

アセチルアセトナト系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) ○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 古屋 武 大竹 勝人

1 緒言

超臨界二酸化炭素(scCO₂)に溶解した金属錯体の析出・分解により、金属・金属酸化物の製膜・微粒子の分散・デポジション、埋め込みなどを行う無機ナノ材料合成プロセスが近年注目を集めている¹⁾。scCO₂は極めて低粘性であり、有機溶媒では困難なナノレベルの構造形成を行うことができる。これらのプロセスの設計・制御においては、利用される様々な金属錯体のscCO₂に対する溶解特性を把握することが不可欠である。しかし、既存の抽出法や分光法では溶解度の測定が煩雑であり、プロセス設計のネックであった。

我々は、Taylorらが提案した高圧循環系と高速クロマトグラフィー(HPLC)を統合した測定システム²⁾を改良し、材料合成に多用されるアセチルアセトナト系の錯体をモデルとして、迅速かつ簡便な溶解度測定法の確立を目指して検討を行ってきた。本講演では、溶解度既知の銅(II)アセチルアセトナト(Cu(II)(acac)₂)の測定により装置の健全性を検討した結果、溶解度未知の貴金属アセチルアセトナトの溶解度評価およびデータの相関を行った結果について述べる。

2 実験方法および測定方法

今回の測定に使用した装置の高圧循環系をFig.1に示す。金属錯体の測定の場合、減圧による錯体の析出、分解による流路の閉塞が頻発するため、scCO₂およびLCの溶離液の双方でサンプルループ近傍を洗浄できる構

造とした。測定は不活性雰囲気下で試料を仕込んだ高圧カラム(5)を高圧系内に設置し、CO₂を導入した後、所定の温度、圧力にてポンプ(2)によりscCO₂を循環させ、試料を飽和溶解させた。測定時にサンプリングバルブ(6)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。HPLC測定では、Taylorらの順相モードより分離性

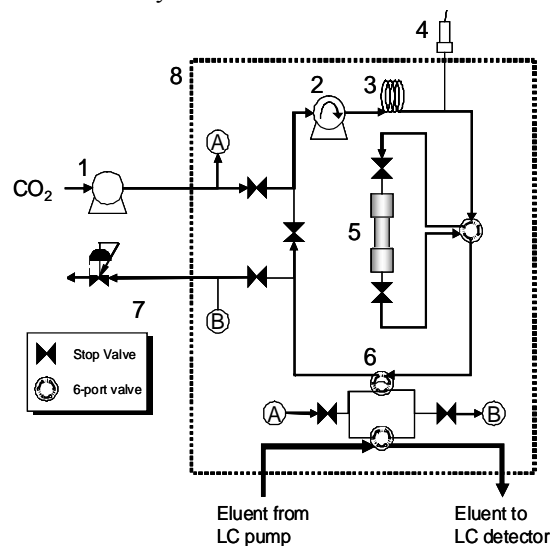


Fig. 1 Schematic diagram of scCO₂ system in this work. 1. CO₂ pump, 2. Circulation pump, 3. Heating loop, 4. Pressure gauge, 5. Sample column, 6. Six-port valve with sample loop (10μl), 7. Back pressure regulator, 8. Constant temperature chamber. The pipework from A→B is for washing the sample loop

Solubility measurement of metal acetylacetonate in supercritical carbon dioxide

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

能の高い逆相モード (RP-LC) を主に用いた。RP-LC の条件を Table 1 に示す。

Table 1 Separation mode of RP-LC

| Column | Eluent |
|-----------|--|
| ODS (C18) | Acetonitrile/H ₂ O(50/50 ~100/0[v/v]) |

4 実験結果および検討

Fig.2に Cu(II)(acac)₂の scCO₂への溶解度測定結果を示す。図より、実測値は既往の抽出法による測定値と概ね一致しており、本測定法の健全性が確認された。

また、Fig.3に貴金属アセチルアセトナトの scCO₂への溶解度を示す。溶解度はこれまで報告されているアセチルアセトナト系金属錯体と同程度であり、配位子数への依存性が高いことが分かった。

次に実測値に対して、溶解度と密度の相関に広く用いられている Chrastil³⁾式を用いて相関を試みた。Chrastil 式を次式に示す。

$$S = d^k \exp(a/T + b)$$

$$a = \Delta H / R, \Delta H = \Delta H_{vap} + \Delta H_{solv}$$

ここで S は溶解度 [g/dm³]、 d は CO₂ 密度 [g/dm³]、 k は溶質に配位する溶媒分子数 [-]、 T は温度 [K]、 ΔH_{vap} は気化エンタルピー [kJ/mol]、 ΔH_{solv} は溶媒和エンタルピー [kJ/mol]であり、 b は定数である。

Fig.2,3 に相関結果を併記した。相関値はそれぞれ高压領域において実測値と概ね一致しているが、低压領域では実測値と相関結果に違いがみられた。これは、アセチルアセトナト系金属錯体の低压側、特に臨界点付近において相の状態が安定せず、溶解度を正しく測定出来ていないことが一因と考えられる。相の状態が安定する高压領域の溶解度は、Chrastil 式を用いて十分相関可能と思われる。

5 結言

ナノ材料合成プロセスで使用されるアセチルアセトナト系金属錯体の溶解度を迅速かつ簡便に評価する手法として、循環型の高圧装置に LC を併用したシステムを検討した。測定システムの健全性は、測定値と既往の抽

出法による Cu(II)(acac)₂の溶解度データとを比較し、両者が概ね一致したことで確認できた。このシステムを用いて溶解度未知の貴金属アセチルアセトナトの測定を行った。また、実験値に対して Chrastil 式を用いて相関を試み、高压領域で実験値と概ね一致することを確認した。

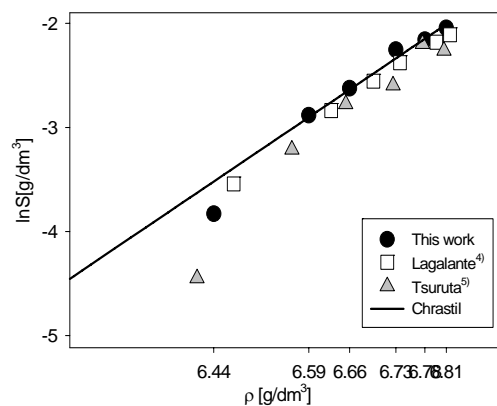


Fig.2 Solubility of Cu(II)(acac)₂ in scCO₂ at 313.15K

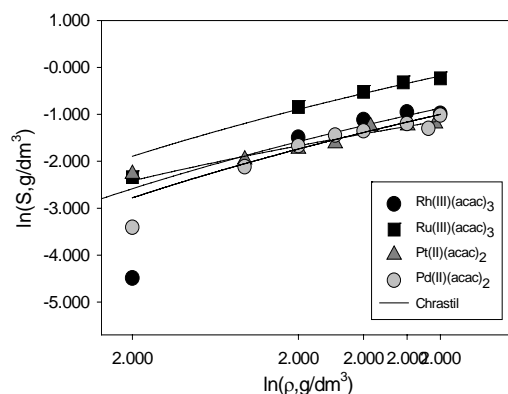


Fig.3 Solubility of metal acetylacetonate in scCO₂ at 313.15K

「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) J. Chrastil, J. Phys. chem., No.86, (1982), pp. 3016.
- 4) A. F. Laglante et. al., Inorg. Chem., No.34, (1995), pp. 5781.
- 5) N. Tsuruta, S. Yoda, et. al., Proc. 6th Intl. Symp. of Supercritical Fluids, (2003), pp. 765