

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20360330

研究課題名(和文) 酸化チタン光触媒の磁場効果とその機構解明

研究課題名(英文) Magnetic Field Effect on Photocatalytic Reaction of Titan Oxide

研究代表者

石原慶一 (KEIICHI ISHIHARA)

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

研究成果の概要(和文)：磁場が種々の光触媒の触媒能に与える影響について調査を行った。その結果、条件により磁場は光触媒反応を促進したり、遅らせたりすること、酸化チタンだけでなく多くの光触媒に同様の効果がみられることが明らかとなった。本研究では特に酸化亜鉛、メチレンブルーの組み合わせに注目し、詳細に検討した。完全な機構解明までは至っていないが、少なくとも溶存酸素が影響を与えていることが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：The magnetic field effect on photocatalytic reaction of anatase titania was investigated. It was observed that the magnetic field sometimes enhanced the reaction, sometimes weaken. Also, the similar phenomena were observed in various photocatalysts, such as zinc oxide, tungsten oxide. In this work, the combination of zinc oxide and methylene blue aqueous solution is mainly investigated. The mechanism of this effect was not fully clarified, but at least the dissolved oxygen plays a key role.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	9,900,000	2,970,000	12,870,000
2009年度	3,600,000	1,080,000	4,680,000
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
総計	14,500,000	4,350,000	18,850,000

研究分野：材料加工・処理

科研費の分科・細目：

キーワード：光触媒、磁場効果、磁場吸着、酸化チタン、酸化亜鉛

## 1. 研究開始当初の背景

近年、化学反応場における磁場効果が注目され始めており、例えば凝縮相におけるラジカル対反応については弱い磁場でも大きな影響があること(伊藤公一編、「分子磁性」、学会出版センター(1996))、ゼオライト・活性炭素繊維への窒素酸化物吸着量が外部磁場の強度によって変化すること(H. Uchiyama, S. Ozeki and K. Kaneko: Chem. Phys. Lett., 166, (1990), 531-534) や、微小シリカ粒子が存在する水溶液系に対し0.3テスラ以上の

磁場を印可すると微粒子のゼータ電位が変化すること (K. Higashitani and J. Oshitani: J. Colloid and Inter. Sci., 204 (1998) 363-368) などが報告されている。さらに本申請の研究協力者である Yermakov らは、酸化銅ナノパウダーを反応物質として用い、磁場の印加によりその反応活性が変化することを発見し、強相関電子系での相互作用やナノスケール化による効果に関わっていると報告している (A. Ye Yermakov, T. Feduschak, M. Uimin, et al., Solid State

Ionic, 172 (2004) p. 317, A. Ye. Yermakov, Et al., J. Mag. Mag. Mater., 272-276, (2004) p. 445)。

一方、近年の環境問題への意識が高まる中、大気汚染防止や水質浄化、脱臭、抗菌、防汚等に優れた効果を持つ光触媒材料に関する研究・開発が盛んに行われており、その中でも酸化チタンは特に優れた光触媒活性を有し最も利用に供されている。非磁性半導体である酸化チタンの光触媒能に対する磁場効果の研究はほとんどなく、光触媒材料による水溶液中の有機化合物の分解能に与える磁場の影響についての研究は全く行われていない。水質汚染の原因物質が主に家庭排水や工業排水に含まれる毒性の強い有機化合物であることを考えると、これらの効果的な分解に関する研究は大変重要である。光触媒反応に磁場が与える影響に関する報告は次の二つが知られている。若狭らは TiO<sub>2</sub> の光触媒による分解において外部磁場が反応を促進させその効果は磁場の強さと比例することを見いだしている (M. Wakasa et al: J. Phys. Chem. B, 108, (2004) 11882-11885)。また、Zhang らは白金担持型の酸化チタン光触媒によるベンゼンの分解に対して、外部磁場が反応を促進することを見いだしている (W. Zhang et al: Chem. Comm., (2003) 2196-2197)。

申請者らは異なる 3 種類の酸化チタン粉末を用いて光触媒活性の評価にしばしば用いられる有機色素メチレンブルー溶液の分解を静磁場下で行い、磁場の存在しない場合と比較した。その結果、メチレンブルー溶液中の酸化チタン粉末に光照射を行うとある試料では磁場環境下と磁場のない場合と比較して、メチレンブルーの分解速度が 3 倍上昇することを発見した。また、塩基性のメチレンブルーに対して、酸性である酢酸の分解実験においても同様の磁場効果を確認できた。これまでの研究で、酸化チタンの種類によってはまったく効果を示さないもの、逆の効果を示したものもあった。また、その試料は SQUID で測定しても磁性元素の混入の形跡はなかった。従って、光触媒材料と被分解物質との相互作用はラジカル種の挙動および界面動電位 (ゼータ電位) に支配されており、それらを測定することで、光触媒反応に対する磁場の影響を明らかにできる可能性が高い。

## 2. 研究の目的

以上のような外部磁場による光触媒反応速度の変化は見出されているが、反応機構に磁場が影響を及ぼすメカニズムは未だ解明されていない。

従って、磁場が被分解物質・溶媒 (水)・光触媒物質に対してどのように作用している

のかについての詳細な分析をすることを研究の目的とした。我々はすでに、大きな磁場効果が見られるシステムを発見しており、その系を用いて磁場効果を定量的に調べ、そのメカニズムを明らかにすることは、光触媒の反応性向上だけでなく、水素エネルギー製造、色素増感太陽電池などのエネルギー分野や、磁場による化学反応の選択などの応用が期待され、本研究は学術上、実際上寄与することが大きいと考えられる。

## 3. 研究の方法

研究では、まず試料、光源、磁石の僅かな設置箇所のずれが再現性に影響を与えることを防ぐため、それらの位置を正確に決定することができるような実験系を構築した。実験装置の概略図を以下に示す。

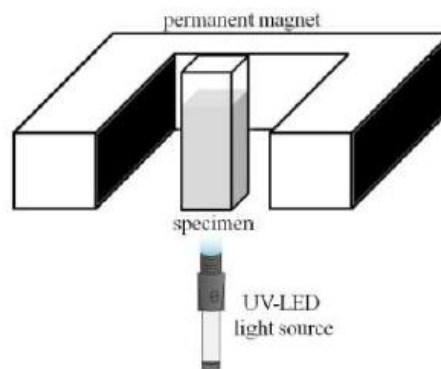


図 1 実験装置の概略図

光触媒としては、酸化チタンだけでなく酸化亜鉛、酸化タングステン、リン酸銀についても対象とした。また、非分解物質としてメチレンブルー溶液や NO<sub>x</sub> ガスを用い、それらの濃度は近赤外分光計や NO<sub>x</sub> メータを用いて測定した。磁場は 0, 0.3, 0.5, 0.7 T と変化させた。光源としては UV-LED ランプや Xe ランプを用いた。

## 4. 研究成果

(1) 研究開始当初、測定に再現性が見られないことがたびたび見られた。申請者はこの理由を装置そのものではなく、他の要因にあると考え、最終的にメチレンブルー溶液を作製してから分解実験を開始するまでの時間 (保持時間) が磁場効果に大きく影響することを見いだした。

保持時間が磁場効果に与える影響を定量的に厳密に測定するため、次のような実験手順を用いた。まず、粒状のメチレンブルーを濃度が 0.02mmol/L になるように純水に溶かし、5 分間手による振盪を与えた。これを暗

所である一定時間（保持時間）静置した後、分光計用のセルに 0.005g の光触媒とともに封入し、試料の沈殿を待った後、速やかに実験を開始した。

図 2 は、酸化亜鉛光触媒について保持時間を 5 分に固定した際の、メチレンブルーの濃度の推移を示したものである。なお、縦軸はメチレンブルーの初期濃度で規格化している。図から分かるように磁場の増加はメチレンブルーの分解について正の効果を示すことが分かる。

次に申請者が同様の実験を酸化チタンについて行ったところ、興味深いことに酸化亜鉛の場合と逆の傾向が見られた。すなわち、磁場が増加するにつれ、酸化チタンの光触媒能は低下していった。このような逆の傾向は一見奇妙に思われるが、若狭らによる酸化チタンと白金を担持させた酸化チタンについても同様の傾向が見られている。

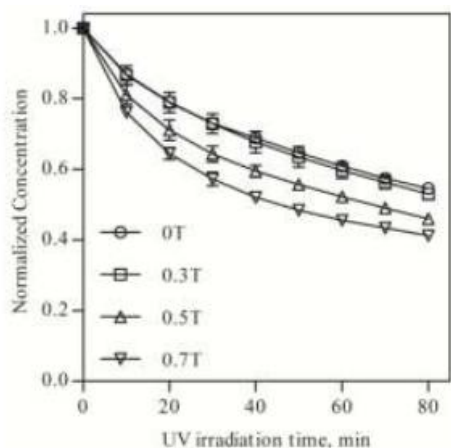


図 2 酸化亜鉛について保持時間を 5 分に固定した際の磁場効果

(2) 図 3 は、酸化亜鉛の実験について保持時間を 5min から 1h, 3h, 24h と変えたものである。ただし、結果は 0T と 0.7T のみを示している。図から、保持時間の増加と共に磁場効果が消失していくことが明らかに分かる。また、同様の実験を酸化チタンの系についても行ったところ、酸化亜鉛の場合と同じく、保持時間の増加と共に磁場効果が消失した。

(3) 保持時間が本質的に与えている因子について明らかにするため、溶存酸素計を用いて溶液中の酸素濃度を測定したところ、保持時間とともに溶存酸素が減少することが見つかった。

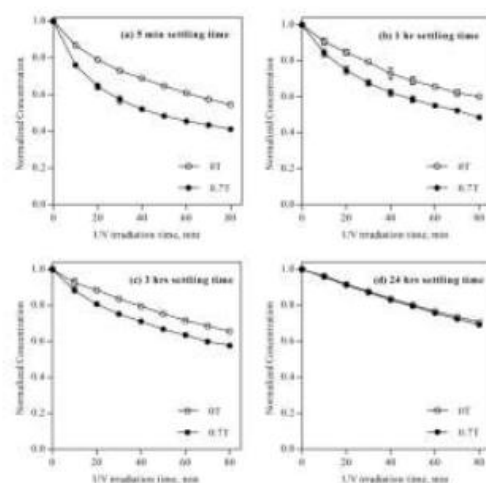


図 3 酸化亜鉛について保持時間を変化させた際の磁場効果

しかし、溶存酸素の影響を積極的に調べるため、空気および酸素を溶液に導入したところ磁場効果は逆の方向、すなわち磁場が反応を抑制することが明らかとなった。

本研究においては以下のことが明らかとなった。

光触媒によるメチレンブルー水溶液分解反応が磁場により影響を受けること。多くの光触媒で磁場効果が認められるが、磁場効果が正の方向、あるいは逆の方向の両方が観測され、同じ光触媒でも条件によって異なること。機構解明には至らなかったが、磁場効果は溶存酸素量に影響を受けること。

## 5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計 2 件）

1. Supawan Joonwichien, Eiji Yamasue, Hideyuki Okumura, and Keiichi N. Ishihara: “Utilization of Magnetic Field for Photocatalytic Decomposition of Organic Dye with ZnO Powders”, Zero-Carbon Energy Kyoto 2010, © Springer 2010, (査読あり) pp.171-176
2. Supawan Joonwichien, Eiji Yamasue, Hideyuki Okumura, and Keiichi N. Ishihara: “Effect of magnetic field on photodegradation of methylene blue over ZnO and TiO<sub>2</sub> powders using UV-LED as a light source”, Journal of

Chemistry and Chemical Engineering,  
(No. JCHE-E11030201).

[学会発表] (計 7 件)

1. Supawan Joonwichien, EijiYamasue, Hideyuki Okumura, and Keiichi N. Ishihara, Effect of static magnetic field on photocatalytic degradation of methylene blue over ZnO and TiO<sub>2</sub> powders, Abstract of the 12th International Symposium on Spin and Magnetic Field Effects in Chemistry and Related Phenomena, p. 96, Noordwijk, The Netherlands, May 15-20, 2011.
2. Supawan Joonwichien, EijiYamasue, Hideyuki Okumura, and Keiichi N. Ishihara, Magnetic field effect on photodegradation of organic matter over ZnO and TiO<sub>2</sub> powders using UV-LED as a light source, Abstracts of the 13th Asia Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress: Innovation and Sustainability in New Chemical Engineering Era (APPChE), Taipei, Taiwan, October 5-8, 2010
3. Supawan Joonwichien, EijiYamasue, Hideyuki Okumura, and Keiichi N. Ishihara, Magnetic field effects on photocatalytic degradation of methylene blue using ZnO and TiO<sub>2</sub> powders, Abstracts of the 8th Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium (EMSES), Kyoto, Japan, p. 15, August 21, 2010
4. Supawan Joonwichien, EijiYamasue, Hideyuki Okumura, and Keiichi N. Ishihara, Utilization of magnetic field for photocatalytic decomposition of organic dye with ZnO powders, Abstracts of the 2nd GCOE International Symposium "Zero-Carbon Energy Kyoto 2010", Kyoto, Japan, p. 27, August 19-20, 2010
5. Supawan Joonwichien, EijiYamasue, Hideyuki Okumura, and Keiichi N. Ishihara, Magnetic field on photocatalytic degradation with TiO<sub>2</sub> (ST-21) and ZnO, Abstracts of the 1st GCOE International Symposium "Zero-Carbon Energy Kyoto 2009", Kyoto, Japan, p.108, August 20-22, 2009
6. Supawan Joonwichien, EijiYamasue, Hideyuki Okumura, and Keiichi N. Ishihara, Magnetic field effects on photocatalytic reaction with TiO<sub>2</sub> and ZnO, Proceedings of the World Renewable Energy Congress 2009-Asia, Bangkok, Thailand, pp. 589-593, May 19-21, 2009

7. Supawan Joonwichien, EijiYamasue, Hideyuki Okumura, and Keiichi N. Ishihara, Magnetic field effects on the Photocatalytic reaction with zinc oxide particles, Abstracts of the GCOE Kick-off Symposium, Kyoto, p. 49, January 28-29, 2009

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石原慶一 (Keiichi N. Ishihara)  
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

(2) 研究分担者

奥村英之 (Hideyuki Okumura)  
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  
(2008→2009：連携研究者)

(3) 連携研究者

山末英嗣 (Eiji Yamasue)  
京都大学・大学院エネルギー科学研究科・助教  
研究者番号：90324673