

多孔質材料の細孔内に導入したヘリウム-3 の化学シフト

(産総研計測フロンティア) 林 繁信

【序】 細孔径分布を計測する方法としては、窒素やクリプトンを用いたガス吸着法が一般的に用いられている。測定できるナノ空孔のサイズは 2~50 nm の範囲である。ガス圧を変化させてその都度平衡に達するのを待って吸着量を測定するため、測定に数時間から十数時間かかる。キセノンガスを用いて、キセノン-129 NMR スペクトルを測定し、化学シフト値から細孔径を計測する方法が知られている。キセノン原子の直径は 0.44 nm であり、そのサイズより小さい空孔のサイズを測定することは困難である。

本研究では、ヘリウム-3 ガスを多孔質材料の細孔内に導入して ^3He NMR スペクトルを測定し、その化学シフトと細孔のサイズとに相関関係が見いだされたことを報告する。ヘリウムの方がキセノンよりサイズが小さいため、より小さいマイクロ孔まで観測できると期待される。

【実験】 多孔質のモデル試料として細孔径の異なる 3 種類の市販のゼオライトを使用した。カリウム含有 A 型ゼオライト(モレキュラーシーブ 3 A)、ナトリウム含有 A 型ゼオライト(モレキュラーシーブ 4 A)、高シリカタイプの ZSM-5 型ゼオライトの 3 種類である。試料を約 300 °C に加熱しながら真空排気を行い、脱水および脱気処理を行った。試料温度を室温に下げた後からヘリウム-3 ガスを所定の圧力だけ導入した。Fig. 1 に、ガス供給系の系統図を示した。真空ポンプ、ヘリウム-3 ガスボンベ、圧力計を備えている。一度ポンベから出したヘリウム-3 ガスを回収することは望めないため、ガス供給系の内容積はできるかぎり小さくした。

^3He NMR の測定は、ブルカー社 ASX200(共鳴周波数: 152.45 MHz)を用い、室温で行った。

試料管内の圧力をモニターしながら NMR 測定を行うために、Fig. 1 に示したガス供給系に試料管を接続した状態で、試料管部のみを NMR 装置の磁石内にセットした。ガス供給系は磁石の漏洩磁場が影響しない地点に設置した。

0 ppm の位置を観測するために試料管部分を二重にし、内管の外側に試料を充填した。内管の内側はガスのみとして、ここから検出されるシグナルをシフト基準に用いた。内管の外側にもヘリウム-3 ガスが存在するが、細孔内部のヘリウム-3 原子との交換が起きるため、この部分のヘリウム-3 ガスのシグナルが得られないことがある。

【結果と考察】

多孔質材料にヘリウム-3 ガスを導入してヘリウム-3 NMR スペクトルの測定を行ったところ、ヘリウム-3 ガス導入後数分でスペクトルの形状、強度が一定となった。導入ガスの初期圧は 100~120 kPa とした。

スペクトルは 1 回の積算で十分なシグナル/ノイズ比が得られた。実際は、32 回積算、もしくはそれ以上積算してさらに高いシグナル/ノイズ比を得た。積算時の繰り返し時間を 1 秒に設定したが、シグナルの飽和現象は確認されなかった。以上から、ガス導入からスペクトルの測定

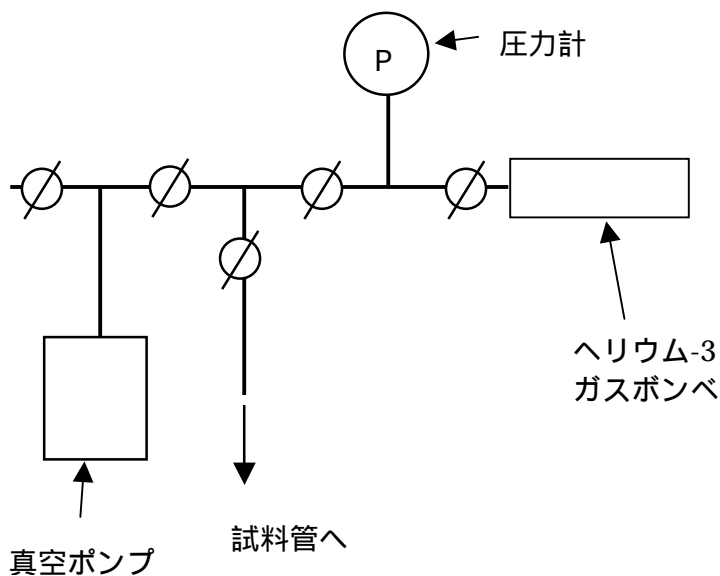


Fig. 1. The gas-supply system.

終了までが数分以内で行えた。

測定したヘリウム-3 NMRスペクトルを Fig. 2 に示した。0 ppm のシフト基準には、100 kPa 時の気相のヘリウム-3 ガスのシグナルを用いた。3 A は 1.72 ppm、4 A は 0.28 ppm、高シリカ ZSM-5 は -0.58 ppm にピークが観測された。Fig. 3 に示したように、細孔のサイズが小さくなると高周波数側へピーク位置がシフトし、細孔サイズとピーク位置とに明瞭な相関が得られた。モデル物質の数を増やして Fig. 3 のような相関曲線を検量線として用いることにより、細孔のサイズとその分布を調べることができる。

次に、ヘリウム-3 ガスの圧力を 5 kPa まで徐々に減少させて、ヘリウム-3 NMR スペクトルの測定を行った。シグナル強度は圧力に比例して減少し、シグナル強度の定量性が観測された。シグナル位置は、20 kPa までであればその変化は 0.01 ppm 以内におさまり、誤差範囲内ではほぼ一定と見なすことができた。10 kPa 以下の圧力において低周波数側へごくわずかにシフトする傾向が観測されたが、そのシフト量は 100 kPa 時のシグナル位置に対し、5 kPa の時で 0.03 ppm 以内であった。

比較のために、3 A、4 A、高シリカ ZSM-5 について、キセノンガスを導入してキセノン-129 NMR スペクトルの測定を行った。キセノンガスの初期導入圧力は約 100 kPa とした。3 A、4 A では、細孔内のシグナルは観測され

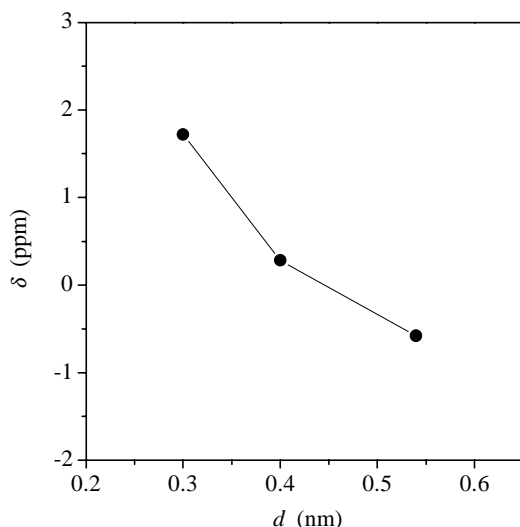


Fig. 3. Correlation between the ^3He chemical shift and the effective channel dimension.

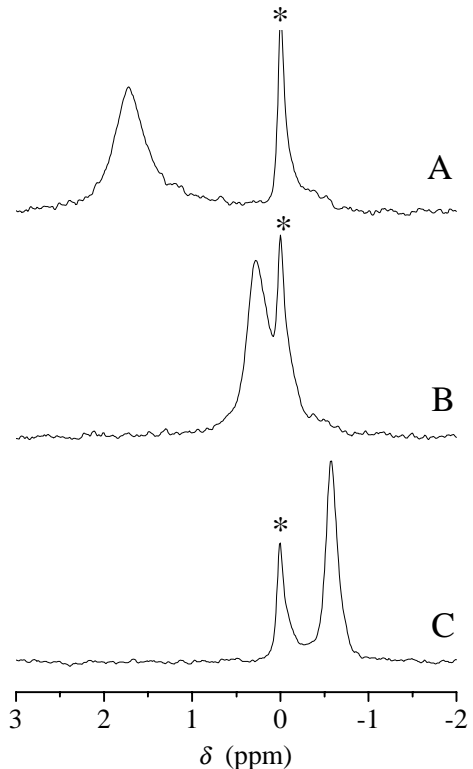


Fig. 2. ^3He NMR spectra for (A) 3A zeolite, (B) 4A zeolite and (C) high-silica ZSM-5. The pressure of the gas phase was 100 kPa. The * marks indicate the signal of the gas phase.

なかった。高シリカタイプの ZSM-5 では細孔内のキセノン-129 の NMR シグナルが観測された。積算 1 回ではシグナル/ノイズ比が低いため、数百回積算を行い、約 1 時間の測定時間を要した。また、シグナル位置はキセノンガス圧に大きく依存した。

以上より、ヘリウム-3 化学シフトと細孔サイズとの相関が示された。また、ヘリウム-3 の使用により、測定できるナノ空孔のサイズの下限を 0.3 nm まで下げることができた。さらに、ガスを導入して平衡に達するまでの時間と NMR スペクトルの測定に要する時間を合計した全測定時間が数分以内であり、ガス吸着法やキセノン-129 NMR 法において時間オーダーが必要であったのと比較すると格段の短縮が図れた。