

# Application News

## No. A489

光吸収分析  
Spectrophotometric Analysis

### ラピッドスキャンによる酸化チタン粉末へのピリジン吸着反応追跡

High Speed Monitoring of Pyridine Adsorbing on Surface of TiO<sub>2</sub> Powder by Rapid Scan

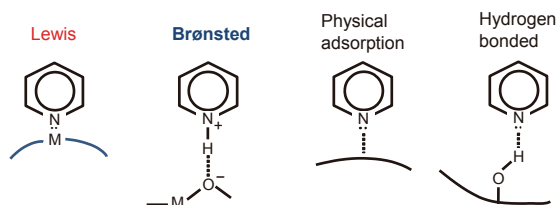
石油精製，石油化学，ガス精製，食品，ファインケミカル，バイオケミカルなどの産業分野において触媒は反応の促進という重要な役割を担っており，新たな触媒の研究開発がますます重要とされています。酸化チタン (TiO<sub>2</sub>) は異なる結晶構造をもち，光触媒物質としてよく知られています。今回は FTIR のラピッドスキャン機能を用いて結晶構造の異なる 2 種の TiO<sub>2</sub> 粉末を評価しました。

H. Taniguchi S. Takeuchi

#### ■ピリジン吸着測定による触媒評価

Catalytic Characterization by Pyridine Adsorbing

TiO<sub>2</sub> などの固体酸化物は触媒として広く用いられています。その表面には，相手分子にプロトンを与えるブレンステッド酸点 (B 酸点) や，相手分子から電子対を受け取るルイス酸点 (L 酸点) が存在します。これらの酸点の識別は，ピリジンなどの塩基性分子を固体酸化物表面に吸着させて赤外スペクトルを測定することで可能です。ルイス酸点では，ピリジン分子は固体酸化物と配位結合して 1440 cm<sup>-1</sup> 付近に特徴的なピークが観測されます。また，ブレンステッド酸点ではピリジン分子はピリジニウムイオンとなり，1540 cm<sup>-1</sup> 付近に特徴的なピークが観測されます。さらに，触媒物質とピリジンの間には物理吸着や水素結合も存在します。物理吸着に由来するピークは 1585 cm<sup>-1</sup> や 1435 cm<sup>-1</sup> 付近に観測され，その強度は触媒の表面特性に依存します。触媒物質が水酸基を持つ場合には 1600 cm<sup>-1</sup> 付近に特徴的なピークが観測されます。<sup>1)</sup> これらの結合状態の模式図を Fig. 1 に示します。



ブレンステッド酸 (B酸) : 相手分子にプロトン (H<sup>+</sup>) を与える  
ルイス酸 (L酸) : 相手分子から電子対を受け取る

Fig. 1 ピリジンの吸着形態  
Configuration of Pyridine Adsorbed on Metal Oxide

#### ■測定

Measurement

異なる結晶構造を持つ Spindle 型と Cubic 型の TiO<sub>2</sub> 粉末 15 mg 程度をディスク状に成型し，前処理として，加熱真空対応透過セルを用いて減圧状態，200 °C 加熱にて 1 時間放

置しました。次に室温に戻した試料ディスクをバックグラウンド測定した後，ラピッドスキャン測定を開始し，ピリジン蒸気を一気に導入しました。FTIR の測定条件を Table 1 に示します。また，別途測定した試料粉末の粒子径と比表面積を Table 2 に示します。さらに，チャンバーを設置した FTIR とセル中にセットした試料ディスクの写真を Fig. 2 に示します。

Table 1 FTIR の測定条件  
FTIR Measurement Conditions

Instrument	: IRTracer-100
Resolution	: 4 cm <sup>-1</sup>
Accumulation	: 1
Apodization	: Happ-Genzel
Detector	: MCT
Measurement Interval	: 0.19 second
Measurement Time	: 60 seconds

Table 2 試料粉末の粒子径と比表面積  
Particle Size and Specific Surface of Sample Powder

	Particle Size	Specific Surface
Spindle	205 ± 75 nm	49 m <sup>2</sup> /g
Cubic	18 ± 5 nm	52 m <sup>2</sup> /g

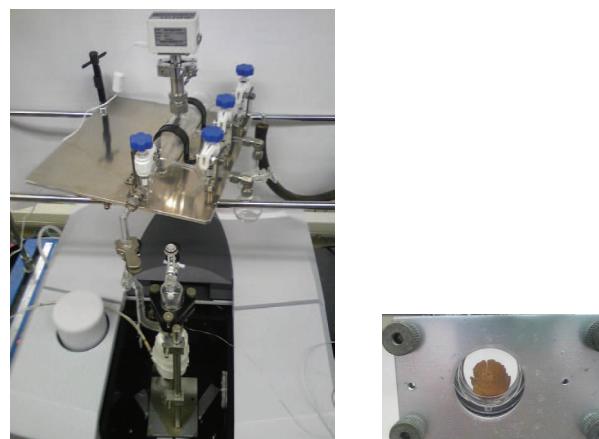


Fig. 2 チャンバーを設置した FTIR (左) とセル中にセットした試料ディスク (右) の写真  
IRTracer-100 Mounting an Environmental Chamber (left) and Tablet of TiO<sub>2</sub> in an Environmental Chamber

ピリジン導入時のスペクトル変化を Fig. 3 に示します。Spindle 型では，ピリジンの吸着初期から 1444cm<sup>-1</sup> 付近の L 酸のピークが大きくなり始めた後，1438cm<sup>-1</sup> 付近の物理吸着のピークが後を追って大きくなっています。一方，Cubic 型では，ピリジンの吸着初期には 1444cm<sup>-1</sup> 付近の L 酸のピークが現れますが，強度は弱く徐々に物理吸着のピークが強くなっていきます。

両検体の比表面積は同程度にもかかわらず、L 酸のピーク面積は Cubic 型よりも Spindle 型の方が大きく、これは L 酸として機能する配位欠損サイトが多く存在することを示しています。また、ピリジン導入時のピーク変化と電子顕微鏡写真を Fig. 4 に示します。1444 cm<sup>-1</sup> および 1438 cm<sup>-1</sup> の

ピークの変化を比較すると、Spindle 型は Cubic 型に比べて変化の立ち上がりが急であり、吸着速度が速いことを示唆しています。これらの結果から、Spindle の方が触媒活性が高いと考えられます。

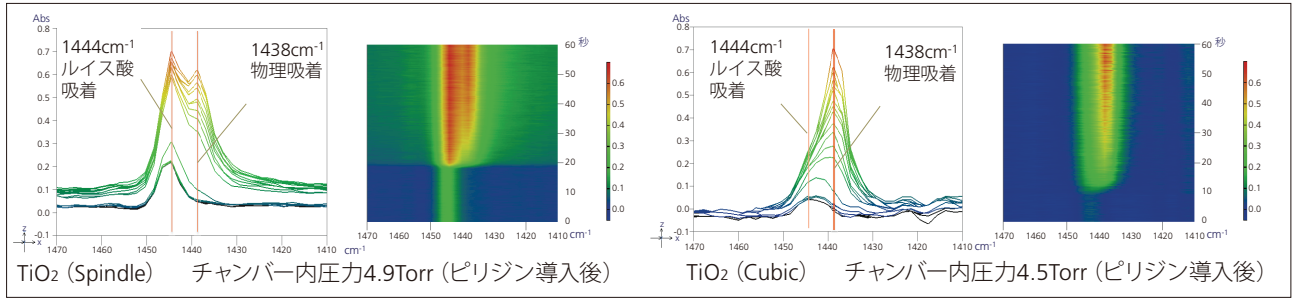


Fig. 3 ピリジン導入時のスペクトル変化 (左: スペクトル重ね書き 右: 2D プロット)  
Infrared Spectra (Left) and 2D Plot (Right) of Pyridine Adsorbing on Surface of TiO<sub>2</sub> Powder

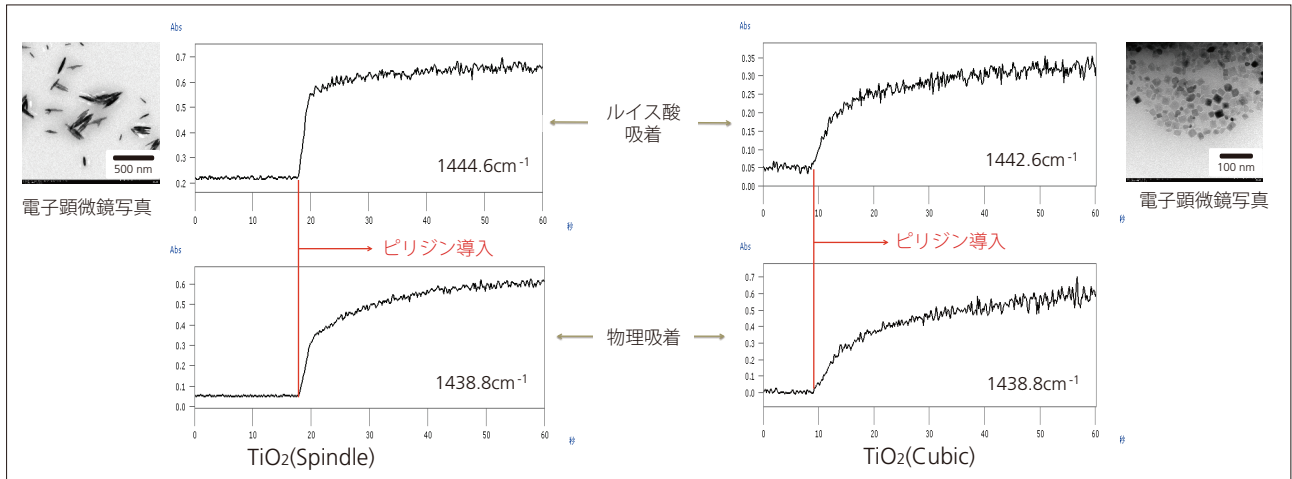


Fig. 4 ピリジン導入時のピーク変化と電子顕微鏡写真  
Time-Course Graphs of Peak Intensity for Lewis Acid Position and Physical Adsorption and Micrographs of TiO<sub>2</sub> Powder

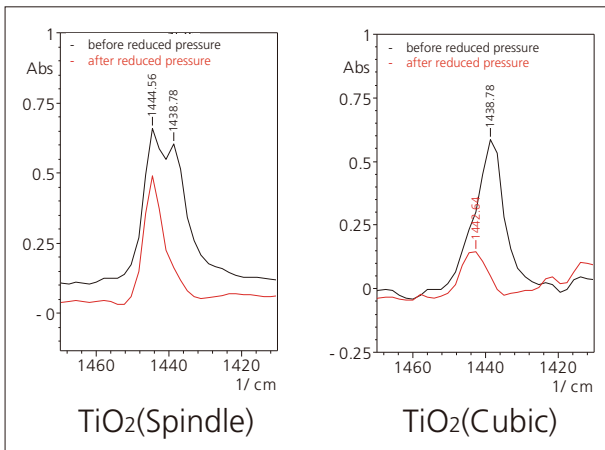


Fig. 5 ピリジン排気前後のスペクトル  
Spectra before and after Reduced Pressure of Pyridine

補足として、ピリジン導入後 5 Torr 程度で安定した後、系内のピリジンを 0.3 Torr 程度まで排気してスペクトルを測定した結果を Fig. 5 に示します。両検体ともに 1438 cm<sup>-1</sup> 付近の物理吸着ピークがほぼ消失しています。

## ■ まとめ

ラピッドスキャンによる FTIR 測定により、固体酸化物表面へのピリジン吸着過程を短時間 (数十秒) で詳細に観察することができました。

本測定は、東北大学多元物質科学研究所 村松淳司教授より試料をご提供いただきました。また実験方法については東京工業大学応用セラミックス研究所原研究室 中島清隆助教よりご指導いただきました。厚く御礼申し上げます。

- 1) (M.I. 262 Zaki et al. / Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 190 (2001) 261-274)