

Квантово-химическое исследование сорбционных свойств катионзамещенных форм монтмориллонита

А.С. Каспржицкий, Г.И. Лазоренко, В.А. Явна

Ростовский государственный университет путей сообщения

Аннотация: В работе представлены результаты исследований одного из наиболее распространенных представителей минералов подкласса слоистых силикатов - монтмориллонита, входящего в состав природной дисперсии бентонита Миллеровского месторождения, методами теории функционала плотности (DFT). Экспериментально исследована гигроскопическая влажность моноионных форм слоистых силикатов смектитовой группы, как наиболее активной составляющей данной природной дисперсии. Установлена корреляция значений гигроскопичности и теоретических значений межпакетных расстояний в исследованных минералах, полученных при расчете полных энергий с оптимизацией их кристаллической структуры.

Ключевые слова: слоистые силикаты, обменные катионы, теория функционала плотности, гигроскопичность, монтмориллонит.

Высокие адсорбционные, каталитические и ионообменные свойства минералов подкласса слоистых силикатов, возможность регулирования их структуры и свойств, наличие крупных промышленных месторождений и дешевизна этих материалов создают серьезные предпосылки их использования во многих отраслях научно-производственной деятельности. В индустриальном плане это связано с широкими перспективами применения наноразмерных функциональных и композиционных слоисто-силикатных материалов в качестве катализаторов [1], сорбентов [2], сенсоров [3], электродов [4], антибактериальных материалов [5], фармацевтических препаратов [6], материалов лакокрасочной [7] и керамической промышленности [8] и др. [9]. В экологическом аспекте это обусловлено тем, что в настоящее время поиск сорбентов, наиболее эффективных для экологизации производственной деятельности в части защиты окружающей среды от загрязнения предполагает использование природных объектов [10, 11].

Химические и физические свойства слоистых силикатов неразрывно связаны с некоторыми аспектами взаимодействия воды с поверхностью этих минералов. Известно, что поведение сорбции воды сильно зависит от состава обменного катионного комплекса [12]. Динамика гидратации этих катионов и взаимодействие воды с ионами металлов лежат в основе многих важных процессов, определяющих макроскопические свойства слоистых силикатов, а также горных пород, вмещающих эти минералы, включая их способность к набуханию в воде, пластичность, гигроскопичность. Механизмы, лежащие в основе этих взаимодействий, в последние годы являются предметом интенсивных исследований с использованием широкого спектра экспериментальных методов [13 - 18]. Повышенный интерес к изучению слоистых силикатов стимулировал появление новых и развитие существующих инструментов для классического атомистического моделирования этих объектов, включающих методы молекулярной динамики и Монте-Карло. В частности, были разработаны новые силовые поля [19, 20], в которых варьируемые параметры, описывающие взаимодействие между атомами и соединениями, входящими в структуру слоистых силикатов, подобраны с использованием методов классической физики, высокоточных квантово-химических методов или экспериментальных данных. Опыт использования этих методов [21, 22] показывает, что они дают удовлетворительные результаты при описании динамических и термодинамических характеристик слоистых силикатов, и помогают в интерпретации результатов рентгеноструктурного анализа и других аналитических методов. Тем не менее, некоторые геометрические особенности, такие как расстояние между слоями и водородная связь, слабые взаимодействия в межпакетном пространстве, оптические, энергетические и другие характеристики воспроизводятся недостаточно точно. Исследование этих характеристик требует более сложных и точных методов квантово-

химических расчетов. В настоящее время теория функционала плотности (DFT) [23] является одним из наиболее достоверных и точных теоретических подходов к исследованию электронной структуры и свойств твердых тел. Методы DFT хорошо зарекомендовали себя в случае исследуемых слоистых силикатов при расчете структурных параметров, сорбционных, электрических, механических и других физических свойств [24 - 26].

Данная работа посвящена теоретическому квантово-химическому исследованию гигроскопичности моноионных форм монтмориллонита на примере природной дисперсии слоистых силикатов Миллеровского месторождения (РФ), учитывающему кристаллографические особенности преобладающих в дисперсии минералов.

Расчет электронной структуры и свойств монтмориллонита выполнен методом DFT, реализованным в программном продукте CASTEP, с использованием ресурсов суперкомпьютерного комплекса МГУ имени М.В. Ломоносова [27]. Параметры элементарной ячейки (рис. 1) и координаты атомов исследуемого минерала определены в работе [28]. Расчет полной энергии выполнен в обобщенном градиентном приближении GGA с использованием обменно-корреляционного функционала PW91. Блоховские функции электронов в кристалле определены в виде разложения по базису плоских волн с энергией отсечки равной 350 эВ. Для генерации k-точек был использован метод Монкхорста-Пака с сеткой размерностью $3 \times 1 \times 1$. Условием сходимости самосогласованных вычислений являлась неизменность полной энергии системы с точностью до 10^{-5} эВ.

Результаты расчета потенциальных кривых (рис. 2), позволяют оценить межпакетное расстояние исследуемых минералов. На рис. 3 приведено изменение массовой доли воды, абсорбированной моноионными формами монтмориллонита по отношению к исходной форме.

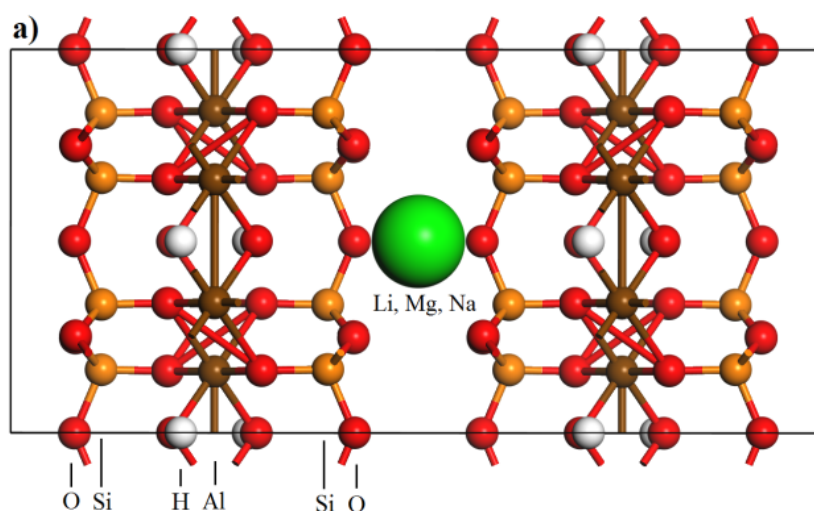


Рис. 1. – Структура элементарной ячейки монтмориллонита

Для приготовления моноионных форм монтмориллонита использована следующая процедура пробоподготовки. Образцы минералов высушивались при температуре 130 °С в течение двух часов. Высушенный материал смешивался с серной кислотой концентрацией менее 2,33 моль/л (20% масс.) в соотношении по массе 1:3 и активировался при непрерывном перемешивании и нагреве на водяной бане в течение часа. Полученная пульпа фильтровалась с помощью вакуумного насоса через фильтр из синтетического волокна до pH = 4. Далее осадок после активации, промытый дистиллированной водой до pH = 4, заливался 0,1 М раствором реагента в соотношении 1 : 22 (объем) и ставился на электрическую мешалку ($\tau = 2$ ч, $T = 55^\circ\text{C}$). После чего образец отфильтровывался и промывался до следов HCl (проверялась добавлением раствора нитрата серебра до появления слабой мути), а затем помещалась в сушильный шкаф на 2 часа при 100 - 150°C. В качестве растворов реагентов использованы MgCl_2 , NaCl, LiOH.

Анализ полученных результатов показывает, что катионное замещение монтмориллонита ионами Na, Mg приводит к увеличению величины адсорбции воды.

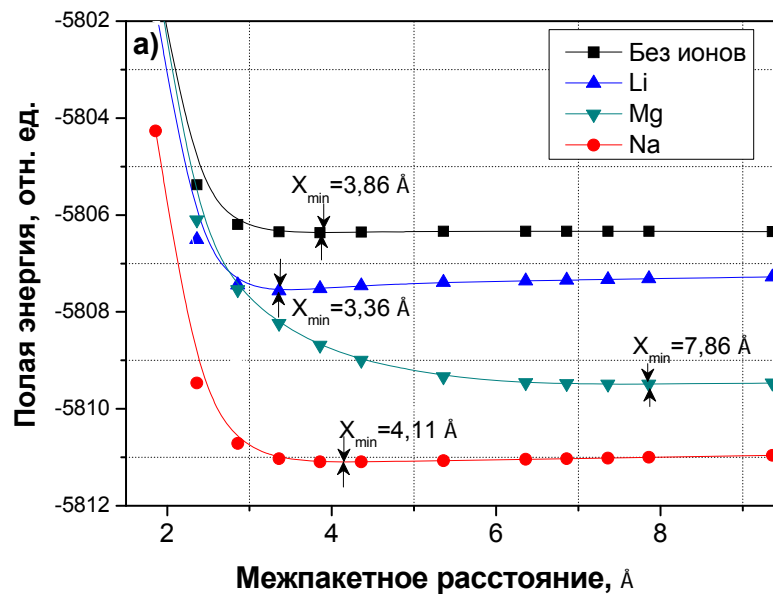


Рис. 2. – Потенциальные кривые полных энергий взаимодействия монтмориллонита и межпакетных ионов

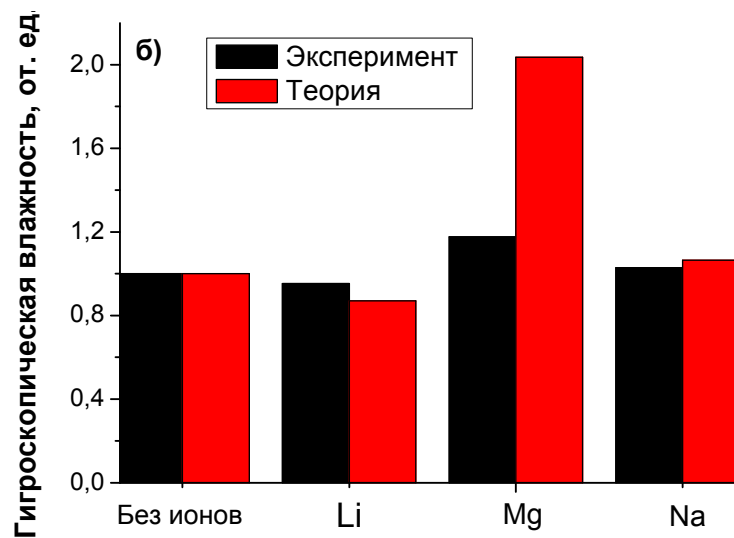


Рис. 3. – Относительное изменение гигроскопической влажности монтмориллонита, при катионном замещении

Отметим, что наибольшая величина адсорбции была зафиксирована для Mg-монтмориллонита. Насыщение монтмориллонита ионами Li, напротив, приводит к уменьшению адсорбции по сравнению с другими моноионными формами данного минерала. Наблюдается корреляция между

межпакетным расстоянием, соответствующим равновесному состоянию кристаллической системы, и гигроскопичностью данных минералов, что объясняет поведение гигроскопичности увеличением межпакетного пространства.

Работа выполнена при поддержке ФГБОУ ВПО «Ростовский государственный университет путей сообщения» (грант от 27.02.15 г. №820/1).

Литература

1. Araújo F. R., Baptista J. G., Marçal L. et. al. Versatile heterogeneous dipicolinate complexes grafted into kaolinite: Catalytic oxidation of hydrocarbons and degradation of dyes // *Catalysis Today*. 2014. V. 223. pp. 105-115.
2. Zhu R., Chen Q., Liu H. et. al. Montmorillonite as a multifunctional adsorbent can simultaneously remove crystal violet, cetyltrimethylammonium, and 2-naphthol from water // *Applied Clay Science*. 2014. V. 88–89. pp. 33-38.
3. Pontes L.F.B.L., de Souza J.E.G., Galembeck A. et al. Gas sensor based on montmorillonite/polypyrrole composites prepared by in situ polymerization in aqueous medium // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2013. V. 177. pp. 1115-1121.
4. Dong Y. P., Ding Y., Zhou Y. et al. Differential pulse anodic stripping voltammetric determination of Pb ion at a montmorillonites/polyaniline nanocomposite modified glassy carbon electrode // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2014. V. 717–718 (15). pp. 206-212.
5. Dědková K., Matějová K., Lang J. et. al. Antibacterial activity of kaolinite/nanoTiO₂ composites in relation to irradiation time // *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. 2014. V. 135 (5). pp. 17-22.
6. Carretero M. I., Pozo M. Clay and non-clay minerals in the pharmaceutical and cosmetic industries Part II. Active ingredients // *Applied Clay Science*. 2010. V. 47, (3–4). pp. 171-181.

7. Roselli S., Bellotti N., Deyá C. et. al. Lanthanum-exchanged zeolite and clay as anticorrosive pigments for galvanized steel // *Journal of Rare Earths*. 2014. V. 32 (4). pp. 352-359.
 8. Junkes J.A., Prates P.B., Hotza D., et. al. Combining mineral and clay-based wastes to produce porcelain-like ceramics: An exploratory study // *Applied Clay Science*. 2012. V. 69. pp. 50-57.
 9. Кудрявцев П.Г., Фиговский О.Л. Нанокompозитные органоминеральные гибридные материалы // *Инженерный вестник Дона*, 2014, №2 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2014/2476.
 10. Campos B., Aguilar-Carrillo J., Algarra M. et. al. Adsorption of uranyl ions on kaolinite, montmorillonite, humic acid and composite clay material // *Applied Clay Science*. 2013. V. 85. pp. 53-63.
 11. Dohrmann R., Kaufhold S., Lundqvist B. The Role of Clays for Safe Storage of Nuclear Waste // *Developments in Clay Science*. 2013. V. 5. pp. 677-710.
 12. Xu W., Johnston C.T., Parker P. et. al. Infrared study of water sorption on Na-, Li-, Ca- and Mg-exchanged (SWy-1 and SAz-1) montmorillonite // *Clays and Clay Minerals*. 2000. V. 48. pp. 120–131.
 13. Cocks D.L., Vempati R.K., Loeppert R.H. *Quantitative Methods in Soil Mineralogy*. Madison: Soil Science Society of America, WI, 1994. 452 p.
 14. Hall P. L. *Neutron Scattering Techniques for the Study of Clay Minerals*. // *Developments in Sedimentology*. 1982. V. 34. pp. 51–75.
 15. Farmer V.C. *The Infrared Spectra of Minerals*. London: Mineralogical Society, 1974. 331 p.
 16. Grasselli J. G., Snavely M. K. Applications of Raman spectroscopy // *Physics Reports*. 1980. V. 65 (4). pp. 231–344.
-

17. Bailey G.W., Karickhoff S.W. UV-VIS Spectroscopy in the Characterization of Clay Mineral Surfaces // *Analytical Letters*. 1973. V. 6 (1). pp. 43-49.
 18. Mikhail R.Sh., Guindy N.M., Hanafi S. Vapor adsorption on expanding and nonexpanding clay minerals // *Journal of Colloid and Interface Science*. 1979. V. 70. pp. 282-292.
 19. Cygan R.T., Liang J.-J., Kalinichev A.G. Molecular models of hydroxide, oxyhydroxide, and clay phases and the development of a general force field. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2004. V. 108. pp. 1255–1266.
 20. Cygan R.T., Greathouse J.A., Heinz H. et. al. Molecular models and simulations of layered minerals. *Journal of Materials Chemistry*. 2009. V. 19. pp. 2470–2481.
 21. Sakuma H., Kawamura K. Structure and dynamics of water on Li⁺-, Na⁺-, K⁺-, Cs⁺-, H₃O⁺-exchanged muscovite surfaces: a molecular dynamics study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2011. V. 75. pp. 63–81.
 22. Suter J. L., Sprik M., Boek E. S. Free energies of absorption of alkali ions onto beidellite and montmorillonite surfaces from constrained molecular dynamics simulations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2012. V. 91. pp. 109–119.
 23. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas // *Physical Review B*. 1964. 136 (3). pp. B864 -B871.
 24. Scholtzová E., Tunega D., Madejová J. et. al. Theoretical and experimental study of montmorillonite intercalated with tetramethylammonium cation // *Vibrational Spectroscopy*. 2013. V. 66. pp. 123–131.
 25. Wungua T. D. K., Rusydi F., Dipojono H. K., Kasai H. A density functional theory study on the origin of lithium-montmorillonite's conductivity at low water content: A first investigation // *Solid State Communications*. 2012. V. 152. pp. 1862–1866.
-



26. Каспржицкий А.С., Лазоренко Г.И., Явна В.А. Моделирование ab initio электронной структуры слоистых алюмосиликатов // Инженерный вестник Дона, 2013, №3 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2013/1861.

27. Воеводин Вл.В., Жуматий С.А., Соболев С.И., Антонов А.С., Брызгалов П.А., Никитенко Д.А., Стефанов К.С., Воеводин Вад.В. Практика суперкомпьютера "Ломоносов" // Открытые системы. - Москва: Издательский дом "Открытые системы". 2012. № 7. С. 36-39.

28. Явна В. А., Каспржицкий А. С., Лазоренко Г. И. и др. Изучение ИК спектров полиминеральной природной ассоциации минералов класса филлосиликатов // Оптика и спектроскопия. 2015. № 4 (118). С. 37-45.

References

1. Araújo F. R., Baptista J. G., Marçal L. et. al. Catalysis Today. 2014. V. 223. pp. 105-115.

2. Zhu R., Chen Q., Liu H. et. al. Applied Clay Science. 2014. V. 88–89. pp. 33-38.

3. Pontes L.F.B.L., de Souza J.E.G., Galembeck A. et al. Sensors and Actuators B: Chemical. 2013. V. 177. pp. 1115-1121.

4. Dong Y. P., Ding Y., Zhou Y. et al. Journal of Electroanalytical Chemistry. 2014. V. 717–718 (15). pp. 206-212.

5. Dědková K., Matějová K., Lang J. et. al. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology. 2014. V. 135 (5). pp. 17-22.

6. Carretero M. I., Pozo M. Applied Clay Science. 2010. V. 47, (3–4). pp. 171-181.

7. Roselli S., Bellotti N., Deyá C. et. al. Journal of Rare Earths. 2014. V. 32 (4). pp. 352-359.

8. Junkes J.A., Prates P.B., Hotza D., et. al. Applied Clay Science. 2012. V. 69. pp. 50-57.

9. Kudryavtsev P.G., Figovskiy O.L. Inzhenernyj vestnik Dona (Rus), 2014, №2 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2014/2476.
 10. Campos B., Aguilar-Carrillo J., Algarra M. et. al. Applied Clay Science. 2013. V. 85. pp. 53-63.
 11. Dohrmann R., Kaufhold S., Lundqvist B. Developments in Clay Science. 2013. V. 5. pp. 677-710.
 12. Xu W., Johnston C.T., Parker P. et. al. Clays and Clay Minerals. 2000. V. 48. pp. 120–131.
 13. Cocks D.L., Vempati R.K., Loeppert R.H. Quantitative Methods in Soil Mineralogy. Madison: Soil Science Society of America, WI., 1994. 452 p.
 14. Hall P. L. Developments in Sedimentology. 1982. V. 34. pp. 51–75.
 15. Farmer V.C. The Infrared Spectra of Minerals. London: Mineralogical Society, 1974. 331 p.
 16. Grasselli J. G., Snavely M. K. Physics Reports. 1980. V. 65 (4). pp. 231–344.
 17. Bailey G.W., Karickhoff S.W. Analytical Letters. 1973. V. 6 (1). pp. 43-49.
 18. Mikhail R.Sh., Guindy N.M., Hanafi S. Journal of Colloid and Interface Science. 1979. V. 70. pp. 282-292.
 19. Cygan R.T., Liang J.-J., Kalinichev A.G. The Journal of Physical Chemistry B. 2004. V. 108. pp. 1255–1266.
 20. Cygan R.T., Greathouse J.A., Heinz H. et. al. Journal of Materials Chemistry. 2009. V. 19. pp. 2470–2481.
 21. Sakuma H., Kawamura K. Geochimica et Cosmochimica Acta. 2011. V. 75. pp. 63–81.
 22. Suter J. L., Sprik M., Boek E. S. Geochimica et Cosmochimica Acta. 2012. V. 91. pp. 109–119.
-



23. Hohenberg P., Kohn W. Physical Review B. 1964. 136 (3). pp. B864 - B871.

24. Scholtzová E., Tunega D., Madejová J. et. al. Vibrational Spectroscopy. 2013. V. 66. pp. 123–131.

25. Wungua T. D. K., Rusydi F., Dipojono H. K., Kasai H. Solid State Communications. 2012. V. 152. pp. 1862–1866.

26. Kasprzhitskiy A.S., Lazorenko G.I., Yavna V.A. Inzhenernyj vestnik Dona (Rus), 2013, №3 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2013/1861.

27. Voevodin V.I.V., Zhumatiy S.A., Sobolev S.I., Antonov A.S., Bryzgalov P.A., Nikitenko D.A., Stefanov K.S., Voevodin Vad.V. Praktika superkomp'yutera "Lomonosov" // Otkrytye sistemy. - Moskva: Izdatel'skiy dom "Otkrytye sistemy", №7, 2012. pp. 36-39.

28. Yavna V.A., Kasprzhitskii A.S., Lazorenko G.I. et. al. Optika i spektroskopiya. 2015. № 4 (118). pp. 37-45.