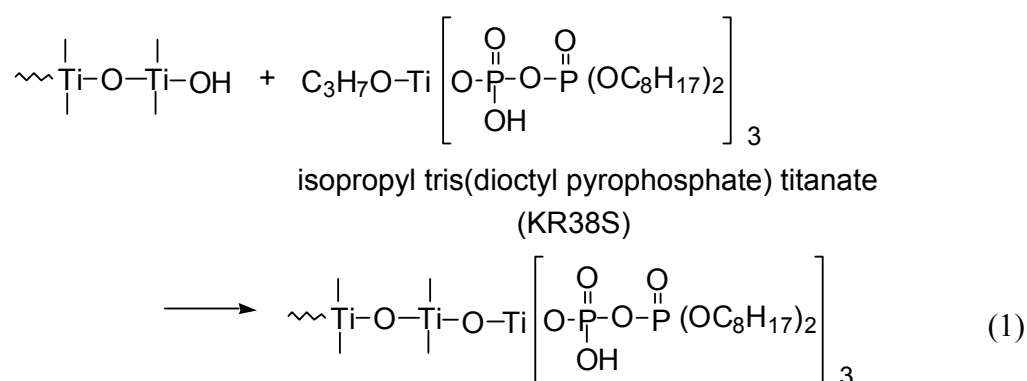


光触媒反応の磁場効果

(埼玉大理) ○若狭雅信・須田幸子

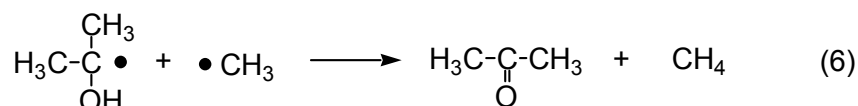
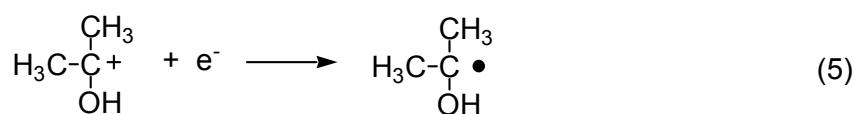
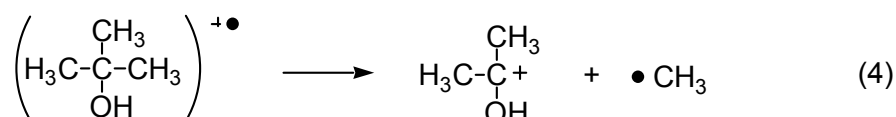
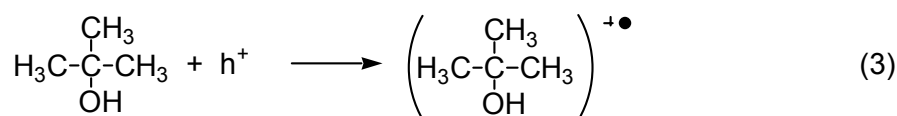
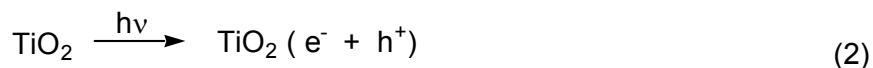
【序】ラジカル対を経由する化学反応は、一重項ラジカル対と三重項ラジカル対のスピン変換が磁場の影響を受けるため、ラジカル対寿命、散逸ラジカル収量さらには生成物の収量や種類に磁場による顕著な変化が現れる。この化学反応の磁場効果は、小さな磁気エネルギー（1 T で 0.01 kJ/mol）で、化学反応を制御できる画期的手法である。一方、光触媒反応の研究は、その多岐にわたるアプリケーションへの興味から、近年、基礎・応用の両面から盛んに研究が行われている。しかし磁場効果に関する研究は全く行われていない。そこで今回、光触媒反応において磁場効果の研究を行い、オクチルピロリン酸が置換した酸化チタンコロイドによるアルコールの光触媒分解反応において、初めて磁場効果を見出したので報告する。

【実験】オクチルピロリン酸が置換した酸化チタンコロイドは、titaniumu tetraisopropoxide (TTIP) とチタンカップリング試薬である isopropyl tris(dioctyl pyrophosphate) titanate を含水エタノール中、塩酸酸性条件下で合成した。¹⁾



合成した酸化チタンコロイドはメタノール、エタノール、tert-ブタノール、アセトンに均一に分散し透明になった。また、粒径を DLS (dynamic light scattering) および TEM で測定した。光反応は石英セル中に酸化チタンコロイド (約 15 mg) と t-BuOH 2.0 mL (約 20 mmol) を入れ、Deep-UV ランプ (500 W) を使用し、0 および 1.5 T の磁場中で 1 時間光照射した。光強度はパワーメーターで随時モニターし、その変動は常に ± 1 % 以下であった。光反応終了後、生成物をガスクロおよびガスマスで定性・定量した。定量はデカンを内部標準として添加し、1 サンプルについて 10 回測定を行い、その平均値を生成物の収量として用いた。

【結果と考察】光反応後に反応溶液の定性分析を行ったところ、主生成物としてアセトン、メタン等が検出された。生成機構については以下のように考えられる。



次にアセトンの生成量に対する磁場効果を検討するため、0 および 1.5 T の磁場下で同様に光反応を行った。0 T および 1.5 T でのアセトンの収量 (Y(0 T)、Y(1.5 T)) および相対収量 R(1.5 T) (= Y(1.5 T)/Y(0 T)) を Table 1 に示す。明らかに磁場を加えることでアセトンの収量が増加しているのがわかる。さらに、他の生成物の磁場依存性ならびに生成する電子および正孔のダイナミクスに対する磁場効果を測定することで、今回初めて観測された光触媒反応の磁場効果のメカニズムを議論する。

Table 1. Yields of acetone (Y(B T)) and the relative yield (R(B T) = Y(B T) / Y(0 T)) observed for the photocatalytic decomposition reaction of tert-BuOH with ultra fine colloidal TiO₂ particles in the absence and presence of an external magnetic field of 1.5 T.

Run	Y(0 T) / mmol	Y(1.5 T) / mmol	R(1.5 T)
1	0.0416	0.0470	1.13
2	0.0386	0.0443	1.15
3	0.0396	0.0446	1.13
4	0.0452	0.0492	1.09

【文献】 1) T. Murakata, R. Yamamoto, Y. Yoshida, M. Hinohra, T. Ogita, S. Sato, J. Chem. Eng., 31, 21 (1998).