

UV-Vis-NIR 拡散反射分光分析を用いた 高温脱水に関する研究

Agilent Cary 5000 UV-Vis-NIR と Praying Mantis
アクセサリによる最高 300 °Cでの化学変化の研究



著者

Geethika Weragoda, Wesam
Alwan, and Travis Burt
Agilent Technologies, Inc.

概要

二酸化ケイ素 (SiO_2) および硫酸ニッケル (II) 六水和物 ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) サンプルの高温脱水について、Praying Mantis 拡散反射アクセサリを搭載した Agilent Cary 5000 UV-Vis-NIR 分光光度計を用いて研究しました。測定は室温から 300 °Cの間で行いました。Cary 5000 UV-Vis-NIR は低反射率サンプルの研究に最適であり、極端なサンプリング条件下でも使用できることが示されました。

はじめに

拡散反射分光法 (DRS) は、材料の表面から反射または散乱される光の量の測定に使用されます。この技術はほぼすべての固体に適用可能であり、サンプルの前処理はほぼ必要ありません。しかし、粉末状のサンプルを使用すると表面積が大きくなり、サンプルと光が相互作用する機会が増えるため、最良の結果が得られます。DRS は、気固界面での不均一触媒作用や反応に関与する粉末を研究するための最も汎用性の高い分光技術です。この技術は *in situ* コンディション下で使用可能であり、本質的に定量的です。^{1,2}

Praying Mantis 拡散反射アクセサリ (Harrick Scientific Products, Inc.、米国ニューヨーク州、Pleasantville) を装着した Agilent Cary 5000 UV-Vis-NIR 分光光度計は、UV-Vis NIR 領域において広い温度範囲にわたる化学変化の研究に適しています。Cary 5000 UV-Vis-NIR 分光光度計は、175 ~ 3,300 nm の範囲で優れた測光性能を備える高性能 UV-Vis および NIR 分光光度計です。Cary 5000 の広い波長範囲と広いダイナミックレンジ機能により、幅広いサンプルの化学変化の柔軟な研究が可能です。サンプルの種類には、粉末や結晶、表面が粗い固体、鉱物、プラスチック、繊維などがあります。DRS は幅広いサンプル形態を取り扱うことができるため、不均一触媒作用や気固界面での反応に関与する粉末の研究における貴重なツールとなります。

水の結晶化とは、水溶液または水を含む溶媒から結晶を形成するプロセスにおける水分子の取り込みのことを指します。含水金属錯体および塩には、その結晶骨格に水分子が含まれています。水の分子は金属カチオンに直接結合していないため、加熱によって除去することができ、それに伴いサンプルの結晶特性の喪失がよく起こります。一部の含水金属錯体/塩の脱水には、肉眼でわかる色の変化を伴います。

本研究では、Praying Mantis 拡散反射アクセサリ (DRA) を装着した Cary 5000 UV-Vis-NIR 分光光度計を使用して、粉末の二酸化ケイ素 (SiO_2) と硫酸ニッケル六水和物 ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) を加熱した時の脱水現象を研究しました。Praying Mantis DRA には、高温反応チャンバ (HVC) サンプリングアクセサリを取り付けました。HVC を使用すると、温度とガス雰囲気制御が可能な環境セル内でサンプルを測定できます。HVC は、反応チャンバ、加熱カートリッジ、熱電対、冷却ポート、および HVC ドームで構成されます (図 2)。HVC ドームには、分光光度計の放射光の出入りを可能にする KBr ウィンドウが 2 つと、観察用の石英製ウィンドウが 1 つ取り付けられています。Praying Mantis 内に設置された反応チャンバの小容量粉末カップにサンプルを入れ、UV-Vis-NIR で測定を行いました。Cary 5000 はこの構成により、少量の粉末サンプルに対して高品質のデータを取得できます。



図 1. Agilent Cary 5000 UV-Vis-NIR 分光光度計

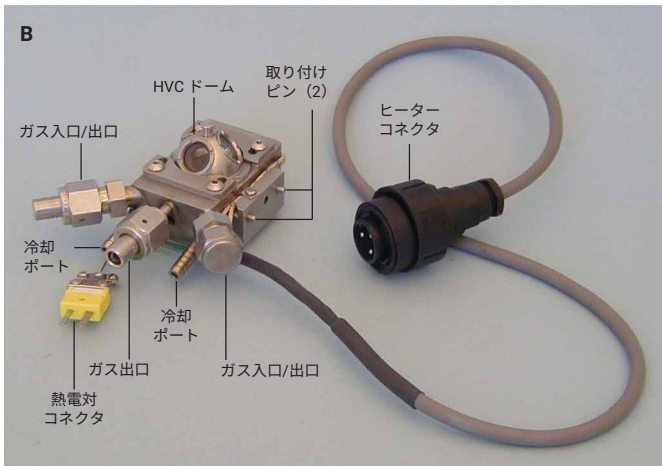
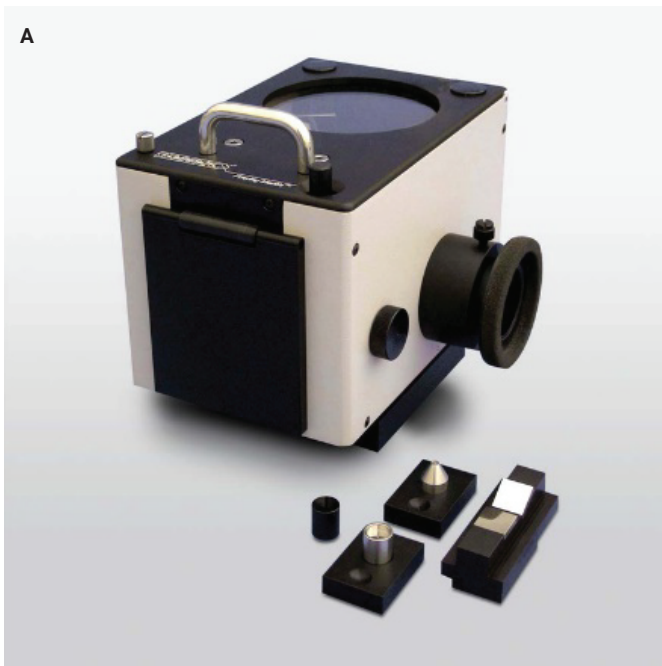


図 2. (A) Praying Mantis 拡散反射アクセサリ。(B) Praying Mantis の高温反応チャンバ

実験方法

機器設定とワークフロー

高温反応チャンバを取り付けた Praying Mantis アクセサリと、Cary 5000 UV-Vis-NIR 分光光度計を用いて、拡散反射率の測定値を収集しました。参照スペクトルの収集にはポリテトラフルオロエチレン (PTFE) を使用しました。本研究に用いた Agilent Cary WinUV ソフトウェアおよび機器の操作パラメータを表 1 に示します。

表 1. Agilent Cary 5000 UV-Vis-NIR 分光光度計の実験パラメータ

パラメータ	設定値
波長範囲	250 ~ 2,500 nm
参照 (ベースライン)	PTFE
データ間隔	2 nm
信号平均化時間	0.2 秒

機器の設定

さまざまな温度における固体の拡散反射率測定は、次の手順に従いました。

1. Praying Mantis ベースプレートの前面にある 2 本のキネマティックネジが分光計の床の穴にはまっていることを確認しながら、Praying Mantis アクセサリを Cary 5000 UV-Vis-NIR 分光光度計に挿入しました。アクセサリはロックダウン機構ハンドルを使用してロックしました。
2. Praying Mantis は事前に調整されていますが、性能を最適化するには通常、若干の調整が必要です。調整手順は、アクセサリに付属の調整治具と手順を使用して行うことができます。
3. ベースライン PTFE スペクトルは室温 (RT) で収集しました。標準サンプリングカップ (直径 6.3 mm) に PTFE をオーバーフィルして、平らなブレードで表面を平らにしました。サンプルステージの高さを、検出器での信号が最大になるように調整しました。
4. 高温反応チャンバのサンプルカップにサンプルを充填し、付属のドームで固定しました。
5. 高温反応チャンバは、サンプルステージを取り外して Praying Mantis に設置しました。これは、位置合わせを維持するために慎重に行いました。
6. 温度制御しながら実験を行うために、高温反応チャンバに次のように複数の接続を行いました (図 3)。
 - A. 反応チャンバは 100 °C を超える温度で操作するため、冷却ポートに水循環装置を接続しました。本研究では、Agilent PCB-1500 循環水槽を使用しました。冷却管に水または冷媒を流すことで、サンプルカップと外側チャンバの間の断熱性が向上し、O リングやウィンドウの損傷を防ぎます。また、冷却により、外部ノイズなどの影響で好ましくない不自然な結果がスペクトルに現れるのを最小限に抑えられます。

B. ヒーターと熱電対は Harrick Scientific Products, Inc. の温度コントローラ (ATK-024-3) に接続しました。ガス入口/出口はこの研究では使用しませんが、真空が必要な場合に使用できます。

温度コントローラは、付属のソフトウェア (Watlow EZ-Zone Configurator) を使用してプログラムしました。高温反応チャンバが目標の温度に達したら、4 分間安定させた後、表 1 に掲載したパラメータを使用してスペクトルを収集しました。最高の性能を維持するには、サンプルを追加する前に HVC を Praying Mantis から取り外すことをお勧めします。

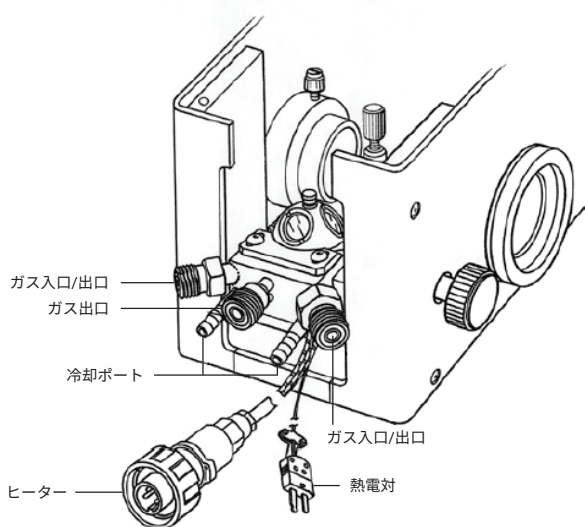


図 3. Praying Mantis アクセサリーに取り付けられた高温反応チャンバ

サンプル分析

- SiO₂ の拡散反射スペクトルは、RT、50、100、150、200、および 300 °C で収集しました。次にサンプルを室温まで冷却し、対応するスペクトルを収集しました。
- NiSO₄·6H₂O の拡散反射スペクトルは RT、100、および 150 °C で収集しました。

注：各サンプルは、スペクトルを収集する前に、平衡に達するまで目標の温度で少なくとも 4 分間維持しました。ベースライン補正は、サンプルと同じ温度で収集した PTFE の拡散反射率スペクトルを使用して行いました。

結果と考察

Cary 5000 UV-Vis-NIR 分光光度計は、非常に高い吸光度、または非常に低い透過率/反射率信号で動作するように設計されています。低反射率サンプルや少量のサンプルでも高精度の測定値を取得することが可能です。図 4 に示すように、Cary 5000 により、少量の微粉末 PTFE に対して室温で再現性の高いスキャンを実行することができました。

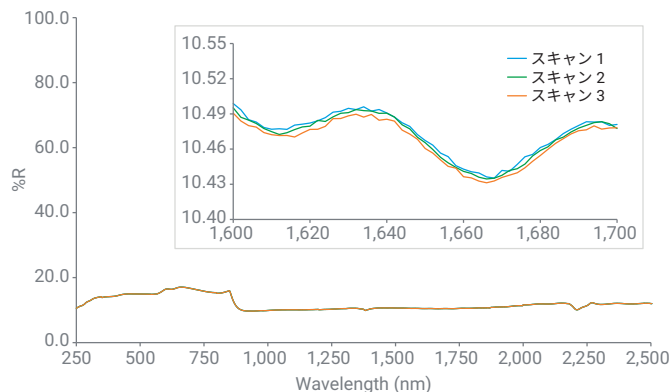


図 4. Agilent Cary 5000 UV-Vis-NIR 分光光度計を使用して RT で取得した PTFE 粉末の 3 回の繰り返し波長スキャン。挿入図は 1,600 ~ 1,700 nm の波長領域を示したもので、測定の再現性がはっきりと示されています。

さまざまな温度における SiO₂ の拡散反射スペクトル

粉末状 SiO₂ の拡散反射スペクトルを RT から 300 °C までの 7 つの異なる温度で記録しました。SiO₂ の融点は約 1,700 °C であるため、スペクトルはこの実験の温度範囲内で安定していると考えられます。予測どおり、加熱後の 250 ~ 2,500 nm の波長範囲では大きな変化は観察されませんでした。室温での 1,890 nm のピークの強度は、温度が最高 200 °C まで上昇するにつれて徐々に減少しました。図 5 に示すように、サンプル温度が 250 °C に達するとピークは完全に消失していることから、SiO₂ の脱水プロセスが確認されました。

興味深いことに、サンプルが室温まで冷却されると、1,890 nm のピークが再び現れました (サンプルは反応チャンバ内で自然冷却されました)。可逆的な脱水と再水和のプロセスは、SiO₂ の表面に結合した水分子によるものです。図 5 の点線は、サンプルが室温まで冷却されたときに収集された「再水和」SiO₂ について得られたスペクトルを示しています。

注：400 °Cを超える高温での測定は、UV-Vis 領域でのみ可能です。Cary 5000 の PbS 検出器は NIR 放射に感度が高く、400 °Cを超える温度では飽和して、NIR 領域では有用な情報が得られません。

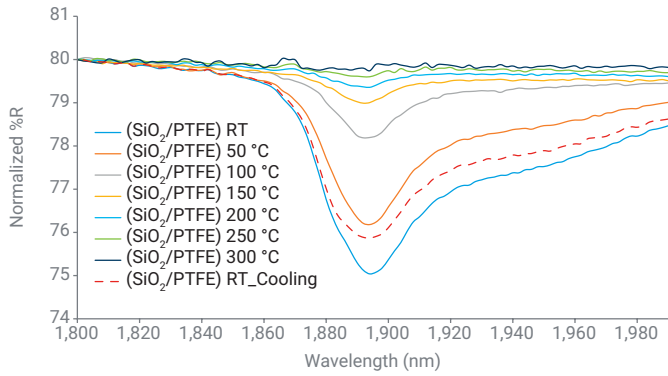


図 5. 室温から 300 °C までのさまざまな温度点で測定された SiO₂ の拡散反射スペクトル。点線は、サンプルを室温まで冷却したときに収集されたトレースを表したものです。

NiSO₄·6H₂O の高温脱水

NiSO₄·6H₂O は高温で脱水する青緑色の塩です。脱水すると、黄色の無水 NiSO₄ が得られます。色の変化は肉眼でもはっきりと確認できます。図 6A は、最高 150 °C までの異なる温度点で記録された NiSO₄·6H₂O のスペクトルを示したものです。室温では、可視スペクトルの緑色領域の 490 nm のスペクトルにピークが見られます。サンプルが加熱されるにつれ、490 nm のピークの強度が減少し、黄色の領域の 570 nm に新しいピークが現れ、無水 NiSO₄ の形成が確認されました (図 6)。

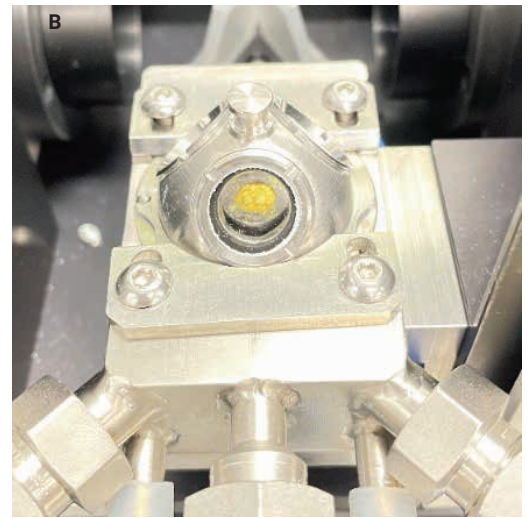
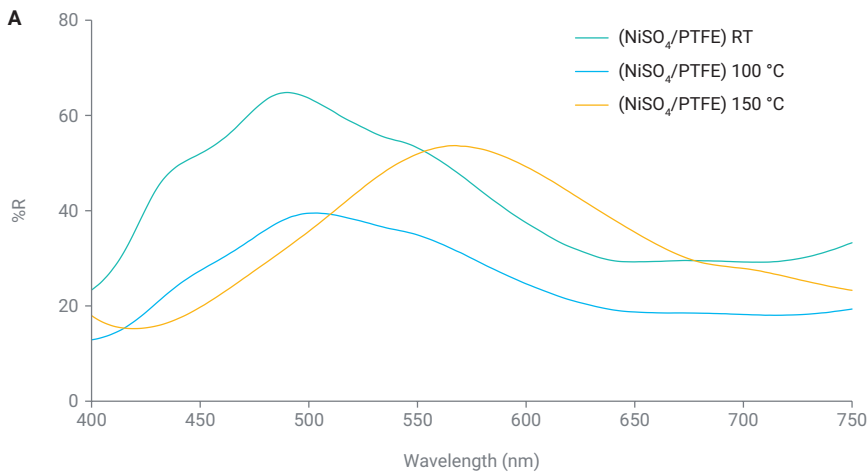


図 6. (A) 25、100、および 150 °C で測定した NiSO₄·6H₂O の拡散反射率スペクトル。(B) 加熱して黄色の無水 NiSO₄ に変換された NiSO₄·6H₂O

結論

Praying Mantis 拡散反射アクセサリを備えた Agilent Cary 5000 UV-Vis-NIR 分光光度計を使用して、 SiO_2 および $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の温度誘発による脱水の研究を行いました。

Cary 5000 は、広いダイナミックレンジを有し S/N 比が優れているため、少量の粉末サンプルの温度による変化の研究に適しています。熱安定性の高い SiO_2 では、その表面に結合している水分子の脱水が起こります。 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の緑と青の色は、高温では無水粉末の黄色に変わります。これは、波長が 490 nm から 570 nm へシフトすることに対応します。

これらの結果は、拡散反射分光法 (DRS) を温度制御チャンバと組み合わせることで、粉末や表面の粗い固体といった固体材料の温度による変化を効果的に研究できることを示しています。この機器は、担持された遷移金属イオンの d-d 転移と電荷移動転移の両方を調べることが可能であり、不均一系触媒の研究にも役立ちます。

参考文献

1. Weckhuysen, B. M.; Schoonheydt, R. A., Recent Progress in Diffuse Reflectance Spectroscopy of Supported Metal Oxide Catalysts. *Catalysis Today* **2019**, *49(4)*, 441–451.
2. Weckhuysen, B. M., et al., Synthesis, Spectroscopy, and Catalysis of $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$ Complexes Grafted onto MCM-41 materials: Formation of Polyethylene Nanofibers within Mesoporous Crystalline Aluminosilicates. *Chem. Eur. J.* **2020**, *6(16)*, 2960–2970.

詳細情報

- Agilent 高性能 UV-Vis、Cary 5000 UV-Vis-NIR 分光光度計
- UV-Vis-NIR アプリケーション用 Agilent Cary WinUV ソフトウェア
- Agilent Cary UV/Vis 分光光度計のアクセサリ
- Cary UV-Vis-NIR 機器用 Agilent Praying Mantis DRA
- UV-Vis 分光分析と分光光度計の基礎サイト

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタムコンタクトセンター

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。

DE04678824

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2023

Printed in Japan, May 4, 2023

5994-6104JAJP