

## Application News



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 ズ,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

TiO2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>11</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 TiO2 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 ℃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 m²/g
Cubic	18 ± 5 nm	52 m²/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. 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)



※本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。 改訂版は下記の会員制 Web Solutions Navigator で閲覧できます。 https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm

https://solutions.shimadzu.co.jp/ 会員制Webの閲覧だけでなく、いろいろな情報サービスが受けられます。

会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。