

UV-Vis-NIR 확산 반사 분광기를 사용한 고온 탈수 연구

Praying Mantis 액세서리와 함께 Agilent Cary 5000
UV-Vis-NIR을 사용하여 최대 300°C까지 화학 변화 연구



저자

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

개요

Praying Mantis 확산 반사 액세서리가 장착된 Agilent Cary 5000 UV-Vis-NIR 분광 광도계를 사용하여 이산화규소(SiO_2) 및 6수화물 황산니켈(II)($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 시료의 고온 탈수를 연구했습니다. 실온과 300°C 사이에서 측정을 수행했습니다. 이 연구는 Cary 5000 UV-Vis-NIR이 반사율이 낮은 시료 연구에 이상적이며 극단적인 샘플링 조건에서 사용할 수 있음을 보여줍니다.

서론

확산 반사 분광기(DRS)는 재료 표면에서 반사되거나 산란되는 빛의 양을 측정하는 데 사용됩니다. 이 기술은 대부분의 고체에 적용 가능하며 시료 전처리가 거의 또는 전혀 필요하지 않습니다. 그러나 분말 형태의 시료에서 최상의 결과를 얻을 수 있는데, 분말의 넓은 표면적에서 빛이 보다 효과적으로 시료와 상호 작용할 수 있기 때문입니다. DRS는 기체 고체 인터페이스에서 이종 촉매 또는 반응과 관련된 분말을 연구하는 데 가장 활용도 높게 이용되는 분광 기술입니다. 이 기술은 *in situ* 조건에서 사용할 수 있으며 본질적으로 정량적입니다.^{1,2}

Praying Mantis 확산 반사 액세서리(Harrick Scientific Products, Inc., Pleasantville, New York, USA)가 장착된 **Agilent Cary 5000 UV-Vis-NIR 분광 광도계**는 UV-Vis NIR 영역의 넓은 온도 범위에서 화학 변화를 연구하는 데 적합합니다. Cary 5000 UV-Vis-NIR 분광 광도계는 175~3,300nm 범위에서 탁월한 광도 성능을 제공하는 고성능 UV-Vis 및 NIR 분광 광도계입니다. Cary 5000은 파장 범위와 동적 범위가 넓어 다양한 시료의 화학 변화를 연구할 수 있는 유연성을 제공합니다. 시료 유형에는 분말 및 결정, 표면이 거친 고체, 광물, 플라스틱 및 섬유가 포함됩니다. 이렇게 시료 형태가 다양한 DRS는 기체 고체 인터페이스에서 이종 촉매 또는 반응과 관련된 분말 연구에 유용한 도구로 이용됩니다.

물 결정화는 수용액 또는 물을 함유한 용매로부터 결정을 형성하는 과정에서 물 분자가 결합되는 것을 의미합니다. 함수 금속 착물과 염은 결정 구조에 물 분자를 포함합니다. 물 분자는 금속 양이온에 직접 결합되어 있지 않으므로 열을 가하면 제거될 수 있으며, 이로 인해 시료의 결정 특성이 손실되는 경우가 많습니다. 일부 함수 금속 착물/염이 탈수되면 육안으로 볼 수 있는 색상 변화가 동반됩니다.

이 연구에서는 Praying Mantis 확산 반사 액세서리(DRA)가 장착된 Cary 5000 UV-Vis-NIR 분광 광도계를 사용하여 가열 시 분말형 이산화규소(SiO_2) 및 6수화물 황산니켈($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)의 탈수를 조사했습니다. Praying Mantis DRA에는 고온 반응 챔버(HVC) 샘플링 액세서리가 장착되었습니다. HVC를 사용하면 온도와 가스 분위기를 제어할 수 있는 환경 셀 내부에서 시료를 측정할 수 있습니다. HVC는 반응 챔버, 가열 카트리지, 열전쌍, 냉각 포트 및 HVC 돔으로 구성됩니다(그림 2). HVC 돔에는 분광 광도계 조사선이 들어오고 나갈 수 있게 해주는 두 개의 KBr 창과 관찰을 위한 하나의 석영 창이 있습니다. Praying Mantis 내부에 설치된 반응 챔버의 소형 분말 컵에 시료를 넣고 UV-Vis-NIR로 측정했습니다. 이 구성에서 Cary 5000은 소량의 분말 시료에 대해 고품질 데이터를 제공할 수 있습니다.



그림 1. Agilent Cary 5000 UV-Vis-NIR 분광 광도계.

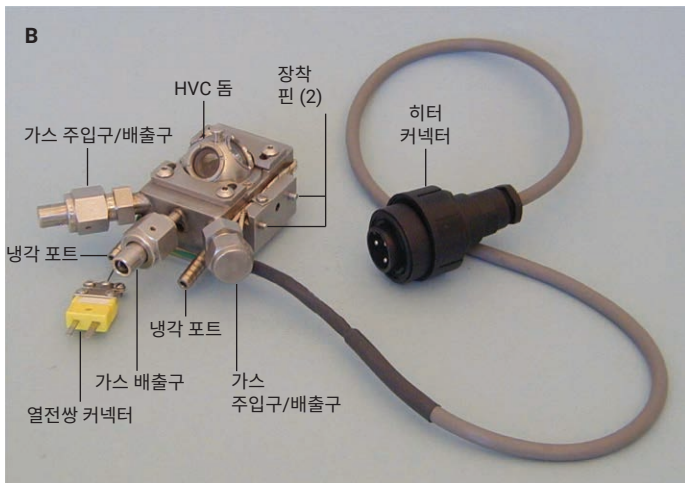
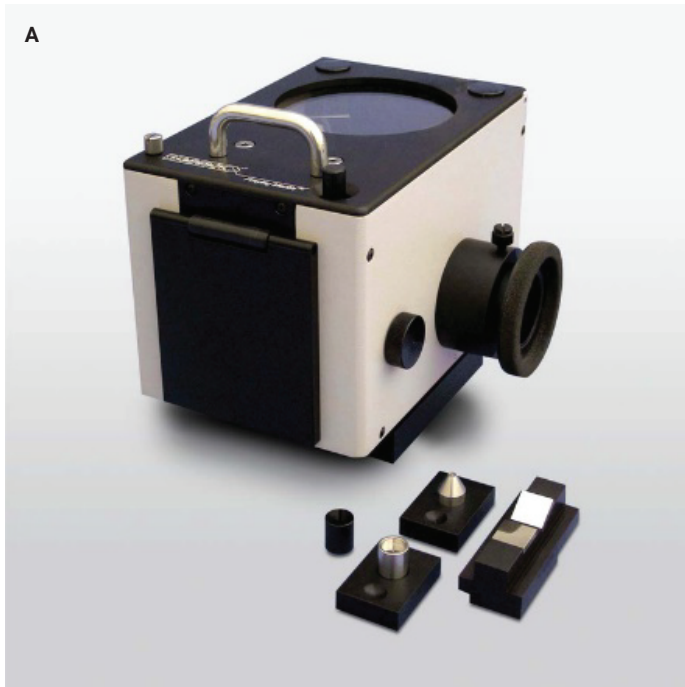


그림 2. (A) Praying Mantis 확산 반사 액세서리 (B) Praying Mantis용 고온 반응 챔버.

실험

기기 구성 및 워크플로

높은 반응 챔버가 장착된 Praying Mantis 액세서리와 함께 Cary 5000 UV-Vis-NIR 분광 광도계를 사용하여 확산 반사율 측정값을 수집했습니다. 기준 스펙트럼은 polytetrafluoroethylene(PTFE)을 사용하여 수집했습니다. 이 연구에 사용된 **Agilent Cary WinUV 소프트웨어**와 기기 작동 파라미터를 표 1에 나타내었습니다.

표 1. Agilent Cary 5000 UV-Vis-NIR 분광 광도계의 실험 파라미터

파라미터	설정
파장 범위	250~2,500nm
참조(베이스라인)	PTFE
데이터 간격	2nm
신호 평균화 시간	0.2초

기기 구성

다양한 온도에서 고체의 확산 반사율 측정을 수행하기 위해 다음 단계를 따랐습니다.

1. Praying Mantis 베이스 플레이트 전면에 있는 두 개의 동역학 나사가 분광기 바닥의 구멍에 맞물리도록 하면서 Praying Mantis 액세서리를 Cary 5000 UV-Vis-NIR 분광 광도계에 끼웠습니다. 잠금 장치 핸들을 사용하여 액세서리를 잠갔습니다.
2. Praying Mantis는 사전에 정렬되어 있지만 일반적으로 성능을 최적화하려면 약간의 조정이 필요합니다. 정렬 절차는 액세서리와 함께 제공된 정렬 기구를 이용해 지침에 따라 수행할 수 있습니다.
3. 베이스라인 PTFE 스펙트럼을 실온(RT)에서 수집했습니다. 표준 샘플링 컵(직경 6.3mm)에 PTFE를 넘치게 채운 다음 평평한 날을 사용하여 표면을 평평하게 깎아냈습니다. 검출기에서 신호가 최대화되도록 시료 스테이지의 높이를 조정했습니다.
4. 고온 반응 챔버의 시료 컵에 시료를 채우고 제공된 돔으로 고정했습니다.
5. 시료 스테이지를 제거하여 Praying Mantis에 고온 반응 챔버를 설치했습니다. 이 작업은 정렬 상태가 유지되도록 신중하게 수행했습니다.
6. 온도 제어 실험을 수행하기 위해 다음과 같이 고온 반응 챔버 (그림 3)에 여러 연결 작업을 수행했습니다.
 - A. 반응 챔버는 100°C 이상의 온도에서 작동해야 했기 때문에 물 순환기에 냉각 포트를 연결했습니다. 이 연구에서는 Agilent PCB-1500 순환 수조를 사용했습니다. 냉각 도관을 통해 흐르는 물 또는 냉각수는 시료 컵과 외부 챔버 사이에서 열을 더 효과적으로 분리시켜 O-링과 창 손상을 방지합니다. 냉각은 또한 외부 노이즈를 포함하여 원치 않는 스펙트럼 아티팩트를 최소화합니다.

B. 히터와 열전쌍은 Harrick Scientific Products, Inc.에서 제공한 온도 조절기(ATK-024-3)에 연결했습니다. 본 연구에서는 가스 주입구/배출구를 사용하지 않았으나, 진공이 필요한 경우 사용할 수 있습니다.

제공된 소프트웨어(Watlow EZ-Zone Configurator)를 사용하여 온도 조절기를 프로그래밍했습니다. 고온 반응 챔버가 원하는 온도에 도달하면 4분 동안 안정화한 다음, 표 1에 나열된 파라미터를 사용하여 스펙트럼을 수집했습니다. 최상의 성능을 유지하려면 시료를 추가하기 전에 Praying Mantis에서 HVC를 제거하는 것이 좋습니다.

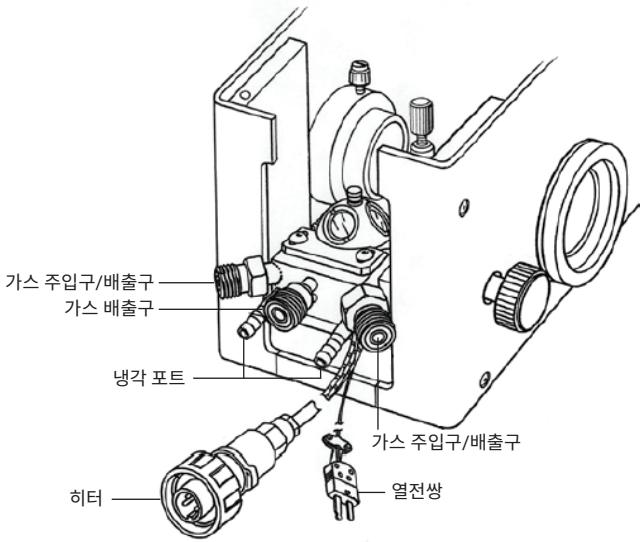


그림 3. Praying Mantis 액세서리에 설치된 고온 반응 챔버.

시료 분석

- SiO₂의 확산 반사 스펙트럼은 RT, 50, 100, 150, 200, 250 및 300°C에서 수집했습니다. 그런 다음 시료를 실온으로 냉각시키고 해당 스펙트럼을 수집했습니다
- NiSO₄·6H₂O의 확산 반사 스펙트럼은 RT, 100 및 150°C에서 수집했습니다

참고: 스펙트럼을 수집하기 전에 각 시료를 원하는 온도에서 최소 4분 동안 유지하여 평형에 도달하도록 했습니다. 시료와 동일한 온도에서 수집된 PTFE의 확산 반사 스펙트럼을 사용하여 베이스라인 보정을 적용했습니다.

결과 및 토의

Cary 5000 UV-Vis-NIR 분광 광도계는 매우 높은 흡광도 또는 매우 낮은 투과율/반사율 신호에서 작동하도록 설계되었습니다. 반사율이 낮은 시료 또는 소량의 시료에서 고정밀 판독값을 얻을 수 있습니다. 그림 4에서 볼 수 있듯이 Cary 5000은 RT에서 수집된 소량의 미세 분말 PTFE에 대해 매우 반복 가능한 스캔 결과를 생성했습니다.

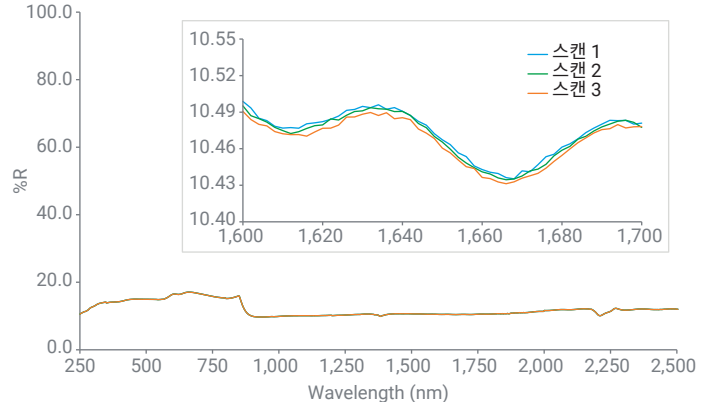


그림 4. Agilent Cary 5000 UV-Vis-NIR 분광 광도계를 사용하여 RT에서 획득한 PTFE 분말의 3회 반복 파장 스캔. 삽입된 그림은 1,600~1,700nm 사이의 파장 영역을 나타낸 것으로, 측정 반복성을 잘 보여줍니다.

다양한 온도에서 SiO₂의 확산 반사 스펙트럼

분말형 SiO₂의 확산 반사 스펙트럼은 RT부터 300°C까지 7가지 온도에서 기록했습니다. SiO₂의 용융점은 ~1,700°C이므로 이 실험의 온도 범위 내에서 스펙트럼이 안정적인 것으로 예상했습니다. 예상대로 가열 시 250~2,500nm의 파장 범위에서 큰 변화가 관찰되지 않았지만 RT에서 1,890nm의 피크 강도는 온도가 200°C까지 증가함에 따라 점차 감소했습니다. 그림 5에서 볼 수 있듯이 시료 온도가 250°C에 도달하면 피크가 완전히 사라져 SiO₂의 탈수 과정을 확인할 수 있었습니다.

흥미롭게도 1,890nm 피크는 시료가 RT로 냉각되었을 때 반환되었습니다(반응 챔버 내에서 시료가 식도록 방치함). 가역 탈수 및 재수화 과정은 SiO₂ 표면에 결합된 물 분자 때문입니다. 그림 5의 점선은 시료가 RT로 냉각되었을 때 수집된 “재수화된” SiO₂에 대해 얻은 스펙트럼을 보여줍니다.

참고: 400°C 이상 높은 온도에서의 측정은 UV-Vis 영역에서만 가능합니다. Cary 5000의 PbS 검출기는 NIR 방출에 민감하며 400°C 이상의 온도에서 포화되어 NIR 영역에서 유용한 정보를 제공하지 않습니다.

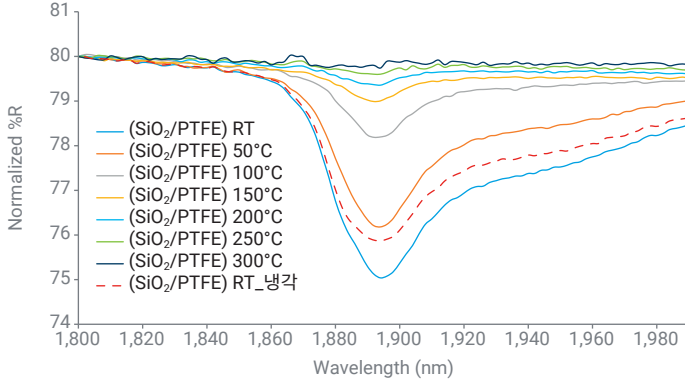


그림 5. RT에서 300°C까지 다양한 온도 지점에서 측정된 SiO₂의 확산 반사 스펙트럼입니다. 점선은 시료를 실온으로 식힐 때 수집된 트레이스를 나타냅니다.

NiSO₄·6H₂O의 고온 탈수

NiSO₄·6H₂O는 고온에서 탈수되는 청록색 염입니다. 탈수로 인해 노란색 무수 NiSO₄가 형성됩니다. 색상 변화는 육안으로 명확하게 볼 수 있습니다. 그림 6A는 최대 150°C까지 다양한 온도 지점에서 기록된 NiSO₄·6H₂O의 스펙트럼을 보여줍니다. RT에서는 가시 스펙트럼의 녹색 영역에 있는 490nm 스펙트럼에서 피크를 볼 수 있습니다. 시료가 가열됨에 따라 490nm의 피크는 강도가 감소하고 노란색 영역의 570nm에서 새로운 피크가 형성되어 무수 NiSO₄의 형성을 확인했습니다(그림 6).

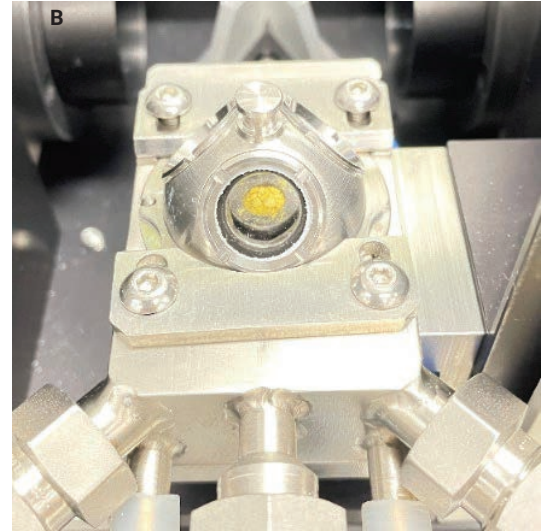
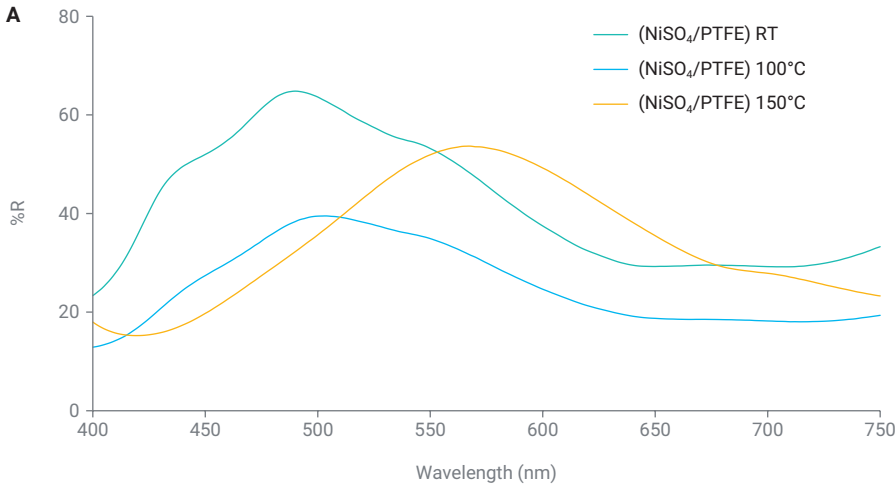


그림 6. (A) 25, 100 및 150°C에서 측정된 NiSO₄·6H₂O의 확산 반사 스펙트럼. (B) NiSO₄·6H₂O는 가열 시 노란색 무수 NiSO₄로 변환됩니다.

결론

Praying Mantis 확산 반사 액세서리를 장착한 Agilent Cary 5000 UV-Vis-NIR 분광 광도계를 사용하여 SiO_2 및 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 온도 유도 탈수를 연구했습니다.

Cary 5000의 넓은 동적 범위와 우수한 신호대 잡음비가 결합되어 소량의 분말형 시료에서 온도로 인한 변화를 연구하는 데 적합한 솔루션이 구현됩니다. 열적으로 안정적인 SiO_2 에서는 표면에 결합된 물 분자가 탈수됩니다. $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 녹색색은 고온에서 노란색 무수 분말로 변환되며, 이는 490nm에서 570nm로의 파장 이동에 해당합니다.

이러한 결과는 온도 조절 챔버와 결합된 확산 반사 분광기(DRS)가 분말 및 표면이 거친 고체와 같은 고체 물질의 온도 유도 변화를 연구하는 효과적인 분석법을 제공한다는 사실을 보여줍니다. 이 기기 구성은 지원되는 전이 금속 이온의 d-d 및 전하 이동 전이를 모두 조사할 수 있기 때문에 이중 촉매를 연구하는 데에도 유용합니다.

참고 문헌

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.

추가 정보

- 애질런트 고성능 UV-Vis, Cary 5000 UV-Vis-NIR 분광 광도계
- UV-Vis-NIR 응용을 위한 Agilent Cary WinUV 소프트웨어
- Agilent Cary UV-Vis 분광 광도계 액세서리
- Cary UV-Vis-NIR 기기용 Agilent Praying Mantis DRA
- UV-Vis 분광기 및 분광 광도계 FAQ

www.agilent.com

DE04678824

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2023
2023년 5월 4일, 한국에서 발행
5994-6104KO

한국애질런트테크놀로지스(주)
대한민국 서울특별시 서초구 강남대로 369,
A+ 에셋타워 9층, 06621
전화: 82-80-004-5090 (고객지원센터)
팩스: 82-2-3452-2451
이메일: korea-inquiry_lsca@agilent.com