

# 層状粘土鉱物が創る複雑な二次元層間における 液相吸着シミュレーション法の確立

工学院大学 先進工学部環境化学科 宮川雅矢

Development of Liquid-State Adsorption Simulation Method  
for Two-Dimensional Space in Layered Clay Minerals

Masaya Miyagawa

Department of Environmental Chemistry and Chemical Engineering,  
School of Advanced Engineering, Kogakuin University

層状物質、とりわけ層状粘土鉱物の吸着特性は長らく研究されてきたが、材料としての最適化には未だ至っていない。近年の材料科学では計算化学が強力なアプローチとして期待されているが、粘土科学においては層間が有機カチオンで修飾されただけの系や、シンプルなガス吸着系などの報告がほとんどであり、成分数が多く複雑な液相系に適するシミュレーション法は提案されていない。本研究では、代表的な層状粘土鉱物であるモンモリロナイトの有機カチオン複合体について、水に浸漬させた際の構造を分子動力学法で決定した。含水率の推定については熱重量分析データを用いる方法の他に、実験に頼らずにシミュレーションおよび熱力学的解析のみで決定する手法を考案した。

The adsorption property of layered clay minerals has been investigated for decades due to its large reserve, but compositional optimization for ideal functional materials has yet to be accomplished. Computational chemistry has been believed to accelerate material development, but it is only applied to simple organically modified clay and gas adsorption systems. The author herein reports the modeling of organo-montmorillonite in the water-immersed state by the molecular dynamics method. Two approaches are proposed: one is based on the corresponding thermogravimetry data, and the other is thermodynamic analysis obtained only by the simulation.

## 1. はじめに

環境汚染物質の除去は科学における大きな課題の一つであり、活性炭やゼオライトに代表される材料が吸着材として用いられている。粘土鉱物もその一つであり、天然に豊富に存在し世界中で採掘可能であるため、その吸着特性は長らく研究されてきた。<sup>1)</sup> モンモリロナイトは最もよく知られた層状粘土鉱物であり、負に帯電したアルミノシリケートの層と層間カチオンから成る。層間カチオンは交換可能であり、有機カチオンとの複合体(有機粘土)は層間が疎水的であるため芳香族化合物を吸着することが知られている。<sup>2)</sup>

有機粘土の吸着については半世紀以上の研究の蓄積があり、図1に示す有機カチオンを含め、さまざまな系が知られている。しかし、具体的な吸着サイトや層間構造、有機カチオンの構造的特徴が吸着特性に与える影響などはほとんど議論されない。これは、実験で

構造を明らかにすることが困難であることに由来する。たとえば、振動分光法は分子構造を決定する強力な手法であるが、一般的にはバルク測定であるため空間分解能に乏しい。そのため、高さ20~30Åの含水有機粘土層間における構造を分子レベルで明らかにすることはほとんど不可能である。

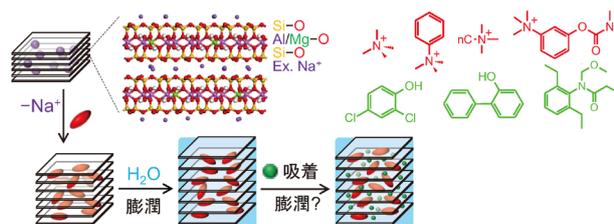


図1. 有機粘土の液相吸着に関する模式図。

計算化学による分子物性の理解・探究は求められるようになって久しく、特に有機合成化学の分野においては合成とセットで用いられることも当たり前になっている。一方で、材料創製においてはいまだ萌芽的といえる分野も珍しくない。粘土の計算については21世紀初頭に専用の力場<sup>3,4)</sup>が提案されて以降、分子動力学(MD)法を用いた報告例は年々増えているものの有機粘土のモデリング例は乏しい。<sup>5)</sup>また、吸着研究もほとんどが気相を模したものであり、液相吸着に関するシミュレーション法は現在までに提案されていない。この理由として、含水率の推定が困難であるという点が挙げられる。

本研究では、二つのアプローチで含水有機粘土のモデルを作成した。<sup>6,7)</sup>一つは、熱重量分析(TG)データから、もう一つは実験値に頼らずにシミュレーションのみで含水率を決定する方法である。

## 2. 計算方法

既報<sup>8)</sup>のモンモリロナイトモデルを用いた。有機カチオンには $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^+$ (TMPA)、 $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ (TMA)、または $(\text{CH}_3)_3\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}^+$ (HDTMA)をもちいた。モンモリロナイト層間のすべての $\text{Na}^+$ を有機カチオンに置き換え、周期境界条件下でNPT-MDを実行して有機モンモリロナイトのモデルを作成した。力場について、粘土にはinterfaceを、それ以外にはpcffを用いた。得られたモデルに対して、Grand Canonical Monte Carlo法を用いて $\text{H}_2\text{O}$ 分子を層間に挿入した。ただし、層間は非常に密で実際には水分子がインターカレートするにも関わらずGCMC法ではほとんど挿入されないため、層間を5Å広げてNVT-MDで構造を平衡化させてから挿入をおこなった。挿入する分子数は、TMPA系、TMA系ではTGデータ<sup>9)</sup>に基づいて決定した。その後、同様にNPT-MDを実行することで含水有機モンモリロナイトのモデルを作成した。さらに、吸着等温線の実験データ<sup>10)</sup>からベンゼンの吸着量を求め、対応する分子数を層間に挿入した。このとき、アニーリングMD法を用いて初期配置依存性を解消した。その後、NPT-MDで含水ベンゼン吸着モデルを作成した。

## 3. 結果と考察

### 3.1. 熱重量分析データに基づくモデリング手法の提案

TMPAを含むモンモリロナイト複合体について、分子モデルをMD法で作成した。結果を図2(a)-(c)に示す。乾燥モデル(a)ではTMPAのフェニル基はほぼ水平であるのに対して、含水モデル(b)では多くが垂直に近い配向をとることがわかる。また、ベンゼンを含むモデル(c)ではTMPAの芳香環は水平に近い配向をとるものも見られることから、層間という限られた空間ではゲスト分子の有無によって分子の配向性は大きく異なることがわかる。

モンモリロナイト層に対する TMPA の芳香環の配向角を図 2 (d) にまとめる。乾燥状態(緑)から含水状態(橙)ではピークが全体として高角側にシフトしており、ベンゼン吸着状態(緑)では高角側のピークの頻度が減少して、代わりに低角度側にピークが現れていることから、上記の推察が正しいことが確かめられた。

芳香環を含む有機カチオン系では、「芳香族化合物の吸着時に芳香環どうしの $\pi$ - $\pi$ 相互作用によって吸着特性が向上する」というような言説がしばしば見受けられる。しかし、TMPA 系におけるベンゼン吸着は構造が類似しているカチオンである tetramethyl ammonium ion (TMA) を用いる場合よりも劣ることが報告されている。<sup>10)</sup> そこで、同様にして TMA 系の含水ベンゼン吸着モデルも作成し、有機カチオンとベンゼンに関する動径分布関数(RDF)を調べた。結果を図 3 に示す。TMA 系では明確なピークが現れていることから、ベンゼンは TMA のメチル基近傍に分布していることがわかる。TMPA 系でも強度はやや低いものの類似した結果が得られているが(図 3 (b) 黒)、TMPA のフェニル基の C 原子との間ではブロードなピークのみが見られていることから(図 3 (b) 茶)、TMPA のフェニル基とベンゼン分子は互いに揃った配向ではないと考えられる。実際、配向角解析ではベンゼンはほぼ垂直に配向しており、そのヒストグラムはフェニル基の配向(図 1 (d) 緑)とは一致しない。このことから、TMPA 系におけるベンゼン吸着という非常にシンプルな系では $\pi$ - $\pi$ 相互作用は存在せず、むしろ有機カチオンに含まれるメチル基との相互作用は無視できないということが明らかとなった。

### 3.2. 実験データに頼らない含水率の推定方法

前節より、TG データを用いると有機粘土の含水モデルを、吸着等温線データを用いると含水吸着モデルを作成できることがわかった。このアプローチはシンプルだが、実験データに依存するという課題がある。すなわち、対応する TG データが報告されていない系ではモデルを作成することができない。また、TG 測定用の試料の準備に際しては、100°C

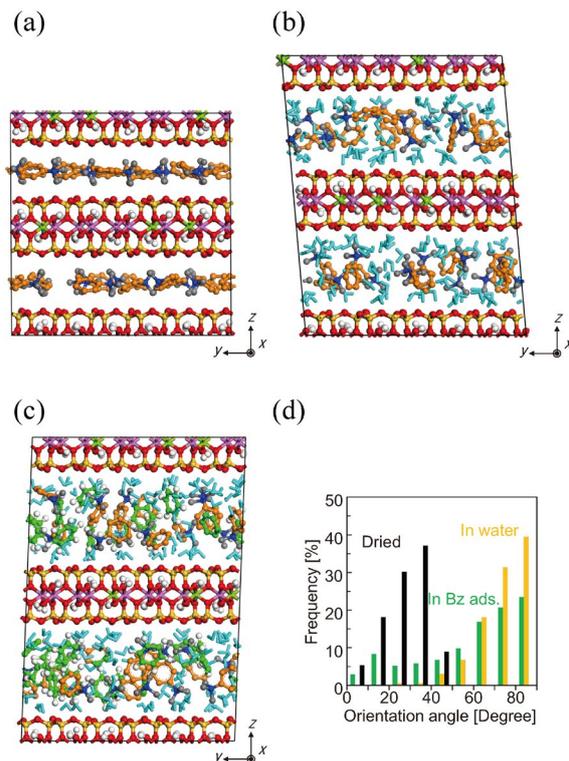


図 2. TMPA を含むモンモリロナイトの構造：(a)乾燥、(b)含水、(c)含水ベンゼン吸着、および(d) TMPA のフェニル基の粘土層に対する配向角のヒストグラム。

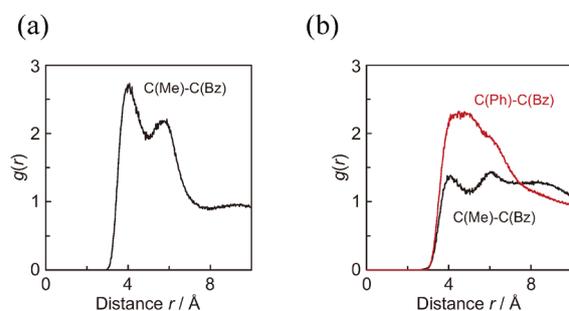


図 3. 有機カチオンとベンゼンに関する RDF 解析の結果：(a)TMA 系、(b)TMPA 系。

以上で乾燥処理をおこなうと層間水が脱離するため、測定で得られる含水率は水中への浸漬時と比べて過小に見積もられてしまう。そのため、実験の有無に頼らない、任意の系に対して適用可能なシミュレーション法の開発を試みた。

HDTMAを含むモンモリロナイトの乾燥モデルについて、層間に水分子を繰り返し挿入することで水分子の数が異なる含水モデルを作成した。系全体の非結合性エネルギー( $E_{\text{All}}$ )と水分子の個数の関係を図4に示す。 $E_{\text{All}}$ は単調に減少しているが水分子の数に対して非直線であり、傾きは数に対して小さくなっている

ことから層間の水分子のエネルギーはインターカレーションが進むほど不安定になると考えられる。そこで $E_{\text{All}}$ を水分子の数で微分することで1分子あたりのエネルギー( $E_{\text{H}_2\text{O}}$ )を求めた。結果を図4(b)に示す。含水量の増加とともに $E_{\text{H}_2\text{O}}$ は増加し、230分子(含水率で13.2wt%)まではバルク水のエネルギー(図4(b)赤点線)を下回るが、240分子以上で上回る。バルク水との平衡に着目すると(図4(c))、13.2wt%までは水のインターカレーションは熱力学的に有利であるが、それ以上になると層間水は不安定で脱着(ディインターカレーション)することになる。シミュレーションで得られたこの推定含水率は実験値(13.06wt%)<sup>11)</sup>と十分に一致していることから、TGデータが報告されていない系でも水に浸漬させた有機粘土モデルを作成できると結論づけられた。

#### 4. 結論

有機粘土の飽和含水モデルを分子動力学法で作成した。TGデータを用いて含水率を決定すると容易にモデルを作成することはできるが、実験データの有無に依存するという問題点があった。しかし、さまざまな含水量のモデルを作成して非結合性エネルギーを解析することで飽和含水率を理論的に決定することができるようになった。

#### 5. 謝辞

本研究は、令和4年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けておこなったものである。同助成会に心より感謝申し上げます。

#### 6. 参考文献

- 1) A. F. Phuekphong, K. J. Imwiset, and M. Ogawa, *J. Hazard. Mater.*, 399, 122888 (2020).
- 2) M. M. Mortland, S. Shaobai, and S. A. Boyd, *Clays Clay Miner.*, 34, 581 (1986).
- 3) R. T. Cygan, J.-J. Liang, and A. G. Kalinichev, *J. Phys. Chem. B*, 108, 1255 (2004).
- 4) H. Heinz, H. Koerner, K. L. Anderson, R. A. Vaia, and B. L. Farmer, *Chem. Mater.*, 17, 5658 (2005).
- 5) H. Heinz, R. A. Vaia, R. Krishnamoorti, and B. L. Farmer, *Mater.*, 19, 59 (2007).

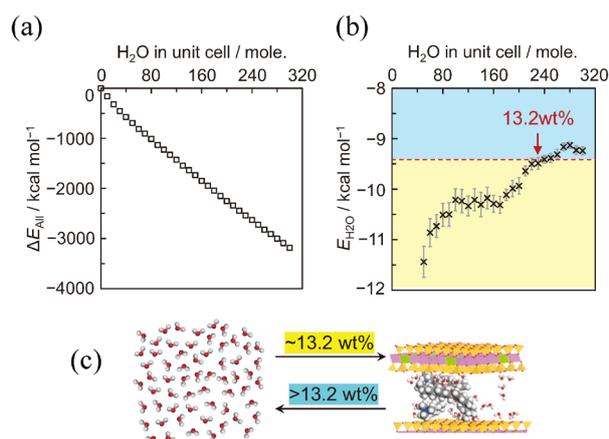


図4. (a)含水量と $E_{\text{All}}$ の関係、(b)インターカレートする水1分子のエネルギー変化、(c)バルク水との平衡に関する模式図。(b)の赤点線はバルク水のエネルギーを示す。

- 6) M. Miyagawa, K. Oshiro, S. Nishimura, and H. Takaba, *Langmuir*, 40, 6506 (2024).
- 7) M. Miyagawa, K. Tozaki, S. Nishimura, and H. Takaba, *Langmuir*, 41, 1377 (2025).
- 8) H. Heinz, and U. W. Suter, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43, 2239 (2004).
- 9) K. L. N. P. Aguiar, K. A. B. Pereira, M. S. L. Mendes, L. G. Pedroni, P. F. Oliveira, and C. R. E. Mansur, *J. Pet. Sci. Eng.*, 195, 107600 (2020).
- 10) W. F. Jaynes, and S. A. Boyd, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 40, 1649 (1990).
- 11) A. Abbas, A. S. Sallam, A. R. A. Usman, and M. I. Al-Wabel, *Appl. Clay Sci.*, 142, 21 (2017).