

# 分子動力学法を用いた単層カーボンナノチューブへの二酸化硫黄気体分子の吸着特性

関根, 亮典 / SEKINO, Akinori

---

(出版者 / Publisher)

法政大学大学院理工学・工学研究科

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編 / 法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編

(巻 / Volume)

55

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

2

(発行年 / Year)

2014-03-24

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00010437>

# 分子動力学法を用いた単層カーボンナノチューブへの 二酸化硫黄気体分子の吸着特性

Adsorption properties of sulfur dioxides gases on single-walled carbon nanotubes  
by molecular dynamics

関根 亮典

Akinori Sekine

指導教員 緒方 啓典

法政大学大学院理工学研究科物質化学専攻修士課程

The adsorption of sulfur dioxides on single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) was studied using molecular dynamics simulation, at 298.15 K. Adsorption isotherms for sulfur dioxides on SWCNTs was evaluated. Amount of adsorption of sulfur dioxides encapsulated inside SWNT was almost constant at relative pressures,  $p/p_0$ , ranging from 0.028 to 0.519 at 298.15 K. It was found that encapsulated sulfur dioxides are liquid at 298.15 K. Pair distribution functions and diffusion coefficients were also evaluated.

**Key Words** : Carbon nanotubes, sulfur dioxides, molecular dynamics, adsorption, NTV ensemble

## 1. 緒言

単層カーボンナノチューブ (SWCNTs) は均一性の高いナノ細孔構造を有することから、優れた選択的分子吸着能力を持つことが報告されている<sup>1)</sup>。近年、多層カーボンナノチューブ (MWCNTs) については環境汚染の原因とされている  $\text{NO}_x$  および  $\text{SO}_x$  分子に対して高い吸着能力を示すことが実験的に明らかにされた<sup>2)</sup>。しかし、分子シミュレーション分野では、モンテカルロ法による研究が報告のみであり<sup>3)</sup>、詳細な吸着構造や熱力学的状態、動的性質は十分に明らかにされていない。本研究では、SWCNTs への吸着特性の詳細を明らかにすることを目的として、 $\text{SO}_2$  の SWCNTs の吸着特性を、分子動力学法を用いて調べた。

## 2. 実験方法

### (1) 計算モデル

本研究では、カイラリティ (10,10)、チューブ長約 32 Å の SWCNT 一本を用いて計算を行った。



Fig.1 シミュレーションセル(左)正面図(右)側面図。

立方体セル中に SWCNTs を囲うように  $\text{SO}_2$  分子を

200 個配置し、これを初期配置とした (Fig.1)。

$\text{SO}_2$  分子は Beth 等の文献<sup>4)</sup>を参考にして設計した。S-O 結合長を 1.432 Å, O-S-O 結合角を 119.3° に固定し、ポテンシャル関数として二体間の Lennard-Jones 型の (1) 式を用いた。Lennard-Jones パラメータを Table 1 に示す。また、異種原子間はローレンツ・ベルテロー則を用いた。SWCNT は剛体として計算を行った。

$$U(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (1)$$

Table 1 Lennard-Jones パラメータ<sup>4)</sup>

Atom	$\epsilon/k_b$ (K)	$\sigma$ (Å)	$q$ (e)
S	73.8	3.39	+0.59
O	79.0	3.05	-0.295
C	28.0	3.40	0

### (2) 計算条件

計算ソフトは SCIGRESS 2.3.0 を用いた。アンサンブルは NTV および NTP を使い、速度スケール法により温度を、パリネロ・ラーマン法により圧力を調整した。時間刻み幅は 2 fs とし、運動方程式の数値計算法は 5 次の Gear の予測子-修正子法を用いた。カットオフ距離はセル長さの半分で周期境界条件を与え、Ewald 法を用いてクーロン相互作用を最適化した。

### (3) 吸着等温線の作成

予め SO<sub>2</sub> 分子のみで圧力を 0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 4, 5 atm に指定して NTP 計算を行い、さらに緩和したセルサイズで SO<sub>2</sub>-SWCNTs の吸着シミュレーションを NTV 計算で行った。計算はポテンシャルエネルギーが緩和するまで行い、平衡圧および吸着量を求めた。いずれの計算も温度は 298.15 K とした。

## 3. 結果と考察

### (1) 吸着等温線

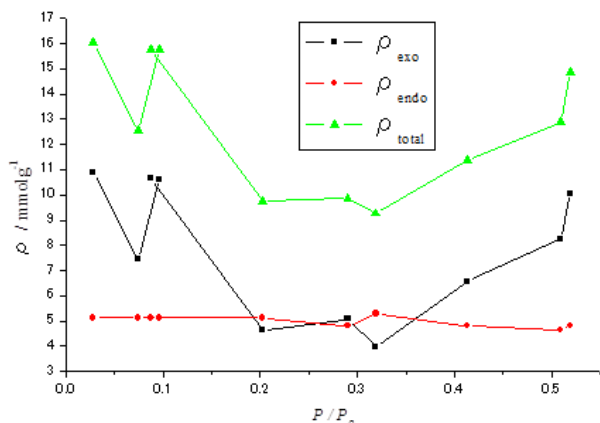


Fig. 2 吸着等温線 ( $T = 298.15$  K,  $P_0 = 0.543$  MPa).

Fig.2 に  $T = 298.15$  K の SO<sub>2</sub> の SWCNTs への吸着等温線を示す。横軸は SO<sub>2</sub> の相対圧、縦軸は SWCNTs 1 g 当たりの吸着 SO<sub>2</sub> の物質質量を表す。 $\rho_{\text{exo}}$  は SWCNTs 外側への吸着量、 $\rho_{\text{endo}}$  は SWCNTs 内側への吸着量、 $\rho_{\text{total}}$  は全吸着量を示す。 $\rho_{\text{total}}$  および、 $\rho_{\text{exo}}$  は相対圧変化に伴い大きくばらつき一定の傾向が認められなかったが、これは、 $\rho_{\text{exo}}$  が特に高い圧力領域において緩和が不十分であることに起因していると考えられる。それに対し、 $\rho_{\text{endo}}$  は平衡圧に依らず一定の吸着量を示し、本計算条件下で吸着平衡に達していることが分かった。

### (2) 吸着構造と二体相関関数

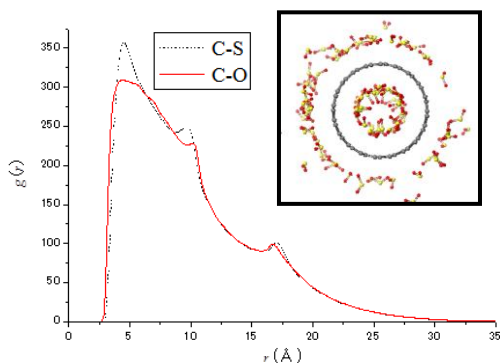


Fig.3 SWCNTs (C 原子) と SO<sub>2</sub> (O, S 原子) の二体相関関数 (平衡圧 0.516 atm, 298.15 K) と吸着構造。

Fig.3 に平衡圧 0.516 atm における二体相関関数と緩和構造を示す。吸着構造の図より、内部に吸着された

SO<sub>2</sub> 分子は SWCNTs の内表面に沿って吸着する様子が観測された。二体相関関数から、S 原子はほとんど SWCNTs 表面に分布していること、O 原子は SWCNTs 中心付近にも分布していることがわかる。SWCNTs 表面付近に関しては、二体相関関数のピークの立ち上がりから SO<sub>2</sub> の O 原子の方が S 原子より C 原子に接近した構造であることがわかった。

### (3) 吸着状態と二体相関関数

Fig.4 に平衡圧 0.516 atm における SO<sub>2</sub>-SWCNTs 系および 1 atm の SO<sub>2</sub> 液体の S-S 二体相関関数を示す。それぞれの最大強度で規格化して表示した。

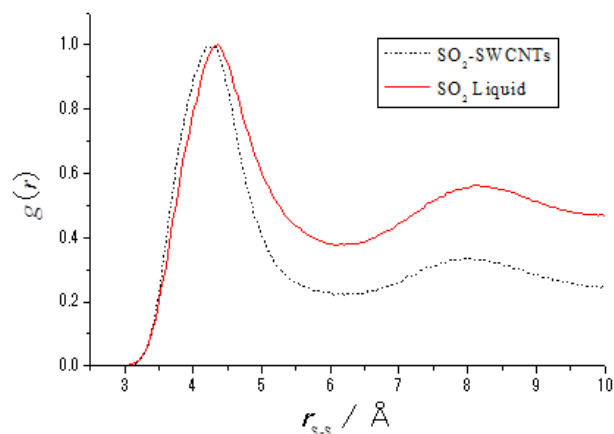


Fig. 4 S-S の二体相関関数 (平衡圧 0.516 atm, 298.15 K).

Fig. 4 より、第一ピーク、第二ピークがそれぞれ、 $r = 4.20$  Å,  $8.00$  Å であるが、これは 1 atm の SO<sub>2</sub> 液体の値 ( $r = 4.35$  Å,  $r = 8.10$  Å) より小さいことが分かった。これは、SWCNTs に内包した SO<sub>2</sub> 分子は液体状態であり、かつバルクの SO<sub>2</sub> 液体より高密度な構造を取ることから表している。

## 4. 結言

分子動力学計算により  $T = 298.15$  K における SO<sub>2</sub> の SWCNTs へ吸着等温線を作成した。SWCNTs 内部へは今回計算を行った相対圧 0.028 から 0.519 の範囲でほぼ一定量の吸着量を示すことがわかった。S-S の二体相関関数から、内包された SO<sub>2</sub> 分子は 298.15K において液体状態にあるが、バルクの液体 SO<sub>2</sub> よりも高密度であることが分かった。

## 5. 参考文献

- 1) Y. Maniwa, et al., *Nature Mater.* **6**(2007)135.
- 2) Richard Q. Long, Ralph T. Yang. *Ind. Eng. Chem. Res.* **40**(2001)4288.
- 3) Wenjuan Wang, Xuan Peng, Dapeng Cao. *Environ. Sci. Technol.* **45**(2011)4832.
- 4) Mary Beth H. Ketko, Ganesh Kamath, Jeffrey J. Potoff. *J.Phys. Chem. B* **115**(2011)4949.