

2B2b

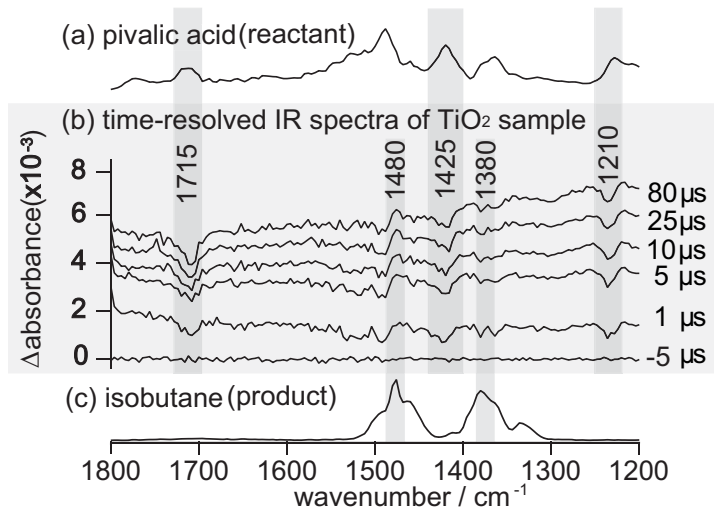
二酸化チタン光触媒によるピバル酸分解反応の時間分解赤外分光 (広島大院理・広島大 QuLiS) ○前田晃宏・石橋孝章

【序】二酸化チタンによる光触媒反応は、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。この反応では、紫外光の照射によって生成した正孔や電子が、酸化還元反応を引き起こして有機物を分解する。

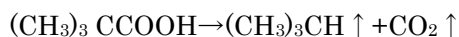
二酸化チタン光触媒反応の中で、ピバル酸（トリメチル酢酸）の分解反応は、ルチル型二酸化チタン単結晶(110)面を反応系のモデルとして詳しく研究されている。それによると、分解の結果主にイソブテンが生成することが明らかになっている。^[1] 本研究では、より実用的な系である粉体の二酸化チタン光触媒上でのピバル酸の分解反応機構を明らかにすることを目的として、マイクロ秒～ミリ秒領域における時間分解赤外分光測定を行った。

【実験】二酸化チタン光触媒には白金 1 wt%を担持した二酸化チタン粉末（参照触媒TIO-4）をCaF₂板上に塗布したものをを用いた。これを 50 °Cに加熱してピバル酸蒸気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。測定装置には、赤外光源にMoSi₂、検出器にMCTを用いた自作のAC結合方式分散型赤外分光器を使用した。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で繰り返し照射し、開始した反応を時間分解赤外分光器で測定した。

【結果】図(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。ピバル酸蒸気に曝露させた状態で測定した、反応前の光触媒試料の赤外吸収(図(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 cm⁻¹及び 1210 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 cm⁻¹のバンドが減少していることが分かる。同時に、生成物由来と思われるバンドが 1480 cm⁻¹と 1380 cm⁻¹に見られた。これらのバンドはイソブタンガス(図(c))のバンドと一致している。また、生成物のバンドとしてイソブテンに特徴的な約 1650 cm⁻¹にあるC=C二重結合の振動バンドが観測されていない。このことから、粉体触媒上では次のような反応でイソブタンが生成していると考えられる。



図(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 80 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



講演ではこのスペクトルの時間変化をもとに分解過程について考察していく予定である。

【参考文献】 [1] M. A. Henderson; J. M. White; H. Uetsuka; H. Onishi; *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14974.