

固体 NMR による ACF ナノ細孔での CHCl_3 および CCl_4 の局所構造とダイナミクス

(阪大院理¹, 阪大博物館²) ○上田 貴洋^{1,2}, 陳 瑜¹, 窪田 統¹, 小林 広和²,
宮久保 圭祐¹, 江口 太郎^{1,2}

【序】 活性炭素繊維 (ACF) は、ナノメートルオーダーの平面ミクログラファイトが三次元ネットワークを形成し、その隙間にスリット状のミクロ細孔を持つことが知られている (Fig. 1). 主に graphene 構造をもつ細孔表面は極めて高い疎水性を示すため、多くの有機化合物に対して非常に強い吸着親和性を有している。

このようなナノ細孔内に飽和吸着した有機分子は、細孔壁との間に強い相互作用をもつとともに、ゲスト分子間の相互作用も変調を受ける。そのため、ナノ細孔内に生成する凝縮相はバルクとは異なる特異な構造や物性を示すことが期待され、近年、注目が集まっている。また、表面に非局在化する π 電子との電荷移動相互作用や、グラファイトシートの断面に生成するラジカルとの磁気双極子相互作用も吸着したゲスト分子の物性に大きく影響することが期待される。Radhakrishnan らは、ACF に飽和吸着した四塩化炭素 (CCl_4) において 50 K 以上の融点上昇を報告している[1]。この結果について、GCMC シミュレーションや X 線小角散乱などによる構造化学的な研究は行われているが、分子運動の観点に立脚した研究はほとんど行われていない。そこで、本研究では四塩化炭素 (CCl_4)、クロロホルム (CHCl_3) および CCl_4 - CHCl_3 混合系を飽和吸着した ACF について多核 NMR および DTA により、ACF ナノ細孔内に生成する凝縮相の分子ダイナミクスと熱的性質について調べた。

【実験】 大阪ガス(株)より提供された活性炭素繊維 ACF-20A (細孔径 1.1 nm, 比表面積 1690 m^2g^{-1}) は、粉末状に粉碎した後、減圧条件下 437 K で 24 時間加熱処理した。さらに、蒸気吸着法により CCl_4 , CHCl_3 , および $\text{CCl}_4/\text{CHCl}_3$ 混合溶液が飽和吸着した ACF 試料を調製し、DTA および NMR 測定に用いた。DTA は研究室自作の装置を用い、150 - 350 K の範囲で測定した。¹H, ²H, および ¹³C NMR は Bruker DSX-200 スペクトロメーターを用い、130 - 330 K の範囲で測定した。

【結果および考察】 CCl_4 , CHCl_3 および $\text{CCl}_4/\text{CHCl}_3$ 混合溶液が飽和吸着した ACF について DTA 曲線を測定したところ、 CCl_4 を吸着した試料では Fig. 2 に示すように 340 K 以上の温度領域においてブロードな吸熱ピークが観測された。このピークは、 $\text{CCl}_4/\text{CHCl}_3$ 共吸着系では観測されなかったことから、ACF ナノ細孔内に生成した純 CCl_4 凝縮相の協同的な構造変化によるものと考えられる。

ACF ナノ細孔において、飽和吸着した CCl_4 分子が占める空間占有率は、飽和吸着量から 67% と見積もられた。これは、 CCl_4 分子が ACF ナノ細孔内において 2 分子層の最密充填構造をとる場合 (65%) とよく一致しており、ACF-20A に飽和吸着した CCl_4 分子は、固体に近い 2 次元最密充填構造をとっていることが示唆される。これは鈴木らの GCMC シミュレーションの結果とも一致する[2]。また、このようなグラファイト構造を有する擬 2 次元系では、球状分子がグラファ

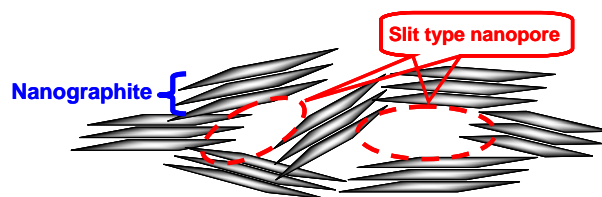


Fig. 1 活性炭素繊維 (ACF) 中に生成するスリット型細孔の模式図

イト構造と整合性を保って配列した構造を持つ hexatic 相の出現が KTHNY (Kosterlitz-Thouless-Halperin-Nelson-Young) 理論から予想されている[3]。この場合、crystal-hexatic と hexatic-liquid 間の相転移が存在する。340 K 付近に観測された吸熱ピークは、このような hexatic 相の出現と、その融解による擬 2 次元液体相への転移によるものと考えている。

CHCl_3 が飽和吸着した ACF の ^1H NMR スペクトルは、一本のシャープなローレンツ型の共鳴線を与え、ACF ナノ細孔内において CHCl_3 分子が等方回転および並進拡散を行っていることを示唆する (Fig. 3 挿入図参照)。一方、 $\text{CCl}_4/\text{CHCl}_3$ 共吸着系では、 CHCl_3 に由来するシャープな成分と、ACF に化学吸着したプロトン種から生じる非常に幅の広いピークの重ね合わせとなった。 CHCl_3 の運動状態を調べるために、シャープな成分について線幅の温度変化を調べたところ、Fig. 3 に示すようにブロードニングが始まる温度が CCl_4 の含有率が大きくなるほど高温側にシフトすることがわかった。ACF-20A に対する CHCl_3 の飽和吸着量から見積もった CHCl_3 分子の空間占有率は 49% であり、 CCl_4 に比べると平均の分子間距離が大きく分子が動きやすいことがわかる。そのため、ACF ナノ細孔内において CHCl_3 は 150 K の低温まで非常に早い等方回転および並進拡散が可能であると考えられる。 CCl_4 の含有率が大きくなるにつれて、共鳴線が広幅化し始める温度は高くなる。これは、 CCl_4 分子が ACF ナノ細孔内でのゲスト分子の構造化に大きく寄与していることを示唆している。しかしながら、 $\text{CCl}_4/\text{CHCl}_3 = 61.5$ の試料においても、室温で十分な先鋭化が観測されており、 CHCl_3 分子の等方回転および並進拡散が励起された擬 2 次元液体相に近い状態にあると考えられる。そのため、 CHCl_3 および $\text{CCl}_4/\text{CHCl}_3$ 共吸着系では DTA 測定において熱異常が観測されなかったものと結論できる。

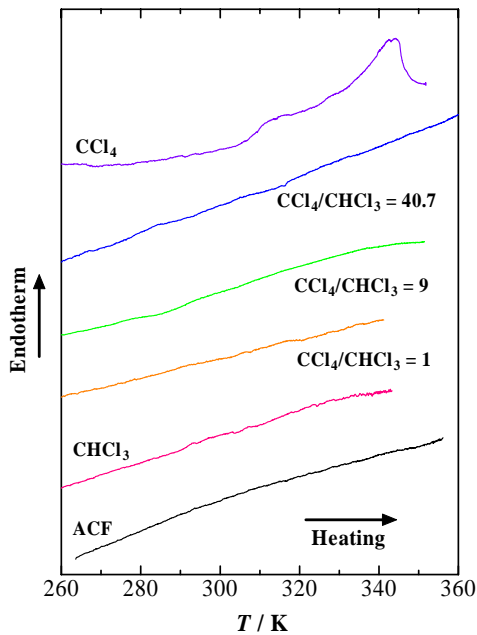


Fig. 2 CCl_4 , CHCl_3 および $\text{CCl}_4/\text{CHCl}_3$ 混合溶液が飽和吸着した ACF-20A の DTA 曲線 (昇温方向で測定)

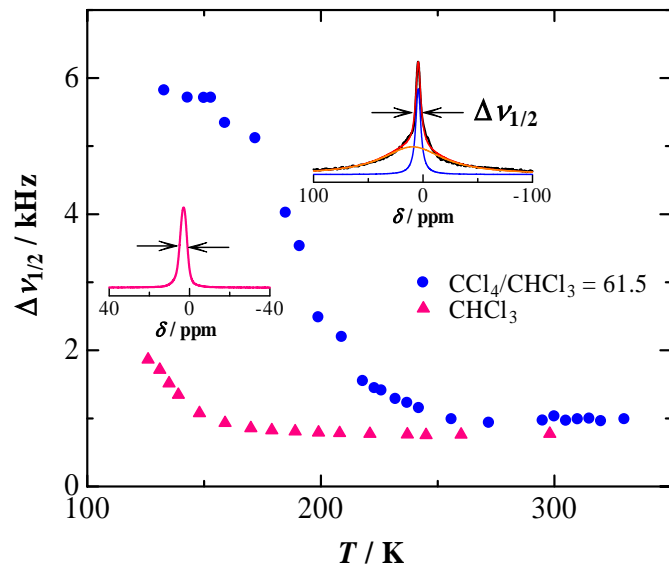


Fig. 3 CHCl_3 および $\text{CCl}_4/\text{CHCl}_3$ 混合溶液が飽和吸着した ACF-20A の ^1H NMR スペクトルの線幅の温度変化 (挿入図: それぞれの試料について室温で観測された ^1H 広幅 NMR スペクトル)

【参考文献】

- [1] R. Radhakrishnan, and K. Kaneko, *J. Phys. Chem.*, **103**, 7061(1999).
- [2] T. Suzuki, K. Kaneko, and K. E. Gubbins, *Langmuir*, **13**, 2545(1997).
- [3] D. R. Nelson, and B. I. Halperin, *Phys. Rev. B*, **19**, 2457(1979).