

## 4P075

時間分解赤外分光法を用いた二酸化チタン光触媒によるピバル酸分解反応の追跡

(広島大院理, 広島大QuLiS)

前田晃宏・石橋孝章

### 【序】

二酸化チタン光触媒は、紫外光の照射によって正孔や電子を生成し、酸化還元反応を引き起こして有機物を分解することから、汚染物質の分解をはじめとする様々な用途に利用されている。二酸化チタン光触媒反応機構の中で、ピバル酸(トリメチル酢酸;  $(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$ )の分解反応はルチル型二酸化チタン単結晶(110)面をモデル系として詳しく研究されており、主にイソブテンを生成することが明らかになっている<sup>[1]</sup>。本研究では、より実用的に用いられている粉体の二酸化チタン光触媒上でのピバル酸の分解反応機構を明らかにすることを目的として、マイクロ秒～ミリ秒領域における時間分解赤外分光測定を行った。

### 【実験】

二酸化チタン光触媒には白金1wt%を担持した二酸化チタン粉末(参照触媒TIO-4)を $\text{CaF}_2$ 板上に塗布し250 °Cで1時間焼成した後冷却したものを用いた。これを50 °Cでピバル酸蒸気(1.8 Torr)に曝露させることで、二酸化チタン光触媒上に吸着させ、測定試料とした。

試料に紫外励起光(Nd:YAGレーザーの3倍波 355 nm, 1.5 mJ/pulse)を1 Hzで繰り返し照射することで反応を開始させ、その後の反応の様子を自作のAC結合方式分散型赤外分光器(赤外光源に $\text{MoSi}_2$ 、検出器にMCTを使用)を用いて測定した。なお、装置の時間分解能は約50 nsである。(図1)

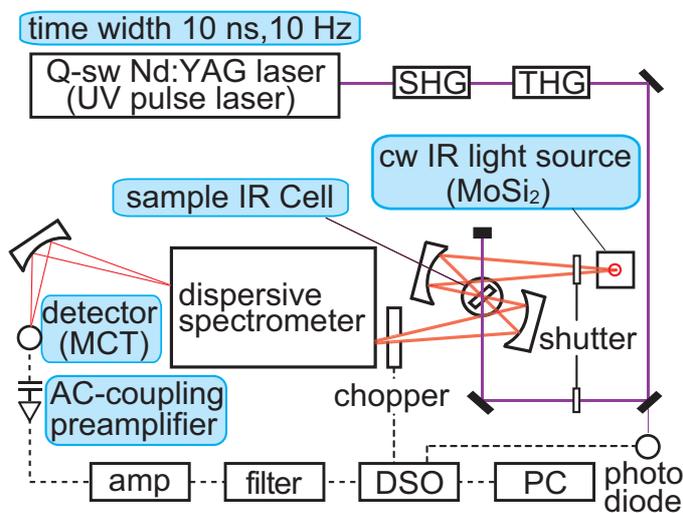


図1 実験に用いた時間分解赤外分光器<sup>[2]</sup>

### 【結果】

図2 (b)に、紫外光の照射に伴うピバル酸分解過程における時間分解赤外吸収差スペクトルを示した。反応前の定常状態における試料の赤外吸収(図2 (a))と比較すると、紫外光照射後、吸着したピバル酸に由来する $1425\text{ cm}^{-1}$ 及び $1210\text{ cm}^{-1}$ のバンドと、セル内に存在する非吸着のピバル酸ガスに由来する $1715\text{ cm}^{-1}$ のバンドが減少していることが分かる。

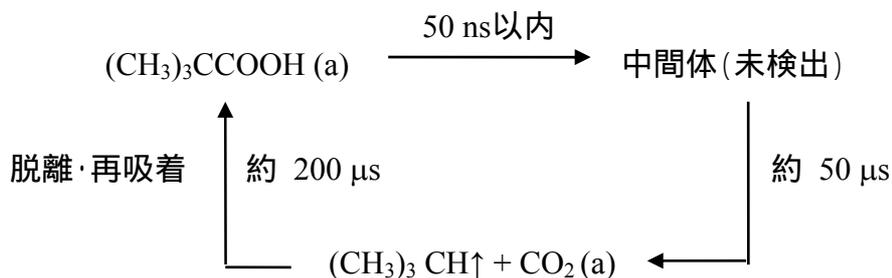
一方、生成物由来と思われるバンドの増加が $1480\text{ cm}^{-1}$ 及び $1380\text{ cm}^{-1}$ に見られたが、ルチル型二酸化チタン単結晶(110)面で生成するイソブテン(図2 (d))に見られるような $1660\text{ cm}^{-1}$

付近のバンドの増加が見られなかった。このことから、生成物はイソブテンではなく、イソブタン(図2(c))であると考えられた。また、1580 cm<sup>-1</sup>付近にもバンドの増加が見られ、これは二酸化チタン表面に吸着した二酸化炭素に帰属した<sup>[3]</sup>。

さらに各バンドの強度の時間変化を検討した。その結果、吸着ピバル酸は50 ns以内に分解されるが、生成物であるイソブタン・二酸化炭素の生

成には50 μs程度の時間を要し、気相側からの未反応のピバル酸分子の触媒への吸着過程には200 μs程度の時間を要することが分かった。

以上のことからピバル酸は、白金担持済み粉体二酸化チタン触媒上では以下のような反応サイクルでイソブタンと二酸化炭素に分解されることが分かった。



### 【参考文献】

- [1] M. A. Henderson, J. M. White, H. Uetsuka, H. Onishi, J. Am. Chem. Soc., **125**, 14974, (2003).  
 [2] K. Iwata, H. Hamaguchi, Appl. Spectrosc., **44**, 1431, (1990).  
 [3] W Su, J Zhang, Z Feng, T Chen, P Ying, C Li, J. Phys. Chem. C, **112**, 7710, (2008).

分解能はいずれも8 cm<sup>-1</sup>

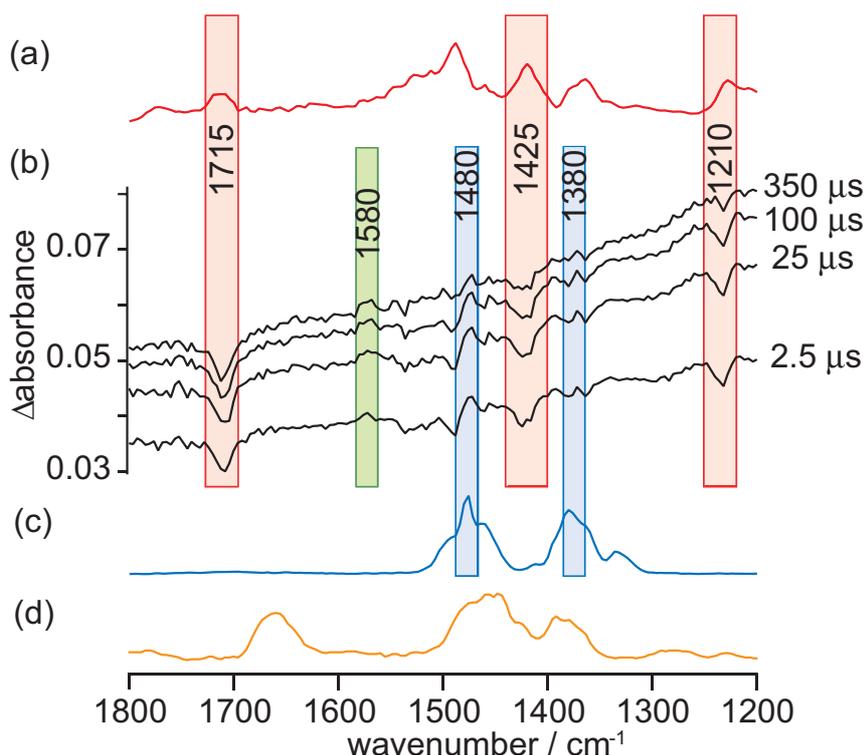


図2 (a)ガスセル中でピバル酸蒸気に曝露している試料の赤外吸収  
 (b)反応前~反応開始後350 μsでの時間分解赤外吸収変化  
 (c)イソブタンガスの赤外吸収  
 (d)イソブテンガスの赤外吸収