

光触媒反応磁場効果モデルの検討

On the Model of Magnetic Field Effect on Photocatalytic Reaction

○奥村 英之¹、遠藤 晋¹、山末 英嗣¹、石原 慶一¹ (1. 京大エネ科)

○Hideyuki Okumura¹, Susumu Endo¹, Eiji Yamasue¹, Keiichi Ishihara¹ (1.Kyoto Univ.)

E-mail: okumura@energy.kyoto-u.ac.jp

磁気速度論的效果の研究は約 100 年前に遡るが、多くの均一系化学反応における再現性の高い磁場効果(MFE)研究は 1970 年代に盛んになり、ラジカル対機構に基づく理論構築がなされた。一方、不均一系化学反応、特に光触媒 MFE は、Kiwi の報告以外は最近 10 年の研究であり、また我々の酸化亜鉛(ZnO)に関する報告以外は TiO₂ に関するものである。ZnO 粉末を用いたメチレンブルー(MB)溶液脱色反応の MFE は、溶液静置時間、溶存酸素(DO)濃度と状態、溶液濃度、温度等に依存し、また表面磁気吸着の関与も示唆されている。本研究ではこれらの影響因子の検討を行い、反応に直接・間接に関与する活性種の中でも特に DO の短範囲(SRO)・超短範囲(VSRO)拡散が、粉末表面近傍のポテンシャル擾乱に伴う磁場変化によって影響を受け MFE を発現する、というモデル(OANS モデル)を提唱し、その妥当性を検討する。

粉末表面には様々なスケールの凹凸、多くのダングリングボンド、種々の分子吸着が存在し、表面近傍静電(電気化学的)ポテンシャルが変化する。一方 MB 溶液には、[MB]⁺、Cl⁻、水由来分子やイオンの他に、DO、CO₃²⁻、HCO₃⁻ 等が存在し、また分解生成物質も生じ、ポテンシャルは複雑に変化する。濃度変化により、Helmholtz 層の VSRO 拡散や SRO 拡散だけでなく、Gouy-Chapman 層厚さ以上の LRO(長距離)拡散にも影響する。特に常磁性拡散種 DO は磁化率が他より 2 桁以上大きく、MFE 発現にとって重要である。磁場勾配存在下で DO に外部磁場が及ぼす力 F は：

$$F = \frac{\Delta\chi}{\mu_0} B \frac{dB}{dz} \quad (1)$$

ここで $\Delta\chi$ は DO と近傍溶液の磁化率差、 μ_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。そこで、粉末表面近傍 Δz では上記ポテンシャル変化のため B の勾配が生じ、DO が加速(減速)される、というモデル(OANS モデル)を提唱する。磁気吸着と同様、MFE 機構では VSRO/SRO 拡散が特に重要であり、ミクロで複雑な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。これは MFE が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。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、ミクロな拡散にも影響を与える。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。

