于处理油

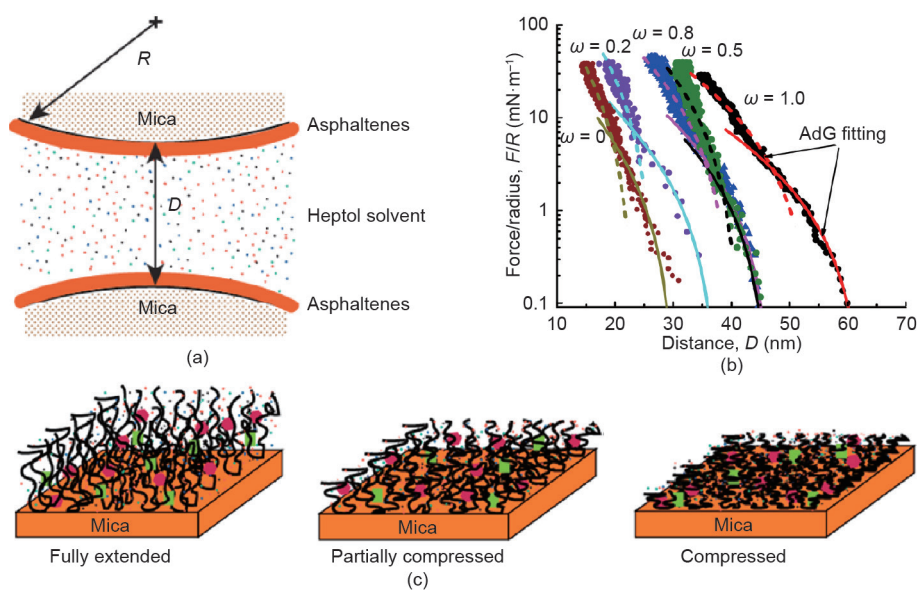


图11. (a)用于测量庚醇溶剂中沥青质涂层表面之间相互作用力的SFA实验示意图。(b)在纯甲苯($\omega = 1$)溶液、随甲苯质量分数变化($\omega = 0.8$ 、 0.5 和 0.2)的庚醇溶剂,以及正庚烷($\omega = 0$)中,两个相互作用的沥青质表面之间的力-距离曲线。虚线和实线分别是在较高和较低压缩状态下使用AdG模型的理论拟合曲线。(c)从左到右为甲苯、庚烷和正庚烷中的沥青质表面的构象示意图。转载自参考文献[75],经American Chemical Society许可,©2016。

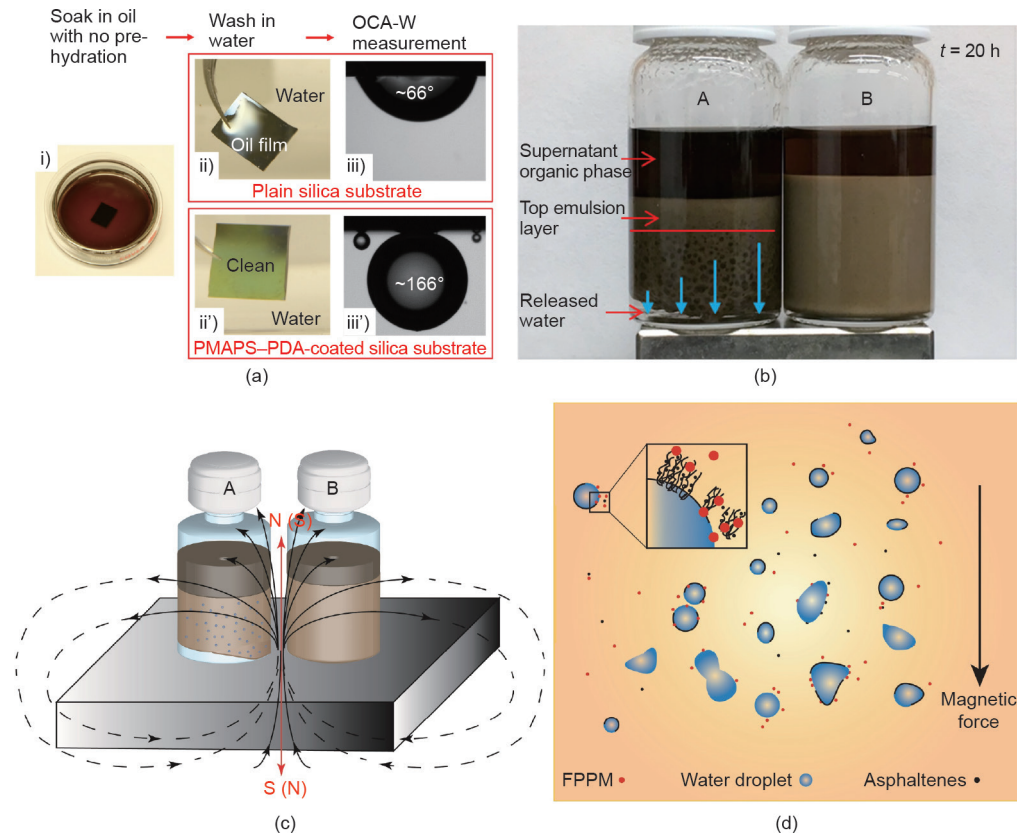


图12. (a) 与纯的二氧化硅基底表面相比, 测试由PMAPS-PDA涂层修饰过的平面二氧化硅基底的水下自清洁性能示意图。污垢油是含有沥青质的模型重油。(b) 照片显示W/O乳剂(含沥青质)在20 h后的沉降情况, 其中添加1 mL悬浮在甲苯($3 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)中的FPPM(A)和1 mL纯甲苯(B)。将一块磁铁放在玻璃小瓶下, 以施加外部磁场。(c) 为破乳沉降实验示意图, (d) 为本文提出的在外部磁场下添加FPPM的破乳机理。(a) 转载自参考文献[82], 经The Royal Society of Chemistry许可, ©2018; (b)~(d) 转载自参考文献[83], 经Elsevier许可, ©2018。

砂尾矿, 从而获得了较高的初始沉降速率和出色的上层清液的澄清度[图13 (a)] [89]。使用SFA进行的表面力测量表明, MF可以吸附在云母表面(与二氧化硅和尾矿中主要细黏土的表面化学性质相似的模型矿物)[图13 (b)], 而壳聚糖则可能导致云母表面之间的弱桥接[图13 (c)] [89,90]。相反, 通过在密闭溶液中加入壳聚糖, 在MF涂覆的表面之间测得较强的附着力 ($F_{ad}/R \approx 31 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$) [图13 (d)], 表明壳聚糖在MF涂覆的表面有很强的桥接作用。

成熟细尾矿 (mature fine tailing, MFT) 是一种极其稳定的浆液, 在油砂提取尾矿沉降一段时间(如数月甚至数年)后形成。在压缩下, MFT不能保持为一个整体, 因此其中捕捉的水分很难被释放。研究通过聚合物网络增强了MFT悬浮液, 并通过随后的过滤和机械压缩进行固结, 以实现快速释放水[图14 (a)] [91]。SFA力测量证实了潜在的机制[图14 (b)]。在云母表面之间添加阳离子超支化聚(乙烯亚胺)[hyperbranched poly(ethylenimine) (BPEI)]时, 在表面分离过程中观察到适度的黏附力 ($4.8 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$), 这归因于阳离子BPEI

与带负电的云母表面之间的静电相互作用。进一步添加二苯醛官能化的聚(环氧乙烷)[dibenzylaldehyde-functionalized poly(ethylene oxide) (DFPEO)], 其黏附力显著提高至 $12.3 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$, 这归因于DFPEO中的苯醛基与BPEI中的胺基发生席夫碱反应所形成的交联。这些聚合物可以显著增强悬浮液。如图14 (c)所示, 当容器倒置时, MFT水凝胶复合材料可维持自重。图14 (c)中的插图说明了BPEI、DFPEO和黏土颗粒之间的相互作用机理。混合并用聚合物处理约30 min后, MFT水凝胶复合材料在过滤过程中释放的水是透明的[图14 (d)], 固体含量低至5 ppm。MFT水凝胶复合材料中形成的牢固结合赋予了复合材料出色的机械性能, 使滤饼可以被机械压缩以进一步挤出残留的水。通过使用自制的压制系统, 在压缩1 h后, 滤饼的体积比其原始体积的1/3还小[图14 (e)]。连续过滤和压缩后, 总净水释放量高于80%。这些研究表明了分子力测量如何与含浓缩细固体物的油砂尾矿处理相关联, 以实现有效的固水分离。应该注意的是, 除了石油工业, 许多其他工业, 如矿物和食品加工以及皮革生产工业都广泛生产了含有

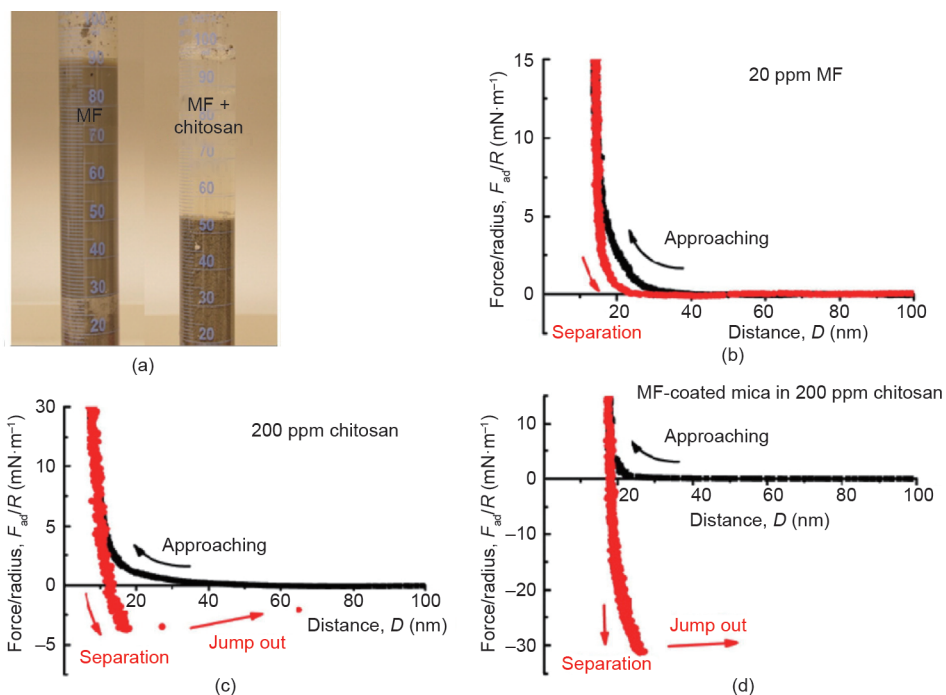


图13. (a) 油砂生产中尾矿的沉降照片: 左边的尾矿用20 ppm的MF处理, 右边的尾矿用20 ppm的MF和200 ppm的壳聚糖分两步处理。20 ppm MF (b) 和200 ppm壳聚糖 (c) 溶液中云母表面之间的力-距离曲线。(d) 在200 ppm壳聚糖溶液中, 两个涂覆MF的云母表面之间的力-距离曲线。转载自参考文献[89], 经Elsevier许可, ©2016。

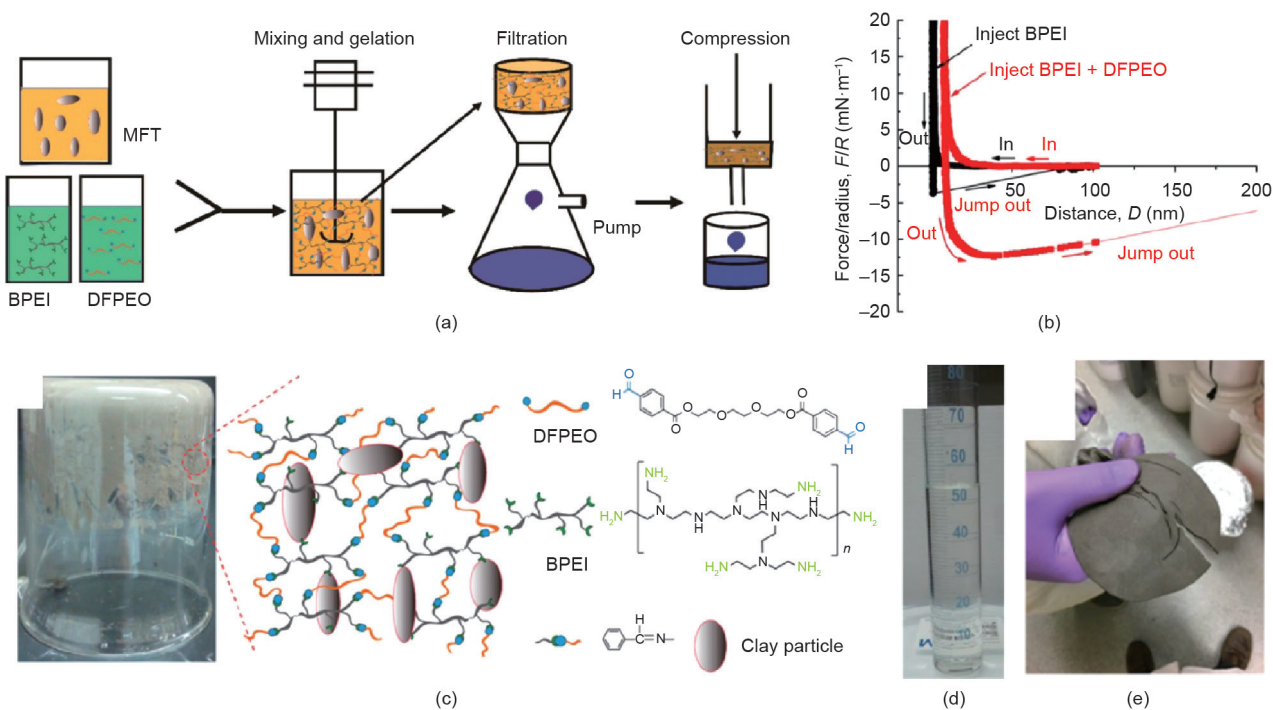


图14. (a) 通过连续胶凝、过滤和压缩MFT悬浮液进行的MFT悬浮液的脱水和固结程序示意图。(b) 先后注入超支化聚(乙烯亚胺)(BPEI)溶液和二苯醛官能化的聚(环氧乙烷)(DFPEO)溶液后, 水溶液中两个云母表面之间的力-距离曲线。(c) 倒置的烧杯照片, 其中装有可以维持自身重量的MFT水凝胶复合材料。插图显示了相互作用机制。(d、e) 混合30 min后收集的滤液 (d) 和压缩(2 MPa) 1 h后从120 g MFT中过滤的滤饼 (e) 的照片。转载自参考文献[91], 经American Chemical Society许可, ©2019。

浓缩胶体固体的尾矿。因此, 分子间及表面力的测量方法可以很容易地被用来解释从各工程过程产生的尾矿中

回收水的潜在相互作用机理, 这些研究可以为设计功能材料和新的处理技术提供有用的启示和指导[92-94]。

4.3. 废水处理

随着现代技术和工业的飞速发展，每天都会产生大量的工业废水，其中包含的各种污染物需要在排放之前清除，以达到水质标准并最大限度地减少对环境和生物的威胁。有机污染物是可能威胁生物和生态系统健康的主要污染物之一。常见的有机污染物包括杀虫剂、药物、染料、增塑剂和阻燃剂[95]。吸附技术已被证明是一种从废水中去除有机污染物的简便有效的方法。在宏观层面上，尽管已经应用许多表征技术对有机污染物在各种吸附剂上的吸附机理进行了研究，但是对相关分子间相互作用机理的基本了解仍然有限。

单分子力谱法 (single-molecule force spectroscopy, SMFS) 是一种直接在单分子水平上定量相互作用力的技术，其在研究有机污染物与吸附剂之间的分子间相互作用方面前景广阔[96,97]。例如，通过在AFM上使用SMFS直接定量测量模型有机污染物分子与吸附剂[氧化石墨烯 (graphene oxide, GO)]之间的纳米力学相互作用机制[98]。作为典型的阳离子染料，亚甲基蓝 (methylene blue, MB) 被用作模型芳香族有机污染物，而GO是一种新型的二维纳米材料，具有高表面积和丰富的官能团，其在废水处理中作为吸附剂去除各种污染物受到了极大的关注[99]。图15 (a) 展示了使用AFM进行的典型SMFS实验的装置。甲苯胺蓝O (toluidine blue O, TBO) 染料分子用于模拟具有附加胺基的MB的化学结构，从而将其通过化学键连接在聚乙二醇 (polyethylene glycol, PEG) 的一端[图15 (b)]。将PEG的另一端连接到AFM尖端，PEG作为隔离物，可以在测得的力中将TBO贡献与AFM尖端贡献分开[96]。在典型的单分子力测量中，首先驱动AFM尖端，使其接近沉积在基底上的GO表面，在此期间，TBO分子可能与GO表面形成物理键，然后将尖端撤回使形成的键断开。图15 (c) 显示了AFM尖端撤回过程中的典型力-延伸曲线，该曲线首先表现出PEG间隔子的弹性伸长，然后达到与TBO和GO之间的断键力 (bond dissociation force) 相对应的最大值。在pH = 2和pH = 5.6的GO表面上的不同区域进行单分子力测量，以获得断键力的直方图。图15 (d)、(e) 分别显示了在pH = 2和pH = 5.6下的代表性的断键力直方图。TBO和GO之间最可能的断键力是通过主峰的高斯拟合 (红色曲线) 获得的。此外，通过在pH = 2和pH = 5.6下分别拟合最可能的断键力与 \ln (加载速率, r) 的函数关系[图15 (f)、(g)]，键断开的活化吉布斯能量 (ΔG) 和距离平衡位置的断键距离 (Δx) 可通过使

用Bell-Evans模型获得：

$$F = \frac{kT}{\Delta x} \ln\left(\frac{\Delta x}{k_0 kT}\right) + \frac{kT}{\Delta x} \ln(r) \quad (8)$$

$$\Delta G = \bar{R}T \ln(k_0/A) \quad (9)$$

式中, k_0 代表自发断键速率; \bar{R} 代表气体常数。在pH = 2和pH = 5.6下计算的 ΔG 和 Δx 非常接近, 这表明与断键力直方图中的主峰相对应的相互作用类型相同。在pH = 2时, GO上的羧基是电中性的, 因此GO与阳离子染料之间的静电相互作用应非常弱。因此, 在pH = 2和pH = 5.6时, 直方图主峰的断键行为的原因不是TBO和GO上羧基之间的静电相互作用。此外, 基于补充模拟, 断键力直方图上的主峰归因于MB分子与带有环氧基的GO上的区域之间的相互作用。实验发现, 在pH = 5.6时, 除了主峰[图15 (e)]外, 与pH = 2相比, 直方图中还有一个次峰, 这归因于与带负电荷的羧基和阳离子染料之间的静电相互作用相对应的键断开行为。因此, GO上环氧基在吸附阳离子染料污染物中的重要作用得到证明, 而这在以前是被人们所忽视的, 并且使用传统的宏观表征技术可能很难发现其作用。

除吸附外, 正渗透 (forward osmosis, FO) 过滤是另一种在废水处理中显示出优势的技术, 这种技术具有有效、低污垢污染倾向和成本低廉的优势。FO处理是指通过使用由渗透压梯度驱动的半透膜将水与溶解的污染物分离的过程。在先前的研究中, FO工艺在处理油砂工艺水 (oil sands process water, OSPW) 方面显示出高的水回收率和重金属去除率[101]。OSPW是油砂工业长期产生的废水, 这些废水积聚在尾矿池中亟待处理。由于要处理的OSPW数量巨大, OSPW中高浓度的环烷酸 (naphthenic acid, NA) 仍可能导致膜污染并降低FO处理效率。因此, 人们使用SFA系统地研究了常用的膜与水溶液中NA的主要功能基团 (即羟基、羧基和甲基) 之间的相互作用机理[图16 (a)] [100]。选择三醋酸纤维素FO (cellulose triacetate FO, CTA-FO) 和水通道蛋白FO (aquaporin FO, AQP-FO) 膜作为模型FO膜。使用聚酰胺作为基材的反渗透膜 (reverse osmosis membrane using polyamide, PA-RO), 并将其用作市售的模型比较膜。在两个相对的表面 (分别用膜材料薄层涂覆和用NA中的官能团修饰) 接近时, 在所有SFA力测量中均观察到了排斥力, 并且DLVO模型可以很好地拟合靠近过程 (move-in) 中的力曲线。AQP-FO膜表面与OH⁻-云母、COOH⁻-云母和CH₃-云母表面之间的力-距离曲线

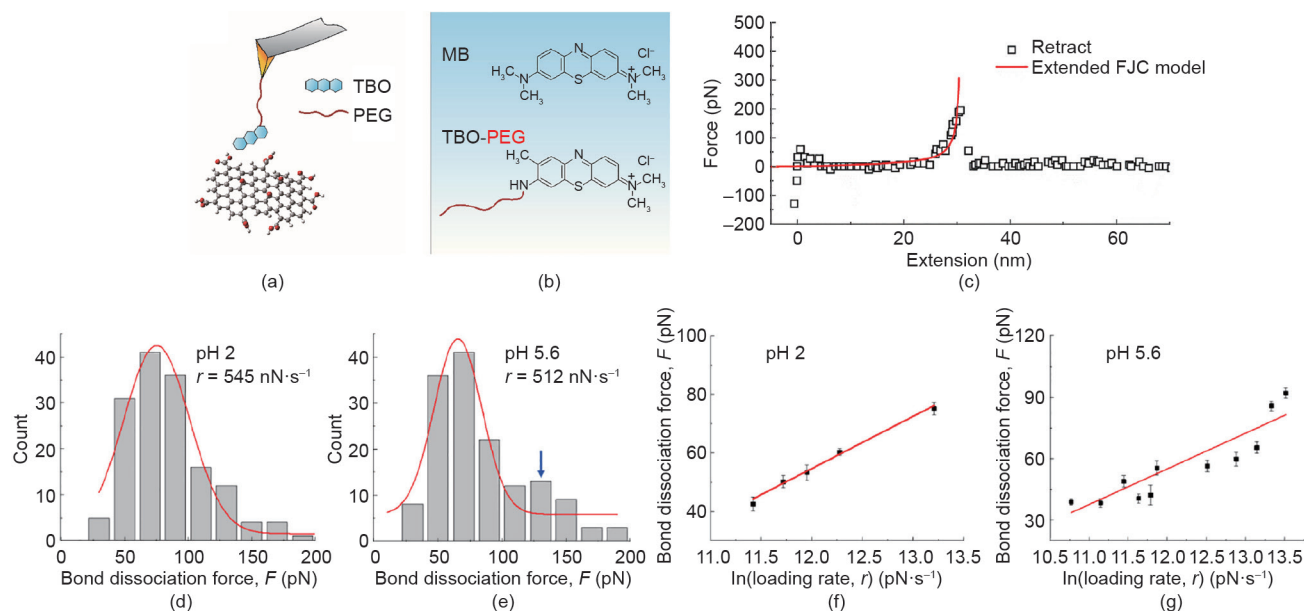


图15. (a) 典型的单分子力测量示意图，用于研究阳离子染料分子和GO之间的相互作用。用于模拟MB（一种常用的有机染料）的化学结构的甲苯胺蓝O（TBO）的一个单分子的末端与聚乙二醇（PEG）间隔子相连接。PEG间隔子的另一端接枝到AFM尖端。(b) TBO-PEG和MB的化学结构。(c) 在AFM尖端撤回期间，在单分子力测量中获得的典型力-延伸曲线，该曲线显示了PEG间隔子的典型弹性延伸行为，并且最大力表示TBO和GO之间的断键力。代表性的TBO-GO断键力直方图分别在pH = 2 (d) 和pH = 5.6 (e) 下给出。红色曲线表示最可能的断键力的高斯拟合。在pH = 2 (f) 和pH = 5.6 (g) 下，GO和TBO之间最可能的断键力分别是 $\ln(\text{加载速率}, r)$ 的函数。红色线对应于使用Bell-Evans模型的拟合。FJC: 自由连接链段 (freely-jointed chain)。转载自参考文献[98]，经Elsevier许可，©2018。

分别如图16 (b)~(d) 所示。基于Lifshitz理论，获得了Hamaker常数，并且发现VDW相互作用始终表现为相互吸引。通过使用DLVO模型的理论拟合，可获得膜材料薄层涂覆的云母表面 (ψ_p) 和官能团修饰的云母表面 (ψ_m) 的表面电势，如图16 (b)~(d) 所示，这与文献[102–105]中报道的值一致。计算得出的德拜长度和负表面电势表明，在两个相对的表面靠近和分离期间，长程EDL相互作用应是所测量的排斥力的主要提供者。应当注意，在涂覆在云母表面的3种不同膜材料薄层和 CH_3 -云母表面分离过程中，观察到了黏附效应，黏附强度依次为：AQP-FO > CTA-FO > PA-RO。黏附强度趋势与涂覆在云母上的膜材料薄层的疏水性趋势一致：AQP-FO > CTA-FO > PA-RO。实验还研究了 Ca^{2+} 对3种不同膜材料薄层涂覆的云母表面和 COOH -云母表面之间相互作用力的影响。仅在AQP-FO膜表面和 COOH -云母表面之间观察到由于离子桥接效应引起的黏附[图16 (e)]。因此，这证明了EDL排斥主导了FO膜对NA污垢的抗污性能，并且证明了疏水相互作用和 Ca^{2+} 桥接效应可能导致膜污垢。分批吸附测试和OSPW污垢实验的结果与SFA测得的结果一致，表明使用SFA从根本上了解废水处理和其他相关工程应用中涉及的吸附和防污过程的良好前景。实验提出的分子间和表面间相互作用机制可以进一步为新型吸附剂和防污膜的开发提供指导。

4.4. 储能材料

随着对电动车需求的快速增长，人们对清洁和可持续的能量存储系统（如电池和电化学电容器）的设计和制造提出了很高的要求。发展具有长寿命、高能量和功率密度等改进功能的储能设备是前所未有的挑战[106–108]。在储能系统中，锂离子电池由于具有高能量密度而显示出广阔的前景，而插层型硅 (Si) 因为具有高理论比容量和低放电电压则成为最有希望的负极材料之一[109–112]。但是，硅在充电/放电循环中会发生较大的体积变化，这可能导致负极损坏并缩短电池循环寿命[112,113]。结合使用黏合剂和硅颗粒在硅负极中构建自愈导电网络，在解决这一具有挑战性问题的同时，也为提高电池的循环稳定性提供了一种可能的解决方案[112,113]。因此，在设计高性能和长寿命的硅阳极时，必须了解和研究导电网络的自愈机理以及黏合剂与硅颗粒之间的附着力。

Han等[113]开发了具有自发修复性能的液态金属 (liquid metal, LM)/硅 (LM/Si) 纳米复合材料，该材料被用作锂离子电池的负极，并显示出高容量利用率和循环稳定性[图17 (a)]。由于液态金属的流动性和自愈特性，它的存在保持了阳极的完整性以及导电网络与硅颗粒之间的接触。如图17 (b) 所示，在第一次锂化过程中，硅颗粒应该会膨胀并破坏液态金属液滴的原始壳，

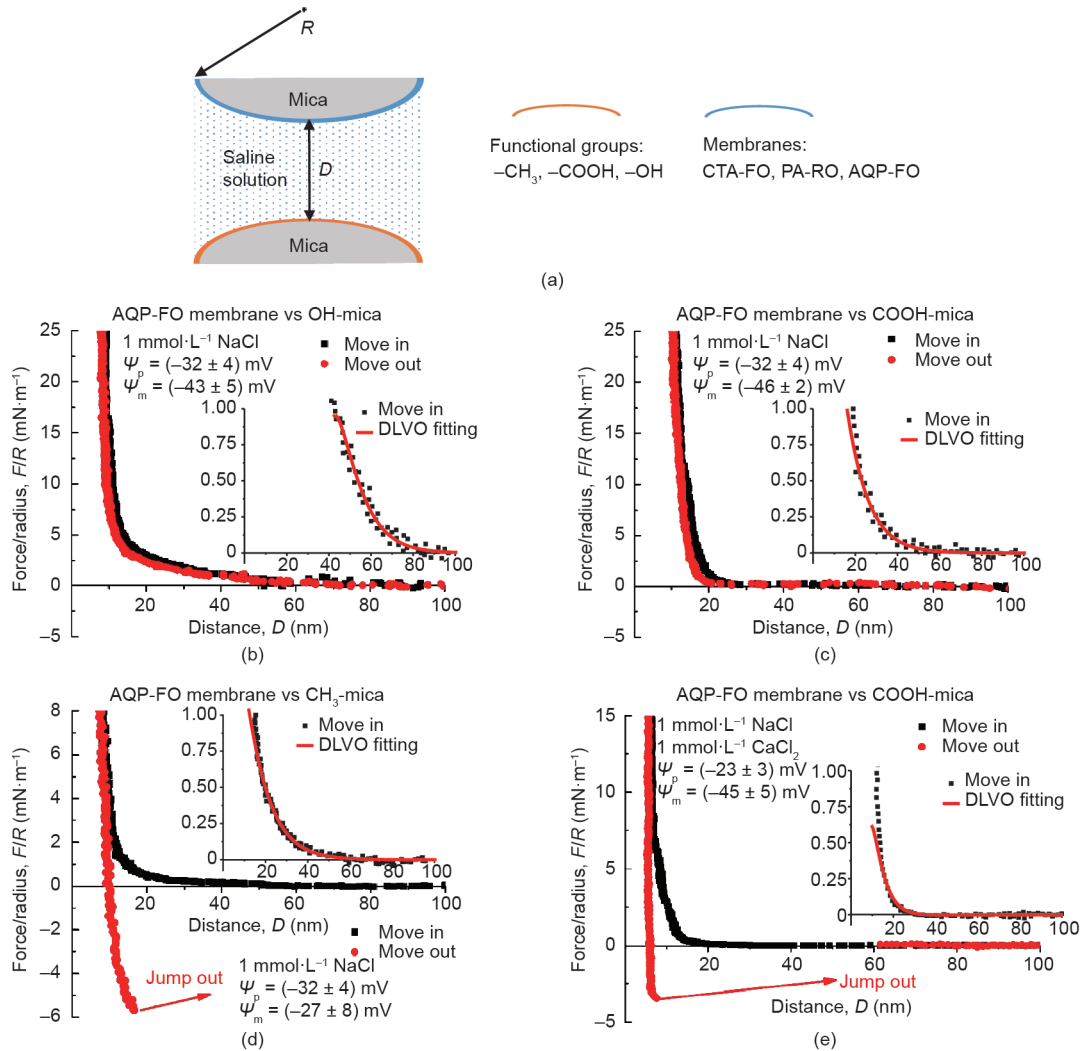


图16. (a) 在水溶液中经官能团修饰的云母表面和涂覆在云母上的膜材料薄层之间的典型SFA力测量示意图。水通道蛋白(AQP)-FO膜表面与OH-云母表面(b)、COOH-云母表面(c)和 CH_3 -云母表面(d)之间在 $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaCl}$ (pH = 9)溶液中的力-距离曲线。(e) 在含有 $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaCl}$ 和 $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ (pH = 9)的水溶液中, AQP-FO膜表面和COOH-云母表面之间的力-距离曲线。转载自参考文献[100], 经Elsevier许可, ©2019。

暴露的内部液态金属将润湿硅表面, 然后形成液态金属/硅纳米复合材料。可以通过使用氮化硅AFM尖端进行AFM力测量, 从而研究空气中硅和液态金属之间潜在的表面相互作用机理。如图17(c)所示, 在靠近AFM尖端的过程中, 由于VDW相互作用而导致AFM尖端跃至液态金属表面, 随后AFM尖端进一步压缩液态金属表面。当施加的力达到约58 nN时, 观察到液态金属壳被穿透, 并且AFM尖端与内部的液态金属相接触。在AFM尖端缩回的过程中, 测得很强的附着力, 该力被认为可以加强液态金属和硅之间的紧密接触; 尽管硅粒子体积发生了巨大变化, 但该系统仍可确保机械完整性并保持导电。AFM力测量直接量化了破坏液态金属原始外壳的外力的值, 还提供了有关硅颗粒与液态金属之间的表面相互作用机理的基础见解, 为未来设计锂离子

高性能负极复合材料电池提供了指导。

Zhang等[112]利用一种自修复的超分子聚合物制造了一种四氢键合的黏结剂, 该黏结剂可用于硅负极, 使锂离子电池中所制备的负极表现出高放电容量、高库仑效率和高循环稳定性。如图18(a)所示, 超分子聚合物由与脲基-嘧啶酮(ureido-pyrimidinone, UPy)基团结合的线性聚(丙烯酸)[poly(acrylic acid), PAA]组成。UPy单元之间可形成稳定且可逆的四氢键[图18(b)], 赋予黏合剂自愈性能, 可确保在锂化-脱锂循环过程中所制备的负极的循环稳定性[图18(c)]。通过SFA测量进一步表征了PAA-UPy的自愈特性和分子相互作用[图18(d)]。在3个连续的接近-分离力测量中观察到可逆的黏附力($F_{ad}/R \approx 36 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$), 这归因于形成的氢键以及聚合物链的叉指和互穿, 说明PAA-UPy聚合物具有修

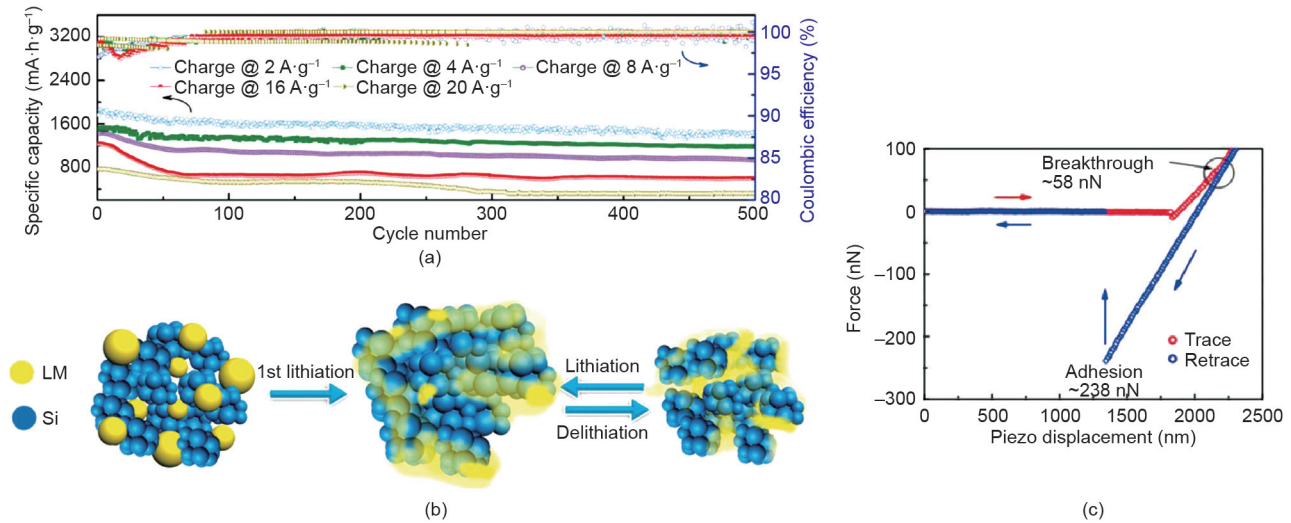


图17. (a) 不同电流密度(500个循环)的液态金属/硅(LM/Si)阳极的循环稳定性; (b) LM/Si阴极的充放电过程示意图; (c) 氮化硅AFM尖端(半径为8 nm)和LM表面之间的力-距离曲线。转载自参考文献[113], 经Elsevier许可, ©2018。

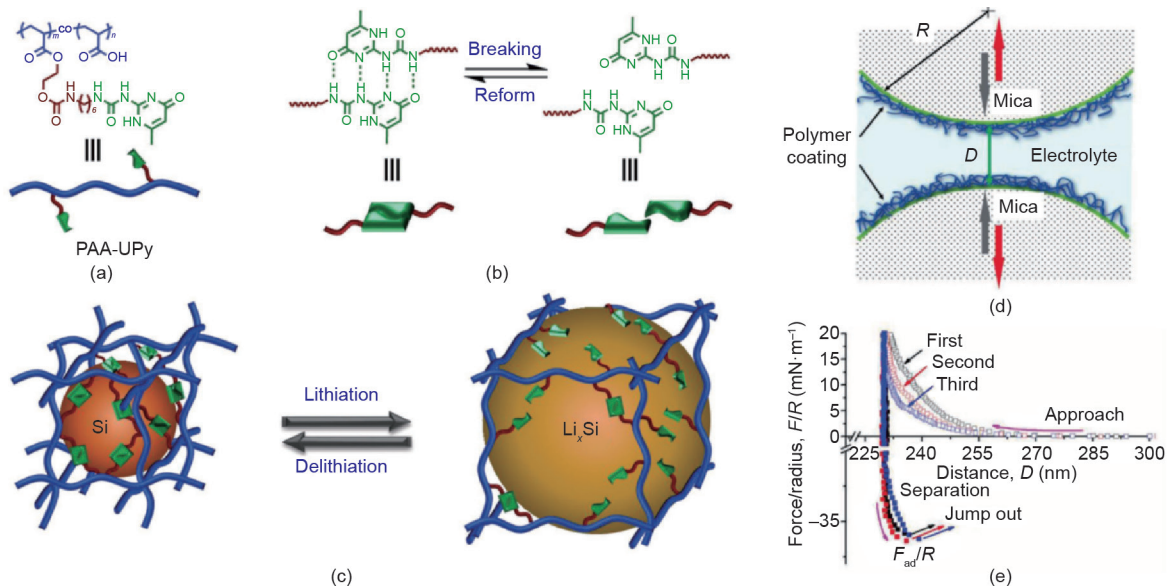


图18. (a) 由线性聚(丙烯酸)(PAA)与脲基-嘧啶酮(UPy)基团结合而成的超分子聚合物的化学结构; (b) UPy二聚体的破坏和改造; (c) 在锂化和脱锂过程中分别分解和重建UPy二聚体的氢键交联; (d) 使用SFA测量聚合物黏合剂之间的表面力的实验装置; (e) 由3个连续的SFA力测量获得的力-距离曲线。转载自参考文献[112], 经John Wiley & Sons许可, ©2018。

复能力。随着在压缩下两个PAA-UPy表面之间的接触时间的延长, 通过SFA力测量可以获得增加的附着力。该方法可被用于研究聚合物黏合剂与电池中其他活性物质(如锂硫电池中的多硫化锂)之间的相互作用机理, 并为新型电池设计提供有用的启示。

5. 结论与观点

对工程过程中分子间及表面间相互作用机制的全面理解可以为改进生产技术和开发先进功能材料提供重要

的见解(图19)。本文综述了我们在运用分子间和表面间力学测量技术(如AFM和SFA)研究涉及多个工程系统(包括矿物浮选、石油工程、废水处理和储能材料)的纳米力学相互作用中的最新进展。

在矿物浮选中, 用表面活性剂处理的矿物颗粒上的选择性气泡附着是关键过程。本文综述了使用气泡探针AFM技术测量气泡与一系列固体表面(如云母和 MoS_2)之间的相互作用力的研究工作[57,63,64,66,71,72]。RICM与气泡探针AFM技术结合, 可以同时观察气泡和功能化云母表面之间的相互作用力, 以及它们之间

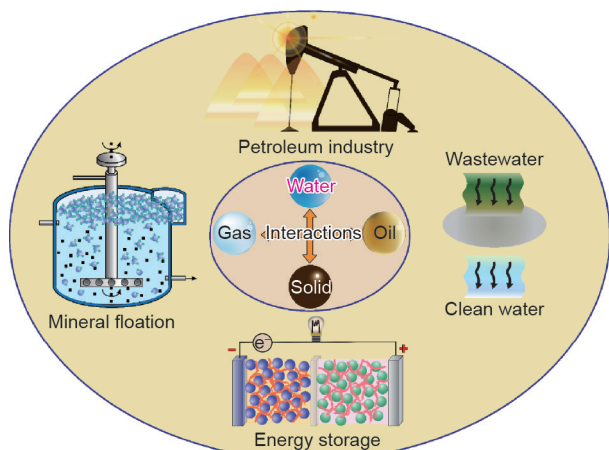


图19. 各种工程过程中涉及的分子间和表面间相互作用的示意图。

受限液体薄膜的轮廓[63]。结果表明，实验结果与基于Stokes-Reynolds-Young-Laplace方程的理论计算结果（包括分离压力的影响）非常吻合。使用气泡探针AFM技术和理论计算，研究了不同表面疏水度和水化学条件（即盐度和pH值、表面活性聚合物的添加和流体动力学条件）下气泡和一系列矿物表面之间的相互作用力及其潜在机理[57,64,66,71]。力测量结果不仅为矿物浮选过程提供了有用的见解，而且还为涉及气泡和固体表面之间相互作用的许多其他工程过程（如沥青质提取）提供了有用的指导[63,66,69]。通过量化调理剂功能化的AFM尖端与矿物表面之间的黏附力，对调理剂与矿物表面之间的相互作用的相关研究进行综述[73,74]。其中，通过使用尖端探针AFM技术并结合电化学装置，实现对电化学活性表面的相互作用和原位形貌信息的探测，从而为调节涉及电化学反应的各种界面过程，如浮选过程中的胶体稳定性等提供深刻的启示[59]。

在石油工程中，通过使用液滴探针AFM技术，直接测量和分析了水中的油滴与油中的液滴之间的相互作用力，以更好地理解O/W和W/O乳液的稳定和去稳定作用[77,78,81]。本文研究了沥青质、水化学和油溶剂种类的影响。使用AdG模型描述了源自沥青质的空间位阻排斥。通过SFA和AFM考察了沥青质在水性和油性介质中的固体表面的结垢和组装行为。结合AdG模型拟合，获得了可用于调节O/W和W/O乳液以及沥青质包覆的颗粒悬浮液的稳定性的有用见解。此外，通过使用液滴探针AFM技术在液滴和聚两性离子表面之间发现了远距离吸引力，启发了可用于水下自动清洗顽固的、与沥青质相关的油垢的防污聚两性离子涂层的制造，以及在沥青质存在下可使W/O乳液失稳的聚两性离子微球的

制造[82–84]。利用SFA研究了聚合物对固体表面间相互作用的影响，以表征聚合物添加剂对油砂尾矿的沉降和脱水机理，所测得的强附着力可以解释其优异的沉降和脱水性能[89,91]。本研究很好地证明了相互作用力与不同工程过程中实际材料性能/应用之间的相关性，而阐明的相互作用机制为解决实际问题提供了有用的指导。

在废水处理中，SMFS用于直接测量有机污染物与吸附剂之间的相互作用力，以提供有关键力和能量的有用信息[98]。力测量结果与互补的理论模拟相结合，可提供有关分子级有机污染物与吸附剂之间相互作用机理的有用信息。使用SFA研究了膜的污染机理，并研究了污垢分子中不同官能团的作用[114]。力测量结果与污垢实验和分批吸附测试结果相吻合，表明分子间和表面力测量在提高人们对废水处理所涉及的吸附和防污机理的基础理解方面极为重要，也进一步为设计先进的功能材料提供了指导。在储能系统中，通过使用AFM和SFA研究了黏合剂与负极材料之间的分子间和表面间相互作用以及它们的复合材料的自愈机制，这些研究为设计和开发高性能负极复合材料的储能提供了有用见解[112,113]。

值得注意的是，分子间和表面力的定量测量通常在相对简单的系统中进行，如二元气泡-固体和液滴-液滴相互作用。由于实际工程系统的复杂性以及流体环境中气泡、液滴、固体颗粒和化学添加剂的共存，将来，分子间和表面力的测量应扩展到更现实和复杂的系统，如皮克林乳液。另一个技术挑战是研究在更苛刻的环境条件（如高温、高压、高腐蚀性溶液）下，分子间和表面间的相互作用。这些苛刻的条件在实际的工业过程中经常遇到，因此可能会影响所涉及的相互作用介质的物理/化学性质，从而大大影响其相互作用力和机理。此外，考虑到实际工程过程中所涉及的固体颗粒的不规则形状和基底表面的随机粗糙度，实验应系统地研究这些参数（如颗粒形状、表面粗糙度）对相关胶体相互作用的影响。

在未来的研究中，可以将计算模拟和表面敏感光谱学与力测量技术结合起来，以提供有用的分子取向和组装行为信息，以及它们对各种工程过程中涉及的分子间和表面力的影响。本文所建立的纳米力学工具和实验方法可以被很容易地扩展到许多其他工程过程，如乳液聚合和定向气泡传输。将分子间和表面间相互作用原理与相关工程过程的性能和实际应用联系起来，为新技术和先进材料的开发提供指导。

致谢

感谢加拿大自然科学与工程研究委员会 (NSERC)、加拿大优秀研究基金所支持的未来能源系统 (CFREF)、加拿大创新基金 (CFI) 和加拿大首席专家项目 (H. Zeng) 的资金支持。

Compliance with ethics guidelines

Jiawen Zhang and Hongbo Zeng declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

References

- Zeng H. Polymer adhesion, friction, and lubrication. Hoboken: John Wiley & Sons; 2013.
- Shen LG, Lei Q, Chen JR, Hong HC, He YM, Lin HJ. Membrane fouling in a submerged membrane bioreactor: impacts of floc size. *Chem Eng J* 2015;269:328–34.
- Liu XM, Sheng GP, Yu HQ. DLVO approach to the flocculability of a photosynthetic H₂-producing bacterium, *Rhodospseudomonas acidophila*. *Environ Sci Technol* 2007;41(13):4620–5.
- Shen L, Wang X, Li R, Yu H, Hong H, Lin H, et al. Physicochemical correlations between membrane surface hydrophilicity and adhesive fouling in membrane bioreactors. *J Colloid Interface Sci* 2017;505:900–9.
- Li R, Lou Y, Xu Y, Ma G, Liao BQ, Shen L, et al. Effects of surface morphology on alginate adhesion: molecular insights into membrane fouling based on XDLVO and DFT analysis. *Chemosphere* 2019;233:373–80.
- Leckband D, Israelachvili J. Intermolecular forces in biology. *Quart Rev Biophys* 2001;34(2):105–267.
- Wang J, Li J, Xie L, Shi C, Liu Q, Zeng H. Interactions between elemental selenium and hydrophilic/hydrophobic surfaces: direct force measurements using AFM. *Chem Eng J* 2016;303:646–54.
- Israelachvili JN. Intermolecular and surface forces. 3rd ed. New York: Academic Press; 2011.
- Huang J, Yan B, Faghihnejad A, Xu H, Zeng H. Understanding nanorheology and surface forces of confined thin films. *Korea–Aust Rheol J* 2014;26(1):3–14.
- Dyson HJ, Wright PE, Scheraga HA. The role of hydrophobic interactions in initiation and propagation of protein folding. *Proc Natl Acad Sci USA* 2006;103(35):13057–61.
- Xie L, Shi C, Wang J, Huang J, Lu Q, Liu Q, et al. Probing the interaction between air bubble and spherulite mineral surface using atomic force microscope. *Langmuir* 2015;31(8):2438–46.
- Christenson HK, Claesson PM. Direct measurements of the force between hydrophobic surfaces in water. *Adv Colloid Interface Sci* 2001;91(3):391–436.
- Meyer EE, Rosenberg KJ, Israelachvili J. Recent progress in understanding hydrophobic interactions. *Proc Natl Acad Sci USA* 2006;103(43):15739–46.
- Israelachvili J, Pashley R. The hydrophobic interaction is long range, decaying exponentially with distance. *Nature* 1982;300(5890):341–2.
- Beattie JK, Djerdjev AM. The pristine oil/water interface: surfactant-free hydroxide-charged emulsions. *Angew Chem Int Ed* 2004;43(27):3568–71.
- Meyer EE, Lin Q, Israelachvili JN. Effects of dissolved gas on the hydrophobic attraction between surfactant-coated surfaces. *Langmuir* 2005;21(1):256–9.
- Siretanu I, Chapel JP, Drummond C. Water-ions induced nanostructuring of hydrophobic polymer surfaces. *ACS Nano* 2011;5(4):2939–47.
- Christenson HK, Claesson PM. Cavitation and the interaction between macroscopic hydrophobic surfaces. *Science* 1988;239(4838):390–2.
- Palmer LA, Cookson D, Lamb RN. The relationship between nanobubbles and the hydrophobic force. *Langmuir* 2011;27(1):144–7.
- Faghihnejad A, Zeng H. Hydrophobic interactions between polymer surfaces: using polystyrene as a model system. *Soft Matter* 2012;8(9):2746–59.
- Galamba N. Water's structure around hydrophobic solutes and the iceberg model. *J Phys Chem B* 2013;117(7):2153–9.
- Hooper JB, Schweizer KS. Contact aggregation, bridging, and steric stabilization in dense polymer-particle mixtures. *Macromolecules* 2005;38(21):8858–69.
- Shah PS, Holmes JD, Doty RC, Johnston KP, Korgel BA. Steric stabilization of nanocrystals in supercritical CO₂ using fluorinated ligands. *J Am Chem Soc* 2000;122(17):4245–6.
- Indekeu JO, Aarts DGAL, Lekkerkerker HNW, Hennequin Y, Bonn D. Thermal fluctuation forces and wetting layers in colloid-polymer mixtures: derivation of an interface potential. *Phys Rev E* 2010;81(4 Pt 1):041604.
- Hennequin Y, Aarts DGAL, Indekeu JO, Lekkerkerker HNW, Bonn D. Fluctuation forces and wetting layers in colloid-polymer mixtures. *Phys Rev Lett* 2008;100(17):178305.
- Runkana V, Somasundaran P, Kapur PC. A population balance model for flocculation of colloidal suspensions by polymer bridging. *Chem Eng Sci* 2006;61(1):182–91.
- Jiang HR, Wada H, Yoshinaga N, Sano M. Manipulation of colloids by a nonequilibrium depletion force in a temperature gradient. *Phys Rev Lett* 2009;102(20):208301.
- Vigil G, Xu Z, Steinberg S, Israelachvili J. Interactions of silica surfaces. *J Colloid Interface Sci* 1994;165(2):367–85.
- Israelachvili JN, Pashley RM. Molecular layering of water at surfaces and origin of repulsive hydration forces. *Nature* 1983;306(5940):249–50.
- Trokhymchuk A, Henderson D, Wasan DT. A molecular theory of the hydration force in an electrolyte solution. *J Colloid Interface Sci* 1999;210(2):320–31.
- Derjaguin BV. A theory of the heterocoagulation, interaction and adhesion of dissimilar particles in solutions of electrolytes. *Discuss Faraday Soc* 1954;18:85–98.
- Derjaguin BV, Titijskaia AS, Abricossova II, Malkina AD. Investigations of the forces of interaction of surfaces in different media and their application to the problem of colloid stability. *Discuss Faraday Soc* 1954;18:24–41.
- Rentsch S, Pericet-Camara R, Papastavrou G, Borkovec M. Probing the validity of the Derjaguin approximation for heterogeneous colloidal particles. *Phys Chem Chem Phys* 2006;8(21):2531–8.
- Neuman KC, Nagy A. Single-molecule force spectroscopy: optical tweezers, magnetic tweezers and atomic force microscopy. *Nat Methods* 2008;5(6):491–505.
- Zhang L, Xie L, Cui X, Chen J, Zeng H. Intermolecular and surface forces at solid/oil/water/gas interfaces in petroleum production. *J Colloid Interface Sci* 2019;537:505–19.
- Gong L, Xiang L, Zhang J, Chen J, Zeng H. Fundamentals and advances in the adhesion of polymer surfaces and thin films. *Langmuir* 2019;35(48):15914–36.
- Zhang X, Ma L, Zhang Y. High-resolution optical tweezers for single-molecule manipulation. *Yale J Biol Med* 2013;86(3):367–83.
- Dulin D, Cui TJ, Cnossen J, Docter M, Lippert J, Dekker N. High Spatiotemporal-resolution magnetic tweezers: calibration and applications for DNA dynamics. *Biophys J* 2015;109(10):2113–25.
- Sarkar R, Rybenkov VV. A guide to magnetic tweezers and their applications. *Front Phys* 2016;4:48.
- Tabor D, Winterton RHS. The direct measurement of normal and retarded van der Waals forces. *Proc R Soc Lond A* 1969;312(1511):435–50.
- Israelachvili JN, Tabor D. The shear properties of molecular films. *Wear* 1973;24(3):386–90.
- Israelachvili JN, Tabor D. Measurement of van der Waals dispersion forces in the range 1.4 to 130 nm. *Nat Phys Sci* 1972;236(68):106.
- Israelachvili J, Min Y, Akbulut M, Alig A, Carver G, Greene W, et al. Recent advances in the surface forces apparatus (SFA) technique. *Rep Prog Phys* 2010;73(3):036601.
- Zeng H, Tian Yu, Zhao B, Tirrell M, Israelachvili J. Friction at the liquid/liquid interface of two immiscible polymer films. *Langmuir* 2009;25(9):4954–64.
- Maeda N, Chen N, Tirrell M, Israelachvili JN. Adhesion and friction mechanisms of polymer-on-polymer surfaces. *Science* 2002;297(5580):379–82.
- Zeng H, Maeda N, Chen N, Tirrell M, Israelachvili J. Adhesion and friction of polystyrene surfaces around T_m. *Macromolecules* 2006;39(6):2350–63.
- Zeng H, Tian Y, Anderson TH, Tirrell M, Israelachvili JN. New SFA techniques for studying surface forces and thin film patterns induced by electric fields. *Langmuir* 2008;24(4):1173–82.
- Kristiansen K, Zeng H, Zappone B, Israelachvili JN. Simultaneous measurements of molecular forces and electro-optical properties of a confined 5CB liquid crystal film using a surface forces apparatus. *Langmuir* 2015;31(13):3965–72.
- Valtiner M, Banquy X, Kristiansen K, Greene GW, Israelachvili JN. The electrochemical surface forces apparatus: the effect of surface roughness, electrostatic surface potentials, and anodic oxide growth on interaction forces, and friction between dissimilar surfaces in aqueous solutions. *Langmuir* 2012;28(36):13080–93.
- Kristiansen K, Donaldson SH Jr, Berkson ZJ, Scott J, Su R, Banquy X, et al. Multimodal miniature surface forces apparatus (μSFA) for interfacial science measurements. *Langmuir* 2019;35(48):15500–14.
- Binnig G, Rohrer H, Gerber C, Weibel E. Surface studies by scanning tunneling microscopy. *Phys Review Lett* 1982;49(1):57–61.
- Binnig GK, inventor; International Business Machines Corp, assignee. Atomic force microscope and method for imaging surfaces with atomic resolution. United States patent USRE33387E. 1990 Oct 16.
- Binnig G, Quate CF, Gerber C. Atomic force microscope. *Phys Rev Lett*

- 1986;56(9):930–3.
- [54] Ducker WA, Senden TJ, Pashley RM. Direct measurement of colloidal forces using an atomic force microscope. *Nature* 1991;353(6341):239–41.
- [55] Butt HJ. Electrostatic interaction in atomic force microscopy. *Biophys J* 1991;60(4):777–85.
- [56] Butt HJ, Cappella B, Kappl M. Force measurements with the atomic force microscope: technique, interpretation and applications. *Surf Sci Rep* 2005;59(1–6):1–152.
- [57] Shi C, Chan DYC, Liu Q, Zeng H. Probing the hydrophobic interaction between air bubbles and partially hydrophobic surfaces using atomic force microscopy. *J Phys Chem C* 2014;118(43):25000–8.
- [58] Dagastine RR, Manica R, Carnie SL, Chan DYC, Stevens GW, Grieser F. Dynamic forces between two deformable oil droplets in water. *Science* 2006;313(5784):210–3.
- [59] Xie L, Shi C, Cui X, Zeng H. Surface forces and interaction mechanisms of emulsion drops and gas bubbles in complex fluids. *Langmuir* 2017;33(16):3911–25.
- [60] Xing Y, Xu M, Gui X, Cao Y, Babel B, Rudolph M, et al. The application of atomic force microscopy in mineral flotation. *Adv Colloid Interface Sci* 2018;256:373–92.
- [61] Ducker WA, Xu Z, Israelachvili JN. Measurements of hydrophobic and DLVO forces in bubble-surface interactions in aqueous solutions. *Langmuir* 1994;10(9):3279–89.
- [62] Butt HJ. A technique for measuring the force between a colloidal particle in water and a bubble. *J Colloid Interface Sci* 1994;166(1):109–17.
- [63] Shi C, Cui X, Xie L, Liu Q, Chan DYC, Israelachvili JN, et al. Measuring forces and spatiotemporal evolution of thin water films between an air bubble and solid surfaces of different hydrophobicity. *ACS Nano* 2015;9(1):95–104.
- [64] Liu S, Xie L, Liu G, Zhong H, Wang Y, Zeng H. Hetero-difunctional reagent with superior flotation performance to chalcopyrite and the associated surface interaction mechanism. *Langmuir* 2019;35(12):4353–63.
- [65] Butt HJ. Measuring electrostatic, van der Waals, and hydration forces in electrolyte solutions with an atomic force microscope. *Biophys J* 1991;60(6):1438–44.
- [66] Xie L, Wang J, Yuan D, Shi C, Cui X, Zhang H, et al. Interaction mechanisms between air bubble and molybdenite surface: impact of solution salinity and polymer adsorption. *Langmuir* 2017;33(9):2353–61.
- [67] Contreras-Naranjo JC, Ugaz VM. A nanometre-scale resolution interference-based probe of interfacial phenomena between microscopic objects and surfaces. *Nat Commun* 2013;4(1):1919.
- [68] Cui X, Shi C, Xie L, Liu J, Zeng H. Probing interactions between air bubble and hydrophobic polymer surface: impact of solution salinity and interfacial nanobubbles. *Langmuir* 2016;32(43):11236–44.
- [69] Xie L, Shi C, Cui X, Huang J, Wang J, Liu Q, et al. Probing the interaction mechanism between air bubbles and bitumen surfaces in aqueous media using bubble probe atomic force microscopy. *Langmuir* 2018;34(3):729–38.
- [70] Shi C, Cui X, Zhang X, Tchoukov P, Liu Q, Encinas N, et al. Interaction between air bubbles and superhydrophobic surfaces in aqueous solutions. *Langmuir* 2015;31(26):7317–27.
- [71] Cui X, Shi C, Zhang S, Xie L, Liu J, Jiang D, et al. Probing the effect of salinity and pH on surface interactions between air bubbles and hydrophobic solids: implications for colloidal assembly at air/water interfaces. *Chem Asian J* 2017;12(13):1568–77.
- [72] Pearse MJ. An overview of the use of chemical reagents in mineral processing. *Miner Eng* 2005;18(2):139–49.
- [73] Liu S, Xie L, Liu J, Liu G, Zhong H, Wang Y, et al. Probing the interactions of hydroxamic acid and mineral surfaces: molecular mechanism underlying the selective separation. *Chem Eng J* 2019;374:123–32.
- [74] Xie L, Wang J, Shi C, Huang J, Zhang H, Liu Q, et al. Probing surface interactions of electrochemically active galena mineral surface using atomic force microscopy. *J Phys Chem C* 2016;120(39):22433–42.
- [75] Zhang L, Shi C, Lu Q, Liu Q, Zeng H. Probing molecular interactions of asphaltenes in heptol using a surface forces apparatus: implications on stability of water-in-oil emulsions. *Langmuir* 2016;32(19):4886–95.
- [76] Zhang L, Xie L, Shi C, Huang J, Liu Q, Zeng H. Mechanistic understanding of asphaltene surface interactions in aqueous media. *Energy Fuels* 2017;31(4):3348–57.
- [77] Shi C, Zhang L, Xie L, Lu X, Liu Q, Mantilla CA, et al. Interaction mechanism of oil-in-water emulsions with asphaltenes determined using droplet probe AFM. *Langmuir* 2016;32(10):2302–10.
- [78] Shi C, Zhang L, Xie L, Lu X, Liu Q, He J, et al. Surface interaction of water-in-oil emulsion droplets with interfacially active asphaltenes. *Langmuir* 2017;33(5):1265–74.
- [79] Natarajan A, Xie J, Wang S, Liu Q, Masliyah J, Zeng H, et al. Understanding molecular interactions of asphaltenes in organic solvents using a surface force apparatus. *J Phys Chem C* 2011;115(32):16043–51.
- [80] Wang S, Liu J, Zhang L, Masliyah J, Xu Z. Interaction forces between asphaltene surfaces in organic solvents. *Langmuir* 2010;26(1):183–90.
- [81] Xie L, Lu Q, Tan X, Liu Q, Tang T, Zeng H. Interfacial behavior and interaction mechanism of pentol/water interface stabilized with asphaltenes. *J Colloid Interface Sci* 2019;553:341–9.
- [82] Zhang J, Zhang L, Cui X, Gong L, Xiang L, Shi C, et al. Scalable polyzwitterion-polydopamine coating for regenerable oil/water separation and underwater self-cleaning of stubborn heavy oil fouling without pre-hydration. *Chem Commun* 2018;54(70):9734–7.
- [83] Mao X, Gong L, Xie L, Qian H, Wang X, Zeng H. Novel Fe₃O₄ based superhydrophilic core-shell microspheres for breaking asphaltene-stabilized water-in-oil emulsion. *Chem Eng J* 2019;358:869–77.
- [84] Shi C, Yan B, Xie L, Zhang L, Wang J, Takahara A, et al. Long-range hydrophilic attraction between water and polyelectrolyte surfaces in oil. *Angew Chem Int Ed Engl* 2016;55(48):15017–21.
- [85] Swart NC, Weaver AJ. The Alberta oil sands and climate. *Nat Clim Chang* 2012;2(3):134–6.
- [86] Li SM, Leithead A, Moussa SG, Liggio J, Moran MD, Wang D, et al. Differences between measured and reported volatile organic compound emissions from oil sands facilities in Alberta, Canada. *Proc Natl Acad Sci USA* 2017;114(19):E3756–65.
- [87] Farkish A, Fall M. Rapid dewatering of oil sand mature fine tailings using super absorbent polymer (SAP). *Miner Eng* 2013;50–51:38–47.
- [88] Gray M, Xu Z, Masliyah J. Physics in the oil sands of Alberta. *Phys Today* 2009;62(3):31–5.
- [89] Lu Q, Yan B, Xie L, Huang J, Liu Y, Zeng H. A two-step flocculation process on oil sands tailings treatment using oppositely charged polymer flocculants. *Sci Total Environ* 2016;565:369–75.
- [90] Yan B, Huang J, Han L, Gong L, Li L, Israelachvili JN, et al. Duplicating dynamic strain-stiffening behavior and nanomechanics of biological tissues in a synthetic self-healing flexible network hydrogel. *ACS Nano* 2017;11(11):11074–81.
- [91] Yan B, Han L, Xiao H, Zhang J, Huang J, Hu W, et al. Rapid dewatering and consolidation of concentrated colloidal suspensions: mature fine tailings via self-healing composite hydrogel. *ACS Appl Mater Interfaces* 2019;11(24):21610–8.
- [92] Wang C, Harbottle D, Liu Q, Xu Z. Current state of fine mineral tailings treatment: a critical review on theory and practice. *Miner Eng* 2014;58:113–31.
- [93] Mezzenga R, Schurtenberger P, Burbidge A, Michel M. Understanding foods as soft materials. *Nat Mater* 2005;4(10):729–40.
- [94] Elabbas S, Ouazzani N, Mandi L, Berrekhis F, Perdicakis M, Pontvianne S, et al. Treatment of highly concentrated tannery wastewater using electrocoagulation: influence of the quality of aluminium used for the electrode. *J Hazard Mater* 2016;319:69–77.
- [95] Cameron N, Bogin B, editors. *Human growth and development*. New York: Academic Press; 2013.
- [96] Zhang Y, Liu C, Shi W, Wang Z, Dai L, Zhang X. Direct measurements of the interaction between pyrene and graphite in aqueous media by single molecule force spectroscopy: understanding the π - π interactions. *Langmuir* 2007;23(15):7911–5.
- [97] Hinterdorfer P, Duf rene YF. Detection and localization of single molecular recognition events using atomic force microscopy. *Nat Methods* 2006;3(5):347–55.
- [98] Zhang J, Lu X, Shi C, Yan B, Gong L, Chen J, et al. Unraveling the molecular interaction mechanism between graphene oxide and aromatic organic compounds with implications on wastewater treatment. *Chem Eng J* 2019;358:842–9.
- [99] Zhang J, Azam MS, Shi C, Huang J, Yan B, Liu Q, et al. Poly(acrylic acid) functionalized magnetic graphene oxide nanocomposite for removal of methylene blue. *RSC Adv* 2015;5(41):32272–82.
- [100] Xiang L, Zhu S, Li M, Zhang J, El-Din MG, Zeng H. Probing fouling mechanism of naphthenic acids on forward osmosis polymer membranes in oil sands process water treatment. *J Membr Sci* 2019;576:161–70.
- [101] Jiang Y, Liang J, Liu Y. Application of forward osmosis membrane technology for oil sands process-affected water desalination. *Water Sci Technol* 2016;73(8):1809–16.
- [102] Ambroiewzcz D, Ciesielczyk F, Nowacka M, Karasiewicz J, Piasecki A, Maciejewski H, et al. Fluoroalkylsilane versus alkylsilane as hydrophobic agents for silica and silicates. *J Nanomater* 2013;2013:631938.
- [103] Ding W, Cai J, Yu Z, Wang Q, Xu Z, Wang Z, et al. Fabrication of an aquaporin-based forward osmosis membrane through covalent bonding of a lipid bilayer to a microporous support. *J Mater Chem A Mater Energy Sustain* 2015;3(40):20118–26.
- [104] Pashley RM, Israelachvili JN. DLVO and hydration forces between mica surfaces in Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, and Ba²⁺ chloride solutions. *J Colloid Interface Sci* 1984;97(2):446–55.
- [105] Zhu S, Panne U, Rurack K. A rapid method for the assessment of the surface group density of carboxylic acid-functionalized polystyrene microparticles. *Analyst* 2013;138(10):2924–30.
- [106] Manthiram A, Fu Y, Chung SH, Zu C, Su YS. Rechargeable lithium-sulfur batteries. *Chem Rev* 2014;114(23):11751–87.
- [107] Miller JR. Applied physics. Valuing reversible energy storage. *Science* 2012;335(6074):1312–3.
- [108] Cui X, Zhang L, Zhang J, Gong L, Gao M, Zheng P, et al. A novel metal-organic layered material with superior supercapacitive performance through ultrafast and reversible tetraethylammonium intercalation. *Nano Energy* 2019;59:102–9.
- [109] Higgins TM, Park SH, King PJ, Zhang CJ, McEvoy N, Berner NC, et al. A commercial conducting polymer as both binder and conductive additive

- for silicon nanoparticle-based lithium-ion battery negative electrodes. *ACS Nano* 2016;10(3):3702–13.
- [110] Shi Y, Zhou X, Yu G. Material and structural design of novel binder systems for high-energy, high-power lithium-ion batteries. *Acc Chem Res* 2017;50(11):2642–52.
- [111] Yi H, Lan T, Yang Y, Lei Z, Zeng H, Tang T, et al. Aqueous-processable polymer binder with strong mechanical and polysulfide-trapping properties for high performance of lithium-sulfur batteries. *J Mater Chem A Mater Energy Sustain* 2018;6(38):18660–8.
- [112] Zhang G, Yang Y, Chen Y, Huang J, Zhang T, Zeng H, et al. A quadruple-hydrogen-bonded supramolecular binder for high-performance silicon anodes in lithium-ion batteries. *Small* 2018;14(29):e1801189.
- [113] Han B, Yang Y, Shi X, Zhang G, Gong L, Xu D, et al. Spontaneous repairing liquid metal/Si nanocomposite as a smart conductive-additive-free anode for lithium-ion battery. *Nano Energy* 2018;50:359–66.
- [114] Xiang L, Gong L, Zhang J, Zhang L, Hu W, Wang W, et al. Probing molecular interactions of PEGylated chitosan in aqueous solutions using a surface force apparatus. *Phys Chem Chem Phys* 2019;21(37):20571–81.