



基于分子动力学模拟的 α -SiO₂纳米颗粒 油-水界面吸附行为研究

文涛涛,李玉秀*,谢驰,孔令辉,郑丹菁,郑佳杰

(广东工业大学材料与能源学院,广东 广州 510006)

摘要: 纳米颗粒相界面吸附与自组装被广泛应用于石油采收、泡沫浮选、药物输送及新型功能材料等研究领域。然而,由于溶剂化力、静电斥力等多种相互作用所导致的吸附势垒,纳米颗粒自发吸附至界面的过程受到阻碍。基于分子动力学方法研究了 α -SiO₂纳米颗粒相界面吸附动力学特征,深入分析了水化层结构及离子浓度对颗粒吸附行为的影响。首先,通过修饰表面基团获取了不同亲疏水性 α -SiO₂纳米颗粒的吸附特征:纳米颗粒自发扩散至亚界面后会经历弛豫吸附至界面、快速吸附以及在界面区域经历一段弛豫后达到动态平衡三个过程。随后,从径向分布函数、角度分布、氢键密度分布等对纳米颗粒水化层结构以及氢键结构进行了量化和比较,通过水化层内水分子驻留自相关函数以及氢键寿命分析了水化层结构及氢键结构的动力学特性。结果表明:水化层结构依赖于所作用颗粒的表面特性,与亲水表面相比,水分子在疏水表面具有明显的择优取向和更强的流动性;表面-水间氢键相互作用和水化层内特殊氢键结构是影响颗粒吸附的重要原因;不同离子效应可以通过共同作用干扰氢键结构以促进纳米颗粒相界面吸附。本研究为理解纳米颗粒相界面吸附动力学特性以及吸附壁垒形成机制提供参考,对于纳米颗粒相界面可控吸附在石油采收、新型功能材料等应用领域具有指导意义。

关键词: 分子动力学;非晶二氧化硅;改性纳米颗粒;油水界面;相界面吸附;氢键寿命;氢键相互作用;水化层

中图分类号:O647

文献标志码:A

文章编号:1673-9981(2024)05-0809-10

引文格式:文涛涛,李玉秀,谢驰,等. 基于分子动力学模拟的 α -SiO₂纳米颗粒油-水界面吸附行为研究[J]. 材料研究与应用, 2024,18(5):809-818.

WEN Taotao, LI Yuxiu, XIE Chi, et al. Adsorption Behavior of α -SiO₂ Nanoparticles at Oil-Water Interface Based on Molecular Dynamics Simulation[J]. Materials Research and Application, 2024,18(5):809-818.

0 引言

微纳米颗粒在两相界面上的吸附和自组装具有非常广阔的应用前景,最常见的应用是作为稳定剂,以稳定不相溶的两相界面。因此,在涉及乳液、泡沫的产品和工艺中,对颗粒稳定剂的研究尤为关键^[1]。食品加工和个人护理等领域颗粒稳定剂也发挥了重要作用^[2]。而在石油开采、泡沫浮选中的矿物回收过程中,则需要颗粒破坏界面以回收目标材料^[3-4]。颗粒在界面的准二维吸附为制造特殊功能结构和复杂材料提供了可能^[5]。此外,基于颗粒的尺寸特性,颗粒间的间隙可以作为选择性转移材料和成分的通道,应用于膜传导、药物输送、相转移催化等研究当

中^[6-7]。而功能材料的应用对如何精准控制两相界面上颗粒吸附和自组装提出了更高的要求。设计功能材料的关键机制是颗粒在界面上的迁移及不可逆吸附。颗粒一旦接触界面,两相接触面积的减小将为颗粒进入界面提供驱动力,使得流体-流体相互作用最小化并降低了界面自由能,而这一能量的减小有助于保持界面稳定^[8]。即便如此,当颗粒从体相靠近两相界面时,吸附过程并不总是自发的,需要施加外力(超声、机械震动或添加盐、表面活性剂等)来促使颗粒从体相向界面迁移^[9]。这是由于颗粒必须先克服阻碍其吸附的能量壁垒才能到达界面,而这一壁垒形成的原因并不唯一,可能由一种或多种颗

收稿日期:2024-03-26

基金项目:国家自然科学基金面上项目(51776043);国家自然科学基金项目(U20A201020)

作者简介:文涛涛,硕士研究生,研究方向为纳米颗粒自组装先进功能材料合成。E-mail:wentaotaoty@163.com。

通信作者:李玉秀,博士,副教授,研究方向为能源高效利用过程先进数值模拟技术及纳米颗粒自组装先进功能材料合成。
E-mail:Yuxiu.li@hotmail.com。

粒-界面间相互作用所引起,例如静电相互作用、电荷效应和范德华力等^[10-12]。因此仅靠传统热力学理论无法清楚解释颗粒复杂的吸附过程。

在石油采收、特殊功能材料等一些应用场景中,涉及到纳米尺寸以及表面功能化的颗粒。当颗粒表面与界面间距小于几纳米时,连续介质理论无法满足,不能用于描述二者间范德华力和双电层力^[13]。在纳米尺度下,颗粒表面不再被认为是光滑的,Derjaguin近似无法被满足,且其它非DLVO力作用会变得显著。由溶剂分子的特殊结构在两相互作用表面之间所引起的系统自由能变化而产生的溶剂化力,是非DLVO力的一种。在以水作为溶剂的情况下,由于水分子间的强氢键相互作用,溶剂化力可能比两种DLVO力更强。基于颗粒的表面特性,颗粒有可能受到排斥或吸引的溶剂化力,而Janus颗粒等同时具有亲水性和疏水性基团的颗粒所受到的溶剂化力会更为复杂^[14-15]。应对静电吸附屏障的有效措施是加入电解质盐(NaCl等)以屏蔽颗粒表面电荷,而电解质盐的作用远不止于此^[16-17]。离子对水体相性质的影响在此前已有广泛研究,如水分子的氢键网络,不同离子对水分子结构起到不同程度的促进或破坏作用^[18-20]。

本文利用分子动力学方法模拟了表面具有不同亲疏水性非晶二氧化硅颗粒的吸附动力学过程,通过对比表面处局部水分子结构、氢键网络等性质以探究纳米颗粒的吸附动力学特性。

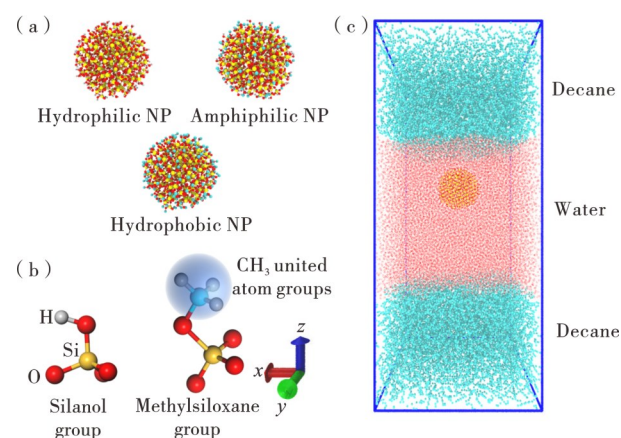
1 模拟方法

1.1 模型构建

模拟过程中采用非晶二氧化硅(α -SiO₂)纳米颗粒(Nanoparticle, NP)模型,利用ClayFF力场建模^[21]。具体构建方法如下:块状 α -SiO₂由Litton等^[22]提出的熔融淬火工艺生成,从非晶材料中雕刻出所需直径的球形纳米颗粒;将不饱和Si原子从球形SiO₂纳米颗粒表面去除,非桥接氧原子的未饱和键通过接入一个H原子形成亲水的硅烷醇基团(Si—O—H)或接入一个甲基形成疏水的甲基硅氧烷基团(Si—O—CH₃),通过调节两种基团的比例来精准控制颗粒表面亲疏水性。纳米颗粒建模细节如图1所示。本文采用直径为3 nm的 α -SiO₂纳米颗粒,设计了亲水、两亲及疏水三种颗粒,颗粒表面硅烷醇基团与甲基硅氧烷基团的比值分别为1:0、1:1、0:1。其中,两亲颗粒表面的硅烷醇基团与甲基硅氧烷基团随机分布。

构建单颗粒相界面吸附模型,首先构建一个包含水分子和癸烷的双相体系:体系由癸烷-水-癸烷

三层组成以消除周期性边界条件影响;为避免有效尺寸效应且防止上下两个油-水界面同时与颗粒相互作用,将模拟域X和Y方向尺寸设置为纳米颗粒直径的3倍以上,模拟域尺寸为10 nm×10 nm×22 nm,水分子沿Z方向形成10 nm厚层。平衡后,在水相内插入纳米颗粒及离子。其中,甲基和癸烷分子采用TraPPE联合原子力场模拟^[23],SPC/E模型对水分子进行建模,Na⁺、Ca²⁺、Cl⁻离子采用ClayFF内力场参数。不同原子间LJ参数使用Lorentz-Bethel混合规则确定。截断半径一般设置为LJ势阱深度位置,根据TraPPE力场规定,所有相互作用的截断半径均设置为1.4 nm,采用粒子网格法(PME)计算长程库伦相互作用。对于每种颗粒,都各自构建了含有NaCl(0.5和1.0 mol·L⁻¹)和CaCl(0.25和0.50 mol·L⁻¹)的水溶液,一共进行了15次模拟。



(a)一纳米颗粒初始构型;(b)一硅烷醇基团与甲基硅氧烷基团;(c)一体系初始构型示意图。

(a)—initial configuration of the various NPs; (b)—silanol groups and methylsiloxane groups; (c)—initial configuration of the system.

图1 纳米颗粒建模细节

Figure 1 Nanoparticle modeling details

1.2 模拟细节

模拟均采用GROMACS(版本2020.5)软件包完成^[24]。跳蛙算法(leapfrog algorithm)用于求解牛顿运动方程,时间步长为2 fs,每500步输出一次原子轨迹,以便后续进行数据分析。使用最陡下降法对体系进行能量最小化处理,随后分别在NVT和NPT系综下进行500 ps的预平衡模拟,待温度和压力达到平衡后,在NPT系综下进行10 ns模拟。刚性水分子通过SETTLE算法约束,其他分子的键长通过LINCS算法约束。使用速度重缩放恒温器(V-rescale)进行温度耦合,Berendsen恒压器进行压力

耦合,将体系温度设置为 300 K,压力设置为 1 bar。

1.3 模型验证

为了保证 MD 模型能够真实反应油水界面体系,本文通过油-水界面张力模拟值与实验值的对比验证模型的准确性。根据压力张量分量可以将 IFT 定义为:

$$\gamma_{ow} = \frac{L_z}{2} \left\langle \left(P_{zz} - \frac{P_{xx} + P_{yy}}{2} \right) \right\rangle$$

其中, L_z 为模拟域Z方向长度, P_{xx} , P_{yy} , P_{zz} 分别为压力张量的XX,YY,ZZ分量。在不含纳米颗粒纯-油水体中测得的癸烷-水界面张力为 52.97 mN·m⁻¹(环境温度为 300 K),与 Zeppieri 等^[25]测得的实验值 51.7 mN·m⁻¹相比^[25],误差仅为 2.45%,因此所构建的 MD 模型具有良好的准确性。

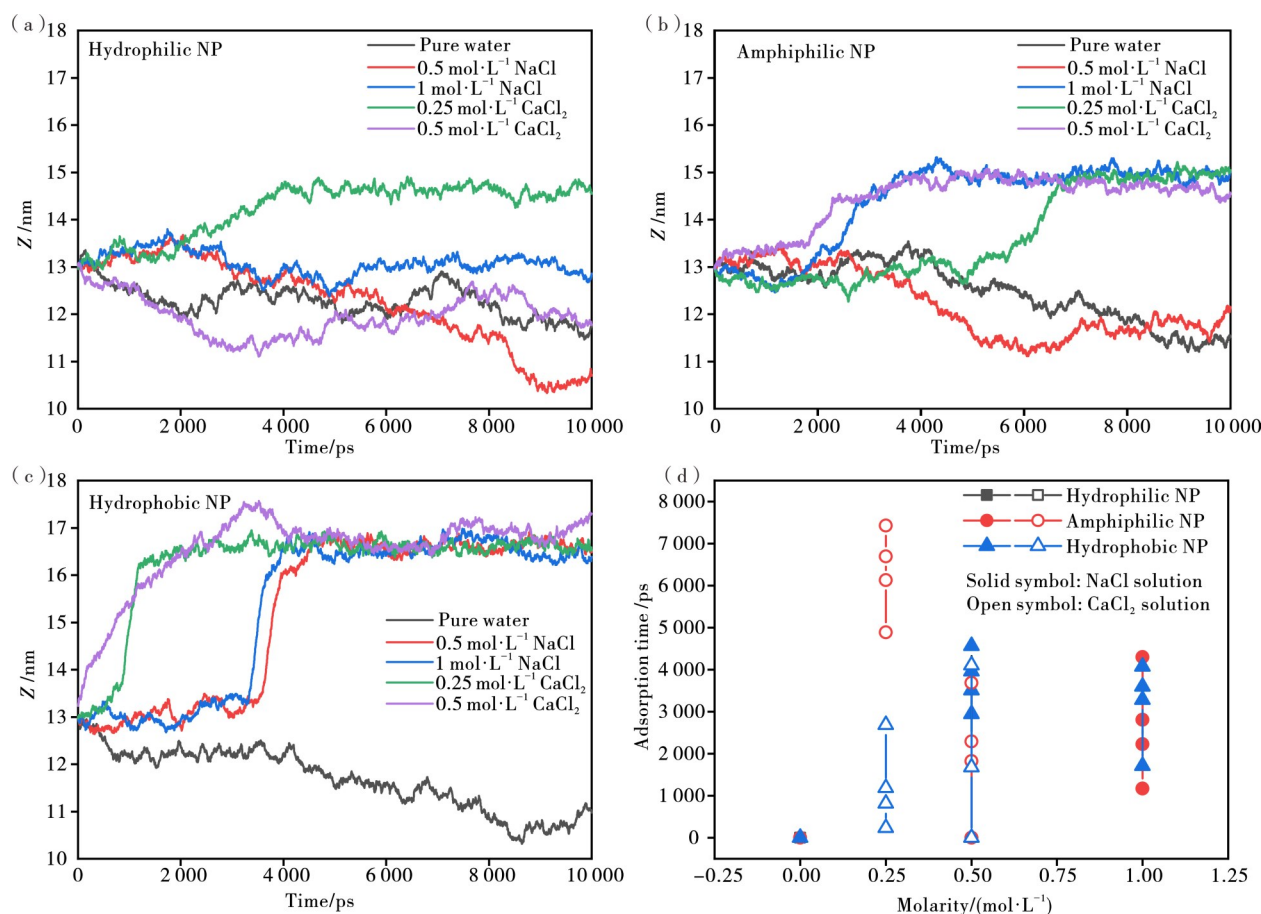
2 结果与讨论

2.1 纳米颗粒吸附过程

颗粒的相界面吸附可分为两个阶段:(1)颗粒由

体相输送到亚界面;(2)从亚界面穿透并吸附在界面上。本文模拟了不同亲疏水性纳米颗粒在纯水及不同浓度盐溶液(NaCl、CaCl₂)的吸附过程,为节省模拟时长,将质心距体系底面高度 13 nm 处作为颗粒吸附过程的初始位置(颗粒表面离界面约一个颗粒半径距离),以缩短颗粒阶段 1 的输送时间。

图 2(a—c)为 3 种不同亲疏水性颗粒在 Z 轴方向上(界面法向方向)质心随时间变化轨迹,图 2(d)为不同颗粒吸附时间对比图。从图 2 可见,在纯水溶液中,即使表面完全疏水的颗粒也难以发生吸附,甚至有向体相水扩散的趋势。表明在排除静电壁垒的情况下,在纳米尺度下仍有其它相互作用阻碍颗粒吸附到界面,这与颗粒表面特性和水分子结构之间的特殊联系有关。离子的加入可以有效促进表面带有疏水基团颗粒的吸附,相较一价阳离子 Na⁺,二价阳离子 Ca²⁺可以使颗粒更快发生吸附。但对于亲水颗粒而言,即使在高盐浓度下吸附也很难发生,仅在 0.25 mol·L⁻¹ CaCl₂ 溶液下观察到了吸附情



(a—c)—吸附轨迹;(d)—吸附时间。

(a—c)—adsorption trajectories;(d)—adsorption time.

图2 纳米颗粒吸附轨迹及吸附时间对比图

Figure 2 The adsorption trajectories of NPs and comparison of NPs adsorption times

况。表面亲疏水性不仅很大程度上决定了颗粒的吸附能力,而且显著影响了颗粒的吸附动力学过程,观察颗粒的吸附轨迹可以发现阶段2普遍经历了三个过程:(1)弛豫吸附;(2)快速吸附到界面;(3)在界面区域经历一段弛豫后达到动态平衡。但疏水颗粒在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ 下的吸附过程没有观察到弛豫吸附,而是快速吸附至界面并突破,随后被拉回至平衡位置。

2.2 表面水分子结构特性

固体基质会对表面附近水分子的局部结构产生干扰,表现出与体相水不同的结构和性质。基于固体基质的表面特性,这种特殊的局部结构在不同程度上阻碍颗粒的吸附过程。然而,当离子被引入系统中时,显著促进了吸附现象。这可能是由于离子改变了水分子的结构,或者引发了其它离子效应所导致的。基于此,通过计算径向分布函数、角度分布及驻留自相关函数等,以比较颗粒表面亲疏水性影响下的水分子结构特征及动力学性质,以及在离子诱导下水分子结构的变化情况。

2.2.1 水化结构表征

径向分布函数(Radial Distribution Function, RDF)表示给定半径范围内,颗粒周围出现目标的相对概率,具体公式如下:

$$g(r) = \frac{\langle \rho(r) \rangle}{\langle \rho_0 \rangle}$$

其中 $g(r)$ 代表颗粒与粒子间径向分布函数, $\rho(r)$ 代表颗粒周围距离颗粒质心 r 处粒子数密度, ρ_0 代表粒子体相数密度。当 $r < r_{\text{NP}}$ (1.5 nm) 时, RDF 值为零,因为水分子与离子无法渗透至颗粒内部。图3为颗粒质心-水氧(OW)和颗粒质心-水氢(HW)原子径向分布函数。从图3可见,颗粒表面在距离 12 Å 范围内扰动界面水并形成两层明显水化层。与以往在晶体 SiO_2 表面观察到的现象不同,不同亲疏水性 $\alpha\text{-SiO}_2$ 颗粒表面的水化层厚度相近,且水化层的峰值在疏水表面更高(1.2),这说明在同等结构局部化程度下,疏水颗粒周围的水分子结构更为致密。亲水颗粒、两亲颗粒以及疏水颗粒表面的第一 OW 峰值对应质心距离分别为 18.1、19.8 和 20.1 Å,意味着羟基化程度较高的颗粒容易形成更接近颗粒表面的水层。对比 OW 和 HW 的 RDF 峰发现,在两亲颗粒及疏水颗粒表面,OW 与 HW 的 RDF 曲线基本重叠,这是由于 $\alpha\text{-SiO}_2$ 颗粒的曲面拓扑结构和表面凹凸区域的存在,水化层整体相较于在晶体 SiO_2 表面的结构而言更为无序。而对于亲水颗粒表面而

言,OW 与 HW 表面水层峰值位置距颗粒表面的距离在 3.5 Å 以内,HW 峰值为 1.06,略低于同水层 OW(1.09),说明第一层水分子(表面水)与颗粒表面间可能形成氢键并且层内出现一定的有序结构。

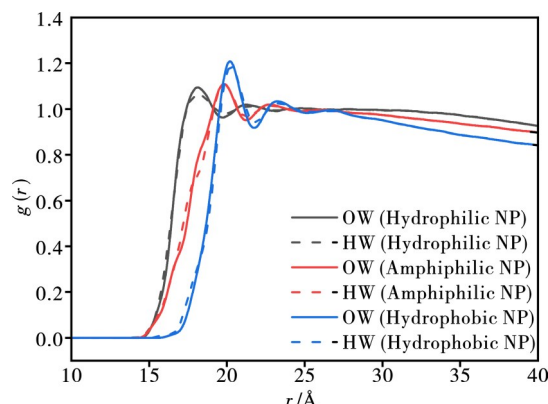


图3 NP-OW/HW 径向分布图

Figure 3 RDFs between each NP and OW/HW atoms of water

图4为第一水化层水分子在颗粒表面的角度分布,角度定义为颗粒质心至OW原子的矢量 $\vec{A}$ 与水分子偶极矩(即OW原子至两个HW原子连线中点的向量)的夹角。角度为 0° 对应于水分子两个OH键都远离表面, 180° 则是都指向表面。疏水颗粒的第一水化层具有明显的择优取向,角度概率分布的峰值出现在 96° ,意味着至少有一个OH键指向表面。相反,亲水颗粒和两亲颗粒第一水化层的水分子虽然也表现出了 90° 至 120° 的优先取向,但相对疏水表面而言水分子取向分布更为广泛。这是表面亲疏水基团所引起的不同氢键作用方式所导致的, Si-O-H 基团中的O原子同时作为氢键供体和受体存在,接纳一个水分子的HW原子的同时也向另一个水分子的OW原子提供一个H原子,形成两种

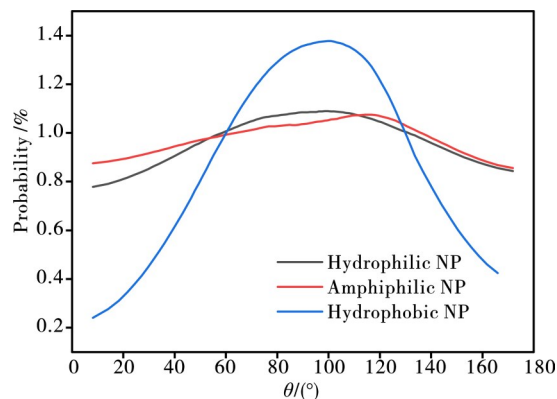


图4 颗粒表面第一水化层角度分布

Figure 4 Angular distribution functions for water molecules in the first hydration layer

氢键,此时有一个OH键指向表面,也有一个OH键远离表面。而Si—O—CH₃基团中的O原子只能接纳一个水分子的HW原子形成氢键,且CH₃基团作为非极性基团无法与周围水分子形成氢键,因此只有一个OH键指向表面。

2.2.2 水分子驻留自相关函数

为了探究水化层结构的动力学性质,计算了颗粒表面第一水化层的驻留自相关函数(Residence Auto Correlation Function, RACF), $C_r(t)$ 从1到0衰减得越慢,水分子在第一水化层内停留的平均时间就越长。颗粒表面第一水化层内水分子的RACF结果如图5所示,颗粒表面越疏水, $C_r(t)$ 衰减越快。

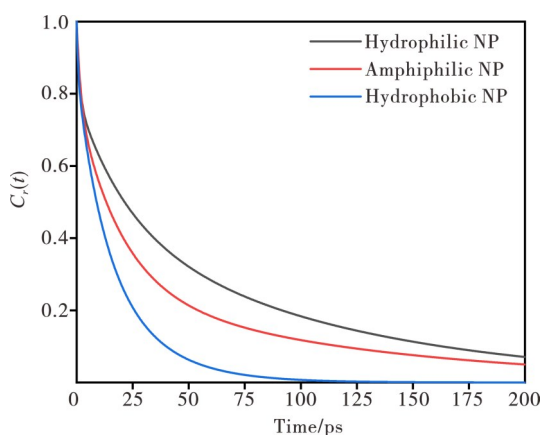


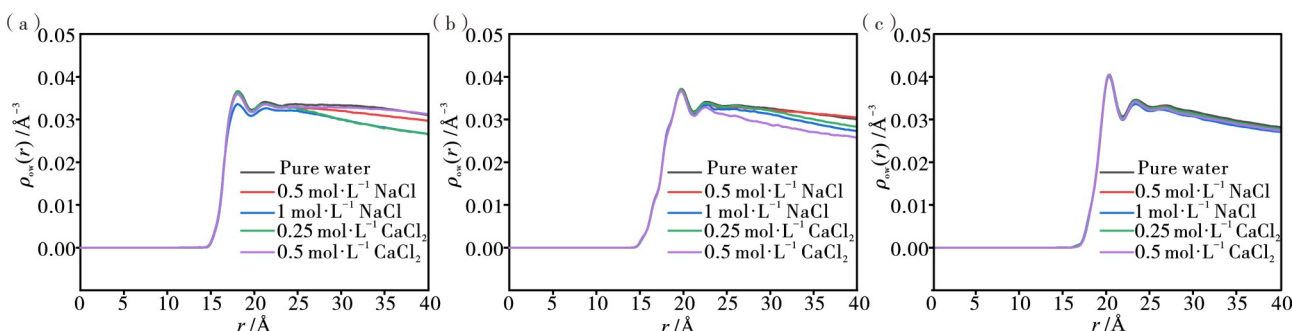
图5 颗粒表面第一水化层内水分子的驻留自相关函数

Figure 5 Residence autocorrelation function for water molecules in the first hydration layer

相比之下,水分子在疏水颗粒表面的流动性更强,这也说明虽然疏水表面的水化层结构更致密但并不稳定,层内水分子会在短时间内与体相水分子发生置换。水分子在带有亲水基团表面的缓慢衰减,表明了带亲水基团的表面可以诱导更持久的表面-水间相互作用,与水化层内的水-水间相互作用共同阻碍了水化层内水分子从表面快速扩散。

2.2.3 离子对水化结构的影响

OW原子在盐溶液中颗粒周围的径向数密度分布(见图6)与其在纯水中相比变化并不大,仅有亲水颗粒在1 mol·L⁻¹ NaCl下观察到了OW峰值的略微降低。观察第一水化层的水分子取向(见图7)可以发现,加入离子后0°和180°夹角的成角可能性略微提升,水分子的择优取向仅发生小幅度的偏移,几乎可以忽略不计。为了确定离子在表面如何作用,计算了离子在颗粒附近的径向数密度分布,结果如图8所示。从图8可见,在三种颗粒表面,离子都被排除在第一水化层之外,这是因为在表面质子化的理想状态下,颗粒表面没有足够表面电荷吸引阳离子,且相比于颗粒表面,离子更倾向于跟水分子发生水合作用。尽管如此,Na⁺与Ca²⁺在颗粒周围的吸附行为并不完全一致,由于Na⁺尺寸相较于Ca²⁺而言更小,因此在同等盐浓度下Na⁺总是优先于Ca²⁺出现在颗粒附近。值得一提的是,除了低盐浓度的亲水颗粒表面外,离子在第一水化层和第二水化层之间都发生不同程度的堆积。而在亲水颗粒表面,相对于体相值而言离子浓度反而有所降低,明显受到了来自表面的排斥作用。

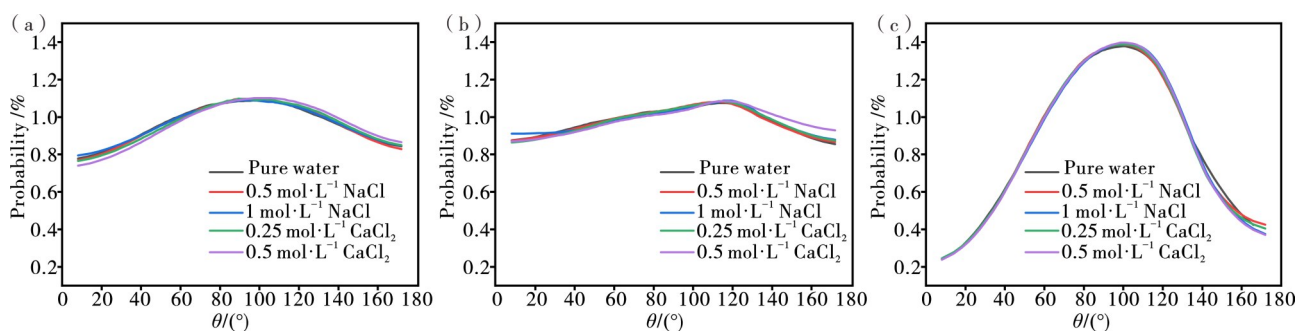


(a)—亲水颗粒;(b)—两亲颗粒;(c)—疏水颗粒。

(a)—hydrophilic NP; (a)—amphilipilic NP; (a)—hydrophobic NP.

图6 盐溶液下OW径向数密度分布作为NP质心的函数

Figure 6 OW atoms radial number density profile as a function of the center of mass of NP at salt solution

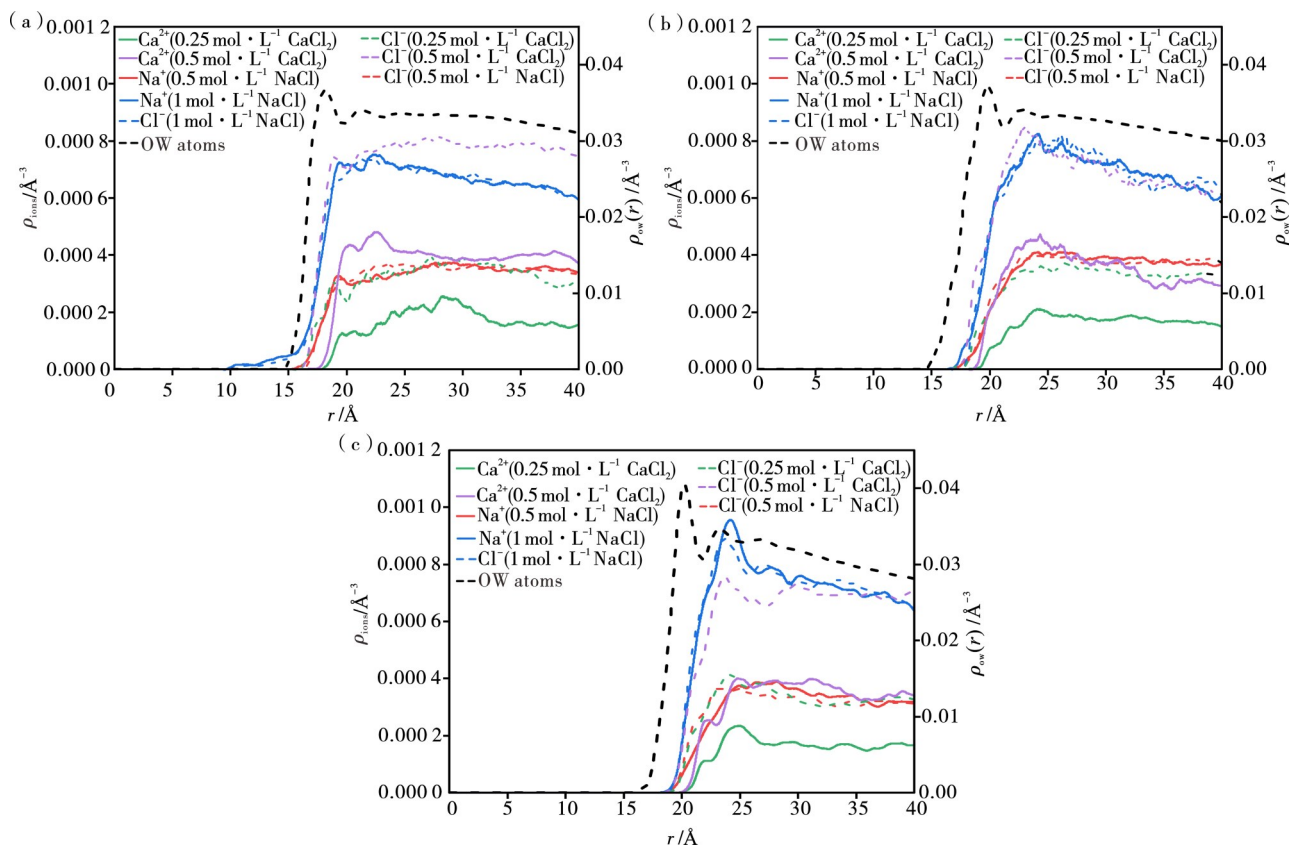


(a)—亲水颗粒;(b)—两亲颗粒;(c)—疏水颗粒。

(a)—hydrophilic NP; (a)—amphiphilic NP; (a)—hydrophobic NP.

图7 NP表面第一水化层内水分子角度分布

Figure 7 Angular distribution function for water molecules in the first hydration layer



(a)—亲水颗粒;(b)—两亲颗粒;(c)—疏水颗粒。

(a)—hydrophilic NP; (a)—amphiphilic NP; (a)—hydrophobic NP.

图8 离子径向数密度分布作为NP质心的函数

Figure 8 Ions radial number density profile as a function of the center of mass of NP

2.3 氢键相互作用

2.3.1 颗粒表面-水间氢键相互作用

本文根据 GROMACS 内定义的几何准则判定氢键是否存在: 供体分子中的 O 原子和受体分子的 O 原子之间的距离小于 $3.4 \text{ \AA}$, 且 $\angle \text{H-O} \cdots \text{O}$ 小于 30° 则认为存在氢键。水分子径向分布函数和取向

分布的结果表明颗粒表面与水化层间一共存三种氢键, 硅烷醇中的 O 原子同时作为供体和受体存在与水分子形成两种氢键, 而由于甲基基团属于非极性基团, 因此甲基硅氧烷中的 O 原子只作为受体存在, 接纳一个来自水分子的 HW。为了确定颗粒表面与水化层间的氢键强度, 计算了氢键寿命连续自相关函数, 结果如图 9 所示。从图 9 可见, 当表面完

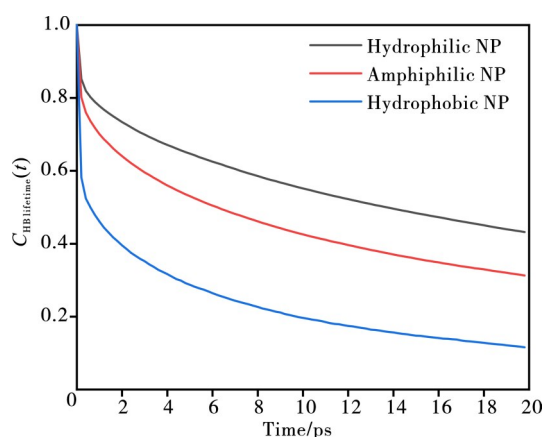


图9 颗粒表面第一水化层内水-水氢键寿命自相关函数

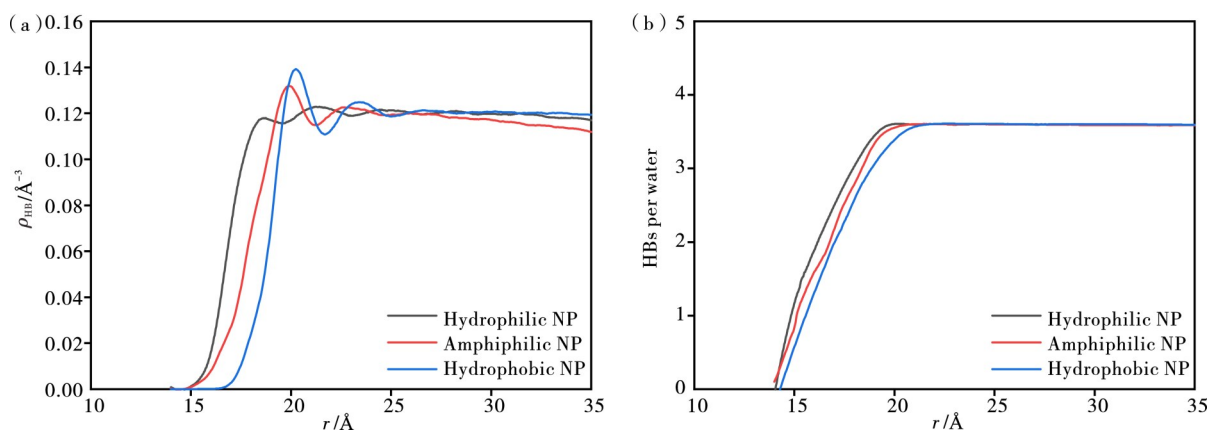
Figure 9 Water-water hydrogen bonds lifetime autocorrelation function in the first hydration layer

全亲水时,颗粒表面-水间氢键持续时间最长,反之在完全疏水的表面,氢键持续时间最短,而两亲颗粒由于同时存在三种氢键,氢键持续时间介于完全亲水和完全疏水两者之间。硅烷醇与第一水化层之间形成了强氢键,可以持续足够长时间以形成局部氢键网络。尽管基于 α -SiO₂的表面为各向异性,这种

局部氢键网络整体看来是无序的,但也足够对水化层结构以及水化层内水-水间氢键网络结构造成影响,这解释了水分子在亲水表面驻留时间更长及亲水颗粒难以吸附到油水界面的原因。

2.3.2 水化层内水-水间氢键相互作用

图10为纯水溶液中水-水氢键在不同颗粒周围的密度分布和平均氢键数。从图10(a)可见,在26 Å半径内,水分子氢键网络结构有显著差异。氢键密度在表面带有疏水基团的颗粒周围形成明显的峰,且峰值位置对应于RDF的峰值位置,表明第一水化层内的水分子通过氢键紧密相连。而在亲水颗粒表面,颗粒表面-水间和水-水间氢键相互作用有明显的竞争机制。亲水颗粒表面的氢键密度分布趋近于体相值,而水分子密度分布在相同位置有明显峰值,这说明在更多水分子的前提下,形成了更少的氢键,这是由于表面-水间氢键的形成消耗了层内过多水分子。从图10(b)可见,亲水颗粒第一水化层峰值位置18.1 Å所对应的水分子平均氢键数为3.09,低于体相平均值3.59。而在带疏水基团的颗粒表面,水化层内水分子的平均氢键数与体相接近。此外,水分子的平均氢键数在表面附近没有增加,进一步说明非晶基底周围所形成的水化层是层内无序的。



(a)一水-水间氢键密度作为NP质心的函数;(b)水分子平均氢键数作为NP质心的函数。

(a)—water-water hydrogen bond number density distribution as a function of the center of mass of NP; (b)—number of hydrogen bonds per water molecule as a function of the center of mass of NP.

图10 纯水溶液中水-水氢键在不同颗粒周围的密度分布和平均氢键数

Figure 10 Density distribution of water-water hydrogen bonds around different particles and average number of hydrogen bonds in pure aqueous solution

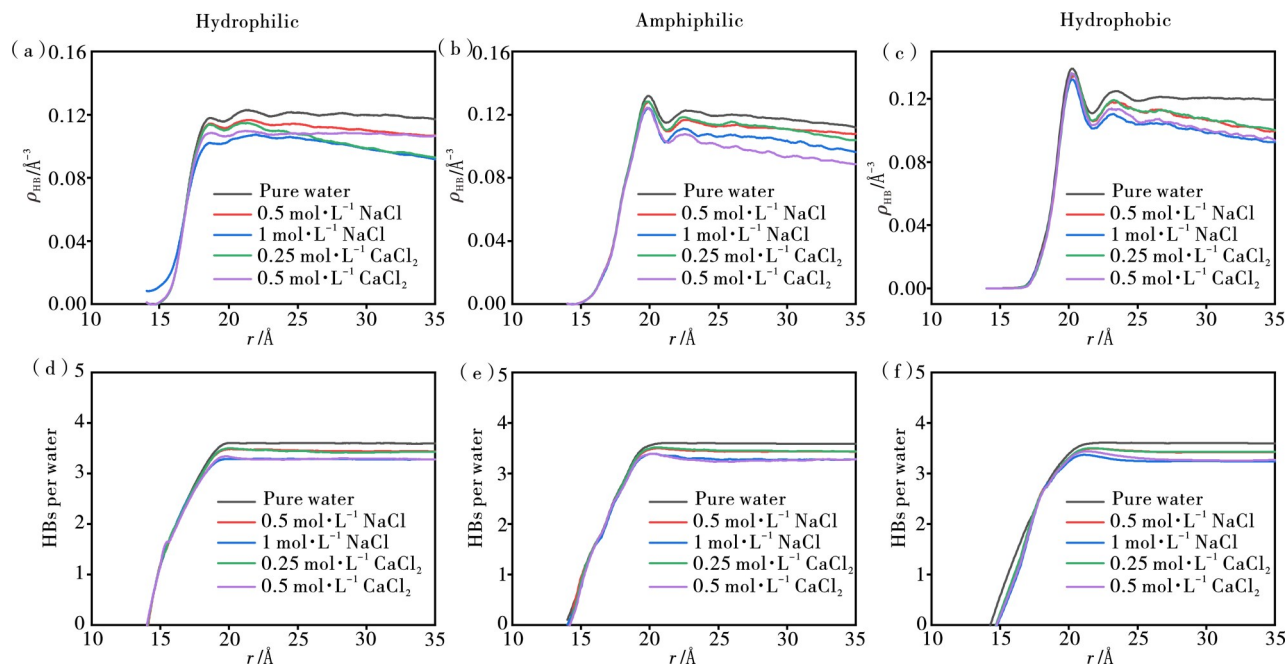
2.3.3 离子对氢键网络的影响

图11为盐溶液中水-水氢键在不同颗粒周围的密度分布和平均氢键数。从图11可见,由于离子所产生的干扰,体相水分子的氢键结构发生了显著变化。低盐浓度(0.5 mol·L⁻¹ NaCl和0.25 mol·L⁻¹

CaCl₂)和高盐浓度(1 mol·L⁻¹ NaCl和0.5 mol·L⁻¹ CaCl₂)中水分子平均氢键数分别为3.43和3.28个,相较于体相水中的3.59个均有所减少。由于离子更容易出现在亲水颗粒的第一水化层和第二水化层之间,这也导致水-水氢键密度在第一水化层的降低

程度相比OW原子RDF而言变化更为明显。在两亲和疏水颗粒表面,由于离子无法突破第一水化层,在第二水化层堆积,因此相较第一水化层而言,离子在第二水化层对氢键结构的影响更大。阳离子(Na^+ 、 Ca^{2+})作为水合离子,倾向于跟周围水氧原子相互吸引形成水合层,而 Cl^- 更容易与一个HW原

子相互作用。已有研究表明,单独存在水合离子(碱性溶液)或单独存在 Cl^- (酸性溶液)的情况下都会稳定固体表面水化层的氢键结构,而当两种离子同时作用时,则会对氢键结构起到破坏作用,这解释了在各种盐溶液下的氢键数密度和水分子平均氢键数有所减少的现象^[18]。



(a—c) 水-水间氢键密度作为NP质心的函数; (d—f) 水分子平均氢键数作为NP质心的函数。

(a—c)—water-water hydrogen bond number density distribution as a function of the center of mass of NP; (d—f)—number of hydrogen bonds per water molecule as a function of the center of mass of NP.

图 11 盐溶液中水-水氢键在不同颗粒周围的密度分布和平均氢键数

Figure 11 Density distribution of water-water hydrogen bonds around different particles and average number of hydrogen bonds in a salt solution

3 结论

采用分子动力学方法,在5种水溶液体系下模拟了不同亲疏水性 α - SiO_2 纳米颗粒的相界面吸附过程,发现在排除了静电壁垒的前提下仍有其它相互作用阻碍颗粒吸附。从水分子的结构特性和动力学角度出发,得到了以下结论。

(1)亲水表面与水分子间作用力更强,水分子在水化层内扩散缓慢;疏水颗粒表面更容易形成致密水化层,但与此同时这种水化层结构并不稳定,层内水分子会很快置换到层外。

(2) α - SiO_2 表面的硅烷醇与水间形成的强氢键相互作用以及水-水间氢键相互作用是阻碍颗粒吸附的主要原因。

(3)基于 Na^+ 、 Ca^{2+} 与 Cl^- 共同存在时的所产生的离子特异性,破坏了水-水间氢键结构,促进了颗粒在油水界面的吸附。

参考文献:

- [1] DESTRIEATS M, ROUVET M, GEHIN-DELVAL C, et al. Emulsions stabilised by whey protein microgel particles: Towards food-grade Pickering emulsions [J]. *Soft Matter*, 2014, 10(36): 6941-6954.
- [2] ZABIEGAJ D, SANTINI E, FERRARI M, et al. Carbon based porous materials from particle stabilized wet foams [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2015, 473: 24-31.
- [3] BINKS B P. Colloidal particles at a range of fluid-fluid interfaces [J]. *Langmuir*, 2017, 33(28): 6947-6963.
- [4] ZHAO G, DAI C, GU C, et al. Expandable graphite particles as a novel in-depth steam channeling control agent in heavy oil reservoirs [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 368: 668-677.

- [5] VOGEL N, RETSCH M, FUSTIN C-A, et al. Advances in colloidal assembly: The design of structure and hierarchy in two and three dimensions [J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(13): 6265-6311.
- [6] DUGYALA V R, MUTHUKURU J S, MANI E, et al. Role of electrostatic interactions in the adsorption kinetics of nanoparticles at fluid-fluid interfaces [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18(7): 5499-5508.
- [7] STUART M A C, HUCK W T, GENZER J, et al. Emerging applications of stimuli-responsive polymer materials [J]. *Nature Materials*, 2010, 9(2): 101-113.
- [8] BINKS B P, HOROZOV T S. Colloidal particles at liquid interfaces [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2006.
- [9] KAZ D M, MCGORTY R, MANI M, et al. Physical ageing of the contact line on colloidal particles at liquid interfaces [J]. *Nature Materials*, 2012, 11(2): 138-142.
- [10] WANG H, SINGH V, BEHRENS S H. Image charge effects on the formation of pickering emulsions [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2012, 3(20): 2986-2990.
- [11] MCGORTY R, FUNG J, KAZ D, et al. Colloidal self-assembly at an interface [J]. *Materials Today*, 2010, 13(6): 34-42.
- [12] KETTLEWELL S L, SCHMID A, FUJII S, et al. Is latex surface charge an important parameter for foam stabilization? [J]. *Langmuir*, 2007, 23(23): 11381-11386.
- [13] ISRAELACHVILI J N. Intermolecular and surface forces [M]. New York: Academic Press, 2011.
- [14] CHEN L, QIAN L. Role of interfacial water in adhesion, friction, and wear—A critical review [J]. *Friction*, 2021, 9(1): 1-28.
- [15] MONROE J, BARRY M, DESTEFANO A, et al. Water structure and properties at hydrophilic and hydrophobic surfaces [J]. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 2020, 11: 523-557.
- [16] MELLE S, LASK M, FULLER G G. Pickering emulsions with controllable stability [J]. *Langmuir*, 2005, 21(6): 2158-2162.
- [17] MBAMALA E, VON GRÜNBERG H. Effective interaction of a charged colloidal particle with an air-water interface [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2002, 14(19): 4881.
- [18] DELLOSTRITTO M J, KUBICKI J D, SOFO J O. Effect of ions on H-bond structure and dynamics at the quartz(101)-water interface [J]. *Langmuir*, 2016, 32(44): 11353-11365.
- [19] ALI A, LE T T B, STRIOLO A, et al. Salt effects on the structure and dynamics of interfacial water on calcite probed by equilibrium molecular dynamics simulations [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020, 124(45): 24822-24836.
- [20] DRECUN O, STRIOLO A, BERNARDINI C, et al. Hydration structures on γ -alumina surfaces with and without electrolytes probed by atomistic molecular dynamics simulations [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2022, 126(44): 9105-9122.
- [21] CYGAN R T, LIANG J-J, KALINICHEV A G. Molecular models of hydroxide, oxyhydroxide, and clay phases and the development of a general force field [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(4): 1255-1266.
- [22] LITTON D A, GAROFALINI S H. Modeling of hydrophilic wafer bonding by molecular dynamics simulations [J]. *Journal of Applied Physics*, 2001, 89(11): 6013-6023.
- [23] STUBBS J M, POTOFF J J, SIEPMANN J I. Transferable potentials for phase equilibria. 6. united-atom description for ethers, glycols, ketones, and aldehydes [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(45): 17596-17605.
- [24] SPOEL V D. GROMACS 2020.5 Source code [J/OL]. Zenodo, 2021: 4420785 [2021-01-09]. https://scholar.google.com/scholar?hl=zh-CN&as_sdt=0%2C5&q=SPOEL+V+D.+GROMACS+2020.5+Source+code+%5BJ%5D.+Zenodo%2C+2021.&btnG=.
- [25] ZEPPIERI S, RODRÍGUEZ J, LÓPEZ DE RAMOS A. Interfacial tension of alkane plus water systems [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2001, 46(5): 1086-1088.

Adsorption Behavior of α -SiO₂ Nanoparticles at Oil-Water Interface Based on Molecular Dynamics Simulation

WEN Taotao, LI Yuxiu*, XIE Chi, KONG Linghui, ZHENG Danjing, ZHENG Jiajie

(School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: The adsorption and self-assembly of nanoparticles at fluid interfaces are widely applied in various fields such as oil recovery, foam flotation, drug delivery, and novel functional materials. However, nanoparticles may not spontaneously adsorb to oil-water interfaces due to various interactions, such as solvation forces and electrostatic repulsion, which create an adsorption barrier. In this study, the dynamic characteristics of the adsorption of α -SiO₂ nanoparticles at the oil-water interface are investigated, including an in-depth analysis of the effect of both hydration layer structure and ionic concentration on the adsorption behavior of nanoparticles using the molecular dynamics simulation method. Surface modification using hydrophilic/hydrophobic groups has been utilized to achieve diverse adsorption characteristics of α -SiO₂ nanoparticles. The nanoparticles undergo three distinct processes upon spontaneous diffusion to the sub-interface: relaxation adsorption to the interface, rapid adsorption, and a period of relaxation in the interfacial region before reaching dynamic equilibrium. The analysis aims to quantify and compare the structure of the hydrated layer and hydrogen bond network near the surface of the nanoparticles. This was achieved by using radial distribution functions, angular distribution functions, as well as hydrogen bonds density distribution. The dynamic properties of the hydrated layer and hydrogen bond structure were analyzed using the residence autocorrelation function of water molecules and hydrogen bond lifetime. The study reveals that the structure of the hydration layer is influenced by the surface properties of the interacting particles. Water molecules exhibit greater orientation and mobility on hydrophobic surfaces compared to hydrophilic surfaces. Surface-water hydrogen-bond interactions and special hydrogen-bond structures within the hydration layer play a crucial role in particle adsorption. Different ionic effects can also interfere with the hydrogen-bonding structure, promoting adsorption at the phase interface of the nanoparticles. This study provides a reference for understanding the kinetic properties of nanoparticle phase-interface adsorption and the formation mechanism of adsorption barriers. It can be of significant guidance for the controllable adsorption of nanoparticles at phase-interfaces in the fields of petroleum recovery and new functional materials.

Keywords: molecular dynamics; amorphous silica; functionalized nanoparticle; oil-water interface; phase-interfaces adsorption; hydrogen bond lifetime; hydrogen bond interaction; hydration layer

(学术编辑:褚欣)