

# 光触媒反応の磁場効果とメカニズム解明

## Magnetic Field Effects on the Photocatalytic Reaction

プロジェクト代表者: 若狭 雅信 (理工学研究科・助教授)

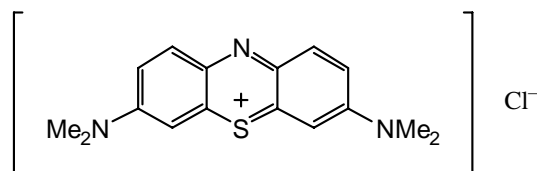
Masanobu Wakasa (Graduate School of Science and Engineering・Associate Professor)

### 1 はじめに

酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )に代表される半導体光触媒の光化学および光物理に関する研究は、1971年の本多、藤嶋による水の光触媒分解の発見以来、数多くの研究が行われている。身近なところでは、酸化チタンの照射により生成する、非常に酸化力の高い正孔を利用した殺菌、脱臭、有害化学物質の無害化や、高価なアモルファスシリコン太陽電池に取って代わる可能性を秘めた色素増感太陽電池など実用レベルでも数多い。こうした基礎から応用まで広く行われている研究のなかで、もっとも重要な点は、光に対する反応や発電の効率をいかに向上させるかである。これまでは、この効率向上のために、(1)半導体光触媒の光応答性の向上、(2)電荷分離状態の長寿命化など、半導体光触媒そのものに対するアプローチがなされてきた。具体的には、窒素をドープした可視光応答性が高い酸化チタンの開発や、酸化チタンへの電荷注入効率が高く、電荷分離のよい色素増感太陽電池の研究などである。

我々は、従来の酸化チタンそのものに対するアプローチとは、全く別のアプローチを試みた。すなわち磁場による電荷分離状態の長寿命化である。例えば、イオンラジカル対を形成する電子移動反応においては、磁場はカチオンラジカルとアニオンラジカルの逆電子移動過程に影響をおよぼす。すなわち、磁場は電子移動反応により生成する電荷分離状態の寿命に影響を与えることができる。照射により正孔と電子の対が生成する光触媒反応は、ラジカルイオン対が生成する電子移動反応と類似なので、磁場の影響を受けると考えられる。しかし、これまでに我々の知る限り、光触媒反応で磁場効果が観測されたものは数例しか報告がない。そこで、我々は有機溶媒中に透明に分散する、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て、アルコールの分解反応に対する磁場効果を詳細に研究した[1]。tert-ブタノールの光触媒分解反応では、反応により生成するアセトンの収量が1.5 Tの磁場を加えることで10-15%増加することを見いだした。これまでの、光触媒反応の磁場効果の研究では、いずれも磁場の印加により、反応は抑制された。すなわち、磁場により光触媒反応を促進させることができることをはじめて発見した。さらに、この磁場効果のメカニズムを解明するために、白金を担持した酸化チタン微粒子を用いて、同様のアルコールの分解反応に対する磁場の影響を調べた[2]。酸化チタン微粒子を用いると、tert-ブタノールの反応の場合、生成するアセトンの収量は磁場の印加により減少した。同じtert-ブタノールの光触媒分解反応でありながら、酸化チタンコロイドと白金担持微粒子では磁場効果の向きが逆であることから、磁場効果は光触媒反応により生成したラジカルイオン対によるのではなく、酸化チタン上での電子-正孔対によると結論できた。コロイドと微粒子では、生成した電子-正孔対の寿命や対の距離が異なり、磁場依存性が異なるメカニズム( $\Delta g$ 機構、HFC機構、緩和機構など)による磁場効果が現れたものと考えられる。このように、研究例はまだ少ないが、磁場を利用するという新しいアプローチで、光触媒反応の電荷分離状態の寿命が制御できる。

本研究では、酸化チタンコロイドや微粒子より、回収が簡単で、実用性が見込まれる酸化チタン薄膜を用いて、光触媒反応の磁場効果を検討した。反応系としては、光触媒反応の評価によく用いられる、メチレンブルー (MB) の分解反応を取り上げた。色素である MB の光触媒分解反応の磁場による高効率化が実現すれば、単に磁場効果の研究・評価のためだけでなく、工業的に問題になっている、色素の分解処理の点からも意義が大きいと考えられる。



メチレンブルー (MB)

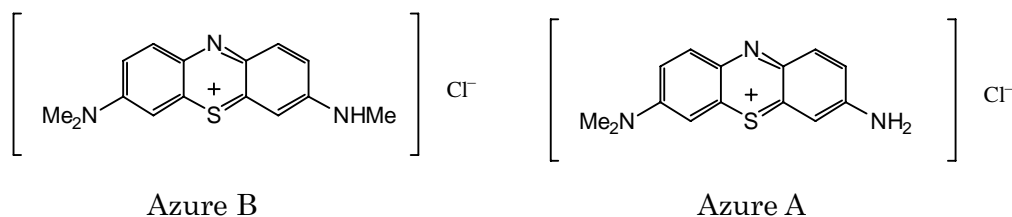
## 2 実験方法

酸化チタン薄膜を両面コーティングしたガラス基盤 (9 mm×20 mm) を用いた。結晶相はアナターゼ型、膜厚は 0.1 μm である。MB 水溶液の濃度は  $1.2 \times 10^{-5}$  mol dm<sup>-3</sup>。光照射は USHIO 500W キセノンランプの光をレンズで集光して、試料に照射した。ランプの光強度はパワーメータで逐次観測し、変動は常に1%以下であった。MB の分解量は MB 水溶液の紫外可視吸収スペクトル (uv-vis) を用いて、吸収極大波長 (664nm) の吸光度  $A (= \epsilon cl, \epsilon: \text{モル吸光係数}(79213 \text{ L/mol} \cdot \text{cm}^{-1}), c: \text{濃度} (\text{mol/L}), l: \text{光路長} (\text{cm}))$  を測定して求めた。

## 3 結果と考察

MB の直接光照射による光分解を避けるため、硫酸銅水溶液 (0.4 mol dm<sup>-3</sup>) を入れた光路長 5 cm 溶液フィルターを通して光照射を行った。ゼロ磁場で 60 分間の光照射を行うと MB は 30-32% 分解した。酸化チタン薄膜がない場合は5%程度であるから、確かに、光触媒分解反応が進行していることがわかる。次に、1.5 T の磁場下で同様の光照射を行った。Table 1 に 0 T および 1.5 T での分解率 (Y (0 T), Y (1.5 T)) と相対的磁場効果 R (B) (=Y (1.5 T) / Y (0 T)) を示す。同じ測定回では同一の酸化チタン薄膜を用いていた。また、各分解率は少なくとも5回以上の uv-vis スペクトル測定によって得た。表から明らかに、MB の分解量が磁場により増加しているのがわかる。9回の平均をとると、7±2%の増加である。磁場による分解の促進の程度はあまり大きくないが、磁場による光触媒反応の促進はこれまでにほとんど成功例がなく、今回の結果は注目される。さらに酸化チタン薄膜の作成を最適化することで、磁場効果が大きくできると考えている。

反応機構を明らかにするために、分解生成物の分析を GC-MS および ESI-MS で行った。GC-MS での分析は、明確に帰属できる生成物を得ることはできなかった。これは生成物が水溶性のため抽出がうまくできないためである。一方、ESI-MS の分析では、分解生成物を分離せずに測定したところ、MB の分子イオンピーク (m/z=284) とともに、Azure B (m/z =270) および Azure A (m/z =256) が観測された。



Azure B

Azure A

Table 1. Conversions of Methylene Blue Observed for the Photocatalytic Decomposition Reaction with TiO<sub>2</sub> Film upon Xe Lamp Irradiation under 0 T and 1.5 T, and Relative Magnetic Field Effect R(1.5 T) (= Y (1.5 T) / Y (0 T)).

Run	Y (0 T) <sup>a)</sup>	Y (1.5 T) <sup>a)</sup>	R (1.5 T)
1	31.95	34.22	1.071
2	31.85	34.48	1.083
3	31.47	33.81	1.075
4	32.85	34.18	1.040
5	31.41	33.37	1.062
6	31.84	32.94	1.036
7	30.54	32.55	1.066
8	28.29	30.75	1.087
9	27.38	29.99	1.095
Average			1.068 ± 0.020 <sup>b)</sup>

<sup>a)</sup> In the presence of a CuSO<sub>4</sub> aqueous solution filter (5 cm, 0.4 mol dm<sup>-3</sup>).

<sup>b)</sup> Standard deviation.

ESI-MS の分析では、照射時間が長くなるにしたがって、Azure B および Azure A が増加していることがわかった。反応機構は、酸化チタン薄膜の照射により生成した正孔もしくは、ヒドロキシルラジカルが MB を攻撃し、MB を分解し段階的に Azure B, Azure A が生成したものと考えられる。

光触媒反応の磁場効果のメカニズムは、まだ不明な点が多い。その背景には、①磁場効果の観測例が非常に少ないこと、②光触媒そのものの素性がことなると同じ反応でも磁場効果の結果が変わってくること、③光触媒反応そのものの反応機構が完全には解明されていないことなどがあげられる。そこで、従来の光化学反応に対する磁場効果の理論を当てはめて考察する。今回の磁場効果は、生成物の磁場効果ではなく、親分子 (MB) の分解率に対する磁場効果なので、光触媒反応の素反応に磁場が影響しているものとするのが妥当である。すなわち、本研究では磁場により、電子-正孔対の再結合過程が抑制され、後続の反応が促進され、結果的に MB の分解率が向上したものと理解できる。

#### 4 結論

酸化チタン薄膜によるメチレンブルーの光触媒分解反応に対する磁場効果を 0-1.5 T の磁場下で研究した。メチレンブルーの分解率は磁場の印加により増加し、1.5 T では 0 T より約 7% 増加した[3]。酸化チタン薄膜を用いた光触媒反応で、はじめて磁場による反応効率の向上を実現した。本研究の結果は、酸化チタン薄膜を用いた、数多くの応用技術 (脱臭, 殺菌, 有害物質の分解・無毒化) でも、磁場により高効率化が可能であることを示唆する。また、銀塩写真における、ハロゲン化銀の写真過程も、電子-正孔対の再結合過程と競争するので、本結果を延長して考えると、磁場効果の出現が期待される。もし、今回の酸化チタン薄膜と同様に、磁場により電子-正孔対の再結合過程が抑制され、後続反応が促進されるのであれば、銀塩写真においては、感度の上昇を意味するので、大変に興味をもたれる。

## 5 文献

- [1] M. Wakasa, S. Suda, H. Hayashi, N. Ishii, M. Okano, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 11882 (2004).
- [2] M. Wakasa, N. Ishii, M. Okano, *Comptes Rendus Chimie*, **9**, 836 (2006).
- [3] M. Wakasa, Y. Kobayashi, M. Okano, 半導体酸化チタン薄膜による光触媒反応に対する磁場効果, *日本写真学会誌*, **69**, 271 (2006).