



**Многомасштабный подход к
компьютерному дизайну новых наноматериалов
на основе глинистых минералов
с применением высокопроизводительных
вычислений**

**Department of Physics,
Rostov State Transport University**

344038, Rostov-on-Don,
Narodnogo Opolcheniya sq. 2,
Rostov State Transport University,
Russian Federation

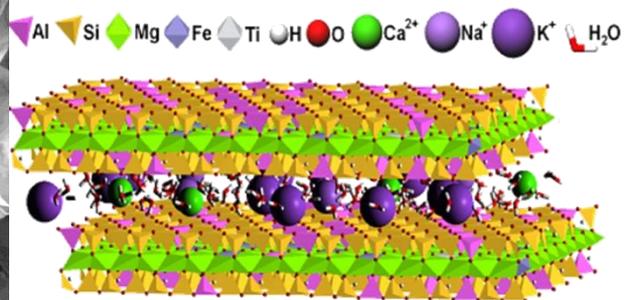
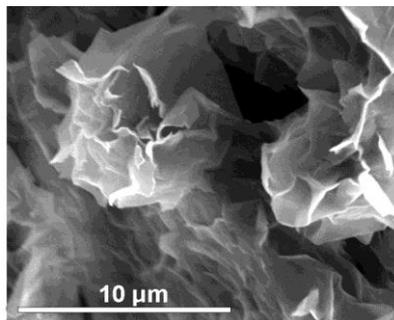
Каспржицкий Антон Сергеевич, к.ф.-м.н.

ROSTOV · ON · DON

Глинистые минералы

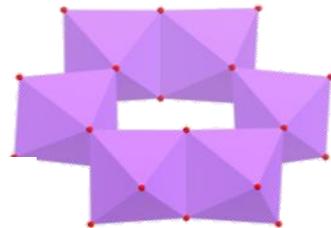
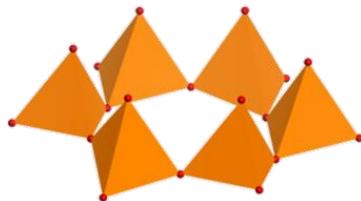
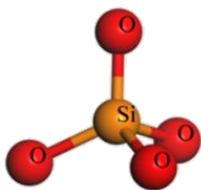
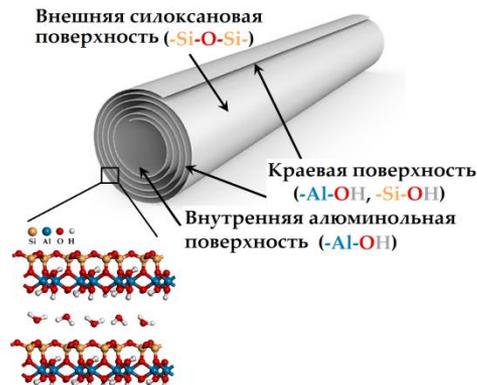
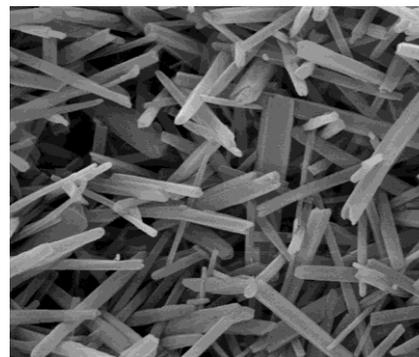
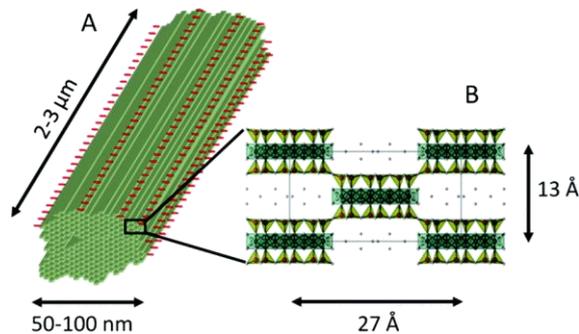
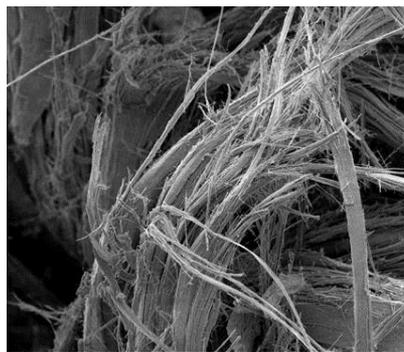
Слоистые силикаты

минералы, кристаллическая структура которых образована параллельными тетраэдрическими и октаэдрическими слоями, соединенные друг с другом в соотношении 1:1 или 2:1

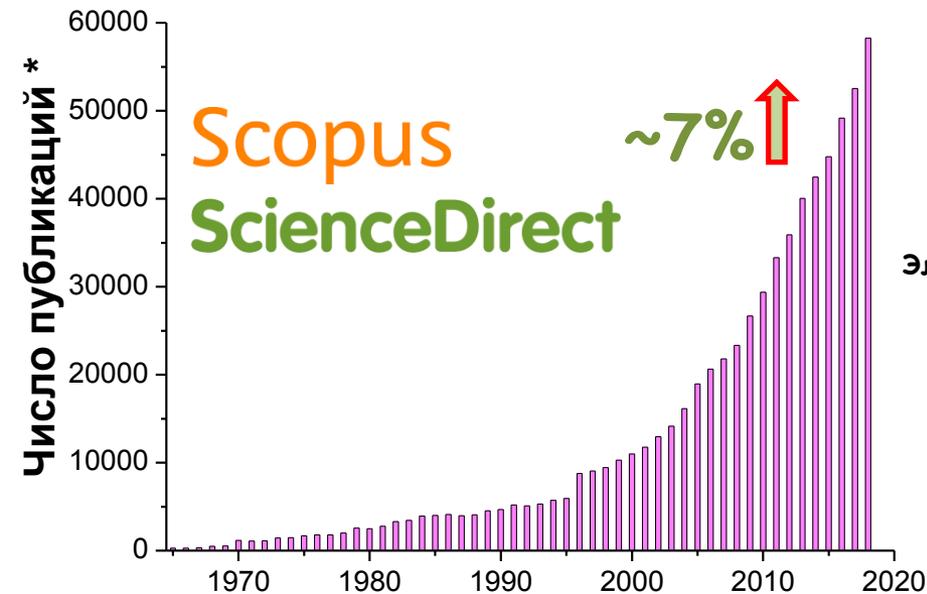


Слоисто-ленточные силикаты

две цепочки тетраэдров соединены общими ионами в ленты



Актуальность и приложения



Транспорт

- ✓ кузовные элементы ТС;
- ✓ элементы интерьера ТС;
- ✓ шины.



Упаковка

- ✓ контейнеры;
- ✓ емкости;
- ✓ пленки;
- ✓ покрытия.



Кабельное

- ### производство
- ✓ изоляция проводов;
 - ✓ оболочка кабелей;
 - ✓ компаунд



Лакокрасочная отрасль

- ✓ антикоррозийные покрытия;
- ✓ износостойкие покрытия;
- ✓ малопроницаемые покрытия.



Биомедицина

- ✓ антибактериальные покрытия;
- ✓ защитные покрытия медицинского инструмента;
- ✓ биodeградируемые/биосовместимые композиты.

* По данным на 01.09.2019 г., поиск по ключевым словам «clay» и «clay minerals»

Решаемые задачи

- Исследование фундаментальных процессов взаимодействия в системе «глина - вода»
- Функциональные наноматериалы на основе глинистых минералов

Многомасштабный подход



Методология компьютерного моделирования



Теория функционала плотности (DFT)

- Приближение псевдопотенциала;
- Базисный набор плоских волн;
- Итерационные схемы для самосогласованной минимизация электронной энергии;
- Локальных и нелокальных обменно-корреляционного функционалы (PBE, RPBE, B3LYP)

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{SCF}(r) \right] \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r)$$

$$n(r) = \sum_i |\psi_i(r)|^2$$

$$E_{KS}[n(r)]$$

Спектральные характеристики:

- ✚ ИК спектр
- ✚ Романовский спектр
- ✚ Фононные спектры

Первопринципная молекулярная динамика (FPMD)

- Экстраполяция волновых функций и электронной плотности;
- Ансамбли (NPT, NVE, NPH, NVT);
- Контроль температуры (термостаты Nosé и Langevin);
- Контроль давления (баростаты Andersen и Parrinello-Rahman);

$$FPMD = MD + DFT$$

$$R(t) \longrightarrow H_{KS}(r, R) \psi_i(r, R) = \epsilon_i \psi_i(r, R)$$

$$F_I = -\nabla_I E_{KS}(n(r), R) \longleftarrow E_{KS}[n(r), R]$$

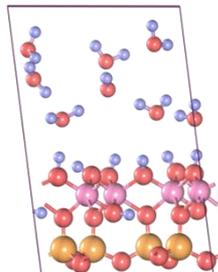
$$M_I \ddot{R}_I = F_I \longrightarrow R(t + \Delta t)$$

Термодинамические характеристики:

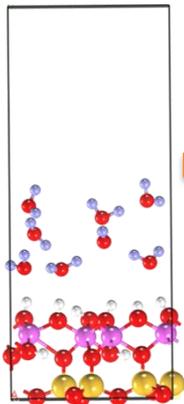
- ✚ Энтропия $S(T)$
- ✚ Свободная энергия $F(T)$
- ✚ Решеточная теплоемкость $C_v(T)$

Алгоритм компьютерного моделирования

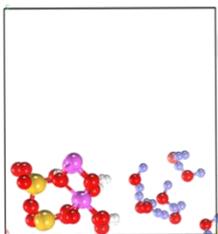
Кристаллическая система



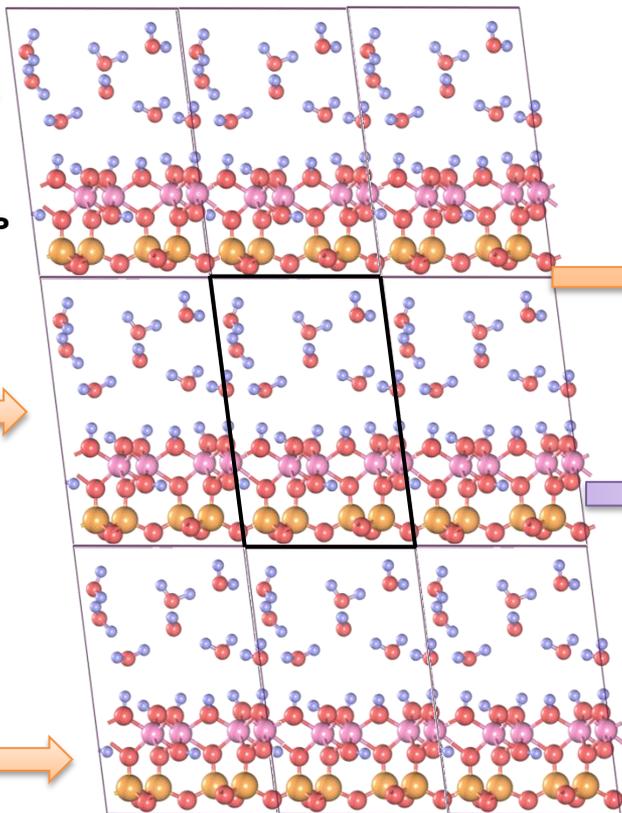
Базальная поверхность



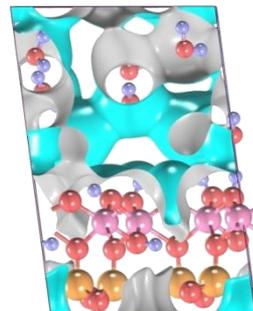
Краевая поверхность



Суперячейка



Периодические граничные условия



DFT

FPMD

$$\Delta E \sim 10^{-6} \text{ eV/atom}$$

$$\Delta F_{max} \sim 10^{-2} \text{ eV/\AA}$$

$$\Delta d_{max} \sim 10^{-4} \text{ \AA}$$

$n(r)$

$E_{KS}[n(r)]$

$S(T)$

$F(T)$

$C_V(T)$

ИК-спектр

Raman

$P \sim 1-900 \text{ bar}$

$T \sim 280-460 \text{ K}$

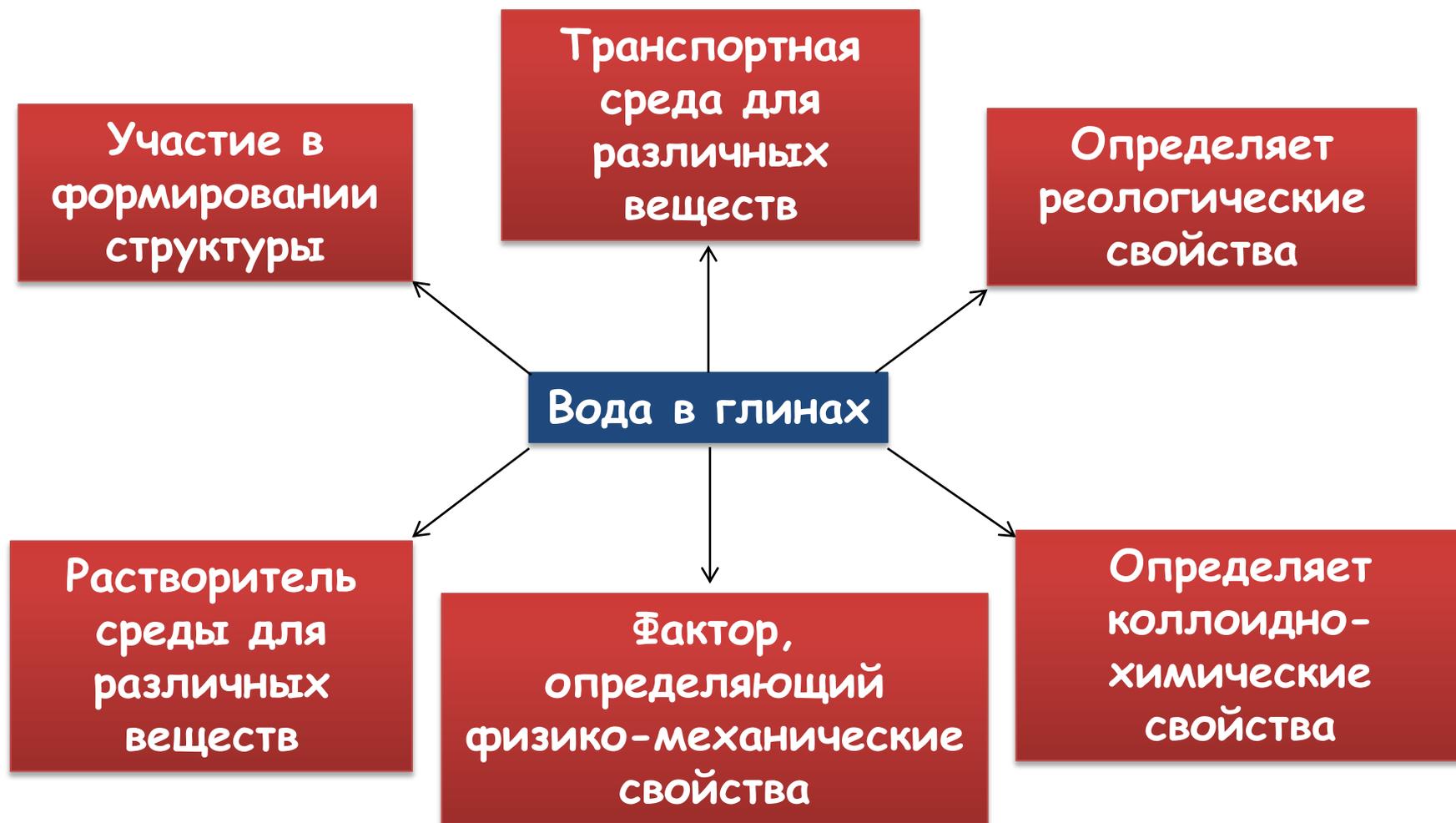
$t \sim 0.2-1 \text{ ps}$

$\Delta t \sim 1 \text{ fs}$

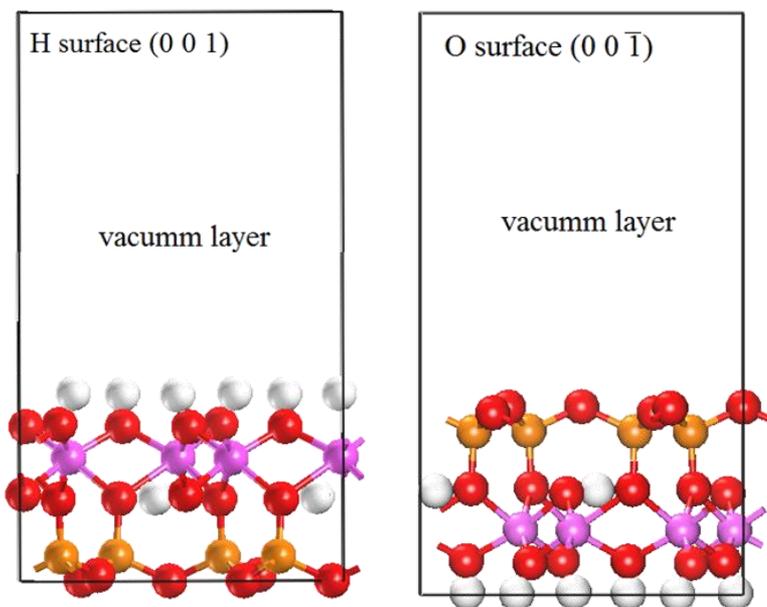
NVT- или NPT-ансамбль

Взаимодействие ВОДЫ И ГЛИНЫ

Молекулярные аспекты взаимодействия воды и глины

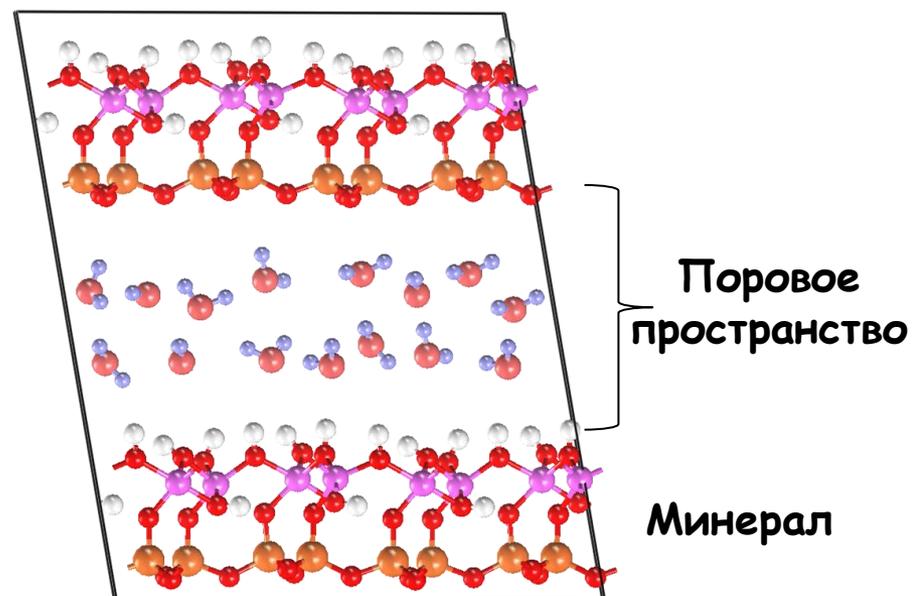


DFT моделирование поведение воды на минеральных поверхностях каолинита



Модель базальной поверхности

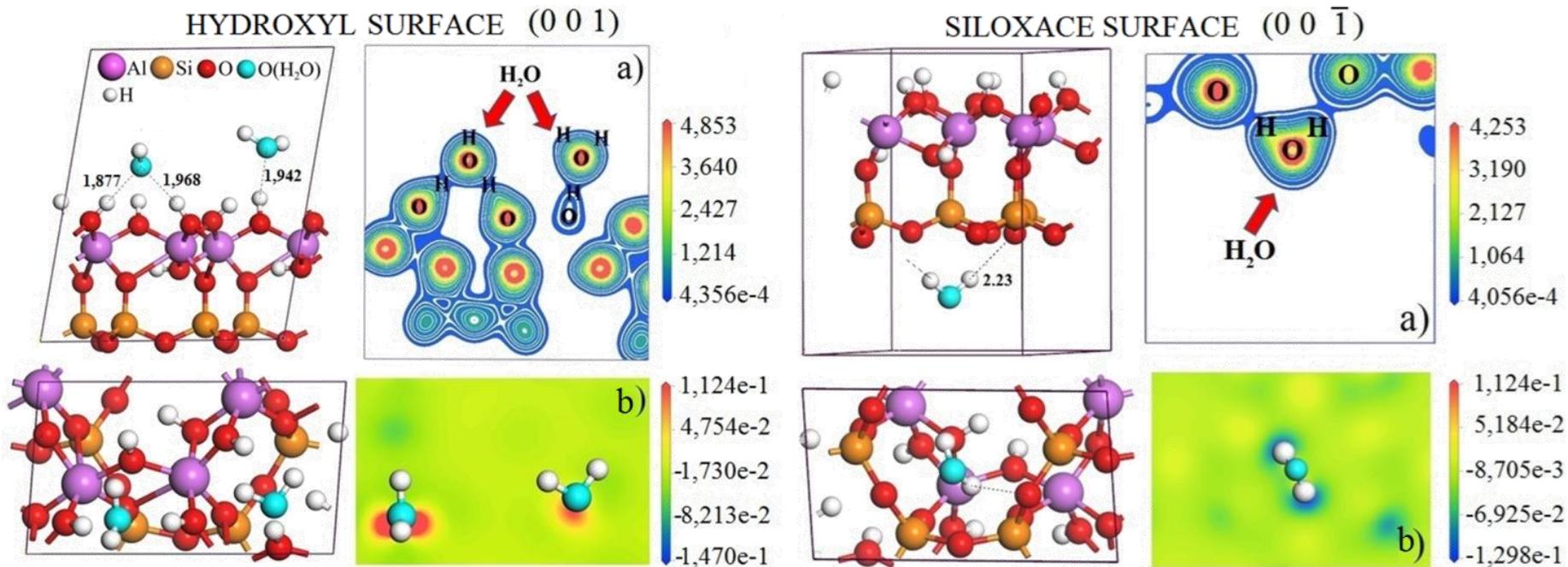
- ⊕ $a \times b \times c \sim 0.5154 \times 0.8942 \times 0.740 \text{ nm}$
- $\alpha=91.69^\circ$; $\beta=104.61^\circ$; $\gamma=89.82^\circ$
(D.L. Bish, *Clays Clay Min.* 37 (1989))
- ⊕ Вакуумный слой $\sim 2 \text{ nm}$
- ⊕ Периодические граничные условия
- ⊕ Обменно-корреляционный потенциал - GGA RPBE (B. Hammer, *Phys. Rev. B* 59 (1999))
- ⊕ Энергия отсечки 350 eV



Модель порового пространства

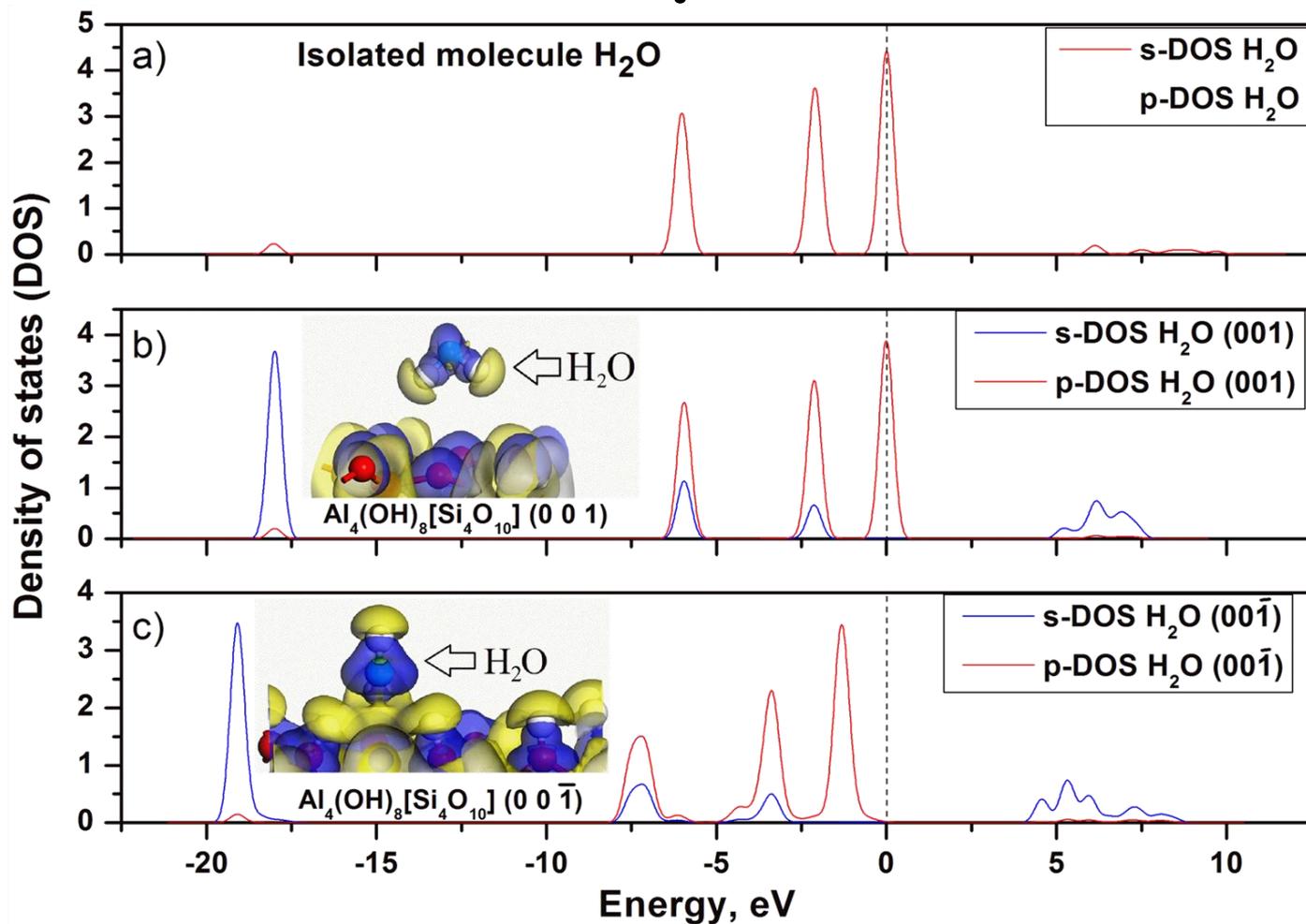
- ⊕ $a \times b \times c \sim 1.0308 \times 0.8942 \times 0.740 \text{ nm}$
- $\alpha=91.69^\circ$; $\beta=104.61^\circ$; $\gamma=89.82^\circ$ (D.L. Bish, *Clays Clay Min.* 37 (1989))
- ⊕ Поровый слой $\sim 2.5 \text{ nm}$
- ⊕ Периодические граничные условия
- ⊕ Обменно-корреляционный потенциал - GGA RPBE (B. Hammer, *Phys. Rev. B* 59 (1999))
- ⊕ Энергия отсечки 830 eV
- ⊕ $N_{\text{H}_2\text{O}} \sim 0 - 22$

Адсорбция молекул воды на базальных поверхностях каолинита



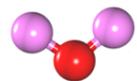
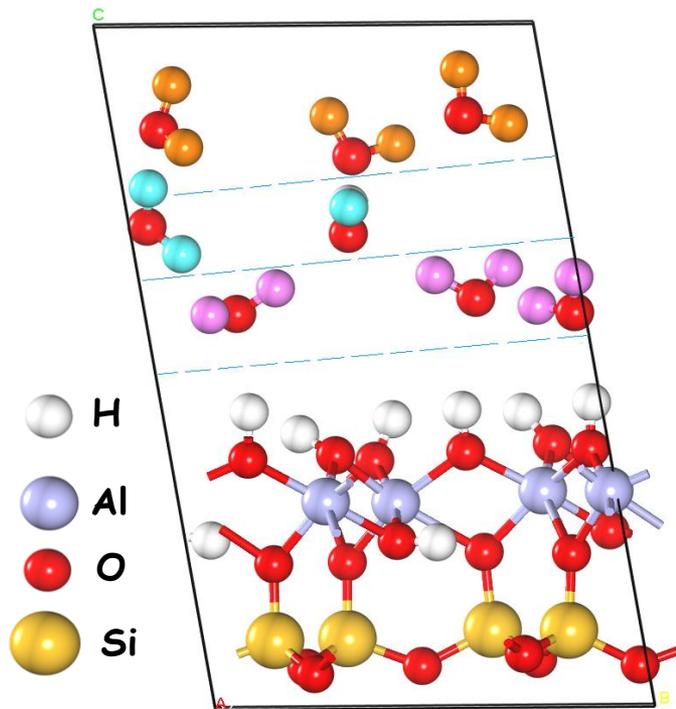
- ❑ Адсорбция молекул воды на базальных поверхностях каолинита обусловлена водородными связями, образующимися преимущественно на гидроксильной поверхности в активных центрах (или «О-положениях полости»), координируемых тремя атомами водорода.
- ❑ Гидроксильная поверхности, определяется энергией адсорбции, которая на $\sim 0,3$ эВ больше, чем на силоксановой поверхности.

Адсорбция молекул воды на базальных поверхностях каолинита

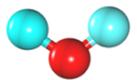


PDOS изолированной H_2O молекулы (a) и молекулы H_2O адсорбированной на силиксанов поверхности ($00\bar{1}$) (b) и гидроксильной (001) поверхностях. Энергия Ферми отмечена линией

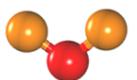
Исследование структурных характеристик свободной и связанной воды в каолините



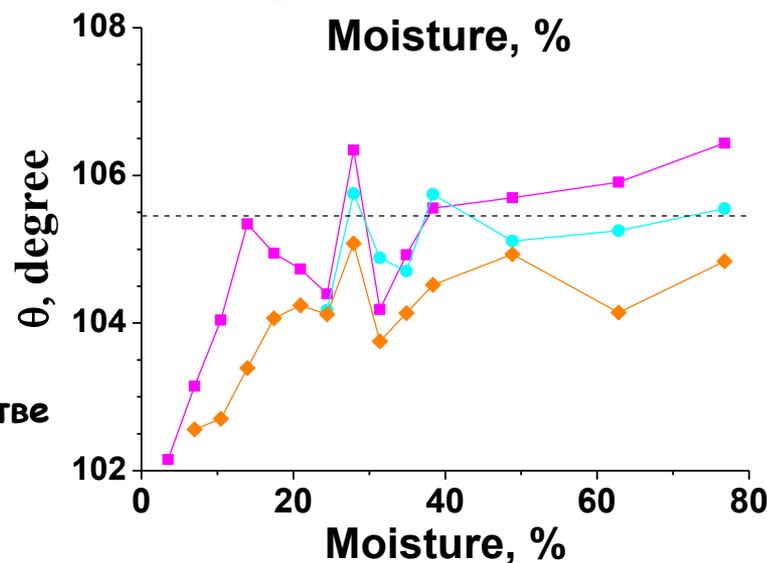
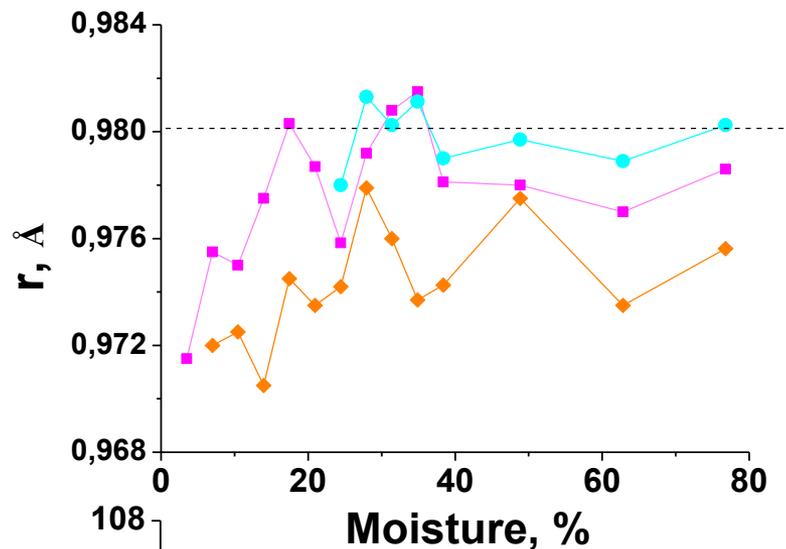
H_2O молекула адсорбированная на силиксановой поверхности



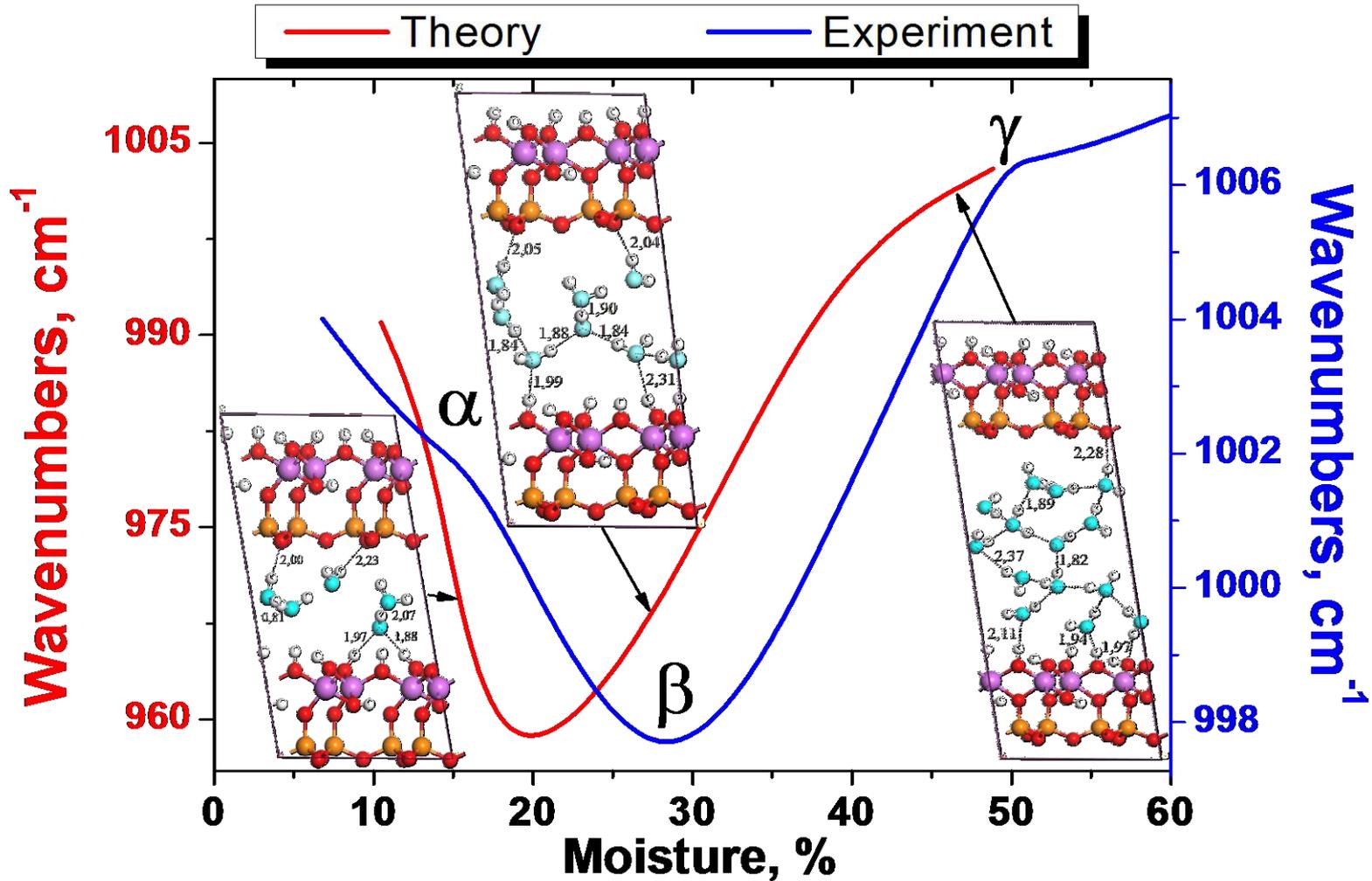
H_2O молекула в поровом пространстве



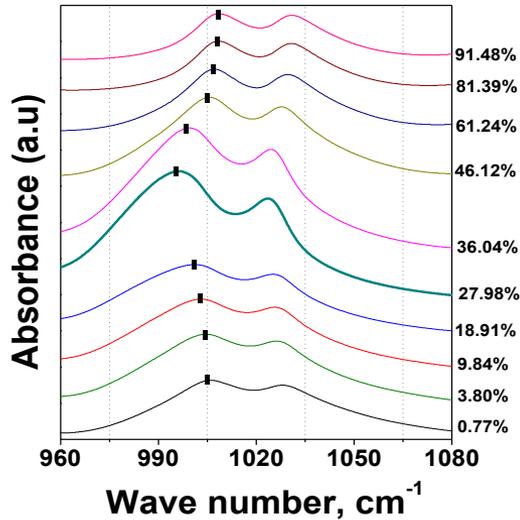
H_2O молекула адсорбированная на гидроксильной поверхности



Исследование спектральных характеристик гидратации каолинита

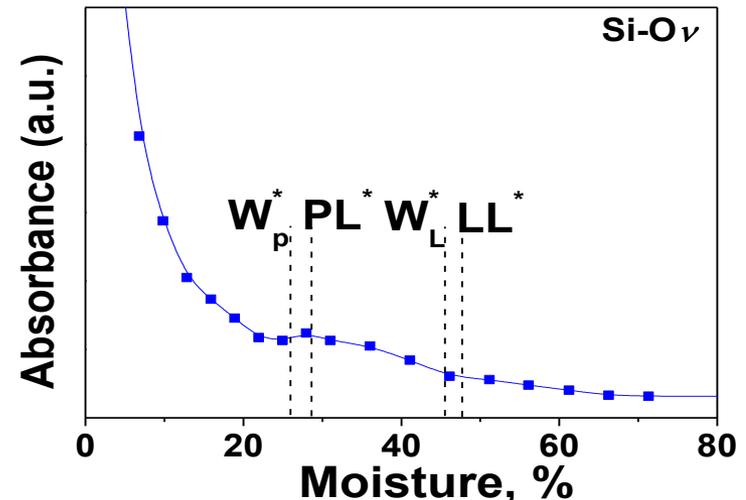
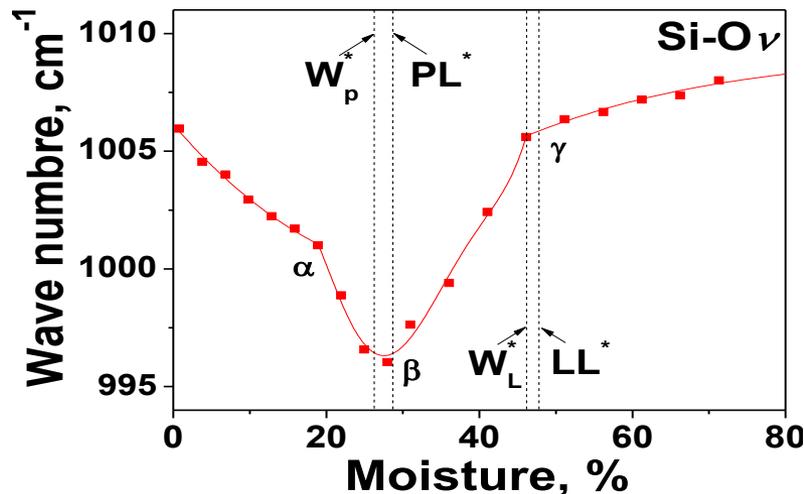


FT-IR спектроскопическое исследование пластичности каолинита



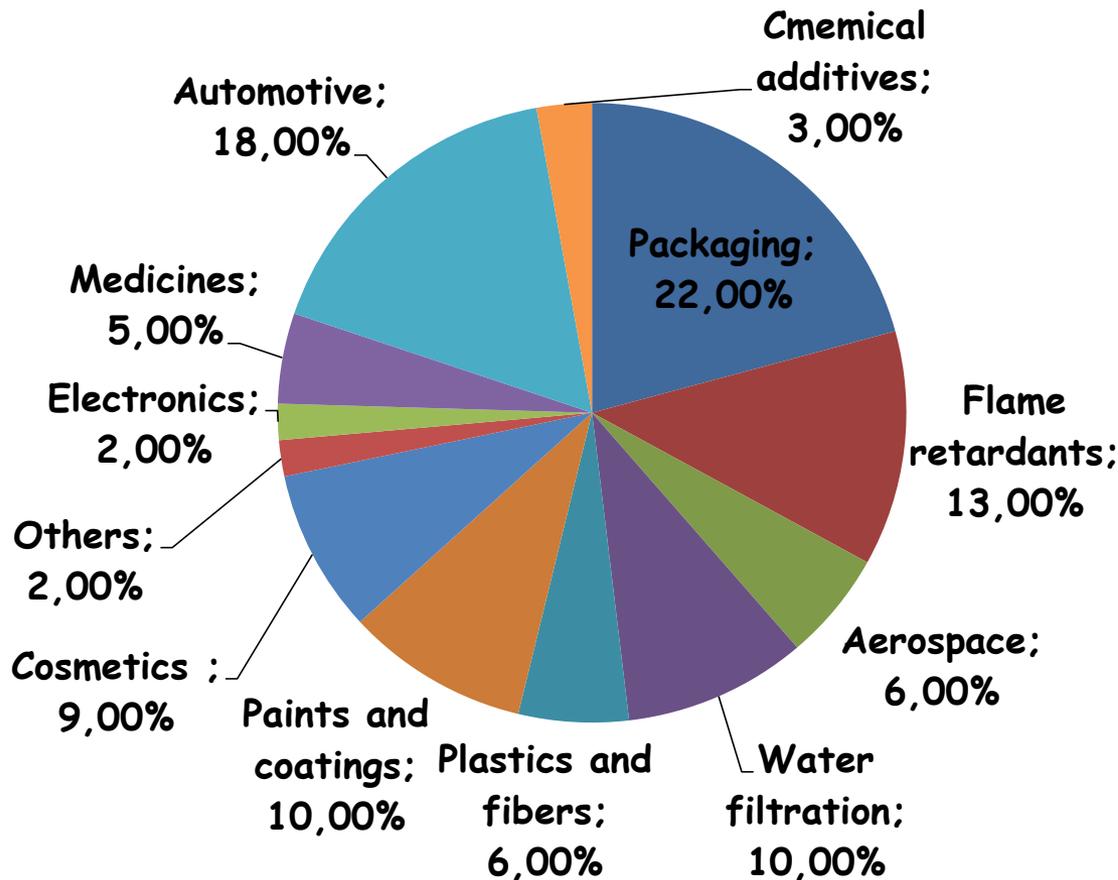
- При гидратации каолинита наиболее существенные вариации ИК-спектров наблюдаются в диапазоне 960-1080 cm^{-1} соответствующее $\nu(\text{Si-O})$ колебаниям.
- Характерные точки α , β и γ иллюстрируют изменения топологии кривых, а также характеризуют переход систем дисперсии гидратированных глинистых минералов в пластическое (PL/Wp), и жидкое (LL/WL) состояния, характеризующиеся изменением их пластичности.

Характеристики пластичности исследуемых образцов определены с использованием стандартных процедур ASTM Stand. (2010) D4318 и ГОСТ (1984) п. 5180



Organoclays

Clay Based Additives



Routes to organic modify clays and clay minerals:

- Adsorption;
- Ion exchange with organic cations;
- Binding of organic anions (mainly at the edges);
- Grafting of organic compounds;
- Reaction with acids.

Surface Modified clays are used:

- Develop polymer nanocomposites;
- Adsorbents of organic pollutants in soil, water and air;
- Rheological control agents;
- Paints;
- Cosmetics;
- Refractory varnish;
- Thixotropic fluids.

Applications

- ▶ Nano additives for plastics and rubbers to improve their mechanical, thermal, barrier and other physical properties



Transport systems

- ✓ body parts;
- ✓ elements of interior;
- ✓ tires



Paints industry

- ✓ anti-corrosion coatings;
- ✓ wear-resistant coatings;
- ✓ poorly permeable coatings



Food industry

- ✓ containers;
- ✓ packaging;
- ✓ films



Construction

- ✓ compactors;
- ✓ insulators;
- ✓ pads

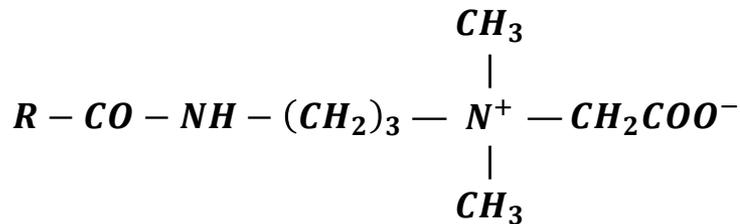


Cable industry

- ✓ wire insulation;
- ✓ cable sheathing;
- ✓ compounds

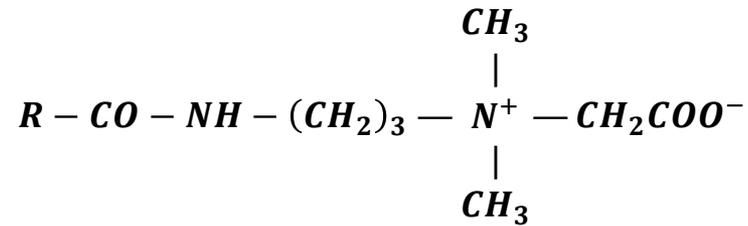
Zwitterionic surfactant

Cocamidopropyl Betaine



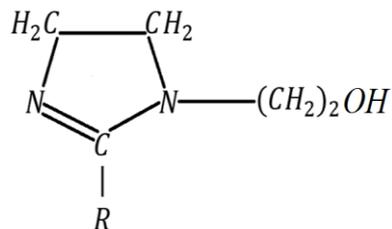
R - coco alkyl

OleylAmidopropyl Betaine



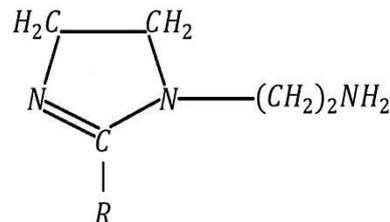
R - alkyl oleyl acid

Hydroxyethyl Imidazoline

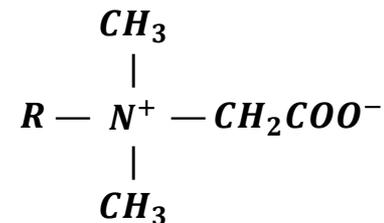


R - coco -, oleyl -, palm or tallow alkyl

Amino Ethyl Imidazoline



Alkyl Betaine

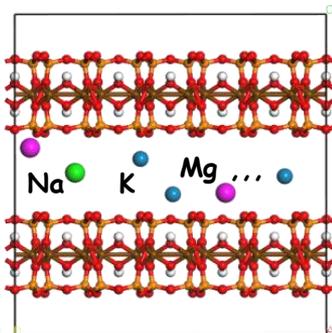


Benefits:

- ✓ Excellent biodegradability;
- ✓ Applicable in a wide pH range;
- ✓ Presence of various functional groups;
- ✓ Compatible with all types of other surfactants

Prepare samples

Montmorillonite (MMT)

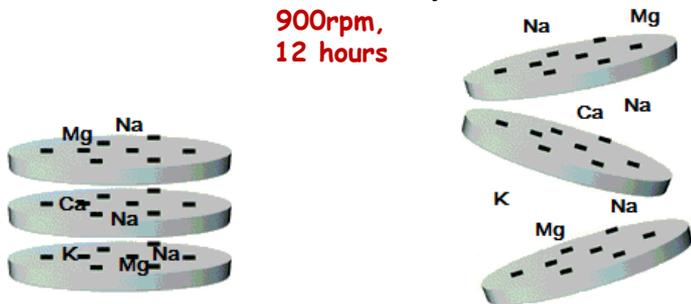


- Surfactant



Dispersing in distilled, deionized water

900rpm, 12 hours



Natural MMT clay

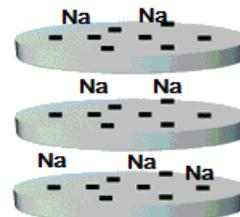
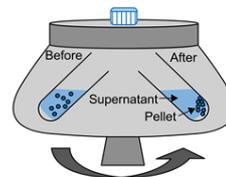
Clay suspension



Transform into sodium form

Ion-exchange
1M NaCl solution
(60 °C), 900 rpm

Centrifugation
(15000 rpm, 5 min,
3-5 times)



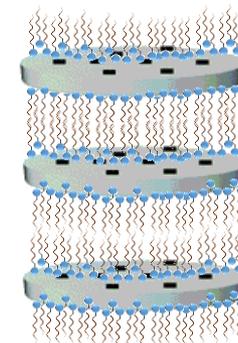
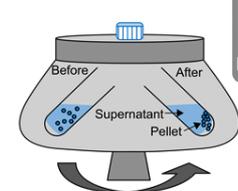
Na-MMT



Stir in distilled, deionized water

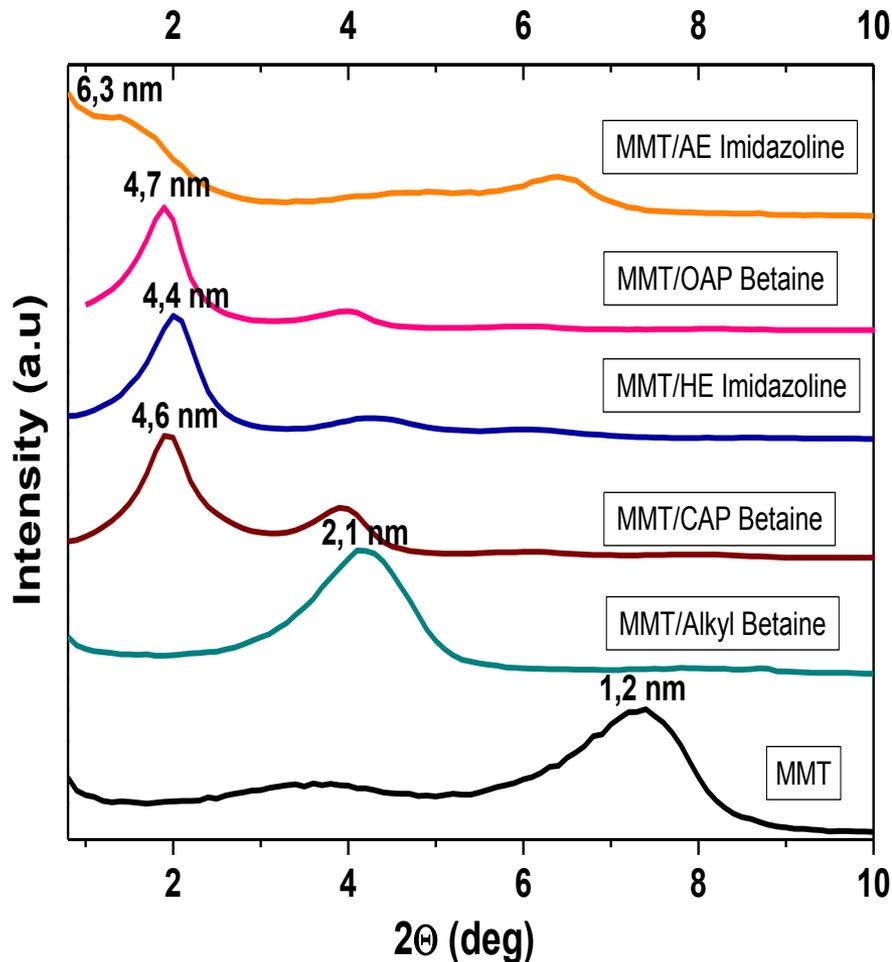
Intercalation
surfactant (1 CEC),
24h, 1500 rpm

Washing
(until no reaction
to $\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$)
and drying at 80 °C



Organomodified MMT

Structure properties



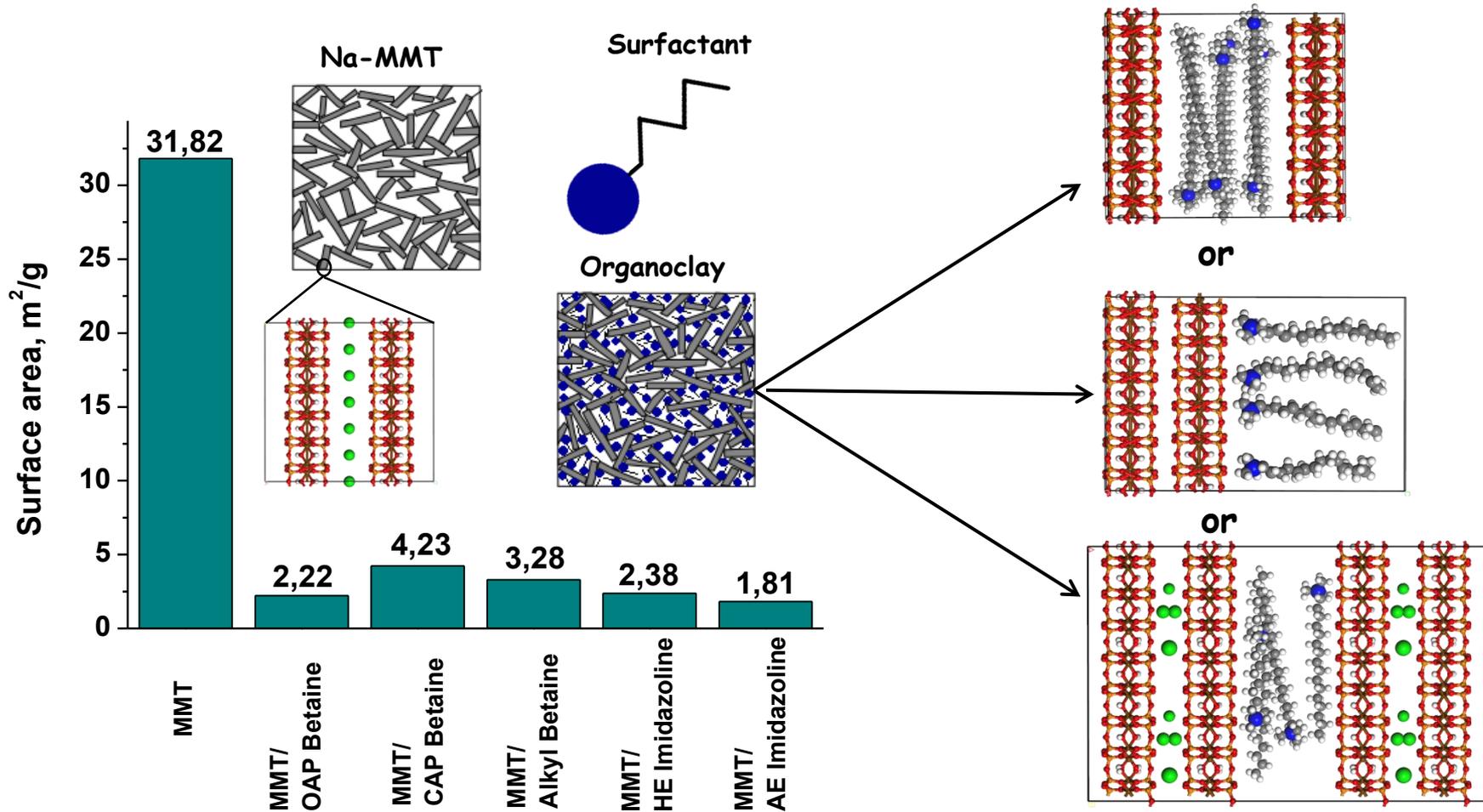
Diffractometer D/Max-2200:

- Operational mode - 40 kV-30 mA
- Angle interval 2θ : 0.8-45°
- Scan step - 0.1°
- Exposure time $\tau = 2s$

Surfactant concentration and alkyl chain length greatly influence the structural characteristic of organoclays. The basal spacing of the organomodified MMT are proportional to the surfactant concentration and the alkyl chain length.

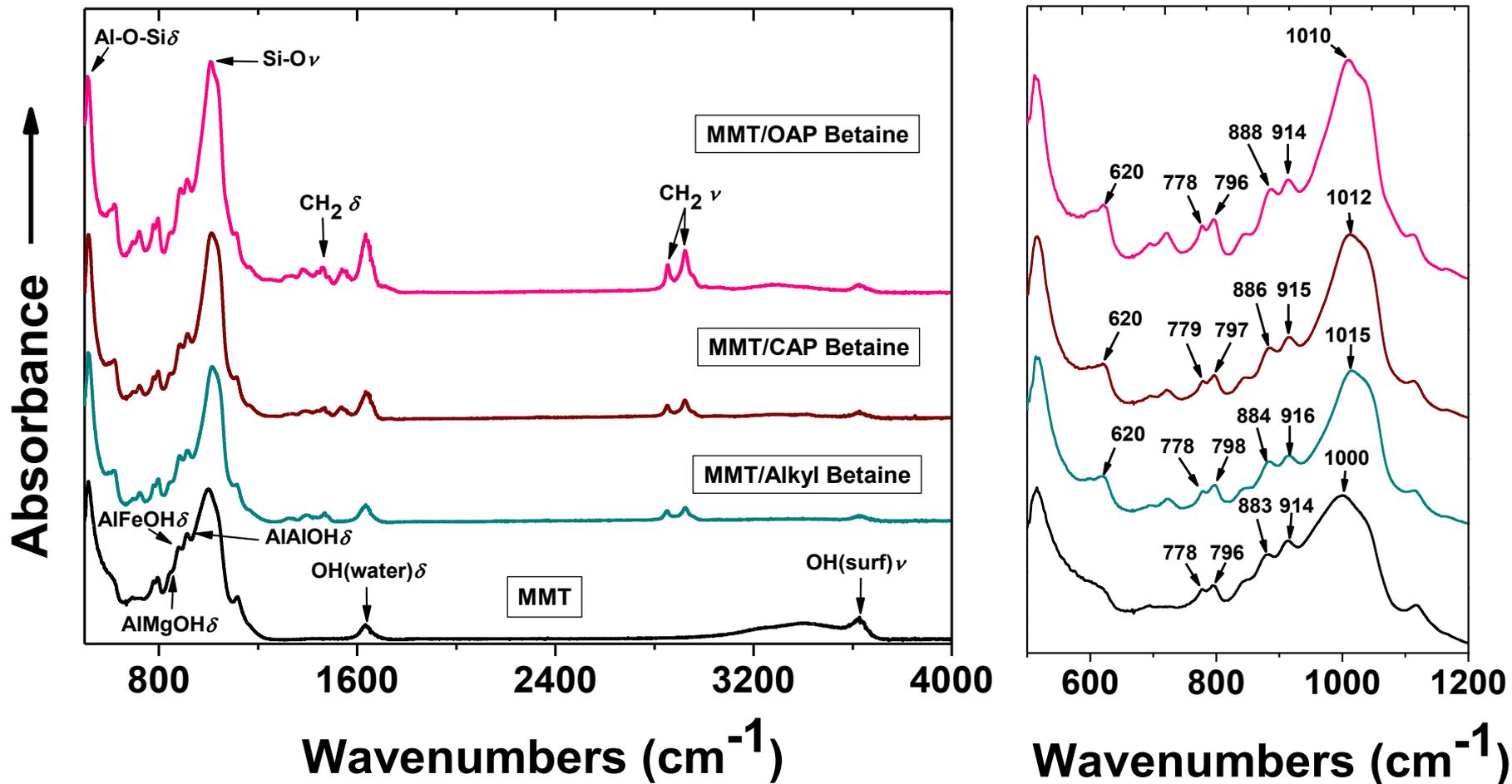
X-ray powder diffraction patterns of the MMT and organomodified MMT

Surface properties

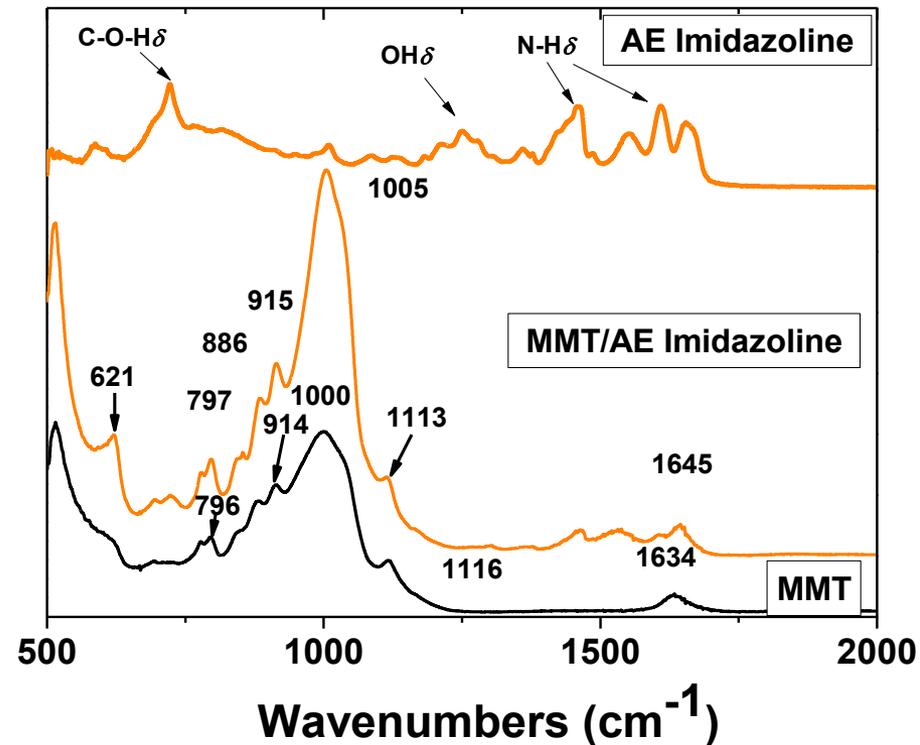
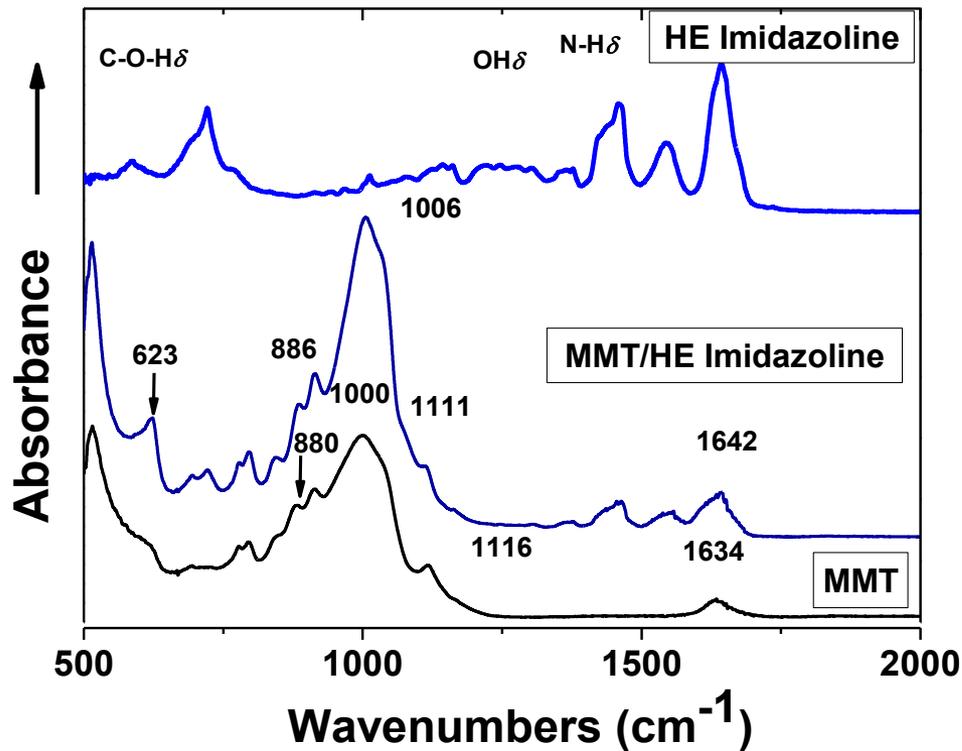


BET-N₂ surface area and pore volume of Na-MMT and organoclays

FTIR spectra



FTIR spectra



Surface properties

MMT: not formed
 $\theta \sim 0^\circ$



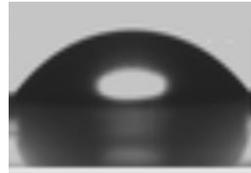
MMT/Alkyl Betaine:
 $\theta \sim 34^\circ$



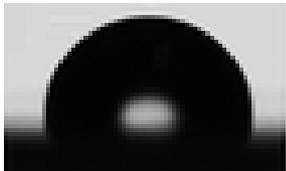
MMT/OAP Betaine:
 $\theta \sim 47^\circ$



MMT/CAP Betaine:
 $\theta \sim 48^\circ$



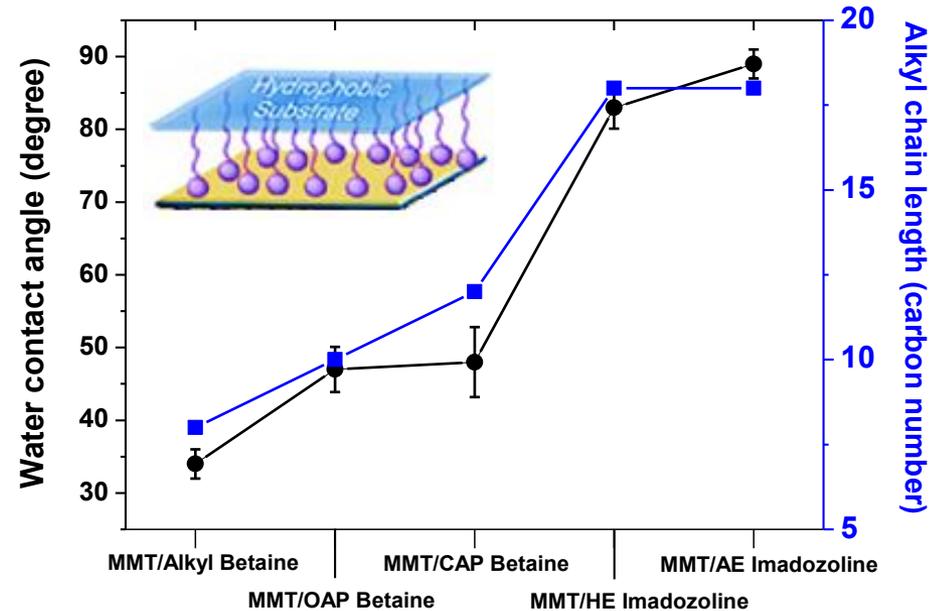
MMT/HE Imadозoline:
 $\theta \sim 83^\circ$



MMT/AE Imadозoline:
 $\theta \sim 89^\circ$

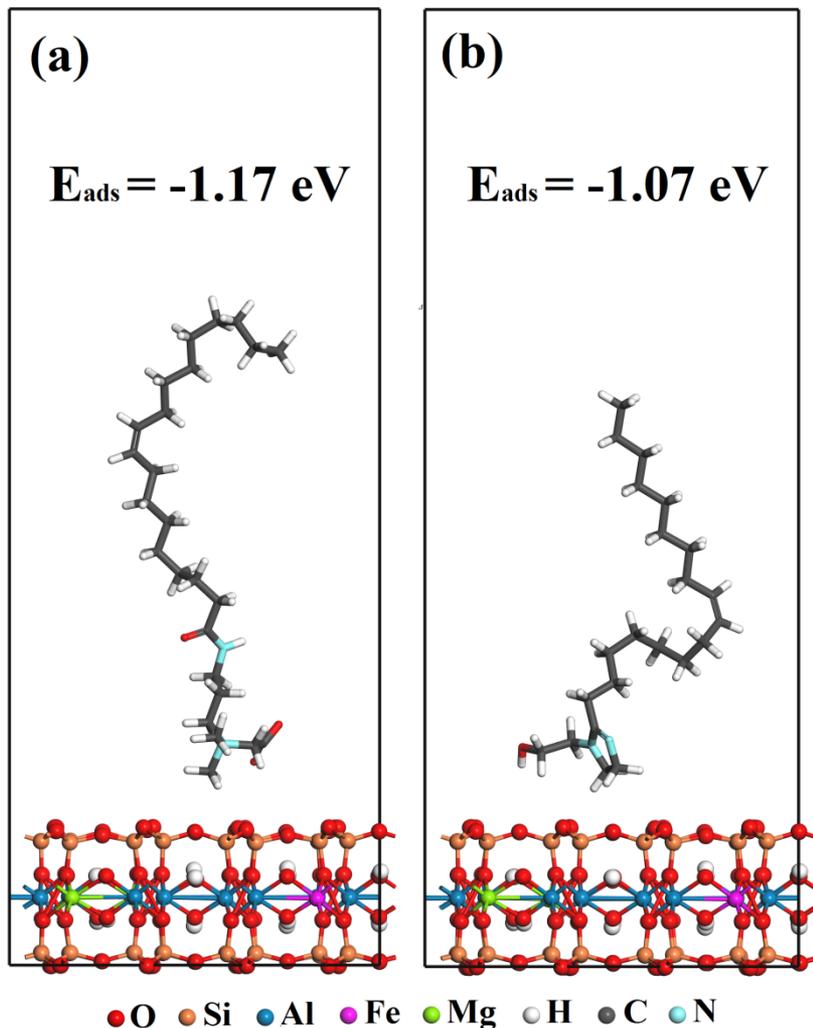


Water contact angel pictures of MMT and organomodified MMT clays



Hydrophobic organoclays are preferably miscible with organic and **polymeric materials**, resulting in better dispersion and also altering their thermal, mechanical, elastic, and adhesive properties.

Theoretical models



Model of basal surface

✦ $a \times b \times c \sim 0.5154 \times 0.8942 \times 0.740 \text{ nm}$

$\alpha=91.69^\circ; \beta=104.61^\circ; \gamma=89.82^\circ$

(D.L. Bish, *Clays Clay Min.* 37 (1989))

✦ Vacuum layer $\sim 2 \text{ nm}$

✦ Periodic boundary conditions

✦ Exchange correlation functional - GGA RPBE

(B. Hammer, *Phys. Rev. B* 59 (1999))

✦ Cut-off energy of 350 eV

$$E_{ads} = E_{surfactant/Na^+-Mt(001)} - E_{surfactant} - E_{Na^+-Mt(001)}$$

Аннотация доклада

В докладе дан краткий обзор методов квантово-химического моделирования глини и наноматериалов на их основе на разных масштабных уровнях и представлены результаты, полученные за последние годы коллективом авторов и ведущими научными группами в этой области. Конкретные примеры охватывают широкий класс глинистых минералов, процессов и применений - от геотехники и геохимии до биотехнологий. Сформулированы перспективы развития методов моделирования и их дальнейшего применения.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова и при финансовой поддержке Российского научного фонда, Соглашение № 19-79-10266 от 08.08.2019 года.

Thank you for attention!

