

細孔物質に吸着された CO₂ の高圧 ¹³C NMR(阪大院理¹・阪大博物館²) ○尾身洋典¹・上田貴洋^{1,2}・宮久保圭祐¹・江口太郎^{1,2}

【序】分子と同程度の大きさをもつ制限ナノ空間において、細孔内の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。我々はこれまで、色々な細孔物質に吸着した Xe 分子の挙動が、バルクとは大きく異なることを ¹²⁹Xe NMR を用いて明らかにしてきた[1][2]。今回、制限空間内における CO₂ 分子の構造と動的挙動を調べるために、数種のゼオライト、活性炭素繊維(ACF)、メソ細孔物質 FSM-16 に高圧条件下で吸着された CO₂ の ¹³C NMR を測定した。

【実験】ゼオライトは Aldrich から購入した試料ならびに東ソーより提供された試料を用いた。ACF は大阪ガスより、FSM-16 は豊田中央研究所より提供された試料を用いた。それぞれの試料について、Bruker MSL-200 分光計 (観測周波数 50.5 MHz) と自作高圧プローブを用いて ¹³C NMR スペクトルを圧力範囲 0-10 MPa、温度 310 K で *in-situ* 観測した。化学シフトの基準には TMS を用いた。

【結果と考察】 Fig. 1 にバルクの CO₂ および FSM-16、ACF に吸着された CO₂ の ¹³C NMR スペクトルを示す。バルクの CO₂ では、126 ppm に 1 本のシャープな共鳴線を示し、測定圧力領域における化学シフトの変化は非常に小さく、CO₂ の臨界点 ($T_c = 304.2$ K, $P_c = 7.38$ MPa) 以上の条件でも、その値はほとんど変わらない。CO₂ の ¹³C 化学シフト値は気体や超臨界流体の密度にほとんど依存しないといえる。ゼオライトや FSM-16 に吸着された CO₂ は、バルクの CO₂ とほとんど同じ位置に 1 本の共鳴線を与えた。CO₂ と細孔壁との相互作用が弱いことがわかる。バルクの場合と比べ線幅が広がっているが、これは、細孔の局所構造の乱れなどによると考えられる。一方、ACF では、明らかに 2 本の共鳴線が観測された。低磁場側のシャープな共鳴線は、バルクの CO₂ とほとんど同じ化学シフト値を示し、その圧力依存性もバルクの CO₂ とほとんど同じであった。したがって、このシャープな共鳴線は細孔外の比較的自由的な CO₂ に由来すると考えられる。この信号の他に、123 ppm にブロードな共鳴線が観測された。この信号は、化学シフトの異方性によるものと考えられる非対称な線形を示した。この温度(310 K)においても CO₂ の運動が制限されていること示唆しており、このピークが細孔内に吸着した運動性の低い CO₂ に由来する信号と考えられる。細孔内と外とに対応する共鳴線が分離して観測されたことから、その 2 本の共鳴線の化学シフト差(*ca.* 200 Hz)よりも細孔内外の交換が遅いこと

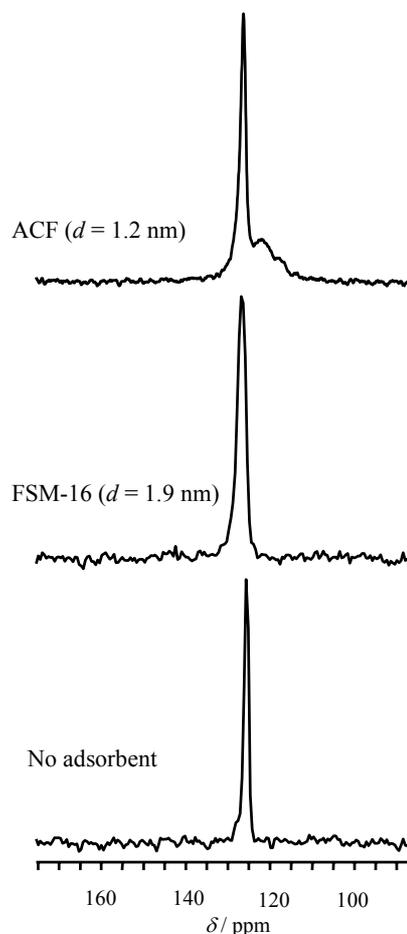


Fig. 1. ¹³C NMR spectra of CO₂ adsorbed in porous materials at $T = 310$ K, $P = 4.0$ MPa.

がわかる。また、低圧領域では、細孔内に由来する信号のみが観測された。これらは、CO₂とACFの細孔壁との相互作用が、ゼオライトやFSM-16の場合と比べて、はるかに強いことを示している。ACFの細孔表面に存在するπ電子の一部がCO₂へ電荷移動した結果、ACFとCO₂との間の強い相互作用が生じると理解できる。また、この電荷移動は、ACFに吸着したCO₂の¹³C核の電子密度を増加させ、遮蔽効果の増加をもたらす。その結果、細孔内のCO₂に由来する信号は高磁場側へシフトすると考えられる。

Fig. 2 に細孔サイズの異なるACFに吸着したCO₂の¹³C NMR スペクトルを示す。細孔内に吸着したCO₂に由来する共鳴線が細孔サイズによって変化している。これら細孔内CO₂の共鳴線を化学シフトの異方性による粉末パターンによってfittingを行い、¹³C化学シフトテンソルを求めた。その結果をTable 1に示す。細孔サイズが大きくなるにつれて、free CO₂ gasに対する細孔内CO₂の相対強度が大きくなり、化学シフトの異方性(Δ)が小さくなる。強度比の変化は、細孔サイズと細孔容積との相関を示唆している。一方、化学シフトの異方性の変化は細孔内のCO₂のみかけの運動性が細孔サイズの増加とともに向上していることを示している。細孔内のCO₂に由来するピークは、細孔表面付近に存在する運動性の低いCO₂と、細孔内の比較的運動性の高いCO₂との平均として観測される。前者は大きな化学シフトの異方性を示し、後者はその値が小さいと考えられる。細孔サイズが大きくなると細孔表面付近に存在するCO₂の相対割合が減少し、大きな化学シフトの異方性をもつCO₂分子が少なくなるために、観測されたスペクトルのΔが減少すると考えられる。d=2.1 nmの場合でも、細孔内と外に対応する信号が分離して、観測されるので、この場合も細孔内外の交換は約200 Hzよりも遅いことがわかる。このことから、ACFの細孔壁はCO₂を非常に強く吸着することがわかる。

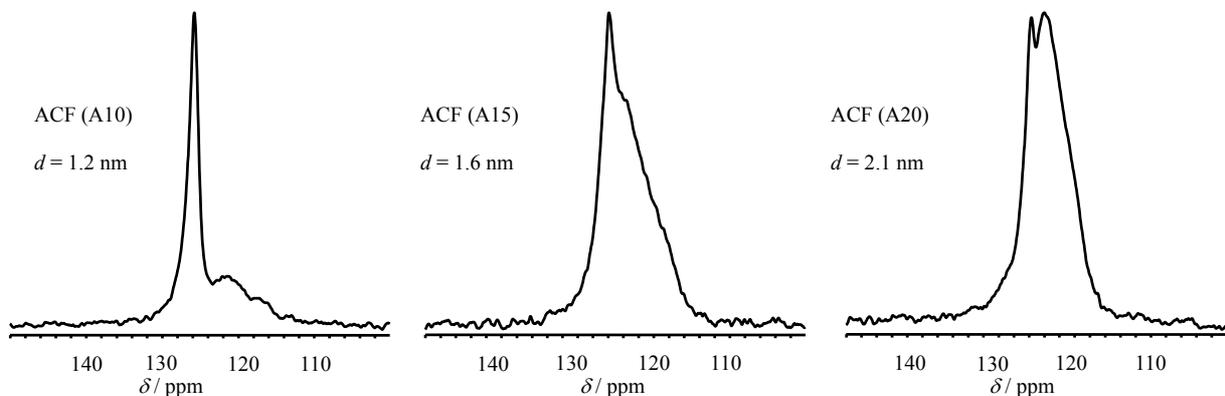


Fig. 2. Pore size dependence of ¹³C NMR in CO₂ / ACF at T = 310 K, P = 4.0 MPa.

Table 1. Chemical shift anisotropy tensor at T = 310 K, P = 4.0 MPa.

	Relative intensity for free CO ₂	The parameters of chemical shift anisotropy tensor			
	$I_{\text{confined}} / I_{\text{free}}$	δ_{iso}	δ_{\perp}	δ_{\parallel}	$ \Delta = \delta_{\parallel} - \delta_{\text{iso}} $
ACF (d = 1.2 nm)	0.38	120	122	116	4.3
ACF (d = 1.6 nm)	0.77	122	124	118	4.1
ACF (d = 2.1 nm)	1.35	122	124	119	3.2

[1] H. Omi, T. Eguchi, B. Nagasaka, and N. Nakamura, Pacificchem 2000 (2000).

[2] H. Omi, N. Kato, K. Miyakubo, T. Ueda and T. Eguchi, ICCS 35 (2002).