

蒙脱石分子模拟研究进展

李国青¹，邱俊，刘栋梁¹，姜姗¹，陈平¹，王桂芳²，吕宪俊¹

(1. 山东科技大学化学与环境工程学院，山东 青岛 266590； 2. 广西大学资源环境与材料学院，广西 南宁 530004)

摘要：蒙脱石是一种层状硅酸盐矿物，其特殊的晶体结构特点使之具有许多优异的物理化学性能，在许多领域都有非常广泛的应用。在材料科学研究领域，分子模拟技术作为一种全新的科学研究方法，在蒙脱石的基础理论和应用研究中具有重要的作用。本文综述了近几年分子模拟技术在蒙脱石研究领域中的基本进展情况，主要包括蒙脱石的层间水化、无机阳离子种类、有机物吸附等所引起的蒙脱石晶体结构方面的变化规律。

关键词：蒙脱石；水化；吸附；分子模拟；研究进展

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.04.005

中图分类号：TD952 文献标志码：A 文章编号：1000-6532 (2019) 04-0026-07

蒙脱石是膨润土的主要矿物成分，是晶粒极细的层状含水铝硅酸盐矿物，其 TOT 晶体结构单元中间为铝氧八面体，上下两层为硅氧四面体，在 TOT 单元层间通常含有一定厚度的水分子和一些交换阳离子，有较高的阳离子交换容量和较高的吸水膨胀能力^[1]。蒙脱石优异的吸附性能广泛用于食油精制脱色除毒、净化石油、核废料处理、污水处理中；利用其粘结性可用作铸造型砂粘结剂；利用其分散悬浮性用于钻井泥浆；利用层间阳离子的可交换性能制成蒙脱石有机复合物，广泛应用于高温润脂、橡胶、塑料、油漆等领域^[2-4]。随着科学技术的发展，计算机分子模拟技术作为一种即可进行理论研究又可进行试验测定的新手段，已经广泛应用于研究蒙脱石的层间结构、水化、改性以及吸附等多个方面。

1 分子模拟技术

分子模拟技术是一种新型计算机模拟方法，其根据化学和物理学中的牛顿力学、量子力学等

一系列公认基本理论，采用计算机模拟真实试验的新型技术，运用已开发的模拟软件，将试验获得的关于各类物质中原子的原始结构数据输入软件，构建出试验初始物质模型并验证其合理性，确定物质微观结构。分子模拟不仅可以模拟物质本身的分子结构，还能够模拟物质发生反应时分子的动态变化^[5-9]。成为继试验方法、理论方法后的第三个重要科学方法^[10]。并且随着计算机科学的高速发展和模拟计算软件对算法理论的不断修正，使得计算机模拟技术能够和实际试验相媲美，而且比起现在传统的研究方法，分子模拟方法具有明显的优越性。

目前，在蒙脱石研究领域，模拟中常用的分子模拟方法共有三种：分子力学模拟、分子动力学模拟和蒙特卡洛模拟。

分子力学模拟法简称 MM，是根据经典力学中分子力场的方法进行计算模拟，计算时不考虑电子的运动而只基于核间的相互作用，只考虑分子中化学键的伸缩、旋转和键角的变化等，并且

收稿日期：2018-10-31；改回日期：2018-12-03

基金项目：国家自然科学基金“基于蒙脱石对烷基铵吸附特性的蒙脱石 / 烷基铵复合物结构和凝胶性能的设计” (51774200)，螯合剂改性膨润土对硫化矿尾矿中重金属固定化及机理的研究 (51764003)

作者简介：李国青 (1994-)，男，硕士研究生，主要从事蒙脱石分子模拟方面的研究

通讯作者：邱俊 (1968-)，男，博士，副教授，主要从事矿物材料、资源综合利用等方面的研究， E-mail: qiu jun1968@163.com

在计算过程中采用了大量的经验参数，简化了计算过程，节约了大量时间。分子力学模拟法可以找寻合适力场中的势能最低的稳定构象，从而初步获得最稳定的几何优化结构^[8]。在蒙脱石分子模拟研究过程中，通常是通过分子力学模拟得到蒙脱石结构的初步几何构型，再进行动力学模拟或蒙特卡洛模拟，可就是说，分子力学模拟得到的几何优化构型是利用分子模拟法研究分子性能的一项必要准备工作。

分子动力学模拟法简称 MD，该法是建立在原子和分子尺度上的模拟计算，通过改善分子中原子上的作用力，从而使原子的位置得以移动，进而改变原子间的相互作用能，最终使能量得到进一步优化。分子动力学是根据牛顿力学定律发展而来的，其物理体系中的每个粒子都有特定的运动轨迹，不存在任何随机因素^[5]。在进行动力学模拟计算过程中，首先要选择合适的初始结构，为了节省计算时间，通常情况下，往往选择 MM 优化后的模型，作为动力学模拟的初始模型。然后设定合理的初始条件，包括粒子初始位置和速度、计算温度、边界条件等多个因素。之后计算模拟系统会根据所选用的算法来自行调整系统的总动能直至达到热平衡，并储存系统中各个粒子的轨迹以供分析。

蒙特卡洛模拟法简称 MC，是一种基于热力学的方法，其基本模拟过程是在一定的系统条件下，将系统内粒子进行随机的位移、转动，或粒子在两相间转移位置。根据给定的分子位能函数，进行粒子间内能的加和。采用 Metropolis 取样方法，生成一系列体系的微观粒子随机构型，从而逐渐趋近于平衡的 Boltzmann 分布。目前蒙特卡洛模拟法几乎可以应用到高分子科学中的各个领域，极大的推动了现代高分子科学理论基础的发展^[5]。

2 分子模拟技术在蒙脱石研究中的应用进展

2.1 蒙脱石水化和层间结构的研究

迄今为止，已有多种试验技术和分子模拟方

法用于研究粘土矿物层间的水化特征，而蒙脱石层间阳离子的差异也会对其水化性能带来一定的影响。E.S.Boek 等^[11]最先运用 TIP4P 位能模型和 MC 模拟方法研究了 Na- 蒙脱石的水化现象，通过分子模拟技术从微观上表明蒙脱石 d (001) 层间距随着水含量的增加而增大的过程。同时，Marry 等^[12]运用蒙特卡洛法和分子动力学法研究了 Na- 蒙脱石和 Cs- 蒙脱石，并对它们的结构和动力学特征与试验数据进行了比较，结果表明分子模拟计算出的层间距、单层水合物中的水分子与层间阳离子的扩散系数与试验所测得的数据基本一致，进一步促进了分子模拟技术在蒙脱石研究的应用。

蒙脱石层间阳离子的种类对其水化特性的具有一定的影响，在水化过程中不同的阳离子往往表现出不同的行为。Fang-Ru Chou Chang^[13-15]与王进等^[16-17]运用蒙特卡洛法和分子动力学法相结合的方法研究了不同阳离子 (Li^+ , Na^+ 和 K^+) 在蒙脱石水化过程中不同的行为，随着蒙脱石层间含水量的增加， Li^+ 和 Na^+ 很容易从蒙脱石层间域中分离出来，而 K^+ 则会移动到硅氧四面体表面并被束缚在表面，并且发现在 K- 蒙脱石的最优构型中， K^+ 的位置和蒙脱石层间电荷位置有关，黏土层间 K^+ 和水分子的扩散行为与溶液中 K^+ 和水中水分子的扩散行为不同， K^+ 的水化能力较差，从而致使 K^+ 对蒙脱石的水化膨胀起着抑制作用。Yi 等^[18]人对蒙脱石 (001) 面上的水分子分布情况进行了动力学模拟研究，发现 d (001) 晶面上蒙脱石的水分子层可分为六层其中前三层是厚度为 0.85nm 的有序层，后三层为 0.85nm 的过渡层，其有序层中的水分子排列更为紧密。

蒙脱石的理化性质及深加工性质很大程度上取决于其水化特性，早期普遍模拟研究单种阳离子对蒙脱石水化膨胀性能的影响，即模拟研究单种阳离子的蒙脱石具有的水化性能。而后在其基础上进一步研究了蒙脱石层中含有多种阳离子时对蒙脱石性能的影响。如那平^[19]利用 MD 模拟方法研究了 Na- 蒙脱石和 Na/Mg- 蒙脱石层间的补偿

阳离子和水分子的结构及扩散性质,发现水分子数量在 48 ~ 72 之间时,Na/Mg-蒙脱石的膨胀性比 Na-蒙脱石更强;而在水含量相同时,Na⁺蒙脱石中层间水的扩散系数比 Na/Mg-蒙脱石的扩散系数大。Miranda-Pascuala^[20]运用蒙特卡洛法更加详尽的研究了 Na-蒙脱石, Mg²⁺蒙脱石, Na/Mg-蒙脱石的膨胀特性, Na-蒙脱石和 Mg-蒙脱石的层间距随着压力的增大而减小,且在 Mg-蒙脱石中 Mg²⁺的配位数和层间距随着吸水量的增加而增加;在 Na/Mg-蒙脱石混合系统中,分为两种情况:一是 2Na₂Mg-蒙脱石,这时它的性质更接近 Mg-蒙脱石,当 2Na₂Mg-蒙脱石中一个 Mg²⁺被两个 Na⁺取代后变为 4NaMg-蒙脱石,它的性质表现为 Na-蒙脱石。简言之,当蒙脱石层间含有多重阳离子时,蒙脱石的性质与其层间阳离子较多的蒙脱石的性质相近。

除了对蒙脱石层间阳离子对其水化性能和结构的影响外,也有不少课题组对其他因素(含水量,温压条件和电荷密度等)对蒙脱石的影响机理进行了模拟研究。李彬^[21]首先运用分子力学模拟法探讨了 Na-, Cs-蒙脱石层间距、密度、体积等参数随层间水含量的变化,而后运用 MD 模拟法研究了温度在 300K-600K 范围内,不同水合程度的 Na-蒙脱石, Cs-蒙脱石层间结构的变化和层间物质的扩散迁移行为:随着温度的升高或者水合程度的增加, Na-, Cs-蒙脱石层间水分子的聚合程度和有序度逐渐下降,但随着水合程度的增加,蒙脱石的结构更加松散,从而使得温度对层间阳离子与蒙脱石片层相互作用的影响越来越小。张亚云^[22]等对不同含水量和温压条件下的蒙脱石晶体水化过程的分子动力学模拟,含水量、温度和压力对层间水分子和钠离子的扩散系数具有一定的影响,其扩散系数随着含水量增加、温度升高和压力降低而增加,使其更易侵入到蒙脱石晶层中。徐加放等^[23-24]利用 MM 和 MD 模拟法对 Na-蒙脱石水化膨胀和层间作用力的微观过程进行了模拟试验,发现 Na-蒙脱石的层间距和体积随吸附水分子数目的增加而增加,并且其力学强度随之下降,密

度也随吸附水分子数目的增加而降低。Shen 等^[25]使用经典 MD 模拟研究了四种具有不同电荷密度的蒙脱土的水合特性。模拟结果表明,电荷密度可显著影响硅氧烷表面的水化特性。随着电荷密度的增加,水分子与硅氧四面体表面之间的亲和力增加,使更多的水分子被吸引到四面体表面的水化壳上,与其表面上的氧原子形成 H 键,从而导致水合作用的增加。这些研究者从分子模拟的角度探明了各种因素对蒙脱石水化机理的影响,为前人对蒙脱石水化特性的研究提供了理论支撑,并为后续的试验研究奠定了理论基础。

此外,况联飞等^[26]用分子动力学模拟法研究了不同溶液(水溶液和 NaCl 溶液)中蒙脱石的层间水分子及离子特性,发现在 NaCl 溶液中钠蒙脱石的扩散系数大于在水中的扩散系数,并定量描绘了层间水分子的结构形态。黄小娟等^[27]对有机胺抑制蒙脱石水化机理进行了分子动力学模拟,结果表明,有机胺主要通过和蒙脱石层间水分子和蒙脱石硅氧四面体表面的氧形成氢键来达到抑制蒙脱石水化的作用,同时限制了层间钠离子和水分子的自扩散运动,进而降低了钠离子的水化性。Dai^[28]等运用分子动力学模拟的方法研究改性蒙脱石的热力学性质并对其稳定性进行了探索,发现纯蒙脱石在自然界中是无法稳定存在的,但随着层间交换阳离子(如 Ca²⁺、Na⁺等)的引入,蒙脱石可保持稳定状态。Young 和 Smith^[30]等进一步研究了层间离子对蒙脱石稳定性的影响,运用分子动力学法模拟研究了 Na-蒙脱石、Cs-蒙脱石和 Sr-蒙脱石对蒙脱石稳定性的影响,结果表明 Na-蒙脱石, Cs-蒙脱石, Sr-蒙脱石的水化程度与蒙脱石层间的阳离子的大小和电荷密切相关,不同的层间阳离子形成的最稳结构层不同,含有两层水分子的 Na-和 Sr-蒙脱石层间距最稳定,而 Cs-蒙脱石在水分子为一层时最稳定。

综合以上可以看出,利用分子模拟方法研究蒙脱石的水化机理的文献较多,绝大多数研究都集中于模拟研究不同条件下的水化蒙脱石的晶面层间距、层间水分子的行为特征、扩散性质等,

模拟内容集中在对蒙脱石层间域结构的研究，这为以后对其进行吸附机理的研究提供了基础模型。但是目前所建立的模型大多比较理想化，但对于更接近实际情况的比较复杂的涉及到蒙脱石晶体化学性质如蒙脱石晶层表面反应活性、蒙脱石类质同象置换位置（四面体或八面体）及程度等方面对其水化特性的影响等问题无人展开模拟研究，在该研究方向期望有更加丰富的研究手段对蒙脱石的水化机理进行深入探究并解决相关问题。

2.2 蒙脱石吸附甲烷分子模拟研究

甲烷作为天然气的主要成分，主要以吸附态存在于泥页岩（要成分为粘土矿物，以蒙脱石、伊利石、高岭石和绿泥石等为主）中，而不同的粘土矿物具有不同的结构特征及其性质，蒙脱石由于类质同像替代使其具有很强的吸附性和遇水膨胀性，不同水化程度的蒙脱石其层间粒子运移扩散有很大的区别，研究甲烷在蒙脱石层中的吸附扩散性能对天然气的资源评价开采利用有重要意义。周青^[30]利用MM法模拟研究了甲烷在蒙脱石层间域的水合结构特征及影响其稳定性的主要因素，发现蒙脱石层间域的含水量是这类水合物结构稳定性的主要因素，另外层电荷密度对其也有一定的影响，电荷密度较高时，会大幅度的限制水分子的活动性，从而使形成的甲烷水合物更稳定。王建忠等^[31]以钠蒙脱石为对象，利用MM、MD和MC模拟的方法，研究了蒙脱石层间水对CH₄吸附的影响，结果表明，在一定温度条件下，蒙脱石对CH₄的吸附量随着层间水的增加而减小，其中钠蒙脱石层间水与CH₄的关系为竞争吸附并且钠蒙脱石优先吸附水。李文华^[32-33]等运用MD和MC模拟的方法研究了温度和压力对Na-蒙脱石吸附CH₄和CO₂的影响，结果表明，随着温度和压力的逐渐增加，其吸附量先急剧增加然后缓慢减小，此外还对Na-蒙脱石吸附甲烷的构型进行了相关研究，研究发现在吸附甲烷的蒙脱石构型中，甲烷较为对称的分布在蒙脱石层中央两侧。

Yan等^[34]采用了MD模拟法对蒙脱石晶层中

CH₄水合物的吸附机理进行了深入研究，探明了甲烷分子进入了层间域后与水分子结合的过程，发现具有不同水分子层的Na-蒙脱石具有不同的孔径，通过对Na-蒙脱石结构分析发现，蒙脱石表面的H₂O通过与Si-O四面体形成氢键进而形成网络，从而形成表面网笼，并且层间水通过氢键构建网格形成层间网笼。CH₄进入Na-蒙脱石中，被水分子包围形成CH₄水合物插入在蒙脱石层间，而蒙脱石层间的阳离子也需要占据一定的空间，对其所形成的网笼具有空间效应，破坏了H₂O分子间氢键的平衡，从而使蒙脱石层间形成的CH₄水合物网笼变形，表明蒙脱石层间的孔径和阳离子对形成CH₄水合物插层起着重要的作用。另外，熊建^[35]等利用MC和MD模拟研究了蒙脱石对甲烷的吸附行为，结果发现，蒙脱石对甲烷的吸附属于物理吸附，且甲烷吸附量的多少与蒙脱石的孔径有关，在蒙脱石微孔中，随着孔径的增大，甲烷的吸附量也增大，但在中孔中，随着孔径的增大而减小。在竞争吸附中，蒙脱石对气体吸附能力大小的顺序为二氧化碳、甲烷、氮气。

目前，通过分子模拟研究蒙脱石对甲烷的吸附性能也是研究的热点。许多课题组已经对甲烷在蒙脱石层中的吸附进行了大量的模拟研究，系统模拟分析了吸附过程中温度，水分，压力，二氧化碳及氮气等多种因素对其影响的吸附机理及蒙脱石对甲烷的吸附过程，极大促进了蒙脱石对甲烷的吸附研究。但这些模型的建立以及对影响因素的探讨大多建立在其蒙脱石模型较为理想的情况下，未考虑蒙脱石自身的晶体化学性质的不同对其吸附性能的影响，因此从蒙脱石的自身的晶体化学性质考虑，进一步探讨其对甲烷吸附性能的影响规律仍是需要深入研究的课题。

2.3 蒙脱石对有机物吸附特性模拟研究

从目前的已有的研究来看，有机蒙脱石的性能很大程度上取决于改性蒙脱石原料的微观结构和层间有机分子/离子的排列模式。因此，对有机离子/分子在蒙脱石矿物层间的构型，包括取向、排列模式的研究颇受关注。Pospíšil等^[36]运用MM

和 MD 模拟法相结合的方法研究了十六烷基吡啶 (CP) 和十六烷基三甲基阳离子 (CTA⁺) 蒙脱石的性质, 表明两种蒙脱石复合物的层间结构具有明显的差异, 其中十六烷基三甲基阳离子 (CTA⁺) 蒙脱石中主-客体间具有更强的静电作用。魏景明等^[37]采用 MD 模拟方法对含烷基长链阳离子表面活性剂改性有机蒙脱石的层间域内分子环境及烷基长链排列状况进行模拟研究, 研究表明 1.0 倍阳离子交换容量改性的有机蒙脱石在含少量水的情况下 (干态), 烷基长链为双层平卧排列。2.0 倍阳离子交换容量改性的有机蒙脱石, 烷基链呈双层倾斜分布于层间域内, 并且烷基链的头部靠近四面体片层。这些研究从微观角度上表明了蒙脱石层间烷基铵的具体排列方式, 并验证了以往研究者根据复合物的晶面间距以及所用烷基铵改性剂分子结构尺寸大小, 推算烷基铵在蒙脱石层间的排列方式的可行性。周青^[33]则进一步对有机阳离子负载量对典型长、短碳链有机蒙脱石 [十六烷基三甲基铵离子改性蒙脱石 (CTMA-Mt) 和四甲基铵离子改性蒙脱石 (TMA-Mt)] 在水环境下的微观结构和进行了分子动力学模拟研究, 探明了水环境 CTMA 在蒙脱石层间域中的微观结构, 揭示了层间阳离子 (Ca²⁺, K⁺) 对蒙脱石吸附 TMA 的影响, 层间为 Ca²⁺ 时, 随着 TMA 负载量的增大, TMA 的排列方式由双层排列变为单层排列, 并且从层间逐渐陷入硅氧六元环中; 而为 K⁺ 时, TMA 则没有明显变化, 随着 TMA 的增多, TMA 的排列方式始终为单列并陷入硅氧六元环中。

此外, 由于有机蒙脱石对有机污染物具有良好的吸附性能, 在环境治理方面具有广泛的应用前景, 因而一些研究者对有机蒙脱石的吸附性能进行了模拟研究。Peng 等^[38]通过试验和 MD 模拟方法研究了 pH 值对水溶液中蒙脱石表面 DDA 吸附的影响。试验结果表明, 疏水改性对蒙脱石的影响随 pH 值从 10 降至 8 而增加, 在 pH 值约为 8 时达到最大值, 然后随着 pH 值从 8 降至 4 而降低。Zhu 等^[39-40]通过分子动力学模拟研究了四甲基铵 (TMA) 和四丙基铵 (TPA) 蒙脱石对四氯二苯并-p-

二恶英 (TCDD) 的吸附性能, 发现 TCDD 与层间阳离子之间的相互作用要强于对蒙脱石硅氧烷表面的作用。沈伟等^[41]以十六烷基三甲基铵阳离子改性蒙脱石 (CTMA-Mont) 为研究对象, 采用分子动力学模拟技术, 模拟研究了疏水性有机污染物苯的吸附特征, 研究发现苯分子主要吸附在 CTMA 烷基链聚集体内, 在蒙脱石硅氧烷表面烷基链与苯分子存在竞争吸附的关系, 且 CTMA-Mont 对苯分子的吸附量随着 CTMA 负载量的增加而增加。二者研究从微观角度研究了有机蒙脱石对有机污染物的吸附机理, 表明有机蒙脱石对有机污染物的吸附层间有机阳离子对吸附性能起着关键的作用。

目前, 蒙脱石对有机物的吸附所引起的蒙脱石晶体构型变化规律的分子模拟研究方向已经开展了多方面的探索研究工作, 并且近几年的模拟研究更偏向于有机蒙脱石的应用方面, 如有机蒙脱石对污染物的吸附机理研究等。但在有机蒙脱石分子模拟研究领域, 至今无人深入研究蒙脱石的晶体化学性质以及不同结构类型的有机改性剂对有机改性蒙脱石的晶体结构以及其凝胶性能的影响规律^[42-44], 同时也没有在分子模拟的基础之上系统的通过试验进行验证, 对模拟结果的正确性缺乏证据支持。因而在试验的基础上建立分子模型研究其晶体性质对凝胶性能的影响仍具有深远的意义。

3 展 望

分子模拟技术作为近几年广泛采用的一种全新的科学研究方法, 在蒙脱石的基础研究方面, 国内外研究人员利用计算机分子模拟技术在对蒙脱石层间水化、层间无机阳离子种类及对有机物的吸附方面开展了多方面的探索研究工作, 并且取得了一定的基础研究成果, 这些研究成果对后续应用分子模拟技术对蒙脱石进行的各种加工利用进程、模拟材料结构和性能优化提供了研究思路 and 理论指导, 比如提高蒙脱石对污染物的吸附效率和评估页岩气资源等方面^[45-47]。但总体来看,

这些蒙脱石模型建立的大多理想化，未考虑到实际蒙脱石自身晶格特性等因素对吸附性能的影响，并且在蒙脱石结构和其凝胶性能的变化规律间尚未系统的深入研究。

在该研究领域，笔者认为在蒙脱石结构研究方面，可以针对蒙脱石自身晶格性质建立不同的蒙脱石晶格模型研究其水化性能，也可对其比较复杂的表面反应活性、结构特征展开模拟研究，在蒙脱石吸附方面，可以采用与试验相结合的方法，系统的研究蒙脱石表面电性、烷基铵分子结构等对蒙脱石/烷基铵复合物的结构和凝胶性能的影响规律和影响机理。总而言之，分子模拟技术在蒙脱石的基础理论和应用研究中已有着非常广泛的应用，这些模拟技术对蒙脱石的加工应用试验研究具有较好的指导意义。相信随着计算机技术的飞速发展，试验表征手段的不断更新及模拟方法的不断完善，分子模拟技术必将极大的推动人们对蒙脱石的研究与应用水平。

参考文献：

- [1] 姜桂兰, 张培萍. 膨润土加工与应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 8-15.
- [2] 胡智荣, 叶振球, 马锦奎. 改性膨润土的应用研究 [J]. 非金属矿, 1994, 100: 46-48
- [3] 宋国君, 殷兰兰, 王俊荣, 等. 膨润土改性及其在污水处理中的应用进展 [J]. 青岛大学学报, 2004, 19(4): 35-39
- [4] 周乐光. 矿理学基础 [M]. 3版, 北京: 冶金工业出版社, 2013: 176-177
- [5] 李以圭, 刘金晨. 分子模拟与化学工程 [J]. 现代化工, 2001 21(7): 10-13
- [6] 陈敏伯. 计算机化学: 从理论化学到分子模拟 [M]. 北京: 科学出版社, 2009.
- [7] 弗兰科尔. 分子模拟入门 [M]. 北京: 世界图书出版公司, 2010.
- [8] 王建国, 秦张峰, 郭向云. 计算机模拟在分子筛研究中的应用 [J]. 燃料化学学报, 1999 27(增刊): 149-157
- [9] Frenkel, Smit. 分子模拟从算法到应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002
- [10] 安德烈. 分子模拟的原理和应用 [M]. 北京/西安: 世界图书出版公司, 1996.
- [11] Boek e S, Coveney P V, Skipper N T, Monte Carlo Molecular modeling studies of hydrated Li-, Na-, K-smectites: understanding the role of potassium as a clay swelling inhibitor[J]. J. Am. Chem. Soc., 1995, 117, 12608-12617.
- [12] Marry V., Turq P., CARTAILLER T, et al. Microscopic simulation of structure and dynamics of water and counterions in a monohydrated montmorillonite[J]. J. Chem. Phys., 2002, 117, 3454-3463.
- [13] Chou Chang F-R., Skipper N T, Sposito G, Computer simulation of interlayer molecular structure in sodium montmorillonite hydrates[J]. Langmuir, 1995, 11, 2734-2741.
- [14] Chou Chang F-R., Skipper N T, Sposito G, Monte Carlo and molecular dynamics simulations of electrical double-layer structure in potassium montmorillonite hydrates. Langmuir[J]. 1998, 14, 1201-1207.
- [15] Chou Chang F-R., Skipper N T, Sposito G, Monte Carlo and molecular dynamics simulations of interfacial structure in Lithium-montmorillonite hydrates, Langmuir[J], 1997, 13, 2704-2082.
- [16] 王进, 曾凡桂, 王军霞. 锂-, 钠-, 钾水化蒙脱石层间结构的分子动力学模拟 [J]. 化学学报, 2006(16): 1654-1658.
- [17] 王进, 王军霞, 曾凡桂. 钾基蒙脱石的分子力学和分子动力学模拟 [J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(4): 554-561.
- [18] Yi Hao, Zhang Xian, Zhao Yunliang. Molecular dynamics simulations of hydration shell on montmorillonite (001) in water[J]. Surface and Interface Analysis, 2016, 48(9): 15-20
- [19] 那平, 张帆, 李艳妮. 水化 Na- 蒙脱石和 Na/Mg- 蒙脱石的分子动力学模拟 [J]. 物理化学学报, 2006(09): 1137-1142.
- [20] Miranda-Pascual M G, Chavez-Garcia M L. Monte Carlo molecular simulation of the Na-, Mg-, and mixtures of Na/Mg-montmorillonites systems, in function of the pressure[J]. Molecular Physics, 2015, 113(8).
- [21] 李彬. 温度对 Na-, Cs- 蒙脱石层间结构影响的分子模拟 [D]. 太原理工大学, 2013.
- [22] 张亚云, 陈勉, 邓亚, 等. 温压条件下蒙脱石水化的分子动力学模拟研究 [J]. 硅酸盐学报, 2018(10): 14-17.
- [23] 徐加放, 付元强, 田太行, 等. 蒙脱石水化机理的分子模拟 [J]. 钻井液与完井液, 2012, 29(4): 1-4+87.
- [24] 徐加放, 顾甜甜, 沈文丽, 等. 无机盐对蒙脱石弹性力学参数影响的分子模拟与试验研究 [J]. 中国石油大学学报: 自然科学版, 2016, 40(2): 83-90.
- [25] Shen Wei, Li Lin, Zhou Huijun, et al. Effects of charge density on the hydration of siloxane surface of montmorillonite: A molecular dynamics simulation study[J]. Applied Clay Science, 2018, 159.
- [26] 况联飞, 周国庆, 商翔宇, 等. 钠蒙脱土晶层间水分子

结构分子动力学模拟[J]. 煤炭学报, 2013, 38(3): 418-423.

[27] 黄小娟, 徐加放, 丁廷稷, 等. 有机胺抑制蒙脱石水化机理的分子模拟[J]. 石油钻采工艺, 2017, 39(4): 442-448.

[28] Dai Wei, Shui Zhonghe, LI Kai, et al. Molecular Simulation on Modification of Structure and Thermodynamic Properties of Montmorillonite[J]. Applied Mechanics and Materials, 2011, 1082(44).

[29] Young D A, Smith D E, Simulation of clay mineral swelling and hydration: Dependence upon interlayer ion size and charge [J]. J. Phys. Chem. B, 2000, 104, 9163~9170.

[30] 周青. 蒙脱石层间域微结构及其吸附有机物的分子模拟[D]. 中国科学院研究生院(广州地球化学研究所), 2015.

[31] 王建忠, 孙雨豪, 于欣畅, 等. 水环境下蒙脱石层间CH₄吸附行为的分子模拟研究[J]. 西安石油大学学报: 自然科学版, 2018, 33(1): 110-115+121.

[32] 李文华, 房晓红, 李彬, 等. 蒙脱石吸附CH₄和CO₂的分子模拟[J]. 东北石油大学学报, 2014, 38(3): 25-30+6-7.

[33] 李文华. 甲烷/二氧化碳在Na-蒙脱石中吸附扩散行为的分子模拟[D]. 太原理工大学, 2014.

[34] Yan Kefeng, LIXiaosen, XU Chungang, et al. Molecular dynamics simulation of the intercalation behaviors of methane hydrate in montmorillonite[J]. Journal of Molecular Modeling, 2014, 20 (6), 1-11

[35] 熊健, 刘向君, 梁利喜. 甲烷在蒙脱石狭缝孔中吸附行为的分子模拟[J]. 石油学报, 2016, 37(8): 1021-1029.

[36] Pospisil M, Apkova P, Weiss Z, et al. Intercalation of Octadecylamine into Montmorillonite: Molecular Simulations and XRD Analysis [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2002, 245(1).

[37] 魏景明, 杨华明, 朱建喜, 等. 有机蒙脱石层间微结构

的分子模拟[J]. 矿物岩石, 2009, 29(1): 33-37.

[38] Peng Chenliang, Min Fanfei, Liu Lingyun. Effect of pH on the adsorption of dodecylamine on montmorillonite: Insights from experiments and molecular dynamics simulations[J]. Applied Surface Science, 2017, 425.

[39] Zhu Runliang, Chen Wangxiang, Liu Yun, et al. Application of linear free energy relationships to characterizing the sorptive characteristics of organic contaminants on organoclays from water. [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012: 228-234

[40] Zhu Runliang, Hu Wenhao, You Zhiming, et al. Molecular dynamics simulation of TCDD adsorption on organo-montmorillonite. [J] Journal of Colloid and Interface Science, 2012: 328-333

[41] 沈伟, 周青, 朱润良, 等. CTMA-蒙脱石吸附苯分子的分子动力学模拟研究[J]. 矿物学报, 2014, 34(4): 433-438.

[42] 邱俊, 王浩, 陈平, 刘俊, 吕宪俊. 不同类型烷基铵在蒙脱石中的吸附动力学特性[J]. 矿物岩石, 2014, 34(2): 1-7

[43] 邱俊, 刘佃彪, 陈平, 等. 烷基铵在低层电荷蒙脱石上的等温吸附[J]. 功能材料, 2013, 44(14): 2106-2110.

[44] 陈平, 吕宪俊, 邱俊, 等. 蒙脱石对OTMA的吸附研究及其复合物的结构分析[J]. 化工矿物与加工, 2010, 39(6): 21-24.

[45] 朱润良, 曾淳, 周青, 等. 改性蒙脱石及其污染控制研究进展[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2017, 36(5): 697-705

[46] 孙仁远, 张云飞, 范坤坤, 等. 页岩中黏土矿物吸附特性分子模拟[J]. 化工学报, 2015, 66(6): 2118-2122

[47] 熊健, 刘向君, 梁利喜. 甲烷在黏土矿物狭缝孔中吸附的分子模拟研究[J]. 煤炭学报, 2017, 42(4): 959-968.

Research Progress of Montmorillonite Molecular Simulation

Li Guoqing¹, Qiu Jun¹, Liu Dongliang¹, Jiang Shan¹, Chen Ping¹, Wang Guifang², Lu Xianjun¹

(1.College of Chemical and Environmental Engineering, SDUST, Qingdao, Shandong, China; 2.School of Resource, Environment and Materials, Guangxi University, Nanning, Guangxi, China)

Abstract: Montmorillonite is a layered silicate mineral, which has been widely used in many fields because its special crystal structure makes it have many excellent physical and chemical properties. In the field of materials science research, molecular simulation technology, as a brand-new scientific research method, plays an important role in the basic theory and applied research of montmorillonite. In this paper, the basic progress of molecular simulation technology in the field of montmorillonite in recent years is reviewed, including the changes of the montmorillonite crystal structure caused by the montmorillonite interlayer hydration, inorganic cation species, organic adsorption and others.

Keywords: Montmorillonite; Hydration; Adsorption; Molecular simulation; Research progress