

Imaging of adsorbed nitrogen gas molecules into mesoporous silica

室山知宏^a、久保田佳基^b、吉村亜里沙^b、安川尚見^b、寺崎 治^a

Norihiro Muroyama^a, Yoshiki Kubota^b, Arisa Yoshimura^b, Naomi Yasukawa^b, Osamu Terasaki^a

^a ストックホルム大学 アルレニウス研究所 構造化学、

^b 大阪府立大学大学院 理学系研究科 物理科学専攻

^a Division of Structural Chemistry, Department of Physics-Inorganic-Structural Chemistry,
Stockholm University, Sweden,

^b Department of Physical Science, Graduate School of Science, Osaka Prefecture University, Japan

シリカメソ多孔体 MCM-48 が有する細孔の構造（孔の形、大きさ、連結様式）およびメソ孔内でのガス分子の吸着過程を、メソ孔の大きさが異なる三種類の MCM-48 に N₂ と Ar 気体を徐々に吸着させ、その吸着量の関数として粉末 X 線回折強度を測定して調べた。実験は、大型放射光施設 SPring-8 の BL02B2 で行った。MCM-48 において、ガス吸着量の変化に伴いメソ細孔構造およびガス吸着過程を議論するに十分な X 線回折強度の変化が認められた。

The pore geometries (pore shape, diameter and its connectivity) of silica mesoporous crystals MCM-48 with three different pore size, and a gas adsorption process within the mesopores were studied through powder X-ray diffraction intensity measurements as a function of gas-loading. X-ray powder diffraction profiles obtained from MCM-48 at BL02B2 line, Spring-8 showed clear intensity changes. From these intensities, we will be able to discuss not only pore geometry but also gas adsorption process.

背景

シリカメソ多孔体は水-界面活性剤系で界面活性剤が示す自己組織をアモルファスシリカで型取った物質群である。従って、アモルファスシリカの物質中に直径が 2 ~ 50nm の大きさの細孔（メソ孔）が周期的に配列した構造である。代表的なものとして、メソ孔が 2d-hexagonal, *p6mm* に配列した MCM-41、および 3d-cubic, *1a-3d* に配列した MCM-48 がある。これら一群の物質は、メソ孔を利用して

触媒や種々分子、ガスの吸着および放出するインテリジェント機能剤として注目を浴びている。これまでに、我々は一連の電子顕微鏡像の Fourier 解析からこのシリカメソ多孔体の構造を解く手法を開発し、ガス吸着法による吸着体積の測定値とを組み合わせるシリカ壁が形成する構造について報告した。しかし、吸着体積の導出方法は、仮定する構造および吸着モデルやシリカ壁の密度にも大きく依存するのが現状である。このガス吸着解析は、

吸着分子ガスの圧力を変化させることにより、吸着分子はメソ孔に層状に順次物理吸着させて、メソ孔を埋めるとされる。他の不確かな実験データに依存せずに回折実験のみからメソ多孔体の構造を求める実験手法の検討、更にメソ多孔体の孔（メソ領域孔）にガス分子が吸着する過程をマクロスコピックに検討しその物理吸着過程に関する知見を得ることが重要である。メソ多孔体の構造に関するより定量的な解析は、新しいメソ多孔体の合成に基本的知識と刺激を与えるばかりでなく、メソ孔内での吸着と捕捉分子の運動を理解する上でも有益であると考えられる。

研究目的

本研究は放射光を用い、ガス吸着量の変化に伴う粉末 X 線回折プロファイルの変化を測定することにより、シリカメソ多孔体-メソ孔内のガス吸着過程を解明することを目的とする。

実験

BL02B2 ビームラインを利用し、液体窒素の吹き付けて低温下（約 90K）で N₂ および Ar ガス等温吸着させながら粉末 X 線回折強度プロファイルを測定した。試料はメソ孔の大きさの異なる 3 種の MCM-48 結晶（それぞれ、C12、C16、C20/MCM-48 と呼ぶ）を用いた。吸着分子のガス圧の調節は、結晶をキャピラリーガラスに充填し、その一端に接続した圧力調節可能なガス供給装置で行った。吸着分子の圧力は、0~100kPa の範囲で制御した。また、それぞれの試料からの得られる回折線は $2\theta=1\sim4^\circ$ 程度であって、ダイレクトビームの空気散乱の影響が出てくる。この影

響を減らすため、サンプルと受光部の間にカプトン膜で作られた真空パスを導入した。

結果および考察

C12、C16、C20/MCM-48 の格子定数の大きさは、それぞれ、89 Å、96 Å、110Å であった。図 1 に Ar ガス吸着に伴う C16/MCM-48 の粉末 X 線回折強度プロファイルの変化を示す。真空パスとして、カプトンを使ったことにより、カプトンからのピークも観測された。カプトンの一部ピークは MCM-48 のピークに近いので、不純物として取り除く必要がある。図 2 に C16/MCM-48 の Ar ガス吸着に伴うカプトンのピークの強度変化をしめす。MCM-48 に吸着した Ar による X 線の吸収に

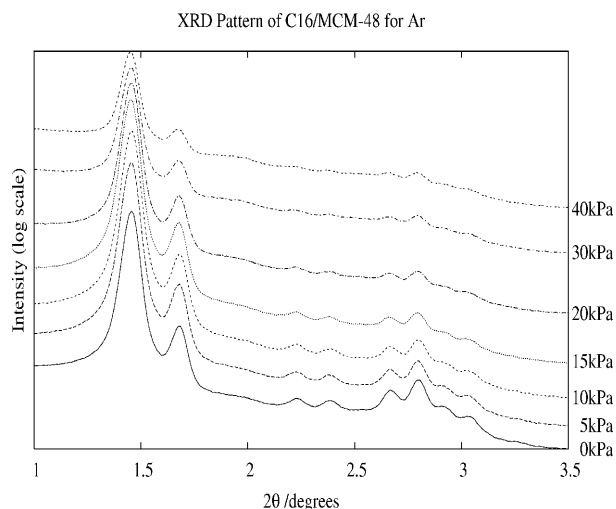


Fig.1 Relative intensity to 211-reflection of C16/MCM-48 as a function of Ar-gas pressure at 90K.

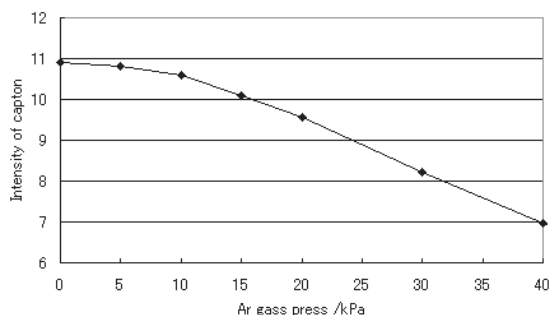


Fig.2 Intensity of capton of Ar/MCM-41 as a function of Ar-gas pressure at 90K

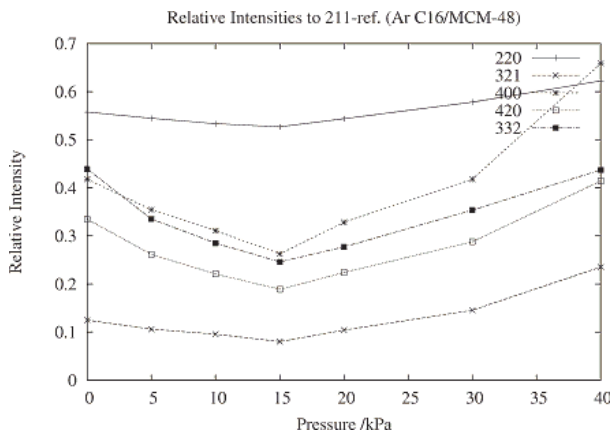


Fig.3 Relative intensity to 211-reflection of C16/MCM-48 as a function of Ar-gas pressure at 90K

より強度が小さくなっているのが分かる。ここから、Arの実験中の吸着量がわかると期待される。図3にC16/MCM-48のAr吸着圧と211反射に対する其他高次の反射の回折相対強度を示す。図3からガス圧に伴い回折強度が系統的に変化している事は一目瞭然である。それぞれの反射の強度比は、ガス吸着圧力の増加とともに一旦減少し、飽和吸着でほぼ吸着前の強度比に戻る傾向にあることが測定された。この強度が最小になる圧力とその強度の減少量を詳細に解析することにより、吸着過程が議論出来る。粉末回折強度の変化から、直接的に吸着分子層の厚さをガス圧の関数として測定することが可能な事を示している。

今後の課題

本実験では、ガス吸着実験で主に用いられるN₂やArで実験を行った。得られたMCM-48/N₂ or Arの実験結果を定量的に解析する。また、応用上大きな意味を持つメソ孔内部における水分子の吸着過程とその運動を調べることは興味深い。