

Title	High-pressure NMR study on the local structure and the dynamics of xenon or CO ₂ confined in porous materials
Author(s)	尾身, 洋典
Citation	大阪大学, 2005, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/46467
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について <a>〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏 名 お 尾 身 洋 典

博士の専攻分野の名称 博 士 (理 学)

学 位 記 番 号 第 1 9 7 3 0 号

学 位 授 与 年 月 日 平 成 1 7 年 6 月 3 0 日

学 位 授 与 の 要 件 学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当

理学研究科化学専攻

学 位 論 文 名 High-pressure NMR study on the local structure and the dynamics of xenon or CO₂ confined in porous materials
(細孔物質に吸着したキセノンと CO₂ の局所構造と動態の高圧 NMR による研究)

論 文 審 査 委 員 (主査)

教 授 江 口 太 郎

(副査)

教 授 稲 葉 章 教 授 阿 久 津 秀 雄 助 教 授 上 田 貴 洋

論 文 内 容 の 要 旨

ナノ細孔空間中では細孔壁がつくる深いポテンシャル場のために、吸着した原子や分子はバルクとは異なる特異な挙動を示すことが期待される。本研究では、キセノンと CO₂ 分子をプローブ分子とし、*in-situ* 高圧 NMR を初めて適用して、¹²⁹Xe、¹³C NMR の測定から、種々の細孔物質における吸着分子の局所構造と動態に関する知見を得た。

ゼオライト等のマイクロ細孔内に吸着したキセノンの ¹²⁹Xe NMR 化学シフト値の充填率依存性は、吸着キセノンの局所構造として Xe_n クラスターを考えることで説明でき、マイクロ細孔内におけるキセノンの各充填率におけるクラスター分布を見積もることができた。モレキュラーシーブ 5A や 13X のようにケージ間をつなぐ窓が存在するゼオライトの場合は、クラスター間の相互作用が小さくキセノンのクラスターがほぼ二項分布に従って細孔中に分布することがわかった。しかし、キセノンの大きさと同程度の大きさの細孔をもつ ZSM-5 では、充填率が増加しても、キセノンがほとんど単体で存在し、充填率が 1 付近で急激に Xe₃ などの小さなクラスターが生成することがわかった。また、FSM-16 (*d*=1.9 nm) や A 形シリカゲルのようにナノ空間がおおよそ 2 nm より大きく連続したメソ孔になると、Xe₆ のような大きなクラスターが優先的に生成することが示唆された。このような連続したナノ空間では、生成するキセノンクラスターどうしの相互作用が強く、クラスターの生成が統計的な分布から大きくずれる。これは、ナノ空間における臨界現象に由来した局所構造の出現と考えることができる。さらに大きな細孔をもつ FSM-16 (*d*=4.1 nm) などに吸着したキセノンでは、化学シフトの充填率依存性はクラスターモデルでは記述できなくなり、バルクの臨界圧とほぼ同じ圧力で低磁場側へのシフトがみられ、バルクの臨界現象が細孔内で観測されることがわかった。すなわち、キセノンの場合、少なくとも 4.1 nm 以上の空間では細孔壁の影響が弱まり、バルクと同じ挙動を示すことがわかった。このように、細孔内で生成するクラスター分布が細孔の大きさや形状に依存すること、細孔内クラスター成長が臨界現象に関係することを明らかにした。

さらに、各種細孔物質に吸着した CO₂ の ¹³C NMR を測定した。

SiO₂ を基本骨格とするゼオライトの場合は、バルクの二酸化炭素に由来する 1 本の共鳴線が観測された。これは、細孔壁に吸着された場合でも細孔壁との相互作用が弱く、バルクの場合と区別できないためである。一方、活性炭素繊維 (ACF) をホストとした場合は、細孔内と外とに由来する 2 本の共鳴線が観測された。これから、CO₂ が ACF

と非常に強く相互作用することがわかった。

さらに、ACFの細孔内のCO₂に由来する共鳴線は、2種類の成分に分けることができ、ACF細孔内に、自由に動くことのできるCO₂と非常に運動の制限されたCO₂が存在することがわかった。運動の制限されたCO₂は、分子軸となす角が30°の軸まわりで回転していることがわかった。このことから、ACF細孔内にN₂吸着等温線では検出できなかった2種類の吸着サイトが存在することを明らかにした。

このように、キセノンやCO₂をプローブとした高圧NMRは、細孔物質の細孔構造や吸着された分子の分子間相互作用、吸着分子の動態に関する知見を得るうえで、有力な手段となることを示した。

論文審査の結果の要旨

本論文は、典型的な細孔物質であるゼオライトや活性炭素繊維（ACF）に、高圧下でキセノンあるいはCO₂を吸着させ、細孔の微細構造および吸着した分子の局所構造と動態を、NMR法によりはじめて明らかにしたものである。

キセノンやCO₂の雰囲気下で容易に測定可能な高圧NMRの装置開発に始まり、そのユニークな高圧プローブを用いて細孔物質中の細孔内のキセノン、CO₂の局所構造や動態を明らかにした。¹²⁹Xe NMR化学シフト値の充填率依存性は、吸着キセノンの局所構造としてXe_nクラスターを考えることで説明でき、各種ゼオライト中のマイクロ細孔内におけるキセノンの充填率に対するクラスター分布を見積もることができた。また、ナノ空間がおよそ2 nmより大きくなると、Xe₆のような大きなクラスターが優先的に生成することが示唆された。さらに、細孔内で臨界現象が起こるためには、分子に特有の大きさの空間、キセノンの場合は約4 nm、が必要であることを初めて明らかにした。

さらに、CO₂が高い疎水性相互作用を示す活性炭素繊維（ACF）と非常に強く相互作用し、そのACF細孔内で自由に動くことのできるCO₂と非常に運動の制限されたCO₂（分子軸から30°傾いた軸まわりの回転）が存在することを見出した。また、N₂吸着等温線では検出できなかった2種類の吸着サイトがACF細孔内に存在することがわかった。

このように、キセノンやCO₂をプローブとした高圧NMRは、細孔物質の細孔構造や吸着された分子の分子間相互作用、吸着分子の動態に関する知見を得るうえで、有力な手段となることを示した。

以上のような高圧NMR法による細孔性物質に吸着した分子の局所構造と動態の定量的攻究は、新しい方法論の開発であり、博士（理学）として十分価値あるものと認められる。