

# 水分子於矽膠孔洞擴散特性分子動力學研究

簡士凱<sup>1\*</sup> 陳朝光<sup>2</sup>

## 摘 要

矽膠孔洞用於吸附來自於壓縮空氣中的水分子，進而達到吸濕乾燥之目的。矽膠孔洞往往在吸附飽和後，需提供高溫能量才能脫附孔洞內水氣分子。因此，為提升吸附量及降低吸附劑脫附溫度，其主要重點為針對水氣分子在孔洞內的脫附機制進行研究，以降低吸附材脫附溫度，提高吸附劑吸/脫附量及其吸/脫附速率。本研究係利用分子動力學模擬，建立矽膠吸附水氣分子的動力學模型，應用於水氣分子的擴散動力學分析。

**關鍵詞：**矽膠孔洞、吸脫附機制、分子動力學

## 1. 前 言

壓縮空氣系統運用於產業界非常普遍，其中包括乾燥、氣動控制、運送、塗裝、曝氣攪拌、冷卻、充氣通風、燃燒反應、製程氣壓控制、廠務儀控等皆需使用高壓空氣，尤其是精密的現代化工廠，皆以高壓空氣做為工廠主要的動力來源。工業部門例如壓縮空氣系統耗電約占國內6大製造業耗電的9.6%；若加上運輸與住商部門之壓縮空氣系統，則占全國總耗電量超過10%以上。高壓乾燥空氣為工業製程基本之動力來源之一，壓縮乾燥空氣經空氣壓縮機與穩壓儲存桶降溫後，經冷凍乾燥設備冷凝除濕，再以無熱式或加熱式雙塔吸附床將空氣除濕至壓力露點溫度至-40°C或-70°C。為了達到壓縮空氣壓力露點溫度-40°C甚至-70°C之極低露點，目前仍是以吸附塔內填入除濕吸附劑，如活性氧化鋁、矽膠、分子篩或其他除濕材料為主，其吸附乾燥原理係利用除濕材料吸附來自於壓縮空氣中的水分子，進而達到吸濕

乾燥之目的。現今常用之吸附劑，往往在吸附飽和後，需提供高溫能量或採用15%~30%的壓縮空氣量再生乾燥設備後排至大氣中，才能脫附吸附劑孔洞內水氣分子。因壓縮空氣源自於效率低的空壓機系統，且造成系統效率過低耗電量過大的主要原因，即在於需對吸附飽和的吸附劑進行再生。

因此如何提升吸附劑的吸附量並降低脫附所需能量，關係著在未來是否能發展具節能效益並提高品質之高壓乾燥空氣系統，以及提升工業部門能源使用效率亟需克服的重要課題。

現今常用之吸附劑如沸石、矽膠等，在其孔洞內水氣分子的吸附現象，與氣相壓力、孔洞比表面積及溫度等有關。矽膠為一種無機材料，其表面特性及水合特性已被研究廣泛應用於地球科學領域至奈米電子產品等。高的介電常數及對化學原子的篩選特性，使得矽膠被設計用來作為奈米電子裝置的基底。近年來更進一步的研究透過對矽膠表面的改質，有能力應用於分子生物學的生物分子篩選研究。而矽

<sup>1</sup>工業技術研究院 研究員

<sup>2</sup>國立成功大學機械工程學系講座教授

\*通訊作者, 電話: 03-5916306, E-mail: SKChien@itri.org.tw

收到日期: 2013年10月07日

修正日期: 2013年11月21日

接受日期: 2013年12月09日

膠為二氧化矽微粒子的三維凝聚多孔非結晶形固體材料，其化學結構為 $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ，物理化學性質穩定，且具有親水性表面及對極性分子的吸附量大，因此常被用於作為除濕吸附劑材料。目前一般市售乾燥吸附劑仍以矽膠佔最大宗，其物理特性如比表面積、孔隙度及表面特性皆可由製備時加以控制操作參數來達所需，而矽膠因其可製成具高比表面積與高孔隙度的多孔性結構，所以應用方面可作為觸媒載體與吸附劑，也因矽膠表面的官能基多為矽醇基團(Silanol group, Si-OH) (Ferdin et al., 2002)，如圖1所示，因此對極性的氣體分子，如水汽、甲醇與氨氣皆具有良好的吸附能力，加上其具有無毒、無臭、不燃性、對金屬無腐蝕性與化學和物理性安定等特性，故常被使用於吸附除濕方面之應用。

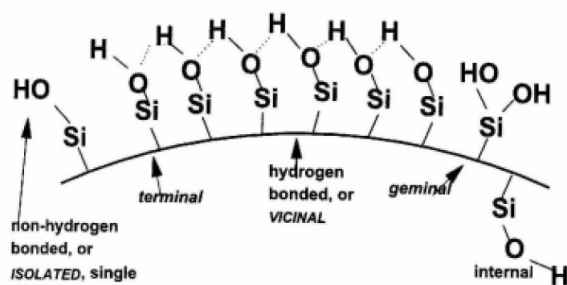


圖1 矽膠表面上不同種類矽醇基團(Ferdin et al., 2002)

然而親水性的矽膠孔洞表面，對於水分子亦或是液態水的吸附特性，往往是應用時所需了解的重要資料。尤其矽膠孔徑的大小差異，對於水分子的吸附等溫線形狀會有很大影響。在矽膠吸附水時，由於表面自由矽羟基與第一層水分子形成的氫鍵結合能同第二層以上的吸附水分子之間形成的氫鍵結合能沒有太大的差別，所以水在中孔和大孔上的吸附等溫線只稍微偏離BET方程式。根據統計力學分析水分子在不同矽膠孔徑大小下，水分子的擴散特性與水分子間的氫鍵作用力有關。在微孔內相對的兩個孔壁距離很近，孔壁內產生的凡得瓦(van der Waals)力重疊，對水分子的作用力比中孔和

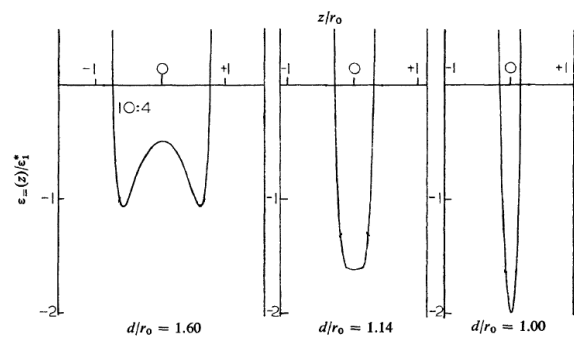


圖2 微孔內勢能力場(Everett & Powl, 1976)

大孔大。圖2所示為兩個孔壁互相平行的狹縫形細孔垂直截面，縱軸表示孔內的相互作用勢能(Everett & Powl, 1976)。當狹縫之間的距離夠大時，作用勢能出現兩個極小值；隨著狹縫之間的距離變小，只出現一個作用勢能的極小值，且作用勢能的值也變小。這說明隨著孔徑變小，水分子和吸附劑固體壁面的相互作用勢能變大，水分子被更強地吸附。微孔吸附時水分子首先聚集在容易接近的微孔入口處，孔徑越小向孔內擴散的速度就越慢。在這種只有分子大小的狹窄空間內，凝聚的水分子受界面的影響很大，凝聚的水分子結構完全不同於常態的液態水結構。在界面相互作用力較弱(如疏水性界面)的情況下，凝聚水分子間的相互作用顯著，具有很強的方向性且密度比液態小。反之，在親水性界面作用下，水分子間的相對作用較弱，水的密度增加。文獻指出當矽膠孔徑較小時(Kerisit & Liu, 2009) (Bourg & Steefel, 2012)，這種類似液態水的吸附在孔洞內是不存在的，而水分子會受到兩個壁面的影響。反之，當矽膠孔徑增大到一定程度時，會有類似液態水的吸附現象存在於孔洞內部。因此，該如何在吸附時讓水分子大量且快速的進入矽膠孔洞，適當的孔徑大小是本研究所關注重點。

而為了清楚了解矽膠吸附水的特性，計算化學在研究小尺度問題，特別是複雜體系的結構方面具有優勢。其出發點為電子、原子及分子，且可從多角度顯示微觀訊息，特別適合研究小尺度的問題。且計算化學能具有因素隔離和系統改變參數的特殊功能，適合分析單一因

素或若干因素的影響變化。因此，計算化學方法在分析矽膠材料的結構關係，矽膠材料的設計方面起了很重要的作用，提高我們在使用矽膠材料的認識。計算化學的研究方法主要包括量子力學、分子力學及統計力學。目前，分子動力學模擬方法被廣泛的應用於矽膠材料的研究工作中，大力的推進對矽膠材料吸附現象的理解與認識。學者基於矽膠表面巨觀的特性提出一種力場，用來描述矽膠表面與水分子的作用力(Cruz-Chu *et al.*, 2006)。本力場模擬結果顯示可用於描述水分子與矽膠表面的作用力，而矽膠表面的形狀及原子種類皆會對水分子造成影響。(Floess & Murad, 2011)利用分子動力學探討在不同溫度範圍下，矽膠表面對水及PDMS (polydimethylsiloxanes)高分子材料的吸附現象。學者使用不同的作用力場來執行分子動力學，模擬矽膠與水的介面作用現象，此力場稱為反應力場(Reactive Force Field, ReaxFF)(Fogarty *et al.*, 2010)。另外亦有學者利用分子動力學模擬矽膠的熱傳導係數，採用非平衡態的分子動力學計算，其模型如圖3所示，透過冷熱源的原子動能交換產生溫度梯度(Ng *et al.*, 2012)。未來考慮再生脫附溫度與脫附速率，將與矽膠熱傳導特性有關。

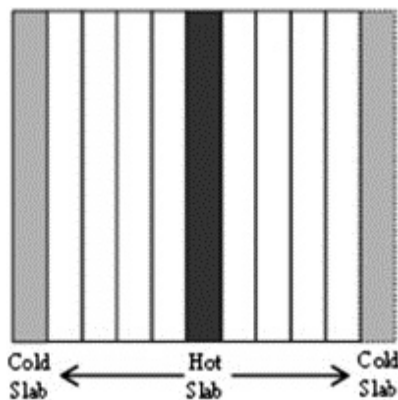


圖3 非平衡態分子動力學示意圖(Ng *et al.*, 2012)

因此，為提升矽膠吸附量及降低脫附溫度，本研究採用分子動力學理論進行模擬，主要重點為針對水氣分子在矽膠孔洞內的吸脫附機制進行研究，以降低脫附溫度，提高矽膠吸/

脫附量及其吸/脫附速率。

## 2. 分子動力學模型

### 2.1 矽膠與水分子模型

在執行分子動力學模擬之前，需先將原子結構建立完成，並確認模擬中所採用力場為何。為了建立非晶矽膠( $\text{SiO}_2$ )結構，本研究先建立包含600個矽原子及1200個氧原子的結晶結構，系統的長(x)寬(y)高(z)分別為 $35.8 \times 35.8 \times 42.8 \text{ \AA}^3$ 。首先，先對系統作能量最小化取得較低能量之分子構型，中央空隙為置入水分子預留空間，如圖4所示。接下來，將系統升溫至5000 K熔化結晶結構的矽膠模型，時間週期為500 ps (picosecond)。緊接著將系統降溫至300 K，每1 ps降溫100 K，總時間週期為500 ps。為了得到穩定的動態結構資料，系統溫度控制在300 K下採用正則系綜(canonical ensemble)執行模擬時間共500 ps。正則系綜是統計力學中系綜的一種。它代表了許多具有相同溫度的體系的集合。正則系綜是最普遍應用的系綜，簡稱NVT系綜。表示具有確定的原子數(N)、體積(V)及溫度(T)。假定N個原子處在體積為V的盒子內，將其埋入溫度恆為T的熱浴(heat bath)中。此時，總能量(E)和系統壓力(P)會在某一

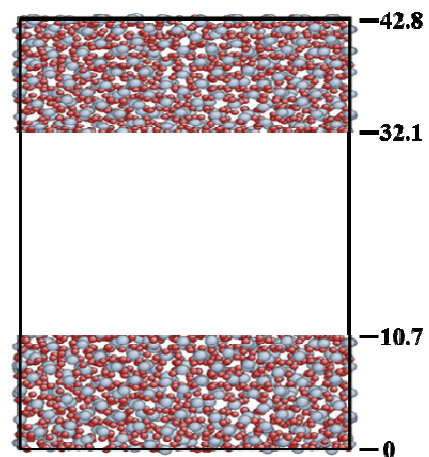


圖4 能量最小化後之矽膠構型示意圖(藍色原子為矽原子，紅色原子為氧原子)，圖中標示為Z方向位置(Å)



平均值附近起伏變化。本研究為探討矽膠孔徑大小對水分子擴散現象，分別研究孔徑0 nm、1 nm及2 nm，為易於說明0 nm孔徑即為無孔徑矽膠。模擬為獲得穩定孔徑大小，將弛豫後穩定矽膠結構中央半徑0.5及1 nm沿z方向移除Si原子，使結構產生1 nm及2 nm孔徑。而所產生單鍵結的O原子則接上H原子，使孔徑內產生如圖1所示矽醇基團(Si-OH)。而水分子的模型建立，則將910個水分子置入系統內。水分子隨機放置於圖4中空隙位置，並採用正則系綜弛豫時間(Relaxation Time) 500 ps，弛豫時間即為達到熱動平衡所需的時間，系統水分子密度約為0.99 g/cm<sup>3</sup>。

## 2.2 分子動力學理論

本研究在執行分子動力學的時間步階採用1 fs (femtosecond)，邊界的設定在三個方向皆採用週期性邊界條件。分子動力學模擬中，最重要的關鍵就是計算原子間的作用力，而作用力則由選取的分子間勢能函數所描述。在勢能函數確定後，將勢能函數微分便可得到分子間的作用力場。因此勢能函數的選取具有決定性意義，分子動力學模擬結果的準確性主要決定於勢能函數對原子間相互作用力描述的準確性。本研究勢能函數採用反應力場(Reactive Force Field, ReaxFF)來描述原子勢能，將於2.3節介紹。建立運動方程和選定勢能函數後，再根據適當的初始條件和邊界條件，利用牛頓運動方程進行積分，計算原子的運動軌跡，進而分析系統的宏觀性質。牛頓運動方程是時間的二階微分式，而且由於原子間存在的相互作用力為非線性的，因此整個方程式是非線性的。在求解運動方程式的方法中，velocity Verlet算則常被用來作凝態物理現象研究的計算，這種算法可以同時給出位置、速度和加速度，並且不犧牲精確度。其他數值計算方法，如Leap-Frog method 和Gear's predictor-corrector algorithm，都是分子動力學在求解運動方程式常用的方法(Allen & Tildesley, 1991) (Gear, 1971)。

執行分子動力學模擬必須選取適當的初始條件，如起始位置、速度、系統溫度、積分時間步階等。首先設定系統內每一原子的初始位置，隨後可於-1到1間選取一滿足高斯分佈(Gaussian distribution)的隨機數，將此隨機數乘以原子的平均速度，給予每個原子任意方向的隨機初速度。系統設定在NVT系綜下，控制溫度恆為T。但是在數值模擬過程中，由於數值方法所累積的誤差，往往會使得系統溫度偏離指定溫度，因此必須採用特殊的系統控溫方法。為了得到穩定系統的統計值，首先需要讓模擬系統控制在該溫度下的平衡狀態，因此採用Nosé-Hoover熱浴方法在NVT系綜進行模擬(Nosé, 1984) (Nosé, 1984) (Hoover, 1985)。

## 2.3 反應力場勢能函數評估

進行分子動力學模擬前，必須先決定描述分子間作用力的勢能函數，本研究使用反應力場(Reactive Force Field, ReaxFF)來描述金屬及碳(C)、氫(H)、氧(O)、氮(N)、矽(Si)等原子勢能。反應力場是基於鍵結級數(bond order)及鍵結距離(bond distance)的關係所建立，最初由 Tersoff 及 Brenner 提出概念(Tersoff, 1995) (Brenner, 1990)。ReaxFF對於系統總能量的描述包含鍵結能、共價鍵能、扭曲能、三體勢能、四體勢能及氫鍵能等勢能，其形式如下：

$$\begin{aligned}
 E_{\text{system}} = & E_{\text{bond}} + E_{\text{lp}} + E_{\text{over}} + E_{\text{under}} \\
 & + E_{\text{val}} + E_{\text{pen}} + E_{\text{coa}} + E_{\text{C}_2} + E_{\text{tors}} \\
 & + E_{\text{conj}} + E_{\text{H-bond}} + E_{\text{vdWals}} + E_{\text{Coulomb}}
 \end{aligned}
 \quad (1)$$

ReaxFF勢能函數複雜包含13種勢能，以下簡述幾種常見重要勢能形式。上式中之各種勢能形式詳細介紹請參考文獻(van Duin *et al.*, 2001) (Kamat *et al.*, 2010) (Newsome *et al.*, 2012)。

### 2.3.1. van der Waals勢能 ( $E_{\text{vdWals}}$ )

van der Waals勢能主要描述非鍵結作用

力，包含短程的排斥力及長程的吸引力。在ReaxFF中描述van der Waals勢能採用距離修正的Morse形式勢能，其勢能模型如下：

$$E_{vdWals} = Tap \cdot D_{ij} \cdot \left\{ \exp \left[ \alpha_{ij} \cdot \left( 1 - \frac{f_{13}(r_{ij})}{r_{vdW}} \right) \right] - 2 \cdot \exp \left[ \frac{1}{2} \cdot \alpha_{ij} \cdot \left( 1 - \frac{f_{13}(r_{ij})}{r_{vdW}} \right) \right] \right\} \quad (2)$$

而其中

$$f_{13}(r_{ij}) = \left[ r_{ij}^{PvdW1} + \left( \frac{1}{\gamma_w} \right)^{PvdW1} \right]^{1/PvdW1} \quad (3)$$

上式中Tap為描述非鍵結能量隨距離變化的七階多項式， $\alpha_{ij}$ 與 $\gamma_{ij}$ 為van der Waals勢能參數及 $P_{vdW1}$ 為鍵結級數。 $E_{vdWals}$ 的修正形式防止兩原子過高的排斥力及避免與其他原子形成共價角造成影響。

### 2.3.2. Coulomb勢能( $E_{Coulomb}$ )

Coulomb勢能主要描述原子間電荷的作用力，如同 $E_{vdWals}$ 勢能， $E_{Coulomb}$ 考慮所有原子對的影響。在兩原子近距離時調整原子軌道，避免導致屏蔽效應，其勢能模型如下：

$$E_{Coulomb} = Tap \cdot C \cdot \frac{q_i \cdot q_j}{\left[ r_{ij}^3 + \left( 1/\gamma_{ij} \right)^3 \right]^{1/3}} \quad (4)$$

上式中原子電荷利用電子平衡法(Electron Equilibration Method, EEM)求得(Mortier *et al.*, 1986)。 $\gamma_{ij}$ 為EEM中原子屏蔽參數，C為Coulomb勢能參數。

在建立運動方程和原子間勢能函數後，接著根據適當的初始條件和邊界條件進行積分，以模擬粒子真實的運動軌跡，進而分析系統的宏觀性質。牛頓運動方程式是時間二階微分方程式，而且由於原子間存在的相互作用力為非線性，因此整個方程式是非線性的。計算中經常採用顯性格式積分，即利用前面時間

步階所估計的作用勢。在一個經典的分子動力學模擬計算中，計算原子間作用力需要花費大部分的計算時間。本研究ReaxFF使用Kamat等人(Kamat *et al.*, 2010)所提出的O、H及Si的勢能參數。研究模擬流程如圖5所示。在分子動力學的計算上，使用經典分子動力學模擬軟體LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) (Plimpton, 1995)，在Linux系統下搭配MPI (Message Passing Interface)平行運算。

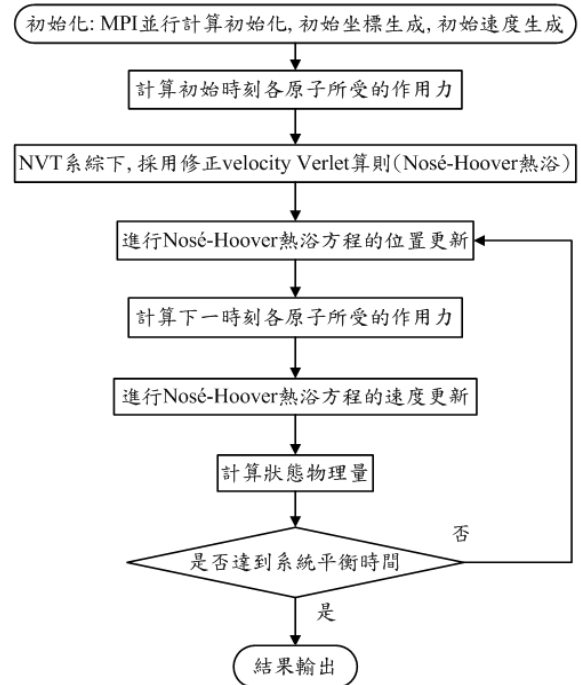


圖5 分子動力學模擬方法計算流程示意圖

## 3. 結果與討論

為了驗證所建立的分子模型是否正確，則從特定物理量來驗證，包含系統密度及徑向分布函數。對於非晶結構中原子結構的特徵分析上，最常被採用徑向分布函數RDF (Radial Distribution Function)來描述，它是一種統計意義上的函數，通常用函數 $RDF = 4\pi r^2 \rho(r)$ 表示。在多原子組成的系統中，任取一個原子為球心，求半徑為 $r$ 到 $r+dr$ 的球殼內的平均原子數，再將分別以系統中每個原子取作球心時所得的

結果進行平均。經過1000 ps弛豫後的非結晶矽膠結構，可看出其經由5000 K高溫熔化再降溫至300 K後，穩定的非結晶矽膠結構。獲得穩定的系統結構後，由原子隨時間位置求取前面所述的徑向分布函數，如圖6~8所示。從另外一個重要的徑向分布函數觀點來看，本研究採用的ReaxFF勢能所獲得Si-O的RDF峰值約在1.6 Å左右，O-O的RDF峰值約在2.7 Å左右，Si-Si的RDF峰值約在3.19 Å左右。如表1所示為本

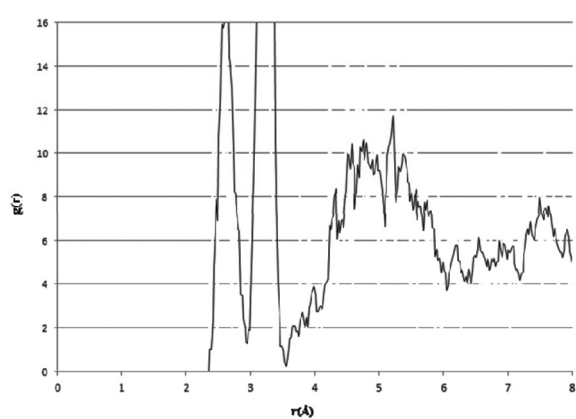


圖6 Si-Si原子對的徑向分布函數

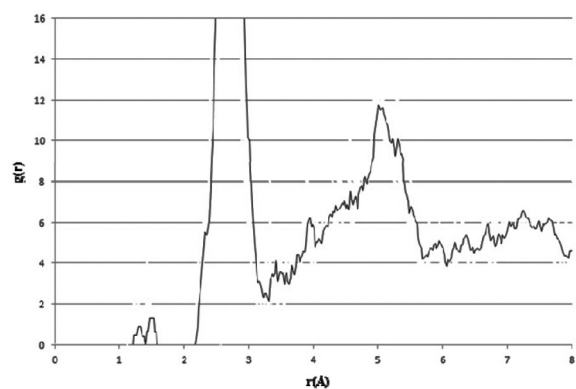


圖7 Si-O原子對的徑向分布函數

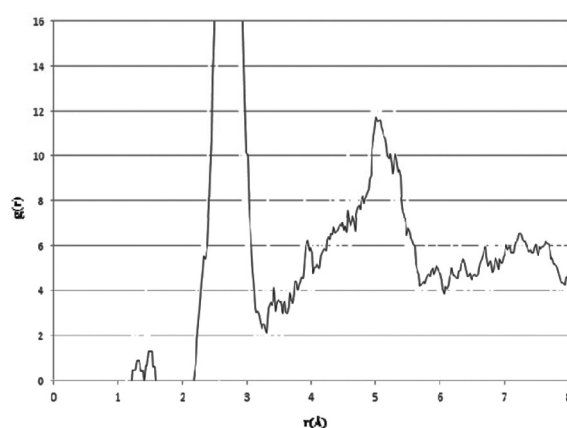


圖8 O-O原子對的徑向分布函數

研究採用的ReaxFF勢能與其他勢能及實驗值，比較系統所獲得的密度及徑向分布函數值。由ReaxFF勢能所獲得的密度低於CLAYFF勢能及實驗值，主要由於在升溫熔化結晶結構的矽膠模型過程，會受到弛豫時間的影響形成不同體系的非結晶矽膠結構。

### 3.1 不同孔徑矽膠吸附現象

本研究首先建立正確的分子模型，經測試後升溫至5000 K熔化結晶結構弛豫500 ps，再對體系降溫至300 K室溫形成非結晶結構弛豫500 ps，能獲得合理分子模型結構。經研究後使用的反應力場勢能函數，所獲得非結晶矽膠結構在密度與徑向分布函數上皆有良好結果。首先針對不同孔徑的矽膠，對水分子的吸附現象進一步分析。將平均分散之水分子與非結晶矽膠結構放入系統，矽膠孔徑分別為0 nm、1 nm及2 nm，如圖9所示。圖9所示為模擬的初始狀態系統，由於置入水分子弛豫後固定位置造

表1 密度與徑向分布函數驗證比較表

model	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Si-O first max. (Å)	O-O first max. (Å)	Si-Si first max. (Å)	Si-O second max. (Å)
Our ReaxFF	2.14	1.63	2.73	3.19	3.87
CLAYFF <sup>a</sup>	2.15	1.57	2.55	3.11	3.99
ReaxFF <sup>b</sup>	2.14	1.56	2.53	3.06	3.9
experiment <sup>c</sup>	2.2	1.6	2.61	3.115	4.13

<sup>a</sup> (Bourg & Steefel, 2012); <sup>b</sup> (Fogarty *et al.*, 2010); <sup>c</sup> (Ohno *et al.*, 2001).



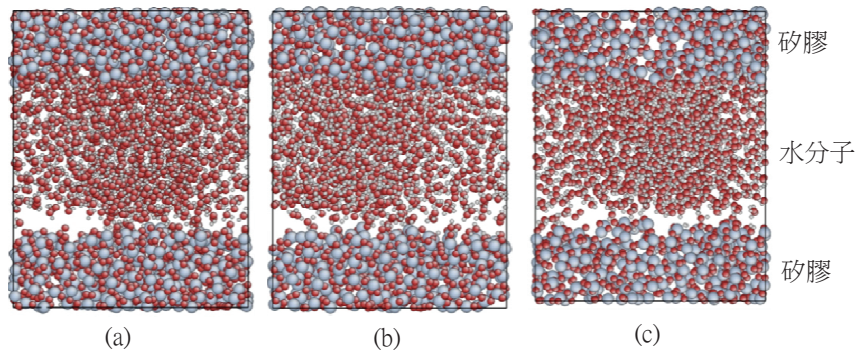


圖9 水分子與孔徑(a) 0 nm、(b) 1 nm及(c) 2 nm非結晶矽膠結構

成水分子下方空隙，兩矽膠結構間距離 $21.4\text{\AA}$ 並採用周期性邊界。當模擬弛豫長時間後達熱平衡穩定狀態，空隙及矽膠結構間距不會對水分子吸附造成影響。對於矽膠對水分子的吸附量，定義為水分子進入矽膠內區域( $0 < z < 10.7$ 及 $32.1 < z < 42.8$ )，採用重量百分比表示為：

$$\frac{(\text{H}_2\text{O}_{\text{adsorbed}})}{(\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}_{\text{adsorbed}})} \quad (5)$$

由於矽膠吸附大多在低溫下進行吸附，本研究設定在溫度 $308\text{ K}$ 下。孔徑為 $0\text{ nm}$ 的非晶矽膠吸水量為 $17.7\text{ wt.}\%$ ，孔徑 $1\text{ nm}$ 的吸水量為 $20.3\text{ wt.}\%$ ，而孔徑 $2\text{ nm}$ 的吸水量則增加至 $26.9\text{ wt.}\%$ 。結果顯示在溫度 $308\text{ K}$ 下，當孔徑小於 $2\text{ nm}$ 時，水分子首先會聚集在容易接近孔洞入口處附近，再慢慢擴散進入孔洞內側。在這種微孔徑內水分子受界面的影響很大，凝聚的水分子結構完全不同於液態結構，如圖10所示。當孔徑增加至 $2\text{ nm}$ 對水分子的吸附量大為提升，水分子間藉著氫鍵相互吸引，快速的擴散進入

矽膠孔洞。

### 3.2 不同孔徑矽膠水分子擴散現象

水分子在不同孔徑矽膠下的擴散性質，會影響吸附材料吸脫附水分子的反應動力學性能，因此本研究對於孔徑大小對水分子擴散的影響進行分析。對於水分子的擴散係數計算，採用均方根位移(mean square displacement, MSD)隨時間變化的斜率求取，擴散係數定義如下：

$$D = \frac{1}{2n} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d\text{MSD}(t)}{dt} \quad (6)$$

其中 $t$ 為時間間隔， $n$ 為系統自由度。圖11所示為水分子中氧原子在不同孔徑非晶矽膠內均方根位移。在矽膠孔徑分別為 $0\text{ nm}$ 、 $1\text{ nm}$ 及 $2\text{ nm}$ 下，經計算水分子擴散係數分別為 $1.76 \times 10^{-9}\text{ m}^2/\text{s}$ 、 $1.84 \times 10^{-9}\text{ m}^2/\text{s}$ 及 $2.23 \times 10^{-9}\text{ m}^2/\text{s}$ ，由此可看出水分子在孔徑 $2\text{ nm}$ 的非晶矽膠內擴散速度較快。

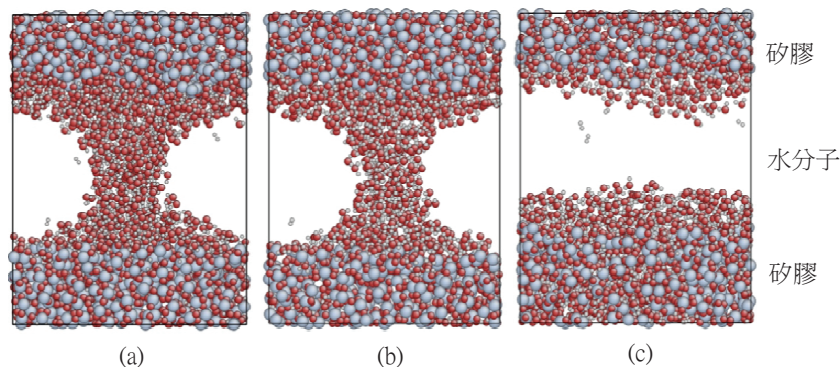


圖10 孔徑(a) 0 nm、(b) 1 nm及(c) 2 nm非結晶矽膠吸附水分子現象

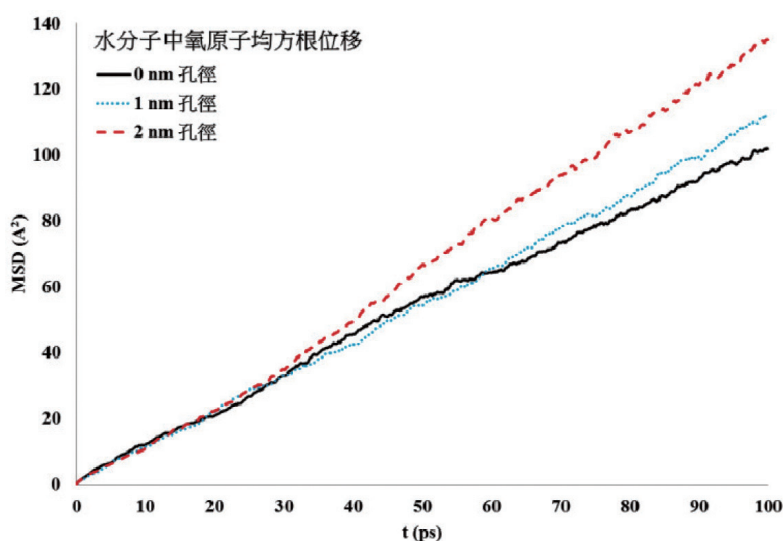


圖11 水分子中氧原子在不同孔徑非晶矽膠內均方根位移

## 4. 結 論

按照統計力學原理，系統的宏觀性質是相應微觀量的系綜平均值或時間平均值。而分子動力學正是基於此觀點，經過多年的迅速發展成為與實驗和理論研究並列的研究方法。本研究針對矽膠吸附水分子特性分析，探討不同的矽膠孔徑大小進行研究，以研究水分子在微孔洞擴散的關鍵因素及其吸附模式。由目前研究結果發現，分子動力學模擬會受到初始原子排列結構影響，亦會受到所使用的系綜影響，必須經過長時間的弛豫使系統達到穩定的狀態，再利用統計力學原理分析獲得正確的結構特性。而分子動力學最重要的關鍵就是計算原子間的作用力，而作用力則由選取的分子間勢能函數所描述。

本研究使用反應力場法來描述。反應力場法是近年來廣泛應用於分子動力學的反應力場之一，反應力場是基於鍵結級數(bond order)及鍵結距離(bond distance)的關係所建立，能夠處理各種化學鍵的作用，此數值模型適用於描述過渡金屬及碳、氫、氧、矽等原子。本研究利用此勢能函數計算結果下，所獲得的非結晶矽膠結構密度與徑向分布函數上皆有良好結果。模擬結果指出當矽膠孔徑增加會使得吸水量提

升，當孔徑來到2 nm所增加的吸水量會更加明顯。由擴散係數的計算可看出水分子在孔徑2 nm的矽膠內，擴散速度較水分子於孔徑0 nm矽膠增加約26.7%。由模擬結果顯示，當矽膠孔徑增加而水分子擴散速度會隨之增加。目前模擬結果著重於在孔徑增加至2 nm時，可發現水分子會有液體狀態(bulk-liquid-like)聚集進入矽膠孔洞內現象。對於孔徑增加超過2 nm是否影響擴散速度，將於未來嘗試加大孔徑並尋求最佳孔徑大小。未來研究重點也將另添加不同金屬粒子進行改質，模擬改質對吸附水分子所造成之影響，建立吸附劑材料發展關鍵技術。

## 誌 謝

本研究承蒙能源局能專計畫支持，使本計畫得以順利進行，特此致上感謝之意。

## 參考文獻

- Allen, M.P. and Tildesley, D.J., 1991, Computer Simulation of Liquids, Clarendon Press, Oxford.
- Bourg, I.C. and Steefel, C.I., 2012, Molecular dynamics simulations of water structure and



- diffusion in silica nanopores, *J. Phys. Chem. C*, 116, 11556-11564.
- Brenner, D.W., 1990, Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films, *Phys. Rev. B*, 42, 9458-9471.
- Cruz-Chu, E.R., Aksimentiev, A. and Schulten, K., 2006, Water-Silica Force Field for Simulating Nanodevices, *J. Phys. Chem. B*, 110, 21497-21508.
- Everett, D.H. and Powl, J.C., 1976, Adsorption in Slit-Like and Cylindrical Micropores in the Henry's Law Region, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1, 619.
- Ferdi, S., Kenneth, S.W.S and Jens, W., 2002, *Handbook of Porous Solids*, Wiley-Vch, 3, 1547.
- Floess, J.K. and Murad, S., 2011, Molecular simulations of the competitive adsorption of siloxanes and water on amorphous silica surfaces as a function of temperature, *Chem. Phys. Lett.*, 516, 216-219.
- Fogarty, J.C., Aktulga, H.M., Grama, A.Y., van Duin, A.C.T. and Pandit, S.A., 2010, A reactive molecular dynamics simulation of the silica-water interface, *J. Chem. Phys.*, 132, 174704.
- Gear, C.W., 1971, *Numerical initial value problems in ordinary differential equations*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J.
- Hoover, W.G., 1985, Canonical dynamics equilibrium phase-space distribution, *Phys. Rev. A*, 31, 1695-1697.
- Kerisit, S. and Liu, C., 2009, Diffusion and Adsorption of Uranyl Carbonate Species in Nanosized Mineral Fractures, *Environ. Sci. Technol.*, 43, 777-782.
- Kamat, A.M., van Duin, A.C.T., and Yakovlev, A., 2011, Molecular dynamics simulations of laser-induced incandescence of soot using an extended ReaxFF reactive force field, *J. Phys. Chem. A*, 114, 12561-12572.
- Mortier, W.J., Ghosh, S.K., and Shankar, S.J., 1986, Electronegativity -equalization method for the calculation of atomic charges in molecules, *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 4315-4320.
- Ng, T.Y., Yeo, J.J. and Liu, Z.S., 2012, A molecular dynamics study of the thermal conductivity of nanoporous silica aerogel obtained through negative pressure rupturing, *J. Non Cryst. Sol.*, 358, 1350-1355.
- Newsome, D.A., Sengupta, D., Foroutan, H., Russo, M.F. and van Duin, A.C.T., 2012, Oxidation of Silicon Carbide by O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O: A ReaxFF Reactive Molecular Dynamics Study, Part I, *J. Phys. Chem. C*, 116, 16111-16121.
- Nosé, S., 1984, A molecular-dynamics method for simulations in the canonical ensemble, *Mol. Phys.*, 52, 255-268.
- Nosé, S., 1984, A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics method, *J. Chem. Phys.*, 81, 511-519.
- Ohno, H., Kohara, S., Umesaki, N. and Suzuya, K., 2001, High-energy X-ray diffraction studies of non-crystalline materials, *J. Non-Cryst. Solids*, 293, 125-135.
- Plimpton, S., 1995, Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics, *J. Comput. Phys.*, 117, 1-19.
- Tersoff, J., 1995, New empirical approach for the structure and energy of covalent systems, *J. Phys. Rev. B*, 37, 6991-7000.
- van Duin, A.C.T., Dasgupta, S., Lorant, F. and Goddard III, W.A., 2001, ReaxFF: A Reactive Force Field for Hydrocarbons, *J. Phys. Chem. A*, 105, 9396-9409.

# Molecular Dynamics Simulation of Water Diffusion in Silica Nanopores

Shih-Kai Chien<sup>1\*</sup> Cha'o-Kuang Chen<sup>2</sup>

## ABSTRACT

In the adsorption dryer, the silica material adsorbs moisture from the air, resulting in clean, dry compressed air. Consequently, the silica material requires such high temperatures for regeneration. In order to increase the adsorption capacity and to gain energy savings, the research studies are focusing on adsorption-desorption mechanism. We present molecular dynamics simulations of water confined in silica nanopores. In addition, the diffusion dynamics of water is analyzed by molecular dynamics.

**Keywords:** Silica nanopores, adsorption/desorption mechanism, molecular dynamics simulation

---

<sup>1</sup> Researcher, Green Energy and Environment Research Laboratories, Industrial Technology Research Institute

<sup>2</sup> Professor, Department of Mechanical Engineering, National Cheng Kung University

\* Corresponding Author, Phone: 886-3-5916306, E-mail: SKChien@itri.org.tw

Received Date: Oct. 07, 2013

Revised Date: Nov. 21, 2013

Accepted Date: Dec. 09, 2013