第 49 卷第 7 期
2021 年 7 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 7
July，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20210066

综 合 评 述

黏土矿物材料表界面功能设计的计算模拟

傅梁杰，刘天宇，杨华明

(中南大学资源加工与生物工程学院，湖南省矿物材料国际科技创新合作基地，长沙 410083)

摘　要：从原子、电子层次深入研究矿物材料的表界面功能设计，将是本领域的一个重要研究趋势。综述了矿物材料表界面计算模拟的研究进展，归纳了界面复合、表面改性和结构改型等 3 个研究方向，概述了其中原子、电子层次微观机制的相关内容，并对矿物材料功能设计面临的挑战和未来发展进行总结和展望。

关键词：矿物材料；表面；界面；计算模拟；密度泛函理论
中图分类号：O64；P574；TD985　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)07–1347–12
网络出版时间：2021–06–25

Computational Simulation of Interface Functional Design of Clay Mineral Materials

FU Liangjie, *LIU Tianyu*, *YANG Huaming*
(School of Minerals Processing and Bioengineering, Hunan International Joint Lab of Mineral Materials, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Systematic studying the relationship between microstructure and properties of clay mineral materials at the atomic and electronic scales has become an important trend. In this paper, the research progress in computational simulation of surface/interface of mineral materials is reviewed, covering three directions, i.e., interface recombination, surface modification and structural modification. The relevant contents about atomic and electronic micromechanisms are summarized, while the challenges and future development direction of mineral material functional design are prospected.

Keywords: mineral materials; surface; interface; computational simulation; density functional theory

黏土类非金属矿是国家战略性新兴产业的重要原材料，具有许多独特的物理化学性质，被大量应用于节能、环保、医药、新能源等新兴领域[1–3]。近年来，高岭石[4–11]、蒙脱石[12–14]、埃洛石[15–20]、凹凸棒石[21]、氧化硅[22]类矿物通过表界面调控与各类功能组分组合制备了用于催化、能源、水处理及生物医药的多种矿物材料。

众所周知，矿物材料的应用性能可以通过一系列的物理化学改性手段进行调控，但是调控过程中其微观结构、性能变化的本质以及如何实现可控的调节，一直是矿物材料功能设计的难点。传统的开发方法可以在尝试一些方案后在某些制备条件下获得一些具有优异性能的矿物材料，但是如何进一步提升相关性能，往往因为缺少原子尺度上的理解而难以为继[23]。

近年来，基于计算模拟的原子尺度功能设计方法被陆续应用于陶瓷、半导体、金属等传统材料，以及能源材料、光电功能材料等越来越多新型材料上[24–27]。进行矿物材料的计算模拟，深入地研究表界面微观结构与性能的内在关系，将是本领域的一个重要研究趋势。综述了近年来国内外矿物材料表界面功能设计的计算模拟研究进展，根据对矿物骨架结构的改变程度，归纳了界面复合、表面改性和结构改型等 3 个研究方向，概述了原子、电子层次表界面微观机制计算模拟的相关内容，并对面临的挑战和未来发展进行了总结和展望。

收稿日期：2021–01–21。　修订日期：2021–01–28。
基金项目：中南大学创新驱动计划项目 (2018CX018)。
第一作者：傅梁杰(1982—)，男，博士，副教授。

Received date: 2021–01–21.　**Revised date:** 2021–01–28.
First author: Fu Liangjie (1982–), male, Ph.D., Associate Professor.
E-mail: franch@csu.edu.cn

1 界面复合

黏土矿物与其他纳米材料进行复合来构建新型复合材料是矿物功能设计的一种常用策略。但是，两者之间的微观结合机制是这类研究的一个难点。近年来，国内外学者采用表界面调控手段，将黏土矿物(如高岭石、蒙脱石、伊利石等)和各类功能颗粒(Co_3O_4、TiO_2、MoS_2、C_3N_4 等)进行界面复合或与有机组分(硬脂酸、CTAC、甲醇)进行界面插层复合，获得了具有优异催化、吸附、机械性能的新型矿物材料，并通过原子、分子尺度的理论计算模拟，解析了复合矿物材料中矿物表面与功能纳米颗粒之间的界面复合微观机制。

1.1 高岭石界面复合

Zhao 等[28]通过密度泛函理论计算从原子、电子尺度上探索了黏土矿物与金属氧化物纳米颗粒的复合界面微观机制，从结构和能量的角度阐明了吸附、煅烧、还原 3 个矿物表面积调控过程中功能颗粒与黏土矿物之间的相互作用的微观机制。计算结果表明：吸附过程界面作用下高岭石和 Co_3O_4 颗粒之间的界面键合和电荷传输引起了 Co_3O_4 颗粒的部分还原，煅烧过程界面作用下高岭石显著抑制了功能颗粒表面结构水的脱除，还原过程界面作用下高岭石显著降低了 Co_3O_4 颗粒的氧空位形成能(图 1)。该计算模拟阐明了“黏土矿物载体效应”的微观本质，为黏土矿物/功能颗粒复合材料的构效关系研究建立了原子尺度的理论基础。

Dong 等[29]通过密度泛函理论计算研究了 Co_3O_4 和富含氧空位的 Co_3O_4/伊利石复合界面对

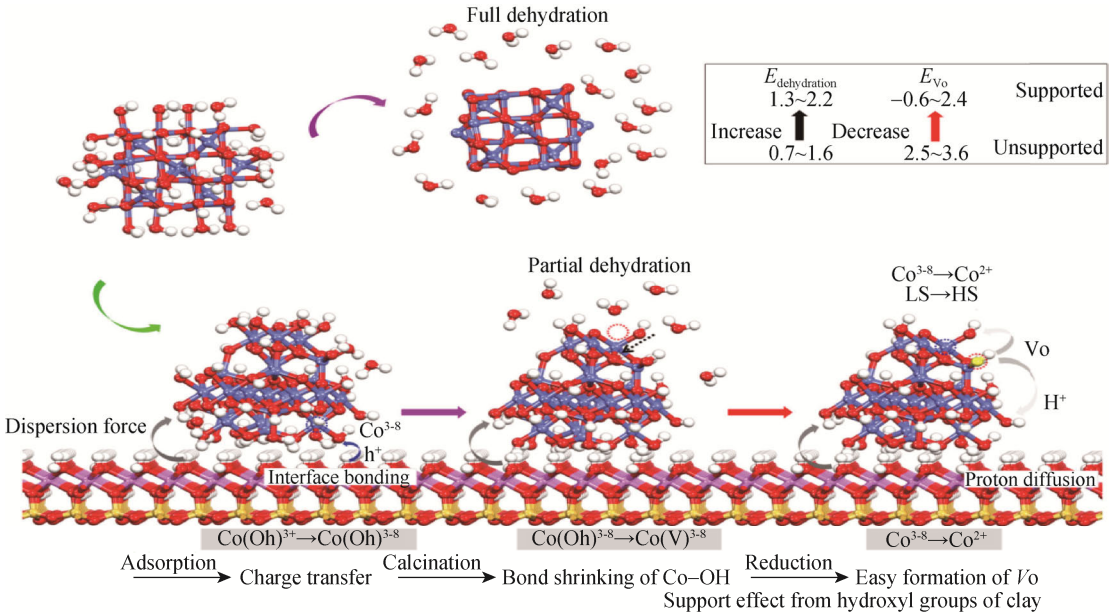


图 1 Co_3O_4/高岭石复合界面在吸附、煅烧、还原过程的原子结构演变及能量变化[28]

Fig. 1 Aatomic structure evolution and energetics of Co_3O_4/kaolinite interface during the adsorption, calcination and reduction processes[28]

过一硫酸盐(PMS)的吸附机制。计算表明：PMS 分子在 Co_3O_4 和 Co_3O_4/伊利石表面吸附后，其 O—O 键长从孤立分子情况的 0.134 2 nm 分别有所伸长(图 2)，从而加速了 O—O 键的裂解以及 $SO_4^{\bullet-}$的生成。此外，引入伊利石所产生的氧空位降低了表面八面体位置上部分 Co 原子的配位，改变了其 *p* 和 *d* 轨道对能带隙态的贡献，且电荷密度分析表明 PMS 与 Co_3O_4/伊利石复合界面之间的电子转移增强，从而证实了含丰富氧空位的 Co_3O_4/伊利石对 PMS 的吸附和分解都比单独的 Co_3O_4 更活跃。Jiang 等[4]通过晶格匹配方法构建了高岭石/TiO_2 的复合界面结构，并通过密度泛函理论计算研究了其两者之间的界面成键情况，发现界面键合在高岭石的 Al—OH 表面与锐钛矿的(101)表面之间形成的。Li 等[30]通过功能设计和不同尺寸纳米结构的组装制备了一种单分散 TiO_2 催化剂，利用碳掺杂 TiO_2/高岭石复合材料促进了 Ti^{3+}组分的产生，并通过密度泛函理论计算了 TiO_2/高岭石、C-TiO_2/高岭石复合界面的最优原子结构及其态密度分布(图 3)，发现带隙中局部占据态的形成以及 Ti^{3+}缺陷的形成，导致了 TiO_2 的可见光响应能力的增强，从而揭示了高岭石与纳米 TiO_2 复合界面协同作用的微观机理。

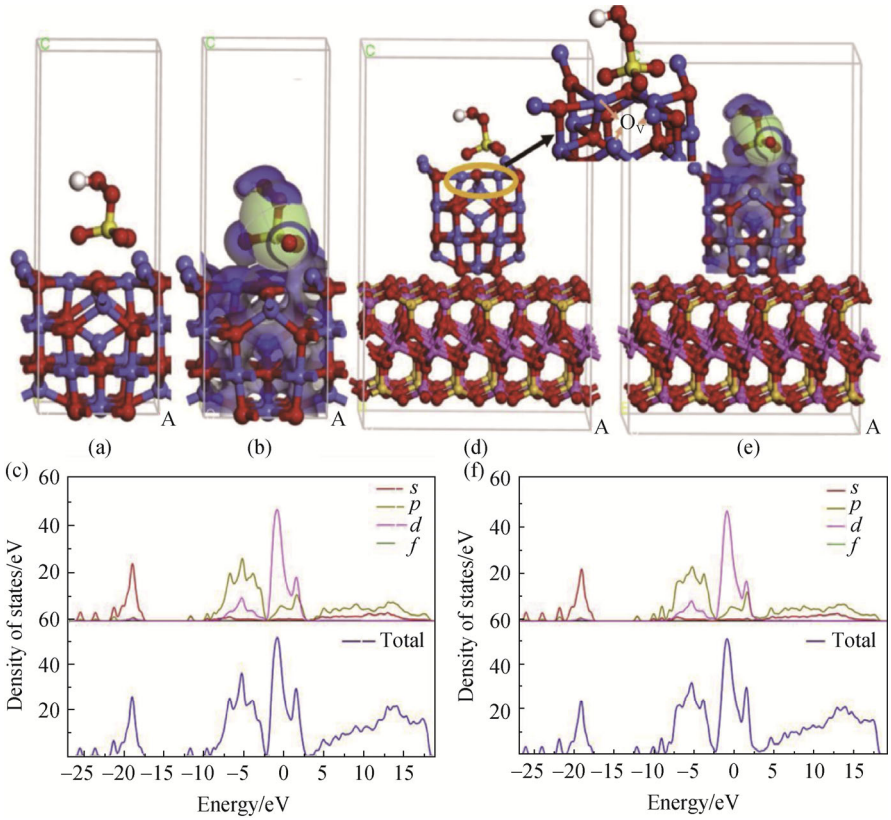


图 2　PMS-Co_3O_4、PMS-Co_3O_4/伊利石复合界面的吸附结构与态密度[29]

Fig. 2　Interface structures and density of states of PMS-Co_3O_4 and PMS-Co_3O_4/illite[29]

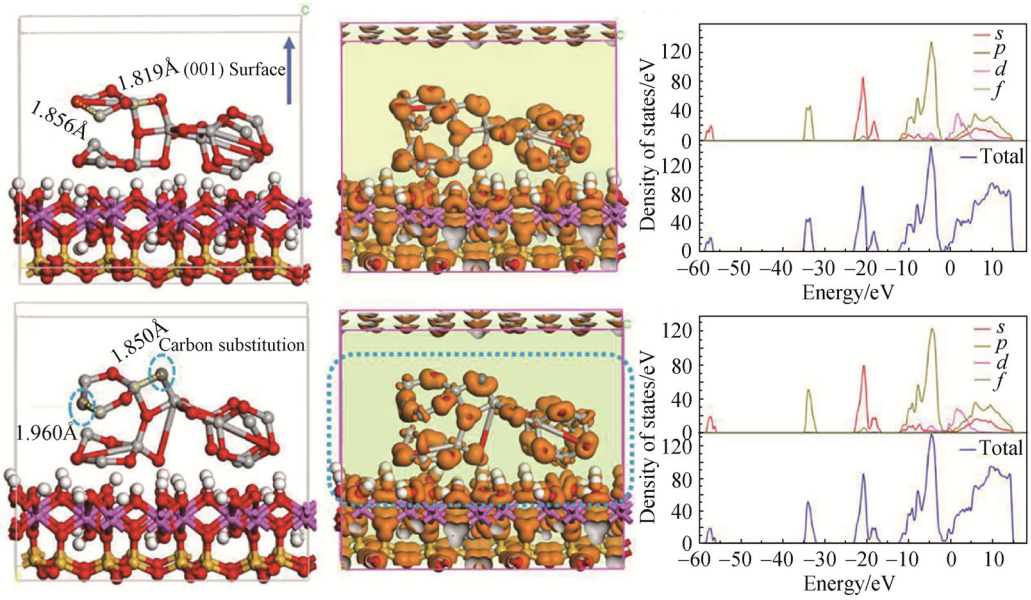


图 3　TiO_2/kaolinite、C-TiO_2/kaolinite 复合界面结构与态密度[30]

Fig. 3 Iinterface structures and density of states of TiO_2/kaolinite、C-TiO_2/kaolinite[30]

Zhang 等[31]设计了一系列 g-C_3N_4/煤矸石复合催化剂，并通过密度泛函理论计算发现煤矸石中的主要成分高岭石可以降低 PMS 的吸附能，且 PMS 在 g-C_3N_4 和 g-C_3N_4-高岭石上的吸附计算结果分别为–0.03 eV 和–0.14 eV，而通过增加复合催化剂中氮缺陷的浓度，PMS 在 g-C_3N_4-高岭石上的吸附能量可进一步降低为–0.84 eV(图 4)。与 g-C_3N_4 相比，g-C_3N_4-高岭土催化剂可以有效地吸附和活化 PMS 产生活性自由基，该理论计算结果与实验结果一致。此外，态密度计算表明：高岭石的载体效应引入的

氰基和氮空位导致了 g-C_3N_4-高岭石的带隙变窄及吸附能降低，进一步证实两者的界面复合导致了该催化剂吸附 PMS 分子能力的提高。

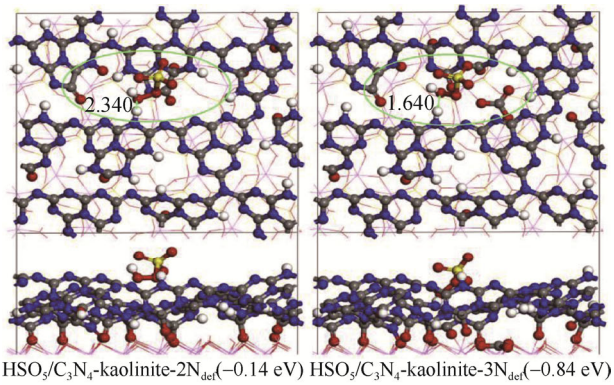


图4 PMS 在不同氮缺陷浓度的 g-C_3N_4-kaolinite 复合界面的吸附结构与能量[31]

Fig. 4 Interface structure and adsorption energy of PMS on g-C_3N_4 and g-C_3N_4-kaolinite[31]

1.2 高岭石插层复合

用插层剂对黏土矿物进行插层可以调整黏土矿物表界面物理化学性质，使之满足工业应用的特定要求。然而，原矿形貌、结构、成分以及加工流程的不同，都会导致实验室获得的矿物机械性能数据非常散乱。因此，非常有必要从计算模拟的角度理性解析插层剂与黏土矿物的相互作用机理。

机械稳定性是制备性能理想的高岭石-聚合物纳米复合材料的重要因素之一，了解高岭石基复合填料的弹性属性的内在本质具有重要意义。为此，Scholtzova 等[32]通过第一原理计算对接枝和/或插层改性的高岭石的力学性能进行了系统的理论研究，预测了纯高岭石，甲醇插层高岭石，甲氧基接枝高岭石、混合接枝/插层高岭石和含水混合高岭石的弹性常数、体积、剪切和杨氏模量。计算表明，所有改性结构的力学性能值均低于纯高岭石且体积模量按顺序降低，且接枝/插层的高岭石比纯高岭石更容易分层和剥离。

插层是拓展高岭石层间应用前景的一种策略。Zhang 等[33]结合红外光谱和分子动力学模拟方法研究了尿素在高岭石中的插层行为，发现尿素的羰基、胺基分别与高岭石硅氧/铝氧表面形成氢键(图 5)。能量计算表明：尿素易于在高岭石夹层中插层，且尿素与氧化铝表面的相互作用能大于与硅氧烷表面的相互作用能，说明尿素在高岭石的插层中起主要作用的是铝氧表面，而硅氧表面作为质子受体促进尿素的嵌入。Zhang 等[34]采用分子动力学模拟计算了二甲基亚砜(DMSO)插入高岭石过程中的自由能，分析了高岭石层间表面与 DMSO 之间的界面相互作用。结果表明，DMSO 与高岭石层间八面体表面和四面体表面均有良好的相互作用，有助于 DMSO 引入高岭石层间，其中八面体表面的羟基通过氢键作用吸引 DMSO 的 S═O 基团，而具有疏水性质的四面体表面通过疏水相互作用吸引 DMSO 的甲基。

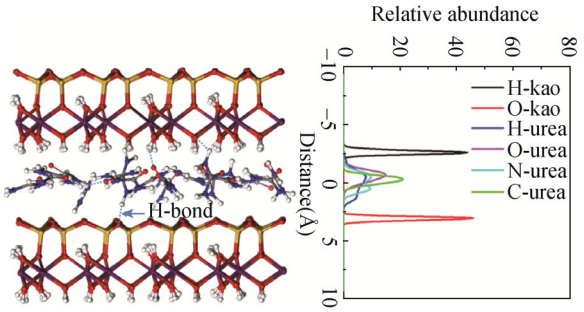
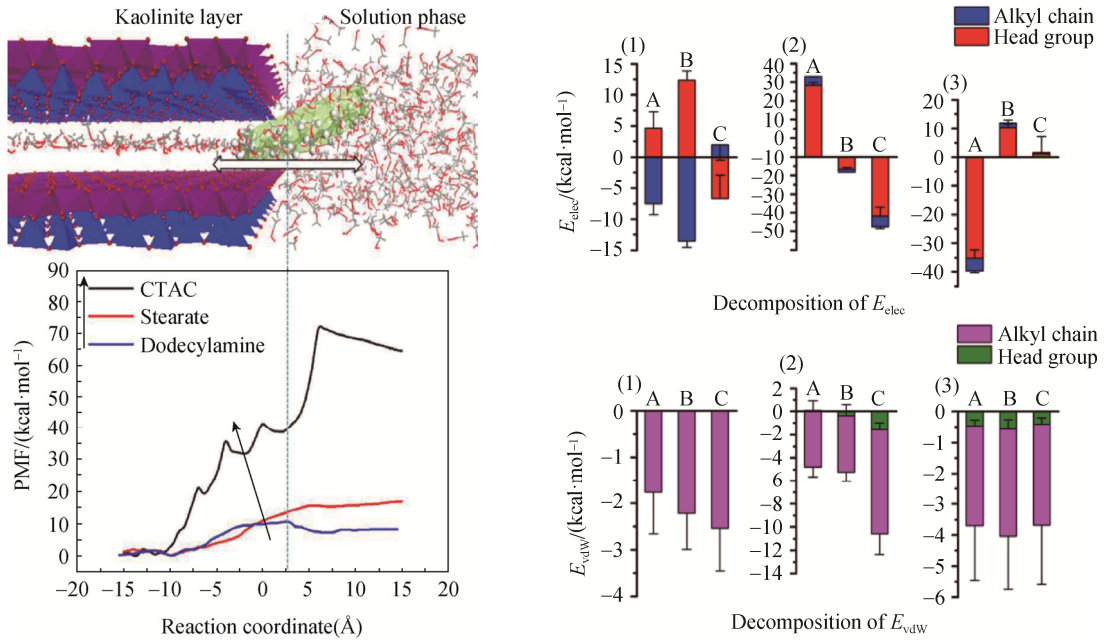


图 5 高岭石-尿素复合体界面结构和层间空间的原子分布剖面图[33]

Fig. 5 Structure of kaolinite-urea complex and abundance profiles of the interlayer space[33]

Zhang 等[35]采用分子动力学模拟研究了十二胺、十六烷基三甲基氯化铵和硬脂酸钠 3 种不同头基团的烷烃表面活性剂对甲醇预插层高岭石的插层和表面改性的热力学机理，并计算了表面活性剂与甲醇预插层高岭石层间环境(铝羟基表面、硅氧烷表面和层间甲醇)的相互作用能(图 6)。结果表明，CTAC 与阳离子头基的插入自由能相对大于硬脂酸盐与阴离子头基和十二胺与中性头基的插入自由能，且表面活性剂在层间环境下的引力、静电和 van der Waals 力相互作用下促进了插层和表面改性过程，其中静电起着重要作用。

随着显微镜和传感器技术的发展，在高温高压下，非膨胀黏土矿物在 CO_2–水混合环境下表现出膨胀行为变得很明显。Pang 等[36]通过分子模拟和低压气体吸附实验研究了 CO_2 和水诱发高岭石溶胀的机理，根据 CO_2 和水沿法线方向的空间分布，发现 CO_2 分子密度剖面曲线有一个峰值且接近硅氧烷表面，而水分子密度剖面曲线的峰位置表明最终平衡结构中有 3 个水层且更亲水表面为铝羟基面(图 7)，并指出 CO_2 和水在高岭石微孔上的协同吸附行为，导致即使存在黏土束缚水，CO_2 也会进入微孔隙，从而引起膨胀。该计算结果拓展了对溶胀机理的传统认识，阐明了二氧化碳、水和高岭石表面之间非共价相互作用的微妙平衡。



CTAC is cetyltrimethyl ammonium chlioride.

图 6　CTAC、硬脂酸盐和十二胺在高岭石和溶液之间转移的模拟快照和自由能及其能量的分解[35]

Fig. 6　Simulation and free energy of CTAC, stearate, and dodecylamine transferring between kaolinite and solution, and decomposition of E_{elec} and E_{vdW} of (1) dodecylamine, (2) CTAC, and (3) stearate adsorption[35]

以上计算模拟研究为 DMSO、尿素、甲醇、表面活性剂、CO_2 和水等在高岭石中插层的微观过程提供了一个直观的认识，有助于通过界面插层设计具有特定用途的高岭石基新材料。

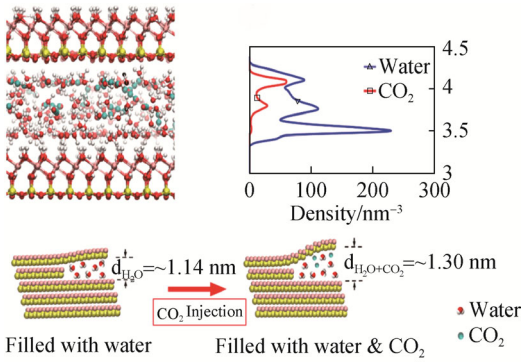


图 7　CO_2 和水的空间分布及高岭石溶胀机理示意图[36]

Fig.7　Spatial distribution of CO_2 and water and the schematic diagram of kaolinite swelling mechanism[36]

1.3　蒙脱石界面复合

近年来，蒙脱石(MMT)常常被用于和其他层状材料复合，制备具有特殊能带结构的异质结复合材料。Peng 等[37]采用密度泛函理论和分子动力学计算对蒙脱石/MoS_2 层状复合界面进行了微观机理的解析，结合两种层状材料体相和表面结构特征，通过最优泛函函数类型、团簇结构、蒙脱石结构和可能复合界面构型的筛选，并从形成能、结合能的角度分析了不同尺寸 MoS_2 纳米功能颗粒的稳定性(形成能越低越稳定)和电子结构的变化，确立了该黏土基复合界面的优先复合构型。计算表明，在蒙脱石的界面作用下活性 MoS_2 颗粒的稳定性得到了提高，且 MoS_2 功能颗粒与蒙脱石矿物基体的界面之间存在着电荷传输(图 8)。蒙脱石对 MoS_2 纳米颗粒的载体作用促进了催化过程载流子的传输并增强了 MoS_2

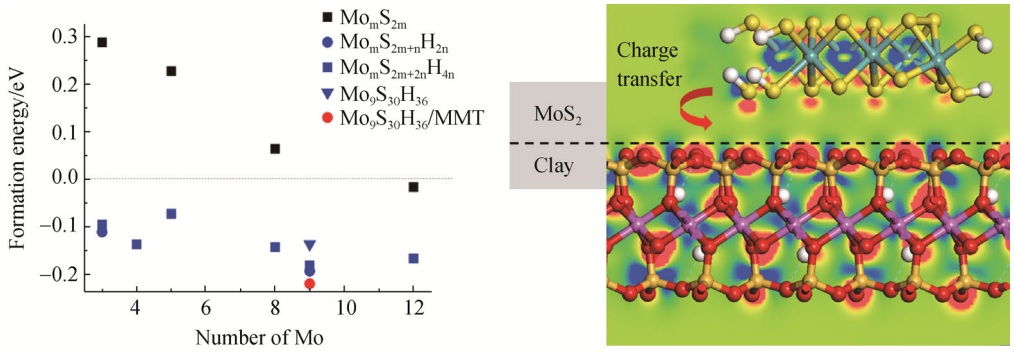


图 8　单独和 MMT 负载 MoS_2 颗粒的形成能和 MoS_2/蒙脱石复合材料的界面电荷传输[37]

Fig. 8　Formation energy of isolated and MMT supported MoS_2 nanoparticles and the interface charge transfer on MoS_2/MMT composite[37]

功能颗粒对有机物的吸附能力，从而提升了该复合材料的催化性能，使之在染料废水处理方面具有应用前景。

1.4 蒙脱石插层复合

蒙脱石是最常用的 2:1 型层状硅酸盐，具有较高的阳离子交换容量、较大的表面积和特别细的粒度，其天然形态亲水，因此与疏水和阴离子的相互作用在热力学上是不利的。克服这一障碍最常见的策略是通过离子交换过程将层间电荷补偿阳离子替换为有机阳离子。近几十年来，利用铵态阳离子或磷态阳离子制备有机改性黏土(通常称为有机黏土)引起了人们的广泛关注。然而，有机分子在原子尺度上的精确分子排列信息很难通过实验得到。

卵磷脂酰胆碱(PC)是一种天然表面活性剂，由带正电荷的胆碱基团和带负电荷的甘油磷酸组成，具有亲水性两性离子头，可用于附着多种脂肪酸。Grancic 等[38]采用经典分子动力学模拟研究了磷脂酰胆碱-蒙脱石这种生物黏土复合材料的界面行为。该生物黏土的结构和能量的分析表明，磷脂酰胆碱分子通过两性离子头与蒙脱石表面结合形成层状，而脂肪族的末端趋于平行于蒙脱石表面，尾翼的弹性和无序程度取决于尾翼与表面的距离和表面覆盖的密度。动力学模拟表明，阳离子交换是磷脂酰胆碱在蒙脱石上吸附的驱动机制，而磷脂酰胆碱形成第 1 层(相当于表面完全饱和)后，更多的分子仍然可以附着在磷脂酰胆碱分子间的相互作用并稳定下来。

2 表面改性

表面改性是利用物理化学方法，有目的地改变材料表面的性质(如表面结构、电性、吸附与反应特性等)。黏土矿物的表面改性主要有酸碱处理、机械化学改性、有机改性、表面掺杂、涂覆等。表面改性作为矿物加工的一个重要手段，工业上主要通过化学修饰改善其表面电性及在高分子聚合物中的相容性与分散性，扩大其在塑料、橡胶等领域的应用范围。

2.1 无机改性

以黏土矿物为原料，通过高温煅烧、酸浸处理，并在其表面进行阳离子杂化改性，引入高选择性吸附性能的功能组分，可以制备得到用于污水处理及环境恢复的矿物吸附材料。Yan 等[39]以高岭石为原料制备了一种具有高选择性重金属吸附能力的杂化材料，并根据实验表征结果建立了该无机改性表面的界面模型，发现脱铝后的高岭石表面可以显著提升高度分散的钛羟基基团的稳定性(图 9a)，即在矿物基杂化表面的钛羟基基团，受矿物基体的影响，其稳定性大大优于溶液体系中孤立的钛羟基基团。结合理论计算和热力学水解常数数据，建立了一种与 pH 值、离子浓度有关的离子吸附能计算方法，其结果与实验结果高度吻合(图 9b)。电子轨道计算表明，该材料的高选择性吸附能力源于该矿物杂化表面的高度分散的钛羟基基团和 Pb(II)离子之间的键合作用。

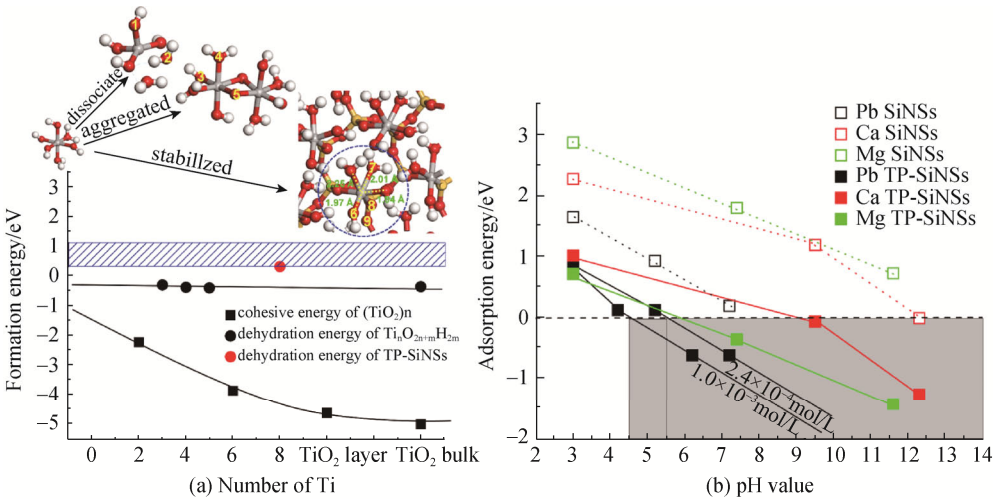


图 9 不同结构纳米二氧化钛(孤立团簇、钛羟基嫁接高岭石)的形成能和酸浸高岭石、钛羟基嫁接高岭石在不同离子浓度、种类、pH 值下的离子吸附能[39]

Fig. 9 Formation energy of nano-TiO_2 with different structures and the cation adsorption energy of SiNSs and TP-SiNSs under different ion concentration, type and pH value[39]

Khorshidi 等[40]开展了室温条件下高岭石碱溶过程的分子动力学模拟，研究了碱性介质中高岭石 2 个基面的溶解过程。在低(1 M)和中(5 M)浓度下模拟了含钠(Na^+)、钾(K^+)和 Na^+/K^+阳离子混合物的碱介质。计算表明，阳离子迁移到脱质子位点附近，会诱发附近羟基基团的解离并增加附近 Al 原子和周围原子间的距离，从而使之以铝酸盐类的形式溶解到碱溶液中(图 10)。径向分布函数和结构分析表明，高岭石的结晶度随模拟时间和碱溶液浓度的增加而降低，且结构变形主要发生在八面体表面，这是由于铝的配位由六配位向五、四配位转变而造成的。特别是，具有较高电荷密度的 Na^+诱导了更多的表面羟基的离解，而具有较低电荷密度的 K^+导致更多的铝原子以铝酸盐的形式离解。在含有 Na^+/K^+的共混溶液中，两种阳离子之间存在协同效应，使溶液的铝原子数增加了 5 倍和 4 倍，导致了更多的表面结构畸变。

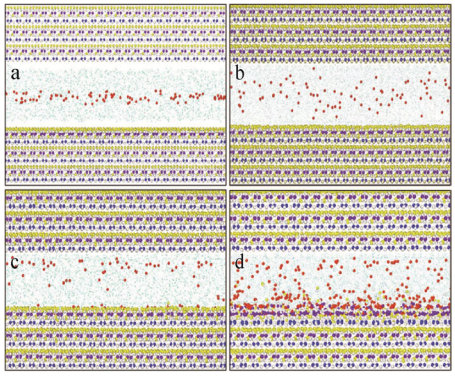


图 10　高岭石在 Na^+溶液中的结构演化[40]

Fig. 10　Structure evolution of kaolinite in contact with Na^+ solution[40]

2.2　有机改性

复合材料、水处理工业中，为了提升矿物与其他物质的界面耦合和吸附能力，常常需要通过各种表面改性剂对矿物进行有机改性处理。Yang 等[22]通过密度泛函理论计算研究了 Sb_2S_3 在巯丙基改性硅氧表面负载的界面机理，根据实验表征结果相应的构建了有机改性表面杂化模型，并通过电子结构和动力学计算发现该表面具备大量孤对电子(高反应活性)且其表面基团的键长和空间分布具有有机物的延展性，态密度结果表明，复合物主要光学性能由负载的纳米颗粒的电子结构决定，且该杂化界面各个组分之间存在电荷转移和电子结构杂化(图 11)。

巯基化凹凸棒土(MATP)能有效吸附水溶液中的 Cd，且其最大吸附量远高于凹凸棒土。Wang 等[41]通过密度泛函理论计算(图 12)，发现相对于 ATP 上的 Cd-O 的吸附能(–1.02 eV)和键级，MATP 上形成的 S—Cd—S 和 Cd—S 具有更低的吸附能量(–3.75 eV 和–2.84 eV)和更高的键级，导致 MATP 比 ATP 对 Cd 具有更高的吸附亲和力。此外，针对吸附量随着 pH 值的增加而相应增加的实验现象，电荷分析表明，MATP 上的末端巯基是 Cd 的主要活性吸附位点，它们作为电子给体，将电子转移到 Cd 上形成表面络合物。由于双齿络合物比单齿络合物具有更高的稳定构型，因此在 pH 值为 2 ~ 7 的范围内，双齿络合物占主导地位，从而导致强酸性条件下(pH < 2.4)MATP 表面的正电荷和质子化作用抑制了其对 Cd 的吸附，而弱酸性和中性条件下 MATP 的巯基与 Cd 的络合反应显著提高了其吸附能力。

2.3　煅烧改性

高岭石煅烧转化(脱羟基化)为偏高岭石是高岭土工业大规模生产过程中至关重要的一个环节。偏高岭石为 X 射线无定形，因此，传统的晶体学技术不能揭示其形成过程中局部结构的变化。十年前，White 等[42−43]结合密度泛函理论计算与实验表征，对高岭土煅烧过程局部结构的演变过程进行了模拟，并解析了其相关的原子结构和热力学信息。

最近，Muraleedharan 等[44]结合分子动力学模拟与广角 X 射线散射和 X 射线对分布函数分析，研究了 298 K 至 1 673 K 温度范围内高岭石的热诱导化学和结构转变(图 13)。发现在加热温度为 298 ~ 873 K 时，脱羟基反应使具有八面体配位铝原子的晶体高岭土转变为具有约 90%的四面体配位铝原子的半晶偏高岭石，而在 1 055 ~ 1 673 K 加热偏高岭石时，观察到了烧结反应和莫来石的出现(高岭石的高温相)。此外，升温速率对脱羟基和烧结反应开始的起始温度有显著影响，快速升温速率会导致早期脱羟基(425 K)和烧结(1 055 K)，而一个 1/10 的升温速率会延迟脱羟基(622 K)和烧结反应(1 100 K)。该计算模拟工作证实了 ReaxFF 力场在化学反应性和极端条件下预测矿物材料性能的可靠性。

在城市生活垃圾热解过程中，高岭石通过物理和化学吸附对半挥发性金属蒸汽具有显著的捕获作用。Li 等[45]结合蒙特卡罗法和密度泛函理论研究了 $PbCl_2$ 和 $CdCl_2$ 在高岭石表面吸附的微观机理。计算表明，脱羟基过程中孔结构的不断富集间接影响了高岭石对 $PbCl_2/CdCl_2$ 的吸附，在非键作用和电子转移诱导下 $PbCl_2$ 分子比 $CdCl_2$ 更容易吸附在铝氧面(图 14)，且 Al 配位数和暴露活性氧原子的变化对高岭石的吸附活性有显著影响。根据能垒分析，

$PbCl_2$/$CdCl_2$在 van der Waals 力的作用下更易吸附在四/五配位 Al 和活性 O 附近，且电子的转移将促进更稳定的吸附态的形成。Tunega 等[46]在研究叶蜡石的脱羟基化和该过程的可逆性时，发现部分或完全脱羟基的叶蜡石在冷却至室温时，有部分发生了可逆的再羟基化，该发现被多种实验表征所证实。Molina-Montes 等[47]计算了叶腊石的再羟基化过程并利用分子动力学模拟了叶腊石的晶体结构中的脱水过程，通过中间体的再羟基化和互变能证实了实验观察到的现象[48]，解决了双八面体 2:1 层状硅酸盐脱羟基和再羟基化过程的核心问题，即水从矿物内部结构释放的过程。

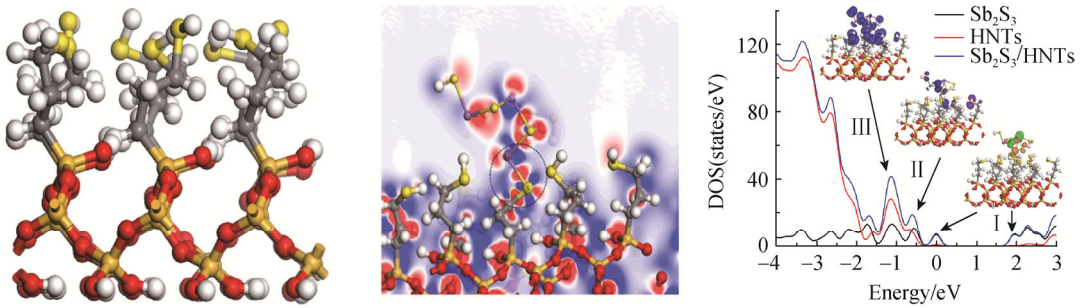


图 11 巯丙基化氧化硅表面结构、纳米颗粒/杂化表面的界面电荷转移与态密度[22]

Fig. 11 Atomic structures of mercaptopropyl grafted SiO_2 surface and the atomic structure, interface charge transfer and density of states of hybrid Sb_2S_3/SiO_2 composite[22]

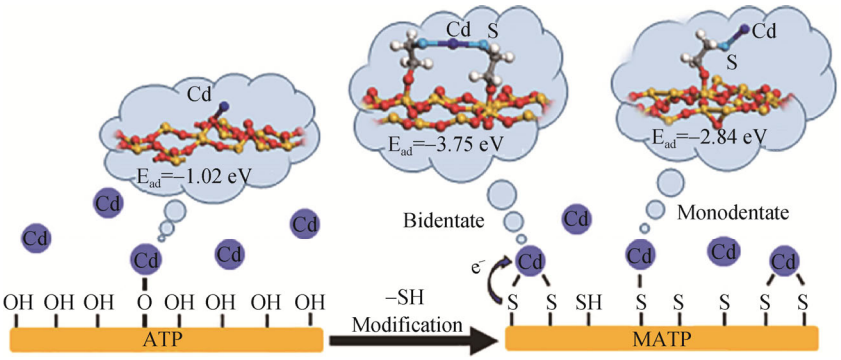


图 12 巯基化凹凸棒土对 Cd 的吸附机理[41]

Fig. 12 Adsorption mechanism of MATP toward Cd[41]

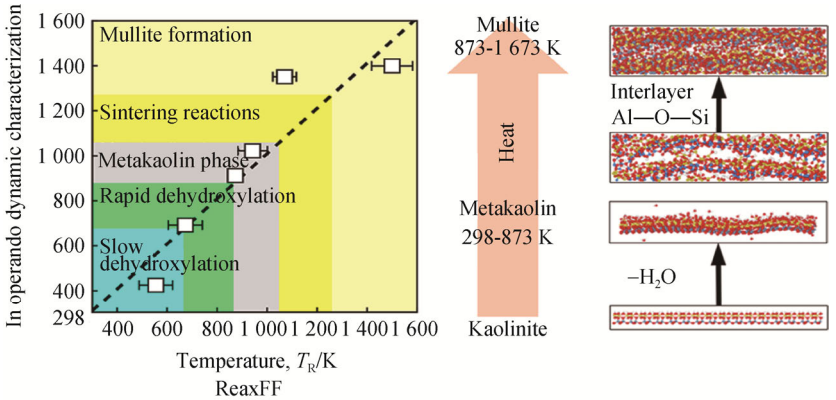


图 13 高岭石中热诱导和化学驱动的结构转变的 ReaxFF 方法的代表性区域图及原子结构[44]

Fig. 13 Representative regime map for thermally and chemically driven structural transformations[44]

鉴于大部分的黏土矿物都以硅氧铝氧结构为主，且有机无机改性、煅烧对矿物表面特性的改变往往具有相似性，以上计算模拟的工作可为其他黏土矿物的表面改性提供借鉴。

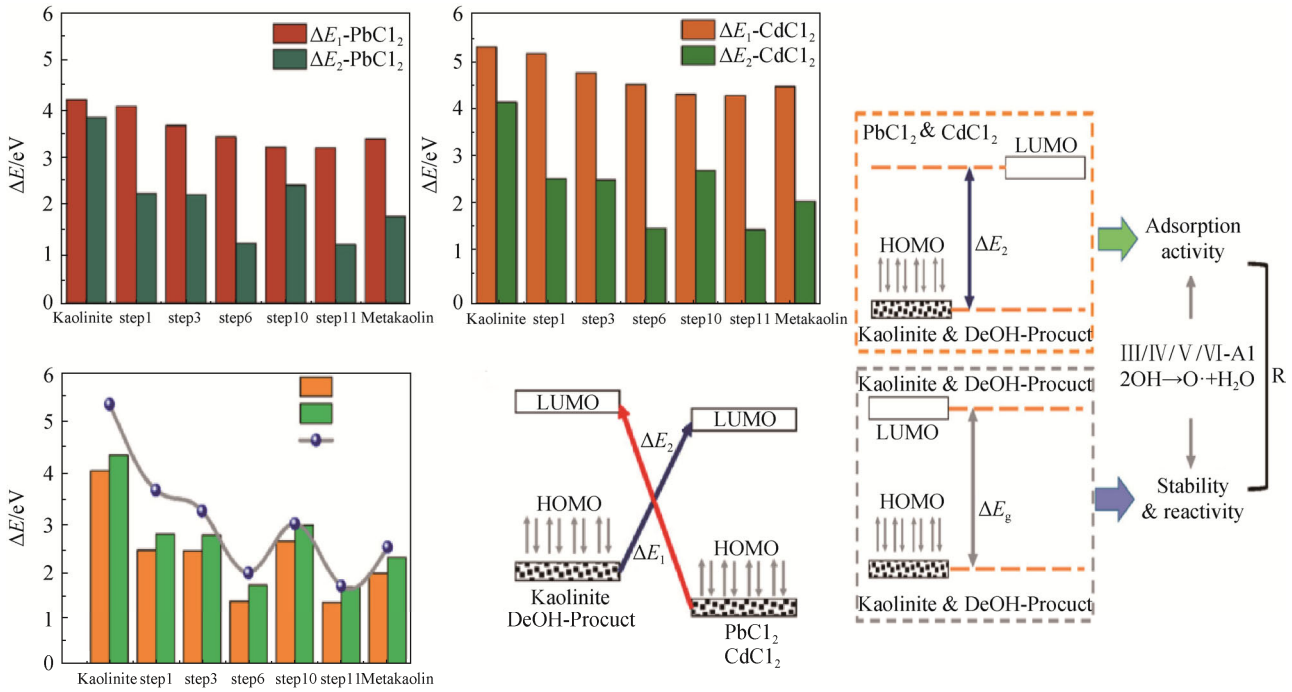


图 14　偏高岭石 HOMO 和 $PbCl_2/CdCl_2$ 分子 LOMO 轨道的能量差[45]

Fig. 14　Energy difference between HOMO of meta-kaolinite and LUMO of $PbCl_2/CdCl_2$ molecules[45]

3　结构改型

根据黏土矿物形貌特征进行原位结构重整来构建新型矿物材料是矿物表界面调控的一种新策略。具有特殊形貌的天然矿物，作为一种廉价的基体材料，在催化、吸附和生物医学等众多领域具有潜在价值。对这类矿物进行结构改型，可以进一步提高其应用价值，然而，实现可控的微观结构的调整是这类研究的难点。

研究表明，酸浸处理会显著提升埃洛石纳米管内部容量和装载效率[49]，同时酸碱处理也会影响埃洛石的表面稳定性[49–52]。Fu 等[53]结合酸浸和结构重整方法利用天然埃洛石纳米管制备了一种埃洛石基的介孔纳米管，并采用密度泛函理论的计算模拟解析了该结构改型过程中的原子结构与能量的变化。系统解析了酸浸过程随着铝离子逐步浸出埃洛石管壁结构的演变规律及其热力学过程，以及赝结构重整过程的无定形的硅氧纳米片局域结构的演变规律及其热力学过程(图 15)。其中，能量计算表明，在酸碱过程中随着酸浸时间的增加，层状硅酸盐埃洛

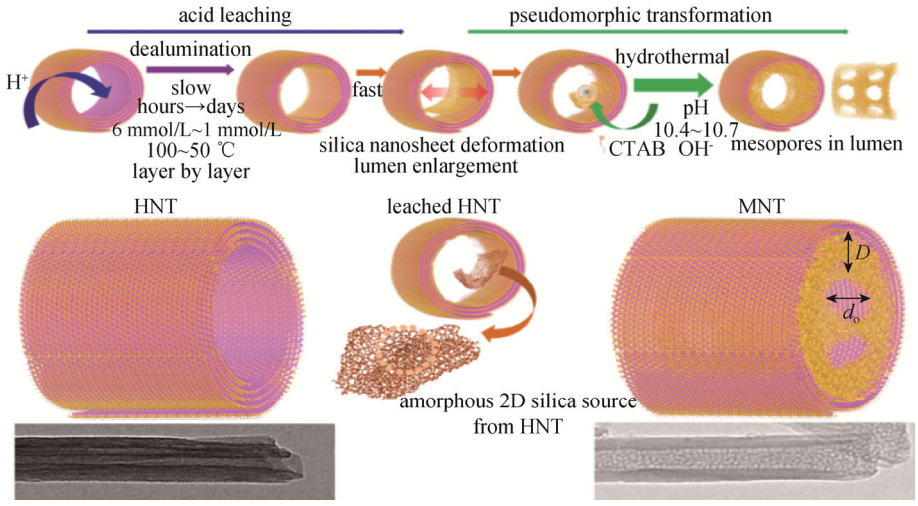


图 15　埃洛石制备埃洛石基介孔管的结构演变过程[53]

Fig. 15　Structure evolution from halloysite to MNTs during the synthesis process[53]

石的 Al—OH 层由内而外被逐步浸出，内层的 Al 原子脱除能下降逐渐减少，与 Al 成键的 OH 基团逐渐变得活跃并导致 Al 构型由原来的 Al(Oh)逐步转变成 Al(V)和 Al(Td)结构。在赝结构重整过程中，不同类型硅源的羟基化能由小到大分别为：管内壁的无定型氧化硅纳米片、石英的硅氧结构、完整的埃洛石外壁的硅氧结构，从而导致了水热过程中埃洛石管内外壁结构分化演变。

铝硅酸盐矿物为主的黏土矿物，在酸碱、热条件下的酸浸、碱溶、结构重整过程往往具有相似性。可以发现，基于密度泛函理论的计算模拟，在对硅铝骨架重构过程的微观结构和能量的研究上发挥了重要作用，有望从原子尺度上阐明酸碱、热处理过程矿物天然结构的微观机理。

4 总结与展望

矿物材料表界面功能设计的计算模拟，从原子、电子层次解析矿物材料制备加工过程表界面的结构性能变化，正在逐步提升人们在微观层次的根本认识。在小尺寸的纳米颗粒(氧化物、硫化物、碳化物等)、有机无机小分子(DMSO、尿素、CO_2、水等)与黏土矿物的界面计算方面，两者在吸附、插层、煅烧、还原这些加工过程的相互作用机制及其对应用性能的影响已有了原子、电子尺度上的新发现并获得了界面能、形成能、吸附能等方面的定量数据。此外，在有机/无机改性、高温煅烧、酸碱处理这些矿物材料加工过程的结构-性能计算方面，表界面成键规律、硅氧铝氧配位结构演变规律、界面耦合机制以及选择性吸附能力、氧化还原能力、力学性能等的相关数据，也都从原子尺度对实验表征结果进行了深度解析。表界面计算模拟的开展，有利于相关物理化学理论基础的建立，对黏土矿物的理性设计与开发具有重要科学意义。

然而，由于黏土矿物材料普遍存在的结构复杂、成分多样、含大量氢键和色散力、动力学不稳定等问题，实际中矿物材料的计算模拟仍存在着模型构建难、影响因素多、计算资源消耗大等困难。以上难题，离不开相关人才的培养、学科的发展以及国家和部委的支持。

未来几年的发展中，大尺寸(>4nm)黏土矿物的团簇片层结构、较大尺寸(>1nm)功能纳米颗粒与黏土矿物的界面复合结构、含有较多阳离子元素(硅、铝、镁、铁、钙、钾等多于 3 种)和层间插层分子的复杂黏土矿物的体相/表面结构等的计算模拟将是本领域的重要研究方向，有望为功能复合、剥片、层间电荷调控等矿物材料加工过程中的实际问题提供原子、电子层次的理论基础；此外，针对常用的密度泛函函数、经验力场参数对各种黏土矿物层间解离能、表界面分子动力学过程的计算模拟精度不足的问题，系统对比各种计算方法的优缺点，筛选或进一步开发适合矿物材料的新算法和函数[54–57]，将是开展更高精度的物理化学性质预测的一个重要途径，也是理论指导实验的基石。

此外，开展原位条件下矿物材料的计算模拟，如压强、温度、电场、流动场、酸碱溶液体系等，建立这些物理化学条件下矿物材料表界面微结构与性能的变化规律，从而另辟蹊径的设计各种物理化学条件下的实验方案，也将是非常值得期待的创新驱动发展方向。

参考文献:

[1] BERGAYA F, LAGALY G. Handbook of Clay Science[G]// Developments in Clay Science. 2013, 5: 1–874.

[2] SCHOONHEYDT R, JOHNSTON C T, BERGAYA F. Surface and Interface Chemistry of Clay Minerals[G]//Developments in Clay Science, 2018, 9: 1–410.

[3] ZHANG Y, TANG A, YANG H et al. Applications and interfaces of halloysite nanocomposites[J]. Appl Clay Sci, 2016, 119: 8–17.

[4] JIANG D, LIU Z, FU L et al. Interfacial chemical-bond-modulated charge transfer of heterostructures for improving photocatalytic performance[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2020, 12(8): 9872–9880.

[5] YAN Z, YANG H, OUYANG J et al. In situ loading of highly-dispersed CuO nanoparticles on hydroxyl-group-rich SiO_2-AlOOH composite nanosheets for CO catalytic oxidation[J]. Chem Eng J, 2017, 316: 1035–1046.

[6] LIU S, YAN Z, FU L et al. Hierarchical nano-activated silica nanosheets for thermal energy storage[J]. Solar Energy Mater Solar Cells, 2017, 167: 140–149.

[7] LI C, SUN Z, SONG A et al. Flowing nitrogen atmosphere induced rich oxygen vacancies overspread the surface of TiO_2/kaolinite composite for enhanced photocatalytic activity within broad radiation spectrum[J]. Appl Catal B: Environmental, 2018, 236: 76–87.

[8] LI C, SUN Z, ZHANG W et al. Highly efficient g-C_3N_4/TiO_2/kaolinite composite with novel three-dimensional structure and enhanced visible light responding ability towards ciprofloxacin and S. aureus[J]. Appl Catal B: Environmental, 2018, 220: 272–282.

[9] LONG M, ZHANG Y, HUANG P et al. Emerging Nanoclay Composite for Effective Hemostasis[J]. Adv Funct Mater, 2018, 28(10): 1704452.

[10] ZHAO Q, FU L, JIANG D et al. A nanoclay-induced defective g-C_3N_4 photocatalyst for highly efficient catalytic reactions[J]. Chem Commun, 2018, 54(59): 8249–8252.

[11] YAN Z, FU L, ZUO X et al. Green assembly of stable and uniform silver nanoparticles on 2D silica nanosheets for catalytic reduction of 4-nitrophenol[J]. Appl Catal B: Environmental, 2018, 226: 23–30.

[12] PENG K, FU L, YANG H et al. Perovskite $LaFeO_3$/montmorillonite

nanocomposites: synthesis, interface characteristics and enhanced photocatalytic activity[J]. Scient Rep, 2016, 6(1): 19723.

[13] PENG K, FU L, LI X et al. Stearic acid modified montmorillonite as emerging microcapsules for thermal energy storage[J]. Appl Clay Sci, 2017, 138: 100–106.

[14] PENG K, FU L, YANG H et al. Hierarchical MoS2 intercalated clay hybrid nanosheets with enhanced catalytic activity[J]. Nano Res, 2017, 10(2): 570–583.

[15] ZHANG Y, HE X, OUYANG J et al. Palladium nanoparticles deposited on silanized halloysite nanotubes: synthesis, characterization and enhanced catalytic property[J]. Scient Rep, 2013, 3(29): 2948.

[16] JIN J, FU L, YANG H et al. Carbon hybridized halloysite nanotubes for high-performance hydrogen storage capacities[J]. Scient Rep, 2015, 5(1): 12429.

[17] NIU M, YANG H, ZHANG X et al. Amine-Impregnated Mesoporous Silica Nanotube as an Emerging Nanocomposite for CO_2 Capture[J]. ACS App Mater Interfaces, , 2016, 8(27): 17312–17320.

[18] LI X, QIANYANG, OUYANG J et al. Chitosan modified halloysite nanotubes as emerging porous microspheres for drug carrier[J]. App Clay Sci, 2016, 126: 306–312.

[19] SHU Z, ZHANG Y, YANG Q et al. Halloysite Nanotubes Supported Ag and ZnO Nanoparticles with Synergistically Enhanced Antibacterial Activity[J]. Nanoscale Res Lett, 2017, 12(1): 135.

[20] ZHANG Y, FU L, SHU Z et al. Substitutional Doping for Aluminosilicate Mineral and Superior Water Splitting Performance[J]. Nanoscale Res Lett, 2017, 12(1): 456.

[21] FU L, HUO C, HE X et al. Au encapsulated into Al-MCM-41 mesoporous material: in situ synthesis and electronic structure[J]. RSC Adv, 2015, 5(26): 20414–20423.

[22] YANG H, LI M, FU L et al. Controlled assembly of Sb_2S_3 nanoparticles on silica/polymer nanotubes: insights into the nature of hybrid interfaces[J]. Scient Rep, 2013, 3(1): 1336.

[23] ZHOU C H, ZHAO L Z, WANG A Q et al. Current fundamental and applied research into clay minerals in China[J]. Appl Clay Sci, 2016, 119: 3–7.

[24] 赵继成. 材料基因组计划简介[J]. 自然杂志, 2014, 36(2): 89–104.
ZHAO Jicheng. Chin J Nature, 2014, 36(2): 89–104.

[25] MIAO N, XU B, ZHU L et al. 2D Intrinsic Ferromagnets from van der Waals Antiferromagnets[J]. J Am Chem Soc, 2018, 140(7): 2417–2420.

[26] WANG Y, RICHARDS W D, ONG S P et al. Design principles for solid-state lithium superionic conductors[J]. Nat Mater, 2015, 14(10): 1026–1031.

[27] KANG K, MENG Y S, BRE´GER J et al. Electrodes with High Power and High Capacity for Rechargeable Lithium Batteries[J]. Science, 2006, 311(5763): 977–980.

[28] ZHAO Q, FU L, JIANG D et al. Nanoclay-modulated oxygen vacancies of metal oxide[J]. Commun Chem, 2019, 2(1): 11.

[29] DONG X, DUAN X, SUN Z et al. Natural illite-based ultrafine cobalt oxide with abundant oxygen-vacancies for highly efficient Fenton-like catalysis[J]. App Catal B: Environmental, 2020, 261: 118214.

[30] LI C, DONG X, ZHU N et al. Rational design of efficient visible-light driven photocatalyst through 0D/2D structural assembly: Natural kaolinite supported monodispersed TiO_2 with carbon regulation[J]. Chem Eng J, 2020, 396: 125311.

[31] ZHANG X, ZHAO R, ZHANG N et al. Insight to unprecedented catalytic activity of double-nitrogen defective metal-free catalyst: Key role of coal gangue[J]. Appl Catal B: Environmental, 2020, 263: 118316.

[32] SCHOLTZOVÁ E, TUNEGA D. Prediction of mechanical properties of grafted kaolinite – A DFT study[J]. App Clay Sci, 2020, 193: 105692.

[33] ZHANG S, LIU Q, GAO F et al. Mechanism associated with kaolinite intercalation with urea: Combination of infrared spectroscopy and molecular dynamics simulation studies[J]. J Phys Chem C, 2017, 121(1): 402–409.

[34] ZHANG S, LIU Q, CHENG H et al. Mechanism responsible for intercalation of dimethyl sulfoxide in kaolinite: Molecular dynamics simulations[J]. App Clay Sci, 2018, 151: 46–53.

[35] ZHANG S, LIU Q, CHENG H et al. Thermodynamic Mechanism and Interfacial Structure of Kaolinite Intercalation and Surface Modification by Alkane Surfactants with Neutral and Ionic Head Groups[J]. J Phys Chem C, 2017, 121(16): 8824–8831.

[36] PANG J, LIANG Y, MASUDA Y et al. Swelling Phenomena of the Nonswelling Clay Induced by CO_2 and Water Cooperative Adsorption in Janus-Surface Micropores[J]. Enviro Sci Technol, 2020, 54(9): 5767–5773.

[37] PENG K, FU L, OUYANG J et al. Emerging Parallel Dual 2D Composites: Natural Clay Mineral Hybridizing MoS_2 and Interfacial Structure[J]. Adv Funct Mater, 2016, 26(16): 2666–2675.

[38] GRANČIČ P, TUNEGA D. Geometry and molecular arrangement of phosphatidylcholine-montmorillonite bioclays via classical molecular dynamics simulation[J]. Appl Clay Sci, 2020, 198: 105815.

[39] YAN Z, FU L, YANG H. Functionalized 2D Clay Derivative: Hybrid Nanosheets with Unique Lead Sorption Behaviors and Interface Structure[J]. Adv Mater Interfaces, 2018, 5(4): 1700934.

[40] NADERI KHORSHIDI Z, TAN X, LIU Q et al. Molecular dynamics study of the dissolution mechanism of kaolinite basal surfaces in alkali media[J]. Appl Clay Sci, 2018, 152: 29–37.

[41] WANG L, SHI Y, YAO D et al. Cd complexation with mercapto-functionalized attapulgite (MATP): Adsorption and DFT study[J]. Chem Eng J, 2019, 366: 569–576.

[42] WHITE C E, PROVIS J L, PROFFEN T et al. Density Functional Modeling of the Local Structure of Kaolinite Subjected to Thermal Dehydroxylation[J]. J Phys Chem A, 2010, 114(14): 4988–4996.

[43] WHITE C E, PERANDER L M, PROVIS J L et al. The use of XANES to clarify issues related to bonding environments in metakaolin: a discussion of the paper S. Sperinck et al., “Dehydroxylation of kaolinite to metakaolin-a molecular dynamics study,” J. Mater. Chem, 2011, 21, 2118–2125[J]. J Mater Chem, 2011, 21(19): 7007–7010.

[44] MURALEEDHARAN M G, ASGAR H, MOHAMMED S et al. Elucidating Thermally Induced Structural and Chemical Transformations in Kaolinite Using Reactive Molecular Dynamics Simulations and X-ray Scattering Measurements[J]. Chem Mater, 2020, 32(2): 651–662.

[45] LI J, ZHONG Z, DU H et al. Theoretical study on the adsorption mechanism of $PbCl_2$/$CdCl_2$ by kaolinite during municipal solid waste pyrolysis[J]. Chemosphere, 2021, 267: 129184.

[46] PEREZ-RODRIGUEZ J L, DURAN A, SÁNCHEZ JIMÉNEZ P E et al. Study of the Dehydroxylation-Rehydroxylation of Pyrophyllite[J]. J Am Ceram Soc, 2010, 93(8): 2392–2398.

[47] MOLINA-MONTES E, DONADIO D, HERNANDEZ-LAGUNA A et al. Water Release from Pyrophyllite during the Dehydroxylation Process Explored by Quantum Mechanical Simulations[J]. J Phys

Chem C, 2013, 117(15): 7526–7532.

[48] MOLINA-MONTES E, DONADIO D, HERNAÁNDEZ-LAGUNA A et al. Exploring the Rehydroxylation Reaction of Pyrophyllite by Ab Initio Molecular Dynamics[J]. J Phys Chem B, 2010, 114(22): 7593–7601.

[49] ABDULLAYEV E, JOSHI A, WEI W et al. Enlargement of Halloysite Clay Nanotube Lumen by Selective Etching of Aluminum Oxide[J]. ACS Nano, 2012, 6(8): 7216–7226.

[50] WHITE R D, BAVYKIN D V, WALSH F C. The stability of halloysite nanotubes in acidic and alkaline aqueous suspensions.[J]. Nanotechnology, 2012, 23(6): 65705.

[51] ZHANG A-B B, PAN L, ZHANG H-Y Y et al. Effects of acid treatment on the physico-chemical and pore characteristics of halloysite[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects, 2012, 396: 182–188.

[52] JOO Y, SIM J H, JEON Y et al. Opening and blocking the inner-pores of halloysite[J]. Chem Commu, 2013, 49(40): 4519–4521.

[53] FU L, YANG H, TANG A et al. Engineering a tubular mesoporous silica nanocontainer with well-preserved clay shell from natural halloysite[J]. Nano Res, 2017, 10(8): 2782–2799.

[54] SUN J, RUZSINSZKY A, PERDEW J. Strongly Constrained and Appropriately Normed Semilocal Density Functional[J]. Physl Rev Lett, 2015, 115(3): 1–6.

[55] SUN J, REMSING R C, ZHANG Y et al. Accurate first-principles structures and energies of diversely bonded systems from an efficient density functional[J]. Nat Chem, 2016, 8(9): 831–836.

[56] PENG H, YANG Z H, PERDEW J P et al. Versatile van der Waals density functional based on a meta-generalized gradient approximation[J]. Physl Rev X, 2016, 6(4): 1–15.

[57] CUTINI M, MASCHIO L, UGLIENGO P. Exfoliation Energy of Layered Materials by DFT-D: Beware of Dispersion[J]. J Chem Theory Comput, 2020, 16(8): 5244–5252.