

触媒粉体の拡散反射測定

プレイングマンティスアクセサリと
Agilent Cary 5000 UV-Vis-NIR 分光光度計の使用



著者

Eric Marceau
UPMC – Laboratoire de
Réactivité de Surface
(UMR 7197 CNRS)
Paris, France

Caroline Perier
Agilent Technologies
Les Ulis, France

Travis Burt
Agilent Technologies
Melbourne, Australia

概要

アルミナとして一般的に知られている酸化アルミニウム (Al_2O_3) は、広範囲な工業用途がある化合物を生成できることから広く用いられています。顔料あるいは研磨剤としての使用に加えて、アルミナは、脱硫あるいは水素化反応に対して触媒担体として極めて重要な役割を演じます。後者の場合、触媒の活性層は、しばしば、ニッケル金属のナノ粒子から構成されています。Ni/ Al_2O_3 触媒の前処理の最初の段階においては、ニッケル (II) 塩とアルミナ表面の間での最初に確立された相互作用が最終的に活性相の分散と触媒の活動を決めます。それゆえ、触媒の処理を改善するためには熱処理を行い、ニッケル化学種を発生させることが最も重要です。

ブレイグマンティス拡散反射アクセサリが一緒になったAgilent Cary 5000 UV-Vis-NIR 分光光度計は、幅広い温度範囲にわたって起こっている化学変化をよりよく理解するのに適しています。UV-Vis-NIR 分光法により、遷移金属イオンの電子吸収スペクトルを研究することができます。化学環境の性質と対称性と同様、電子配置を決める元素の吸収バンドの数と位置からスペクトルは解釈されます。さらに、スペクトルの近赤外領域からは、狭帯域の赤外オーバートーンおよび金属リガンドあるいは担体から発生している結合バンドの情報を得ることができます。それらは、中赤外スペクトルを有効に補完します。

ブレイグマンティスサンプリングアクセサリの融通性により、温度とガス雰囲気を制御できる環境セル内の固体サンプルの反射の研究を行うことができます。この研究では、ブレイグマンティスの内部に設置された反応チャンバーの小容量粉体カップを用いて、サンプルを測定しました。ブレイグマンティスサンプリングアクセサリは、積分球のような別の拡散反射アクセサリと定量的に大変よく似た結果を得ることができます。ただし、サンプルを水平に置くことができず下方に観察する測定系の配置の利点があります。また性能を低下せずに小さなサンプル（約 0.1 cm³）を測定することができる能力を具備しています。

その融通性に加えて、Cary UV-Vis-NIR システムは、小容量の粉体に対して、大変高いレベルのデータを生み出します。ブレイグマンティス拡散反射は、反射コーティングされている積分球ではなく、ミラーを用いています。これにより、反射角度の限定された範囲にわたって高効率なシステムを構築して、照射と検出条件についてよりよい光学制御を行えます。このタイプの測定は、実際は、「リファレンス反射のパーセント」として定性的に行われます。なぜなら、結果が使用されているリファレンス材料に依存しているからです。ただし、同様な結果を、2つの方法で得ることができます。

Cary UV-Vis-NIR 分光光度計の主要な利点は、微小信号および大変低い光量（大変高い吸光度および大変低い透過/反射）で測定できることです。サンプルを低い反射率の場所で、あるいは反応チャンバーのような厳しいサンプリング条件で測定する時においても高い精度の読み取り値を得ることができます。水と水酸基によって吸収された2つのバンドが、1950 nm と2300 nm で見られます。

実験方法

装置

高温反応チャンバーが取り付けられたブレイグマンティス拡散反射アクセサリ（図2）を具備した標準の Cary 5000 UV-Vis-NIR 分光光度計（図1）を用い、全ての読み取りを行いました。高温反応チャンバーを設置した後で、標準粉体セルホルダーを使用するため調整しました。反応チャンバーのウィンドウは、SiO₂ でした。リファレンススペクトルは、室温条件（20 °C）で、PTFE 上で測定し、サンプル測定には、エアフローを用いました。



図 1. Agilent Cary 5000 分光光度計



図 2. 調整工具と粉体セルサンプルカップが付属したブレイグマンティスアクセサリ

リアクションチャンバー

リアクションチャンバー（図3）は、リアクションガスを導入し、サンプルに反応させることができます。それゆえ、反応を、そのまま研究することができます。反応速度を決め、中間生成物および反応生成物を同定します。リアクションチャンバーは、3つのウィンドウがある半球体で覆われています。2つのウィンドウは、チャンバーに入射し、出射するための分光器の放射光のためにあり、三番目は、サンプルを観察したり、あるいはサンプルに光をあてたり、照射したりするためにあります。これにより、光化学の研究のためにリアクションチャンバーを使用することが可能になります。3つのウィンドウに取り付けられた標準の窓材は、UV クォーツです。



図3. リアクションチャンバー

結果

スペクトル分析の結果を、ナノメートルの波長に対して、Kubelka-Munk (F(R)) 単位で示しました。F(R) は、反射率と濃度の間での相関に役立つ %R の数学的変換です。

八面体構造の Ni^{2+} イオンは、3つの吸収バンドを示します。2つは、可視領域（400 nm と 600 nm 付近）にあり、もうひとつは広いバンドで NIR 領域（1200 nm 付近）にあります。110 °C にまで昇温された 390 nm のシフトは、230 °C 以上で NiO が生成されている間、硝酸ニッケル水和物がヒドロキシ硝酸ニッケルに変換される際のニッケルイオン付近での変化を明らかにしています。

NIR 領域におけるスペクトルは、室温と 110 °C の間でのヒドロキシ硝酸塩の明らかな推移を示しているだけでなく（1153 nm バンドから 1240 nm バンドへのシフト）、ニッケル塩と担体の脱水を表しています（1450 nm における -OH オーバートーンの損失）。

250 °C での熱処理の後のアルミナ表面上にいくらか残っている水酸基とともに、1950 nm での最初の強度が減少することから脱水過程を明らかにすることができます。

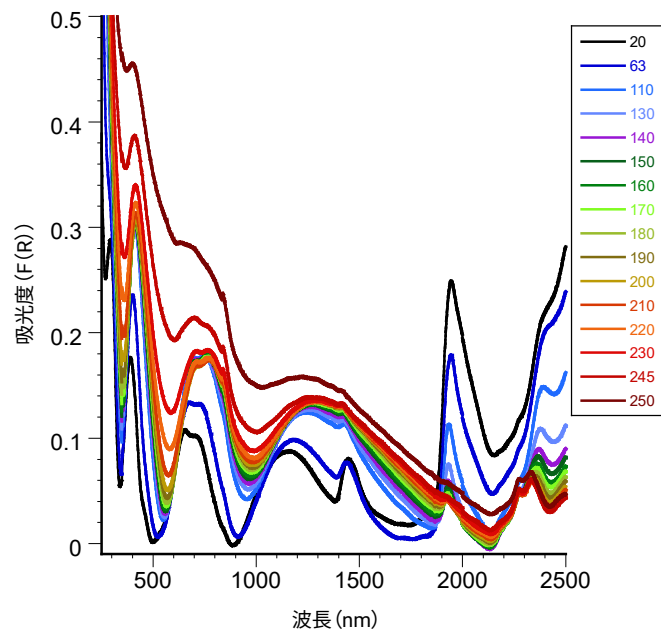


図4. Cary 5000 UV-Vis-NIR 内のプレイングマンティス（重ね合わせスキャン）。20 °C から 250 °C までの $Ni[H_2O]_6(NO_3)_2/Al_2O_3$ の熱転移

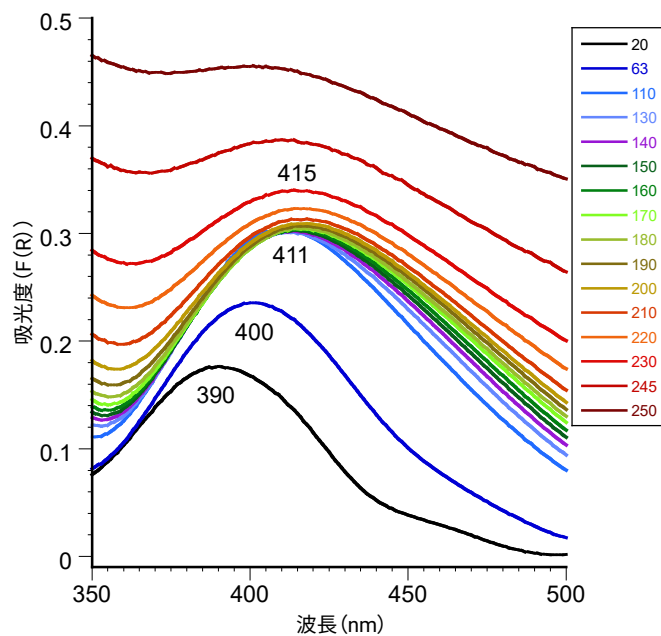


図5. UV-Vis 領域

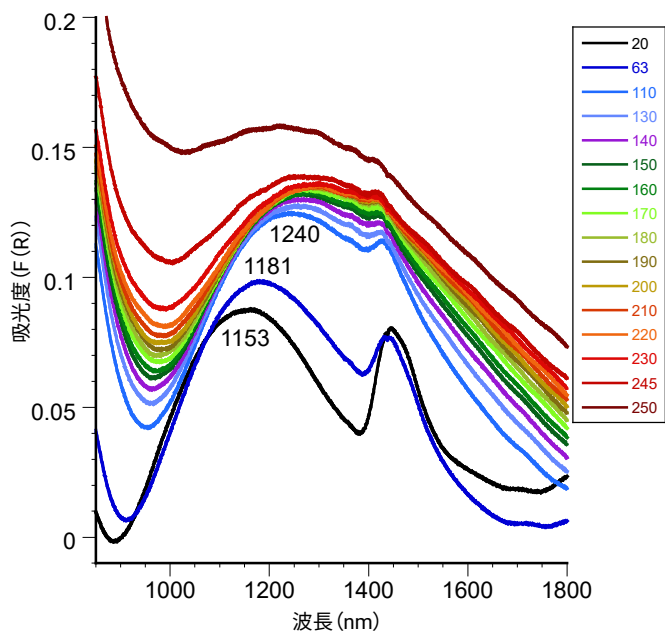


図 6. NIR 領域

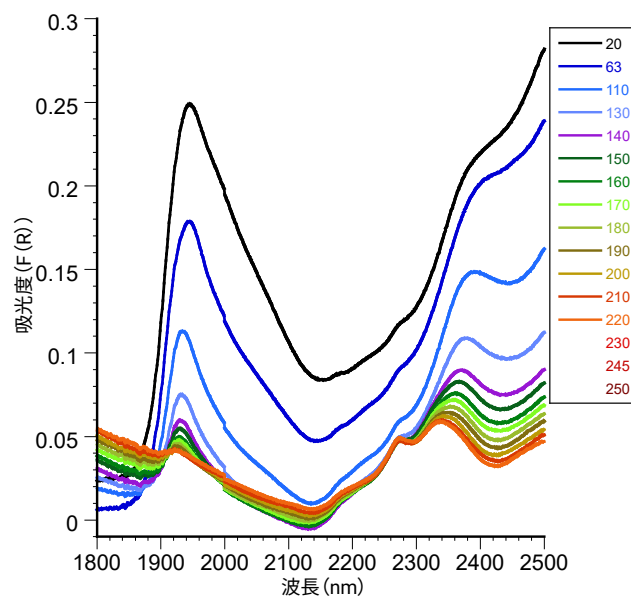


図 7. 1800 nm までの NIR 領域

結論

この結果は、20 °C から 250 °C の温度にわたって小容量の触媒粉体サンプルの分析に Agilent Cary 5000 UV-Vis-NIR システムを使用できることを示しています。Cary 5000 の広いダイナミックレンジと優れた信号対ノイズ比によりプレイングマンティスサンプリングアクセサリと高温リアクションチャンバーを使用してニッケル塩が変換され、担持系が脱水されていることが証明されています。これにより、拡散反射が不均一触媒あるいは気固相反応に関わる粉体を研究する為の重要なツールになります。

www.agilent.com/chem/carry5000

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタムコンタクトセンタ

0120-477-111

email_japan@agilent.com

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、医薬品医療機器等法に基づく登録を行っておりません。本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。

DE28029956

アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc. 2023
Printed in Japan, January 3, 2023
5990-9787JAJP