

京大エネ科[院]

○山崎健太郎

京大エネ科

山末英嗣

京大エネ科

奥村英之

京大エネ科

石原慶一

1 緒 言

近年、光触媒を用いた排水処理及び浄水システムが注目を集めており、光触媒による水溶液中の有機物分解反応のさらなる効率化が期待されている。一方、興味深い現象として磁場による化学反応制御がある。これはある種の化学反応系に対して磁場を印加することにより、反応速度が変化するというものである¹⁾。光触媒反応に対する磁場効果に関しては、我々の知る限り、若狭ら、久保らの数例に限られている。本研究では反応を磁場中で行うことによる反応速度の変化を定量的に評価することを試みた。

2 実験方法

2.1 実験条件 光触媒として石原産業(株)製酸化チタン ST-01(結晶粒径 7nm, 比表面積 324m²/g, pH=6.9)、ST-21(結晶粒径 20nm, 比表面積 64.8m²/g, pH=6.0)、ST-41(結晶粒径 200nm, 比表面積 9.5m²/g, pH=7.5)を用いた。被分解物質としては、pH の変化から濃度変化を求めることができる酢酸を用い、出発濃度は 0.015mol/l とした。また、永久磁石を用いて中心磁場約 0.3T の磁場を加えた。実験装置模式図を Fig.1 に示す。

2.2 測定準備 サンプル瓶中の溶液 25ml (液高約 3cm) に対して、TiO₂ を 0.01g 加え、攪拌したのち沈澱させた。粒子径により沈澱速度が異なるため、上澄み液の透明度から、ST-01、ST-21 に関しては 96 時間、ST-41 に関しては 24 時間とした。また、ST-01 に関しては比較のために混合後攪拌せずに沈澱させた試料も準備した。この条件では、沈澱時間を 16 時間沈澱とした。以後、この条件を ST-01(N) とする。

2.3 測定方法 酢酸濃度は pH 計により溶液の pH を測定し、式(1)によって酢酸濃度を求めた。(Ka:酢酸の電離定数)

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{(10^{-\text{pH}})^2}{K_a} \quad (1)$$

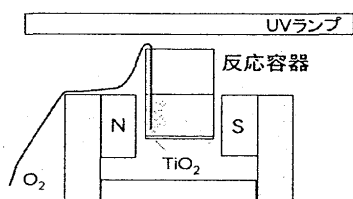


Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus for degradation of acetic acid in a magnetic field

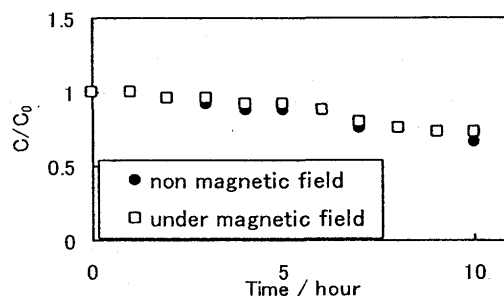


Fig.2 Degradation of acetic acid with ST-01

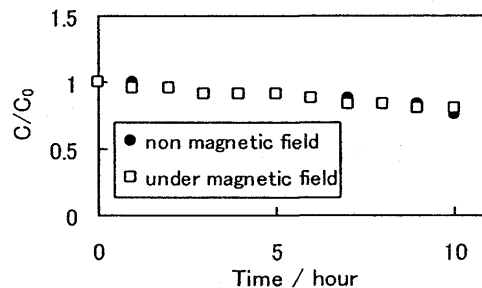


Fig.3 Degradation of acetic acid with ST-21

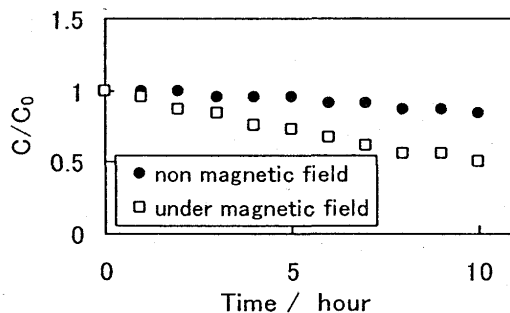


Fig.4 Degradation of acetic acid with ST-41

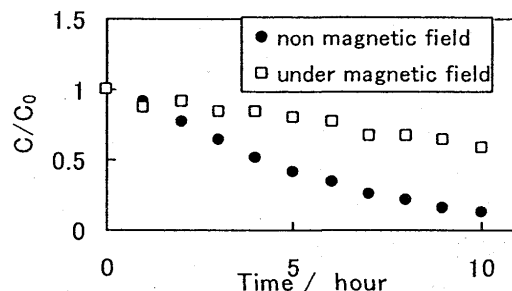


Fig.5 Degradation of acetic acid with ST-01(N)

また、酢酸の分解反応(式(2))は、酸素が必要であるので純酸素をバブリングすることにより導入した。



3 結果

ST-01, ST-21, ST-41 及び ST-01(N)を用いて酢酸を分解したときの酢酸濃度変化の結果をそれぞれ Fig.2～Fig.5 に示す (●: 磁場なし, □: 磁場あり)。まず、磁場のない状態では ST-01(N) > ST-01 > ST-21 > ST-41 の順に酢酸の分解速度が大きいことがわかった。これは比表面積の大きさの順と一致する。また、磁場を印加したとき、ST-21, ST-01 では反応速度に変化はほとんど見られなかったが、ST-41 では反応速度が大きく上昇した。久保らは同じ ST シリーズを用いてメチレンブルー分解を行い、磁場の影響を評価しているが、磁場中で ST-41 を用いた場合、反応速度が上昇したという結果を報告しており²⁾、これは本研究の結果と一致する。また、ST-01(N)では反応速度が低減したことがわかる。

式(2)の反応を一次反応と仮定し、反応速度定数を k とすると、式(3)が得られる。この反応速度定数 k を用いて、実験結果を定量的に評価した。実験はそれぞれ2回行った。その結果を Table 1 に示す。これより、ST-01(N)に関しては2回の測定で差が30%ほどあるが、その他の条件に関しては良い再現性が得られたと考えられる。

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COOH}]_0 \exp(-kt) \quad (3)$$

4 考察

Table1 からわかるように TiO_2 光触媒による酢酸分解反応に対して、磁場効果が確認されたが、条件や試料によって反応速度への影響は異なる。これは反応を促進する磁場効果と反応を抑制する磁場効果が存在し、それらが複合的に影響したことが原因と考えられる。

反応を促進する磁場効果として、光触媒反応において、電子—正孔対の再結合速度が減少することによる反応促進が報告されている³⁾。また、ラジカル対に対して再結合速度が低下することによる、反応速度の上昇も考えられる³⁾。また、反応速度に影響を与えると考えられるものとして、磁場による水のクラスター構造の変化が挙げられる²⁾。

反応を抑制する効果として、酸化チタン表面の吸着水が磁場により増加することが報告されている¹⁾。この現象では、磁場を加えることにより酸化チタン表面への水溶液中の酢酸粒子の接近が阻害され、反応が抑制されることが考えられる。

ここで、我々の測定において、粒径の大きい ST-41 で磁場の効果があったことは、電子-正孔対の再結合速度の低下による光触媒反応性の向上が要因と考えることによって、説明できる。一方、ST-01, ST-21 は粒径が小さく、粒内での電荷の局在が起こりにくいので、電子-正孔対の再結合速度変化の影響を受けにくいと考えると、この効果が確認できなかったことを説明できる。比表面積と反応速度定数 k との関係を Fig.6 に示す。

また、ST-01(N)と、ST-01 では、攪拌の有無による、酸化チタン表面の酸素・窒素分子の吸着量の違いなどが考

えられる。粒子表面に吸着している酸素分子が反応を促進させると考えると、攪拌を行わない ST-01(N)では ST-01 に比べ微細な気泡状の酸素分子吸着量が多く、反応速度が大きくなったこと、磁場の印加による吸着分子離脱による反応速度の低下によって説明できる。これらの磁場の影響をより詳細に確認することが今後の課題である。

5 まとめ

以上のことから、本研究では以下のことが結論づけられる。

- ・ 磁場効果の存在が確認でき、再現性も得られた。
- ・ 光触媒による酢酸分解においては、酸化チタン粒子の比表面積の大きいものほど反応速度が大きいことが確認できた。
- ・ 攪拌の条件によって、磁場の効果が変化することがわかった。

参考文献

- 1) 伊藤公一編, 分子磁性, 学会出版センター。
- 2) F.Kubo, E.Yamasue, H.Okumura, K.N.Ishihara, 粉体粉末冶金協会講演概要集, 242 (2004).
- 3) M.Wakasa et al, J Pys.Chem.B, **108**, 11882 (2004)

Table1 Velocity constants, k for degradation of acetic acid under various condition. (1), (2) show the different experiment. (10^{-6}s^{-1})

	Non magnetic field		Under magnetic field	
	(1)	(2)	(1)	(2)
ST-41	5.0	6.2	19	19
ST-21	6.6	—	5.7	6.3
ST-01	11	—	11	9.3
ST-01(N)	40	58	16	10

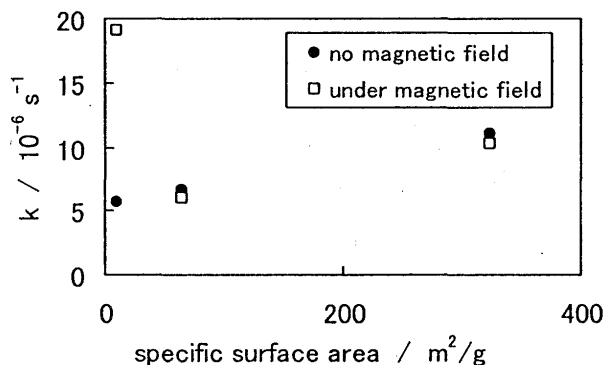


Fig.6 Relationship between velocity constant k and specific surface area