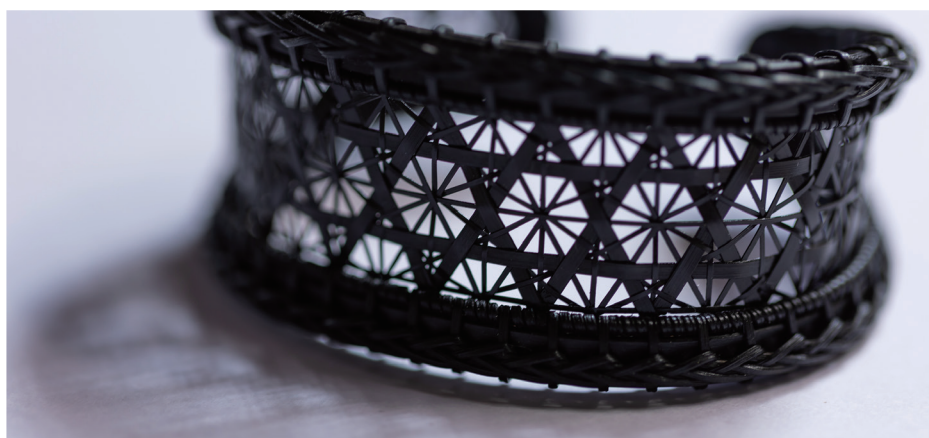


FTIR

TALK LETTER

Vol. 37
September 2021



可憐な差し六ツ目編みの作品を得意とする工房、京竹籠花こころ。細いもので0.55 mmの竹ひごを用いる。

結晶性複合酸化物を基盤とした不均一系触媒反応系の
開発とFTIRによる固体表面上での分子活性化機構の解明 …… P. 2

赤外顕微鏡の光学系について …… P. 7

「紫外線劣化プラスチックライブラリ」の特長 …… P. 10

当社フーリエ変換赤外分光光度計をお使いのお客様へ …… P. 14

結晶性複合酸化物を基盤とした 不均一系触媒反応系の開発とFTIRによる 固体表面上での分子活性化機構の解明

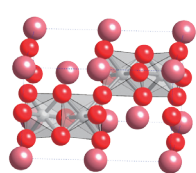


東京工業大学 科学技術創成研究院 フロンティア材料研究所
准教授 鎌田 慶吾

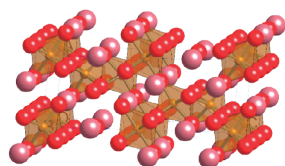
1. はじめに

複合酸化物はその構造に由来した電子的および磁気的性質に基づき、半導体・圧電体・電子材料・磁性材料など幅広い分野へと応用されている重要な無機化合物のひとつである。触媒の分野においても、近年の合成・測定技術だけでなく理論計算等の進歩により、その酸塩基あるいは酸化還元能に基づいた優れた触媒作用について多くの報告がなされている。一方、固体である複合酸化物は分子である均一系金属錯体触媒や有機触媒と比べると、望みの反応を達成するための触媒設計や精密合成に今なお多くの課題を抱えている。また、基質や反応剤などの分子活性化や構造-反応性の相関などの固体触媒上での詳細な反応機構に関する知見についても不明瞭な点が多く、さらなる高機能触媒の設計・合成を困難なものとしている。

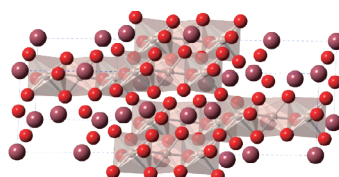
このような研究背景の下、我々の研究グループでは、複合酸化物でありながらアニオン性クラスター分子である「ポリオキソメタレート」を基盤とした高機能触媒の設計に対する新しいコンセプトの立案・方法論の開拓と、それらを用いた環境調和型な実用的触媒反応系の開発に関する研究を展開した。^[1] また、これらポリオキソメタレート分子に関する触媒研究で得た知見や概念を生かした新しい固体触媒の開発にも着手し、分子状酸素 (O_2) のみを酸化剤とした酸化触媒として機能する「ペロブスカイト酸化物」や二元機能酸・塩基触媒として機能する「金属ホスフェート」を開発している (図1)。^{[2]-[9]} 本稿では、これら2つの固体材料による酸化および酸塩基触媒作用に関連して、FTIRを用いた分子活性化に関する機構解明について紹介する。



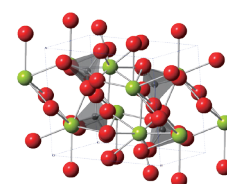
SrMnO₃



BaFeO_{3-δ}



BaRuO₃



CePO₄

図1 ペロブスカイト酸化物 (SrMnO₃, BaFeO_{3-δ}, BaRuO₃) と金属ホスフェート (CePO₄) の結晶構造

2. ペロブスカイト酸化物による酸化反応

選択酸化反応は全化学プロセスの3割を占め、多様な天然炭素資源を有用な酸化生成物に変換する化学工業的にも重要な反応の一つである。酸化剤として分子状酸素 (O_2) のみを用いるメリットにも関わらず O_2 酸化の有用性や適用性は未だ限定的であり、特に O_2 を温和な条件下で活性化でき広範な基質に適用できる不均一系酸化触媒の報告例はごく僅

かである。我々は、錯体重合法を用いて合成した六方晶 SrMnO₃ ペロブスカイト触媒が O_2 を用いた種々の基質の選択酸化反応に対して、優れた不均一系触媒として機能することを見いだした。^[7] O_2 を用いた種々の Mn 化合物による 1-フェニルエタノールの酸化反応に対する触媒効果を検討したところ、SrMnO₃ が最も高いアセトフェノン収率 (83%) を示し、

SrMnO₃ (25 m² g⁻¹) よりも大きな表面積をもつ活性化MnO₂ (122 m² g⁻¹) の収率 (59%) よりも高かった。他のMn²⁺やMn³⁺を含むMn酸化物や錯体は本反応条件では不活性であった (1–6% 収率)。リーチングテストより反応は固体表面で進行していることが示唆され、ろ過により回収した触媒は活性の低下なく再使用可能であった。SrMnO₃触媒はO₂を用いた2級および1級のベンジル・アリル型アルコールの酸化反応に適用可能であり、対応するカルボニル化合物を与えた。

SrMnO₃触媒によるアルコール酸化の反応機構について検討した (図2)。格子酸素が反応に寄与するMnO₂ではO₂・Ar雰囲気下においても反応が進行するのに対して、SrMnO₃はO₂存在下でのみ酸化反応が大きく促進されSrMnO₃触媒によるO₂活性化機構が示唆された (図2 (a))。そこで表面酸素種についてO₂吸着IRスペクトルの測定を検討した (図2 (b))。

300°Cで真空加熱処理を行ったSrMnO₃に¹⁶O₂を室温で導入したところ、金属スーパーオキシ種のν(O–O) (1200–1100 cm⁻¹)と同程度の位置である1152 cm⁻¹に新しい吸収帯が観測された。この吸収帯はMnO₂では観測されなかった。この吸収帯は真空排気により消失した。同様の条件下において¹⁸O₂を吸着させたSrMnO₃のIRスペクトルでは1086 cm⁻¹に吸収帯が観測され、その同位体シフト値は理論値と一致した。Mnスーパーオキシ錯体の単離やLa_{1-x}Sr_xMnO₃上でのO₂還元に関する理論的検討は報告されているが、SrMnO₃上でのO₂還元的活性化とその触媒応用の報告例はこれまでにない。上記FTIRによる検討と速度論分析から、可逆的に生成したMnスーパーオキシ種が本酸化反応において重要な役割を果たしていると推測した (図2 (c))。

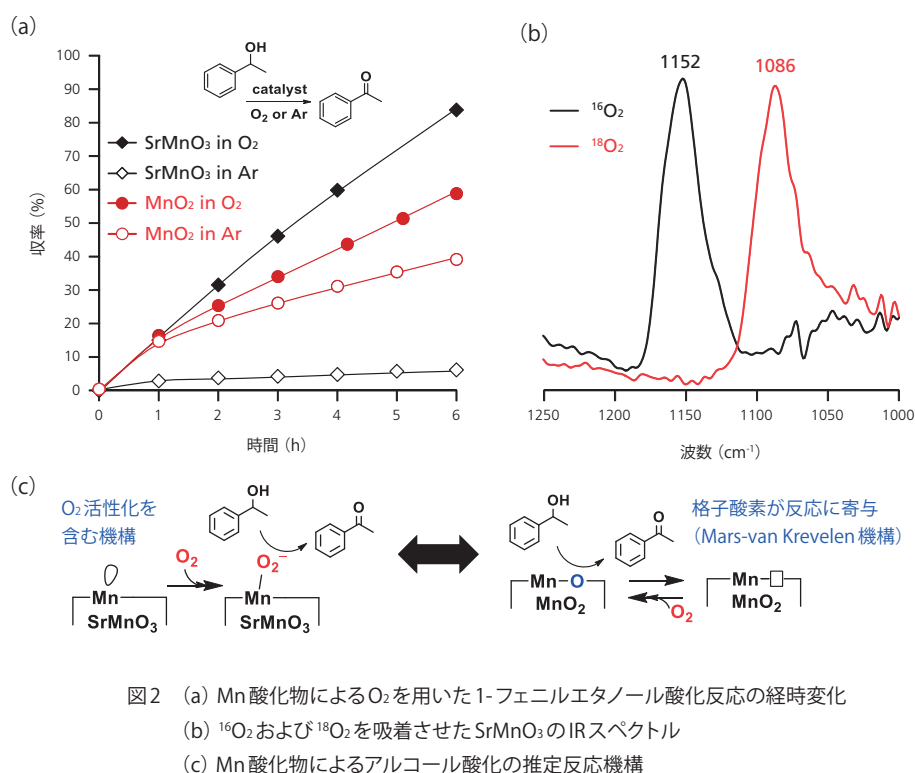


図2 (a) Mn酸化物によるO₂を用いた1-フェニルエタノール酸化反応の経時変化
(b) ¹⁶O₂および¹⁸O₂を吸着させたSrMnO₃のIRスペクトル
(c) Mn酸化物によるアルコール酸化の推定反応機構

また、多段合成と元素適用性に課題を抱える錯体重合法に代わり、ペロブスカイトナノ粒子合成時のアモルファス前駆体生成の重要性に着目した「アミノ酸 (アスパラギン酸) を用いた単純かつ効率的な新合成ルート」を開発した。^{[2]–[6]} アスパラギン酸と金属酢酸塩を用いて調製したアモルファス前駆体の低温焼成により高表面積 (~50 m² g⁻¹) な六方晶SrMnO₃の合成に成功し、錯体重合法で合成したサンプルよりも高い触媒性能を示すことを見いだした。この合成手法は様々な元素の組み合わせに適用することができ、高原子価鉄を含む六方晶6H-BaFeO_{3-δ}や菱面体晶BaRuO₃などのナノサイズのペ

ロブスカイト酸化物合成が可能であった。六方晶6H-BaFeO_{3-δ}が常圧O₂のみを酸化剤としたアダマンタンを含む種々のアルカン類の酸化反応やアルケン類の酸化的C=C切断反応において効率的かつ再使用可能な固体触媒として機能した。^{[3] [4]} この研究が添加剤などを使用することなくO₂のみを用いたアダマンタンの酸化反応に対して自然界に多く存在する鉄酸化物ベースの初めての固体触媒の報告例である。また、菱面体晶BaRuO₃ナノペロブスカイトが、O₂のみを酸化剤とした種々の芳香族および脂肪族スルフィドの選択酸化反応に対して優れた不均一系触媒として機能した。^[5]

3. 金属リン酸塩による酸塩基反応

酸-塩基能をもつ複数の触媒活性点による協奏的な分子活性化は、特異的な触媒活性や選択性の発現に寄与することが知られている。不均一系触媒の分野においては、均質かつ構造制御された酸塩基活性点の構築が困難であるため、触媒構造のファインチューニングや反応性の制限といった点において課題を抱えている。したがって、新しい高活性な酸・塩基無機固体触媒の設計と開発は重要な研究課題の一つである。このような研究背景の下、我々はLewis酸触媒として機能する希土類金属と特異的な塩基触媒作用を示すオキソアニオンの複合化により得られる希土類リン酸塩が、求核剤と求電子剤の両方に作用し優れた酸塩基二元機能触媒として機能するのではという着想に至った。本項では水熱法により合成した単斜晶CePO₄触媒によるカルボニル化合物の高官能基選択的アセタール化反応とFTIRによるプローブ分子を用いた酸塩基触媒能について紹介する。^[8]

単斜晶CePO₄は、Ce(NO₃)₃と(NH₄)₂HPO₄を水熱条件で反応させることで合成した。CePO₄の走査電子顕微鏡(SEM)測定から、ナノロッド状粒子であることが明らかとなった。種々の酸塩基触媒の存在下、メタノールを用いた水酸

基とアルデヒド基を有する糖由来化合物の5-ヒドロキシメチルフルフラール(HMF)のアセタール化反応を行った。種々の触媒の中でも、CePO₄がHMFのアセタール化反応に最も高い活性を示しアセタール体を78%収率で与え、アセタール選択率は96%に達した。触媒が存在しない場合には反応は進行せず、均一系酸あるいは塩基触媒自体はHMFの官能基選択的アセタール化反応に対して不活性であった。酸塩基触媒として機能することが報告されている金属酸化物について検討した。Nb₂O₅はCePO₄よりも本アセタール化反応に有効ではなく、他の金属酸化物(SiO₂, ZrO₂, CeO₂, Al₂O₃, MgO, TiO₂, SnO₂)はほぼ不活性であった。典型的な固体酸触媒は生成物の複雑な混合物を与え、触媒前駆体の混合物は本アセタール化反応に有効ではなかった。CePO₄存在下、種々のカルボニル化合物とアルコールとの組み合わせから対応するアセタール化合物へと高収率で変換可能であった(図3)。本触媒系はグラムスケールでのメタノールを用いたHMFのアセタール化やグリセロールを用いたアセトンの位置選択的アセタール化反応に適用可能であった。

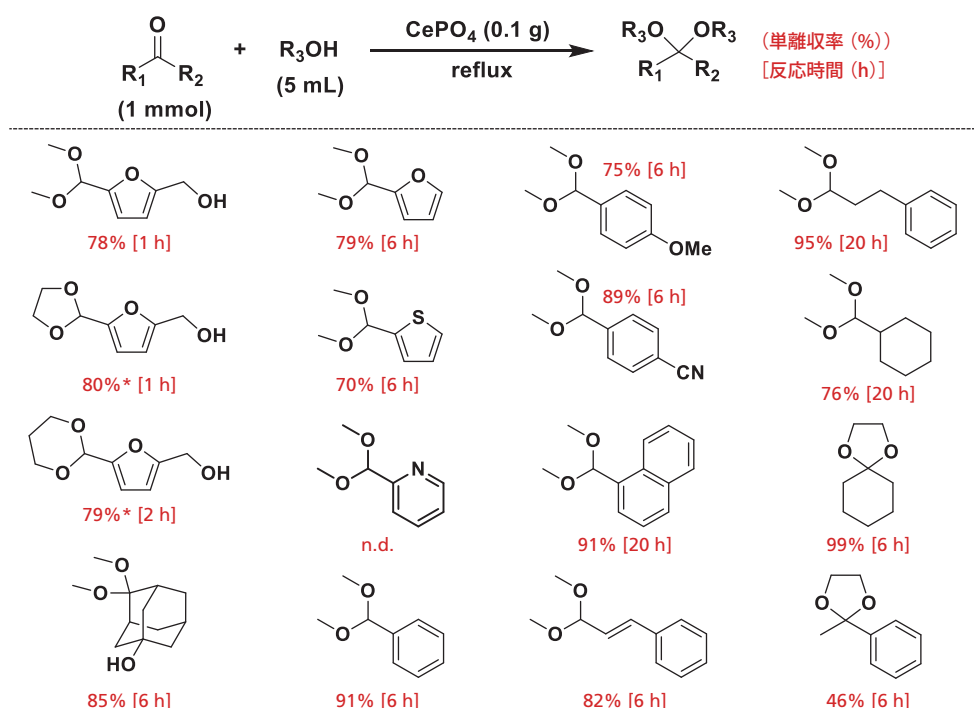


図3 CePO₄触媒によるアセタール化反応の基質適用性

ピリジンをプローブ分子とした吸着IR測定によりCePO₄の酸性質を評価した(図4(a))。ピリジンを吸着させたCePO₄のIRスペクトルから、Lewis酸点に配位したピリジン種に帰

属される1445 cm⁻¹の吸収帯が観測され、Brønsted酸点に結合したピリジニウムイオン由来の1540 cm⁻¹の吸収帯は観測されなかった。吸収帯強度から見積もったCePO₄上の

ルイス酸量は $0.096 \text{ mmol g}^{-1}$ であった。クロロホルムを吸着させた CePO_4 のIRスペクトルでは、クロロホルム分子の ν (C-H) が 3034 cm^{-1} から 3008 cm^{-1} に低波数シフトしたことから、表面塩基点の存在が示唆された(図4 (b))。さらに、酸点と塩基点に同時相互作用することによるクロロホルム分子の δ (Cl-C-H) に帰属される 1250 cm^{-1} の新しい吸収帯が現れた。したがって、 CePO_4 上の塩基点はルイス酸点近傍に存在し結晶構造と良い一致を示した。

CeO_2 も優れた酸塩基触媒として機能することが知られているにも関わらず CePO_4 のみがアセタール化反応に高い触媒活性を示したことから、 CePO_4 と CeO_2 による基質の活性化モードをアセトンおよびメタノール吸着させたサンプルのIR測定により検討した。 CePO_4 上に吸着したアセトンの ν (C=O) に帰属される強い吸収帯(1699 cm^{-1})は気相のアセトン(1731 cm^{-1})よりも低波数に観測された(図4 (c))。一方、 CeO_2 上に吸着したアセトンのIRスペクトルでは、異なる酸点に配位したアセトン分子(1700 cm^{-1} と 1673 cm^{-1})とアルドール縮合生成物に帰属される吸収帯(1627 cm^{-1} と

$1570\text{--}1550 \text{ cm}^{-1}$)が確認された(図4 (d))。これは、アルドール縮合反応を促進することなく CePO_4 上の均質なLewis酸点がケトンのカルボニル酸素と相互作用していることを示唆している。

メタノールを吸着させた CePO_4 のIRスペクトルでは、 ν (O-H) 領域で $3000\text{--}3500 \text{ cm}^{-1}$ のブロードな吸収帯と負のOH吸収が観測されると共に、 2952 と 2849 cm^{-1} とにそれぞれ ν_{as} (CH₃)と ν_{s} (CH₃)に帰属される吸収帯が観測された(図4 (e))。このようなブロードな吸収帯と ν (CH₃)の吸収帯位置から、メタノールが水素結合を介して CePO_4 上に分子状態で吸着していることが示唆された。一方、 CeO_2 上に吸着したメタノールのIRスペクトルでは 2911 と 2805 cm^{-1} にそれぞれメトキシド種の ν_{as} (CH₃)と ν_{s} (CH₃)に帰属される吸収帯が観測された(図4 (f))。したがって、 CePO_4 は均質なLewis酸点と弱い塩基点がそれぞれHMFとメタノールと相互作用する二元機能触媒として機能することで、高効率かつ官能基選択的なアセタール化反応を達成したと考えられる。

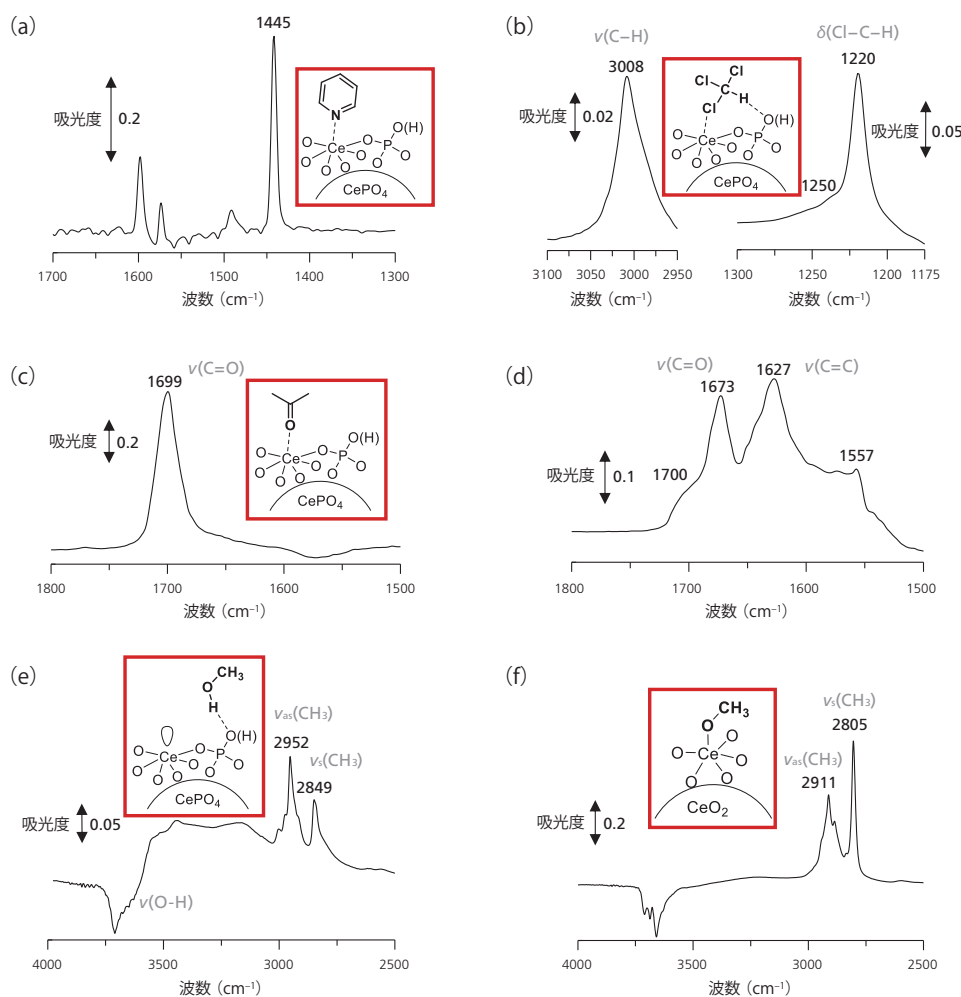


図4 (a) ピリジン、(b) クロロホルム、(c) アセトン、(e) メタノールを吸着させた CePO_4 のIRスペクトル
(d) アセトン、(f) メタノールを吸着させた CeO_2 のIRスペクトル

4. おわりに

本研究では、結晶性複合酸化物の特異的構造に着目することで、 O_2 酸化反応に有効な面共有複核サイトをもつ六方晶ペロブスカイト型酸化物や均質な酸塩基点をもつ二元機能金属ホスフェートを開発した。また、構造と機能の相関解明において、FTIRを用いた固体表面上での分子活性化機構の検討が極めて有効であることも確認できた。これらの知見は、酸素欠陥形成エネルギーの低い酸素原子をもつ β - MnO_2 などの固体材料のナノ構造制御や反応開発にも生かされている。^{[10]–[13]} 今後は、上記のような結晶性金属酸化物の更なる高機能化（微粒子化、形態制御、配向制御など）による高難度反応の実現や、計算化学的アプローチ（マテリアルインフォマティクスなど）を利用した新材料に基づくブレイクスルーの創出、という重要課題を実現するための金属酸化物触媒の開発が期待される。また、我々の開発したナノ材料は熱以外の電場や電気化学エネルギーを用いた触媒反応系への応用も可能である。^{[9], [14]–[16]} 今後は、実験化学を基盤として結晶性金属酸化物の更なる高機能化（微粒子化・形態制御・配向制御など）による高難度反応の実現を目指すと共に、理論計算との融合による新物質に基づくブレイクスルーの創出に取り組んでいきたいと考えている。

上記の研究内容は、東京工業大学科学技術創成研究院フロンティア材料研究所（原亨和教授研究室）の研究設備を利用して得られた成果である。また、第一原理計算は同研究所の大場史康教授・熊谷悠准教授に行っていた。上記先生方をはじめとする研究室構成員皆様および共同研究者の先生方（早稲田大学関根泰教授・小河脩平准教授、東京工業大学山口猛央教授・菅原勇貴助教）のご指導、ご協力に深く感謝いたします。

参考文献

- [1] K. Kamata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2015, 88, 1017–1028.
- [2] K. Kamata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2019, 92, 133–151.
- [3] S. Shibata, K. Kamata, M. Hara, *Catal. Sci. Technol.* 2021, 11, 2369–2373.
- [4] S. Shibata, K. Sugahara, K. Kamata, M. Hara, *Chem. Commun.* 2018, 54, 6772–6775.
- [5] K. Kamata, K. Sugahara, Y. Kato, S. Muratsugu, Y. Kumagai, F. Oba, M. Hara, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2018, 10, 23792–23801.
- [6] K. Sugahara, K. Kamata, S. Muratsugu, M. Hara, *ACS Omega* 2017, 2, 1608–1616.
- [7] S. Kawasaki, K. Kamata, M. Hara, *ChemCatChem* 2016, 8, 3247–3253.
- [8] S. Kanai, I. Nagahara, Y. Kita, K. Kamata, M. Hara, *Chem. Sci.* 2017, 8, 3146–3153.
- [9] A. Sato, S. Ogo, K. Kamata, Y. Takeno, T. Yabe, T. Yamamoto, S. Matsumura, M. Hara, Y. Sekine, *Chem. Commun.* 2019, 55, 4019–4022.
- [10] Y. Yamaguchi, R. Aono, E. Hayashi, K. Kamata, M. Hara, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2020, 12, 36004–36013.
- [11] E. Hayashi, Y. Yamaguchi, Y. Kita, K. Kamata, M. Hara, *Chem. Commun.* 2020, 56, 2095–2098.
- [12] E. Hayashi, Y. Yamaguchi, K. Kamata, N. Tsunoda, Y. Kumagai, F. Oba, M. Hara, *J. Am. Chem. Soc.* 2019, 141, 890–900.
- [13] E. Hayashi, T. Komanoya, K. Kamata, M. Hara, *ChemSusChem* 2017, 10, 654–658.
- [14] Y. Sugawara, K. Kamata, A. Ishikawa, Y. Tateyama, T. Yamaguchi, *ACS Appl. Energy Mater.* 2021, 4, 3057–3066.
- [15] Y. Sugawara, T. Hihara, G. M. Anilkumar, K. Kamata, T. Yamaguchi, *Sustain. Energy Fuels* 2021, 5, 1374–1378.
- [16] Y. Sugawara, K. Kamata, T. Yamaguchi, *ACS Appl. Energy Mater.* 2019, 2, 956–960.

赤外顕微鏡の光学系について

分析計測事業部 スペクトロビジネスユニット
太田黒 敦彦

赤外顕微鏡は微小領域を観察する光学顕微鏡としての機能と、赤外分光測定のための赤外分光器を兼ねており、可視光で極微小試料を確認し、可視光から赤外光に切り替えて赤外スペクトルを測定する顕微鏡です。今回は、この赤外顕微鏡の光学系について、島津製作所製赤外顕微鏡であるAIM-9000を例にして解説します。

1. はじめに

近年、消費者の異物に対する関心の高まりに連れ、小さな異物でも問題視されることが多くなりました。目視可能な異物サイズであれば、FTIRの代表的な付属品である1回反射ATR付属装置を用いて分析が可能ですが、100 μm以下のサイズになると高感度なMCT検出器を搭載した赤外顕微鏡による分析が必要となります。

2. 赤外顕微鏡 AIM-9000 の光学系

AIM-9000の外観を図1に、光学系を図2に示します。AIM-9000は、①赤外光導入部、②試料ステージ、③反射対物鏡、④透過集光鏡、⑤アパーチャ、⑥集光鏡（楕円面鏡）、⑦MCT検出器、⑧顕微カメラ、⑨広視野カメラ（オプション）で構成されています。



図1 赤外顕微鏡 AIM-9000 の外観

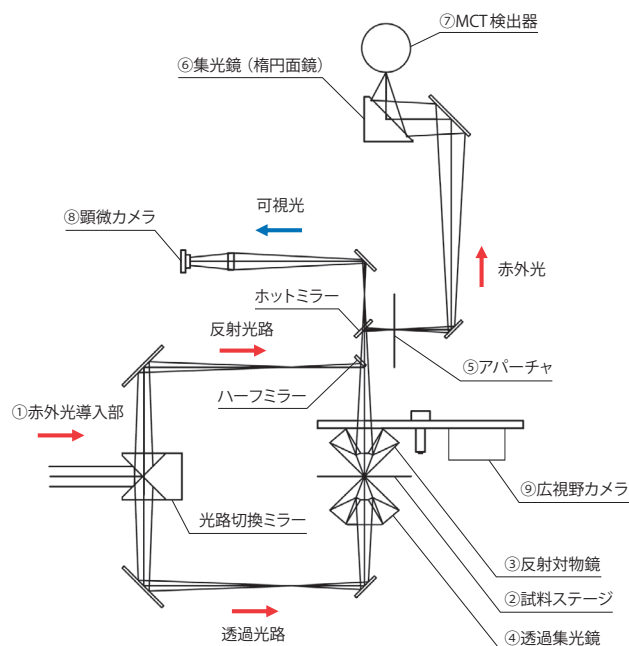


図2 赤外顕微鏡 AIM-9000 の光学系

以下では、AIM-9000を構成する各部位について説明します。

① 赤外光導入部

AIM-9000では、測定に用いる赤外光をFTIR本体より導入します。顕微鏡内に導入された赤外光は、測定手法（透過／反射）に応じて、光路切替ミラーによって透過光路または反射光路に導かれます。

② 試料ステージ

試料を固定し、測定位置を決めるために使用します。AIM-9000の試料ステージはX/Y/Z方向それぞれ1 μmステップでの移動が可能です。また、測定位置精度を担保するため、バックラッシュ機能を有しています。さらに、試料を薄く圧延するためのダイヤモンドセル、多種多様な形状の試料を水平に保持・測定するためのマイクロバイスホルダ、ATR測定時の過剰圧によるプリズム破損を防止するATR圧力センサーなど、様々な付属品を設置することができます。

③ 反射対物鏡

図3に反射対物鏡の光学系を示します。透過光路または反射光路で、反射対物鏡内の赤外光路は異なります。透過光路では、試料を透過した赤外光は反射対物鏡の両側を通り、アパーチャ位置で集光されます。一方、反射光路では、赤外光はハーフミラーにより半分が反射され、反射対物鏡に入ります。赤外光は反射対物鏡の片側を通り試料面へと照射され、試料から戻ってきた赤外光は反射対物鏡の反対側を通りアパーチャ位置で集光されます。このため、透過測定に比べ、反射測定の光量はおよそ半分になります。反射対物鏡の詳細な説明についてはFTIR TALK LETTER Vol.29「赤外顕微鏡の対物レンズについて」を参照ください。

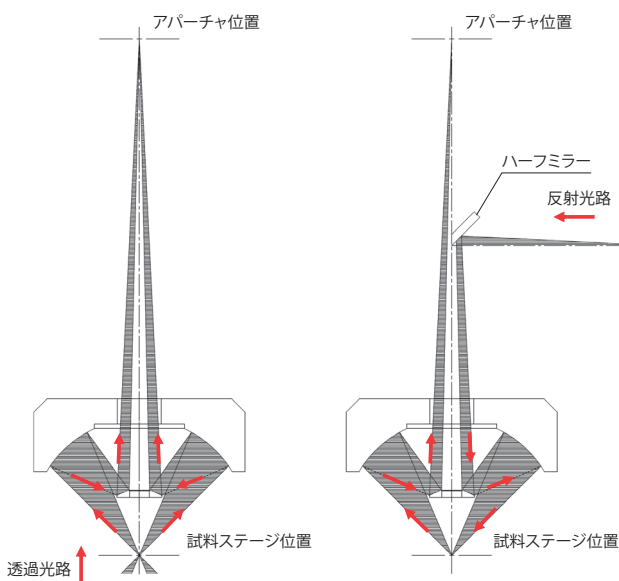


図3 反射対物鏡 (左:透過光路、右:反射光路)

④ 透過集光鏡

透過集光鏡は試料ステージ下方に設置されており、透過光路を通ってきた赤外光を試料ステージ上で集光させるためのミラーです。ダイヤモンドセルやKBr、BaF₂などの赤外窓板を使用した場合、屈折率の差によって集光位置が変化するため、透過集光鏡の位置調整が必要になります。AIM-9000を制御する専用ソフトウェアAIMsolutionには、自動で位置調整する機能があるため、手動での調整は不要です。なお、反射測定時には透過集光鏡は不要となるため、取り外すこともできます。取り外しや取り付け方法は、AIMsolutionが対話形式でナビゲートしますので、どなたでも簡単に集光鏡の取り外し/取り付けができます。透過集光鏡を取り外すことにより、最大で厚さ40 mmまでの試料をステージ上に設置して測定することが可能となります。

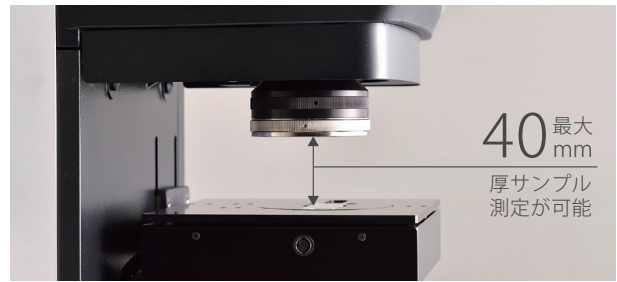


図4 透過集光鏡を取り外した試料ステージ

⑤ アパーチャ

アパーチャは測定したい領域に合わせてサイズを設定し、不要な領域を通った赤外光を遮蔽します。アパーチャサイズはXY方向の大きさと回転角度により決まります。AIMsolutionに標準装備されている異物自動認識システムを用いると、適切なサイズと角度のアパーチャが自動で設定されます。図5は異物自動認識システムによるアパーチャ設定例です。10 μm以下の対象物を検出する“ミクロ”設定と、より大きなアパーチャを設定する“標準”設定があり、同時に結果が表示されます。異物自動認識機能の詳細な説明については、FTIR TALK LETTER Vol.28「新しい赤外顕微鏡—専用ソフトウェアAIMsolution—」を参照ください。

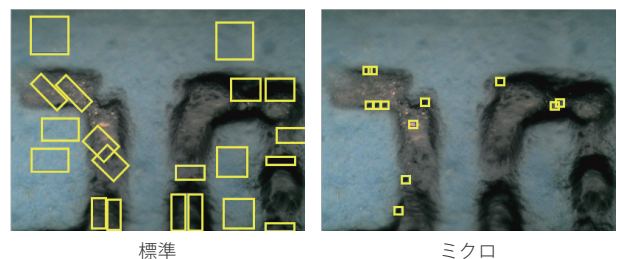


図5 異物認識機能によるアパーチャ設定例

⑥ 集光鏡 (楕円面鏡)

集光鏡 (楕円面鏡) は、アパーチャを通った赤外光をMCT検出器の受光面に集光させるためのミラーです。楕円面鏡には2つの焦点があり、一方の焦点から照射された赤外光をもう一方の焦点に集光させることができますので、アパーチャ位置で集光した赤外光をMCT検出器受光面に再集光させることができます。

⑦ MCT 検出器

MCT検出器は顕微鏡による微小部測定や長光路ガスセルを用いたガス分析など、光量が少ない測定の際に効力を発揮する高感度な検出器です。FTIR本体に広く使用されているTGS検出器と比較して高感度であるため、少ない積算回数で

も良好なスペクトルを得ることができますが、使用時には液体窒素による冷却が必要です。また測定可能波数範囲はTGS検出器より狭く、AIM-9000では $5,000\sim 700\text{ cm}^{-1}$ (ナローバンド) もしくは $5,000\sim 650\text{ cm}^{-1}$ (ミッドバンド) となります。MCT検出器の詳細な説明については、FTIR TALK LETTER Vol.13を、TGS検出器についてはFTIR TALK LETTER Vol.12を参照ください。

⑧ 顕微カメラ

AIM-9000では、可視画像を観察しながら赤外測定することが可能です。ホットミラーと呼ばれる、赤外光を反射し可視光を透過させるミラーを光路に配置することで、可視観察用と赤外測定用の光路を切り換えずに、試料観察用の可視光はカメラに、測定用の赤外光は検出器に導入させています。顕微カメラはデジタルズーム機能を有しており、最大で10倍のズーム ($0.03\times 0.04\text{ mm}$) が可能です。

⑨ 広視野カメラ

広視野カメラは顕微カメラよりも広い領域を観察することができるカメラです。広視野カメラを使用すると $10\times 13\text{ mm}$ の領域を観察することができ、測定位置を簡単に素早く探すことが可能になります。デジタルズーム機能で最大 $2.0\times 2.6\text{ mm}$ までズームすることが可能です。さらに、赤外測定時に使用する顕微カメラと位置情報を共有しており、カメラ切り替え時には位置ずれなく、ストレスなく測定用の顕微カメラに切り替えることができます。図6は広視野カメラと顕微カメラで電子基板の表面を観察した画像です。顕微カメラの10倍ズーム ($0.03\times 0.04\text{ mm}$) から広視野カメラの視野までで最大約330倍の視野範囲を実現しています。広視野カメラの機能と利便性については、FTIR TALK LETTER Vol.27「新しい赤外顕微鏡—広視野カメラの利便性—」を参照ください。



図6 広視野カメラと顕微カメラの画像

3. まとめ

赤外顕微鏡の光学系について、AIM-9000を例にご紹介しました。AIM-9000には、今回ご紹介した広視野カメラや異物自動認識システムなど、島津製作所の独自機能を数多く搭載した赤外顕微鏡です。さらに、可視偏光子や赤外偏

光子、ATR対物鏡、高感度反射対物鏡 (GAO) など、様々なニーズに対応可能な付属品をご用意しておりますので、お気軽に当社営業員までご連絡いただければと思います。

「紫外線劣化プラスチックライブラリ」の特長

分析計測事業部 グローバルアプリケーション開発センター

岩崎 祥子

「紫外線劣化プラスチックライブラリ」は、劣化解析やマイクロプラスチック解析の一助となるべく開発された当社オリジナルの赤外スペクトルライブラリです。FTIR TALK LETTER Vol. 36の記事「FTIRを用いたプラスチックの材質分析」でご紹介をさせていただきましたが、ここではその特長や活用事例、留意点などについて、より詳しくご紹介いたします。

1. はじめに

紫外線によって変性（劣化）したプラスチックの赤外スペクトルは、標準品のスペクトル形状とは異なり、定性を困難にする場合があります。紫外線劣化プラスチックライブラリは、劣化状態を反映した精度の高い定性を可能にします。異物分析各種（食品、医薬、石油・化学分野など）や受託分析業、研究機関（マイクロプラスチック分析）などで広く使用いただけるライブラリになっています。

2. 「紫外線劣化プラスチックライブラリ」とは

紫外線を照射した試料の赤外スペクトルをデータベース化し収録した島津製作所独自のライブラリです。図1 (a) (b) に示す岩崎電気株式会社製の超促進耐候性試験機を用いて、14種類のプラスチックについて、未照射および1～550時間で紫外線を照射した試料を測定しました。合計300点以上の赤外スペクトルを収録しています。

一般的な耐候性試験はJIS規格に則り耐候性試験機を使用しますが、本ライブラリの劣化は加速試験のため「超促進耐候性試験機」を使用しました。今回は条件均一化のため、各種プラスチックに対して、同一条件（強度150 mW/cm²）で紫外線照射を行いました。紫外線照射機の強度150 mW/cm²で550時間紫外線を照射した場合、屋外暴露約10年分に相当します。

試料には市販の板状プラスチックを用いました。長時間紫外線を照射した際の外観変化はプラスチック毎に異なり、変化が見られないプラスチックもあれば、変色を引き起こした

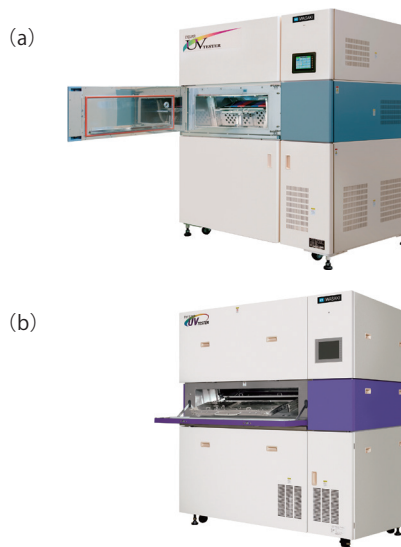


図1 岩崎電気株式会社製の超促進耐候性試験機
(a) SUV-W161 (メタルハライドランプ式)
(b) SUV-W262 (メタルハライドランプ式)

り、劣化により表面が脆くなるプラスチックもありました。

ここでは、紫外線劣化プラスチックライブラリに含まれるプラスチックのうち、代表的なポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリエチレンテレフタレート（PET）の赤外スペクトルの時間変化をご紹介します。また、マイクロプラスチック分析の実例も併せてご紹介します。

紫外線劣化プラスチックライブラリの赤外スペクトルは、ATR法（ダイヤモンドプリズム）により取得しました。ATR法は表面の情報を得られる手法で、試料の屈折率を1.5とした場合、入射角45度では理論計算により、5 μm以下の表面情報を得ることになります。紫外線劣化は照射表面から進行するため、ATR測定による解析は有用です。注意点として、紫外線等によりプラスチックが劣化すると、見た目には分からなくても、表面状態が粗くなり、試料とプリズムの密着度が低下します。この影響で、滑らかな表面をした紫外線未照射品と比べて、紫外線を照射した劣化品ではATR法で得られるスペクトルのピーク強度が低下します。これを補正するために、後掲する赤外スペクトルでは、一部、基準振動のうち代表的なピークで強度を合わせて表示しました。

3. 代表的なプラスチックの紫外線劣化

はじめに、ポリエチレン (PE) のスペクトルを図2に示します。2,914 cm⁻¹で規格化して表示しました。100時間あたりから1,720 cm⁻¹付近に吸収が確認でき、これが紫外線による酸化で生成したC=O基の伸縮振動と考えられます。PEは紫外線により表面が酸化され、分子切断が生じると同時

にC=O基が発生することが知られています^[1]。また、1,300-1,000 cm⁻¹付近に吸収が確認でき、この吸収はC-O基の伸縮振動と考えられます。3,400 cm⁻¹付近の吸収も酸化により生じたO-H基の伸縮振動と考えられます。

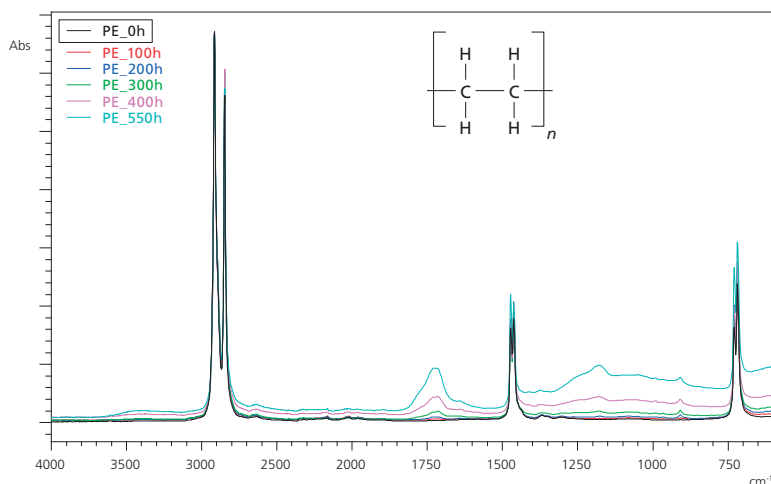


図2 ポリエチレン (PE) の赤外スペクトル

次に、ポリプロピレン (PP) の赤外スペクトルを図3に示します。2,916 cm⁻¹で規格化して表示しました。30時間あたりから1,720 cm⁻¹付近に吸収が確認でき、これが紫外線による酸化で生成したC=O基の伸縮振動と考えられます。また、1,300-1,000 cm⁻¹付近に吸収が確認でき、この吸収はC-O基の伸縮振動と考えられます。3,400 cm⁻¹付近の吸収も酸化により生じたO-H基の伸縮振動と考えられます。

PPとPEはどちらも炭素と水素からなる高分子です。各官能基の変化がよく似ていますが、PPの方が赤外スペクトルの変化がより顕著に確認されました。

一般的に、PPはPEより耐候性が低いために紫外線劣化が問題となることが多いですが、上記の結果はこの事実を如実に反映しているものと思われます。

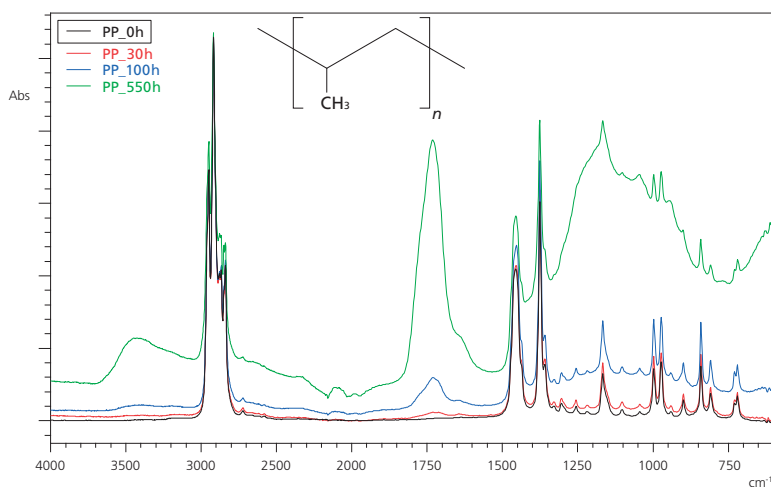


図3 ポリプロピレン (PP) の赤外スペクトル

最後に、ポリエチレンテレフタレート (PET) の赤外スペクトルを図4に示します。紫外線照射時間が長くなるほど、プラスチック表面の劣化が進行し、試料とプリズムとの密着性が悪くなることによって赤外スペクトルのピーク強度が減少することがわかります。また、紫外線照射2時間あたりか

ら1,710 cm⁻¹付近のC=O基の伸縮振動、および1,240、1,100 cm⁻¹付近のC-O-C基の伸縮振動由来であるピーク形状はシャープさを失い、ピーク幅が広がっているようです。なお、3,400 cm⁻¹付近の吸収は酸化により生じたO-H基の伸縮振動と考えられます。

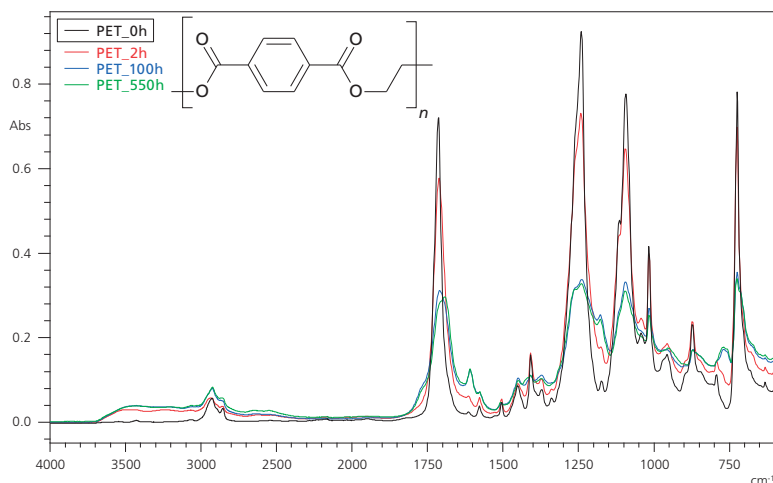


図4 ポリエチレンテレフタレート (PET) の赤外スペクトル

4. マイクロプラスチック分析の実例

海岸で採取したマイクロプラスチックのうち、ピンク色のプラスチック片を測定しました。赤外スペクトルの測定結果とそのライブラリ検索結果を図5に示します。紫外線劣化プラスチックライブラリより、紫外線を150時間照射したポリプロピレン (PP) がヒットしました。この結果より、ピンク色

のプラスチックの材質はPPであり、紫外線により酸化劣化していることが推測されます。なお、1,200-900 cm⁻¹付近の幅広いピークは充填剤などに使用されるケイ酸塩と考えられます。

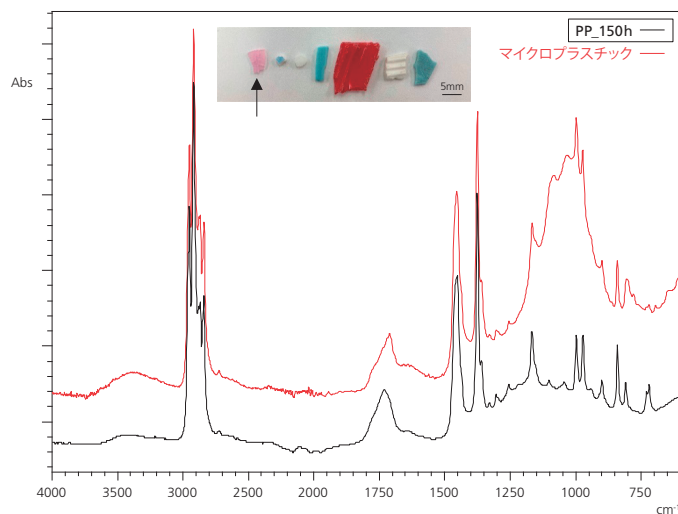


図5 マイクロプラスチックの赤外スペクトル

5. 紫外線劣化プラスチックライブラリの留意点

上記の特長で好評をいただいている紫外線劣化プラスチックライブラリですが、収録されている赤外スペクトルは、代表的な市販プラスチックの測定結果であるため、製品によって赤外スペクトルの変化が変わります。例えば、プラスチックに含有されている酸化防止剤量によって、同じ時間紫外線を照射しても劣化の進行度は異なります。また紫外線劣化により、添加剤が表面に析出することもあります。さらに、スペクトル検索の結果として波形全体がほぼ一致したとしても、降雨の影響など、自然環境下の条件とは異なるため、屋外暴露期間を算出できるものではありませんので、ご注意ください。

6. おわりに

プラスチックが劣化するとスペクトルの形状が変化するため、標準品のみが収録されたライブラリとの照合ではスペクトル形状が一致せず、同定は容易ではありません。このような場合、今回ご紹介した紫外線劣化プラスチックライブラリを用いることにより、より正確な定性が可能となる場合があります（定性したい材質が、紫外線劣化プラスチックライブラリに収録されているプラスチック以外の場合、この限りではありません）。

昨今のプラスチックは、加工性やリサイクル特性の他、長期耐久性が求められており、プラスチック製品はもちろん、劣化対策として用いるための高機能な添加剤の開発も必須です^[1]。劣化解析やマイクロプラスチック解析の一助となるべく開発されたこの紫外線劣化プラスチックライブラリですが、幅広い方面でご活用いただければ幸いです。

また姉妹品として、加熱劣化プラスチックライブラリがあります。加熱により酸化させた13種類のプラスチックのスペクトルを収録しており、加工工程などで熱による影響を受けた異物や不良品などの未知試料分析に有効です。

さらに、これら2種類の劣化プラスチックライブラリと島津製作所のコンパクトFTIRであるIRSpiritを組み合わせた「Plastic Analyzer」も販売しております。

プラスチックの劣化分析でお困り際には、是非とも当社にお声掛けください。

参考文献

[1] 西岡利勝, 寶崎達也編『プラスチック分析入門』, 丸善出版 (2011)

今号は、誌面の都合により、Q&Aを休載いたします。

— 当社フーリエ変換赤外分光光度計をお使いのお客様へ —

FTIR-8000シリーズ・IRPrestige-21 補修部品の供給は終了しました

島津製作所フーリエ変換赤外分光光度計を長きにわたりご愛用頂きまして有難う御座います。
FTIR-8000シリーズ・IRPrestige-21の製造中止後も補修部品の供給継続につきましては日々努力してまいりましたが、補修部品の供給が困難となりました。修理が不可能な状況が発生し、お客様の分析業務に多大な影響を与える恐れがございます。新しいフーリエ変換赤外分光光度計への更新をご検討ください。

最新機種への更新をご検討ください!



IRTracer-100

高感度・高分解・高速測定を実現



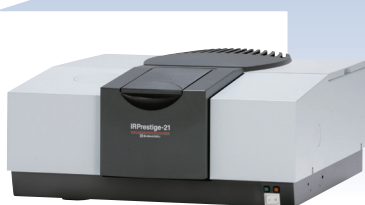
IRAffinity-1S

高感度・高分解・メンテナンスの省力化



IRSpirit

省スペース・高い拡張性



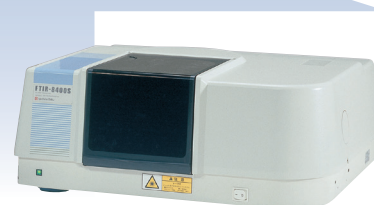
IRPrestige-21

2013年製造終了モデル



IRPrestige-21

2008年製造終了モデル



FTIR-8000シリーズ

長きにわたり当社フーリエ変換赤外分光光度計をご愛用頂きましたお客様に

最新機種に更新された場合のメリットをご紹介します!

また、安心と安全をお届けする様々な保守契約プランもご用意しております。

詳細は当社支店・営業所までご相談ください。



本文書に記載されている会社名、製品名、サービスマークおよびロゴは、各社の商標および登録商標です。
なお、本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。

FTIR
TALK LETTER

Vol. 37
September 2021

発行日 ● 2021年9月16日
編集・発行 ● 株式会社島津製作所 分析計測事業部 グローバルアプリケーション開発センター
連絡先 ● 分析計測事業部事業企画部“Shim-Solutions Club”事務局
〒604-8511 京都市中京区西ノ京桑原町1
E-mail: analytic@group.shimadzu.co.jp