

粘土の表面荷電分布とその可視化

立花 宏^{1,2}、田島正弘³、馬場信悟¹、天野達也¹、高木慎介^{1,2}、井上晴夫^{1,2}

¹東京都立大学工学研究科(〒192-0397東京都八王子市南大沢1-1)

²C R E S T (J S T) , ³東洋大学工学部(〒350-8585川越市鯨井中野台2100)

【緒言】

無機層状化合物である粘土表面にカチオン性色素を吸着させることにより、新たな物性を持つ複合材料の作成が検討されている。カチオン性色素の吸着挙動は、色素及び粘度表面での電荷分布に支配されるが、粘度表面の荷電分布を詳細に検討した例は殆どない。また、粘土の種類毎に異なる数値として得られる荷電分布を理解するのは、困難であった。そこで、いくつかの粘土を想定したモデル分子を組み立て、荷電分布を分子軌道計算により算出し、粘土の種類による電荷の広がりやの差異が一目でわかる可視化方法を提案した。

【方法】

用いた粘土の名称と組成とそのモデルは、下記の通りである。

- ・ Sumecton SA (SSAと略記：クニミネ工業) (Na0.49Mg0.14)+0.77[(Si7.20Al0.80)(Mg5.97Al0.03)O20(OH)4]-0.77
モデルとして表面層Si一原子をAlに置換 : 全体の荷電(Al3+) -(Si4+) = -1
- ・ Laponite XLG (RD, XLGと略記：日本シリカ工業) (Na0.7)+0.7[Si8(Mg5.5Li0.3)O20(OH)4]-0.7
モデルとして中間層Mg一原子をLiに置換 : 全体の荷電(Li+) -(Mg2+) = -1
- ・ Kunipia P (KPと略記：クニミネ工業) (Na0.67)+0.67[Si8(Al3.33Mg0.67)O20(OH)4]-0.67
モデルとして中間層Mg一原子をAlに置換、Mg 1 原子を削除
: 全体の荷電(Al3+) -(Mg2+) -(Mg2+) = -1

この3種類に加え、荷電を持たないモデル粘土として下記を作成した。

SSAの表面層を全てSi原子とした構造 (SSA0と略記) : 全体の荷電 = 0

結晶格子の作成には、Crystal Maker5.2を用いSpacegroup : C 2/c、Lattice Parameters : a : 5.14 , b : 8.93 , c : 20.0 , : 94.978度とした。結晶の末端はOH基とし、表面層がSi、中間層がMgのみのときに中性分子となるような構造を用いた。量子化学計算には、Gaussian98またはMOPAC2000のPM3法を用いた。6 0原子の小型結晶 (図 1) で荷電の種類について検討した。次に3 5 4 原子の結晶 (図 2) を用いPM3法によって算出された荷電を次式のqとして与えた。カチオン性ゲスト分子と想定した+1の点荷電が粘土の各原子から受けるクーロン力を次式によって求め、その大小を画像化した。
$$F = \sum_{i=1}^{n_{Atom}} \frac{1}{4 \pi \epsilon_0} \frac{q_i (+1)}{r^2}$$

【結果】

+1荷電と粘土表面上のSiからの距離を3種類 (1.5,2.5,3.5)、粘土表面と平行な平面上を0.2 毎の各格子点でクーロン力の計算を行い、力の大小を図3に表示した。表面Siに近い位置では、Siからの斥力とOからの引力分布は、原子配置と一致していた。距離が大きくなるにつれて個々の原子に対応した力の分布が見えなくなった。この計算を3種類の粘土について行い、中性のモデル粘土(SSA0)に対して力の差分をとることによって荷電分布を可視化した (図 4)。SSAについては、置換Al付近に負電荷が集中しており、荷電分布のハード性が見られた。XLGにつ

いては、置換Li付近に負電荷が大きく広がっており、荷電分布のソフト性が見られた。KPについては、同様にMg欠陥付近に負電荷の広がりが見られたが、Al置換位置方向には広がっておらず方向性が見られた。図4の荷電中心を通る垂線上の数値をプロットすると図5が得られ、荷電の強度と分布について定量性をもって比較検討が可能であることを示した。

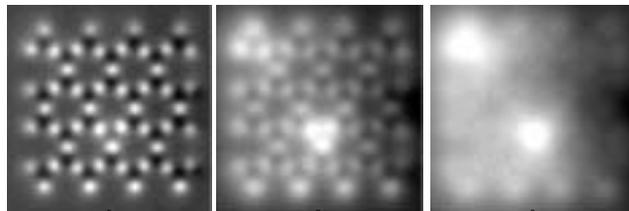


図3. +1荷電に生じる粘土表面からの力(SSA) 白が引力、黒が斥力または引力の最小値

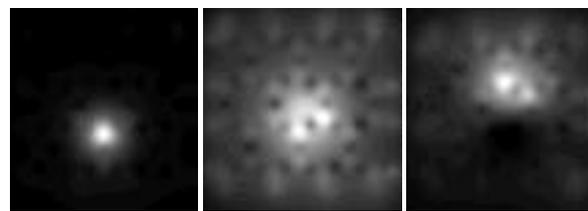


図4. 3種の粘土の電荷分布の相違(1.5)

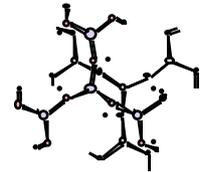
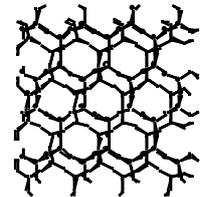
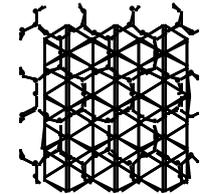


図1.SSA60原子モデル



両表面層



上面と中間層



側面図

図2.SSA 354原子モデル

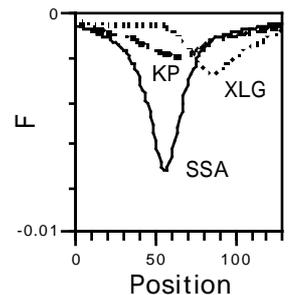


図5. 表面Siからの距離 2.5 での荷電分布