



固液界面水化膜结构研究进展

张娜 寇珏 孙春宝

Research progress on the structure of hydration films at solid-liquid interfaces

ZHANG Na, KOU Jue, SUN Chunbao

引用本文:

张娜, 寇珏, 孙春宝. 固液界面水化膜结构研究进展[J]. 北科大: 工程科学学报, 2025, 47(3): 401-410. doi: 10.13374/j.issn2095-9389.2023.12.04.001

ZHANG Na, KOU Jue, SUN Chunbao. Research progress on the structure of hydration films at solid - liquid interfaces[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2025, 47(3): 401-410. doi: 10.13374/j.issn2095-9389.2023.12.04.001

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2023.12.04.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

铷云母矿资源的综合利用

Comprehensive utilization of rubidium mica ore

工程科学学报. 2019, 41(4): 447 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2019.04.004>;

无熟料超细金属尾矿基固结材料的早期水化与液相特性

Early hydration and liquid phase characteristics of solidified body of clinker-free superfine tailings

工程科学学报. 2022, 44(12): 1999 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2022.05.12.001>

钾离子电池合金负极与电解液界面作用的研究进展

Research progress on the interface interaction between alloys and electrolytes in potassium-ion batteries

工程科学学报. 2023, 45(7): 1101 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2022.01.24.003>

管道内气液两相流流激力研究进展

Research progress of fluctuating force caused by internal gas-liquid flow

工程科学学报. 2021, 43(1): 129 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2020.07.14.001>

固废基充填胶凝材料配比分步优化及其水化胶结机理

Step optimization of a solid waste-based binder for backfill and a study on hydration and cementation mechanism

工程科学学报. 2023, 45(8): 1304 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2022.06.24.001>

水合物法分离气体的促进剂及促进机理研究进展

Research progress of promoters and promoting mechanisms for hydrate-based gas separation

工程科学学报. 2021, 43(1): 33 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2020.07.06.004>

固液界面水化膜结构研究进展

张 娜[✉], 寇 珏, 孙春宝

北京科技大学资源与安全工程学院, 北京 100083
[✉]通信作者, E-mail: nazhang@ustb.edu.cn

摘 要 固液界面广泛存在于物质世界中, 界面性质的变化在矿物浮选、石油开采以及土壤改良等领域具有重要作用, 水化膜作为固液界面上的微纳米结构, 对固液界面性质起到决定性的作用, 水化膜的结构与厚度受固体表面性质与溶液性质的影响. 本文以云母和方解石两种常见矿物为例, 总结了利用 X 射线反射率测量和原子力显微镜观察两种方法探索矿物–水界面水化膜结构的研究进展, 探讨了不同矿物表面水化膜的结构特点, 讨论了溶液中金属阳离子及矿物表面解离离子对水化膜结构的影响, 对比了两种方法所测水化膜结构的异同点. 旨在深化对固液界面水合结构的理解, 推动水化膜动力学行为的深入研究.

关键词 水化膜; X 射线反射率; 原子力显微镜; 云母; 方解石

分类号 O647.11

Research progress on the structure of hydration films at solid–liquid interfaces

ZHANG Na[✉], KOU Jue, SUN Chunbao

School of Resources and Safety Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China
[✉]Corresponding author, E-mail: nazhang@ustb.edu.cn

ABSTRACT Solid–liquid interfaces are pervasive across the material world, playing a crucial role in various fields such as mineral flotation, oil mining and processing, and soil improvement. At these interfaces, the hydration film, a nanostructure, significantly influences their properties. The structure and thickness of the hydrated film are affected by the properties of the solid surface and the solution. This review takes mica and calcite as examples and summarizes advances in understanding the structure of hydration films at solid–liquid interfaces through X-ray reflectivity (XR) and atomic force microscopy (AFM). It discusses the structures of hydration films on different mineral surfaces. It discusses how metal cations in solution, as well as ion dissociation, affect the mineral surface on these structures. The mica surface participates in ion exchange with H_3O^+ or other cations in the solution, resulting in a hydration film consisting of an adsorbed layer followed by the first and second hydration layers. Ca^{2+} and CO_3^{2-} dissociate and interact with the hydration film, creating a checkerboard-like pattern. The hydration film encompasses four layers, with Ca^{2+} and CO_3^{2-} sites alternating within. The thickness of the hydration film varies with ion concentration and type in the solution. For example, as the K^+ concentration increases, the thickness of the hydration film on the mica surface increases. However, when K^+ is replaced by Cs^+ in the solution, the thickness of the hydration film on the mica surface reduces or even disrupts this film. The hydration film structures obtained by XR and AFM are also compared. XR measurements provide the electron density distribution on the crystal surface, allowing for analysis of the hydration film's structure. By contrast, AFM measures the force–distance curve between the probe and the water on the sample surface, along with corresponding imaging. Both XR and AFM provide information on the thickness and structure of the hydration film on the mineral surface. However, the boundary between the mineral surface's hydration film and bulk water is not defined owing to the

收稿日期: 2023–12–04

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(FRF-TP-22-116A1); 中国博士后科学基金资助项目(2023T160048)

dynamic nature of hydration films, leading to variations in measured thickness across different instruments, generally in the range of several nanometers. The objective of this review is to deepen understanding of the hydration structure at the solid-liquid interface, promoting further research into the dynamic behavior of hydration films.

KEY WORDS hydration films; X-ray reflectivity; atomic force microscopy; mica; calcite

水化膜是固液界面上由水分子通过物理或化学吸附作用形成的一层纳米级的薄膜, 对固液界面性能有重要影响, 在固液界面发生的扩散、溶质吸附过程以及固体表面的介电性能等均受水化膜的影响^[1]. 固体界面原子受力不均衡, 存在表面能, 能够通过氢键、静电作用等与水分子相互作用, 导致界面水的结构和密度与本体水结构不同. 在本体水中, 水分子之间通过氢键作用维持无序的四面体结构; 而在固液界面上, 水分子排列成相对有序的结构形成水化膜^[2]. 水与固体表面的相互作用在分子尺度上受固体表面化学基团的影响, 能够决定固体表面的亲疏水性以及界面水的结构和热力学性质^[3]. 水化膜是一个动态的系统, 水分子在水化膜内不断运动, 进行氢键的重新排列和断裂, 使得水化膜能够适应不同的条件和相互作用^[4]; 当水分子与固体表面亲水基团存在定向氢键作用时, 亲水基团的聚集会增加水化膜中水分子的流动性, 相应的亲水基团的分散会降低其流动性; 水化膜中水分子的动力学在众多技术中起到重要作用, 例如水净化、过滤、吸附等^[5]. 水中两个亲水固体表面相互靠近时会产生水化力, 这是由于水中亲水固体表面存在有序排列与分层的水分子, 两个固体表面相互接近时需要移除表面水分子, 其所需的能量导致界面之间水化力的产生^[6].

鉴于固液界面水化膜的重要性, 对其结构的探索一直是固液界面研究的重点. 1983 年, Israelachvili 等^[7]利用表面力仪测量电解质溶液中的两个云母

表面之间的力, 首次观测到固液界面上存在周期性水化力, 此后, 各种试验与理论方法均被应用于研究界面水化膜结构, 包括表面力仪分析、X 射线反射率(XR)测量、原子力显微镜(AFM)观察和分子动力学(MD)模拟等方法^[8-17]. 通过实验观察固液界面水化结构的难点主要在于水分子与固体表面的相互作用对固体表面原子排列和化学异质性高度敏感^[18], 因此, 对水化膜结构的观测对技术的灵敏度和空间分辨率要求很高, X 射线反射率测量法和原子力显微镜观察法以高灵敏度和高分辨率著称^[19-20], 均已用于水化膜结构的实验研究并取得一定进展.

1 水化膜检测方法

X 射线反射率测量法是一种探测表界面结构的方法, 具有原子级分辨率, 是探测固液界面最直接的定量方法. 1954 年, Parratt 首次将 X 射线反射率方法应用于研究镀铜的玻璃表面^[19], 此后该技术被广泛应用于液体在固体表面的性质研究^[21-25]. X 射线对固体表面的电子密度分布很敏感, X 射线反射率方法的基本原理是从平坦的表面反射一束 X 射线, 然后测量镜面方向反射的 X 射线的强度, 通过分析反射强度与预测强度的偏差可以获得固体表面垂直方向的电子密度分布. 如图 1 所示, 利用波荡器源发射 X 射线, 在样品表面(水平高度 $z=0$)发生反射, 总散射角为 2θ , 利用电荷耦合器件图像传感器(CCD)接收散射的 X 射线信

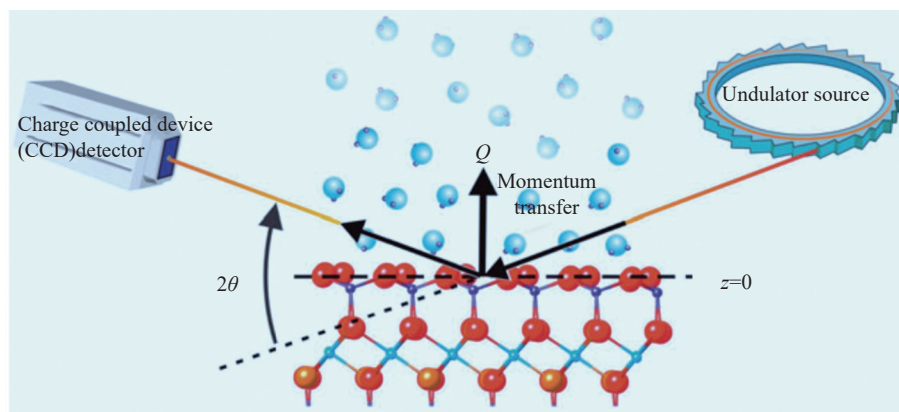


图 1 X 射线反射率测量方法示意图^[26]

Fig.1 Schematic of X-ray reflectivity measurements^[26]

号, 动量 Q 为 X 射线散射矢量与入射矢量的差值, 沿表面法线方向定向传递, 能够揭示横向平均电子密度, 最终通过比较基于参数化原子模型的计算反射率和实验反射率来确定界面结构^[26]. 由于 X 射线主要由水中的氧原子散射, 因此界面水的结构是通过水中氧原子的分布得出的^[27-29]. 但该方法需要大晶体作为材料, 这一点限制了其广泛应用于各种非晶体功能体系中水化结构的原位测量^[30].

与 X 射线反射率方法相比, 原子力显微镜不仅能够测得水化结构, 而且固体表面的空间分辨率能够达到亚纳米级别, 特别是三维原子力显微镜(3D-AFM)的开发促进了原子尺度水化膜结构的研究^[6]. 原子力显微镜利用微小的探针对样品表面进行扫描, 通过探测样品表面的物理特性来获取图像, 能够提供样品在液体、空气或真空中原子级别的表面特征^[20]. AFM 虽然广泛应用于界面性质研究, 但传统 AFM 所提供的图片缺少三维的深度信息, 固液界面上与其相互作用的溶剂分子通常为 3D 分布, 这是传统 2D-AFM 图片无法完全体现的^[6]. Fukuma 等^[31]首次通过改进二维扫描力学显微镜(2D-SFM)开发了三维扫描力学显微镜(3D-SFM)(图 2), 3D-SFM 通过测量探针振幅(A)或相移(ϕ)随空间坐标(x, y, z)的变化来获得固体表面的三维图像, Fukuma 等^[31]利用 3D-SFM 通过在尖端缓慢横向位移时利用正弦波快速调节尖端 z 方向位置, 实现了在短时间(53 s)获得云母表面水化膜原子尺度实验三维结构图. 3D-AFM 在测量过程中,

随着探针不断地靠近固体表面, 其尖端不断破坏并推开水化膜有序层中的离子和水分子, 该事件发生在微秒范围内, 因此 AFM 图像提供的是离子和水分子在毫秒到秒时间尺度上的平均位置^[32]. 此外, 探针尖端在水中也会形成水化膜, 由于探针是纳米尺寸, 所以其水化膜会比待测固液界面上的弱很多, 为了更精确地获得水化膜的形貌, 一般会利用 3D-AFM 技术协同分子动力学模拟来还原固液界面水分子形貌, 以解释实验中观察到的原子尺度特征^[33-35].

三维参考相互作用位点模型理论(3D-RISM)^[30, 36-37]以及分子动力学模拟^[14, 38-39]是常用于水化膜结构模拟的方法. 3D-RISM 是一种溶剂化的分子理论, 通过求解积分方程提供溶液中的密度分布; 其针对 3D-AFM 结果的模拟是通过简化的尖端模型获得的, 力分布为 AFM 尖端的水化结构与样品表面水化结构之间的重叠^[40-41]. 分子动力学能够模拟 AFM 测量过程中针尖与样品之间的作用力大小与来源, 其中探针测量的力来自尖端和表面的直接相互作用以及尖端和界面之间水介导的相互作用, 包括: 尖端-水、水-表面和水-水相互作用, 在力-距离曲线中的主要特征由水介导的相互作用主导^[42].

本文将两种典型的矿物表面——云母和方解石为例, 概述 XR 以及 AFM 两种手段应用于这两种矿物表面水化膜结构探索的研究进展, 对比不同方法测得的水化膜结构, 总结不同亲疏水性的固体表面水化膜特点, 归纳固体表面组成对水化膜结构的影响, 深入理解固体表面与水分子相互作用的原理, 提供矿物表面水化膜结构的实用信息, 更好地理解和控制材料的界面性质.

2 固液界面水化层研究

2.1 云母

云母是一类硅酸盐矿物, 广泛分布于地壳中的各种岩石和矿物中. 云母是由硅酸盐层交替排列形成的片状的结构, 能够轻松分成极薄的层片, 具有原子级平坦的表面, 因此云母-水的界面通常被用作研究纳米流体、润滑以及分子吸附和扩散等模型, 其中白云母 $K_2Al_4(Al_2Si_6)O_{20}(OH)_4$ 的(001)晶面最为常用, 其晶体结构如图 3 所示^[31]. 白云母由多单元结构层组成, 其中硅氧四面体(T)组成了层状结构的骨架, 硅和氧原子交替排列在硅氧化物层中, 形成硅氧化物的六元环结构(图 3(a)), 赋予了白云母特有的层状性质, 晶格常数为 $5.19 \text{ \AA}$ ^[43];

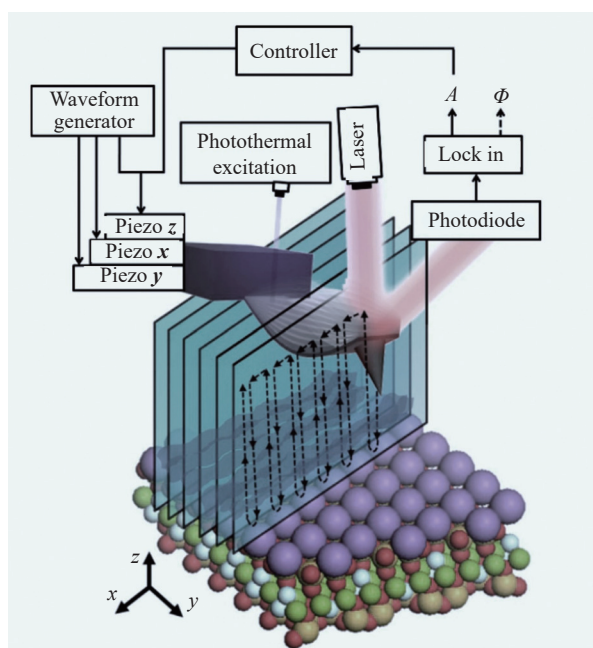


图 2 用于获得 3D 图像的 AFM 示意图^[32]

Fig.2 Schematic of 3D atomic force microscopy measurements^[32]

铝氧八面体(O)存在于两个硅氧四面体(T)之间, 形成 TOT 单元结构层(图 3(b)); 多个 TOT 单元结构层以一定的方式堆叠在一起, 形成白云母的整体晶体结构, 其中 K^+ 存在于单元结构层之间, K^+ 距离单元结构层的距离约为 $1.6 \text{ \AA}$ ^[9]. 由于白云母(001)面上会发生 Al^{3+} 对 Si^{4+} 的同晶置换, 因此该晶面带有负电荷, 而且电荷量不受溶液中 pH 的影响, 阳离子会通过静电作用吸附在云母表面^[44].

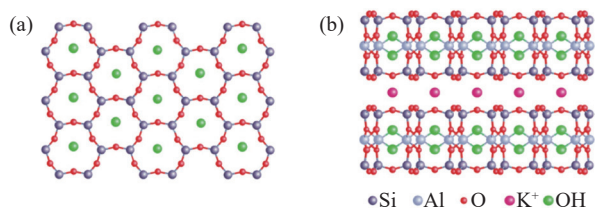


图 3 白云母的晶体结构. (a) 表面六元环结构; (b) TOT 层状结构^[31]

Fig.3 Crystal structure of muscovite mica: (a) cleaved surface structure; (b) TOT layer structure^[31]

Cheng 等^[9]首次利用高分辨镜面 X 射线反射率方法对水中云母表面的水合结构进行观测, 在此基础上 Sakuma 等^[43]、Lee 等^[45]利用 X 射线反射率测量法探索了水中云母表面不同离子的吸附情况. 此外, Kobayashi 等^[46]、Sakuma 和 Kawamura^[3]利用分子动力学模拟的方法模拟了水分子在云母表面的结构, 与 X 射线反射率方法得到的实验结果相一致. 云母-水界面上的水化膜可分为: 吸附层、第一层水化层和第二层水化层. 如图 4(a)所示, 在距离云母表面 $1.6 \text{ \AA}$ 附近, 水以 H_3O^+ 的离子形式与云母表面的 K^+ 进行离子交换, 以此吸附在云母表面形成吸附层; 吸附层之上的水化结构密度呈振荡分布, 第一层分布较窄, 随后层密度逐渐衰减, 直至延伸到距离云母表面约 $10 \text{ \AA}$ 位置; 第一层水

化层中的氧原子距离云母表面约 $2.5 \text{ \AA}$, 大约为一个水分子的平均直径, 这一距离与云母表面和第一层水合层中氧原子之间 $O \cdots HO$ 氢键的直线距离 ($2.79 \text{ \AA}$) 相符; 由于吸附层和第一层水化层中的水分子能够直接将固体表面水化, 因此可以将这两层视为单个界面层. 第二层水化层距离云母表面垂直距离约为 $4.7 \text{ \AA}$, 距离第一层水化层的距离约为 $2.7 \text{ \AA}$, 与水分子的尺寸相一致; 而自第二层水化层起, 水化层之间的间距增加至 $3.7 \text{ \AA}$, 表明水化层中部分有序界面水转换为无续本体水; 在距离云母表面 $12 \text{ \AA}$ 之后, 氧原子密度不在发生变化, 进入本体水状态. 相对于本体水密度而言, 水化层中水分子的数密度会发生振荡, 振荡周期接近一个分子直径, 该特征已通过计算机模拟和经典流体密度泛函理论(CF-DFT)验证. 此外, 分子动力学模拟表明, 云母表面上单层厚度的水化膜与云母表面晶格具有长程结构相关性^[47].

不同电解质溶液中离子与其在云母水化膜中的吸附情况也备受关注^[30, 39, 43, 45, 48]. Sakuma 等^[43]以及 Fukuma 等^[38]通过 X 射线反射率方法结合分子动力学模拟研究了 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 以及 Cs^+ 等离子在云母表面的吸附情况及其对水化膜结构的影响, 金属阳离子与云母表面发生离子交换形成吸附层, 水化层覆盖在吸附层上(图 4(b)); 水化层的结构会随吸附在云母表面的离子种类不同而变化, 随着阳离子直径的增加, 离子自身的水化程度减弱, 其对水化层结构的影响增大; 当 Rb^+ 或 Cs^+ 吸附在云母表面时, 水化层结构被破坏, 以至于云母表面之间没有水化斥力产生.

AFM 能够提供离子以及水分子在云母表面水

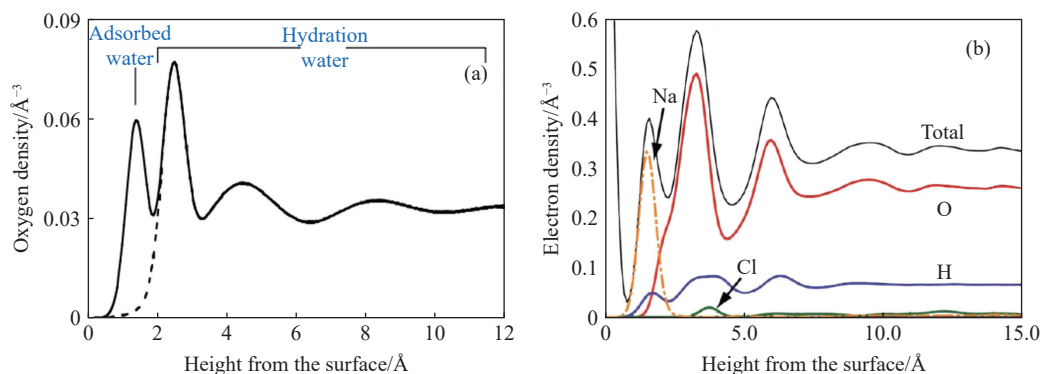


图 4 云母在液体中表面原子与电子分布图. (a) 通过 X 射线反射率方法测得的纯水中云母表面氧原子密度的分布规律^[9]; (b) 通过分子动力学模拟得到的 $0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 溶液中云母表面的电子密度分布图^[43]

Fig.4 The distribution of elements and electron along the mica surface in solution: (a) density distribution of interfacial water oxygen as a function of distance z from mica surface in pure water obtained by X-ray reflectivity measurements^[9]; (b) electron density profiles of a mica/ $0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl solution obtained from MD simulations^[43]

化膜中的原子尺度可视化分布状态. Kimura 等^[30]利用调幅原子力显微镜(FM-AFM)提供了云母表面水化膜的二维结构图,利用二维水化结构图中的黑白灰度能够得出水化层的分布状态. Kobayashi 等^[37]利用 FM-AFM 测得了云母-水界面的 3D 频移图,并将其与理论计算的水化膜 3D 分布进行比较,提供了三维的水化膜实验数据,能够帮助确定固体表面原子和分子种类及其特定水合结构之间的关系. Martin-Jimenez 等^[32]利用调幅模式首次将 3D-AFM 所测深度扩展到 10 nm 范围. 结果表明,在低浓度 KCl 溶液中,来自溶液的 K^+ 占据了先前被晶体中 K^+ 占据的位置,第一层水化层中的水分子紧密地结合在固体表面,占据了阳离子之间的空间,可以与吸附层视为一层水化层;第二层水化层在第一层上方 2.5 Å 处,并沿着其原子波纹(垂直云母表面 0.3 Å)移动;第三层水化层在第二层上方 3.4 Å 处(图 5(a) ~ (c));在高浓度 KCl 溶液中,在云母表面形成几纳米厚的有序液体层(图 5(d) ~ (f)),其横向周期性间距为 5.1 Å 遵循云母的晶格参数(5.19 Å),在垂直方向上(图 5(f)),力曲线显示出衰减振荡行为直至云母表面上方 2.5 nm,垂直周期

性由 K^+ 和水分子之间的相互作用控制,而且溶液达到饱和时, K^+ 会形成晶体沉淀在云母表面,吸附层厚度增加,水化层之间的距离相比于低浓度 KCl 溶液中有所增加,第一层与第二层之间的距离为 4.6 Å,第二层与第三层之间的距离为 5.3 Å. 由此可见,高浓度离子溶液不仅能够增加水化膜的厚度,还能够增加水化层之间的距离.

2.2 方解石

方解石($CaCO_3$)是地球上最丰富的矿物之一,具有菱面体形态^[49]. 方解石材料的应用依赖于方解石-水界面上发生的反应,因此对方解石-水的界面上水化膜的研究广受关注^[50]. 许多理论和实验研究通常以方解石最稳定、最丰富的方晶面(104)解理面作为研究对象,该解理面上离子数量相同,具有非极性特征^[51]. 方解石的晶体及(104)晶面的结构如图 6 所示,其属于三方晶系, Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 在(104)平面上形成尺寸为 $5\text{ Å} \times 8\text{ Å}$ 矩形晶胞,一个晶胞中有两个 CO_3^{2-} , CO_3^{2-} 的一个氧原子在(104)平面下方,一个在平面上方,两个 CO_3^{2-} 相对彼此旋转 180° 形成特征性的锯齿形图案;碳酸根位于四个钙离子中间,碳酸根离子与钙离子沿

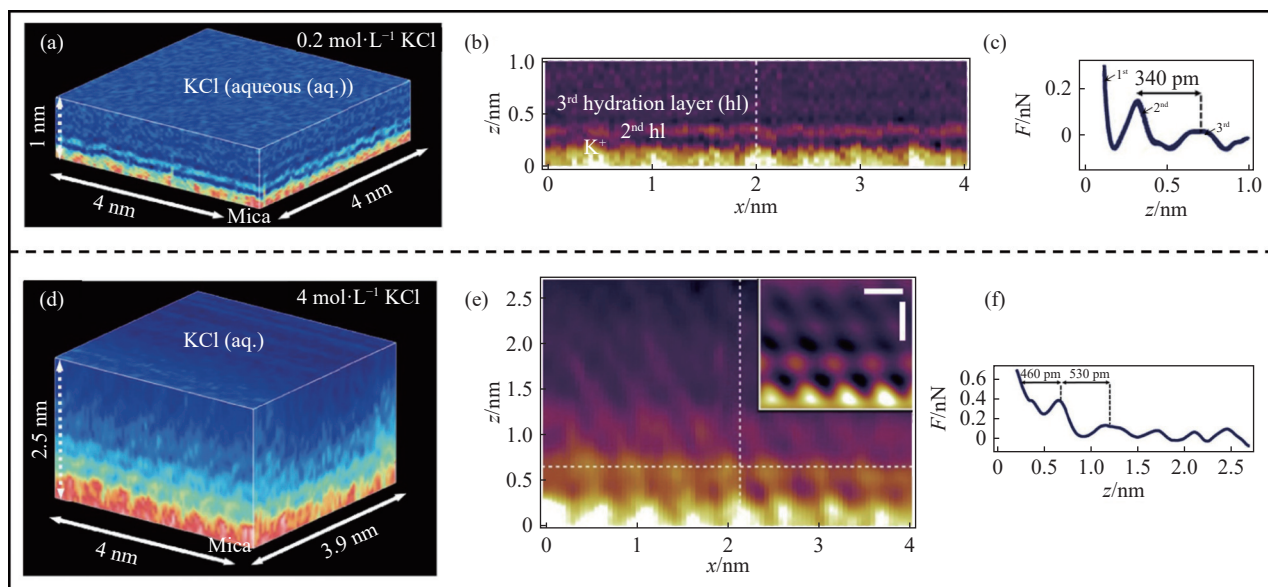


图 5 利用 3D-AFM 测得的 KCl 溶液中云母表面水化膜原子尺度结构. (a) 0.2 mol·L⁻¹ KCl 溶液中云母表面水化结构的三维图 (红色为单层吸附的 K^+ , 浅蓝色条纹为两层水化层 (第二层水化膜, 第三层水化膜), 深蓝色为本体水); (b) 0.2 mol·L⁻¹ KCl 溶液中云母表面水化结构 xz 方向的二维剖面图; (c) b 图中纵向虚线相对应的力曲线; (d) 4 mol·L⁻¹ KCl 溶液中云母表面水化结构的三维图; (e) 4 mol·L⁻¹ KCl 溶液中云母表面水化结构 xz 方向的二维剖面图; (f) e 图中纵向虚线相对应的力曲线^[32]

Fig.5 Atomic scale structure of hydration layers on mica surface in KCl solution: (a) the 3D AFM images of hydration layers on the surface of mica in 0.2 mol·L⁻¹ KCl solution (the red represents the monolayer of adsorbed K^+ , light blue represents the two hydration layers (2nd and 3rd hydration layer), dark blue represents the bulk water); (b) the two dimensional image of hydration layers along xz direction on the surface of mica in 0.2 mol·L⁻¹ KCl solution; (c) the force curves along the vertical dash lines in b; (d) the 3D AFM images of hydration layers on the surface of mica in 4 mol·L⁻¹ KCl solution; (e) the two dimensional image of hydration layers along xz direction on the surface of mica in 4 mol·L⁻¹ KCl solution; (f) the force curves along the vertical dash lines in e^[32]

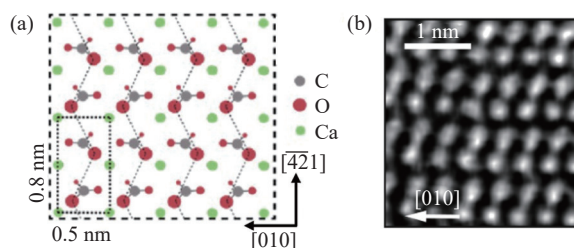


图6 方解石结构. (a) 方解石(104)晶面结构示意图^[51]; (b) 方解石(104)晶面 AFM 形貌图^[54]

Fig.6 Structure of calcite: (a) crystal structure of calcite (104) surface^[51]; (b) structure of calcite (104) surface obtained by AFM^[54]

[010] 和 $[4\bar{2}1]$ 方向交替出现^[52]. 方解石的晶格离子 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 根据所处环境的 pH 值可以释放到溶液中或沉积在表面上, 此外, 水合方解石表面含有质子化阴离子表面位点 HCO_3^- 以及羟基化阳离子位点 CaOH^+ , 水溶液中方解石表面电位由溶液的 pH 值以及所含金属阳离子决定^[53].

Fenter 和 Sturchio^[55] 利用高分辨率镜面 X 射线反射率测量方法(图 7(a))测得方解石-水界面由至少 2 层水化层以及 4~6 层变形的方解石层组成, 方解石晶格中的结构位移导致 $\text{Ca}-\text{O}$ 八面体几何形状的变化, 两层水化层的高度分别为 2.14 Å 和 3.44 Å, 在距离方解石表面 6 Å 之后方解石表面电子密度不再发生变化(图 7(b)). 后续研究中, Fenter 等^[56] 结合 XR 测量结果与分子动力学模拟结果, 提供了一种评估结果准确性的方法, 可以定量评估模拟结构在多大程度上反映界面上的实际行为; 结果显示, 离固体表面最近的两层水化层分别

与 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 的位点相协调, 这两层是主要的界面水合层, 距离方解石表面的平均高度为 2.93 Å.

通过监测 AFM 探针顶点的变化能够探测针尖与所接触液体的密度, 进而揭示固液界面上水化膜的结构, 利用这一原理 AFM 广泛应用于探索方解石-水界面水化膜的三维结构以及不同金属离子对水化膜结构的影响^[57-60]. Marutschke 等^[57] 将 FM-AFM 与高速 3D 数据采集技术相结合测量水化膜结构, 通过在数据采集过程中定期调整激励幅度, 解决了由于漂移导致的自由振幅变化的问题, 获得了水溶液中方解石(104)表面上 Å 分辨率下水化膜的 3D 数据. 针对 AFM 探测过程中探针对水化膜结构的影响, Fukuma 等^[38] 通过对比方解石-纯水界面 3D-AFM 实验结果与分子动力学模拟结果, 研究了在 AFM 尖端接近过程中尖端周围的水化结构的变化, 以及与诱导自由能和作用力变化的相关性, 发现尖端顶点原子与样品表面之间的水化层的相互作用主要导致短程自由能和作用力变化, 因此尽管纳米级尖端会引起干扰, 仍然可以通过对比原子级别的作用力反映真实的水合结构. Miyazawa 等^[58] 探索了 AFM 探针对方解石-水界面结构 3D 成像的影响, 方解石表面 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 位点的 z 剖面交替出现与水化层相对应的振荡峰, 当探针尖端的机械稳定性变得更高时, 振荡峰高及峰间距会变大; 水化膜的力学特征与 AFM 成像如图 8 所示, 由于方解石晶面的模板效应, 每一层水化层都显示出与方解石(104)表面晶胞相

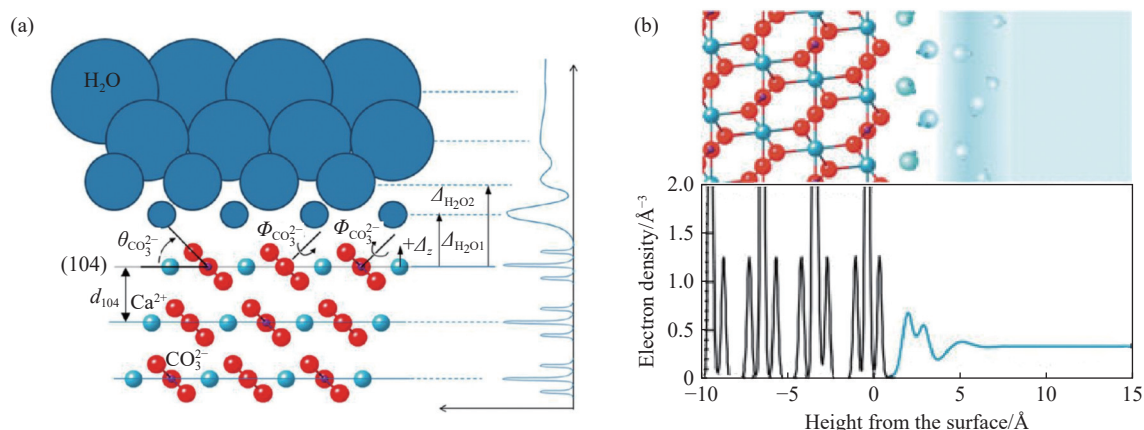


图7 方解石表面水化结构. (a) 方解石界面结构及其水化膜结构、界面电子密度分布示意图(右侧为电子横向平均密度分布示意图, Δ_z 为 Ca^{2+} 的垂直距离, $\Phi_{\text{CO}_3^{2-}}$ 和 $\theta_{\text{CO}_3^{2-}}$ 分别代表 CO_3^{2-} 的扭曲和倾斜程度, $\Delta_{\text{H}_2\text{O}1}$ 与 $\Delta_{\text{H}_2\text{O}2}$ 分别代表第一层与第二层水化膜)^[56]; (b) 利用 XR 在方解石(104)-水界面测得的水合结构^[26]

Fig.7 The hydration structure on the surface of calcite: (a) schematic of the calcite interface structure, hydration layers on the calcite-water interface and density distribution of electrons along the interface (the laterally averaged electron density profile shown on the right, Δ_z is the vertical displacements of the Ca^{2+} , $\Phi_{\text{CO}_3^{2-}}$ and $\theta_{\text{CO}_3^{2-}}$ are the twist and tilt of CO_3^{2-} , respectively, $\Delta_{\text{H}_2\text{O}1}$ and $\Delta_{\text{H}_2\text{O}2}$ are the first hydration layer and the second hydration layer, respectively)^[56]; (b) structural schematics and XR measured hydration structures at the calcite-water interface^[26]

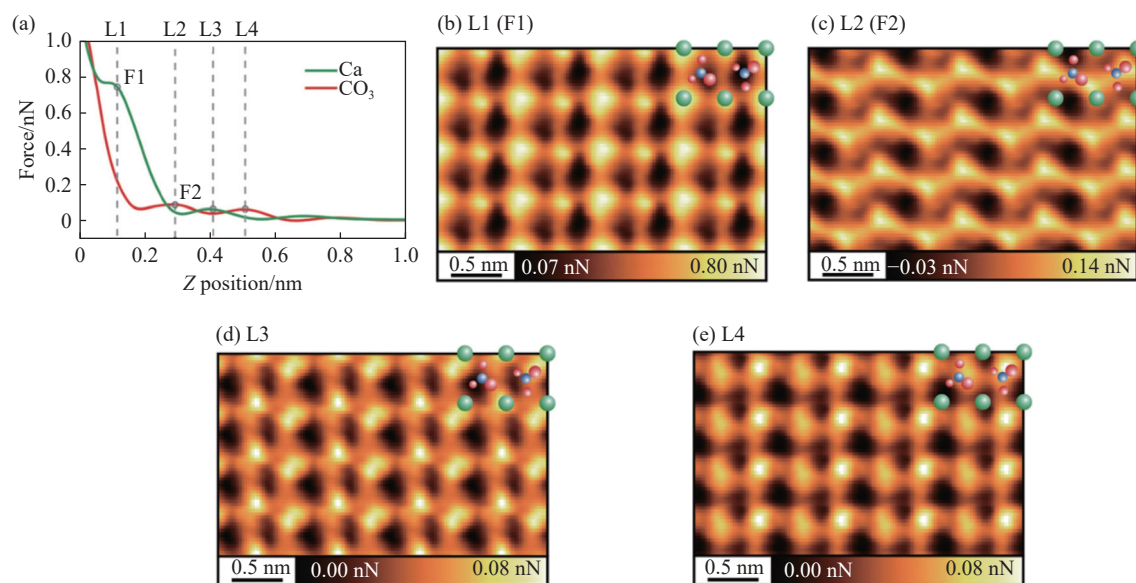


图8 方解石表面的水化结构。(a) 通过实验获得的方解石(104)晶面力-距离图像;(b) (a) 图中第一层水化层 L1 xy 方向横截面图;(c) (a) 图中第二层水化层 L2 xy 方向横截面图;(d) (a) 图中第三层水化层 L3 xy 方向横截面图;(e) (a) 图中第四层水化层 L4 xy 方向横截面图^[58]

Fig.8 The hydration structure on the surface of calcite: (a) force images obtained *via* experiments on calcite-water interfaces; (b) xy slices of the first hydration layer L1 in Figure(a); (c) xy slices of the second hydration layer L2 in Figure(a); (d) xy slices of the third hydration layer L3 in Figure(a); (e) xy slices of the fourth hydration layer L4 in Figure(a)^[58]

对应的周期性矩形结构,在距离表面 1.1、2.9、4.1 和 5 Å 处(分别对应 L1~L4)均检测到有水化层(图 8(a)),在 AFM 探针接近样品表面时,探针尖端与各个水化层相互作用,从而在力曲线中引起排斥峰(F1~F2),其中第一层的力学性质最为明显,由每一层相对应的晶格结构可见, Ca^{2+} 分布在第一层和第三层水化层中, CO_3^{2-} 分布在第二层和第四层水化层中,层与层之间的间距逐渐降低,距离方解石表面 7.5 Å 之后在方解石表面测得的力不再随距离发生变化. John 和 Kuhnle^[59] 探索了金属阳离子 Rb^+ 对方解石-水界面水化膜结构的影响,加入 Rb^+ 后,方解石表面水合结构仍然呈现出特征性的棋盘状图案,与在纯水中相比, Rb^+ 的添加增加了水化膜图像对比度的变化率,而且 Rb^+ 的添加会增加探针与方解石表面的排斥力,使得 AFM 悬臂远离方解石表面发生弯曲,因此测得的图片在垂直方向会发生位移。

3 结论与展望

本文总结了云母和方解石两种矿物的晶体结构以及利用 XR 和 AFM 测得的界面水化膜结构. 两种矿物的晶体结构各不相同,表面性质也各有特点,云母表面能够与 H_3O^+ 或溶液中的阳离子发生离子交换,方解石表面的 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 会发生解离与水化膜相互作用. XR 所测数据为晶体表面电子密度分布,通过分析其分布规律得出水化膜的

结构; AFM 所测数据为探针与样品表面水的力-距离曲线以及相对应的成像. XR 与 AFM 均能够提供矿物表面水化膜的厚度及结构信息,其中水化膜的厚度受溶液中离子浓度以及离子种类的影响,比如 K^+ 浓度升高,云母表面水化膜厚度增加;若将溶液中的 K^+ 换成 Cs^+ ,云母表面水化膜厚度减小甚至被破坏. 矿物表面水化膜与本体水的界限并不分明,另外,由于水化膜是动态的,不同仪器所测水化膜厚度并不完全相同,其厚度一般在几个纳米范围内,本文中提到的云母在去离子水中的水化膜厚度范围为 0.1~1.2 nm,方解石在去离子水中的水化膜厚度范围为 0.1~0.8 nm.

云母作为亲水材料会在溶液中发生离子交换,因此,在水化膜中最靠近云母表面的位置会形成吸附层,其上覆盖的是第一层水化层,一般会将吸附层和第一层水化层当作一层看待,水化膜层与层之间的距离会逐渐增加,标志着水合结构由有序逐渐变为无序;碱金属阳离子能够通过离子交换吸附在云母表面进而影响水化膜结构,大尺寸的阳离子水化程度弱,云母表面水化层结构被破坏;在高浓度盐溶液中,云母表面水化膜厚度增加,并呈现出类似于晶体的结构. 云母表面水化层的 XR 和 AFM 数据虽然内容不同,但相对应的水化膜结构相一致,比如 XR 与 AFM 测得的第一层水化层与第二层水化层之间的距离均为 2.5 Å,第二层与第三层之间的距离分别为 3.7 Å 和 3.4 Å,差

值在误差范围内。

方解石表面 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 会溶解进入到水化层中, 一方面缩短了水化层与方解石表面的距离, 另一方面也赋予了水化层棋盘状图案; 方解石的每一层水化膜中均有 Ca^{2+} 或 CO_3^{2-} 存在, 并交替出现, 由于距离方解石晶面较近, 仍能够通过 AFM 图片观察到水化膜中 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 的位点, 使得水化层具有棋盘状图案。AFM 检测过程中碱金属离子的加入会增加探针与方解石表面的斥力, 使图像发生位移。方解石表面水化层的 XR 与 AFM 检测结果有些许差别, XR 通过界面中电子密度的分布得出方解石表面有两层明显水化层, 距离表面为 2.14 Å 和 3.44 Å, 分别对应 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 位点; AFM 能够检测到四层水化层, 距离表面分别有 1.1、2.9、4.1 和 5 Å, Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 交替出现在各层中; 两种手段检测原理各异, 加之方解石表面的解离性导致所得结果有所不同, 但两者结果均证明了方解石表面水化膜中 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 的存在。

本文通过跟进水化膜结构的研究进展, 能够深化对固液界面水合结构的理解, 推动水化膜动力学行为的深入研究。对于不同矿物水合结构的深入了解可以为材料科学、地球科学、环境科学和矿物加工等领域提供有益信息。例如, 在矿物加工领域, 水化膜的形成与矿物表面性质密切相关, 通过深入了解不同矿物的水化膜结构, 可以优化浮选试剂的选择和使用, 提高矿物的选择性浮选效果, 从而提高矿石的分离效率, 通过深入了解水化膜的结构和作用机制, 可以为浮选工艺的改进和优化提供新的思路和方法。在油气开采领域, 页岩油气储层中存在亲疏水矿物和微纳米空隙, 页岩界面上的水化膜会影响开采过程中压裂液在页岩中的渗吸状态, 影响页岩气产能; 通过对页岩水化膜结构的研究, 理解其水化膜的动力学行为, 从水化膜的纳米级微观角度理解页岩渗吸机制, 能够为页岩油气的高效开发提供科学方法。

参 考 文 献

- [1] Israelachvili J, Wennerström H. Role of hydration and water structure in biological and colloidal interactions. *Nature*, 1996, 379(6562): 219
- [2] Luo Y J, Ou L M, Chen J H. Effect of the hydration film on the surface sulfidization of different oxide ores: A DFT study. *Surf Interfaces*, 2023, 38: 102884
- [3] Sakuma H, Kawamura K. Structure and dynamics of water on muscovite mica surfaces. *Geochim Cosmochim Acta*, 2009, 73(14): 4100
- [4] Miyazawa K, Kobayashi N, Watkins M, et al. A relationship between three-dimensional surface hydration structures and force distribution measured by atomic force microscopy. *Nanoscale*, 2016, 8(13): 7334
- [5] Monroe J I, Shell M S. Computational discovery of chemically patterned surfaces that effect unique hydration water dynamics. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2018, 115(32): 8093
- [6] Fukuma T, Garcia R. Atomic- and molecular-resolution mapping of solid-liquid interfaces by 3D atomic force microscopy. *ACS Nano*, 2018, 12(12): 11785
- [7] Israelachvili J N, Pashley R M. Molecular layering of water at surfaces and origin of repulsive hydration forces. *Nature*, 1983, 306: 249
- [8] Black J M, Walters D, Labuda A, et al. Bias-dependent molecular-level structure of electrical double layer in ionic liquid on graphite. *Nano Lett*, 2013, 13(12): 5954
- [9] Cheng L, Fenter P, Nagy K L, et al. Molecular-scale density oscillations in water adjacent to a mica surface. *Phys Rev Lett*, 2001, 87(15): 156103
- [10] de Beer S, van den Ende D, Mugele F. Dissipation and oscillatory solvation forces in confined liquids studied by small-amplitude atomic force spectroscopy. *Nanotechnology*, 2010, 21(32): 325703
- [11] Harada M, Tsukada M. Tip-sample interaction force mediated by water molecules for AFM in water: Three-dimensional reference interaction site model theory. *Phys Rev B*, 2010, 82(3): 035414
- [12] Lee S S, Fenter P, Nagy K L, et al. Real-time observation of cation exchange kinetics and dynamics at the muscovite-water interface. *Nat Commun*, 2017, 8: 15826
- [13] Leng Y S. Hydration force between mica surfaces in aqueous KCl electrolyte solution. *Langmuir*, 2012, 28(12): 5339.
- [14] Reischl B, Watkins M, Foster A S. Free energy approaches for modeling atomic force microscopy in liquids. *J Chem Theory Comput*, 2013, 9(1): 600
- [15] Uchihashi T, Higgins M, Nakayama Y, et al. Quantitative measurement of solvation shells using frequency modulated atomic force microscopy. *Nanotechnology*, 2005, 16(3): S49.
- [16] Ulcinas A, Valdre G, Snitka V, et al. Shear response of nanoconfined water on muscovite mica: Role of cations. *Langmuir*, 2011, 27: 10351
- [17] Vilhena J G, Pimentel C, Pedraz P, et al. Atomic-scale sliding friction on graphene in water. *ACS Nano*, 2016, 10(4): 4288
- [18] Tanaka H. Simple physical model of liquid water. *J Chem Phys*, 2000, 112(2): 799
- [19] Parratt L G. Surface studies of solids by total reflection of X-rays. *Phys Rev*, 1954, 95(2): 359
- [20] Xing Y W, Xu M D, Gui X H, et al. The application of atomic

- force microscopy in mineral flotation. *Adv Colloid Interface Sci*, 2018, 256: 373
- [21] Holy V, Kuběna J, Ohlíř I, et al. X-ray reflection from rough layered systems. *Phys Rev B*, 1993, 47(23): 15896
- [22] Daillant J, Gibaud A. *X-ray and Neutron Reflectivity: Principles and Applications*. Springer, 2008
- [23] Russell T P. X-ray and neutron reflectivity for the investigation of polymers. *Mater Sci Rep*, 1990, 5(4): 171
- [24] Zhou X L, Chen S H. Theoretical foundation of X-ray and neutron reflectometry. *Phys Rep*, 1995, 257(4-5): 223
- [25] Nelson A. Co-refinement of multiple-contrast neutron/X-ray reflectivity data using MOTOFIT. *J Appl Cryst*, 2006, 39(2): 273
- [26] Fenter P, Lee S S. Hydration layer structure at solid-water interfaces. *MRS Bull*, 2014, 39(12): 1056
- [27] Henke B L, Gullikson E M, Davis J C. X-Ray Interactions: Photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at $E = 50$ – $30,000$ eV, $Z = 1$ – 92 . *At Data Nucl Data Tables*, 1993, 54(2): 181
- [28] Sinha S K, Sirota E B, Garoff S, et al. X-ray and neutron scattering from rough surfaces. *Phys Rev B Condens Matter*, 1988, 38(4): 2297
- [29] Bourg I C, Lee S S, Fenter P, et al. Stern layer structure and energetics at mica–water interfaces. *J Phys Chem C*, 2017, 121(17): 9402.
- [30] Kimura K, Ido S, Oyabu N, et al. Visualizing water molecule distribution by atomic force microscopy. *J Chem Phys*, 2010, 132(19): 194705
- [31] Fukuma T, Ueda Y, Yoshioka S, et al. Atomic-scale distribution of water molecules at the mica-water interface visualized by three-dimensional scanning force microscopy. *Phys Rev Lett*, 2010, 104(1): 016101
- [32] Martin-Jimenez D, Chacon E, Tarazona P, et al. Atomically resolved three-dimensional structures of electrolyte aqueous solutions near a solid surface. *Nat Commun*, 2016, 7: 12164
- [33] Bauer C, Dietrich S, Parry A O. Morphological phase transitions of thin fluid films on chemically structured substrates. *Europhys Lett*, 1999, 47(4): 474
- [34] Davidchack R L, Laird B B. Crystal structure and interaction dependence of the crystal-melt interfacial free energy. *Phys Rev Lett*, 2005, 94(8): 086102
- [35] Löwen H. Density functional theory of inhomogeneous classical fluids: Recent developments and new perspectives. *J Phys: Condens Matter*, 2002, 14(46): 11897
- [36] Imai T, Kovalenko A, Hirata F. Solvation thermodynamics of protein studied by the 3D-RISM theory. *Chem Phys Lett*, 2004, 395(1-3): 1
- [37] Kobayashi K, Oyabu N, Kimura K, et al. Visualization of hydration layers on muscovite mica in aqueous solution by frequency-modulation atomic force microscopy. *J Chem Phys*, 2013, 138(18): 184704
- [38] Fukuma T, Reischl B, Kobayashi N, et al. Mechanism of atomic force microscopy imaging of three-dimensional hydration structures at a solid-liquid interface. *Phys Rev B*, 2015, 92(15): 155412
- [39] Ricci M, Spijker P, Voitchovsky K. Water-induced correlation between single ions imaged at the solid-liquid interface. *Nat Commun*, 2014, 5: 4400
- [40] Söngen H, Marutshke C, Spijker P, et al. Chemical identification at the solid-liquid interface. *Langmuir*, 2017, 33(1): 125.
- [41] Tsukada M, Watanabe N, Harada M, et al. Theoretical simulation of noncontact atomic force microscopy in liquids. *J Vac Sci Technol B*, 2010, 28(3): C4C1
- [42] Watkins M, Berkowitz M L, Shluger A L. Role of water in atomic resolution AFM in solutions. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13(27): 12584
- [43] Sakuma H, Kondo T, Nakao H, et al. Structure of hydrated sodium ions and water molecules adsorbed on the mica/water interface. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 15959
- [44] Lee S S, Fenter P, Park C, et al. Hydrated cation speciation at the muscovite (001)-water interface. *Langmuir*, 2010, 26(22): 16647
- [45] Lee S S, Fenter P, Nagy K L, et al. Monovalent ion adsorption at the muscovite (001)-solution interface: Relationships among ion coverage and speciation, interfacial water structure, and substrate relaxation. *Langmuir*, 2012, 28(23): 8637
- [46] Kobayashi K, Liang Y F, Amano K I, et al. Molecular dynamics simulation of atomic force microscopy at the water–muscovite interface: Hydration layer structure and force analysis. *Langmuir*, 2016, 32(15): 3608
- [47] Odelius M, Bernasconi M, Parrinello M. Two dimensional ice adsorbed on mica surface. *Phys Rev Lett*, 1997, 78(14): 2855
- [48] Park C, Fenter P A, Nagy K L, et al. Hydration and distribution of ions at the mica-water interface. *Phys Rev Lett*, 2006, 97: 016101
- [49] Heberling F, Trainor T P, Lützenkirchen J, et al. Structure and reactivity of the calcite-water interface. *J Colloid Interface Sci*, 2011, 354(2): 843
- [50] Chen S F, Yu S H, Jiang J, et al. Polymorph discrimination of CaCO_3 mineral in an ethanol/water solution: formation of complex vaterite superstructures and aragonite rods. *Chem Mater*, 2006, 18(1): 115
- [51] Ricci M, Spijker P, Stellacci F, et al. Direct visualization of single ions in the Stern layer of calcite. *Langmuir*, 2013, 29(7): 2207
- [52] Rahe P, Schütte J, Kühnle A. NC-AFM contrast formation on the calcite (10 $\bar{1}$ 0) surface. *J Phys: Condens Matter*, 2012, 24(8): 084006
- [53] Al Mahrouqi D, Vinogradov J, Jackson M D. Zeta potential of artificial and natural calcite in aqueous solution. *Adv Colloid Interface Sci*, 2017, 240: 60

- [54] Imada H, Kimura K, Onishi H. Water and 2-propanol structured on calcite (104) probed by frequency-modulation atomic force microscopy. *Langmuir*, 2013, 29(34): 10744
- [55] Fenter P, Sturchio N C. Calcite (104)-water interface structure, revisited. *Geochim Cosmochim Acta*, 2012, 97: 58
- [56] Fenter P, Kerisit S, Raiteri P, et al. Is the calcite-water interface understood? Direct comparisons of molecular dynamics simulations with specular X-ray reflectivity data. *J Phys Chem C*, 2013, 117(10): 5028
- [57] Marutshke C, Walters D, Cleveland J, et al. Three-dimensional hydration layer mapping on the (10.4) surface of calcite using amplitude modulation atomic force microscopy. *Nanotechnology*, 2014, 25(33): 335703
- [58] Miyazawa K, Tracey J, Reischl B, et al. Tip dependence of three-dimensional scanning force microscopy images of calcite-water interfaces investigated by simulation and experiments. *Nanoscale*, 2020, 12(24): 12856
- [59] John S, Kuhnle A. Hydration structure at the calcite-water (10.4) interface in the presence of rubidium chloride. *Langmuir*, 2022, 38(38): 11691
- [60] Söngen H, Nalbach M, Adam H, et al. Three-dimensional atomic force microscopy mapping at the solid-liquid interface with fast and flexible data acquisition. *Rev Sci Instrum*, 2016, 87(6): 063704