

金属錯体の超臨界二酸化炭素への溶解度測定

日大生産工(院) 〇水野 陽子 日大生産工 辻 智也 日秋 俊彦
産総研 依田 智 竹林 良浩 菅田 孟 古屋 武 大竹 勝人

1 まえがき

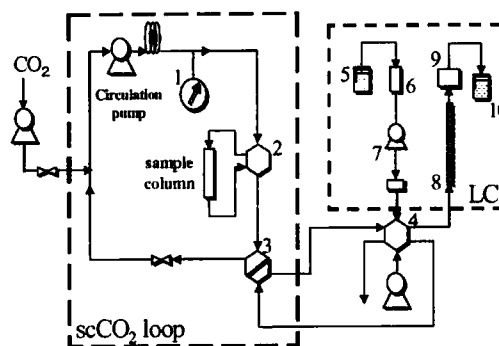
近年、超臨界二酸化炭素(scCO₂)の低粘性、高拡散性を利用した電子デバイス等のナノ材料調製プロセスが検討されている¹⁾。これらのプロセスでは原料として scCO₂ に可溶性金属錯体を用いており、その溶解特性の把握はプロセスの設計、制御に不可欠である。しかし反応性の高い金属錯体の評価は、一般的な溶解度の測定手法では煩雑となる場合が多く、プロセス開発のネックとなっている。

本研究では Taylor らの提案した、高压循環系と液体クロマトグラフィー(LC)を統合したシステム²⁾を改良し、金属錯体の溶解特性をより迅速、簡便に測定する方法の開発を行っている。ここでは Taylor らの手法の問題点であった CO₂ の発泡に起因するクロマトグラム上のノイズの除去についての検討を行った結果、および本システムにより金属錯体の溶解度測定を行い、他の手法による実測データとの比較を行った結果を報告する。

2 実験方法および測定方法

測定に使用した装置を Fig.1 に示す。装置は循環型の高圧系および順相液体クロマトグラフィーから構成される。不活性雰囲気下で試料を仕込んだカラムを高圧系内に設置し、CO₂ を導入して所定の温度、圧力にし scCO₂ とした後、循環ポンプで循環させて試料を scCO₂ に飽和させた。測定時にサンプリングバルブから、微量の試料を溶解した scCO₂ を LC の流路に直接導入した。

scCO₂ は LC 中の流路内で大過剰に存在する LC の溶離液に溶解し、試料は通常の LC と同様に検出される。あらかじめ LC のみで作成した試料の検量線から、導入した scCO₂ 中の試料濃度を求め、これとサンプルループの容量と温度、圧力条件から求めた CO₂ の密度より溶解度を算出した。



1. Pressure gauge 2. Six-port valve 3. Sampling valve 4. Six-port valve for mixing 5. Eluent purge 6. Degasser 7. LC pump 8. LC column 9. UV detector 10. Drain

Fig.1 Schematic diagram of the apparatus for this work

3 実験結果および検討

LC の溶離液組成が CO₂ の発泡に起因するクロマトグラム上のノイズの大きさに影響を及ぼすことを見だし、検討の結果、ヘキサンの添加により、ノイズを抑制できることを確認した。Fig.2 に CO₂ のみを LC に導入した際のクロマトグラムを示す。それぞれ、Taylor らの用いた LC の溶離液組成 (クロロホルム : メタノール = 50:50(v/v))、およびそれにヘキサンを添加した組成の場合 (クロロホルム : メタノ

Solubility Measurement of Metal Complex to Supercritical Carbon Dioxide

Yoko MIZUNO, Tomoya TSUJI, Toshihiko HIAKI, Satoshi YODA, Yoshihiro TAKEBAYASHI, tsutomu SUGETA, Takeshi FURUYA, Katsuto OTAKE

ール:ヘキサン=45:45:10)を示している。ヘキサンの添加により、CO₂に起因するクロマトグラム上のノイズが効果的に低減できることがわかる。これにより、CO₂のノイズとリテンションタイムが重複し、測定困難であった物質が測定可能となった。

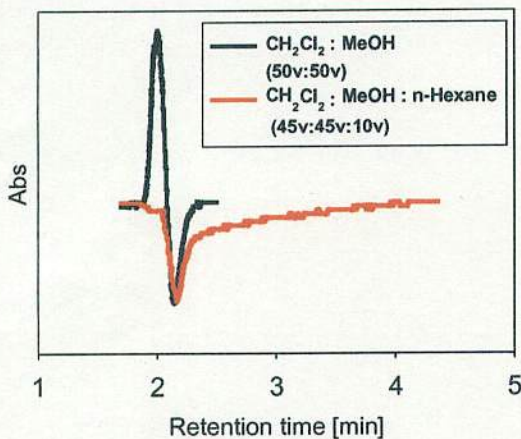


Fig. 2 Chromatograms for CO₂ using carrier with and without n-hexane at 330 nm. LC measurements were performed at 323 K using silica column (i. d. =3 mm, L=250 mm)

Fig.3 に本研究による Pd(II)アセチルアセトン錯体の溶解度の測定結果を、Tsuruta らによる抽出-重量測定法での溶解度の測定と比較した結果を示す。

重量法の測定点と近似の条件では両者の結果は概ね一致した。本測定においては、全測定点を2日以内に、また試料1g以下で測定可能であり、重量測定法と比較して測定時間および試料量の大幅な抑制が達成された。

溶解度はモル溶解度 y_2 で 10^{-5} から 10^{-4} となり、これまで知られている2価の金属アセチルアセトン錯体の溶解度領域とほぼ一致した。また溶解度の圧力依存性の傾向も類似していた。今後、その他の金属錯体についても順次測定を行っていく予定である。

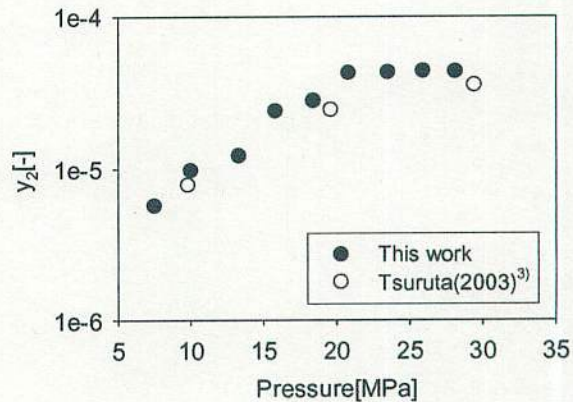


Fig. 3. Solubility of Pd(II)(acac)₃(2) in scCO₂(1) at 313.15K

4 まとめ

ナノ材料調製プロセスで使用される金属錯体の溶解度を迅速、簡便に評価する手法として、循環型の高圧装置にLCを併用した装置による検討を行った。LCの溶離液組成をscCO₂用に最適化することで、CO₂のノイズに起因する抑制に成功した。溶解度がモル溶解度 $y_2 = 10^{-5} \sim 10^{-4}$ のオーダーの金属錯体を簡便に短時間で測定できた。

「参考文献」

- 1) G. L. Weibel et. al., Microelectronic Eng., No.65, (2003) pp.145
- 2) M. Ashraf-Khorassani, L. T. Taylor et. al., Talanta, No.44, (1997) pp.755
- 3) N. Tsuruta, S. Yoda, et. al., Proc. Of 6th intl. Symp. of supercritical fluids, (2003) pp.765