

早稲田大学大学院理工学研究科

博 士 論 文 概 要

論 文 題 目

磁場を利用した光触媒複合材料
の開発と大気浄化への応用

Fabrication of Photocatalyst Composite Material by
Using Magnetic Field and Application to Air
Clarification.

申 請 者
米 持 真 一

Shinichi Yonemochi

環境資源及材料理工学専攻 環境安全工学研究

2 0 0 4 年 1 2 月

人間は1日に約 $15 \sim 20\text{m}^3$ の空気を呼吸によって肺に取り込んでいる。この空気が有害な化学物質で汚染された場合、人体や環境に様々な悪影響を及ぼすことになる。戦後の高度経済成長を支えた重化学工業の発展は、これまでに多くの公害問題を生じ、深刻な被害を与えてきた。行政や企業は一層の環境負荷低減を求められることになったが、同時に1990年代後半のバブル経済の破綻によって、産業は同時に一層の低コスト化の必要性にさらされた。環境負荷低減のための設備投資は、企業には大きな負担となるだけでなく、近年では、有害な化学物質による、環境への悪影響を未然に防止するための法整備が進み始め、生産プロセス自体を低環境負荷型に変更する必要が高まっている。

1969年に、本多、藤嶋らは、二酸化チタンと白金を電極として、紫外線を照射すると、水が酸素と水素に分解されることを見出した。その後、この原理を利用した汚染物質浄化の研究が盛んとなり、クリーンな環境浄化材料として脚光を浴びることとなった。光触媒反応は二酸化チタン表面で生じるため、空気中の汚染物質を効率的に分解除去するためには、二酸化チタンを基材に固定化するとともに、大きな接触面積を創出することが重要である。

本論文は、磁場と複合めっきを応用した新規な光触媒複合材料の開発を目指し、材料作製手法の検討から、作製した材料による有害ガスの浄化までを報告したものである。磁石への砂鉄の付着はよく知られた磁場効果であるが、近年の超電導磁石の普及に伴い、10テスラ程度の強磁場が比較的容易に利用できるようになり、磁場という新反応場で様々な磁場効果が報告されている。鉄やニッケルのような強磁性体粒子は、磁場中で磁力線に沿って配列するが、この状態を維持したまま、めっき法で金属結晶を析出させると、結晶がバインダーとなり、配列した粒子の固定が可能と考えた。得られた材料は表面積が大幅に増大するため、表面に二酸化チタンを複合化すれば、汚染空気と高い効率で接触させることができる。本論文では、まず、磁場中での材料作製手法を検討した。次に応用として、この材料を用いて都市部では依然として濃度低減が求められている窒素酸化物の除去を検討した。引き続き、エチレンオキシドの除去について検討した。本論文の第1章は緒論、第8章は総括とした。第2章から第7章の概要を以下に示す。

【第2章】二酸化チタン光触媒

二酸化チタン光触媒が活性を発現する原理、光触媒の固定化法や光触媒を用いた汚染物質の分解、更に、近年の研究例について論じた。

【第3章】複合めっきと磁場効果

光触媒を固定化する際に利用した複合めっき法と磁場効果について論じた。

【第4章】試料作製

基板上にニッケル粒子を配置し、磁場を作用させると、ニッケル粒子は磁力線に沿って配列するが、磁場を作用させたまま、硫酸銅水溶液を用いて定電流電解を行うと、析出した銅結晶をバインダーとして、ニッケル粒子が固定され、基材に対して垂直方向に多数の柱状突起を有する材料が得られた。この材料表面に複合めっき法を利用して二酸化チタンを複合化させた。突起の形成条件を検討した結果、突起は磁束密度が大きいほど微細化し、突起数密度が増加した。試料表面積は基材底面に対して約 800 倍まで増加した。次に、磁束密度、電流密度、めっき液中の二酸化チタン濃度を変化させ、基板上への二酸化チタンの複合率を測定した。二酸化チタン複合率は磁束密度が低いほど高く、強磁場中ではほとんど複合化されなかった。強磁場の影響について詳細に検討を行った結果、この原因は、電極表面に吸着した二酸化チタン粒子が MHD フローによる脱離するためと考えられた。表面積の増加と同時に、多くの二酸化チタンを複合化するために、作製手法の改善を行った。これまでの1段階での試料作製から、強磁場中で微細突起形成する工程と、無磁場で二酸化チタンを複合化させる工程とに分けることで、微細突起上への二酸化チタンの複合化に成功した。

【第5章】窒素酸化物の除去による活性評価

窒素酸化物のうち、二酸化窒素は大気環境基準が定められており、都市部では依然として濃度低減が求められている。二酸化チタン光触媒を用いた窒素酸化物の除去は、これまでに検討されており、評価上の留意点が明らかになっているため、作製した材料の活性評価として、窒素酸化物の除去を試みた。窒素酸化物は二酸化チタン上で硝酸に酸化され、試料上に固定されるので、これを超純水で溶出して定量した。検討の結果、平面試料、突起試料ともに窒素酸化物の除去が確認された。平面試料では二酸化チタン複合率に比例して窒素酸化物が除去されたのに対し、突起試料での窒素酸化物除去量は突起先端部の二酸化チタン複合率に依存していただけでなく、平面試料と比べて除去速度は低かった。この理由は密な突起による光照射の影により、反応に寄与しない二酸化チタンが多く存在するためと考えられた。突起の影を減らすため、突起側面にも光が当たるように光照射手法の改良を行ったところ、除去活性は向上した。

【第6章】エチレンオキシドの分解

医療現場などで滅菌ガスとして使用されているエチレンオキシドは、毒性が強く、爆発性も高い。しかしながら、法による排出規制が無いために、台数で主流を

占める、中型、小型の滅菌器では極めて高濃度で大気中に排出されている。近年、作業環境における管理濃度が設定されるとともに、エチレンオキシドの処理に関しては、2003年から環境省で処理技術実証試験が実施されるなど、状況は大きく変化している。そこで、本材料を用いたエチレンオキシドの分解を試みた。初期濃度 1ppm とし、8W の BLB ランプを用いて光照射を行ったところ、1 時間で最大 72% の除去率が得られた。また、突起の影を減らすために、側面に鏡を付けて照射を行った場合には、除去率は 85% に向上した。エチレンオキシドの分解時における副生成物の評価も行った。エチレンオキシドの分解経路を予想すると、アセトアルデヒドやホルムアルデヒドなどの有害性の高い物質を中間体として生成し、放出する可能性がある。実際にエチレンオキシドの分解中に、これらの物質の生成を確認したため、エチレンオキシド除去率の向上とともに、アルデヒドの抑制を検討した。また、分解反応の主反応経路を推定するために、予想される中間生成物を試料上に添加して光照射を行ったところ、速やかに除去された。

【第 7 章】ネオジウム磁石を用いた作製

これまで、本材料は超電導磁石を用いた強磁場中で作製してきたが、強磁場は特殊な反応場であり、また実用化を考慮した場合にはコスト的に不利である。同時に、本材料では、突起数密度が高い場合には、突起自体の影によって反応に寄与しない二酸化チタンが多数存在するだけでなく、有害な副生成物の生成を促進する可能性があるため、必ずしも高い数密度の突起は必要ではないと考えられる。これらを踏まえ、強力かつ安価なネオジウム磁石を用いた試料作製を検討した。磁束密度を下げると、表面積は減少するが、突起数密度は減少する。直径 100mm のネオジウム磁石を用い、0.45T の均一磁場面で試料作製を行ったところ、突起数密度 100 ~ 200 個/cm² の試料が得られ、この試料による窒素酸化物除去速度は、平面試料と比べて約 2 倍に増加した。

研 究 業 績

種 類 別	題名, 発表・発行掲載誌名, 発表・発行年月, 連名者(申請者含む)
論 文	<p>S.Yonemochi, A.Sugiyama, K.Kawamura, T.Nagoya, R.Aogaki, Fabrication of TiO_2 composite materials for air purification by magnetic field effect and electrocodeposition, Journal of Applied Electrochemistry, Vol.34, No.12 (2004) 1279-1285.</p> <p>米持真一, 唐牛聖文, 竹内庸夫, 名古屋俊士, 磁場を利用した光触媒複合材料によるエチレンオキシドの分解, 作業環境, Vol.25, No.6 (2004) 57-63.</p>
講 演	<p>米持真一, 久保史織, 名古屋俊士, 実用性を考慮したTiO_2複合材料の作製と有害ガスの除去, 第44回日本労働衛生工学会, 東京, 2004年11月</p> <p>米持真一, 唐牛聖文, 竹内庸夫, TiO_2複合材料を用いた酸化エチレン分解における副生成物の検討, 第45回大気環境学会年会, 秋田市, 2004年10月</p> <p>米持真一, 唐牛聖文, 竹内庸夫, 青柿良一, 名古屋俊士, 立体構造を有する光触媒複合材料による酸化エチレンの無害化の検討, 第22回空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会, 東京, 2004年4月</p> <p>米持真一, 唐牛聖文, 竹内庸夫, 杉山敦史, 青柿良一, 名古屋俊士, 磁場中で作製した光触媒複合材料の酸化エチレン除去への適用性, 第43回日本労働衛生工学会, 北海道, 2003年10月</p> <p>米持真一, 唐牛聖文, 竹内庸夫, 杉山敦史, 青柿良一, 名古屋俊士, 磁場と電析を利用して作製した光触媒複合材料による有害ガスの除去, 第44回大気環境学会, 京都市, 2003年9月</p> <p>米持真一, 永井寛, 走出真, 森本良一, 杉山敦史, 青柿良一, 名古屋俊士, 磁気共析めっきにより作製した光触媒複合材料のNO_x除去性能, 第21回空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会, 東京, 2003年4月</p> <p>米持真一, 永井寛, 走出真, 森本良一, 杉山敦史, 名古屋俊士, 青柿良一, 磁場効果と銅電析を応用した二酸化チタン光触媒の固定化, 第107回表面技術協会講演大会, 東京, 2003年3月</p> <p>米持真一, 永井寛, 走出真, 森本良一, 杉山敦史, 青柿良一, 名古屋俊士, 磁場を利用した二酸化チタン共析空気浄化材料の作製, 第42回日本労働衛生工学会, 大分市, 2002年11月</p> <p>米持真一, 永井寛, 走出真, 森本良一, 杉山敦史, 名古屋俊士, 青柿良一, 共析めっきによる大気浄化材料作製への磁場の適用, 第6回新磁気科学シンポジウム, つくば市, 2002年11月</p> <p>米持真一, 杉山敦史, 青柿良一, 名古屋俊士, 磁場を利用した光触媒共析材料の作成, 第43回大気環境学会年会, 東京, 2002年9月</p>

研 究 業 績

種 類 別	題名, 発表・発行掲載誌名, 発表・発行年月, 連名者(申請者含む)
講 演	米持真一, 永井寛, 走出真, 森本良一, 杉山敦史, 青柿良一, 磁場を用いたTiO ₂ 光触媒用ニッケル粒子析出表面の形成, 第105回表面技術協会講演大会, 日立市, 2002年3月
そ の 他 (特 許)	特開 2002-088482, 分散材磁場めっき方法と分散材磁場共析めっき方法, 走出真, 米持真一, 青柿良一
(論 文)	松本利恵, 唐牛聖文, 米持真一, 三宅島火山ガスによる高濃度二酸化硫黄および硫酸性強酸性雨の観測, 大気環境学会誌, Vol.37, No.6 (2002) 357-373. S.Yonemochi, R.Aogaki, Oscillatory circulation of copper particles during silver-displacement plating in a high magnetic field, Chemistry Letters, No.4 (2000) 388-389 . 米持真一, 岩坂奉倫, 青柿良一, 銀の無電解置換めっき反応における磁場効果, 表面技術, Vol.50, No.11 (1999) 1015-1018.
(出 展)	米持真一, 本庄早稲田リサーチパークフォーラム, 磁場を利用して作製した新たな光触媒複合材料, 本庄市, 2005年2月 米持真一, 表面技術総合展 METEC 04, 磁場と複合めっきを用いた新規光触媒複合材料の作製と評価, 東京, 2004年5月
(所 報)	昆野信也, 竹内庸夫, 梅沢夏実, 松本利恵, 武藤洋介, 唐牛聖文, 米持真一, 埼玉の大気環境, 環境科学国際センター報, Vol.4 (2004) 104-122. 米持真一, 梅沢夏実, 松本利恵, 武藤洋介, 騎西・鴻巣地域における春から夏を中心とした PM2.5 汚染実態, 環境科学国際センター報, Vol.2 (2002) 113-118. 米持真一, 梅沢夏実, 松本利恵, 武藤洋介, 騎西・鴻巣地域における秋から初冬の PM2.5 汚染実態, 環境科学国際センター報, Vol.1 (2001) 100-105.
(講 演)	米持真一, 梅沢夏実, 竹内庸夫, PM2.5 長期測定データを活用した黄砂飛来事例の評価, 第45回大気環境学会年会, 秋田市, 2004年10月 K.Terashima, H.Hagino, K.Sekiguchi, H.Ishihara, N.Umezawa, S.Yonemochi, R.Matsumoto, A.Mizohata and K.Sakamoto, Difference on EC and OC concentrations measured by thermal-optical method, ICNAA-16 th conference of Nucleation & Atmospheric, Kyoto, 2004年6月. 米持真一, 梅沢夏実, 竹内庸夫, 黄砂飛来時における SPM, PM2.5 の挙動, 関東地方環境対策推進本部大気環境部会浮遊粒子状物質調査会議講演会, 東京, 2004年3月 米持真一, 梅沢夏実, 松本利恵, 武藤洋介, 関口和彦, 萩野浩之, 坂口智洋, 幸範英, 姜兆武, 坂本和彦, 埼玉県北部域における PM2.5 中の水溶性イオン成分に関する検討,

研 究 業 績

種 類 別	題名, 発表・発行掲載誌名, 発表・発行年月, 連名者(申請者含む)
その他 (講 演)	<p>第 44 回大気環境学会年会, 京都市, 2003 年 9 月</p> <p>梅沢夏実, 松本利恵, 米持真一, 関口和彦, 萩野浩之, 坂口智洋, 幸範英, 姜兆武, 関口和彦, 粒子状物質中炭素成分の地域特性, 第 44 回大気環境学会年会, 京都市, 2003 年 9 月</p> <p>坂口智洋, 関口和彦, 王青躍, 石原日出一, 坂本和彦, 溝畑朗, 梅沢夏実, 米持真一, 松本利恵, 熱 - 光学式炭素分析計を用いた粒径別浮遊粒子状物質中の炭素成分の分析, 第 12 環境化学討論会, 新潟市, 2003 年 6 月</p> <p>松本利恵, 梅沢夏実, 唐牛聖文, 米持真一, 埼玉県北部の大気降下物に対する幹線道路の影響(2), 第 44 回大気環境学会年会, 京都市, 2003 年 9 月</p> <p>寺嶋和也, 関口和彦, 萩野浩之, 坂口智洋, 幸範英, 姜兆武, 坂本和彦, 梅沢夏実, 松本利恵, 米持真一, 炭素分析における有機性炭素成分の炭化について, 第 44 回大気環境学会年会, 京都市, 2003 年 9 月</p> <p>米持真一, 関東地方環境対策推進本部 SPM 調査会議, 関東における大気エアロゾルのキャラクター化(第 19 報), 第 44 回大気環境学会年会, 東京, 2002 年 9 月</p> <p>梅沢夏実, 米持真一, PM2.5 中の多環芳香族炭化水素 - 沿道と一般環境との比較 -, 第 43 回大気環境学会年会, 東京, 2002 年 9 月</p> <p>唐牛聖文, 竹内庸夫, 米持真一, 廃棄物焼却炉から排出されるクロロベンゼン類の特性, 第 43 回大気環境学会年会, 東京, 2002 年 9 月</p> <p>松本利恵, 唐牛聖文, 米持真一, 埼玉県北部の大気降下物に対する幹線道路の影響, 第 43 回大気環境学会年会, 東京, 2002 年 9 月</p> <p>松本利恵, 唐牛聖文, 米持真一, 村野健太郎, 三宅島火山ガスの影響を受けた酸性雨の観測(2), 第 43 回大気環境学会年会, 東京, 2002 年 9 月</p> <p>米持真一, 関東における大気エアロゾルのキャラクター化, 関東地方環境対策推進本部大気環境部会浮遊粒子状物質調査会議講演会, 東京, 2002 年 3 月</p> <p>米持真一, 梅沢夏実, 松本利恵, 武藤洋介, 埼玉県北部の沿道とその後背地における PM2.5 汚染の比較, 第 42 回大気環境学会年会, 福岡市, 2001 年 10 月</p> <p>米持真一, 青柿良一, 高磁場中での銅の無電解置換めっき反応における粒子の挙動, 第 101 回表面技術協会講演大会, 野田市, 2000 年 3 月</p> <p>S. Yonemochi, R. Aogaki, Magnetic field effects on electroless displacement plating of silver, International symposium on new magneto-science, Omiya, 1999 年 11 月</p> <p>米持真一, 青柿良一, 強磁場中における銀の無電解置換めっき反応に関する研究, 第 99 回表面技術協会講演大会, 横浜市, 1999 年 3 月</p>

