

## 4P031 高温高圧下での分光セルの開発と応用 —Co<sup>2+</sup>の水和構造変化—

(京大院理<sup>1</sup>・京大IIC<sup>2</sup>・奈良女<sup>3</sup>) ○藤澤知績<sup>1</sup>, 丸 恵美<sup>1</sup>, 網田 富士嗣<sup>1</sup>,  
木村佳文<sup>2</sup>, 原田雅史<sup>3</sup>

**【序】** 高温高圧流体あるいは超臨界流体は、その科学、テクノロジーにおいて広く興味を集め、盛んに研究されてきた。とくに高圧光学容器をもちいた *in situ* での分光測定は、流体中での溶媒和や分子ダイナミクス、反応ダイナミクスを検討する強力な手法として活用されている。一般に、高温かつ高圧の流体に分光法を適用するには特殊な分光セルが必要となる。しかし従来の分光セルでは、用いる分光法に応じてセル自体に特別な工夫が必要になること、断熱装置や昇温装置に加えフロー条件ではプレヒーターを含む装置全体はかなり大型になることなどの不都合を含んでいた。そこで我々は、ラマン分光法、時間分解吸収分光法、過渡回折格子法 (TG 法) などのレーザー分光ならびに X 線吸収分光法 EXAFS にも応用可能な多目的かつ小型の高温高圧フローセルの開発を目指し種々のデザインのセルの検討をすすめてきた。ここでは今回製作したセルの詳細と、超臨界水 EXAFS に応用した結果を紹介する

**【開発】** セルの断面図を図 1 に示す。握りこぶしほどの一対の窓を持つセルである。微弱な散乱光を検出するラマン分光法や、二つの励起パルス光を角度をつけてサンプル上に交差させる TG 法など、様々な分光法に応用するには窓の大きな開口角が必須条件である。今回、開口角は 40 度にとっており、これらの測定には必要十分である。窓には厚みを押さえるためダイヤモンド (φ3.5, 厚さ 0.5mm) を選んだ。これによって、セルの小型化が可能となり、また実効的な開口角を稼ぐことができた。300 度を超える高温での圧力シールを可能にするために、ダイヤモンドと窓台の接触面には金箔を挟み込む面シール、窓台と本体との接触部分は締め付けによる線シールをおこなった。

大きな流速でサンプル溶液をフローする際には、サンプル室に溶液が入る前にあらかじめ目的温度付近まで溶液を温めておくプレヒーターが必要となる。プレヒーターの概略を図 2 に示す。熱伝導性の良い真鍮の筒に高圧チューブを二重に巻きつけ、さらにその上からニクロム線ヒーターを同心螺旋上に巻きつけた階層構造によって、もっとも難しいとされる超臨界水へも短時間に到達することができる。

図 1 分光用高圧セル

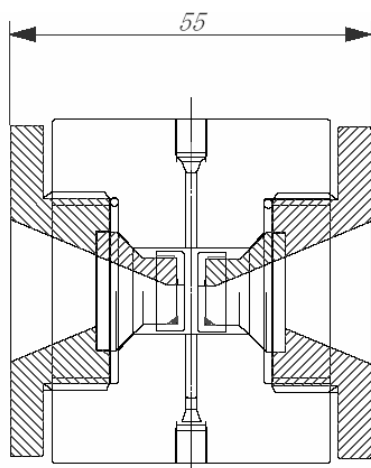
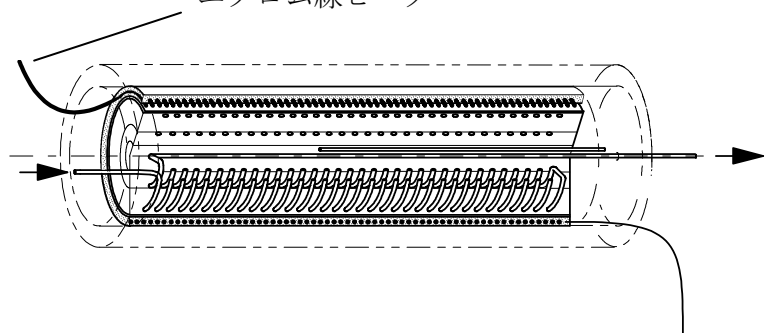


図 2 プレヒーター  
ニクロム線ヒーター

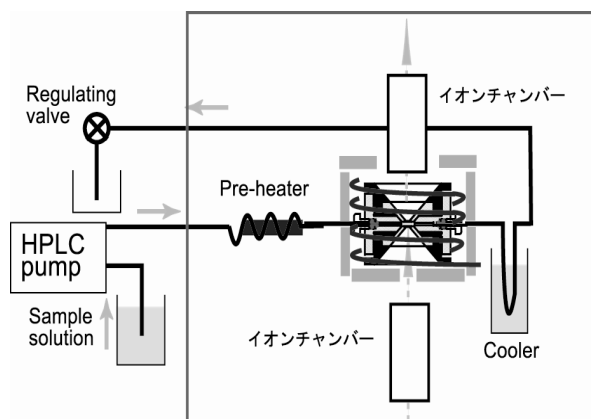


温度コントロールは電圧調整器、ソリッド・ステート・リレー、電子温度調節器による電流制御でおこなう。温度上昇の際、セルはシーサーヒーター（1 kW）をまきつけた真鍮の円筒状ジャケットの中に固定する。全重量は3 kg に満たない。

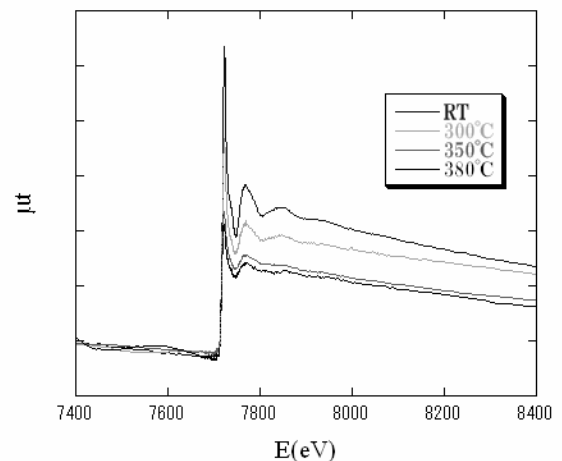
**【EXAFS 測定】**  $\text{Co}^{2+}$ 水溶液の紫外可視吸収スペクトルは高温高压条件下、劇的に変化することが知られている。水分子の配位数変化が原因だと考えられているものの、紫外可視吸収スペクトルだけから具体的な配位数を決定することは困難であった。そこで今回、我々は亜臨界、超臨界水中で  $\text{Co}^{2+}$ の広域 X 線吸収測定（EXAFS）を開発したセルでおこない、EXAFS による水和構造の解析から配位数の特定を試みた。

実験は S-spring 8 および PF でおこなった。実験システムを図 3 に示す。圧力は HPLC ポンプとバックプレッシャーレギュレータにより 20MPa~40MPa の範囲で X 線ハッチ外から制御した。不純物等による窓の汚れの影響をできるだけ減らすために、測定においては、サンプル溶液（ $0.05\text{mol/dm}^3$   $\text{CoBr}_2$  水溶液）と、純水のバックグラウンドの測定を交互に行い、差し引きすることで純粋な  $\text{Co}^{2+}$ の信号のみをとり出した。得られた EXAFS スペクトルを図 4 に示す。200 度までスペクトルは常温のものと変わらなかったが、350 度以上で EXAFS 振動は明らかな強度変化を見せた。

図 3 実験システム図



EXAFS スペクトル  
(バックグラウンド差し引き後)



EXAFS 振動の解析により具体的に水の配位数を決定した結果を TABLE に示す。350 度以上で配位構造に大きな変化があることが分かる。密度、密度揺らぎとの相関、紫外可視吸収スペクトルとの比較検討、および Br の効果についての議論を含め、発表する予定である。

TABLE

T(°C)	P(MPa)	d (g/cm <sup>3</sup> )	N <sub>Co-O</sub>	R <sub>Co-O</sub> (Å)	σ (Å)
RT	30	1.01	6	2.08	0.078
200	30		5.7	2.06	0.105
300	30	0.75	5.7	2.10	0.092
350	20	0.60	2.5	2.05	0.080
380	40	0.59	2.1	2.08	0.066