

引用:段钟钰,韩露,李喜宝. 阳离子表面活性剂促进界面反应动力学的机制与前沿进展[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2026, 39(5):673-684.

Citation:Duan Zhongyu, Han Lu, Li Xibao. Cationic surfactants for interfacial reaction kinetics: mechanistic insights and e-merging advances[J]. Journal of Liaocheng University (Natural Science Edition), 2026, 39(5): 673-684.

文章编号 1672-6634(2026)05-0673-12

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2025120002

阳离子表面活性剂促进界面反应动力学的 机制与前沿进展

段钟钰¹,韩露¹,李喜宝²

(1. 辽宁科技大学 材料与冶金学院,辽宁 鞍山 114501;2. 南昌航空大学 材料科学与工程学院,江西 南昌 330063)

摘要 阳离子表面活性剂因其独特的双亲结构和正电特性,在界面反应动力学调控中表现出显著优势。综述了其通过静电作用主导的界面重构、吸附层动力学强化传质以及胶束化介导的微环境工程等机制,在电催化、电池和环境治理等领域的应用进展。系统分析了当前表征与模拟技术在揭示其作用机制中的贡献与局限,并指出在多尺度机制解析、复杂体系耦合效应及绿色功能设计等方面的未来挑战与发展方向。综述旨在为基于阳离子表面活性剂的高效界面反应体系设计提供理论依据与技术参考。

关键词 阳离子表面活性剂;界面反应动力学;静电相互作用;电催化

中图分类号 O647.1

文献标志码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Cationic surfactants for interfacial reaction kinetics: mechanistic insights and emerging advances

DUAN Zhongyu¹, HAN Lu¹, LI Xibao²

(1. School of Materials and Metallurgy, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114501, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

Abstract Cationic surfactants exhibit remarkable advantages in modulating interfacial reaction kinetics due to their unique amphiphilic architecture and intrinsic positive charge. This review summarizes recent breakthroughs in their applications across electrocatalysis, energy storage, and environmental remediation, with particular emphasis on mechanisms including electrostatically driven interfacial restructuring, mass-transfer enhancement via adsorption-layer dynamics, and micelle-mediated microenvironmental engineering. We further provide a comprehensive assessment of the contributions and limitations of current characterization and simulation techniques in elucidating these mechanisms. Finally, we outline key challenges and future directions, such as multiscale mechanism exploration, coupled effects in complex systems, and the sustainable design of functional surfactants. This work aims to furnish theoretical insights and technical guidance for the rational design of efficient interfacial reaction systems enabled by cationic surfactants.

Keywords cationic surfactants; interfacial reaction kinetics; electrostatic interaction; electrocatalysis

收稿日期:2025-12-04

基金项目:国家自然科学基金项目(22262024,51962023,51504133)资助

通信作者:韩露,男,汉族,博士,副教授,博士生导师,研究方向:功能材料,E-mail:hanlu@ustl.edu.cn;李喜宝,男,汉族,博士,教授,博士生导师,江西省杰出青年基金获得者,研究方向:光催化材料,E-mail:lixibao@nchu.edu.cn.

0 引言

界面反应广泛存在于催化、电化学、能源转化、环境治理及生物化学等领域,但其动力学过程常受制于传质阻力、高反应能垒及选择性调控困难等核心问题。例如,非均相反应中反应物在界面处的局部浓度不足会显著降低传质效率^[1];而界面能垒的存在则增加了活化能需求,制约了反应速率。此外,多相体系中的竞争反应路径可能导致目标产物选择性下降。这些挑战使得界面反应的高效调控成为化学工程与材料科学领域的焦点问题之一。

界面反应作为多相催化、电化学合成及生物代谢等领域的核心过程,其效率直接决定了能源转化和环境治理的效能。然而,传统界面反应面临三大动力学瓶颈。一是传质限制,即反应物在界面处的扩散速率常成为决速步骤。二是高活化能垒,即固-液界面电荷转移阻力问题。三是反应选择性失控,即竞争反应路径并存。这些挑战亟需新型界面工程策略的突破。

表面活性剂因其独特的双亲分子结构,能够通过降低界面张力、调控微环境极性、定向组装等机制优化界面行为。传统研究多聚焦于中性或阴离子表面活性剂对乳化、分散等物理过程的改善^[2]。而近年来,表面活性剂的化学功能设计,如催化位点引入、动态响应性修饰进一步拓展了其在反应动力学调控中的应用潜力。

阳离子表面活性剂凭借其正电荷特性、可设计的疏水尾链结构及环境响应性,在界面反应中展现出独特优势^[3]。电荷效应:通过静电相互作用富集阴离子反应物或稳定中间体,降低传质能垒;结构灵活性:疏水链长度和头基修饰可精确调控界面组装形貌,为反应提供限域的界面微环境;动态响应性:外界刺激诱导的构象变化可实现反应开关控制,提升选择性。

近年来,阳离子表面活性剂在界面反应动力学调控中的研究呈现出显著增长趋势(数据来源于 Web of Science)。如图 1 所示,以“阳离子表面活性剂”为主题的文献数量持续上升,尤其是在与“电催化”、“电池界面”等关键词结合的研究中增长更为迅猛,反映出该领域正逐渐成为多学科交叉的研究热点。

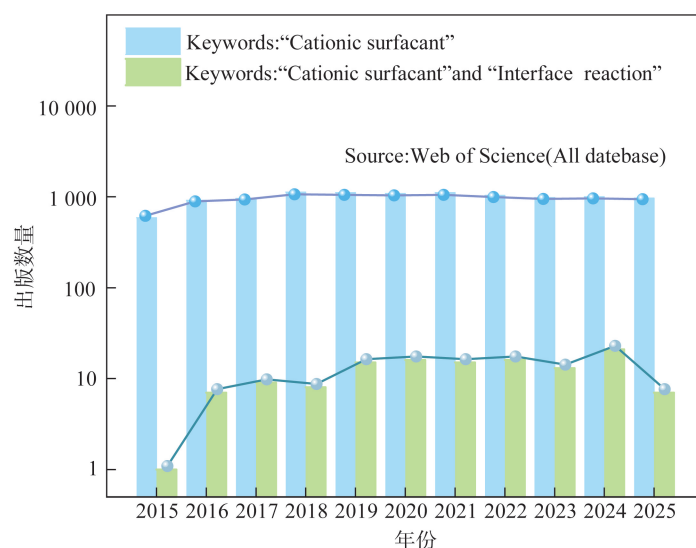


图 1 2015-2025 年 Web of Science 数据库中,以“阳离子表面活性剂”及“阳离子表面活性剂+界面反应”为主题的年度发文数量统计

Fig. 1 Number of annual publications on the topics of “Cationic surfactant” and “Cationic surfactant and Interfacial reaction” in the Web of Science database from 2015 to 2025

为系统展示阳离子表面活性剂在界面反应体系中的调控,图 2 总结了其调控界面反应动力学的主要机制及典型应用领域。阳离子表面活性剂主要通过三种机制影响界面反应行为:其一为静电相互作用主导的界面重构:通过调控电双层结构(EDL)及界面电荷分布改变局部反应环境;其二为吸附层动力学调控:通过界面吸附与有序组装强化界面传质过程;其三为胶束化介导的界面微环境工程:通过自组装结构构建限域反

应空间。基于上述调控机制,阳离子表面活性剂在电催化、电池及环境与水处理等领域展现出广泛的应用潜力,相关应用实例将在后续章节中详细阐述。

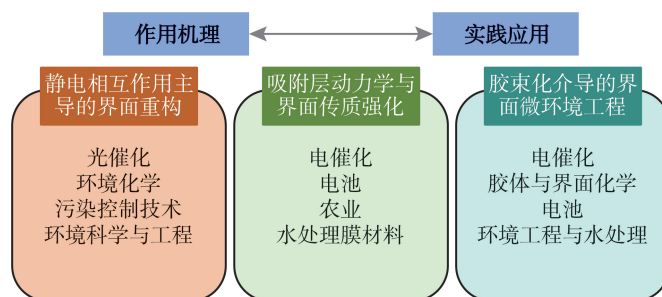


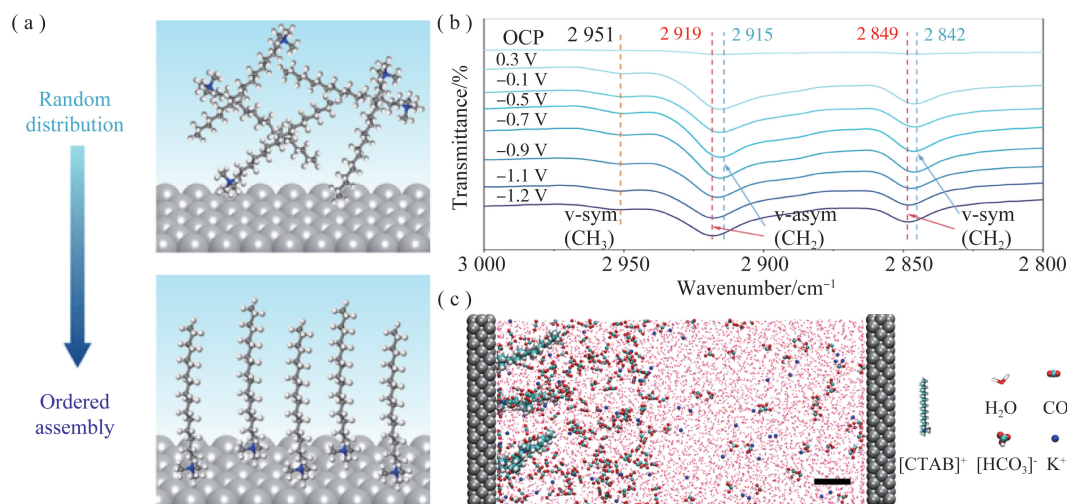
图2 阳离子表面活性剂调控界面反应动力学的机制与应用

Fig. 2 Mechanisms and application of cationic surfactant-mediated interfacial reaction kinetics

1 阳离子表面活性剂对界面性质的调控机制

1.1 静电相互作用主导的界面重构

在电化学界面中,电极与电解液之间通常形成典型的 EDL,其结构主要由紧密吸附的 Stern 层与由离子分布构成的扩散层组成。EDL 对界面电荷分布、电势梯度及局部反应环境具有决定性影响,是理解电荷转移和反应动力学的基础。在电催化体系中,EDL 的特性不仅影响反应物在界面的富集,还决定了界面溶解化结构、电容响应和电荷传递行为^[4]。因此,表面吸附、溶剂化和离子-离子相互作用等因素通过调控 EDL 而进一步影响电化学反应速率和选择性。



注:(a) CTAB 分子在电极表面从无序分布到有序组装的转变过程示意图;(b) 不同电位下的原位 ATR-SEIRAS 光谱;(c) 分子动力学模拟示意图。

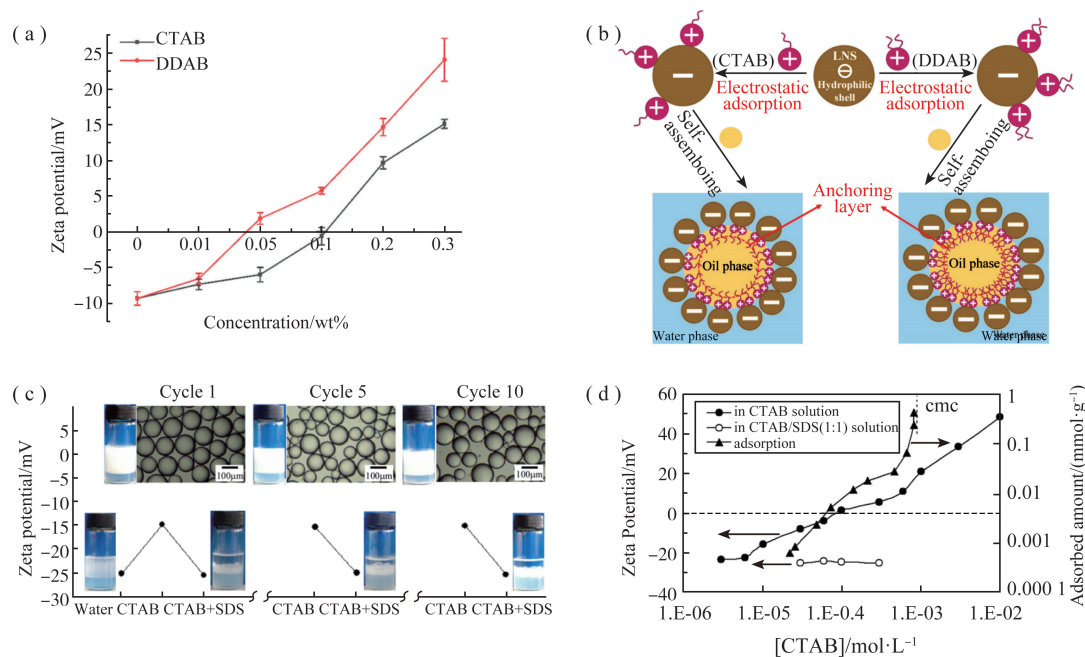
图3 偏压驱动 CTAB 的重构和表征^[5]

Fig. 3 Reconstruction and characterization of bias driven CTAB^[5]

在电催化领域,Ge 等人^[5]发现阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)在偏压驱动下可发生从随机分布到近乎有序组装的动态重构[图 3(a)]。这种有序组装不仅通过静电相互作用调控双电层结构,降低电荷转移电阻,还通过其疏水链段排斥界面孤立水分子,抑制水的有序化取向,从而构建出一个疏水-亲气的界面微环境。此环境有效抑制了水分解离副反应,促进 CO₂ 富集,显著提升 CO₂ 电还原选择性与电流密度。这一机制通过原位光谱技术与分子动力学(MD)模拟得到验证[图 3(b,c)],突出了表面活性剂在电场作用下对界面微环境的显著调控能力。Teh 等人^[6]研究表明,双十二烷基二甲基溴化铵(DDAB)在银电极表面吸附后,可降低 CO₂RR 的电荷转移电阻,使 CO 的部分电流密度提升 12 倍,同时完全抑制析氢反应(HER)的发生。电化学阻抗谱(EIS)与密度泛函理论计算(DFT)表明,DDAB 通过其阳离子头基与阴离

子中间体的静电相互作用,增强了关键中间体的吸附能,从而优化反应路径,提高 CO 选择性。Xie 等人^[7]通过阳离子表面活性剂 CTAB 在 NiFe LDH 电极表面的双层自组装,实现了表面电荷的中和与重构。原本带负电的 LDH 表面在 CTAB 修饰后 Zeta 电位接近零,显著减弱了与 OH^- 之间的静电排斥作用,促进了氢氧根离子的传输,从而提升了氧析出反应(OER)的传质效率与改善了反应动力学。这些研究均突出了阳离子表面活性剂通过静电作用调控界面电荷环境、优化反应界面的重要作用。

在胶体与界面化学领域,Chen 等人^[8]通过 CTAB 和 DDAB 两种阳离子表面活性剂与带负电的木质素纳米颗粒(LNS)之间的静电吸附,成功重构了油水界面。表面活性剂的引入显著改变了 LNS 的 Zeta 电位[图 4(a)],由负转正,增强了颗粒在界面的吸附能力。特别是 DDAB 凭借其双疏水链结构[图 4(b)],能形成更紧密、更稳定的非极性锚定层,有效抑制液滴合并,体现了静电相互作用在界面重构中的关键角色。Zhu 等人^[9]的研究展示了阳离子表面活性剂 CTAB 通过静电作用吸附于带负电的二氧化硅(SiO_2)纳米颗粒表面,使其原位疏水化,进而稳定 Pickering 乳液。加入等摩尔的阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS)后,CTAB 与 SDS 形成电中性的离子对并从颗粒表面脱附[图 4(c)],导致颗粒失去表面活性,乳液发生破乳现象。这一过程具有可逆性,通过静电相互作用的竞争实现了乳液稳定性的可逆调控[图 4(d)],进一步凸显了阳离子表面活性剂在静电主导的界面重构中的关键作用。



注:(a) LNS 的 Zeta 电位随表面活性剂浓度的变化曲线;(b) CTAB/DDAB 通过疏水链在油相中形成锚定层示意图;(c) 乳液在 CTAB 与 SDS 交替添加下的可逆稳定-破乳循环;(d) Zeta 电位与吸附等温线。

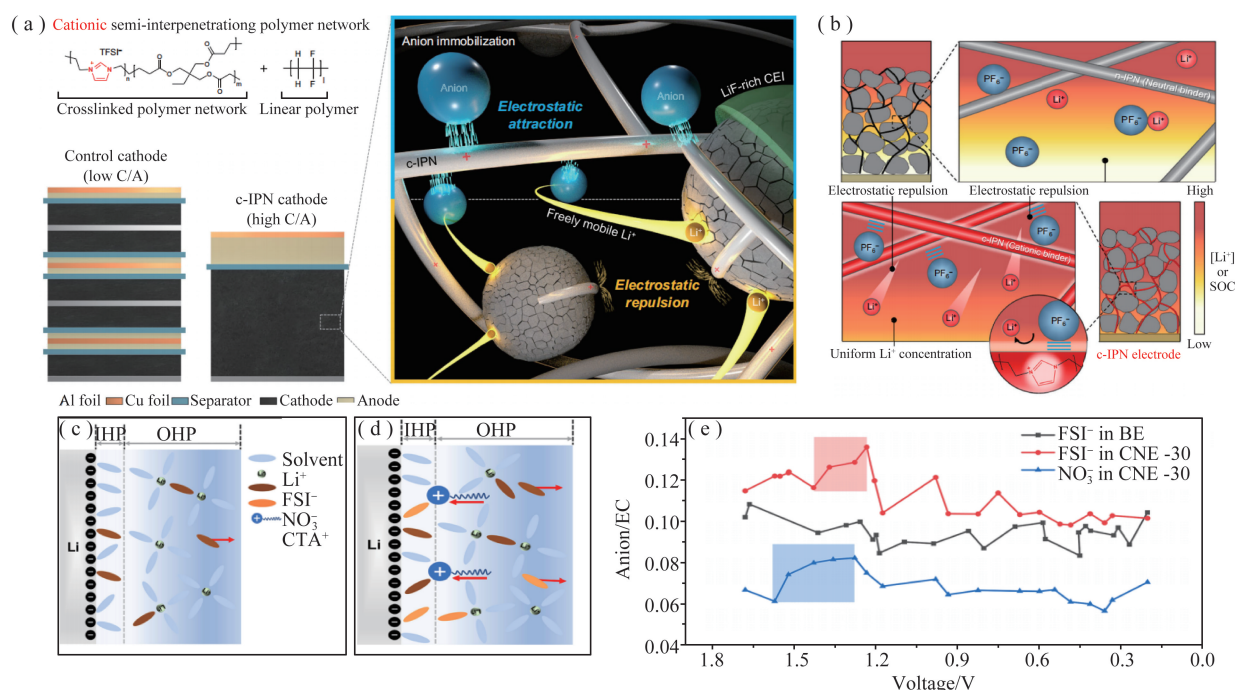
图 4 阳离子表面活性剂驱动的油水界面重建与表征^[8-9]

Fig. 4 Reconstruction and characterization of the oil-water interface driven by cationic surfactants^[8-9]

在电池领域, Kim 等人^[10]开发了一种阳离子半互穿聚合物网络 c-IPN 粘结剂,用于高面积容量锂电池电极。该粘结剂通过其带正电的咪唑基团,在电极浆料中产生静电排斥效应,显著改善了电极组分的分散状态,抑制了干燥过程中的裂纹形成,图 5(a)展示了 c-IPN 粘结剂通过静电调控改善电极结构与离子分布的效果。同时, c-IPN 通过静电吸引固定电解液中的阴离子,并排斥 Li^+ , 从而在电极内部形成均匀且高迁移率的 Li^+ 浓度场,促进了锂离子的快速传导和均匀分布。这种静电主导的界面重构策略,不仅提升了电极的结构稳定性和反应均匀性,还促进了稳定、富含 LiF 的阴极电解质界面相(CEI)的形成,这显著提高了高负载电极的循环性能与能量密度。Lin 等人^[11]通过将十六烷基三甲基铵阳离子对碳纳米管(CNTs)进行功能化修饰,构建了一种具有动态可切换排斥屏蔽效应的自适应宿主 C-CNT,用于制备无枝晶锌离子电池。阳离子头基在 Zn 沉积过程中通过静电排斥作用,优先吸附在 Zn 枝晶尖端,形成动态屏蔽层,有效抑制 Zn^{2+} 的进一步沉积,从而引导均匀的 Zn 成核与生长。DFT 计算进一步证实了阳离子在 CNT 表面的吸附构型及其

对 Zn^{2+} 的静电排斥机制。Sun 等人^[12]通过将 CTAB 引入电解液,利用其阳离子头基(CTA^+)在电极界面处产生静电屏蔽效应,有效中和电极表面对阴离子的吸附排斥力。MD 模拟结果[图 5(b)]直观显示, CTA^+ 会聚集在电极附近,像“锚”一样将更多阴离子(如 FSI^- 、 NO_3^-)富集至 EDL 内层(IHP),这与空白电解液中阴离子被排斥的模拟情景[图 5(c)]形成鲜明对比。进一步的原位表面增强拉曼光谱(EC-SERS)研究[图 5(d, e)]为这一机制提供了实验验证:在特定电压区间(1.4~1.2 V),CNE-30 电解液中的阴离子溶剂比值显著升高,证实了阴离子的优先吸附行为。这种静电主导的界面重构机制,不仅促进了阴离子在锂沉积过程中的优先还原,还引导形成了富含无机物(如 LiF 、 Li_3N)的致密固态电解质界面膜(SEI),显著提升了锂金属电池的界面离子传导速率、沉积均匀性与循环稳定性。

在环境工程与水处理领域,Chen 等人^[13]的研究表明,阳离子表面活性剂 CTAB 可通过强静电相互作用有效去除水中的金属有机配合物污染物。在碱性条件下,带负电的金属有机配合物与带正电的 CTA^+ 发生静电吸引,导致 CTAB 头基脱水并形成不稳定聚集体,最终通过沉淀实现分离。该过程不仅高效,且对共存离子干扰不敏感,凸显了静电作用在界面重构与污染物分离中的关键作用。



注:(a) c-IPN 粘结剂改善电极结构与离子分布的静电调控示意图;(b) c-IPN 粘结剂机理示意图;(c) 空白电解液中,电双层区域在首次 SEI 形成过程中的示意图;(d) 含 CTAB 的 CNE-30 电解液中,电双层区域在首次 SEI 形成过程中的示意图;(e) 原位 EC-SERS 谱图。

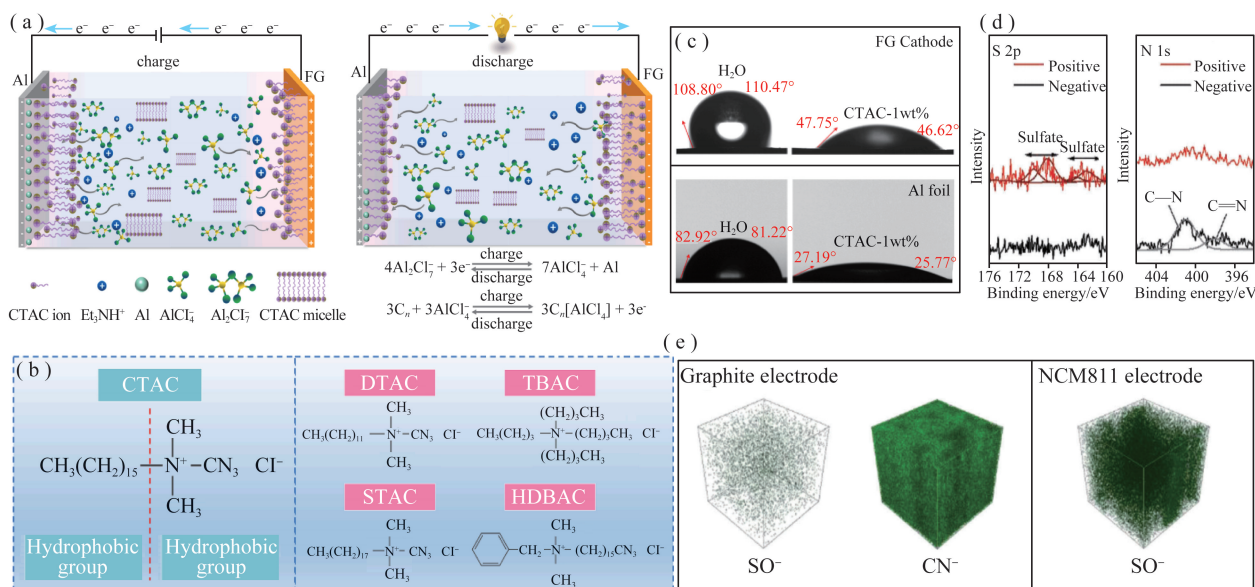
图5 静电调节驱动的电极-电解质界面的重建与表征^[10,12]

Fig. 5 Reconstruction and characterization of the electrode-electrolyte interface driven by electrostatic regulation^[10,12]

1.2 吸附层动力学与界面传质强化

在电催化领域,Zhong 等人^[14]通过自组装季铵盐阳离子表面活性剂 CTAC 在 Cu 纳米线电极表面构建了人工电解质界面,显著增强了 CO_2 电还原反应的传质效率与选择性。该界面结构通过形成疏水性的双层吸附层,提供了高效的 CO_2 扩散通道,同时利用阳离子头基的静电排斥作用抑制 H^+ 的传输,从而有效抑制 HER。研究表明,CTAC 可促进甲酸生成,而支链型 BTEAC 更有利于 CO 的产生。MD 模拟进一步证实了该界面结构对 CO_2 分子的高效捕获与传质能力。Fan 等人^[15]研究发现阳离子表面活性剂 DTAB 通过电位驱动下的不可逆吸附在电极表面形成疏水界面,显著削弱界面氢键网络,降低质子传输动力学速率。在高偏压下,该吸附层有效抑制了 4 电子氧还原反应,促进 2 电子路径生成 H_2O_2 。结合原位红外光谱与电化学阻抗分析,发现表面活性剂吸附层增强了界面传质阻力,延缓了质子供给,从而在宽电位范围内维持高 H_2O_2 选择性。

在电池领域,Xie 等人^[16]发现阳离子表面活性剂十六烷基三甲基氯化铵(CTAC)通过形成动态分子吸附界面[图 6(a)],显著强化了界面传质过程。CTAC 分子凭借其两亲性结构[图 6(b)],优先吸附于铝负极和石墨正极表面,形成动态变化的单层或双层结构。该吸附层不仅通过静电作用吸引并富集 Al_2Cl_7^- 阴离子,促进其均匀分布,还显著提升了电极/电解液界面的润湿性[图 6(c)],降低了离子传输能垒。此外,CTAC 引入的 Cl^- 离子调节了电解液中 AlCl_4^- 和 Al_2Cl_7^- 的平衡,进一步增强了离子电导率和传输效率。这种动态吸附层有效抑制了铝枝晶的生长,提高了铝沉积/溶解的可逆性和电池的循环稳定性。Kim 等人^[17]研究通过设计一种功能化的离子添加剂(1-苯基-1H-咪唑-3-三氟甲磺酸盐),实现了在锂离子电池中阳离子和阴离子分别定向迁移至负极和正极表面,形成稳定的界面层,其机理在于:在电池初始化成阶段,电势驱动咪唑阳离子在石墨表面还原形成富含氮的 SEI 膜,而三氟甲磺酸根阴离子则在 NCM811 正极表面氧化形成硫基保护层。X 射线光电子能谱(XPS)分析[图 6(d)]证实了石墨电极表面 C—N 键和 NCM811 电极表面 S—O 键的成功构建,ToF-SIMS 三维成像[图 6(e)]则直观地展现了 SO^- 和 CN^- 碎片离子在正、负极界面区域的选择性空间分布。这种通过电迁移驱动的选择性吸附行为,显著抑制了电解液的持续分解和电极副反应,从而提升了电池的循环性能和界面稳定性。Lü 等人^[18]研究通过引入卤素基离子液体中的阴离子与阳离子之间的协同作用,揭示了其在锌金属阳极界面重构中的关键作业机制。卤素阴离子优先吸附于锌表面,通过静电作用引导咪唑阳离子形成贫水的电双层,显著抑制了水与锌阳极的接触及腐蚀副反应的发生。这种阴-阳离子协同吸附不仅重构了界面结构,还促进了富含卤化物的固态电解质界面的形成,从而实现了均匀且致密的锌沉积,提升了界面稳定性和反应动力学。



注:(a) CTAC 构建动态分子吸附界面的机制示意图;(b) CTAC 及其衍生物的化学结构式;(c) 接触角测试结果;(d) XPS 光谱(XPS);(e) 飞行时间二次离子质谱三维重构图像。

图 6 阳离子表面活性剂驱动的动态分子吸附界面的重建和表征^[16-17]

Fig. 6 Reconstruction and characterization of the dynamic molecular adsorption interface driven by cationic surfactants^[16-17]

在农业领域,羧甲基壳聚糖(CMC)作为一种具有羧基和氨基两性基团的多糖衍生物,可通过静电作用与亲水基团的协同作用调控界面吸附层结构,显著提升水分子与营养盐的传质效率。Liu 等人^[19]的研究表明,CMC 改性后的保水缓释肥料在凝胶网络中形成多孔通道结构,不仅提升了水分吸收与保持能力,还通过调控离子交换与扩散动力学,实现了水分与养分的协同缓释。这种基于生物高分子界面修饰的策略,为阳离子型界面调控剂在农业与环境材料中的传质强化提供了重要借鉴。

在水处理膜材料领域,Hao 等人^[20]系统探讨了三种不同分子结构的阳离子表面活性剂(BAC、BDM-PAC、BTMAC)在界面聚合过程中对传质行为的调控机制。结果表明,这些表面活性剂能显著降低水油界面张力,促进 MPD 单体从水相向油相扩散。其中,BAC 因具有长脂肪链结构,能最有效地诱导了 Marango-

ni 对流,显著增强了界面扰动强度与传质效率;而 BDMPAC 凭借其双苯环结构与 MPD 之间存在强 π - π 共轭作用,进一步加速了 MPD 单体的跨界面传输。此外,表面活性剂在界面处的吸附与自组装行为不仅调控了单体扩散动力学,还影响了最终聚酰胺层的交联度与表面形貌,为制备高性能反渗透膜提供了界面传质强化的新策略。

1.3 胶束化介导的界面微环境工程

当阳离子表面活性剂浓度超过其临界胶束浓度时,两亲分子在水相中自发聚集形成胶束,这些自组装结构具备明显的空间限域与极性分布差异,可作为纳米级界面微环境反应空间。胶束的形态、尺寸分布及动态重组过程会随着表面活性剂浓度、温度等条件变化而显著改变,而这种结构变化反过来会影响反应物在界面处的局部富集和传质路径。例如,胶束的尺寸与形状决定了溶质分子的分布区域与扩散路径,小尺寸或更规则的球形胶束通常提供更均匀的限域效应,而较大或非球状结构可形成连续的界面通道,促进分子传质并稳定关键中间体^[21]。此外,胶束内部的疏水核心与亲水界面之间存在显著的界面势能与溶剂排列差异,这些差异会改变反应路径中关键中间体的活性与选择性,从而调控整体界面反应动力学。

在光催化领域,Ren 等人^[22]通过构建气泡-水-催化剂三相界面,调控界面微环境的疏水性与氢键网络结构,显著提升了光催化 OER 的速率。研究发现,液-气共存状态下形成的半疏水微环境有利于关键中间体 $\cdot\text{OH}$ 自由基的生成与稳定,并促进 $\text{O}-\text{O}$ 耦合,使 OER 速率在 500 K 下提升约 16.5 倍。进一步地,通过引入疏水性分子可在室温下实现反应速率提升 25 倍,验证了通过微环境工程调控反应动力学的可行性。

在环境化学与污染控制技术领域,Fan 等人^[23]通过阳离子表面活性剂通过胶束化作业,构建具有特定电性和空间结构的纳米反应器,显著增强界面反应效率。具体是让 CTAB 与 PFAS 自发形成带正电的阳离子-阴离子复合胶束,不仅能有效捕获水合电子,抑制其孪生复合,还能将电子高效传递至 PFAS 分子,促进 $\text{C}-\text{F}$ 键的还原断裂。这种胶束介导的界面微环境工程策略,实现了电子利用率的最大化,为无光敏剂下的 PFAS 高效矿化提供了新途径。

在环境科学与工程领域,黄等人^[24]的研究表明,阳离子表面活性剂胶束的形态与尺寸对界面反应动力学具有关键影响。通过动态光散射(DLS)和透射电镜(TEM)分析发现,皂苷胶束在添加腐殖酸钠或超声处理后,其当量直径和疏水容积显著增大,从而增强了对柴油的增溶能力。此外,Zate 点位的测量进一步揭示了胶束表面电荷对稳定性和吸附行为的影响。这些结果表明,通过调控胶束的物理化学性质,可以有效优化界面微环境,增强传质与反应效率,为阳离子表面活性剂在界面反应中的胶束工程提供了重要借鉴。

为进一步系统比较不同类型阳离子表面活性剂在不同应用体系中的调控机制与效果,表 1 汇总了不同表面活性剂类型、应用体系、调控机制及其主要效果。该表从界面吸附行为、传质强化、反应选择性等多个维度,展示了阳离子表面活性剂在复杂界面反应中的调控机制多样性与应用适用性。

表 1 阳离子表面活性剂在不同界面体系中的调控机制和作用的对比

Tab. 1 Comparison of regulatory mechanisms and effects of cationic surfactants in different interface systems

表面活性剂	应用体系	调节机制	主要效果	参考文献
Gemini 12-2-12	气-水界面吸附	静电势垒调控吸附动力学	多阶段弛豫与电荷再分布	[25]
C12TAB	气-水界面和油-水界面	油相促进均匀分布并减少团聚	油水界面张力降低更为显著	[26]
SDS				
EHAC	水-正癸烷界面	温度影响氢键形成和溶解度	EHAC 在界面张力上呈现最小值,而 CTAC 则持续下降	[27]
CTAC				
CTABr				
CTEABr	TiO_2 光催化降解	促进染料在 TiO_2 表面吸附	在碱性条件下光催化效率提高	[28]
CTBABr				
CnTAB	油-水界面	静电相互作用导致致密吸附层形成	增强界面粘弹性并降低界面张力	[29]
SDS				
DDAB	超疏水表面液滴	吸附作用改变固液/气液界面张力	诱导湿润状态转变	[30]

2 界面反应动力学的模拟方法与表征技术

2.1 分子动力学模拟

MD 模拟已成为研究表面活性剂在界面处行为的有力工具,能够从原子尺度揭示其组装结构、动态吸附过程及与反应物/溶剂分子的相互作用机制。Zhao 等人^[31]通过 MD 模拟直观展示了表面活性剂分子在界面处的垂直排列及其对 MBY 的富集效应与对水分子分布的抑制效果,从空间和能量角度验证了“疏水-亲反应物”微环境的构建机制。Khan 等人^[32]通过 MD 模拟研究了烷基链长度不同的阳离子表面活性剂(C4 和 C12)在金-水界面的吸附构型。模拟结果显示,C12 分子因其较长的疏水尾链之间存在更强的疏水相互作用,能够形成紧密有序的单层结构,其烷基链倾向于直立排列,平均倾斜角为 $52.1^{\circ} \pm 1.0^{\circ}$,分布较为集中;而 C4 分子由于疏水链较短、疏水作用较弱,吸附构型更为无序,倾斜角分布更广,且部分分子甚至平行于表面排列。

2.2 表征技术

表面电位测量能够直接反映界面电荷分布与离子吸附行为。Phan 等人^[33]通过表面电位与表面张力的协同测量,揭示了 CTAB 在气-水界面处的部分解离行为。研究发现,表面电位在低浓度下急剧上升后趋于平稳,与表面张力变化趋势不一致,通过结合动态表面张力数据,进一步量化了解离度与结合常数,验证了表面电位变化与离子吸附状态之间的内在关联机制。

界面张力测量能够直接反映表面活性剂在油水或气液界面的富集能力及其对界面微环境的调控效果。Pan 等人^[34]通过悬滴法系统测量了阴离子表面活性剂 LABSA 与阳离子表面活性剂 CTAB 在不同浓度下的油水界面张力变化,发现随着表面活性剂浓度升高,界面张力显著降低,并在临界胶束浓度(CMC)处达到稳定。LABSA 的 CMC 约为 3×10^{-4} ,CTAB 约为 2.5×10^{-4} ,且 LABSA 在降低界面张力方面表现更优,在三次采油中获得了高达 70% 的采收率,显著优于 CTAB 对应的 55%。Maneedaeng 等人^[35]通过 Du Noüy 环法系统测量了新型阳离子 Gemini 表面活性剂 12-4-12 与传统单链表面活性剂 CTAB 在水溶液中的表面张力随浓度的变化关系,并据此计算出 CMC、最大表面过剩浓度、平均分子面积等关键界面参数。结果表明,12-4-12 的 CMC 显著低于 CTAB,说明其更强的界面吸附能力和更优的降低界面张力的效率,这与其双疏水链结构带来的更高疏水性和更紧密的界面排列密切相关。

原子力显微镜(AFM)能够直观揭示表面活性剂在固液界面的吸附行为、微观结构及其动态演变过程。Li 等人^[36]研究了 CTAB 在石墨烯和 SiO_2 表面的自组装行为。AFM 图像清晰显示,CTAB 分子在石墨烯表面形成高度有序的棒状胶束阵列,中心间距约为 5.5 nm,而在 SiO_2 表面则形成蜿蜒的棒状胶束结构,中心间距约为 7.5 nm。

XPS 可定量分析界面化学组成与元素价态,广泛应用于表征表面活性剂修饰后界面处的元素分布与化学环境变化。Liu 等人^[37]通过 XPS 分析了离子液体(IL)修饰的乙炔黑($\text{IL}_4 @ \text{AB}$)催化剂表面元素组成与官能团变化。XPS 结果显示, $\text{IL}_4 @ \text{AB}$ 中出现了 N、F 和 S 等源自离子液体的特征元素,且 O 1s 谱图中出现了一 S=O 等含氧官能团,证实了 IL 成功负载并改变了碳材料表面的化学环境。

EIS 作为一种关键的表征手段,能够揭示界面双电层结构的变化及其对电荷转移过程的影响。Banerjee 等人^[38]通过 EIS 证实,CTAB 通过降低双电层电容和增加电荷转移电阻,改变了界面处的离子分布与水合结构,降低了界面处水合氢离子浓度,从而抑制 HER 并促进 $\text{CO}_2 \text{RR}$ 。

接触角测量能够直观反映表面活性剂修饰后界面的润湿性变化,进而揭示其对界面吸附行为、传质效率及反应微环境的调控作用。Siegel 等人^[39]通过测量表观接触角随 pH 和乙醇浓度的变化,系统分析了 CTAB 功能化 SiO_2 纳米颗粒(SNPs)在 BDA/水界面的润湿行为。结果表明,随着 pH 降低或乙醇浓度增加,接触角显著增大,说明 SNPs 的亲水性减弱,更倾向于吸附在油水界面。

界面反应动力学的研究涵盖了从微观分子运动到宏观现象的多尺度过程。图 7 展示了当前研究中采用的主要模拟和表征技术及其对应的空间尺度。在微观尺度(例如 MD 模拟、DFT 理论计算)下,揭示了分子级的相互作用和电子结构;在介观尺度[例如 AFM、DLS 和小角度 X 射线散射(SAS)等]下,可捕捉到表面

活性剂的聚集行为和界面结构的演变;在宏观尺度(例如界面张力测量、接触角测量)下,可反映整体的界面特性和反应动力学。多尺度方法的结合为全面理解阳离子表面活性剂的界面行为提供了系统性和互补性的视角。

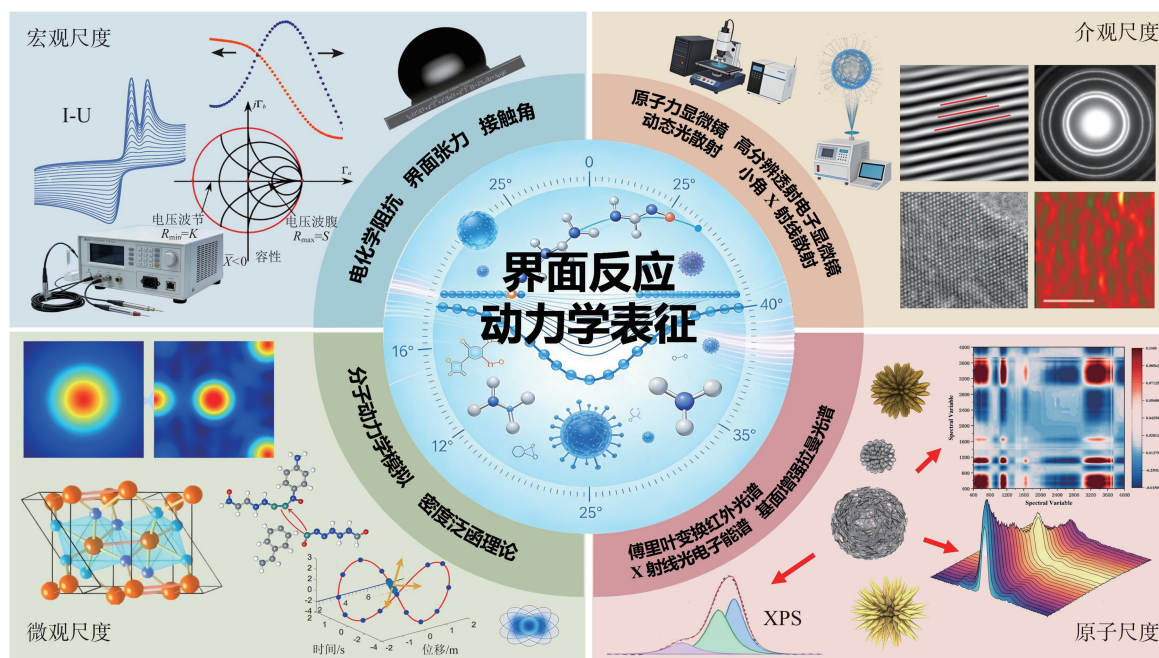


图7 界面反应的模拟和表征技术

Fig. 7 Simulation and characterization techniques for interface reactions

3 前沿挑战与未来方向

3.1 多尺度机制解析的技术瓶颈

当前对阳离子表面活性剂作用机制的理解,大多建立在宏观动力学数据和有限的微观表征之上。从分子或纳米尺度的聚集行为,到微米尺度的界面现象,再到宏观尺度的反应速率,实现全链条、实时和精准的机制解析仍面临巨大技术瓶颈。反应的核心过程发生在表面活性剂聚集物与反应底物的界面处。但目前缺乏能够在反应过程中对界面微环境进行高时空分辨率原位监测的技术。未来,高时空分辨率原位表征技术有望为界面反应机制研究提供重要突破。例如,超快光谱技术能够在飞秒至皮秒时间尺度上捕捉界面电子转移及反应中间体形成等瞬态动力学过程^[40]。此外,冷冻电子显微镜(cryo-EM)可在快速冷冻样品条件下直接观察纳米尺度胶束和聚集体的真实形貌,例如在混合聚合物/表面活性剂体系中,成功表征胶束的形状和尺寸,为界面结构提供重要原位结构信息^[41]。和频振动光谱(SFG)因其独特的界面选择性和亚单层灵敏度,可直接解析界面吸附物种的结构及分子取向,为揭示界面微环境的本质特征提供重要信息^[42]。同时,时间分辨原位红外光谱(TR-FTIR)和拉曼光谱(TR-Raman)能够在真实反应条件下追踪界面中间体的演化过程,为理解复杂反应体系中的界面动力学机制提供了关键实验证据^[43]。然而,这些技术在复杂多相体系中的应用仍面临信号强度、实验条件和时间分辨率等方面的挑战。

表面活性剂往往与助表面活性剂、离子和溶剂等形成复杂的多元聚集结构,这些结构的精确形貌、尺寸分布及其在反应过程中的动态演变难以捕捉。传统DLS技术的分辨率不足。SAS技术可提供静态结构信息,但无法有效捕捉其动态演变过程。

3.2 复杂体系中的多因素耦合效应

在众多体系中,阳离子表面活性剂需与电解质、溶剂分子以及其他表面活性剂或反应中间体竞争界面位点。例如,在高离子强度下,静电屏蔽效应可能削弱其吸附能力;在多元催化体系中,其与金属活性中心的相互作用可能抑制或促进反应路径。因此,需开展多组分竞争吸附实验与界面物种精准鉴定,明确界面调控的主导机制。

高温、极端 pH 和高盐等条件会显著影响表面活性剂的溶解性、聚集形态及界面稳定性。例如,高温环境会导致溶液中离子增强静电屏蔽,使阳离子头基与界面或颗粒表面的吸附作用减弱,胶束可能发生解离或沉淀,导致界面活性显著降低^[44]。可通过引入高电荷密度头基、支链或刚性尾链结构,增强头基吸附能力并维持胶束与界面稳定性;在酸性或低 pH 条件下,胺盐型或弱碱性头基可能质子化,导致胶束破坏和界面覆盖不足^[45]。这一问题可通过调节头基 pKa 值或引入氢键稳定型官能团,提高分子在低 pH 条件下的稳定性,进而保持界面活性;高温条件还会通过热扰动破坏胶束结构与吸附层的稳定性^[46]。针对这一问题,可采用刚性疏水链、双疏水链或支链脂肪链结构,提高胶束内聚力与热稳定性;同时,可在头基与尾链间增强分子间相互作用,以抵抗热解离。因此,开发耐极端环境型阳离子表面活性剂并系统研究其结构-效能关系,是应对复杂服役环境的重要技术路径。

阳离子表面活性剂与固体催化剂的界面相互作用可能会改变催化中心的电子状态或堵塞孔道,导致催化性能协同增强或显著下降,需通过界面电子结构分析与反应动力学的耦合研究,揭示其与催化剂的界面协同作用机制。

3.3 绿色化与功能集成设计

随着可持续化学和绿色界面工程理念的深入发展,阳离子表面活性剂的设计正逐步从传统石油基合成路径向生物基、可降解和生态友好型材料转变。传统阳离子表面活性剂虽然在界面调控和传质强化方向表现优异,但其难以降解、生态毒性高等缺点在环境敏感应用中限制了其推广。因此,发展具有良好环境相容性和可持续性能的绿色阳离子表面活性剂,是实现绿色转型的关键。乙基月桂酰精胺酸盐是目前研究较多的生物基阳离子表面活性剂之一,它由天然氨基酸精氨酸和脂肪月桂酸衍生,具有良好的界面活性、低毒性和高生物降解性,并因其抑菌、保鲜等功能在食品、化妆品及个人护理配方中表现出实用价值,是传统季铵盐类表面活性剂的绿色替代候选^[47]。此外,生物源表面活性剂如微生物合成的糖脂类拥有可再生原料来源、高界面活性及优异的环境相容性,在乳液稳定、污染物增溶及环境修复等应用领域展现出广阔潜力^[48]。虽然大多数天然生物表面活性剂本身不具有阳离子头基,但通过结构修饰或与阳离子聚合物复合可实现界面调控的功能集成设计。

面对庞大的分子结构空间与复杂的服役环境,传统试错法的效率显著低下。结合机器学习与分子模拟,建立从分子结构到界面性质再到反应性能的预测模型可加速高性能绿色表面活性剂的发现与优化,并指导多功能集成设计。Ham 等人^[49]提出基于图神经网络的定量构效关系模型,用于预测表面活性剂的关键性质,该模型展示了机器学习在高通量筛选绿色表面活性剂候选分子中的潜力,并为后续实验验证提供优先级排序策略,有望显著缩短设计周期。进一步地,Nnadili 等人^[50]提出了一个集成生成模型、预测模型和强化学习的 AI 驱动设计系统,通过机器学习生成具有目标性质的表面活性剂分子,再结合分子模拟对生成分子进行性能评估,展示了 ML 与分子模拟协同设计的实用性。未来,随着更大规模数据集的积累与更高效算法的迭代,机器学习有望在该领域发挥更大作用。

4 结论

阳离子表面活性剂凭借其独特的静电作用、界面吸附行为及胶束化介导的微环境工程,在多相界面反应中展现出卓越的调控效能。本文系统总结了其在电催化、电池、环境治理、农业及膜材料等领域的应用机制,明确了“静电-空间-能量”三重调控维度的协同作用核心。尽管当前研究已取得显著进展,但在多尺度全链条机制解析、复杂服役环境下的稳定性与适应性、以及绿色可持续设计及多组分竞争适配性等方面仍面临关键挑战。未来,需进一步融合高时空分辨率原位表征、多尺度协同模拟与机器学习等技术手段,推动阳离子表面活性剂在高效、智能和绿色一体化界面反应体系中的精准设计与规模化应用。

参 考 文 献

- [1] Zhu Z S, Zhong S, Cheng C, et al. Microenvironment engineering of heterogeneous catalysts for liquid-phase environmental catalysis[J]. Chemical Reviews, 2024, 124(20): 11348-11434.
- [2] Zamora García Rojas D, Gallardo Rivas N V, Mendoza De La Cruz J L, et al. Effect of non-ionic surfactants on the transport properties

- of an emulsified heavy oil[J]. *Fuel*, 2021, 300: 120934.
- [3] Liu S Y, Liu X Y, Gao Z Y, et al. Wettability modification and restraint of moisture re-adsorption of lignite using cationic gemini surfactant[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016, 508: 286-293.
- [4] Schott C M, Schneider P M, Song K T, et al. How to assess and predict electrical double layer properties. implications for electrocatalysis[J]. *Chemical Reviews*, 2024, 124(22): 12391-12462.
- [5] Ge W X, Chen Y X, Fan Y, et al. Dynamically formed surfactant assembly at the electrified electrode-electrolyte interface boosting CO₂ electroreduction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(14): 6613-6622.
- [6] Teh W J, Kolb M J, Calle-Vallejo F, et al. Enhanced charge transfer kinetics for the electroreduction of carbon dioxide on silver electrodes functionalized with cationic surfactants[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(7): 2210617.
- [7] Xie Q X, Zhou D J, Li P S, et al. Enhancing oxygen evolution reaction by cationic surfactants[J]. *Nano Research*, 2019, 12(9): 2302-2306.
- [8] Chen Q, Zhao Y, Yang Z L, et al. Pickering emulsion via interfacial assembly of lignin particles and cationic surfactant: formation of robust anchoring layer[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2024, 701: 134893.
- [9] Zhu Y, Jiang J Z, Liu K H, et al. Switchable Pickering emulsions stabilized by silica nanoparticles hydrophobized in situ with a conventional cationic surfactant[J]. *Langmuir*, 2015, 31(11): 3301-3307.
- [10] Kim J H, Lee K M, Kim J W, et al. Regulating electrostatic phenomena by cationic polymer binder for scalable high-area-capacity Li battery electrodes[J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1): 5721.
- [11] Lin D W, Shi D H, Zhu A Q, et al. Self-adaptive hierarchical hosts with switchable repulsive shielding for dendrite-free zinc-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2024, 14(14): 2304535.
- [12] Sun Z J, Yang J L, Xu H F, et al. Enabling an inorganic-rich interface via cationic surfactant for high-performance lithium metal batteries[J]. *Nano-Micro Letters*, 2024, 16(1): 141.
- [13] Chen N Y, Qian J S, Zhang Q X, et al. Cationic surfactant-mediated coagulation for enhanced removal of toxic metal-organic complexes: performance, mechanism, and validation[J]. *ACS ES&T Engineering*, 2022, 2(5): 895-902.
- [14] Zhong Y, Xu Y, Ma J, et al. An artificial electrode/electrolyte interface for CO₂ electroreduction by cation surfactant self-assembly[J]. *Angewandte Chemie (International Ed in English)*, 2020, 59(43): 19095-19101.
- [15] Fan Y, Chen Y X, Ge W X, et al. Mechanistic insights into surfactant-modulated electrode-electrolyte interface for steering H₂O₂ electrosynthesis[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(11): 7575-7583.
- [16] Xie Y H, Du X F, Meng Y, et al. Dynamic molecular adsorption interface strategy for stable aluminum batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2024, 70: 103545.
- [17] Kim W, Kim T H, Yu J S, et al. Interface-targeting individually functionalized ionic additive to construct stable interphase on selective electrode surface for practical lithium-ion pouch cells[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(49): 2306068.
- [18] Lü Y Q, Huang C Y, Zhao M, et al. Synergistic anion-cation chemistry enables highly stable Zn metal anodes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2025, 147(10): 8523-8533.
- [19] Liu M S, Li J X, Ren B C, et al. The water-retaining functional slow-release fertilizer modified by carboxymethyl chitosan[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2024, 328: 121744.
- [20] Hao S, Liu L S, Xiao J, et al. Impact of cationic surfactants molecular structure on physicochemical structure and properties of polyamide reverse osmosis membrane via tailoring interfacial polymerization[J]. *Journal of Membrane Science*, 2024, 707: 122994.
- [21] Sorhie V, Alemtoshi, Gogoi B, et al. Role of micellar nanoreactors in organic chemistry: green and synthetic surfactant review[J]. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 2022, 30: 100875.
- [22] Ren G H, Zhou M, Hu P J, et al. Bubble-water/catalyst triphase interface microenvironment accelerates photocatalytic OER via optimizing semi-hydrophobic OH radical[J]. *Nature Communications*, 2024, 15: 2346.
- [23] Fan Z X, Nadagouda M N, Niu X Z, et al. Micelle-mediated hydrated electron capture enables efficient C-F bond activation and PFAS mineralization[J]. *Environmental Science & Technology*, 2025, 59(31): 16764-16774.
- [24] 黄昭露, 陈泉源. 五种表面活性剂对柴油污染土壤清洗效果的比较[J]. *环境工程*, 2015, 33(2): 168-172.
- [25] Leyes M F, Reyes S G, Cuenca E, et al. Adsorption kinetics of a cationic surfactant bearing a two-charged head at the air-water interface[J]. *Coatings*, 2020, 10(2): 95.
- [26] Müller P, Bonthuis D J, Miller R, et al. Ionic surfactants at air/water and oil/water interfaces: a comparison based on molecular dynamics simulations[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2021, 125(1): 406-415.
- [27] Ivanova A A, Cheremisin A N, Barifcani A, et al. Molecular insights in the temperature effect on adsorption of cationic surfactants at liquid/liquid interfaces[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 299: 112104.
- [28] Germani R, Mancinelli M, Roselli A, et al. Kinetic effects of cationic surfactants on the photocatalytic degradation of anionic dyes in a-

- queous TiO₂ dispersions[J]. *New Journal of Chemistry*, 2022, 47(1): 392-401.
- [29] Wang C, Cao X L, Guo L L, et al. Effect of molecular structure of cationic surfactant mixtures on their interfacial properties[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*[J]. 2016, 509: 601-612.
- [30] Aldhaleal A, Tsal P A. Effect of a cationic surfactant on droplet wetting on superhydrophobic surfaces[J]. *Langmuir*, 2020, 36(16): 4308-4316.
- [31] Zhao Y, Xu J P, Huang K, et al. Dopant- and surfactant-tuned electrode-electrolyte interface enabling efficient alkynol semi-hydrogenation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, 145(11): 6516-6525.
- [32] Khan M R, Singh H, Sharma S, et al. Direct observation of adsorption morphologies of cationic surfactants at the gold metal-liquid interface[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2020, 11(22): 9901-9906.
- [33] Phan C M, Nguyen C V, Albijanic B, et al. Ionic structure of cationic surfactant at the air/water interface[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2024, 411: 125808.
- [34] Pan F, Zhang Z X, Zhang X X, et al. Impact of anionic and cationic surfactants interfacial tension on the oil recovery enhancement[J]. *Powder Technology*, 2020, 373: 93-98.
- [35] Maneedaeng A, Phoemboon S, Chanthasena P, et al. Synthesis, interfacial properties, and antimicrobial activity of a new cationic gemini surfactant[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2018, 35(11): 2313-2320.
- [36] Li J J, Li J F, Jiang L, et al. Cationic surfactant micelles lubricate graphitic surface in water[J]. *Langmuir*, 2019, 35(34): 11108-11113.
- [37] Liu Y, Zhang J, Lu X, et al. Highly efficient electroreduction of oxygen to hydrogen peroxide on carbon catalyst via electrode-electrolyte interface engineering[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 444: 136665.
- [38] Banerjee S, Han X, Thol V S. Modulating the electrode-electrolyte interface with cationic surfactants in carbon dioxide reduction[J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(6): 5631-5637.
- [39] Siegel H, De Ruiter M, Niepa T H R, et al. The effect of charge screening for cationic surfactants on the rigidity of interfacial nanoparticle assemblies[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2025, 678: 201-208.
- [40] Zhang J J, Zhu B C, Zhang L Y, et al. Femtosecond transient absorption spectroscopy investigation into the electron transfer mechanism in photocatalysis[J]. *Chemical Communications*, 2023, 59(6): 688-699.
- [41] Kwiatkowski A, Molchanov V S, Orekhov A S, et al. Detecting shape of hybrid polymer/surfactant micelles: cryo-transmission electron microscopy, small-angle neutron scattering and dynamic light scattering study[J]. *Eurasian Journal of Chemistry*, 2024, 29(2 (114)): 54-60.
- [42] Guo W, Ma P Y, Cao H, et al. In situ infrared spectroscopy and sum frequency generation spectroscopy in energy catalysis: fundamentals, challenges, and perspectives[J]. *Discover Catalysis*, 2025, 2(1): 21.
- [43] Lyu D Y, Xu J C, Wang Z Y. Time-resolved in situ vibrational spectroscopy for electrocatalysis: challenge and opportunity[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2023, 11: 1231886.
- [44] Cui X L, Pan Y, Hu F T, et al. Dynamic interfacial tensions of surfactant and polymer solutions related to high-temperature and high-salinity reservoir[J]. *Molecules*, 2023, 28(3): 1279.
- [45] Belhaj A F, Elraies K A, Mahmood S M, et al. The effect of surfactant concentration, salinity, temperature, and pH on surfactant adsorption for chemical enhanced oil recovery: a review[J]. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 2020, 10(1): 125-137.
- [46] Hou J, Huang T P, Alotaibi M, et al. Long-term thermal stability of ionic surfactants for improving oil production at high-salinity high-temperature conditions[J]. *ACS Omega*, 2024, 9(10): 11976-11986.
- [47] Czakaj A, Jarek E, Krzan M, et al. Ethyl lauroyl arginate, an inherently multicomponent surfactant system[J]. *Molecules*, 2021, 26(19): 5894.
- [48] Garg R, Garg R, Anjum A, et al. Comprehensive review of the synthesis and sustainable applications of biosurfactants[J]. *Discover Applied Sciences*, 2025, 7(10): 1168.
- N-based QSPR model for surfactant properties[J]. *Colloids and Interfaces*, 2024, 8(6): 63.
- [49] Ham S, Wang X, Zhang H W, et al. A GNN-based QSPR model for surfactant properties[J]. *Colloids and Interfaces*, 2024, 8(6): 63.
- [50] Nnadili M, Okafor A N, Olayiwola T, et al. Surfactant-specific AI-driven molecular design: integrating generative models, predictive modeling, and reinforcement learning for tailored surfactant synthesis[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2024, 63(14): 6313-6324.

(责任编辑:陈梦圆)