課題番号　2013A　—E03

4GPa 高圧下の塩化セリウム水溶液の構造研究

A structural study on aqueous cerium chloride solution under high pressures of 4 GPa

山口　敏男[1)]　福山　菜美[1)]　浦部　俊雄[1)]　片山　芳則[2)]

Toshio YAMAGUCHI　Nami FUKUYAMA　Toshio URABE　Yoshinori KATAYAMA

[1)]福岡大学　[2)]原子力機構

（概要）

シンクロトロン放射光を用いた高圧 X 線回折測定により、1.0, 2.0, 4.0 GPa および常温常圧における 1 mol/kg 塩化セリウム水溶液の構造を明らかにした。常温常圧下で存在した水の四面体類似構造は 4 GPa でほとんど単純液体の構造に変化することが明らかになった。

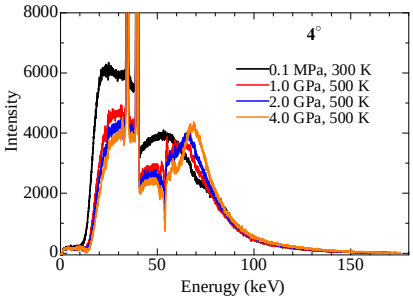
キーワード：エネルギー分散 X 線回折，高圧，塩化セリウム水溶液，イオンの水和構造

１．目的

高圧下の電解質水溶液は、マントル上部地殻、大陸プレート境界などに存在する。希土類元素は他の金属と比較して地殻に存在する割合が多いことから、地球科学において重要な系である。また、科学や工学の分野では様々な用途に用いられている。電解質水溶液中のイオン水和、水素結合とイオン会合の相互作用は、系内の様々な性質および過程において重要な役割を果たしている。希土類元素は、数多くの元素の中でもイオン結合性の高い元素である。しかし、他の元素のイオンに比べて大きく、6～14 配位まで様々な配位数を取る。従って、高圧下の希土類元素の塩化物イオン水溶液の構造を明らかにすることは、地球深部で進行する反応を明らかにする上で重要である。さらに以前測定(ap-05-1011)で得られた 0.1 MPa～2 GPa における塩化ナトリウム水溶液と塩化マグネシウム水溶液の構造との比較を行い、1 価と 2 価の金属イオンの水和構造と電気陰性度は小さいが配位数の変化が大きい 3 価の希土類元素イオンと溶媒の水構造に対する圧力効果を比較検討する。

２．方法

エネルギー分散 X 線回折測定は、Spring-8 の BL14B1 においてキュービックアンビル型高温高圧発生装置を使用して行った。溶液試料は 1 mol/kg 塩化セリウム（$CeCl_3$）水溶液である。測定 X 線散乱角 は 4, 6, 8, 10, 13, 16, 20, 24° 測定圧力は 0.1MPa, 1.0, 2.0, 4.0 GPa とした。圧力は塩化ナトリウム結晶の格子定数の圧力依存性から算定した。液体試料は、単結晶ダイヤモンドセルに封入した。試料の散乱強度からセルの散乱を補正するために、空セルの測定も行った。また、2mm のキャピラリーに 1 mol/kg $CeCl_3$ 水溶液を入れ常温常圧下で測定も行った。

３．結果及び考察

各圧力 0.1MPa, 1.0 GPa(300 K), 1.0 GPa(400 K), 1.0, 2.0, 4.0 GPa(500 K), 4.0 GPa(600 K)の 1 mol/kg 塩化セリウム（$CeCl_3$）水溶液について X 線回折測定を行い、散乱強度を得ることができた。右図に 4° の散乱データを示す。40.4 keV に Ce イオンの吸収端があるので、40.4 keV 以上では正確な散乱強度が得られない。しかしながら、散乱角 24° で 40 keV は散乱ベクトル Q は 16 $Å^{-1}$ に対応するので、empirical potential structure refinement (EPSR)モデリングに十分な構造情報が得られる。従って、全角度の 40 keV までの散乱強度を繋ぎ合わせることにより構造解析を行っている。