

2P126 光触媒反応の磁場効果 (2)¹⁾

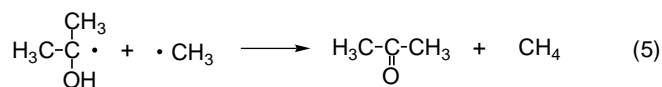
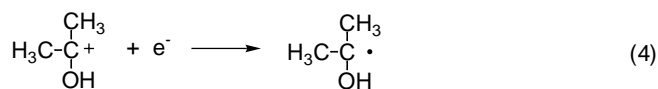
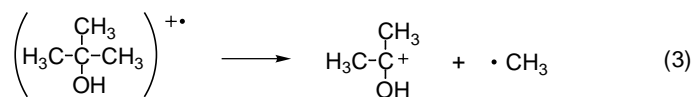
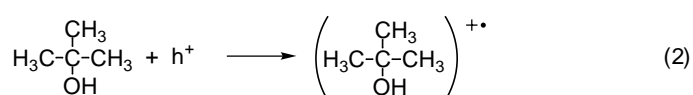
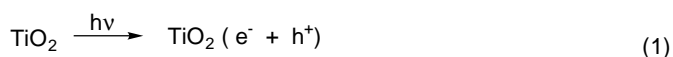
(埼玉大理) ○若狭 雅信、須田 幸子

【序】 我々は昨年、ドデシルピロリン酸が置換した酸化チタンコロイド超微粒子を用いて、*t*-ブチルアルコールの光触媒分解反応に対する磁場効果を研究し、初めて磁場により光触媒反応が促進されることを見出し、本討論会で報告した。今回はこの磁場効果のメカニズムを解明するため、光触媒分解生成物の磁場依存性の測定、過渡吸収、時間分解 ESR 等による反応中間体と反応機構に関する研究をおこなったので報告する。

【実験】 TTIP (titanium tetraisopropoxide) とカップリング試薬である isopropyl tris(dioctylpyrophosphate) titanate を用いて、含水エタノール中、塩酸酸性条件下でオクチルピロリン酸が置換した酸化チタンコロイドを合成し²⁾、限外濾過により粒径が 50 nm 以下のもののみを反応に用いた。反応は石英セル中に酸化チタンコロイド約 15 mg と *tert*-BuOH 2.0 mL を入れ、Deep-UV Xe lamp (500 W) を使用し、0-1.5 T の磁場下で 1 h 光照射した。反応終了後、主生成物であるアセトンの収量を GC で定量し、磁場効果の磁場依存性を測定した。定量は *n*-デカンを内部標準として添加し、1 サンプルについて 5-8 回測定を行い、その平均値を収量として用いた。さらに反応中間体および反応機構を決めるために、過渡吸収および時間分解 ESR の測定を行った。ただし、光照射により生成する捕捉電子（もしくは Ti^{3+} ）が反応溶液中にたまるため、サンプルをフローする必要がある。ところが *tert*-BuOH では粘性が大きすぎるため、フローすることができない。そこで、*tert*-BuOH 以外のアルコールを用いて測定を行った。併せて、これらのアルコールを用いた光触媒分解反応に対する磁場効果も検討した。

【結果・考察】 アセトンとメタンの生成機構については右のスキームのように考えられる。最終的に式 5 のアルコールラジカルとメチルラジカルの不均化反応によって生成する。

次にアセトンの収量に対する磁場効果の磁場依存性を図 1 に示す。アセトンの収量は磁場の増加とともに、飽和することなく増加し、1.5 T で約 13% 増加した。観測された磁場効果は (1) フリーラジカルの再結合過程の磁場効果もしくは (2) 電子-正孔対の再結合過程に対する磁場効果として説明することができる。そこで、それぞれについて検討した。



スキーム

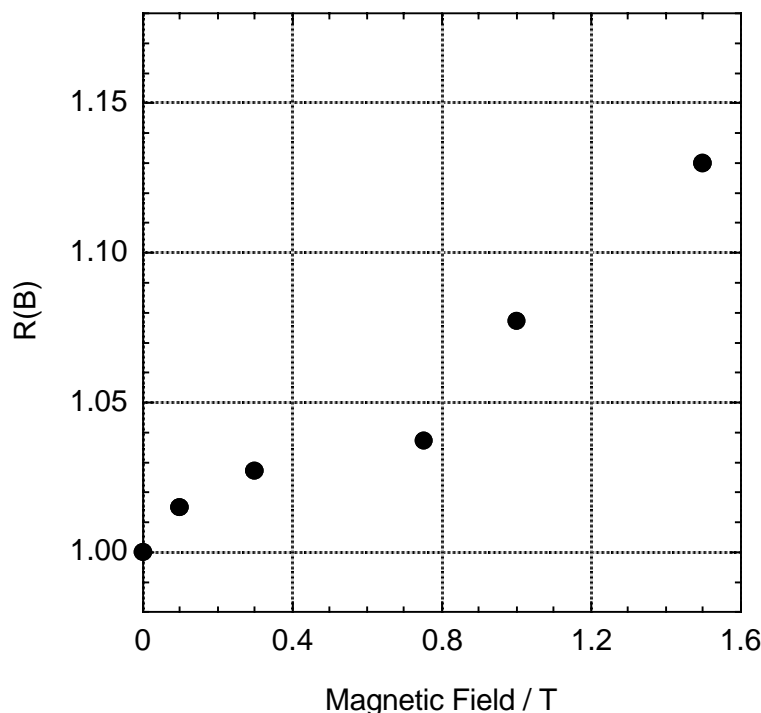


Fig. 1. Magnetic field dependence of the relative magnetic field effect ($R(B) = Y(B) / Y(0 \text{ T})$) observed at room temperature for the photocatalytic decomposition reaction of tert-butanol with the ultra fine colloidal TiO_2 particles in the absence and presence of external magnetic fields.

フリーラジカルの再結合過程に対する磁場効果は、フリーラジカルの再遭遇時に生成する三重項ラジカル対からの Δg 機構によって説明できる (HFC 機構の可能性は磁場依存性より除外できる)。しかし、同じ反応を白金を担持した酸化チタン粒子で行うと、アセトンの収量は磁場により逆に減少する。このことから考えて、フリーラジカルの再結合過程に対する磁場効果が、今回の磁場効果の主な機構とは考えにくい。

一方、電子-正孔対の再結合過程に対する磁場効果では、光照射により生成する一重項の電子-正孔対が、 Δg 機構により三重項の電子-正孔対に変換され、電子と正孔の再結合過程が抑制されるためと考えられる。実際、本反応を磁場中でおこない、UV-vis 吸収スペクトルを測定すると、捕捉電子もしくは Ti^{3+} に帰属できる吸収が、磁場がない場合より増加する。このことから、本反応の磁場効果は電子-正孔対の再結合過程に対する磁場効果であると結論できる。さらに、過渡吸収、時間分解 ESR 等による反応中間体と反応機構に関する研究結果等についても議論する。

【文献】

- 1) M. Wakasa, S. Suda, H. Hayashi, N. Ishii, M. Okano, *J. Phys. Chem. B*, in press (2004).
- 2) T. Murakata, R. Yamamoto, Y. Yoshida, M. Hinohara, T. Ogita, S. Sato, *J. Chem. Engineering Jpn.*, **31**, 21 (1998).