

高岭石插层过程的理论计算进展

王 杰^{1,3}, 傅梁杰^{1,2,3}, 杨华明^{1,2,3}

(1. 中国地质大学(武汉)纳米矿物材料及应用教育部工程研究中心, 武汉 430074;

2. 中国地质大学(武汉)材料科学与化学学院, 武汉 430074; 3. 中南大学资源加工与生物工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 高岭石插层是实现高岭石高值化的一个重要调控手段。从理论计算的角度研究高岭石插层过程的原子、分子尺度的微观机制, 是目前黏土矿物改性的一个重要研究手段和发展趋势。针对高岭石无机小分子、有机小分子和有机大分子插层 3 个研究方向的理论计算研究进展, 进行了总结和归纳, 并对高岭石插层的理论计算未来发展方向进行了展望。

关键词: 矿物材料; 高岭石; 插层; 理论计算; 计算模拟

中图分类号: TD985 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)10-2790-10

网络出版时间: 2022-08-03



Progress on Theoretical Calculation of Kaolinite Intercalation Process

WANG Jie^{1,3}, FU Liangjie^{1,2,3}, YANG Huaming^{1,2,3}

(1. Engineering Research Center of Nano-Geomaterials of Ministry of Education, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China; 2. School of Materials Science and Chemistry, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China; 3. School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Intercalation is a significant control method to achieve high value of kaolinite. It is important to investigate the intercalation process of kaolinite for the perspective of atomic and molecular scale and energy. This review represented recent work on theoretical calculation of intercalated kaolinite, *i.e.*, the intercalation of inorganic and organic small molecules as well as organic macromolecular. In addition, the future development direction of intercalation of kaolinite was also prospected.

Keywords: mineral materials; kaolinite; intercalation; theoretical calculation; computational simulation

高岭石是一种重要的二维纳米黏土矿物, 被广泛应用于涂料、造纸、橡塑、催化、储能、生物医药以及重金属和有机污染物处理等方面^[1-11]。近几十年来, 国内外研究人员通过插层和剥片, 对高岭石进行了大量的功能调控和纳米化研究, 制备了多种具有特殊结构特征的高岭石纳米片层和纳米卷用于高性能复合材料的研制, 极大地拓展了高岭石的应用范围^[1,5,12-19]。插层, 是高岭石矿物加工、功能化改性的常用手段, 其主要目的是通过一些有机、无机的小分子进行层间插层来改变高岭石的片层结

构及其层间结构, 从而调控其流变性能、负载性能及吸附性能等。目前对高岭石进行插层、剥片制备纳米级产品仍然存在插层速率低、有机物消耗大等问题^[20]。技术的突破往往依赖于基础理论研究的进展, 实验方法不易提供插层过程中的能量变化和原子尺度的细节, 计算机模拟则可以通过提供插层分子-矿物插层的结构和反应能来填补这一空白^[21-22]。近年来, 国内外一些学者通过理论计算探索了高岭石插层过程的物理化学基础理论, 解析了插层过程有机无机小分子与矿物之间的相互作用及其能量、

收稿日期: 2022-03-01。 修订日期: 2022-03-23。

基金项目: 矿物加工科学与技术国家重点实验室开放基金(BGRIMM-KJSKL-2022)。

第一作者: 王 杰(1991—), 女, 博士研究生。

通信作者: 傅梁杰(1982—), 男, 博士, 教授;

杨华明(1968—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2022-03-01. Revised date: 2022-03-23.

First author: WANG Jie (1991—), female, Doctoral candidate.

E-mail: 1065236327@qq.com

Correspondent author: FU Liangjie (1982—), male, Ph. D., Professor;

YANG Huaming (1968—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: franch@cug.edu.cn; hmyang@cug.edu.cn

结构等的热力学变化,这对指导实际工业过程的插层和剥片具有重要意义。本文综述了近年来高岭石插层计算模拟研究的最新进展,主要集中在利用基于密度泛函理论(DFT)的量子力学方法和基于经验力场的分子动力学方法(MD)模拟插层分子和高岭石矿物之间的插层过程。最后,对未来发展进行了展望。

1 DFT 和 MD 模拟的原理

1.1 DFT 模拟原理

微观粒子的运动遵循薛定谔方程[式(1)],可以通过求解薛定谔方程了解微观系统的性质。薛定谔方程可以写成其基本形式和定态薛定谔方程形式。定态即指能量具有确定值,而 Hamilton 量是描述系统总能量的算符(Hatree-Fock 方法)。一个多粒子体系的定态薛定谔方程,其 Hamilton 量应包括:电子自身的动能、电子间的 Coulomb 相互作用能、核自身的动能、核与核之间的相互作用能、电子与核之间的相互作用能。但是 Hatree-Fock 方法在精度上还有所欠缺,且求解过程复杂,在此基础上基于 Hohenberg-Kohn 定理,提出了一种求解精度更高,又能降低计算复杂度的方法—密度泛函理论^[23-24]。

DFT 最早的模型是 1927 年 Thomas 和 Fermi 提出,此模型通过将原子的动能展开为电子密度的泛函,加上原子核与电子、电子与电子间的相互作用的简单表达式来计算原子的基态能量^[25]。1930 年 Dirac 在这个模型的基础上加入了电子间的交换相互作用的局域近似^[26],给出了外势中电子能量泛函[式(2)]。但是在 DFT 运用中还存在求解多体问题,1964 年, Hohenberg 和 Kohn 证明了 2 个非常重要的定理,通过引入一个虚拟的辅助体系来模拟多体体系^[27],使得 DFT 得到了实际应用上的推广[式(3)]。然而,在黏土矿物 DFT 计算时,广义梯度泛函(GGA)是一个应用非常广泛的泛函,但是 GGA (包括杂化泛函)有一个普遍的缺点,即它们不能描述产生 van der Waals 力(vdW, 色散)的长程电子关联。而原子和分子之间的 vdW 相互作用在黏土矿物的模拟计算研究中起着重要的作用, Grimme^[28-32]经过测试和验证,指出通过引入色散校正(DFT-D)可以极大地改善这个现状。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \phi = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \phi + V \phi \quad (1)$$

$$E_{\text{TDF}}(n) = c_1 \int d^3r n^{5/3}(r) + \int d^3r V_{\text{ext}}(r) n(r) + \int d^3r n^{4/3}(r) + 1/2 \int d^3r d^3r' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} \quad (2)$$

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{\text{H}}(r) + V_{\text{n}}(r) + V_{\text{xc}}(r) \right] \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (3)$$

其中: i 为虚数单位; $\hbar$ 为约化 Planck 常数; $\partial/\partial t$ 为对时间 t 的偏微分; ϕ 为波函数; m 为质量, ∇^2 为拉普拉斯算符; V 为位势; r 为电子气的电子“半径”; $n(r)$ 为基态电子密度分布; ε 为能量本征值。公式(2)右边和(3)左边的第一项是动能;第二项是原子核外场势能;第三项是 Coulombic 能;第四项是交换相互作用能。

1.2 MD 模拟原理

MD 计算模拟主要是依据经典 Newton 力学算法[式(4)],将体系能量视为原子核位置的函数。在体系达到平衡后,根据体系内原子的运动轨迹,基于统计力学知识可以获得体系的动态力学和热力学信息,相较于 DFT, MD 适用于计算量更大的体系。 a_i 、 r_i 、 t 、 F_i 、 m 分别为粒子 i 的加速度、位置、运动时间、作用力 F 和质量,在进行分子动力学计算时, F 是根据势函数对粒子的位置进行偏导数求出,而势函数是粒子间的相互作用,也称力场,是决定 MD 计算结果准确性的关键。针对不同的研究体系,需要选用不同的力场和设定对应的力场参数。

$$a_i = \frac{d^2 r_i}{dt^2} = \frac{F_i}{m} \quad (4)$$

目前对黏土矿物比较适用的力场有 ClayFF^[24-25], ReaxFF^[26-27], INTERFACE^[37-38]等,而高岭石的插层、剥片会涉及到一些有机、无机小分子和有机大分子, ClayFF 和 ReaxFF 缺乏对有机分子的描述,需要引入 AMBER、OPLS、PCFF 等其他力场^[24,39-41],基于此,在对黏土矿物的插层进行研究时根据实际情况可能会采用混合力场。

2 有机小分子插层高岭石

近几十年来,国内外对高岭石的有机小分子插层过程开展了大量的实验研究,发现只有二甲亚砜(DMSO)、醋酸钾、甲醇、水合肼、N-甲基甲酰胺和尿素等少量极性有机分子能够插入高岭石层间,而更大的有机分子可以在这个基础上通过二次插层实现^[42-51]。然而,目前 X 射线衍射(XRD)、Fourier 变换红外光谱分析(FTIR)、热重分析(TG)等常规表征手段无法直观阐明这个插层过程的原子尺度的微观结构变化及其内在机理,特别是 DMSO 等插层剂与黏土矿物主客体间相互作用、插层剂在层间的键合分布以及插层过程的热力学机制等尚不清楚。最

初 Michalková 等^[52]使用量子化学的手段通过构建单个小分子在高岭石团簇上的吸附以研究插层的构型、吸附能、形成的氢键键长等原子尺度信息，给出了 B3LYP 优化的 2 种 DMSO 插层高岭石吸附体系的结构，包括 DMSO 分子的不同位置和对应形成的氢键个数和长度。Michalková 通过对比插层体系

的原子结构计算数据与 XRD、FTIR 实验数据^[47–48]，认为 DMSO 分子与高岭石只可能形成一种氢键类型，即只有 S=O 基团中的氧原子才能与高岭石表面形成氢键。但量子化学计算时采用的团簇模型有一定局限性，会引起计算参数和结果与实验值有所偏差(表 1)。

表 1 游离、插层和吸附 DMSO 分子的计算、实验几何参数^[52]

Table 1 Calculated (B3LYP/3-21G*) geometry parameters for free, intercalated and adsorbed DMSO molecule, experimental data for the intercalated DMSO are also presented

Geometry parameters ^a	Free DMSO	K- DMSO (ads)	K-DMSO (int)		
			Calc.	Exp. ^[53]	Exp. ^[37]
d(H—C ₁) ^b	1.094	1.094	1.101	1.09	
d(H—C ₂) ^b	1.094	1.097	1.094	1.09	
d(S—C ₁)	1.841	1.823	1.813	1.80	1.75
d(S—C ₂)	1.841	1.828	1.824	1.80	1.81
d(S=O)	1.513	1.547	1.566	1.53	1.55
d(H—C ₁ —S) ^b	109.8	108.7	107.6	110	
α(H—C ₂ —S) ^b	109.8	108.7	109.2	109	
α(C ₁ —S—C ₂)	94.3	97.5	97.4	98.5	100
α(C—S—O)	108.8	107.5	106.2	102	107
γ(C ₁ —C ₂ —O—S) ^c	46.7	45.4	46.3	–51	

^a Bond lengths in Å, angles in degrees; ^b Average values; ^c Out of plane.

采用团簇的高岭石结构进行量化计算在建模结构上与实际情况(周期性的高岭石结构)有一定差别，计算精度有所不足。此外，该计算没有考虑插层实验中 DMSO 使用量对插层效果有影响^[52]。基于此，2007 年 Michalková 采用周期性 DFT 研究了浓度分别为 25%、50%和 100%的 DMSO 插层高岭石的结构，并给出了计算和实验的单元晶胞参数和单元晶胞体积，相较于团簇模型，DFT 中的周期性结构与实验值更相近^[55]。此外，DFT 计算采用原子间距分析用于表征 DMSO 分子与高岭石层间的相互作用，相较于量化结果，给出了更多结构上的细节。每个磺基氧原子与高岭石表面羟基之间可以形成 3 个氢键，这类氢键是形成稳定夹层的最主要力量，且 DMSO 分子的甲基与高岭石层间氧原子之间还能形成弱氢键，对最终层间氢键网络的形成与稳定也起着重要作用，这与 DMSO 插层高岭石的光谱分析结果一致^[37–40]。同时，DFT 计算还给出了插层反应能，从热力学上对插层过程进行了解析，发现插层过程中存在 2 个吸热过程(高岭石结构的层间分离和 DMSO 分子从液相的分离)并且整个插层过程是热力学驱动的。

早期的计算，在建模时一般采用 1 个或者几个

有机小分子插层高岭石结构进行模拟。然而，在实际插层实验中，高岭石插层混合物内 DMSO 的含量是可以通过热重数据进行定量分析。2015 年，Zhang 等在采用了 MD 对 DMSO 插层高岭石的微观结构进行了研究，在建模时所选取的模型是 Al₂Si₂O₅(OH)₄·(DMSO)_{0.7}，其中 DMSO 的比例是通过实验中热重数据所确定^[53, 59–61]。通过高岭石–DMSO 络合物的分子动力学模拟(图 1)，Zhang 证实了 DMSO 在高岭石层间空间是单层结构，且 DMSO 与高岭土基面几乎平行排列；DMSO 中所有甲基分布在层间中层附近，通过甲基的氢原子与硅四面体表面的氧原子形成弱氢键；DMSO 中 S=O 基团中的氧原子朝向氧化铝八面体表面，与氧化铝八面体表面的羟基氢原子形成强氢键；通过 MD 计算对体系平衡后一段时间内原子的分布位置进行统计分析，获得了分子层面的宏观统计结果。此外，由于高岭石内表面与 DMSO 之间的氢键相互作用，使得 DMSO 在 z 方向上的氧原子和氢原子的均方位移保持不变，限制了 DMSO 在垂直于高岭石基面方向上的迁移率^[60]。在此基础上，Zhang 等^[61]采用自适应偏置力(ABF)加速分子动力学模拟方法，计算了 DMSO 在高岭石夹层过程中所涉及的自由能，并通过 MD 结果给出了高岭石–DMSO 插层的能量学和层间结

构: 发现每个 DMSO 与八面体和四面体表面的平均相互作用能分别为 -2.22 kcal/mol 和 -1.22 kcal/mol , 2 个夹层表面对 DMSO 都有吸引力, 但八面体表面对 DMSO 的亲合力较四面体表面强; 层间四面体

表面与 DMSO 的相互作用以疏水作用力为主, 具有疏水特性的四面体表面吸引 DMSO 的甲基, 而八面体表面的羟基作为 H 给体, 通过氢键作用吸引 DMSO 的 S=O 基团。

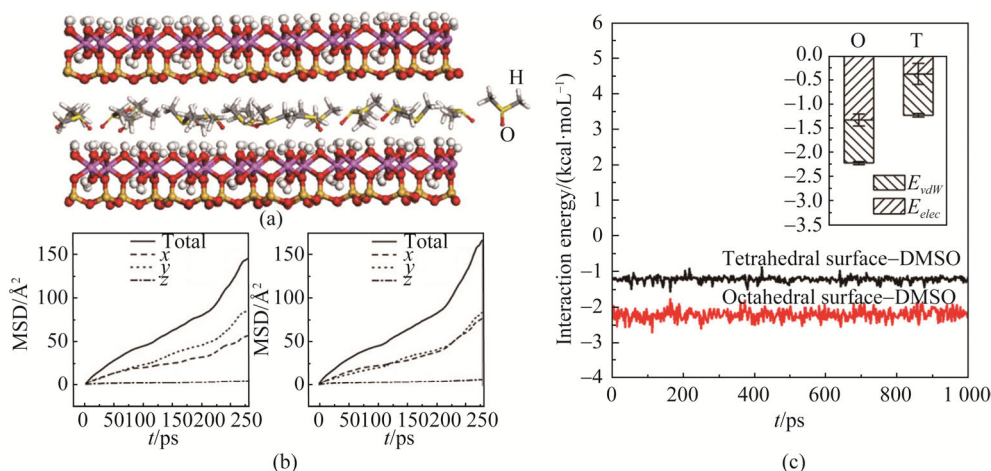


图 1 (a)高岭石-DMSO 体系达到平衡后快照, (b)DMSO 中氧原子(左)和氢原子(右)的均方位移, (c)O 和 T 分别为 DMSO 与八面体表面和四面体表面的相互作用能^[60]。

Fig. 1 (a) Snapshot of the kaolinite-DMSO system after equilibrium is reached, (b) Mean square displacement calculated for oxygen atoms (left) and hydrogen atoms (right) of DMSO, (c) O and T refer to the interaction energies of DMSO with octahedral surface and tetrahedral surface, respectively^[60]

大量实验数据证明, 水分子能够促进并参与 DMSO 插层高岭石, 此外, 在醋酸钾、甲醇、胍、甲基甲酰胺、尿素插层高岭石过程中也发现了类似的现象^[36-38, 41, 46-49], 而对水分子参与后的插层结构, 实验研究者结合大量表征数据对其进行了推论, 但是对具体的结构缺乏原子层面的直接证据。例如, Frost 等^[66]利用 FTIR 和 Raman 识别了高岭石中嵌入 DMSO 的对称和反对称模式, 提出其插层结果中存在单体、聚合和非键合 DMSO。Abou-El-Sherbini 等^[58]提出了 2 种 DMSO 在高岭石中的插层机制, 包括(i) DMSO 通过中间水层与剥离的高岭石二氧化硅层间形成的间接氢键, 以及(ii)直接氢键, 即 DMSO 与高岭石内表面铝基结合。Yariv 等^[67]用热红外光谱研究了 DMSO-高岭石配合物, 鉴定出 2 种类型的配合物。I 型络合物的存在温度高达 120°C , DMSO 和黏土表面 O 之间有夹层水桥接; II 型配合物是通过在 $130\sim 150^\circ\text{C}$ 之间的脱除插层水得到。基于此, 有必要通过计算模拟的手段, 从原子、分子结构和热力学角度给出具体水是如何参与插层。Hat6 采用分子模拟方法研究了水介导下高岭石/乙酸钾插层配合物的性质, 主要是从结构的角度解析了共插层。确定了高岭石/醋酸钾插层配合物的 2 种结构构型, 对应于实验中检测到层间距为 $\sim 1.1 \text{ nm}$ 和 $\sim 1.4 \text{ nm}$ 的插层混合物。1.1 nm 的混合物中没有水,

含有一层纯醋酸钾, 醋酸钾分子大多平行于高岭石排列; 1.4 nm 的配合物仅在有水的情况下出现, 层间由双层醋酸钾组成, 醋酸钾取向与第一种情况基本相同^[38]。

尽管 MD 计算能够模拟高岭石层与 DMSO 分子之间的主-客体相互作用, 但准确描述其层间空间的键合结构和热力学仍是一个挑战。DFT-D 可以给出更准确的能量结构, 也能给出具体的原子结构。Wang 等^[20]采用 DFT-D 的手段研究了不同摩尔浓度比的 DMSO 和水分子在高岭土中的插层, 结果发现, DMSO 插层高岭石有 2 种不同的模型和机理(图 2), 一种是纯 DMSO 直接插层, 此时, DMSO/高岭石摩尔比约为 $0.75\sim 1.00$; 另外一种是水分子和 DMSO 共插层, 水分子与 DMSO 形成氢键簇, 协同插入高岭石层间, 使得在较低 DMSO/高岭石摩尔比稳定形成 DMSO-水-高岭石的主客体体系, DMSO/高岭石摩尔比约为 $0.50\sim 0.75$ 即可形成稳定插层。水合作用在能量上是有利的, 它通过 DMSO 和水氢键簇的形成促进了插层, 形成了更强的主客相互作用。同时, Wang 等^[20]通过对有水和无水情况下的 DMSO 插层效率, 以及对 2 种插层混合物进行 TG-MS、FTIR、Raman 等表征印证了该结论。自此, 已从微观结构和能量的角度确定在有机小分子插层高岭石时水分子参与并促进了插层, 同时, 也从原

子结构和能量角度解释了为什么实际插层过程中添加部分水会有利于插层的进行,并给出了与实验值较接近的插层模型结构(表 2)。表 3 给出了有机小分

子插层研究的发展历程,这对于精细调控二维材料的插层和剥离,从而开发新的储能材料、催化材料和纳米杂化材料具有重要意义。

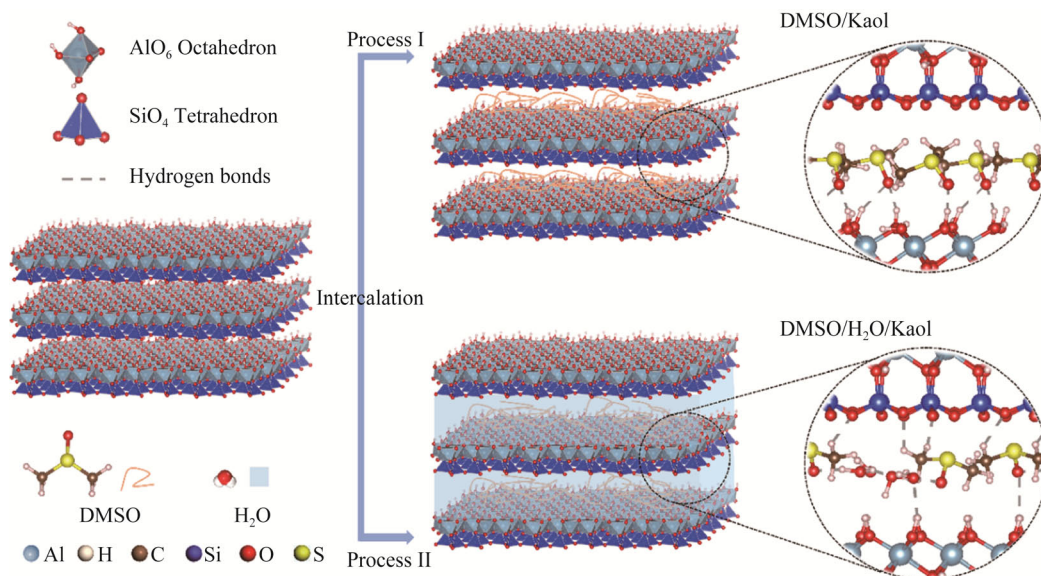


图 2 有水 and 无水情况下二甲基亚砷插层高岭石示意图^[20]

Fig. 2 Illustration of DMSO intercalated kaolinite with and without the presence of water^[20]

表 2 计算和实验晶胞参数和体积^[20]

Table 2 Calculated and experimental unit parameters and unit cell volumes

System	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$\alpha/^\circ$	$\beta/^\circ$	$\gamma/^\circ$	Volume/ $\text{\AA}^3$
DMSO1/Kaol	5.175	8.927	10.556	90.69	102.16	89.61	476.6
DMSO2/Kaol	5.175	8.950	10.800	89.78	104.35	89.55	484.6
DMSO3/Kaol	5.153	8.936	10.940	89.97	103.60	89.84	489.6
DMSO4/Kaol	5.194	8.950	11.165	92.16	103.18	89.86	500.5
DMSO1/Kaol ^a	5.184	8.960	11.253	91.55	108.54	89.97	495.4
DMSO2/Kaol ^a	5.199	8.977	11.774	91.33	108.82	90.07	520.0
DMSO4/Kaol ^a	5.222	8.896	11.761	91.73	108.39	89.85	523.5
DMSO1/1H ₂ O/Kaol	5.148	8.907	10.201	92.76	101.78	89.97	457.3
DMSO1/2H ₂ O/Kaol	5.158	8.903	10.276	91.42	99.53	89.63	465.2
DMSO1/4H ₂ O/Kaol	5.134	8.923	10.101	93.90	100.98	90.34	453.1
DMSO2/1H ₂ O/Kaol	5.133	8.907	10.874	96.56	104.62	90.06	477.7
DMSO2/2H ₂ O/Kaol	5.147	8.901	11.233	89.41	109.23	89.89	485.9
DMSO2/4H ₂ O/Kaol	5.148	8.909	11.218	89.45	109.25	90.06	485.6
DMSO3/1H ₂ O/Kaol	5.150	8.932	10.898	88.02	104.70	89.98	484.6
DMSO3/2H ₂ O/Kaol	5.153	8.936	11.232	89.97	103.60	89.84	502.7
DMSO3/4H ₂ O/Kaol	5.183	8.977	11.838	89.52	108.20	89.87	523.3
DMSO4/1H ₂ O/Kaol	5.213	9.016	11.482	91.44	107.34	89.89	515.0
DMSO4/2H ₂ O/Kaol	5.194	8.992	12.416	89.84	105.27	89.76	559.5
DMSO4/4H ₂ O/Kaol	5.170	8.954	12.917	85.72	103.09	90.10	579.4
DMSO/Kaol ^b	5.203	8.927	11.838	90.902	108.849	89.838	
Kaolinite ^c	5.154	8.942	7.391	91.93	105.05	89.80	
Kaolinite	5.175	8.980	7.311	91.79	104.82	89.83	328.3

^a Calculated results from reference^[55]; ^b Experimental results from reference^[53]; ^c Experimental results from reference^[68]. a , b and c are axial lengths of unit translation vectors along the three crystal axes. α , β , γ represent the angle between the three axes (a and b , a and c , b and c), respectively.

表 3 有机小分子插层高岭石理论计算发展历程(研究方法、参数设置和是否考虑水)

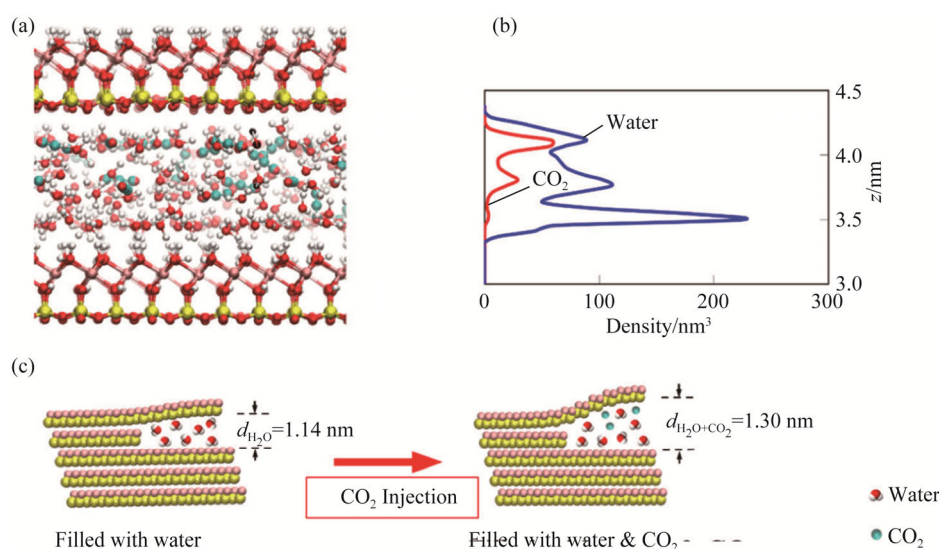
Table 3 Evolution of theoretical calculations of small organic molecules intercalated kaolinite (method, parameter setting and whether water is considered)

Small organic molecule	Computational method	Concentration/mol	Computational results
DMSO ^[52]	QC(BSSE)	0.25	Hydrogen bonds between S=O (DMSO) and kaolinite were indicated.
DMSO ^[55]	DFT	0.25/0.50/1.00	The most dominant forces in the formation of stable intercalates are the hydrogen bonds formed between the sulfonyl oxygen atom and surface hydroxyl groups, then the Weak hydrogen bonds formed between the methyl groups and oxygen atoms of both adjacent layers. Two endothermic processes are involved in the intercalation processs.
DMSO ^[60]	MD (INTERFACE)	Layer (0.7)	DMSO were almost parallel to the base plane with a one-layered arrangement. Both the two surfaces were attractive to DMSO, and the affinity of octahedral surface to DMSO is stronger than that of tetrahedral surface.
Potassium acetate ^[38]	MD		There were two structural configurations of the kaolinite/potassium acetate intercalate complexes, corresponding to the experimentally detected ~1.1 and ~1.4 nm basal spacings. The structure of the 1.1 nm complex was found to include a single layer of pure potassium acetate species, in which the molecular planes are mostly parallel with the clay layers. The 1.4 nm complex consisted of a double layer of potassium acetate species with basically the same orientation as in the first case.
DMSO ^[20]	DFT-D	0.25/0.50/0.75/1.00	Water molecules significantly promote intercalation of DMSO into kaolinite because of favorable intercalation energy.

3 无机小分子插层高岭石

天然高岭石矿物是非膨胀性的, 一般情况下, CO_2 和水不能进入高岭石层间, 当在 CO_2 和水共存的高压和高温条件下高岭石具有膨胀性。Pang 等^[69] 通过分子模拟和低压气体吸附实验研究了 CO_2 和水协同诱导高岭石溶胀的机理。天然高岭石样品中发现的微孔, 采用 GCMC 模拟方法研究了从 0.22~1.48 nm 范围内微孔的吸附行为。利用相对湿度控制 CO_2 和

H_2O 分子的比例, 对 CO_2 和 H_2O 分子在法线方向的一维密度分布进行分析(图 3), CO_2 分子密度曲线呈单峰, 靠近硅氧烷表面; 而水分子密度曲线有 3 个峰, 表明最终平衡结构中有 3 个水层, 且最高峰靠近三水铝石表面(水湿性较强的表面)。结果表明, 在高岭土表面微孔中存在 CO_2 和水分子的协同吸附行为, 通过这种方式, CO_2 可以诱导高岭石的溶胀, 对二氧化碳进行有效封存, 是提高 CO_2 储存效率和发展监测技术的重要途径^[69]。

图 3 CO_2 和水的空间分布及其诱导高岭石溶胀机理示意图^[69]Fig. 3 Spatial distribution of CO_2 and water and the mechanism schematic diagram of inducing kaolinite swelling^[69]

水是最常见的溶剂, 水在高岭石层间形成的插层复合物可以作为其他分子在高岭石层间插层的前

驱体, 通过水分子先插层再将水分子置换的方式进入高岭石层间。详细探究水分子在高岭石层间构型

对完善高岭石插层反应有重要意义。Bougeard 等^[70]对高岭石-水体系进行 MD 模拟研究, 确定水在高岭石层间可以形成层间距为 8.5 Å 和 10 Å 的插层结构。Ji 等^[71]进一步确定水在高岭石层间有 3 种存在形式: 除了取向类似与“洞水”和“连接水”的分子(I 型和 II 型)外, 还有 1 种水分子, 水分子的 H 与硅氧四面体的 O 形成氢键, 而水分子的另一个 H 与铝氧八面体的 O 形成氢键(III 型), 竖直的保持在高岭石层间; 这 3 种水分子在层间主要以 I-III 型, II-III 型交替排列为主, 而且水分子在层间的位置相对更靠近羟基层; I 型和 II 型水分子构型的界限并不十分明显, 有时可能通过翻转跳跃等运动而相互转化。

4 有机大分子插层高岭石

有机改性是一种重要的黏土改性方式, 有机黏土通常是由有机表面活性剂嵌入黏土中合成的, 这导致黏土表面由亲水向亲有机转变。因此, 改性黏土能够分散到聚合物基体中, 生成新型聚合物/黏土纳米复合材料, 与原始聚合物相比, 其抗拉强度、热稳定性、阻隔性能和阻燃性能均有显著提高。而且, 通过有机大分子对高岭石进行插层可以对高岭石进行有效地剥离, 将高岭石转化为纳米卷, 可以极大地拓展高岭石的应用范围^[45]。通过原子、分子尺度解析高岭石-有机分子之间的结合对高岭石的有效插层、剥片具有指导性意义。

Zhang 等^[72]采用分子动力学模拟计算研究了十二胺在高岭土中的插层作用及其层状结构。计算采用等温等压系综(NPT), 利用 Dreiding 力场研究了纳米约束的十二胺在高岭石的层间行为和结构。通过对沿垂直于高岭石基面方向的插层的十二胺分子的氮原子、甲基和亚甲基的浓度分布进行分析, 可以判断出高岭石层间的烷基链具有明显的层状结构。根据十二胺链长和有机黏土层基距推断, 十二烷基链在高岭石层间呈有序的石蜡结构和无序的扭式构象的混合物, 部分烷基链呈 2 层结构, 其中一层靠近硅四面体表面、另一种则靠近氧化铝八面体表面, 其烷基链平行于高岭土基面。同时, 在这个分子动力学结构中, 没有发现标准的双层、伪三层或石蜡型排列。

高岭石-十六烷基三甲基氯化铵插层配合物可以用来制备高岭石纳米卷, 在高岭石纳米复合材料研究领域具有重要意义。Makó 等^[73]通过分子模拟结合 XRD、TG、FTIR、SEM 等实验检测手段揭示了高岭石从甲氧基改性高岭石到十六烷基三甲基氯

化铵插层高岭石的真实结构, 预测了甲氧基功能化高岭石层间的甲醇基(Me)与客体分子之间的排列。十六烷基三甲基铵阳离子(CTA⁺离子)对四面体层有较大亲和力, 在黏土层层间呈平行排列; 而氯离子与高岭石八面体片因有更大的亲和力使得氯离子和 Me 分子更靠近黏土表面(图 4a)。客体分子的 $\cos\theta$ 分布表明 CTA⁺离子与高岭石层主要呈平行排列, 一小部分 CTA⁺离子倾向于将它们极头指向八面体层而几乎垂直于黏土层(这是氯离子分布不对称的结果); Me 分子表现出相当弥散的分子排列, 但它们的偶极矩矢量显示指向四面体片的可能性更大; CTA⁺链的端到端距离分布曲线表明, CTA⁺链在黏土层之间大致保持线性形状, 且在甲醇含量较高时, 这些链的平均刚度一般较大(图 4b)。模拟过程表明 CTA⁺链倾向于与高岭土板平行排列, 但也有不少链利用自身的灵活性找到了其他有利的位置; 在分子比例高于 2:1 的情况下, 出现交替的 CTA⁺簇和岛屿状的富 Me 区, 这与在实验中可能合成富 Me 复合物的是相反的。

5 总结与展望

高岭石插层剥片过程的计算模拟, 从原子、电子结构以及能量的角度解析了矿物在插层、剥片过程中的微观结构变化, 正在逐步提升人们对插层剥片这个重要矿物加工工艺过程的微观理解, 可以为高岭石片层调控的微观机制提供理论基础, 从而理论指导实验开发高岭石片层结构调控的新技术, 有望拓展高岭石的功能化及高值化应用, 对于未来高岭石的插层剥片工艺创新及深度开发利用具有重要意义。

目前关于有机无机分子插层高岭石方面的计算模拟研究已取得一些成果, 并从原子结构、热力学、动力学的角度进行了一些解析。然而, 达到化学精度的分子动力学研究仍比较罕见, 尤其是关于插层分子如何破坏层间氢键进入高岭石层间并形成插层稳定构型的这个过程。为何当 DMSO 与水分子比例为 9:1 时对高岭石进行共插层时的效率最高, 其内在机制仍是一个未知之谜。这其中涉及到不同含量比例的水分子和 DMSO 与高岭石接触并发生插层反应时, 在反应初期插层剂如何破坏高岭石层间氢键并进入其层间, 及在反应中期三者之间氢键网络的动态配位作用过程。通过理论计算对这个过程的原子尺度微观结构及其热力学数据进行研究, 有望找到插层反应速率变化的根本原因。

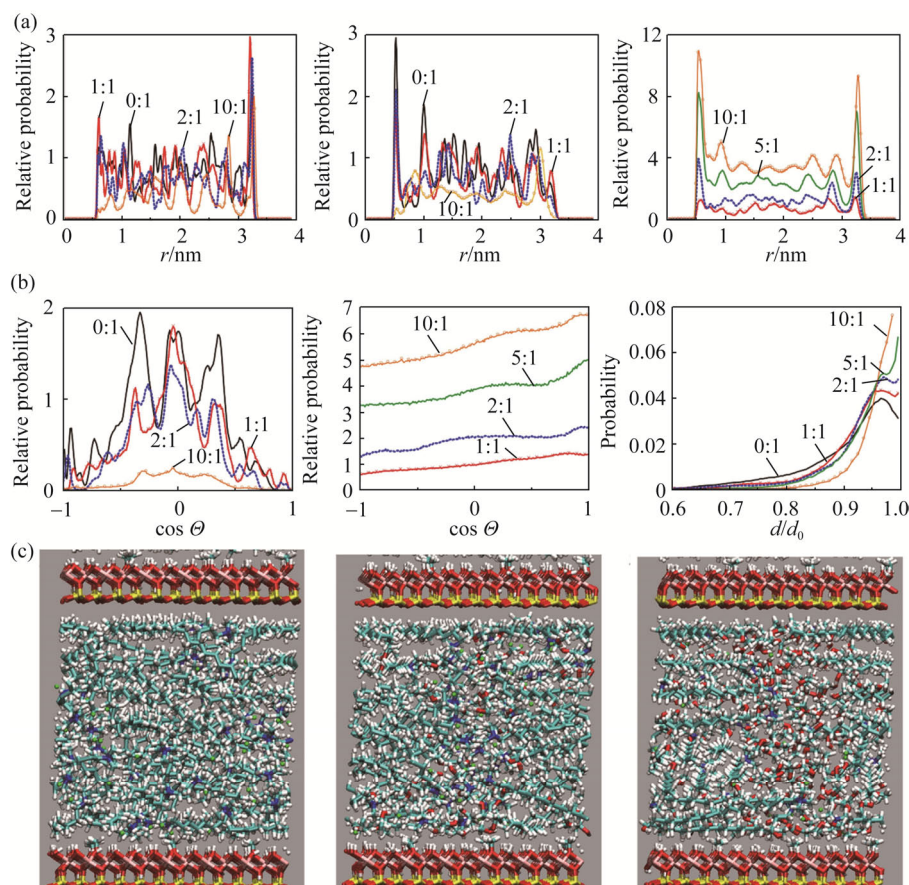


图 4 甲氧基改性高岭石-CTAC-Me 插层配合物中 CTA^+ 、 Cl^- 离子和 Me 分子(依次是从左到右) 相对于高岭石的密度分布 (a)和 $\cos\theta$ 分布(b)、(c) 不同 Me 与 CTAC 分子比的甲氧基改性高岭石(从左到右分别为 0:1、2:1、10:1)的模拟快照^[73]

Fig. 4 (a) Density distributions and (b) $\cos\theta$ distributions of CTA^+ ions, Cl^- ions and Me molecules (from left to right) relative to the clay layers for the conceivable methoxy-modified kaolinite-CTAC-Me intercalation complexes with the indicated molecular ratios of Me to CTAC. (c) Simulation snapshots with methoxy-modified kaolinite at various molecular ratios of Me to CTAC (0:1, 2:1 and 10:1 from left to right)^[73]

在近几十年的插层和剥片研究中, 实验研究普遍发现不同产地高岭石的插层和剥片效率有较大的差异。目前一般认为是不同产地高岭石的结构差异导致了该现象, 然而其微观本质仍处于空白。自然界的高岭石一般呈多片层堆叠形貌, 其片层结构稳定性机理会受到结晶度、片层堆叠方式、杂质赋存状态等的影响, 从微观的角度看, 这是在热力学驱动下层间张力、表面应力以及层间氢键及色散力的协同作用的结果。因此, 考虑黏土矿物的复杂性, 准确构建与实际情况相符的高岭石结构, 解析高岭石的类型、尺寸、结晶度、杂质分布等微结构差异与其插层、剥片效率之间的构效关系, 将有助于提高不同产地高岭石的剥片效率, 从而促进矿产资源的高效利用, 是未来高岭石理论计算驱动技术创新的一个值得关注的方向。

参考文献:

- [1] OGAWA M, KURODA K. Photofunctions of intercalation compounds[J]. Chem Rev, 1995, 95(2): 399-438.
- [2] COLEMAN J N, LOTYA M, O'NEILL A, et al. Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials[J]. Science, 2011, 331(6017): 568-571.
- [3] NICOLASI V, CHHOWALLA M, KANATZIDIS M G, et al. Liquid exfoliation of layered materials[J]. Science, 2013, 340(6139): 1226419.
- [4] BERGAYA F, LAGALY G. Handbook of clay science[M]. Second edition. Amsterdam: Elsevier, 2013.
- [5] GARDOLINSKI J E, CARRERA L C M. Layered polymer-kaolinite nanocomposites[J]. J Mater Sci, 35(12): 3113-3119.
- [6] ZHAO Q, FU L, JIANG D, et al. Nanoclay-modulated oxygen vacancies of metal oxide[J]. Comm Chem 2019, 2(1): 1-10.
- [7] LONG M, ZHANG Y, HUANG P, et al. Emerging nanoclay composite for effective hemostasis[J]. Adv Funct Mater, 2018, 28(10): 1704452.
- [8] 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.
- [9] LIU S, YAN Z, FU L, et al. Hierarchical nano-activated silica nanosheets for thermal energy storage[J]. Sol Energ Mat Sol C, 2017,

- 167: 140–149.
- [10] LETAIEF S, DETELLIER C. Application of thermal analysis for the characterisation of intercalated and grafted organo-kaolinite nanohybrid materials[J]. *J Therm Anal Calorim*, 2011, 104(3): 831–839.
- [11] 林漫亚. 纳米高岭土在橡胶中的应用[J]. *中国橡胶*, 2016(5): 47–48.
LIN Many. China rubber (in Chinese), 2016(5): 47–48.
- [12] 刘全军, 唐荣. 高岭土的超细粉碎及剥片技术[J]. *昆明工学院学报*, 1994, 19(5): 137–140.
LIU Quanjun, TANG Rong. *J Kunming Institute Technol* (in Chinese), 2016(5): 47–48.
- [13] TAKENAWA R, KOMORI Y, HAYASHI S, et al. Intercalation of nitroanilines into kaolinite and second harmonic generation[J]. *Chem Mater*, 2001, 13(10): 3741–3746.
- [14] 王萌. 煤系高岭土的插层及剥片研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2010.
WANG Meng. Study on intercalation and stripping of kaolin in coal measures (in Chinese, dissertation). Zhengzhou: Zhengzhou University, 2010.
- [15] 管俊芳, 俞燕强, 魏婷婷, 等. 广西合浦高岭土的剥片研究[J]. *金属矿山*, 2011, 417(3): 99–101.
GUAN Junfang, YU Yanqiang, WEI Tingting, et al. *Metal Mine* (in Chinese), 2011, 417(3): 99–101.
- [16] 曹青, 李奥. 插层剂对高岭土插层改性的研究进展[J]. *中国陶瓷*, 2016, 52(4): 6–11.
CAO Qing, LI Ao. *China Ceram* (in Chinese), 2016, 52(4): 6–11.
- [17] 刘钦甫, 左小超, 张士龙, 等. 置换插层制备高岭石-甲醇复合物的机理[J]. *硅酸盐学报*, 2014, 42(11): 1428–1434.
LIU Qinfu, ZUO Xiaochao, ZHANG Shilong, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2014, 42(11): 1428–1434.
- [18] STOTER M, ROSENFELDT S, BREU J. Tunable exfoliation of synthetic clays[J]. *Annu Rev Mater Res*, 2015, 45(1): 129–151.
- [19] TOMA L M, GENGLER R Y N, CANGUSSU D, et al. New magnetic thin film hybrid materials built by the incorporation of Octanickel(II)-oxamate clusters between clay mineral platelets[J]. *J Phys Chem Lett*, 2011, 2(16): 2004–2008.
- [20] WANG J, FU L, YANG H, et al. Energetics, interlayer molecular structures, and hydration mechanisms of dimethyl sulfoxide (DMSO)-kaolinite nanoclay guest-host interactions[J]. *J Phys Chem Lett*, 2021, 12(40): 9973–9981.
- [21] SMRCOK L, TUNEGA D, RAMIREZ-CUESTA A J, et al. The combined Inelastic Neutron Scattering (INS) and solid-state DFT study of hydrogen-atoms dynamics in kaolinite-dimethylsulfoxide intercalate[J]. *Clays Clay Miner*, 2010, 58(1): 52–61.
- [22] 傅梁杰, 刘天宇, 杨华明. 黏土矿物材料表面功能设计的计算模拟[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(7): 1347–1358.
FU Liangjie, LIU Tianyu, YANG Huaming. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49(7): 1347–1358.
- [23] FERTIG H A, KOHN W. Symmetry of the atomic electron density in Hartree, Hartree-Fock, and density-functional theories[J]. *Phys Rev A*, 2000, 62(5): 052511.
- [24] GORLING A, LEVY M. Hybrid schemes combining the Hartree-Fock method and density-functional theory: Underlying formalism and properties of correlation functionals[J]. *J Chem Phys*, 1997, 106(7): 2675–2680.
- [25] THOMAS L H. The calculation of atomic fields[J]. *Math Proc Cambridge*, 1927, 23(5): 542–548.
- [26] DIRAC P A M. Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom[J]. *Math Proc Cambridge*, 1930, 26(3): 376–385.
- [27] HOHENBERG P, KOHN W. Inhomogeneous Electron Gas[J]. *Phys Rev*, 1964, 136(3B): B864–B871.
- [28] GRIMME S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction[J]. *J Comput Chem*, 2006, 27(15): 1787–1799.
- [29] GRIMME S, ANTONY J, EHRlich S, et al. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu[J]. *J Chem Phys*, 2010, 132(15): 154104.
- [30] TKATCHENKO A, SCHEFFLER M. Accurate molecular van der Waals interactions from ground-state electron density and free-atom reference data[J]. *Phys Rev Lett*, 2009, 102(7): 073005.
- [31] ANDERSSON Y, LANGRETH D C, LUNDQVIST B I. van der Waals Interactions in density-functional theory[J]. *Phys Rev Lett*, 1996, 76(1): 4.
- [32] BECKE A D, JOHNSON E R. A density-functional model of the dispersion interaction[J]. *J Chem Phys*, 2005, 123(15): 154101.
- [33] POUVREAU M, GREATHOUSE J A, CYGAN R T, et al. Structure of hydrated kaolinite edge surfaces: DFT results and further development of the clayFF classical force field with metal-O-H angle bending terms[J]. *J Phys Chem C*, 2019, 123(18): 11628–11638.
- [34] MOCHIUTTI E, SEHWARTZ R, LIMA J, et al. Implementação do campo de força clayff no gromacs: Uma aplicação em estrutura de caulinita[J]. *Quím Nova*, 2020, 43, 804–812.
- [35] RIMSZA J M, JONES R E, CRISCENTI L J. Surface structure and stability of partially hydroxylated silica surfaces[J]. *Langmuir*, 2017, 33(15): 3882–3891.
- [36] 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.
- [37] CHENG H, ZHANG S, LIU Q, et al. The molecular structure of kaolinite-potassium acetate intercalation complexes: A combined experimental and molecular dynamic simulation study[J]. *Appl Clay Sci*, 2015, 116–117: 273–280.
- [38] HATÓ Z, MAKÓ É, KRISTÓF T. Water-mediated potassium acetate intercalation in kaolinite as revealed by molecular simulation[J]. *J Mol Model*, 2014, 20(3): 1–10.
- [39] HEINZ H, LIN T-J, KISHORE Mishra R, et al. Thermodynamically consistent force fields for the assembly of inorganic, organic, and biological nanostructures: The INTERFACE Force Field[J]. *Langmuir*, 2013, 29(6): 1754–1765.
- [40] SHIVAKUMAR D, WILLIAMS J, WU Y, et al. Prediction of absolute solvation free energies using molecular dynamics free energy perturbation and the OPLS force field[J]. *J Chem Theory Comput*, 2010, 6(5): 1509–1519.
- [41] WANG X, TANG C, WANG Q, et al. Selection of optimal polymerization degree and force field in the molecular dynamics simulation of insulating paper cellulose[J]. *Energies*, 2017, 10(9): 1377.
- [42] HOU X J, LI H, LI S, et al. Theoretical study of the intercalation behavior of ethylene glycol on kaolinite[J]. *J Phys Chem C*, 2014, 118(45): 26017–26026.
- [43] 左小超, 刘钦甫, 姬景超, 等. 脂肪酸-高岭石插层复合物的制备及结构模型[J]. *硅酸盐学报*, 2015, 43(9): 1294–1299.
ZUO Xiaochao, LIU Qingfu, JI Jingchao, et al. *J Chin Ceram Soc*,

- 2014, 118(45): 26017–26026.
- [44] MAKÓ É, KOVÁCS A, KRISTÓF T. Influencing parameters of direct homogenization intercalation of kaolinite with urea, dimethyl sulfoxide, formamide, and N-methylformamide[J]. *Appl Clay Sci*, 2019, 182: 105287.
- [45] 刘钦甫, 李晓光, 郭鹏, 等. 高岭石-烷基胺插层复合物的制备与纳米卷的形成[J]. *硅酸盐学报*, 2014, 42(8): 1064–1069.
LIU Qingfu, LI Xiaoguang, GUO Peng, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2104, 42(8): 1064–1069.
- [46] CHENG H, YANG J, FROST R L, et al. Thermal analysis and Infrared emission spectroscopic study of kaolinite–potassium acetate intercalate complex[J]. *J Therm Anal Calorim*, 2011, 103(2): 507–513.
- [47] ZHANG Y, LIU Q, WU Z, et al. Thermal behavior analysis of kaolinite–dimethylsulfoxide intercalation complex[J]. *J Therm Anal Calorim*, 2012, 110(3): 1167–1172.
- [48] SONG K, WANG X, QIAN P, et al. Theoretical study of interaction of formamide with kaolinite[J]. *Comput Theor Chem*, 2013, 1020: 72–80.
- [49] LIU Q, ZHANG S, CHENG H, et al. Thermal behavior of kaolinite–urea intercalation complex and molecular dynamics simulation for urea molecule orientation[J]. *J Therm Anal Calorim*, 2014, 117(1): 189–196.
- [50] SONG K H, ZHONG M J, WANG L, et al. Theoretical study of interaction of amide molecules with kaolinite[J]. *Comput Theor Chem*, 2014, 1050: 58–67.
- [51] DU X M, LIU Q F, CHENG H F. Preparation and analysis of kaolinite intercalated by potassium acetate[J]. *Adv Mater Res*, 2010, 150–151: 1220–1224.
- [52] MICHÁLKOVÁ A, TUNEGA D, NAGY L T. Theoretical study of interactions of dickite and kaolinite with small organic molecules[J]. *J Mol Struct*, 2002, 581(1–3): 37–49.
- [53] THOMPSON J G. Crystal structure of kaolinite: Dimethylsulfoxide intercalate[J]. *Clay Clay Miner*, 1985, 33(6): 490–500.
- [54] RAUPACH M. Nuclear magnetic resonance, infrared, and X-ray powder diffraction study of dimethylsulfoxide and dimethylselenoxide intercalates with kaolinite[J]. *Clay Clay Miner*, 1987, 35(3): 208–219.
- [55] MICHÁLKOVÁ A, TUNEGA D. Kaolinite: Dimethylsulfoxide intercalate: A theoretical study[J]. *J Phys Chem C*, 2007, 111(30): 11259–11266.
- [56] OLEJNÍK S, AYLMOORE L A G, POSNER A M, et al. Infrared spectra of kaolin mineral-dimethyl sulfoxide complexes[J]. *J Phys Chem*, 1968, 72(1): 241–249.
- [57] SCHOLTZO VÁ E, SMRČOK L. Hydrogen bonding and vibrational Spectra in Kaolinite-Dimethylsulfoxide and -Dimethylselenoxide Intercalates—A Solid-State Computational Study[J]. *Clays Clay Miner*, 2009, 57(1): 54–71.
- [58] ABOU-EL-SHERBINI K S, ELZAHANY E A M, WAHBA M A, et al. Evaluation of some intercalation methods of dimethylsulphoxide onto HCl-treated and untreated Egyptian kaolinite[J]. *Appl Clay Sci*, 2017, 137: 33–42.
- [59] FROST R L, KRISTOF J, HORVATH E, et al. Deintercalation of dimethylsulphoxide intercalated kaolinites – a DTA/TGA and Raman spectroscopic study[J]. *Thermochim Acta*, 1999, 327(1/2): 155–166.
- [60] ZHANG S, LIU Q, CHENG H, et al. Combined experimental and theoretical investigation of interactions between kaolinite inner surface and intercalated dimethyl sulfoxide[J]. *Appl Surf Sci*, 2015, 331: 234–240.
- [61] ZHANG S, LIU Q, CHENG H, et al. Mechanism responsible for intercalation of dimethyl sulfoxide in kaolinite: Molecular dynamics simulations[J]. *Appl Clay Sci*, 2018, 151: 46–53.
- [62] NAAMEN S, BEN RHAÏEM H, JEMAI S, et al. Study of disorder caused by the dehydration of hydrated kaolinite[J]. *Mater Sci Forum*, 2001, 378–381: 545–550.
- [63] 叶血清, 夏华, 黄海波. 高岭石-二甲亚砜插层复合物的热分析[J]. *硅酸盐学报*, 2006, 34(11): 1416–1419.
YE Xueqing, Xia Hua, Huang Haibo. *J Chin Ceram Soc*, 2006, 34(11): 1416–1419.
- [64] 张印民, 刘钦甫, 伍泽广, 等. 高岭石/二甲基亚砜插层复合物的制备及影响因素[J]. *硅酸盐学报*, 2011, 39(10): 1637–1643.
ZHANG Yinmin, LIU Qingfu, WU Zeguang, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2011, 39(10): 1637–1643.
- [65] FROST R L, KRISTOF J, PAROZ G N, et al. Role of Water in the Intercalation of Kaolinite with Hydrazine[J]. *J Colloid Interf Sci*, 1998, 208(1): 216–225.
- [66] FROST R L, KRISTOF J, PAROZ G N, et al. Molecular structure of dimethyl sulfoxide intercalated kaolinites[J]. *J Phys Chem B*, 1998, 102(43): 8519–8532.
- [67] YARIV S, LAPIDES I. Thermo-infrared-spectroscopy analysis of dimethylsulfoxide-kaolinite intercalation complexes[J]. *J Therm Anal Calorim*, 2008, 94(2): 433–440.
- [68] BISH D L. Rietveld refinement of the kaolinite structure at 1.5 K[J]. *Clays Clay Miner*, 1993, 41(6): 738–744.
- [69] PANG J, LIANG Y, MASUDA Y, et al. Swelling phenomena of the nonswelling clay induced by CO₂ and water cooperative adsorption in Janus-surface micropores[J]. *Environ Sci Technol*, 2020, 54(9): 5767–5773.
- [70] BOUGEARD D, SMIRNOV K S. Modelling studies of water in crystalline nanoporous aluminosilicates[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2007, 9(2): 226–245.
- [71] JI N, YING H. Molecular dynamics simulation on structure of water molecules in a kaolinite-water system[J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2009, 25(6): 1167–1172.
- [72] ZHANG S, LIU Q, CHENG H, et al. Intercalation of dodecylamine into kaolinite and its layering structure investigated by molecular dynamics simulation[J]. *J Colloid Interf Sci*, 2014, 430: 345–350.
- [73] MAKÓ É, KOVÁCS A, KATONA R, et al. Characterization of kaolinite-cetyltrimethylammonium chloride intercalation complex synthesized through eco-friendly kaolinite-urea pre-intercalation complex[J]. *Colloid Surf A*, 2016, 508: 265–273.