

1P060

時間分解赤外分光法による

二酸化チタン光触媒上での低級カルボン酸分解反応の研究

(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、汚染物質の分解に利用されている。本研究では、粉体の二酸化チタン光触媒上における低級カルボン酸(プロピオン酸: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$, イソ酪酸: $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$, ピバル酸: $(\text{CH}_3)_3\text{CCOOH}$)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 CaF_2 板上に塗布し、紫外光照射下 300 °Cで約1時間焼成した後、冷却したものをを用いた。これを反応物(プロピオン酸, イソ酪酸, ピバル酸)の蒸気に 50 °Cで暴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。反応物を入れた試料瓶と測定セルを接続することで、分解反応後も反応物蒸気が減

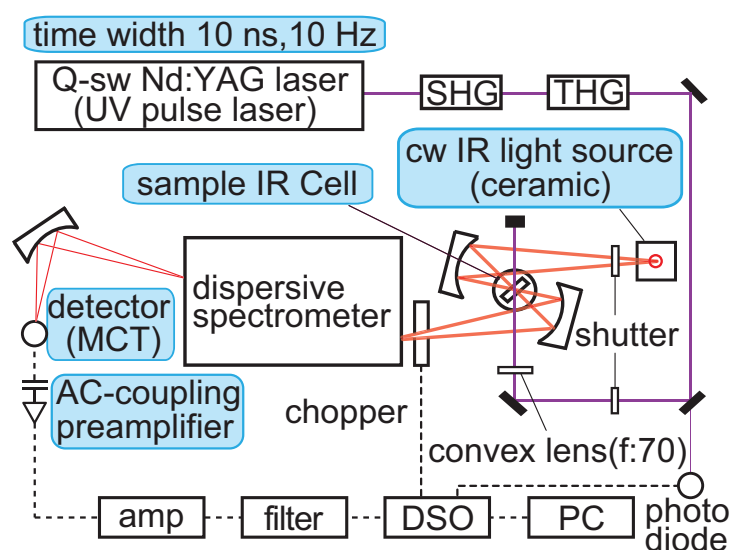


図1 時間分解赤外分光装置^[1]

らないよう工夫して測定している。その後、試料に紫外励起光(Nd:YAGレーザーの3倍波 355 nm, 6.0 mJ/pulse, 10 Hz)を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(赤外光源はセラミック光源, 検出器に光起電力型MCTを使用)を用いて測定した。(図1)なお、時間分解能は検出器の前置増幅器によって制限され約 200 nsである。

【結果と考察】

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す。ここで、差スペクトルは上向きの変化が吸収の増加, 下向きの変化が吸収の減少をそれぞれ示

す。紫外光照射前における試料の赤外吸収(図2(a))と比較すると、吸着したピバル酸に由来する1490 cm^{-1} , 1422 cm^{-1} , 1368 cm^{-1} , 1230 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1714 cm^{-1} , 1208 cm^{-1} のバンド, その両方を含む1302 cm^{-1} のバ

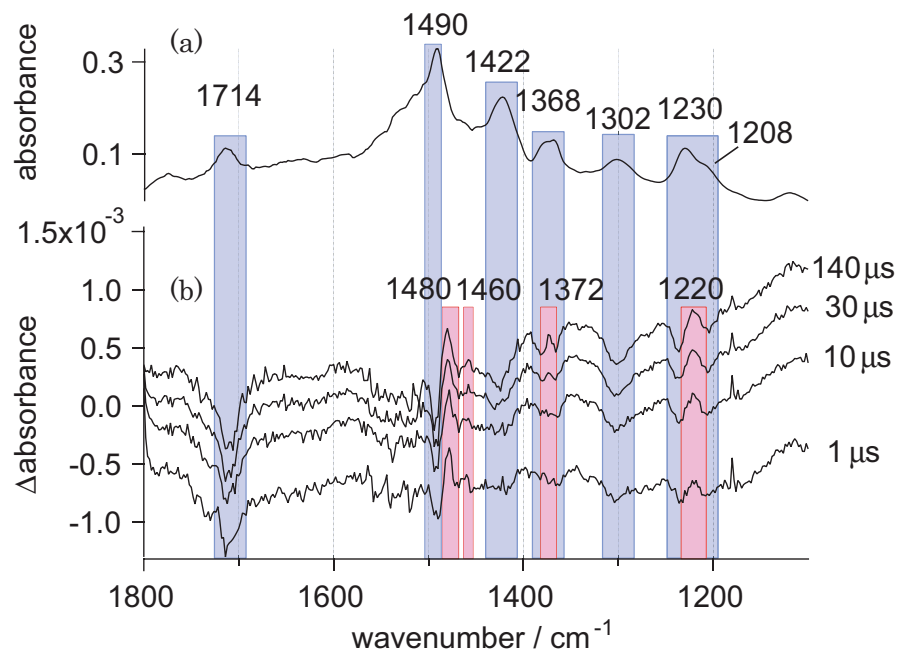


図2(a) ピバル酸を吸着させた二酸化チタンの紫外光照射前の赤外吸収
(b) 紫外光照射から140 μs 後までの時間分解赤外吸収変化
波数分解能は約 8 cm^{-1}

ンドが全て減少していることが分かる。ルチル型単結晶(110)面における, HREELSを用いたピバル酸吸着種の測定結果^[2]を参考にして, 1422 cm^{-1} 付近のバンドはOCO伸縮に, 1230 cm^{-1} 付近のバンドは CH_3 横揺れに帰属した。

一方, バンドの増加が1480 cm^{-1} , 1460 cm^{-1} , 1372 cm^{-1} , 1220 cm^{-1} に見られた。バンド面積の時間変化を見ると, 1480 cm^{-1} 及び1220 cm^{-1} のバンドは50 μs 以内に強度が最大になるが, 1372 cm^{-1} のバンドは1 ms後に最大になる。このことから, 1480 cm^{-1} 及び1220 cm^{-1} のバンドをもつ過渡種と1372 cm^{-1} のバンドをもつ生成物が見えている可能性があり, その詳細について現在検討中である。

さらに, イソ酪酸及びプロピオン酸の分解生成過程についても同様に評価したところ, プロピオン酸においても時間挙動の異なる複数の生成物が観測された。これについても現在検討中である。

また, 3種類の反応物の反応過程を比較したところ, 分解, 生成, 表面脱離ともプロピオン酸の反応速度が一番早く, 次いでイソ酪酸, ピバル酸の順になっていることが分かった。これは, カルボン酸の α 炭素についたメチル基の数によって分解されやすさが異なっており, メチル基が少ないほど二酸化チタンに分解されやすいことを示していると考えている。

【参考文献】

[1] K. Iwata, H. Hamaguchi, *Appl. Spectrosc.*, **44**, 1431 (1990) .

[2] I. Lyubinetzky, Z.Q.Yu, M. A. Henderson, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 4342 (2007).