

炭素細孔中における電解質水溶液の構造モデル

(千葉大院理) 小嶋夏子, 大場友則, 加納博文

Structural modeling of ionic solution in carbon nanopore

(Chiba Univ.) N. Kojima, T. Ohba, H. Kanoh

【緒言】

活性炭などに存在するナノ細孔中では、物質の構造がバルクとは異なることが報告されている¹⁾。特に、電解質溶液のナノ細孔中における構造を理解することは、電気二重層キャパシタや生体内イオン輸送など幅広い分野の基盤となる事が期待される。ナノ細孔中における電解質水溶液の構造については、RbBr 水溶液を疎水性カーボンナノ細孔中に導入すると Rb⁺ の水和数がバルクの水和数に比べて 20%減少することが X線吸収端微細構造の結果から示されている²⁾。本研究では分子シミュレーションを用い、炭素細孔中における塩化カルシウム水溶液の構造について解析を試みた。

【計算条件】

モンテカルロシミュレーションを用いてスリット型炭素細孔中の塩化カルシウム水溶液の構造を計算した。塩化カルシウム水溶液の濃度は 1.0 mol dm^{-3} 、温度 303 K と一定にし、細孔径は 0.4 - 2.0 nm の範囲で行った。イオンのパラメーターは CaCl₂ 結晶の格子エンタルピーより決定し、水分子は TIP5P モデル³⁾ を用いた。また、細孔壁と吸着粒子間の相互作用は Steele ポテンシャルモデル⁴⁾ を用いた。イオンと水分子の相互作用は Lennard-Jones ポテンシャルとクーロンポテンシャルを用い、クーロン力は長距離に及ぶ強い相互作用が働くため、Ewald 法により補正を行った。また、比較のためバルクでも同様の条件で計算を行った。

【結果と考察】

分子シミュレーションにより、平衡状態における炭素細孔中の塩化カルシウム水溶液の構造が得られた。細孔内のイオンや水分子の分布をみると、水分子は層状構造をとっており、その数は細孔径に比例していた。さらに詳細な構造解析を行うために動径分布解析を行った。Fig.1 に細孔径 0.5 nm、1.0 nm、バルク中における Ca²⁺ -H₂O 間の動径分布関数を示す。これをみると細孔径が小さくなるにつれてピークの位置が近距離側へシフトしており、形状も鋭くなっていた。これは細孔径が小さいほど、カルシウムイオン周辺の水分子が秩序だった構造をとっていることを示している。

そこで、カルシウムイオン周辺の水分子間の水素結合に着目し、細孔径 0.5 nm、1.0 nm、バルク中におけるカルシウムイオンに配位した水分子の O-H 間の動径分布関数、および純水中の O-H 間の動径分布関数を求めた (Fig.2)。カルシウムイオンに配位した水分子間の動径分布関数の形状をみると、水分子のみの場合とは大きく異なり、ピーク位置も遠距離側へシフトしていた。したがってカルシウムイオン周辺の水分子の水素結合は通常よりも弱められていることがわかった。また、細孔径 0.5 nm におけるカルシウムイオンに配位した水分子間の動径分布関数では、細孔径 1.0 nm と大きく異なり、ピークがよりはっきりと表れていた。このことから、細孔径 0.5 nm では、水素結合が弱められているにもかかわらず、カルシウムイオンに配位した水分子は秩序だった構造を

とっていることが示唆される。

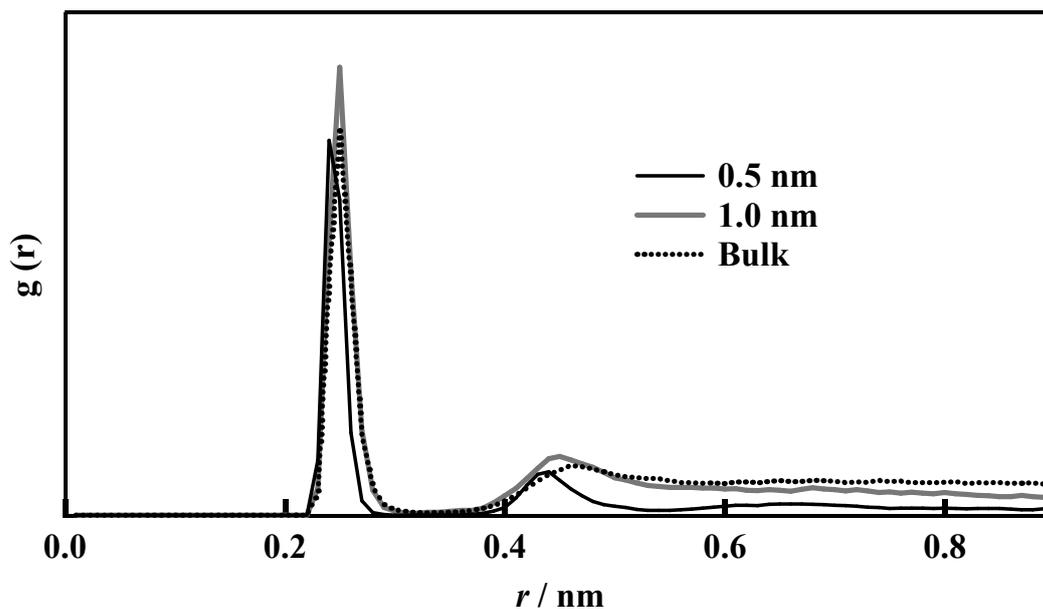


Fig.1 細孔およびバルク中における Ca^{2+} - H_2O 間動径分布関数

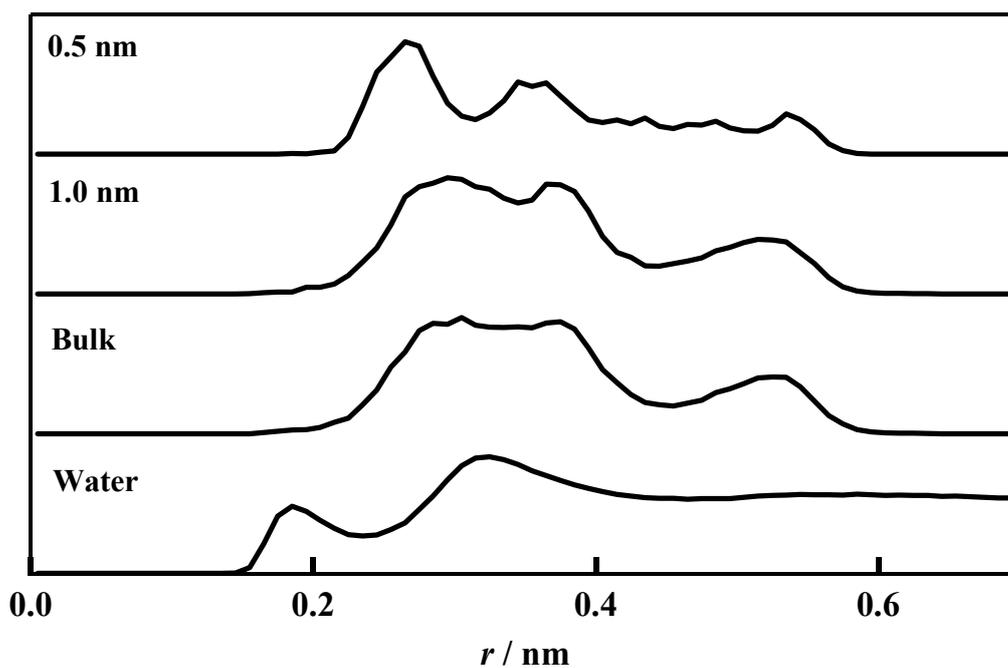


Fig.2 カルシウムイオンに配位した水分子の O-H 間動径分布関数

【参考文献】

- 1) Kaneko, K.; Ohba, T.; Ohkubo, T.; Utsumi, S.; Kanoh, H.; Yudasaka, M.; Iijima, S. *Adsorption* **2005**, *11*, 21.
- 2) Ohkubo, T.; Konishi, T.; Hattori, Y.; Kanoh, H.; Fujikawa, T.; Kaneko, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11860.
- 3) Mahoney, M. W.; Jorgensen, W. L. *J. Chem. Phys.*, **2000**, *112*, 8910.
- 4) Steele, W. A. *Surf. Sci.* **1973**, *36*, 317.