





日本最古の絵具屋 上羽絵惣。明治時代に考案された固形絵具の顔彩(がんさい)は現在も人気の商品。

混合ガス中の低濃度CO2回収・選択的水素化による資源化に向けた 二元機能触媒材料の開発とFTIR測定による高選択性発現機構の解明 …… P.2 赤外ラマン顕微鏡AIRsightの構成について …… P.6 赤外スペクトル解析のポイント – 脂肪族飽和炭化水素 (パラフィン) 編 – …… P.10

フーリエ変換赤外分光光度計 IRSpirit-X シリーズ …… P.16

混合ガス中の低濃度CO2回収・選択的 水素化による資源化に向けた二元機 能触媒材料の開発とFTIR測定による 高選択性発現機構の解明



工学院大学 先進工学部 環境化学科 准教授 前野 禅

1. はじめに

2050年のカーボンニュートラル社会の実現に向けて、エ 場排ガスなどの混合ガス中のCO2の回収・資源化の技術の 確立が切望されている。火力発電所の燃焼排ガスや製鉄所 の高炉ガス、セメントキルン排ガスのような約10-20%の CO2を含む混合ガスからのCO2回収・資源化は、アミン溶液 (化学吸着法)やゼオライト(物理吸着法)を用いた温度・圧 カスイング法が検討・確立されてきている。回収CO2は高純 度炭酸ガスやドライアイスとして再利用できる。一方で、天 然ガスを利用した発電排ガスなど上記よりも低い濃度のCO2 (5%未満)を含む混合ガスに対する回収・資源化技術は確 立されておらず、化学産業界の喫緊の課題である「1」。近年、 低濃度CO2の回収資源化に向けた触媒反応プロセスとして、 CO₂回収·還元反応(CO₂ capture and reduction (CCR)) が注目を集めている。CO2を含む混合ガスとH2ガスを非定 常運転で反応器システム内に交互に流し、回収したCO2を CH4とCOに変換する。吸蔵あるいは吸着したCO2を脱離に よって回収するのではなく、CH4やCOへ変換しながら脱離さ せることで、等温でのCO2回収資源化プロセスが期待できる。 CO2吸着材とCO2水素化触媒を組み合わせたシステムでは、

替えに加えて反応温度を切り替えた非定常操作を伴うことが 多い。一方、CO2吸着能と水素化能を併せ持つ二元機能触媒 材料は、等温条件でのCCR運転に有望であることから近年 注目されている。炭酸塩を形成しうる塩基性酸化物とH2活性 化能を有する遷移金属種の2成分を酸化物担体上に担持し て合成される。これまでに様々な二元機能触媒材料が報告さ れているが、その多くはCH4生成反応を目的としている^[2]。 一方で、高選択的にCOを生成する触媒の研究例は少ない^[3]。 特に、排ガスの直接利用が期待される300℃台の温和な条 件で、O2などを含む混合ガスからのCCRによるCO合成を達 成した例はなかった。 最近我々は、NaとPtをAl2O3上に担持した触媒が、温和な

それぞれが効率的に作動する温度域が異なるため、ガス切り

最近我々は、NaとPtをAl₂O₃上に担持した触媒が,温和な 条件でのCCRによる選択的CO生成反応に有効であることを 見出した。また、共担持したNaがPtナノ粒子表面を被覆す ることで高選択性が発現することを明らかにした^[4]。本稿で は、FTIRとガスセルを用いたCCRにおける多成分ガス測定と、 FTIR測定を含めた種々の測定による触媒構造解析および機 能発現機構について概説する。

2. 二元機能触媒材料の合成とCCR試験

二元機能触媒材料は塩基性酸化物に直接あるいは金属 酸化物担体上に塩基性酸化物を高分散に固定化した材料 に、H2活性化能を有する遷移金属種を担持することで合成 される。本研究では、γ-Al2O3上にNa、Mg、KまたはCaの 硝酸塩を含浸担持・焼成した後、Pt前駆体を含浸担持し、 焼成することでPt系二元機能触媒材料を合成した。CCR試 験は触媒をH2気流下、350℃で還元することで活性化処 理を行った後、O2を含むCO2混合ガス(1% CO2+10% O₂/N₂、以下CO₂・O₂ガス)とH₂ガス(5% H₂/N₂)を触媒 層に交互に流通させ、出口ガスに含まれる未吸蔵CO₂と生 成COおよびCH₄はガスセルを設置したFTIRにより定量分 析した(図1a)。CO₂、COおよびCH₄のガス濃度はそれぞ れ2395-2235、2250-2001、3031-2994 cm⁻¹付近のピー ク面積をもとに計算し、ガス流量と触媒量からCOおよび CH₄生成量とCO選択性を求めた。CO₂吸蔵量は触媒無し の条件の下で検出されたCO₂量と各触媒を用いた時の未 吸蔵CO2量の差から算出し、COおよびCH4生成量の総和 とCO2吸蔵量からCO2変換率を規定した。

種々のアルカリ・アルカリ土類金属とPtを含む遷移金属 種をAl₂O₃に担持した触媒を検討した結果、NaとPtを担持 した触媒(Pt-Na/Al₂O₃)が最も優れた選択性(93%)で COを生成した(図1bおよびc)。Pt/Al₂O₃を触媒に用いる とCO₂吸蔵量が大きく低下し、CH₄が主生成物として得られ た。また、Naの代わりにMgを用いたPt-Na/Al₂O₃でも、 高いCO選択性は見られない。出口ガスの各成分の濃度プ ロファイルを比較すると、Pt-Mg/Al₂O₃はPt/Al₂O₃や

(b)

FTIRで検出されるまでの時間がより長い。この測定結果からもPt-Na/Al₂O₃が優れたCO₂吸蔵量を有することが分かる。また、吸蔵後の還元反応におけるCOおよびCH4生成について、Pt/Al₂O₃やPt-Mg/Al₂O₃ではH₂流通開始後50-150秒でCOが検出されなくなるのに対し、CH4は300秒以上生成し続けた。一方、Pt-Na/Al₂O₃の場合、H₂流通時間を500秒以上まで延長してもCH4はほとんど生成しない。NaはCO₂吸蔵サイトとして機能するだけではなく、Pt上での選択水素化にも影響を与えていることが分かった。

со

Sel.

[%]

11.1

93.2

31.1

50.8

84.1

 CO_2

adsorption

[mmol/g]

0.08

0.19

0.12

0.12

1.07

Conversion

[%]

9

89

19

22

5

Pt-Mg/Al₂O₃と比べて、CO₂流通開始から反応装置下流の



(a)

Ha	_			
blank		Dual functional material (DFM)	Max. CO Conc. [ppm]	CO formation [mmol/g]
		Pt(1)/Al ₂ O ₃	37	0.001
Pt(1)Na(3)Al ₂ O ₃	-2000	Pt(1)Na(3)/Al ₂ O ₃	1559	0.158
CH4	-0	Pt(1)K(6)/Al ₂ O ₃	57	0.007
Pt(1)Al ₂ O ₃	400	Pt(1)Mg(3)/Al ₂ O ₃	98	0.013
CH4	-200 -0	Pt(1)Ca(6)/Al ₂ O ₃	310	0.041
²t(1)Mg(3)Al ₂ O ₃ _	400			

(c)

図1 Pt系二元機能触媒材料を用いたCO2回収・水素化反応、
(a)実験装置の概略図、(b)各種触媒を用いたCCR試験における出口ガス濃度プロファイル、
(c) CO2回収水素化反応におけるCO2吸蔵能およびCO生成能の比較

600

3. Pt-Na/Al2O3の構造解析および高選択性発現機構の解明

H2処理後のPt-Na/Al2O3の構造解析を走査透過電子顕 微鏡および元素マッピング測定で解析を行った。興味深い ことに、Al2O3表面に先に固定化したNaがPtナノ粒子近 傍に偏在していることが分かった(図2a)。これらNaが偏 在するPtナノ粒子のラインスキャン分析から、NaがPt表 面を被覆したコアシェル構造のナノ粒子の形成が示唆され た(図2b)。このような表面修飾されたPtナノ粒子は Pt-Mg/Al2O3では観測されなかった。Ptナノ粒子の表面構 造をより詳細に明らかにするために、H2による還元処理後 のPt/Al₂O₃とPt-Na/Al₂O₃に対して低温でのCO吸着を行い、 Pt表面に吸着したCO種をFTIR測定により観測した(図2c)。 Pt/Al₂O₃では金属状態のPtナノ粒子の配位飽和サイト (terrace-like sites, 2082 および2102 cm⁻¹)と不飽和サ イト(step-like sites, 2065 cm⁻¹)それぞれに吸着したCO 種が観測された。一方、Pt-Na/Al₂O₃の場合、配位飽和サ イト上のCO種はほとんど検出されず、配位不飽和サイト 上のCO種が観測された。Na酸化物がPtナノ粒子表面の 一部を被覆した構造であることが分かった(図2d)。



図2 Pt-Na/Al₂O₃の構造解析、(a) H₂処理後のPt-Na/Al₂O₃の構造解析を走査透過電子顕微鏡および元素マッピング測定、
(b) Na 修飾Ptナノ粒子のラインスキャン分析、(c) 低温でのCO吸着後のFTIRスペクトル、(d) Pt-Na/Al₂O₃の構造のイメージ図

次にPt-Na/Al₂O₃の優れたCO生成能が発現した機構を 明らかにするために、実際の反応温度において流通ガスを 切り替えながら触媒表面上の吸着種を観測するin situ FTIR 測定により、CCR中の吸着化学種およびその動的挙動を調 べた(図3a)。H2処理後のPt/Al₂O₃にCO₂・O₂ガスを流通 させると炭酸イオン(CO₃²⁻)に帰属されるピークが1580お よび1340 cm⁻¹付近に観測された。流通ガスをH2に切り替 えると、CO₃²⁻に由来するピークの減少とともに金属Pt上に 吸着したCO種が2048 cm⁻¹に検出された(図3b)。炭酸塩 の形成により触媒上に吸着したCO₂の水素化によって生成 したCOが再吸着していると考えられる。同様の測定を Pt-Na/Al₂O₃に対して行うと、CO₂・O₂ガス流通時には Pt/Al₂O₃と比べて強度の高いCO₃²に由来するピークが観 測され、H₂流通時には速やかに減少した。一方で、H₂流通 時に金属 Pt上に吸着したCO種はほとんど検出されなかっ た。Pt/Al₂O₃ではCH₄が、Pt-Na/Al₂O₃ではCOがそれぞれ 主な生成物であることを踏まえると、Pt-Na/Al₂O₃上では生 成したCOの吸着が阻害されているものと解釈される。つま り、通常のPtナノ粒子表面では吸着CO₂の水素化により生 成したCOがPtナノ粒子に再吸着し、一部がCH₄への逐次 水素化される。一方、Naにより被覆されたPtナノ粒子上で は、生成したCOが触媒表面から速やかに脱離することで CH₄への逐次水素化が抑制され、高選択的にCOが生成し たものと考えられる(図3c)。



図3 in situ FTIR測定によるCCR中の触媒表面吸着種の観測、(a) 装置イメージ図、 (b) CO₂・O₂混合ガス流通下からH₂ガスに切り替えた時のFTIRスペクトルと表面化学種の挙動、 (c) 想定される高選択性発現機構

4. おわりに

本稿では混合ガス中の低濃度CO2の回収・選択的水素 化によるCO生成に有効なPt-Na系二元機能触媒材料につ いて紹介した。FTIRとガスセルを用いた分析系により、 CCRに関わるCO₂、CO、CH₄の多成分同時測定かつそれら 濃度の時間分解測定ができた。また、開発した Pt-Na 系触 媒の低温CO吸着後あるいはCCR反応中の表面化学種を FTIR測定により、Ptナノ粒子の表面構造と構造高選択性の 発現機構を調べた。NaはPtナノ粒子表面を部分的に被覆 し、炭酸塩の形成によってCO2を吸蔵するだけではなく、 生成COの再吸着を阻害する役割も担っていることが分かっ た。これらNaの2つの役割によって、高効率かつ高選択的 なCO生成反応が達成されたと考えられる。なお、この Pt-Na系二元機能触媒材料は少なくとも6000サイクルの CO2回収・水素化反応を行っても、CO2回収能とCO生成能 の大きな低下は見られない^[4]。現在、本研究により開発し た分析系や得られた構造活性相関の知見に基づき、COあ るいはCH₄合成に有効な様々な非貴金属系の二元機能触 媒材料の開発^[5,6]や大気中のCO2回収分離システムとの複 合化の研究を進めている「?」。今後も、微力ながらカーボン ニュートラル社会の構築に貢献する触媒研究に取り組んで いきたいと考えている。

上記の研究内容は、前職の北海道大学触媒科学研究所 の清水研ー教授の下で得られた成果である。清水先生なら びに共同研究者の先生方および研究室構成員の皆様のご 指導、ご協力に深く感謝いたします。

参考文献

- [1] 経済産業省「CO2の分離回収等技術開発」プロジェクトに関する 研究開発・社会実装計画参照、https://www.meti.go.jp/press/ 2021/01/20220120007/20220120007-2.pdf
- [2] M. S. Duyar, M. A. A. Treviño, R. J. Farrauto, Appl. Catal. B Environ, 2015, 168-169, 370; F. Kosaka, T. Sasayama, Y. Liu, S.-Y. Chen, T. Mochizuki, K. Matsuoka, A. Urakawa, K. Kuramoto, Chem. Eng. J., 2022, 450, 138055.
- [3] L. F. Bobadilla, J. M. Riesco-García, G. Penelás-Pérez, A. Urakawa, J. CO2 Util., 2016, 14, 106.
- [4] L. Li, S. Miyazaki, S. Yasumura, K. W. Ting, T. Toyao, Z. Maeno K. Shimizu, ACS Catal., 2022, 12, 2639.
- [5] L. Li, Z. Wu, S. Miyazaki, T. Toyao, Z. Maeno, K. Shimizu, RSC Adv., 2023, 13, 2213.
- [6] L. Li, N. Zhang, Z. Wu, S. Miyazaki, T. Toyao, Z. Maeno, K. Shimizu, Chem. Eng. J., 2023, 477, 147199.
- [7] L. Li, S. Miyazaki, Z. Wu, T. Toyao, R. Selyanchyn, Z. Maeno, S. Fujikawa, K. Shimizu, App. Catal. B, 2023, 339, 123151.



赤外ラマン顕微鏡 AlRsight の構成について

分析計測事業部 スペクトロビジネスユニット
 渋谷 龍太

2022年11月16日に赤外ラマン顕微鏡AlRsightを発売 しました。本製品は赤外分光法とラマン分光法という2つ の分析手法を同一の装置で行える、普及機種として世界唯 一の顕微鏡システムです。既存の赤外顕微鏡にラマンユ ニットを追加し、赤外/ラマン両方の測定が可能な顕微鏡 を実現しました。そこで、今回は2つの測定機構を1つの 装置内に構成した工夫についてご紹介します。

1. はじめに

まず、赤外分光法とラマン分光法という異なる2つの分析手法を同一の装置で行うことで得られる特長をご紹介します。



サンプルを動かすことなく赤外/ラマンの両測定が可能

サンプルを移動させることなく、極微小部の同一箇所にお ける観察、赤外およびラマン測定が可能です。また、同一箇所 の有機物情報と無機物情報が得られるため、定性精度も大幅 に向上します。



controls IR and Raman



1つのソフトウェアで赤外/ラマンの両測定および解析が可能 制御ソフトウェアAMsolution上でのワンクリック切換により、 赤外とラマンの測定および解析が可能です。また、取得した 赤外スペクトルとラマンスペクトルの重ね描きも可能です。

Single system



1台で有機/無機の情報取得が可能

AlRsight1台で有機・無機混合物の解析を可能にします。また、1台で赤外顕微鏡とラマン顕微鏡の役割を果たすため、 省スペース化にも貢献します。

2. Same position

AlRsightは以下の5つの試料観察・測定方法を選択することが可能です。

	用途	カメラ・対物鏡・対物レンズ	モード	視野範囲
1	観察	広視野カメラ	赤外/ラマン	最大10×13 mm
2	観察/測定	15倍反射対物鏡	赤外	最小30×40 μm
3		高感度反射対物鏡(GAO)		
4		50倍対物レンズ	ラマン	最小15×20μm
5		100倍対物レンズ		最小7.5×10 μm

まず、広視野カメラを用いて広範囲における観察を行うこ とで、おおよその測定位置を決定します。次に、赤外用の対 物鏡もしくはラマン用の対物レンズに切り換え、より狭い範 囲で観測し、測定点を決定します。赤外モードでは、広視野 カメラと15倍反射対物鏡の組み合わせで、最大で330倍の ズームに対応しています(図1参照)。ラマンモードでは、広 視野カメラと50倍/100倍対物レンズの組み合わせで、各々 最大660倍、1,330倍までズームが可能となります。なお、 赤外用15倍反射対物鏡とラマン用50倍/100倍対物レン ズは同時に装着することができ、レボルバーには最大で5種類のカメラ、対物鏡、対物レンズが搭載可能です(図2参照)。

また、広視野カメラと赤外用15倍反射対物鏡、およびラ マン用対物鏡の位置情報は共有されており、カメラの切換 による位置ずれは発生しません。さらに、赤外モードとラマ ンモードの切換でも位置情報を共有しているため、赤外もし くはラマンどちらかの手法で測定後、前述と異なった手法に 切り換えて測定する際に測定点を改めて探す必要がありま せん。



図1 広視野カメラと赤外用15倍反射対物鏡の組み合わせによるズーム機能



図2 レボルバーに取り付けた赤外用15倍反射対物鏡とラマン用対物レンズ(最大で5種類同時搭載可能)

3. Smart software

AMsolution ソフトウェア画面上部のボタンをワンクリック するだけで、簡単に赤外測定(IR)とラマン測定(Raman) を切り換えることができます(図3参照)。



図3 モード切換ボタン(IR選択時(上)、Raman選択時(下))

赤外モードとラマンモードのUIの違いを最小限にするこ とで、限りなく近い操作感を実現しました。どちらかのモー ドで操作を習得すれば、もう一方のモードも取扱説明書など を見ることなく操作することができます。

4. Single system

AlRsightでは、赤外顕微鏡であるAlMsightと設置スペースはほとんど変わりませんが、装置背面にレーザーを配置しているために設置スペースは後方に若干大きくなります。しかしながら、赤外顕微鏡とラマン顕微鏡の2台を設置する場合と比較し、大幅に設置スペースの低減を実現しました。なお、AlRsightではレーザーを使用しているため、安全性を担保するためにステージ周辺にレーザー遮光用の開閉カバーがあります。そして、遮光用カバーを閉じないと、レーザーは発振しないように設計されています。

さらに、設置スペースを低減するため、AlRsightのラマン 光学系では、いくつかの要素を赤外光学系と共通化してい ます。



図4 赤外およびラマン光路のイメージ図

共通化している要素で、代表的なものが可視照明、レボ ルバー、そしてミラーです。レボルバーとミラーについては、 以下で項目毎にご説明します。

レボルバー

図2に示したように、レボルバーには5種類の対物レンズ・ 対物鏡・広視野カメラが搭載可能です。また、レボルバーは 最大239°の範囲を回転することができます。なお、広視野カ メラは有線ケーブルで接続されているため、レボルバーの 回転により接続ケーブルが引き出されたり余ったりします。 そのためレボルバー上部には広視野カメラケーブル長さが 調節可能な巻き取り機構を設置しています。

ミラー

赤外透過、赤外反射、ラマン測定の光路切換は装置内に 配置したミラーの角度を変えることで実現しました。以下で は、この切換機構について詳細にご説明します。

光路切換用のミラーはAIRsight内に3つ搭載しています。

1つ目は、従来の赤外顕微鏡にも備わっている赤外透過と 赤外反射を切り換えるミラーです(図5の透過・反射切換ミ ラー)。赤外光路上流に位置し、赤外の光路を切り換えてい ます。



図5 赤外測定時の光学系

2つ目は、赤外光路とラマン光路を切り換えるハーフミラー です。赤外モードでの観察時および赤外測定時にはハーフ ミラーは回転し、図6の奥方向に移動します。ラマンモード での観察時およびラマン測定時にはハーフミラーは回転し て可視照明光路および赤外光路に導入され、ラマン用の レーザー光路および試料からのラマン散乱光路は赤外光路 と同じ光路を使用することとなります(図6参照)。



図6 赤外測定とラマン測定を切り換えるハーフミラー

3つ目は、レボルバー直上に位置する切換ミラーです(図 5および図7の切換ミラー)。赤外透過測定時は光路から外 れ、赤外反射測定時はエッジミラー位置(光路の半分をミ ラーが反射している状態)に、そしてラマン測定時は全反射 位置に回転して移動します(図8)。



図7 ラマン測定時の光学系



図8 赤外およびラマン測定時の切換ミラー位置 (上側:赤外反射測定、中央:赤外透過測定、下側:ラマン測定)

上記に示したように、レボルバーやミラーを共通化するこ とにより、今回コンパクトな赤外ラマン顕微鏡の開発を実現 できました。お使いいただく際の操作性を考慮し、これらレ ボルバーやミラーの切換は、すべてAMsolutionソフトウェ ア画面上のモード切換ボタンを押すことで、自動で切り換え ることが可能です。

5. まとめ

今回、AlRsightの特長と内部構造の一部をご紹介いたし ました。ぜひ一度実際の装置を見学いただき、操作性やコ ンパクトさを実感していただけたら幸いです。



赤外スペクトル解析のポイント -脂肪族飽和炭化水素(パラフィン) 編-

分析計測事業部 Solutions COE 丹下祥之、鈴木康志

前号 (FTIR TALK LETTER Vol. 41) では、赤外スペクトル 解析のポイント 基礎編として、赤外スペクトルの縦軸、分子 の基準振動に加えて、代表的な官能基の特性吸収帯につい て取り上げました。今回は、最も基本的な有機物であり、汎 用プラスチックとして知られているポリエチレン (PE)、ポリ プロピレン (PP) を含んだ脂肪族飽和炭化水素 (パラフィン) について、赤外スペクトル解析のポイントをご紹介します。 今回ご紹介する解析ポイントは、PEおよびPPの判別だけ でなく、PEにおける結晶性(密度)の違いを判別する場合 にも応用可能なテクニックです。また、今回はPPにおける 分子配向に影響する分子振動モードについても一部ご紹介 します。

1. 赤外スペクトルによるパラフィンの分類

まず、図1には炭素と水素のみで構成された炭化水素 の主なピークの位置と分類方法の例を示しました。高波数 側から低波数側に、順にピークの有無を確認することで、 3種類の炭化水素(パラフィン、オレフィン、芳香族)を簡 単に分類することができます。



図1 パラフィンの赤外スペクトルピーク位置と分類フローチャート

ここからは、各波数域に出現するピークに着目し、解析の ポイントをご紹介します。まずは、3,000 cm⁻¹付近に出現す るC-H伸縮振動由来のピークについてです。図2には、代 表的なパラフィン、オレフィン、芳香族の3,000 cm⁻¹付近の ピークを示しました。





3,000 ~ 2,800 cm⁻¹付近のピークはC-H伸縮振動に由 来するため、パラフィン、オレフィン、芳香族すべてにおい て見られます。一方で、-C=C-Hや-C=C-Hのように、C-H の炭素と隣接した炭素間に二重結合や三重結合が存在す る場合、C-H伸縮振動は3,000 cm⁻¹を超える高波数域に現 れます。パラフィンには単結合の炭素しか存在していない ため、C-H伸縮振動由来のピーク位置が3,000 cm⁻¹を超え ることはありませんが、オレフィンや芳香族の場合、構造中 に-C=C-Hや-C=C-Hが存在しているため、C-H伸縮振動 は3,000 cm⁻¹前後の波数域に複数ピークを持ちます。この ように、C-H伸縮振動由来のピーク位置が3,000 cm⁻¹を超 えた波数域に存在しているかどうかを確認することで、パラ フィンとオレフィンおよび芳香族を区別することが可能とな ります。

次に、パラフィンのみに着目し、1,460 cm⁻¹および 1,360 cm⁻¹付近に出現する、CH2はさみ振動およびCH3変 角振動に由来したピークについてご紹介します。図3には 1,500 ~ 1,300 cm⁻¹付近のPEおよびPPのスペクトルを示 しました。



図3 1,460 cm⁻¹付近、1,360 cm⁻¹付近のピークの帰属^[1]

1,460 cm⁻¹、1,360 cm⁻¹付近のピークはCH₂はさみ振動と CH₃変角振動に由来したピークです。パラフィンは主にメチ レン (CH₂) 基とメチル (CH₃) 基で構成されますが、化合物 によってメチレン基とメチル基の比率に違いがあります。PE の構造はメチレン基の直鎖構造を持つのに対して、PPの構 造はPEの水素が1つメチル基に置換された構造となってい ます (図3中に示した構造式を参照)。赤外スペクトルを確 認すると、PPはPEと比較して、より多くのメチル基由来の ピークが出現していることがわかります。

次に、750 cm⁻¹付近に出現する、CH²横ゆれ振動に由来 したピークについてご紹介します。図4には、PE、1-プロパ ノール、エタノールの800~500 cm⁻¹付近の赤外スペクト ルを示しました。 ここで示した CH₂横ゆれ振動由来のピーク位置は、炭素 鎖の長さを見積もるのに有効です。メチレン基の長さを (CH₂) nと表したとき、メチレン基の数によってピークの現 れる波数が異なります。PEのように、メチレン基による炭 素鎖数が n≧4の場合、720~725 cm⁻¹にピークが現れます。 n=2の1-プロパノールでは、C-O-H変角振動によるブロー ドなピークの上に CH₂横ゆれ振動が確認されますが、750 cm⁻¹よりも高波数に見られていることがわかります。n=1の エタノールや PPでは、CH₂横ゆれ振動は見られません。た だし、PPとPEが共重合したような樹脂の場合、CH₂横ゆれ 振動が微弱に検出されることがあります。

最後に、図5にPEとPPの4,000~400 cm⁻¹の赤外ス ペクトルを示し、PEとPPを区別するための基準をまとめ ました。



図4 750 cm⁻¹付近のピークの帰属^[1]



図5 PEとPPの赤外スペクトル (全体)^[1]

【PEとPPの主な違い】

● メチル基由来のピーク

PEの場合にはメチル基は末端に2個しか存在していないため、PEの赤外スペクトル上にはメチル基由来のピークはほとんど見られない、もしくは非常に微弱である。

CH2横ゆれ振動由来のピーク

PPの場合にはメチレン基連鎖がほとんど構造中に存在 していないため、赤外スペクトル上には上記のピークは 見られない。

2. PEにおける結晶性(密度)の違いとPPにおける分子配向に影響する分子振動モード

構造式で表現すると同じ化合物でも、結晶性(密度)や配向性の違いにより硬さや粘性が異なることがあります。ここでは、 結晶性(密度)の異なるPEの判別方法とPPの配向と分子振動の方向の関係について紹介します。

PEにおける結晶性(密度)の違い 一高密度 PEと低密度 PE ー

高密度PE (High-Density PE: HDPE) と低密度PE (Low-Density PE: LDPE) は、伸縮性やガス透過性、透明性など に違いがあるため、目的に応じて使い分けられています。 分子構造の観点では、HDPEは側鎖の少ない構造を取って いますが、LDPEは長い側鎖を多く持つため分子が詰まり にくい構造をしています(図6参照)。



図6 HDPEとLDPEの構造(イメージ図)

また、図7には1,600~1,200 cm⁻¹におけるHDPEとLDPEの透過法における赤外スペクトル重ね描きを示しました。



図7 HDPEとLDPEの赤外スペクトル重ね描き(透過法)

LDPEにおけるメチレン基の炭素鎖末端にはメチル基が あるため(図6におけるLDPE構造イメージ図の赤点位置)、 図7に示したように、HDPEと比較すると微弱ながらメチル 基の吸収(図7におけるδ(CH₃))が確認されます。一方、 密度の高いHDPEでは、LDPEと比較するとメチレン基が多 く存在しており、CH2はさみ振動(図7におけるδ(CH2)) が相対的に強く現れます。詳細は「アプリケーションニュー ス 01-00710 赤外スペクトルによるポリエチレンとポリプロ ピレンの判別」をご覧ください。

PPにおける分子配向に影響する分子振動モード

化合物の分子配向によって、特定の方向への寸法安定性 や強度を持たせることが可能となります。ここで、改めて図 5に示したPPの赤外スペクトルを確認すると、1,300~800 cm⁻¹付近に帰属していないピークが複数あります。これら のピークは、主に複数の分子振動が混成した振動によるも のです。これらのピークを化合物の定性に活用するのは難 しいですが、振動に方向性を持っているために分子配向を 調べることができます。

図8にPP製の紐を長軸に垂直な偏光と長軸に平行な偏 光で測定した例を示します。



図8 PP製の紐における偏光測定(透過法)^[2]

荷造りに使われるPP製の紐は長軸方向の引張りに強い ですが、短軸方向には簡単に手で裂くことができるため、 長軸方向に分子配向していると予想されます。長軸に平 行な偏光で測定した赤外スペクトル(緑線)は、1,304 cm⁻¹のCH₂縦ゆれ振動とCH₂ひねり振動、1,256 cm⁻¹の CH2ひねり振動とC-H変角振動、1,168 cm⁻¹と841 cm⁻¹ の2箇所に出現するC-C伸縮振動とCH3横ゆれ振動など が強く検出されます。一方で、長軸に垂直な偏光で測定し た赤外スペクトル (オレンジ線) は、899 cm⁻¹のCH3横ゆ れ振動とCH2横ゆれ振動、809 cm⁻¹のC-C伸縮振動と CH2横ゆれ振動などが強く検出されることがわかります。 分子配向に平行な分子振動と垂直な分子振動を知ってい ると、偏光測定によって分子配向を調べることができます。 マクロなスケールの評価だけでなく、赤外顕微測定を組 み合わせると面内のミクロなスケールの分子配向を調べ ることも可能です。

3. まとめ

今回ご紹介した赤外スペクトル解析のポイントを以下に まとめて記載します。

- C-H伸縮振動由来のピーク位置が3,000 cm⁻¹を超えた波 数域に存在しているかどうかを確認することで、パラフィ ンとオレフィンおよび芳香族を区別することが可能となる。
- メチル基の数はCH₃変角振動に由来した1,360 cm⁻¹の ピークに注目する。このピークはPEとPPの区別やLDPE とHDPEの区別に使用できる。
- メチレン基の数はCH2横ゆれ振動に由来した750 cm⁻¹ のピークに注目する。このピークはPEとPPの区別に使 用できる。
- 化合物の定性に活用することが困難であるピークでも、 分子の配向性に関する情報を含んでいる場合がある。
 次回は、オレフィン、芳香族などの不飽和炭化水素に関する解析ポイントをご紹介します。

参考文献

- [1] 田中誠之, 寺前紀夫, 「赤外分光法」, 共立出版 (1993)
- [2] 錦田晃一, 西尾悦雄, 「チャートで見るFT-IR」, 講談社サイエンティフィク (1990)



フーリエ変換赤外分光光度計 Fourier Transform Infrared Spectrophotometer

🔤 IRSpirit-X シリーズ

IRSpirit, Ready to Run

□ 省スペース、高い拡張性

IRSpirit-X

A3サイズのボディ&ワイド試料室

☑ 誰でも簡単スタート

- 分析をナビゲートするIR Pilotマクロプログラム
- 確認試験プログラムと異物解析プログラム
- ・スペクトルの良否を判断するスペクトルアドバイザー機能

☑ 安心して導入できる信頼性

- ・クラス最高のS/N 37,000:1*1
- ・除湿器搭載(オプション)にくわえて耐湿モデルIRSpirit-ZXをラインアップ
- ・安心の部品10年保証*2

| 「 自動化・省力化

- 1台のPCでEDXとFTIRを制御可能
- 簡単マクロ機能

- *1: IRSpirit-TXとKBr窓板の組み合わせ時
- *2: 消耗品、FTIR本体以外の付属品、PCおよびその 周辺機器、取扱説明書、治具類、2年日以降の 作業費は保証対象外です。





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。



分析計測事業部 604-8511 京都市中京区西ノ京桑原町1

