

大尺寸蒙脱石纳米片渗透水化剥离及调控机制

赵云良^{1,2}, 王梳桐¹, 陈立才¹, 高仁波¹, 张婷婷³, 解 蕾¹, 宋少先¹

(1. 武汉理工大学资源与环境工程学院, 武汉 430070; 2. 硅酸盐建筑材料国家重点实验室(武汉理工大学), 武汉 430070;
3. 武汉轻工大学化学与环境工程学院, 武汉 430023)

摘 要: 大尺寸的蒙脱石纳米片对于制备二维蒙脱石功能复合材料具有重要意义。采用原子力显微镜、透射电子显微镜和 X 射线衍射仪等方法研究了蒙脱石在渗透水化过程中的剥离行为, 通过电导率分析和分子动力学模拟揭示了渗透水化剥离蒙脱石的机理, 蒙脱石的剥片主要是在层间阳离子与外界水之间的渗透压作用下发生, 进一步揭示了蒙脱石渗透水化过程中透析水量和悬浮液质量分数调控二维剥离的作用机制。结果表明: 在渗透水化过程中, 蒙脱石的片层厚度逐渐减小, 但其片径尺寸并未遭到严重破坏, 从而成功制备了大尺寸的二维蒙脱石纳米片。渗透水化制备的二维蒙脱石的厚度可达到超声剥离的效果, 片径尺寸约为超声剥离的 2 倍以上。

关键词: 蒙脱石; 渗透水化; 剥离; 大尺寸; 二维纳米片

中图分类号: V254.3 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)10-3131-11

网络出版时间: 2024-08-28



二维纳米材料的厚度通常小于 5 nm, 片径尺寸则在 100 nm 以上甚至微米级, 因其二维结构具有独特的高径厚比、优异的稳定性和宽广的适应性等优越性能而受到广泛关注^[1]。蒙脱石是一种天然的层状硅酸盐矿物, 其基本结构单元由一层铝氧八面体夹在 2 个相邻的硅氧四面体层之间组成^[2]。由于硅氧四面体中的硅易被低价的铝取代, 八面体中的铝易被低价的镁等取代, 因而蒙脱石片层具有永久的负电荷, 这些负电荷通常由层间的金属阳离子(Na^+ , Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等)平衡^[3]。此外, 由于蒙脱石具有优异的水化膨胀能力^[4], 且相邻的蒙脱石层之间由弱的 van der Waals 力和静电力相连, 因此, 蒙脱石可以很容易地被剥离成单层或少数层纳米片^[5]。

与蒙脱石相比, 二维蒙脱石纳米片具有更大的比表面积、更高的径厚比、端面富含丰富的羟基, 因而在环境修复^[6-7]、储能材料^[8-9]、阻燃材料^[10]、薄膜材料^[11]等领域得到了广泛的应用。二维蒙脱石是制备高值化矿物功能材料的理想原料, 所以对于蒙脱石二维剥片的研究具有重要意义。二维蒙脱石的制备方法通常包括球磨法、剪切剥离法、插层剥

离和超声剥离等^[12]。此外, 许多学者对于对影响蒙脱石剥离的内在因素进行了大量的研究, 包括层间阳离子、层电荷密度等^[13-14]。当蒙脱石被剥离成单层或少数层的纳米片后, 纳米片的片径尺寸将成为影响二维蒙脱石特性及应用的关键因素。Chen 等^[10]发现大尺寸的二维蒙脱石纳米片可以有效降低柔性聚氨酯泡沫的可燃性。相关文献报道, 随着二维蒙脱石纳米片片径尺寸的增大, 纳米复合材料的模量、强度和热变形温度等均有较大的改善^[15]。然而, 传统的剥离方法输入的外部能量过高, 严重破坏蒙脱石纳米片的片径尺寸, 进而影响二维蒙脱石的高值化应用。因此, 研究一种新方法制备大尺寸二维蒙脱石纳米片很有必要。

本工作从水化膨胀削弱蒙脱石层间结合能的本质出发, 采用原子力显微镜(AFM)、扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)、X 射线衍射仪(XRD)研究了蒙脱石在渗透水化过程中的剥离行为, 通过电导率分析、分子动力学模拟等解释了渗透水化剥离蒙脱石的机理, 最后揭示了蒙脱石渗透水化过程中透析水量和悬浮液质量分数调控二维剥离

收稿日期: 2024-02-26。 修订日期: 2024-03-19。

基金项目: 国家重点研发计划青年科学家项目(2022YFC2906300); 国家自然科学基金面上项目(52374275); 湖北省自然科学基金杰出青年项目(2023AFA084)。

第一作者: 赵云良(1987—), 男, 博士, 教授。

通信作者: 陈立才(1996—), 男, 博士。

Received date: 2024-02-26. Revised date: 2024-03-19.

First author: ZHAO Yunliang (1987—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: zyl286@whut.edu.cn

Correspondent author: CHEN Licai (1996—), male, Ph.D.

E-mail: chenlc1219@whut.edu.cn

的作用机制。研究作为后续大尺寸二维蒙脱石纳米片的制备提供了理论指导,对推动二维蒙脱石高值化功能材料的发展具有十分重要的意义。

1 实验

1.1 原料与试剂

天然钙基蒙脱石样品取自内蒙古。研究所用试剂如下:氯化钠、无水乙醇,国药集团化学试剂有限公司,均为分析纯。本工作均采用美国 Millipore 公司 Milli-Q Direct 16 纯水仪所生产的 18.2 M Ω ·cm 的去离子水。

1.2 样品制备

1) 蒙脱石的提纯与钠化。将天然钙基蒙脱石样品配制成 50 g/L 悬浮液,采用 1 000 r/min 的转速机械搅拌 12 h,采用美国 Thermo Fisher 的 Sorvall ST16 型离心机离心除杂(1 000 r/min, 1 min)、脱水(4 000 r/min, 5 min)即可制备提纯钙基蒙脱石。钙基蒙脱石的钠化步骤为:将 20 g 提纯钙基蒙脱石加到 400 mL 的氯化钠溶液(1 mol/L),在 70 °C 水浴加热下以 600 r/min 搅拌 3 h 后,5 000 r/min 离心 5 min 脱水,然后继续加入氯化钠溶液,重复 3 次。最后一次钠化结束后,不需要离心,取少量悬浮液用去离子水洗涤 3 次,沉淀物为钠化蒙脱石样品,用于 XRD 测试;其余悬浮液保存在烧杯中用于后续渗透水化研究。蒙脱石原矿和钠化蒙脱石的 X 射线衍射谱如图 1 所示,蒙脱石原矿的 d_{001} 值为 1.50 nm,由此可知本工作采用的蒙脱石为钙基蒙脱石。钠化后蒙脱石的 d_{001} 值为 1.28 nm,由此可知,钙基蒙脱石已经成功钠化改型为钠基蒙脱石^[2],可以用于后续渗透水化的研究。

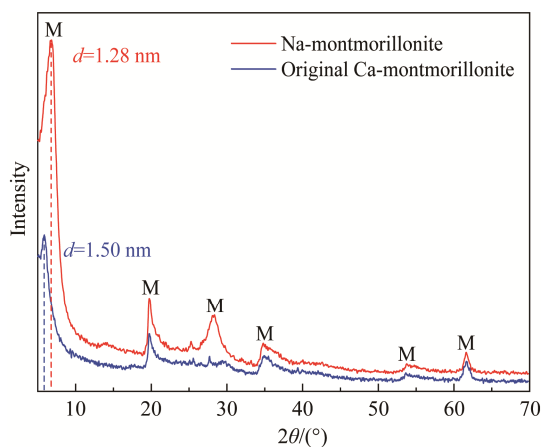


图 1 蒙脱石原矿与钠化蒙脱石的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of original montmorillonite (MMT) and Na-MMT

2) 渗透水化剥片。将钠化好的蒙脱石悬浮液搅拌分散,将透析袋一端用止水夹夹好(截留分子量为 3 000 Da),取 100 mL 悬浮液置于透析袋中,再将透析袋的另一端用止水夹夹好。然后将透析袋置于装有 500 mL 去离子水的烧杯中,将烧杯置于磁力搅拌器上以 200 r/min 的转速搅拌,前 12 h 内每 3 h 将烧杯中的水倒出并加上新的去离子水,24 h 和 36 h 再更换一次去离子水。在不同的时间间隔内,用移液枪从透析袋中取 2 mL 样品用于后续测试分析,并标记为样品 MMT- t (t 表示渗透水化时间, h)。

1.3 测试与表征

蒙脱石的物相分析采用德国布鲁克公司的 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪(XRD)进行测试。采用德国布鲁克公司的 Multi Mode 8 型原子力显微镜(AFM)和日本电子株式会社的 JEM-F200 型透射电子显微镜(TEM)对不同的二维蒙脱石纳米片的厚度进行表征,二维蒙脱石的形貌则采用日本电子株式会社的 JSM 7100F 型扫描电子显微镜(SEM)进行表征。蒙脱石悬浮液的电导率采用上海仪电科学仪器股份有限公司的 DDS-307 型电导率仪测试分析。不同蒙脱石的膨胀指数测试方法参见国标 GB/T 20973—2007。使用 Materials Studio 8.0 软件进行相关分子模拟计算,模拟计算方法可参见 Bai 等^[16]和 Tsagaropoulpu 等^[17]关于蒙脱石分子模拟的相关计算参数。

2 结果与讨论

2.1 蒙脱石在渗透水化过程中剥离行为

2.1.1 片层厚度变化规律 为了探究蒙脱石片层厚度在渗透水化过程中的变化规律,分别在 0、6、12、24、36 h 和 48 h 渗透水化时间内从透析袋中取样并采用 AFM 对蒙脱石样品进行测试。为了获取不同蒙脱石样品的片层厚度分布,每个样品均通过 NanoScope Analysis 1.5 软件捕获 100 个蒙脱石进行分析。

图 2 为蒙脱石的 AFM 测试示意图及不同渗透水化时间内蒙脱石的厚度统计结果。图 2a 和 2b 分别为蒙脱石的 AFM 结构图和尺寸测量示意图。由图 2c 可见,约有 86% 的钠化蒙脱石原矿的厚度大于 80 nm。随着水化时间的延长,样品 MMT-6 和样品 MMT-12 的厚度大于 80 nm 的比例逐渐减小至 59% 和 22%。图 2c 的统计结果表明 35% 和 28% 的样品 MMT-24 的厚度分布在 10~15 nm 和 15~20 nm。由此可知,随着渗透水化时间的延长,蒙脱石的片层

逐渐被剥开。此外,在渗透水化 36 h 以后,样品 MMT-36 和样品 MMT-48 的片层厚度小于 5 nm 的占比分别达到了 45% 和 68%,这说明采用渗透水化剥片成功地制备了二维蒙脱石纳米片。除此之外,可以看到仅有 14% 的样品 MMT-48 的厚度大于 10 nm,这与文献[18–19]报道的超声剥离制备的二维蒙脱

石纳米片厚度分布相近片,说明渗透水化剥片可以使蒙脱石达到很高的剥离程度。综上可知,在渗透水化作用下,蒙脱石可以被剥离成二维蒙脱石纳米片,随着渗透水化时间的延长,蒙脱石的剥离程度逐渐增大,并且可以达到超声剥离的厚度效果。

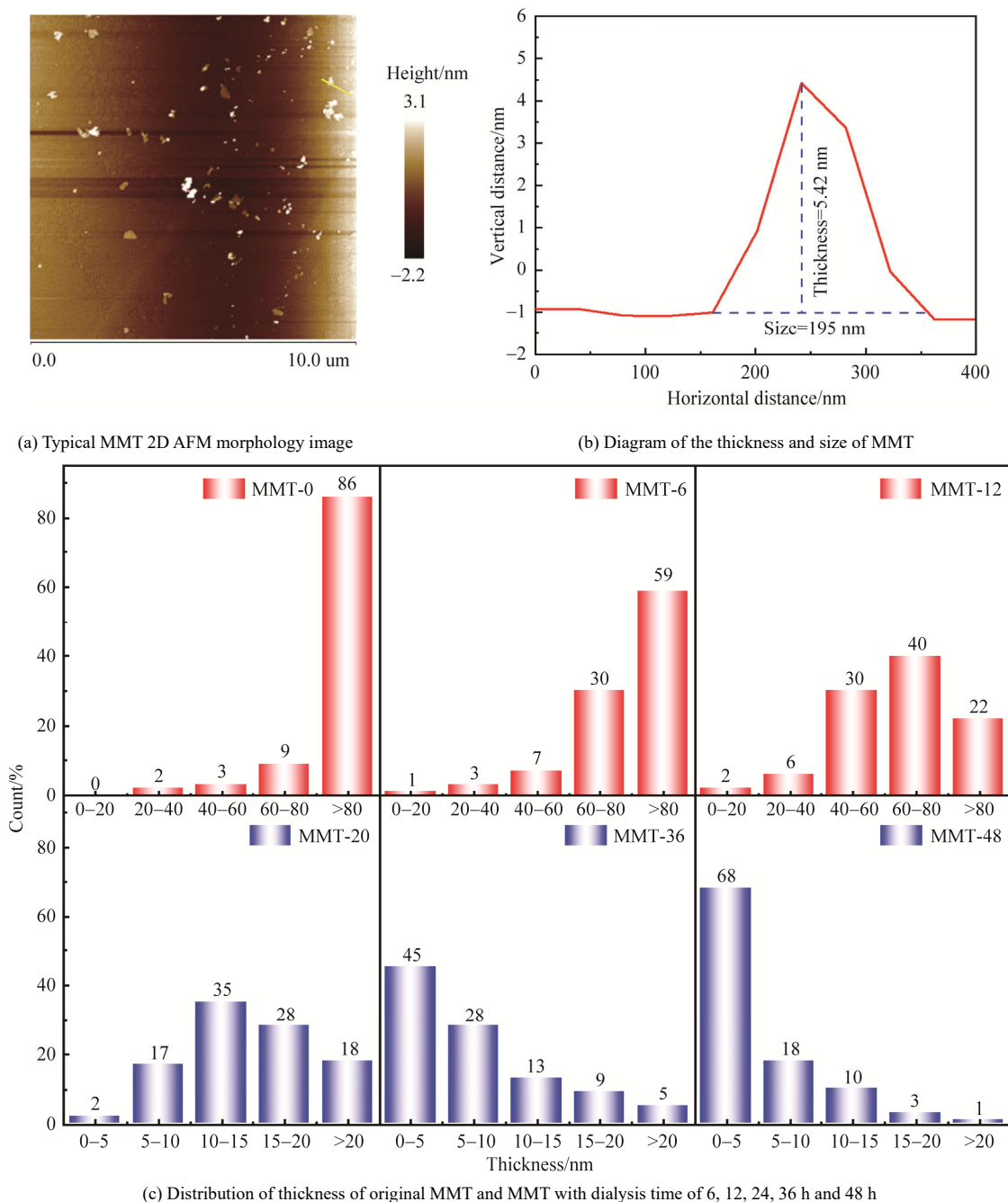


图 2 蒙脱石原矿和不同渗透水化时间蒙脱石 AFM 厚度统计结果

Fig. 2 Thickness statistical results of AFM of original MMT and MMT with different dialysis time

同时,对不同渗透水化时间内的蒙脱石取样进行了 TEM 分析,结果如图 3 所示。由图 3a 可见,钠化蒙脱石原矿的厚度约为 100 nm,与 AFM 的厚度统计结果基本一致。随着渗透水化时间的延长,

样品 MMT-6 和样品 MMT-12 的厚度逐渐减小至约为 50.0 nm 和 36.7 nm,这进一步证实了蒙脱石在渗透水化作用下能够实现逐渐剥离。图 3d 和 3e 的结果表明样品 MMT-24 和样品 MMT-36 的厚度已经被

剥离至约为 16.7 nm 和 8.3 nm。此外,对比图 3c、图 3d 和图 3e 的结果可以发现,当渗透水化时间延长至 12 h 后,每增大 12 h,蒙脱石的厚度约降低一半。此外,图 3f 的 TEM 照片结果表明样品 MMT-48 已经被剥离至只有 2 个片层,进一步证明了蒙脱石在渗透水化过程中可以被制备出厚度达到超声剥离效果的二维蒙脱石纳米片。

2.1.2 片径尺寸变化规律 AFM 和 TEM 的结果已经证实了蒙脱石在渗透水化过程中可以被剥离成只有几个纳米厚度的二维蒙脱石,为了揭示蒙脱石片径尺寸在渗透水化过程中的变化规律,采用 AFM 对不同渗透水化时间内蒙脱石的片径尺寸进行了统计分析,结果如图 4 所示。钠化后 73% 的蒙脱石的片径尺寸大于 600 nm,当渗透水化时间在 6~12 h 时,图 4 的统计结果表明样品 MMT-6 和样品 MMT-12 的片径尺寸仍然以大于 600 nm 为主,分别占 68% 和 65%,说明此时蒙脱石的片层尺寸几乎未遭到破坏。当渗透水化时间大于 24 h 时,蒙脱石的片径尺寸开始减小,约有 53% 和 63% 的样品 MMT-24 和样品 MMT-36 的片径尺寸小于 600 nm。由此可知,从渗透水化 24 h 开始,蒙脱石的片层开始被破坏。当渗透水化时间达到 48 h 时,图 4 的结果表明样品 MMT-48 的片径尺寸分布在 0~300 nm 和

300~600 nm 的分别占 48% 和 30%。陈天星^[14]采用相同的蒙脱石原矿为原料,经提纯钠化、超声剥离制备的二维蒙脱石纳米片的片径尺寸分布在 100~300 nm。因此,渗透水化制备的二维蒙脱石的片径尺寸约为超声剥离的 2 倍以上^[14,20],这证明了渗透水化成功地制备了大尺寸二维蒙脱石纳米片。

2.1.3 晶体结构与形貌对比 图 5 为不同渗透水化时间内蒙脱石的 XRD 谱。由图 5 可见,在 12 h 内蒙脱石的(001)晶面具有较强的衍射峰,说明此时蒙脱石的层状结构未遭到破坏,即蒙脱石的剥离程度较小,这与 AFM 和 TEM 的结果一致。当渗透水化时间延长至 24 h 时,蒙脱石的(001)峰开始出现宽化弥散,由此可知蒙脱石的片层结构开始被破坏,蒙脱石的剥离程度增大。随着渗透水化时间达到 36 h 和 48 h 时,蒙脱石的(001)晶面的衍射峰消失,表现出非晶态的衍射峰,说明此时蒙脱石已经被成功剥离成单层或少数层的纳米片层^[21]。此外,随着渗透水化时间的延长,蒙脱石的(100)晶面的衍射峰仍然存在并保持尖锐状态,说明渗透水化剥片只会剥离蒙脱石的片层厚度,但是其片径尺寸结构并未遭到严重破坏^[22]。XRD 结果再次证明了渗透水化是通过促进蒙脱石的水化膨胀实现蒙脱石的剥离,过程发生较为缓慢且温和,大幅保护了蒙脱石的片径尺寸。

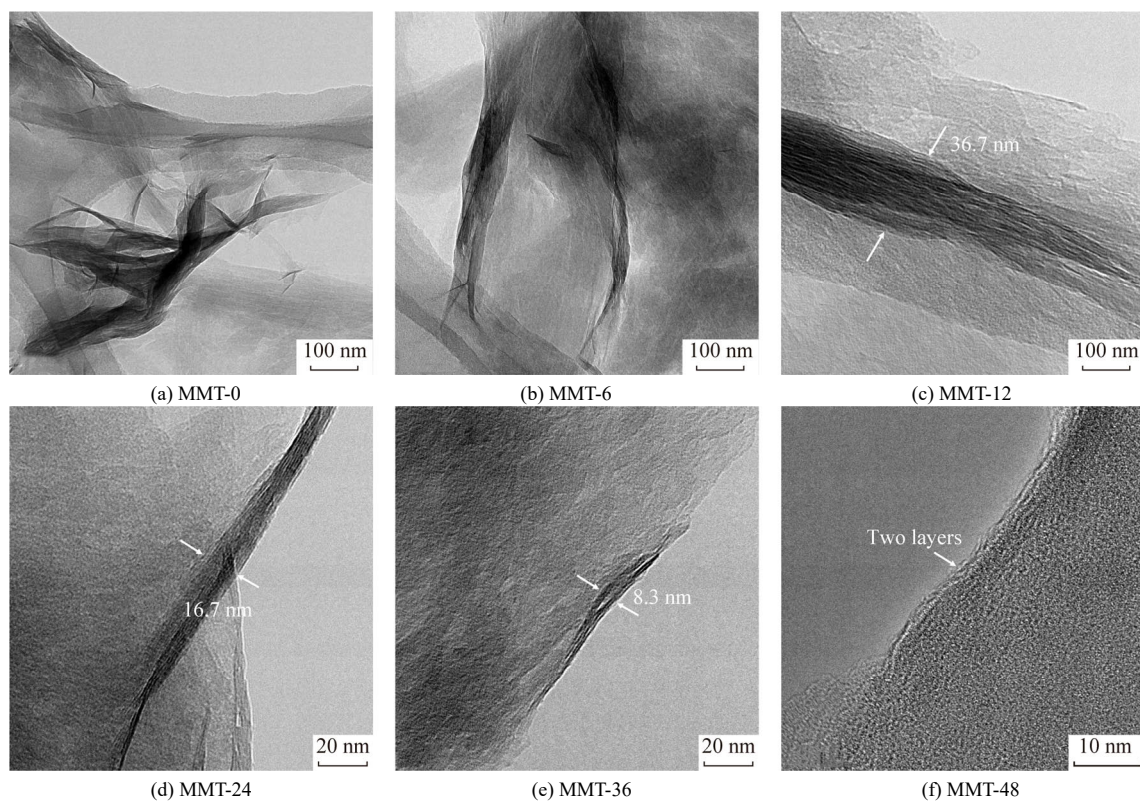


图 3 蒙脱石原矿和不同渗透水化时间蒙脱石的 TEM 照片

Fig. 3 TEM images of original MMT and MMT with different dialysis time

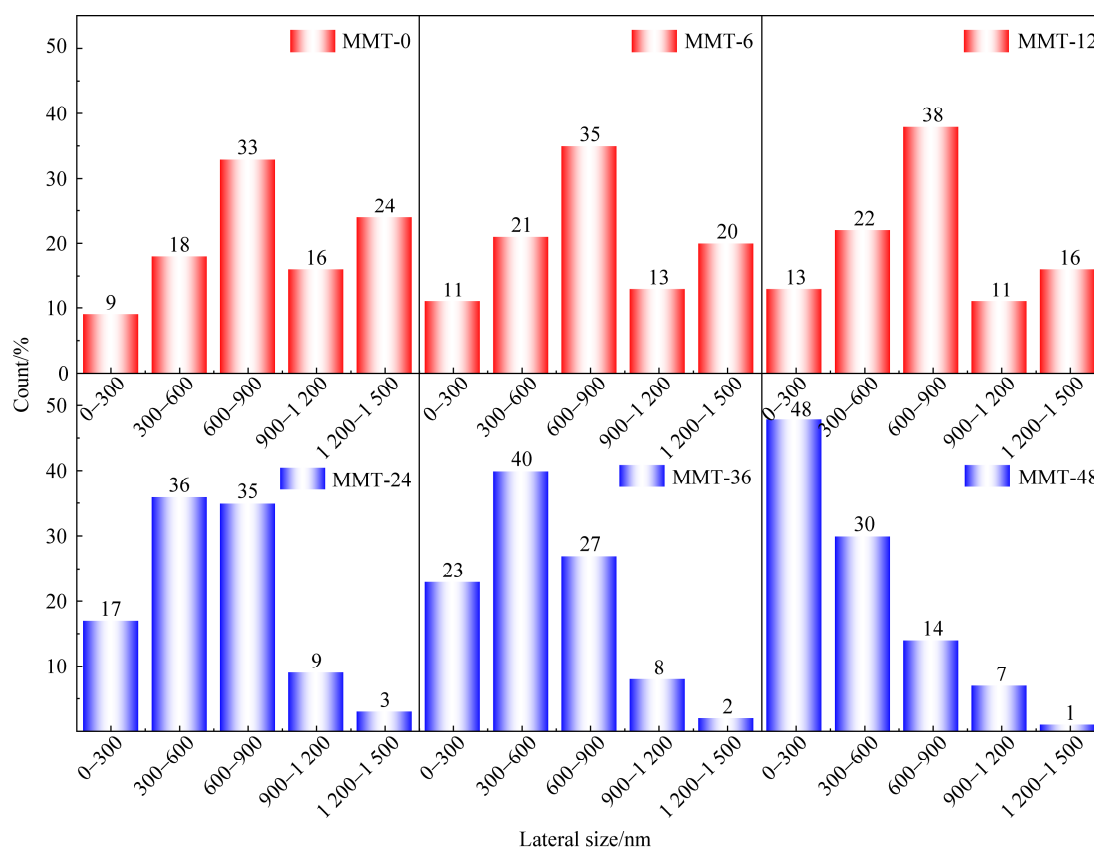


图 4 蒙脱石原矿和渗透水化时间 6, 12, 24, 36 h 和 48 h 下蒙脱石的片径尺寸分布

Fig. 4 Distribution of size of original MMT and MMT with dialysis time of 6, 12, 24, 36 h and 48 h

此外, 采用 SEM 对钠化蒙脱石原矿、渗透水化初期和渗透水化结束后的蒙脱石表面形貌进行了表征分析, 结果如图 6 所示。由图 6a 可见, 钠化蒙脱石原矿具有卷芯状结构且层状片层特征显著。从图 6b 可以清晰地看出在渗透水化初期, 蒙脱石的片层结构相比钠化蒙脱石原矿变得疏松, 由此可知蒙脱石在渗透水化过程中首先发生了水化膨胀。此外, 由图 6c 可见, 渗透水化结束后蒙脱石具有微米级的

片径尺寸和 3~4 nm 的厚度, 这再次证明了渗透水化在实现蒙脱石片层厚度剥离的同时能够较大幅度地保护蒙脱石的片径尺寸。Bai 等^[16]发现超声剥离将蒙脱石剥离成厚度小于 5 nm 的纳米片后, 纳米片的片径尺寸一般小于 200 nm, 这是因为超声剥离输入的能量过高, 先剥离的蒙脱石纳米片在继续超声的作用下会被破坏片层结构、降低片径尺寸, 这进一步证明了与超声剥离相比, 渗透水化能够有效地保护纳米片片径尺寸。

2.2 渗透水化剥离蒙脱石机理

为了研究渗透水化剥离二维蒙脱石的机理, 首先采用电导率仪对蒙脱石悬浮液的电导率进行了测试分析, 结果如图 7a 所示。由图 7a 可见, 随着渗透水化时间延长至 12 h, 蒙脱石悬浮液的电导率急剧下降, 这是因为蒙脱石悬浮液中有钠化过程中残余的过量 NaCl, 其与透析袋外的去离子水存在较高的渗透压, 从而使得蒙脱石悬浮液中的 NaCl 渗透至去离子水中, 同时部分水溶液通过透析袋进入蒙脱石。结合 SEM 和 AFM 结果可以知道在渗透水化初始阶段蒙脱石首先逐渐水化膨胀, 然后剥离成和原矿具有相似片径尺寸但是

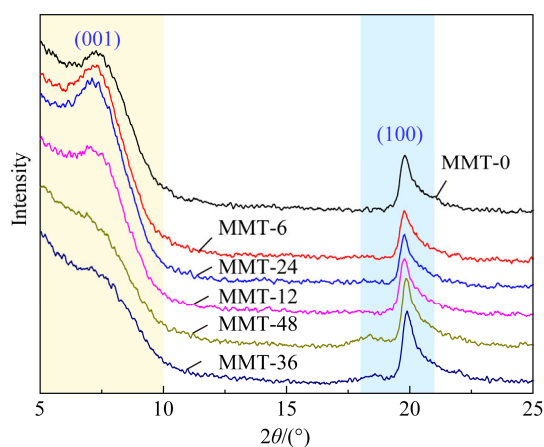


图 5 不同渗透水化时间内蒙脱石的 XRD 谱

Fig. 5 XRD patterns of MMT with different dialysis time

厚度有十几个纳米的片层。随着渗透水化时间的进一步延长,蒙脱石悬浮液的电导率基本保持不变,这是因为蒙脱石层间存在可交换的钠离子,从而赋予蒙脱石悬浮液一定的电导率。当蒙脱石悬浮液的电导率基本不变后,根据双电层的理论

可知,蒙脱石的层间阳离子与外界去离子水的离子浓度差将会使得蒙脱石与去离子水之间存在渗透压,在渗透压的作用下,更多的水分子将会进入蒙脱石的层间,从而促使蒙脱石进一步发生水化剥片^[23–24]。

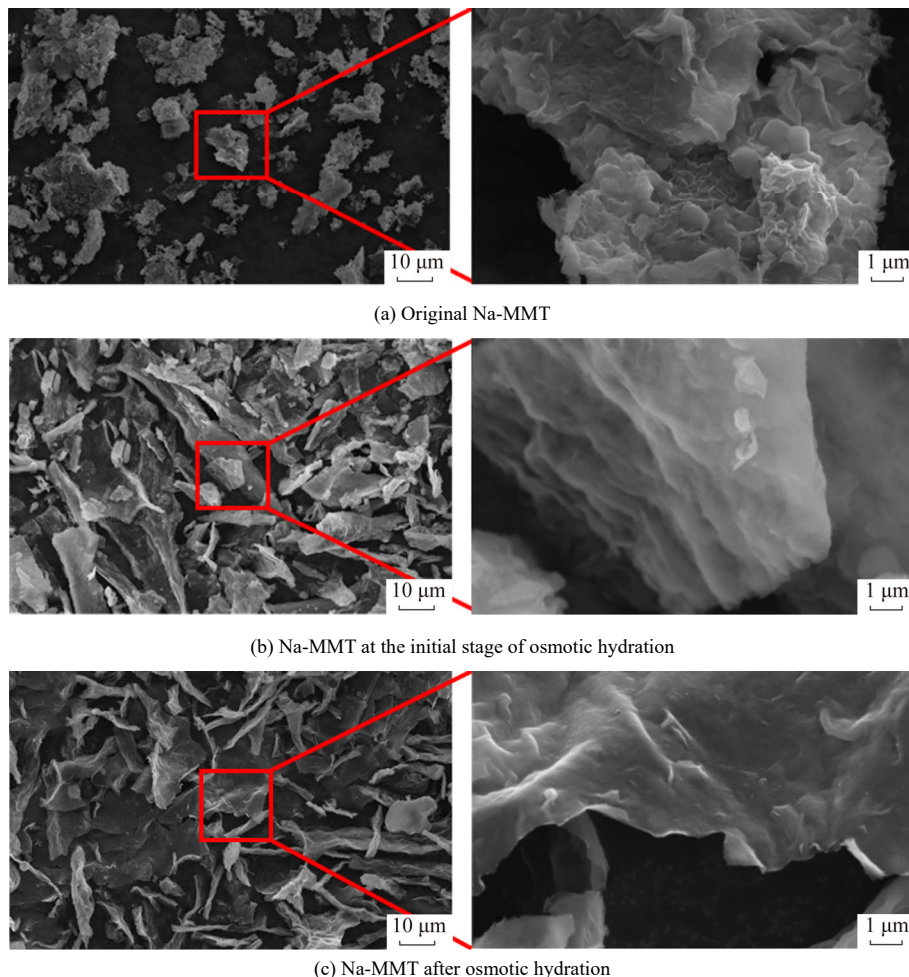


图 6 不同渗透水化阶段钠基蒙脱石的 SEM 照片

Fig. 6 SEM images of Na-MMT at different stage of osmotic hydration

此外,为了进一步证明蒙脱石的剥片主要是在层间阳离子与外界去离子水之间的渗透压作用下发生的,采用分子模拟分别计算了蒙脱石处于水环境和 0.5 mol/L NaCl 环境中的层间结合能。如图 7b 所示,随着盐浓度的降低,蒙脱石的层间结合能也在减小,蒙脱石的层间结合能越低,蒙脱石越易发生剥离^[25],这初步验证了蒙脱石的剥片主要是在层间阳离子与外界去离子水之间的渗透压作用下发生的。自扩散系数能够说明颗粒随时间的变动幅度,可以通过均方根位移(MSD)求出。分别计算了蒙脱石的层间水和溶剂水的自扩散系数,结果如图 7c 和 7d 所示,自扩散系数参考式(1)计算:

$$D = \frac{1}{6N_t} \langle |r(t) - r|^2 \rangle \quad (1)$$

其中 N 为原子数; r 为原子的位置; t 为时间; $\langle |r(t) - r|^2 \rangle$ 为均方根位移。

图 7c 中,蒙脱石悬浮液中不存在和存在 0.5 mol/L NaCl 的层间水自扩散系数分别为 $6.78 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 和 $6.17 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$,而图 7d 中,蒙脱石中不存在和存在 0.5 mol/L NaCl 的溶剂水自扩散系数分别为 $3.32 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 和 $2.32 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$,说明蒙脱石悬浮液中不存在氯化钠时蒙脱石层间水分子和溶剂水分子受到的约束小,扩散更快。由此可知,更大的层间水和溶剂水自扩散系数表明蒙脱石悬浮液中不存在氯化钠时水分子更易进入蒙脱石的层间,蒙脱石更易发生水化膨胀和剥离,这进一步证实了蒙脱石的剥片主要是在层间阳离子与外界去离子水之间的渗透压作用下发生的。

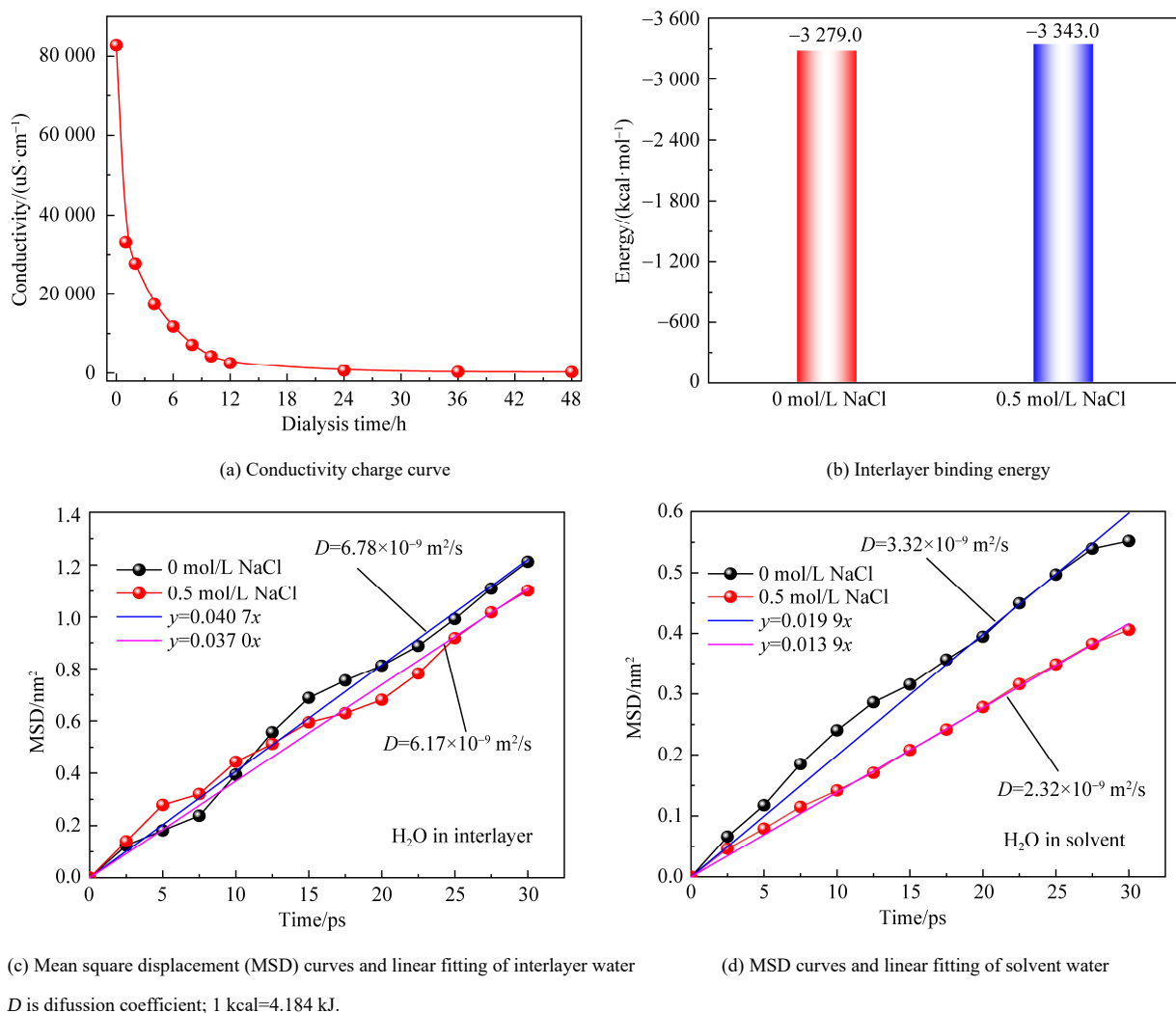


图 7 电导率曲线与分子动力学模拟结果
Fig. 7 Conductivity curves and molecular dynamics simulation results

2.3 渗透水化剥离蒙脱石调控及机制

由分子模拟的结果可知蒙脱石层间阳离子与外界去离子水之间的渗透压将决定蒙脱石剥离的快慢, 渗透压的计算可由 van't Hoff 方程计算, 如式(2)所示:

$$\pi = kT \sum (n_A - n_B) = RT \sum (c_A - c_B) \quad (2)$$

式中: π 为渗透压; n_A 为层间阳离子的物质的量; n_B 为外界去离子水的物质的量; c_A 为层间阳离子的浓度; c_B 为外界去离子水的浓度; k 为渗透系数; R 为气体常数; T 为绝对温度^[23-24]。由式(2)可知, 可以通过增大用水量以及增大蒙脱石悬浮液的浓度来增大渗透压, 进而改善蒙脱石的剥离程度。

2.3.1 用水量 渗透水化的用水量越大, 透析袋外的去离子水的离子浓度越小, 从而促使蒙脱石与外界去离子水之间的渗透压越大, 为了研究不同用水量对蒙脱石渗透水化剥离的影响, 采用 SEM 分别测试了渗透水化 48 h 后, 用水量分别为 3、18、21 L

和 30 L 时蒙脱石的形貌, 结果如图 8 所示。对比图 8a 和 8b 可知, 随着用水量由 3 L 增加到 18 L, 二维蒙脱石的片径尺寸在减小, 这是因为当用水量较多时, 蒙脱石层间阳离子与透析袋外去离子水之间的浓度差增大, 从而在持续较高的渗透压作用下, 促使蒙脱石的水化剥片作用更强, 片径尺寸也随之减小。但是, 随着用水量继续增大至 21 L 和 30 L, 由图 8c 和 8d 可见, 二维蒙脱石的片径尺寸基本相近, 这是因为蒙脱石层间阳离子的数量是一定的, 当用水量继续增大时, 渗透压的增大幅度有限。此外, 由图 9 的厚度分布统计图可见, 用水量为 18、21 L 和 30 L 下的二维蒙脱石的厚度比用水量为 3 L 时的厚度更小。综上可知, 蒙脱石的剥离程度随用水量的增大先增强后趋于平稳, 但是蒙脱石的片径尺寸也会先减小后不变, 因而在制备大尺寸二维蒙脱石的过程中不能过度地增大用水量。

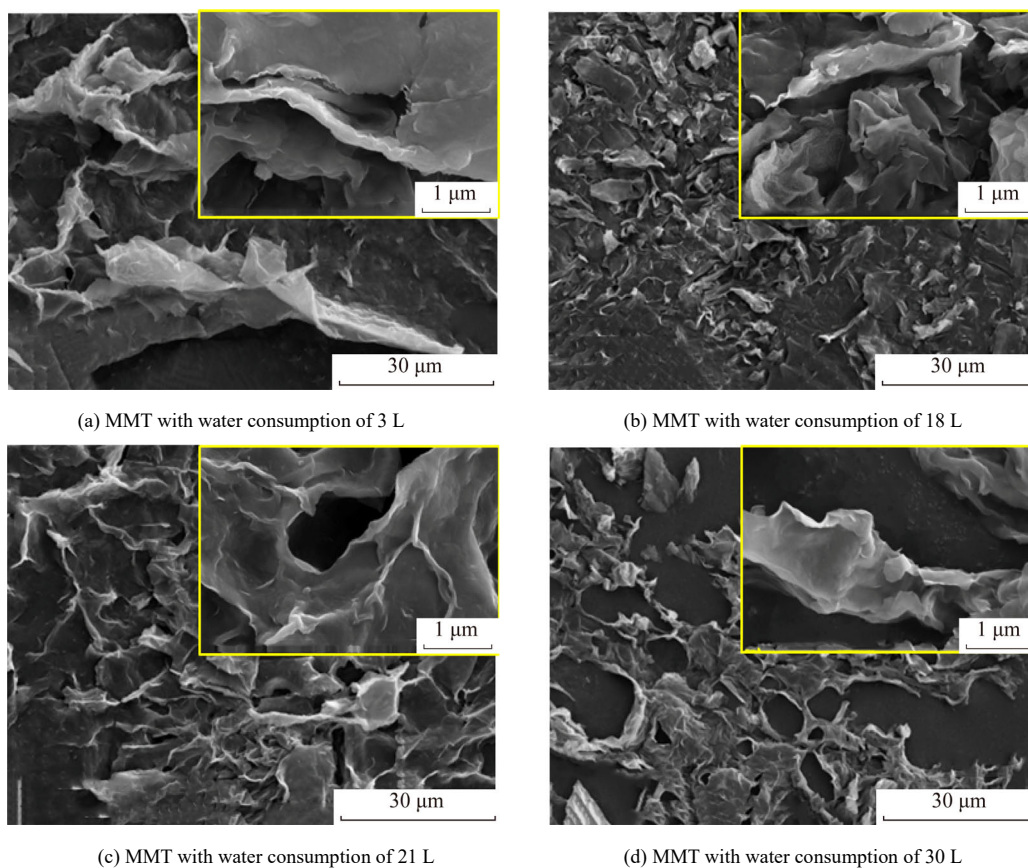


图 8 不同用水量下渗透水化时间 48 h 后蒙脱石的 SEM 照片

Fig. 8 SEM images of MMT with different water consumption at dialysis time of 48 h

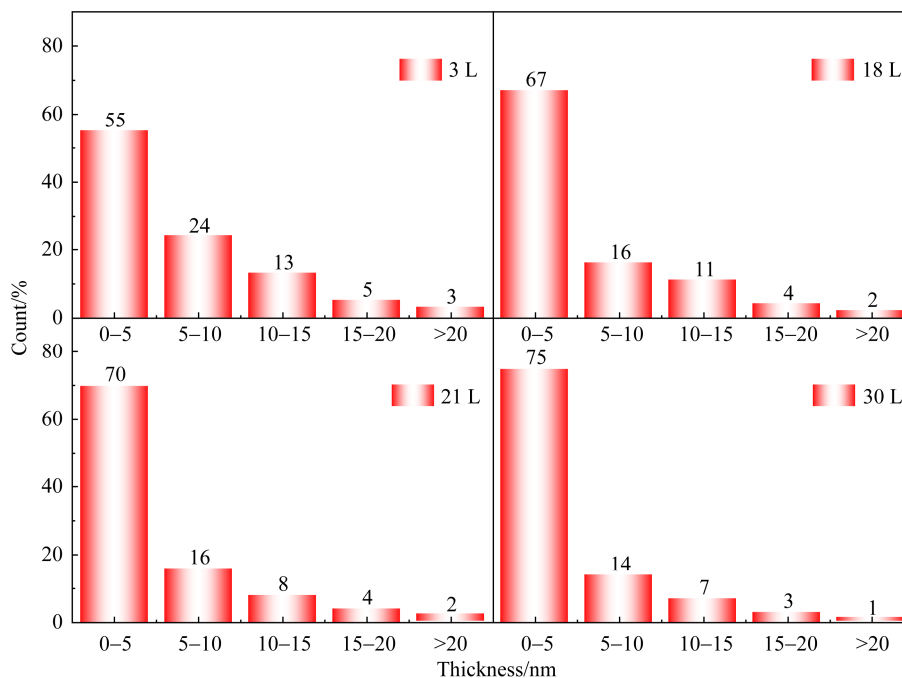


图 9 渗透水化时间 48 h 下不同用水量时蒙脱石厚度分布

Fig. 9 Distribution of thickness of MMT with different water consumption

2.3.2 蒙脱石悬浮液浓度 采用 AFM 统计分析了渗透水化 48 h 后, 悬浮液质量分数分别为

1%、3%、5%和 7%时蒙脱石的厚度分布, 结果如图 10 所示。随着蒙脱石悬浮液质量分数由 1%增

加到 3%, 二维蒙脱石的厚度也在逐渐减小, 蒙脱石的剥离程度越来越高, 这是因为当用水量恒定时, 随着蒙脱石悬浮液质量分数的增大, 蒙脱石悬浮液体系与外界去离子水之间的离子浓度差越大, 进而促使蒙脱石的剥离程度越高。但是, 随着蒙脱石悬浮液的质量分数继续增大, 蒙脱石的片层厚度逐渐增大、剥离程度变差, 这是因为用水量恒定时, 随着蒙脱石悬浮液质量分数的进一步增大, 扩散至去离子水中的盐浓度增大, 进而削弱了蒙脱石层间阳离子与透析袋外的离子浓度差, 从而使得渗透压减小, 蒙脱石的剥离程度变

差。为了验证上述推论, 测试了电导率平衡后不同固含量的蒙脱石的膨胀指数, 结果如图 11 所示。由图 11 可见, 悬浮液质量分数分别为 1%、3%、5%、7%和 9%时蒙脱石的膨胀指数分别为 45.67、54.00、50.33、41.67 mL/2 g 和 36.33 mL/2 g, 相关研究表明, 蒙脱石的膨胀指数越大, 层间静电引力小, 更易剥离制备大尺寸二维纳米片^[26-27]。综上可知, 蒙脱石的剥离程度随蒙脱石悬浮液浓度的增大先增大后减小, 由于悬浮液质量分数为 3%和 5%时, 蒙脱石的片径尺寸均比较大, 因而制备大尺寸二维蒙脱石的最佳悬浮液质量分数为 3%~5%。

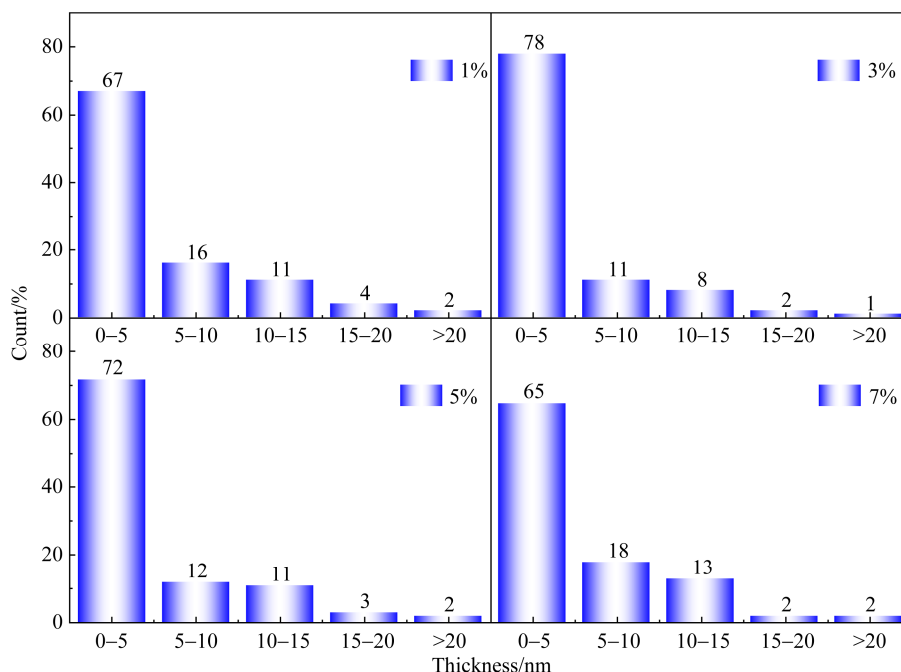


图 10 渗透水化时间 48 h 下不同质量分数悬浮液时蒙脱石厚度分布

Fig. 10 Distribution of thickness of MMT with different mass fraction

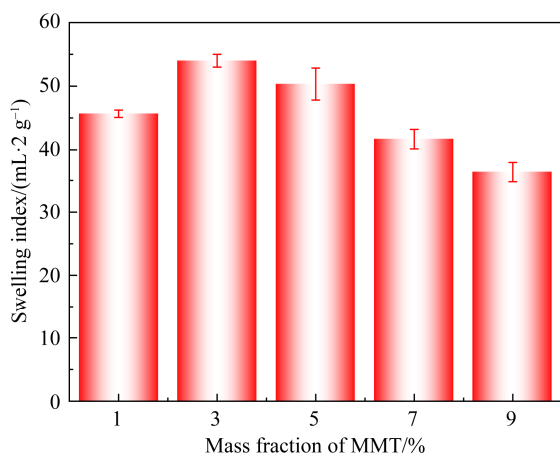


图 11 电导率平衡后悬浮液质量分数为 1%、3%、5%、7%和 9%时蒙脱石的膨胀指数

Fig. 11 Swelling index of MMT with mass fraction of 1%, 3%, 5%, 7% and 9% after equilibrium conductivity

综上所述, 渗透水化剥离主要是通过强化蒙脱石的水化膨胀作用力, 外部输入的能量较低, 蒙脱石的片径尺寸不会遭到严重破坏, 易于制备大尺寸二维蒙脱石纳米片, 同时该方法生产成本比较低, 易于规模化制备二维蒙脱石, 对推动二维蒙脱石在新兴领域的应用具有重要意义。

3 结论

1) 在渗透水化过程中, 蒙脱石的片层厚度逐渐减小, 但其片径尺寸并未遭到严重破坏, 从而成功制备了大尺寸的二维蒙脱石纳米片, 有利于推动二维蒙脱石在盐湖锂镁分离薄膜、燃料电池质子交换膜等领域的发展。

2) 电导率分析和分子模拟结果揭示了渗透水

化剥离蒙脱石的机理，蒙脱石的剥片主要是在层间阳离子与外界水之间的渗透压作用下发生的。

3) 蒙脱石的剥离程度随用水量的增大先增强后趋于平稳，随悬浮液质量分数的增大先增强后减弱，揭示了蒙脱石渗透水化过程中透析水量和悬浮液浓度调控二维剥离的作用机制。

参考文献:

- [1] 吴丽梅, 王晔, 罗茗遥, 等. 二维蒙脱石纳米片对石蜡的包覆封装及其储热调温性能[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(11): 2941–2950.
WU Limei, WANG Ye, LUO Mingyao, et al. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(11): 2941–2950.
- [2] 高仁波, 赵云良, 陈立才, 等. 蒙脱石层电荷密度对其二维纳米片剥离的影响[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(7): 1420–1428.
GAO Renbo, ZHAO Yunliang, CHEN Licai, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(7): 1420–1428.
- [3] 赵云良, 白皓宇, 易浩, 等. 二维蒙脱石的制备及环境功能应用[J]. 金属矿山, 2020(10): 70–81.
ZHAO Yunliang, BAI Haoyu, YI Hao, et al. Met Mine, 2020(10): 70–81.
- [4] AKINWUNMI B, HIRVI J T, KASA S, et al. Swelling pressure of Na- and Ca-montmorillonites in saline environments: A molecular dynamics study[J]. Chem Phys, 2020, 528: 110511.
- [5] 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.
- [6] ZHANG T T, WANG W, ZHAO Y L, et al. Removal of heavy metals and dyes by clay-based adsorbents: From natural clays to 1D and 2D nano-composites[J]. Chem Eng J, 2021, 420: 127574.
- [7] ZHANG T T, LI M L, CHEN L C, et al. Novel montmorillonite nanosheets-based hydrogel beads with high adsorption performance and structural strength for removal of dyes and heavy metals[J]. Chem Phys Lett, 2023, 813: 140322.
- [8] YI H, ZHAO Y L, SONG S X. Development of superior stable two-dimensional montmorillonite nanosheet based working nanofluids for direct solar energy harvesting and utilization[J]. Appl Clay Sci, 2021, 200: 105886.
- [9] WU L M, LIU Q X, WANG X L, et al. Preparation of two-dimensional nano montmorillonite/stearic acid energy storage composites with excellent stability and heat storage property[J]. Appl Clay Sci, 2020, 191: 105614.
- [10] 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, 2019, 11(2): 213.
- [11] ZHANG T T, BAI H Y, ZHAO Y L, et al. Precise cation recognition in two-dimensional nanofluidic channels of clay membranes imparted from intrinsic selectivity of clays[J]. ACS Nano, 2022, 16(3): 4930–4939.
- [12] CHEN L C, ZHAO Y L, BAI H Y, et al. A novel gasification exfoliation method of the preparation of anhydrous montmorillonite nanosheets for inhibiting restack problem suffering from dehydration[J]. Appl Clay Sci, 2022, 217: 106394.
- [13] 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[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2018.
- [14] 陈天星. 蒙脱石剥片与胶体特征的关系及制备 Si 纳米片的研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2019.
CHEN Tianxing. Correlation of colloidal characteristics with exfoliation of montmorillonite and preparation of Si nanosheets[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2019.
- [15] LU C S, MAI Y W. Influence of aspect ratio on barrier properties of polymer-clay nanocomposites[J]. Phys Rev Lett, 2005, 95(8): 088303.
- [16] 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.
- [17] TSAGKAROPOULOU G, ALLEN F J, CLARKE S M, et al. Self-assembly and adsorption of cetyltrimethylammonium bromide and didodecyltrimethylammonium bromide surfactants at the mica-water interface[J]. Soft Matter, 2019, 15(41): 8402–8411.
- [18] DING Z M, LI J, XIN W, et al. Facile and high-concentration exfoliation of montmorillonite into mono-layered nanosheets and application in multifunctional waterborne polyurethane coating[J]. Appl Clay Sci, 2020, 198: 105798.
- [19] HUANG M Y, CHEN Y, YAN X, et al. Two-dimensional Montmorillonite membranes with efficient water filtration[J]. J Membr Sci, 2020, 614: 118540.
- [20] ZHONG L L, HU S X, YANG X J, et al. Difference in the preparation of two-dimensional nanosheets of montmorillonite from different regions: Role of the layer charge density[J]. Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects, 2021, 617: 126364.
- [21] TOMBÁČZ E, SZEKERES M. Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: The specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes[J]. Appl Clay Sci, 2004, 27(1–2): 75–94.
- [22] 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.
- [23] 晏钰哲. 基于双电层与吸附势理论的膨胀土水化膨胀微观机制分析[D]. 信阳: 信阳师范学院, 2023.
YAN Yuzhe. Micro-mechanism analysis of hydration and expansion of expansive soil based on diffuse double-layer theory and soil sorptive potential theory[D]. Xinyang: Xinyang Normal University, 2023.
- [24] 何俊, 施建勇. 膨润土中饱和渗透系数的计算[J]. 岩石力学与工程学报, 2007, 26(增刊 2): 3920–3925.
HE Jun, SHI Jianyong. Chin J Rock Mech Eng, 2007, 26(Suppl 2): 3920–3925.
- [25] AKINWUNMI B, KPORHA F E A, HIRVI J T, et al. Atomistic simulations of the swelling behaviour of Na-montmorillonite in mixed NaCl and CaCl₂ solutions[J]. Chem Phys, 2020, 533: 110712.
- [26] CHEN Y G, JIA L Y, LI Q, et al. Swelling deformation of compacted GMZ bentonite experiencing chemical cycles of sodium–calcium exchange and salinization-desalinization effect[J]. Appl Clay Sci, 2017, 141: 55–63.
- [27] LI X, ZHU C, JIA Z Q, et al. Confinement effects and mechanistic aspects for montmorillonite nanopores[J]. J Colloid Interface Sci, 2018, 523: 18–26.

Exfoliation and Preparation of Montmorillonite Nanosheets with Large Size Based on Osmotic Hydration

ZHAO Yunliang^{1,2}, WANG Shutong¹, CHEN Licai¹, GAO Renbo¹, ZHANG Tingting³, XIE Lei¹, SONG Shaoxian¹

(1. School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;

2. State Key Laboratory of Silicate Materials for Architectures, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;

3. School of Chemical and Environmental Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China)

Extended Abstract

Introduction Montmorillonite (MMT) nanosheets with large sizes is significant for controllable preparation of MMT functional nanocomposite materials. Compared with MMT, two-dimensional MMT nanosheets have a larger specific surface area, higher aspect ratio and richer hydroxyl groups at the edges. Therefore, MMT nanosheets are widely applied in the fields like environmental remediation, energy storage, flame retardant and membrane materials. The methods for preparing two-dimensional MMT nanosheets include mechanical milling, shearing, intercalation and ultrasonic exfoliation. However, the size of MMT nanosheets can be seriously damaged because of the higher external energy input of these exfoliation methods, thus affecting the applications. It is thus necessary to propose a new method for preparing MMT nanosheets with large sizes. In this paper, a method of MMT exfoliation was investigated based on its nature of osmotic hydration through weakening the interlayer binding energy of MMT. The exfoliation mechanism of MMT based on osmotic hydration was revealed *via* the conductivity analysis and molecular simulation. In addition, the regulation mechanism of exfoliation was also explored through the regulation of the water consumption and the concentration of MMT suspension during the osmotic hydration.

Methods Sodium-exchanged MMT suspensions were stirred and dispersed. One end of a dialysis bag (a molecular weight cutoff of 3 000 Da) was sealed using a clamp. Subsequently, 100 mL of the suspensions was transferred into the dialysis bag, followed by sealing the other end with another clamp. Afterwards, the dialysis bag was placed in a beaker containing 500 mL of deionized water. The suspensions in the beaker were stirred in a magnetic stirrer at 200 r/min. Within the initial 12 h, the water in the beaker was refreshed every 3 h by pouring it out and replacing it with fresh deionized water. At 24 h and 36 h, the deionized water was replaced once again. At different time intervals, 2 mL samples were extracted from the dialysis bag using a pipette for subsequent test and analysis. These samples were labeled as MMT-*t* (where “*t*” represents the osmotic hydration time). The thickness of different two-dimensional MMT nanosheets was characterized by a model Multi Mode 8 atomic force microscope and a model JEM-F200 transmission electron microscope. Besides, the morphology of the two-dimensional MMT was determined by a model JSM 7100F scanning electron microscope.

Results and discussion MMT can be exfoliated into two-dimensional nanosheets during the osmotic hydration. The exfoliation degree of montmorillonite gradually increases with extending the osmotic hydration time to 48 h, which can achieve the thickness of MMT nanosheets similar to that of ultrasonic exfoliation. From the particle size distribution of MMT with dialysis time, the size distribution of MMT-48 is 48% in 0–300 nm and 30% in 300–600 nm, respectively. However, the size of MMT nanosheets using the same raw MMT material prepared by the ultrasonic exfoliation was distributed in the range of 100–300 nm. Therefore, the sizes of two-dimensional MMT nanosheets prepared by the osmotic hydration have more than twice greater than those by the ultrasonic exfoliation, demonstrating the effective preparation of two-dimensional MMT nanosheets with large sizes.

Furthermore, the exfoliation behavior of MMT through the osmotic hydration was investigated. The XRD patterns show that the a plane (001) of MMT appears a broad dispersion when the osmotic hydration time extends to 24 h, indicating that the laminar structure of MMT is destroyed and the exfoliation degree of MMT is increased. As the osmotic hydration time is 36 h or 48 h, the diffraction peaks corresponding to the crystal plane (001) of MMT disappear, exhibiting the emergence of an amorphous diffraction peak. This demonstrated that MMT is effectively exfoliated into nanosheets with a single layer or a few layers. The XRD patterns confirm that the exfoliation of MMT based on the osmotic hydration is achieved *via* promoting the hydration expansion. In addition, the exfoliation process is relatively slow and gentle, greatly protecting the size of MMT. There is osmotic pressure between MMT and the deionized water because of the concentration gradient between the interlayer cations of MMT and the deionized water in the surrounding environment. In osmotic pressure, more water molecules can penetrate into the interlayer of MMT, thereby promoting a further hydration exfoliation of MMT. The size of montmorillonite cannot be seriously damaged due to the increased hydration expansion force and low external input energy, resulting in the easier preparation of MMT nanosheets with large-sizes.

Conclusions The thickness of MMT gradually decreased, but the size of MMT was barely damaged during the osmotic hydration, resulting in the effective preparation of two-dimensional MMT nanosheets with large sizes. The conductivity analysis and molecular simulation indicated that the exfoliation of MMT was controlled by the osmotic pressure between the interlayer cations and the external water. The exfoliation degree of MMT could be controllable with the water consumption and suspension concentration. The two-dimensional MMT nanosheets prepared by osmotic hydration had a thickness similar to that by ultrasonic exfoliation, and the size of MMT nanosheets prepared by osmotic hydration was twice greater than that by ultrasonic exfoliation.

Keywords montmorillonite; osmotic hydration; exfoliation; large size; two-dimensional nanosheets