

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 8 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2015

課題番号：25620150

研究課題名(和文) 磁場を利用した光反応の促進に関する研究

研究課題名(英文) Research on the promotion of photochemical reactions utilizing magnetic field

研究代表者

奥村 英之 (OKUMURA, Hideyuki)

京都大学・エネルギー科学研究科・准教授

研究者番号：80362573

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：一見磁石に反応しない物質や現象・反応も実際は変化している。磁場効果(MFE)は均一系反応で高い再現性や理論が知られるが、界面を伴う不均一系、特に光触媒反応では報告すら限定的である。本研究ではZnO、TiO<sub>2</sub>粉末に磁場中で紫外光を照射し、色素溶液脱色反応を用いてMFE関与パラメータを検討した。そして誤差2%の高い再現性と、磁場強度、溶液濃度、溶存酸素濃度、ガス吸着等粉末表面状態の影響を確認した。これより、固-液界面では静電ポテンシャル勾配により有効磁気力が酸素に生じ、短範囲拡散・磁気対流を誘発してMFEを発現するという現象論的OANS(表面近傍酸素流動加速)モデルを提唱し、その妥当性を示した。

研究成果の概要(英文)：Any substance or phenomenon/reaction involves magnetic response. Magnetic Field Effect (MFE) is known and theorized for homogeneous reactions based on highly reproducible data, however, only limited report for heterogeneous systems with interface, particularly for photocatalytic reactions. In this study, various MFE-involved parameters are investigated through decoloring dye solutions by UV irradiation on ZnO or TiO<sub>2</sub> powder under magnetic field. Highly reproducible MFEs with 2% errors are confirmed, where MFEs depend on magnetic field strength, solution concentration, dissolved oxygen (DO) concentration, and powder surface state including gas adsorption. Accordingly, a phenomenological OANS (oxygen-flow accelerated near surface) model is proposed, with its validity indicated, where an effective magnetic force is exerted on DO due to electrostatic potential gradient at the solid-liquid interface, inducing short-range diffusion and convection, which leads to manifestation of MFE.

研究分野：環境・エネルギー関連材料の研究

キーワード：磁場効果 不均一系光触媒 溶存酸素 表面近傍静電ポテンシャル 現象論的OANSモデル 磁気対流  
表面近傍短範囲拡散 再現性

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 化学反応における磁場効果(MFE)あるいは磁気速度論的效果の歴史は100年ほど前に遡るが、1970年までの報告は再現性の乏しいものが多く、たとえ存在しても温度擾乱や反応エネルギーに比べて著しく小さく、磁場は化学反応に影響を与えないとさえ考えられていた。しかし1970年代および1980年代前半にかけて『均一系反応』において再現性の高い磁場効果が多く報告され、光反応も含めて、均一系 MFE についてはかなり確立された。これらの MFE は一般にラジカル対機構に基づく理論によって説明される。

(例えば I.R.GOULD ら、“Magnetic Field and Magnetic Isotope Effects on the Products of Organic Reactions”, Adv. in Phys. Org. Chem., vol.20, 1984, Academic Press, London,

Steiner, U. E., Ulrich, T., “MFEs in Chemical Kinetics and Related Phenomena”, Chem. Rev. 1989, 89, p51-147)

(2) また主に1990年代には、電気化学反応(特に電気化学析出)の磁場制御について活発に研究がなされた。この頃から、いわゆるMHD(磁気流体力学的)効果についての記述も多くなり、磁気対流の研究報告もなされてきた。

(3) 一方、不均一系(heterogeneous system)、特に光触媒反応に関する MFE 研究は、1983年の Kiwi の報告(J.Kiwi, J. Phys. Chem. 1983, 87, p2274)、2000年以降の若狭らの研究(M.Wakasa ら, J. Phys. Chem. B, 2004, 108, p11882)のほか、申請者らの研究報告( Appl. Magn. Reson. (2012) 42, pp.17-28, J. Chem. Chem. Eng., 5 (2011), pp.729-737, David Publishing [Chicago], RSC Advances, (2011) pp.1060-1063)を含めても数えるほどしか存在しなかった。

(4) また、不均一系光触媒反応における MFE 研究において高い再現性を得るのは大変難しく、同じ反応系であっても著しく結果が異なる場合も報告されていた。そして申請者ら以外の不均一系 MFE 研究は、ほぼ全て TiO<sub>2</sub> 光触媒に関するものであった。

## 2. 研究の目的

(1) 申請者らの既存研究により、メチレンブルー(以下MB)分解においてはTiO<sub>2</sub>よりZnOの方がMFEを顕著に示す可能性が高いこと、溶存酸素(DO)が何らかの影響を与えている事、またMFEは著しく温度擾乱の影響を受けること、などが明らかになった。

(2) 本研究ではこれら数多くの影響因子を整理し、出来るだけ再現性の高いデータに基づいて解析を行い、MFEの機構解明を目指

す。そして、最終的には光利用効率向上に貢献する。

(3) 具体的には以下を明らかにする。  
MFE 再現性と温度擾乱との関係性および DO の役割  
光触媒 MFE の磁場依存性とその機構  
光触媒材料および被分解物質の種類による MFE の変化  
粉末表面ポテンシャルと磁場効果発現との関連性

## 3. 研究の方法

(1) 循環式水冷却システムを組み立てて恒常的に光触媒反応セルの冷却を行い、反応温度を正確に制御した。これにより、以下の効果を期待した。

光触媒反応に及ぼす温度擾乱の影響の減少。

DO 濃度の測定誤差の減少。

色素濃度の測定誤差の減少。

(2) 更に、磁石の置かれていない方向に(白色)光源とPMA(マルチチャンネル分光器)を設置し、色素濃度の *in-situ* (その場)測定を行った。これらにより、以下の効果を期待した。

色素溶液濃度評価のために分光器までセルを移動させる必要がなくなり、不必要な溶液流動による濃度測定誤差が減少する。

光触媒粉末の浮遊の減少。

測定時間の短縮化による温度擾乱の減少、など

(3) 上記の新しいシステムを用いて光触媒 MFE の磁場依存性評価を行った。使用した永久磁石の磁場強度範囲は0~0.7テスラ(T)である。この結果を以前のシステムで得られた MFE 結果と比較検討した。

(4) 光触媒材料としては主に ZnO を用いたが、幾つかの実験条件においては TiO<sub>2</sub> 光触媒を用いて比較した。

(5) 被分解物質の種類については、MB 分解の他に、MO(メチルオレンジ)分解も行い、MFE の変化とその原因の調査・検討を行った。

(6) 硝酸銀水溶液からの光触媒化学的な銀の還元(反応にDOが必要とされない)における MFE も検討した。その際、粉末だけでなく薄膜状光触媒も作製し、電気化学的析出における、いわゆる MHD(磁気流体力学的)効果と比較検討を行った。

(7) ガス吸着等を含む表面状態の変化により、どの程度光触媒 MFE が変化するかを評

価した。そして、粉末表面ポテンシャルと MFE 発現との関連性を、磁場吸着や等電点の観点から調査・検討した。

(8) 上記の幾つかの実験条件において、DO の役割を検討するため、Ar、空気、酸素等のバブリングにより溶液中 DO 濃度を大きく変化させた。これらの実験を繰り返し行いながら、種々のパラメータを変化させ、申請者らが提唱している OANS(表面近傍酸素流動加速)モデルの妥当性を検討した。

#### 4. 研究成果

(1) 再現性の高い実験結果に基づく理論が存在する均一系反応の磁場効果(MFE)に対し、不均一系、特に光触媒反応 MFE は報告例も少ない。本研究では ZnO とチタニアへの UV 照射により、主にメチレンブルー(MB)溶液脱色反応を調査し、直接的または間接的に MFE に関与する様々な因子について検討した。

##### 再現性

光触媒反応セルの温度制御や色素濃度評価用吸光度の in-situ 測定等により、7 種類の実験条件(粉末のガス吸着・分散性、MB 溶液の濃度・静置時間・温度・溶存酸素[DO]濃度、光強度)を制御し、各 4 回試行 MFE 値の誤差 2%以内収束に成功した。これより、いわゆる磁場効果と呼ばれる現象が不均一系である光触媒反応においても存在することが確認された。

##### 磁場強度依存性

MFE の絶対値は 0~0.7 (T)の範囲で磁場強度に対して上に凸の曲線を示すことを明らかにした。また、MFE の正負は粉末へのガス吸着(CO<sub>2</sub>、水分子)で変化し、表面近傍静電ポテンシャルの重要性が示唆された。さらに、特に銀還元実験で顕著であったが、低磁場範囲(0.3 T 以下程度)と高磁場範囲で主に作用する MFE メカニズムが異なる可能性が示唆された。

##### MB 溶液濃度

MB 溶液濃度が 0.01~0.03 mmol/L の範囲においては、低濃度ほど MFE は顕著に発現し、関与ラジカルや化学種の拡散律速が示唆された。

##### DO 濃度 (0 ~ >40 mg/L)

低濃度(DO~0.5mg/L)で MFE は消失し、DO 濃度増加に伴い負の MFE が顕著になる事が明らかとなった。硝酸銀の還元実験においては、光触媒的還元反応に DO は必要とされないが、正孔が水と反応して生成する酸素が MFE に著しい影響を与えている可能性が示唆された。なお、磁場中では析出した銀の形状に変化が見られた。

##### 表面吸着

溶液中分散前の光触媒粉末表面に CO<sub>2</sub> や H<sub>2</sub>O ガス分子吸着 (FT-IR 分析により確認)が存在すると、その後続く光触媒反応実験(色素分解)の MFE データが大きく変化することを明らかにした。

##### 光触媒および被分解物質の種類

光触媒粉末の種類および被分解物質の種類によって MFE の結果は異なることが判明した。そして、色素溶液の分解においては、光触媒の種類というよりは寧ろ粉末の表面等電点(IEP または PZC)と溶液 pH との関連性が示唆された。つまり溶液中でカチオンとなる MB に対し、アニオンとなる MO では、粉末表面への吸着挙動が異なり、固-液界面ポテンシャル変化により MFE 結果が異なる可能性が示唆された。

(2) これらを総合すると、光触媒 MFE では表面近傍短範囲拡散(ヘルムホルツ層程度の超短範囲 VSRO および短範囲 SRO)が特に重要であり、表面付近の静電ポテンシャル変化と比較的高い磁化率を有する常磁性拡散種 DO の影響が強く示唆された。

(3) これは、申請者が提唱している、界面近傍ポテンシャル勾配により磁場が有効な力を DO に及ぼし、磁気対流やマイクロな磁気拡散を誘発して MFE 現象が発現する、という現象論的 OANS モデル(表面近傍酸素流動加速モデル)の妥当性を示しているものと考えられる。

磁場勾配存在下で DO に外部磁場が及ぼす力  $F$  は：

$$F = \frac{\Delta\chi}{\mu_0} B \frac{dB}{dz}$$

ここで  $\Delta\chi$  は DO と近傍溶液の磁化率差、 $\mu_0$  は真空透磁率、 $B$  は磁束密度である。本系の静磁場下で DO に正味の力が働くには  $B$  の空間的变化  $dB/dz$  が必要であるが、このモデルは粉末表面近傍  $\Delta z$  において上記ポテンシャル変化のため  $B$  のマイクロ勾配が生じ、DO が加速(減速)される、というものである。

(4) このモデルでは、磁気吸着と同様、MFE 機構において VSRO/SRO 拡散が特に重要であり、マイクロな静電ポテンシャル擾乱が  $B$  の空間的变化を生じ、正味の力を DO 分子に及ぼす、と考える。これは MFE が光触媒反応開始直後に顕著である事、零次反応ではほぼ消失する事と整合する。

(5) さらに Kinetic Force (摩擦 Drag と Form Drag) により、磁気力を受けた DO は溶液流動(磁気対流)や、マイクロな拡散にも影響を与える。磁場中光触媒反応による銀の還元析出形状も磁気対流の存在を示唆して

おり、いわゆる MHD 効果と似た現象とも考えられる。MFE の磁場強度依存曲線が二次に近い形状を有するの、力  $F$  が  $B$  と  $dB/dz$  の積に比例するためと示唆される。

(6) これらの光触媒 MFE に関する知見や研究成果は、さらなる総合的な MFE 機構解明への足掛かりになるだけでなく、環境汚染物質の高効率除去や太陽電池電極反応への応用とも関連するほか、溶液中酸素挙動の磁場制御は医学的応用も考えられる。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計2件)

H. Okumura, S. Endo, S. Joonwichien, E. Yamasue, K. N. Ishihara, "Magnetic Field Effect on Heterogeneous Photocatalysis", *Catalysis Today*, 258 (2015) pp.634-647.  
doi:10.1016/j.cattod.2014.12.048

Okumura, H., "Magnetic Field Effect (MFE) on Heterogeneous Photocatalysis and the Role of Oxygen", *International Journal of Magnetism and Electromagnetism* (掲載受理, 2016).

[学会発表](計11件)

奥村英之、"不均一系光触媒反応における磁場効果"、第77回応用物理学会秋季学術講演会：招待講演(9月13日)2016年9月13日(火)~16日(金)朱鷺メッセ：新潟コンベンションセンター(新潟県・新潟市中央区万代島)

H. Okumura, S. Endo, E. Yamasue, K. N. Ishihara: "Magnetic Field Effect (MFE) on Heterogeneous Photocatalysis", BIT's 4th Annual World Congress of Advanced Materials-2015 (WCAM-2015), Chongqing(重慶市), China, May 27-29, 2015 (招待講演)。

H. Okumura, S. Endo, E. Yamasue, K. N. Ishihara, "On the mechanism of heterogeneous photocatalysis under magnetic field" [講演番号 1103]; The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (環太平洋国際化学会議 [Pacifichem] 2015), Honolulu, Hawaii, USA, [December 15-20, 2015]

S. Endo, H. Okumura, E. Yamasue, K. N. Ishihara, "On the mechanism of photocatalytic Ag(I) ion reduction under magnetic field" [講演番号 1450] The International Chemical Congress of

Pacific Basin Societies 2015 (環太平洋国際化学会議 [Pacifichem] 2015), held in Honolulu, Hawaii, USA, [December 15-20, 2015],

奥村英之、遠藤晋、山末英嗣、石原慶一、"光触媒反応磁場効果モデルの検討"、第62回応用物理学会春季学術講演会、東海大学湘南キャンパス(神奈川県・平塚市北金目：講演要旨集 14a-D11-3, 2015/3/11-14)

奥村英之、遠藤晋、山末英嗣、石原慶一、"光触媒による銀イオン還元に対する磁場効果メカニズムの検討"、第82回電気化学春季大会、横浜国立大学(神奈川県・横浜市保土ヶ谷区常盤台：講演要旨集 3F-04-254, 2015/3/15-17)

Hideyuki Okumura, Susumu Endo, Supawan Joonwichien, Eiji Yamasue, Keiichi Ishihara: "Magnetic Field Effect on Heterogeneous Photocatalysis", The 8<sup>th</sup> International Conference on Environmental Catalysis (第8回環境触媒国際会議：ICEC 2014), Asheville, North Carolina, USA, August 24-27, 2014. [Keynote Lecture：基調講演]

奥村英之、遠藤晋、山末英嗣、石原慶一、"不均一系 ZnO 光触媒反応の磁場効果メカニズムの検討"、第9回日本磁気科学会年会、高山市民文化会館(岐阜県・高山市：「プログラム要旨集」9th, 36-37, 2014/11/13-14)

遠藤晋、山末英嗣、石原慶一、奥村英之、"光触媒による銀イオン(I)還元反応に対する磁場効果"、第9回日本磁気科学会年会、高山市民文化会館(岐阜県・高山市：「プログラム要旨集」9th, 50-51, 2014/11/13-14)

遠藤晋、山末英嗣、奥村英之、石原慶一、"酸化亜鉛光触媒の色素分解反応に対する磁場効果"、第33回光がかかわる触媒化学シンポジウム、東京理科大学(東京都・新宿区神楽坂一丁目：要旨集, pp.57, 2014/7/18)

遠藤晋、山末英嗣、奥村英之、石原慶一、"ZnO 光触媒の MB 分解 in situ 測定による磁場効果評価"、第32回固体・表面光化学討論会、早稲田大学国際会議場(東京都・新宿区戸塚一丁目：講演要旨集, 32nd, 36-37, 2013年12月11-12日)

[図書] 該当なし

[産業財産権] 該当なし

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

奥村 英之 (OKUMURA, Hideyuki)  
京都大学・大学院エネルギー科学研究科・  
准教授  
研究者番号：80362573

### (2) 研究分担者 該当なし

### (3) 連携研究者

石原 慶一 (ISHIHARA, Keiichi)  
京都大学・大学院エネルギー科学研究科・  
教授  
研究者番号：30184550

山末 英嗣 (YAMASUE, Eiji)  
京都大学・大学院エネルギー科学研究科・  
助教 (現・立命館大学理工学部・准教授)  
研究者番号：90324673