

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

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



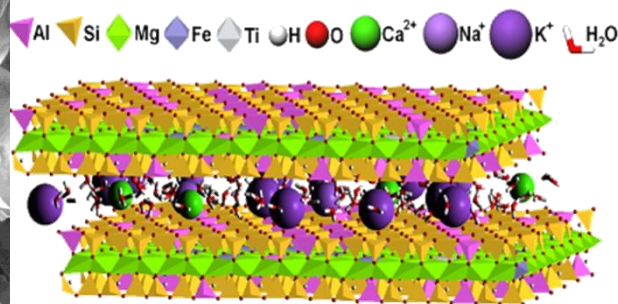
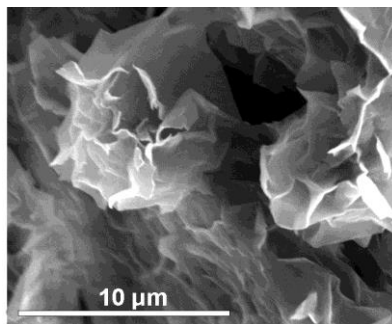
**Department of Physics,  
Rostov State Transport University**

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

# Глинистые минералы

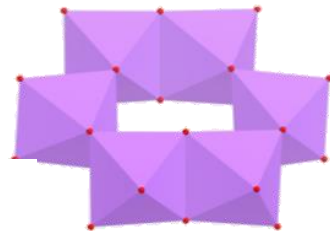
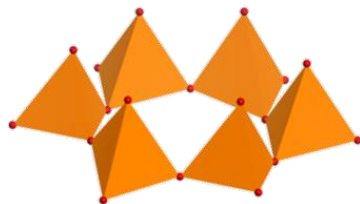
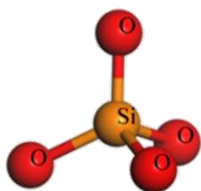
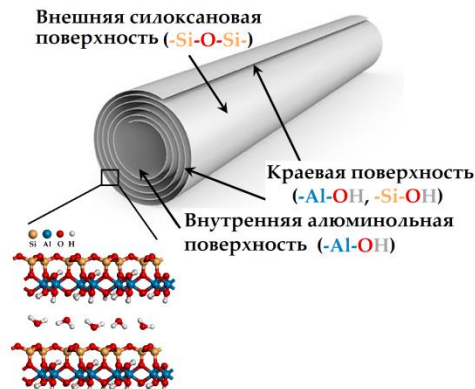
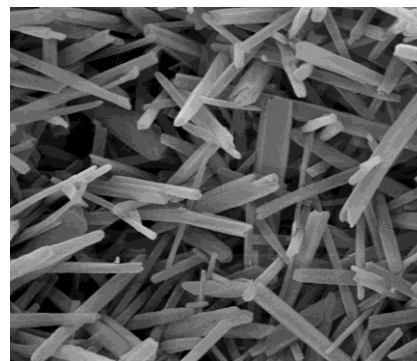
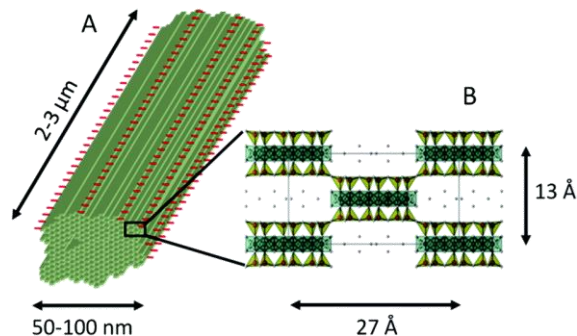
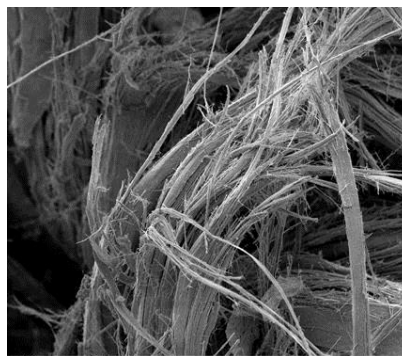
## Слоистые силикаты

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

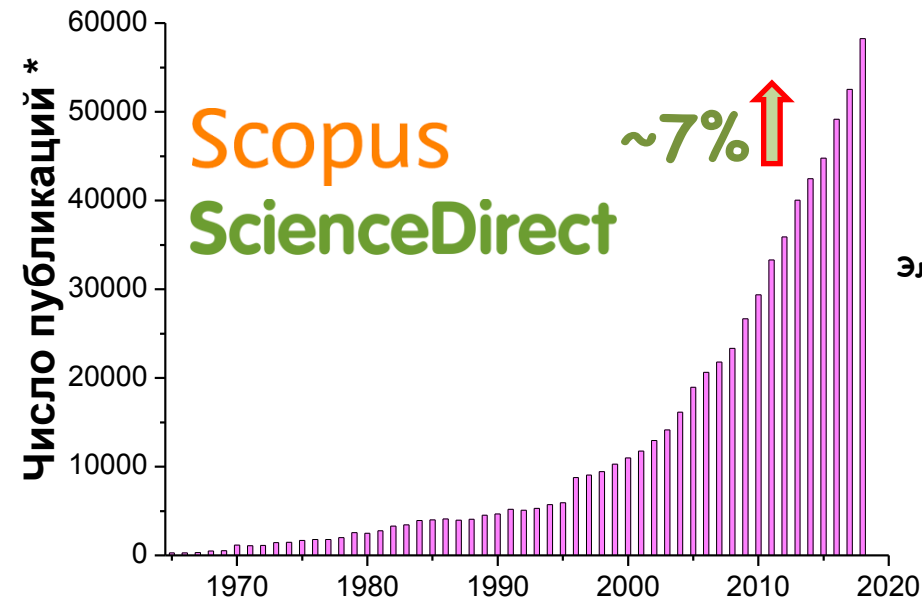


## Слоисто-ленточные силикаты

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

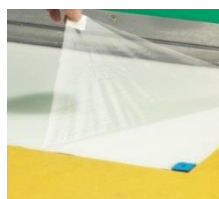
### производство

- ✓ 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);

$$FPMD = MD + DFT$$

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

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

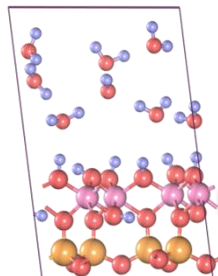
$$M_I \ddot{R}_I = F_I \longrightarrow R(t + \Delta t)$$

### Термодинамические характеристики:

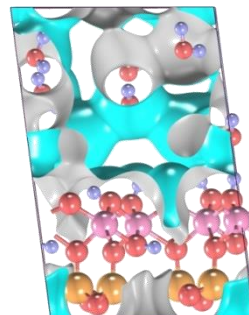
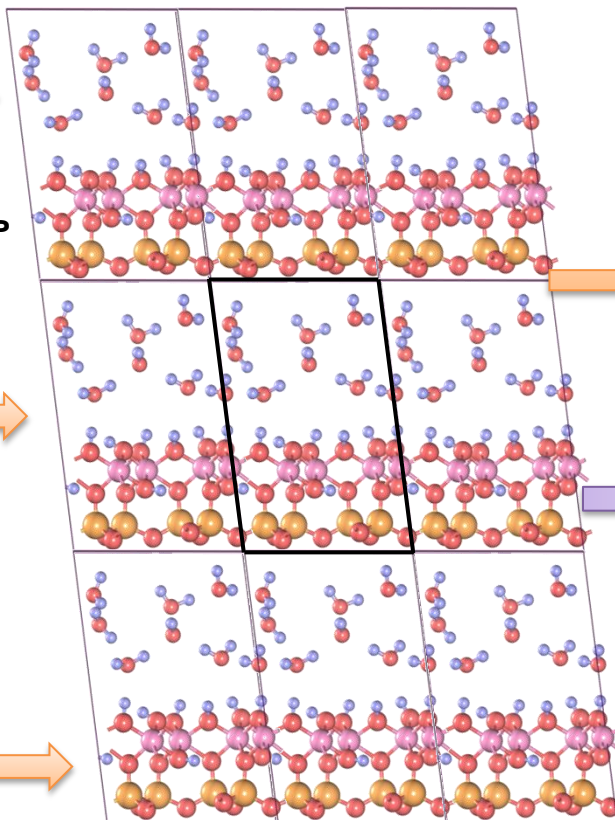
- ✚ Энтропия  $S(T)$
- ✚ Свободная энергия  $F(T)$
- ✚ Решеточная теплоемкость  $C_v(T)$

# Алгоритм компьютерного моделирования

Кристаллическая система



Суперячейка



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

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

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

DFT

$n(r)$

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

$S(T)$

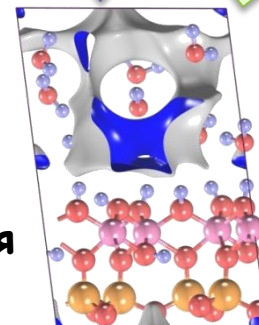
$F(T)$

$C_V(T)$

ИК-спектр

Raman

FPMD



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

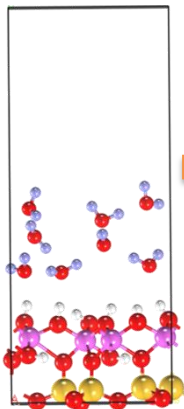
$T \sim 280-460 \text{ K}$

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

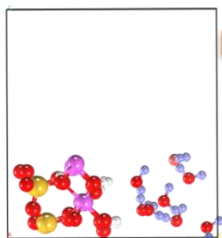
$\Delta t \sim 1 \text{ fs}$

NVT- или NPT-ансамбль

Базальная поверхность



Краевая поверхность

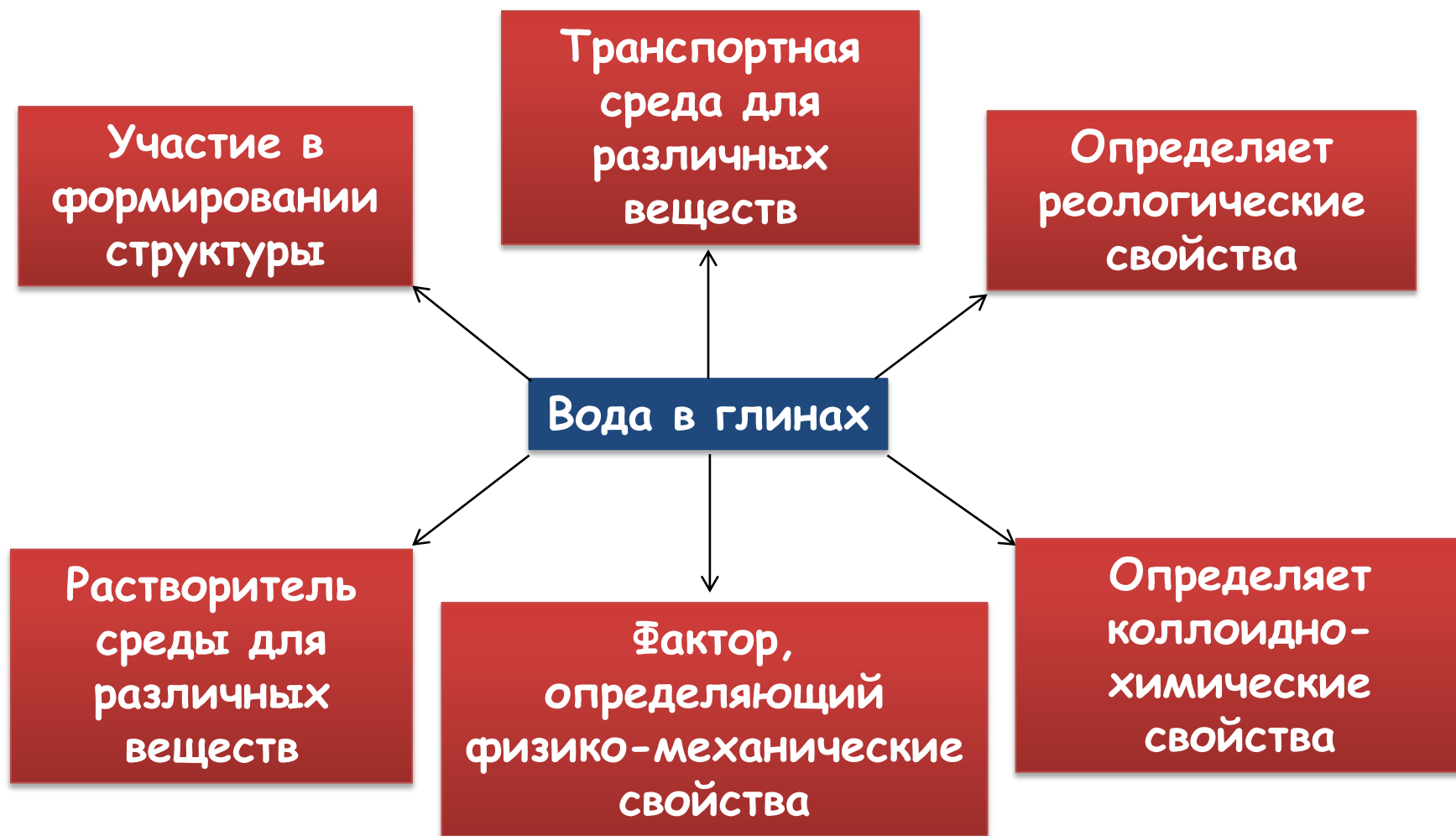


Периодические граничные условия

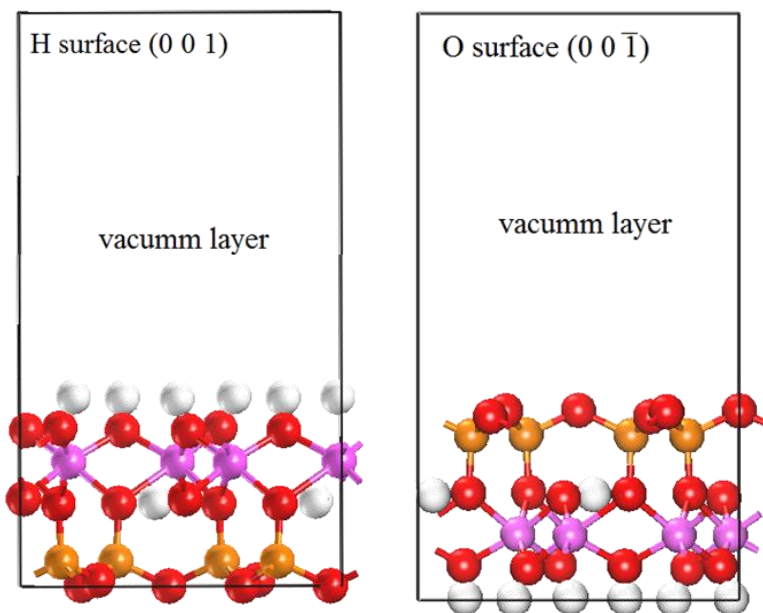
# Взаимодействие ВОДЫ И ГЛИНЫ



# Молекулярные аспекты взаимодействия воды и глины

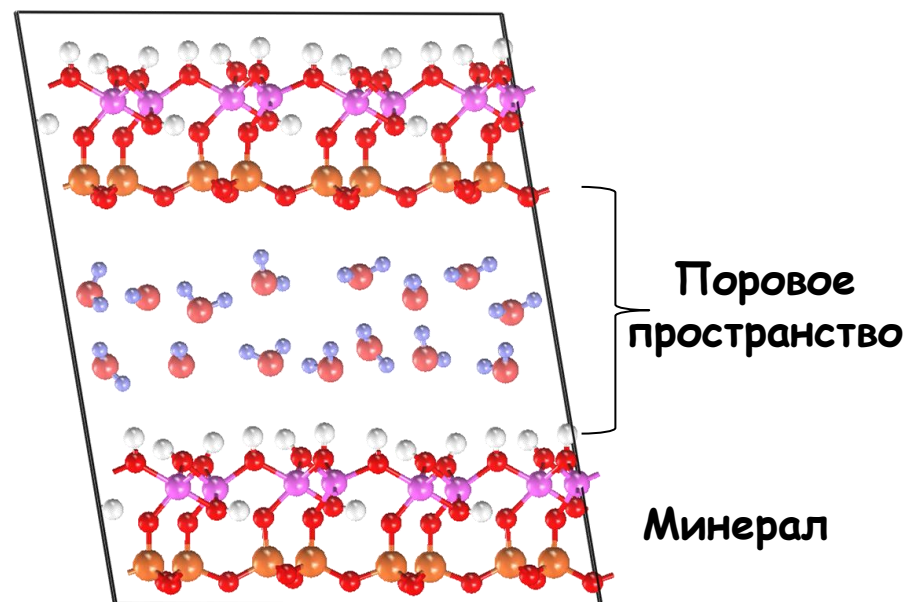


# DFT моделирование поведение воды на минеральных поверхностях каолинита



## Модель базальной поверхности

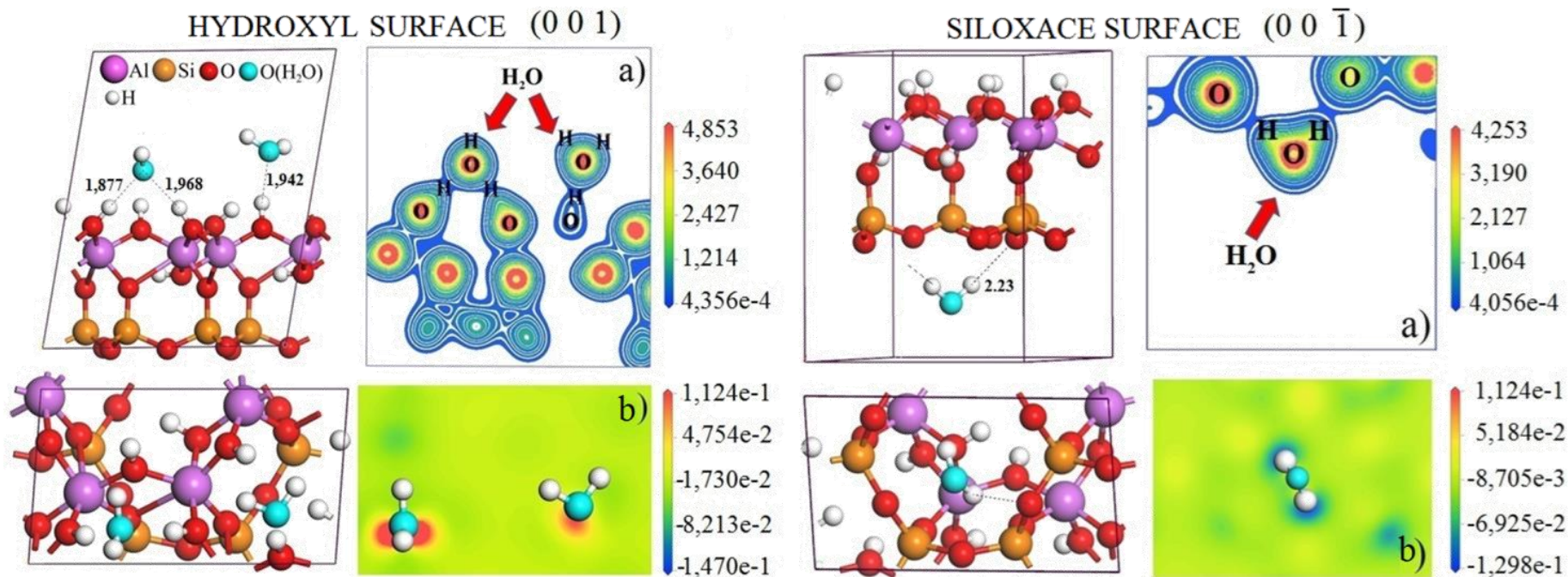
- ✦  $a \times b \times c \sim 0.5154 \times 0.8942 \times 0.740 \text{ nm}$   
 $\alpha=91.69^\circ$ ;  $\beta=104.61^\circ$ ;  $\gamma=89.82^\circ$   
 (D.L. Bish, *Clays Clay Min.* 37 (1989))
- ✦ Вакуумный слой  $\sim 2 \text{ nm}$
- ✦ Периодические граничные условия
- ✦ Обменно-корреляционный потенциал - 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
- ✦  $N_{\text{H}_2\text{O}} \sim 0 - 22$

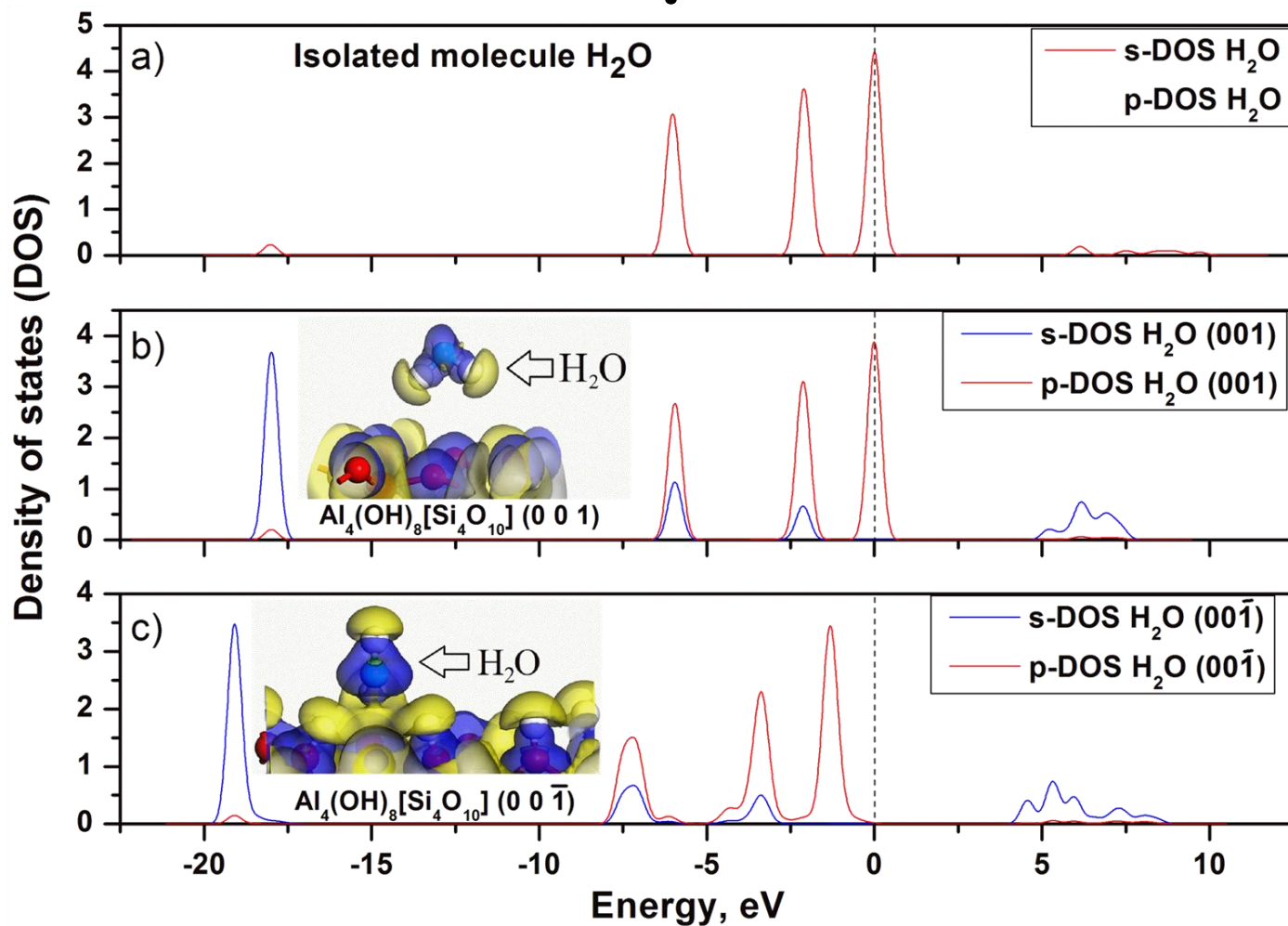
# Адсорбция молекул воды на базальных поверхностях каолинита



**а** – распределение электронной плотности; **б** – изменение электронной плотности

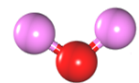
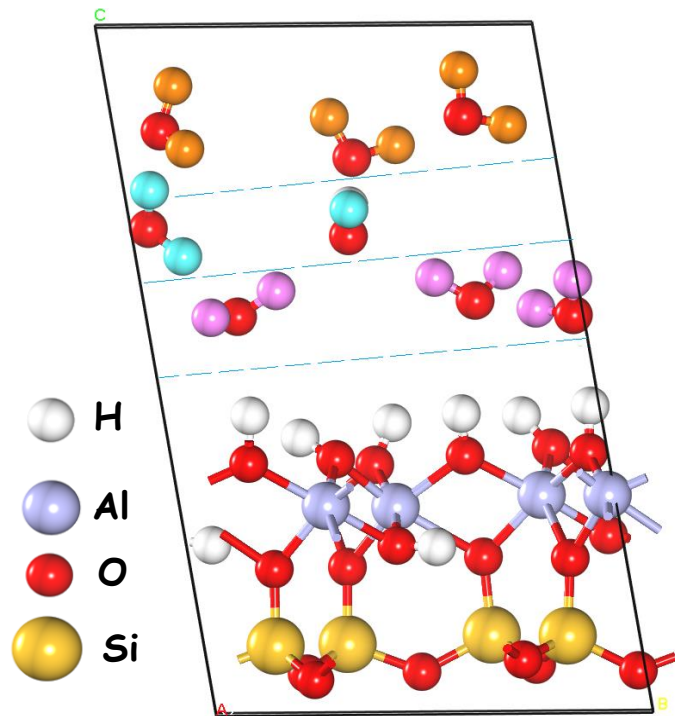
- ❑ Адсорбция молекул воды на базальных поверхностях каолинита обусловлена водородными связями, образующимися преимущественно на гидроксильной поверхности в активных центрах (или «О-положениях полости»), координируемых тремя атомами водорода.
- ❑ Гидроксильная поверхности, определяется энергией адсорбции,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

# Адсорбция молекул воды на базальных поверхностях каолинита

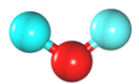


PDOS изолированной  $H_2O$  молекулы (a) и молекулы  $H_2O$  адсорбированной на силиксанов поверхности  $(00\bar{1})$  (b) и гидроксильной  $(001)$  поверхностях. Энергия Ферми отмечена линией

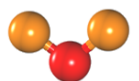
# Исследование структурных характеристик свободной и связанной воды в каолините



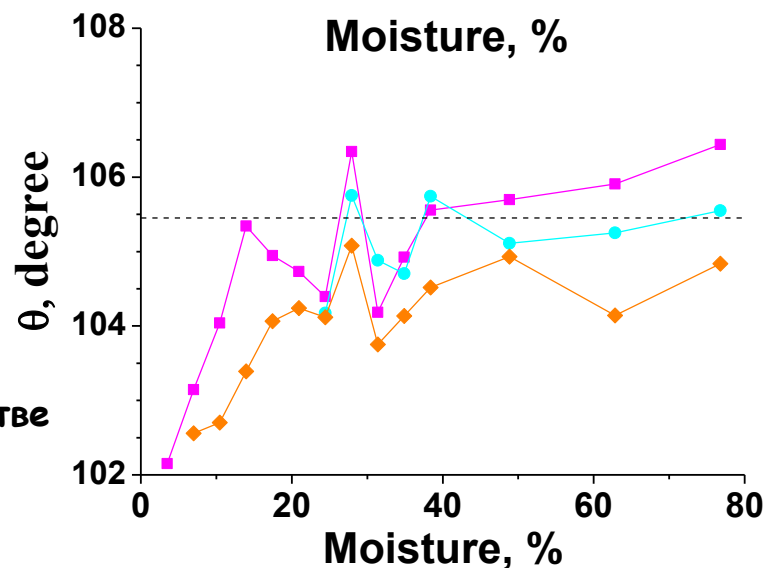
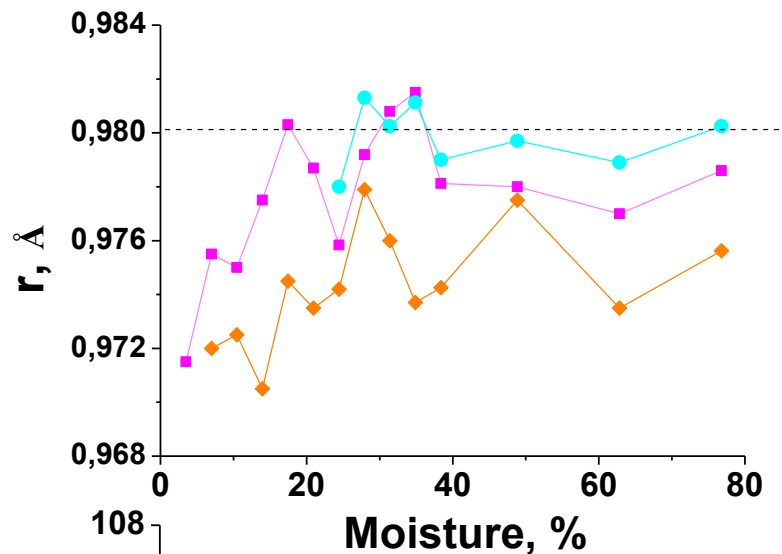
$H_2O$  молекула адсорбированная на силиксановой поверхности



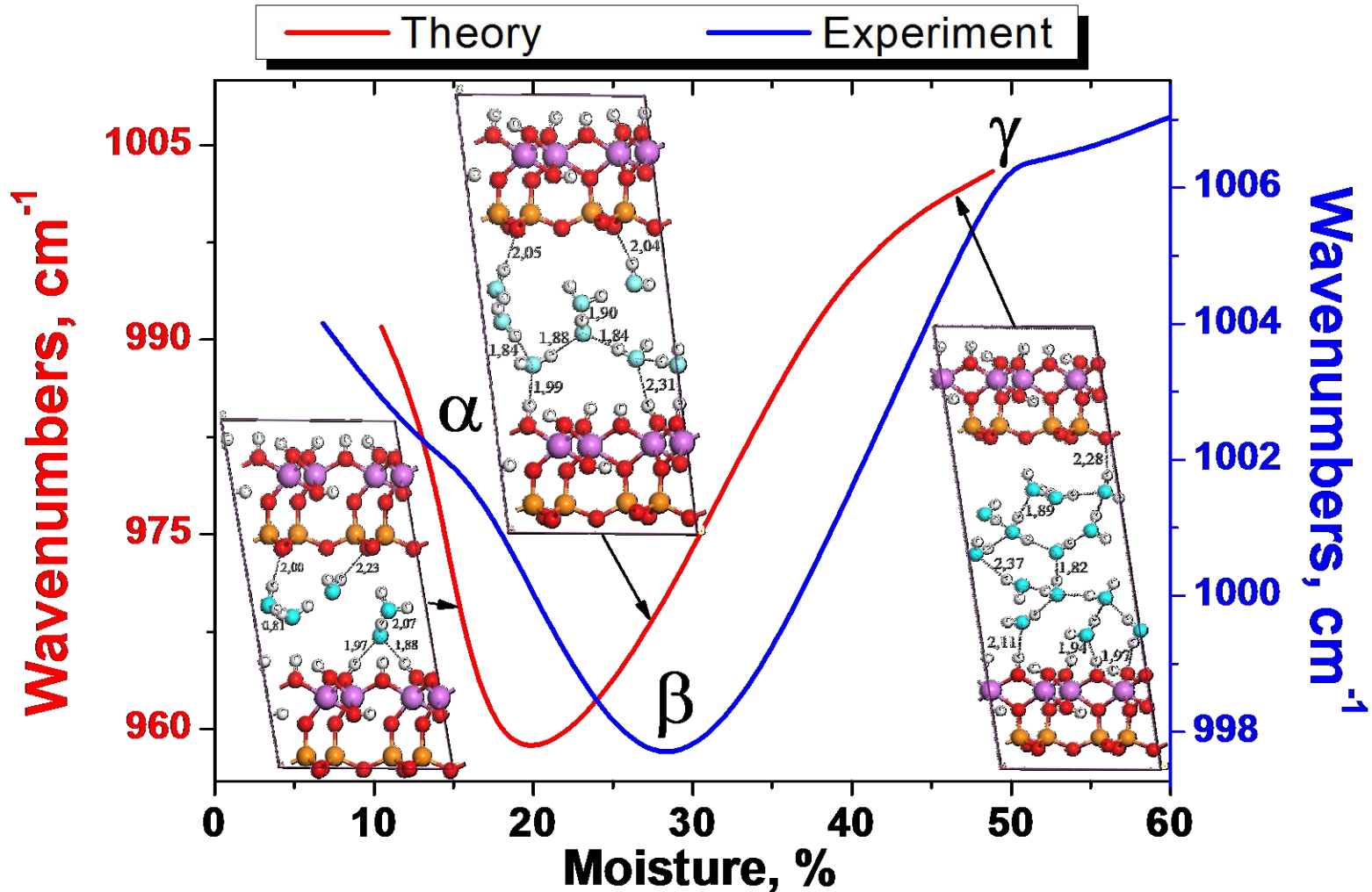
$H_2O$  молекула в поровом пространстве



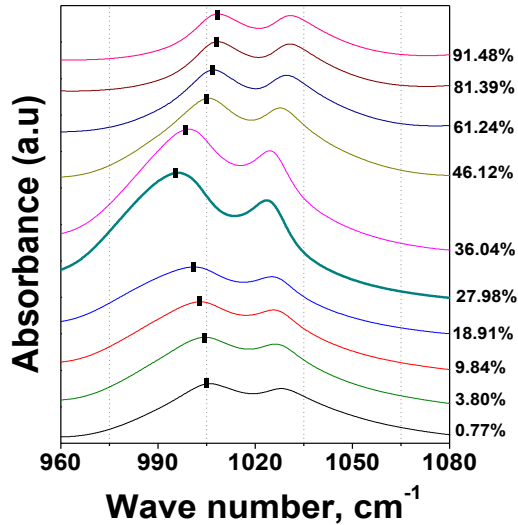
$H_2O$  молекула адсорбированная на гидроксильной поверхности



# Исследование спектральных характеристик гидратации каолинита

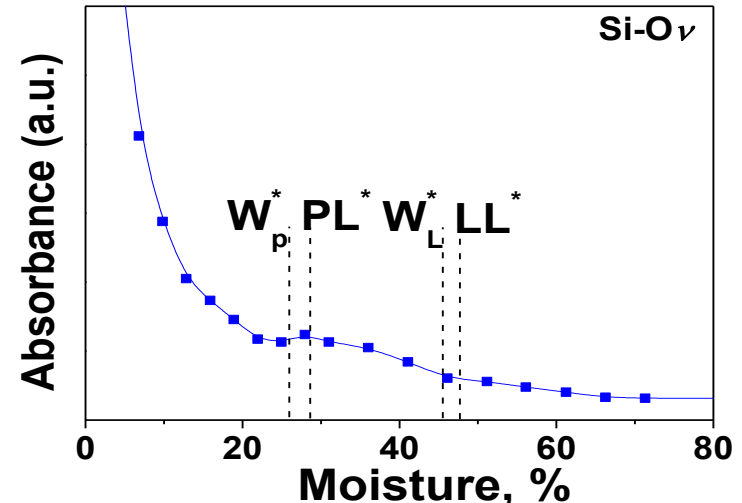
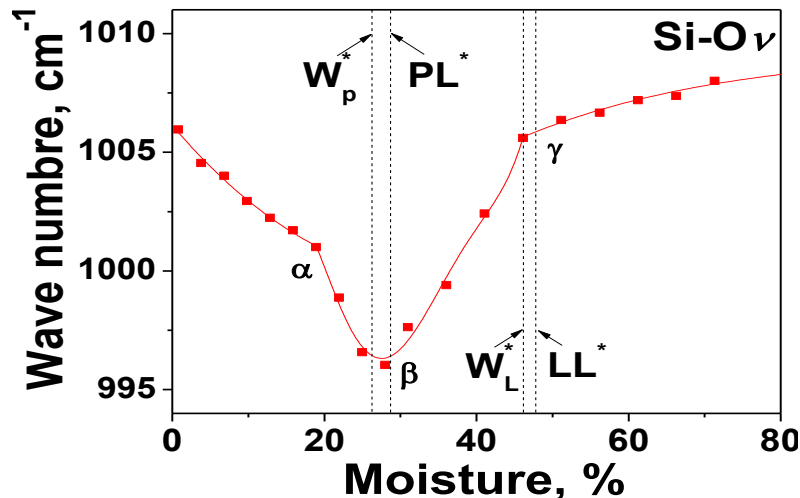


# FT-IR спектроскопическое исследование пластичности каолинита



- При гидратации каолинита наиболее существенные вариации ИК-спектров наблюдаются в диапазоне 960-1080  $\text{cm}^{-1}$  соответствующее  $\nu(\text{Si-O})$  колебаниям.
- Характерные точки  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  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.

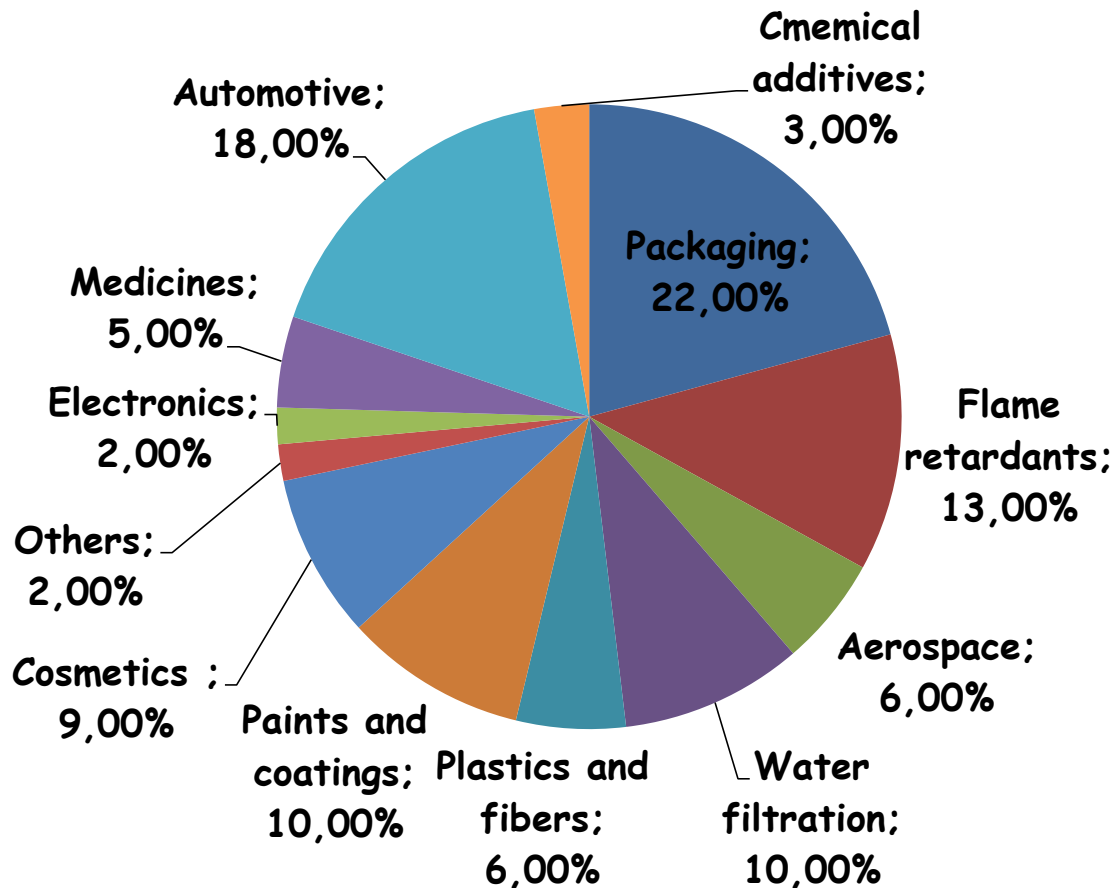
Характеристики пластичности исследуемых образцов определены с использованием стандартных процедур ASTM Stand. (2010) D4318 и ГОСТ (1984) п. 5180



# 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

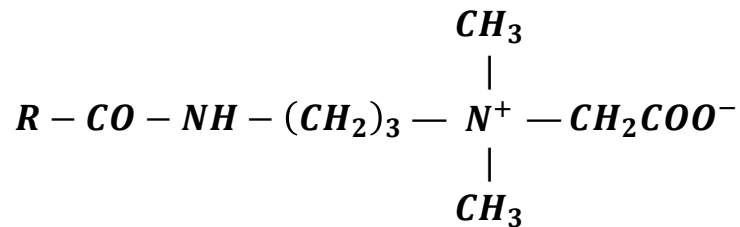


## Cable industry

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

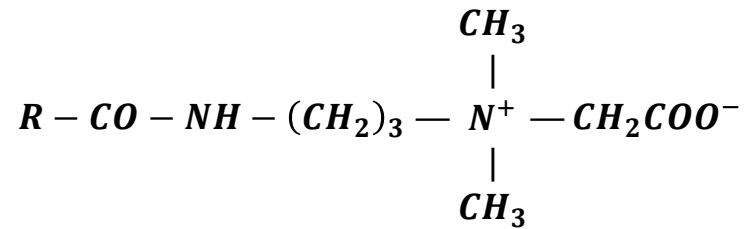
# Zwitterionic surfactant

## Cocamidopropyl Betaine



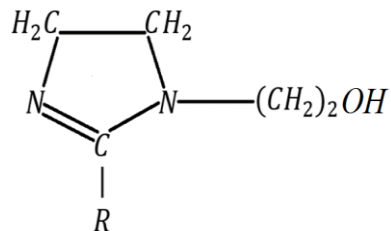
*R* - coco alkyl

## OleyAmidopropyl Betaine



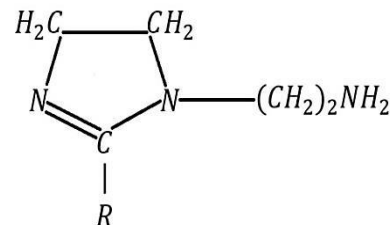
*R* - alkyl oleyl acid

## Hydroxyethyl Imidazoline

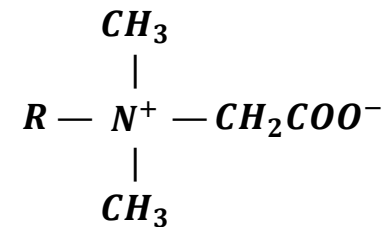


*R* - coco -, oleyl -, palm or tallow alkyl

## Amino Ethyl Imidazoline



## Alkyl Betaine

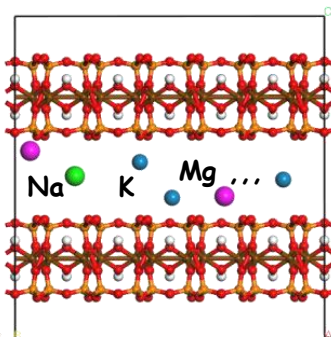


## Benefits:

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

# Prepare samples

Montmorillonite (MMT)

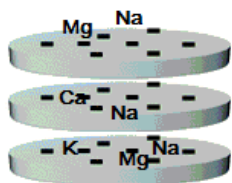


- Surfactant

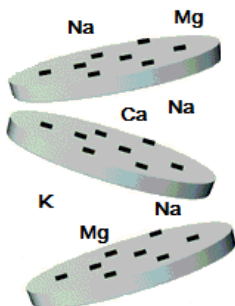


Dispersing in distilled, deionized water

900rpm, 12 hours



Natural MMT clay



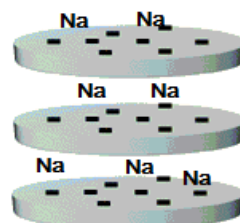
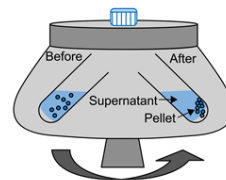
Clay suspension



Transform into sodium form

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

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



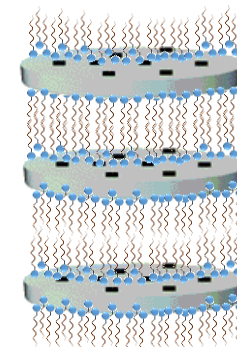
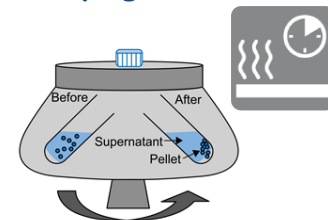
Na-MMT



Stir in distilled, deionized water

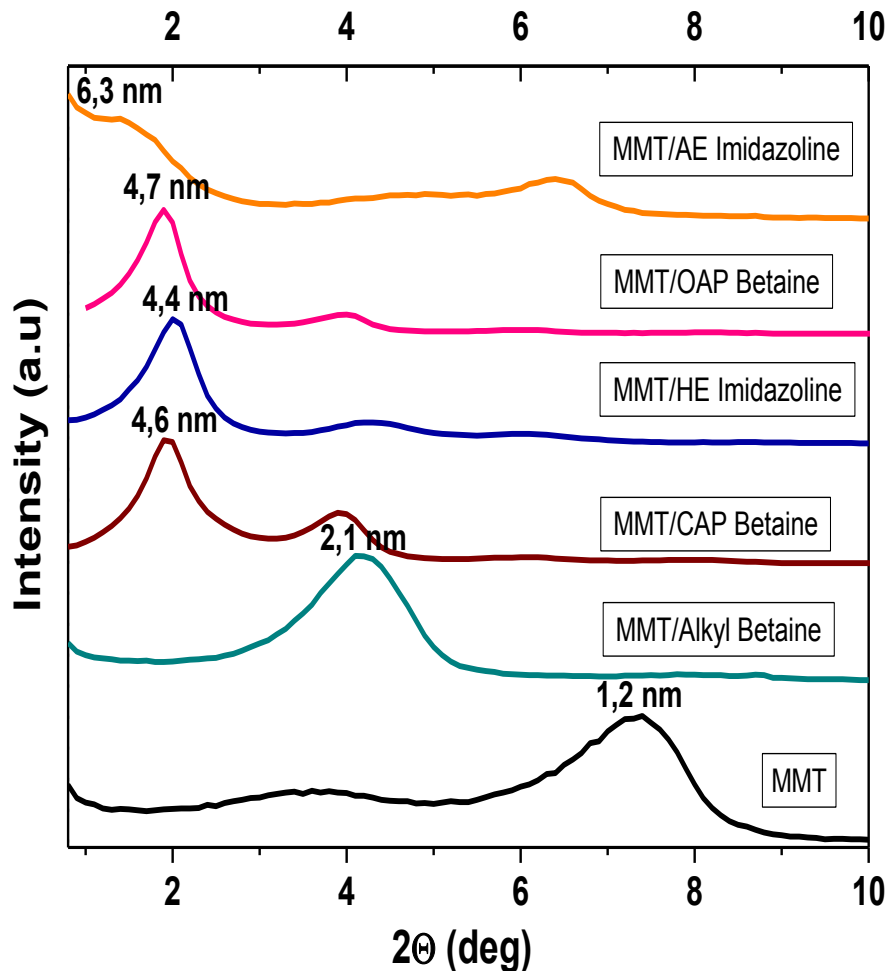
Intercalation  
surfactant (1 CEC),  
24h, 1500 rpm

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



Organomodified MMT

# Structure properties



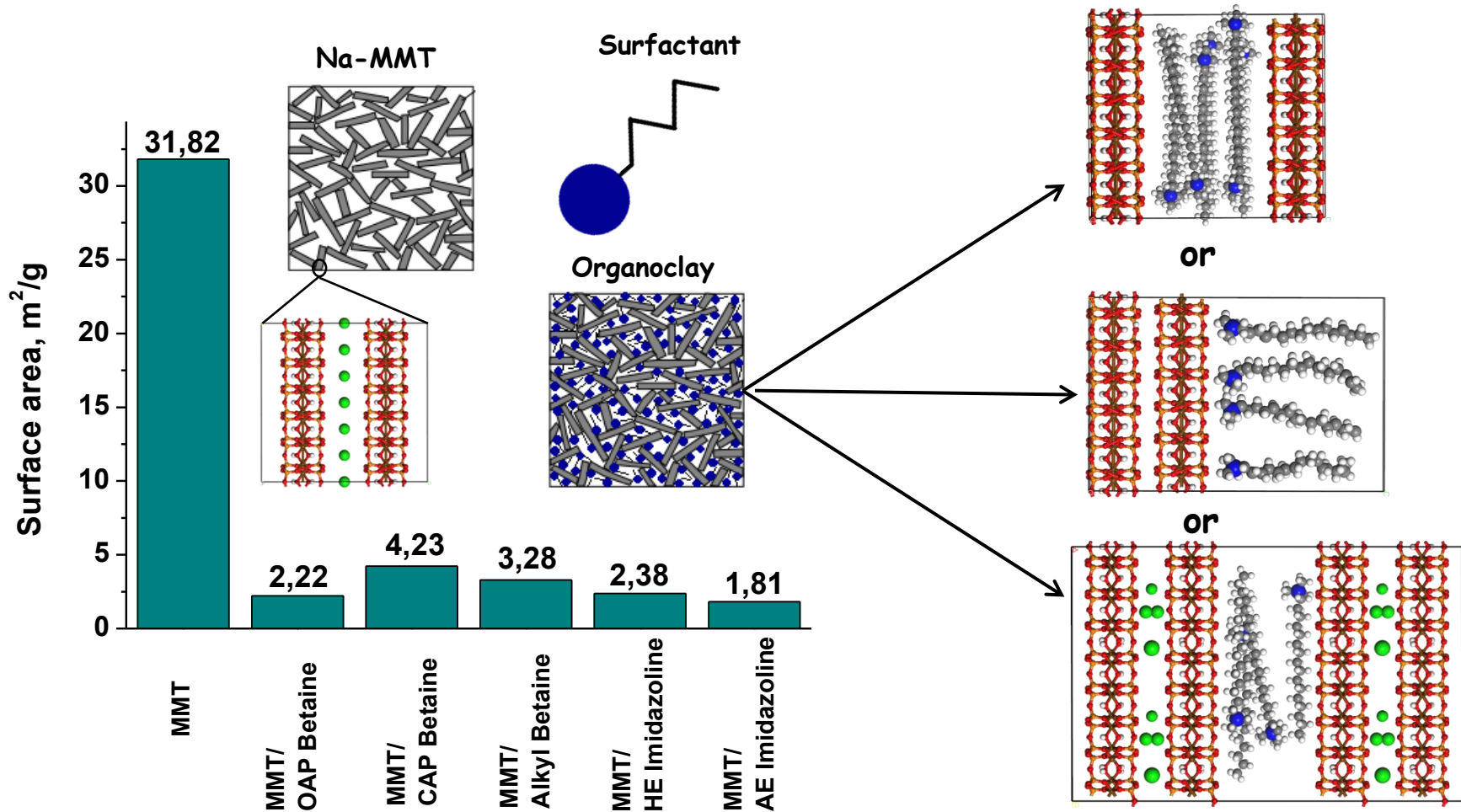
## Diffractometer D/Max-2200:

- ✚ Operational mode - 40 kV-30 mA
- ✚ Angle interval  $2\theta$ : 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.

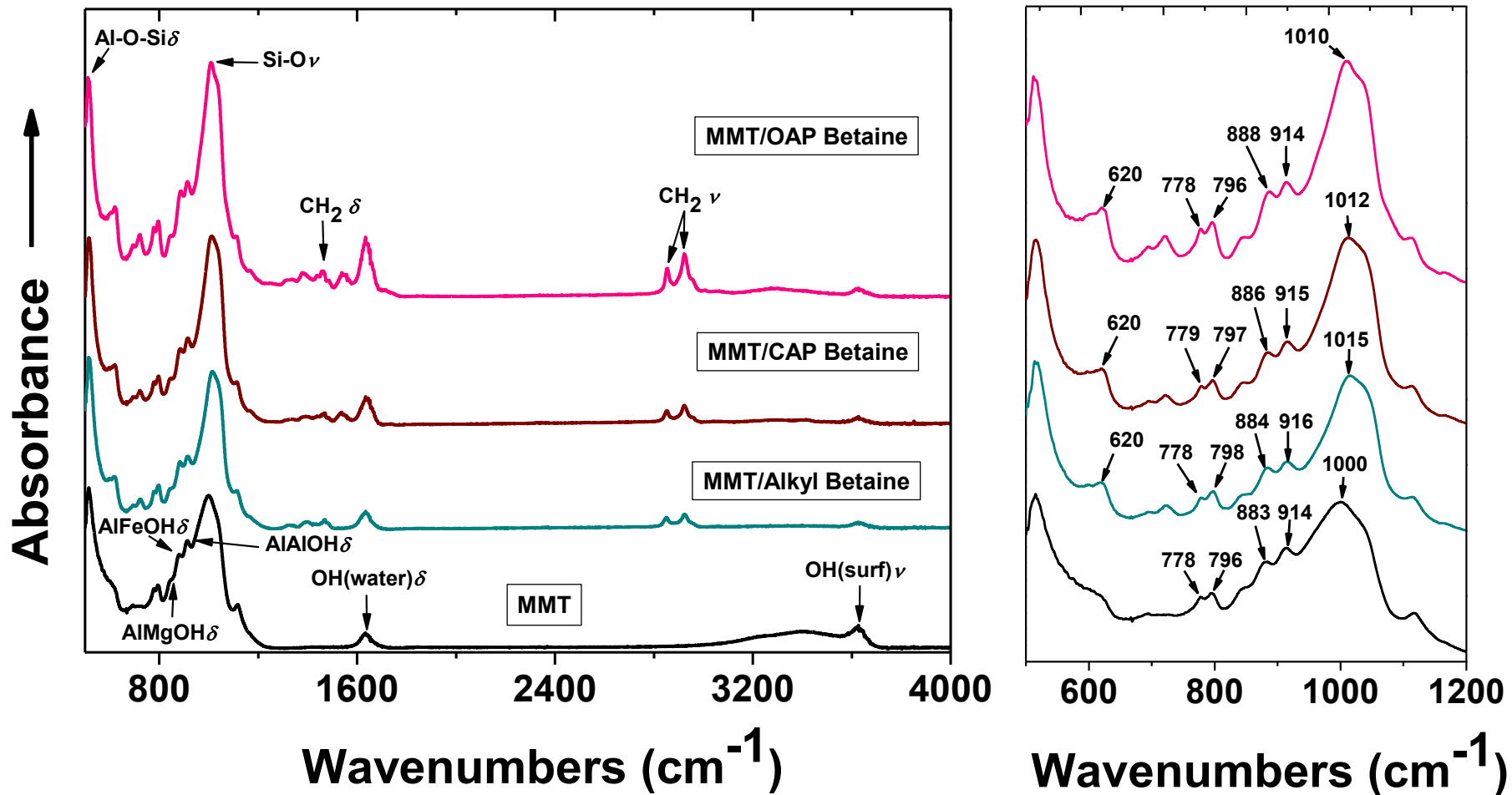
X-ray powder diffraction patterns of the MMT and organomodified MMT

# Surface properties

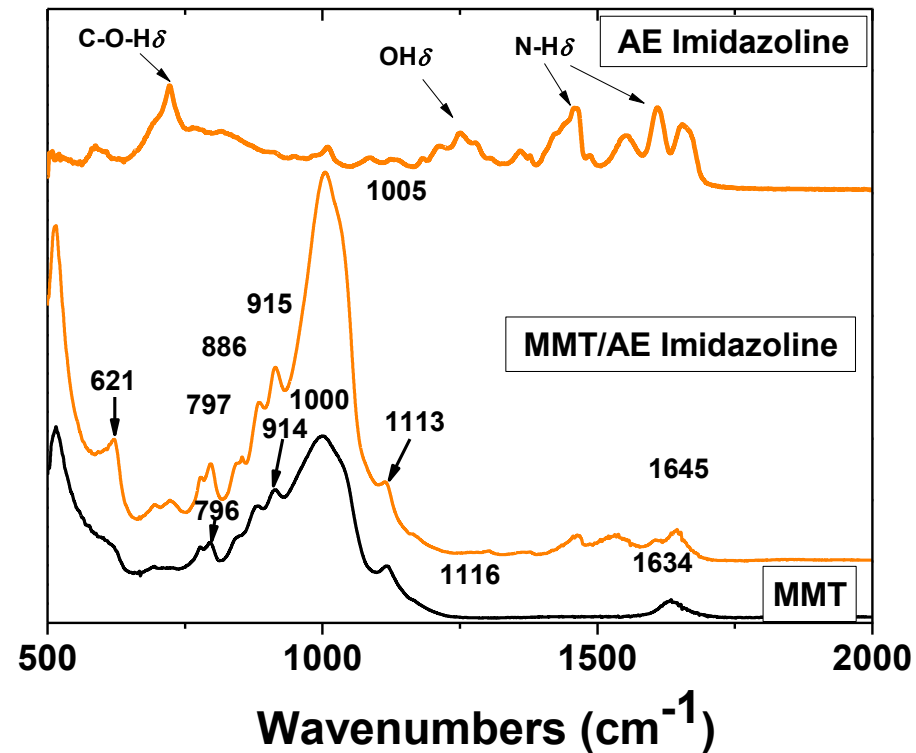
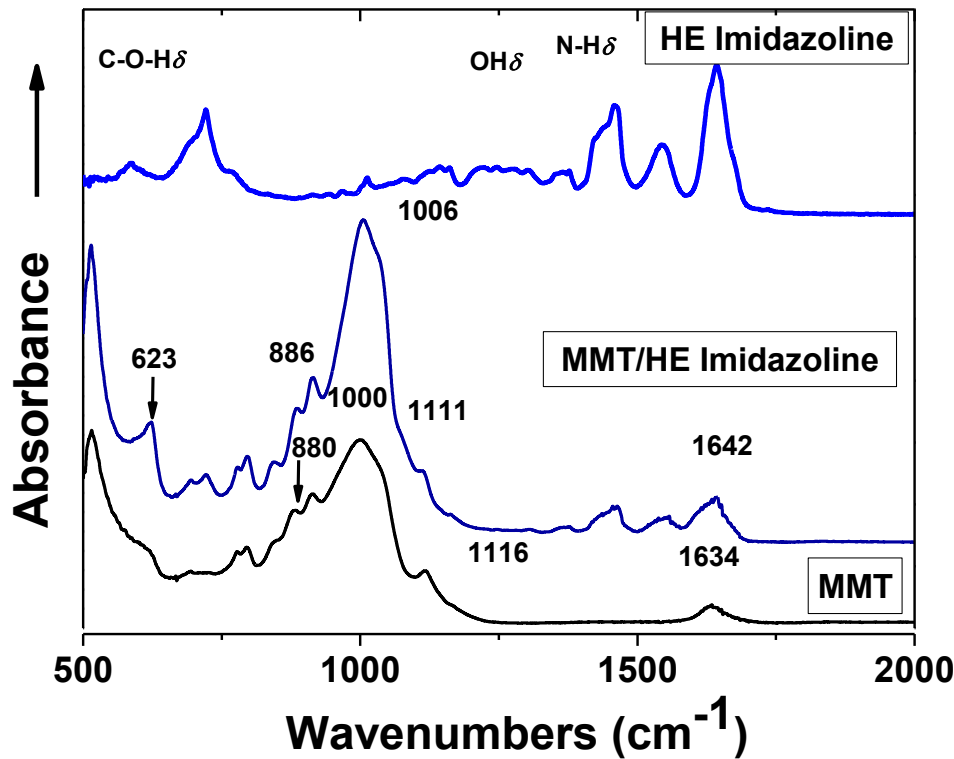


BET-N<sub>2</sub> surface area and pore volume of Na-MMT and organoclays

# FTIR spectra



# FTIR spectra





# Surface properties

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



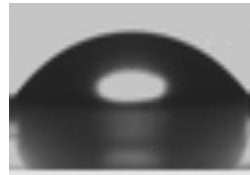
MMT/Alkyl Betaine:  
 $\theta \sim 34^\circ$



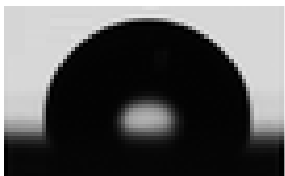
MMT/OAP Betaine:  
 $\theta \sim 47^\circ$



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



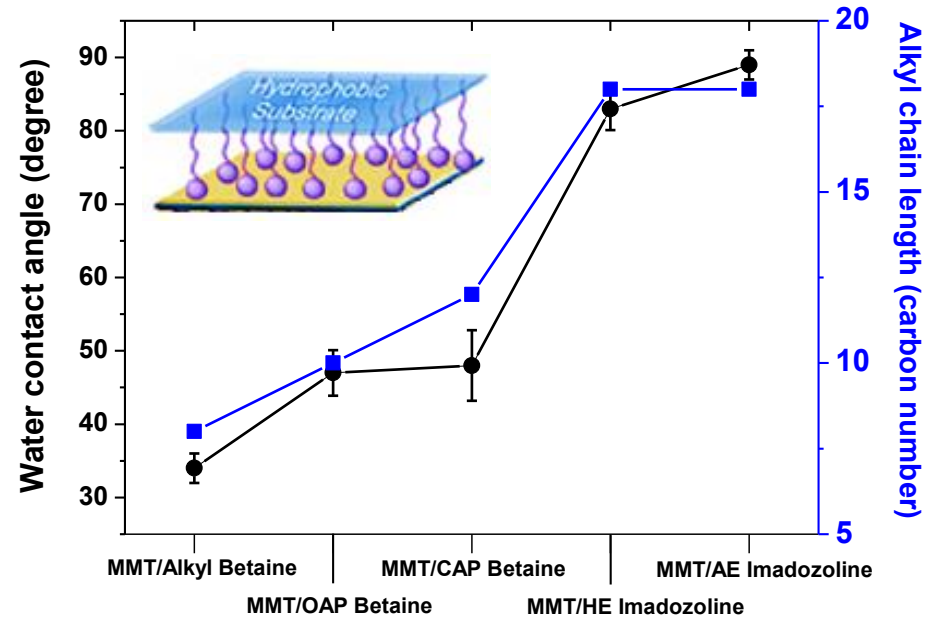
MMT/HE Imaduzoline:  
 $\theta \sim 83^\circ$



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

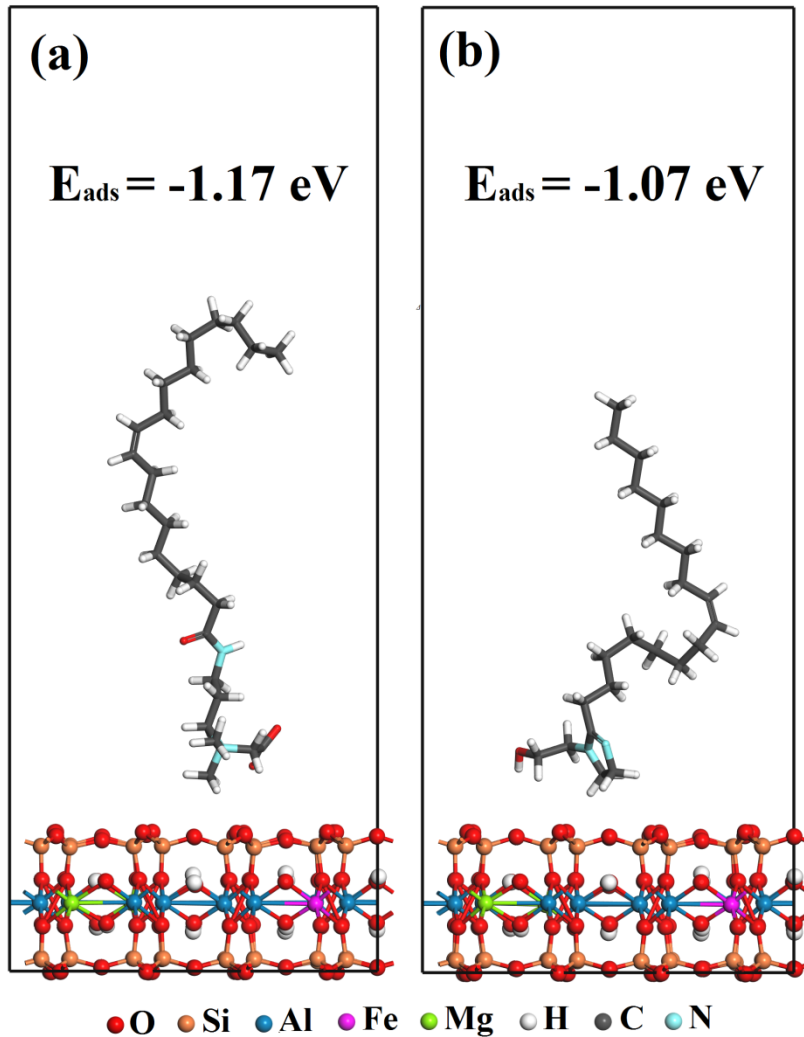


Water contact angel pictures of MMT and organomodified MMT clays



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!

