

2P-007 マトリックス単離赤外分光法による酸化チタン光触媒反応の解析

- アルコールについて -

(広島大院理¹, 広島大OULIS²) 沖村真理¹, 赤井伸行², 勝本之晶¹, 大野啓一¹

[序論]

酸化チタンは、光反応と光親水化の二つの機能を示すことが知られており、広く社会で利用されている[1]。また、最近では酸化チタンを用いた NO_x や SO_x といった大気汚染物質の分解反応についても研究されている。このように、酸化チタンの光触媒反応についての応用研究は盛んであるが、その反応素過程についての基礎研究は未だ解明されていないことが多い。そこで、本研究では、マトリックス単離赤外分光法を用いてラジカルなどの反応中間体の検出を試み、酸化チタン表面上での光分解反応の素過程を明らかにすることを目的とした。

[実験方法]

光触媒活性の高いアナターゼ型の酸化チタン（和光純薬，5 μm ）を試料として用いた。測定にはフーリエ変換赤外分光光度計(Jasco, FT/IR-615)を使用し、検出器はMCTを用いた。分解能は 1 cm^{-1} ，積算回数 100 回で測定した。光路中の水蒸気の妨害を防ぐために、光度計内を乾燥空気でパージした。光反応の光源には、超高圧水銀灯（USHIO SX-UI500HQ, 500W）を用い、水フィルターで熱線を遮断し、光学フィルターで波長を選択した。

[結果と考察]

1. TiO_2/ZnSe 基板上での光反応（12 K）

酸化チタンを塗布した ZnSe 基板を 12 K に冷却し、その上にメタノール：酸素：Ar = 1：250：600 の試料を吹き付けた。300nm の光照射およびアニーリングによる赤外スペクトルの変化を調べた。図 1 に、それらのスペクトルを示す。光照射で、高波数にブロードな裾をひく 900 cm^{-1} のバンドが観測される。これは酸化チタンの電子遷移による吸収である[2]。光照射によって、モノマーのメタノールのバンド強度が減少し、それらのバンドの近傍にメタノールや水との凝集による会合体バンドと、新たに $1047, 1124, 1133, 1367\text{ cm}^{-1}$ にバンドが観測された。

新たに観測された前者 3 本のバンドは、メタノールが酸化チタン上に化学吸着した CH_3OTi のバンドに、後者の 1 本は HCOOTi によるものと帰属できた[3]。しかしながら、光触媒作用によるメタノールの分解に伴うその他の反応生成物や中間体に由来するバンドは観測されなかった。これは、酸化チタン光触媒反応で生成したその他の中間体や生成物は、酸化チタンにより、すぐに分解され検出できるほどの量が存在しないことによるものと考えられる。

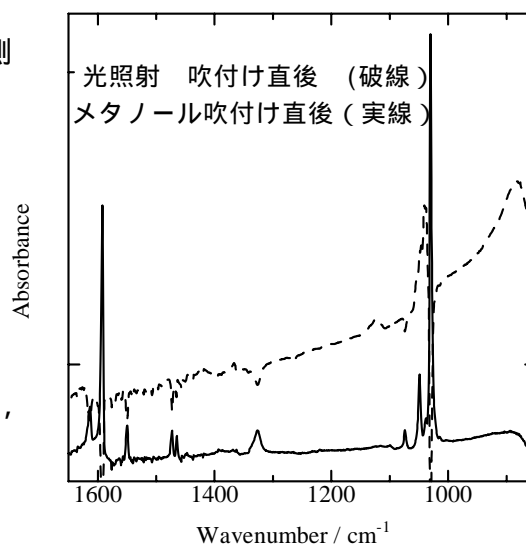


図 1 12 K で TiO_2 上にメタノールの混合ガスを吸着させた赤外スペクトル

2. TiO₂/メッシュ上での光反応 (298 K)

室温で酸化チタンを塗布したメッシュを通過させた直後の試料を, 12 K に冷却した CsI 板にマトリックス単離した。図 2 に, CsI 基板にメタノール : 酸素 : Ar = 1 : 250 : 600 の試料を吹き付けた赤外吸収スペクトルを示す。370 nm の光を照射しながら吹き付けた試料には 1497, 1740, 1870 cm⁻¹ に新たな光反応生成物に由来すると思われるバンドが現れた。1497 と 1740 cm⁻¹ のバンドはホルムアルデヒドと同定された。一方, 1870 cm⁻¹ のバンドは HCO・ラジカルに由来するものと考えられる[4]。図 3 に, CH 伸縮領域の赤外吸収スペクトルを示す。370 nm の光を照射しながら吹き付けた試料には 2715, 2794, 2813, 2858, 2882 cm⁻¹ に新たな光反応生成物と見られるバンドが現れた。2794, 2813 cm⁻¹ のバンドは, ホルムアルデヒドによるものである。

メタノールは 300 nm に吸収帯をもたないため, 図 1 - 3 より, 酸化チタンによる光触媒作用でメタノールが分解したことがわかる。また, メタノールからの光反応生成物としてホルムアルデヒドおよび HCO・ラジカルが観測されたことから, 光触媒作用によって生成したホルムアルデヒドとメタノールが反応して, H⁺ が解離したと考えられる。酸素が存在する時と酸素がない時を比較すると, メタノールの分解は酸素の存在によって促進されることがわかった。現在, 水, 大気, 他のアルコールについても比較検討している。

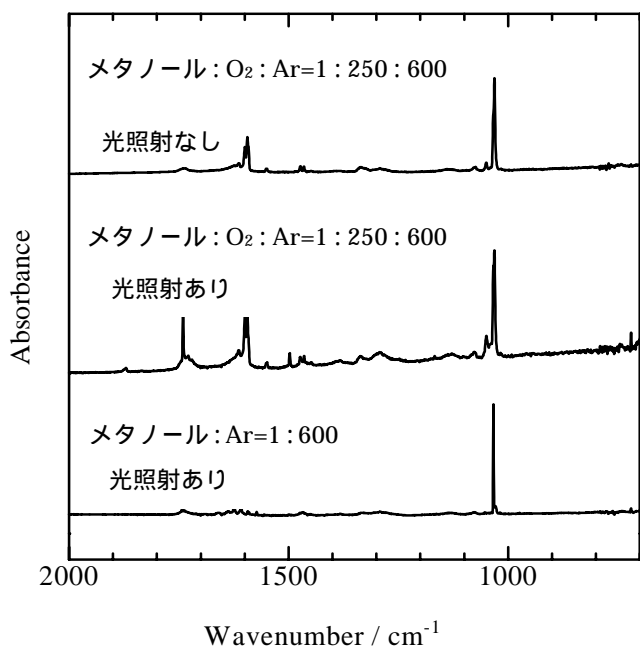


図 2 TiO₂ 上を通したメタノールの 700–2000 cm⁻¹ の赤外スペクトル

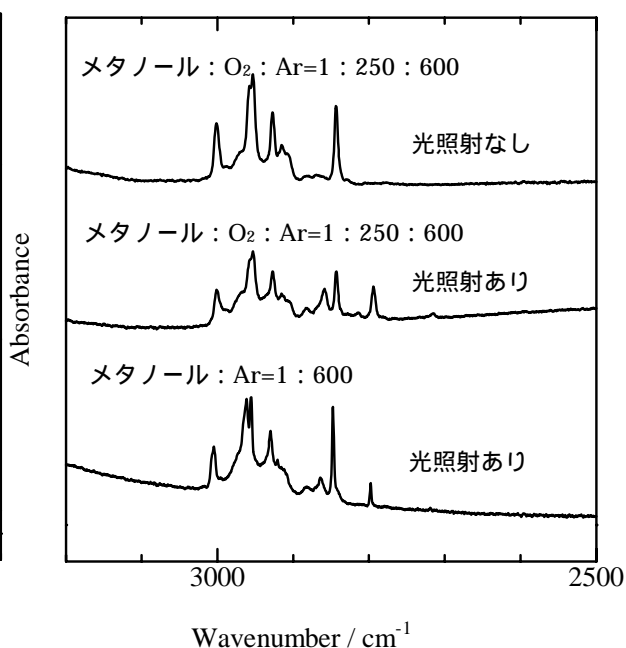


図 3 TiO₂ 上を通したメタノールの 2500–3200 cm⁻¹ の赤外スペクトル

参考文献

- [1] 藤嶋 昭 ほか 著, 「光触媒のしくみ」, 日本実業出版社(2000). [2] S. H. Szczepankiewicz, J. A. Moss, and M. R. Hoffmann, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 2922 (2002). [3] C.-C. Chuang, C.-C. Chen, and J.-L. Lin, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 2439 (1999). [4] R. Yang, L. Yu, A. Zeng, and M. Zhou, *J. Phys. Chem. A*, **108**, 4228 (2004).