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.0454-5648.20210134

蒙脱石层电荷密度对其二维纳米片剥离的影响

高仁波[1,2]，赵云良[1,2]，陈立才[1,2]，张婷婷[3]，白皓宇[1,2]，宋少先[1,2]

(1. 武汉理工大学矿物资源加工与环境湖北省重点实验室，武汉 430070；2. 武汉理工大学资源与环境工程学院，武汉 430070；3. 武汉轻工大学化学与环境工程学院，武汉 430023)

摘 要：以 2 种典型不同层电荷密度的蒙脱石为研究对象，通过烷基铵法测定了 2 种蒙脱石的层电荷密度，分别为 0.342 和 0.439。研究了层电荷密度对蒙脱石二维剥离及其剥离后纳米片表面电性的影响。通过分子动力学模拟解释了层电荷密度对蒙脱石剥离二维纳米片和水化膨胀能力的影响机理。结果表明：层电荷密度低的蒙脱石具有更好的水化膨胀能力，更易剥离制备二维纳米片。层电荷密度高的蒙脱石剥离的二维纳米片单位面积的电负性更大。蒙脱石层电荷密度越低，其晶层表面对水分子吸附作用越弱，层间阳离子水化能力更强，水化膨胀能力大，也解释了层电荷密度低的蒙脱石更易剥离成二维纳米片的原因。

关键词：蒙脱石；层电荷密度；剥离；二维纳米片；分子动力学模拟
中图分类号：V254.3　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)07–1420–09
网络出版时间：2021–06–25



Effect of Layer Charge Density on the Exfoliation of Montmorillonite to Prepare Two-Dimensional Nanosheets

GAO Renbo[1,2], *ZHAO Yunliang*[1,2], *CHEN Licai*[1,2], *ZHANG Tingting*[3], *BAI Haoyu*[1,2], *SONG Shaoxian*[1,2]

(1. Hubei Key Laboratory of Mineral Resources Processing and Environment,Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 2. School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 3. School of Chemical and Environmental Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China)

Abstract: Two typical montmorillonite samples, with layer charge densities of 0.342 and 0.439, measured by using alkylammonium method, were selected in this study. The effects of layer charge density on the two-dimensional (2D) exfoliation of montmorillonite and the surface electrical properties of the nanosheets after exfoliation were studied. The mechanisms of the exfoliation and hydration swelling ability of montmorillonite were explained using molecular dynamics simulation. It was found that montmorillonite with relatively low layer charge density exhibited stronger hydration and swelling ability and thus was easier to be exfoliated into 2D nanosheets. The exfoliated 2D nanosheets from the montmorillonite with higher layer charge density had larger electronegativity per unit area. The lower layer charge density of montmorillonite, the weaker adsorption of water molecules on the surface of montmorillonite crystal layer, the stronger interlayer cation hydration and greater hydration swelling ability, could be used to explain the fact that the montmorillonite with low layer charge density was more easily exfoliated into 2D nanosheets.

Keywords: montmorillonite; layer charge density; exfoliation; 2D nanosheets; molecular dynamics simulation

蒙脱石是膨润土的主要矿物成分。作为一种层状硅酸盐矿物，其结构由 2 层硅氧四面体中间加夹着一层铝氧八面体构成[1]。蒙脱石片层八面体中 Al^{3+}常被 Mg^{2+}等低价离子取代，导致其晶层表面荷负电[2]。不同产地蒙脱石因成矿环境的差异导致其片层结构中类质同象取代量不同使其具有不同层电荷密度。层电荷密度是每单位$(Si，Al)_4O_{10}$的层间电荷数，能够直接反应蒙脱石的晶体化学特征[3]。

收稿日期：2021–02–17。　修订日期：2021–03–06。
基金项目：国家自然科学基金(51874220，51904215)资助项目。
第一作者：高仁波(1997—)，男，硕士研究生。
通信作者：赵云良(1987—)，男，博士，教授。

Received date: 2021–02–17.　**Revised date:** 2021–03–06.
First author: GAO Renbo(1997–), male, Master candidate.
E-mail: grb7012@163.com
Correspondent author: ZHAO Yunliang(1987–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: zyl286@whut.edu.cn

层电荷密度会影响蒙脱石的各种物理化学性质，所以对于蒙脱石层电荷密度的研究具有重要意义。

蒙脱石在水溶液中具有良好的水化膨胀性能，在外力(如剪切力、超声)的作用下蒙脱石易被剥离成二维纳米片。近年来，蒙脱石纳米片制备先进功能矿物材料得到了广泛的应用。例如，基于蒙脱石纳米片制备相变储能材料[4–5]、环境催化材料[6]、阻燃材料[7]以及凝胶吸附剂[8]等。然而，蒙脱石纳米片在这些功能材料中的应用离不开蒙脱石的剥离。目前，蒙脱石的各种剥离方法已经得到了广泛的研究[9–13]，但是对于蒙脱石剥离影响因素的研究并不全面，因此研究相关因素对蒙脱石剥离的影响很有必要。

基于蒙脱石层电荷密度的重要性和蒙脱石剥离影响因素研究的必要性，研究了不同层电荷密度蒙脱石对其剥离二维蒙脱石纳米片的影响，采用原子力显微镜(AFM)对不同层电荷密度蒙脱石剥离后二维纳米片的厚度进行表征，用 Zeta 电位对其表面电性进行分析，最后通过分子动力学模拟对不同层电荷密度蒙脱石层间结合能进行计算，对水分子浓度分布、自扩散系数和径向分布函数进行分析，解释了层电荷密度对蒙脱石剥离二维纳米片和水化膨胀能力的影响机理。

1　实验

1.1　原料与试剂

膨润土样品分别取自辽宁和内蒙。研究所用试剂如下：氯化钠、盐酸 36%、无水乙醇，国药集团化学试剂有限公司，均为分析纯；六烷基三甲基氯化铵、八烷基三甲基氯化铵、十烷基三甲基氯化铵、十二烷基三甲基氯化铵、十四烷基三甲基氯化铵、十六烷基三甲基氯化铵、十八烷基三甲基氯化铵，阿拉丁试剂(上海)有限公司，均为分析纯。本工作所用去离子水来自美国 Millipore 公司 Milli-Q Direct 16 纯水仪。

1.2　样品制备

1) 膨润土的提纯钠化。将配制好的膨润土悬浮液(50 g/L) 800 r/min 机械搅拌 12 h，经除杂离心脱水后得到的沉淀物为提纯膨润土，即为蒙脱石样品。为了避免层间阳离子对后续测试的影响，对提纯后样品进行钠化处理，确保其层间阳离子都是钠离子。具体步骤如下：蒙脱石、氯化钠、水的量分别为25 g、25 g、500 mL，以 500 r/min 水浴加热 70 ℃搅拌 3 h 后，10 000 r/min 离心 5 分钟脱水，这个交换过程重复了 3 次。在最终交换处理结束时，收集蒙脱石沉淀物，用超纯水洗涤 2 次，所得沉淀物烘干后即为钠化后蒙脱石样品，并用于后续的实验和表征。取自辽宁的蒙脱石样品编号为 MMT–1，取自内蒙的蒙脱石样品编号为 MMT–2。XRD 谱如图 1 所示，MMT–1 和 MMT–2 的 d_{001} 值均在 1.25 nm 左右，说明二者都已钠化成功[14]。从图 1 中可以看到，样品中仅含有少量方石英和石英。表 1 是 MMT–1 和 MMT–2 的化学成分，二者的化学成分都主要以 Al_2O_3 和 SiO_2 为主，其中 Na_2O 含量分别为 2.91%(质量分数)和 3.17%，CaO 含量分别为 0.03% 和 0.08%，层间可交换阳离子为 Na^+。

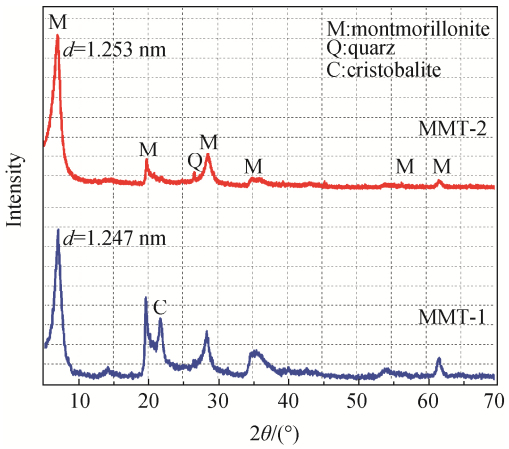


图 1　MMT–1 和 MMT–2 的 XRD 谱

Fig. 1　XRD patterns of MMT–1 and MMT–2

表 1　MMT–1 和 MMT–2 的化学成分分析结果

Table 1　Chemical composition of MMT–1 and MMT–2

w/%

Sample	Al_2O_3	SiO_2	Na_2O	CaO	MgO	K_2O	Fe_2O_3
MMT–1	18.48	68.26	2.91	0.03	2.06	0.09	1.85
MMT–2	17.35	62.19	3.17	0.08	4.30	0.17	3.89

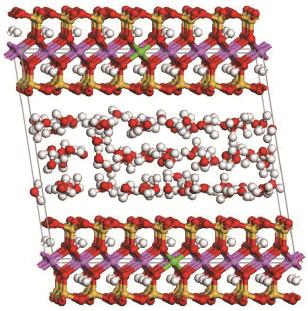
w is mass fraction

2) 剥离。将分散好的蒙脱石悬浮液放入 100 mL 烧杯中，通过美国 Vernon Hills 公司的 CP505 型超声波细胞破碎仪在不同超声功率(150 W、300 W 和 450 W)下超声剥离 4 min。制备好的样品用于后续测试。

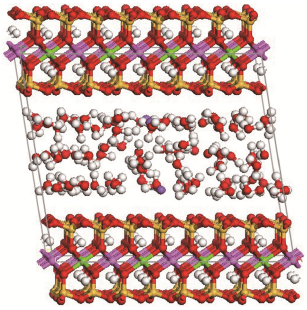
3) 系列正烷基铵离子交换。称取 3 g 蒙脱石样品放入 100 mL 烧杯中，加入一定量烷基氯化铵试剂[3]，接着加入 60 mL 去离子水，均匀搅拌分散开后以 65 ℃水浴加热 12 h，这个过程重复 1 次，然后对其离心脱水，并用无水乙醇清洗 2 次确保有机物清洗干净。沉淀物烘干后即为正烷基铵插层蒙脱石样品，用于后续蒙脱石层电荷密度的测量。

1.3 测试与表征

钠基蒙脱石及系列正烷基铵插层蒙脱石样品采用德国布鲁克(Bruker)公司的 D8 型 X 射线粉末衍射仪进行物相测试。采用荷兰帕纳科(PANalytical.B.V)公司的 Zetium 型 X 射线荧光光谱仪对钠基蒙脱石化学成分进行分析。用英国马尔文(Malvern)仪器有限公司的 Zetasizer Nano ZS90 型 zeta 电位分析仪对剥离前后蒙脱石 Zeta 电位进行测试。钠基蒙脱石及不同超声功率下剥离的蒙脱石纳米片采用德国布鲁克公司的 Multi Mode 8 型原子力显微镜进行对其厚度进行表征。AFM 样品的制备和测试细节参见 Bai 等[15]的研究工作。用膨胀容和膨胀指数来表征蒙脱石的水化膨胀能力，膨胀容和膨胀指数测试方法参见国标 GB/T 20973—2007。



(a) Model of L–MMT



(b) Model of H–MMT

图 2 L–MMT 和 H–MMT 吸附水分子后模型

Fig. 2 Model diagrams of L–MMT and H–MMT after adsorbing water molecules

1.4 分子模拟

使用 Materials Studio 8.0 软件进行相关分子模拟计算，基于 Skipper 等[16]的蒙脱石模型，通过 Build Crystal 模块建立基本单元结构模型。蒙脱石单位晶胞中各原子的空间坐标如表 2 所示。蒙脱石模型空间群为 C2/*m*，基本晶胞参数为 *a*=0.523 nm，*b*=0.906 nm。

为了能够更好模拟不同层电荷密度蒙脱石水化膨胀状态后的差异性，蒙脱石层间吸附了 3 层水分子，故 *c* 值取 1.85 nm。$\alpha=\gamma=90°$，$\beta=99°$。超晶胞模型按 $4a\times2b\times1c$ 的方式组成。由于蒙脱石层电荷密度的差异性主要体现在八面体中 Al^{3+}被 Mg^{2+}取代量不同，所以超晶胞模型中以八面体中 1 个 Al^{3+}被 Mg^{2+}取代代表低层电荷密度蒙脱石(L–MMT)，8 个 Al^{3+}被 Mg^{2+}取代代表高层电荷密度蒙脱石(H–MMT)，其中相邻两原子不能被同时取代。

通过 Adsorption Locator 模块将水分子添加到已建立好的超晶胞模型，吸附水分子后蒙脱石模型如图 2 所示。利用 Geometry Optimization 模块进行能量优化，然后对通用力场(Universal Force Field，UFF)能量优化后蒙脱石进行分子动力学模拟。在分子动力学模拟中，选择 NPT 系综[17](即系统的原子数 *N*、压力 *P* 和温度 *T* 都保持不变)，温度设置为 298.15 K，压力为 101 kPa，模拟时间步长为 1 ps，模拟总时间为 500 ps。最后对不同层电荷密度蒙脱石的层间结合能进行了计算，对水分子浓度分布、自扩散系数和径向分布函数进行了分析。蒙脱石层间结合能的计算方法可参见 Bai 等[15]的研究工作。

表 2 蒙脱石单位晶胞原子的空间坐标

Table 2 Spatial coordinates of atoms in montmorillonite unit cell

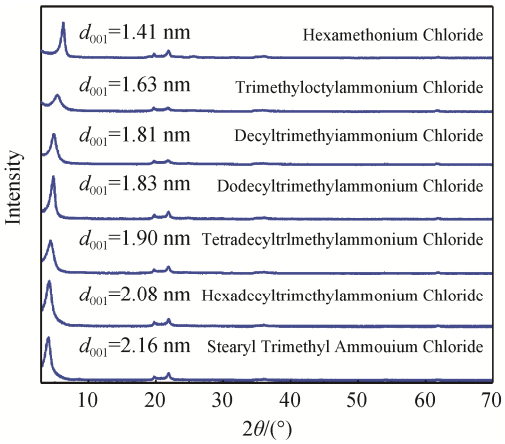
Atom	*x*	*y*	*z*
Al	0.000	3.020	18.500
Si	0.472	1.510	15.580
O	0.122	0.000	15.040
O	–0.686	2.615	15.240
O	0.772	1.510	17.200
O(OH)	0.808	4.530	17.250
H(OH)	–0.103	4.530	16.812
M^+	0.000	4.530	12.250

2 结果与讨论

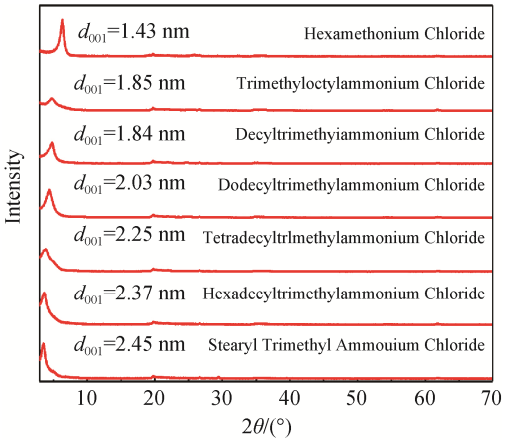
2.1 蒙脱石层电荷密度的测量

目前蒙脱石层电荷密度测量方法主要有晶体结构式推算法、亚甲基蓝法、阳离子交换容量法和烷基铵法，其中烷基铵法因测量准确率高被广泛适用[18]。烷基铵法是用适量系列正烷基氯化铵溶液与蒙脱石层间阳离子进行定量交换，即用不同碳链长度正烷基铵阳离子与蒙脱石层间阳离子进行等电量交换，交换后蒙脱石层间正烷基铵离子的装填密度就等于蒙脱石的层电荷密度[19]。如图 3a 和图 3b 所示，交换后蒙脱石因层间正烷基铵阳离子碳链长度的不同而具有不同的层间距。图 3c 是正烷基铵插层

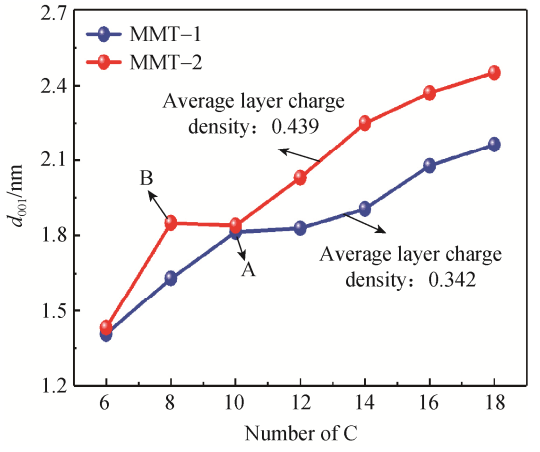
蒙脱石 d_{001} 值随烷基链碳原子数变化曲线图，根据图 3c 中蒙脱石层间距变化规律确定其层间烷基铵离子分布状态，进而计算出蒙脱石层电荷密度。



(a) MMT–1



(b) MMT–2



(c) The change of d_{001} with different number of C

图 3　MMT–1 和 MMT–2 经烷基铵离子插层后的 XRD 谱和 d_{001} 变化曲线

Fig. 3　XRD patterns and d_{001} curves of MMT–1 and MMT–2 intercalated with alkylammonium ions

如图 3c 所示，当烷基铵离子碳链长度较短时，烷基铵离子在层间以单层的形式排列，此时蒙脱石的层电荷密度可通过式(1)计算得出[20]：

$$\xi = \frac{23.3}{5.67N_{\mathrm{C}}(\mathrm{I}) + 14} \tag{1}$$

式中：ξ 为蒙脱石层电荷密度；$N_{\mathrm{C}}(\mathrm{I})$ 为单层排列时烷基链中碳原子个数。

随着碳链长度的增加，烷基铵离子由单层逐渐转变为双层排列，此时蒙脱石的层电荷密度可通过式(2)计算得出[20]：

$$\xi = \frac{46.5}{5.67N_{\mathrm{C}}(\mathrm{II}) + 14} \tag{2}$$

式中：ξ 为蒙脱石层电荷密度；$N_{\mathrm{C}}(\mathrm{II})$ 为双层排列时烷基链中碳原子个数。

蒙脱石层电荷密度的测量采用平均层电荷密度的计算方法，为了保证最终蒙脱石层电荷密度计算的准确性，选取了图 3c 中 2 种蒙脱石经烷基铵离子插层后有效数据点进行计算。图 3c 中，A 和 B 分别为 MMT–1 和 MMT–2 中烷基铵离子成单层排列时起点，根据蒙脱石层间烷基铵离子分布规律分别把 MMT–1 和 MMT–2 中有效数据点代入上述式(1)和式(2)，计算其平均层电荷密度，得到 MMT–1 层电荷密度为 0.342，MMT–2 层电荷密度为 0.439。由相关文献[20]可知，MMT–1 属于低层电荷密度蒙脱石，MMT–2 属于高层电荷密度蒙脱石，2 种蒙脱石的层电荷密度差异性较大。

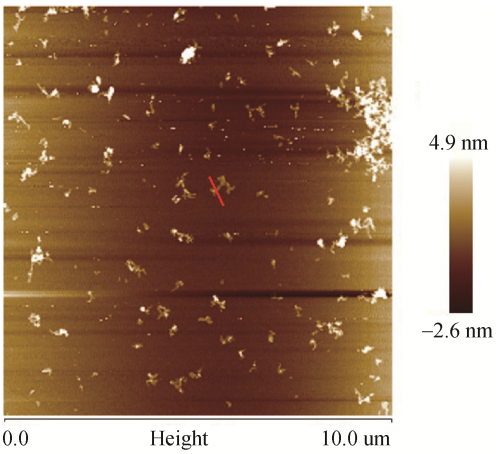
2.2　层电荷密度对蒙脱石二维剥离的影响

为了探究不同层电荷密度蒙脱石剥离程度差异性，分别在 150 W、300 W 和 450 W 超声功率下对 MMT–1 和 MMT–2 进行剥离，然后用原子力显微镜对 MMT–1 和 MMT–2 及其剥离后蒙脱石纳米片的厚度进行表征。通过 NanoScope Analysis 1.5 软件对获得的蒙脱石纳米片厚度进行统计分析，统计数量为 150 个有效的蒙脱石片，厚度测量如图 4a 和图 4b 所示。

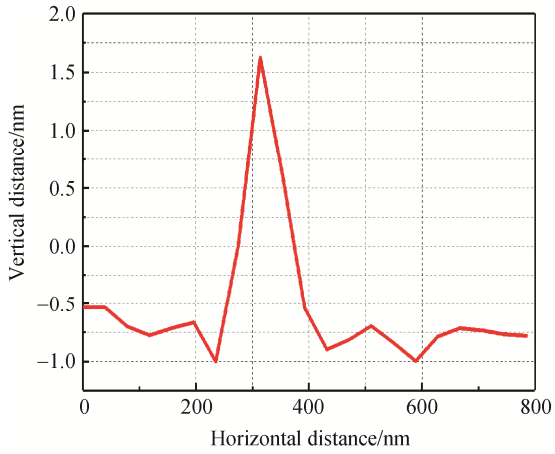
MMT–1 和 MMT–2 剥离前片层厚度分布如图 4c 所示，MMT–1 剥离前厚度大于 40 nm 的占 46%，MMT–2 剥离前厚度大于 40 nm 的占 35%，说明剥离前 MMT–1 的厚度大于 MMT–2。

图 4f 是 MMT–1 和 MMT–2 在 450 W 超声功率下剥离后的统计结果。由图 4f 可见，MMT–1 和 MMT–2 剥离后片层厚度小于 3 nm 的分别占 84%和 56%，这与 Chen 等[21]剥离的蒙脱石纳米片厚度分布相近，说明在 450 W 超声功率的剥离条件下 MMT–1

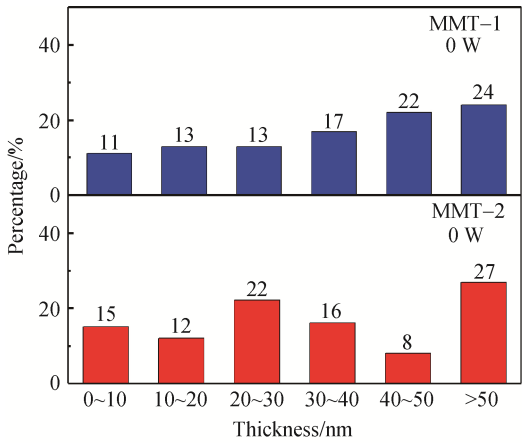
和 MMT–2 都有了较高的剥离程度，而且 MMT–1 的剥离程度大于 MMT–2。图 4e 是 MMT–1 和 MMT–2 在 300 W 超声功率下剥离后统计结果。从图 4e 可以看到，MMT–1 剥离后片层厚度小于 3 nm 的占 55%，而 MMT–2 剥离后片层厚度主要分布在 3~6 nm，占 49%，说明在 300 W 超声功率的剥离条件下，MMT–1 的剥离程度也是大于 MMT–2。除此之外，可以看到 MMT–1 在 300 W 超声功率下的剥离程度



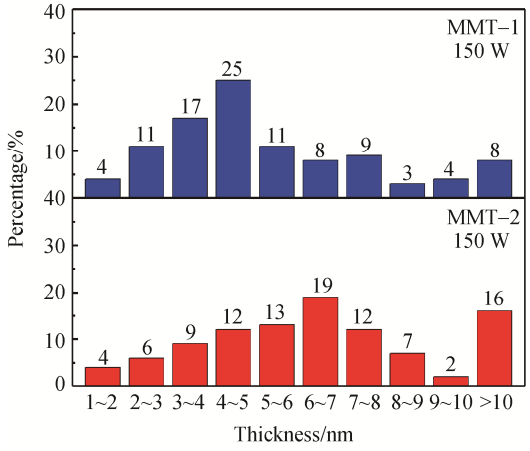
(a) Typical montmorillonite 2D AFM morphology image



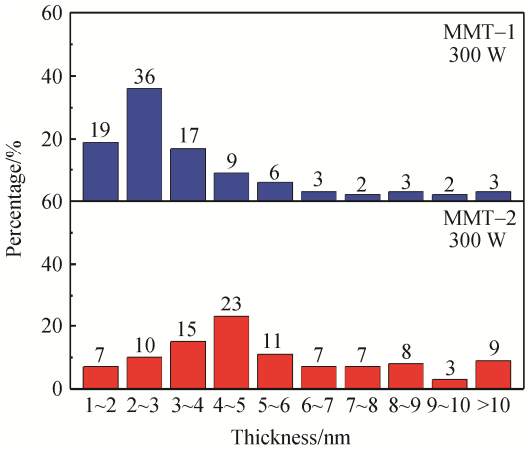
(b) Height of selected montmorillonite nanosheet



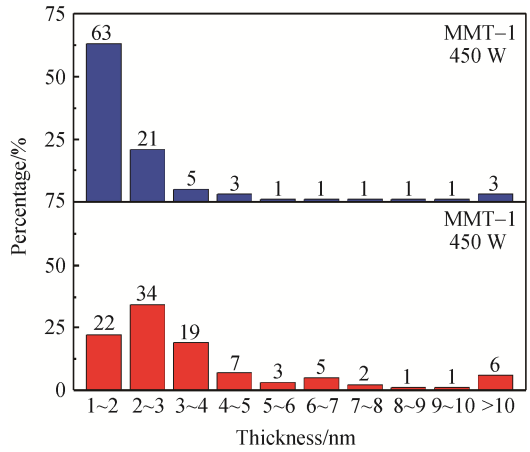
(c) 0 W



(d) 150 W



(e) 300 W



(f) 450 W

图 4 MMT–1 和 MMT–2 在不同超声功率下剥离后 AFM 厚度统计结果

Fig. 4 Thickness statistical results of AFM of MMT–1 and MMT–2 after exfoliation in different ultrasonic power

与 MMT–2 在 450 W 超声功率下的剥离程度十分接近，说明 MMT–1 在 300 W 超声功率的条件下就已经达到了 MMT–2 在 450 W 的剥离程度，所以 MMT–1 比 MMT–2 更易剥离制备二维纳米片。综上可知，层电荷密度对二维蒙脱石纳米片的剥离具有一定影响。在相同剥离条件下，低层电荷密度蒙脱石更易剥离制备二维纳米片。有研究[22]表明，蒙脱石的水化能力对其剥离具有很大影响，所以层电荷密度对蒙脱石剥离的影响是由于不同层电荷密度蒙脱石水化能力不同，进而导致了其剥离程度的差异性。

因此，对 MMT–1 和 MMT–2 膨胀容和膨胀指数分别进行了测试，结果如图 5 所示。MMT–1 和 MMT–2 的膨胀容分别为 88 mL/g 和 80 mL/g，膨胀指数分别为 40 mL/2g 和 30 mL/2g，说明低层电荷密度蒙脱石水化膨胀能力好于高层电荷密度蒙脱石。相关研究[23]表明，蒙脱石层间静电引力与其片层之间的结合能力具有一定相关性，所以低层电荷密度蒙脱石因在水溶液中水化膨胀能力较好，层间距较大，层间静电引力小，在相同剥离条件下更易剥离制备二维纳米片。

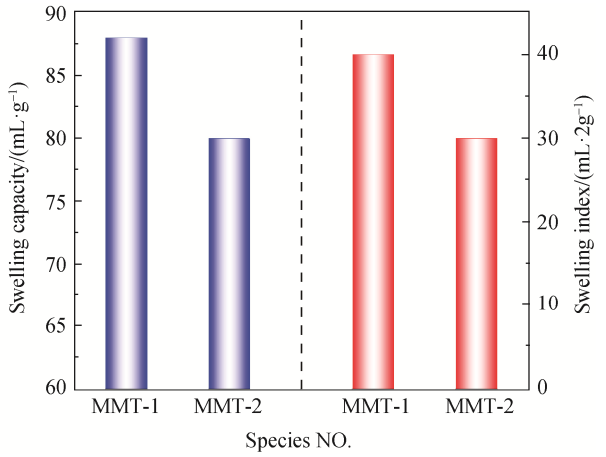
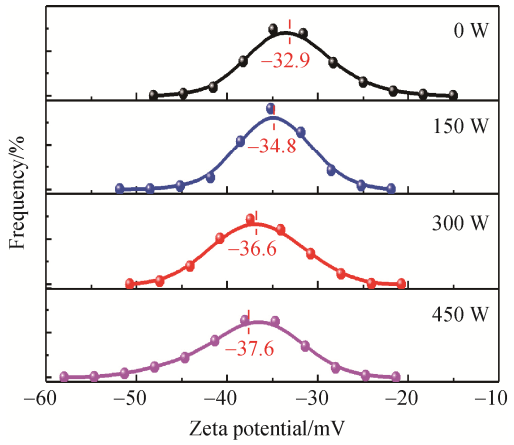


图 5　MMT–1 和 MMT–2 的膨胀容和膨胀指数

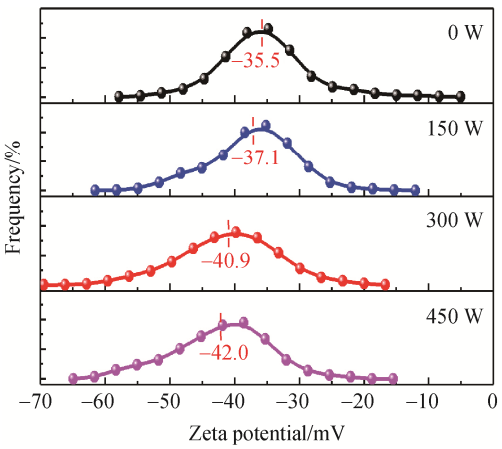
Fig. 5　Swelling capacity and swelling index of MMT–1 and MMT–2

2.3　层电荷密度对蒙脱石剥离后纳米片表面电性的影响

Zeta 电位能够有效表征剥离后蒙脱石纳米片的表面电性，而不同层电荷密度蒙脱石因类质同象取代量不同使其晶层表面负电性不同，剥离能够使蒙脱石晶层表面负电性暴露出来，因此对不同层电荷密度蒙脱石剥离后纳米片的 Zeta 电位测试具有重要意义。图 6 是 MMT–1 和 MMT–2 在 pH=10 时不同超声功率下剥离后纳米片的 Zeta 电位分布图。如图所示，随着超声功率的增加，MMT–1 和 MMT–2 各自 Zeta 电位绝对值都呈递增趋势。Chen 等[24]的研究表明，蒙脱石剥离后表面电性的变化会受到永久性负电荷的暴露以及溢出效应的影响，其中永久性负电荷的暴露占主要因素。随着超声功率的增加，蒙脱石的剥离程度不断变大，其永久性负电荷暴露越来越多，所以 Zeta 电位绝对值都呈递增趋势。此外，在同一超声强度下，MMT–2 的 Zeta 电位绝对值比 MMT–1 大，这是因为 MMT–2 因层电荷密度大剥离后单位面积暴露出的永久性负电荷更多，从而导致其整体负电性高于 MMT–1。综上可知，层电荷密度对剥离后蒙脱石纳米片表面电性有很大影响，层电荷密度越高，其剥离后蒙脱石纳米片单位面积的电负性越大。



(a) Zeta potential distributions of MMT–1



(b) Zeta potential distributions of MMT–2

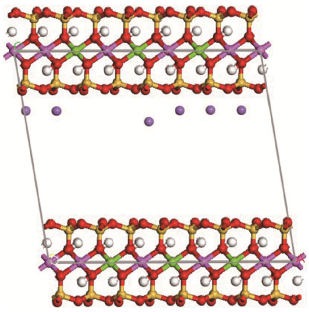
图 6　MMT–1 和 MMT–2 在不同超声功率下的 Zeta 电位分布

Fig. 6　Zeta potential distributions of MMT–1 and MMT–2 in different ultrasonic power

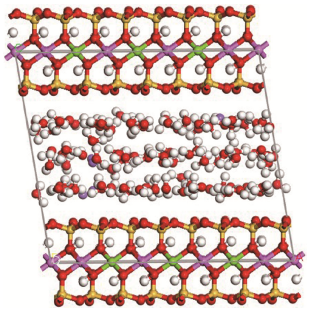
2.4　分子动力学模拟

2.4.1　结合能　　层间结合能能够直观地反映蒙脱石剥离的难易程度。为了研究不同层电荷密度对蒙

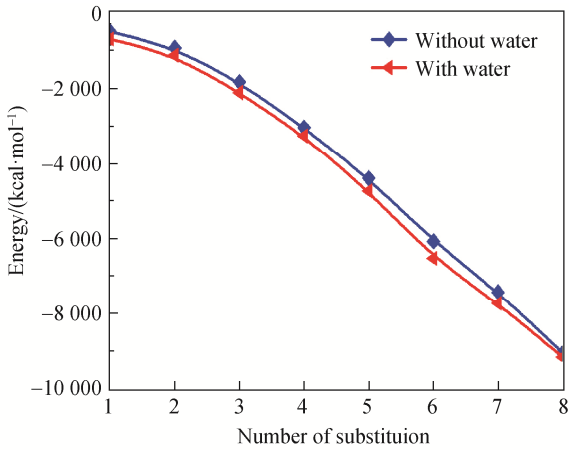
脱石层间结合能的影响，分别计算了蒙脱石片层八面体中取代 1~8 个 Mg^{2+}得到的层间结合能。如图 7c 所示，随着 Al^{3+}被 Mg^{2+}取代数量的增加，其层间结合能也在递增，造成这种差异的主要原因是高层电荷密度蒙脱石层间静电引力高于低层电荷密度蒙脱石[25]。



(a) Without water



(b) With water



(c) Interlayer binding energy of MMT–1 and MMT–2

图 7 层间不存在和存在水分子的蒙脱石模型图及层间结合能

Fig. 7 Model diagrams and interlayer binding energy of montmorillonite without and with water molecules in interlayer

另一方面，蒙脱石的剥离是在水环境中进行的，水分子会进入蒙脱石层间与层间阳离子进行水化作用导致蒙脱石层间膨胀。因此，有必要考虑层间水分子的影响。由图 7c 可见，层间结合能随层电荷密度的增加而增加，当层间只取代 1 个 Mg^{2+}时，层间结合能是–703.41 kcal/mol，层间取代 8 个 Mg^{2+}时，层间结合能是–9 168.46 kcal/mol，显然层电荷密度对蒙脱石层间结合能有极大影响，层电荷密度越高，层间结合能也越大，说明低层电荷密度蒙脱石比高层电荷密度蒙脱石具有更大的水化膨胀能力，同一条件下低层电荷密度蒙脱石更易剥离，与剥离实验结果相一致。

2.4.2 水分子浓度分布 蒙脱石层间水分子的浓度分布可用于研究蒙脱石的层间水化行为。通过分子动力学模拟得到的最终构型分析蒙脱石层间水分子分布可以对蒙脱石层间水化有更全面的认识[26]。蒙脱石层间水分子沿(001)面法线方向的水分子浓度曲线可以有效反应垂直于蒙脱石表面水分子的分布状态。

如图 8 所示，L–MMT 和 H–MMT 层间水分子浓度分布曲线都有 3 个浓度峰，正好对应蒙脱石层间 3 个水分子层。二者浓度峰位置也基本相同，分别在 0.63、0.91 nm 和 1.19 nm 处，且 0.63 nm 和 1.91 nm 处浓度峰明显大于 0.91 nm 处，说明水分子主要集中分布在蒙脱石晶层表面附近，造成这种现象的原因是蒙脱石晶层表面对层间水分子的吸附作用[26]。除此之外，H–MMT 水分子浓度峰大于 L–MMT，说明高层电荷密度蒙脱石层间水分子有序度更大，这是因为高层电荷密度蒙脱石晶层表面对水分子的吸附作用更强。

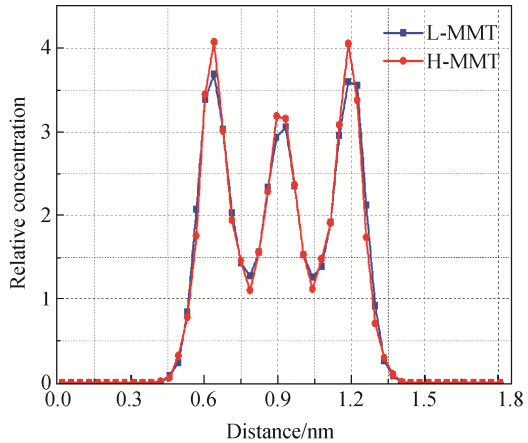


图 8 L–MMT 和 H–MMT 层间水分子浓度分布

Fig. 8 Concentration distribution of water molecules in interlayer of L–MMT and H–MMT

2.4.3 自扩散系数 自扩散系数能够说明粒子随时间的变动幅度，反映了粒子的迁移性，可通过均方根位移(MSD)求出[27]。自扩散系数计算公式如下：

$$D=\frac{1}{6N_t}<|r(t)-r|^2> \quad (3)$$

式中：N 为原子数；r 为原子的位置；t 为时间；$<|r(t)-r|^2>$为均方根位移。

图 9 中，L–MMT 和 H–MMT 层间水分子自扩散系数分别为 2.23×10^{-9} m^2/s 和 1.78×10^{-9} m^2/s，说明低层电荷密度蒙脱石层间水分子受约束小，扩散更快。相关研究[26]表明，蒙脱石层间水分子扩散速率会受到其晶层表面氢键的束缚作用而减慢。所以，低层电荷密度蒙脱石层间水分子扩散速率更大是由于其晶层表面与层间水分子之间形成氢键数量更少，对其束缚作用更小。

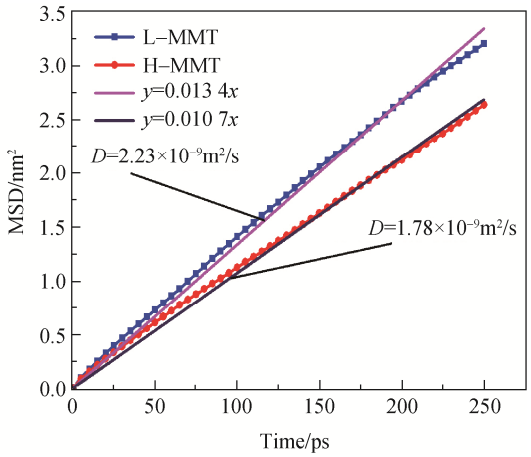


图9　L–MMT 和 H–MMT 水分子均方根位移曲线和线性拟合

Fig. 9　MSD curves and linear fitting of water molecules in L–MMT and H–MMT

2.4.4　径向分布函数　　径向分布函数(Radial Distribution Function，RDF)直观反映所选两种原子之间距离的概率密度，判断是否形成特定结构[28]。径向分布函数定义如下[29]：

$$g_{ab}(r)=\frac{dn_{ab}}{4\pi\rho_b r^2 dr} \quad (4)$$

式中：dn_{ab} 为距离 a 原子 r 到 $r+dr$ 壳内 b 原子的平均数；r 为 a 原子到 b 原子之间的距离；ρ_b 为 b 原子的数量密度。

图 10 中，L–MMT 和 H–MMT 中 O_t(四面体中的氧原子)—H_w(水分子中的氢原子)径向分布函数的第一峰位于 r=0.29 nm 处，说明 L–MMT 和 H–MMT 晶层表面 O_t 与水分子中 H_w 形成氢键键长约为 0.29 nm。O_t—O_w(水分子中氧原子)径向分布函数的第一峰位于 r=0.33 nm 处，说明蒙脱石晶层表面 O_t 与水分子中 O_w 之间距离为 0.33 nm。因而可以判断水分子是以 H_w 原子一端朝向蒙脱石晶层表面，这是因为水分子是极性分子，水分子中 H_w 一侧带正电，O_w 一侧带负电。另一方面，蒙脱石晶层表面带负电，对水分子产生极化作用，使得 H_w 靠近蒙脱石晶层表面形成氢键。除此之外，H–MMT 中 O_t—H_w 径向分布函数的第一峰高于 L–MMT，说明 H–MMT 晶层表面与水分子之间形成氢键数量大于 L–MMT，进而也证明了高层电荷密度蒙脱石晶层表面对水分子的吸附作用更强。由于低层电荷密度蒙脱石晶层表面对水分子的吸附作用相对较弱，因而其层间阳离子与水的作用相对较强，所以低层电荷密度蒙脱石层间水化能力好于高层电荷密度蒙脱石，在相同剥离条件下，低层电荷密度蒙脱石更易剥离制备二维纳米片。

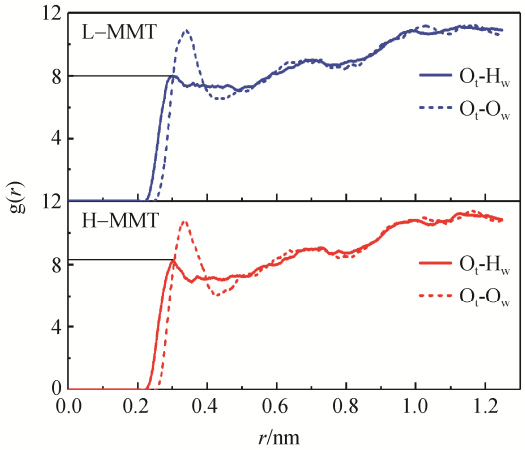


图 10　L–MMT 和 H–MMT O_t–H_w 和 O_t–O_w 径向分布函数

Fig. 10　The RDF of O_t–H_w and O_t–O_w in L–MMT and H–MMT

3　结论

1) 测定了 2 种蒙脱石样品的层电荷密度，分别为 0.342 和 0.439。层电荷密度低的蒙脱石具有更好的水化膨胀能力，更易剥离制备二维纳米片。

2) 层电荷密度对剥离后蒙脱石纳米片表面电性有很大影响，层电荷密度越高，其剥离后蒙脱石纳米片单位面积的电负性越大。

3) 蒙脱石层电荷密度越低，其晶层表面与水分子之间形成氢键数量越少，对水分子吸附作用相对较弱，层间阳离子水化能力更强，水化膨胀性能较好，也解释了层电荷密度低的蒙脱石更易剥离成二维纳米片的机理。

参考文献:

[1]　CHANG F R C, SKIPPER N T, SPOSITO G. Computer simulation of interlayer molecular structure in sodium montmorillonite hydrates[J]. Langmuir, 1995, 11(7): 2734–2741.

[2] 秦丹, 孟祥杰, 吴建华, 等. 不同黏土矿物种类和含量的泥粉对亚甲蓝值的影响[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(3): 551–556.
Qin Dan, Meng Xiangjie, Wu Jianhua, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(3): 551–556.

[3] 杨力. 蒙脱石矿物层电荷密度测定及其与晶体化学关系[D]. 北京: 中科院地质研究所, 1999.
YANG Li. Determination of the layer charge density of montmorillonites and its relmion to their crystal chemistry (in Chinese, dissertation). Beijing: Institute of Geology and Geophysics, CAS, 1999.

[4] YI H, ZHAN W Q, ZHAO Y L, et al. A novel core–shell structural montmorillonite nanosheets/stearic acid composite PCM for great promotion of thermal energy storage properties[J]. Sol Energ Mat Sol C, 2018, 192: 57–64.

[5] YI H, ZHAN W Q, ZHAO Y L, et al. Design of MtNS/SA microencapsulated phase change materials for enhancement of thermal energy storage performances: effect of shell thickness[J]. Sol Energ Mat Sol C, 2019, 200: 109935.

[6] CHEN P, ZENG S L, ZHAO Y L, et al. Synthesis of unique–morphological hollow microspheres of MoS2@ montmorillonite nanosheets for the enhancement of photocatalytic activity and cycle stability [J]. J Mater Sci Technol, 2020, 41: 88–97.

[7] CHEN P, ZHAO Y L, WANG W, et al. Correlation of montmorillonite sheet thickness and flame retardant behavior of a chitosan–montmorillonite nanosheet membrane assembled on flexible polyurethane foam[J]. Polymers–Basel, 2019, 11(2): 213.

[8] CHEN P, ZHAO Y L, CHEN T X, et al. Synthesis of montmorillonite–chitosan hollow and hierarchical mesoporous spheres with single–template layer–by–layer assembly[J]. J Mater Sci Technol, 2019, 35(10): 2325–2330.

[9] 郑翔, 孙海标, 张炫辉, 等. 蒙脱石剥离方法的对比与选择[J]. 矿物学报, 2014, 34(003): 427–432.
ZHENG Xiang, SUN Haibiao, ZHANG Xuanhui, et al. J Acta Miner Sin (in Chinese), 2014, 34(003): 427–432.

[10] CHEN T X, YUAN Y, ZHAO Y L, et al. Preparation of montmorillonite nanosheets through freezing/thawing and ultrasonic exfoliation[J]. Langmuir, 2019, 35(6): 2368–2374.

[11] CHEN L C, ZHAO Y L, CHEN T X, et al. Correlation of aspect ratio of montmorillonite nanosheets with the colloidal properties in aqueous solutions[J]. Results Phys, 2019, 15: 102526.

[12] ZHONG Y, WANG S Q. Exfoliation and yield behavior in nanodispersions of organically modified montmorillonite clay[J]. J Rheol, 2003, 47(2): 483–495.

[13] STEVENS L, WILLIAMS K, HAN W Y, et al. Preparation and CO_2 adsorption of diamine modified montmorillonite via exfoliation grafting route[J]. Chem Eng J, 2013, 215: 699–708.

[14] 赵子豪. 蒙脱石剥离分散性及影响因素研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2018.
ZHAO Zihao. Study on the divestiture dispersion of montmorillonite and its influencing factors (in Chinese, dissertation). Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2018.

[15] BAI H Y, ZHAO Y L, ZHANG X, et al. Correlation of exfoliation performance with interlayer cations of montmorillonite in the preparation of two–dimensional nanosheets[J]. J Am Ceram Soc, 2019, 102(7): 3908–3922.

[16] BOEK E S, COVENEY P V, SKIPPER N T. Molecular modeling of clay hydration: a study of hysteresis loops in the swelling curves of sodium montmorillonites[J]. Langmuir, 1995, 11(12): 4629–4631.

[17] MENG J Q, YIN F F, LI S C, et al. Effect of different concentrations of surfactant on the wettability of coal by molecular dynamics simulation[J]. Int J Min Sci Techno, 2019, 29(4): 577–584.

[18] 刘玉芹, 吕宪俊, 邱俊. 几种蒙脱石层电荷密度的测试方法原理及对比[J]. 中国科技论文在线, 2008, 3(4): 288–292.
LIU Yuqin, LU Xianjun, QIU Jun. Sciencepaper Online(in Chinese), 2008, 3(4): 288–292.

[19] 胡秀荣, 吕光烈, 顾建明,等. 天然蒙脱石的结构与带电性[J]. 物理化学学报, 2003, 19(12): 1171–1175.
HU Xiurong, LV Guanglie, GU Jianming, et al. Acta Phys–Chim Sin (in Chinese), 2003, 19(12): 1171–1175.

[20] 邱俊, 崔学奇, 吕宪俊, 等. 对蒙脱石层电荷的测定[J]. 矿业快报, 2005(6): 6–9.
QIU Jun, CUI Xueqi, LU Xianjun, et al. Mod Mine (in Chinese), 2005(6): 6–9.

[21] CHEN T X, YUAN Y, ZHAO Y L, et al. Effect of layer charges on exfoliation of montmorillonite in aqueous solutions[J]. Colloid Surface A, 2018, 548: 92–97.

[22] BAI H Y, ZHAO Y L, WANG W, et al. Effect of interlayer cations on exfoliating 2D montmorillonite nanosheets with high aspect ratio: From experiment to molecular calculation[J]. Ceram Int, 2019, 45(14): 17054–17063.

[23] 李小迪. 典型页岩抑制剂抑制蒙脱石水化机理的分子模拟[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2016.
LI Xiaodi. Molecular simulation on montmorillonite hydration inhibition mechanism of typical shale inhibitors (in Chinese, dissertation). Qingdao: China University of Petroleum, 2016.

[24] CHEN T X, ZHAO Y L, SONG S X. Correlation of electrophoretic mobility with exfoliation of montmorillonite platelets in aqueous solutions[J]. Colloid Surface A, 2017, 525: 1–6.

[25] QIU J, JIANG S, WANG Y T, et al. Crystal chemistry characteristics and dispersion performance of Ca–montmorillonite with different layer charge density[J]. Mater Res Express, 2020, 7(7): 075505.

[26] 罗亚飞. Na–蒙脱石表面水化抑制机理的分子模拟[D]. 成都: 西南石油大学, 2019.
LUO Yafei. Molecular simulation of the mechanism of hydration inhibition on the surface of Na–montmorillonite (in Chinese, dissertation). Chengdu: Southwest Petroleum University, 2019.

[27] ZHANG X, MIN F F, SONG S X, et al. Study on the differences of Na– and Ca–montmorillonites in crystalline swelling regime through molecular dynamics simulation[J]. Adv Powder Technol, 2016, 27(2): 779–785.

[28] 况联飞. 饱和蒙脱土高压力学特性基本机制多尺度研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2013.
KUANG Lianfei. Multi–scale study on the basic mechanisms of high stress mechanical properties for saturated montmorillonite (in Chinese, dissertation). Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2013.

[29] 张亚云, 陈勉, 邓亚, 等. 温压条件下蒙脱石水化的分子动力学模拟[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(10): 1489–1498.
ZHANG Yayun, CHEN Mian, DENG Ya, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(10): 1489–1498.