
科学家预测非受限二维水合物的存在结构和形成动力学

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/25980.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

科学家预测非受限二维水合物的存在结构和形成动力学。近日，国家纳米科学中心研究员高玉瑞、香港城市大学讲席教授曾晓成、宾夕法尼亚大学讲席教授Joseph S. Francisco等团队在Journal of the American Chemical Society期刊上发表了题为Evidence of Spontaneous Formation of Two-Dimensional Amorphous Clathrates on Superhydrophilic Surfaces的研究论文。

他们通过深入的理论计算研究，首次在超亲水表面上（非纳米受限条件下）观察到了二维无定形水合物的自发形成，揭示了存在非受限二维水合物的微观机制和动力学过程，丰富了水合物家族，为物理、化学、材料和能源等相关领域的基础研究提供了新视角和见解。

气体水合物是水分子以氢键相连并将气体分子包络其中形成的笼状物，其在能量储存、CO₂封存、气体分离和海水淡化等领域都有十分重要的应用前景。然而，气体水合物需要在高压和低温下才能形成，这在一定程度上限制了水合物的广泛应用。因此，近二十年来，研究者们一直致力于探索低维水合物，因为低维水合物的形成无需像体相那样高的压强。迄今为止，研究者们所报道的低维水合物都是在纳米受限的空间内形成的，例如多孔碳、碳纳米管、MOF材料以及两层石墨烯板形成的纳米狭缝。此外，近年来人们在非受限的固体表面观察到了二维冰的形成，包括无定形以及双层六角冰的结构。那么，当有气体分子存在时，在非受限的固体表面上是否可以形成二维水合物呢？

研究团队结合经典分子动力学模拟和第一性原理分子动力学模拟，对非纳米受限表面上的二维水气化合物的形成可能性进行了深入探究。他们首先利用自己开发的分子沉积程序模块，结合经典分子动力学模拟，通过大规模的模型表面和气体条件探索，观察表面水/冰结构，发现二维水合物可以在超亲水表面上形成，并研究了二维水合物成核及生长的过程。通过水分子沉积模拟，他们发现二维水合物可以通过逐层重排的机制形成。水分子存在单层和双层的形式，双层水合物结构更稳定，且这些二维水合物是无定形的（以75环和85环为主），双层水分子主要以AA堆叠的方式存在(图1)。有趣的是，研究团队发现二维水合物可以在很宽的温度范围内形成，从低至120 K到接近室温（290 K）。

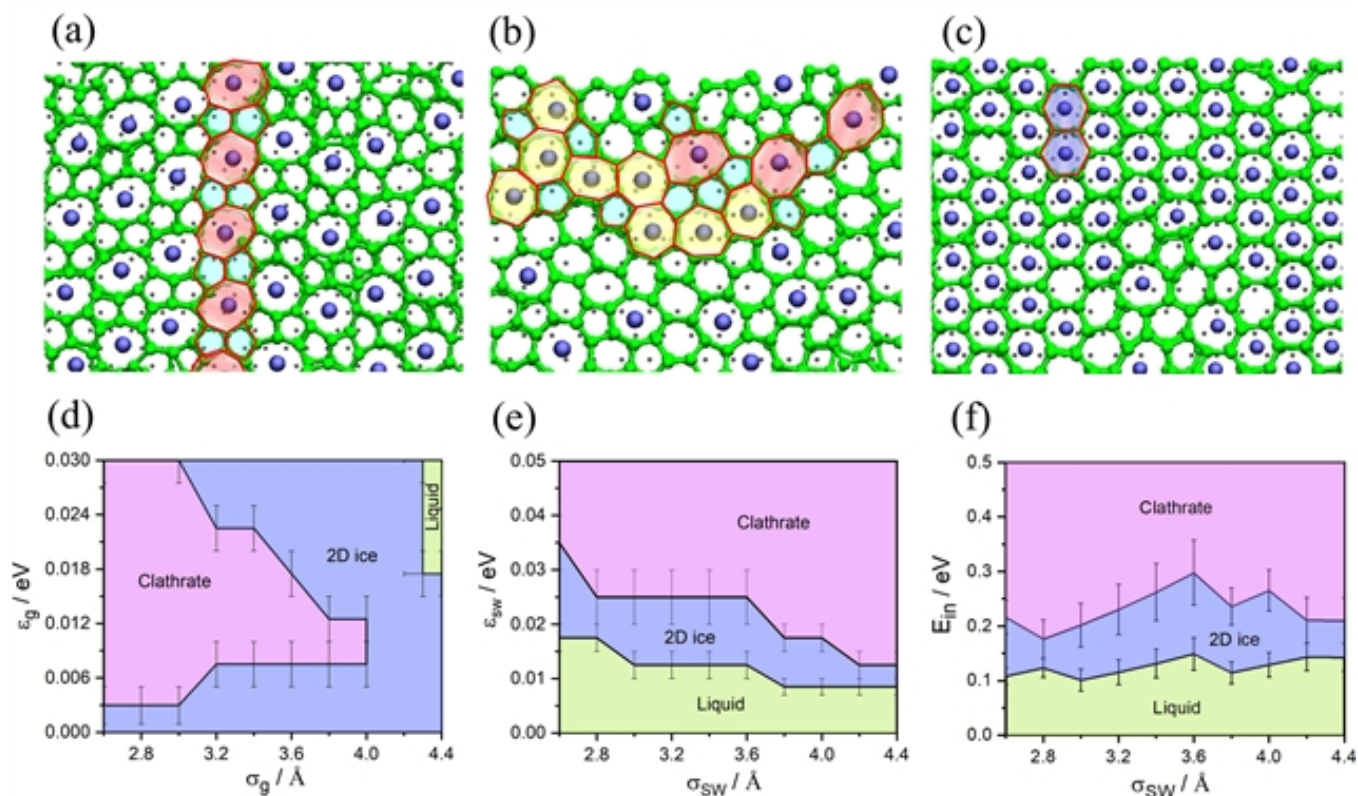


图1：不同晶格常数表面和不同尺寸的气体分子形成的二维水合物的结构以及二维水合物的半经验相图

此外，研究团队还系统研究了气体分子的大小和种类，表面和水的本征作用强度、固体表面的原子结构以及表面晶格常数对二维水合物的形成和拓扑结构的影响，并绘制了半经验相图(图1)。研究表明二维无定形水合物在多种原子结构表面上普遍存在，表面和水的本征作用强度是影响二维水合物形成的关键因素之一。当表面和水的本征作用由弱变强时，体系将经历由液态水到二维冰再到二维水合物的相变过程。热力学分析揭示了无定形二维水合物的形成机制，即表面和水以及与气体的强相互作用弥补液固相变和气固相变的熵变，诱导自发形成无定形二维水合物。

最后，研究人员结合经典分子动力学和第一性原理分子动力学模拟，预测在多种超亲水表面上能够自发形成二维无定形水合物，比如在Pt(111)和Pd(111)表面上存在Ar、Kr、CO₂和CH₄气体的二维水合物(图2)。由于具体分子的尺寸和形状效应，研究人员还观察到了含有九元环笼状结构的二维无定形水合物。

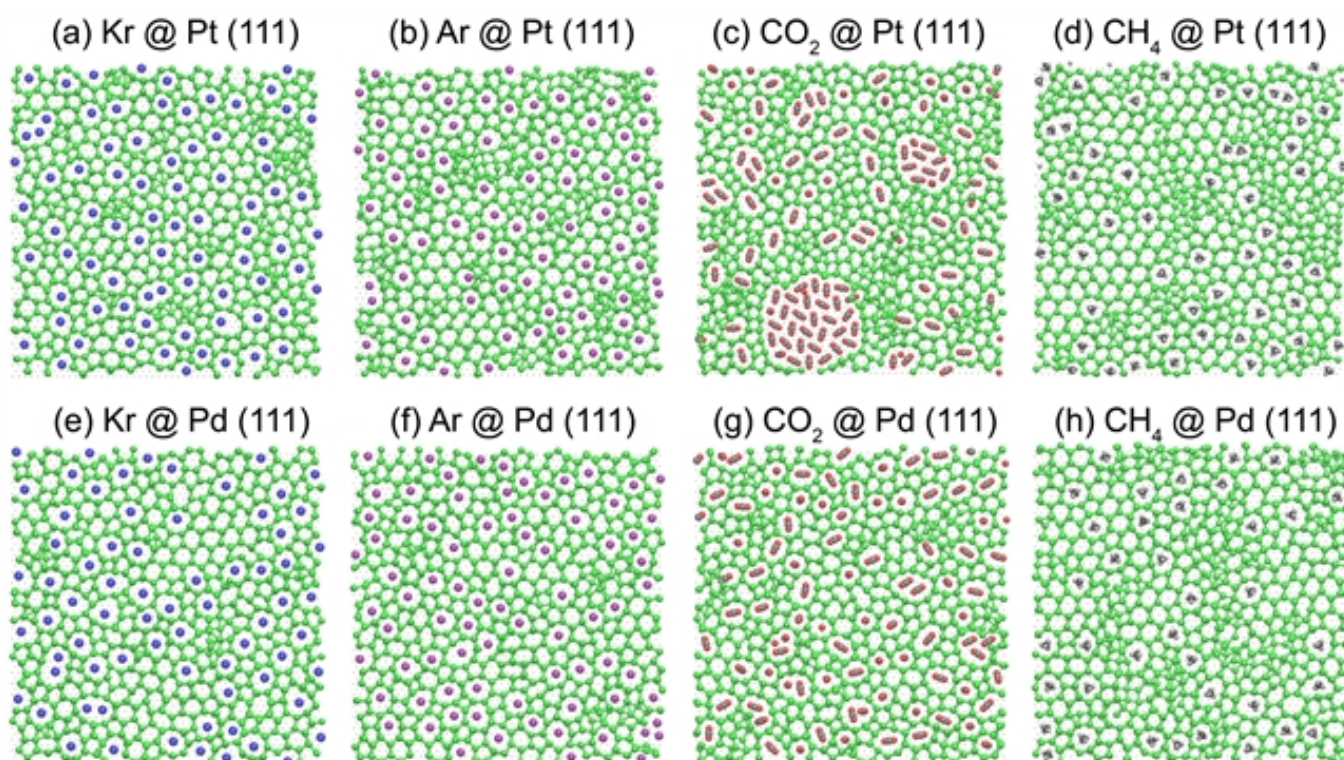


图2：金属表面上形成的二维水合物的结构。

综上所述，这项理论计算研究深入预测了非纳米受限条件下二维无定形水化合物的形成条件和机制，丰富了水合物家族，以及二维水合物的形成机理。该突破性研究成果加深了我们对水和表面相互作用的理 解，也为研究水合物的生长和形态开拓了新的视角。

国家纳米科学中心高玉瑞研究员为本论文的第一作者和通讯作者，国家纳米科学中心特别研究助理王世嫻博士为共同第一作者，宾夕法尼亚大学Joseph S. Francisco教授与香港城市大学曾晓成教授为论文的共同通讯作者。该研究工作得到了国家自然科学基金、国家重点研发计划、香港特区杰出创科学人计划和研究资助局的资助。（来源：科学网）

相关论文信息：<https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/jacs.3c10701>

作者：高玉瑞等 来源：《美国化学会志》

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](https://www.iikx.com)转发