

二酸化チタン光触媒によるピバル酸分解反応過程の雰囲気依存性— 時間分解赤外分光法を用いた観測

(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、紫外光の照射に伴って酸化還元反応を引き起こすことで有機物を分解する半導体であり、水の光分解や汚染物質の分解などの用途に利用されている。しかし、その反応過程に関しては複雑でありあまり詳しく調べられていない。本研究では、粉体の二酸化チタン参照触媒TIO-4によるピバル酸($(\text{CH}_3)_3\text{CCOOH}$)の分解反応過程が、無酸素無水条件下、酸素存在下、水蒸気存在下の三種類の条件下でどのように異なるか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、冷却したものを用いた。これを反応物であるピバル酸の蒸気に 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らないよう工夫して測定している。また、酸素および水蒸気存在下における実験では、試料をピバル酸に暴露し

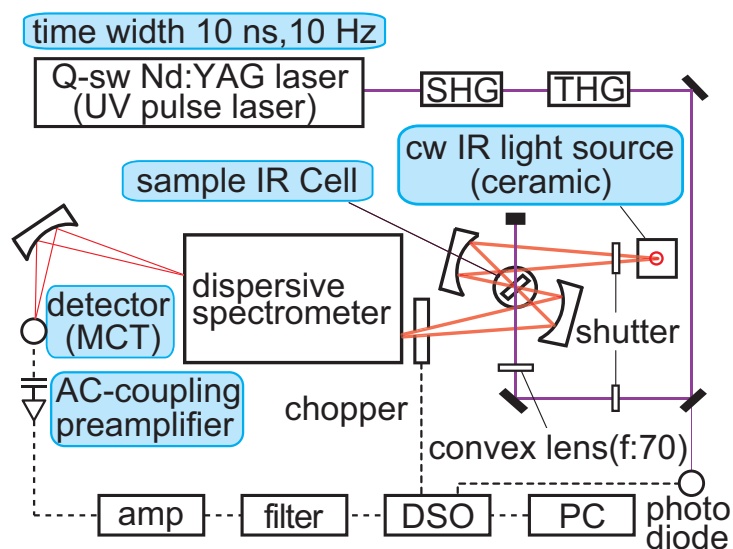


図1 時間分解赤外分光装置¹⁾

た後、各気体を5 Torr追加充填した後10分間放置してから測定をしている。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)、図3(b)、図4(b)に、それぞれ無酸素無水条件下、酸素存在下、水蒸気存在下における、紫外光の照射に伴うピバル酸分解過程の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表

す。まず、バックグラウンドとして励起電子による非常にブロードな赤外吸収が見えており、その上に乗る形でピークの変化が現れている。雰囲気によってバックグラウンドが異なっているのは、無酸素無水条件下、酸素存在下、水蒸気存在下でそれぞれ励起電子の消費のされ方が異なっているからだと考えられる。

どの条件下においても、吸着ピバル酸に帰属できる 1490 cm^{-1} 、 1422 cm^{-1} 、 1368 cm^{-1} 、 1230 cm^{-1} においてピークの減少が見られ、吸着ピバル酸が分解によって消費されていることを示している。また、無酸素無水条件下で確認できる 1714 cm^{-1} 、 1302 cm^{-1} 、 1208 cm^{-1} 付近の減少は、気相中のピバル酸の減少によるものである。

一方で、全ての条件下で 1477 cm^{-1} 、 1370 cm^{-1} にピークの増加が見られ、これはイソブタンの生成に帰属できる。²⁾ さらに無酸素無水状態下においては 1456 cm^{-1} に過渡種によると考えられるピークが見られ、これはt-butyl radicalに帰属できる²⁾が、このピークは酸素存在下及び水蒸気存在下においては観測されず、過渡種が酸素や水蒸気によって時間分解能より早く消費されたと考えられる。また、酸素存在下と水蒸気存在下とを比較すると、水蒸気存在下でのみ、 1318 cm^{-1} にピークの増加が見られ、そのピーク位置と時間挙動からイソブタン以外の生成物に帰属できると考えられ、現在検討中である。

【参考文献】

- 1) A. Yamakata, T. Ishibashi, H. Onishi, *Chem. Phys. Lett.*, **333**, 271 (2001).
- 2) 前田, 石橋, 第3回分子科学討論会, 1P060 (2009).

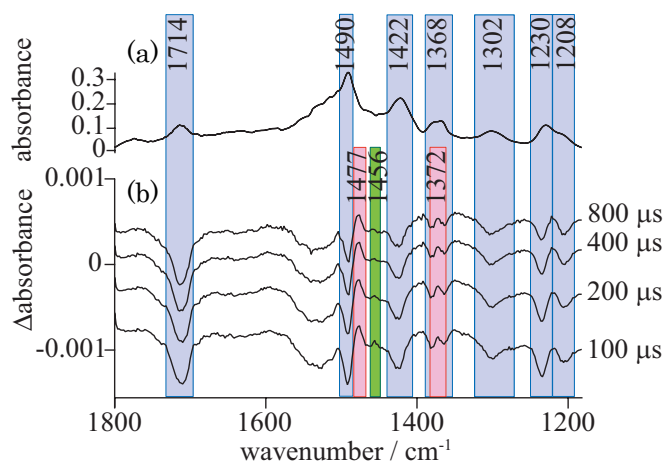


図2 (a) 定常状態における反応物の赤外スペクトル
(b) 無酸素無水状態におけるピバル酸分解反応の時間分解赤外差スペクトル

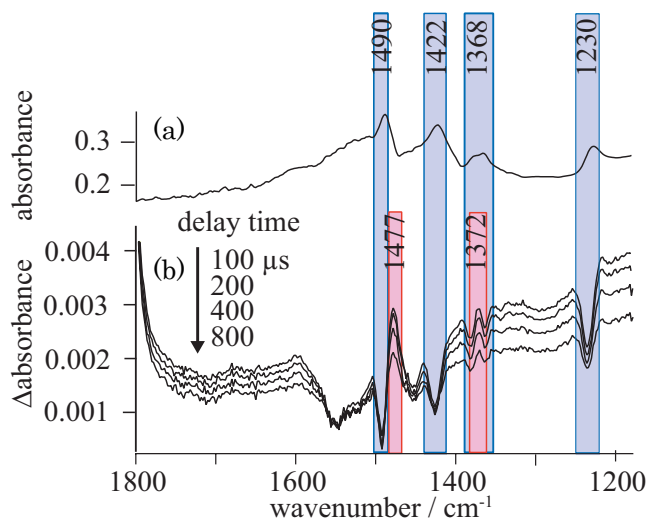


図3 (a) 定常状態における反応物の赤外スペクトル
(b) 酸素 (5 Torr) 存在下におけるピバル酸分解反応の時間分解赤外差スペクトル

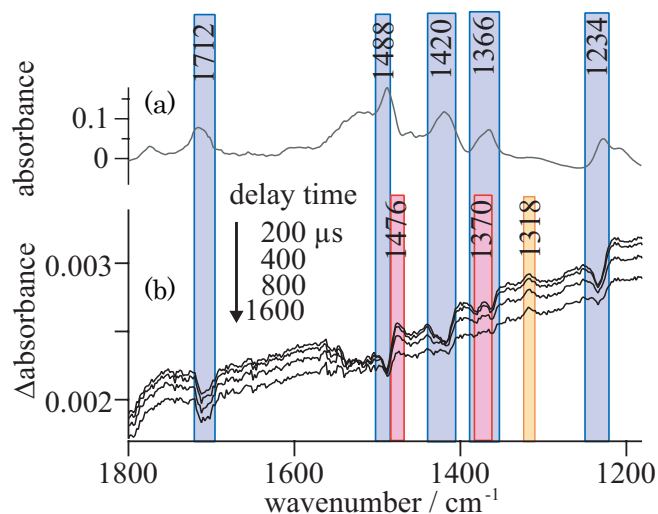


図4 (a) 定常状態における反応物の赤外スペクトル
(b) 水蒸気 (5 Torr) 存在下におけるピバル酸分解反応の時間分解赤外差スペクトル