

「ポーラスシリカ細孔内液体分子の拡散運動の細孔径依存性」

(福島大理工*・福島岩瀬農高**) ○高橋 信幸*、**, 海山 剛史*, 長谷部 亨*

【序論】

運動を制限された物質の性質は融点降下など、バルク状態とは異なる性質を示すことが知られている。¹⁾しかし、制限空間の制御が困難なことから、制限空間と分子運動の関係が十分に議論されているとは言い難い。そこで我々は、窒素吸着等温線測定から細孔直径分布を決定した細孔直径の異なる (53.2 nm, 38.8 nm, 30.1 nm, 20.0 nm, 16.7 nm, 10 nm, 6 nm, 4 nm) ポーラスシリカ細孔内に閉じこめた球形分子の自己拡散係数の温度依存性を測定し、制限空間内分子の動的挙動を議論した。

【実験】

ポーラスシリカ (53.2 nm, 38.8 nm, 30.1 nm, 20.0 nm, 16.7 nm : 富士シリシア化学株式会社, 10 nm, 6 nm, 4 nm : Merk Ltd.) の細孔直径分布は、自作のガス吸着量測定装置を用い、BJH の方法²⁾によって決定した。試料作製はすべて真空ライン内で行った。まず、ポーラスシリカを直径 10 mm の NMR 試料管へ入れて真空引きしながら 393 K で焼き、ガイスラー管が光らなくなるまで脱ガス操作を行った。続いて、この試料管にシクロヘキサンを真空蒸留法により誘導して封じ切った。ポーラスシリカへのシクロヘキサン吸着量は重量法によって求めた。シクロヘキサンの純度は、99.9 % 以上 (ガスクロマト分析) であった。自己拡散係数 (D) は、パルス磁場勾配法により³⁾ Bruker CXP 4-60 MHz パルス NMR 測定装置 (観測周波数は 10.0 MHz) を用いて測定した。磁場勾配発生装置および温度制御装置は自作の装置を用いた。パルス磁場勾配の大きさは、純水および 13.8 mol kg⁻¹ の LiCl 水溶液中のプロトン自己拡散係数を用いて校正した。試料温度は、設定温度の 0.3 K 以内に制御した。

【結果および考察】

図 1 に自己拡散係数の温度依存性を示す。自己拡散係数の温度依存性はすべての試料において、温度の逆数に対して指数関数的な変化であった。この温度依存性にアレニウス型を仮定して求めた活性化エネルギーを表に示した。表に示したすべての試料において、拡散運動の活性化エネルギーは、誤差の範囲で同じ値であった。したがって、シクロヘキサンの拡散運動のメカニズムは、Bulk でもポーラスシリカ内でも変わらないと考えられる。図 2 に同一温度におけるそれぞれの自己拡散係数の細孔径依存性を示す。横軸は細孔直径をシクロヘキサンの分子直径 (d_m) で割った値 (無次元) の逆数とした。

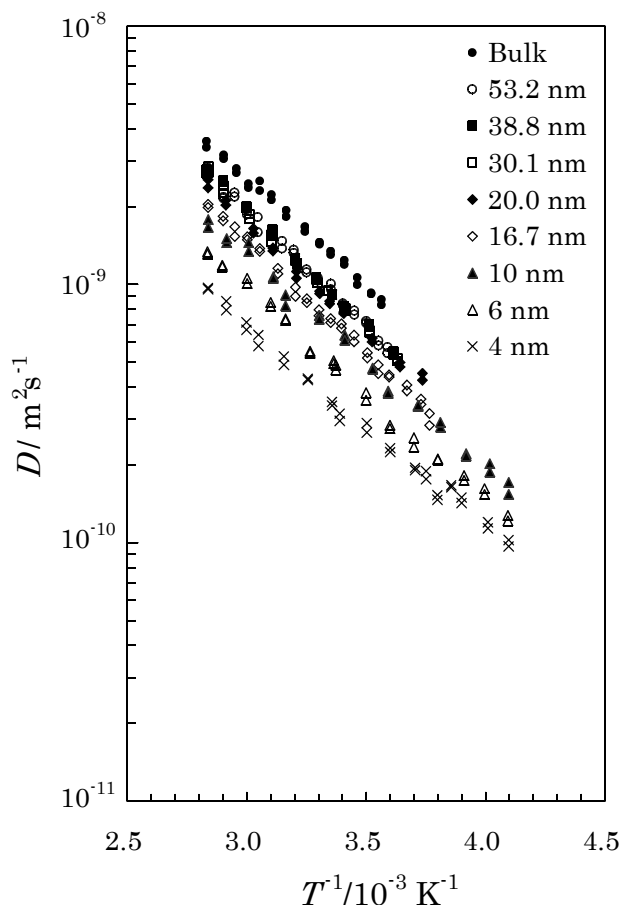


図 1. 自己拡散係数の温度依存性

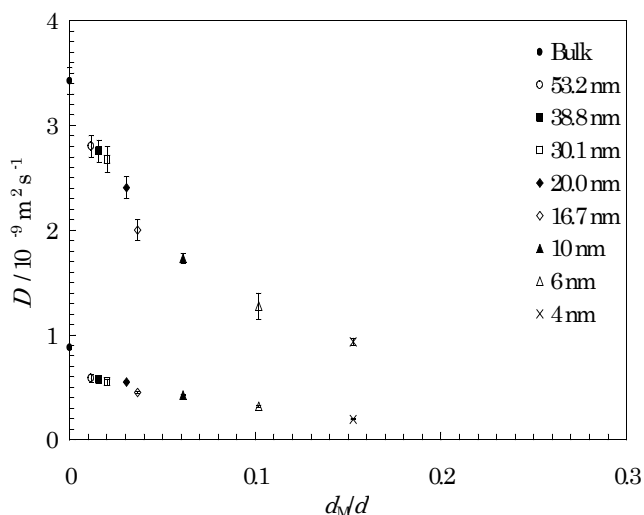


図 2. 自己拡散係数の細孔直径依存性

拡散運動の活性化エネルギー E_a

細孔直径 (nm)	E_a (kJ mol ⁻¹)
Bulk	15.2 ± 0.7
53.2	17.1 ± 1.1
38.8	17.4 ± 0.9
30.1	17.7 ± 1.2
20.0	16.5 ± 0.7
16.7	16.7 ± 0.8
10	15.6 ± 0.5
6	15.4 ± 0.8
4	16.3 ± 1.6

図 2 の中で対応する試料の自己拡散係数の小さいプロットは融点近傍での値である。これは自己拡散係数の変化が小さいので特異な細孔直径依存性は見られない。しかし、沸点近傍での自己拡散係数は細孔直径依存性が著しく、20 nm の細孔直径付近 ($d_M / d \sim 0.04$) で依存性の傾きが変わっている。これは、拡散運動への細孔径効果が変わっていることを意味している。すなわち細孔径が小さくなっていくことによって、シクロヘキサン分子の拡散運動が空間制御されるためと考えられる。このような細孔直径の拡散運動に及ぼす影響等について報告する。

【参考文献】

- 1) D. W. Aksnes and L. Kimtys, *Appl. Magn. Reson.*, **23**, 51 (2002))
- 2) E. P. Barrett, L. G. Joyner and P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 373 (1951)
- 3) E. O. Stejskal and J. E. Tanner, *J. Chem. Phys.*, **42**, 288 (1965)